

# 金属有机骨架材料的制备及其对绝缘油中氨基比林的吸附研究

赵耀洪<sup>1</sup>, 钱艺华<sup>1</sup>, 吴坚<sup>2</sup>, 李智<sup>1</sup>, 王青<sup>1</sup>, 盘思伟<sup>1</sup>

(1. 广东电网有限责任公司电力科学研究院 广东省电力装备可靠性企业重点实验室, 广东 广州 510080; 2. 华南理工大学 化学与化工学院, 广东 广州 510000)

**摘要:** 本文采用溶剂热法制备了3种金属有机骨架材料MOF-505、Cu-BTC、MIL-100(Fe), 优选了具有最高吸附量的吸附剂Cu-BTC。接着系统研究了Cu-BTC与活性炭、13X分子筛和活性白土在不同初始浓度和吸附温度下对氨基比林的平衡吸附量。利用分子模拟软件进行模拟计算并解释3种MOF材料对氨基比林的吸附特性差异。结果表明: Cu-BTC对氨基比林的吸附量远高于其他3种吸附剂; 不同温度下Cu-BTC对不同初始浓度氨基比林的平衡吸附量有较大差异, 应采用合适的吸附温度, 达到最优的吸附容量。

**关键词:** 变压器油; 氨基比林; 金属有机骨架材料

中图分类号: TM216 文献标志码: A 文章编号: 1009-9239(2022)10-0020-05

DOI: 10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2022.10.004

## Study on Preparation of MOFs and Their Adsorption of Aminophenazone in Transformer Oil

ZHAO Yaohong<sup>1</sup>, QIAN Yihua<sup>1</sup>, WU Jian<sup>2</sup>, LI Zhi<sup>1</sup>, WANG Qing<sup>1</sup>, PAN Siwei<sup>1</sup>

(1. Guangdong Provincial Key Laboratory of Electric Power Equipment Reliability, Electric Power Research Institute of Guangdong Power Grid Co., Ltd., Guangzhou 510080, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510000, China)

**Abstract:** In this paper, three metal-organic framework (MOF) materials MOF-505, Cu-BTC, and MIL-100(Fe) were prepared by solvothermal method, and Cu-BTC with the highest adsorption capacity was selected. The equilibrium adsorption capacity of Cu-BTC, activated carbon, 13X molecular sieve, and activated clay at different initial concentrations and adsorption temperatures was systematically studied. The difference among the adsorption characteristics for aminophenazone of the MOFs was explained by simulation calculations using simulation software. The results show that the adsorption capacity for aminophenazone of Cu-BTC is much higher than that of the other three adsorbents. Under different temperature, the equilibrium adsorption capacity of BTC for aminophenazone at different initial concentrations has much difference, thus the appropriate adsorption temperature should be selected to achieve the optimal adsorption capacity.

**Key words:** transformer oil; aminophenazone; metal-organic frameworks

## 0 引言

近年来, 国内部分电网公司陆续出现变压器绝缘电阻严重降低的问题<sup>[1-2]</sup>。对某电网公司的绝缘

油进行排查, 发现主要原因是绝缘油中含有一种含氮物质, 经分离鉴定, 该物质为氨基比林(aminophenazone)<sup>[3-4]</sup>。氨基比林的分子结构式如图1所示, 其分子极性较强<sup>[5]</sup>。与二苄基二硫醚相似, 氨基比林也具备抗氧化性, 能够抑制油中微生物繁殖, 因此被生产厂家用作变压器油的添加剂。

氨基比林不易降解, 在新变压器油中无任何危害, 但随着变压器运行年限不断延长, 变压器油逐

收稿日期: 2021-10-10 修回日期: 2021-11-25

基金项目: 南方电网公司科技项目(GDKJXM20200363)

作者简介: 赵耀洪(1986-), 男(汉族), 广东江门人, 高级工程师, 主要从事电力用油诊断、绝缘油再生处理和设备在线监测技术的研究。

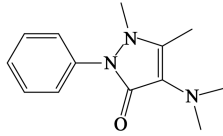


图1 氨基比林的分子结构式

Fig.1 Structural formula of aminophenazone

渐发生热氧老化,部分烃类转化为酸,与碱性的氨基比林发生反应而生成难溶于油的盐类物质<sup>[5]</sup>。因此,变压器油中盐类物质发生聚集而在油中形成离子化合物,降低油纸绝缘性能。目前在运变压器中,仍有大量使用含有氨基比林添加剂的变压器油,需及时脱除氨基比林,以改善变压器油纸绝缘性能。

