

肉桂醛多相催化选择性加氢制肉桂醇的研究进展

许莉勇^{1,2}, 张新波², 张斌², 张雅娟², 秦永华² (1.浙江工业大学, 杭州 310032; 2.浙江医药高等专科学校, 浙江 宁波 315000)

摘要: 从催化剂活性组分、助剂、载体和还原方法等多方面综述了近年来肉桂醛多相选择性加氢制备肉桂醇的方法研究, 探讨了肉桂醛加氢活性和肉桂醇选择性的影响因素, 并展望了肉桂醛选择性加氢的发展前景。通过催化剂设计提高非贵金属催化剂的活性、选择性和稳定性, 并进一步降低反应温度和压力是今后的研究方向。

关键词: 肉桂醛; 肉桂醇; 选择性加氢; 催化剂

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

文章编号: 1007-7693(2010)07-0599-05

基金项目: 浙江省高校优秀青年教师资助计划项目; 浙江省科技厅项目(2009C31085)

作者简介: 许莉勇, 女, 副教授 Tel: (0574)88222725 E-mail: xuly@mail.zjpc.net.cn

Recent Progress in Heterogeneous Catalytic Selective Hydrogenation of Cinnamaldehyde to Cinnamylalcohol

XU Liyong^{1,2}, ZHANG Xinbo², ZHANG Bin², ZHANG Yajuan², QIN Yonghua² (1.Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310012, China; 2.Zhejiang Pharmaceutical College, Ningbo 315000, China)

ABSTRACT: The recent progress of catalysts in selective hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol from active components, promoters, supports, and reduction methods are reviewed. Factors of the cinnamaldehyde hydrogenation activity and selectivity of cinnamyl alcohol were discussed. The prospect of selective hydrogenation of cinnamaldehyde is viewed. Enhancing the activity, selectivity and stability of non-precious metal catalyst and reducing the reaction temperature and pressure through catalyst design are the future research directions.

KEY WORDS: cinnamaldehyde; cinnamyl alcohol; selective hydrogenation; catalyst

肉桂醇是重要的精细化工中间体, 目前工业上生产肉桂醇大多采用氢化锂铝、硼氢化钠或异丙醇铝直接还原肉桂醛的方法制备, 反应条件苛刻、产物与还原剂、溶剂分离困难, 产生的三废多不符合现代化工的要求。多相催化加氢具有催化剂易于分离、可循环使用等特点, 符合绿色化学的要求。但催化加氢的难点在于这类分子中既有C=C键又有C=O键, 由于C=O键能大于C=C键的键能, 而且二者具有共扼作用, 使得反应要在C=O上选择性加氢而不破坏C=C较难。因此, 设计和制备高活性高选择性的加氢催化剂, 提高肉桂醇的收率, 无论是在理论研究上还是工业应用上都有着重要的意义。本文主要对近年来肉桂醛多相选择性加氢制备肉桂醇的发展状况作一综述。

1 活性组分对肉桂醛加氢的影响

1.1 催化剂活性组分的比较

目前, 对于肉桂醛加氢的活性组分主要集中在贵金属类(Pt, Ru, Pd, Au等)和非贵金属类(Co, Cu等)。在贵金属催化剂中, 铂基催化剂由于对肉桂醛加氢具有较好的活性和选择性。自Tuley等^[1]报道了采用Pt-Zn-Fe为催化剂进行肉桂醛选择性加氢制肉桂醇以来, Pt用于肉桂醛选择性加氢得到了广泛的研究。Chatterjee等^[2]研究发现原位合成的Pt/MCM-48催化剂具有较高的肉桂醇选择性。Zhao等^[3]研究了Pt/C在肉桂醛选择性加氢上的加氢性能, 超临界二氧化碳条件下, 肉桂醛转化率为32%时肉桂醇的选择性可达77%。

Ru催化剂不但有利于C=O的加氢也有利于C=C双键的加氢。Hajek等^[4]研究了负载型Ru基催化剂在肉桂醛选择性加氢反应中的应用, Y分子筛负载的Ru催化剂对肉桂醇的选择性约为30%, 而Ru/MCM-41对肉桂醇的选择性约为5%。

