

PtSn-丝光沸石催化剂的制备及其肉桂醛加氢性能的研究

高爽^{1*}, 张纭赫², 李振¹, 陈晓陆¹, 吴晓¹, 陈红¹
(1. 营口理工学院化学与环境工程学院, 辽宁 营口 115014;
2. 中国石油化工股份有限公司北京燕山分公司, 北京 102599)

摘要:利用微乳液法制备了一系列 Fe 和 Sn 改性的 Pt 基催化剂, 并将其应用于肉桂醛选择性加氢反应中。通过 XRD、TEM、FT-IR、BET、XPS 等对催化剂的结构和性质进行表征。结果表明, 丝光沸石分子筛可以较好地分散活性组分, 双组分负载的催化材料仍保持较好的介孔结构, 适量 Sn 组分的加入提高了 Pt 物种的分散度, 并使 Pt 物种处于富电子状态。在 3.0 MPa、80°C 条件下, Pt-1Sn-2/H-丝光沸石催化剂的最优催化性能为: 肉桂醛转化率为 74.0%, 肉桂醇选择性为 77.0%。催化剂的重复循环反应测试结果表明, 催化活性组分基本没有流失, 催化剂稳定性较好。

关键词: 肉桂醛; 肉桂醇; 催化加氢

中图分类号: O643.36

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)03-0165-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.03.033

Synthesis of PtSn-mordenite catalyst and its performance in hydrogenation of cinnamaldehyde

GAO Shuang^{1*}, ZHANG Yun-he², LI Zhen¹, CHEN Xiao-lu¹, WU Xiao¹, CHEN Hong¹
(1. College of Chemistry and Environmental Engineering, Yingkou Institute of Technology, Yingkou 115014, China;
2. Sinopec Yanshan Petrochemical Company, Beijing 102599, China)

Abstract: A series of Fe and Sn modified Pt-based catalysts are prepared through a micro-emulsion method, and used for selective hydrogenation of cinnamaldehyde. The catalysts are characterized via XRD, TEM, FT-IR, BET and XPS. Results show that mordenite can better disperse active species. Double-component supported catalytic materials still maintain good mesoporous structure. The addition of Sn with an appropriate amount increases the dispersing degree of Pt species and makes Pt species stay in electron-enriched state. Under the optimized reaction conditions of 373 K and 3.0 MPa, Pt-1Sn-2/H-mordenite catalysts show the best catalytic properties, over which the conversion of cinnamaldehyde and the selectivity to cinnamyl alcohol are 74.0% and 77.0% respectively. The results from repeated cycle reaction indicate there is no loss of active components for the catalyst, showing a good stability.

Key words: cinnamaldehyde; cinnamyl alcohol; catalytic hydrogenation

肉桂醛是一种典型的 α, β -不饱和醛, 其加氢产物之一的肉桂醇是重要的香料原料及化工反应的中间体, 并在有机合成中有着广泛地应用^[1-4]。从热力学角度上讲, 肉桂醛 C=O 键的键能(715 kJ/mol)比 C=C 键的键能(615 kJ/mol)要大, 反应过程中 C=C 键比 C=O 键更容易加氢^[5-8], 所以高选择性 C=O 键加氢产物催化剂的研制是实现此类反应工业化的关键。

关于肉桂醛的选择性加氢反应研究较多^[9-10], 其中负载型贵金属催化剂的研究是较热门的体系。Kolodziej 等^[11]研究了肉桂醛温和条件下的液相加氢, 探讨了 Pd/MoO₃ 催化剂中 Pd 的含量对反应活性和产物选择性的影响。Jie^[12]以杂化物为载体负载钯催化剂, 得到高分散度的钯粒子, 在提高反应选

