

Preparation, Characterization and Catalytic Performance of $\text{WO}_3/\text{UiO}-66$ Catalyst

Yan Liu, Haobo Li, Xinli Yang

School of Chemistry, Chemical and Environmental Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou Henan

Email: xlyang@haut.edu.cn

Received: Apr. 30th, 2018; accepted: May 15th, 2018; published: May 22nd, 2018

Abstract

A series of $\text{WO}_3/\text{UiO}-66$ catalysts was prepared by the traditional impregnation method and characterized by FT-IR, XRD, N_2 adsorption-desorption and TG. The catalytic activity of the catalyst was investigated for the selective oxidation of cyclopentene (CPE) to glutaraldehyde (GA). The results demonstrated that the active WO_3 was dispersedly on the support UiO-66 and the skeleton structure of UiO-66 was not altered. Moreover, the thermal stability of UiO-66 was appropriately enhanced after the introduction of WO_3 . The 40%(w) $\text{WO}_3/\text{UiO}-66$ catalyst showed 92.2% of CPE conversion and 50.3% of GA selectivity.

Keywords

Metal Organic Framework, UiO-66, WO_3 , Cyclopentene, Glutaraldehyde

$\text{WO}_3/\text{UiO}-66$ 催化剂的合成及催化性能的研究

刘 艳, 李浩博, 杨新丽

河南工业大学, 化学化工与环境学院, 河南 郑州

Email: xlyang@haut.edu.cn

收稿日期: 2018年4月30日; 录用日期: 2018年5月15日; 发布日期: 2018年5月22日

摘 要

采用传统浸渍法制备了不同氧化钨含量的 $\text{WO}_3/\text{UiO}-66$ 催化剂, 利用FT-IR、XRD、 N_2 吸附-脱附和TG测试技术对该催化剂进行了表征, 并研究了其对环戊烯选择氧化制备戊二醛的催化性能。结果表明, WO_3 高度分散在金属有机骨架UiO-66中, WO_3 的引入没有改变UiO-66的结构, 并适当增强了UiO-66的热稳

定性。当 WO_3 负载量为40% (w)时, $\text{WO}_3/\text{UiO}-66$ 催化剂的催化性能最好, 环戊烯的转化率达到92.2%, 戊二醛的收率达到50.3%。

关键词

金属有机骨架, UiO-66, WO_3 , 环戊烯, 戊二醛

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

氧化钨(WO_3)因具有酸性和氧化还原性能, 而广泛用于催化烯烃的选择氧化[1]、烷烃的异构化[2]、氮氧化物的选择还原[3]和光催化等反应[4]。均相 WO_3 催化剂活性高, 但回收、重复利用困难, 因此将 WO_3 负载到 ZrO_2 、 SiO_2 、活性炭、介孔分子筛等不同载体上合成多相催化剂是克服均相催化缺点的有效途径。金属有机骨架是一类新型的多孔功能性晶体材料, 它是由多配位数的过渡金属离子与单齿或多齿有机配体通过配位而形成的具有空间网状结构的聚合物。因其具有大比表面积、高孔容和表面化学基团修饰可调等特征而被广泛应用于吸附分离、催化、环境保护和能源领域[5] [6]。UiO-66(UiO = University of Oslo)是由 Lillerud 课题组合成出的一种以锆(Zr)离子作为金属中心、对苯二甲酸为配体的金属有机骨架。UiO-66 具有刚性的 3D 立方孔结构, 在该材料骨架中, 有两种形状的孔道: 四面体孔(直径约 8 Å)和八面体孔(直径约 11 Å), 两种孔之间通过自由之径约为 6 Å 的三角形窗孔相互贯通[7], UiO-66 的结构示意图如图 1 所示[8]。由于该材料的结构特征使其具有较高的热稳定性、化学稳定性和机械稳定性, 因此日益引起关注。

戊二醛(GA)是一种重要的精细化学品, 可作为食品工业加工助剂、消毒杀菌剂、鞣革剂、木材防腐剂、药物和高分子合成原料等。目前我国 GA 几乎全部依赖进口。当前 GA 的商业生产全部采用丙烯醛路线, 该工艺复杂, 条件苛刻, 原料昂贵, 成本很高, 极大地限制了它的大规模应用。Dai 等[9] [10]成

