

碳包覆金属钴催化肉桂醛加氢性能研究

张新驰¹,葛莹¹,盛滢赢¹,陈霄²,梁长海²,田福平^{1*}

(1.大连理工大学化工学院,辽宁大连116024;

2.大连理工大学化工学院先进材料及催化工程实验室,辽宁大连116024)

摘要:以一水柠檬酸和六水硝酸钴为原料,采用水热-碳化联合法制备碳包覆纳米金属钴催化剂。通过调变原料比例和碳化温度,得到优选催化剂 Co-CA_{2.5}-500。将制备的催化剂用于肉桂醛选择加氢反应,表现出优异的催化性能,在 70℃、2 MPa H₂ 条件下,以 9 mL EtOH+1 mL H₂O 为溶剂反应 2 h,肉桂醛转化率为 75.1%,肉桂醇选择性为 64.7%。表征结果表明,Co-CA_{2.5}-500 的高催化性能与碳载体发达的孔道结构和活性金属钴的高度分散有关。

关键词:肉桂醛;肉桂醇;加氢;钴基催化剂;碳包覆

中图分类号:TQ426

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)S1-0151-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.S1.031

Study on hydrogenation of cinnamaldehyde over carbon-coated cobalt catalyst

ZHANG Xin-chi¹, GE Ying¹, SHENG Ying-ying¹, CHEN Xiao², LIANG Chang-hai², TIAN Fu-ping^{1*}

(1.School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

2.Laboratory of Advanced Materials and Catalytic Engineering, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Carbon coated nano cobalt catalyst (Co-CA_x-T) is prepared through a combined hydrothermal-carbonation method, using citric acid monohydrate and cobalt nitrate hexahydrate as raw materials. Co-CA_{2.5}-500, a preferred catalyst, is synthesized by adjusting raw material ratio and carbonization temperature. The catalyst is evaluated in the selective hydrogenation of cinnamaldehyde, and showing an excellent catalytic performance. The conversion of cinnamaldehyde and the selectivity of cinnamyl alcohol are 75.1% and 64.7%, respectively when the reaction has performed for 2 h at 70°C and 2 MPa of H₂ in 9 mL EtOH+1 mL H₂O solvent. A series of characterization demonstrates that the high catalytic performance of Co-CA_{2.5}-500 is ascribed to the well-developed pore structure of the carbon carrier and the highly dispersed active metal Co.

Key words: cinnamaldehyde; cinnamyl alcohol; selective hydrogenation; Co-based catalyst; carbon coated

肉桂醛(CAL)是 α,β -不饱和醛选择性加氢反应的代表物质之一,其C=O加氢产物肉桂醇(COL)在香精香料、食品添加剂、医药中间体的生产中都有较广泛的应用^[1-4]。CAL分子中包含由C=C和C=O双键构成的共轭结构,且在热力学上C=C键能(615 kJ/mol)小于C=O键能(715 kJ/mol),因此很难实现C=O键的单独加氢或优先加氢,这使得CAL选择性加氢是目前研究的重点和难点之一^[5]。对非贵金属催化剂的研究结果表明,钴基催化剂具有对CAL中C=O加氢的倾向^[6-7],但催化活性较低,通常需要高温、高压或延长反应时间来提高CAL的转化率^[8-10],因此开发具有高活性且制备方法简单高效的钴系催化剂是目前研究的重点。

金属纳米催化剂的活性很大程度取决于其粒子尺寸和分散情况,因此除了金属本身,与载体性质也有密切联系^[11]。柠檬酸是一种重要的有机羧酸,可以与过渡金属元素形成络合物,使得金属元素在材料中分布均匀且更为稳定;另外柠檬酸在高温碳化过程中,可以对金属粒子及氧化物的还原发挥作用^[12],其碳化后形成的介孔碳材料也是一种有效的催化剂载体,具有独特的物理化学性质^[13]。碳载体具有较大的比表面积,可以为嵌入金属纳米粒子提供足够位点,进而控制金属纳米粒子的大小与分散程度,影响金属/碳催化剂的活性;此外,碳载体具有相对较大的中孔孔径,可以加速反应物/底物的传输、扩散和吸附,有助于其在催化剂表面的快速扩散和质量传递,达到较高的催化反应速率^[14-15]。

收稿日期:2023-02-23;修回日期:2023-05-05

基金项目:国家自然科学基金(22272016)

作者简介:张新驰(1998-),女,硕士生,研究方向为多相催化,1786017102@qq.com;田福平(1972-),女,博士,副教授,研究方向为多相催化,通讯联系人,ftian@dlut.edu.cn。

