

Zn 改性 Cu/SiO₂ 催化十二醇无氧脱氢制十二醛的研究

曹珊珊¹, 周维友¹, 田正¹, 吴中², 孙中华¹, 钱俊峰¹, 何明阳^{1*}

(1.常州大学石油化工学院, 江苏常州 213164; 2.常州大学催化协同创新中心, 江苏常州 213164)

摘要:采用共沉淀法制备了系列金属改性 M-Cu/SiO₂ (M 为 Zn、Fe、Co 或 Cr) 催化剂, 通过 BET、XRD、H₂-TPR、NH₃-TPD、XPS 等对催化剂进行表征, 并在十二醇无氧脱氢反应中研究其催化性能。结果表明, Zn 改性可提升 Cu 物种在 SiO₂ 载体表面的分散性和还原性及其在脱氢反应中的催化性能。适当的 Cu⁺/Cu⁰ 比有利于提高催化剂的催化性能, 弱酸性位的增加会导致副产物十二烯的生成。将 Zn-Cu/SiO₂ 催化剂应用于十二醇无氧脱氢制备十二醛的反应中, 在最优条件下, 十二醇的转化率为 91.4%, 选择性为 97.7%。连续运行 200 h 后, Zn-Cu/SiO₂ 催化剂的催化性能基本保持稳定, 表明其在脱氢过程中具有良好的稳定性和应用潜力。

关键词: 十二醇; 十二醛; 无氧脱氢; Cu 催化剂; Zn 改性

中图分类号: TQ426.8

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)03-0125-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.03.023

Study on dehydrogenation of dodecanol to dodecanal over Zn-modified Cu/SiO₂ catalyst

CAO Shan-shan¹, ZHOU Wei-you¹, TIAN Zheng¹, WU Zhong², SUN Zhong-hua¹, QIAN Jun-feng¹, HE Ming-yang^{1*}

(1.School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;

2.Catalysis Collaborative Innovation Center, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: A series of metal-modified M-Cu/SiO₂ (M=Zn, Fe, Co or Cr) catalysts are prepared via coprecipitation method, and systematically characterized by means of BET, XRD, H₂-TPR, NH₃-TPD and XPS. Their catalytic performance is studied in the anaerobic dehydrogenation of dodecanol. Results show that Zn modification can improve the dispersion performance and reduction activation of Cu species on the surface of SiO₂ carrier, as well as their catalytic performance in the dehydrogenation reaction. An appropriate Cu⁺/Cu⁰ ratio is beneficial to the catalytic performance of the catalyst, and the increase of the weak acid sites on the catalyst leads to the formation of the by-product dodecene. As Zn-Cu/SiO₂ is applied in the anaerobic dehydrogenation of dodecanol to produce dodecanal under the optimal conditions, the conversion of dodecanol reaches 91.4% with a selectivity of 97.7%. Moreover, Zn-Cu/SiO₂ has kept almost steady catalytic performance after 200 hours of operation, indicating its good stability and application potential in the dehydrogenation process.

Key words: dodecanol; dodecanal; anaerobic dehydrogenation; Cu catalyst; Zn modification

十二醛是一种十分重要的化合物, 广泛应用于化妆品、清洁产品、化工、食品等领域^[1-3]。近年来, 十二醛还被用于材料的改性, 拓展了应用领域。如梁育松等^[4]用十二醛对琥珀酸酐接枝进行改性, 获得了较天然胶原拥有更好表面活性的胶原基生物表面活性剂。易靖等^[5]通过引入包含柔性分子链段的十二醛, 改善了常规环氧材料的韧性, 制备了新型的脂肪族类曼尼希碱多元胺固化剂。

工业上, 十二醛主要由十二醇经过两步反应合成: 十二醇先氧化成十二酸, 十二酸再还原成十二

醛。该方法工艺成熟、原料转化率高, 但反应过程需要两步, 具有过程繁琐、经济性较差、反应选择性低、反应条件苛刻、产物分离繁琐、生产成本高等问题。醇直接氧化制相应醛具有重要的实际意义, 目前已经探索了大量的催化体系^[6-11]。然而, 由于过度氧化存在选择性低、使用危险的过氧化物和易燃溶剂存在安全问题等缺点, 很难用于工业生产。在无氧条件下将醇直接脱氢生成羰基化合物是较为理想的方法。近年来, 铜基催化剂因其活化温度低、活性高、选择性好等优点在催化醇脱氢反应中得到广泛

