

# 不同金属改性剂对 Rh/FePO<sub>4</sub> 催化剂氢甲酰化性能的影响

高照华<sup>1</sup>, 宋华兴<sup>1</sup>, 颜晓瑞<sup>1</sup>, 魏海生<sup>1,2\*</sup>, 王文华<sup>1,2</sup>, 任万忠<sup>1,2</sup>

(1.烟台大学化学化工学院, 山东 烟台 264005;

2.山东省轻烃资源化综合利用协同创新中心, 山东 烟台 264005)

**摘要:**采用等体积浸渍法制备了不同金属(La, Co, Ce, Cr)改性的 M-Rh/FePO<sub>4</sub> 催化剂,考察不同催化剂在 1-辛烯氢甲酰化中的反应性能;利用 XRD、H<sub>2</sub>-TPR、XPS 等对催化剂进行表征。结果表明,不同改性剂对 Rh/FePO<sub>4</sub> 催化剂中金属 Rh 与载体 FePO<sub>4</sub> 改性效果不同,其中金属 Cr 的加入对 Rh/FePO<sub>4</sub> 催化性能的提高明显优于其他 3 种改性剂,同时,过多金属 Cr 的加入降低了催化性能。当金属 Cr 质量分数为 0.1% 时,可显著增强金属 Rh 与载体 FePO<sub>4</sub> 之间的相互作用,在 1-辛烯氢甲酰化反应中表现出较好的催化性能,可获得 99.4% 的转化率和 92.8% 的醛收率。催化剂经 5 次循环反应后仍保持较好的活性和选择性,具有良好的循环稳定性。

**关键词:**氢甲酰化;1-辛烯;Rh;改性;催化剂

**中图分类号:**TQ203.2

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2022)02-0136-06

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.02.028

## Effect of different metal modifiers on performance of Rh/FePO<sub>4</sub> catalyst for hydroformylation

GAO Zhao-hua<sup>1</sup>, SONG Hua-xing<sup>1</sup>, YAN Xiao-rui<sup>1</sup>, WEI Hai-sheng<sup>1,2\*</sup>,  
WANG Wen-hua<sup>1,2</sup>, REN Wan-zhong<sup>1,2</sup>

(1.College of Chemistry & Chemical Engineering, Yantai University, Yantai 264005, China; 2.Shandong Provincial Collaborative Innovation Center for Comprehensive Utilization of Light Hydrocarbon, Yantai 264005, China)

**Abstract:** M-Rh/FePO<sub>4</sub> catalysts modified by different metals, such as La, Co, Ce, Cr, are synthesized via incipient impregnation, and characterized by means of XRD, H<sub>2</sub>-TPR and XPS. Their reaction performances are investigated in the hydroformylation of 1-octene. The results show that different metal modifiers lead to different influences on the interaction between metal Rh and FePO<sub>4</sub> support. Among them, Cr demonstrates better catalytic performance than other modifiers. Meanwhile, it is found there exists a suitable adding amount for Cr. Overhigh adding amount will decline the catalytic performance of catalysts, which weakens the interaction between Rh and FePO<sub>4</sub>. As the adding amount of Cr is 0.1%, it can significantly enhance the interaction between Rh and FePO<sub>4</sub>. The catalyst with 0.1% of Cr can exhibit good catalytic performance in hydroformylation of 1-octene, over which the conversion of 1-octene can reach 99.4% and the yield can reach 92.8%. The catalyst exhibits excellent activity and stability, which can maintain an unchanged activity and selectivity after five cycles of experiments.

**Key words:** hydroformylation; 1-octene; Rh; modification; catalyst

氢甲酰化反应是烯烃与合成气(CO 和 H<sub>2</sub>)在催化剂作用下生成比原烯烃多一碳原子醛的反应过程,由此生产的醛、醇及其衍生物被大量用于增塑剂、表面活性剂、医药、香料等领域,全球产量每年约 1 000 万 t<sup>[1]</sup>,是精细化工领域最重要的反应之一。目前氢甲酰化反应主要采用配体稳定的均相钴或铑催化剂,均相催化剂活性高,原子利用率达 100%,但这类催化剂存在配体稳定性和催化剂回收困难等问题,尤其对高碳烯烃(C6 以上)的氢甲酰化反应时,高沸点产物与催化剂的分离易导致均相催化剂因受热而发生分解失活。针对该难点,将均相催化

