文章编号: 1001-3555(2014)03-0218-09

助剂 Fe 对 Ir/SiO_2 催化剂的巴豆醛选择性加氢性能的影响

罗策琪,章轩语,洪 笑,喻 琴,鲁继青,王月娟*,罗孟飞 (浙江师范大学物理化学研究所,浙江省固体表面反应化学重点实验室,浙江金华321004)

摘要:以SiO₂为载体采用分步浸渍法制备了Fe/Ir/SiO₂催化剂,考察了助剂Fe对Ir/SiO₂催化剂气相巴豆醛选择性加氢性能的影响.采用X射线粉末衍射(XRD)、CO化学吸附、H₂-程序升温还原(H₂-TPR)和拉曼光谱(Raman)等技术对催化剂进行了表征.结果表明,助剂Fe能有效提高Ir/SiO₂催化剂的巴豆醛转化率和巴豆醇选择性.Fe含量为0.087%的0.087Fe/Ir/SiO₂催化剂的反应性能最佳,反应进行9h的巴豆醛转化率36.9%,巴豆醇选择性83%.随着催化剂CO吸附量的下降(Fe覆盖的增加),催化剂的转换频率(turn over frequency, TOF)明显增加,这表明Fe促进Ir/SiO₂催化剂表面活性位的加氢活性.然而,Fe的掺杂使得Ir/SiO₂催化剂存在明显的活性下降现象,归因于Fe导致Ir/SiO₂催化剂表面积炭和CO中毒.

关键词:铱;铁;巴豆醛;选择性加氢;巴豆醇

中图分类号: 0643.32 文献标志码: A

α, β-不饱和醇是重要的基础化工原料, 广泛用 于香料、药物等精细化学品. α, β-不饱和醇一般由 α, β-不饱和醛选择性加氢得到^[1]. 由于 α, β-不饱 和醛中存在 C = C 和 C = O 键, 两者具有共轭效 应, 热力学上更有利于 C = C 键加氢^[2-3]. 为此, 如何提高 C = O 键加氢的选择性以及认识选择性 加氢反应性能与催化剂结构之间的关系是研究者最 为关心的科学问题. 巴豆醛选择性加氢作为气相加 氢反应的代表,是研究气相 α , β -不饱和醛选择性加 氢的模型反应,巴豆醛加氢主要过程如图 1 所示.



图1催化剂上巴豆醛加氢的反应路线[4-5]

贵金属催化剂广泛用于巴豆醛选择性加氢反 应,如负载在各种氧化物上的 Pt 催化剂^[1,6-7]和 Au 催化剂^[8-10].近年来, Ir 催化剂在 α, β-不饱和醛 选择性加氢表现出很好的性能^[11-16].如 Ir/TiO₂ 催 化剂的巴豆醛转化率在20%~80%,巴豆醇选择性可以达到70%.Ir/TiO2催化剂表面形成的金属-TiO_x界面可能促进了催化剂的反应活性和巴豆醇选择性^[15].然而,从现有的文献来看,催化剂都不

Fig. 1 Reaction routes of crotonaldehyde hydrogenation over catalysts^[4-5]

收稿日期: 2014-02-24; 修回日期: 2014-04-04.

基金项目:国家自然科学基金项目(NO. 21173194).

作者简介:罗策琪(1989-),女,硕士研究生. E-mail: lcqcy7749@163.com.

^{*} 通讯联系人, E-mail: znuwyj@zjnu.cn.

可避免地存在快速失活的问题,也是实现工业化的 最大障碍. Hong 等^[16]发现 Ir/SiO₂ 催化剂在巴豆 醛加氢反应过程中催化活性逐步提高,虽然催化剂 没有失活,但是催化剂活性有待进一步提高.

众所周知,助剂能调变催化剂的电子性质、表 面酸性,进而改善催化剂的反应性能^[17-18].在加氢 反应催化剂中,常见的助剂有 Fe、Zn、Co、Cr、Sn 等^[19-25].以Fe 的助催化作用为例: Fe 促进 CoB 催化剂的巴豆醇选择性,使巴豆醇选择性由 20% 增 加到 67%^[26];促进 Rh-Mn-Li/SiO₂ 催化剂的 CO 加 氢生成 C₂*含氧化物的能力^[27];提高 Ir/SiO₂ 催化 剂的 H₂ 气氛中 CO 选择性氧化性能^[28-30].少量 Fe 能提高 Pt 催化剂的柠檬醛加氢活性,而过多的 Fe 又能导致催化剂活性大幅度降低,可见 Fe 的添 加量对 Pt 催化剂的 α , β -不饱和醛的催化性能有很 大的影响^[31-33].因此,过渡金属在调变贵金属催 化剂的催化性能方面起到了非常重要的作用,有关 这方面研究一直受到学术界的关注.

