

用于巴豆醛液相选择性加氢的高性能 Ir/TiH₂ 催化剂

郑万彬¹, 叶艳文¹, 胡一鸣¹, 汤 岑¹, 李艳明², 鲁继青^{1*}

(1. 浙江师范大学 物理化学研究所 先进催化材料教育部重点实验室, 浙江 金华 321004;

2. 浙江师范大学 图文信息中心, 浙江 金华 321004)

摘要: 在 Ir/TiH₂ 催化剂上进行了巴豆醛液相选择性加氢反应, 并研究催化剂还原温度对其反应行为的影响. 相比于 Ir/TiO₂ 催化剂, 相同反应条件下 Ir/TiH₂ 催化剂的活性提高了 2 倍(80 °C 时巴豆醛转化率为 52%), 且巴豆醇选择性大幅度提高(78%). 表征结果表明, Ir/TiH₂ 催化剂表面富含的氧缺位和强的 H 活化能力是催化性能提高的主要原因. 此外, Ir/TiH₂ 催化剂中 Ir 颗粒尺寸随催化剂还原温度的升高而增大, 导致其本征活性降低, 表现出明显的尺寸效应. 较小的颗粒尺寸有利于巴豆醛分子中 C=O 键加氢, 从而提高了催化剂的反应性能.

关键词: α 、 β -不饱和醛; 选择性加氢; 氧缺位; H 活化能力; 颗粒尺寸效应

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2021.01.004

α 、 β -不饱和醇是重要的化工中间体, 在香料、药物及其他精细化学品生产中有着广泛应用^[1-2]. 工业上通过 α 、 β -不饱和醛与强还原剂如 NaBH₄ 和 LiAlH₄ 等反应制备不饱和醇, 但生产过程中产生大量废水造成环境污染^[3-5]. 与之相比, α 、 β -不饱和醛直接催化加氢制备 α 、 β -不饱和醇是原子经济反应, 符合现代绿色化工要求, 因此受到广泛关注. 但是对于含有共轭 C=C 和 C=O 键的 α 、 β -不饱和醛, 加氢反应更易发生在 C=C 键而生成饱和醛, 导致不饱和醇的选择性降低. 因此, 在催化领域开发具有高活性和高选择性的催化剂仍然是一项挑战.

近年来, 研究者发现贵金属催化剂可作为 α 、 β -不饱和醛选择性加氢的有效催化剂. 以巴豆醛为例, 其选择性加氢用的催化剂有 Pt^[6-11], Au^[12-16], Ir^[17-21] 等. 其中 Ir 催化剂由于具有较大的 d 带宽度, 对金属与反应物分子中的 C=C 键发生更强的排斥作用, 从而比 Pt 和 Au 催化剂具有更高的巴豆醇选择性^[22-23]. 此外, 负载于活性载体(如 TiO₂、CeO₂、ZnO 等)上的金属催化剂以及添加助剂的催化剂(双金属催化剂)上的巴豆醛选择性加氢性能往往优于惰性载体(如 SiO₂)负载的单金属催化剂(或非负载型单金属). 例如 Pt/TiO₂^[10] 和 Ir/

TiO₂^[17] 催化剂中, TiO₂ 载体对金属表面会产生部分包裹并形成 Pt-TiO_x 和 Ir-TiO_x 界面, 有利于巴豆醛中 C=O 基团在此界面上的吸附和活化, 因此提高了催化活性和选择性. He 等^[21] 通过实验和理论研究表明, Ir/Mo₂C 催化剂比 Ir/SiO₂ 催化剂具有更高的巴豆醇选择性(高达 80%), 归因于 Ir 与 Mo₂C 强电子相互作用增加了 Ir 表面的电荷密度, 产生带负电的 Ir ^{δ^-} 物种, 从而有利于极性 C=O 基团的吸附和活化并提高了不饱和醇的选择性. 最近报道的在 Ir/TUD-1 催化剂中添加 Mo 后, MoO_x 对 Ir 粒子的修饰作用改变了催化剂的形貌和电子性能, 这种修饰导致 Ir-MoO_x 界面位点的产生, 从而改变了巴豆醛的吸附和活化并提高了活性和选择性^[24]. 此外, 研究表明催化剂的催化行为还可归因于适当的 Ir 颗粒尺寸和表面酸性^[18, 20, 25].

从过去的研究中可以看出, 载体性质对于 Ir 催化剂的形貌和电子结构等均有显著影响, 进而改变了其反应行为. 储氢材料由于绿色安全地产生氢而备受关注^[26-27], 并可作为催化剂载体应用于 α 、 β -不饱和醛选择性加氢. 最近, Wu 等^[28] 发现负载型 Pt/TiH₂ 催化剂在肉桂醛液相选择性加氢反应中活性显著高于 Pt/TiO₂ 催化剂, 主要得益于 TiH₂ 体相中 H⁻/H⁺ 离子对有利于肉桂醛中 C=O 键加氢. 受

收稿日期: 2020-10-17; 修回日期: 2020-11-20.

基金项目: 国家自然科学基金(No.21773212, 21643007)(The National Natural Science Foundation of China (No. 21773212 and 21643007)).

作者简介: 郑万彬(1995-), 女, 硕士研究生(Zheng Wan-bin(1995-), Female, M.D. candidate).

* 通讯联系人, E-mail: jiqinglu@zjnu.cn.

