



国家知识产权局

116011

大连市西岗区黄河路 263 号
大连东方专利代理有限责任公司 毛薇(0411-83632520),李馨
(0411-83632520)

发文日:

2019 年 11 月 28 日



申请号或专利号: 201911184988.0

发文序号: 2019112800277270

专 利 申 请 受 理 通 知 书

根据专利法第 28 条及其实施细则第 38 条、第 39 条的规定,申请人提出的专利申请已由国家知识产权局受理。现将确定的申请号、申请日、申请人和发明创造名称通知如下:

申请号: 201911184988.0

申请日: 2019 年 11 月 27 日

申请人: 中国科学院大连化学物理研究所

发明创造名称: 一种碳材料催化剂在环己烷氧化脱氢中的应用

经核实,国家知识产权局确认收到文件如下:

说明书 每份页数:5 页 文件份数:1 份

权利要求书 每份页数:1 页 文件份数:1 份 权利要求项数: 7 项

说明书附图 每份页数:1 页 文件份数:1 份

发明专利请求书 每份页数:4 页 文件份数:1 份

说明书摘要 每份页数:1 页 文件份数:1 份

实质审查请求书 每份页数:2 页 文件份数:1 份

提示:

1. 申请人收到专利申请受理通知书之后,认为其记载的内容与申请人所提交的相应内容不一致时,可以向国家知识产权局请求更正。
2. 申请人收到专利申请受理通知书之后,再向国家知识产权局办理各种手续时,均应当准确、清晰地写明申请号。
3. 国家知识产权局收到向外国申请专利保密审查请求书后,依据专利法实施细则第 9 条予以审查。

审 查 员: 自动受理

审查部门: 专利局初审及流程管理部

200101
2019.11

纸件申请, 回函请寄: 100088 北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 国家知识产权局受理处收
电子申请, 应当通过电子专利申请系统以电子文件形式提交相关文件。除另有规定外, 以纸件等其他形式提交的文件视为未提交。

本发明中公开了一种纳米碳材料在环己烷氧化脱氢反应中的应用。经高温焙烧处理的纳米金刚石，在环己烷氧化脱氢反应中（在 300℃-500℃之间）高选择性催化环己烯产物，并有效抑制燃烧反应。其中，环己烯产物选择性高达 60%，碳六产物选择性 90% 以上。该催化剂性质稳定，不易积碳，具有非常优异的环己烷氧化脱氢性能，而且该催化剂为非金属碳材料，价格低廉，绿色环保。

- 1、一种碳材料在环己烷氧化脱氢制备环己烯反应中的应用，其特征在于：所述碳材料为核壳结构；核为金刚石，壳为石墨。
- 2、根据权利要求 1 所述的应用，其特征在于，所述碳材料的制备方法为：将纳米金刚石于 900~1500°C 焙烧 2-4 h，得到所述碳材料。
- 3、根据权利要求 2 所述的应用，其特征在于，所述纳米金刚石在焙烧前，于盐酸中洗涤；所述盐酸的浓度为 6 mol/L。
- 4、根据权利要求 1 所述的应用，其特征在于，所述环己烷氧化脱氢制备环己烯反应中，原料气为环己烷和氧气；环己烷和氧气的比例为 1:0.25-1.25。
- 5、根据权利要求 4 所述应用，其特征在于，所述反应中，通入的是体积浓度为 2% 的环己烷和体积浓度为 5% 的氧气，平衡气为氦气，所述反应的空速为 2680-3600mlg⁻¹h⁻¹。
- 6、根据权利要求 1 所述的应用，其特征在于，所述反应的温度为 300°C-500°C，C6 产物的选择性为 90% 以上；所述环己烯产物选择性可达 60%。
- 7、根据权利要求 2 所述的应用，其特征在于，所述纳米金刚石的颗粒为 5-10 nm。

