



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 120037963 B

(45) 授权公告日 2025. 12. 05

(21) 申请号 202311596570.7

C07C 11/08 (2006.01)

(22) 申请日 2023.11.27

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 116835604 A, 2023.10.03

申请公布号 CN 120037963 A

CN 105152833 A, 2015.12.16

(43) 申请公布日 2025.05.27

审查员 杨磊

(73) 专利权人 香港理工大学

地址 中国香港九龙红磡育才道11号

(72) 发明人 劳子桓 尹证杰

(74) 专利代理机构 深圳中一联合知识产权代理

有限公司 44414

专利代理师 闫翔

(51) Int. Cl.

B01J 29/035 (2006.01)

B01J 29/03 (2006.01)

C07C 1/213 (2006.01)

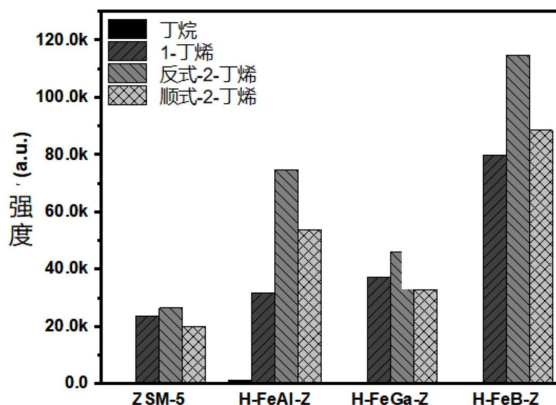
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

金属改性沸石催化剂及催化内酯化合物生成终端烯烃的方法

(57) 摘要

本申请涉及催化剂和化合物制备技术领域,尤其涉及一种金属改性沸石催化剂及催化内酯化合物生成终端烯烃的方法。提供了一种金属改性沸石催化剂,所述金属改性沸石催化剂的结构通式为M₁SiO₂;其中,金属M选自Ti、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、W、Ta、Hf中的任意一种;由于提供的金属改性沸石催化剂中,金属原子设置与沸石分子筛的骨架端点上,形成了单原子催化剂;一方面,得到的催化剂具有路易斯金属位点,能够有利于催化内酯化合物实现脱羧反应,确保能够直接催化内酯化合物生成终端烯烃,可广泛应用。



1. 一种内酯化合物生成终端烯烃的方法,其特征在于,采用金属改性沸石催化剂催化各内酯化合物进行反应,生成终端烯烃;

其中,所述金属改性沸石催化剂的结构通式为 $M-SiO_2$;其中,金属M选自Ti、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、W、Ta、Hf中的任意一种;

所述金属改性沸石催化剂中,金属单原子结合于沸石的骨架位置上;

以所述金属改性沸石催化剂的质量为100%,所述金属的质量百分含量为1.0%~2.0%;

所述金属改性沸石催化剂为MFI型沸石分子筛结构;

所述金属改性沸石催化剂为单原子催化剂,所述单原子催化剂的晶体结构为空间群Pnma;

所述金属改性沸石催化剂的晶胞参数如下:a为20.1 Å;b为19.9 Å;c为13.4 Å。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,包括如下步骤:

提供惰性气氛,将内酯化合物和金属改性沸石催化剂混合均匀进行反应,得到终端烯烃。

3. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,所述反应的温度为250~270 °C,所述反应的时间为12~14小时。

4. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,所述终端烯烃中,1-丁烯的质量百分含量超过95wt%。

金属改性沸石催化剂及催化内酯化合物生成终端烯烃的方法

技术领域

[0001] 本申请属于催化剂和化合物制备技术领域,尤其涉及一种金属改性沸石催化剂及催化内酯化合物生成终端烯烃的方法。

背景技术

[0002] 内酯类化合物,是指在同一分子中既含有羧基,又含有羟基,二者脱水生成的有机物。内酯由一个分子自身发生酯化反应脱水形成,同时水解后也是一个分子。内酯的环中只有一个酯基(-COO-)。烯烃是指含有C=C键(碳碳双键)的碳氢化合物,属于不饱和烃,分为链烯烃与环烯烃,按含双键的多少分别称单烯烃、二烯烃等。双键中有一根属于能量较高的 π 键,不稳定,易断裂,所以会发生加成反应,双键基团是烯烃分子中的官能团,具有反应活性,可发生氢化、卤化、水合、卤氢化、次卤酸化、硫酸酯化、环氧化、聚合等加成反应,还可氧化发生双键的断裂,生成醛、羧酸等。

