

基于 MOF 骨架 Fe-W 碳化物 用于硝基芳烃选择性加氢的研究

裴慧霞¹, 高睿杰², 潘伦^{2*}, 牛洪岭², 邹吉军², 张香文^{2*}

(1. 山西潞安煤基合成油有限公司, 山西 长治 046103;

2. 天津大学化工学院, 先进燃料与化学推进剂教育部重点实验室, 天津 300072)

摘要: 基于金属-有机骨架材料(MOF)制备了一类新型双金属碳化物催化剂。将磷钨酸(PTA)包覆在铁-MOF中,通过惰性气氛高温焙烧得到了双金属碳化物,并研究了其催化加氢性能。其中,900℃高温焙烧得到的Fe₆W₆C晶体在加氢反应中起到了关键的作用。PTA@MOF-900表现出很高的硝基芳烃和苯乙炔的加氢活性(>86%),且其加氢选择性接近100%,对于不同反应底物均具有较好的普适性。该催化剂循环使用5次,催化活性仍能维持在70%左右。

关键词: 非均相催化; 硝基芳烃加氢; MOF; 金属碳化物

中图分类号: O63

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)08-0109-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.08.025

MOF based Fe-W carbide for selective hydrogenation of nitro-aromatics

PEI Hui-xia¹, GAO Rui-jie², PAN Lun^{2*}, NIU Hong-ling², ZOU Ji-Jun², ZHANG Xiang-wen^{2*}

(1. Shanxi LU'AN Coal To Liquid Co., Ltd., Changzhi 046103, China;

2. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: A novel kind of bimetal carbide catalyst is fabricated on the base of metal-organic framework (MOF) materials. Phosphotungstic acid (PTA) is clad by Fe-MOF, and is then calcined at high temperature inert atmosphere to form bimetal carbide. The catalytic hydrogenation performance of the prepared bimetal carbide is studied. In which, the Fe₆W₆C crystal obtained at high-temperature (900°C) calcination plays a key role in the hydrogenation reaction of nitro-aromatics. Importantly, PTA@MOF-900 exhibits very high activity (>86%) nearly 100% hydrogenation selectivity in hydrogenation of nitro-aromatics and phenylacetylene, and is well suitable for different reaction substrates. The catalytic activity of this catalyst can maintain 70% after 5 times of circle uses.

Key words: heterocatalysis; hydrogenation of nitro-aromatics; MOF; metallic carbide

在石油炼制和加工中,催化加氢是最重要的手段之一^[1],而在众多加氢反应中硝基芳烃化合物的加氢反应尤其重要。芳香胺类化合物是重要的中间体和原料^[2],其应用十分广泛,主要用于合成染料、医药等方面。开发高效廉价稳定的加氢催化剂具有重要意义。

通常芳香硝基化合物加氢催化剂主要有贵金属、骨架镍催化剂。贵金属催化剂(Pd、Pt等)活性高,反应条件温和,但其价格昂贵和资源有限,限制了其广泛应用^[3-4]。近期研究发现,过渡金属氧化物、碳化物等在催化加氢过程中表现出较高活性和

选择性^[5]。其中碳化钨等已实现了较多类型底物的催化加氢反应^[6-8]。金属-有机骨架材料(MOF)是近10年来发展的一种配位聚合物,具有三维孔结构、高孔隙率、低密度及拓扑结构多样性等优点^[9-11],是制备金属碳化物的良好前驱体。

MOF作为合成催化剂的前驱体,将磷钨酸(PTA)包覆在Fe-MOF材料中,然后在惰性环境中高温焙烧,得到碳包覆的双金属碳化物,并将其应用在硝基芳烃化合物或乙炔基苯选择性加氢反应中。该催化剂在硝基苯化合物的加氢反应中活性很高,选择性为100%,且稳定性好。

收稿日期: 2017-02-24

基金项目: 天津市自然科学基金(16JQJNC05200)