此启发,我们以 TiH_2 为载体制备负载型 Ir 催化剂,对比了 Ir/ TiH_2 催化剂与 Ir/ TiO_2 催化剂在巴豆醛液相选择性加氢反应中的活性差异,并考察了不同还原温度对 Ir/ TiH_2 催化剂反应行为的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

Ir/ TiH_2 催化剂采用常规浸渍法制备。具体步骤如下,将 TiH_2 (Aladdin, 99 %) 浸入 H_2IrCl_6 水溶液 (Ir 含量为 35% (质量分数)) 中,室温磁力搅拌 4 h,然后在 50 °C 下干燥并烘干过夜以获得最终催化剂。反应之前,将催化剂分别在 150、300 和 450 °C 的温度下用 H_2 (99.999%, 26 mL/min) 还原 1 h。以上催化剂分别命名为 (Ir/ TiH_2)-150 H_2 , (Ir/ TiH_2)-300 H_2 , (Ir/ TiH_2)-450 H_2 。同时,为了改变载体结构,先将催化剂在 500 °C 的空气气氛下焙烧 3 h,再在 H_2 (99.999%, 26 mL/min) 下 150 °C 还原 1 h,并命名为 ((Ir/ TiH_2)-C)-150 H_2 。以类似的方式制备了一种参比催化剂,载体为商业 TiO_2 ,反应之前在 150 °C 下 H_2 (99.999%, 26 mL/min) 还原 1 h,催化剂命名为 (Ir/ TiO_2)-150 H_2 。所有催化剂中 Ir 负载量均为 3% (质量分数)。

1.2 催化剂表征

采用 Quantachrome Autosorb-1 型物理吸附仪对催化剂的比表面积进行分析。测试前将催化剂在 200 °C 真空状态下预处理 4 h, -196 °C 下进行 N_2 吸附测量。

采用 ARLADVANT' X Intelli Power 4200 型 X 射线荧光光谱仪对催化剂中实际 Ir 含量进行分析。

采用 Bruker 公司的 D8 ADVANCE 型 X 射线粉末衍射仪对催化剂进行物相分析。以 Cu K α 靶为激发光源,采集范围为 10° ~ 80°,扫描速率为 0.15(°)/s。测试前将催化剂在相应温度下用 H_2 (99.999%, 26 mL/min) 还原 1 h。

采用 JEM-2100F 型透射电子显微镜 (HRTEM) 对催化剂的晶格条纹和金属颗粒尺寸进行分析。测试前将催化剂在相应温度下用 H_2 (99.999%, 26 mL/min) 还原 1 h。

氢气程序升温还原 (H_2 -TPR) 实验在自制的装置上进行。将 50 mg 催化剂装入石英管反应器中,通入 5% H_2 -95% N_2 混合气 (30 mL/min),以 10 °C/min 的升温速率从室温加热到 750 °C。升温过程中样品耗氢量通过配有热导检测器 (TCD) 的气相色谱

仪测定。实际耗氢量通过还原已知量的 CuO 粉末来校准。

采用 ESCALAB 250Xi 型 X 光电子能谱仪对催化剂中元素价态和表面组成进行分析。激发源为 Al K α X 射线,能量为 1486.6 eV,电压 20 kV,功率 150 W。由表面沉积碳 (C 1s = 284.8 eV) 对各表面物种结合能进行校准。测试前将催化剂在相应温度下用 H_2 (99.999%, 26 mL/min) 还原 1 h。

CO 化学吸附的漫反射红外 (DRIFT) 光谱在 Nicolet iS50 FT-IR 光谱仪上进行,光谱仪配备 MCT 检测器和 PIKE DRIFT 附件。测量前,样品在相应温度的 H_2 流 (99.999%, 26 mL/min) 中原位还原 1 h,然后在 N_2 流 (99.999%, 30 mL/min) 中吹扫 1 h,以去除催化剂表面和管路中残留的 H_2 。然后将样品冷却至 30 °C (降温过程中分别采集 50、80、100、120 °C 的光谱,为相应温度的背景),并暴露于 CO 和 N_2 混合物 (10% CO, 20 mL/min) 中 30 min。再将样品用 N_2 吹扫 30 min,去除气相和物理吸附的 CO,并记录 30 °C 的光谱。接着以 10 °C/min 的速率进行程序升温脱附,采集相应温度下的样品光谱。

1.3 催化剂性能测试

液相巴豆醛加氢在 100 mL 不锈钢高压釜中进行。使用前在特制的石英管中在相应还原温度下用 H_2 (99.999%, 26 mL/min) 预处理 100 mg 催化剂。将催化剂冷却至室温后,在 H_2 气流下将 14.5 mL 异丙醇注入管中用溶剂浸泡催化剂。然后将悬浮液立即转移到高压釜中,避免暴露于空气中,与巴豆醛 (6.0 mmol) 混合,然后用 H_2 冲洗 6 次,去除高压釜中的空气。当在 80 °C (800 r/min) 搅拌下引入 H_2 (99.999%), 压力保持在 0.7 MPa 时反应开始。在 3 h 后反应停止,用配备 DB-毛细管柱 (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 mm) 的气相色谱 (岛津 GC-2014) 对反应产物和反应物进行分析。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

表 1 总结了催化剂的物理性质。不同还原温度的 Ir/ TiH_2 催化剂具有相似的比表面积 (47 ~ 54 m² · g⁻¹)。通过 XRF 测得的催化剂中的金属含量与理论值一致。由于催化剂通过浸渍法制备,金属量损失较少,因此催化剂中 Ir 的实际负载量应与理论负载量十分接近。

表 1 各种催化剂的物理性质

Table 1 Physical properties of various Ir catalysts

Catalyst	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Ir content ^a /%(Mass fraction)	Diameter of Ir particles ^b /nm
(Ir/TiH ₂)-150H ₂	54	2.94	1.5 ± 0.3
(Ir/TiH ₂)-300H ₂	50	2.94	3.1 ± 0.3
(Ir/TiH ₂)-450H ₂	47	2.94	4.6 ± 0.6
(Ir/TiO ₂)-150H ₂	53	2.94	3.2 ± 1.0
(Ir/TiH ₂ -C)-150H ₂	50	2.94	3.6 ± 0.6

a. Determined by XRF; b. Determined by TEM

图 1 为催化剂的 XRD 图谱，可以观察到 TiH_{1.924} 的特征衍射峰 (PDF#25-0982)，并且在未还原的 Ir/TiH₂ 和在空气中焙烧后还原的 ((Ir/TiH₂)-C)-150H₂ 催化剂中出现了金红石型 TiO₂ 的特征衍射峰 (PDF#76-1938)，表明在暴露空气条件下有少量 TiH₂ 被氧化为 TiO₂。而所有催化剂中都没有观察到 Ir 物种的明显衍射峰，表明 Ir 物种在催化剂中高度分散。

