

Pd/NC 催化剂高效催化糠醛选择性加氢制糠醇的研究

贺嘉妮, 陈凯丰, 张欢, 谭俊, 汪瑞, 吴泽, 陈凯, 朱丽华*
(江西理工大学材料冶金化学学部化学化工学院, 江西赣州 341000)

摘要:利用高温热解金属有机框架(MOFs)制备不同Pd负载量(0.1%、1%、5%)的氮掺杂碳负载Pd纳米颗粒催化剂(Pd/NC),考察了其催化糠醛选择性加氢性能。当Pd负载量为0.1%时,Pd/NC催化剂在反应温度为120℃、反应压力为3.0 MPa H₂的条件下催化糠醛加氢反应4 h,糠醛转化率为93.8%,糠醇选择性为86.7%,糠醇收率为81.4%。利用SEM、TEM、HRTEM、XRD、XPS、STEM和STEM-EDX元素面扫等表征手段对催化剂的结构和形貌进行表征与分析,结果表明,高分散的小尺寸Pd金属纳米粒子与载体之间存在着协同作用,使催化剂表现出优异的催化糠醛选择性加氢制糠醇性能。

关键词:糠醇;糠醛;Pd基催化剂;氮掺杂碳;催化加氢

中图分类号:TH3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)09-0109-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.09.021

Study on Pd/NC catalysts for selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol

HE Jia-ni, CHEN Kai-feng, ZHANG Huan, TAN Jun, WANG Rui, WU Ze,
CHEN Kai, ZHU Li-hua*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Faculty of Materials Metallurgy and Chemistry,
Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

Abstract: Nitrogen-doped carbon-loaded Pd nanoparticle catalysts (Pd/NC) with different Pd loadings (0.1%, 1%, 5%) are prepared through high-temperature pyrolysis of metal-organic frameworks (MOFs), and their catalytic performance for selective hydrogenation of furfural is evaluated. It is shown that the conversion of furfural reaches 93.8%, the selectivity and yield of furfural alcohol are 86.8% and 81.3%, respectively when furfural hydrogenation over Pd/NC catalyst with a Pd loading of 0.1% has performed for 4 h at 120°C and 3.0 MPa H₂ reaction pressure. The structure and morphology of the catalysts are analyzed through the techniques such as SEM, TEM, HRTEM, XRD, XPS, STEM and STEM-EDX mapping. It is verified that the catalysts exhibit excellent performance due to synergistic effect of highly dispersed Pd metal nanoparticles and NC support.

Key words: furfural; furfuryl alcohol; Pd-based catalysts; nitrogen doped carbon; catalytic hydrogenation

目前全球能源消费总量持续以每年1%的速度增长,因此人们对于可再生能源的需求十分迫切^[1-5]。而用可再生生物质代替不可再生资源被认为是生产高附加值化学品的绿色和可持续方式。木质纤维素衍生的糠醛由于具有不同的不饱和基团,可通过选择性氢化转化为高附加值化学品^[6-11]。如糠醇是一种非常重要的化学品,广泛用于铸造树脂、润滑油、聚合物树脂、生物燃料、水泥和精细化工产品等化工行业。每年大约88%的糠醛被转换为糠醇^[12-16]。然而,由于糠醛具有多个不饱和键,包括C=C和C=O键,因此,可通过调变催化剂及反应

工艺条件获得不同的产物^[17-19]。

工业上采用亚铬酸铜催化剂与高压H₂在高温下将糠醛加氢为糠醇^[20]。但是该催化剂使用后释放剧毒化合物Cr₂O₃,不仅危害人体健康,还会导致严重的环境问题。因此,一系列有效且环境友好的催化剂Pd/Ni/Ni(OH)₂/C^[21]、PdCu/Al₂O₃^[22]、Pd/Fe₂O₃^[23]、Pt@MT-450^[24]、PtSn/SiO₂^[25]等已被开发用于糠醛选择性加氢制糠醇。

