

文章编号: 1001-3555(2022)04-0330-08

介孔碳负载高分散 Fe-P 催化剂的制备及其 催化硝基苯加氢性能研究

聂超^{1,2}, 刘琪^{1,2}, 高广¹, 赵泽伦^{1*}, 李福伟^{1*}

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 碳基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000;
2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 开发低成本和高性能的加氢催化剂对于基础研究和工业应用具有重要意义. 采用浸渍-热解策略, 将 Fe^{3+} -植酸的配合物负载到介孔碳(MPC)表面热解处理, 实现了一步法合成磷掺杂碳负载金属催化剂, 并可通过调节 Fe 和植酸比例制得一系列具有不同结构的 Fe-P/MPC 催化剂. 结合 XPS、XRD、BET、SEM 和 TEM 等表征技术, 发现高分散的 Fe-P 催化剂(0.1Fe-P/MPC)具有最优的硝基苯加氢催化活性(TOF=334 h^{-1}), 相较于单原子 $\text{Fe}_1\text{-P-C}$ 催化剂, 活性提升了约 7 倍, 同时该催化剂也展现出较高的稳定性, 循环使用 5 次活性未见明显下降; 而纳米金属磷化物 Fe_2P (0.5Fe-P/MPC)则几乎没有加氢活性.

关键词: 加氢; 非贵金属; Fe 基催化剂; 介孔碳

中图分类号: O643.38

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2022.04.004

苯胺类化合物作为一类重要的基础有机原料, 被广泛应用于医药、纺织及建筑等行业, 特别是近年来随着聚氨酯材料在汽车、电器以及包装材料等多个领域的应用, 市场对苯胺的需求也持续增长^[1-5]. 据报道, 截止 2018 年国内苯胺生产企业已超过二十余家, 年产能达到约 3.53×10^{12} t^[6]. 目前工业生产苯胺的方法主要包括 3 种: (1) Fe 粉还原法^[7]. 该传统生产方法缺点明显, 如: 反应速率慢、易污染环境、易腐蚀设备和产品分离纯化难等; (2) 苯酚氨解法^[8]. 虽然该方法工艺简单且适合规模生产, 但存在原料利用率低(需过量氨水), 污染环境大等缺点; (3) 硝基苯直接加氢法^[9-10]. 这是目前最有前途的苯胺生产方法, 具有过程原子经济、反应效率高优点. 因此发展新型高性能和低成本硝基苯加氢催化剂具有重要现实意义.

目前, 硝基苯加氢制苯胺的催化剂主要包括两类: 一类是以 Ru、Pt、Au 和 Ir 等为代表的贵金属催化剂^[11-14], 尽管这类催化剂具有较高的催化活性和稳定性, 但高昂的成本限制其在工业生产中的广泛应用; 另一类是以 Co、Ni 和 Fe 等为代表的非贵金属催化剂^[15-18], 该类催化剂因其原料储量丰富和价

格低廉等优点, 成为该领域的研究热点. 如 2013 年 Beller 课题组^[19]通过热解活性碳负载的铁-菲咯啉得到一种氮掺杂石墨烯包裹的氧化铁纳米颗粒, 该催化剂显示出优异的底物适应性, 在超过 80 种的硝基芳烃化合物选择性加氢中表现出良好的活性. 2016 年 Hou 课题组^[20]采用葡萄糖、三聚氰胺和无水三氯化铁一步热解法制备了嵌入碳纳米管的石墨烯包裹的 Fe_3C 催化剂, 该催化剂对硝基苯加氢表现出了较好的活性和稳定性. 2020 年 Li 课题组^[21]通过一步热解法, 首次开发了磷配位的 $\text{Fe}_1\text{-P-C}$ 单原子催化剂, 并将其应用到硝基苯加氢反应中, 发现相较于无加氢活性的氮配位 $\text{Fe}_1\text{-N-C}$ 单原子催化剂, $\text{Fe}_1\text{-P-C}$ 表现出优异的催化性能. 研究表明, 改变金属配位环境能显著调变催化活性中心的电子和几何结构, 从而实现催化性能的调节.

在已有研究基础上, 采用浸渍-热解策略, 将 Fe^{3+} 与植酸的配合物负载到介孔碳(MPC)材料上, 通过热解得到一系列具有不同结构的 Fe-P/MPC 催化剂, 并考察了其在硝基苯选择性加氢反应中的催化性能, 相较于 $\text{Fe}_1\text{-P-C}$ 单原子催化剂, 0.1Fe-P/MPC 的催化活性(TOF)提升了约 7 倍. 进一步, 该催化剂

收稿日期: 2022-05-28; 修回日期: 2022-06-26.

