

富电子 Ni-ZrO₂ 的制备及其用于 哌啉酮选择性加氢制备哌啉醇研究

杜波*, 陈奔, 周杰, 尉一民, 吴勇
(天津凯莱英医药科技发展有限公司, 天津 300052)

摘要: 采用共沉淀法, 通过改变焙烧温度, 制备出一系列 Ni-ZrO₂ 催化剂, 用于 2,2,6,6-四甲基-4-哌啉酮选择性加氢制备 2,2,6,6-四甲基-4-哌啉醇。为研究焙烧温度对催化剂性能的影响, 采用 XRD、N₂ 低温吸附-脱附、H₂-TPR、H₂-化学吸附及 XPS 等实验对催化剂样品进行表征。结果表明, 最佳焙烧温度为 450°C, 在该温度下制备的催化剂有较大比表面积, 其中的镍物种易被还原且反应性能优良, 表现出高催化活性与高选择性。哌啉醇的高选择性归因于富电子的 Ni 与被还原的 ZrO_x 共同组成的活性中心。对反应温度进行筛选后, 催化剂在 105°C、压力 0.8 MPa、液时空速 2.0 h⁻¹、氢油比 12 时, 反应物转化率可达 99.9%, 选择性为 98.9%。该催化剂在 500 h 的长周期评价过程中保持了优异的活性。

关键词: 哌啉醇; 焙烧温度; 选择性加氢; 富电子 Ni; 长周期稳定性

中图分类号: TQ426.6; O643.36

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)08-0223-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.08.039

Preparation of electron-rich Ni-ZrO₂ and its application in selective hydrogenation of piperidone to piperidinol

DU Bo*, CHEN Ben, ZHOU Jie, YU Yi-min, WU Yong

(Tianjin Asymchem Medical Science & Technology Co., Ltd., Tianjin 300052, China)

Abstract: A series of Ni-ZrO₂ catalysts are synthesized via co-precipitation method at different calcination temperature, and applied for the selective hydrogenation of 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidone to 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinol. In order to figure out the effect of calcination temperature on the performance of the catalysts, the catalyst samples are characterized by means of XRD, N₂ low-temperature adsorption-desorption, H₂-TPR, H₂ chemisorption and XPS. Results show that the optimized calcination temperature is 450°C, at which the catalyst prepared has an excellent activity and selectivity, with a large specific surface area as well as the active and reducible nickel species. The high selectivity of piperidinol is attributed to the active centers composed of electron-rich Ni and the reduced ZrO_x together. After optimizing the reaction temperature, the conversion rate of 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidone reaches 99.9% and the selectivity of 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinol reaches 98.9% when the reaction over the catalyst performs at 105°C, 0.8 MPa pressure, a liquid space-time velocity of 2.0 h⁻¹, and a hydrogen-oil ratio of 12. Besides, the as-synthesized catalyst maintains excellent activity in a 500 h long-term evaluation process.

Key words: piperidinol; calcination temperature; selective hydrogenation; electron-rich Ni; long term stability

工业合成橡胶、塑料、纤维和涂料等高分子日化品的过程中, 通常会添加助剂(光稳定剂)以提高产品在使用或存放过程中的抗老化性能^[1-4]。常用的光稳定剂有受阻胺类光稳定剂(HALS)、激发态猝灭剂和紫外线吸收剂(UVA)等。其中受阻胺类光稳定剂因其耐久性强、适用范围广等优势, 受到工业界青睐, 在国内外市场份额中占比达 70% 以上。受阻胺类光稳定剂一般由相关中间体通过化学合成加工得到, 因此中间体的合成研究是该领域的热点方向。2,2,6,6-四甲基-4-哌啉醇(以下简称哌啉醇, TMP)是合成受阻胺类光稳定剂的关键中间体^[5-6]。目前可采用化学还原^[7]、电化学还原^[8]及催化加氢

还原^[9-15]等方法还原 2,2,6,6-四甲基-4-哌啉酮(以下简称哌啉酮, TAA)以制得 TMP, 但化学还原法污染大且副产物多, 电化学还原法生产成本低且规模小, 二者都不能满足市场需求。因此可量产、成本低和更环保的催化加氢方法是制备 TMP 的最佳选择。然而 TAA 独特的分子结构(由于含 N 杂环上 N 原子的强电负性会导致电子从环中被吸引, 降低了催化加氢过程中碳原子的 II 电子密度, 这种独特的结构削弱了 TAA 中的 C—N 键)^[15], 导致催化加氢反应过程中 C—N 易断裂从而产生副产物^[10, 16-17], 因此, 设计和制备可稳定地定向催化目标产物并抑制副产物的高性能工业 TAA 催化加氢

