

Pd/CMK-3 催化加氢制备邻氨基苯酚研究

苏 华^{1,2}, 周 文³, 梅 华^{1,2}, 陈晓蓉^{1,2*}

(1. 南京工业大学化学化工学院, 江苏 南京 210009; 2. 南京(诺盟化工)催化氢化工程技术研究中心, 江苏 南京 210009; 3. 防化研究院, 北京 102205)

摘要:采用浸渍还原法在 CMK-3 介孔炭上负载 Pd 制备 Pd/CMK-3 催化剂, 考察了 Pd/CMK-3 水相催化加氢邻硝基苯酚制备邻氨基苯酚的催化性能。结果表明: 当 Pd 负载量为 5%, 反应温度为 338 K, 反应压力为 1 MPa 时, 邻硝基苯酚的转化率达到 100%, 邻氨基苯酚的选择性高于 99.5%, 邻氨基苯酚收率为 98.0%。采用 XRD、BET、SEM 和 TEM 对于催化剂进行了表征, 结果表明: CMK-3 具有良好的介孔结构以及较高的比表面积, Pd 纳米颗粒在 CMK-3 表面高度分散且具有较好稳定性, 因此具有更高的催化加氢活性。

关键词: 钯; 邻硝基苯酚; CMK-3; 邻氨基苯酚; 催化加氢

中图分类号: O643.36

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)02-0089-04

Preparation of 2-aminophenol by catalytic hydrogenation over Pd/CMK-3 catalysts

SU Hua^{1,2}, ZHOU Weng³, MEI Hua^{1,2}, CHEN Xiao-rong^{1,2*}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China; 2. Catalytic Hydrogenation Engineering Technology Research Center, Nuomeng Chem., Nanjing 210009, China; 3. Institute of Chemical Defense, Box 1043, Beijing 102205, China)

Abstract: The catalysts of Pd/CMK-3 are prepared by impregnation and reduction of Pd using mesoporous carbons CMK-3 as the support. The catalytic properties of Pd/CMK-3 are investigated for hydrogenation of sodium 2-nitrophenoxide to sodium 2-aminophenoxide in aqueous solution. The results show that the conversion of sodium 2-nitrophenoxide, the selectivity of sodium 2-aminophenoxide and the yield of 2-aminophenol are 100%, about 99.5% and 98.0%, respectively, with 5% Pd in CMK-3 under 338 K of temperature and 1.0 MPa of pressure. The catalysts are characterized by XRD, BET, SEM and TEM. The results suggest that Pd nanoparticles are highly dispersed and stabilized on the surface of CMK-3 due to the mesoporous structures of CMK-3 and larger specific surface area, which endows Pd/CMK-3 with significantly higher activity for hydrogenation of sodium 2-nitrophenoxide.

Key words: palladium; sodium 2-nitrophenoxide; CMK-3; 2-aminophenol; catalytic hydrogenation

介孔碳 CMK-3 是以 SBA-15 为模板制备的一种碳材料^[1-3], CMK-3 作为载体负载金属获得金属高分散催化剂, 广泛用于硝基还原、碳碳偶联反应等。邻氨基苯酚(OAP)是一种重要的化工中间体, 广泛应用于农药、染料、医药、印刷以及生物领域^[4]。邻氨基苯酚是农药伏杀硫磷的主要原料^[5], 可作为脂肪酸化学修饰剂用于分析脂肪酸^[6]。

国内外对于邻氨基苯酚的制备主要从邻硝基苯酚还原得到, 还原方法有铁粉还原法、硫化碱还原法、水合肼还原法、电解还原法以及液相加氢法^[7-12], 其中液相加氢法工艺简单, 产品纯度高, “三废”少, 国内采用液相加氢法合成邻氨基苯酚工业化报道较少。笔者以 CMK-3 为载体负载 Pd 制备 Pd/CMK-3 催化剂, 对邻氯硝基苯水解后得到的邻硝基苯酚钠进行催化加氢制备邻氨基苯酚, 对

邻氨基苯酚钠酸化后得到邻氨基苯酚。该法采用水为绿色溶剂, 产品易于分离, 收率高, 产生的“三废”少、毒性低。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

