

W 量对 Pt/GaWZrO_x 催化剂结构及甘油选择氢解性能的影响姜兰^a 范义秋^a 张晓昕^b 裴燕^a 闫世润^a
乔明华^{*,a} 范康年^a 宗保宁^{*,b}^(a) 复旦大学化学系 上海市分子催化和功能材料重点实验室 上海 200438)^(b) 中国石化石油化工科学研究院 催化材料与反应工程国家重点实验室 北京 100083)

摘要 在甘油选择氢解制 1,3-丙二醇(1,3-PDO)反应中, Pt-WO_x 催化剂体系因其高活性和高选择性而受到研究者的广泛关注. 本工作制备了 W 量不同的 Ga 掺杂 GaWZrO_x 固体酸(GaWZ), 然后作为载体采用浸渍法制备了 Pt/GaWZ 催化剂, 系统考察了 W 的量对催化剂物化性质和催化性能的影响. CO 化学吸附和 X 射线光电子能谱(XPS)表征发现, 随着 GaWZ 载体中 W 量的增加, 其上负载的 Pt 的分散度先增加, 在 10% (w) W 的 Pt/GaWZ(10)催化剂上达到最高值 86%, 然后在 15% (w) W 时降低. 紫外-可见漫反射(UV-Vis DRS)、傅里叶变换红外(FTIR)和 XPS 表征表明, Pt/GaWZ 催化剂中的 W 与四方相 ZrO₂ 表面的 Zr—OH 基团存在较强作用, 形成了单分散的 WO_x 物种; 当大于 7.5% (w) W 时, 开始出现第二层 WO_x 物种. 单分散的 WO_x 物种可能是 Pt 分散度提高的重要原因. 由程序升温氨脱附(NH₃-TPD)和吡啶吸附红外(Py-IR)表征结果可见, W 的量越高, 催化剂的酸量越大, Brønsted 酸和 Lewis 酸同时增加. 在甘油氢解反应中, 随着 W 的增加, Pt/GaWZ 催化剂上的甘油转化率呈火山型变化趋势, 而目标产物 1,3-PDO 的选择性则持续提高. 1,3-PDO 得率在 Pt/GaWZ(10)催化剂上达到最高, 为 47.5%, 而且该催化剂有良好的套用稳定性. 根据表征结果, 我们推测 Pt 的分散度及 Pt 与 WO_x 物种之间的协同作用决定了 Pt/GaWZ 催化剂在甘油氢解反应中的活性; 而 1,3-PDO 选择性与 Brønsted 酸量之间呈现的良好的线性关系, 说明 WO_x 物种上的 Brønsted 酸位是决定 Pt/GaWZ 催化剂上 1,3-PDO 选择性的关键.

关键词 钨含量; 甘油氢解; 1,3-丙二醇; 铂分散度; Brønsted 酸

Effect of W Content on Structure and Catalytic Performance of Pt/GaWZrO_x Catalysts in Glycerol Selective HydrogenolysisJiang, Lan^a Fan, Yiqiu^a Zhang, Xiaoxin^b Pei, Yan^a Yan, Shirun^a
Qiao, Minghua^{*,a} Fan, Kangnian^a Zong, Baoning^{*,b}^(a) Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysis and Innovative Materials, Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200438, China)^(b) State Key Laboratory of Catalytic Materials and Reaction Engineering, Research Institute of Petroleum Processing, SINOPEC, Beijing 100083, China)

Abstract The Pt-WO_x catalyst system has received much attention for its high activity and selectivity in glycerol hydrogenolysis to 1,3-propanediol (1,3-PDO). In this work, the Ga-doped GaWZrO_x solid acid supports (GaWZ) with different W contents were prepared, and then Pt/GaWZ catalysts were prepared by the wetness impregnation method. The effects of the W contents on the physicochemical properties and catalytic performance of the Pt/GaWZ catalysts were systematically investigated. CO chemisorption and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) characterizations revealed that the dispersion of Pt on the GaWZ supports first increased with the increase in the W content, reached a maximum of 86% on the Pt/GaWZ(10) catalyst with 10% (w) of W, and then decreased at 15% (w) of W. UV-Vis diffuse reflectance (UV-Vis DRS), Fourier transform infrared (FTIR), and XPS characterization showed that the W in the Pt/GaWZ catalysts interacted with the Zr—OH functional groups on the tetragonal phase ZrO₂, thus forming mono-dispersed WO_x species. When the W content was greater than 7.5% (w), the second layer of the WO_x species began to emerge. The mono-dispersed WO_x species may be conducive to the high dispersion of Pt. The results of the temperature-programmed desorption of NH₃ (NH₃-TPD) and pyridine adsorption infrared (Py-IR) characterizations showed that the higher the W content, the higher the amount of the acid on the catalyst, with the simultaneous increase in the amounts of both the Brønsted acids and Lewis acids. In glycerol hydrogenolysis over the Pt/GaWZ catalysts, with the increase in the W content, the glycerol conversion evolved in a volcano-shaped trend, while

* E-mail: mhqiao@fudan.edu.cn; zongbn.ripp@sinopec.com; Tel.: 021-31244679

Received December 26, 2022; published February 17, 2023.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 22272030), State Key Laboratory of Catalytic Materials and Reaction Engineering (RIPP, SINOPEC), and Science and Technology Commission of Shanghai Municipality (No. 19DZ2270100).

项目受国家自然科学基金(No. 22272030)、石油化工催化材料与反应工程国家重点实验室(中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院)开放基金及上海市科委科技基金(No. 19DZ2270100)资助.

the selectivity to the target product 1,3-PDO increased monotonically. The highest yield of 1,3-PDO of 47.5% was achieved over the Pt/GaWZ(10) catalyst, and the catalyst also displayed excellent recycling stability. On the basis of the characterization results, we propose that the Pt dispersion and the synergistic interaction between Pt and WO_x species determine the activity of the Pt/GaWZ catalysts in glycerol hydrogenolysis, and the Brønsted acid site pertaining to the WO_x species is the key to determine the selectivity to 1,3-PDO over the Pt/GaWZ catalysts, as evidenced by the good linear relationship between the 1,3-PDO selectivity and the amount of the Brønsted acid sites.

