文章编号: 1001-3555(2023)01-0023-10

二维 M-Co₃O₄ 负载 Ir 对香草醛加氢脱氧性能研究

丁创驰,孟森,刘斌,杜全超,任传清,季建伟* (陕西理工大学化学与环境科学学院,陕西汉中723000)

摘要:以二维金属-有机框架 M-Co₃O₄ 为载体制备了具有高活性的 Ir/M-Co₃O₄ 催化剂.采用 X 射线粉末衍射 (XRD)、 X 射线光电子能谱 (XPS)、透射电子显微镜 (TEM)、电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES)、N₂ 物理吸 / 脱附等方 法对催化剂进行了表征,并研究了催化剂、温度、时间、溶剂等因素对香草醛加氢脱氧反应的影响.结果表明, Ir/ M-Co₃O₄ 催化剂具有较好的普适性和稳定性,在香草醛加氢脱氧制备 4-甲基愈创木酚 (MMP)反应中表现出较高 的活性和选择性,香草醛的转化率达 100%, MMP 的选择性不低于 99%.

关键词: Ir/M-Co₃O₄; 香草醛; 加氢脱氧; 4-甲基愈创木酚

中图分类号: 0643.32 文献标志码: A DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2023.01.003

随着能源需求的日益增加和化石燃料的逐渐减 少,对清洁可再生燃料的需求日趋迫切,因此开发 新能源来代替传统的化石资源成为各国研究的热 点. 生物质作为一种新型的绿色燃料, 具有可再生、 无污染、低成本等特性[1-3],同时又是自然界中唯一 的可再生有机碳资源,因而其重要性日益凸显^[4]. 生物质主要以木质纤维素的形式存在,其中木质素 是一种由甲氧基苯基丙烷单元组成的三维无定形 聚合物,占总重量的15%~30%.它是制备高附加值 芳香类化学品和生物燃料的可再生原料.然而,木 质素热解产物含氧量高(15%~60%),如果直接作为 生物燃料使用,存在能量密度低、燃烧不稳定、粘 稠度高、热值低和酸性高等问题^[5],这就使得木质 素的应用和有效分解成为一个巨大的挑战.到目前 为止,人们已经做出很多努力将生物质中的组成分 子升级为高附加值的产品^[6-11].其中催化加氢脱氧 (HDO)是生产生物燃料最主要的解聚方法之一.例 如,许多研究小组利用木质素单体(酚类、愈创木 酚、丁香醇及其衍生物)来升级木质素衍生物转化 为运输燃料[12-17].此外,还利用不同多相催化剂对 木质素快速热解和催化解聚制备的酚类生物油进行 了HDO制备烷烃的研究^[18-19].因此,如何开发并制 备出高效且具有较好稳定性的催化剂催化降解木质

素制备液体燃料和高附加值精细化学品依旧是当今 研究的难点.

香草醛是从木质素馏分中提取的主要成分.也 是目前工业规模上由生物质生产的仅有的分子酚 类化合物之一. 它可以通过加氢脱氧转化为有前途 的液体生物燃料4-甲基愈创木酚(MMP)^[20-22].其中 贵金属因其高活性而被作为主要的催化体系,例如 Hao等^[23]以Pd/Al₂O₃在水油反应体系中加氢脱氧 香草醛,得到93.2%的4-甲基愈创木酚;Li等^[24]报 道了在温和条件下具有独特配位的Pd₁/WO₂₇₂催化 剂在香兰素脱氧反应中表现出较高的效率(>99%); Li等^[25]制备的Pd@BC-KFe-800催化剂,在催化香 草醛加氢脱氧中展示出了优异的性能(选择性达 94.6%); Lu等^[26]制备的Pdsaac/SAPO-31催化剂, 通 过钯单原子和钯团簇随机结合,在香草醛加氢脱氧 生成4-甲基愈创木酚的反应中表现出特殊的催化 活性(> 99%); Kayalvizhi等^[27]报道的5%(质量分数) Pd/KIT-6催化剂在催化香草醛加氢脱氧中,得到选 择性为94%的对甲基苯酚.贵金属基催化剂的劣势 主要是其价格昂贵,但以其作为催化剂的活性中心, 往往会得到较优的催化效果.

近几年, MOFs材料被广泛地应用于储氢、气体 分离、传感和催化等领域^[28], 其在催化领域应用最

收稿日期: 2022-08-15;修回日期: 2022-11-01.

基金项目: 国家自然科学基金(22078317)陕西理工大学科研启动项目(SLGKYQD2-12);陕西省重点实验室项目(19JS011)(The National Natural Science Foundation of China (Nos. 22078317); Shaanxi University of Technology doctoral Foundation(SLGKYQD2-12); Scientific research plan projects of Shaanxi Education Department (19JS011)).

作者简介:丁创驰(1997-),男,研究方向:生物质催化(Ding Chuang-chi(1997-), male, research interest focuses on biomass catalysis).

^{*} 通信联系人, E-mail: jijianweisnut@126.com.