收稿日期: 2024-05-17; 修回日期: 2025-01-04

基金项目: 江苏省绿色催化材料与技术重点实验室基金(BM2012110)、江苏省高等学校自然科学研究重大项目(20KJA530003)

作者简介: 曹珊珊(1998-), 女, 硕士生, 研究方向为工业催化, 3489902801@qq.com; 何明阳(1962-), 男, 博士, 教授, 研究方向为精细化学品清洁生产工艺与技术, 通讯联系人, hemy_cczu@126.com。

地应用^[12-15]。芦天亮等^[16]用双金属催化剂 Cu-Ni/ γ -Al₂O₃ 催化一系列脂肪伯醇脱氢制备相应的醛,但其在十二醇脱氢反应中的催化性能并不理想。Wang 等^[17]设计制备了 Cu/La₂O₂CO₃ 催化剂,在催化十二醇脱氢反应中,反应 8 h 后十二醛的产率仅为 75%。这些催化体系合成工艺复杂、催化活性或选择性低,严重制约了其在工业生产中的实际应用。笔者以共沉淀法制备了以 Cu 为活性组分、SiO₂ 为载体的催化剂,并通过添加助剂进行改性,提高 Cu 物种在 SiO₂ 载体表面分散性,提高催化剂在脱氢反应中的稳定性及催化活性。

1 试剂和仪器

1.1 试剂

十二醇、无水乙醇、三水合硝酸铜、六水合硝酸锌、九水合硝酸铬、九水合硝酸铁、六水合硝酸钴、氢氧化钠,均为化学纯,国药集团化学试剂有限公司生产;环己烷、正硅酸乙酯、无水乙醇、硝酸,均为分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司生产。

1.2 仪器

IKA20 型数显型机械搅拌器,常州荣华仪器制造有限公司生产;XMTD-8222 型数显电热恒温干燥箱,上海精宏实验设备有限公司生产;SX-G04133 型节能箱式电炉,天津市中环实验电炉公司生产;BJ-15 型旋转式压片机,天津博君科技有限公司生产;固定床反应装置,自制;QP2010 SE 型气质联用仪,日本津岛有限公司生产;A90 型气相色谱仪,浙江福立有限公司生产。

2 实验部分

2.1 催化剂的制备

采用共沉淀法制备 M-Cu/SiO₂ (M 为 Zn、Fe、Co 或 Cr) 催化剂。其具体制备步骤如下:将一定量的 NaHCO₃ 溶于去离子水中,配成一定浓度的水溶液。将其放入四口烧瓶中升温并搅拌,待温度升至 80℃ 后,称取一定量的 (C₂H₅O)₄Si 溶于等质量乙醇中,随后将其以 3 mL/min 的速度滴入四口烧瓶。滴加完全后,称取一定量的 Cu(NO₃)₂·3H₂O 和其他金属盐溶于去离子水中,将其以 3 mL/min 的速度滴入四口烧瓶中。全部滴加完成后,控制 pH 在 7.5 左右,在 80℃ 条件下继续搅拌 4 h,常温老化 4 h 后,将沉淀倒入布氏漏斗中,洗涤多次后抽滤。将抽滤的沉淀物放入 90℃ 的恒温干燥箱中干燥 12 h。将干燥后的块状固体研磨成粉末后,放入马弗炉中以

2℃/min 的速率将催化剂升温至 400℃,焙烧 4 h 之后取出。向催化剂中加入 2% 的石墨,通过压片机对其进行压片成型,最终得到 \varnothing 3 mm×3 mm 的圆柱状催化剂前体。

2.2 催化剂表征

利用日本理学公司生产的 smartlab9 型 X 射线粉末衍射仪对催化剂的晶相结构进行分析;利用美国 Micromeritics 公司生产的 ASAP2460 型多站扩展式全自动比表面及微孔分析仪对催化剂的孔径分布和比表面积进行分析;利用 Micromeritics AutoChem III Chemisorption Analyzer 仪器进行 H₂ 程序升温还原(H₂-TPR)分析;利用 Thermo fisher Nexsa 光电子能谱仪对催化剂的表面性质进行俄歇电子能谱(XAES)和 X 射线光电子能谱(XPS)检测。

