

新型 Rh-Ni@MOF-5 催化剂催化 烯烃氢甲酰化反应的研究

刘倩¹, 刘伯潭^{1,2*}

(1. 天津大学化工学院, 天津 300350; 2. 天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457)

摘要:用新型双金属催化剂 Rh-Ni@MOF-5 对不同碳链长度的烯烃氢甲酰化反应进行研究。用直接法合成的 MOF-5 晶体作催化剂载体, 将 Rh、Ni 元素负载在 MOF-5 上合成 Rh-Ni@MOF-5。采用 TG、XRD、SEM、TEM 和 FTIR 等手段对其进行表征, 结果表明, 负载金属后的催化剂拥有规整的立方体结构且热稳定性较强。采用 3 种烯烃的氢甲酰化反应对其催化性能进行评价, 结果表明, Rh-Ni@MOF-5 对烯烃的氢甲酰化反应具有良好的催化作用并且解决了反应后催化剂的分离回收问题。在一定条件下, 其反应转化率均高于 70%。与单金属催化剂 Rh@MOF-5 进行对比发现, 双金属催化剂具有更高的催化活性, 其收率和选择性均较单金属催化剂有明显优势。以 1-己烯氢甲酰化反应为例, 考查了 Rh-Ni@MOF-5 的使用寿命, 结果表明, 多次重复利用后仍能保持稳定的晶体结构和良好的催化性能。

关键词: 氢甲酰化反应; 双金属催化剂; Rh-Ni@MOF-5; MOF-5; 烯烃

中图分类号: TQ203.2; O643.32

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)05-0071-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.05.017

Studies of olefinhydroformylation catalyzed by new-type Rh-Ni@MOF-5 catalyst

LIU Qian¹, LIU Bo-tan^{1,2*}

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China;

2. School of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Study on using new type bimetallic catalyst Rh-Ni@MOF-5 in the hydroformylation of olefins with different chain length has been carried out. MOF-5 crystal synthesized by the direction method is used as carrier, and then Rh-Ni@MOF-5 has been prepared by loading Rh and Ni elements on MOF-5 and characterized by TG, XRD, SEM, TEM and FTIR measurements. The results indicate that this bimetallic-loading catalyst owns a regular cubic structure and great thermal stability. The catalytic properties of this bimetallic catalyst have been evaluated in the hydroformylation reaction of three kinds of olefins, and the results show that Rh-Ni@MOF-5 has excellent catalytic performance on the hydroformylation reaction of olefins and the separation and recovery problem of catalyst after reaction has been solved. Based on the certain conditions, the reaction conversion is always higher than 70%. It is found that Rh-Ni@MOF-5 exhibits a better catalytic activity, higher yield and higher selectivity than monometallic Rh@MOF-5. Taking the hydroformylation reaction of 1-hexene for example, the service life of Rh-Ni@MOF-5 has been examined, showing that it can maintain stable crystal structure and good catalytic performance after repeated uses.

Key words: hydroformylation; bimetallic catalyst; Rh-Ni@MOF-5; MOF-5; olefin

氢甲酰化反应 (Hydroformylation) 又称 OXO 反应, 是当今化学工业中最重要的均相催化反应之一, 是由一氧化碳和氢与烯烃在一定催化剂、温度和压力条件下生成多一个碳原子醛的化学反应。其产物是制备各类溶剂、增塑剂、表面活性剂等化工产品的关键原料^[1-6]。目前, 工业上的氢甲酰化反应主要用含有 Rh、Co 的均相催化体系^[7-8], 其具有高活性、高选择性且反应所需条件温和等优点, 但同时存在催化剂分离回收困难的问题, 故多相烯烃氢甲酰化反应研究一直受到重视。

金属有机骨架材料 (metal-organic frameworks, MOFs) 是近年来纳米多孔材料领域中发展较快的晶体材料^[9-12], 是由多齿有机配体与过渡金属离子通过一定条件下的配位杂化作用而形成的多维网状结构材料^[13-14]。与传统微孔和介孔材料相比, MOFs 材料具有更规整的孔道结构、更大的比表面积和孔隙率以及可调控的功能化孔道结构。在催化、气体存储、光电学等方面拥有巨大的应用前景^[15]。其中 MOF-5 晶体是目前研究较为成熟的一种金属有机骨架材料^[16-18], 具有空旷的骨架结构, 可高达