笔者研发了一种水热-碳化联合的制备方法,以一水柠檬酸($\text{CA}\cdot\text{H}_2\text{O}$)和六水硝酸钴 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 为原料,合成金属钴纳米颗粒(Co NPs)/碳催化剂 $[\text{Co}-\text{CA}_x-\text{T}]$, x 代表投料时 $\text{CA}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比,探究最佳制备条件,并将所制备催化剂用于肉桂醛的选择加氢反应。 $\text{CA}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 既是合成前体 $\text{Co}-\text{CA}$ 的络合剂,又是碳化过程中的还原剂,提高了 Co NPs 在碳载体中的分散性。最优催化剂 $\text{Co}-\text{CA}_{2.5}-500$ 在 2 MPa H_2 下 70℃ 反应 2 h, CAL 的转化率达 75.1%, COL 的选择性为 64.7%。

1 实验部分

1.1 试剂

本实验所用 $\text{CA}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等试剂均为分析纯,未加处理直接使用。

1.2 催化剂前体 $\text{Co}-\text{CA}$ 的制备

以 $\text{CA}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为碳源、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为钴源,制备前体 $\text{Co}-\text{CA}_x$ 。以 $x=2.5$ 的前体制备为例,称取 2.94 g (14.0 mmol) $\text{CA}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 1.63 g (5.6 mmol) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$,室温下溶于 20 mL 去离子水中,将所得酒红色溶液转移到 50 mL 有聚四氟乙烯内衬的反应釜中。在烘箱内 180℃ 加热 3 h,冷却至室温,开釜,将所得悬浊液加热蒸干、研磨,得棕红色固体粉末,记为 $\text{Co}-\text{CA}_{2.5}$ 。调整 $\text{Co}:\text{CA}$ 摩尔比,得到 $\text{Co}-\text{CA}_x$ 系列前体材料($x=0.67, 1, 1.5, 2, 2.5, 3$)。

1.3 催化剂 $\text{Co}-\text{CA}_x-\text{T}$ 的制备

将前体置于石英舟内,在管式炉中 Ar 气氛下以 5℃/min 从 30℃ 升温至目标温度(400、500、600℃)碳化 2 h,得到催化剂 $\text{Co}-\text{CA}_x-\text{T}$, T 代表碳化温度。

1.4 样品表征

利用 SmartLab 9kW 型 X 射线衍射仪进行晶相分析, $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=0.15418\text{ nm}$);在 DIAMOND TG/DTA 仪器上进行 TG 分析;FEI QUANTA 200F 型扫描电子显微镜进行 SEM 分析;FEI Tecnai G2 F30 发射透射电子显微镜进行 TEM 测试;inVia Qontor 型拉曼光谱仪进行 Raman 测试,激发光源为 532 nm;ESCALAB250 型 X 射线光电子能谱仪进行 XPS 分析,激发源 $\text{Al K}\alpha$ (1486.6 eV) X 射线;QUADRASORB evo 全自动物理吸附仪测试比表面积;珀金埃尔默 Avio 220 电感耦合等离子发射光谱仪测试金属含量。

1.5 催化性能评价

CAL 加氢反应在 25 mL 不锈钢高压反应釜中

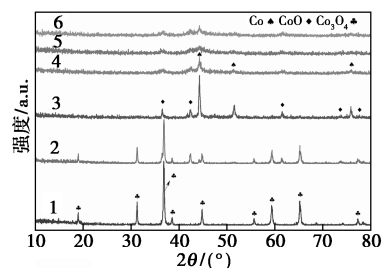
进行。将 20 mg 催化剂、1.5 mmol CAL 和 10 mL 混合溶剂(9 mL EtOH+1 mL H_2O)加入聚四氟乙烯内胆中,密封高压釜,以 2 MPa H_2 充分置换 3 次后,充入所需压力的 H_2 (1.0~3.0 MPa)。打开磁力搅拌,升温至反应温度(50~90℃),反应一定时间(1~3 h)。产物分析在气相色谱仪上进行(GC-7890F, Tianmei, FFAP 色谱柱 30 m×0.32 mm×0.5 μm)。在循环性能测试时,收集催化剂经 EtOH 超声洗涤离心后直接投入使用。

2 结果与讨论

2.1 催化剂制备条件筛选

2.1.1 原料配比

不同 CA 和 Co 摩尔比所制备催化剂的 XRD 结果示于图 1。由 Scherrer 公式计算得到催化剂中钴物种的晶粒尺寸,结果列于表 1。 $\text{Co}-\text{CA}_{0.67}-500$ 催化剂只观察到归属于 Co_3O_4 的强且窄的衍射峰; $\text{Co}-\text{CA}_1-500$ 催化剂中除了 Co_3O_4 相,还观察到归属于 CoO 相的弱衍射峰。说明 CA 的投料量较少时,不利于钴物种的还原和分散,导致催化剂中钴物种以大晶粒钴氧化物(CoO_x)形式存在。提高 CA



1— $\text{Co}-\text{CA}_{0.67}-500$; 2— $\text{Co}-\text{CA}_1-500$; 3— $\text{Co}-\text{CA}_{1.5}-500$;
4— $\text{Co}-\text{CA}_2-500$; 5— $\text{Co}-\text{CA}_{2.5}-500$; 6— $\text{Co}-\text{CA}_3-500$

