

Pt/WO₃-TiO₂/ZrO₂-Al₂O₃ 甘油加氢体系中 Al₂O₃ 的双功能作用

陈德君¹, 张可航¹, 朱志荣², 周文斌³, 吴鹏¹, 关业军^{1*}

(1. 华东师范大学 绿色化学与化工过程绿色化重点实验室, 上海 200062; 2. 同济大学 化学科学与工程学院, 上海 200092; 3. 浙江镇洋发展股份有限公司, 浙江 宁波 315204)

摘要: 考察了 WO₃-TiO₂/ZrO₂-Al₂O₃ 四元氧化物中 ZrO₂ 与 Al₂O₃ 质量比对 Pt/WO₃-TiO₂/ZrO₂-Al₂O₃ 体系催化质量分数 30% 甘油水溶液氢解制备 1,3-丙二醇性能的影响, 揭示了 Al₂O₃ 在四元氧化物体系中的双功能作用。采用 N₂ 物理吸附-脱附、XRD、CO 吸附 FTIR、吡啶吸附 FTIR、TEM、H₂-TPR 对制备的催化剂进行了表征。结果表明, Al₂O₃ 的掺入量直接影响到制备过程中 WO_x、ZrO₂、TiO₂ 氧化物的晶相结构, 进而影响到负载 Pt 纳米粒子与载体的相互作用。在固定床反应器中, Pt/WO₃-TiO₂/ZrO₂-Al₂O₃ 催化剂 (Pt 理论负载量为载体 WO₃-TiO₂/ZrO₂-Al₂O₃ 质量的 2%) 上甘油的转化率随着 ZrO₂ 与 Al₂O₃ 质量比的升高而逐渐降低, 当 $m(\text{ZrO}_2) : m(\text{Al}_2\text{O}_3) = 9 : 1$ 时, 制备的催化剂催化活性最高, 甘油的转化率为 39.0%, 1,3-丙二醇选择性为 49.0%。

关键词: 氧化锆; 氧化铝; 甘油氢解; 1,3-丙二醇; 催化技术

中图分类号: O643.36; TQ223.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 10-2078-08

Bifunctional role of Al₂O₃ in Pt/WO₃-TiO₂/ZrO₂-Al₂O₃ catalyst for hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol

CHEN Dejun¹, ZHANG Kehang¹, ZHU Zhirong², ZHOU Wenbin³,
WU Peng¹, GUAN Yejun^{1*}

(1. Shanghai Key Laboratory of Green Chemistry and Chemical Processes, East China Normal University, Shanghai 200062, China; 2. School of Chemical Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 3. Zhejiang Oceanking Development Co., Ltd., Ningbo 315204, Zhejiang, China)

Abstract: The influence of ZrO₂ and Al₂O₃ mass ratio in WO₃-TiO₂/ZrO₂-Al₂O₃ quaternary oxide system on the catalytic performance of Pt/WO₃-TiO₂/ZrO₂-Al₂O₃ for the hydrogenolysis of aqueous glycerol solution with a mass fraction of 30% to 1,3-propanediol was investigated, which further revealed the bifunctional role of Al₂O₃. The obtained catalysts were characterized by N₂ physical adsorption-desorption, XRD, CO-FTIR, pyridine-FTIR, TEM and H₂-TPR. The results suggested that Al₂O₃ addition into the four-component oxides favored the dispersion of tetragonal phase ZrO₂ leading to strong metal-support interactions between highly dispersed Pt nanoparticles and monoclinic phase WO₃, which contributed to the formation of Brønsted acid sites and thus boosted the selectivity toward 1,3-propanediol. When $m(\text{ZrO}_2) : m(\text{Al}_2\text{O}_3) = 9 : 1$, the Pt/WO₃-TiO₂/ZrO₂-Al₂O₃ catalyst (Pt theoretical loading is 2% mass of carrier WO₃-TiO₂/ZrO₂-Al₂O₃) showed a 39.0% glycerol conversion rate and 49.0% 1,3-propanediol selectivity in a fixed-bed reactor.

Key words: zirconia; alumina; glycerol hydrogenolysis; 1,3-propanediol; catalysis technology

收稿日期: 2022-01-26; 定用日期: 2022-04-26; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220098

基金项目: 国家自然科学基金 (22172050)

作者简介: 陈德君 (1996—), 男, 硕士生, E-mail: 823758552@qq.com。联系人: 关业军 (1979—), 男, 教授, E-mail: yjguan@chem.ecnu.edu.cn。

将甘油 (GLY) 选择性氢解来制备 1,3-丙二醇 (1,3-PDO) 可将生物柴油的副产物甘油转化为高附加值的 1,3-PDO, 后者是制备聚对苯二甲酸丙二醇酯的重要中间体^[1-5]。该过程是一个典型的生物质资源高值化利用的绿色化学反应过程, 其关键步骤在于多元醇中 C—OH 键的选择性断裂。由于甘油分子自身的空间位阻和不利的热力学因素影响^[6-7], 采用高浓度甘油水溶液的氢解来制备 1,3-PDO 存在巨大挑战。目前, 报道的催化剂主要有 Pt-W 和 Ir-Re 两个体系^[8-11]。其中, Pt-W 体系是将 Pt 和 WO_x 高度分散在以 ZrO₂、Al₂O₃ 或介孔 SiO₂ 为代表的氧化物上来实现催化过程^[12-15]。目前, 甘油氢解反应主要分为釜式加氢及固定床加氢两类, 反应液质量分数通常介于 10%~30% 之间。在釜式反应中, 甘油的转化率最高可达到 100%, 选择性可达 68%, 但甘油质量分数仅为 3%^[12]。最近, CHENG 等^[13]利用介孔 SiO₂ 泡沫作为载体, 以质量分数为 30% 的甘油水溶液为原料, 在反应釜中获得的 1,3-PDO 的选择性达到了 66%。在固定床反应器中, 甘油的转化率与 1,3-PDO 选择性存在“跷跷板”效应。在质量分数为 10% 的甘油水溶液中, 1,3-PDO 单程收率可达到 42%^[15]。由于甘油水溶液黏度随着浓度的增加明显升高, 高黏度可能抑制产物二醇分子的扩散, 使其选择性下降。此外, 低浓度甘油转化也带来了巨大的能耗。因此, 高浓度甘油水溶液的高效氢解仍然是一项具有挑战性的工作。

