

文章编号: 1001-3555(2020)04-0366-12

贵金属催化剂上巴豆醛选择性加氢的研究进展

胡一鸣¹, 郑万彬¹, 汤 岑¹, 李艳明², 鲁继青^{1*}

(1. 浙江师范大学 物理化学研究所 先进催化材料教育部重点实验室, 浙江 金华 321004;

2. 浙江师范大学 图文信息中心, 浙江 金华 321004)

摘要: 巴豆醛是一种重要的 α,β -不饱和醛, 其选择性加氢常被用作模型反应用以研究催化剂构效关系. 近年来, 文献报道了众多贵金属基催化剂上巴豆醛选择性加氢的结果. 我们主要从贵金属催化剂角度系统地讨论和总结该反应的最新进展. 通过比较催化剂的不同反应行为, 进一步明确催化性质(如催化剂结构、晶面/界面效应、电子效应和几何效应等)与反应性能之间的关系. 并尝试总结和讨论当前研究中所存在的不足与前景, 为进一步提高目标产物的收率提供思路.

关键词: 巴豆醛; 选择性加氢; Ir 基催化剂; Pt 基催化剂

中图分类号: O643.32 **文献标志码:** A

近年来, α,β -不饱和醛的选择性加氢引起了研究者的广泛关注, 其加氢产物在工业中有重要应用^[1-3]. 巴豆醛是一种重要的 α,β -不饱和醛分子, 常被用作模型分子研究 α,β -不饱和醛的选择性加氢. 巴豆醛加氢的主要产物有巴豆醇(CROL), 正丁醛(BUAL), 正丁醇(BUOL)等. 其中巴豆醇被广泛应用于医药中间体、精细化学品、香精香料等多种领域. 目前工业生产巴豆醇的主要方法是采用四氢铝锂(LiAlH_4), 硼氢化钠(NaBH_4)等强还原剂进

行巴豆醛还原, 尽管该方法巴豆醇产率高, 但存在耗能高、产生大量三废、产物分离困难等问题, 与当代倡导的绿色化工相悖. 因此急需寻求一种绿色高效的绿色生产方法以替代传统工艺. 以氢气作为氢源的催化加氢是一种极具前景的方法, 通过在催化剂作用下发生选择性加氢反应, 能有效解决三废问题, 且该反应具有 100% 的原子利用率^[4].

但巴豆醛分子加氢的反应网络较为复杂(如图1所示), 包括两个共轭官能团($\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}=\text{C}$ 双

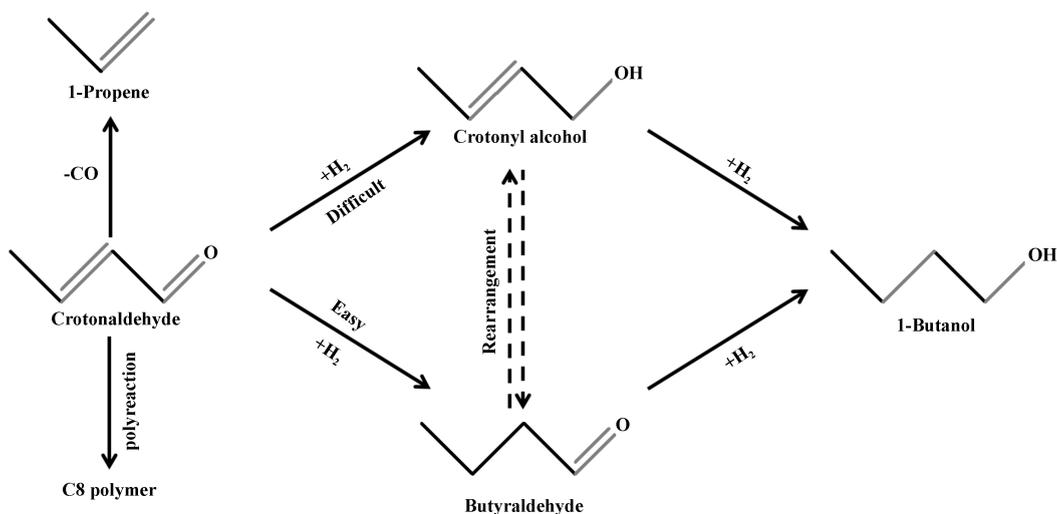


图1 巴豆醛加氢反应主要路径

Fig.1 The main routes of hydrogenation of crotonaldehyde

收稿日期: 2020-06-01; 修回日期: 2020-06-22.

基金项目: 国家自然科学基金(No.21773212, 21643007)(The National Natural Science Foundation of China (No. 21773212 and 21643007)).

作者简介: 胡一鸣(1996-), 男, 硕士研究生(Hu Yi-ming, (1996-), Male, M.D. candidate).

* 通讯联系人, E-mail: jiqinglu@zjnu.cn.

键)的平行还原反应,相应的加氢产物为巴豆醇和正丁醛.从动力学和热力学的角度,由于C=C键较低的键能(615 kJ/mol)和 η^4 吸附构型,因此更容易加氢而导致C=O加氢的选择性偏低^[5].因此,提高C=O加氢的选择性关键在于加强其加氢效率以及同时抑制C=C加氢.通常,加氢反应的选择性与催化剂中活性金属的d带带宽相关,d轨道的径向扩展较大,对C=O键加氢有利从而可以提高巴豆醇的选择性^[6].因此一些d带宽相对较大的金属(如Os、Ir、Pt和Ru)被用作催化剂,用于巴豆醛的加氢合成巴豆醇.然而,在这些单金属催化剂上很难实现对某些目标产物的高选择性(通常低于90%).因此,优化催化剂结构是提高巴豆醇选择性的关键.通过在催化剂制备过程中调控催化剂结构(形貌结构、电子结构等)、新型载体(如层状双氢氧化物(LDH)^[7-8])以及催化剂制备新技术(如单原子催化剂(SACs)^[9])等方法,可有效提高催化剂性能.

近年来随着催化剂设计思路的拓展和合成方法的创新,巴豆醛选择性加氢已经获得很大进展,但相关的综述数量却较少.由于贵金属是最常用的加氢催化剂,其优势在于其对氢气的强活化能力,而其他非贵金属催化剂用于巴豆醛(包括其他 α,β -不饱和醛)加氢的报道相对较少.因此,我们主要从常用的贵金属催化剂角度系统地讨论和总结该反应的最新进展.通过比较催化剂的不同反应行为,进一步明确催化剂性质(如催化剂结构、晶面/界面效应、电子效应和几何效应等)与反应性能之间的关系.并尝试总结和讨论当前研究中所存在的不足与前景,为进一步提高目标产物的收率而提供思路.

1 催化剂设计策略

通常,催化剂组成和结构的变化会影响金属和载体的电子结构、化学状态和形态,从而控制反应物(巴豆醛)的吸附或解吸行为,并影响不同产物(巴豆醇、正丁醛和丁醇)的选择性和收率.因此为了提高目标产物(巴豆醇)的产率,需要进行催化剂设计的优化.目前,优化催化剂设计的策略主要有3种.(1)通过调控催化剂中贵金属-金属氧化物(作为载体)的相互作用,改变贵金属的形态和分散度,形成新的相界面或导致金属与载体之间发生电荷转移.(2)通过选择不同的载体和助剂(电子效应),达到对活性金属改性的目的.在催化剂体系设

计中,采用惰性载体,金属氧化物作为助剂用以调控贵金属活性组分的形貌和电子状态.上述两种策略可归结于通过优化催化剂结构和电子特性来调节巴豆醛分子中C=O和C=C双键在催化剂表面上的竞争吸附,提高C=O吸附(抑制C=C吸附),从而达到提高目标产物生成速率的目的.(3)利用催化剂中的空间效应(空间位阻).其目的主要是通过限制巴豆醛分子的自由旋转来抑制C=C键的吸附,这可以通过改变金属粒径,构建“核-壳”催化剂等来实现.因此,我们将在以下各节中结合这些催化剂的设计方法,介绍和讨论巴豆醛加氢中不同催化剂的最新进展.

