

高活性 Ni/HY 催化剂加氢催化合成苯胺类化合物的研究

李贵贤, 任斌, 季东, 张雪梅, 徐彦铎, 董鹏

(兰州理工大学 石油化工学院, 兰州 甘肃 730050)

摘要: 采用浸渍沉淀法制备 Ni/HY 催化剂, 用 BET、XRD、TEM、TPR 等方法对其进行表征, 并将其应用于硝基化合物液相加氢合成苯胺类化合物反应中。结果表明, Ni/HY 催化剂具有较高的催化活性, 在温和的反应条件下, 反应 0.5 h 后, 硝基化合物的转化率和苯胺类化合物的选择性均高达 99.0% 以上。该催化剂能储存于 150 °C 以下的空气气氛中, 活性组分分散度高, 且具有良好的磁分离性能。

关键词: Ni/HY 催化剂; 催化加氢; 硝基化合物; 苯胺类化合物

中图分类号: TQ246.3; O643.3

文献标识码: A

芳胺是重要的有机化工原料, 是合成许多精细化学品的中间体, 在染料、医药、农药、表面活性剂、纺织助剂、螯合剂、高分子材料等行业中具有广泛的应用^[1,2]。随着我国化学工业的发展, 特别是精细化学品的迅猛发展, 其应用范围在不断拓宽, 市场前景被看好^[3]。芳香硝基化合物还原为相应的芳胺, 操作简便、原料易得, 因此成为精细化工生产制备芳胺的常用方法^[4]。芳香硝基化合物还原为芳胺的方法主要有经典化学还原法、电解还原法、体系还原法和催化加氢还原法。经典化学还原法主要包括铁粉法、甲醛法、硫化碱法、水合肼法^[5]等, 然而这些方法却有着成本高, 产率低, 残渣环境污染严重等缺点; 电解还原法由于设备投资较大, 能耗相对较高, 工业生产还存在一定的技术难题; CO/H₂O^[6-9]还原体系对催化剂要求较高, 存在贵金属催化剂回收问题, 且反应大多需高温高压。然而, 催化加氢制备芳胺可以克服以上缺点, 因此得到了广泛关注。当今研究比较多并且应用于芳香硝基化合物催化加氢还原的催化剂主要为贵金属, 如 Pd、Pt 等以及 Raney Ni。虽然贵金属催化剂对于催化加氢显示出活性高以及反应条件温和等优点, 但是由于其价格昂贵, 不易获得; 而 Raney Ni 价格虽然便宜, 但在制备过程中要经过碱洗工序, 会造成比较严重的环境污染, 并且由于催化剂存在空气中时容易自燃, 因此储存较困难并且难以满足连续化生产的要求。而负载型镍基催化剂以其价格

低廉、不易中毒、活性和稳定性高等优点广泛地应用在催化加氢反应, 有着良好的应用前景。

我们报道了采用经表面钝化技术处理的新型镍基催化剂 Ni/HY, 并将其应用到芳香硝基化合物还原, 取得了非常理想的效果, 通过 BET、XRD、TEM、TPR 等表征, 对催化剂进行了研究。此外, 对 Ni/HY 催化剂的分离工艺进行了研究, 结果显示新型 Ni/HY 催化剂具有非常优秀的磁分离性能, 可以大大简化催化剂的分离工艺。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

催化剂采用浸渍沉淀法制备。在 60 °C 条件下, 将 HY 分子筛(使用前, 在 500 °C 空气气氛中处理 4 h, BET = 408.93 m²/g, SiO₂ = 69.9%, Al₂O₃ = 24.3%)缓慢加入一定量的 0.1 mol/L 的硝酸镍水溶液, 并搅拌 1 h; 然后向其滴加同样浓度的碳酸铵溶液, 滴加完毕后老化 22 h; 老化结束, 用蒸馏水洗涤至中性, 放入干燥箱, 60 °C 下干燥 24 h 后研磨, 筛取粒径 0.180 ~ 0.125 mm 催化剂置于干燥器中储存待用。

