

Pd/ZrO₂-活性炭催化一锅法合成 2-丁基环己酮的研究

吴慧玲^{1,2}, 薛伟洋^{1,2}, 顾彬¹, 刘梦洋^{1,2}, 荣欣¹, 李敬美¹, 孙承林^{1*}

(1. 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:采用浸渍法制备了一系列不同 ZrO₂ 掺杂量的 Pd/ZrO₂-活性炭 (AC) 复合催化剂, 并用于正丁醛与环己酮一锅法制备 2-丁基环己酮。利用 XRD、N₂ 物理吸附、TG-DTG、SEM、TEM 对 Pd/ZrO₂-AC 复合催化剂的物理及化学性质进行表征, 考查了 ZrO₂ 掺杂量、反应温度、Pd 负载量、载体制备方法对反应性能的影响。结果表明, 在 140℃ 条件下, 浸渍法制备的 0.8Pd/50ZrO₂-AC 可实现 98% 的正丁醛转化率及 77% 的 2-丁基环己酮收率, 优于 Pd/ZrO₂ 及 Pd/AC 催化剂。0.8Pd/50ZrO₂-AC 催化剂循环使用 3 次, 始终保持 95% 以上的正丁醛转化率及约 70% 的 2-丁基环己酮收率, 表现出良好的循环稳定性。

关键词: 羟醛缩合; 加氢; ZrO₂; 活性炭; 2-丁基环己酮

中图分类号: TH3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)09-0114-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.09.023

Preparation of 2-butylcyclohexanone over Pd/ZrO₂-AC by one-pot method

WU Hui-ling^{1,2}, XUE Wei-yang^{1,2}, GU Bin¹, LIU Meng-yang^{1,2}, RONG Xin¹,
LI Jing-mei¹, SUN Cheng-lin^{1*}

(1. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: A series of Pd/ZrO₂-AC catalysts doped with different amounts of ZrO₂ are prepared by impregnation method, and their performance is evaluated in preparation of 2-alkyl cyclohexanone from n-butyraldehyde and cyclohexanone via one-pot method. The physical and chemical properties of Pd/ZrO₂-AC catalysts are characterized by X-ray powder diffraction, N₂ physical adsorption, TG-DTG, SEM, and TEM. The effects of the doping amount of ZrO₂, reaction temperature, Pd loading amount, and the preparation method of carrier on the reaction are investigated. The 0.8Pd/50ZrO₂-AC catalyst that is prepared by impregnation method can help to realize a 98% of n-butanal conversion and a 77% of 2-butylcyclohexanone yield through one-pot synthesis method at 140℃, higher than Pd/ZrO₂ and Pd/AC. During three cycles of tests, the 0.8Pd/50ZrO₂-AC catalyst always contributes to a great conversion rate of n-butyraldehyde (more than 95%) and a yield of 2-butylcyclohexanone (around 70%), showing good stability and reusability.

Key words: aldol condensation; hydrogenation; ZrO₂; activated carbon; 2-butylcyclohexanone

2-丁基环己酮(2-butyl cyclohexane, 2BCH)是合成食品添加剂 5(6)-癸烯酸(俗称牛奶内酯)的重要中间体。目前牛奶内酯均通过先制备 2-丁基环己酮, 然后再经 Baeyer-Villiger 氧化、皂化、脱水反应制备得到^[1-2]。合成 2-丁基环己酮的通用方法主要有以环酮或烯醇为底物的烷基化法^[3-4], 及以环己酮和正丁醛为底物进行的羟醛缩合耦合加氢方法^[5]。其中, 羟醛缩合加氢法成本低、原子利用率高, 是目前工业通用方法。但是, 该方法采用液体强碱为缩合催化剂, 产物经分离提纯后再在 Pd/AC 的催化下加氢制备 2-丁基环己酮, 工艺步骤复杂。同时, 难以回收的强碱催化剂也会产生大量对环境有

