

文章编号: 1001-3555(2018)05-0405-10

金属配比对 IrRe 催化剂结构及其甘油氢解催化性能的影响

任鑫, 朱夏杰, 张宏, 周静红*, 周兴贵

(华东理工大学化工学院 化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237)

摘要: 采用分步-等体积浸渍法制备了不同 Ir/Re 摩尔比的 Ir-Re/G-6 双金属催化剂, 并应用于甘油氢解制备 1,3-丙二醇反应, 利用 XRD、TEM、H₂-TPR、XPS、NH₃-TPD、Py-IR 和 CO-DRIFTS 等手段对催化剂进行了系统表征, 探讨了 Ir/Re 摩尔比对 Ir-Re 催化剂结构、性质及其催化性能的影响. 研究表明: Ir/Re 摩尔比对 Ir-Re 双金属催化剂的合金结构和酸性能影响显著, 并决定了其甘油氢解催化性能; 当 Ir/Re 摩尔配比为 1.0 时, 能形成高度分散的 Ir-Re 合金结构催化剂, 具有最多的表面 Brønsted 酸性位(Ir-Re-OH), 表现出最高的甘油转化率和较好的 1,3-丙二醇选择性.

关键词: 铱/铼摩尔配比; 铱-铼合金; 酸量; 甘油氢解
中图分类号: O643.38 **文献标志码:** A

生物柴油生产在过去 20 年间平均年增长 16%, 造成其副产物甘油大大过剩, 以其为原料制备高附加值的化学品目前已成为世界各国的重要研究课题, 其中一种有效的利用方式是甘油氢解制备高附加值的二元醇^[1-5]. 甘油氢解主要生成 1,3-丙二醇(1,3-PD)、1,2-丙二醇(1,2-PD)和丙醇等, 鉴于 1,3-PD 的市场价格及其下游产品的附加值远远高于 1,2-PD 及其下游产品^[6-7], 因此甘油催化氢解制备 1,3-PD 成为近年来生物质催化转化的研究热点.

针对甘油选择性氢解制备 1,3-PD, 近年来研究者提出了多种双金属催化体系, 如 Ir-ReO_x^[8-10]、Pt-WO_x^[11-12]、Pt-Re^[13-14]和 Rh-Re^[15-17]等. 在这些催化体系中, 第二金属的加入大大提高了 1,3-PD 的选择性和收率, 其中由日本的 Tomishige 课题组^[8]最早提出的 Ir-Re 双金属体系是迄今报道最具应用潜力的体系. 他们采用常规的焙烧加还原工艺制备的双金属催化剂为核壳结构的 Ir-ReO_x, Ir 以还原态金属存在, Re 以低价氧化物团簇的形式存在, 在 393 K、8 MPa H₂和加入固体酸作为助剂条件下, 最高可在 50%甘油转化率下得到 60%的 1,3-PD 选择性, 但甘油的平均反应速率仍较低, 24 h 的平均速率仅为 15.4 mol_{1,3-PD}mol_{Ir-1}h⁻¹. 我们^[18]在前期研究工作中提出了一种不经过焙烧处理, 直接还原的方法制备的 Ir-Re 合金催化剂, 显著提高了甘油氢解的反应速率, 24 h 的平均速率在同样的反

应条件下可达 25.6 mol_{1,3-PD}mol_{Ir-1}h⁻¹. 我们认为 Ir-Re 合金催化剂在甘油氢解过程中是一个双功能催化剂, 其中 Ir 物种的作用是活化氢气参与氢解反应, 而合金与水分子接触生成的 Ir-Re-OH 可以作为 Brønsted 酸中心^[17-19], 为氢解反应提供质子, 同时也是甘油分子的吸附中心. 同时进一步研究了载体对催化剂的结构及性能的影响^[20], 发现载体表面性质显著影响其催化甘油氢解反应活性.

对于双金属催化剂而言, 活性金属的种类和配比都会造成催化剂结构及性能的差异. 比如, Shinmi 等^[17]报道了不同 Re/Rh 摩尔配比的 Rh-Re/G-6 催化剂在甘油氢解反应中的性能表现, 当 Re/Rh 配比为 0.5 时, 甘油的转化率最高; 而 Amada 等^[9]研究了当 Ir 的负载量为 4%(重量百分比)时, Re/Ir 摩尔配比(0.063~3.0)对采用焙烧及还原方法制备的 Ir-ReO_x催化剂对甘油氢解反应性能的影响, 结果发现 Re/Ir 比为 2.0 时获得了最高的甘油转化率, 而 1,3-PD 的选择性最高约 60%, 与 Re 含量几乎无关.

对于以直接还原法制备的 Ir-Re 合金催化剂, 迄今未有关于 Ir/Re 配比对于合金结构及其催化性能的影响的报道, 因此我们采用直接还原法制备了 4 种不同 Ir/Re 摩尔配比的 Ir-Re 双金属催化剂, 探索了 Ir/Re 摩尔比对催化剂结构及其催化甘油氢解性能的影响, 以期进一步优化 Ir-Re 双金属催化剂的性能, 为甘油氢解催化剂的设计和 optimization 提供指导.

收稿日期: 2018-05-03; 修回日期: 2018-08-19.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 21106047)(The National Natural Science Foundation of China(No. 21106047)).

作者简介: 任鑫(1991-), 男, 博士研究生(REN Xin(1991-), male, Doctoral candidate).

* 通讯联系人, 周静红, 教授 Tel: 021-64252169; E-mail: jhzhou@ecust.edu.cn.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

催化剂的制备按照文献[20]所述方法. 以商业介孔二氧化硅材料(Fuji silysia, G-6)为载体, 以氯铱酸(Strem Chemicals, 99.9%-Ir)和高铼酸铵(Strem Chemicals, 99.999%-Re)的水溶液作为 Ir 和 Re 的前驱体先 Ir 后 Re 分步等体积浸渍, 室温下老化 12 h, 随后在 110 °C 干燥 12 h, 干燥后的催化剂在氢气(70 mL/min)气氛中以 1 °C/min 升温速率从室温升至 500 °C, 停留 3 h 后降至室温, 随后在 1% O₂/Ar 混合气钝化 20 min 后备用. 固定 Re 的负载量为 4.0% (重量百分比), 改变 Ir 的负载量分别为 2.1%, 4.1%, 6.2% 和 8.3%, 制备了 Ir/Re 摩尔配比非常接近 0.5、1、1.5 和 2 的 4 种催化剂, 为书写简化起见, 将 4 种不同摩尔配比的催化剂标记为 2Ir-4Re/G-6、4Ir-4Re/G-6、6Ir-4Re/G-6 和 8Ir-4Re/G-6, 我们用于甘油加氢和表征的催化剂均不经过焙烧处理. 经 ICP-AES 测定, 4 种催化剂上 Ir 和 Re 的实际负载量均接近其名义负载量. 另制备了 4% (重量百分比) 的 4Ir/G-6 和 4Re/G-6 单金属催化剂作为对比.

