



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104801305 B

(45)授权公告日 2017.11.07

(21)申请号 201510108757.7

B01J 23/755(2006.01)

(22)申请日 2015.03.12

B01J 23/28(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

B01J 23/34(2006.01)

申请公布号 CN 104801305 A

B01J 23/30(2006.01)

(43)申请公布日 2015.07.29

C01B 33/06(2006.01)

(73)专利权人 大连理工大学

C10G 3/00(2006.01)

地址 124221 辽宁省盘锦市辽东湾新区大
工路2号

C11C 3/12(2006.01)

(72)发明人 梁长海 杨凯旋 陈霄 张星照

审查员 杨秀娟

(74)专利代理机构 大连理工大学专利中心

21200

代理人 赵连明 梅洪玉

(51)Int.Cl.

B01J 23/745(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页 附图2页

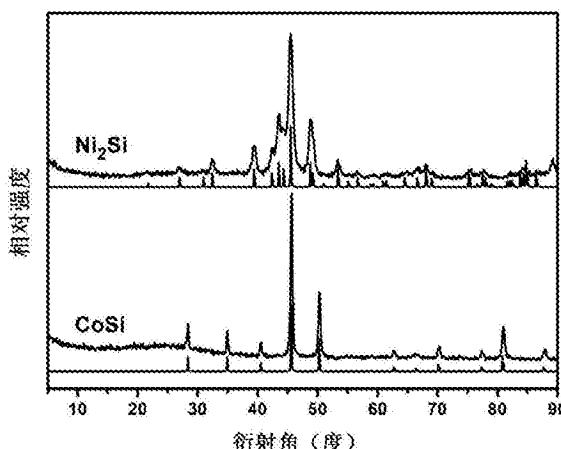
B01J 23/75(2006.01)

(54)发明名称

一种高比表体相过渡金属硅化物加氢脱氧
催化剂、制备方法及其应用

(57)摘要

本发明提供了一种高比表体相过渡金属硅化物加氢脱氧催化剂、制备方法及其应用，属于生物质及其衍生物转化领域。本发明提供了一种在常压，中等温度条件下合成一种高比表体相过渡金属硅化物催化剂的制备方法。本方法制备的体相金属硅化物比表高达 $200\text{--}400\text{m}^2/\text{g}$ ，制备工艺简单易行，合成成本低，环境友好，而且制备所得的硅化物催化剂在芳醚类化合物反应中表现出优越的加氢脱氧性能和目标产物选择性，能够实现对生物质衍生物的高效利用。



1. 一种高比表体相过渡金属硅化物加氢脱氧催化剂的制备方法，其特征在于，高比表体相过渡金属硅化物加氢脱氧催化剂为硅化铁、硅化钴、硅化镍、硅化钼、硅化锰或硅化钨；所述的硅化铁为 Fe_3Si 、 Fe_5Si_3 或 FeSi ；所述的硅化钴为 Co_2Si 、 CoSi 或 CoSi_2 ；所述的硅化镍为 Ni_2Si 、 NiSi 或 NiSi_2 ；所述的硅化钼为 MoSi_2 ；所述的硅化锰为 Mn_3Si 或 MnSi ；所述的硅化钨为 WSi_2 ；高比表体相过渡金属硅化物加氢脱氧催化剂的制备方法；步骤如下：以脱水处理后的水滑石为前驱体，在氢气流量为30sccm气氛下以5°C/min的升温速率升温至400–500°C，恒温还原2h；再调节温度至450–600°C，使用99.99%的二氯二甲基硅烷，以氢气作为载气，通过CVD方法进行硅化处理，硅化时间为1–3h；硅化结束后使用氩气进行吹扫钝化，降温至室温，使用3 mol/L NaOH溶液对得到的样品进行脱铝处理，清洗干燥后即得到高比表体相过渡金属硅化物加氢脱氧催化剂。

2. 根据权利要求1所述的一种高比表体相过渡金属硅化物加氢脱氧催化剂的制备方法，其特征在于，所述的水滑石前驱体为 $[\text{M}_{1-x}^{2+}\text{Al}_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}[\text{CO}_3^{2-}]_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ；以M和Al按照摩尔比为3:1将 $\text{M}(\text{NO}_3)_2 \cdot a\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 加入去离子水配成A液；根据A液中金属的特性，选择的NaOH和 Na_2CO_3 ，配成B液；将A液和B液同时混合滴加，滴加过程保持混合液体的pH值为10；滴加完成后，陈化12小时，过滤洗涤至中性，80°C干燥12小时；其中，x的取值为0.25，n的取值为2。

