

# 制备邻苯基苯酚的 Ni-Cu 催化剂研究

丁洁莲, 曾崇余

(南京工业大学化学化工学院, 江苏 南京 210009)

**摘要:**采用浸渍法制备了用于合成邻苯基苯酚的 Ni-Cu 催化剂, 考察了浸渍方法、载体种类、助催化剂种类等对催化活性能和活性的影响, 并对催化剂进行表征。研究表明, 分步浸渍 Ni、Cu、Cr 优于共浸渍; 以  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为载体有利于活性组分分散, 催化剂催化活性明显优于硅胶; 在 Ni-Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 加入助催化剂 Cr 与 K 盐, 调节了载体的酸碱度, 促进了 NiO 的分散, 催化活性明显提高。制备的 Ni-Cu-Cr-K/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂在液相时空速度为 0.12 h<sup>-1</sup>、H<sub>2</sub> 流量 22 mL/min、380℃ 下双聚物的转化率达到了 96%, OPP 的收率达到 75%。

**关键词:**邻苯基苯酚; 环己酮二聚物; 脱氢; Ni-Cu 催化剂

**中图分类号:**TQ243.12; TQ426.6

**文献标识码:**A

**文章编号:**0253-4320(2006)S1-0213-04

## Study on Ni-Cu catalysts for preparing *o*-phenylphenol

DING Jie-lian, ZENG Chong-yu

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

**Abstract:** Ni-Cu catalysts for the preparation of *o*-phenylphenol (OPP) from *o*-cyclohexenylcyclohexanone dehydrogenation were prepared by the impregnation method and then characterized. The effects of impregnation methods, supports and promoters on their properties and activities were also studied. Results showed that the catalytic activity of Ni-Cu-Cr catalyst prepared by the consecutive impregnation was higher than that by the co-impregnation.  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was the preferred support, catalyst supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was more active than on silica gel. The added Cr and K promoted the dispersion of NiO, adjusted the acid-base properties of the support, and improved the catalytic activity. It was found that the conversion of *o*-cyclohexenylcyclohexanone and yield of *o*-phenylphenol reached 96% and 75% respectively over Ni-Cu-Cr-K/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst with 0.12 h<sup>-1</sup> of LHSV and 22 mL/min of H<sub>2</sub> flow rate at 380℃.

**Key words:** *o*-phenylphenol; *o*-cyclohexenylcyclohexanone; dehydrogenation; Ni-Cu catalyst

邻苯基苯酚(OPP)是用途十分广泛的精细化学品和有机中间体<sup>[1]</sup>, 可作为防腐、防霉剂、广谱杀菌剂, 还可由它生产油溶性邻苯基酚甲醛树脂、非离子型乳化剂和合成染料、水基切削液等。目前国内外主要采用环己酮为原料, 经缩合脱水得到双聚体环己烯基环己酮, 再经催化脱氢、精制得到 OPP。环己烯基环己酮脱氢制备 OPP 一般采用 0.5% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂<sup>[2-3]</sup>、在 350~370℃, OPP 最高收率可达 95% 以上, 但催化剂稳定性差, 一般在运转 10 多天后, 催化剂活性明显下降, 造成催化剂成本很高。

许多研究者致力于开发制备 OPP 的非贵金属催化剂, 如 Ni-K<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cu/MgO、Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等<sup>[4-7]</sup>。笔者主要研究用于 OPP 制备的 Ni-Cu 催化剂, 考察了活性组分浸渍方法、载体和助催化剂种类等对催化剂活性和微观性能的影响规律。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料、试剂与仪器

环己烯基环己酮, 工业品(纯度大于 98%), 盐城华业医药化工有限公司。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、硅胶, 江阴助剂厂。十二醇、硝酸镍、硝酸铜、硝酸铬、硫酸钾、氢氧化钾, 均为分析纯, 江阴助剂厂。

SP-6800A 气相色谱仪, 山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司。

### 1.2 催化剂的制备

#### 1.2.1 共同浸渍法制备催化剂

(1) 活性组分浸渍: 按照活性组分的比例和负载量配制好活性组分硝酸镍和硝酸铜混合溶液, 在搅拌的条件下将载体放入混合溶液中浸渍 18 h, 在浸渍过程中定时翻动载体, 然后在 120℃ 下干燥 5 h, 在氮气氛围中以 20℃/min 升温至 400℃, 保持 1 h, 再在氢气氛围中还原 1 h, 冷却后放入干燥器中备用。

