

Co@NGr 催化剂的制备及催化醛氧化酯化性能研究

李淑越 尹德峰 郑艳霞 王静 朱大庆 左村村 李玉超

(山东理工大学 化学化工学院, 山东 淄博 255049)

摘要 基于对催化剂催化醛氧化酯化性能的研究,分别选用氧化锰,氧化锌,炭黑(XC-72R)作为载体,合成了一系列氮掺杂石墨烯包裹钴核壳结构催化剂(Co@NGr/S,S为C,ZnO或MnO₂),并将其应用于甲基丙烯醛(MAL)与甲醇(MeOH)的氧化酯化反应,研究了载体对反应的催化性能.采用XRD,Raman,TEM,BET,XPS,H₂-TPR等手段对催化剂的结构性能和状态进行了表征.同时选用活性最高的Co@NGr/C催化剂,考察了催化剂焙烧温度,催化体系的醇醛比、催化剂浓度、反应温度、反应压力、活性组分负载量等单因素条件对催化剂活性的影响,探索出最适合Co@NGr/C催化剂催化甲基丙烯醛的反应条件.

关键词 氧化酯化;氮掺杂石墨烯;钴催化剂;核壳结构

中图分类号 O643.3

文献标识码 A

0 引言

酯是一种重要的化工中间体,传统两步法合成酯的工艺复杂、能耗高,因此,绿色清洁的合成工艺是需要迫切解决的问题.近年来,在用于一步氧化酯化的催化剂的研究方面取得一定进展.19世纪70年代,科研人员开始研究醛和醇一步氧化酯化反应^[1,2].大多数采用强氧化剂、较高的醇醛比,由醛一步氧化酯化制备酯.而用绿色氧化剂代替有毒或有害的强氧化剂,以金属氧化物或金属卤化物为催化剂^[3-6],用于醛和醇一步氧化酯化合成酯制备工艺简单、清洁高效且绿色环保.近年来,以Pd,Au等贵金属为活性成分的多相催化剂引起广泛关注^[7-11].然而贵金属催化剂价格较高,非贵金属催化剂在某些催化领域效果显著,尤其是钴负载氮掺杂催化剂凭借其出色的催化性能,得到了众多专家学者的青睐^[12-16].

载体是影响催化剂活性的重要因素之一,众多研究表明,负载型金属催化剂的活性远远高于非负载型催化剂.例如,梁俊杰等^[17]报道氧化锌为载体的催化剂,氧化锌具有较高的酸中心密度,使生成的吸附态醛物种更容易生成半缩醛,从而进一步氧化,促使Au/ZnO氧化酯化反应时展现出了较高的催化活性.谭伟等^[18]报道氧化锰为载体的催化剂,研究发现氧化锰具有较好的低温还原性能和较高的吸附氧浓度,Au纳米粒子与MnO₂纳米棒之间有较强相互作用,从而具有较高的催化活性.我们提出通过改变催化剂的载体,改善载体与活性中心及反应底物相互作用,来提高催化剂反应活性.因此,选择合适的载体是制备催化活性优良的催化剂的前提.

因此,本论文中我们选用氧化锰,氧化锌,炭黑(XC-72R)制备出Co@NGr/ZnO,Co@NGr/MnO₂,Co@NGr/C催化剂,并将其应用于甲基丙烯醛(MAL)与甲醇(MeOH)的氧化酯化反应,研究了不同载体和活性金属Co的化学状态对催化剂氧化酯化性能的影响.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

乙酸钴(天津市福晨化学试剂厂)、乙醇(天津市福晨化学试剂厂)、甲醇(天津市福晨化学试剂厂)、1,10-

收稿日期:2020-04-02

基金项目:国家自然科学基金项目(21706149);山东省自然科学基金(ZR2017BB079);淄博市校城融合发展项目(2018ZBXC387)资助

通讯作者:李玉超,男,汉族,博士,讲师,研究方向:工业催化和离子液体应用,E-mail:cyulee@126.com.

邻菲罗啉(烟台市双双化工有限公司)、XC-72R(烟台市双双化工有限公司)、氧化锰(上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、氧化锌(上海阿拉丁生化科技股份有限公司)和正庚烷(上海阿拉丁生化科技股份有限公司)等试剂均在市面上购买,未经处理直接使用. 甲基丙烯醛是自制的,纯度为 99.2%.

1.2 催化剂的制备

将 0.62 g 乙酸钴溶解于 200 mL 乙醇中,室温下剧烈搅拌 10 min,得到粉红色澄清溶液. 升温至 60 °C,加入 0.9 g 1,10-邻菲罗啉,搅拌 2 h,溶液迅速变为棕黄色. 加入 3.48 g 载体 S(S 为 C, ZnO 或 MnO₂)至溶液中,室温下搅拌 18 h. 使用旋转蒸发器在 40 °C 温度下脱除乙醇. 得到的固体置于真空干燥箱中,于 60 °C 干燥 12 h. 将得到的催化剂前驱体置于管式炉中,在氮气气氛下,于 800 °C 焙烧 2 h. 冷却至室温后,通入氢气,于 300 °C 还原 2 h,得到 Co@NGr 催化剂.

