

# Cu-Al-MCM-41 的制备及催化合成二苯甲烷的研究

宁良明<sup>1</sup>, 凌江华<sup>1</sup>, 刘冬梅<sup>1\*</sup>, 韩靖彬<sup>1</sup>, 王坤<sup>2</sup>

(1. 辽宁石油化工大学石油化工学院, 辽宁抚顺 113001;

2. 中国石油天然气股份有限公司抚顺石化公司, 辽宁抚顺 113013)

**摘要:**采用等体积浸渍法制备了 Cu(5%)-Al-MCM-41 分子筛催化剂, 在固定床连续反应器中以苯和苯甲醇为反应物合成二苯甲烷。考察了焙烧温度和焙烧时间对 Cu(5%)-Al-MCM-41 催化性能的影响以及反应条件对二苯甲烷合成反应的影响。利用 XRD、N<sub>2</sub> 吸附-脱附和 NH<sub>3</sub>-TPD 等表征手段对制备的分子筛催化剂进行分析, 结果表明, 焙烧温度为 550℃、焙烧时间为 6 h 制备的催化剂织构性质较好。苯和苯甲醇反应合成二苯甲烷适宜的反应条件为: 剂油质量比为 1:3、反应压力为 1 MPa、反应温度为 110℃、体积空速(GHSV)为 1.5 h<sup>-1</sup>, 在此条件下苯甲醇的转化率为 98.15%, 二苯甲烷收率为 88.45%。

**关键词:** 苯; 苯甲醇; 二苯甲烷; 傅克烷基化; Al-MCM-41

中图分类号: TQ241.4

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)12-0116-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.12.022

## Preparation of Cu-Al-MCM-41 for catalytic synthesis of diphenylmethane

NING Liang-ming<sup>1</sup>, LING Jiang-hua<sup>1</sup>, LIU Dong-mei<sup>1\*</sup>, HAN Jing-bin<sup>1</sup>, WANG Kun<sup>2</sup>

(1. School of Petrochemical Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, China;

2. PetroChina Fushun Petrochemical Company, Fushun 113013, China)

**Abstract:** Cu(5%)-Al-MCM-41 molecular sieve catalyst is prepared through an equal volume impregnation method, and applied for synthesis of diphenylmethane from benzene and benzyl alcohol in a fixed bed continuous reactor. The influences of calcination temperature and time on the catalytic performance of Cu(5%)-Al-MCM-41, and reaction conditions on the synthesis of diphenylmethane are investigated. XRD, N<sub>2</sub> adsorption-desorption and NH<sub>3</sub>-TPD are employed to analyze the prepared molecular sieve catalysts. Results show that the catalysts prepared through calcinating at 550℃ for 6 hour have good texture properties. The optimum reaction conditions for the synthesis of diphenylmethane from benzene and benzyl alcohol are as follows: the ratio of agent to oil is 1:3, reaction pressure is 1 MPa, reaction temperature is 110℃, and GHSV is 1.5 h<sup>-1</sup>. Under these conditions, the conversion rate of benzyl alcohol is 98.15%, and the yield of diphenylmethane is 88.45%.

**Key words:** benzene; benzyl alcohol; diphenylmethane; Foucault alkylation; Al-MCM-41

二苯甲烷化学性质稳定、常温下绝缘性良好, 因此广泛应用于电子材料、高分子材料和涂料等领域<sup>[1-3]</sup>。工业上常用苯和氯化苯在酸性条件下反应合成二苯甲烷, 反应生成氯化氢不仅腐蚀设备, 还会对环境造成污染<sup>[4]</sup>。陆美环等<sup>[5]</sup>用 CuO 改性 H-Y 分子筛催化苯和苯甲醇合成二苯甲烷的反应中表现出较好的催化性能。Yu 等<sup>[6]</sup>将 W 负载磷酸钠米铁管上用于催化苯和苯甲醇合成二苯甲烷, 发现内扩散起重要作用。韩靖彬等<sup>[7]</sup>采用等体积浸渍法将 Cu 负载到 H $\beta$ -SBA-15 复合分子筛上, 并用于催化苯和苯甲醇的烷基化反应, 二苯甲烷最高收率为 65.11%。

笔者制备了 Cu(5%)-Al-MCM-41 分子筛催

剂, 并在固定床反应器上催化苯和苯甲醇合成二苯甲烷, 确定了制备 Cu(5%)-Al-MCM-41 分子筛催化剂的焙烧温度和焙烧时间, 并研究了反应工艺条件对二苯甲烷合成的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与试剂