金属有机骨架材料(metal-organic frameworks, MOF)<sup>[6]</sup>具有孔径可调、比表面积高以及可以调控的表面性质等多方面的优势,是近年来分离纯化领域的研究热点。金属有机骨架材料是通过无机金属离子或金属簇单元(SBU)与配体配位构成的多维周期性均匀固体材料。过去,因为无机单元包含孤立的多面体或小团簇,多孔混合骨架材料被称为配位聚合物。随后研究人员发现在多孔混合骨架材料中无机单元可以产生多种维度的材料,即从一维链状(1D)、二维层状(2D)到三维骨架(3D),逐渐发展至现在研究的MOFs。目前MOFs在许多研究领域均有报道,如气相储存、吸附分离、生物医学成像、荧光、催化、锂储存、薄膜器件等<sup>[7-13]</sup>。较为常见的应用是作为氢气和甲烷的气体储存介质以及满足各种分离要求的高吸附容量的吸附剂。然而,MOFs材料用于液相介质吸附再生的报道较少。

本研究制备了MOF-505、Cu-BTC、MIL-100(Fe) 3种金属有机骨架材料,并研究其对运行变压器油中氨基比林的吸附性能。

## 1 试验

### 1.1 主要原材料

联苯四羧酸(H<sub>4</sub>BPTC, 95%)、均苯三甲酸(H<sub>3</sub>BTC, ≥98%)、三水合硝酸铜(99%)、氧化锌(99%)、硝酸铁(98%)、二甲基甲酰胺(99.9%)、乙醇(99.8%)、丙酮(99.9%),百灵威科技有限公司;氟化铵(99.9%)、铁粉(99.9%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

### 1.2 金属有机骨架材料的制备

(1)MOF-505合成方法:首先在玻璃小瓶中将

氧化锌(29.30 mg)与4 mL去离子水混合并超声15 min至浆状,然后将Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O(173.95 mg)、6 mL无水乙醇加入后继续超声分散,再将有机配体H<sub>4</sub>BPTC(82.56 mg)、6 mL二甲基甲酰胺加入混合溶液中进行搅拌25 min,然后对混合液进行抽滤,在抽滤过程中使用二甲基甲酰胺、无水乙醇、去离子水的混合溶液(体积比为3:2:2)对固体进行清洗,随后在60℃下用50 mL丙酮对固体进行活化24 h,活化完成后抽滤,在150℃下先干燥1 h,再真空脱气6 h,得到产物MOF-505。

(2)Cu-BTC合成方法:首先在玻璃小瓶中将氧化锌(293 mg)与16 mL去离子水混合并超声10 min至浆状,然后加入Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(1.74 g)、16 mL二甲基甲酰胺,搅拌过程中加入H<sub>3</sub>BTC(0.84 g)与16 mL无水乙醇混合溶液,继续搅拌1 min,然后对混合液进行抽滤,在抽滤过程中使用50 mL无水乙醇清洗3次,最后在150℃环境下真空脱气6 h,得到产物Cu-BTC。

(3)MIL-100(Fe)合成方法:首先将铁粉(0.82 g)、有机配体H<sub>3</sub>BTC(2.06 g)、浓度为40%的HF(0.6 mL)、浓度为65%的HNO<sub>3</sub>(1.14 mL)以及80 mL去离子水移至聚四氟乙烯内胆中,搅拌混合5 min,加盖后移至不锈钢反应釜内,置于电热鼓风恒温干燥箱中,程序升温8 h至150℃,在150℃下反应96 h,冷却后用水清洗过滤后得到粗产物。粗产物在80℃下干燥12 h,然后在60℃下用乙醇浸泡20 h,抽滤,60℃下用30 mmol/L氟化铵浸泡10 h,然后进行水洗抽滤,在80℃下干燥4 h,最后在150℃下真空干燥10 h,得到产物MIL-100(Fe)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表面形貌分析

使用蔡司公司GeminiSEM 300型扫描电子显微镜(SEM)对3种MOFs进行观测分析,如图2所示。从图2可以看出,MOF-505具有明显的立方晶体形态,Cu-BTC呈现出八面体的形状,MIL-100(Fe)呈现出多边形的外观,但相较于上述两种MOFs颗粒尺寸显得不够均匀,大小颗粒相互混合,颗粒间距也较为紧凑。

