



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112657557 A

(43) 申请公布日 2021.04.16

(21) 申请号 202110011909.7

(22) 申请日 2021.01.06

(71) 申请人 中国船舶重工集团公司第七一九研究所

地址 430061 湖北省武汉市武昌区中山路450号

(72) 发明人 陈昊 施红旗 苏洪涛 魏征
李毅舟

(74) 专利代理机构 北京盛凡智荣知识产权代理有限公司 11616

代理人 孙娜

(51) Int. Cl.

B01J 31/22 (2006.01)

C07C 49/403 (2006.01)

C07C 45/51 (2006.01)

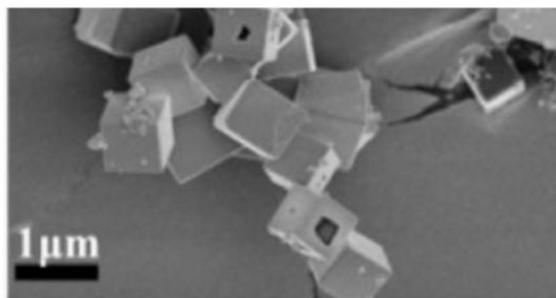
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54) 发明名称

一种用于苯酚催化加氢提质的Pd/MOF催化剂的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种用于苯酚催化加氢提质的Pd/MOF催化剂的制备方法,涉及催化剂技术领域,包括含Ni的MOF载体制备以及Pd负载等步骤,制得的中空盒型Pd/MOF催化剂在水相对苯酚催化加氢具有高活性,减少了自木屑热解到苯酚催化加氢过程中的苯酚提取步骤,提高了反应效率,减少了能量损耗。同时,在常压H₂氛围下,也能进行苯酚的催化加氢,进一步降低加氢过程中的能源消耗,更降低了对反应设备的要求。



1. 一种用于苯酚催化加氢提质的Pd/MOF催化剂的制备方法,其特征在于,先制得含Ni的MOF载体,再将Pd负载于MOF载体上。

2. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,MOF载体制备包括如下步骤:

(1) 将Ni(OH)₂溶解于水中,并与聚乙烯吡咯烷酮混合,将该溶液混合均匀后,制得溶液A;

(2) 将方酸与乙酸快速连续滴加入去离子水中,制得溶液B,其中,方酸的浓度为0.67mmol/L,乙酸的浓度为100mmol/L;

(3) 将A、B溶液混合后转移到水热釜中,搅拌30分钟左右后放入加热炉,在120~150℃加热24~72h;

(4) 反应结束后,将所得固体用水和乙醇分别洗涤三次,得到绿色的固体,最后在室温下真空干燥除去水分,得到MOF载体。

3. 如权利要求2所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,Ni(OH)₂、水以及聚乙烯吡咯烷酮的加入量之比为:1mmol:10ml:0.15~0.2g。

4. 如权利要求3所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中聚乙烯吡咯烷酮的分子量为24000。

5. 如权利要求4任意一项所述的制备方法,其特征在于,步骤(3)中,A、B溶液体积比为1:1。

6. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,Pd负载于MOF载体的过程包括如下步骤:

A. 将MOF载体浸泡在三氯甲烷中,然后,将Pd(acac)₂溶解于该溶液中,静置24h后干燥;

B. 再将步骤A所得样品和聚乙烯吡咯烷酮加入DMF中,所得溶液转移到不锈钢水热釜中,密封容器在120~160℃下加热3~5h,然后自然冷却至室温,所得固体用水和乙醇彻底洗涤,并在室温下真空干燥,即得到中空盒型Pd/MOF催化剂。

7. 如权利要求6任意一项所述的制备方法,其特征在于,步骤A中,Pd(acac)₂的加入量是MOF载体质量的5~10%。

8. 如权利要求6任意一项所述的制备方法,其特征在于,步骤B中所用的聚乙烯吡咯烷酮的分子量为30000,加入量是MOF载体质量的5~10%。

一种用于苯酚催化加氢提质的Pd/MOF催化剂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及生物质催化加氢提质催化剂技术领域,具体涉及的是一种用于苯酚催化加氢提质的Pd/MOF催化剂的制备方法。