3. 根据权利要求2所述的一种高比表体相过渡金属硅化物加氢脱氧催化剂的制备方法，其特征在于，所述的水滑石为前驱体的脱水处理是在氩气流量50sccm气氛下以5°C/min的升温速率升温至250°C，保持6h。

4. 根据权利要求1、2或3所述的一种高比表体相过渡金属硅化物加氢脱氧催化剂的制备方法，其特征在于，所述的硅化时间为2h。

一种高比表体相过渡金属硅化物加氢脱氧催化剂、制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明属于生物质及其衍生物转化领域,涉及一种新型高比表体相过渡金属硅化物催化剂,该催化剂在由木质素衍生的下游产品芳醚类化合物的加氢脱氧反应中具有优良性能。

背景技术

[0002] 当前,随着各国工业化水平飞速发展,能源消耗速率与日剧增,全球化石资源短缺匮乏,迫使人类积极寻找新型可替代能源。生物质因其碳中性,易获取,且可再生等优点被称作“绿色能源”,引起了人类社会极大关注。木质素是一类天然芳香族高分子化合物,植物体内数量上仅次于纤维素。据估计,每年全世界由植物生长可产生1500亿吨木质素,依照热涵容量计算,生物学上产生的能量有40%储存在木质素中。因此,将木质素催化液化制备生物油,作为一种新型可再生石油替代能源备受关注。但生物油组成复杂,其中含氧化合物包括醚、酚、呋喃、酮、醛、醇、酸和酯等,总含氧量高达50%,使得油品品质显著降低,如低热值、化学不稳定性、粘度大和对设备腐蚀等,严重阻碍了其作为汽柴油替代燃料的广泛使用,必须对其进行脱氧精制。

[0003] 截止目前,有各种类型的催化剂用于生物质衍生物的加氢脱氧反应中,在这当中,过渡金属硅化物作为一种新型高效的催化剂,在脱氧精制中的应用越来越多。过渡金属硅化物作为一种间充型的金属间化合物,由于硅原子进入到金属的晶格内,从而改变了金属的物理和化学性质,进而调变了金属催化剂的催化性能。目前,作为高效的加氢脱氧催化剂,过渡金属硅化物的制备面临的主要问题就是通过传统方法制备的金属硅化物比表非常低,严重影响其催化性能。李苗等人通过直接硅化的方法,得到的FeSi催化剂,其比表仅有 $4\text{m}^2/\text{g}$ (Journal of Materials Chemistry, 2012, 22, 609)。Xiaofeizhang等人通过使用聚氮硅烷与二茂镍反应制备的 Ni_2Si 催化材料,其比表也仅为 $4\text{--}13\text{m}^2/\text{g}$ (Ceramics International, 2014, 40, 6937)。陈霄等人通过使用脱铝的雷尼镍为前体进行硅化的方法制备硅化镍催化剂,其比表有所提高,但其比表仍只有 $43\text{m}^2/\text{g}$ (Catalysis Letters, 2014, 144, 1118)。

[0004] 因而,比表面积在 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上的高比表体相过渡金属硅化物的制备方法至今还未曾报道过。

[0005] 本发明所制备的高比表过渡金属硅化物其比表高达 $200\text{--}400\text{m}^2/\text{g}$,不仅制备方法简单,条件温和,合成成本低,环境友好,而且所制备的催化剂对芳醚类化合物的加氢脱氧反应具有良好的催化活性,同时能够实现对目标产物的优异的选择性。

发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种通过相对温和的条件来制备高比表体相金属硅化物催化剂的方法,同时将该催化剂应用于芳醚类的加氢脱氧反应,从而高效经济的实现对生物

质衍生物的高效利用。

[0007] 一种高比表体相过渡金属硅化物加氢脱氧催化剂，该高比表体相过渡金属硅化物加氢脱氧催化剂为单金属硅化物 MSi_x ，其中M为Fe、Co、Ni、Mo、Mn或W等，即为硅化铁、硅化钴、硅化镍、硅化钼、硅化锰或硅化钨等。所述的硅化铁为 Fe_3Si 、 Fe_5Si_3 或 $FeSi$ ；所述的硅化钴为 Co_2Si 、 $CoSi$ 或 $CoSi_2$ ；所述的硅化镍为 Ni_2Si 、 $NiSi$ 或 $NiSi_2$ ；所述的硅化钼为 $MoSi_2$ ；所述的硅化锰为 Mn_3Si 或 $MnSi$ ；所述的硅化钨为 WSi_2 。