择性的同时催化剂的活性也有所提升。Anna 等^[13]研究了 MCM-22 分子筛对 Pt、Au 分散度以及在 CO 和甲醇氧化反应中催化活性的影响, 指出含 Pt 催化剂在 CO 氧化中活性程度取决于 Pt 分散度, 分散度越高, 反应速率越低; 含 Pt 催化剂活性的稳定性比含 Au 催化剂高。Zhang 等^[14]通过研究含 Pt 的双控催化剂的加氢异构化反应, 提出了双孔结构双功能催化剂上烯烃中间体的迁移方案, 并讨论了 Pt 负载 Y/MCM-41 混合物和复合材料分子迁移的差异。Liu 等^[15]制备了一种新型肉桂醛酸催化加氢体系。Pt/MIL-101 催化剂能够在常温、常压下高效催化肉桂醛 C=O 基团的选择加氢, 肉桂醛的转化率 >99.9%, 肉桂醇选择性 >99.9%。Tamizhdurai 等^[16]采用不同硅铝比合成了具有中孔和微孔的纳米

收稿日期: 2020-05-02; 修回日期: 2021-01-10

基金项目: 辽宁省自然科学基金指导计划(20180550148); 营口理工学院优秀科技人才支持计划(RC201805)

作者简介: 高爽(1987-), 男, 博士, 副教授, 主要从事多相催化方面的研究, 通讯联系人, gaoshuang1129@163.com。

ZSM-5 分子筛,发现分子筛可以较好地分散 Pt 物种。Zhang 等^[17]制备了一系列高分散度的过渡金属,硅化物嵌入多孔碳基体形成的纳米催化剂用于肉桂醛的选择性加氢反应,结果发现向金属晶格中掺杂其他不同金属可导致不同的反应路线。

由于分子筛具有特殊的孔道结构,在催化体系中常作为催化剂体系的载体。丝光沸石的结构中由多个五元环、八元环和十二元环构成,在肉桂醛加氢反应中催化剂的 Lewis 酸中心可以降低金属上的电子向 C=O 键上的 $2\pi^*$ 轨道迁移的能垒,利于 C=O 键的活化。笔者以分子筛为载体,采用微乳液法制备了一系列 Pt 基催化剂,研究了其肉桂醛加氢反应的催化活性。

1 实验部分

1.1 主要试剂

氯铂酸、肉桂醛,上海阿拉丁生化科技有限公司生产;氢氧化钠、乙二醇,沈阳新化试剂厂生产;无水四氯化锡,上海麦克林生化科技有限公司生产;九水硝酸铁,国药集团化学试剂有限公司生产;无水乙醇,天津致远化学试剂有限公司生产;正己醇、曲拉通 X-100,天津大茂化学试剂厂生产;正庚烷,天津光复科技发展有限公司生产。

1.2 催化剂的制备

向 50.0 mL 烧杯中分别加入等体积的表面活性剂曲拉通 X-100、油相正庚烷、助表面活性剂及正己醇,混合搅拌 15 min 形成乳化体系。然后量取 1.330 mL 水相氯铂酸水溶液(水相和乳化体系体积比为 1:5)并加入乳化体系中,于 20℃ 室温搅拌。称取 0.500 g 载体加入体系中,搅拌 10 min 后,用 0.5 mol/L 氢氧化钠溶液调 pH 至 12~13,之后缓慢加入水合肼溶液至乳化体系完全变色,剧烈搅拌 3 h。滴加四氢呋喃溶液至该乳化体系破乳。破乳结束后继续剧烈搅拌 3 h,抽滤过程用蒸馏水和乙醇反复冲洗 4 次,放置 100℃ 的烘箱中干燥。量取 1.330 mL 水相氯铂酸水溶液(水相和乳化体系体积比为 1:5)加入乳化体系中后加入 0.073 g 硝酸铁或 0.025 mL 四氯化锡溶液。催化剂中 Pt 和 Sn 质量分数分别为 1% 和 2%,催化剂命名为 Pt-1Sn-2/H-丝光沸石催化剂。

