

MOF 衍生 Rh/ZrO₂@C 催化剂的制备 及氢甲酰化性能研究

田敬浩¹, 魏海生^{1,2}, 王文华^{1,2*}, 陈乐乐¹, 任万忠^{1,2}

(1.烟台大学化学化工学院, 山东 烟台 264005;
2.烟台大学轻烃资源化综合利用协同创新中心, 山东 烟台 264005)

摘要:以 UIO-66 为前驱体, 通过高温惰性气氛下焙烧得到 ZrO₂@C 载体, 采用吸附还原方法制备了 1% Rh/ZrO₂@C 催化剂。通过 X 射线衍射、热重、高分辨透射电镜等对催化剂结构进行分析, 结果表明, 金属 Rh 在载体上高度分散。将所合成的催化剂用于 1-十二烯的氢甲酰化反应, 考察了反应温度和反应压力对催化剂性能的影响。结果表明, 当反应温度为 90℃、反应压力为 4 MPa 时, 催化剂具有较好的催化性能, 1-十二烯转化率为 94.2%, 十三醛选择性达到 98.9%, 且催化剂循环使用 4 次后, 活性无明显下降。

关键词: UIO-66; Rh; 高碳烯烃; 氢甲酰化

中图分类号: TQ203.2

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)05-0119-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.05.026

MOF derived Rh/ZrO₂@C catalyst for hydroformylation of alkenes

TIAN Jing-hao¹, WEI Hai-sheng^{1,2}, WANG Wen-hua^{1,2*}, CHEN Le-le¹, REN Wan-zhong^{1,2}

(1.College of Chemistry & Chemical Engineering, Yantai University, Yantai 264005, China;

2.Shandong Provincial Collaborative Innovation Center for Comprehensive Utilization of Light Hydrocarbon, Yantai University, Yantai 264005, China)

Abstract: ZrO₂@C carrier is obtained by calcining UIO-66 materials under inert atmosphere at high temperature. The 1% Rh/ZrO₂@C catalyst is prepared through adsorption reduction method. XRD, TG and HRTEM measurements are used to characterize the obtained catalysts. The results indicate that metal Rh disperses highly on the carrier. Hydroformylation reaction of 1-dodecene is applied to evaluate the catalytic performance of 1% Rh/ZrO₂@C catalyst. Influences of reaction temperature and pressure on the performance of catalyst are investigated. It is shown that the catalyst exhibits good catalytic performance at 90℃ and 4 MPa, the conversion of 1-dodecene can achieve about 94.2% and the selectivity of tridecyclic aldehyde reaches 98.9%. Moreover, there is no obvious loss in catalytic activity after the catalyst has been reused 4 times.

Key words: UIO-66; Rh; high-carbon olefins; hydroformylation

氢甲酰化反应是烯烃与合成气(CO和H₂)在催化剂作用下生成比原烯烃多一碳原子醛的反应过程, 由此生产的醛、醇及其衍生物被大量用于增塑剂、表面活性剂、医药、香料等领域^[1-2], 全球产量每年约1 000万t^[3]。目前氢甲酰化反应主要采用配体稳定的均相钴或铑催化剂^[4-5], 均相催化剂活性高, 但这类催化剂存在配体稳定性和催化剂回收困难等问题, 尤其当高碳烯烃(C6以上)为反应底物时, 由于产物的沸点高, 必须在高温下才能将产物醛与催化剂分离, 导致均相催化剂因高温而发生降解失活^[6]。另外, 当利用RCH/RP工艺进行高碳烯烃氢甲酰化反应时, 由于高碳烯烃在水中的溶解性较差、传质速率慢, 限制了反应的进行。因此针对高碳烯烃氢甲酰化反应, 开发高效多相催化剂是目前研

究的一个热点方向^[7-10]。

金属有机骨架结构(MOF)是一类由无机金属离子与有机配体自组装形成的新型有机-无机杂化多孔材料, 具有高比表面积、孔径可调等优点, 在催化领域的研究引起人们极大地关注^[11-18]。其中UIO-66是MOFs材料一个重要的分类, 其骨架结构由金属Zr离子与对苯二甲酸相连形成的Zr₆O₄(OH)₄面心立方结构单元构成^[20], 具有高的比表面积和耐压稳定性(达到1 000 MPa)^[19], 广泛应用于催化剂载体研究, 制备的催化剂在许多反应中表现出优异性能。如Cao等^[12]以UIO-66为前驱体制备了Ru/ZrO₂@C催化剂, 在乙酰丙酸加氢制备γ-戊内酯中表现出高的稳定性和活性; Huang等^[13, 16]将Pt纳米团簇限域在UIO-66-NH₂孔道