为广阔,作为载体具有以下诸多优点:如活性位点 的高度分散,反应物分子的高度富集,优越的吸附 性能,高孔结构保证了每个催化活性中心的可接触 性^[29]等.因此,与其他催化剂相比,MOFs材料在催 化加氢方面具有较大的优势^[30].

由 MOF 为前驱体制备的金属氧化物 Co₃O₄由于 其独特的性能,被广泛应用于多相催化领域^[31-32]. 最近 Zhao 等^[33]合成了一系列不同尺寸的空心 MOF-Co₃O₄催化剂,并应用于甲苯的催化氧化,400 nm 的 Co₃O₄催化剂,并应用于甲苯的催化氧化,400 nm 的 Co₃O₄展示出优异的催化性能,在280 ℃反应条件下, 使甲苯完全氧化. Dou 等^[34]报道出具有凹形结构的 PdO-Co₃O₄催化剂,由于其独特的结构,均匀分散的 PdO,以及 PdO 与 Co₃O₄载体的协同作用,在还原4-硝基苯酚至4-胺基苯酚的反应中,表现出良好的催 化性能. 除此之外,Liu 等^[35]通过浸渍法制备的 Ru/ Co₃O₄-MOFs 催化剂,用于甲苯的催化氧化,使CO₂ 的选择性大于99%.介孔结构的金属氧化物由于其 表面较多的缺陷位点可以吸附和锚定更多的活性位 点,将来可能会成为负载金属的理想载体^[36].

在此,我们利用简单的浸渍法,制备了二维 金属-有机框架Co₃O₄负载金属Ir催化剂(1% Ir/M-Co₃O₄).在较温和的条件下(温度180 ℃,H₂分压为 1.0 MPa),催化香草醛加氢脱氧至4-甲基愈创木酚, 如图1反应式所示.这一研究成果对低成本的贵金 属基催化剂在化学工业中用于高化学选择性生物质 HDO的研究具有一定的借鉴意义.相比于过去的工 作,此催化剂大大降低了贵金属基的负载量,并且 在适中的温度和较低的H₂压力下,就可以实现香草 醛的HDO.





1 实验部分

1.1 实验药品

六水合硝酸钴Co(NO₃)₂·6H₂O、六水合硝酸锌 Zn(NO₃)₂·6H₂O购买于山东西亚化学工业有限公司. 2-甲基咪唑、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)购买于麦克 林试剂有限公司.纳米氧化铝(γ-Al₂O₃)、纳米二氧 化钛(TiO₂)、无水乙醇购买于阿拉丁试剂有限公司. 以上药品皆为市售分析纯,使用前未做过纯化处理.

1.2 催化剂制备

将 2.32 g Co(NO₃)₂·6H₂O 和 2.62 g 2-甲基咪唑 分别溶于 120 mL的去离子水和 120 mL的 N,N-二甲 基甲酰胺混合溶剂中,搅拌 30 min,将 Co(NO₃)₂溶 液加入到 2-甲基咪唑中,室温下搅拌 24 h.反应完 成后离心分离,反复用二次水洗涤,然后 60 ℃真空 干燥 12 h,待干燥后置于马弗炉中,在空气气氛下 400 ℃焙烧1 h (升温速率为2 ℃/min),最后在H₂气 氛下管式炉中 200 ℃还原1 h,所得黑色粉末即为 M-Co₃O₄.

取0.3 g M-Co₃O₄置于150 mL乙醇中超声30 min, 配制 1%(质量分数)的 H₂IrCl₆溶液,缓慢滴加到乙 醇溶液中.静置 12 h,用去离子水、乙醇进行洗涤离 心,取下层固体,放置在80 ℃真空干燥箱过夜,然 后放入马弗炉300 ℃焙烧2 h(升温速率为2 ℃/min), 最后在H₂气氛中200 ℃还原1 h,得到1% Ir/M-Co₃O₄ 催化剂.并用相同的方法,制备了1% Ru/M-Co₃O₄、 1% Ir/ γ -Al₂O₃、1% Ir/TiO₂等催化剂.

以文献报道的沉淀法合成 Co_3O_4 载体^[37]:首 先称取一定量的 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 溶于蒸馏水中,将 2 mol/L的 K_2CO_3 溶液匀速加入到 $Co(NO_3)_2$ 溶液中, 剧烈搅拌,至体系 pH=9,继续搅拌2 h,静置2 h,在 120 ℃的烘箱中干燥过夜,将干燥的样品在400 ℃ 下焙烧2 h制得催化剂样品,标记为Co-NP,并按照 上述的浸渍法,制备1% Ir/Co-NP.