图 2 为各种预还原催化剂的 HRTEM 图像。通过测量晶格条纹来证实金属 Ir 粒子 ($d_{\text{Ir}(111)} = 0.225 \text{ nm}$) 和载体 ($d_{\text{TiH}_{1.924}(111)} = 0.257 \text{ nm}$, $d_{\text{TiO}_2(101)} = 0.352 \text{ nm}$) 的存在。对每种催化剂中的 Ir 颗粒进行分析后发现，催化剂中 Ir 粒径分布比较窄 (表 1)，且随着还原温度升高，Ir 颗粒尺寸逐渐增大 (从 (Ir/TiH₂)-150H₂ 催化剂的 $1.5 \pm 0.3 \text{ nm}$ 到

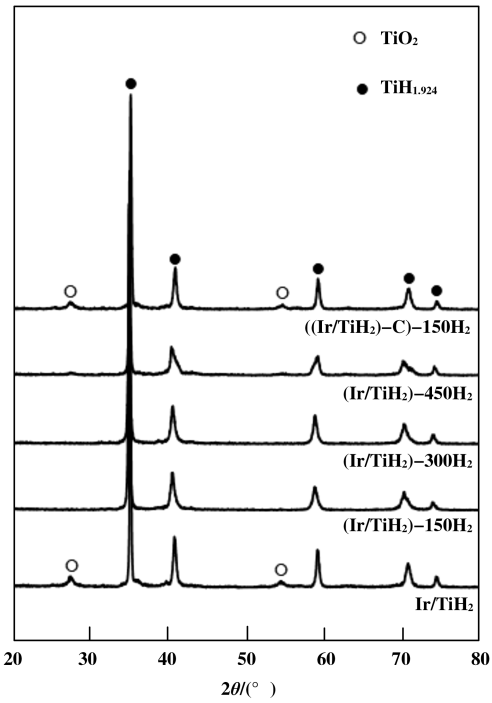


图 1 Ir/TiH₂ 催化剂的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of Ir/TiH₂ catalysts

(Ir/TiH₂)-450H₂ 催化剂的 $4.6 \pm 0.6 \text{ nm}$)，表明催化剂中 Ir 物种分散度随着还原温度的升高而有所下降。值得注意的是，(Ir/TiH₂)-150H₂ 中 Ir 颗粒尺寸 (1.5 nm) 小于 (Ir/TiO₂)-150H₂ 中的 Ir 颗粒尺寸 (3.2 nm)，表明 TiH₂ 载体对 Ir 物种具有更好的分散性能。

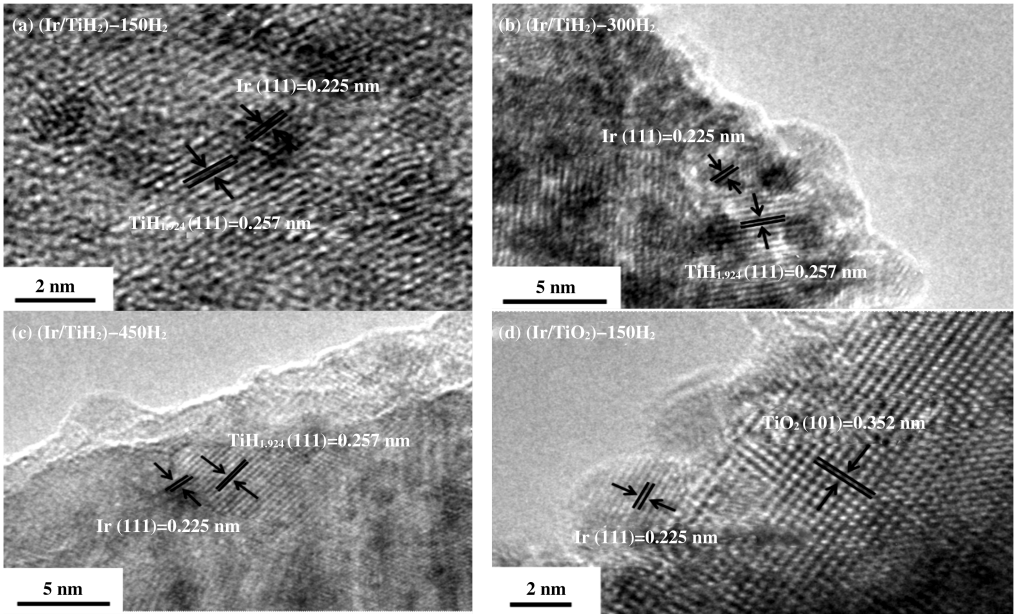


图 2 代表性催化剂的 HRTEM 图像

Fig.2 HRTEM images of some representative catalysts

各催化剂的 H_2 -TPR 图谱如图 3 所示. 所有 Ir 催化剂在 125~230 $^{\circ}\text{C}$ 范围内出现还原峰, 可能与

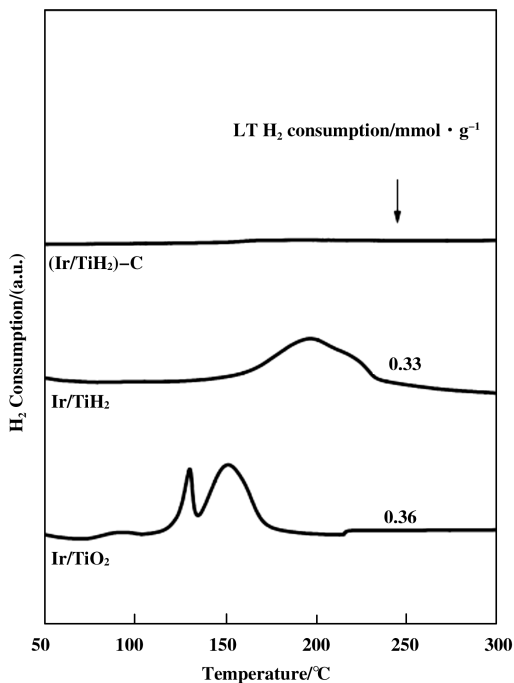


图 3 新鲜催化剂的 H_2 -TPR 图

Fig.3 H_2 -TPR profiles of fresh catalysts

IrCl_x 或者 Ir 离子的还原有关, 但也不能排除可能由氢溢流现象引起的表面 TiO_2 的部分还原. 而在 Ir/ TiO_2 催化剂上, 出现了两个还原峰, 这可能与 Ir 离子在载体上的分布有关, 较低温的还原峰可能是与 TiO_2 基本没有形成相互作用(或相互作用较弱)的 Ir 物种, 而较高温的还原峰归因于与 TiO_2 有较强相互作用的 Ir 物种. 相比于 Ir/ TiO_2 催化剂, Ir/ TiH_2 催化剂还原峰在更高温出现, 表明 IrO_x - $\text{TiH}_{1.924}$ 相互作用更强, 因此更难还原 Ir 氧化物. 值得注意的是, (Ir/ TiH_2)-C 催化剂没有出现 Ir 氧化物的还原, 可能是因为焙烧包裹住裸露在外面的 Ir 氧化物物种. 另外, Ir/ TiO_2 和 Ir/ TiH_2 催化剂的 H_2 消耗量分别为 0.36 和 0.33 mmol/g (图 3).

