

氮掺杂介孔碳纳米球负载铂催化剂 在肉桂醛选择性加氢中的催化性能研究

刘雯欣^{1,2}, 李丹³, 王平¹, 张朋¹, 张伟¹, 鲁墨弘¹, 李明时¹, 朱劼^{1,2*}

(1.常州大学石油化工学院, 江苏常州 213164;

2.生物质高效炼制及高质化利用国家地方联合工程研究中心, 江苏常州 213164;

3.常州大学药学院, 江苏常州 213164)

摘要:以多巴胺为碳源和氮源、F127 为软模板制备氮掺杂有序介孔碳纳米球 (NOMCS), 并以其为载体制备 Pt 催化剂 (Pt/NOMCS)。通过 TEM、XPS、OEA、Raman 和 N₂ 吸附等手段对材料进行表征。将制备的 Pt/NOMCS 用于肉桂醛 (CAL) 选择性加氢模型反应, 并研究其催化性能。结果表明, 与商用介孔炭 (MC) 和活性炭 (AC) 负载 Pt 催化剂 (Pt/MC 和 Pt/AC) 相比, Pt/NOMCS 在 CAL 选择性加氢中显示出较高的催化活性 (反应速率常数 $k = (0.37 \pm 0.02) \text{ h}^{-1}$) 和选择性 (转化率为 90% 时的肉桂醇选择性约为 75%)。循环实验 4 次后, Pt/NOMCS 显示出较好的可回收性能。

关键词:氮掺杂; 碳纳米球; Pt; 催化剂; 肉桂醛; 选择性加氢

中图分类号: TQ032.4

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)01-0178-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2022.01.036

Nitrogen-doped mesoporous carbon nanospheres supported platinum catalyst and its catalytic performance in selective hydrogenation of cinnamaldehyde

LIU Wen-xin^{1,2}, LI Dan³, WANG Ping¹, ZHANG Peng¹, ZHANG Wei¹, LU Mo-hong¹,
LI Ming-shi¹, ZHU Jie^{1,2*}

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

2.National & Local Joint Engineering Research Center of Biomass Refining and High-quality Utilization,

Changzhou 213164, China; 3.School of Pharmacy, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Nitrogen-doped ordered mesoporous carbon nanospheres (NOMCS) are synthesized by using dopamine as carbon-nitrogen sources and F127 as soft template. NOMCS are further employed as carrier to prepare Pt catalyst (Pt/NOMCS). The prepared materials are characterized by means of transmission electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, organic element analysis, Raman spectroscopy and N₂ adsorption. Pt/NOMCS is used in the selective hydrogenation of cinnamaldehyde (CAL), and its catalytic performance is evaluated. In comparison to mesoporous carbon supported Pt catalyst (Pt/MC) and activated carbon supported one (Pt/AC), Pt/NOMCS exhibits a higher catalytic activity (reaction rate constant $k = (0.37 \pm 0.02) \text{ h}^{-1}$) and a higher selectivity for cinnamyl alcohol (about 75% selectivity at 90% CAL conversion). Additionally, Pt/NOMCS shows good recyclability after 4 cycles of uses.

Key words: nitrogen-doped; carbon nanospheres; platinum; catalyst; cinnamaldehyde; selective hydrogenation

α, β -不饱和醛选择性加氢复杂的反应途径和产物的多样性备受人们关注^[1-4]。以肉桂醛 (CAL) 为例, 对其分子中不同位置的不饱和键进行加氢, 可分别得到 2 种不饱和中间产物—苯丙醛 (HCAL) 和肉桂醇 (COL); 对其进一步加氢最终得到苯丙醇 (HCOL)。其反应路径如图 1 所示。苯丙醛和肉桂醇在精细化工、医药、食品添加剂、香料、农药等领域应用广泛^[5-7], 是 2 种重要的不饱和精细中间体。由于 C=O 在热力学上较 C=C 更为稳定, 导致肉桂醛催化加氢的中间产物多为苯丙醛, 而对肉桂醇

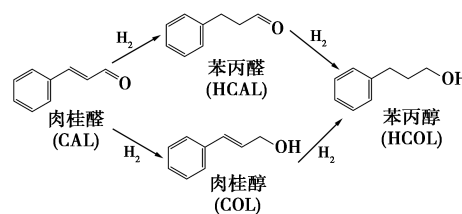


图 1 肉桂醛选择性加氢反应路径

的选择性较低^[8-9]。因此, 研制具有高催化活性和不饱和醇选择性的加氢催化剂, 对科学研究和实际应用都具有重要的意义。研究人员以肉桂醛选择性

收稿日期: 2021-02-21; 修回日期: 2021-11-09

基金项目: 国家自然科学基金 (21676029); 江苏省研究生实践创新计划 (SJCX20_0988)