Al-MCM-41 (硅铝摩尔比为 8), 实验室自制; 硝酸铜 [Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O]、苯 (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 99%)、苯甲醇 (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O, 99%), 国药集团化学试剂有限公司生产; 去离子水 (H<sub>2</sub>O), 实验室自制。

### 1.2 催化剂制备与表征

Cu(5%)-Al-MCM-41 分子筛催化剂的制备:

收稿日期: 2024-03-12; 修回日期: 2024-09-24

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21978125)

作者简介: 宁良明 (2000-), 男, 硕士生, 研究方向为分子筛催化剂, 18340374503@163.com; 刘冬梅 (1977-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为分子筛催化剂, 通讯联系人, ldmwain1234@126.com。

在烧杯中称量 0.566 g 硝酸铜, 加适量的去离子水, 搅拌直至完全溶解。添加 2.85 g 干燥后的 Al-MCM-41 分子筛, 在 35℃ 水浴锅中浸渍 12 h, 直至 Al-MCM-41 分子筛将硝酸铜溶液全部吸收, 放入烘箱干燥 6 h; 随后, 将烘干的分子筛放入 550℃ 的马弗炉中焙烧 6 h, 即可得到 Cu(5%)-Al-MCM-41 分子筛催化剂。

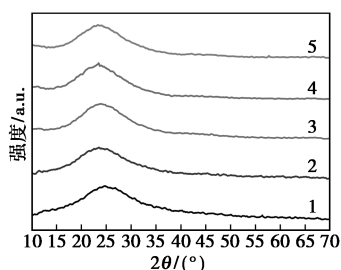
利用德国布鲁克公司生产的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪进行催化剂物相分析, CuK $\alpha$  辐射, 波长为 0.150 64 nm, 管电压为 40 kV, 管电流为 40 mA, 扫描范围为 0~70°, 扫描速率为 5(°)/min; 利用美国 Micromeritics 公司生产的 ASAP 2010 型物理吸附仪进行催化剂的比表面积和孔径分析。利用 TP-5000-II 型化学吸附仪进行催化剂的酸量分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征

#### 2.1.1 不同焙烧条件下催化剂的 XRD 表征

对不同焙烧温度和焙烧时间的 Cu(5%)-Al-MCM-41 进行 XRD 表征, 结果如图 1 所示。



1—Cu(5%)-Al-MCM-41/650℃-6 h; 2—Cu(5%)-Al-MCM-41/450℃-6 h; 3—Cu(5%)-Al-MCM-41/550℃-5 h; 4—Cu(5%)-Al-MCM-41/550℃-6 h; 5—Cu(5%)-Al-MCM-41/550℃-7 h

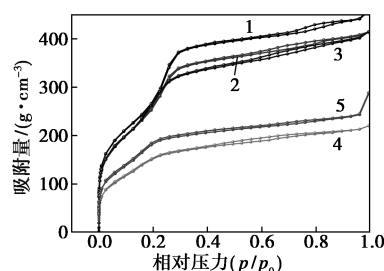
图 1 不同焙烧条件 Cu(5%)-Al-MCM-41 的 XRD 谱图

由图 1 可知, Cu(5%)-Al-MCM-41 在  $2\theta = 26^\circ$  处均出现了 Al-MCM-41 特征衍射峰, 表明改性后样品仍具有典型的 Al-MCM-41 分子筛结构<sup>[8-9]</sup>。焙烧温度提高, 样品 XRD 特征峰向大角度偏移, 表明焙烧温度越高, 催化剂孔径越小, 这是因为高温使催化剂孔结构发生改变<sup>[10]</sup>。在焙烧温度  $T = 650^\circ\text{C}$  时,  $2\theta = 56.9^\circ$  处出现 CuO 的晶相衍射峰, Al-MCM-41 的晶相衍射峰没有发生明显变化, CuO 晶相衍射峰的出现是由于焙烧温度升高, CuO 在催化剂表面团聚形成大颗粒所致<sup>[11]</sup>。焙烧温度  $T = 550^\circ\text{C}$ , 随着焙烧时间的增加, Al-MCM-41 的晶相衍射峰没有

发生明显变化, 焙烧时间  $t = 7\text{ h}$  制备的催化剂在  $2\theta = 57.1^\circ$  出现 CuO 的晶相衍射峰, 这是因为随着焙烧时间的增加, CuO 在催化剂表面发生团聚所致<sup>[12]</sup>。

