



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107857692 A

(43)申请公布日 2018.03.30

(21)申请号 201610839995.X

*B01J 23/66*(2006.01)

(22)申请日 2016.09.22

*B01J 23/89*(2006.01)

(71)申请人 中国科学院大连化学物理研究所

地址 116023 辽宁省大连市沙河口区中山路457-41号

(72)发明人 刘晓艳 谭媛 张磊磊 刘菲  
王爱琴 张涛

(74)专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限公司 21002

代理人 马驰

(51)Int.Cl.

*C07C 29/141*(2006.01)

*C07C 33/32*(2006.01)

*C07C 33/03*(2006.01)

*B01J 23/52*(2006.01)

权利要求书2页 说明书7页 附图2页

(54)发明名称

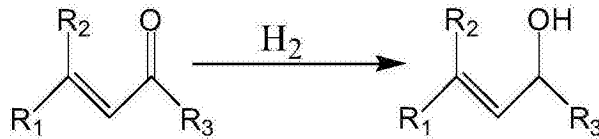
一种高效催化不饱和醛酮选择加氢生成不饱和醇的金原子簇催化剂

(57)摘要

此发明涉及到一种高效催化不饱和醛酮选择加氢生成不饱和醇的金原子簇催化剂。其中催化剂的制备是将巯基保护的金原子簇浸渍于不同的载体上,经干燥、焙烧,得到可直接应用于不饱和醛酮选择加氢反应的催化剂。该催化剂在较宽的温度范围内表现出优异的活性和选择性,能使不饱和醛酮高效转化成为不饱和醇,在完全转化的条件下,其选择性可高达90%以上。

1. 一种催化不饱和醛酮选择加氢生成不饱和醇的方法,其特征在于:采用负载型金原子簇用于不饱和醛酮的选择加氢反应中,能使不饱和醛酮高效转化成为不饱和醇。

2. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:反应方程式如下:



其中R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>分别为-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -H, -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>3</sub> (n=0~20)中的一种。

3. 按照权利要求1或2所述的方法,其特征在于:所述不饱和醛酮选择加氢生成不饱和醇的反应过程如下:

在具有聚四氟内衬的不锈钢高压釜中,以不饱和醛酮作为反应底物,加入负载型金原子簇催化剂、溶剂;反应釜拧紧后,用氢气置换3次以上,然后充入氢气;将反应釜置于油浴中升温并升至指定温度,然后在此温度下反应;反应结束后,反应器置于流动水中骤冷,然后取冷却的反应液;

反应过程中,所述溶剂为甲苯、四氢呋喃、异丙醇、乙酸乙酯、甲醇、乙醇、异丁醇、水、叔丁醇中的一种或二种以上的混合物;不饱和醛酮底物的质量分数为0.1%~5%;金与底物的摩尔比为0.01%~1.5%;反应温度范围为80~160℃,H<sub>2</sub>压力为1~200atm,反应时间为0.5~48h。

4. 按照权利要求3所述的方法,其特征在于:反应体系中可加入内标物,不饱和醛酮底物与内标的浓度比为0.1~10;内标物为十二癸烷、邻二甲苯、均三甲苯中的一种或二种以上。

5. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:催化剂是以含巯基的保护剂制备的金原子簇作为前驱体,通过浸渍法得到的。

6. 按照权利要求1或5所述的方法,其特征在于:

所述负载型金原子簇催化剂的制备是采用溶胶凝胶法预先制得巯基保护的原子数可控并且在溶液中稳定存在的Au原子团簇,将该类原子簇分散于水或二氯甲烷溶液中,然后浸渍于载体上,经干燥,焙烧,得到可直接应用于不饱和醛酮选择加氢反应的催化剂;

其中采用的含金原料可以是氯化金、溴化金、氯金酸、乙酸金、三苯基磷氯金中的一种或两种以上;其中含巯基的保护剂可以是谷胱甘肽(GSH)、半胱氨酸(Cys)、高半胱氨酸(H-Cys)、卡托普利(Cat)、巯基丙酸(MPA)、巯基己酸(MHA)、巯基辛酸(MOA)、巯基十一烷酸(MUA)、十二硫醇(C<sub>12</sub>)、苯乙硫醇(PhC<sub>2</sub>)、苯硫酚(PhOH)、正己硫醇(C<sub>6</sub>)中的一种或者二种以上;其中载体可以是水滑石、二氧化钛、氧化铝、氧化锌、氧化镁、氧化铁、氧化铈、二氧化硅、活性炭、羟基磷灰石中的一种或二种以上,水滑石包括M<sub>x</sub>Al-水滑石,M=Zn、Mg、Ni、Co中的一种或二种以上,x=0.33~3;

按上述方法制备的金原子簇是Au<sub>n</sub>,n代表金原子的个数,其为1~200正整数,所制得的催化剂中金负载量为0.01~10wt.%;该催化剂需要经过焙烧处理才具有较高活性,焙烧温度为250~800℃。

