

# 无机铝改性 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 微球的制备及催化苯甲醇选择性氧化

徐宇琦, 孟文超, 陈逢喜\*

武汉工程大学化学与环境工程学院, 湖北 武汉

收稿日期: 2022年3月1日; 录用日期: 2022年3月21日; 发布日期: 2022年3月29日

## 摘要

本文以常用无机铝盐为原料, 采用溶剂热法制备了铝原位改性 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 微球, 并进行了X射线衍射、扫描电镜、能谱分析等表征。以 $\text{H}_2\text{O}_2$ 选择性氧化苯甲醇制备高质量无氯苯甲醛为目标反应, 考察了无机铝源的类型、铝盐颗粒大小、铝添加量、加入顺序等因素对无机铝原位改性 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 微球催化性能的影响, 结果表明无机铝改性可以明显提高 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 微球的催化活性, 以研磨过的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 为铝源、 $\text{Fe}/\text{Al}$ 比为7.4、按铁盐-铝盐-碱源顺序加料为工艺制备的铝改性 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 微球(记为 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AS-1.0}$ )的催化性能和重现性均最佳(对应苯甲醇的转化率和苯甲醛的产率分别为47.3%和41.2%; 作为对比, 在空白 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 微球上的对应值分别为5.7%和5.6%)。 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AS-1.0}$ 微球经乙二醇还原补铝再生后至少可以循环使用5次, 催化性能没有明显损失(苯甲醇的转化率为44.2%~50.3%, 苯甲醛的选择性80.0%~85.9%)。

## 关键词

溶剂热法,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 铝改性, 苯甲醇, 选择性氧化

# Synthesis of Al-Modified $\text{Fe}_3\text{O}_4$ Microspheres from Inorganic Aluminum Salts for Selective Oxidation of Benzyl Alcohol

Yuqi Xu, Wenchao Meng, Fengxi Chen\*

School of Chemical and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan Hubei

Received: Mar. 1<sup>st</sup>, 2022; accepted: Mar. 21<sup>st</sup>, 2022; published: Mar. 29<sup>th</sup>, 2022

\*通讯作者。

## Abstract

In this paper, aluminum-modified  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  microspheres were *in situ* prepared by solvothermal synthesis using inorganic aluminum salts as raw materials, and characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and X-ray energy-dispersive analysis. By taking selective oxidation of benzyl alcohol (BzOH) with  $\text{H}_2\text{O}_2$  in  $\text{H}_2\text{O}$  to produce high-quality chlorine-free benzaldehyde (BzH) as target reaction, the effects of type, particle size, amount and addition sequence of inorganic aluminum sources on the catalytic performance of the Al-modified  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Al- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) microspheres were investigated. The results showed that the modification by inorganic aluminum significantly improved the catalytic activity of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  microspheres. Under optimized synthesis conditions, that is, use ground  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  as Al source with the Fe/Al ratio of 7.4 and add raw materials in the order of ferric salt-aluminum salt-alkali, the obtained Al- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  microspheres (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AS-1.0) had the best catalytic performance and reproducibility (BzOH conversion: 47.3%; BzH yield: 41.2%; for comparison, the corresponding values on blank  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  microspheres were 5.7% and 5.6%). Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AS-1.0 microspheres can be regenerated by reduction-alumination in ethylene glycol and re-used at least for 5 times with stable catalytic performance (BzOH conversion: 44.2%~50.3%, BzH selectivity: 80.0%~85.9%).

## Keywords

Solvothermal Method,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , Aluminum Modification, Benzyl Alcohol, Selective Oxidation

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

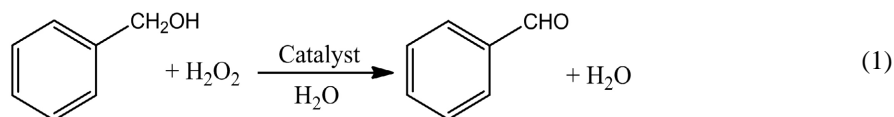
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

苯甲醛是重要的化工原料，可应用于印染、医药、食品、香料等行业[1] [2]。目前工业制备苯甲醛的主要方法为甲苯氯化水解法[3]，所得苯甲醛中常含有含氯副产物[4]，很难应用于医药、食品等领域。使用  $\text{H}_2\text{O}_2$  作为绿色氧化剂选择性氧化苯甲醇[5] [6] [7]是制备无氯苯甲醛的一条潜在工艺路线(如反应式(1)所示)，但由于缺乏性能优良、成本低廉的催化剂，从而制约了该工艺路线的实际应用。



由于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  具有磁性且不溶于大多数常见溶剂，可通过外加磁场分离回收和循环利用，常作为载体制备磁性催化剂。近年来有文献报道了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  可以作为催化剂催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化苯甲醇反应，如 Chen 等[8]使用两步法合成约 173 nm 的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微球，并将其用于催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  选择性氧化苯甲醇的反应，转化率达到 53.5%，选择性达到 84.9%，可以循环使用 7 次而不失活性；Xiao 等[9]合成了环氧氯丙烷改性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微球，将得到的催化剂用于催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  选择性氧化苯甲醇的反应，转化率达到 36.6%，选择性达到 93.5%，使用后的催化剂经  $\text{NaBH}_4$  还原和环氧氯丙烷改性再生后，可以循环使用 5 次而没有明显的活性损失。

铝是地壳中丰度最高的金属元素，与含贵金属的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  基催化材料相比，铝改性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  基催化材料毫无疑问更加经济易得。此外，利用铝-铁协同效应提高  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的催化性能也曾被报道，如 Xiong 等[10]

