

Ru-Mn/ γ -Al₂O₃ 催化剂制备及合成环己烷二甲酸二异壬酯工艺研究

毛远洪¹, 曹 芮², 钱俊峰^{2*}, 肖树萌¹, 谢京燕¹, 何明阳², 陈 群²

(1. 中国石油化工股份有限公司茂名分公司, 广东 茂名 525000;

2. 常州大学石油化工学院, 江苏 常州 213164)

摘要:研究了浸渍法制备的一系列 Ru-Mn/ γ -Al₂O₃ 催化剂在邻苯二甲酸二异壬酯 (DINP) 催化加氢制备环己烷二甲酸二异壬酯 (DINCH) 反应中的催化性能。通过表征证明了 Ru 和 Mn 离子的引入使催化剂的加氢能力增强, 因此, Ru-Mn/ γ -Al₂O₃ 催化剂表现出较高的催化活性。考察了催化剂中金属质量分数、焙烧条件和还原条件等因素对催化剂活性的影响, 在 Ru 质量分数为 1%、Mn 为 1%、250℃ 下焙烧 2 h、140℃ 下还原活化 2 h 条件下, 催化剂活性最高。确定了反应的最佳工艺条件: 反应压力为 4 MPa, 反应温度为 120℃, 搅拌速度为 600 r/min, 反应时间为 4 h; 产物的选择性为 100%, 收率为 99.4%。催化剂重复使用 5 次产物收率仍能维持在 99% 以上, 表明该催化剂催化加氢 DINP 制备 DINCH 有较好的稳定性。

关键词: 邻苯二甲酸二异壬酯; 环己烷二甲酸二异壬酯; Ru-Mn/ γ -Al₂O₃; 催化加氢

中图分类号: O643.38

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)12-0130-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.12.031

Preparation of Ru-Mn/ γ -Al₂O₃ catalyst and uses in synthesis of DINCH

MAO Yuan-hong¹, CAO Rui², QIAN Jun-feng^{2*}, XIAO Shu-meng¹, XIE Jing-yan¹,
HE Ming-yan², CHEN Qun²

(1. SINOPEC Maoming Company, Maoming 525000, China; 2. School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: A series of Ru-Mn/ γ -Al₂O₃ catalysts are fabricated through impregnation method using γ -Al₂O₃ as supporter. The catalytic performance of prepared Ru-Mn/ γ -Al₂O₃ catalysts is investigated through the preparation of diisononyl cyclohexane dicarboxylate (DINCH) by the hydrogenation of diisononyl phthalate (DINP). The structure and property of catalysts are characterized by BET, XRD, SEM and H₂-TPD. The characterization results indicate that the catalytic activity of the catalysts is remarkably enhanced due to the addition of Mn and Ru. The influences of the mass concentration of metal in the catalyst, calcination conditions and reduction conditions on the catalyst activity are investigated. The catalysts have the highest activity when the mass concentration of Ru and Mn both are 1%, the calcination lasts for 2 h at 250℃ and the reduction is carried out at 140℃ for 2 h. The optimum reaction conditions for preparation of DINCH are determined as follows: the 1% Ru-1% Mn/ γ -Al₂O₃ catalyst is used, the reaction pressure is 4 MPa, the reaction temperature is at 120℃, the stirring speed is set as 600 r·min⁻¹ and the reaction time lasts for 4 h. Under the optimum conditions, the selectivity and yield of DINCH can reach 100% and 99.4% respectively. The yield of DINCH can still remain above 99% over the catalyst after five times of repeated uses, illustrating that the catalyst exhibits good stability in catalyzing hydrogenation of DINP to make DINCH.

