

老化时间对铜硅环己醇脱氢催化剂副产物苯酚选择性的影响

彭洁^{1,2}, 于杨², 王伟¹, 祝东红², 李婷婷²

(1. 南京大学 化学化工学院, 江苏 南京 210023; 2. 中石化南京化工研究院有限公司, 江苏 南京 210048)

摘要:铜硅催化剂在催化环己醇脱氢制环己酮时表现良好, 而降低副产物苯酚选择性是工业环己醇脱氢催化剂的研究重点。采用沉淀法制备了不同老化时间的铜硅催化剂(C-1(老化时间 0 min)、C-2(老化时间 30 min)和 C-3(老化时间 1 h)), 考察了老化时间对催化剂催化性能的影响。采用 XRD、TEM、H₂-TPR、FT-IR 和 N₂ 物理吸/脱附等分析了催化剂的物化性质, 并考察了其催化性能。选取苯酚选择性最低的催化剂(C-2)进行了工业化生产和应用分析。结果表明, 随着老化时间延长, 催化剂比表面积和活性组分 CuO 晶粒度逐渐增大, 孔容和平均孔径先增大后减小。老化时间为 30 min 时, CuO 与载体 SiO₂ 之间形成较强相互作用。3 种催化剂的环己醇转化率均超 51.00%, 环己酮选择性超 98.00%。其中, C-2 的苯酚选择性最低(0.70%), 且该催化剂在水合法环己酮装置中的工业应用结果也证实了其具有良好的抑制苯酚生成的性能。相同制备条件下, 调节老化时间可以改变催化剂活性组分的堆积形态及金属-载体相互作用, 进而影响特定副产物选择性。

关键词:铜硅催化剂; 老化时间; 物化性质; 环己醇脱氢性能; 苯酚选择性

中图分类号: TQ234.2; O643.3 文献标志码: A 文章编号: 2097-2547(2025)04-064-07

Effects of aging time on selectivity of by-product phenol in cyclohexanol dehydrogenation catalyzed by copper-silicon catalysts

PENG Jie^{1,2}, YU Yang², WANG Wei¹, ZHU Donghong², LI Tingting²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, Jiangsu, China; 2. SINOPEC Nanjing Chemical Research Institute Co., Ltd., Nanjing 210048, Jiangsu, China)

Abstract: Copper-silicon catalysts exhibit excellent performance in the dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone, and reducing the selectivity of by-product phenol is a key research focus of industrial catalysts for cyclohexanol dehydrogenation. Copper-silicon catalysts with different aging time (C-1 (aging time of 0 min), C-2 (aging time of 30 min) and C-3 (aging time of 1 h)) were prepared by precipitation method, and the effect of aging time on the catalytic performance of the catalysts was investigated. The physical and chemical properties of the catalysts were analyzed by XRD, TEM, H₂-TPR, FT-IR and N₂ physical adsorption/desorption, and their catalytic performances were investigated. The catalyst (C-2) with the lowest phenol selectivity was selected for industrial production and application analysis. The results show that with extension of aging time, the specific surface area and crystallite size of the active component CuO gradually increase, while the pore volume and average pore size initially increase and then decrease. When the aging time is 30 min, strong interaction between CuO and the support SiO₂ is formed. In the dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone, the conversion of cyclohexanol is over 51.00% and the selectivity of cyclohexanone is over 98.00%. Among them, C-2 exhibits the lowest phenol selectivity (0.7%), and its industrial application in a cyclohexene hydration method for cyclohexanone production plant further confirms its excellent ability to suppress phenol formation. Under the same preparation conditions, adjusting the aging time can modify the accumulation morphology of the active components and metal-support interactions, thereby influencing the selectivity of specific by-products.

Keywords: copper-silicon catalysts; aging time; physicochemical properties; cyclohexanol dehydrogenation performance; phenol selectivity

