

Mg 改性 NiGa 类水滑石催化醇选择氧化性能

陈 川, 薛叙明

(常州工程职业技术学院 化学与材料工程学院, 江苏 常州 213164)

摘要: 采用共沉淀法制备了系列 Mg 改性的 NiGa 类水滑石催化剂 ($\text{Ni}_2\text{Mg}_x\text{Ga-LDHs}$, $x=0, 1$ 和 2), 采用 XRD、SEM、FTIR、ICP 及 Hammet 指示剂分析了催化剂的结构、组成及表面碱含量, 考察了 $\text{Ni}_2\text{Mg}_x\text{Ga-LDHs}$ 在催化氧气选择性氧化醇制醛反应中的性能。结果表明: Mg 的引入可以有效提高催化剂的表面碱性及其催化醇的选择氧化性能, 在苯甲醇 1 mmol、均三甲苯 5 mL、 $\text{Ni}_2\text{Mg}_2\text{Ga-LDH}$ 0.5 g、反应温度 120 °C、 O_2 流速 10 mL/min 的条件下反应 4 h, 苯甲醇的转化率和苯甲醛的选择性均达到 99% 以上。此催化体系具有较好的底物适用性。催化剂 $\text{Ni}_2\text{Mg}_2\text{Ga-LDH}$ 重复使用 4 次后其活性与选择性未见明显降低, 表明该催化剂具有较好的稳定性。

关键词: 醇; 类水滑石; 选择性氧化; 醛; 碱性; 催化技术

中图分类号: O625 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2018) 11-1900-06

Selective Oxidation of Alcohol to Aldehyde Catalyzed by Mg Modified NiGa Hydrotalcite-like Compounds

CHEN Chuan, XUE Xu-ming

(School of Chemical and Materials Engineering, Changzhou Vocational Institute of Engineering, Changzhou 213164, Jiangsu, China)

Abstract: A series of Mg modified NiGa hydrotalcite-like compounds ($\text{Ni}_2\text{Mg}_x\text{Ga-LDHs}$, $x=0, 1$ and 2) were prepared by coprecipitation method. The structure, composition and the amount of surface basic site of the samples were characterized by XRD, SEM, FTIR, ICP and Hammet indicators method. The performances of these catalysts in the selective oxidation of alcohol to aldehyde was investigated. The results indicated that introduction of Mg could not only efficiently improve the surface basicity of the catalysts but also enhance their catalytic activity in the selective oxidation of alcohol. Under the selected conditions (benzyl alcohol 1 mmol, mesitylene 5 mL, $\text{Ni}_2\text{Mg}_2\text{Ga-LDH}$ 0.5 g, reaction temperature 120 °C, O_2 10 mL/min, reaction time 4 h), the conversion of benzyl alcohol and the selectivity of benzaldehyde reached above 99%. The catalytic system could tolerate various substrates. The catalytic activity and selectivity of catalyst $\text{Ni}_2\text{Mg}_2\text{Ga-LDH}$ did not decrease significantly after being reused 4 times, indicating this catalyst had high stability.

Key words: alcohol; hydrotalcite-like compounds; selective oxidation; aldehyde; base; catalysis technology

Foundation item: Jiangsu Education Department, Construction of Brand Speciality in 2015 in Jiangsu Province (PPZY2015B178)

醛类化合物是重要的精细化工中间体, 广泛应用于医药、香料和染料等行业^[1-2]。醇的选择性氧化是合成醛类化合物的重要方法, 与过氧化物〔包括 H_2O_2 及过氧化叔丁醇 (TBHP) 等〕相比^[3-4], 采用分子氧作为氧化剂在经济和环保方面更具优势, 更符合绿色化学的发展趋势。醇氧化生成醛的反应过

程中, 常生成苯甲酸及苯甲酸苄酯等副产物。高选择性获得目标产物醛的关键是设计开发环境友好的高效催化剂。目前, 用于此反应的非均相催化剂主要包括: 改性分子筛催化剂^[5-6], 杂多酸^[4]及类水滑石化合物 (Layered Double Hydroxides, LDHs)^[7-8]等。