图 4 为 Ir 催化剂的 Ir 4f 和 O 1s XPS 谱图. 如图 4(a) 所示, 结合能为 61.0 和 61.9 eV 的两个组分可分别归属于金属 Ir^0 和缺电子的 $\text{Ir}^{\delta+}$ 物种^[29], 结合能为 62.9 eV 的组分归属于 Ti 3s^[25]. 各催化剂的 Ir 4f 谱图大体一致, 其结合能没有发生明显的转移. 而相比于负载在 TiO_2 上的催化剂, 负载在 TiH_2 上的催化剂的 $\text{Ir}^0/\text{Ir}^{\delta+}$ 的比例较高. 此外 Ir/ TiH_2 催化剂中随着还原温度的升高导致 $\text{Ir}^0/\text{Ir}^{\delta+}$ 比例逐渐

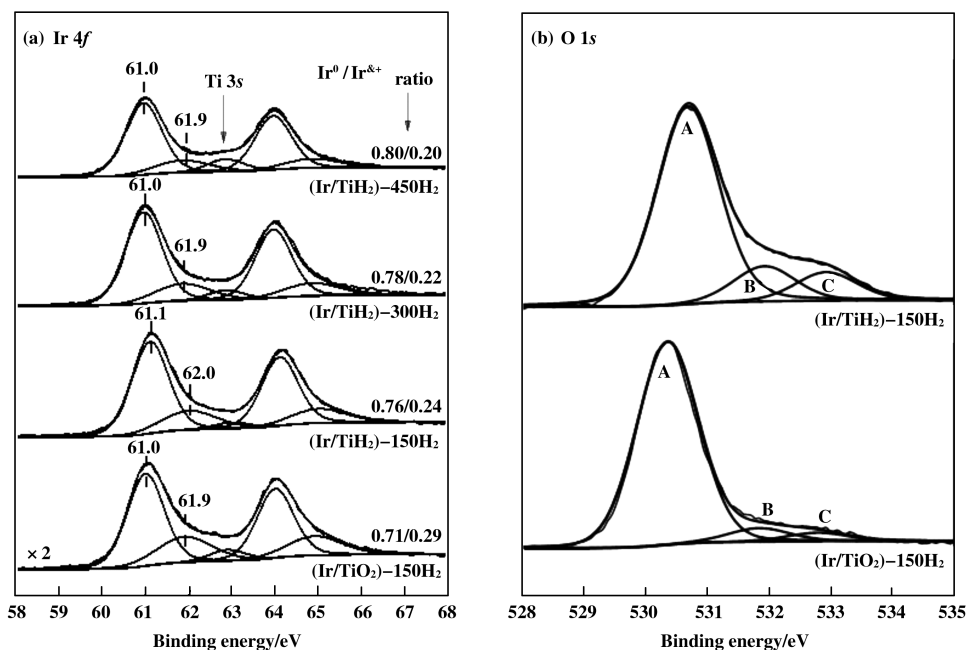


图 4 预还原 Ir 催化剂的 (a) Ir 4f 和 (b) O 1s XPS 图

Fig.4 (a) Ir 4f and (b) O 1s XPS spectra of pre-reduced Ir catalysts

上升, 表明表面氧化 Ir 物种变少. 图 3b 是 O 1s XPS 谱图, 表明存在 3 种类型的 O 物种^[28]. 一个与 Ti-

O-Ti 晶格中的氧(标记为 A)有关, 一个与缺陷位点附近或 Ti-OH 中的氧(标记为 B)有关, 另一个与化

学吸附的含氧物种 (例如 H₂O, 标记为 C) 相关. 结果表明, 与 Ir/TiO₂ 催化剂 (6%) 相比, Ir/TiH₂ 催

剂的 B 型氧物种的百分比 (14%) 更多.
如图 5 所示, 通过 CO 化学吸附红外光谱进一

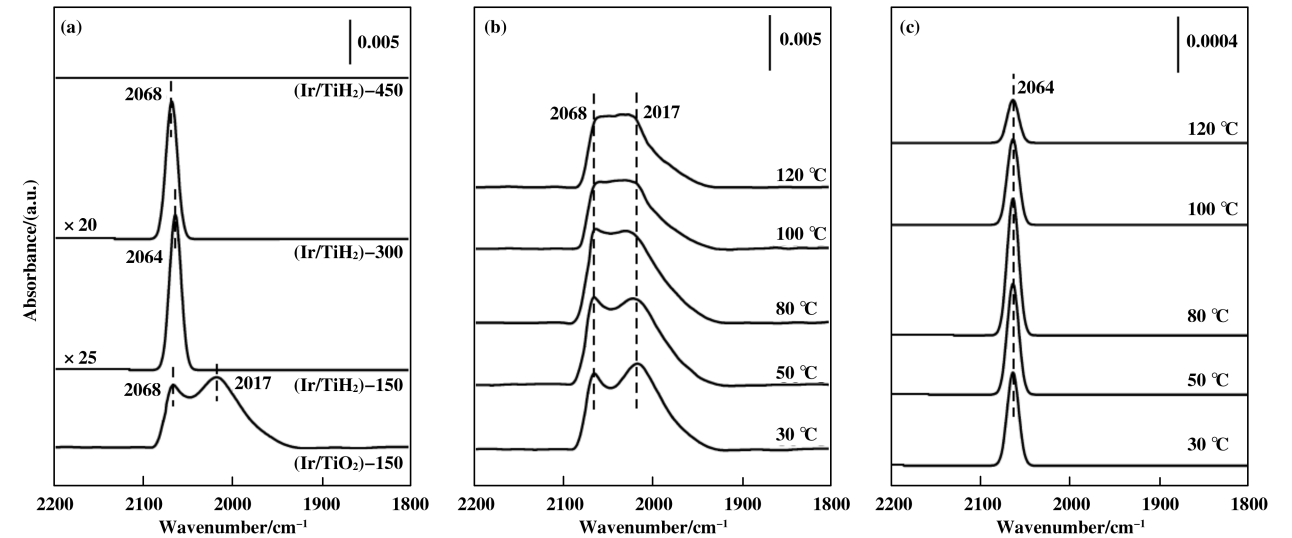


图 5 (a) 各预还原催化剂的 CO 吸附 DRIFT 光谱图; (b) 预还原 (Ir/TiO₂)-150H₂ 和 (c) 预还原 (Ir/TiH₂)-150H₂ 催化剂上 CO 在不同温度下的脱附 DRIFT 光谱图

Fig.5 DRIFT spectra of (a) CO adsorption on species on pre-reduced catalysts at 30 °C; CO desorption on pre-reduced (b) (Ir/TiO₂)-150H₂ and (c) (Ir/TiH₂)-150H₂ at catalyst at elevated temperatures

步探测预还原催化剂的结构和电子性质. 据文献报道, CO 化学吸附在团聚的 Ir 物种 (即 <10 nm) 上通常在 2020 cm⁻¹ 处出现特征峰, 而吸附在高度分散的 Ir 物种上在约 2060 cm⁻¹ 处出现特征峰^[30]. 图 5(a) 中, 在 Ir/TiO₂ 催化剂中, 分别在 2068 和 2017 cm⁻¹ 处观察到两个吸附峰, 这表明催化剂中存在着高度分散的 Ir 物种的同时也存在着团聚的 Ir 物种, 这与 HRTEM 结果相符合. 而在 Ir/TiH₂ 催化中都没有出现 2020 cm⁻¹ 处的特征峰, 表明 Ir 颗粒很小且高度分散, 这与 HRTEM 结果也一致 (图 2). (Ir/TiH₂)-150H₂ 催化剂在 2064 cm⁻¹ 处显示一个吸附峰, 归属于 CO 在金属 Ir 上的线性吸附, 而相比于 (Ir/TiH₂)-300H₂ 催化剂吸附峰 (2068 cm⁻¹), 该吸附峰向低波数移动, 表明表面 Ir 物种的电子密度增加. 这种偏差可能是 Ir 颗粒尺寸变化的影响, 通常较小金属颗粒上的表面电子密度较高^[31]. 催化剂的 HRTEM 图像 (图 2) 显示, (Ir/TiH₂)-150H₂ 催化剂的 Ir 颗粒尺寸略小于 (Ir/TiH₂)-300H₂ 催化剂的 Ir 颗粒尺寸 (表 1), 因此 CO 吸附峰往低波数偏移. 值得关注的是, 在 (Ir/TiH₂)-450H₂ 催化剂上没有观察到任何的吸附峰, 可能是高温还原导致 TiH₂ 载体包裹住 Ir 物种引起的^[7]. 图 5 (b) 中, (Ir/TiO₂)-