1.3 催化剂表征

采用高角环形暗场扫描透射原子成像技术 (HADDF-STEM, FEI Talos F200X)分析催化剂样品 的形态和表面结构.采用X射线粉末衍射仪(德国 Bruker D8 Advance)对催化剂的物相组成和晶体结 构进行分析,测试中使用Cu K α 光源,扫描速度为 10 (°)/min,扫描范围为0°~90°,步长为0.02°.采 用X射线光电子能谱分析仪(美国Thermo Scientific K-Alpha)分析样品中Co、Ir的含量和价态组成,测试 中使用Al K α 激发源,400 µm束斑,结合能以C Is = 284.80 eV校正.催化剂N₂物理吸/脱附采用ASAP-2010型物理吸附仪(Micromentics公司)在-196 °C 下通过氮气物理吸/脱附实验测定.采用电感耦合 等离子体发射光谱仪(PerkinElmer ICP-OES 7300DV) 定量分析负载金属的含量,测试中称取10 mg催化剂放置于烧杯中,加入适量高氯酸和硝酸(体积比1:2)加热至催化剂溶解,然后将所得溶液用盐酸稀释定容过滤,进行ICP测试.采用ONH元素分析仪(Horiba EMGA-930)和CS元素分析仪(Horiba EMIA-8100)对催化剂中的元素含量进行分析.

1.4 催化剂评价实验

以香草醛为反应底物使用不锈钢高压反应釜对 催化剂进行性能评价,分别称取1 mmol香草醛、10 mg 1% Ir/M-Co₃O₄催化剂和20 mL甲苯溶剂加入到 反应釜中,使用氢气置换反应釜的空气,重复5次, 以5℃/min的升温速率由20升至180℃,搅拌速度 为600 r/min,待反应12 h后冷却至室温,滤出催化 剂得到反应液,吸取1.5 mL溶液到进样瓶,采用GC-7890B气相色谱仪进行分析(内标物为均三甲苯), 测试中使用HP-5毛细管柱(30 m×320 μ m×0.25 μ m), FID检测器,柱温在40℃保持2 min,以15℃/ min升至280℃,保持5 min,进样口:280℃,检测器: 320℃.氢气流量30 mL/min、空气流量400 mL/min 和尾吹25 mL/min.采用内标法获得标准曲线并以此 来计算产物产率.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

首先利用ICP-OES和元素分析仪对催化剂的 元素组成进行分析.测试结果如下所示:Ir元素的 含量为1.2%,与理论值接近.其中Co元素的含量为 73.1%,催化剂中含有少量的C元素:1.6%.除此之 外,没有观察到N元素的相对含量,说明2-甲基咪 唑作为配体在马弗炉的焙烧过程中已被烧掉. 图 2 是 载体 M-Co₃O₄ 和 催 化 剂 1% Ir/M-Co₃O₄ 的 XRD 谱图.如图所示在 2 θ 为 31.27°、36.85°、 38.55°、44.81°、59.35°和 65.23°处的衍射峰, 归属于 Co₃O₄ 晶相(JCPDS No.42-1467)^[38],在负载贵 金属 Ir 后的催化剂与载体本身的 XRD 谱图出峰位 置没有发生改变,表明 M-Co₃O₄载体在负载金属后, Ir 原子没有进入 Co₃O₄的晶格.其次,也没有发现金 属 Ir 的衍射峰,可能是贵金属 Ir 含量较低且分散度 较高.



图 2 $\,Ir/M\text{-}Co_3O_4$ 和 M- Co_3O_4 的 XRD 谱图 Fig.2 The XRD patterns of Ir/M-Co_3O_4 and M-Co_3O_4

为了分析催化剂的表面物种和化学状态,对制备的 $Ir/M-Co_3O_4$ 进行了XPS表征,其全谱及Co和Ir的高分辨谱图如图3所示.图3(a)为 $Ir/M-Co_3O_4$ 的全谱图,61.0、284.8、530.3和790.0 eV分别归属于Ir4f、C1s、O1s和Co2p峰.Co2p的高分率谱图见图3(b),在Co2p_{1/2}和Co2p_{3/2}的光谱中明显的观察到其



图 3 Ir/M-Co₃O₄催化剂XPS谱图 Fig.3 The XPS spectra of Ir/M-Co₃O₄ catalysts

特征双峰,其中779.6和794.6 eV的结合能归属于 Co^{3+} ,781.5和796.4 eV的结合能归属于 Co^{2+} ,表明载体中的Co离子以 Co^{3+} 和 Co^{2+} 两种价态共同存在,与尖晶石 $Co_{3}O_{4}$ 对应^[36].图3(c)为Ir 4f XPS光谱,在Ir 4f_{7/2}和Ir 4f_{5/2}的能谱中观察到特征双峰,结合能(BE)分别对应61.0和63.9 eV,均归属于Ir^{0[39]},且在Ir的

分峰拟合中,没有观察到Ir以其他的化学价态存在,因此可以判定负载的Ir是以纳米颗粒(Ir⁰)存在.

图4为M-Co₃O₄和Ir/M-Co₃O₄的N₂物理吸附等 温线.由图中可以看出,样品的N₂吸附/脱附等温 线在P/P₀=0.8开始出现H₃-型滞后环,是典型的IV型 等温线,表明载体和催化剂均为介孔结构^[34].载体 和催化剂的比表面积、孔容和孔径如表1所示,催 化剂的比表面积可以说明,当Ir元素介入载体之后, 载体结构变得致密,导致催化剂的比表面积相对减 小.孔容和孔径却增大的原因可能是由于浸渍金属 后,Ir纳米颗粒堵塞了一部分小孔,造成平均孔径向 大孔移动.