环己酮是一种重要的有机化工原料, 是合成己内酰胺和己二酸的关键中间体, 工业上可通过环己

醇脱氢法制得, 而环己醇脱氢技术的关键是高性能催化剂的开发^[1]。环己醇脱氢催化剂主要是负载型

收稿日期: 2024-08-13; 修回日期: 2024-09-04。

基金项目: 2023 年江苏省“卓越博士后计划”。

第一作者: 彭洁(1994—), 博士, 助理研究员, 研究方向为工业催化剂开发与应用, E-mail: pengjiely@163.com。

通信作者: 于杨(1979—), 博士, 副研究员, 研究方向为工业催化剂开发与应用, E-mail: yuyang.nhgs@sinopec.com。

铜系催化剂,其活性组分为CuO或Cu₂O,除此之外可能含有少量助剂^[2-5]。目前,工业环己醇脱氢催化剂已经相对成熟,该类催化剂的国外供应商主要有科莱恩化工有限公司和巴斯夫股份公司,国内供应商主要是中石化南京化工研究院有限公司^[6]和南京催化剂技术有限责任公司。环己醇生产方式日渐多样化,主要有环己烷氧化法、环己烯水合法和环己烯酯化加氢法等,且由于市场对环己酮需求的拓展,工业生产环己酮对环己醇脱氢催化剂性能的要求也越来越高。工业上环己醇脱氢生产环己酮特别强调脱氢产物中副产物苯酚含量越低越好。以30×10⁴t/a环己酮工业装置为例,产物中苯酚含量(质量分数,下同)每降低0.1%,每年经济效益预计可增加300×10⁴CNY。

近年来,研究者们从载体、助剂和合成工艺等多个方面对环己醇催化剂进行了优化。MAGEED等^[7]报道了氮掺杂石墨烯负载的铜催化剂,其具有良好的环己醇脱氢活性和环己酮选择性。NAGARAJA等^[8]研究了Co、Zn、Fe、Cr、Pd和Ni等助剂对Cu-MgO催化剂催化糠醛加氢和环己醇脱氢偶联反应的影响,发现Cr可同时提高糠醇和环己酮的收率。SRIDEVI等^[9]采用浸渍法制备了不同类型介孔SiO₂负载的铜催化剂,并研究了其环己醇脱氢催化性能。结果表明,相比无定形SiO₂,基于SBA-15和KIT-6载体的催化剂表现出更高的催化活性。IMRAN等^[10]制备了3种纳米分散的Cu-SiO₂催化剂,考察了其活性组分的沉积温度、载体材料SiO₂种类对催化剂的组成、多孔结构特性、活性和稳定性的影响。工业铜系环己醇脱氢催化剂多采用沉淀法制备,在该过程中,前驱体的老化过程至关重要。老化时间可能会影响前驱体物相组成、催化剂比表面积^[11]、活性金属分散度^[12]和金属与载体之间相互作用^[13]等,进而影响催化剂的活性、选择性与稳定性。但目前对于铜硅催化剂的老化过程研究不足,尚未建立老化与铜硅催化剂物化性质及其催化性能(尤其是副产物选择性)之间的关系。

本文以铜硅环己醇脱氢催化剂制备中的老化过程为研究对象,考察老化时间对催化剂的物化性质和环己醇脱氢催化性能的影响,探究催化剂副产物苯酚选择性的构效关系,以期指导开发工业催化剂,为铜硅环己醇脱氢催化剂的迭代升级提供理论依据。

1 实验部分

1.1 实验试剂

无水碳酸钠(Na₂CO₃)、硝酸铜(Cu(NO₃)₂),均为

分析纯,购自北京市通广精细化工公司;硅溶胶, SiO₂质量分数为29%~31%,购自上海麦克林生化科技股份有限公司。

1.2 催化剂制备

采用沉淀法制备铜硅催化剂。配制150 mL 0.5 mol/L碳酸钠溶液和100 mL 0.5 mol/L硝酸铜溶液。将硝酸铜溶液和50 mL硅溶胶搅拌10 min使二者充分混合,然后在55℃水浴中搅拌下将混合液滴加至碳酸钠溶液中,得到蓝色沉淀。保持55℃水浴温度(即老化温度)继续搅拌,老化一定时间得到催化剂前驱体悬浊液,经过滤、洗涤及干燥后得到前驱体粉末,其中老化0 min、30 min和1 h的前驱体分别记作P-1、P-2和P-3。将前驱体P-1、P-2和P-3造粒(粒径为10~20目),于380℃空气中焙烧,然后加入少量石墨打片成型即可得到催化剂,分别记作C-1、C-2和C-3。

用相似的制备方法,只改变老化条件,分别在45℃和65℃老化温度下,老化30 min,得到的催化剂分别记为T-1和T-2。

1.3 催化剂表征

采用D/max IIIA型粉末X射线衍射仪(Rigaku公司)对前驱体和催化剂进行晶体结构分析。选择Cu靶为辐射源,扫描范围为10°~80°,管压和管电流分别为40 kV和30 mA。

采用TALOS F200X G2型透射电子显微镜(ThermoFisher Scientific公司)对催化剂进行表面形貌分析。

采用AutoChem HP2950型化学吸附分析仪(Micromeritics公司)对催化剂进行氧化还原性分析。称取催化剂100 mg,在300℃惰性气氛中处理1 h,然后降温至100℃,在10%H₂/90%Ar混合气中以10℃/min的升温速率升温至600℃,记录信号。