1.3 催化剂的评价

采用 100 mL 钢制高压釜进行氧化酯化反应,向高压釜中加入适量的催化剂以及反应液,通入氧气,其流速为 30 mL/min,同时控制反应釜内的氧气压力,使用电磁搅拌器搅拌,使用循环水浴控制反应温度. 在反应釜的上端设置 -20 °C 冷凝回流,防止醛、醇及产物的挥发. 反应结束后,使用冷水回流降温,同时停止氧气进气与搅拌. 待冷却至室温后,排空反应釜内的氧气,取样进行气相色谱与气相质谱分析. 利用气相色谱-质谱联用技术对反应液进行产物与副产物的收率分析. 采用安捷伦 Agilent 7890B 气相色谱,该色谱配备毛细管柱(GB-624)、火焰离子化检测器(FID). 其中分析条件为,进样口温度为 250 °C,柱箱的初始柱温为 40 °C,保温 10 min;10 °C/min 升温至 100 °C,保温 0 min;20 °C/min 升温至 240 °C,保温 5 min. 分流比为 70 : 1,氮气载气流速为 25 mL/min. 乙醇作为定量内标.

1.4 催化剂的表征方法

X 射线衍射仪技术(XRD):采用飞利浦 PW-1830 X-ray diffractometer 射线衍射仪探测催化剂或载体中的晶体结构与结晶度,该仪器具有 Cu K α 辐射($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$),催化剂采用大角度衍射,衍射角度为 20°到 85°扫描速度为 8°/min.

拉曼光谱(Raman):采用 Lab RAM HR800 配备 CCD 检测器(514 nm)测试,分析催化剂的结构,激发功率为 2 mw.

场发射透射电子显微镜(TEM):采用美国 FEI 公司 Tecnai G2 F20 S-TWIN 观察催化剂的微观形貌及骨架结构. 样品制备步骤如下,将待测材料分散在乙醇溶液中,超声 10 min,用胶头滴管滴在双联碳网上,等待样品干燥.

物理吸附(BET):采用麦克默瑞提克仪器有限公司的孔径分析仪 ASAP 2460 获得催化剂及载体的吸附脱附曲线,预处理温度为 200 °C,预处理时间为 36 h. 采用 BJH 模型计算孔径分布,采用 BET 计算表面积.

X 射线光电子能谱仪(XPS):采用美国 ESCALAB 250Xi 进行测试,分析室真空度 4×10^{-9} mbar,激发源采用 Al K α 射线($h\nu=1486.6 \text{ eV}$)工作电压 14.6 kV,灯丝电流 13.5 mA,并进行 20 次循环的信号累加. 测试通能(Passing-Energy)为 20 eV,步长 0.1 eV,并以 C1s=284.8 eV 结合能为能量标准进行荷电校正.

化学吸附(H₂-TPR):采用麦克默瑞提克仪器有限公司的 AutoChem II-2920 型化学吸附仪进行 H₂-TPR. 将 60 mg 的催化剂置于 U 型石英管中,在室温下通氩气,排净空气后,通入 5% H₂-Ar 混合气,并以 10 °C/min 速率升温至 500 °C.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的 XRD 表征

采用 X 射线衍射仪技术(XRD)表征催化剂晶体结构. 图 1 为 Co@NGr/MnO₂, Co@NGr/C, Co@NGr/ZnO, NGr/C 四种催化剂的 XRD 图. 1,10-邻菲罗啉与乙酸钴的配位体经过碳化后,在 2θ 为 24°和 43°左右有较为明显的小宽峰,分别对应着碳材料的(002)晶面与(100)晶面^[12, 19]. 其中(002)晶面代表石墨的堆叠厚度. 而(100)晶面代表石墨片的尺寸. 由图 1 可见,NGr/C 催化剂的石墨化程度最高. 催化剂 Co@NGr/ZnO 和 Co@NGr/C 在 2θ 为 29.1°, 44.2°, 51.5°和 75.9°处有金属 Co 的峰(JCPDS 15-0806),催化剂 Co@NGr/MnO₂ 在 2θ 为 29.1°处有金属 Co 的峰(JCPDS 15-0806);催化剂 Co@NGr/ZnO 在 2θ 为 26.1°, 31°, 41.7°,

48.2°, 71°处有 ZnO 的峰(JCPDS 36-1451), 催化剂 Co@NGr/MnO₂ 在 2θ 为 37.5°和 56.9°处有 MnO₂ 的峰(JCPDS 07-0230).