[0008] 一种高比表体相过渡金属硅化物加氢脱氧催化剂的制备方法，包括水滑石前驱体的制备、水滑石的脱水处理、水滑石与二氯二甲基硅烷的CVD（化学气相沉淀Chemical Vapor Deposition）硅化，以及 $MSi-Al$ 的脱铝处理。

[0009] 步骤如下：以脱水处理后的水滑石为前驱体，在氢气流量为30sccm气氛下以5°C/min的升温速率升温至400–500°C，恒温还原2h；再调节温度至450–600°C，使用99.99%的二氯二甲基硅烷，以氢气作为载气，通过CVD方法进行硅化处理，硅化时间为1–3h；硅化结束后使用氩气进行吹扫钝化，降温至室温，使用3mol/LNaOH溶液对得到的样品进行脱铝处理，清洗干燥后即得到高比表体相过渡金属硅化物加氢脱氧催化剂。

[0010] 所述的水滑石前驱体为 $[M_{1-x}^{2+}Al_x^{3+}(OH)_2]^{x+}[CO_3^{2-}_{x/n} \cdot mH_2O]^{x-}$ ；以M和Al按照摩尔比为3:1将 $M(NO_3)_2 \cdot aH_2O$ 和 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 加入去离子水配成A液；根据A液中金属的特性，选择的NaOH和Na₂CO₃，配成B液；将A液和B液同时混合滴加，滴加过程保持混合液体的PH值为10；滴加完成后，陈化12小时，过滤洗涤至中性，80°C干燥12小时。

[0011] 所述的水滑石为前驱体的脱水处理是在氩气流量50sccm气氛下以5°C/min的升温速率升温至250°C，保持6h。

[0012] 所述的的硅化时间为2h。

[0013] 高比表体相过渡金属硅化物加氢脱氧催化剂的应用，该高比表体相过渡金属硅化物加氢脱氧催化剂用于芳醚类的加氢脱氧反应。

[0014] 本发明提供的方法制备的高比表体相过渡金属硅化物在木质素衍生物芳醚的加氢脱氧反应中具有很高的催化活性，对于目标产物具有优越的选择性。

[0015] 本发明提供了一种在常压，中等温度条件下合成一种高比表体相过渡金属硅化物催化剂的制备方法。本方法制备的体相金属硅化物其比表高达200–400m²/g，制备工艺简单易行，合成成本低，环境友好，而且所制备的硅化物催化剂显示了对于芳醚类化合物优越的加氢脱氧性能和目标产物选择性，能够实现对生物质衍生物的高效利用。

附图说明

[0016] 图1为该方法制备的硅化镍、硅化钴催化剂的XRD衍射图。

[0017] 图2为该方法制备的硅化镍、硅化钴催化剂的物理吸附图。

[0018] 图3为硅化镍催化剂对苯甲醚的加氢脱氧数据图。

[0019] 图4为硅化镍催化剂对二苯醚的加氢脱氧数据图。

具体实施方式

[0020] 以下结合技术方案和附图详细叙述本发明的具体实施方式。

[0021] 实施例1：高比表硅化镍催化剂的制备

[0022] 取1g脱水处理后的Ni-Al水滑石前体,置于石英舟中,将石英舟放入卧式炉反应器中。首先向卧式炉反应器中通入Ar进行吹扫,除去反应器中的空气和水分。之后切换成H₂(30sccm),升温至400℃还原处理2h。还原处理完成后,升温至450℃,同时切换开关,将H₂鼓入到二氯二甲基硅烷中,使H₂将二氯二甲基硅烷带入到反应器中,硅化1-3h。硅化完成后,切换为Ar进行钝化处理。之后,使用3mol/L的NaOH溶液对其进行脱铝处理,洗涤干燥,即得到高比表硅化镍催化剂。其XRD测试结果如图1所示,物理吸附测试结果如图2所示。通过进一步计算可得该硅化镍催化剂比表高达321m²/g。

[0023] 实施例2:高比表硅化钴催化剂的制备

[0024] 取1g脱水处理后的Co-Al水滑石前体,放入石英舟中,将石英舟放入卧式炉反应器中。首先向卧式炉反应器中通入Ar进行吹扫,除去反应器中的空气和水分。之后切换成H₂(30sccm),升温至400℃还原处理2h。还原处理完成后,升温至600℃,同时切换开关,将H₂鼓入到二氯二甲基硅烷中,使H₂将二氯二甲基硅烷带入到反应器中,硅化1-3h。硅化完成后,切换为Ar进行钝化处理。之后,使用3mol/L的NaOH溶液对其进行脱铝处理,洗涤干燥,即得到高比表硅化钴催化剂。其XRD测试结果如图1所示,物理吸附测试结果如图2所示。进一步计算可得该硅化钴催化剂比表高达258m²/g。

