

溶剂效应对Pt/MIL-100(Fe)催化肉桂醛 选择性加氢性能的影响

蔡佳霓^{1,2}, 刘颖雅^{1,2}, 孙志超^{1,2}, 王 瑶², 王安杰^{1,2}

(1. 大连理工大学精细化工国家重点实验室; 2. 化工学院, 大连 116024)

摘要 采用绿色环保的方法制备了MIL-100(Fe), 通过双溶剂浸渍法将Pt纳米颗粒限域在MIL-100(Fe)的孔笼内部, 经过盐酸质子化和甲醛还原制备出具有加氢中心及Lewis酸中心的双功能催化剂Pt/MIL-100(Fe). 以肉桂醛选择性加氢为探针反应评价其催化性能, 在60 °C和1 MPa的最优条件下反应2 h, 肉桂醛转化率为88.3%, 肉桂醇选择性为84.9%. 通过比较Cr, Al和Fe 3种金属中心的Pt/MIL-100催化肉桂醛加氢制肉桂醇及糠醛加氢制糠醇的反应性能发现, Fe中心有利于C=O加氢. 重点研究了反应体系中水含量对肉桂醛选择性加氢反应的影响. 表征和静态吸附实验结果表明, 除去Pt/MIL-100(Fe)孔笼中的游离水有利于肉桂醛在孔道内直接富集, 肉桂醛转化率提高; 除去金属Fe簇上的络合水有利于肉桂醛C=O基团的吸附, 肉桂醇选择性提高. 在最优条件下, Pt/MIL-100(Fe)经过5次循环后, 催化性能基本不变; X射线粉末衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)及低温氮气吸附结果表明反应后催化剂结构仍保持稳定.

关键词 肉桂醛; 选择性加氢; MIL-100(Fe); Pt; 肉桂醇

中图分类号 O643.3

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20230442

Solvent Effect on the Catalytic Performance of Cinnamaldehyde Hydrogenation over Pt/MIL-100(Fe)

CAI Jiani^{1,2}, LIU Yingya^{1,2*}, SUN Zhichao^{1,2}, WANG Yao², WANG Anjie^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Fine Chemicals,

2. School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract This study employs an environmentally-friendly method to synthesize MIL-100(Fe), and utilizes a double-solvent impregnation approach to confine Pt nanoparticles within the pores of MIL-100(Fe), subsequent to acidification with HCl and reduction with formaldehyde, a bifunctional catalyst, Pt/MIL-100(Fe), featuring hydrogenation and Lewis acid centers, is prepared. The catalytic performance is evaluated using the selective hydrogenation of cinnamaldehyde (CAL) as a probe reaction. Under optimal conditions (60 °C, 1 MPa H₂), the conversion of CAL reaches 88.3% in 2 h, with a cinnamyl alcohol (COL) selectivity of 84.9%. By comparing the reaction performance of Pt/MIL-100 catalysts with Cr, Al and Fe metal centers, it is revealed that the Fe center favors for the hydrogenation of C=O bonds in both CAL to COL and furfural to furfuryl alcohol. The impact of water content in the reaction system on the selective hydrogenation of CAL is extensively studied. Characterization and static adsorption experiments indicate that removal of free water from the pores of Pt/MIL-100(Fe) facilitates direct enrichment of CAL in the channels, leading to an enhanced conversion. Additionally, removal of coordinated water from the Fe cluster promotes the adsorption of the C=O group of CAL, resulting in an improved selectivity toward COL. After five catalytic cycles under optimal conditions, Pt/MIL-100(Fe) maintains the catalytic performance.

收稿日期: 2023-10-16. 网络首发日期: 2023-12-07.

联系人简介: 刘颖雅, 女, 博士, 副教授, 主要从事金属-有机骨架的制备及催化应用研究. E-mail: yingya.liu@dlut.edu.cn

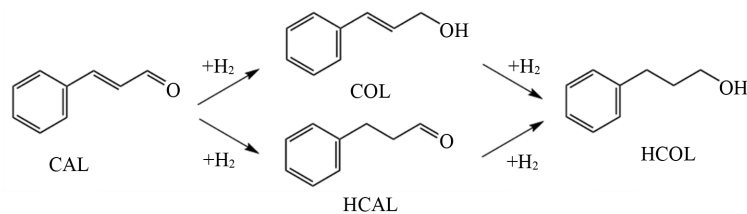
基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22271038, 21972014, 22172012, 22172015)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(Nos.22271038, 21972014, 22172012, 22172015).

Results of powder X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), and low-temperature nitrogen adsorption characterization confirm the stability of the catalyst structure after reaction.

Keywords Cinnamaldehyde; Selective hydrogenation; MIL-100(Fe); Pt; Cinnamyl alcohol

α - β 不饱和醛是指 α 和 β 碳原子之间含有 C=C 双键的醛类化合物. 肉桂醛(CAL)作为芳香族 α - β 不饱和醛的典型代表, 其选择性加氢在工业中具有应用前景. 从分子结构来看, 肉桂醛同时含有不饱和的 C=O 和 C=C, 且相互共轭^[1]. 肉桂醛选择性加氢路径如 Scheme 1 所示, 通过 C=C 加氢可得到苯丙醛(HCAL), 通过 C=O 加氢可得到肉桂醇(COL), 二者进一步加氢可得到苯丙醇(HCOL)^[2]. 从热力学角度, 相比于 C=O 键, C=C 键能更低, 在临氢状态下更容易加氢得到苯丙醛^[3], 因此提高肉桂醇的选择性更加具有挑战性. 肉桂醇是香精香料和医药原料的精细化工中间体, 因此实现肉桂醇的高选择性十分重要^[4].



Scheme 1 Pathway of selective cinnamaldehyde hydrogenation

目前, 在肉桂醛液相选择性加氢反应中, 提高肉桂醇选择性主要通过催化剂结构设计和反应参数优化来实现. 催化剂结构的调控常采用以下 3 种方法: (1) 添加助剂以调控活性组分的电子性质; (2) 利用载体的孔道限域效应调控反应微环境^[4]; (3) 调控载体-活性组分相互作用改变活性组分的电子性质^[5,6]. Wang 等^[7]通过原子层沉积法将高度分散的 PtCo 双金属催化剂沉积在多壁碳纳米管上, 实现了肉桂醇的高选择性(>90%) 和高转化率(>90%). Guo 等^[8]将 Pt 纳米颗粒封装在 NH₂-UIO-66 孔笼中, 利用纳米尺度有序孔道的限域作用, 使 Pt 纳米颗粒在高负载量(10.7%)下仍保持高分散. 在乙烯、1-己烯、1,3-环辛二烯和肉桂醛加氢反应中, 与非限域催化体系相比, Pt 限域催化剂表现出更出色的性能, 其中在肉桂醛选择性加氢反应中, 肉桂醛的转化率可达 98.7%, 肉桂醇的选择性可达 91.7%.

