

# Selective Hydrogenation of Isophorone by Rh-TPPTS Catalysts

Naixin Zhang<sup>1\*</sup>, Lulu Yang<sup>2</sup>, Fangzhu Wang<sup>1#</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, College of Science, China University of Petroleum (East China), Qingdao Shandong

<sup>2</sup>Department of Chemical Engineering, College of Chemical Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao Shandong

Email: nxmzhang@gmail.com, #wangfangzhu@126.com

Received: Mar. 10<sup>th</sup>, 2016; accepted: Mar. 27<sup>th</sup>, 2016; published: Mar. 30<sup>th</sup>, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## Abstract

Nano-Rh catalyst (TPPTS as stabilizer), prepared by transition metal salt reduction method, was applied to selective hydrogenation of C=C bond in isophorone (IP), the conditions of preparation and reaction were investigated. The results showed that Rh<sup>3+</sup> was recovered to Rh<sup>0</sup>, the pre-processing conditions had great impact on the selective hydrogenation of IP and the conversion of IP could be as high as 99.8% and the selectivity of 3,3,5-trimethyl-cyclohexanone (TMCH) could be 97.4%.

## Keywords

Nano-Rh, TPPTS, Isophorone, Selective Hydrogenation

# Rh-TPPTS催化异佛尔酮选择性加氢反应研究

张乃昕<sup>1\*</sup>, 杨露露<sup>2</sup>, 王芳珠<sup>1#</sup>

<sup>1</sup>中国石油大学(华东)理学院化学系, 山东 青岛

<sup>2</sup>中国石油大学(华东)化学工程学院化学工程系, 山东 青岛

Email: nxmzhang@gmail.com, #wangfangzhu@126.com

收稿日期: 2016年3月10日; 录用日期: 2016年3月27日; 发布日期: 2016年3月30日

\*第一作者。

#通讯作者。

## 摘要

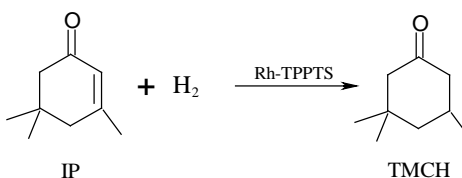
采用过渡金属盐还原法制备纳米Rh-TPPTS催化剂,用于异佛尔酮(IP) C=C选择性加氢反应,考察了催化剂的制备条件及反应工艺条件对异佛尔酮C=C选择性加氢反应性能的影响。研究表明,反应条件下Rh<sup>3+</sup>被还原为Rh<sup>0</sup>,催化剂预处理条件对IP的C=C选择性加氢结果有较大影响。IP选择性加氢的转化率高达99.8%,加氢产物3,3,5-三甲基环己酮(TMCH)的选择性达到97.4%。

## 关键词

纳米Rh, TPPTS, 异佛尔酮, 选择性加氢

## 1. 引言

异佛尔酮(3,5,5-三甲基-2-环己烯-1-酮, IP)的 C=C 选择性加氢产物 3,3,5-三甲基环己酮(TMCH)是一种高沸点低粘度的优良溶剂[1] [2],也是制药和精细化工行业化学合成的重要中间体。IP 的 C=C 选择性加氢反应方程如下图所示:



异佛尔酮六元环上 C=C 双键和 C=O 双键共轭存在,易发生 C=C 与 C=O 双键的竞争加氢反应,得到产物往往是多种物质的混合物,故高选择性加氢催化剂显得尤为重要[3] [4]。研究发现,过渡金属纳米 Rh、Pd 对 C=C 双键的选择性加氢具有优越的催化加氢活性和选择性[5] [6]。

过渡金属纳米颗粒在热力学上是不稳定的,很容易聚集,聚集之后形成热力学上稳定的大颗粒[7]。因此,必须通过某种方式来稳定金属纳米颗粒,以防止其聚集。过渡金属纳米粒子的稳定方法就其稳定机理而言分为静电稳定、空间位阻稳定和配位稳定。过渡金属纳米粒子的制备方法分为物理法和化学法[8]。本文采用静电稳定方式,利用三苯基膦酸钠盐(TPPTS)作为稳定剂,采用过渡金属盐还原法制备出 Rh-TPPTS 催化剂,并对催化剂制备条件及其催化异佛尔酮 C=C 选择性加氢性能进行考察。

