

Cu/SiO₂ 复合材料体系的构建及其 高效催化醇类脱氢性能研究

李正萍^{1,2}, 史明豪^{1,2}, 李楠^{1,2*}, 马江权^{1,2*}

(1.常州大学石油化工学院江苏省绿色催化材料与技术重点实验室, 江苏常州 213164;
2.常州大学江苏省先进催化与绿色制造协同创新中心, 江苏常州 213164)

摘要:铜基催化剂对环己醇的非氧化脱氢具有较高的选择性,但转化率仍然不足,且铜基催化剂的稳定性因铜烧结而需要提高。通过湿化学法制备了Cu/SiO₂纳米颗粒,并对催化剂进行了XRD、SEM、TEM、FT-IR、BET、XPS和UV-Vis表征。结果表明,在280℃和WHSV为11.62 h⁻¹的条件下,该催化剂对环己醇脱氢制环己酮的选择性接近100%,摩尔转化率为81%。此外,该催化剂对苯甲醇脱氢制苯甲醛也有良好的性能,在260℃、WHSV为12.48 h⁻¹时,苯甲醇的摩尔转化率为75%,苯甲醛的收率为61%;该条件下,催化剂的活性在48 h内保持稳定。

关键词:环己醇脱氢;苯甲醇脱氢;铜催化剂;固定床反应器

中图分类号:TH3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)08-0191-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.08.036

Rational design of Cu/SiO₂ system for improving activity in dehydrogenation of alcohols

LI Zheng-ping^{1,2}, SHI Ming-hao^{1,2}, LI Nan^{1,2*}, MA Jiang-quan^{1,2*}

(1.Jiangsu Key Laboratory of Green Catalytic Materials and Technology, School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2.Advanced Catalysis and Green Manufacturing Collaborative Innovation Center, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Copper-based catalysts exhibit high selectivity for non-oxidative dehydrogenation of cyclohexanol, but deliver an insufficient conversion. Furthermore, the stability of copper-based catalysts needs to be improved due to copper sintering. Cu/SiO₂ nanoparticles are prepared through wet chemical method, and characterized by means of XRD, SEM, TEM, FT-IR, BET, XPS and UV-Vis. It is shown that the selectivity of cyclohexanol dehydrogenation to cyclohexanone over the catalyst approaches 100% at 280°C and a WHSV of 11.62 h⁻¹, and the molar conversion of cyclohexanol reaches 81%. In addition, the catalyst also has good performance for dehydrogenation of benzyl alcohol to benzaldehyde. At 260°C and a WHSV of 12.48 h⁻¹, the molar conversion of benzyl alcohol reaches 75%, and the yield of benzaldehyde reaches 61%. Under these conditions, the activity of the catalyst remains stable within 48 h.

Key words: cyclohexanol dehydrogenation; benzyl alcohol dehydrogenation; copper-based catalyst; fixed bed reactor

环己酮是生产环己酮醛树脂、环己酮氧化物、香豆素和邻苯基苯酚的重要原料,广泛应用于化工、轻工、医药和国防工业^[1-3]。选择性非氧化脱氢环己醇制环己酮是生产环己酮的重要工业反应^[4-7]。环己醇脱氢反应是吸热反应,提高反应温度有利于环己醇的转化。用于环己醇非氧化脱氢的各种有效催化剂及其对环己酮转化率和选择性的影响见文献^[5,7,9-10,12,15-17]。研究表明,铜基催化剂在环己醇的非氧化脱氢反应中具有良好的选择性^[7-10]。但铜基催化剂热不稳定,温度较高时铜基

催化剂容易烧结。当反应温度高于280℃,会导致晶粒长大、活性位点减少、催化活性降低^[8,11-13]。因此,开发具有高活性、高选择性和良好稳定性的环己醇脱氢催化剂具有重大意义。

用于环己醇脱氢的铜基催化剂的活性位点为Cu⁰和Cu⁺。Friedman等^[17]通过红外光谱和动力学研究了环己醇和环己酮在这2个活性位点上的吸附机理。结果表明,环己醇在室温下就能够吸附在Cu⁺上,而环己醇在Cu⁰上的吸附则需在50℃。此外,由于Cu⁺对羟基上的O原子具有更强的结合力,

收稿日期:2022-09-07;修回日期:2023-06-12

基金项目:常州市应用基础研究计划项目(CJ20220152);常州大学、先进催化与绿色制造协同创新中心、江苏省常州市生物质精炼与优质利用国家地方联合工程研究中心及产业支撑项目(CE20195022);浙江省国家重点研发计划(2019QC01083);江苏省教育厅科研基金(21KJB430035)

作者简介:李正萍(1995-),女,硕士研究生,主要研究方向为催化脱氢,193823931@qq.com;马江权(1969),男,硕士,教授,主要研究方向为催化材料、精细化工、化工新材料,通讯联系人,majiangquan@126.com。