收稿日期: 2025-04-15; 修回日期: 2025-06-10

作者简介: 杜波(1987-), 硕士, 高级工程师, 研究方向为工业催化剂的开发与应用, 通讯联系人, bozai-1987@163.com。

催化剂有利于解决 TAA-TMP 合成线路的缺点,完善整套受阻胺类光稳定剂中间产物的生产技术,在工业生产受阻胺类光稳定剂领域具有现实意义。

尽管关于 TAA 催化加氢制备 TMP 的研究较少,但不少文献中催化剂常用 Ru、Cu、Ni 等金属为活性物质,以氧化铝、活性炭等作载体。Zhang 等^[11]采用共沉淀法制备出一系列添加 Zn、Ce、碱金属等促进剂的 CuCr/Al₂O₃ 催化剂,用于在温和条件下对 TAA 高效加氢以制备 TMP。他们的研究表明,Sr 的掺杂一方面可以降低 Cu 纳米颗粒的尺寸从而提供更多活性位点,另一方面能够降低表面酸度用以抑制副反应,从而提高催化性能。Zhao 等^[15]通过热处理合成了 N 掺杂的 Ru/C 催化剂,对 TAA 催化加氢结果表明,N 掺杂后的活性炭为金属颗粒提供了更多锚定位点,使活性金属 Ru 在载体表面形成均匀分散的较小纳米颗粒;同时由于活性金属 Ru 与 N 掺杂载体之间产生强相互作用,促进自由电子从 Ru 迁移至 N,使得 Ru^{δ+} 的相对含量提高,最终 Ru 与 Ru^{δ+} 之间的协同作用进一步提高了催化活性。晁哲等^[12]通过调节 pH 及还原温度等条件,制备了一系列不同粒径的 Ru/C 催化剂用于 TAA 加氢反应。实验数据显示,Ru⁰ 是 TAA 发生加氢反应的活性中心,TAA 加氢反应的 TOF 随着 Ru 晶粒尺寸的增大先增后减。即使现有研究在 TAA 催化加氢制备 TMP 方向上取得一定成果,但它们都未能解决反应选择性与 TMP 产率不够高的问题,且为提高目标产物获取率,先前研究中多以高成本的贵金属作为活性组分,对以价格低廉且效果可观的非贵金属作活性组分的探索十分有限。除此之外,文献中也鲜有对催化剂寿命的具体研究。在工业生产中,催化剂寿命是一项重要指标,在保证高效率的前提下寿命长的催化剂更为优异。

ZrO₂ 因其具有半导体性、热稳定性、化学稳定性和一定的表面氧迁移能力,作为一种优秀的载体,早已被广泛运用于各个催化领域。文献[17]指出 ZrO₂ 载体具备尺寸效应,即 ZrO₂ 颗粒粒径的减小会显著促进比表面积的增加,且对金属颗粒在 ZrO₂ 表面的分散以及金属与载体之间相互作用有增强作用。工业生产中 C=O 选择性加氢生成醇,常用 Cu-Cr 基催化剂。而文献[18]报道 ZrO₂ 负载的 Ni 基催化剂在脂肪酸加氢反应中对脂肪醇有高选择性。这表明 Ni 基催化剂存在替代商业 Cu-Cr 催化剂的可能,由于化合物中存在 C=O、C=C 等不饱和键,从选择性加氢角度看,该催化剂应当对含醇产

物有着较高选择性。同时,用 Ni 取代 Cr 也消除了 Cr 助剂对环境的污染。对于制备方法,常用的浸渍法使金属颗粒被负载在固定框架结构的氧化物颗粒上。在煅烧过程中金属颗粒容易烧结并长大,不利于制备高效催化剂;而共沉淀法有助于活性金属氧化物在载体氧化物颗粒间构建新的空隙结构,从而显著增大催化剂的比表面积,增强催化剂中金属-载体相互作用,进而提高催化活性。

本文采用简单的共沉淀法制备了 Ni-ZrO₂ 催化剂,研究前驱体煅烧温度对催化剂结构以及催化效率的影响;通过催化剂表征确定在 TAA 加氢生成 TMP 的反应中,影响 TMP 选择性的关键因素;通过长周期实验研究催化剂的使用稳定性。

1 材料与方法

1.1 实验材料

六水合硝酸镍、五水合硝酸锆、氢氧化钠、无水乙醇,AR,全部购自北京伊诺凯化学试剂有限公司;TAA(98%)购自上海麦克林生物科技有限公司;N₂(99.9%)、H₂(99.999%),购自天津威斯特科技发展有限公司;所用去离子水为实验室自制。所有化学品都没有经过处理直接开封使用。

1.2 催化剂制备

催化剂采用共沉淀法制备,制备过程如下:首先,称取一定质量的六水合硝酸镍与五水合硝酸锆溶于去离子水中,配成 2 mol/L 的澄清镍锆盐离子溶液;再称取一定质量的氢氧化钠与去离子水配成 2 mol/L 的碱溶液;然后采用并流滴加方式将上述配制好的镍铝盐离子溶液和碱溶液滴入 5 L 四口间歇式反应器内,搅拌速率 200 r/min,反应温度 60℃,体系 pH 控制在 8.5~9,镍锆盐离子溶液滴加速率 40 mL/min;滴加结束后,反应体系在 60℃ 下继续老化 0.5 h 后通过抽滤得到滤饼,采用去离子水多次洗涤滤饼至滤液呈中性即可;将抽滤后所得固体滤饼置于 120℃ 鼓风干燥箱内干燥 6 h,随后转移至马弗炉中以 10℃/min 速率升温至 450℃ 下焙烧 6 h;焙烧完成后经造粒、破碎筛分收集 10~20 目催化剂前驱体颗粒,颗粒经 H₂ 还原后,即为 Ni-ZrO₂ 催化剂。焙烧过程中,通过改变焙烧温度(分别为 350、450、550℃)制备出的 3 种 Ni-ZrO₂ 催化剂依次命名为 NZ-01、NZ-02、NZ-03。同时,采用共沉淀法分别在 350、450、550℃ 条件下制备出 3 种纯相 ZrO₂,依次命名为 Z-01、Z-02、Z-03,用以与催化剂进行表征对比分析。

1.3 催化剂表征分析

催化剂的比表面积和孔隙体积采用 BSD-660S 全自动高通量比表面积及孔径分析仪在 -196℃ 下测定 N₂ 吸附-脱附等温线。测试前样品先以 10℃/min 速率升到 200℃ 并保持该温度脱气预处理 6 h, 随后在 -196℃ 恒温下进行 N₂ 吸附。使用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方程计算样品的比表面积; 孔径分布采用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 解吸等温线法计算。

粉末 X 射线衍射 (XRD) 在德国 Bruker D8-Focus X 射线衍射仪上进行, 射线源为 Cu K_α (λ = 0.154 06 nm), 工作电压 40 kV, 电流 40 mA, 广角 XRD 扫描范围 2θ = 10° ~ 80°, 扫描速率 10°/min。数据解析采用 MDI Jade 6 软件和国际衍射数据中心 (ICDD) 粉末衍射文件 (PDF) 数据库。采用 Debye-Scherrer 方程计算前驱体中 NiO、ZrO₂ 及还原后催化剂中金属 Ni 的平均晶粒大小。