## 2. 实验部分

### 2.1. 原料与试剂

异佛尔酮(IP, 99%, 国药集团化学试剂有限公司),无水三氯化铑(RhCl<sub>3</sub>, 99%, 百灵威化学技术有限公司),磺化三苯基膦钠盐(TPPTS, 95%, 百灵威化学技术有限公司),氢气(99.99%, 青岛天源制造有限公司),氮气(99.99%, 青岛天源制造有限公司)。

### 2.2. 催化剂的制备

高压反应釜中加入纯水 10 ml,在 N<sub>2</sub> 保护下加入 0.01 mmol RhCl<sub>3</sub>, 0.004 mmol TPPTS,升温至 80℃,在 1.2 MPa、800 rpm 下搅拌 2 h,对催化剂进行预处理。改变预处理温度、时间、Rh/TPPTS 比例,重复上述步骤,优化催化剂预处理条件。用 H<sub>2</sub> 气置换 N<sub>2</sub> 气 4 次,在 70℃、1.6 MPa 下还原 30 min,得到 Rh-

TPPTS 催化剂。

### 2.3. 催化剂的表征方法

采用 SPECORD-205 型紫外 - 可见分光光度计, 分析催化剂的还原状况; 采用 JEM-2100 型透射电镜对催化剂纳米颗粒形态进行分析, 测定条件: 加速电压为 200 KV, LaB6 灯丝, 点分辨率为 0.194 nm。采用德国 BRUKER 公司 Ascend-400 型 NMR 仪, 通过  $^{31}\text{P}$  NMR 谱, 探索 TPPTS 对催化剂的稳定作用。

### 2.4. IP 的 C=C 选择性加氢反应

在 2.1 制备好的 Rh-TPPTS 催化剂中, 加入一定量 IP (IP/Rh = 3000), 调氢压至 1.6 MPa, 在 70°C、800 rpm 下反应 30 min。反应结束, 取上层油样进行气相色谱分析, 计算 IP 的转化率及对 TMCH 的选择性。

### 2.5. 反应产物的分析方法

反应产物采用 Agilent 6820 型气相色谱仪分析产物组成。毛细管柱: HP-5, DM35, FID 检测器, 载气为 He 气。IP 的转化率、TMCH 的选择性及其收率用如下公式计算:

$$\text{Conversion}(\%) = \frac{c(\text{IP})_0 - c(\text{IP})_t}{c(\text{IP})_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{Selectivity}(\%) = \frac{c(\text{TMCH})_t}{c(\text{IP})_0 - c(\text{IP})_t} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{Yield}(\%) = \frac{c(\text{TMCH})_t}{c(\text{IP})_0} \times 100\% \quad (3)$$

## 3. 结果分析与讨论

### 3.1. Rh-TPPTS 催化剂表征结果

#### 3.1.1. Rh-TPPTS 催化剂还原前后紫外 - 可见(UV-vis)分析结果

对催化剂还原前后体系分别进行紫外 - 可见(UV-vis)光谱分析, 结果如图 1 所示。由图可见, 催化剂前体  $\text{RhCl}_3$  在 450 nm 左右有一特征吸收峰, 与文献报道一致[9]。被还原后吸收峰完全消失, 说明实验条件下前体  $\text{Rh}^{3+}$  全部被还原。

#### 3.1.2. Rh-TPPTS 催化剂透射电镜(TEM)分析结果

如图 2~4 为所制备的催化剂的透射电镜(TEM)图。由图 2 可见,  $\text{RhCl}_3$  与 TPPTS 预处理后制备的 Rh-TPPTS 催化剂以纳米颗粒形式存在, 随机从图中选取至少 200 颗纳米粒子进行粒径分布统计, 计算结果表明催化剂平均粒径为 2.9 nm。

但由图 3 和图 4 可知, 前体未经预处理的 Rh-TPPTS 催化剂和不加 TPPTS 的 Rh 催化剂主要是以链状形式存在, 明显不同于经过预处理的 Rh-TPPTS 催化剂。表明经过预处理阶段的催化剂前体, 由于  $\text{RhCl}_3$  与 TPPTS 可能形成配位或电荷保护等作用, 在  $\text{Rh}^{3+}$  被  $\text{H}_2$  还原时, 由于减小了还原反应速率而得到了相对稳定的纳米 Rh-TPPTS 催化剂, 而不进行预处理或不加入 TPPTS 时, 还原出的 Rh 更易于形成粒子团簇从而降低了催化剂的稳定性。