收稿日期: 2017-01-13

基金项目: 国家科技支撑计划 (2015BAC04B00)

作者简介: 刘倩 (1990-), 女, 硕士研究生, 研究方向为催化反应, liuqian0627@tju.edu.cn; 刘伯潭 (1973-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为多相催化, 通讯联系人, liubotan@tju.edu.cn。

2 900 cm²/g 的比表面积^[19], 成为催化领域中载体的新选择。由于 MOF-5 材料不溶于烯烃等溶剂, 故选其作载体制备氢甲酰化反应催化剂可在反应过后方便地进行催化剂过滤回收, 避免了贵金属 Rh 的浪费, 具有较大的经济价值。

目前, Vu 等^[20] 利用多种金属有机骨架材料如 MIL-101、MOF-5 等为载体成功制备出多种催化剂; Hou 等^[21] 也将 Rh 元素成功负载在 ZIF-8 上制备出可应用于氢甲酰化反应的催化剂。但结果显示, 在反应开始的前 3 h 内, 其转化率和收率均小于 50%^[22], 催化活性仍有待提高。笔者结合 Rh 可与某些金属元素(Ni、Cu、Ru 等)产生协同作用进而相互促进提高催化效率的特性, 将 Rh-Ni 双金属元素负载在 MOF-5 材料中, 制备出 Rh-Ni@MOF-5 双金属催化剂。结果表明, 新型催化剂具有规整的形貌结构和良好的热稳定性, 在烯烃氢甲酰化反应中, 前 3 h 的转化率较单金属 Rh 催化剂提升约 20%, 收率和选择性也有较大的提高。此外, 解决了催化剂过滤回收难的问题, 增加了催化剂使用寿命, 降低了贵金属的应用成本。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

Zn(NO₃)₂·6H₂O、对苯二甲酸、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、三乙胺、甲苯、乙腈、三氯化铑、氯化镍、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯, 二氯甲烷等, 均为分析纯。日本理学公司 D/MAX-2500 X 射线衍射仪, Cu 靶 K α 射线, 管电压为 40 kV, 管电流为 100 mA, 扫

描范围为 5~30°; 日本日立公司 S-4800 场发射扫描电子显微镜; Nicolet 380 傅里叶红外光谱仪; 日本理学公司 TG8120 热失重分析仪; 日本电子 JEM-2100F 透射电子显微镜; 安捷伦 GC7890A 气相色谱仪; EasyChem 高压反应釜。

1.2 催化剂制备

称取 2.42 g Zn(NO₃)₂·6H₂O、0.67 g 对苯二甲酸溶于 80 mL DMF 溶液, 搅拌至澄清。室温下缓慢滴加 4.4 mL 三乙胺溶液并持续搅拌 40 min, 将溶液过滤得到白色乳状固体。再将其用二氯甲烷溶液洗涤 3 次, 最后放入 100℃ 烘箱干燥 6 h, 所得白色粉末为 MOF-5 晶体。

称取所制 MOF-5 粉末 1.0 g, 与 0.26 g 三氯化铑和 0.41 g 氯化镍同时溶于 10 mL 甲苯和 15 mL 乙腈溶液中(金属质量分数为 0.1%)。在 70℃ 下加热搅拌 2.5 h。所得黄色固体用甲苯溶液洗涤过滤 3 次, 再将其放入 100℃ 烘箱干燥后得到 Rh-Ni@MOF-5 双金属催化剂。

