

硅藻土铜铋基催化剂炔醛化反应合成 1,4-丁炔二醇的研究

陈可祥, 林柯静, 郑体彦, 王 鹏, 高 峰, 杨桂花*

(石油天然气精细化工教育部/自治区重点实验室, 新疆大学化学化工学院, 新疆 乌鲁木齐 830046)

摘要:利用浸渍法及固相研磨法制备了以硅藻土为载体的铜铋基催化剂,并在常压进行炔醛化反应合成 1,4-丁炔二醇。对制备的催化剂进行 XRD、H₂-TPR、SEM、TEM 及氮气低温吸附脱附等表征分析。结果表明,固相研磨法制备的铜铋基催化剂拥有最好的催化活性,常压反应 7 h 甲醛的转化率为 70%,1,4-丁炔二醇的选择性为 86%,与商业催化剂的活性相当。这主要归因于该催化剂比表面积较大、氧化铜颗粒较小(12 nm),氧化铜能够在硅藻土表面及孔洞内较均匀分散,具有较多的活性中心。

关键词:1,4-丁炔二醇;氧化铜;催化剂;分散性

中图分类号:530.2420

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)03-0130-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.03.026

Synthesis of 1,4-butynediol via ethynylation of formaldehyde over Cu/Bi/kieselguhr catalyst

CHEN Ke-xiang, LIN Ke-jing, ZHENG Ti-yan, WANG Peng, GAO Feng, YANG Gui-hua*

(Key Laboratory of Oil & Gas Fine Chemicals of Ministry of Education and Xinjiang Uyghur Autonomous Region, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

Abstract: Cu-Bi based catalysts loaded on kieselguhr are prepared by impregnation and solid grinding methods, respectively, and applied in the ethynylation of formaldehyde for synthesis of 1,4-butynediol. These catalyst samples are characterized by XRD, H₂-TPR, SEM, TEM, N₂ adsorption/desorption. It is found that Cu-Bi based catalyst prepared by solid grinding method exhibits the higher catalytic activity, over which the conversion of formaldehyde can reach 70% and the selectivity of 1,4-butynediol achieves 86% after the reaction has performed for 7 h under atmospheric pressure. The performance is equivalent to that of commercial catalyst. It is attributed to the catalysts with the bigger surface area, smaller CuO particles size and CuO well dispersed in kieselguhr, forming more active centers.

Key words: 1,4-butynediol; CuO; catalyst; dispersity

1,4-丁炔二醇可被催化氢化为重要的化工原料 1,4-丁二醇。1,4-丁二醇可用于生产四氢呋喃、 γ -丁内酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚丁二酸丁二醇酯、聚氨酯及新型涂料、增塑剂等,广泛应用于精细化工领域^[1]。

2018 年,我国 1,4-丁二醇生产总量为 200.6 万 t^[2]。炔醛法是我国生产 1,4-丁二醇的主要生产工艺^[3]。早在 1939 年,德国 Reppe 博士^[4]提出乙炔和甲醛在乙炔金属盐的作用下发生炔醛化反应合成 1,4-丁炔二醇。Kirchner 等^[5]提出炔醛化反应中发挥催化效果的是乙炔铜的络合物。为避免生成副产物聚炔,加入铋及铋的化合物可以有效抑制 Cu(I) 还原为 Cu(0),从而避免形成聚炔^[6]。利用沉淀法制备

的含铋的人工孔雀石催化剂能够得到 1,4-丁炔二醇 95% 的收率,99% 的选择性^[7]。郑艳等^[8]制备的 CuO-Bi₂O₃/SiO₂-MgO 催化剂中 CuO 具有较高的分散度,容易被还原为稳定的炔铜络合物,表现出较好的炔化反应活性与丁炔二醇选择性。本课题组利用沉淀法和浸渍法制备了无载体粉状铜铋催化剂及以 MCM-41 为载体的铜铋催化剂,探讨了催化剂的结构对炔醛化反应合成 1,4-丁炔二醇性能的影响^[12]。铜铋催化剂中活性组分氧化铜的质量分数、颗粒大小、分散情况以及与助剂氧化铋、载体的协同作用对催化活性有着较大的影响。载体 MCM-41 比表面积较大,有利于高度分散氧化铜颗粒,氧化铋有利于减小氧化铜颗粒并与其进行电子转移从而稳