150H₂ 催化剂上金属 Ir 上线性吸附的 CO 强度随着温度升高而略有下降, 表明 CO 在 Ir 表面吸附较强, 但吸附峰的波数无明显变化. 而在 (Ir/TiH₂)-150H₂ 催化剂上 (图 5 (c)), 随着温度的升高, 金属 Ir 上线性吸附的 CO 强度逐渐降低, 而吸附峰的波数保持不变 (2064 cm⁻¹). 这表明相比于 (Ir/TiO₂)-150H₂ 催化剂, CO 在 (Ir/TiH₂)-150H₂ 催化剂上的吸附较弱.

2.2 催化剂上巴豆醛液相选择性加氢反应

各催化剂上巴豆醛液相选择性加氢反应结果如表 2 所示. TiH₂ 载体几乎没有活性 (反应 3 h 后巴豆醛转化率仅为 1.5%), 且巴豆醇选择性仅为 17%, 主要产物为丁醇 (39%). 金属 Ir 的负载显著提高了催化性能. 一方面, 在相同的反应条件下, 与负载在 TiO₂ 上的催化剂相比, 当 Ir 负载在 TiH₂ 载体上, 其催化性能大大提高. (Ir/TiH₂)-150H₂ 催化剂上巴豆醛转化率为 52.4%, 是 (Ir/TiO₂)-150H₂ (25.6%) 的 2 倍; (Ir/TiH₂)-150H₂ 催化剂上巴豆醇选择性高达 77.9%, 高于 (Ir/TiO₂)-150H₂ (51.0%) 催化剂, 而两种催化剂上的巴豆醇转换数 (TON) 也差异明显 (71.2 h⁻¹ vs. 33.4 h⁻¹), 表明活性差异与催化剂表面性质密切相关. 有文献表明^[28], Pt/TiH₂ 催化

表 2 各种催化剂上巴豆醛液相加氢结果^a
Table 2 Hydrogenation of crotonaldehyde over various catalysts^a

Catalyst	Conv. /%	Selectivity ^b /%				TON ^c /h ⁻¹
		CROL	BUAL	BUOL	others	
(TiH ₂)-150H ₂	1.5	17.3	22.0	38.8	21.9	n.d.
(Ir/TiH ₂)-150H ₂	52.4	77.9	11.6	6.6	3.9	71.2
(Ir/TiH ₂)-300H ₂	11.4	73.2	15.3	7.5	4.0	30.1
(Ir/TiH ₂)-450H ₂	2.5	37.9	37.4	22.4	2.3	5.1
(Ir/TiO ₂)-150H ₂	25.6	51.0	39.0	6.3	3.7	33.4
((Ir/TiH ₂)-C)-150H ₂	1.4	14.9	27.6	28.2	29.3	0.9

a. Reaction conditions: crotonaldehyde = 6 mmol, isopropanol = 14.5 mL, catalyst loading = 100 mg, Reaction temperature = 80 °C, Reaction time = 3 h, H₂ pressure = 0.7 MPa;

b. CROL = crotyl alcohol, BUAL = butanal, BUOL = butanol;

c. Turnover number (TON) = mols of crotyl alcohol formed / (per mol of surface Ir atoms * per hour).