收稿日期: 2005-11-25

作者简介: 丁洁莲(1981-), 女, 博士研究生; 曾崇余(1942-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事工业催化方面的研究工作, 通讯联系人, 025-83587167, cyzen@njut.edu.cn。

(2)助催化剂浸渍:按比例和负载量配制好 4%  $K_2SO_4 + 2\%$  KOH(百分数指相对于载体  $\gamma-Al_2O_3$  的质量分数)的水溶液,然后加入 1.2.1(1)中制备好的催化剂,浸渍 18 h,再在 120℃ 下干燥 5 h,在氮气气氛中以 20℃/min 升温至 400℃,保持 1 h,再在氢气气氛中还原 3 h 制得的催化剂放入干燥器中备用。

### 1.2.2 分步浸渍法制备催化剂

按比例和负载量分别配制好硝酸镍和硝酸铜溶液,将载体放入硝酸镍溶液中浸渍 18 h,然后在 120℃ 下干燥 5 h,在氮气气氛中以 20℃/min 升温至 400℃,保持 1 h,再在氢气气氛中 400℃ 下还原 1 h,再放入硝酸铜溶液中浸渍 18 h,并重复上述操作制得催化剂。以此类推,可以制备含有多个活性组分的催化剂。助催化剂浸渍方法与 1.2.1(2)中相同。实验共制备了 9 种催化剂,其制备方法和活性组分比例见表 1。

表 1 催化剂制备方法和活性组分比例表

编号	催化剂组分	浸渍方式	$m(Ni):m(Cu):m(Cr)$
1 <sup>#</sup>	Ni + Cu/ $\gamma-Al_2O_3$	共同浸渍	20:1:0
2 <sup>#</sup>	Ni + Cu + Cr/ $\gamma-Al_2O_3$	共同浸渍	20:1:6
3 <sup>#</sup>	Ni-Cu/ $\gamma-Al_2O_3$	分步浸渍	20:1:0
4 <sup>#</sup>	Ni + Cu-K/ $\gamma-Al_2O_3$	共同浸渍	20:1:0
5 <sup>#</sup>	Ni-Cu-K/ $\gamma-Al_2O_3$	分步浸渍	20:1:0
6 <sup>#</sup>	Ni + Cu + Cr-K/ $\gamma-Al_2O_3$	共同浸渍	20:1:6
7 <sup>#</sup>	Ni-Cu-Cr-K/ $\gamma-Al_2O_3$	分步浸渍	20:1:6
8 <sup>#</sup>	Ni-Cu-K/SiO <sub>2</sub>	分步浸渍	20:1:0
9 <sup>#</sup>	Ni-Cu-Cr-K/SiO <sub>2</sub>	分步浸渍	20:1:6

注:“+”指共同浸渍,“-”分步浸渍。

### 1.3 实验步骤

实验在自制的常压连续流动固定床反应器中进行,配备加热炉、微量进样器、产品冷却接收装置。将 40 g 催化剂装入反应器的恒温段,催化剂段上下均用同样粒度玻璃珠固定。反应原料环己烯基环己酮由微量进样器与载气氢气一起进入反应器,在反应器上部预热汽化后进入催化剂层发生脱氢反应,生成的 OPP 和氢气一起进入产品捕集器,经冷却收集在三口瓶中,尾气通过水鼓泡装置后进入通风橱中放空。

### 1.4 反应产物分析方法

反应产物采用 SP-6800A 气相色谱仪进行分析,配备 N-2000 双通道色谱工作站。石英毛细管色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.3  $\mu$ m),内涂 3.0% 质量分数 XE-60 固定液。氢火焰检测器,色谱条件:柱

温 180℃,汽化室 260℃,检测室 260℃。反应产物中 OPP 和未反应的环己烯基环己酮采用内标法进行定量,内标物为十二醇。实验测得上述 2 种物质在不同浓度下相对于内标物的校正因子基本相同。OPP 相对于内标物的校正因子平均为 0.98,环己烯基环己酮相对于内标物的校正因子平均为 1.07。