1.2 催化剂的还原和钝化

催化剂在内径为 8 mm 的固定床反应器中于高纯氮气吹扫下升温至 500 °C (升温速率 15 °C · min⁻¹), 高纯氢气(气体流速 60 mL · min⁻¹)恒温还原 3 h, 还原后的催化剂在高纯氮气的保护下降至 20 ~ 30 °C, 用含氧量 0.5 % ~ 1 % 的氮气(气体流

速 $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)对催化剂进行表面钝化处理 1 h ,测得催化剂 $\text{BET} = 340.5\text{ m}^2/\text{g}$,镍的含量为 39.7% 。

1.3 催化剂的物化性能表征

BET 采用 JW-004A 全自动氮吸附比表面仪测定. XRD 采用日本理学 D/MAX-2400 型 X-射线衍射仪测定, CuK α 射线源($\lambda = 0.15417\text{ nm}$), 石墨单色器, 管电压 40 kV , 管电流 100 mA , 扫描角度 2θ 为 $10^\circ \sim 100^\circ$, 扫描速率 $15^\circ/\text{min}$. TEM 采用日本理学 JEM-2010 透射电子显微镜观察. H_2 -TPR 采用天津先权 TP-5080 全自动多用程序升温还原仪测定. AAS 采用日立 180-80 型原子吸收光谱仪。

1.4 催化剂的活性评价

将 5 g 的硝基化合物溶于 300 mL 无水乙醇加入带搅拌装置的 500 mL 高温高压反应釜中, 然后加入 0.5 g Ni/HY 催化剂, 密闭反应釜. 室温下用氮气、氢气依次置换反应器 3 次, 然后充氢气至 2.2 MPa , 以 $80^\circ\text{C}/\text{h}$ 的升温速率加热至 90°C , 开搅拌器转速为 $750\text{ r}/\text{min}$, 待搅拌速率和温度稳定后开始计时, 定时取样分析. 样品用天美 GC7890 II 气相色谱仪分析, SE-54 毛细管色谱柱($30\text{ m} \times 0.32\text{ mm} \times 0.5\text{ }\mu\text{m}$), 氢火焰检测器, 柱温 160°C , 进样器温度 280°C , 检测器温度 260°C , 分流比为 $50:1$; 用内标法对样品进行定量分析。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 XRD 图 1 是 Ni/HY 催化剂的广角粉末 X 衍射图谱(2θ 范围: $10^\circ \sim 100^\circ$), 从图中可以得到 Ni/HY 催化剂在 46.74° 、 52.64° 、 76.92° 、 93.38° 、 98.44° 处有金属镍的五个特征衍射峰. 46.74° 前的峰是 HY 分子筛的衍射峰. 此外, 表面钝化处理的催化剂表面的 NiO 衍射峰非常弱, 可以判断催化剂表面 NiO 保护膜非常薄, 有利于在反应中的还原, 提高反应速率, 另外, 没有其它的衍射峰出现, 意味着镍和载体 HY 的相互作用很弱。