图4 M-Co₃O₄载体和Ir/M-Co₃O₄催化剂的N₂吸附/脱附等 温线

Fig.4 $\rm N_2$ adsorption/desorption isotherms of $\rm M\text{-}Co_3O_4$ carrier and	Fig.4
Ir/M-Co ₃ O ₄ catalyst	

表1	M-Co ₃ O ₄	和Ir/M-Co ₃ O ₄	催化剂的比表面积、	比孔容和平均粒径
----	----------------------------------	--------------------------------------	-----------	----------

Table 1	Specific su	urface area,	specific p	ore volume an	d average	particle size	of M-Co ₃ O ₄	and Ir/M-0	Co_3O_4 catalysts
	1		1 1		0	1			5 7 2

Samples	Specific surface area/($m^2 \cdot g^{-1}$)	Specific pore vollume/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Average pore size/nm
M-Co ₃ O ₄	54.8	0.10	7.4
Ir/M-Co ₃ O ₄	33.3	0.13	15.4

通过TEM、HADDF-STEM及Mapping表征测 试对催化剂的表面结构和形态进行分析,如图5所 示.由图5(a)可以看出,催化剂呈现二维纳米薄片结 构.通过高角环形暗场HAADF-STEM对Ir/M-Co₃O₄ 催化剂的微观结构进行表征,如图5(b)所示,能够 看到分散在载体上面的亮点,其所代表的物质是金 属Ir纳米颗粒,与XPS分析一致,并且可以观测到 Ir纳米离子的尺寸呈正态分布,主要集中在2.2 nm. 在Ir/M-Co₃O₄催化剂的Mapping图(5(c)-5(f))中,可 以观测出Ir纳米粒子呈现高度的分布状态并分散于 M-Co₃O₄载体表面上.

2.2 催化剂活性评价及优化实验探索

以香草醛作为底物,甲苯作为溶剂,H₂压力为 1.0 MPa,反应温度为180 ℃探索不同催化剂对反 应的影响,实验结果如表2所示.无催化剂时,该 反应不会发生.对于无金属负载的M-Co₃O₄载体来 说,香草醛的转化率只有15.7%,MMP的选择性仅 有3.4%,说明载体具有微弱的加氢脱氧活性.当负 载不同贵金属(Ru、Ir)后,催化剂的活性有了明显 的提高,转化率分别是51.8%和100%,MMP的选 择性分别为34.7%和高于99%.催化剂在香草醛的 HDO反应中,表现出的活性次序为Ir/M-Co₃O₄>Ru/ M-Co₃O₄>M-Co₃O₄.为了优化反应性能,对不同载体 (γ-Al₂O₃、TiO₂、ZnO)负载金属Ir的催化剂进行了 评价,通过实验研究发现,在香草醛HDO反应中, Ir/γ-Al₂O₃、Ir/TiO₂和Ir/M-ZnO催化剂展示出较低 的活性(<68.8%)和选择性(<31.4%).随后考察了不 同方法制备的催化剂对HDO的影响,发现利用沉 淀法合成的Ir/Co-NP催化剂,催化活性较好(92.7%), 但MMP的选择性仅21.9%.结果表明MOF结构的 Co₃O₄与Ir之间产生的相互作用对香草醛HDO有更 好的选择性.

除此之外,催化剂用量也是影响香草醛 HDO反应的因素,当催化剂用量为5 mg时,香草醛的转化率达98.2%, MMP的选择性为71.4%.而当催化剂用量为10 mg时,反应结果达到最优,说明催化剂的用



图 5 催化剂 Ir/M-Co₃O₄的TEM(a); HADDF-STEM(b) 和元素能谱图 (c)-(f) Fig.5 TEM (a), HAADF-STEM image (b) and the corresponding elemental mapping of the Ir/M-Co₃O₄ (c)-(f)

表2 不同催化剂在香草醛 HDO 反应中的转化率和选择性

Table 2 Catalystic conversions and selectivities of different catalysts in the HDO of	vanillin
---	----------

	Conversion /%	Selectivity /%		
Catalyst		MMP	HMP	
-	0.0	0.0	0.0	
M-Co ₃ O ₄	15.7	3.1	0.0	
1% Ru/M-Co ₃ O ₄	51.8	34.7	5.5	
1% Ir/M-Co ₃ O ₄	100.0	>99.0	0.0	
1% Ir/ γ -Al ₂ O ₃	68.8	31.4	24.2	
1% Ir/TiO ₂	16.7	12.4	3.2	
1% Ir/M-ZnO	6.3	1.1	4.8	
1% Ir/Co-NP	92.7	21.9	23.0	
1% Ir/M-Co ₃ O ₄ ^a	98.2	71.4	12.3	

Reaction conditions: 1 mmol Sub., 10 mg catalyst, 20 mL toluene, 1.0 MPa H₂, T = 180 °C, t = 12 h

a: 5 mg catalyst

量对此反应也有一定的影响.因此,以10 mg 1% Ir/ M-Co₃O₄作为反应催化剂是最佳的选择.

