

Study on the Application of Ordered Porous Catalysts on Methylcyclohexane Dehydrogenation Reaction

BohejinTang, Xiaoyi Li, Wuxia Xu, WenqingHe, JiachangZhao, Jingli Xu¹

College of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China

¹Corresponding author: xujingli@sues.edu.cn

Abstract: MOF-5, MCM-22, SAPO-11, SAPO-41 ordered porous materials and the corresponding various catalyst systems were synthesized and characterized by XRD and NH₃-TPD analysis of molecular sieves. XRD results show that the synthesized materials are the objective ordered porous materials. NH₃-TPD analysis show that MCM-22 exhibits the strongest acidity. The MCH Dehydrogenation reactions were processed at the normal pressure, and in the temperature range of 220~350°C with the mass ratio of methylcyclohexane to MCM-22 catalyst 100:1. The results show that Pt-B/MCM-22 exhibit the best dehydrogenation performance.

Keywords: MOF-5; ordered porous; material catalyst; dehydrogenation; methylcyclohexane

有序孔材料催化剂在甲基环己烷脱氢反应中的应用研究

唐博合金, 李筱艺, 徐吴瑕, 何文卿, 赵家昌, 徐菁利¹

上海工程技术大学, 化学化工学院, 上海, 201620

¹Email: xujingli@sues.edu.cn

摘要: 合成了 MOF-5, MCM-22, SAPO-11, SAPO-41 有序孔材料及相应的各类催化剂体系, 并进行了 XRD 表征和分子筛的 NH₃-TPD 分析。XRD 分析表明所合成的物质为目标有序孔材料; NH₃-TPD 分析显示 MCM-22 酸性最强。在常压、220~350°C、油剂质量比为 100:1 的条件下进行 MCH 的脱氢反应, 结果表明: Pt-B/MCM-22 催化剂脱氢活性最好。

关键词: MOF-5; 有序孔材料; 催化剂; 脱氢; 甲基环己烷

1 引言

常用储氢的方法一般为液体氢(4K, -253°C)储存, 压缩氢气(35-70MPa)储存, 金属氢化物及无机化学氢化物储存等方法。但是, 由于氢气具有爆炸性和非常高的燃烧温度。因此, 需要建立一个没有潜在运输和储存风险的氢储存量大的系统。有机化学氢化物, 尤其是芳香烃的氢化物具有非常高的氢储存效率^[1,2] 其中一些达到了美国能源部(DOE)的氢能源计划或方案的目标。该方法(甲基环己烷脱氢 MCH)已被加拿大魁北克省作为 20 世纪 80 年代的研究项目^[3,4]。但是 MCH 脱氢目前在技术上还不完善, 主要是没有开发出一个稳定的脱氢催化剂。环烷烃脱氢大约需要 570K 以上的平衡转化温度, 但由于常规的固定床反应器中该类催化剂需要有更高的反应温度(670K), 这样就容易使催化剂表面积炭, 加快催化

剂失活。

本文以几种无机有序多孔材料为催化剂载体, 对甲基环己烷的脱氢反应过程进行了研究。考察了活性金属种类、催化剂载体以及反应温度对脱氢转化率的影响。

2 实验部分

2.1 MOF-5 的制备

取干净的聚四氟乙烯反应釜(用 DMF 润洗), 按比例称取金属盐(硝酸锌)和配体(对苯二甲酸), 并加入适量 DMF (1mmol 金属盐加入 9.5 g DMF) 搅拌半小时至完全溶解后将混合物移至反应釜密封, 在 120°C 下于自生压力下反应 21 个小时。反应完成后, 自然冷却至室温, 用 DMF 洗涤三次, 在 80°C 下真空干燥 5 小时即可。

2.2 MCM-22 的合成

基金项目: 上海市科委重点项目 (No. 071605122) 基金资助

在偏铝酸钠和氢氧化钠的混合水溶液中, 加入少量的金属盐, 搅拌均匀加入六亚甲基亚胺(HMI), 在搅拌的情况下加入硅源和晶种到混合液中, 充分搅拌。然后把反应物转移到高压反应釜中, 于 150℃静态晶化 48h, 再经水洗、过滤、393K 干燥即得到合成型 MCM-22, 程序升温到最高温度 813K 下焙烧 4h, 得到焙烧型 MCM-22。

2.3 SAPO-41 的制备

将计量好的拟薄水铝石、碱性硅溶胶($w(\text{SiO}_2) = 30\%$)、正二丙胺按一定顺序加入已混合好的水与磷酸中剧烈搅拌, 调节 pH 值后, 将得到的胶体混合物移入带有聚四氟乙烯衬里的不锈钢晶化釜中, 在旋转烘箱内 200℃、自生压下晶化 32~72 h。晶化结束后冷却, 产物洗涤至中性, 105℃干燥 8 h, 即得到分子筛原粉。原粉在空气气氛下 550℃焙烧 10 h, 去除模板剂即得 SAPO-41 分子筛。