2.1.2 TEM 利用透射电镜(TEM)对催化剂的微观组织形貌进行分析观察. 图 2 展示了催化剂透射电镜谱图. 从图可以看出 Ni/HY 催化剂主要以晶相存在, 分散比较均匀, 直径大约为 20 nm 。

2.1.3 TPR 程序升温还原(H_2 -TPR)是表征载体与金属之间相互作用力的有效手段, 用来确定催化剂最佳还原温度. TPR 表征采用 TP-5080 全自动多用程序升温还原仪, 内径为 4 mm 的石英管反应器,

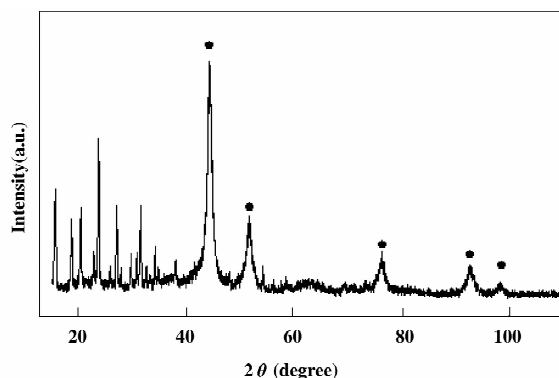


图 1 Ni/HY 催化剂 X 射线衍射谱图

Fig. 1 XRD pattern of Ni/HY catalyst

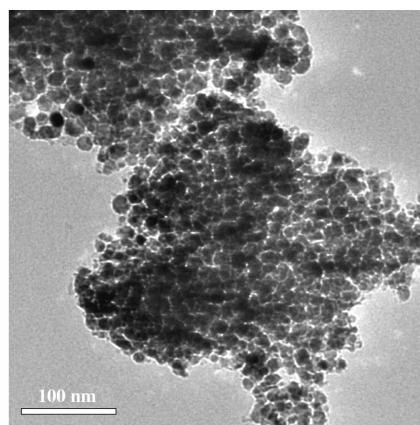


图 2 Ni/HY 催化剂透射电镜图片

Fig. 2 TEM image of Ni/HY catalyst

催化剂样品粒径 $0.180 \sim 0.125\text{ mm}$, 用量 100 mg , 还原气为 $10\%\text{ H}_2 - \text{Ar}_2$ 混合气, 流量为 $60\text{ mL}/\text{min}$, 升温速度为 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 由室温升温至 900°C , 用热导池检测耗氢量, 桥电流 120 mA , 双笔记录仪同时记录温度和耗氢信号曲线, 表征结果见图 3. 由图 3 可知, 在 526°C 处出现还原峰, 除此之外并无其它还原峰出现, 可判断载体与金属间有比较弱的相互作用。

2.2 催化剂担载量考察

依照上述制备催化剂的方法, 制备了担载量分别为 10% 、 30% 、 50% 的 Ni/HY 催化剂, 以对硝基苯酚作为探针试验, 考察该催化剂的担载量对反应的影响, 以 2.2 MPa H_2 、反应温度 90°C 、反应原料 5 g 、溶剂 300 mL 、不同担载量的 Ni/HY 催化剂 0.5 g 的作为反应条件, 反应 0.5 h , 结果见表 1. 结果显示: 50% 担载量的 Ni/HY 对对硝基苯酚加氢有最高的反应活性, 因此选用 50% 担载量的 Ni/HY 作为后续实验的催化剂。

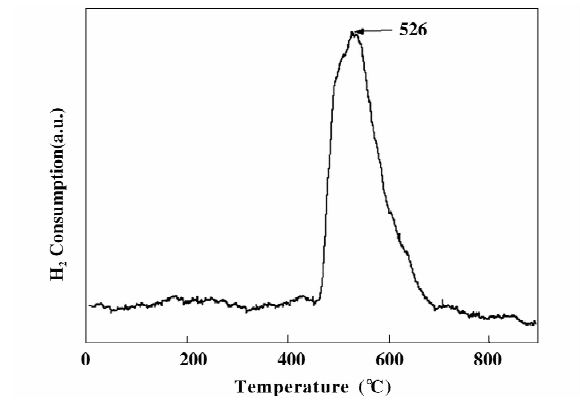


图 3 Ni/HY 程序升温还原谱图
Fig. 3 H₂-TPR profile of Ni/HY catalyst

表 1 Ni/HY 催化剂中 Ni 担载量对催化性能的影响
Table 1 Effect of Ni loading amount in Ni/HY catalysts on catalytic properties

Load capacity	Time (h)	Conversion (%)	Selectivity (%)
10%	0.5	27.2	7.2
30%	0.5	47.0	37.0
50%	0.5	99.9	99.1

2.3 催化剂的活性评价

进一步通过一系列的硝基化合物催化剂加氢制备相应的苯胺化合物作为探针实验，考察催化剂 Ni/HY 的活性. 由表2的数据显示,该催化剂表现

表 2 Ni/HY 催化还原硝基化合物反应结果
Table 2 Reaction results in aromatic amines preparation over Ni/HY catalyst

Entry	Reactant	Product	Time (h)	Conversion (%)	Selectivity (%)
1			0.5	99.5	100.0
2			0.5	99.7	99.3
3			0.5	99.5	99.4
4			0.5	99.3	99.0
5			0.5	99.9	99.1
6			0.5	99.9	99.2
7			0.5	99.5	99.2

出非常高的催化活性. 反应在 2.2 MPa H₂、反应温度 90 ℃、反应原料 5 g、溶剂 300 mL、担载量为 50% 的催化剂 0.5 g 的条件下进行, 反应 0.5 h 后, 反应的选择性与转化率均达到了 99.0% 以上.