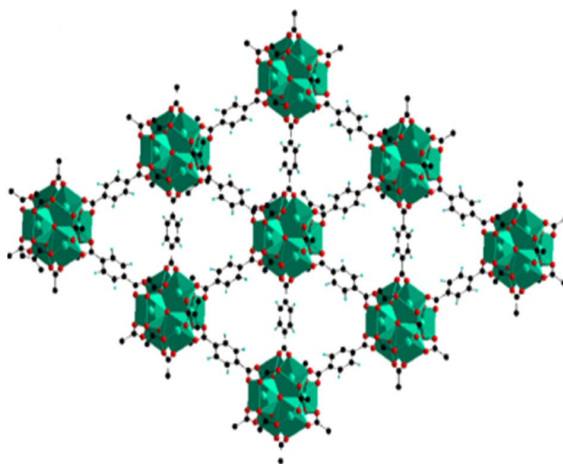


Figure 1. Schematic view of the UiO-66 structure.

图 1. UiO-66 结构示意图

功开发了一种由环戊烯选择氧化一步法制备戊二醛的路线,并对该方法进行了长期的研究,均相反应和多相反应体系均取得了一定成效。该工艺简单,有效降低了生产成本。研究发现,环戊烯选择氧化反应需要含有微孔或介孔和高比表面积的材料固载催化活性组分,而金属有机骨架材料 UiO-66 具备以上特征。

本文采用浸渍法将 WO_3 负载到 UiO-66 中,合成新型 $\text{WO}_3/\text{UiO-66}$ 催化剂,并研究其对环戊烯选择氧化制备戊二醛的催化性能。

2. 实验部分

2.1. 试剂和仪器

ZrCl_4 、对苯二甲酸($\text{H}_2(\text{BDC})$)、 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)、钨酸(H_2WO_4)、浓盐酸、环戊烯(CPE)、叔丁醇(TBA)和 50%(w)的 H_2O_2 溶液均为分析纯,实验过程中不需要进一步纯化处理。

GC7890 II 型气相色谱仪(上海天美科学仪器有限公司); WQF-510FTIR 型红外光谱仪(北京瑞利分析仪器公司); Rigaku D/max-rB 型 X 射线粉末衍射仪(日本理学公司); ASAP2020N₂ 吸附仪(美国 Micromeritics 公司)。

2.2. 催化剂制备及活性测试

金属有机骨架 UiO-66 的制备:参照文献[7]报道的方法合成金属有机骨架 UiO-66。分别取 1.45 g ZrCl_4 、1.06 g 的 $\text{H}_2(\text{BDC})$ 、40 mL DMF 和 0.5 mL 浓盐酸,放置于烧杯中,搅拌均匀后,封闭、超声 20 min,然后转移到 50 mL 带聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,密闭后放进程序升温箱内,缓慢升温到 120℃,保持 24 h,然后自然冷却至室温。反应结束后过滤,分别用 DMF 和无水乙醇洗涤三次。最后将产品转移至鼓风干燥箱内 180℃干燥 10 h,即可得到 UiO-66 白色固体粉末。

$\text{WO}_3/\text{UiO-66}$ 催化剂的制备:采用传统浸渍法制备 $\text{WO}_3/\text{UiO-66}$ 催化剂。取适量的钨酸、50% H_2O_2 和蒸馏水于 60℃下搅拌 30 min,待钨酸完全溶解后,加入所需量的 UiO-66,继续搅拌,缓慢蒸干溶液,将所得固体置于恒温鼓风干燥器中进一步干燥,然后置于马弗炉中,300℃下焙烧 5 h。最后所得白色固体粉末即为目标产物,表示为 $\text{WO}_3/\text{UiO-66}$ 。