作者简介: 裴慧霞(1980-),女,硕士,工程师,研究方向为煤化工,peihuixia145@163.com;潘伦(1986-),男,博士,讲师,研究方向为高密度新型燃料,通讯联系人,022-27892340,panlun76@tju.edu.cn;张香文(1964-),男,博士,教授,研究方向为高能燃料化学研究,通讯联系人,022-27892340,zhangxiangwen@tju.edu.cn。

1 实验部分

1.1 实验试剂

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、均苯三甲酸、 N,N -二甲基甲酰胺、PTA、四氢呋喃,均为分析纯,天津光复试剂公司生产;硝基苯及其衍生物、苯乙炔等,阿拉丁试剂公司生产;高纯水,实验室自制。

1.2 催化剂制备

铁基 MOF 的制备:称取 2.02 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 0.735 g 均苯三甲酸,加入至 25 mL 去离子水中,常温下搅拌 2 h。将上述溶液置于水热反应釜中 160℃ 下反应 12 h;之后离心,得到沉淀。将沉淀分散于适量 N,N -二甲基甲酰胺溶液中,在 70℃ 中加热并充分搅拌 4 h,然后离心分离;将获得的沉淀分别用乙醇和去离子水洗涤,并于 150℃ 烘箱中烘干。

铁基 MOF 包覆 PTA(PTA@MOF)的制备:合成方法和铁基 MOF 的制备方法基本一致,只是在起始原料中加入 0、0.91、1.82、2.73、3.64 g PTA。

碳化物的制备:将制备的 MOF 或 PTA@MOF 研磨成粉末,取适量置于方舟中,将方舟放入管式气氛炉中,在惰性气体 N_2 保护下,以 5℃/min 升至一定温度(500、700、900℃),焙烧 2 h,得到催化剂。PTA@MOF 在 900℃, N_2 下焙烧 2 h,则命名此催化剂为 PTA@MOF-900,其他催化剂命名方式以此类推。

1.3 催化剂表征

样品结构在 D/max-2500 型 X 射线衍射仪(XRD,日本理学公司生产)上进行表征;样品形貌用 NanoSem 430 型扫描电子显微镜(SEM)测试,加速电压为 5~30 kV;样品的 TEM 分析在日本理学公司生产的 D/max-2500 透射电镜(TEM)上进行,加速电压为 200 kV; N_2 物理吸附/脱附采用 Quantachrome AUTOSORB-1 型全自动物理吸附仪测定;Brunauer-Emmett-Teller(BET)方法用于计算比表面积;催化加氢测试均在 Parr 间歇式高压反应釜内进行。

1.4 催化加氢反应

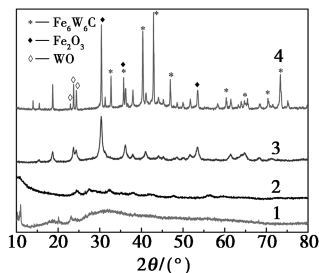
四氢呋喃和水按体积比 1:1 共 20 mL 作为反应溶剂,在其中加入一定量的催化剂,然后将 1.5 mmol 硝基芳烃加入到反应釜中,密封。通过分别 3 次冲入 4 MPa 的 N_2 将高压反应釜中的空气置换出来,待升至反应所需温度后,通入 H_2 至反应所需压力,调节机械搅拌至所需转速,开始实验。每隔

一定时间通过取样口进行取样,所取样品采用色谱或质谱分析。待反应至合适的时间后停止反应。然后将催化剂从产品中经过滤分离出来,用乙醇充分洗涤分离 3 次,放入真空干燥箱中烘干,用于催化剂循环使用实验。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征结果