收稿日期:2020-05-06;修回日期:2021-01-04

基金项目:新疆维吾尔自治区自然科学基金(2019D01C046);新疆大学博士科研启动基金(BS160226);国家级大学生创新训练计划项目(201910755022)

作者简介:陈可祥(1999-),男,本科,研究方向为催化剂的制备,chenkx2020@163.com;杨桂花(1977-),女,博士,副教授,研究方向为催化剂的制备及应用,通讯联系人,274178662@qq.com。

定亚铜物种。硅藻土是以 SiO_2 为主要成分的一种天然多孔性骨架结构的沉积岩材料,具有较大的空隙度、比表面积、良好的热稳定性,在我国储量丰富、价格低廉,被广泛地用作催化剂载体^[13-14]。

笔者以硅藻土为载体,利用浸渍法及固相研磨法制备了铜铋硅藻土催化剂,并通过炔醛化反应评价其催化活性。对制备的催化剂进行相关结构表征,探讨催化剂的结构与催化活性的关联,丰富了铜铋催化剂的种类,为工业开发铜铋催化剂奠定一定的基础。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

称取 10 g 硅藻土于圆底烧瓶中,加入 40 mL 3 mol/L 盐酸,于 70℃ 搅拌 3 h。过滤、洗涤至滤液呈中性。将滤饼烘干并于 600℃ 焙烧 2 h,得到处理过的硅藻土。将一定质量的硅藻土加入硝酸铜和硝酸铋混合溶液中,并将混合液均匀搅拌 4 h 后,旋蒸,烘干,焙烧(400℃、4 h),得到浸渍法制备的催化剂 Cat. 1。将一定质量的硅藻土加入硝酸铜、硝酸铋和尿素的混合液中,均匀搅拌混合液 4 h 后,旋蒸,烘干,焙烧(400℃、4 h),得到催化剂 Cat. 2。称取一定质量硝酸铜、硝酸铋、尿素和硅藻土于研钵中研磨 4 h,然后烘干,焙烧(400℃、4 h),得到固相研磨法制备的催化剂 Cat. 3。催化剂中的铜质量分数为 25%,铋质量分数为 8%。为进行催化剂的活性比较,购买了商业催化剂 MK(铜质量分数为 36%,铋质量分数为 5%)。

1.2 催化剂的表征

硅藻土及催化剂的 XRD 表征分析在 Bruker D8 Advance(德国)型 X 射线衍射仪上进行,Cu 靶, K_α 辐射($\lambda=0.15418\text{ nm}$),管电压为 40 kV,管电流为 40 mA,扫描范围为 10~80°。催化剂的 H_2 -TPR 分析在国产 TP-5080 装置上进行。硅藻土及催化剂的 TEM 表征分析在 H-600(日本)透射电子显微镜上进行。硅藻土及催化剂的 SEM 表征分析在日立 TM3030 型(日本)电子显微镜上进行。硅藻土及催化剂的 N_2 低温吸附-脱附测定在 Autosorb iQ2 型(美国康塔公司生产)自动物理吸附仪上进行。采用 Brunauer-Emmett-Teller(BET)方法计算样品的比表面积。采用 Barrett-Joyner-Halenda(BJH)方法利用脱附曲线计算样品孔容及孔径分布。

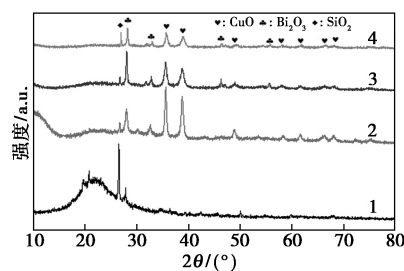
1.3 催化剂进行炔醛化反应评价

将一定量的催化剂和甲醛溶液(质量分数为 20%)放入 50 mL 三颈瓶中,用 Na_2CO_3 - NaHCO_3 的缓冲液调节反应液 pH 为 7~8,均匀搅拌混合溶液。缓慢通入少量氮气排除三颈瓶中的空气,逐渐升温至 75℃,通入乙炔气体。催化剂经过 4~9 h 的活化过程后,升温至 90℃,保持乙炔平稳通入反应体系,反应一段时间后停止反应。反应体系中改通入氮气排除乙炔,并降低反应温度至室温。过滤反应混合液,收集滤液及滤饼并称量。分析滤液中甲醛质量分数以及 1,4-丁炔二醇的质量分数。1,4-丁炔二醇的定量分析采用岛津 GC-2010 plus(日本)型气相色谱仪,1,4-丁二醇为内标,RTX-5 毛细管柱(0.25 mm×30 m),FID 检测器。滤液中未转化的甲醛采用亚硫酸钠法滴定。