金属有机框架材料(MOFs)一般为金属离子与有机配体以配位形式而成的新型多孔材料,拥有丰富的金属位点、孔隙丰富、高比表面积、稳定的结构

收稿日期:2023-12-27;修回日期:2024-06-29

基金项目:国家自然科学基金项目(22162012, 22202089);江西省杰出青年基金(20224ACB213005);江西省“双千计划”人才项目(jxsq2019201083);江西省青年井冈学者([2019]57);江西省教育厅项目(GJJ210833, GJJ200843);江西理工大学清江优秀人才计划项目(JXUSTQJYX2017006);创新创业训练项目(S202110407013)

作者简介:贺嘉妮(2000-),女,硕士生,研究方向为多相催化,1185143908@qq.com;朱丽华(1987-),男,博士,副教授,研究方向为多相催化,通讯联系人,zhulihua156@163.com。

等优点^[26]。MOFs 在高温热解过程中,其中的金属离子会转化为金属氧化物或者金属纳米颗粒,而含有氮的有机配体则可形成氨基多孔碳材料^[27]。该材料富含的氮和碳可锚定金属,使金属物种具有高度分散性、不易团聚等特点^[28-29];同时多孔碳材料的孔道结构有利于催化反应的底物和产物之间的高效传输,从而实现高的化学选择性与活性。

因此,笔者以 ZIF-8 前驱体高温热解后生成的氮掺杂碳材料为载体, Pd 物种作为活性组分,制备了不同 Pd 负载量的 Pd/NC 催化剂,研究了在不同反应条件对催化剂催化糠醛选择性加氢性能的影响。利用 SEM、TEM、HRTEM、XRD、XPS、STEM、STEM-EDX 元素面扫等表征手段对催化剂的结构和形貌进行了分析。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

$C_{10}H_{14}O_4Pd@ZIF-8$ 的合成:在烧杯 A 中加入 2-甲基咪唑(16 mmol)和甲醇(15 mL),搅拌使 2-甲基咪唑全部溶解。后称取适量的硝酸锌六水合物(4 mmol)和乙酰丙酮钯($C_{10}H_{14}O_4Pd$),溶于 30 mL 甲醇超声混合 15 min 后,在烧杯 B 中形成澄清溶液。随后将烧杯 A 中混合物添加到烧杯 B 中,在室温下混合搅拌 1 h 后,将混合物转移至聚四氟乙烯水热釜内衬中,在 120℃ 下保温 8 h,最后将获得的固体混合物用甲醇洗涤、离心、80℃ 真空干燥过夜,得前驱体 $C_{10}H_{14}O_4Pd@ZIF-8$ 。

Pd/NC 的合成:将 $C_{10}H_{14}O_4Pd@ZIF-8$ 置于管式炉中,在 N_2 气氛下 900℃ 煅烧 3 h,升温速率为 5℃/min,研磨获得 Pd/NC 催化剂。通过调变乙酰丙酮钯的量以制备不同负载量的 Pd/NC 催化剂,分别得 0.1% Pd/NC、1% Pd/NC 及 5% Pd/NC 催化剂。

1.2 催化剂分析测试方法及仪器

利用 Rigaku D/MAX 2000 PC X 射线粉末衍射仪对样品进行 XRD 测试。以 $Cu K\alpha$ (40 kV, 30 mA) 为 X 射线源, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, $2\theta = 10 \sim 90^\circ$ 。

利用扫描电子显微镜(MLA650F)分析表征催化剂的形貌结构。首先将样品与乙醇溶剂混合并进行超声后,用胶头滴管将少量混合液滴于硅片上,干燥后进行喷金。在加速电压为 100 V ~ 30 kV、放大倍数为 20 X ~ 900 000 X 和电流为 4 pA ~ 10 nA 的条件下进行测试。

利用 TECNAI F30 型透射电子显微镜观察样品

的形貌和微观结构。样品制备方法:将少量的催化剂粉末分散在无水乙醇中,超声 15 min 后,用滴管取分散好的催化剂滴到铜网上用于检测,加速电压为 300 kV。

利用配备的单色 $Al K\alpha$ ($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$) X 射线源的 PHI Quantum 2000 能谱仪对催化剂进行 X 射线光电子能谱测试。

为了研究催化剂在热处理过程中的相变情况,利用 TG/DTA6300 型 TG-DTG 进行差热分析测试。测试条件: N_2 气氛,升温至 950℃,升温速率为 10℃/min。