2.3 催化剂评价

将 20 mL(10~20 目,16.7 g)的催化剂前体装入固定床管式反应器(\varnothing 15 mm×1 000 mm)的恒温区,反应管两侧填充石英砂(10~20 目)。在催化剂前体装填完成后对其进行活化:向常压固定床管式反应器通入 5% 的氢氮混合气,流量为 100 mL/min。固定床反应器温度从 25℃ 以 0.5℃/min 升温至 150℃,在 150℃ 下稳定 2 h,继续以 0.3℃/min 升温至 260℃ 活化 5 h。活化完成后以氮气作为载气,在反应器达到设定的反应温度后,将原料十二醇从进料口泵入固定床反应器中,每隔一段时间对收集罐中的产物进行气相色谱分析。

2.4 产物分析方法

在反应器出口采集样品并用 A90 型气相色谱仪进行分析,该色谱仪配备 DB-WAX 毛细管柱(30 m×0.535 mm×1 μ m)和氢火焰离子化检测器(FID)。使用的载气为氮气,进样量为 3 μ L,分流比为 30:1,进样口温度为 220℃,柱箱初始温度为 85℃,保持 2 min,再以 20℃/min 升温至 180℃,最后以 10℃/min 升温至 220℃,保持 5 min。样品中各物质的含量采用内标法计算,内标为氯苯。

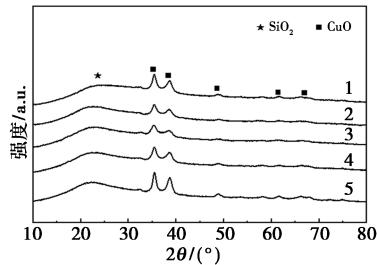
3 结果与分析

3.1 催化剂的表征

3.1.1 催化剂前体的 XRD 分析

对掺杂 0.5% 不同助剂的催化剂前体进行 XRD 分析,结果如图 1 所示。由图 1 可以看出,所有煅烧样品均在 2θ 为 35.5、38.7、48.4、62.6° 和 67.1° 处有衍射峰,归属于 CuO 的特征峰^[18]。而氧化硅作为催化剂的载体,在 XRD 中有明显的“馒头”峰。引

入助剂后,这些催化剂的衍射峰基本没有发生变化,说明掺杂少量助剂后,催化剂的晶相基本不变。其主要原因是掺杂的助剂量较少,且高度分散在载体表面上,因此催化剂的晶相结构基本不受影响。



1—Cu/SiO₂; 2—Zn—Cu/SiO₂; 3—Cr—Cu/SiO₂;
4—Co—Cu/SiO₂; 5—Fe—Cu/SiO₂

图1 掺杂不同助剂催化剂前体的 XRD 谱图

3.1.2 氮气吸附/脱附分析

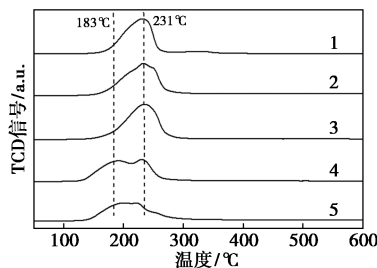
对掺杂不同助剂的催化剂前体进行氮气吸附/脱附分析,其理化性质如表1所示。从表1可以看出,添加助剂可以增大催化剂的比表面积,其结果随掺杂金属种类的不同而变化。其中,掺杂 Zn 的催化剂的比表面积明显增大,达到 146.3 m²/g,这有利于活性组分 Cu 物种的分散。

表1 掺杂不同助剂 Cu/SiO₂ 催化剂前体的孔结构分析

助剂	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	孔容/(mL·g ⁻¹)	孔径/nm
—	114.5	0.17	7.1
Zn	146.3	0.16	5.9
Fe	115.1	0.15	7.2
Co	129.1	0.18	6.6
Cr	128.5	0.18	6.5

3.1.3 催化剂前体的 H₂-TPR 分析

对掺杂不同助剂的催化剂前体进行 H₂-TPR 分析,研究助剂对 Cu 物种的还原性及其与载体之间的作用,结果如图2所示。由图2可以看出,掺杂了



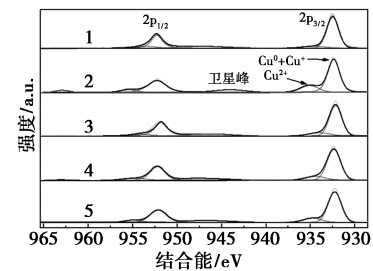
1—Cu/SiO₂; 2—Co—Cu/SiO₂; 3—Fe—Cu/SiO₂;
4—Cr—Cu/SiO₂; 5—Zn—Cu/SiO₂