1.2 催化剂表征

比面积的测定在 ASAP 2010 (Micromeritics, 美国)物理吸附仪上进行, 样品测试前经 240 °C 真空脱气, 在液氮温度(-196 °C)下进行测定, 通过 BET 方程计算得到比表面积, 通过 BJH 方程计算得到孔容和孔径等数据. 样品中金属实际负载量的测定在电感耦合等离子体发射光谱仪(Varian 710ES, 美国)上进行. 在 AutoChem 2920 (Micromeritics 公司, 美国)上进行 H₂ 程序升温还原(H₂-TPR)和 CO 化学吸附测试. 样品的 X 射线衍射(XRD)采用 Rigaku D/Max 2550VB/PC 衍射仪(Rigaku 公司, 日本), 入射光源为 Cu/K α ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) 射线, 扫描范围为 10°~80°. 高分辨率透射电镜(HRTEM)采用 JEM 2100(JOEL, 日本), 使用 Gatan 软件对 TEM 照片中的 0.5~5.5 nm 之间的颗粒进行粒径统计, 所选取颗粒数量不少于 200 个. NH₃ 程序升温脱附(NH₃-TPD)在 TP 5080 全自动吸附仪(天津先权公司)上进行, 记录 100~800 °C 的 NH₃ 脱附曲线. 吡啶吸附红外光谱(Py-IR)在 Thermo Nicolet 380 (Thermo Fisher Scientific, 美国)上测定, 样品抽真空后, 400 °C 下脱气 2 h, 当温度降至室温后用吡啶分子作为探针分子, 在 150 °C 测定吡啶脱附的红外

谱图. 一氧化碳的傅里叶变换红外光谱(CO-DRIFTS)采用 Spectrum 100(Perkin Elmer, 美国)测定, 还原后的样品在 350 °C 的 H₂ 气氛中还原 1 h, 待冷却至室温后, 通入 2% CO/Ar 直至 CO 吸附饱和, 随后切换 Ar 气, 并记录红外光谱图. 样品的表面成分及化学态分析(XPS)在 ESCALAB 250Xi (Thermo Fisher Scientific, 美国)上完成, 采用条件为 Al K α 靶, 高压 14.0 kV, 功率 300 W. 分别采集样品的 0~1200 eV 的全扫描谱, 而后采集 Re 4f 金属以及 C 元素的窄扫描谱, 以 C 1s = 284.6 eV 为基准校正金属元素的结合能.

1.3 催化剂性能评价

催化剂的性能考评在高压间歇釜(100 mL Parr 4575, 美国)中进行. 称取 0.15 g 催化剂, 20 g 20% (重量百分比)的甘油水溶液一并加入反应釜中密封. 通入 2.0 MPa 的氢气吹扫反应釜 3 次, 调节搅拌桨转速为 500 r/min. 反应温度 120 °C, 通入 8 MPa 氢气进行反应. 反应结束后待反应器冷却至室温, 取反应液进行离心、过滤后得到澄清液体和催化剂固体样品. 采用超高效液相色谱(UPLC, Waters 2414)分析液体产品组成, 检测器为折光指数检测器, 色谱柱型号为: CAPCELL PAK C18 AQ 色谱柱(SHISEIDO, 日本), 具体分析条件可参见文献[18], 碳平衡为 100% \pm 5%, 气相产物极少忽略不计.

2 结果与讨论

2.1 Ir-Re 双金属催化剂的表征

表 1 给出了 G-6 载体及其负载的 4 种不同 Ir/Re 摩尔配比的 Ir-Re 双金属催化剂的织构数据. 载体 G-6 是采用溶胶-凝胶法制备的粒径可控的商业化介孔二氧化硅材料, 其堆积形成的间隙形成了介孔结构, 且孔径分布比较集中, 主要在 2.5~10 nm 之间, 平均孔径为 5.4 nm, 具有较大的表面积, 为 520 m² · g⁻¹. 由表 1 可知, 二氧化硅载体负载活性金属后, 其比表面积和孔容都有所降低. 当 Re 的负载量固定为 4% (重量百分比)时, 随着 Ir/Re 配比从 0.5 变为 2, Ir-Re 双金属催化剂的比表面积呈现逐渐减小. 这是由于当 Re 的负载量不变时, 改变 Ir/Re 配比是由改变 Ir 负载量从 2.1% 增加为 8.3% 实现的, 因此随着 Ir/Re 配比从 0.5 逐渐变为 2, 总的金属含量从 6.1% 变为 12.3%, 因此更多的活性金属进入了载体的微孔孔道, 因而导致比表面积随金属含量的增加逐渐降低, 但对孔容的影响较小.

表 1 载体和不同 Ir/Re 摩尔配比的催化剂的物化性质

Table 1 Physicochemical properties of support and catalysts with different Ir/Re mole ratios

Sample	$S_{BET}/$ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	$V_{pore}/$ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	$D_{pore}/$ nm	$D^a/$ %	Metal valence ^b		Acidity/($\mu mol \cdot g^{-1}$) ^c	
					Ir	Re	B site	L site
G-6	520	0.76	5.4	–	–	–	–	–
2Ir-4Re/G-6	475	0.68	4.3	58.3	0	2.1	59.2	23.9
4Ir-4Re/G-6	466	0.67	4.3	53.7	0	0	104.6	20.4
6Ir-4Re/G-6	443	0.70	4.2	41.5	0	0	80.5	24.8
8Ir-4Re/G-6	414	0.68	4.0	23.5	0	1.7	53.0	25.8

a. Dispersion of Ir, estimated from CO chemisorption;

b. Estimated from H₂ consumption amount in TPR profiles; mean valence of Re = $7 - 2 \times [(\text{amount of H}_2 \text{ consumed, mol}) - 2 \times (\text{Ir loading, mol})] / (\text{Re loading, mol})$ ^[8];

c. Estimated from Py-IR.

