

## CaTiO<sub>3</sub> 催化正戊醛羟醛自缩合反应性能

张一哲, 孙建壮, 赵兴华, 安华良\*, 赵新强\*, 王延吉

(河北工业大学 化工学院 河北省绿色化工与高效节能重点实验室, 天津 300130)

**摘要:** 将酸碱活性位点丰富的钙钛矿氧化物用于催化正戊醛羟醛自缩合反应。采用 XRD、SEM、NH<sub>3</sub>-TPD、CO<sub>2</sub>-TPD 对催化剂进行了表征, 优化了催化剂制备和反应条件, 明晰了催化剂酸碱活性位点之间的作用关系。结果表明, 采用溶胶-凝胶法, 在分散剂聚乙二醇 (PEG-1000) 加入量为 2.5% [以 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 质量为基准, 下同]、500 °C 焙烧 1 h 条件下, 可以得到纯相 CaTiO<sub>3</sub>, 此时其分散性和催化性能较优。CaTiO<sub>3</sub> 催化正戊醛羟醛自缩合反应的适宜反应条件为: 反应温度 190 °C, 反应时间 8 h, 催化剂加入量 15% (以正戊醛质量为基准, 下同)。在该反应条件下, 正戊醛转化率可达 97.0%, 产物 2-丙基-2-庚烯醛的选择性可达 99.1%。CaTiO<sub>3</sub> 催化剂使用 4 次后, 其催化活性无明显下降。酸碱活性位点之间存在明显的协同催化作用。

**关键词:** 正戊醛; 羟醛缩合; 钙钛矿; 酸碱协同; 催化稳定性; 精细化工中间体

**中图分类号:** TQ032 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2023) 09-2080-09

## CaTiO<sub>3</sub> catalyzed self-condensation of *n*-valeraldehyde

ZHANG Yizhe, SUN Jianzhuang, ZHAO Xinghua, AN Hualiang\*,  
ZHAO Xinqiang\*, WANG Yanji

(Hebei Provincial Key Lab of Green Chemical Technology and Efficient Energy Saving, School of Chemical Engineering and Technology, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

**Abstract:** Perovskite oxides with abundant acid-base active sites were used to catalyze *n*-valeraldehyde self-condensation. The catalysts were characterized by XRD, SEM, NH<sub>3</sub>-TPD and CO<sub>2</sub>-TPD, along with optimization on the preparation and reaction conditions as well as examination on the interaction between acid and base active sites. The results showed that pure phase CaTiO<sub>3</sub> with better dispersion and catalytic performance was obtained by sol-gel method when calcined at 500 °C for 1 h with dosage of dispersant polyethylene glycol (PEG-1000) = 2.5% [based on the mass of Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, the same below]. Moreover, under the optimal self-condensation conditions of reaction temperature 190 °C, reaction time 8 h and catalyst 15% (based on the mass of *n*-valeraldehyde, the same below), the conversion of *n*-valeraldehyde and the selectivity of 2-propyl-2-heptenal reached 97.0% and 99.1%, respectively. Meanwhile, the catalytic performance of CaTiO<sub>3</sub> showed no significant decrease after being recycled four times. There was an obvious synergistic catalysis between acid and base active sites.

**Key words:** *n*-valeraldehyde; aldol condensation; perovskite; acid-base synergy; catalyst stability; fine chemical intermediates

2-丙基庚醇是一种重要的合成增塑剂用醇, 它可与苯酐、偏苯三酸酐、己二酸等反应合成各种酯类增塑剂, 其中以与苯酐反应合成的邻苯二甲酸二(2-丙基庚)酯 (DPHP) 为主。与以辛醇为原料制备

的邻苯二甲酸二辛酯 (DOP) 相比, DPHP 具有毒性小、挥发性低等优点, 可以满足更高的安全环保要求<sup>[1]</sup>。因此, 对 2-丙基庚醇的合成过程进行研究非常重要。正戊醛自缩合制 2-丙基-2-庚烯醛

收稿日期: 2022-11-28; 定用日期: 2023-02-10; DOI: 10.13550/j.jxhg.20221090

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21978066, U21A20306); 河北省自然科学基金重点项目 (B2020202048)

作者简介: 张一哲 (1997—), 男, 硕士生, E-mail: zhangyizhe97@126.com。联系人: 安华良 (1981—), 男, 博士, 副教授, E-mail: anhl@hebut.edu.cn; 赵新强 (1958—), 男, 博士, 教授, E-mail: zhaoxq@hebut.edu.cn。

(2-PHEA) 是合成 2-丙基庚醇过程中重要的碳链增长反应, 现有工业生产工艺均采用液体碱 (主要是稀 NaOH 水溶液) 为催化剂。虽然液体碱催化剂具有价廉易得、反应条件温和以及产物收率高等优点, 但也存在液体碱难以回收利用、含碱废水处理费用高等问题。

正戊醛自缩合反应是典型的羟醛缩合反应, 既可被碱催化, 也可被酸催化。兼具酸碱活性位点的催化剂由于其酸碱活性位点间的协同作用, 在羟醛缩合反应中能够表现出较优的催化效果<sup>[2-4]</sup>。本课题组<sup>[4]</sup>合成了以乙酸锌为酸中心、哌啶基团为碱中心的酸碱双功能离子液体 ([PEmim]Cl-0.5(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Zn), 所制备离子液体的酸碱活性位点在正戊醛羟醛自缩合反应中表现出明显的酸碱协同作用, 并取得了较好的催化效果, 目标产物 2-PHEA 的收率和选择性分别为 82.0% 和 86.6%。表面兼具酸碱位点的固体催化剂如壳聚糖<sup>[5]</sup>、TiO<sub>2</sub><sup>[6]</sup>、ZrO<sub>2</sub><sup>[7]</sup>等, 在正戊醛羟醛自缩合反应中都表现出较好的催化性能。

钙钛矿型复合氧化物 ABO<sub>3</sub> (A 位通常是稀土或者碱土, 具有较大离子半径的金属元素; B 位一般为离子半径较小的过渡金属元素), 是一种具有独特物理性质和化学性质的新型无机非金属材料, 其晶体结构稳定, 在环境保护和工业催化领域有广阔的应用前景。近年来, 钙钛矿表面酸碱活性位点的丰富性和酸碱可调性逐渐受到重视, 利用其酸碱特性在 Friedel-Crafts 苯基化反应、酯交换反应和烷基化反应等有机合成反应中已获得了较好的催化效果。钙钛矿型催化剂在羟醛缩合反应中也有应用。TORRES-MARTÍNEZ 等<sup>[8]</sup>在固定床反应器上评价了 LiTaO<sub>3</sub>、NaTaO<sub>3</sub>、KTaO<sub>3</sub> 等在丙酮缩合反应中的催化性能, 其中 LiTaO<sub>3</sub> 碱性位点较多, 表现出较好的催化活性, 目标产物亚异丙基丙酮的选择性达 80%。KLEINEBERG 等<sup>[9]</sup>采用溶胶-凝胶法制备了 CaTiO<sub>3</sub>、SrTiO<sub>3</sub>、BaTiO<sub>3</sub>、CaZrO<sub>3</sub>、SrZrO<sub>3</sub>、BaZrO<sub>3</sub>、CaCeO<sub>3</sub>、SrCeO<sub>3</sub>、BaCeO<sub>3</sub> 等钙钛矿型催化剂, 研究了它们在异丁醛与甲醛缩合生成羟基戊醛反应中的催化性能。结果表明, 催化活性较高的为 SrZrO<sub>3</sub> 和 BaZrO<sub>3</sub>, 异丁醛的转化率和羟基戊醛的收率最高分别可达 91.0% 和 53.0%; 催化效果的优劣也与催化剂的碱性相关。