使用溶剂热法合成了异丙醇铝改性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微球, 对  $\text{H}_2\text{O}_2$  选择性氧化苯甲醇的催化性能比空白  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微球有明显改善(苯甲醛产率: 5.6% vs. 43.7%), 还原再生后可以循环使用 5 次。该文通过比较不同铝源对铝改性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微球催化性能的影响, 发现异丙醇铝为最佳铝源, 而以无机铝盐为铝源合成的样品催化性能均不佳。本文利用铝铁的协同效应, 以常见廉价易得的无机铝盐取代成本较高的异丙醇铝(以 2022 年 3 月 8 日阿拉丁报价为例, 500 g 分析纯的九水合硝酸铝和异丙醇铝的报价分别为 39 元和 84 元), 在保持催化性能的前提下尽量降低铝改性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微球的合成成本。本文首先筛选了合适的无机铝源, 然后探究了催化剂中的铝添加量和制备工艺对催化性能的影响, 最后探索了催化剂的再生循环工艺。

## 2. 实验部分

### 2.1. 实验试剂

除  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  购自天津博迪外, 其它药品(包括六水合氯化铁、九水合硝酸铝、六水合氯化铝、无水乙酸钠、硫代硫酸钠、乙醇、乙酸乙酯、过氧化氢(30%)、乙二醇和苯甲醇)均购自国药试剂。所有药品均为分析纯试剂。

### 2.2. 样品的制备

本文铝改性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微球记为  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ax-n}$ , Ax 代表不同无机铝源(即 AC、AS 和 AN 分别表示氯化铝、硫酸铝和硝酸铝), n 为铝添加量。以制备  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AS-1.0}$  为例, 典型的合成步骤为: 往 60 mL PTFE 内衬中依次加入 9 mL 乙二醇和 3.6490 g (13.5 mmol)  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 50°C 水浴搅拌至完全溶解, 然后加入 0.3332 g (0.5 mmol) 经过研磨的  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  继续搅拌 30 min, 再加入 3.6010 g (44.0 mmol) NaOAc 继续搅拌 30 min, 最后封装至不锈钢反应釜放入 198°C 烘箱反应 14 h。待反应结束后用冷水骤冷降温得到黑色磁性固体, 依次用 20 mL EtOH (30°C)、2 × 20 mL 去离子水(50°C)、20 mL EtOH (30°C) 洗涤, 最后磁性分离转移至表面皿, 过夜干燥后得到的黑色磁性固体即为  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AS-1.0}$ 。

以上述合成步骤为基础, 本文也考察了改变单一工艺参数(如铝源类型、铝盐颗粒大小、铝添加量、加入顺序)对所得  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ax-n}$  微球的物化性质及催化性能的影响。

### 2.3. 样品的表征

样品的晶型结构采用 X 射线粉末衍射仪(XRD)测定(Bruker 公司, 型号 D8), X 射线为 Cu 靶  $\text{K}\alpha$  射线, 管电压 30 kV, 管电流 20 mA, 扫描范围 5°~80°, 扫描速度为 0.1°/s。催化剂尺寸及形貌采用扫描电镜(SEM)进行分析(JEOL 公司, 型号 JSM-5510LV)。样品的元素种类与含量采用能谱仪(EDS)测定(美国阿美泰克公司, 型号 FALCON60)。

### 2.4. 苯甲醇选择性氧化实验

在 50 mL 两口烧瓶中依次加入 0.20 g 催化剂、8 mL 去离子水以及 4 mL (40 mmol) 苯甲醇, 在 100°C 下搅拌(900 rpm)均匀后, 逐滴加入 4 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) 回流反应 30 min 后, 继续滴加 4 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) 于 100°C 回流反应 60 min。反应结束后的产物经乙酸乙酯(10 mL)萃取和饱和  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  水溶液(2 × 10 mL)洗涤后, 进行气相色谱分析(进样口温度为 250°C, 柱箱温度为 200°C, FID 检测器温度为 300°C, AE.FFAP (30 m × 0.32 mm × 0.5 μm) 毛细管色谱柱, 检测时间为 30 min), 分别根据式(2)-式(4)来计算苯甲醇(BzOH)的转化率、苯甲醛(BzH)的选择性和产率, 其中  $n_{0,\text{BzOH}}$  和  $\Delta n_{\text{BzOH}}$  分别为 BzOH 的初始物质的量和转化物质的量,  $n_{\text{BzH}}$  为生成 BzH 的物质的量。

$$C_{\text{BzOH}} = \left( \Delta n_{\text{BzOH}} / n_{0,\text{BzOH}} \right) \times 100\% \quad (2)$$

$$S_{\text{BzH}} = (n_{\text{BzH}} / \Delta n_{\text{BzOH}}) \times 100\% \quad (3)$$

$$Y_{\text{BzH}} = (n_{\text{BzH}} / n_{0, \text{BzOH}}) \times 100\% \quad (4)$$

## 2.5. 催化剂再生和循环使用

**催化剂的再生:** 将催化反应后的  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AS-1.0}$  经 10 mL 无水乙醇和 10 mL 去离子水洗涤过后, 连带搅拌子移至 60 mL PTFE 内衬中, 然后加入 9 mL 乙二醇和 0.1112 g (0.17 mmol) 经过研磨的  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  搅拌 30 min, 最后封装至不锈钢反应釜放入 198°C 烘箱反应 14 h。待反应结束后得到黑色磁性固体, 依次用 5 mL EtOH (30°C)、5 mL 去离子水 (30°C) 洗涤, 最后磁性分离转移至表面皿后干燥得到黑色磁性固体。