虽然将贵金属 (如 Ru、Pd、Au 等) 负载于 LDHs

载体上可形成在醇的氧化反应中具有优异催化性能的负载型催化剂^[9-11], 但贵金属催化剂较为昂贵, 在实际使用中难以实现其规模应用。设计开发基于过渡金属直接改性的类水滑石催化材料, 成本较低, 且制备方法简单, 具有更好的应用前景。含 Ni 类水滑石已被发现在醇的选择性氧化制醛反应中具有较好的催化性能。Kawabata^[12]等采用共沉淀法制备 NiAl-LDH 催化剂, 在优化条件下, 苯甲醛的选择性为 81.4%, 收率为 56.2%。Zhou^[13-14]等发现 NiMgAl 和 NiGa 类水滑石表面的碱性位可以促进醇分子中 O—H 键的活化, 从而提高了其催化醇氧化反应的活性。

类水滑石是一种典型的碱性层状材料, 其层板中的金属和层间阴离子可以在一定范围内调变, 进而获得具有不同组成和物化性质的催化材料。基于前人的研究, 将 Mg 引入到 NiGa 类水滑石结构中, 进一步提高其表面碱性, 有可能实现其催化氧化性能的提升。因此, 本文制备了不同 Mg 含量的 NiMgGa 类水滑石催化剂 ($\text{Ni}_2\text{Mg}_x\text{Ga-LDHs}$, $x=0, 1$ 和 2), 对其结构、组成及物化性质进行了表征, 并考察了其催化分子氧选择性氧化醇制醛反应的性能, 为相关醛类化合物的绿色合成奠定基础。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 NaOH 、 Na_2CO_3 、乙腈、甲苯、1,4-二氧六环、*N,N*-二甲基甲酰胺、硝基苯、二苯醚、均三甲苯, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、溴百里酚蓝、苯甲醇、4-甲基苯甲醇、4-甲氧基苯甲醇、4-三氟甲基苯甲醇、4-硝基苯甲醇、4-氯苯甲醇、2-吡啶甲醇、2-氯苯甲醇、2-甲基苯甲醇、3-苯基-2-丙烯醇、3, 7-二甲基-6-辛烯-1-醇, 分析纯, 安耐吉试剂公司; 氧气, 工业纯, 华阳气体有限公司; 实验用水为蒸馏水。

D/max 2500PC 型 X 射线衍射仪, 日本理学公司; PROTÉGÉ 460 型傅里叶变换红外光谱分析仪, 美国 Nicolet 公司; Vista-AX 型电感耦合等离子体光谱仪, ICP, 美国 Varian 公司; GCMS-2010 型气质联用仪, 日本 Shimadzu 公司; SUPRA-55 型扫描电子显微镜, 德国蔡司公司; A90 型气相色谱仪, 上海仪盟电子科技有限公司; 雷磁 PHS-3C pH 计, 上海仪电科学仪器股份有限公司。

1.2 方法

1.2.1 $\text{Ni}_2\text{Mg}_x\text{Ga-LDHs}$ 催化剂的制备

分别称取 11.6 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.04 mol)、

10.3 g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.04 mol) 和 5.1 g $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.02 mol) 溶于 100 mL 去离子水中配制成混合溶液; 分别称取 8.0 g NaOH (0.2 mol) 和 7.1 g Na_2CO_3 (0.067 mol) 溶于 100 mL 去离子水中配制成混合溶液。在 25 °C 水浴条件下, 向 100 mL 去离子水中同时滴加上述配制好的两种金属混合溶液与碱性混合溶液, 剧烈搅拌。缓慢滴加, 用 pH 计检测体系的 pH 值, 控制体系 $\text{pH}=10.0 \pm 0.5$, 滴加完成后, 继续搅拌 6 h 后于 70 °C 下陈化 12 h, 抽滤, 用去离子水洗涤至中性, 70 °C 干燥 24 h, 研磨成粉末, 得到 $\text{Ni}_2\text{Mg}_x\text{Ga-LDH}$ 。改变 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的用量 (分别为 0 和 5.2 g), 采用相同的方法, 得到不同 Ni/Mg/Ga 比值的 $\text{Ni}_2\text{Mg}_x\text{Ga-LDHs}$ ($x=0$ 和 1)。