基于以上文献, 本文尝试将钙钛矿型催化剂应用于正戊醛羟醛自缩合反应。研究了 LiTaO<sub>3</sub>、SrTiO<sub>3</sub>、BaTiO<sub>3</sub>、BaZrO<sub>3</sub>、CaTiO<sub>3</sub>、BaCeO<sub>3</sub>、LaFeO<sub>3</sub> 和 LaCoO<sub>3</sub> 这 8 种钙钛矿型催化剂对正戊醛自缩合反应的催化性能, 并且选择活性较好的 CaTiO<sub>3</sub> 为催化剂, 结合催化剂制备条件和反应条件考察 CaTiO<sub>3</sub> 酸碱活性位选择性中毒实验及催化剂表征, 明晰了

催化剂酸碱活性位点的协同作用机制, 同时对 CaTiO<sub>3</sub> 催化剂的重复使用性能进行研究, 为开发反应活性更高的非均相固体催化剂提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

浓硝酸 (质量分数为 68%)、正戊醛、钛酸四丁酯、无水聚乙二醇 (PEG-1000), AR, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 氨水 (质量分数为 27%)、柠檬酸、无水乙醇、冰乙酸、九水合硝酸铁 [Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O], AR, 天津市风船化学试剂科技有限公司; 四水合硝酸钙 [Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O], AR, 天津市大茂化学试剂厂; 六水合硝酸钴 [Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O], AR, 天津科密欧化学试剂厂; LiTaO<sub>3</sub>, AR, 阿法埃莎化学有限公司; SrTiO<sub>3</sub>, AR, 上海笛柏生物科技有限公司; BaTiO<sub>3</sub>, AR, 上海易恩化学技术有限公司; BaZrO<sub>3</sub>, AR, 北京浩克科技有限公司; 无水 Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, AR, 上海麦克林生化科技有限公司; 六水合硝酸铈 [Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O], AR, 国药集团化学试剂有限公司; 六水合硝酸镧 [La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O], AR, 天津市光复精细化工研究所。

### 1.2 催化剂制备

采用溶胶-凝胶法<sup>[10]</sup>制备钙钛矿型催化剂, 以 CaTiO<sub>3</sub> 为例, 具体制备过程为: 将 25 g (73.46 mmol) 钛酸四丁酯与 25 mL (428.32 mmol) 无水乙醇混合, 滴入 15 g (161.88 mmol) 浓硝酸, 超声分散均匀后, 形成黄色澄清溶液 A; 将 17.35 g (73.47 mmol) Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 与 25 mL (428.32 mmol) 无水乙醇混合, 超声分散均匀后, 形成无色澄清溶液 B。在室温和搅拌下, 将溶液 B 缓慢滴入溶液 A 中, 采用浓硝酸和冰醋酸调控混合液的 pH 在 2~3 之间, 同时加入 0.43 g PEG-1000 作为分散剂。溶液 B 滴加完毕后, 继续搅拌 2 h, 随后在 80 °C 下水浴加热 4 h, 混合液逐渐变为淡蓝色凝胶, 100 °C 干燥 8 h 后得到白色絮状晶体。将白色晶体置于马弗炉中, 以 5 °C/min 的速率升温至 500 °C 焙烧 1 h, 最终制得 CaTiO<sub>3</sub> 催化剂。

采用柠檬酸络合法<sup>[11]</sup>制备 LaCoO<sub>3</sub> 催化剂。称取 4.33 g (10 mmol) La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、2.91 g (10 mmol) Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 分别溶于 100 mL 去离子水中, 超声分散均匀后, 配成 A、B 两种溶液; 称取 5 g (26 mmol) 柠檬酸溶于 10 mL 去离子水中, 配成柠檬酸水溶液。在室温和搅拌下, 将溶液 B 缓慢滴入溶液 A 中, 同时滴加柠檬酸水溶液, 滴加完毕后继续搅拌 30 min 后通过氨水调节混合液的 pH=7~8, 再搅拌和超声使之分散均匀。将混合液置于 80 °C 水浴中搅拌 4 h 至凝胶状, 100 °C 干燥 8 h 后转移至马弗炉中, 以

5 °C/min 的速率升温至 500 °C 焙烧 1 h, 最终制得 LaCoO<sub>3</sub> 催化剂。

将 Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 替换为等物质的量的 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, 其他步骤与 LaCoO<sub>3</sub> 的制备一致, 制得 LaFeO<sub>3</sub> 催化剂。将 La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 和 Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 替换为等物质的量的 Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 和 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 其他步骤与 LaCoO<sub>3</sub> 的制备一致, 制得 BaCeO<sub>3</sub> 催化剂。

### 1.3 催化剂表征

用 D8 DISCOVER 型 X 射线衍射仪(美国 Bruker 公司)对催化剂样品进行物相分析。操作条件为: Cu 靶, 石墨单色滤光片, 防散射狭缝/发散狭缝(SS/DS)=1°, 接收狭缝(RS)=0.15 mm, 工作电流为 100 mA, 工作电压为 40 kV, 扫描范围 10°~90°, 扫描速率 6 (°)/min。

采用 AutoChem II -2920 化学吸附仪(美国 Micromeritics 公司)对催化剂进行 NH<sub>3</sub>-TPD 和 CO<sub>2</sub>-TPD 表征。在 U 型石英样品管中装入约 0.15 g 样品, 在氦气流量为 60 mL/min 条件下, 以 10 °C/min 的升温速率由室温升至 550 °C 并保持 1 h, 除去催化剂表面吸附的杂质; 自然降温至 100 °C, 在该温度下以 30 mL/min 的 NH<sub>3</sub> 或 CO<sub>2</sub> 吸附 20 min; 再以 60 mL/min 的氦气吹扫 30 min, 以除去物理吸附的 NH<sub>3</sub> 或 CO<sub>2</sub>, 待基线平稳后, 以 10 °C/min 的升温速率升温至 750 °C 进行 NH<sub>3</sub> 或 CO<sub>2</sub> 的脱附。采用热导检测器附件检测 NH<sub>3</sub> 或 CO<sub>2</sub> 脱附信号。

利用 Nova Nano SEM 450 场发射扫描电子显微镜(美国 FEI 公司)对样品表面形貌和元素组成进行分析, 加速电压为 200 kV。

### 1.4 正戊醛羟醛自缩合反应实验

向 100 mL 高压反应釜中加入 20.0 g 正戊醛和 3.0 g 催化剂(催化剂加入量为 15%, 以正戊醛质量计, 下同), 用 N<sub>2</sub> 置换釜内空气后, 在搅拌下升温至 190 °C, 反应 8 h 后停止加热; 待反应釜冷却至室温后, 称取反应液并采用 GC-2030 型气相色谱仪(日本岛津公司)分析其组成。

### 1.5 定量分析

采用 GC-2030 型气相色谱仪(日本岛津公司)对产物进行定量分析。SH-Rtx-5 毛细管色谱柱, 采用程序升温控制色谱柱温度: 初温 100 °C, 保持 2 min, 以 10 °C/min 升温至 220 °C, 保持 10 min; 汽化室温度 250 °C; 载气为 N<sub>2</sub>, 流量为 32 mL/min; 氢火焰检测器, 温度 250 °C。采用内标法进行定量计算, 其中内标物为环己醇。

