

# 改性秸秆灰负载 Pt 催化甘油氧化性能研究

王聪莹<sup>1</sup>, 于静<sup>2</sup>, 崔佳欣<sup>1</sup>

(1. 赤峰学院 资源环境与建筑工程学院, 内蒙古 赤峰 024000; 2. 内蒙古大学 化学化工学院, 呼和浩特 010000)

**摘要:**为实现生物质高值利用,采用碱改性、酸改性、酸碱联合改性和引入 CeO<sub>2</sub> 的方法对秸秆灰进行前处理,制备 Pt 基催化剂(分别命名为 Pt/ash-b、Pt/ash-a、Pt/ash-ba 和 Pt/ash-CeO<sub>2</sub>),通过 X 射线荧光光谱(XRF)、X 射线衍射(XRD)、电感耦合等离子原子发射光谱(ICP-OES)、透射电子显微镜(TEM)、CO<sub>2</sub> 程序升温脱附(CO<sub>2</sub>-TPD)和 NH<sub>3</sub> 程序升温脱附(NH<sub>3</sub>-TPD)、氢气程序升温还原(H<sub>2</sub>-TPR)测定催化剂的组成、结构、Pt 负载量、Pt 颗粒粒径、表面酸碱性、Pt 还原活性,并考察催化剂催化甘油氧化的性能。结果表明:与未改性催化剂(Pt/ash)相比,酸、碱改性分别提高了 Pt/ash-a 中 SiO<sub>2</sub> 的含量和 Pt/ash-b 中 Na<sub>2</sub>O 的含量至 73.61% 和 12.51%, Pt/ash-CeO<sub>2</sub> 中的 Na<sub>2</sub>O 含量(18.92%)高于 CeO<sub>2</sub> 的引入量(2.96%);各催化剂中 Pt 的实际负载量(约 0.05%)和颗粒平均粒径(1.5~2.3 nm)较为接近;CO<sub>2</sub>-TPD 和 NH<sub>3</sub>-TPD 结果证明碱处理和引入 CeO<sub>2</sub> 得到的 Pt/ash-b 和 Pt/ash-CeO<sub>2</sub> 表面碱性位点数量明显增加;H<sub>2</sub>-TPR 结果表明 Pt/ash-CeO<sub>2</sub> 中 CeO<sub>2</sub> 的负载增强了 Pt 物种的还原能力;Pt/ash-b 和 Pt/ash-CeO<sub>2</sub> 在碱性条件下甘油转化率(30.8% 和 29.7%)较高,证明碱性位点数量的增加有利于提高催化剂对甘油的转化率;在非碱性条件下,Pt/ash-CeO<sub>2</sub> 表现出最高的甘油转化率(25.2%),甘油酸选择性为 32.4%,甘油醛选择性为 27.5%,表明 Pt/ash-CeO<sub>2</sub> 中 Pt 还原能力的提高有利于甘油伯羟基氧化生成甘油醛,进一步氧化生成甘油酸;Pt/ash-CeO<sub>2</sub> 在非碱性条件下循环使用 5 次后稳定性良好。综上,CeO<sub>2</sub> 的引入有效调节了秸秆灰负载 Pt 催化剂的酸/碱性位点,提高了 Pt 的活性与对甘油醛和甘油酸的选择性。

**关键词:**甘油;秸秆灰;甘油酸;改性

中图分类号:TQ426.6;TQ09

文献标识码:A

文章编号:1003-7969(2025)08-0092-08

## Glycerol oxidation catalyzed by modified straw ash supported Pt

WANG Congying<sup>1</sup>, YU Jing<sup>2</sup>, CUI Jiaxin<sup>1</sup>

(1. School of Resources, Environment and Architectural Engineering, Chifeng University, Chifeng 024000, Inner Mongolia, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University, Hohhot 010000, China)

**Abstract:** In order to achieve high value utilization of biomass, Pt-based catalysts of Pt/ash-b, Pt/ash-a, Pt/ash-ba and Pt/ash-CeO<sub>2</sub> were prepared by pre-treating straw ash using alkali modification, acid modification, combined acid and alkali modification, and introduction of CeO<sub>2</sub>, respectively. The composition, structure, loading amount of Pt, size of Pt particle, surface acidity and alkalinity, and Pt reduction activity of the catalysts were determined by X-ray fluorescence spectroscopy (XRF), X-ray diffraction (XRD), inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-

OES), transmission electron microscopy (TEM), CO<sub>2</sub> programmed temperature-raising desorption (CO<sub>2</sub>-TPD) and NH<sub>3</sub> programmed temperature-raising desorption (NH<sub>3</sub>-TPD), and hydrogen-programmed temperature-raising reduction (H<sub>2</sub>-TPR), respectively. In addition, the catalytic performance of the catalysts for the oxidation of glycerol was investigated. The results

收稿日期:2024-05-04;修回日期:2025-04-30

基金项目:国家自然科学基金面上项目(21875125);内蒙古自治区大学生创新创业训练计划项目(S202210138009);赤峰学院青年科研基金项目(CFXYQNZR2225)

