

滴加顺序对制备酯加氢催化剂 Cu-Zn-Al-Ba 的影响

蒋尊标 范明明* 张萍波* 江 彪

(江南大学化学与材料工程学院, 食品胶体与生物技术教育部重点实验室, 无锡 214122)

摘要: 采用共沉淀法以不同的滴加混合顺序制备了新型高效无铬 Cu-Zn-Al-Ba 催化剂, 通过 XRD、SEM、BET、H₂-TPR 和 TG 等表征方式进行了分析, 对其前驱体、焙烧后和还原后催化剂物相进行分析研究, 探究了相同条件下不同滴加混合顺序对催化剂结构与催化性能的影响, 同时考察了催化剂对 C12~C18 脂肪酸甲酯加氢制醇的催化性能以及重复利用性。结果表明, 以混合盐溶液滴加沉淀剂所制备的无铬 Cu-Zn-Al-Ba 催化剂 R-cat 具有较好的酯加氢催化活性和稳定性。在 230 °C, 3MPa 氢压的反应条件下, R-cat 催化 C12~C18 脂肪酸甲酯加氢制醇的收率和选择性都高于 90%, 催化剂重复利用 5 次, 仍保持较高的催化活性。

关键词: Cu-Zn-Al-Ba 催化剂; 滴加顺序; 加氢; 脂肪醇; 硬脂酸甲酯

中图分类号: TQ426.6

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2016)06-1047-08

DOI: 10.11862/CJIC.2016.120

Effect of Dropping Sequence on the Preparation of Cu-Zn-Al-Ba Catalyst for Hydrogenation of Fatty Acid Esters

JIANG Zun-Biao FAN Ming-Ming* ZHANG Ping-Bo* JIANG Biao

(School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Key Laboratory of Food Colloids and Biotechnology, Ministry of Education, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

Abstract: Novel highly efficient chromium free Cu-Zn-Al-Ba catalysts were prepared by adjusting dropping sequence in the process of co-precipitation, and characterized by XRD, SEM, BET, H₂-TPR and TG. The effect of different dropping sequence on the structure and catalytic activities of the catalysts at the same conditions was studied by analyzing catalyst precursors, the roasting intermediates and the reduction products. The catalytic activity and reusability of the catalysts were investigated by the hydrogenation of C12~C18 fatty acid methyl esters for fatty alcohols synthesis. The results demonstrated that the chromium free Cu-Zn-Al-Ba catalysts prepared by adding mixed salt solution to precipitation agent showed good catalytic performance in the hydrogenation reactions. The yields and selectivities of the fatty alcohols were found to be more than 90% under 3MPa H₂ pressure at reaction temperature 230 °C. The catalysts could maintain high catalytic activity when reused for 5 times.

Keywords: Cu-Zn-Al-Ba catalyst; dropping sequence; hydrogenation; fatty alcohol; methyl octadecanoate

脂肪醇(fatty alcohol),是指具有 8~22 碳原子链的脂肪族醇类,其分子结构中含有羟基,通式为 R-OH^[1]。根据碳原子数的多少可分为低碳、中碳和高碳脂肪醇^[2]。当脂肪醇的 R 为 C12~C18 时,其具有较好

的生物降解性、复配性、延展性和润滑性等优点,同时此类脂肪醇还具有既亲水又亲油的特性,即分子中有疏水基,如碳链,又有亲水基,如羟基,是生产表面活性剂、增塑剂、润滑剂、乳化剂等一系列精细化

收稿日期:2016-01-19。收修改稿日期:2016-03-31。

江苏省重点研发计划(产业前瞻与共性关键技术)(No. BE2015204)资助项目。

*通信联系人。E-mail: fanmm2000@126.com; pingbozhang@126.com

工产品的重要原料^[3]。脂肪醇的用途十分广泛,在化学研究、日用化工、纺织、印染、医药、化妆品各个领域均被广泛应用^[4]。工业上天然脂肪醇的生产工艺路线是以天然脂肪酸或脂肪酸甲酯作原料,利用 Cu 系催化剂进行加氢而制得^[5]。Cu-Cr 催化剂是一种传统的、具有较高催化活性的金属催化剂,可以将酯加氢的压力从 20~25 MPa 降至 5~10 MPa,所得的高级脂肪醇的收率可达 80% 以上^[6]。但由于在制备过程中有大量的 Cr⁶⁺流入废水中,造成严重的环境污染,不符合绿色化学的要求,因此近年来研究者开展了无铬 Cu 系催化剂的研究^[7]。Huang 等^[8]利用 Cu/Zn 催化剂,在 240 °C 和 21 MPa 氢压下,催化月桂酸甲酯加氢制得月桂醇,收率达 90% 以上。袁鹏等^[9]研究了 Cu-Zn/Al₂O₃ 催化剂,脂肪酸甲酯在 240 °C 和 10 MPa 氢压的相对温和条件下反应 6 h,高碳醇收率达 86.3%,但是催化剂不稳定且用量较大;他们还采用 Cu-Al-Ba 催化剂,在 240 °C 和 10 MPa 氢压条件下,高碳醇收率最高可达 92.3%^[10]。Miyake 等^[11]研究贵金属催化剂 Ru-Sn 和 Rh-Sn,催化脂肪酸甲酯加氢在 300 °C 和 6 MPa 氢压下获得较高的醇收率。Zhao 等^[12]研究了 Cu/Fe 催化剂的负载量和结构对脂肪酸甲酯加氢制备脂肪醇的影响,在较温和条件下产物收率为 98%。

