

# 超临界流体中制备微孔和介孔结构金属有机框架负载 Ru 及其催化性能

吴天斌, 张鹏, 马珺, 樊红雷, 王伟涛, 姜涛, 韩布兴\*

中国科学院化学研究所, 北京分子科学国家实验室, 北京 100190

WU Tianbin, ZHANG Peng, MA Jun, FAN Honglei, WANG Weitao, JIANG Tao, HAN Buxing\*

Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

- 摘要
- 参考文献
- 相关文章

Download: PDF (599KB) HTML (1KB) Export: BibTeX or EndNote (RIS) Supporting Info

**摘要** 以柠檬酸为螯合剂, 十六烷基三甲基溴化胺为表面活性剂, 通过  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  与对苯二甲酸 ( $H_2BDC$ ) 反应制备了同时具有微孔和介孔结构的 Zr 基金属有机骨架材料 (Zr-MOF), 并在超临界  $CO_2$ -甲醇流体中将 Ru 负载于 Zr-MOF 上, 制备了 Ru@Zr-MOF 催化剂, 采用傅里叶变换红外光谱、X 射线粉末衍射、透射电子显微镜、热重分析、 $N_2$  吸附-脱附、X 射线光电子能谱和电感耦合等离子体发射光谱对催化剂进行了表征, 研究了该催化剂在苯及其同系物加氢反应中的催化性能。结果表明, Ru 纳米金属颗粒均匀地分散在 Zr-MOF 载体上, 平均粒径约为 2.3 nm, 在苯及其同系物的加氢反应中表现出很高的催化活性和稳定性。

**关键词:** 金属有机骨架材料 钌 超临界流体 苯同系物 加氢

**Abstract:** A Zr-based metal-organic framework (Zr-MOF) with both micropores and mesopores was prepared by the reaction of 1,4-benzenedicarboxylic acid ( $H_2BDC$ ) and  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  with the aid of a citric acid (CA) chelating agent and a cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) surfactant. This was followed by formation of a Ru@Zr-MOF catalyst from  $RuCl_3 \cdot 3H_2O$  in a supercritical  $CO_2$ -methanol solution. The catalyst was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, power X-ray diffraction, transmission electron microscopy, thermogravimetric analysis,  $N_2$  adsorption-desorption, X-ray photoelectron spectroscopy, and inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy. Ru particles with an average diameter of 2.3 nm were uniformly supported in the Zr-MOF. The catalytic performance of Ru@Zr-MOF for the hydrogenation of benzene and its derivatives was investigated and was found to be active and stable.

**Keywords:** Metal-organic framework, Ruthenium, Supercritical fluid, Benzene and derivatives, Hydrogenation

收稿日期: 2012-09-16; 出版日期: 2013-01-15

引用本文:

吴天斌, 张鹏, 马珺等. 超临界流体中制备微孔和介孔结构金属有机框架负载 Ru 及其催化性能[J] 催化学报, 2013, V34(1): 167-175

WU Tian-Bin, ZHANG Peng, MA Jun etc. Catalytic activity of immobilized Ru nanoparticles in a porous metal-organic framework using supercritical fluid[J] Chinese Journal of Catalysis, 2013, V34(1): 167-175

链接本文:

[http://www.chxb.cn/CN/10.1016/S1872-2067\(11\)60475-0](http://www.chxb.cn/CN/10.1016/S1872-2067(11)60475-0) 或 <http://www.chxb.cn/CN/Y2013/V34/I1/167>

- [1] Ren H, Ben T, Sun F X, Guo M Y, Jing X F, Ma H P, Cai K, Qiu S L, Zhu G S. J Mater Chem, 2011, 21: 10348 
- [2] Li Z Y, Zhu G S, Lu G Q, Qiu S L, Yao X D. J Am Chem Soc, 2010, 132: 1490 
- [3] Wang Z Q, Cohen S M. J Am Chem Soc, 2007, 129: 12368 
- [4] Férey G. Chem Soc Rev, 2008, 37: 191 
- [5] Wang H J, Zhu G Sh, Zhang K Y, Sun F X, Qiu Sh L. Chem J Chin Univ (王海君, 朱广山, 张可勇, 孙福兴, 裘式纶), 2009, 30: 11
- [6] Rowsell J L C, Spencer E C, Eckert J, Howard J A K, Yaghi O M. Sci-ence, 2005, 309: 1350
- [7] Liu Y Y, Zhang J, Zeng J L, Chu H L, Xu F, Sun L X. Chin J Catal (刘颖雅, 张箭, 曾巨澜, 褚海亮, 徐芬, 孙立贤), 2008, 29: 655
- [8] Shi D B, Ren Y W, Jiang H F, Cai B W, Lu J X. Inorg Chem, 2012, 51: 6498 
- [9] Li Zh Y, Liu K, Zhang Y X, Zhu G Sh, Qiu Sh L. Chin J Org Chem (李忠月, 刘昆, 张运兴, 朱广山, 裘式纶), 2012, 28: 710
- [10] Fujita M, Kwon Y J, Washizu S, Ogura K. J Am Chem Soc, 1994, 116: 1151 
- [11] Gomez-Lor B, Gutierrez-Puebla E, Iglesias M, Monge M A, Ruiz-Valero C, Snejko N. Inorg Chem, 2002, 41: 2429 