[0025] 实施例3:高比表硅化镍催化剂在苯甲醚加氢脱氧反应中的催化性能研究。

[0026] 以4wt%的苯甲醚为模型化合物进行加氢脱氧反应。反应在固定床中进行。

[0027] 反应条件为:催化剂硅化镍:0.2g,反应压力1MPa,反应温度200-240℃,质量空速:15h,氢油比,1:500。产物分析采用气相色谱,氢火焰检测器。硅化镍催化剂在400℃,100sccm活化两小时。分别在不同温度下进行加氢脱氧反应,探究其催化活性,反应结果如图3所示。

[0028] 实施例4:高比表硅化镍催化剂在二苯醚加氢脱氧反应中的催化性能研究。

[0029] 以4wt%的苯甲醚为模型化合物进行加氢脱氧反应。反应在固定床中进行。

[0030] 反应条件为:催化剂硅化镍:0.2g,反应压力1MPa,反应温度140-180℃,质量空速:15h,氢油比,1:500。产物分析采用气相色谱,氢火焰检测器。硅化镍催化剂在500℃,100sccm活化两小时。分别在不同温度下进行加氢脱氧反应,探究其催化活性,反应结果如图4所示。

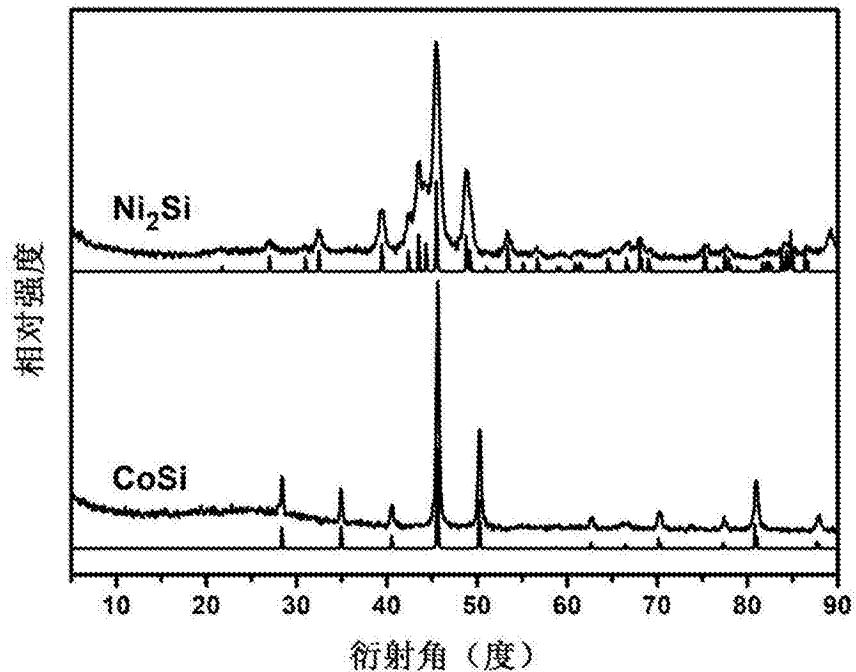


图1

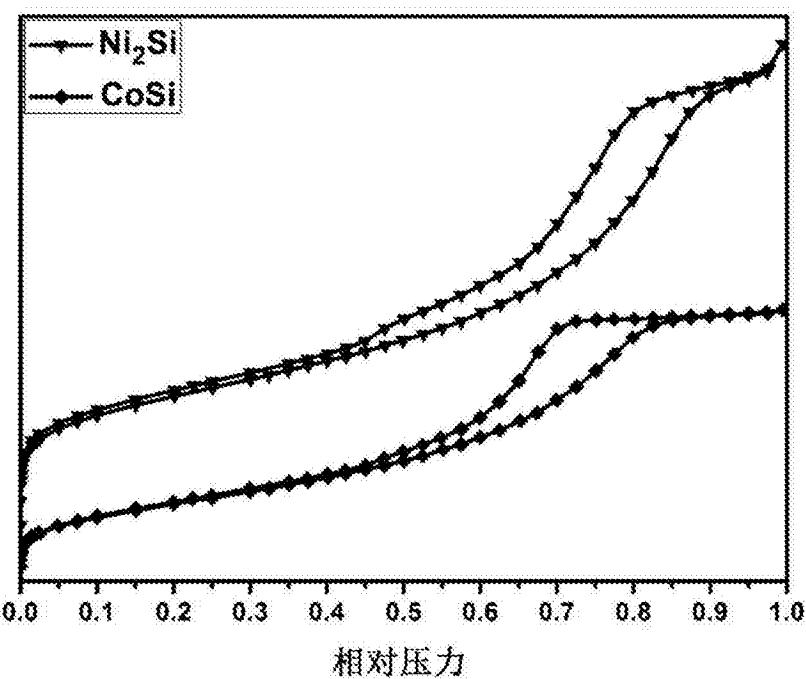


图2

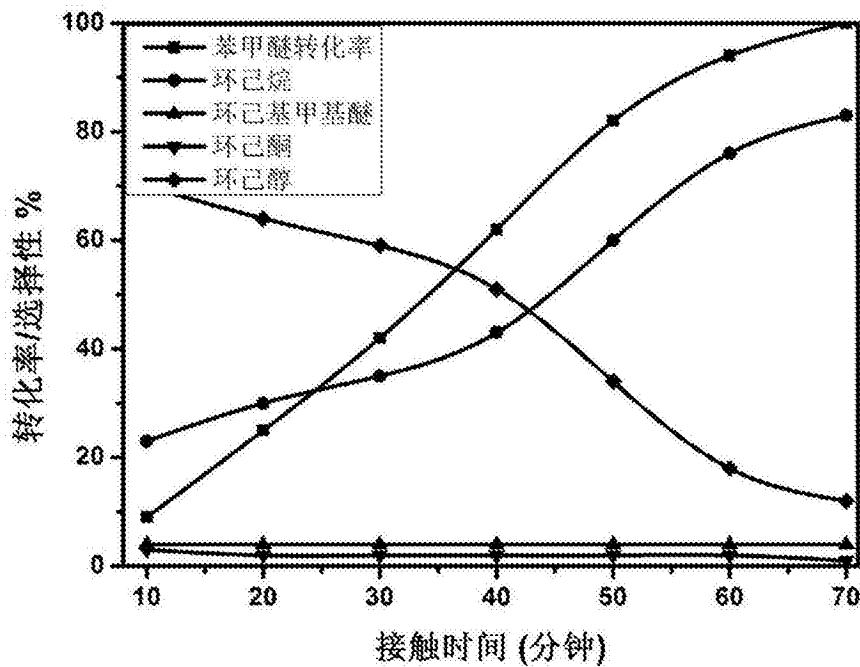


图3

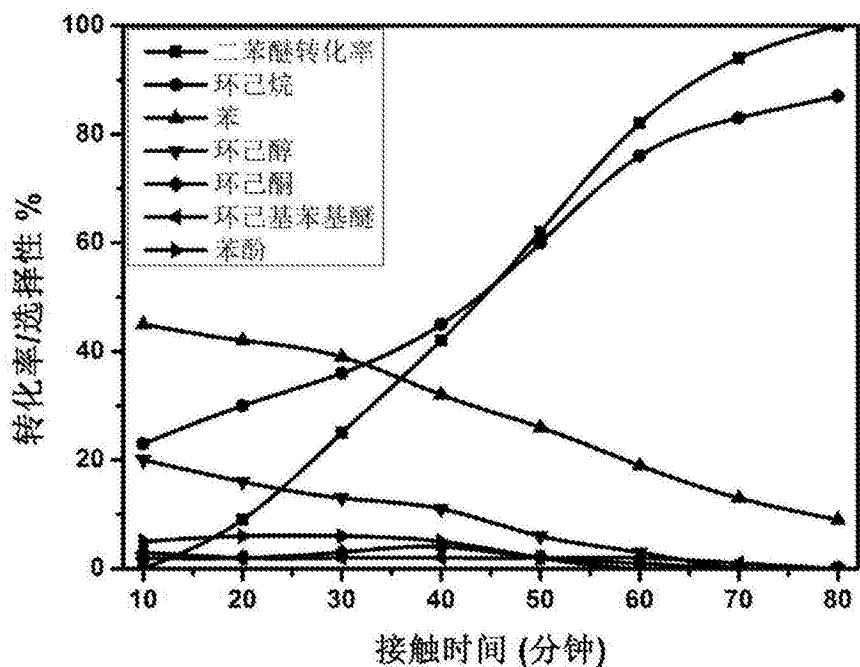


图4