2 结果与分析

2.1 XRD 表征

样品的 XRD 谱图如图 1 所示。由图 1 中可以看出,硅藻土以 21.6° 为中心的峰是无定型 SiO_2 的衍射峰,在 20.8、26.6° 的峰是石英的衍射峰^[15]。利用浸渍法制备的铜铋/硅藻土催化剂中硅藻土无定型 SiO_2 衍射峰几乎消失,石英的衍射峰依然存在,峰强有所降低。在 35.5、38.7° 出现了氧化铜的衍射峰(PDF#:48-1548),峰形尖锐,氧化铜晶体颗粒较大。在 27.9、32.7、46.2° 出现氧化铋的衍射峰(PDF#:27-0050)。利用谢乐公式计算氧化铜粒径大小为 21 nm(见表 1)。与 Cat. 1 相同,Cat. 2 和 Cat. 3 均在 35.5、38.7° 出现氧化铜的衍射峰,在 27.9、32.7、46.2° 出现氧化铋的衍射峰。但是氧化铜的衍射峰峰形明显变矮且较宽,表明氧化铜颗粒变小^[16]。由谢乐公式计算 Cat. 2 和 Cat. 3 的氧化铜粒径大小均为 12 nm。加入一定量的尿素制备的催化剂 Cat. 2 以及固相研磨法制备的催化剂 Cat. 3 有利于减小活性物种氧化铜的粒径。

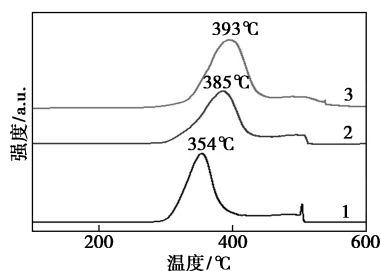


1—硅藻土;2—Cat. 1;3—Cat. 2;4—Cat. 3

图 1 样品的 XRD 谱图

2.2 H₂-TPR 表征

催化剂的 H₂-TPR 谱图如图 2 所示。由图 2 中可以看出,催化剂 Cat. 1 在 354℃ 的还原峰为氧化铜还原为铜单质的峰,出现在 500℃ 的还原峰为较难还原的氧化铈的还原峰。催化剂 Cat. 2 中的氧化铜的还原峰出现在 385℃,Cat. 3 中的氧化铜的还原峰继续升高至 393℃^[17]。在 H₂-TPR 谱图中,影响氧化铜还原温度的因素主要是氧化铜颗粒大小以及氧化铜与载体作用的强弱。通常是氧化铜颗粒越小,或者与载体作用力越弱则还原温度越低。在 XRD 谱图中,通过谢乐公式计算出 Cat. 2 和 Cat. 3 中的氧化铜粒径(12 nm)小于 Cat. 1 中的氧化铜粒径(21 nm),但是在 H₂-TPR 谱图中 Cat. 2 和 Cat. 3 中氧化铜的还原温度却比 Cat. 1 中的氧化铜还原温度高,说明在 Cat. 2 和 Cat. 3 中氧化铜与载体的作用较强,这种情况说明催化剂中氧化铜较稳定,不会因流失而降低催化剂的活性。