1.2.2 催化剂总碱量的测定

称取约 0.1 g $\text{Ni}_2\text{Mg}_x\text{Ga-LDHs}$ ($x=0, 1$ 和 2) 样品分散于 2 mL 乙醇溶液中, 滴加 3~4 滴溴百里酚蓝指示剂, 剧烈搅拌均匀, 用精确配制好的 0.025 mol/L 苯甲酸的乙醇溶液滴定计算^[15]。

1.2.3 催化醇选择性氧化制醛的反应

以苯甲醇氧化制苯甲醛为例: 称取底物苯甲醇 1 mmol, 氯苯 0.5 mmol, 催化剂 0.5 g, 溶剂 5 mL 缓慢加入到反应管中。旋紧后, 氧气置换 3 次并持续通入氧气, 磁力搅拌, 升温至设定温度, 反应过程中取样监测, 通过气相色谱内标法 (氯苯为内标) 分析苯甲醇的转化率以及苯甲醛的选择性, 色谱柱为 SE-30 毛细管柱 (30 m×0.25 mm×0.25 μm)。除了反应时间, 底物拓展实验步骤和反应条件与苯甲醇的氧化反应相同, 反应过程通过气相色谱法监测, 采用面积归一法计算收率, 用气质联用仪对产物进行定性分析。

2 结果与讨论

2.1 Mg 改性 NiGa 类水滑石的结构表征

$\text{Ni}_2\text{Mg}_x\text{Ga-LDHs}$ ($x=0, 1$ 和 2) 样品的 XRD 测试结果见图 1。

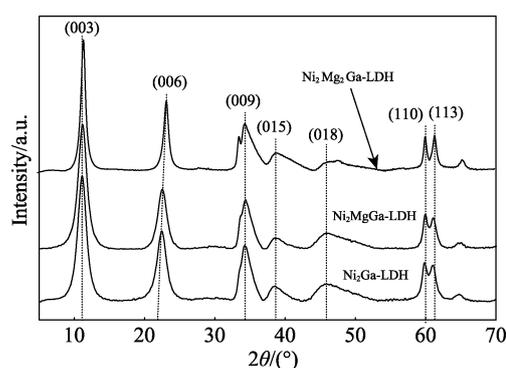


图 1 $\text{Ni}_2\text{Mg}_x\text{Ga-LDHs}$ ($x=0, 1$ 和 2) 样品的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD patterns of $\text{Ni}_2\text{Mg}_x\text{Ga-LDHs}$ ($x=0, 1$ and 2) samples

如图 1 所示, 所有样品均显示出类水滑石结构的特征衍射峰, 在 $2\theta = 11.5^\circ$ 和 23.3° 附近尖锐且对称的衍射峰分别对应于 (003) 和 (006) 面, 宽且不对称的 (009)、(015) 和 (018) 面的衍射峰分别出现在 34.5° , 39.0° 和 46.6° 附近^[16-17]。在 $2\theta = 60^\circ$ 、 63° 出现的对应于平面 (110) 和 (113) 处的衍射峰可以说明阴离子和阳离子在结构中的排列有序性^[18-19]。从 XRD 图中可以看出: 随着 Mg 含量的增加, 类水滑石结构的有序性呈逐渐升高趋势, 这可能是由于 Mg 更易于形成水滑石结构。

