

糠醛气相脱羰催化剂的制备和再生研究

李平, 赵艳敏, 朱鋆珊

(银川能源学院石油化工系, 宁夏银川 750105)

摘要:糠醛经过脱羰反应生成的呋喃是一类应用广泛的化工产品。目前脱羰反应主要有气相脱羰和液相脱羰, 液相脱羰反应对环境的污染比较严重, 其发展受到了限制。气相脱羰反应则因活性高、污染小逐渐成为主要的研究方向。笔者主要对气相脱羰用催化剂的制备及表征、活性测试、再生方法进行研究分析。

关键词:糠醛; 催化剂; 再生

中图分类号: O643.36

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)04-0086-02

Preparation and regeneration of catalyst for gas-phase furfural decarbonylation

LI Ping, ZHAO Yan-min, ZHU Yun-shan

(Department of Petrochemical Technology, Yinchuan Energy Institute, Yinchuan 750105, China)

Abstract: Furan is a kind of widely used chemical products obtained from decarbonylation of furfural. At present, the decarbonylation reaction mainly includes gas-phase and liquid-phase decarbonylation. However, the development of liquid-phase decarbonylation has been restricted because of the serious pollution of reaction process. The gas-phase decarbonylation reaction has become the main research direction due to its high activity and low pollution. In this paper, the preparation and characterization of gas-phase decarbonylation catalyst, activity test, and regeneration method are introduced and discussed.

Key words: furfural; catalyst; regeneration

糠醛是一种生产工艺简单、价格低廉、取材于植物的化工原料。糠醛经过气相或液相脱羰可以制备呋喃; 呋喃(furan)又名氧杂茂, 主要用于生产聚四甲基乙二醇醚(PTMEG)、PU、油墨、脱漆剂、萃取剂等^[1]。糠醛脱羰制呋喃的催化剂体系很多, 最早研究的是 Zn-Cr、Zn-Cr-Mn 等金属氧化物催化剂, 后因稳定性差, 反应条件苛刻而被淘汰^[2]; 20 世纪 70 年代起, 国内外脱羰催化剂逐渐转向于 Pd、Pt 等贵金属的研究^[3-5]。而最早研究的大多数为液相脱羰催化剂, 因其反应过程污染性大, 其发展受到了制约, 现主要侧向于气相脱羰催化剂研究。

1 催化剂制备及表征

1.1 催化剂制备

首先将 3~5 mm 的 γ - Al_2O_3 在 120℃ 的条件下干燥 24 h, 备用。称取 40 g 预处理过的 3~5 mm 的 γ - Al_2O_3 置于烧杯中。准确称取 PdCl_2 0.199 94 g, 用 pH=2 的盐酸溶液 40 mL 溶解。将称取好的 γ - Al_2O_3 倒入 PdCl_2 盐酸溶液中, 用玻璃棒搅拌 0.5 h 后, 放入 40℃ 水浴锅中浸渍 2 h, 再室温下陈化 2 h。

陈化后的催化剂置于 120℃ 的烘箱干燥 24 h, 自然冷却至室温。再将催化剂放入马弗炉于 600℃ 下高温焙烧 4 h, 冷却至室温。然后用 6% 的碳酸钾

溶液调 pH 至大于 9, 并浸渍 0.5 h, 抽滤, 烘箱干燥 12 h。再取 40 mL 硝酸镍溶液浸渍上述催化剂 2 h, 120℃ 下干燥 12 h。最后将催化剂在马弗炉中 600℃ 的条件下焙烧 4 h。在使用前用 H_2 还原活化, 即为脱羰催化剂 Pd-Ni-K/ Al_2O_3 。