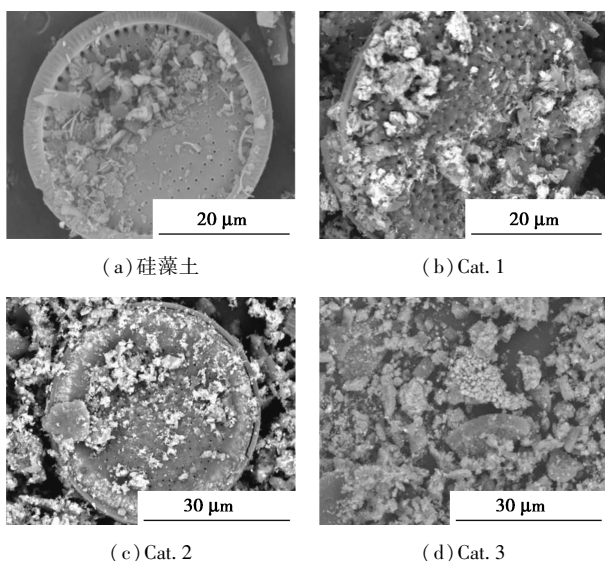


1—Cat. 1; 2—Cat. 2; 3—Cat. 3

图 2 催化剂的 H₂-TPR 谱图

2.3 SEM 表征

载体及催化剂的 SEM 图如图 3 所示。由图 3 中可以看出,硅藻土为大小约 30 μm 的筛盘结构,



(a) 硅藻土

(b) Cat. 1

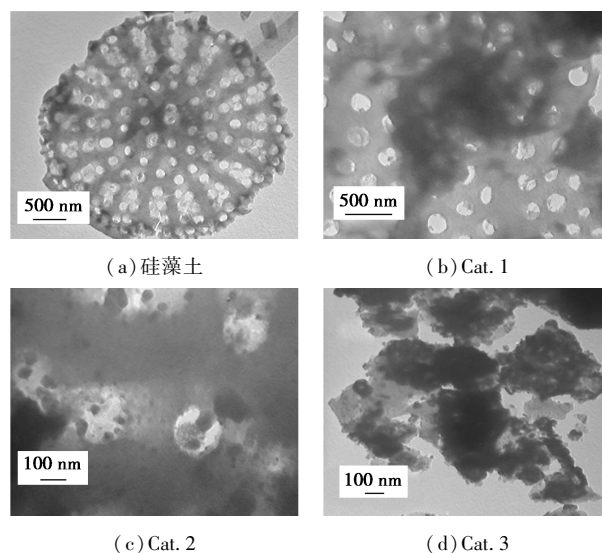
(c) Cat. 2 (d) Cat. 3

图 3 载体及催化剂的 SEM 谱图

筛盘上有丰富的孔洞^[18]。Cat. 1 表面变得粗糙,铜铈物种颗粒较大,团聚较严重,但是依然保留有筛盘结构。Cat. 2 筛盘表面铜铈物种颗粒明显减小,而且分布较均匀。Cat. 3 筛盘被大量破坏,但是铜铈物种颗粒较小,分布较均匀。

2.4 TEM 表征

载体及催化剂 TEM 图如图 4 所示。由图 4(a)中可以看出,硅藻土中的筛盘表面拥有丰富的孔洞,孔径约为 100 nm。由图 4(b)可以看出,Cat. 1 中可见大量团聚的铜物种覆盖在硅藻土孔洞表面。由图 4(c)可以看出,Cat. 2 可以清楚看见硅藻土表面及孔洞内有颗粒较小的氧化铜物种,分散相对均匀。说明添加尿素制备负载铜铈催化剂 Cat. 2 氧化铜的粒径较小,氧化铜分散较均匀。由图(d)中可以看出,Cat. 3 的筛盘已经碎裂,但是依然存在介孔,并且氧化铜物种颗粒较小、均匀分散^[19]。



(a) 硅藻土

(b) Cat. 1

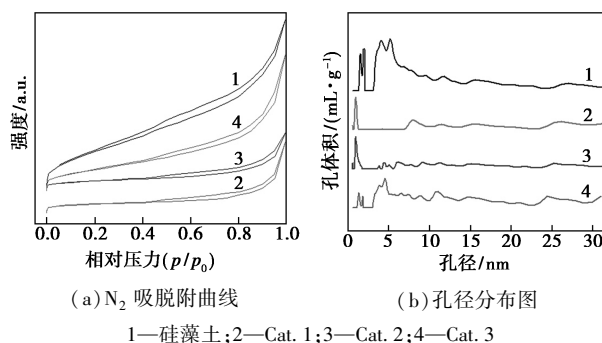
(c) Cat. 2

(d) Cat. 3

图 4 载体及催化剂 TEM 谱图

2.5 N₂ 吸脱附

载体及催化剂的 N₂ 吸脱附曲线及孔径分布图如图 5 所示,硅藻土及负载铜铈催化剂的结构性质见表 1。



(a) N₂ 吸脱附曲线

(b) 孔径分布图

1—硅藻土; 2—Cat. 1; 3—Cat. 2; 4—Cat. 3

图 5 载体及催化剂的 N₂ 吸脱附曲线及孔径分布

表1 硅藻土及负载铜铋催化剂的结构性质

	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径分布/ nm	CuO 粒径 ^① / nm
硅藻土	32	0.06	7.2	—
Cat. 1	7.0	0.03	14	21
Cat. 2	7.8	0.02	10	12
Cat. 3	17	0.05	11	12