图 1 $\text{Co}-\text{CA}_x-500$ 的 XRD 图

表 1 $\text{Co}-\text{CA}_x-500$ 催化剂中钴物种的晶粒尺寸及 CAL 加氢性能测试结果

催化剂	晶粒尺寸/ nm	转化率/ %	选择性/%		
			HCOL	HCAL	COL
$\text{Co}-\text{CA}_{0.67}-500$	31.5	0	—	—	—
$\text{Co}-\text{CA}_1-500$	28.9	0	—	—	—
$\text{Co}-\text{CA}_{1.5}-500$	32.6	7.8	33.7	0.0	66.3
$\text{Co}-\text{CA}_2-500$	18.9	42.0	19.1	25.2	55.7
$\text{Co}-\text{CA}_{2.5}-500$	7.4	67.5	18.8	20.1	61.1
$\text{Co}-\text{CA}_3-500$	29.5	38.2	24.3	18.6	57.1

注:反应条件为 CAL 1.5 mmol、催化剂 20 mg、溶剂为 9 mL EtOH 和 1 mL H_2O 、氢压 2.0 MPa、反应温度 70℃、反应时间 1 h、转速 900 r/min;HCOL 为氢化肉桂醇;HCAL 为氢化肉桂醛。

用量,Co-CA_{1.5}-500中的钴物种以金属钴为主要存在形式,其衍射峰较强,说明在该投料比下可以实现钴氧化物种的还原,但不足以阻止高温碳化过程中钴物种的烧结和晶粒长大。当柠檬酸的用量继续提高到 $x=2$ 及以上时,所得3个样品中钴物种都主要为高分散金属钴,并存在微量CoO,晶粒先变小后变大,其中Co-CA_{2.5}-500中金属钴的粒径最小,Scherrer公式计算为7.4 nm。可见,随着CA用量的增加,一方面促进钴物种从Co₃O₄相,经过CoO相,向钴单质相转化,另一方面有利于金属钴的高度分散。

由表1可以看到,当CA的用量较少时,所得催化剂Co-CA_{0.67}-500和Co-CA₁-500无催化活性,说明此时催化剂中存在的大晶粒Co₃O₄不是催化CAL加氢的活性组分。进一步提高CA的用量,所得Co-CA_x-500对CAL加氢的催化活性先升高后降低,催化剂Co-CA_{2.5}-500表现出最高的催化活性,以9 mL EtOH和1 mL H₂O为溶剂,在70℃、2 MPa H₂下反应1 h,CAL转化率达到67.5%,COL选择性为61.1%。结合上文XRD结果,表明金属钴为CAL选择加氢的活性组分;另外,Co NPs的晶粒尺寸越小,催化剂的活性越高。因此,确定催化剂制备时 $n(\text{CA}):n(\text{Co})=2.5$ 为最佳。

2.1.2 碳化温度

为确定前体Co-CA_{2.5}适宜的碳化温度,对其进行N₂气氛中的热重测试,结果见图2。可以看到,第一失重区间为60~150℃,失重率约为4%(质量分数,下同),与前体中残留水分的挥发有关;第二失重区间在150~315℃,失重率在40%左右,与材料中游离羧酸及羧酸盐的碳化有关;第三失重区域在315~500℃,失重率约为30%,由碳化过程中有机物的分解导致;在500~800℃区间,材料质量基本不变,碳化完成。前体在室温到500℃的总失重率约为72%,与催化剂制备时的产率基本相符。根据热

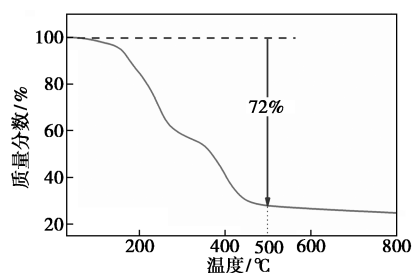
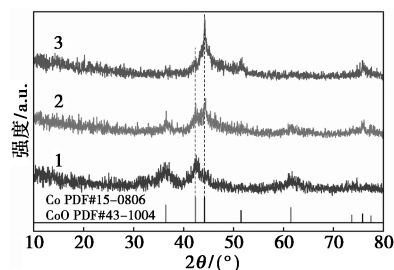


图2 Co-CA_{2.5}的TG图

重结果,选择400、500、600℃为碳化温度,得到Co-CA_{2.5}-T催化剂。

Co-CA_{2.5}-T的XRD结果如图3所示。Co-CA_{2.5}-400中钴物种以CoO为主,存在少量金属钴,说明400℃碳化不足使前体中钴物种充分还原。500℃碳化时,CoO相衍射峰明显减弱,金属钴的衍射峰增强;继续升温至600℃碳化,CoO相衍射峰基本消失,金属钴的衍射峰半峰宽变窄。根据Scherrer公式计算Co-CA_{2.5}-500和Co-CA_{2.5}-600中金属钴的粒径,分别为7.4和29.5 nm,说明500℃碳化2 h有利于金属的还原和分散,碳化温度为600℃时会引起Co NPs的团聚。