**催化剂的循环使用:** 再生后的催化剂依照 2.4 节苯甲醇选择性氧化实验进行循环使用。

## 3. 结果与讨论

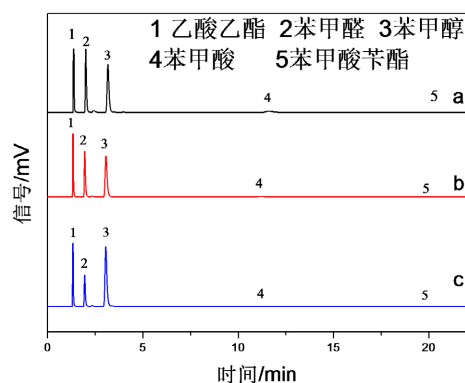
### 3.1. 不同无机铝源对 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ax-1.0}$ 催化性能的影响

三种不同无机铝盐改性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  选择性氧化苯甲醇制备苯甲醛的结果见表 1, 对应的有机相的气相色谱分析结果见图 1。由表 1 可以看出, 只要添加了铝改性剂, 无论铝盐中的阴离子类型, 都会使得  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  对苯甲醇的催化氧化性能有较大提高, 表明了加入无机铝后确实能促进  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  活化  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化苯甲醇, 与文献[10]中观察到的铝铁协同效应一致。通过比较不同无机铝源制备的铝改性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的催化性能, 发现以  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  为铝源制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AS-1.0}$  样品催化性能最好 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AS-1.0} > \text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AC-1.0} > \text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AN-1.0}$ ), 以  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AS-1.0}$  作催化剂时苯甲醛的产率为 41.2%, 故而在后续实验中使用  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  作为铝改性剂进一步研究。

**Table 1.** Comparison of catalytic properties of  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ax-1.0}$  (Ax = AC, AN and AS)

**表 1.**  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ax-1.0}$  (Ax = AC, AN 和 AS) 的催化性能对比

Ax	铝源投入量(g)	转化率(%)	产率(%)	选择性(%)
无	无	5.7	5.6	98.8
AS	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (0.333)	47.3	41.2	86.9
AN	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.375)	41.3	36.0	87.3
AC	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.270)	23.9	22.1	92.3

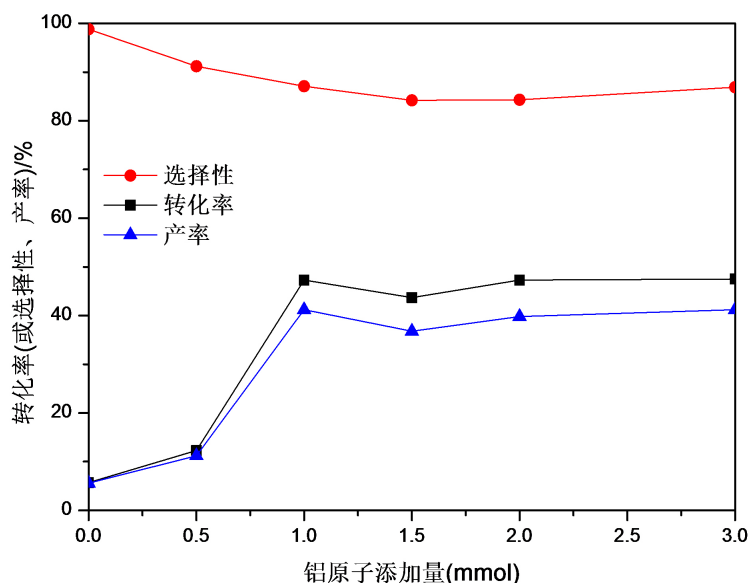


**Figure 1.** Gas chromatograms of organic phases after selective oxidation of benzyl alcohol with  $\text{H}_2\text{O}_2$  over  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ax-1.0}$ . Ax is AS (a), AN (b) and AC (c)

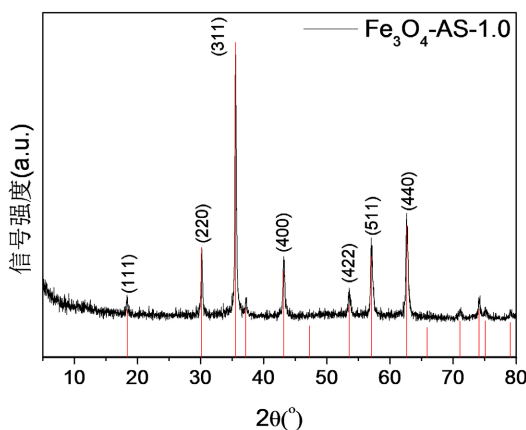
**图 1.**  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ax-1.0}$  活化  $\text{H}_2\text{O}_2$  选择性氧化苯甲醇后有机相的气相色谱图。Ax 分别为 AS (a), AN (b) 和 AC (c)

### 3.2. 不同铝添加量对 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AS-n}$ ( $n = 0, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0$ ) 催化性能的影响

