

Pd/WO₃ 催化剂的合成及其 催化糠醛选择性加氢性能研究

常德政, 高岩*

(1. 河南省冶金研究所有限责任公司, 河南 郑州 450053;
2. 河南省冶金余热固废资源利用工程技术研究中心, 河南 郑州 450053)

摘要:糠醛是木制纤维素的水解产物, 由于其分子结构中含有多个官能团且官能团的结构异常敏感, 糠醛选择性催化加氢可制得 2-甲基呋喃、糠醇、四氢糠醇、呋喃、四氢呋喃等一系列高附加值化学品。因此, 制备了一种高活性、高选择性(四氢糠醇)、稳定性好及贵金属负载量低的负载型催化剂。采用硼氢化钠液相化学还原法合成了具有不同 Pd 负载量的 Pd/WO₃ 催化剂(0.34%、2.0% 和 4.5%), 考察了 Pd 的负载量及反应温度对 Pd/WO₃ 催化糠醛选择性加氢的影响, 结果表明, 最佳反应条件为: 2.0% Pd、反应时间为 2 h、反应温度为 150°C, 此时糠醛转化率为 99.0%, 四氢糠醇选择性达 92.2%。低温反应(100°C)时升高 Pd 负载量有利于提高催化剂性能, 高温反应(150°C)时 Pd 最佳负载量为 2.0%。

关键词:糠醛; 选择性加氢; Pd/WO₃; 高分散

中图分类号: G642

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)06-0156-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.06.031

Synthesis of Pd/WO₃ catalysts and their catalytic property for selective hydrogenation of furfural

CHANG De-zheng, GAO Yan*

(1. Henan Institute of Metallurgy Co., Ltd., Zhengzhou 450053, China; 2. Henan Provincial Research Center of Metallurgical Spent Heat and Solid Waste Resource Utilization Engineering Technology, Zhengzhou 450053, China)

Abstract: Furfural is a product from hydrolysis of lignocellulose. Because it contains multiple functional groups in its molecular structure and the structure of functional groups is extremely sensitive, a series of high-value chemicals, such as 2-methylfuran, furfuryl alcohol, tetrahydrofurfuryl alcohol, furan and tetrahydrofuran, can be obtained through selective catalytic hydrogenation of furfural. Thereby, a supported catalyst with low noble metal loading, high activity, high selectivity (for tetrahydrofurfuryl alcohol), and excellent stability is prepared. Pd/WO₃ catalysts with various Pd contents (0.34 wt%, 2.0 wt% and 4.5 wt%) are prepared via NaBH₄ liquid phase chemical reduction method, and the effect of Pd content and reaction temperature on the catalytic behaviors of Pd/WO₃ for selective hydrogenation of furfural is also investigated. The optimal reaction conditions are determined as follows: the loading amount of Pd is 2.0 wt%, reaction lasts for 2 h, and reaction temperature is 150°C. Under the optimal conditions, the conversion of furfural reaches 99.0% and the selectivity of tetrahydrofurfuryl alcohol reaches 92.2%. The higher Pd loading is beneficial for improving the performance of the catalyst under low temperature reaction (100°C), while the optimal Pd loading is 2.0 wt% under high temperature reaction (150°C).

Key words: furfural; selective hydrogenation; Pd/WO₃; high dispersion

糠醛作为一种重要的生物质平台分子, 可通过废料中含有的大量纤维素经过酸解、脱水、氧化等反应生产获得^[1-2]。而糠醛分子结构中含有多个官能团且官能团的结构异常敏感, 经选择性催化加氢可制得 2-甲基呋喃、糠醇、四氢糠醇、呋喃、四氢呋喃等一系列高价值化学品^[3-5]。四氢糠醇作为绿色溶剂不仅被广泛应用于农业及印刷行业, 还被用于生

产戊二醇、绿色型溶剂、工业树脂等。因此, 糠醛选择性催化加氢合成四氢糠醇具有重要意义^[6-7]。

催化加氢的关键在于开发具有高活性、高选择性、稳定性好及贵金属负载量低的催化剂, 贵金属基催化剂对加氢反应具有高催化活性, 特别是 Pd 基催化剂^[9-11]。然而由于 Pd 基催化剂容易将糠醛吸附在 Pd(111) 晶面上, 具有优异的吸附和活化能

