

doi: 10.3969/j.issn.2095-0411.2023.06.004

NiCu/SiO₂ 复合催化剂的制备及其苯甲醇脱氢性能

李楠, 付文华, 史明豪, 李正萍, 马江权

(常州大学 石油化工学院, 江苏 常州 213164; 江苏省先进催化与绿色制造协同创新中心(常州大学), 江苏 常州 213164)

摘要: 通过湿化学法制备了一系列微量 Ni 金属掺杂的 NiCu/SiO₂ 复合催化剂, 并研究了其催化苯甲醇脱氢制苯甲醛的活性。同时, 考察了 Ni 和 Cu/SiO₂ 质量配比以及反应温度对脱氢反应转化率、选择性的影响。结果表明, 在 Cu/SiO₂ 催化剂中掺杂微量金属 Ni 能够大幅提高脱氢反应的活性, 并且当反应温度为 340 °C, Ni 和 Cu/SiO₂ 质量配比为 1 : 200 的 NiCu/SiO₂ (1 : 200) 催化剂表现出优异的苯甲醇转化率和苯甲醛选择性, 分别达 90.4% 和 84.3%。进一步, 通过 XRD, FT-IR, SEM, TEM, XPS 和 BET 等技术对催化剂进行表征。结果证实高度均匀分散的微量 Ni 金属暴露出更多的 Cu 活性位点, 同时微量的 Ni 掺杂有利于提高脱氢反应的转化率和选择性。

关键词: NiCu; 苯甲醇; 催化脱氢; 苯甲醛

中图分类号: TQ 426.8

文献标志码: A

文章编号: 2095-0411(2023)06-0026-09

Preparation of NiCu/SiO₂ catalyst and its performance for dehydrogenation of benzyl alcohol

LI Nan, FU Wenhua, SHI Minghao, LI Zhengping, MA Jiangquan

(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; Jiangsu Advanced Catalysis and Green Manufacturing Collaborative Innovation Center, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: A series of Ni doped NiCu/SiO₂ composite catalysts were prepared by wet chemical method, and their catalytic activities for dehydrogenation of benzyl alcohol to benzaldehyde were studied. At the same time, the effects of the mass ratio of Ni and Cu/SiO₂ and reaction temperature on the conversion and selectivity of dehydrogenation were investigated. The results show that the activity of dehydrogenation reaction can be greatly improved by doping trace metal Ni into Cu/SiO₂ catalyst, and

收稿日期: 2023-03-11。

基金项目: 常州市应用基础研究计划资助项目(CJ20220152)。

作者简介: 李楠(1994—), 女, 安徽宿州人, 博士, 讲师。通信联系人: 马江权(1969—), E-mail: majiangquan@126.com

引用本文: 李楠, 付文华, 史明豪, 等. NiCu/SiO₂ 复合催化剂的制备及其苯甲醇脱氢性能[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2023, 35(6): 26-34.

when the reaction temperature is 340 °C, the NiCu/SiO₂ (1 : 200) catalyst shows excellent benzyl alcohol conversion and benzaldehyde selectivity, reaching 90.4% and 84.3%, respectively. Furthermore, the catalysts were characterized by XRD, FT-IR, SEM, TEM, XPS, BET technologies. The results show that highly uniformly dispersed trace Ni metals expose more Cu active sites, and trace Ni doping is beneficial to improve the conversion rate and selectivity of dehydrogenation reaction.

Key words: NiCu; benzyl alcohol; catalytic dehydrogenation; benzaldehyde

苯甲醛是重要的化工原料之一,国内在工业上常用于合成苯甲醛的工艺是氯化苄水解法^[1-2]。该方法以甲苯和氯气作为原料气合成二氯化苄,然后将二氯化苄进行水解得到苯甲醛。但是,这种方法在合成过程中会有大量的酸参与,不可避免地腐蚀生产设备,并且会产生一定的环境污染问题^[3-4]。另外,在合成的过程中会产生大量的副产物,获得高纯度苯甲醛的难度和成本增大^[5-7]。因此,急需开发一种绿色环保且能够获得高纯度苯甲醛的生产工艺。

非氧化脱氢反应的优点在于在合成过程中不会有过氧化物产生,并且提高反应的选择性^[8-11]。同时反应简单、清洁,产生的氢气也是一种高效的清洁能源。甲醇、乙醇、环己醇非氧化脱氢制备甲醛、乙醛、环己酮的绿色环保生产工艺已经用于工业生产中^[12-14],但是利用苯甲醇非氧化脱氢制备苯甲醛合成技术却鲜有文献报道。对于已有的醇类非氧化脱氢反应多以 Cu 系催化剂为主,具有较好的选择性,但 Cu 系催化剂反应转化率有待提高。因此,对 Cu 系催化剂进行改良,以提高其转化率仍然是一个具有挑战性的课题。据文献报道,通过在 Cu 基催化剂中添加金属氧化物或者掺杂少量的其他金属或贵金属如 Ag, Pt, Pd, Au, Rh 等可以显著提高催化剂的反应活性^[15]。