剂多相化是目前研究的热点<sup>[2-3]</sup>,采用的方法主要是将活性分子化合物固载于无机氧化物<sup>[4-6]</sup>、多孔材料<sup>[7]</sup>及在多相催化剂表面原位生长铑-磷化合物等<sup>[8]</sup>。均相催化剂固载化后易于分离循环,但固载化制备过程复杂<sup>[9]</sup>,与相应均相催化剂相比,其活性显著降低。因此急需开发一种高效的负载型氢甲酰化催化剂。

负载型催化剂在化工生产中具有广泛应用,其中通过添加少量改性剂是调变催化性能的重要方法之一。Wei 等<sup>[10]</sup>在高含量 Pt/FeO<sub>x</sub> 催化剂中加入适量的碱金属,有效调变了催化剂的几何结构和电

收稿日期:2021-09-22;修回日期:2021-12-13

基金项目:国家自然科学基金(21808193);烟台市科技创新发展计划项目(2021XDZH069)

作者简介:高照华(1996-),男,硕士研究生,研究方向为工业催化, zhaohuagao@s.ytu.edu.cn;魏海生(1985-),男,博士,讲师,硕士生导师,研究方向为多相催化剂的设计制备及性能研究,通讯联系人, haishengwei@ytu.edu.cn。

子性能,表现出优异的催化性能。Mukhopadhyay 等<sup>[11]</sup>和 Ali 等<sup>[12]</sup>对磷钨酸改性的 Rh 基分子筛催化剂进行了研究,结果表明,磷钨酸的加入增强了金属 Rh 与分子筛载体间的相互作用,提高了催化剂的稳定性。黄唯平等<sup>[13-14]</sup>利用硼对 TiO<sub>2</sub> 纳米管负载 Rh 催化剂进行改性,结果发现硼的添加促进了一氧化碳的迁移插入速率,提高了 2-甲基-3-丁烯腈氢甲酰化反应产物的化学选择性。碱金属或碱土金属对该催化剂进行改性,可显著提高乙酸乙烯酯氢甲酰化反应的转化率和选择性<sup>[15]</sup>。可见,适宜改性剂的加入可有效调变金属与载体之间的相互作用,从而改变催化剂的催化性能。

笔者采用等体积浸渍法制备了不同金属改性(La、Co、Ce、Cr)的 M-Rh/FePO<sub>4</sub> 催化剂,考察了不同催化剂用于 1-辛烯氢甲酰化反应的性能,研究了改性剂的种类和含量、催化剂的还原温度等条件对催化剂性能的影响规律。

## 1 实验材料和方法

### 1.1 材料

一氧化碳-氢气(体积比为 1:1)的合成气,烟台市飞鸢特种气体股份有限公司生产;1-辛烯(98%)、磷酸铁(99%)、三氯化铈(98%)、六水合硝酸铈(99.5%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产;正己醇(98%)、硝酸铬(99.99%),麦克林试剂生产;六水合硝酸钴(AR)、六水合硝酸镧(AR)、无水乙醇、甲醇和甲苯,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产。

### 1.2 催化剂的制备

首先取 FePO<sub>4</sub> 粉末于 120℃ 的电热鼓风干燥箱(型号 DHG-9140A,山东省龙口市先科仪器公司生产)内烘干 2 h,冷却后测量其饱和吸水量。配置一定浓度的 RhCl<sub>3</sub> 水溶液,取一定质量预处理的磷酸铁为载体,通过等体积浸渍法加入铈前驱体溶液,并不断搅拌,使 RhCl<sub>3</sub> 均匀负载在载体上,过夜干燥得 0.5% Rh/FePO<sub>4</sub>。将不同种类或质量分数金属添加剂加入到用于浸渍的 RhCl<sub>3</sub> 水溶液中,超声溶解使其混合均匀,再采用相同的浸渍方法得到相应的 x% M-0.5% Rh/FePO<sub>4</sub>(x 为加入添加剂的质量分数, M 为 La、Co、Ce、Cr)。催化剂活性测试前需在不同温度(T)下进行氢气还原处理,记为 x% M-0.5% Rh/FePO<sub>4</sub>-RT。

### 1.3 催化剂的表征

催化剂的程序还原温度(H<sub>2</sub>-TPR)在彼奥德电

子 PCA-1200 型化学吸附仪上并采用 5% 氢氦混合气进行测定;XRD 表征采用日本理学公司生产的 D/max 2550 型 X 射线衍射仪,Cu Kα 射线,管电压为 40 kV,管电流为 100 mA,扫描范围 2θ 为 5~80°,扫描速率为 10°/min,步长为 0.01°。利用美国 ThermoFischer, ESCALAB250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)对催化剂进行测试,C 1s = 284.80 eV 结合能为能量标准进行荷电校正。