收稿日期: 2023-09-22; 修回日期: 2024-04-11

基金项目: 河南省科学院科研开发专项(20230112)

作者简介: 常德政(1983-), 男, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为冶金及节能环保技术, 114694298@qq.com; 高岩(1978-), 男, 硕士, 正高级工程师, 主要研究方向为有色金属资源综合利用, 通讯联系人, hnyjcx2023@163.com。

力^[12-16],使得 Pd 基催化剂具有高活性、低选择性的特点。因此,提高 Pd 基催化剂的选择性具有重要意义^[17-20]。过渡金属(主要非贵金属)元素具有不饱和的 d 轨道电子,使得其可呈现不同的价态。此外,非贵金属氧化物在合成过程中易出现氧空位^[21],氧空位的存在有利于锚定贵金属,调节贵金属催化剂的电子结构,以提高催化剂对糠醛氢化的选择性^[22]。同时氢原子在催化剂表面的扩散对于加氢反应至关重要^[23-25],有研究表明,氢原子在金属氧化物表面扩散需要克服很高的能量^[26],但是在贵金属表面扩散基本无需能量^[27]。

基于此,笔者以富含氧空位的氧化钨为催化剂载体,锚定贵金属 Pd 制备一种高效的 Pd 基催化剂(Pd/WO₃),并用于选择性催化糠醛加氢制备四氢糠醇,考察了其在催化糠醛加氢合成四氢糠醇中的选择性和催化性能。

1 实验部分

1.1 实验试剂

实验过程中所需要的主要实验药品如表 1 所示。

表 1 主要实验试剂及相关信息

名称	分子式	规格	生产厂家
三氧化钨	WO ₃	AR	阿拉丁试剂有限公司
无水乙醇	C ₂ H ₆ O	AR	国药集团化学试剂有限公司
氢氧化钠	NaOH	AR	国药集团化学试剂有限公司
硼氢化钠	NaBH ₄	AR	阿拉丁试剂有限公司
四氯钯酸铵	(NH ₄) ₂ PdCl ₄	AR	阿拉丁试剂有限公司
糠醛	C ₅ H ₄ O ₂	AR	阿拉丁试剂有限公司
糠醇	C ₅ H ₆ O ₂	AR	阿拉丁试剂有限公司
四氢糠醇	C ₅ H ₁₀ O ₂	AR	阿拉丁试剂有限公司
2-甲基呋喃	C ₅ H ₆ O	AR	阿拉丁试剂有限公司
2-甲基四氢呋喃	C ₅ H ₁₀ O	AR	阿拉丁试剂有限公司
呋喃	C ₄ H ₄ O	AR	阿拉丁试剂有限公司
四氢呋喃	C ₄ H ₈ O	AR	阿拉丁试剂有限公司
正己烷	C ₆ H ₁₄	AR	阿拉丁试剂有限公司

1.2 催化剂的制备

Pd/WO₃-1 的制备:将一定量的(NH₄)₂PdCl₄溶液(0.02 g/mL)与 200 mL 超纯水混合于 500 mL 烧杯中,超声 10 min 使其混合均匀。称取 500 mg WO₃ 加入烧杯中继续超声 10 min 后,转为冰浴搅拌。称取 150 mg NaBH₄ 溶于 20 mL 超纯水中,逐渐

加入(1 滴/s)到烧瓶中,搅拌 2 h。抽滤,超纯水洗涤 3 次,60℃真空干燥,得催化剂 Pd/WO₃-1。调控(NH₄)₂PdCl₄ 制备出具有不同 Pd 负载量的 Pd/WO₃-2 和 Pd/WO₃-3 催化剂,各催化剂中 Pd 的实际负载量采用 ICP-OES 测定。

1.3 催化剂催化糠醛选择性加氢性能评价

为了研究反应条件对糠醛选择性催化加氢性能的影响,控制反应压力为 3 MPa,取 2 mL 糠醛溶于 248 mL 乙醇配成溶液,量 10 mL 该溶液,催化剂的质量为 50 mg,糠醛选择性催化加氢反应在不同温度(100、150、180℃)下进行。改变催化剂的负载量,糠醛选择性催化加氢反应在 Pd/WO₃-1、Pd/WO₃-2、Pd/WO₃-3 不同催化剂下进行。