2 Pt系催化剂

2.1 Pt基单金属催化剂

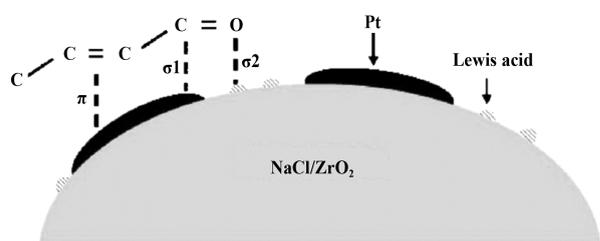
现阶段对巴豆醛选择性加氢的Pt基催化剂主要以过渡金属氧化物或稀土金属氧化物为载体,部分反应结果如表1所示.Wang等^[10]使用NaCl中的Cl⁻调节Pt/ZrO₂催化剂上的酸性和酸量,NaCl含量增加时,催化剂表面Lewis酸量减弱,从而提高催化活性(图2).同时NaCl还能调节Pt的电荷密度,同时起到了电子助剂的作用.Dandekar等^[11]采用等体积浸渍法制备了Pt/TiO₂催化剂,通过动力学和DRIFTS等实验证明了巴豆醛的吸附位点为Pt-TiO_x界面,而且高温还原(500℃)后,反应活性被明显抑制,可能是由于TiO_x覆盖了反应所必须的Pt表面.Somorjai研究组通过原位和频振动光谱(in-situ sum-frequency generation vibrational spectroscopy, SFG)对Pt/TiO₂^[12]和Pt/Co₃O₄^[13]催化剂上巴豆醛吸附行为进行了研究,确认了巴豆醛中的C=O吸附于载体氧空位表面,该中间体与Pt上溢流的H反应,进而提高巴豆醇的选择性.Concepción等^[14]提出了一种全新的策略,通过自组装的方式,制备了超薄层SiO₂包覆的CeO₂纳米粒子,Ce@SiO₂的核壳结构具有高比表面积和稳定的CeO₂结构.然后采用浸渍法使Pt负载到CeO₂-SiO₂上,由于Si的掺入破坏了CeO₂的晶格使Ce³⁺/Ce⁴⁺比例的升高,高比表面积提高了Pt的分散度,使Pt-CeO_x界面数量增加,两者共同促进了C=O的吸附和活化,另外金属-载体相互作用改变了Pt表面状态,使催化剂具备了高的选择性(80%)与转化率(18.9%).Hidalgo-Carrillo等^[15]探究了一系列Pt系催化剂反应时溶剂对反应活性的影响,发现Pt/ZnO催化剂以1,4-二

表 1 Pt 基单金属催化剂上巴豆醛选择性加氢的代表性成果

Table 1 Representative results for the selective hydrogenation of crotonaldehyde over Pt-based monometallic catalysts

Catalyst	Reaction conditions				TOF /(s ⁻¹)	Conv. /%	Selec. CROL/%	Ref
	T /°C	t /h	P _{H₂} /MPa	solvent				
Pt/ZnO ^a	80	1.4	-	-	0.0080	60.0	89.0	[19]
Pt/NaCl/ZrO ₂ ^a	50	5.0	-	-	0.0026	7.2	60.0	[10]
Pt/CeO ₂ -SiO ₂ ^a	30	-	-	-	0.0100	18.9	80.0	[14]
Pt/TiO ₂ ^a	60	0.5	-	-	-	-	69.0	[11]
Pt/ZnO ^a	60	0.7	-	-	-	20.0	82.0	[20]
Pt/CeO ₂ ^a	60	0.7	-	-	0.0500	93.8	27.6	[17]
Pt/Ga ₂ O ₃ ^a	80	0.2	-	-	0.1000	20.0	88.0	[21]
Pt/ZnO	30	0.41	8.0	1,4-Dioxane	-	1.0	75.0	[15]
Pt/ZnO	30	0.41	8.0	1,4-Dioxane/H ₂ O	-	11.0	96.0	[15]
Pt/ZnO	30	0.41	8.0	1,4-Dioxane/H ⁺	-	12.0	92.0	[15]
Pt/ZnO	30	0.41	8.0	1,4-Dioxane/OH ⁻	-	13.0	95.0	[15]

a: gas phase reaction

图 2 巴豆醛在 Pt/NaCl/ZrO₂ 催化剂上的吸附模型^[10]Fig.2 Proposed adsorption model of crotonaldehyde on Pt/NaCl/ZrO₂ catalysts

氧六环为溶剂,当溶剂中加入水,无论溶剂的酸碱性,反应转化率(11倍)和选择性(达到96.0%)均大幅提高.作者认为水对巴豆醇收率的提高是由于水通过氢键活化了C=O所致,另外虽然改变溶剂的酸碱性能提升催化活性,但不能抵消其带来的缺点,尤其是环保问题,所以溶剂为1,4-二氧六环/水最佳.

催化剂中活性物种的颗粒尺寸对反应性能有着重要影响.在巴豆醛选择性加氢中也存在明显的尺寸效应,可归因于不同颗粒尺寸的活性物种会导致不同的优先暴露晶面.例如, Martin等^[16]的实验表明,巴豆醛在Pt/SiO₂催化剂上加氢时表现为结构敏感反应,且产物选择性取决于巴豆醛在催化剂表面的吸附结构.当Pt物种为大颗粒时,暴露较多的

Pt(111)抑制了C=C吸附,从而增加了C=O的加氢选择性;而小颗粒Pt物种上较多暴露的高指数晶面则不能起到限制C=C吸附的作用,从而导致巴豆醇选择性降低. Abid等^[17]考察了Pt颗粒尺寸对Pt/CeO₂催化剂上巴豆醛选择性加氢性能的影响.发现当Pt粒径小于2nm时,巴豆醇选择性低于35%;而当Pt粒径大于2nm时,巴豆醇选择性高达83%.作者认为较大粒径的Pt颗粒上存在明显的Pt(111)晶面外延生长,有利于C=O键的吸附并提高巴豆醇的选择性.同样的结论也在Michael等^[18]的工作中被报导.他们在对比不同Pt粒径的Pt/SBA-15催化剂上巴豆醛选择性加氢时发现大粒径的Pt颗粒上暴露的Pt(111)面可以使C=O键以通过di-σ键吸附,而小粒径的Pt颗粒上暴露的Pt(110)则易使C=C键以π键吸附在表面上.因此,大颗粒Pt物种有利于巴豆醇的生成,而小颗粒Pt物种则有利于丁醛的生成.