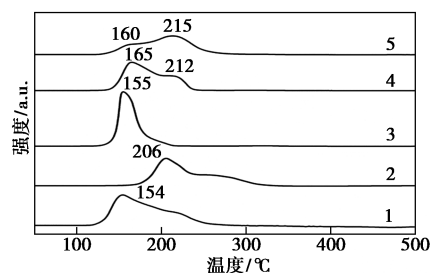
### 1.4 催化剂的评价

在 50 mL 不锈钢高压釜中进行烯烃氢甲酰化反应,评价催化剂的催化性能。首先将 0.05 g 还原后催化剂、2.5 mmol 反应底物、1.0 mmol 内标正己醇及 10 mL 甲苯溶剂置于高压反应釜四氟内衬中,合成气(1 MPa)置换高压釜内的空气 5 次,之后充入合成气至指定压力,放入油浴锅中加热到指定温度开始搅拌反应,反应时间为 4 h,反应产物在安捷伦 GC7890 气相色谱仪中进行分析。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 不同改性剂 M-Rh/FePO<sub>4</sub> 催化剂的表征及性能考察

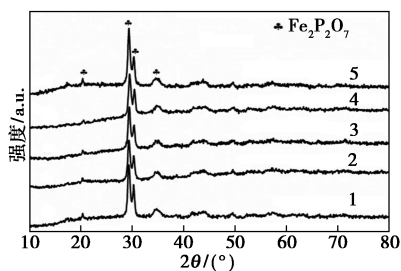
选取 La、Co、Ce、Cr 4 种金属改性剂,考察其对 0.5% Rh/FePO<sub>4</sub> 催化性能的影响。不同金属改性催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 分析结果如图 1 所示。由图 1 中可以看出,未改性 Rh/FePO<sub>4</sub> 表现出 1 个宽的还原峰,耗氢量为 3.3 mmol/g,明显高于金属 Rh 的理论耗氢量,表明还原峰归属于金属 Rh 和载体 FePO<sub>4</sub> 的还原<sup>[15]</sup>。当加入改性剂后,还原峰发生明显变化,其中金属 Co 的加入使还原峰变窄,金属 La 和 Ce 使还原温度由 154℃ 升高到 160℃ 和 165℃,当加入金属 Cr 时,还原温度升高到 206℃。H<sub>2</sub>-TPR 分析结果表明,不同改性金属对金属与载体之间相互作用影响不同,其中金属 Cr 的增强效果最显著。



1—0.5% Rh/FePO<sub>4</sub>; 2—0.1% Cr-0.5% Rh/FePO<sub>4</sub>;  
3—0.1% Co-0.5% Rh/FePO<sub>4</sub>; 4—0.1% Ce-0.5% Rh/FePO<sub>4</sub>;  
5—0.1% La-0.5% Rh/FePO<sub>4</sub>

图 1 不同改性催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 表征

根据 H<sub>2</sub>-TPR 分析结果,为了对催化剂中活性物种充分还原,选取 400℃ 对不同改性催化剂进行还原并进行 XRD 表征,结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出,与未添加改性剂的催化剂相比,不同改性剂对催化剂的结构无显著影响,都表现出 Fe<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 晶相<sup>[16-17]</sup>,同时,未出现金属 Rh 及其他改性金属的特征衍射峰。



1—0.5% Rh/FePO<sub>4</sub>; 2—0.1% Cr-0.5% Rh/FePO<sub>4</sub>;  
3—0.1% Ce-0.5% Rh/FePO<sub>4</sub>; 4—0.1% La-0.5% Rh/FePO<sub>4</sub>;  
5—0.1% Co-0.5% Rh/FePO<sub>4</sub>

图 2 不同改性催化剂的 XRD 表征

以 1-辛烯氢甲酰化反应为探针反应,考察不同改性催化剂性能,结果如表 1 所示。由表 1 中可以看出,未改性的 0.5% Rh/FePO<sub>4</sub> 催化剂反应 4 h 后,转化率为 78.7%,产物醛收率为 44.3%,大部分 1-辛烯发生异构生成异构辛烯。当添加不同金属后,催化性能明显提高,其中加入金属 Cr、Ce、Co、La 后产物醛收率分别为 92.8%、72.9%、61.0%、73.1%,明显高于未改性催化剂。可见,改性剂的加入不仅提高了催化剂的活性,同时增加了对产物醛的选择性。其中,金属 Cr 改性效果优于其他 3 种金属,为了进一步提高催化剂性能,以金属 Cr 改性剂做进一步探究。

