

Ni/ γ -Al₂O₃ 的制备及其 催化邻苯二甲酸二异壬酯加氢的研究

钱俊峰¹, 张益峰², 韦梅峻¹, 钟兆雅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.常州大学城乡矿山研究院, 江苏常州 213164)

摘要:采用等体积浸渍法制备不同镍质量分数的 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂, 利用 XRD、SEM、BET、H₂-TPR 和 NH₃-TPD 等对其进行一系列表征, 评价其催化邻苯二甲酸二异壬酯的加氢性能, 30% Ni/ γ -Al₂O₃ 表现出优异的催化活性。同时, 考察了 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂的焙烧温度和还原温度对邻苯二甲酸二异壬酯加氢的性能影响, 结果表明, 在催化剂焙烧温度为 500℃、还原温度为 450℃ 的最佳条件下, 环己烷-1,2-二甲酸二异壬酯的收率为 85.74%。对邻苯二甲酸二异壬酯的加氢工艺进行优化, 在温度为 160℃、压力为 7 MPa、空速为 0.25 h⁻¹ 和氢油比为 1 500:1 的条件下, 邻苯二甲酸二异壬酯加氢效果最佳, 反应的收率高达 93.53%。

关键词: Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂; 邻苯二甲酸二异壬酯; 加氢; 环己烷-1,2-二甲酸二异壬酯

中图分类号: TQ41

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)07-0179-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.07.037

Preparation of Ni/ γ -Al₂O₃ and application in catalytic hydrogenation of diisononyl phthalate

QIAN Jun-feng¹, ZHANG Yi-feng², WEI Mei-jun¹, ZHONG Zhao-ya¹, HE Ming-yang^{1*}, CHEN Qun¹

(1.School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;

2.Institute of Urban & Rural Mining, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts with different Ni contents are prepared through equal volume impregnation method, and characterized by XRD, SEM, BET, H₂-TPR and NH₃-TPD. Their catalytic performance for hydrogenation of diisononyl phthalate is evaluated. It is found that 30% Ni/ γ -Al₂O₃ shows an excellent catalytic activity. The effects of calcination temperature and reduction temperature of Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst on its performance in hydrogenation of diisononyl phthalate are investigated. It is shown that the optimal calcination temperature and reduction temperature are 500℃ and 450℃, respectively. Over the catalyst that is prepared under the optimal conditions, the yield of diisononyl cyclohexane 1,2-dicarboxylate can reach 85.74%. The hydrogenation process for diisononyl phthalate is optimized. The hydrogenation effect of diisononyl phthalate reaches the best with a yield as high as 93.53% when the temperature remains at 160℃, pressure is 7 MPa, space velocity is 0.25 h⁻¹ and the ratio of hydrogen to oil is 1,500:1.

Key words: Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst; diisononyl phthalate; hydrogenation; diisononyl cyclohexane 1,2-carboxylate

与目前使用最广泛的邻苯二甲酸酯型增塑剂 (PAEs) 相比, 环己烷-1,2-二甲酸酯低毒、可生物降解、增塑性能优异, 是一类重要的环保型增塑剂^[1-4]。PAEs 苯环加氢具有原子利用率高等优点, 是目前制备环己烷-1,2-二甲酸酯最主要的方法^[5-7]。德国 BASF 公司开发的 3% Ru/SiO₂ 催化剂在 20 MPa 的压力下实现了邻苯二甲酸二异壬酯 (DINP) 的苯环加氢, 环己烷-1,2-二甲酸二异壬酯 (DINCH) 的收率高达 99%, 该工艺已于 2002 年正式投产^[8-9]。中石化南京化工研究院以 Al₂O₃、TiO₂ 或 ZrO₂ 为载体, 负载 Ru、Pd、Ag 或 Au 等 1 种或 2 种贵金属, 在 180℃、8 MPa 条件下催化 DINP 加氢, DINP 转化率达 99.5%, DINCH 选择性达 99.9%^[10]。