### 2.2 吸附特性

对比3种MOFs对含100 mg/kg氨基比林的绝缘油的吸附情况。试验温度为45℃,吸附时间为2 h,绝缘油与吸附剂的质量比为1 000:1,调节机械

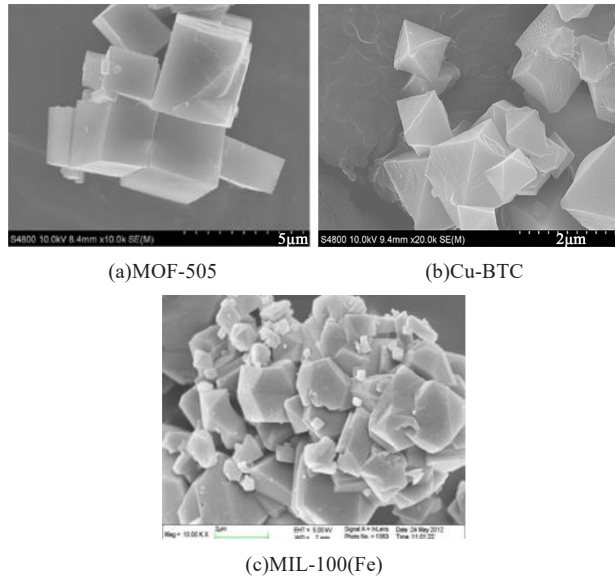


图2 金属有机骨架材料的SEM图

Fig.2 SEM images of the MOFs

搅拌的转速为 120 r/min, 吸附试验后检测氨基比林的剩余含量, 并计算 3 种金属有机骨架材料的吸附量, 结果如表 1 所示。从表 1 可以看出, Cu-BTC 的吸附量最大, 为 100 mg/g, 其次为 MIL-100(Fe), MOF-505 对氨基比林的吸附量最小, 只有 4 mg/g。

表 1 金属有机骨架材料对氨基比林的吸附量

Tab.1 Adsorption capacity of MOFs for aminophenazone

| 材料          | 初始浓度<br>(mg/kg) | 剩余浓度<br>(mg/kg) | 吸附量<br>(mg/g) |
|-------------|-----------------|-----------------|---------------|
| MOF-505     | 100             | 96              | 4             |
| Cu-BTC      | 100             | 0               | 100           |
| MIL-100(Fe) | 100             | 22              | 78            |

为了进一步探讨金属有机骨架材料对于绝缘油中氨基比林的吸附性能, 将 Cu-BTC 与活性炭、13X 分子筛和活性白土进行对比。在试验过程中, Cu-BTC 与绝缘油的质量比为 1 000:1, 其他 3 种吸附剂与绝缘油的质量比为 100:1。在不同温度、不同的氨基比林初始浓度下, 4 种吸附剂对于绝缘油中氨基比林的吸附量测试结果如图 3 所示。从图 3 可以看出, 相对于活性炭、13X 分子筛和活性白土吸附剂, Cu-BTC 表现出显著的吸附性能, 其对绝缘油中氨基比林的平衡吸附量最高可达 100 mg/g。活性炭、13X 分子筛和活性白土吸附剂对氨基比林的吸附量随着绝缘油中氨基比林初始浓度的上升而有

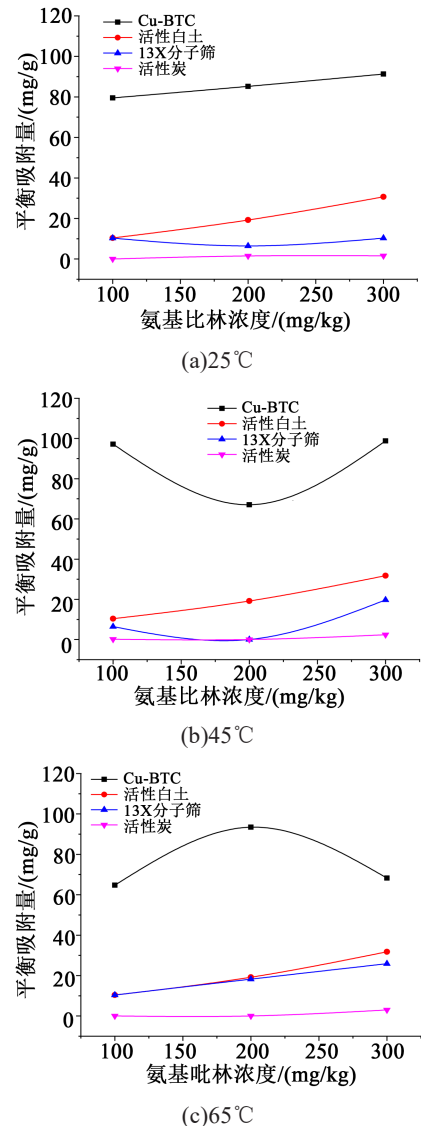


图3 不同温度下4种吸附剂对不同初始浓度的氨基比林的平衡吸附量

Fig.3 Equilibrium adsorption capacity of four adsorbent for aminophenazone with different initial concentration at different temperature