1.3 氢甲酰化反应

分别用 1-己烯(C₆⁻)、1-辛烯(C₈⁻)和 1-癸烯(C₁₀⁻)进行氢甲酰化反应, 测试 Rh-Ni@MOF-5 双金属催化剂催化性能, 并用 Rh@MOF-5 单金属催化剂作对比实验。以 C₁₀⁻为例, 称取 100 mg Rh-Ni@MOF-5 催化剂放入 100 mL 高压反应釜中, 加入 18.5 mL C₁₀⁻和 30 mL 甲苯溶液。用合成气置换反应釜内空气 3 次, 充合成气至 5 MPa, 升温至 100℃ 开始搅拌计时。定时取样后在 Agilent GC7890A 气相色谱仪上进行组分分析。其余实验步骤同上。

(上接第 70 页)

- [5] Edita J G, Matjak, Claudiac. Lignin structural changes during liquefaction in acidified ethylene glycol[J]. Journal of Wood Chemistry and Technology, 2012, 32(4): 342-360.
- [6] Lee S H, Yoshioka M, Shiraiishi N. Liquefaction of corn bran (CB) in the presence of alcohols and preparation of polyurethane foam from its liquefied polyol[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 78(2): 319-325.
- [7] Kurimoto Y, Koizumi A, Doi S, et al. Wood species effects on the characteristics of liquefied wood and the properties of polyurethane films prepared from the liquefied wood[J]. Biomass & Bioenergy, 2001, 21(5): 381-390.
- [8] 刘玉环, 王应宽, 阮榕生, 等. 玉米秸秆常压快速液化最佳工艺参数研究[J]. 农业机械学报, 2012, 43(8): 110-115.
- [9] 戈进杰, 吴睿, 邓葆力, 等. 基于甘蔗渣的生物降解材料研究(I)甘蔗渣的液化反应和聚酯多元醇的制备[J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(2): 194-198.
- [10] 陈秋玲. 麦秆液化制备可降解聚氨酯泡沫材料方法及机理研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2010.
- [11] 杨小旭, 庞浩, 张容丽, 等. 竹粉热化学液化的在线红外光谱分析[J]. 应用化学, 2009, 26(2): 187-192.
- [12] 徐莉莉, 廖兵, 年福伟, 等. 竹粉的多元醇液化及其在半硬质聚氨酯泡沫中的应用[J]. 林产化学与工业, 2013, 33(6): 48-54.
- [13] 王丽红, 贾官臣. 生物质热解液化产物——生物油的国内外研究进展[J]. 山东理工大学学报(自然科学版), 2008, 22(4): 92-95.
- [14] 谭忠鹤, 张起凯, 赵杉林, 等. 玉米秸秆磷酸催化液化研究[J]. 吉林农业大学学报, 2012, 34(1): 90-93.
- [15] 梁凌云. 秸秆热化学液化工艺和机理的研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2005.
- [16] 左承基, 钱叶剑, 何建辉, 等. 木质生物质直接液化产物的红外光谱分析[J]. 可再生能源, 2006, (1): 10-12.
- [17] 张华. 有机结构波谱鉴定[M]. 大连: 大连理工大学出版社, 2009.
- [18] 柴希娟, 罗儒芳. 聚乙二醇中竹粉液化的工艺研究[J]. 西南林业大学学报, 2011, 31(5): 83-86. ■

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 XRD 表征

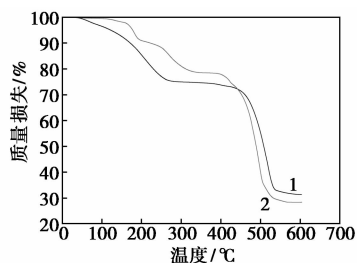
由 MOF-5 和 Rh-Ni@MOF-5 的 XRD 图谱可知,制备的 MOF-5 特征峰与文献[23-24]中所报道的 MOF-5 晶体典型特征峰相吻合,证明所合成的物质为 MOF-5 晶体。与负载双金属后的 Rh-Ni@MOF-5 催化剂图谱对比发现,两者特征峰基本吻合,证明金属骨架结构保持稳定未被破坏。由于负载金属的用量很少,故未出现 Rh 和 Ni 的明显特征峰。但 Rh-Ni@MOF-5 的特征峰出现轻度错位,这是由于加入双金属后引起的偏移。