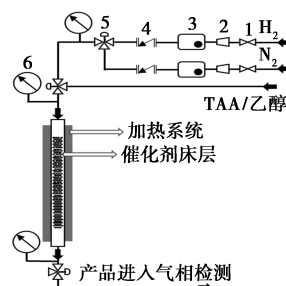
H₂ 程序升温还原 (H₂-TPR)、H₂ 吸附及 H₂ 程序升温脱附 (H₂-TPD) 采用 PCA-1200 型化学吸附仪进行分析, H₂ 消耗采用 TCD 检测器进行检测。H₂-TPR 分析方法: 样品 (50 mg) 在 Ar 气氛 (30 mL/min) 下由室温以 5℃/min 升温到 250℃, 在 250℃ 下对催化剂吹扫并除物理水 2 h, 预处理结束后待温度降至 100℃, 切换 10% H₂/Ar 混合气 (50 mL/min) 并保持样品温度为 100℃, 直到 TCD 的信号恢复到基线后, 再以 10℃/min 升温到 700℃, 获得 H₂-TPR 曲线。H₂ 吸附和 H₂-TPD 分析方法: 催化剂样品 (50 mg) 在 H₂ (30 mL/min) 中于 550℃ 还原 2 h, 然后在该还原温度下切换 Ar 气 (30 mL/min) 吹扫 1 h, 以除去催化剂表面物理吸附的 H₂; 样品降温至 50℃ 且 TCD 的信号恢复到基线并稳定后, 重复脉冲 10% H₂/Ar, 直至饱和。吸附测试结束后, 再使用 Ar 在 50℃ 下吹扫 1 h, 以 10℃/min 从 50℃ 程序升温至 700℃, 获得 H₂-TPD 曲线。

X 射线光电子能谱 (XPS) 测量采用 Thermo ESCALAB 250XI, 通过将 C 1s 峰设置为 284.6 eV 来修正结合能。对于 Ni-ZrO₂ 样品的测试, 将前驱体 NiO-ZrO₂ 样品放入 XPS 样品池中, 在 550℃ 下还原 2 h, 然后在 He 气流 (30 mL/min) 中冷却至室温。随后, 将样品池泵降至 10⁻⁸ Pa, 并记录光谱。

1.4 催化剂活性评价

图 1 为催化剂活性评价的装置简图。催化剂活性评价在高压固定床反应器内 (不锈钢反应管管径 15.0 mm) 进行。首先将催化剂前驱体造粒, 破碎并

过筛 10~20 目, 总用量为 40 mL, 反应管内催化剂床层上下分别充满同目数的石英砂, 在 1.5 MPa 压力下检查装置气密性。检查合格后, 使用 H₂ 交换气体 3 次, 开始进行还原。还原结束后降温至 105℃, 进行 H₂ 充压至 0.8 MPa, 即可开始液体进料。液体进料组成: 质量分数 10% 反应物/无水乙醇, 液时空速 2.0 h⁻¹, 氢油比恒定为 12。反应产物采用 GC-FID (Thermo Scientific TRACE1310) 进行定量分析。



1—单向阀; 2—过滤器; 3—质量流量计; 4—止回阀;
5—三通; 6—压力表

图 1 反应评价装置示意图

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征结果

2.1.1 低温 N₂ 物理吸脱附

催化剂的物理特性如表 1 所示。从表 1 可以看出, 当煅烧温度从 350℃ 提高到 550℃ 时, NZ-0_x 催化剂的比表面积持续减小, 平均孔径不断增大, 孔容变化不大。这表明, 催化剂容易在更高温下形成大孔径、低比表面积结构, 这种结构不利于活性组分在催化剂表面均匀分散, 但对加氢反应的内扩散与传质可能会起到积极作用。另外, Z-0_x 载体的孔结构

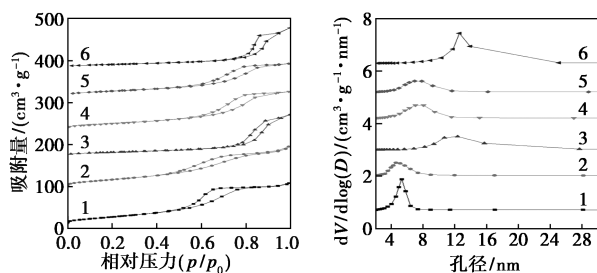
表 1 催化剂的组织性能参数与颗粒尺寸

催化剂	比表面积 ^① / (m ² ·g ⁻¹)	孔容 ^① / (m ³ ·g ⁻¹)	平均孔径 ^① / nm	Ni 颗粒尺寸 ^② / nm	ZrO ₂ 颗粒尺寸 ^② /nm
NZ-01	100.9	0.17	6.61	10.5	11.3
NZ-02	97.7	0.16	6.66	13.0	15.5
NZ-03	42.1	0.15	14.70	16.8	18.4
Z-01	72.6	0.15	8.18	—	—
Z-02	62.2	0.15	8.24	—	13.4
Z-03	38.2	0.14	15.58	—	16.2

注: ①通过 BJH 法计算 N₂ 物理吸脱附等温线的脱附曲线; ②根据 Debye-Scherrer 方程, 采用 Ni (111)、ZrO₂ (111) 衍射峰半高宽计算。

参数表现出同催化剂相似的趋势,且制备出的 NZ-0_x 催化剂比表面积均大于相同焙烧温度的 Z-0_x 载体,这主要是因为热进料共沉淀法制备催化剂时,催化剂的框架结构由类似的纳米级金属颗粒和载体氧化物颗粒组成,金属颗粒有助于构建孔结构,不会堵塞孔道,从而增加比表面积^[19-20]。综上所述 Z-0_x 载体与 NZ-0_x 催化剂的共沉淀制备工艺成熟且稳定。

