

# Pt-Sn/H- $\beta$ 催化剂的制备及加氢性能研究

陈晓陆,冯晓凯,于悦,李闯,何萍,徐畅,宿芷文,高爽\*

(营口理工学院化学与环境工程学院,辽宁省化学助剂合成与分离重点实验室,辽宁 营口 115014)

**摘要:**采用浸渍-原位还原法制备了一系列 Pt 基催化剂,研究了催化剂载体、活性中心、酸性中心等对催化剂活性的影响。通过 XRD、FT-IR、H<sub>2</sub>-TPR、NH<sub>3</sub>-TPD、BET、XPS 和 TEM 等手段对催化剂的结构和性质进行表征。结果表明,H- $\beta$  分子筛具有较大的比表面积,可以较好地分散活性物种,Pt-Sn/H- $\beta$  催化剂表面以弱 L 酸中心为主,Sn 物种的加入使得 Pt 物种处于富电子状态。在肉桂醛选择性加氢反应中,肉桂醛的转化率达 93.1%,肉桂醇的选择性达 95.3%。更多较小尺寸的活性中心与 L 酸中心配合可以有效提高催化剂的活性及选择性。

**关键词:**肉桂醛;肉桂醇;Lewis 酸中心;催化加氢

中图分类号:O643.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)09-0161-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.09.033

## Preparation of Pt-Sn/H- $\beta$ catalyst and study on its hydrogenation performance

CHEN Xiao-lu, FENG Xiao-kai, YU Yue, LI Chuang, HE Ping, XU Chang,  
SU Zhi-wen, GAO Shuang\*

(Liaoning Provincial Key Laboratory for Synthesis and Separation of Chemical Additives,  
College of Chemistry and Environmental Engineering, Yingkou Institute of Technology, Yingkou 115014, China)

**Abstract:** A series of Pt-based catalysts are prepared through impregnation in-situ reduction method. The effects of the support, active center and acidic center on the activity of the catalysts are studied. The structure and properties of the catalysts are characterized by means of X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FT-IR), hydrogen temperature programmed adsorption (H<sub>2</sub>-TPR), NH<sub>3</sub> temperature programmed desorption (NH<sub>3</sub>-TPD), N<sub>2</sub> physical adsorption, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and transmission electron microscopy (TEM). It is shown that the H- $\beta$  molecular sieve has a larger specific surface area, which can disperse active species well. The prepared catalyst has more active sites and its surface is dominated by weak L-acid centers. The addition of Sn species makes Pt species show an electron-rich state. The larger specific surface and smaller active particle size are beneficial to the selective hydrogenation of cinnamaldehyde. As the catalyst is served in the selective hydrogenation of cinnamaldehyde, the conversion rate of cinnamaldehyde is 93.1% and the selectivity of cinnamyl alcohol is 95.3%. The activity and selectivity of catalyst can be improved effectively by the combination of active center and Lewis acid center.

**Key words:** cinnamaldehyde; cinnamic alcohol; Lewis acid center; catalytic hydrogenation

肉桂醛选择性加氢制备不饱和醇是精细化工的重要反应,其产物肉桂醇广泛应用于调味品、香水、制药和化妆品等行业<sup>[1-3]</sup>。肉桂醛自身结构中既包含 C=C 键又包含 C=O 键,在常规反应中 C=C 键能(615 kJ/mol)小于 C=O 键能(715 kJ/mol),并且其自身存在共轭作用,使得 C=C 键较 C=O 键加氢更容易,关于如何抑制 C=C 键加氢得到 C=O 键加氢产物的研究倍受关注<sup>[4-5]</sup>。

H- $\beta$  型分子筛为一种中孔高硅沸石,其孔通道位于 ZSM-5 型分子筛和 H-Y 型分子筛之间,为一种三维十二元环孔的中孔沸石,其热稳性较高。Ma 等<sup>[6]</sup>以 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 为绿色硝化剂、H- $\beta$  沸石为固体酸催化剂和控形剂,在温和条件下选择性地、高效地进行

亲电硝化反应。纳米 Pt 粒子是不饱和醛加氢反应中应用最广泛的催化剂,单独负载在传统的氧化物载体上,活性组分 Pt 对 C=O 键加氢选择性并不理想,加入一定量 L 酸性助剂如 Sn、Cr、Fe 等在痕量 L 酸碱助剂的修饰下,Pt-M(Sn、Co、Cr、Fe) 催化剂对 C=O 的选择性有所提高<sup>[7-12]</sup>。Sun 等<sup>[13]</sup>研究发现,在乙醇/水溶剂体系中,催化剂 Pt-0.4% Co/ZrO<sub>2</sub> 具有良好的肉桂醛加氢活性和肉桂醇的选择性,载体 ZrO<sub>2</sub> 对 Pt-0.4% Co/ZrO<sub>2</sub> 催化剂的活性具有重要影响。具有较大孔径、高比表面积的载体有利于活性组分的分散和反应底物的吸附,提高了催化剂的加氢活性。严力等<sup>[14]</sup>用 FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 为原料,采用溶剂热法制备颗粒大小均一的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 颗粒,

