



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113457737 B

(45) 授权公告日 2022.05.10

(21) 申请号 202110741962.2 *C07C 49/403* (2006.01)  
(22) 申请日 2021.06.30 *C07C 45/00* (2006.01)  
(65) 同一申请的已公布的文献号 *C01B 32/194* (2017.01)  
申请公布号 CN 113457737 A *C08F 292/00* (2006.01)  
(43) 申请公布日 2021.10.01 *C08F 220/06* (2006.01)  
(73) 专利权人 深圳齐锂纳米科技有限公司 *C08F 220/56* (2006.01)  
地址 518000 广东省深圳市龙岗区坪地街 *C08F 220/54* (2006.01)  
道高桥社区教育北路49号5A栋501 审查员 秦晨晨  
(72) 发明人 徐丽丽 徐山 刘志浩  
(74) 专利代理机构 深圳峰诚志合知识产权代理  
有限公司 44525  
专利代理师 李明香  
(51) Int. Cl.  
*B01J 31/06* (2006.01)  
*B01J 37/16* (2006.01)

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

一种双网络石墨烯水凝胶的催化加氢催化剂的制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种基于双网络石墨烯水凝胶的催化加氢催化剂的制备方法,先制备氨基化石墨烯,再用酰氯化多巴胺和5-己烯酰氯同时对氨基化石墨烯表面反应,再螯合氯化钯,得到表面含有钯离子和双键的石墨烯,其与丙烯酸,丙烯酰胺通过聚合得到第一层水凝胶网络,接着将其浸泡在海藻酸钠水溶液中,形成第二层水凝胶网络,用硼氢化钠还原得到催化剂。氯化钯与酰氯化多巴胺螯合,表面含有钯离子和双键的石墨烯中的双键可以与丙烯酸、丙烯酰胺中的双键发生烯反应,石墨烯提供吸附位点,海藻酸钠和聚丙烯酸钠有亲水基团,可以吸附苯酚,钯对苯酚进行催化加氢,将苯酚转化为环己酮,环己酮是疏水的,会从水凝胶的孔中移出,促进催化加氢的正向过程。

1. 一种基于双网络石墨烯水凝胶的催化加氢催化剂的制备方法,其特征在于,制备方案如下:

(a1) 将1-2g丙烯酰胺和1-2g丙烯酸单体以及0.2-0.25g的N,N'-亚甲基双丙烯酰胺的交联剂倒入乙二醇的水悬浮液中,并进行超声处理,然后将混合物溶解在1-1.5g的表面含有钨离子和双键的石墨烯的水溶液中,以0.1-0.2g过硫酸铵为引发剂,0.035-0.04g四甲基乙二胺为促进剂,并混合1-2min,液体混合物在60-65℃的真空烘箱中烘一夜,以完成聚合过程,得到自由基聚合方法制备的第一层网络;

(a2) 接着将其浸泡在天然阴离子聚合物海藻酸钠水溶液中,形成第二层网络;

(a3) 用硼氢化钠还原,得到一种基于双网络石墨烯水凝胶的催化加氢催化剂;

其中,所述表面含有钨离子和双键的石墨烯的制备方法为:质量为1-2g的酰氯化多巴胺和质量1-2g的5-己烯酰氯同时对质量2-4g的氨基化石墨烯表面反应,再螯合质量1-2g的氯化钨,得到表面含有钨离子和双键的石墨烯。

2. 一种根据权利要求1所述的催化加氢催化剂的制备方法,其特征在于,所述氨基化石墨烯的制备方法:

(b1)、先用Hummers法制备氧化石墨烯,将氧化石墨烯进行超声处理1h,然后添加3.0mol/L NaOH溶液超声处理3h后,加入1.0mol/L的HCl溶液进行中和,然后将溶液离心并洗涤;

(b2)、向(b1)中加入超纯水和乙二胺,并进行超声处理5min,超声时加入1-(3-(二甲氨基)丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐,持续超声30min;再加入1-(3-(二甲氨基)丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐进行搅拌12h;以一定速度离心后,将上清液用超纯水透析,得到氨基化石墨烯。