1.2 催化剂表征

将制备好的催化剂进行 XRD 物相分析和 SEM 扫描电镜分析, 结果如图 1、图 2 所示。

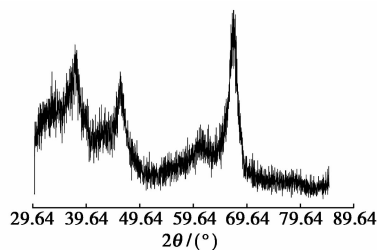


图 1 Pd-Ni-K/ Al_2O_3 催化剂的 XRD 图谱

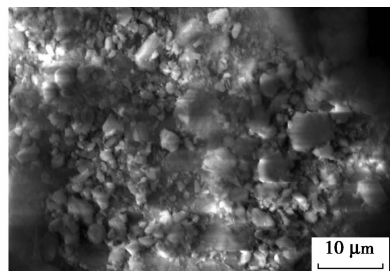


图 2 Pd-Ni-K/ Al_2O_3 催化剂扫描电镜照片

由图1可以看出,在 2θ 为 37° 、 45° 和 66° 均有明显的出峰,这是 γ - Al_2O_3 的特征衍射峰。图谱上无明显的PdO、 K_2O 和NiO特征峰,这主要是由于催化剂中PdO、 K_2O 和NiO质量分数小于1%时不会出峰,另一方面也一定程度说明PdO、 K_2O 和NiO在载体上分布较均匀,有利于催化呋喃脱羰制呋喃。

从图2可以看出,该催化剂表面较匀称,表面颗粒粒度在 $2\sim 6\ \mu\text{m}$,活性组分在载体上分散较好。

2 催化剂活性测试

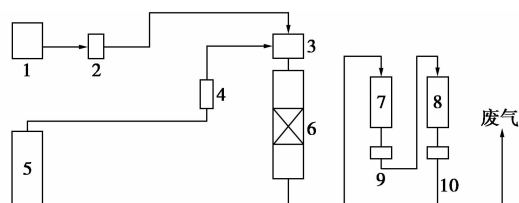
2.1 产物分析方法

采用PE Ruin Elmer公司生产的Auto System XL气相色谱仪对产物进行分析。柱类型:PEG 20M石英毛细管柱;气化温度: 200°C ;分流比:50/1;柱温: 40°C ;检测温度: 200°C 。

2.2 活性测试实验

催化剂的装填:先将10g同等粒度的玻璃球颗粒加入到固定床层底部,再将制备好的Pd-Ni-K/ Al_2O_3 加入,最后在固定床反应器上部加入10g玻璃球。

测试实验过程:将预处理后的糠醛加入储罐,用计量泵加入气化室, 160°C 气化后和氢气(载气)混合后进入管式固定床反应器,在 300°C 下进行脱羰反应。反应产物经过2次冷凝,产物在二级冷凝后收集,尾气排空。脱羰反应装置如图3所示。



1—糠醛储罐;2—蠕动泵;3—汽化器;4—转子流量计;
5—氢气钢瓶;6—反应器;7—第一冷凝器;8—第二冷凝器;
9—带刻度的量筒;10—产品接收瓶

图3 脱羰反应装置

2.3 产物分析

将收集到的脱羰产物进行色谱分析。色谱图如图4所示。

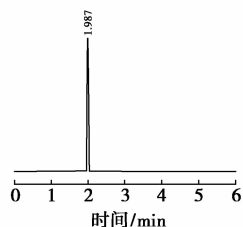


图4 脱羰产品气相色谱图

经标准样分析对比,产物为呋喃。从图4中可以看出,在停留时间1.987 min处,出现唯一的色谱峰,且质量分数为100%,说明Pd-Ni-K/ Al_2O_3 催化剂用于糠醛气相脱羰反应,产物呋喃的选择性为100%。

3 催化剂失活原因分析和再生方法

3.1 催化剂失活原因

固体催化剂在使用过程中其活性将逐渐下降,失活的原因主要有:化学中毒、污垢堵塞、热分解、气相转化、气-固和气-气相转化^[6-8]。同样,脱羰催化剂在连续使用150 h后活性开始明显下降,失活后的催化剂表面呈黑色,失去原来浅灰色。