采用Nicolet iS20型傅里叶变换红外光谱仪(ThermoFisher Scientific公司)对催化剂进行金属-载体相互作用分析。光谱分辨率4cm⁻¹,扫描范围400~4000cm⁻¹,扫描次数32次。

采用NOVA-2200e型自动吸附仪(Quantachrome Instruments公司)对催化剂进行N₂物理吸/脱附分析。首先将催化剂在300℃下真空中处理2 h,然后在-196℃下测试。比表面积采用Brunner-Emmett-Teller(BET)方法计算,孔径分布采用Barret-Joyner-Halenda(BJH)法计算。

1.4 催化剂催化性能评价

催化剂催化性能评价在固定床装置上进行。反应管内径为 28 mm, 催化剂装填量为原粒度 (5 mm × 5 mm) 催化剂 50 mL, 反应器热源为导热油。测试条件为: 入口温度 230 °C, 环己醇液空速 0.60 h⁻¹, 反应压力 0.1 MPa, 原料环己醇经平流泵计量, 汽化后由 N₂ 带出, 进入反应器, 在催化剂床层发生脱氢反应, 产物冷却后与 N₂ 分离, 液体产物通过气相色谱仪进行分析, 尾气计量后放空。

采用 7890B 型气相色谱仪 (Agilent 公司) 分析原料和产物组成, 色谱柱为 DB-WAXETR (50 m × 0.32 mm), 检测器为氢火焰离子化检测器 (FID)。升温程序为: 60 °C 保持 5 min, 然后以 15 °C/min 的升温速率升温至 230 °C 保持 12 min。

采用面积归一化法计算原料环己醇和产物中各组分的质量分数, 主要产物为环己酮, 副产物包括苯酚、环己烯、环己醚、丁基环己醚、2-环己基环己酮和 2-环己基环己醇等。环己醇转化率 $X_{\text{环己醇}}$ (%)、环己酮选择性 $S_{\text{环己酮}}$ (%) 和苯酚选择性 $S_{\text{苯酚}}$ (%) 计算方法分别见式 (1)~(3)。

$$X_{\text{环己醇}} = \frac{w_1 - w_2}{w_1} \times 100\% \quad (1)$$

$$S_{\text{环己酮}} = \frac{w_3 - w_4}{w_1 - w_2} \times 100\% \quad (2)$$

$$S_{\text{苯酚}} = \frac{w_5 - w_6}{w_1 - w_2} \times 100\% \quad (3)$$

式中, w_1 、 w_2 分别为原料、产物中环己醇质量分数, %; w_3 、 w_4 分别为产物、原料中环己酮质量分数, %; w_5 、 w_6 分别为产物、原料中苯酚质量分数, %。

2 结果与讨论

2.1 老化温度筛选

在实际铜硅催化剂的工业制备中, 老化温度在 55 °C 左右。为了探究老化温度对催化剂的影响, 本文选择分别在 45 °C、55 °C 和 65 °C 老化温度下制备催化剂前驱体, 从中和沉淀 (即滴加硝酸铜和硅溶胶混合液) 开始, 计时并记录中和沉淀 (0~20 min) 和老化 (20 min 之后) 过程溶液 pH 值的变化, 结果见图 1。由图 1 可知, 不同老化温度下, 溶液 pH 值随时间均先减小后增大, 而后不再随老化时间改变。随着老化时间延长, pH 值由 6.7 左右 (20 min) 逐渐增大, pH 值变化速率由快变慢, 直至稳定。老化温度为 55 °C、65 °C 时, 溶液存在由蓝色变为绿色的过程, 该过程伴随 pH 值突变; 老化温度为 45 °C 时, 溶液没有变色, 同时 pH 值也不存在突变。此外, 老化温度越高溶液变色越快, 说明温度可以影响前驱体

老化过程中的反应速率和前驱体形成速率, 进而可能影响前驱体微观形貌结构, 最终影响催化剂的物化性质及催化性能。

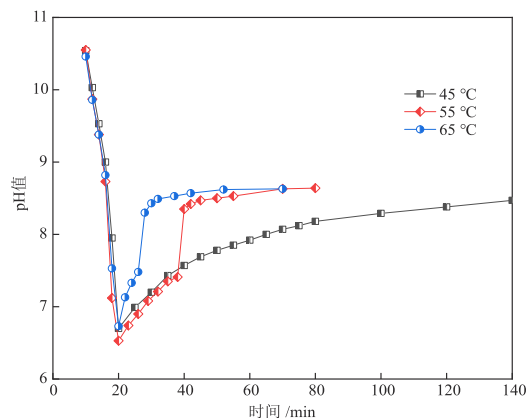


图 1 不同老化温度下溶液 pH 值的变化

Fig. 1 Changes of solution pH values at different aging temperatures

在 45 °C、55 °C 和 65 °C 下老化 30 min 制备了 T-1、C-2 和 T-2 催化剂, 并对其进行了环己醇脱氢催化性能评价, 结果见表 1。由表 1 可知, 3 种催化剂的环己酮选择性相近, 均超过 98%, 但 C-2 环己醇转化率明显大于 T-1、T-2 的环己醇转化率。因此, 后续均选择在 55 °C 下制备前驱体和催化剂。