收稿日期:2023-04-28;修回日期:2023-06-28

基金项目:辽宁省区域创新联合基金资助(2020-YKLH-36,2022-YKLH-11,2022-YKLH-19);辽宁省化学助剂合成与分离省市共建重点实验室资助项目(ZJNK2013,ZJNK2104);辽宁省教育厅基本科研项目青年项目(LJKQZ2021183)

作者简介:陈晓陆(1983-),男,硕士,高级实验师,主要从事多相催化方面的研究,42329816@qq.com;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,gs1129@yku.edu.cn。

包裹碳层后得到  $\text{Fe}_3\text{O}_4@C$  磁响应载体,负载 Pt 后得到  $\text{Pt}/\text{Fe}_3\text{O}_4@C$  磁性核壳催化剂,该磁响应催化剂显示了优异的肉桂醇选择性,并能在外加磁响应下方便地与液相体系分离,并具有良好的循环利用性能。肉桂醛的多相催化选择性加氢符合绿色化学的要求,是肉桂醇制备的重要研究方向。因此,笔者设计和制备了具有高活性和选择性的加氢催化剂,以提高肉桂醇和肉桂醛的转化率。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

取 50 mL 烧杯,向烧杯中分别加入 20 mL 蒸馏水,分别称取 0.4 g NaOH 加入烧杯中室温搅拌溶解,称取各种分子筛 1 g 加入各个烧杯中并磁力搅拌,同时称取  $\text{NaBH}_4$  0.48 g 加入烧杯混合搅拌 5 min;取 25 mL 烧杯,分别用量筒量取无水乙醇 10 mL 加入烧杯中,用微量移液器分别量取 133  $\mu\text{L}$  氯铂酸-六水合物(1 g/100 mL)加入烧杯中。分别称取 0.03 g PVP 加入各烧杯中,待全部溶解后将溶液分别缓慢滴加 50 mL 烧杯中至乳化体完全变色,剧烈搅拌 1 h,静置 3 h。静置后进行抽滤,抽滤过程用蒸馏水和无水乙醇反复冲洗 4 次,放置在 150 $^\circ\text{C}$  的烘箱中干燥,最终样品标记为  $\text{Pt}/\text{H}-\beta$  [ $n(\text{Si})/n(\text{Al})=40$ ]、 $\text{Pt}/\text{HZSM}-5-100$  [ $n(\text{Si})/n(\text{Al})=100$ ]、 $\text{Pt}/\text{HZSM}-5-200$  [ $n(\text{Si})/n(\text{Al})=200$ ]、 $\text{Pt}/\text{丝光沸石}$  [ $n(\text{Si})/n(\text{Al})=30$ ]、 $\text{Pt}/13\text{X}$  [ $n(\text{Si})/n(\text{Al})=3$ ]。

### 1.2 催化剂的表征

利用 RigakuD-Max2550 X 射线衍射仪对催化剂进行分析,以  $\text{Cu K}\alpha$  为光源,10~70 $^\circ$  范围内检测速率为 10 $^\circ/\text{min}$ 。利用 WQF-510 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,长沙科美分析仪器有限公司生产)分析催化剂表面化学功能团。利用浙江泛泰仪器有限公司生产的 FINESORB 3010 程序升温吸附脱附仪( $\text{H}_2$ -TPR/ $\text{NH}_3$ -TPD)对催化剂的活性中心和酸强度进行分析。利用赛默飞世尔科技公司生产的 Nicolet Impact 410 型吡啶红外分析光谱仪分析催化剂表面酸性活性位点的性能。利用 ASAP-2020 型 BET 仪对催化剂的比表面及孔结构进行分析。利用 H-8100 型透射电镜对催化剂的形貌进行 TEM 分析。利用 VGESCALAB Mark II 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)对催化剂的活性组分金属价态进行分析。

### 1.3 催化剂的活性测定及仪器

在 50.0 mL 的反应器中进行了肉桂醛的选择性

加氢实验。将 0.132 g 肉桂醛、0.100 g 催化剂、25.00 mL 无水乙醇溶液倒入反应器中,用高纯的氢气放空 3 次,使反应器中的气体全部排出,然后将  $\text{H}_2$  注入反应器中,直到釜中的气压上升至 3.0 MPa。开启加热器,使其升温至 353 K,以 800 r/min 的速度进行搅拌。反应釜内的得到的产物在 Shimadzu GC-14B 气相色谱仪上进行分析,检测器为氢火焰检测器(FID),色谱柱为 OV-1701(30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$ )毛细管柱。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征