Pt-WO_x 体系的催化性能与氧化物组成有着密切关系。然而常用的载体 ZrO₂ 价格昂贵, 在水热体系下易于粉化。因此, 该催化剂仍未获得工业化应用。作为一种重要的黏结剂组分, Al₂O₃ 的加入有望改善催化剂的结构性能, 但 Al₂O₃ 组分对高浓度甘油水溶液氢解反应性能的影响仍不明确。部分研究表明, Al₂O₃ 负载 Pt-WO_x 体系表现出优异的 1,3-PDO 选择性^[12,15]。然而, LIANG 等^[14]和 LI 等^[16]发现, Al₂O₃ 的引入更有利于 1,2-PDO 及正丙醇的生成。LI 等^[16]研究了不同 Zr/Al 物质的量比的 Zr/Al 混合氧化物通过浸渍法负载 Pt 用于甘油选择性氢解制备正丙醇, 结果表明, 载体上的 Zr/Al 物质的量比对材料的尺寸、Pt 粒径和酸中心的性质都有显著影响。Al₂O₃ 是工业催化剂中常用的黏结剂, 其对 Pt-WO_x 体系未来的工业应用至关重要。近年来诸多研究表明, Al₂O₃ 中不饱和五配位 Al³⁺ 有利于稳定 Pt 纳米团簇。ZHANG 等^[17]研究发现, 将 Pt 原子植入介孔 Al₂O₃ 后, Pt 原子可与不饱和五配位 Al³⁺ 发生强相互作用, 显著提高催化活性。ZHAO 等^[18]研究了 Pt-O-Al 高熵氧化物体系的催化活性, 结果表明, Al₂O₃ 的引入不仅增加了表面酸性位点, 且促进了 Pt 的分散。因此, 在催化体系中引入 Al₂O₃ 能起

到稳定 Pt 纳米粒子的作用。XI 等^[19]报道了一种 TiO₂ 促进的 Pt-WO₃-TiO₂/ZrO₂ 催化体系, 其中, TiO₂ 提高了 Pt 与载体的相互作用, 催化剂对质量分数为 50% 的甘油水溶液进行加氢转化, 在空速为 0.257 h⁻¹ 下, 1,3-PDO 收率达到了最高, 为 25%, 在高质量分数甘油水溶液转化中取得了较大进展。然而, 该催化剂制备过程需要使用昂贵的异丙醇锆, 且 Pt 催化剂在运行 15 h 后出现失活现象^[19]。

本文拟以廉价的 ZrOCl₂·8H₂O 为原料, 引入适量黏结剂 Al₂O₃, 调控载体 ZrO₂ 与 Al₂O₃ 的质量比来探究 Pt/WO₃-TiO₂/ZrO₂-Al₂O₃ 催化体系对甘油氢解制 1,3-PDO 催化性能的影响。揭示 Al₂O₃ 组分在调控 Pt 纳米粒子尺寸及改善催化剂水热稳定性方面的作用, 以期开发既具有高催化活性又具有良好黏结性能的负载 Pt 催化剂提供理论支撑。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

无水乙醇、无水乙酸、AlCl₃·6H₂O、甘油 (质量分数 99.5%), AR, 国药集团化学试剂有限公司; ZrOCl₂·8H₂O, 上海麦克林生化科技有限公司; 磷钨酸水合物, 上海迈瑞尔化学技术有限公司; 聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷三嵌段共聚物 (P123), 西格玛奥德里奇 (上海) 贸易有限公司; 钛酸四丁酯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

GC7900 型气相色谱仪, 上海天美科学仪器有限公司; 台式高压反应评价装置, 天津市鹏翔科技有限公司; Ultima IV 型 X 射线衍射仪 (XRD), 日本理学公司; Tecnai G2 F30 型透射电子显微镜 (TEM), ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS), Nicolite iS 50 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; BELSORP-Max 型物理吸附仪, 日本麦奇克拜尔有限公司; Micromeritics AutoChem II 2920 型程序升温分析仪, 美国麦克默瑞提克 (上海) 仪器有限公司; 原位红外真空反应池, 厦门托斯仪器开发公司。

1.2 催化剂的制备

WO₃-TiO₂/ZrO₂-Al₂O₃ 复合氧化物 (载体) 的制备按照文献^[19]的方法进行。向 500 mL 圆底烧瓶中分别加入 10.0 g P123、100 mL 无水乙醇和 5 mL 无水乙酸, 室温下搅拌至 P123 完全溶解, 得到溶液 A。将 3.1 g 磷钨酸水合物溶于 15 mL 无水乙醇中, 得到溶液 B。将溶液 B 加入到溶液 A 中并混合均匀得到溶液 C。分别称取不同质量的 ZrOCl₂·8H₂O 和 AlCl₃·6H₂O (以 ZrO₂ 与 Al₂O₃ 的质量比为 9:1 为例, ZrOCl₂·8H₂O 用量为 43.54 g, AlCl₃·6H₂O 用量为 8.76 g), 并溶于 100 mL 无水乙醇和 5 mL 无水乙酸

的混合液中, 将其转移到溶液 C 中搅拌得到混合溶液 D。接着向混合溶液 D 中加入 15 mL 钛酸四丁酯。最后将所得总混合溶液在 80 °C 下加热搅拌 24 h, 待溶剂完全蒸发后, 将所得溶胶状物质在 100 °C 下干燥 4 h。最后, 将其置于马弗炉以 10 °C/min 升温至 600 °C, 并煅烧 4 h, 即得载体 $\text{WO}_3\text{-TiO}_2/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。本文保持 $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 含量固定, 改变 ZrO_2 与 Al_2O_3 质量比 (简称为 Zr-Al 质量比) 来制备载体, 并以 Zr-Al 质量比来命名, 如 $m(\text{ZrO}_2) : m(\text{Al}_2\text{O}_3) = a : b$ 时, 简称为 $\text{WO}_3\text{-TiO}_2/\text{Zr-Al-}a/b$ 。

负载 Pt 的催化剂采用等体积浸渍法制备。将 6.64 g 载体 $\text{WO}_3\text{-TiO}_2/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 置于表面皿中, 向其中加入 1.82 mL H_2PtCl_6 溶液 (该溶液中 Pt 的质量浓度为 0.075 g/mL), Pt 的理论负载量 (以载体的质量计, 下同) 均为 2%, 待均匀混合后在 100 °C 下干燥 4 h。最后, 将干燥后的样品在 400 °C 下煅烧 4 h, 得到 $\text{Pt}/\text{WO}_3\text{-TiO}_2/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 负载 Pt 的不同 Zr-Al 质量比的催化剂记为 $\text{Pt}/\text{WO}_3\text{-TiO}_2/\text{Zr-Al-}a/b$ 。

1.3 催化剂表征

采用 X 射线衍射仪分析不同催化剂样品的结构及其物相组成, $\text{Cu K}\alpha$ 作为射线源 ($\lambda=0.15405$), 其管电压为 35 kV, 管电流为 25 mA, 单色器为石墨, 扫描速率为 30 (°)/min, 扫描范围 5°~80°。

采用透射电子显微镜观察不同催化剂样品的表面形貌和粒径分布, 工作电压 300 kV。

采用物理吸附仪测定不同催化剂的比表面积及孔结构。将样品在 150 °C 下真空活化 2 h 后降温至液氮温度测定 N_2 吸附-脱附曲线, 通过 BET 方程计算样品的比表面积。