[0003] 化学反应中,可以利用催化剂催化内酯类化合物反应生成烯烃,目前利用的催化剂主要是催化内酯类化合物反应生成一系列烯烃的异构体混合物,得到的烯烃异构体混合物中没办法控制异构体的类型。

[0004] 烯烃存在碳链异构、位置异构、官能团异构和顺异构等多种类型的异构体。终端烯烃的商业价值比其他内部烯烃高很多,在众多已报道的催化剂上产生烯烃异构体混合物时,因为需要进行纯化,所以操作成本和复杂性非常高,使催化过程变得不经济且不可持续。因此,亟需提供一种可以直接催化内酯化合物生成终端烯烃的催化剂,以有利于工业上广泛使用。

发明内容

[0005] 本申请的目的在于提供一种金属改性沸石催化剂及催化内酯化合物生成终端烯烃的方法,旨在解决现有技术中暂时没有能够直接催化内酯化合物生成终端烯烃的催化剂的问题。

[0006] 为实现上述申请目的,本申请采用的技术方案如下:

[0007] 第一方面,本申请提供一种金属改性沸石催化剂,金属改性沸石催化剂的结构通式为 $M.SiO_2$;其中,金属M选自Ti、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、W、Ta、Hf中的任意一种。

[0008] 第二方面,本申请提供一种内酯化合物生成终端烯烃的方法,采用金属改性沸石催化剂催化各内酯化合物进行反应,生成终端烯烃。

[0009] 本申请第一方面提供的一种金属改性沸石催化剂,由于提供的金属改性沸石催化剂中,金属原子设置与沸石分子筛的骨架端点上,形成了单原子催化剂;一方面,得到的催化剂具有刘易斯金属位点,能够有利于催化内酯化合物实现脱羧反应,确保能够直接催化内酯化合物生成终端烯烃,可应用于生物质衍生的内酯原料高效生产终端烯烃,广泛应用于绿色技术产业或是有化工产业。

[0010] 本申请第二方面提供的内酯化合物生成终端烯烃的方法,由于采用了前述的金属

改性沸石催化剂,基于才金属改性沸石催化剂具有刘易斯金属位点,因此采用其进行催化作用,可以从内酯化合物中直接制备终端烯烃,且得到的终端烯烃纯度高,产量高,有利于广泛应用。

附图说明

[0011] 为了更清楚地说明本申请实施例中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本申请的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0012] 图1是本申请对比例的催化产物(碳4)分布图;

[0013] 图2是本申请实施例1和实施例2提供的异构催化剂的SXR图;

[0014] 图3是本申请实施例1和实施例2提供的异构催化剂的结构示意图;

[0015] 图4是本申请实施例1和实施例2提供的异构催化剂的EXAFS数据。

具体实施方式

[0016] 为了使本申请要解决的技术问题、技术方案及有益效果更加清楚明白,以下结合实施例,对本申请进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本申请,并不用于限定本申请。

[0017] 本申请中,术语“和/或”,描述关联对象的关联关系,表示可以存在三种关系,例如,A和/或B,可以表示:单独存在A,同时存在A和B,单独存在B的情况。其中A,B可以是单数或者复数。字符“/”一般表示前后关联对象是一种“或”的关系。

[0018] 本申请中,“至少一个”是指一个或者多个,“多个”是指两个或两个以上。“以下至少一项(个)”或其类似表达,是指的这些项中的任意组合,包括单项(个)或复数项(个)的任意组合。例如,“a,b,或c中的至少一项(个)”,或,“a,b,和c中的至少一项(个)”,均可以表示:a,b,c,a-b(即a和b),a-c,b-c,或a-b-c,其中a,b,c分别可以是单个,也可以是多个。