天津大学以果壳活性炭或椰壳活性炭中的任意 1 种或 2 种为第 1 载体, 以 SiO₂、ZrO₂ 或 TiO₂ 中的任意 1 种或 2 种为第 2 载体, 负载贵金属 Ru, 在 100~200℃、2~10 MPa 条件下催化 PAEs 加氢, PAEs 转化率在 96.3% 以上, 环己烷-1,2-二甲酸酯的选择性高于 97.6%^[11]。现阶段已报道的 PAEs 加氢催化剂大多为贵金属类的催化剂, 而相关的非贵金属催化剂却极少有报道, 这是由于 PAEs 中含有吸电子基团, 化学稳定性较高, 使用非贵金属类催化剂很难实现苯环的高选择性加氢, 因此制备高效、低成本的 PAEs 加氢催化剂十分迫切。

镍基催化剂作为加氢反应的催化剂, 广泛应用于烯烃、单苯环芳烃和多环芳烃等加氢反应

收稿日期: 2021-03-13; 修回日期: 2021-05-08

基金项目: 中石化资助项目 (418022-2)

作者简介: 钱俊峰 (1980-), 男, 博士, 副研究员, 研究方向为工业催化及化工分离技术, qianjunfeng@cczu.edu.cn; 何明阳 (1962-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为精细化学品清洁生产工艺与技术, 通讯联系人, hmy@cczu.edu.cn。

中^[12-19]。与贵金属类催化剂相比,镍基催化剂的加氢活性较低,需要在高温或高压条件下进行,但其价格低廉,在催化 PAEs 苯环加氢中具有非常广阔的应用前景。

笔者以 γ - Al_2O_3 为载体、六水合硝酸镍为镍源,采用等体积浸渍法制备不同镍质量分数的 Ni/γ - Al_2O_3 催化剂,并评价其催化 DINP 加氢活性,筛选出最佳的镍负载量,考察 Ni/γ - Al_2O_3 催化剂焙烧和还原条件对 DINP 加氢的影响,并对加氢工艺进行优化。

1 实验部分

1.1 实验仪器与试剂

固定床反应器,北京拓川科研设备股份有限公司生产;GCMS-QP2010 气-质联用仪,日本岛津公司生产;Agilent 1260 高效液相色谱仪,美国安捷伦公司生产;E204E 分析天平,梅特勒-托利多公司生产;SHZ-D 循环水真空泵,郑州科创仪器有限公司生产;H/DW-150L 电热鼓风干燥箱,江苏菱智电热设备有限公司生产;马弗炉,苏州江东精密仪器有限公司生产。

邻苯二甲酸二异壬酯(质量分数大于 99%)、六水合硝酸镍(98%)、无水甲醇(HPLC),阿拉丁试剂(上海)有限公司生产; γ - Al_2O_3 ,淄博玖龙化工科技有限公司生产;氢气(体积分数大于 99.0%),京华工业气体有限公司生产。

1.2 催化剂的制备

采用等体积浸渍法制备 Ni/γ - Al_2O_3 催化剂。取一定量 γ - Al_2O_3 载体,根据其吸水率配制一定浓度的硝酸镍水溶液,将溶液均匀喷洒在载体上,充分搅拌均匀,浸渍完成后放入烘箱中干燥,最后在马弗炉中焙烧,制备出不同的 Ni/γ - Al_2O_3 催化剂。

1.3 催化剂的表征

利用日本理学生产的 D/max 2500 PC 型 X-射线衍射仪测定催化剂的晶相结构;利用德国-蔡司生产的 SUPRA55 型的场发射扫描电镜仪分析催化剂的形貌特征;利用美国康塔公司生产的 Autosorb-iQ2-MP 型物理吸附仪对催化剂的孔容、孔径和比表面积进行测试,液氮为吸附质, -196°C 下测定;利用美国麦克仪器生产的 AutoChem II 2920 型全自动吸附仪对催化剂进行 H_2 -TPR 和 NH_3 -TPD 测试,分别测定催化剂的还原能力与表面的酸量分布;利用德国布鲁克 AXS 公司生产的 S8 Tiger 型 X-射线荧光光谱仪对催化剂中物质组成进行分析;利用

美国 Thermo Fisher Scientific 公司生产的 ESCALAB 250 型 X-射线光电子能谱仪对催化剂中金属价态及种类进行分析。

1.4 催化剂性能评价

加氢反应在固定床反应器中进行,在反应器中间段填装 20 mL 催化剂,上下两端均填充石英砂。催化剂填装完成后,通入氢气将催化剂还原,然后于一定温度、压力等条件下进行原料反应,每隔一段时间取样分析。