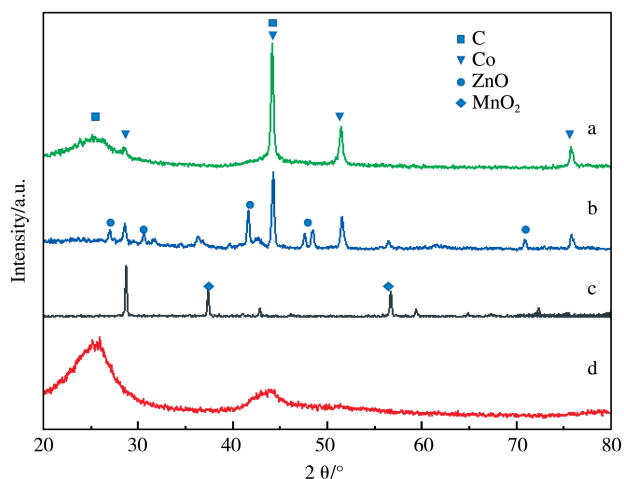


图1 (a) Co@NGr/C 催化剂的 XRD 图谱; (b) Co@NGr/ZnO 催化剂的 XRD 图谱; (c) Co@NGr/MnO₂ 催化剂的 XRD 图谱; (d) NGr/C 催化剂的 XRD 图谱

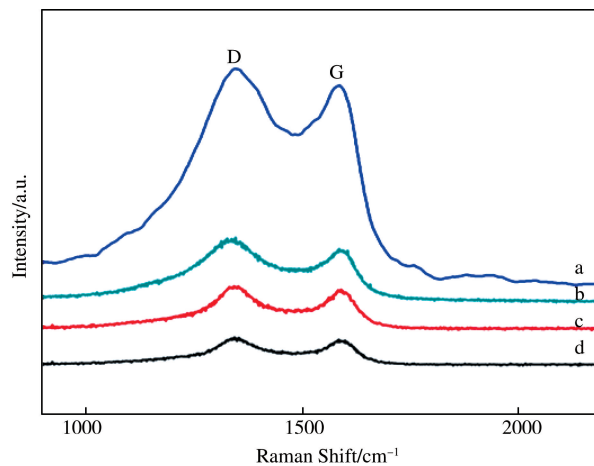


图2 (a) Co@NGr/ZnO 催化剂的 Raman 光谱; (b) Co@NGr/C 催化剂的 Raman 光谱; (c) NGr/C 催化剂的 Raman 光谱; (d) Co@NGr/MnO₂ 催化剂的 Raman 光谱

2.2 催化剂的 Raman 表征

采用拉曼光谱(Raman)表征催化剂的石墨化程度以及石墨烯的掺杂状态. 由图 2 可见, 在 1580 cm⁻¹ 附近出现 G 带, 这是由碳骨架内 Sp³ 杂化键的伸缩振动产生的. 在 1330 cm⁻¹ 附近出现 D 峰, 这是由晶格断裂引起的 A_{1g} 振动与 Sp³ 杂化键的伸缩振动产生的. 常用两峰的强度比值 I_D/I_G 来表示碳材料的石墨化程度, I_D/I_G 值越小, 石墨化程度越大^[20]. 催化剂 Co@NGr/C, Co@NGr/ZnO, Co@NGr/MnO₂, NGr/C 的 I_D/I_G 值分别为 1.32, 1.12, 1.15, 1.09, 表明 Co@NGr/C 出现结构缺陷和无定形碳, NGr/C 催化剂的石墨化程度最高.

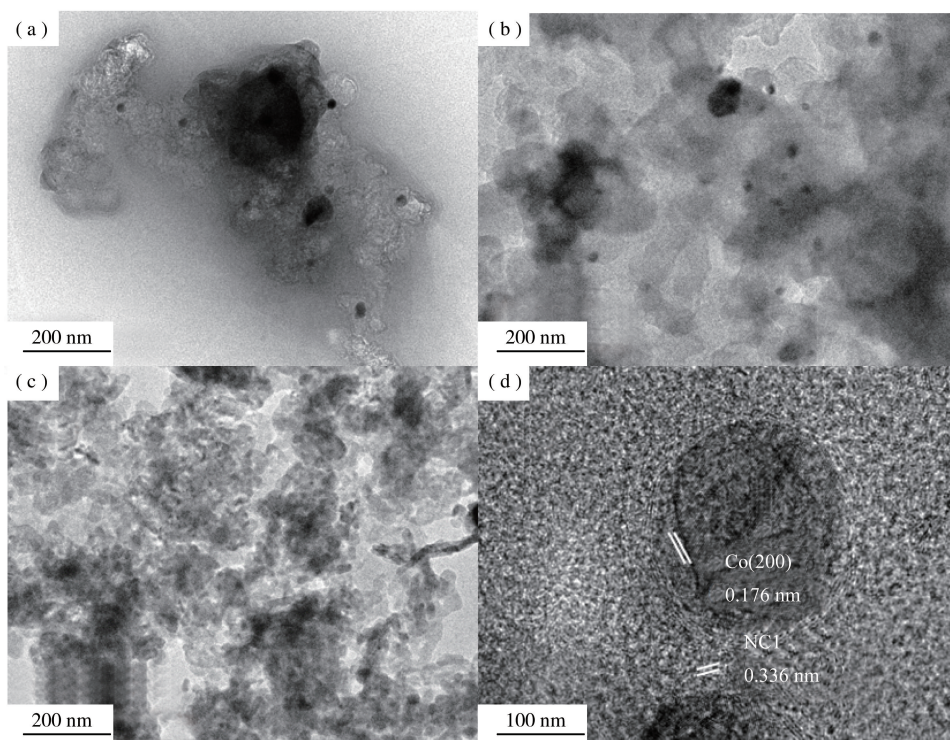


图3 (a) Co@NGr/MnO₂ 催化剂 TEM 图; (b) Co@NGr/ZnO 催化剂 TEM 图; (c) Co@NGr/C 催化剂 TEM 图; (d) Co@NGr/C 催化剂 HRTEM 图