2.1.2 FTIR 表征

由 MOF-5 和 Rh-Ni@MOF-5 样品经过压片处理后的红外光谱图可知,2 个曲线波动位置和强度相似,仅稍有偏差。图中存在明显的 3 个振动区域。其中,1 390 ~ 1 690 cm^{-1} 区域可看到 4 个明显的红外吸收峰,由羧基官能团中的 C—O 振动引起。其中 1 610 cm^{-1} 处为羧基—COO 的不对称伸缩振动峰,而 1 391 cm^{-1} 为—COO 的对称伸缩运动峰。第 2 个明显振动区为 660 ~ 1 200 cm^{-1} 。其中 748 cm^{-1} 和 824 cm^{-1} 处峰为苯基中不同种类 C—H 键,证明形成了 MOF-5 的结构框架以及对苯二甲酸盐的存在。第 3 个区域为 544 cm^{-1} ,此处为 Zn_4O 四面体金属簇中的 Zn—O 键吸收峰^[25-26]。加入双金属后 Rh-Ni@MOF-5 的 FTIR 图像与 MOF-5 相似,说明负载金属元素后并未引起 MOF-5 的结构变化,催化剂结构稳定。

2.1.3 TG 表征

在 0 ~ 700℃ 的温度范围内,以 10℃/min 的升温速度和 15 mL/min 的氮气条件下进行检测,MOF-5 和 Rh-Ni@MOF-5 的 TG 谱图如图 1 所示。



1—MOF-5; 2—Rh-Ni@MOF-5

图 1 MOF-5 和 Rh-Ni@MOF-5 的 TG 谱图

由图 1 可知,2 样品的主要失重趋势相似。在温度升至 50 ~ 100℃ 时,MOF-5 失重均约为 2%,而

Rh-Ni@MOF-5 失重较少。此阶段为样品表面吸湿所带水分挥发导致。第 2 阶段失重从 150 ~ 270℃ 开始,此阶段为失重集中区。由样品孔道中残留的 DMF 等溶液挥发所引起。在此区域内 Rh-Ni@MOF-5 波动较多,这是由于加入的金属元素进入 MOF-5 孔道及表面,导致残留的溶液挥发不均匀,侧面证明金属元素成功负载在载体上。升温至 430℃ 之后,曲线下降趋势明显,550℃ 时样品质量几乎不变,骨架坍塌,结构被破坏^[27]。故 Rh-Ni@MOF-5 可在 430℃ 以下保持完整结构,具有良好的热稳定性。

2.1.4 SEM、TEM 表征

MOF-5 和 Rh-Ni@MOF-5 的 SEM 图及 TEM 图分别如图 2、图 3 所示。

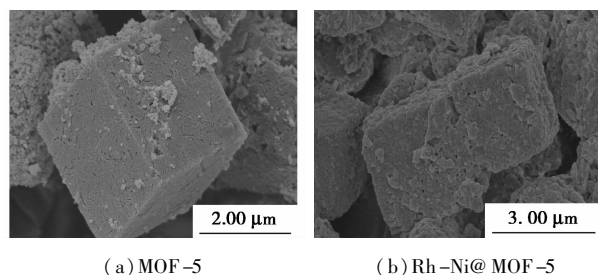


图 2 MOF-5 和 Rh-Ni@MOF-5 的 SEM 图

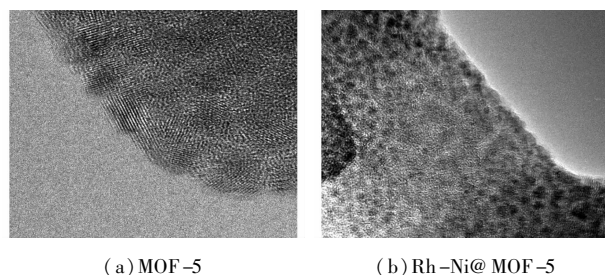


图 3 MOF-5 和 Rh-Ni@MOF-5 的 TEM 图

由图 2(a) 可以看出,所合成的 MOF-5 晶体呈规则立方体结构^[11],粒径为微米级,其表面光滑略有杂质附着。负载双金属后的催化剂并未改变载体的形貌,同样呈规则立方体结构。由图 4(b) 可以看出,Rh-Ni@MOF-5 立方体表面包裹一层物质,为负载在孔道和表面的金属元素。由图 3(a) 可以看出,MOF-5 晶体在高倍透射显微镜下可明显观察到呈平行状的晶格,而图 3(b) 中可以看到分布均匀的黑色圆点附着,此为金属元素的 TEM 图像特征。同时,可看到互成平行状的晶格,说明晶体结构保持完整。