更适合环己酮的形成,因此可以获得较高的环己酮选择性。总之,Cu⁺对环己酮的选择性高于 Cu⁰[18]。

催化剂的酸性会导致环己醇脱氢生成脱水产物(环己烯)。因此,降低催化剂的酸度可以减少脱水反应,从而提高反应的选择性。载体是影响催化剂酸性的原因之一,载体的存在有利于 Cu⁰ 和 Cu⁺ 物种的充分分散和改变其晶粒尺寸。SiO₂ 和 Al₂O₃ 是理想的载体,其中 SiO₂ 的酸性比 Al₂O₃ 小,更受青睐。此外,载体还与催化剂中含铜物种的状态有关。Popova 等[18] 研究发现,采用“化学吸附-水解”法制备催化剂时,以二氧化硅作载体比以 Al₂O₃ 作载体更容易获得高度分散且易还原的铜离子。浸渍法制备的 CuO/SiO₂ 样品含有更均匀分散和稳定的 Cu⁺,这使得催化剂表现出更高的环己酮选择性。为了稳定催化剂中的 Cu⁰ 或 Cu⁺ 物种,将金属氧化物掺杂到催化剂中是常用的方法之一。Cr₂O₃ 的加入有助于稳定脱氢反应所需的 Cu⁰/Cu⁺ 物质,提高催化剂的稳定性[7-9]。此外,研究还发现,在铜基催化剂中掺入 MgO 时,铜晶粒尺寸越小,铜与 MgO 之间的协同作用越强,催化剂活性越好[7,16]。在 Cu/SiO₂ 催化剂中引入 ZnO 可以显著增加 Cu⁺ 物种的比例,并且 Cu 和 ZnO 物种之间存在相互作用,改善 Cu 物种在 Cu-ZnO/SiO₂ 催化剂上的分散和分布,改变了催化剂的表面酸性[5]。

笔者制备了一种负载型 Cu/SiO₂ 催化剂,用于环己醇脱氢生成环己酮和氢气。Cu 物种在催化剂中高度分散,Cu⁺ 物种的存在显著提高了催化剂反应的活性。通过优化催化剂制备条件,得到了具有优异活性、选择性和稳定性的环己醇脱氢催化剂 Cu/SiO₂(7.5)。催化剂 Cu/SiO₂(7.5) 还具有较高的苯甲醛脱氢制苯甲醛的活性和选择性,同时为苯甲醛的生产工艺提供新的可能。

1 材料和方法

1.1 材料

三水和硝酸铜、硼氢化钠、聚乙烯吡咯烷酮、环己醇、环己酮、苯甲腈、石英砂、碳化硅,中国国药化学试剂有限公司生产;气相二氧化硅,罗创化学生产。

1.2 催化剂制备

采用湿化学法和热加氢法制备二氧化硅负载的 Cu 纳米粒子。首先将一定量的 Cu(NO₃)₂·3H₂O 和 PVP 溶于水中,倒入三口烧瓶中,滴加一定量的 NaBH₄ 水溶液,连续通入氮气保护并且保持搅拌。

将预活化的气相二氧化硅分散在去离子水中并逐渐加入三口烧瓶中(硝酸铜与气相二氧化硅的质量比为 5:2),然后继续用硼氢化钠水溶液调节悬浊液 pH。在氮气保护下连续搅拌 1 h 后,过滤收集固体。将固体用去离子水洗涤,然后置于 60℃ 的真空干燥箱中干燥 12 h。将干燥的催化剂前体研磨并在空气中 400℃ 下煅烧 4 h。然后用纯氢气还原催化剂,以 2℃/min 升温至 350℃ 保温 1 h,再以 2℃/min 升温至 400℃ 保温 2 h。将在 pH 3.0、5.0、7.5 和 8.0 制备的催化剂分别命名为 Cu/SiO₂(3.0)、Cu/SiO₂(5.0)、Cu/SiO₂(7.5) 和 Cu/SiO₂(8.0)。反应 48 h 前后的 Cu/SiO₂(7.5) 催化剂分别命名为 Cu/SiO₂(7.5)BR 和 Cu/SiO₂(7.5)AR。

1.3 反应条件和产物分析

环己醇的非氧化脱氢在固定床反应器中进行。由于催化剂的活性和稳定性都与催化剂的制备条件有关,因此固定每个反应的催化剂用量和助推气体氮气的流速。研究催化剂在不同煅烧温度、pH 和温度下的反应活性和 6 h 稳定性。筛选出最佳催化剂后,进行 48 h 稳定性研究。利用气相色谱仪对环己醇的转化率和环己酮的选择性进行定量;采用气相质谱法对产物和副产物进行鉴定。

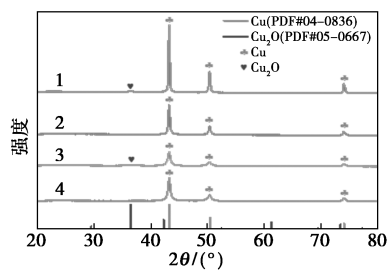
1.4 催化剂表征和产品分析

利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、吸脱附等温曲线(BET)、X 射线光电子能谱(XPS)、H₂ 程序升温还原(H₂-TPR)对催化剂进行表征。