剂在肉桂醛液相选择性加氢中表现出优异的活性和选择性,这归因于 Pt 晶体-载体边界层的功能,导致 CAL 优先以其 C=O 键吸附在该边界层上.并且因 TiH₂载体表面具有薄 TiO_xH_y覆盖层的独特结构有助于分离和稳定 H⁺和 H⁻物种,从而在 Pt/TiH₂催化剂上发生了离子氢化.在本工作中, Ir/TiH₂催化剂的催化性能也得到了类似的规律,因此我们认为与负载在 TiO₂上的催化剂相比,当 Ir 负载在 TiH₂载体上,其催化性能的提高可归因于 TiH₂这种特殊载体表面富含的氧缺位和对 H 强的活化能力.正如上述文章所提及的, TiH₂载体表面是具有薄 TiO_xH_y覆盖层,而我们通过图 4(b)可以得到, (Ir/TiH₂)-150H₂催化剂表面氧缺位百分比是 (Ir/TiO₂)-150H₂催化剂表面氧缺位百分比的 2 倍,因此将有更多氧缺陷位点会与 O 原子相互作用,使 C=O 键极化^[32-33],从而提高了催化剂对不饱和醇的选择性.此外, TiH₂载体这种独特的结构能够将 H 原子异裂为 H⁺和 H⁻物种并且使其稳定,这种杂化氢物种的活性往往比氢原子的活性高,进而 H⁻去进攻 C=O 键的 C, H⁺去进攻 C=O 键的 O,从而提高了催化剂的活性.

另一方面,在 Ir/TiH₂催化剂中随着还原温度的升高,其催化活性显著降低(从 52.4%到 2.5%),巴豆醇的选择性也逐渐降低(从 77.9%到 37.9%).为了比较催化剂的本征活性,我们进一步根据各催化剂中 Ir 的分散度进行了转换数(TON)的计算.从表 2 中可以看出,不同还原温度的 Ir/TiH₂催化剂上

的 TON 存在明显差异(从 71.2 到 5.1 h⁻¹).这种差异可能与颗粒尺寸有关,随着还原温度的升高,催化剂的金属颗粒尺寸依次变大(1.5、3.1、4.6 nm),文献表明较小的粒径有利于 C=O 键加氢^[34],进而提高了催化剂的催化性能.值得注意的是,当还原温度为 450 °C 时,催化剂 (Ir/TiH₂)-450H₂几乎无活性,这可能是高温下促使薄 TiO_xH_y覆盖层包裹住裸露在外面的 Ir 氧化物物种,这与 CO-DRIFTS 结果(图 5(a))相符合.而在空气中焙烧过的 ((Ir/TiH₂)-C)-150H₂催化剂的活性(1.4%)和巴豆醇的选择性(14.9%)急剧下降,这可能是由于焙烧过程中载体包裹住 Ir 物种引起的,这与 H₂-TPR 结果(图 3)一致.

为了进一步理解催化剂的反应行为,我们选取了 (Ir/TiO₂)-150H₂和 (Ir/TiH₂)-150H₂两种催化剂并考察其活性随时间的变化情况,结果如图 6 所示.在 (Ir/TiO₂)-150H₂催化剂上(图 6(a)),巴豆醛的转化率随着反应时间的增加而逐渐升高,在 4 h 后达到 27.7%.同时巴豆醇选择性在整个反应过程中基本保持稳定(50%).值得注意的是,随着反应时间的延长,丁醛的选择性略有增加,而丁醇的选择性略有降低.对于 (Ir/TiH₂)-150H₂催化剂(图 6(b)),巴豆醛的转化率在 4 h 后达到 54%,巴豆醇的选择性保持在 79%,而副产物(丁醛和丁醇)的选择性保持在 12%以下,并且所有产物的选择性几乎保持恒定,这表明反应物巴豆醛向主要产物(巴豆醇和丁醛)的转化是平行和非竞争性的.

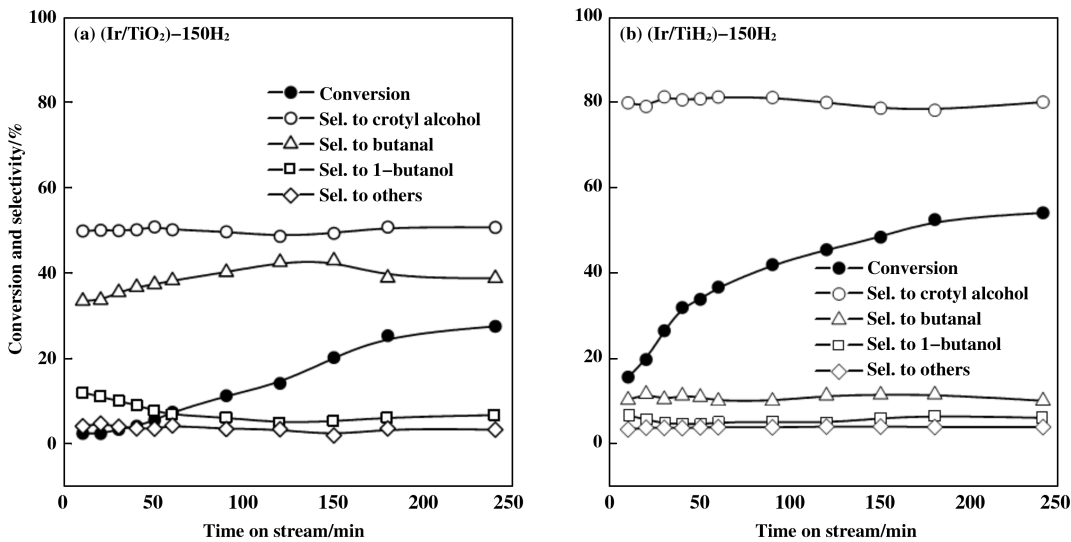


图 6 在 (a) (Ir/TiO₂)-150H₂ 和 (b) (Ir/TiH₂)-150H₂ 催化剂上巴豆醛加氢随时间的变化

反应条件：巴豆醛 6.0 mmol，异丙醇 14.5 mL，催化剂 100 mg，80 ℃，H₂ 0.7 MPa

Fig.6 Time courses in hydrogenation of crotonaldehyde over (a) (Ir/TiO₂)-150H₂ and (b) (Ir/TiH₂)-150H₂ catalysts