#### 2.1.1 X 射线粉末衍射表征(XRD)

催化剂  $\text{Pt}/\text{H}-\beta$  和  $\text{Pt}-\text{Sn}/\text{H}-\beta$  的 XRD 谱图如图 1 所示。由图 1 中可以看出,催化剂  $\text{Pt}/\text{H}-\beta$  和  $\text{Pt}-\text{Sn}/\text{H}-\beta$  的 XRD 谱图基本一致,2 $\theta=22.44^\circ$  的衍射峰为  $\text{H}-\beta$  分子筛的特征衍射峰,2 种 Pt 基催化剂衍射峰图形与  $\text{H}-\beta$  分子筛的衍射峰图像一致<sup>[15]</sup>。并没有发现 Pt 和 Sn 金属的特征衍射峰,主要原因是该制备方法 2 种金属负载量很少,在 PVP 体系中活性物质高度分散且尺寸相对较小。

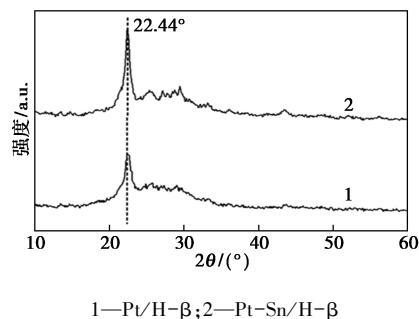
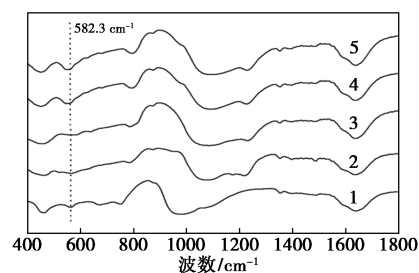


图 1 Pt 基催化剂的 XRD 谱图

#### 2.1.2 傅里叶红外光谱表征(FT-IR)

$\text{Pt}/\text{H}-\beta$ 、 $\text{Pt}/\text{HZSM}-200$ 、 $\text{Pt}/\text{HZSM}-100$ 、 $\text{Pt}/13\text{X}$  以及  $\text{Pt}/\text{丝光沸石}$  的红外光谱图如图 2 所示。由图 2

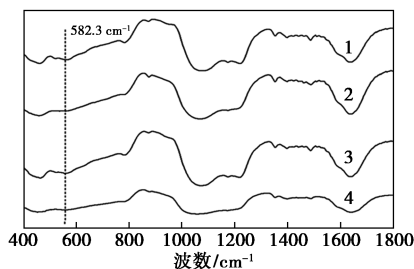


1— $\text{Pt}/\text{HZSM}-100$ ; 2— $\text{Pt}/\text{HZSM}-200$ ; 3— $\text{Pt}/\text{丝光沸石}$ ;  
4— $\text{Pt}/\text{H}-\beta$ ; 5— $\text{Pt}/13\text{X}$

图 2 Pt 基催化剂红外光谱图

可知,几种催化剂的红外光谱峰基本一致,582.3  $\text{cm}^{-1}$  处为 Pt 的特征峰,说明 Pt 成功负载到各个载体上<sup>[16]</sup>。

Pt-Sn/H- $\beta$ 、Pt-Au/H- $\beta$ 、Pt-Co/H- $\beta$ 、Pt/H- $\beta$  双金属催化剂的红外光谱图如图 3 所示。由图 3 可知,第 2 金属的加入并没有使 Pt 的特征峰发生变化,说明负载的第 2 金属颗粒较小且分布均匀。

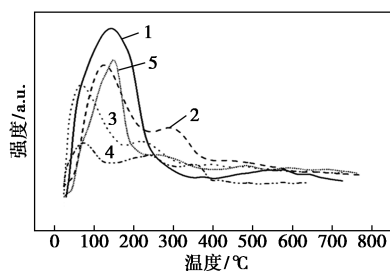


1—Pt/H- $\beta$ ; 2—Pt-Co/H- $\beta$ ; 3—Pt-Au/H- $\beta$ ; 4—Pt-Sn/H- $\beta$

图 3 Pt/H- $\beta$ 、Pt-Co/H- $\beta$ 、Pt-Au/H- $\beta$ 、Pt-Sn/H- $\beta$  催化剂红外谱图

### 2.1.3 氢气程序升温吸附分析( $\text{H}_2$ -TPR)

Pt/H- $\beta$ 、Pt/HZSM-200、Pt/HZSM-100、Pt/13X 以及 Pt/丝光沸石催化剂的  $\text{H}_2$ -TPR 谱图如图 4 所示。从图 4 中可以看出,Pt 基催化剂  $\text{H}_2$  吸附图的峰面积大小为 Pt/H- $\beta$ >Pt/HZSM-200>Pt/丝光沸石>Pt/HZSM-100>Pt/13X。Pt/H- $\beta$  催化剂  $\text{H}_2$  吸附峰面积最大,说明 H- $\beta$  分子筛负载的 Pt 金属表面具有更多的活性位点,Pt/H- $\beta$  催化剂对  $\text{H}_2$  有较强的吸附能力,更利于活化  $\text{H}_2$ 。