环戊烯催化氧化反应在密封的圆底烧瓶中进行,向 100 mL 圆底烧瓶中加入一定量的催化剂,50 mL 叔丁醇,5 mL 环戊烯(56 mmol)和 7 mL(112 mmol)的 50% H_2O_2 水溶液,35℃下反应 24 h,其中 $n(\text{CPE}):n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{WO}_3) = 1:2.5:0.05$; $V(\text{TBA}):V(\text{CPE}) = 10:1$ 。用气相色谱分析各产物的分布,用外标法测定各组分的含量。该反应的主要产物包括戊二醛(GA)、1,2-环戊二醇(CPDL)和 2-叔丁氧基环戊醇(CPLE);另外还包括少量的环戊烯酮和 1,2-环氧环戊烷(Others)。

3. 实验结果与讨论

3.1. 催化剂表征

图 2 是 $\text{WO}_3/\text{UiO-66}$ 系列催化剂的 FT-IR 图谱。从图谱中可以看出,对于金属有机骨架 UiO-66,在 1400 cm^{-1} 处有一个明显的特征峰,此峰是有机配体中羧基的对称伸缩振动峰,在 1505 cm^{-1} 和 1600 cm^{-1} 处出现的特征峰,是由于苯环内 C=C 键的振动引起的特征峰,700~400 cm^{-1} 处的特征峰对应由于 COO-平面内和平面外的弯曲振动峰,特别是 550 cm^{-1} 处的特征峰对应于 Zr-O 的特征振动峰,该峰证明了金属有机骨架结构的建立,说明我们成功的合成了金属有机骨架材料 UiO-66 [11];对于 $\text{WO}_3/\text{UiO-66}$ 系列催化剂,其红外图谱除了呈现载体 UiO-66 骨架的特征振动峰以外,由于载体中引入 WO_3 活性组分,在 950 cm^{-1} 处出现了微弱的 WO_3 晶体的特征振动峰[12], WO_3 的引入没有改变载体的骨架结构。

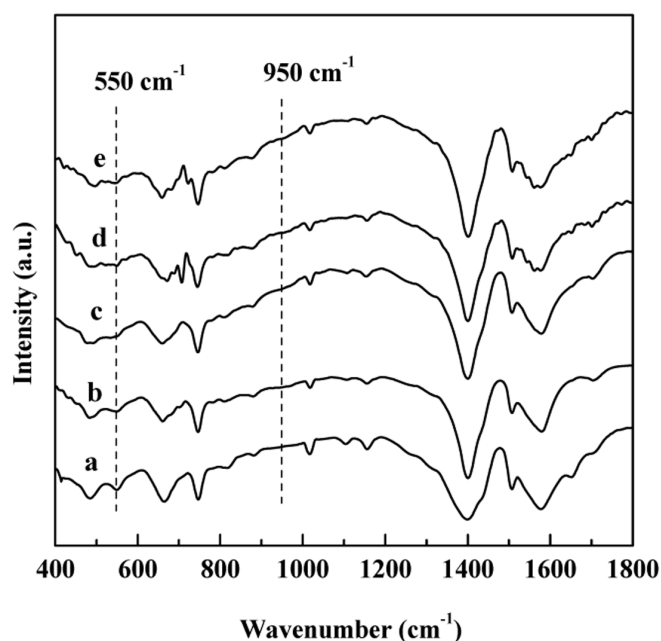


Figure 2. FT-IR spectra of various samples: (a) UiO-66; (b) 20%(w); (c) 30%(w); (d) 40%(w); (e) 50%(w) $\text{WO}_3/\text{UiO-66}$

图 2. 不同样品的红外光谱图谱: (a) UiO-66; (b) 20%(w); (c) 30%(w); (d) 40%(w); (e) 50%(w) $\text{WO}_3/\text{UiO-66}$

图 3 是载体 UiO-66 及 $\text{WO}_3/\text{UiO-66}$ 系列催化剂的 XRD 图谱。从图中可以看出, 载体 UiO-66 的 XRD 谱图在不同位置处出现了该材料的特征衍射峰, 其衍射峰位与 Lillerud 等人报道的 UiO-66 金属有机骨架的标准 XRD 图谱中各特征峰位相吻合[13]。对于 $\text{WO}_3/\text{UiO-66}$ 催化剂, 其 XRD 图谱没有发生任何变化, 这表明将 WO_3 固载到 UiO-66 上后, 仍能很好地保持 UiO-66 的晶体骨架结构, 且其结构不受 WO_3 含量的影响。当 WO_3 的负载量达到 50%(w) 时, 仍没有检测到 WO_3 的特征衍射峰, 说明 WO_3 高度分散在 UiO-66 孔道中。对于 40%(w) $\text{WO}_3/\text{UiO-66}$ 催化剂, 反应三次后其 XRD 谱图没有发生变化, 说明 UiO-66 具有较高的水热稳定性, 在以 50%(w) H_2O_2 溶液为氧化剂的环戊烯选择氧化制备 GA 的反应体系中能很好地保持其晶体骨架结构, 从而保证其较好的催化性能。