图 2 是各催化剂及载体的 N₂ 吸附-脱附等温线及孔径分布。由图 2(a) 可知, NZ-0_x 催化剂与 Z-0_x 载体的 N₂ 吸附-脱附等温线表现出具有滞后环的 IV 型等温线,且滞后环类型为 H2(b) 型,证明了其介孔特性。随着煅烧温度的逐渐升高,滞后环表现出靠近高相对压力的趋势,这表明材料孔径在增大;而滞后环的体积随之减小说明孔隙逐渐缩小,这与孔径分布数据相呼应。由图 2(b) 可知,孔径呈单峰分布,且最可几孔径位置分布与平均孔径数据相近,证明了催化剂与载体物理结构的均一有序性。



(a) N₂ 吸附-脱附等温线

(b) 孔径分布

1—NZ-01; 2—NZ-02; 3—NZ-03; 4—Z-01; 5—Z-02; 6—Z-03

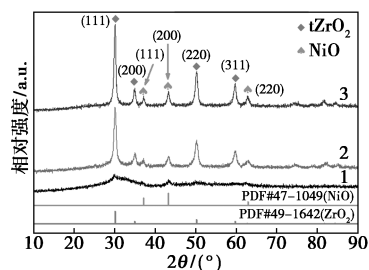
图 2 N₂ 吸附-脱附等温线及孔径分布

2.1.2 XRD 分析

煅烧后 NZ-0_x 催化剂的 XRD 谱图见图 3(a)。从图可知, 2θ = 37.2°、43.3° 和 62.9° 处的衍射峰属于 NiO (PDF #44-1159) 晶相, 分别为 NiO (111)、(200) 和 (220) 晶面的特征衍射峰, 这表明 NiO 颗粒已成功负载于 ZrO₂ 载体表面。还原后的催化剂 XRD 谱图见图 3(b)。从图可知, 2θ = 44.6°、51.5° 和 76.5° 处的衍射峰分别对应 Ni (PDF #04-0850) (111)、(200) 和 (220) 晶面。在所有还原样品的 XRD 结果中均未发现 NiO 的特征衍射峰, 证明 NiO 基本都被还原。随着煅烧温度从 350℃ 升至 550℃, NiO 的特征衍射峰峰形逐渐变尖, 结合表 1 中 NiO 的晶粒尺寸数据变化, 表明随煅烧温度升高, NiO 的晶粒尺寸增大, 这可能是小晶粒 NiO 因为高温烧结在 ZrO₂ 表面或孔隙结构中形成了大晶粒体相 NiO,

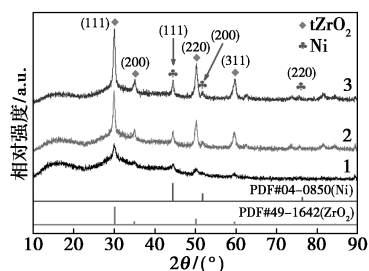
大尺寸晶粒的比表面积明显小于小尺寸晶粒, 不利于反应进行。还原后的 NZ-0_x 催化剂同样符合上述趋势。

如图 3(c) 所示, 纯相 Z-0_x 载体特征衍射峰出现在 2θ = 30.55°、35.40°、50.70° 和 60.35° 处, 分别归属于 ZrO₂ (PDF #49-1642) 的 (111)、(200)、(220) 和 (311) 晶面。Z-01 中各晶面的特征衍射峰形状不突出, 表明 350℃ 煅烧温度不足以令 ZrO₂ 形成稳定的晶体结构; 当煅烧温度提升至 450℃ 时, Z-02 中各晶面特征峰逐渐明显, 表明生成了结晶度较好的四方相 t-ZrO₂。通常情况下, 四方相 t-ZrO₂ 多在高温下形成, 低温时易转变为单斜相。但据文献 [21] 报道, 由于晶体尺寸效应, 当 ZrO₂ 晶体尺寸小于 30 nm, 室温可存在亚稳态的 ZrO₂ 四方相, 而表 1 中显示 ZrO₂ 尺寸皆小于 30 nm, 因此本体系中四方相 ZrO₂ 可稳定存在。且室温下四方相 ZrO₂ 纳米离子可以存在的原因是因为额外产生了更多的氧空



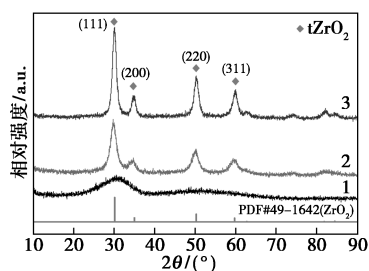
1—NZ-01; 2—NZ-02; 3—NZ-03

(a) 煅烧后



1—NZ-01; 2—NZ-02; 3—NZ-03

(b) 还原后



1—Z-01; 2—Z-02; 3—Z-03

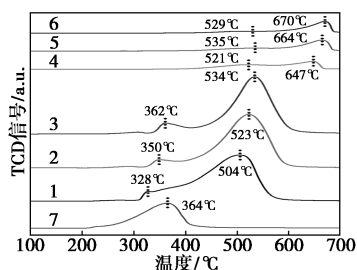
(c) ZrO₂ 载体

图 3 XRD 谱图

位。继续提高煅烧温度至 550℃, t-ZrO₂ 的特征衍射峰峰形变窄且尖, 表明形成的 t-ZrO₂ 结晶度更高, 晶形更饱满。表 1 中给出了计算后的 t-ZrO₂ 晶粒大小, 煅烧温度从低到高, 晶粒尺寸表现出从小增大的趋势(由于焙烧温度 350℃ 下, ZrO₂ 特征衍射峰不突出呈现包峰, 所以不计算晶粒尺寸)。