2.4 催化剂稳定性考察

选择同表 2 一样的反应条件, 用 Ni/HY 作为加氢催化剂, 以对硝基苯酚作为探针反应考察, 催化剂循环使用 3 次, 进行催化剂稳定性的考察结果见表 3. 由表 3 可以看出, 催化剂在使用 3 次后仍能保持良好的催化活性以及选择性, 表明该催化剂稳定性良好, 可以有效降低生产成本.

表 3 催化剂稳定性

Table 3 Cycle stability of the Ni/HY catalyst

Experiment times	Conversion (%)	Selectivity (%)
1	99.9	99.1
2	99.9	99.8
3	99.5	99.5

2.5 催化剂活性比较

采用同表 2 相同的反应条件以及制备催化剂担载量为 50% 的 Ni/HY 相同的条件以及方法制备相同担载量的 Ni/SiO₂ 和 Ni/硅藻土, 以对硝基苯酚催化加氢作为探针反应, 比较不同催化剂的反应活性, 结果见表 4. 结果显示 Ni/HY 的催化活性以及反应的选择性明显优于 Ni/SiO₂ 和 Ni/硅藻土.

表 4 不同载体催化剂活性

Table 4 Evaluation of various carriers catalysts

Catalysts	Reaction time (h)	Conversion (%)	Selectivity (%)
Ni/HY	0.5	99.9	99.1
Ni/SiO ₂	0.5	92.8	74.6
Ni/Diatomite	0.5	68.0	31.8

2.6 催化剂的分离实验

由图 4 可知, 新型 Ni/HY 催化剂具有非常优秀的磁分离性能. 磁滞回线是验证催化剂存在磁性的有效表征手段, 通过图 5 的磁滞回线谱图可以看出 Ni/HY 催化剂存在良好的磁性, 因此可方便将其通过磁铁从反应液中分离出来, 且回收后的催化剂很容易被分散开以便重复使用, 为该催化剂的工业应

用提供了有利条件.



图 4 催化剂磁分离效果图

Fig. 4 The effectiveness of the catalyst magnetic separation

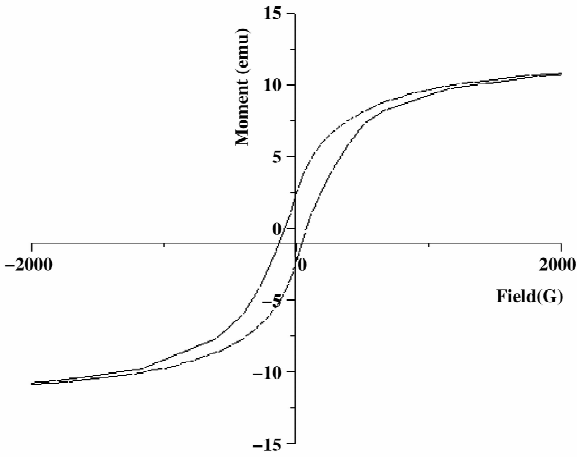


图 5 催化剂磁滞回线

Fig. 5 The hysteresis loop of the Ni/HY catalyst

3 结 论

3.1 通过 XRD、TEM、TPR 等表征手段可以得出, 采用浸渍沉淀法制备的 Ni/HY 催化剂, 其活性组分在载体的表面以氧化镍的形式存在, 体相中以单质镍的形式存在.

3.2 该催化剂可以暴露在 150 ℃ 下空气中保存, 使用前无需活化, 其催化性能优异. 在 2.2 MPa、90 ℃、反应原料 5 g、溶剂 300 mL、催化剂 0.5 g 的条件下, 反应 0.5 h 后, 硝基化合物的转化率和对应的苯胺选择性均大于 99.0%, 并且循环 3 次后仍保持良好的催化活性.

3.3 该 Ni/HY 催化剂具有良好的磁分离性能, 能大大简化催化剂分离工艺, 有效降低生产成本, 具有很好的工业应用前景.