表 1 不同老化温度下催化剂的催化性能

Table 1 Catalytic performances of catalysts at different aging temperatures

催化剂	老化温度 / °C	环己醇转化率 / %	环己酮选择性 / %	苯酚选择性 / %
T-1	45	46.40	98.70	0.90
C-2	55	51.60	98.32	0.70
T-2	65	48.40	98.11	0.72

2.2 前驱体晶体结构分析

制备了不同老化时间的前驱体粉末 P-1、P-2 和 P-3, 并分析了其晶体结构, 结果见图 2。

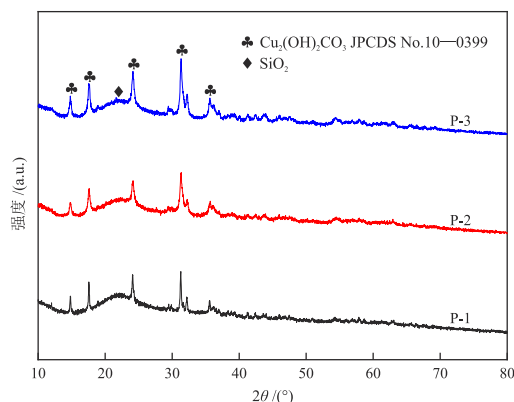


图 2 前驱体的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of precursors

由图2可知, $2\theta = 21.9^\circ$ 处衍射峰归属于无定形 SiO_2 , 在 $2\theta = 14.8^\circ, 17.6^\circ, 24.1^\circ, 31.3^\circ$ 和 35.6° 处的衍射峰归属于碱式碳酸铜, 表明 P-1、P-2 和 P-3 均为 SiO_2 负载碱式碳酸铜或伴有其他非晶物质, 老化时间对前驱体晶相组成无明显影响。不同老化时间的碱式碳酸铜衍射峰强度和半峰宽存在差异。P-3 衍射峰强度最强, 半峰宽较窄; P-2 衍射峰强度最弱, 半峰宽最宽。由此可推断 P-2 晶粒度最小, 而 P-3 晶粒度最大。

2.3 老化时间对催化剂物化性质的影响

2.3.1 晶体结构分析

采用 XRD 分析了催化剂的晶体结构, 结果见图3。由图3可知, $2\theta = 21.9^\circ$ 处衍射峰归属于无定形 SiO_2 , $2\theta = 35.6^\circ, 38.7^\circ, 48.8^\circ, 58.2^\circ, 61.7^\circ, 66.4^\circ, 68.2^\circ$ 和 75.2° 处的衍射峰归属于 CuO, 表明 C-1、C-2 和 C-3 均为 SiO_2 负载 CuO。随着老化时间延长, CuO 衍射峰强度逐渐增强, 半峰宽逐渐减小, 说明催化剂晶粒逐渐增大。催化剂与前驱体的晶