2 结果和表征

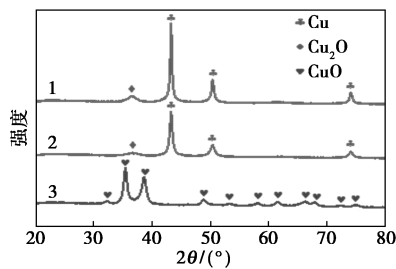
2.1 催化剂表征

催化剂 Cu/SiO₂(3.0)、Cu/SiO₂(5.0)、Cu/SiO₂(7.5)、Cu/SiO₂(8.0) 及 Cu/SiO₂(7.5) 还原前、后和反应 48 h 后的 XRD 图谱如图 1 所示。从图 1 中可以看出,由于气相二氧化硅是无定形材料, SiO₂ 没有特征峰[19]。此外,从图 1(a) 中可以看出, Cu/SiO₂(3.0)、Cu/SiO₂(5.0)、Cu/SiO₂(7.5)、Cu/SiO₂(8.0) 催化剂均在 2θ 为 43.4、50.5° 和 74.2° 处得到 Cu(PDF#85-1326) 的衍射峰,表明催化剂还原后铜元素以单质的形式存在,且催化剂 Cu/SiO₂(7.5) 中的 Cu 结晶度最差、分散性最好[20]。此外,在 2θ 为 36.6° 处观察到 1 个非常弱的 Cu₂O 衍射峰(PDF#74-1230)。从图 1(b) 中可以看出,还原前催化剂的所有衍射峰均归属于 CuO(PDF#45-0937)。



1—Cu/SiO₂(3.0); 2—Cu/SiO₂(5.0); 3—Cu/SiO₂(7.5);
4—Cu/SiO₂(8.0)

(a) 不同 pH 制备的催化剂的 XRD

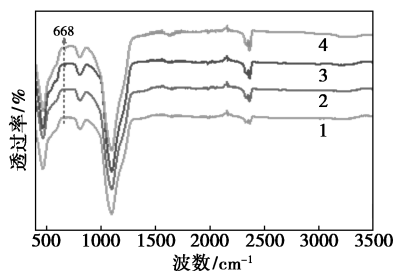


1—Cu/SiO₂(7.5) 反应 48 h 后; 2—Cu/SiO₂(7.5) 还原前;
3—Cu/SiO₂(7.5) 还原后

(b) 还原前后催化剂的 XRD

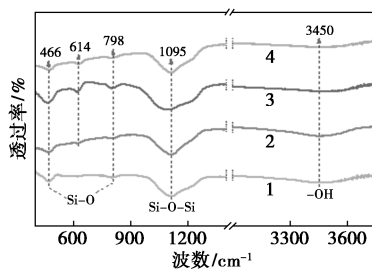
图 1 催化剂的 XRD 图谱

CuO/SiO₂(3.0)、CuO/SiO₂(5.0)、CuO/SiO₂(7.5) 和 CuO/SiO₂(8.0) 还原前后的 FT-IR 图谱如图 2 所示。从图 2(a) 中可以看出, 催化剂煅烧后, 在 668 cm⁻¹ 处获得了页硅酸铜的特征峰。从图 2(b)



1—CuO/SiO₂(3.0); 2—CuO/SiO₂(5.0); 3—CuO/SiO₂(7.5);
4—CuO/SiO₂(8.0)

(a) 催化剂还原前



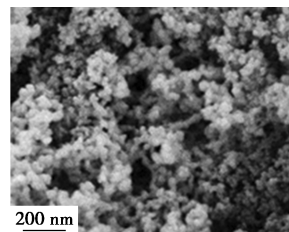
1—Cu/SiO₂(3.0); 2—Cu/SiO₂(5.0); 3—Cu/SiO₂(7.5);
4—Cu/SiO₂(8.0)

(b) 催化剂还原后

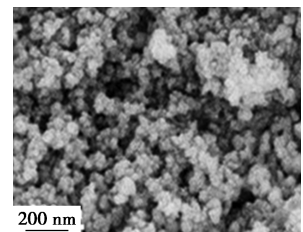
图 2 催化剂还原前后的 FT-IR 图谱

中可以看出, 经高温还原后, 层状硅酸盐中的 Cu²⁺ 被还原为 Cu⁺, 在 614 cm⁻¹ 处得到相关特征峰。3 450 cm⁻¹ 处的宽峰为结构水的一OH 对称伸缩振动峰, 1 095 cm⁻¹ 处的强而宽的吸收带是 Si—O—Si 反对称伸缩振动峰, 798 cm⁻¹ 和 466 cm⁻¹ 处的峰是 Si—O 键对称伸缩振动峰^[21]。表明在催化剂制备过程中 SiO₂ 稳定存在于催化剂中。

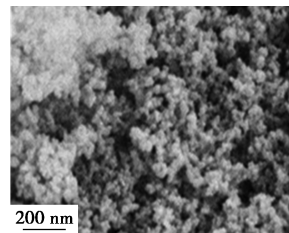
通过 SEM 分析研究了在不同 pH 条件下制备的 Cu/SiO₂ 催化剂的表面形貌, 并通过 EDS 测定了 Cu/SiO₂(7.5) 的元素组成, 结果如图 3 所示。从