收稿日期: 2018-08-16; 修回日期: 2019-03-13

基金项目: 国家自然科学基金(21808193)

作者简介: 田敬浩(1994-), 男, 硕士研究生, 研究方向为轻烃的综合利用, tjh221@126.com; 王文华(1963-), 男, 博士, 教授, 研究方向为轻烃的分离和综合利用, 通讯联系人, wenhuawang@126.com。

中,在肉桂醛选择加氢和硝酮合成反应中表现出高的选择性及稳定性;Rösler 等^[17]将双金属纳米粒子包覆于 UIO-66 中,在硝基苯加氢反应中表现出高的活性和尺寸选择性。Sun 等^[18]通过双溶剂浸渍法将 CuPd 双金属纳米团簇限域于 NH₂-UIO-66 孔道中,在 Suzuki 偶联反应中表现出高的活性和稳定性。目前将 Rh 负载于其他 MOF 材料中应用于氢甲酰化反应已有报道,但将 UIO-66 用于高碳烯烃的氢甲酰化反应研究还未见报道。

笔者以 UIO-66 为前驱体,采用惰性气氛下焙烧和吸附还原法制备得到 Rh/ZrO₂@C 催化剂,在高碳烯烃 1-十二烯的氢甲酰化反应中表现出较好活性和选择性,且具有较好的循环稳定性。

1 实验部分

1.1 试剂

氯化锆,质量分数为 98%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产;对苯二甲酸,分析纯,上海麦克林生化科技有限公司生产;*N,N*-二甲基甲酰胺,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;三水合三氯化铈,质量分数为 98%,上海麦克林生化科技有限公司生产;硼氢化钠,质量分数为 98%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产。

1.2 催化剂制备

1.2.1 ZrO₂@C 的合成^[12]

将 1.2 mmol (280 mg) 氯化锆、1.2 mmol (199 mg) 对苯二甲酸溶于 40 mL *N,N*-二甲基甲酰胺中。将混合物超声处理 30 min,并转移至 100 mL 聚四氟衬里的不锈钢高压釜中,120℃ 保持 24 h。离心得到白色粉末,用 *N,N*-二甲基甲酰胺洗涤 3 次,在 80℃ 下真空干燥过夜,得到 UIO-66。所得白色粉末 UIO-66 在 N₂ 气氛下 600℃ 下煅烧 5 h (升温速率 5℃/min),得到黑色粉末,记为 ZrO₂@C。

1.2.2 Rh/ZrO₂@C 的制备

取 0.1 g 合成的 ZrO₂@C 载体分散在 10 mL 蒸馏水中,超声 10 min,搅拌 30 min。加入一定量的 RhCl₃ 水溶液,继续搅拌吸附 2 h,过滤分离,80℃ 真空干燥过夜,最后分散于 10 mL 水溶液中,在 0℃ 用 NaBH₄ 还原得到 Rh/ZrO₂@C 催化剂。

1.3 催化剂表征

XRD 表征采用日本理学公司生产的 D/max 2550 型 X 射线衍射仪,Cu Kα 射线,管电压为 40 kV,管电流为 100 mA,扫描范围 2θ = 5 ~ 80°,扫描速率为 10°/min,步长为 0.01°。

采用美国 FEI 公司生产的 NOVA Nano SEM 450 型扫描电子显微镜对催化剂微观形貌进行分析。样品分析前均经过喷铂处理,加速电压为 15 kV。

采用热重分析仪 (TG, STA 449F5 型,德国 NETZSCH 公司生产)对催化剂进行测试,氮气保护,温度范围为 25 ~ 800℃,升温速率为 10℃/min。

