

Ni-Cu-Ce-B/ γ -Al₂O₃ 对苯酚选择性加氢制备环己酮的催化性能研究

徐海升*, 王博, 王豪

(西安石油大学化学化工学院, 陕西 西安 710065)

摘要:以 NiCl₂、Cu(NO₃)₂、Ce(NO₃)₃ 为原料,采用等体积浸渍法和 KBH₄ 还原法制备 Ni-Cu-Ce-B/ γ -Al₂O₃ 催化剂,研究了其催化苯酚选择性加氢制备环己酮的反应性能。考察了反应温度、反应压力、反应时间、液时空速、氢气/苯酚体积比、催化剂用量、不同助剂对反应活性和选择性的影响,通过正交实验筛选出了最佳的反应条件。结果表明,在反应温度为 150℃、反应压力为 1.0 MPa、反应时间为 1.5 h、液时空速为 2.0 h⁻¹、氢气/苯酚体积比为 50/1 时,反应活性达 48.21%,反应选择性达 29.16%。助剂 Cu、Ce 的加入和催化剂显碱性都有利于生成环己酮。

关键词:苯酚;选择性加氢;环己酮;催化剂

中图分类号:0622.7;TQ218

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)05-0127-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.05.030

Study on the catalytic performance of Ni-Cu-Ce-B/ γ -Al₂O₃ in selective hydrogenation of phenol to cyclohexanone

XU Hai-sheng*, WANG Bo, WANG Hao

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

Abstract: With nickel chloride, cupric nitrate and cerium nitrate as raw materials, Ni-Cu-Ce-B/ γ -Al₂O₃ catalyst is prepared by means of the equivalent-volumetric impregnation method and KBH₄ reduction method. And then the catalytic performance of this catalyst in the selective hydrogenation of phenol to cyclohexanone is studied. The influence of reaction temperature, reaction pressure, reaction time, liquid hourly space velocity, volume ratio between hydrogen and phenol, catalyst dosage and different additives on the activity and selectivity of reaction are examined. The optimal reaction conditions have been selected by the orthogonal experiment. Results show that under the best reaction conditions of temperature being 150℃, pressure 1.0 MPa, reaction time 1.5 h, liquid hourly space velocity 2.0 h⁻¹ and volume ratio between hydrogen and phenol being 50/1, the reaction activity can reach 48.21% and the reaction selectivity can be up to 29.16%. The additions of Cu and Ce additives and catalysts which appear alkaline are both in favor of producing cyclohexanone.

Key words: phenol; selective hydrogenation; cyclohexanone; catalyst

传统的化石能源不可再生,其燃烧过程中产生的大量有害气体会造成严重环境污染^[1]。近年来,随着传统化石能源的不断枯竭以及人们环境保护意识的不断提升,各国开始尝试开发新型可替代能源。生物油作为一种可再生、燃烧污染小的新型能源,逐渐受到人们的广泛关注^[2]。但生物油中含有大量的酚类、酯类、呋喃类等含氧化合物,导致其热值低,腐蚀性强,化学性质不稳定,储存和运输困难^[3-4]。因此,对生物油进行催化加氢以降低其含氧量具有重要且现实的意义,而催化剂在此过程中发挥着关键性作用。

生物油加氢脱氧催化剂活性组分主要有贵金属、过渡金属、硫化物、碳化物、氮化物和磷化物等,其中模型化合物苯酚加氢催化剂主要有 Pd 基和 Ni

基^[5]。Pd 基催化剂因昂贵的价格限制了其应用,而 Ni 基催化剂价格便宜,加氢活性好,更适合在工业上广泛使用。Raney 镍催化剂对于苯酚选择性加氢制备环己酮具有较高的活性和选择性,但其稳定性不好且制备过程复杂^[6]。Ni-B 催化剂因具有“短程有序,长程无序”的结构特性,显示出了优异的催化性能,具有潜在的工业应用前景^[7-8]。据文献^[9-11]报道,在催化剂中加入适量的碱金属或稀土金属有助于提高催化剂选择性,有利于苯酚选择性加氢生成环己酮,且 Ni 与 γ -Al₂O₃ 存在协同作用,可以有效抑制“C=O”加氢^[12]。因此,制备了 Ni-Cu-Ce-B/ γ -Al₂O₃ 催化剂并应用于苯酚加氢制备环己酮,考察了不同加氢反应条件对催化剂活性(苯酚转化率)和选择性(环己酮选择性)的影响,