作者简介: 刘雯欣 (1996-), 女, 硕士研究生, 研究方向为纳米材料与催化加氢, 920795274@qq.com; 朱劼 (1977-), 男, 博士, 教授, 研究方向为纳米材料与工业催化, 通讯联系人, zhujie@cczu.edu.cn。

催化加氢为模型反应,对影响反应速率和产物选择性的一些重要因素如催化剂活性中心^[5,10-14]、溶剂^[8,15]、催化剂载体及其表面化学性质^[3,16-17]等进行了广泛研究。如在研究金属活性中心时发现,Os、Ir 和 Pt 等贵金属对 C=O 加氢产物的选择性较高;而 Ni、Rh 和 Pd 等对 C=C 加氢产物的选择性较高^[18]。

近年来,新型碳纳米材料石墨烯(Graphene)、纳米碳纤维(CNFs)和介孔碳分子筛(MC),因具有比表面积大、机械强度高、电子传递性能优良等特点而被认为是理想的加氢催化剂载体^[14,19-22]。如 Sun 等^[16]以还原性氧化石墨烯为载体负载 Pt 纳米颗粒(Pt/RGO)用于肉桂醛选择性加氢反应。当肉桂醛转化率为 90%时,肉桂醇的选择性达 70%,远高于活性炭负载 Pt 催化剂(Pt/AC)。

然而,由于碳纳米材料表面活性基团较少,不利于金属纳米颗粒在其表面负载,导致制备的催化剂活性较低。为解决这个问题,通常先使用强氧化剂(如浓硝酸)对碳纳米材料进行预处理,在其表面引入亲水基团以增加金属纳米颗粒的锚定位点^[23-24]。此处理过程繁琐且污染较重,限制了其应用。而在碳纳米材料中掺入一些杂原子(如 B、N、F、P 等)则是一种有效的替代方案。如通过在碳骨架内引入氮原子,一方面增加其表面金属纳米颗粒的锚定位点,提高其分散性;另一方面使氮掺杂的碳纳米材料表面产生碱性位点。这些位点在催化反应中可以作为潜在的活性位点,提高催化剂的催化活性^[22-23,25-26]。Nagpure 等^[22]以三聚氰胺为氮源,采用硬模板法合成掺氮介孔碳,并进一步制备 Pd 催化剂(Pd/NMC)。该催化剂在肉桂醛选择性加氢中显示出较高的催化活性。

与硬模板法相比,采用软模板法制备氮掺杂介孔碳的操作简便,形貌和孔结构有序,并易于调节,为大规模生产氮掺杂介孔碳提供可能^[27-28]。笔者以 F127 为软模板,成功合成氮掺杂有序介孔碳纳米球(NOMCS);并以其为载体制备 Pt 催化剂(Pt/NOMCS)。以肉桂醛选择性加氢为模型反应,研究载体及其表面性质对催化性能的影响。

1 试剂与仪器

无水乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)、氢氧化铵(NH_4OH),分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;硼氢化钠(NaBH_4)、肉桂醛($\text{C}_9\text{H}_8\text{O}$)、苯丙醛($\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$)、肉桂醇($\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$)、苯丙醇($\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$)、Pluronic F127 表面

活性剂($\text{EO}_{106}\text{PO}_{70}\text{EO}_{106}$)、1,3,5-三甲苯(C_9H_{12})、盐酸多巴胺($\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_2\cdot\text{HCl}$),分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司生产;去离子水(H_2O),自制;介孔碳(MC)和活性炭(AC)载体,常州介孔催化材料有限公司生产; H_2 、 N_2 ,高纯,常州市武进华阳气体有限公司生产;异丙醇($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$),分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司生产;氯铂酸水合物($\text{H}_2\text{PtCl}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$),天津希恩思生化科技有限公司生产。

高压反应釜,100 mL,定制;气相色谱分析仪(GC),SP-7820 型,山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司生产;透射电子显微镜(TEM),JEM-2011 型,日本理学株式会社生产;物理吸附仪(BET),ASAP 2020 型,美国 Micromeritics 公司生产;X 射线光电子能谱仪(XPS),Thermo Scientific K-Alpha 型,美国生产;有机元素分析仪(OEA),vario micro cube,德国 Elementar 公司生产;拉曼光谱仪(Raman),SENTERRA,德国 bruker 公司生产。

