Fe改性 Ni/Al_2O_3 催化剂催化SBS弹性体加氢制SEBS研究

牟 童,郝梦凡,王 震,吴 中,陈 群*,孙中华
(常州大学石油化工学院,江苏 常州 213164)

摘要:通过等体积浸渍法制备了Fe改性 Ni/Al_2O_3 催化剂,并采用X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、氨气程序升温脱附(NH_3-TPD)、X射线光电子能谱(XPS)等表征方法对催化剂物化性质与加氢活性的构效关系进行研究;同时对苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)加氢制备氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(SEBS)进行研究,对影响SBS加氢的工艺条件进行了优化,对加氢后的产品进行了傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、热重(TG)、差示扫描量热仪(DSC)等分析。结果表明,在引入Fe元素对 Ni/Al_2O_3 进行改性后,显著降低了SBS中苯环段的加氢深度,即在Fe负载量5%、温度150℃、压力6 MPa、时间5 h、搅拌转速400 r/min时,丁二烯段加氢度大于99%,苯环段加氢度小于2%;催化剂在经历5次循环使用后,催化活性保持良好;加氢产品SEBS的玻璃化温度显著提升,使用稳定性得到了显著提升。

关键词:SEBS;SBS弹性体;催化加氢;镍/氧化铝
中图分类号:TQ325;TQ426.98 **文献标志码**:A **文章编号**:0253-4320(2026)11-0194-08
DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.11.032

Effect of Fe promoter on hydrogenation of SBS elastomer to SEBS over Ni/Al_2O_3 catalyst

MOU Tong, HAO Meng-fan, WANG Zhen, WU Zhong, CHEN Qun, SUN Zhong-hua*
(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Fe-modified Ni/Al_2O_3 catalysts were synthesized via the equal-volume impregnation method. The structure-activity relationship between the physicochemical properties and hydrogenation performance of the catalysts was investigated using characterization techniques such as XRD, SEM, NH_3-TPD, and XPS. Furthermore, a study was conducted on the hydrogenation of styrene-butadiene-styrene block copolymer (SBS) to produce hydrogenated styrene-butadiene block copolymer (SEBS). The process conditions influencing SBS hydrogenation were optimized, and the hydrogenated products were analyzed by Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), thermogravimetry (TG), and differential scanning calorimetry (DSC). The results indicated that the introduction of Fe as a modifier to Ni/Al_2O_3 significantly reduced the hydrogenation depth of the aromatic segments in SBS. Under the optimized conditions—Fe loading of 5%, temperature of 150℃, pressure of 6 MPa, reaction time of 5 h, and stirring speed of 400 rpm—the hydrogenation degree of the butadiene segment exceeded 99%, while that of the aromatic segments remained below 2%. The catalyst maintained favorable catalytic activity after five cycles of reuse. The glass transition temperature of the hydrogenated SEBS product increased noticeably, and its operational stability was significantly enhanced.

Key words: SEBS; SBS elastomer; catalytic hydrogenation; Ni/Al_2O_3

苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)是性能良好的热塑性弹性体,在日常生产生活中十分常见,因其特有的弹性、舒适性、高摩擦系数而被大量应用于鞋类材料、改性、城建等领域[1-4]。由于SBS链段中不饱和碳碳双键的存在使其在高温和氧化环境下极易被氧化,且极性小、耐油性差,因而其耐老化、耐候性差,在一些高端领域的使用受到了极大的限制。针对SBS耐老化、耐候性差的缺点,可通过选择性催化加氢进行改善[5-9];即通对SBS丁二烯段选择性加氢,保留苯环段,使得氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(SEBS)保留SBS高弹性与热塑性的同时,具有更优异的稳定性、耐温性、耐老化性能,使其广泛应用在包覆材料、包装、密封材料、医疗、润滑油、弹性材料、汽车、粘结剂等多个领域,具有良好的应用前景[10]。催化剂是实现SBS高效加氢制SEBS的关键。到目前为止,有关SBS加氢催化剂的系统研究较为局限,需要进一步找寻高效、廉价、稳定的催化剂。

目前已报道的SBS均相加氢催化剂有二亚胺催化剂、Ziegler-Natta催化剂、贵金属均相催化剂和茂金属催化剂[11]。二亚胺催化剂的原料甲苯磺酰肼价格相对昂贵,限制了工艺的工业化[12];Ziegler-Natta催化剂的烷基助金属催化剂会使金属盐减少,使活性组分失活[13];贵金属均相催化剂对比传统钴

收稿日期:2026-01-14;**修回日期**:2026-08-10
作者简介:牟童(2000-),男,硕士生,研究方向为工业催化,2643774695@qq.com;陈群(1963-),男,本科,研究员,研究方向为聚合物离子交换催化材料的合成及其结构、性能与应用研究,通讯联系人,13906123032@126.com。

镍催化剂活性并没有明显提高[14];茂金属催化剂中钴/正丁基锂体系的加氢活性最好,SBS 的双键能达到 100%的加氢度,但是催化剂在反应后难以分离,在产品中高度残留[15]。非均相催化可以通过过滤和离心等手段对催化剂进行分离和回收,实现催化剂的重复利用,有效的降低了成本[16-19]。因此,非均相催化剂被认为是更理想的聚合物加氢催化剂选择。