我们在前期 Ir/SiO₂ 催化剂的基础上^[16],考察 Ir/SiO₂ 催化剂表面负载低含量的 Fe 对巴豆醛选择 性加氢反应的性能及其催化剂失活的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

Ir/SiO₂ 催化剂:按照 Ir 负载量为 3%,移取乙 酰丙酮铱(上海笛柏化学品技术有限公司)配制乙 酰丙酮铱-苯溶液(Ir 浓度为 7.696 mg · mL⁻¹).采 用浸渍法将 SiO₂ 载体(粒径 0.180 ~ 0.154 mm, 319.8 m² · g⁻¹,青岛美高集团有限公司)浸渍到乙 酰丙酮铱-苯溶液中,室温下浸渍 3 h 后,在 80 ℃ 水浴中蒸发多余的液体,然后在 100 ℃烘箱中干燥 8 h,最后在 400 ℃空气气氛下焙烧 4 h,得到 IrO₂/ SiO₂ 催化剂.催化剂使用前经 H₂ 气氛下 300 ℃还 原 1 h,以 Ir/SiO₂ 催化剂表示.

Fe/Ir/SiO₂ 催化剂: Fe(NO₃)₃ · 9H₂O(国药集 团化学试剂有限公司)水溶液浸渍上述 IrO₂/SiO₂ 催化剂,室温下浸渍 8 h 后,在90 ℃水浴中蒸发多 余的液体,然后在100 ℃烘箱中干燥 8 h,得到 FeO_x/IrO₂/SiO₂ 催化剂. 催化剂使用前经 H₂ 气氛 下 300 ℃还原 1 h,以Fe/Ir/SiO₂ 催化剂表示. 催化 剂中 Fe 的负载量为 Ir/SiO₂ 的 0.044、0.087、0.22、 0.44、0.87 和 1.7%,催化剂以 xFe/Ir/SiO₂ 来表 示, x 为 Fe 的负载量(%). 对比实验的 Fe/SiO₂ 催 化剂制备方法与 Fe/Ir/SiO₂ 催化剂相同, 只是直接 在 SiO₂ 载体上负载, Fe 的含量为 1.7%.

1.2 催化剂的表征

X 射线粉末衍射(XRD)表征在荷兰 PANalytical 公司的 X'Pert PROMPD 型 X 射线粉末衍射仪 上测定的, Cu K_{α} 辐射源, $\lambda = 0.1542$ nm. 仪器的工 作电压为 40 kV,工作电流为 40 mA,扫描范围 10°~110°.

CO 化学吸附实验是在美国 Quantachrame CHEMBET-3000 仪器上测定的.称取一定量的催化 剂装入U形石英管的一端,另一端插入热电偶.先 将样品经不同还原温度用 5% H₂ - 95% N₂ 混合气预 处理1h后,降温至 30 ℃后进行表征.高纯 He 气 为载气,流量为 30 mL/min,通过注射方式脉冲 CO 气体.假设 CO 在贵金属 Ir 上的吸附关系为 CO:贵 金属 Ir = 1,通过 CO 的吸附量来计算贵金属 Ir 的 分散度.

透射电子显微镜(TEM)的实验使用的仪器是 JEM-2100F型透射电子显微镜.在开始测试前,样 品先在300℃的还原温度下用H₂预处理1h,接着 研细样品并放入无水乙醇中进行超声,目的是使样 品扩散,将分散后的催化剂悬浊液涂于铜网上进行 测定.

H₂程序升温还原(H₂-TPR)的测试是在自制 TPR 的装置上进行的.称取 50 mg 样品置于石英管 中,然后通入 5% H₂-95% N₂ 混合气(30 mL/min), 至 TCD 基线稳定后,然后进行程序升温,升温速率 为 10 ℃/min,范围为 50~800 ℃,最后 TCD 检测 出催化剂的耗氢量.

