

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2021.03.003



壬基酚加氢制壬基环己醇 Ru-Ce/TiO₂ 催化剂制备及工艺研究

钱俊峰¹, 王 钊¹, 谢京燕², 孙中华¹, 何明阳¹, 陈 群¹

(1. 常州大学 石油化工学院, 江苏 常州 213164; 2. 中国石油化工股份有限公司茂名分公司, 广东 茂名 525000)

摘要:浸渍法制备了负载型 Ru-Ce/TiO₂ 催化剂, 其能高效催化壬基酚加氢制备壬基环己醇。添加助剂 Ce 提高了催化剂对 H₂ 的吸附活化能力和酸性中心及其催化性能。优化的催化剂制备条件为: Ru 负载量 0.5%, Ce 负载量 0.3%, 400 °C 焙烧 5 h, 150 °C 还原 2 h。在优化的反应条件 150 °C, 5 MPa 反应 6 h, 壬基酚转化率为 99.51%, 目标产物壬基环己醇选择性为 99.61%。

关键词:壬基酚; 加氢; 壬基环己醇; Ru; Ce 添加

中图分类号: O 643.38

文献标志码: A

文章编号: 2095-0411(2021)03-0017-07

Study on Preparation of Ru-Ce/TiO₂ Catalyst and Process Optimization for Hydrogenation of Nonylphenol to Nonylcyclohexanol

QIAN Junfeng¹, WANG Xing¹, XIE Jingyan², SUN Zhonghua¹, HE Mingyang¹, CHEN Qun¹

(1. School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;
2. Sinopec Maoming Petrochemical Co., Ltd., Maoming 525000, China)

Abstract: Ru-Ce/TiO₂ catalyst was prepared by impregnation method and applied in the hydrogenation of nonylphenol to prepare nonylcyclohexanol. The addition of Ce increased the acid site and the adsorption activation for H₂ of the catalyst. The optimized conditions for catalyst preparation and reaction were Ru loading of 0.5%, Ce loading of 0.3%, calcination at 400 °C for 5 h and reduction at 150 °C for 2 h. Under the optimized reaction conditions: 150 °C, 5 MPa for 6 h, the conversion of nonylphenol was 99.51%, and the selectivity toward decylcyclohexanol was 99.61%.

Key words: nonylphenol; hydrogenation; nonylcyclohexanol; Ru; Ce addition

烷基环己醇是重要的精细化工中间体, 是合成香料、医药和农药等产品的重要中间体^[1]。壬基环己

收稿日期: 2020-10-02。

作者简介: 钱俊峰(1980—), 男, 江苏宜兴人, 博士, 副研究员。通信联系人: 何明阳(1962—), hmy@cczu.edu.cn

引用本文: 钱俊峰, 王钊, 谢京燕, 等. 壬基酚加氢制壬基环己醇 Ru-Ce/TiO₂ 催化剂制备及工艺研究[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2021, 33(3): 17-23.

醇没有生物富集作用,对人体的危害远远低于壬基酚,且在环境中更易降解,可以替代壬基酚作为生产非离子表面活性剂壬基酚聚氧乙烯醚的重要原料,避免对人体生殖系统、免疫系统、神经系统产生危害^[2-6]。