Ni/Al_2O_3 非均相催化剂在加氢领域被广泛使用,因其高效的加氢活性和低廉的价格被市场认可,但 SBS 中存在不饱和烯烃双键和苯环,Ni/Al_2O_3 的高加氢活性无法控制反应的深度,往往会出现苯环被大量加氢,因此通过引入 Fe 元素对 Ni/Al_2O_3 催化剂进行改性,并将其用于 SBS 选择性加氢,实现丁二烯段高度加氢的同时,有效抑制苯环段的加氢,$Fe-Ni/Al_2O_3$ 的可控加氢,为 SBS 加氢的快速工业应用提供了基础。

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

环己烷(分析纯),江苏强盛功能化学股份有限公司;氧化铝(99.99%),麦克林化学试剂有限公司;硝酸镍(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;SBS(S/B=3/7),巴陵石化有限公司;四氢呋喃(HPLC),硫代硫酸钠标准滴定液(分析纯),二溴化碘(分析纯),淀粉(分析纯),碘化钾(分析纯),硝酸铁(分析纯),上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

鼓风干燥箱(DHG-9101-2),常州荣华仪器制造有限公司;加氢反应釜(SUS316L C-K-PSA-200ML)、南京正信仪器有限公司分析天平(E204E),梅特勒-托利多公司;马弗炉(JD-4-10P),江东精密仪器有限公司;管式还原炉(QSH-VTF-1200T/1400T/1600T),全硕电炉有限公司;紫外分光光度计(SPECORD210/PLUS),德国耶拿分析仪器股份公司;旋转蒸发仪(SYD-0193),上海昌吉地质仪器有限公司;碱式滴定管,上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2　催化剂制备

1.2.1　催化剂的制备

催化剂采用等体积浸渍法制备。将 Al_2O_3 载体 105℃过夜烘干,冷却后测定其吸水率,计算所需的金属盐用量与去离子水量。称取一定质量的金属盐溶于去离子水中,配置成浸渍溶液。在 80℃水浴及搅拌条件下,将该溶液均匀喷洒于载体上,静置 2 h,105℃干燥。干燥后,样品依次经过马弗炉焙烧和管式炉还原处理,得到催化剂。

1.2.2　催化活性评价

将一定质量的催化剂、SBS 弹性体(S/B 摩尔比=3:7)与溶剂环己烷加入 150 mL 高压反应釜中。密封后,使用氮气置换釜内空气 5 次,然后用氢气置换 3 次去除残留氮气。开启搅拌与加热,升温至目标温度后,调节氢气压力至目标反应压力开始反应。反应结束后,停止加热与搅拌,待反应体系静置冷却至室温后,泄压并取出反应液。反应液经离心分离后,取上层清液进行旋蒸,得到 SEBS 产品。

1.2.3　SBS 双键加氢度测定

采用溴碘法对产品中的双键含量进行滴定分析,操作如下:精确称取约 10 mg SBS 或加氢后 SBS 样品于烧杯中,使用 20 mL 三氯甲烷溶解,随后转移至碘量瓶。加入 3 mL 一溴化碘溶液,盖紧磨口塞并用饱和碘化钾溶液液封,同时设置空白对照。将碘量瓶避光静置反应 1 h 后,依次加入 10 mL 10% KI 溶液与 20 mL 去离子水,充分混匀。使用硫代硫酸钠标准溶液进行滴定,待溶液由深红色变为浅粉色时,加入 1 mL 淀粉指示剂,继续滴定至蓝色恰好消失。记录样品与空白消耗的硫代硫酸钠体积,分别记为 $V_{样}$ 与 $V_{空}$。SBS 加氢前双键含量如式(1)所示。

$$y = (V_{空} - V_{SBS}) \times c(Na_2S_2O_3)/2m \tag{1}$$

式中,V_{SBS} 与 $V_{空}$ 分别代表 SBS 原样与空白样消耗的硫代硫酸钠体积,mL;$c(Na_2S_2O_3)$ 代表硫代硫酸钠标准液浓度,浓度 0.100 0 mol/L;m 为称量的样品质量,mg。

SBS 加氢后双键含量如式(2)所示。

$$y' = (V_{空} - V_{样}) \times c(Na_2S_2O_3)/2m \tag{2}$$

式中,$V_{样}$ 代表 SBS 加氢产品消耗的硫代硫酸钠体积,mL。

产品 SEBS 加氢度如式(3)所示。

$$HD_{C=C} = [(y - y')/y] \times 100\% \tag{3}$$

1.2.4　SBS 苯环加氢度测定

SBS 的苯环加氢度可以通过紫外分光光度计测定,SBS 中苯环的最大吸收波长为 261.5 nm,加氢度计算公式如式(4)所示。

$$HD_S = 1 - c_S/c_{S0} \times 100\% \tag{4}$$

式中,c_{S0} 为初始溶液的苯环浓度,c_S 为反应后溶液的苯环浓度,mL。

1.3　测试与表征

1.3.1　催化剂表征

采用 X 射线衍射仪对催化剂的晶相结构进行

表征,测试条件:CuKα 辐射,管电压 40 kV,管电流 100 mA,扫描范围 10~80°,扫描速率 12°/min。采用场发射扫描电子显微镜(SUPRA-55)观测其微观形貌,测试条件:加速电压 5.0 kV,放大倍数 0.5 万~5 万倍。催化剂的比表面积与孔结构由全自动物理吸附仪(ASAP 2460)测定,测试条件:介质为 N_2,样品 150℃脱气 2 h。采用程序升温化学吸附分析仪(AutoChem Ⅱ 2920)探究其表面化学性质,测试条件:样品在 Ar 气流中以 10℃/min 升至 300℃预处理,降温至 50℃后切换为 10% H_2/Ar(或 NH_3/Ar、CO_2/Ar)混合气吸附 1 h,然后切换回 Ar 吹扫 1 h,在 Ar 气氛中以 10℃/min 程序升温至 700℃进行脱附分析。采用 X 射线光电子能谱仪(Thermo Scientific K-Alpha)分析催化剂表面元素的化学态。