作者简介:王聪莹(1992),女,讲师,博士,主要从事生物质催化转化方面的研究工作(E-mail) wangcongying1@cfxy.edu.cn。

showed that acid and alkali modification increased the content of  $\text{SiO}_2$  in Pt/ash - a and  $\text{Na}_2\text{O}$  in Pt/ash - b to 73.61% and 12.51%, respectively, compared with the unmodified catalyst (Pt/ash). The content of  $\text{Na}_2\text{O}$  in Pt/ash -  $\text{CeO}_2$  (18.92%) was higher than the introduction of  $\text{CeO}_2$  (2.96%). The actual loading amount of Pt (about 0.05%) and the average diameter of Pt particle size (1.5 - 2.3 nm) were closer in each catalyst.  $\text{CO}_2$  - TPD and  $\text{NH}_3$  - TPD results demonstrated that the number of base sites on the surface of the Pt/ash - b and Pt/ash -  $\text{CeO}_2$  catalysts obtained by alkali treatment and introduction of  $\text{CeO}_2$  significantly increased.  $\text{H}_2$  - TPR results showed that the loading of  $\text{CeO}_2$  in the Pt/ash -  $\text{CeO}_2$  catalysts enhanced the reduction capacity of the Pt species. The Pt/ash - b and Pt/ash -  $\text{CeO}_2$  in the glycerol conversion (30.8% and 29.7%) were higher under alkaline conditions, which proved that the increase in the number of base sites was beneficial to improve the conversion of glycerol by the catalysts. Under non - alkaline conditions, the Pt/ash -  $\text{CeO}_2$  catalyst exhibited the highest glycerol conversion (25.2%), with a glyceric acid selectivity of 32.4% and a glycerol aldehyde selectivity of 27.5%, suggesting that the increase in the Pt reduction capacity in Pt/ash -  $\text{CeO}_2$  facilitated the oxidation of the primary hydroxyl group of glycerol to produce glycerol aldehyde, which was further oxidized to produce glycerol acid. Pt/ash -  $\text{CeO}_2$  had good stability after 5 cycles under non - alkaline conditions. In summary, the introduction of  $\text{CeO}_2$  effectively regulates the acid/base sites of the straw ash supported Pt catalysts and improved the activity of Pt and selectivity for glycerol aldehyde and glyceric acid.

**Key words:** glycerol; straw ash; glyceric acid; modification

生物柴油是国际公认的可再生清洁能源,是通过动植物油脂或废弃油脂与醇(如甲醇或乙醇)反应制备得到的脂肪酸单烷基酯<sup>[1]</sup>。生物柴油生产过程中会产生约 10% 的甘油,通过甘油的催化氧化制取乳酸和甘油酸等高价化学品是提高生物柴油产业链价值的重要途径之一<sup>[2]</sup>。

负载贵金属的  $\text{SiO}_2$ 、MCM - 41 分子筛、SBA - 15 分子筛和沸石分子筛等是研究较多的甘油氧化催化剂,且化学改性对催化剂的组成、表面结构和催化甘油氧化性能有着重要影响<sup>[3-7]</sup>。Detoni 等<sup>[5]</sup>以 HZSM - 5 分子筛为载体通过浸渍法负载 Pt,发现高温还原 Pt 可以使 HZSM - 5 分子筛脱铝,引起 Pt/HZSM - 5 催化剂总酸性位点的减少和甘油转化率的提高,而强酸性位点数量的增加提高了产物二羟基丙酮的选择性。Villa 等<sup>[6]</sup>研究发现,碱性载体(MgO 和 NiO)负载的 AuPt 催化剂在甘油氧化反应中活性高,但容易造成产物 C—C 键的断裂,而负载 AuPt 的酸性载体(H - 丝光沸石分子筛、 $\text{SiO}_2$  和 MCM - 41 分子筛)对 C3 产物(如甘油酸、乳酸、甘油醛等)的选择性高(约 95%)。Ochonogor 等<sup>[7]</sup>研究发现,焙烧和脱铝过程降低了黏土催化剂中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量,但提高了  $\text{SiO}_2$  含量,使催化剂表现出 20.4% 的甘油酸选择性和 17.0% 的乳酸选择性。

生物质电厂高温(800 ~ 1 000 °C)处理产生的

废弃物生物质灰主要由  $\text{SiO}_2$  等无机物组成,与分子筛和粉煤灰的化学组成相似。化学改性(如酸改性、碱改性、掺杂改性)可以调节生物质灰的组成、结构和性质,激发材料活性<sup>[8-9]</sup>。近年来,以生物质灰为原料制备的催化剂在木聚糖水解<sup>[10]</sup>、甲烷重整制氢<sup>[11]</sup>、煤焦加氢气化制甲烷<sup>[12]</sup> 和高硫石油焦气化合成气<sup>[13]</sup> 方面得到了研究。研究发现,秸秆经高温处理产生的秸秆灰中 CaO 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  等金属氧化物可作为助催化剂或载体,通过促进电子转移及表面缺陷位点的协同作用,显著提升催化活性<sup>[14-15]</sup>。然而,这些氧化物易聚集,难以形成高分散且可利用的活性位点,导致催化效率和使用寿命低。通过酸/碱处理或掺杂改性可以调节和修饰秸秆灰的酸碱位点和微观结构,进而增强催化剂催化活性和使用寿命。

本文采用酸改性、碱改性、酸碱联合改性和引入氧化铈( $\text{CeO}_2$ )的方法处理秸秆灰,并以其为载体制备 Pt 基催化剂,考察不同改性方法对催化剂组成、结构、形貌、表面酸碱性、Pt 还原性和催化甘油选择性氧化性能的影响,以期挖掘生物质灰负载贵金属催化甘油选择性氧化的潜能,为实现生物质高值利用提供参考数据。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

#### 1.1.1 原料与试剂

玉米秸秆;甘油、氢氧化钠、六次甲基四胺

(HMT)、硼氢化钠( $\text{NaBH}_4$ , 98%)、盐酸(37%)、浓硫酸(98%)和无水乙醇(99.5%)均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 六水合硝酸铈(分析纯), 麦克林化学试剂有限公司; 甘油酸(20%)、丙酮酸(97.0%), 日本 TIC 公司; 六水合氯铂酸( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99.9%)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP, 相对分子质量 10 000)、羟基丙酮酸(99.0%)、甘油醛(90.0%)、二羟基丙酮(98.0%)、羟基乙酸(99.0%)、亚酒石酸(98.0%)、草酸(99.9%)、甲酸(88.0%)、乳酸(90%)、乙酸(99%), 美国 Sigma 公司。

### 1.1.2 仪器与设备

Rigaku ULTIMA IV 型 X 射线粉末衍射(XRD)仪, 日本理学公司; Epsilon 3 型能量色散 X 射线荧光光谱(XRF)仪, 荷兰帕纳科公司; 720 型电感耦合等离子原子发射光谱(ICP-OES)仪、1260 Infinity II 型高效液相色谱(HPLC)仪, 美国安捷伦科技公司; FEI Tecnai G2 F20 200 kV 场发射透射电子显微镜(TEM), 美国 FEI 公司; DAS-7000 高性能动态吸附仪, 湖南华思仪器有限公司。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 载体的制备

将秸秆置于 1 000 °C 管式炉于空气中煅烧 5 h, 充分研磨后过 0.05 mm(300 目)筛, 得到秸秆灰, 然后分别通过碱改性、酸改性、酸碱联合改性和引入  $\text{CeO}_2$  的方法进行前处理。