壬基酚加氢是生产壬基环己醇的主要工艺,简单可靠,该工艺的关键在于催化剂的选择,目前烷基酚加氢催化剂主要以 Pd, Pt, Rh 等贵金属为活性组分^[7-8],如贺红军等^[9]制备了 10% Pd/C 催化剂用于丙基苯酚加氢,用硝酸溶液进行前处理,加入 Ga 作为助剂,一步法还原,在反应压力 1.5 MPa、反应温度 160~170 °C 条件下,反应 13~15 h 转化率达 89.34%。HIYOSHI 等^[10]以 5% Rh/C 为催化剂用于 4-甲基苯酚、4-乙基苯酚、4-丙基苯酚等各类 4-烷基苯酚的加氢反应,发现以超临界二氧化碳为溶剂时,抑制了产物的脱羟基现象,加入盐酸能进一步的提高顺式-4-烷基环己醇的选择性。虽然贵金属催化剂活性高,但催化剂的成本昂贵,曾尝试以非贵金属 Ni 为活性组分能减少催化剂成本,但往往需要更苛刻的反应条件。专利 103435449A^[11]公开了以雷尼镍为催化剂,在 5~8 MPa, 120~130 °C, 加碱助剂,壬基酚转化率 99% 以上,选择性 95% 以上。WERNER 等^[12]研究 8% Ni/SiO₂ 作为催化剂催化邻甲酚加氢反应动力学和热力学研究,证明了邻甲酚先形成 2-甲基环己酮后再转变为 2-甲基环己醇的加氢路线。熊前政等^[1]以雷尼镍催化对叔丁基苯酚加氢,在反应温度 110~130 °C, 压力 5 MPa 条件下,以异丙醇为溶剂,叔丁基酚能完全转化,顺式对叔丁基环己醇收率达 75% 以上。

尝试在贵金属为活性组分的催化剂体系中引入第二助剂,在保持催化剂活性的基础上减少贵金属的使用量。Ce 属于稀土金属,稀土金属由于具有碱性和独特的电子结构,被广泛用作加氢反应催化剂的助剂^[13],Ce 的加入能与活性组分 Ru 产生协同作用,改变催化剂的酸强度,吸脱附氢气能力以及 Ru 的电子特性等。以 Ru 为活性组分,Ce 为助剂,制备 Ru-Ce/TiO₂ 催化剂,贵金属 Ru 用量很低且反应活性高,壬基环己醇收率在 99% 以上,且催化剂能重复使用 5 次以上。

1 实验部分

1.1 实验试剂与仪器

试剂:壬基苯酚(江苏凌飞化学);水合三氯化钨(阿拉丁试剂);TiO₂ (60 nm);硝酸铈(上海新宝);氢气(>99.0%,京华气体)。

仪器:间歇反应釜(自制);磁力搅拌器(德国海道夫);GCMS-QP2010 气-质联用仪(日本岛津);H/DW-150L 电热鼓风干燥箱(江苏菱智);E204E 分析天平(梅特勒-托利多);紫外分光光度计(耶拿);核磁共振波谱仪(德国布鲁克)。

1.2 催化剂制备

催化剂采用过量浸渍法负载,将计量的水合三氯化钨和硝酸铈用去离子水溶解,加入 TiO₂ 载体经过 2 h 搅拌后继续浸渍 6 h,烘干去除水分,再经过研磨焙烧,在 H₂ 氛围下还原,得 Ru-Ce/TiO₂ 催化剂,文中用质量分数描述元素负载量,Ru 的质量分数为 0.5%。

1.3 催化剂活性评价

采用间歇反应评价催化剂活性,在釜内加入 25 g 壬基苯酚和 0.5 g 催化剂,用氢气置换釜内空气,加热反应釜到指定温度,调整压力至设定值,搅拌,记录反应时间。

1.4 分析方法

用紫外分光光度计对产物转化率进行分析,检测波长 279 nm,通过外标法得质量浓度 10~100 mg/L

范围内吸光度 A 与质量浓度 ρ (mg/L) 的关系为 $A=0.008\ 26\rho+2.037\ 04\times 10^{-4}$ 。称取一定质量 m (mg) 的产品于容量为 v (L) 的容量瓶中,异丙醇定容,转化率 X (%) 与质量浓度 ρ (mg/L) 的关系为

$$X=1-\frac{\rho v}{m}\tag{1}$$

选择性通过羟值换算得到,羟值按照 GB/T 7383—2007 测定,选择性 Y 、转化率 X 和羟值 L 的关系为

$$Y=\frac{L-255(1-X)}{250X}\tag{2}$$

1.5 催化剂表征

BET 测试仪器,美国康塔仪器 Autosorb-iQ2-MP 吸附仪。

SEM 测试仪器,德国-蔡司 SUPRA55 型场发射扫描电镜;测试条件为电镜分辨率 5.0 μm ,加速电压 5.0 kV,放大倍数 1 万~6 万倍。

H₂/NH₃-TPD 测试仪器,美国麦克仪器公司 AutoChem II 2920 型全自动程序升温化学吸附仪;测试条件为 300 $^{\circ}\text{C}$ 干燥预处理,氩气吹扫 2 h,50 $^{\circ}\text{C}$ 通入 10% 吸附质/氩气混合气吸附饱和,氩气吹扫 1 h,以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温至 700 $^{\circ}\text{C}$ 脱附,用 TCD 检测脱出气体。