目前国内外均着力于构建与开发高效催化剂,更好的降低长碳链脂肪醇的生产成本,以期生产质优价廉的长碳链脂肪醇,为全球日化、食品、医疗、纺织等产业的发展提供原料保障^[13]。但由于传统脂肪醇制备工艺存在原料资源短缺、生产成本低、反应条件苛刻、环境污染严重等多种问题,现更趋向于绿色环保低能耗脂肪醇合成工艺的研究^[14]。本研究主旨在于采用绿色环保的方法来制备铜系催化剂,并在较温和的反应条件下合成长碳链脂肪醇,重点研究了催化剂制备工艺中滴加方式对催化剂结构性质与催化性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

Cu(NO₃)₂·3H₂O、Zn(NO₃)₂·6H₂O、Al(NO₃)₃·9H₂O、Ba(NO₃)₂、Na₂CO₃、C₆H₁₄、C₁₁H₂₃COOCH₃、C₁₃H₂₇COOCH₃、C₁₅H₃₁COOCH₃、C₁₇H₃₅COOCH₃ 等均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司;高纯 H₂,无锡新南气体化工有限公司;FYXD-0.1 永磁旋转搅拌高压釜,最高耐压 25 MPa,最大容积 100 mL,大连通产高压反

应釜有限公司。

1.2 催化剂的制备

称量一定量的 Cu(NO₃)₂·3H₂O、Zn(NO₃)₂·6H₂O、Al(NO₃)₃·9H₂O、Ba(NO₃)₂,配制 0.18 mol·L⁻¹ 的 $n_{\text{Cu}}:n_{\text{Zn}}:n_{\text{Al}}:n_{\text{Ba}}=4:2:2:1$ 的混合硝酸盐水溶液,再称取适量的无水 Na₂CO₃(NaOH·NaHCO₃) 配制 0.8 mol·L⁻¹ 的 Na₂CO₃(NaOH·NaHCO₃) 水溶液作为沉淀剂,采取共沉淀法分别以顺滴(沉淀剂滴加到混合盐溶液中)、逆滴(混合盐溶液滴加到沉淀剂中)、并滴(沉淀剂与混合盐溶液同时滴加混合)的方式,分别记为 Sub、Opp 和 Par,调节体系 pH 值为 7~8,滴加结束后在 60 °C 搅拌状态下陈化 4 h,待反应结束后,冷却后抽滤获得沉淀物,并用去离子水多次洗涤至中性,沉淀物在 110 °C 烘箱内过夜干燥,经粉碎研磨之后,在箱式马弗炉内程序升温至 400 °C 焙烧 3 h,转入管式马弗炉中,通入 H₂,程序升温至 270 °C 还原 90 min,待催化剂冷却后,用反应原料将催化剂进行均匀包裹,备用。

根据上述制备方法在相同的制备条件下,采用顺滴、逆滴和并滴的不同滴加方式制备的 Cu-Zn-Al-Ba 催化剂分别标记为:S-cat、R-cat 和 P-cat。

1.3 催化剂表征

催化剂的 BET 表征是采用 N₂ 物理吸附法使用 ASAP2020MP 型全自动比表面积及孔结构分析仪进行分析测定;采用日立 S-4800 型场发射扫描电子显微镜,在冷场发射电子源,加速电压 1.0 kV,加速电流 10 μA 条件下,喷金干燥后对催化剂的微观形貌进行测试分析;采用德国布鲁克公司 D8 Advance 型 X 射线衍射仪,在铜靶 Cu Kα(λ=0.154 06 nm),Ni 晶体闪烁计时器,功率 1 600 W(40 kV×40 mA),扫描速率 4°·min⁻¹,扫描范围 3°~80°条件下,测试分析催化剂活性组分的晶型;采用 TGA/DSC1/1100SF 型热重分析仪对烘干的催化剂前驱体和还原后的催化剂分别在 N₂ 和 O₂ 气氛下,以升温速率 10 °C·min⁻¹ 在 25~800 °C 内进行热重分析;催化剂的 H₂-TPR 表征是在 H₂ 环境下采用 Micromeritics-Autochem 2910 型程序升温还原分析仪对已焙烧后的催化剂前驱体和还原后的催化剂进行还原测试;采用美国 PerkinElmer 公司 Optima8300 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP),以双 SCD 检测器(光学分辨率小于 0.007 nm),在 166~900 nm 光谱范围内对各催化剂组分元素进行测试分析。

1.4 催化剂活性评价

催化加氢反应在 100 mL 永磁旋转搅拌高压釜中进行。称取一定量的长碳链脂肪酸甲酯、预还原的 Cu-Zn-Al-Ba 催化剂(5%, 基于反应物的质量百分数)和 20 mL 正己烷加入高压反应釜密封。分别用 N_2 和 H_2 各置换 5 次,待温度升至 230 $^{\circ}C$,补充 H_2 压力至 3 MPa,开启搅拌器,调节转速至 600 $r \cdot min^{-1}$ 反应 4 h。待反应结束后,自然冷却至 40 $^{\circ}C$,取出催化剂和产物趁热抽滤,40 $^{\circ}C$ 旋蒸分离出产物。采用 GC-MS 对反应产物进行定性分析,确定主产物为长碳链脂肪醇,副产物为烷烃和脂肪酸。采用气相色谱法^[15]测定所得产物中长碳链脂肪醇的含量,并计算脂肪酸甲酯的转化率、脂肪醇的选择性和收率。