由图 2 可以看出, 以硫酸铝为铝源, 在  $n = 0\sim 1.0$  范围内随着铝添加量增加, 苯甲醛的选择性基本没有变化, 但苯甲醇的转化率显著提升。继续提高铝添加量( $n = 1.0\sim 3.0$ ), 对苯甲醇的转化率和苯甲醛的选择性都没有明显改变( $C_{\text{BzOH}}$  为 43.7%~47.5%,  $S_{\text{BzH}}$  为 84.2%~87.1%), 原因可能是在铝添加量为 1.0 mmol 时,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微球上铝负载量已经达到了饱和, 因此继续增加铝添加量不能进一步提高铝的负载量或改进样品的催化性能。而在加入了大量铝源后( $n = 3.0$ ), 发现制得的  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AS-3.0}$  样品的磁性明显减弱, 且在苯甲醇氧化反应过程中发生暴沸现象, 反应结束后回收到的固体极少, 说明  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AS-3.0}$  样品在反应过程中被大量损耗, 原因可能是过多铝源在催化剂表面生成了铝氧化物, 使  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AS-3.0}$  微球磁性变差; 同时表面铝氧化物在  $100^\circ\text{C}$  下容易与  $\text{H}_2\text{O}_2$  发生反应, 导致  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AS-3.0}$  的稳定性变差。



**Figure 2.** Effect of aluminum content on the catalytic performance of  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AS-n}$   
**图 2.** 不同铝添加量对  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AS-n}$  催化性能的影响

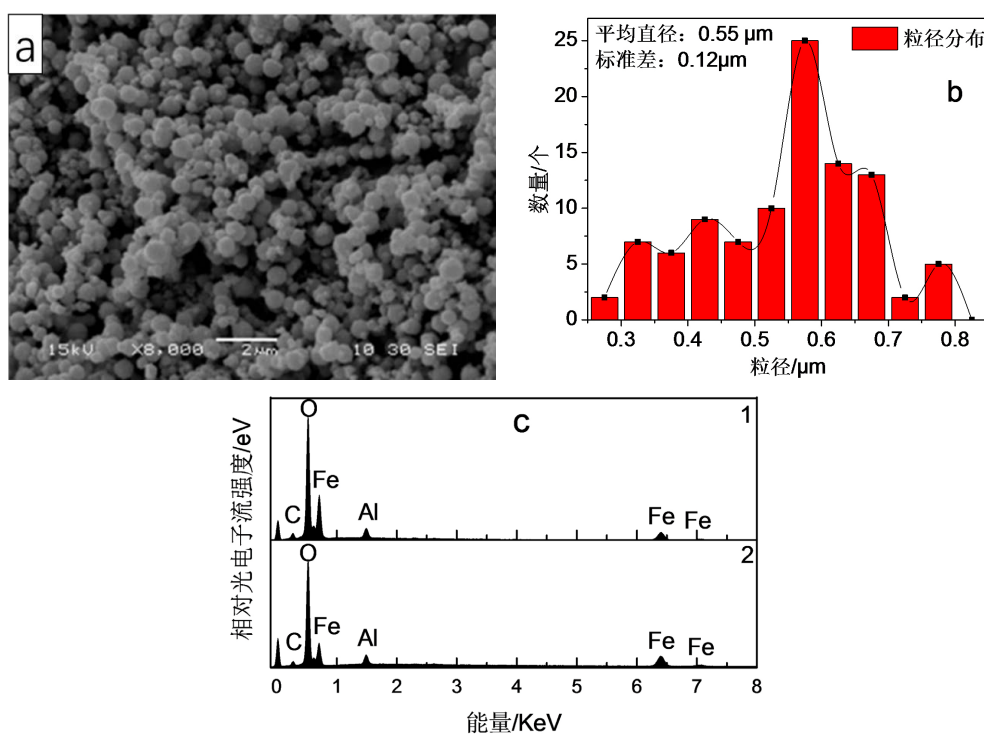


**Figure 3.** XRD pattern of  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AS-1.0}$ . Shown at the bottom is standard XRD pattern of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (PDF #65-3107)

**图 3.**  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AS-1.0}$  的 XRD 图谱。下方柱形图为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的标准 XRD 谱 (PDF #65-3107)

### 3.3. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AS-1.0 微球的表征

由 XRD (见图 3)可看出各个特征峰均与 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 标准卡片 PDF#65-3107 的特征峰相吻合, 7 个主要特征峰(111)、(220)、(311)、(400)、(422)、(511)和(440)对应的 2θ 角分别为 18.3°、30.1°、35.5°、43.1°、53.5°、57.0°和 62.6°。该 XRD 图谱表明 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AS-1.0 具有立方反尖晶石结构, 结晶度高且无杂质相。由 SEM (图 4(a))可以看出 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AS-1.0 颗粒形貌均为球形, 但是粒径分布较宽, 有一定团聚。经过测量 SEM 图中 100 个颗粒的直径尺寸, 计算得到 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AS-1.0 颗粒的平均粒径为 0.55 ± 0.12 μm (图 4(b))。通过 EDS 测量了 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AS-1.0 颗粒的元素组成及含量(图 4(c)和表 2), 样品主要含有 Fe、O、Al 和 C 等元素, Fe/Al 原子比为 7.4。在样品的两个不同区域检测到铝含量分别为 3.10 wt% 和 4.44 wt%, 铝平均含量为 3.77 wt%; 在样品中检测到碳元素含量为 3.83 wt%, 可能是因为溶剂热反应中所使用的乙二醇及其衍生物吸附在颗粒表面造成的。



**Figure 4.** SEM (a), particle size distribution (b) and EDS (c) of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AS-1.0

**图 4.** Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AS-1.0 的 SEM 图(a)、粒径分布图(b)与 EDS 图(c)

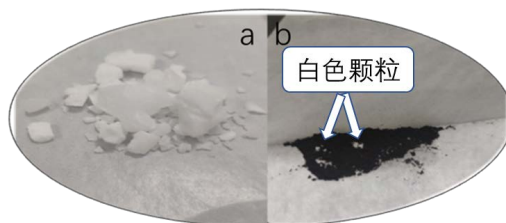
**Table 2.** Elemental composition of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AS-1.0 measured by EDS (weight percentage content)