图 1 给出了 4 种不同 Ir/Re 摩尔配比催化剂的 TEM 图。从图中可以看到, 4 种催化剂的活性金属在

载体表面均分散良好, 没有大颗粒团聚现象; 随着 Ir 负载量的增加, 金属平均粒径由 2.5 增加至 3.3 nm。

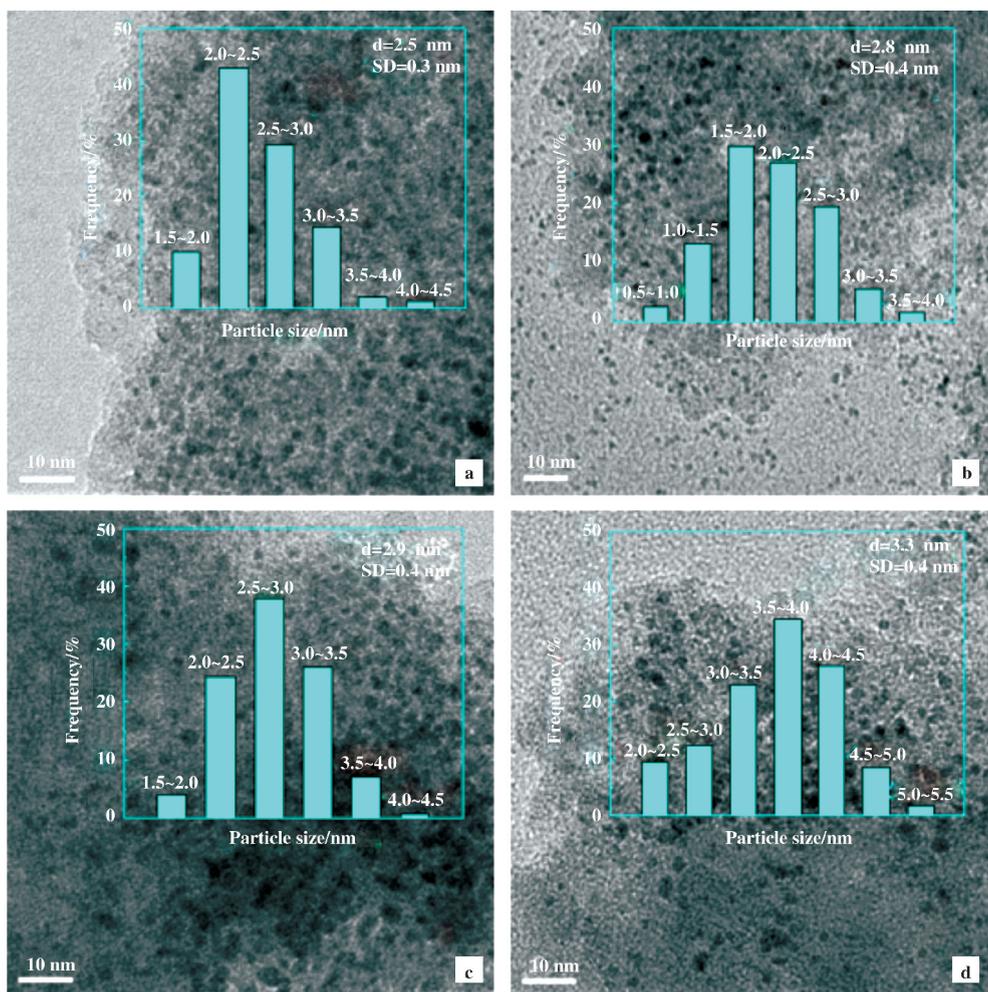


图 1 不同 Ir/Re 摩尔配比的催化剂 TEM 照片及其粒径分布

Fig.1 Typical TEM images for catalysts with different Ir/Re mole ratios (a: 2Ir-4Re/G-6; b: 4Ir-4Re/G-6; c: 6Ir-4Re/G-6; d: 8Ir-4Re/G-6)

图 2 为 4 种不同 Ir/Re 摩尔配比催化剂的 XRD 图谱. 可以看到, 4 种催化剂均在 $2\theta = 20^\circ \sim 30^\circ$ 显

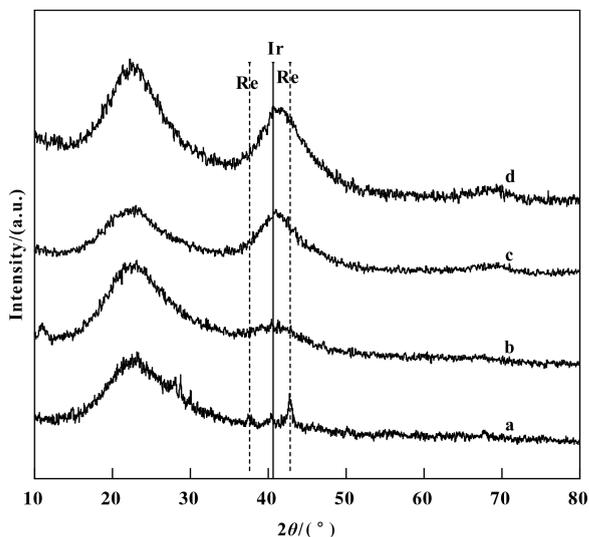


图 2 不同摩尔配比的 Ir-Re 催化剂的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of catalysts with different Ir/Re mole ratios
(a: 2Ir-4Re/G-6; b: 4Ir-4Re/G-6; c: 6Ir-4Re/G-6;
d: 8Ir-4Re/G-6)

示出一个衍射包峰, 此峰归属于无定型结构的 G-6 载体^[20]. 2Ir-4Re/G-6 催化剂的 XRD 图谱上有明显的归属于单质 Re 的 (100) (37.6°) 和 (101) (42.9°) 晶面的峰, 表明该催化剂中存在单独的 Re 晶相, 而 Ir 晶相的峰几乎观测不到. 在 4Ir-4Re/G-6 的 XRD 图谱上并未观测到明显的归属于 Ir 或 Re 的金属特征峰, 这与我们之前的研究结果一致^[20], 这是由于通过直接还原法得到的 4Ir-4Re/G-6 为良好的 Ir-Re 合金结构, 同时 Ir-Re 合金高度分散, 因此难以观察到明显的衍射峰. 当 Ir/Re 摩尔配比继续增加至 1.5 和 2 时, 在 6Ir-4Re/G-6 和 8Ir-4Re/G-6 催化剂的 XRD 图谱上都观测到明显的归属于 Ir(111) (40.7°) 的衍射峰, 说明这两种催化剂中存在单独的 Ir 晶相; 此外, 8Ir-4Re/G-6 的 Ir(111) 特征峰相比 6Ir-4Re/G-6 峰强度明显变大, 说明以团簇形式存在的 Ir 数量增加; 6Ir-4Re/G-6 和 8Ir-4Re/G-6 的 XRD 图谱均难以观测到 Re 的特征峰, 这一方面是由于样品的 Ir(111) 峰强度太大, 可能覆盖了 Re 晶相的衍射峰; 另一方面也可能是由于 Re 的分散较好, 粒径太小难以形成明显的衍射峰.