MOF 及焙烧催化剂的 XRD 谱图如图 1 所示。由图 1 可以看出,PTA@MOF 以及在 500℃ 下焙烧的催化剂的 XRD 衍射峰非常宽,证明焙烧后的样品没有完整的晶体结构或晶粒粒径很小。而在 700℃ 焙烧的 PTA@MOF 表现出尖锐的衍射峰,与标准谱图 WO_3 (JCPDS 32-1395) 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS 25-1402) 吻合,说明该催化剂主要成分为 WO_3 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$;PTA@MOF 经 900℃ 高温焙烧后形成新物相 $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}$ (JCPDS 23-1127),此外依然存在少量 WO_3 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。新物相的形成会在晶体中引入适量缺陷,有利于催化加氢反应。



1—PTA@MOF;2—PTA@MOF-500;3—PTA@MOF-700;
4—PTA@MOF-900

图 1 PTA@MOF 高温焙烧前后的 XRD 谱图

PTA@MOF 和高温焙烧后催化剂的 SEM 和 TEM 图如图 2 所示。由图 2 可以看出,PTA@MOF 的颗粒是比较规则的菱形或多边形,颗粒大小为 200 nm 左右,且没有明显的晶格条纹;经高温焙烧分解后,颗粒尺寸明显小于焙烧前,且随着焙烧温度的升高先变小再增大。这是由于 500℃ 焙烧会造成 MOF 骨架坍塌,颗粒尺寸变小;随着温度升至 700℃,出现 WO_3 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶相,颗粒尺寸开始增大;900℃ 高温会形成新相 $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}$,并发生团聚,因此颗粒粒径增大。从 HR-TEM 电镜中可看到,新相双金属碳化物 $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}$ 的晶格条纹($d=0.27\text{ nm}$)^[12],这和 XRD 分析结果一致。

样品的 N_2 物理吸附/脱附测试结果如图 3 所示。由图 3 可以看出,PTA@MOF、PTA@MOF-500、

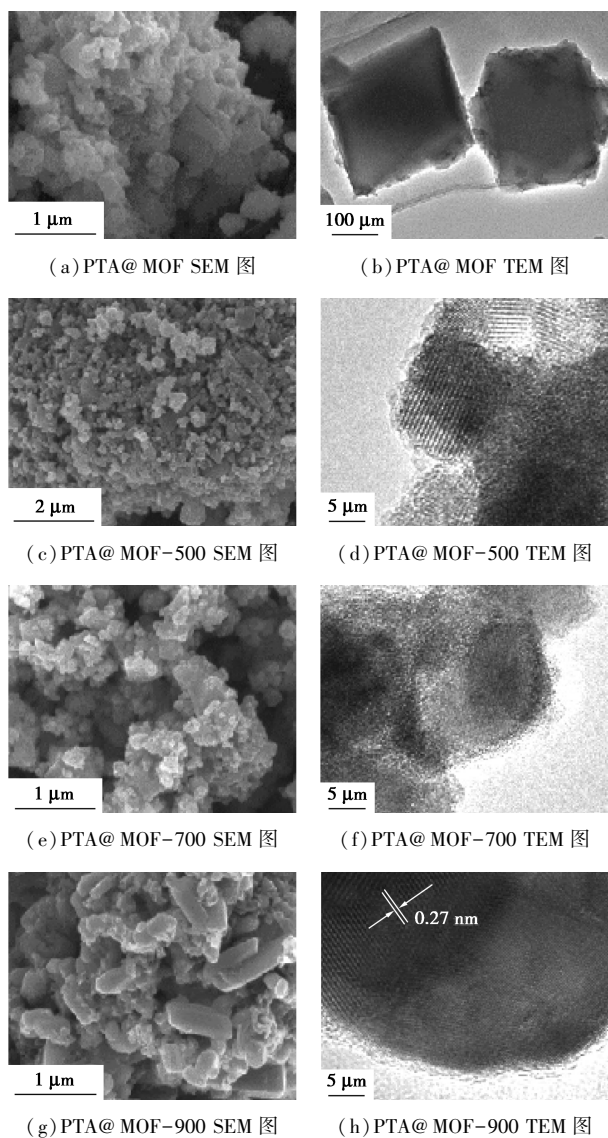
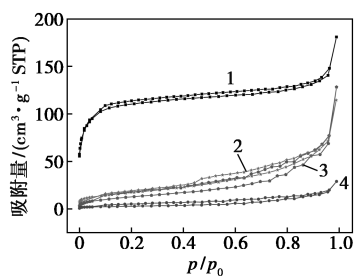