1.3.2 产品性能表征

采用傅里叶变换红外光谱仪(Thermo Fisher Nicolet iS50)对产品的化学结构进行表征。采用差示扫描量热仪(Perkin Elmer Pyris 1)研究产品玻璃化转变温度,测试条件:在 N_2 气氛下,以 10℃/min 从-100℃升温至 100℃,恒温 3 min 消除热历史;以相同速率降温至-100℃,再以 10℃/min 二次升温至 100℃完成测试。采用热重分析仪评估产品热稳定性:在 N_2 气氛中,以 10℃/min 的升温速率将约 5~10 mg 的样品从室温加热至 700℃。

2 结果与讨论

2.1 引入 Fe 元素对催化剂性能的影响

2.1.1 BET 表征

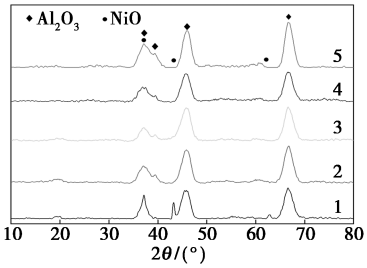
对 N_2 程序升温吸脱附(BET)数据的分析表明,Fe 含量的增加显著改变催化剂的结构。如表 1 所示,催化剂的比表面积、孔容及孔径均随 Fe 负载量的提高呈现下降趋势。过高的 Fe 负载量可能导致活性组分分散度下降,使得部分金属颗粒发生团聚;这些增大的金属或金属氧化物颗粒可能堵塞载体孔道,导致比表面积和孔隙结构衰减。

表 1 不同 Fe 含量的催化剂的 BET 表征

催化剂	比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	孔容/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	孔径/nm
12% Ni-Al_2O_3	264.32	0.62	8.90
2% Fe-12% Ni-Al_2O_3	243.37	0.53	8.42
3% Fe-12% Ni-Al_2O_3	217.24	0.50	8.28
5% Fe-12% Ni-Al_2O_3	214.41	0.46	8.03
6% Fe-12% Ni-Al_2O_3	202.67	0.42	7.96

2.1.2 XRD 表征

图 1 为制备的催化剂的 X 射线衍射仪(XRD)谱图。12% Ni-Al_2O_3 催化剂在 43.3、62.9°观察到了归属于 NiO 的特征衍射峰[20]。改性催化剂的 XRD 图谱中 43.3、62.9°归属于 NiO 的特征衍射峰消失,37.2°归属于 NiO 特征峰和 Al_2O_3 特征峰的混合峰明显宽化,表明 Fe 元素的引入抑制 NiO 在载体中的结晶;未检测到 Fe 物种的特征衍射峰,表明其未在载体中形成结晶。

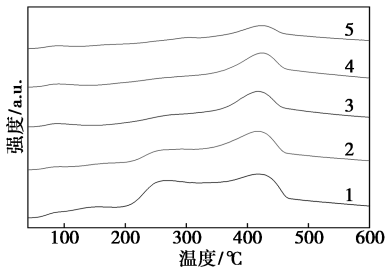


1—12% Ni-Al_2O_3;2—2% Fe-12% Ni-Al_2O_3;
3—3% Fe-12% Ni-Al_2O_3;4—5% Fe-12% Ni-Al_2O_3;
5—6% Fe-12% Ni-Al_2O_3

图 1 催化剂 XRD 谱图

2.1.3 CO_2-TPD 表征

图 2 为催化剂的 CO_2 程序升温脱附(CO-TPD)表征结果。由图 2 可知,催化剂在 145、263℃和 426℃处出现 CO_2 脱附峰,分别对应于表面的弱、中、强碱性位点。与改性前相比,Fe 的引入使得弱碱性与中强碱性位点的数量明显降低,随着 Fe 负载量的提高,这一趋势更加明显,适中的碱性位点有利于减少加氢过程中断链副反应的发生[21]。



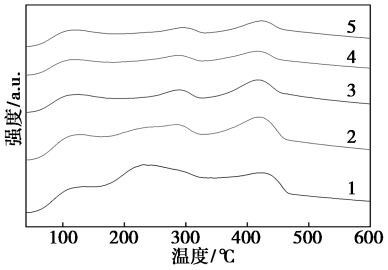
1—12% Ni-Al_2O_3;2—2% Fe-12% Ni-Al_2O_3;
3—3% Fe-12% Ni-Al_2O_3;4—5% Fe-12% Ni-Al_2O_3;
5—6% Fe-12% Ni-Al_2O_3

图 2 CO_2-TPD 表征图

2.1.4 NH_3-TPD 表征

图 3 为催化剂 NH_3-TPD 表征结果。由图 3 可知,催化剂在 124、234℃和 427℃出现的脱附峰,分别归属于表面的弱、中、强酸性位点。Fe 改性后,催