注:①CuO 粒径由席勒公式计算得到。

从图5(a)中可以看出,硅藻土及负载铜铋物种后,在相对压力为零时,氮气吸附量集聚上升,说明有大量微孔存在^[20];相对压力在0.47~0.95之间存在明显的滞后环,是 N_2 吸附-脱附曲线IV型等温线,表明硅藻土及负载后的催化剂内部存在介孔。从图5(b)中可以看出,催化剂Cat.1的孔径范围在3~7.5 nm的介孔明显减少,催化剂Cat.2在此范围的介孔也有所减少,说明浸渍法制备的催化剂会破坏载体低孔径的介孔结构。而固相研磨法制备的催化剂Cat.3保留有介孔结构并产生了新的介孔。

由表1中可以看出,硅藻土比表面积为 $32 \text{ m}^2/\text{g}$,孔容为 $0.06 \text{ cm}^3/\text{g}$,平均孔径分布为7.2 nm。负载铜铋物种后,Cat.1和Cat.2催化剂的比表面积下降到 $7.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $7.8 \text{ m}^2/\text{g}$,而孔容下降到 $0.03 \text{ cm}^3/\text{g}$ 和 $0.02 \text{ cm}^3/\text{g}$,平均孔径增加至14 nm和10 nm,说明浸渍法制备催化剂过程中破坏了载体的低孔径的介孔结构。而Cat.3的比表面积为 $17 \text{ m}^2/\text{g}$,孔容为 $0.05 \text{ cm}^3/\text{g}$,平均孔径为11 nm,也说明使用固相研磨法制备的铜铋催化剂相比浸渍法制备的铜铋催化剂保留了较多的介孔结构。

2.6 催化剂进行炔醛化反应合成1,4-丁炔二醇

催化剂Cat.1、Cat.2、Cat.3及商业催化剂MK进行炔醛化反应评价,反应7 h后,对反应液进行甲醛质量含量的测定以及1,4-丁炔二醇的气相色谱分析,得到甲醛转化率($X_{\text{HCHO}}\%$)以及1,4-丁炔二醇的收率($Y_{\text{B3D}}\%$)和选择性($S_{\text{B3D}}\%$),结果如表2所示。由表2可以看出,催化剂Cat.1对于甲醛的转化率最高(72%),但是对1,4-丁炔二醇的选择性最低(61%),故1,4-丁炔二醇的收率最低(44%)。催化剂Cat.3体现了最高的1,4-丁炔二醇的收率(60%)及选择性(86%)。而催化剂Cat.2对1,4-丁炔二醇的收率及选择性分别为49%及80%,高于催化剂Cat.1的活性,但是低于催化剂Cat.3的活性。而商业催化剂MK在相同的反应条件下对甲醛的转化率为69%,对1,4-丁炔二醇的收率和选择性分别为62%、90%。Cat.3与商业催化剂MK活性相当。

表2 不同催化剂的炔醛化反应评价结果

	甲醛转化率/%	1,4-丁炔二醇收率/%	选择性/%
Cat. 1	72	44	61
Cat. 2	61	49	80
Cat. 3	70	60	86
MK	69	62	90

由XRD、SEM、TEM表征结果发现,相比Cat.1中的氧化铜,Cat.3中氧化铜物种颗粒较小,并且均匀分散在硅藻土载体的表面,是Cat.3催化活性较高的主要原因。固相研磨法制备的Cat.3,尿素与铜物种形成络合物前驱体,有利于催化剂拥有较多的活性中心。研磨还改变硅藻土的大孔结构而增加其介孔结构,使Cat.3拥有较高的比表面积。由 H_2 -TPR谱图分析,Cat.3具有较高的还原温度,氧化铜与载体有较强的相互作用,有利于稳定铜物种避免脱溶。Cat.2与催化剂Cat.3相比,结构特点相似,但是炔醛化反应活性略低。浸渍法破坏了硅藻土的介孔结构,比表面积较小,而研磨法减少了硅藻土的大孔结构,但保持介孔结构及微孔结构,增加了比表面积,这是Cat.3催化活性比Cat.2及Cat.1好的根本原因。