1.1.1 介孔碳 CMK-3 的制备

将 4 g P123 溶于 120 mL 去离子水, 加入 20 mL 浓盐酸, 搅拌至澄清, 加入 9.2 mL 正硅酸乙酯 (TEOS), 搅拌 10 min 后转至 35℃ 恒温水浴搅拌 20 h。将得到的白色胶体转至水热釜, 100℃ 恒温搅拌 24 h 后过滤, 洗涤, 真空干燥, 在马沸炉 580℃ 烧 6 h, 即得 SBA-15。

配制溶液(1.25 g 蔗糖、0.14 g 浓硫酸、5 g 水) 并取 1 g SBA-15 加入到该溶液中, 搅拌 30 min,

收稿日期: 2013-09-12

基金项目: 江苏省科技厅产学研前瞻性项目(BY2012033)

作者简介: 苏华(1989-), 男, 硕士生, 从事催化与分离方面研究, suhua1234@126.com; 陈晓蓉(1969-), 女, 博士, 副研究员, 从事催化新材料及新型催化剂的研究, 通讯联系人, 025-83172254, chenxr@njut.edu.cn。

100℃干燥 6 h, 160℃干燥 6 h; 再加入 0.8 g 蔗糖、0.09 g 浓硫酸、5 g 水至样品中, 100℃干燥 6 h, 160℃干燥 6 h, 氮气保护下 620℃碳化 6 h。用 5% HF 洗涤, 去模板, 过滤, 用乙醇洗, 100℃干燥, 即可得到 CMK-3。

1.1.2 Pd/CMK-3 及 Pd/AC(活性炭)的制备

取计量的氯化钯溶液, 加入计量的 CMK-3 或者活性炭粉末, 50℃搅拌 2 h。转至冰浴锅里, 加入 2 倍于钯摩尔的氧化钠和 3 倍于钯摩尔硼氢化钠进行还原, 洗涤, 烘干, 得到催化剂 Pd/CMK-3, 其中 Pd 负载量分别为 1%、3%、5%、7%。以相同方法制备活性炭(AC)为载体 5% Pd/AC 催化剂。

1.2 催化加氢反应

取邻硝基苯酚钠 30 g、催化剂 0.5 g、水 160 mL 加入高压反应釜中, 氮气置换空气 3 次, 再用氢气置换氮气 3 次, 保持温度在 65℃左右, 氢压控制在 0.8~1.2 MPa, 当氢压不再降低, 反应结束, 待降至室温。将反应液抽滤分离催化剂, 滤液在氮气氛围下倒入三口烧瓶中, 以 18% 的盐酸调滤液 pH = 7.5, 冷却结晶, 过滤, 滤液回收作为下一次反应的溶剂, 滤饼再真空干燥, 得到产品邻氨基苯酚, 产品收率通过液相色谱分析。

1.3 催化剂表征

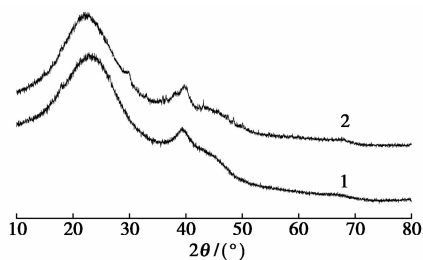
采用德国 Bruker 公司生产的 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪测定催化剂的物相组成, CuK α 射线源, 扫描范围 10°~80°, 工作电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA。采用 Micromeritics 公司生产的 ASAP2020 自动物理吸附仪并通过氮气吸附法测定催化剂的表面积和孔径分布。样品在 200℃下真空预处理 6 h, 氮气吸附在液氮温度下进行。采用日本 Hitachi 公司 S-4800 高分辨场发射扫描电镜对催化剂做形貌分析。采用日本 Hitachi 公司生产的 H-800 型透射电镜分析催化剂内部结构。

2 结果与讨论

2.1 表征结果

5% Pd/CMK-3 反应前及使用 9 次后 XRD 谱图如图 1 所示。由图 1 可知, 2 θ 为 26°的峰是碳的特征衍射峰, Pd 的特征衍射峰在 2 θ = 40、46.5°和 67.7°(JCPDS 89-4897), 5% Pd/CMK-3 催化剂在 40°有一个宽化衍射峰, 46.5°和 67.7°没有检测到 Pd 的特征衍射峰, 表明 Pd 在 CMK-3 表面分散度较好, 经过 9 次反应后的 5% Pd/CMK-3 催化剂 XRD 衍射峰峰形基本没有变化, 说明 5% Pd/CMK-3 催