2.1.3 H₂-TPR 分析

由图 4 可以看出, Z-0_x 载体在高温下(500~700℃)出现小型 H₂ 消耗峰, 表明 ZrO₂ 具有一定的还原性。这主要是因为亚稳态的四方相 ZrO₂ 表面存在氧空位, 而氧空位周围存在部分低配位氧离子, 这种低配位位点在电子结构中产生缺陷, 会与负载的 Ni 金属之间相互作用增强, 并改善催化活性。据文献[22]报道, 通过 DFT 计算纳米粒子 ZrO₂ 表面两个配位的氧离子的形成能远小于三配位与四配位氧离子。因此低配位氧离子具备较高活性, 是较易被还原的氧物种。Z-0_x 载体在 100~700℃ 温度范围内存在两个温度的耗氢峰, 分别是低温 450~600℃ 及高温 600~700℃, 其中低温耗氢峰归属于 ZrO₂ 晶格中的低配位氧离子的还原, 高温还原峰归属于部分 Zr³⁺ 的形成。在实验煅烧温度范围(350~550℃)内, 随着煅烧温度的改变, 不同温度段的耗氢峰面积基本保持不变, 证明实验煅烧温度范围内, 煅烧温度在一定程度上会影响 ZrO₂ 表面的可还原氧物种的分布。结合文献[22]与 XRD 表征结果, ZrO₂ 载体表面较多的氧空位利于活性金属 Ni 的锚定, 在催化剂还原过程中可抑制还原过程中生成的 Ni⁰ 物种的迁移, 提高 Ni 的分散度, 减小还原后的 Ni 晶粒尺寸。



1—NZ-01; 2—NZ-02; 3—NZ-03; 4—Z-01; 5—Z-02;
6—Z-03; 7—NiO

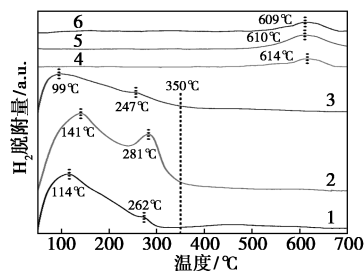
图 4 H₂-TPR 曲线

从图 4 还可以看出, 所有的 NZ-0_x 催化剂都存在两个温度段的耗氢峰, 分别是低温 300~450℃ 及高温 450~600℃。当活性金属在载体表面超过单层分散阈值时, 多余的镍物种就会堆叠形成三维大晶

粒的 NiO, 其还原行为类似于体相镍物种, 所以 NZ-0_x 催化剂的低温耗氢峰归属于类似于体相镍物种的还原; 为验证此推断, 用 H₂ 还原了纯相 NiO, 纯相 NiO 的耗氢峰出现在 364℃ (为对比还原温度, 对图中纯相 NiO 峰强度值进行处理为原始的 0.25 倍), 与 NZ-0_x 催化剂低温峰位置相近(328~362℃), 证明低温峰的确代表大颗粒 NiO 在 H₂ 中产生类似体相镍被还原的过程, 而这部分大颗粒 NiO 还原后形成比表面积较小的大晶粒 Ni⁰。而高温耗氢峰归属于与载体发生强相互作用的镍物种的还原, 这部分 NiO 以高度分散的形式与 ZrO₂ 均匀结合, 从而发生强相互作用, 使得这部分 NiO 的还原温度高于体相 NiO 的还原温度, 而这部分与载体发生强相互作用的 NiO 还原后形成大比表面积的较小晶粒 Ni⁰。在实验煅烧温度范围(350~550℃)内, 随着煅烧温度的升高, 高温耗氢峰峰顶温度向更高温度偏移, 表明镍物种与载体之间的相互作用增强, 但不同还原段耗氢峰面积基本保持不变, 证明煅烧温度对不同镍物种的还原峰占比影响不大, 但对相同镍物种的还原温度有一定影响。结合 N₂ 低温吸脱附与 XRD 结果可知, 随煅烧温度的升高, 还原后催化剂上 Ni、ZrO₂ 颗粒尺寸都呈上升趋势。由此, 对结构具有敏感性的加氢反应而言, 随着可发生反应的活性金属位点数减少, 反应活性受到影响。

2.1.4 H₂-TPD 分析

由图 5 可以看出, 纯 ZrO₂ 载体仅在 610℃ 左右的高温段出现弱 H₂ 脱附峰, 表明 ZrO₂ 在 H₂ 吸附解吸过程中的作用十分有限。因此可以认为在整个催化系统中, H₂ 的主要吸附位点在 Ni 而非 ZrO₂ 上。对于 Ni-ZrO₂ 来说, 所有催化剂均存在两个 H₂ 解吸峰, 分别在温度 110 及 260℃ 左右, 表明 Ni-ZrO₂ 催化剂上存在两种能吸附 H₂ 的活性位点。根据文献[23]报道, 在常温至 300℃ 之间的 H₂ 解吸峰都是吸附在活性金属 Ni 上氢物种的脱附。表明 110℃ 处



1—NZ-01; 2—NZ-02; 3—NZ-03; 4—Z-01; 5—Z-02; 6—Z-03

图 5 H₂-TPD 曲线

H₂ 解吸峰是比表面积大的较小晶粒 Ni⁰ 与 H₂ 发生的弱化学脱附, 而 260℃ 解吸峰是比表面积较小的大晶粒 Ni⁰ 与 H₂ 发生较强化学脱附。根据煅烧温度的不同, H₂ 脱附峰面积随之改变, 呈现出实验煅烧温度范围内, 随煅烧温度的提高, H₂ 脱附峰面积先增后减的趋势, 间接反映出, 当负载量相同时, NZ-0x 催化剂上可发生 H₂ 吸脱附的位点数随煅烧温度的变化也是先增后减的。