$\text{Ni}_2\text{Mg}_2\text{Ga-LDH}$ 样品的 SEM 图见图 2。

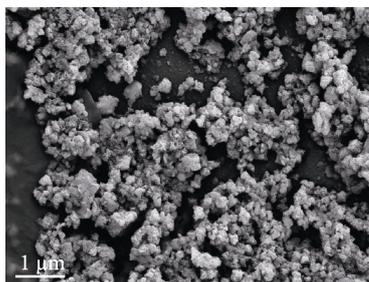


图 2 $\text{Ni}_2\text{Mg}_2\text{Ga-LDH}$ 样品的 SEM 图
Fig. 2 SEM image of $\text{Ni}_2\text{Mg}_2\text{Ga-LDH}$ sample

如图 2 所示, 样品出现了层板状团聚晶体, 这些片状结晶边面交错粘结形成水滑石所特有“Sand-rose”状表面形态^[20], 具有层状材料所特有的结构特点, 与文献报道一致^[21-22]。

$\text{Ni}_2\text{Mg}_x\text{Ga-LDHs}$ ($x=0, 1$ 和 2) 样品的 FTIR 谱图见图 3。

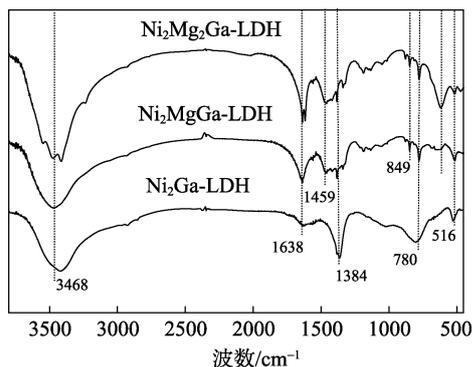


图 3 $\text{Ni}_2\text{Mg}_x\text{Ga-LDHs}$ ($x=0, 1$ 和 2) 样品的 FTIR 谱图
Fig. 3 FTIR spectra of $\text{Ni}_2\text{Mg}_x\text{Ga-LDHs}$ ($x=0, 1$ and 2) samples

如图 3 所示, 由于层羟基和层间水分子的强烈的一OH 伸缩振动, 所有样品在 3468 cm^{-1} 附近有较强且宽的谱带^[23], 可能是由于中间层中的羟基和水分子之间氢键影响。在 1638 cm^{-1} 处的吸收峰说明样品中水分子的存在。在 1384 cm^{-1} 处尖锐的吸收峰对应于 CO_3^{2-} 的伸缩振动, 说明类水滑石层间存在 CO_3^{2-} 阴离子。在 $1000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 内, 这些吸收峰与碳酸根

的 ν_2 与 ν_4 振动及类水滑石层板中 M—O 键的晶格振动有关^[24-25]。

表 1 为不同 Mg 含量的 NiGa 类水滑石的 ICP 及碱量分析数据。

表 1 不同 Mg 含量 NiMgGa 类水滑石的 ICP 及碱量分析结果

Table 1 Analytic results of ICP and the amount of basic sites of the samples with different Mg contents

样品	$n(\text{Ni}) : n(\text{Mg}) : n(\text{Ga})$	$H_- = 7.6\sim 10.0$ 碱性位含量/(mmol/g)
$\text{Ni}_2\text{Ga-LDH}$	2.1 : 0 : 1	0.20
$\text{Ni}_2\text{MgGa-LDH}$	2.3 : 1.0 : 1	0.22
$\text{Ni}_2\text{Mg}_2\text{Ga-LDH}$	2.3 : 1.9 : 1	0.26

如表 1 所示, ICP 测定的 $n(\text{Ni}) : n(\text{Mg}) : n(\text{Ga})$ 与投料量基本相等, 说明制备过程中体系的 pH 适中, Ni^{2+} 、 Mg^{2+} 及 Ga^{3+} 沉淀完全。使用 Hammett 指示剂法分析催化剂中的碱性位点而不是通过 $\text{CO}_2\text{-TPD}$ (CO_2 的程序升温脱附), 是因为在 $\text{CO}_2\text{-TPD}$ 分析中 LDH 样品必须进行高温预处理, 这势必会破坏 LDH 样品的结构。表 1 数据表明, Mg 的引入可以显著提高催化剂表面碱性位的含量, 与 $\text{Ni}_2\text{Ga-LDH}$ 相比, $\text{Ni}_2\text{Mg}_2\text{Ga-LDH}$ 表面碱性位数量明显升高, 表明在类水滑石结构中引入 Mg 是提高其表面碱性位数量的有效方法。为了研究催化剂表面碱性对其催化性能的影响, 在模型反应中首先选择碱性位含量最高的 $\text{Ni}_2\text{Mg}_2\text{Ga-LDH}$ 作催化剂。