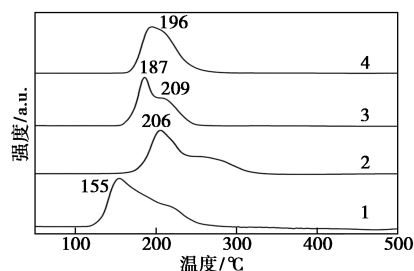
表 1 不同改性剂对催化剂在 1-辛烯氢甲酰化反应中的影响

催化剂	转化 率/%	选择性/%			醛收 率/%	
		正壬醛	异壬醛	异构 辛烯		
0.5% Rh/FePO <sub>4</sub>	78.7	39.5	16.8	43.7	2.3	44.3
0.1% Cr-0.5% Rh/FePO <sub>4</sub>	99.4	44.8	48.6	6.6	0.9	92.8
0.1% Ce-0.5% Rh/FePO <sub>4</sub>	99.3	40.6	32.8	26.6	1.2	72.9
0.1% Co-0.5% Rh/FePO <sub>4</sub>	97.6	41.7	20.8	37.5	2.0	61.0
0.1% La-0.5% Rh/FePO <sub>4</sub>	99.1	41.6	32.2	26.2	1.3	73.1

注:反应底物物质的量为 2.5 mmol,正己醇(内标)物质的量为 1.0 mmol,甲苯溶剂用量为 10 mL,反应温度为 90℃,反应压力为 4 MPa (CO/H<sub>2</sub> 体积比为 1),反应时间为 4 h,催化剂质量为 0.05 g。

## 2.2 不同质量分数 Cr 改性催化剂的表征及性能考察

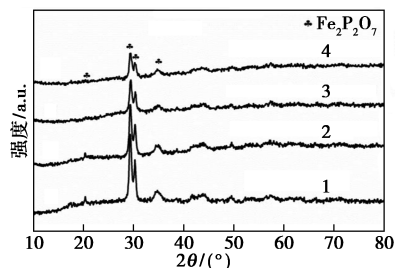
为进一步提高 Cr 改性催化性能,制备了添加 0.1%、0.5% 和 1% 3 种质量分数 Cr 改性催化剂。不同 Cr 质量分数改性催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 分析结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出,当 Cr 质量分数为 0.1% 时,催化剂还原温度为 206℃,继续提高 Cr 质量分数,还原温度反而下降,这是由于过多的改性剂覆盖了催化剂表面,抑制了金属 Rh 的还原。



1—0.5% Rh/FePO<sub>4</sub>; 2—0.1% Cr-0.5% Rh/FePO<sub>4</sub>;  
3—0.5% Cr-0.5% Rh/FePO<sub>4</sub>; 4—1.0% Cr-0.5% Rh/FePO<sub>4</sub>

图 3 不同质量分数 Cr 改性催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 结果

同样,对不同质量分数 Cr 改性催化剂进行 400℃ 还原,并进行 XRD 表征,结果如图 4(a) 所示。从图 4(a) 中可以看出,不同质量分数 Cr 改性催化剂没有出现金属 Cr 和 Rh 的衍射峰。随着 Cr 质量分数的增加,载体 Fe<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 晶相的特征衍射峰强度逐渐减弱。为了研究强度减弱原因,选取 0.1% Cr-0.5% Rh/FePO<sub>4</sub> 催化剂为研究对象,对未还原、150℃ 还原、400℃ 还原 3 种催化剂进行 XRD 分析,结果如图 4(b) 所示。从图 4(b) 中可以看出,未还原催化剂呈石英相结构,当催化剂经 150℃ 还原后,载体结构由石英相转变为无定型相<sup>[18]</sup>,进一步提高还原温度为 400℃,载体晶相变为 Fe<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 晶相。



1—0.5% Rh/FePO<sub>4</sub>-R400;  
2—0.1% Cr-0.5% Rh/FePO<sub>4</sub>-R400;  
3—0.5% Cr-0.5% Rh/FePO<sub>4</sub>-R400;  
4—1.0% Cr-0.5% Rh/FePO<sub>4</sub>-R400