**碱改性:** 将 1 g 秸秆灰超声分散于 200 mL 3 mol/L 的 NaOH 溶液中, 于 90 °C 下连续搅拌 2 h 后过滤、洗涤、干燥。

**酸改性:** 将 1 g 秸秆灰超声分散于 200 mL 2 mol/L 的 HCl 与 1 mol/L 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  等体积混合的溶液中, 于室温下连续搅拌 2 h 后过滤、洗涤、干燥。

**酸碱联合改性:** 取 4 g 秸秆灰按上述碱改性和酸改性的方法依次进行处理。

**$\text{CeO}_2$  的负载:** 将 0.6 g 秸秆灰超声分散于 60 mL 去离子水中, 用 NaOH 稀溶液调节溶液 pH 至 9.5 ~ 11.5, 然后加入 0.034 1 g 六水合硝酸铈和 0.050 0 g HMT 混合均匀。将混合溶液装入 200 mL 反应釜中, 在 140 °C 下反应 6 h, 自然冷却后干燥, 在 600 °C 马弗炉中煅烧 3 h。

### 1.2.2 催化剂的制备

采用  $\text{NaBH}_4$  还原法制备理论负载量约为质量分数 2% 的 Pt 催化剂。将 60 mL 去离子水、0.237 g PVP 和 2.6 mL 0.01 g/mL 的  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶液置于 100 mL 圆底烧瓶中混合均匀, 分别加入 0.5 g 经不同改性处理的秸秆灰载体并进行超声分散。在

冰水浴条件下, 向圆底烧瓶中滴入 5 mL 0.36 mol/L 的  $\text{NaBH}_4$ , 充分还原 5 h 后抽滤、洗涤、干燥。将由未改性、碱改性、酸改性、酸碱联合改性和负载  $\text{CeO}_2$  载体制备的催化剂分别命名为 Pt/ash、Pt/ash-b、Pt/ash-a、Pt/ash-ba 和 Pt/ash- $\text{CeO}_2$ 。

### 1.2.3 催化剂的结构表征

采用 Epsilon 3 型 XRF 仪测定催化剂的化学组成, 使用高分辨率硅漂移探测器, 分析范围为质量分数 0.000 5% ~ 100%。Pt 负载量和  $\text{CeO}_2$  引入量由 720 型 ICP-OES 仪测定, 每 0.2 g 催化剂由 6 mL 王水(36% 浓盐酸与 65% 浓硝酸体积比 1:3)完全消解, 于 175 ~ 785 nm 波长下测试。采用 Rigaku ULTIMA IV 型 XRD 仪测定催化剂的物相, 仪器功率 3 kW, 测试范围  $10^\circ \sim 80^\circ$ , 步长  $0.02^\circ$ , 扫描速度  $10^\circ/\text{min}$ 。根据  $\text{CO}_2$  和  $\text{NH}_3$  程序升温脱附( $\text{CO}_2$ -TPD 和  $\text{NH}_3$ -TPD)曲线确定催化剂表面碱性或酸性位点强度和数量: 取 0.1 g 催化剂, 通入 40 mL/min 的 He 升温至 100 °C, 保持 1 h 后降至室温, 通入 20 mL/min 的  $\text{CO}_2$  或  $\text{NH}_3$ , 升温至 800 °C, 再次通入 40 mL/min 的 He 吹扫样品。采用 TEM 测量 Pt 颗粒的粒径, 并计算其平均粒径, 0.075 mm 孔径(200 目)铜网制样, 参数设置为加速电压 200 kV。氢气程序升温还原( $\text{H}_2$ -TPR)曲线用于确定催化剂中 Pt 的还原特性: 取 50 mg 催化剂, 在 300 °C 下用 He 吹扫 30 min 后降至室温, 通入 20 mL/min 的 5%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  混合气, 升温至 1 000 °C。

### 1.2.4 甘油氧化反应实验

将 40 mL 0.3 mol/L 的甘油溶液在磁力搅拌(1 000 r/min)下预热至 80 °C, 通入流速为 100 mL/min 的高纯氧, 加入催化剂/固体碱时开始计时, 反应 6 h 后, 离心并收集分离出的催化剂以及产物溶液, 用微型过滤头(孔径 0.45  $\mu\text{m}$ )过滤, 得到澄清透明反应产物, 待高效液相色谱检测。

### 1.2.5 甘油氧化反应产物组成及催化剂性能分析

采用配有 Alltech OA-1000 有机酸色谱柱的 1260 Infinity II 型高效液相色谱仪对甘油氧化反应产物进行分析。对有固体碱条件下的产物分析前需使用 0.5 mol/L 的硫酸溶液对反应产物溶液进行中和处理。色谱分析条件: 二极管阵列检测器检测波长为 195 nm 和 210 nm, 示差检测器池温 35 °C; 色谱柱温度 80 °C; 流动相为 0.006 mol/L 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液, 流速 0.5 mL/min; 检测时间 15 min。根据标准样品(草酸、亚酒石酸、羟基丙酮酸、丙酮酸、甘油酸、羟基乙酸、甘油醛、乳酸、甘油、二羟基丙酮、甲酸、乙酸)溶液的保留时间进行定性, 采用外标法对甘油

氧化产物进行定量。

按公式(1)、公式(2)和公式(3)分别计算甘油转化率( $Y_1$ )、产物选择性( $Y_2$ )和产物产率( $Y_3$ )。

$$Y_1 = (C_0 - C_1) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

$$Y_2 = C_p / C_1 \times 100\% \quad (2)$$

$$Y_3 = Y_1 \times Y_2 \times 100\% \quad (3)$$

式中: $C_0$ 为反应前甘油初始质量浓度; $C_1$ 为反应后甘油剩余质量浓度; $C_p$ 为产物 p 的质量浓度; $C_1$ 为各产物的质量浓度之和。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的化学组成分析