Reaction conditions: crotonaldehyde 6.0 mmol, isopropanol 14.5 mL, catalyst 100 mg, 80 ℃, H₂ 0.7 MPa

根据图 6 中的结果，可以以差分形式推导出催化剂的速率表达式： $\frac{dc}{dt}=k_A c^n$ ，其中 c 是特定反应时间巴豆醛的浓度 (mol/L)， k_A 是表观反应常数， n 是巴豆醛的反应级数。由于在整个反应过程中 H₂ 的压力保持恒定 (0.7 MPa)，由此仅考虑巴豆醛的浓度。此表达式可以演变为 $\frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{c^{n-1}} - \frac{1}{c_0^{n-1}} \right) = k_A t$ ，其中 c_0 是反应混合物中巴豆醛的初始浓度 (0.4 mol/L)。通过非线性回归，可确定在 (Ir/TiO₂)-150H₂ 和 (Ir/TiH₂)-150H₂ 催化剂上巴豆醛的速率常数 k_A 和反应级数 n 。对于 (Ir/TiH₂)-150H₂ 催化剂，巴豆醛的速率常数和反应级数为 $k_A = 0.89 \times 10^{-3} \text{ (mol/L)}^{0.6}/\text{min}$ ， $n = 0.4$ ；而 (Ir/TiO₂)-150H₂ 的速率常数 $k_A = 1.29 \times 10^{-3} \text{ (mol/L)}^{0.5}/\text{min}$ ， $n = 0.5$ 。负载在 TiH₂ 上的 Ir 催化剂上较高的速率常数表明其反应活性较强，这与表 2 所示的总体性能一致。而 (Ir/TiH₂)-150H₂ 催化剂上的巴豆醛反应级数 (0.5) 与 (Ir/TiO₂)-150H₂ 催化剂上的巴豆醛反应级数 (0.4) 接近，表明巴豆醛在两者催化剂上的覆盖度总体差别不大。因此，二者催化行为的差异可归因于 TiH₂ 载体的独特性质，即其表面对巴豆醛和氢物种的活化能力。

3 结论

4Ir/TiH₂ 催化剂是用于巴豆醛液相选择性加氢非常有效的催化剂，其良好的催化性能归因于催化剂表面富含的氧缺位和强的 H 活化能力。此外，不同还原温度的 Ir/TiH₂ 催化剂存在明显的活性差异，这可归因于颗粒尺寸效应，较小的颗粒尺寸有利于 C=O 键加氢，进而提高了催化剂的催化性能。而高温还原的催化剂由于金属-载体间的相互作用，产生了 Ir 物种被载体包裹的现象，导致其活性降低。

参考文献：

[1] Gallezot P, Richard D. Selective hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes [J]. *Catal Rev*, 1998, **40** (1/2): 81-126.
[2] Mäki-Arvela P, Hájek J, Salmi T, et al. Chemoselective hydrogenation of carbonyl compounds over heterogeneous catalysts [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2005, **292**: 1-49.
[3] Grass M E, Rioux R M, Somorjai G A. Dependence of gas-phase crotonaldehyde hydrogenation selectivity and activity on the size of Pt nanoparticles (1.7-7.1 nm) supported on SBA-15 [J]. *Catal Lett*, 2009, **128** (1/2): 1-8.
[4] Englisch M, Ranade V S, Lercher J A. Liquid phase hy-