图2 掺杂不同助剂催化剂前体的 H₂-TPR 图

Fe、Co 的催化剂与未掺杂助剂的 Cu/SiO₂ 催化剂的 H₂-TPR 谱图基本一致。而掺杂了 Zn、Cr 的催化剂尤其是掺杂了 Zn 的催化剂的还原峰位置出现了明显的前移。结合 XRD 结果可知,掺杂了 Zn 的催化剂的衍射峰相比 Cu/SiO₂ 催化剂明显缩小,充分说明助剂 Zn 促进了活性组分 Cu 分散^[19-20],使其更易被还原。

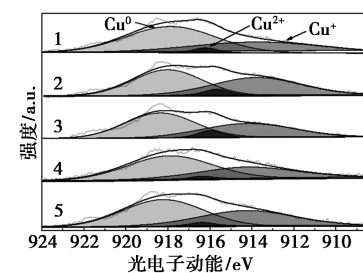
3.1.4 催化剂的 XPS 分析

Cu 的表面化学态在醇的催化脱氢反应中起关键作用。对掺杂不同金属助剂的催化剂进行 XPS 分析,结果如图3所示。从图3可以看出,所有催化剂的 Cu 2p_{3/2} 的 XPS 光谱都可以通过2个峰来拟合,结合能约为 934 eV 和 932 eV,分别归属于 Cu²⁺ 和 Cu⁰/Cu⁺^[21-23]。为了准确区分 Cu⁰ 和 Cu⁺,还进行了 Cu LMM 光谱分析,结果如图4所示。



1—Cu/SiO₂; 2—Co—Cu/SiO₂; 3—Fe—Cu/SiO₂;
4—Cr—Cu/SiO₂; 5—Zn—Cu/SiO₂

图3 掺杂不同助剂 Cu/SiO₂ 催化剂的 Cu 2p XPS 光谱



1—Cu/SiO₂; 2—Co—Cu/SiO₂; 3—Fe—Cu/SiO₂;
4—Cr—Cu/SiO₂; 5—Zn—Cu/SiO₂

图4 掺杂不同助剂 Cu/SiO₂ 催化剂的 Cu LMM 光谱

根据 XPS 和 LMM 分析,计算并总结了表面铜的种类分布,结果如表2所示。从表2可以看出,Cu/SiO₂ 催化剂和掺杂不同助剂 Cu/SiO₂ 催化剂的 Cu⁰ 质量分数由高到低的顺序为 Co—Cu/SiO₂>Cr—Cu/SiO₂>Zn—Cu/SiO₂>Fe—Cu/SiO₂>Cu/SiO₂, Cu⁺ 质量分数由高到低的顺序为 Co—Cu/SiO₂>Cr—Cu/SiO₂>

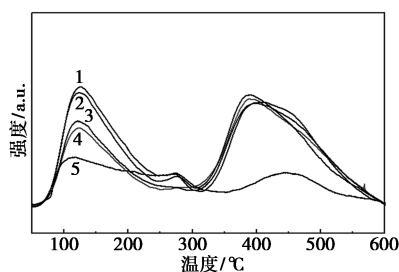
Zn-Cu/SiO₂>Fe-Cu/SiO₂>Cu/SiO₂。

表 2 掺杂不同助剂 Cu/SiO₂ 催化剂的表面铜物种分布

催化剂	Cu ²⁺ 含量/ (mmol·g ⁻¹)	Cu ⁺ 含量/ (mmol·g ⁻¹)	Cu ⁰ 含量/ (mmol·g ⁻¹)	Cu ⁺ /Cu ⁰
Cu/SiO ₂	0.43	1.06	1.65	0.64
Co-Cu/SiO ₂	1.77	2.82	3.53	0.80
Fe-Cu/SiO ₂	0.69	1.54	2.15	0.72
Cr-Cu/SiO ₂	1.19	2.28	3.35	0.68
Zn-Cu/SiO ₂	0.93	2.14	2.90	0.74