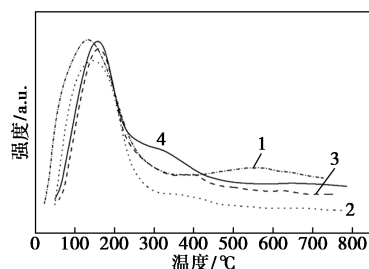


1—Pt/H- $\beta$ ; 2—Pt/HZSM-200; 3—Pt/HZSM-100; 4—Pt/13X; 5—Pt/丝光沸石

图 4 Pt 基催化剂的  $\text{H}_2$ -TPR 谱图

Pt/H- $\beta$ 、Pt-Sn/H- $\beta$ 、Pt-Au/H- $\beta$ 、Pt-Co/H- $\beta$  4 种复合载体  $\text{H}_2$ -TPR 谱图如图 5 所示。由图 5 可知,几种催化剂吸附  $\text{H}_2$  大小顺序为 Pt-Sn/H- $\beta$ >Pt-Co/H- $\beta$ >Pt/H- $\beta$ >Pt-Au/H- $\beta$ ,在 Pt/H- $\beta$  催化剂引入 Sn 金属提高了催化剂  $\text{H}_2$  吸附量,增加了催化剂对  $\text{H}_2$  吸附力。原因是带有强负电性的 Sn 使 Pt-Sn 双金属体系分散程度增加,同时增加了化学

吸附强度<sup>[17]</sup>,使得活性中心的分布和结构特征发生变化。

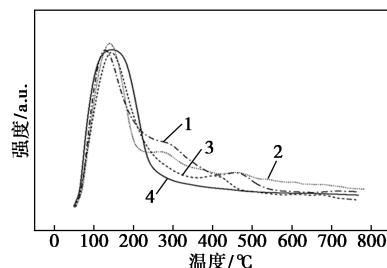


1—Pt/H- $\beta$ ; 2—Pt-Au/H- $\beta$ ; 3—Pt-Co/H- $\beta$ ; 4—Pt-Sn/H- $\beta$

图 5 Pt 基催化剂的  $\text{H}_2$ -TPR 图

### 2.1.4 氨气程序升温脱附分析( $\text{NH}_3$ -TPD)

Pt/H- $\beta$ 、Pt-Sn/H- $\beta$ 、Pt-Au/H- $\beta$ 、Pt-Co/H- $\beta$  4 种复合载体  $\text{NH}_3$ -TPD 谱图如图 6 所示。由图 6 可知,几种催化剂吸附  $\text{NH}_3$  量的顺序为 Pt/H- $\beta$ >Pt-Co/H- $\beta$ >Pt-Sn/H- $\beta$ >Pt-Au/H- $\beta$ 。一般将  $\text{NH}_3$  在酸性中心 180 $^\circ\text{C}$  左右归属于弱酸中心,300 $^\circ\text{C}$  归属为中强酸,450 $^\circ\text{C}$  左右归属于强酸中心<sup>[18]</sup>。Pt/H- $\beta$  催化剂具有 1 个弱酸位点和 1 个中强酸位点,Sn 金属的加入使催化剂的中强酸位点强度减弱,弱酸位点数量增加,弱酸位点为活性中心可以提高催化活性<sup>[19]</sup>。

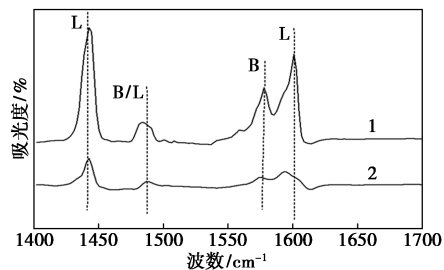


1—Pt/H- $\beta$ ; 2—Pt-Au/H- $\beta$ ; 3—Pt-Co/H- $\beta$ ; 4—Pt-Sn/H- $\beta$

图 6 Pt 基催化剂的  $\text{NH}_3$ -TPD 图

### 2.1.5 吡啶吸附红外光谱表征(Py-IR)

Pt/H- $\beta$ 、Pt-Sn/H- $\beta$  催化剂的吡啶红外谱图如图 7 所示。从图 7 中可以看出,在 1440  $\text{cm}^{-1}$  的特