XPS 测试仪器,美国热电公司 Thermo escalab 250Xi X 射线光电子能谱仪;测试条件为 K α ($h\nu=1\ 486.6\ \text{eV}$),功率 150 W,500 μm 束斑。

ICP 测试仪器,美国瓦里安公司 Vista-AX 型电感耦合等离子原子发射光谱仪。

2 结果与讨论

2.1 催化剂制备条件的确定

2.1.1 Ce 质量分数对反应的影响

通过实验考察了 Ce 的质量分数对催化剂性能影响。采用 BET,SEM,H₂-TPD,NH₃-TPD 和 XPS 分析手段表征了其孔结构、形貌、吸氢性能、酸中心和 Ce 及 Ru 的电子性质。反应条件为壬基酚 25 g,催化剂 0.5 g,反应压力 4 MPa,反应温度 150 $^{\circ}\text{C}$,反应时间 6 h,结果见表 1。可以看出,相比 Ru/TiO₂,添加 Ce 明显提高了催化剂活性。随着 Ce 质量分数的增加,NP 转化率逐渐增加,当 Ce 的质量分数为 0.3% 时反应效果最佳,转化率和选择性分别达最大,继续增加 Ce,转化率和选择性都减小。

通过 BET(表 2)和 SEM(图 1)分析可以看出,催化剂表现为尺寸均一的球形颗粒,加入 Ce 后催化剂的孔结构变化不大,部分进入孔道内的 Ce 颗粒增加了催化剂比表面积,减小了孔径。由于 Ce 的质量分数较低,催化剂没有出现明显团聚和堵塞孔道的现象。

表 1 Ce 质量分数对催化活性影响

Table 1 Effect of Ce addition on catalytic performance %		
$\omega(\text{Ce})$	转化率	选择性
0	61.82	82.93
0.1	88.67	87.94
0.3	89.00	90.19
0.5	88.75	86.47
0.7	81.09	81.86
1.0	66.08	76.50

表 2 Ru-Ce/TiO₂ 催化剂的结构性质

Table 2 Textural property of Ru-Ce/TiO₂

$\omega(\text{Ce})/\%$	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容/ ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径/ nm
0	31.2	0.12	17.8
0.1	33.4	0.11	17.6
0.3	34.6	0.11	17.5
1.0	35.0	0.11	17.1

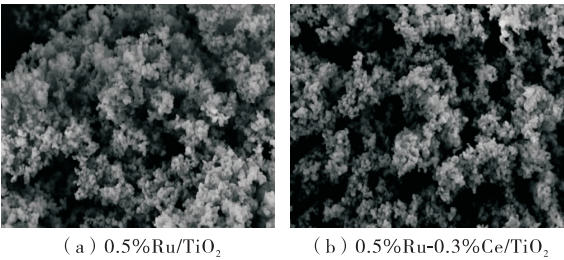


图 1 Ru-Ce/TiO₂ 催化剂的 SEM 图

Fig.1 SEM images of Ru-Ce/TiO₂

XPS 分析中可以看出,催化剂中存在 Ce, O, Ti, Ru 元素。图 2 表明催化剂中主要存在 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} , 说明 Ce 以 Ce_2O_3 和 CeO_2 形式存在。

对催化剂中 Ru 的结合能分析。Ru 主要以 Ru^0 的形式存在(Ru^0 标准结合能为 280.00 eV)^[14], Ru-Ce/TiO₂ 催化剂中 Ru 3d_{5/2} 结合能为 279.69 eV, 向低能移动。这可以归因于稀土元素 Ce 的电负性比 Ru 低, 存在将部分电子转移至 Ru 的趋势, Ru 原子的 3d 轨道有 7 个电子, 存在 3 个电子空穴, 能接受其他原子的电子, 改变自身的电子状态。这种现象增强了催化剂对 H₂ 分子的活化能力, 有利于催化剂加氢性能的提高^[15-16]。