**表 2.** EDS 测定 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AS-1.0 的元素组成(质量百分含量)

元素	质量百分含量/wt%		平均值/wt%
	测试点 1	测试点 2	
Fe	63.28	52.72	58.00
Al	3.10	4.44	3.77
C	3.51	4.14	3.83
O	29.14	37.67	33.41

### 3.4. 其它工艺参数(如铝源研磨、加入顺序)对催化剂的制备及性能影响

在早期重复制备 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AS-1.0 时,发现在黑色的铝改性 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 颗粒中,有时会有白色颗粒混在其中(图 5(b)),这种白色固体杂质无法用去离子水或无水乙醇洗脱,根据所使用的原料推断白色固体杂质应为铝氧化物。该白色固体杂质在所制备的铝改性 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 样品中时有时无,可能与所使用的原料 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O 颗粒大小不一有关(如图 5(a)所示)。在制备 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的反应体系中乙酸钠水解会产生 OH<sup>-</sup>,引发 Fe<sup>3+</sup> 聚合沉降[9],此时整个体系变得粘稠,使得加入的 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O 更难于搅拌均匀并溶解于乙二醇中。

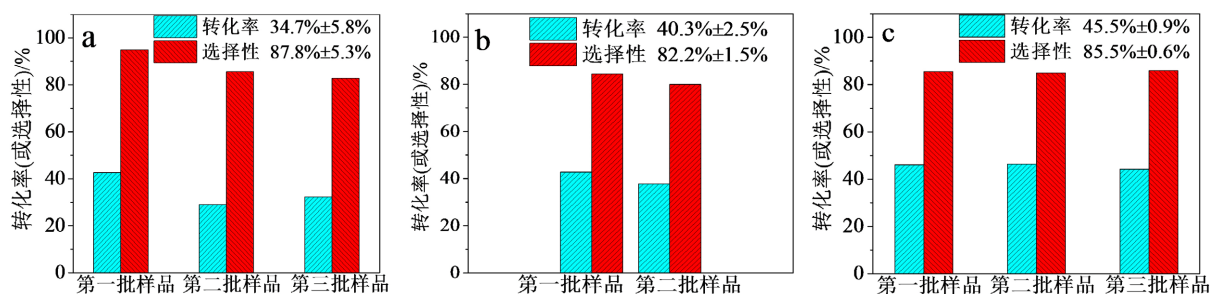


**Figure 5.** (a) Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O white particles; (b) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AS-1.0 samples were occasionally mixed with white particles

**图 5.** (a) Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O 白色颗粒; (b) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AS-1.0 样品中偶尔混有白色颗粒

我们在 50℃ 时考察了研磨对 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O 颗粒在乙二醇中的溶解情况的影响,发现 0.3332 g 经研磨的 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O 颗粒在搅拌 12 min 内已完全溶解于 9 mL 乙二醇中,而未研磨过的对照组在搅拌 30 min 后,仍能观察到部分较大的 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O 颗粒未能溶于乙二醇中。上述溶解实验表明,在每次制备 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AS-1.0 时,由于未研磨的 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O 在乙二醇中的溶解状态不同,使得部分未溶解的 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O 颗粒形成团聚体,这些团聚的 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O 颗粒由于其粒径过大不能掺杂到 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 中,而形成铝氧化物杂质,故而可以观察到所制备的样品中偶尔有白色固体颗粒混入,使得 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AS-1.0 的重复性不佳。

根据文献报道,加入乙酸钠作为碱源沉降铁离子是乙二醇法合成 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的必要步骤[11][12][13],本实验室前期已就碱源的种类与用量对乙二醇法合成 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的影响做过考察[14],故而在本论文中对该因素没有进一步探究。为了改进合成 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AS-1.0 的重复性,我们分别考察了投料顺序与铝源的预处理两个单因素对产物性能的影响,相应的对比样品分别为: 1) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AS-1.0a: 将无水乙酸钠先于研磨过的 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O 加入乙二醇中; 2) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AS-1.0b: 使用没有研磨的 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O 做铝源。对比图 6(a) 和图 6(c) 表明在加入乙酸钠前加入 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O, 可以显著提高铝改性 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 颗粒的催化性能和重现性,如分三批制备的不同 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AS-1.0 样品催化目标反应苯甲醇的转化率为 45.5% ± 0.9%, 苯甲醛的选择性为 85.5% ± 0.6% (图 6(c)); 而三批 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AS-1.0a 样品催化目标反应的转化率和选择性分别为 34.7% ± 5.8% 和 87.8% ± 5.3% (图 6(a))。在加入 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O 前加入乙酸钠,铁盐已经发生了部分水解和聚合,形成了较大团聚体,不利于后续加入的铝源改性掺杂,从而影响了 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AS-1.0a 的催化性能和重现性。类似地,对比图 6(b) 和图 6(c) 表明由于不同大小 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O 颗粒在乙二醇中的溶解性相差较大,使用未研磨过的 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O 盐作为铝源不利于提升铝改性 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 颗粒的催化性能和重现性,如两批 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AS-1.0b 样品催化目标反应的转化率和选择性分别为 40.3% ± 2.5% 和 82.2% ± 1.5% (图 6(b))。通过上述工艺优化,我们最终得到了制备 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AS-1.0 的重复性好的合成工艺,核心是首先将 FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 和经过研磨的 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O 溶解在乙二醇中,然后加入碱源 NaOAc 并搅拌均匀,最后在 198℃ 反应 14 h 后即可得到重复性较好的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AS-1.0 微球(详见第 2.2 节)。