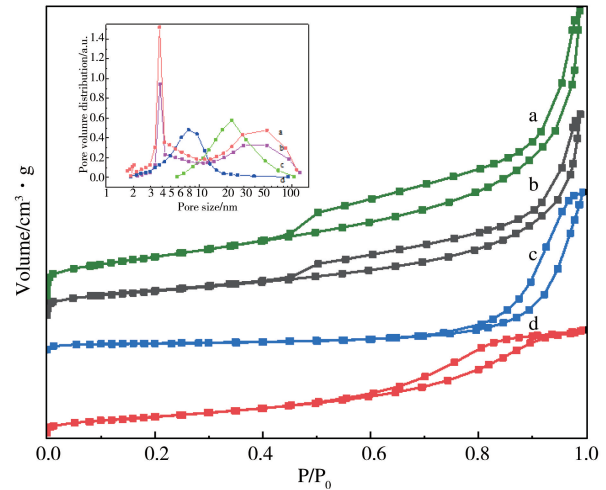
2.3 催化剂的 TEM 表征

采用透射电镜(TEM)表征催化剂微观形态. 由图 3(a), (b), (c) 可以观察到 Co@NGr/MnO₂, Co@

NGr/ZnO, Co@NGr/C 三种催化剂中, Co@NGr/C 催化剂中 Co 颗粒的分布更加均匀, 无明显的金属团聚现象. 三种催化剂中, Co 颗粒的大小均一, 粒径分布在 20-30 nm 左右. 由图 3(d) 可以观察到金属 Co 颗粒的晶格间距为 0.176 nm, 对应金属 Co 的(200)晶面, 与 XRD 结果相一致. 钴颗粒的粒径为 20-30 nm 左右, 其被石墨烯碳层包裹, (石墨烯碳层的晶格间距为 0.336 nm) 形成了核壳结构, 核壳结构可以保护 Co 粒子, 有效阻止反应过程中金属粒子的流失.

2.4 催化剂的物理吸附表征

对催化剂进行了 N_2 吸附-解吸等温线物理吸附分析, 由图 4 中可知, NGr/C, Co@NGr/C, Co@NGr/ZnO, Co@NGr/MnO₂ 催化剂表现出 II 类、IV 等温线. 催化剂的低压端靠近 Y 轴, 说明有较多微孔存在; 在中压部分有较大的吸附量, 说明介孔的均一性较高; 在高压段, 吸附脱附曲线有上升趋势, 说明催化剂中存在大孔或者粒子堆积. 而 NGr/C, Co@NGr/C, Co@NGr/MnO₂ 有 H3 滞后环, 说明催化剂中的大孔多为片状粒子堆积形成的狭缝孔, 这可能是石墨烯薄片的堆积的原因. Co@NGr/ZnO 有 H2 滞后环, 可能是多孔吸附质或均匀粒子堆积孔的原因. Co@NGr/C 催化剂的比表面积最大为 140 m²/g, 同时催化剂的孔径主要分布在 3.8 nm 左右(图 4), 说明 Co@NGr/C 催化剂为介孔材料. 而 NGr/C 催化剂表面积较小, 为 85 m²/g, 但是孔径与 Co@NGr/C 相近, 说明 NGr/C 也是介孔材料, Co@NGr/ZnO, Co@NGr/MnO₂ 催化剂表面积较小, 分别为 75 m²/g, 35 m²/g, 且孔径较大, 分别为 7.8 nm, 22 nm, 是典型的介孔材料.



注: 插图中(a) NGr/C; (b) Co@NGr/C; (c) Co@NGr/MnO₂; (d) Co@NGr/ZnO 催化剂的孔径分布.