图2 PTA@MOF 高温焙烧前后的 SEM 和 TEM 图



1—PTA@MOF; 2—PTA@MOF-500; 3—PTA@MOF-700;
4—PTA@MOF-900

图3 N₂ 吸附/脱附等温曲线

PTA@MOF-700 和 PTA@MOF-900 的比表面积分别为 341.0、62.3、47.9 m²/g 和 10.6 m²/g。PTA@MOF 材料具有很高的比表面积,高温分解很大程度上造成了 MOF 的骨架坍塌^[13],导致比表面积急剧下降,尤其 900℃ 高温造成颗粒的进一步团聚,这与

SEM、TEM 表征结果一致。虽然焙烧过程未能保持 MOF 孔结构,但 MOF 材料提供了 C 源和 Fe 源,通过与 W 源的结合获得了双金属碳化物催化剂。

2.2 催化剂的加氢活性

对所合成 MOF 及焙烧后的催化剂进行硝基苯化合物的催化加氢反应测试,结果如表 1 所示。由表 1 可以看出,使用 MOF-500 催化剂,反应 10 h 硝基苯的转化率为 9%,升高焙烧温度后其加氢活性有一定提高(如 MOF-900 的转化率为 12%),但活性仍然很低。

表 1 硝基苯催化加氢制苯胺催化活性















编号	$m(\text{PTA})/\text{g}$	焙烧温度和时间/(℃, h)	转化率/%
1	—	500, 2	9
2	—	700, 2	10
3	—	900, 2	12
4	—	—	8
5	2.73	—	12
6	2.73	500, 2	13
7	2.73	700, 2	18
8	0.91	900, 2	27
9	1.82	900, 2	50
10	2.73	900, 2	70
11	3.74	900, 2	71

对于 PTA@MOF,反应 10 h 的转化率为 12%;500℃ 焙烧后转化率为 13%;700℃ 焙烧后转化率为 18%;随着焙烧温度继续升高,活性有明显提高,PTA@MOF-900 作催化剂时,硝基苯转化率达到 70%。这说明高温焙烧形成的新物相 Fe₆W₆C 在催化加氢反应中发挥了重要作用。

随后考察了磷钨酸加入量对加氢活性的影响,当磷钨酸添加量少于 2.73 g 时,硝基苯的转化率随加入量增加而增大,但均低于 70%;加入量为 2.73 g 时,转化率为 70%;继续增加磷钨酸量,催化剂的活性不再明显升高。

几种带取代基(羧酸、甲基、羟基、醛基和卤代)的硝基芳烃化合物的催化加氢活性如表 2 所示。PTA@MOF-900 对带有取代基的硝基芳烃同样具有很好的催化加氢选择性,催化加氢反应过程中没有表现出脱卤、脱羟基或甲基的反应,且对醛基和羧基没有表现出还原活性。在反应温度为 150℃ 和反应时间为 12~15 h 内,各取代硝基芳烃化合物的转化率都达到了 86% 以上,且选择性为 100%。

表 2 PTA@MOF-900 对硝基芳烃取代底物的加氢活性

底物	产物	反应条件	转化率/%	选择性/%
		150°C, 12 h	98	100
		150°C, 14 h	95	100
		150°C, 15 h	98	100
		150°C, 14 h	92.3	100
		150°C, 14 h	86	100
		120°C, 10 h	99	95
		150°C, 8 h	98	74

另外,PTA@MOF-900 在苯乙炔的加氢反应中也表现出较好活性和选择性,如表 2 所示。当反应温度为 120°C 时,反应转化率为 99%,选择性为 95%;温度升至 150°C 时,催化活性有所提高,而选择性有所降低,但仍然维持在 74%。