催化剂的 Pt 负载量和化学组成如表 1 所示。

表 1 催化剂的 Pt 负载量和化学组成

Table 1 Pt loading and chemical composition of catalysts

催化剂	Pt 负载量	化学组成									
		SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	其他
Pt/ash	0.038	54.38	15.70	8.11	6.72	6.43	2.65	0.50	0.74	0.03	4.70
Pt/ash-b	0.049	55.91	8.69	2.60	11.37	3.54	3.36	12.51	0.62	0.02	1.33
Pt/ash-a	0.053	73.61	4.09	1.85	7.72	5.31	3.70	0.18	1.40	0.01	2.07
Pt/ash-ba	0.046	64.70	7.01	0.07	7.19	4.10	2.04	0.59	13.59	0.02	0.64
Pt/ash-CeO <sub>2</sub>	0.069	46.37	7.71	1.89	9.00	4.26	3.54	18.92	0.68	2.96	4.60

由表 1 可知,Pt/ash 中主要含有 SiO<sub>2</sub>,此外还有少量 CaO、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>O、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>O 和 SO<sub>3</sub>等。与 Pt/ash 相比,Pt/ash-b 中 SiO<sub>2</sub> 含量无明显变化,但 Na<sub>2</sub>O 含量从 0.50% 大幅提高至 12.51%,CaO 含量和 MgO 含量分别从 15.70% 和 8.11% 降低至 8.69% 和 2.60%。Pt/ash-a 和 Pt/ash-ba 中 CaO 和 MgO 由于酸化溶出而减少,因此其 SiO<sub>2</sub> 含量从 Pt/ash 的 54.38% 分别提高至 73.61% 和 64.70%。由于 Pt/ash-ba 催化剂的载体在改性过程中依次经历了碱溶液和混酸溶液处理,中和反应放热产生的高温引起部分含硫物质分解或氧化,使催化剂中的 SO<sub>3</sub> 含量提高。Pt/ash-CeO<sub>2</sub> 中 CeO<sub>2</sub> 的引入量为 2.96%,但其 Na<sub>2</sub>O 含量较高(18.92%),这与秸秆灰负载 CeO<sub>2</sub> 过程中使用了 NaOH 溶液调节 pH 有关。由表 1 还可知,各催化剂上 Pt 的负载量较为接近,均在 0.05% 左右。

催化剂的 XRD 谱图如图 1 所示。由图 1 可知,5 种催化剂的 XRD 谱图中均可观察到 SiO<sub>2</sub> 和 Ca[Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>]、K[AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>]、Na[AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>] 的衍射峰。秸秆中的 SiO<sub>2</sub> 与 Ca<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup> 及 K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup> 的氧化物或

硅酸盐经过高温煅烧(800 ~ 1 000 °C)过程发生固相反应,生成的 Ca[Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>] 等长石类矿物有助于改善催化剂的热稳定性和抗烧结性。

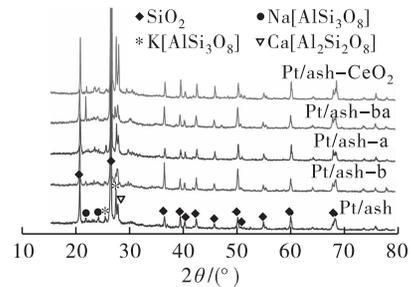


图 1 催化剂的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of the catalysts

### 2.2 催化剂表面酸碱性分析

催化剂的 CO<sub>2</sub>-TPD 和 NH<sub>3</sub>-TPD 曲线如图 2 所示。

由图 2 可知,5 种催化剂的 CO<sub>2</sub>-TPD 和 NH<sub>3</sub>-TPD 曲线基本均在低温、中温和高温区出现脱附峰,且在 3 个温区中对 CO<sub>2</sub> 和 NH<sub>3</sub> 的脱附温度接近,表明 5 种催化剂酸碱位点强度无明显差异。

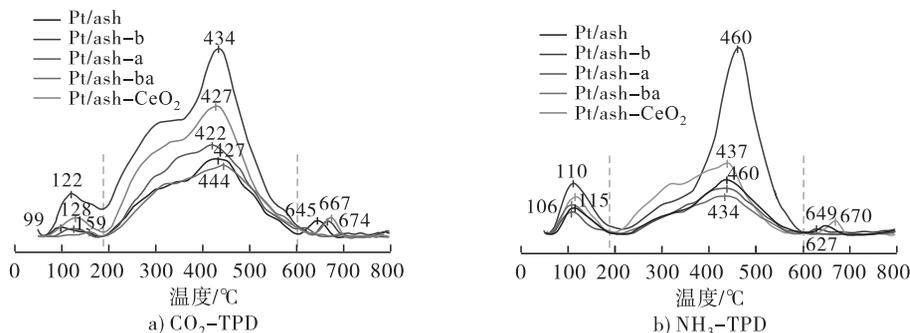


图 2 催化剂的 CO<sub>2</sub>-TPD 和 NH<sub>3</sub>-TPD 曲线

Fig. 2 CO<sub>2</sub>-TPD and NH<sub>3</sub>-TPD profiles of the catalysts

基于  $\text{CO}_2$  或  $\text{NH}_3$  脱附信号强度,通过积分峰面积对单位质量催化剂对应脱附和消耗  $\text{CO}_2$  或  $\text{NH}_3$  的量进行定量分析,计算得到  $\text{CO}_2$  和  $\text{NH}_3$  脱附量,结果如表 2 所示。

表 2 催化剂的  $\text{CO}_2$ -TPD 和  $\text{NH}_3$ -TPD 定量结果

Table 2 Quantitative results of  $\text{CO}_2$ -TPD and  $\text{NH}_3$ -TPD analysis for the catalysts mmol/g

催化剂	$\text{CO}_2$ 脱附量	$\text{NH}_3$ 脱附量
Pt/ash	0.213 7	0.405 1
Pt/ash-b	0.499 6	0.975 9
Pt/ash-a	0.251 1	0.359 8
Pt/ash-ba	0.203 7	0.342 3
Pt/ash-CeO <sub>2</sub>	0.350 7	0.585 9