1.5 分析方法

产物的定性分析在 GCMS-QP2010 型气-质联用仪上进行。

产物定量分析在美国 Agilent 1260 型高效液相色谱仪上进行,色谱柱为 Agilent ZORBAXSB-C18 型色谱柱,流动相为甲醇,流动相流速为 1.2 mL/min,进样量为 5 μL ,柱温为 30°C ,紫外检测波长为 207 nm。

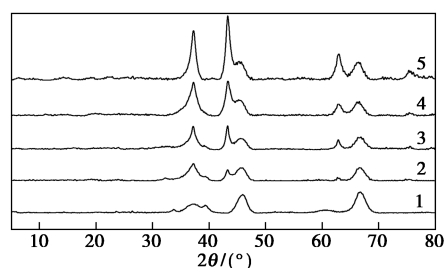
2 结果与讨论

2.1 Ni/γ - Al_2O_3 催化剂表征与评价

采用等体积浸渍法制备镍质量分数分别为 15%、20%、30% 和 40% 的 Ni/γ - Al_2O_3 催化剂,在 450°C 条件下焙烧 4 h 并对其进行表征,评价催化 DINP 加氢制备 DINCH 的活性。

2.1.1 XRD 分析

不同镍质量分数的 Ni/γ - Al_2O_3 的 XRD 谱图如图 1 所示。



1— γ - Al_2O_3 ; 2—15% Ni/γ - Al_2O_3 ; 3—20% Ni/γ - Al_2O_3 ;
4—30% Ni/γ - Al_2O_3 ; 5—40% Ni/γ - Al_2O_3

图 1 不同镍质量分数的 Ni/γ - Al_2O_3 的 XRD 图

由图 1 可以看出,不同镍质量分数的催化剂在 2θ 为 46.2° 、 67.4° 处均出现载体 γ - Al_2O_3 的特征峰,表明经过镍负载和焙烧后载体的结构未发生改变,同时在 2θ 为 37.2° 、 43.3° 、 62.9° 和 75.3° 处出现 NiO 的特征衍射峰,随着镍负载量的增加衍射峰越来越尖锐,峰面积越来越大。 2θ 为 37.0° 、 45.0° 、 59.7° 和 65.5° 附近未出现明显的 NiAl_2O_4 特征峰,这是由于

NiAl₂O₄ 的质量分数较低, 被 NiO 的特征衍射峰覆盖。

2.1.2 SEM 分析

不同镍质量分数的 Ni/ γ -Al₂O₃ 的扫描电镜图如图 2 所示。

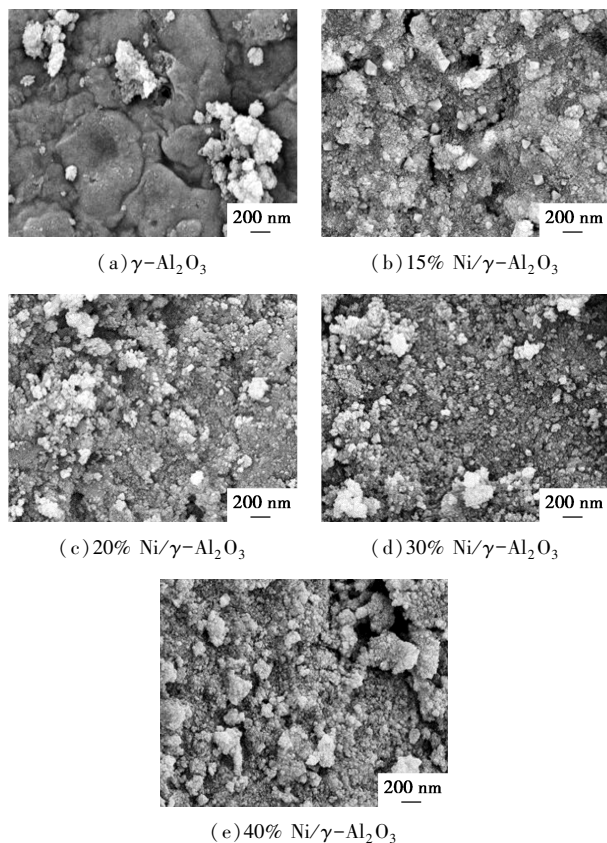


图 2 不同镍质量分数的 Ni/ γ -Al₂O₃ 的扫描电镜图

从图 2 可以看出, 当镍质量分数为 15% 时, 可以清晰地看到催化剂表面的活性组分颗粒, 随着镍质量分数的增加, 催化剂表面活性金属颗粒团聚现象明显, 40% Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂最为严重。