为了研究不同负载量催化剂在不同反应温度下对糠醛选择性加氢性能的影响,取 50 mg 催化剂加入 10 mL 糠醛溶液(2 mL 糠醛溶于 248 mL 乙醇),加入搅拌式高压反应釜(NS-50-316L 型)的聚四氟乙烯内衬中,超声 30 min 使其混合均匀。以 H₂ 作为加氢反应的氢源,反应压力为 3 MPa,反应时间为 2 h。反应结束后采用安捷伦气相色谱仪(Agilent GC 7890A)和气质联用仪(Agilent GC-MS 7890B 5977)对反应产物进行分析。

1.4 催化剂表征

采用 Rigaku Ultima IV X 射线衍射仪研究催化剂的组成和晶体结构,测试条件如下:X 射线源($\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$),工作电压为 40 kV、工作电流为 30 mA,仪器扫描范围为 5~90°,仪器扫描速度为 5°/min。利用 PHI-Quantum 2000 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)确定样品表面化学元素种类以及其化学态,X 射线源来自单色 Al K α (能量 $h\nu = 1\ 486.6\ \text{eV}$)。采用 MLA 650 F 扫描电子显微镜(SEM)观察催化剂的显微形貌(加速电压为 100 V~30 kV),进一步用能谱(EDS)研究催化剂中不同元素的分布。采用 TECNAI F30 型透射电子显微镜(TEM)观察纳米粒子的粒径、样品的形貌及尺寸和显微结构。采用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES: Agilent 725)测量得各催化剂中 Pd 元素的质量分数分别为 0.34% (Pd/WO₃-1)、2.0% (Pd/WO₃-2)和 4.5% (Pd/WO₃-3)。

2 结果与讨论

2.1 催化剂催化糠醛选择性加氢性能

在相同 Pd 负载量的催化剂和相同反应时间下,不同反应温度下催化剂的催化加氢性能如表 2

所示。从表 2 中可看出,当反应温度为 150℃ 时, Pd/WO₃-2 催化剂对糠醛选择性催化加氢制四氢糠醇的催化性能最优。随着反应温度升高,催化剂的催化活性升高,促进了其对糠醛选择性催化加氢制四氢糠醇的性能,提高了糠醛的转化率和四氢糠醇的选择性。但当反应温度为 180℃ 时,四氢糠醇的选择性急剧降低,原因是高温使四氢糠醇进一步被加氢。因此, Pd/WO₃-2 催化剂催化糠醛选择性加氢制四氢糠醇的最佳反应条件为:反应时间为 2 h、反应温度为 150℃。

表 2 不同温度下 Pd/WO₃-2 催化糠醛选择性加氢性能

反应温度/ ℃	糠醛的 转化率/%	四氢糠醇的 选择性/%	四氢糠醇的 收率/%
100	92.7	89.9	83.4
150	98.9	92.2	91.2
180	97.0	32.8	31.8

在反应时间为 2 h 时,对不同 Pd 负载量的 Pd/WO₃ 催化剂分别在不同温度下(100、150℃)进行加氢反应,结果如表 3 所示。从表 3 中可以看出,当反应温度为 100℃ 时,转化率和选择性随负载量增加而增加;当反应温度增加到 150℃ 时,负载量小于 2% 时,选择性和转化率均随温度增加而增加,负载量达到 4.5% 时反而随温度升高而下降, Pd/WO₃-2 的转化率和选择性最高,分别为 98.9% 和 92.2%。因此得最佳的反应条件:反应时间为 2 h、负载量为 2%、反应温度为 150℃。