一种碳材料催化剂在环己烷氧化脱氢中的应用

技术领域

本发明是一种纳米碳材料在环己烷氧化脱氢反应中的应用,属于催化剂制备的技术领域。

背景技术

环己烯是一种重要的化工原料,它可以直接开环生成己二醇、己二酸,也可以经醇解、胺解、水解后得到邻甲氧基环己醇、邻氨基环己醇、1,2-环己二醇等;它还是邻苯二酚的中间体,与二氧化碳开环聚合可得到聚碳酸酯。可广泛用于有机合成,在化工生产,制药工业以及石油工业都有着广泛的应用前景。

目前工业生产环己烯是以浓硫酸为催化剂将环己醇脱水而成,采用此方法合成环己烯时,收率较低对环境污染严重。在追求可持续发展的今天,则迫切需要其他的高效的制备手段来获得环己烯。

苯是一种廉价的化工原料,可以作为选择性加氢制备环己烯的原料,副产物环己烷,又可以作为氧化脱氢制备环己烯的原材料,符合当代绿色化学的理念。但是环己烷氧化脱氢中常见的问题是环己烷容易过度氧化变为 CO_x ,而目前,氧化脱氢反应所用的催化剂,常常以金属为主,但是金属催化剂容易发生过度氧化,产生过多的 CO_x ,要么就是过度脱氢使得苯的选择性特别高,因此提高环己烯的选择性,降低 CO_x 的选择性是环己烯制备中,需要解决的两个重要问题,即降低 C-H 键的过度解离和抑制 C-C 键的解离。

发明内容

为了解决目前环己烷氧化脱氢中遇到的两个重要问题:过度氧化和过度脱氢。本发明提供了一种高比表面积的纳米碳材料:纳米金刚石,经高温焙烧处理后,作为环己烷氧化脱氢反应催化剂的应用。本发明的目的是为了得到一个绿色环保的催化剂,同时又具有较高的催化活性。

为了实现上一目标,本发明采取的技术方案如下:

本发明提供了一种纳米碳材料在环己烷氧化脱氢制备环己烯反应中的应用,其特征在于:所述碳材料为核壳结构;核为金刚石(sp^3),壳为石墨(sp^2)。

基于以上技术方案,优选的,所述碳材料的制备方法为:将纳米金刚石于 $900\sim 1500^\circ\text{C}$ 焙烧 2-4 h,得到所述碳材料。

基于以上技术方案,优选的,所述纳米金刚石在焙烧前,于盐酸中洗涤;所

述盐酸的浓度为 6mol/L。

基于以上技术方案，优选的，所述环己烷氧化脱氢制备环己烯反应中，原料气为环己烷和氧气；以氧气作为氧化剂，环己烷作为反应物；环己烷和氧气的比例为 1:0.25-1.25。

基于以上技术方案，优选的，所述反应中，通入的是体积浓度为 2% 的环己烷和体积浓度为 5% 的氧气，平衡气为氦气，利用质量流量计将 2% 环己烷/氦气和 5% 氧气/氦气混合成环己烷和氧气的比例为 1:1，二者的流速分别为 20ml/min 和 8ml/min。所述反应的空速为 2680-3600mlg⁻¹h⁻¹。

基于以上技术方案，优选的，所述反应的温度为 300℃-500℃，优选为 300-460℃，C6 产物的选择性为 90% 以上；所述环己烯产物选择性可达 60%。

基于以上技术方案，优选的，所述纳米金刚石的粒径大小在 5-10 纳米之间，煅烧后的催化剂的粒径基本不变。

有益效果

1、本发明所用的纳米金刚石催化剂相较于金属催化剂有着较弱的 C-H 键解离能力，故不易于过度脱氢，而且其生成的过度氧化产物也较金属催化剂少；

2、本发明所用的纳米金刚石催化剂相较于其他的纳米碳材料，纳米金刚石的热稳定性好，在经过 10h 的氧化脱氢反应后仍然保持着不变的活性和稳定性，而其他的 sp² 型碳材料则有着明显的失重，碳纳米管和石墨烯的失重已经超过了 50%；