害的碱性废水^[6]。因此, 亟需开发一种高产率、低成本、低污染且更为简洁的制备 2-丁基环己酮的方法。

近些年来, 金属氧化物复合碳材料在多相催化^[7-8]、气液吸附^[9-10]、能量存储^[11-12]等领域具有广泛应用, 受到人们的广泛关注。在众多碳材料中, 活性炭材料因比表面积大、制备简单、可规模化生产等特点, 是目前最常用的一种^[13-14]。ZrO₂ 具有适中的酸碱性, 在羟醛缩合加氢工艺中表现出优异的活性^[15]。采用活性炭复合 ZrO₂ 制备得到复合载体, 金属氧化物上具备的碱性位点可以为丁醛和环己酮的交叉缩合反应提供活性位; 同时, 有机碳材料与无

收稿日期: 2021-10-08; 修回日期: 2022-06-30

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(21802135)

作者简介: 吴慧玲(1995-), 女, 博士研究生, 研究方向为树脂基活性炭的开发及应用, whuilin@dicp.ac.cn; 孙承林(1963-), 男, 硕士, 研究员, 研究方向为工业废水处理及工业催化, 通讯联系人, cslsun@dicp.ac.cn。

机金属氧化物的复合,可以有效促进有机体系中催化剂的分散,增大催化剂与溶液的接触面积,从而解决无机载体易团聚、难分离的问题^[16],有利于实际的工业应用。

因此,笔者制备了不同 ZrO₂ 掺杂量的 Pd/ZrO₂-AC 复合催化剂,并应用于正丁醛与环己酮缩合加氢制备 2-丁基环己酮反应中。考查 ZrO₂ 掺杂量、反应温度、钯负载量和催化剂制备方式对反应性能的影响。通过循环实验验证催化剂的稳定性。利用 XRD、N₂ 物理吸附、TG-DTG、SEM、TEM 多种表征手段考察催化剂的构效关系。

1 实验部分

1.1 材料

活性炭为实验室自制树脂基粉末活性炭;氯化钯(PdCl₂, 58% Pd),北京试剂厂生产;Zr(NO₃)₄·5H₂O(分析纯),阿拉丁化学试剂有限公司生产;以工业氢氧化锆为原料,在 600℃ 下焙烧 4 h 得到 ZrO₂;所有试剂均为分析纯,上海麦克林生化科技有限公司生产。

1.2 催化剂制备

1.2.1 yPd/xZrO₂-AC 的制备

首先对活性炭进行氧化处理,将 2 g 活性炭置于 10 mL 6 mol/L 的 HNO₃ 溶液中,于 80℃ 下处理 24 h 后,过滤洗涤至出水为中性,80℃ 下烘干得到氧化活性炭。将一定量的 Zr(NO₃)₄·5H₂O 加入乙醇/水溶液(体积比为 2:8)中,混合均匀得到澄清溶液,向溶液中加入一定量的氧化活性炭,在 500 r/min 下室温搅拌 4 h,之后于 80℃ 干燥。将干燥后材料转移至气氛炉,置于 N₂ 气氛下 600℃ 焙烧 2 h(升温速率为 5℃/min),得到黑色 ZrO₂-AC 复合载体。通过控制溶液中 Zr(NO₃)₄·5H₂O 和氧化活性炭的质量比例,制备得到 xZrO₂-AC 材料(x 代表 ZrO₂ 的理论掺杂量,分别为 10%、30%、50%、70%)。

采用过量浸渍法负载 Pd。将一定量的 PdCl₂ 加入到 20 mL 乙醇/水溶液(体积比为 2:8)中,混合均匀后,加入 2 g xZrO₂-AC。室温搅拌 4 h 后,用去离子水过滤洗涤 3 次后于 80℃ 干燥。干燥后材料置于 N₂ 气氛下于 450℃ 煅烧 3 h,最终制备得到 yPd/xZrO₂-AC 催化剂(y 代表 Pd 的质量分数,%)。

1.2.2 机械球磨法制备 ZrO₂-AC 复合载体

采用机械球磨法制备 ZrO₂-AC 复合载体。将一定量 ZrO₂ 与氧化活性炭置于乙醇/水溶液(体积

比为 2:8)中搅拌 3 h 后,置于 120℃ 烘箱内烘干。将混合物置于球磨装置中,以 200 r/min 球磨 6 h,得到机械球磨 ZrO₂-AC 复合载体。Pd 负载方式同上。