利用 TECNAI F30 型 STEM 及 STEM-EDX 元素面扫对 0.1% Pd/NC 催化剂进行 STEM 和 STEM-EDX 元素面扫分析(加速电压为 300 kV);将样品超声分散于乙醇溶液中,将几滴分散有催化剂的乙醇液体滴入铜网上,自然晾干后进行测试。

1.3 催化剂性能测试

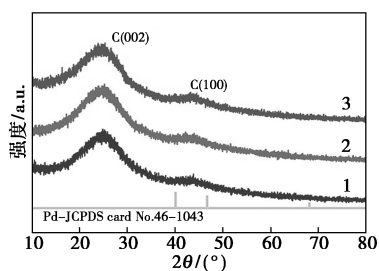
糠醛催化加氢反应在 MS-50-316L 型高压反应釜中进行。首先向聚四氟乙烯内衬中加入 10 mL 糠醛溶液(溶剂为无水乙醇)和 50 mg 的催化剂,将反应釜安装好并密封;用 N_2 吹扫 2 min,排净反应釜内的空气,继续通 H_2 吹扫 2 min;最后通入 H_2 至 3 MPa 后关闭进气口;连接热电偶,同时以 870 r/min 的速度进行搅拌,设置目标温度和反应时间。反应结束后,采用 Agilent GC 7820A 型气相色谱及 Agilent GC-MS 597X 型气质联用仪分析反应物的转化率及产物的选择性。

2 结果与讨论

2.1 物相组成和微观结构

2.1.1 催化剂的 XRD 表征

不同 Pd 负载量的 Pd/NC 催化剂的 X 射线衍射图如图 1 所示。由图 1 中可以看出,在 2θ 为 26° 与 43° 附近出现较强 X 射线衍射峰,属于无定形碳,分别对应石墨碳的(100)与(002)晶面特征衍射峰^[30-31],表明活性组分 Pd 的加入并不影响 NC 的晶体结构,并且各催化剂在 40.1° 、 46.6° 及 68.1° 附近均未发现与金属 Pd(Pd-JCPDS card No. 46-1043)相关的衍射峰,说明金属 Pd 是以单原子或结晶度较低的小团簇或非晶态形式存在于催化剂中,并且高度分散在氮掺杂碳结构中,而较高的分散度可防止孔通道堵塞,并暴露出更多的活性位点,从而增强催化活性。



1—0.1% Pd/NC; 2—1% Pd/NC; 3—5% Pd/NC

图1 不同Pd负载量的Pd/NC催化剂的X射线衍射图

2.1.2 催化剂的XPS表征

0.1% Pd/NC 催化剂的XPS图如图2所示。从图2(a)中可以看出, Pd/NC 中存在C、N、O、Zn四种元素。从图2(b)中可以看出, 在284.6、285.8 eV和288.9 eV处存在3个主要峰, 分别对应C=C、C=N以及C—C 3种C的存在形式^[32], 表明碳骨架中成功地掺杂了N原子。从图2(c)中可以看出, N 1s的XPS谱中显示出了吡咯N、石墨N和氧化物N 3种N的峰, 这3种结构的结合能分别为399.4、401.9 eV及403.4 eV^[33-34], 其中起锚定点作用的吡咯N优势在于可与金属原子配位, 更有效地稳定高分散的金属。N原子的掺杂可有效地调整碳层的电子密度和缺陷。从图2(d)中可以看出, 对于0.1% Pd/NC 催化剂, 未发现Pd物种所对应的衍射峰, 原因是Pd负载量低并高度分散, 甚至原子分散, 以致普通XPS无法得到较强的Pd物种的信号。

