

# Ni基催化剂对苯乙酮选择加氢性能的影响

贺友,迟姚玲\*,董浩,林世静,李嘉璐,张谦温

(北京石油化工学院新材料与化工学院,燃料清洁化及高校催化减排技术北京市重点实验室,北京102617)

**摘要:**以六水合硝酸镍和九水合硝酸铝为前驱体,采用共沉淀法制备了以氧化铝为载体、Ni为活性组分的催化剂粉末;经过催化剂挤条、干燥、焙烧得到相应的固体催化剂。同时采用固定床反应器对该催化剂性能进行了评价。考察了催化剂焙烧温度、反应液体空速、反应压力、反应温度对苯乙酮选择加氢的影响,并利用XRD、BET、H<sub>2</sub>-TPR、压汞仪对催化剂进行表征。结果表明,催化剂焙烧温度为400℃、反应温度为70℃、反应液体空速为2.5 h<sup>-1</sup>、反应压力为5 MPa时,苯乙酮转化率和 $\alpha$ -苯乙醇的选择性均高于95%。

**关键词:**苯乙酮; $\alpha$ -苯乙醇;Ni基催化剂;共沉淀法

中图分类号:TQ215

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)07-0135-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.07.024

## Effect of Ni-based catalysts on selective hydrogenation of acetophenone

HE You, CHI Yao-ling\*, DONG Hao, LIN Shi-jing, LI Jia-lu, ZHANG Qian-wen

(Beijing Key Laboratory of Fuels Cleaning and Advanced Catalytic Emission Reduction Technology, College of New Materials and Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China)

**Abstract:** Taking nickel nitrate hexahydrate and aluminum nitrate trihydrate as precursors, the catalyst powder with alumina as carrier and Ni as active component is synthesized via a co-precipitation method, which is then processed into the corresponding solid catalyst through a series physical measurement. The performance of the prepared catalyst is evaluated via the selective hydrogenation of acetophenone in a fixed bed reactor. The influences of catalyst calcination temperature, reaction liquid space velocity, reaction pressure and reaction temperature on the selective hydrogenation of acetophenone are investigated. The catalyst is characterized by means of XRD, BET, H<sub>2</sub>-TPR, and mercury intrusion. It is indicated by the results that both the conversion rate of acetophenone and the selectivity of  $\alpha$ -phenylethanol exceed 95% when the calcination temperature for the catalyst is 400°C, reaction temperature is 70°C, reaction liquid space velocity is 2.5 h<sup>-1</sup>, and reaction pressure is 5 MPa.

**Key words:** acetophenone;  $\alpha$ -phenylethanol; Ni-based catalyst; co-precipitation method

苯乙酮是具有芳环的最简单酮<sup>[1]</sup>,由异丙苯合成苯酚的工业过程<sup>[2]</sup>、过氧化氢异丙苯的选择性分解<sup>[3]</sup>、傅克酰基化反应<sup>[4]</sup>或乙苯的氧化<sup>[5-7]</sup>产生,对环境污染有一定影响。通过反应将苯乙酮转化成 $\alpha$ -苯乙醇不仅可以降低环境污染,还可以得到精细化工中常用的 $\alpha$ -苯乙醇。苯乙酮是芳香类含氧化合物,苯环和取代基上的羰基在加氢反应过程中都会进行反应,即所有不饱和烃都可以被还原<sup>[8-10]</sup>。

研究人员关于苯乙酮的研究发现<sup>[11-16]</sup>,苯乙酮选择加氢应用中,负载钯贵金属的催化剂的催化活性较好,苯乙酮转化率可以达到100%, $\alpha$ -苯乙醇的选择性高于96%。而用Raney Ni催化剂的反应中,苯乙酮的转化率仅为66.4%, $\alpha$ -苯乙醇的选择性为95.1%。与贵金属催化剂相比,苯乙酮的转化率相差较大,均不适合应用于工业实际生产。

为了提高苯乙酮的转化率及其目标产物 $\alpha$ -苯乙醇选择性,笔者采用六水合硝酸镍和九水合硝酸铝为前驱体,采用共沉淀法制备了以氧化铝为载体、Ni为活性组分的催化剂粉末<sup>[17-18]</sup>,经过催化剂挤条、干燥、焙烧得到相应的固体催化剂。同时采用固定床反应器对该催化剂性能进行评价。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂及仪器