[0019] 应理解,在本申请的各种实施例中,上述各过程的序号的大小并不意味着执行顺序的先后,部分或全部步骤可以并行执行或先后执行,各过程的执行顺序应以其功能和内在逻辑确定,而不对本申请实施例的实施过程构成任何限定。

[0020] 在本申请实施例中使用的术语是仅仅出于描述特定实施例的目的,而非旨在限制本申请。在本申请实施例和所附权利要求书中所使用的单数形式的“一种”和“该”也旨在包括多数形式,除非上下文清楚地表示其他含义。

[0021] 本申请实施例说明书中所提到的相关成分的重量不仅仅可以指代各组分的具体含量,也可以表示各组分间重量的比例关系,因此,只要是按照本申请实施例说明书相关组分的含量按比例放大或缩小均在本申请实施例说明书公开的范围之内。具体地,本申请实施例说明书中的质量可以是 μg 、 mg 、 g 、 kg 等化工领域公知的质量单位。

[0022] 术语“第一”、“第二”仅用于描述目的,用来将目的如物质彼此区分开,而不能理解为指示或暗示相对重要性或者隐含指明所指示的技术特征的数量。例如,在不脱离本申请实施例范围的情况下,第一XX也可以被称为第二XX,类似地,第二XX也可以被称为第一XX。由此,限定有“第一”、“第二”的特征可以明示或者隐含地包括一个或者更多个该特征。

[0023] 本申请实施例第一方面提供一种金属改性沸石催化剂,金属改性沸石催化剂的结构通式为 M_xSiO_2 ;其中,金属M选自Ti、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn中的任意一种。

[0024] 本申请实施例第一方面提供的一种金属改性沸石催化剂,由于提供的金属改性沸石催化剂中,金属原子设置与沸石分子筛的骨架端点上,形成了单原子催化剂;一方面,得到的催化剂具有刘易斯金属位点,能够有利于催化内酯化合物实现脱羧反应,确保能够直接催化内酯化合物生成终端烯烃,可应用于生物质衍生的内酯原料高效生产终端烯烃,广泛应用于绿色技术产业或是有化工产业。

[0025] 在一些实施例中,金属改性沸石催化剂中,金属单原子结合于沸石的骨架位置上。在一些具体实施例中,当金属选自钴原子,得到的钴原子结合于沸石分子筛的T6骨架位置上。在一些具体实施例中,当金属选自锌原子,得到的锌原子结合于沸石分子筛的T2骨架位置上。

[0026] 在一些实施例中,以金属改性沸石催化剂的质量为100%,金属的质量百分含量为1.0%~2.0%。在一些具体实施例中,以金属改性沸石催化剂的质量为100%,金属的质量百分含量包括但不限于1.0%、1.1%、1.2%、1.3%、1.4%、1.5%、1.6%、1.7%、1.8%、1.9%、2.0%。

[0027] 在一些实施例中,金属改性沸石催化剂为MFI型沸石分子筛结构。

[0028] 在一些实施例中,金属改性沸石催化剂为单原子催化剂,单原子催化剂的晶体结构为空间群Pnma。

[0029] 在一些实施例中,金属改性沸石催化剂的晶胞参数如下:a为20.1 Å;b为19.9 Å;c为13.4 Å。

[0030] 在一些实施例中,金属改性沸石催化剂利用酸碱共水解法合成。具体的制备方法包括如下步骤:

[0031] 将金属M的可溶性盐和原硅酸四乙酯混合,并调整pH为1.0后搅拌混合20小时,进行共水解缩合反应,得到共混溶液;

[0032] 提供有机模板四丙基氢氧化铵,将有机模板四丙基氢氧化铵与共混溶液混合,并调整pH为9.8后进行混合反应20小时,制备碱性凝胶;