3. 一种根据权利要求2所述的催化加氢催化剂的制备方法,其特征在于,所述氨基化石墨烯的制备方法(b1)过程中氧化石墨烯的质量是20-25mg,3.0mol/L NaOH溶液的质量是10-15mg,离心转速是10000-11000rpm,离心时间是25-30min;制备方法(b2)过程中超纯水的质量是60-65mg,乙二胺的质量是0.5-0.6mg,超声时加入1-(3-(二甲氨基)丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐的质量是0.95-1g,超声30min后再加入1-(3-(二甲氨基)丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐的质量是3.8-4g,离心转速是2000-2500rpm,离心时间是25-30min,透析时间是24-28h。

## 一种双网络石墨烯水凝胶的催化加氢催化剂的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及催化剂的技术领域,具体涉及一种双网络石墨烯水凝胶的催化加氢催化剂的制备方法。

### 背景技术

[0002] 洗煤厂、炼焦厂、有色金属冶炼厂、造纸厂、纺织厂产生的污水中都会含有大量的有机污染物如酚类等。苯酚是最具代表性的酚类污染物之一,工业含苯酚废水的大量排放对周围环境造成严重污染,影响我国经济的可持续发展,并严重危害人类及其他生物的生存。苯酚毒性剧烈、刺激性强,对人体危害巨大,在自然条件下难以降解。

[0003] 环己酮是一种重要的精细化学品,主要用于生产己内酰胺和己二酸,这两种产品分别是尼龙-6和尼龙-66的前体。除了用于制备酰胺,环己酮还被用作有机溶剂和制备精细化学品。环己酮的工业制备法一般有三种:环己烷氧化法、环己烯水合法和苯酚加氢法。其中苯酚加氢法生产的环己酮质量较好,操作简便,能耗低,由苯酚加氢制备环己酮其关键在于催化剂,开发在水相或烷烃相能够作用的廉价、高效催化体系是非常重要的。

[0004] 中国专利公开号为CN103965033A的专利公开了一种催化苯酚选择性加氢制备环己酮的方法,采用Pd/C-杂多酸复合催化体系为催化剂,在Pd/C与杂多酸质量比为1:0.1-1:20,苯酚与复合催化体系质量比为50:3-100:1,苯酚质量1-5倍的溶剂,反应温度40-100℃,氢气压力0.5-2.0MPa的条件下反应1.0-4.0h制备出环己酮。但是该材料的催化活性和选择性不高。

### 发明内容

[0005] (一)解决的技术问题

[0006] 本发明的目的是提供一种双网络石墨烯水凝胶的催化加氢催化剂的制备方法,解决传统材料在苯酚选择性加氢制备环己酮时的催化活性和选择性不高的问题。

[0007] (二)技术方案

[0008] 基于此,本发明提供的第一个发明点是:

[0009] 双网络石墨烯水凝胶的催化加氢催化剂的制备方法:

[0010] (a1) 表面含有钨离子和双键的石墨烯和丙烯酸,丙烯酰胺聚合得到第一层网络。

[0011] (a2) 接着将其浸泡在天然阴离子聚合物水溶液中,形成第二层网络。

[0012] (a3) 用硼氢化钠还原,得到一种基于双网络石墨烯水凝胶的催化加氢催化剂。

[0013] 优选的,(a1)是通过自由基聚合方法制备的第一层网络,将1-2g丙烯酰胺和1-2g丙烯酸的单体以及0.2-0.25g的N,N'-亚甲基双丙烯酰胺的交联剂倒入乙二醇的水悬浮液中,并进行超声处理,然后将混合物溶解在1-1.5g的表面含有钨离子和双键的石墨烯的水溶液中,以0.1-0.2g过硫酸铵为引发剂,0.035-0.04g四甲基乙二胺为促进剂,并混合1-2min,液体混合物在60-65℃的真空烘箱中烘一夜,以完成聚合过程。

[0014] 优选的,(a2)的天然阴离子聚合物水溶液指的是海藻酸钠溶液。

[0015] 基于第一个发明点,本发明提供第二个发明点:

[0016] 表面含有钡离子和双键的石墨烯的制备:酰氯化多巴胺和5-己烯酰氯同时对氨基化石墨烯表面反应,再螯合氯化钡,得到表面含有钡离子和双键的石墨烯。

[0017] 优选的,所述的酰氯化多巴胺的质量是1-2g,5-己烯酰氯的质量是1-2g,氨基化石墨烯的质量是2-4g,氯化钡的质量是1-2g。

[0018] 基于第二个发明点,本发明提供第三个发明点:

[0019] 氨基化石墨烯的制备:

[0020] (b1) 先用Hummers法制备氧化石墨烯,将氧化石墨烯进行超声处理1h,然后添加3.0mol/L NaOH溶液超声处理3h后,加入1.0mol/L的HCl溶液进行中和,然后将溶液离心并洗涤。

[0021] (b2) 向(b1)中加入超纯水和乙二胺,并进行超声处理5min,超声时加入1-(3-(二甲氨基)丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐,持续超声30min。再加入1-(3-(二甲氨基)丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐进行搅拌12h。以一定速度离心后,将上清液用超纯水透析,得到氨基化石墨烯。

[0022] 优选的,所述的(b1)中4.0mg/mL氧化石墨烯的质量是20-25mg,3.0mol/L NaOH溶液的质量是10-15mg,离心转速是10000-11000rpm,离心时间是25-30min。

[0023] 优选的,所述的(b2)中超纯水的质量是60-65mg,乙二胺的质量是0.5-0.6mg,第一次添加1-(3-(二甲氨基)丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐的质量是0.95-1g,第二次添加1-(3-(二甲氨基)丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐的质量是3.8-4g,离心转速是2000-2500rpm,离心时间是25-30min,透析时间是24-28h。

[0024] 本发明的有益效果是:

[0025] (1) 该一种双网络石墨烯水凝胶的催化加氢催化剂,先制备出氨基化石墨烯,再用酰氯化多巴胺和5-己烯酰氯同时对氨基化石墨烯表面反应,再螯合氯化钡,得到表面含有钡离子和双键的石墨烯,表面含有钡离子和双键的石墨烯和丙烯酸,丙烯酰胺通过聚合得到第一层水凝胶网络,接着将其浸泡在海藻酸钠水溶液中,形成第二层水凝胶网络,最后用硼氢化钠还原出钡原子,得到一种基于双网络石墨烯水凝胶的催化加氢催化剂。

[0026] (2) 该一种双网络石墨烯水凝胶的催化加氢催化剂,氯化钡与酰氯化多巴胺螯合,表面含有钡离子和双键的石墨烯中的双键可以与丙烯酸、丙烯酰胺中的双键发生烯反应,通过化学接枝的作用形成水凝胶网络,石墨烯可以很好的分散在水凝胶网络中,石墨烯提高很多的孔道吸附位点,钡纳米颗粒螯合在双层水凝胶网络中,海藻酸钠和聚丙烯酸钠表面存在丰富的亲水基团,这些亲水基团通过氢键作用使苯酚以非平面形式靠近钡纳米颗粒的表面,有强氢键相互作用的苯酚在水凝胶的孔中富集,钡对苯酚进行催化加氢,将苯酚转化为环己酮,而环己酮是疏水性的,不断地从水凝胶的孔中移出,水凝胶又可以吸附苯酚,可以加速催化加氢的正向过程。

[0027] 下面结合具体实施方式对本发明做进一步说明,以下实施例旨在说明本发明而不是对本发明的进一步限定。以下实施例中所用的技术手段为本领域技术人员所熟知的常规手段,所有原料均为通用材料。

[0028] 实施例1

[0029] 氨基化石墨烯的制备:

[0030] (b1) 先用Hummers法制备氧化石墨烯,将20mg氧化石墨烯进行超声处理1h,然后添加10mg的3.0mol/L NaOH溶液超声处理3h后,加入1.0mol/L的HCl溶液进行中和,然后将溶液离心并洗涤,离心转速是10000rpm,离心时间是25min。

[0031] (b2) 向(b1)中加入60mg的超纯水和0.5mg的乙二胺,并进行超声处理5min,超声时加入0.95g 1-(3-(二甲氨基)丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐,持续超声30min。再加入3.8g 1-(3-(二甲氨基)丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐进行搅拌12h。进行离心,离心的转速2000rpm,离心的时间是25min,将上清液用超纯水透析,透析时间是24h,得到氨基化石墨烯。

[0032] 表面含有钡离子和双键的石墨烯的制备:1g酰氯化多巴胺和1g 5-己烯酰氯同时与2g的氨基化石墨烯反应,再螯合1g氯化钡,得到表面含有钡离子和双键的石墨烯。

[0033] 双网络石墨烯水凝胶的催化加氢催化剂的制备方法:

[0034] (a1) 自由基聚合方法制备的第一层网络:将1g丙烯酰胺和1g丙烯酸的单体以及0.2g的N,N'-亚甲基双丙烯酰胺倒入乙二醇的水悬浮液中,并进行超声处理,然后将混合物溶解在1g的表面含有钡离子和双键的石墨烯的水溶液中,以0.1g过硫酸铵为引发剂,0.035g四甲基乙二胺为促进剂,并混合1min,液体混合物在60℃的真空烘箱中烘一夜,以完成聚合过程。

[0035] (a2) 接着将其浸泡在海藻酸钠溶液中,形成第二层网络。

[0036] (a3) 用硼氢化钠还原,得到一种基于双网络石墨烯水凝胶的催化加氢催化剂。

[0037] 实施例2

[0038] 氨基化石墨烯的制备:

[0039] (b1) 先用Hummers法制备氧化石墨烯,将21mg氧化石墨烯进行超声处理1h,然后添加11mg的3.0mol/L NaOH溶液超声处理3h后,加入1.0mol/L的HCl溶液进行中和,然后将溶液离心并洗涤,离心转速是10500rpm,离心时间是26min。

[0040] (b2) 向(b1)中加入61mg的超纯水和0.52mg的乙二胺,并进行超声处理5min,超声时加入0.96g的1-(3-(二甲氨基)丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐,持续超声30min。再加入3.85g 1-(3-(二甲氨基)丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐进行搅拌12h。进行离心,离心的转速2100rpm,离心的时间是26min,将上清液用超纯水透析,透析时间是25h,得到氨基化石墨烯。

[0041] 表面含有钡离子和双键的石墨烯的制备:1.2g酰氯化多巴胺和1.2g 5-己烯酰氯同时与2.2g的氨基化石墨烯反应,再螯合1.2g氯化钡,得到表面含有钡离子和双键的石墨烯。

[0042] 双网络石墨烯水凝胶的催化加氢催化剂的制备方法:

[0043] (a1) 自由基聚合方法制备的第一层网络:将1.2g丙烯酰胺和1.2g丙烯酸的单体以及0.21g的N,N'-亚甲基双丙烯酰胺倒入乙二醇的水悬浮液中,并进行超声处理,然后将混合物溶解在1.1g的表面含有钡离子和双键的石墨烯的水溶液中,以0.12g过硫酸铵为引发剂,0.036g四甲基乙二胺为促进剂,并混合1.2min,液体混合物在62℃的真空烘箱中烘一夜,以完成聚合过程。

[0044] (a2) 接着将其浸泡在海藻酸钠溶液中,形成第二层网络。

[0045] (a3) 用硼氢化钠还原,得到一种基于双网络石墨烯水凝胶的催化加氢催化剂。

[0046] 实施例3

[0047] 氨基化石墨烯的制备:

[0048] (b1) 先用Hummers法制备氧化石墨烯,将22mg氧化石墨烯进行超声处理1h,然后添加12mg的3.0mol/L NaOH溶液超声处理3h后,加入1.0mol/L的HCl溶液进行中和,然后将溶液离心并洗涤,离心转速是10500rpm,离心时间是27min。

[0049] (b2) 向(b1)中加入62mg的超纯水和0.54mg的乙二胺,并进行超声处理5min,超声时加入0.97g的1-(3-(二甲氨基)丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐,持续超声30min。再加入3.86g 1-(3-(二甲氨基)丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐进行搅拌12h。进行离心,离心的转速2200rpm,离心的时间是27min,将上清液用超纯水透析,透析时间是26h,得到氨基化石墨烯。

[0050] 表面含有钡离子和双键的石墨烯的制备:1.4g酰氯化多巴胺和1.4g 5-己烯酰氯同时与2.4g的氨基化石墨烯反应,再螯合1.4g氯化钡,得到表面含有钡离子和双键的石墨烯。

[0051] 双网络石墨烯水凝胶的催化加氢催化剂的制备方法:

[0052] (a1) 自由基聚合方法制备的第一层网络:将1.4g丙烯酰胺和1.4g丙烯酸的单体以及0.22g的N,N'-亚甲基双丙烯酰胺倒入乙二醇的水悬浮液中,并进行超声处理,然后将混合物溶解在1.2g的表面含有钡离子和双键的石墨烯的水溶液中,以0.13g过硫酸铵为引发剂,0.037g四甲基乙二胺为促进剂,并混合1.4min,液体混合物在63℃的真空烘箱中烘一夜,以完成聚合过程。