**Figure 6.** Reproducibility of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AS-1.0 samples prepared according to different processes (a) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AS-1.0a; (b) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AS-1.0b and (c) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AS-1.0

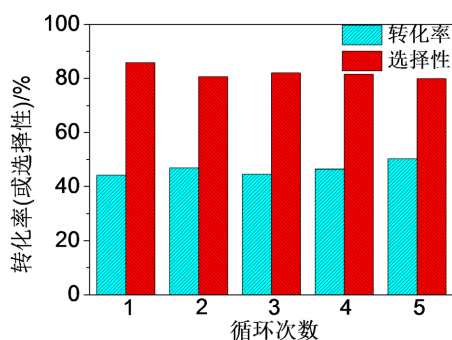
**图 6.** 不同工艺制备的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AS-1.0 样品催化苯甲醇选择性氧化的再现性实验 (a) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AS-1.0a; (b) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AS-1.0b 和 (c) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AS-1.0

### 3.5. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AS-1.0 微球的再生和循环使用性能

文献[15] [16] [17]报道 Fe<sup>2+</sup>为活化 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的活性位点,且在 Fenton 反应中涉及 Fe<sup>2+</sup>与 Fe<sup>3+</sup>的循环(如式 5 和式 6)。



本文采用乙二醇还原补铝法再生 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AS-1.0 催化剂。在乙二醇还原补铝操作过程中(见实验方法 2.5 节),乙二醇在 198℃时可以作为还原剂[18] [19],将 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AS-1.0 颗粒表面部分 Fe<sup>3+</sup>还原成 Fe<sup>2+</sup>;同时铝盐(如 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O)通过与 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AS-1.0 颗粒的表面羟基相互作用(如脱水缩合等过程)而沉积或嫁接在颗粒表面,补充了表面流失的铝。由图 7 可看出,使用乙二醇还原补铝法可以有效再生 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AS-1.0 催化剂。经该方法再生后的催化剂可以循环使用 5 次而保持原有催化性能(苯甲醇的转化率 44.2%~50.3%,苯甲醛的选择性 80.0%~85.9%)。通过 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AS-1.0 的再生循环实验,也再次表明了铝-铁协同效应可以提升空白 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 微球的催化性能。

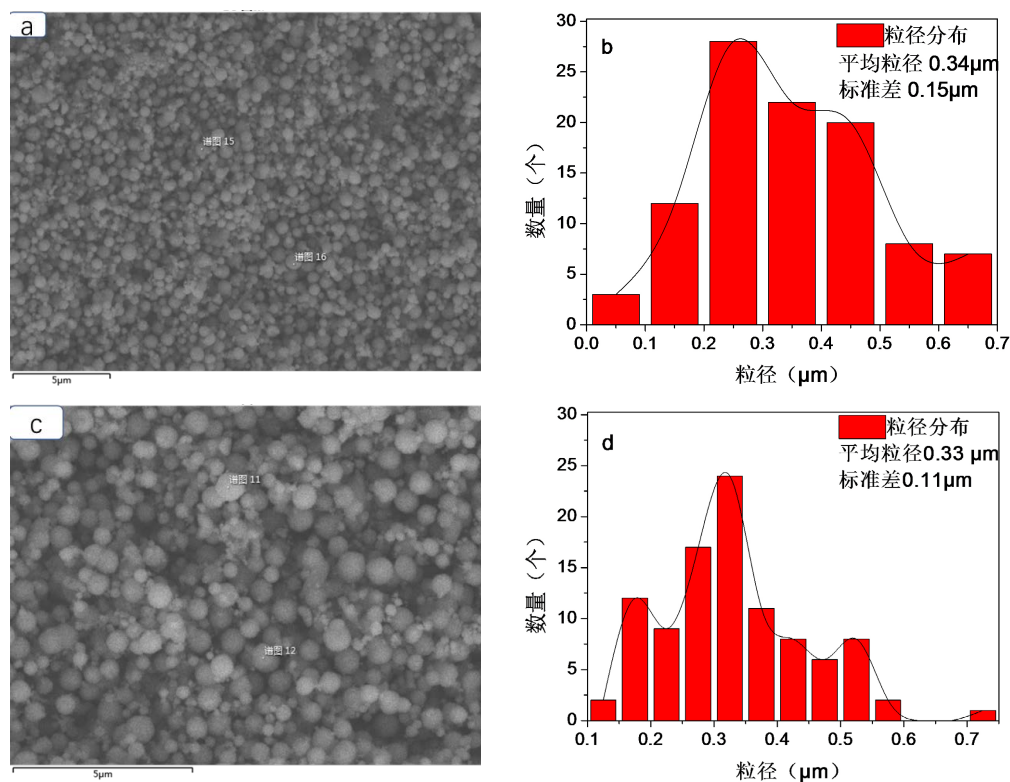


**Figure 7.** Recycling performance of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AS-1.0 after regeneration

**图 7.** 再生后 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AS-1.0 的循环使用性能

分别对新制备的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AS-1.0 (见 3.3)、反应后的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AS-1.0 和乙二醇还原补铝法再生的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AS-1.0 进行 SEM 表征(见图 8),发现新鲜催化剂的颗粒形貌经反应后并没有明显改变,仍然维持球状,未发现明显的结构被破坏迹象,说明反应后 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AS-1.0 的失活并不是结构破坏所造成的。类似地,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AS-1.0 颗粒的微球形貌经过再生处理后也没有明显变化。





**Figure 8.** SEM and particle size distribution of  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AS-1.0}$  particles. (a) and (b) After reaction; (c) and (d) After regeneration