- drogenation of crotonaldehyde over Pt/SiO₂ catalysts [J]. *Appl Catal A: Gen*, 1997, **163**(1/2): 111–122.
- [5] Claus P. Selective hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes and other C=O and C=C bonds containing compounds [J]. *Top Catal*, 1998, **5**: 51–62.
- [6] Englisch M, Ranade V S, Lercher J A. Hydrogenation of crotonaldehyde over Pt based bimetallic catalysts [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 1997, **121**(1): 69–80.
- [7] Dandekar A, Vannice M A. Crotonaldehyde hydrogenation on Pt/TiO₂ and Ni/TiO₂/SMSI catalysts [J]. *J Catal*, 1999, **183**(2): 344–354.
- [8] Hidalgo-Carrillo J, Aramendía M A, Marinas A, *et al.* Support and solvent effects on the liquid-phase chemoselective hydrogenation of crotonaldehyde over Pt catalysts [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2010, **385**(1/2): 190–200.
- [9] Yang Xin, Mueanngern Y, Baker Q A, *et al.* Crotonaldehyde hydrogenation on platinum-titanium oxide and platinum-cerium oxide catalysts: Selective C=O bond hydrogen requires platinum sites beyond the oxide-metal interface [J]. *Catal Sci Tech*, 2016, **6**(18): 6824–6835.
- [10] Englisch M, Jentys A, Lercher J A. Structure sensitivity of the hydrogenation of crotonaldehyde over Pt/SiO₂ and Pt/TiO₂ [J]. *J Catal*, 1997, **166**(1): 25–35.
- [11] Weng Zhi-huan, Zaera F. Sub-monolayer control of mixed-oxide support composition in catalysts via atomic layer deposition: Selective hydrogenation of cinnamaldehyde promoted by (SiO₂-ALD)-Pt/Al₂O₃ [J]. *ACS Catal*, 2018, **8**(9): 8513–8524.
- [12] Zanella R. Crotonaldehyde hydrogenation by gold supported on TiO₂: Structure sensitivity and mechanism [J]. *J Catal*, 2004, **223**(2): 328–339.
- [13] Claus P. Heterogeneously catalysed hydrogenation using gold catalysts [J]. *Appl Catal A: Gen* 2005, **291**(1/2): 222–229.
- [14] Lin Hai-qiang, Zheng Jian-wei, Zheng Xin-lei, *et al.* Improved chemoselective hydrogenation of crotonaldehyde over bimetallic AuAg/SBA-15 catalyst [J]. *J Catal*, 2015, **330**: 135–144.
- [15] Chen H Y, Chang C T, Chiang S J, *et al.* Selective hydrogenation of crotonaldehyde in liquid-phase over Au/Mg₂AlO hydrotalcite catalysts [J]. *Appl Catal A: Gen* 2010, **381**(1/2): 209–215.
- [16] Campo B C, Ivanova S, Gigola C, *et al.* Crotonaldehyde hydrogenation on supported gold catalysts [J]. *Catal Today*, 2008, **133/135**: 661–666.
- [17] Reyes P, Aguirre M C, Melián-Cabrera I, *et al.* Interfacial properties of an Ir/TiO₂ system and their relevance in crotonaldehyde hydrogenation [J]. *J Catal*, 2002, **208**(1): 229–237.
- [18] Hong Xiao, Li Bo, Wang Yue-juan, *et al.* Stable Ir/SiO₂ catalyst for selective hydrogenation of crotonaldehyde [J]. *Appl Surf Sci*, 2013, **270**: 388–394.
- [19] Li Bo, Hong Xiao, Lin Jian-jun, *et al.* Promoting effect of Ir on the catalytic property of Ru/ZnO catalysts for selective hydrogenation of crotonaldehyde [J]. *Appl Surf Sci*, 2013, **280**: 179–185.
- [20] Yu Qin, Zhang X, Li Bo, *et al.* Effect of reduction temperature on Ru – Ir/ZnO catalyst for selective hydrogenation of crotonaldehyde [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2014, **392**: 89–96.
- [21] He S, Shao Z J, Shu Y, *et al.* Enhancing metal-support interactions by molybdenum carbide: An efficient strategy toward the chemoselective hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes [J]. *Chemistry (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany)*, 2016, **22**(16): 5698–5704.
- [22] He Si-na, Xie Li-fang, Che Min-wei, *et al.* Chemoselective hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes on hydrogenated MoO_x nanorods supported iridium nanoparticles [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2016, **425**: 248–254.
- [23] Ryndin Y A, Santini C C, Prat D, *et al.* Chemo-, regio-, and diastereoselective hydrogenation of oxoprostegestone into trimegestone over supported platinoids: Effects of the transition metal, support nature, tin additives, and modifiers [J]. *J Catal*, 2000, **190**(2): 364–373.
- [24] Xu Yu-meng, Zheng Wan-bin, Hu Yi-ming, *et al.* The effects of MoO_x decoration on the selective hydrogenation of crotonaldehyde over MoO_x-promoted Ir/TUD-1 catalysts [J]. *J Catal*, 2020, **381**: 222–233.
- [25] Chen Ping, Lu Ji-qing, Xie Guan-qun, *et al.* Effect of reduction temperature on selective hydrogenation of crotonaldehyde over Ir/TiO₂ catalysts [J]. *Appl Catal A: Gen* 2012, **433/434**: 236–242.
- [26] El-Eskandarany M S, Shaban E, Aldakheel F, *et al.* Synthetic nanocomposite MgH₂/5wt.% TiMn₂ powders for solid-hydrogen storage tank integrated with PEM fuel cell [J]. *Sci Rep*, 2017, **7**(1): 1–16.
- [27] Reilly J J, Sandrock G D. Hydrogen storage in metal hydrides [J]. *Sci Am*, 1980, **242**(2): 118–129.
- [28] Wu Qi-fan, Zhang Chao, Arai M, *et al.* Pt/TiH₂ catalyst for ionic hydrogenation via stored hydrides in the presence of gaseous H₂ [J]. *ACS Catal*, 2019, **9**(7): 6425–6434.
- [29] Janiszewska E, Zieliński M, Kot M, *et al.* Aqueous-phase hydrodechlorination of trichloroethylene on Ir cata-

- lysts supported on SBA-3 materials [J]. *ChemCatChem*, 2018, **10**(18): 4109–4118.
- [30] Mc Vicker G. Chemisorption properties of iridium on alumina catalysts [J]. *J Catal*, 1980, **65**(1): 207–220.
- [31] Bourane A, Dulaurent O, Bianchi D. Comparison of the coverage of the linear CO species on Pt/Al₂O₃ measured under adsorption equilibrium conditions by using FTIR and mass spectroscopy [J]. *J Catal*, 2000, **195**(2): 406–411.
- [32] Vannice M. Metal-support effects on the intramolecular selectivity of crotonaldehyde hydrogenation over platinum [J]. *J Catal*, 1989, **115**(1): 65–78.
- [33] Hu Tian-jun, Zhang Li-na, Wang Ying, *et al.* Defect engineering in Pd/NiCo₂O_{4-x} for selective hydrogenation of α,β -unsaturated carbonyl compounds under ambient conditions [J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2020, **8**(21): 7851–7859.
- [34] Yang Xiao-feng, Wang Ai-qin, Wang Xiao-dong, *et al.* Combined experimental and theoretical investigation on the selectivities of Ag, Au, and Pt catalysts for hydrogenation of crotonaldehyde [J]. *J Phys Chem C*, 2009, **113**(49): 20918–20926.

High Performance Ir/TiH₂ Catalysts for Liquid Phase Selective Hydrogenation of Crotonaldehyde

ZHENG Wan-bin¹, YE Yan-wen¹, HU Yi-ming¹, TANG Cen¹, LI Yan-ming², LU Ji-qing^{1*}

(1. Key Laboratory of the Ministry of Education for Advanced Catalysis Materials, Institute of Physical Chemistry, Jinhua 321004, China;

2. Zhejiang Normal University Library And Information Center, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China)

Abstract: In this work, liquid phase selective hydrogenation of crotonaldehyde was carried out on a series of Ir/TiH₂ catalysts, and the effect of reduction temperature on the catalytic behaviors was investigated. It was found that the Ir/TiH₂ catalyst gave much higher activity (with a crotonaldehyde conversion of 52% at 80 °C) and much higher selectivity to crotyl alcohol (78%), compared to a reference Ir/TiO₂ catalyst. The enhanced reactivity was attributed to enriched oxygen vacancies on the TiH₂ surface and the strong H activation capability of the TiH₂ support. In addition, high temperature reduction resulted in the growth of the Ir particles and consequently declined turnover frequency. It was deduced that smaller Ir particles were favorable for the hydrogenation of C=O bond in the crotonaldehyde molecule and thus improved the activity.

Key words: α,β -unsaturated aldehyde; selective hydrogenation; oxygen vacancy; hydrogen activation capacity; particle size effect