Pd是非常优秀的C=C键加氢催化剂, 对 α , β -不饱和醛加氢通常会生成饱和醛, 然而Pd-Ru合金在肉桂醛选择性加氢具有较好的选择性。在120 °C, 5 MPa条件下, 肉桂醛加氢制肉桂醇的转化率和选择性分别为56.6%、71.9%, 比单金属Ru和Pd具有更好的加氢性能^[5]。

近年来, 金催化剂应用于肉桂醛加氢反应也得到了研究, Bus等^[6]报道了Au催化加氢肉桂醛的反应性能, 高压液相肉桂醛选择性加氢反应中, γ -Al₂O₃负载的Au催化剂具有Pt纳米簇催化更好的活性和选择性。Milone等^[7-8]报道了Au/TiO₂上的催化性能, 肉桂醇的选择性为47%。其它贵金属如钌^[9]、铱^[10]等催化剂应用于肉桂醛选择性加氢也报道。

贵金属价格昂贵, 因此非贵金属用于肉桂醛选择性加氢反应得到了较多的研究。Liu等^[11]研究了Raney Co在肉桂醛选择性加氢反应中的应用, 肉桂醛转化率为70.8%时肉桂醇的选择性为70.0%。Chen等^[12-13]将Co-B非晶态合金应用于肉桂醛选择性加氢制备肉桂醇, 发现非晶态合金催化剂的催化活性和肉桂醇的选择性显著优于Raney Co催化剂, 肉桂醛的转化率达到93.3%时, 肉桂醇的选择性为83.3%。Wang等^[14]考察了氧化硅负载的Fe₂P, CoP, Co₂P, Ni₁₂P₅, Ni₂P, MoP和WP)对于肉桂醛的加氢性能, Co₂P/SiO₂和CoP/SiO₂催化剂具有最高的肉桂醇选择性(56.0%和54.5%)。Marchi等^[15]研究发现, 在肉桂醛的选择性加氢反应中, 铜基催化剂更有利与双键的加氢, 提高Cu的分散度有利于提高肉桂醇的转化速率, 但对选择性影响不大, 肉桂醇的选择性不到30%。

1.2 活性组分粒径对肉桂醛加氢的影响

在肉桂醛加氢过程中, 活性组分金属粒径的大

小也会影响催化剂的活性和产物的选择性。Szollosi 等^[16]报道 Pt/SiO₂ 为催化剂时,随着 Pt 的粒径减小,肉桂醇的选择性增加。粒径效应可以归结为粒径对苯基的影响,对于大粒径催化剂,苯基被金属表面所阻隔,从而阻碍了 C=C 键的吸附,提高了 C=O 键的选择性^[17]。Ma 等^[18]研究了纳米碳管负载的 Pt 催化剂对肉桂醛的选择性加氢也发现相对于小粒径(Pt 粒径<2 nm)催化剂,大粒径催化剂(Pt 粒径≈5 nm)有利于羰基的吸附和活化。然而 Plomp 等^[19]研究发现,粒径效应与载体有关,对于 Pt/CNF 催化剂在肉桂醛加氢反应中的应用,对于表面存在含氧基团的纳米碳管,大粒径(~3.5 nm)催化剂具有最高的肉桂醇选择性;载体表面含氧基团去除后,催化剂的活性提高,然而小粒径(~2.0 nm)催化剂却显示有更高的肉桂醇选择性。这是因为载体表面的含氧基团去除后,非极性载体有利于苯环的吸附。而金属边缘有利于 C=O 加成,小粒径由于含有更多的金属边缘,因此具有更高的肉桂醇的选择性。