1—Co-CA_{2.5}-400;2—Co-CA_{2.5}-500;3—Co-CA_{2.5}-600

图3 Co-CA_{2.5}-T的XRD图

用TEM表征Co-CA_{2.5}-T的形貌及金属粒径分布情况,结果如图4所示。图4(a)、图4(c)、图4(e)分别为3个催化剂的TEM图(内插图为对应的选区粒径统计结果)。随着碳化温度的提高,催化剂中钴物种的粒径先变小再增大,分别为6.4、4.7和25.2 nm,表现出与XRD一致的规律性。这可能是由于水热过程中金属离子与羧酸形成络合物,实现了前体中金属物种的均匀锚定,进而在碳化过程中实现金属物种的高度分散。Co-CA_{2.5}-500中金属钴的粒径最小,分散度最高;Co-CA_{2.5}-600中可观察到纳米颗粒明显的团聚现象。在Co-CA_{2.5}-400的HRTEM图[图4(b)]中仅观测到归属于CoO(200)、(111)、(220)晶面的晶格条纹,未观察到单质钴的存在;Co-CA_{2.5}-500的HRTEM[图4(d)]中,除CoO(200)晶面的晶格条纹外,还可观察到Co(111)晶面的晶格条纹,此外可观察到Co NPs周围包裹着无定形碳层,这有利于Co NPs的高度分散;对于Co-CA_{2.5}-600[图4(f)],可观察到Co(111)晶面的晶格条纹,此外存在少量归属于CoO(200)晶面的晶格条纹,这可能与单质钴具有高活性,同时TEM并非原位测试有关,催化剂在放置过程中存在金属钴被部分氧化的现象。

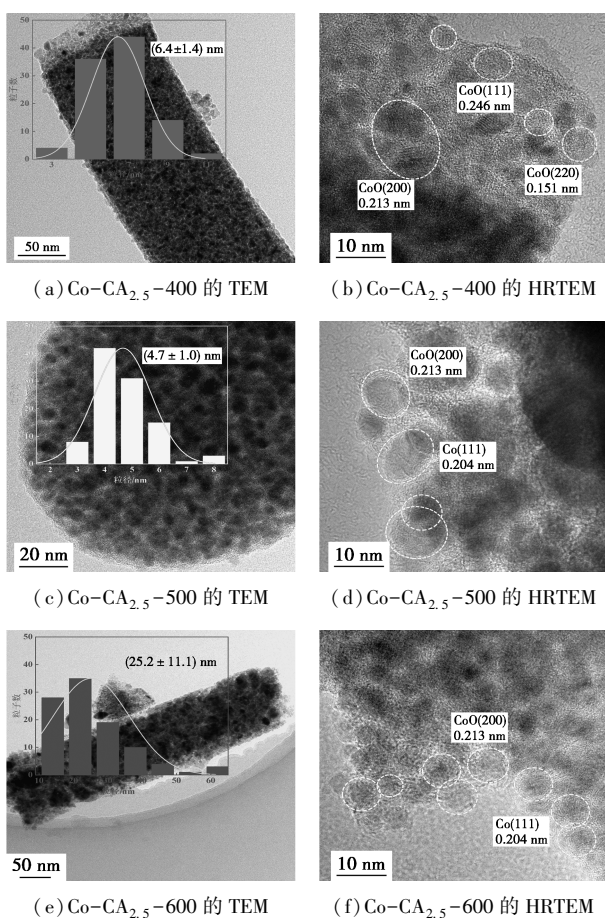
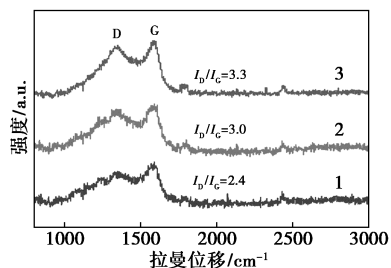


图 4 Co-CA_{2.5}-T 的 TEM 和 HRTEM 图

采用 Raman 技术表征催化剂中碳载体的缺陷程度,结果示于图 5。3 个催化剂在 1 350 cm⁻¹ (D 带) 和 1 593 cm⁻¹ (G 带) 均观察到明显的振动峰,分别归属于无序碳和 sp² 杂化石墨碳^[16]。D 带与 G 带的强度比(I_D/I_G)与碳载体中的缺陷位数量成正比,与石墨化程度成反比^[17]。Co-CA_{2.5}-400、Co-CA_{2.5}-500 和 Co-CA_{2.5}-600 的 I_D/I_G 值分别为 2.4、3.0、3.3,即随着碳化温度的提高,碳载体中缺陷位点增多,这有利于金属纳米粒子的锚定,促进其均匀分散,提高催化性能^[18]。