化剂的酸性位点数量呈现降低趋势,随着 Fe 负载量的提高,其数量进一步下降。适量酸性位点的存在,通过与金属活性中心的协同作用,优化了反应物的吸附与活化过程,不仅提升了整体加氢效率,还能有效抑制苯环段加氢副反应的发生[22]。

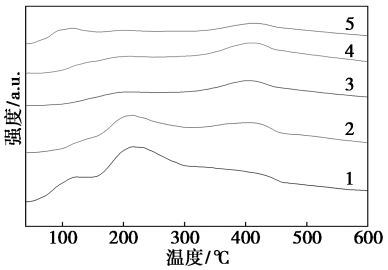


1—12% $Ni-Al_2O_3$;2—2% Fe-12% $Ni-Al_2O_3$;
3—3% Fe-12% $Ni-Al_2O_3$;4—5% Fe-12% $Ni-Al_2O_3$;
5—6% Fe-12% $Ni-Al_2O_3$

图 3　NH_3-TPD 表征图

2.1.5　H_2-TPD 表征

图 4 为催化剂 H_2-TPD 表征结果。由图 4 可以看出,12% $Ni-Al_2O_3$ 催化剂具有较强的氢气吸附能力,说明其表面存在大量可用于活化解离 H_2 的活性位点,这是决定其催化加氢性能的关键因素[23]。引入 Fe 元素在一定程度上抑制了催化剂对氢气的吸附,随着 Fe 负载量的提高,这种抑制作用也相应增强,导致催化剂对氢气的吸附能力逐渐减弱,表明活性位点的性质与数量发生了改变,并最终导致其催化活性变化。适宜的活性位点实现了对 SBS 的选择性催化,在显著提高丁二烯段加氢效率的同时,有效抑制了苯环段的加氢副反应。

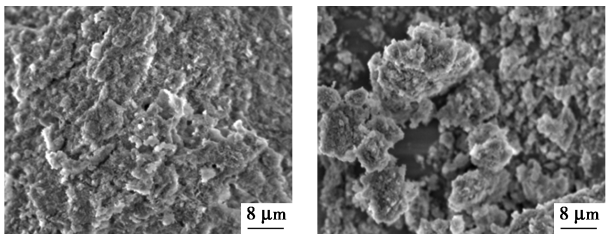


1—12% $Ni-Al_2O_3$;2—2% Fe-12% $Ni-Al_2O_3$;
3—3% Fe-12% $Ni-Al_2O_3$;4—5% Fe-12% $Ni-Al_2O_3$;
5—6% Fe-12% $Ni-Al_2O_3$

图 4　H_2-TPD 表征图

2.1.6　SEM 表征

使用 SEM 对催化剂进行了表征,分别选取了 12% Ni/Al_2O_3 催化剂、5% Fe-12% Ni/Al_2O_3 催化剂的 SEM 照片,由微观形貌图(图 5)可见,NiO 颗粒呈现规整的球形形貌,并在 Al_2O_3 载体表面实现了均匀分散,仅在部分区域可见少量团聚现象。

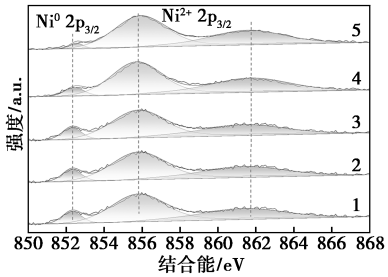


(a)12% Ni/Al_2O_3 催化剂　(b)5% Fe-12% Ni/Al_2O_3 催化剂

图 5　SEM 图

2.1.7　XPS 表征

还原后催化剂的 X 射线光电子能谱(XPS)谱图如图 6 所示。Ni $2p_{3/2}$ 的特征峰主要出现在 852.3 eV 和 855.9 eV 附近,并在 861.9 eV 处观测到对应的震激卫星峰。根据文献报道,结合能为 852 eV 附近的 Ni $2p_{3/2}$ 峰归属为金属态 Ni(Ni^0),而位于 856 eV 附近的峰则对应于与氧化铝载体发生强相互作用的 Ni^{2+} 物种[24]。结合图 6 的分析结果可知,还原后催化剂表面同时存在 Ni^0 和 Ni^{2+} 物种。随着 Fe 负载量的增加,表面 Ni^0 的含量逐渐降低,表明 Fe 元素的引入对 Ni 的还原过程产生了抑制作用。

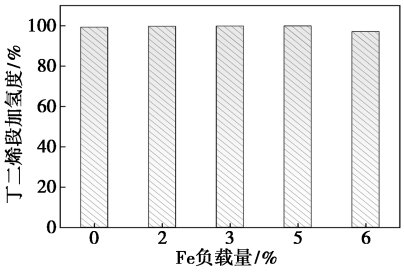


1—12% $Ni-Al_2O_3$;2—2% Fe-12% $Ni-Al_2O_3$;
3—3% Fe-12% $Ni-Al_2O_3$;4—5% Fe-12% $Ni-Al_2O_3$;
5—6% Fe-12% $Ni-Al_2O_3$

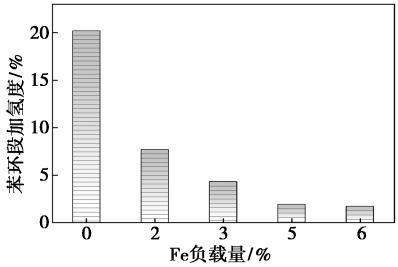
图 6　催化剂的 XPS 谱图

2.1.8　催化剂性能评价

在催化剂用量 10%、反应温度 160℃、反应压力 6 MPa、反应时间 5 h、反应转速 400 r/min 的条件下,对催化剂进行性能评价,结果如图 7 所示。