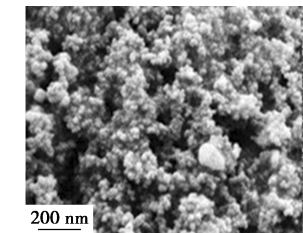
(a) Cu/SiO₂(3.0) 的 SEM 图像



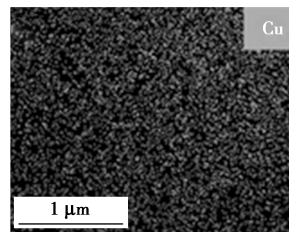
(b) Cu/SiO₂(5.0) 的 SEM 图像



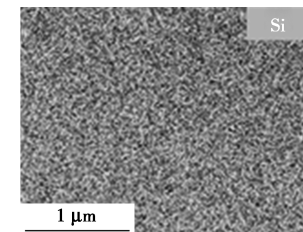
(c) Cu/SiO₂(7.5) 的 SEM 图像



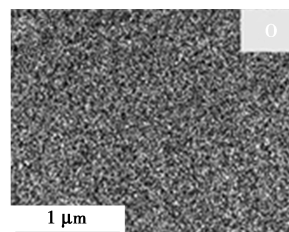
(d) Cu/SiO₂(8.0) 的 SEM 图像



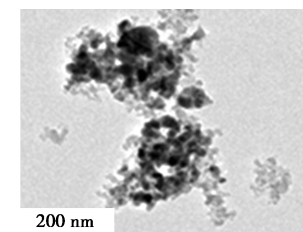
(e) Cu/SiO₂(7.5) 的 EDS 映射



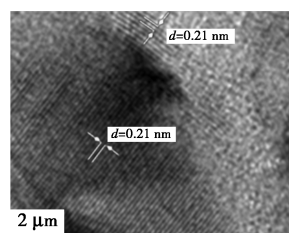
(f) Cu/SiO₂(7.5) 的 EDS 映射



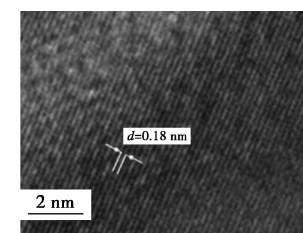
(g) Cu/SiO₂(7.5) 的 EDS 映射



(h) Cu/SiO₂(7.5) 的 TEM 图像



(i) Cu/SiO₂(7.5) 的 TEM 图像



(j) Cu/SiO₂(7.5) 的 TEM 图像

图 3 催化剂的 SEM 及 TEM 图像

图 3(a)~图 3(d)中可以看出,在不同 pH 条件下制备的催化剂均为拟球形纳米颗粒。此外,从图 3(e)~图 3(g)中可以看出,Cu、Si 和 O 3 种元素均匀分布在 Cu/SiO₂(7.5) 催化剂中。从图 3(h)中可以看出,低倍 TEM 图显示 Cu/SiO₂(7.5) 是球形纳米颗粒,与 SEM 表征结果一致。此外,从图 3(i)~图 3(j)中可以看出,HRTEM 图像中间距为 0.25、0.21 nm 和 0.18 nm 的晶格条纹对应于 Cu 的 [110]、[111] 和 [200] 晶面^[13]。

Cu/SiO₂(3.0) 和 Cu/SiO₂(7.5) 的 XPS 分析结果如图 4 所示。从图 4(a)中可以看出,在 2 种催化剂的表面上发现 Cu、Si、O 和 C 元素。从图 4(b)中可以看出,在 939~946 eV 和 959~966 eV 范围内均没有 Cu²⁺ 的强振动卫星特征峰,意味着在还原的催化剂中没有 Cu²⁺ 物种^[22]。XPS 很难区分 Cu⁰ 和 Cu⁺,因为 Cu⁰ 和 Cu⁺ 将获得相同的 Cu 2p 轨道的 XPS 高分辨率光谱。此外,Cu/SiO₂(3.0) 在 932.6 eV 和 952.4 eV 处的特征峰略高于 Cu/SiO₂(7.5),结合 FT-IR 分析,这是由于 Cu/SiO₂(7.5) 中存在层状硅酸盐所致^[4,23-24]。从图 4(c)中可以看出,在 103.7 eV 处观察到的特征峰,对应于 SiO₂,与文献 [6,25] 的报道一致。从图 4(d)中可以看出,Cu/SiO₂(3.0) 和 Cu/SiO₂(7.5) 的 O 1s 光谱中 532.9 eV 的峰归属于 Si—O—Si^[26]。