### 1.5 催化剂表征

XRD 测试在 Bruker D8 Advance 衍射仪上进行,使用 Ni 过滤的 Cu K $\alpha$  射线,波长 154.06 pm,管电压 40 kV,管电流 30 mA。

H<sub>2</sub>-TPD(程序升温脱附)表征在用 103 气相色谱仪自行改装的装置上进行,催化剂用量 100 mg。在 20 mL/min H<sub>2</sub> 下升温至 400℃ 还原,恒温 30 min。在 He 气氛中降至 100℃ 后,吸附 H<sub>2</sub> 30 min,随后切换成 He 吹扫至色谱信号稳定后进行 H<sub>2</sub> 程序升温脱附。脱附时 He 流量 50 mL/min,温度范围 100 ~ 700℃,升温速率 20℃/min, TCD 检测 H<sub>2</sub> 脱附量,桥电流 140 mA。

NH<sub>3</sub>-TPD 和 CO<sub>2</sub>-TPD 表征在同样装置上进行,催化剂用量 100 mg。在 20 mL/min He 吹扫下升温至 400℃,恒温 30 min,在 He 气氛中降至 100℃ 后,吸附 NH<sub>3</sub>(或 CO<sub>2</sub>) 30 min,随后切换成 He 吹扫至色谱信号稳定后进行 NH<sub>3</sub>(CO<sub>2</sub>) 程序升温脱附。脱附时 He 流量 50 mL/min, NH<sub>3</sub> 脱附温度范围 100 ~ 600℃, CO<sub>2</sub> 脱附温度范围 100 ~ 700℃,升温速率 20℃/min, TCD 检测 NH<sub>3</sub> 或 CO<sub>2</sub> 脱附量,桥电流 140 mA。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 活性评价

催化剂 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup> 为未加钾盐的催化剂,在本反应中没有活性,而加入钾盐的催化剂活性评价结果见表 2 与图 1(条件为液相时空速率 LHSV 0.12 h<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub> 流量 22 mL/min, 380℃)。

表 2 催化剂活性评价结果

催化剂编号	4 <sup>#</sup>	5 <sup>#</sup>	6 <sup>#</sup>	7 <sup>#</sup>	8 <sup>#</sup>	9 <sup>#</sup>
转化率/%	93.82	92.65	94.19	94.25	77.17	92.97

由图 1 可知,所制备的几种催化剂适宜的反应温度均在 360 ~ 390℃。以硅胶为载体的 8<sup>#</sup>、9<sup>#</sup> 催化剂中,8<sup>#</sup> 的转化率和收率最低,9<sup>#</sup> 加入助催化剂 Cr 后,转化率和收率都相应增加,但比  $\gamma-Al_2O_3$  为载体的催化剂活性低;未加助催化剂 Cr 的 4<sup>#</sup>、5<sup>#</sup> 催化

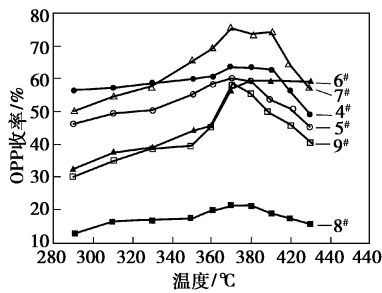


图1 反应温度对 OPP 收率的影响

剂,4#比5#的活性略高,OPP的收率只相差4%左右。以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体加入Cr、K后的6#、7#催化剂,分步浸渍法制备的催化剂其活性明显提高。7#是所有催化剂中活性最高的,双聚的转化率达到96%,OPP的收率为75%。综上所述,分步浸渍Ni、Cu、Cr优于共浸渍;以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体的催化剂催化活性明显优于硅胶。

2.2 载体对催化剂性能的影响

图2为9种催化剂的XRD图。衍射峰的强弱取决于研究对象的晶粒大小,晶粒越大,衍射峰越强,随着晶粒变小,衍射峰也逐渐变弱,当晶粒足够小,衍射峰消失。NiO晶粒的衍射峰出现在横坐标 $2\theta = 37.6^\circ$ 和 $44.1^\circ$ 处。由图上可以看出,9个样品衍射峰相差不大,比较7#与9#催化剂,9#催化剂NiO衍射峰较强,说明NiO在硅胶上分散得不好,NiO晶粒比 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上大。