Keywords W content; glycerol hydrogenolysis; 1,3-propanediol; Pt dispersion; Brønsted acid

1 引言

生物柴油主要通过植物或动物油脂与甲醇、乙醇进行酯交换得到,故同时副产甘油^[1].由于生物柴油产业的蓬勃发展,预计2025年前世界粗甘油产量将超过四百万吨^[2],因此将其转化为高值化学品能够进一步提升生物柴油产业的经济效益.甘油作为十二大生物质平台分子之一,可以通过氧化途径转化为丙烯酸、乳酸和甘油酸等产物,也可以通过氢化途径转化为丙烯腈、1,3-丙二醇(1,3-PDO)、1,2-丙二醇(1,2-PDO)等产物^[3].1,3-PDO可用于合成聚合物和涂料,也可用于生产清洁剂、粘合剂、除冰剂和个人护理等领域,其中它与对苯二甲酸缩聚得到的聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT)是一种性能优异的高价值高分子材料.但由于现有的1,3-PDO合成方法成本较高,阻碍了PTT的广泛应用^[4].因此,将廉价的甘油通过选择性氢解反应转化为1,3-PDO具有重要的研究价值^[5].

目前对甘油选择氢解制1,3-PDO较为有效的催化剂体系是负载型贵金属Ir、Rh、Pt-Re、W氧化物双功能催化剂^[6-9],其中前者主要是起吸附解离氢分子,为甘油氢解提供氢源的作用;后者主要作为固体酸,起吸附、催化甘油分子选择性脱除仲羟基的作用.

固体酸在石油炼制和化学工业中有着广泛的应用.用固体酸取代氢氟酸和硫酸等液体酸^[10],可以解决工业生产中的产生大量废液废渣、设备腐蚀严重、催化剂与产物难分离等问题,是实现催化工艺绿色化的重要途径.1988年,Arata和Hino^[11]采用偏钨酸铵 $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6$ 浸渍氢氧化锆 $(\text{Zr}(\text{OH})_4)$,经焙烧后得到了 WO_3/ZrO_2 .该固体酸具有活性组分不易流失、无污染及稳定性高的优点,因此 WO_3/ZrO_2 和 $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ 固体酸催化剂被广泛用于烷烃异构化、 NO_x 还原等反应^[12-14].进一步的研究发现,在用偏钨酸铵浸渍氢氧化锆制备的 WO_3/ZrO_2 固体酸中掺杂少量第IIIA主族元素Al或Ga,能够提高 WO_3/ZrO_2 和 $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ 催化剂在丁烷异构化反应中的活性和稳定性,而且Ga掺杂比Al掺杂更为有效^[15].华伟明等^[16]发现,在 WO_3/ZrO_2 固体酸中掺杂少量Ga能够稳定四方相 ZrO_2 ,提高比表面积,进一步增加Brønsted酸量,提高Brønsted酸量/Lewis酸量之比,从而显著提高了 $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ 固体酸催化剂在正庚烷异构化反应中的活性和稳定性.

在甘油选择氢解制1,3-PDO反应中, $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ 催化剂也表现出了良好的催化性能^[17].Kurosaka等^[18]考

察了Al-MCM-41、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、HY分子筛及 ZrO_2 等载体对Pt-W催化剂的影响,发现 $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ 催化剂的性能最佳,在甘油转化率为85.8%时,1,3-PDO选择性为24.2%.Zhu等^[19]考察了 ZrO_2 、活性炭(AC)、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及 TiO_2 载体对Pt-HSiW催化剂的影响,发现以 ZrO_2 为载体时催化活性和1,3-PDO得率最高.Zhu等^[20]进而发现1,3-PDO得率与Brønsted酸量线性相关,而1,2-PDO及其氢解产物的得率与Lewis酸量存在线性关系.

在本工作中,我们参照 WO_3/ZrO_2 固体酸的制备方法,首次从 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 出发制备了少量Ga掺杂的 WO_3/ZrO_2 固体酸(GaWZ),然后负载Pt,系统考察了W的量对 Pt/GaWZ 催化剂的物化性质及催化甘油氢解性能的影响;揭示了 WO_x 的微观结构和生长模式的变化,以及W的量对Pt的分散度和催化剂的酸性质的影响.在此基础上,对 Pt/GaWZ 催化剂在甘油氢解反应中的活性和选择性与催化剂的物化性质进行了关联和讨论.

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征结果

2.1.1 基本物化性质

表1列出了 $\text{Pt}/\text{GaWZ}(x)$ 催化剂的基本物化性质,其中 x 为W相对于 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 的质量百分数,Ga的掺杂量相对于 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 固定为0.27% (w).由电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)分析可知, $\text{Pt}/\text{GaWZ}(x)$ 催化剂上Pt和W的实际负载量均与理论负载量接近.氮物理吸附表明,随着W由0增加到10% (w),催化剂的比表面积(S_{BET})持续增大,在 $\text{Pt}/\text{GaWZ}(10)$ 上达到 $145\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,然后略有减小.从CO化学吸附(图S1,见支持信息)得到的金属Pt分散度(D_{Pt})的顺序为: $\text{Pt}/\text{GaWZ}(10) > \text{Pt}/\text{GaWZ}(7.5) > \text{Pt}/\text{GaWZ}(15) > \text{Pt}/\text{GaWZ}(5) > \text{Pt}/\text{GaWZ}(0)$.在 $\text{Pt}/\text{GaWZ}(10)$ 上, D_{Pt} 为86%,活性比表面积(S_{Pt})达 $212\text{ m}^2\cdot\text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$,根据半球形模型计算得到的Pt粒径(d_{Pt})小至0.5 nm.同时,即使在 D_{Pt} 最低的 $\text{Pt}/\text{GaWZ}(0)$ 上, d_{Pt} 也仅为1.4 nm,表明GaWZ(x)载体能够很好地分散金属Pt.

2.1.2 物相和微观结构

图1是 $\text{Pt}/\text{GaWZ}(x)$ 催化剂的X射线衍射谱(XRD).从图中仅能观察到四方相 $\text{ZrO}_2(t\text{-ZrO}_2)$ 的特征衍射峰(JCPDS 50-1089),而且峰位置不随W的增加而发生变

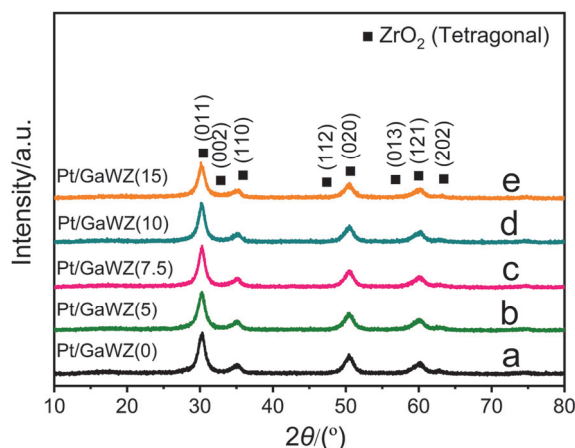


图1 Pt/GaWZ(x)催化剂的XRD谱。(a) 0, (b) 5%, (c) 7.5%, (d) 10%和(e) 15% (w) W

Figure 1 XRD patterns of the Pt/GaWZ(x) catalysts with (a) 0, (b) 5%, (c) 7.5%, (d) 10%, and (e) 15% (w) of W