1.3 催化剂的表征

催化剂 BET 测试在 ASAP-2020 型仪器上进行。利用 Rigaku D-Max 2550 型 X 射线衍射仪进行

结构分析。利用 H-8100 型透射电子显微镜进行 TEM 分析,以乙醇为分散剂。利用 WQF-510A 傅里叶变换红外光谱仪进行 FT-IR 分析。利用 ESCALAB MKII (VG Co.England) 型 X 射线光电子能谱仪进行 XPS 测试,以 Al K α 为激发源(1 486.6 eV),C 1s(284.6 eV)校准结合能。

1.4 活性测试

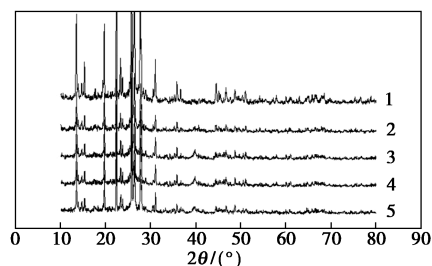
肉桂醛选择性加氢反应在 50 mL 反应釜中进行。向反应釜中加入 0.132 g 肉桂醛、0.100 g 催化剂和 25.00 mL 无水乙醇溶剂,密封后通入高纯度氢气排空 3 次,待釜内空气排净,釜内氢气压力达到 3.0 MPa 后,将高压釜加热到 80℃ 并开始以 800 r/min 搅拌计时,产物分析在 Shimadzu GC-14B 气相色谱仪上进行,检测器为氢火焰检测器(FID),色谱柱为 OV-1701(30 m×0.32 mm×0.25 μ m)毛细管柱。

2 结果分析

2.1 催化剂的表征

2.1.1 XRD 表征

H-丝光沸石载体、Pt-1Fe-1/H-丝光沸石催化剂、Pt-1/H-丝光沸石催化剂、Pt-1Sn-1/H-丝光沸石催化剂和 Pt-1Sn-2/H-丝光沸石催化剂的 XRD 谱图如图 1 所示。



1—H-丝光沸石;2—Pt-1Fe-1/H-丝光沸石催化剂;
3—Pt-1/H-丝光沸石催化剂;4—Pt-1Sn-1/H-丝光沸石
催化剂;5—Pt-1Sn-2/H-丝光沸石催化剂

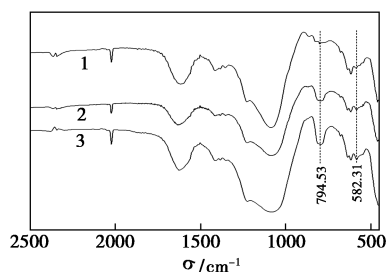
图 1 不同丝光沸石催化剂的 XRD 谱图

由图 1 中可以看出,5 种衍射谱图形状基本一致,没有发现活性组分的特征衍射峰,推测可能是因为 Pt、Fe、Sn 物种的负载量太少,活性物种的分散度较高。

2.1.2 FT-IR 分析

H-丝光沸石、Pt-1Sn-1/H-丝光沸石以及 Pt-1Sn-2/H-丝光沸石的红外光谱图如图 2 所示。由图 2 中可以看出,794.53 cm^{-1} 处归属于 Pt-Sn 特征

峰,推测 Sn 负载量对峰强度有影响。582.31 cm^{-1} 处归属于 Pt 特征峰,说明活性组分和助剂成功的负载在 H-丝光沸石载体上^[18]。

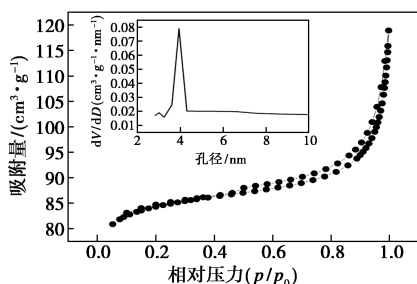


1—H-丝光沸石;2—Pt-1Sn-1/H-丝光沸石;
3—Pt-1Sn-2/H-丝光沸石

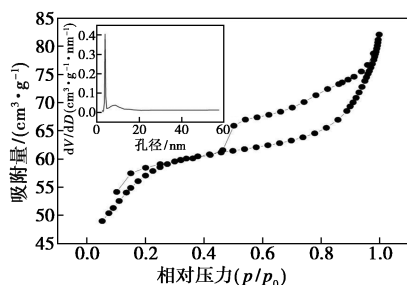
图2 H-丝光沸石、Pt-1Sn-1/H-丝光沸石和 Pt-1Sn-2/H-丝光沸石催化剂的红外光谱谱图