2.2 Pt基双金属催化剂

从单金属Pt催化剂的性能(表1)可以看出,尽管调节金属-载体相互作用可以在一定程度上改善反应性能,但总体上未达到理想状态(转化率和选择性均为高水平).因此更多研究集中在通过添加助剂的方法进一步调控Pt的性质进而提高催化性能.助剂与Pt通过相互作用产生新的反应界面,由

助剂形成的 Lewis 酸位点可对 C = O 选择性吸附和活化, 并同时抑制 C = C 键的吸附和活化, 因此添加助剂通常可以同时提高催化剂的转化率和对巴豆醇的选择性. Taniya 等^[22]采用乙二醇还原法制备了 Pt_xSn_y双金属纳米粒子. 通过一系列表征和实验证明 Pt₁Sn₁合金是选择性形成巴豆醇最有效的 Pt_xSn_y的合金相(可达到 37.6%的巴豆醛转化率和 71.5%的巴豆醇选择性). Taniya 等^[23]设计了一种独特的 Pt@ SiO₂/SnO₂核壳结构, 通过在 Pt 纳米粒子(5 nm)表面包覆一层介孔 SiO₂壳(约 20 nm), 然后

用简单的浸渍法在 Pt@ SiO₂表面负载 SnO₂. 该催化剂对巴豆醇选择性达到 100%, 作者提出巴豆醛分子中的 C = O 吸附在 SnO_x上, 在 Pt 上解离的 H 溢流至 SiO₂表面与 SnO_x上吸附的 C = O 发生反应, 达到 100%的选择性. 且由于 SiO₂壳层的存在, 阻止了巴豆醛分子扩散到 Pt 物种表面, 进而无法发生 C = C 吸附和反应, 抑制了副产物的生成. 也证明了在 PtSn 系列催化剂中, SnO_x是用于吸附活化 C = O 双键, 而 Pt 用于活化和解离氢气(图 3a). Taniya 等^[24]设计并合成了以 PtSn 为核, 介孔 SiO₂为壳的

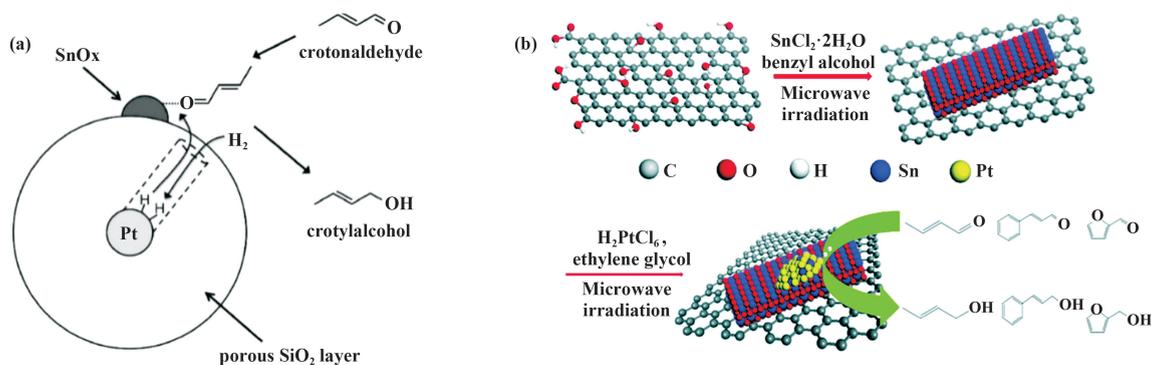


图 3 (a) Sn 改性的 SiO₂ 包覆的 Pt (Pt@ SiO₂/SnO₂) 催化剂上巴豆醛加氢的新概念^[23];

(b) Pt₃Sn/SnO₂/r-GO 杂化材料制备工艺的示意图^[25]

Fig.3 (a) New concept of crotonaldehyde hydrogenation over Sn modified silicacoated Pt (Pt@ SiO₂/SnO₂) catalyst;

(b) Schematic representation of the fabrication process of the Pt₃Sn/SnO₂/r-GO hybrid

表 2 Pt 基双金属催化剂上巴豆醛选择性加氢的代表性成果

Table 2 Representative results for the selective hydrogenation of crotonaldehyde over Pt-based bimetallic

Catalyst	Reaction conditions				TOF /(s ⁻¹)	Conv. /%	Selec. CROL/%	Ref
	T /°C	t /h	P _{H₂} /MPa	solvent				
PtFe/La ₂ O ₃ CO ₃	70	1.0	2.0	ethanol	-	92.2	36.4	[27]
PtSn/SiO ₂	100	0.5	2.0	2-Methyl-2-butanol	-	37.6	71.5	[22]
Pt/r-GO	70	0.5	2.0	ethanol	0.2100	51.7	46.3	[25]
Pt ₃ Sn/SnO ₂ /r-GO	70	0.5	2.0	ethanol	0.4800	>99.0	90.1	[25]
Pt@ SiO ₂ /SnO ₂	100	20.0	2.0	2-methyl-2-butanol	-	4.1	100	[23]
PtSn@ SiO ₂	100	20.0	2.0	2-methyl-2-butanol	-	41.1	66.7	[24]
PtSn/La ₂ O ₃ CO ₃	160	1.0	2.0	ethanol	0.0001	91.7	70.7	[28]
PtFe/BN ^a	100	-	-	-	0.0090	46.1	50.0	[29]
Pt/SiO ₂ ^a	80	1.5	-	-	0.0120	-	15.0	[26]
PtSn/SiO ₂ ^a	80	1.5	-	-	0.0300	-	39.0	[26]
PtFe/SiO ₂ ^a	80	1.5	-	-	0.0055	-	44.0	[26]
PtCo/SiO ₂ ^a	80	1.5	-	-	0.0360	-	32.0	[26]
PtGe/SiO ₂ ^a	80	1.5	-	-	0.0110	-	15.0	[26]

a. gas phase reaction

PtSn@SiO₂催化剂, 由于SiO₂对反应物分子扩散的限制, 只有巴豆醛末端的C=O双键可以接触PtSn核从而发生反应, 这种扩散和吸附构型的限制大大提高了巴豆醇的选择性(66.7%). 所以对于选择性加氢可以利用限位和位阻效应来调节目标产物的分布. Shi等^[25]采用一种简单程序合成了金字塔形的合金-金属-氧化石墨烯(Pt₃Sn/SnO₂/r-GO)催化剂, 作者先用SnO₂纳米粒子包覆氧化石墨烯表面, 然后用微波辐射使Pt₃Sn合金纳米粒子修饰SnO₂表面, 从而形成一种金字塔型的复合催化剂. 活性测试发现该催化剂可以在0.75 h内达到接近100%(>99%)的转化率和高达90.1%的选择性. 作者把这种高活性和高选择性归结于SnO₂和r-GO基底提高了Pt的分散度, 另外Pt₃Sn由于Pt, Sn之间的电子效应, 使Pt保持金属态(图3b). Wu等^[29]制备了PtFe/BN催化剂, 认为形成的PtFe合金中Fe²⁺物种提供了C=O键吸附活化的位置, 并使之与在相邻Pt⁰物种上解离活化的氢物种进行加氢. 因此该催化剂比Pt/BN具有更高的巴豆醛转化率和巴豆醇选择性. Martin等^[26]制备了一系列金属改性的PtM/SiO₂催化剂(M=Fe、Co、Sn、Ge等)用于巴豆醛选择性加氢. 作者发现Co和Fe的添加在催化剂中生成了PtCo和PtFe合金相, 有利于C=O键的极化从而提高巴豆醇选择性; 而Ge和Sn的氧化物部分修饰了Pt物种表面, 并提供了C=O键的吸附位由此提高巴豆醇选择性.