2.4 SAPO-11 的制备

将计量好的 SB 粉、硅溶胶、正二丙胺按一定顺序加入已混合好的水与磷酸中, 室温搅拌至形成均相的溶胶, 将其转入到不锈钢高压釜中, 加热到 120℃~190℃, 晶化 80 h~120 h。合成的产物经洗涤、干燥、焙烧去除有机模板剂后即得 SAPO-11 分子筛。

2.5 Pt-B/MCM-22 的合成

称取一定量的 MCM-22 载体, 以氯铂酸为金属前驱体, 依据载体的吸水量, 配制一定浓度的氯铂酸溶液进行浸渍。然后将其放入带有冰水浴的三颈瓶中, 通入氮气后, 逐滴加入计量的 $\text{KBH}_4\text{--KOH}$ 溶液还原, 直至体系中不再有气体释放为止, 得到的黑色固体 Pt-B@MCM-22 催化剂。蒸馏水反复洗涤后, 放入无水乙醇中保存备用。

用同种方法, 通过改变活性金属前驱物 PdCl_2 、 AgNO_3 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 分别制备出 Pd-B/MCM-22、Ag-B/MCM-22、Ni-B/MCM-22 催化体系。

用同种方法, 通过使用不同的离子液体前体制备出 Pt-B/MOF-5、Pt-B/SAPO-41、Pt-B/SAPO-11 催化剂。

以上化学试剂(分析纯)均由上海睿亮化工科技有限公司提供。

2.6 离子液体催化体系的表征及评价

XRD 测试在日本理光株式会社 D/max-2500 型 X 光衍射仪上进行; 金属质量分数的测定采用美国贝尔德公司生产的通道真空型 ICP-AES 光谱仪进行。

$\text{NH}_3\text{-TPD}$ 实验在自制的连续流动程序升温脱附仪上进行。精确称量 50.0 mg, 20~30 目的分子筛样品, 在 400℃活化 1 小时, 放置干燥器内, 抽真空, 通入氨气吸附。将吸附好的样品置入微型反应器中, 由室温升至 120℃, 氮气吹扫至基线走平。然后以 10℃/分的加热速度升至 700 度, 同时记录 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 谱图。尾气用过量的 H_2SO_4 溶液吸收, NaOH 返滴, 确定 NH_3 脱附量, 从而计算分子筛的酸量。

选用 GC-7890 II 气相色谱仪进行甲苯及 MCH 含量的测定。色谱条件为: 柱箱温度 95℃, 进样器温度 135℃, FID 检测器温度 135℃, 原料和主产物由内标标准曲线法定量。

脱氢率按下式进行计算:

$$\text{脱氢率} = \frac{\text{初始油品MCH含量} - \text{脱氢后油品MCH含量}}{\text{初始油品MCH含量}} \times 100\%$$

3 结果与讨论

3.1 材料的结构表征

MOF-5, MCM-22, SAPO-11, SAPO-41 的 X 射线衍射图如图 1 所示。从图中可以看出, 所合成的分子筛的 XRD 谱图和文献报道的一致。

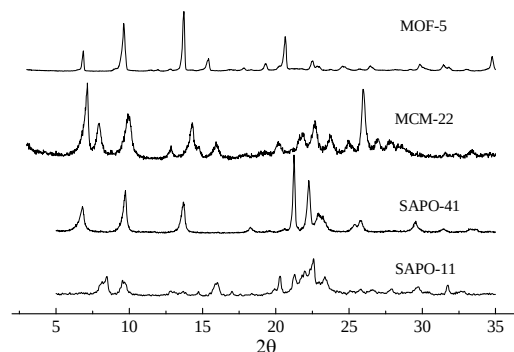


Fig.1. X-ray diffraction patterns of different solid supports

Fig.1.四种载体的 XRD 图

3.2 分子筛的酸性分析

$\text{NH}_3\text{-TPD}$ 实验可以给出酸量和酸强的信息。三种样品的 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 图如图 2 所示, SAPO-11 和 SAPO-41 两种分子筛有两个氨脱附峰, 180~300℃对应于氨从弱

酸中心脱附, 320~400℃对应于氨从中强酸性中心上脱附。而对于 MCM-22 分子筛, 在 NH₃-TPD 图上出现了第三个峰, 这说明在此两种分子筛上存在着强酸中心。四种催化剂的酸量分布如表所示, 可以看出 SAPO-11 和 SAPO-41 具有较低的酸性。从表中可知四种分子筛的酸量顺序: MCM-22 > SAPO-41 > SAPO-11。

