

新法合成纳米镍催化剂及其 催化还原对硝基甲苯

姚开胜¹, 芦雷鸣¹, 吴云骥¹, 温鸿亮²

(1. 河南科技大学化工与制药学院, 河南 洛阳 471003; 2. 北京理工大学化工与环境学院, 北京 100081)

摘要:用离子交换-还原法制备出负载型纳米镍催化剂,并考察了其在对硝基甲苯催化氢转移还原反应中的催化性能。所得催化剂粒径在 40~50 nm 之间,分布均匀。在对硝基甲苯的还原反应中,对硝基甲苯的转化率达 100%,对甲苯胺的收率为 97.7%。催化剂与反应液分离简便,催化剂至少可循环使用 3 次。

关键词:离子交换; 纳米镍; 催化剂; 对硝基甲苯

中图分类号: TQ426.81

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)02-0056-02

Synthesis of nanosized nickel catalysts and catalysis of *p*-nitrotoluene reduction by it

YAO Kai-sheng¹, LU Lei-ming¹, WU Yun-ji¹, WEN Hong-liang²

(1. College of Chemical Engineering and Pharmaceutics, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China;

2. Department of Chemical Industry and Environment, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Supported nano-size nickel catalyst is prepared by the ion-exchange reduction, and used to catalyze reduction of *p*-nitrotoluene. The catalyst is in cubic particle with particle size between 40 nm and 50 nm. In the reduction the conversion rate can be about 100% with a *p*-toluidine yield of 97.7%. The catalyst can be easily separated and be reused at least for 3 times.

Key words: ion exchange; nano-size nickel; catalyst; *p*-nitrotoluene

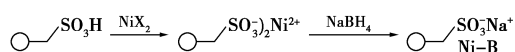
芳香胺是极为重要的化学品中间体^[1], 大多由相应的芳香硝基化合物通过还原制得。现今工业生产中大多采用 Raney Ni 作为催化剂, 其主要缺点是反应选择性低、耐热性差、难以保存, 限制了生产能力和催化剂的寿命^[2]。纳米镍粉催化剂由于其尺寸小、比表面积大、表面活性位多等特点已成为 1 种新型的高效催化剂^[2-7], 但多数制得的纳米镍催化剂虽在硝基化合物还原反应中显示了优异的催化性能, 却存在成本高、反应后分离困难、操作不便等缺点。而负载型纳米镍则具有更大的比表面积、活性组分均匀分散、不易烧结等优点。笔者用离子交换-还原法制备出一种负载型纳米镍催化剂。用 NiCl₂ 与含有阳离子活性位点的聚合物反应, 使 Ni⁺ 离子被交换到聚合物上, 然后用 NaBH₄ 还原, 使之转化为 Ni⁰ 并均匀地附着在拉希环状聚合物上。此方法简单易行, 所制得的催化剂粒径分布窄, 催化活性较高, 克服了催化剂与产物难以分离的缺点。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

称取 30 g 具有阳离子活性位点的拉希环状聚

合物, 加入到 4 g NiCl₂·6H₂O 溶于 60 mL 去离子水的溶液中, 振摇 2 h 后, 用去离子水充分洗涤后。将 1.07 g NaBH₄ 溶于 150 mL 去离子水的溶液加入, 同时振摇直至无气泡冒出, 用去离子水洗涤至 pH = 6, 再用无水甲醇充分洗涤, 然后真空干燥 2 天得产物。其反应历程如下:



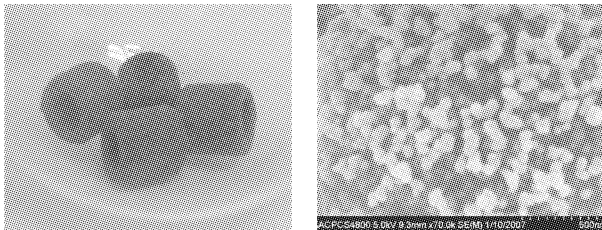
1.2 对硝基甲苯的催化还原

取 1 粒按上述方法所制得的纳米镍催化剂, 放入一装有回流冷凝管的 25 mL 二口烧瓶中, 在 N₂ 保护下, 加入 510 mg 对硝基甲苯和 4 mL 甲醇的混合液(对硝基甲苯在 30℃ 全部溶解)。在 30~40℃ 的条件下, 在 7 min 内, 滴加 1.7 mL 水合肼(100%) 和 3.0 mL 甲醇的混合液。滴加完毕后, 加热回流。反应过程中用 GC(气相色谱)进行检测。反应结束后, 过滤, 减压蒸馏滤液, 剩余物用二氯甲烷溶解, 然后用 5 mL 饱和 NaCl 溶液洗涤, 分出有机层。水层再用 3 × 3 mL 二氯甲烷洗涤, 合并有机层, 用无水 MgSO₄ 干燥 4 h 后, 过滤, 减压蒸馏滤液, 得产物。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的物性表征

从图1可以看出,所制样品为球形,细小、均匀,平均粒径为40~50 nm,且均匀地分散于载体上,有少许部分的团聚现象,这可能是由于其粒径小,比表面积大,因而具有较大的表面能,它们倾向于聚集在一起以降低表面能,使其更加稳定。