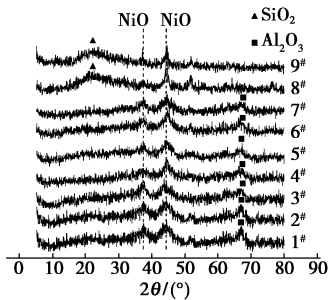


图2 催化剂的 XRD 图

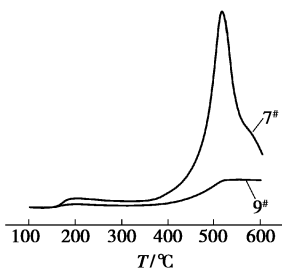


图3 催化剂7#、9#的H<sub>2</sub>-TPD图

图3为Ni-Cu-Cr-K/SiO<sub>2</sub>(9#)、Ni-Cu-Cr-K/

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (7#)的H<sub>2</sub>-TPD图,可看出2种催化剂在高温和低温均有2个析氢峰,但7#的2个析氢峰明显高于9#的,说明 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体的催化剂的吸附氢能力比SiO<sub>2</sub>强。在由环己烯基环己酮制备OPP反应中,同时存在加氢和脱氢2种反应,催化剂的吸氢能力与催化剂的反应活性有关联。

2.3 助催化剂对 Ni-Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  微观性能的影响

从图2中3#、5#、7#3种催化剂XRD衍射峰可知,5#催化剂衍射峰减弱,说明加入钾盐之后,促进了NiO的分散,NiO晶粒减小。加入Cr之后,Cr呈单分子层分布,对活性组分的微晶影响不大。

3#、5#、7#3种催化剂H<sub>2</sub>-TPD表征结果见图4。氢脱附温度越高,说明催化剂吸附氢的能力越强;氢脱附面积越大,说明催化剂吸附氢量越多。3种催化剂在高温和低温段都有脱氢峰,低温氢脱附峰温度都在220°C左右;3#与5#高温氢脱附温度为515°C,7#为523°C,说明7#催化剂对氢的吸附能力最强;影响催化剂活性主要是催化剂高温吸附氢的能力。由氢脱附峰面积和高度可以看出,加入钾盐以后(5#),高温氢脱附量明显增加,这说明加入助催化剂钾后,提高了催化剂氢吸附量,这是钾促进催化剂反应活性的主要原因之一;加入Cr盐后(7#),高温氢脱附能力与脱附量略有增加。结合催化剂的活性评价结果可看出,对反应有影响的是高温下的氢吸附,高温氢吸附量越多,对反应越有利;这也说明了环己烯基环己酮脱氢制邻苯基苯酚的反应是先加氢后脱氢的反应<sup>[8]</sup>。

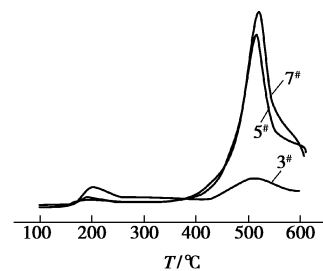
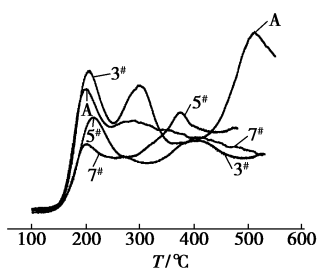
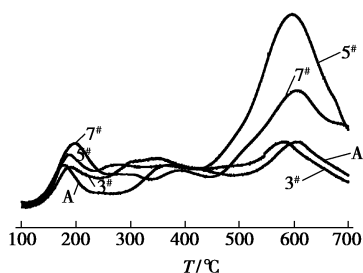


图4 3#、5#、7#催化剂的H<sub>2</sub>-TPD图

对催化剂进行NH<sub>3</sub>-TPD、CO<sub>2</sub>-TPD表征,分别考察催化剂的酸和碱的性能,NH<sub>3</sub>、CO<sub>2</sub>脱附峰温度越高,表明酸、碱性越强,脱附峰面积越大,说明酸、碱中心数越多。图5、图6分别是3#、5#、7#3种催化剂和载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (A)的NH<sub>3</sub>-TPD、CO<sub>2</sub>-TPD表征结果。