正戊醛转化率、产物 2-PHEA 产率和选择性按下式计算:

$$X_p / \% = \left( 1 - f_p \times \frac{W \times A_p \times m_s}{W_p \times A_s \times m} \right) \times 100 \quad (1)$$

$$Y_{2\text{-PHEA}} / \% = f_{2\text{-PHEA}} \times \frac{W \times A_{2\text{-PHEA}} \times m_s}{0.8954 \times W_p \times A_s \times m} \times 100 \quad (2)$$

$$S_{2\text{-PHEA}} / \% = \frac{Y_{2\text{-PHEA}}}{X_p} \times 100 \quad (3)$$

式中:  $X_p$  为正戊醛转化率, %;  $Y_{2\text{-PHEA}}$  为 2-PHEA 收率, %;  $S_{2\text{-PHEA}}$  为 2-PHEA 选择性, %;  $f_p$  和  $f_{2\text{-PHEA}}$  分别为正戊醛和 2-PHEA 的相对质量校正因子;  $W$  为反应液总质量, g;  $W_p$  为正戊醛加入量, g;  $A_p$ 、 $A_{2\text{-PHEA}}$  和  $A_s$  分别为正戊醛、2-PHEA 和内标物的峰面积;  $m_s$  为内标物质量, g;  $m$  为分析所取反应液质量, g; 0.8954 为 1 g 正戊醛全部转化成 2-PHEA 的质量(g)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同钙钛矿催化剂的催化性能评价

参考已有钙钛矿氧化物作为兼具酸碱中心催化剂在其他缩合反应中的应用情况<sup>[8-9,12-13]</sup>, 选择市售催化剂(LiTaO<sub>3</sub>、SrTiO<sub>3</sub>、BaTiO<sub>3</sub>、BaZrO<sub>3</sub>)和自制催化剂(CaTiO<sub>3</sub>、BaCeO<sub>3</sub>、LaFeO<sub>3</sub>和LaCoO<sub>3</sub>)对其催化正戊醛羟醛自缩合反应性能进行研究。为确定所制备样品的物相组成, 首先对所制备的钙钛矿催化剂样品进行了 XRD 表征, 结果如图 1 所示。

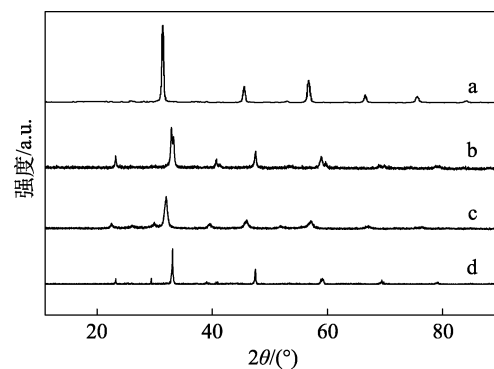


图 1 BaCeO<sub>3</sub> (a)、LaFeO<sub>3</sub> (b)、LaCoO<sub>3</sub> (c) 和 CaTiO<sub>3</sub> (d) 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of BaCeO<sub>3</sub> (a), LaFeO<sub>3</sub> (b), LaCoO<sub>3</sub> (c) and CaTiO<sub>3</sub> (d)

由图 1 可见, BaCeO<sub>3</sub> 在  $2\theta=33.5^\circ$ 、 $47.3^\circ$ 、 $59.3^\circ$ 、 $69.4^\circ$ 、 $76.2^\circ$  和  $84.7^\circ$  处出现衍射峰对应立方晶系的 BaCeO<sub>3</sub><sup>[14]</sup>; LaFeO<sub>3</sub> 在  $2\theta=22.1^\circ$ 、 $32.5^\circ$ 、 $41.0^\circ$ 、 $46.5^\circ$ 、 $57.3^\circ$ 、 $67.2^\circ$  和  $76.1^\circ$  附近出现衍射峰对应正交晶系的 LaFeO<sub>3</sub><sup>[15]</sup>; LaCoO<sub>3</sub> 在  $2\theta=23.2^\circ$ 、 $32.3^\circ$ 、 $40.5^\circ$ 、 $47.7^\circ$ 、 $58.9^\circ$  和  $76.8^\circ$  附近出现衍射峰对应三方晶系的 LaCoO<sub>3</sub><sup>[16]</sup>; CaTiO<sub>3</sub> 在  $2\theta=23.8^\circ$ 、 $30.4^\circ$ 、 $34.5^\circ$ 、 $47.5^\circ$ 、 $59.5^\circ$ 、 $69.7^\circ$  和  $79.2^\circ$  附近出现衍射峰, 对应正交晶系的 CaTiO<sub>3</sub><sup>[17]</sup>。各物质衍射峰的出峰位置与对应化合物的衍射峰相符, 表明成功制备了相应的钙钛矿, 且无其他杂相存在。

在反应温度 190 °C、反应时间 8 h 和催化剂加入量 15% 条件下, 评价了所选钙钛矿型氧化物催化正戊醛羟醛自缩合的反应性能, 结果如表 1 所示。

表 1 不同钙钛矿在正戊醛羟醛缩合反应中的催化性能  
Table 1 Catalytic performance of different perovskites in *n*-pentanal aldol condensation

催化剂	$X_P/\%$	$S_{2-PHEA}/\%$	$Y_{2-PHEA}/\%$
CaTiO <sub>3</sub>	96.9	90.1	87.3
SrTiO <sub>3</sub>	87.1	88.9	77.4
BaZrO <sub>3</sub>	90.2	84.7	76.4
BaTiO <sub>3</sub>	56.8	57.6	32.7
LaCoO <sub>3</sub>	97.5	55.0	53.6
LaFeO <sub>3</sub>	95.5	78.7	75.1
BaCeO <sub>3</sub>	98.3	58.4	57.4
LiTaO <sub>3</sub>	88.1	87.5	77.1

注: 焙烧温度 500 °C, 焙烧时间 1 h, 制备 CaTiO<sub>3</sub> 时 PEG-1000 添加量为 2.0%。

由表 1 可见, 目标产物选择性大小排序为: CaTiO<sub>3</sub>>SrTiO<sub>3</sub>>LiTaO<sub>3</sub>>BaZrO<sub>3</sub>>LaFeO<sub>3</sub>>BaCeO<sub>3</sub>>BaTiO<sub>3</sub>>LaCoO<sub>3</sub>; 目标产物收率大小排序为: CaTiO<sub>3</sub>>SrTiO<sub>3</sub>>LiTaO<sub>3</sub>>BaZrO<sub>3</sub>>LaFeO<sub>3</sub>>BaCeO<sub>3</sub>>LaCoO<sub>3</sub>>BaTiO<sub>3</sub>。可见, CaTiO<sub>3</sub> 催化剂对正戊醛羟醛自缩合反应的活性较高。因此, 采用溶胶-凝胶法制备 CaTiO<sub>3</sub>, 重点考察分散剂 PEG 的加入量、焙烧温度、焙烧时间等条件的影响。

## 2.2 CaTiO<sub>3</sub> 催化剂制备条件的影响

### 2.2.1 PEG 加入量

在溶胶-凝胶法制备 CaTiO<sub>3</sub> 的过程中加入分散剂 PEG-1000。加入分散剂不仅能促进凝胶的形成, 还能避免催化剂制备时团聚现象的发生, 从而制备出形貌良好的催化剂颗粒<sup>[18-19]</sup>。在 CaTiO<sub>3</sub> 制备时, 分别加入质量分数为 1.0%、1.5%、2.0%、2.5% 和 3.0% [即 PEG-1000 质量占 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 质量的百分数, 下同] 的 PEG-1000, 将制得的 CaTiO<sub>3</sub> 用于正戊醛羟醛自缩合反应中, 其活性评价结果见表 2。