2 实验方法

2.1 氮掺杂有序介孔碳纳米球(NOMCS)的制备

以 Pluronic F127 为模板、无水乙醇和蒸馏水为有机助溶剂、盐酸多巴胺为氮源和碳源,制备 NOMCS。具体方法:称取 8.0 g Pluronic F127,溶于 800 mL 50% 乙醇溶液中,室温下搅拌 3 h;加入 4.0 g 盐酸多巴胺,30℃ 下搅拌 2 h;缓慢滴加 16 mL 1,3,5-三甲苯(TMB),搅拌不少于 5 h;缓慢滴加 40 mL 浓氨水(NH_4OH),搅拌 12 h,得到介孔 TMB/F127/PDA 纳米球聚合物;之后将形成的聚合物离心,用乙醇、蒸馏水、乙醇交替洗涤 2 次,60℃ 真空干燥过夜;在 N_2 气氛中、600℃ 煅烧 3 h,得到 NOMCS,研磨备用。

2.2 NOMCS 负载 Pt 催化剂(Pt/NOMCS)的制备

利用 NaBH_4 水相还原法制备 1.0% Pt 催化剂。具体步骤:1.0 g NOMCS、1.096 g $\text{H}_2\text{PtCl}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液($\rho_{\text{Pt}}=9.12\text{ mg/g}$)和 300 mL 蒸馏水,室温下浸渍搅拌 2 h。然后缓慢滴入 50 mL NaBH_4 水溶液(0.1 g),还原 2 h。反应结束后,用蒸馏水洗涤 3 次,干燥后获得催化剂(Pt/NOMCS)。另外,利用相同的负载方法,以商用介孔碳(MC)和活性炭(AC)为载体分别制备 1.0%的 Pt 催化剂 Pt/MC 和 Pt/AC 作为对照。

2.3 肉桂醛选择性加氢反应

在 100 mL 高压反应釜中依次加入 0.2 g 催化剂、2.0 g CAL、38.0 g 异丙醇溶剂,反应温度为

80℃, H₂ 压力为 2 MPa, 反应时间为 8~9 h。在不同反应时间下取出少量样品, 通过气相色谱 (CP7821 毛细管柱) 检测分析。CAL 转化率 (Con)、产物选择性 (Sel_i, i 分别为 HCAL、COL、HCOL) 计算式分别为:

$$Con = [(C_{CAL}^0 - C_{CAL}) / C_{CAL}^0] \times 100\% \quad (1)$$

$$Sel_i = [C_i / (C_{CAL}^0 - C_{CAL})] \times 100\% \quad (2)$$

式中: C_{CAL} 和 C_i 分别为反应过程中反应物 CAL 和产物 i 的瞬时浓度, mol/L; C_{CAL}⁰ 为 CAL 的初始浓度, mol/L。

Pt/MC 和 Pt/NOMCS 2 种催化剂的反应速率常数 k 计算式为^[29]:

$$\ln(C_0/C_i) = \ln[1/(1-x)] = k \times t \quad (3)$$

式中: x 为 CAL 转化率, %; t 为反应时间, h。

反应结束后, Pt/NOMCS 经离心回收 3 次, 在相同反应条件下进行循环反应实验, 考察催化剂的可回收性能。

3 结果与分析

3.1 氮掺杂有序介孔碳纳米球 (NOMCS) 结构表征

通过 TEM 对所制备 NOMCS 纳米球的形貌进行表征, 如图 2 所示。从图 2(a) 中可以看出, 经测定纳米球粒径为 (100±13) nm。结果表明, 采用软模板法成功制备出粒径均一的 NOMCS 纳米球。进一步通过 N₂ 吸附-脱附测试分析内孔结构特性, 结果如表 1 所示。与商用介孔碳 (MC) 和商用活性炭 (AC) 相比, NOMCS 纳米球的比表面积较低, 仅为前

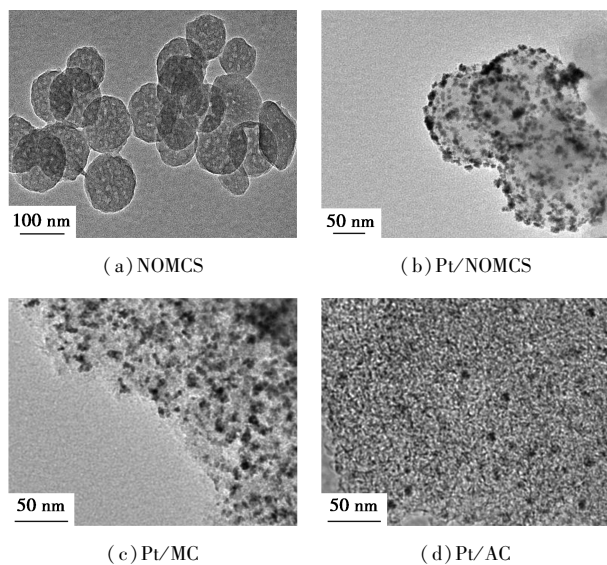


图 2 NOMCS、Pt/NOMCS、Pt/MC 和 Pt/AC 的 TEM 图

表 1 不同碳材料的 N₂ 吸附-脱附表征结果

样品	BET 比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/ nm
NOMCS	576	0.73	8.1
MC	1182	1.43	5.3
AC	810	0.58	2.1

