

# Ni<sub>2</sub>P/Fe-HAP 对苯酚选择性 加氢制环己酮的催化性能研究

徐海升\*, 何丽娟, 黄国强  
(西安石油大学化学化工学院, 陕西 西安 710065)

**摘要:**以 NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O、FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、低品级羟基磷灰石(HAP)为原料,采用浸渍法和离子交换法制备 Ni<sub>2</sub>P/Fe-HAP 催化剂,研究了其催化苯酚选择性加氢制备环己酮的反应活性和选择性。考察了反应温度、反应压力、反应时间、催化剂质量、活性组分负载量、镍磷物质的量的比、焙烧温度、Fe<sup>3+</sup>浓度对反应活性和选择性的影响,并通过正交实验筛选出最佳反应条件。结果表明,在反应温度为 150℃、反应压力为 0.5 MPa、反应时间为 3.5 h、催化剂质量为 0.3 g 时,苯酚转化率为 65.73%,环己酮选择性达 85.47%。

**关键词:**苯酚;选择性加氢;环己酮;羟基磷灰石;催化剂

中图分类号:O643.38

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)10-0145-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.10.030

## Study on catalytic performance of Ni<sub>2</sub>P/Fe-HAP in selective hydrogenation of phenol to cyclohexanone

XU Hai-sheng\*, HE Li-juan, HUANG Guo-qiang

(College of Chemistry & Chemical Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** Ni<sub>2</sub>P/Fe-HAP catalysts are prepared by both impregnation method and ion exchange method with NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O and low-grade HAP as raw materials. The catalytic activity and selectivity of the catalyst in the selective hydrogenation of phenol to make cyclohexanone are studied. The effects of reaction temperature, reaction pressure, reaction time, catalyst dosage, loading amount of active components, the mass ratio of nickel to phosphorus, calcination temperature and Fe<sup>3+</sup> concentration on the reactivity and selectivity in phenol to cyclohexanone are investigated. The optimal reaction conditions are screened by orthogonal experiment. It is indicated that the conversion rate of phenol can reach 65.73% and the selectivity of cyclohexanone can achieve 85.47% when the reaction temperature maintains at 150℃, the reaction pressure is 0.5 MPa, the reaction time 3.5 h, and the catalyst dosage 0.3 g.

**Key words:** phenol; selective hydrogenation; cyclohexanone; hydroxyapatite (HAP); catalyst

环己酮作为一种重要的化工原料,其主要应用领域可以分为酰胺用和非酰胺用 2 个方面<sup>[1-3]</sup>。在酰胺用领域,环己酮常用于合成己内酰胺和己二酸,二者是生产大宗商品尼龙 6 和尼龙 66 的重要原料<sup>[4]</sup>。在非酰胺用领域,由于环己酮具备高溶解性和低挥发性等特点,所以可作为油漆、农药、合成树脂等的优良溶剂和稀释剂。环己酮在医药、涂料、染料等精细化工领域中同样具有广泛地应用<sup>[5]</sup>。苯酚加氢、环己烷氧化以及环己烯水合是环己酮的主要合成工艺<sup>[6]</sup>。综合比较发现,苯酚加氢法制备环己酮有利于实现苯酚的高附加值转化<sup>[7]</sup>。

苯酚选择性加氢制环己酮分两步法和一步法,如图 1 所示<sup>[8-10]</sup>。两步法是指苯酚首先加氢制成环

己醇,再经高温脱氢转化为环己酮,此法能耗高且操作繁杂。而苯酚一步法制备环己酮不仅具备原子经济性高、能耗低等特点,而且具有副反应少、反应流程简单以及多相催化剂较易分离等优点。苯酚一步法又可以分为气相加氢和液相加氢,相比而言,气相加氢的条件较液相加氢条件苛刻<sup>[11]</sup>。研究人员发现,载体的酸碱性和活性组分的分散程度、催化剂的粒径大小和孔道结构等对催化剂的性能有较大影响<sup>[12-13]</sup>。笔者通过离子交换法制备了 Fe-HAP 载体,再采用浸渍法制备了 Ni<sub>2</sub>P/Fe-HAP 催化剂,并用于苯酚选择性加氢制备环己酮反应。考察了不同加氢反应条件和制备条件对催化剂性能的影响,并通过正交实验筛选出最佳反应条件。