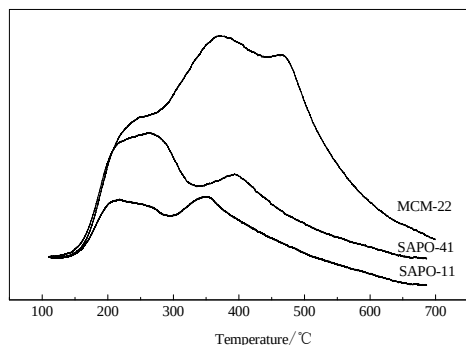


Fig.2. NH₃-TPD spectra of various zeolite supports
图 2. 分子筛 NH₃-TPD 分析

3.3 催化体系的脱氢性能研究

按质量比为 MCH:Pt=100:1 的量将 2.5g MCH 加入到离子液体催化体系中, 在常压、氮气气氛下搅拌并逐渐升至反应所需温度 (1℃/min)。各温度点进行测定, 反应时间均为 1h。催化剂评价结果如图 3 所示:

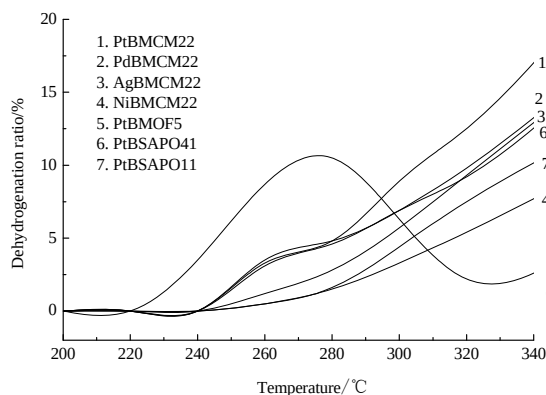


Fig.3 comparison of the catalytic performances of the catalysts
图 3 催化剂活性评价对比图

从图 3 可以看出, 以 MCM-22 为载体的催化体系, 随着反应温度的提高脱氢活性明显增加, 尤其是 Pt-B/MCM-22 的脱氢活性更为明显。脱氢活性顺序为

Pt-B/MCM-22 > Pd-B/MCM-22 > Ag-B/MCM-22 > Ni-B/MCM-22。

另外, 以 PtB 为活性金属, 分别以 MCM-22, MOF-5, SAPO-11, SAPO-41 为载体进行的脱氢实验可以看出, Pt-B/MOF-5 由于它的高比表面积导致活性金属的高度分散, 因而显现出较好的低温活性, 但在 300℃以后, 随着反应温度的提高, MOF-5 的孔道逐渐被破坏, 脱氢活性明显下降。而与之相比, Pt-B/MCM-22、Pt-B/SAPO-41、Pt-B/SAPO-11 催化剂则随着反应温度的提高, 脱氢活性稳步上升, 其中 Pt-B/MCM-22 的脱氢活性最好。

MCH 脱氢转化主要进行的反应是异构化反应和裂化反应。而这两个反应都与催化剂的孔道结构和酸度有关。MCM-22 结构是由十元环、十二元环孔道和超笼构成, 故它的孔容要比十元环一维通道的 SAPO-11, SAPO-41 的孔容大, 因而扩散速率相对较快。另一方面, 从 NH₃-TPD 结果可知, MCM-22 具有较强的酸度, 可使它在异构化反应和裂化反应中具有较好的脱氢性能。

4 结论

(1) 合成了 MOF-5, MCM-22, SAPO-11, SAPO-41 有序孔材料及相应的各类催化剂体系, 并进行了 XRD 表征和分子筛的 NH₃-TPD 分析。

(2) 将制备好的催化剂体系, 在常压、220~350℃、油剂质量比为 100:1 的条件下进行 MCH 的脱氢反应, 结果表明: Pt-B/MCM-22 催化剂显示出良好的脱氢活性。

(3) 分子筛孔道结构和酸性对 MCH 脱氢反应起着重要的作用。

References (参考文献)

- [1] Saito Y. Catalytic chemistry for production and utilization of hydrogen. Hydrogen storage and transportation with decalin and catalysis. Catalyst & Catalysis 2001, 43(4):259-63.
- [2] Saito Y. Powerful H₂ supply from organic hydride and its circulation system for hydrogen transportation. Catalyst & Catalysis 2005, 47(2):137-9.
- [3] Gretz J, Baselt JP, Ullmann O, Wendt H. The Euro-Quebec hydro-hydrogen pilot project EQHHPP: demonstration phase. International Journal of Hydrogen Energy 1990, 15(6):419.
- [4] Gretz J, Baselt JP, Kluyskens D, Sandmann F, Ullmann O. Status report on the demonstration phase of the Euro-Quebec hydro-hydrogen pilot project [EQHHPP]. International Journal of Hydrogen Energy 1994, 19(2):169.