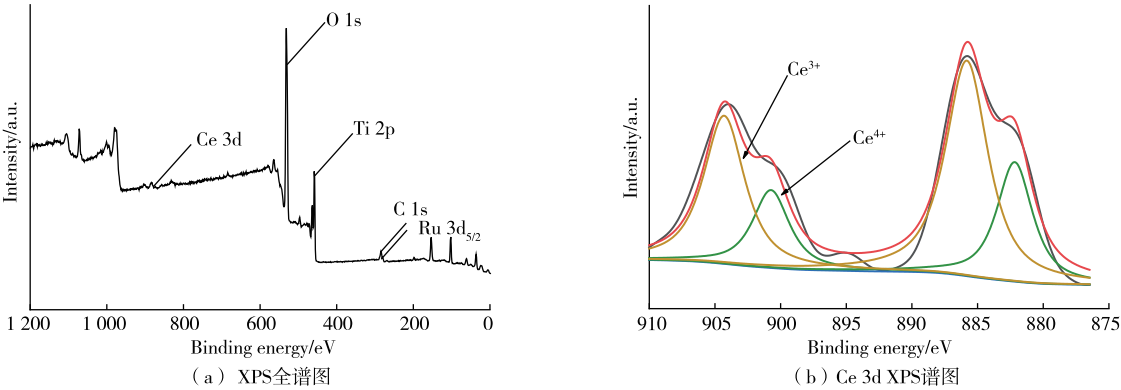


图 2 Ru-Ce/TiO₂ 的 XPS 分析

Fig.2 XPS analysis of Ru-Ce/TiO₂

图 3 为 Ru/TiO₂ 和 Ru-Ce/TiO₂ 的 H₂-TPD 图。可以看出, Ru/TiO₂ 中加入助剂 Ce 后, 增加了脱附峰面积, 增强了催化剂对 H₂ 的吸附能力; 高温脱附峰向低温延伸说明催化剂与 H₂ 之间的结合能力下降。

从 Ru-Ce/TiO₂ 的 NH₃-TPD 图(图 4)中可以看出 Ru/TiO₂ 催化剂中存在 3 种酸中心(弱酸、中强酸和强酸), 随着 Ce 的引入, 500 °C 的峰变为 450, 600 °C 2 个高温解吸峰, 且峰面积增加, 说明催化剂的酸中心数增加。

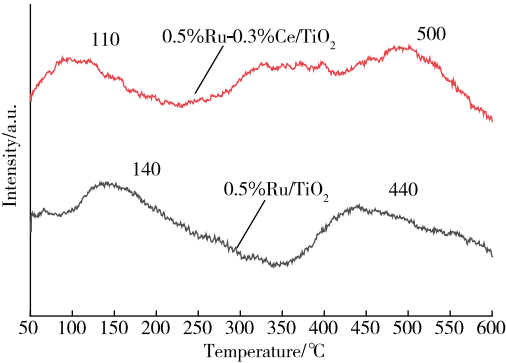


图 3 Ru-Ce/TiO₂ 催化剂的 H₂-TPD 图

Fig.3 H₂-TPD curves for Ru-Ce/TiO₂

综上,Ce 的添加提高了催化剂吸氢能力和酸性中心数,促进反应的进行。但 Ce 质量分数较高时,活性组分 Ru 可能被覆盖,催化剂孔径减小,NP 不能完全转化,且多停留在中间产物阶段,因此选择 Ce 的质量分数为 0.3%最为合适。

2.1.2 焙烧条件对反应的影响

焙烧温度和焙烧时间能影响金属组分和载体之间相互作用,影响金属组分的电子性质^[17]。考察了焙烧条件对反应活性的影响,结果见表 3 和表 4。可以看出,反应活性随焙烧温度和焙烧时间的增加而增强,在 400 ℃焙烧 5 h 时转化率和选择性分别达到最大值。继续提高焙烧温度和延长焙烧时间,低价态的 Ru,Ce 不断转变成高价态,使 RuO_x 和 CeO_x 物种的还原难度增加,与此同时还会产生烧结现象,最终导致催化活性降低。因此选择 400 ℃为焙烧温度和 5 h 为焙烧时间处理催化剂最合适。