六水合硝酸镍、九水合硝酸铝,工业级,北京高新利华有限公司生产;无水乙醇、碳酸氢钠、苯乙酮,均为分析纯。

GC7890B气相色谱仪,Agilent Technologies生产;D/Max-2600/PC型X射线衍射仪;V-Sorb2800TP型BET分析仪,北京金埃普有限公司生产;FINESORB-3010型H<sub>2</sub>-TPR分析仪,浙江泛泰有限公司生产;

收稿日期:2023-08-24;修回日期:2024-04-30

基金项目:北京市大学生科学研究与创业行动计划资助(2022J00135)

作者简介:贺友(1998-),男,硕士生,研究方向为酮选择加氢催化剂的制备,576334540@qq.com;迟姚玲(1976-),女,博士,副教授,研究方向为聚乙烯蜡和氧化聚乙烯蜡的制备,通讯联系人,chiyaoling@bipt.edu.cn。

5975C 型质谱仪, Agilent Technologies 生产。

### 1.2 催化剂的制备

采用共沉淀法制备 Ni 基选择加氢催化剂, 以六水合硝酸镍为 Ni 的前驱体、九水合硝酸铝为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的前驱体。将六水合硝酸镍和九水合硝酸铝加入去离子水中配成待沉淀液。将碳酸钠、五水硅酸钠加入去离子水中配置成沉淀剂, pH 为 9~11, 沉淀结束后将沉淀浆液于 50~90℃ 下老化 2 h, 对得到的浆液抽滤、洗涤, 多次重复以上操作, 除去 Na 离子。将滤饼取出干燥并放入马弗炉中, 分别在 300~600℃ 的温度下焙烧 4 h 得到氧化态的催化剂。

### 1.3 结构表征与性能测试

**XRD 测试:** 用 200 目以上的催化剂粉末进行样品的预处理, 测试条件: 扫描角度 15~85°, 扫描速度为 5°/min, 步宽为 0.02°, 极化电压为 40 kV, 电流为 120 mA, 用 XRD 分析晶体的物相、结晶度和晶体结构等。**BET 测试:** 称取 0.25 g (60~80 目) 的催化剂样品, 在 180℃ 下预处理 2 h, 脱去催化剂中的水分。在液氮温度下进行  $\text{N}_2$  吸附-脱附测试。压汞仪测试: 测量催化剂的吸水率。称取一定量的催化剂样品放置于膨胀计中, 用密封胶进行密封处理。先进行低压分析, 向膨胀计中充入汞液体, 称量汞和催化剂的总质量后放入高压仓进行高压分析, 从室压升到 333 MPa 进行吸附脱附实验。 **$\text{H}_2$ -TPR 测试:** 反应气为 5.0%  $\text{H}_2$ /95.0% Ar, 载气为高纯 Ar, 称取 0.2 g (60~80 目) 的催化剂放入 U 型反应管内, 上下用石英棉固定, 将热电偶固定在催化剂的位置上。在 280℃ 下预处理 50 min, 降至室温后以 10℃/min 升温至 900℃。气相色谱分析: 使用长 50 m、管径 0.32 mm、管厚 0.50  $\mu\text{m}$  的 KB-WAX 色谱柱, 分析条件: 进样口温度为 260℃, 每次进样量为 0.5  $\mu\text{m}$ , 分流比为 10:1, 检测器温度为 280℃。柱箱在 70℃ 下停留 2 min, 以 10℃/min 的升温速率升到 220℃, 停留 5 min。

### 1.4 催化剂的选择加氢性能评价

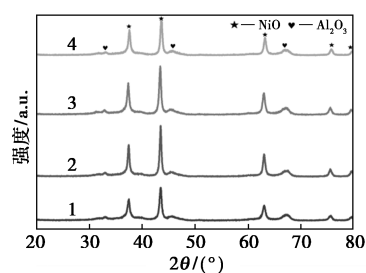
利用微型反应装置对催化剂的选择加氢性能进行评价。反应原料液由质量分数为 20% 的苯乙酮和无水乙醇充分混合得到, 反应原料通过柱塞泵与  $\text{H}_2$  在反应器前端混合同时进入反应器中与催化剂发生反应。