收稿日期:2016-11-12

基金项目:西安石油大学博士科研启动项目(2011BS015);西安石油大学全日制硕士研究生创新基金项目(2015cx140733);西安石油大学研究生创新与实践能力的培养立项项目(YCS16211026)

作者简介:徐海升(1974-),男,博士,副教授,主要从事石油工业催化剂的研究,xhs74@xsyu.edu.cn。

通过正交实验筛选出最佳反应条件。

1 实验部分

1.1 实验试剂及仪器

1.1.1 实验药品

氯化镍、氢氧化钠、环己酮、氯化钴、醋酸 (HAc), AR, 天津科密欧化学试剂有限公司生产; 硝酸铜, AR, 天津风船化学试剂有限公司生产; 硝酸铈、硼氢化钾, AR, 上海埃彼化学试剂有限公司生产; 无水乙醇, AR, 安徽安特生物化学有限公司生产; 2,4-二硝基苯肼, AR, 上海科丰实业有限公司生产; 浓硫酸, AR, 西安雁塔化学试剂厂生产; 苯酚, AR, 天津天力化学试剂有限公司生产; 硝酸铁, AR, 北京南尚乐化工厂生产; γ - Al_2O_3 , 巩义龙鑫净水材料有限公司生产。

1.1.2 实验仪器

双光束紫外可见光分光光度计, TU-1901 型, 北京普析通用仪器有限责任公司生产; 电热恒温干燥箱, 202-00BS 型, 上海力辰科技有限公司生产; 催化剂评价装置, MR-3223 型, 北京拓川石化评价装置技术开发有限公司生产; 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。

1.2 Ni-Cu-Ce-B/ γ - Al_2O_3 催化剂的制备

采用 NiCl_2 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 混合溶液 (其中 Ni、Cu、Ce 物质的量之比为满足一定比例) 浸渍 γ - Al_2O_3 载体, 在 70°C 水浴条件下缓慢搅拌将混合溶液蒸干, 在 100°C 恒温干燥 4.0 h。然后在冰浴、剧烈搅拌条件下, 向干燥后的催化剂前驱体逐滴滴加 1.0 mol/L 的 KBH_4 溶液, 直到不再产生气泡为止, 继续搅拌反应一段时间, 先后用去离子水和无水乙醇洗涤 3 次。最后, 在 70°C 条件下将黑色球状固体干燥 4.0 h 得到绿色球状固体。将其在 H_2 气氛, 温度为 300°C 下还原 1.0 h, 得到黑色球状催化剂。 $\text{Ni-B}/\gamma$ - Al_2O_3 和 $\text{Ni-Cu-B}/\gamma$ - Al_2O_3 等系列催化剂采用同样的方法制备。

1.3 催化剂评价

将催化剂装填到评价装置中, 在给定的实验条件下通入 H_2 和苯酚溶液进行催化加氢脱氧实验。实验结束后, 称量收集到液体的质量和体积, 用 TU-1901 型双光束紫外可见光分光光度计测定产物中苯酚和环己酮的吸光度, 根据苯酚和环己酮的标准曲线计算液体中苯酚和环己酮的质量, 计算苯酚

的转化率和环己酮的选择性:

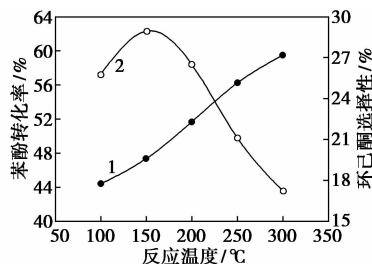
$$\text{苯酚转化率} = \frac{\text{已转化的苯酚质量}}{\text{反应前苯酚的质量}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{环己酮选择性} = \frac{\text{环己酮的质量}}{\text{所有产物的总质量}} \times 100\% \quad (2)$$

2 实验结果与讨论

2.1 反应温度对反应活性和选择性的影响

在反应压力为 1.0 MPa , 反应时间为 1.0 h , 液时空速为 2.0 h^{-1} , 氢气/苯酚体积比为 50:1, 催化剂用量为 20 mL 的条件下, 考察反应温度对苯酚选择性加氢反应的影响, 结果如图 1 所示。