参考文献:

- [1] Figueras F, Coq B. Generating palladium nanoclusters inside functional cross-linked polymer frameworks [J]. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2001, **173**: 117 – 134
- [2] Figueras F, Coq B. Hydrogenation and hydrogenolysis of nitro-, nitroso-, azo-, azoxy- and other nitrogen-containing compounds on palladium [J]. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2001, **173**: 223 – 230
- [3] Nie Li-juan (聂丽娟), Duan Ju-long (段巨龙), Wang Ge-yun (王歌云), *et al.* Research on hydrogenation catalyst Cu-Re_mO_n/SiO₂ for aromatic nitro-compounds (芳香族硝基化合物催化氢化催化剂 Cu-Re_mO_n/SiO₂ 的放大试验研究) [J]. *Fine Chemicals* (精细化工), 2006, **7**: 654 – 655
- [4] Huang Pei (黄培), Wang Peng-peng (王朋朋), Huang Li-ping (黄丽萍). Development of the preparation methods for aromatic amine by reduction of aromatic nitro compounds (硝基化合物还原制备芳香胺工艺研究进展) [J]. *Journal of Nang Jing University of technology* (南京工业大学学报), 2007, **29**(4): 101 – 106
- [5] Gowda S, Channe Gowda D. Application of hydrazinium monoformate as new hydrogen donor with Raney nickel: a facile reduction of nitro and nitrile moieties [J]. *Tetrahedron*, 2002, **58**: 2 211 – 2 213
- [6] Liu Xiao-zhi (刘晓智), Lu Shi-wei (陆世维). Advances in catalytic reduction of aromatic nitro compounds to aromatic amines using CO/H₂O (催化 CO/H₂O 还原芳香硝基化合物制芳胺的研究进展) [J]. *Dyestuffs and Coloration* (染料与染色), 2003, **40**(60): 339 – 341
- [7] Mdleleni M M, Rinker R G, Ford P C. Reduction of aromatic nitro compounds as catalyzed by rhodium trichloride under water gas shift reaction conditions [J]. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2003, **204 – 250**: 125 – 131
- [8] Nomura K. Efficient selective reduction of aromatic nitro compounds by ruthenium catalysis under CO/H₂O conditions [J]. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1995, **95**: 203 – 210
- [9] Liu X, Lu S. Selective formation of aromatic amines by selenium-catalyzed reduction of aromatic nitro compounds with CO/H₂O under atmospheric pressure [J]. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2004, **212**: 127 – 130
- [10] Chen Y, Qiu J, Wang X, Xiu J. Improving the coking resistance of Ni-based catalysts by promotion with subsurface boron [J]. *J. Catal.*, 2006, **242**: 227 – 230
- [11] Corma A, Concepcion P, Serna P. A Different reaction pathway for the reduction of aromatic nitro compounds on gold catalysts [J]. *Angew. Chem. Int. Ed*, 2007, **46**: 7 266 – 7 269
- [12] Bovkun T T, Grayevsky M, Sasson Y, Bluma J. Liquid phase hydrogenation and hydrodenitrogenation of aromatic nitrogen-containing environmental pollutants [J]. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2007, **270**: 171 – 176
- [13] He D, Shi H, Wu Y, Xu B-Q. Synthesis of chloroanilines: selective hydrogenation of the nitro in chloronitrobenzenes over zirconia – supported gold catalyst [J]. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2007, **9**: 849 – 851

Excellent Catalytic Performance of Nickel-based HY Catalyst for the Preparation of Aromatic Amines

LI Gui-xian¹⁾, REN Bin, JI Dong, ZHANG Xue-mei, XU Yan-duo, DONG Peng
(College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: A novel passivated Ni/HY catalyst was prepared by the macerate-precipitation technology, the prepared catalyst was fully characterized by BET, XRD, TEM, TPR and applied to the aromatic amines preparation. The Ni/HY catalyst exhibits high catalytic activity for the synthesis of aromatic amines in liquid phase. In the catalytic activity test, under mild condition, the conversion of nitrocompounds and selectivity of aromatic amines were found to be both over 99.0% in 0.5 h. The Ni/HY catalyst can be stored safely in air below 150 °C and needs no activation before use, besides, it is also found the catalyst highly dispersion and good magnetic separation.

Key words: Ni/HY catalyst; catalytic hydrogenation; nitro-compound; aromatic amine