7. 按照权利要求6所述的方法,其特征在于:金原子簇可以是Au<sub>15</sub>,Au<sub>18</sub>,Au<sub>21</sub>,Au<sub>22</sub>,Au<sub>23</sub>,Au<sub>24</sub>,Au<sub>25</sub>,Au<sub>28</sub>,Au<sub>32</sub>,Au<sub>36</sub>,Au<sub>38</sub>,Au<sub>55</sub>,Au<sub>99</sub>,Au<sub>102</sub>,Au<sub>144</sub>等中的一种或二种以上。

8. 按照权利要求6所述的方法,其特征在于:投入的金的摩尔量与巯基的摩尔量之比为

0.01:1-10:1, 优选0.25:1~1:1。

9. 按照权利要求6所述的方法, 其特征在于:

所述负载型金原子簇催化剂的具体制备过程为:

第一步, 制备Au原子团簇前驱体, 将含金原料溶液、含巯基的保护剂溶液、NaOH溶液和NaBH<sub>4</sub>溶液依次加入容器中, 其中巯基、NaOH、NaBH<sub>4</sub>与Au的摩尔比分别为1~4、50~100、1~10, 在合成过程中观察到溶液颜色从黄色变为乳白色、变为澄清、并最终变为棕黑色, 将得到的产物用乙醇和水的混合液(V乙醇/V水=2~6)进行离心洗涤, 离心转速4000~15000rpm, 离心时间5~30min, 离心次数1次以上, 将得到的黑色粘稠物冷冻(-20℃~-50℃)干燥4~48h, 最后将干燥后的晶体保存于干燥器内;

第二步, 将Au原子团簇前驱体浸渍于载体上, 按所需比例将Au原子团簇前驱体溶于水或二氯甲烷中, 在搅拌条件下加入载体, 室温下搅拌并反应1~12h, 得到的悬浮液用水进行抽滤洗涤, 将得到的滤饼置于60~120℃烘箱中干燥干燥6~24h, 之后将干燥后的粉末在250~800℃下焙烧2h, 得到可直接用于不饱和醛酮选择加氢反应的催化剂。

10. 按照权利要求9所述的方法, 其特征在于: 反应体系中含金原料的摩尔浓度0.001~2mmol。

## 一种高效催化不饱和醛酮选择加氢生成不饱和醇的金原子簇 催化剂

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种高效催化不饱和醛酮选择加氢生成不饱和醇的催化剂,具体涉及一种以硫醇作为保护剂合成制备的金原子簇催化剂。

### 背景技术

[0002]  $\alpha, \beta$ -不饱和醛酮选择加氢生成不饱和醇的反应是一类非常重要的化学反应,其产物 $\alpha, \beta$ -不饱和醇是合成各种香料,香精,医药,农药,有机中间体的重要原料。目前工业上普遍采用的方法是用计量的还原剂对不饱和醛酮进行还原,得到不饱和醇。但采用该方法存在价格昂贵,反应条件苛刻,且还原剂用量大,产物不容易分离等缺陷,因而只适用于生产小规模,高附加值的产品。而采用多相催化还原的方法具有条件温和,催化剂易于分离等优点,因而被广泛应用于各类选择加氢反应当中。

[0003] 然而,将 $\alpha, \beta$ -不饱和醛酮选择加氢转化为不饱和醇的反应仍然具有一定的难度和挑战性。因为在 $\alpha, \beta$ -不饱和醛酮分子中同时含有C=O键和C=C键,从热力学角度看,C=O键的键能为715KJ/mol, C=C键的键能为615KJ/mol,且二者具有共轭作用;而从动力学角度看,只在C=O键上加氢而不破坏C=C键比较困难。传统的Pt族金属由于较好的加氢性能被广泛应用于各种加氢反应中,但在该体系中, $\alpha, \beta$ -不饱和醛酮容易过度加氢生成饱和醇等副产物,因而并不适用。因此,设计制备出高活性和高选择性的催化剂,对基础研究和工业应用而言都具有重要意义。

[0004] 金催化剂因其对反应物和产物的吸附较弱,在许多精细化学品的合成中表现出优异的选择性。2006年Corma (A. Corma, P. Serna, Science, 2006, 313, 332) 等人报道的Au/TiO<sub>2</sub>和Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂在芳香硝基化合物选择加氢生成相应芳胺的反应中表现出优异的选择性;Cao (D. Ren, et al. J. Am. Chem. Soc., 2012, 134, 17592) 等人报道的Au/HSA-TiO<sub>2</sub>催化剂在温和条件下喹啉的选择加氢反应中具有较好的活性和选择性;此外,金催化剂在炔烃选择加氢生成相应烯烃、烯丙基羰基化合物加氢生成端位烯烃、环氧化合物加氢脱氧生成相应烯烃的反应中均具有较高的选择性。