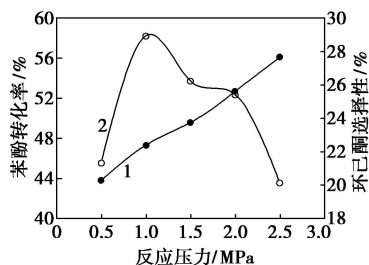
1—苯酚转化率; 2—环己酮选择性

图 1 不同反应温度的催化活性和选择性

由图 1 可以看出, 随着反应温度的升高, 催化剂活性不断提升, 而选择性先升高后下降。这是由于随着温度升高, 苯酚加氢反应速率增大, 有利于苯酚加氢, 因此反应活性增高。另一方面, 苯酚加氢生成环己酮是一个放热反应, 升高温度不利于生成环己酮。起初苯酚加氢反应以动力学控制为主, 环己酮选择性随着化学反应速率的增大而升高; 当温度升高到一定值时, 反应改为以热力学控制为主, 环己酮选择性随着温度的升高而下降。

2.2 反应压力对反应活性和选择性的影响

在反应温度为 150°C , 反应时间为 1.0 h , 液时空速为 2.0 h^{-1} , 氢气/苯酚体积比 50:1, 催化剂用量为 20 mL 的条件下, 考察反应压力对苯酚选择性加氢反应的影响, 结果如图 2 所示。



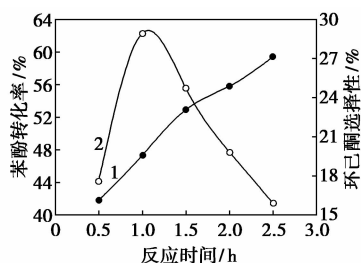
1—苯酚转化率; 2—环己酮选择性

图 2 不同反应压力的催化活性和选择性

由图2可以看出,在实验范围内,反应压力越大,催化活性越大,而选择性先增大后减小。这是由于苯酚加氢反应是一个化学反应计量数代数和减小的反应,增大反应压力有利于苯酚加氢,因此反应活性增大。环己酮是苯酚加氢过程的中间产物,在一定范围内增大反应压力,会有利于苯酚加氢生成环己酮,环己酮选择性增大,但当反应压力过大会导致苯酚过度加氢生成其他副产物,导致环己酮选择性降低。

2.3 反应时间对反应活性和选择性的影响

在反应压力为 1.0 MPa, 反应温度为 150℃, 液时空速为 2.0 h⁻¹, 氢气/苯酚体积比为 50:1, 催化剂用量为 20 mL 的条件下, 考察反应时间对苯酚选择性加氢反应的影响, 结果如图3所示。



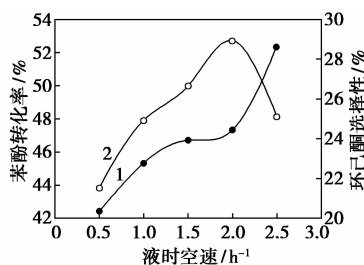
1—苯酚转化率;2—环己酮选择性

图3 不同反应时间的催化活性和选择性

由图3可以看出,在实验范围内,反应时间越长,反应活性越高,反应选择性先增大后下降。这是因为反应时间越长,催化剂表面吸附的氢气量越多,氢气与苯酚在催化剂表面的接触面积越大,有利于苯酚加氢,因此反应活性增大。开始时,苯酚与适量的氢气接触有利于反应生成环己酮,环己酮选择性增大;反应时间过长,苯酚与过量的氢气接触,可以使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 液时空速对反应活性和选择性的影响

在反应压力为 1.0 MPa, 反应温度为 150℃, 反应时间为 1.0 h, 氢气/苯酚体积比为 50:1, 催化剂用量为 20 mL 的条件下, 考察液时空速对苯酚选择性加氢反应的影响, 结果如图4所示。



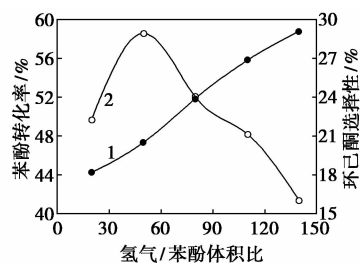
1—苯酚转化率;2—环己酮选择性

图4 不同液时空速的催化活性和选择性

由图4可以看出,在实验范围内,液时空速越大,反应活性越大,反应选择性先上升后下降。这是因为增加反应物苯酚的浓度有助于苯酚加氢反应正向进行,有利于苯酚加氢,因此反应活性增大。当苯酚进料量在一定范围内增加时,促进了反应生成中间产物环己酮,环己酮选择性增大,但当苯酚过量后,会促进环己酮进一步加氢生成其他副产物,环己酮选择性下降。