采用程序升温分析仪表征催化剂的还原性能。将 50 mg 催化剂在 150 °C 下以高纯 He (流速 25 mL/min) 预处理 0.5 h 后降温至 30 °C。接着以体积分数为 10% 的 H_2/He 混合气 (H_2 占混合气体总体积的 10%, 下同, 流速 30 mL/min) 进行还原, 升温速率为 10 °C/min, 测温范围为 30~700 °C。

采用程序升温分析仪通过 NH_3 吸附-脱附表征催化剂的酸性。样品用量为 300 mg, 样品在高纯 He 下以 10 °C/min 的升温速率升至 150 °C 并保持 20 min。然后在 He 的吹扫下降至室温, 随后将气氛切换为 NH_3/He 混合气 (NH_3 占混合气体总体积的 10%, 流速 30 mL/min) 并保持 30 min。待 NH_3 吸附至饱和后, 再以高纯 He 吹扫 (流速为 50 mL/min) 30 min 除去催化剂表面物理吸附的 NH_3 , 最后以 1 °C/min 的速率升温至 500 °C 进行程序升温脱附。 NH_3 脱附用热导检测器 (TCD) 在线检测。

采用傅里叶变换红外光谱仪表征催化剂 Pt 纳米粒子电子性能及表面酸性。称取 9~12 mg 催化剂制成直径约 11 mm 的自撑片, 室温下, N_2 吹扫 30 min

后, 开 H_2 阀, 程序升温至 250 °C, 采集背景数据, 随后降温至 60 °C, 在 H_2 下采集背景数据, 关闭 H_2 阀后再打开 CO 阀, 催化剂吸附 CO , 共吸附 15 min, 分别在第 1、4、7、10、15 min 进行吸附数据采集, 随后关 CO 阀, 并用 N_2 对样品进行吹扫, 分别记录第 1、4、7、10、15 min 的脱附数据。最后将第 15 min 的脱附谱图与 60 °C H_2 下的背景谱图作差谱, 得到最终数据。波数范围为 4000~400 cm^{-1} 。吡啶吸附红外光谱实验同上。

1.4 催化剂评价

甘油氢解反应在固定床反应器中进行。取 3.6 g 催化剂置于反应管恒温区, 在 250 °C、 H_2 (5 MPa, 30 mL/min) 中活化 1 h, 随后降温至 140 °C 进行反应。甘油水溶液 (质量分数为 30%) 进样速率为 1.8 mL/min; H_2 流速为 60 mL/min, 反应压力 5 MPa, 间隔 6~24 h 取样。产物用气相色谱仪进行分析, 其中色谱柱型号为 DM-5 (长度为 50 m, 内径为 0.53 mm, 膜厚为 0.25 μm), 载气为 N_2 , 进样口和检测器温度 220 °C。色谱柱箱程序: 初始柱温 60 °C 恒温 5 min, 以 20 °C/min 的升温速率升温至 220 °C, 恒温 15 min。尾气经气袋收集后以 FID 检测, 未观察到明显有机产物。甘油的转化率以及各产物的选择性以丁醇为外标, 采用面积归一化法用式 (1)、(2) 进行定量计算:

$$X_{\text{GLY}} / \% = \left(1 - \frac{R_{\text{GLY}} \times A_{\text{GLY}}}{R_{\text{GLY}} \times A_{\text{GLY}} + \sum R_i \times A_i} \right) \times 100 \quad (1)$$

$$S_i / \% = \frac{R_i \times A_i}{\sum R_i \times A_i} \times 100 \quad (2)$$

式中: X_{GLY} 为甘油转化率, %; S_i 为某产物的选择性, %; R_{GLY} 和 R_i 分别为 GLY 和某产物 i 的相对面积校正因子; A_{GLY} 和 A_i 分别为气相色谱仪测定的 GLY 和某产物 i 的面积百分数。

2 结果与讨论

2.1 不同 Zr-Al 质量比对催化剂催化性能的影响

表 1 列出了反应 100 h 后不同 Zr-Al 质量比催化剂催化甘油加氢反应结果, 包括甘油的转化率、正丙醇 ($n\text{-PO}$)、异丙醇 ($i\text{-PO}$)、1,2-丙二醇 (1,2-PDO)、1,3-PDO 的选择性。在 ($\text{Pt}/\text{WO}_3\text{-TiO}_2/\text{Zr-Al-10/0}$) 催化剂上, 甘油的转化率为 33.0%, 1,3-PDO 和正丙醇的选择性分别为 33.0% 和 51.0%。适当提高 Al_2O_3 含量, 对催化剂 $\text{Pt}/\text{WO}_3\text{-TiO}_2/\text{Zr-Al-9/1}$ 来说, 甘油的转化率为 39.0%, 1,3-PDO 和正丙醇的选择性分别为 49.0% 和 30.0%, 性能高于大部分固定床反应器中质量分数 30% 甘油水溶液加氢制备 1,3-PDO 的报道。与 XI 等^[19]的结果相比较, 本研究

采用了空速更高的甘油水溶液 (0.5 h⁻¹)。而且, 本文所制备的催化剂通过廉价的 ZrOCl₂ 替代了昂贵的有机锆化合物, 降低了催化剂制备成本。进一步提高 Al₂O₃ 含量 (Pt/WO₃-TiO₂/Zr-Al-4/1), 甘油的转化率降至 15.0%, 1,3-PDO 和正丙醇的选择性未发生明显变化, 分别为 45.0% 和 26.0%。值得注意的是, 加入少量 Al₂O₃ 后, 产物中正丙醇的选择性降低, 1,3-PDO 的选择性提高, 1,2-PDO 的选择性未见明显变化。结果表明, 产物中正丙醇的生成路径可能与 1,3-PDO 的深度氢解有关。Al₂O₃ 改变了表面 Pt-WO_x 物种 Brønsted 酸中心的电子性能, 抑制了 1,3-PDO 的深度脱羟基反应。当 ZrO₂ 与 Al₂O₃ 的质量比介于 4/1~2/3 时, 甘油的转化率保持在约 14.0%。相比较而言, WO₃-TiO₂/Zr-Al-0/10 负载 Pt 催化剂上甘油的转化率仅为 1.4%。对比上述结果可知, Pt/WO₃-TiO₂/Zr-Al-9/1 催化甘油加氢反应生成 1,3-PDO 的转化率最高、选择性最好。图 1 给出了 Pt/WO₃-TiO₂/Zr-Al-9/1 在 100 h 内甘油转化率及 1,3-PDO 选择性随反应时间的变化。由图 1 可知, 该催化剂具有良好的稳定性, 明显优于以异丙醇锆为前体制备的催化剂^[19]。

表 1 不同 Zr-Al 质量比的 Pt/WO₃-TiO₂/ZrO₂-Al₂O₃ 催化剂催化甘油加氢反应 100 h 时的性能

Table 1 Hydrogenolysis of glycerol after 100 h catalyzed with Pt/WO₃-TiO₂/ZrO₂-Al₂O₃ catalysts with various Zr-Al mass ratios