(a)丁二烯段加氢度



(b)苯环段加氢度

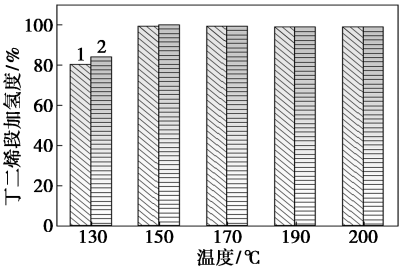
图 7　Fe 负载量对丁二烯段加氢度和苯环段加氢度的影响

从图 7 中可以看出,在引入 Fe 元素对催化剂进行改性后,苯环段加氢度明显降低。随着 Fe 负载量的增加,催化剂的酸性位点减少,Ni 的还原被抑制,导致催化剂整体加氢活性下降,因此 SBS 中苯环段的加氢度呈现持续下降趋势。当 Fe 负载量达到 5%时,丁二烯段的加氢度超过 99%,且苯环段加氢度低于 2%。再继续提升 Fe 负载量,丁二烯段加氢度出现下降,低于 99%。因此,选择最优 Fe 负载量为 5%。

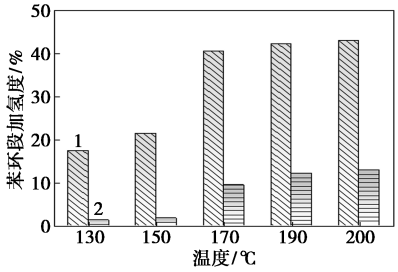
2.2　SBS 部分加氢反应工艺条件优化

2.2.1　反应温度对 SBS 加氢度的影响

反应温度是调控加氢反应的关键,升高温度能提升催化剂活性与反应转化率,但也会加剧副反应,导致反应选择性下降。在反应压力 6 MPa、反应时间 5 h、反应转速 400 r/min 的条件下,改变反应温度,考察反应温度对 SBS 加氢度的影响,结果如图 8 所示。



(a)丁二烯段加氢度



(b)苯环段加氢度

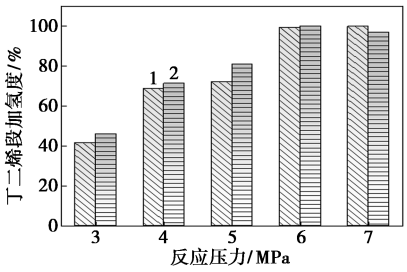
1—12% $Ni-Al_2O_3$;2—5% $Fe-12\%\ Ni-Al_2O_3$

图 8　反应温度对丁二烯段加氢度和苯环段加氢度的影响

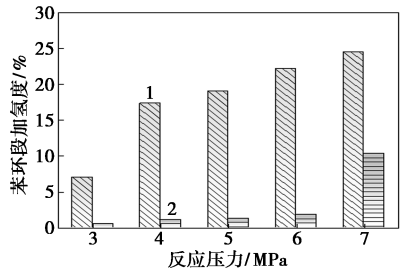
从图 8 中可以看出,反应温度从 130℃增加到 200℃时,12% $Ni-Al_2O_3$ 催化剂显著提升了 SBS 弹性体的加氢度,当反应温度达到 150℃时,SBS 丁二烯段加氢度即可大于 99%,但苯环段加氢度大于 15%。引入 Fe 元素改性催化剂后,在维持丁二烯段高加氢度的同时,显著抑制了苯环段加氢副反应,在反应温度为 150℃时,丁二烯段加氢度大于 99%,苯环段加氢度低于 2%;继续升温,苯环段加氢这一副反应的程度将显著提高,导致反应选择性下降。因此,选择最优反应温度为 150℃。

2.2.2　反应压力对 SBS 加氢度的影响

反应压力对加氢反应影响显著,提高压力有利于加快反应速率并提升平衡转化率,但过高的压力会增加设备能耗与安全风险。考察反应压力对 SBS 加氢度的影响,结果如图 9 所示。



(a)丁二烯段加氢度



(b)苯环段加氢度

1—12% $Ni-Al_2O_3$;2—5% $Fe-12\%\ Ni-Al_2O_3$

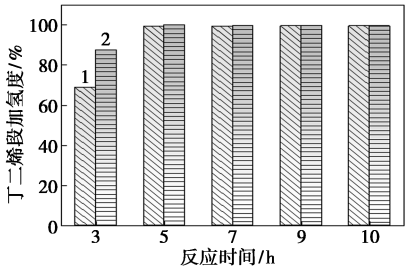
图 9　反应压力对丁二烯段加氢度和苯环段加氢度的影响

从图 9 中可以看出,体系压力的升高强化了氢气在反应介质中的溶解与传输,使得 SBS 分子链、氢气与催化剂活性位点之间的接触效率显著提升,进而提高了整体反应速率。采用 12% $Ni-Al_2O_3$ 催化剂,在反应压力达到 6 MPa 时,SBS 丁二烯段加氢度大于 99%,但苯环段加氢度大于 20%。引入 Fe 元素改性催化剂后,在维持丁二烯段高加氢度的同时,显著抑制了苯环段加氢副反应,在反应压力为 6 MPa 时,SBS 丁二烯段加氢度大于 99%,苯环加氢度低于 2%;继续提高反应压力,催化剂表面吸附活