Key words: diisononyl phthalate; diisononyl cyclohexane dicarboxylate; Ru-Mn/ γ -Al₂O₃; catalytic hydrogenation

邻苯二甲酸酯 (PAEs) 是国内塑料橡胶行业消费量最大的增塑剂^[1-2], 其致癌、致畸、在体内可积蓄等毒性同时也受到世界各国的广泛关注^[3-6], 因此, 目前很多研究人员致力于新型环境友好增塑剂的研究^[7]。茂名石化与巴斯夫合资年产 18 万 t 异壬醇 90% 以上用于制备邻苯二甲酸二异壬酯 (DINP), 然后通过催化加氢制备的环己烷二甲酸二异壬酯 (DINCH) 具有与 PAEs 类增塑剂相似的结构和性能, 由于该类产品具有无环境毒性、无生物累积、可生物降解和综合性能优异等特点, 广泛应用于食品包装、医疗用品、儿童玩具等制造产业中^[8]。

美国专利公开了制备 DINCH 的方法, 以 DINP

为原料, Ru/SiO₂ 为催化剂, 在温度为 120℃ 和压力为 20 MPa 的条件下, 所得产物收率能够达到 99%^[9]; 中国专利公开了制备环己烷二甲酸二异辛酯的方法, 以 Ru 为催化剂, 在反应温度为 160~200℃, 反应压力为 4~10 MPa 的条件下制备了环己烷二甲酸二异辛酯, 产品选择性达到 98% 以上^[10]; 丁云杰等^[11]以贵金属 Ru、Pt、Pd 和 Rh 为主活性组分, 在温度为 200℃ 和压力为 7.0 MPa 的条件下, 通过催化加氢制备 DINCH, 转化率和选择性分别达到 99.9% 和 98.6%。当前邻苯二甲酸酯类催化加氢具有催化剂制备复杂、稳定性差、反应条件苛刻等问题。以 Ru 为活性组分催化剂在催化加氢领域有着

收稿日期: 2017-09-13

作者简介: 毛远洪 (1971-), 男, 高级工程师, 主要从事科技开发相关研究和管理工, maoyh.mmsh@sinopec.com; 钱俊峰 (1980-), 博士, 副研究员, 主要从事化工分离和工业催化方向研究, 通讯联系人, qianjunfeng@cczu.edu.cn。

极其广泛的应用^[11-12],而 γ -Al₂O₃由于具有高比表面积、高分散度和多孔性等特点,被广泛应用于催化剂载体^[14-15]。笔者以 Ru/ γ -Al₂O₃ 为主催化剂, Mn 为助催化剂, Mn 的引入大幅度地提高了催化剂的活性,同时减少了贵金属 Ru 的用量,其工艺条件更加温和,符合环境友好型的催化新工艺过程。

1 实验部分

1.1 实验试剂与仪器

试剂:水合三氯化钌,萨恩化学技术有限公司生产;邻苯二甲酸二异壬酯(质量分数>99%),阿拉丁生产;纳米氧化铝(质量分数为99.9%, γ 相,10 nm);氯化锰(质量分数为99%),阿拉丁生产;碳酸氢钠(AR),国药集团化学试剂有限公司生产;氢气(体积分数>99.0%),京华工业气体有限公司生产。

仪器:间歇磁力高压反应釜,自制;MR磁力搅拌器,德国海道夫生产;GCMS-QP2010气-质联用仪,日本岛津公司生产;Agilent 1260高效液相色谱仪,美国安捷伦生产。H/DW-150 L电热鼓风干燥箱,江苏菱智电热设备有限公司生产;E204E分析天平,梅特勒-托利多生产;SHZ-D循环水真空泵,郑州科创仪器有限公司生产。

1.2 催化剂制备

将纳米 Al₂O₃ 加入到 Na₂CO₃ (Al₂O₃:Na₂CO₃ 的质量比为 10:1) 溶液中,搅拌 2 h, 110℃ 烘箱过夜干燥后,将其喷洒于一定浓度的 RuCl₃、MnCl₂ 溶液中,搅拌 4 h, 静置 7 h, 110℃ 过夜干燥后用去离子水洗涤至无 Cl⁻,并于马弗炉 250℃、2 h 下焙烧,在 140℃ 条件下氢气还原 2 h,制备得到 Ru-Mn/Al₂O₃ 催化剂。