[0033] 将碱性凝胶于180°C进行静态结晶72小时得到晶体样品,将晶体样品进行离心分离,进行清洗后再进行干燥处理;其中,离心分离的条件为在室温条件下,以转速5000~5500rpm离心分离5~10分钟,干燥处理的温度为70~75°C,时间为20~22小时;将晶体样品与沸石分子筛混合后于550°C进行煅烧处理5小时,以去除有机模板并激活沸石分子筛,得到金属改性沸石催化剂。

[0034] 本申请实施例第二方面提供一种内酯化合物生成终端烯烃的方法,采用金属改性沸石催化剂催化各内酯化合物进行反应,生成终端烯烃。

[0035] 本申请实施例第二方面提供的内酯化合物生成终端烯烃的方法,由于采用了前述的金属改性沸石催化剂,基于才金属改性沸石催化剂具有刘易斯金属位点,因此采用其进行催化作用,可以从内酯化合物中直接制备终端烯烃,且得到的终端烯烃纯度高,产量高,有利于广泛应用。

[0036] 在一些实施例中,内酯化合物生成终端烯烃的方法,包括如下步骤:提供惰性气

氛,将内酯化合物和金属改性沸石催化剂混合均匀进行反应,得到终端烯烃。

[0037] 在一些实施例中,反应的温度为250~270℃,反应的时间为12~14小时。在一些具体实施例中,反应的温度包括但不限于250℃、255℃、260℃、265℃、270℃;反应的时间包括但不限于12小时、12.5小时、13小时、13.5小时、14小时。

[0038] 在一些实施例中,终端烯烃中,1-丁烯的质量百分含量超过95wt%。

[0039] 下面结合具体实施例进行说明。

[0040] 实施例1

[0041] 金属改性沸石催化剂及其制备方法

[0042] 金属改性沸石催化剂

[0043] 金属改性沸石催化剂的结构式为 Co_xSiO_2 。

[0044] 制备方法包括如下步骤:

[0045] 将过渡金属的可溶性盐硝酸钴和原硅酸四乙酯混合,并调整pH为1.0后搅拌混合20小时,进行共水解缩合反应,得到共混溶液;

[0046] 提供有机模板四丙基氢氧化铵,将有机模板四丙基氢氧化铵与共混溶液混合,并调整pH为9.8后进行混合反应20小时,制备碱性凝胶;

[0047] 将碱性凝胶于180℃进行静态结晶72小时得到晶体样品,将晶体样品进行离心分离,进行清洗后再进行干燥处理;其中,离心分离的条件为在室温条件下,以转速5000~5500rpm离心分离5~10分钟,干燥处理的温度为70~75℃,时间为20~22小时;将晶体样品与沸石分子筛混合后于550℃进行煅烧处理5小时,得到金属改性沸石催化剂,其中,金属钴的含量为1.2wt%。

[0048] 实施例2

[0049] 金属改性沸石催化剂

[0050] 金属改性沸石催化剂的结构式为 Zn_xSiO_2 。

[0051] 制备方法包括如下步骤:

[0052] 将过渡金属的可溶性盐硝酸锌和原硅酸四乙酯混合,并调整pH为1.0后搅拌混合20小时,进行共水解缩合反应,得到共混溶液;

[0053] 提供有机模板四丙基氢氧化铵,将有机模板四丙基氢氧化铵与共混溶液混合,并调整pH为9.8后进行混合反应20小时,制备碱性凝胶;

[0054] 将碱性凝胶于180℃进行静态结晶72小时得到晶体样品,将晶体样品进行离心分离,进行清洗后再进行干燥处理;其中,离心分离的条件为在室温条件下,以转速5000~5500rpm离心分离5~10分钟,干燥处理的温度为70~75℃,时间为20~22小时;将晶体样品与沸石分子筛混合后于550℃进行煅烧处理5小时,得到金属改性沸石催化剂,其中,金属锌的含量为1.5wt%。

[0055] 实施例3

[0056] 催化内酯化合物生成终端烯烃

[0057] 提供氮气环境,将内酯化合物 γ -戊内酯(GVL)反应物和实施例1得到的金属改性沸石催化剂混合均匀,在250℃条件下进行反应12小时,反应后,将反应器用冷水冷却至室温,气态产物用气体储存袋收集。