1.3 活性组分前驱体对肉桂醛加氢的影响

活性组分前驱体的结构对肉桂醛的选择性加氢有重要影响。Nitta 等^[20]发现,当前驱体为 CoCl₂ 时,其不饱和醇的选择性远高于前驱体为硝酸钴的催化剂,认为催化剂中适量氯的存在有利于与载体发生强相互作用的钴被还原,同时使小晶粒的粒度增大,反应中残留氯抑制 C=C 的加氢。Liu 等^[21-22]也发现,以 CoCl₂ 为前驱物的 Co/TiO₂ 催化剂的选择性要高于以 Co(NO₃)₂ 为前驱物的 Co/TiO₂ 催化剂,而催化剂的活性正好相反。

2 助剂对肉桂醛加氢的影响

在肉桂醛的选择性加氢反应中,研究者往往通过助剂的添加来提高催化剂的选择性^[23]。Samant 等^[24]考察了中孔碳负载的 Pt 和 Pt-Sn 催化剂上肉桂醛的选择性加氢,Sn 的加入可以提高加氢的活性和不饱和醇的选择性,以 PtSnCX-18 为催化剂时,肉桂醛的转化率为 74% 时肉桂醇的选择性为 75%。Sn 是以氧化态(Sn^{δ+})的形式存在的,其电子转移到 Pt 上,产生新的催化活性部位 Pt⁰-Sn^{δ+},亲电子性的 Sn^{δ+} 有利于活化羰基,从而提高了肉桂醇的选择性。Hajek 等^[25-26]研究了 Sn 对 Ru/SiO₂ 的影响,Sn 含量的提高可以进一步提高肉桂醇的选择性但是加氢活性下降,Sn 的前驱体对催化性能有一定影响。

Mahata^[27]研究发现,对于中孔活性炭负载的 Pt/C-SA 催化剂对肉桂醛加氢的活性和选择性均较

差,反应 12 h 后,转化率为 45%,肉桂醇的选择性为 42%。助剂 Fe 和 Zn 的加入使活性和选择性大幅度提高,相同条件下,PtFe/C-SA 的转化率为 99%,肉桂醇的选择性为 59%,PtZn/C-SA 的转化率为 70%,肉桂醇的选择性为 65%;PtFeZn/C-SA 催化剂的转化率为 99%,选择性为 77%,双助剂促进的催化剂具有最高的选择性。作者认为助剂 Fe、Zn 和带部分正电荷的 Pt 作为亲核基团有利于 C=O 的吸附而抑制了 C=C 的吸附。

Ramos-Fernandez 等^[28]研究发现 Cr 的加入可以提高 Pt/ZnO 的肉桂醛加氢活性和不饱和醇选择性,Cr 的加入提高了载体的结构性能(比表面积)和还原性,从而提高了 Pt 的分散性。以 Pt/Cr-ZnO 为催化剂,肉桂醛的转化率为 100% 时肉桂醇的选择性为 95%。Li 等^[29-30]考察了 Co 促进的 Pt/CNTs 在肉桂醛加氢反应中的应用,60 °C、2.5 MPa 条件下,Pt-0.17wt%Co/CNTs 具有最高的活性(92.4%)和选择性(93.6%)。

Raab 等^[31]考察了不同助剂对负载型 Pt 催化剂肉桂醇选择性的影响,次序为 PtGa/SiO₂>Pt/TiO₂>PtSn/TiO₂>PtNi/SiO₂,认为 C=O 加氢有两种不同的活性位:金属-氧化物载体界面和 Pt-Sn 双金属位,而 C=C 双键加氢只发生在纯的金属表面。Han 等^[32-33]研究了 Cr, Mn, Fe, Co, Ni 和 Sn 对 Pt/ZrO 上肉桂醛加氢的影响。认为 PtCo/ZrO₂ 具有最好的活性和肉桂醇的收率,而助剂 Ni 的加入促进了双键的加氢。Mahmoud 等^[34-35]考察了助剂 Sn, Ir 和 Cu 对 Pd/SiO₂ 选择性的影响,Sn, Ir 的加入明显提高了 C=O 加氢的选择性,而 Cu 的加入降低了催化剂的活性,但对 C=O 加氢的选择基本没有影响,作者认为 Sn 的加入是抑制了 C=C 的吸附,而不是提高了 C=O 的加氢。