化。同时,即使在Pt/GaWZ(15)上,亦未观察到晶态WO₃的衍射峰。这些现象说明W未进入ZrO₂的晶格中形成固溶体,也没有发生明显聚集,而是以高度分散的形式存在。图1中亦未出现金属Pt的衍射峰,说明Pt在催化剂上高度分散,粒径低于XRD的检测限。这与CO化学吸附得到的 d_{Pt} 最大仅为1.4 nm一致(表1)。

在Pt/GaWZ(x)催化剂的高分辨透射电镜照片(HRTEM)中(图S2,见支持信息),均可以清晰观察到归属于四方相ZrO₂的晶格条纹,并在ZrO₂晶格上可以看到极小尺寸的粒子。类似的小粒子也能够观察到。为确认Pt/GaWZ(x)催化剂上小粒子的归属,我们制备了WO₃/ZrO₂(WZ)、Pt/ZrO₂(Pt/Z)和Pt/WO₃/ZrO₂(Pt/WZ)三个样品,进行了HRTEM和高角暗场环扫-扫描透射电镜(HAADF-STEM)表征。其中WZ和Pt/WZ中W的理论负载量均为10% (w),Pt/Z和Pt/WZ中Pt的理论负载量

表1 Pt/GaWZ(x)催化剂的基本物化性质

Table 1 Basic physicochemical properties of the Pt/GaWZ(x) catalysts

Catalyst	w(Pt) ^a /%	w(W) ^a /%	S_{BET}^b (m ² ·g ⁻¹)	V_{pore}^c (cm ³ ·g ⁻¹)	d_{pore}^d /nm	D_{Pt}^e /%	S_{Pt}^f (m ² ·g _{Pt} ⁻¹)	d_{Pt}^g /nm
Pt/GaWZ(0)	2.87	0	124	0.39	12.6	33	82	1.4
Pt/GaWZ(5)	2.89	4.9	138	0.37	10.8	54	133	0.9
Pt/GaWZ(7.5)	2.91	7.5	139	0.37	10.7	68	168	0.7
Pt/GaWZ(10)	2.90	10.0	145	0.38	9.8	86	212	0.5
Pt/GaWZ(15)	2.94	14.9	142	0.37	10.6	60	148	0.8

^a Determined by ICP-OES; ^b BET surface area; ^c average pore volume; ^d BJH desorption average pore diameter; ^e Pt dispersion; ^f active surface area of Pt, and ^g Pt particle size determined by CO chemisorption.

表2 Pt/GaWZ(x)催化剂的Pt 4f和W 4f谱拟合结果

Table 2 The Pt 4f and W 4f fitting results of the Pt/GaWZ(x) catalysts

Catalyst	Pt 4f _{7/2} BE/eV		$Pt^{2+}/(Pt^0 + Pt^{2+})^a$	(Pt/Zr) ^a /%	W 4f _{7/2} BE/eV		$W^{5+}/(W^{5+} + W^{6+})^a$	(W/Zr) ^a /%
	Pt ⁰	Pt ²⁺			W ⁵⁺	W ⁶⁺		
Pt/GaWZ(0)	71.3	72.8	0.03	6.71	—	—	—	0
Pt/GaWZ(5)	71.1	72.9	0.05	7.11	35.1	35.7	0.06	14.5
Pt/GaWZ(7.5)	71.3	72.9	0.09	7.58	35.0	35.7	0.09	21.2
Pt/GaWZ(10)	71.2	72.8	0.12	8.31	35.1	35.7	0.12	24.2
Pt/GaWZ(15)	71.2	72.9	0.07	5.54	35.1	35.7	0.15	31.0

^a Atomic ratio.

均为3% (w)。从图S3(见支持信息)中可见,WZ和Pt/Z上的WO_x物种和Pt物种均匀分散,且粒径均在1 nm以下,同时Pt/WZ上粒子的粒径也在1 nm以下,由此可以推断Pt/GaWZ(x)催化剂上极小尺寸的粒子是高度分散的Pt和WO_x物种。我们进一步以Pt/GaWZ(10)为代表进行了能量色散X射线分析(EDS)。从图S4(见支持信息)中可见,各种元素的分布均匀,Pt和W高度分散。

图S5A(见支持信息)为GaWZ(x)载体和Pt/GaWZ(x)催化剂的紫外可见漫反射谱(UV-Vis DRS)。从图中可以观察到,GaWZ(x)载体和Pt/GaWZ(x)催化剂均存在228 nm归属于电子从氧离子转移到锆离子(O²⁻→Zr⁴⁺)的特征吸收峰^[21]。GaWZ(5)在256 nm出现的峰归属于扭曲四配位或六配位的WO_x物种^[22]。随着W的增加,该峰逐渐红移,说明WO_x物种的分散度有所降低^[22-23]。但值得指出的是,图中未出现351 nm对应于低聚钨物种的峰^[24],表明GaWZ(x)载体上的WO_x物种仍主要以单分散的形式存在。类似的变化趋势在Pt/GaWZ(x)催化剂上也可看到(图S5B,见支持信息),说明Pt的负载不影响WO_x物种的分散状态。

图S5C(见支持信息)为Pt/GaWZ(x)催化剂的傅立叶变换红外光谱(FTIR)。Pt/GaWZ(x)催化剂均在1625 cm⁻¹和745 cm⁻¹出现了Zr—OH的弯曲振动峰^[25-26]和伸缩振动峰^[27],水分子的弯曲振动也出现在前者的位置。除Pt/GaWZ(0)外,其他催化剂均在950 cm⁻¹附近出现了W—O—Zr的特征振动峰^[28],并且该峰强度随着W的增加而增强。同时,Zr—OH伸缩振动峰强度逐渐减弱,说明WO_x物种通过与Zr—OH中的羟基反应,锚定在了ZrO₂表面。另外,即使对于Pt/GaWZ(15),位于890 cm⁻¹的W—O—W不对称伸缩振动峰^[29]依然不明显,与UV-Vis DRS表征得出的WO_x物种主要以单分散形式存在的结论一致。表2为Pt/GaWZ(x)催化剂的Pt 4f和W 4f谱拟合结果。