3 Ir系催化剂

3.1 Ir基单金属催化剂

除了广泛使用的Pt基金属催化剂, 同为贵金

属的Ir也被用作巴豆醛选择性加氢, 并表现出更佳的反应性能. Reyes等^[30]采用浸渍法制备了Ir/TiO₂用于巴豆醛选择性加氢. 作者将催化剂在200℃(低温还原), 500℃(高温还原)两个还原温度作为变量, 高温还原催化剂活性高于低温还原. XPS测试表明催化剂表面Ir^{δ+}/Ir⁰比例变化不大, 说明Ir^{δ+}/Ir⁰比例并不是引起活性差异的主要原因. 通过原位红外光谱分析表明, 高温还原形成了更多的Ir-TiO_x界面, 该界面位点是C=O吸附和活化位点, 所以高温还原下Ir/TiO₂具有更高的转化率和巴豆醇选择性. Chen等^[31]采用浸渍法制备了不同的负载量Ir/TiO₂催化剂. 当Ir负载量为3%(质量分数)时可达26.9%的转化率和74.6%的选择性. 作者认为催化剂表面Ir^{δ+}和Ir⁰的共存、合适的Ir NPs粒径、较大的表面酸量和中等的酸强度有利于巴豆醛的转化和提高巴豆醇的选择性. Reyes等^[32]采用溶胶凝胶法和浸渍法制备了一系列不同载体的Ir基催化剂. 发现负载在可还原载体(ZrO₂和TiO₂)上的催化活性高于惰性载体. 这是由于金属载体的相互作用, 提高了C=O键的极化率, 从而提高了催化活性. Zhu等^[33]采用浸渍法制备了Ir/ZrO₂催化剂并考察了还原温度对催化活性的影响. 发现400℃还原时可达32.2%的转化率和74.3%的选择性. 催化剂活性主要归功于表面Ir^{δ+}和Ir⁰的共存, 且Cl⁻可以引入新的酸性位点和增强酸性, 有利于巴豆醛的吸附, 中等强度的Lewis中心能提高选择性. Hong等^[34]同样采用浸渍法制备了Ir/SiO₂催化剂. 在气相巴豆醛选择性加氢中, 催化剂的失活一直是该反应的一个瓶颈. 由于反应过程中巴豆醛容易发生裂解生成CO、高聚物和焦炭等, 其强吸附在贵

表3 Ir基单金属催化剂上巴豆醛选择性加氢的代表性成果

Table 3 Representative results for the selective hydrogenation of crotonaldehyde over Ir-based monometallic catalysts

Catalyst	Reaction conditions				TOF /(s ⁻¹)	Conv. /%	Selec. CROL/%	Ref
	T /°C	t /h	P _{H₂} /MPa	solvent				
Ir/TiO ₂ ^a	70	-	-	-	0.4830	-	28.0	[30]
Ir/TiO ₂ ^a	80	1.0	-	-	0.3230	94.0	64.2	[31]
Ir/ZrO ₂ -SiO ₂ ^a	100	-	-	-	-	4.0	23.0	[32]
Ir/TiO ₂ ^a	100	-	-	-	-	19.0	13.0	[32]
Ir/ZrO ₂ ^a	60	5.0	-	-	-	32.2	74.3	[33]
Ir/SiO ₂ ^a	80	8.3	-	-	0.0040	15.6	77.6	[34]

a: gas phase reaction

金属表面, 占据了催化活性位点, 导致了催化剂的失活. 而作者将 $\text{Ir}(\text{acac})_2$ 作为 Ir 的前驱体, 使其负载在 SiO_2 上. 在反应 10 h 后, 稳定在 (15.6%) 的转化率和 77.6% 的选择性. 作者把稳定性归因于合适的 Ir 纳米粒子的粒径, 催化剂表面的 Lewis 酸位点和 $\text{Ir}^{\delta+}$ 与 Ir^0 的协同作用.

3.2 Ir 基双金属催化剂

Ir 基单金属催化剂中, Ir 纳米颗粒既要承担巴豆醛的吸附, 同时需要活化和解离氢气去参与反应. 而 Ir 基双金属催化剂中添加的第二组分金属 (主要以过渡金属氧化物为主), 由于其带正电的特性, 有利于巴豆醛的吸附. Tamura 等^[35] 采用浸渍法制备了 Nb 改性的 Ir/ SiO_2 催化剂, 研究表明, NbO_x 的添加在催化剂表面形成了强 Lewis 酸性位, 引起巴豆醛的强吸附, 有利于提高巴豆醇的选择性并抑制正丁醛的生成. 同时, 活性氢物种在 Ir 金属和 NbO_x 物种界面上产生并与巴豆醛发生反应, 同时提高催化剂加氢的活性. 最终该催化剂可以在 92.8% 的选择性下依旧有 41.6% 的转化率 (图 4(a)). Yuan 等^[36] 和 Yu 等^[37] 制备了一系列 $\text{Ir-FeO}_x/\text{SiO}_2$ 催化剂, 掺杂 Fe 后, 巴豆醇转化率提升了 5 倍, 选择性高达 90.8%, 而且在反应 100 h 后催化剂活性保持稳定, 具有良好的工业化前景. 高活性来源于 Fe 的掺杂形成的 Ir-FeO 界面是反应的新活性位点, 另外由于 Fe^{2+} 的修饰, 改变了 Ir 的电荷状态, 使其对该反应拥有合适的吸附强度, 从而具有高的稳定性. 但当改变 Ir 和 Fe 的浸渍顺序后, 也改变了 Ir-

FeO 界面的形式和状态, 催化活性与选择性均明显下降. Ning 等^[38] 制备了一系列 $\text{Ir-FeO}_x/\text{BN}$ 催化剂, 并通过动力学研究确定了 Ir-FeO_x 界面为活性位, H_2 在催化剂上为异裂生成 H^+ 和 H^- , H^- 进攻吸附在 FeO_x 上的巴豆醛为反应决速步 (图 4(b)). Yu 等^[39] 研究了还原温度对 $\text{Ru-Ir}/\text{ZnO}$ 催化剂催化活性的影响, 发现 200 °C 下催化剂表面酸量最大, 对应的巴豆醇收率最高. 且不同的还原温度会改变催化剂上金属物种的电子特性, 从而影响反应过程中的吸脱附过程. 其中 200 °C 还原条件下, 反应 10 h 依旧有 93.5% 的转化率和 86.6% 的选择性. Xu 等^[40] 采用简单的浸渍法制备了 $\text{Ir-Mo}/\text{TUD-1}$ 催化剂用于巴豆醛选择性加氢, 活性最佳的催化剂有高达 99.0% 的转化率和 86.7% 的选择性, 且稳定性良好. 研究了 Mo 的添加对催化剂结构和性能所带来的改变. Mo 对 Ir 的修饰改变了 Ir 的性质而且形成了新的 Ir-MoO_x 界面. 通过 H_2 -TPR 证明 Mo 的修饰使 Ir 更容易还原, XPS 测试表明 Ir 的结合能升高, Mo 的添加降低了 Ir 的表面电荷密度, 同时使 Ir 粒径变小. 巴豆醛原位红外测试结果表明, MoO_x 提供了新的巴豆醛吸附位点, 而 Ir 起到活化 H_2 的作用, Ir-MoO_x 界面的形成改变了巴豆醛的吸附模式. Tamura 等^[41] 以 SiO_2 为载体, 制备了一系列过渡金属氧化物修饰的 Ir 基催化剂. 这些催化剂都表现出高的巴豆醇选择性, 但转化率差异较大, 这是由于不同金属的特性所决定, 动力学测试表明 Ir-ReO_x 上的 ReO_x 物种降低了反应级数, 巴豆醛在催化剂上是饱和吸附.

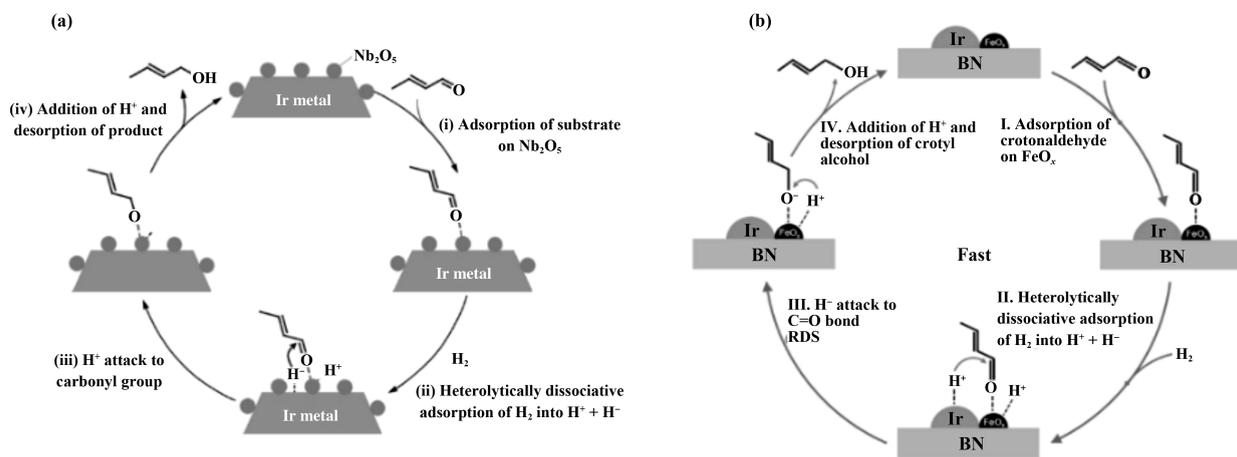


图 4 (a) $\text{Ir-NbO}_x/\text{SiO}_2$ 上催化巴豆醛加氢的反应机理^[35];