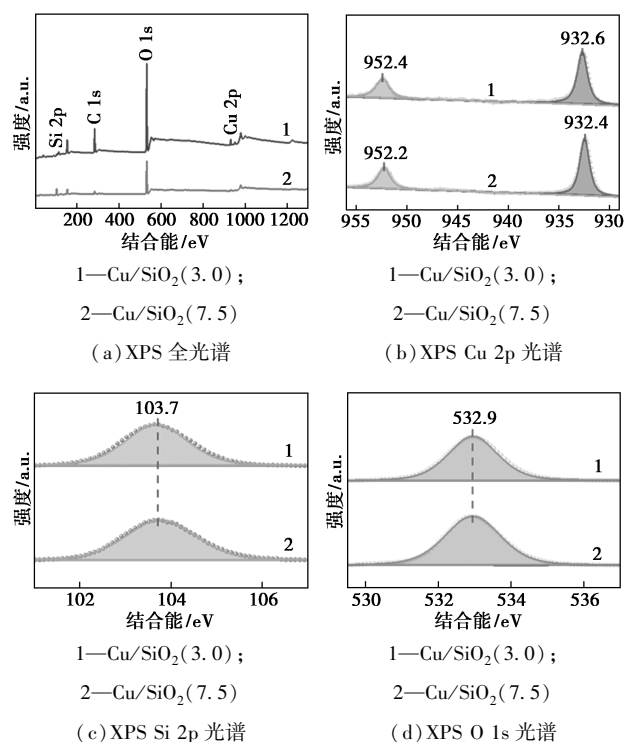


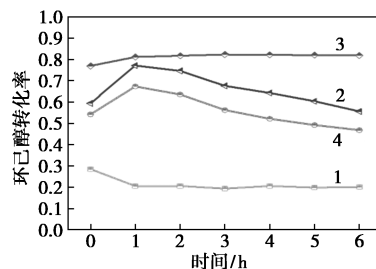
图 4 Cu/SiO₂(3.0)、Cu/SiO₂(7.5) 的 XPS 光谱图

2.2 Cu/SiO₂ 催化剂上环己醇脱氢性能

反应均在常压条件下进行,助推气体为氩气,氩气流速均为 10 mL/min。制备的催化剂催化环己醇脱氢制环己酮具有优异的选择性,接近 100%。

2.2.1 pH 对环己醇脱氢的影响

在 280℃、反应运行 6 h 的条件下,不同 pH 下制备的 Cu/SiO₂ 催化剂的非氧化脱氢反应活性如图 5 所示。从图 5 中可以看出,催化剂 Cu/SiO₂(7.5) 表现出最好的反应活性和稳定性,环己醇摩尔转化率高达 81%。催化剂 Cu/SiO₂(5.0) 和 Cu/SiO₂(8.0) 的反应活性在前 6 h 明显下降,转化率下降超过 15%,而催化剂 Cu/SiO₂(3.0) 的反应活性保持不变并处于低水平。这些差异与催化剂中层状硅酸铜的含量和铜物种的分散密切相关。氢还原后,层状硅酸铜中的 Cu²⁺ 被还原为 Cu⁺。以往的研究发现 Cu⁺ 对环己醇脱氢的活性和选择性优于 Cu⁰。上述表征结果表明,Cu⁺ 物种在催化剂 Cu/SiO₂(7.5) 中最多,而 Cu⁺ 物种在催化剂 Cu/SiO₂(3.0) 中几乎不存在。XRD 分析还表明 Cu/SiO₂(7.5) 催化剂具有最好的 Cu 物种分散度。



1—Cu/SiO₂(3.0); 2—Cu/SiO₂(5.0); 3—Cu/SiO₂(7.6);
4—Cu/SiO₂(8.0)

图 5 pH 对环己醇脱氢的影响

注:反应条件:反应温度为 280℃,催化剂负载量 0.5 g, WHSV 为 11.62 h⁻¹。

2.2.2 温度和 WHSV 对环己醇脱氢的影响

通过调节环己醇的流速考察 WHSV (6.97、9.29、11.62 h⁻¹ 和 13.94 h⁻¹) 对环己醇转化率的影响,结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出,当 WHSV 从 6.97 h⁻¹ 调整到 13.94 h⁻¹ 时,在相同反应温度下环己醇脱氢反应的转化率几乎没有变化。而在相同的 WHSV 条件下,转化率随温度的升高而增加,因为环己醇的脱氢反应是吸热反应,高温有利于反应的发生。在 290℃ 和 300℃ 的反应温度下,环己醇的转化率分别高达 85% 和 88% 左右。但由于实验室固定床反应器的吸热反应和条件限制,在 290℃ 以上

的温度下,反应波动频繁且剧烈,这会影响催化剂的长期活性,不利于稳定性研究。在 280℃ 的反应温度下,环己醇的脱氢转化率也相当出色,可达 81%。因此,将稳定性测试实验的反应温度设置为 280℃。

表 1 不同 WHSV 在不同反应温度下对环己醇脱氢的影响(转化率)

WHSV/h ⁻¹	温度/℃				
	260	270	280	290	300
6.97	0.721	0.769	0.815	0.852	0.877
9.30	0.721	0.766	0.815	0.853	0.883
11.62	0.723	0.763	0.811	0.847	0.879
13.94	0.724	0.769	0.813	0.851	0.885

注:反应条件:Cu/SiO₂(7.5) 催化剂的负载质量为 0.5 g。

2.2.3 Cu/SiO₂(7.5) 催化剂上环己醇脱氢稳定性研究

催化剂 Cu/SiO₂(7.5) 催化环己醇脱氢反应的 48 h 稳定性测试结果如图 6 所示。从图 6 中可以看出,从第 2 h 开始,环己醇的转化率保持稳定在 81%。在此期间,选择性始终接近 100%。因此,该催化剂在环己醇非氧化脱氢制环己酮中表现出优异的反应性、选择性和稳定性。