基金项目: 国家自然科学基金(21902165, 22102196); 甘肃省青年科技基金计划(20JR5RA557) (This work was funded by the Natural Science Foundation of China (21902165, 22102196); Gansu Youth Science and Technology Fund Program (20JR5RA557)).

作者简介: 聂超(1991-), 男, 博士研究生(Nie Chao(1991-), male, Doctoral candidate).

* 通信联系人, E-mail: fuweili@licp.cas.cn; zzl@licp.cas.cn.

连续循环使用5次未见明显活性下降, 显示了其较好的稳定性.

1 实验部分

1.1 试剂

蔗糖, 超级纯(99.9%), 上海麦克林生化科技有限公司; 硅溶胶, 分散于水中的纳米颗粒, 40%(质量分数), 14 nm, 比表面积为 $250 \text{ m}^2/\text{g}$, 阿法埃莎(中国)化学有限公司; 植酸, 50%(质量分数) 水溶液, 阿拉丁试剂(上海)有限公司; 氢氟酸(HF), 40%(质量分数), 国药集团化学试剂有限公司; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 纯度 >99%, 上海泰坦科技股份有限公司; 硝基苯, 纯度 99%, 上海泰坦科技股份有限公司.

1.2 催化剂制备

1.2.1 介孔碳 C_{600} -MPC 的制备

首先, 将 12.5 g 蔗糖溶于 50 g 超纯水, 随后加入 20 g (40%(质量分数)) 硅溶胶. 该混合物在室温下搅拌 12 h 后置于干燥箱中预碳化(具体条件为: 100°C 下保持 8 h, 快速升温至 160°C 后再保持 8 h). 降至室温后, 研磨所得黑色块状物, 然后将所得粉末置于管式炉中高温碳化, 详细碳化条件: 室温下, 氮气吹扫 0.5 h 以除去管式炉中的空气, 随后在氮气气氛下以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 600°C , 并在此温度下保持 3 h. 碳化结束后, 使用 HF(10%(质量分数)) 处理以除去 SiO_2 模板. 在 100°C 真空条件下干燥 12 h 即得载体介孔碳, 记为 C_{600} -MPC.

1.2.2 Fe-P/MPC 的制备

将 2.42 mg $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入至 1.0 g 植酸(50%) 和 5 mL 水中, 并在室温下搅拌 30 min, 然后加入 0.5 g C_{600} -MPC 后继续搅拌 12 h. 所得悬浊液在 80°C 水浴条件下蒸干, 随后在烘箱中 160°C 烘干. 将所得到的粉末放于管式炉中热解, 在氮气气氛下, $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 900°C , 并在该温度下保持 3 h, 即得催化剂 0.1Fe-P/MPC. 通过改变 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 添加量, 可制得 0.2Fe-P/MPC 和 0.5Fe-P/MPC 催化剂.

1.3 催化剂的表征

使用 Rigaku SmartLab 3kw X 射线衍射仪进行 X 射线衍射表征(X-ray Diffraction, XRD)测试, 其射线源为 $\text{Cu K}\alpha$, 管电压和电流分别为 40 kV 和 30 mA, 角度分辨率为 0.02° , 扫描范围为 $10^\circ \sim 90^\circ$. 利用 Micromeritics ASAP 2020 全自动分析仪分析催化剂的比表面积和孔结构特征. 测试前, 样品先在 180°C 下处理 4 h 以脱去样品吸附的水和杂质, 随后在

液氮条件下进行(-196°C) 吸脱附测试, 其中催化剂的比表面积由 Brunauer-Emmett-Teller(BET) 方程计算所得, 基于 Barrett-Joyner-Halenda(BJH) 方法计算出孔径分布. 利用扫描电镜(Scanning Electron Microscopy, SEM)图像于 Hitachi S4800 仪器上获得催化剂表面微观形貌特征信息. 催化剂的透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope, TEM)、扫描透射电子显微镜(Scanning TEM, STEM)和高分辨透射电子显微镜(High resolution TEM, HRTEM)图像于 FEI Tecnai G2 F20 仪器(加速电压为 200 kV)获得. 催化剂的 X 射线光电子能谱(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)信息于 Thermo Scientific NEXSA 射线光电子能谱仪上获得. 催化剂中的 Fe 含量通过 ICP-MS 测定, 使用仪器为 Thermo Fisher ICAPRQ.