2.1.3 孔容、孔径和比表面分析

活性组分质量分数对催化剂孔结构的影响如表 1 所示。

表 1 活性组分质量分数对催化剂孔结构的影响

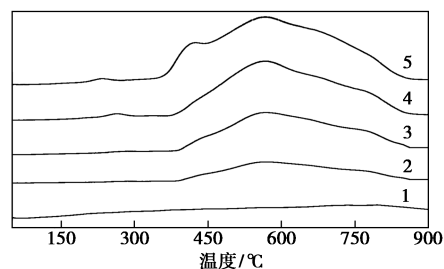
催化剂	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔容/ (mL·g ⁻¹)	孔径/ nm
γ -Al ₂ O ₃	220.7	0.60	18.5
15% Ni/ γ -Al ₂ O ₃	201.3	0.56	15.2
20% Ni/ γ -Al ₂ O ₃	179.6	0.53	12.0
30% Ni/ γ -Al ₂ O ₃	142.9	0.36	8.6
40% Ni/ γ -Al ₂ O ₃	125.8	0.34	7.1

从表 1 中可以看出, 随着 Ni 质量分数的增加,

催化剂的孔容、孔径和比表面积均减小, 这是由于活性金属颗粒不断地在载体表面沉积, 导致催化剂孔道缩小或部分堵塞, 比表面积下降, 这与扫描电镜分析结果相一致。

2.1.4 H₂-TPR 分析

不同镍质量分数 Ni/ γ -Al₂O₃ 的 H₂-TPR 图如图 3 所示。



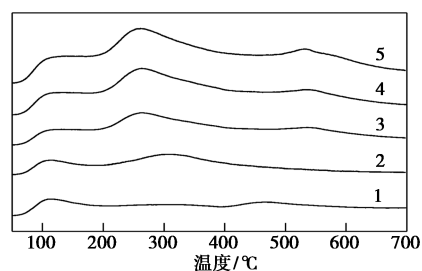
1— γ -Al₂O₃; 2—15% Ni/ γ -Al₂O₃; 3—20% Ni/ γ -Al₂O₃; 4—30% Ni/ γ -Al₂O₃; 5—40% Ni/ γ -Al₂O₃

图 3 不同镍质量分数 Ni/ γ -Al₂O₃ 的 H₂-TPR 图

由文献[20]可知, Ni/ γ -Al₂O₃ 的氢气还原峰在 350、520、650℃ 和 800℃ 分别对应于无定型 NiO、晶型 NiO、NiAl₂O₄ 和 NiAl_xO_y (x>2), 从图 3 可以看出, 制备的 Ni/ γ -Al₂O₃ 氢气还原峰主峰在 560℃ 附近, 推测为晶型的 NiO, 说明制备的 Ni/ γ -Al₂O₃ 中镍的形态主要为晶型 NiO。图中没有出现 NiAl₂O₄ 和 NiAl_xO_y 明显的还原峰, 这是因为质量分数较低被 NiO 的还原峰所覆盖, 30%/ γ -Al₂O₃ 和 40%/ γ -Al₂O₃ 在 300℃ 以下均出现微量的氢气还原峰, 这是因为随着镍质量分数的增加, 催化剂表面形成少量游离的 NiO。从图 3 中还可以看出, 随着镍质量分数的增加, Ni/ γ -Al₂O₃ 的还原峰面积逐渐增加, 说明催化剂的耗氢量在增加。

2.1.5 NH₃-TPD 分析

不同镍质量分数 Ni/ γ -Al₂O₃ 的 NH₃-TPD 图如图 4 所示。



1— γ -Al₂O₃; 2—15% Ni/ γ -Al₂O₃; 3—20% Ni/ γ -Al₂O₃; 4—30% Ni/ γ -Al₂O₃; 5—40% Ni/ γ -Al₂O₃