以 Cu/SiO₂ 催化剂为基础,通过掺杂微量的金属 Ni 制备了一系列不同 Ni/Cu 掺杂比的 NiCu/SiO₂ 催化剂。结果表明相比于未掺杂的 Cu/SiO₂ 催化剂,负载了微量 Ni 的 NiCu/SiO₂ 催化剂对苯甲醇脱氢制备苯甲醛反应具备更高的选择性和转化率。当反应温度为 340 °C, NiCu/SiO₂ (1 : 200) 催化剂表现出优异的苯甲醇转化率和苯甲醛选择性,分别达到 90.4%和 84.3%。进一步,通过 XRD, FT-IR, SEM, TEM, XPS, N₂ 物理吸附等技术对催化剂结构和形貌进行表征,证实了脱氢反应的转化率和选择性的提升是由于微量 Ni 金属的掺杂,使更多的 Cu 活性位点暴露。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

气相二氧化硅购自罗创化工;三水合硝酸铜 (AR)、硼氢化钠 (AR)、氢氧化钠 (AR)、六水合硝酸镍 (AR)、抗坏血酸 (AR)、聚乙烯吡咯烷酮 (AR)、苯甲醇 (AR)、苯甲醛 (AR)、甲苯 (AR)、苯 (AR)、苯甲腈 (AR) 和碳化硅均购自中国国药集团化学试剂有限公司。所有试剂在使用前不需要进一步纯化。

X 射线衍射仪 (XRD, smartlab9 型),日本理学公司;傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR, IS50 型),美国赛默飞世尔;扫描电子显微镜 (SEM, Supra55 型),德国蔡司公司;透射电镜 (TEM, JEOL 2100 型),日本电子;X 射线光电子能谱 (XPS, PHI-5000 VPⅢ型),美国 Physical Electronics 公司;N₂ 吸脱附仪 (BET, ASAP2460 型),美国麦克仪器公司。

1.2 催化剂的制备

催化剂的合成路线如图 1 所示,具体步骤为:

1) Cu/SiO_2 催化剂的制备。在氮气的保护下将 0.1 g 的聚乙烯吡咯烷酮 (PVP)、20 mL 0.1 mol/L 的抗坏血酸水溶液、20 mL 0.1 mol/L 的硝酸铜水溶液在三口烧瓶搅拌均匀, 在氮气保护和持续搅拌的条件下, 逐滴加入 40 mL 0.1 mol/L 的硼氢化钠溶液。将 0.5 g 预先在 650 °C 条件下活化 12 h 的气相二氧化硅均匀分散在 50 mL 去离子水中, 随后将分散好的气相二氧化硅溶液缓慢滴加到混合溶液中, 氮气保护下, 连续搅拌反应 1 h。接着过滤、洗涤, 在真空干燥箱中 60 °C 干燥 24 h, 干燥后研磨成粉末并在马弗炉中 400 °C 煅烧 4 h, 待产物冷却至室温, 将产物在纯氢气中 350 °C 还原 3 h, 还原结束后持续通入氮气冷却至室温, 并将取出的催化剂在室温放置过夜, 即得到 Cu/SiO_2 催化剂。

2) 制备不同配比的 NiCu/SiO_2 催化剂。分别将相应质量的六水合硝酸镍溶于 50 mL 去离子水中 (控制 Ni 和 Cu/SiO_2 的质量比分别为 1 : 500, 1 : 200, 1 : 100 和 1 : 20), 待固体完全溶解后, 向其中滴加 8 mol/L 的氢氧化钠水溶液将 pH 调至 10.8, 随后加入 0.5 g 的 Cu/SiO_2 催化剂, 充分搅拌 1 h 后过滤、洗涤, 并于真空干燥箱中 60 °C 干燥 24 h。将干燥后的产品在氢气 400 °C 还原 1 h, 还原结束后持续通入氮气冷却至室温, 并将取出的催化剂在室温放置过夜, 即获得 NiCu/SiO_2 催化剂。根据制备时 Ni 和 Cu/SiO_2 的质量比, 将制备的催化剂分别命名为 NiCu/SiO_2 (1 : 500), NiCu/SiO_2 (1 : 200), NiCu/SiO_2 (1 : 100), NiCu/SiO_2 (1 : 20)。