3、本发明所用的纳米金刚石有着价格低廉，绿色环保，不含金属等优点。

4、本发明的将金刚石经过高温焙烧处理，制备获得性质稳定、不易积碳、价格低廉的非金属催化剂，用于高温、氧气气氛中催化环己烷氧化脱氢制备环己烯，环己烯产物选择性高达 60%，碳六产物选择性 90% 以上，在反应温度区间内，可以在本发明的表面生成氧化官能团作为脱氢的活性中心。

附图说明

图 1 为本发明实施例中不同煅烧温度得到的催化剂的电镜图；a、不煅烧；b、900℃；c、1100℃；d、1200℃；e、1500℃。

图 2 为本发明不同温度不同煅烧温度得到的催化剂的 XRD 图。

具体实施方式

结合具体的实例详细描述本发明：将经盐酸（6mol/L）洗涤 3-5 次，除去金

属离子的纳米金刚石，在不同的温度（900℃、1100℃、1200℃和 1500℃）下通入惰性气氛煅烧 2h, 得到 sp³@sp² 的核壳结构(催化剂分别称为 NDs、NDs-900、NDs-1100、NDs-1200 和 NDs-1500)，将这种材料作为催化剂研究在环己烷氧化脱氢领域中的影响。

实施例 1

利用 50mg 粉末的 NDs-900 样品装入 U 型石英管中，在 QMD 质谱固定床反应器上进行环己烷氧化脱氢（ODH）活性测试。具体过程如下：通过多通道反应系统将 5% 氧气/ 氢气和 2% 环己烷/氢气混合到反应气体中，这两种混合气流分别为 8ml/min 和 20ml/min。在 300℃到 460℃之间每 20℃作为一次温度间隔，进行活性测试。反应产物（环己烯，苯和二氧化碳）可以通过 QMD 质谱（MS）进行分析。在 460℃时，环己烷的转化率为 12.31%，C6 选择性为 89.33%，环己烯选择性为 51.03%，二氧化碳的选择性为 10.7%；C6 产物主要包括苯和环己烯。

实施例 2

利用 50mg 粉末的 NDs-1100 样品装入 U 型石英管中，在 QMD 质谱固定床反应器上进行环己烷氧化脱氢（ODH）活性测试。具体过程如下：通过多通道反应系统将 5% 氧气 / 氢气和 2% 环己烷/氢气混合到反应气体中，这两种混合气流分别为 8ml/min 和 20ml/min。在 300℃到 460℃之间每 20℃作为一次温度间隔，进行活性测试。反应产物（环己烯，苯和二氧化碳）可以通过 QMD 质谱（MS）进行分析。在 460℃时，环己烷的转化率为 14.93%，C6 选择性为 92.96%，环己烯选择性为 46.69%，二氧化碳的选择性为 7.04%。

实施例 3

利用 50mg 粉末的 NDs-1200 样品装入 U 型石英管中，在 QMD 质谱固定床反应器上进行环己烷氧化脱氢（ODH）活性测试。具体过程如下：通过多通道反应系统将 5% 氧气/氢气和 2% 环己烷/ 氢气混合到反应气体中，这两种混合气流分别为 8ml/min 和 20ml/min。在 300℃到 460℃之间每 20℃作为一次温度间隔，进行活性测试。反应产物（环己烯，苯和二氧化碳）可以通过 QMD 质谱（MS）进行分析。在 460℃时，环己烷的转化率为 20.18%，C6 选择性为 95.6%，环己烯选择性为 36.75%，二氧化碳的选择性为 4.6%。

实施例 4

利用 50mg 粉末的 NDs-1500 样品装入 U 型石英管中，在 QMD 质谱固定床

反应器上进行环己烷氧化脱氢（ODH）活性测试。具体过程如下：通过多通道反应系统将 5% 氧气/氮气和 2% 环己烷/氮气混合到反应气体中，这两种混合气流分别为 8ml/min 和 20ml /min。在 300℃ 到 460℃ 之间每 20℃ 作为一次温度间隔，进行活性测试。反应产物（环己烯，苯和二氧化碳）可以通过 QMD 质谱（MS）进行分析。在 460℃ 时，环己烷的转化率为 13.06%，C6 选择性为 94.68%，环己烯选择性为 60.5%，二氧化碳的选择性为 5.3%。