图 3 给出了 4Ir/G-6、4Re/G-6 单金属催化剂和 4 种不同 Ir-Re 双金属催化剂的 H_2 -TPR 谱图. 可以看出, 4Ir/G-6 表现出 171 和 387 $^\circ C$ 的耗氢峰, 分别

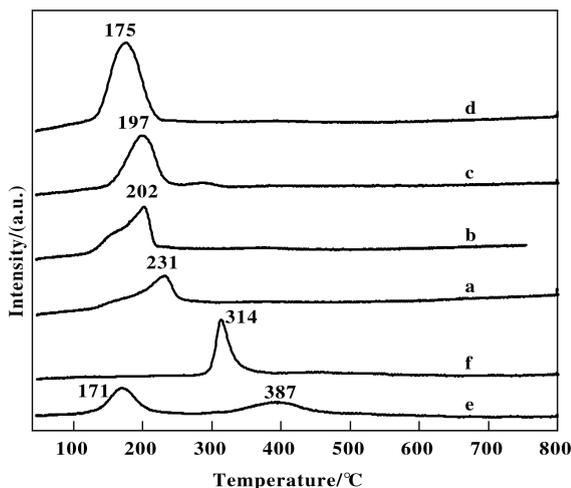


图 3 单金属和不同 Ir/Re 摩尔比双金属催化剂的 H_2 -TPR 图谱

Fig.3 H_2 -TPR profiles of Ir/Re catalysts and bimetallic catalysts with different Ir/Re mole ratios
(a: 2Ir-4Re/G-6; b: 4Ir-4Re/G-6; c: 6Ir-4Re/G-6;
d: 8Ir-4Re/G-6; e: 4Ir/G-6; f: 4Re/G-6)

对应与载体相互作用较弱和较强的 Ir 物种, 4Re/G-6 催化剂只表现出 314 $^\circ C$ 的耗氢峰, 4 种不同 Ir/Re 比的双金属催化剂还原温度都较单金属催化剂显著降低, 这一结果与此前研究的 Ir-Re 合金催化剂 TPR 结果一致^[18,20], 这是由于当形成双金属催化剂后, Ir 可以促进 Re 的还原, 生成的合金结构还原较单金属容易. 另一方面, 随着 Ir/Re 比的增大, Ir-Re 双金属催化剂的耗氢峰逐渐左移, 还原温度降低, 8Ir-4Re/G-6 的还原峰温度与单金属 Ir 催化剂的低温还原峰非常接近, 这是由于当 Ir 大大过量时, 除了生成 Ir-Re 合金相, 还生成了部分单 Ir 晶相, 这可以从图 2 的 XRD 得到证实, 因此合金相的还原峰和单 Ir 的还原峰形成了一个较宽的还原峰. 由 TPR 中的耗氢量可以估算催化剂上的 Re 物种的价态, 结果如表 1 所示. 可以看到, 双金属催化剂中 4Ir-4Re/G-6 和 6Ir-4Re/G-6 催化剂上的 Re 都可以被还原至 Re^0 , 而 Ir/Re 比为 0.5 和 2 的双金属催化剂中的 Re 的平均价态分别为 +2.1 和 +1.7.

此外, 为了更好地表征催化剂表面活性金属的化学状态, 图 4 给出了 4 个催化剂样品的 Re 4f 轨道的 XPS 图谱和分峰结果. 从图中可以看到, 2Ir-4Re/G-6 和 8Ir-4Re/G-6 催化剂表面的 Re 主要以氧化态存在 (Re^{4+} 、 Re^{6+} 、 Re^{7+}); 而 4Ir-4Re/G-6 和 6Ir-4Re/G-6 催化剂表面的 Re 以金属态为主, 其中