随后,对 PTA@MOF-900 加氢催化剂进行了稳定性考核,结果如表 3 所示。由表 3 可以看出,PTA@MOF-900 在循环利用实验中表现出非常好的稳定性,催化剂被重复进行 5 次反应后,活性损失少于 10% (不考虑分离过程中的催化剂损失)。因此,该双金属碳化物加氢催化剂不仅表现出优异的活性和选择性,同时也具备较好的稳定性和循环使用性能。

表 3 PTA@MOF-900 催化硝基苯加氢循环实验

循环次数	1	2	3	4	5
转化率/%	82.2	75.3	72.8	73.5	74.5

3 结论

以包覆 PTA 的铁基 MOF 为前驱体,在惰性环境中 900°C 焙烧得到 Fe₆W₆C 双金属碳化物,其在硝基苯加氢反应中表现出了很高的催化活性和选择性。并且 PTA@MOF-900 加氢催化剂具有普适性,可用于带取代基(羧酸、甲基、羟基、醛基和卤代)硝基芳烃的高选择性催化还原反应,也对苯乙炔加氢制苯乙烯表现出很好的选择性。同时,该催化剂可多次重复使用,具有较好的稳定性。

参考文献

- [1] Kyriakou G, Boucher M B, Jewell A D, *et al.* Isolated metal atom geometries as a strategy for selective heterogeneous hydrogenations [J]. *Science*, 2012, 335 (6073) : 1209-1212.
- [2] Kadam H K, Tilve S G. Advancement in methodologies for reduction of nitroarenes [J]. *RSC Advances*, 2015, 5 (101) : 83391-83407
- [3] 段爱国, 万国斌, 赵震. 柴油催化加氢脱芳研究进展 [J]. *现代化工*, 2005, 25 (3) : 14-18.
- [4] 艾军, 李丽, 金环年. 费托合成轻油加氢精制的研究 [J]. *现代化工*, 2016, 4: 144-145.
- [5] Lu Q, Chen C J, Luc W, *et al.* Ordered mesoporous metal carbides with enhanced anisole hydrodeoxygenation selectivity [J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6 (6) : 3506-3514.
- [6] Song J, Huang Z F, Pan L, *et al.* Oxygen-deficient tungsten oxide as versatile and efficient hydrogenation catalyst [J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5 (11) : 6594-6599.
- [7] Niu H, Lu J, Song J, *et al.* Iron oxide as catalyst for nitroarenes hydrogenation: The important role of oxygen vacancies [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55 (13) : 8627-8533.
- [8] Lu J, Song J J, Niu H, *et al.* Periodic density functional theory study of ethylene hydrogenation over Co₃O₄ (111) surface: The critical role of oxygen vacancies [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 371: 61-66.
- [9] 李莹, 张红星, 闫柯乐, 等. MOFs 膜的制备方法及其应用研究 [J]. *现代化工*, 2016, 12: 28-32.
- [10] 何仲文, 刘涛, 石尧麒, 等. 金属有机骨架 MIL-101 对焦化蜡油中碱氮的吸附 [J]. *石油化工*, 2016, 45 (9) : 1094-1099.
- [11] 任新宇, 孙天军, 胡江亮, 等. 金属有机骨架材料在吸附分离 CH₄/N₂ 中的研究进展 [J]. *现代化工*, 2015, 35 (1) : 23-27.
- [12] Mercado W, Cuevas J, Castro I, *et al.* Synthesis and characterization of Fe₆W₆C by mechanical alloying [J]. *Hyperfine Interactions*, 2007, 175 (1) : 49-54.
- [13] Huang Z F, Song J, Li K, *et al.* Hollow cobalt-based bimetallic sulfide polyhedral for efficient all-pH-value electrochemical and photocatalytic evolution [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138 (4) : 1359-1365. ■