者的一半, 约 576 m²/g; 但其孔径较大, 约 8.1 nm, 呈介孔结构。其介孔结构将有利于反应过程中底物在孔道中的扩散, 大大降低过度加氢的发生。与之相反, AC 平均孔径仅为 2.1 nm, 其结构中存在大量微孔, 虽然比表面积较大, 却不利于传质。

碳材料及其负载 Pt 催化剂表面元素的 XPS 谱图如图 3 所示。由图 3 可知, NOMCS 纳米球表面 C 1s 出现 5 个特征峰, 其中 C—C (sp³) 组分的质量分数最高。而在 N 1s 谱图中出现 4 种氮组成, 其中, 石墨氮组分的质量分数最高。C 1s 和 N 1s 的这些组成结构主要由多巴胺自聚产生。进一步通过 OEA 测得 NOMCS 纳米球中的氮质量分数约为 8.15%, 与制备原料多巴胺中的氮质量分数 (9.14%)

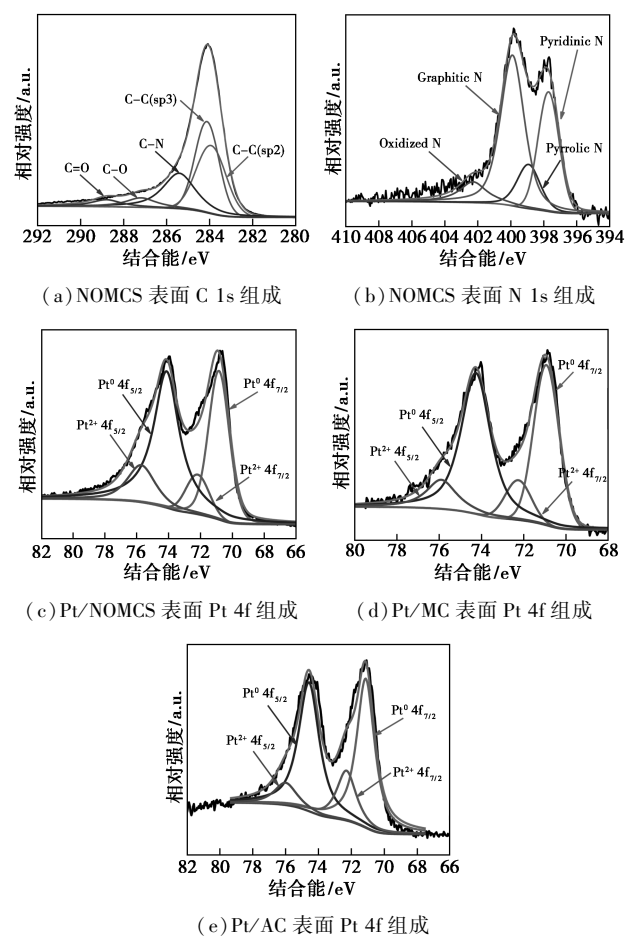


图 3 碳材料及其负载 Pt 催化剂表面元素的 XPS 谱图

接近。结果表明,以多巴胺为碳源和氮源、Pluronic F127 为软模板成功制备出 NOMCS 纳米球。

NOMCS、MC 和 AC 的 Raman 谱图如图 4 所示。

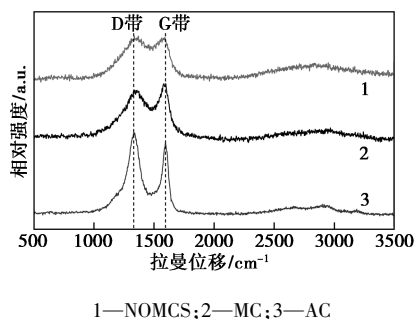


图 4 NOMCS、MC 和 AC 的 Raman 谱图

由图 4 中可以看出, NOMCS 的 D 带 ($1\ 353\ \text{cm}^{-1}$) 和 G 带 ($1\ 575\ \text{cm}^{-1}$) 峰强度之比 $I_D/I_G = 1.0$, 略高于 MC (0.93), 但低于 AC (1.16)。因此, 从 3 种材料的碳原子晶格缺陷看, $AC > \text{NOMCS} > \text{MC}$ 。与 MC 相比, NOMCS 碳晶格缺陷增加是由氮原子的引入和多巴胺本身具有的羟基 ($-\text{OH}$) 导致。这与 XPS 和 OEA 的结果一致。由于氮原子有 1 对孤对电子, 相对碳原子而言, 其电负性更强, 其引入一方面将有利于增加其表面金属纳米颗粒的锚定位点; 另一方面也将有利于其对底物分子吸附性能的提高, 使催化反应更易于发生。