3.1.5 催化剂的 NH₃-TPD 分析

通过 NH₃-TPD 表征掺杂不同助剂催化剂的酸性,结果如图 5 所示。由图 5 可知,助剂的引入均提高了催化剂的表面酸性位。不同金属改性对于弱酸性位(100~250℃)的影响差别较大,顺序为 Cr-Cu/SiO₂>Co-Cu/SiO₂>Fe-Cu/SiO₂>Zn-Cu/SiO₂>Cu/SiO₂,而对强酸性位(350~550℃)的影响较小。结合 XPS 分析和 BET 结果可知,具有更大比表面积催化剂的表面拥有更多的活性位点,更多配位不饱和的 Cu²⁺ 和 Cu⁺ 的存在,引入了更多的酸性位点,导致催化剂的酸性增强,这与文献[21,24]中的报道一致。



1—Cr-Cu/SiO₂; 2—Co-Cu/SiO₂; 3—Fe-Cu/SiO₂;
4—Zn-Cu/SiO₂; 5—Cu/SiO₂

图 5 掺杂不同助剂 Cu/SiO₂ 催化剂的 NH₃-TPD 图

3.2 催化剂的脱氢性能

在常压、反应温度 240℃、LHSV 0.3 h⁻¹、GHSV 600 h⁻¹ 的条件下,对掺杂不同助剂的 Cu/SiO₂ 催化剂在十二醇无氧脱氢制备十二醛反应中的性能进行研究,结果如表 3 所示。从表 3 中可以看出,在上述催化剂的作用下,十二醇的转化率均达到 80% 以上,表现出较好的催化活性。Cu⁰ 和 Cu⁺ 是脱氢反应的关键活性位点。与 Cu⁰ 位点相比,Cu⁺ 位点对醇分子具有更高的亲和力,在 O—H 和 C—H 键的断裂上具有更高的活性,而 Cu⁰ 是 H₂ 生成的活性位

点^[25-26]。XPS 分析表明,催化剂表面均含有 Cu⁺ 和 Cu⁰ 物种,其比值在 0.6~0.8 之间,这是其催化活性较高的原因。各催化剂的活性由高到低分别为:Co-Cu/SiO₂>Fe-Cu/SiO₂>Zn-Cu/SiO₂>Cr-Cu/SiO₂>Cu/SiO₂,这与催化剂表面的 Cu⁰ 和 Cu⁺ 的质量分数有关;十二醛的选择性由高到低顺序为:Zn-Cu/SiO₂≈Cu/SiO₂>Cr-Cu/SiO₂>Co-Cu/SiO₂>Fe-Cu/SiO₂,掺杂 Cr、Co 或 Fe 催化剂的选择性较低,与其较多的弱酸性位有关,十二醇脱水生成了副产物十二烯^[27-28]。掺杂了 Zn 的 Cu/SiO₂ 催化剂的催化活性得到明显提升,转化率达到 88.6%。而十二醛的选择性没有明显变化,保持在 97% 以上。在后续研究中,选择 Zn-Cu/SiO₂ 进行工艺条件优化。

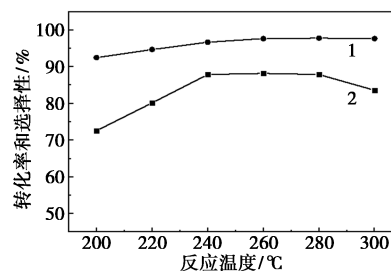
表 3 掺杂不同助剂 Cu/SiO₂ 催化剂催化十二醇脱氢结果

催化剂	转化率/%	选择性/%			
		醛	烯	酮	酯
Cu/SiO ₂	82.3	97.6	0	0.3	2.1
Zn-Cu/SiO ₂	88.6	97.3	0	0.4	2.3
Fe-Cu/SiO ₂	89.4	86.3	7.2	0.8	5.7
Co-Cu/SiO ₂	89.6	89.0	8.1	0.7	2.2
Cr-Cu/SiO ₂	83.1	93.6	2.4	0.8	3.2