2.2 Rh-Ni@MOF-5 的催化性能

在相同条件下,不同碳链长的 3 种烯烃分别在单金属 Rh@MOF-5 催化剂和双金属 Rh-Ni@

MOF-5 催化剂催化下与合成气发生氢甲酰化反应。在最佳温度、压力反应条件下,反应主产物为多 1 个 C 原子的正异构醛类,由于烯烃双键的转换可生成异构烯等副产物。

2.2.1 Rh-Ni@MOF-5 催化反应

Rh-Ni@MOF-5 催化 C_6^- 、 C_8^- 、 C_{10}^- 的氢甲酰化反应总转化率、反应选择性和收率如图 4 所示。由图 4(a)可以看出,在 8 h 的反应时间内,3 种烯烃转化率均可达到 60% 以上,且最终转化率随着碳链长度的增加而逐渐降低。

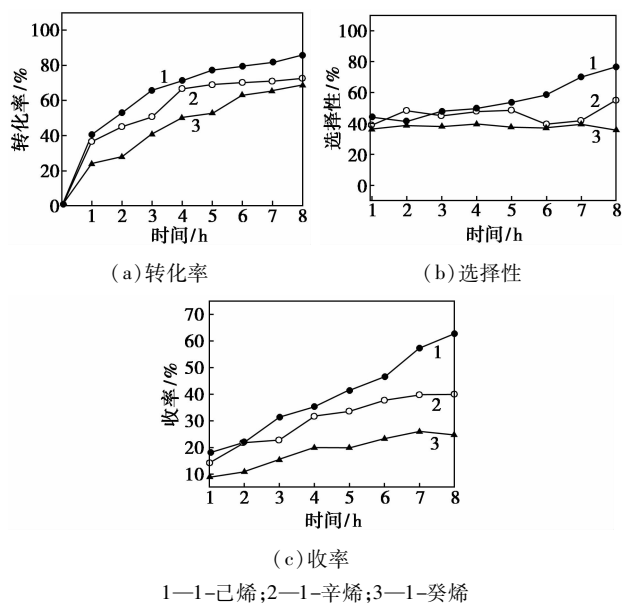


图 4 Rh-Ni@MOF-5 催化 1-己烯、1-辛烯、1-癸烯的氢甲酰化反应的催化性能

从图 4(b)可以看出,3 种烯烃在反应前 5 h 内选择性均为 40% 左右,趋势平稳且相差不大。而 1-己烯 5 h 后的选择性明显增高,最终达到 80%,不同的是 1-辛烯的选择性经历短期回落再增加的过程,而 1-庚烯则表现平稳。从图 4(c)可以看出,收率变化呈现均匀递增的趋势,同转化率一样,随着碳链长度的递增最终收率逐渐减小。因此,烯烃碳链长度越长,其氢甲酰化反应选择性和收率越低。

2.2.2 与 Rh@MOF-5 催化反应的比较

与目前已有的单金属催化剂相比,双金属催化剂的催化活性具有明显的性能优势。利用 Rh@MOF-5 催化 1-己烯反应进行对比实验^[20]。在前 3 h 内的反应物转化率、选择性和收率对比如表 1 所示。由表 1 可以看出,在反应前 3 h 内,Rh-Ni@MOF-5 催化反应的转化率比 Rh@MOF-5 高 20% 以上,选择性和收率均有明显提升,说明双金属催化剂使反应速率加快。反应结束后(8 h),反应总转化