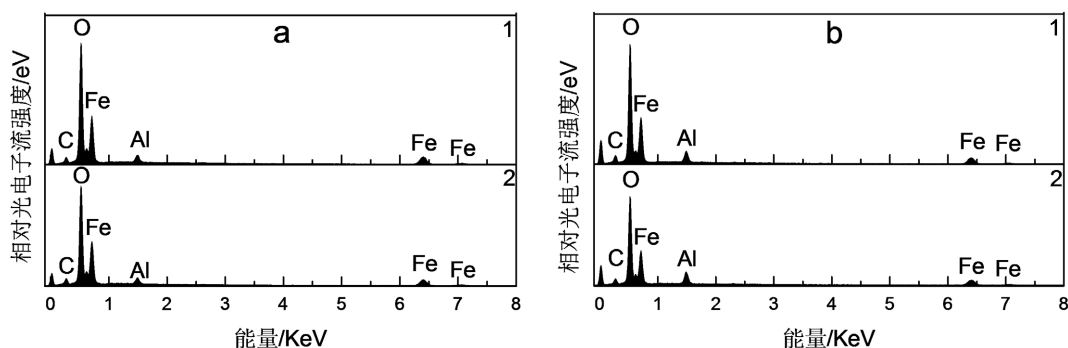
**图 8.**  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AS-1.0}$  颗粒的 SEM 及对应的粒径分布图。(a)、(b) 反应后；(c)、(d) 再生后

分别对使用过的和经过再生后的  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AS-1.0}$  进行 EDS 表征(图 9 和表 3), 发现再生后铝含量明显提高。 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AS-1.0}$  经催化反应后铝含量为 2.33 wt% (对应 Fe/Al 原子比为 14.5), 而再生后铝含量提高至 4.14 wt% (对应 Fe/Al 原子比为 7.4, 与反应前  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AS-1.0}$  的 Fe/Al 原子比相同)。经过乙二醇还原补铝再生后  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AS-1.0}$  的活性与新制  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AS-1.0}$  相当(见图 7), 而仅通过  $\text{NaBH}_4$  还原再生(将反应后的  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AS-1.0}$  颗粒和 10 mL  $\text{NaBH}_4$  (0.3M) 溶液在  $40^\circ\text{C}$  下反应 30 min),  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AS-1.0}$  的活性仅恢复至 BzOH 转化率 15.1% (与空白  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微球上 BzOH 转化率 5.7% 稍高), 由此表明  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AS-1.0}$  的失活不仅与表面  $\text{Fe}^{2+}$  的氧化有关, 更与反应过程中表面铝流失有关。通过乙二醇还原补铝法再生  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AS-1.0}$ , 不仅可以促进表面  $\text{Fe}^{2+}$  的再生, 而且铝盐(如  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ) 通过与颗粒表面羟基相互作用(如吸附和脱水等过程), 可沉积或嫁接在颗粒表面, 补充了表面流失铝, 使得催化剂再生。

**Table 3.** Elemental composition of  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AS-1.0}$  samples measured by EDS

**表 3.** EDS 测量不同  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AS-1.0}$  样品的元素组成

元素	使用过的 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AS-1.0}$		平均值(wt%)	再生的 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AS-1.0}$		平均值(wt%)
	测试点 1	测试点 2		测试点 1	测试点 2	
Fe	65.96	67.44	66.70	62.16	64.06	63.11
Al	2.33	2.13	2.23	4.82	3.45	4.14
C	3.43	3.88	3.66	4.52	4.45	4.49
O	28.07	26.32	27.20	27.77	27.78	27.78



**Figure 9.** EDS spectra of different  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AS-1.0}$  samples (a) After reaction; (b) After regeneration

**图 9.** 不同  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AS-1.0}$  样品的 EDS 图谱。(a) 催化反应后；(b) 再生后

#### 4. 结论

1) 以常见廉价的无机铝盐为铝源, 使用溶剂热法在乙二醇中成功合成了铝原位改性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性微球, 并将其应用于活化  $\text{H}_2\text{O}_2$  选择性氧化苯甲醇制备高质量无氯苯甲醛, 结果表明铝改性可以明显提高  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微球的催化活性。通过筛选无机铝源的类型、添加量及加料顺序, 发现以  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  为铝源、铝含量为 3.77 wt% (对应 Fe/Al 比为 7.4)、在加入碱源前加入铝源为工艺制备的铝改性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微球(记为  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AS-1.0}$ ) 的催化性能和重现性均最好, 苯甲醇的转化率和苯甲醛的产率分别为 47.3% 和 41.2% (在空白  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微球上的对应值分别为 5.7% 和 5.6%)。

2) 经过乙二醇还原补铝再生后,  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AS-1.0}$  磁性微球至少可以循环使用 5 次, 催化性能没有明显损失(苯甲醇的转化率为 44.2%~50.3%, 苯甲醛的选择性 80.0%~85.9%), 表明  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AS-1.0}$  失活与表面铝流失与  $\text{Fe}^{2+}$  氧化密切相关。