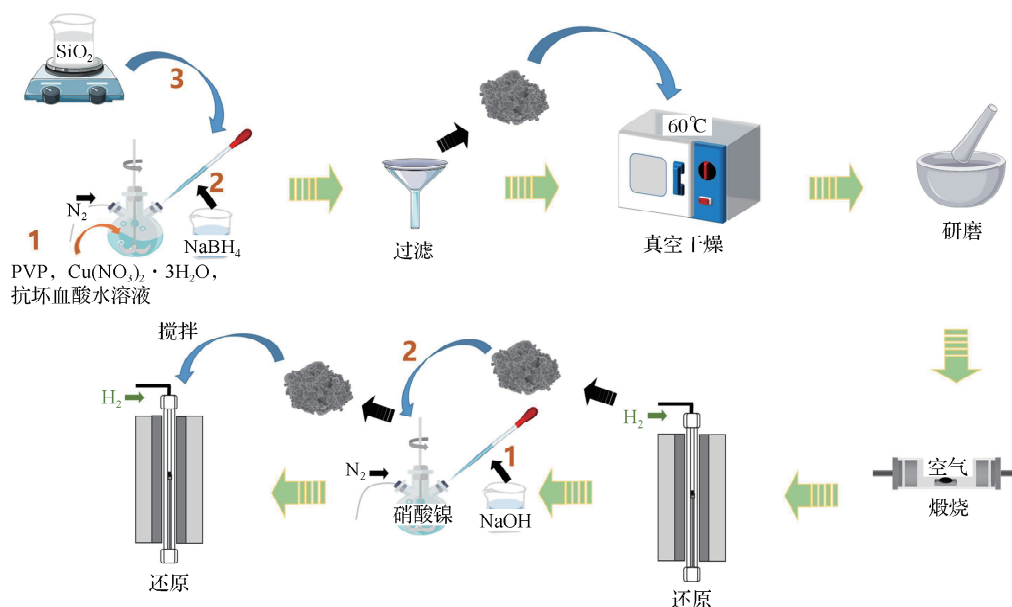


图 1 催化剂合成路线

Fig.1 Synthesis route of catalyst

1.3 催化剂表征

通过 XRD, FT-IR 得到催化剂的物质组成, 通过 SEM 和 TEM 得到催化剂的微观形貌, 通过 XPS 测量材料的元素组成和元素化合价, 通过 BET 测量材料的比表面积、孔容和孔径分布。

1.4 催化剂活性评价

气固相反应的苯甲醇非氧化脱氢反应在微型固定床反应器中进行, 液体进料量由高压恒流泵控制, 反应温度由监控仪表调节。

反应装置具体工艺参数为: 液体进料, 常温下为液态; 液体进料流量为 3.6~7.2 mL/h; 反应器内径为 6 mm; 催化剂负载量为 0.5 g; 预热器温度为 220 °C; 反应温度为常温至 420 °C; 温度控制可连续多段程序升温, 精度 ± 0.1 °C。固定床反应器中有热电偶, 可以实时观测反应温度, 反应器内从

下至上依次为支撑钢管、石英棉、催化剂、碳化硅。

进行苯甲醇非氧化脱氢实验前,先用丙酮将反应管内壁和反应管线仔细清洗后干燥,称取 0.5 g 催化剂进行装填,在支撑钢管上方填充少量石英棉,热电偶置于催化剂的中间位置,催化剂上方用陶瓷碳化硅填充,将反应管填满。将装置安装好后检查气密性,通入氩气(10 mL/min)作为保护气,将温度升至反应温度。在温度升至目标温度时开始泵入苯甲醇,苯甲醇(AR)的进料流量控制在 5 mL/h,等待 20 min 后,反应液均匀流出,每间隔 20 min 接取 1 次样品,为使得数据更准确,共取 3 组样品,分别用气相色谱对样品进行检测,并通过内标法计算产物浓度。实验结束后,将温度降至室温,取出填充物以及催化剂后,泵入无水乙醇清洗实验装置。

由 SP-7860 型气相色谱通过以苯甲腈作为内标物的内标法对液相产物进行定量分析。所用的色谱柱型号为 Agilent 7890B,氢焰温度为 260 °C,柱室温度为以 10 °C/min 的升温速率从 120 °C 升至 200 °C。

苯甲醇转化率 X_a , 苯甲醛收率 Y_b 和苯甲醛的选择性 S 计算公式为:

$$X_a = \frac{n_{a,in} - n_{a,out}}{n_{a,in}} \times 100\% \quad (1)$$

$$Y_b = \frac{n_{b,out}}{n_{a,in} - n_{a,out}} \times 100\% \quad (2)$$

$$S = \frac{Y_b}{X_a} \times 100\% \quad (3)$$

式中: $n_{a,in}$ 和 $n_{a,out}$ 分别为反应前和反应后的苯甲醇的物质的量, mol; $n_{b,out}$ 为反应后苯甲醛的物质的量, mol。

2 结果和讨论

2.1 XRD 分析

通过 XRD 对新鲜样品进行组分分析,从催化剂的 XRD 图(图 2)可以看出,负载量不同的 NiCu/SiO₂ 催化剂和未负载 Ni 的 Cu/SiO₂ 催化剂均不含 SiO₂ 的衍射峰,这是由于催化剂中的气相二氧化硅是无定形材料。另外, NiCu/SiO₂ 催化剂和 Cu/SiO₂ 催化剂均在 2θ 为 43.4°, 50.5° 和 74.2° 处出现了衍射峰,分别对应 Cu (PDF # 85-1326) 的 (111) (200) 和 (220) 晶面,表明还原步骤后的铜元素以单质 Cu 的形式存在于催化剂中。但在不同负载量的 NiCu/SiO₂ 催化剂中均未得到有关镍或者含镍化合物的衍射峰,这是由于镍物种的分散度较高且含量较低。

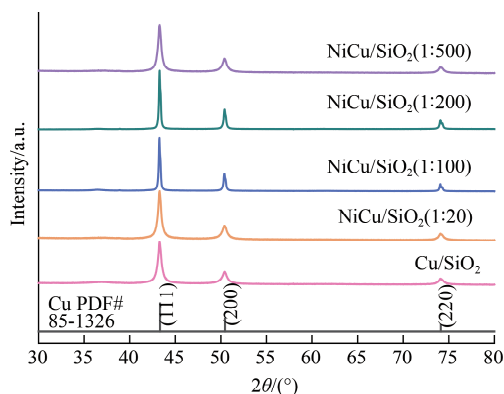


图 2 NiCu/SiO₂ 和 Cu/SiO₂ 的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of NiCu/SiO₂ and Cu/SiO₂