Barrault 等^[36]研究发现,用 Ce 修饰 Co 催化剂在不降低肉桂醛加氢活性的前提下提高了肉桂醇的选择性。Liu 等^[37]考察了 Fe 对 Co/γ-Al₂O₃ 的改性研究,结果表明 Fe 的加入可以提高催化剂的活性和选择性,认为 Fe 的引入使 Co 在载体表面产生富集。对于 Co-B 非晶态合金催化剂,Zn 的引入肉桂醛的转化率保持不变,肉桂醇的选择性提高,认为 Zn 通过调节 Co-B 非晶态催化剂的电子结构和形成适量的金属氧化物,来提高对肉桂醛中羰基的加氢性能^[38]。Chen 等^[12]研究发现 La 的加入可以同时提高 Co-B/SiO₂ 催化剂在肉桂醛加氢反应中的活性和肉桂醇的选择性,这

一方面是LaH₂和La₂O₃可以提高C=O的吸附强度,另一方面, LaH₂可以增加H⁻的含量。

3 载体对肉桂醛加氢的影响

载体的主要作用是使金属分散,提高催化剂的耐热性、机械强度,还可以与金属组分发生相互作用,从而改变催化剂的性能。

Hajek等^[39]研究了改性分子筛负载Pt催化剂载体的肉桂醛加氢性能,并与Pt/MgO和高售Pt/C做了比较,β-分子筛负载的Pt催化剂具有最高的选择性,在转化率为67%时选择性大概为40%,而MCM-41负载的催化剂没有选择性;发光沸石负载的Pt催化剂具有最高的活性。载体的酸性越高,催化剂的活性越高,而不饱和醇的选择性越低。对于负载性Ru催化剂, Hajek等^[4]研究了Ru/Y-沸石、Ru/MCM-41对于肉桂醛的反应性能,并与商业Ru/C作了比较,商业Pd/C催化剂具有最高的活性然而不饱和醇的选择性只有10%,以Ru/Y-沸石为催化剂时,肉桂醇的选择性最高(约为30%),而Ru/MCM-41对肉桂醇的选择性约只有5%。

Kijenski等^[40]研究了Pt/SiO₂, Pt/TiO₂-SiO₂, Pt/TiO₂-Al₂O₃, Pt/TiO₂-MgO在肉桂醛加氢反应中的应用,认为由于活性组分和载体间的强相互作用(SMSI),肉桂醛加氢的活性和选择性受载体较大影响,其中Pt/TiO₂-SiO₂具有最高的肉桂醛选择性(35%)和收率(10.2%)。Ferhat等^[41]研究了载体CeO₂、活性炭和ZrO₂载体对肉桂醛加氢的影响,结果表明,ZrO₂具有最佳的活性和肉桂醇选择性(78.2%)。

Manikandan等^[42]制备了蒙脱土负载的纳米Pt催化剂,在室温、氢压0.3 MPa条件下,反应5 h,肉桂醛的转化率为91%,肉桂醇的选择性为78%。近年来,纳米碳管负载的Pt催化剂也有一定研究,纳米碳管表面含氧基团去除后,催化剂的活性提高^[19]。

4 催化剂还原条件对肉桂醛加氢的影响

Hajke等^[43]考察了NaBH₄, KBH₄, H₂和CH₂O等还原剂对Ru-Sn/SiO₂催化剂的影响,发现NaBH₄还原的催化剂具有最高的活性和选择性,还原方法会影响催化剂的孔径、活性金属表面积,B的浸入有利于提高催化剂的活性而对选择性影响不大。

Zhao等^[44]考察了还原温度对Pt/SiO₂催化性能的影响,随着还原温度的升高,肉桂醇的选择性下降,表征认为随着还原温度的升高,Pt⁰/Pt²⁺降低,而催化