表 1 和图 4 是载体 UiO-66、20%(w) 和 40%(w) $\text{WO}_3/\text{UiO-66}$ 催化剂的 N_2 吸附-脱附测试结果。由图 4 可见, 载体 UiO-66 的 N_2 吸附-脱附等温线属于无滞后环的 I 型吸附-脱附等温线, 这是微孔材料所具有的特定吸附-脱附等温线类型[14]; 在载体 UiO-66 中引入 WO_3 后, 样品的吸附-脱附等温线类型没有发生改变, 但是由于 WO_3 颗粒占据其微孔孔道, 导致 40%(w) $\text{WO}_3/\text{UiO-66}$ 样品对 N_2 的吸附量小于纯载体 UiO-66 对 N_2 的吸附量, 从而导致其比表面积和孔体积降低; 但是 WO_3 的引入对载体孔径影响不大, 如表 1 所示。

图 5 是 UiO-66 和 40%(w) $\text{WO}_3/\text{UiO-66}$ 样品的 TG 曲线。由图 5 可知, 金属有机骨架 UiO-66 的 TG 曲线, 主要有两个失重阶段。第一个失重阶段为热脱水、脱溶剂过程, 出现在室温~100 $^\circ\text{C}$, 失重率约为 27%; 第二个失重阶段发生在 500 $^\circ\text{C}$ ~580 $^\circ\text{C}$, 失重率约 35%, 主要是由骨架坍塌所致[15]。对于 40%(w) $\text{WO}_3/\text{UiO-66}$ 样品, 由于其制备过程中经过 300 $^\circ\text{C}$ 焙烧, 除去了样品中物理吸附的水和孔道中的大部分溶剂 DMF, 所以其 TG 曲线在第一失重阶段失重率为 8%, 主要是骨架中剩余的少量 DMF 溶剂的脱除过程; 第二失重阶段发生 550 $^\circ\text{C}$ ~658 $^\circ\text{C}$, 失重率约为 31%, 主要是由骨架坍塌所致。由二者的热重曲线可知, 在载体 UiO-66 中引入活性组分 WO_3 后适当增加了载体的热稳定性。

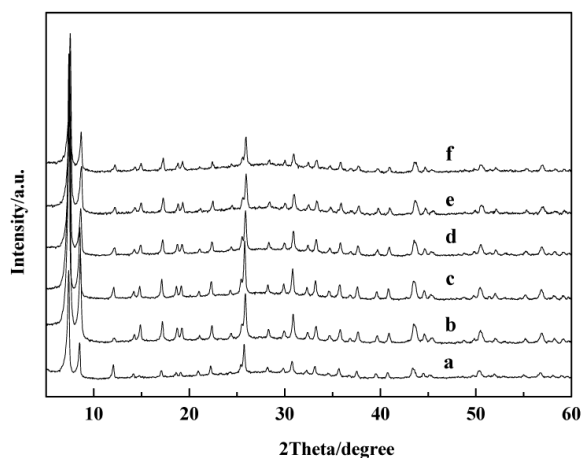


Figure 3. XRD patterns of various samples: (a) UiO-66; (b) 20%(w); (c) 30%(w); (d) 40%(w); (e) 50%(w) WO₃/UiO-66; (f) 40%(w) WO₃/UiO-66 after the third reaction cycle

图 3. 不同样品的 XRD 图谱: (a) UiO-66; (b) 20%(w); (c) 30%(w); (d) 40%(w); (e) 50%(w) WO₃/UiO-66; (f) 反应三次后 40%(w) WO₃/UiO-66