收稿日期:2019-12-11;修回日期:2020-08-12

基金项目:西安石油大学研究生创新与实践能力的培养立项项目(YCS17211018, YCS19112033)

作者简介:徐海升(1974-),男,博士,副教授,主要从事石油化工催化剂的研究,通讯联系人,xhs74@xsyu.edu.cn。

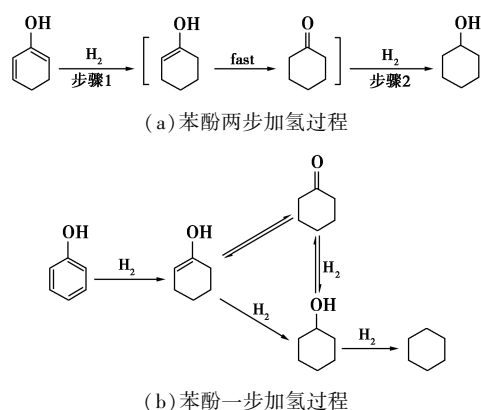


图 1 苯酚加氢反应途径

## 1 实验部分

### 1.1 原料和试剂

$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , AR, 天津市科密欧化学试剂有限公司生产;市售低品级羟基磷灰石(HAP), CR, 南京埃普瑞纳米材料有限公司生产;氨水, AR, 西陇科学股份有限公司生产;无水乙醇, AR, 天津永晟精细化工有限公司生产;  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , AR, 广东光华化学厂有限公司生产。

### 1.2 实验仪器

分析电子天平, FA1004 型, 上海精科天平仪器厂生产;集热式恒温加热磁力搅拌器, DF-101S 型, 郑州市科丰仪器设备有限公司生产;电热恒温干燥箱, 202-00BS 型, 上海力辰科技有限公司生产; WCGF-100 mL 型高温高压反应装置, 西安太康科技有限公司生产;双光束紫外可见分光光度计, UV-2600 型, 北京普析通用仪器有限责任公司生产。

### 1.3 催化剂的制备

通过离子交换法制备 Fe-HAP。称取 1.0 g HAP, 与  $\text{FeCl}_3$  溶液充分混合, 然后移入 25℃ 恒温水浴中, 搅拌直至混合浆液变成黄色絮状物, 恒温静置 30 min, 抽滤后用蒸馏水洗涤至中性, 再用无水乙醇洗涤 3 次, 90℃ 真空干燥过夜<sup>[14]</sup>, 合成载体 Fe-HAP。

采用浸渍法制备 Fe-HAP 负载的  $\text{Ni}_2\text{P}$  催化剂  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Fe-HAP}$ 。首先采用  $\text{NiCl}_2$  和  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  混合溶液 [ $n(\text{Ni})/n(\text{P}) = 2/1$ ] 等体积浸渍改性载体 Fe-HAP, 浸渍 24 h 后 85℃ 真空干燥, 隔绝氧气在氮气气氛中 300℃ 焙烧 4 h, 制备出  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Fe-HAP}$  催化剂。 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{HAP}$  同样采用浸渍法制备, 方法与  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Fe-HAP}$  相同。