由表 2 可知,5 种催化剂的  $\text{CO}_2$  脱附量大小依次为 Pt/ash-b (0.499 6 mmol/g) > Pt/ash-CeO<sub>2</sub> (0.350 7 mmol/g) > Pt/ash-a (0.251 1 mmol/g) > Pt/ash (0.213 7 mmol/g) > Pt/ash-ba (0.203 7

mmol/g)。Pt/ash-b 和 Pt/ash-CeO<sub>2</sub> 催化剂的  $\text{CO}_2$  脱附量分别是 Pt/ash 催化剂的 2.34 倍和 1.64 倍,具有更多的碱性位点数量,结合 XRF 和 XRD 结果推测这与 Pt/ash-b 和 Pt/ash-CeO<sub>2</sub> 中  $\text{Na}_2\text{O}$  含量的大幅提高有关。Pt/ash-b 和 Pt/ash-CeO<sub>2</sub> 的  $\text{NH}_3$  脱附量 (0.975 9 mmol/g 和 0.585 9 mmol/g) 分别是 Pt/ash 的 (0.405 1 mmol/g) 2.41 倍和 1.45 倍,证明 2 种催化剂中酸性位点数量也较多。另外, Pt/ash-a 和 Pt/ash-ba 的碱性位点数量与 Pt/ash 相比变化不大,但酸性位点数量相比于 Pt/ash-b 和 Pt/ash-CeO<sub>2</sub> 减少,甚至低于 Pt/ash 的,这与文献 [16] 报道的结论相似,即碱改性能够有效调节生物质灰的表面酸碱位点数量。

### 2.3 催化剂 Pt 颗粒粒径分析

通过 TEM 对 5 种催化剂 Pt 颗粒粒径进行表征,结果如图 3 所示。

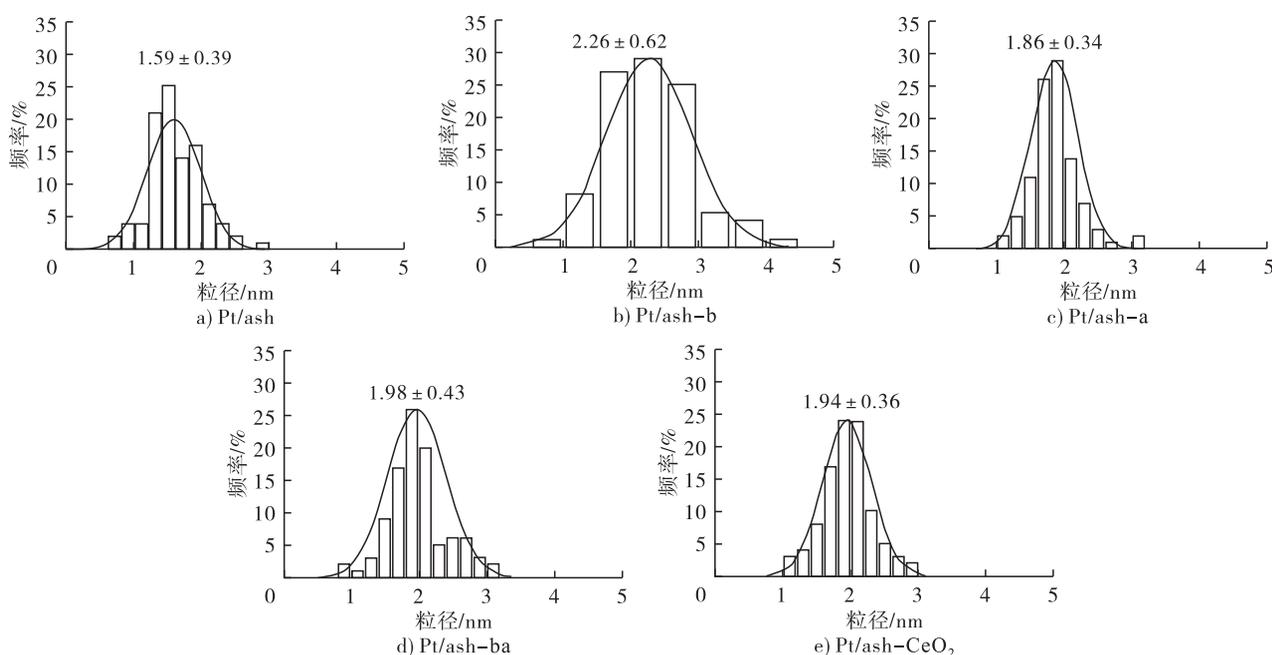


图 3 催化剂的 Pt 粒径分布直方图

Fig. 3 Pt particle size distribution histograms of catalysts

由图 3 可以看出, Pt/ash 的 Pt 颗粒平均粒径为 (1.59 ± 0.39) nm, Pt/ash-b 的 Pt 颗粒平均粒径为 (2.26 ± 0.62) nm, Pt/ash-a 的 Pt 颗粒平均粒径为 (1.86 ± 0.34) nm, Pt/ash-ba 的 Pt 颗粒平均粒径为 (1.98 ± 0.43) nm, Pt/ash-CeO<sub>2</sub> 的 Pt 颗粒平均粒径为 (1.94 ± 0.36) nm, 各催化剂 Pt 颗粒的平均粒径集中在 1.5 ~ 2.3 nm, Pt 颗粒粒径较为接近, 因此改性方法对于催化剂 Pt 颗粒粒径的影响可以忽略。

### 2.4 催化剂还原性分析

催化剂的  $\text{H}_2$ -TPR 曲线如图 4 所示。

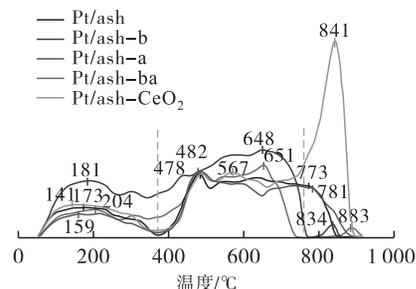


图 4 催化剂的  $\text{H}_2$ -TPR 曲线

Fig. 4  $\text{H}_2$ -TPR curves of catalysts

350 °C 以下的低温区对应于 Pt 的还原峰, 350 ~

1 000 °C 的还原峰归属于载体的还原<sup>[17]</sup>。由图 4 可以看出, Pt/ash - CeO<sub>2</sub> 在 841 °C 处出现了代表 CeO<sub>2</sub> 晶格氧物种的强还原峰, 且 Pt/ash - CeO<sub>2</sub> 的 Pt 还原温度最低, 表明 Pt 与 CeO<sub>2</sub> 之间产生了金属 - 相互作用, 使 Pt/ash - CeO<sub>2</sub> 中 Pt 的还原温度降低<sup>[17-18]</sup>。