2.1.3 BET 分析

丝光沸石和 Pt-1Sn-2/H-丝光沸石催化剂的 N_2 吸附脱附曲线和孔径分布如图3所示,其结构性性质如表1所示。从图3中可以看出,丝光沸石和 Pt-1Sn-2/H-丝光沸石催化剂均呈典型的IV型等温线特征,说明催化材料具有介孔结构特征。从表1中可以看出,载体负载 Pt 和 Sn 后,催化剂比表面、孔径和孔容均减小,原因是引入的活性组分成功负载到载体表面。经过 Pt-Sn 物种负载后催化剂依然保持介孔结构,孔容和孔径的变化随负载物种的增加而有所减少。



(a) 丝光沸石



(b) Pt-1Sn-2/H-丝光沸石

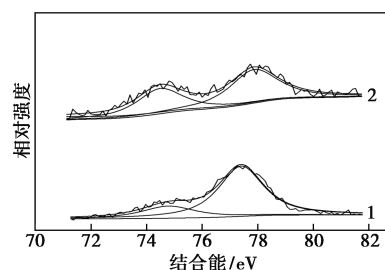
图3 丝光沸石、Pt-1Sn-2/H-丝光沸石催化剂的 N_2 吸附脱附曲线和孔径分布

表1 丝光沸石和 Pt-1Sn-2/H-丝光沸石催化剂的结构性性质

催化剂	$S_{(\text{BET})}/$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径/ nm
丝光沸石	256.45	0.18	2.80
Pt-1Sn-2/丝光沸石	182.68	0.13	2.75

2.1.4 XPS 分析

Pt-1/丝光沸石和 Pt-1Sn-2/H-丝光沸石催化剂的 XPS 谱图如图4所示。从图4中可以看出,当 Pt 催化剂中加入 Sn 物种后,催化剂中 Pt4f 峰位置出现明显的偏移现象,通过文献[19-20]中所述方法可以推断,这是因为 Sn^{2+} 和 Pt 之间存在电子相互作用的结果。Sn 的加入可以使 Pt 处于富电子状态。

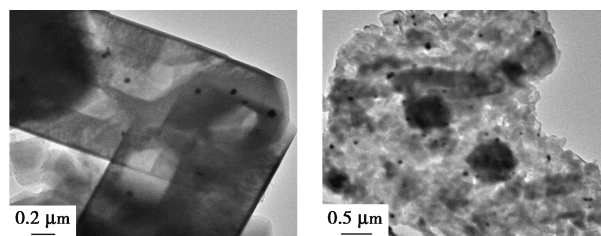


1—Pt-1/丝光沸石;2—Pt-1Sn-2/H-丝光沸石

图4 Pt-1/丝光沸石和 Pt-1Sn-2/H-丝光沸石催化剂的 XPS 谱图

2.1.5 TEM 分析

Pt-1/丝光沸石和 Pt-1Sn-2/H-丝光沸石催化剂的 TEM 图如图5所示。从图5中可以看出,活性组分较为均匀地成团状分散在载体表面,Sn 物种的加入可以明显提高活性物种的分散情况,使活性组分在载体表面分散度较高。