粒度变化趋势有所差异, 这可能是由于焙烧过程中, 前驱体分解引起了微观晶粒度的变化。

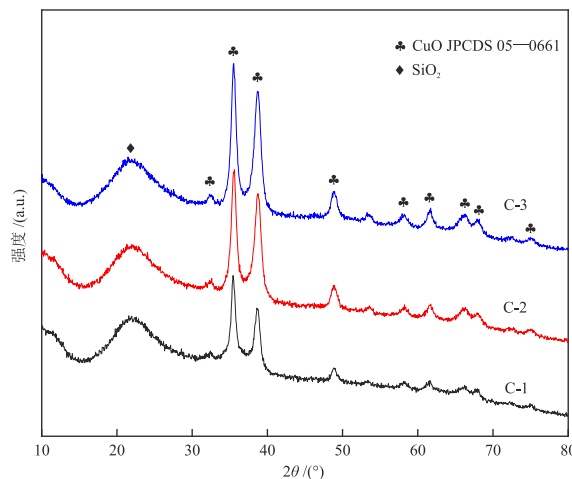


图3 催化剂的XRD谱图
Fig 3 XRD patterns of catalysts

2.3.2 表面形貌分析

采用 TEM 分析了催化剂 C-1、C-2 和 C-3 的表面形貌, 结果见图4。

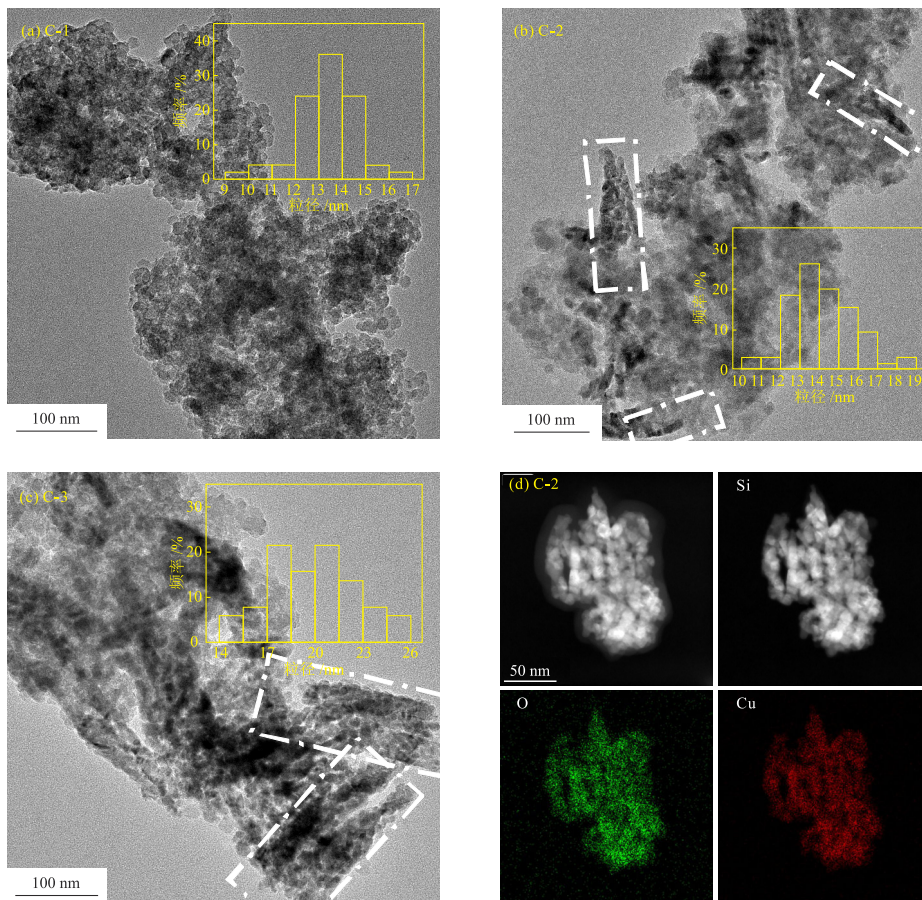


图4 催化剂的TEM照片和粒径分布((a)~(c))以及C-2的mapping照片(d)
Fig 4 TEM images and particle size distributions of catalysts ((a)~(c)) and mapping images of C-2 (d)

由图4(a)~图4(c)可知,不同老化时间的催化剂微观形貌有明显不同。C-1呈分散球状结构,C-2呈现出分散球状和长条状(图4(b)白色虚线框所示)混合结构;C-3为大量球状堆积形成的粗条状结构(图4(c)白色虚线框所示)。C-2和C-3中的条状结构可能是由于催化剂表面CuO与载体之间存在相互作用形成了二级组装堆积结构。随着老化时间的延长,催化剂平均粒径逐渐增大。由图4(d)可知,C-2上Cu、O和Si均分布均匀。

2.3.3 织构性质分析

催化剂的织构性质见表2。由表2可知,随着老化时间的延长,催化剂比表面积逐渐增大,孔容和平均孔径呈现先增大后减小的趋势。这可能是由以下两方面造成:(1)随着老化时间的延长,催化剂表面铜物种分散度逐渐增大;(2)老化会导致催化剂表面形成二级组装堆积结构,从而对孔容和孔径产生一定影响。

表2 催化剂的织构性质

Table 2 Textural properties of catalysts

催化剂	比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/nm
C-1	257	0.46	7.2
C-2	307	0.57	7.5
C-3	308	0.52	6.8