图 4 (a) NGr/C; (b) Co@NGr/C; (c) Co@NGr/MnO₂; (d) Co@NGr/ZnO 催化剂吸附脱附曲线

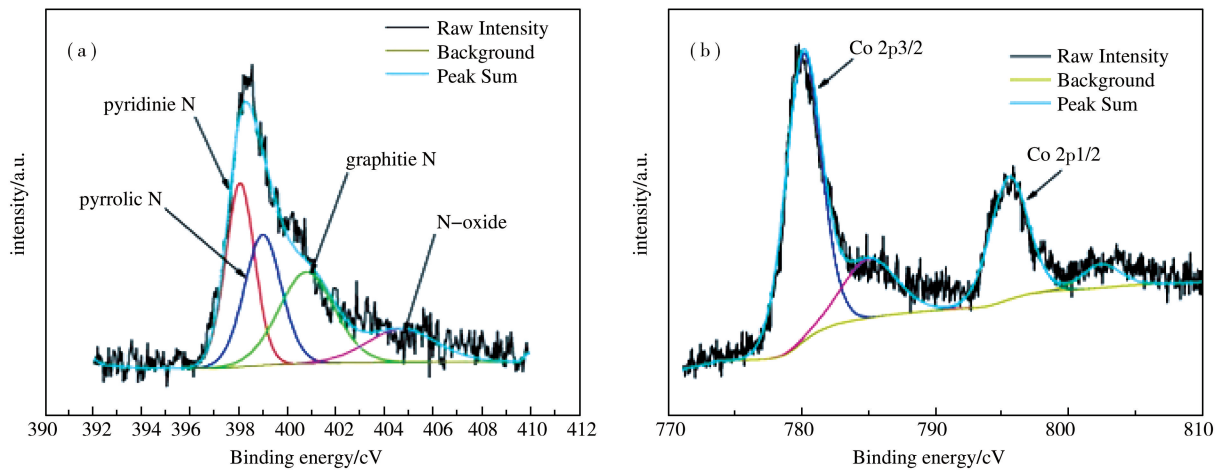


图 5 Co@NGr/C 催化剂的 XPS 图谱 (a) N 1s; (b) Co 2p

2.5 催化剂的 XPS 表征

采用 X 射线光电子能谱分析(XPS)表征催化剂的化学状态. 由图 5 可知, 在 Co@NGr/C 催化剂中的 N1s 峰经过分峰拟合, 得到吡啶氮, 吡咯氮, 石墨氮和氧化氮四个特征峰, 分别对应于 398.3、399.1、400.8、404.8 eV. 据报道, 吡啶氮是形成 Co-N_x 活性位点的有效成分^[21, 22]. 在 Co@NGr/C 催化剂的 Co2p 谱图中, Co2p_{3/2} 的电子结合能为 779.9 eV, 相较于 Co2p_{3/2} 的标准结合能(BE=777.9 eV), Co@NGr/C 中的 Co2p_{3/2} 发生了正偏移. 这主要是因为活性位点中的 N 具有电负性, 在形成配位体的同时, Co 粒子中的电子转移到 N 原子上^[23, 24]. 通过电子转移, 不仅仅在 Co 的表面形成了更多的氧化区域, 同时由于 N 的电负性, 氮原子成为反应物的吸附位点, 持续吸附反应物至活性位点. Co2p_{1/2} 的电子结合能为 796.9 eV, 说明催化剂中存在正二价与正三价的钴, 不仅反映了核壳结构中 Co 的化学状态, 也反映了催化剂表面裸露的 Co 的化学状态. 785.7、803.3 eV 处的峰为卫星峰. XPS 图谱中未检测到单质 Co-Co(BE=777.9 eV), 可能是因为 Co 纳米颗粒均被厚石墨层屏蔽, 表面仅仅能检测到与 N 形成活性位点的 Co-N_x.

2.6 催化剂的 TPR 表征

采用 H_2 -TPR 对催化剂进行表征,TPR 是指在程序升温过程中,钴基催化剂被氢气还原,由于钴以及钴的氧化物与载体间的相互作用,催化剂的还原峰发生偏移.由图 6 可知,三种催化剂在低温段都出现了氧化钴的还原峰,而 $Co@NGr/MnO_2$ 催化剂的还原峰较其它两种催化剂略向低温段偏移,这可能是钴的氧化物与氧化锰相互作用的结果.同时, $Co@NGr/MnO_2$ 还原峰的 H_2 消耗量为 9.2 mmol/g ,高于 $Co@NGr/ZnO$ (4.6 mmol/g)与 $Co@NGr/C$ (5.8 mmol/g),说明 $Co@NGr/MnO_2$ 的易还原氧的含量远高于 $Co@NGr/ZnO$ 与 $Co@NGr/C$ 催化剂.

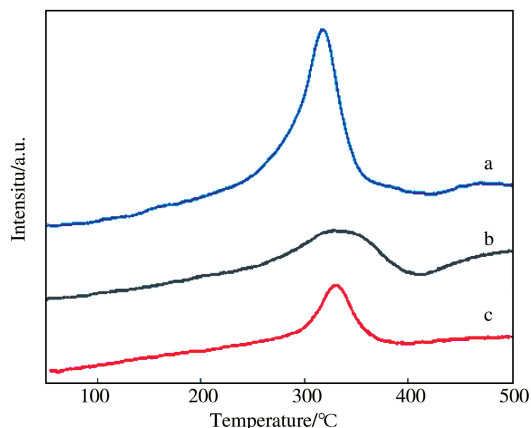


图 6 (a) $Co@NGr/MnO_2$ 催化剂的 H_2 -TPR 图谱;
(b) $Co@NGr/C$ 催化剂的 H_2 -TPR 图谱;(c) $Co@NGr/ZnO$ 催化剂的 H_2 -TPR 图谱