拉曼光谱实验是在 Renishaw 公司 RM1000 型 显微共聚焦激光拉曼光谱仪上进行的,激光波长为 514.5 nm,扫描范围为 200~2 000 cm⁻¹.

1.3 催化剂的评价

在自制的微型固定床(反应管内径 i. d. = 8 mm)催化反应装置上进行巴豆醛选择性加氢的性能 评价^[1,34].催化剂的装量为0.1g,其中热电偶需放 置在石英管内催化剂的中心位置,以此准确控制反 应床层的温度.在进行巴豆醛选择性加氢的实验之 前,催化剂需要先在 H_2 气氛下 300 ℃还原预处理 1 h,然后等温度降至 80 ℃时进行巴豆醛加氢的反 应.巴豆醛液体盛于置在冰水浴中的饱和器装置 中,由反应气 H_2 将其带出进入反应装置中,其中

巴豆醛与氢气的摩尔比为1:94,氢气流速为26 mL·min⁻¹,气体空速为5 839 h⁻¹.产物采用GC-2014 型气相色谱仪分析,FID 检测器.

2 结果与讨论

2.1 催化剂物相和组成的表征

图 2 是 Fe/Ir/SiO₂ 催化剂的 XRD 图谱. 从图 2 可以看出,所有催化剂没有观察到与 Fe 物种相关的 衍射峰,这可能是由于催化剂中 FeO_x 晶粒很小,在 催化剂的表面呈现出无定形或高度分散状态,超出 了 XRD 检测的极限. Ir/SiO₂ 催化剂观察到金属态 Ir 的衍射峰,随着 Fe 添加量的增加,金属 Ir 衍射峰的 强度下降,表明 Ir 粒子尺寸变小,这可能是由于负 载 Fe(NO₃)₃ 和还原过程促使 Ir 的晶粒变小.

图 3 是 Ir/SiO₂ 和 0.087Fe/Ir/SiO₂ 催化剂的 TEM 照片, Ir/SiO₂ 和 0.087Fe/Ir/SiO₂ 催化剂中 Ir 粒子的平均粒径分别为 3.09 nm、2.87 nm. 表 1 是 Fe/Ir/SiO₂ 催化剂的 CO 吸附量.从表 1 可以看出, 随着 Fe 含量的增加, Fe/Ir/SiO₂ 催化剂的 CO 吸附 量逐渐减低,表明催化剂的分散度逐渐减低,CO





吸附测得的 lr 粒子尺寸明显大于 TEM 的结果,其 原因是 lr 粒子表面有 Fe 物种(Fe 物种不吸附 CO) 或 SiO₂ 包裹, CO 吸附量下降,那么根据 CO 吸附 量来计算的 lr 粒子大于实际的尺度.



图 3 Ir/SiO₂ 和 0.087Fe/Ir/SiO₂ 催化剂的 TEM 照片 Fig. 3 TEM images of (a) Ir/SiO₂ and (b) 0.087Fe/Ir/SiO₂ catalysts

表1 Fe/Ir/S	iO_2 催化剂表面	CO 吸附量
------------	--------------	--------

Table 1 Adsorption amount of CO of Fe/Ir/SiO2 catalysts

Catalyst	CO adsorption amount/(μ mol \cdot g ⁻¹)	
Ir/SiO_2	31.5	
$0.044\mathrm{Fe}/\mathrm{Ir}/\mathrm{SiO}_2$	30.7	
$0.087 \mathrm{Fe/Ir/SiO_2}$	25.6	
$0.22 \mathrm{Fe}/\mathrm{Ir}/\mathrm{SiO}_2$	8.96	
$0.44 \mathrm{Fe}/\mathrm{Ir}/\mathrm{SiO}_2$	6.19	
$0.87 \mathrm{Fe}/\mathrm{Ir}/\mathrm{SiO}_2$	5.38	
1.7Fe/Ir/SiO ₂	4.58	