2.3.4 金属-载体相互作用分析

为了进一步分析催化剂活性组分和载体之间的相互作用,对C-1、C-2和C-3进行了FT-IR表征,结果见图5。

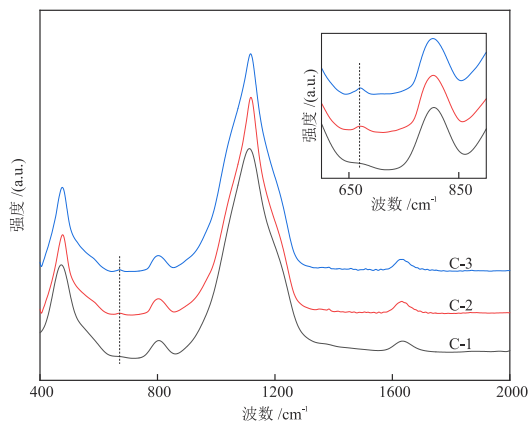


图5 催化剂的FT-IR谱图

Fig. 5 FT-IR spectra of catalysts

由图5可知,800 cm^{-1} 和1115 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应 SiO_2 中Si—O—Si键的对称和不对称伸缩振动。670 cm^{-1} 处出现弱吸收峰说明催化剂中形成了

少量硅酸铜(或Si—O—Cu键)。3种催化剂中硅酸铜相对含量可通过670 cm^{-1} 和800 cm^{-1} 处的峰面积之比进行比较^[14]。C-2、C-3和C-1的两峰面积之比分别为0.042、0.040和0.011。因此,C-2中硅酸铜相对含量略高于C-3,而C-1中几乎没有形成硅酸铜。

2.3.5 氧化还原性分析

催化剂的 H_2 -TPR曲线见图6。由图6可知,C-1、C-2和C-3均在200~300 $^{\circ}\text{C}$ 之间出现明显的还原峰,该峰表明CuO被还原为 Cu^0 或硅酸铜(或Si—O—Cu键)中 Cu^{2+} 被还原为 Cu^+ 。CuO分散度越高还原温度越低,而粒径较大的CuO还原温度较高^[15]。C-1在237 $^{\circ}\text{C}$ 和259 $^{\circ}\text{C}$ 出现两个还原峰,表明C-1中可能存在两种粒径异较大的CuO。C-2在253 $^{\circ}\text{C}$ 处和284 $^{\circ}\text{C}$ 处的峰分别归属于CuO和硅酸铜(或Si—O—Cu键),与FT-IR结论一致。C-3在270 $^{\circ}\text{C}$ 处的峰归属于较大粒径的CuO还原,其中也可能包含少量硅酸铜还原。整体来看,随着老化时间的延长,催化剂还原温度逐渐升高,催化剂中CuO粒径逐渐增大。

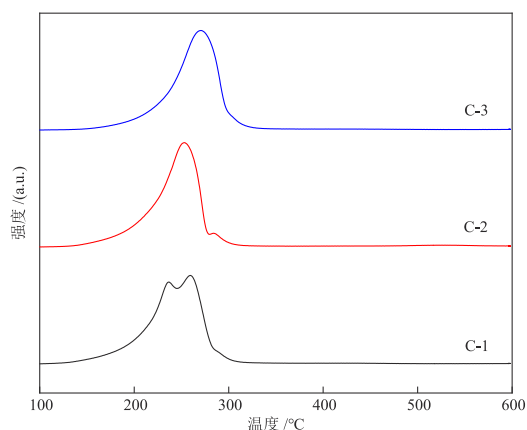


图6 催化剂的 H_2 -TPR曲线

Fig 6 H_2 -TPR curves of catalysts

2.4 老化时间对催化剂催化性能的影响

C-1、C-2和C-3的催化性能见表3。由表3可知,3种催化剂的环己酮选择性均超过98.00%,环己醇转化率超过51.00%,表明该工艺条件下制备的催化剂催化性能良好。3种催化剂的环己醇转化率和环己酮选择性均差别不大。这可能是由以下两方面造成:(1)催化剂制备时原料配方相同,除老化时间外,其他制备工艺均相同,且老化时间并未影响催化剂晶体结构;(2)催化剂的孔容和晶粒度变化趋势并非单向增大或减小,因此对催化剂催化性能的影响也是综合效应。

此外,与C-1、C-3相比,C-2的副产物苯酚选择性明显更低。苯酚的产生与铜物种类型有关,催化

剂预还原后, Cu^0 含量越高, 副产物苯酚含量越高^[16-17]。这是因为环己醇在 Cu^0 位点上的吸附类型为解离型吸附, 环己醇 O—H 键断裂后生成环己酮和苯酚的中间体: 环己醇盐和酚盐。两种中间体同时在 Cu^0 位点上生成, 尽管热力学上生成苯酚的难度要远高于生成环己酮, 但仍无法避免有少量苯酚生成。而在 Cu^+ 位点上只生成环己醇盐中间体, 最终生成产物环己酮。结合 FT-IR 表征分析, 与 C-1、C-3 相比, C-2 中硅酸铜相对含量最高, 而硅酸铜在催化剂预还原时较难被还原为 Cu^0 , 因此 C-2 中存在一定量的 Cu^+ ^[18-19], 使得 C-2 的苯酚选择性最低。