所提升, Cu-BTC 对氨基比林的吸附量有波动, 但吸附量始终远高于其他 3 种吸附剂。当吸附温度由 25°C 升至 65°C, Cu-BTC 对于绝缘油中氨基比林的吸附量未受到显著影响, 这说明在一定的温度区间内, Cu-BTC 始终可以保持着对氨基比林优异的吸附性能。

### 2.3 吸附机理研究

利用 Materials Studio 7.0 的吸附模块模拟计算并解释 MOF-505、Cu-BTC、MIL-100(Fe) 3 种 MOFs 对氨基比林的吸附特性差异。在 298 K 温度下采用 Metropolis Monte Carlo (MC) 方法, 计算氨基比林在

MOF吸附材料 $2\times 2\times 2$ 晶胞中的吸附行为,溶剂体系采用正十六烷。对于每一步的MC步骤,考虑吸附质的交换、构象、旋转、平移和再生。采用QEeq方法计算吸附剂和吸附质的配分电荷,并采用Ewald法描述两者间的静电作用。吸附剂和氨基比林的范德华力作用采用universal force field(UFF力场)描述,作用力截断半径为 $8.0\text{ \AA}$ 。在计算过程中,平衡计算部分采用 $1\times 10^5$ 步,结果统计部分采用 $1\times 10^6$ 步。

3种MOFs与氨基比林相互作用的能量和能量概率如图4所示。从图4可以看出,Cu-BTC与氨基比林相互作用使体系的能量降低最大,结合能为 $-36\sim -45\text{ kcal/mol}$ 。MIL-100(Fe)金属有机骨架材料与氨基比林的结合能为 $-26\sim -33\text{ kcal/mol}$ ,MOF-505与氨基比林的结合能最弱,为 $-13\sim -22.5\text{ kcal/mol}$ 。结合能从小到大依次为Cu-BTC、MIL-100(Fe)、MOF-505,该趋势与3种MOFs对氨基比林的吸附量趋势一致。

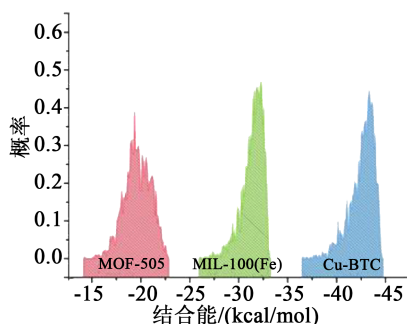


图4 Cu-BTC、MIL-100(Fe)与MOF-505对氨基比林的结合能及能量概率

Fig.4 Binding energy and energy probability of Cu-BTC, MIL-100(Fe), and MOF-505

图5为MOF-505、Cu-BTC和MIL-100(Fe)与氨基比林结合能最低的构象。从图5可以看出,MOF-505与氨基比林结合能最低构象中,氨基比林分子主要与MOF-505的配体部分相互作用,整体距离比较远,结合力较弱;Cu-BTC中Cu为非配位饱和状态,氨基比林分子的羰基氧原子与Cu有较强的作用力,从而使体系的结合能降低;MIL-100(Fe)与氨基比林结合时,氨基比林分子的羰基氧原子与Fe有一定作用力,且整个分子与MIL-100(Fe)的配体距离较近,结合力介于Cu-BTC和MOF-505之间。

#### 2.4 处理后绝缘油评估

采用Cu-BTC对变压器油进行处理,处理后绝缘油的性能指标见表2。从表2可以看出,处理后的

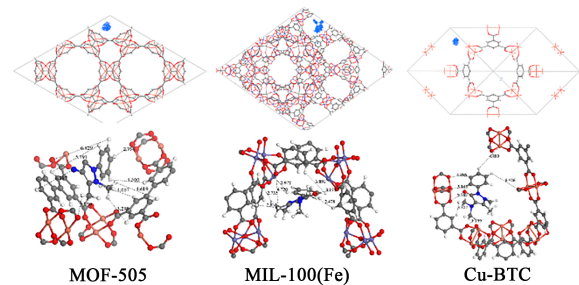


图5 Cu-BTC、MIL-100(Fe)与MOF-505对氨基比林的结合构象

Fig.5 Binding conformation of Cu-BTC, MIL-100(Fe) and MOF-505 with aminophenazone