由于实验所用催化剂为负载型固体Pd-Ni-K/ Al_2O_3 ,耐热温度均远远高于反应温度 300°C ,在反应过程中不会出现物相的转移而失活,原料糠醛为分析纯,且在使用前已经经过预处理(蒸馏回收),其中的有害物质对催化剂的影响可以忽略。而从催化剂外表面判断,催化剂失活原因为污垢覆盖所造成的,也就是糠醛在反应温度下发生碳化,大量的积碳覆盖在催化剂的外表面所造成的活性下降。

积碳原因导致的失活是一个复杂物理化学过程,包括酸催化反应及分子择形催化反应的过程。影响因素包括反应温度、空速、催化剂孔结构、酸度、颗粒尺寸以及扩散阻力^[9]。

3.2 催化剂的再生

脱羰催化剂Pd-Ni-K/ Al_2O_3 使用一段时间后活性开始下降,分析表明,失活的原因主要是糠醛在

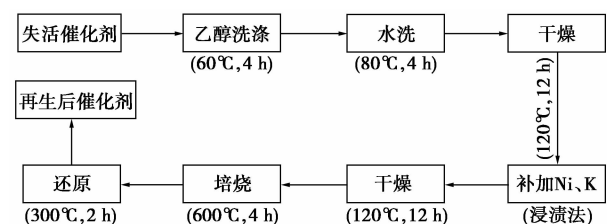


图5 催化剂再生流程图

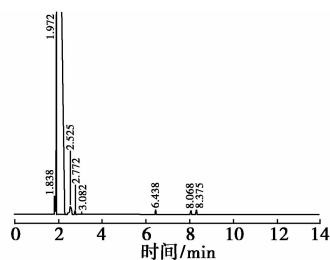


图6 催化剂再生后脱羰产品色谱图

5 h, 静置 3 h 后取出抽滤, 滤饼在 100℃ 干燥箱中烘干 4 h, 干燥后放入马弗炉里焙烧(程序升温 4 h 到 500℃), 在 500℃ 焙烧 4 h, 冷却至室温后再进行上述操作, 重复操作 3 次, 最后得 HUSY。

1.2.2 复合载体 HUSY- γ -Al₂O₃ 的合成

将离子交换得到的 HUSY 粉末和实验室制备的 γ -Al₂O₃ 粉末在烧杯中均匀混合, 加入少量蒸馏水, 在 50℃ 水浴条件下搅拌蒸干, 使其均匀混合在一起。将蒸干的混合载体在鼓风干燥箱中烘干 5 h。在 20 MPa 压力下压片, 粉碎, 取 20 ~ 40 目颗粒, 得复合载体。

1.2.3 NiW/HUSY- γ -Al₂O₃ 催化剂的制备

采用等体积浸渍法, 向制备的 29.13 g 载体逐滴加入与载体饱和吸附量相当的浸渍液, 让溶液刚好浸湿所有的样品。在室温中浸渍 10 h, 用滤纸擦干后放入干燥箱中烘干 5 h。然后放入电阻炉中, 经过 4 h 程序升温到 500℃, 然后在 500℃ 焙烧 4 h, 制得活性金属氧化物催化剂。

1.3 催化剂催化性能评价

(1) 制备不同比例的微孔分子筛 HUSY 与介孔材料 γ -Al₂O₃ 的加氢精制催化剂载体, 微孔分子筛 HUSY 与介孔材料 γ -Al₂O₃ 的质量比为 0:100、

5:95、10:90、15:85、20:80。考察载体中微孔分子筛质量分数对加氢精制效果的影响, 确定最佳的 HUSY 和 γ -Al₂O₃ 的质量比。

(2) 将选中的 WNi/HUSY- γ -Al₂O₃ 催化剂分别在 300、400、500、600℃ 下焙烧, 并在一定工艺条件下考察焙烧条件对 WNi/HUSY- γ -Al₂O₃ 催化剂加氢精制性能的影响。