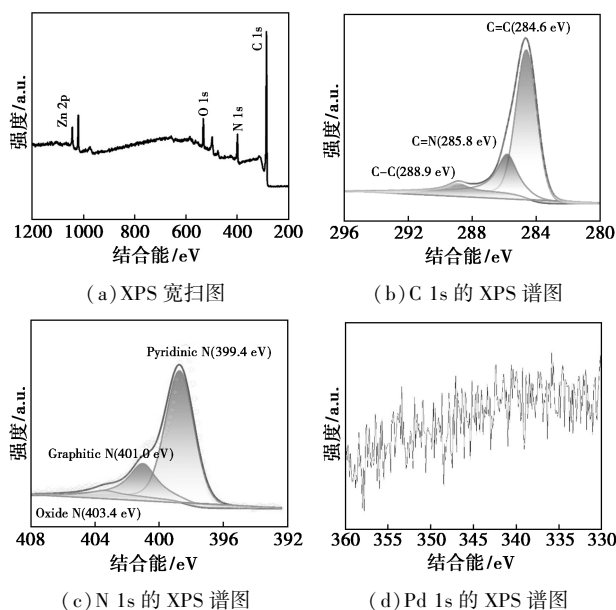
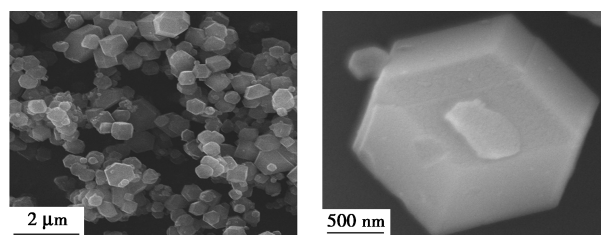


图2 0.1% Pd/NC 催化剂的XPS图

2.1.3 催化剂的SEM和TEM表征

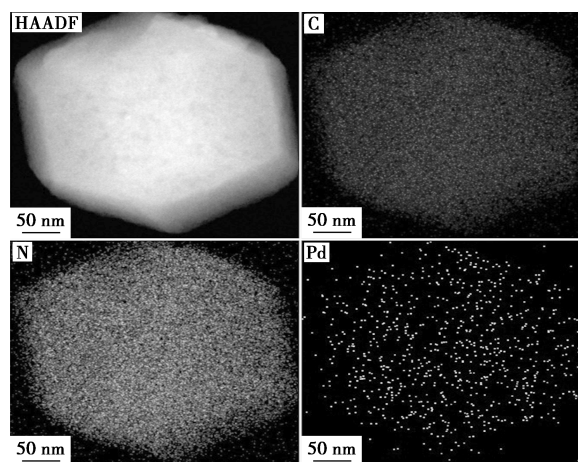
0.1% Pd/NC 的SEM、TEM、STEM图及对应的

元素面扫图和HRTEM图如图3所示。从图3(a)、图3(b)中可以看出, Pd/NC 催化剂的结构保持了Pd@ZIF-8前驱物的菱形十二面体的结构, 揭示了Pd离子的加入不会导致ZIF-8的形貌发生明显变化, 从侧面证明了Pd离子原位均匀包覆于ZIF-8。但高温煅烧后催化剂表面变得更粗糙, 原因是在高温热解过程中形成的ZnO被C还原为金属Zn, 而在高温下Zn不断挥发形成了丰富的多孔结构。从图3(d)中可以看出, 在0.1% Pd/NC 的HRTEM中观察到间距为0.224 nm的晶格条纹, 与Pd(111)的晶格条纹间距一致^[11,21]。从图3(c)中可以看出, 在0.1% Pd/NC 催化剂的STEM-EDX元素面扫图中可观察到C、N和Pd 3种元素均匀地分布在颗粒中, 表明Pd高度分散在NC载体上。与XPS和XRD的结果相一致, Pd物种被限制在多孔材料的孔中, 而有效地阻止了热解过程Pd原子的团聚。

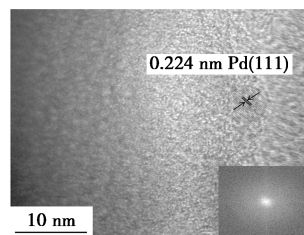


(a) 0.1% Pd/NC 的SEM图

(b) 0.1% Pd/NC 的TEM图



(c) 0.1% Pd/NC 的STEM图和对应的元素面扫图



(d) 0.1% Pd/NC 的HRTEM图

图3 0.1% Pd/NC 的SEM、TEM、STEM图及对应的元素面扫图和HRTEM图

2.1.4 催化剂的 TG-DTG 表征

前驱体 $C_{10}H_{14}O_4Pd@ZIF-8$ 在氮气气氛中的 TG-DTG 曲线如图 4 所示。从图 4 中可以看出,样品在 600℃ 下没有明显的质量损失,第 1 次质量损失发生在约 620℃ 时,质量损失 16%,原因是 MOFs 孔隙内有机残留物的部分碳化,随后,在较高温度 790℃ 左右继续发生分解,导致框架的坍塌,质量损失最明显^[35]。而剩余的 15% 的质量主要归属于形成的 NC 载体。