(a) 实物照片

(b) SEM 图像

图1 纳米镍催化剂

2.2 对硝基甲苯的还原研究

在反应过程中,用GC检测体系,图2是反应结束阶段的GC图谱。

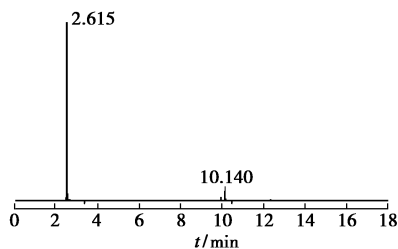


图2 反应结束阶段的GC图谱

在反应结束阶段只有溶剂峰和单一的产物峰。

(上接第55页)

参考文献

- [1] Kousik Dutta, S K De. Optical and nonlinear electrical properties of SnO₂-polyaniline nanocomposites[J]. *Material Letters*, 2007, 61(27): 4967 - 4971.
- [2] 陆珉,吴益华,姜海夏.导电聚苯胺的特性及应用[J]. *化工新型材料*, 1997, 25(11): 16 - 20.
- [3] Alam J, Riaz U, Ahmad S. Effect of ferrofluid concentration on electrical and magnetic properties of the Fe₃O₄/PANI nanocomposites[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2007, 314: 93 - 99.
- [4] Xue Wenyan, Fang Kun, Qiu Hong, *et al.* Electrical and magnetic properties of the Fe₃O₄-polyaniline nanocomposite pellets containing DBSA-doped polyaniline and HCl-doped polyaniline with Fe₃O₄ nanoparticles[J]. *Synthetic Metal*, 2006, 156: 506 - 509.
- [5] Yavuz A G, Gok A. Preparation of TiO₂/PANI composites in the presence of surfactants and investigation of electrical properties[J]. *Synthetic*

转化率接近100%,反应后得产物389 mg,产率为97.7%。

3 结语

通过离子交换-还原法制备出负载型纳米镍催化剂,该方法简单易行。催化剂粒径分布较窄,而且在载体上分散较好,团聚现象不明显,且具有很高的催化活性。反应结束后可直接取出催化剂,分离简单易行。催化剂可重复使用3次以上。

参考文献

- [1] Max L, Paul R, Jörg W. Reduction of aromatic nitro compounds with hydrazine hydrate in the presence of an iron oxide hydroxide catalyst: I. The reduction of monosubstituted nitrobenzenes with hydrazine hydrate in the presence of ferrihydrite[J]. *Appl Catal A: General*, 1998, 172: 141 - 148.
- [2] 左东华,张志琨,崔作林.纳米镍在硝基苯加氢中催化性能的研究[J]. *分子催化*, 1995, 9(4): 298 - 302.
- [3] 左东华,张志琨,崔作林,等.纳米镍稀土薄壳式粒子在硝基苯加氢中的催化性能[J]. *催化学报*, 1996, 17(2): 166 - 169.
- [4] Zheng H G, Liang J H, Zeng J H, *et al.* Preparation of nickel nanopowders in ethanol-water system (EWS) [J]. *Mater Res Bull*, 2001, 36: 947 - 952.
- [5] Chou K S, Huang K C. Studies on the chemical synthesis of nanosized nickel powder and its stability[J]. *J Nanoparticle Res*, 2001, 3: 127 - 132.
- [6] Gao J Z, Guan F Y, Zhao C, *et al.* Preparation of ultrafine nickel powder and its catalytic dehydrogenation activity[J]. *Mater Chem Phys*, 2001, 71: 215 - 219.
- [7] 杜艳,陈洪龄,陈日志,等.高活性纳米镍催化剂的制备及其催化性能研究[J]. *高校化学工程学报*, 2004, 18(4): 515 - 518. ■
- [8] Zhang Xiuqin, Yan Guolun, Ding Hanming, *et al.* Fabrication and photovoltaic properties of self-assembled sulfonated polyaniline/TiO₂ nanocomposite ultrathin films [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2007, 102(2/3): 249 - 254.
- [7] Teoh G L, Liew K Y, Mahmood W A K. Preparation of polyaniline-Al₂O₃ composites nanofibers with controllable conductivity[J]. *Material Letters*, 2007, 61(27): 4947 - 4949.
- [8] Leon-Silva U, Nicho M E, Hu Hailin, *et al.* Effect of modified ITO substrate on electrochromic properties of polyaniline films[J]. *Solar Energy Material & Solar Cells*, 2007, 91(15/16): 1444 - 1448.
- [9] Qiu Yu, Gao Lian. Novel polyaniline/titanium nitride nanocomposite: controllable structures and electrical/electro-chemical properties [J]. *J Phy Chem B*, 2005, 109: 19732 - 19740.
- [10] 胡国荣,李国,彭忠东,等.超细氮化铬制备方法的研究进展[J]. *粉末冶金工业*, 2006, 16(3): 45 - 48.
- [11] 赵戈,傅相锴,马丽华.聚苯胺/nano-ATO导电复合材料的原位聚合与表征[J]. *精细化工*, 2006, 23(6): 540 - 544. ■