#### 2.1.2 不同焙烧条件下催化剂的 $\text{N}_2$ 吸附-脱附表征

通过对催化剂进行  $\text{N}_2$  吸附-脱附测试, 考察焙烧温度和焙烧时间对催化剂孔结构的影响, 结果如图 2 所示。



1—Cu(5%)-Al-MCM-41/450℃-6 h; 2—Cu(5%)-Al-MCM-41/550℃-6 h; 3—Cu(5%)-Al-MCM-41/650℃-6 h; 4—Cu(5%)-Al-MCM-41/550℃-5 h; 5—Cu(5%)-Al-MCM-41/550℃-7 h

图 2 不同焙烧条件 Cu(5%)-Al-MCM-41 的  $\text{N}_2$  吸附-脱附曲线

由图 2 可知, 不同焙烧温度和时间下, 各催化剂样品均呈典型介孔材料特性的朗格缪尔 IV 型吸附等温曲线<sup>[13]</sup>。随着焙烧温度的提高, 催化剂的  $\text{N}_2$  吸附-脱附曲线的形状发生变化, 表明焙烧温度的升高使得催化剂的孔结构发生了改变, 焙烧温度  $T = 550^\circ\text{C}$  制备的催化剂在  $0 < p/p_0 < 0.3$  时, 具有明显的突跃阶段, 表明焙烧温度  $T = 550^\circ\text{C}$  时制备的样品孔径分布均匀, 孔道有序性高, 而其他 2 种焙烧温度下的催化剂并没有明显的突跃阶段, 说明其孔径分布松散, 孔道有序性差<sup>[14]</sup>。随着焙烧时间的增长, 催化剂的  $\text{N}_2$  吸附-脱附曲线基本不变, 表明焙烧时间的变化对其孔结构影响较小<sup>[15]</sup>。

由不同焙烧温度、焙烧时间制得的催化剂的  $\text{N}_2$  吸附-脱附数据计算得到的比表面积、孔体积和孔径如表 1 和表 2 所示。

表 1 不同焙烧温度 Cu(5%)-Al-MCM-41 的比表面积、孔体积和孔径

焙烧温度/ ℃	比表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	孔体积/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	孔径/ nm
450	814.3	0.65	3.97
550	807.7	0.68	4.09
650	790.4	0.63	4.25

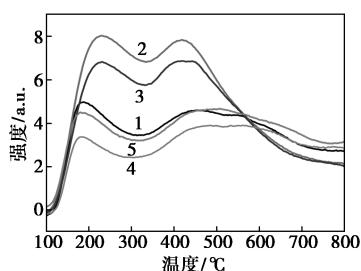
表 2 不同焙烧时间 Cu(5%)-Al-MCM-41 的比表面积、孔体积和孔径

焙烧时间/ h	比表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	孔体积/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	孔径/ nm
5	805.1	0.66	3.85
6	807.7	0.69	4.07
7	798.1	0.68	3.74

由表 1 可知,在焙烧时间为 6 h 的条件下,分子筛的比表面积随焙烧温度的升高而降低,孔体积呈先增大后降低,孔径呈增大的趋势。催化剂比表面积逐渐减小,这主要是由于 CuO 负载在载体上所致<sup>[16]</sup>。孔体积随着焙烧温度的升高先增加后减少,是由于催化剂上铝离子的大量迁移<sup>[17]</sup>,使得孔体积先增加,但随着焙烧温度的升高,催化剂上 CuO 的颗粒变大,使得孔体积减小。催化剂的孔径逐渐增大,归因于焙烧过程中催化剂的小孔塌陷变为大孔<sup>[18]</sup>。由表 2 可知,在焙烧温度为 550℃ 的条件下,随着焙烧时间的延长,分子筛催化剂的孔径变大。这是因为焙烧过程中,分子筛骨架中的水分子被去除<sup>[19]</sup>,从而使孔道得以扩张。结合 XRD 表征可知,焙烧时间  $t=7$  h 时,催化剂孔径减小,这是由于催化剂上 CuO 粒子在催化剂表面的尺寸变大,从而使其比表面和孔容变小。

### 2.1.3 不同焙烧条件下催化剂的 $\text{NH}_3$ -TPD 表征

不同制备条件 Cu(5%)-Al-MCM-41 催化剂的  $\text{NH}_3$ -TPD 曲线如图 3 所示,对应的酸量如表 3 和表 4 所示。



1—Cu(5%)-Al-MCM-41/550℃-5 h; 2—Cu(5%)-Al-MCM-41/550℃-6 h; 3—Cu(5%)-Al-MCM-41/550℃-7 h; 4—Cu(5%)-Al-MCM-41/450℃-6 h; 5—Cu(5%)-Al-MCM-41/650℃-6 h