2.2 催化剂的还原性能

图 4 是 FeO_x/IrO₂/SiO₂ 催化剂的 H₂-TPR 图 谱. 载体 SiO₂ 在 50~800 ℃的温度范围内不能被 H₂ 还原^[16]. Fe₂O₃ 的还原是按照 Fe₂O₃→Fe₃O₄→ FeO→Fe 的顺序进行的^[35-36],第一步还原和最后 一步还原的温度分别约为 350 和 627 ℃. 从图 4 可 以看到, FeO_x/SiO₂ 催化剂在 400 ℃以上区域出现 重叠的还原峰,归属于 FeO_x→Fe 的还原. FeO_x/ IrO₂/SiO₂ 催化剂在 150 ℃-400 ℃出现明显的还原 过程,添加 Fe 后 FeO_x/IrO₂/SiO₂ 催化剂的还原峰 面积明显增加,说明 Fe 有利于更多的 Ir⁸⁺还原,同 时部分的 Fe₂O₃ 也参与了还原.这说明经过此还原 过程 Ir 物种大部分以金属 Ir 的形式存在.然而,考 虑到催化剂反应前的预还原温度为 300 ℃,在 TPR 图中在 300 ℃后的高温区还存在微弱的还原峰,因 此 300 ℃催化剂中 Fe 物种主要是以 Fe²⁺和 Fe³⁺的 形式存在,以 FeO₂ 表示.



图 4 Fe/Ir/SiO₂ 催化剂的 H₂-TPR 图谱

Fig. 4 H2-TPR profiles of Fe/Ir/SiO2 catalysts

2.3 催化剂上巴豆醛选择性加氢性能

图 5 是 Fe/Ir/SiO₂ 催化剂上巴豆醛加氢的转化 率和选择性与反应时间的关系. 从图 5 可以看出, Fe/SiO, 催化剂在巴豆醛选择性加氢活性和巴豆醇 选择性均很低.而 Ir/SiO2 催化剂的初始活性为 3.5%,反应9h后达到7.4%,巴豆醇选择性稳定 在70%左右^[16]. 添加 Fe 后, Fe/Ir/SiO, 催化剂的 巴豆醛加氢的活性(巴豆醛转化率)和巴豆醇选择 性均明显提高. 但是, 随着 Fe 含量的增大, 巴豆醛 的转化率呈现先升高后降低的趋势,其中0.087Fe/ Ir/SiO,催化剂对巴豆醛的转化率最高,初始活性 为60%,9h后大约稳定在40%.可见助剂Fe在显 著提高催化剂活性的同时, 表现出明显的活性降低 现象.相比较于巴豆醛的转化率,不同 Fe 含量的 Fe/Ir/SiO, 催化剂对巴豆醇的选择性相差不多且相 对稳定(约85%). 图 6 是 Fe/Ir/SiO, 催化剂的 NH₃-TPD 图谱. 对于 Ir/SiO, 催化剂和 Fe/Ir/SiO, 催化剂,在200~700℃的温度范围内有明显的 NH, 脱附峰. 随着 Fe 含量的增加, NH, 脱附峰的 位置向高温偏移, 这表明 Fe 含量的增加, 使得催化 剂表面酸强度增强. 文献报道^[7,15], Lewis 酸位是巴 豆醇选择性较高的原因之一,因为它为羰基氧的吸 附提供了活性中心. 在巴豆醛选择性加氢的反应中, 催化剂表面适量的酸性强度有利于巴豆醛的转化率



图 5 Fe/Ir/SiO2 催化剂上巴豆醛加氢转化率和巴豆醇的选择性随反应时间的变化关系

Fig. 5 Crotonaldehyde conversion and selectivity for hydrogenation products as a function time on stream over $Fe/Ir/SiO_2$ catalysts



图 6 Fe/Ir/SiO₂ 催化剂的 NH₃-TPD 图谱 Fig. 6 NH₃-TPD profiles of Fe/Ir/SiO₂ catalysts

和巴豆醇的选择性,表面酸性强度大的催化剂会使 催化剂表面积炭并且容易致使催化剂失活.

图 7 是 0.087Fe/Ir/SiO₂ 催化剂反应 100 h 巴 豆醛转化率和巴豆醇选择性数据.在反应过程中 0.087Fe/Ir/SiO₂ 催化剂的巴豆醇选择性没有明显 的变化,而巴豆醛转化率呈现缓慢降低的趋势, 100 h 后稳定在 25%.图 8 是氧气再生对 0.087Fe/ Ir/SiO₂ 催化剂上巴豆醛转化率和巴豆醇选择性的



图 7 0.087Fe/Ir/SiO₂ 催化剂上巴豆醛转化率和 巴豆醇选择性随反应时间的变化关系



影响.具体再生方式为:100 h 反应后 0.087Fe/Ir/ SiO₂ 催化剂在 O₂ 气氛下 400 ℃ 再生 240 min,还原 条件和反应条件与新鲜催化剂一致.再生催化剂的 巴豆醇选择性跟新鲜催化剂相比没有明显的差别, 对于巴豆醛转化率,反应 9 h 后新鲜催化剂约稳定 在 40%,再生催化剂稳定在 30%.