背景技术

[0002] 化石燃料的过度消耗引发了人们对环境问题和国家能源安全的担忧,因此,寻求环保可再生的替代燃料的需求越来越高。目前,生物质作为一种替代性可再生碳源,在化学工业中起着越来越重要的作用,是很有前途的可再生能源之一。然而,直接利用生物质作为液体燃料不可行,因为生物质含氧含量高,燃烧热值低,化学稳定性差和强腐蚀性,这些都阻碍了产品作为可再生能源的实际使用。前期用木屑热解产生得到的生物质主要产物为苯酚,对苯酚进行催化加氢制备环己酮等高附加值化学产品具有极高的经济价值。

[0003] 现有苯酚进行催化加氢制备环己酮的过程已经有较多研究,过往研究中,需要在油相中进行反应,水相中反应效果很差。但由于木质素水热液化得到是苯酚与水的混合物,在传统苯酚催化加氢过程中,还需要将苯酚提取到油相,需要耗费大量能量;另外在苯酚进行催化加氢过程中,整个反应是处于中高压气氛中,现有催化剂在常压下的反应活性很低。

发明内容

[0004] 本发明旨在提供一种用于苯酚催化加氢提质的Pd/MOF催化剂的制备方法,以解决现有技术需要将苯酚提取到油相以及现有催化剂在常压下的反应活性很低的技术问题。

[0005] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案如下:

[0006] 一种用于苯酚催化加氢提质的Pd/MOF催化剂的制备方法,先制得含Ni的MOF载体,再将Pd负载于MOF载体上。

[0007] 作为优选地,MOF载体制备包括如下步骤:

[0008] (1) 将Ni(OH)₂溶解于水中,并与聚乙烯吡咯烷酮混合,将该溶液混合均匀后,制得溶液A;

[0009] (2) 将方酸与乙酸快速连续滴加入去离子水中,制得溶液B,其中,方酸的浓度为0.67mmol/L,乙酸的浓度为100mmol/L;

[0010] (3) 将A、B溶液混合后转移到水热釜中,搅拌30分钟左右后放入加热炉,在120~150℃加热24~72h;

[0011] (4) 反应结束后,将所得固体用水和乙醇分别洗涤三次,得到绿色的固体,最后在室温下真空干燥除去水分,得到MOF载体。

[0012] 进一步地,步骤(1)中,Ni(OH)₂、水以及聚乙烯吡咯烷酮的加入量之比为:1mmol:10ml:0.15~0.2g。

[0013] 更进一步地,步骤(1)中聚乙烯吡咯烷酮的分子量为24000。

[0014] 再进一步地,步骤(3)中,A、B溶液体积比为1:1。

[0015] 作为优选地,Pd负载于MOF载体的过程包括如下步骤:

[0016] C.将MOF载体浸泡在三氯甲烷中,然后将Pd(acac)₂溶解于该溶液中,静置24h后干燥;

[0017] D.再将步骤A所得样品和聚乙烯吡咯烷酮加入DMF中,所得溶液转移到不锈钢水热釜中,密封容器在120~160℃下加热3~5h,然后自然冷却至室温,所得固体用水和乙醇彻底洗涤,并在室温下真空干燥,即得到中空盒型Pd/MOF催化剂。

[0018] 进一步地,步骤A中,Pd(acac)₂的加入量是MOF载体质量的5~10%。

[0019] 进一步地,步骤B中所用的聚乙烯吡咯烷酮的分子量为30000,加入量是MOF载体质量的5~10%。

[0020] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0021] 1、本发明提供的Pd/MOF催化剂高储氢性能有利于苯酚催化加氢:对MOF生长进行调制,得到呈规则中空盒型结构的MOF,具有较高的储氢性能。催化剂储氢性能越好,催化加氢活性越高,因为催化剂高储氢性能能够更好的富集氢气,使得表面活性中心有更多的氢原子参与反应。因而在常压H₂氛围下,也能进行苯酚的催化加氢,降低加氢过程中的能源消耗,更降低了对反应设备的要求;