2.2 Mg 改性 NiGa 类水滑石的催化性能

2.2.1 反应溶剂的影响

以苯甲醇氧化制苯甲醛为模型反应, 以 0.5 g $\text{Ni}_2\text{Mg}_2\text{Ga-LDH}$ 为催化剂, 在苯甲醇 1 mmol 、溶剂 5 mL 、 O_2 10 mL/min 、 80°C 、反应时间 4 h 条件下, 首先考察了反应溶剂的影响, 结果见表 2。

表 2 溶剂对反应的影响
Table 2 Effect of solvent on the reaction

序号	溶剂	苯甲醇转化率/%	苯甲醛选择性/%
1	甲苯	86.6	>99
2	1,4-二氧六环	<5	>99
3	<i>N,N</i> -二甲基甲酰胺	28.3	>99
4	硝基苯	33.5	>99
5	二苯醚	74.1	>99
6	均三甲苯	89.8	>99

从表 2 可以看出, 溶剂的极性对反应的活性具有显著影响, 但对苯甲醛的选择性影响较小, 几乎观测不到过氧化产物苯甲酸的生成。反应结果显示, 弱极性溶剂 (甲苯和均三甲苯) 有利于苯甲醇的氧

化, 这与以 TBHP 为氧化剂的情况不同, 说明在 $\text{Ni}_2\text{Mg}_2\text{Ga-LDH}$ 催化下, 苯甲醇的氧气氧化体系可能未经过自由基中间体^[3,8]。在 $\text{Ni}_2\text{Mg}_2\text{Ga-LDH}$ 催化体系中, 甲苯和均三甲苯作溶剂时可得到较高的苯甲醇转化率。由于均三甲苯具有比甲苯更高的沸点, 为了能够在更宽的温度范围内考察温度对此反应的影响, 在后面的实验中选择均三甲苯作为反应溶剂。

2.2.2 反应温度的影响

以 0.5 g $\text{Ni}_2\text{Mg}_2\text{Ga-LDH}$ 为催化剂, 在苯甲醇 1 mmol、均三甲苯 5 mL、 O_2 10 mL/min、反应时间为 4 h 条件下, 考察了反应温度对苯甲醇氧化反应的影响, 结果见图 4。

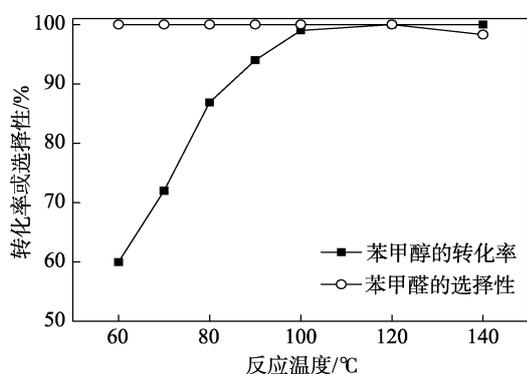


图 4 温度对反应的影响

Fig. 4 Effect of temperature on the reaction

如图 4 所示, 在 60~120 °C 内, 产物苯甲醛的选择性均保持在 99% 以上, 未发现苯甲酸。进一步升高温度至 140 °C, 苯甲醛的选择性略有下降。说明 $\text{Ni}_2\text{Mg}_2\text{Ga-LDH}$ 催化氧化苯甲醇的体系可以实现选择性氧化, 这可能跟催化剂表面的碱性有关, 因为在酸性条件下, 苯甲醛更易发生自动氧化生成苯甲酸。另外, 随着温度的升高, 苯甲醇的转化率显著提高, 在 120 °C 时, 苯甲醇的转化率达到 99.8% 以上。因此, 最佳反应温度为 120 °C。