催化剂	转化率/%	选择性/%			
		1,3-PDO	1,2-PDO	<i>n</i> -PO	<i>i</i> -PO
Pt/WO ₃ -TiO ₂ /Zr-Al-10/0	33.0	33.0	6.0	51.0	10.0
Pt/WO ₃ -TiO ₂ /Zr-Al-9/1	39.0	49.0	6.2	30.0	15.0
Pt/WO ₃ -TiO ₂ /Zr-Al-4/1	15.0	45.0	9.9	26.0	19.0
Pt/WO ₃ -TiO ₂ /Zr-Al-3/2	14.0	43.0	11.0	28.0	18.0
Pt/WO ₃ -TiO ₂ /Zr-Al-2/3	13.0	42.0	14.0	25.0	19.0
Pt/WO ₃ -TiO ₂ /Zr-Al-1/4	3.0	33.0	33.0	17.0	18.0
Pt/WO ₃ -TiO ₂ /Zr-Al-0/10	1.4	24.0	48.0	14.0	14.0

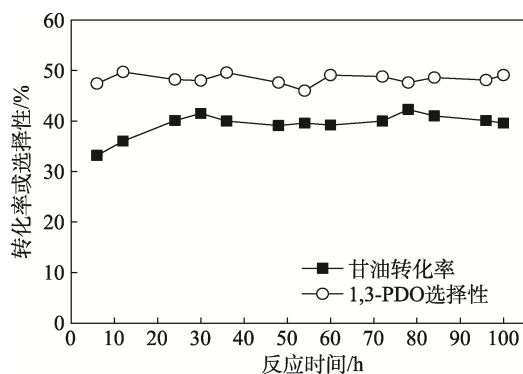


图 1 Pt/WO₃-TiO₂/Zr-Al-9/1 催化剂上甘油转化率及 1,3-PDO 选择性随反应时间的变化

Fig. 1 Change of glycerol conversion rate and 1,3-PDO selectivity on Pt/WO₃-TiO₂/Zr-Al-9/1 with reaction time

2.2 催化剂的表征

从反应结果可知, 不同 Zr-Al 质量比的催化体系的活性顺序遵循: Pt/WO₃-TiO₂/Zr-Al-0/10 (1/4) < Pt/WO₃-TiO₂/Zr-Al-2/3 (3/2、4/1) < Pt/WO₃-TiO₂/Zr-Al-10/0 < Pt/WO₃-TiO₂/Zr-Al-9/1。为深入理解掺入 Al₂O₃ 对催化活性的影响机制, 选择 Pt/WO₃-TiO₂/Zr-Al-10/0、Pt/WO₃-TiO₂/Zr-Al-9/1、Pt/WO₃-TiO₂/Zr-Al-0/10 3 种具有代表性的样品进行了一系列结构表征。图 2 为不同催化剂的 N₂ 吸附-脱附曲线。由图 2 可知, 除 Pt/WO₃-TiO₂/Zr-Al-0/10 催化剂呈现 H3 型曲线外, 其他两种材料均呈现 H1 型曲线, 说明 P123 在含 Zr 氧化物载体合成中有效诱导了有序介孔的形成, 且经高温焙烧后, 介孔孔道得以保留。

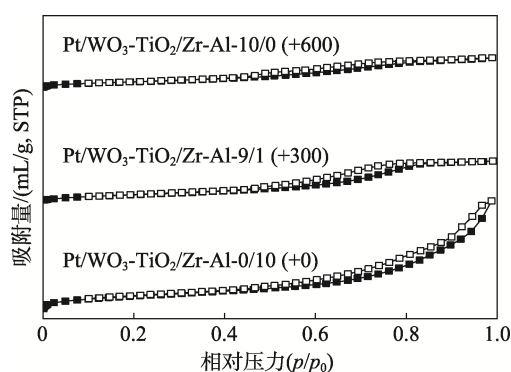


图 2 不同 Zr-Al 质量比 Pt/WO₃-TiO₂/ZrO₂-Al₂O₃ 催化剂的 N₂ 吸附-脱附曲线

Fig. 2 N₂ adsorption-desorption curves of Pt/WO₃-TiO₂/ZrO₂-Al₂O₃ catalysts with various Zr-Al mass ratios

相比较而言, P123 对于 Al₂O₃ 载体形成介孔的诱导作用有限, 其原因可能是 AlCl₃ 的水解过程与 P123 未能形成相互作用, 得到的 Al₂O₃ 颗粒存在大量的堆积孔结构。

表 2 给出了 4 种催化剂的比表面积、孔容及孔径。

表 2 不同 Zr-Al 质量比 Pt/WO₃-TiO₂/ZrO₂-Al₂O₃ 催化剂的比表面积、孔容及孔径数据

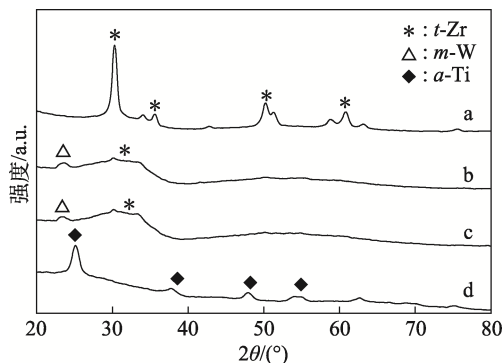
Table 2 Surface area, pore volume and pore size of Pt/WO₃-TiO₂/ZrO₂-Al₂O₃ catalysts with different Zr-Al mass ratios

催化剂	比表面积/(m ² /g)	孔容/(cm ³ /g)	孔径/nm
Pt/WO ₃ -TiO ₂ /Zr-Al-10/0	145	0.231	5.1
Pt/WO ₃ -TiO ₂ /Zr-Al-9/1	154	0.234	7.2
Pt/WO ₃ -TiO ₂ /Zr-Al-4/1	229	0.240	6.0
Pt/WO ₃ -TiO ₂ /Zr-Al-0/10	355	0.846	13.0

从表 2 可以看出, 当 Al₂O₃ 含量较低时, 催化剂的比表面积及孔容均没有明显变化, 介孔孔道尺寸在 5.1~7.2 nm 之间。继续增加 Al₂O₃ 含量, 比表面积开始增加, 大孔孔道开始出现。当载体不含 ZrO₂

时, 催化剂比表面积达到 355 m²/g, 此时催化剂的孔容高达 0.846 cm³/g, 表现出堆积孔的特征。

图 3 为不同 Zr-Al 质量比的 Pt/WO₃-TiO₂/ZrO₂-Al₂O₃ 催化剂的 XRD 谱图。



a—Pt/WO₃-TiO₂/Zr-Al-10/0 ; b—Pt/WO₃-TiO₂/Zr-Al-9/1 ; c—Pt/WO₃-TiO₂/Zr-Al-4/1 ; d—Pt/WO₃-TiO₂/Zr-Al-0/10