将活性组分限域在有序金属-有机框架(MOFs)孔笼中, 以实现高度分散, 从而提高催化性能, 是提高肉桂醛选择性加氢的一种有效策略^[9]. MOFs 是一类具有高比表面积, 易于修饰的多孔晶体材料^[10,11], 在气体分离、氢气储存和催化等领域具有广泛应用^[12-15]. 在催化领域, MOFs 可以作为制备高分散负载型催化剂的载体^[16], 利用其易于修饰的特性^[15]调控其亲疏水性, 可为反应物分子的富集提供良好条件, 因此在催化选择性加氢方面具有优势^[6,17]. 如 Shen 等^[18]通过调控方法制备了负载在载体表面和孔内的 2 种 Pt 基催化剂(Pt/ZIF 和 Pt@ZIF), 用于巴豆醛选择性加氢. 研究表明, Pt@ZIF-67 表现出更好的催化性能, 这一方面归因于 Zn—N 键更有利于溢出氢的迁移, 提高了催化性能; 另一方面, 限域在孔道内部的 Pt 与富 N 载体具有强相互作用, X 射线光电子能谱(XPS)表明在 Pt 和 N 之间存在电子转移, 从而提高了巴豆醇选择性. Sun 等^[19]开发了一种 Pt/(Fe, Mn/Co)-BTC 催化剂, 用于糠醛选择性加氢, 研究了不同还原方式对催化性能的影响, 发现使用多元醇还原法催化性能最高, 实现了高转化率(98%)与糠醇高选择性(99%).

肉桂醛选择性加氢反应受到反应条件的影响, 其中溶剂作为重要的反应条件备受关注. 质子型溶剂, 如异丙醇, 由于对 H₂ 溶解度高, 常被用作肉桂醛选择性加氢反应的溶剂^[20]. 水也是该反应常用的绿色溶剂. Lv 等^[21]开发了一种 FeCo/NC 催化剂, 研究了溶剂极性与反应性能之间的关系, 发现溶剂极性越高, 肉桂醛的转化率及肉桂醇的选择性越高, 在肉桂醛水相加氢制肉桂醇反应中表现出优异的催化性能(转化率 95.1%, 肉桂醇选择性 91.7%), 表明溶剂效应对肉桂醛加氢性能有显著影响.

本文采用一种常温常压、绿色环保的 MIL-100(Fe)制备方法, 将 Pt 纳米颗粒封装在孔笼内部, 构建了具有开放 Fe 金属中心及加氢中心(Pt NP)的双功能催化剂. 以肉桂醛选择性加氢作为探针反应, 考察了催化剂的催化性能. 通过考察活化条件对催化性能的影响, 发现微量水对肉桂醛选择性加氢有显

著影响,并通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)、静态吸附实验及探针反应进行了深入的研究.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1,3,5-苯三甲酸(H_3BTC , 纯度98%)、浓盐酸(质量分数36.7%)、无水乙醇($EtOH$)、氯铂酸、无水甲醇($MeOH$)、异丙醇($i-PrOH$)、乙腈($MeCN$)、 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)、四氢呋喃(THF)和肉桂醛(CAL)均为分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;氢氧化钠、硫酸亚铁和正己烷均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;甲醛水溶液(质量分数40%),天津市大茂化学试剂厂;叔丁醇($t-BuOH$, 分析纯),上海麦克林生化科技有限公司.

Rigaku D/Max 2400型X射线衍射仪,日本理学公司; Nicolet 6700型傅里叶变换红外光谱仪,美国 Thermo Fisher Scientific 公司; Tristar II 3020 氮气物理吸附仪,美国麦克公司; NOVA NanoSEM 450型扫描电子显微镜,美国FEI公司; AutoChemII 2920型程序升温化学吸附分析仪,美国Micromeritics公司; TF30型透射电子显微镜,美国Thermo Scientific公司; ESCALAB 250Xi型X射线光电子能谱仪,美国Thermo Scientific公司; 7890B型气相色谱仪,美国Agilent公司.

1.2 实验过程

1.2.1 MIL-100(Fe)的制备 在文献[22]报道的基础上进行优化改进. 称取1.20 g 氢氧化钠(30 mmol)和2.10 g 1,3,5-苯三甲酸(10 mmol),加入30 mL去离子水,超声溶解,离心去除未溶解的1,3,5-苯三甲酸固体,取上层清液. 在清液中加入60 mL无水乙醇,得到白色絮状物,离心,用无水乙醇洗涤1次,经干燥得到白色 Na_3BTC 固体. 称取0.93 g Na_3BTC (3.4 mmol)和1.13 g 硫酸亚铁(7.4 mmol)分别溶于62.5 mL去离子水中,混合后室温下搅拌15 h,离心,用去离子水洗涤3次,经干燥得到红棕色固体粉末,记为MIL-100(Fe).

1.2.2 Pt/MIL-100(Fe)的制备 采用双溶剂浸渍法制备Pt/MIL-100(Fe)^[23]. 以Pt负载量(质量分数)为1%的Pt/MIL-100(Fe)为例:称取0.10 g MIL-100(Fe),加入20 mL正己烷,超声30 min,得到分散液. 量取135 μL 质量分数为0.7%的氯铂酸水溶液,稀释至质量分数为0.5%,在室温搅拌下滴加至分散液中,搅拌3 h,离心收集固体. 对收集的固体进行酸化,酸化过程在文献[24]报道的基础上进行优化:向固体粉末中加入10 mL无水甲醇和10 mL去离子水,超声至固体均匀分散,在室温搅拌下加入86 μL 浓盐酸,搅拌3 h,离心,用去离子水洗涤,收集固体,该步骤的目的是通过质子化过程将MIL-100(Fe)骨架末端的一 $COONa$ 置换为一 $COOH$. 向固体中加入20 mL pH=8的氢氧化钠水溶液,超声至均匀,加入2 mL质量分数为40%的甲醛水溶液,于70 $^{\circ}C$ 下搅拌2 h,离心,用去离子水洗涤,收集固体,经100 $^{\circ}C$ 干燥1 h得到Pt/MIL-100(Fe).

1.2.3 静态吸附实验 将60 mg催化剂、56 μL 肉桂醛和15 mL溶剂混合,搅拌2 h后离心,取上层清液进行色谱分析,用于确定在该溶剂中催化剂骨架对肉桂醛的吸附量;收集离心后的催化剂,待其表面晾干后用于红外光谱表征. 为研究水分子对孔道内肉桂醛扩散的影响,选择15 mL异丙醇和15 mL异丙醇+100 μL 水分别作为溶剂进行了对比实验.