#### 3.1.3. Rh-TPPTS 催化剂核磁共振( $^{31}\text{P}$ NMR)分析结果

$\text{RhCl}_3$  与 TPPTS 形成的配合物可由  $^{31}\text{P}$  NMR 谱图进行分析。如图 5 所示, (1)为纯 TPPTS 的  $^{31}\text{P}$  NMR 谱图, 对比文献可知, 大峰为 TPPTS 峰, 小峰为氧化 OTPPTS 峰[10]。(2)、(3)分别为预处理  $\text{RhCl}_3$  和

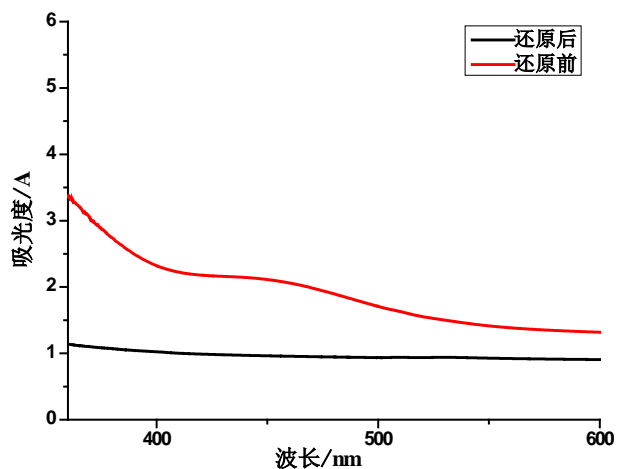


Figure 1. UV-visible absorption spectra of the Rh-TPPTS catalyst before and after reduction  
图 1. Rh-TPPTS 催化剂还原前后紫外 - 可见(UV-vis)光谱图

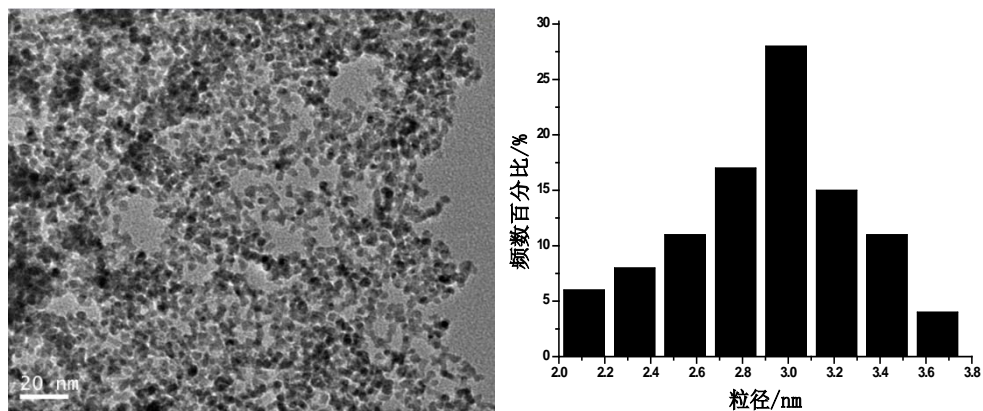


Figure 2. TEM micrographs and Rh particle size histograms of Rh-TPPTS after 2 h pretreatment for the catalyst precursor  
图 2. 催化剂前体经预处理 2 h 后被还原的 TEM 及纳米 Rh 粒径分布图

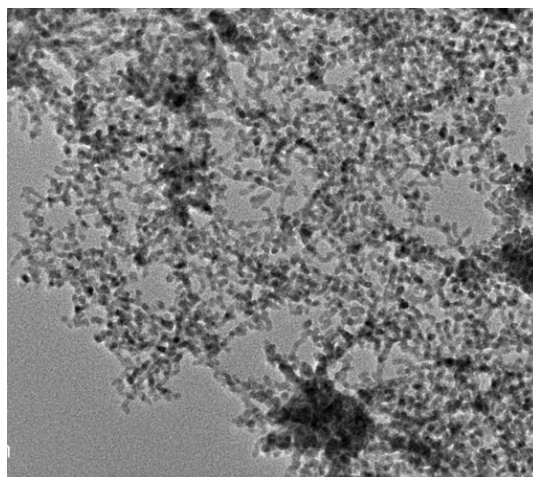


Figure 3. TEM micrographs of Rh-TPPTS without pretreatment for the catalyst precursor  
图 3. 前体未预处理的 Rh-TPPTS 催化剂的 TEM 图