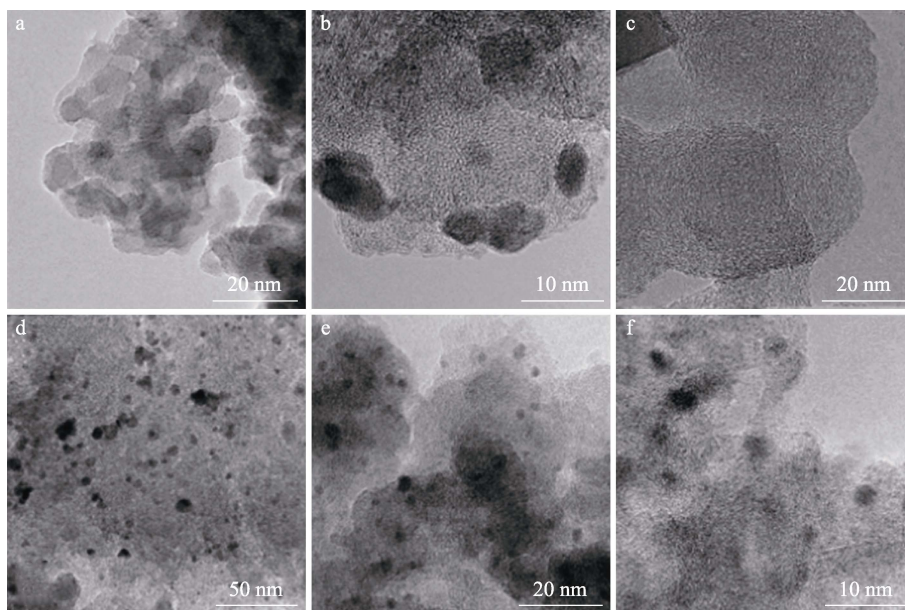
图 3 不同 Zr-Al 质量比 Pt/WO₃-TiO₂/ZrO₂-Al₂O₃ 催化剂的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of Pt/WO₃-TiO₂/ZrO₂-Al₂O₃ catalysts with various Zr-Al mass ratios

从图 3 可以看出, Pt/WO₃-TiO₂/Zr-Al-10/0 出现了四方相 ZrO₂ (*t*-Zr) 的特征衍射峰, 其尺寸大约为 10 nm。FAN 等^[20]的研究表明, *t*-Zr 负载 Pt 催化剂有利于甘油氢解制备 1,3-PDO。此外, XRD 谱图中未观察到其他归属于 WO₃ 物种的衍射峰, 说明 WO_x 物种高度分散。Pt/WO₃-TiO₂/Zr-Al-0/10 催化剂上可观察到归属于锐钛矿相 TiO₂ (*a*-Ti) 的衍射峰, 其尺寸约为 8 nm, 说明 AlCl₃ 前驱体的加入对复合氧化物的形成过程有明显影响。不加入 AlCl₃ 时,

钛酸四丁酯、磷钨酸与 ZrOCl₂ 的水解速度较为匹配, 在四方相 ZrO₂ 表面生成无定形 TiO₂ 及 WO_x 物种。当该合成体系中只有 AlCl₃ 时, 钛酸四丁酯前驱体水解明显加快, 从而得到了能被 XRD 检测到的锐钛矿结构 TiO₂。催化剂 Pt/WO₃-TiO₂/Zr-Al-9/1 和 Pt/WO₃-TiO₂/Zr-Al-4/1 的 XRD 结果给出了较弱的四方相 ZrO₂ 和单斜相 WO₃ (*m*-W) 衍射峰, 表明在制备过程中, 随着 AlCl₃ 前驱体的不断加入, ZrOCl₂ 与 AlCl₃ 间的水解互相影响, 促进了 ZrO₂ 前驱体在混合氧化物中的分散, 同时也提高了 TiO₂ 的分散度, 降低了其颗粒尺寸。此外, TiO₂、ZrO₂ 的结构变化使 WO₃ 部分聚集, 出现单斜相。这些结果表明, 掺入 Al₂O₃ 可实现催化剂 Pt、WO_x、ZrO_x、TiO₂ 物种的结构调变。

图 4 为 Pt/WO₃-TiO₂/Zr-Al-10/0、Pt/WO₃-TiO₂/Zr-Al-9/1 及 Pt/WO₃-TiO₂/Zr-Al-0/10 催化剂反应 100 h 前后的高分辨 TEM 图。从图 4a 可清晰地观察到, 尺寸约 10 nm 的四方相 ZrO₂ 晶体, 其晶面间距约为 0.296 nm。Pt/WO₃-TiO₂/Zr-Al-9/1 (图 4b) 中出现大量无定形氧化物及少量归属于四方相的规整晶体结构, 这与 XRD 检测结果一致。由图 4c 可见, Pt/WO₃-TiO₂/Zr-Al-0/10 主要以无定形 Al₂O₃ 形态出现, 伴随少量 TiO₂ 晶型。值得指出的是, 在 3 种催化剂上均未明显观察到 Pt 纳米粒子, 推测其尺寸在 1 nm 以下, 需要通过分辨率更高的球差电镜技术进行鉴别。对于反应 100 h 后的催化剂, 除载体纳米颗粒外, 可看到大量 Pt 纳米粒子。由图 4d 可见, 使用后回收的 Pt/WO₃-TiO₂/Zr-Al-10/0 上出现明显团聚的 Pt 纳米颗粒, 尺寸为 5~10 nm。



新鲜催化剂: a—Pt/WO₃-TiO₂/Zr-Al-10/0 ; b—Pt/WO₃-TiO₂/Zr-Al-9/1 ; c—Pt/WO₃-TiO₂/Zr-Al-0/10 ; 使用后催化剂: d—Pt/WO₃-TiO₂/Zr-Al-10/0 ; e—Pt/WO₃-TiO₂/Zr-Al-9/1 ; f—Pt/WO₃-TiO₂/Zr-Al-0/10

图 4 不同 Zr-Al 质量比 Pt/WO₃-TiO₂/ZrO₂-Al₂O₃ 催化剂的 TEM 图

Fig. 4 TEM images of fresh and spent Pt/WO₃-TiO₂/ZrO₂-Al₂O₃ catalysts with various Zr-Al mass ratios

而 Al₂O₃ 掺杂的使用后回收的 Pt/WO₃-TiO₂/Zr-Al-9/1 (图 4e) 及 Pt/WO₃-TiO₂/Zr-Al-0/10 (图 4f) 上 Pt 纳米粒子尺寸为 2~5 nm, 进一步证实了通过 Al₂O₃ 稳定 Pt 纳米粒子的设想。

进一步对最优催化剂 Pt/WO₃-TiO₂/Zr-Al-9/1 进行了区域 EDS 分析, 结果见图 5。由图 5 可知, 催化剂表面 Al、Zr、W、Pt 元素的分布较为均匀, 并

且负载的贵金属 Pt 元素的分散性也较好, 分布较为均匀。

在甘油加氢反应中, 酸性位种类及数量直接影响了催化剂的活性及选择性。图 6 和 7 分别给出了上述几种催化剂的氨气程序升温脱附 (NH₃-TPD) 及吡啶吸附红外结果。通过拟合图 6 中的 NH₃ 脱附曲线得到了催化剂的酸性位数量, 汇总于表 3。