(a) 不同质量分数 Cr-0.5% Rh/FePO<sub>4</sub> 的 XRD 表征

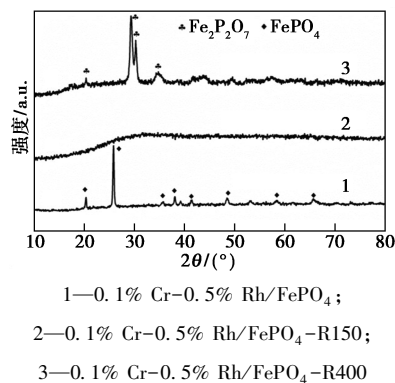
(b) 不同还原温度 0.1% Cr-0.5% Rh/FePO<sub>4</sub> 的 XRD 表征

图 4 不同质量分数 Cr-0.5% Rh/FePO<sub>4</sub> 和不同还原温度 0.1% Cr-0.5% Rh/FePO<sub>4</sub> 的 XRD 表征可见, 催化剂在还原过程中发生复杂结构变化。因此, 过多金属 Cr 的加入阻碍了载体结构的转变, 进而降低了 Fe<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 晶相的强度。同时, 依据 H<sub>2</sub>-TPR 分析结果, 过多金属 Cr 的加入也减弱了金属与载体之间的相互作用。

为了进一步说明金属 Cr 的作用, 选取 0.1% Cr-0.5% Rh/FePO<sub>4</sub> 和 0.5% Rh/FePO<sub>4</sub> 2 种催化剂经 400℃ 还原后进行 XPS 表征, 结果如图 5 所示。

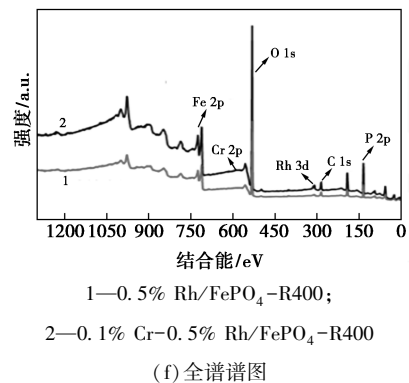
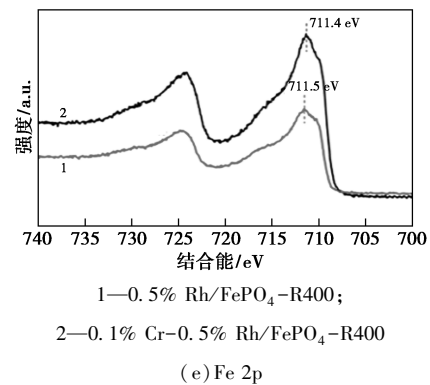
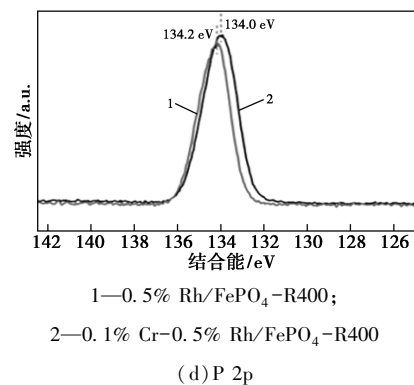
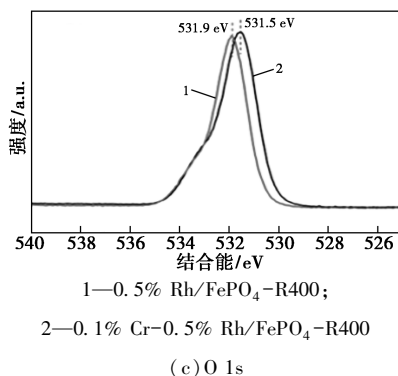
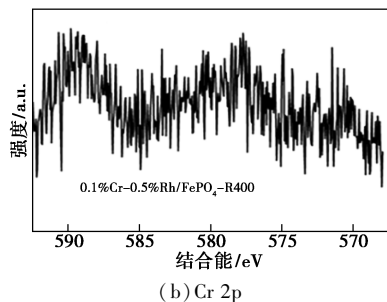
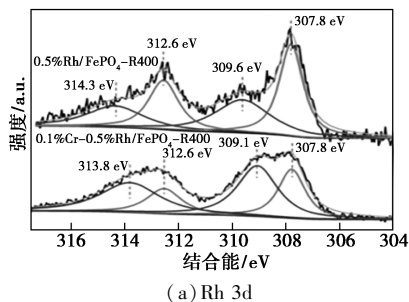


图 5 0.1% Cr-0.5% Rh/FePO<sub>4</sub>-R400 和 0.5% Rh/FePO<sub>4</sub>-R400 催化剂 XPS 表征