图 8 氧气气氛再生对 0.087Fe/Ir/SiO₂ 催化剂上 巴豆醛转化率和巴豆醇选择性的影响

Fig. 8 Effect of oxygen atmosphere regeneration on crotonaldehyde conversion and selectivity for hydrogenation products over 0.087Fe/Ir/SiO₂ catalyst

由于催化剂是采用分步浸渍制备的. 催化剂的 表征结果表明, lr 主要以金属态的形式存在; Fe 主 要以 FeO_x 的形式存在, 而 FeO_x 负载在 lr 的表面, 因此随着 Fe 含量的增加,催化剂表面暴露的 lr 原 子减少,催化剂的 CO 吸附量也证实了这一点. 可 见,随着 Fe 含量增加,催化剂可用如下示意图来表 示(图9).



图 9 Fe 和 Ir 物种在 Fe/Ir/SiO₂ 催化剂上的分布示意图 Fig. 9 Schematic diagram of distribution of Fe and Ir species on Fe/Ir/SiO₂ catalysts

以催化剂表面的 CO 吸附量作为催化剂表面活 性位数目,结合反应初活性(0.5 h 转化率),计算 得到催化剂表面反应的 TOF. 催化剂的失活率是根据 0.5 h 和 9 h 的反应转化率下降的百分比来表达. 图 10 是 Fe/Ir/SiO₂ 催化剂上巴豆醛加氢的失活率和 TOF 与催化剂表面 CO 吸附量的关系. 从图 10 可见,随着催化剂CO吸附量的下降(Fe覆盖的







增加),催化剂的 TOF 明显增加,这表明 Fe 的存在 对巴豆醛加氢有明显的促进作用,这可能是由于随 着 Fe 含量的增加, FeO_x-Ir 界面占整个表面暴露 Ir 的比例增加.由于 FeO_x-Ir 界面的巴豆醛加氢活性 高于 Ir,所以 TOF 提高.然而随着 Fe 含量的增加, 催化剂的失活率提高,表明 FeO_x-Ir 界面的催化活 性不稳定,容易失活.

2.4 催化剂失活分析

催化剂失活是巴豆醛选择性加氢反应中的普遍 现象^[37]. Fe/Ir/SiO, 催化剂上巴豆醛选择性加氢的 产物中除了巴豆醇、丁醇和丁醛以外,在巴豆醛加 氢反应产物中还检测到脱羰基反应、聚合反应生成 的 CO 和 C8 聚合物(见图 1),这两种副产物吸附和 覆盖均会导致贵金属催化剂的失活.为了进一步探 究 CO 吸附对 Ir/SiO, 和 0.087Fe/Ir/SiO, 催化剂的 性能的影响,我们对催化剂进行了原位 CO 中毒实 验. CO 中毒实验是如下进行的: 催化剂反应前脉 冲1 mL CO 气体, 然后进行加氢反应. 图 11 为 CO 中毒后 Ir/SiO₂和0.087Fe/Ir/SiO₂催化剂和未中毒 催化剂的巴豆醛选择性加氢性能比较. 从图中可以 看出, CO 中毒催化剂上巴豆醇选择性都没有观察 到明显的变化, 说明 CO 中毒并不影响巴豆醇的选 择性. 然而, CO 中毒对 Ir/SiO₂ 催化剂的活性影响 不是很大;但是对 0.087Fe/Ir/SiO,催化剂的活性 影响较大, 这表明 Fe 物种的存在加剧了催化剂的 CO 中毒.