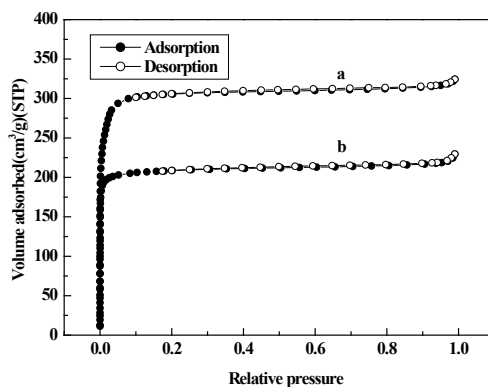


Figure 4. Nitrogen sorption-desorption isotherms for (a) UiO-66; (b) 40%(w) WO₃/UiO-66

图 4. 不同样品的 N₂ 吸脱附曲线: (a) UiO-66; (b) 40%(w) WO₃/UiO-66

Table 1. Physico-chemical parameters of various samples

表 1. 不同样品的结构特征

Sample	S _{Langmuir} (m ² /g)	S _{BET} (m ² /g)	Pore diameter/nm	Pore volume (cm ³ /g)
UiO-66	1344	1062	1.9	0.46
20%(w) WO ₃ /UiO-66 (300°C)	1258	896	1.9	0.42
20%(w) WO ₃ /UiO-66 (400°C)	989	723	1.7	0.39
40%(w) WO ₃ /UiO-66	917	684	2.0	0.31

3.2. 催化剂的催化性能

在催化剂的制备过程中, 焙烧温度对催化剂结构影响显著。焙烧温度太低使钨物种得不到充分的分散和活化, 同时会使钨物种与载体之间的作用力较弱, 不能有效的防止钨物种的流失; 焙烧温度过高, 会导致催化剂的比表面积下降。因此, 我们以 20%(w)WO₃/UiO-66 为催化剂, 研究焙烧温度对其催化性

能的影响[16]。由表 2 可知,焙烧温度为 300℃时,环戊烯的转化率、戊二醛的选择性和产率都要比 400℃焙烧制备的催化剂催化性能好。这是由于焙烧温度高,催化剂的比表面积、孔径和孔容均降低(表 1 所示),不利于反应物与活性组分的接触,使其催化活性降低,最终导致戊二醛的产率下降;由 TG 表征结果可知,继续升高温度会导致 UiO-66 的骨架坍塌。由此,确定催化剂的焙烧温度为 300℃。

表 3 是不同催化剂对环戊烯选择氧化制备戊二醛的催化性能。由表 3 可知,当用纯的载体 UiO-66 作为催化剂时,环戊烯的转化率和戊二醛的选择性及产率都很低;当向载体中引入氧化钨后,环戊烯的转化率和戊二醛的选择性得到了明显的提高。由此可知,WO₃ 是 WO₃/UiO-66 催化剂的活性组分,其催化性能随着 WO₃ 含量的增加而增大;当 WO₃ 质量百分比达到 40%时,环戊烯的转化率和戊二醛的选择性都达到最高;继续增大 WO₃ 的含量,戊二醛的产率稍微降低。引起这种变化的原因可能是:当载体中 WO₃ 含量较低时,催化剂中活性中心不足,没有起到很好的催化效果;而随着 WO₃ 含量的提高,环戊烯的转化率以及戊二醛的选择性都随之提高,但当氧化钨负载量过多时,氧化钨在骨架上的密度过大,发生团聚,堵塞孔道,从而影响催化剂的比表面积和孔隙率,导致催化活性降低,降低了戊二醛的产率[16]。从表 3 还可以看出,WO₃/UiO-66 系列催化剂的催化性能不佳,这可能是由于金属有机骨架不能经高温焙烧,活性组分 WO₃ 得不到充分的活化,因此导致其催化性能不佳。

表 4 是 40%(w) WO₃/UiO-66 催化剂的重复使用性能。由表中数据可知,当催化剂重复使用三次以后,催化剂的催化活性有所降低,戊二醛的得率降为 42%,该催化剂反应稳定性欠佳。这可能是由于金属有机骨架不能高温焙烧,使得活性组分 WO₃ 与载体之间的相互作用不强,随着反应次数的增加,会有一些