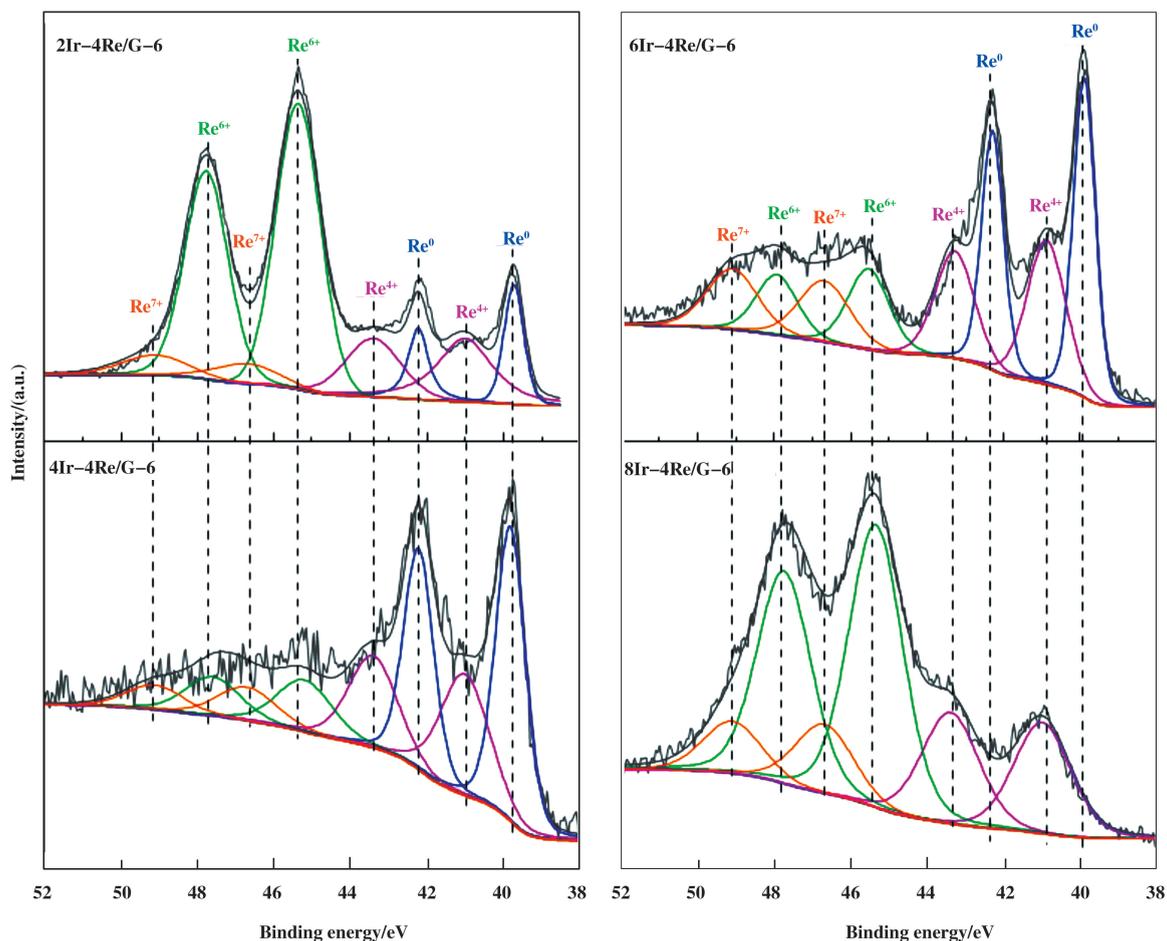


图 4 不同 Ir/Re 摩尔比催化剂的 XPS 图谱: Re 4f

Fig.4 XPS spectra of catalysts with different Ir/Re mole ratios; Re 4f region

4Ir-4Re/G-6 表面的金属态 Re 最多。但 4Ir-4Re/G-6 和 6Ir-4Re/G-6 仍有少量高价态 Re 的存在,这是由于 Re 金属具有很强的亲氧性,在催化剂制备的钝化过程以及 XPS 样品制备过程中催化剂表面 Re 很容易被氧化,文献中也有类似报道^[18]。XPS 表征的结果表明, Ir-Re 双金属催化剂中当金属配比远离 1.0 时, Re 无法被完全还原,催化剂表面的大量 Re 呈现氧化态,这与根据 H₂-TPR 结果推断得到的结果高度一致,即 2Ir-4Re/G-6 和 8Ir-4Re/G-6 催化剂的体相 Re 平均价态远大于 4Ir-4Re/G-6 和 6Ir-4Re/G-6。由此,结合 XPS 和 H₂-TPR 结果,我们可以认为, Ir-Re 双金属催化剂无法形成 Ir/Re 配比远离 1.0 的合金结构。

通过 NH₃-TPD 表征了 4 种催化剂的表面酸性,如图 5A 所示,由于测试样品的装填量非常接近,因此峰面积的相对大小反映了催化剂的酸量多少。

可知, 4 种催化剂均在 200~350 °C 出现了 NH₃ 脱附峰,可认为催化剂表面的酸性位属于中强酸; 4 种催化剂酸量的相对大小为 4Ir-4Re/G-6 > 6Ir-4Re/G-6 > 8Ir-4Re/G-6 > 2Ir-4Re/G-6。我们的前期研究表明^[21], 单 Ir 和单 Re 催化剂的表面酸性都很弱,只有当形成 Ir-Re 合金结构时,催化剂表面才能形成 Brønsted 酸中心 Ir-Re-OH。4Ir-4Re/G-6 生成了最多的 Ir-Re 合金结构,因此表面酸量最多; 2Ir-4Re/G-6 由于 Ir 的负载量仅为 Re 的一半,因此生成的 Ir-Re 合金最多只有 4Ir-4Re/G-6 的一半,此外 XRD 结果显示 2Ir-4Re/G-6 催化剂上有 Re 晶相的存在,而 Re 晶相的存在可能覆盖在 Ir-Re 合金表面,抑制了 Ir-Re-OH 酸性位的形成,因此其 NH₃-TPD 脱附峰最小; 当 Ir/Re 摩尔配比继续增加至 1.5 和 2 时,一方面从 XRD 结果可知形成了部分单 Ir 晶相,无法形成酸性位;另一方面,由 TPR 结果可知 8 Ir-

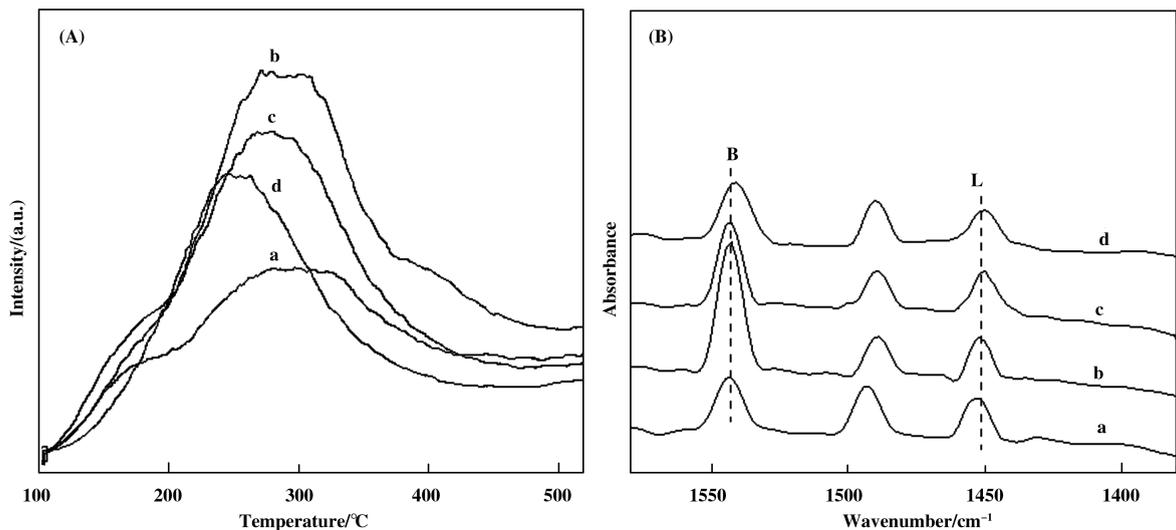


图 5 不同 Ir/Re 摩尔比催化剂的 NH_3 -TPD (A) 和 Py-IR (B) 图

Fig.5 NH_3 -TPD (A) and Py-IR (B) profiles for catalysts with different Ir/Re mole ratios

(a: 2Ir-4Re/G-6; b: 4Ir-4Re/G-6; c: 6Ir-4Re/G-6; d: 8Ir-4Re/G-6)

4Re/G-6 中由于单 Ir 相的覆盖作用, Re 物种不能被完全还原, 进一步减少了 Ir-Re 合金相的生成, 从而减少了 Ir-Re-OH 酸性位的生成, 因而 6Ir-4Re/G-6 和 8Ir-4Re/G-6 这两种催化剂的酸量较低。

为了明确双金属催化剂表面酸中心的性质以及 Ir/Re 配比对其的影响, 进一步对 4 种催化剂进行了 Py-IR 表征, 结果如图 5B 所示. 1452 及 1541 cm^{-1} 附近的谱带分别归属于 Lewis (L) 酸中心和 Brønsted (B) 酸中心, 1491 cm^{-1} 的特征谱带是 L 酸中心和 B 酸中心共同作用的吸收峰^[22]. 从图中可以看出催化剂表面存在 B 酸中心和 L 酸中心, 根据脱附峰的面积估算得到样品 L 酸和 B 酸的酸量, 结果见表 1. 可以看出, 催化剂表面的酸种类以 B 酸为主, 随着 Ir/Re 比的增加, Ir-Re 双金属催化剂表面的 L 酸的酸量并没有出现明显的变化, 而 B 酸的酸量呈现先增加后减小的趋势, 与 NH_3 -TPD 结果显示的酸量相对大小趋势一致. 这进一步说明, 只有当形成 Ir-Re 合金结构时, Ir-Re 双金属催化剂表面才能形成 B 酸中心 Ir-Re-OH, 当 Ir/Re 配比远离 1 时, B 酸中心数量大大减少。

采用 CO-DRIFTS 表征了 Ir-Re 双金属催化剂的合金结构, 图 6 给出了单金属催化剂和 4 种不同 Ir/Re 比催化剂的 CO-DRIFTS 图. 4Ir/G-6 催化剂表现出波数为 2071 和 $1900 \sim 1700$ cm^{-1} 的吸附峰, 分别对应 CO 在金属 Ir 上的线式和桥式吸附. 4 种不