1.3 催化剂活性评价

催化加氢反应是在间歇高压反应釜中进行,将 25 g DINP、0.5 g Ru-Mn/ γ -Al₂O₃ 催化剂及磁力搅拌子置于反应釜后拧紧反应釜,检查反应釜气密性,然后通入氢气置换出反应釜中的空气,反复置换 3 次,最后升温至设定温度后通入氢气加压到一定压力,反应一段时间后,冷却,取样分析产物。

1.4 分析方法

产物定性分析在 GCMS-QP2010 型气-质联用仪上完成;产物定量分析在美国 Agilent 1260 型高效液相色谱仪上完成,色谱柱为 Agilent ZORBAX SB-C18 色谱柱,流动相为 HPLC 甲醇,流速为 1.2 mL/min,进样量为 5 μ L,柱温为 30℃,紫外检测

波长为 207 nm。

1.5 催化剂的表征

固体催化剂的比表面积在 Autosorb-iQ2-MP 吸附仪上测试,首先对样品进行处理,然后在液氮温度下通过测定试样的 N₂ 吸附-脱附等温线后计算得到;固体样品物相分析在 D/max 2500 PC X 射线衍射仪上进行,测试条件:Cu 靶 Ka 线, Ni 滤波片,扫描范围 5~50°;利用 SUPRA55 场发射扫描电镜对催化剂的形貌进行分析,观察固体催化剂的形貌,估算其粒径;利用 Micromeritics AutoChem II 仪器对催化剂样品进行测试。

2 结果与讨论

2.1 催化剂制备条件的确定

2.1.1 载体的筛选

载体对催化剂性能的影响至关重要,本实验中,以 Ru 为主活性组分, Mn 为助催化剂,选取 ZrO₂、 γ -Al₂O₃、ZSM-4、MgO、SiO₂ 等常用载体 (Ru、Mn 负载量均为 1%), 在相同的反应条件下,考察载体类型对制备 DINCH 的影响,结果如表 1 所示。由图 1 可以看出,产物收率大小: γ -Al₂O₃>ZrO₂>SiO₂>MgO>ZSM-4,因此,最优载体为 γ -Al₂O₃,产物收率达到 99%。

表 1 不同载体对催化剂活性的影响

载体	BET 比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔容/ (mL·g ⁻¹)	孔径/ nm	产物 收率/%
ZrO ₂	53.213	0.203	10.369	47.9
γ -Al ₂ O ₃	219.021	0.746	19.923	99.3
ZSM-4	45.990	0.192	9.886	19.3
MgO	63.297	0.468	11.658	20.1
SiO ₂	159.772	0.485	10.621	20.5

2.1.2 助催化剂对催化剂性能的影响

助催化剂可以改变催化剂的性能,从而改善催化剂的活性。选择负载量为 1% 的 Ru 为主催化活性位,考察引入 Ni、Mn、Cr、Co、Fe 分别对制备 DINCH 的影响,结果如表 2 所示。由表 2 可以看出,助剂对产物收率影响大小为: Mn>Co>Cr>Ni>Fe,其中 Mn 助剂的加入使产物收率达到 99%,因此,选择 Mn 作为助剂。

表 2 不同助剂对催化剂活性的影响

助剂	—	Ni	Mn	Cr	Co	Fe
收率/%	20.2	22.3	99.2	23.2	94.9	19.1

2.1.3 助剂 Mn 质量分数对催化剂性能的影响

Mn 的质量分数对反应的影响如图 1 所示。由

图 1 可以看出,无助催化剂时,催化活性最低;催化活性随着助剂质量分数的增加而增强,尤其是质量分数为 1% 时,收率达到最大 99.2% (本实验中产物选择性为 100%),之后随着质量分数的增大,产物收率开始下降,这是由于过多的 Mn 颗粒堵塞了载体孔道所致。所以, Mn 的质量分数选择 1% 较为合适。