1—Pt/H- $\beta$ ; 2—Pt-Sn/H- $\beta$

图 7 Pt/H- $\beta$ 、Pt-Sn/H- $\beta$  催化剂的吡啶红外图

征峰归属于吡啶与样品中 L 酸作用或与氢键作用所致<sup>[20-21]</sup>。在  $1470\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰为吡啶分子与 B 酸和 L 酸共同作用的结果,位于  $1580\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰归属于吡啶分子吸附在 Lewis 酸性位上形成的<sup>[22-24]</sup>。表明制备的 Pt/H- $\beta$  和 Pt-Sn/H- $\beta$  催化剂表面主要以 Lewis 酸性位的形式存在,催化剂表面 Lewis 酸中心有利于加氢反应的进行<sup>[25]</sup>。

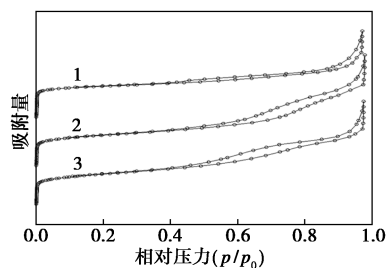
Pt/H- $\beta$  催化剂和 Pt-Sn/H- $\beta$  催化剂的酸量如表 1 所示。由表 1 中可以看出,Pt-Sn/H- $\beta$  催化剂的总酸量较 Pt/H- $\beta$  催化剂的总酸量下降。原因是 Sn 组分的引入中和了载体表面的部分酸量,使得总酸量降低<sup>[26-28]</sup>。Pt/H- $\beta$  催化剂和 Pt-Sn/H- $\beta$  催化剂的 L 酸量远大于其自身的 B 酸量,说明 2 种催化剂表面主要以 Lewis 酸性位的形式存在。

表 1 Pt/H- $\beta$ 、Pt-Sn/H- $\beta$  催化剂的酸量

催化剂	温度/ ℃	B 酸量/ ( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ )	L 酸量/ ( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ )	总酸量/ ( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ )
Pt/H- $\beta$	100	8.59	211.08	219.67
Pt-Sn/H- $\beta$	100	2.75	26.64	29.39

### 2.1.6 $\text{N}_2$ 物理吸附表征

H- $\beta$ 、Pt/H- $\beta$ 、Pt-Sn/H- $\beta$  催化剂的  $\text{N}_2$  吸附脱附曲线如图 8 所示,催化剂的结构参数如表 2 所示。由图 8 中可以看出,Pt/H- $\beta$ 、Pt-Sn/H- $\beta$  两种催化剂均出现滞后环,均呈典型的 IV 型等温线特征<sup>[29]</sup>,表明该催化剂具备介孔结构。从表 2 可知,H- $\beta$  分子筛具有较高的比表面积,达到  $764\text{ m}^2/\text{g}$ ,载体负载 Pt、Sn 金属后,Pt/H- $\beta$ 、Pt-Sn/H- $\beta$  两种催化剂的比表面积增加。当载体负载 Pt 金属后 Pt/H- $\beta$  催化剂的孔容有所增加,但引入第 2 金属 Sn 后 Pt-Sn/H- $\beta$  孔容有所减小。金属物种引入后 Pt/H- $\beta$ 、Pt-Sn/H- $\beta$  两种催化剂仍具有介孔结构。随着负载金属种类的增加,孔容逐渐降低,孔径呈增长趋



1—H- $\beta$  分子筛;2—Pt/H- $\beta$ ;3—Pt-Sn/H- $\beta$

图 8 H- $\beta$  分子筛、Pt/H- $\beta$ 、Pt-Sn/H- $\beta$  催化剂的氮气吸附-脱附等温线

表 2 催化剂结构参数表

催化剂	BET 比表面积/ ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	孔径/ nm	孔容/ ( $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ )
H- $\beta$	764.10	3.59	0.69
Pt/H- $\beta$	786.13	5.82	0.88
Pt-Sn/H- $\beta$	793.74	4.43	0.83

势,表明引入的活性组分成功负载到载体表面,这与红外表征结果一致。

### 2.1.7 透射电镜表征(TEM)

为了表征催化剂的形貌和 Pt 纳米粒子大小,对催化剂进行了 TEM 表征,结果如图 9 所示。从图 9 中可以看出,Pt-Sn/H- $\beta$  催化剂活性物质的负载量比 Pt/H- $\beta$  催化剂多。2 种催化剂活性组分较为均匀地成团状分散在载体表面,较少出现团聚现象,PVP 可以起到更好地保护作用,使得纳米团簇颗粒不易长大;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,这与 XRD 分析结果一致。