鉴于以上实验结果, 推测产物的选择性受反应

温度和时间的影响.随着反应温度的升高,催化剂 活性和目标产物选择性均升高(图6).140℃的温度 不能使C-O键完全断裂生成MMP,并且会产生大



28



量副产物香草醇(35.2% HMP), 当提高反应温度为 160 ℃时, 底物的转化率急剧增加(99%), MMP的选 择性也大幅度提升(75.3%), HMP则降至20.2%. 当 升高温度至180 ℃时, MMP的选择性也达到99.0%, 且无副产物HMP生成. 其次, 反应时间也是影响产 物选择性的一个重要因素, 如图7所示, 在反应为8 和10 h时, 其反应活性没有降低(100%), 但 MMP的 选择性由12 h的99%分别降低到82.3%和90.1%, 同 时产生加氢产物HMP. 考虑到经济和能源消耗问题, 综合以上实验数据, 以180 ℃, 12 h作为香草醛 HDO 的最佳条件.

不同溶剂对Ir/M-Co₃O₄催化香草醛HDO的影响见表3.在乙醇和四氢呋喃(THF)中获得较低的选择性,并检测出副产物HMP.MMP选择性相对较低

的原因可能由于溶剂的Lewis碱性与Ir/M-Co₃O₄表面有很强的相互作用,降低了对C-O键的氢解活性^[40].值得注意的是,该催化体系在非极性溶剂如





环己烷和甲苯中具有较高的选择性(>86.5%),不同 于前述两种溶剂,烷烃和甲苯没有Lewis碱性,因此 在这类溶剂中,不存在与Ir/M-Co₃O₄的强相互作用; 而且甲苯和环己烷是一种不会提供氢源的溶剂,从 而避免了在芳环中过渡加氢.这些特点使得甲苯和 环己烷在Ir/M-Co₃O₄催化氢解香草醛中可以作为一 种优良的溶剂.

固定Ir/M-Co₃O₄为催化剂,催化不同取代基的芳 香醛加氢脱氧制备对应芳香烃的实验,结果如表4 所示.在此体系中,底物的转化率(>87.5%)和产物的

Table 3 Effect of solvent on hydrodeoxidation of vanillin						
Catalyst	Salaant	Conversion /%	Selectivity /%			
Catalyst	Solvent		MMP	HMP		
1% Ir/M-Co ₃ O ₄	THF	98.3	52.1	44.3		
1% Ir/M-Co ₃ O ₄	toluene	100.0	>99.0	0.0		
1% Ir/M-Co ₃ O ₄	<i>c</i> -hexane	100.0	86.5	12.2		
1% Ir/M-Co ₃ O ₄	EtOH	100.0	37.6	60.2		

表3 溶剂对香草醛加氢脱氧的影响

Reaction conditions: 1 mmol Sub., 10 mg catalyst, 1.0 MPa $\rm H_2, T$ = 180 $^\circ\!\! C, t$ = 12 h

表4 1% Ir/M-Co₃O₄催化芳香醛加氢脱氧



Table 4 Hydrodeoxidation of aldehydes with 1% Ir/M-Co₃O₄ catalyst systems

a: Reaction conditions: 1 mmol Sub., 10 mg catalyst, 20 mL toluene, 1.0 MPa H_2 , T = 180 °C, t = 12 h.

b: t=15 h; other conditions are the same as footnote a.

选择性(>69.7%)都相对较高.以丁香醛(Entry 1)为底物的时候,底物的转化率可以达到100%,选择性也有90.3%.在对硝基苯甲醛(Entry 2)和水杨醛(Entry 3)的反应中,底物的转化率能够达到87.5%,产物的选择性也保持在69.7%以上.其次,还做了对甲氧基苯甲醛(Entry 4)和对乙氧基苯甲醛(Entry 5)加氢脱氧的实验,HDO效果显著.上述实验数据表明该催化剂在其他芳香醛的加氢脱氧反应中也表现出了较好的催化活性,产物皆为其对应的芳香烃,证实了催化剂在芳香醛的HDO反应中,具有较好的普适性.

以反应时间作为参照来推测反应路径,结果见 图8.可以看出,香草醛转化率和MMP的选择性在 反应过程中逐渐增加.值得注意的是,HMP的产量 在反应前2h内急剧增加达到20%,之后便会逐渐降 低,表明HMP是氢解反应的中间体.因此,推测香 草醛首先醛基被还原为羟基,生成HMP,然后在催 化剂和H₂的共同作用下,加氢脱氧生成MMP.