对比例 1

利用 50mg 粉末的 NDs 样品装入 U 型石英管中，在 QMD 质谱固定床反应器上进行环己烷氧化脱氢（ODH）活性测试。具体过程如下：通过多通道反应系统将 5% 氧气/氮气和 2% 环己烷/氮气混合到反应气体中，这两种混合气流分别为 8ml/min 和 20ml/min。在 300℃ 到 460℃ 之间每 20℃ 作为一次温度间隔，进行活性测试。反应产物（环己烯，苯和二氧化碳）可以通过 QMD 质谱（MS）进行分析。在 460℃ 时，环己烷的转化率为 8.66%，C6 选择性为 84.08%，环己烯选择性为 36.49%，二氧化碳的选择性为 16%。

表 1 为对比例 1 和实施例 1-4 在 460℃ 时的催化性能总结：

表 1

催化剂	C ₆ H ₁₂ 转化率/%	C6 选择性/%	C ₆ H ₁₀ 选择性/%	CO ₂ 选择性/%
NDs	8.66	84.08	36.49	16
NDs-900	12.31	89.33	51.03	10.7
NDs-1100	14.93	92.96	46.69	7.04
NDs-1200	20.18	95.6	36.75	4.6
NDs-1500	13.06	94.68	60.5	5.3

对比例 2

利用 50mg 粉末的碳纳米管样品装入 U 型石英管中，在 QMD 质谱固定床反应器上进行环己烷氧化脱氢（ODH）活性测试。具体过程如下：通过多通道反应系统将 5% 氧气/氮气和 2% 环己烷/氮气混合到反应气体中，这两种混合气流分别为 8ml/min 和 20ml /min。在 300℃ 到 460℃ 之间每 20℃ 作为一次温度间隔，进行活性测试。反应产物（环己烯，苯和二氧化碳）可以通过 QMD 质谱（MS）进行分析。在 460℃ 时，环己烷的转化率为 21.44%，C6 选择性为 66.1%，环己烯选择性为 7.45%，二氧化碳的选择性为 33.9%。

对比例 3

本实例以催化剂 5 为例，说明本发明中催化剂有着较高的 C6 选择性和环己烯选择性。表 2 中对比例 3-6 的催化剂的性能数据为文献 “Aerobic oxidation of cyclohexane with γ -alumina supported metallophthalocyanines in the gas phase, Applied Catalysis A: General 321 (2007) 135–139”

反应条件为：空速 3305h^{-1} ，反应温度 $T=410^\circ\text{C}$ ，常压反应。

表 2

催化剂	T/ $^\circ\text{C}$	转化率%	选择性/%			
			C ₆	C ₆ H ₁₀	CO ₂	
CNT	460	21.44	66.1	7.45	33.9	对比例 2
5% CoPc/ γ -Al ₂ O ₃	410	15.1	41.75	36.48	58.25	对比例 3
5% MnPc/ γ -Al ₂ O ₃	410	18.5	65.15	43.9	34.9	对比例 4
5% FePc/ γ -Al ₂ O ₃	410	16.95	64	52.2	36	对比例 5
γ -Al ₂ O ₃	410	19.2	76.75	40.3	23.25	对比例 6
NDs-1500	460	13.06	94.68	60.5	5.3	实施例 4

从表 2 中可以看出，本发明实施例 4 的催化剂相较于对比催化剂而言有着更高的 C6 选择性和环己烯选择性，对反应物的利用更加充分，在相近的转化率条件下，本次发明的催化剂的选择性更高，能得到更多的目标产物。