图 4 不同镍质量分数 Ni/ γ -Al₂O₃ 的 NH₃-TPD 图

从图 4 中可以看出, γ - Al_2O_3 载体在 125℃ 和 470℃ 附近存在解析峰, 分别为 1 个弱酸中心和 1 个强酸中心, 负载镍后的催化剂在 260℃ 和 535℃ 出现新的解析峰, 分别为 1 个中强酸中心和 1 个强酸中心, 且随着镍质量分数的增加, 260℃ 和 535℃ 的解析峰峰面积均明显增加, 说明催化剂的酸量增加有利于加氢反应的进行, 但镍质量分数过高可能会导致副反应增加。

2.1.6 XRF 分析

不同镍质量分数 $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 XRF 分析结果如表 2 所示。由表 2 可以看出, 随着质量分数的增加, 催化剂中的镍质量分数也在增加, 而铝和氧的质量分数呈现下降的趋势, 这与理论结果相符。实验测得的镍质量分数均低于理论质量分数, 证明在浸渍过程中活性组分有流失, 且随着质量分数增加, 活性组分损失越来越大。

表 2 不同镍质量分数 $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 XRF 分析

催化剂	$w(\text{Ni})/\%$		$w(\text{Al})/\%$		$w(\text{O})/\%$	
	实测值	理论值	实测值	理论值	实测值	理论值
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	—	—	51.87	52.94	47.63	47.06
15% $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	12.36	14.41	44.32	43.23	42.80	42.36
20% $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	16.79	18.97	41.31	40.16	41.35	40.87
30% $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	24.01	27.73	35.30	34.26	37.32	38.01
40% $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	31.85	36.07	31.48	28.64	36.19	35.29

2.1.7 催化 DINP 加氢性能比较

在反应温度为 150℃、压力为 7 MPa、空速为 0.3 h^{-1} 、氢油比为 1 000:1 的条件下, 不同镍质量分数 $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化 DINP 的加氢性能如图 5 所示。

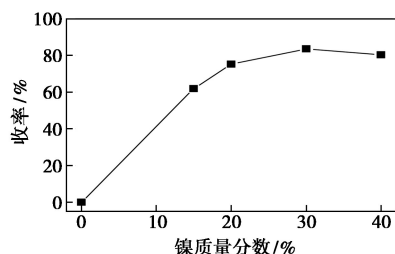


图 5 镍质量分数对 DINP 加氢性能影响

从图 5 可以看出, 随着 Ni 质量分数的增加, 催化剂的催化活性明显提高, 反应的收率处于增加的趋势, 当 Ni 质量分数为 30% 时, 反应的收率最高为 83.56%, 继续提高 Ni 的质量分数, 反应收率出现下降的趋势, 这是由于催化剂活性中心过多, 造成副反应增加、选择性下降。综合反应活性以及经济情况

的考虑, 选择合适的 Ni 质量分数为 30%。

2.1.8 XPS 分析

为了分析催化剂中镍的价态, 将 30% $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂焙烧后进行 XPS 表征, 结果如图 6 所示。

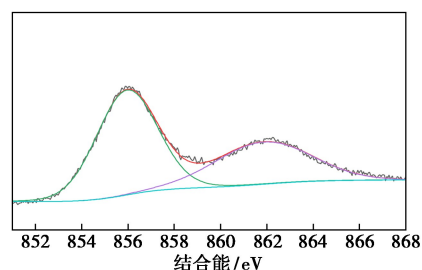


图 6 不同镍质量分数 $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 XPS 图

从图 6 可以看出, 催化剂中只存在 1 种价态的镍, 键能值在 856 eV 的峰归属于 NiO, 同时伴随着键能值在 862 eV 处的卫星峰出现, 与催化剂的 XRD 分析结果相一致。

2.2 $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 处理温度对 DINP 加氢影响

2.2.1 焙烧温度对 DINP 加氢性能的影响

焙烧温度不仅影响活性组分与载体间的作用力, 还会影响活性组分的分散和前驱体的分解, 对催化剂的催化活性影响至关重要, 将 30% $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在 400 ~ 600℃ 条件下焙烧 4 h, 在反应温度为 150℃、压力为 7 MPa、空速为 0.3 h^{-1} 、氢油比为 1 000:1 的条件下, 催化剂的焙烧温度对 DINP 加氢的性能影响如图 7 所示。