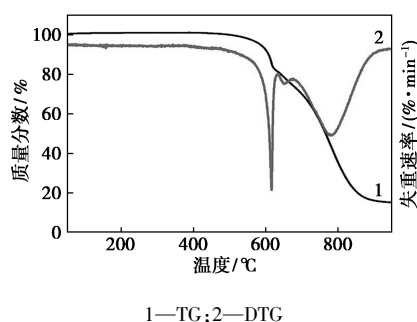


图 4 $C_{10}H_{14}O_4Pd@ZIF-8$ 前驱体的 TG-DTG 图

2.2 催化剂催化糠醛加氢性能评价

不同 Pd 负载量的 Pd/NC 催化剂催化糠醛加氢制糠醇反应结果如表 1 所示。从表 1 可知,当反应温度、反应压力不变时,不同反应时间下 1% Pd/NC 对糠醛转化率从 28.3% 增加至 59.5%,糠醇选择性从 91.2% 降至 43.9%。对于 0.1% Pd/NC 催化剂,反应压力和反应时间不变时,随着温度的升高(100℃ 升高至 120℃),糠醛的转化率增至 93.8%,糠醇的选择性增至 86.8%,并且糠醇的产率高达 81.3%,与 5% Pd/NC 催化剂相比,在相同反应条件下,0.1% Pd/NC 对糠醛转化率和糠醇的选择性更高。因此,在 120℃、4 h、3.0 MPa H_2 反应条件下,0.1% Pd/NC 催化剂在糠醛选择性制糠醇反应中表现出最为优异的催化性能。

表 1 Pd/NC 催化剂催化糠醛加氢制糠醇性能

催化剂	反应时间/h	反应温度/℃	转化率/%	选择性/%
1% Pd/NC	2	120	28.3	91.2
1% Pd/NC	4	120	49.1	78.7
1% Pd/NC	6	120	51.8	60.3
1% Pd/NC ^b	8	120	59.5	43.9
0.1% Pd/NC ^c	4	100	62.0	77.1
0.1% Pd/NC ^c	4	120	93.8	86.8
5% Pd/NC ^c	4	120	79.4	70.0

注:反应条件:反应液用量为 10 mL(糠醛溶液,以无水乙醇为溶剂,0.1 mol/L 糠醛溶液),催化剂质量为 0.500 0 g,反应压力为 3.0 MPa。

3 结论

采用 ZIF-8 为 MOFs 前驱体,通过高温热解得到的氮掺杂碳材料为载体,Pd 物种为活性组分,制备了不同 Pd 负载量的 Pd/NC 催化剂,研究了不同反应条件对催化剂催化糠醛选择性加氢性能的影响,高度分散的小尺寸 Pd 颗粒(甚至为单原子或团簇)与载体之间存在较强的协同效应,从而使催化剂表现出优异的催化性能。当 Pd 负载量为 0.1% 时,Pd/NC 催化剂在反应温度 120℃、反应压力为 3.0 MPa H_2 及反应时间 4 h 的反应条件下,具有优异的催化性能。