从图 1 可以看出，当金刚石未煅烧时（图 1a），晶格间距 $d=0.208\text{nm}$ ，为金刚石的（111）晶面，表示未煅烧时，只为金刚石结构；当分别在 900°C 、 1100°C 、 1200°C 、 1500°C 煅烧时，出现晶格间距 $d=0.36\text{nm}$ 的石墨烯的（002）晶面，说明通过煅烧，出现了石墨烯的壳，而且随着煅烧温度的升高，石墨壳越来越厚。

从图 2 中可以看出，随着焙烧温度的升高纳米金刚石的衍射峰逐渐减弱，石墨峰逐渐出现且增强，也说明 sp^3 碳的含量逐渐减少， sp^2 的碳含量逐渐增加。

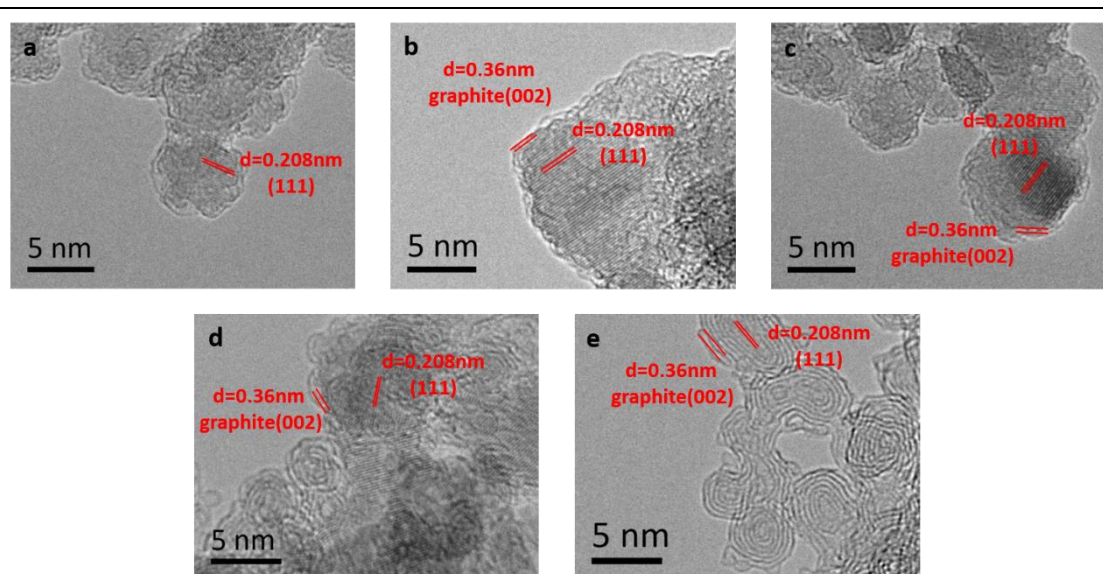


图 1

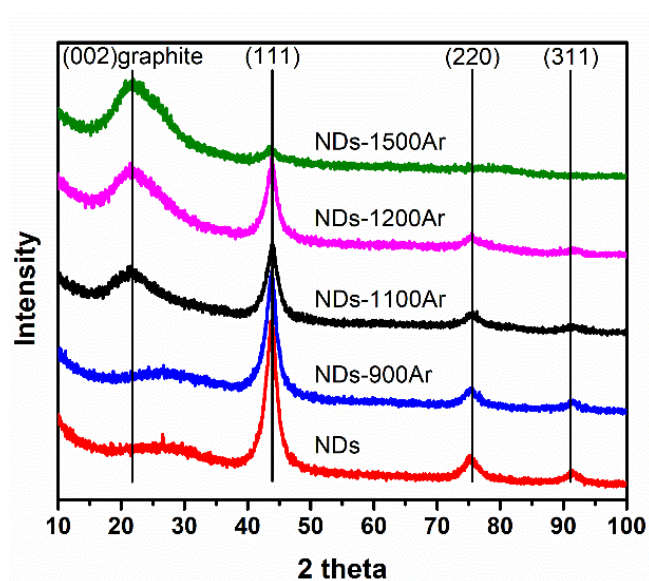


图 2