1.3 催化剂的表征

利用美国康塔仪器公司生产的 NOVAe 型全自动比表面和孔隙度分析仪对催化剂进行分析,所有样品预先在 300℃ 高真空预处理 6 h,在液氮温度(-196℃)下,测得 N₂ 吸附-脱附等温线。采用 NLDFT 模型计算样品的比表面积,相对压力为 0.0~1.0,总孔容采用吸附脱附最高点处的单点吸附容量。利用 JSM6360LV 扫描电子显微镜(附带能谱和 EBSD 分析系统)对催化剂进行表征,加速电压为 0.5~30 kV,放大倍数为 15~50 000 倍,分辨率为高真空 3.0 nm,低真空 4.5 nm。利用 Panalytical X'per PRO 型粉末衍射仪对催化剂进行测定,管电压为 40 kV,管电流为 40 mA,扫描的角度范围为 10°~90°。利用德国耐驰公司生产的 NETZSCH STA 449 F5/F3 Jupiter 热重分析仪对催化剂进行测定,空气气氛下,升温速率为 10℃/min。利用日本电子 JEM 2100F 透射电子显微镜对催化剂进行观测。

1.4 催化性能评价

将 5 g 正丁烷、15 g 环己酮和 1 g 催化剂加入 100 mL 高压釜中。封闭反应釜后依次通入 N₂、H₂ 进行气体置换,排除高压釜内的氧气。之后在室温下向高压釜中充入 3.5 MPa 的 H₂。控制搅拌速度为 400 r/min 条件下,升温至指定温度,在恒温条件下反应 400 min,反应结束后自然冷却至室温,过滤出反应后溶液。利用 Agilent 7890A 气相色谱仪对液相产物进行分析,HP-5MS 毛细管柱、火焰离子化检测器(FID)。过滤后的催化剂用 100 mL 乙醇洗涤 3 次后,置于 140℃ 烘箱内干燥。

2 结果及讨论

2.1 Pd/ZrO₂-AC 催化剂的催化活性

考察 ZrO₂ 掺杂量对催化剂性能的影响。在反应温度 140℃、Pd 负载量为 0.8% 时,ZrO₂ 的掺杂量对实验结果的影响如表 1 所示。

由表 1 中可以看出,随着 ZrO₂ 掺杂量的提高,催化效果整体呈现火山型的趋势。当 ZrO₂ 掺杂量为 50% 时,催化剂具有高达 98% 的正丁醛转化率,此时,2-丁基环己酮的收率可达 77%。ZrO₂ 掺杂量进一步提高至 70% 时,正丁醛转化率及目标产物收

表 1 ZrO₂ 掺杂量对催化性能的影响

ZrO ₂ 掺杂量/ %	收率/%				
	2BCH	2BCH ⁺	BOH	C8	其他
10	76.22	1.23	2.45	5.92	13.10
30	74.94	1.49	3.25	7.10	10.95
50	76.91	1.36	4.13	5.89	10.24
70	72.68	3.70	3.02	6.58	10.00

注:2BCH 为 2-丁基环己酮;2BCH⁺ 为 2-丁烯基环己酮;BOH 为正丁醇;C8 为 2-丁基己烯醛及 2-乙基己醛;其他为 2,6-丁基环己酮、2,6-丁烯基环己酮及 2,6-双烯基丁基环己酮。

率均下降,此时不饱和的 2-丁烯基环己酮(2BCH⁺)收率显著提高,表明催化剂加氢活性开始下降。因此,优选 ZrO₂ 掺杂量为 50% 的催化剂进行进一步条件考察。

0.8Pd/50ZrO₂-AC 催化性能随反应温度的变化情况如表 2 所示。由表 2 中可以看出,当反应温度较低(120℃)时,有约 8.8% 的 2BCH⁺ 未能加氢转化,催化剂的加氢活性较差;当反应温度升高至 140℃ 时,不饱和 2BCH⁺ 收率由 8.8% 降低至 1.4%,表明提高温度可以提高催化剂的加氢活性,促进 2BCH⁺ 中 C=C 双键加氢;反应温度进一步提高至 160℃ 时,2BCH⁺ 收率仅从 1.4% 降至 0.8%,2BCH 的收率呈现升高的趋势,但上升并不显著(2.4%),因此继续提高反应温度对催化剂的加氢性能影响较小。同时,温度升高(120℃ 到 160℃),丁醛自缩合产物(C8)的收率下降,但深度缩合的 2,6-二丁(烯)基环己酮和环己酮自缩合产物(其他)的收率显著增加,不利于环己酮回收。此外,更高的反应温度导致高能耗,对设备有更高的要求。综合考虑反应转化率、产物收率及能耗问题,确定适宜反应温度为 140℃。