3.2 NOMCS 负载 Pt 催化剂表征

以 NOMCS、MC 和 AC 为载体负载 Pt 催化剂中, Pt 纳米颗粒在载体表面的分布和粒径如表 2 所示。由图 2(b)~图 2(d) 可知, Pt 纳米颗粒在载体 NOMCS 和 MC 表面分布相对均匀、分散性较好。经统计测定, Pt 纳米颗粒在 NOMCS 表面的粒径为 $(4.41 \pm 1.16)\ \text{nm}$, 利用半球模型估算 Pt 分散度为 27.82%; 而其在 MC 表面的粒径为 $(4.94 \pm 1.04)\ \text{nm}$, Pt 分散度为 24.84%。结果表明, 氮原子引入碳骨架后, 增加了载体表面的锚定位点, 有利于金属纳米颗粒在其上分散性的提高。

表 2 Pt 催化剂性质

样品	Pt 负载量 ^① / %	Pt 纳米颗粒粒径 ^② / nm	Pt 分散度 ^③ / %
Pt/MC	0.95	4.94 ± 1.04	24.84
Pt/NOMCS	0.97	4.41 ± 1.16	27.82
Pt/AC	1.03	4.38 ± 1.22	28.01

注: ①通过 ICP-AES 测定; ②在 TEM 图 2(b)~图 2(d) 中随机测定 30~50 个 Pt 纳米颗粒粒径, 并作统计; ③根据半球模型估算, 计算式为:

$$D_{\text{Pt}} = (N_{\text{Surface Pt}}/N_{\text{total Pt}}) \times 100\% \quad (4)$$

式中: $N_{\text{Surface Pt}}$ 为半球形 Pt 纳米颗粒最外层裸露出来的 Pt 原子数; $N_{\text{total Pt}}$ 为半球形 Pt 纳米颗粒中的 Pt 原子总数。

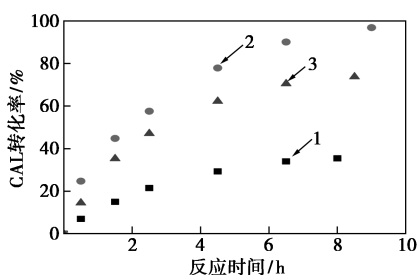
从图 3(c)~图 3(e) 中可以看出, 通过 XPS 进一步分析 Pt/NOMCS、Pt/MC 和 Pt/AC 表面 Pt 元素的组成, 经计算, Pt/NOMCS 表面的 Pt 元素中, 还原态 Pt (即 Pt^0) 约占 Pt 总质量的 78%。相比之下, 其在 Pt/MC 表面占 81%。Pt/NOMCS 上相对 Pt/MC 较多的氧化态 Pt (即 Pt^{2+}) 由 N 原子与 Pt 前体之间的配位作用引起^[30-31]。这与 TEM 测定 Pt 纳米颗粒粒径和分散度的结果相符合, 进一步证明氮掺杂的介孔碳有利于金属纳米颗粒在载体表面的分散。另外, 与 Pt/MC 相比, Pt/NOMCS 上的 Pt 4f 电子结合能向较小的方向移动。如 Pt/MC 上 $\text{Pt}^0 4f_{7/2}$ 的电子结合能为 70.93 eV, 而 Pt/NOMCS 上的 $\text{Pt}^0 4f_{7/2}$ 电子结合能为 70.78 eV, 比 Pt/MC 的低 0.15 eV。由此可见, Pt 纳米颗粒在载体氮位点上吸附的同时, 氮原子上的部分电子向 Pt 表面移动, 引起 Pt 4f 电子结合能的降低。这种电子转移将有利于还原反应的发生, 以提高催化效率。