3 结论

通过浸渍法及固相研磨法制备了以硅藻土为载体的铜铋催化剂。固相法制备的催化剂具有较高的炔醛化反应性能,与商业催化剂的活性相当。相比浸渍法制备的催化剂,固相研磨法制备的催化剂比表面积较大,氧化铜较小,分散较均匀,与硅藻土相互作用较强。尿素有利于提高催化剂中氧化铜的分散度,减小氧化铜的粒径大小。固相研磨法有利于减少硅藻土大孔结构,提高载体的表面积。2种制备方法制备的铜铋基催化剂对炔醛化反应都有一定的催化效果,制备方法简单、容易操作、成本较低,具有较大的市场应用价值。

参考文献

- [1] Trotus I T, Zimmermann T, Schüth F. Catalytic reactions of acetylene: A feedstock for the chemical industry revisited [J]. Chemical Reviews, 2014, 114: 1761-82.
- [2] 伍小明. 我国1,4-丁二醇的市场分析[J]. 精细与专用化学品, 2018, 26(11): 13-15.
- [3] 陈海红. 1,4-丁二醇生产工艺及其技术进展[J]. 精细石油化工进展, 2014, 15(1): 46-58.
- [4] Reppe W, Keyssner E. Production of alkinols: US, 2232867 [P]. 1941-02-25.
- [5] Kirchner J R. Ethynylation catalyst, catalyst preparation, and process: US, 3650985 [P]. 1972-03-21.

(下转第139页)