[0053] (a2) 接着将其浸泡在海藻酸钠溶液中,形成第二层网络。

[0054] (a3) 用硼氢化钠还原,得到一种基于双网络石墨烯水凝胶的催化加氢催化剂。

[0055] 实施例4

[0056] 氨基化石墨烯的制备:

[0057] (b1) 先用Hummers法制备氧化石墨烯,将25mg氧化石墨烯进行超声处理1h,然后添加15mg的3.0mol/L NaOH溶液超声处理3h后,加入1.0mol/L的HCl溶液进行中和,然后将溶液离心并洗涤,离心转速是11000rpm,离心时间是30min。

[0058] (b2) 向(b1)中加入65mg的超纯水和0.6mg的乙二胺,并进行超声处理5min,超声时加入0.98g的1-(3-(二甲氨基)丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐,持续超声30min。再加入3.87g 1-(3-(二甲氨基)丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐进行搅拌12h。进行离心,离心的转速2500rpm,离心的时间是28min,将上清液用超纯水透析,透析时间是28h,得到氨基化石墨烯。

[0059] 表面含有钡离子和双键的石墨烯的制备:1.5g酰氯化多巴胺和1.5g 5-己烯酰氯同时与2.5g的氨基化石墨烯反应,再螯合1.5g氯化钡,得到表面含有钡离子和双键的石墨烯。

[0060] 双网络石墨烯水凝胶的催化加氢催化剂的制备方法:

[0061] (a1) 自由基聚合方法制备的第一层网络:将1.5g丙烯酰胺和1.5g丙烯酸的单体以及0.25g的N,N'-亚甲基双丙烯酰胺倒入乙二醇的水悬浮液中,并进行超声处理,然后将混合物溶解在1.5g的表面含有钡离子和双键的石墨烯的水溶液中,以0.15g过硫酸铵为引发剂,0.038g四甲基乙二胺为促进剂,并混合1.5min,液体混合物在65℃的真空烘箱中烘一

夜,以完成聚合过程。

[0062] (a2)接着将其浸泡在海藻酸钠溶液中,形成第二层网络。

[0063] (a3)用硼氢化钠还原,得到一种基于双网络石墨烯水凝胶的催化加氢催化剂。

[0064] 对比例1

[0065] 氨基化石墨烯的制备:

[0066] (b1)先用Hummers法制备氧化石墨烯,将20mg氧化石墨烯进行超声处理1h,然后添加10mg的3.0mol/L NaOH溶液超声处理3h后,加入1.0mol/L的HCl溶液进行中和,然后将溶液离心并洗涤,离心转速是10000rpm,离心时间是25min。

[0067] (b2)向(b1)中加入60mg的超纯水和0.5mg的乙二胺,并进行超声处理5min,超声时加入0.95g 1-(3-(二甲氨基)丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐,持续超声30min。再加入3.8g 1-(3-(二甲氨基)丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐进行搅拌12h。进行离心,离心的转速2000rpm,离心的时间是25min,将上清液用超纯水透析,透析时间是24h,得到氨基化石墨烯。

[0068] 催化加氢催化剂的制备方法:

[0069] (a1)自由基聚合方法制备的第一层网络:将1g丙烯酰胺和1g丙烯酸单体以及0.2g的N,N'-亚甲基双丙烯酰胺倒入乙二醇的水悬浮液中,并进行超声处理,然后将混合物溶解在1g的氨基化石墨烯的水溶液中,以0.1g过硫酸铵为引发剂,0.035g四甲基乙二胺为促进剂,并混合1min,液体混合物在60℃的真空烘箱中烘一夜,以完成聚合过程。

[0070] (a2)接着将其浸泡在海藻酸钠溶液中,形成第二层网络。

[0071] (a3)用硼氢化钠还原,得到一种基于双网络石墨烯水凝胶的催化剂。

[0072] 对比例2

[0073] 氨基化石墨烯的制备:

[0074] (b1)先用Hummers法制备氧化石墨烯,将20mg氧化石墨烯进行超声处理1h,然后添加10mg的3.0mol/L NaOH溶液超声处理3h后,加入1.0mol/L的HCl溶液进行中和,然后将溶液离心并洗涤,离心转速是10000rpm,离心时间是25min。