(b) 在 $3\text{Ir-0.05Fe}/\text{BN}$ 催化剂上形成巴豆醇的反应路线^[38]

Fig.4 (a) Proposed reaction mechanism of hydrogenation of crotonaldehyde over $\text{Ir-NbO}_x/\text{SiO}_2$;

(b) Proposed reaction routes for the formation of crotyl alcohol over $3\text{Ir-0.05Fe}/\text{BN}$ catalysts

表4 Ir基双金属催化剂上巴豆醛选择性加氢的代表性成果

Table 4 Representative results for the selective hydrogenation of crotonaldehyde over Ir-based bimetallic catalysts

Catalyst	Reaction conditions				TOF /(s ⁻¹)	Conv. /%	Selec. CROL/%	Ref
	T /°C	t /h	P _{H₂} /MPa	solvent				
Ir-NbO _x /SiO ₂ ^a	100	0.5	-	-	-	41.6	92.8	[35]
Ir-FeO _x /SiO ₂ ^a	80	10.0	-	-	0.0180	65.6	90.8	[37]
0.1Fe/3Ir/SiO ₂ ^a	80	10.0	-	-	0.0110	39.2	83.4	[37]
Ir-FeO _x /BN ^a	80	6.0	-	-	0.0070	55.6	84.4	[38]
3Ir-0.05(Cr-Fe)/SiO ₂ ^a	80	10.0	-	-	0.0090	74.9	85.9	[36]
Ru-Ir/ZnO ^a	80	10.0	-	-	0.0030	93.5	86.6	[39]
Ag ₆ Ir ₉₄ /α-Co ₃ O ₄ ^a	90	2.5	-	-	0.1000	-	30.0	[44]
Ir-ReO _x /SiO ₂	30	8.0	0.8	H ₂ O	0.5600	92.0	90.0	[42]
Ir-0.1Mo/TUD-1	80	3.0	0.6	isopropanol	0.1000	99.9	86.8	[40]
Ir-MoO _x /SiO ₂	30	1.0	0.8	H ₂ O	-	78.9	94.2	[41]
Ir-WO _x /SiO ₂	30	1.0	0.8	H ₂ O	-	31.0	94.3	[41]
Ir-NbO _x /SiO ₂	30	1.0	0.8	H ₂ O	-	44.0	92.3	[41]
Ir-FeO _x /SiO ₂	30	1.0	0.8	H ₂ O	-	49.8	93.7	[41]
Ir-ReO _x /SiO ₂	30	1.0	0.8	H ₂ O	-	43.3	95.0	[41]
Ir-ReO _x /Nb ₂ O ₅	30	1.0	0.8	H ₂ O	-	54.2	91.2	[41]
Ir/MgO+Fe(NO ₃) ₂	30	10.0	8.0	CH ₃ OH	-	99.0	99.0	[43]

a: gas phase reaction

Tamura 等^[42]同样制备了 Ir-ReO_x/SiO₂其也得到了相似的结论,而且反应转化率高达 99.0%,选择性达 91.0%. Tamura 等^[43]提出了在反应液中直接加入 Fe 盐当做助剂的想法. 作者发现 Fe²⁺的加入能明显提高反应的转化率和选择性, Ir/MgO+Fe(NO₃)₂有最佳的反应效果(几乎 100%的收率). 作者认为在活性中心形成 Fe²⁺和 O²⁻的阳离子-阴离子对位点将导致活性氢物种(H⁻和 H⁺)的形成,从而导致高选择性和活性. 除了上述通过分步浸渍法制备双组份 Ir 基催化剂外, Ir 基纳米合金颗粒的合成也是目前的研究方向. 例如, Guo 等^[44]采用微波辅助合成了典型不互溶的 Ir-Ag 合金纳米颗粒. 该合金结构在 300 °C 以下都能稳定存在. DFT 建模研究与实验结果一致,表明在较大的 Ag-Ir NPs 中,较大比例的表面 Ir 位点与边缘位点会使 H 原子中间体弱结合比例变大,从而加速催化反应. Guo 等^[45]报道了利用微波辅助合成的 Ir-Cu 合金纳米颗粒,且在一定范围内两组分比例可调. 通过 NaOH 做溶剂辅助

诱导生成了 2 nm 左右的纳米粒子(无稳定剂). 将其负载在中孔 Co₃O₄上,用于巴豆醛选择性加氢,巴豆醇收率大于 40%. 而该催化剂比以 PVP 做稳定剂的 Ir-Cu 合金纳米粒活性高了 8 倍. 作者通过 DFT 研究表明, Co₃O₄载体更有利于反应物吸附,增强了 C=O 选择性吸附活化;且 Cu-Ir NPs 表面的 Ir 原子提供了氢的活化位. 该方法为制备高性能的合金催化剂提出了新的思路.

4 其他贵金属基催化剂

除 Pt 和 Ir 基催化剂外, Ag 基和 Au 基催化剂也被用于巴豆醛选择性加氢反应. Claus 等^[46]制备了两种 Ag 基催化剂,研究了 Ag 粒径对催化性能的影响. 当以 SiO₂为载体时,催化剂表现为结构不敏感反应. 但是以 TiO₂为载体时则表现出相反的特性,高温还原能使 Ag 粒径减小,且高温还原后的催化剂活性是低温还原催化剂的一半,表现为结构敏感反应. 通过 TEM 分析,Ag 粒径的增加使 Ag

(111)面比例升高,有利于C=O键的吸附,提高了催化活性. Lin等^[47]将Zr掺杂进Ag/SiO₂中,发现与未添加Zr的Ag/SiO₂相比,Ag/Zr-SiO₂上巴豆醛转化率提高了1.34倍(从40%到74%),巴豆醇的选择性提升了1.25倍(从65%到80%).通过O₂-TPO等表征手段确定了催化活性位是Ag-ZrO₂-SiO₂的三元界面,其中Ag与相邻氧作用形成Ag⁺,用于吸附巴豆醛,从而导致高选择性. Zanella等^[48]和 Yoshitake等^[49]使用沉积沉淀法使Au负载在TiO₂,通过该方法得到的Au/TiO₂具有高分散度,且介孔的TiO₂由于其高比表面积,Au的分散度更高,其催化活性是普通TiO₂的4倍,选择性是其两倍. Campo等^[50]采用沉积沉淀法将Au负载在高比表面积的CeO₂(HAS-CeO₂)上,发现焙烧后还原催化剂活性高于直接还原催化剂,且反应初始阶段产物比例有明显变化.作者认为CeO₂是催化剂的酸中心,也是反应的氧化还原中心. Wang等^[51]采用沉积沉淀法制备了Au/m-CeO₂,作者研究了不同溶剂对反应的影响,发现水作为溶剂是活性最高的,作者归因于水作为溶剂时,可促进亲水性C=O基团比C=C的优先加氢.水有益于亲水性C=O在Au/m-CeO₂的特定表面活性中心上的吸附,有利于化学选择性加氢,而不是由于H₂在不同溶剂中溶解度差异所引起的活性差异. Zhu等^[52]报道了Au选择性生长在花状磁铁矿外延的催化剂,Au纳米粒子具有高分散度.作者通过一系列表征结果,提出了AuNPs外围磁铁矿上羟基(-OH)与Au-O-Fe界面结合的界面机制.且利用磁铁矿的磁性,可以将Au/Fe₃O₄催化剂从产物中磁选出来循环使用.