1.2.4 催化剂性能评价 肉桂醛选择性加氢反应在75 mL的带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜中进行. 将60 mg催化剂、56 μL 肉桂醛和15 mL溶剂加入聚四氟乙烯内衬中,用 N_2 气置换釜内空气5次,最后充入 H_2 气,将反应釜加热至设定温度后开启搅拌,保持一定的反应时间. 将反应釜冷却至室温,将反应后的悬浊液离心分离,取上层清液进行色谱分析. 收集反应后的催化剂,用无水乙醇洗涤3次,用于循环稳定性实验.

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

不同于传统的溶剂热法,本文优化了MIL-100(Fe)的制备方法,将1,3,5-苯三甲酸制成钠盐,加速

了配体与金属中心的配位组装过程,避免使用高温溶剂热或水热的苛刻合成条件.该方法条件温和(常温常压),易于放大,无须添加氢氟酸等矿化剂,符合绿色化学的理念.图1是合成的MIL-100(Fe)及Pt/MIL-100(Fe)的粉末X射线衍射(XRD)谱图.与根据MIL-100(Fe)晶体结构模拟的XRD谱图对比发现,所制备的MIL-100(Fe)的衍射峰位置及相对峰强度完全对应,且无杂峰,表明该方法合成出了具有目标结构的MIL-100(Fe).经过Pt负载、酸化和液相还原,MIL-100(Fe)骨架没有明显改变;从Pt/MIL-100(Fe)催化剂的XRD谱图中未观察到Pt的特征衍射峰,说明Pt的负载量较低或分散度较高.

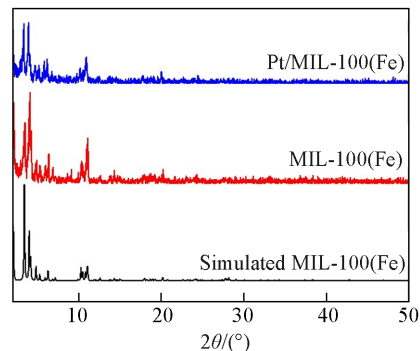


Fig. 1 XRD patterns of simulated MIL-100(Fe), MIL-100(Fe) and Pt/MIL-100(Fe)

通过扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)表征了MIL-100(Fe)和Pt/MIL-100(Fe)的形貌及纳米颗粒的分布情况.如图2(A)所示,MIL-100(Fe)呈堆积的八面体形貌,粒径约为300~400 nm;如图2(B)所示,负载Pt纳米颗粒后催化剂总体上仍保持八面体形貌,比负载前棱角变模糊,这可能是多步浸渍和酸化处理过程中液相反应搅拌的剪切力对晶体外观影响所致.这与XRD结果一致,说明负载等过程对MIL-100(Fe)的形貌影响不大.高角度环形暗场透射电子显微镜(HAADF-TEM)照片显示,Pt纳米颗粒分散性较好,平均粒径约为1.8 nm[图2(C)],测量晶粒的晶格衍射条纹发现,晶格间距为0.226 nm[图2(D)],对应于Pt的(111)晶面^[25],表明Pt纳米颗粒已负载到MIL-100(Fe)上.

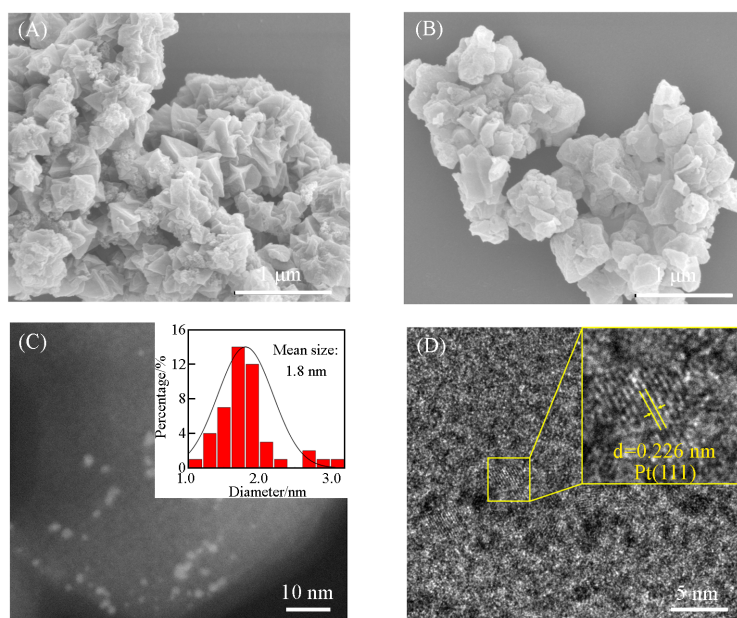


Fig. 2 SEM images of MIL-100(Fe)(A) and Pt/MIL-100(Fe)(B), HAADF-TEM image(C) and TEM image(D) of Pt/MIL-100(Fe)

Inset of (C): particle size distribution of Pt/MIL-100(Fe).

MIL-100(Fe)和Pt/MIL-100(Fe)的氮气物理吸附-脱附等温线如图3所示.所有样品均表现为典型的IV型吸附等温线,表明样品中存在介孔结构.如表1所示,MIL-100(Fe)的比表面积为1334 m²/g,总孔容为0.65 cm³/g,其中微孔孔容为0.45 cm³/g;负载1.0% Pt纳米颗粒后,Pt/MIL-100(Fe)的比表面积略有下降(1317 m²/g),总孔容略有增加,这是由于负载过程造成晶间堆积孔增多所致;而微孔孔容降低至0.39 cm³/g,可归因于Pt纳米颗粒负载到孔笼中所致.

Table 1 Structural properties of MIL-100 and Pt/MIL-100(Fe)

Entry	Catalyst	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{total}}^a/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{micro}}^b/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Pt loading ^c (%)	surface Pt ^d (%)
1	MIL-100(Fe)	1334	0.65	0.45	—	—
2	Pt/MIL-100(Fe)	1317	0.68	0.39	1.00	0.13

a. Total pore volume determined by N_2 desorption at $p/p_0=0.99$; *b.* micropore volume determined by *t*-plot method; *c.* Pt loading (mass fraction) determined by ICP analysis; *d.* Pt loading (mass fraction) determined by XPS surface analysis.