## 2.5 催化剂的甘油选择性氧化性能分析

甘油氧化反应机制: 在碱性条件下, 甘油分子上的伯羟基依次经历氧化脱氢、脱水重排和再水化过程, 主要产物为甘油酸和乳酸<sup>[19]</sup>; 在酸性或中性条

件下, 甘油分子通过伯羟基的选择性脱氢或逐步氧化过程, 生成二羟基丙酮、甘油醛及甘油酸等主要产物<sup>[20]</sup>; 在特定反应条件下, C3 产物 (如甘油酸、乳酸、二羟基丙酮和甘油醛) 可进一步转化为 C2 副产物 (如羟基乙酸、草酸) 及 C1 副产物 (如甲酸)。5 种催化剂在碱性 (催化剂质量 0.1 g, 氢氧化钠与甘油物质的量比 4:1) 和非碱性条件 (催化剂质量 0.2 g) 下对甘油转化率和产物选择性的影响如图 5 所示。

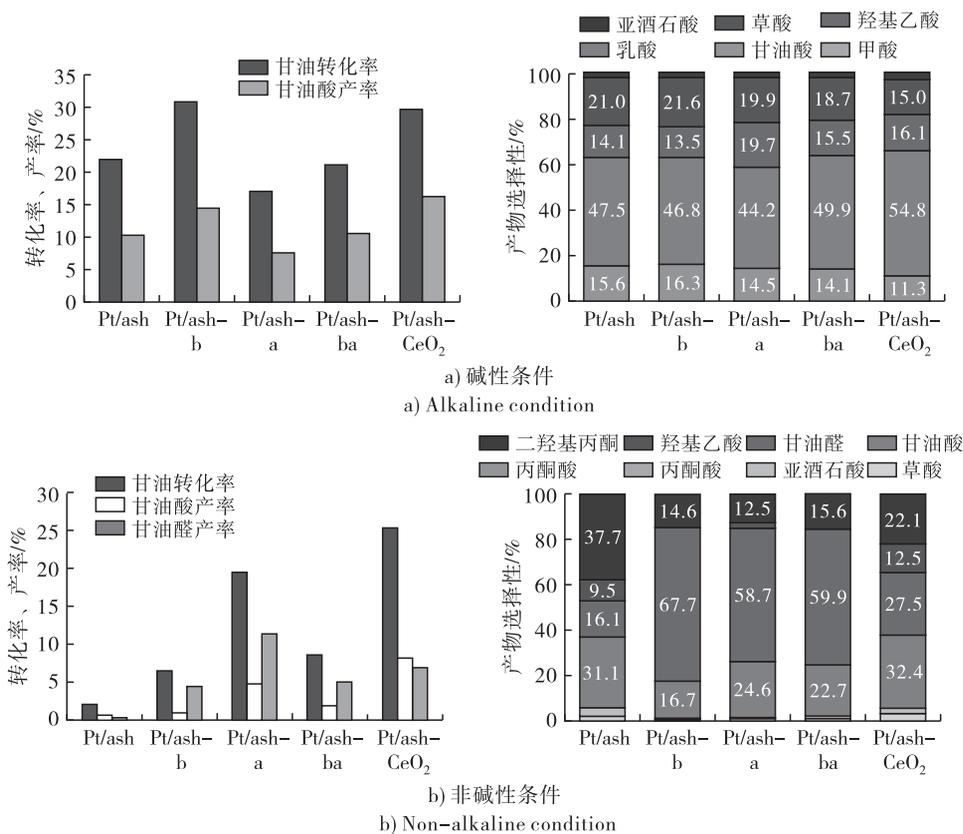


图 5 催化剂在碱性和非碱性条件下对甘油转化率和产物选择性的影响

Fig. 5 Effects of catalysts on glycerol conversion and product selectivity under alkaline and non-alkaline conditions

由图 5a 可知, 在碱性条件下, Pt/ash - b 和 Pt/ash - CeO<sub>2</sub> 的甘油转化率分别为 30.8% 和 29.7%, 高于 Pt/ash 的 (21.9%), 但 Pt/ash - b 的甘油酸选择性 (46.8%) 略低于 Pt/ash - CeO<sub>2</sub> (54.8%) 和 Pt/ash (47.5%) 的。Pt/ash - a 和 Pt/ash - ba 的甘油转化率均低于 Pt/ash 的。Pt/ash - b 和 Pt/ash - CeO<sub>2</sub> 转化甘油的能力更强, 可能与其具有更高的碱性位点数量有关, 碱性位点能够促进甘油分子上羟基氢的脱除, 但容易导致 C3 氧化产物的 C-C 键断裂<sup>[21-22]</sup>。

由图 5b 可知, 在非碱性条件下, Pt/ash - CeO<sub>2</sub> 具有最高的甘油转化率 (25.2%), 其产物产率也相对较优 (甘油酸产率 8.2%、甘油醛产率 6.9%), 甘油酸、甘油醛选择性分别为 32.4%、27.5%。根据

前人的研究结果<sup>[23-25]</sup>, 晶格氧与金属的相互作用能够显著影响催化剂的电子结构, 进而调控活性金属的还原性和催化活性。因此, 结合 H<sub>2</sub> - TPR 结果推测 CeO<sub>2</sub> 的负载有助于增强 Pt/ash - CeO<sub>2</sub> 中金属 - 载体的相互作用, 进而提高 Pt 的还原性和催化活性。Pt/ash 的催化性能最差, 甘油转化率 (2.1%) 和产物产率 (忽略不计) 都极低。Pt/ash - b、Pt/ash - a、Pt/ash - ba 的甘油转化率分别为 6.5%、19.4% 和 8.6%, 介于 Pt/ash - CeO<sub>2</sub> 和 Pt/ash 之间。另外, Pt/ash - b 对甘油醛表现出更高的选择性 (67.7%)。

将 0.069% Pt/ash - CeO<sub>2</sub> 与已报道的 5% Pt/CNT + CeO<sub>2</sub><sup>[24]</sup>、1.5% Pt/NC<sup>[26]</sup>、7% Pt/CeO<sub>2</sub> - ZrO<sub>2</sub> - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SBA - 16<sup>[27]</sup>、1.5% Pt/ZnTiO<sub>3</sub><sup>[28]</sup> 和 2.75% Pt@Co - NC<sup>[29]</sup> 相比较, 在非碱性体系中