## 2 结果与分析

### 2.1 XRD 分析

不同焙烧温度制备的催化剂的 XRD 谱图如

图 1 所示。从图 1 中可以看出, 催化剂在 32.5、45.8、66.7° 出现归属于  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的特征衍射峰, 对应  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的 (112)、(220)、(224) 晶面。在 37.2、43.5、62.9、75.3、79.3° 出现归属于 NiO 的特征衍射峰, 对应 NiO 的 (111)、(200)、(220)、(311)、(222) 晶面<sup>[19]</sup>。NiO 的特征衍射峰强度随着催化剂焙烧温度的增加呈先增加再减小的趋势, 这是因为催化剂焙烧温度超过 480℃ 以后, NiO 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体之间相互作用形成新物质镍铝尖晶石 ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ )<sup>[20]</sup>。



1—300℃; 2—400℃; 3—500℃; 4—600℃

图 1 不同催化剂焙烧温度制备催化剂的 XRD 图

### 2.2 BET 表征

不同催化剂焙烧温度制备的催化剂的 BET 表征结果如表 1 所示。从表 1 可知, 随着催化剂焙烧温度的升高, 催化剂比表面积和孔容先增加后减小, 孔径先减小后增加。由 XRD 谱图可知, 催化剂焙烧温度为 300℃ 时, NiO 的特征衍射峰峰形较宽、峰强较弱, 说明此时 NiO 晶粒细小; 随着催化剂焙烧温度的增加,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  焙烧的更充分, NiO 的晶体形成的晶粒变大, 增大了催化剂的比表面积。温度超过 480℃ 以后, NiO 会与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体之间相互作用形成  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  堵塞部分孔道, 导致孔容逐渐下降, 同时也会释放原有的孔道, 使得比表面积减小、孔径增加。

表 1 不同催化剂焙烧温度制备催化剂的物理结构参数

催化剂焙烧温度/℃	BET 比表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	孔容/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	孔径/ nm
300	77.34	0.43	26.15
400	83.44	0.52	25.12
500	76.90	0.49	27.74
600	73.24	0.44	30.15

### 2.3 压汞表征

采用压汞法表征催化剂的孔结构, 其孔分布如图 2 所示。

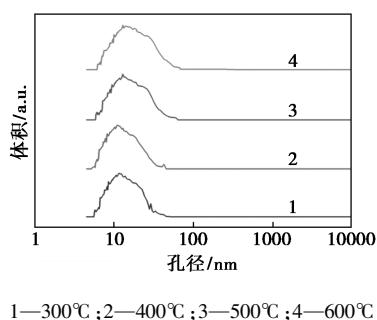
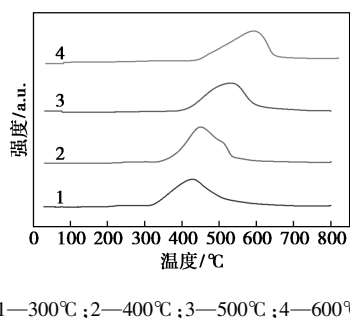


图2 不同催化剂焙烧温度制备催化剂孔分布图

从图2中可以看出,随着催化剂焙烧温度的升高,催化剂孔分布在4~60 nm之间,呈先减小再增大的趋势,结合XRD表征可知,这是因为随着焙烧温度的升高到400℃,Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>焙烧的更充分,NiO的晶体形成的晶粒变大,因此占据的孔道更多;随着催化剂焙烧温度的继续升高,NiO会与载体表面的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>生成NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,占据的孔道相对减少,所以孔分布逐渐增加,与BET表征的变化趋势相吻合。

#### 2.4 H<sub>2</sub>-TPR 表征

不同催化剂焙烧温度制备的催化剂的H<sub>2</sub>-TPR谱图如图3所示。从图3中可以看出,催化剂焙烧温度从300℃升到600℃,NiO的还原峰向高温区方向发生移动,当催化剂焙烧温度高于500℃后,催化剂还原峰的出峰温度大幅提高。结合XRD表征分析可知,催化剂焙烧过程是硝酸镍分解为NiO,300℃分解不彻底,500℃以上会造成催化剂烧结,即NiO与Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>形成稳定的NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,使NiO难以被还原,TPR耗氢减少,还原温度高。