2.1.3 表面性质

采用 X 射线光电子能谱(XPS)对 Pt/GaWZ(x)催化剂的表面化学态和表面组成进行了表征. 图 S6A(见支持信息)为 Pt 4f 谱, 拟合结果列于表 2. Pt/GaWZ(x)催化剂表面的 Pt 物种为 Pt⁰和 Pt²⁺, 其 Pt 4f_{7/2} 结合能分别为 71.0 eV 和 72.8 eV^[30], 且主要为 Pt⁰. 虽然 Pt/GaWZ(x)催化剂上的 Pt 负载量相同, 但表面 Pt/Zr 原子比随 W 的增加先增大, 然后减小. Pt/GaWZ(10)表面 Pt/Zr 原子比最高, 说明 Pt 的分散度最高, 与 CO 化学吸附结果一致. Pt/GaWZ(x)催化剂的 W 4f 谱示于图 S6B(见支持信息), 拟合结果亦列于表 2. 由于 W 4f 峰与 Zr 4p 峰有所重叠, 因此也同时拟合了 Zr 4p 双峰. 对于 Pt/GaWZ(0), 除 Zr 4p 双峰外, 观察不到 W 4f 峰. 其他 Pt/GaWZ(x)催化剂表面则存在 W⁵⁺和 W⁶⁺两种钨物种, 其 W 4f_{7/2} 结合能分别位于 35.0 eV 和 35.7 eV^[31]. 随着 W 的增加, 表面 W⁵⁺/(W⁵⁺+W⁶⁺)比由 0.06 增加至 0.15. W⁵⁺物种的出现可能是来自金属 Pt 的溢流氢还原邻近的 W⁶⁺所致^[8]. 与此同时, 由于 W 在 ZrO₂ 表面的覆盖度增加, Zr 4p 峰不断减弱. 将表面 W/Zr 原子比对 W 的量作图, 得到图 S6C(见支持信息). 从图中可见, 表面 W/Zr 原子比在 0~7.5% (w) W 及 7.5%~15% (w) W 两个区间分别呈线性关系, 但前者的斜率大于后者, 说明在 7.5% (w) W 附近形成一个单层的 WO_x 物种, 然后出现第二层 WO_x 物种. WO_x 物种在 ZrO₂ 表面的这种层层生长模式, 可归因于 FTIR 表征所揭示的 WO_x 物种与 Zr—OH 之间存在的强相互作用所致.

2.1.4 酸性性质

Pt/GaWZ(x)催化剂的氨程序升温脱附谱(NH₃-TPD)示于图 S7(见支持信息). Pt/GaWZ(x)催化剂的酸强度类似, 氨脱附峰均在 553 K 左右, 可归属为中强酸位^[20]. 但 W 的量影响催化剂的酸量, 氨脱附峰强度即酸量随 W 的增加而增加. 在 15% (w) W 时, 氨脱附峰最强, 酸量最大.

Pt/GaWZ(x)催化剂在 373 K 时的吡啶吸附红外光谱(Py-IR)如图 2 所示. 在 Pt/GaWZ(0)上, 位于 1540 cm⁻¹ 的 Brønsted 酸(B 酸)特征峰很弱, 但位于 1445 cm⁻¹ 的 Lewis 酸(L 酸)特征峰则很明显, 说明催化剂上的 B 酸位很少, 而与 *t*-ZrO₂ 载体相似^[32]. 随着 W 的引入, B 酸的特征峰开始增强, 并且 W 越多, B 酸的峰越强. 根据 B 酸和 L 酸特征峰的积分面积, 结合二者的摩尔吸光系数^[33-34], 计算得到 Pt/GaWZ(x)催化剂上的 B 酸和 L 酸量. 如表 3 所示, 随着 W 的增加, Pt/GaWZ(x)催化剂上的 B 酸量和 L 酸量均同时增加.

2.2 催化性能

2.2.1 甘油催化氢解结果

Pt/GaWZ(x)催化剂上的甘油催化氢解结果列于表 4. 由表可见, W 的量显著影响催化活性和 1,3-PDO 选择

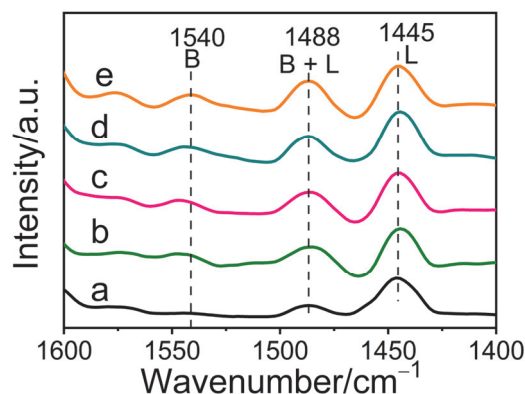


图2 Pt/GaWZ(x)催化剂在 373 K 下的 Py-IR 谱. (a) 0, (b) 5%, (c) 7.5%, (d) 10%和(e) 15% (w) W

Figure 2 Py-IR spectra of the Pt/GaWZ(x) catalysts with (a) 0, (b) 5%, (c) 7.5%, (d) 10%, and (e) 15% (w) of W acquired at 373 K

性. Pt/GaWZ(0)的活性很低, 甘油转化率仅为 4.2%, 产物主要是 1,2-PDO 和正丙醇(1-PO). 在 Pt/GaWZ(5)上, 甘油氢解为液相产物的转化率(CTL)提高到了 16.2%, 1,3-PDO 选择性为 40.2%, 1,2-PDO 选择性降为 21.4%. 继续增加 W 的量到 10% (w)时, 甘油转化率和 CTL 分别升高至 96.5%和 87.5%, 1,3-PDO 选择性提升至 54.3%, 1,2-PDO 选择性则迅速降至 0.4%, 1,3-PDO 得率达到最高, 为 47.5%. 在 Pt/GaWZ(15)上, 虽然 1,3-PDO 选择性继续升高到 60.7%, 但由于甘油转化率下降, 故 1,3-PDO 得率降为 40.4%. 因此, 随着 W 的增加, 1,3-PDO 的时空得率(STY_{1,3-PDO})呈先升高后降低的变化趋势, 在 Pt/GaWZ(10)上 STY_{1,3-PDO} 最高, 为 4.37 g·g_{Pt}⁻¹·h⁻¹.

表3 Pt/GaWZ(x)催化剂的酸性性质

Table 3 Acidic properties of the Pt/GaWZ(x) catalysts

Catalyst	$n_L/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	$n_B/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	$n_{Py}/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$
Pt/GaWZ(0)	0.41	0.01	0.42
Pt/GaWZ(5)	0.42	0.05	0.47
Pt/GaWZ(7.5)	0.45	0.06	0.51
Pt/GaWZ(10)	0.48	0.07	0.55
Pt/GaWZ(15)	0.50	0.08	0.58

图 3 是 Pt/GaWZ(10)催化剂上的甘油氢解反应进程. 当反应时间为 10 h 时, CTL 为 59.1%, 1,3-PDO 选择性为 60.9%. 反应时间延长至 18 h, CTL 升高到 87.5%, 1,3-PDO 选择性下降为 54.3%. 当反应时间为 22 h 时, CTL 下降为 84.7%, 1,3-PDO 选择性显著下降至 46.1%, 1-PO 选择性则升至 46.0%. 以上结果显示, 当反应时间过长时, 中间产物 1,3-PDO 会发生过度氢解, 导致副产物和气相产物增多, 从而使得 CTL、1,3-PDO 选择性和得率降低. 因此, 反应时间的选择需既有利于提高甘油转化率, 又能避免发生过度氢解, 从而实现甘油高选择性、高得率地转化为 1,3-PDO.