2 结果与讨论

2.1 沉淀剂种类及滴加方式对催化活性的影响

为了考察沉淀剂及加料方式对 Cu-Zn-Al-Ba 催化剂活性的影响,采用 0.8 $mol \cdot L^{-1}$ 的 NaOH、NaHCO₃、Na₂CO₃ 为沉淀剂分别以 Sub、Opp 和 Par 的滴加方式与 0.18 $mol \cdot L^{-1}$ 的混合盐溶液进行混合,在相同条件下进行陈化、烘干、焙烧和还原。通过对所制备的各催化剂进行 ICP 测试发现,以 Na₂CO₃ 和 NaHCO₃ 为沉淀剂制备的 S-cat、P-cat 和 R-cat 中各元素的物质的量之比与投料比基本一致,而以强碱 NaOH 作为沉淀剂制备的催化剂 S-cat、P-cat 和 R-

cat 中 Cu、Zn、Al 和 Ba 的元素物质的量之比分别为 4:1.84:2.0:0.01、4:1.94:1.82:0.01 和 4:1.79:1.37:0.01,与投料比差别明显。Zn、Al 为两性元素,以强碱 NaOH 为沉淀剂,沉淀不完全,导致 Zn、Al 元素流失。而 Ba(OH)₂ 在水中是可溶的,故无法引入 Ba 元素。Zn、Al 和 Ba 的流失导致了其制得的催化剂活性较差。

在 1.4 所述的加氢工艺条件下,以硬脂酸甲酯加氢制备硬脂醇为探针反应,所得实验结果如表 1 所示。对比表 1 中序号 7、8、9 所示数据,以 Na₂CO₃ 为沉淀剂分别采用顺滴、逆滴和并滴的滴加方式制备的 S-cat、R-cat 和 P-cat 催化加氢硬脂酸甲酯,其中 S-cat、R-cat 和 P-cat 对硬脂酸甲酯的转化率分别为 85.54%、99.21%和 90.67%,硬脂醇的收率分别为 81.37%、94.34%和 85.06%,表明相同浓度同种沉淀剂以逆滴的滴加方式制备的 R-cat 的催化活性最高。以 NaOH 和 NaHCO₃ 为沉淀剂所制备的催化剂也呈现出相似规律。对比序号 2、5、8 所示数据,以逆滴的滴加方式分别采用 NaOH、NaHCO₃ 和 Na₂CO₃ 为沉淀剂所制备的催化剂对硬脂酸甲酯的转化率分别为 85.56%、87.90%和 99.21%,硬脂醇的收率分别为 81.15%、84.05%和 94.34%,说明采用相同的滴加方式以 Na₂CO₃ 为沉淀剂所制备的催化剂加氢活性最高。所以,后续实验制备催化剂均以 Na₂CO₃ 为沉淀剂。

表 1 沉淀剂种类及滴加方式对所制备的催化剂活性的影响*

Table 1 Effect of different dropping sequence and precipitation agent on catalytic performance of the catalysts

No.	Precipitation agent	Dropping sequence	Conversion / %	Selectivity / %	Yield / %
1	NaOH	Sub	73.17	96.82	70.84
2	NaOH	Opp	85.56	94.85	81.15
3	NaOH	Par	82.98	95.32	79.10
4	NaHCO ₃	Sub	88.28	85.52	75.50
5	NaHCO ₃	Opp	87.90	95.62	84.05
6	NaHCO ₃	Par	89.50	90.85	81.31
7	Na ₂ CO ₃	Sub	85.54	95.13	81.37
8	Na ₂ CO ₃	Opp	99.21	94.96	94.34
9	Na ₂ CO ₃	Par	90.67	93.81	85.06

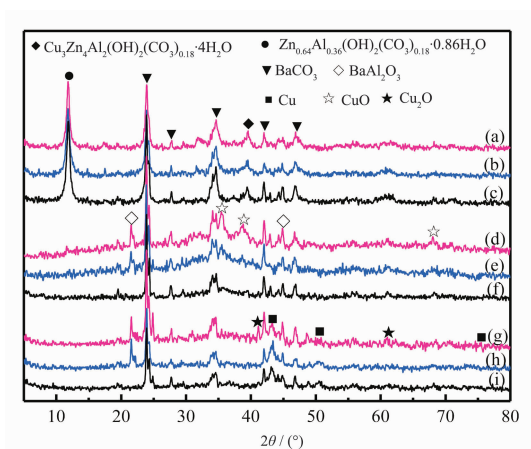
*Reaction conditions: $m_{\text{catalyst}}/m_{\text{methyl}}=5\%$, H_2 3 MPa, 230 $^{\circ}C$, 600 $r \cdot min^{-1}$, 4 h