[0005] 近年来,将金催化剂应用于 $\alpha, \beta$ -不饱和醛酮的选择加氢反应也有相关的报道。文献(R. Zanella, et al. Journal of Catalysis, 2004, (223) 328-339) 报道了Au/TiO<sub>2</sub>催化剂在丁烯醛选择加氢生成丁烯醇反应中的应用,当丁烯醛转化率为5~50%时,丁烯醇的选择性为60~70%;文献(CN 103316678B) 报道了一种多级结构负载型纳米金催化剂在肉桂醛选择加氢反应中的应用,当反应温度为120℃,压力为1.0MPa时,反应2小时,肉桂醛的转化率达75%~80%,肉桂醇的选择性为60%~70%;文献(Y. Zhu, H. F. Qian, B. A. Drake, R. C. Jin, Angew. Chem. 2010, 122, 1317-1320) 报道了负载型与非负载型Au<sub>25</sub>原子团簇在苯叉丙酮选择加氢反应中的应用,当反应置于0℃或室温条件下,以H<sub>2</sub>作为还原剂,反应3小时,苯叉丙酮在Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂上的转化率为43%,相应不饱和醇的选择性高达100%。但是上述金催化剂均不能保证在高转化的前提下不饱和醇的高选择性,所以寻求一种高效

催化不饱和醛酮选择加氢转化成不饱和醇的多相催化剂具有重要的意义。

[0006] 基于以上背景,我们发现负载型金催化剂,尤其是小颗粒的金原子簇催化剂对于催化体系获得较高的活性和选择性具有巨大的潜力。而本发明提供的这种金原子簇催化剂,尺寸均一,尺寸分步较窄,在载体上能够很好的分散,在温和条件下即能实现 $\alpha,\beta$ -不饱和醛酮选择加氢生成不饱和醇,并且在完全转化的条件下,其选择性可高达90%以上。这为医药、农药以及精细化学品工业提供了有益的指导。

## 发明内容

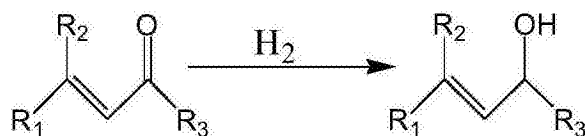
[0007] 本发明的目的在于提供一种负载型金原子簇催化剂应用于不饱和醛酮的选择加氢反应,并且在温和条件下实现较高的转化率和选择性。

[0008] 为实现上述方案,本发明采用的技术方案如下:

一种催化不饱和醛酮选择加氢生成不饱和醇的方法,采用负载型金原子簇用于不饱和醛酮的选择加氢反应中,能使不饱和醛酮高效转化成为不饱和醇,在完全转化的条件下,其选择性可高达90%以上。

催化剂是以含巯基的保护剂制备的金原子簇作为前驱体,通过简单浸渍法得到的,首先采用溶胶凝胶法制得巯基保护的原子数可控并且在溶液中能稳定存在的Au原子团簇,然后将该原子簇分散于水(或二氯甲烷)溶液中,浸渍于载体上,经干燥,焙烧后,得到尺寸分步较窄,平均粒径较小的金原子簇催化剂,将该催化剂应用于不饱和醛酮选择加氢反应,并探究其优化的反应条件,然后通过气相色谱对反应物和反应产物进行定性和定量的分析。

[0009] 所述的反应过程中,反应方程式为:



其中 $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ 可以是 $-\text{C}_6\text{H}_5, -\text{H}, -(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$  ( $n=0\sim 20$ )

[0010] 所述不饱和醛酮选择加氢生成不饱和醇的反应过程为:在具有聚四氟内衬的不锈钢高压釜中,以不饱和醛酮作为反应底物,加入负载型金原子簇催化剂、溶剂、内标物等;反应釜拧紧后,用氢气置换3次以上,然后充入一定压力的氢气;将反应釜置于油浴中升温并升至指定温度,然后在此温度下反应一定时间;反应结束后,反应器置于流动水中骤冷,然后取冷却的反应液进行色谱分析。

[0011] 所述反应过程中,所述溶剂为甲苯、四氢呋喃、异丙醇、乙酸乙酯、甲醇、乙醇、异丁醇、水、叔丁醇中的一种或二种以上的混合物;底物的质量分数为0.1%~5%;金与底物的摩尔比为0.01%~1.5%;底物与内标的浓度比为0.1~10,内标物为十二癸烷、邻二甲苯、均三甲苯中的一种或二种以上;反应温度范围为80~160 $^{\circ}\text{C}$ , $\text{H}_2$ 压力为1~200atm,反应时间为0.5~48小时。

[0012] 所述负载型金原子簇催化剂的制备是:采用溶胶凝胶法预先制得巯基保护的原子数可控并且在溶液中稳定存在的Au原子团簇,将该类原子簇分散于水(或二氯甲烷)溶液中,然后浸渍于载体上,经干燥,焙烧,得到可直接应用于不饱和醛酮选择加氢反应的催化剂。其中金的来源可以是氯化金、溴化金、氯金酸、乙酸金、三苯基磷氯金中的一种或两种以上;含巯基的保护剂可以是谷胱甘肽(GSH)、半胱氨酸(Cys)、高半胱氨酸(H-Cys)、卡托普利