## 1.4 催化剂的性能评价

采用 100 mL 高温高压反应釜评价催化剂的苯酚选择性加氢制备环己酮的活性和选择性。将催化剂和苯酚溶液装填到高温高压反应釜中, 在给定的实验条件下通入氢气进行催化加氢实验。实验完成后, 收集反应结束后的液体并准确称量其质量和体积, 采用 UV-2600 型双光束紫外可见分光光度计测定所收集液体中苯酚和环己酮的吸光度, 然后根据苯酚和环己酮的标准曲线计算所收集液体中苯酚和环己酮的物质的量, 计算苯酚转化率( $X$ )和环己酮选择性( $S$ ):

$$X = (n_{p0} - n_{pi}) / n_{p0} \quad (1)$$

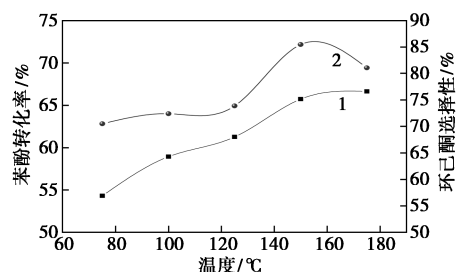
$$S = n_i / n_i \quad (2)$$

其中:  $n_{p0}$  为初始苯酚的物质的量, mol;  $n_{pi}$  为剩余苯酚的物质的量, mol;  $n_i$  为生成环己酮的物质的量, mol;  $n_i$  为反应苯酚的物质的量, mol。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应温度对催化剂性能的影响

在反应压力为 0.5 MPa、反应时间为 3.5 h、催化剂质量为 0.3 g 的条件下, 考察反应温度对苯酚转化率和环己酮选择性的影响, 结果如图 2 所示。



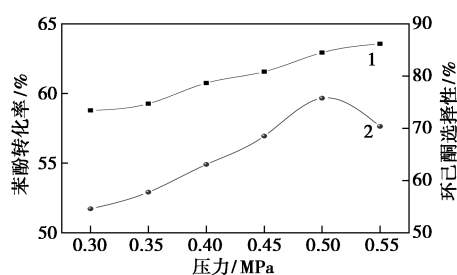
1—苯酚转化率; 2—环己酮选择性

图 2 不同反应温度的催化活性和选择性

由图 2 可以看出, 随着反应温度的升高, 催化活性不断提升, 而选择性先升高后下降。反应温度为 150℃ 时, 环己酮选择性达到极值点, 为 85.47%, 同时苯酚转化率为 65.73%。在极值点之前, 升温会加快苯酚加氢反应速率, 有利于提高苯酚转化率和环己酮选择性。但是在极值点之后, 环己酮选择性会随着温度的升高而下降, 这是因为此时反应以热力学控制为主<sup>[15]</sup>, 升温不利于生成环己酮。

### 2.2 反应压力对催化剂性能的影响

在反应温度为 150℃、反应时间为 3.5 h、催化剂质量为 0.3 g 的条件下, 考察反应压力对苯酚转化率和环己酮选择性的影响, 结果如图 3 所示。



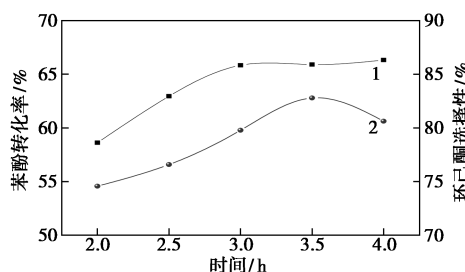
1—苯酚转化率;2—环己酮选择性

图3 不同反应压力的催化活性和选择性

由图3可以看出,随着反应压力的不断增大,苯酚转化率呈上升趋势,而环己酮选择性先增大后减小。压力为0.5 MPa时,苯酚转化率为62.94%,环己酮的选择性为82.89%。低压条件下适当增大压力可以有效促进苯酚加氢反应的进行,并提高环己酮选择性。但环己酮是苯酚选择性加氢的产物,当反应压力超过适宜值会使苯酚完全加氢生成环己醇等其他副产物,导致环己酮选择性降低。