2.5 氢气/苯酚体积比对反应活性和选择性的影响

在反应压力为 1.0 MPa, 反应温度为 150℃, 反应时间为 1.0 h, 液时空速为 2.0 h⁻¹, 催化剂用量为 20 mL 的条件下, 考察氢气/苯酚体积比对苯酚选择性加氢反应的影响, 结果如图5所示。



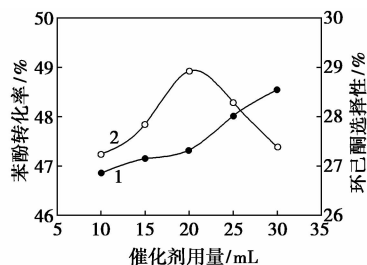
1—苯酚转化率;2—环己酮选择性

图5 不同氢气/苯酚体积比的催化活性和选择性

由图5可以看出,在实验范围内,氢气/苯酚体积比越大,反应活性越高,反应选择性先上升后下降。这是因为增加反应物氢气流量时,会促进苯酚加氢反应正向进行,因此反应活性增大。当氢气流量在一定范围内增加时,增加氢气流量促进了苯酚加氢生成环己酮,环己酮选择性增大;当氢气过量后,环己酮会继续加氢生成副产物环己醇,造成环己酮选择性下降。

2.6 催化剂用量对反应活性和选择性的影响

在反应压力为 1.0 MPa, 反应温度为 150℃, 反应时间为 1.0 h, 液时空速为 2.0 h⁻¹, 氢气/苯酚体积比为 50:1 条件下, 考察催化剂用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 不同催化剂用量的反应活性和选择性

由图 6 可知,改变催化剂用量反应活性和选择性变化不大,表明在实验范围内,催化剂用量对反应活性和选择性影响较小。

2.7 反应条件的优化

以 Ni-Cu-Ce-B/ γ -Al₂O₃ 为催化剂,选取反应温度、反应压力、反应时间、液时空速、氢气/苯酚体积比 5 个因素,根据单因素实验考察结果,选取 3 组苯酚转化率和环己酮选择性都较好的反应条件,以环己酮选择性为评价指标,设计五因素三水平正交实验,根据正交实验结果优化反应条件。结果表明,在反应温度为 150℃,反应压力为 1.0 MPa,反应时间为 1.0 h,液时空速为 2.0 h⁻¹,氢气苯酚体积比为 50:1 的条件下,苯酚转化率达 48.21%,环己酮选择性达 29.16%。

2.8 加入不同助剂的 Ni-B/ γ -Al₂O₃ 催化剂对反应活性和选择性的影响

在最优反应条件下,未加入助剂,加入 Co、Fe、Cu、Ce,同时加入 Cu 和 Ce 的 Ni-B/ γ -Al₂O₃ 催化剂,用 NaOH 稀溶液浸泡过的 Ni-B/ γ -Al₂O₃ 催化剂,用醋酸(HAC)浸泡过的 Ni-B/ γ -Al₂O₃ 催化剂对苯酚选择性加氢制备环己酮反应的活性和选择性的影响如表 1 所示。

表 1 加入不同助剂的 Ni-B/ γ -Al₂O₃ 催化剂的活性和选择性

催化剂	苯酚转化率/%	环己酮选择性/%
Ni-B/ γ -Al ₂ O ₃	40.68	14.25
Ni-Co-Ce-B/ γ -Al ₂ O ₃	53.78	17.18
Ni-Fe-Ce-B/ γ -Al ₂ O ₃	50.59	21.26
Ni-Cu-B/ γ -Al ₂ O ₃	42.03	22.61
Ni-Ce-B/ γ -Al ₂ O ₃	41.87	20.15
Ni-Cu-Ce-B/ γ -Al ₂ O ₃	48.21	29.16
NaOH-Ni-B/ γ -Al ₂ O ₃	41.48	18.15
HAC-Ni-B/ γ -Al ₂ O ₃	41.38	10.06