表 2 反应温度对 0.8Pd/50ZrO₂-AC 催化性能的影响

反应温度/ ℃	收率/%				
	2BCH	2BCH ⁺	BOH	C8	其他
120	56.96	8.79	1.78	5.21	8.71
140	76.91	1.36	4.13	5.89	10.24
160	79.38	0.83	3.15	4.46	11.90

在 140℃ 下考察 Pd/50ZrO₂-AC 中钯负载量对反应的影响,结果如表 3 所示。由表 3 中可以看出,随着 Pd 负载量由 0.4% 增加到 1%,2BCH 的收率呈现先增加后降低的变化趋势,而 2BCH⁺ 收率的变化

趋势与之相反,C8 收率基本不变。由此可知,Pd 负载量主要影响加氢效率,当 Pd 负载量为 0.8% 时,具有最高的 2BCH 收率。

表 3 Pd 负载量对 Pd/50ZrO₂-AC 催化性能的影响

Pd 负载量/ %	收率/%				
	2BCH	2BCH ⁺	BOH	C8	其他
0.4	59.82	7.98	2.94	6.57	8.88
0.6	76.36	1.77	5.39	5.88	8.72
0.8	76.91	1.36	4.13	5.89	10.24
1.0	71.61	3.50	5.34	5.24	10.98

催化剂制备方法对反应结果的影响如表 4 所示。由表 4 中可以看出,在相同反应条件下,采用球磨法制备得到的催化剂,2BCH 收率仅为 46%,同时产物中含有大量 2BCH⁺(收率为 11%),正丁醇收率仅为 2%,而丁醛自缩合产物(C8)收率高达 11%,表明机械球磨催化剂加氢活性弱,导致更多的丁醛自缩合。原因在于机械球磨条件下,多发生 ZrO₂ 及活性炭在物理尺度上的混合,加氢活性组分 Pd 更易负载于大比表面积活性炭表面,无规律的非均匀分布导致催化剂加氢活性差^[17]。由此可知,催化剂制备方法对材料性能具有显著影响,因此,采用浸渍法制备得到的催化剂性能更优。

表 4 催化剂制备方法对 0.8Pd/50ZrO₂-AC 催化性能的影响

催化剂 制备方法	收率/%				
	2BCH	2BCH ⁺	BOH	C8	其他
浸渍	76.91	1.36	4.13	5.89	10.24
球磨	46.62	11.15	1.99	10.82	11.78

将 0.8Pd/50ZrO₂-AC、0.8Pd/ZrO₂ 及 0.8Pd/AC 进行催化性能对比,结果如表 5 所示。由表 5 中可以看出,采用 0.8Pd/ZrO₂ 作为催化剂时,正丁醛转化率可达 99% 以上,但是反应过程中生成大量正丁醇及缩合副产物(C8),2BCH 选择性较 Pd/50ZrO₂-AC 更低。0.8Pd/AC 具有极低的正丁醛转化率(53%)及 2BCH 选择性(49%),这一结果也与文献[18-19]中的报道相符,即缩合加氢体系中,活性高、选择性好的优良催化剂通常具备适中的碱性位点。活性炭作为非极性材料,表面酸碱位点少,因此,在该体系中催化活性差。Pd/ZrO₂-AC 催化剂中无机载体 ZrO₂ 与活性炭的有效复合,显著提高了

ZrO₂ 的比表面积,其温和的碱性得到最大体现,因此具有最优的羟醛缩合加氢性能。同时,复合催化剂相较于易团聚的 Pd/ZrO₂,更易于回收及分离。

表 5 不同催化剂一锅法制备 2-丁基环己酮性能

催化剂	正丁醛 转化率/%	选择性/%			
		2BCH	2BCH ⁺	BOH	C8
0.8Pd/ZrO ₂	99.76	76.06	1.50	9.56	8.25
0.8Pd/AC	53.04	48.61	14.79	5.08	11.54
Pd/50ZrO ₂ -AC	98.53	78.06	1.38	4.19	5.98