### 2.3 反应时间对催化剂性能的影响

在反应压力为0.5 MPa、反应温度为150℃、催化剂质量为0.3 g的条件下,考察反应时间对苯酚转化率和环己酮选择性的影响,结果如图4所示。



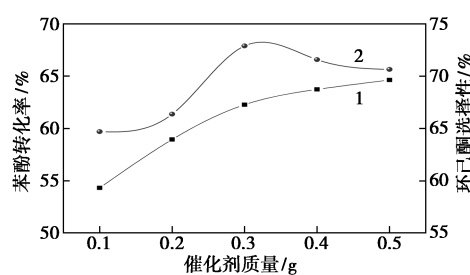
1—苯酚转化率;2—环己酮选择性

图4 不同反应时间的催化活性和选择性

由图4可以看出,随着反应时间的不断增加,苯酚转化率增长趋势逐渐趋于平缓,环己酮选择性先增大后下降。反应时间为3.5 h时,苯酚转化率为65.9%,环己酮选择性为82.79%。但是继续增加反应时间,苯酚转化率增长非常缓慢,环己酮选择性明显降低。这是由于反应时间过长,苯酚与过量的氢气不断反应,导致苯酚过度加氢生成其他副产物,造成环己酮选择性下降。

### 2.4 催化剂质量对催化剂性能的影响

在反应压力为0.5 MPa、反应温度为150℃、反应时间为3.5 h的条件下,考察催化剂质量对苯酚转化率和环己酮选择性的影响,结果如图5所示。



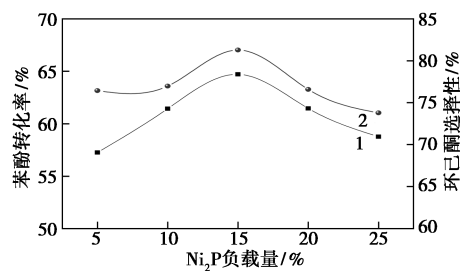
1—苯酚转化率;2—环己酮选择性

图5 不同催化剂质量的催化活性和选择性

由图5可知,在反应温度、反应压力、反应时间一定的条件下,改变催化剂质量对催化剂性能没有显著的影响,表明催化剂质量对苯酚转化率和环己酮选择性影响较小。

### 2.5 活性组分负载量对催化剂性能的影响

在反应压力为0.5 MPa、反应温度为150℃、反应时间为3.5 h、催化剂质量为0.3 g的条件下,考察活性组分  $\text{Ni}_2\text{P}$  负载量对苯酚选择性加氢反应的影响,结果如图6所示。



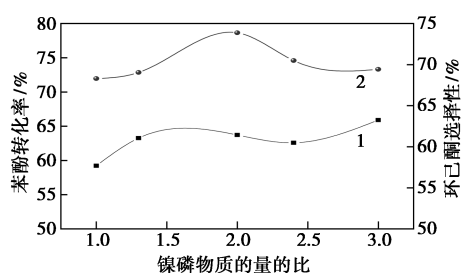
1—苯酚转化率;2—环己酮选择性

图6 不同  $\text{Ni}_2\text{P}$  负载量的催化活性和选择性

由图6可知,随着活性组分  $\text{Ni}_2\text{P}$  负载量的增加,苯酚转化率和环己酮选择性均呈现出先增大后降低的变化趋势。在活性组分负载量为15%时,苯酚转化率为64.71%,环己酮选择性为81.28%,达到最大值。活性组分负载量较低时,催化剂上的活性中心比较少,有限的活性中心难以催化反应完全进行,致使催化剂性能较差;而活性组分负载量较高时,催化剂表面容易发生团聚,破坏催化剂孔道结构,使得催化性能有所下降。故适当地增大活性组分负载量对催化剂的活性及选择性都有一定的促进作用。

### 2.6 镍磷物质的量的比对催化剂性能的影响

在反应压力为0.5 MPa、反应温度为150℃、反应时间为3.5 h、催化剂质量为0.3 g的条件下,考察活性组分镍磷物质的量的比对苯酚选择性加氢反应的影响,结果如图7所示。