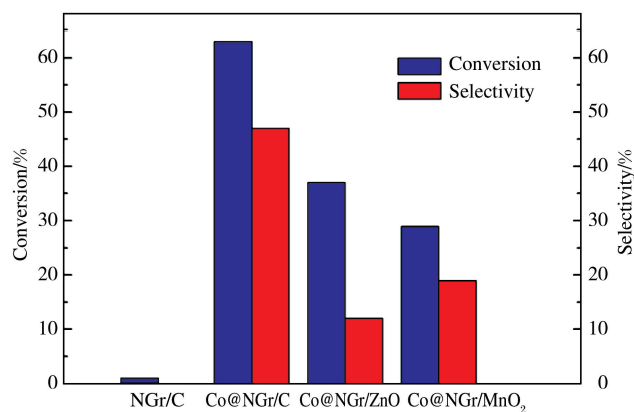


图 7 催化剂催化甲基丙烯醛的催化性能

2.7 催化剂的活性评价

催化剂用于甲基丙烯醛氧化酯化制备甲基丙烯酸甲酯,性能如图 7 所示. NGr/C 催化剂被应用到该反应中,没有生产甲基丙烯酸甲酯. $Co@NGr/C$ 活性最好,其中甲基丙烯醛的转化率为 63% ,甲基丙烯酸甲酯的选择性为 47% ,说明 Co 是催化剂的活性位点.而 $Co@NGr/ZnO$ 与 $Co@NGr/MnO_2$ 催化剂活性较差,其中 $Co@NGr/ZnO$ 的转化率为 37% ,选择性为 12% ,而 $Co@NGr/MnO_2$ 转化率为 29% ,选择性为 19% .结合催化剂的比表面积和还原性特征分析,催化剂的活性与催化剂的比表面积表现出很强的正相关性,而载体的还原性对活性的影响不大,这从侧面说明了氮掺杂石墨烯包裹钴的催化剂不遵循 Mars-Van Krevelen 氧化还原机理,氧化物载体中的晶格氧未参与反应,同时, $Co@NGr/C$ 的比表面积最高为 $140\text{ m}^2/\text{g}$,且活性最高,这可能是由于反应过程中氮连接的 Co 纳米粒子直接把 O_2 活化,产生活性氧,进一步加强了反应活性.

2.8 催化剂的活性单因素考察

以 $Co@NGr/C$ 为催化剂进行了甲基丙烯醛的氧化酯化的反应条件优化,通过改变不同的条件进行单因素考察实验.从图 8 可以看出,随着醇醛比的增加,反应物的转化率和选择性都迅速上升,同时在醇醛比上升至 $80:1$ 时,酯的收率上升幅度减小,这是因为醇醛比越高,MAL 的浓度越低,转化率增加;同时,随着醇醛比的提高,MAL 的浓度降低,MAL 之间进行聚合等其他副反应的几率显著降低,因此选择性也相应提高.随着反应温度的增加,催化剂的转化率逐渐上升并趋于平缓,而选择性先基本持平同时显示出下降的趋势,这是因为随着温度的上升,催化剂的活性增加,甲基丙烯醛的转换率大幅度提高,同时随着温度的提高,产生了副产物甲基丙烯酸,缩醛以及甲基丙烯酸甲酯的二聚体,降低了催化剂的选择性.随着反应压力的增加,甲基丙烯醛的转化率持续增大,甲基丙烯酸甲酯的选择性却一直下降,这是因为随着氧气的压力增大,产生了大量的副产物丙烯.随着焙烧温度的上升,催化剂的活性先提高后降低.当催化剂的焙烧温度达到 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时,催化剂的活性最高.这是因为温度较低时催化剂的前驱体无法得到全部激活,而温度太高时会导致钴颗粒的长大以及催化剂结构的破坏,导致活性下降.随着活性组分负载量的增加,催化剂的活性先提高后降低,当负载量为 $5\text{ wt}\%$ 时,催化剂活性最高.这是因为随着负载量的增加,活性金属容易发生团聚.因此,催化剂的最佳醇醛比为 $80:1$,最佳反应温度为 $80\text{ }^\circ\text{C}$,最佳反应压力为 0.5 Mpa ,最佳焙烧温度为 $800\text{ }^\circ\text{C}$,负载量为 $5\text{ wt}\%$.