1.4 催化剂活性评估

将底物(4 mmol)、催化剂(100 mg)和溶剂(甲苯 5 mL)加入到 100 mL 高压反应釜中. 将反应釜密封后, 用氢气将釜内的气体置换 5 次, 随后将氢气充入至设定压力值. 将反应釜放入加热套中, 于设定温度下反应 6 h. 反应结束后, 立即将反应釜置于冷水中降温, 随后往反应液中加入内标(十二烷). 利用气相-质谱仪(Gas Chromatography-Mass Spectrometry, GC-MS)对产物进行定性分析, 所用仪器型号为 Agilent 5975C/7890A. 使用配备火焰离子检测器的气相色谱(Gas Chromatography-Flame Ionization Detector, GC-FID)对产物进行定量分析, 所用仪器为 Agilent 6890A.

2 结果与讨论

2.1 催化剂结构表征

首先, 我们对载体 C_{600} -MPC 进行了比表面积和孔结构分析. 如下图 1(a) 所示, N_2 物理吸脱附曲线在相对压力(P/P_0) 大于 0.5 时, 观察到典型 IV 型回滞环, 这表明 C_{600} -MPC 载体含有介孔结构, 孔径分布曲线表明其平均孔径为 7.93 nm(图 1(b)), 通过 Brunauer-Emmett-Teller(BET) 方程, 算得 C_{600} -MPC 的比表面积为 $703 \text{ m}^2/\text{g}$ (表 1). 另外, 从表 1 中可以看出, 当引入 Fe 和 P 后, 催化剂的比表面积略有下降, 说明 Fe-P 物种负载到介孔碳的表面, 同时, 回滞环类型和孔径分布未见明显改变, 这表明引入 Fe 前驱体和植酸及随后的热处理过程未改变载体的介孔结构.

如图 1(c) 所示, 载体 C_{600} -MPC 的 XRD 图谱上主

要有两个峰,可分别归属为石墨碳(002)和(100)的衍射峰(ICSD No. 617290),而0.1Fe-P/MPC和0.2Fe-P/MPC两个催化剂的XRD图谱中未观察到明显金属或金属磷化物特征衍射峰,这可能是由于Fe分散均匀和/或含量较低所致,此外,从0.5Fe-P/MPC催化剂的XRD图谱中可以明显观察到Fe₂P(111)的衍

射峰(ICSD No. 510942),说明随着金属Fe含量的增加,催化剂表面开始形成Fe₂P金属磷化物.进一步,XPS结果显示不同Fe-P/MPC催化剂的P含量分别为1.84%、1.63%和2.21%(原子百分数),表明在热解过程中P被成功掺入.

为了表征分析催化剂表面Fe-P物种,首先利用

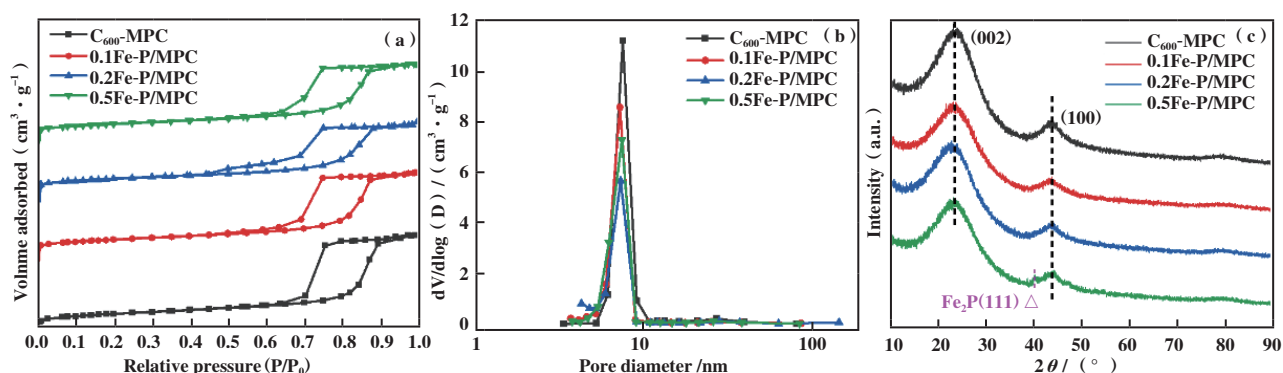


图1 C₆₀₀-MPC载体及Fe-P/MPC催化剂结构表征

(a) N₂吸脱附曲线;(b)孔分布曲线;(c)X射线衍射图谱

Fig.1 (a) N₂ adsorption-desorption isotherms and (b) pores size distributions of C₆₀₀-MPC and Fe-P/MPC catalysts; (c) XRD patterns of C₆₀₀-MPC and Fe-P/MPC catalysts