参考文献

- [1] Puthiaraj P, Kim K, Ahn W S. Catalytic transfer hydrogenation of bio-based furfural by palladium supported on nitrogen-doped porous carbon[J]. *Catalysis Today*, 2019, 324: 49-58.
- [2] 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.
- [3] Fan Y, Zhuang C, Li S, *et al.* Efficient single-atom Ni for catalytic transfer hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(2): 1110-1118.
- [4] Gao G, Remón J, Jiang Z, *et al.* Selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol in water under mild conditions over a hydrotalcite-derived Pt-based catalyst[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 309: 121260.
- [5] Yu J, Yang Y, Chen L, *et al.* NiBi intermetallic compounds catalyst toward selective hydrogenation of unsaturated aldehydes [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 277: 119273.
- [6] Yan K, Wu G, Lafleur T, *et al.* Production, properties and catalytic hydrogenation of furfural to fuel additives and value-added chemicals[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, 38: 663-676.
- [7] Fulajtarova K, Sotak 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.
- [8] Wu J C, Zhang X H, Chen Q. One-Pot hydrogenation of furfural into tetrahydrofurfuryl alcohol under ambient conditions over PtNi alloy catalyst[J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(2): 2178-2184.
- [9] Gao X, Tian S, Jin Y, *et al.* Bimetallic PtFe-catalyzed selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol: Solvent effect of isopropanol and hydrogen activation [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(33): 12722-12730.
- [10] 张欢,阮露娜,裴安,等. CuNi 纳米晶的可控合成及 Pt/CuNi 催化剂催化肉桂醛加氢性能[J]. *化工进展*, 2020, 39(5): 1774-1783.
- [11] 阮露娜,裴安,张欢,等. 糠醛选择性催化加氢的研究进展[J]. *工业催化*, 2019, 27(9): 1-7.
- [12] Zhu L, Shan S, Petkov V, *et al.* Ruthenium-nickel-nickel hydroxide