相比于CeO₂,TiO₂,FeO_x等金属氧化物载体,硅基氧化物(如SiO₂和SBA-15等)也具有独特的性质. Lin等^[53]采用两步沉积还原法制备了AuAg/SBA-15催化剂,实验发现高的氢气压力和低的巴豆醛/氢气比例会提升反应转化率和巴豆醇选择性. Yang等^[54]制备了Au-In/APTMS-SBA-15负载型催化剂(*g*-aminopropyltrimethoxysilane (APTMS)官能化),通过APTMS上氨基起到固定Au和Au-In的作用,从而得到了分散均匀的纳米粒子(2 nm左右). Au_{5.0}In_{0.75}/APTMS-SBA-15在120 °C下反应5 h得到巴豆醇收率为71%,Au基双金属催化剂中金和助剂之间的协同效应(电子效应和纳米结构改性)是性能提升的主要原因. Au基催化剂不仅可以

用作常规催化剂,而且可以用作光催化剂. Fang等^[7]利用ZnAl-LDHs负载的Au催化可见光照射下的巴豆醛加氢.光照条件下转化率提升了2.4倍(42%提升至99%),巴豆醇选择性提升了1.6倍(59.5%提升至96.0%).Au NPs的LSPR效应提升了光催化特性,且反应的活化能明显降低. Zhang等^[8]进一步在Au/ZnAl-LDHs负载Co、Ni形成双金属催化剂,也得到了非常优异的催化效果.这种高性能归因于金纳米粒子的局域表面等离子体共振(LSPR)的协同效应,而额外的Co或Ni物种将进一步增强这种效应.金属有机框架材料(metal organic frameworks, MOFs)作为一种多孔晶态材料,具有孔结构、形貌均匀可调的特性,也被用做选择性催化加氢催化剂(或载体). Casey等^[55]制备了Au@ZIF-8催化剂,该催化剂具有95%的巴豆醇选择性.催化剂的高选择性归因于ZIF-8孔径所具有的空间限域效应,其仅允许巴豆醛的末端的C=O到达Au纳米颗粒表面,而受孔径限制的C=C无法接触催化剂表面,所以能高选择性催化生成巴豆醇.

一些文献还报道了Ru和Rh作为巴豆醛选择性加氢的催化剂. Li等^[56]报道了,在3%(质量分数)Ru/ZnO催化剂上,巴豆醇的选择性高达89%,且催化剂初活性与表面酸量成正相关. Aoun等^[57]报道了Rh/ZnO-Al₂O₃催化剂在120 °C下反应70 min后依旧有70.0%的选择性.

单原子催化剂能达到最高的原子利用率,由于其独特的性质,近年来越来越受到科研人员的关注. Lou等^[9]制备了Rh₁/MoS₂单原子催化剂,其中锚定在2D MoS₂薄片边缘的单个Rh原子可以通过口袋状活性位点的空间限制效应,将巴豆醛有效地转化为巴豆醇,并具有100%的选择性.表征结果表明,合成的Rh₁/MoS₂单原子催化剂(SAC)具有独特的几何和电子构型,通过空间效应限制了反应物分子的吸附方式. DFT计算表明,MoS₂片状结构边缘为氧化的Mo,而Rh₁稳定地固定在Mo阳离子的空位处,可以轻松地使H₂解离为H原子.解离的H原子溢出并与边缘O原子反应形成-OH,形成HO-Mo-Rh₁-Mo-OH构型,类似于袋状活性位,这由于空间效应而限制了巴豆醛的吸附模式.这种特定的吸附构型产生100%的选择性.用单个金属原子和2D纳米片构造袋状活性中心的策略为设计用于特定类别的催化转化的高选择性SAC开辟了新途径

(图5).

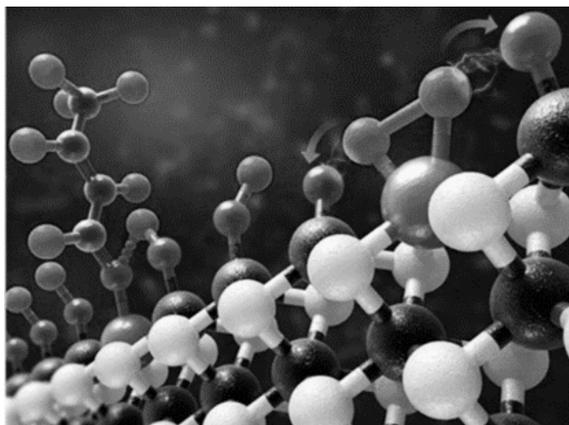


图5 Rh_1/MoS_2 上反应过程模拟^[9]

Fig.5 Reaction process simulation of Rh_1/MoS_2

5 总结和展望

综述总结了近年来贵金属催化剂体系进行巴豆醛选择性加氢的文献, 总体而言, 双金属催化剂活性高于单金属, 对目标产物体现出了较高的转化率和选择性. 上述催化剂体系中主要体现了3种设计理念. 第一, 通过特定条件调节催化剂中贵金属与载体的相互作用, 从而改变金属的分散度和形态(尺寸效应), 以及金属和载体间的电子转移过程(电子效应). 第二, 通过添加助剂或特殊性质的载体来修饰贵金属, 形成金属-助剂界面, 并改变催化剂的电子结构(电子效应). 第三, 利用空间效应(空间位阻). 该方法可以选择性调节 $\text{C}=\text{O}$ 与 $\text{C}=\text{C}$ 双键的吸脱附过程.

通过上述方法制备的催化剂都获得了优异的性能, 但还存在一定的挑战和障碍, 需要在未来解决. 首先, 巴豆醇的选择性还有进一步提高空间, 但需要对催化剂的结构进行更为精细的调控. 通过催化剂的精确设计与合成, 构建特定结构和形貌的催化剂, 精确调控催化活性中心的电子结构, 尺寸和形貌, 更进一步提高巴豆醇的收率. 从现有的贵金属催化剂体系来看, Ir基催化剂相较于其他贵金属体系表现更高的催化活性和巴豆醇选择性. 因此, 对Ir基催化剂进行精细结构调控有可能进一步提高其性能. 例如, 可通过原子层沉积法或湿化学法等选择性地助剂组分沉积到Ir物种表面, 对Ir-助剂相互作用和界面性质进行调控(如增加界面活性位数目), 很可能起到同时提高活性、选择性和稳定性的效果. 其次, 目前所采用的贵金属催化剂普遍

存在负载量较高和纳米颗粒尺寸较大等问题, 导致贵金属原子利用率低. 可以通过催化剂制备方法的改进(如采用原子层沉积法以及球磨法等方法)制备单原子或亚纳米团簇催化剂, 提升原子利用率, 且能获得相比于纳米粒子所不具备的性质. 最后, 巴豆醛气相加氢反应中还普遍存在由于反应物或产物在催化剂表面强吸附造成的催化剂失活问题, 需要通过合成和制备等手段使催化剂表面性质均一稳定, 使其对反应物或产物具有适当的吸附强度与吸附构型, 以提高稳定性.