表1 C₆₀₀-MPC载体及Fe-P/MPC催化剂的物化性质

Table 1 Structural properties of the C₆₀₀-MPC and Fe-P/MPC catalysts

Catalyst	$S_{\text{BET}}^a / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{micro}}^b / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{pore}}^c / (\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{micro}}^d / (\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$D_{\text{pore}}^e / \text{nm}$	Fe content ^f / % (Mass fraction)	P content ^g / % (Atomic ratio)
C ₆₀₀ -MPC	703	329	1.25	0.17	7.93	—	—
0.1Fe-P/MPC	494	148	1.00	0.08	7.25	0.108	1.84
0.2Fe-P/MPC	524	192	0.91	0.10	6.50	0.217	1.63
0.5Fe-P/MPC	471	142	0.92	0.07	7.23	0.543	2.21

a. BET surface area; b. Micropore surface area; c. Total pore volume; d. Pore volume for micropores; e. Mean pore diameter; f. Determined by ICP-MS; g. Determined by XPS

扫描电镜(SEM)对Fe-P/MPC催化剂进行形貌表征(图2(a)、2(d)和2(g)),发现其均具有蓬松的海绵状结构.进一步利用扫描透射电镜(STEM)分析Fe-P物种的分散情况,如图2(b)和2(c)所示,0.1Fe-P/MPC催化剂表面未见明显金属颗粒团聚,表明Fe-P物种在催化剂表面均匀分散,这与XRD分析结果一致.随着Fe含量的增加,可以看到0.2Fe-P/MPC催化剂表面出现稀疏分散的纳米颗粒,表明在P含量不变的情况下,提高金属负载量会导致金属纳米颗粒的形成.进一步提高金属的负载量到0.5%(质量分数),可观察到大量纳米颗粒的形成.结合XRD表征结果,

可知0.5Fe-P/MPC表面的纳米颗粒主要为Fe₂P金属磷化物.

为了研究0.1Fe-P/MPC催化剂表面结构及元素分散,采用高分辨透射电镜(HRTEM)和X射线能量谱(EDS)技术对其进行表征分析.如图3(a)所示,催化剂的高分辨电镜图显示其明显的介孔结构,这与BET结果相一致.同时,图3(b)–3(d)显示催化剂骨架结构主要由表面覆盖多层石墨的无定型碳组成,该结果与XRD表征结果相一致.进一步的能谱分析结果显示催化剂中C、P、O和Fe元素均匀分散,这表明P和Fe被均匀分散到介孔碳载体表面.