图 3 不同焙烧条件 Cu(5%)-Al-MCM-41 的  $\text{NH}_3$ -TPD 曲线

由图 3 可知,不同焙烧温度和时间下,样品在 150~300℃ 和 400~550℃ 之间均出现了 1 个  $\text{NH}_3$  脱附峰,分别代表样品的弱酸中心和强酸中心;进一步对比不同焙烧温度和时间下的催化剂发现,焙烧温

表 3 不同焙烧温度 Cu(5%)-Al-MCM-41 的酸性质

焙烧温度/ ℃	弱酸酸量/ ( $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ )	强酸酸量/ ( $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ )	总酸量/ ( $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ )
450	0.416	0.718	1.134
550	1.379	1.219	2.598
650	0.791	0.580	1.299

表 4 不同焙烧时间 Cu(5%)-Al-MCM-41 的酸性质

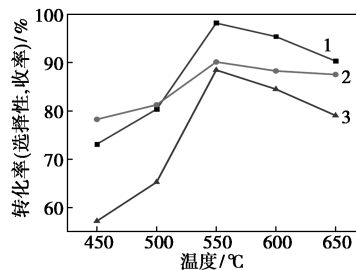
焙烧时间/ h	弱酸酸量/ ( $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ )	强酸酸量/ ( $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ )	总酸量/ ( $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ )
5	1.639	0.943	2.582
6	1.379	1.219	2.598
7	0.772	0.406	1.178

度和时间的改变并未减少催化剂表面酸中心的种类,但强酸和弱酸的比例发生了变化。由图 3 和表 3 可知,当焙烧温度  $T$  从 450℃ 提高到 550℃,催化剂总酸量逐渐增大,强酸酸量占比减小,这是因为高温有助于催化剂表面活性位点的形成和释放,使催化剂表面酸性位点增加,但高温也会使催化剂部分强酸位点失活,降低强酸酸量占比<sup>[20]</sup>。当焙烧温度  $T$  超过 550℃ 时,催化剂的总酸量下降,这是因为过高的焙烧温度会使催化剂过度烧结,表面活性物质发生团簇,降低了催化剂的总酸量<sup>[21]</sup>。由图 3 和表 4 可知,当焙烧时间  $t$  从 5 h 延长到 6 h,弱酸中心的酸强度和酸量都有所提高,这是因为延长焙烧时间会使 CuO 在分子筛表面均匀分散。当焙烧时间  $t$  超过 6 h,强酸中心的脱附峰略向高温方向移动<sup>[22]</sup>,说明催化剂表面酸性增加,而总酸量呈明显的下降趋势,其原因在于较长的焙烧时间使分子筛骨架铝的脱除越来越明显,使分子筛的酸中心数量减少<sup>[23]</sup>。

## 2.2 催化剂制备条件对二苯甲烷合成的影响

### 2.2.1 焙烧温度对二苯甲烷合成影响

当  $t=6$  h、 $GHSV=1.5 \text{ h}^{-1}$ 、 $p=1.0 \text{ MPa}$ 、 $T=110^\circ\text{C}$ 、剂油质量比=1:3 时,考察不同焙烧温度对二苯甲烷合成的影响,结果如图 4 所示。



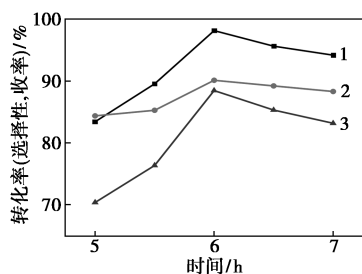
1—转化率; 2—选择性; 3—收率

图 4 焙烧温度的影响

由图 4 可知,当焙烧温度  $T$  从  $450^{\circ}\text{C}$  升高到  $550^{\circ}\text{C}$ ,苯甲醇转化率和二苯甲烷选择性逐渐升高。这是因为焙烧温度的提高能够使铜氧化物均匀分布在分子筛表面,使催化剂活性位点增多,从而提高了反应转化率和选择性。焙烧温度  $T$  高于  $550^{\circ}\text{C}$ ,反应转化率和选择性均有所下降。这是由于催化剂高温下酸性位点烧结失活导致<sup>[24]</sup>,这与图 3 和表 3 相应合。因此, Cu(5%)-Al-MCM-41 催化剂在  $T=550^{\circ}\text{C}$  时,合成二苯甲烷的活性最好。