化剂结构具有良好稳定性。



1—新鲜 5% Pd/CMK-3; 2—使用 9 次后的 5% Pd/CMK-3

图 1 5% Pd/CMK-3 反应前后 XRD 曲线

载体及催化剂的 BET 分析结果如表 1 所示。AC 和 CMK-3 的比表面积分别为 825 m²/g 和 1 065 m²/g, CMK-3 负载 5% 的 Pd 之后比表面积略有下降, 说明 Pd 在 CMK-3 表面分散良好。CMK-3 是以中孔材料 SBA-15 为模板制备得到, CMK-3 具有较高的孔容, 平均孔径为 3.28 nm, 符合中孔材料的特性, 适量引入 Pd 后 CMK-3 中孔容下降, 平均孔径为 3.64 nm, 有扩孔现象, 表明有部分 Pd 进入中孔材料的孔道。AC 及 5% Pd/AC 具有较低的孔容及平均孔径。

表 1 载体及催化剂的 BET 数据

样品名	比表面积 a_s / (m ² ·g ⁻¹)	孔容 V_m / (cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径 / nm
5% Pd/AC	874	0.42	1.77
AC	825	0.41	1.65
5% Pd/CMK-3	1024	0.75	3.64
CMK-3	1065	0.81	3.28

5% Pd/CMK-3 和 5% Pd/AC 的 SEM 图如图 2 所示。

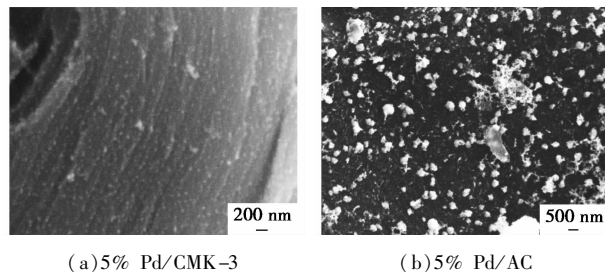


图 2 5% Pd/CMK-3 和 5% Pd/AC 的 SEM 图

Pd 纳米颗粒均匀分布在 CMK-3 表面, Pd 纳米颗粒较小, 由图 2(b) 可以看出, Pd 纳米颗粒在 AC 表面以较大颗粒形式出现, 且颗粒大小分布不均, 主要是由于活性炭的微孔孔径较小, 不利于 Pd 分散, 导致 Pd 纳米颗粒易在 AC 表面团聚。

5% Pd/CMK-3 和 5% Pd/AC 的 TEM 图如图 3 所示。TEM 图进一步表明, Pd 在 CMK-3 表面分散较好, Pd 纳米颗粒粒径分布较均匀, 高分辨 TEM 图可以看出, Pd 纳米颗粒粒径约在 2~6 nm。由 5% Pd/AC 的 TEM 图可以看出, AC 表面出现了部分 Pd 颗粒团聚现象, 颗粒较大, 分布也不均匀。因此 Pd 在 CMK-3 表面分散明显要优于在 AC 表面分散。

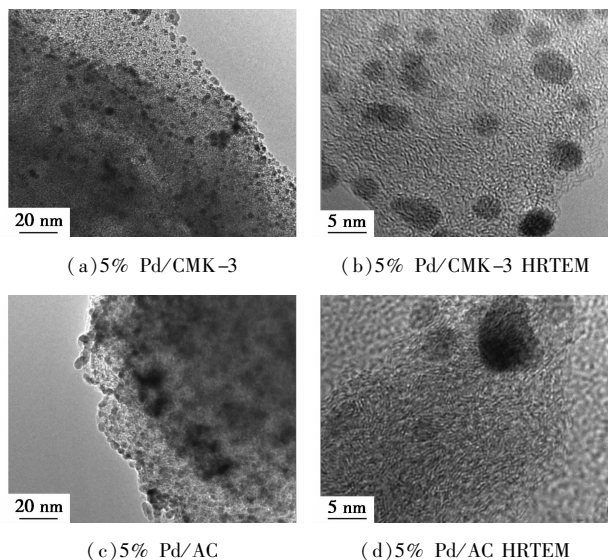


图 3 样品的 TEM 图

2.2 Pd/CMK-3 催化加氢邻硝基苯酚钠反应工艺条件

2.2.1 负载量对 Pd/CMK-3 催化活性的影响

CMK-3 上 Pd 负载量对催化剂活性的影响见表 2。由表 2 可知: 当 Pd 的负载量较低时, 催化剂表面活性组分浓度较低, 反应速度慢; 当 Pd 的负载量增加到 5% 时, 催化活性较好, 活性组分 Pd 的分散均匀, 反应速度较快, 且邻氨基苯酚钠的选择性高; 此时继续增加 Pd 对于其活性没有明显的提高, 从成本考虑选择 5% 的 Pd 负载量为最佳负载量。