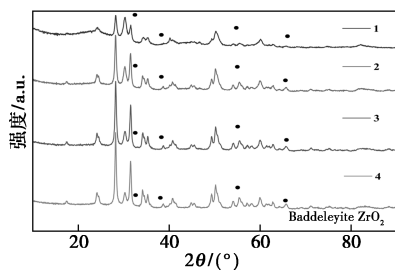
催化剂的循环利用是评估其催化性能的重要指标之一。在上述优化条件下,0.8Pd/50ZrO₂-AC 催化剂的循环性能评价结果如表 6 所示。由表 6 中可以看出,催化剂在循环使用 3 次的过程中,始终有 95% 以上的正丁醛转化率及约 70% 的 2BCH 收率,表明 0.8Pd/50ZrO₂-AC 具有良好的稳定性和重复利用性。转化率及收率的略微下降,原因在于循环过程中催化剂的质量损失。

表 6 0.8Pd/50ZrO₂-AC 催化剂的循环反应评价结果

循环次数	收率/%				
	2BCH	2BCH ⁺	BOH	C8	其他
1	76.91	1.36	4.13	5.89	10.24
2	73.82	3.51	4.39	4.05	12.04
3	69.50	3.26	6.45	4.30	11.53

2.2 Pd/xZrO₂-AC 的构效关系

对 Pd/xZrO₂-AC 系列催化剂进行 XRD 表征,结果如图 1 所示。由图 1 可知,所有催化剂在 (-111)、(002)、(-211) 晶面与单斜氧化锆匹配较好,在 (111)、(200)、(220)、(311) 等晶面与四方氧化锆匹配较好,说明 Pd/xZrO₂-AC 中 ZrO₂ 以单斜相和四方相 2 种形态共存^[20]。单斜相特征峰强度显著强于四方相特征峰,表明复合载体中 ZrO₂ 主要

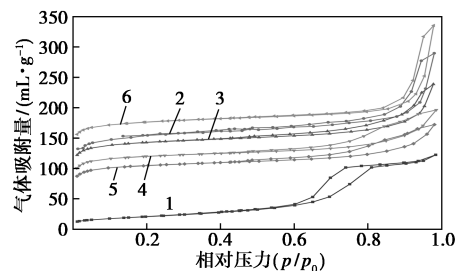


1—Pd/10ZrO₂-AC; 2—Pd/30ZrO₂-AC; 3—Pd/50ZrO₂-AC;
4—Pd/70ZrO₂-AC

图 1 0.8Pd/xZrO₂-AC 催化剂的 XRD 谱图

以单斜态存在。随着复合催化剂中 ZrO₂ 掺杂量的提高,XRD 峰型更为尖锐,峰强度更大,表明随着掺杂量提高,以晶体形式单独存在的 ZrO₂ 增多,复合催化剂结晶性更优。

不同材料的 N₂ 物理吸附-脱附等温线如图 2 所示。由图 2 可知,Pd/AC 呈现 I 型等温线,在较低相对压力 ($p/p_0 < 0.05$) 下已存在一定吸附量,并在相对压力大于 0.8 时出现滞后环,说明材料中存在大量微孔和少量由粒子堆积形成的大孔^[21]。Pd/ZrO₂ 呈现 IV 型等温线,在中压区 ($0.6 < p/p_0 < 0.8$) 出现吸附量的显著上升及滞后环,表明为介孔材料^[22]。Pd/xZrO₂-AC 系列催化剂的吸附等温线类型与 Pd/AC 更为接近。随着 ZrO₂ 掺杂量的提高,气体吸附量呈现下降趋势,主要原因在于微孔体积的下降,表明部分 ZrO₂ 以孔道填充方式与活性炭进行复合。



1—0.8Pd/ZrO₂; 2—0.8Pd/10ZrO₂-AC; 3—0.8Pd/30ZrO₂-AC;
4—0.8Pd/50ZrO₂-AC; 5—0.8Pd/70ZrO₂-AC; 6—0.8Pd/AC