表 3 焙烧温度对 Ru-Ce/TiO₂ 催化活性的影响
 Table 3 Effect of calcination temperature on activity of Ru-Ce/TiO₂

焙烧温度/℃	0	200	400	600
转化率/%	61.99	67.59	89.00	38.09
选择性/%	61.27	63.25	90.19	51.55

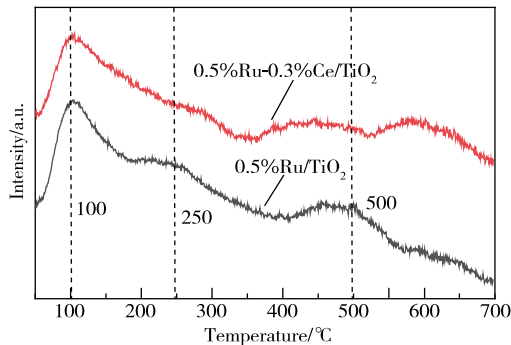


图 4 Ru-Ce/TiO₂ 催化剂的 NH₃-TPD 图
 Fig.4 NH₃-TPD curves for Ru-Ce/TiO₂

表 4 焙烧时间对 Ru-Ce/TiO₂ 催化活性的影响
 Table 4 Effect of calcination time on activity of Ru-Ce/TiO₂

焙烧时间/h	0	3	5	7
转化率/%	61.99	88.59	89.00	85.78
选择性/%	61.27	81.12	90.19	76.24

2.1.3 还原条件对反应的影响

在加氢催化剂的制备过程中,催化剂的还原条件同样是影响催化活性的重要因素,还原温度和还原时间影响 Ru 和 Ce 的价态变化,以及它们相互之间与载体之间作用力的大小。考察了还原条件对反应活性的影响,结果见表 5 和表 6。可以看出,当还原温度较低或还原时间较短时,金属氧化物未还原充分,催化剂的活性较低;随着还原温度和时间的增加,催化剂的活性增强,在还原温度 150 ℃,还原时间 2 h 条件下达到最高;继续升高还原温度或延长还原时间,尽管催化剂得到比较充分的还原,但是还原后的 Ru 与 Ce 会发生团聚,造成活性下降^[18]。因此,适宜还原条件为 150 ℃还原 2 h。

表 5 还原温度对 Ru-Ce/TiO₂ 催化活性的影响
 Table 5 Effect of reduction temperature on activity of Ru-Ce/TiO₂

还原温度/℃	0	150	300	450
转化率/%	41.34	89.00	72.22	70.24
选择性/%	35.56	90.19	74.44	67.89

表 6 还原时间对 Ru-Ce/TiO₂ 催化活性的影响
 Table 6 Effect of reduction time on activity of Ru-Ce/TiO₂

还原时间/h	0	1	2	3
转化率/%	41.34	89.20	89.00	81.22
选择性/%	5.56	83.75	90.19	72.54

2.2 反应工艺条件优化

2.2.1 反应温度的影响

反应温度对加氢反应的影响如图 5 所示,温度升高有利于原料的完全转化,180 ℃时转化率和选择性分别为 95.58%和95.31%,继续增加反应温度至 200 ℃时转化率和选择性分别为 95.63%和 94.25%,转化率增加不明显,因此,合适反应温度为 180 ℃。

2.2.2 反应压力的影响

反应压力对加氢反应影响如图 6 所示,转化率随反应压力的增加而增加,5 MPa 时活性最高,此时 NP 基本转化为壬基环己醇,继续增加反应压力时生成的壬基环己醇进一步加氢为壬基环己烷等副产物,不利于反应。