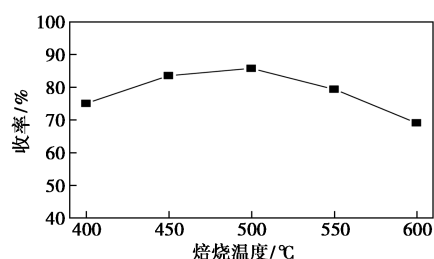
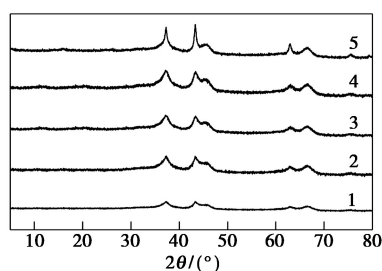


图 7 $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 焙烧温度对 DINP 加氢的影响

由图 7 可以看出, 随着催化剂焙烧温度的升高, 反应的收率也随之增加, 当焙烧温度为 500℃ 时, 催化 DINP 加氢效果最佳, DINCH 的收率为 85.74%, 继续提高焙烧温度, DINCH 的收率呈下降趋势, 一方面是因为过高的焙烧温度使 NiO 晶粒更容易迁移, 影响活性组分的分散; 另一方面可能会产生 NiAl_2O_4 , 而 NiAl_2O_4 难以被还原为镍单质, 降低了催化剂的活性, 结合不同焙烧温度下催化剂的 XRD 分析, 结果如图 8 所示。



1—400℃; 2—450℃; 3—500℃; 4—550℃; 5—600℃

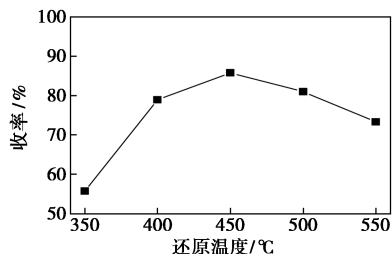
图8 不同温度焙烧的30% Ni/ γ -Al₂O₃

催化剂 XRD 图

从图8可以看出,随着焙烧温度的升高,2 θ 为37.2、43.3°和62.9°处NiO的特征衍射峰更加尖锐,半峰宽降低,说明随着焙烧温度的升高,活性金属的晶体粒径也在增加,金属粒子发生团聚。综合DINP加氢结果与XRD分析,选择合适的催化剂焙烧温度为500℃。

2.2.2 还原温度

将催化剂在350~550℃条件下还原2h,在反应温度为150℃、压力为7 MPa、空速为0.3 h⁻¹、氢油比为1 000:1的条件下,评价催化剂的还原温度对DINP加氢性能影响,结果如图9所示。

图9 Ni/ γ -Al₂O₃ 还原温度对DINP加氢的影响

从图9可以看出,随着还原温度的升高,反应的选择性呈现先上升后下降的趋势,这是因为还原温度较低时,不能将催化剂充分还原,催化剂的活性低;温度的升高会加快催化剂的还原速度,但是高温会造成活性金属团聚,从而降低了催化剂的活性。当还原温度为450℃时,收率最高为85.74%。因此,选择合适的还原温度为450℃。

2.3 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化DINP加氢工艺条件优化

2.3.1 反应温度的考察

温度是影响化学反应速率的主要因素,以30% Ni/ γ -Al₂O₃为催化剂,保持其他条件不变,在压力为7 MPa、空速为0.3 h⁻¹、氢油比为1 000:1的条件下,考察温度对DINP加氢性能的影响,结果如图10所示。

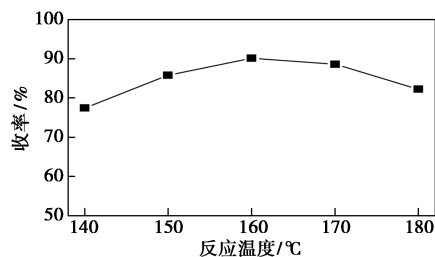


图10 反应温度对DINP加氢性能影响

从图10可以看出,随着反应温度的升高,DINCH的收率也在增加,这是因为温度升高DINP的转化率和DINCH的选择性都在增加,当反应温度为160℃时,DINCH的收率最高为90.09%;继续提高反应温度,反应的收率呈下降的趋势,这是因为高温导致副反应明显增加。因此,选择合适的反应温度为160℃。