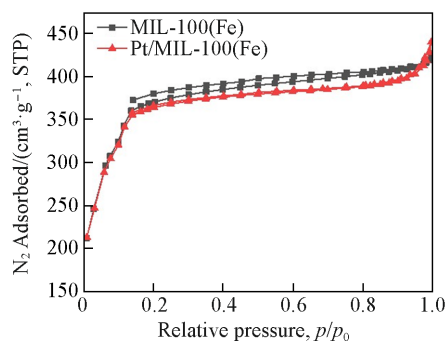


Fig. 3 N_2 adsorption-desorption isotherms of MIL-100(Fe) and Pt/MIL-100(Fe)

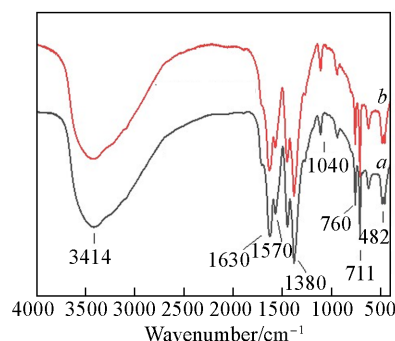


Fig. 4 FTIR spectra of MIL-100(Fe)(a) and Pt/MIL-100(Fe)(b)

MIL-100(Fe)和Pt/MIL-100(Fe)的FTIR谱图如图4所示. 位于 482 cm^{-1} 处的振动峰归属于Fe—O的伸缩振动; 711 , 760 和 1040 cm^{-1} 处的振动峰归属于配体中芳香环上C—H的弯曲振动; 1380 , 1570 和 1630 cm^{-1} 处的振动峰归属于配体中羧基团—COO的伸缩振动; 位于 3414 cm^{-1} 处的宽峰则归属于MIL-100(Fe)孔道中 H_2O 分子的伸缩振动^[26]. 负载Pt后的FTIR谱图保持不变, 结合XRD及物理吸附表征结果表明Pt/MIL-100(Fe)中骨架结构仍保持完整.

通过X射线光电子能谱(XPS)表征了Pt/MIL-100(Fe)的元素组成和表面电子性质. 由Pt/MIL-100(Fe)的XPS全谱图[图5(A)]可知, 催化剂表面含有C, O, Pt和Fe元素. 图5(B)为 O_{1s} 高分辨XPS谱图, 经分峰拟合可知, 结合能位于 530.21 eV 的特征峰归属于MIL-100骨架上金属氧簇中的Fe—O; 531.80 和 533.46 eV 处的特征峰则分别归属于有机配体上的C=O和C—O; 在图5(C)所示的 Fe_{2p} 高分

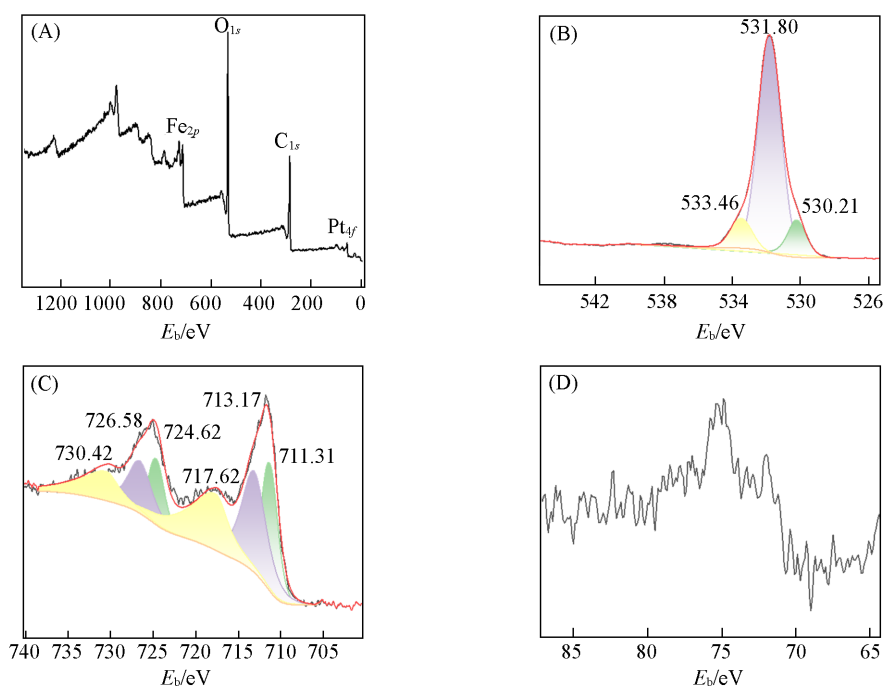


Fig. 5 XPS spectra of Pt/MIL-100(Fe)

(A) full spectrum; (B) fine spectrum of O_{1s} ; (C) fine spectrum of Fe_{2p} ; (D) fine spectrum of Pt_{4f}

辨XPS谱图中, 结合能位于711.31和724.62 eV的特征峰分别归属于 Fe^{2+} 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 轨道; 713.17和726.58 eV处的特征峰分别归属于 Fe^{3+} 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 轨道; 717.62和730.42 eV处的信号归属于卫星峰^[26]. XPS表征结果表明, MIL-100(Fe)骨架中的Fe以+2价和+3价共存. 如图5(D)所示, Pt_d 的XPS精细谱信号较弱, 测得Pt/MIL-100(Fe)的XPS表面Pt含量仅为0.13%(表1), 显著低于体相中的Pt负载量(1.0%), 说明通过双溶剂浸渍法可以将大部分Pt NPs负载在MIL-100(Fe)孔笼内部.

2.2 肉桂醛选择性加氢性能

2.2.1 载体筛选 载体的选择对CAL选择性加氢有重要影响. 利用MOFs独有的网格化学性质, 合成了3种具有不同金属中心(Cr, Al和Fe)的MIL-100作为载体, 其中MIL-100(Cr)和MIL-100(Al)的XRD谱图和氮气物理吸附-脱附等温线如图S1(见本文支持信息)所示. 两种载体的XRD谱图的衍射峰位置与MIL-100标准XRD谱图完全对应, 且无杂峰, 表明采用本方法合成了具有目标结构的MIL-100(Cr)和MIL-100(Al). 两种载体的氮气物理吸附-脱附等温线均为IV型吸附等温线, MIL-100(Cr)和MIL-100(Al)的BET比表面积分别为1369和1420 m^2/g , 与MIL-100(Fe)的比表面积相当.