2.2 FT-IR 分析

通过傅里叶红外变换光谱(FT-IR)验证新鲜样品中不同 Cu 氧化物物种的存在。从图 3 可以看出,不同负载量的 NiCu/SiO₂ 催化剂和未负载 Ni 的 Cu/SiO₂ 催化剂均未出现氧化亚铜(614 cm⁻¹)和氧化铜(722 cm⁻¹)的特征峰。说明所有催化剂中的 Cu 元素均以 Cu 单质的形式存在,与 XRD 图结果

吻合。另外, $3\,450\text{ cm}^{-1}$ 处的宽峰为结构水中 —OH 对称伸缩振动峰, $1\,095\text{ cm}^{-1}$ 处的强而宽的吸收带对应的是 Si—O—Si 反对称伸缩振动峰, 798 cm^{-1} 和 466 cm^{-1} 处的峰对应的是 Si—O 键对称伸缩振动峰。FT-IR 和 XRD 图的结果均证实催化剂中含有大量的无定形 SiO_2 。

2.3 SEM 和 TEM 分析

通过 SEM 分析了新鲜样品 NiCu/SiO_2 (1 : 200) 催化剂的表面形貌, 图 4 (a) 和图 4 (b) 为催化剂 NiCu/SiO_2 (1 : 200) 的 SEM 图像, 可以清晰地看到催化剂呈纳米球状, 这种结构有利于暴露更多催化剂的活性位点。图 4 (c) 是 NiCu/SiO_2 (1 : 200) 的 TEM 图像, 可以观察到催化剂为伪球形颗粒堆叠在一起, 且催化剂粒径小于 200 nm。通过图 4 (d) 中 NiCu/SiO_2 (1 : 200) 的 HRTEM 图片可以清晰观察到间距为 0.18 nm 的晶格条纹, 该晶面条纹间距与 Cu 的 (200) 晶面一致。说明催化剂中铜单质结晶度较好, 为晶态铜, 与 XRD 的结果相一致。通过对催化剂进行粒径分析 (图 4 (e)), NiCu/SiO_2 纳米颗粒的尺寸为 20~60 nm, 颗粒大小分布比较均匀, 平均粒径约为 40.74 nm。大小均匀的催化剂粒子有助于和反应物的充分接触, 从而增加催化活性。