2.2 催化剂的结构性质

2.2.1 XRD 分析

图 1 所示为各种催化剂前驱体、焙烧后和还原后的催化剂 XRD 图。未经过焙烧的 S-cat、P-cat 和

R-cat 前驱体主要以 $Zn_{0.64}Al_{0.36}(OH)_2(CO_3)_{0.18} \cdot 0.86H_2O$ 、 $Cu_3Zn_3Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ 和 $BaCO_3$ 的形式存在,如图 1 (a)、(b) 和 (c) 所示。S-cat、P-cat 和 R-cat 经过 400 $^{\circ}C$ 焙烧 3 h 后的 XRD 图分别为图 1(d)、(e)和(f),



(a) S-cat precursor, (b) P-cat precursor, (c) R-cat precursor, (d) calcined S-cat, (e) calcined P-cat, (f) calcined R-cat, (g) reduced S-cat, (h) reduced P-cat, (i) reduced R-cat

图 1 不同滴加方式制备的 Cu-Zn-Al-Ba 催化剂的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of catalysts prepared by different dropping sequence

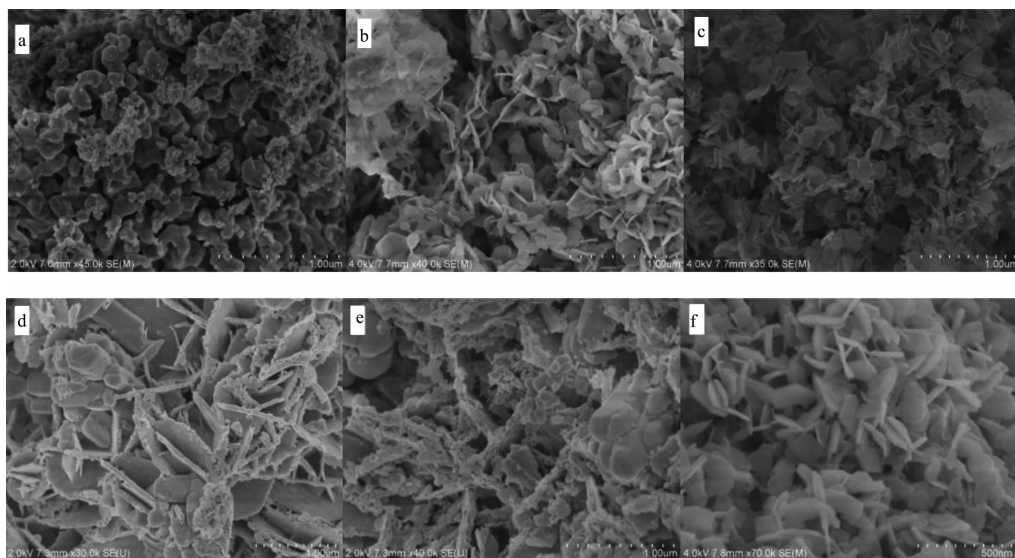
$\text{Zn}_{0.64}\text{Al}_{0.36}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.18} \cdot 0.86\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{Cu}_3\text{Zn}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 所对应的衍射峰消失,同时产生 CuO 和 BaAl_2O_3 两种衍射峰。从图中可以看出由 S-cat 到 R-cat,催化剂中 CuO 和 BaAl_2O_3 等物质的衍射峰强度在逐渐减弱。图 1(g)、(h)和(i)分别是经过焙烧后的 S-cat、P-cat 和 R-cat 在 270°C 还原 90 min 所得的 XRD 图, CuO 所对应的衍射峰有所消失,出现零价 Cu 和 Cu_2O 的衍射峰,且衍射峰强度较小。该 XRD

图说明,经过 400°C 焙烧 3 h,未焙烧的催化剂前驱体中大量 $\text{Zn}_{0.64}\text{Al}_{0.36}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.18} \cdot 0.86\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}_3\text{Zn}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 BaCO_3 分解,主要以 CuO 、 BaAl_2O_3 和未分解的 BaCO_3 形式存在。而采用不同的滴加方式所制备的催化剂前驱体经过焙烧后,由 S-cat 到 R-cat 催化剂中 CuO 和 BaAl_2O_3 等物质的衍射峰强度在逐渐减弱,说明逆滴方式制备的 R-cat 催化剂各物质的晶粒度较小,并且分散度较高,在催化剂中的分布趋于均匀,还原后催化剂活性中心数目相对较多^[16-17],因此 R-cat 对硬脂酸甲酯催化加氢活性也较 S-cat 与 P-cat 为高,这与表 1 所测定的活性数据是相符的。

2.2.2 SEM 分析

为了更好的观察不同的 Cu-Zn-Al-Ba 催化剂微观形貌,分别对 110°C 过夜烘干, 400°C 焙烧 3 h 后的 S-cat、R-cat 和 P-cat 前驱体和经过 3 次和 5 次加氢反应后的 R-cat,以及经过 5 次加氢反应 400°C 焙烧 3 h 后的 R-cat 进行扫描电镜分析,其 SEM 图见图 2。

由图 2(a)、(b)、(c)可以看出,S-cat 前驱体主要是以堆积的方式形成的沉淀物,为不均匀的非晶体;而 R-cat 和 P-cat 前驱体分布均匀,呈现规则的片状晶体颗粒,这样使各活性组分在催化剂中分布均匀,R-cat 前驱体形状较好。这是因为当以并滴和逆滴的方式进行滴加进料时,混合盐溶液进入碱性环境中,各金属离子瞬间共同沉淀,各活性组分分散均匀,沉