[0058] 实施例4

[0059] 催化内酯化合物生成终端烯烃

[0060] 提供氮气环境,将内酯化合物 γ -戊内酯 (GVL) 反应物和实施例2得到的金属改性沸石催化剂混合均匀,在250°C条件下进行反应12小时,反应后,将反应器用冷水冷却至室温,气态产物用气体储存袋收集。

[0061] 对比例1

[0062] 依照现有技术的方法,采用非改性分子筛进行转化,生产得到丁烯。得到的丁烯包括不同的同分异构体,其中,如图1所示,同分异构体包括质量比为1:1:1的1-丁烯:反式-2-丁烯:顺式-2-丁烯。

[0063] 性能测试与结果分析

[0064] (一) 分析实施例1和实施例2制备得到的金属改性沸石催化剂

[0065] 将实施例1和实施例2制备得到的金属改性沸石催化剂通过同步辐射光源SPRING-8的BL02B2光束线上采集同步辐射X射线衍射 (SXR) 数据,可以分析得到,钴/锌改性沸石催化剂具有相似的SXR图案,并展示了MFI沸石的典型布拉格衍射图案。高度对称的布拉格峰表明金属改性过程非常均匀。同时,因为没有观察到明显的峰差异或额外的布拉格峰,晶体表面不存在金属氧化物聚集。为了确定钴/锌原子在沸石框架中的位置,进一步对SXR数据进行了Rietveld精修(如图2)。进一步,精细调整了晶体微孔材料的原子和结构参数(包括分数坐标(x,y,z)和位点占用因子[SOFs])。因为金属物种与硅原子共享相同位置,在确定金属物种位置的过程中,通过比较硅T原子的SOFs来确定位置。由于原子的占用因子取决于元素的电子密度,金属物种由于较大的电子密度将给出比硅更高的占据度。因此,通过Rietveld精修,确定了T6为钴在钴改性分子筛的位点,以及T2为锌在锌改性分子筛的位点(图3)。

[0066] 进一步的,通过扩展X射线吸收精细结构光谱 (EXAFS) 研究了金属改性位点的配位环境。首先通过小波变换分析样品的EXAFS数据。最高的小波变换强度属于以 $k \approx 4-6 \text{ \AA}^{-1}$ 、 $R \approx 1.5 \text{ \AA}$ 为中心的瓣,对应于钴/锌中心周围的氧原子。此外,没有在较高k空间($k > 10 \text{ \AA}^{-1}$, $R > 2.5 \text{ \AA}$)观察到明显的反向散射,表明不存在金属聚集。EXAFS数据的定量分析拟合总结如图4及表1。

[0067] 表1

样品	键	配位数	键距 (\AA)
[0068] Co-ZSM-5	Co-O	3.3(1)	1.952(7)
Co-ZSM-5	Co-O	2.4(3)	2.846(14)
Zn-ZSM-5	Zn-O	3.0(1)	1.825(8)

[0069] (二) 分析实施例3和实施例4得到的气态产物

[0070] 将实施例3和实施例4得到的气态产物进行分析,结果如表2所示。实施例1和实施例2制备得到的金属改性沸石催化剂都显示出非常高的1-丁烯选择性(>95%)。为了确认不同活性物种(金属物种/布朗斯特酸性)的贡献,选择了H-ZSM-5和离子交换Co-和Zn-ZSM-5进行对照实验。所有沸石样品在1-丁烯异构体选择性方面都表现不佳,约为30-40%,而烯

异构体之间的比例约为1:1:1(1-丁烯:反式-2-丁烯:顺式-2-丁烯)。通过比较不同沸石催化剂的催化性能,数据表明,单个Co和Zn原子的存在,对于丁烯异构体中实现高1-丁烯选择性至关重要。

[0071] 表2

样品	1-丁烯选择性(%)
ZSM-5	32.2
Co-ZSM-5	88.6
Zn-ZSM-5	83.3
Zr-ZSM-5	95.0
Nb-ZSM-5	90.2
Hf-ZSM-5	88.7
Ta-ZSM-5	93.7
W-ZSM-5	83.4