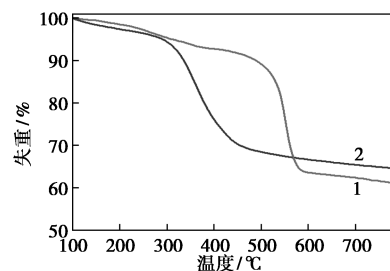
1.4 催化剂性能评价

在 50 mL 不锈钢高压釜中进行烯烃氢甲酰化反应,评价催化剂的催化性能。取 0.05 g 催化剂、2.5 mmol 十二烯和 10 mL 甲苯溶剂置于高压反应釜中,先用合成气置换高压釜内空气 3 次,之后充入合成气至指定压力,放入油浴锅中加热到指定温度打开搅拌。反应时间 4 h,反应后产物在气相色谱仪上进行分析。

2 结果与讨论

2.1 TG 表征

为了获得 ZrO₂@C 载体,首先对前驱体 UIO-66 进行了氮气气氛下热重分析,结果如图 1 所示。由图 1 中曲线 1 可以看出,UIO-66 具有高的热稳定性,在 100 ~ 450℃ 温度区间,UIO-66 失重缓慢,骨架结构仍然能够保持;当温度大于 450℃ 时,失重明显,在 450 ~ 600℃ 范围内 UIO-66 失重为 27%,温度为 600℃ 时失重基本不变。故选取焙烧温度为 600℃,制备得到载体 ZrO₂@C。经高温焙烧后,UIO-66 结构发生坍塌,其中有机配体在高温惰性气氛下分解转变为载体中碳组分。生成的碳组分一方面可以抑制含锆组分纳米粒子的长大,另一方面可有效提高载体的比表面积,有利于催化剂中金属粒子的分散。为了检测载体中碳的含量,在空气气氛下测试了载体 ZrO₂@C 的失重曲线,如图 1 中曲线 2 所示,结果表明载体中碳质量分数约 28%。



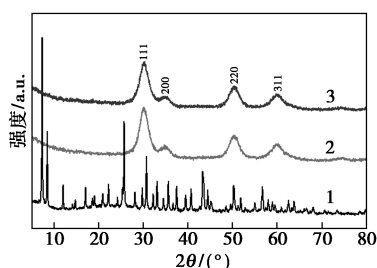
1—UIO-66; 2—ZrO₂@C

图 1 UIO-66 和 ZrO₂@C 的 TG 曲线图

2.2 XRD 表征

UIO-66 及焙烧后催化剂的 XRD 图如图 2 所

示。从图2中可以看出,制备的UIO-66具有明显特征衍射峰^[12]。经高温焙烧后,催化剂在30.3°、35.1°、50.5°及60.0°出现特征衍射峰,分别对应于ZrO₂的(111)、(200)、(220)及(311)晶面。同时,谱图中UIO-66的特征衍射峰消失,表明UIO-66经600℃煅烧后结构坍塌,形成了ZrO₂晶相。另外,从图2中可以看出,高温焙烧后的载体没有结晶态碳的衍射峰,表明载体ZrO₂@C中碳组分以无定型的形式存在,与文献[21]中报道的结果相一致。对制备的1% Rh/ZrO₂@C催化剂进行了XRD表征,衍射峰与载体ZrO₂@C的衍射峰相同,都是ZrO₂的衍射峰,未检测到金属Rh的衍射峰,表明金属Rh在载体表面均匀分布。



1—UIO-66;2—Rh/ZrO₂@C;3—1% Rh/ZrO₂@C

图2 UIO-66及焙烧后催化剂的XRD图

2.3 催化剂的HRTEM表征

1% Rh/ZrO₂@C催化剂的HRTEM照片如图3所示。从图3中可以看出,催化剂具有清晰的晶格条纹,晶格间距为0.29 nm,对应于四方相ZrO₂的(111)晶面间距^[12]。此外,在图3中可以观察到ZrO₂颗粒的周围有明显的无定型碳存在,ZrO₂纳米颗粒嵌入到无定型碳中,形成ZrO₂@C结构。同时,未观察到金属Rh纳米颗粒,表明Rh在载体上高度分散,与XRD结果相一致。