表2 Cu-BTC处理后绝缘油的性能指标

Tab.2 Properties of insulating oil after Cu-BTC treatment

| 处理过程                 | 击穿电压<br>/kV | 微水<br>/(mg/L) | 介质损耗<br>因数/% | 体积电阻率<br>/( $\times 10^{10}\Omega\cdot\text{m}$ ) |
|----------------------|-------------|---------------|--------------|---|
| 处理前                  | 63.7        | 21.5          | 1.199        | 5.15  |
| 处理后                  | 89.9        | 7.0           | 0.074        | 57.31   |
| GB/T 7595—2017<br>指标 | 45.0        | 20.0          | 1.000        | 6.00  |

绝缘油满足GB/T 7595—2017对运行中变压器油的质量要求。

### 3 结论

(1)采用溶剂热法制备了3种金属有机骨架材料MOF-505、Cu-BTC和MIL-100(Fe),系统研究了Cu-BTC、活性炭、13X分子筛和活性白土在不同初始浓度和吸附温度下的平衡吸附量,结果表明Cu-BTC对氨基比林的吸附量高于其他3种吸附剂。

(2)不同温度下Cu-BTC对不同初始浓度氨基比林平衡吸附量有波动。

(3)利用Materials Studio软件进行模拟计算,验证了3种MOFs对氨基比林吸附容量差异。结合能由大到小的顺序为Cu-BTC、MIL-100(Fe)、MOF-505,该趋势与3种MOFs对氨基比林的吸附量趋势一致。

#### 参考文献:

- [1] 万涛,周舟,冯兵,等.变压器油中腐蚀性硫与铜离子综合处理研究[J].绝缘材料,2016,49(2):70-74.
- [2] 任双赞,钟力生,曹晓璇.矿物绝缘油中腐蚀性硫问题研究[J].绝缘材料,2010,43(3):69-73.
- [3] ZHANG Li, SU Wei, QIAN Yihua, et al. Analysis and treatment

- of a type of 110kV transformer with insulation resistance decline defect[J]. IEEJ Transactions on Electrical and Electronic Engineering,2019,14(10):1-7.
- [4] 陈剑光,陈艺丹. 变压器油中铜离子和氨基比林对绝缘电阻的影响和处理[J]. 变压器,2017,54(10):82-83.
- [5] WU Qihua, SHI Honglan, MA Yinfa, et al. Determination of secondary and tertiary amines as N-nitrosamine precursors in drinking water system using ultra-fast liquid chromatography-Tandem mass spectrometry[J]. Talanta,2015,131(1):736-741.
- [6] STOCK N, BISWAS S. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): Routes to various MOF topologies, morphologies, and composites[J]. Chemical Reviews,2011,112(2):933-969.
- [7] LU Wanli, DUAN Chao, LIU Chaoran, et al. A self-cleaning and photocatalytic cellulose-fiber-supported "Ag@AgCl@MOF- cloth" membrane for complex wastewater remediation[J]. Carbohydrate Polymers,2020,247:116691.
- [8] XIAO Fangyuan, GAO Wei, WANG Hao, et al. A new calcium metal organic frameworks (Ca-MOF) for sodium ion batteries[J]. Materials Letters,2020,286(8):129264.
- [9] CHEN Fengfeng, SHEN Kui, YANG Yitao, et al. MOF-assisted synthesis of highly mesoporous Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> nanohybrids for efficient lewis-acid-catalyzed reactions[J]. ACS Applied Materials & Interfaces,2020,12(43):48691-48699.
- [10] HU Cuicui, HU Xiaoxia, LI Rong, et al. MOF derived ZnO/C nanocomposite with enhanced adsorption capacity and photocatalytic performance under sunlight[J]. Journal of Hazardous Materials,2020,385:121599.
- [11] GAN L, CHIDAMBARAM A, FONQUERNIE P G, et al. A highly water-stable meta-carborane-based copper metal-organic framework for efficient high-temperature butanol separation[J]. Journal of the American Chemical Society,2020,142(18):8299-8311.
- [12] SUN Bingqing, TAO Tingyu, LIU Lei, et al. Electron transfer facilitated by  $\pi$ - $\pi$  stacking during the nitrobenzene recognition process of an MOF sensor[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2021,125(22):12433-12440.
- [13] LIU Da, GU Wenyi, ZHOU Liang, et al. Recent advances in MOF-derived carbon-based nanomaterials for environmental applications in adsorption and catalytic degradation[J]. Chemical Engineering Journal,2021,427(5):131503.