2.2.3 不同催化剂的性能比较

在上述优化结果的基础上, 分别称取 0.5 g 不同催化剂, 在苯甲醇 1 mmol、均三甲苯 5 mL、120 °C、 O_2 10 mL/min、120 °C、反应时间为 4 h 条件下, 比较了不同催化剂的催化性能, 结果见表 3。

表 3 不同催化剂的催化活性

Table 3 Catalytic activity of different catalysts

催化剂	苯甲醇转化率/%	苯甲醛选择性/%	TON
空白	0	—	—
$\text{Ni}_2\text{Ga-LDH}$	91.6	>99	0.30
$\text{Ni}_2\text{MgGa-LDH}$	94.5	>99	0.42
$\text{Ni}_2\text{Mg}_2\text{Ga-LDH}$	>99	>99	0.51

注: —表示没有该项数据。

如表 3 所示, NiMgGa 类水滑石在苯甲醇的氧化反应中明显表现出催化活性, 以 $\text{Ni}_2\text{Mg}_2\text{Ga-LDH}$ 为催化剂, 苯甲醇在 4 h 即可接近完全转化。在相同反应条件下, Mg 改性的 NiGa 类水滑石的催化活性随 Mg 含量的增加呈升高趋势, 说明催化剂表面的碱性有利于其催化性能的提高, 这跟文献报道的结果一致^[13-14]。结合溶剂和温度对此反应的影响结果分析, $\text{Ni}_2\text{Mg}_2\text{Ga-LDH}$ 催化苯甲醇分子氧化过程中, 可能未经过自由基中间体。苯甲醇首先与 Bronsted 碱性位 (OH) 反应生成醇盐, 然后其 α -H 转移到邻位的 Ni 原子, 从而形成了产物苯甲醛^[13-14]。 $\text{Ni}_2\text{Mg}_2\text{Ga-LDH}$ 表面较多的碱性位促进了苯甲醇的第一步活化, 进而表现出最高的催化活性。

本文进一步比较了不同催化剂在相同条件下的转化数 (TON)。由表 3 可以看出, 虽然不同催化剂转化率的差别较小, 但是 $\text{Ni}_2\text{Mg}_2\text{Ga-LDH}$ 的转化数明显高于其他催化剂, 说明 Mg 改性 NiGa 类水滑石可以有效提升其催化活性。

2.2.4 催化剂的重复使用性能

反应结束后, 滤出催化剂, 并用乙腈洗涤, 120 °C 条件下烘干 12 h 后, 在 $\text{Ni}_2\text{Mg}_2\text{Ga-LDH}$ 0.5 g、苯甲醇 1 mmol、均三甲苯 5 mL、120 °C、 O_2 10 mL/min、反应时间为 4 h 条件下进行重复实验, 结果见图 5。