(Cat)、巯基丙酸(MPA)、巯基己酸(MHA)、巯基辛酸(MOA)、巯基十一烷酸(MUA)、十二硫醇( $C_{12}$ )、苯乙硫醇( $PhC_2$ )、苯硫酚( $PhOH$ )、正己硫醇( $C_6$ )中的一种或者二种以上;载体可以是水滑石、二氧化钛、氧化铝、氧化锌、氧化镁、氧化铁、氧化铈、二氧化硅、活性炭、羟基磷灰石中的一种或二种以上,水滑石包括 $M_xAl$ -水滑石, $M=Zn、Mg、Ni、Co$ 中的一种或二种以上, $x=0.33\sim 3$ 。

[0013] 按所述方法制备的金原子簇是 $Au_n$ , $n$ 代表金原子的个数,其为1~200正整数,可以是 $Au_{15}$ , $Au_{18}$ , $Au_{21}$ , $Au_{22}$ , $Au_{23}$ , $Au_{24}$ , $Au_{25}$ , $Au_{28}$ , $Au_{32}$ , $Au_{36}$ , $Au_{38}$ , $Au_{55}$ , $Au_{99}$ , $Au_{102}$ , $Au_{144}$ 等中的一种或二种以上;所制得的金催化剂负载量为0.01~10wt.%;该催化剂需要经过焙烧处理才具有较高活性,焙烧温度为250~800℃。

[0014] 所述负载型金原子簇催化剂的具体制备过程为:第一步,制备Au原子团簇前驱体,将氯金酸溶液(0.001~2mmol)、含巯基的保护剂溶液、NaOH溶液和 $NaBH_4$ 溶液依次加入容器中,其中巯基、NaOH、 $NaBH_4$ 与Au的摩尔比分别为1~4、50~100、1~10,在合成过程中观察到溶液颜色从黄色变为乳白色、变为澄清、并最终变为棕黑色,将得到的产物用乙醇和水的混合液( $V_{乙醇}/V_{水}=2\sim 6$ )进行离心洗涤,离心转速4000~15000rpm,离心时间5~30min,离心次数1次以上,将得到的黑色粘稠物冷冻(-20℃~-50℃)干燥4~48h,最后将干燥后的晶体保存于干燥器内;第二步,将Au原子团簇前驱体浸渍于载体上,按所需比例将Au原子团簇前驱体溶于水或二氯甲烷中,在搅拌条件下加入载体,室温下搅拌并反应1~12h,得到的悬浮液用水进行抽滤洗涤,将得到的滤饼置于60~120℃烘箱中干燥干燥6~24h,之后将干燥后的粉末在250~800℃下焙烧2h,得到可直接用于不饱和醛酮选择加氢反应的催化剂。

[0015] 本发明的效果是:在温和的条件下即可实现不饱和醛酮选择加氢转化成不饱和醇,并且在完全转化的条件下,不饱和醇的选择性可高达90%以上。相比于其它贵金属催化剂,该催化剂价格更低廉,选择性更好;而相比于其它负载型金催化剂,其颗粒的平均粒径更小,暴露的边角位金原子更多,因而具有更好的催化反应性能。

## 附图说明

图1为本发明实施例1制备的水相 $Au_{25}UV-vis$ 光谱图。

图2为本发明实施例2制备的有机相 $Au_{25}UV-vis$ 光谱图。

图3为本发明实施例4制备的负载型金原子簇催化剂在不同焙烧温度下的XRD谱图。

图4为本发明实施例7中肉桂醛选择加氢生成肉桂醇的动力学曲线图。

## 具体实施方式

实施例1:

制备水相 $Au_{25}$ 原子团簇

提前配好氯金酸溶液,半胱氨酸溶液,1M NaOH溶液和 $NaBH_4$ (0.2M NaOH)溶液。向1000mL圆底烧瓶中加入5.00mL  $HAuCl_4$ 溶液(20.89g $_{Au}$ /L),200mL超纯水以及150mL半胱氨酸溶液,搅拌40min,观察到溶液颜色从浅黄色变为深黄色变为乳白色。然后量取30mL 1M NaOH溶液迅速加入烧瓶中,溶液变为澄清透明。随后将新鲜配制的 $NaBH_4$ (0.2M NaOH)溶液10mL加入到烧瓶中,溶液变为棕红色,在室温条件下搅拌反应3h,溶液颜色逐渐加深并最终变为棕黑色。上述过程中半胱氨酸、NaOH、 $NaBH_4$ 与Au的摩尔比分别为1.5、30、5。将得到的产

物用乙醇/水=4:1 (V/V) 的溶液离心洗涤,然后冷冻干燥过夜。得到的晶体保存于真空干燥器内。将液体产物进行紫外可见光谱的表征,可以观察到Au<sub>25</sub>特征吸收峰。