(a) calcined S-cat, (b) calcined R-cat, (c) calcined P-cat, (d) R-cat used 3 times, (e) R-cat used 5 times, (f) calcined R-cat used 5 times

图 2 不同的 Cu-Zn-Al-Ba 催化剂的 SEM 图

Fig.2 SEM images of different catalysts

淀物多为规则的晶体^[18]。而当以顺滴的方式进行滴加进料时,碱性沉淀剂进入混合盐溶液环境中,由于各金属离子的浓度和沉淀物溶度积的不同,各活性组分将进行先后顺序的堆积沉淀,容易团聚,形成的沉淀物不均匀,以堆积物为主,活性组分分布不均匀^[19],故催化活性较差。

由图 2(d)、(e)、(f)可以看出,R-cat 经过 3 次加氢反应后,其 SEM 图中规则的片状晶体颗粒之间呈现出少量的不规则颗粒,而催化剂的基本微观形貌没有发生明显变化,但 R-cat 经过 5 次加氢反应后,其 SEM 图中片状晶体颗粒之间被大量不规则物质堵塞和包裹着,同时改变了催化剂原本的微观形貌,然

而对经过 5 次加氢反应后的 R-cat 在 400 °C 焙烧 3 h 后,其 SEM 图中呈现出孔道清晰且规则的片状晶体颗粒,据此推测经过多次加氢反应后催化剂会出现有机物堵塞孔道的现象,而焙烧是催化剂再生的有效手段。

2.2.3 BET 分析

采用 N₂ 物理吸附法,考察了所制备的 S-cat、P-cat 和 R-cat 前驱体焙烧后的孔结构,同时还考察了经过 3 次和 5 次加氢反应后的催化剂 R-cat,以及经过 5 次加氢反应 400 °C 焙烧 3 h 后的 R-cat 的孔结构,所得的比表面积、孔容和孔径等结构参数如表 2 所示。

表 2 不同的 Cu-Zn-Al-Ba 催化剂的孔结构参数 *

Table 2 Pore parameters of different catalysts

Sample	BET Surface area / (m ² ·g ⁻¹)	BJH Pore volume / (m ³ ·g ⁻¹)	BJH Average pore size / nm
S-cat	29	0.20	19.93
P-cat	49	0.32	23.14
R-cat	69	0.45	26.83
R-cat-1	61	0.32	22.16
R-cat-2	47	0.21	17.98
R-cat-3	66	0.38	24.63

*R-cat-1: R-cat used 3 times, R-cat-2: R-cat used 5 times, R-cat-3: calcined R-cat used 5 times

由表 2 可知,R-cat 的比表面积和孔容均明显大于 S-cat 和 P-cat,这说明以顺滴的方式制备的 S-cat 催化剂活性组分堆积在孔道内,而以逆滴的方式制备催化剂 R-cat 时,各活性组分对应的金属盐溶液瞬间沉淀,形成多孔且规则的晶体,同时使得 R-cat 拥有 26.83 nm 的较大孔径。在催化剂加氢反应过程中,反应物脂肪酸甲酯能较容易的通过 R-cat 的孔径,不易堵塞孔道^[20],而 R-cat 较大的比表面积和孔容可以使催化活性组分分布均匀,增加反应物与活性组分的接触机率,从而提高了催化剂的催化活性。但是经过 3 次加氢反应后,R-cat 的比表面、孔容和孔径都有所减小,经过 5 次加氢反应后,R-cat 的比表面、孔容和孔径都大幅度减小(表 2),从而造成催化活性大幅度下降。对经过 5 次加氢反应后的 R-cat 在 400 °C 焙烧 3 h,其比表面增至 66 m²·g⁻¹,孔容增至 0.38 cm³·g⁻¹,孔径增至 24.63 nm,很大程度上恢复了催化活性,R-cat-1、R-cat-2 和 R-cat-3 的 BET 比表面结果与催化剂重复利用性实验(图 7)所测得的活性数据一致。

2.2.4 TG 分析

图 3 为不同滴加方式所制 Cu-Zn-Al-Ba 催化剂前驱体的热重图。由图可见,由 S-cat 到 R-cat 前驱体受热分解程度依次增强,而且 3 条 TG 曲线都存在 3 个失重阶段:第一阶段是在 150 °C 之前,主要是游离水的蒸发和结晶水的分解,在这一阶段 S-cat 前