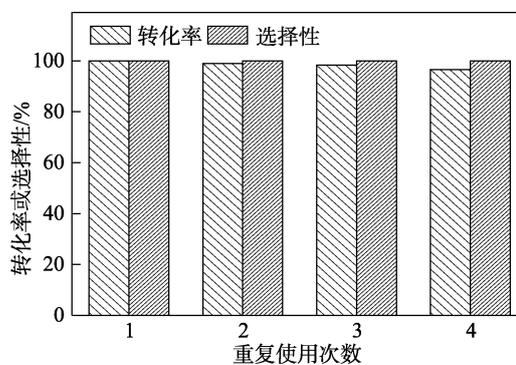


图 5 $\text{Ni}_2\text{Mg}_2\text{Ga-LDH}$ 的重复使用性能

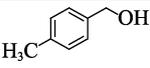
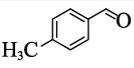
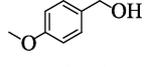
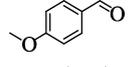
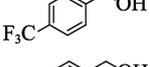
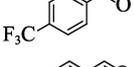
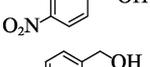
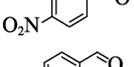
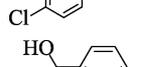
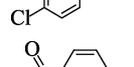
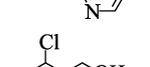
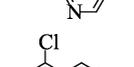
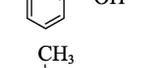
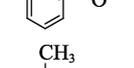
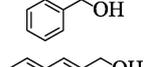
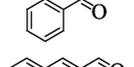
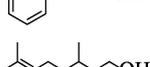
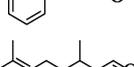
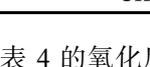
Fig. 5 Recycled ability of $\text{Ni}_2\text{Mg}_2\text{Ga-LDH}$

如图 5 所示, 重复使用 4 次后苯甲醛的选择性仍然保持在 99% 以上, 苯甲醇的转化率未见明显降低。表明 $\text{Ni}_2\text{Mg}_2\text{Ga-LDH}$ 在苯甲醇液相氧化反应中具有较好的稳定性和重复使用性。

2.2.5 $\text{Ni}_2\text{Mg}_2\text{Ga-LDH}$ 在其他醇类化合物氧化反应中的性能

基于 NiMgGa 类水滑石在苯甲醇氧气氧化反应中的优异催化性能, 在 $\text{Ni}_2\text{Mg}_2\text{Ga-LDH}$ 0.5 g、底物 1 mmol、均三甲苯 5 mL、120 °C、 O_2 10 mL/min 条件下, 进一步考察了 $\text{Ni}_2\text{Mg}_2\text{Ga-LDH}$ 在其他醇类化合物氧化反应中的催化活性, 结果见表 4。

表 4 $\text{Ni}_2\text{Mg}_2\text{Ga-LDH}$ 在其他醇类化合物氧化反应中的性能
Table 4 Catalytic oxidation of varied alcohols under $\text{Ni}_2\text{Mg}_2\text{Ga-LDH}$

序号	底物	产物	时间/h	收率/%
1			4	91
2			24	95
3			16	85
4			1	>99
5			24	81
6			16	>99
7			24	85
8			11	86
9			4	>99
10			48	8

在表 4 的氧化反应中,未发现其他产物。对于苯甲醇衍生物,对位被给电子基团(序号 1~2)和吸电子基团(序号 3~5)取代的底物均能顺利地氧化成对应的醛,其中,对硝基苯甲醇表现出最高的反应活性(序号 4),可能是由于硝基的强吸电性促进 O—H 键的活化。与苯甲醇类似,2-吡啶甲醇在反应 16 h 后转化率可达到 98%(序号 6)。对于邻位取代的苯甲醇,其活性均有所降低(序号 7~8),可能是由于邻位基团影响了底物分子与催化剂表面的吸附。在 3-苯基-2-丙烯醇的氧化反应中,底物在 4 h 内基本完全转化(序号 9)。然而,此催化体系在脂肪醇的氧化反应中,活性较低,反应 48 h 后,3,7-二甲基-6-辛烯-1-醇的转化率只有 8%(序号 10),这可能主要因为脂肪醇 α -H 的活性比芳香醇的低,影响了氧化反应过程中 α -C—H 的断裂。

3 结论

(1) 采用共沉淀法制备了系列 Mg 改性的 NiGa 类水滑石催化剂,结构表征结果表明样品均形成了类水滑石结构。

(2) Mg 的引入可以有效提高 NiGa 类水滑石催化剂表面碱性位的数量及其在醇分子氧化制醛反应中的催化性能。与 $\text{Ni}_2\text{Ga-LDH}$ 相比, $\text{Ni}_2\text{Mg}_2\text{Ga-LDH}$ 表面碱性位含量由 0.20 mmol/g 升至 0.26 mmol/g,苯甲醇的转化率由 91.6%提高至 99%。

(3) $\text{Ni}_2\text{Mg}_2\text{Ga-LDH}$ 在醇的选择性氧化反应中表现出较高的催化活性,优化条件下,苯甲醇的收率达到 99%以上;重复使用 4 次后,催化剂的活性无明显下降。