#### 实施例2:

##### 制备有机相Au<sub>25</sub>原子团簇

用移液管量取氯金酸溶液3.67mL (0.32mmol, 17.18gAu/L),溶于20mL超纯水中,置于250mL圆底烧瓶中,搅拌条件下加入四辛基溴化铵(0.384mmol, 210mg)的甲苯溶液50mL, 500rpm下搅拌反应30min,待水相中的金完全转移到有机相中时,用注射器将无色的水层移除。然后将搅拌速度降至50rpm,向有机相中加入400 $\mu$ L十二硫醇,5min内观察到溶液颜色由橙红色变为白色。反应30min后加入50mL甲苯溶液稀释,并将搅拌速度升至800rpm,同时在搅拌条件下加入现配的硼氢化钠水溶液25mL (3.2mmol, 121mg),之后在室温下搅拌反应22h。并将反应后的溶液用超纯水和无水乙醇反复洗涤,除去硼氢化钠和多余的副产物、硫醇盐。最后将得到的残留物收集在样品小瓶中并置于真空干燥器内保存。用丙酮将得到的样品超声、溶解并进行紫外可见光谱的表征,可以观察到明显的Au<sub>25</sub>特征吸收峰。

#### 实施例3:

##### 水滑石载体的制备

取Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O(或者Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、或者Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O,或者Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) 0.21mol, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 0.07mol加入1000mL烧杯中,然后加入200mL去离子水搅拌溶解配成A溶液。取NaOH 0.438mol, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0.113mol加入另一500mL烧杯中,加200mL去离子水搅拌溶解配成B溶液。在75℃水浴搅拌下,用恒流泵将A溶液缓慢滴加进B溶液中,然后在此温度下搅拌老化24h。得到的悬浮液用大量去离子水抽滤洗涤,最后置于60℃烘箱中干燥过夜。将干燥后的样品用玛瑙研钵研磨后用过目筛将120目的粉末筛分出来装瓶置于干燥器内保存。其它不同比例的水滑石载体通过控制加入的金属盐前驱体的量而制得。

#### 实施例4:

##### 浸渍法制备负载型Au<sub>25</sub>原子团簇催化剂(水相)

称取水相Au<sub>25</sub>原子团簇前驱体30mg,溶于10mL超纯水中,在搅拌遮光条件下加入2g载体(载体可以是水滑石、二氧化钛、氧化铝、氧化锌、氧化镁、二氧化硅或氧化铁中的一种或二种以上,在此例中采用锌铝水滑石),然后在800rpm下反应1h,用超纯水对反应后的溶液离心洗涤3次,得到的残留物置于冷冻干燥下干燥12h。之后将干燥后的粉末在250~800℃下焙烧,得到可直接用于不饱和醛酮选择加氢反应的催化剂。用此方法制得的负载型金原子簇催化剂负载量约为1% (ICP定量),标记为Au<sub>25</sub>/ZnAl-HT-x (x=250~800)。

#### 实施例5:

##### 制备不同担载量的负载型Au<sub>25</sub>原子团簇催化剂

与实施例4相比较,不同之处在于Au<sub>25</sub>原子团簇前驱体的质量变为7.5mg, 15mg, 120mg, 240mg。其它物料用量与操作条件与实施例7相同。ICP结果表明金的负载量分别为0.25%, 0.60%, 5.50%, 9.18%。

#### 实施例6:

##### 浸渍法制备负载型Au<sub>25</sub>原子团簇催化剂(有机相)

与实施例4相比较,不同之处在于Au<sub>25</sub>原子团簇溶于10mL二氯甲烷溶液中。ICP结果表明金的负载量约为1%。

**实施例7:**

Au<sub>25</sub>/ZnAl-HT-300催化肉桂醛选择加氢生成肉桂醇的反应:

肉桂醛选择加氢生成肉桂醇的反应在不锈钢高压釜中进行。反应前称50mg 1% Au<sub>25</sub>/ZnAl-HT-300催化剂加入到有聚四氟内衬的高压釜中,加入转子,然后用移液管量取2m异丙醇溶剂和0.25mmol肉桂醛反应液加入到聚四氟内衬中,随后加入0.01mmol十二癸烷作为内标。将高压釜用氢气置换6次后充入15atm H<sub>2</sub>,然后将其置于油浴中升温并升至135℃,打开搅拌开始反应。5h后,将反应釜从油浴中取出置于室温下流动水中骤冷,当压力不再下降时释放多余气体,取冷却液产物进行色谱分析,测得转化率为99%,选择性为98%。