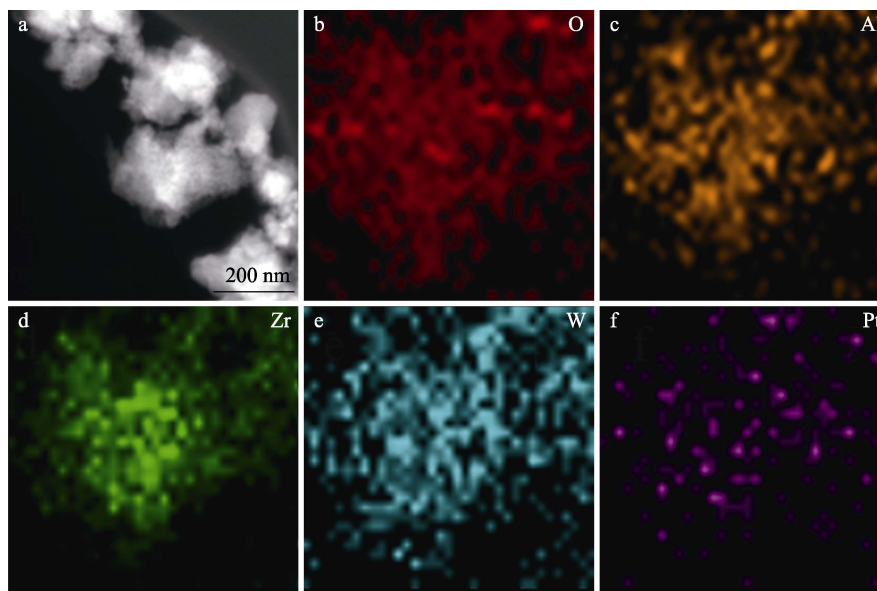


图 5 催化剂 Pt/WO₃-TiO₂/Zr-Al-9/1 表面元素分布图

Fig. 5 Surface element distribution of catalyst Pt/WO₃-TiO₂/Zr-Al-9/1

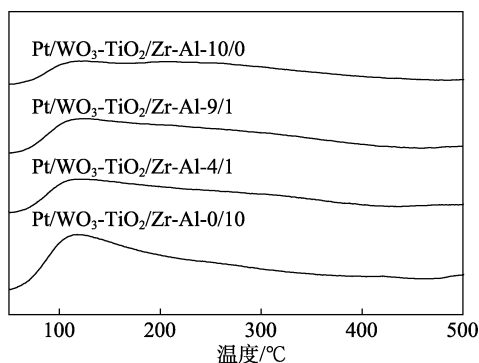


图 6 不同 Zr-Al 质量比 Pt/WO₃-TiO₂/ZrO₂-Al₂O₃ 催化剂的 NH₃-TPD 曲线

Fig. 6 NH₃-TPD curves of Pt/WO₃-TiO₂/ZrO₂-Al₂O₃ catalysts with various Zr-Al mass ratios

表 3 不同 Zr-Al 质量比 Pt/WO₃-TiO₂/ZrO₂-Al₂O₃ 催化剂的酸性表征数据

Table 3 Acidity characterization data of Pt/WO₃-TiO₂/ZrO₂-Al₂O₃ catalysts with various Zr-Al mass ratios

催化剂	酸强度分布/%			总酸量/(mmol/g)
	W ^①	M ^②	S ^③	
Pt/WO ₃ -TiO ₂ /Zr-Al-10/0	36	47	17	0.35
Pt/WO ₃ -TiO ₂ /Zr-Al-9/1	39	43	18	0.46
Pt/WO ₃ -TiO ₂ /Zr-Al-4/1	40	40	20	0.40
Pt/WO ₃ -TiO ₂ /Zr-Al-0/10	33	41	26	0.32

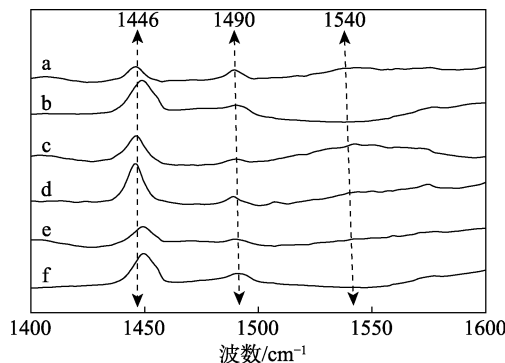
①脱附温度 100~200 °C; ②脱附温度 200~400 °C; ③脱附温度>400 °C

由表 3 可见, 引入 Al₂O₃ 后, 催化剂总酸量和弱酸位 (W) (100~200 °C 范围的脱附峰) 数量改变不大, 而中等强度酸位 (M) 和强酸位 (S) 相对数量发生了明显改变。Al₂O₃ 含量增加后, 中等强度酸量占比下降, 强酸中心数量占比提高, 这说明 Al₂O₃ 的引入改变了催化剂强酸中心数目^[21]。

如图 7 所示, 未经 H₂ 还原时, 催化剂吸附吡啶后主要给出了位于 1450 cm⁻¹ 处的振动峰, 该峰归属于与 Lewis 酸中心作用的吡啶分子^[20]。

经 H₂ 还原后, 催化剂表面的吡啶吸附给出了位于 1540 cm⁻¹ 处 Brönsted 的振动吸收峰, 在 WO₃-ZrO₂ 复合催化体系中, Lewis 酸中心与被解离的质子相作用, 原位形成了 Brönsted 酸中心^[9-10,22]。同时可看到, 当 Al₂O₃ 含量较高时, 位于 1540 cm⁻¹ 处的振动吸收峰较弱, 说明 Lewis 酸向 Brönsted 酸的转化主要与 WO₃-ZrO₂ 界面有关, 而 Brönsted 酸位点的增加对于催化剂在甘油氢解反应中生成 1,3-PDO 的选择性起着重要作用^[22]。从反应结果可以看出, Pt/WO₃-TiO₂/Zr-Al-9/1 催化剂表现出最高的甘油选择性。由此可见, Al₂O₃ 的适量引入有利于调变催化剂在 H₂ 中活化 H₂ 后经溢流产生的 Brönsted 酸含量, 从而提高其在甘油氢解过程中对 1,3-PDO 的选择性。过高的 Brönsted 酸含量促进了正丙醇的生成,

而过低的 Brønsted 酸含量则会促进生成 1,2-PDO 的氢解路线,这与 ZHU 等^[8]研究 Pt-Li₂B₄O₇/WO₃/ZrO₂ 复合催化剂对甘油氢解的催化活性实验结果一致。