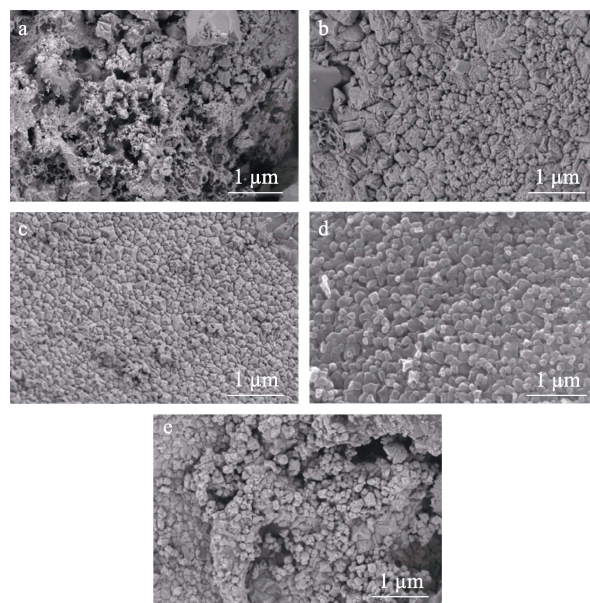
表 2 PEG-1000 添加量对 CaTiO<sub>3</sub> 催化性能的影响  
Table 2 Catalytic performance of CaTiO<sub>3</sub> with different additive amount of PEG-1000

PEG-1000 添加量/%	$X_P/\%$	$S_{2-PHEA}/\%$	$Y_{2-PHEA}/\%$
1.0	96.4	88.1	84.9
1.5	96.6	88.6	85.6
2.0	96.9	90.1	87.3
2.5	97.0	99.1	96.1
3.0	96.9	94.2	91.3

注: 焙烧温度为 500 °C, 焙烧时间为 1 h。

可以看出, 随着 PEG-1000 添加量的增加, 原料转化率、目标产物选择性和收率均呈现先升高后降低的趋势。当 PEG-1000 添加量为 2.5% 时, 原料转化率、目标产物 2-PHEA 的选择性和收率均达到最高值, 分别为 97.0%、99.1% 和 96.1%。因此, 在后续 CaTiO<sub>3</sub> 制备过程中选择 PEG-1000 添加量为 2.5%。

为了探究分散剂 PEG-1000 在 CaTiO<sub>3</sub> 制备过程中对催化剂形貌的影响及团聚现象的改善效果, 对不同 PEG-1000 添加量的 CaTiO<sub>3</sub> 催化剂进行了 SEM 表征, 结果见图 2。



焙烧温度为 500 °C, 焙烧时间为 1 h

图 2 PEG-1000 添加量分别为 1.0% (a)、1.5% (b)、2.0% (c)、2.5% (d) 和 3.0% (e) 制备的 CaTiO<sub>3</sub> 催化剂的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of CaTiO<sub>3</sub> catalysts with PEG-1000 additive amount of 1.0% (a), 1.5% (b), 2.0% (c), 2.5% (d), 3.0% (e)

由图 2 可以看出, 随着 PEG-1000 添加量的增加, 颗粒表面逐渐平整、致密。当 PEG-1000 添加量为 2.5% 时, 催化剂颗粒分散均匀且表面光滑。当 PEG-1000 添加量为 3.0% 时, 颗粒间开始出现间隙, 且粒径也呈现不均匀的趋势。SEM 结果表明, PEG-1000 的加入确实对 CaTiO<sub>3</sub> 的团聚现象起到了改善作用。结合表 2 中的催化剂活性评价数据表明, 催化剂制备过程中团聚现象的消失及表面的平整度提高有利于催化性能的改善, 但当 PEG-1000 加入量过多时, 前驱体被 PEG 包裹产生的空间位阻效应过大会对前驱体晶核的长大造成影响<sup>[20]</sup>, 进而影响其形貌和催化活性。因此, CaTiO<sub>3</sub> 制备过程中适宜的 PEG-1000 添加量为 2.5%。

### 2.2.2 CaTiO<sub>3</sub> 前体焙烧温度

确定 PEG-1000 添加量为 2.5%, 焙烧时间为 1 h,

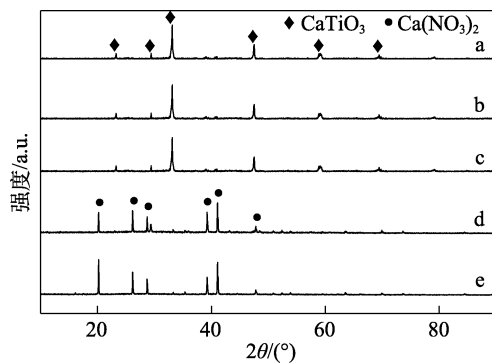
改变 CaTiO<sub>3</sub> 前驱体的焙烧温度 (分别为 300、400、500、600、700 °C), 评价所制备催化剂在正戊醛羟醛自缩合反应中的催化性能, 结果如表 3 所示。随着 CaTiO<sub>3</sub> 前驱体焙烧温度的升高, 正戊醛转化率、目标产物选择性和收率呈先增加后降低趋势。当焙烧温度为 500 °C 时, 催化活性最高; 当焙烧温度大于 600 °C 时, 产物的选择性大幅下降。

表 3 焙烧温度对 CaTiO<sub>3</sub> 催化性能的影响

Table 3 Effect of calcination temperature on catalytic performance of CaTiO<sub>3</sub>

焙烧温度/°C	X <sub>P</sub> /%	S <sub>2-PHEA</sub> /%	Y <sub>2-PHEA</sub> /%
300	95.9	84.4	80.9
400	96.1	93.5	89.9
500	97.0	99.1	96.1
600	96.9	75.5	73.2
700	96.5	60.9	58.8

对不同焙烧温度下制备的 CaTiO<sub>3</sub> 催化剂进行了 XRD 表征, 结果见图 3。当焙烧温度低于 500 °C 时, 无 CaTiO<sub>3</sub> 生成, 均为杂质 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; 当焙烧温度 ≥ 500 °C 时, 杂相消失, 生成 CaTiO<sub>3</sub>, 在 2θ=23.8°、30.4°、34.5°、47.5°、59.5° 和 69.7° 附近出现衍射峰, 与文献[17]中的数据相符。这表明, 当焙烧温度 ≥ 500 °C 时即可得到纯相 CaTiO<sub>3</sub>。



a—700 °C; b—600 °C; c—500 °C; d—400 °C; e—300 °C; PEG-1000 加入量为 2.5%, 焙烧时间为 1 h

图 3 不同焙烧温度 CaTiO<sub>3</sub> 的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of CaTiO<sub>3</sub> prepared at different calcination temperature

为分析不同焙烧温度对 CaTiO<sub>3</sub> 催化性能影响的原因, 对所制备样品进行了 BET 分析, 结果如表 4 所示。

由表 4 可以看出, 随着焙烧温度的升高, 催化剂比表面积和孔容逐渐降低, 平均孔径逐渐增大。这是因为, 在溶胶-凝胶法制备催化剂过程中, 焙烧温度会影响晶粒的生长程度, 温度过高会使其出现烧结现象, 造成孔道坍塌或堵塞, 使得催化剂的比表面积和孔容减小, 而平均孔径增大。当焙烧温