从图 5 中可以看出, 未加添加剂的 Rh/FePO<sub>4</sub> 催化剂中 Rh 3d<sub>5/2</sub> 的结合能为 309.6 eV 和 307.8 eV, 分别对应催化剂中 Rh<sup>3+</sup> 和 Rh<sup>0</sup> 物种<sup>[19-20]</sup>; 当加入 0.1% Cr 后, 催化剂中 Rh 3d<sub>5/2</sub> 归属于 Rh<sup>0</sup> 物种的结合能不变, 但归属于 Rh<sup>3+</sup> 的结合能降至 309.1 eV。同时, 金属 Cr 由于质量分数低、测试信号弱, 其他元素的测试结果也出现不同程度的位移, 表明金属 Cr 的加入促进了金属 Rh 与载体之间的电子转移。此外, 根据 XPS 拟合结果, 对归属于 Rh<sup>3+</sup> 和 Rh<sup>0</sup> 物种的峰面积进行分析, 其中 0.5% Rh/FePO<sub>4</sub> 催化剂中 Rh<sup>0</sup>/(Rh<sup>0</sup>+Rh<sup>3+</sup>) 比值为 0.62, 当加入金属 Cr 后该比值降为 0.38, 表明 Cr 的加入显著抑制了金属 Rh 的还原, 增强了金属 Rh 与载体之间的相互作用, 与

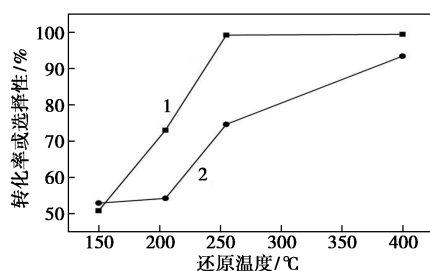
H<sub>2</sub>-TPR 结果相一致。

对不同质量分数 Cr 改性催化剂进行活性测试, 结果如表 2 所示。从表 2 中可知, 随着 Cr 质量分数的增加, 催化剂的活性下降, 当添加质量分数为 1% 时, 其活性和选择性低于未添加 Cr 的 0.5% Rh/FePO<sub>4</sub> 催化剂。根据表征结果, 其活性降低的原因是过量的 Cr 减弱了金属与载体之间的相互作用和部分金属 Cr 覆盖了活性位。其中添加质量分数为 0.1% 时, 催化剂表现出最好的活性和选择性。以 0.1% Cr-0.5% Rh/FePO<sub>4</sub> 催化剂为研究对象, 进一步考察催化剂还原温度对反应性能的影响, 结果如图 6 所示。由图 6 中可以看出, 随着还原温度的提高, 催化剂的转化率和选择性都提高, 还原温度为 400℃ 时具有最好的催化性能, 表明高温还原增强了金属与载体之间的相互作用。同时, 这种强相互作用也提高了催化剂的稳定性, 催化剂稳定性测试结果如表 3 所示。从表 3 中可以看出, 催化剂表现出较好的循环稳定性, 使用 5 次后仍具有较高的催化活性, 反应物 1-辛烯的转化率接近 100%, 产物醛的选择性略有下降。

表 2 不同金属 Cr 质量分数的催化剂对 1-辛烯氢甲酰化反应的影响

催化剂	转化 率/%	选择性/%			醛收 率/%
		正壬醛	异壬醛	异构 辛烯	
0.5% Rh/FePO <sub>4</sub>	78.7	39.5	16.8	43.7	44.3
0.1% Cr-0.5% Rh/FePO <sub>4</sub>	99.4	44.8	48.6	6.6	92.8
0.5% Cr-0.5% Rh/FePO <sub>4</sub>	85.0	41.2	29.5	29.3	60.1
1% Cr-0.5% Rh/FePO <sub>4</sub>	29.2	34.3	13.6	52.1	14.0

注: 反应底物物质的量为 2.5 mmol, 正己醇(内标)物质的量为 1.0 mmol, 甲苯溶剂用量为 10 mL, 反应温度为 90℃, 反应压力为 4 MPa (CO/H<sub>2</sub> = 1), 反应时间为 4 h, 催化剂质量为 0.05 g。