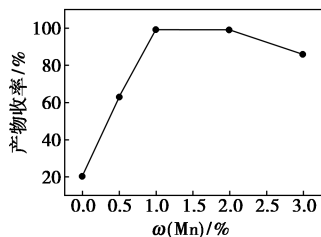
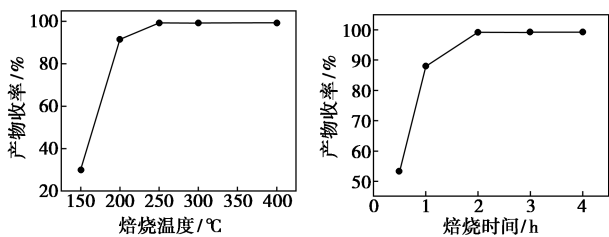


图 1 Mn 质量分数对催化剂性能的影响

2.1.4 焙烧温度和时间对催化剂性能的影响

焙烧过程影响催化剂的晶型、孔结构和金属的分散度,从而影响催化剂的活性,因此,考察了焙烧条件对催化活性的影响,结果如图 2 所示。由如图 2(a) 可以看出,随着焙烧温度的升高收率逐渐增大,当温度达到 250℃ 时,产物收率达到最高 (99.3%),继续升高温度,收率保持平稳。由如图 2(b) 可以看出,产物收率随着焙烧时间延长逐渐增加,当焙烧时间达到 2 h 之后产物收率保持平稳。适宜的焙烧条件增强了金属与载体的相互作用,改善了催化剂的孔结构,从而提高了催化剂的活性。所以,最优焙烧温度为 250℃ 和焙烧时间为 2 h。



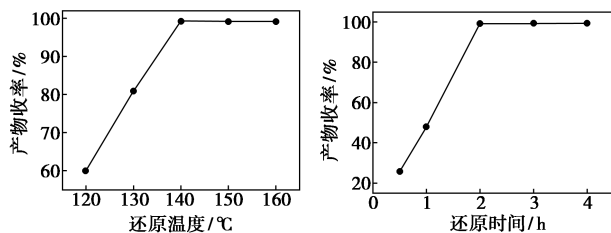
(a) 焙烧温度对加氢反应的影响 (b) 焙烧时间对加氢反应的影响

图 2 焙烧条件对催化剂性能的影响

2.1.5 还原温度和时间对催化剂性能的影响

催化剂的活性受到还原过程的影响,考察了氢气还原过程对催化活性的影响,结果如图 3 所示。由图 3(a) 可以看出,随着还原温度的升高活性呈现火山型变化,当还原温度为 140℃,收率达到最高,为 99.3%。由图 3(b) 可以看出,还原时间为 2 h 时,催化活性最佳。还原过程中温度低或者时间短会使活性位无法全部暴露,而温度过高或时间过长会使活性组分发生团簇。所以最佳还原条件为还原

温度为 140℃ 和还原时间为 2 h,此时催化加氢产物收率高达 99.4%。



(a) 还原温度对加氢反应的影响 (b) 还原时间对加氢反应的影响

图 3 还原温度和时间对催化剂性能的影响

2.1.6 催化剂的 BET 分析

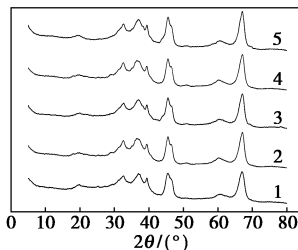
不同催化剂的物化性质如表 3 所示。由表 3 可以看出, Ru 负载到载体上之后,催化剂的比表面积和孔径下降;同时随着助剂 Mn 的引入和质量分数的增加,催化剂的比表面积和孔径均呈现下降趋势,这是负载过程中部分金属堵塞孔道所致。

表 3 催化剂样品的物化性质

催化剂样品	BET 比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容/ ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径/ nm
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	230.137	0.881	19.953
1% Ru/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	170.615	0.746	16.923
1% Ru-0.5% Mn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	134.385	0.668	14.978
1% Ru-1% Mn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	120.457	0.568	14.335
1% Ru-3% Mn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	110.090	0.482	14.251