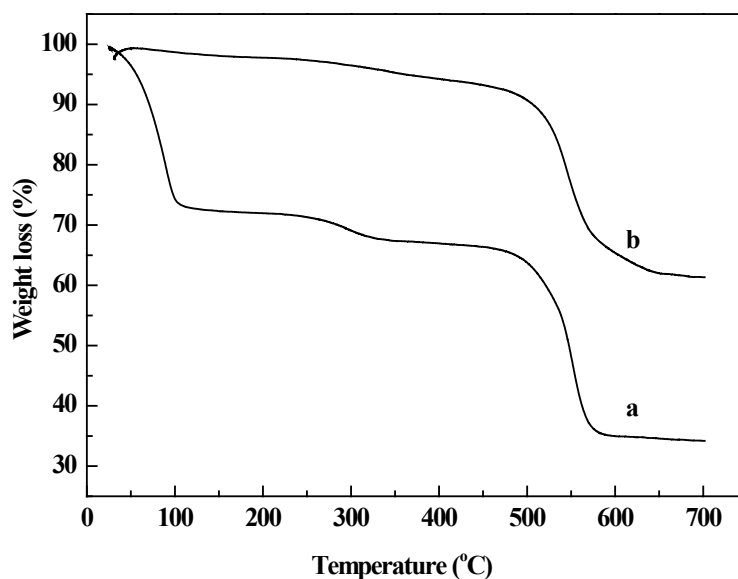


Figure 5. TGA curves of (a) UiO-66; (b) 40%(w) WO₃/UiO-66

图 5. 不同样品的 TG 曲线: (a) UiO-66; (b) 40%(w) WO₃/UiO-66

Table 2. Influence of the calcination temperature on the catalytic performance

表 2. 焙烧温度对催化性能的影响

Calcination Temperature (°C)	Conversion of CPE (%)	GA Yield (%)	Selectivity (%)			
			GA	CPDL	CPLE	Others
300	79.0	9.3	11.8	2.6	3.4	82.2
400	64.5	3.2	4.9	2.6	1.7	90.8

Table 3. Catalytic performance of various samples
表 3. 不同催化剂的催化性能

Sample	Conversion of CPE (%)	GA Yield (%)	Selectivity (%)			
			GA	CPDL	CPLE	Others
UiO-66	21.2	3.8	18.0	13.6	12.3	56.1
20%(w)WO ₃ /UiO-66	62.2	7.2	11.6	2.3	0	86.1
30%(w)WO ₃ /UiO-66	79.2	28.2	35.6	0	0	64.4
40%(w)WO ₃ /UiO-66	92.2	50.3	54.6	32.8	7.4	5.2
50%(w)WO ₃ /UiO-66	88.2	46.7	52.9	13.0	12.6	21.5

Table 4. Reusability of 40%(w)WO₃/UiO-66
表 4. 40%(w) WO₃/UiO-66 催化剂的重复使用性能

Entry	Conversion of CPE (%)	GA Yield (%)	Selectivity (%)			
			GA	CPDL	CPLE	others
1	92.2	50.3	54.6	32.8	7.4	5.2
2	90.1	47.8	53.0	38.3	7.0	1.7
3	87.7	42.0	47.9	35.6	8.5	8.0

量的活性组分流失, 并且催化剂经离心、过滤等, 会有机械损失, 导致催化剂的催化活性稍微降低。

4. 结论

采用传统浸渍法将活性组分 WO₃ 引入金属有机骨架 UiO-66 中, 制备了一系列新型的 WO₃/UiO-66 催化剂材料, 活性组分 WO₃ 高度分散在载体中, 使得该催化剂对环戊烯选择氧化制备戊二醛反应表现出较好的催化性能, 但是由于金属有机骨架不能高温焙烧, 使得 WO₃ 与载体之间的作用不强, 从而限制了催化剂的重复使用性能。