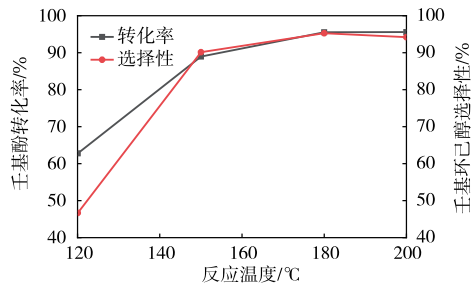


图 5 反应温度对加氢反应影响
Fig.5 Effect of reaction temperature

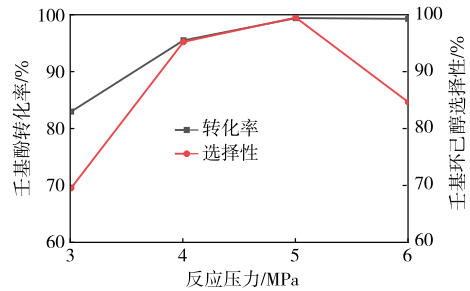


图 6 反应压力对加氢反应影响
Fig.6 Effect of reaction pressure

2.2.3 反应时间的影响

反应时间对加氢反应影响如图 7 所示,随反应时间增加,壬基酚转化率没有很大变化,选择性变化明显,反应 6 h 时选择性达到最高。继续延长反应时间,会使产物进一步加氢生成壬基环己烷等副产物,选择性下降。

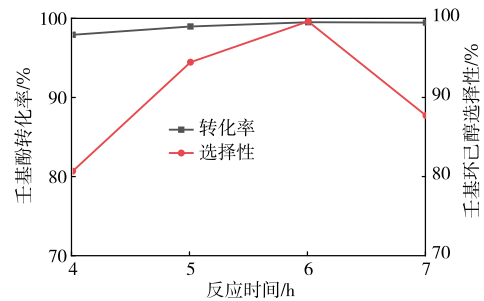


图 7 反应时间对加氢反应影响
Fig.7 Effect of reaction time

2.3 催化剂稳定性

考察了 0.5% Ru-0.3% Ce/TiO₂ 的稳定性,结果如图 8 所示。实验结果表明,催化剂重复使用 5 次,仍保持高反应活性。

表 7 为反应前后催化剂的 BET 分析结果。重复使用 5 次后催化剂孔结构变化不明显。

ICP 分析见表 8,重复使用 5 次后催化剂中 Ru 和 Ce 的质量分数变化不大,因此催化剂活性变化不大。由此证明催化剂具有较好的稳定性。

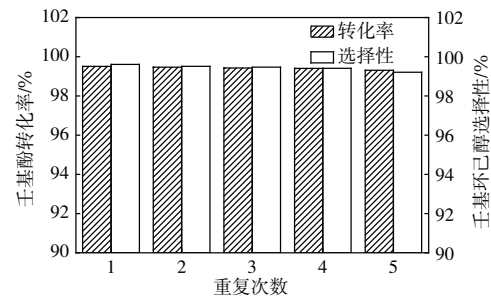


图 8 催化剂稳定性测试
Fig.8 Stability test of catalyst

表 7 反应前后 0.5% Ru-0.3% Ce/TiO₂ 催化剂 BET 分析
Table 7 BET analysis of 0.5% Ru-0.3% Ce/TiO₂ before and after reaction

催化剂	比表面积/ (m ² · g ⁻¹)	孔容/ (mL · g ⁻¹)	孔径/nm
新鲜催化剂	34.6	0.11	17.5
重复 5 次后	34.3	0.11	17.4

表 8 0.5% Ru-0.3% Ce/TiO₂ 催化剂反应前后 ICP 分析
Table 8 ICP analysis of 0.5% Ru-0.3% Ce/TiO₂ before and after reaction

质量分数	Ru	Ce
理论值	0.50	0.30
新鲜催化剂实测值	0.46	0.28
重复 5 次后实测值	0.44	0.26

3 结 论

Ce 的添加改变了 Ru 的电子性质,增强了催化剂的吸氢能力和酸性中心数,同时降低其对 H₂ 的吸附强度,使 H₂ 的活化更为高效,提高了反应活性。实验获得的最优催化剂制备条件为 Ru 负载量 0.5%, Ce 负载量 0.3%, 400 °C 焙烧 5 h, 150 °C 还原 2 h。优化反应条件为 150 °C, 5 MPa 反应 6 h。稳定性测试显示催化剂具有较好的稳定性。