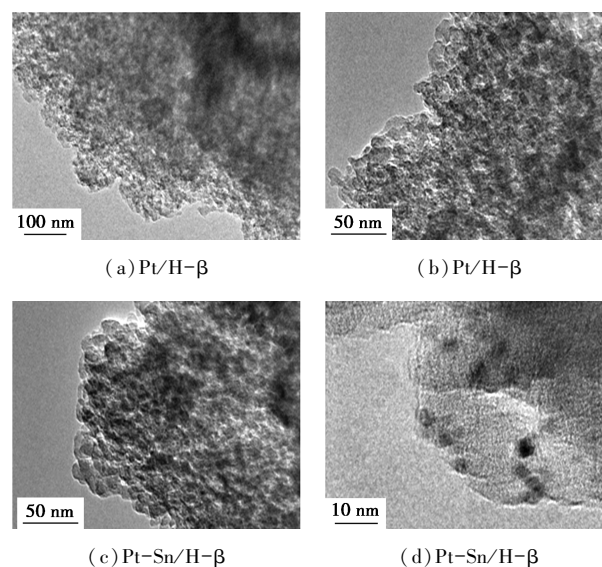


图 9 Pt/H- $\beta$ 、Pt-Sn/H- $\beta$  催化剂 TEM 图

### 2.1.8 X 光电子能谱表征(XPS)

Pt/H- $\beta$  和 Pt-Sn/H- $\beta$  催化剂的 Pt 4f 轨道 XPS 谱图如图 10 所示。Pt-Sn/H- $\beta$  催化剂中 Sn 的 3d 轨道 XPS 谱图如图 11 所示。从图 10 中发现,Pt-Sn/H- $\beta$  催化剂中 Pt 4f 峰位置较 Pt/H- $\beta$  催化剂峰位置出现略微的偏移现象。结合图 11 可知,Sn<sup>2+</sup> 和 Pt<sup>0</sup> 之间存在较强的电子相互作用,Sn 的加入可以使 Pt<sup>0</sup> 处于富电子状态,使得 Pt<sup>0</sup> 具有更高的活性,从而导致 Pt 4f 峰的位置发生偏移<sup>[30-31]</sup>。

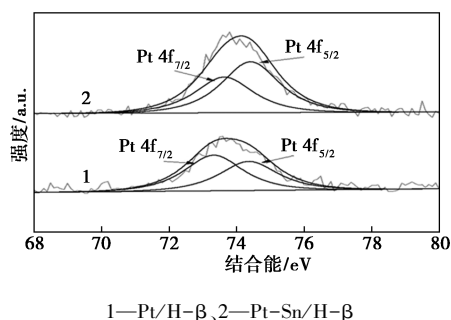


图 10 Pt/H-β、Pt-Sn/H-β 催化剂 XPS 谱图

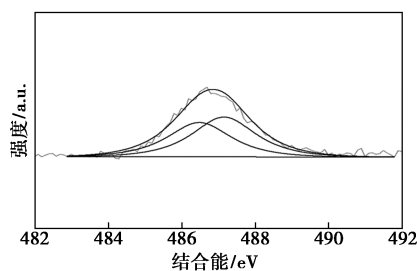


图 11 Pt-Sn/H-β 催化剂中 Sn 3d XPS 图

## 2.2 催化剂活性测试

### 2.2.1 催化剂的加氢反应测试

Pt/H-β、Pt-Co/H-β、Pt-Au/H-β、Pt/HZSM-100、Pt/HZSM-200、Pt/13X、Pt/丝光沸石催化剂的加氢反应结果如表 3 所示。由表 3 可知, H-β 分子筛作为载体的催化剂较其他分子筛负载的 Pt 基催化剂具有更高的催化活性, Pt-Sn/H-β 催化剂由于第 2 金属 Sn 的加入使得其具有更高的催化活性, 结合催化剂酸性中心测试以及活性中心测试可知, Sn 的引入使得 Pt 处于富电子状态, 部分电子转移到 Pt 原子团簇, 形成了与晶格氧结合的  $\text{Pt}^{\delta-}$  物种,  $\text{Pt}^{\delta-}$  物种促进了肉桂醛中 C=O 键的独特吸附和  $\text{H}_2$  的活化<sup>[32]</sup>。催化剂表面暴露更多的活性中心和一定

表 3 Pt 基催化剂加氢反应结果

催化剂	t/h	转化率/ %	选择性/%		
			HCAL	HCOL	COL
Pt/H-β	6	85.3	6.4	4.5	89.1
Pt/HZSM-100	6	86.5	6.7	8.4	84.9
Pt/HZSM-200	6	87.4	6.4	5.9	87.7
Pt/13X	6	81.3	7.9	7.1	85.0
Pt/丝光沸石	6	84.7	6.2	5.9	86.9
Pt-Sn/H-β	6	93.1	3.2	1.5	95.3
Pt-Co/H-β	6	89.3	5.6	4.6	89.8
Pt-Au/H-β	6	87.9	5.1	4.4	90.5