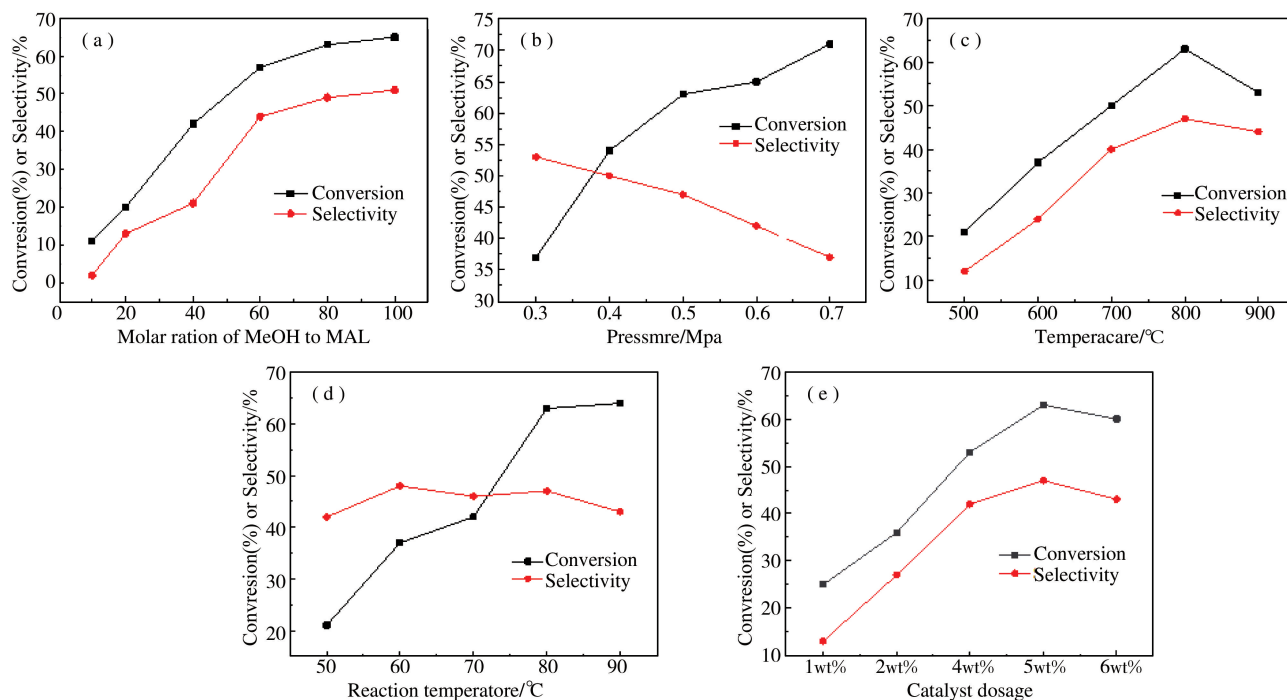


图 8 (a) 不同醇醛比; (b) 反应温度; (c) 反应压力; (d) 催化剂焙烧温度; (e) 活性组分负载量对反应的影响

3 结论

通过使用不同的载体制备的 Co@NGr 系列催化剂用于甲基丙烯醛的氧化酯化反应, Co@NGr 系列催化剂的催化活性依次为 Co@NGr/C > Co@NGr/ZnO > Co@NGr/MnO₂. 通过 XPS 分析, 发现氮掺杂石墨烯包裹的 Co-N_x 是活性位点. Co 原子的电子转移到 N 原子上, 钴原子形成了更多的氧化区域, 提高了氧化性能. H₂-TPR 图谱显示出 Co@NGr/MnO₂ 催化剂还原性最强, 但是催化活性较差, 该催化体系并不符合 Mars-Van Krevelen 定理, 载体中的晶格氧不参与反应, 载体的还原性对催化效果影响较小. Co@NGr/C 的比表面积最高为 140 m²/g, 且活性最高, N 连接的 Co 活化氧气, 增强反应活性.

参 考 文 献

- [1] Sundararaman P, Walker E C, Djerassi C. One step conversion of aldehydes to esters[J]. Tetrahedron Letters, 1978, 19(19):1627-1628.
- [2] Tomoya O, Masanao M. A novel oxidative transformation: oxidative esterification[J]. J Am Chem Soc, 2002, (6):1629-1630.
- [3] Rangam G, Bhisma K P. A catalytic oxidative esterification of aldehydes using V₂O₅-H₂O₂[J]. Org Lett, 2000, 2(5):577-579.
- [4] Kiyooka Si, Ueno M, Ishii E. Iridium-catalyzed oxidative esterification reaction of aliphatic aldehydes and olefinic alcohols with precoordination of the double bond of alcohols to iridium[J]. Tetrahedron Lett, 2005, 46(27):4639-4642.
- [5] Yoo W J, Li C J. Copper-catalyzed oxidative esterification of alcohols with aldehydes activated by Lewis acids[J]. Tetrahedron Lett, 2006, 48(6):1033-1035.
- [6] Zhu Y, Wei Y. Copper-catalyzed oxidative esterification of aldehydes with dialkyl peroxides: Efficient synthesis of esters of tertiary alcohols[J]. RSC Adv, 2013, 3(33):13668-13670.
- [7] Diao Y Y, He H Y, Yang P, et al. Optimizing the structure of supported Pd catalyst for direct oxidative esterification of methacrolein with methanol[J]. Chem Eng Sci, 2015, 135:128-136.
- [8] Suzuki K, Yamaguchi T, Matsushita K, et al. Aerobic oxidative esterification of aldehydes with alcohols by gold-nickel oxide nanoparticle catalysts with a core-shell structure[J]. ACS Catal, 2013, 3(8):1845-1849.
- [9] 李思汉, 李小青, 胡风腾, 等. 低负载量的双金属 Au@Pt 核壳催化剂催化氧化甲苯[J]. 无机化学学报, 2019, 35(3):553-562.
- [10] Li Y C, Zheng Y X, Wang L, et al. Oxidative esterification of methacrolein to methyl methacrylate over supported gold catalysts prepared by colloid deposition [J]. Chem Cat Chem, 2017, 9(11):1960-1968.
- [11] Tian Y, Li Y C, Fu Zh J, et al. Ionic liquid modified porous Au/CeMnO_x nanorods for methyl methacrylate(MMA) synthesis via direct oxidative esterification[J]. Chem Nano Mat, 2019, 5(11):1361-1366.