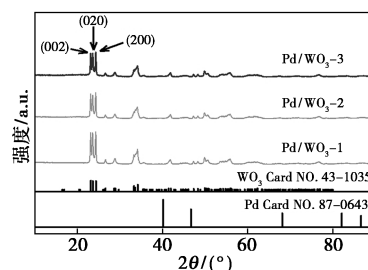
表 3 不同负载量的 Pd/WO₃ 催化剂在不同温度下的催化糠醛选择性加氢性能

催化剂	反应温度/ ℃	糠醛的 转化率/%	四氢糠醇的 选择性/%	四氢糠醇的 收率/%
Pd/WO ₃ -1	100	33.3	14.1	4.7
	150	75.0	40.6	30.4
Pd/WO ₃ -2	100	92.7	89.9	83.4
	150	98.9	92.2	91.2
Pd/WO ₃ -3	100	93.8	91.5	85.8
	150	92.1	91.8	84.5

2.2 催化剂表征

为研究不同 Pd 负载量对催化剂晶体结构的影响,对 Pd/WO₃ 催化剂进行 XRD 表征,结果如图 1 所示。从图 1 中可以看出,归属于 WO₃(002)、(020)、(200), Pd/WO₃ 的特征峰与 WO₃ 的标准卡

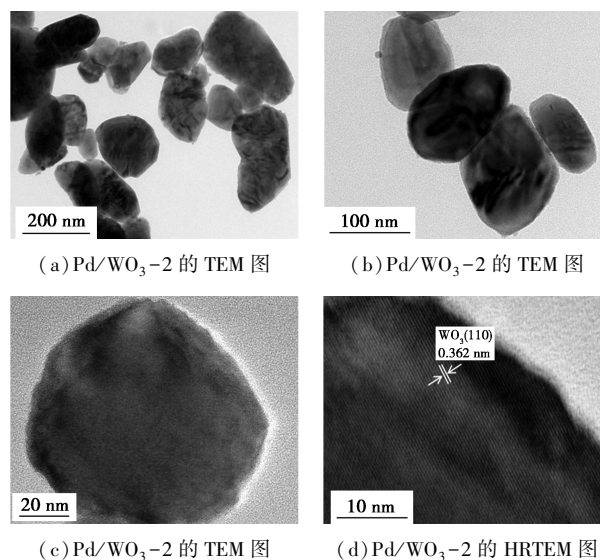
片——对应(WO₃ Card NO.43-1035)^[28]。W 的相对原子质量大于 Pd,且催化剂中 Pd 质量分数低,使得 Pd 在 WO₃ 上高度均匀分散,因此, Pd/WO₃ 的 XRD 图中未发现 Pd 的特征峰,表明 Pd 以单原子或极小的纳米团簇形式负载于 WO₃。



1—WO₃ Card NO.87-0643;2—Pd Card NO.43-1035;
3—Pd/WO₃-1;4—Pd/WO₃-2;5—Pd/WO₃-3

图 1 Pd/WO₃ 的 XRD 衍射图

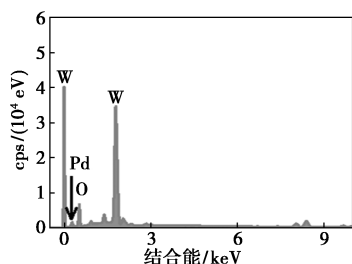
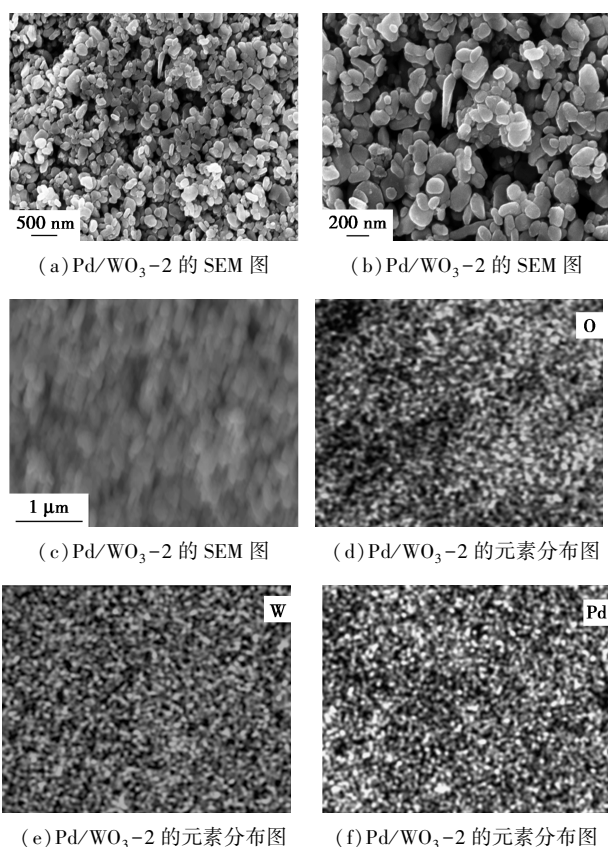
Pd/WO₃-2 的 TEM 和 HRTEM 图如图 2 所示。从图 2(a)~图 2(c)中可以看出,催化剂呈现不规则的颗粒状,粒径分布不均。从图 2(d)中可以看出, Pd/WO₃-2 的 HRTEM 图中观察到明显的晶格条纹,属于 WO₃(110)面,晶格间距为 0.362 nm。图中未看见明显的 Pd 纳米颗粒或团簇,与 XRD 结果一致。