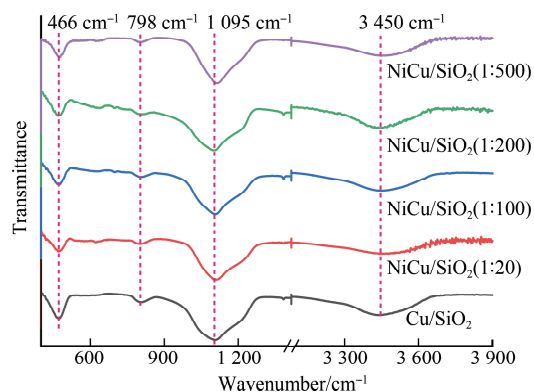


图 3 NiCu/SiO_2 和 Cu/SiO_2 的 FT-IR 谱

Fig.3 FT-IR spectra of NiCu/SiO_2 and Cu/SiO_2

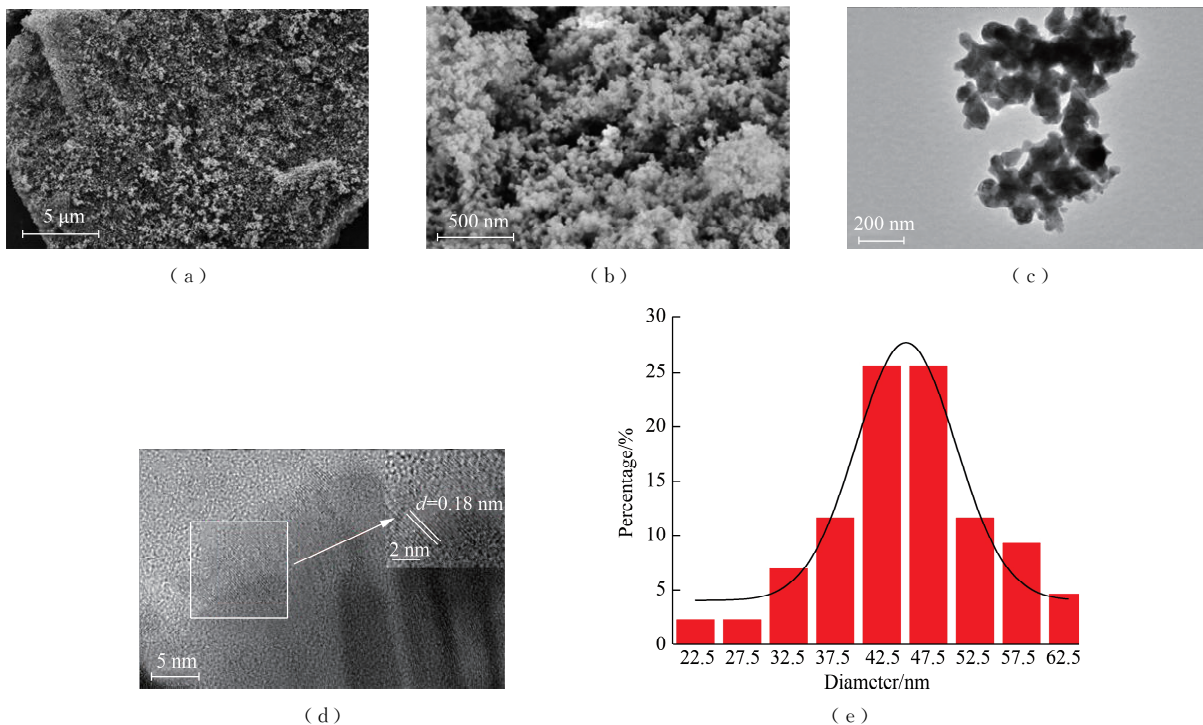


图 4 NiCu/SiO_2 (1 : 200) 的 SEM, TEM, HRTEM 图和粒径分布

Fig.4 SEM, TEM, HRTEM images and particle size distribution diagram of NiCu/SiO_2 (1 : 200)

2.4 XPS 分析

利用 XPS 分析了新鲜样品中 NiCu/SiO_2 和 Cu/SiO_2 中不同元素的价态。图 5 (a) 为 Cu 2p 的 XPS 高分辨谱, Cu/SiO_2 催化剂在 952.4, 932.6 eV 处出现了 2 个尖峰, 属于 Cu^0 和 Cu^+ 的特征

峰^[16-17], 且没有出现卫星峰, 说明还原后的催化剂没有 Cu²⁺ 存在。另外, 掺杂了 Ni 金属后, Cu 的 2p 轨道 Cu⁺ 和 Cu⁰ 特征峰的结合能分别由 932.6 eV 和 952.4 eV 降低至 932.3 eV 和 952.1 eV, 产生了 0.3 eV 的负偏移, 这是由于 Ni 转移的电子富集导致, 证实了电子从 Ni 转移到 Cu 元素上, 促进了催化剂表面更多 Cu 活性位点暴露^[18-19]。此外, 图 5 (b) 中 103.7 eV 处观察到的特征峰对应无定形 SiO₂, 且在 Si 2p 高分辨 XPS 图中无额外的 Si 峰, 说明在煅烧和还原过程中 SiO₂ 纳米颗粒没有发生分解^[20-22]。图 5 (c) O 1s 的 XPS 高分辨图进一步证实了 SiO₂ 纳米颗粒的稳定存在, 在 532.9 eV 处的峰归属于 Si—O—Si。最后对 NiCu/SiO₂ 催化剂中的 Ni 元素的 XPS 图进行了分析, 从图 5 (d) 可以明显观察到 2 种不同的峰, 它们分别属于 Ni 2p_{1/2} 和 Ni 2p_{3/2}, 其中结合能为 870.4, 852.9 eV 的 Ni 2p_{1/2} 和 Ni 2p_{3/2} 峰归属于催化剂表面的 Ni⁰ 物种^[19], 而在 873.9, 861.7 eV 的 Ni 2p_{1/2} 和 Ni 2p_{3/2} 峰则属于 Ni²⁺ 物种, 这可能是由于样品暴露在空气中导致的轻微氧化。