**实施例8:**

与实施例7相比较,不同之处在于溶剂从异丙醇换为甲苯,反应时间延长至10h,测得肉桂醛的转化率为92%,肉桂醇的选择性为96%。

**实施例9:**

与实施例7相比较,不同之处在于溶剂从异丙醇换为乙醇,反应时间延长至10h,测得肉桂醛的转化率为94%,肉桂醇的选择性为95%。

**实施例10:**

与实施例7相比较,不同之处在于溶剂从异丙醇换为四氢呋喃,反应时间延长至16h,测得肉桂醛的转化率为90%,肉桂醇的选择性为92%。

**实施例11:**

与实施例7相比较,不同之处在于溶剂从异丙醇换为10%水/90%乙醇溶液,反应时间延长至48h,测得肉桂醛的转化率为90%,肉桂醇的选择性为98%。

**实施例12:**

与实施例7相比较,不同之处在于反应温度从135℃降为80℃,反应时间延长至48h,测得肉桂醛的转化率为92%,肉桂醇的选择性为98%。

**实施例13:**

与实施例7相比较,不同之处在于反应温度从135℃降为115℃,反应时间延长至20h,测得肉桂醛的转化率为95%,肉桂醇的选择性为96%。

**实施例14:**

与实施例7相比较,不同之处在于反应温度从135℃升至160℃,反应时间缩短至2h,测得肉桂醛的转化率为99%,肉桂醇的选择性为96%。

**实施例15:**

与实施例7相比较,不同之处在于氢气压力从15atm升至30atm,反应时间缩短至3h,测得肉桂醛的转化率为98%,肉桂醇的选择性为98%。

**实施例16:**

与实施例7相比较,不同之处在于氢气压力从15atm升至50atm,反应时间缩短至1.5h,测得肉桂醛的转化率为96%,肉桂醇的选择性为97%。

**实施例17:**

与实施例7相比较,不同之处在于氢气压力从15atm降至10atm,反应时间延长至12h,测得肉桂醛的转化率为91%,肉桂醇的选择性为95%。

**实施例18:**



与实施例7相比较,不同之处在于催化剂换成未焙烧的Au<sub>25</sub>/ZnAl-HT,测得肉桂醛的转化率为5%,肉桂醇的选择性为0%。

实施例19:

与实施例7相比较,不同之处在于催化剂换成Au<sub>25</sub>/ZnAl-HT-200,测得肉桂醛的转化率为20%,肉桂醇的选择性为45%。

实施例20:

与实施例7相比较,不同之处在于催化剂换成Au<sub>25</sub>/ZnAl-HT-250,测得肉桂醛的转化率为90%,肉桂醇的选择性为91%。

实施例21:

与实施例7相比较,不同之处在于催化剂换成Au<sub>25</sub>/ZnAl-HT-400,测得肉桂醛的转化率为98%,肉桂醇的选择性为98%。

实施例22:

与实施例7相比较,不同之处在于催化剂换成Au<sub>25</sub>/ZnAl-HT-500,测得肉桂醛的转化率为99%,肉桂醇的选择性为99%。

实施例23:

与实施例7相比较,不同之处在于催化剂换成Au<sub>25</sub>/ZnAl-HT-600,反应时间延长至8h,测得肉桂醛的转化率为96%,肉桂醇的选择性为98%。

实施例24:

与实施例7相比较,不同之处在于催化剂换成有机相Au<sub>25</sub>原子团簇,催化剂的量取1mg,反应时间延长至10h,测得肉桂醛的转化率为10%,肉桂醇的选择性为90%。

实施例25:

与实施例7相比较,不同之处在于催化剂换成水相Au<sub>25</sub>原子团簇,催化剂的量取1mg,反应溶剂换成90%异丙醇/10%水溶液,反应时间延长至10h,测得肉桂醛的转化率为20%,肉桂醇的选择性为60%。

实施例26:

与实施例7相比较,不同之处在于催化剂换成Au<sub>25</sub>/MgAl-HT-300,反应时间延长至10h,测得肉桂醛的转化率为93%,肉桂醇的选择性为94%。

实施例27:

与实施例7相比较,不同之处在于催化剂换成Au<sub>25</sub>/MgAl-HT-500,反应时间延长至12h,测得肉桂醛的转化率为91%,肉桂醇的选择性为95%。

实施例28:

与实施例7相比较,不同之处在于催化剂换成Au<sub>25</sub>/NiAl-HT-300,测得肉桂醛的转化率为99%,肉桂醇的选择性为90%。

实施例29:

与实施例7相比较,不同之处在于催化剂换成Au<sub>25</sub>/CoAl-HT-300,反应时间延长至10h,测得肉桂醛的转化率为96%,肉桂醇的选择性为96%。

实施例30:

与实施例7相比较,不同之处在于催化剂换成Au<sub>25</sub>/CoAl-HT-500,反应时间延长至14h,测得肉桂醛的转化率为92%,肉桂醇的选择性为97%。

**实施例31:**

与实施例7相比较,不同之处在于催化剂换成 $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2-300$ ,测得肉桂醛的转化率为96%,肉桂醇的选择性为95%。

**实施例32:**

与实施例7相比较,不同之处在于催化剂换成 $\text{Au}_{25}/\text{Fe}_2\text{O}_3-300$ ,测得肉桂醛的转化率为98%,肉桂醇的选择性为96%。

**实施例33:**

与实施例7相比较,不同之处在于催化剂换成 $\text{Au}_{25}/\text{SiO}_2-300$ ,反应时间延长至10h,测得肉桂醛的转化率为92%,肉桂醇的选择性为96%。