表4 Pt/GaWZ(x)催化剂上的甘油催化氢解反应结果

Table 4 The catalytic results of the Pt/GaWZ(x) catalysts in the hydrogenolysis of glycerol^a

Catalyst	Conv. ^b /%	CTL ^b /%	Sel. (x(C))/% in liquid products ^b				Yield _{1,3-PDO} /%	STY/ (g·g _{Pt} ⁻¹ ·h ⁻¹)
			1,3-PDO	1,2-PDO	1-PO	2-PO		
Pt/GaWZ(0)	4.2	2.7	6.3	52.5	28.0	4.6	0.2	0.02
Pt/GaWZ(5)	17.5	16.2	40.2	21.4	30.7	6.2	6.5	0.60
Pt/GaWZ(7.5)	50.8	41.4	50.3	8.3	33.4	6.7	20.8	1.91
Pt/GaWZ(10)	96.5	87.5	54.3	0.4	38.8	6.4	47.5	4.37
Pt/GaWZ(15)	71.3	66.5	60.7	2.1	29.6	6.6	40.4	3.71

^a Reaction conditions: 0.10 g of catalyst, 2.0 g of 30% (w) glycerol aqueous solution, temperature of 413 K, H₂ pressure of 6.0 MPa, stirring rate of 500 r·min⁻¹, and reaction time of 18 h; ^b determined by gas chromatograph (GC).

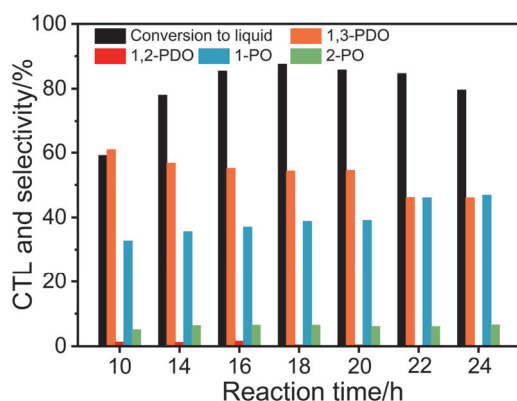


图3 Pt/GaWZ(10)催化剂上的甘油氢解反应进程

Figure 3 The reaction course of glycerol hydrogenolysis over the Pt/GaWZ(10) catalyst

Reaction conditions: 0.10 g of catalyst, 2.0 g of 30% (w) glycerol aqueous solution, temperature of 413 K, H₂ pressure of 6.0 MPa, and stirring rate of 500 r·min⁻¹

2.2.2 底物对照试验

为了解 Pt/GaWZ(10)催化剂对甘油氢解制 1,3-PDO 选择性高的原因, 我们分别以 30% (w)浓度的 1,3-PDO 和 1,2-PDO 的水溶液取代甘油水溶液作为底物, 考察了这些甘油氢解中间产物的氢解活性和产物分布. 反应条件与甘油氢解时相同. 从表 5 中可见, 当以 1,3-PDO 为反应底物时, CTL 仅为 21.7%, 远低于以甘油时的 87.5%. 这说明在甘油氢解反应中, 在 Pt/GaWZ(10)上生成的 1,3-PDO 不易发生进一步转化, 这有利于提高 1,3-PDO 的选择性. 而当以 1,2-PDO 作为反应底物时, CTL 则可达 83.4%, 且产物中 1-PO 的选择性是异丙醇 (2-PO)的 13.9 倍. 热力学计算表明, 在本工作的反应温度下, 甘油氢解生成 1,3-PDO 和 1,2-PDO 反应的自由能变化分别为 $-74.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $-70.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 即前者在热力学上稍有利于后者. 然而, Pt/GaWZ(10)在甘油氢解反应中对 1,3-PDO 的选择性远高于 1,2-PDO. 这些结果说明该催化剂在动力学上更有利于氢解多元醇分子中的仲羟基. 另外, 作为对比, 在 Pt/GaWZ(0)催化剂上, 1,2-PDO 氢解产物中 1-PO 的选择性为 55.0%, 2-PO 的选择性为 9.3%, 两者之比仅为 5.9, 说明 Pt/GaWZ(x)催化剂中的 WO_x 物种有助于优先催化氢解仲羟基, 是提高 1,3-PDO 选择性的重要因素. 此外, 在 Pt/GaWZ(0)上,

甘油、1,3-PDO 和 1,2-PDO 的氢解转化率均低于 5%, 也说明多元醇分子的高效氢解需要 Pt 和 W 之间的协同作用.

表5 Pt/GaWZ(10)和 Pt/GaWZ(0)催化剂上甘油、1,3-PDO 及 1,2-PDO 的氢解结果比较

Table 5 Comparison of the hydrogenolysis results of glycerol, 1,3-PDO, and 1,2-PDO over the Pt/GaWZ(10) and Pt/GaWZ(0) catalysts^a

Catalyst	Substrate	Conv. ^b /%	CTL ^b /%	Sel. (x(C))/% in liquid products ^b			
				1,3-PDO	1,2-PDO	1-PO	2-PO
Pt/GaWZ(10)	glycerol	96.5	87.5	54.3	0.4	38.8	6.4
	1,3-PDO	22.0	21.7	—	n.d. ^c	98.5	0.9
	1,2-PDO	84.2	83.4	n.d.	—	93.2	6.7
Pt/GaWZ(0)	glycerol	4.2	2.7	6.3	52.5	28.0	4.6
	1,3-PDO	4.6	4.5	—	n.d.	93.2	3.6
	1,2-PDO	1.9	1.6	n.d.	—	55.0	9.3

^a Reaction conditions: 0.10 g of catalyst, 2.0 g of 30% (w) aqueous solution of the substrate, temperature of 413 K, H₂ pressure of 6.0 MPa, stirring rate of 500 r·min⁻¹, and reaction time of 18 h; ^b Determined by GC; ^c n.d.: not detectable.