- nanoparticles for room temperature catalytic hydrogenation[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(17): 7869–7875.
- [13] Chen H, Ruan H, Lu X, *et al.* Efficient catalytic transfer hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol in near-critical isopropanol over Cu/MgO-Al₂O₃ catalyst [J]. Molecular Catalysis, 2018, 445: 94–101.
- [14] Chen S, Wojcieszak R, Dumeignil F, *et al.* How catalysts and experimental conditions determine the selective hydroconversion of furfural and 5-hydroxymethylfurfural [J]. Chemical Reviews, 2018, 118(22): 11023–11117.
- [15] Kimura H. Progress in one-step amination of long-chain fatty alcohols with dimethylamine-development of key technologies for industrial applications, innovations and future outlook [J]. Catalysis Reviews-Science and Engineering, 2011, 53: 1–90.
- [16] Lan X, Huang N, Wang J, *et al.* Geometric effect in the highly selective hydrogenation of 3-methylcrotonaldehyde over Pt@ZIF-8 core-shell catalysts [J]. Catalysis Science & Technology, 2017, 7: 2601–2608.
- [17] Bielski R, Gryniewicz G. Furan platform chemicals beyond fuels and plastics [J]. Green Chemistry, 2021, 23(19): 7458–7487.
- [18] Zhou Y, Chen C, Li Q, *et al.* Precise control of selective hydrogenation of α, β -unsaturated aldehydes in water mediated by ammonia borane [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022, 311: 121348.
- [19] Fan Y, Li S, Wang Y, *et al.* Tuning the synthesis of polymetallic-doped ZIF derived materials for efficient hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol [J]. Nanoscale, 2020, 12(35): 18296–18304.
- [20] Rao R, Dandekar A, Baker R T K, *et al.* Properties of copper chromite catalysts in hydrogenation reactions [J]. Journal of Catalysis, 1997, 171(2): 406–419.
- [21] Ruan L, Zhang H, Man Z, *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.
- [22] Islam M J, Granollers Mesa M, Osatiashiani A, *et al.* PdCu single atom alloys supported on alumina for the selective hydrogenation of furfural [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 299: 120652.
- [23] Schola D, Aellig C, Hermans I. Catalytic transfer hydrogenation/hydrogenolysis for reductive upgrading of furfural and 5-(hydroxymethyl) furfural [J]. ChemSusChem, 2014, 7: 268–275.
- [24] Zhang S, Yang X, Zheng K, *et al.* In-situ hydrogenation of furfural conversion to furfuryl alcohol via aqueous phase reforming of methanol [J]. Applied Catalysis A-General, 2019, 581: 103–110.
- [25] Maligal-Ganesh R V, Xiao C, Goh T W, *et al.* A ship-in-a-bottle strategy to synthesize encapsulated intermetallic nanoparticle catalysts for furfural hydrogenation [J]. ACS Catalysis, 2016, 6(3): 1754–1763.
- [26] Kwon H T, Kim J, Shon M, *et al.* Postsynthetic modification strategies to improve polycrystalline metal-organic framework membranes [J]. Materials Today Sustainability, 2023, 21: 100296.
- [27] Huang L, Hao F, Lv Y, *et al.* MOF-derived well-structured bimetallic catalyst for highly selective conversion of furfural [J]. Fuel, 2021, 289: 119910.
- [28] 王同洲, 王鸿. 多孔碳材料的研究进展 [J]. 中国科学: 化学, 2019, 49(5): 729–740.
- [29] Wu J, Gao G, Li J, *et al.* Efficient and versatile CuNi alloy nanocatalysts for the highly selective hydrogenation of furfural [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 203: 227–236.
- [30] Gao L, Xiao M, Jin Z, *et al.* Hydrogen etching induced hierarchical meso/micro-pore structure with increased active density to boost ORR performance of Fe-N-C catalyst [J]. Journal of Energy Chemistry, 2019, 35(8): 17–23.
- [31] Liu H, Zhang Y R, Dong J, *et al.* Curving effects of concave dodecahedral nanocarbons enable enhanced Li-ion storage [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(30): 14894–14902.
- [32] Shang H, Jiang H, Jiang Z, *et al.* Engineering a metal-organic framework derived Mn-N₄-C_sS_y atomic interface for highly efficient oxygen reduction reaction [J]. Chemical Science, 2020, 11(23): 5994–5999.
- [33] Ramesh S, Kathalingam A, Karuppasamy K, *et al.* Nanostructured CuO/Co₂O₄@nitrogen doped MWCNT hybrid composite electrode for high-performance supercapacitors [J]. Composites Part B-Engineering, 2019, 166: 74–85.
- [34] Zhu J, Liu Q, Liu J, *et al.* Ni-Mn LDH-decorated 3D Fe-inserted and N-doped carbon framework composites for efficient uranium (VI) removal [J]. Environmental Science-Nano, 2018, 5: 467–475.
- [35] Butova V V, Budnyk A P, Bulanova E A, *et al.* Hydrothermal synthesis of high surface area ZIF-8 with minimal use of TEA [J]. Solid State Sciences, 2017, 69(1): 13–21. ■
-
- (上接第 108 页)
- [22] Liu W, Yang Y, Chen L, *et al.* Atomically-ordered active sites in Ni-Mo intermetallic compound toward low-pressure hydrodeoxygenation of furfural [J]. Appl Catal B-Environ, 2021, 282: 119569.
- [23] Salmones J, Wang J A, Galicia J A, *et al.* H reduction behaviors and catalytic performance of bimetallic tin-modified platinum catalysts for propane dehydrogenation [J]. J Mol Catal A-Chem, 2002, 184(1/2): 203–213.
- [24] Zhu H B, Anjum D H, Wang Q X, *et al.* Sn surface-enriched Pt-Sn bimetallic nanoparticles as a selective and stable catalyst for propane dehydrogenation [J]. J Catal, 2014, 320: 52–62.
- [25] Zhang Y W, Zhou Y M, Shi J J, *et al.* Comparative study of bimetallic Pt-Sn catalysts supported on different supports for propane dehydrogenation [J]. J Mol Catal A-Chem, 2014, 381: 138–147.
- [26] Siddiqi G, Sun P P, Galvita V, *et al.* Catalyst performance of novel Pt/Mg(Ga)(Al)O catalysts for alkane dehydrogenation [J]. J Catal, 2010, 274(2): 200–206.
- [27] Duan Y Z, Zhou Y M, Zhang Y W, *et al.* Effect of sodium addition to PtSn/AlSBA-15 on the catalytic properties in propane dehydrogenation [J]. Catal Lett, 2011, 141(1): 120–127.
- [28] Dai Y H, Gu J J, Tian S Y, *et al.* γ -Al₂O₃ sheet-stabilized isolate Co²⁺ for catalytic propane dehydrogenation [J]. J Catal, 2020, 381: 482–492.
- [29] Liu X, Lang W Z, Long L L, *et al.* Improved catalytic performance in propane dehydrogenation of PtSn/ γ -Al₂O₃ catalysts by doping indium [J]. Chem Eng J, 2014, 247: 183–192.
- [30] Nakaya Y, Xing F L, Furukawa S, *et al.* Doubly decorated platinum-gallium intermetallics as stable catalysts for propane dehydrogenation [J]. Angew Chem Int Ed, 2021, 60: 19715–19719. ■