3.3 Zn-Cu/SiO₂ 催化十二醇脱氢反应的工艺优化

3.3.1 反应温度的影响

在常压、GHSV(氮气空速)为 600 h⁻¹、LHSV(十二醇空速)为 0.3 h⁻¹ 条件下,考察反应温度对十二醇脱氢反应的影响,结果如图 6 所示。从图 6 中可以看出,十二醇的转化率随反应温度的升高而升高,当温度达到 300℃ 后才会出现微微下降,原因是温度过高使得活性组分 Cu 出现烧结,从而导致催化剂失活。同时,随着温度的升高,十二醇的选择性呈现先上升后下降的趋势。当反应温度为 260℃ 时,选择性达到最高,为 97.7%,此时十二醇的转化率



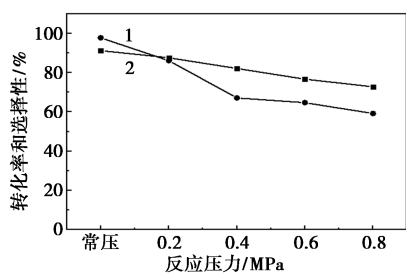
1—十二醛的选择性;2—十二醇的转化率

图 6 反应温度对催化活性的影响

为 91.4%; 继续升高温度, 十二醛的选择性基本保持不变。结合经济性的考虑, 选择反应温度为 260℃。

3.3.2 反应压力的影响

在反应温度为 260℃、*GHSV* 为 600 h⁻¹、*LHSV* 为 0.3 h⁻¹ 的条件下, 考察反应压力对 Zn-Cu/SiO₂ 催化活性的影响, 结果如图 7 所示。从图 7 可以看出, 十二醇的转化率及十二醛的选择性都随着反应压力的升高而降低。当反应压力从常压增加到 0.8 MPa 时, 十二醇的转化率从 91.4% 下降到了 72.8%, 十二醛的选择性从 97.7% 急剧下降到了 59.3%。结果表明, 压力的增加对十二醇无氧脱氢制备十二醛的反应是不利的。其原因是十二醇无氧脱氢制备十二醛的反应是一个可逆反应, 随着反应压力的增大, 反应向反方向进行, 十二醇的脱氢受到抑制。

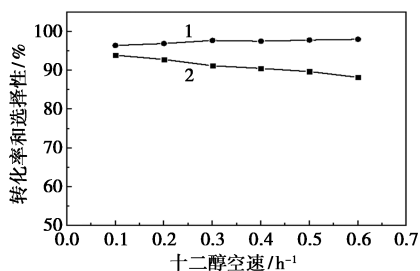


1—十二醛的选择性; 2—十二醇的转化率

图 7 反应压力对催化活性的影响

3.3.3 十二醇空速的影响

在常压、反应温度为 260℃、*GHSV* 为 600 h⁻¹ 条件下, 考察十二醇空速对 Zn-Cu/SiO₂ 催化活性的影响, 结果如图 8 所示。从图 8 可以看出, 十二醇的转化率随液时空速的提高而逐渐下降, 十二醛的选择性随液时空速的提高而逐渐上升。当空速大于 0.3 h⁻¹ 后, 选择性基本不发生变化。其原因主要是随着十二醇空速的增大, 催化剂与十二醇的接触时间变短, 从而导致十二醇的转化率逐渐下降; 与此相反, 当十二醇空速过小时, 催化剂与原料十二醇



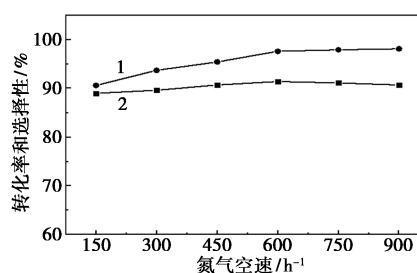
1—十二醛的选择性; 2—十二醇的转化率

图 8 十二醇空速对催化活性的影响

接触反应时间过长, 导致副反应增多, 目标产物十二醛选择性下降。综合来看, 十二醇最佳的空速为 0.3 h⁻¹。

3.3.4 氮气空速的影响

在常压、反应温度为 260℃、*LHSV* 为 0.3 h⁻¹ 条件下, 考察氮气空速对 Zn-Cu/SiO₂ 催化活性的影响, 结果如图 9 所示。从图 9 可以看出, 当氮气空速从 150 h⁻¹ 提高到 600 h⁻¹ 时, 十二醇的转化率逐渐提升, 十二醛的选择性也呈现增长趋势; 继续提高氮气的空速, 十二醇的转化率及十二醛的选择性没有明显变化。综合考虑, 最合适氮气空速为 600 h⁻¹。