1—转化率; 2—醛选择性

图 6 还原温度对 0.1% Cr-0.5% Rh/FePO<sub>4</sub> 催化剂性能的影响

表 3 0.1% Cr-0.5% Rh/FePO<sub>4</sub> 催化剂的循环稳定性测试

循环次数	转化率/%	选择性/%
1	97.4	89.2
2	99.7	94.2
3	99.4	89.2
4	98.8	78.2
5	98.5	68.5

注: 反应底物物质的量为 2.5 mmol, 正己醇(内标)物质的量为 1.0 mmol, 甲苯溶剂用量为 10 mL, 反应温度为 90℃, 反应压力为 4 MPa (CO/H<sub>2</sub> = 1), 反应时间为 4 h, 催化剂质量为 0.05 g。

### 3 结论

(1) 考察了不同金属改性剂(La、Co、Ce、Cr)对 0.5% Rh/FePO<sub>4</sub> 催化剂在 1-辛烯氢甲酰化反应中的催化性能, 结果表明, 金属的加入可有效提高催化剂的活性和选择性, 其中金属 Cr 的改性效果最佳。

(2) 考察了不同金属 Cr 质量分数对催化性能的影响, 结果表明过多 Cr 的加入抑制了载体结构的变化, 减弱了金属与载体之间的相互作用, 降低催化剂活性, 其中金属 Cr 最优添加质量分数为 0.1%。

(3) 0.1% Cr-0.5% Rh/FePO<sub>4</sub> 催化剂在氢甲酰化反应中表现出较好的催化性能, 经 5 次循环仍保持较好的活性和稳定性。

### 参考文献

- [1] Franke R, Setle D, Böerner A. Applied hydroformylation[J]. Chem Rev, 2012, 112: 5675-5732.
- [2] Abu-reziq R, Alper H, Wang D S, et al. Metal supported on dendronized magnetic nanoparticles: Highly selective hydroformylation catalysts[J]. J Am Chem Soc, 2006, 128: 5279-5282.
- [3] Jiang M, Yan L, Ding Y J, et al. Ultrastable 3V-PPh<sub>3</sub> polymers supported single Rh sites for fixed-bed hydroformylation of olefins[J]. J Mol Catal A-Chem, 2015, 404: 211-217.
- [4] Maschmeyer T, Rey F, Sankar G, et al. Heterogeneous catalysts obtained by grafting metallocene complexes onto mesoporous silica[J]. Nature, 1995, 378: 159-162.
- [5] Gao H R, Angelici R J. Combination catalysts consisting of a homogeneous catalyst tethered to a silica-supported palladium heterogeneous catalyst: Arene hydrogenation[J]. J Am Chem Soc, 1997, 119: 6937-6938.
- [6] Zhang X Y, Zheng C Y, Zheng X L, et al. Preparation of silica-bonded phosphine and its influence on 1-octene hydroformylation catalyzed by rhodium complex[J]. Acta Phys-Chim Sin, 2015, 31: 738-742.
- [7] Ding S Y, Gao J, Wang Q, et al. Construction of covalent organic