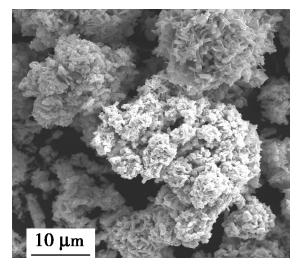


1—Co-CA_{2.5}-400; 2—Co-CA_{2.5}-500; 3—Co-CA_{2.5}-600

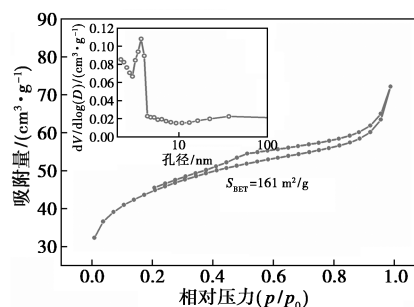
图 5 Co-CA_{2.5}-T 的 Raman 图

Co-CA_{2.5}-500 的 SEM 表征见图 6(a)。该催化

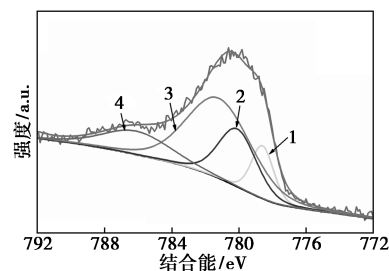
剂为由多个棒状结构组成的球形团簇,大小均匀,约为 25 nm。



(a) SEM 图



(b) N₂ 吸附-脱附等温线(内插图:孔径分布)



1—Co; 2—Co₃O₄; 3—CoO; 4—卫星峰
(c) Co 2p 谱图

图 6 Co-CA_{2.5}-500 的表征图

由 Co-CA_{2.5}-500 的 N₂ 吸附-脱附曲线[图 6(b)]可观察到明显的回滞环,表明催化剂存在丰富的介孔结构;内插图显示其孔径分布较均匀,平均孔径为 2.8 nm。其结构信息列于表 2,比表面积为 161 m²/g,孔体积为 0.11 cm³/g。

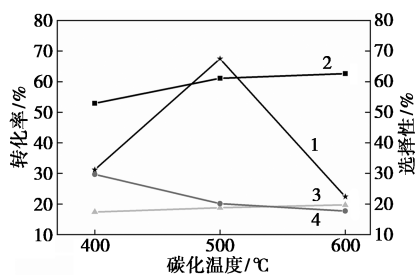
表 2 Co-CA_{2.5}-500 的织构信息、Co 物种的含量及存在状态

样品	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔体积/ (cm ³ ·g ⁻¹)	孔径 ^① / nm		
			Co	Co ₃ O ₄	CoO
Co-CA _{2.5} -500	161	0.11	2.8		
样品	Co ^② /%	Co ^③ /%	Co ^③ /%		
			Co	Co ₃ O ₄	CoO
Co-CA _{2.5} -500	59.6	22.8	13.5	26.8	59.7

注:①通过 N₂ 吸附-脱附曲线脱附支测定;②通过 ICP-AES 测定;③XPS 测试及拟合计算。

图6(c)是Co 2p的XPS谱图,结合能为778.6、780.1和781.2 eV处的特征峰分别归属于Co、Co₃O₄及CoO;在786.1 eV处的特征峰归属于Co 2p_{3/2}的卫星峰^[19-21]。通过XPS测定表面钴含量为22.8%,远低于体相钴含量59.6%(见表2),这与Co-CA_{2.5}-500中纳米金属钴外包覆的多孔碳层有关(见HRTEM结果)。另外,通过拟合分析发现,在表面钴物种中单质钴仅占13.5%,这可能是由于XPS表征并非原位测试,制备好的催化剂经几天放置后,部分金属钴转化为CoO_x,说明高分散单质钴较活泼,容易被氧化。

催化剂Co-CA_{2.5}-T用于CAL加氢反应,结果见图7。随着碳化温度的提高,Co-CA_{2.5}-T的催化加氢活性呈火山型,以Co-CA_{2.5}-400、Co-CA_{2.5}-500和Co-CA_{2.5}-600为催化剂,CAL的转化率分别为31.2%、67.5%和22.4%,即Co-CA_{2.5}-500表现出最佳的催化活性。这可以解释为400℃碳化时,所得催化剂中活性组分金属钴的比例较低(XRD图),不利于加氢反应进行;500℃碳化时,催化剂具有发达的孔道结构(N₂吸附),钴物种基本以金属态存在,且粒径小、分散度高,表现出明显提高的催化活性;碳化温度提高至600℃时,烧结长大的钴颗粒导致催化活性明显降低。即催化活性与金属态钴的含量和分散程度密切相关。



1—转化率;2—COL的选择性;3—HCAL的选择性;
4—HCOL的选择性

反应条件:CAL 1.5 mmol,催化剂 20 mg,溶剂为 9 mL EtOH 和 1 mL H₂O,氢压 2.0 MPa,反应温度 70℃,反应时间 1 h,转速 900 r/min。