图3 不同催化剂焙烧温度制备催化剂的H<sub>2</sub>-TPR图

#### 2.5 催化剂的活性评价

利用气相色谱对反应得到的样品进行分析,得到苯乙酮的转化率以及各产物的选择性如表2所示。其中α-苯乙醇是需要的目的产物,其余产物皆为反应副产物。反应工艺条件:反应温度70℃、反应压力5 MPa、反应液体空速2.5 h<sup>-1</sup>、H<sub>2</sub>流

量50 mL/min。

表2 不同催化剂焙烧温度制备催化剂对苯乙酮转化率以及产物的选择性

催化剂焙烧温度/°C	苯乙酮转化率/%	产物选择性/%		
		α-苯乙醇	苯乙烷	1-环己基乙醇
300	89.90	97.72	2.28	0.00
400	98.83	94.93	5.07	0.00
500	93.33	97.40	2.60	0.00
600	89.36	98.83	0.44	0.72

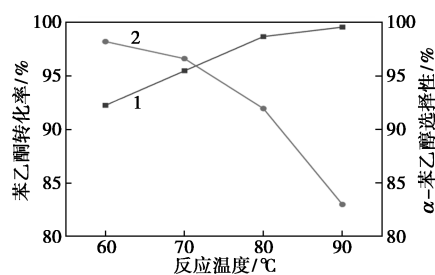
由表2中可以看出,随着催化剂焙烧温度的升高,苯乙酮转化率呈先上升后下降的趋势,在催化剂焙烧温度为400℃时苯乙酮转化率达到98.83%。α-苯乙醇的选择性先减小再增加,在300℃时,苯乙酮的转化率为89.9%,反应不充分,所以二次反应较少,所以α-苯乙醇的选择性较高;当温度升到400℃时,反应较为充分,苯乙酮的转化率升高,此时二次反应相对增加,导致α-苯乙醇的选择性下降。结合H<sub>2</sub>-TPR的表征分析,随着Ni负载量的增加,催化剂的耗氢量越大,生成的活性中心越多,对苯乙酮的选择加氢具有促进作用。

#### 2.6 反应条件对催化剂的影响

利用催化剂焙烧温度为400℃的催化剂探究反应条件对催化剂选择加氢的影响。

##### 2.6.1 反应温度的影响

在反应压力为2 MPa、液体空速为2.5 h<sup>-1</sup>、氢气流量为50 mL/min时,反应温度对苯乙酮的转化率以及目标产物的选择性的影响如图4所示。



1—苯乙酮转化率;2—α-苯乙醇选择性

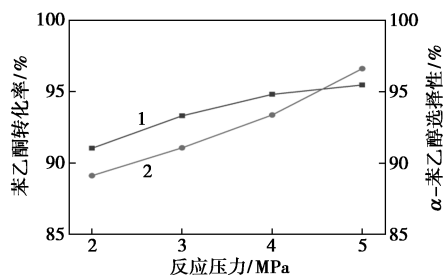
图4 反应温度对催化剂评价的影响

从图4中可以看出,苯乙酮的转化率随反应温度的增加不断增加,α-苯乙醇的选择性随反应温度的减小不断减小。当反应温度为70℃时,苯乙酮的转化率和目标产物α-苯乙醇的选择性均在95%以上。70℃以下时苯乙酮的反应不够充分,转化率只有92.26%,超过70℃后α-苯乙醇的选择性下降速

率过快。所以最适合苯乙酮选择加氢反应的反应温度为 70℃。

### 2.6.2 反应压力的影响

在反应温度为 70℃、液体空速为 2.5 h<sup>-1</sup>、氢气流量为 50 mL/min 时,反应压力对苯乙酮的转化率以及目标产物的选择性的影响如图 5 所示。