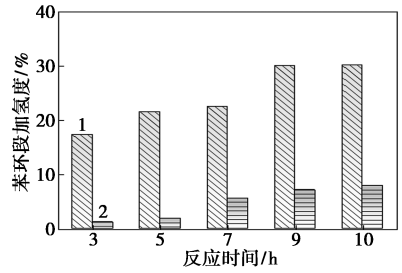
化的氢气增加,导致苯环段加氢副反应程度随之上升,SBS 加氢选择性下降。因此,选择最优反应压力为 6 MPa。

2.2.3　反应时间对 SBS 加氢度的影响

反应时间对加氢反应至关重要,延长时间有助于提高转化深度,但反应时间过长会加剧副反应,从而降低收率与选择性。考察反应时间对 SBS 加氢度的影响,结果如图 10 所示。



(a)丁二烯段加氢度



(b)苯环段加氢度

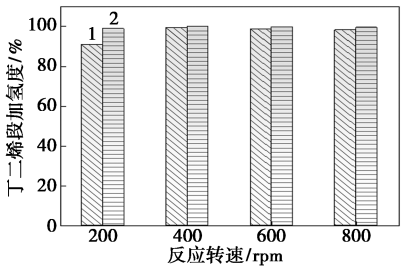
1—12% $Ni-Al_2O_3$;2—5% $Fe-12\%\ Ni-Al_2O_3$

图 10　反应时间对丁二烯段加氢度和苯环段加氢度的影响

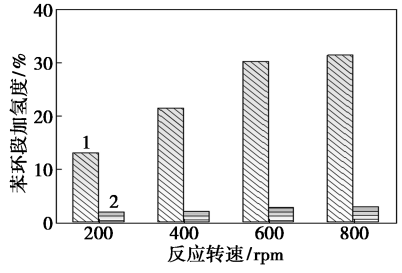
从图 10 中可以看出,在反应初期,体系内反应物浓度高,催化剂活性中心充足,SBS 加氢度随反应时间迅速增加;当 SBS 加氢度达到较高水平后,反应转为扩散控制,由于聚合物链中剩余未加氢双键多位于立体位阻较高或链段运动受限的区域,其向催化剂活性位点的传质效率显著降低,加氢反应速率显著下降。采用 12% $Ni-Al_2O_3$ 催化剂,当反应时间达到 5 h 后,SBS 丁二烯段加氢度大于 99%,但苯环段加氢度大于 20%。引入 Fe 元素改性催化剂后,在维持丁二烯段高加氢度的同时,显著抑制了苯环段加氢副反应,在反应时间为 5 h 时,SBS 丁二烯段加氢度大于 99%,苯环加氢度低于 2%;继续延长反应时间,随着原料 SBS 浓度降低,产物 SEBS 浓度提高,SBS 苯环段加氢副反应程度提高,SBS 加氢选择性下降,且过长的反应时间会导致成本的提高。因此,选择最优反应时间为 5 h。

2.2.4　反应转速对 SBS 加氢度的影响

通过调节反应转速可以影响传质效率调控加氢过程,提高转速可强化气液固三相接触,加快氢气向催化剂表面扩散,从而提升表观反应速率;但过高的转速会增加能耗,对搅拌系统提出更高要求,而转速不足则可能导致扩散控制,限制整体反应效率。考察反应转速对 SBS 加氢度的影响,结果如图 11 所示。



(a)丁二烯段加氢度



(b)苯环段加氢度

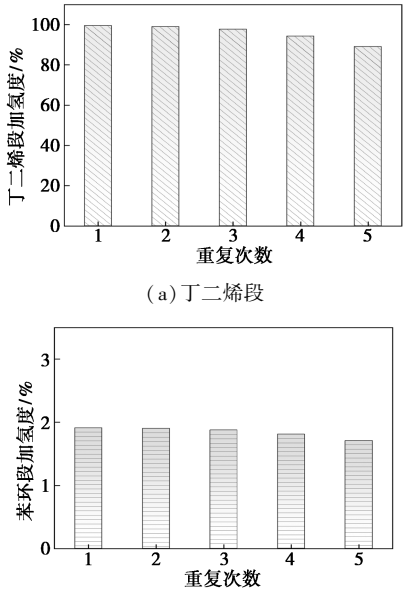
1—12% $Ni-Al_2O_3$;2—5% $Fe-12\%\ Ni-Al_2O_3$

图 11　反应转速对丁二烯段加氢度和苯环段加氢度的影响

从图 11 中可以看出,当搅拌速度偏低时,反应体系中的外扩散阻力增大,导致氢气及聚合物分子向催化剂表面的传质过程受限,从而制约了整体加氢反应速率。采用 12% $Ni-Al_2O_3$ 催化剂,当反应转速达到 400 r/min 时,SBS 丁二烯段加氢度大于 99%,但苯环段加氢度大于 20%。引入 Fe 元素改性催化剂后,在维持丁二烯段高加氢度的同时,显著抑制了苯环段加氢副反应,在反应转速为 400 r/min 时,SBS 丁二烯段加氢度大于 99%,苯环加氢度低于 2%;继续提高反应转速,加氢度变化不大,说明 400 r/min 的反应转速已经满足 SBS 加氢制备 SEBS。因此,选择最优反应转速为 400 r/min。

2.3　催化剂稳定性实验

在反应温度 150℃、反应压力 6 MPa、反应时间 5 h、反应转速 400 r/min 的条件下对 5% $Fe-12Ni-Al_2O_3$ 催化剂进行寿命考察,结果如图 12 所示。