2.3.2 反应压力的考察

压力是影响加氢反应的一个重要工艺参数,保持其他条件不变,在温度为160℃、空速为0.3 h⁻¹、氢油比为1 000:1的条件下,考察压力对DINP加氢的性能影响,结果如图11所示。

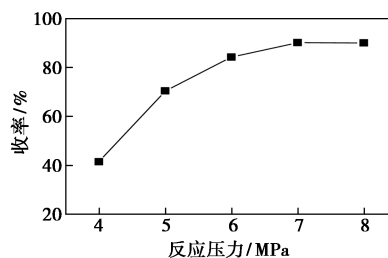


图11 反应压力对DINP加氢性能影响

从图11可以看出,随着压力的升高,反应的收率快速增加,当反应压力为7 MPa时,反应的收率最高;继续提高反应压力,反应的收率基本保持不变。这是因为压力增加反应体系中氢气的浓度增加,加快反应速度,继续提高反应压力,体系中氢气浓度饱和。因此,选择合适的反应压力为7 MPa。

2.3.3 空速的考察

空速是催化剂催化能力的重要指标,保持其他条件不变,在温度为160℃、压力为7 MPa、氢油比为1 000:1的条件下,考察空速对DINP加氢性能的影响,结果如图12所示。

从图12中可以看出,随着空速的增加,反应的收率也在增加,当空速为0.25 h⁻¹时,反应的收率最高为91.55%;继续提高空速,收率呈下降的趋势,这是因为当空速较低时,原料在催化剂表面的停留时间长,副反应多,而空速过高时,原料在催化剂表面停留时间不足,转化率低。因此,选择合适的空速

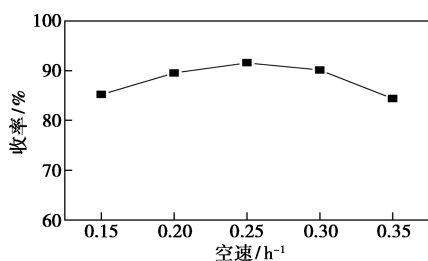


图 12 空速对 DNP 加氢性能影响

为 0.25 h^{-1} 。

2.3.4 氢油比的考察

氢油比是加氢反应中影响催化活性的关键因素,保持其他条件不变,在温度为 160°C 、压力为 7 MPa 、空速为 0.25 h^{-1} 的条件下,考察压力对 DNP 加氢性能的影响,结果如图 13 所示。

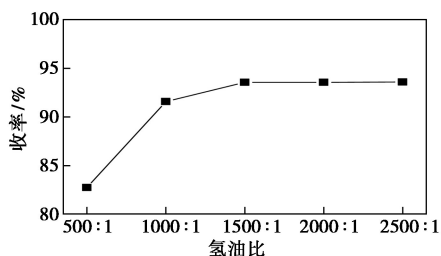


图 13 氢油比对 DNP 加氢性能影响

从图 13 中可以看出,随着氢油比的增加,反应的收率也在增加,当氢油比为 $1500:1$ 时,反应的收率最大为 93.53% ,继续提高氢油比,收率基本保持不变。因此,选择合适的氢油比为 $1500:1$ 。

3 结论

(1) 采用等体积浸渍法制备不同镍质量分数的 $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,表征和性能评价结果表明,随着镍质量分数的增加,催化剂的表面酸量增加、活性提高,但过高的酸量会导致副反应增加,反应收率下降,其中 $30\% \text{ Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂效果最好。

(2) 考察了 $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的焙烧温度和还原温度对 DNP 加氢的性能影响,催化剂在焙烧温度为 500°C 、还原温度为 450°C 时表现出最优的催化活性,反应的收率为 85.74% 。

(3) 对 DNP 的加氢工艺进行优化,在温度为 160°C 、压力为 7 MPa 、空速为 0.25 h^{-1} 和氢油比为 $1500:1$ 的条件下,DNP 加氢效果最佳,反应的收率高达 93.53% 。与国内外的 DNP 加氢工艺相比,该催化剂制备方法简单、价格便宜,但催化活性存在一定的差距,在今后的研究中可以考虑对 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂进行改性提高加氢反应的收率。