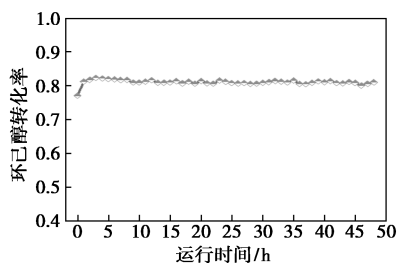


图 6 环己醇脱氢的运行时间研究

注:反应条件:Cu/SiO₂(7.5) 催化剂负载质量为 0.5 g,

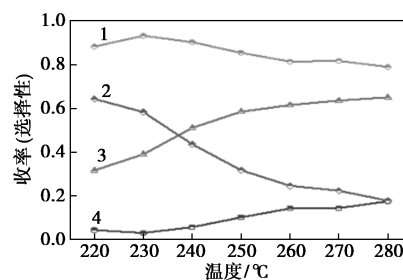
WHSV 为 11.62 h⁻¹ 和反应温度为 280℃。

2.3 Cu/SiO₂(7.5) 催化剂对苯甲醇脱氢性能研究

苯甲醇脱氢反应在常压条件下进行,助推气体为氩气,氩气流量为 10 mL/min,催化剂 Cu/SiO₂(7.5) 的负载质量为 0.5 g。

温度对苯甲醇脱氢性能的影响如图 7(a) 所示。从图 7(a) 中可以看出,苯甲醇的转化率随温度升高而升高,但选择性降低。当反应温度高于 250℃ 时,苯甲醛产率的增长速度明显放缓。260℃ 是比较温和的温度条件,此时,苯甲醛的收率较高。因此,研究了催化剂 Cu/SiO₂(7.5) 在 260℃ 下苯甲醇脱氢的稳定性,结果如图 7(b) 所示。从图 7(b) 中可以看出,催化剂 Cu/SiO₂(7.5) 对苯甲醇脱氢制苯甲醛也

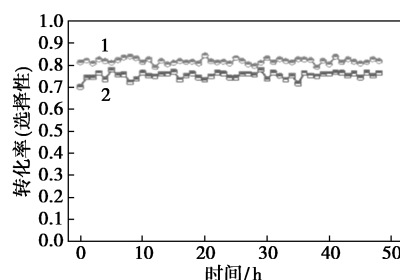
具有较高的活性和良好的稳定性。



1—苯甲醛选择性;2—苯甲醇的收率;3—苯甲醛的收率;

4—甲苯的收率

(a) 温度对苯甲醇脱氢的影响



1—苯甲醛选择性;2—苯甲醇的转化率

(b) 苯甲醇脱氢稳定性分析

图 7 温度对苯甲醇脱氢的影响及其在线研究

注:反应条件:Cu/SiO₂(7.5) 催化剂负载质量为 0.5 g, WHSV 为 12.48 h⁻¹, 在线研究温度为 260℃。

2.4 影响催化剂活性的原因

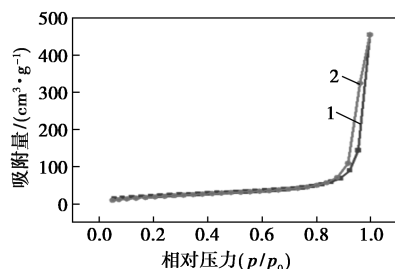
反应过程中发现 Cu/SiO₂(7.5) 的反应活性最好,Cu/SiO₂(3.0) 的反应活性最差,2 种催化剂的物质组成差异也最大。因此,选择这 2 种催化剂进行进一步表征。Cu/SiO₂(3.0)、Cu/SiO₂(7.5) BR、Cu/SiO₂(7.5) AR 的 N₂ 吸脱附等温线及其孔径分布如图 8 所示,其孔结构参数如表 2 所示。

表 2 催化剂的比表面积、孔容和孔径

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 (7.5) BR	82.78	0.4228	21.56
Cu/SiO ₂ (7.5) AR	89.27	0.4447	21.64
Cu/SiO ₂ (3.0)	87.30	0.2665	18.66

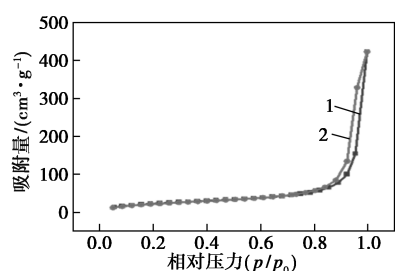
从图 8(d) 中可以看出,催化剂 Cu/SiO₂(3.0)、Cu/SiO₂(7.5) BR 和 Cu/SiO₂(7.5) AR 的孔径分布主要集中在 1.5 ~ 3 nm 和 15 ~ 30 nm。Cu/SiO₂(3.0) 和 Cu/SiO₂(7.5) 的比表面积相似,但 Cu/SiO₂(3.0) 比 Cu/SiO₂(7.5) 的微孔多、大孔少。此外,从表 2 中可以看出,在 Cu/SiO₂(7.5) 反应 48 h 后,催化剂的比表面积从 82.78 m²/g 增加到 89.27 m²/g。