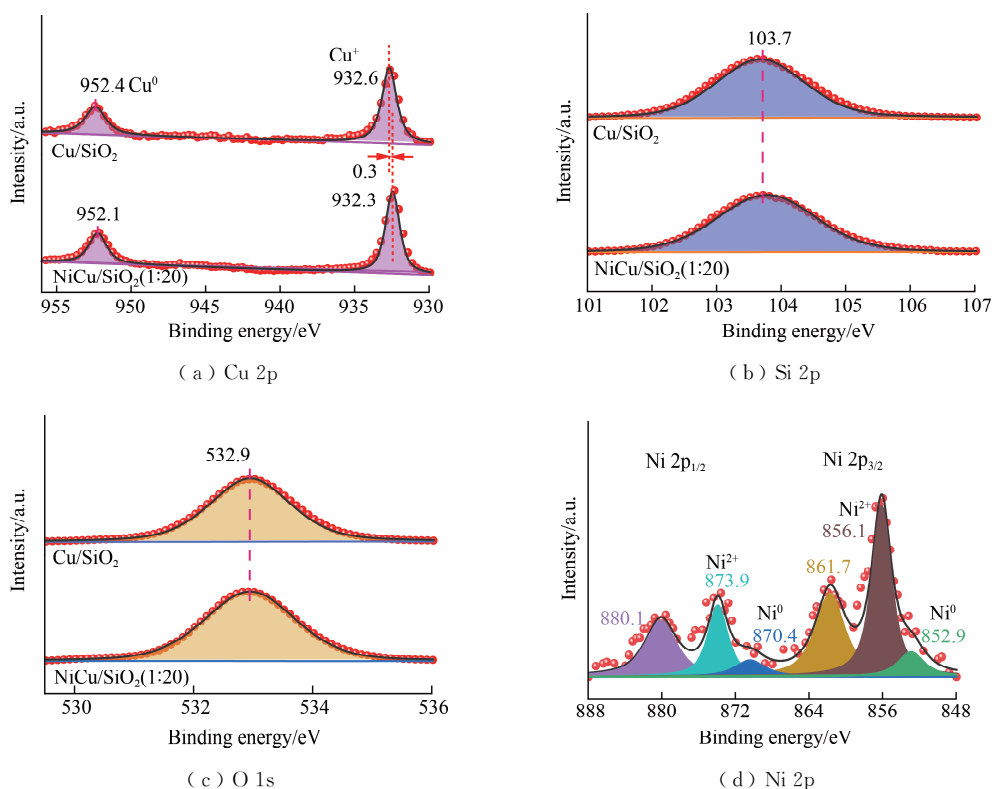


图 5 NiCu/SiO₂ (1 : 20) 和 Cu/SiO₂ 的 XPS 图

Fig.5 XPS spectra of NiCu/SiO₂ (1 : 20) and Cu/SiO₂

2.5 N₂ 吸附-脱附分析

采用 N₂ 吸附-脱附法计算了新鲜催化剂 Cu/SiO₂, NiCu/SiO₂ (1 : 200) 的比表面积、孔容和平均孔径 (表 1)。催化剂 Cu/SiO₂ 的比表面积、孔容以及平均孔径都略大于催化剂 NiCu/SiO₂ (1 : 200)。这可能是由于催化剂 Cu/SiO₂ 掺杂了金属 Ni 后, 一方面在 400 °C 还原 1 h 的作用下, 部分纳米铜颗粒聚集, 导致了孔状结构的减小; 另一方面微量的 Ni 金属高度分散在 Cu/SiO₂ 催化剂的微孔中, 导致了介孔

表 1 Cu/SiO₂, NiCu/SiO₂ (1 : 200) 催化剂的比表面积、孔容和平均孔径

Table 1 Specific surface area, pore volumes and average pore sizes of Cu/SiO₂ and NiCu/SiO₂ (1 : 200) catalysts

催化剂	比表面积/ (m ² · g ⁻¹)	孔容/ (cm ³ · g ⁻¹)	平均孔 径/nm
Cu/SiO ₂	61.58	0.53	17.80
NiCu/SiO ₂ (1 : 200)	56.37	0.46	16.05

和比表面积的减小,侧面说明了 Ni 在 Cu/SiO₂ 催化剂上的成功掺杂。

2.6 苯甲醇催化脱氢性能研究

图 6 为新鲜样品中不同 Ni/Cu 质量比的 NiCu/SiO₂ 催化剂和 Cu/SiO₂ 催化剂催化苯甲醇脱氢的性能图,苯甲醇脱氢的主产物为苯甲醛,副产物为苯和甲苯。

由图 6 (a) 可以明显观察到 NiCu/SiO₂ 催化剂进行反应的选择性随着温度的升高而升高,基本都在 340 °C 时选择性达到最高,当温度继续升至 360 °C 时,反应的选择性有一定的下降,这可能是由于高温促进了副产物苯和甲苯的生成,这会增加产品分离提纯的难度。具体来说,未掺杂 Ni 的 Cu/SiO₂ 催化剂在 340 °C 的选择性仅有 62.5%, NiCu/SiO₂ (1 : 20), NiCu/SiO₂ (1 : 100), NiCu/SiO₂ (1 : 200) 和 NiCu/SiO₂ (1 : 500) 催化剂在 340 °C 的选择性分别是 78.2%, 84.5%, 84.3% 和 83.7%。因此, Ni 掺杂可以有效提高 Cu/SiO₂ 催化剂应用苯甲醇脱氢制苯甲醛反应的选择性。由图 6 (b) 可知,随着温度的升高,催化剂对苯甲醇的转化率均有所提高,这是因为苯甲醇脱氢反应为吸热反应,高温有利于反应的进行。在测试温度的范围内 (220 ~ 360 °C), 掺杂了 Ni 金属的 NiCu/SiO₂ 催化剂与 Cu/SiO₂ 催化剂相比转化率大大提升。在 360 °C 时,催化反应的转化率达到最高,其中 NiCu/SiO₂ (1 : 200) 催化反应的转化率为 97.1%, 而 Cu/SiO₂ 催化反应的转化率仅为 25.7%。这可能是由于 Ni 的掺杂可以暴露出更多的 Cu 物种,从而增加反应的转化率。图 6 (c) 比较了不同催化剂的收率与温度的关系曲线,可以明显看出 Ni 掺杂后 NiCu/SiO₂ 的催化反应苯甲醛收率有明显的提升,其中 NiCu/SiO₂ (1 : 200) 在 340 °C 的苯甲醛收率为 76.2%, 与之相比, Cu/SiO₂ 催化剂在 340 °C 时催化反应的苯甲醛收率仅为 15.3%。另外分析了 NiCu/SiO₂ (1 : 200) 的转化率-选择性关联图 (图 6 (d)), 可以明显观察出当转化率为 90.4% 时,苯甲醛的选择性最高达 84.3%。