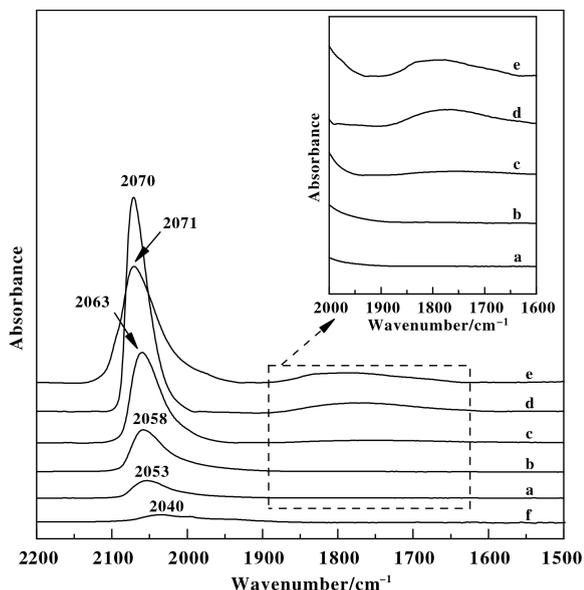


图 6 4Ir/G-6、4Re/G-6 和不同 Ir/Re 比催化剂的 CO-DRIFTS 图谱

Fig.6 CO-DRIFTS of 4Ir/G-6, 4Re/G-6 and Ir-Re catalysts with different Ir/Re ratios

(a: 2Ir-4Re/G-6; b: 4Ir-4Re/G-6; c: 6Ir-4Re/G-6; d: 8Ir-4Re/G-6; e: 4Ir/G-6; f: 4Re/G-6)

同 Ir/Re 比的催化剂均观察到红移现象, 说明均存在一定的 Ir-Re 合金结构^[18,20]; 然而其红移程度不同, 催化剂的合金化程度有所不同. 从图中可以看出, 2Ir-4Re/G-6 催化剂 CO 吸附峰的峰强度较低,

这可能是 Ir 的负载量较低所致; 吸附峰红移程度较大, 为 18 cm^{-1} , 是因为受到催化剂中单金属 Re 对 CO 的吸附峰 (2040 cm^{-1}) 的影响, XRD 图也证实了该催化剂中存在单独的 Re 晶相, 因而其合金化程度较低. 4Ir-4Re/G-6 和 6Ir-4Re/G-6 吸附峰的红移分别为 13 和 8 cm^{-1} , 且由 CO 化学吸附、TEM 和 H_2 -TPR 可知两种催化剂上的金属均呈高度分散的零价态, 因而具有较高的合金化程度; 但 6Ir-4Re/G-6 的 CO 吸附显示出对 CO 的桥式吸附峰, 说明催化剂表面存在 Ir 团簇, 这与 XRD 中出现了 Ir(111) 衍射峰的结果相一致, 因而其合金化程度比 4Ir-4Re/G-6 低. 8Ir-4Re/G-6 吸附峰的红移只有

1 cm^{-1} , 且出现了明显的位于 $1900\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ 的 CO 桥式吸附峰, 该峰位置与 4Ir/G-6 单金属催化剂高度吻合, 说明催化剂表面出现较多 Ir 团簇, 对 CO 的吸附峰位置类似 4Ir/G-6 对 CO 的吸附峰, 因而 8Ir-4Re/G-6 合金化程度很低. 结合 XRD 及 CO-DRIFTS 的结果, 4Ir-4Re/G-6 具有最高的合金化程度.

2.2 Ir/Re 摩尔比对催化剂性能的影响

在间歇釜中考察了不同摩尔比 Ir-Re 双金属催化剂在甘油氢解制备 1,3-PD 反应中的性能, 结果如表 2 所示. 由于不同催化剂的 Ir 负载量不同, 为了排除反应体系中活性金属 Ir 含量对甘油氢解反

表 2 Ir/Re 摩尔比对 Ir-Re 催化剂甘油氢解性能的影响

Table 2 Effect of Ir/Re mole ratio on catalytic performance in glycerol hydrogenolysis

Catalysts	Amount of catalyst/mg	Conversion /%	Selectivity/%				Yield of 1,3-PD /%
			1,3-PD	1,2-PD	1-PO	2-PO	
2Ir-4Re/G-6	150	16.2	42.4	27.5	21.0	9.1	6.9
2Ir-4Re/G-6	300	35.1	40.1	25.9	23.2	10.8	14.1
4Ir-4Re/G-6	150	50.6	39.4	21.0	34.9	4.7	19.9
6Ir-4Re/G-6	150	48.6	37.1	18.9	34.5	9.5	18.0
8Ir-4Re/G-6	150	34.9	44.7	22	25.8	7.5	15.6

Reaction conditions: $120\text{ }^\circ\text{C}$, 8 MPa H_2 , 12 h, HZSM-5 50 mg, 20% glycerol aqueous solution 20 g; 1,3-PD: 1,3-propanediol; 1,2-PD: 1, 2-propanediol; 1-PO: 1-propanol; 2-PO: 2-propanol

应的影响, 采用增加 2Ir-4Re/G-6 催化剂的用量使得反应体系中的活性金属 Ir 含量相同, 比较了 2Ir-4Re/G-6 和 4Ir-4Re/G-6 催化剂的性能, 如表 2 的第 3 和第 4 行所示. 从中可知, 在反应体系中的活性金属 Ir 含量相当的情况下, 4Ir-4Re/G-6 催化剂的催化性能显著优于 2Ir-4Re/G-6, 甘油转化率和产率都明显增加, 而 1,3-PD 的选择性相当. 根据 2.1 节中 CO 化学吸附结果, 2Ir-4Re/G-6 和 4Ir-4Re/G-6 的 Ir 分散度分别为 58.3% 和 53.7%, 结合 TEM 分析结果, 可以看到 2Ir-4Re/G-6 的金属粒径更小, 分散度更高. 通常金属分散度更高的催化剂具有更好的反应活性, 这与我们的研究结果不符. 这是由于, 对于 Ir-Re 双金属催化剂催化甘油氢解过程而言, 双金属的合金结构及其形成的 B 酸中心 Ir-Re-OH 对于氢解反应的影响远远大于金属分散度的影响, 而当 2Ir-4Re/G-6 催化剂使用量为 4Ir-4Re/G-6 催化剂使用量的 2 倍时, 虽然活性金属 Ir 的含量相

同, 且根据 NH_3 -TPD 和 Py-IR 结果可知反应体系中的 B 酸量也相当 (见图 5), 但 XRD 和 CO-DRIFTS 的结果表明 4Ir-4Re/G-6 催化剂中形成了高度分散的还原态合金结构, 而 2Ir-4Re/G-6 催化剂上除了合金相, 还出现了单 Re 晶相和氧化态的 Re, 覆盖了部分的合金相, 因而导致其催化活性较 4Ir-4Re/G-6 有所降低. 由此我们可以认为, Ir-Re 双金属催化剂的合金结构和程度是影响其催化甘油氢解的最重要的因素.