考察了MIL-100(Cr, Al或Fe)负载Pt后的肉桂醛选择性加氢性能. 如表2所示, 反应2 h, Pt/MIL-100(Cr)和Pt/MIL-100(Al)具有较高的肉桂醛加氢性能, CAL转化率均大于99.9%, 主要产物为完全加氢产物HCOL(表2中Entries 1和3); 缩短反应时间至0.5 h, 目标产物COL选择性降低, 主要产物为HCAL(表2中Entries 2和4). Pt/MIL-100(Fe)在相同条件下的转化率较低(88.3%), 这是由于Fe会抑制加氢活性^[21]; 而COL选择性较高(84.9%). 延长反应时间至3 h, CAL转化率升高到97.5%, COL选择性降低至75.8%, 而HCAL选择性低至1.5%, 完全加氢产物HCOL选择性升高(表2中Entry 6). 对比3种催化剂的催化结果可知, Pt/MIL-100(Fe)在肉桂醛加氢制肉桂醇反应中具有显著的优势, 这是由于CAL中的 $\text{C}=\text{O}$ 为富电子基团^[27], 而作为Lewis酸中心的Cr, Al和Fe中Fe的吸电子能力最强, 因此对 $\text{C}=\text{O}$ 的吸附较强, 有利于 $\text{C}=\text{O}$ 键加氢, COL选择性更高^[28]. 为验证这一观点, 对比了3种金属中心的Pt/MIL-100催化糠醛(FAL)选择性加氢性能. 由表S1(见本文支持信息)可知, 在相同反应条件下, Pt/MIL-100(Cr)和Pt/MIL-100(Al)均表现出较高的FAL加氢活性, 但目标产物糠醇(FOL)选择性较低(表2中Entries 1和2); 而Pt/MIL-100(Fe)催化FAL转化率较低(32.2%), 但FOL选择性高达99.4%, 这与肉桂醛加氢反应规律几乎一致, 验证了Pt/MIL-100(Fe)为催化剂催化 α - β 不饱和醛加氢时, 对 $\text{C}=\text{O}$ 键加氢产物具有较高选择性. 此外, 选取不含有Lewis酸中心的活性炭作为载体制备了Pt/C催化剂^[29](表2中Entry 7), 由产物分布可知, Pt/C催化剂催化肉桂醛加氢的路径为 $\text{C}=\text{O}$ 加氢(COL选择性43.3%)和 $\text{C}=\text{C}$ 加氢(HCAL选择性36.8%)并行.

Table 2 Influence of the supports for cinnamaldehyde hydrogenation^a

Entry	Catalysts	Conv. (%)	Sel. (%)			
			COL	HCAL	HCOL	Others
1	Pt/MIL-100(Cr)	>99.9	1.6	5.5	90.4	2.6
2 ^b	Pt/MIL-100(Cr)	91.8	26.0	39.8	33.0	1.2
3	Pt/MIL-100(Al)	>99.9	0	5.7	92.8	1.5
4 ^b	Pt/MIL-100(Al)	95.0	8.5	48.7	41.8	1.0
5	Pt/MIL-100(Fe)	88.3	84.9	2.6	12.5	0
6 ^c	Pt/MIL-100(Fe)	97.5	75.8	1.5	22.7	0
7	Pt/C	73.0	43.3	36.8	19.9	0

a. General reaction conditions: CAL: 56 μL , catalyst: 60 mg, Pt loading: 1%(mass fraction), *i*-PrOH: 15 mL, 1 MPa H_2 , 60 $^\circ\text{C}$, 2 h; b. the reaction time is 0.5 h; c. the reaction time is 3 h.

2.2.2 催化剂制备条件优化 在Pt/MIL-100(Fe)制备过程中通过质子化交换可将MIL-100(Fe)骨架末端未配位完全的 $-\text{COONa}$ 交换为 $-\text{COOH}$ ^[24]. 如图6(A)所示, 未经过质子化交换的催化剂无反应活性, 说明 Na^+ 对Pt的催化加氢性能有显著的抑制作用^[24]; 而质子化交换后的催化剂具有催化反应活性. 考察了质子化过程中盐酸浓度对催化性能的影响, 当盐酸浓度为0.08 mol/L时, CAL转化率仅为8.5%, 说明仍有部分 Na^+ 未被置换; 当盐酸浓度增加至0.1 mol/L时, CAL转化率最高(75.1%), COL选

择性为81.6%；盐酸浓度为0.12 mol/L时，CAL转化率下降至69.0%，COL选择性最高(84.7%)；当盐酸浓度大于0.14 mol/L时，CAL转化率明显下降，说明较高的盐酸浓度对MIL-100(Fe)骨架造成了破坏^[30]。因此，0.1 mol/L为质子化的最佳盐酸浓度。

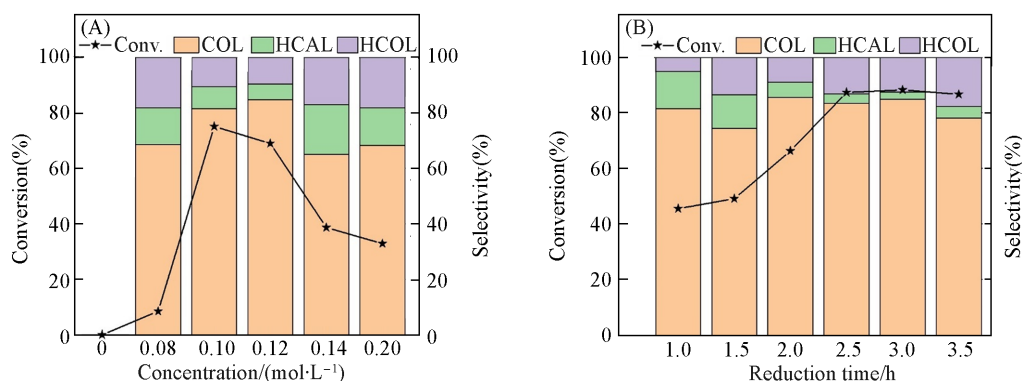


Fig. 6 Effect of concentration of acid in protonation(A) and reduction time(B) of the Pt/MIL-100(Fe) catalyst on the cinnamaldehyde hydrogenation

Reaction conditions: CAL: 56 μ L, catalyst: 60 mg, Pt loading: 1%, *i*-PrOH: 15 mL, 1 MPa H₂, 60 °C, 2 h.

催化剂还原时间对CAL选择性加氢反应的影响如图6(B)所示。还原时间为1~3 h时，CAL转化率随着还原时间的延长而升高。当还原时间为3 h时，CAL转化率达到极大值，COL选择性较高，说明还原时间为3 h时Pt的还原较充分，是最优的还原时间；当还原时间延长到3.5 h时，CAL转化率和COL选择性均下降，这是由于Pt/MIL-100(Fe)长时间在碱性环境下不稳定，发生骨架坍塌，暴露出Pt纳米颗粒，C=C吸附增多，导致COL选择性下降，HCAL选择性增加。

浸渍方法对金属纳米颗粒的分散度有着重要影响，进而影响CAL选择性加氢性能。将普通浸渍(等体积浸渍)与双溶剂浸渍制备的催化剂的分散度及催化性能进行比较(表3)，由化学吸附表征可知普通浸渍制备的Pt/MIL-100(Fe)催化剂中Pt纳米颗粒易团聚，分散度较低，为39.9%，相应的CAL转化率较低，仅为43.5%；XPS表征表明，通过双溶剂浸渍法制备的Pt/MIL-100(Fe)催化剂，大多数Pt纳米颗粒负载在MIL-100(Fe)孔笼内部，表面Pt物种含量仅为0.13%，MIL-100(Fe)周期性有序孔笼对Pt纳米颗粒具有限域作用，将Pt纳米颗粒的分散度提高至46.8%，相应的CAL转化率提高到75.1%。