2.3 催化剂稳定性评价

以香草醛加氢脱氧制备MMP为考察对象,在 相同反应条件下对1% Ir/M-Co₃O₄催化剂重复使用





性能进行测试, 在反应结束之后, 滤出催化剂, 使用 无水乙醇洗涤离心3次, 60 ℃真空干燥4h, 进入下 一次循环. 结果如图9所示. 催化剂在反应中重复 3次后, 催化剂的活性和选择性都没有发生较大变 化, 但是在第4次的实验中, MMP的选择性降低到 56.3%, 催化剂的活性略微降低(93.5%). 为了探究催



30

⁸⁰ finition and a second se

Fig.9 Number of cycles of catalyst

化剂活性降低的原因,对进行4次循环的催化剂进行了XPS表征测定,结果如图10.通过与之前新鲜





催化剂的XPS光谱图(图3)进行对比,发现在Ir4f的 能谱中,出现61.9和65.9 eV的双峰,归属于Ir⁴⁺,说 明在催化剂的循环实验中,部分Ir⁰会被氧化为Ir⁴⁺, 降低了催化剂的活性.对活性降低的催化剂进行了 煅烧和还原处理,并用于第5次的循环实验中,发现 催化剂的活性得到恢复,香草醛的转化率重新达到 100%,MMP的选择性也可以达到99%以上.

3 结论

通过浸渍法制备了高选择性和高活性的1% Ir/

M-Co₃O₄催化剂,考察了其催化香草醛 HDO 的工艺 条件.结果表明,在催化剂用量10 mg、氢气分压1.0 MPa、反应温度180 ℃、反应时间12 h条件下,香草 醛的转化率达到100%,产物 MMP 的选择性达99% 以上,加氢脱氧效果显著.除此之外,验证了催化剂 的普适性和稳定性, Ir/M-Co₃O₄在经过4次回收后, 活性有所降低,通过 XPS 表征显示 Ir 纳米颗粒被氧 化为 Ir⁴⁺,对其进行焙烧、还原处理后,催化剂的活 性又得到了恢复,证实了 Ir/M-Co₃O₄是一种潜在的 加氢脱氧催化剂.

参考文献:

[1] a. Zhang F M, Zheng S, Xiao Q, et al. Synergetic catalysis of palladium nanoparticles encaged within aminefunctionalized UiO-66 in the hydrodeoxygenation of vanillin in water[J]. Green Chem, 2016, 18(9): 2900– 2908.

b. Fang Dong-xu(房东旭), Liu Zhi-xi(刘智煬), Jiang Zhi (江治).Microwave catalysis for energy and environment: A review(能源与环境应用中的微波催化研究进展)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2022, **36**(5): 456–466. c. Tang Cheng(唐成), Li Shuang-ming(李双明), Yu Sansan(于三三). Research progress of solid catalysts for catalytic conversion of glycerol to lactic acid(固体催化剂用于 甘油催化转化制备乳酸研究进展)[J]. *J Mol Catal* (*China*)(分子催化), 2022, **36**(4): 398–411.

- [2] Sutton A D, Waldie F D, Wu R L, et al. The hydrodeoxygenation of bioderived furans into alkanes[J]. Nat Chem, 2013, 5: 428-432.
- [3] Feng J F, Yang Z Z, Hse C, et al. In situ catalytic hydrogenation of model compounds and biomass-derived phenolic compounds for bio-oil upgrading[J]. Renew Energy, 2017, 105: 140–148.
- [4] Kim H, Baek S, Won W. Integrative technical, economic and environmental sustainability analysis for the development process of biomass-derived 2,5-furandicarboxylic acid[J]. *Renew Sust Energ Rev*, 2022, 157: 112059.
- [5] Lee H, Kim Y M, Lee I G, et al. Recent advances in the catalytic hydrodeoxygenation of bio-oil[J]. Korean J Chem Eng, 2016, 33: 3299–3315.
- [6] Kubička D, Kikhtyanin O. Opportunities for zeolites in biomass upgrading-lessons from the refining and petrochemical industry[J]. *Catal Today*, 2015, 243: 10– 22.

- [7] Pstrowska K, Walendziewski J, Luzny R, et al. Hydroprocessing of rapeseed pyrolysis bio-oil over NiMo/Al₂O₃ catalyst[J]. Catal Today, 2014, 223: 54–65.
- [8] Shafaghat H, Rezaei P S, Daud W M. Catalytic hydrodeoxygenation of simulated phenolic bio-oil to cycloalkanes and aromatic hydrocarbons over bifunctional metal/acid catalysts of Ni/HBeta, Fe/HBeta and NiFe/HBeta[J]. J Ind Eng Chem, 2016, 35: 268–276.
- [9] Wang H L, Ben H X, Ruan H, et al. Effects of lignin structure on hydrodeoxygenation reactivity of pine wood lignin to valuable chemicals[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2017, 5(2): 1824–1830.
- [10] Jiang W, Cao J P, Yang Z, et al. Hydrodeoxygenation of lignin and its model compounds to hydrocarbon fuels over a bifunctional Ga-doped HZSM-5 supported metal Ru catalyst[J]. Appl Catal A-Gen, 2022, 633: 118516.
- [11] Wang X C, Wu P X, Wang Z Q, et al. Chlorinemodified Ru/TiO₂ catalyst for selective guaiacol hydrodeoxygenation[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2021, 9(8): 3083-3094.
- [12] a. Chen T Q, Kwon O, Huang R J, *et al.* WO_x promoted nickel catalyst for hydrodeoxygenation of *m*-cresol[J]. *J Catal*, 2021, **400**: 294–300.