3.3 Pt/NOMCS 的催化性能评价

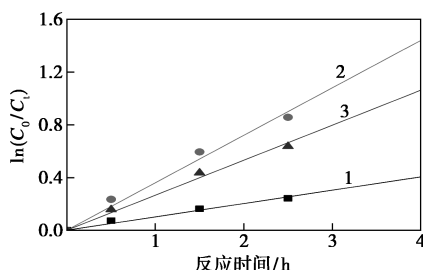
对 Pt/NOMCS 在肉桂醛 (CAL) 选择性加氢反应中的催化性能进行评价, 并与 Pt/MC 和 Pt/AC 进行对照, 结果如图 5 所示。从图 5(a) 中可以看出, Pt/NOMCS 的催化活性远高于 Pt/MC 和 Pt/AC。如 Pt/NOMCS 上的 8 h 时 CAL 转化率约 96%, 而相同时间内, Pt/AC 和 Pt/MC 上的 CAL 转化率仅为 72% 和 35%。由式 (3) 进一步计算其反应速率常数 (k) 分别为 $(0.36 \pm 0.02)\ \text{h}^{-1}$ (Pt/NOMCS)、 $(0.27 \pm 0.01)\ \text{h}^{-1}$ (Pt/AC) 和 $(0.11 \pm 0.005)\ \text{h}^{-1}$ (Pt/MC), 如图 5(b) 所示。Pt/NOMCS 较高的催化活性可归因于 3 个方面: 一是 Pt 纳米颗粒在 NOMCS 上具有较高的分散性; 二是氮原子的引入使催化剂表面产生更多的活性位点, 有利于底物在其上的吸附; 三是由电子转移引起的 Pt 电子结合能降低使催化反应更容易发生。

3 种不同载体负载 Pt 催化剂上的产物选择性如图 6 所示。由图 6 可以看出, Pt/NOMCS 对不饱和醇具有最高的选择性, 约 75%。与之相比, Pt/MC 和 Pt/AC 对 COL 的选择性较低。Pt/NOMCS 较高的 COL 选择性与载体表面性质密切相关。对 NOMCS 载体而言, 氮原子引入后, 其 p 轨道上的孤对电子与 CAL 分子中的苯环易通过 p- π 共轭吸附在一起, 这样更有利于底物分子采用 C=O 吸附模