(a) Pt-1/丝光沸石 (b) Pt-1Sn-2/H-丝光沸石

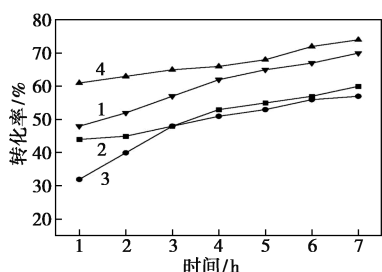
图5 Pt-1/丝光沸石和 Pt-1Sn-2/H-丝光沸石的透射电镜图片

2.2 催化剂活性测试

2.2.1 不同助剂对催化剂催化效果的影响

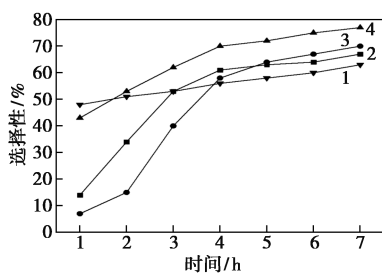
Pt-1/H-丝光沸石、Pt-1Fe-1/H-丝光沸石催

化剂、Pt-1Sn-1/H-丝光沸石催化剂和 Pt-1Sn-2/H-丝光沸石催化剂肉桂醛加氢的催化活性测试结果分别图 6、图 7 所示。从图 6、图 7 中可以看出, Pt 物种负载在 H-丝光沸石载体上, Pt-1/H-丝光沸石催化剂肉桂醛的转化率较高, 肉桂醇的选择性较低。Sn 和 Fe 的添加利于提高肉桂醇的选择性。当 Fe 和 Sn 助剂加入量相同时, Pt-1Sn-1/H-丝光沸石催化剂优于 Pt-1Fe-1/H-丝光沸石催化剂的催化效果。提高 Sn 物种的含量, 当 Sn 与 Pt 的摩尔比为 2:1 时, 肉桂醛转化率达到 74.0%, 肉桂醇的选择性达到 77.1%。Sn 组分的加入提高了 Pt 物种的分散度, 并使 Pt 物种处于富电子状态, 利于 C=O 键的活化, 提高反应产物的选择性。



1—Pt-1/H-丝光沸石; 2—Pt-1Fe-1/H-丝光沸石催化剂; 3—Pt-1Sn-1/H-丝光沸石催化剂; 4—Pt-1Sn-2/H-丝光沸石催化剂

图 6 Pt-1/H-丝光沸石、Pt-1Fe-1/H-丝光沸石催化剂、Pt-1Sn-1/H-丝光沸石催化剂、Pt-1Sn-2/H-丝光沸石催化剂对肉桂醛转化率的影响



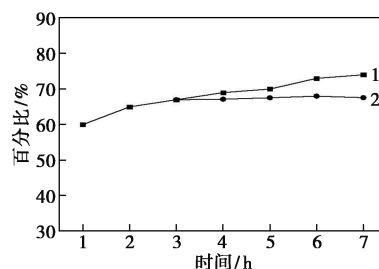
1—Pt-1/H-丝光沸石; 2—Pt-1Fe-1/H-丝光沸石催化剂; 3—Pt-1Sn-1/H-丝光沸石催化剂; 4—Pt-1Sn-2/H-丝光沸石催化剂

图 7 Pt-1/H-丝光沸石、Pt-1Fe-1/H-丝光沸石催化剂、Pt-1Sn-1/H-丝光沸石催化剂、Pt-1Sn-2/H-丝光沸石催化剂对肉桂醇选择性的影响

2.2.2 Pt-1Sn-2/H-丝光沸石催化剂的循环、中断反应

Pt-1Sn-2/H-丝光沸石催化剂的中断、循环反

应结果分别图 8 和表 2 所示。由图 8 中可以看出, 反应 3 h 取出样品滤除催化剂后肉桂醛转化率和肉桂醇的选择性并没有明显变化, 表明催化剂的活性组分并没有流失。反应结束滤除催化剂并进行 3 次循环反应, 肉桂醛转化率和肉桂醇的选择性并没有明显变化, 表明催化剂的活性组分没有流失, 催化剂的稳定性较强。