对比孔径分布可以发现,反应后大孔数量明显增加。比表面积的增加是由于反应过程中催化剂中铜的团聚和晶粒的生长暴露了部分孔结构。



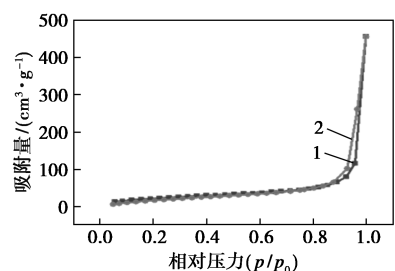
1—吸附;2—脱附

(a) Cu/SiO₂(7.5) BR 的 N₂ 吸脱附等温线



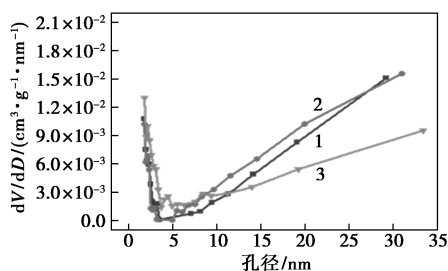
1—吸附;2—脱附

(b) Cu/SiO₂(7.5) AR 的 N₂ 吸脱附等温线



1—吸附;2—脱附

(c) Cu/SiO₂(3.0) BR 的 N₂ 吸脱附等温线



1—Cu/SiO₂(7.5) BR;2—Cu/SiO₂(7.5) AR;3—Cu/SiO₂(3.0) BR

(d) Cu/SiO₂(7.5) BR、Cu/SiO₂(7.5) AR、Cu/SiO₂(3.0) BR 的

孔径分布

图 8 催化剂的 N₂ 吸脱附等温线及其孔径分布

研究表明,CuO 和页硅酸铜在非常相似的温度下被还原。CuO/SiO₂(7.5) 的 H₂-TPR 如图 9 所示。从图 9 中可以看出,在 240℃ 的还原峰归因于 CuO 还原为 Cu 和层状硅酸铜中 Cu²⁺ 还原为 Cu⁺,较

低的还原温度进一步证明了 Cu 相关物种在催化剂中的良好分散^[27-29]。

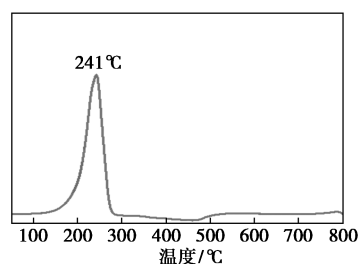


图 9 CuO/SiO₂(7.5) 的 H₂-TPR

3 环己醇脱氢机理

铜基催化剂中环己醇脱氢的活性成分为 Cu⁰ 和 Cu⁺,这 2 种不同活性的活性成分对应不同的反应机理:自由基机理和离子机理。催化剂 Cu/SiO₂(7.5) 同时具有 Cu⁰ 和 Cu⁺ 活性物种,Cu⁺ 物种的增加显著提高了反应活性,因为 Cu⁺ 与羟基上的 O 原子具有很强的结合力,有利于形成环己酮。催化剂 Cu/SiO₂(7.5) 活性的显著提高是由于催化剂中 Cu⁺ 含量的增加,提高了催化剂的氧化还原能力。

4 结论

通过湿化学法制备了 Cu/SiO₂ 纳米颗粒,并筛选了最佳制备条件。催化剂 Cu/SiO₂(7.5) 对苯甲醇脱氢制苯甲醛和环己醇脱氢制环己酮具有较高的催化活性和选择性。在 280℃ 和 WHSV 为 11.62 h⁻¹ 的反应条件下,环己醇在 Cu/SiO₂(7.5) 催化剂上的转化率高达 81%,环己酮的选择性接近 100%,48 h 内反应活性非常稳定。此外,催化剂 Cu/SiO₂(7.5) 在苯甲醇脱氢制苯甲醛方面也具有优异的性能。在 260℃、WHSV 为 12.48 h⁻¹ 的反应条件下,苯甲醇的转化率为 75%,苯甲醛的收率为 61%。催化剂的高活性和高选择性源于催化剂中高度分散的 Cu⁰ 和 Cu⁺ 物种的协同作用。该催化剂制备成本低,反应副产物为清洁能源氢。

参考文献

[1] Van De Vyver, Román-Leshkov S Y, *et al.* Emerging catalytic processes for the production of adipic acid[J]. Catal Sci Technol, 2013, 3(6): 1465-1479.

[2] Zhang B X, Li J Chen, *et al.* Tandem synthesis of ϵ -caprolactam from cyclohexanone by an acidified metal-organic framework[J]. Chem Cat Chem, 2021, 13(13): 3084-3089.

[3] Zhang J, Lu Y, Wang K, *et al.* Novel one-step synthesis process from cyclohexanone to caprolactam in trifluoroacetic acid[J]. Industrial

- & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(19): 6377–6381.
- [4] Chen W, Song T, Tian J, *et al.* An efficient Cu-based catalyst for the hydrogenation of ethylene carbonate to ethylene glycol and methanol [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2019, 9(23): 6749–6759.
- [5] Ji D, Zhu W, Wang Z, *et al.* Dehydrogenation of cyclohexanol on Cu-ZnO/SiO₂ catalysts: The role of copper species [J]. *Catalysis Communications*, 2007, 8(12): 1891–1895.
- [6] Kang Q, Wang C, Zhou S, *et al.* Low-Temperature Co-hydroxylated Cu/SiO₂ hybrid bonding strategy for a memory-centric chip architecture [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(32): 38866–38876.
- [7] Nagaraja B M, Padmasri A H, *et al.* A highly active Cu-MgO-Cr₂O₃ catalyst for simultaneous synthesis of furfuryl alcohol and cyclohexanone by a novel coupling route—Combination of furfural hydrogenation and cyclohexanol dehydrogenation [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, 278(1–2): 29–37.
- [8] Reddy G K, Rao K S R, Rao P K, *et al.* Effect of support modification by carbon coverage in the dehydrogenation activity of Cu/Al₂O₃ catalyst [J]. *Catalysis Letters*, 1999, 59: 157–160.
- [9] Siva Kumar, Sreevardhan Reddy V S, Padmasri A H, *et al.* Role of CO/CO₂ co-feeding in the dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone over Cu-ZnO based catalysts [J]. *Catalysis Communications*, 2007, 8(6): 899–905.
- [10] Tangale N P, Niphadkar P S, Deshpande S S, *et al.* Dehydrogenation of cyclohexanol over Cu/Al₂O₃ catalysts prepared with different precipitating agents [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2013, 467: 421–429.
- [11] Chang F W, Yang H C, Roselin L S, *et al.* Ethanol dehydrogenation over copper catalysts on rice husk ash prepared by ion exchange [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2006, 304: 30–39.
- [12] Sanchei S V, Yadav G D, *et al.* CuO-ZnO-MgO as sustainable and selective catalyst towards synthesis of cyclohexanone by dehydrogenation of cyclohexanol over monovalent copper [J]. *Molecular Catalysis*, 2021, 506: 2468–8231.
- [13] Shan 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.
- [14] Gliński M, Ulkowska U, E Iwanek, *et al.* Application of heterogeneous copper catalyst in a continuous flow process: Dehydrogenation of cyclohexanol [J]. *Journal of Chemical Education*, 2016, 93(9): 1623–1625.
- [15] Simón E, Rosas J M, A Santos, *et al.* Study of the deactivation of copper-based catalysts for dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone [J]. *Catalysis Today*, 2012, 187(1): 150–158.
- [16] Marella R K, Madduluri V R, *et al.* Hydrogen-free hydrogenation of nitrobenzene via direct coupling with cyclohexanol dehydrogenation over ordered mesoporous MgO/SBA-15 supported Cu nanoparticles [J]. *RSC Advances*, 2020, 10(64): 38755–38766.
- [17] Fridman V. Dehydrogenation of cyclohexanol on copper-containing catalysts II. The pathways of the cyclohexanol dehydrogenation reaction to cyclohexanone on copper-active sites in oxidation state Cu⁰ and Cu⁺ [J]. *Journal of Catalysis*, 2004, 222(2): 545–557.
- [18] Popova M, *et al.* Dehydrogenation of cyclohexanol on copper containing catalysts: The role of the support and the preparation method [J]. *Catalysis Communications*, 2012, 17: 150–153.
- [19] Deshmukh P, Bhatt J, Peshwe D, *et al.* Determination of silica activity index and XRD, SEM and EDS studies of amorphous SiO₂ extracted from rice husk ash [J]. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 2011, 65(1): 63–70.
- [20] Qiu R, Ding Z, Xu Y, *et al.* CuPd bimetallic catalyst with high Cu/Pd ratio and its application in CO₂ hydrogenation [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 544: 148974.
- [21] Isahakyan A R, Beglaryan H A, Pirumyan P A, *et al.* An IR spectroscopic study of amorphous silicas [J]. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2010, 85(1): 72–75.
- [22] Finšgar M. 2-phenylimidazole corrosion inhibitor on copper: An XPS and ToF-SIMS surface analytical study [J]. *Coatings*, 2021, 11(8): 966.
- [23] Khalakhan I, Vorokhta M, Xie 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.
- [24] Tan B, Xiang B, Zhang S, *et al.* Papaya leaves extract as a novel eco-friendly corrosion inhibitor for Cu in H₂SO₄ medium [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2021, 582(Pt B): 918–931.
- [25] 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 and Related Phenomena*, 2020, 245: 147002.
- [26] Xu G, Shen X, *et al.* 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.
- [27] Bian Zhoufeng, Zhong Wenqi, Yu Yang, *et al.* Cu/SiO₂ derived from copper phyllosilicate for low temperature water-gas shift reaction: Role of Cu⁺ sites [J]. *ScienceDirect*, 2020, 07: 054.
- [28] Chen Liangfeng, Guo Pingjun, Qiao Minghua, *et al.* Cu/SiO₂ catalysts prepared by the ammonia-evaporation method: Texture, structure, and catalytic performance in hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol [J]. *Journal of Catalysis*, 2008, 257: 172–180.
- [29] Gong Jinlong, Yue Hairong, Zhao Yujun, *et al.* Synthesis of Ethanol via Syngas on Cu/SiO₂ Catalysts with Balanced Cu⁰-Cu⁺ Sites [J]. *JACS*, 2012, 134: 13922–13925.
- [30] Chen Y, Liu D, Yang L, *et al.* Ternary composite oxide catalysts CuO/Co₃O₄-CeO₂ with wide temperature-window for the preferential oxidation of CO in H₂-rich stream [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 234: 88–98.
- [31] Ma J, Jin G, Gao J, *et al.* Catalytic effect of two-phase intergrowth and coexistence CuO-CeO₂ [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(48): 24358–24370.
- [32] Qian J, Hou X, Qin Z, *et al.* Enhanced catalytic properties of Cu-based composites for NO_x reduction with coexistence and intergrowth effect [J]. *Fuel*, 2018, 234: 296–304. ■