当催化剂使用量均为 150 mg 时, 随着 Ir/Re 摩尔比继续从 1 增加至 2, 虽然反应体系中 Ir 金属的含量逐渐增加, 但甘油的转化率反而逐渐降低, 这是由多方面的因素共同作用造成的. 首先, 随着 Ir/Re 摩尔比的增加, 催化剂上活性金属的含量增加导致其金属粒径从 2.8 nm 逐步增加为 2.9 和 3.3 nm; 更重要的原因是当 Ir/Re 比超过 1.0, 从 XRD 结果可知 6Ir-4Re/G-6 和 8Ir-4Re/G-6 催化剂上由

于生成了单 Ir 相, 我们此前的研究^[21]已经证明单金属 Ir 对于甘油氢解几乎没有活性, 另一方面生成的单 Ir 相还可能部分覆盖了 Ir-Re 合金, 因此 Ir-Re 合金化程度反而降低, 这可以从 CO-DRIFTS 结果得到证明. 同时 NH₃-TPD 和 Py-IR 结果也表明催化剂表面的酸性位数量逐步减少, 因此 6Ir-4Re/G-6 和 8Ir-4Re/G-6 催化性能较 4Ir-4Re/G-6 差. 同时还可观察到 8Ir-4Re/G-6 催化剂对 1,3-PD 的选择性有所增加, 这是由于 8Ir-4Re/G-6 催化剂除了其合金相少、存在大量的单 Ir 相, 还可以从 TPR 和 XPS 看到表面主要存在氧化态的 Re 物种, 我们认为氧化态的 Re 覆盖在 Ir-Re 合金表面形成一定的位阻

作用, 改变了 Ir-Re 合金表面甘油的吸附方式, 从而导致 1,3-PD 的选择性较 6Ir-4Re/G-6 催化剂有所增加.

采用反应活性最好的 4Ir-4Re/G-6 催化剂的考察了其重复使用性能. 重复试验过程如下: 待一次反应结束后, 将催化剂与产品经过离心分离后, 迅速将催化剂转移到新鲜的反应液中, 参与重复反应, 由于在催化剂的处理过程中不可避免会损失一部分催化剂, 为了弥补这部分损失, 在两次反应之间, 10% (重量百分比) 的新鲜催化剂被加入反应体系以弥补在反应中损失的催化剂, 结果如表 3 所示.

表 3 Ir-Re/G-6 催化剂的重复使用情况

Table 3 Reuse behavior of 4Ir-4Re/G-6 catalyst

Usage time	Conversion /%	Selectivity/%			
		1,3-PD	1,2-PD	1-PO	2-PO
1 st	50.6	39.4	21.0	34.9	4.7
2 nd	44.6	41.0	16.5	30.6	11.9
3 rd	43.3	41.3	15.9	31.1	11.7
4 th	42.2	42.5	17.0	28.8	11.7

Reaction conditions: 120 °C, 8 MPa H₂, 12 h, 20% aqueous glycerol solution, 150 mg catalyst, 50 mg amberlyst-15.

从表 3 可以看出经过 4 次反应后甘油的转化率逐渐下降, 由 50.6% 下降到 42.2%, 下降幅度随重复使用次数的增加也逐渐减小, 其对目标产物 1,3-丙二醇的选择性略有增加. 因此, Ir-Re 双金属催化剂的稳定性有待进一步提高.

3 结论

通过改变 Ir 的负载量, 制备了一系列不同 Ir/Re 摩尔配比的 Ir-Re 合金催化剂, 研究了 Ir/Re 摩尔比对催化剂结构、性质及其催化甘油氢解反应性能的影响. 结果表明: Ir/Re 摩尔比对于合成的 Ir-Re 双金属催化剂的合金化结构和程度影响非常显著, 其中当 Ir/Re 摩尔配比为 1.0 时, 能形成高度分散的 Ir-Re 合金相, 并生成最多的 B 酸性位 Ir-Re-OH, 其甘油氢解反应活性最高, 1,3-PD 产率最高; 当 Ir/Re 摩尔比远离 1.0 时, Ir-Re 双金属催化剂由于存在单独的 Re 团簇或 Ir 团簇, 减少了催化剂的合金程度和酸量, 不利于其催化甘油氢解反应性能.

参考文献:

- [1] Ragauskas A J, Williams C K, Davison B H, *et al.* The path forward for biofuels and biomaterials [J]. *Science*, 2006, **311**(5760): 484-489.
- [2] Besson M, Gallezot P, Pinel C. Conversion of biomass into chemicals over metal catalysts [J]. *Chem Rev*, 2014, **114**(3): 1827-1870.
- [3] a. Huang Zhi-wei (黄志威), Cui Fang (崔芳), Zuo Jian-liang (左建良), *et al.* Recent development of catalysts for the catalytic hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol (甘油催化氢解制备 1,2-丙二醇催化剂研究进展) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2011, **25**(3): 281-288.
b. Shen Mei-yu (沈美玉), Wang Xiao-yue (王晓月), Sun De (孙德), *et al.* Selective hydrogenation of ethyl lactate to 1,2-propanediol over the La-doped Co-B amorphous catalyst (La 修饰的 Co-B 非晶态催化剂用于乳酸乙酯选择性加氢制 1,2-丙二醇) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2016, **30**(1): 1-9.
- [4] Shi Guo-jun (石国军), Jin Kai (金凯), Su Li-jun (苏