表 2 CMK-3 上 Pd 负载量对催化剂活性的影响

负载量/%	反应时间/min	X_1 /%	S_1 /%
1	160	89.1	94.7
3	90	98.6	98.7
5	73	100	99.5
7	68	100	99.4

注: 反应条件为 65℃, 1 MPa; X_1 为邻硝基苯酚钠的转化率; S_1 为邻氨基苯酚钠的选择性。

2.2.2 温度对反应的影响

反应温度对邻硝基苯酚钠加氢反应的影响如表 3 所示。由表 3 可知, 反应温度对加氢反应的转化

率和选择性影响不大, 当反应温度为 65℃, 反应时间为 73 min 时, 转化率为 100%, 选择性为 99.5%。当温度低的时候反应速率较慢, 而当温度升高时有一些副反应发生, 邻氨基苯酚钠的选择性降低。因此, 选择 65℃ 为最佳的反应温度。

表 3 温度对反应的影响

温度/℃	反应时间/min	X_1 /%	S_1 /%
55	99	98.9	98.7
60	86	99.7	99.2
65	73	100	99.5
70	68	100	99.4
75	60	100	99.1

注: 5% Pd/CMK-3 催化剂, 1 MPa。

2.2.3 压力对反应的影响

反应压力对邻硝基苯酚钠加氢反应的影响如表 4 所示。由表 4 可知, 压力的提升有助于溶解氢的增加, 将在一定程度上促进反应。但压力高于 1 MPa 后, 反应速度变化不大, 邻硝基苯酚钠的转化率达到峰值, 邻氨基苯酚钠的选择性也保持在 99.5% 以上, 这说明当压力高于 1 MPa 时, 溶剂中的溶解氢不是制约反应的因素, 邻硝基苯酚钠的吸附才是反应的控制因素。考虑到成本和设备的因素, 最佳压力设定为 1 MPa。

表 4 压力对反应的影响

压力/MPa	反应时间/min	X_1 /%	S_1 /%
0.6	93	99.0	98.7
0.8	79	100	99.4
1.0	73	100	99.5
1.2	71	100	99.6
1.4	72	100	99.6

注: 5% Pd/CMK-3 催化剂, 65℃。

2.2.4 Pd/CMK-3 及 Pd/AC 催化剂使用寿命

为考查 5% Pd/CMK-3 和 5% Pd/AC 催化剂在上述优化的工艺条件下的使用寿命, 对催化剂进行了套用实验评估。5% Pd/CMK-3 的套用性能如表 5 所示, 5% Pd/CMK-3 套用 4 次后反应时间略有延长, 补加 10% 流失的催化剂后发现, 套用 8 次, 反应时间基本保持在 75 min, 邻硝基苯酚钠转化率可达到 99.9% 以上, 邻氨基苯酚钠的选择性维持 99.5% 左右。5% Pd/AC 的套用性能如表 6 所示, 利用新鲜 5% Pd/AC 催化剂的反应时间为 115 min, 约为 5% Pd/CMK-3 的 1.5 倍, 邻硝基苯酚钠转化率仅

为 94.5%, 5% Pd/AC 催化剂经回收重复使用, 催化性能呈下降趋势。相比之下 5% Pd/CMK-3 催化剂有明显催化稳定性。

表 5 5% Pd/CMK-3 催化剂套用性能

套用次数	反应时间/min	$X_1/\%$	$S_1/\%$	$Y_1/\%$
0	73	100	99.6	95.6
1	75	100	99.3	98.1
2	74	100	99.6	98.3
3	78	99.9	99.4	97.9
4(补加 10%)	71	100	99.5	98.1
5	75	100	99.5	98.1
6	73	99.9	99.6	97.7
7	76	100	99.5	98.2
8	77	99.9	99.4	98.1

表 6 5% Pd/AC 催化剂套用性能

套用次数	反应时间/min	$X_1/\%$	$S_1/\%$	$Y_1/\%$
0	115	94.5	98.6	89.4
1	127	93.9	98.3	90.5
2	144	92.1	98.6	90.1
3	150	90.0	97.9	86.4