2.2.3 催化剂的套用稳定性

进一步考察了 Pt/GaWZ(10)催化剂的套用稳定性, 反应条件同表 4, 四次套用结果见图 4. Pt/GaWZ(10)循环套用四次后, CTL 能够保持在第一次反应的 94%, 1,3-PDO 选择性为第一次反应的 97%, 同时产物分布基本不变, 稳定性优于一些文献报道的催化剂. 如 Pt-WO_x/SiO₂-5% Al₂O₃(1073)催化剂经套用后, 甘油转化率降低了 38.3%, 1,3-PDO 选择性降低了 21.1%^[35].

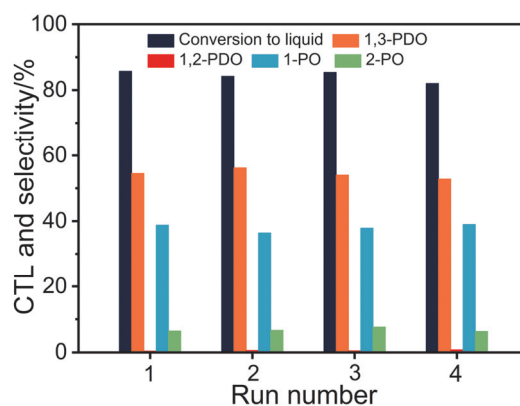


图4 Pt/GaWZ(10)催化剂的套用稳定性

Figure 4 The recycling stability of the Pt/GaWZ(10) catalyst

5Pt/WO_x/L-Al₂O₃ 催化剂经四次套用后, 甘油转化率从 78% 降低至 51%, 1,3-PDO 选择性从 32.8% 降低至 19.6%^[36]. Zhao 等^[37]观察到 Pt/WO_x(900)/Ta₂O₅ 催化剂经三次套用后, 1,3-PDO 选择性变化不明显, 但甘油转化率降为第一次的 89%. 采用 HRTEM 对套用后的 Pt/GaWZ(10) 的微观结构进行观察(图 S8, 见支持信息), 可以看到在催化剂上除存在明显的四方相 ZrO₂ 的晶格外, 几乎看不到 Pt 粒子的聚集, 也没有观察到晶态 WO₃, 说明在套用过程中催化剂的微观结构保持稳定.

2.3 催化构效关系讨论和关联

CO 化学吸附和 XPS 表征表明, 随着 GaWZ(x) 载体中 W 的增加, 其上负载的 Pt 的分散度先增加, 在 Pt/GaWZ(10) 上 D_{Pt} 达到最高, 然后降低. UV-Vis DRS、FTIR 和 XPS 表征表明, Pt/GaWZ(x) 催化剂中的 W 主要以单分散的 WO_x 的形式存在, W 的量高于 7.5% (w) 时, WO_x 物种的分散度有所下降. 虽然 Pt/GaWZ(x) 催化剂上的 D_{Pt} 和 S_{BET} 的变化趋势相似, 但是 Pt/GaWZ(x) 催化剂之间 D_{Pt} 的差异显著大于 S_{BET} 的差异, 说明催化剂的 S_{BET} 不是影响 D_{Pt} 的主要因素. 另一方面, 不含 W 的 Pt/GaWZ(0) 的 D_{Pt} 明显低于其他催化剂. 因此我们推测 W 的存在, 尤其是以单分散形式存在的 WO_x 物种, 有利于提高 D_{Pt} . 随着 W 的增加, 单分散 WO_x 物种增多, 故 D_{Pt} 提高. 但在更高的 W 量下, 由于 WO_x 物种的分散度有所下降, 故导致 D_{Pt} 降低.

在甘油氢解反应中, Pt-W 催化剂中的金属 Pt 通常被认为起活化解离氢分子, 为反应提供氢源的作用^[7,17]. D_{Pt} 越高, S_{Pt} 越大, 能够提供的活性氢就越多, 越有利于氢解反应的发生, 这一点在定性上得到了图 5 的支持. 但同时我们也看到, 虽然甘油转化率与 S_{Pt} 的变化趋势基本一致, 但 Pt/GaWZ(5) 和 Pt/GaWZ(7.5) 上甘油转化率的增幅低于 S_{Pt} 的增幅, 而 Pt/GaWZ(15) 上甘油转化率的降幅则低于 S_{Pt} 的降幅. 这是由于 WO_x 物种是甘油分子的吸附中心, 甘油氢解需要金属 Pt 与 WO_x 物种二者之间的协同作用. 当 W 量较低时, 因 Pt/GaWZ(x) 催化剂表面吸附的甘油分子较少, 不能充分发挥金属 Pt 高效解离氢分子的能力. 而对于 Pt/GaWZ(15), 虽然 S_{Pt} 低于 Pt/GaWZ(7.5), 但它的表面 WO_x 物种更多, 故甘油转化率高于后者.

与 Pt/GaWZ(x) 催化剂上甘油转化率与 W 的量呈火山型变化关系不同, 1,3-PDO 的选择性随 W 量的增加而增加(表 4). 文献表明, B 酸有利于甘油选择氢解制 1,3-PDO^[20,38], 而 L 酸与 1,2-PDO 的生成相关^[18,20,39-40]. 我们以 1,3-PDO 选择性对 B 酸量作图, 发现二者呈很好的线性关系(图 6), 即 Pt/GaWZ(x) 催化剂的 B 酸越多, 1,3-PDO 选择性越高. 而 1,3-PDO 选择性与 L 酸量或总酸量不呈线性相关(图 S9a, S9b, 见支持信息). 另外, 与文献报道的 1,2-PDO 选择性与 L 酸量正相关不同, 我们发现在 Pt/GaWZ(x) 催化剂上, 1,2-PDO 选择性随 L 酸量

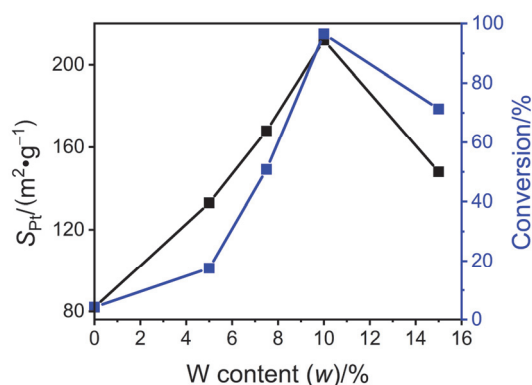


图 5 Pt/GaWZ(x) 催化剂上甘油转化率与活性比表面积的关系

Figure 5 The relationship between the glycerol conversion and the active surface area of the Pt/GaWZ(x) catalysts

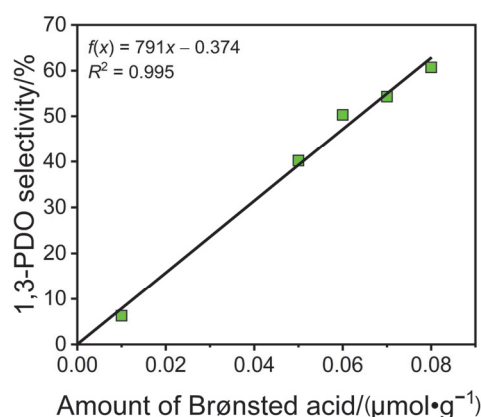


图 6 Pt/GaWZ(x) 催化剂上 1,3-PDO 选择性与 Brønsted 酸量的关系

Figure 6 A plot of the selectivity to 1,3-PDO against the amount of the Brønsted acid on the Pt/GaWZ(x) catalysts

的增加呈近似指数下降的趋势(图 S9c, 见支持信息), 表明不同催化剂体系上的 L 酸位在甘油选择氢解反应中所起的作用并不相同, 值得进一步深入研究.