如果只从催化剂的环己醇转化率和环己酮选择性方面考察催化性能, C-3 催化性能最优。如果兼顾当下实际工业应用中“苯酚选择性尽可能低”的需求, C-2 催化性能最优, 因此进行放大生产催化剂的老化时间选择 30 min。

表3 不同老化时间下催化剂的催化性能

Table 3 Catalytic performances of catalysts at different aging time

催化剂	环己醇 转化率 /%	环己酮 选择性 /%	苯酚 选择性 /%	其他副产物 选择性 /%
C-1	51.70	98.10	1.20	0.70
C-2	51.60	98.32	0.70	0.98
C-3	52.60	98.34	1.02	0.64

注: 其他副产物包括环己烯、环己醚、丁基环己醚、2-环己基环己酮和 2-环己基环己醇等。

2.5 C-2 工业应用分析

参考 C-2 的实验室制备方法, 以相同制备条件对其进行工业生产。将工业 C-2 用于某企业 270 kt/a 水合法生产环己酮装置, 目前该催化剂已稳定运行超过 10 个月, 各月催化性能数据(取每月平均值)见表 4。

表4 工业 C-2 的催化性能

Table 4 Catalytic performance of commercial C-2

月度	原料中环 己醇质量 分数 /%	原料中环 己酮质量 分数 /%	环己醇 转化率 /%	环己酮 选择性 /%	苯酚 选择性 /%
1	96.76	0.73	52.36	99.0	0.67
2	97.63	0.98	52.01	99.1	0.68
3	97.70	0.60	51.86	99.2	0.55
4	97.05	0.96	51.06	99.3	0.46
5	96.78	1.52	50.91	99.2	0.47
6	96.77	1.18	51.05	99.1	0.51
7	95.80	2.06	50.85	99.0	0.76
8	95.44	1.91	51.39	99.1	0.52
9	95.37	1.97	51.03	99.2	0.52
10	96.59	0.92	51.05	99.1	0.53

由表 4 可知, 尽管工业生产中原料环己醇质量分数存在约 2% 的波动, 工业 C-2 催化性能较为稳定。其环己醇转化率为 50.85%~52.36%, 与实验室制得催化剂的环己醇转化率相近; 环己酮选择性为 99.0%~99.3%, 高于实验室制得催化剂的环己酮选择性。在苯酚选择性方面, 除了第 7 个月为 0.76% 之外, 其他时间均控制在 0.70% 以下, 与实验室制得催化剂的苯酚选择性相近, 表明工业 C-2 催化性能良好, 尤其是在抑制环己醇脱氢副产物苯酚形成上表现较好。

3 结论

本文以沉淀法制备了 3 种铜硅环己醇脱氢催化剂, 探究了老化时间对催化剂物化性质和环己醇脱氢性能的影响, 重点关注了催化剂与副产物苯酚生成的构效关系, 并优选了苯酚选择性最低的 C-2 进行放大生产和工业应用, 得出如下结论。

(1) 催化剂环己醇脱氢制环己酮实验室性能评价结果表明, 3 种催化剂均具有良好的催化性能, 主要杂质苯酚的形成与催化剂物化性质密切相关, 活性组分与载体的强相互作用能够抑制苯酚生成, 这种相互作用可以通过控制老化时间进行调变。

(2) 工业 C-2 在水合法环己酮装置中的应用效果与实验室制得 C-2 催化性能评价结果相近, 验证了其在降低副产物苯酚选择性方面的良好性能。

目前, 铜系环己醇脱氢催化剂已较为成熟, 并实现了大规模工业化应用, 在此基础上进行催化剂催化性能优化和产品升级显得步伐缓慢, 但是工业催化剂性能每提升一小步, 就会产生显著的经济效益。同时, 对于成熟催化剂产品, 工业中也越来越关注副产物的问题。本工作从这一小切口进行探究, 降低了催化剂的苯酚选择性, 也为未来铜基工业催化剂的优化升级提供了新的方向和思路。

参考文献

- [1] GONG J, HOU S X, WANG Y, et al. Progress in processes and catalysts for dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone [J]. Transactions of Tianjin University, 2023, 29(3): 196-208.
- [2] SANCHETI S V, YADAV G D. CuO-ZnO-MgO as sustainable and selective catalyst towards synthesis of cyclohexanone by dehydrogenation of cyclohexanol over monovalent copper [J]. Molecular Catalysis, 2021, 506: 111534.
- [3] VANCHURIN VI, BELYAKOV AV, SALNIKOVA OY, et al.