- [5] Antonucci V, Coleman J, Ferry J B, *et al.* Toxicological assessment of 2-methyltetrahydrofuran and cyclopentyl methyl ether in support of their use in pharmaceutical chemical process development[J]. *Organic Process Research & Development*, 2011, 15(4): 939–941.
- [6] Bisz E, Szostak M. 2-Methyltetrahydrofuran: A green solvent for iron-catalyzed cross-coupling reactions[J]. *Chemsuschem*, 2018, 11(8): 1290–1294.
- [7] Casas A, Ramos M J, Perez A. Adsorption equilibrium and kinetics of methyl acetate/methanol and methyl acetate/water mixtures on zeolite 5A[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 220: 337–342.
- [8] Zhang K, Lively R P, Noel J, *et al.* Adsorption of water and ethanol in MFI-type zeolites[J]. *Langmuir*, 2012, 28(23): 8664–8673.
- [9] Ivanova E, Kostova M A, Koumanova B. Kinetics of water and alcohol vapors adsorption on natural zeolite[J]. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2010, 5(6): 869–881.
- [10] Liang H, Gao H, Kong, *et al.* Adsorption equilibrium and kinetics of tetrahydrofuran+water solution mixture on zeolite 4A[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2006, 51(1): 119–122.
- [11] Carton A, Gonzalez G, La Torre A I D, *et al.* Separation of ethanol-water mixtures using 3A molecular sieve[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2007, 39(2): 125–132.
- [12] Sun H, Shen B, Liu J. N-Paraffins adsorption with 5A zeolites; The effect of binder on adsorption equilibria[J]. *Separation and Purification Technology*, 2008, 64(1): 135–139.
- [13] Llanorestrepo M, Mosquera M A. Accurate correlation, thermochemistry, and structural interpretation of equilibrium adsorption isotherms of water vapor in zeolite 3A by means of a generalized statistical thermodynamic adsorption model[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2009, 283(1): 73–88.
- [14] Xu P J, Tang Y Y, Zhang G J, *et al.* Molecular dynamics simulation of organic solvents based on the coarse-grained model[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2011, 27(8): 1839–1846.
- [15] Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1918, 40(9): 1361–1403.
- [16] Tan I A W, Ahmad A L, Hameed B H. Adsorption of basic dye using activated carbon prepared from oil palm shell; Batch and fixed bed studies[J]. *Desalination*, 2008, 225(13): 13–28.
- [17] Gabruš E, Nastaj J, Tabero P, *et al.* Experimental studies on 3A and 4A zeolite molecular sieves regeneration in TSA process: Aliphatic alcohols dewatering-water desorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 259: 232–242.
- [18] Ho Y, Mckay G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat[J]. *Water Research*, 2000, 34(3): 735–742.
- [19] Ho Y. Review of second-order models for adsorption systems[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 136(3): 681–689.
- [20] Ho Y, Mckay G. Sorption of dye from aqueous solution by peat[J]. *Chemical Engineering Journal*, 1998, 70(2): 115–124.
- [21] Jeppu G P, Clement T P, Barnett M O, *et al.* A modified batch reactor system to study equilibrium-reactive transport problems[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2012, 129: 2–9.
- [22] Turiel E, Perezconde C, Martinesteban A. Assessment of the cross-reactivity and binding sites characterisation of a propazine-imprinted polymer using the Langmuir-Freundlich isotherm[J]. *Analyst*, 2003, 128(2): 137–141. ■
-
- (上接第 133 页)
- [6] 杨桂花, 王吉德, 徐世美, 等. 炔醛法合成 1,4-丁炔二醇催化剂研究进展[J]. *材料导报*, 2014, 28(19): 68–74.
- [7] 杜建强, 邓少亮, 孙继光, 等. 合成 1,4-丁炔二醇的孔雀石催化剂研究[J]. *辽宁化工*, 2016, 45: 677–678.
- [8] 郑艳, 孙自瑾, 王永钊, 等. CuO-Bi₂O₃/SiO₂-MgO 催化剂的制备及炔化性能[J]. *分子催化*, 2012, (3): 233–238.
- [9] 王志鹏, 牛珠珠, 班丽君, 等. 不同晶相 TiO₂ 负载 Cu₂O 催化甲醛乙炔化反应[J]. *高等学校化学学报*, 40(2): 334–341.
- [10] Li H T, Ban L J, Niu Z Z, *et al.* Application of Cu_xO-Fe₃O₄ Nanocatalysts in Ethynylation of Formaldehyde[J]. *Nanomaterials*, 2019, 9: 1301–1316.
- [11] Wang Z P, Ban L J, Meng P F, *et al.* Ethynylation of formaldehyde over CuO/SiO₂ catalysts modified by Mg species; Effects of the existential states of Mg species[J]. *Nanomaterials*, 2019, 9: 1137–1158.
- [12] Yang G H, Yu Y M, Tahir M U, *et al.* Promotion effect of Bi species in Cu/Bi/MCM-41 catalysts for 1,4-butanediol synthesis by ethynylation of formaldehyde[J]. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2019, 127(1): 42–436.
- [13] Liu P, He H P, Wei G L, *et al.* An efficient catalyst of manganese supported on diatomite for toluene oxidation; Manganese species, catalytic performance, and structure-activity relationship[J]. *Micro-porous and Mesoporous Materials*, 2017, 239: 101–110.
- [14] Toshtay K, Auezov A B. Hydrogenation of vegetable oils over a palladium catalyst supported on activated diatomite[J]. *Catalysis in Industry*, 2020, 12: 7–15.
- [15] Guo S F, Shi L. Synthesis of succinic anhydride from maleic anhydride on Ni/diatomite catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2013, 212: 137–141.
- [16] Du X Q, Huang J W, Feng Y Y, *et al.* Flower-like 3D CuO microsphere acting as photocatalytic water oxidation catalyst[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2016, 37: 123–134.
- [17] Wang Z P, Ban L J, Meng P F, *et al.* Ethynylation of formaldehyde over binary Cu-based catalysts; Study on synergistic effect between Cu⁺ species and acid/base sites[J]. *Nanomaterials*, 2019, 9: 1038–1054.
- [18] Sun Z M, Bai C H, Zheng S L, *et al.* A comparative study of different porous amorphous silica minerals supported TiO₂ catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2013, 458: 103–110.
- [19] Yue C J, Yao S S, Gu L P. Diatomite-entrapped hydrosulfate catalysts for the efficient nitration of toluene with nitric acid[J]. *Journal of Porous Material*, 2015, 22: 455–464.
- [20] Santos S C G, Machado S W M, Garrido Pedrosa A M, *et al.* Development of micro-mesoporous composite material of the ZSM-12/MCM-41 type for the CO₂ adsorption[J]. *Journal of Porous Material*, 2015, 22: 1145–1151. ■