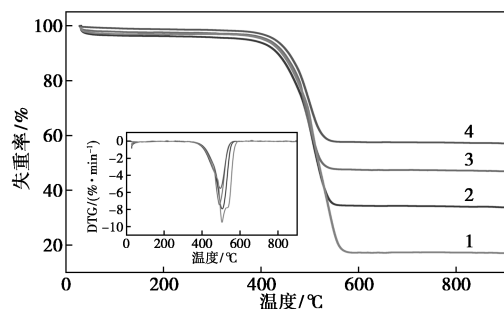
图 2 不同催化剂氮气物理吸附/脱附曲线

催化剂的比表面积及孔体积数据如表 7 所示。由表 7 中可以看出,相较于 Pd/ZrO₂,复合催化剂 Pd/xZrO₂-AC 的比表面积显著提升,活性炭上复合的 ZrO₂ 温和的碱性得以最大体现。这一性质使得在相同催化剂加入量下,含有更少 ZrO₂ 的 Pd/ZrO₂-AC 具有比 Pd/ZrO₂ 更优的羟醛缩合加氢性能。Pd/xZrO₂-AC 系列催化剂的比表面积及孔体积变化与 ZrO₂ 掺杂量之间呈负相关关系,即随着 ZrO₂ 掺杂量的增加,比表面积及孔体积呈现下降趋势。

表 7 不同催化剂的结构性性质

催化剂	S _{BET} /(m ² ·g ⁻¹)	V _{total} /(cm ³ ·g ⁻¹)
0.8Pd/ZrO ₂	74.71	0.19
0.8Pd/10ZrO ₂ -AC	501.43	0.39
0.8Pd/30ZrO ₂ -AC	482.80	0.32
0.8Pd/50ZrO ₂ -AC	406.83	0.27
0.8Pd/70ZrO ₂ -AC	350.73	0.24
0.8Pd/AC	612.07	0.45

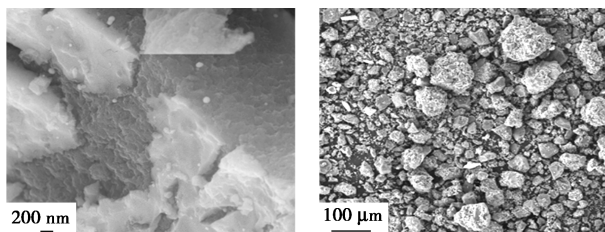
为进一步研究 Pd/xZrO₂-AC 催化剂中 ZrO₂ 与活性炭的实际质量比,对催化剂进行氧气气氛下的热重分析,结果如图 3 所示。由图 3 可知,随着 ZrO₂ 掺杂量的增加,催化剂的失重率下降。失重趋势在一定程度上反映了催化剂中活性炭的含量。同时,DTG 分析结果表明,失重主要源自 480~510℃ 温度区间内活性炭的燃烧^[23]。



1—Pd/10ZrO₂-AC; 2—Pd/30ZrO₂-AC; 3—Pd/50ZrO₂-AC; 4—Pd/70ZrO₂-AC

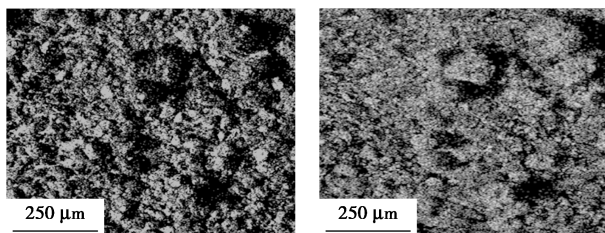
图 3 0.8Pd/xZrO₂-AC 的热重图

对最优催化剂 0.8Pd/50ZrO₂-AC 进行 SEM 表征分析,结果如图 4 所示。由图 4(a)中可以看出,在多孔表面上附着致密层,结合 N₂ 物理吸附实验结