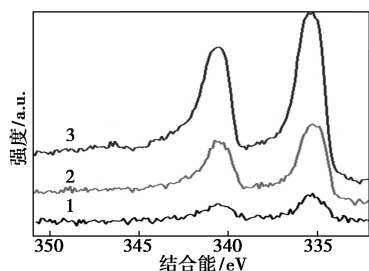
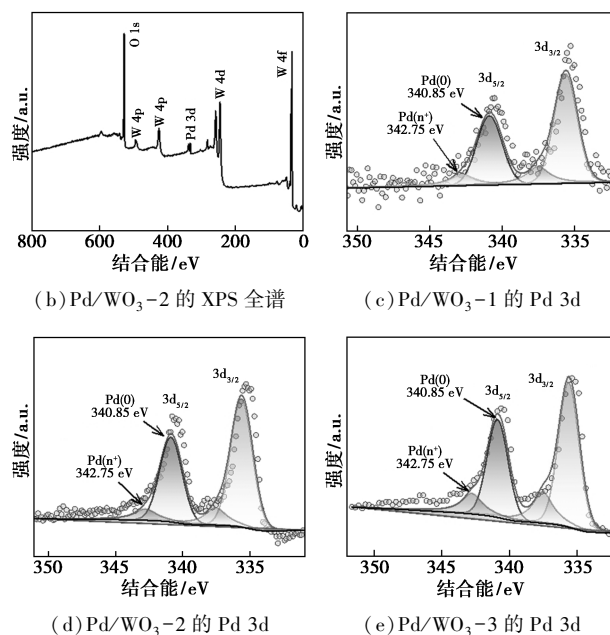
(c) Pd/WO₃-2 的 TEM 图 (d) Pd/WO₃-2 的 HRTEM 图

图 2 Pd/WO₃-2 的 TEM 图和 HRTEM 图

Pd/WO₃-2 的 SEM 及 SEM-EDS 结果如图 3 所示。由图 3(a)、图 3(b)可知,催化剂呈现出颗粒状,因普通电镜分辨率有限且 Pd 颗粒尺寸太小(可能为单原子或极小的团簇)而无法观察,与 XRD 和 TEM 结果一致。为进一步确定 Pd 的负载情况,通过 EDS 元素面扫发现 Pd/WO₃-2 中存在 Pd,且均匀分散在催化剂中。

(g) Pd/WO₃-2 的 SEM-EDS 能谱图图 3 Pd/WO₃-2 的 SEM 及 SEM-EDS 分析结果

Pd/WO₃-2 催化剂的 XPS 谱图如图 4 所示。由图 4 可知, 催化剂中含有 Pd、W 和 O 元素, 说明 Pd 组分成功负载在 WO₃ 载体上。从图 4(b)~图 4(d) 中可以看出, Pd/WO₃ 催化剂中 Pd 以 Pd(0) 和 Pd(n+) 存在, 其中 Pd 3d_{5/2} 的结合能为 Pd(0) -340.85 eV 和 Pd(n+) -342.75 eV^[29-31], Pd(0) 峰

1—Pd/WO₃-1; 2—Pd/WO₃-2; 3—Pd/WO₃-3(a) Pd/WO₃ 的 Pd 3d XPS 能谱图图 4 Pd/WO₃ 催化剂的 XPS 全谱图及其分峰图