[0022] 2、本发明提供的Pd/MOF催化剂在水相中对苯酚催化加氢具有高活性,减少了自木屑热解到苯酚催化加氢过程中的苯酚提取步骤,提高了反应效率,减少了能量损耗;

[0023] 3、本发明提供的Pd/MOF催化剂,所用原料药剂安全易得,用于苯酚催化加氢制环己酮,可用于绿色环保新能源的开发与应用。并且成本相对较低,工艺流程便捷,操作简单,节约能源,有利于工程推广。

附图说明

[0024] 图1是中空盒型Pd/MOF催化剂的电镜扫描图;

[0025] 图2是中空盒型Pd/MOF催化剂的TEM图像;

[0026] 图3是含Ni的MOF载体的分子结构图;

[0027] 图4是常压H₂氛围下,中空盒型Pd/MOF和普通Pd/Al₂O₃在水相中对苯酚催化加氢所得产物产率的结果图。

具体实施方式

[0028] 为了使本领域的技术人员更好地理解本发明的技术方案,下面结合各实施例和附图对本发明作进一步说明,本发明的实现方式包括但不限于以下实施例。

[0029] 实施例1

[0030] 本发明提供的中空盒型Pd/MOF催化剂,其制备过程为:

[0031] a) 将1mmol的Ni(OH)₂溶解于10mL水中,并与聚乙烯吡咯烷酮(PVP,0.163g,分子量为24000)混合,将该溶液混合均匀后,制得溶液A。

[0032] b) 然后将方酸与乙酸快速连续滴加入10mL的去离子水中,使得方酸的浓度为(0.67mmol/L),乙酸的浓度为(100mmol/L),制得溶液B。

[0033] c) 然后将A,B溶液混合后转移到具有聚四氟乙烯内衬的水热釜中(50mL容量),搅拌30分钟。然后放入加热炉,在140℃加热48h。

[0034] d) 当反应时间48h结束后,将所得固体用水和乙醇分别洗涤三次,得到绿色的固

体,最后在室温下真空干燥除去水分,得到含Ni的MOF载体,其分子结构图如图3。

[0035] e) 将1g所制备的MOF载体浸泡在5mL三氯甲烷中,然后,将0.06g Pd(acac)₂溶解于该溶液中,静置24h后干燥。

[0036] d) 再将上述样品和PVP (Mw=30000, 50mg) 加入DMF (20mL) 中。所得溶液转移到50mL聚四氟乙烯内衬的不锈钢水热釜中,密封容器在150℃下加热4h,然后自然冷却至室温。所得固体用水和乙醇彻底洗涤,并在室温下真空干燥。得到Pd负载量2wt.%的中空盒型Pd/MOF催化剂,其电镜扫描图如图1,中空盒型Pd/MOF催化剂的TEM图像如图2。

[0037] 苯酚催化加氢制环己醇由于其环境友好性和低能耗而得到越来越多的关注。通常认为,载体先吸附氢分子,氢分子转移到载体表面上的活性中心形成活化氢原子与活化苯酚分子进行催化加氢反应。基于此思路,本实验中,通过调节MOFs的表面积、孔径和骨架拓扑结构,使得中空盒型MOF载体应具有高储氢性能,能够在常压H₂氛围下,将H₂富集在载体表面,并在其表面上负载高活性的Pd纳米颗粒,进而在水相中对苯酚进行催化加氢。

[0038] 采用中空盒型Pd/MOF催化剂和普通Pd/Al₂O₃在水相中对苯酚催化加氢,加氢实验过程如下:

[0039] 苯酚催化加氢试验在100mL间歇式高压釜中进行。将0.2g的催化剂Pd/MOF(对照组Pd/Al₂O₃)和1g苯酚超声分散到50mL去离子水中,然后将该溶液转移到100mL不锈钢反应器中。反应器用H₂吹扫三次,排出杂质气体,保持H₂为常压,搅拌速率恒定(200rpm)。再将反应器加热至所需的反应温度并维持2h。反应完成后,待高压釜冷却至室温,取出液体样品,使用安捷伦GC6820的气相色谱仪分析苯酚的转化率和反应产物的收率。气相色谱使用(GsBP Inowax 30m×0.32mm×0.25m)毛细管柱分离不同组分化合物,最后用火焰离子化检测器(FID)分析其组分。