度较低时, 虽然 CaTiO<sub>3</sub> 样品的比表面积较大, 但根据 XRD 结果可知, 500 °C 下无法得到纯相 CaTiO<sub>3</sub> 催化剂, 故催化性能较低; 而焙烧温度过高时, 催化性能也较差, 则可能是因为催化剂烧结影响了活性位点的暴露。结合不同焙烧温度下 CaTiO<sub>3</sub> 的活性评价数据, 选择 CaTiO<sub>3</sub> 前驱体的焙烧温度为 500 °C。

表 4 焙烧温度对 CaTiO<sub>3</sub> 织构性质的影响

Table 4 Effect of calcination temperature on textural property of CaTiO<sub>3</sub>

焙烧温度/°C	比表面积/(m <sup>2</sup> /g)	孔体积/(cm <sup>3</sup> /g)	平均孔径/nm
300	37.0	0.027	2.9
400	9.1	0.016	7.1
500	7.7	0.016	8.1
600	4.2	0.015	14.0
700	4.1	0.014	16.2

注: PEG-1000 加入量为 2.5%, 焙烧时间为 1 h。

### 2.2.3 CaTiO<sub>3</sub> 前驱体焙烧时间

在 PEG-1000 添加量为 2.5%、CaTiO<sub>3</sub> 前驱体焙烧温度为 500 °C 的条件下, 进一步考察 CaTiO<sub>3</sub> 前驱体焙烧时间对催化性能的影响, 活性评价结果见表 5。随着 CaTiO<sub>3</sub> 前驱体焙烧时间的延长, 正戊醛转化率先升高后降低最后保持相对稳定, 2-PHEA 选择性和收率均呈现先升高后降低的趋势。当焙烧时间为 1 h 时, 正戊醛转化率、2-PHEA 选择性和收率均达到最高值, 分别为 97.0%、99.1% 和 96.1%。

表 5 焙烧时间对 CaTiO<sub>3</sub> 催化性能的影响

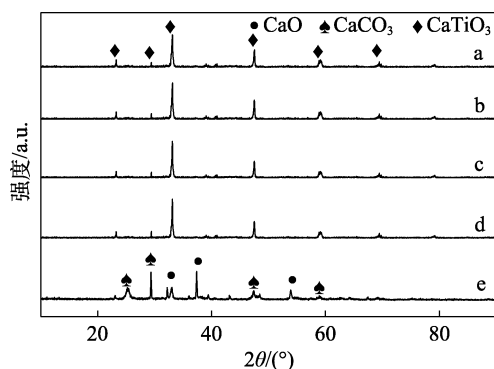
Table 5 Effect of calcination time on catalytic performance of CaTiO<sub>3</sub>

焙烧时间/h	X <sub>P</sub> /%	S <sub>2-PHEA</sub> /%	Y <sub>2-PHEA</sub> /%
0.5	96.1	95.3	91.6
1.0	97.0	99.1	96.1
1.5	95.4	98.7	94.2
2.0	95.3	93.8	89.4
2.5	95.2	92.9	88.4

为考察焙烧时间对 CaTiO<sub>3</sub> 物相的影响, 对不同焙烧时间下制备的 CaTiO<sub>3</sub> 样品进行了 XRD 表征, 结果见图 4。

由图 4 可见, 当焙烧时间小于 1 h 时, 无 CaTiO<sub>3</sub> 生成, 样品的主要组成为 CaCO<sub>3</sub> 和 CaO; 当焙烧时间 ≥ 1 h 后, 杂相消失, 主要组分为 CaTiO<sub>3</sub>, 表明当焙烧时间 ≥ 1 h 后即可得到纯相 CaTiO<sub>3</sub>。焙烧时间对钛酸钙微观形貌有着较大的影响, 焙烧时间过长会造成催化剂颗粒的长大、团聚和密实, 这会导致

颗粒与反应物之间的接触表面积减少, 从而影响其催化性能<sup>[21]</sup>。



a—2.5 h; b—2.0 h; c—1.5 h; d—1.0 h; e—0.5 h

图 4 不同焙烧时间  $\text{CaTiO}_3$  的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of  $\text{CaTiO}_3$  prepared at different calcination time

#### 2.2.4 $\text{CaTiO}_3$ 催化剂热重分析

对最佳条件制备的催化剂  $\text{CaTiO}_3$  进行了热重 (TG-DSC) 测试, 结果如图 5 所示。可以看出, 失重过程大致分为 3 个阶段: 第一阶段为常温至  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , 失重率为 2.7%, DSC 曲线中对应的吸热峰和 TG 的失重是由于催化剂表面以范德华力结合的吸附水分子和自由结合水的失去所致<sup>[16]</sup>; 第二阶段在  $500\sim 560\text{ }^\circ\text{C}$ , 失重率为 21.6%, 对应 DSC 第 1 个较为尖锐的放热峰, 是分散剂的分解和金属氧化物转化为钙钛矿氧化物共同作用所致<sup>[22]</sup>; 第三阶段在  $560\sim 690\text{ }^\circ\text{C}$ , 失重率为 8.3%, 对应 DSC 第 2 个放热峰, 该段放热峰较小, 认为与少量  $\text{CaTi}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$  的相变过程有关,  $\text{CaTi}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$  作为一种介稳相, 能量高于  $\text{CaTiO}_3$ , 相变过程中的能量差会以热量的形式释放出来, 但由于只存在少量的  $\text{CaTi}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ , 使得放热过程较为平缓<sup>[23]</sup>, 该段的失重主要是由于在相转变过程中多余的水被释放所致。当温度大于  $690\text{ }^\circ\text{C}$  后样品质量趋于恒定, 不再变化。

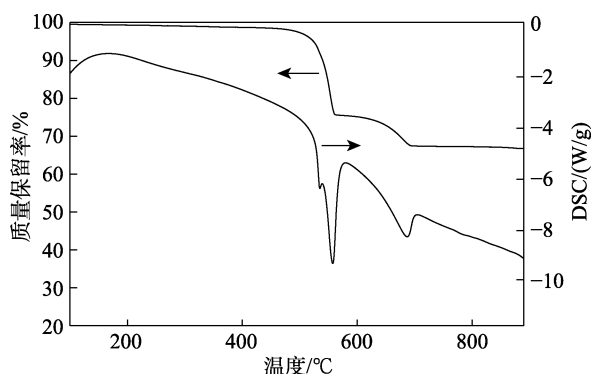


图 5  $\text{CaTiO}_3$  催化剂的 TG-DSC 曲线

Fig. 5 TG-DSC curves of  $\text{CaTiO}_3$  catalyst

### 2.3 反应条件对正戊醛羟醛自缩合反应性能的影响

#### 2.3.1 反应时间

以最佳条件 (PEG-1000 添加量为 2.5%, 焙烧温度  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , 焙烧时间 1 h) 下制备的  $\text{CaTiO}_3$  为催化剂, 固定反应温度  $190\text{ }^\circ\text{C}$ 、催化剂加入量为 15%, 考察反应时间分别为 6、7、8、9 和 10 h 时正戊醛羟醛自缩合反应的效果, 结果见表 6。随着反应时间的延长, 正戊醛转化率、2-PHEA 选择性和收率均呈现先增加后降低的趋势。当反应时间为 8 h 时, 正戊醛转化率、2-PHEA 选择性和收率达到最高, 分别为 97.0%、99.1% 和 96.1%。当反应时间增至 9 h 时, 2-PHEA 选择性迅速降至 92.4%。这是因为, 在该缩合反应中, 较长的反应时间可能会使生成的产物 2-PHEA 与正戊醛进一步发生缩合反应生成三聚物<sup>[24]</sup>, 因此, 确定 8 h 为适宜的反应时间。