的面积远大于 Pd(n+), 表明 Pd 成功负载在 WO₃ 载体上, 且主要以 Pd(0) 的形式存在。同时随着 Pd 负载量的不断提高, Pd 的 XPS 信号随之增强。

3 结论

采用 WO₃ 为催化剂载体, 利用硼氢化钠液相化学还原 (NH₄)₂PdCl₄, 将 Pd 沉积在 WO₃ 载体表面, 合成了具有高分散的 Pd/WO₃ 催化剂。在催化糠醛选择性加氢制备四氢糠醇的反应中, 分别对比了不同 Pd 负载量、反应温度对催化性能的影响。当负载量为 2.0% 时, 温度在 150℃ 下具有最佳的催化性能, 糠醛的转化率达 99.0%, 四氢糠醇的选择性为 92.2%。反应温度为 100℃ 时, 随着负载量增加, 糠醛转化率和四氢糠醇的选择性也增加; 当温度为 150℃、负载量在 2.0% 时, 糠醛转化率和四氢糠醇的选择性最优, 当负载量大于 2.0% 时, 转化率和选择性反而下降。得最佳的反应条件: 反应时间为 2 h、反应温度为 150℃、Pd 负载量为 2.0%。

参考文献

- [1] Centi G, Lanzafranco P, Perathoner S. Analysis of the alternative routes in the catalytic transformation of lignocellulosic materials [J]. *Catalysis Today*, 2011, 167(1): 14-30.
- [2] Uppal S K, Kaur R. Hemicellulosic furfural production from sugarcane bagasse using different acids [J]. *Sugar Tech*, 2011, 13(2): 166-169.
- [3] Dlas A S, Lima S, Pillinger M, et al. Acidic cesium salts of 12-tungstophosphoric acid as catalysts for the dehydration of xylose into fur-