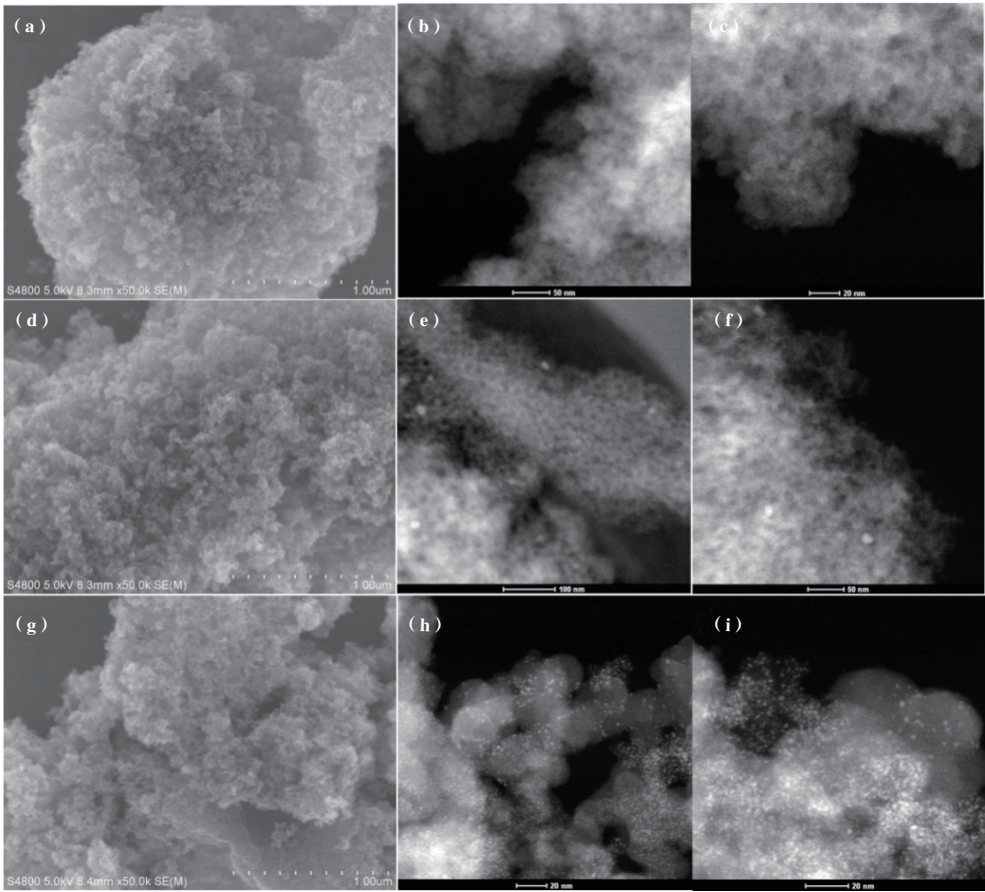


图2 催化剂0.1Fe-P/MPC((a)、(b)和(c))、0.2Fe-P/MPC((d)、(e)和(f))和0.5Fe-P/MPC((g)、(h)和(i))的扫描电镜图和扫描透射电镜图

Fig.2 The SEM and STEM images of 0.1Fe-P/MPC ((a), (b) and (c)), 0.2Fe-P/MPC ((d), (e) and (f)), and 0.5Fe-P/MPC ((g), (h) and (i))

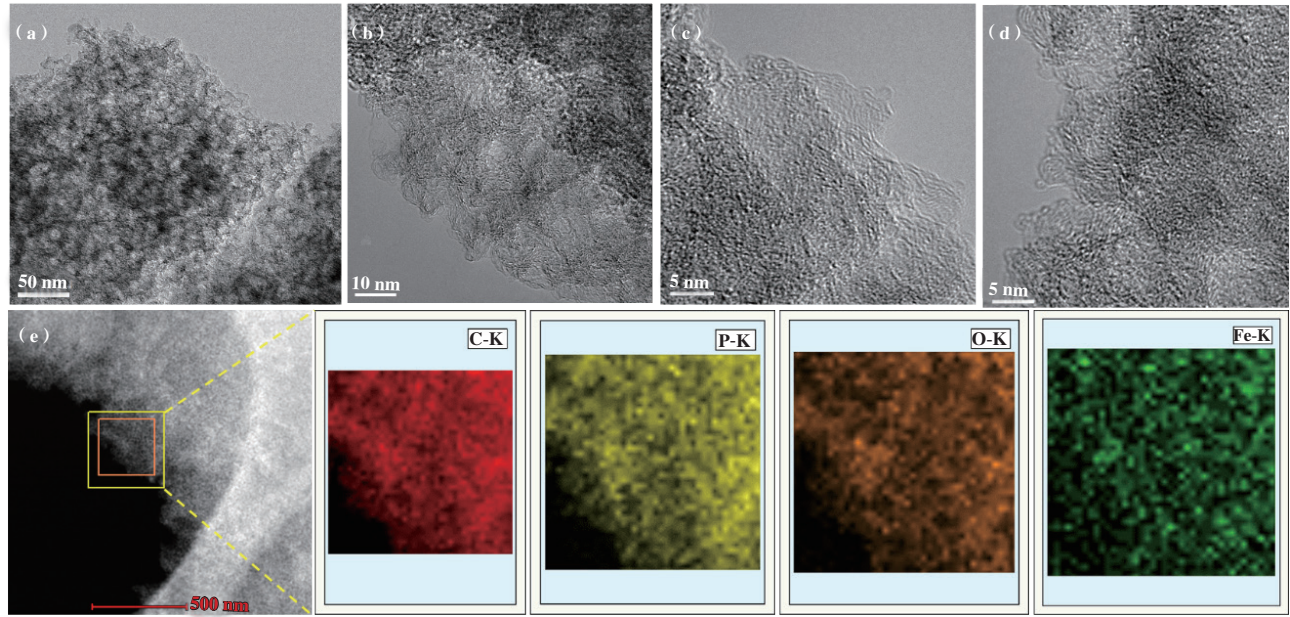


图3 0.1Fe-P/MPC催化剂的高分辨电镜图和相应区域能谱分析

Fig.3 HRTEM images of 0.1Fe-P/MPC and corresponding EDS element mapping

2.2 催化性能评估

表 2 列出了不同催化剂催化硝基苯加氢的反应活性, 结果显示碳载体 C₆₀₀-MPC 及掺磷载体 P-MPC

均未显示出催化活性(Entry 1, 2), 而 0.1Fe-P/MPC 显示出最优催化性能, 其转化率>99%, 选择性为 99% (Entry3), 这表明 Fe 是硝基苯加氢催化剂的关键成

表 2 不同催化剂的硝基苯加氢活性^a

Table 2 The catalytic activity of different catalysts in the hydrogenation of nitrobenzene^a

Entry	Catalyst	Conversion of nitrobenzene/%	Selectivity of aniline/%
1	C ₆₀₀ -MPC	0	0
2	P-MPC	0	0
3	0.1Fe-P/MPC	>99	99
4	0.2Fe-P/MPC	23	96
5	0.5Fe-P/MPC	Trace	—

a. 100 °C, nitrobenzene (4 mmol), catalyst (100 mg), toluene (5 mL), 6 h, H₂ (4 MPa)
The other by products are mainly azobenzene and hydrazobenzene.