## Service

- ▶ 把本文推荐给朋友
- ▶ 加入我的书架
- ▶ 加入引用管理器
- ▶ Email Alert
- ▶ RSS

## 作者相关文章

- ▶ 吴天斌
- ▶ 张鹏
- ▶ 马珺
- ▶ 樊红雷
- ▶ 王伟涛
- ▶ 姜涛
- ▶ 韩布兴

- [12] Perles J, Iglesias M, Martn-Luengo M A, Monge M A, Ruiz-Valero C, Snejko N. Chem Mater, 2005, 17: 5837 [crossref](#)
- [13] Li H, Eddaoudi M, O' Keeffe M, Yaghi O M. Nature, 1999, 402: 276 [crossref](#)
- [14] Schröder F, Esken D, Cokoja M, van den Berg M W E, Lebedev O I, Van Tendeloo G, Walaszek B, Buntkowsky G, Limbach H H, Chaudret B, Fischer R A. J Am Chem Soc, 2008, 130: 6119 [crossref](#)
- [15] Xamena F X L, Abad A, Corma A, Garcia H. J Catal, 2007, 250: 294 [crossref](#)
- [16] Collins D J, Zhou H C. J Mater Chem, 2007, 17: 3154 [crossref](#)
- [17] Eddaoudi M, Kim J, Rosi N, Vodak D, Wachter J, O' Keeffe M, Yaghi O M. Science, 2002, 295: 469 [crossref](#)
- [18] Yaghi O M, O' Keeffe M, Ockwig N W, Chae H K, Eddaoudi M, Kim J. Nature, 2003, 423: 705 [crossref](#)
- [19] Goforth A M, Su C Y, Hipp R, Macquart R B, Smith M D, Zur Loye H C. J Solid State Chem, 2005, 178: 2511 [crossref](#)
- [20] Qiu L G, Xu T, Li Z Q, Wang W, Wu Y, Jiang X, Tian X Y, Zhang L D. Angew Chem, Int Ed, 2008, 47: 9487 [crossref](#)
- [21] Sun L B, Li J R, Park J, Zhou H C. J Am Chem Soc, 2012, 134: 126 [crossref](#)
- [22] Zhao Y J, Zhang J L, Han B X, Song J L, Li J S, Wang Q. Angew Chem, Int Ed, 2011, 50: 636 [crossref](#)
- [23] Dan Hardi M, Serre C, Frot T, Rozes L, Maurin G, Sanchez C, Férey G. J Am Chem Soc, 2009, 131: 10857 [crossref](#)
- [24] Cavka J H, Jakobsen S, Olsbye U, Guillou N, Lamberti C, Bordiga S, Lillerud K P. J Am Chem Soc, 2008, 130: 13850 [crossref](#)
- [25] Vermoortele F, Ameloot R, Vimont A, Serrec C, De Vos D. Chem Commun, 2011, 47: 1521 [crossref](#)
- [26] Hermes S, Schroeter M K, Schmid R, Khodeir L, Muhler M, Tissler A, Fischer R W, Fischer R A. Angew Chem, Int Ed, 2005, 44: 6237 [crossref](#)
- [27] Sabo M, Henschel A, Froede H, Klemm E, Kaskel S. J Mater Chem, 2007, 17: 3827 [crossref](#)
- [28] Abbasi H, Rezaei K, Rashidi L. J Am Oil Chem Soc, 2008, 85: 83 [crossref](#)
- [29] Wu T B, Jiang T, Hu B J, Han B X, He J L, Zhou X S. Green Chem, 2009, 11: 798 [crossref](#)
- [30] Watkins J J, McCarthy T J. Chem Mater, 1995, 7: 1991 [crossref](#)
- [31] Meng X C, Cheng H Y, Fujita S, Hao Y F, Shang Y J, Yu Y C, Cai S X, Zhao F Y, Arai M. J Catal, 2010, 269: 131 [crossref](#)
- [32] Wang J Q, Cai F, Wang E, He L N. Green Chem, 2007, 9: 882 [crossref](#)
- [33] Wang X R, Yang H M, Feng B, Hou Z S, Hu Y, Qiao Y X, Li H, Zhao X Q. Catal Lett, 2009, 132: 34 [crossref](#)
- [34] An G M, Yu P, Mao L Q, Sun Z Y, Liu Z M, Miao S D, Miao Z J, Ding K L. Carbon, 2007, 45: 536 [crossref](#)
- [35] Liu Z M, Han B X. Adv Mater, 2009, 21: 825 [crossref](#)
- [36] Zhao Y J, Zhang J L, Song J L, Li J S, Liu J L, Wu T B, Zhang P, Han B X. Green Chem, 2011, 13: 2078 [crossref](#)
- [37] Liu H Z, Jiang T, Han B X, Liang S G, Zhou Y X. Science, 2009, 326: 1250 [crossref](#)
- [38] Stanislaus A, Cooper B H. Catal Rev Sci Eng, 1994, 36: 75 [crossref](#)