Table 3 Effect of impregnation method on the cinnamaldehyde hydrogenation performance^a

Impregnation method	Dispersion ^b of Pt (%)	Conv. (%)	Sel. (%)		
			COL	HCAL	HCOL
Incipient wetness impregnation	39.9	43.5	66.6	10.3	23.0
Double-solvent	46.8	75.1	81.6	7.8	10.6

^a. Reaction conditions: CAL: 56 μ L, catalyst: 60 mg, Pt loading: 1%, *i*-PrOH: 15 mL, 1 MPa H₂, 60 °C, 2 h; ^b. calculated based on the CO pulse chemisorption.

2.2.3 反应条件优化 在液相加氢反应中，溶剂对肉桂醛选择性加氢有重要影响^[31,32]。考察了溶剂对催化反应性能的影响，结果列于表4。以*i*-PrOH为溶剂时，易发生转移加氢，为了排除转移加氢的干扰，在氮气气氛下进行反应(Entry 2)，反应无活性，表明转移加氢的贡献可忽略不计。当采用醇作为溶剂时(Entries 1, 3和4)，均能催化CAL加氢，且主产物为COL。在*i*-PrOH中催化性能最好，CAL转化率为88.3%，COL选择性为84.9%。MeOH和EtOH作为小分子醇，易与CAL发生反应，因此副产物选择性较高；但在*t*-BuOH中，CAL转化率较低，仅为25.9%，COL选择性较高(81.4%)；需要指出的是，反应在DMF中不能进行，其原因可能是DMF的弱碱性抑制了贵金属的加氢性能^[33]；MeCN和THF分别作为含氮和含氧的给电子溶剂(配体)，既可以与MIL-100的金属中心Fe络合，也可以与Pt络合。从反应性能可知，MeCN做溶剂同样抑制了加氢性能。研究表明，MeCN在Pt表面能够发生Pt...N和Pt...C的强吸附，从而抑制了加氢反应的进行^[34]；而THF杂环上的O可在Pt(111)晶面发生吸附并加氢^[35,36]。以H₂O作为溶剂时，催化剂骨架坍塌。

Table 4 Effect of solvent on the cinnamaldehyde hydrogenation^a

Entry	Solvent	Conv. (%)	Sel. (%)			
			COL	HCAL	HCOL	Others
1	<i>i</i> -PrOH	88.3	84.9	2.6	12.5	—
2	<i>i</i> -PrOH ^b	—	—	—	—	—
3	MeOH	57.3	60.9	16.8	3.8	18.4
4	EtOH	65.2	55.5	20.7	11.3	12.4
5	<i>t</i> -BuOH	25.9	81.4	9.5	9.1	—
6	MeCN	—	—	—	—	—
7	DMF	—	—	—	—	—
8 ^c	THF	49.0	47.8	17.3	0.8	34.0
9	H ₂ O	—	—	—	—	—

a. Reaction conditions: CAL: 56 μ L, catalyst: 60 mg, Pt loading: 1%, solvent: 15 mL, 1 MPa H₂, 60 $^{\circ}$ C, 2 h; b. H₂ free; c. due to the low boiling point of the solvent, the reaction is completed at 40 $^{\circ}$ C for safety.

MIL-100(Fe)的金属氧簇节点上有配位不饱和的Fe中心,水相合成的MIL-100(Fe) Fe中心上络合了1个水分子;此外,作为一个亲水的多孔载体,其孔笼中含有大量的游离水分子,通过加热活化可以去除络合水和游离水,从而暴露出配位不饱和的Fe中心和开放孔道.因此考察了不同活化温度对于肉桂醛液相选择性加氢的影响.如表5所示,在较低温度下活化催化剂时(Entry 1),无法有效去除络合水及孔道中的游离水,CAL向孔道中的扩散及在Lewis酸中心上的吸附均受到影响,导致CAL转化率仅为63.2%,COL选择性为68.5%.在150 $^{\circ}$ C下活化Pt/MIL-100(Fe)时(Entry 2),孔道中的游离水可去除,使得CAL/*i*-PrOH在孔道中富集,CAL转化率显著提高(88.3%),同时络合水的去除使C=O可以直接吸附在Fe中心上,COL选择性也较高(84.9%).水作为溶剂会导致骨架的坍塌,在溶剂效应的考察中,为了验证水分子对CAL选择性加氢的影响,在保证MIL-100(Fe)孔道开放(150 $^{\circ}$ C活化)条件下,在*i*-PrOH中加入微量水.如表5所示,当加入100 μ L水时(Entry 3),CAL转化率下降至58.4%;增加水量至200 μ L(Entry 4),转化率进一步下降至31.6%;增加水量至1 mL时,催化剂结构坍塌.静态吸附实验结果表明,在*i*-PrOH中吸附2 h,CAL吸附量为68.8%,而加入100 μ L水后,CAL的吸附量仅为42.0%,这是由于MIL-100(Fe)孔道内部是亲水环境,水分子比异丙醇及底物分子更容易富集到孔道内,证明孔道内水分子的存在影响了CAL的扩散及吸附,进而影响了其转化率及COL选择性.

Table 5 Effect of H₂O on the cinnamaldehyde hydrogenation^a

Entry	Activation temperature/ $^{\circ}$ C	Adsorption rate (%)	Solvent	Conv. (%)	Sel. (%)		
					COL	HCAL	HCOL
1	80	—	15 mL <i>i</i> -PrOH	63.2	68.5	7.4	11.3
2	150	68.8	15 mL <i>i</i> -PrOH	88.3	84.9	2.6	12.5
3	150	42.0	15 mL <i>i</i> -PrOH+100 μ L H ₂ O	58.4	64.3	27.3	8.4
4	150	—	15 mL <i>i</i> -PrOH+200 μ L H ₂ O	31.6	60.5	27.5	12.0
5	150	—	15 mL <i>i</i> -PrOH+1 mL H ₂ O	—	—	—	—

^a Reaction conditions: CAL: 56 μ L, catalyst: 60 mg, Pt loading: 1%, solvent: 15 mL, 1 MPa H₂, 60 $^{\circ}$ C, 2 h.