2.1.5 催化剂活性评价

通过改变反应温度, 评价 NZ-0x 催化剂对 TAA 催化加氢制备 TMP 的性能, 结果如图 6、图 7 所示。由图 6 可知, 当反应温度从 95℃ 升高 105℃ 时, 转化率有较为显著的升高; 从 105℃ 升高至 115℃ 时, 转化率变化不大。而由图 7 可知, 反应温度对目标产物的选择性基本没有影响。

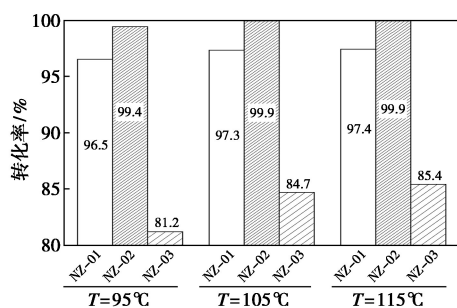


图 6 反应物转化率

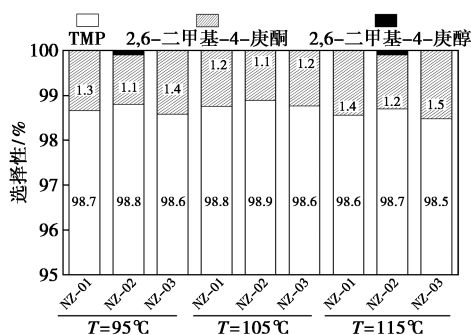


图 7 目标产物选择性

在反应温度 105℃、反应压力 0.8 MPa、液时空速 2.0 h⁻¹、氢油比 12 的反应条件下, 煅烧温度 450℃ 的催化剂对反应物转化率达 99.9%; 煅烧温度 550℃ 转化率最低, 为 84.7%; 煅烧温度 350℃ 转化率适中。说明煅烧温度极大地影响了催化剂对 TAA 的转化。结合表征数据发现, 催化剂比表面积越大, 活性组分金属颗粒越小, 还原温度越低, 对 H₂ 吸附的活性位点越多, 催化剂对反应物的催化活性越高。煅烧温度对目标产物选择性影响不大, 说明活性组分金属晶粒尺寸对产物选择性影响有限。对

煅烧温度 450℃ 的催化剂 NZ-02 进行表征, 进一步研究目标产物选择性。

2.2 催化剂 XPS 表征及选择性探讨

2.2.1 XPS 表征

NZ-02 催化剂的 XPS 谱图见图 8。在图 8(a) 中发现了 Ni 的两种不同化学状态, Ni⁰ 的结合能位于 852.2 eV, 表明 NZ-02 催化剂中 Ni⁰ 处于富电子态, 而电荷富集的原因与载体 ZrO₂ 的部分还原过程中金属/氧化物界面上的电子积累和氧空位的形成密切相关^[18]。此外在 854.7 eV 处的峰归属于以 NiO 形式存在的 Ni²⁺, 但未能在还原后的 NZ-02 催化剂 XRD 谱图中观察到 NiO 相的存在, 可能是由于这部分 NiO 以高度分散的形式与载体 ZrO₂ 结合, 具有室温下稳定四方相 ZrO₂ 的作用。

图 8(b) 表现出以 185.1 eV 与 182.6 eV 为中心的 Zr 3d_{3/2} 与 Zr 3d_{5/2} 特征峰, 都归属于 Zr⁴⁺ 价态, 其次还表现出两个结合能较低的特征峰, 分别为 183.5 eV 与 181.1 eV, 这两部分都归因于 ZrO₂ 的部分还原生成了缺氧相的 ZrO_x (1 < x < 2) 物种^[24]。与此对应的 O 1s 谱图 [图 8(c)] 中位于 529.4 eV 的峰归因于 ZrO₂ 中的 O²⁻, 而 529.4~532.5 eV 之间的可归因于催化剂中 ZrO_{x2} 与 ZrO_{x1} 缺氧相中的氧离子, 结合能的升高间接证明了这部分氧离子周围电荷密度的降低, 而降低的这部分电荷迁移到 Zr 上, 形成了 Zr^{x+} (2 ≤ x ≤ 4) 物种^[25]。

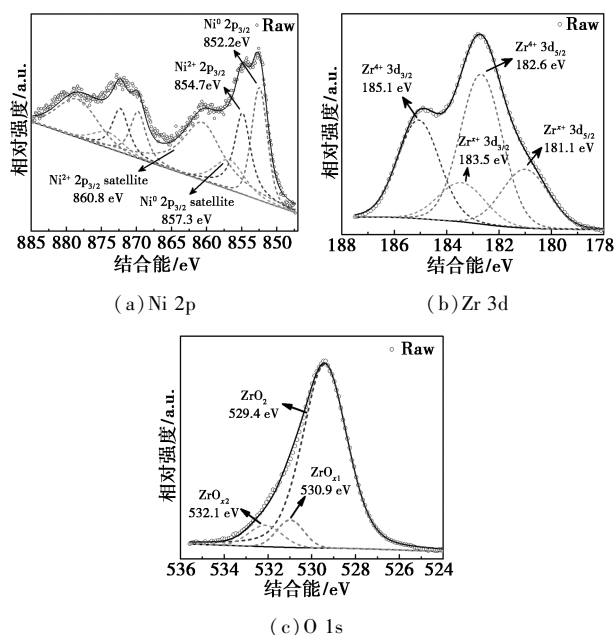


图 8 NZ-02 催化剂的 XPS 谱图

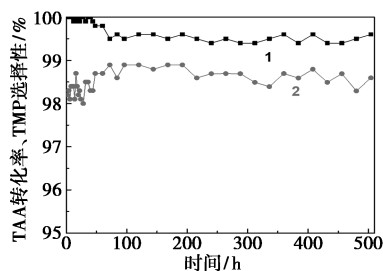
2.2.2 目标产物选择性讨论

由 XPS 表征结果可知, 一方面 NZ-02 上的 Ni

是富电子的, ZrO₂ 上部分被还原的 Zr^{x+} (2 ≤ x ≤ 4), 同样处于富电子状态。结合文献 [18] 报道, 对于 R—C=O 基团发生脱碳或者生成醇反应, 关键在于还原后催化剂上活性金属 Ni 是富电子的还是中性的; 另一方面 NZ-02 还原后产生了更多的氧缺陷, 这部分氧缺陷处于贫电子状态, 缺电子的氧空位能够活化 C=O, 进而与相邻的 Ni⁰ 协同发生加氢反应生成醇^[26]。因此, 由本实验催化剂表征测试结果及催化性能数据可知, 富电子的 Ni 金属与 ZrO₂ 载体上贫电子的氧空位是使 TMP 选择性提高的主要原因。