剂表面还原态的Pt增加有利于C=O键的吸附。

5 结论与展望

肉桂醛多相催化选择性加氢环境友好符合绿色化学的要求,是制备肉桂醇的重要研究方向。贵金属催化剂活性高、选择性好,但是价格昂贵。非贵金属催化剂,价格便宜,显示出良好的工业应用前景,引起了人们的广泛重视。通过催化剂设计提高非贵金属催化剂的活性、选择性和稳定性,并进一步降低反应温度和压力是今后的研究方向。

REFERENCES

- [1] TULEY W F, ADAMS R. The reduction of cinnamic aldehyde to cinnamyl alcohol in the presence of platinum-oxide platinum black and promoters [J]. *J Am Chem Soc*, 1925, 47(12): 3061-3068.
- [2] CHATTERJEE M, ZHAO F Y, IKUSHIMA Y. Effect of synthesis variables on the hydrogenation of cinnamaldehyde over Pt-MCM-48 in supercritical CO₂ medium [J]. *Appl Catal A Gen*, 2004, 262(1): 93-100.
- [3] ZHAO F Y, FUJITA S I, AKIHARA S, et al. Hydrogenation of benzaldehyde and cinnamaldehyde in compressed CO₂ medium with a Pt/C catalyst: A study on molecular interactions and pressure effects [J]. *J Phys Chem A*, 2005, 109(19): 4419-4424.
- [4] HAJEK J, KUMAR N, MAKI-ARVELAA P, et al. Ruthenium-modified MCM-41 mesoporous molecular sieve and Y zeolite catalysts for selective hydrogenation of cinnamaldehyde [J]. *Appl Catal A Gen*, 2003, 251(2): 385-396.
- [5] QIU J S, ZHANG H Z, WANG X N, et al. Selective hydrogenation of cinnamaldehyde over carbon nanotube supported Pd-Ru catalyst [J]. *React Kinet Catal Lett*, 2006, 88(2): 269-275.
- [6] BUS E, PRINSM R, VAN BOKHOVEN J A. Origin of the cluster-size effect in the hydrogenation of cinnamaldehyde over supported Au catalysts [J]. *Catal Communications*, 2007, 8(9): 1397-1402.
- [7] MILONE C, TRAPANI M C, GALVAGNO S. Synthesis of cinnamyl ethyl ether in the hydrogenation of cinnamaldehyde on Au/TiO₂ catalysts [J]. *Appl Catal A Gen*, 2008, 337(2): 163-167.
- [8] MILONE C, CRISAFULLI C, INGOGLIA R, et al. A comparative study on the selective hydrogenation of alpha, beta unsaturated aldehyde and ketone to unsaturated alcohols on Au supported catalysts [J]. *Catal Today*, 2007, 122(3/4): 341-351.
- [9] RYLANDER P N, STEELE D R. Selective hydrogenation of alpha, beta-unsaturated aldehydes to unsaturated alcohols over osmium catalysts [J]. *Tetrahedron Lett*, 1969, 10(20): 1579-1580.
- [10] BREEN J P, BURCH R, GOMEZ-LOPEZ J, et al. Steric effects in the selective hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol using an Ir/C catalyst [J]. *Appl Catal A Gen*, 2004, 268(1/2): 267-274.
- [11] LIU B J, LU L H, CAI T X, et al. Selective hydrogenation of cinnamaldehyde over Raney cobalt catalysts modified with salts of heteropolyacids [J]. *Appl Catal A Gen*, 1999, 180(1/2): 105-111.
- [12] CHEN X F, LI H X, DAI W L, et al. Selective hydrogenation