率、选择性和收率均高于单金属催化剂。1-辛烯和 1-庚烯氢甲酰化反应呈现同样的结果,证明双金属催化剂具有良好的催化性能。

表 1 不同催化剂催化 1-己烯氢甲酰化反应结果对比

反应时间/h	催化剂	转化率/%	选择性/%	收率/%
3	Rh@MOF-5	54	47	26
	Rh-Ni@MOF-5	77	53	41
8	Rh@MOF-5	81	66	62
	Rh-Ni@MOF-5	90	78	70

2.2.3 Rh-Ni@MOF-5 的循环使用

对 Rh-Ni@MOF-5 催化 1-己烯氢甲酰化反应进行催化剂寿命实验,将反应后的催化剂进行离心分离,用甲苯溶液过滤洗涤后,70℃ 烘箱干燥得到使用过的催化剂粉末。再次将其用于催化 1-己烯氢甲酰化反应,其转化率和收率如表 2 所示。由表 2 可以看出,在 Rh-Ni@MOF-5 催化循环实验 5 次后,其转化率和收率并未出现大幅度的改变,说明多次循环实验后催化剂仍能保持良好的催化活性。反应后的催化剂的 XRD 分析谱图与新制备的催化剂的谱图对比发现,两者 XRD 特征谱图趋势相似,反应后的催化剂粉末仍表现出相同的典型特征峰。说明反应前后催化剂结构未被破坏,MOF-5 金属骨架结构仍保持稳定。Rh-Ni@MOF-5 在 $2\theta = 16^\circ$ 左右出现多余的 1 个杂峰,这是由于反应结束后反应物附着在催化剂表面所致。

表 2 Rh-Ni@MOF-5 催化 1-己烯氢甲酰化

反应次数	反应循环实验				
	1	2	3	4	5
转化率/%	90	87	85	86	83
收率/%	70	67	69	70	65

3 结论

(1) 采用金属有机骨架材料 MOF-5 作催化剂载体,充分利用其高比表面积和孔隙率及规整的孔道结构等特点进行金属元素的有效附着。通过 XRD、FTIR、TG、SEM、TEM 等表征测试表明:催化剂具有规整的立方体结构和明显的晶格特征;负载元素后能保持载体形貌稳定,元素分布均匀且热稳定性强。

(2) 通过不同碳链长度的烯烃氢甲酰化反应进行催化性能测试,在相同反应条件下,3 个反应均有较高的转化率和收率,且随着碳链长度的增加而递

减。与采用单金属 Rh@MOF-5 催化剂相比, Rh-Ni@MOF-5 的催化性能在前 3 h 内优势明显, 转化率提升达 23%。反应结束后的转化率、选择性和收率均比单金属催化剂高。证明了 Ni 的加入利于烯烃与催化剂的有效接触, 与 Rh 的相互促进作用提升了其对烯烃的催化效率。

(3) 对 Rh-Ni@MOF-5 催化剂进行多次寿命实验, 结果表明: 该催化剂具有良好的可重复利用性, 5 次实验后仍能保持较高的催化活性和结构稳定性。在反应结束后催化剂可通过离心分离等简单过滤手段进行回收, 解决了催化剂回收分离难的问题, 节约了贵金属 Rh 的工业成本, 有一定的应用价值。