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。

量的弱 L 酸性, 利于反应的选择性加氢。所制备的催化剂具有较高活性且催化性能优异, 肉桂醛转化率为 93.1%, 肉桂醇选择性为 95.3%。

### 2.2.2 Pt/H-β、Pt-Sn/H-β 催化剂循环反应结果

Pt/H-β、Pt-Sn/H-β 两种催化剂的 3 次循环反应实验的结果如表 4 所示。由表 4 中可以看出, 3 次循环反应发现, 肉桂醛转化率和选择性并没有发生明显变化, 表明催化剂的稳定性较强, 催化剂的活性组分基本没有流失。

表 4 Pt/H-β、Pt-Sn/H-β 催化剂循环反应结果

名称	序号	转化率/%	选择性/%		
			HCAL	HCOL	COL
Pt/H-β	1	85.3	5.3	4.5	90.2
	2	85.1	6.8	4.8	88.4
	3	84.9	6.9	5.2	87.9
Pt-Sn/H-β	1	93.1	3.2	1.5	95.3
	2	92.8	3.3	1.8	94.9
	3	91.9	3.7	1.7	94.6

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

采用浸渍原位还原法成功制备了 H-β 分子筛负载的 Pt-Sn 双金属催化剂, 将其用于催化肉桂醛选择加氢反应, 能显著地提高肉桂醛加氢反应的活性。表征结果表明, H-β 分子筛可以提供更大的比表面积, 有利于活性位点的分散, 制备的催化剂颗粒较小且呈现一定的弱酸性, 第 2 金属 Sn 的加入使得 Pt 物种处于富电子状态, 有利于氢气和肉桂醛在催化剂表面的吸附和活化, 从而具有更高的催化活性。Pt-Sn/H-β 催化剂在肉桂醛加氢实验中, 肉桂醛的转化率达 93.1%, 肉桂醇的选择性达 95.3%。从催化剂的循环加氢反应中可以发现, 催化剂的活性组分基本不会流失且具有较强的稳定性。

### 参考文献

- [1] Dai Y, Gao X, Chu X, Yang Y, *et al.* On the role of water in selective hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol on PtFe catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2018, 364: 192-203.
- [2] Cova C M, Zuliani A, Munoz B, *et al.* A Sustainable approach for the synthesis of catalytically active peroxidase-mimic ZnS catalysts[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 7(1): 1300-1307.
- [3] Tan Y, Liu X Y, Zhang L L, *et al.* Selective hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol on Pt-Sn catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 370: 1-10.