2.1.7 催化剂的 XRD 和 SEM 分析

不同催化剂的 XRD 谱图如图 4 所示。由图 4 可以看出, Ru 负载后的催化剂没有出现杂峰,说明 Ru 高度分散;随着 Mn 的引入及其质量分数的增加,谱图中依然没有发现任何杂质峰,因此,浸渍法能够将 Mn 离子高度分散在载体表面。



1— $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 2—1% Ru/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 3—1% Ru-0.5% Mn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$;
4—1% Ru-1% Mn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 5—1% Ru-3% Mn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

图 4 不同催化剂的 XRD 图谱

不同催化剂的 SEM 图谱如图 5 所示。由图 5 可以看出,催化剂呈现纳米片状结构,粒径较小,分散均匀,形貌规整,同时未发现 Ru 和 Mn 组分颗粒,

说明两者高度分散在载体上,与 XRD 测试结果一致。

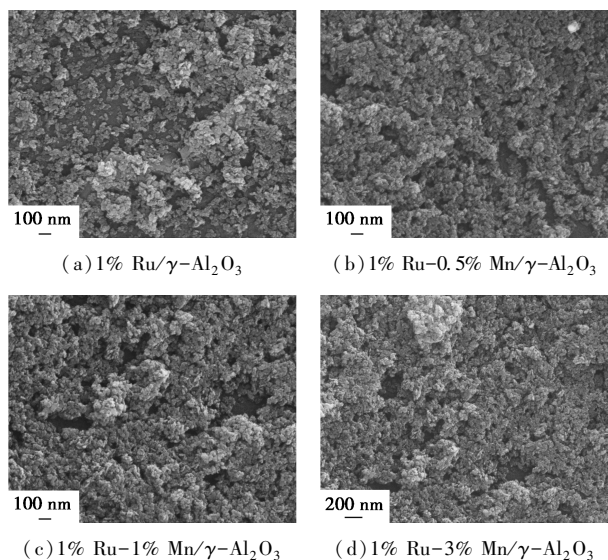
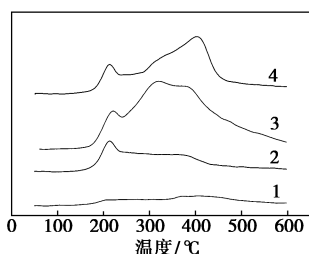


图 5 不同催化剂的 SEM 图谱

2.1.8 催化剂的 H₂-TPD 分析

Ru/ γ -Al₂O₃ 的 H₂-TPD 图谱如图 6 所示。从图 6 中可以看出,催化剂呈现 2 个特征峰,与 Ru/ γ -Al₂O₃ 相比,随着助剂 Mn 的引入,特征峰的峰面积变大,说明催化剂的活性位增加,吸附能力变强。因此,Mn 质量分数为 1% 时,谱图特征峰面积最大,该催化剂的活性最高。



1—1% Ru/ γ -Al₂O₃; 2—1% Ru-0.5% Mn/ γ -Al₂O₃;
3—1% Ru-1% Mn/ γ -Al₂O₃; 4—1% Ru-3% Mn/ γ -Al₂O₃

图 6 不同催化剂的 H₂-TPD 图谱

2.2 DINP 催化加氢制备 DINCH 工艺条件优化

2.2.1 压力对催化过程的影响

保持其他条件不变(反应温度为 120℃,搅拌速度为 600 r/min 和搅拌时间为 4 h),反应压力对 DINP 催化加氢制备 DINCH 的影响如图 7 所示。由图 7 可以看出,产物收率随着反应压力的升高迅速增大,当反应压力达到 4 MPa 时收率基本保持平稳。反应体系中氢气的增加使其溶于反应介质中的量增加,参与反应的氢浓度增大。最佳压力为 4 MPa 时,产物收率为 99.1%。