- [12] Han J X, Gu F F, Li Y C, et al. N-Doped Sub-3 nm Co Nanoparticles as Highly Efficient and Durable Aerobic Oxidative Coupling Catalysts [J]. Chem-Asian J, 2016, 11(18): 2594-2601.
- [13] Zhong W, Liu H L, Bai C H, et al. Base-free oxidation of alcohols to esters at room temperature and atmospheric conditions using nanoscale Co-based catalysts[J]. ACS Catalysis, 2015, 5(3): 1850-1856.
- [14] Zhou Y X, Chen Y Z, Cao L N, et al. Conversion of a metal-organic framework to N-doped porous carbon incorporating Co and CoO nanoparticles: direct oxidation of alcohols to esters[J]. Chem Commun, 2015, 51(39): 8292-8295.
- [15] 尹德峰, 田运, 郑艳霞, 等. 氧化酯化反应催化剂的研究进展[J]. 过程工程学报, 2019, 19(5): 932-939.
- [16] Huo N, Ma H, Wang X H, et al. High-efficiency oxidative esterification of furfural to methylfuroate with a non-precious metal Co-NC/MgO catalyst[J]. Chinese J Catal, 2017, 38(7): 1148-1154.
- [17] 梁俊杰, 咸漠, 赵国明, 等. 无碱条件下 Au/ZnO 选择性催化氧化 1,3-丙二醇合成 3-羟基丙酸甲酯[J]. 分子催化, 2014, 28(6): 524-534.
- [18] 谭伟, 袁震, 蒋进元, 等. 不同形貌 MnO_2 及其负载 Au 催化剂的制备与 CO 和甲苯催化氧化性能研究[J]. 环境工程技术学报, 2018, 8(2): 142-148.
- [19] Lu G L, Li Zh Y, Fan W X, et al. Sponge like N-doped carbon materials with Co-based nanoparticles derived from biomass as highly efficient electrocatalysts for the oxygen reduction reaction in alkaline media[J]. RSC Adv, 2019(9): 4843-4848.
- [20] Wang X, Wang J, Wang D L, et al. One-pot synthesis of nitrogen and sulfur co-doped graphene as efficient metal-free electrocatalysts for the oxygen reduction reaction[J]. Chem Commun, 2014, 50(37): 4839-4842.
- [21] Ma X, Zhou Y Z, Liu H, et al. A MOF-Derived Co-CoO@N-doped Porous Carbon for Efficient Tandem Catalysis: Dehydrogenation of Ammonia Borane and Hydrogenation of Nitro Compounds[J]. Chem Commun, 2016, 52(49): 7719-7722.
- [22] Liu W G, Zhang L L, Liu X, et al. Discriminating catalytically active Fe_Nx species of atomically dispersed Fe-N-C catalyst for selective oxidation of C-H bond[J]. J Am Chem Soc, 2017, 139(31): 10790-10798.
- [23] Du J M, Xu H L, Shen J, et al. Catalytic dehydrogenation and cracking of industrial dipentene over M/SBA-15 (M= Al, Zn) catalysts[J]. Appl Catal A, 2005, 296(2): 186-193.
- [24] Zhang L K, Wang J M, Shang N Z, et al. Ultra-dispersed cobalt anchored on nitrogen-doping ordered porous carbon as an efficient transfer hydrogenation catalyst[J]. Appl Surf Sci, 2019, 491: 544-552.

Preparation of Co@NGr Catalyst and Its Catalytic Performance for Oxidative Esterification of Aldehydes

LI Shu-yue YIN De-feng ZHENG Yan-xia WANG Jing
ZHU Da-qing ZUO Cun-cun LI Yu-chao

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China)

Abstract Based on the study of the catalytic performance of catalysts for oxidative esterification of aldehydes, a series of nitrogen doped and graphene coated cobalt catalysts (Co@NGr/S, S is C, ZnO or MnO_2) were synthesized using manganese oxide, zinc oxide, and carbon black (XC-72R) as the support, which were applied to oxidative esterification of methacrylaldehyde (MAL) with methanol (MeOH) to prepare methyl methacrylate (MAL). The catalytic performance of support for the reaction was studied. The structure and state of the catalyst were characterized by XRD, Raman, TEM, BET, XPS, H_2 -TPR and other means. The catalyst Co@NGr/C exhibited the best catalytic performance due to the biggest surface area. The single-factor conditions of catalyst calcination temperature, catalyst system's alcohol-aldehyde ratio, catalyst concentration, reaction temperature, reaction pressure and active component loading on catalyst activity were investigated, and the most suitable reaction conditions were obtained.

Key words oxidative esterification; N-doped graphene; cobalt-based catalyst; core-shell structure