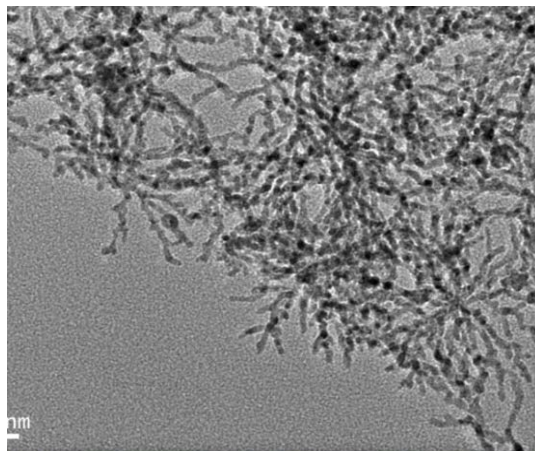


Figure 4. TEM micrographs of Rh-catalyst without TPPTS  
图 4. 不加稳定剂 TPPTS 的纳米 Rh 催化剂的 TEM 图

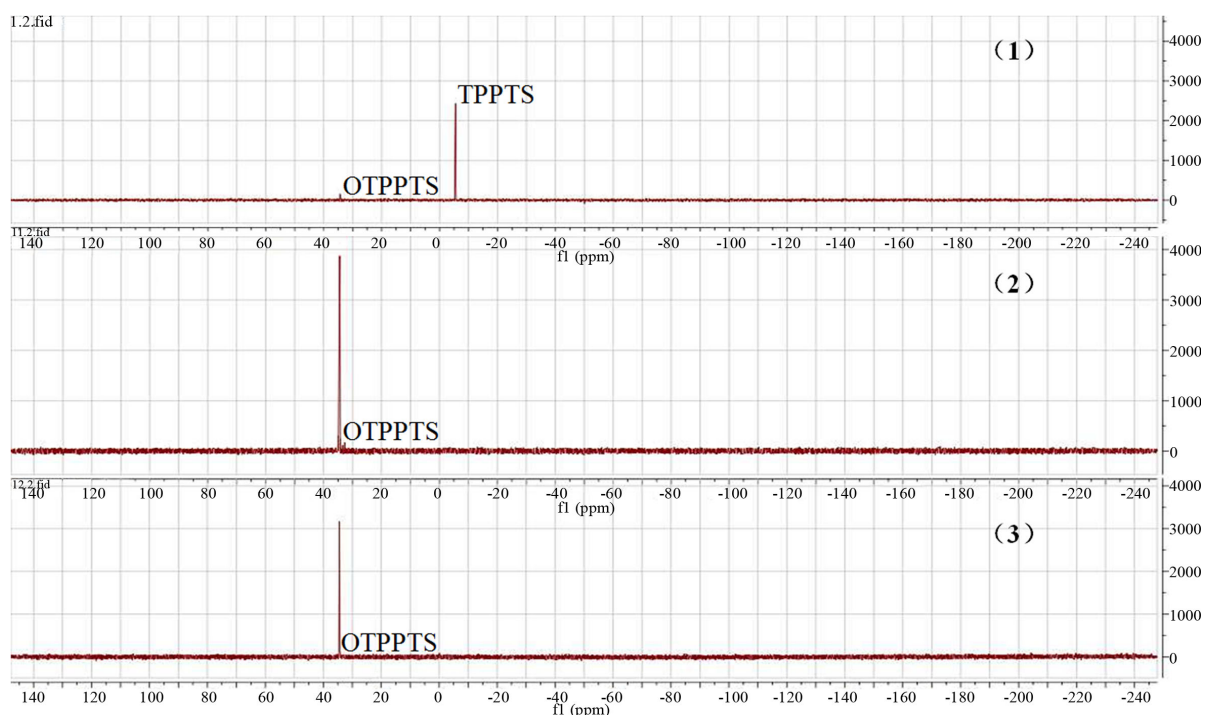


Figure 5.  $^{31}\text{P}$  NMR spectrum of the different samples solution at 300 K 1) TPPTS 2) sample pretreated for  $\text{RhCl}_3$  and TPPTS; 3) sample reduced for the pretreated  $\text{RhCl}_3$  and TPPTS