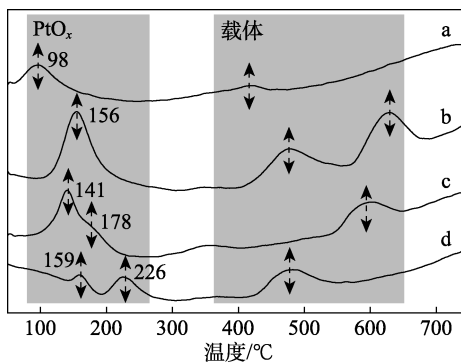
a — Pt/WO₃-TiO₂/Zr-Al-10/0 (还原后); b — Pt/WO₃-TiO₂/Zr-Al-10/0 (还原前); c — Pt/WO₃-TiO₂/Zr-Al-9/1 (还原后); d — Pt/WO₃-TiO₂/Zr-Al-9/1 (还原前); e — Pt/WO₃-TiO₂/Zr-Al-0/10 (还原后); f — Pt/WO₃-TiO₂/Zr-Al-0/10 (还原前)

图 7 不同 Zr-Al 质量比 Pt/WO₃-TiO₂/ZrO₂-Al₂O₃ 催化剂 H₂ 还原前后的吡啶吸附 FTIR 谱图

Fig. 7 FTIR spectra of fresh (reduced) Pt/WO₃-TiO₂/ZrO₂-Al₂O₃ catalysts with various Zr-Al mass ratios after pyridine adsorption

2.3 不同 Zr-Al 质量比对催化剂活性中心的影响

图 8 为不同 Zr-Al 质量比 Pt/WO₃-TiO₂/ZrO₂-Al₂O₃ 催化剂的氢气程序升温还原 (H₂-TPR) 曲线。



a — Pt/WO₃-TiO₂/Zr-Al-10/0; b — Pt/WO₃-TiO₂/Zr-Al-9/1; c — Pt/WO₃-TiO₂/Zr-Al-4/1; d — Pt/WO₃-TiO₂/Zr-Al-0/10

图 8 不同 Zr-Al 质量比 Pt/WO₃-TiO₂/ZrO₂-Al₂O₃ 催化剂的 H₂-TPR 曲线

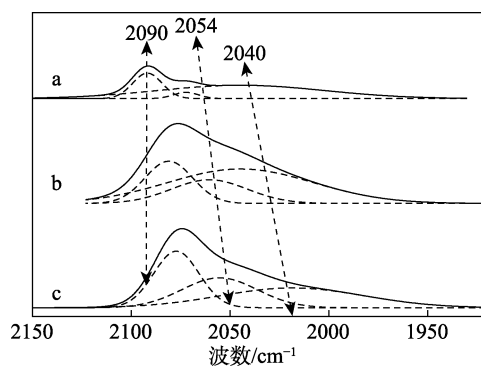
Fig. 8 H₂-TPR profiles of Pt/WO₃-TiO₂/ZrO₂-Al₂O₃ catalysts with various Zr-Al mass ratios

其中,低温区的还原峰 (<250 °C) 归属于催化剂表面 PtO_x 物种的还原,而高温区的还原峰 (>300 °C) 则归属于载体混合氧化物的还原^[20]。从图 8 可以看出, Pt/WO₃-TiO₂/Zr-Al-10/0 催化剂上 PtO_x 的还原峰温为 98 °C,这说明该催化剂表面 PtO_x 与载体相互作用较弱,易被还原。该催化剂在高温还原区仅出现微弱的载体氧化物种的还原,少量氧化物种较难促进 Pt-O-MO_x 物种的形成。Pt/WO₃-TiO₂/

Zr-Al-9/1 和 Pt/WO₃-TiO₂/Zr-Al-4/1 催化剂的曲线显示出较强的高温还原峰,说明加入 Al₂O₃ 后表面形成了较多易被还原的氧化物。这个变化规律与 XRD 检测结果一致。由 XRD 结果可知, Al₂O₃ 加入后,载体 ZrO₂ 更多以无定形或微小四方相 ZrO₂ 纳米粒子存在于表面,从而有助于形成活性氧物种。由于强金属-载体相互作用,在这两种催化剂表面也观察到了更高的 PtO_x 还原峰温度及更强的还原峰。根据 FERNANDEZ 等^[21]的报道,这类强相互作用可能与不饱和和五配位 Al 物种的形成有关。

Pt/WO₃-TiO₂/Zr-Al-0/10 催化剂上存在两种 PtO_x 物种,还原峰温分别为 159 及 226 °C。由 XRD 结果 (图 3) 可知,该载体主要包括锐钛矿 TiO₂ 及无定形 Al₂O₃,因此这两种 PtO_x 物种与 TiO₂ 和 Al₂O₃ 有关,其中, PtO_x-TiO₂ 的强相互作用使部分被 TiO₂ 包覆的 PtO_x 在温度高于 200 °C 时才能被 H₂ 还原。

图 9 为不同 Zr-Al 质量比 Pt/WO₃-TiO₂/ZrO₂-Al₂O₃ 催化剂的 CO-FTIR 谱图。CO 吸附在未掺杂 Al₂O₃ 的催化剂表面主要给出了 3 个吸收峰: 2090、2054 和 2040 cm⁻¹。根据文献^[23],位于 2090 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于 CO 在 Pt 纳米粒子平台表面的线式吸附,位于 2054 和 2040 cm⁻¹ 处的吸收峰则归属于 CO 在 Pt 台阶表面及团簇原子上的吸附。对比 3 个峰的相对面积可知,未引入 Al₂O₃ 时 2090 cm⁻¹ 处的吸收峰占优势,表明该催化剂存在大粒径 Pt 粒子。引入 Al₂O₃ 后,CO 振动吸收峰发生明显红移,说明催化剂上 Pt 纳米粒子尺寸较小,该现象与 H₂-TPR 及 TEM 表征结果相一致。



a — Pt/WO₃-TiO₂/Zr-Al-10/0; b — Pt/WO₃-TiO₂/Zr-Al-9/1; c — Pt/WO₃-TiO₂/Zr-Al-0/10

图 9 不同 Zr-Al 质量比 Pt-WO₃-TiO₂/ZrO₂-Al₂O₃ 催化剂的 CO-FTIR 谱图

Fig. 9 FTIR spectra of Pt/WO₃-TiO₂/ZrO₂-Al₂O₃ catalysts with various Zr-Al mass ratios after CO adsorption

上述结果表明, Al₂O₃ 的掺入会影响催化剂中 WO₃、ZrO₂、TiO₂ 等氧化物的晶相结构,进而影响到负载 Pt 纳米粒子的尺寸及与载体的相互作用。当掺入适量 Al₂O₃ 时, Pt/WO₃-TiO₂/ZrO₂-Al₂O₃ 催化剂

上存在较小的 Pt 纳米颗粒, 对 H₂ 的活化能力较好, 而且高度分散的 ZrO₂ 及 WO₃ 有利于表面原位形成 Brønsted 酸, 在甘油氢解制备 1,3-PDO 的反应中表现出最优性能。