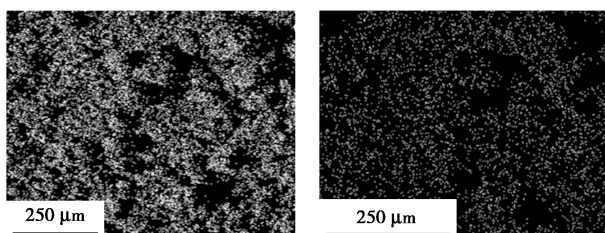
(a) SEM

(b) SEM



(c) C 的 mapping 图

(d) Zr 的 mapping 图



(e) O 的 mapping 图

(f) Pd 的 mapping 图

图 4 0.8Pd/50ZrO₂-AC 催化剂的 SEM 图及 mapping 图

果,推断 50%ZrO₂ 掺杂量下,ZrO₂ 附着方式为微孔填充及表面覆盖,其中主要为表面覆盖。由图 4(c)~图 4(e)可知,C、Zr 和 O 分布区域一致,且分布均匀,表明活性炭与 ZrO₂ 均匀复合,碱性位点分布均匀。ZrO₂ 及活性炭的均匀复合促进了活性组分在其上的均匀负载。由图 4(f)中可以看出,加氢活性位点 Pd 分布均匀、高度分散,有利于提高 C=C 加氢的活性及选择性^[24],同时高度分散的 Pd 也在一定程度上提升了催化剂的稳定性。羟醛缩合活性位点与加氢位点 Pd 的均匀分布,协同提升该催化剂的催化活性。

0.8Pd/50ZrO₂-AC 的 TEM 图如图 5 所示。由图 5 中可以看出,基底主要为无序结构,部分区域 ZrO₂ 的晶格条纹清晰可见(如箭头所示),表明样品由 ZrO₂ 纳米晶体及碳基质组成,这也与 XRD 及 SEM 的分析结果一致。Pd 颗粒的粒径分布如表 8 所示。由表 8 中可以看出,Pd 纳米颗粒均匀分布于催化剂表面,粒径统计结果显示,粒径分布区间为 4~10 nm,平均粒径为 6.24 nm。

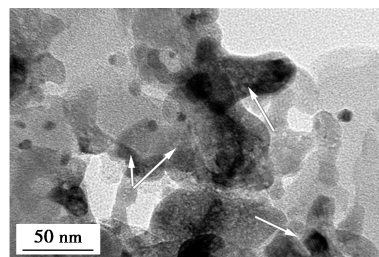


图 5 0.8Pd/50ZrO₂-AC 的 TEM 图

表 8 Pd 粒径分布表

粒径/nm	分布比例/%	粒径/nm	分布比例/%
4~5	20	7~8	10
5~6	20	9~10	10
6~7	40		

3 结论

将 Pd/ZrO₂-AC 复合催化剂用于正丁醛-环己酮一锅法制备 2-丁基环己酮反应。在 ZrO₂ 掺杂量为 50%、反应温度为 140℃、Pd 负载量 0.8%、载体制备方式为浸渍法的最佳条件下,反应 400 min 后 0.8Pd/50ZrO₂-AC 催化剂的正丁醛转化率为 98%,2-丁基环己酮收率为 77%。该催化剂具有优于 Pd/ZrO₂ 及 Pd/AC 的反应性能。循环实验结果表明该材料具有良好的循环稳定性。催化剂构效关系研究

表明,复合催化剂中载体的均匀复合促进了 Pd 颗粒的均匀分布及高度分散,提升催化剂的稳定性。羟醛缩合位点及加氢活性位之间的协同作用,使得催化剂具有优异的羟醛缩合加氢性能。