1—选择性; 2—转化率

图 8 Pt-1Sn-2/H-丝光沸石催化剂的中断反应结果

表 2 催化剂 Pt-1Sn-2/H-丝光沸石的循环反应结果

序号	转化率/%	选择性/%		
		HCOL	HCOL	COL
1	74.0	17.1	5.8	77.1
2	73.8	14.9	8.2	76.9
3	72.9	16.8	6.8	76.4

注: 反应压力为 3.0 MPa, 反应温度为 353 K; HCOL 为苯丙醇; HCAL 为苯丙醛; COL 为肉桂醇。

3 结论

(1) 载体丝光沸石分子筛能够较好地分散活性物种, 适量 Sn 组分的加入使 Pt 物种处于富电子状态。

(2) Pt-1Sn-2/H-丝光沸石催化剂在 353 K 和 3.0 MPa 条件下, 肉桂醛的转化率达 74%, 肉桂醇的选择性达 77%。

(3) Pt-1Sn-2/H-丝光沸石催化剂中断反应测试结果表明, 催化剂具有较高的稳定性, 催化剂活性组分基本没有流失。

参考文献

[1] Chambers A, Jackson S D, Stirling D, *et al.* Selective hydrogenation of cinnamaldehyde over supported copper catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 1997, 168(2): 301-314.
 [2] Chen X, Li H, Dai W, *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]. *Applied Catalysis A: General*, 2003, 253(2): 359-369.
- [3] Marchi A J, Gordo D A, Andrés F Trasarti, *et al.* Liquid phase hydrogenation of cinnamaldehyde on Cu-based catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2003, 249(1): 53-67.
- [4] Michalska Z M, Ostaszewski B, Zientarska J, *et al.* Novel polymer-supported platinum catalyst for selective hydrogenation of crotonaldehyde[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2002, 185(1): 279-283.
- [5] Loffreda D, Françoise D, Fabienne V, *et al.* Chemo-regioselectivity in heterogeneous catalysis; Competitive routes for CO and CC hydrogenations from a theoretical approach [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(4): 1316-1323.
- [6] M? ki-arvela P, Hájek J, Salmi T, *et al.* Chemoselective hydrogenation of carbonyl compounds over heterogeneous catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2005, 292(none): 1-49.
- [7] Zhang Y, Liao S, Xu Y, *et al.* Catalytic selective hydrogenation of cinnamaldehyde to hydrocinnamaldehyde[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2000, 192(2): 247-251.
- [8] Li H, Yang H, Li H. Highly active mesoporous Co-B amorphous alloy catalyst for cinnamaldehyde hydrogenation to cinnamyl alcohol [J]. *Journal of Catalysis*, 2007, 251(1): 233-238.
- [9] 高爽, 颜见标, 丛德全, 等. Sn改性的 Ru/H-CMK-3 催化剂的制备及其肉桂醛选择性加氢性能的研究[J]. *物理化学学报*, 2015, 31(7): 1391-1398.
- [10] 高爽, 陈晓陆, 汪建江, 等. Ru基催化剂在肉桂醛选择性加氢反应中的研究[J]. *石油化工*, 2017, 46(7): 862-868.
- [11] Kołodziej M, Drelinkiewicz A, Lalik E, *et al.* Kosydar. activity/selectivity control in Pd/HxMoO₃ catalyzed cinnamaldehyde hydrogenation[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2016, 515(10): 60-71.
- [12] Jie Z, Mengdi L, Mohong X, *et al.* Thermo-responsive polymer grafted carbon nanotubes as the catalyst support for selective hydrogenation of cinnamaldehyde; Effects of surface chemistry on catalytic performance[J]. *Elsevier*, 2019, 575: 11-19.
- [13] Anna W G, Izabela S. The role of pillaring in MCM-22 on the dispersion of noble metals and catalytic activity[J]. *Materials Research Bulletin*, 2016, 76: 169-178.
- [14] Yadong Z, Dong L, Bin L, *et al.* Hydroisomerization of n-decane over micro/mesoporous Pt-containing bifunctional catalysts; Effects of the MCM-41 incorporation with Y zeolite[J]. *Fuel*, 2018, 226: 204-212.