- Silica material as a support for a catalyst with a fixed nanostructured active component [J]. *Refractories and Industrial Ceramics*, 2022, 63(2): 150-155.
- [4] PATIL K N, MANIKANTA P, NIKAM R R, et al. Effect of precipitating agents on activity of co-precipitated Cu-MgO catalysts towards selective furfural hydrogenation and cyclohexanol dehydrogenation reactions [J]. *Results in Engineering*, 2023, 17: 100851.
- [5] LAN X F, WANG S Y, ZHANG H T, et al. Pd-Cu/SiO₂ catalyzed efficient hydrogen transfer of cyclohexanol and furfural platforms into cyclohexanone and furfuryl alcohol [J]. *Fuel*, 2024, 366: 131278.
- [6] 袁浩然, 吕锋. NDH6型铜硅系环己醇脱氢制环己酮催化剂的研究[J]. *能源化工*, 2021, 42(6): 32-36.
- YUAN H R, LV F. Study on NDH6 copper silicon catalyst for cyclohexanol dehydrogenation to cyclohexanone [J]. *Energy Chemical Industry*, 2021, 42(6): 32-36.
- [7] MAGEED A K, RADIAH D, ALI S, et al. Dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone over nitrogen-doped graphene supported Cu catalyst [J]. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis*, 2020, 15(2): 568-578.
- [8] NAGARAJA B M, PADMASRI A H, RAJU B D, et al. Production of hydrogen through the coupling of dehydrogenation and hydrogenation for the synthesis of cyclohexanone and furfuryl alcohol over different promoters supported on Cu-MgO catalysts [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(5): 3417-3425.
- [9] SRIDEVI B, NAGAIAH P, PADMASRI A H, et al. Studies on dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone over mesoporous SiO₂ supported copper catalysts [J]. *Journal of Chemical Sciences*, 2017, 129(5): 601-608.
- [10] ALI I, KON'KOVA T, VANCHURIN V, et al. Novel nano-dispersed copper catalysts for cyclohexanol dehydrogenation: Synthesis, physico-chemical properties, activity and stability [J]. *Catalysis Letters*, 2024, 154(8): 4446-4456.
- [11] 房德仁, 刘中民, 徐秀峰, 等. 老化时间对Cu/ZnO/Al₂O₃合成甲醇催化剂性能的影响[J]. *燃料化学学报*, 2006, 34(1): 96-99.
- FANG D R, LIU Z M, XU X F, et al. Influence of aging time on the properties of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts for methanol synthesis [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2006, 34(1): 96-99.
- [12] 李忠, 范辉, 郑华艳, 等. 微波辐射对浆态床合成甲醇Cu/ZnO/Al₂O₃催化剂前驱体微观结构及催化性能的影响[J]. *催化学报*, 2010, 31(4): 471-478.
- LI Z, FAN H, ZHENG H Y, et al. Influence of microwave irradiation on precursor microstructure and catalytic performance of Cu/ZnO/Al₂O₃ for slurry methanol synthesis [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2010, 31(4): 471-478.
- [13] 常苏杰, 徐晨阳, 吴涛, 等. 老化时间对Cu/SiO₂催化乙酸加氢制乙醇的影响[J]. *天然气化工—C1化学与化工*, 2020, 45(6): 25-30+74.
- CHANG S J, XU C Y, WU T, et al. Effect of aging time on catalytic performance of Cu/SiO₂ for hydrogenation of acetic acid to ethanol [J]. *Natural Gas Chemical Industry*, 2020, 45(6): 25-30+74
- [14] CHEN X, CUI Y Y, WEN C, et al. Continuous synthesis of methanol: Heterogeneous hydrogenation of ethylene carbonate over Cu/HMS catalysts in a fixed bed reactor system [J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(72): 13776-13778.
- [15] DING J, POPA T, TANG J K, et al. Highly selective and stable Cu/SiO₂ catalysts prepared with a green method for hydrogenation of diethyl oxalate into ethylene glycol [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 209: 530-542.
- [16] FRIDMAN V Z, DAVYDOV A A. Dehydrogenation of cyclohexanol on copper-containing catalysts: I. The influence of the oxidation state of copper on the activity of copper sites [J]. *Journal of Catalysis*, 2000, 195(1): 20-30.
- [17] FRIDMAN V Z, DAVYDOV A A, TITIEVSKY K. 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] GONG J L, YUE H R, ZHAO Y J, et al. Synthesis of ethanol via syngas on Cu/SiO₂ catalysts with balanced Cu⁰—Cu⁺ sites [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(34): 13922-13925.
- [19] BAWAKED S, NARASIMHARAO K. Structural and catalytic properties of copper silicate nanomaterials [J]. *Scientific Reports*, 2020, 10: 518.