式斜靠在其附近的 Pt 纳米颗粒表面,从而发生对 C=O 双键的加氢,如图 7 所示。而 MC 上的杂原子



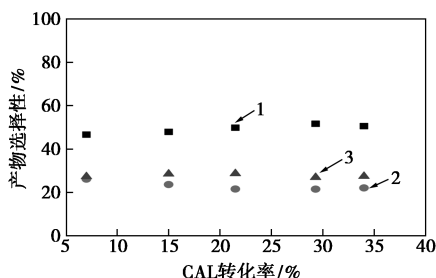
(a) 不同时间内的 CAL 转化率



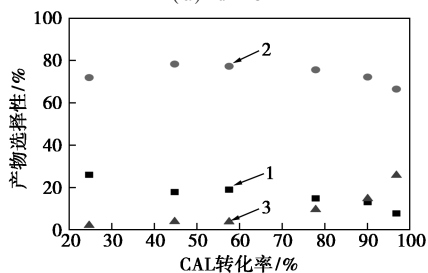
(b) 反应速率常数 k 的计算

1—Pt/MC; 2—Pt/NOMCS; 3—Pt/AC

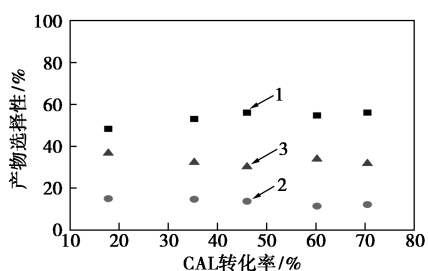
图 5 不同 Pt 催化剂上的肉桂醛加氢催化活性



(a) Pt/MC



(b) Pt/NOMCS



(c) Pt/AC

1—HCAL; 2—COL; 3—HCOL

图 6 不同 Pt 催化剂上产物选择性对比

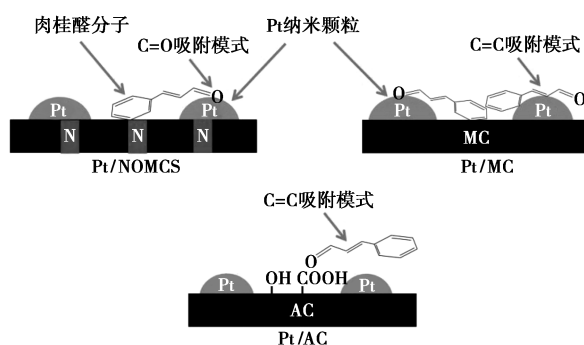


图 7 肉桂醛在不同 Pt 催化剂上的吸附模式

质量分数较低, Raman 谱图(图 4)中也表明 sp^2 杂化的碳原子占比不高 ($I_D/I_G = 0.93$), 碳环缺陷较多, 致使部分 CAL 分子在 Pt/MC 表面以 C=C 吸附模式吸附在 Pt 纳米颗粒上。这种吸附模式引起其对 HCAL 的选择性相对提高。相对于 Pt/NOMCS 和 Pt/MC, Pt/AC 表面的碳环缺陷位最多 ($I_D/I_G = 1.16$), 并含有大量酸性含氧位点, 有利于对 C=O 吸附, 而使 CAL 分子中的 C=C 暴露于 Pt 纳米颗粒上, 导致其对饱和醛的选择性显著提高。另外, Pt/NOMCS 的介孔结构也有利于底物在催化剂孔道内的扩散, 不易发生过度加氢。因此, 在反应过程中, 对过度加氢产物苯丙醇(HCOL)始终保持相对较低的选择性 (<10%)。而 Pt/AC 中由于大量微孔的存在, 使其在反应过程中因孔道内传质阻力较大而引起过度加氢的发生(HCOL 选择性约 35%)。

对 Pt/NOMCS 的重复使用性能进行考察, 结果如表 3 所示。由表 3 中可以看出, 循环 4 次实验后, Pt/NOMCS 显示出较好的可回收性能。催化剂的反应活性虽有所下降, 可对 COL 选择性依然保持稳定。催化剂活性的下降主要由于分离过程中催化剂损失引起。

表 3 Pt/NOMCS 催化剂回收实验

实验次数	CAL 转化率/%	COL 选择性/%
1	90.1	74.2
2	86.7	73.6
3	82.5	71.4
4	79.2	73.1

4 结论

采用软模板法成功制备出氮掺杂有序介孔碳纳米球(NOMCS)。其负载 Pt 催化剂(Pt/NOMCS)在肉桂醛选择性加氢中显示出较高的催化活性和对不

饱和醇(肉桂醇)的较高选择性。这主要归因于氮掺杂后载体表面性质的改善。氮掺杂介孔碳材料作为一种高效的催化剂载体,在选择性加氢反应中具有较大的应用潜力,为未来的多相催化带来了新的前景。