- [15] Hongli L, Zhong L, Yingwei L, *et al.* Chemoselective hydrogenation of cinnamaldehyde over a Pt-Lewis acid collaborative catalyst under ambient conditions [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(12): 1487-1497.
- [16] Tamizhduraiab P, Santhanakrishnanb P, Ramesh A, *et al.* Isomerization of hydrocarbons over Pt supported on micro-mesoporous ZSM-5 [J]. *Polyhedron*, 2018, 154: 314-324.
- [17] Liangliang Z, Xiao C, Zhijian P, *et al.* Chemoselective hydrogenation of cinnamaldehyde over MOFs-derived M₂ Si@C (M = Fe, Co, Ni) silicides catalysts[J]. *Molecular Catalysis*, 2018, 449: 14-24.
- [18] Hongli L, Zhong L. Chemoselective hydrogenation of cinnamaldehyde over a Pt-Lewis acid collaborative catalyst under ambient conditions[J]. *I&EC*, 2015, 54(24): 1487-1497.
- [19] Yating M, Zhaohui L. Coupling plasmonic noble metal with TiO₂ for efficient photocatalytic transfer hydrogenation; M/TiO₂ (M = Au and Pt) for chemoselective transformation of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol under visible and 365 nm UV light [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 452: 279-285.
- [20] Huiyan P, Junrui L, Jiqing L, *et al.* Selective hydrogenation of cinnamaldehyde with Pt₁Fe₉/Al₂O₃@SBA-15 catalyst; Enhancement in activity and selectivity to unsaturated alcohol by Pt-FeO_x and Pt-Al₂O₃@SBA-15 interaction [J]. *Journal of Catalysis*, 2017, 354: 24-36. ■
- (上接第 164 页)
- [13] 刘莹, 王胜, 高典楠, 等. Ni 的引入对 Pd/Al₂O₃ 催化甲烷燃烧性能的影响[J]. *催化学报*, 2012, 33(8): 1354-1359.
- [14] Luo D, Liu S, Liu J, *et al.* Catalytic combustion of toluene over cobalt oxides supported on graphitic carbon nitride (CoO_x/g-C₃N₄) catalyst [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(35): 11920-11928.
- [15] Cheng Z, Chen Z, Li J, *et al.* Mesoporous silica-pillared clays supported nanosized Co₃O₄-CeO₂ for catalytic combustion of toluene [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 459: 32-39.
- [16] Okumura K, Kobayashi T, Tanaka H, *et al.* Toluene combustion over palladium supported on various metal oxide supports [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, 44(4): 325-331.
- [17] Shao J, Lin F, Wang Z, *et al.* Low temperature catalytic ozonation of toluene in flue gas over Mn-based catalysts; Effect of support property and SO₂/water vapor addition [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 266: 118662.
- [18] Sonia Gil, Jesus Manuel Garcia-Vargas, Leonarda Francesca Liotta, *et al.* Catalytic oxidation of propene over Pd catalysts supported on CeO₂, TiO₂, Al₂O₃ and M/Al₂O₃ oxides (M = Ce, Ti, Fe, Mn) [J]. *Catalysts*, 2015, 5(2): 671-689.
- [19] Liu H, Zhao B, Chen Y, *et al.* Rare earths (Ce, Y, Pr) modified Pd/La₂O₃-ZrO₂-Al₂O₃ catalysts used in lean-burn natural gas fueled vehicles [J]. *Journal of Rare Earths*, 2017, 35(11): 1077-1082.
- [20] Chen Z, Wang S, Ding Y, *et al.* Pd catalysts supported on Co₃O₄ with the specified morphologies in CO and CH₄ oxidation [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2017, 532: 95-104.
- [21] Gao D, Zhang C, Wang S, *et al.* Catalytic activity of Pd/Al₂O₃ toward the combustion of methane [J]. *Catalysis Communications*, 2008, 9(15): 2583-2587. ■