注: 5% Pd/CMK-3 催化剂, 65℃, 1 MPa, Y_1 为邻氨基苯酚的收率。

3 结论

(1) 采用浸渍还原法制备的 Pd/CMK-3 催化剂, 介孔碳 CMK-3 相比 AC 具有丰富中孔结构、更大的比表面积和孔径, 利于活性金属 Pd 的分散, 保持活性组分的稳定性。

(2) 邻硝基苯酚钠催化加氢优化工艺条件: 30 g 邻硝基苯酚钠、160 mL 水、65℃、1.0 MPa、0.5 g 5% Pd/CMK-3 条件下, 邻硝基苯酚钠的转化率为

100%, 邻氨基苯酚钠的选择性在 99.5% 左右, 邻氨基苯酚钠经盐酸化后, 邻氨基苯酚平均收率在 98.0%。

(3) Pd/CMK-3 催化剂重复使用 8 次未见反应活性及选择性下降。该工艺具有成本低, 环境污染小, 产品分离简单等优点, 具有很好的工业应用前景。

参考文献

- [1] Palkovits R, Schmidt W, Ilhan Y, *et al.* Crosslinked TS-1 as stable catalyst for the Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime [J]. *Microporous and Mesoporous Mater*, 2009, 117(1/2): 372 - 379.
- [2] Calvillo L, Celorrio V, Moliner R, *et al.* Control of textural properties of ordered mesoporous materials [J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2008, 116(3): 292 - 298.
- [3] 高婷婷, 姬广斌. Pd/CMK-3 的合成及其在 Suzuki-Miyaura 碳-碳偶联反应中的应用 [J]. *化工学报*, 2011, 62(2): 515 - 519.
- [4] Choudhary V R, Sane M G. Slurry-phase hydrogenation of *o*-nitrophenol on Raney Nickel aged at different conditions [J]. *Indian Chem Zng*, 1986, 28(3): 50 - 58.
- [5] 河南省化工研究所. 加氢还原法制造邻氨基酚基本工艺条件的研究 [J]. *河南化工*, 1988, 5(11): 180 - 183.
- [6] 邹耀洪. 海带脂肪酸邻氨基苯酚化学修饰气相色谱: 质谱分析 [J]. *食品科学*, 2005, 26(9): 411 - 414.
- [7] 孙权一. 活性铁粉用作有机反应中的还原剂 [J]. *化学通报*, 1980, 3(20): 156 - 159.
- [8] 章思规. 精细有机化学品技术手册, 上册 [M]. 北京: 科学技术出版社, 1991: 124.
- [9] Morris F, Robinson M R. Catalytic hydrogenation of nitrophenols: US, 3079435 [P]. 1963 - 02 - 26.
- [10] 韦长梅. Pd/C 催化水合肼还原法制备邻氨基苯酚 [J]. *淮阴师范学院学报: 自然科学版*, 2007, 6(3): 233 - 236.
- [11] 高金昌, 陈拴虎, 石进超. 电解法合成邻氨基苯酚 [J]. *化学试剂*, 1995, 17(6): 365 - 366.
- [12] 张强, 宋东明, 曹传贞. 液相加氢法制备邻氨基苯酚 [J]. *染料工业*, 1997, 34(4): 29 - 31. ■

一种基于天然纤维素聚电解质的层层自组装复合纳滤膜及制备方法 (CN 103551049)

一种基于天然纤维素聚电解质的层层自组装复合纳滤膜及制备方法, 属于膜分离技术领域。首先采用超滤膜作为制备复合纳滤膜的基膜, 对其表面进行化学改性, 使其表面具有荷电性, 以便与聚电解质发生静电作用; 然后通过交替沉积阴阳聚电解质, 通过静电层层自组方法来制备得到复合纳滤膜。本发明所采用的阳离子聚电解质为天然纤

维素聚电解质, 相比于现使用的合成聚电解质, 天然纤维素聚电解质成本较低, 为环境友好型资源, 并且所制得的含有天然纤维素的复合纳滤膜层有很好的亲水性和荷电性, 使得膜表面具有良好的抗污染性能, 并且对 Ni^{2+} 等二价金属离子及二甲苯酚橙、罗丹明 B 等染料分子具有良好的截留性能。