参考文献

- [1] 朱昌朋.5(6)-癸烯酸的合成:中国,1266841A[P].2000-09-20.
- [2] 时权,巫金波.5(6)-癸烯酸的制备方法:中国,110922324A[P].2020-03-27.
- [3] Dixit M, Mishra M, Joshi P A, *et al.* Clean borrowing hydrogen methodology using hydrotalcite supported copper catalyst[J].Catalysis Communications,2013,33:80-83.
- [4] Mino T, Masuda S, Nishio M, *et al.* Synthesis of lactones by Baeyer-Villiger oxidation with magnesium monoprophthalate hexahydrate[J].Journal of Organic Chemistry,1997,62(8):2633-2635.
- [5] 田立,晏日安.牛奶内酯的合成研究[J].食品科技,2012,37:220-223.
- [6] Deng T Y, Xu G Y, Fu Y. One-pot cascade conversion of xylose to furfuryl alcohol over a bifunctional Cu/SBA-15-SO₃H catalyst[J]. Chinese Journal of Catalysis,2020,41(3):404-414.
- [7] Barroso-Bogeat A, Alexandre-Franco M, Fernandez-Gonzalez C, *et al.* Preparation and microstructural characterization of activated carbon-metal oxide hybrid catalysts: New insights into reaction paths[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2015, 31(8): 806-814.
- [8] El-Salamony R A, Amdeha E, Badawy N A, *et al.* Visible light sensitive activated carbon-metal oxide (TiO₂, WO₃, NiO, and SnO) nano-catalysts for photo-degradation of methylene blue; A comparative study[J]. Toxicological and Environmental Chemistry, 2018, 100(2): 143-156.
- [9] Zhou K, Ma W W, Zeng Z, *et al.* Experimental and DFT study on the adsorption of VOCs on activated carbon/metal oxides composites[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 372: 1122-1133.
- [10] Fu Q S, Wen L, Zhang L, *et al.* Porous carbon and carbon/metal oxide composites by ice templating and subsequent pyrolysis[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(31): 14312-14322.
- [11] Barroso-Bogeat A, Alexandre-Franco M, Fernandez-Gonzalez C, *et al.* Electrical conductivity of activated carbon-metal oxide nanocomposites under compression; A comparison study[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014, 16(45): 25161-25175.
- [12] Zhi M J, Xiang C C, Li J T, *et al.* Nanostructured carbon-metal oxide composite electrodes for supercapacitors: A review[J]. Nanoscale, 2013, 5(1): 72-88.
- [13] Barroso-Bogeat A, Alexandre-Franco M, Fernandez-Gonzalez C, *et al.* Surface morphological characterization of activated carbon-metal (hydr) oxide composites: Some insights into the role of the precursor chemistry in aqueous solution[J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2020, 41(12): 1743-1753.
- [14] Barroso-Bogeat A, Alexandre-Franco M, Fernandez-Gonzalez C, *et al.* Preparation of activated carbon-metal oxide hybrid catalysts: Textural characterization[J]. Fuel Processing Technology, 2014, 126: 95-103.
- [15] Xue W Y, Gu B, Wu H L, *et al.* One-pot synthesis of 2-alkyl cycloketones on bifunctional Pd/ZrO₂ catalyst[J]. Applied Catalysis A: General, 2021, 616(8): 118107.
- [16] 尹雨薇. 活性炭负载钴-锰氧化物纳米复合材料去除水中砷的效果及机理研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2019.
- [17] 刘志红, 王豪, 鲍晓军. 提高柴油加氢精制催化剂活性的方法[J]. 化工进展, 2008, 27(2): 173-179.
- [18] Hamilton C A, Jackson S D, Kelly G J. Solid base catalysts and combined solid base hydrogenation catalysts for the aldol condensation of branched and linear aldehydes[J]. Applied Catalysis A: General, 2004, 263(1): 63-70.
- [19] Ma R, Li Y P, Wu G D, *et al.* Fabrication of Pd-based metal-acid-alkali multifunctional catalysts for one-pot synthesis of MIBK[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2018, 39(8): 1384-1394.
- [20] 张胜红, 张鸿鹏, 李为臻, 等. ZrO₂ 晶相对 MoO_x/ZrO₂ 催化剂结构及其甲醇选择氧化性能的影响[J]. 物理化学学报, 2010, 26(7): 1879-1886.
- [21] Serafin J, Narkiewicz U, Morawski A W, *et al.* Highly microporous activated carbons from biomass for CO₂ capture and effective micropores at different conditions[J]. Journal of CO₂ Utilization, 2017, 18: 73-79.
- [22] Majedi A, Davar F, Abbasi A. Citric acid-silane modified zirconia nanoparticles: Preparation, characterization and adsorbent efficiency[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018, 6(1): 701-709.
- [23] 李平, 尤飞, 周慧婷, 等. 煤质粉末活性炭自燃和热稳定性分析[J]. 安全与环境学报, 2017, 17(2): 435-439.
- [24] Liu P X, Zhao Y, Qin R X, *et al.* Photochemical route for synthesizing atomically dispersed palladium catalysts[J]. Science, 2016, 352(6287): 797-801. ■