参考文献:

- [1] Michalska Z M, Ostaszewski B, Zientarska J, *et al.* Novel polymer-supported platinum catalyst for selective hydrogenation of crotonaldehyde[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2002, **185**(1/2): 279–283.
- [2] Reyes P, Pecchi G, Fierro J L G. Surface structures of Rh-Cu Sol-Gel catalysts and performance for crotonaldehyde hydrogenation[J]. *Langmuir*, 2001, **17**(2): 522–527.
- [3] Chen X, Li H, Dai W, *et al.* Selective hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol over the Co-La-B/ SiO_2 amorphous catalyst and the promoting effect of L-dopant[J]. *Appl Catal A Gen*, 2003, **253**(2): 359–369.
- [4] Mäki-Arvela P, Hájek J, Salmi T, *et al.* Chemoselective hydrogenation of carbonyl compounds over heterogeneous catalysts[J]. *Appl Catal A Gen*, 2005, **292**: 1–49.
- [5] Kliewer C J, Bieri M, Somorjai G A. Hydrogenation of the α,β -unsaturated aldehydes acrolein, crotonaldehyde, and prenal over Pt single crystals: A kinetic and sum-frequency generation vibrational spectroscopy study[J]. *J Am Chem Soc*, 2009, **131**(29): 9958–9966.
- [6] Bailón-García E, Maldonado-Hódar F, Pérez-Cadenas A, *et al.* Catalysts supported on carbon materials for the selective hydrogenation of citral[J]. *Catalysts*, 2013, **3**(4): 853–877.
- [7] Fang L, Luo W, Meng Y, *et al.* Visible-light-promoted selective hydrogenation of crotonaldehyde by Au supported ZnAl-layered double hydroxides: Catalytic property, kinetics, and mechanism investigation[J]. *J Phys Chem C*, 2018, **122**(30): 17358–17369.
- [8] Zhang G, Zhang X, Meng Y, *et al.* Experimental and theoretical investigation into visible-light-promoted selective hydrogenation of crotonaldehyde to crotonyl alcohol using Au-Co, Ni alloy nanoparticle supported layered double hydroxides[J]. *J Mater Chem A*, 2018, **6**(32):

- 15839–15852.
- [9] Lou Y, Zheng Y, Li X, *et al.* Pocketlike active site of Rh₁/MoS₂ single-atom catalyst for selective crotonaldehyde hydrogenation [J]. *J Am Chem Soc*, 2019, **141** (49): 19289–19295.
- [10] Wang X X, Zheng H Y, Liu X J, *et al.* Effects of NaCl on Pt/ZrO₂ catalysts for selective hydrogenation of crotonaldehyde [J]. *Appl Catal A Gen*, 2010, **388** (1/2): 134–140.
- [11] Dandekar A, Dandekar A. Crotonaldehyde hydrogenation on Pt/TiO₂ and Ni/TiO₂ SMSI catalysts [J]. *J Catal*, 1999, **183** (2): 344–354.
- [12] Griffin K L, Robert B, Gabor A S. Selective amplification of C = O bond hydrogenation on Pt/TiO₂: Catalytic reaction and sum-frequency generation vibrational spectroscopy studies of crotonaldehyde hydrogenation [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2014, **53**: 3405–3408.
- [13] Griffin K, Gerome M, Han H L, *et al.* In situ spectroscopic investigation into the active sites for crotonaldehyde hydrogenation at the Pt nanoparticle-Co₃O₄ interface [J]. *ACS Catal*, 2016, **6**: 7140–7147.
- [14] Concepción P, Corma A, Silvestre-Albero J, *et al.* Chemoselective hydrogenation catalysts: Pt on mesostructured CeO₂ nanoparticles embedded within ultrathin layers of SiO₂ binder [J]. *J Am Chem Soc*, 2004, **126** (17): 5523–5532.
- [15] Hidalgo-Carrillo J, Aramendía M A, Marinas A, *et al.* Support and solvent effects on the liquid-phase chemoselective hydrogenation of crotonaldehyde over Pt catalysts [J]. *Appl Catal A Gen*, 2010, **385** (1/2): 190–200.
- [16] Martin E, Andreas J, Johannes A L. Structure sensitivity of the hydrogenation of crotonaldehyde over Pt/SiO₂ and Pt/TiO₂ [J]. *J Catal*, 1997, **166**: 25–35.
- [17] Abid M, Paul-Boncour V, Touroude R. Pt/CeO₂ catalysts in crotonaldehyde hydrogenation: Selectivity, metal particle size and SMSI states [J]. *Appl Catal A Gen*, 2006, **297** (1): 48–59.
- [18] Michael E G, Robert M R, Gabor A S. Dependence of gas-phase crotonaldehyde hydrogenation selectivity and activity on the size of Pt nanoparticles (1.7 ~ 7.1 nm) supported on SBA-15 [J]. *Catal Lett*, 2009, **128**: 1–8.
- [19] Ammari F, Lamotte J, Touroude R. An emergent catalytic material: Pt/ZnO catalyst for selective hydrogenation of crotonaldehyde [J]. *J Catal*, 2004, **221** (1): 32–42.
- [20] Consonni M, Jokic D, Murzin D Y, *et al.* High performances of Pt/ZnO catalysts in selective hydrogenation of crotonaldehyde [J]. *J Catal*, 1999, **188** (1): 165–175.
- [21] Gebauerhenke E, Grams J, Szubiakiewicz E, *et al.* Pt/Ga₂O₃ catalysts of selective hydrogenation of crotonaldehyde [J]. *J Catal*, 2007, **250** (2): 195–208.
- [22] Taniya K, Yu C H, Takado H, *et al.* Synthesis of bimetallic SnPt-nanoparticle catalysts for chemoselective hydrogenation of crotonaldehyde: Relationship between Sn_xPt_y alloy phase and catalytic performance [J]. *Catal Today*, 2018, **303**: 241–248.
- [23] Taniya K, Jinno H, Kishida M, *et al.* Preparation of Sn-modified silica-coated Pt catalysts: A new PtSn bimetallic model catalyst for selective hydrogenation of crotonaldehyde [J]. *J Catal*, 2012, **288**: 84–91.
- [24] Taniya K, Yu C H, Tsang S C, *et al.* Preparation of SiO₂-encapsulated SnPt nanoparticle catalysts for selective hydrogenation of unsaturated aldehyde [J]. *Catal Commun*, 2011, **14** (1): 6–9.
- [25] Shi J, Zhang M, Du W, *et al.* SnO₂-isolated Pt₃Sn alloy on reduced graphene oxide: An efficient catalyst for selective hydrogenation of C = O in unsaturated aldehydes [J]. *Catal Sci Technol*, 2015, **5** (6): 3108–3112.
- [26] Martin E, Vidyadhar S R, Johannes A L. Hydrogenation of crotonaldehyde over Pt based bimetallic catalysts [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 1997, **121**: 69–80.
- [27] Hou F, Song H, Zhao H, *et al.* The chemoselective hydrogenation of crotonaldehyde over PtFe catalysts supported on La₂O₂CO₃ nanorods [J]. *Reac Kinet Mech Catal*, 2017, **122** (1): 117–133.
- [28] Hou F, Zhao H, Song H, *et al.* Insight into the structure evolution and the associated catalytic behavior of highly dispersed Pt and PtSn catalysts supported on La₂O₂CO₃ nanorods [J]. *RSC Adv*, 2017, **7** (77): 48649–48661.
- [29] Wu J C S, Cheng T S, Lai C L. Boron nitride supported PtFe catalysts for selective hydrogenation of crotonaldehyde [J]. *Appl Catal A Gen*, 2006, **314** (2): 233–239.
- [30] Reyes P, Aguirre M C, Melián-Cabrera I, *et al.* Interfacial properties of an Ir/TiO₂ system and their relevance in crotonaldehyde hydrogenation [J]. *J Catal*, 2002, **208** (1): 229–237.
- [31] Chen P, Lu J, Xie G, *et al.* Characterizations of Ir/TiO₂ catalysts with different Ir contents for selective hydrogenation of crotonaldehyde [J]. *Reac Kinet Mech Catal*, 2012, **106** (2): 419–434.
- [32] Reyes P, Aguirre M C, Pecchi G, *et al.* Crotonaldehyde hydrogenation on Ir supported catalysts [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2000, **164** (1/2): 245–251.
- [33] Zhu L, Lu J, Xie G, *et al.* Effects of reduction temperature on selective hydrogenation of crotonaldehyde over Ir/