- maldehyde to cinnamyl alcohol catalyzed by gold nanoparticles[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2021, 42(3): 470-481.
- [4] Maki A P, Hajek J, Salmi T, *et al.* Chemoselective hydrogenation of carbonyl compounds over heterogeneous catalysts[J]. Applied Catalysis A General, 2005, 292: 1-49.
- [5] Li Y, Zhu P F, Zhou R X. Selective hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol with carbon nanotubes supported Pt-Co catalysts[J]. Applied Surface Science, 2008, 254(9): 2609-2614.
- [6] Ma X M, Li B D, Chen L, *et al.* Selective nitration of aromatic compounds catalyzed by H- $\beta$  zeolite using  $N_2O_5$ [J]. Chinese Chemical Letters, 2012, 23(7): 809-812.
- [7] Neri G, Arrigo I, Corigliano F, *et al.* Selective hydrogenation of cinnamaldehyde on Pt and Pt-Fe catalysts supported on zeolite P[J]. Catalysis Letters, 2011, 141: 1590-1597.
- [8] Shi Y S, Yuan Z F, Wei Q, *et al.* Pt- $FeO_x/SiO_2$  catalysts prepared by galvanic displacement show high selectivity for cinnamyl alcohol production in the chemoselective hydrogenation of cinnamaldehyde[J]. Catalysis Science & Technology, 2016, 6(19): 7033-7037.
- [9] Tian Z B, Li Q Y, Hou J Y, *et al.* Highly selective hydrogenation of  $\alpha, \beta$ -unsaturated aldehydes by Pt catalysts supported on Fe-based layered double hydroxides and derived mixed metal oxides[J]. Catalysis Science & Technology, 2016, 6(3): 703-707.
- [10] Zhang Y W, Wei S P, Lin Y J, *et al.* Dispersing metallic platinum on green rust enables effective and selective hydrogenation of carbonyl group in cinnamaldehyde[J]. ACS Omega, 2018, 3(10): 12778-12787.
- [11] Yang L X, Wu H Q, Gao H Y, *et al.* Hybrid catalyst of a metal-organic framework, metal nanoparticles, and oxide that enables strong steric constraint and metal-support interaction for the highly effective and selective hydrogenation of cinnamaldehyde[J]. Inorganic Chemistry, 2018, 57(20): 12461-12465.
- [12] Zheng Q, Wang D, Yuan F, *et al.* An effective Co-promoted platinum of Co-Pt/SBA-15 catalyst for selective hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol[J]. Catalysis Letters, 2016, 146(8): 1535-1543.
- [13] Sun C Z, Zhou R X. Selective hydrogenation of cinnamaldehyde over Pt-CO/ZrO<sub>2</sub> Catalyst in ethanol/water solvent systems[J]. College Chemistry Journal, 2011, 32(7): 1551-1555.
- [14] 严力, 余建雁, 肖强, 等. Pt/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C 磁响应核壳催化剂上肉桂醛选择性加氢性能[J]. 广东化工, 2015, 42(14): 16-18.
- [15] 惠宇, 刘金玲, 秦玉才, 等. 柠檬酸改性 H $\beta$  分子筛酸性中心的调变与解析[J]. 石油化工高等学校学报, 2020, 33(3): 14-20.
- [16] Li Y, Liu H, Li Z. Chemoselective hydrogenation of cinnamaldehyde over a Pt-Lewis acid collaborative catalyst under ambient conditions[J]. I&EC, 2015, 54(24): 1487-1497.
- [17] 刘航, 臧甲忠, 范景新, 等. Sn 和 Zn 对重芳烃轻质化 NiMo/ $\beta$  催化剂性能的影响[J]. 化工进展, 2021, 40(7): 3909-3914.
- [18] 李国栋, 李晓峰, 高萌, 等. 金属氧化物助剂对 Pt/HZSM-5 乙苯脱乙基催化剂性能的影响[J]. 天然气化工(C1 化学与化工), 2018, 43(4): 31-34.
- [19] 路珊, 翟帅, 胡凯, 等. 碱处理法制备 Pt/ZSM-5 催化剂用于肉桂醛选择加氢反应[J]. 化学反应工程与工艺, 2023, 39(1): 29-35.
- [20] Wang X, Yu J C, Liu P, *et al.* Probing of photocatalytic surface sites on  $SO_4^{2-}/TiO_2$ , solid acids by in situ FT-IR spectroscopy and pyridine adsorption[J]. Journal of Photochemistry & Photobiology A Chemistry, 2006, 179(3): 339-347.
- [21] Parry E P. An infrared study of pyridine adsorbed on acidic solids. Characterization of surface acidity[J]. Journal of Catalysis, 1963, 2(5): 371-379.
- [22] Wang X, Yu J C, Liu P, *et al.* Probing of photocatalytic surface sites on  $SO_4^{2-}/TiO_2$  solid acids by in situ FT-IR spectroscopy and pyridine adsorption[J]. Journal of Photochemistry & Photobiology A Chemistry, 2006, 179(3): 339-347.
- [23] Park Y C, Oh E S, Rhee H K. Characterization and catalytic activity of WNiMo/AlO catalyst for hydrodenitrogenation of pyridine[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1997, 36(12): 5083-5089.
- [24] Akcay M. FT-IR spectroscopic investigation of the adsorption pyridine on the raw sepiolite and Fe-pillared sepiolite from Anatolia[J]. Journal of Molecular Structure, 2004, 694: 21-26.
- [25] Kobayashi S, Manab K. Development of novel Lewis acid catalysts for selective organic reactions in aqueous media[J]. Accounts of Chemical Research, 2002, 35: 209-217.
- [26] Biloen P, Dautzenberg F M, Sachtler W M H. Catalytic dehydrogenation of propane to propene over platinum and platinum-gold alloys[J]. Journal of Catalysis, 1977, 50(1): 77-86.
- [27] Ono Y, Kanae K. Transformation of butanes over ZSM-5 zeolites. Part 1. Mechanism of cracking of butanes over H-ZSM-5[J]. ChemInform, 1991, 22(21): 6-86.
- [28] Pzll Z, Gyory A, Uszkurat I, *et al.* Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts and PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by two different methods; Hydrogen pressure effects in the reactions of n-Hexane[J]. Journal of Catalysis, 1997, 168(2): 164-175.
- [29] 王园园, 宋华, 孙兴龙, 等. H $\beta$  分子筛的磷改性及其催化甲苯和叔丁醇烷基化反应性能[J]. 东北石油大学学报, 2020, 44(4): 85-90+11.
- [30] Pan H, Li J, Lu J, *et al.* Selective hydrogenation of cinnamaldehyde with PtFe<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SBA-15 catalyst; Enhancement in activity and selectivity to unsaturated alcohol by Pt-FeO<sub>x</sub> and Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SBA-15 interaction[J]. Journal of Catalysis, 2017, 354: 24-36.
- [31] Ma Y T, Liu Z H. Coupling plasmonic noble metal with TiO<sub>2</sub> for efficient photocatalytic transfer hydrogenation; M/TiO<sub>2</sub> (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.
- [32] Ren Z, Yang Y, Wang S, *et al.* Pt atomic clusters catalysts with local charge transfer towards selective oxidation of furfural[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2021, 295: 120290-120302. ■