图 11 CO 对 Ir/SiO₂(a)和 0.087Fe/Ir/SiO₂(b)催化剂上巴豆醛选择性加氢反应的影响 Fig. 11 Effect of CO on the selective hydrogenation of crotonaldehyde of Ir/SiO₂ and 0.087 Fe/Ir/SiO₂ catalysts (□,■-fresh catalyst; ▽,▼-catalyst pretreated with CO)

为了更好地解释 Fe/Ir/SiO₂ 催化剂上巴豆醛选 择性加氢反应中的失活现象,对反应前后的催化剂 进行了 Raman 表征.图 12 是 Ir/SiO₂ 和 0.087Fe/ Ir/SiO₂ 催化剂反应前后的 Raman 图谱.对于新鲜 Ir/SiO₂ 和 0.087Fe/Ir/SiO₂ 催化剂,都没有观察到 Raman 振动峰.Ir/SiO₂ 催化剂经过9 h 反应也没有 观察到 Raman 振动峰,然而反应后的 0.087Fe/Ir/ SiO₂ 催化剂在1 360 ~1 560 cm⁻¹ 区间观察到催化 剂表面积碳物种的振动峰^[38-39].这表明 Fe 物种的 存在促进催化剂表面结炭,是导致失活的另一个 原因.



图 12 Ir/SiO₂ 和 0.087Fe/Ir/SiO₂ 催化剂

反应前后的 Raman 图谱

Fig. 12 Raman spectra of fresh and used $\rm Ir/SiO_2$ and $0.\,087 Fe/\rm Ir/SiO_2$ catalysts

3 结论

助剂 Fe 能有效地提高 Ir/SiO₂ 催化剂的巴豆醛 选择性加氢活性和巴豆醇选择性. 随着 Fe 含量的 增加, Fe/Ir/SiO₂ 催化剂活性和巴豆醇选择性呈现 先升 高 后 降 低 的 趋势, 当 Fe 的 百 分 含 量 为 0.087%,还原温度为 300 ℃时,巴豆醛的转化率为 36.9%,对巴豆醇的选择性是 83%. 随着催化剂 CO 吸附量的下降(Fe 覆盖的增加),催化剂的 TOF 明显增加,这表明 Fe 的存在对巴豆醛加氢有明显 地促进作用. 然而, Fe 的掺杂使得 Ir/SiO₂ 催化剂 存在明显的失活现象,失活归因于 Fe 的存在导致 催化剂表面积炭和 CO 中毒.

参考文献:

- [1] Chen Ping(陈萍), Xie Guan-qun(谢冠群), Zheng Hai-ying(郑海影), et al. Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{1.9} 催化剂上 巴豆醛选择性加氢[J]. Chin J Catal(催化学报), 2011, **32**(3): 513-519.
- [2] Pei Yan(裴燕), Fang Jing(方敬), Hu Hua-rong(胡华荣), et al. Zn 对非晶态 Co-B 催化剂巴豆醛选择加氢性能的影响[J]. Acta Chim Sin(化学学报), 2005, 63(4): 289-294.
- [3] Yang Qiu-yun(杨秋芸), Zhu Yuan(朱 渊), Tian Li (田 莉), et al. Au/TiO₂ 催化剂制备条件对巴豆醛选 择加氢的影响[J]. Acta Phys -Chim Sin(物理化学学 报), 2009, 25(9): 1853-1860.
- [4] 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**: 1-8.
- [5] 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**: 25–35.
- [6] Vannice M A, Sen B. Metal-support effects on the intramolecular selectivity of crotonaldehyde hydrogenation over platinum[J]. J Catal, 1989, 115: 65-78.
- [7] Zheng Hai-ying(郑海影), Xie Guan-qun(谢冠群), Wang Xiao-xia(王晓霞), et al. ZrO₂负载 Pt 催化巴豆 醛选择性加氢[J]. Acta Phys -Chim Sin(物理化学学 报), 2010, 26: 3273-3277.
- [8] Okumura M, Akita T, Haruta M. Hydrogenation of 1,3butadiene and of crotonaldehyde over highly dispersed Au catalysts[J]. *Catal Today*, 2002, 74: 265-269.
- [9] Centeno M A, Hadjiivanov K, Venkov T, et al. Comparative study of Au/Al₂O₃ and Au/CeO₂-Al₂O₃ catalysts
 [J]. J Mol Catal A-Chem, 2006, 252: 142-149.
- [10] Xie Guan-qun(谢冠群), Liu Xi-jing(刘西敬), Tao Liping(陶丽萍), et al. 不同晶相 TiO₂ 负载 Au 催化剂 用于巴豆醛选择性加氢[J]. Chin J Catal(催化学 报), 2009, **30**(6): 543-548.
- [11] Reyes P, Rojas H, Pecchi G, et al. Liquid-phase hydrogenation of citral over Ir-supported catalysts [J]. J Mol Catal A, 2002, 179: 293–299.
- [12] Rojas H, Borda G, Reyes P, et al. Citral hydrogenation over Ir/TiO₂ and Ir/TiO₂/SiO₂ catalysts [J]. Catal Today, 2008, **133**: 699–705.
- [13] 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: 229-237.