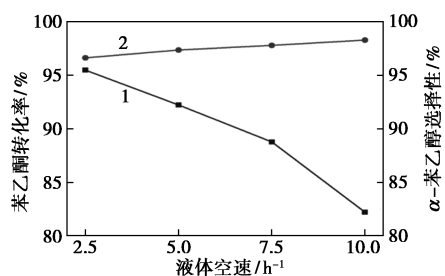
1—苯乙酮转化率;2— $\alpha$ -苯乙醇选择性

图 5 反应压力对催化剂评价的影响

从图 5 中可以看出,苯乙酮的转化率和  $\alpha$ -苯乙醇的选择性均随着压力的升高而增加。当反应压力达到 5 MPa 时,苯乙酮的转化率和  $\alpha$ -苯乙醇的选择性均高于 95%;反应压力为 4 MPa 时,苯乙酮的转化率为 94.82%,略低于 95%, $\alpha$ -苯乙醇的选择性为 93.38%,比 95% 低 1.62%。所以反应压力越高,对苯乙酮选择加氢反应的效率越高,因此,选取满足工业生产需求最低的压力(5 MPa)。

### 2.6.3 反应液体空速的影响

在反应温度为 70℃、反应压力为 5 MPa、氢气流量为 50 mL/min 时,反应液体空速对苯乙酮的转化率以及目标产物的选择性的影响如图 6 所示。



1—苯乙酮转化率;2— $\alpha$ -苯乙醇选择性

图 6 不同液体空速对催化剂评价的影响

从图 6 中可以看出,苯乙酮的转化率随着液体空速的增加而减小, $\alpha$ -苯乙醇的选择性随着液体空速的增加而增加。在液体空速为 2.5 h<sup>-1</sup>时, $\alpha$ -苯乙醇的选择性已达到 96.62%,苯乙酮转化率为 95.48,两者均达目标要求,随着液体空速的增加,苯乙酮的转化率下降明显,未能达到目标要求。所以液体空速为 2.5 h<sup>-1</sup>更好。

## 3 结论

(1) 催化剂对苯乙酮的选择加氢性能的影响是先增加再降低,这是因为焙烧温度大于 480℃ 时, NiO 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体相互作用形成 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 相对 NiO 更稳定,更难被还原成活性组分金属 Ni,减少活性位点的生成,降低催化剂对苯乙酮和对叔丁基苯酚选择加氢活性。最终选择催化剂焙烧温度为 400℃。

(2) 焙烧温度为 400℃ 的催化剂对反应影响的最佳的反应工艺条件为:反应温度为 70℃、反应压力为 5 MPa、反应液体空速为 2.5 mL/h、H<sub>2</sub> 流量为 50 mL/min。

(3) 利用共沉淀法制备的 Ni 基催化剂使用金属 Ni 作为活性组分,可以降低生产成本,得到苯乙酮的转化率和  $\alpha$ -苯乙醇的选择性都高于 95%,符合工业生产要求。同时催化剂的稳定性和催化剂性能还有提升的空间,如提高催化剂的稳定性、优化催化剂制备方法提高催化剂对苯乙酮的催化性能。

## 参考文献

- [1] 高丰琴,王珊,范广,等.顺式对叔丁基环己醇的合成及分离研究进展[J].应用化工,2014,43(10):1874-1878.
- [2] Joachim R, Maurin V, 陆婕,等.4-叔丁基环己醇:敏感肌肤的“舒缓调节器”[J].中国化妆品(行业),2010(5):79-81.
- [3] 张微.异丙苯法生产苯酚丙酮粗苯酚塔重组分异常变化研究[D].大连:大连理工大学,2013.
- [4] 杨永会.含氮芳香杂环化合物傅克酰基化反应的研究[D].保定:河北大学,2011.
- [5] 王飞,刘惠平,刘章蕊,等.微量 Fe<sup>3+</sup> 对过氧化氢异丙苯热稳定性影响研究[J].中国安全生产科学技术,2019,15(3):109-113.
- [6] Tang Y H, Xu J W, Wang F, et al. Mechanism study on the oxidation of ethylbenzene: A theoretical and computational approach [J]. Computational and Theoretical Chemistry, 2020, 1188 (29):112974.
- [7] 童庆军,范磊,李平,等.Ag<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 催化剂的合成及其氧化乙苯制备苯乙酮应用研究[J].工业催化,2022,30(8):66-71.
- [8] 李欢.镍催化炔烃自由基三组分双官能团化反应研究[D].上海:东华大学,2022.
- [9] 赵先.镍催化不饱和烃碳官能团化反应研究[D].上海:东华大学,2022.
- [10] 张泽石.Fe-Pd 双金属催化酚类化合物加氢脱氧理论研究[D].大连:大连理工大学,2021.
- [11] 简思平,周颖.Pd/MIL-101 在温和条件下高选择性催化苯乙酮加氢[J].广州化工,2015,43(11):89-90,153.