收集静态吸附后的Pt/MIL-100(Fe)样品进行FTIR表征,并与CAL的FTIR谱图进行对比,如图7所示.其中1678 cm^{-1} 处的峰归属于CAL的C=O的振动,687 cm^{-1} 处的振动峰归属于C=C的振动,相较于*i*-PrOH溶剂,在*i*-PrOH+微量水溶剂中,C=O的吸收峰强度较小,说明水的存在使CAL的吸附被抑制,这与催化反应性能结果和静态吸附的结果一致.

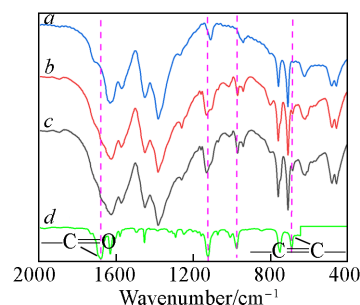


Fig. 7 FTIR spectra of CAL adsorption on Pt/MIL-100(Fe)

a. Fresh Pt/MIL-100(Fe); b. Pt/MIL-100(Fe) after CAL adsorption with 15 mL *i*-PrOH+100 μ L H₂O as the solvent; c. Pt/MIL-100(Fe) after CAL adsorption with *i*-PrOH as the solvent; d. CAL.

2.2.4 循环稳定性考察 Pt/MIL-100(Fe)催化剂对肉桂醛选择性加氢反应的循环稳定性如图8(A)所示. 催化剂循环使用5次, CAL转化率均为80%以上, COL选择性为80.0%~85.0%. 对反应后的催化剂进行了表征, 如图8(B)所示, 反应前后Pt/MIL-100(Fe)的XRD谱图衍射峰完全对应, 表明反应后的催化剂结构稳定; 反应后催化剂的比表面积未发生明显变化(1317 m²/g→1291 m²/g)[图8(C)]; 由HAADF-TEM照片[图8(D)]可知, 反应后的Pt/MIL-100(Fe)中Pt纳米颗粒平均粒径约为2.3 nm, 比新鲜催化剂略有增大; 反应后Pt/MIL-100(Fe)的FTIR谱图如图S2(见本文支持信息)所示, 反应前后谱图无明显变化.

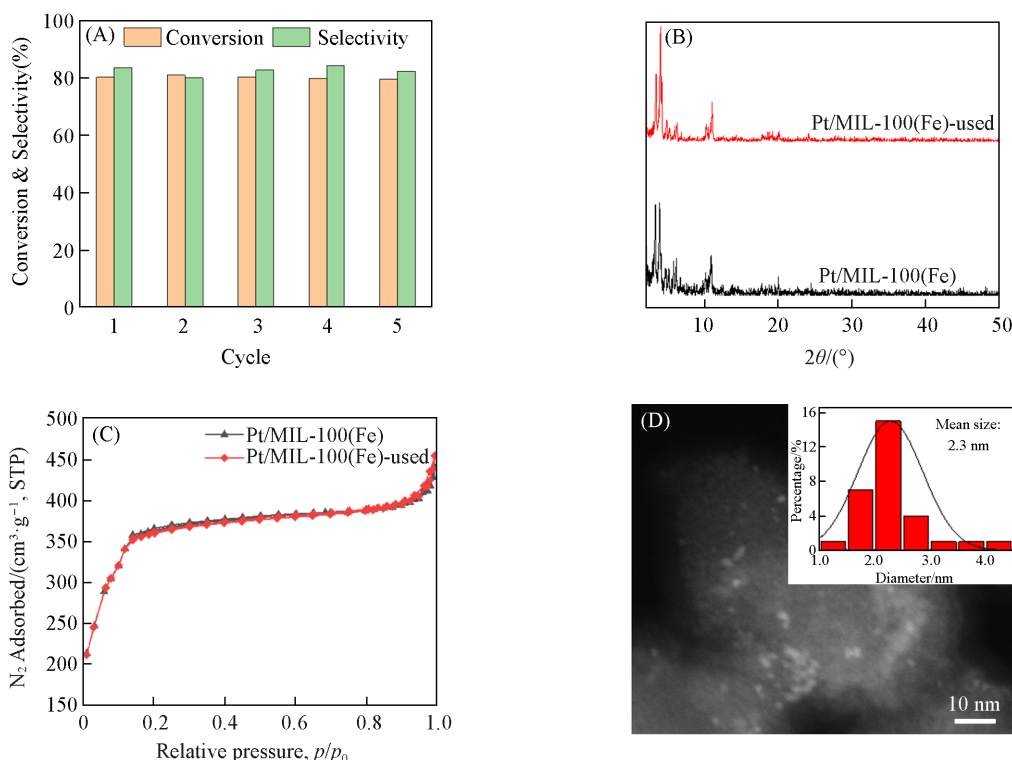


Fig. 8 Recycling results of cinnamaldehyde hydrogenation over Pt/MIL-100(Fe)(A), XRD patterns of Pt/MIL-100(Fe) fresh and used catalysts(B), N₂ adsorption-desorption isotherms of fresh and used catalysts(C), and HAADF-TEM images of the used catalyst(D)

Inset of (D): particle size distribution of used catalyst. Reaction conditions: CAL: 56 μ L, catalyst: 60 mg, Pt loading: 1%, *i*-PrOH: 15 mL, 1 MPa H₂, 60 $^{\circ}$ C, 2 h.

3 结 论

采用绿色环保的方法制备了MIL-100(Fe), 并通过双溶剂浸渍、盐酸质子化和甲醛还原制备出Pt/MIL-100(Fe). XPS及TEM表征结果表明大部分Pt纳米颗粒被限域在MOF孔笼中. 在液相肉桂醛选择性加氢反应中, 比较了不同金属中心(Cr, Al和Fe)的MIL-100为载体的Pt基催化剂的选择性加氢性能, 发现Fe中心有利于C=O加氢, Pt/MIL-100(Fe)具有最高的肉桂醇选择性; 在糠醛选择性加氢制糠醇反应中也表现出相同的规律. 异丙醇是Pt/MIL-100(Fe)催化肉桂醛选择性加氢制肉桂醇的最佳溶剂, 反应过程中不存在氢转移. 水分子对肉桂醛选择性加氢有明显影响, 除去金属氧簇上的络合水后, 不饱和Fe中心的暴露可提高肉桂醇的选择性, 除去孔笼内部的游离水则可提高肉桂醛的转化率. 红外光谱和静态吸附实验表明, 水分子会抑制肉桂醛在催化剂孔笼中的富集进而显著降低催化性能. 在60 $^{\circ}$ C、1 MPa H₂条件下反应2 h, 肉桂醛转化率为88.3%, 肉桂醇选择性为84.9%. 经过5次循环反应, 催化剂结构保持稳定, 催化性能基本不变.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/20230442>.