图7 不同碳化温度下制备催化剂的CAL加氢性能

2.2 Co-CA_{2.5}-500 反应条件优化及循环性能测试

2.2.1 反应条件优化

以Co-CA_{2.5}-500为催化剂进行CAL加氢反应的条件优化实验,结果如表3所示。实验1~3为不同温度的反应结果,当反应温度为50、70、90℃时,在2 MPa H₂下反应1 h,CAL转化率依次为

14.0%、67.5%、96.9%;COL的选择性依次为58.6%、61.1%、49.3%;深度加氢产物HCOL的选择性为19.3%、20.1%、45.1%。表明Co-CA_{2.5}-500的催化活性与反应温度呈正相关,随着反应温度的提高,CAL转化率明显提升,但COL选择性先升高后降低,最佳COL选择性为61.1%(70℃时)。

表3 Co-CA_{2.5}-500在不同条件下的CAL加氢性能测试

序号	T/℃	P _{H₂} /MPa	t/h	转化率/%	选择性/%		
					HCAL	HCOL	COL
1	50	2	1	14.0	22.1	19.3	58.6
2	70	2	1	67.5	18.8	20.1	61.1
3	90	2	1	96.9	5.6	45.1	49.3
4	70	2	2	75.1	17.5	17.8	64.7
5	70	2	3	98.5	6.9	43.3	49.8
6	70	1	2	39.1	17.8	17.6	64.6
7	70	3	2	89.9	14.8	27.9	57.3

注:反应条件为CAL 1.5 mmol、催化剂 20 mg、溶剂为 9 mL EtOH 和 1 mL H₂O、转速 900 r/min。

实验2、4、5为不同反应时间的反应结果。70℃下反应1 h,CAL转化率为67.5%,COL选择性为61.1%;反应时间延长至2 h,CAL转化率提高至75.1%,COL选择性为64.7%;继续延长反应时间至3 h,CAL转化率达到98.5%,接近完全转化,COL选择性下降至49.8%,同时HCOL选择性提高为43.3%。实验2、6、7显示氢压对反应的影响,70℃下反应2 h,氢压为1、2、3 MPa时,CAL转化率依次提升,为39.1%、75.1%和89.9%,对应的COL选择性为64.6%、64.7%和57.3%。表明过高的氢压(3 MPa)将导致深度加氢产物的选择性提高(27.9%)。上述结果表明,反应温度、时间和氢压均对Co-CA_{2.5}-500的催化性能有明显影响。最优反应条件为:1.5 mmol CAL,20 mg Co-CA_{2.5}-500,70℃,2 MPa H₂,在9 mL EtOH和1 mL H₂O混合溶剂中反应2 h,CAL转化率为75.1%,COL选择性为64.7%。

2.2.2 循环性能测试

循环使用性能是催化剂评价的重要指标之一。Co-CA_{2.5}-500的循环性能测试结果如表4所示。可以看到,催化剂Co-CA_{2.5}-500制备后就投入使用,CAL转化率为75.1%;当循环使用3次和5次时,CAL转化率依次降低至49.5%和31.8%。5次循环中,COL的选择性基本不变,维持在61%~65%。对循环5次后的催化剂进行TEM和HRTEM

测试,结果如图 8 所示。Co-CA_{2.5}-500 经过 5 次循环使用,钴物种的粒径略有增加,由 4.7 nm 变为 6.7 nm;在其 HRTEM 图中,观测到了更多归属于 CoO(200)晶面的晶格条纹,说明经过 5 次循环,部分单质钴被氧化为 CoO,表面活性组分钴含量减少,催化性能随之下降。这可以归结为新制备的催化剂中高分散的单质钴较为活泼,在循环操作过程中催化剂金属钴接触空气被氧化,导致催化剂的催化性能持续下降。

表 4 Co-CA_{2.5}-500 循环测试结果

次数	转化率/%	选择性/%		
		HCAL	HCOL	COL
1	75.1	17.5	17.8	64.7
2	60.8	18.7	16.0	65.3
3	49.5	20.5	16.7	62.8
4	36.1	22.2	16.2	61.6
5	31.8	23.7	13.8	62.5

注:反应条件为 CAL 1.5 mmol、催化剂 20 mg、溶剂为 9 mL EtOH 和 1 mL H₂O、氢压 2.0 MPa、反应温度 70℃、反应时间 2 h、转速 900 r/min。