分, 其在催化过程中起到重要作用. 进一步提高催化剂中金属 Fe 的含量后, 催化剂 0.2Fe-P/MPC 的加氢活性降低, 其转化率为 23%(Entry 4), 依据透射电镜结果, 推测可能是因为金属发生团聚, 这与文献研究的结果一致^[21]. 当 Fe 的负载量提高到 0.5%(质量分数)时, 几乎没有加氢活性(Entry 5), 结合 XRD

结果表明金属磷化物 Fe₂P 不是硝基苯加氢反应的催化活性物种.

为了进一步评估 0.1Fe-P/MPC 催化剂在硝基苯加氢反应中的活性, 我们比较了已报道文献中 Fe 基催化剂在硝基苯加氢反应中的催化性能. 如表 3 所示, 0.1Fe-P/MPC 催化剂展现出优异的催化加氢性

表 3 不同铁基催化剂在硝基苯加氢反应中的活性

Table 3 Catalytic performance of nitrobenzene hydrogenation over different Fe-based catalysts

Entry	Catalyst	Reaction conditions	Yield/%	TOF/(h ⁻¹)	Ref.
1	0.1Fe-P/MPC	100 °C, toluene, 4 MPa H ₂ , 6 h	99	334.0	This work
2	Fe ₁ -P-C	100 °C, toluene, 4 MPa H ₂ , 18 h	99	43.7	[21]
3	Fe-N-C@CNTs-1.5	110 °C, THF-H ₂ O (1 : 1), 5 MPa H ₂ , 6 h	99	46.8	[22]
4	Fe/N-C-500	120 °C, ethyl acetate, 4 MPa H ₂ , 15 h	99	0.6	[23]
5	Fe ₂ O ₃ @G-C-900	70 °C, ethanol, 2 MPa H ₂ , 2 h	95	46.6	[24]
6	Fe ₃ C@G-CNT-700	40 °C, ethanol, 2 MPa H ₂ , 4.5 h	98	22.0	[20]
7	Fe-phen/C-800	120 °C, H ₂ O-THF (1 : 1), 5 MPa H ₂ , 15 h	98	1.5	[19]

能, 特别是在相同反应温度和 H₂ 压力条件下, 0.1Fe-P/MPC 催化剂的 TOF 值高于单原子 Fe-P₉₀₀-C 催化剂约 7 倍.

2.3 催化剂稳定性

稳定性是催化剂性能的重要指标, 因此为了考

察 0.1Fe-P/MPC 催化剂在加氢反应中的稳定性, 我们测试了其在循环实验中的催化性能, 从图 4 可以看出, 在连续循环使用 5 次后, 未明显观察到催化剂的活性和选择性下降, 这说明 0.1Fe-P/MPC 催化剂在硝基苯加氢反应中具有较好的稳定性.

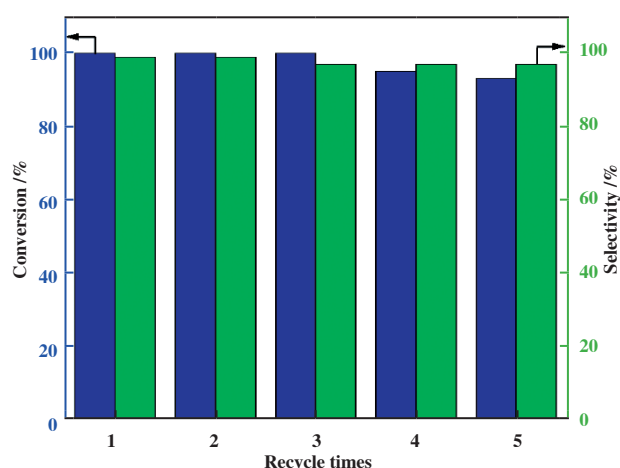


图4 0.1Fe-P/MPC催化硝基苯加氢的循环测试

Fig.4 Recyclability test of 0.1Fe-P/MPC in nitrobenzene hydrogenation

3 结论

采用 Fe^{3+} 与植酸配合-热解的合成方法,制备了不同负载量的Fe-P催化剂,并通过一系列技术(XPS、ICP-MS、XRD、BET、STEM和TEM)详细表征分析了催化剂.通过催化性能评估,发现0.1Fe-P/MPC在硝基苯加氢中显示出最优性能,其活性(TOF)相较于 $\text{Fe}_1\text{-P-C}$ 单原子催化剂提升了约7倍.同时,该催化剂也表现出较好的催化稳定性,循环5次后未见明显活性降低.我们的工作为进一步开发低成本高活性的硝基苯加氢催化剂提供了新的思路.