2.3 催化剂稳定性

NZ-02 长周期运行转化率和选择性见图 9。由图 9 可知, 在超过 500 h 的长周期评价中, 反应物转化率全程稳定在 99.3% 以上, 且在 100 h 后稳定在 99.5% 左右, 产物选择性一直保持在 98% 以上。由此可知, 采用共沉淀制备的 Ni-ZrO₂ 催化剂对 TAA 催化加氢制备 TMP 有着优秀的催化稳定性。



1—反应物转化率; 2—目标产物选择性

图 9 NZ-02 长周期运行转化率和选择性

3 结论

(1) 以非贵金属 Ni 为活性组分, 采用简单的共沉淀法制备了 Ni-ZrO₂ 催化剂, 考察了焙烧温度对催化剂活性的影响。450℃ 制备的 Ni-ZrO₂ 催化剂具有合适的颗粒尺寸、比表面积及孔径, 催化活性最佳。

(2) 考察了反应温度对催化活性的影响。当反应温度在 95~115℃ 变化时, 催化活性先升后趋于稳定, 因此, 最佳反应温度为 105℃。

(3) 催化剂对产物 TMP 的选择性不随焙烧温度及反应温度的改变而发生变化, 始终维持在 98.5% 以上。产物 TMP 高选择性的关键性因素是富电子 Ni 金属与 ZrO₂ 载体上贫电子氧空位的协同效应。

参考文献

- [1] Chai R D, Zhang J. Synergistic effect of hindered amine light stabilizers/ultraviolet absorbers on the polyvinyl chloride/powder nitrile rubber blends during photodegradation [J]. *Polymer Engineering and Science*, 2013, 53(8): 1760-1769.
- [2] Todesco R V, Ergenc N. Additives in plastics applications [J]. *Chimia*, 2002, 56(5): 225-238.
- [3] Gugumus F. New trends in the stabilization of polyolefin fibers [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 1994, 44(3): 273-297.
- [4] Schaller C, Rogez D, Braig A, et al. Hindered amine light stabilizers in pigmented coatings [J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2009, 6(1): 81-88.
- [5] Wang F A, Zhu J Q, Song J C, et al. Synthesis of bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl) maleate [J]. *Molecules*, 2001, 6(6): 528-532.
- [6] Chinellato M A, Agnelli J A, Canevarolo S V, et al. Synthesis and photostabilizing performance of a polymeric HALS based on 1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine and vinyl acetate [J]. *Polimeros*, 2015, 25(6): 575-580.
- [7] Lutz W B, Lazarus S, Meltzer R I. New derivatives of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 1962, 27(5): 1695-1703.
- [8] 刘欣, 胡瑞省, 顾登平, 等. 电化学法合成 2,2,6,6-四甲基-4-哌啶醇 [J]. *精细化工*, 2003, 20(8): 483-485, 495.
- [9] Fan X P, Liu S, Yan X L, et al. A continuous process for the production of 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-ol catalyzed by Cu-Cr/ γ -Al₂O₃ [J]. *Catalysis Communications*, 2010, 11(11): 960-963.
- [10] Ma J C, Liu S, Fan X P, et al. Hydrogenation of 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-one over Cu₃₀Cr₅/basic alumina [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2012, 33(4): 605-609.
- [11] Zhang Z J, Chen X, Wang B W, et al. Continuous synthesis of 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinol over CuCrSr/Al₂O₃: Effect of Sr promoter [J]. *RSC Advances*, 2023, 13(14): 9576-9584.
- [12] 晁哲, 郑金欣, 万克柔, 等. 2,2,6,6-四甲基-4-哌啶酮催化加氢中金属钉尺寸效应 [J]. *工业催化*, 2023, 31(1): 41-46.
- [13] 王多禄, 张泽朋, 陈立功, 等. 哌啶酮催化氢化制备哌啶醇催化剂的研究 [J]. *化学学报*, 1999, 57(2): 176-182.
- [14] 王多禄, 张泽朋, 陈立功, 等. 常压催化氢化合成 2,2,6,6-四甲基-4-哌啶醇的研究 [J]. *化学工业与工程*, 1998, 15(3): 20-24.
- [15] Zhao P, Li B C, Zeng L L, et al. Ru and Ru^{δ+} synergistic catalysis efficiently promotes 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidone hydrogenation for 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinol preparation [J]. *Molecular Catalysis*, 2024, 563: 114239.
- [16] Membrat R, Vasseur A, Moraleta D, et al. Platinum-(phosphinito-phosphinous acid) complexes as bi-talented catalysts for oxidative fragmentation of piperidinols: An entry to primary amines [J]. *RSC Advances*, 2019, 9(65): 37825-37829.