### 2.2.2 焙烧时间对二苯甲烷合成影响

在  $T=550^{\circ}\text{C}$ 、 $GHSV=1.5\text{ h}^{-1}$ 、 $p=1.0\text{ MPa}$ 、 $T=110^{\circ}\text{C}$ 、剂油质量比 = 1:3 时,考察焙烧时间对二苯甲烷合成的影响,结果如图 5 所示。



1—转化率;2—选择性;3—收率

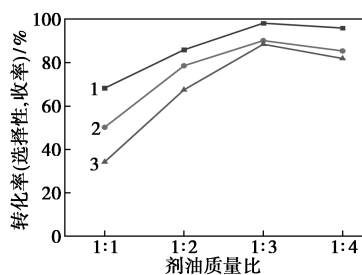
图 5 焙烧时间的影响

从图 5 中可以看出,随着焙烧时间的增加,苯甲醇的转化率、二苯甲烷的选择性和收率先增加后降低。 $t$  超过 6 h,氧化铜在分子筛表面产生了团聚<sup>[25]</sup>,使催化剂表面活性中心减少,导致反应转化率、选择性和收率的降低。因此,Cu(5%)-Al-MCM-41 分子筛催化剂在  $550^{\circ}\text{C}$  焙烧 6 h 最为适宜。

## 2.3 反应条件对于二苯甲烷合成的影响

### 2.3.1 剂油质量比对二苯甲烷产率的影响

Cu(5%)-Al-MCM-41 分子筛催化剂中,当  $T=550^{\circ}\text{C}$ 、 $GHSV=1.5\text{ h}^{-1}$ 、 $p=1.0\text{ MPa}$ 、 $T=110^{\circ}\text{C}$  时,不同剂油质量比对二苯甲烷合成的影响如图 6 所示。



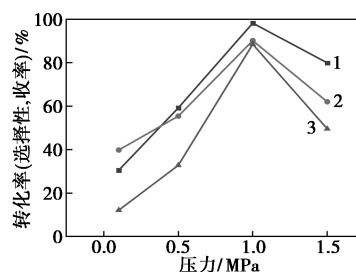
1—转化率;2—选择性;3—收率

图 6 剂油质量比的影响

由图 6 可知,剂油质量比从 1:1 增加到 1:3 时,反应的转化率和收率明显增高,这是因为催化剂用量的增加使反应体系的活性中心增加,进而能够提高二苯甲烷的收率。当剂油质量比高于 1:3 时,反应的转化率、选择性有所下降,这是因为过量的催化剂会使生成的二苯甲烷深度苯基化<sup>[26]</sup>,从而使反应转化率和选择性降低。因此确定最优剂油质量比为 1:3。

### 2.3.2 反应压力对二苯甲烷产率的影响

Cu(5%)-Al-MCM-41 分子筛催化剂中,当  $t=6\text{ h}$ 、 $T=550^{\circ}\text{C}$ 、 $GHSV=1.5\text{ h}^{-1}$ 、 $T=110^{\circ}\text{C}$  时,考察反应压力对二苯甲烷合成的影响,结果如图 7 所示。



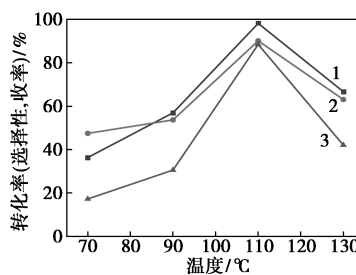
1—转化率;2—选择性;3—收率

图 7 反应压力的影响

从图 7 可知, $p$  加压至 1 MPa 时,苯甲醇的转化率从 30.53% 增加到 98.15%;二苯甲烷的收率从 12.15% 升高到 88.45%; $p$  增加到 1.5 MPa,苯甲醇的转化率下降到 79.89%,二苯甲烷收率为 49.54%。这是由于  $p=1\text{ MPa}$  时,反应达到化学平衡状态,此时的转化率、选择性和收率最高。当反应超过平衡状态的的压力后,增加压力达不到提高催化剂活性的作用<sup>[27]</sup>。因此,最佳反应压力  $p=1.0\text{ MPa}$ 。

### 2.3.3 反应温度对二苯甲烷产率的影响

Cu(5%)-Al-MCM-41 分子筛催化剂中,当  $t=6\text{ h}$ 、 $T=550^{\circ}\text{C}$ 、 $GHSV=1.5\text{ h}^{-1}$ 、 $p=1.0\text{ MPa}$  时,考察反应温度对合成二苯甲烷反应的影响,结果如图 8 所示。