Pt/ash - CeO<sub>2</sub>能够以更高的甘油/Pt 物质的量比获得与其他 Pt 基催化剂相近的甘油转化率和甘油酸选择性,催化活性优异。

考虑到甘油氧化生成的酸性中间产物(如甘油酸、草酸)在非碱性条件下更易吸附于催化剂表面,阻碍甘油分子的进一步接触而导致催化剂中毒或失活,因此对 Pt/ash - CeO<sub>2</sub> 开展了循环使用实验。将催化甘油氧化反应离心分离的催化剂用无水乙醇和水循环清洗 3 次,离心干燥后用于下一次甘油氧化反应中,考察 Pt/ash - CeO<sub>2</sub> 的循环使用性能,结果如图 6 所示。

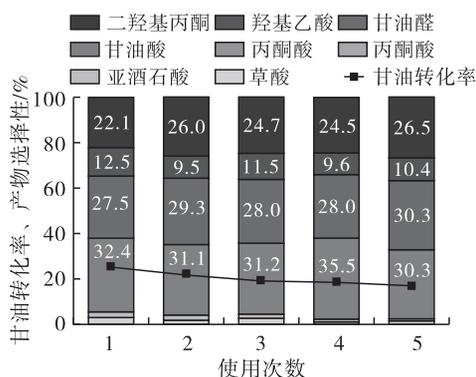


图 6 Pt/ash - CeO<sub>2</sub> 循环使用后的甘油氧化结果

Fig. 6 Glycerol oxidation results of Pt/ash - CeO<sub>2</sub> after recycling

由图 6 可知,Pt/ash - CeO<sub>2</sub> 在相同的反应条件下循环使用 5 次后,甘油转化率由 25.2% 逐次小幅度下降至 21.9%、19.0%、18.3% 和 17.2%,2 种主要产物甘油醛和甘油酸的选择性变化不大,说明 Pt/ash - CeO<sub>2</sub> 的稳定性较好。Pt/ash - CeO<sub>2</sub> 循环使用 5 次后,测得其 Pt 颗粒平均粒径为 (3.07 ± 0.92) nm,相较于未循环使用时 Pt 颗粒的平均粒径 [(1.94 ± 0.36) nm] 有所增加,说明甘油转化率的降低可能与 Pt 颗粒粒径的增大有关。

### 3 结论

采用酸改性、碱改性、酸碱联合改性和引入 CeO<sub>2</sub> 的方法对秸秆灰进行前处理,使用 NaBH<sub>4</sub> 还原法制备 Pt 基催化剂,对催化剂进行表征,并将催化剂用于甘油的氧化反应中,考察其催化性能。结果表明:改性前后的 Pt 负载秸秆灰催化剂主要含有 SiO<sub>2</sub> 和少量的 CaO、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>O、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等,晶相表现为 SiO<sub>2</sub> 和 K、Na、Ca 的长石类矿物,各催化剂中 Pt 的实际负载量(约 0.05%)和颗粒平均粒径(1.5 ~ 2.3 nm)较为接近;CO<sub>2</sub> - TPD 和 NH<sub>3</sub> - TPD 结果证明碱改性处理和引入 CeO<sub>2</sub> 得到的 Pt/ash - b 和 Pt/ash - CeO<sub>2</sub> 催化剂 Na<sub>2</sub>O 含量与表面酸碱位点

数量明显增加;H<sub>2</sub> - TPR 结果表明 Pt/ash - CeO<sub>2</sub> 中 CeO<sub>2</sub> 的负载增强了 Pt 的还原能力;Pt/ash - b 和 Pt/ash - CeO<sub>2</sub> 在碱性条件下的甘油转化率(30.8% 和 29.7%)较高,证明碱性位点数量的增加有利于提高催化剂对甘油的转化率,在非碱性条件下,Pt/ash - CeO<sub>2</sub> 表现出最高的甘油转化率(25.2%),其甘油酸选择性为 32.4%,甘油醛选择性为 27.5%,表明 Pt/ash - CeO<sub>2</sub> 中 Pt 还原能力的提高有利于甘油伯羟基氧化生成甘油醛,进一步氧化生成甘油酸。Pt/ash - CeO<sub>2</sub> 在非碱性条件下循环使用 5 次后稳定性良好。综上,CeO<sub>2</sub> 的引入有效调节了秸秆灰负载 Pt 催化剂的酸/碱性位点,提高了 Pt 的活性与对甘油醛和甘油酸的选择性。

### 参考文献:

- [1] YU X M, KE Y, WANG X, et al. MOFs - derived Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>C<sub>2</sub> supported bimetallic Au - Pt catalyst for the catalytic oxidation of glycerol to glyceric acid [J]. Chem Mater, 2024, 36(3): 1737 - 1752.
- [2] 唐宁, 杨玉鹏, 刘科, 等. 生物质及其衍生物高效转化制乳酸中多相催化剂构筑研究进展[J]. 低碳化学与化工, 2024, 49(11): 50 - 62.
- [3] HU X, LU J, LIU Y, et al. Sustainable catalytic oxidation of glycerol: A review [J]. Environ Chem Lett, 2023, 21(5): 2825 - 2861.
- [4] APRIALDI F, MUJAHIDIN D, KADJA G T M. Glycerol transformation over zeolite - based catalysts into diverse valuable chemicals: A review [J]. Waste Biomass Valoriz, 2024, 15(9): 5069 - 5092.
- [5] DETONI C, DA SILVA A R P, SOUZA M M V M. Effect of Pt/HZSM - 5 dealumination by high temperature reduction on glycerol oxidation [J]. J Porous Mater, 2020, 27(3): 707 - 717.
- [6] VILLA A, CAMPISI S, MOHAMMED K M H, et al. Tailoring the selectivity of glycerol oxidation by tuning the acid - base properties of Au catalysts [J]. Catal Sci Technol, 2015, 5(2): 1126 - 1132.
- [7] OCHONOGOR L S, EFEVOBOKHAN V E, SANKAR J, et al. Oxidation of glycerol with oxygen molecules as the oxidant over activated clay material catalysts [J/OL]. J Phys: Conf Ser, 2019, 1378(3): 32036 [2024 - 05 - 04]. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1378/3/032036>.
- [8] 洪千惠, 刘霞, 唐龙飞, 等. 农林废弃生物质与煤共气化灰渣的理化特性研究进展 [J]. 燃料化学学报, 2022, 50(6): 641 - 651.
- [9] GONG L, ZHA J J, PAN L, et al. Highly efficient conversion of sunflower stalk - hydrolysate to furfural by sunflower stalk residue - derived carbonaceous solid acid in deep eutectic solvent/organic solvent system [J/OL].