参 考 文 献

- [1] Zahid M., Li J., Ismail A., Zaera F., Zhu Y., *Catal. Sci. Technol.*, **2021**, *11*(7), 2433—2445
- [2] Zahid M., Ismail A., Sohail M., Zhu Y., *J. Colloid Interface Sci.*, **2022**, *628*(B), 141—152
- [3] Zhao M., Yuan K., Wang Y., Li G., Guo J., Gu L., Hu W., Zhao H., Tang Z., *Nature*, **2016**, *539*(7627), 76—80
- [4] Lan X., Wang T., *ACS Catal.*, **2020**, *10*(4), 2764—2790
- [5] Chen Y. Z., Gu B., Uchida T., Liu J., Liu X., Ye B. J., Xu Q., Jiang H. L., *Nat. Commun.*, **2019**, *10*, 1—10
- [6] Shen H. Y., Zhao H. H., Yang J., Zhao J., Yan L., Song H. L., Chou L. J., *J. Mol. Catal.*, **2021**, *35*(6), 571—582(申海玉, 赵华华, 杨建, 赵军, 闫亮, 宋焕玲, 丑凌军. 分子催化, **2021**, *35*(6), 571—582)
- [7] Wang X., He Y., Li Y., Park J., Liang X., *J. Catal.*, **2018**, *366*, 61—69
- [8] Guo Z., Xiao C., Maligal-Ganesh R. V., Zhou L., Goh T. W., Li X., Tesfagaber D., Thiel A., Huang W., *ACS Catal.*, **2014**, *4*(5), 1340—1348
- [9] Chen L., Luque R., Li Y., *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, *46*(15), 4614—4630
- [10] Zhang R. L., Wang Y., Yu Z. Q., Sun Z. C., Wang A. J., Liu Y. Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2021**, *42*(6), 1914—1923(张仁丽, 王瑶, 遇治权, 孙志超, 王安杰, 刘颖雅. 高等学校化学学报, **2021**, *42*(6), 1914—1923)
- [11] Sun J. L., Ren F. D., Chen Y. Z., Li Z., *Nanoscale*, **2023**, *15*(37), 15415—15426
- [12] Férey G., Serre C., Mellot-Draznieks C., Millange F., Surlé S., Dutour J., Margiolaki I., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*(46), 6296—6301
- [13] Li Z. P., Geng J. X., Liu Y. Y., Sun Z. C., Wang Y., Wang A. J., *Chem. J. Chinese Universities*, **2023**, *44*(8), 20230059(李子鹏, 耿佳鑫, 刘颖雅, 孙志超, 王瑶, 王安杰. 高等学校化学学报, **2023**, *44*(8), 20230059)
- [14] Dong Y. H., Lu X. H., Yang L., Sun F. Q., Duan J. G., Guo H. T., Zhang Q. J., Zhou D., Xia Q. H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2022**, *43*(11), 20220458(董妍红, 鲁新环, 杨璐, 孙凡棋, 段金贵, 郭昊天, 张钦峻, 周丹, 夏清华. 高等学校化学学报, **2022**, *43*(11), 20220458)
- [15] Jiao L., Jiang H. L., *Chin. J. Catal.*, **2023**, *45*, 1—5
- [16] Ren F., Gao Q., Chen Y., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2022**, *38*(6), 1361—1367
- [17] Jiao L., Wang Y., Jiang H. L., Xu Q., *Adv. Mater.*, **2018**, *30*(37), 1703663
- [18] Shen H., Zhao H., Yang J., Zhao J., Yan L., Chou L., Song H., *New J. Chem.*, **2022**, *46*(7), 3095—3105
- [19] Sun W., Luo L., Li J., Tian X., Yan D., Zhu Y., *Catal. Lett.*, **2022**, *152*(2), 570—584
- [20] Wang X., Liang X., Geng P., Li Q., *ACS Catal.*, **2020**, *10*(4), 2395—2412
- [21] Lv Y., Han M., Gong W., Wang D., Chen C., Wang G., Zhang H., Zhao H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, *59*(52), 23521—23526
- [22] Steenhaut T., Hermans S., Filinchuk Y., *New J. Chem.*, **2020**, *44*(10), 3847—3855
- [23] Aijaz A., Karkamkar A., Choi Y. J., Tsumori N., Ronnebro E., Autrey T., Shioyama H., Xu Q., *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*(34), 13926—13929
- [24] Zhou Y. X., Chen Y. Z., Hu Y., Huang G., Yu S. H., Jiang H. L., *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*(46), 14976—14980
- [25] Tang Y., Li H., Cui K., Xia Y., Yuan G., Feng J., Xiong W., *Chem. Phys. Lett.*, **2022**, *801*(16), 139683
- [26] Zhang Q. X., Yao C. Q., Xu T. H., Chai F. C., Wang G. H., Dai Y. D., *China Environ. Sci.*, **2021**, *41*(1), 141—150(张琪欣, 姚初清, 徐天寒, 柴凡超, 王国辉, 戴耀东. 中国环境科学, **2021**, *41*(1), 141—150)
- [27] Gu Z., Chen L., Li X., Chen L., Zhang Y., Duan C., *Chem. Sci.*, **2019**, *10*(7), 2111—2117
- [28] Chen B., Yang X., Xu Y., Hu S., Zeng X., Liu Y., Tan K. B., Huang J., Zhan G., *Nanoscale*, **2022**, *14*(42), 15749—15759
- [29] Huy D., Thuy L., Khac M., Thuc H., Quoc H., *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.*, **2015**, *6*(2), 025012
- [30] Chen Z., Chen J., Li Y., *Chin. J. Catal.*, **2017**, *38*(7), 1108—1126
- [31] Han X., Zhou R., Yue B., Zheng X., *Catal. Lett.*, **2006**, *109*(3/4), 157—161
- [32] Hájek J., Kumar N., Mäki-Arvela P., Salmi T., Murzin D. Y., Paseka I., Heikkilä T., Laine E., Laukkanen P., Väyrynen J., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2003**, *251*(2), 385—396
- [33] Xia H., Tan H., Cui H., Song F., Zhang Y., Zhao R., Chen Z. N., Yi W., Li Z., *Catal. Sci. Technol.*, **2021**, *11*(5), 1881—1887
- [34] Ma Y., Wang L., Zhao W., Liu T., Li H., Luo W., Jiang Q., Liu W., Yang Q., Huang J., Zhang R., Liu J., Lu G. Q. M., Li C., *Nat. Sci. Rev.*, **2023**, *10*(10), nwad201
- [35] Kliewer C. J., Aliaga C., Bieri M., Huang W., Tsung C. K., Wood J. B., Komvopoulos K., Somorjai G. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*(37), 13088—13095
- [36] Ludwig T., Singh A. R., Nørskov J. K., *J. Phys. Chem. C*, **2021**, *125*(40), 21943—21957

(Ed.: X, N, K, M)