[0075] (b2)向(b1)中加入60mg的超纯水和0.5mg的乙二胺,并进行超声处理5min,超声时加入0.95g 1-(3-(二甲氨基)丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐,持续超声30min。再加入3.8g 1-(3-(二甲氨基)丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐进行搅拌12h。进行离心,离心的转速2000rpm,离心的时间是25min,将上清液用超纯水透析,透析时间是24h,得到氨基化石墨烯。

[0076] 表面含有钡离子和双键的石墨烯的制备:1g酰氯化多巴胺和1g 5-己烯酰氯同时与2g的氨基化石墨烯反应,再螯合1g氯化钡,得到表面含有钡离子和双键的石墨烯。

[0077] 石墨烯水凝胶的催化加氢催化剂的制备方法:

[0078] 自由基聚合方法制备的一层网络:将1g丙烯酰胺和1g丙烯酸的单体以及0.2g的N,N'-亚甲基双丙烯酰胺倒入乙二醇的水悬浮液中,并进行超声处理,然后将混合物溶解在1g的表面含有钡离子和双键的石墨烯的水溶液中,以0.1g过硫酸铵为引发剂,0.035g四甲基乙二胺为促进剂,并混合1min,液体混合物在60℃的真空烘箱中烘一夜,以完成聚合过程。用硼氢化钠还原,得到一种基于单网络石墨烯水凝胶的催化加氢催化剂。

[0079] 测试方法为:在10ml的反应试管中加入0.0188g苯酚、50mg双网络石墨烯水凝胶的

催化加氢催化剂,加入3ml的纯净水,连接常压的氢气球,加热到25℃,搅拌条件下,反应15个小时后,冷却、放气、过滤,使催化剂与反应液分离,反应液用甲醇稀释后,用气相色谱分析。气相色谱条件如下:GC1690气相色谱,FID检测器,毛细管色谱柱(Innowax,30m×0.250mm×0.25μm),采取程序升温,起始柱温为80℃,以10℃/min的升温速率升至250℃保持5分钟。载气为99.99%的高纯N<sub>2</sub>,流速为1ml/min。三次重复实验的气相色谱分析结果如表1所示,催化剂回收后,对苯酚继续进行催化加氢测试催化剂的循环稳定性,结果如表1所示:

[0080] 表一

催化剂	苯酚转化率 /%	环己酮选择 性/%	环己醇选择 性/%	循环使用 20次后的 环己酮选 择性/%	循环使用 20次后的 环己醇选 择性/%
实施例 1	100	99.84	0.16	99.80	0.20
实施例 2	100	99.85	0.15	99.81	0.19
实施例 3	100	99.87	0.13	99.83	0.17
实施例 4	100	99.89	0.11	99.86	0.14
对比例 1	8	8	/	5	/
对比例 2	97	99.10	0.90	99.01	0.99

[0082] 结果分析:由实施例1-4可以得知,随着表面含有钪离子和双键的石墨烯的量增大,环己酮的选择性越来越高。可能是因为表面含有钪离子和双键的石墨烯中的双键可以与丙烯酸、丙烯酰胺中的双键发生烯反应,通过化学接枝的作用形成水凝胶网络,石墨烯可以很好的分散在水凝胶网络中,石墨烯提高孔道吸附位点越多,对苯酚吸附量越大,钪离子催化性能越高。丙烯酰胺和丙烯酸的量越大,对苯酚吸附量越大,因为表面存在丰富的亲水基团,这些亲水基团通过氢键作用使苯酚以非平面形式靠近钪纳米颗粒的表面,有强氢键相互作用的苯酚在水凝胶的孔中富集,钪离子催化性能越高,使得环己酮的选择性越来越高。

[0083] 对比例1中的石墨烯是混合进聚合物中的,没有接枝,所以分散性很差,会团聚,并且没有引入钪离子,对环己酮的选择性很差。对比例2没有进行第二次网络浸泡,仅仅是单层网络,孔道变少,亲水性不够,吸附的苯酚量有所减少,从而导致钪离子催化性能有所下降,使得环己酮的选择性有所降低。

[0084] 催化剂回收利用20次后,对苯酚进行催化加氢测试,对环己酮的选择性依然很高,说明催化剂的性能很稳定。

[0085] 最后应说明的是:以上实施例仅用以说明本发明而并非限制本发明所描述的技术方案;本领域的普通技术人员应当理解,仍然可以对本发明进行修改或等同替换;而一切不

---

脱离本发明的精神和范围的技术方案及其改进,其均应涵盖在本发明的权利要求范围中。