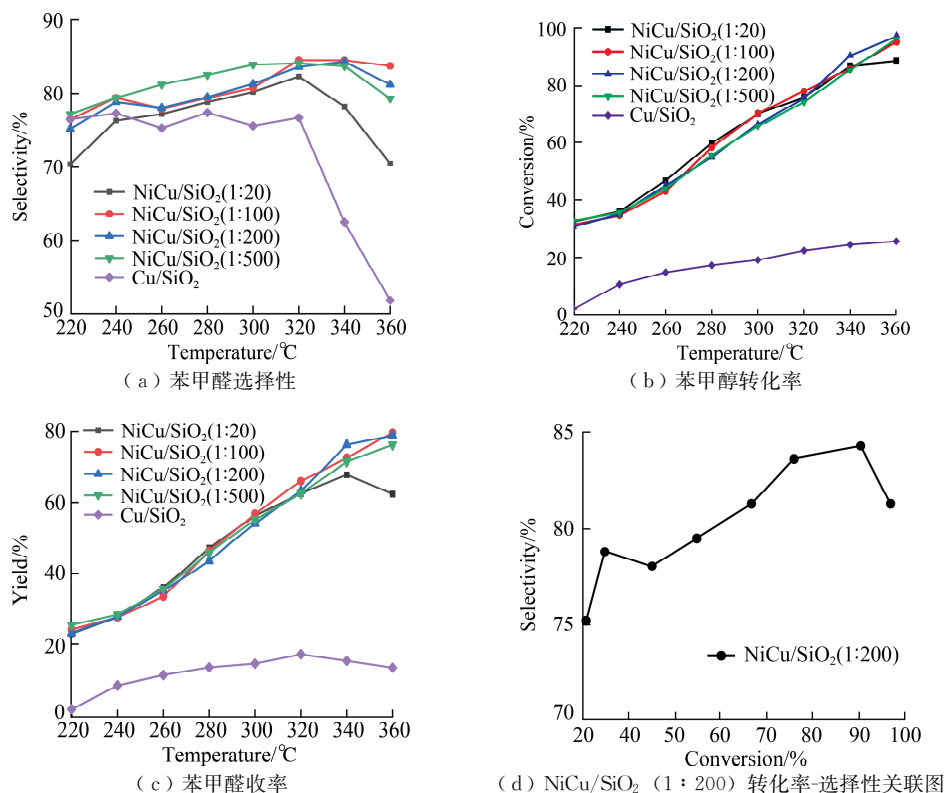


图 6 不同催化剂催化苯甲醇脱氢的性能

Fig.6 Performance of dehydrogenation of benzyl alcohol with different catalysts

结合图 6 (a), 图 6 (b) 和图 6 (c), 与 340 ℃ 反应温度相比, 虽然 360 ℃ 条件下苯甲醇的转化率提高, 但是苯甲醛的选择性有所降低即产生了更多反应副产物苯和甲苯, 且收率提高不多 (仅提升 2.5%), 由此可见 NiCu/SiO₂ (1 : 200) 催化苯甲醇脱氢反应的最佳反应温度是 340 ℃。另外, 对不同添加量的 NiCu/SiO₂ (1 : 200) 催化苯甲醇脱氢反应的活性进行了分析, 从图 6 可以看出在 Ni 的添加量比较低时 NiCu/SiO₂ (1 : 100), NiCu/SiO₂ (1 : 200) 和 NiCu/SiO₂ (1 : 500), 催化反应的性能较为接近, 但 Ni 的添加量较高时 NiCu/SiO₂ (1 : 20), 随着温度的升高, 苯甲醇的转化率以及苯甲醛的选择性均有一定的下降, 这可能是由于过高的 Ni 添加量会导致 NiCu/SiO₂ 催化剂在高温下发生团聚, 从而影响催化剂的性能。同时将 NiCu/SiO₂ (1 : 200) 催化剂与文献中报道的催化剂进行对比, NiCu/SiO₂ 催化剂具备更优异的性能, 见表 2。

表 2 NiCu/SiO₂ (1 : 200) 催化剂与文献中催化剂的性能对比
Table 2 Performance comparison between NiCu/SiO₂ (1 : 200) and literature catalysts

催化剂	苯甲醇转化率/%	苯甲醛选择性/%	反应温度/℃	反应类型	参考文献
Cu-CeO ₂	90	40	100	液相	[23]
掺杂硼石墨烯 (BGs)	14	94	200	气相	[24]
3K-Cu-20TiO ₂	98	72	213	气相	[25]
Co@CN-800	78	94	95	液相	[26]
NiCu/SiO ₂ (1 : 200)	90	84	340	气相	本文

3 结 论

通过湿化学法制备了掺杂少量 Ni 金属的 NiCu/SiO₂ 催化剂, 并研究了催化剂对苯甲醇脱氢制苯甲醛反应的活性。结果表明, 与 Cu/SiO₂ 催化剂相比, NiCu/SiO₂ 催化剂对苯甲醇的转化率都有明显的提高。另外, 实验证明微量的 Ni 掺杂可以有效降低副反应的发生, 增加苯甲醛的选择性。NiCu/SiO₂ (1 : 200) 催化剂在反应温度为 340 ℃ 时, 苯甲醇的转化率为 90.4%, 苯甲醛的选择性为 84.3%, 苯甲醛收率达 76.2%。这可能源于微量 Ni 的掺杂可以使电子在 Cu 上富集, 暴露出了更多的 Cu 活性位点, 从而增加苯甲醇脱氢的性能。

参考文献:

[1] 江玲, 李煜杭, 王鑫洋, 等. Ce/ZSM-5 气相催化氧化甲苯制备苯甲醛[J]. 精细化工中间体, 2021, 51(3): 52-58.
[2] 许杰, 文琳智, 郑欢, 等. 介孔氧化铈负载 Pd 催化苯甲醇选择氧化[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2020, 32(6): 22-30.
[3] 单风祥. Au-CNT 催化剂的制备及其催化苯甲醇氧化反应研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2021.
[4] LYU J H, NIU L, SHEN F L, et al. *In situ* hydrogen peroxide production for selective oxidation of benzyl alcohol over a Pd@hierarchical titanium silicalite catalyst[J]. ACS Omega, 2020, 5(27): 16865-16874.
[5] LUONG G K T, KU Y. Selective oxidation of benzyl alcohol in the aqueous phase by TiO₂-based photocatalysts: a review[J]. Chemical Engineering & Technology, 2021, 44(12): 2178-2190.
[6] NEVES P, VALENTE A A, LIN Z. Mild liquid phase oxidation of benzyl alcohol in the presence of microporous framework copper silicates[J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2020, 2020(13): 1172-1176.
[7] NOWICKA E, ALTHAHBAN S, LEAH T D, et al. Benzyl alcohol oxidation with Pd-Zn/TiO₂: computational and experimental studies[J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2019, 20(1): 367-378.

- [8] WANG W Y, WU Y, LIU T Y, et al. Single co sites in ordered SiO₂ channels for boosting nonoxidative propane dehydrogenation[J]. ACS Catalysis, 2022, 12(4): 2632-2638.
- [9] ZHAO D, GUO K, HAN S L, et al. Controlling reaction-induced loss of active sites in ZnO_x/silicalite-1 for durable nonoxidative propane dehydrogenation[J]. ACS Catalysis, 2022, 12(8): 4608-4617.
- [10] YUAN Y, LOBO R F, XU B J. Ga₂O₃²⁺ stabilized by paired framework al atoms in MFI: a highly reactive site in nonoxidative propane dehydrogenation[J]. ACS Catalysis, 2022, 12(3): 1775-1783.
- [11] GAO X F, XU W H, LI X, et al. Non-oxidative dehydrogenation of propane to propene over Pt-Sn/Al₂O₃ catalysts: identification of the nature of active site[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 443: 136393.
- [12] SHAN J J, JANVELYAN N, LI H, et al. Selective non-oxidative dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde and hydrogen on highly dilute NiCu alloys[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 205: 541-550.
- [13] ZHANG H W, TAN H R, JAENICKE S, et al. Highly efficient and robust Cu catalyst for non-oxidative dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde and hydrogen[J]. Journal of Catalysis, 2020, 389: 19-28.
- [14] LI Y N, WANG L, LOW J, et al. Integrating bimetallic AuPd nanocatalysts with a 2D aza-fused π -conjugated microporous polymer for light-driven benzyl alcohol oxidation[J]. Chinese Chemical Letters, 2020, 31(1): 231-234.
- [15] LIU P, HENSEN E J M. Highly efficient and robust Au/MgCuCr₂O₄ catalyst for gas-phase oxidation of ethanol to acetaldehyde[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(38): 14032-14035.
- [16] KHALAKHAN I, VOROKHTA M, XIE X X, et al. On the interpretation of X-ray photoelectron spectra of Pt-Cu bimetallic alloys[J]. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2021, 246: 147027.
- [17] TAN B C, XIANG B, ZHANG S T, et al. Papaya leaves extract as a novel eco-friendly corrosion inhibitor for Cu in H₂SO₄ medium[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 582: 918-931.
- [18] LI J Y, SUN X D, SUBHAN S, et al. Construction of novel Cu-based bimetal polycrystal@carbon catalyst prepared from bimetal HKUST-1 type MOFs (MOF-199s) for ultrafast reduction of 4-nitrophenol via interfacial synergistic catalysis[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 446(5): 137314.
- [19] MIAO C X, ZHOU G L, CHEN S, et al. Synergistic effects between Cu and Ni species in NiCu/ γ -Al₂O₃ catalysts for hydrodeoxygenation of methyl laurate[J]. Renewable Energy, 2020, 153: 1439-1454.
- [20] LIU C S, WU G M. Interfacial structures of Si-SiO₂ grown on B-and P-doped silicon and influences of 60 on them [J]. Radiation Effects and Defects in Solids, 1997, 143(1): 75-84.
- [21] OKE J A, IDISI D O, MOLOI S J, et al. Structural, electronic, and electrical behaviour of MWCNTs: TiO₂ (SiO₂) nanocomposites[J]. Journal of Electron Spectroscopy Related Phenomena, 2020, 245: 147002.
- [22] XU G Q, SHEN X K. Fabrication of SiO₂ nanoparticles incorporated coating onto titanium substrates by the micro arc oxidation to improve the wear resistance[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 364: 180-186.
- [23] DIEZ A S, PIQUERAS C M, ARAIZA D G, et al. Preparation and characterization of CuCeO₂ catalytic materials for the oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde in water [J]. Materials Chemistry and Physics, 2019, 232: 265-271.
- [24] CHENG W J, LIU X T, LI N, et al. Boron-doped graphene as a metal-free catalyst for gas-phase oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde[J]. RSC Advances, 2018, 8(20): 11222-11229.
- [25] DAI Y H, YAN X Q, TANG Y, et al. Low-temperature gas-phase oxidation of benzyl alcohol on mesoporous K-Cu-TiO₂ through oxidative dehydrogenation[J]. ChemCatChem, 2012, 4(10): 1603-1610.
- [26] LU M Y, HU X Y, HU Q X, et al. Selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde with air using ZIF-67 derived catalysts[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 629: 127520.

(责任编辑:谭晓荷)