参考文献

- [1] Kalyon N, Hofmann K, Malter J, *et al.* Catalytic activity of nanoscale borides; Co_2B and Ni_7B_3 in the liquid-phase hydrogenation of citral [J]. *Journal of Catalysis*, 2017, 352: 436–441.
- [2] Bailón-García, Esther, Carrasco-Marín, *et al.* Chemoselective Pt-catalysts supported on carbon- TiO_2 composites for the direct hydrogenation of citral to unsaturated alcohols [J]. *Journal of Catalysis*, 2016, 344: 701–711.
- [3] Zhu J, Ding X J, Li D, *et al.* A graphene oxide supported catalyst with thermo-responsive smart surface for selective hydrogenation of cinnamaldehyde [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11: 16443–16451.
- [4] Zhu J, Lu M H, Li M S, *et al.* Effect of structural properties on catalytic performance in citral selective hydrogenation over carbon-titania composite supported Pd catalyst [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2013, 3(3): 737–744.
- [5] Tan Y, Liu X, Zhang L, *et al.* Producing of cinnamyl alcohol from cinnamaldehyde over supported gold nanocatalyst [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2021, 42(3): 470–481.
- [6] 武文涛, 贾颖萍, 尹静梅, 等. 肉桂醛选择性加氢合成肉桂醇的研究进展 [J]. *化工中间体*, 2009, 5(4): 1–5.
- [7] Han Q, Liu Y, Wang D, *et al.* Effect of carbon nanosheets with different graphitization degrees as a support of noble metals on selective hydrogenation of cinnamaldehyde [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(100): 98356–98364.
- [8] Li Y, Cheng H Y, Lin W W, *et al.* Solvent effects on heterogeneous catalysis in the selective hydrogenation of cinnamaldehyde over a conventional Pd/C catalyst [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2018, 8: 3580–3589.
- [9] Weng Z H, Zaera F. Sub-monolayer control of mixed-oxide support composition in catalysts via atomic layer deposition; Selective hydrogenation of cinnamaldehyde promoted by (SiO_2 -ALD)-Pt/ Al_2O_3 [J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(9): 8513–8524.
- [10] Ji X W, Niu X Y, Li B, *et al.* Selective hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamal alcohol over platinum/graphene catalysts [J]. *Chemcatchem*, 2015, 6(11): 3246–3253.
- [11] Singh U K, Vannice M A. Liquid-phase citral hydrogenation over SiO_2 -supported group VIII metals [J]. *Journal of Catalysis*, 2001, 199(1): 73–84.
- [12] 张欢, 阮露娜, 裴安, 等. CuNi 纳米晶的可控合成及 Pt/CuNi 催化剂催化肉桂醛加氢性能 [J]. *化工进展*, 2020, 39(5): 1774–1783.
- [13] Wang Y, Tao Z, Wu B, *et al.* Shape-controlled synthesis of Pt particles and their catalytic performances in the *n*-hexadecane hydroconversion [J]. *Catalysis Today*, 2015, 259: 331–339.
- [14] Shi J J, Nie R, Chen P, *et al.* Selective hydrogenation of cinnamaldehyde over reduced graphene oxide supported Pt catalyst [J]. *Catalysis Communications*, 2013, 41: 101–105.
- [15] Zhang L Q, Winterbottom J M, Boyes A P, *et al.* Studies on the hydrogenation of cinnamaldehyde over Pd/C catalysts [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1998, 72(3): 264–272.
- [16] Sun Z H, Rong Z, Wang Y, *et al.* Selective hydrogenation of cinnamaldehyde over Pt nanoparticles deposited on reduced graphene oxide [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(4): 1874–1878.
- [17] Zaera, Francisco. The surface chemistry of metal-based hydrogenation catalysis [J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(8): 4947–4967.
- [18] Singh U K, Vannice M A. Liquid-phase citral hydrogenation over SiO_2 -supported group VIII metals [J]. *Journal of Catalysis*, 2001, 199(1): 73–84.
- [19] Zhu J, Dou M D, Lu M H, *et al.* Thermo-responsive polymer grafted carbon nanotubes as the catalyst support for selective hydrogenation of cinnamaldehyde: Effects of surface chemistry on catalytic performance [J]. *Applied Catalysis A General*, 2019, 575: 11–19.
- [20] Toebes M L, Nijhuis T A, Jan H, *et al.* Support effects in hydrogenation of cinnamaldehyde over carbon nanofiber-supported platinum catalysts; Kinetic modeling [J]. *Chemical Engineering Science*, 2005, 60(21): 5682–5695.
- [21] Nagendranath M, Filomena G, Manuel F R, *et al.* Selective hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol over mesoporous carbon supported Fe and Zn promoted Pt catalyst [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2008, 339: 159–168.
- [22] Nagpure A S, Gurralla L, Gogoi P, *et al.* Hydrogenation of cinnamaldehyde to hydrocinnamaldehyde over Pd nanoparticles deposited on nitrogen-doped mesoporous carbon [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(50): 44333–44340.
- [23] Du W C, Nie R F, Miao M, *et al.* Selective hydrogenation of C=C bond over N-doped reduced graphene oxides supported Pd catalyst [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2016, 180: 607–613.
- [24] Plomp A J, Vuori H, Krause A O I, *et al.* Particle size effects for carbon nanofiber supported platinum and ruthenium catalysts for the selective hydrogenation of cinnamaldehyde [J]. *Applied Catalysis A General*, 2008, 351(1): 9–15.
- [25] Kente T, Dube S M A, Coville N J, *et al.* Application of gallium nitride nanostructures and nitrogen doped carbon spheres as supports for the hydrogenation of cinnamaldehyde [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2013, 13(7): 4990–4995.
- [26] Song H B, Liu Z, Gai H, *et al.* Nitrogen-doped ordered mesoporous carbon anchored Pd nanoparticles for solvent free selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde by using O_2 [J]. *Frontiers in Chemistry*, 2019, 7: 458.
- [27] Liang J F, Zhang X M, Jing L Y, *et al.* N-doped ordered mesoporous carbon as a multifunctional support of ultrafine Pt nanoparticles for hydrogenation of nitroarenes [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2017, 38(7): 1252–1260.
- [28] 王梦, 潘红艳, 杨春亮, 等. 原位氮掺杂大孔径介孔碳材料的制备及表征 [J]. *人工晶体学报*, 2019, 48(9): 1726–1733.
- [29] Zhu J, Wu F, Li M S, *et al.* Influence of internal diffusion on selective hydrogenation of 4-carboxybenzaldehyde over palladium catalysts supported on carbon nanofiber coated monolith [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2015, 498: 222–229.
- [30] Fan M Y, Long Y, Zhu Y Y, *et al.* Two-dimensional covalent-organic-framework-derived nitrogen-rich carbon nanosheets modified with small Pd nanoparticles for the hydrodechlorination of chlorophenols and hydrogenation of phenol [J]. *Applied Catalysis A General*, 2018, 568: 130–138.
- [31] Cui X L, Long Y, Zhou X, *et al.* Pd-doped Ni nanoparticle-modified N-doped carbon nanocatalyst with high Pd atom utilization for the transfer hydrogenation of nitroarenes [J]. *Green Chemistry*, 2018, 20(6): 1121–1130. ■