- 丽君), *et al.* Synthesis of Ni/SiO₂ catalysts and their performances in glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol (Ni/SiO₂ 催化剂的合成及其甘油氢解制 1,2-丙二醇性能) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2015, **29**(5): 403-413.
- [5] Zuo Jian-liang (左建良), Huang Zhi-wei (黄志威), Cui Fang (崔芳), *et al.* Structure and activity effect of La on Cu/SiO₂ catalyst for hydrogenolysis of glycerol (镧助剂对铜钨催化剂结构及其甘油氢解性能影响研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2010, **24**(3): 195-201.
- [6] Liu Hong-juan, Xu Yun-zhen, Zheng Zong-ming, *et al.* 1,3-Propanediol and its copolymers; research, development and industrialization [J]. *Biotech J*, 2010, **5**(11): 1137-1148.
- [7] Sun Xiao-dong (孙晓冬), Lv Wei-feng (吕伟峰), Song Zhi-bin (宋志宾). The production and application of 1,3-propanediol (1,3-丙二醇的生产与应用) [J]. *Chem Engineer* (化学工程师), 2004, **18**(3): 21-22.
- [8] Nakagawa Y, Shinmi Y, Koso S, *et al.* Direct hydrogenolysis of glycerol into 1,3-propanediol over rhenium-modified iridium catalyst [J]. *J Catal*, 2010, **272**(2): 191-194.
- [9] Amada Y, Shinmi Y, Koso S, *et al.* Reaction mechanism of the glycerol hydrogenolysis to 1,3-propanediol over Ir-ReO_x/SiO₂ catalyst [J]. *Appl Catal B: Envir*, 2011, **105**(1): 117-127.
- [10] Amada Y, Watanabe H, Tamura M, *et al.* Structure of ReO_x clusters attached on the Ir metal surface in Ir-ReO_x/SiO₂ for the hydrogenolysis reaction [J]. *J Phys Chem*, 2015, **116**(44): 23503-23514.
- [11] Jeroen T D, Djanashvili K, Kapteijn F, *et al.* Pt/Al₂O₃ catalyzed 1,3-Propanediol formation from glycerol using tungsten additives [J]. *Chemcatchem*, 2013, **5**(2): 497-505.
- [12] Zhu Shan-hui, Gao Xiao-qing, Zhu Yu-lei, *et al.* Promoting effect of WO_x on selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over bifunctional Pt-WO_x/Al₂O₃ catalysts [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2015, **398**: 391-398.
- [13] Deng Cheng-hao, Duan Xue-zhi, Zhou Jing-hong, *et al.* Size effects of Pt-Re bimetallic catalysts for glycerol hydrogenolysis [J]. *Catal Today*, 2014, **234**(10): 208-214.
- [14] Zhang Liang, Karim A M, Engelhard M H, *et al.* Correlation of Pt-Re surface properties with reaction pathways for the aqueous-phase reforming of glycerol [J]. *J Catal*, 2012, **287**(1): 37-43.
- [15] Chia M, Pagán Torres Y J, Hibbitts D, *et al.* Selective hydrogenolysis of polyols and cyclic ethers over bifunctional surface sites on rhodium-rhenium catalysts [J]. *J Am Chem Soc*, 2011, **133**(32): 12675-12689.
- [16] Mei C, O' Neill B J, Alamillo R, *et al.* Bimetallic RhRe/C catalysts for the production of biomass-derived chemicals [J]. *J Catal*, 2013, **308**(4): 226-236.
- [17] Shinmi Y, Koso S, Kubota T, *et al.* Modification of Rh/SiO₂ catalyst for the hydrogenolysis of glycerol in water [J]. *Appl Catal B: Envir*, 2010, **94**(3): 318-326.
- [18] Deng Cheng-hao, Duan Xue-zhi, Zhou Jing-hong, *et al.* Ir-Re alloy as a highly active catalyst for the hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol [J]. *Catal Sci & Technol*, 2015, **5**(3): 1540-1547.
- [19] Rygh L E S, Nielsen C J. Infrared study of CO adsorbed on a Co/Re/ γ -Al₂O₃-based fischer-tropsch catalyst [J]. *J Catal*, 2000, **194**(2): 401-409.
- [20] Leng Li (冷莉), Zhang Hong (张宏), Ren Xin (任鑫), *et al.* Effect of silica chemistry on structure of Ir-Re bimetallic catalysts and catalysis for glycerol hydrogenolysis (氧化硅载体对 Ir-Re 双金属的结构及其催化甘油氢解的影响) [J]. *J Chem Indus Engineer (China)* (化工学报), 2016, **2**(67): 540-548.
- [21] Leng Li (冷莉). The hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over bimetallic Ir-Re alloy catalyst (双金属 Ir-Re 合金催化剂催化甘油氢解制 1,3-丙二醇) [D]. Master Dissertation of East China University of Science and Technology (华东理工大学硕士论文), 2015.
- [22] Onfroy T, Clet G, Houalla M. Quantitative IR characterization of the acidity of various oxide catalysts [J]. *Micro Mes Mater*, 2005, **82**(1): 99-104.

Effect of Ir/Re Mole Ratio on Structure and Activity of Ir-Re/G-6 Catalyst in Glycerol Hydrogenolysis

REN Xin, ZHU Xia-jie, ZHANG Hong, ZHOU Jing-hong*, ZHOU Xing-gui

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: A series of bimetallic Ir-Re/G-6 catalysts with different Ir/Re mole ratios were synthesized by impregnation method using H_2IrCl_6 and NH_4ReO_4 as precursors. The physiochemical properties of the catalysts were investigated by the techniques of X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), H_2 temperature-programmed reduction (H_2 -TPR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), NH_3 temperature-programmed desorption (NH_3 -TPD), pyridine adsorption Fourier-transform infrared (Py-IR) and in-situ CO adsorption diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (CO-DRIFTS). These catalysts were examined in a 100 mL stainless steel autoclave in glycerol hydrogenolysis. Results demonstrated that the Ir/Re mole ratio could greatly impact on the Ir-Re alloy structure and acid density, thus varied activity of the catalysts; When the Ir/Re mole ratio was 1.0, the 4Ir-4Re/G-6 catalyst had the highly dispersed Ir-Re alloy structure and the largest number of surface acid sites, known as Ir-Re-OH, resulting in the best performance in glycerol hydrogenolysis to 1,3-propanediol.

Key words: Ir/Re mole ratio; Ir-Re alloy; acidity; glycerol hydrogenolysis

《分子催化》简介

《分子催化》是由中国科学院兰州化学物理研究所主办、中国科学院主管、科学出版社出版的向国内外公开发行的学术性刊物。主要报道有关分子催化方面最新进展与研究成果。辟有学术论文、研究简报、研究快报及综述等栏目。内容侧重于配位催化、酶催化、光助催化、催化过程中的立体化学问题、催化反应机理与动力学、催化剂表面态的研究及量子化学在催化学科中的应用等。工业催化过程中的均相催化剂、固载化学的均相催化剂、固载化的酶催化剂等活化、失活和再生；用于新催化过程的催化剂的优选与表征等方面的内容，本刊亦有报道。读者对象主要是科研单位及工矿企业中从事催化工作的科技人员、研究生、高等院校化学系和化工系的师生。

《分子催化》已被美国化学文摘(CA)、俄罗斯化学文摘、中国科学引文数据库、中国化学文献数据库、中国学术期刊文摘、中国化工文摘等国内外文献数据库收录。《分子催化》现为《中文核心期刊要目总览》的中国核心期刊和中国科技核心期刊。曾荣获中科院和甘肃省科委“优秀期刊三等奖”和“优秀科技期刊”奖。

《分子催化》为双月刊，每逢双月末出版，大16开本，约16万字，每册定价30.00元。中国标准刊号：ISSN 1001-3555/CN 62-1039/O6。

欢迎订阅，欢迎来稿。