3 结论

在 Pt/GaWZ(x) 催化剂上, 随着 W 量的增加, WO_x 物种以层层生长的方式高度分散在四方相 ZrO₂ 表面. W 量的变化, 不仅影响 Pt 的分散度, 而且影响催化剂的 Brønsted 酸量、Lewis 酸量和总酸量. 单分散的 WO_x 物种有利于 Pt 实现高分散, 而酸量随 W 的增加而增加. 在甘油氢解反应中, Pt 的分散度及 Pt 与 WO_x 物种之间的协同作用决定了 Pt/GaWZ(x) 催化剂的活性, 而 1,3-PDO 选择性取决于 Pt/GaWZ(x) 催化剂上 Brønsted 酸位的数量. 后续工作可以围绕考察其他第 IIIA 主族元素(B、Al、In)对 Pt/WO₃/ZrO₂ 催化剂的掺杂作用、优化掺杂元素的量等方面开展, 以期进一步提高 Pt/WO₃/ZrO₂ 催化剂体系的甘油催化氢解制 1,3-PDO 性能.

4 实验部分

4.1 催化剂制备

4.1.1 GaWZ(x)载体的合成

氢氧化锆的制备方法参考文献^[41]. 具体步骤为: 24.17 g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 溶于 150 mL 去离子水, 搅拌下逐滴加入 50 mL 氨水(25% (w)). 继续搅拌 3 h, 升温至 373 K, 回流 48 h 后, 大量蒸馏水洗涤至中性, 烘干, 得到白色沉淀 $\text{Zr}(\text{OH})_4$, 研磨均匀后待用.

Ga 修饰的 GaWZ(x)载体根据文献报道的方法制备^[42]. 具体步骤如下: 取 0.5 g $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 粉末、0.035 g $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6$ 、5 mL $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 溶液, 加入到 50 g 去离子水中. 室温搅拌 10 min 后, 加热至 373 K, 回流搅拌下保持 20 h. 冷却后, 抽滤并洗涤, 所得白色固体在 383 K 烘箱中过夜烘干. 研磨均匀后, 在马弗炉中 873 K 下焙烧 3 h, 升温速率 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. 制备得到的载体表示为 GaWZ(x), 其中 x 指以 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 为基数的 W 的质量分数. 在上述制备过程中, 所得白色粉末中 W 的质量分数的理论值为 10% (w), Ga 的质量分数为 0.27% (w). 通过改变 $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6$ 的加入量, 即可调节 GaWZ(x)载体中 W 的量.

4.1.2 Pt/GaWZ(x)催化剂的制备

Pt/GaWZ(x)催化剂的制备步骤如下: 将 0.50 g 上述制备的 GaWZr(x)载体分散到 20 mL 去离子水中, 然后加入 4.0 mL $1.93 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2PtCl_6 水溶液. 373 K 下搅拌 3 h 浸渍并蒸干, 然后在烘箱中 393 K 下继续烘干过夜. 固体研磨均匀后, 在马弗炉中 723 K 焙烧 4 h, 升温速率 $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. 用于表征及甘油氢解反应前, 样品在管式炉中 573 K 下还原 2 h, 还原气氛为 5% (ϕ) H_2/Ar , 流速 $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 升温速率 $2 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. 催化剂中 Pt 的理论负载量为 3.0% (w).

4.2 催化性能评价

甘油选择氢解制 1,3-PDO 反应在容积为 10 mL 的 SLM25 型高压反应釜(北京世纪森朗实验仪器有限公司)中进行. 具体步骤如下: 将 2.0 g 30% (w)甘油水溶液、0.10 g 催化剂加入到反应釜的聚四氟乙烯内衬套中, 密封反应釜. 用 H_2 (99.9%)多次置换釜内空气, 再充入一定压力的 H_2 , 然后加热并搅拌, 转速为 $500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$. 加热至 413 K 后, 调节 H_2 压力至 6.0 MPa. 反应 18 h 后, 停止加热及搅拌. 待反应釜冷却至室温, 将反应液离心分离, 取上清液, 加入内标物正丁醇(*n*-丁醇)和 1,4-丁二醇, 在 GC-9560 型气相色谱仪(上海华爱色谱分析有限公司)上对产物进行分析. 色谱分析条件为: HP-INNO Wax (30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.5 μm)色谱柱, 火焰离子化检测器(FID), 进样器和检测器温度 523 K, 柱箱温度 353 K, 载气 N_2 . 同一个催化剂至少重复评价两次, 催化结果误差在 2% 左右.

实验药品、催化剂表征方法及产物分析计算公式详

见支持信息.