- Bioresour Technol, 2022, 351: 126945 [2024 - 05 - 04]. <https://doi.org/10.1016/j.biotech.2022.126945>.
- [10] FITRI A, KUMAR A, DEWA M, et al. Development of sulfonated carbon - based solid - acid catalysts derived from biorefinery residues and biomass ash for xylan hydrolysis [J/OL]. Bioresour Technol Rep, 2023, 24: 101607 [2024 - 05 - 04]. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2023.101607>.
- [11] KANCHANAKUL I, SRINOPHAKUN T R, KUBOON S, et al. Development of photothermal catalyst from biomass ash (bagasse) for hydrogen production via dry reforming of methane (DRM): An experimental study [J/OL]. Molecules, 2023, 28 ( 12 ): 4578 [2024 - 05 - 04]. <https://doi.org/10.3390/molecules28124578>.
- [12] YAN S, FENG J, XIA Z, et al. Effect of corn stalks on coal catalytic hydrogasification in a pressurized fluidized bed for manufacturing CH<sub>4</sub> [J/OL]. Fuel, 2024, 358: 130118 [2024 - 05 - 04]. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.130118>.
- [13] SUN J, ZHANG J, XU D, et al. Synergistic effect mechanism of biomass ash - derived K - Ca - Si catalytic system on syngas production and reactivity characteristics of high - sulfur petroleum coke gasification [J/OL]. Fuel, 2024, 365: 131224 [2024 - 05 - 04]. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.131224>.
- [14] 蒋佳睿, 王佳佳, 王真, 等. 稻草基碳硅材料固载硅钨酸催化制备月桂酸单甘酯工艺的研究 [J]. 中国粮油学报, 2025, 40(1): 104 - 111.
- [15] 王虹力, 曲进. 水稻秸秆改性碳担载 PdAu 纳米催化剂对乙醇电氧化性能研究 [J]. 长春工业大学学报, 2023, 44(4): 289 - 385.
- [16] HUANG Z, FANG X, WANG S, et al. Effects of KMnO<sub>4</sub> pre - and post - treatments on biochar properties and its adsorption of tetracycline [J/OL]. J Mol Liq, 2023, 373: 121257 [2024 - 05 - 04]. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121257>.
- [17] WANG C, ZHANG X, LI J, et al. Gold nanoparticles on nanosheets derived from layered rare - earth hydroxides for catalytic glycerol - to - lactic acid conversion [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2021, 13(1): 522 - 530.
- [18] 王佳伶, 毛梦绮, 石雪风, 等. Pt 颗粒负载对 CeO<sub>2</sub> 臭氧催化氧化甲苯的增强作用 [J]. 环境科学学报, 2020, 40(5): 1629 - 1639.
- [19] EVANS C D, DOUTHWAITE M, CARTER J H, et al. Enhancing the understanding of the glycerol to lactic acid reaction mechanism over AuPt/TiO<sub>2</sub> under alkaline conditions [J/OL]. J Chem Phys, 2020, 152(13): 134705 [2024 - 05 - 04]. <https://doi.org/10.1063/1.5128595>.
- [20] NAOYOSHI N, MASANARI T, NOBUHITO H I. Dihydroxyacetone production by glycerol oxidation under moderate condition using Pt loaded on La<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>F</sub> solids [J]. Chem Comm, 2023, 59(62): 9533 - 9536.
- [21] NGWENYA T, NOMBONA N, SHOZI M. Synthesis and characterization of supported Pd catalysts for potential application in glycerol electro - oxidation [J/OL]. Catalysts, 2022, 12(2): 192 [2024 - 05 - 04]. <https://doi.org/10.3390/catal12020192>.
- [22] CHERNI D, MOUSSA N, NS IB M F, et al. Base - free glycerol oxidation over N - TiO<sub>2</sub> supported Au - Pt catalysts [J]. React Kinet Mech Catal, 2019, 128(2): 979 - 990.
- [23] YAN D, LI X, ZHONG J, et al. Tuning the metal - support interaction by modulating CeO<sub>2</sub> oxygen vacancies to enhance the toluene oxidation activity of Pt/CeO<sub>2</sub> catalysts [J]. Inorg Chem, 2024, 63 ( 24 ): 11393 - 11405.
- [24] ZHANG X, ZHOU D, WANG X, et al. Overcoming the deactivation of Pt/CNT by introducing CeO<sub>2</sub> for selective base - free glycerol - to - glyceric acid oxidation [J]. ACS Catal, 2020, 10(6): 3832 - 3837.
- [25] WANG S, HAN K, DENG Z, et al. CeO<sub>2</sub> nanorods decorated with Pt nanoparticles as catalysts for oxidative elimination of formaldehyde [J]. ACS Appl Nano Mater, 2022, 5(7): 10036 - 10046.
- [26] HUANG N, ZHANG Z, LU Y, et al. Assembly of platinum nanoparticles and single - atom bismuth for selective oxidation of glycerol [J]. J Mater Chem A, 2021, 9(45): 25576 - 25584.
- [27] CHOI Y B, NUNOTANI N, MORITA K, et al. Selective glycerol oxidation to glyceric acid under mild conditions using Pt/CeO<sub>2</sub> - ZrO<sub>2</sub> - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SBA - 16 catalysts [J]. J Asian Ceram Soc, 2022, 10(1): 178 - 187.
- [28] ZHANG Y, ZHANG X, YANG P, et al. In situ topologically induced PtZn alloy @ ZnTiO<sub>x</sub> and the synergistic effect on glycerol oxidation [J/OL]. Appl Catal B Environ, 2021, 298: 120634 [2024 - 05 - 04]. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120634>.
- [29] TANG T, WANG Y, DONG W, et al. Reusable and active Pt@Co - NC catalysts for oxidation of glycerol [J]. Renew Energ, 2020, 153: 472 - 479.