可知载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (A)分别存在强、中、弱3种酸、碱中心,NH<sub>3</sub>脱附峰温度分别为190、290、510°C,

图 5 3<sup>#</sup>、5<sup>#</sup>、7<sup>#</sup> 催化剂的 NH<sub>3</sub>-TPD 图图 6 3<sup>#</sup>、5<sup>#</sup>、7<sup>#</sup> 催化剂的 CO<sub>2</sub>-TPD 图

CO<sub>2</sub> 脱附温度分别为 175、375、605℃；从峰面积可知，中酸中心数较少，强酸、碱中心最多。负载活性组分 Ni-Cu 后(3<sup>#</sup>)，使中、弱酸性中心增多，强酸性中心数急剧下降，强酸中心脱附温度也由 605℃降至 405℃，说明酸强度也急剧减弱；负载活性组分 Ni-Cu 对碱中心影响不明显。加入钾盐后(5<sup>#</sup>)，弱酸中心数减少，中酸中心消失，出现了较多的次强酸中心(NH<sub>3</sub> 脱附峰温度在 370℃)；而弱碱中心数增多，强碱中心明显增多。加入铬后(7<sup>#</sup>)，3 个酸中心数进一步减少，而弱碱中心数略有增加，强碱中心数有所减少。综上所述，对于环己酮二聚脱氢制备 OPP，适当的酸碱性有利于提高 OPP 的收率。

### 3 结语

$\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体有利于活性组分分散，对氢的吸附能力强，所制备的催化剂活性明显优于硅胶。Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 加入助催化剂钾，促进了 NiO 的分散；使催化剂酸性降低，碱性增强，有利于提高催化剂活性；加入助催化剂铬，使催化剂酸性进一步降低，调整了碱强度和碱中心数，有利于提高 OPP 收率；说明对于 Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂，适当的酸碱度有利于环己烯环己酮脱氢生成 OPP。

分步浸渍 Ni、Cu、Cr 优于共浸渍；分步浸渍的 Ni-Cu-Cr-K/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂，在 LHSV 为 0.12 h<sup>-1</sup>、H<sub>2</sub> 流量为 22 mL/min、380℃ 的条件下，环己烯基环己酮转化率达到 96%，OPP 的收率达到 75%。

### 参考文献

- [1] 王德堂,张鸣九.邻苯基苯酚用途[J].精细化工信息,1991(1):8.
- [2] 卫延安,蔡春,吕春绪.邻苯基苯酚的合成工艺研究[J].化工进展,2004,23(1):59-61.
- [3] 金东元,蔡宝国,姜荫,等.邻苯基苯酚的合成研究[J].化学世界,2004,(4):204-206.
- [4] РошчнаЕ Н, СибаровД А, Усьербан В. Получение О-Фенилфенола На Никелевых[J]. Катализаторах, 1989, 661(7):1295-1299.
- [5] Коэлов Н С, Смефановч О А. Каталитическое Легидрирование 2-Циклогексилиден -циклогексаноладо 2-Фенилфенола. УДК, 5475943:66094187[P].1987.
- [6] 陈红艳,田志高.环己烯基环己酮催化合成邻苯基苯酚的研究[J].化学试剂,2004,26(3):187-189.
- [7] 蔡春,吕春绪.用环己酮合成邻苯基苯酚:中国,1371897A[P].2002.
- [8] 冯望烟,陈翔,等.环己酮二聚物脱氢制邻苯基苯酚反应及催化剂研究[J].石油化工,1990,19(4):238-245. ■

#### 焦作市汇力机械制造有限公司

主要产品:MRFL 系列煤气热风炉及成套烘干、煅烧设备  
电 话:0391-2941268 2941938  
手 机:013783910963

#### 溧阳正昌干燥设备有限公司

主要产品:正昌劲强系列列管加热滚筒干燥机、正昌劲宏系列管束式干燥机、正昌旋风系列旋转闪蒸干燥机、正昌 TPZG 振动式水平圆干燥机  
电 话:0519-7280888 8302988  
传 真:0519-7280011  
<http://www.zhengchang.com/gz>