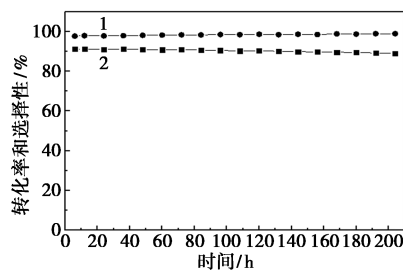


1—十二醛的选择性; 2—十二醇的转化率

图 9 氮气空速对催化活性的影响

3.3.5 Zn-Cu/SiO₂ 催化剂的寿命考察

在工业生产中, 催化剂的寿命是考察催化剂应用性的重要参数, 较长的使用寿命可以降低生产成本, 维持生产稳定。在常压、反应温度为 260℃、*LHSV* 为 0.3 h⁻¹、*GHSV* 为 600 h⁻¹ 的条件下, 对 Zn-Cu/SiO₂ 催化剂的稳定性进行考察, 结果如图 10 所示。从图 10 中可以看出, 十二醇的转化率在 200 h 内基本保持不变, 十二醛的选择性基本稳定在 98% 左右。结果表明, 所制备的 Zn-Cu/SiO₂ 催化剂在十二醇连续脱氢反应中的稳定性良好, 具有实际应用潜力。



1—十二醛的选择性; 2—十二醇的转化率

图 10 催化剂的稳定性

4 结论

(1) 金属改性可影响 Cu/SiO₂ 催化剂的催化性

能。助剂 Zn 的加入能增大 Cu/SiO₂ 催化剂比表面积,促进活性组分的分散,增强催化活性和稳定性。

(2) 以 Zn-Cu/SiO₂ 为催化剂,在常压、反应温度为 260℃、LHSV 为 0.3 h⁻¹、GHSV 为 600 h⁻¹ 的最优条件下,十二醇的转化率能达到 91.4%,十二醛的选择性能达到 97.7%。Zn-Cu/SiO₂ 催化剂在十二醇脱氢反应中稳定性良好,在连续运行 200 h 后,十二醇的转化率基本保持在 90% 以上,十二醛的选择性稳定在 98% 左右。