b. Cheng Qi(程琪), Nie Xiao-wa(聂小娃), Guo Xin-wen (郭新闻). Density functional theory study of the effect of Ru doping on the hydrodeoxygenation of phenolic compounds over Fe catalyst (Ru 掺杂对Fe 催化剂上酚类化 合物加氢脱氧影响的密度泛函理论研究)[J]. J Mol Catal(China)(分子催化), 2022, **36**(2): 145–161.

c. Li Zhi-qin(李志勤), Ren Xiao-xiong(任枭雄), Wang Yuan-zhe(王元哲), *et al.* Catalytic performance of UIO-66 pyrolysis ZrO₂ supported CoMoS for hydrodeoxygenation of 4-Methylphenol(UIO-66 热解ZrO₂ 负载 CoMoS 对 4-甲 基酚的加氢脱氧性能)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催 化), 2022, **36**(1): 42–50.

d. Zhang Ze-shi(张泽石), Nie Xiao-wa(聂小娃), Guo Xin-wen(郭新闻), et al. A theoretical study on hydrodeoxygenation of guaiacol over Pd-doped Fe catalyst (Pd掺杂 Fe 催化剂上愈创木酚加氢脱氧理论研究)[J]. J Mol Catal(China)(分子催化), 2021, **35**(4): 299–318.

- [13] Yue X K, Zhang L H, Sun L X, et al. Highly efficient hydrodeoxygenation of lignin-derivatives over Ni-based catalyst [J]. Appl Catal B, 2021, 293: 120243.
- [14] Zhao C, Kou Y, Lomonidou A A, et al. Highly selective catalytic conversion of phenolic bio-oil to alkanes[J]. Angew Chem Int Ed, 2009, 121(22): 4047–4050.
- [15] Hua M L, Song J L, Xie C, et al. Ru/hydroxyapatite as a

dual-functional catalyst for efficient transfer hydrogenolytic cleavage of aromatic ether bonds without additional bases[J]. *Green Chem*, 2019, **21**(18): 5073–5079.

- [16] Park C W, Kim J W, Kim H U, et al. Bimetallic Ni-Re catalysts for the efficient hydrodeoxygenation of biomassderived phenols[J]. Int J Energy Res, 2021, 45(11): 16349–16361.
- [17] Zheng Y Y, He P S, Fang Y X, et al. Hollow mesoporous silica supported PtIr bimetal catalysts for selective hydrogenation of phenol: Significant promotion effect of iridium[J]. RSC Adv, 2017, 7(50): 31582-31587.
- [18] Qu L, Jiang X, Zhang Z H, et al. A review of hydrodeoxygenation of bio-oil: Model compounds, catalysts, and equipment[J]. Green Chem, 2021, 23(23): 9348–9376.
- [19] Li X X, Zhang B, Pan X L, et al. One-pot conversion of lignin into naphthenes catalyzed by a heterogeneous rhenium oxide-modified iridium compound[J]. ChemSusChem, 2020, 13(17): 4409–4419.
- [20] Fache M, Boutevin B, Caillol S. Vanillin production from lignin and its use as a renewable chemical [J]. ACS Sustain Chem Eng, 2016, 4(1): 35–46.
- [21] Maruscal R, Mairreles-torres P, Ojeda M, et al. Furfural: A renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels[J]. Energy Environ Sci, 2016, 9(4): 1144–1189.
- [22] Harvey B G, Guenthner A J, Meylemans H A, et al. Renewable thermosetting resins and thermoplastics from vanillin[J]. Green Chem, 2015, 17(2): 1249–1258.
- [23] Hao P X, Schwartz D K, Will Medlin J. Effect of surface hydrophobicity of Pd/Al₂O₃ on vanillin hydrodeoxygenation in a water/oil system[J]. ACS Catal, 2018, 8(12): 11165-11173.
- [24] Li Z J, Lu X W, Sun W W, et al. One-step synthesis of single palladium atoms in WO_{2.72} with high efficiency in chemoselective hydrodeoxygenation of vanillin[J]. Appl Catal B, 2021, 298: 120535.
- [25] Li C L, Zhang M X, Li H, et al. Renewable tar-derived Pd@biocarbon for mild and efficient selectively hydrodeoxygenation of vanillin[J]. Energy Fuels, 2021, 35(5): 4169–4181.
- [26] Lu X W, Zhang M Y, Leng L P, et al. Rational design of palladium single-atoms and clusters supported on silicoaluminophosphate-31 by a photochemical route for chemoselective hydrodeoxygenation of vanillin[J]. Nano Res, 2021, 14: 4347–4355.
- [27] Kayalvizhi J, Pandurangan A. Hydrodeoxygenation of vanillin using palladium on mesoporous KIT-6 in vapour

phase reactor [J]. Mol Catal, 2017, 436: 67–77.