参考文献:

- [1] Corma A, Serna P. Chemoselective hydrogenation of nitro compounds with supported gold catalysts[J]. *Science*, 2006, **313**(5785): 332–334.
- [2] Blaser H U. A golden boost to an old reaction[J]. *Science*, 2006, **313**(5785): 312–313.
- [3] Meng X, Cheng H, Akiyama Y, et al. Selective hydrogenation of nitrobenzene to aniline in dense phase carbon dioxide over $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: Significance of molecular interactions[J]. *J Catal*, 2009, **264**(1): 1–10.
- [4] Li C H, Yu Z X, Yao K F, et al. Nitrobenzene hydrogenation with carbon nanotube-supported platinum catalyst under mild conditions[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2005, **226**(1): 101–105.
- [5] Lara P, Philippot K. The hydrogenation of nitroarenes mediated by platinum nanoparticles: An overview[J].

Catal Sci Technol, 2014, **4**(8): 2445–2465.

- [6] Zhang Fei-ning(张飞宁), Wu Jing(仵静), Li Fei(李飞). New progress on liquid phase catalytic hydrogenation of nitrobenzene to aniline(硝基苯液相催化加氢制苯胺催化剂研究进展)[J]. *Ind Catal*(工业催化), 2021, **29**(2): 28–32.
- [7] Liu Yan-long(刘彦龙), Zhu Wei-xia(朱卫霞), Zhang Ya-dong(章亚东). Recent advances in the preparation of aniline by hydrogenation of nitrobenzene(硝基苯加氢制备苯胺的最新研究进展)[J]. *Appl Chem Ind*(应用化工), 2021, **50**(6): 1667–1671+1682.
- [8] Liu Hao(刘浩). New research progress on hydrogenation of aniline by nitrobenzene liquid phase catalyst(硝基苯液相催化加氢制苯胺技术研究新进展)[J]. *Fine Spec Chem*(精细与专用化学品), 2018, **26**(10): 5–7.
- [9] a. Kadam H K, Tilve S G. Advancement in methodologies for reduction of nitroarenes[J]. *RSC Adv*, 2015, **5**(101): 83391–83407.
b. Zhou Li(周丽), Li Jun-qi(李军旗), Zhang Wei(张伟), et al. Preparation of magnetic mesoporous Al_2O_3 supported Fe-N-C for the transfer hydrogenation of halogenated nitrobenzenes(磁性介孔 Al_2O_3 负载Fe-N-C催化剂的制备及其在卤代硝基苯转移加氢反应中的性能研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2022, **36**(3): 221–234.
c. Li Yu-dong(李玉东), Li Ying(李莹), Xia Chun-gu(夏春谷), et al. Recent advances in manganese-catalyzed hydrogenation reactions(锰配合物催化加氢反应的研究进展)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2022, **36**(1): 71–80.
- [10] a. Li Gui-xian(李贵贤), Ren Bin(任斌), Ji Dong(季东), et al. Excellent catalytic performance of nickel-based HY catalyst for the preparation of aromatic amines(高活性Ni/HY催化剂加氢催化合成苯胺类化合物的研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2012, **26**(2): 116–120.
b. He Yu-mei(何玉梅), Liu Bing(刘冰), Li Jin-lin(李金林). The study of CO_2 hydrogenation activity over $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{-O}_2/\text{Co}/\text{C-N}$ catalysts($\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{-O}_2/\text{Co}/\text{C-N}$ 催化 CO_2 加氢性能研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2021, **35**(6): 561–570.
c. Yu Wei-chen(于伟臣), Li Shao-jie(李少杰), Luo Jing-jie(罗靖洁), et al. Ni-Based catalysts for basic-free hydrogenation of adiponitrile to 1, 6-hexamethylenediamine: A comparative study on synthesis method(无碱条件下己二腈加氢制1, 6-己二胺中Ni/ Al_2O_3 制备方法比较研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2021, **35**(3): 252–