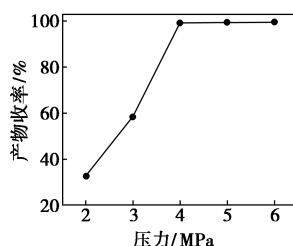


图 7 压力对 DINP 催化加氢制备 DINCH 的影响

2.2.2 温度对催化过程的影响

保持其他条件不变(反应压力为 4 MPa,搅拌速度为 600 r/min 和搅拌时间为 4 h),反应温度对制备 DINCH 的影响如图 8 所示。由图 8 可以看出,产物收率随着温度升高呈现火山型变化,在温度为 120℃ 时,收率达到最高,为 99.4%。在低温阶段,温度的升高能够提供催化所需要的能量,使反应物更加容易被活化。芳香族化合物加氢过程属于可逆且放热过程,温度过高的条件下反应逆向进行,导致产率下降,所以,最佳反应温度为 120℃。

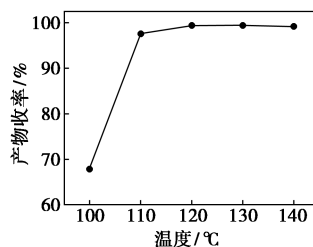


图 8 温度对 DINP 催化加氢制备 DINCH 的影响

2.2.3 搅拌速率对催化加氢效果的影响

保持其他条件不变(反应压力为 4 MPa,反应温度为 120℃ 和搅拌时间为 4 h),搅拌速率对制备 DINCH 的影响如图 9 所示。由图 9 可以看出,产物的收率随着转速的增大而增大,搅拌转速增大到 600 r/min 时,收率达到最高(99.3%);而在转速为 800 r/min 时,收率降到了 98%。转速大有利于反应体系的充分混合接触,但是高转速使催化剂发生机械磨损致其活性组分流失,因此,最佳搅拌速率为 600 r/min。

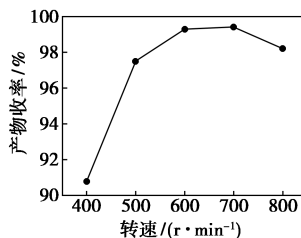


图 9 搅拌速率对 DINP 催化加氢制备 DINCH 的影响

2.2.4 时间对催化过程的影响

保持其他条件不变(反应压力为 4 MPa,反应温度为 120℃ 和搅拌转速为 4 h),反应时间对制备 DINCH 的影响如图 10 所示。由图 10 可以看出,产物收率随着反应时间的延长而呈现直线上升,当反应时间为 4 h,产物的收率达到最高(99.3%),继续延长时间收率处于平稳状态,所以最佳反应时间为 4 h。

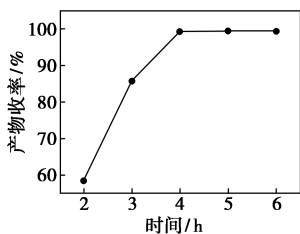


图 10 时间对 DINP 催化加氢制备 DINCH 的影响

2.2.5 催化剂稳定性考察

以 1% Ru-1% Mn/ γ -Al₂O₃ 为催化剂,在反应压力为 4 MPa,反应温度为 120℃,搅拌速度为 600 r/min 和搅拌时间为 4 h 的条件下,考察了催化剂的稳定性,结果如图 11 所示。反应结束后,催化剂从反应混合物中提取,用乙醇洗涤过滤并烘干,添加相同量的原料。由图 11 可以看出,催化剂重复使用 5 次,收率基本上保持平稳,说明负载型催化剂在该反应中具有较好的稳定性。

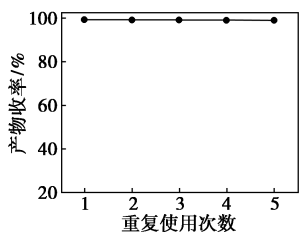


图 11 催化剂稳定性考察

3 结论

(1) 浸渍法制备了负载型 Ru-Mn/ γ -Al₂O₃ 催化剂,并用于 DINP 催化加氢制备 DINCH。通过条件考察发现,在 Ru 质量分数为 1%,Mn 质量分数为 1%,焙烧温度为 250℃,焙烧时间为 2 h,140℃ 还原 2 h 时,催化剂活性最高。