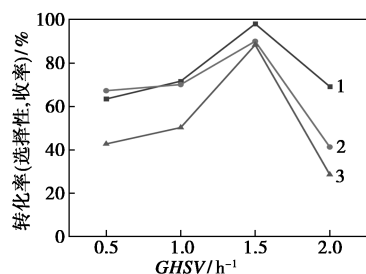
1—转化率;2—选择性;3—收率

图 8 反应温度的影响

从图 8 可知,  $T$  从  $70^{\circ}\text{C}$  升温至  $110^{\circ}\text{C}$ , 苯甲醇的转化率从  $36.35\%$  上升到  $98.45\%$ , 二苯甲烷收率从  $17.26\%$  升高到  $88.45\%$ ;  $T=130^{\circ}\text{C}$ , 苯甲醇的转化率下降到  $66.70\%$ , 二苯甲烷收率为  $42.07\%$ 。这是因为  $T=110^{\circ}\text{C}$  时, 反应达到平衡状态, 苯甲醇转化率和选择性为最优值。进一步提高反应温度, 将导致苯甲醇和二苯甲烷发生副反应<sup>[28]</sup>。因此, 最佳反应温度  $T=110^{\circ}\text{C}$ 。

### 2.3.4 GHSV 对二苯甲烷收率的影响

$\text{Cu}(5\%) - \text{Al} - \text{MCM} - 41$  分子筛催化剂中, 当  $t=6\text{ h}$ 、 $T=550^{\circ}\text{C}$ 、 $p=1.0\text{ MPa}$ 、 $T=110^{\circ}\text{C}$  时, 考察体积空速对二苯甲烷合成反应的影响, 结果如图 9 所示。



1—转化率; 2—选择性; 3—收率

图 9 体积空速对反应的影响

由图 9 可知, 当体积空速从  $0.5\text{ h}^{-1}$  提高到  $1.5\text{ h}^{-1}$  时, 苯甲醇的转化率从  $63.51\%$  增加到  $98.45\%$ ; 二苯甲烷收率从  $42.75\%$  升高到  $88.45\%$ 。当体积空速超过  $1.5\text{ h}^{-1}$ , 苯甲醇的转化率和选择性降低。因此, 在  $\text{GHSV}=1.5\text{ h}^{-1}$  时, 苯甲醇的消耗量基本达到饱和, 反应体系中苯和苯甲醇达到反应平衡。随着反应的进行, 苯与二苯甲烷会继续反应产生二苯醚等产物<sup>[29]</sup>, 二苯甲烷选择性下降, 收率随之下降。由此得知, 最佳空速为  $\text{GHSV}=1.5\text{ h}^{-1}$ 。

## 3 结论

考察了焙烧温度和焙烧时间对分子筛催化剂比表面积、孔结构、酸性及催化活性的影响。由实验结果可以得出, 催化剂合成过程中的焙烧温度和焙烧时间能够改变催化剂的织构性质, 从而改变催化剂的活性和选择性, 因此, 在合成的过程中要经多次试验确定焙烧温度和焙烧时间。反应条件对合成二苯甲烷也有较大的影响, 本实验条件下确定合成二苯甲烷最佳反应条件为: 反应压力为  $1.0\text{ MPa}$ 、反应温度为  $110^{\circ}\text{C}$ 、体积空速为  $1.5\text{ h}^{-1}$ 、剂油质量比为  $1:3$ 。