- framework for catalysis; Pd/COF-LZU1 in Suzuki-Miyaura coupling reaction[J]. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 19816–19822.
- [8] Yan L, Ding Y J, Lin L W, *et al.* In situ formation of HRh(CO)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> active species on the surface of a SBA-15 supported heterogeneous catalyst and the effect of support pore size on the hydroformylation of propene[J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 300: 116–120.
- [9] Sharma S K, Parikh P A, Jasra R V. Hydroformylation of alkenes using heterogeneous catalyst prepared by intercalation of HRh(CO)(TPPTS)<sub>3</sub> complex in hydrotalcite[J]. *J Mol Catal A-Chem*, 2010, 316: 153–162.
- [10] Wei H S, Ren Y J, Wang A Q, *et al.* Remarkable effect of alkalis on the chemoselective hydrogenation of functionalized nitroarenes over high-loading Pt/FeO<sub>x</sub> catalysts[J]. *Chem Sci*, 2017, 8: 5126–5131.
- [11] Mukhopadhyay K, Chaudhari R V. Heterogenized HRh(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> on zeolite Y using phosphotungstic acid as tethering agent: A novel hydroformylation catalyst[J]. *J Catal*, 2003, 213: 73–77.
- [12] Ali B E, Tijani J, Fettouhi M. Hydroformylation of alkyl alkenes catalyzed by rhodium supported on MCM-41: The effect of H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> on the catalytic activity and recycling[J]. *J Mol Catal A-Chem*, 2006, 250(1/2): 153–162.
- [13] Shi Y K, Hu X J, Chen L, *et al.* Boron modified TiO<sub>2</sub> nanotubes supported Rh-nanoparticle catalysts for highly efficient hydroformylation of styrene[J]. *New J Chem*, 2017, 41: 6120–6126.
- [14] Su P, Liu X, Chen Y, *et al.* Synthesis and characterization of Rh/B(-) TNTs as a recyclable catalyst for hydroformylation of olefin containing (-) CN functional group[J]. *Nanomaterials*, 2018, 8: 755.
- [15] Chuai H, Su P, Liu H, *et al.* Alkali and alkaline earth cation-decorated TiO<sub>2</sub> nanotube-supported Rh catalysts for vinyl acetate hydroformylation[J]. *Catalysts*, 2019, 9(2): 194.
- [16] Yuan Q, Zhang Q H, Wang Y. Direct conversion of methane to methyl acetate with nitrous oxide and carbon monoxide over heterogeneous catalysts containing both rhodium and iron phosphate[J]. *J Catal*, 2005, 233: 221–233.
- [17] Wang X X, Wang Y, Tang Q Q, *et al.* MCM-41-supported iron phosphate catalyst for partial oxidation of methane to oxygenates with oxygen and nitrous oxide[J]. *J Catal*, 2003, 217: 457–467.
- [18] Muneyama E, Kunishige A, Ohdan K, *et al.* Reduction and reoxidation of iron phosphate and its catalytic activity for oxidative dehydrogenation of isobutyric acid[J]. *J Catal*, 1996, 158: 378–384.
- [19] Lang R, Li T B, Matsumura D J, *et al.* Hydroformylation of olefins by a rhodium single-atom catalyst with activity comparable to RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 16054–16058.
- [20] Wang L B, Zhang W B, Wang S P, *et al.* Atomic-level insights in optimizing reaction paths for hydroformylation reaction over Rh/CoO single-atom catalyst[J]. *Nature Commun*, 2016, 7: 14036. ■
- 
- (上接第 135 页)
- [7] Perumal Devaraji, Gao Ruchao, Xiong Liuying, *et al.* Usage of natural leaf as a bio-template to inorganic leaf: Leaf structure black TiO<sub>2</sub>/CdS heterostructure for efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(27): 14369–14383.
- [8] Akbar Mohammada, Mohammad Ehtisham Khanb, Moo Hwan Choa, *et al.* Fabrication of binary SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposites under a sonication-assisted approach: Tuning of band-gap and water depollution applications under visible light irradiation[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(11): 15073–15081.
- [9] Bai Y, Mora-Sero I, Angelis F D, *et al.* Titanium dioxide nanomaterials for photovoltaic applications[J]. *Chem Rev*, 2014, 114: 10095.
- [10] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, *et al.* Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides[J]. *Science*, 2001, 293: 269–271.
- [11] Yu J C, Jiaguo W Z, Li Zhi. Effects of F-doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> powders[J]. *Chemistry of Materials*, 2002, 33(47): 3808–3816.
- [12] Sakthivel S, Kisch H. Daylight photocatalysis by carbon-modified titanium dioxide[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2003, 42: 4908–4911.
- [13] Diwald O, Tompson T L, Goralski E G, *et al.* The effect of nitrogen ion implantation on the photoactivity of TiO<sub>2</sub> rutile single crystals[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108: 52–57.
- [14] Pelaez M, *et al.* A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 125: 331–349.
- [15] Gupta N, Pal B. Photocatalytic activity of transition metal and metal ions impregnated TiO<sub>2</sub> nanostructures for iodide oxidation to iodine formation[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2013, 371: 48–55.
- [16] Li Weichao, Xie Linkun, Zhou Liexing, *et al.* A systemic study on Gd, Fe and N co-doped TiO<sub>2</sub> nanomaterials for enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation[J]. *Ceramics International*, 2020, 15: 24744–24752.
- [17] Song X, Lin L, Rong M, *et al.* Mussel-inspired, ultralight, multifunctional 3D nitrogen-doped graphene aerogel[J]. *Carbon*, 2014, 80: 174–182.
- [18] Ren Fujun, Zhu Weiwei, Zhao Jingyuan, *et al.* Nitrogen-doped graphene oxide aerogel anchored with spinel CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for rapid degradation of tetracycline[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 241: 116690.
- [19] 汤小胜. 水体中几种污染物的吸附及高级氧化技术降解的研究[D]. 武汉: 中国地质大学, 2015.
- [20] 陈鲲宇. 纳米 NG/TiO<sub>2</sub> 光催化降解有机废水研究[D]. 济南: 山东建筑大学, 2020. ■