(4) NiMgGa 类水滑石催化剂在芳香醇的选择性氧化反应中具有较高的活性,而在脂肪醇的分子氧化中活性较低。

参考文献:

- [1] Wu Xingan (吴鑫干), Yin Juanjuan (尹娟娟), Hu Zaijun (胡在君). Process in benzaldehyde synthesis[J]. *Speciality Petrochemicals* (精细石油化工), 2002, (4): 57-63.
- [2] Chu Chaosen (褚朝森), Wang Xiaoli (王晓丽), Hu Yutao (胡玉涛), et al. Catalyzed oxidation of alcohols by 2,2,6,6-tetramethyl-N-peridinyloxy with sodium bromate and ferric chloride as accelerators[J]. *Chinese Journal Applied Chemistry* (应用化学), 2015, (6): 666-670.
- [3] Liu Jie (刘杰), Zhou Weiyou (周维友), Wu Zhong (吴中), et al. Selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde catalyzed by $\text{Co}_2/\text{Al}/\text{Mg}_x$ hydrotalcite-like materials in liquid phase[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry* (应用化学), 2015, (9): 1033-1039.
- [4] Su Hao (苏浩), Yang Chun (杨春). Selective oxidation of benzyl alcohol catalyzed by polyoxometalates: A green recyclable catalytic system with high performance[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry* (应用化学), 2014, (8): 958-964.
- [5] Hanshemian S, Sedrpoushan A, Eshbala F H. Co-zeolite imidazolate frameworks (ZIF-9@Zeolite) as heterogen catalyst for alcohols oxidation[J]. *Catalysis Letters*, 2017, 147(1): 196-203.
- [6] Liu C, Wu Q, Peng J J, et al. Mesostucture controllable ZSM-5 single crystals supported Pd/transition metal oxides: Efficient and reusable catalysts for selective oxidation under aerobic conditions[J]. *Journal of Porous Materials*, 2017, 24(2): 297-303.
- [7] Zhou W Y, Chen D W, Cui A J, et al. Aerobic oxidation of alcohols to carbonyl compounds catalyzed by N-hydroxyphthalimide (NHPI) combined with CoTPP-Zn₂Al-LDH[J]. *Journal of Chemical Sciences*, 2017, 129(3): 295-299.
- [8] Zhou W Y, Pan J G, Wu Z, et al. Efficient catalytic oxidation of alcohol to carbonyl compounds over CoFe hydrotalcites[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(87): 84106-84112.
- [9] Ma Shuai (马帅), Chen Zheng (陈郑), Wang Jiayi (王家喜). Preparation of GO doped Zn-Al LDHs supported palladium gold catalysts and their catalytic performances[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress* (化工进展), 2017, 36(11): 4087-4092.
- [10] Wang H, Shi Y Y, Masatake H, et al. Aerobic oxidation of benzyl alcohol in water catalyzed by gold nanoparticles supported on imidazole containing crosslinked polymer[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2017, 536: 27-34.
- [11] He Y, Feng J, Brett G L, et al. Oxidation of aliphatic alcohols by using precious metals supported on hydrotalcite under solvent- and base-free conditions[J]. *Chem Sus Chem*, 2015, 8(19): 3314-3322.
- [12] Kawabata T, Shinozuka Y, Ohishi Y. Nickel containing Mg-Al hydrotalcite-type anionic clay catalyst for the oxidation of alcohols with molecular oxygen[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005, 236(1/2): 206-215.
- [13] Sun F A, Zhou J C, Zhou W Y, et al. Efficient aerobic oxidation of alcohols catalyzed by NiGa hydrotalcites in the absence of any additives[J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42: 4029-4235.
- [14] Zhou W Y, Tao Q Y, Pan J G, et al. Effect of basicity on the catalytic properties of Ni-containing hydrotalcites in the aerobic oxidation of alcohol[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2016, 425: 255-265.

(下转第 1941 页)