(2) 经过反应条件优化确定了以 1% Ru-1% Mn/ γ -Al₂O₃ 为催化剂,通过 DINP 加氢制备 DINCH 的最优工艺条件:反应压力为 4 MPa,反应温度为 120℃,搅拌速率为 600 r/min,搅拌时间为 4 h,此时,产物选择性为 100%,收率为 99.4%。

(3) 对该催化剂连续使用 5 次后,产物收率仍能达到 99% 以上,表明催化剂的催化稳定性比较好。

参考文献

- [1] Jia P Y, Bo C Y, Zhang L Q, *et al.* Synthesis of castor oil based plasticizers containing flame retarded group and their application in poly (vinyl chloride) as secondary plasticizer[J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2015, 28: 217-224.
- [2] 郑宁来. 2020 年全球增塑剂市场将超 195 亿美元[J]. 合成材料老化与应用, 2014(2): 77.
- [3] 马萍, 李金泉, 晏彪, 等. 增塑剂邻苯二甲酸二异壬酯致小鼠肺细胞氧化损伤作用的研究[J]. 生态毒理学报, 2016, 11(2): 702-707.
- [4] Wang Y X, Zeng Q, Sun Y, *et al.* Semen phthalate metabolites, semen quality parameters and serum reproductive hormones: A cross-sectional study in China[J]. Environmental Pollution, 2016, 211: 173-182.
- [5] Fromme H, Bolte G, Koch H M, *et al.* Occurrence and daily variation of phthalate metabolites in the urine of an adult population[J]. International Journal of Hygiene & Environmental Health, 2007, 210(1): 21-33.
- [6] Melnick R L. Is peroxisome proliferation an obligatory precursor step in the carcinogenicity of di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP)[J]. Environmental Health Perspectives, 2001, 109(5): 437-442.
- [7] 徐会志, 陈旻, 谭莉莉, 等. 环保增塑剂的研究进展[J]. 塑料助剂, 2012, 6: 1-6.
- [8] Dumont L J, Baker S, Dumont D F, *et al.* Exploratory in vitro study of red blood cell storage containers formulated with an alternative plasticizer[J]. Transfusion, 2011, 52(7): 1439-1445.
- [9] Böttcher A, Vanoppen D, Arndt J D, *et al.* Method for hydrogenating organic compounds by means of Ru/SiO₂ catalysts; US, 7355084 [P]. 2008-04-08.
- [10] 邱志刚, 雍成松. 一种增塑剂环己烷-1,2-二甲酸二异辛酯的制备方法: 中国, 102675109A [P]. 2012-09-19.
- [11] 丁云杰, 刁成际, 林培滋, 等. 一种制 1,2-环己烷二甲酸二元酯的催化剂: 中国, 101406840A [P]. 2009-04-15.
- [12] Silva A M, Santos O A, Mendes M J, *et al.* Hydrogenation of citral over ruthenium-tin catalysts[J]. Applied Catalysis A General, 2003, 241(1-2): 155-165.
- [13] Álvarez-Rodríguez J, Guerrero-Ruiz A, Rodríguez-Ramos I, *et al.* Modifications of the citral hydrogenation selectivities over Ru/KL-zeolite catalysts induced by the metal precursors[J]. Catalysis Today, 2005, 107(15): 302-309.
- [14] Vasiliadou E S, Heracleous E, Vasalos I A, *et al.* Ru-based catalysts for glycerol hydrogenolysis—Effect of support and metal precursor [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2009, 92(1-2): 90-99.
- [15] Gao J, Jia C, Li J, *et al.* Ni/Al₂O₃ catalysts for CO methanation: Effect of Al₂O₃ supports calcined at different temperatures[J]. Journal of Energy Chemistry, 2013, 22(6): 919-927. ■