(下转第 234 页)

论如下。

(1) 优选出最佳螯合剂-夹带剂协同药剂体系。对不同类型的螯合剂的萃取效果进行了考察,结合萃取率和毒性分析,从二乙基二硫代氨基甲酸钠、磷酸三丁酯、18-冠醚-6、乙酰丙酮这 4 类螯合剂中,筛选出磷酸三丁酯作为最优的螯合剂。通过对比甲醇、乙醇、水和丙酮四种夹带剂对钴盐的萃取率,发现乙醇作为夹带剂时的萃取效果最好,以此形成磷酸三丁酯-乙醇螯合夹带萃取体系。

(2) 采用多因素分析实验,考察了超临界螯合萃取工艺的温度、压力、静态萃取时间 3 大主要因素对萃取效果的影响。在一定超临界二氧化碳流量下,实现了钴盐的直接萃取,分别获取了最佳萃取温度、压力和静态萃取时间为 60℃、14 MPa、30 min,最高单级萃取率 >95%。

(3) 通过开展反萃实验实现了萃取相中金属钴的有效回收。分别对比了 3 种不同夹带剂作用下的反萃效果,证明了水作为反萃剂的优越性和可行性,单级反萃率可达到 91%。

参考文献

- [1] 丁云集,张深根.废催化剂中铂族金属回收现状与研究进展[J].工程科学学报,2020,42(3):257-269.
- [2] 张孟磊.加氢脱硫废催化剂中钨钼组分的高效分离与回收研究[D].杭州:浙江大学,2021.
- [3] Wu F, Liu X, Qu G. High value-added resource utilization of solid waste: Review of prospects for supercritical CO₂ extraction of valuable metals[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 372: 133813.
- [4] Ruiu A, Bauer-Siebenlist B, Senila M, *et al.* Promising polymer-assisted extraction of palladium from supported catalysts in supercritical carbon dioxide [J]. Journal of CO₂ Utilization, 2020, 41: 101232.
- [5] 史志胜,丁云集,张深根.废加氢催化剂的回收现状与研究进展[J].化工进展,2021,40(10):5302-5312.
- [6] 何如意,栗达,杨昆鹏,等.煤焦油加氢废钨催化剂中回收钨的实验研究[J].现代化工,2020,(11):139-143.
- [7] 刘璞.废钨-钼催化剂中钨的回收方法研究[D].兰州:兰州理工大学,2021.
- [8] 贾文龙,宋硕硕,李长俊,等.超临界 CO₂ 萃取含油污泥研究现状与进展[J].化工进展,2022,41(12):6573-6585.
- [9] Fayaz S M, Abdoli M A, Baghdadi M, *et al.* Extraction of silver from computer printed circuit boards wastes by supercritical fluids: Pre-treatment study[J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2022, 19: 4883-4890.
- [10] Qamar S, Torres Y J M, Parekh H S, *et al.* Extraction of medicinal cannabinoids through supercritical carbon dioxide technologies: A review[J]. Journal of Chromatography B, 2021, 1167: 122581.
- [11] Sinclair L K, Baek D L, Thompson J, *et al.* Rare earth element extraction from pretreated bastnäsite in supercritical carbon dioxide [J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2017, 124: 20-29.
- [12] Yao Y, Farac N F, Azimi G. Supercritical fluid extraction of rare earth elements from nickel metal hydride battery [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(1): 1417-1426.
- [13] Faisal M, Atsuta Y, Daimon H, *et al.* Recovery of precious metals from spent automobile catalytic converters using supercritical carbon dioxide [J]. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 2008, 3(4): 364-367.
- [14] Samsonov M D, Trofimov T I, Kulyako Y M, *et al.* Supercritical fluid extraction of rare earth elements, thorium and uranium from monazite concentrate and phosphogypsum using carbon dioxide containing tributyl phosphate and di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid [J]. Russian Journal of Physical Chemistry B, 2016, 10: 1078-1084. ■
- [17] Prins R, Zhao Y, Sivasankar N, *et al.* Mechanism of C—N bond breaking in hydrodenitrogenation [J]. Journal of Catalysis, 2005, 234(2): 509-512.
- [18] Ni J, Leng W H, Mao J, *et al.* Tuning electron density of metal nickel by support defects in Ni/ZrO₂ for selective hydrogenation of fatty acids to alkanes and alcohols [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 253: 170-178.
- [19] Li S R, Zhang C X, Huang Z Q, *et al.* A Ni@ZrO₂ nanocomposite for ethanol steam reforming enhanced stability via strong metal-oxide interaction [J]. Chemical Communications, 2013, 49(39): 4226-4228.
- [20] Li G H, Hu L J, Hill J M. Comparison of reducibility and stability of alumina-supported Ni catalysts prepared by impregnation and coprecipitation [J]. Applied Catalysis A: General, 2006, 301(1): 16-24.
- [21] Garvie R C. The occurrence of metastable tetragonal zirconia as a crystallite size effect [J]. Journal of Physical Chemistry, 1965, 69(4): 1238-1243.
- [22] Puigdollers A R, Ilias F, Pacchioni G. Structure and properties of zirconia nanoparticles from density functional theory calculations [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(8): 4392-4402.
- [23] Hengne A M, Samal A K, Enakonda L R, *et al.* Ni-Sn-supported ZrO₂ catalysts modified by indium for selective CO₂ hydrogenation to methanol [J]. ACS Omega, 2018, 3(4): 3688-3701.
- [24] Rahman M A, Rout S, Thomas J P, *et al.* Defect-rich dopant-free ZrO₂ nanostructures with superior dilute ferromagnetic semiconductor properties [J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(36): 11896-11906.
- [25] Ganduglia-Pirovano M V, Hofmann A, Sauer J. Oxygen vacancies in transition metal and rare earth oxides: Current state of understanding and remaining challenges [J]. Surface Science Reports, 2007, 62(6): 219-270.
- [26] Zhao L L, Zhao J H, Wu T J, *et al.* Synergistic effect of oxygen vacancies and Ni species on tuning selectivity of Ni/ZrO₂ catalyst for hydrogenation of maleic anhydride into succinic anhydride and γ -butyrolactone [J]. Nanomaterials, 2019, 9(3): 406. ■

(上接第 229 页)