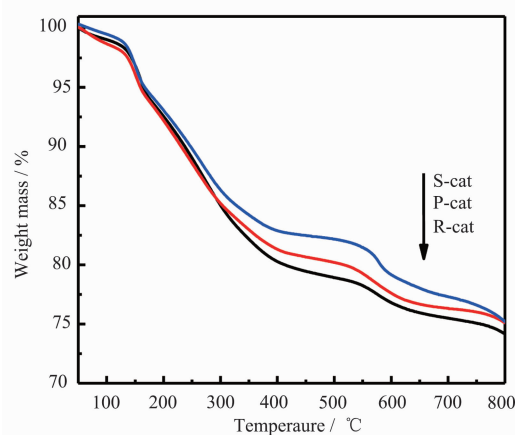


图 3 不同滴加方式所制 Cu-Zn-Al-Ba 催化剂前驱体的热重分析图

Fig.3 TGA curves of catalyst precursors prepared by different dropping sequence

驱体失重 3.15%、P-cat 失重 3.88%、R-cat 失重 3.12%;第二阶段是在 150~400 °C,主要为碱性碳酸铜、碳酸锌、碳酸铝的分解失重,结合 XRD 分析可知,在这一阶段主要是 $\text{Zn}_{0.64}\text{Al}_{0.36}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.18} \cdot 0.86\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{Cu}_3\text{Zn}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 受热分解成 CuO 、 ZnO 和 Al_2O_3 ,在这一阶段 S-cat 前驱体失重 13.96%、P-cat 失重 14.80%、R-cat 失重 16.59%;第三个是 550~750 °C,主要为 Al_2O_3 和 BaCO_3 受热释放 CO_2 形成 BaAl_2O_4 [21],在这一阶段 S-cat 前驱体失重 7.01%、P-cat 失重 6.21%、R-cat 失重 6.13%。TG 曲线在 750 °C 之后,趋近水平,但有细微的下降,主要是少量 BaCO_3 受热分解,说明此时已处于平衡状态,催化剂前驱体均已分解完全[22]。在 150~400 °C,催化剂前驱体失重在 10% 以上,之后失重较少,主要分解失重在 400 °C 之前。

图 4 为 S-cat、R-cat 和 P-cat 前驱体经过 400 °C 焙烧 3 h,270 °C 还原 90 min 后在 O_2 环境下的热重图。由图可见,S-cat、R-cat 和 P-cat 在 400 °C 之前均为增重阶段,主要由于被还原的催化剂中金属 Cu 和 Cu_2O 随着温度升高而被氧化,通过对所制备的各催化剂 ICP 测试发现,催化剂中的各元素的物质的量之比与投料比基本一致,由 H_2 -TPR 图(图 5)得知,经过还原后的催化剂中 CuO 含量极少,假设 CuO 完全被还原,如果全部还原成金属 Cu,增重阶段方程式为 $2\text{Cu} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CuO}$,增重量为基于催化剂总质量的 8.94%,如果全部还原成 Cu_2O ,增重阶段方程式为 $2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{CuO}$,增重量为基于催化剂总质量的 4.28%。在此阶段 S-cat 增重 7.08%、R-cat 增

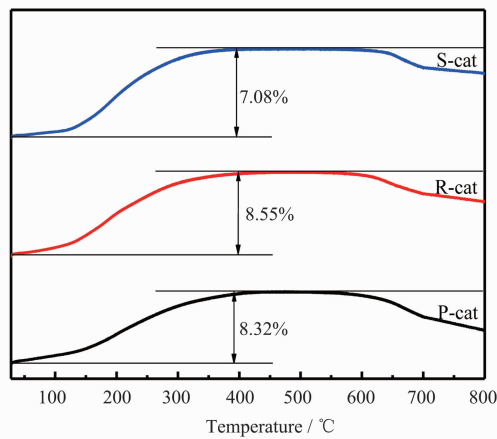


图 4 不同滴加方式所制 Cu-Zn-Al-Ba 催化剂前驱体焙烧还原后的热重分析图

Fig.4 TGA curves of reduced catalysts after calcined prepared by different dropping sequence

重 8.55%、P-cat 增重 8.32%,均接近理论值 8.94% [23],与表 1 所测得的活性数据相结合,可知制备的催化剂中活性组分以金属 Cu 为主,在催化反应过程中,起主要催化作用的为金属 Cu 而非 Cu_2O 。其中 R-cat 最为接近理论值 8.94%,说明还原后的 R-cat 中活性组分金属 Cu 含量最高,故其催化活性最佳。在 400~550 °C,各催化剂的总重量基本保持平衡,此阶段催化剂中含有极少量或已不含金属 Cu 和 Cu_2O ,而在 550 °C 之后各催化剂开始进入失重阶段,主要为 Al_2O_3 和 BaCO_3 受热释放 CO_2 形成 BaAl_2O_4 和少量的 BaCO_3 受热分解。

2.2.5 H_2 -TPR 分析

图 5 为不同滴加方式所制 Cu-Zn-Al-Ba 催化剂前驱体焙烧后和还原后的 H_2 -TPR 图。由图可见,3 种焙烧后的催化剂在 200~350 °C 之间出现很强的耗氢峰,均在 200 °C 时曲线开始上升,表明在 H_2 环境下 200 °C 时,焙烧后的催化剂前驱体开始被还原,之后曲线几乎呈垂直趋势上升,说明此时还原速率迅速增大, H_2 的消耗量也大幅度增加。在 240 °C 处 3 条曲线均已达到第一个最大耗氢峰,而耗氢峰高低不等,这表明由于催化剂前驱体结构有所不同,表面分散的 Cu 含量不同,被还原而消耗的氢气量也有所不同。温度到达 230~350 °C,焙烧后的 R-cat 前驱体对应的曲线开始下降,直至 350 °C 之后达到最低并趋于平稳,这说明催化剂中的 Cu 主要均匀分散在其表面,而焙烧后的 S-cat 和 P-cat 催化剂前驱体所对应的曲线分别在 300 和 313 °C 处出现另一个较