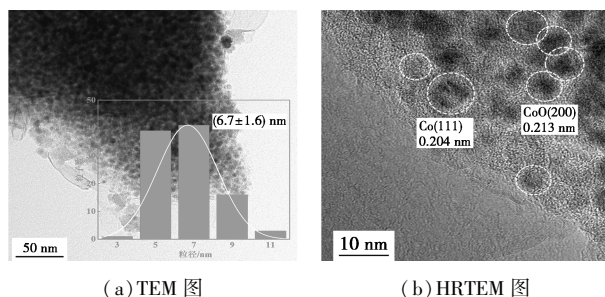


图 8 循环 5 次后 Co-CA_{2.5}-500 的 TEM 图

3 结论

本文以廉价易得的 CA·H₂O 为碳源,以 Co(NO₃)₂·6H₂O 为钴源,通过一锅水热法合成 Co-CA_x 前体,将其在惰气氛下碳化,得到高负载量、高分散性碳包覆纳米金属钴催化剂。优选催化剂 Co-CA_{2.5}-500 用于肉桂醛选择加氢反应,表现出优异的催化活性,在温和反应条件下,1.5 mmol CAL、20 mg 催化剂、70℃、2 MPa H₂、9 mL EtOH + 1 mL H₂O、2 h 时,CAL 转化率为 75.1%,COL 选择性为 64.7%。这与 Co-CA_{2.5}-500 材料中碳载体发达的孔道结构、均匀的孔径分布以及活性组分金属钴的高度分散有关。

参考文献

- [1] Lan X C, Wang T F. Highly selective catalysts for the hydrogenation of unsaturated aldehydes: A review [J]. ACS Catalysis, 2020, 10(4): 2764–2790.
- [2] Lv Y, Han M M, Gong W B, et al. Fe-Co alloyed nanoparticles catalyzing efficient hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol in water [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(52): 23521–23526.
- [3] Venkatesana K, Srinivasan K V. Stereoselective synthesis of (S)-dapoxetine starting from trans-cinnamyl alcohol [J]. Arkivoc, 2008, (16): 302–310.
- [4] Lerari D. Synthesis and characterization of new copolymer based cinnamyl methacrylate monomer; Determination of monomer reactivity ratio and statistical sequence [J]. Materials Research, 2015, 18(5): 1008–1014.
- [5] Yuan T, Liu D R, Pan Y, et al. Magnetic anchored CoPt bimetallic nanoparticles as selective hydrogenation catalyst for cinnamaldehyde [J]. Catalysis Letters, 2019, 149(3): 851–859.
- [6] Patil K N, Manikanta P, Srinivasappa P M, et al. State-of-the-art and perspectives in transition metal-based heterogeneous catalysis for selective hydrogenation of cinnamaldehyde [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(1): 109168.
- [7] Wang X F, Liang X H, Geng P, et al. Recent advances in selective hydrogenation of cinnamaldehyde over supported metal-based catalysts [J]. ACS Catalysis, 2020, 10(4): 2395–2412.
- [8] Bustamante T M, Fraga M A, Fierro J L G, et al. Cobalt SiO₂ core-shell catalysts for chemoselective hydrogenation of cinnamaldehyde [J]. Catalysis Today, 2020, 356: 330–338.
- [9] Zhang R, Wang L C, Yang X, et al. The role of surface N—H groups on the selective hydrogenation of cinnamaldehyde over Co/BN catalysts [J]. Applied Surface Science, 2019, 492: 736–745.
- [10] Zhang L L, Chen X, Peng Z J, et al. Chemoselective hydrogenation of cinnamaldehyde over MOFs-derived M₂Si@C (M = Fe, Co, Ni) silicides catalysts [J]. Molecular Catalysis, 2018, 449: 14–24.
- [11] Ji T, Chen L, Mu L, et al. Green processing of plant biomass into mesoporous carbon as catalyst support [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 295: 301–308.
- [12] Takahashi R, Sato S, Sodesawa T, et al. Ni/SiO₂ prepared by sol-gel process using citric acid [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2003, 66: 197–208.
- [13] 张晓磊, 李剑, 杨丽娜, 等. 负载型炭基加氢催化剂研究进展 [J]. 应用化工, 2015, 44(3): 549–553.
- [14] Wu Z J, Kong L J, Hu H, et al. Adsorption performance of hollow spherical sludge carbon prepared from sewage sludge and polystyrene foam wastes [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2015, 3(3): 552–558.
- [15] Zhang J, Shi Q Q, Zhang C L, et al. Adsorption of Neutral Red onto Mn-impregnated activated carbons prepared from *Typha orientalis* [J]. Bioresource Technology, 2008, 99(18): 8974–8980.

(下转第 163 页)

表面带有氨基的 Ti-SiO₂, 将之视作扩链剂, 制备了一系列不同 Ti-SiO₂ 含量的 Ti-SiO₂-WPUA 乳液及其固化膜。实验结果表明, Ti-SiO₂ 含量为 2% 时固化膜的综合性能最好, 在具有良好的力学性能、热稳定的同时, 改善了 WPU 疏水性较差的问题, 对 WPUA 的应用拓展具有重要意义。