[0073] 综上,本申请提供的一种金属改性沸石催化剂,由于提供的金属改性沸石催化剂中,金属原子设置与沸石分子筛的骨架端点上,形成了单原子催化剂;一方面,得到的催化剂具有刘易斯金属位点,能够有利于催化内酯化合物实现脱羧反应,确保能够直接催化内酯化合物生成终端烯烃,可应用于生物质衍生的内酯原料高效生产终端烯烃,广泛应用于绿色技术产业或是有化工产业。

[0074] 以上所述仅为本申请的较佳实施例而已,并不用以限制本申请,凡在本申请的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本申请的保护范围之内。

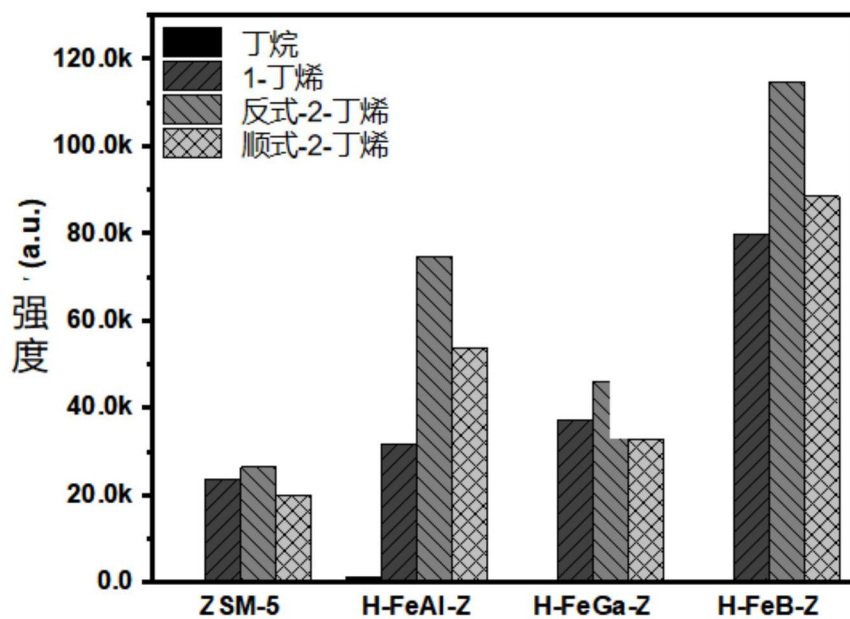


图1

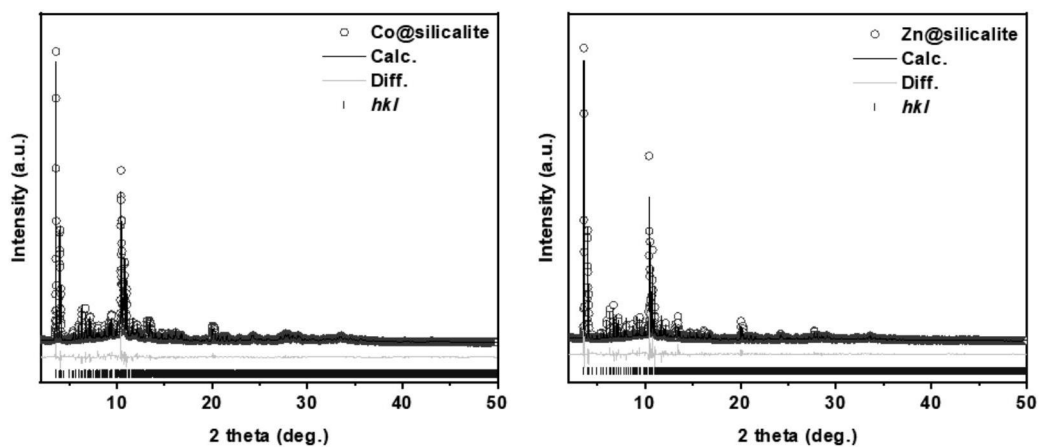


图2

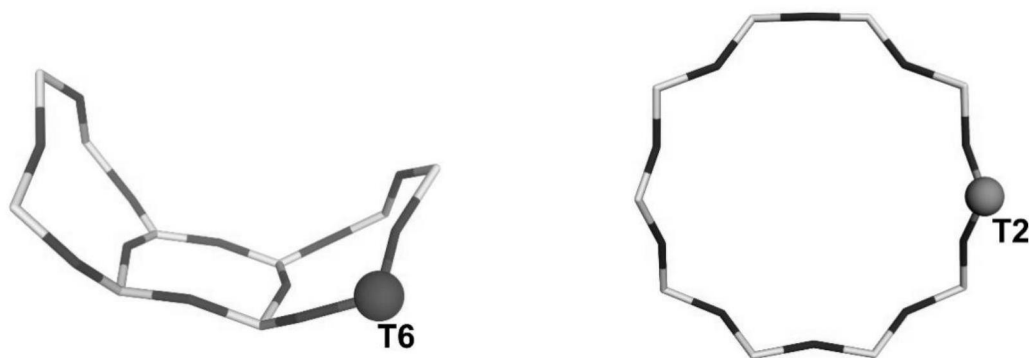


图3

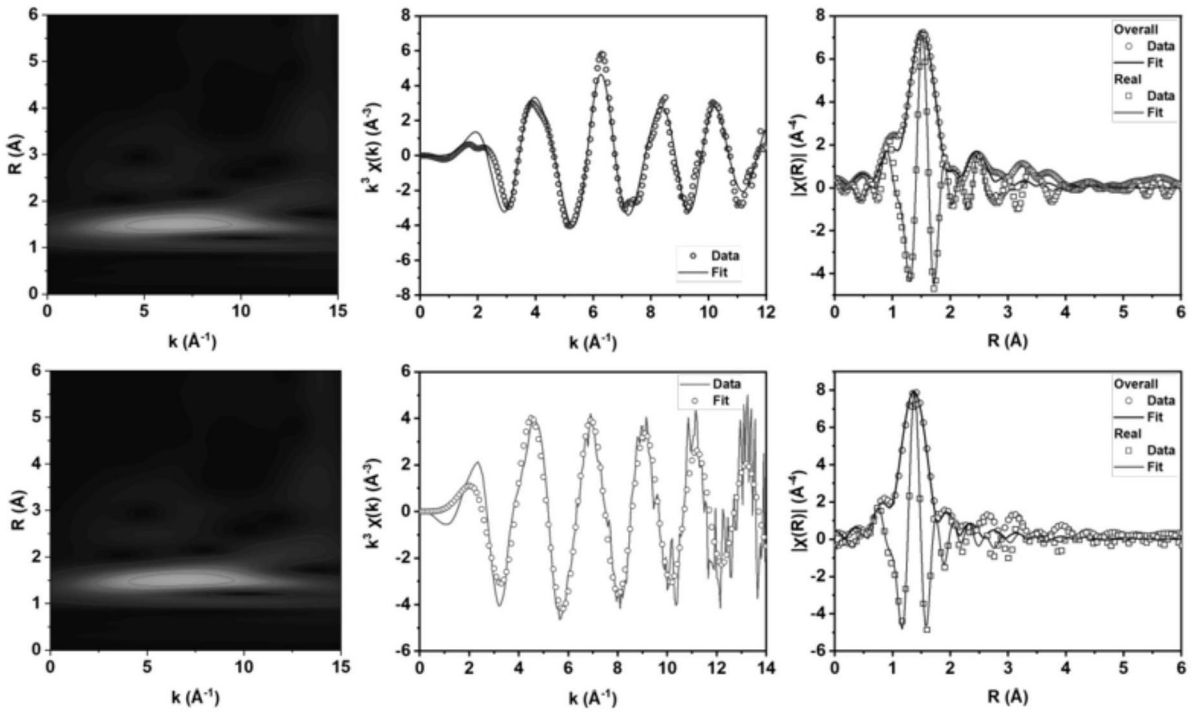


图4