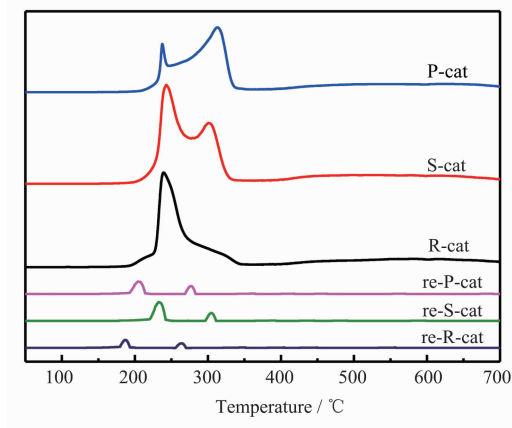


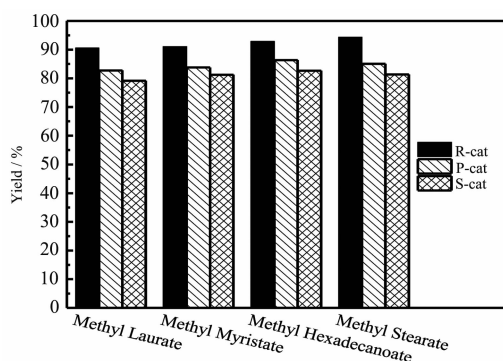
图 5 不同滴加方式所制 Cu-Zn-Al-Ba 催化剂前驱体焙烧后和还原后的 H_2 -TPR 图

Fig.5 H_2 -TPR profiles of calcined catalyst precursors and reduced catalysts prepared by different dropping sequence

强的耗氢峰,350 ℃之后降至最低并趋于平稳,据此推测催化剂中一部分 Cu 分散在催化剂内部,较低温度下难以将其还原,或者是铜与其余物质之间存在着较强的相互作用,使得还原温度向高温处偏移^[8]。而3种还原后的催化剂均在180~220 ℃出现第一个很弱的耗氢峰,主要为还原后的催化剂中 Cu₂O 被还原所耗氢量;在260~310 ℃出现第二个极弱的耗氢峰,主要为还原后的催化剂中极少量未被还原的 CuO 再次还原所耗氢量。综上,焙烧后的 R-cat 前驱体在相对低的还原温度下容易被还原,说明其活性组分分散性较好,还原后具有较理想的催化活性,H₂-TPR 结果与表1所测得的活性数据一致。

2.3 原料碳链长度对反应的影响

采用共沉淀法以不同的滴加方式在最优的制备工艺条件下分别制备 P-cat、S-cat 和 R-cat,在相同的加氢工艺条件下,分别以 C12~C18 脂肪酸甲酯为原料,考察催化剂的催化加氢性能,如图6所示。



Reaction condition: $m_{\text{catalyst}}/m_{\text{methyl}}=5\%$, H₂ 3 MPa, 230 ℃, 600 r·min⁻¹, 4 h

图6 催化剂对 C12~C18 脂肪酸甲酯加氢制醇活性评价

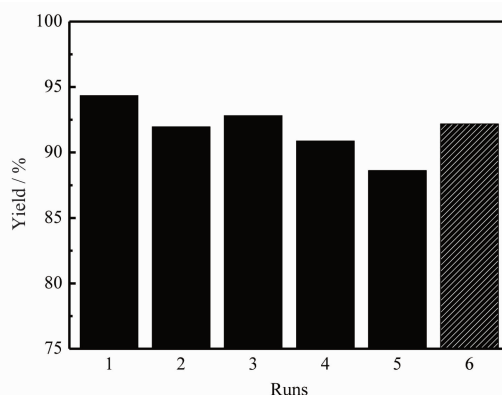
Fig.6 Performance assessment for hydrogenation of C12-C18 esters to alcohols

从图6可以明显看出,Cu-Zn-Al-Ba 催化剂对催化 C12~C18 不同碳链长度的脂肪酸甲酯制备脂肪醇均具有较高的催化活性,脂肪醇的收率均在80%以上。其中 R-cat 对月桂酸甲酯、肉豆蔻酸甲酯、棕榈酸甲酯和硬脂酸甲酯催化加氢制醇的收率分别为90.57%、91.07%、92.86%和94.34%。随碳链减短,脂肪醇的收率略有降低,其原因主要为:随着碳链减短,脂肪酸甲酯在加氢过程中更容易发生水解反应生成相应的脂肪酸,以及脂肪醇充分加氢生成烷烃类副产物,从而导致脂肪醇的选择性降低,最终影响脂肪醇的收率。而 P-cat 和 S-cat 对以上脂肪酸甲酯催化加氢制醇的收率均未超过87%,这说明 R-cat

对不同碳链长度的脂肪酸甲酯加氢制醇的催化活性均高于 P-cat 和 S-cat。

2.4 催化剂的重复利用性

采用优化后的条件以逆滴的滴加方式制备的 Cu-Zn-Al-Ba 催化剂 R-cat,在催化加氢反应后,采用离心过滤法将催化剂与反应产物分离,不经任何处理将催化剂用于重复加氢实验,均在优化后的工艺条件下进行硬脂酸甲酯加氢制硬脂醇的反应,结果如图7所示。



Reaction condition: $m_{\text{catalyst}}/m_{\text{methyl}}=5\%$, H₂ 3 MPa, 230 ℃, 600 r·min⁻¹, 4 h