图 5. 300 K 下 TPPTS、预处理  $\text{RhCl}_3$ -TPPTS 及 Rh-TPPTS 催化剂的  $^{31}\text{P}$  NMR 谱图

TPPTS 溶液及其还原后溶液的  $^{31}\text{P}$  NMR 谱图，发现均只出现氧化 OTPPTS 谱峰，而无 TPPTS 和  $\text{RhCl}_3$ -TPPTS 配合物的谱峰。这表明 TPPTS 极易被氧化[11]，同时说明预处理条件下，并未形成  $\text{RhCl}_3$ -TPPTS 配合物，由此推测，TPPTS 对纳米 Rh 催化剂的保护作用为静电稳定机理，而非配位稳定。在催化剂前体预处理过程中，TPPTS 解离出的磺化三苯基膦酸根与  $\text{Rh}^{3+}$  结合，在  $\text{Rh}^{3+}$  还原为  $\text{Rh}^0$  后，离子会吸附在纳米粒子周围，在其周围形成双电层，纳米粒子之间由于存在库仑斥力而达到了稳定的目的。

实验中还发现，加入 TPPTS 并进行预处理的 Rh-TPPTS 催化剂反应后催化剂较为稳定，而不加入

TPPTS 及加入 TPPTS 不进行预处理的催化剂, 反应后均出现明显的团簇沉淀现象。表明加入 TPPTS 并进行预处理, 对提高纳米 Rh 的催化性能及其活性稳定性有促进作用, 为此, 对催化剂前体与 TPPTS 预处理的条件进行了考察。

### 3.2. 制备 Rh-TPPTS 催化剂预处理条件考察

#### 3.2.1. 预处理温度对 Rh-TPPTS 催化 IP 的 C=C 选择性加氢反应的影响

对 50°C~100°C 范围内不同预处理温度下 Rh-TPPTS 催化剂催化 IP 选择性加氢性能进行考察, 结果如图 6 所示。可以看出, 预处理温度对催化剂活性有较明显影响, 随着催化剂前体预处理温度升高, IP 转化率先升后降, 最佳温度为 80°C, 而不同预处理温度下催化剂对 TMCH 选择性基本不变, 且达到 99% 以上。预处理温度影响催化剂反应活性的原因可能与磺化三苯基膦酸根与  $\text{Rh}^{3+}$  的相互作用有关, 从而导致还原反应产生的催化剂粒度及其稳定性的改变。

#### 3.2.2. 预处理时间对 Rh-TPPTS 催化 IP 的 C=C 选择性加氢反应的影响

在预处理温度为 80°C, Rh/TPPTS 比为 0.4 条件下, 考察了催化剂预处理时间对 Rh-TPPTS 催化 IP 选择性加氢性能的影响, 结果如图 7 所示。由图可知, 随着催化剂预处理时间的延长, IP 转化率逐渐增大, 预处理时间达到 2 h 以后, IP 的转化率达到 99% 以上, 催化剂预处理时间对 TMCH 选择性影响不大。

#### 3.2.3. Rh/TPPTS 比例对 IP 的 C=C 键选择性加氢反应的影响

由图 8 可知, 随 Rh/TPPTS 比增大, IP 转化率出现明显降低趋势, 说明过量的 TPPTS 会阻碍加氢反应的进行, 这可能是由于过量的磺化三苯基膦离子吸附在催化剂表面, 阻碍了  $\text{H}_2$  分子在催化剂表面的吸附, 从而降低了加氢反应活性。也可能是由于随溶液中 TPPTS 浓度增大, 破坏了纳米 Rh 催化剂表面的双电层, 导致催化剂团簇, 降低了催化剂活性。

### 3.3. 影响 Rh-TPPTS 催化 IP 的 C=C 选择性加氢反应工艺条件

优化催化剂预处理条件, 在温度 80°C, 时间 2hr, Rh/TPPTS 为 0.4 时  $\text{H}_2$  还原制备出 Rh-TPPTS 催化剂, 并对 Rh-TPPTS 催化 IP 的 C=C 选择性加氢反应的温度、压力、反应时间、底物与催化剂比例等工艺条件进行考察。