表 6 反应时间对正戊醛羟醛自缩合反应的影响

Table 6 Effect of reaction time on *n*-pentanal aldol condensation

反应时间/h	$X_p/\%$	$S_{2\text{-PHEA}}/\%$	$Y_{2\text{-PHEA}}/\%$
6	95.6	94.6	90.4
7	96.0	95.1	91.3
8	97.0	99.1	96.1
9	96.6	92.4	89.3
10	96.4	90.2	87.0

#### 2.3.2 反应温度

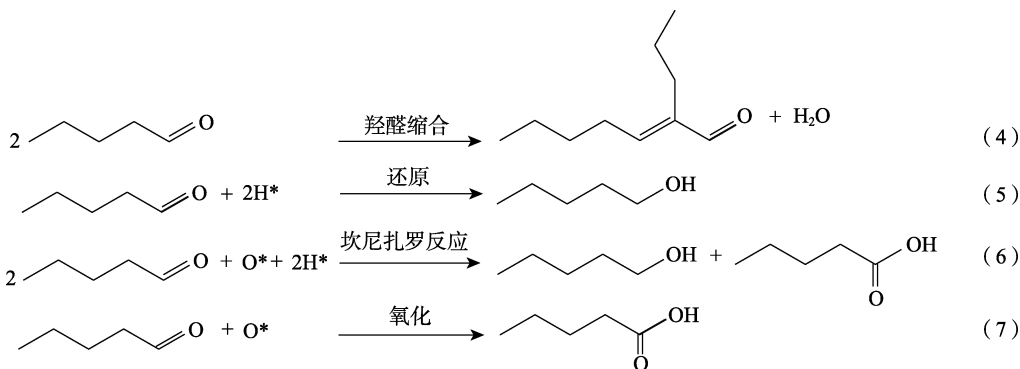
在 1.4 节条件下, 改变反应温度分别为  $170$ 、 $180$ 、 $190$ 、 $200$  和  $210\text{ }^\circ\text{C}$ , 考察了反应温度对正戊醛羟醛自缩合反应的影响, 结果见表 7。随着反应温度的升高, 2-PHEA 选择性和收率呈现先增加后降低的趋势, 而正戊醛转化率保持在 95%~97% 内, 波动较小。当反应温度为  $190\text{ }^\circ\text{C}$  时, 正戊醛转化率、2-PHEA 选择性和收率最高。因此, 确定  $190\text{ }^\circ\text{C}$  为适宜的反应温度。

表 7 反应温度对正戊醛羟醛自缩合反应的影响

Table 7 Effect of reaction temperature on *n*-pentanal aldol condensation

反应温度/ $^\circ\text{C}$	$X_p/\%$	$S_{2\text{-PHEA}}/\%$	$Y_{2\text{-PHEA}}/\%$
170	95.0	94.4	89.7
180	96.9	96.8	93.8
190	97.0	99.1	96.1
200	96.2	90.6	87.2
210	96.1	85.0	81.7

对反应温度为  $190\text{ }^\circ\text{C}$  下得到的反应液进行 GC-MS 分析, 发现反应液中除了存在 2-PHEA 和正戊醛外, 还存在正戊醇和正戊酸。推测正戊醛羟醛自缩合反应路线如下所示:



反应过程中除了存在主反应正戊醛羟醛自缩合生成 2-PHEA [式 (4)] 外, 还存在其他副反应。IDRISS 等<sup>[25]</sup>在研究 TiO<sub>2</sub> 表面上乙醛气相自缩合反应时, 证实在 TiO<sub>2</sub> 表面能够发生羟醛缩合反应、还原反应和 Cannizzaro 反应等。少部分乙醛被完全分解成表面碳、吸附态氢 (H\*) 和表面氧 (O\*), 吸附态氢还原部分吸附的乙醛产生乙醇。而 CaTiO<sub>3</sub> 催化剂与 TiO<sub>2</sub> 同样具有酸碱活性位点, 在高温下有发生上述副反应的基本条件。据此推测, 在 CaTiO<sub>3</sub> 催化正戊醛羟醛自缩合反应中还可能存在着正戊醛被 H\* 还原生成正戊醇的反应 [式 (5)], 以及正戊醛进行 Cannizzaro 反应生成正戊醇和正戊酸 [式 (6)]。在 IDRISS 等<sup>[25]</sup>的分析中, 乙醛分解不仅生成吸附态氢, 还会生成表面氧, 所以有可能发生氧化反应。此外, 在 CeO<sub>2</sub> 和 ZrO<sub>2</sub> 等金属氧化物表面上也可发生氧化反应<sup>[26]</sup>。与这些氧化物类似, CaTiO<sub>3</sub> 表面上也可以发生氧化反应。所以, 推测该体系中还可能发生正戊醛被 O\* 氧化成正戊酸的反应 [式 (7)]。

2.3.3 催化剂加入量

在反应温度 190 °C、反应时间 8 h 条件下, 考察了 CaTiO<sub>3</sub> 用量对正戊醛羟醛自缩合反应的影响, 结果见表 8。随着催化剂用量的增加, 正戊醛转化率保持在 95.9%~97.0% 内, 波动较小, 但 2-PHEA 选择性和收率呈现明显的先增加后降低的趋势。当催化剂用量为 25% 时, 2-PHEA 选择性和收率分别降至 79.0% 和 75.8%。这是因为, 当催化剂用量高于 15% 时, 催化剂的酸碱活性位点数量增加, 促进了 Cannizzaro 等副反应的发生<sup>[1]</sup>, 使 2-PHEA 的选择性和收率下降。因此, 选择适宜的催化剂用量为 15%。

表 8 催化剂用量对正戊醛自缩合反应的影响  
Table 8 Effect of catalyst amount on *n*-pentanal aldol condensation

催化剂用量/%	X <sub>p</sub> /%	S <sub>2-PHEA</sub> /%	Y <sub>2-PHEA</sub> /%
5	95.9	94.3	90.4
10	96.1	95.6	91.9
15	97.0	99.1	96.1
20	96.3	90.0	86.6
25	96.0	79.0	75.8

2.4 催化剂的重复使用性能

对最佳条件制备的 CaTiO<sub>3</sub> 催化剂的重复使用性能进行了研究, 结果如表 9 所示。反应后的 CaTiO<sub>3</sub> 催化剂先使用无水乙醇洗涤 3 次再经 100 °C 鼓风干燥 3 h, 最后在马弗炉中 500 °C 焙烧 1 h 后去除催化剂孔道中吸附的杂质分子。按 1.4 节, 将处理后的回收催化剂重新用于正戊醛羟醛自缩合反应中。由表 9 可以看出, 催化剂在使用 4 次后, 其催化性能无明显下降。说明此催化剂不仅具有较高的催化性能而且具有较好的重复使用性能。

表 9 CaTiO<sub>3</sub> 催化剂重复使用性能  
Table 9 Reusability of CaTiO<sub>3</sub> catalyst

使用次数/次	X <sub>p</sub> /%	S <sub>2-PHEA</sub> /%	Y <sub>2-PHEA</sub> /%
1	97.0	99.2	96.1
2	97.2	99.0	96.2
3	96.0	98.0	94.1
4	96.1	98.2	94.4