致 谢

河南省省属高校基本科研业务费专项资金(2014YWQQ13)。

参考文献

- [1] 金燕仙, 贾文平, 梁丹霞, 等. Pd /WO₃-RGO 纳米催化剂对甲酸氧化的电催化性能[J]. 高等学校化学学报, 2017, 38(4): 653-659.
- [2] 汪颖军, 张海菊, 孙博田, 等. WO₃/ZrO₂ 催化烷烃异构化反应研究进展[J]. 石油学报, 2009, 25(2): 283-290.
- [3] 徐海迪, 邱春天, 张秋林, 等. WO₃ 对 MnO_x-CeO₂/ZrO₂-TiO₂ 整体式催化剂 NH₃ 选择性催化还原 NO_x 性能的影响[J]. 物理化学学报, 2010, 26(9): 2449-2454.
- [4] 侯国华, 范志云, 罗明汉, 等. 天然沸石负载 WO₃-TiO₂ 复合半导体的光催化臭氧氧化性能[J]. 环境工程, 2015(33): 13-19.
- [5] Li, H., Eddaoudi, M., O'Keeffe, M., *et al.* (1999) Design and Synthesis of an Exceptionally Stable and Highly Porous Metal-Organic Framework. *Nature*, **402**, 276-279. <https://doi.org/10.1038/46248>
- [6] Yaghi, O.M., O'Keeffe, M., Ockwig, N.W., *et al.* (2003) Reticular Synthesis and the Design of New Materials. *Nature*, **423**, 705-714. <https://doi.org/10.1038/nature01650>
- [7] Cavka, J.H., Jakobsen, S., Olsbye, U., *et al.* (2008) A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability. *Journal of the American Chemical Society*, **130**, 13850-13851.

- <https://doi.org/10.1021/ja8057953>
- [8] Ragon, F., Horcajada, P., Chevreau, H., *et al.* (2014) *In Situ* Energy-Dispersive X-Ray Diffraction for the Synthesis Optimization and Scale-Up of the Porous Zirconium Terephthalate UiO-66. *Inorganic Chemistry*, **53**, 2491-2500. <https://doi.org/10.1021/ic402514n>
- [9] Dai W.L., Huang X.J., Chen H.Y., *et al.* (1997) Kinetics and Mechanism of the Catalytic Oxidation of Cyclopentene to Glutaraldehyde with Aqueous Hydrogen Peroxide. *Indian Journal of Chemistry*, **36B**, 583-589.
- [10] 戴维林, 俞宏坤, 邓景发, 等. 过氧化氢水溶液催化氧化环戊烯制备戊二醛机理研究[J]. 化学学报, 1995, 53(2): 188-192.
- [11] Fazaeli, R., Aliyan, H., Moghadam, M., *et al.* (2013) Nano-Rod Catalysts: Building MOF Bottles (MIL-101 Family as Heterogeneous Single-Site Catalysts) around Vanadium Oxide Ships. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemistry*, **374-375**, 46-52. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.03.020>
- [12] Zhang, Z.R., Suo, J.S., Zhang, X.M., *et al.* (1999) Synthesis, Characterization, and Catalytic Testing of W-MCM-41 Mesoporous Molecular Sieves. *Applied Catalysis A: General*, **179**, 11-19. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00310-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00310-X)
- [13] Kandiah, M., Nilsen, M.H., Usseglio, S., *et al.* (2010) Synthesis and Stability of Tagged UiO-66 Zr-MOFs. *Chemistry of Materials*, **22**, 6632-6640. <https://doi.org/10.1021/cm102601v>
- [14] Férey G., Mellotdragnek C., Serre C., *et al.* (2005) A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area. *Science*, **309**, 2040-2042. <https://doi.org/10.1126/science.1116275>
- [15] Schaate, A., Roy, P., Godt, A., *et al.* (2011) Modulated Synthesis of Zr-Based Metal-Organic Frameworks: From Nano to Single Crystals. *Chemistry - A European Journal*, **17**, 6643-6651. <https://doi.org/10.1002/chem.201003211>
- [16] Yang, X.L., Wei, L.D., Gao, R.H., *et al.* (2007) Characterization and Catalytic Behavior of Highly Active Tungsten-Doped SBA-15 Catalyst in the Synthesis of Glutaraldehyde Using an Anhydrous Approach. *Journal of Catalysis*, **249**, 287-288. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.05.002>

Hans 汉斯

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2168-6122, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: japc@hanspub.org