- [1] 王自庆, 马运翠, 林建新, 王榕, 魏可镁. 碱土金属对锆基钙钛矿材料负载钨催化剂氨合成性能的影响[J]. 催化学报, 2013,34(2): 361-366
- [2] 王建兵, 王灿, 杨春丽, 王国庆, 祝万鹏. 催化臭氧化降解邻苯二甲酸二甲酯中催化剂构效关系[J]. 催化学报, 2013,34(2): 313-321
- [3] 许响生, 陈傲昂, 周莉, 李小青, 顾辉子, 严新焕. Ru-Fe/C催化剂上邻氯硝基苯原位液相加氢性能[J]. 催化学报, 2013,34(2): 391-396
- [4] 白玉婷, 朱学成, 张利雄, 徐南平. Ni/SiO<sub>2</sub> 和 SO<sub>3</sub>H-C/SBA-15 复合催化剂上硝基苯加氢制对氨基苯酚[J]. 催化学报, 2013,34(1): 263-271
- [5] 宗保宁, 孟祥堃, 慕旭宏, 张晓昕. 磁稳定床反应器[J]. 催化学报, 2013,34(1): 61-68
- [6] 肖康, 鲍正洪, 齐行振, 王新星, 钟良枢, 房克功, 林明桂, 孙予罕. 合成气制混合醇双功能催化研究进展[J]. 催化学报, 2013,34(1): 116-129
- [7] 陈庆龄, 杨为民, 滕加伟. 中国石化煤化工技术最新进展[J]. 催化学报, 2013,34(1): 217-224
- [8] 褚绮, 冯杰, 李文英, 谢克昌. Ni/Mo/N催化剂合成及其在噻吩存在体系下苯加氢反应中的应用[J]. 催化学报, 2013,34(1): 159-166
- [9] 娄舒洁, 肖超贤, 孙耿, 寇元. 由苯制备环己醇新途径[J]. 催化学报, 2013,34(1): 251-256
- [10] 方向晨, 郭蓉, 杨成敏. 柴油超深度加氢脱硫催化剂的开发及应用[J]. 催化学报, 2013,34(1): 130-139
- [11] 李大东. 支撑未来炼油工业发展的若干关键技术[J]. 催化学报, 2013,34(1): 48-60
- [12] 周宏跃, 石雷, 孙琪. 酸处理活性炭催化水合肼还原硝基苯[J]. 催化学报, 2012,33(9): 1463-1469
- [13] 贾燕子, 杨清河, 孙淑玲, 聂红, 李大东. 渣油加氢处理过程中 Mo-V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的催化性能及协同效应[J]. 催化学报, 2012,33(9): 1546-1551
- [14] 洪伟, 刘百军, 王宏宾, 陈玉. TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的水热法合成及其负载的 NiMoP 催化剂上 FCC 柴油加氢脱硫性能[J]. 催化学报, 2012,33(9): 1586-1593
- [15] 顾辉子, 许响生, 陈傲昂, 严新焕. 芳香硝基化合物原位液相加氢一锅法合成喹啉类化合物[J]. 催化学报, 2012,33(8): 1423-1426