**实施例34:**

与实施例7相比较,不同之处在于催化剂换成 $\text{Au}_{25}/\text{MgO}-300$ ,反应时间延长至10h,测得肉桂醛的转化率为90%,肉桂醇的选择性为94%。

**实施例35:**

与实施例7相比较,不同之处在于催化剂换成 $\text{Au}_{25}/\text{ZnO}-300$ ,反应时间延长至8h,测得肉桂醛的转化率为96%,肉桂醇的选择性为99%。

**实施例36:**

与实施例7相比较,不同之处在于催化剂换成 $\text{Au}_{25}/\text{CeO}_2-300$ ,测得肉桂醛的转化率为94%,肉桂醇的选择性为95%。

**实施例37:**

与实施例7相比较,不同之处在于催化剂换成0.25% $\text{Au}_{25}/\text{ZnAl-HT}-300$ ,催化剂的量为200mg,反应后测得肉桂醛的转化率为99%,肉桂醇的选择性为92%。

**实施例38:**

与实施例7相比较,不同之处在于催化剂换成5% $\text{Au}_{25}/\text{ZnAl-HT}-300$ ,催化剂的量为10mg,并加上40mg  $\text{ZnAl-HT}-300$ 载体,反应后测得肉桂醛的转化率为93%,肉桂醇的选择性为95%。

**实施例39:**

$\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2-300$ 催化丁烯醛选择加氢生成丁烯醇的反应:

丁烯醛选择加氢生成丁烯醇的反应在不锈钢高压釜中进行。反应前称50mg  $\text{Au}_{25}/\text{TiO}_2-300$ 催化剂加入到有聚四氟内衬的高压釜中,加入转子,然后用移液管量取2mL异丙醇溶剂和0.20mmol丁烯醛反应液加入到聚四氟内衬中,随后加入0.01mmol十二癸烷作为内标。将高压釜用氢气置换6次后充入15atm  $\text{H}_2$ ,然后将其置于油浴中升温并升至135℃,打开搅拌开始反应。10h后,将反应釜从油浴中取出置于室温下流动水中骤冷,当压力不再下降时释放多余气体,取冷却液产物进行色谱分析,测得转化率为95%,选择性为98%。