对新鲜及使用 4 次后的 CaTiO<sub>3</sub> 催化剂进行了 XRD 表征, 结果如图 6 所示。可以看出, 重复使用后的 CaTiO<sub>3</sub> 催化剂与新鲜催化剂的晶型一致, 说明回收后的 CaTiO<sub>3</sub> 催化剂晶型并未发生变化。

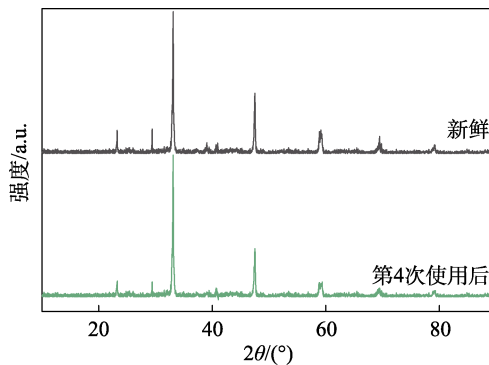
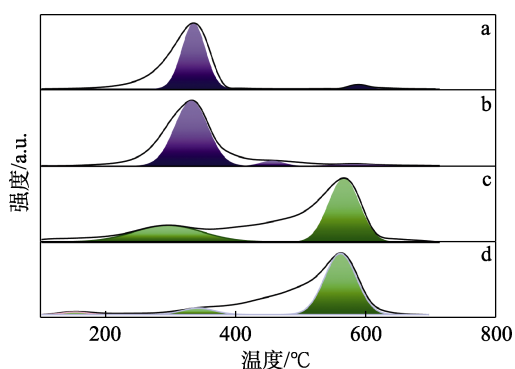


图 6 使用前 CaTiO<sub>3</sub> 的 XRD 谱图  
Fig. 6 XRD patterns of CaTiO<sub>3</sub> before and after use

在正戊醛羟醛自缩合反应中催化剂的酸碱性质起到至关重要的作用, 为了进一步分析催化剂重复使用后依然具有高催化性能的原因, 对新鲜的

CaTiO<sub>3</sub> 和使用 4 次后的 CaTiO<sub>3</sub> (CaTiO<sub>3</sub>-4) 进行了 NH<sub>3</sub>-TPD 和 CO<sub>2</sub>-TPD 测试 (见图 7)。钙钛矿的活性位点一般分为弱 (< 200 °C)、中 (200~500 °C)、强 (> 500 °C) 酸碱活性位点<sup>[27]</sup>。通过计算, 可以得到使用 4 次后的 CaTiO<sub>3</sub>-4 的酸碱密度分布情况, 与新鲜 CaTiO<sub>3</sub> 催化剂的酸碱活性位点分布进行对比 (见表 10), 可以发现 CaTiO<sub>3</sub>-4 酸性位点变化不大, 碱性位点的中碱量有所降低而强碱量则略有提高, 且出现了强度很低的弱碱位点, 但总体来说 CaTiO<sub>3</sub>-4 催化剂的总酸碱量并无太大变化, 这也解释了 CaTiO<sub>3</sub> 催化剂在使用 4 次后催化活性无明显下降的原因。



a、c—新鲜 CaTiO<sub>3</sub>; b、d—使用 4 次 CaTiO<sub>3</sub>

图 7 CaTiO<sub>3</sub> 使用前后的 NH<sub>3</sub>-TPD (a、b) 和 CO<sub>2</sub>-TPD (c、d) 谱图

Fig. 7 NH<sub>3</sub>-TPD (a, b) and CO<sub>2</sub>-TPD (c, d) profiles of CaTiO<sub>3</sub> before and after use

表 10 CaTiO<sub>3</sub> 使用前后的酸碱活性位点分布

Table 10 Distribution of acid base active sites in CaTiO<sub>3</sub> before and after use

催化剂	酸量/( $\mu\text{mol/g}$ )			总酸量/ ( $\mu\text{mol/g}$ )	碱量/( $\mu\text{mol/g}$ )			总碱量/ ( $\mu\text{mol/g}$ )	酸碱量 之比
	$A_{wa}$	$A_{ma}$	$A_{sa}$		$A_{wb}$	$A_{mb}$	$A_{sb}$		
CaTiO <sub>3</sub>	—	1696.2	89.1	1785.3	—	122.4	213.0	335.4	5.3
CaTiO <sub>3</sub> -4	—	1694.0	15.7	1709.7	11.1	43.2	260.7	315.0	5.4

注:  $A_{wa}$  为弱酸位点量;  $A_{ma}$  为中酸位点量;  $A_{sa}$  为强酸位点量;  $A_{wb}$  为弱碱位点量;  $A_{mb}$  为中碱位点量;  $A_{sb}$  为强碱位点量。

表 11 CaTiO<sub>3</sub> 酸碱活性位点选择性中毒活性评价

Table 11 Activity evaluation of CaTiO<sub>3</sub> with selectivity poisoned acid and base active sites

催化剂	$X_p/\%$	$S_{2\text{-PHEA}}/\%$	$Y_{2\text{-PHEA}}/\%$
CaTiO <sub>3</sub>	97.0	99.1	96.1
NH <sub>3</sub> -CaTiO <sub>3</sub>	96.8	77.3	74.8
CO <sub>2</sub> -CaTiO <sub>3</sub>	95.3	84.2	80.2

### 3 结论

(1) 钙钛矿型氧化物中的 CaTiO<sub>3</sub> 在正戊醛羟醛自缩合反应中表现出较好的催化性能, 其适宜制备条件为: 采用溶胶-凝胶法, 分散剂 PEG-1000 加入

### 2.5 CaTiO<sub>3</sub> 催化剂酸碱活性位点催化作用分析

为了确定 CaTiO<sub>3</sub> 催化剂表面酸碱活性位点在催化正戊醛羟醛自缩合反应中的作用, 分别采用 NH<sub>3</sub> 和 CO<sub>2</sub> 选择性中毒固体催化剂的酸活性位点和碱活性位点, 评价其催化正戊醛羟醛自缩合反应性能, 并与未进行处理的 CaTiO<sub>3</sub> 进行对比, 以期明晰不同活性位点的作用。

催化剂酸碱位点选择性中毒实验在固定床上进行, 通入 70 mL/min 的 NH<sub>3</sub> 或 CO<sub>2</sub>, 在 100 °C 下吸附 1 h, 随后用 N<sub>2</sub> 吹扫 1 h 脱除催化剂表面物理吸附的 NH<sub>3</sub> 或 CO<sub>2</sub> 分子, 中毒催化剂样品分别标记为 NH<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub> 和 CO<sub>2</sub>-CaTiO<sub>3</sub>。取出中毒催化剂样品后迅速投入 100 mL 高压反应釜中, 进行正戊醛羟醛自缩合反应, 以评价其催化性能, 结果如表 11 所示。

由表 11 可见, CaTiO<sub>3</sub> 被 NH<sub>3</sub> 和 CO<sub>2</sub> 中毒后, 正戊醛转化率变化不大, 但 2-PHEA 选择性和收率下降明显, 尤其是在 NH<sub>3</sub> 中毒催化剂酸性位点之后, 目标产物 2-PHEA 的选择性下降 21.8%, 收率下降 21.3%。这表明, CaTiO<sub>3</sub> 的酸性位点和碱性位点在该反应中均起催化作用, 任何一方的缺失都会影响其催化活性, 进而降低 2-PHEA 的选择性<sup>[28]</sup>。只有催化剂表面具备适宜数量的酸碱位点进行协同催化, 才能提高 2-PHEA 的选择性。实验结果也表明, 相比碱性位点, 酸性位点在该反应中扮演着更为重要的角色。