- ZrO₂ catalyst [J]. *Chin J Catal*, 2013, **33**(2): 348–353.
- [34] Hong X, Li B, Wang Y, *et al.* Stable Ir/SiO₂ catalyst for selective hydrogenation of crotonaldehyde [J]. *Appl Surf Sci*, 2013, **270**: 388–394.
- [35] Tamura M, Tokonami K, Nakagawa Y, *et al.* Effective NbO_x-modified Ir/SiO₂ catalyst for selective gas-phase hydrogenation of crotonaldehyde to crotyl alcohol [J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, **5**(5): 3685–3697.
- [36] Yuan J F, Luo C Q, Yu Q, *et al.* Great improvement on the selective hydrogenation of crotonaldehyde over CrO_x- and FeO_x-promoted Ir/SiO₂ catalysts [J]. *Catal Sci Technol*, 2016, **6**(12): 4294–4305.
- [37] Yu Q, Bando K K, Yuan J F, *et al.* Selective hydrogenation of crotonaldehyde over Ir-FeO_x/SiO₂ catalysts: Enhancement of reactivity and stability by Ir-FeO_x interaction [J]. *J Phys Chem C*, 2016, **120**(16): 8663–8673.
- [38] Ning X, Xu Y M, Wu A Q, *et al.* Kinetic study of selective hydrogenation of crotonaldehyde over Fe-promoted Ir/BN catalysts [J]. *Appl Surf Sci*, 2019, **463**: 463–473.
- [39] Yu Q, Zhang X Y, Li B, *et al.* Effect of reduction temperature on Ru-Ir/ZnO catalyst for selective hydrogenation of crotonaldehyde [J]. *J Mol Catal A Chem*, 2014, **392**: 89–96.
- [40] Xu Y M, Zheng W B, Hu Y M, *et al.* The effects of MoO_x decoration on the selective hydrogenation of crotonaldehyde over MoO_x-promoted Ir/TUD-1 catalysts [J]. *J Catal*, 2020, **381**: 222–233.
- [41] Tamura M, Tokonami K, Nakagawa Y, *et al.* Selective hydrogenation of crotonaldehyde to crotyl alcohol over metal oxide modified Ir catalysts and mechanistic insight [J]. *ACS Catal*, 2016, **6**(6): 3600–3609.
- [42] Tamura M, Tokonami K, Nakagawa Y, *et al.* Rapid synthesis of unsaturated alcohols under mild conditions by highly selective hydrogenation [J]. *Chem Commun*, 2013, **49**(63): 7034–7036.
- [43] Tamura M, Yonezawa D, Oshino T, *et al.* In situ formed Fe cation modified Ir/MgO catalyst for selective hydrogenation of unsaturated carbonyl compounds [J]. *ACS Catal*, 2017, **7**(8): 5103–5111.
- [44] Guo H, Li H, Jarvis K, *et al.* Microwave-assisted synthesis of classically immiscible Ag-Ir alloy nanoparticle catalysts [J]. *ACS Catal*, 2018, **8**(12): 11386–11397.
- [45] Guo H, Li H, Fernandez D, *et al.* Stabilizer-free CuIr alloy nanoparticle catalysts [J]. *Chem Mater*, 2019, **31**(24): 10225–10235.
- [46] Claus P, Hofmeister H. Electron microscopy and catalytic study of silver catalysts: Structure sensitivity of the hydrogenation of crotonaldehyde [J]. *J Phys Chem B*, 1999, **103**(14): 2766–2775.
- [47] Lin H, Qu H, Chen W, *et al.* Promoted chemoselective crotonaldehyde hydrogenation on zirconia-doped SiO₂ supported Ag catalysts: Interfacial catalysis over ternary Ag-ZrO₂-SiO₂ interfaces [J]. *J Catal*, 2019, **372**: 19–32.
- [48] Zanella R, Louis C, Giorgio S, *et al.* Crotonaldehyde hydrogenation by gold supported on TiO₂: Structure sensitivity and mechanism [J]. *J Catal*, 2004, **223**(2): 328–339.
- [49] Yoshitake H, Saito N. Selective hydrogenation of crotonaldehyde on Au supported on mesoporous titania [J]. *Micro Mes Mater*, 2013, **168**: 51–56.
- [50] Campo B, Volpe M, Ivanova S, *et al.* Selective hydrogenation of crotonaldehyde on Au/HSA-CeO₂ catalysts [J]. *J Catal*, 2006, **242**(1): 162–171.
- [51] Wang M M, He L, Liu Y M, *et al.* Gold supported on mesostructured ceria as an efficient catalyst for the chemoselective hydrogenation of carbonyl compounds in neat water [J]. *Green Chem*, 2011, **13**(3): 602–607.
- [52] Zhu Y, Tian L, Jiang Z, *et al.* Heteroepitaxial growth of gold on flowerlike magnetite: An efficacious and magnetically recyclable catalyst for chemoselective hydrogenation of crotonaldehyde to crotyl alcohol [J]. *J Catal*, 2011, **281**(1): 106–118.
- [53] Lin H, Zheng J, Zheng X, *et al.* Improved chemoselective hydrogenation of crotonaldehyde over bimetallic AuAg/SBA-15 catalyst [J]. *J Catal*, 2015, **330**: 135–144.
- [54] Yang Q Y, Zhu Y, Tian L, *et al.* Preparation and characterization of Au-In/APTMS-SBA-15 catalysts for chemoselective hydrogenation of crotonaldehyde to crotyl alcohol [J]. *Appl Catal A Gen*, 2009, **369**(1/2): 67–76.
- [55] Casey J S, Cassandra L W, Peter C S, *et al.* Chemoselective hydrogenation of crotonaldehyde catalyzed by an Au@ZIF-8 composite [J]. *ChemCatChem*, 2016, **8**: 855–860.
- [56] Li B, Hu G S, Jin L Y, *et al.* Characterizations of Ru/ZnO catalysts with different Ru contents for selective hydrogenation of crotonaldehyde [J]. *J Ind Eng Chem*, 2013, **19**(1): 250–255.
- [57] Aoun M, Benamar A, Chater M. Rh/ZnO-Al₂O₃ catalysts for selective hydrogenation of crotonaldehyde [J]. *Chin J Catal*, 2011, **32**(6/8): 1185–1190.

Recent Advances in Selective Hydrogenation of Crotonaldehyde over Noble Metal Catalysts

HU Yi-ming¹, ZHENG Wan-bin¹, TANG Cen¹, LI Yan-ming², LU Ji-qing^{1*}

(1. Key Laboratory of the Ministry of Education for Advanced Catalysis Materials, Institute of Physical Chemistry, Jinhua 321004, China;

2. Zhejiang Normal University Library And Information Center, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China)

Abstract: Crotonaldehyde is an important α,β -unsaturated aldehyde and its selective hydrogenation is often used as a model reaction to study the structure-activity relationship of catalysts. In recent years, the results of selective hydrogenation of crotonaldehyde over many noble metal catalysts have been reported. This review mainly summarizes the latest progress of this reaction from the perspective of noble metal catalysts. By comparing the different reaction behaviors of catalysts, the relationship between the properties of catalysts (such as catalyst structure, crystal/interface effect, electronic effect and geometric effect) and the reaction performance is discussed. And perspective of catalyst design is also discussed to further improve the catalytic performance.

Key words: crotonaldehyde; selective hydrogenation; Ir-based catalyst; Pt-based catalyst