References

- [1] Ragauskas, A. J.; Williams, C. K.; Davison, B. H.; Britovsek, G.; Cairney, J.; Eckert, C. A.; Frederick, W. J.; Hallett, J. P.; Leak, D. J.; Liotta, C. L.; Mielenz, J. R.; Murphy, R.; Templer, R.; Tschaplinski, T. *Science* **2006**, *311*, 484.
- [2] Nanda, M. R.; Yuan, Z. S.; Qin, W. S.; Ghaziaskar, H. S.; Poirier, M. A.; Xu, C. C. *Fuel* **2014**, *117*, 470.
- [3] Zhou, C. H.; Zhao, H.; Tong, D. S.; Wu, L. M.; Yu, W. H. *Catal. Rev.* **2013**, *55*, 369.
- [4] Tan, H. W.; Aziz, A. R. A.; Aroua, M. K. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2013**, *27*, 118.
- [5] Zhang, G. L.; Ma, B. B.; Xu, X. L.; Li, C.; Wang, L. W. *Biochem. Eng. J.* **2007**, *37*, 256.
- [6] Yang, M.; Wu, K. Y.; Sun, S. D.; Ren, Y. J. *Appl. Catal. B* **2022**, *307*, 121207.
- [7] Cheng, S. J.; Zeng, Y.; Pei, Y.; Fan, K. N.; Qiao, M. H.; Zong, B. N. *Acta Chim. Sinica* **2019**, *77*, 1054 (in Chinese). (成诗婕, 曾杨, 裴燕, 范康年, 乔明华, 宗保宁, 化学学报, **2019**, *77*, 1054.)
- [8] Zeng, Y.; Jiang, L.; Zhang, X. X.; Xie, S. H.; Pei, Y.; Qiao, M. H.; Li, Z. H.; Xu, H. L.; Fan, K. N.; Zong, B. N. *Acta Chim. Sinica* **2022**, *80*, 903 (in Chinese). (曾杨, 姜兰, 张晓昕, 谢颂海, 裴燕, 乔明华, 李振华, 徐华龙, 范康年, 宗保宁, 化学学报, **2022**, *80*, 903.)
- [9] Fan, Y. Q.; Cheng, S. J.; Wang, H.; Tian, J.; Xie, S. H.; Pei, Y.; Qiao, M. H.; Zong, B. N. *Appl. Catal. B* **2017**, *217*, 331.
- [10] Kocal, J. A.; Vora, B. V.; Imai, T. *Appl. Catal. A* **2001**, *221*, 295.
- [11] Hino, M.; Arata, K. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, (18), 1259.
- [12] García-Pérez, D.; Blanco-Brieva, G.; Alvarez-Galvan, M. C.; Campos-Martin, J. M. *Fuel* **2022**, *319*, 123704.
- [13] Zhou, W.; Soultanidis, N.; Xu, H.; Wong, M. S.; Neurock, M.; Kiely, C. J.; Wachs, I. E. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 2181.
- [14] Hahn, C.; Endisch, M.; Schott, F. J. P.; Kureti, S. *Appl. Catal. B* **2015**, *168-169*, 429.
- [15] Chen, X. R.; Chen, C. L.; Xu, N. P.; Mou, C. Y. *Catal. Today* **2004**, *93-95*, 129.
- [16] Tu, X. J.; Yue, Y. H.; Wang, J.; Zhai, D. W.; Hua, W. M.; Gao, Z. *Chin. J. Catal.* **2009**, *30*, 378 (in Chinese). (涂兴珺, 乐英红, 王捷, 翟德伟, 华伟明, 高滋, 催化学报, **2009**, *30*, 378.)
- [17] Zhou, W.; Zhao, Y. J.; Wang, Y.; Wang, S. P.; Ma, X. B. *ChemCatChem* **2016**, *8*, 3663.
- [18] Kurosaka, T.; Maruyama, H.; Naribayashi, I.; Sasaki, Y. *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 1360.
- [19] Zhu, S. H.; Hao, S. L.; Zheng, H. Y.; Mo, T.; Li, Y. W. *Green Chem.* **2012**, *14*, 2607.
- [20] Zhu, S. H.; Qiu, Y. N.; Zhu, Y. L.; Hao, S. L.; Zheng, H. Y.; Li, Y. W. *Catal. Today* **2013**, *212*, 120.
- [21] Ciuparu, D.; Ensueque, A.; Shafiev, G.; Bozon-Verduraz, F. J. *Mater. Sci. Lett.* **2000**, *19*, 931.
- [22] Hu, J. C.; Wang, Y. D.; Chen, L. F.; Richards, R.; Yang, W. M.; Liu, Z. C.; Xu, W. *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *93*, 158.
- [23] Barton, D. G.; Shtein, M.; Wilson, R. D.; Soled, S. L.; Iglesia, E. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 630.
- [24] Acharyya, S. S.; Ghosh, S.; Bal, R. *Green Chem.* **2015**, *17*, 3490.
- [25] Dou, X. M.; Mohan, D.; Pittman, C. U.; Yang, S. *Chem. Eng. J.* **2012**, *198-199*, 236.
- [26] Zhu, S. H.; Gao, X. Q.; Zhu, Y. L.; Cui, J. L.; Zheng, H. Y.; Li, Y. W. *Appl. Catal. B* **2014**, *158-159*, 391.
- [27] Liu, J.; Bian, S. G.; Xiao, M.; Wang, S. J.; Meng, Y. Z. *Catal. Lett.* **2009**, *131*, 305.
- [28] Armendáriz, H.; Cortes, M. A.; Hernández, I.; Navarrete, J.; Vázquez, A. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 143.
- [29] Ghosh, S.; Acharyya, S. S.; Sasaki, T.; Bal, R. *Green Chem.* **2015**, *17*, 1867.
- [30] Nie, Y. Y.; Shang, S. N.; Xu, X.; Hua, W. M.; Yue, Y. H.; Gao, Z. *Appl. Catal. A* **2012**, *433-434*, 69.
- [31] Zhao, B. B.; Yu, L.; Lei, L.; Qian, H.; Dong, J. X. *ChemCatChem* **2021**, *13*, 3695.
- [32] Zhou, G. B.; Liu, J. L.; Tan, X. H.; Pei, Y.; Qiao, M. H.; Fan, K. N.; Zong, B. N. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 12205.
- [33] Soultanidis, N.; Zhou, W.; Psarras, A. C.; Gonzalez, A. J.; Iliopoulou, E. F.; Kiely, C. J.; Wachs, I. E.; Wong, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13462.

- [34] Emeis, C. A. *J. Catal.* **1993**, *141*, 347.
- [35] Liang, Y. X.; Shi, G. J.; Jin, K. *Catal. Lett.* **2020**, *150*, 2365.
- [36] Numpilai, T.; Cheng, C. K.; Seubsai, A.; Faungnawakij, K.; Limtrakul, J.; Witoon, T. *Environ. Pollut.* **2021**, *272*, 116029.
- [37] Zhao, B. B.; Liang, Y.; Yan, W. J.; Liu, L.; Dong, J. X. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2021**, *60*, 12534.
- [38] Zhu, S. H.; Gao, X. Q.; Zhu, Y. L.; Zhu, Y. F.; Xiang, X. M.; Hu, C. X.; Li, Y. W. *Appl. Catal. B* **2013**, *140-141*, 60.
- [39] Gong, L. F.; Yuan, L.; Ding, Y. J.; Lin, R. H.; Li, J. W.; Dong, W. D.; Tao, W.; Chen, W. M. *Appl. Catal. A* **2010**, *390*, 119.
- [40] Zhu, S. H.; Gao, X. Q.; Zhu, Y. L.; Li, Y. W. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2015**, *398*, 391.
- [41] Fan, Y. Q.; Cheng, S. J.; Wang, H.; Tian, J.; Xie, S. H.; Pei, Y.; Qiao, M. H.; Zong, B. N. *Appl. Catal. B* **2017**, *217*, 331.
- [42] Urban, R. A.; Bakshi, B. R. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 8068.

(Cheng, B.)