参考文献

- [1] Crespo J E, Balart R, Sanchez L, *et al.* Substitution of di(2-ethylhexyl) phthalate by di(isononyl) cyclohexane-1,2-dicarboxylate as a plasticizer for industrial vinyl plastisol formulations[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 104: 1215-1220.
- [2] Regine N, Andre C, Christiane S, *et al.* Diisononyl 1,2-cyclohexanedicarboxylic acid (DINCH) and di(2-ethylhexyl) terephthalate (DEHT) in indoor dust samples: Concentration and analytical problems[J]. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 2011, 214: 26-35.
- [3] 李志莹, 蒋平平, 黄元旦, 等. 环保增塑剂环己烷 1,2-二甲酸二(2-丙基庚)酯的合成及性能[J]. *精细化工*, 2015, 32(7): 794-798, 840.
- [4] 宋长统. 新型环保增塑剂环己烷-1,2-二羧酸二异辛酯的应用研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2017.
- [5] Schlosberg R H, Santiesteban J G, Soled S L, *et al.* Hydrogenation of benzene polycarboxylic acids or derivatives thereof; US, 7893295 [P]. 2011-02-22.
- [6] Bueschken W, Grass M, Kaizik A, *et al.* Method for the production of alicyclic polycarboxylic acid esters from partial esters of aromatic polycarboxylic acids; US, 7632961 [P]. 2009-12-15.
- [7] 费亚南, 赵甲, 李孝国, 等. 加氢法生产环己烷 1,2-二甲酸二(2-乙基己)酯工艺[J]. *化工进展*, 2014, 33(11): 3057-3060, 3081.
- [8] Melanie B, Arnd B, Boris B, *et al.* Hydrogenation of benzenepolycarboxylic acids or derivatives thereof using a catalyst containing macropores; US, 6888021 [P]. 2005-05-03.
- [9] Btcher A, Vanoppen D, Arndt J D, *et al.* Method for hydrogenating organic compounds by means of Ru/SiO_2 catalysts; US, 7355084 [P]. 2008-04-08.
- [10] 于杨, 李忠于, 殷玉圣, 等. 一种邻苯二甲酸酯加氢用催化剂的制法; 中国, 111036194A [P]. 2020-04-21.
- [11] 赵玉军, 徐艳, 王岩, 等. 一种邻苯二甲酸酯加氢催化剂及其制备方法与应用; 中国, 110052266A [P]. 2019-07-26.
- [12] 杨美美. 镍系选择性加氢催化剂的研究[D]. 天津: 天津大学, 2010.
- [13] 王研, 钱俊峰, 孙中华, 等. 壬基酚催化加氢制备壬基环己醇催化剂及工艺研究[J]. *现代化工*, 2019, 39(8): 166-170.
- [14] Zhang Q S, Li H F, Gao P, *et al.* PVP-NiB amorphous catalyst for selective hydrogenation of phenol[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2014, 35(11): 1793-1799.
- [15] Xiang Y, Li X, Lu C, *et al.* Reaction performance of hydrogen from aqueous-phase reforming of methanol or ethanol in hydrogenation of phenol[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(6): 3139-3144.
- [16] 朱红英, 张晔, 邱泽刚, 等. 反应条件对萘饱和加氢的影响[J]. *精细化工*, 2009, 26(5): 512-516.
- [17] 杨晓魏, 夏张辉, 王涛, 等. 高分散镍硅催化剂对喹啉催化加氢的性能[J]. *精细化工*, 2020, 37(2): 309-316.
- [18] 颜英杰. 骨架镍催化剂在腈类加氢中的应用[J]. *工业催化*, 2018, 26(9): 70-72.
- [19] 李晨芮, 罗昊, 孙越伟, 等. $\text{Ni}_2\text{P}/\text{ZrO}_2$ 催化剂对苯酚的加氢性能[J]. *化工进展*, 2018, 37(3): 1008-1013.
- [20] Yang R, Li X, Wu J, *et al.* Hydrotreating of crude 2-ethylhexanol over $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts; Surface Ni species-catalytic activity correlation[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009, 368(1-2): 105-112. ■