[0040] 如图4,为常压H₂氛围下,中空盒型Pd/MOF和普通Pd/Al₂O₃在水相中对苯酚催化加氢所得产物产率的结果图,通过实验,对比了常压H₂氛围下中空盒型Pd/MOF和普通Pd/Al₂O₃在水相中对苯酚进行催化加氢。在260℃下,中空盒型Pd/MOF对苯酚催化加氢的转化率能够达到96.3%,其中环己酮的转化率达到79.8%,环己酮的选择性高达82.8%。而在相同条件下,普通Pd/Al₂O₃对苯酚催化加氢的转化率仅有8.1%,环己酮的转化率仅有3.2%。中空盒型Pd/MOF催化剂展现了常压H₂氛围下,水相中对苯酚催化加氢制环己酮的高活性。

[0041] 上述实施例仅为本发明的优选实施方式之一,不应当用于限制本发明的保护范围,但凡在本发明的主体设计思想和精神上作出的毫无实质意义的改动或润色,其所解决的技术问题仍然与本发明一致的,均应当包含在本发明的保护范围之内。

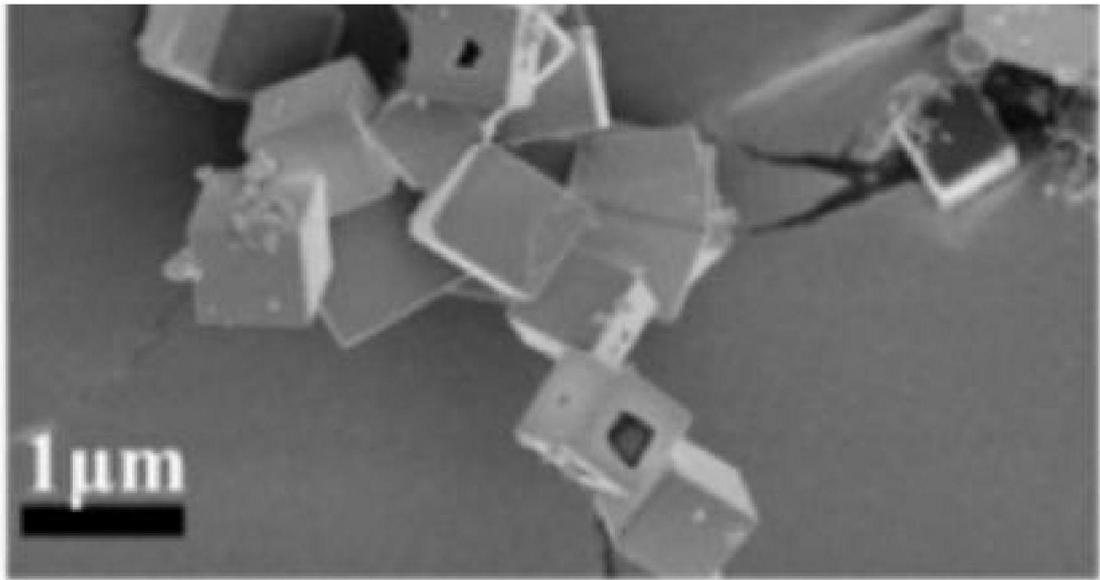


图1

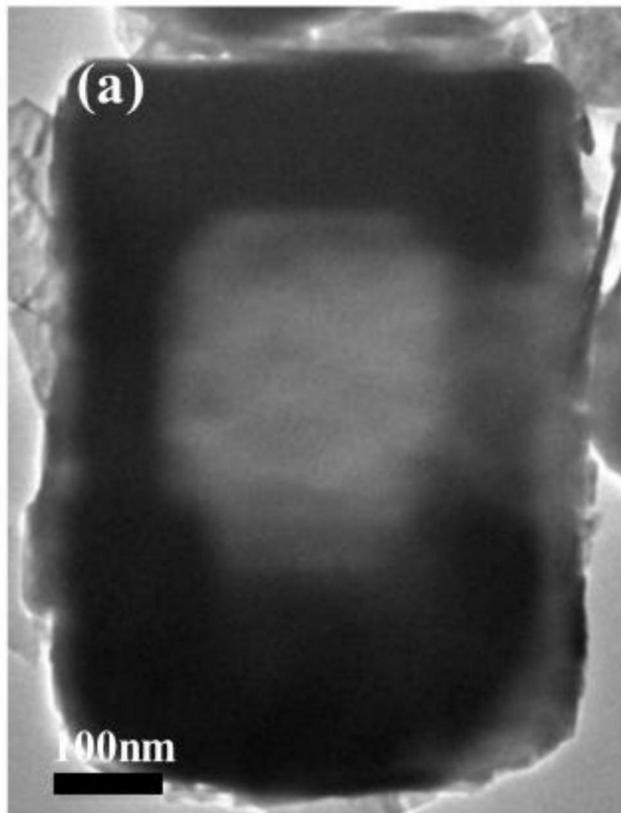


图2

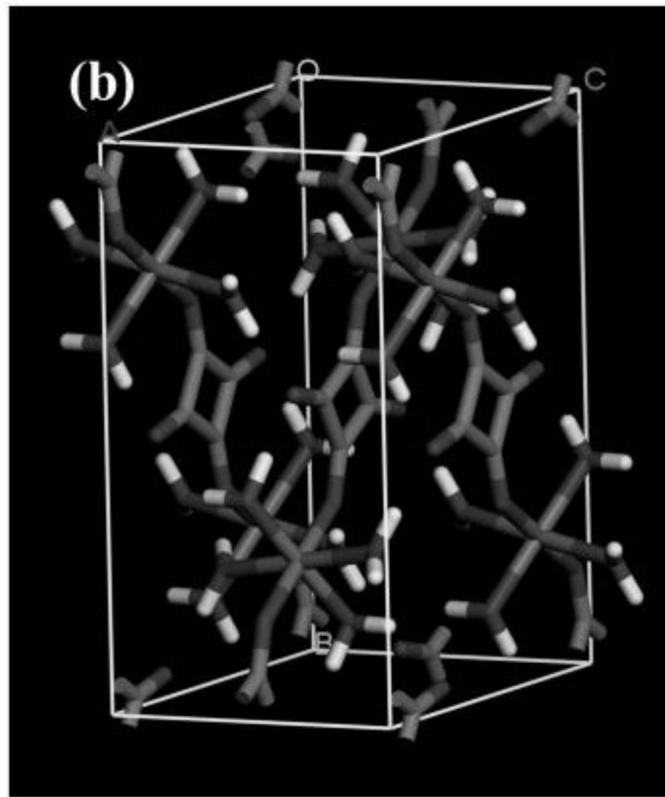


图3

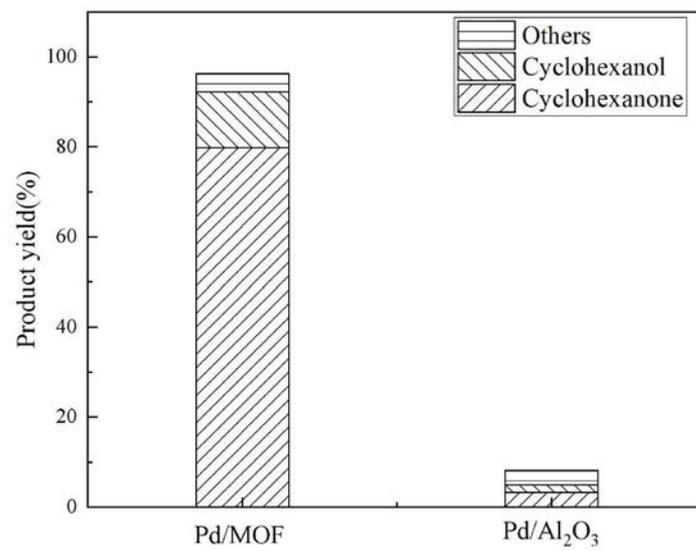


图4