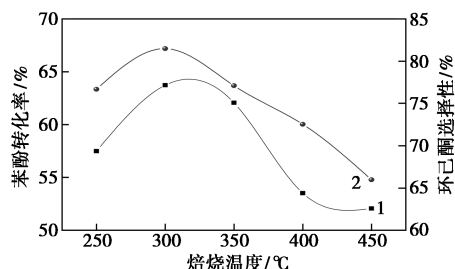
1—苯酚转化率;2—环己酮选择性

图 7 不同镍磷物质的量比的催化活性和选择性

由图 7 可知,苯酚转化率随着镍磷物质的量比的增加缓慢增大;环己酮的选择性随着镍磷物质的量比的增加呈现出先增大后减小的趋势,在镍磷物质的量比为 2:1 时,环己酮的选择性为 73.88%,此时苯酚转化率也接近极大值,为 63.72%。在焙烧催化剂前驱体时,高温会造成一部分磷的损失<sup>[16]</sup>,因此,在制备催化剂前驱体时,要保证次磷酸盐适当过量。

### 2.7 焙烧温度对催化剂性能的影响

在反应压力为 0.5 MPa、反应温度为 150℃、反应时间为 3.5 h、催化剂质量为 0.3 g 的条件下,考察焙烧温度对苯酚选择性加氢反应的影响,结果如图 8 所示。



1—苯酚转化率;2—环己酮选择性

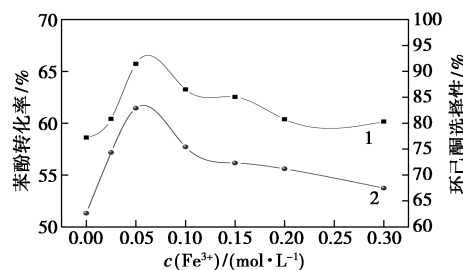
图 8 不同焙烧温度的催化活性和选择性

由图 8 可知,随着焙烧温度的不断升高,苯酚转化率和环己酮选择性均呈现出先增大后减小的趋势。在 250~300℃ 之间,苯酚的转化率和环己酮的选择性都增加;当焙烧温度达到 300℃ 时,苯酚转化率和环己酮选择性都达到极大值;随着焙烧温度的不断升高,次磷酸盐快速分解,部分磷元素会以  $H_3P$  的形式损失<sup>[17]</sup>,所以当焙烧温度超过 300℃ 时,苯酚的转化率和环己酮的选择性不断降低。

### 2.8 $Fe^{3+}$ 浓度对 $Ni_2P/Fe-HAP$ 催化剂性能的影响

在最优反应条件下,考察  $Fe^{3+}$  浓度对催化活性和选择性的影响。所制备的催化剂表示为  $Ni_2P/$

$Fe_x-HAP$  ( $x$  为  $Fe^{3+}$  浓度)。实验结果如图 9 所示。



1—苯酚转化率;2—环己酮选择性

图 9  $Fe^{3+}$  浓度对  $Ni_2P/Fe-HAP$  催化剂性能的影响

由图 9 可知,加入  $Fe^{3+}$  后, $Ni_2P/Fe-HAP$  催化剂的活性和选择性都有较大提高,在所考察的  $Fe^{3+}$  浓度范围内,0.05 mol/L 改性的  $Ni_2P/Fe-HAP$  催化剂显示出苯酚高转化率和环己酮高选择性。较低浓度的  $Fe^{3+}$  对 HAP 的结构影响不大,不能满足催化要求;相反较高浓度的  $Fe^{3+}$  会破坏 HAP 的结构,导致催化活性不断下降。