(下转第 144 页)

- Molecular Catalysis, 2023, 535: 112833.
- [11] 李佳奇, 马懿星, 王学谦, 等. 低温等离子体制备改性催化剂[J]. 真空科学与技术学报, 2020, 40(12): 1152-1161.
- [12] 陈梦晗, 竺新波, 蔡宇翔, 等. 低温等离子体改性 Mn-CeO<sub>x</sub> 催化剂强化甲硫醚催化氧化性能的机理[J]. 高电压技术, 2019, 45(2): 630-636.
- [13] 李壮, 底兰波, 于锋, 等. 冷等离子体强化制备金属催化剂研究进展[J]. 物理学报, 2018, 67(21): 40-51.
- [14] Liu C J, Vissokov G P, Jang-Ben W L. Catalyst preparation using plasma technologies[J]. Catalysis Today, 2002, 72(3): 173-184.
- [15] Banerjee I, Kumaran V, Santhanam V. Fabrication of electrodes with ultralow platinum loading by RF plasma processing of self-assembled arrays of Au@Pt nanoparticles[J]. Nanotechnology, 2016, 27(30): 305401.
- [16] Xu L, Jiang Q Q, Xiao Z H, et al. Plasma-engraved Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanosheets with oxygen vacancies and high surface area for the oxygen evolution reaction[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016, 55(17): 5277-5281.
- [17] 苏风梅, 张达, 梁凤. 低温等离子体制备与改性纳米催化材料的研究进展[J]. 应用化学, 2019, 36(8): 882-891.
- [18] Lee M Y, Nam J S, Seo J H. Synthesis of Ni-CeO<sub>2</sub> catalyst for the partial oxidation of methane using RF thermal plasma[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2016, 37(5): 743-749.
- [19] 王亚文, 侯亮, 屈皓, 等. 射频等离子体诱导合成 MoO<sub>2</sub>-Mo<sub>2</sub>N 复合催化剂及其在合成气制低碳醇中的应用[J]. 陕西师范大学学报(自然科学版), 2019, 47(1): 60-67.
- [20] 徐慧远, 储伟, 士丽敏, 等. 射频等离子体对合成低碳醇用 CuCoAl 催化剂的改性作用[J]. 燃料化学学报, 2009, 37(2): 212-216.
- [21] 王凯强, 张旭东, 许德鑫, 等. 射频等离子体辅助制备 S<sub>2</sub>O<sub>2-8</sub>/CeO<sub>2</sub> 固体超强酸催化剂的研究[J]. 现代化工, 2023, 09(43): 189-193, 199.
- [22] 吴文莉, 万辉, 管国锋. 低温陈化法制备的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/SnO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固体超强酸催化剂表征与评价[J]. 高校化学工程学报, 2011, 25(2): 259-263.
- [23] Krežmerová M. Amino acid ester prodrugs of nucleoside and nucleotide antivirals[J]. Mini-Reviews in Medicinal Chemistry, 2017, 17(10): 818-833.
- [24] Xiong J, Zhu H F, Zhao Y J, et al. Synthesis and antitumor activity of amino acid ester derivatives containing 5-Fluorouracil[J]. Molecules, 2009, 14(9): 3142-3152.
- [25] Vinod V T P, Sashidhar R B, Sarma V U M, et al. Comparative amino acid and fatty acid compositions of edible gums kondagogu (Cochlospermum gossypium) and karaya (Sterculia urens)[J]. Food Chemistry, 2010, 123(1): 57-62.
- [26] Sadovnikova M S, Belikov V M. Industrial applications of amino-acids[J]. Russian Chemical Reviews, 1978, 47(2): 199.
- [27] Jiang H, Jin Y, Lin J. New progress in asymmetric synthesis of quaternary  $\alpha$ -amino acids[J]. Mini-Reviews in Organic Chemistry, 2017, 14(6): 434-447.