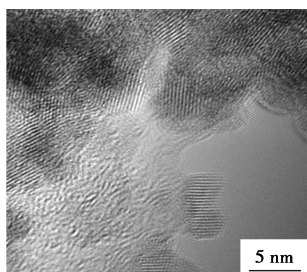


图3 催化剂HRTEM照片

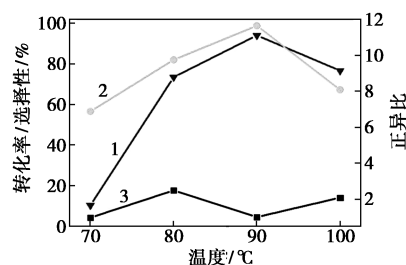
2.4 催化剂性能评价

考察了制备得到的1% Rh/ZrO₂@C催化剂在1-十二烯氢甲酰化反应中催化性能。

2.4.1 反应温度的影响

反应温度对反应的影响如图4所示。由图4可

以看出,随着反应温度的升高,转化率和选择性先逐渐增大,当反应温度为90℃时,转化率和选择性达到最大,分别为94.2%和98.9%,产物十三醛的正异比为1.0;当反应温度高于90℃时,转化率和选择性均明显下降,表明反应温度对催化剂的催化性能影响较大,最佳反应温度为90℃。

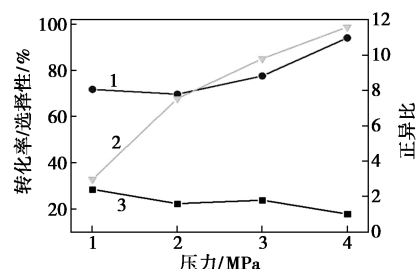


1—转化率;2—选择性;3—正异比

图4 反应温度对反应

2.4.2 反应压力的影响

反应压力对反应的影响如图5所示。由图5可以看出,随着压力的增大,转化率和选择性呈逐渐上升的趋势,产物十三醛的正异比越来越小,当压力为4 MPa时,转化率和选择性分别达到94.2%和98.9%,产物正异比为1.0,压力与转化率和选择性呈现正相关。



1—转化率;2—选择性;3—正异比的影响

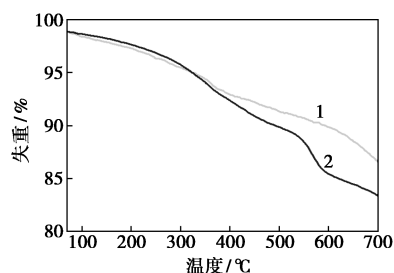
图5 反应压力对反应

2.4.3 催化剂稳定性考察

在90℃、4 MPa下,对催化剂循环性能进行了考察,结果如表1所示,从表1中可以看出,1% Rh/ZrO₂@C催化剂循环使用4次后,活性没有明显降低,但选择性降低明显,主要是生成异构十二烯。为了探究催化剂选择性降低的原因,对循环前后的催化剂进行了TG表征,结果如图6所示,从图6中可以看出,在70~700℃范围内,新鲜催化剂的失重为12.2%,而循环后催化剂的失重为15.6%,通过对比可知,循环后催化剂表面含有3.4%的有机物残留,因此催化剂选择性降低的原因是催化剂的活性中心被残留有机物毒化。

表 1 催化剂循环稳定性实验

循环次数	转化率/%	选择性/%
1	94.2	98.9
2	92.4	99.0
3	80.5	62.8
4	92.5	59.3



1—新鲜催化剂;2—循环后催化剂

图 6 新鲜催化剂和循环后催化剂 TG 测试

3 结论

(1) 以 UIO-66 为前驱体,采用吸附还原方法制备了 1% Rh/ZrO₂@C 催化剂,通过 XRD、HRTEM 等表征表明成功合成了 ZrO₂@C 结构,且金属 Rh 在载体上高度分散。

(2) 考察催化剂在 1-十二烯的氢甲酰化反应的性能,结果表明,在反应温度 90°C、反应压力 4 MPa 下反应 4 h,1-十二烯转化率为 94.2%,十三醛选择性达 98.9%。且催化剂具有较好的循环性能,使用 4 次后,活性没有明显降低,但选择性降低明显,原因是有机物残留导致选择性降低。