参考文献

- [1] 李勇. 合成革用紫外光固化水性聚氨酯丙烯酸酯的制备与性能研究[D]. 武汉: 华中师范大学, 2022.
- [2] 陈俊耀, 张力, 彭毅成, 等. 新型含氟 UV 固化水性聚氨酯的合成及其性能研究[J]. 广东化工, 2014, 41(20): 1-2.
- [3] Li T Q, Zhang P A, Chen B, *et al.* Synthesis and properties of UV-curable waterborne urethane modified acrylic coatings with varying vinyl content[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(45): 49384.
- [4] 许戈文. 水性聚氨酯材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 34-42.
- [5] Hwang H D, Moon J I, Choi J H, *et al.* Effect of water drying conditions on the surface property and morphology of waterborne UV-curable coatings for engineered flooring[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2009, 15(3): 381-387.
- [6] Chen X, Ye X M, Lu L L, *et al.* Preparation of cross-linkable waterborne polyurethane-acrylate coating films with multifunctional properties[J]. *Coatings*, 2020, 10(1): 65.
- [7] Yang X W, Qiu L W, Shen Y D, *et al.* Preparation and properties of a novel waterborne fluorinated polyurethane-acrylate hybrid emulsion modified by long aliphatic chains[J]. *Polymer Bulletin*, 2020, 77(5): 2249-2267.
- [8] Stefanović I S, Šírková M, Ostojić S, *et al.* Montmorillonite/poly(urethane-siloxane) nanocomposites: Morphological, thermal, mechanical and surface properties[J]. *Applied Clay Science*, 2017, 149: 136-146.
- [9] 陈丽, 杨明君, 王杰, 等. 侧链含烷氧基硅烷的紫外光固化水性聚氨酯丙烯酸酯的合成与表征[J]. 塑料工业, 2021, 49(7): 16-21, 138.
- [10] 王杰, 杨明君, 陈丽, 等. UV 固化水性含氟聚氨酯丙烯酸酯的制备与性能表征[J]. 现代化工, 2021, 41(S1): 256-260, 264.
- [11] Kim B K, Seo J W, Jeong H M. Morphology and properties of waterborne polyurethane/clay nanocomposites[J]. *European Polymer Journal*, 2002, 39(1): 85-91.
- [12] Lee H T, Lin L H. Waterborne polyurethane/clay nanocomposites: Novel effects of the clay and its interlayer ions on the morphology and physical and electrical properties[J]. *Macromolecules*, 2006, 39(18): 6133-6141.
- [13] Charpentier P A, Burgess K, Wang L, *et al.* Nano-TiO₂/polyurethane composites for antibacterial and self-cleaning coatings[J]. *Nanotechnology*, 2012, 23(42): 425606.
- [14] Fu J C, Yu H J, Wang L, *et al.* Preparation and properties of UV-curable polyurethane acrylate/SiO₂ composite hard coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 153: 106121.
- [15] Zheng H, Pan M W, Wen J, *et al.* Robust, transparent, and superhydrophobic coating fabricated with waterborne polyurethane and inorganic nanoparticle composites[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(19): 8050-8060.
- [16] 蒋利华, 赵永丽, 倪忠斌, 等. 纳米 SiO₂ 表面改性及其在 WPUA 中的应用研究[J]. 应用化工, 2013, 42(2): 283-286.
- [17] Sardon H, Irusta L, Aguirresarobe R H, *et al.* Polymer/silica nanohybrids by means of tetraethoxysilane sol-gel condensation onto waterborne polyurethane particles[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2014, 77(9): 1436-1442.
- [18] Heck C A, Santos J H Z, Wolf C R. Waterborne polyurethane: The effect of the addition or in situ formation of silica on mechanical properties and adhesion[J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2015, 58: 13-20.
- [19] 张永明, 张涛, 赖小娟, 等. 亲水 SiO₂ 改性水性聚氨酯-聚丙烯酸酯的制备及性能[J]. 化工新型材料, 2020, 48(3): 227-231.
- [20] 张彤, 吴文健, 胡碧茹. 高官能度水性聚氨酯丙烯酸酯/纳米 SiO₂ 杂化材料的制备及性能[J]. 国防科技大学学报, 2010, 32(1): 51-56.
- [21] 熊军, 孙芳, 杜洪光. 丙酮-二正丁胺滴定法测定聚氨酯中的异氰酸酯基[J]. 分析试验室, 2007, (8): 73-76.
- [22] Lei L, Zhang Y H, Ou C B, *et al.* Synthesis and characterization of waterborne polyurethanes with alkoxy silane groups in the side chains for potential application in waterborne ink[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2016, 92: 85-94. ■
- [19] Yan J M, Zhang X B, Shioyama H, *et al.* Room temperature hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane catalyzed by Co nanoparticles[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(4): 1091-1094.
- [20] Yu J, Ni Y H, Zhai M H. Highly selective non-enzyme glucose detection based on Co-CoO-Co₃O₄ nanocomposites prepared via a solution-combustion and subsequent heat-treating route[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 723: 904-911.
- [21] Zhang X, Liu R R, Zang Y P, *et al.* Co/CoO nanoparticles immobilized on Co-N-doped carbon as trifunctional electrocatalysts for oxygen reduction, oxygen evolution and hydrogen evolution reactions[J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(35): 5946-5949. ■

(上接第 156 页)