- of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol over the Co-La-B/SiO₂ amorphous catalyst and the promoting effect of La-dopant [J]. *Appl Catal A Gen*, 2003, 253(2): 359-369.
- [13] LI H X, CHEN X F, WANG M H, et al. Selective hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol over an ultrafine Co-B amorphous alloy catalyst [J]. *Appl Catal A Gen*, 2002, 225(1/2): 117-130.
- [14] WANG H, SHU Y Y, ZHENG M Y, et al. Selective hydrogenation of cinnamaldehyde to hydrocinnamaldehyde over SiO₂ supported nickel phosphide catalysts [J]. *Catalysis Lett*, 2008, 124(3/4): 219-225.
- [15] MARCHI A J, GORDO D A, TRASARTI A F, et al. Liquid phase hydrogenation of cinnamaldehyde on Cu-based catalysts [J]. *Appl Catal A Gen*, 2003, 249(1): 53-67.
- [16] SZOLLOSI G, TOROK B, SZAKONYI G, et al. Ultrasonic irradiation as activity and selectivity improving factor in the hydrogenation of cinnamaldehyde over Pt/SiO₂ catalysts [J]. *Appl Catal A Gen*, 1998, 172(2): 225-232.
- [17] GALLEZOT P, RICHARD D. Selective hydrogenation of alpha, beta-unsaturated aldehydes [J]. *Catal Rev Sci Eng*, 1998, 40(1/2): 81-126.
- [18] MA H X, WANG L C, CHEN L Y, et al. Pt nanoparticles deposited over carbon nanotubes for selective hydrogenation of cinnamaldehyde [J]. *Catal Commun*, 2007, 8(3): 452-456.
- [19] PLOMP A J, VUORI H, KRAUSE A O I, et al. Particle size effects for carbon nanofiber supported platinum and ruthenium catalysts for the selective hydrogenation of cinnamaldehyde [J]. *Appl Catal A Gen*, 2008, 351(1): 9-15.
- [20] NITTA Y, HIRAMATSU Y, IMANAKA T. Effects of preparation variables of supported-cobalt catalysts on the selective hydrogenation of α , β -unsaturated aldehydes[J]. *J Catal*, 1990, 126(1): 235-245.
- [21] LIU B J, CHEN H R, SHENG S S, et al. The selective hydrogenation of cinnamaldehyde over Co/TiO₂ catalyst[J]. *J Catal (催化学报)*, 1999, 20(3): 256-258.
- [22] LIU B J, PAN X L, SHENG S S, et al. Selective hydrogenation of cinnamaldehyde over Co/ γ -Al₂O₃ catalysts-characterization of the catalysts[J]. *J Mol Catal(分子催化)*, 1999, 13(6): 429-434.
- [23] PLOMP A J, VAN ASTEN D M P, VAN DER EERDEN A M J, et al. Catalysts based on platinum-tin and platinum-gallium in close contact for the selective hydrogenation of cinnamaldehyde[J]. *J Catal*, 2009, 263(1): 146-154.
- [24] SAMANT P V, PEREIRA M F R, FIGUEIREDO J L. Mesoporous carbon supported Pt and Pt-Sn catalysts for hydrogenation of cinnamaldehyde[J]. *Catal Today*, 2005, 102-103: 183-188.
- [25] HAJEK J, KUMAR N, SALMI T, et al. Impact of catalyst reduction mode on selective hydrogenation of cinnamaldehyde over Ru-Sn sol-gel catalysts[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2003, 42(2): 295-305.
- [26] HAJEK J, KACER P, MURZIN D Y, et al. Ruthenium-tin sol-gel catalysts: effect of the preparation and tin precursor influence[J]. *Res Chem Intermediates*, 2002, 28(6): 561-573.
- [27] MAHATA N, GONCALVES F, PEREIRA M F R, et al. Selective hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol over mesoporous carbon supported Fe and Zn promoted Pt catalyst[J]. *Appl Catal A Gen*, 2008, 339(2): 159-168.
- [28] RAMOS-FERNANDEZ E V, FERREIRA A F P, SEPULVEDA-ESCRIBANO A, et al. Enhancing the catalytic performance of Pt/ZnO in the selective hydrogenation of cinnamaldehyde by Cr addition to the support[J]. *J Catal*, 2008, 258(1): 52-60.