#### 3.3.1. 反应温度的影响

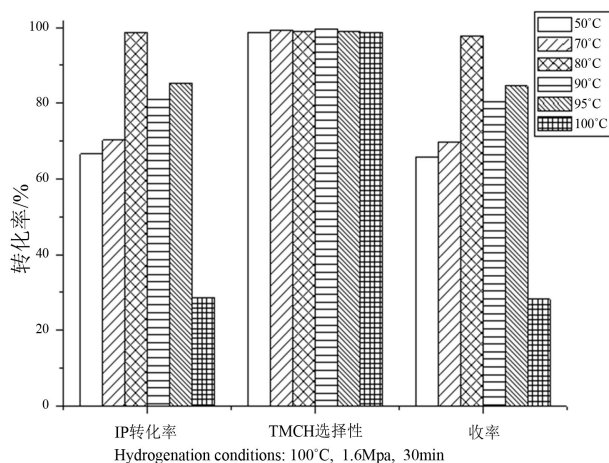
由图 9 可知, 随着反应温度升高, IP 的 C=C 选择性加氢反应转化率有降低趋势, 对 TMCH 选择性趋于升高, 这与加氢反应为放热反应的特征相符。温度升高会加速  $\text{H}_2$  分子在催化剂表面的吸附, 提高反应速率, 但是过高的温度会导致  $\text{H}_2$  分子脱附, 使反应活性下降。同时, 高温会破坏纳米催化剂表面的双电层, 导致催化剂团簇, 降低催化剂活性。

#### 3.3.2. 氢压的影响

由图 10 可以看出, 氢气压力对反应影响较大。氢压增大时, 催化剂表面吸附氢的浓度增大, 底物 IP 与吸附氢接触的机会增多, 提高了反应速率。压力较低时, 加氢反应不完全, 但是高压会导致反应产物 TMCH 深度加氢, 造成产物选择性降低。

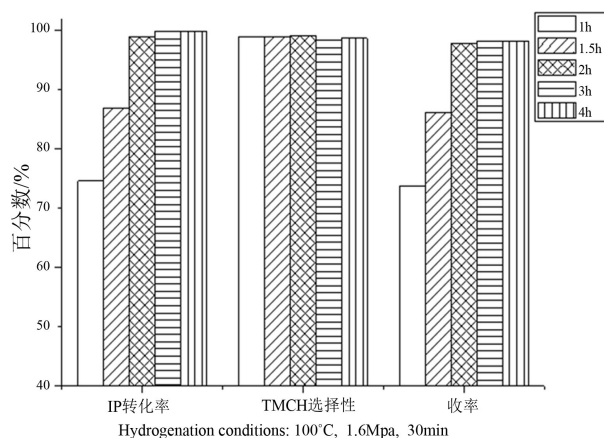
#### 3.3.3. 反应时间的影响

由图 11 可知, 反应进行 20 min, IP 转化率既达到 99.7%, 说明 IP 选择性加氢反应为快反应。延长反应时间, 将会导致反应进行深度加氢, 使产物 TMCH 选择性降低。



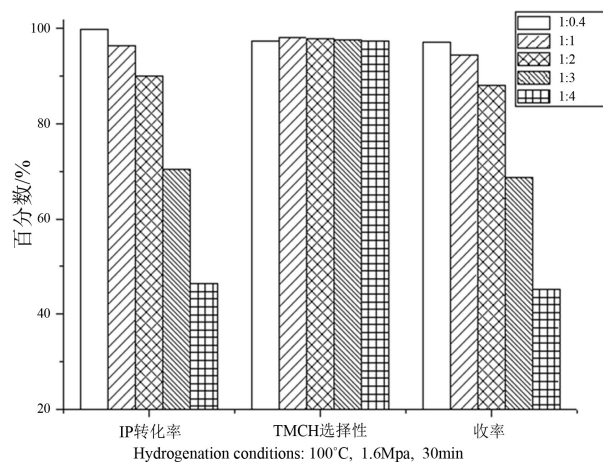
**Figure 6.** Effect of pretreatment temperature of catalysts on selective hydrogenation of IP