参考文献

- [1] Jang J H, Choi K Y. Whole cell biotransformation of 1-dodecanol by *Escherichia coli* by soluble expression of ADH enzyme from *Yarrowia lipolytica* [J]. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 2021, 26 (2): 247-255.
- [2] Tae J, Park Y. Facile synthesis of (-)-6-acetoxy-5-hexadecanolide by organocatalytic α -oxygenation-allylation-RCM strategy [J]. *Synthesis*, 2010, 2010(21): 3627-3630.
- [3] Pandey R, Garg Y, Prakash R, et al. Enantioselective synthesis of (-)-(5R,6S)-6-acetoxyhexadecan-5-olide via tandem α -aminoxylation-Henry reaction [J]. *Arkivoc*, 2018, 7: 20-27.
- [4] 易靖, 李梅, 夏建陵, 等. 月桂醛基曼尼希碱型环氧固化剂研究 [J]. *热固性树脂*, 2019, 34(1): 11-15.
- [5] 梁育松, 刘文涛, 李国英. 月桂醛和琥珀酸酐接枝改性天然胶原所得产物的表面活性 [J]. *精细化工*, 2015, 32(8): 858-862.
- [6] Yang Z W, Zhao X, Li T J, et al. Catalytic properties of palygorskite supported Ru and Pd for efficient oxidation of alcohols [J]. *Catalysis Communications*, 2015, 65: 34-40.
- [7] Das P, Aggarwal N, Guha N R. Solid supported Ru(0) nanoparticles: An efficient ligand-free heterogeneous catalyst for aerobic oxidation of benzylic and allylic alcohol to carbonyl [J]. *Tetrahedron Letters*, 2013, 54(23): 2924-2928.
- [8] Aggarwal N, Das P. Solid-supported Pd(0): An efficient heterogeneous catalyst for aerobic oxidation of benzyl alcohols into aldehydes and ketones [J]. *Tetrahedron Letters*, 2011, 52(38): 4954-4956.
- [9] Miyamura H, Matsubara R, Miyazaki Y, et al. Aerobic oxidation of alcohols at room temperature and atmospheric conditions catalyzed by reusable gold nanoclusters stabilized by the benzene rings of polystyrene derivatives [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46: 4151.
- [10] Beier M J, Hansen T W, Grunwaldt J D. Selective liquid-phase oxidation of alcohols catalyzed by a silver-based catalyst promoted by the presence of ceria [J]. *Journal of Catalysis*, 2009, 266(2): 320-330.
- [11] Kang Q X, Luo J J, Bai Y B, et al. Catalytic oxidation of alcohols with polymer-supported Ruthenium complex under mild conditions [J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2005, 690(26): 6309-6313.
- [12] Cheng S Q, Weng X F, Wang Q N, et al. Defect-rich BN-supported Cu with superior dispersion for ethanol conversion to aldehyde and hydrogen [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2022, 43(4): 1092-1100.
- [13] Yu D N, Dai W L, Wu G J, et al. Stabilizing copper species using zeolite for ethanol catalytic dehydrogenation to acetaldehyde [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2019, 40(9): 1375-1384.
- [14] Quan Y, Jin Y, Wang N, et al. Efficient CuZn/SiO₂ lamellar catalysts for methanol dehydrogenation: New insights into the role of zinc [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2022, 637: 118585.
- [15] 李正萍, 史明豪, 李楠, 等. 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 [J]. *现代化工*, 2023, 43(8): 191-197.
- [16] 芦天亮, 杜中田, 刘俊霞, 等. Cu-Ni 双金属催化剂催化脂肪伯醇脱氢制备醛 [J]. *催化学报*, 2014, 35(12): 1911-1916.
- [17] Wang F, Shi R, Liu Z Q, et al. Highly efficient dehydrogenation of primary aliphatic alcohols catalyzed by Cu nanoparticles dispersed on rod-shaped La₂O₂CO₃ [J]. *ACS Catalysis*, 2013, 3(5): 890-894.
- [18] 孙中华, 吴中, 刘经纬, 等. Al 改性 Cu/SiO₂ 催化剂催化二甘醇脱氢制对二氧环己酮的研究 [J]. *现代化工*, 2022, 42(9): 175-180.
- [19] Ren Z, Younis M N, Li C, et al. Highly active Ce, Y, La-modified Cu/SiO₂ catalysts for hydrogenation of methyl acetate to ethanol [J]. *RSC Advances*, 2020, 10: 5590-5603.
- [20] Zhao Y, Shan B, Wang Y, et al. An effective CuZn-SiO₂ bimetallic catalyst prepared by hydrolysis precipitation method for the hydrogenation of methyl acetate to ethanol [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(13): 4526-4534.
- [21] Yuan E X, Ni P, Xie J, et al. Highly efficient dehydrogenation of 2, 3-butanediol induced by metal-support interface over Cu-SiO₂ catalysts [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(41): 15716-15731.
- [22] Prabu M, Ketpang K, Shanmugam S. Hierarchical nanostructured NiCo₂O₄ as an efficient bifunctional non-precious metal catalyst for rechargeable zinc-air batteries [J]. *Nanoscale*, 2014, 6(6): 3173-3181.
- [23] Jiang J, Zhang A, Li L, et al. Nickel-cobalt layered double hydroxide nanosheets as high-performance electrocatalyst for oxygen evolution reaction [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 278: 445-451.
- [24] Nauert S L, Savereide L, Notestein J M. Role of support Lewis acid strength in copper-oxide-catalyzed oxidative dehydrogenation of cyclohexane [J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(8): 7598-7607.
- [25] Yang H H, Chen Y Y, Cui X J, et al. A highly stable copper-based catalyst for clarifying the catalytic roles of Cu⁰ and Cu⁺ species in methanol dehydrogenation [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57: 1836-1840.
- [26] Tang F, Li W C, Wang D, et al. Synergistic roles of hexagonal boron nitride-supported Cu⁰ and Cu⁺ species in dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde: A computational mechanistic study [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2023, 127(23): 11014-11025.
- [27] Dixit M, Mishra M, Joshi P A, et al. Physico-chemical and catalytic properties of Mg-Al hydrotalcite and Mg-Al mixed oxide supported copper catalysts [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2013, 19(2): 458-468.
- [28] Kamiguchi S, Okumura K, Nagashima S, et al. Catalytic dehydrogenation of alcohol over solid-state molybdenum sulfide clusters with an octahedral metal framework [J]. *Materials Research Bulletin*, 2015, 72: 188-190. ■