参考文献:

- [1]熊前政,刘智凌,廖文文,等.对叔丁基苯酚催化加氢制备顺式对叔丁基环己醇[J].精细化工中间体,2002,32(2): 25-26, 63.
- [2]YANG Z, ZHUO N, ZHANG S P, et al. A pH- and temperature-responsive magnetic composite adsorbent for targeted removal of nonylphenol[J]. Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(44): 24446-24457.
- [3]HONG Y J, FENG C L, YAN Z F, et al. Nonylphenol occurrence, distribution, toxicity and analytical methods in freshwater[J]. Environmental Chemistry Letters, 2020, 18(6): 2095-2106.
- [4]章劲夫,单圣道,桂亚平,等.对-壬基酚染毒导致小鼠生精细胞损伤机制[J].细胞生物学杂志,2009,31(5): 694-698.
- [5]WANG X, HAN X, HOU Y, et al. Effect of nonylphenol on apoptosis of Sertoli cells *in vitro* [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2003, 70(5): 898-904.
- [6]GONG Y, WU J, HUANG Y F, et al. Nonylphenol induces apoptosis in rat testicular sertoli cells via endoplasmic reticulum stress[J]. Toxicology Letters, 2009, 186(2): 84-95.
- [7]MARCO W, ARNE H, KLAUS B, et al. Trans-selective and switchable arene hydrogenation of phenol derivatives [J]. Catalysis, 2020, 10(19): 11365-11370.
- [8]董平,任杰,慎炼,等. Pt-Sn/SiO₂ 催化剂上乙酸加氢制乙醇催化反应[J]. 石油化工, 2018, 47(7): 655-660.
- [9]贺红军,邹旭华,索掌怀,等.烷基苯酚加氢制烷基环己醇的 Pd/C 催化剂的制备[J].烟台大学学报(自然科学与工程版),2003,16(3): 185-189.
- [10]HIYOSHI N, BANDO K K, SATO O, et al. Stereoselective hydrogenation of 4-alkylphenols over carbon-supported rhodium catalyst in supercritical carbon dioxide solvent[J]. Catalysis Communications, 2009, 10(13): 1702-1705.
- [11]邱志刚,雍成松.一种由对壬基苯酚加氢制备对壬基环己醇的方法:103435449A[P].2013-12-11.
- [12]WERNER K S, OEMER M K, ALFONS B. Influence of reaction parameters on the stereoselectivity of the nickel-catalyzed gas-phase hydrogenation of o-cresol.2.kinetic modeling[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1989, 28(6): 697-702.
- [13]张跃,李静,严生虎,等. Ce 助剂对 CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 在 CO₂ 加氢合成二甲醚中的性能影响[J]. 化工进展, 2011, 30(3): 542-546.
- [14]BAER Y, HEDEN P F, HEDMAN J, et al. Band structure of transition metals studied by ESCA[J]. Physica Scripta, 1970, 1(1): 55-65.
- [15]陈萍,范彬彬,宋明纲,等.取代基对 Ru-Schiff 碱配合物/Y 催化剂加氢性能的影响[J]. 石油化工, 2006, 35(8): 740-744.
- [16]CAGNOLA E A, QUIROGA M E, LIPRANDI D A, et al. Immobilized Rh, Ru, Pd and Ni complexes as catalysts in the hydrogenation of cyclohexene[J]. Applied Catalysis A: General, 2004, 274(1/2): 205-212.
- [17]WANG D J, LUNSFORD J H, ROSYNEK M P. Characterization of a Mo/ZSM-5 catalyst for the conversion of methane to benzene[J]. Journal of Catalysis, 1997, 169(1): 347-358.
- [18]刘伟,于海斌,陈永生,等.还原条件对镍/氧化铝油脂加氢催化剂的影响研究[J].无机盐工业,2014,46(11): 73-75.

(责任编辑:谭晓荷)