### 2.9 反应条件的优化

以  $Ni_2P/Fe-HAP$  为催化剂,选取反应温度、反应压力、反应时间 3 个因素,根据单因素考察实验所得到的结果,筛选三组苯酚转化率和环己酮选择性都较好的反应条件,以环己酮选择性为主要评价指标,设计三因素三水平正交实验,根据正交实验结果不断优化反应条件。实验结果表明,在反应温度为 150℃、反应压力为 0.5 MPa、反应时间为 3.5 h 的条件下,苯酚转化率为 65.73%,环己酮选择性为 85.47%。

### 3 结论

采用浸渍法和离子交换法制备了负载型  $Ni_2P/Fe-HAP$  催化剂,并将其用于苯酚选择性加氢制备环己酮,结果表明:

(1) 反应温度、反应压力、反应时间对催化剂活性和选择性有着显著影响,在实验范围内,催化剂质量对反应活性和选择性影响不明显。

(2) 在反应温度为 150℃、反应压力为 0.5 MPa、反应时间为 3.5 h、催化剂质量为 0.3 g 的条件下,苯酚转化率为 65.73%,环己酮选择性为 85.47%。

(3) 相比  $Ni_2P/HAP$  催化剂,引入适宜浓度的  $Fe^{3+}$  后,使得  $Fe-HAP$  载体的表面积、孔体积均明显

增大,提高了 Ni<sub>2</sub>P/Fe-HAP 催化剂活性组分的分散程度,从而使 Ni<sub>2</sub>P/Fe-HAP 催化剂显示出高催化活性和选择性。