**图 6.** 催化剂预处理温度对 IP 选择性加氢反应的影响



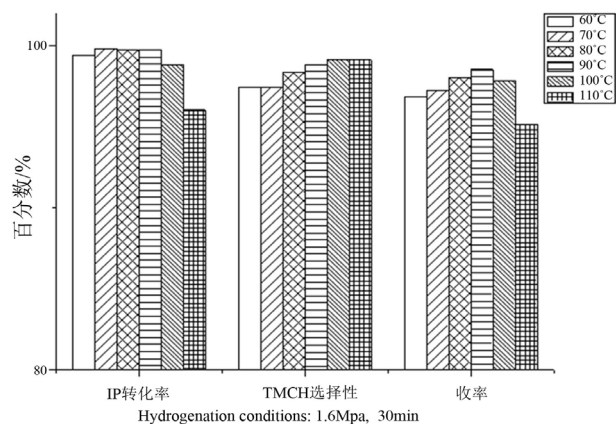
**Figure 7.** Effect of pretreatment time of catalysts on selective hydrogenation of IP

**图 7.** 催化剂预处理时间对 IP 选择性加氢的影响

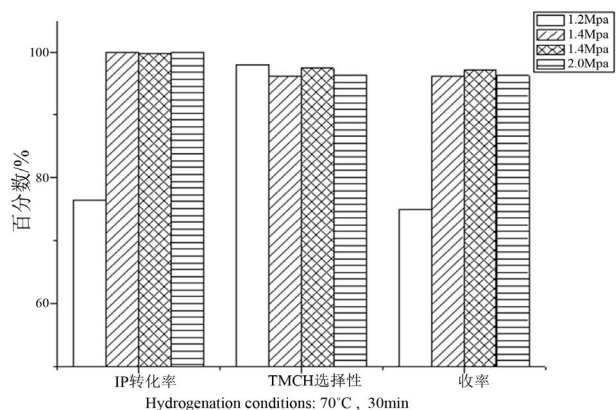


**Figure 8.** Effect of Rh/TPPTS ratio on selective hydrogenation of IP

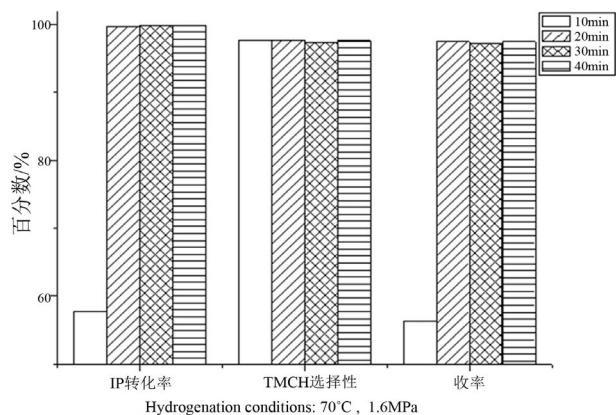
**图 8.** Rh/TPPTS 比例对 IP 选择性加氢的影响



**Figure 9.** Effect of reaction temperature on selective hydrogenation of IP  
**图 9.** 反应温度对 IP 选择性加氢的影响



**Figure 10.** Effect of reaction pressure on selective hydrogenation of IP  
**图 10.** 反应压力对 IP 选择性加氢的影响



**Figure 11.** Effect of reaction time on selective hydrogenation of IP  
**图 11.** 反应时间对 IP 选择性加氢的影响

### 3.3.4. 底物与催化剂比例的影响

由图 12 可以看出, 随着底物增多, IP 转化率逐渐降低, 说明底物过多, 导致反应不完全。但是如果



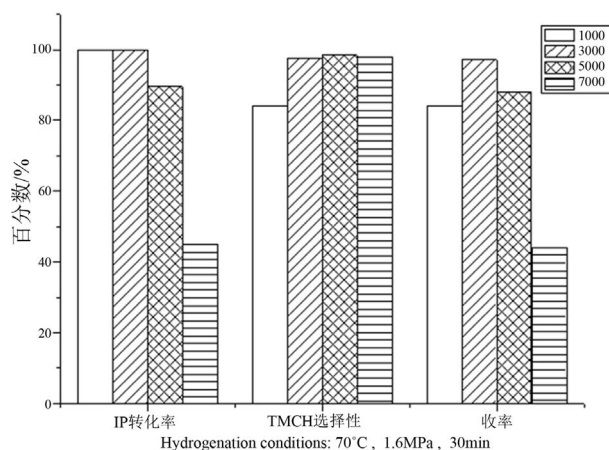


Figure 12. Effect of IP/Rh ratio on selective hydrogenation of IP  
图 12. IP/Rh 摩尔比对 IP 选择性加氢的影响