- [29] LI Y, ZHU P F, ZHOU R X. Selective hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol with carbon nanotubes supported Pt-Co catalysts[J]. *Appl Surface Sci*, 2008, 254(9): 2609-2614.
- [30] LI Y, LI Z G, ZHOU R X. Bimetallic Pt-Co catalysis on carbon nanotubes for the selective hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol: Preparation and characterization[J]. *J Mol Catal Chem*, 2008, 279(1): 140-146.
- [31] RAAB C G, ENGLISCH M, MARINELLIT B L W, et al. Selective hydrogenation of crotonaldehyde over Pt derived catalysts[J]. *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals Iii*, 1993, 78: 211-218.
- [32] HAN X X, ZHOU R X, YUE B H, et al. Selective hydrogenation of cinnamaldehyde over Pt/ZrO₂ catalyst modified by Cr, Mn, Fe, Co and Ni [J]. *Catal Lett*, 2006, 109(3/4): 157-161.
- [33] HAN X X, ZHOU R X, ZHENG X M. Hydrogenation of cinnamaldehyde over Pt/ZrO₂ catalyst modified by Cr, Mn, Fe, Co, Ni and Sn[J]. *Indian J Chem Sect A Inorg Phys Theor Anal Chem*, 2006, 45(7): 1646-1650.
- [34] HAMMOUDEH A, MAHMOUD S. Selective hydrogenation of cinnamaldehyde over Pd/SiO₂ catalysts: selectivity promotion by alloyed Sn[J]. *J Mol Catal A Chem*, 2003, 203(1/2): 231-239.
- [35] MAHMOUD S, HAMMOUDEH A, GHARAIIBEH S, et al. Hydrogenation of cinnamaldehyde over sol-gel Pd/SiO₂ catalysts: kinetic aspects and modification of catalytic properties by Sn, Ir and Cu additives [J]. *J Mol Catal A Chem*, 2002, 178(1/2): 161-167.
- [36] BARRAULT J, DEROUAULT A, MARTIN O, et al. Effect of cerium on the selective hydrogenation of cinnamaldehyde over cobalt-supported catalysts [J]. *Comptes Rendus De L Academie Des Sciences Serie Ii Fascicule C-Chimie*, 1999, 2(9/10): 507-517.
- [37] LIU Z L, HUANG P M. Modification of Co/ γ -Al₂O₃ catalyst by Fe for selective hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol [J]. *Fine Chem(精细化工)*, 2005, 22(6): 447-450.
- [38] LIU B J, XIONG G X, PAN X L, et al. Effect of noble metal on selective hydrogenation of cinnamaldehyde over cobalt-based catalyst [J]. *J Catal (催化学报)*, 2002, 23(5): 481-484.
- [39] HAJEK J, KUMAR N, FRANCOVA D, et al. Hydrogenation of cinnamaldehyde over Pt-modified molecular sieve catalysts [J]. *Chem Eng Technol*, 2004, 27(12): 1290-1295.
- [40] KIJENSKI J, WINIAREK P. Selective hydrogenation of alpha, beta-unsaturated aldehydes over Pt catalysts deposited on monolayer supports [J]. *Appl Catal A Gen*, 2000, 193(1/2): 1-4.
- [41] FERHAT Z, DEROUAULT A, BARRAULT J, et al. Hydrogenation of cinnamaldehyde in liquid phase in the presence of copper supported catalysts [J]. *React Kinet Catal Lett*, 2002, 76(2): 249-258.
- [42] MANIKANDAN D, DIVAKAR D, RUPA A V, et al. Synthesis of platinum nanoparticles in montmorillonite and their catalytic behaviour [J]. *Appl Clay Sci*, 2007, 37(1-2): 193-200.
- [43] HAJEK J, MAKI ARVELA P, TOUKONIITTY E, et al. The effect of chemical reducing agents in the synthesis of sol-gel Ru-Sn catalysts: Selective hydrogenation of cinnamaldehyde [J]. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2004, 30(3): 187-195.
- [44] ZHAO F Y, IKUSHIMA Y, SHIRAI M, et al. Influence of electronic state and dispersion of platinum particles on the conversion and selectivity of hydrogenation of an alpha,beta-unsaturated aldehyde in supercritical carbon dioxide [J]. *J Mol Catal A Chem*, 2002, 180(1/2): 259-265.

收稿日期: 2010-01-10