(a)丁二烯段

(b)苯环段

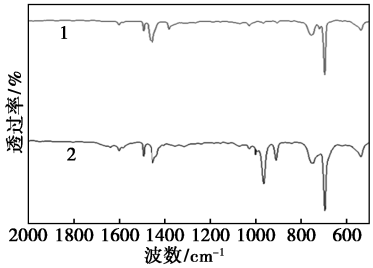
图 12　催化剂稳定性实验结果

从图中可以看出,催化剂重复 5 次后 SBS 丁二烯段加氢度仍在 90%以上,随着重复次数的增加,因催化剂存在损耗,后续加氢度出现下降。

2.4　SEBS 产物性能分析

2.4.1　产物 FT-IR 分析

图 13 对比了原料 SBS 与产物 SEBS 的红外光谱。在 700 cm^{-1}处观察到的苯环特征吸收峰在加氢前后未发生明显变化,同时,在 820~900 cm^{-1}范围内也未出现环己基的特征吸收带,表明聚苯乙烯链段中的苯环结构在加氢过程中得以保留。原料 SBS 中位于 970 cm^{-1}(对应 1,4-丁二烯结构)与 910 cm^{-1}(对应 1,2-丁二烯结构)处的特征吸收峰在产物谱图中消失,说明聚丁二烯链段中的双键被加氢[25]。红外光谱结果进一步表明 $Fe-Ni/Al_2O_3$ 催化剂能够高效、高选择性地催化 SBS 弹性体的加氢反应。

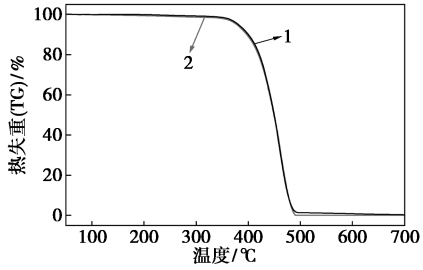


1—SEBS;2—SBS

图 13　SBS 弹性体和产品 SEBS 红外对比图

2.4.2　产物 TG 分析

图 14 为 SBS 弹性体和产品 SEBS 的 TG 曲线图。从图可以看出 SBS 和 SEBS 的热分解主要分为 3 个阶段:第 1 阶段在 100~300℃,主要为吸附水的挥发,失重量约为 2%;第 2 阶段在 310~500℃,主要为高分子聚合物的断链以及分解为低分子聚合物和挥发性物质,失重量约为 97%;第 3 阶段,温度超过 500℃时,低分子聚合物进一步热解直至完全热解。

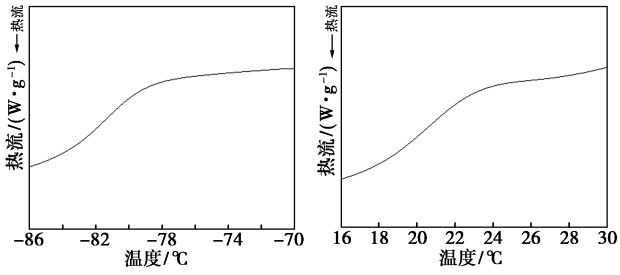


1—SBS;2—SEBS

图 14　SBS 弹性体和产品 SEBS 的 TG 曲线图

2.4.3　产物 DSC 分析

采用差示扫描量热法(DSC)对材料的结晶行为及玻璃化转变温度(T_g)进行表征,结果如表 2 所示。结合图 15 和表 2 可知 SBS 的 T_g 为-81.3℃;对 SBS 丁二烯段加氢后,SEBS 的 T_g 为 19.8℃。氢化后,SEBS 的 T_g 相较 SBS 出现上升,这是由于 SBS 分子链中的碳碳双键经氢化作用转化为碳碳单键,形成了结构规整的亚甲基链段[26]。这种结构变化促使分子链更易于有序排列并形成结晶,从而导致其玻璃化转变温度升高。



(a)SBS　　(b)SEBS

图 15　SBS 弹性体和产品 SEBS 的 DSC 曲线图

表 2　SBS 及 SEBS 的热性能参数

样品	SBS	SEBS
T_g/℃	-81.3	19.8

3　结论

(1)以氧化铝为载体,引入 Fe 助剂制备负载型 Ni 基催化剂,并将其应用于 SBS 选择性加氢反应。

研究发现,Fe 助剂的加入能显著提升催化选择性。通过对不同 Fe 含量的催化剂进行表征和性能测试,确定当 Fe 含量为 5%时,催化剂表现出最佳的加氢效果。

(2)采用等体积浸渍法制备催化剂,并考察了催化剂活性。在优化的温和反应条件下,该催化剂对 SBS 中 C═C 双键的加氢程度超过 99%,对苯环结构的加氢程度被抑制在 2%以下。

(3)对 SBS 选择性加氢工艺条件进行了系统优化。在确定的优化条件下,催化剂在实现 C═C 键高效加氢的同时,对苯环加氢表现出强烈的抑制作用,产物选择性高。相较于常用的贵金属催化剂,本研究开发的 Ni-Fe 基催化剂成本大幅降低,在保持高选择性的同时具备优良的催化活性,更适合用于 SEBS 的规模化工业生产。

参考文献

[1] Zhang P,Zhang H,Wang S,*et al*.Effect of support morphology on the activity and reusability of Pd/SiO_2 for NBR hydrogenation[J].Journal of Materials Science,2020,55:12876-12883.