#### 参考文献

- [1] Di Somma, I., Russo, D., Andreozzi, R., Marotta, R. and Guido, S. (2017) Kinetic Modelling of Benzyl Alcohol Selective Oxidation in Aqueous Mixtures of Nitric and Sulfuric Acids. *Chemical Engineering Journal*, **308**, 738-744. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.113>
- [2] Yang, Z., Zhang, X., Yao, X., Fang, Y., Chen, H. and Ji, H. (2016)  $\beta$ -Cyclodextrin Grafted on Lignin as Inverse Phase Transfer Catalyst for the Oxidation of Benzyl Alcohol in  $\text{H}_2\text{O}$ . *Tetrahedron*, **72**, 1773-1781. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2016.02.036>
- [3] Yadav, G.D. and Haldavanekar, B.V. (1997) Mechanistic and Kinetic Investigation of Liquid-Liquid Phase Transfer Catalyzed Oxidation of Benzyl Chloride to Benzaldehyde. *The Journal of Physical Chemistry A.*, **101**, 36-48. <https://doi.org/10.1021/jp961678x>
- [4] Tong, J., Su, L., Li, W., Wang, W., Ma, H. and Wang, Q. (2016) Hybrids of  $[\text{C}_4\text{mim}]_{3+x}\text{PMo}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}$ : A New Catalyst for Oxidation of Benzyl Alcohol to Benzaldehyde in Water with Greatly Improved Performances. *Polyhedron*, **115**, 282-287. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.05.024>
- [5] Crombie, C.M., Lewis, R.J., Taylor, R.L., Morgan, D.J., Davies, T.E., Folli, A., *et al.* (2021) Enhanced Selective Oxidation of Benzyl Alcohol via *in Situ*  $\text{H}_2\text{O}_2$  Production over Supported Pd-Based Catalysts. *ACS Catalysis*, **11**, 2701-2714. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c04586>
- [6] Lyu, J., Niu, L., Shen, F., Wei, J., Xiang, Y., Yu, Z., *et al.* (2020) *In Situ* Hydrogen Peroxide Production for Selective Oxidation of Benzylalcohol Over a Pd@hierarchical Titanium Silicalite Catalyst. *ACS Omega*, **5**, 16865-16874. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02065>
- [7] Xu, C., Cai, M., Fang, Y., Wang, X., Chen, Y. and Dai, L. (2021) Enhanced Performance of Binary  $\text{WO}_3/\text{N}$ -Doped Carbon Composites for the Catalytic Oxidation of Benzyl Alcohol under Mild Conditions. *Molecular Catalysis*, **510**, Article ID: 111690. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111690>
- [8] Chen, W., Xiong, L. and Chen, F. (2017) Solvothermal Synthesis of Sub-200 nm  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Submicrospheres with Enhanced Catalytic Performances by Using Acicular Goethite as Solid Precursor. *Micro & Nano Letters*, **12**, 711-713.

- <https://doi.org/10.1049/mnl.2017.0206>
- [9] Xiao, S., Zhang, C., Chen, R. and Chen, F. (2015) Selective Oxidation of Benzyl Alcohol to Benzaldehyde with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Water on Epichlorohydrin-Modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Microspheres. *New Journal of Chemistry*, **39**, 4924-4932. <https://doi.org/10.1039/C5NJ00434A>
- [10] Xiong, L., Chen, R. and Chen, F. (2016) One-Step Solvothermal Synthesis of Al-Promoted Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Magnetic Catalysts for Selective Oxidation of Benzyl Alcohol to Benzaldehyde with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Water. *RSC Advances*, **6**, 101048-101060. <https://doi.org/10.1039/C6RA23019A>
- [11] Chen, L., Xiong, Q., Li, W., Li, J. and Yu, X. (2015) A Solvothermal Transformation of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocrystals to Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Polyhedrons. *CrystEngComm*, **17**, 8602-8606. <https://doi.org/10.1039/C5CE01462J>
- [12] Shan, Y., Yang, Y., Cao, Y. and Huang, Z. (2015) Facile Solvothermal Synthesis of Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanocomposites and Their SERS Applications in On-Line Monitoring of Pesticide Contaminated Water. *RSC Advances*, **5**, 102610-102618. <https://doi.org/10.1039/C5RA17606A>
- [13] Ooi, F., DuChene, J.S., Qiu, J., Graham, J.O., Engelhard, M.H., Cao, G., *et al.* (2015) A Facile Solvothermal Synthesis of Octahedral Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles. *Small*, **11**, 2649-2653. <https://doi.org/10.1002/sml.201401954>
- [14] Chen, F., Liu, R., Xiao, S. and Zhang, C. (2014) Solvothermal Synthesis in Ethylene Glycol and Adsorption Property of Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Microspheres. *Materials Research Bulletin*, **55**, 38-42. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.03.034>
- [15] Zhou, W., Gao, J., Zhao, H., Meng, X. and Wu, S. (2017) The Role of Quinone Cycle in Fe<sup>2+</sup>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> System in the Regeneration of Fe<sup>2+</sup>. *Environmental Technology*, **38**, 1887-1896. <https://doi.org/10.1080/09593330.2016.1240241>
- [16] Huang, D. and Zhao, J. (2020) Speeding up Fenton Reactions with a Heterogeneous Inorganic Co-Catalyst. *Chem*, **6**, 1512-1514. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.06.008>
- [17] Elmolla, E.S. and Chaudhuri M (2010) Comparison of Different Advanced Oxidation Processes for Treatment of Antibiotic Aqueous Solution. *Desalination*, **256**, 43-47. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.02.019>
- [18] Fievet, F., Lagier, J.P., Blin, B., Beaudoin, B. and Figlarz, M. (1989) Homogeneous and Heterogeneous Nucleations in the Polyol Process for the Preparation of Micron and Submicron Size Metal Particles. *Solid State Ionics*, **32-33**, 198-205. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(89\)90222-1](https://doi.org/10.1016/0167-2738(89)90222-1)
- [19] Fievet, F., Lagier, J.P. and Figlarz, M. (1989) Preparing Monodisperse Metal Powders in Micrometer and Submicrometer Sizes by the Polyol Process. *MRS Bulletin*, **14**, 29-34. <https://doi.org/10.1557/S0883769400060930>