3 结论

(1) 以 P123 为模板剂, 利用 ZrOCl₂、磷钨酸、AlCl₃、钛酸四丁酯制备了一种 Al₂O₃ 掺杂的四元 WO₃-TiO₂/ZrO₂-Al₂O₃ 复合氧化物。

(2) 少量 Al₂O₃ 的引入提高了 ZrO₂、TiO₂ 及 WO₃ 的分散程度, 进而在其表面锚定单斜相 WO₃ 及 Pt 纳米团簇, 后者在 H₂ 中原位产生 Brønsted 酸中心, 促进 1,3-PDO 的生成。然而, WO₃ 及 Pt 团簇之间的相互作用仍有待深入研究。

(3) 在保持 Pt、WO₃-TiO₂ 用量均不变的情况下, 催化剂中不同 ZrO₂ 与 Al₂O₃ 质量比表现出一定的协同作用。当 $m(\text{ZrO}_2) : m(\text{Al}_2\text{O}_3) = 9 : 1$ 时, Pt/WO₃-TiO₂/ZrO₂-Al₂O₃ 催化剂具有最佳催化活性, 此时甘油的转化率可达 39.0%, 1,3-PDO 的选择性则高达 49.0%。

参考文献:

- [1] ADRIAN L, SHANTHI P, SANKAR B. Valorisation of glycerol through catalytic hydrogenolysis routes for sustainable production of value-added C₃ chemicals: Current and future trends[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2022, 6(3): 2887-2907.
- [2] XU W F (徐文峰), NIU P Y (牛鹏宇), GUO H Q (郭荷芹), *et al.* Study on the performance of platinum and tungsten bifunctional catalyst supported on Al₂O₃ in the hydrogenolysis of glycerol to 1, 3-propanediol[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology (燃料化学学报)*, 2021, 49(9): 1270-1280.
- [3] MARWA E D, EL-SAYED S, MAYUR K, *et al.* Utilization of microalgal biofractions for bioethanol, higher alcohols, and biodiesel production: A review[J]. *Energies*, 2017, 10(12): 2110-2129.
- [4] SUN D L, YASUHIRO Y, SATOSHI S, *et al.* Glycerol hydrogenolysis into useful C₃ chemicals[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 193: 75-92.
- [5] CHEN J H, XIA Q N, WANG Y G, *et al.* Progress in production of 1, 3-propanediol from selective hydrogenolysis of glycerol[J]. *Frontiers in Chemical Engineering*, 2020, 2: 604624.
- [6] WU X L (吴晓霖), CHAO Z S (晁自胜), FAN J C (范金成), *et al.* Research and progress on catalysts for direct hydrogenolysis of glycerol to 1, 3-propanediol[J]. *Advances in Material Chemistry (材料化学前沿)*, 2020, 8(2): 23-34.
- [7] ZHU S H (朱善辉), WANG J G (王建国), FAN W B (樊卫斌), *et al.* Advances in catalytic hydrogenolysis of glycerol to fine chemicals [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica (物理化学学报)*, 2016, 32(1): 85-97.
- [8] ZHU M, CHEN C L. Hydrogenolysis of glycerol to 1, 3-propanediol over Li₂B₄O₇-modified tungsten-zirconium composite oxides supported platinum catalyst[J]. *Reaction Kinetics Mechanisms & Catalysis*, 2018, 124: 683-699.
- [9] LEI N, ZHAO X C, HOU B L, *et al.* Effective hydrogenolysis of glycerol to 1, 3-propanediol over metal-acid concerted Pt/WO₃/Al₂O₃ catalysts[J]. *ChemCatChem*, 2019, 11(16): 3903-3912.
- [10] ZHOU W, LUO J, WANG Y, *et al.* WO_x domain size, acid properties and mechanistic aspects of glycerol hydrogenolysis over Pt/WO_x/ZrO₂[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 242: 410-421.
- [11] DENG C H, LENG L, DUAN X Z, *et al.* Support effect on the bimetallic structure of Ir-Re catalysts and their performances in glycerol hydrogenolysis[J]. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 2015, 410: 81-88.
- [12] ARUNDHATHI R, MIZUGAKI T, MITSUDOME T, *et al.* Highly selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over a boehmite-supported platinum/tungsten catalyst[J]. *ChemSusChem*, 2013, 6: 1345-1347.
- [13] CHENG S J, FAN Y Q, ZHANG X X, *et al.* Tungsten-doped siliceous mesocellular foams-supported platinum catalyst for glycerol hydrogenolysis to 1,3-propanediol[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 297: 120428.
- [14] LIANG Y X, SHI G J, JIN K. Promotion effect of Al₂O₃ on Pt-WO₃/SiO₂ catalysts for selective hydrogenolysis of bioglycerol to 1, 3-propanediol in liquid phase[J]. *Catalysis Letters*, 2020, 150(8): 2365-2376.
- [15] ZHU S H, GAO X Q, ZHU Y L, *et al.* SiO₂ promoted Pt/WO_x/ZrO₂ catalysts for the selective hydrogenolysis of glycerol to 1, 3-propanediol[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 158: 391-399.
- [16] LI C, HE B, YU L, *et al.* Glycerol hydrogenolysis to *n*-propanol over Zr-Al composite oxide-supported Pt catalysts[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2018, 39: 1121-1128.
- [17] ZHANG Z L, ZHU Y H, ASAKURA H, *et al.* Thermally stable single atom Pt/m-Al₂O₃ for selective hydrogenation and CO oxidation[J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 16100.
- [18] ZHAO S Q, LIN J J, WU P, *et al.* A hydrothermally stable single-atom catalyst of Pt supported on high-entropy oxide/Al₂O₃: Structural optimization and enhanced catalytic activity[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13: 48764-48773.
- [19] XI Z W, JIA W Z, ZHU Z R. WO₃-ZrO₂-TiO₂ composite oxide supported Pt as an efficient catalyst for continuous hydrogenolysis of glycerol[J]. *Catalysis Letters*, 2021, 151(1): 124-137.
- [20] FAN Y Q, CHENG S J, WANG H, *et al.* Pt-WO_x on monoclinic or tetrahedral ZrO₂: Crystal phase effect of zirconia on glycerol hydrogenolysis to 1,3-propanediol[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 217: 331-341.
- [21] FERNANDEZ S, GANDARIAS I, REQUIES J, *et al.* New approaches to the Pt/WO_x/Al₂O₃ catalytic system behavior for the selective glycerol hydrogenolysis to 1,3-propanediol[J]. *Journal of Catalysis*, 2015, 323: 65-75.
- [22] ZHAO B B, LIANG Y, LIU L, *et al.* Facilitating Pt-WO_x species interaction for efficient glycerol hydrogenolysis to 1, 3-propanediol[J]. *ChemCatChem*, 2021, 13: 3695-3705.
- [23] REN Y P (任云鹏), LU Y X (鲁玉祥), LOU Q (娄琦). Theoretical study on the behavior of CO chemisorption on low-index platinum surfaces[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica (物理化学学报)*, 2007, 23(11): 1728-1732.