## 参考文献

- [1] 苏炜, 沈健, 陈政利, 等. Fe-多级孔 H $\beta$  催化合成二苯甲烷反应研究[J]. 精细石油化工, 2019, 36(5): 1-5.
- [2] Zubkova K, Stoianova O. Influence of preliminary processing of vegetables on increasing the content of  $\gamma$  amino butyric acid in juices [J]. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 2020, 1(11): 34-43.
- [3] 刘征, 陆美环, 陈俊华, 等. K 改性 HY 分子筛的制备及催化芳烃苯基化反应研究[J]. 应用化工, 2021, 50(10): 2630-2634, 2640.
- [4] 陆美环. 分子筛的改性及在催化芳烃苯基化反应中的应用[D]. 海口: 海南大学, 2022.
- [5] 陆美环, 刘征, 陈俊华, 等. CuO 改性 HY 分子筛的制备及催化芳烃和苯甲醇的苯基化反应研究[J]. 现代化工, 2020, 40(6): 128-132.
- [6] Yu V K, A E M, A A P, et al. Effect of support on catalytic properties of platinum-containing catalysts in hydrogenation of a biphenyl-diphenylmethane eutectic mixture [J]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2022, 95(1): 126-134.
- [7] 韩靖彬, 宁良明, 王雷, 等. Cu- $\beta$ -SBA-15 分子筛催化剂的制备及对苯与苯甲醇合成二苯甲烷性能的影响[J]. 应用化工, 2023, 52(3): 675-681.
- [8] 段大少, 华燕青. HY 分子筛催化苯和氯化苯合成二苯甲烷[J]. 工业催化, 2023, 31(9): 71-74.
- [9] 谢在库, 陈庆龄, 张成芳. H $\beta$  沸石表面酸性性质的研究[J]. 催化学报, 2000, 21(1): 7-51.
- [10] 钱建华, 陈明明, 李君华, 等. CuO/Al $_2$ O $_3$  制备条件对催化降解酸性红 B 性能的影响[J]. 应用化工, 2019, 48(12): 2890-2893, 2899.
- [11] 张君吉. CuO-CeO $_2$ / $\gamma$ -Al $_2$ O $_3$  催化剂的制备、表征及催化性能研究[D]. 北京: 北京石油化工学院, 2020.
- [12] Fierro G, Ferraris G, Moretti G. CuO nanoparticles entrapped in MFI framework: Investigation of textural, magnetic and catalytic properties of Cu-ZSM-5 and Cu-S-1 catalysts [J]. Applied Catalysis B, Environmental, 2009, 91(1): 499-506.
- [13] 柴金岭, 张高勇, 李干佐, 等. 新型介孔材料 MCM-41 的研究进展[J]. 化学世界, 2002(11): 604-607, 569.
- [14] Daniel Carmona, Francisco Balas, Jesus Santamaria. Pore ordering and surface properties of FDU-12 and SBA-15 mesoporous materials and their relation to drug loading and release in aqueous environments [J]. Materials Research Bulletin, 2014, 59: 311-322.
- [15] 李显清. 煤系高岭土合成 Al-MCM-41 介孔分子筛及其催化应用[D]. 包头: 内蒙古工业大学, 2012.
- [16] PR M, A C S, V V R. Novel machine learning-based method for estimation of the surface area of porous silica particles [J]. Industrial Engineering Chemistry Research, 2023, 62(44): 18810-18821.
- [17] 罗一斌, 李玉华, 丁泳, 等. 不同类型 Y 分子筛粒子间的离子迁移及其应用[J]. 石油炼制与化工, 2000, (1): 49-53.
- [18] 陈颖, 邢宸, 姬生伦, 等. HPA/Bi $_2$ WO $_6$  光催化剂的制备及其脱氮性能研究[J]. 燃料化学学报, 2014, 42(8): 978-985.

(下转第 128 页)