- 262.
- [11] a. Fan G Y, Huang W J, Wang C Y. In situ synthesis of Ru/RGO nanocomposites as a highly efficient catalyst for selective hydrogenation of halonitroaromatics[J]. *Nanoscale*, 2013, **5**(15): 6819–6825.
- b. Gu Ting-ting(谷婷婷), Song Huan-ling(宋焕玲), Chou Ling-jun(丑凌军). Research progress of vegetable oil hydrogenation catalyst(油脂加氢催化剂研究进展)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2020, **34**(3): 242–251.
- [12] Wei H, Liu X, Wang A, *et al.* FeO_x-supported platinum single-atom and pseudo-single-atom catalysts for chemoselective hydrogenation of functionalized nitroarenes[J]. *Nat Commun*, 2014, **5**(1): 5634.
- [13] Liu Q, Y Xu, Qiu X, *et al.* Chemoselective hydrogenation of nitrobenzenes activated with tuned Au/h-BN[J]. *J Catal*, 2019, **370**: 55–60.
- [14] Liu Xin-mei(刘新梅), Chen Jun-ru(陈骏如), Li Xian jun(李贤均). Selective hydrogenation of *m*-dinitrobenzene to *m*-nitroaniline over the supported-iridium catalyst(负载铱催化剂选择性催化间二硝基苯制间硝基苯胺)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2008, **22**(2): 182–184.
- [15] Zhou D, Zhang L, Liu X, *et al.* Tuning the coordination environment of single-atom catalyst M-N-C towards selective hydrogenation of functionalized nitroarenes[J]. *Nano Res*, 2022, **15**(1): 519–527.
- [16] Nieto-Márquez A, Gil S, Romero A, *et al.* Gas phase hydrogenation of nitrobenzene over acid treated structured and amorphous carbon supported Ni catalysts[J]. *Appl Catal, A*, 2009, **363**(1/2): 188–198.
- [17] Wei Z J, Hou Y X, Zhu X M, *et al.* Nitrogen-doped graphene-supported iron catalyst for highly chemoselective hydrogenation of nitroarenes[J]. *ChemCatChem*, 2018, **10**(9): 2009–2013.
- [18] Sun Kai-lian(孙开莲), Li Wei(李 伟), Zhang Ming-hui(张明慧), *et al.* Supported nanosized nickel catalysts for *p*-chloronitrobenzene selective hydrogenation to *p*-chloroaniline(负载型纳米Ni催化剂用于对氯硝基苯选择加氢)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2006, **20**(5): 390–394.
- [19] Jagadeesh R V, Surkus A E, Junge H, *et al.* Nanoscale Fe₂O₃-based catalysts for selective hydrogenation of nitroarenes to anilines[J]. *Science*, 2013, **342**(6162): 1073–1076.
- [20] Shi J, Wang Y, Du W, *et al.* Synthesis of graphene encapsulated Fe₃C in carbon nanotubes from biomass and its catalysis application[J]. *Carbon*, 2016, **99**: 330–337.
- [21] Long X, Li Z, Gao G, *et al.* Graphitic phosphorus coordinated single Fe atoms for hydrogenative transformations[J]. *Nat Commun*, 2020, **11**(1): 1–12.
- [22] Chen J, Yao Y, Zhao J, *et al.* A highly active non-precious metal catalyst based on Fe-N-C@CNTs for nitroarene reduction[J]. *RSC Adv*, 2016, **6**(98): 96203–96209.
- [23] Huang H, Wang X, Sheng Y, *et al.* Nitrogen-doped graphene-activated metallic nanoparticle-incorporated ordered mesoporous carbon nanocomposites for the hydrogenation of nitroarenes[J]. *RSC Adv*, 2018, **8**(16): 8898–8909.
- [24] Wang Y, Shi J, Zhang Z, *et al.* Carbon film encapsulated Fe₂O₃ : An efficient catalyst for hydrogenation of nitroarenes[J]. *Chin J Catal*, 2017, **38**(11): 1909–1917.

Mesoporous Carbon Supported Highly Dispersed Fe-P Catalyst for Nitrobenzene Hydrogenation

NIE Chao^{1,2}, LIU Qi^{1,2}, GAO Guang¹, ZHAO Ze-lun^{1*}, LI Fu-wei^{*}

(1. State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The development of low-cost and high-performance hydrogenation catalysts is very important for academic research and industrial application. In this work, Fe-P/MPC(mesoporous carbon) catalysts with different structures were prepared by impregnation-pyrolysis method through regulating different ratios of Fe³⁺/phytic acid precursors. Combining with XPS, XRD, BET, SEM and TEM characterization, it was found that the highly dispersed Fe-P catalyst (0.1Fe-P/MPC) has the best catalytic activity (TOF = 334 h⁻¹) for nitrobenzene hydrogenation, which is about 7 times higher than that of the single-atom Fe₁-P-C catalyst. Furthermore, the catalyst cycle stability experiments confirmed that the 0.1Fe-P/MPC catalyst has good stability. In contrast, Fe₂P(0.5Fe-P/MPC) has almost no hydrogenation activity.

Key words: hydrogenation; non-precious metal; Fe-based catalyst; mesoporous carbon