**实施例40:**

与实施例30相比较,不同之处在于底物从丁烯醛换成丙烯醛,测得丙烯醛的转化率为92%,丙烯醇的选择性为93%。

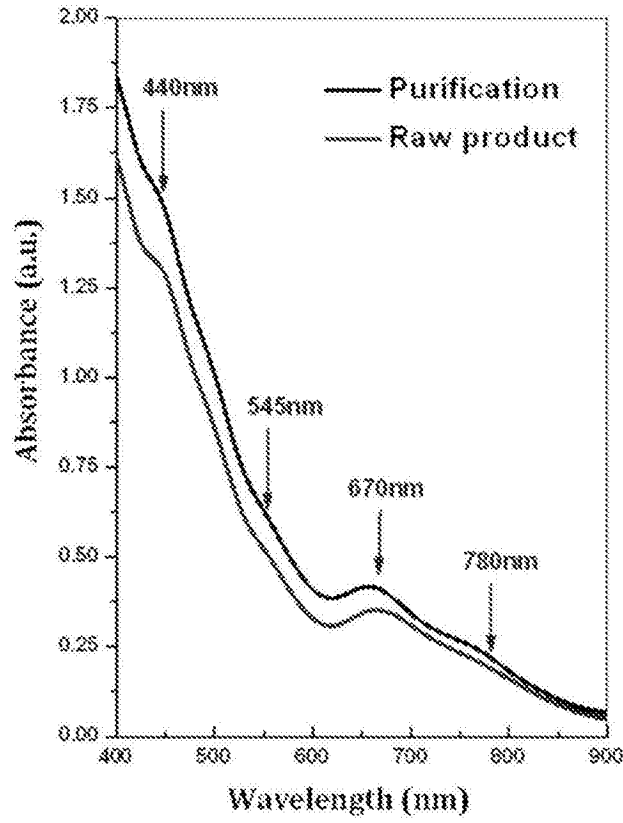


图1

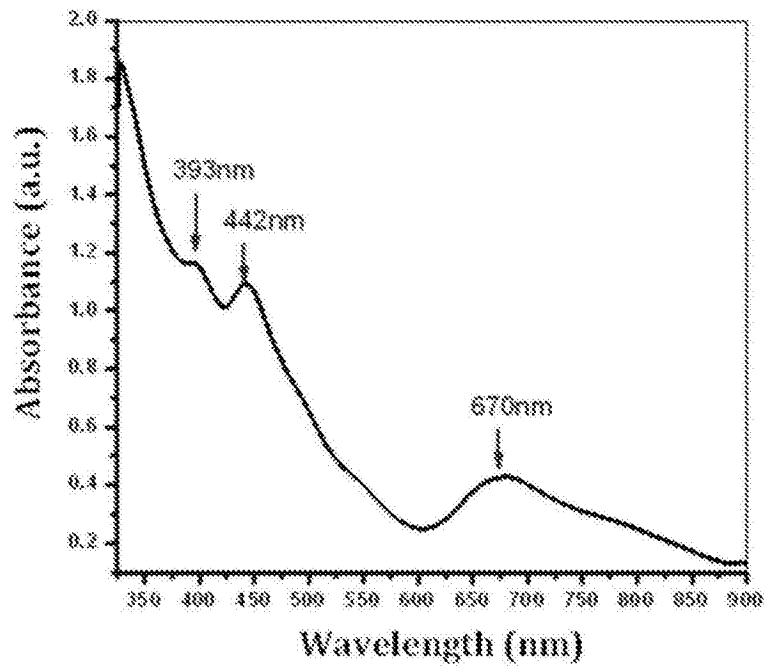


图2

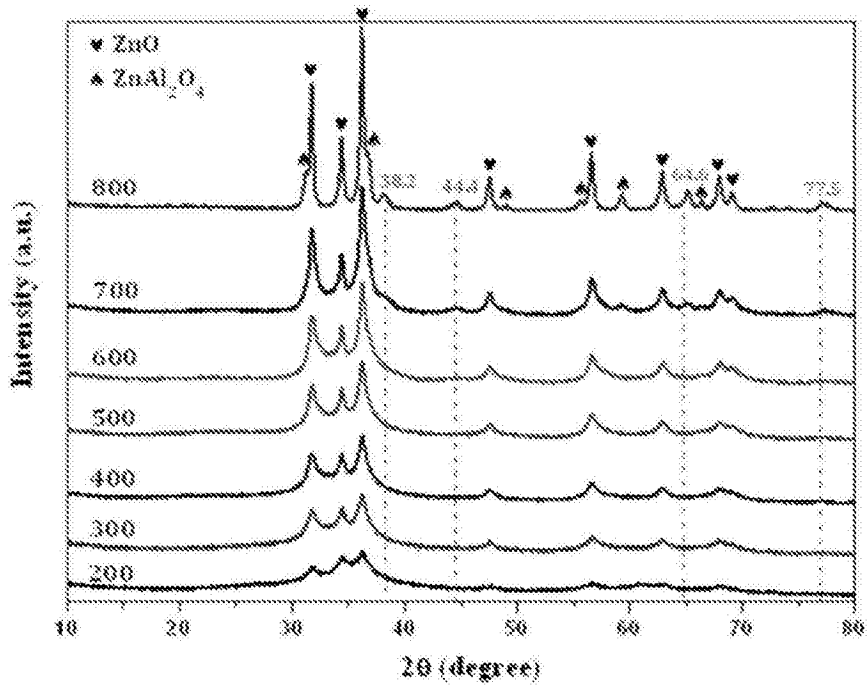


图3

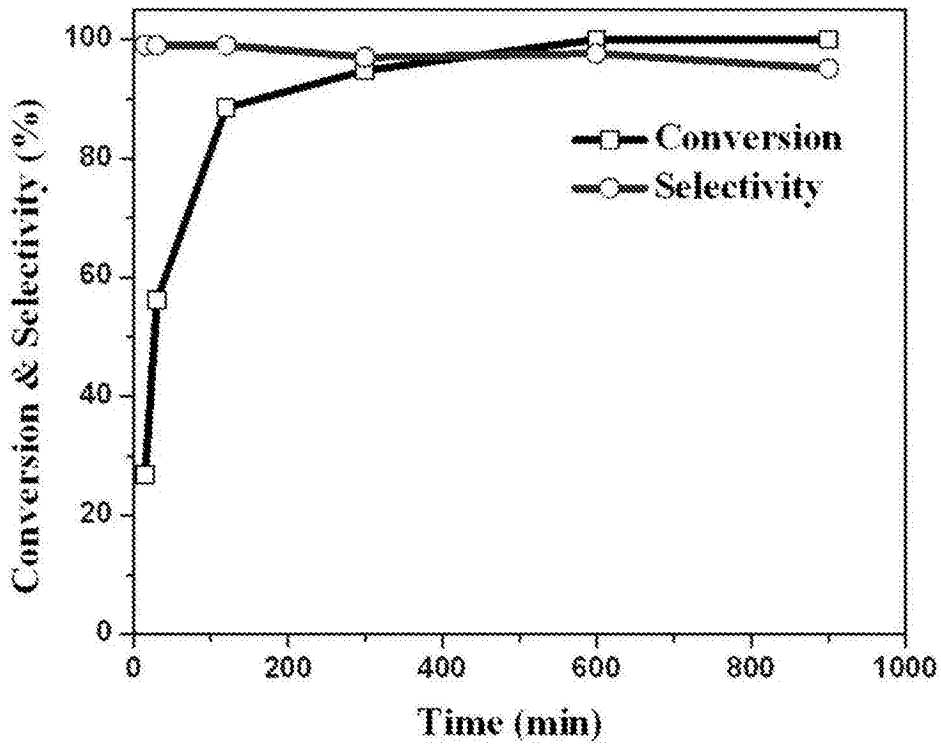


图4