由表 1 可以看出,加入金属助剂 Co、Fe、Cu 后, Ni-B/ γ -Al₂O₃ 催化剂的活性和选择性都有较大提高,在 3 种金属助剂中,加入助剂 Cu 的 Ni-B/ γ -Al₂O₃ 催化剂选择性最好。加入稀土金属 Ce 后, Ni-B/ γ -Al₂O₃ 催化剂活性和选择性都有所提高。在所有催化剂中, Ni-Cu-Ce-B/ γ -Al₂O₃ 催化剂的活性较高,选择性最好。另外,比较用 NaOH 稀溶液浸泡过的 Ni-B/ γ -Al₂O₃ 催化剂和用醋酸浸泡过的 Ni-B/ γ -Al₂O₃ 催化剂的活性和选择性可知,催化剂显碱性有利于提高 Ni-B/ γ -Al₂O₃ 催化剂选择性,但活性无显著提高,催化剂显酸性不利于提高 Ni-B/ γ -Al₂O₃ 催化剂选择性。

3 结论

采用浸渍法和 KBH₄ 还原法制备了 Ni-Cu-Ce-B/ γ -Al₂O₃ 催化剂以及加入不同助剂的 Ni-B/ γ -Al₂O₃ 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、液时空速、氢气/苯酚体积比对反应活性和选择性有着显著影响,在实验范围内,催化剂用量对反应活性和选择性影响很小。

(2) 在反应温度为 150℃,反应压力为 1.0 MPa,反应时间为 1.0 h,液时空速为 2.0 h⁻¹,氢气苯酚体积比为 50:1 的条件下,苯酚转化率达 48.21%,环己酮选择性可达 29.16%。

(3) 相比于 Ni-B/ γ -Al₂O₃ 催化剂,加入助剂 Cu 和 Ce 后, Ni-B/ γ -Al₂O₃ 催化剂的活性和选择性有了较大提高。加入不同助剂的 Ni-B/ γ -Al₂O₃ 催化剂中, Ni-Cu-Ce-B/ γ -Al₂O₃ 催化剂选择性最好,活性也较好。

(4) 催化剂显碱性有助于提高环己酮选择性,催化剂显酸性不利于环己酮的生成。

参考文献

- [1] 冯刚. 生物油催化提质合成车用燃料[D]. 杭州: 浙江大学, 2015.
- [2] 朱锡锋, 陆强, 郑冀鲁, 等. 生物质热解与生物油的特性研究[J]. 太阳能学报, 2006, 27(12): 1286-1288.
- [3] 徐海升, 王博, 王豪. 生物油加氢脱氧催化剂研究进展[J]. 现代化工, 2017, 37(1): 50-54.
- [4] 王威燕, 张小泽, 杨运泉. 生物油中酚类化合物加氢脱氧催化剂研究进展[J]. 催化学报, 2012, 32(2): 215-221.
- [5] Liu Huizhen, Jiang Tao, Han Buxing, et al. Selective phenol hydrogenation to cyclohexanone over a dual supported Pd-lewis acid catalyst[J]. Science, 2009, 326(5957): 1250-1252.
- [6] 张聪. 苯酚选择性加氢制环己酮催化剂研究进展[J]. 精细石油化工进展, 2014, 15(3): 31-33.
- [7] 李炳诗, 杨军, 邓景发. 非晶态 Ni-B 催化剂的加氢性能研究[J]. 石油化工, 1994, 12(23): 791-794.
- [8] 王文静. 非晶态合金催化剂的制备及加氢性能研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2004.
- [9] Scire S, Crisafulli C, Maggiore R, et al. FT-IR characterization of alkali-doped Pd catalysts for the selective hydrogenation of phenol to cyclohexanone[J]. Applied Surface Science, 1996, 93(4): 309-316.
- [10] Scire S, Crisafulli C, Maggiore R, et al. Effect of the acid-base properties of Pd-Ca/Al₂O₃ catalysts on the selective hydrogenation of phenol to cyclohexanone: FT-IR and TPD characterization[J]. Applied Surface Science, 1998, 136(4): 311-320.
- [11] Hou Yongjiang, Wang Yaquan, He Fei, et al. Effects of lanthanum addition on Ni-B/ γ -Al₂O₃ amorphous alloy catalysts used in anthraquinone hydrogenation[J]. Applied Catalysis A: General, 2004, 259(1): 35-40.
- [12] 张因. 顺酐液相加氢镍基催化剂载体与活性组分的协同作用[D]. 太原: 山西大学, 2011. ■