量为 2.5%, 500 °C 下焙烧 1 h。CaTiO<sub>3</sub> 催化正戊醛羟醛自缩合反应适宜的条件为: 反应温度 190 °C、反应时间 8 h、催化剂加入量 15%。在该反应条件下, 原料正戊醛转化率可达 97.0%, 目标产物 2-PHEA 选择性和收率分别可达 99.1% 和 96.1%。CaTiO<sub>3</sub> 催化剂具有较好的稳定性, 使用 4 次后, 其晶相结构、酸碱性和催化性能均没有明显变化。

(2) 分别使用 NH<sub>3</sub> 和 CO<sub>2</sub> 为探针分子选择性中毒 CaTiO<sub>3</sub> 的酸活性位点和碱活性位点, 并评价其催化性能的变化。结果表明, CaTiO<sub>3</sub> 的活性位为酸性位点和碱性位点, 二者之间存在协同催化关系, 需要有适量的酸碱位点才能得到较好的催化性能, 其中酸性位点起着更为重要的作用。



## 参考文献:

- [1] ZHAO L L, AN H L, ZHAO X Q, *et al.* TiO<sub>2</sub>-catalyzed *n*-valeraldehyde self-condensation to 2-propyl-2-heptenal: Acid catalysis or base catalysis[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(48): 12326-12333.
- [2] LIU X H (刘肖红), WU L L (吴丽丽), AN H L (安华良), *et al.* Aldol self-condensation of *n*-butyraldehyde to 2-ethyl-2-hexenal catalyzed by KF- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. *Acta Petrolei Sinica(Petroleum Processing Section)* (石油学报: 石油加工), 2015, 31(6): 1332-1337.
- [3] SHYLESH S, HANNA D, GOMES J, *et al.* Tailoring the cooperative acid-base effects in silica-supported amine catalysts: Applications in the continuous gas-phase self-condensation of *n*-butanal[J]. *ChemCatChem*, 2014, 6(5): 1283-1290.
- [4] AN H L, KONG Y H, YANG Q S, *et al.* Synergistic catalysis of acid-base bifunctional ionic liquids for pentanal self-condensation reaction[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2020, 95(3): 710-718.
- [5] JOSE T, SUDHESSH N, SHUKLA R S. Amino functionalized chitosan as a catalyst for selective solvent-free self-condensation of linear aldehydes[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2010, 333: 158-166.
- [6] ZHAO L L, AN H L, ZHAO X Q, *et al.* TiO<sub>2</sub>-catalyzed *n*-valeraldehyde self-condensation reaction mechanism and kinetics[J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7: 4451-4461.
- [7] WANG R (王瑞). Preparation of ZrO<sub>2</sub> and its catalytic performance for *n*-valeraldehyde self-condensation reaction[D]. Tianjin: Hebei University of Technology (河北工业大学), 2021.
- [8] TORRES-MARTÍNEZ L M, ELENA MEZA-DE LA ROSA M, GARZA-TOVAR L L, *et al.* Structure sensitivity of sol-gel alkali tantalates, ATaO<sub>3</sub> (A = Li, Na and K): Acetone gas phase condensation[J]. *Advanced Materials Research*, 2010, 132: 61-67.
- [9] KLEINEBERG H, EISENACHER M, LANGE H, *et al.* Perovskites and metal nitrides as catalysts in the base-catalysed aldol addition of isobutyraldehyde to formaldehyde[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6(15): 6057-6065.
- [10] ZHAO H Y (赵鸿宇). Synthesis and characterization of CaTiO<sub>3</sub> particles with controlled shape and size[D]. Lanzhou: Lanzhou University (兰州大学), 2013.
- [11] ZHANG T (张媿). Synthesis and properties of cobalt-lanthanum based perovskite materials[D]. Zhengzhou: North China University of Water Resources and Electric Power (华北水利水电大学), 2018.
- [12] KUHN J N, OZKAN U S. Surface properties of Sr- and Co-doped LaFeO<sub>3</sub>[J]. *Journal of Catalysis*, 2008, 253(1): 200-211.
- [13] TESQUET G, FAYE J, HOSOGLU F, *et al.* Ethanol reactivity over La<sub>1+x</sub>FeO<sub>3+δ</sub> perovskites[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2016, 511: 141-148.
- [14] WANG J(王骏). Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction of BaCeO<sub>3</sub>[D]. Nanjing: Nanjing University (南京大学), 2015.
- [15] KUMAR R D, THANGAPPAN R, JAVAVEL R. Synthesis and characterization of LaFeO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposites for visible light photocatalytic activity[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2017, 101: 25-33.
- [16] ZHANG T(张媿). Synthesis and properties of cobalt-lanthanum based perovskite materials[D]. Zhengzhou: North China University of Water Resources and Electric Power (华北水利水电大学), 2018.
- [17] TAMAYO R, ESPINOZA-GONZÁLEZ R, GRACIA F, *et al.* As(III) removal from aqueous solution by calcium titanate nanoparticles prepared by the sol gel method[J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(5): 733-739.
- [18] HUANG W Q (黄万群). Synthesis of CaTiO<sub>3</sub>: Zn microwave dielectric nano-ceramics by sol-gel method[D]. Hangzhou: Zhejiang University (浙江大学), 2012.
- [19] MIAO Y M (缪亚美). Low-temperature synthesis of magnesium titanate nanopowders by sol-gel method[D]. Hangzhou: Zhejiang University(浙江大学), 2006.
- [20] HAO C W (郝成伟), WU B L (吴伯麟), LI J Y (李继彦). Influence of polyethylene glycol dispersants on preparing high purity ultrafine  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. *Materials Review (材料导报)*, 2007, (21): 163-167.
- [21] YANG H (杨合), HAN C (韩冲), LI Q W (李清伟), *et al.* Effect of baking temperature on photocatalytic properties of titanium calcium[J]. *Journal of Functional Materials (功能材料)*, 2010, 41(11): 1888-1891, 1895.
- [22] GAO L D (高立东). Synthesis and characterization of hollow titania and calcium titanate & investigation on their properties[D]. Beijing: University of Chemical Technology (北京化工大学), 2006.
- [23] DONG W X (董伟霞). Study on hydrothermal preparation, microstructure and properties of calcium titanium oxide nano/microstructures[D]. Hangzhou: Zhejiang University (浙江大学), 2013.
- [24] WANG D (王娣), LI B W (李步卫), AN H L (安华良), *et al.* MIL-100(Fe) catalyzed self-condensation of *n*-valeraldehyde[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(1): 94-100.
- [25] IDRIS H, KIM K S, BARTEAU M A. Carbon carbon bond formation *via* aldolization of acetaldehyde on single crystal and polycrystalline TiO<sub>2</sub> surfaces[J]. *Journal of Catalysis*, 1993, 139(1): 119-133.
- [26] ORDOMSKY V V, SUSHKEVICH V L, IVANOVA I I. Study of acetaldehyde condensation chemistry over magnesia and zirconia supported on silica[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2010, 333(1/2): 85-93.
- [27] ESSEHAITY A, ELHAIZ D, AMAN D, *et al.* Oxidative coupling of bio-alcohols mixture over hierarchically porous perovskite catalysts for sustainable acrolein production[J]. *RSC Advances*, 2021, 11(46): 28961-28972.
- [28] XING Y R, YAN B, YUAN Z F, *et al.* Mesoporous tantalum phosphates: Preparation, acidity and catalytic performance for xylose dehydration to produce furfural[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(64): 59081-59090.