图7 Cu-Zn-Al-Ba 催化剂的重复利用性

Fig.7 Recycling performances of Cu-Zn-Al-Ba catalyst

图7显示,R-cat 对硬脂酸甲酯催化加氢制醇有良好的重复利用性,重复使用3次,硬脂醇的收率仍为92.82%,催化剂活性未见明显降低。重复使用第4、5次,硬脂醇的收率略有降低。第6次采用经过焙烧还原再生处理的催化剂,硬脂醇的收率恢复至92.18%,结合 SEM 与 BET 分析,说明催化剂使用多次后,有机物堵塞了催化剂的部分孔道,造成活性下降,而高温焙烧可以将堵塞于孔道中的有机物去除,使得催化剂又恢复了活性^[24]。综上,催化剂 R-cat 表现出良好的重复利用性能。

3 结 论

采用共沉淀法以 Na₂CO₃ 为沉淀剂通过逆滴的滴加方式制备了新型高效无铬 Cu-Zn-Al-Ba 催化剂,其对 C12~C18 脂肪酸甲酯具有较好的加氢催化活性和稳定性。在230 ℃,3 MPa 氢压的相对温和反应条件下对 C12~C18 脂肪酸甲酯加氢制醇的收率和选择性均在90%以上,催化剂重复利用5次,仍能保持较高的催化活性,其催化性能优于传统的 Cu-Cr 基催化剂。通过 XRD、SEM、BET、H₂-TPR 和

TG 等表征方式对 R-cat、S-cat 和 P-cat 的前驱体、焙烧后和还原后催化剂物相进行了表征分析,焙烧后 R-cat 催化剂为规则的晶体结构,具有较大的孔径和比表面积,CuO 在催化剂表面的晶粒较小,还原后活性组分 Cu 分散较好,催化活性理想。

参考文献:

- [1] YAO Zhi-Long(姚志龙), MIN En-Ze(闵恩泽), WANG Jian-Hua(王建华). *CN Patent*, 101468939A. 2009-07-01.
- [2] Hreczuch W, Szymanowski J. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1996**, **73**:73-78
- [3] Tan X, Yao L, Gao Q, et al. *Metab. Eng.*, **2011**,**13**(2):169-176
- [4] Deeppak S T, Brian D R, Geoffrey T W, et al. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1999**,**76**(8):995-1000
- [5] CUI Xiao-Xi(崔晓曦), FAN Hui(范辉), ZHENG Hua-Yan(郑华艳), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2012**,**3**(28):495-502
- [6] Hattori Y, Yamamoto K, Kaita J, et al. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **2000**,**77**(12):1283-1288
- [7] Brands D S, U-A-Sai G, Poels E K, et al. *J. Catal.*, **1999**,**186**(1):169-180
- [8] Huang H, Cao G P, Fan C L, et al. *Korean J. Chem. Eng.*, **2009**,**26**(6):1574-1579
- [9] YUAN Peng(袁鹏), LIU Zhong-Yi(刘仲毅), ZHANG Wan-Qing(张万庆), et al. *Chin. J. Catal.* (催化学报), **2010**,**31**(7):769-775
- [10] YUAN Peng(袁鹏), LIU Zhong-Yi(刘仲毅), SUN Hai-Jie(孙海杰), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.* (物理化学学报), **2010**,**26**(8):2235-2241
- [11] Miyake T, Makino T, Taniguchi S, et al. *Appl. Catal. A*, **2009**, **364**:108-112
- [12] Zhao F Y, He L M, Li X R. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2014**, **392**(1):143-149
- [13] Liang S, Liu H, Liu J, et al. *Pure Appl. Chem.*, **2012**,**84**(3):779-788
- [14] Adkins H, Folkers K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1931**,**53**(3):1095-1097
- [15] Liu F J, Zuo S F, Kong W P, et al. *Green Chem.*, **2012**,**14**(5):1342-1349
- [16] Fu W, Bao Z H, Ding W Z, et al. *Catal. Commun.*, **2011**,**12**:505-509
- [17] ZHANG Xin-Bo(张新波), XU Li-Yong(许莉勇), YUAN Jun-Feng(袁俊峰), et al. *Chin. J. Catal.* (催化学报), **2009**,**30**(7):613-618
- [18] WANG Zheng-Lie(王正烈), ZHOU Ya-Ping(周亚平). *Physical Chemistry. 4th Ed.* (物理化学.4版). Beijing: Higher Education Press, **2008**:592-598
- [19] HUANG Zhong-Tao(黄仲涛), GENG Jian-Ming(耿建铭). *Industrial Catalysis. 2nd Ed.* (工业催化.2版). Beijing: Chemical Industry Press, **2006**:185-187
- [20] ZHANG Hai(张海), LI Ming-Shi(李明时), LU Mo-Hong(鲁墨弘). *Speciality Petrochem.* (精细石油化工), **2014**,**31**(3):42-46
- [21] Navajas A, Arzamendi G, Centeno M A, et al. *Catal. Commun.*, **2012**,**17**:189-193
- [22] LI Zhong(李忠), LIU Yan(刘岩), FAN Hui(范辉), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2010**,**7**(26):1245-1251
- [23] ZHANG Ping-Bo(张萍波), ZHOU Yan(周燕), FAN Ming-Ming(范明明), et al. *Chin. J. Catal.* (催化学报), **2015**,**36**:2036-2043
- [24] He L M, Cheng H Y, Liang C F, et al. *Appl. Catal. A*, **2013**,**452**:88-93