- [28] Muniz F T L, Miranda M A R, Santos C M D, et al. The scherrer equation and the dynamical theory of X-ray diffraction[J]. Acta Crystallographica Section A Foundations and Advances, 2016, 72(3): 385-390.
- [29] 金顶峰, 王新庆, 金红晓, 等. 硫酸化介孔氧化锆固体超强酸的制备和应用研究[J]. 材料工程, 2008(10): 223-227.
- [30] Zhao Q, Meng S M, Wang J, et al. Preparation of solid superacid S<sub>2</sub>O<sub>2-8</sub>/TiO<sub>2</sub>-exfoliated graphite (EG) and its catalytic performance[J]. Ceramics International, 2014, 40(10): 16183-16187.
- [31] 马惠琴, 王卫, 马媛媛. La 改性固体超强酸 S<sub>2</sub>O<sub>2-8</sub>/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的制备及催化性能研究[J]. 材料导报, 2014, 28(6): 48-52, 64.
- [32] Li W, Fan G L, Yang L, et al. Surface lewis acid-promoted copper-based nanocatalysts for highly efficient and chemoselective hydrogenation of citral to unsaturated allylic alcohols[J]. Catalysis Science & Technology, 2016, 6(7): 2337-2348.
- [33] Zhu C H, Wang H Y, Li H, et al. Selective hydrodeoxygenation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-dimethylfuran over alloyed Cu-Ni encapsulated in biochar catalysts[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(24): 19556-19569.
- [34] 吴文莉, 万辉, 管国锋. 低温陈化法制备固体超强酸 SO<sub>2-4</sub>/SnO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂[J]. 石油化工, 2010, 39(5): 548-552.
- [35] 张薛诗蕴, 袁善良, 刘照, 等. 焙烧温度对甲醇氧化制甲醛铁铜催化剂结构及性能的影响[J]. 天然气化工(C1 化学与化工), 2021, 46(3): 35-40, 87.
- [36] 苏孟兴, 刘宏儒, 杨儒, 等. 固体酸 SO<sub>2-4</sub>/SnO<sub>2</sub> 的表征及其催化水解反应性能[J]. 中国油脂, 2013, 38(8): 67-72. ■
- drogenation of acetophenone catalyzed by Pd/S-DVB[J]. New Journal of Chemistry, 2021, 45(11): 5023-5048.
- [16] 于海波, 詹吉山, 李作金, 等. 一种苯乙酮加氢制  $\alpha$ -苯乙醇的催化剂及其制备方法与应用[P]. 中国: 115445629A, 2022-08-23.
- [17] 韩志波, 马宝利, 刘莱. 共沉淀法制备加氢脱硫催化剂机理及应用[J]. 炼油与化工, 2019, 30(1): 4-6.
- [18] 贺恒. Ni-Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的制备及其脱氢反应研究[J]. 精细化工, 2011, 28(7): 675-679, 684.
- [19] 李双. 加氢脱硫催化剂的制备及性能研究[D]. 北京: 北京石油化工学院, 2021.
- [20] 王冰. 尖晶石型镍铝催化剂对焦油模拟物的催化研究[J]. 资源节约与环保, 2016, 171(2): 44, 48. ■

(上接第 138 页)

- [12] 姜莉. 甲醇水相重整制氢原位还原苯乙酮制备  $\alpha$ -苯乙醇[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2007.
- [13] Costa D C, Bengoa J F, Marchetti S G, et al. Impact of the surface hydrophobicity/hydrophilicity ratio on the catalytic properties of Ni nanoparticles/MCM-41 system used in the hydrogenation of acetophenone[J]. Catalysis Today, 2020, 372: 20-26.
- [14] Kannapu, Hari P R, Suh Y W, et al. One-pot synthesis of ethylbenzene/1-phenylethanol and  $\gamma$ -butyrolactone from simultaneous acetophenone hydrogenation and 1,4-butanediol dehydrogenation over copper based catalysts: Effects of the support[J]. RSC Advances, 2017, 7(56): 35346-35356.
- [15] Bereta T, Mieczyska E, Ronka S, et al. Effect of solvent in the hy-