底物与催化剂比例过小，反应产物会深度加氢，造成产物选择性降低。

#### 4. 结论

采用过渡金属盐还原法制备出纳米 Rh-TPPTS 催化剂，Rh 平均粒度 2.9 nm，分析发现 Rh-TPPTS 催化异佛尔酮的 C=C 选择性加氢反应性能受到预处理温度、时间及 Rh/TPPTS 比等因素影响，优化预处理条件为：温度 80°C、时间 2 hr，Rh/TPPTS = 0.4，反应的 TOF<sup>-1</sup> 值高达 6254.6。对 Rh-TPPTS 催化异佛尔酮选择性加氢反应工艺条件进行考察，结果表明，底物与催化剂(IP/Rh)摩尔比为 3000，反应温度 70°C、氢气压力 1.6 Mpa、反应时间 30 min、搅拌速率 800 rpm 条件下，异佛尔酮的转化率高达 99.8%，TMCH 的选择性达到 97.4%。

#### 参考文献 (References)

- [1] Enache, D.I., Hutchings, G.J., Taylor, S.H., *et al.* (2005) The Hydrogenation of Isophorone to Trimethyl Cyclohexanone Using the Down Flow Single Capillary Reactor. *Catalysis Today*, **105**, 569-573. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2005.06.013>
- [2] Pisarek, M., Ukaszewski, M., Winiarek, P., *et al.* (2008) Influence of Craddition to Raney Ni Catalyst on Hydrogenation of Isophorone. *Catalysis Communications*, **10**, 213-216. <http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2008.08.029>
- [3] 姚震. 异佛尔酮合成工艺的研究进展及应用[J]. 化工时刊, 2010, 24(7): 57-60.
- [4] 李杰, 李玲, 江大好, 等.  $\alpha$ ,  $\beta$ -不饱和醛/酮中 C=C 双键选择性加氢催化剂的研究进展[J]. 工业催化, 2012, 20(8): 13-19.
- [5] Borsla, A., Wilhelm, A.M. and Delmas, H. (2001) Hydrogenation of Olefins in Aqueous Phase, Catalyzed by Polymer-Protected Rhodium Colloids: Kinetic Study. *Catalysis Today*, **66**, 389-395. [http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00635-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00635-0)
- [6] 朱闻闻. 过渡金属纳米颗粒催化的选择加氢反应[D]. 上海: 华东理工大学, 2014.
- [7] Bonnemann, H. and Richards, R. (2001) Nanoscopic Metal Particles 61 Synthetic Methods and Potential Applications. *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2001**, 2455-2480. [http://dx.doi.org/10.1002/1099-0682\(200109\)2001:10<2455::AID-EJIC2455>3.0.CO;2-Z](http://dx.doi.org/10.1002/1099-0682(200109)2001:10<2455::AID-EJIC2455>3.0.CO;2-Z)
- [8] 孙政. 以 PEG 为稳定剂的纳米铑催化剂在烯烃氢甲酰化反应中的应用[D]. 大连: 大连理工大学, 2010.
- [9] 鲁亚东. PETPP/Ru 络合物及 PETPP 稳定的过渡金属纳米催化剂在液/液两相体系中的应用[D]. 大连: 大连理工大学, 2008.
- [10] Winterbottom, M. and Nuithitukul, K. (2004) Selective Hydrogenation of Cinnamaldehyde in Biphasic System Catalysed by Chlorotris (M-Trisulphonato Triphenylphosphine) Rhodium (I) Complex. *Chemical Engineering Science*, **59**,

5439-5447.

- [11] Hida, S., Roman Jr., P.J., Bowden, A.A., *et al.* (1998) Synthesis of tri(m-sulfonatedphenyl)phosphine (tppts): The Importance of pH in the Work-Up. *Journal of Coordination Chemistry*, **43**, 345-348.  
<http://dx.doi.org/10.1080/00958979808230447>