参考文献

- [1] Chikkali S H, Vlught J I D V, Reek J N H. Hybrid diphosphorus ligands in rhodium catalysed asymmetric hydroformylation[J]. *ChemInform*, 2014, 262(18): 1-15.
- [2] Bortenschlager M, Mayr M, Nuyken O, et al. Hydroformylation of 1-octene using rhodium-1, 3-R 2-3, 4, 5, 6-tetrahydropyrimidin-2-ylidenes (R=2-Pr, mesityl) [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005, 233(1): 67-71.
- [3] Frank R, Settle D, Borner A. Applied hydroformylation[J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(11): 5675-5732.
- [4] 胡嵩霜, 郑明芳. 铑催化剂在 1-辛烯氢甲酰化反应中的应用[J]. *现代化工*, 2018, 7(38): 172-175.
- [5] Behr A, Obst D, Turkowski B. Isomerizing hydroformylation of trans-4-octene to n-nonanal in multiphase systems; Acceleration effect of propylene carbonate [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005, 226(2): 215-219.
- [6] 贺德华, 马兰, 彭庆蓉. 一种从烯烃和合成气制造醛的方法. 中

国:CN101279900[P]. 2008-04-11.

- [7] Jiang M, Yan L, Ding Y, et al. Ultrastable 3V-PPh₃ polymers supported single Rh sites for fixed-bed hydroformylation of olefins[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2015, s404-405: 211-217.
- [8] 马昱博, 高志贤, 吾满江·艾力. Rh/SiO₂ 催化剂上双环戊二烯氢甲酰化[J]. *工业催化*, 2012, 20(11): 52-56.
- [9] Lang R, Li T, Matsumura D, et al. Hydroformylation of olefins by a rhodium single-atom catalyst with activity comparable to RhCl (PPh₃)₃ [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(52): 16054.
- [10] Li C, Sun K, Wang W, et al. Xantphos doped Rh/POPs-PPh₃ catalyst for highly selective long-chain olefins hydroformylation: Chemical and DFT insights into Rh location and the roles of Xantphos and PPh₃ [J]. *Journal of Catalysis*, 2017, 353: 123-132.
- [11] Lee J Y, Farha O K, Roberts J, et al. Metal-organic framework materials as catalysts [J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38(5): 1450-1459.
- [12] Cao W, Luo W, Ge H, et al. UIO-66 derived Ru/ZrO₂@C as a highly stable catalyst for hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone [J]. *Green Chemistry*, 2017, 19(9): 2201-2211.
- [13] Guo Z, Xiao C, Maligalanes R V, et al. Pt nanoclusters confined within metal-organic framework cavities for chemoselective cinnamaldehyde hydrogenation [J]. *ACS Catalysis*, 2014, 4(5): 1340-1348.
- [14] Hou C, Zhao G, Ji Y, et al. Hydroformylation of alkenes over rhodium supported on the metal-organic framework ZIF-8 [J]. *Nano Research*, 2014, 7(9): 1364-1369.
- [15] 刘倩, 刘伯潭. 新型 Rh-Ni@MOF-5 催化剂催化烯烃氢甲酰化反应的研究 [J]. *现代化工*, 2017, 37(5): 71-75.
- [16] Li X, Zhang B, Tang L, et al. Cooperative multifunctional catalysts for nitrene synthesis: Platinum nanoclusters in amine-functionalized metal-organic frameworks [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 129(51): 16589-16593.
- [17] Rösler C, Dissegna S, Rechac V L, et al. Encapsulation of bimetallic metal nanoparticles into robust zirconium-based metal-organic frameworks; Evaluation of the catalytic potential for size-selective hydrogenation [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2017, 23(15): 3583-3594.
- [18] Sun D, Xu M, Jiang Y, et al. Small-sized bimetallic CuPd nanoclusters encapsulated inside cavity of NH₂-UIO-66 (Zr) with superior performance for light-induced Suzuki coupling reaction [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 2016, 120(35): 1-27.
- [19] Cavka J H, Jakobsen S, Olsbye U, et al. A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(42): 13850-13851.
- [20] Liu S, Yue Z, Liu Y. Mesoporous carbon-ZrO₂ composites prepared using thermolysis of zirconium based metal-organic frameworks and their adsorption properties [J]. *Journal of Porous Materials*, 2015, 22(2): 465-471. ■