- [14] Zhu L, Hu G S, Lu J Q, et al. Effects of Ir content on selective hydrogenation of crotonaldehyde over Ir/ZrO₂ catalysts[J]. Catal Commun, 2012, 21: 5-8.
- [15] Chen P, Lu J Q, Xie G Q, et al. Effect of reduction temperature on selective hydrogenation of crotonaldehyde over Ir/TiO₂ catalysts [J]. Appl Catal A-Gen, 2012, 433: 236-242.
- [16] Hong X, Li B, Wang Y J, et al. Stable Ir/SiO₂ catalyst for selective hydrogenation of crotonaldehyde [J]. Appl Surf Sci, 2013, 270: 388–394.
- [17] Wang X X, Zheng H Y, Liu X J, et al. Effects of NaCl on Pt/ZrO₂ catalysts for selective hydrogenation of crotonaldehyde [J]. Appl Catal A-Gen, 2010, 388: 134 – 140.
- [18] Huidobro A, Sepúlveda-Escribano A, Rodríguez-Reinoso F. Vapor-phase hydrogenation of crotonaldehyde on titania-supported Pt and PtSn SMSI catalysts[J]. *J Catal*, 2002, 212: 94-103.
- [19] Sun Dao-an(孙道安). Zn 对二氟乙酸乙酯加氢合成 二氟乙醇 Cu-Al-Zn 催化剂结构和性能的影响[J]. J Mol Catal(分子催化), 2013, 3: 242-249.
- [20] Zeinhom M El-Bahy, Ahmed I Hanafy, Mohamed M Ibrahim, et al. In situ FTIR studies of CO oxidation over Fe-free and Fe-promoted PtY catalysts: Effect of water vapor addition [J]. J Mol Catal A-Chem, 2011, 344: 111-121.
- [21] Wang Yun(王 赟), Liao Wei-ping(廖卫平), Suo Zhang-huai(索掌怀). 炭黑负载 Pt-Fe 双金属催化剂 对甲醇的电催化氧化性能[J]. J Mol Catal(分子催化), 2013, 4: 356-361.
- [22] Sun Hai-jie(孙海杰), Li Shuai-hui(李帅辉), Tian Xiang-yu(田翔宇), et al. 助剂 Fe 和反应修饰剂修饰 的 Ru 催化剂上苯选择加氢制环己烯[J]. J Mol Catal (分子催化), 2013, 4: 362-370.
- [23] Xiao Qiang(肖强). Co/Al₂O₃ 催化剂上 3-甲基-2-丁 烯醛选择性加氢反应[J]. J Mol Catal(分子催化), 2012, 4: 308-313.
- [24] Keita Taniya, Hiroki Jinno, Masahiro Kishida, et al. Preparation of Sn-modified silica-coated Pt catalysts: A new Pt-Sn bimetallic model catalyst for selective hydrogenation of crotonaldehyde [J]. J Catal, 2012, 288: 84-91.
- [25] Ramos-Fernández E V, Sepúlveda-Escribano A, Rodríguez-Reinoso F. Enhancing the catalytic performance of Pt/ ZnO in the vapour phase hydrogenation of crotonaldehyde by the addition of Cr to the support[J]. Catal Commun,

2008, 9: 1243-1246.