- [5] Zhao G, Fang C, Hu J, *et al.* Platinum-based electrocatalysts for direct alcohol fuel cells; Enhanced performances toward alcohol oxidation reactions[J]. *Chempluschem*, 2021, 86(4): 574–586.
- [6] 刁乐晨. 过渡金属基复合材料的界面与缺陷调控及电催化性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2020.
- [7] Dung T P, Chihaia V, Son D N. Effects of functional groups in iron porphyrin on the mechanism and activity of oxygen reduction reaction[J]. *RSC Advances*, 2023, 13(13): 8523–8534.
- [8] Rao P, Luo J, Wu D, *et al.* Isolated Co atoms anchored on defective nitrogen-doped carbon graphene as efficient oxygen reduction reaction electrocatalysts[J]. *Energy & Environmental Materials*, 2023, 6(3): e12371.
- [9] Chen Y P, Zhang L, Feng J J, *et al.* Water-regulated and bioinspired one-step pyrolysis of iron-cobalt nanoparticles-capped carbon nanotubes/porous honeycombed nitrogen-doped carbon composite for highly efficient oxygen reduction [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 618: 352–361.
- [10] Zou J, Peng M, Liu P, *et al.* ZTIFs derived nitrogen-introduced high specific area and hierarchical porous carbon for oxygen reduction reaction[J]. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 2021, 32(13): 17094–17104.
- [11] Li J, Weng Z, Qin Z, *et al.* Recent advances in multifunctional metal-organic frameworks for lithium metal batteries [J]. *Science China-Chemistry*, 2023, 67(3): 759–773.
- [12] Li L, Li N, Xia J, *et al.* Metal-organic framework-derived Co single atoms anchored on N-doped hierarchically porous carbon as a pH-universal ORR electrocatalyst for Zn-air batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(5): 2291–2301.
- [13] Guo S, Wang J, Sun Y, *et al.* Interface engineering of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub> heterostructure in-situ embedded in Co/N-doped carbon nanofibers integrating oxygen vacancies as effective oxygen cathode catalyst for Li-O<sub>2</sub> battery [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 452: 139317.
- [14] Go Y, Min K, An H, *et al.* Oxygen-vacancy-rich CoFe/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> embedded in N-doped hollow carbon spheres as a highly efficient bifunctional electrocatalyst for Zn-air batteries [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 448: 137665.
- [15] An Q, Zhang X, Yang C, *et al.* Engineering unsymmetrically coordinated Fe sites via heteroatom pairs synergetic contribution for efficient oxygen reduction[J]. *Small*, 2023, 19(49): 2304303.
- [16] Han J, Bao H, Wang J Q, *et al.* 3D N-doped ordered mesoporous carbon supported single-atom Fe-N-C catalysts with superior performance for oxygen reduction reaction and zinc-air battery [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2021, 280: 119411.
- [17] Wu S, Liu X, Mao H, *et al.* Realizing high-efficient oxygen reduction reaction in alkaline seawater by tailoring defect-rich hierarchical heterogeneous assemblies[J]. *Applied Catalysis B-Environment and Energy*, 2023, 330: 122634.
- [18] Schuepfer D B, Badaczewski F, Peilstoecker J, *et al.* Monitoring the thermally induced transition from sp<sup>3</sup>-hybridized into sp<sup>2</sup>-hybridized carbons[J]. *Carbon*, 2021, 172: 214–227.
- [19] Jiang Y, Deng Y P, Fu J, *et al.* Interpenetrating triphase cobalt-based nanocomposites as efficient bifunctional oxygen electrocatalysts for long-lasting rechargeable Zn-Air batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(15): 1702900.
- [20] Han Y, Yin S, Chen Y, *et al.* Experimental and DFT studies of oxygen reduction reaction promoted by binary site Fe/Co-N-C catalyst in acid [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2022, 914: 116322.
- [21] Xu W, Zeng R, Rebarchik M, *et al.* Atomically dispersed Zn/Co-N-C as ORR electrocatalysts for alkaline fuel cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(4): 2593–2603. ■

(上接第120页)

- [19] 钟少聪, 史会兵, 姜海英, 等. 珠磨-重结晶制纳米 ZSM-5 及催化正庚烷裂解性能[J]. *化学反应工程与工艺*, 2023, 39(5): 394–404, 422.
- [20] Sami M T Almutairi, Brahim Mezari, Evgeny A Pidko, *et al.* Influence of steaming on the acidity and the methanol conversion reaction of HZSM-5 zeolite [J]. *Journal of Catalysis*, 2013, 307: 194–203.
- [21] 赵润秋, 党欣语, 祁金阳, 等. MCM-41 分子筛负载甲基苯磺酸铜的合成及其催化性能[J]. *工业催化*, 2022, 30(3): 28–32.
- [22] 靳福全. La/CaO/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固体碱催化剂的制备及表征[J]. *中国油脂*, 2016, 41(11): 52–56.
- [23] 石宇飞, 刘杨青, 魏会娟, 等. 焙烧温度对 HZSM-5 催化剂催化环己烯水合反应性能的影响[J]. *石油化工*, 2013, 42(12): 1373–1377.
- [24] 刘强, 孙维, 姜成春, 等. Cu-Co 改性 MCM-41 催化剂的制备及其对硝基苯降解性能[J]. *工业催化*, 2022, 30(4): 32–40.
- [25] 叶洪平. 用于乙二醇催化脱氢制备氨基二乙酸盐的 Cu/ZrO<sub>2</sub> 催化剂的制备与研究[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2004.
- [26] 高科, 李书珍, 王磊, 等. 改性 NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZSM-5 催化苯与甲醇烷基化反应性能[J]. *上海应用技术学院学报(自然科学版)*, 2015, 15(4): 337–343.
- [27] Lowery, A B, Andersh, *et al.* Synthesis of chloro alkoxy and alkoxy derivatives of methyl oleate[J]. *JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2013, 90(6): 911–917.
- [28] Ying W W, Chang G W. Nickel/molybdenum bimetallic alloy for dry reforming of methane: A coverage-dependence microkinetic model simulation based on the first-principles calculation [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 125(34): 18653–18664.
- [29] Veena S, Purbasha S, Bhaskara V K R. Dye degradation potential of *Acinetobacter baumannii*; strain VITVB against commercial azo dyes[J]. *Bioremediation Journal*, 2021, 25(4): 347–368. ■