- fural[J]. Carbohydrate Research, 2006, 341(18): 2946–2953.
- [4] Sithisa S, Resasco D E. Hydrodeoxygenation of furfural over supported metal catalysts: A comparative study of Cu, Pd and Ni[J]. Catalysis Letters, 2011, 141(6): 784–791.
- [5] Bohre A, Dutta S, Saha B, *et al.* Upgrading furfurals to drop-in bio-fuels: An overview[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2015, 3(7): 1263–1277.
- [6] Koso S, Furikado I, Shimao A, *et al.* Chemoselective hydrogenolysis of tetrahydrofurfuryl alcohol to 1,5-pentanediol[J]. Chemical Communications, 2009, (15): 2035–2037.
- [7] Seemala B, Cai C M, Wyman C E, *et al.* Support induced control of surface composition in Cu-Ni/TiO₂ catalysts enables high yield co-conversion of HMF and furfural to methylated furans[J]. ACS Catalysis, 2017, 7(6): 4070–4082.
- [8] Kosydar R, Duraczyńska D, Gurgul J, *et al.* Liquid phase hydrogenation of furfural under mild conditions over Pd/C catalysts of various acidity[J]. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2019, 126: 417–437.
- [9] Chen L, Chen H, Luque R, *et al.* Metal-organic framework encapsulated Pd nanoparticles: Towards advanced heterogeneous catalysts[J]. Chemical Science, 2014, 5(10): 3708–3714.
- [10] Zhang Y, Chen L, Gui Y, *et al.* Catalytic transfer hydrogenation of nitrobenzene over Ti₃C₂/Pd nanohybrids boosted by electronic modification and hydrogen evolution inhibition[J]. Applied Surface Science, 2022, 592: 153334.
- [11] Yi Z, Xu H, Hu D, *et al.* Facile synthesis of supported Pd catalysts by chemical fluid deposition method for selective hydrogenation of biomass-derived furfural[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 799: 59–65.
- [12] Sheng Y, Wu B, Ren J, *et al.* Efficient and recyclable bimetallic Co-Cu catalysts for selective hydrogenation of halogenated nitroarenes[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 897: 163143.
- [13] Zhu L, Zhang H, Ma N, *et al.* Tuning the interfaces in the ruthenium-nickel/carbon nanocatalysts for enhancing catalytic hydrogenation performance[J]. Journal of Catalysis, 2019, 377: 299–308.
- [14] Kyriakou G, Boucher M B, Jewell A D, *et al.* Isolated metal atom geometries as a strategy for selective heterogeneous hydrogenations[J]. Science, 2012, 335(6073): 1209–1212.
- [15] Yang J, Peng M, Ren G, *et al.* A hydrothermally stable irreducible oxide-modified Pd/MgAl₂O₄ catalyst for methane combustion[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(24): 18522–18526.
- [16] Wang L, Diao J, Peng M, *et al.* Cooperative sites in fully exposed Pd clusters for low-temperature direct dehydrogenation reaction[J]. ACS Catalysis, 2021, 11(18): 11469–11477.
- [17] Pang S H, Medlin J W. Adsorption and reaction of furfural and furfuryl alcohol on Pd(111): Unique reaction pathways for multifunctional reagents[J]. ACS Catalysis, 2011, 1(10): 1272–1283.
- [18] Lesiak M, Binczarski M, Karski S, *et al.* Hydrogenation of furfural over Pd-Cu/Al₂O₃ catalysts. The role of interaction between palladium and copper on determining catalytic properties[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2014, 395: 337–348.
- [19] Biradar N S, Hengne A M, Birajdar S N, *et al.* Single-pot formation of THFAL via catalytic hydrogenation of FFR over Pd/MFI catalyst[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2014, 2(2): 272–281.
- [20] Fulajtrávoa K, Soták T, Hronec M, *et al.* Aqueous phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Pd-Cu catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2015, 502: 78–85.
- [21] Jiang S, Ji N, Diao X, *et al.* Vacancy engineering in transition metal sulfide and oxide catalysts for hydrodeoxygenation of lignin-derived oxygenates[J]. ChemSusChem, 2021, 14(20): 4377–4396.
- [22] Zhao X, Wang J, Lian L, *et al.* Oxygen vacancy-reinforced water-assisted proton hopping for enhanced catalytic hydrogenation[J]. ACS Catalysis, 2023, 13(4): 2326–2334.
- [23] Ioannides T, Verykios X E. The interaction of benzene and toluene with Rh dispersed on SiO₂, Al₂O₃, and TiO₂ carriers[J]. Journal of Catalysis, 1993, 143(1): 175–186.
- [24] Xiong M, Gao Z, Qin Y. Spillover in heterogeneous catalysis: New insights and opportunities[J]. ACS Catalysis, 2021, 11(5): 3159–3172.
- [25] Zhang G, Tang F, Wang X, *et al.* Atomically dispersed Co-S-N active sites anchored on hierarchically porous carbon for efficient catalytic hydrogenation of nitro compounds[J]. ACS Catalysis, 2022, 12(10): 5786–5794.
- [26] Prins R. Hydrogen spillover. Facts and fiction[J]. Chemical Reviews, 2012, 112(5): 2714–2738.
- [27] Zhao X, Zhang G, Wang J, *et al.* Ru nanoclusters supported on Ti₃C₂T_x nanosheets for catalytic hydrogenation of quinolines[J]. ACS Applied Nano Materials, 2022, 5(5): 6213–6220.
- [28] Liu J, Zhang T, Liu T, *et al.* Oxygen vacancy-rich WO_{3-x}/rGO composite supported Pd catalyst for efficient selective hydrogenation of nitroaromatics[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 932: 167577.
- [29] Ruan L, Zhang H, Zhou M, *et al.* A highly selective and efficient Pd/Ni/Ni(OH)₂/C catalyst for furfural hydrogenation at low temperatures[J]. Molecular Catalysis, 2020, 480: 110639.
- [30] Zhao Y. Facile synthesis of Pd nanoparticles on SiO₂ for hydrogenation of biomass-derived furfural[J]. Environmental Chemistry Letters, 2013, 12(1): 185–190.
- [31] Lesiak M, Binczarski M, Karski S, *et al.* Hydrogenation of furfural over Pd-Cu/Al₂O₃ catalysts. The role of interaction between palladium and copper on determining catalytic properties[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2014, 395: 337–348. ■