### 参考文献

- [1] Chen Y Z, Kong X Q, Mao S J, *et al.* Study of the role of alkaline sodium additive in selective hydrogenation of phenol [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2019, 40(10): 1516-1524.
- [2] Zhang J X, Liu Y F, Jiang H, *et al.* Fabrication of Pd@N-doped porous carbon-TiO<sub>2</sub> as a highly efficient catalyst for the selective hydrogenation of phenol to cyclohexanone in water [J]. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2018, 126(1): 463-476.
- [3] Xue X L, Gao P F, Zhang L, *et al.* Fluorinated TS-1 prepared by microwave irradiation and its catalytic performance on ammoxidation of cyclohexanone [J]. Journal of Molecular Catalysis (China), 2019, 33(1): 27-40.
- [4] 成一飞, 邢亚峰, 赵朋伟. 苯酚制环己酮工艺技术简述 [J]. 科技风, 2018, 347(15): 131.
- [5] 周继承, 张燕吉, 王非. 加氢催化剂的制备方法及其苯酚选择性加氢制环己酮的方法 [P]. CN106622229A, 2017-05-10.
- [6] 李广社, 陈少卿, 李莉萍, 等. 一种制备环己酮的催化剂、其制备方法及应用 [P]. CN106861734A, 2017-06-20.
- [7] 徐海升, 王博, 刘雪梅. 用于水相苯酚加氢一步制备环己酮的非晶态催化剂 [P]. CN106966876A, 2017-07-21.
- [8] Zhang X, Du Y, Jiang H, *et al.* Insights into the stability of Pd/CN catalyst in liquid phase hydrogenation of phenol to cyclohexanone: Role of solvent [J]. Catalysis Letters, 2019, 149(11): 3087-3096.
- [9] Liu S W, Han J, Wu Q, *et al.* Hydrogenation of phenol to cyclohexanone over bifunctional Pd/C-heteropoly acid catalyst in the liquid phase [J]. Catalysis Letters, 2019, 149(9): 2383-2389.
- [10] Claus P, Berndt H, Mohr C, *et al.* Pd/MgO: Catalyst characterization and phenol hydrogenation activity [J]. Journal of Catalysis, 2000, 192(1): 88-97.
- [11] Zhang J X, Jiang H, Liu Y F, *et al.* Tuning surface properties of N-doped carbon with TiO<sub>2</sub> nano-islands for enhanced phenol hydrogenation to cyclohexanone [J]. Applied Surface Science, 2019, 488: 555-564.
- [12] 赵梦思, 石娟娟, 侯昭胤. Pd/Amberlyst-45 催化剂催化水相中苯酚选择性加氢制环己酮 [J]. 催化学报, 2016, 37(2): 234-239.
- [13] Cheng L, Dai Q, Li H, *et al.* Highly selective hydrogenation of phenol and derivatives over Pd catalysts supported on SiO<sub>2</sub> and gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in aqueous media [J]. Catalysis Communications, 2014, 57: 23-28.
- [14] 田媛, 单玉华, 施骏, 等. 氢气气氛中 Ni/羟基磷灰石催化乙醇合成正丁醇 [J]. 高校化学工程学报, 2016, 30(4): 857-863.
- [15] 蒋立立, 张海涛, 李涛, 等. Pd/C 催化剂苯酚选择性加氢制环己酮动力学研究 [J]. 石油化工, 2018, 47(9): 901-907.
- [16] Imbault A L, Smith K J. A study of Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> and MoP/SiO<sub>2</sub> catalyst passivation [J]. Catalysis Letters, 2016, 146(10): 1886-1891.
- [17] Guo C, Rao K T V, Yuan Z, *et al.* Hydrodeoxygenation of fast pyrolysis oil with novel activated carbon-supported NiP and CoP catalysts [J]. Chemical Engineering Science, 2017, 178: 248-259. ■
- (上接第 144 页)
- [3] Appels L, Baeyens J, Jan Degrève, *et al.* Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2008, 34(6): 755-781.
- [4] Carrère H, Dumas C, Battimelli A, *et al.* Pretreatment methods to improve sludge anaerobic degradability: A review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 183(1-3): 1-15.
- [5] 叶正祥, 张栋. 超声波对污泥脱水及厌氧消化影响的研究进展 [J]. 水处理技术, 2010(2): 1-4.
- [6] 杨洁. 碱和超声波预处理技术促进污泥厌氧消化效能及机理研究 [D]. 天津: 天津大学, 2008.
- [7] Neumann P, Pesante S, Venegas M, *et al.* Developments in pretreatment methods to improve anaerobic digestion of sewage sludge [J]. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 2016, 15(2): 173-211.
- [8] Andrews J, Graef S. Dynamic modeling and simulation of the anaerobic digestion process [J]. Anaerobic Biological Treatment Processes, 1970, 105: 126-162.
- [9] 李雪. 微生物法预处理污泥厌氧消化过程性能优化研究 [D]. 北京: 中国农业大学, 2015.
- [10] Strömberg S, Nistor M, Liu J. Early prediction of biochemical methane potential through statistical and kinetic modelling of initial gas production [J]. Bioresource Technology, 2015, 176: 233-241.
- [11] 薛向东, 金奇庭, 朱文芳, 等. 污泥超声破解效应及厌氧消化性能研究 [J]. 生态环境学报, 2006, 15(1): 50-53.
- [12] Tiehm A, Nickel K, Zellhorn M, *et al.* Ultrasonic waste activated sludge disintegration for improving anaerobic stabilization [J]. Water Research, 2001, 35(8): 2003-2009.
- [13] Chen Y, Cheng J J, Creamer K S. Inhibition of anaerobic digestion process: A review [J]. Bioresource Technology, 2008, 99(10): 4044-4064.
- [14] Li Y F, Yuan X Z, Wu Z B, *et al.* Enhancing the sludge dewaterability by electrolysis/electrocoagulation combined with zero-valent iron activated persulfate process [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 303: 636-645.
- [15] Hu Y Q, Wang F, Lv G J, *et al.* Enhancing the biogas production of sludge anaerobic digestion by a combination of zero-valent iron foil and persulfate [J]. Energy & Fuels, 2019, 33(8): 7436-7442.
- [16] 李超, 刘刚金, 刘静溪, 等. 基于产甲烷潜力和基质降解动力学的沼气发酵物料评估 [J]. 农业工程学报, 2015, 31(24): 262-268. ■