1.4 表征

通过吡啶红外吸附、N₂ 吸附-脱附分析、IR 等对所合成的 HUSY- γ -Al₂O₃ 复合分子筛进行表征, 并分析其结构特征。

2 结果与讨论

2.1 表征

2.1.1 红外光谱分析

分别对 γ -Al₂O₃ 介孔分子筛、HUSY 微孔分子筛和 HUSY- γ -Al₂O₃ 复合分子筛进行红外光谱分析, 结果如图 1 所示。

硅铝分子筛的骨架振动由分子筛的基本结构单元 TO₄ (T = Si 或 Al) 形成的四面体的内部和外部分子间的振动所组成。图 1 中各个峰所对应的分子筛分子间的振动模式如下: ① 3 400 ~ 3 600 cm⁻¹ 为

原等过程可恢复活性, 但选择率降至 96.2%。

参考文献

- [1] 张思规主编. 实用精细化学品手册(有机卷)下[M]. 北京: 化学工业出版社, 1986: 1392.
- [2] Harry B. Copelin. Decarbonylation of furfural; US, 3 007 941 [P]. 1961-11-07.
- [3] Wambach L. Preparation of furan by decarbonylation; US, 4 780 552 [P]. 1988-10-25.
- [4] 杨国玉. 糠醛气相脱羰催化剂的制备[J]. 石油化工, 2002, 31(8): 608-611.
- [5] 郑洪岩. 糠醛脱羰制呋喃催化技术的研究进展[J]. 精细与专用化学品, 2005, 12(13): 7-9.
- [6] Pio Forzatti, Luca Lietti. Catalyst deactivation[J]. Catalysis Today, 1999, 2(52): 165-181.
- [7] Moulijn J A, van Diepen A E. Catalyst deactivation[J]. Applied Catalysis A: General, 2001, 212(1): 3-16.
- [8] Calvin H Bartholomew. Mechanisms of catalyst deactivation[J]. Applied Catalysis A: General, 2001, 1(212): 17-60.
- [9] 李豫晨. FCC 催化剂失活与再生[J]. 工业催化, 2006, 11(14): 26-28.
- [10] Beisekov T B. Catalyst for decarbonylation of furfural into furan; SU, 1710125 [P]. 1992-05-23.
- [11] Jung K J, et al. Furfural decarbonylation catalyzed by charcoal supported palladium; Part II - Kinetics [J]. BioMass, 1988, 16(1): 63-65. ■

(上接第 87 页)

高温下的碳化和树脂化所造成的, 其次是助剂组分的流失。再生过程主要是对催化剂外表明进行处理, 脱出积碳、污垢和有机聚合物等, 如图 5 所示。首先将失活的催化剂进行液相洗涤, 包括用乙醇和蒸馏水洗涤, 以脱出有机聚合物等污垢; 恒温干燥后补加流失的助剂 Ni 和 K, 研究表明^[11-12], Ni 和 K 能有效地阻碍碳化, 提高催化剂稳定性, 从而延长催化剂使用寿命。由于在使用过程中助剂 Ni 和 K 的流失, 降低了催化剂活性, 再生过程中补加助剂能有效地恢复其活性。最后催化剂经过高温焙烧和临氢还原后可继续使用。对催化剂再生后的脱羰产品进行气相色谱分析, 结果如图 6 所示。结果表明, 再生后的催化剂仍保持较高的活性, 但是选择性降低为 96.2%。

4 结论

用浸渍法制备的脱羰催化剂 Pd-Ni-K/Al₂O₃ 在脱羰实验中表现出良好的活性, 经 XRD 和 SEM 表征分析说明, 催化剂具有良好的表面和物相结构。失活后的催化剂经过乙醇洗涤、补加助剂、焙烧和还