[2] Zhu J,Birgisson B,Kringos N.Polymer modification of bitumen:Advances and challenges[J].European Polymer Journal,2014,54:18-38.

[3] 葛冰青,阴义轩,王亚溪,等.溶剂对丁腈橡胶溶解、尺寸、结构和催化加氢的影响研究[J].化工学报,2021,72:543-554.

[4] Sun H,Yang J,Zhang H,*et al*.Hierarchical flower-like $NiCu/SiO_2$ bimetallic catalysts with enhanced catalytic activity and stability for petroleum resin hydrogenation[J].Industrial & Engineering Chemistry Research,2021,60:5432-5442.

[5] 李静静,邵磊山.苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物极性化研究进展[J].弹性体,2021,31:73-77.

[6] Han K Y,Cao G P,Zuo H R,*et al*.Hydrogenation of commercial polystyrene on Pd/TiO_2 monolithic ceramic foam catalysts:Catalytic performance and enhanced internal mass transfer[J].Reaction Kinetics,Mechanisms and Catalysis,2014,114:501-517.

[7] Wang H,Rempel G L.Aqueous-phase catalytic hydrogenation of unsaturated polymers[J].Catalysis Today,2015,247:117-123.

[8] 阴义轩,成婷婷,鲍晓军,等.丁腈橡胶非均相加氢催化剂失活原因及再生性能研究[J].化工学报,2019,70:2528-2539.

[9] Wang S,Ge B,Yin Y,*et al*.Solvent effect in heterogeneous catalytic selective hydrogenation of nitrile butadiene rubber:Relationship between reaction activity and solvents with density functional theory analysis[J].ChemCatChem,2019,12:663-672.

[10] 张博文,刘喜军,付祥明,等.SEBS 弹性体增韧改性 PE-HD/PS 共混物及其相容性研究[J].中国塑料,2018,32:34-40,68.

[11] Yan J Y,Cao G P.Advances in the catalytic hydrogenation and properties of unsaturated polymers[J].Macromolecules,2023,56:3774-3808.

[12] Mango L A,Lenz R W.Hydrogenation of unsaturated polymers with diimide[J].Die Makromolekulare Chemie,2003,163:13-36.

[13] González-Aguirre P,Medina-Torres L,Schrauwen C,*et al*.Morphology and rheological behavior of maltene-polymer blends. Ⅰ.Effect of partial hydrogenation of poly(styrene-block-butadiene-block-styrene-block)-type copolymers[J].Journal of Applied Polymer Science,2009,112:1330-1344.

[14] Moreau W M,Weiss K.Charge transfer properties of dl-thioctic acid and other disulphides[J].Nature,1965,208:1203.

[15] Yang W S,Hsieh H C,Tsiang R C.Efficiencies of various metallocene/reducing agent catalyst systems in the hydrogenation of polystyrene-b-polybutadiene-b-polystyrene block copolymers[J].Journal of Applied Polymer Science,1999,72:1807-1815.

[16] Chang J R,Huang S M.Pd/Al_2O_3 catalysts for selective hydrogenation of polystyrene-block-polybutadiene-block-polystyrene thermoplastic elastomers[J].Industrial & Engineering Chemistry Research,1998,37:1220-1227.

[17] Hucul D A,Hahn S F.Process for hydrogenating aromatic polymers:US 5654253[P].1997-08-05.

[18] Yang J X,Pan L,Ma Z,*et al*.Syntheses and properties of ABA,CBA,and CBC triblock copolymers based thermoplastic elastomers with glassy (A),elastomeric (B),and crystalline (C) blocks[J].Journal of Macromolecular Science,Part A,2019,56:225-233.

[19] Hahn S F.An improved method for the diimide hydrogenation of butadiene and isoprene containing polymers[J].Journal of Polymer Science Part A:Polymer Chemistry,2003,30:397-408.

[20] Wang Z B,Ma H D,Li Y J,*et al*.Unraveling the role of Fe in Ni-based ordered mesoporous alumina catalysts for efficient toluene steam reforming[J].Chemical Engineering Science,2026,320:PartA.

[21] Abdulkareem-Alsultan G,Asikin-Mijan N,Mustafa-Alsultan G,*et al*.Efficient deoxygenation of waste cooking oil over Co_3O_4-La_2O_3-doped activated carbon for the production of diesel-like fuel[J].RSC Advances,2020,10:4996-5009.

[22] Iliopoulou E F,Antonakou E V,Karakoulia S A,*et al*.Catalytic conversion of biomass pyrolysis products by mesoporous materials:Effect of steam stability and acidity of Al-MCM-41 catalysts[J].Chemical Engineering Journal,2007,134:51-57.

[23] Dan M,Mihet M,Borodi G,*et al*.Combined steam and dry reforming of methane for syngas production from biogas using bimodal pore catalysts[J].Catalysis Today,2021,366:87-96.

[24] Li B,Luo Y,Li B,*et al*.Catalytic performance of iron-promoted nickel-based ordered mesoporous alumina FeNiAl catalysts in dry reforming of methane[J].Fuel Processing Technology,2019,193:348-360.

[25] 田迎军,任瑞波,汲平,等.基于红外光谱的 SBS 掺量高精度估算研究[J].山东建筑大学学报,2020,35:39-45.

[26] 王雅婷.氢化丁苯橡胶的制备及性能研究[D].北京:北京化工大学,2023.■