- [26] Pei Y, Guo P J, Qiao M H, et al. The modification effect of Fe on amorphous CoB alloy catalyst for chemoselective hydrogenation of crotonaldehyde [J]. J Catal, 2007, 248: 303-310.
- [27] Yu J, Mao D S, Han L P, et al. CO hydrogenation over Fe-promoted Rh-Mn-Li/SiO₂ catalyst: The effect of sequences for introducing the Fe promoter[J]. Fuel Process Technol, 2013, 112: 100-105.
- [28] Liu K, Zhang W S, Wang J H, et al. ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy of Ir-Fe catalysts for preferential CO Oxidation in H₂[J]. Chin J Catal, 2010, **31**: 1335–1341.
- [29] Zhang W S, Huang Y Q, Wang J H, et al. IrFeO_x/ SiO₂-A highly active catalyst for preferential CO oxidation in H₂ [J]. Int J Hydrogen Energy, 2010, 35: 3065 – 3071.
- [30] Zhang W S, Wang A Q, Wang X D, et al. Design of a novel bifunctional catalyst IrFe/Al₂O₃ for preferential CO oxidation[J]. Catal Today, 2008, 131: 457-463.
- [31] Reyes P, Rojas H, Fierro J L G. Effect of Fe/Ir ratio on the surface and catalytic properties in citral hydrogenation on Fe-Ir/TiO₂ catalysts [J]. J Mol Cat A-Chem, 2003, 203: 203-211.
- [32] Siani A, Alexeev O S, Lafaye G, et al. The effect of Fe on SiO₂-supported Pt catalysts: Structure, chemisorptive, and catalytic properties [J]. J Catal, 2009, 266: 26-38.
- [33] Reyes P, Rojas H. Hydrogenation of citral over pt and Pt-Fe/SiO₂ catalysts[J]. *React Kinet Catal Lett*, 2006, 88(2): 363-369.
- [34] Wang Yue-juan(王月娟), Wang Xue-li(王雪俐), Xie Guan-qun(谢冠群), et al. CuO/SBA-15 催化剂上巴 豆醛选择性加氢[J]. Chin J Catal(催化学报), 2008, 29(5): 482-488.
- [35] Basińska A, Józwiak W K, Góralski J, et al. The behaviour of Ru/Fe₂O₃ catalysts and Fe₂O₃ supports in the TPR and TPO conditions[J]. Appl Catal A-Gen, 2000, 190: 107-115.
- [36] Munteanu G, Ilieva L, Andreeva D. Kinetic parameters obtained from TPR data forα-Fe₂O₃ and Au/α-Fe₂O₃ systems[J]. *Thermochim Acta*, 1997, **291**: 171–177.
- [37] Chen Ping(陈 萍), Xie Guan-qun(谢冠群), Luo Meng-fei(罗孟飞). 巴豆醛气相选择性加氢催化剂
 [J]. Process Chem, 2012, 24(1): 17-30.
- [38] Zerda T W, Xu W, Zerda A, et al. High pressure raman and neutron scattering study on structure of carbon black particles[J]. Carbon, 2000, 38: 355-361.

[39] Casiraghi C, Piazza F, Ferrari A C, et al. Bonding in hydrogenated diamond-like carbon by raman spectroscopy

Effect of Fe Promotion on the Performance of Ir/SiO₂ Catalysts for Seletive Hydrogenation of Crotonaldehyde

LUO Ce-qi, ZHANG Xuan-Yu, HONG Xiao, YU Qin, LU Ji-qing,

WANG Yue-juan*, LUO Meng-fei

(Zhejiang Key Laboratory for Reactive Chemistry on Solid Surfaces, Institute of Physical Chemistry, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China)

Abstract: Fe/Ir/SiO₂ catalysts were prepared by a two-step impregnation method, and the effect of Fe promotion on the performance on Ir/SiO₂ catalysts for gas phase selective hydrogenation of crotonaldehyde was investigated. The catalysts were characterized by X-ray powder diffraction, H₂ temperture-programmed reduction, and Raman spectroscopy. The results showed that Fe promotion was helpful to improve the conversion of crotonaldehyde and the selectivity to crotyl alcohol of Ir/SiO₂ catalyst for selective hydrogenation of crotonaldehyde. The 0.087 Fe/Ir/ SiO₂ catalyst containing 0. 087% Fe had the best catalytic performance, with the crotonaldehyde conversion of 36.9% and the selectivity to crotyl alcohol of 83% obtained at steady state (9 h). Calculated turn over frequencies increased significantly with the decline in the adsorption amount of CO (increasing Fe coverage) on the catalyst, indicating that Fe promoted the activity of hydrogenation on surface active sites of Ir/SiO₂ catalysts. However, the addition of Fe resulted in obvious decrease catalyst activity, which was attributed to the Fe promotion accelerated carbon deposition and CO poisoning on the Ir/SiO₂ catalysts surface.

Key words: Iridium; Iron; crotonaldehyde; selective hydrogenation; crotyl alcohol