参考文献

- [1] Beller M, Cornils B, *et al.* Progress in hydroformylation and carbonylation[J]. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 1995, 104(1): 17-85.
- [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(1/2): 67-71.
- [3] Bortenschlager M, Schütz J, Preysing D V, *et al.* Rhodium-NHC-complexes as potent catalysts in the hydroformylation of 1-octene [J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2005, 690(24/25): 6233-6237.
- [4] Chikkali S H, Vlught J I, Reek J N H, *et al.* ChemInform abstract: Hybrid diphosphorus ligands in rhodium catalyzed asymmetric hydroformylation[J]. *ChemInform*, 2014, 262(18): 1-15.
- [5] Marchetti M, Paganelli S, Viel E, *et al.* Hydroformylation of functionalized olefins catalyzed by SiO₂-tethered rhodium complexes [J]. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 2004, 222(1): 143-151.
- [6] Franke R, Selent D, Börner A, *et al.* Applied hydroformylation[J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(11): 5675-732.
- [7] 王俐. 国外工业氢甲酰化的现状和发展[J]. *现代化工*, 2002, 22(8): 53-58.
- [8] 曾群英, 白玉洁, 孟锐, 等. 一步法制备丙烯氢甲酰化制丁醛镍钴络合催化剂研究[J]. *现代化工*, 2011, 31(11): 42-44.
- [9] Zhang Z X, Ding N N, Zhang W H, *et al.* Stitching 2D polymeric layers into flexible interpenetrated metal-organic frameworks within single crystals [J]. *Angewandte Chemie*, 2014, 53(18): 4628-4632.
- [10] Cohen S M. Postsynthetic methods for the functionalization of metal-organic frameworks[J]. *Chemical Reviews*, 2011, 112(2): 970-1000.
- [11] Li H, Eddaoudi M, O'Keeffe M, *et al.* Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework [J]. *Nature*, 1999, 402(6759): 276-279.
- [12] Tanabe K K, Cohen S M. Postsynthetic modification of metal-organic frameworks—a progress report [J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(2): 498-519.
- [13] 魏文英, 方键, 孔海宁, 等. 金属有机骨架材料的合成及应用 [J]. *化学进展*, 2005, 17(6): 1110-1115.
- [14] 孙锦玉, 周亚明, 陈珍霞, 等. 开放式有机-无机杂化骨架配位聚合物 [Sn(SO₄)(BDC)(H₂O)] 的合成和晶体结构 [J]. *高等学校化学学报*, 2003, 24(9): 1555-1557.
- [15] 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.
- [16] Biemmi E, Christian S, Stock N, *et al.* High-throughput screening of synthesis parameters in the formation of the metal-organic frameworks MOF-5 and HKUST-1 [J]. *Computer Methods in Applied Mechanics & Engineering*, 2009, 117: 111-117.
- [17] Frank S, Stefan G, Volker K, *et al.* NMR studies on the diffusion of hydrocarbons on the metal-organic framework material MOF-5 [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45(13): 2123-2126.
- [18] Yeonshick Y, Lai Z, Jeong H K. Fabrication of MOF-5 membranes using microwave-induced rapid seeding and solvothermal secondary growth [J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2009, 123: 100-106.
- [19] 李庆远, 季生福, 郝志谋. 金属-有机骨架材料及其在催化反应中的应用 [J]. *化学进展*, 2012, 24(8): 1506-1518.
- [20] Vu T V, Kosslick H, Schulz A, *et al.* Hydroformylation of olefins over rhodium supported metal-organic framework catalysts of different structure [J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2013, 177(8): 135-142.
- [21] 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.
- [22] Vu T V, Kosslick H, Schulz A, *et al.* Influence of the textural properties of Rh/MOF-5 on the catalytic properties in the hydroformylation of olefins [J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2012, 154(13): 100-106.
- [23] 张晓东, 李红欣, 侯扶林, 等. 金属有机骨架材料 MOF-5 的制备及其吸附 CO₂ 性能研究 [J]. *功能材料*, 2016, 47(8): 8178-8181.
- [24] Saha D, Wei Z J, Deng S, *et al.* Hydrogen adsorption equilibrium and kinetics in metal-organic framework (MOF-5) synthesized with DEF approach [J]. *Separation & Purification Technology*, 2009, 64(3): 280-287.
- [25] Hermes S, Schröder F, Amirjalayer S, *et al.* Loading of porous metal-organic open frameworks with organometallic CVD precursors: Inclusion compounds of the type [LnM]@a@MOF-5 [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2006, 16(25): 2464-2472.
- [26] Horcajada P, Serre C, Maurin G, *et al.* Flexible porous metal-organic frameworks for a controlled drug delivery [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(21): 6774-6780.
- [27] 杨儒, 刘元斌, 刘国强, 等. 对苯二甲酸-锌配合物孔结构的研究 [J]. *无机化学学报*, 2008, 24(12): 1962-1969. ■