- [28] Wang P, Zhao J, Li X B, et al. Assembly of ZIF nanostructures around free Pt nanoparticles: Efficient sizeselective catalysts for hydrogenation of alkenes under mild conditions[J]. ChemComm, 2013, 49(32): 3330–3332.
- [29] Huang Gang(黄刚), Chen Yu-zhen(陈玉贞), Yu Hai-long (玉海龙). Metal-organic frameworks for catalysis(金属 有机骨架材料在催化中的应用)[J]. Acta Chim Sinica (China)(化学学报), 2016, 74(2): 113–129.
- [30] Wang Q, Astruc D. State of the art and prospects in metal-organic framework (MOF)-based and MOF-derived nanocatalysis [J]. Chem Rev, 2020, 120(2): 1438-1511.
- [31] Xiang N, Bai Y R, Li Q Y, et al. ZIF-67-derived hierarchical hollow Co₃O₄@CoMn₂O₄ nanocages for efficient catalytic oxidation of formaldehyde at low temperature[J]. Mol Catal, 2022, 528: 112519.
- [32] Qin L, Xu Z H, Zheng Y L, *et al.* Confined transformation of organometal-encapsulated MOFs into spinel CoFe₂O₄/ C nanocubes for low-temperature catalytic oxidation[J]. *Adv Funct Mat*, 2020, **30**(14): 1910257.
- [33] Zhao J H, Tang Z C, Dong F, *et al.* Controlled porous hollow Co₃O₄ polyhedral nanocages derived from metal-organic frameworks (MOFs) for toluene catalytic oxidation
 [J]. *Mol Catal*, 2019, **463**: 77–86.
- [34] Dou S S, Zhou S Q, Huang H X, et al. MOF-derived electron-transfer enhanced homogeneous PdO-rich Co₃O₄ as a highly efficient bifunctional catalyst for sodium borohydride hydrolysis and 4-Nitrophenol reduction[J].

Chem Eur J, 2020, 26(70): 16923-16931.

- [35] Liu X L, Wang J, Zeng J L, *et al.* Catalytic oxidation of toluene over a porous Co₃O₄-supported ruthenium catalyst
 [J]. *RSC Adv*, 2015, 5(64): 52066–52071.
- [36] Wu Z X, Deng J G, Liu Y X, et al. Three-dimensionally ordered mesoporous Co₃O₄-supported Au-Pd alloy nanoparticles: High-performance catalysts for methane combustion[J]. J Catal, 2015, 332: 13-24.
- [37] Hu Xiao-bo(胡晓波), Shi Jing(石 晶), Zhang Qiao-chu(张 翘楚), et al. Effects of precipitation ways on direct decomposition of N₂O over Co₃O₄ catalyst prepared by precipitation method(沉淀方式对沉淀法制备 Co₃O₄ 催化N₂O 直接分解性能的影响)[J]. Ind Catal(China)(工业催 化), 2016, 24(1): 41-46.
- [38] Ma A, Baek S Y, Seo J H, et al. Photodeposition of Pt nanoparticles on Co₃O₄ nanocubes for detection of acetone at part-per-billion levels[J]. ACS Appl Nano Mater, 2021, 4(3): 2752–2759.
- [39] Wang W Q, Xi S M, Shao Y L, et al. Sub-nanometersized iridium species decorated on mesoporous Co₃O₄ for electrocatalytic oxygen evolution[J]. ChemElectroChem, 2019, 6(6): 1846–1852.
- [40] Cao Z W, Engelhardt J, Dierks M, et al. Catalysis meets nonthermal separation for the production of (Alkyl) phenols and hydrocarbons from pyrolysis oil[J]. Angew Chem Int Ed, 2017, 56(9): 2334–2339.

Highly Dispersed Iridium Nanoparticles Supported on Co₃O₄ as an Efficient Catalyst for Hydrodeoxygenation of Vanillin

DING Chuang-chi, MENG Sen, LIU Bin, DU Quan-chao, REN Chuan-qing, JI Jian-wei^{*} (College of Chemical & Environment Science, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723000, China)

Abstract: The Ir/M-Co₃O₄ catalyst with high activity was prepared by using two-dimensional metal-organic framework Co₃O₄ as a support. The catalysts were characterized by X-ray powder diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), transmission electron microscopy (TEM), inductively coupled plasma emission spectrometer (ICP-OES) and N₂ physical adsorption/desorption and the effects of catalysts, temperature, time, solvent and other factors on the hydrodeoxygenation reaction of vanillin were studied. The results showed that the Ir/M-Co₃O₄ catalyst has good universality and stability, and exhibits high activity and selectivity in the reaction of vanillin hydrodeoxygenation to 4-methyl guaiacol (MMP), with the conversion of vanillin reaching 100% and the selectivity for MMP of more than 99%.

Key words: Ir/M-Co₃O₄; vanillin; hydrodeoxygenation; 4-methylguaiacol