

载体对镍系催化剂催化对硝基苯酚加氢制对氨基苯酚的影响

陆惠红, 刘于民, 漆琳, 殷恒波
(江苏大学化学化工学院, 江苏镇江 212013)

摘要:采用浸渍法制备了 Ni/Al₂O₃、Ni/TiO₂、Ni/活性炭和 Ni/硅藻土等一系列镍系催化剂, 研究了其催化对硝基苯酚加氢制备对氨基苯酚的活性。负载型镍系催化剂具有单一的对氨基苯酚选择性。不同载体负载的催化剂上对硝基苯酚的转化率顺序为: Ni/活性炭 > Ni/硅藻土 > Ni/TiO₂ > Ni/Al₂O₃。高比表面积以及金属镍在活性炭上的良好分散性使得 Ni/活性炭催化活性最高; NiO 与硅藻土间弱相互作用, 有助于提高活性; 而 NiO 与 Al₂O₃ 之间存在相互作用抑制了还原后金属镍的催化加氢活性。

关键词:对氨基苯酚; 对硝基苯酚; 镍; 加氢

中图分类号: TQ426.65

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)11-0055-03

Influence of supports on catalytic activity of nickel catalysts for hydrogenation of *p*-nitrophenol to *p*-aminophenol

LU Hui-hong, LIU Yu-min, QI Lin, YIN Heng-bo

(Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: The catalytic activities of Ni/diatomite, Ni/activated carbon, Ni/TiO₂ and Ni/Al₂O₃ for hydrogenation of *p*-nitrophenol to *p*-aminophenol are studied. The supported Ni catalysts have high selectivity toward formation of *p*-aminophenol. The catalytic activity for hydrogenation of *p*-nitrophenol to *p*-aminophenol of the supported Ni catalysts follows the order: Ni/activated carbon > Ni/diatomite > Ni/TiO₂ > Ni/Al₂O₃. The high activity of Ni/activated carbon can be ascribed to its high specific surface area and high dispersion extent of Ni on activated carbon. The weak interaction between Ni and diatomite is of benefit to the activity of Ni/diatomite, however, the strong interaction between Ni and Al₂O₃ restricts the activity of Ni/Al₂O₃.

Key words: *p*-nitrophenol; *p*-aminophenol; nickel; hydrogenation

对氨基苯酚(PAP)是一种重要的精细化工中间体,主要用于生产退热净、扑热息痛、非那西汀等止痛剂和退热剂^[1-10],还可用于制备照片显影剂、涂料中的抗腐蚀剂、二轮引擎燃料的防腐蚀-润滑剂^[2-5,7,9-10]。对氨基酚生产主要路线有对硝基苯酚铁粉还原法、贵金属(Pt)与硫酸双催化剂硝基苯酚催化加氢法、以及对硝基苯酚催化加氢法。铁粉还原法的主要缺陷是生成了大量的铁泥,造成严重的环境问题^[1-7,9];硝基苯酚催化加氢法须使用强酸和 Pt 或 Pd 作双催化剂,且生成中间体苯胺(*N*-羟基苯胺)及苯胺等副产物,影响对氨基苯酚的产品质量^[1-9];对硝基苯酚液相催化加氢还原技术,工业上现主要采用 Raney Ni 作催化剂,但存在苯环上加氢进而导致选择性降低的问题^[1,11]。笔者采用负载型

镍催化剂,研究了不同载体对对硝基苯酚加氢制备对氨基苯酚活性的影响。

1 实验部分

1.1 主要试剂及仪器

氧化铝、TiO₂、硅藻土、活性炭,均大于 200 目;硝酸镍,AR,纯度 ≥ 99%),对硝基苯酚,AR,纯度 ≥ 99.5%;对氨基苯酚,CP;无水乙醇,纯度 ≥ 99.7%;甲醇,高效液相色谱淋洗剂。氢气和氮气纯度均高于 99.5%。

Rigaku D/max 2500 型 X 射线衍射仪,日本理学;NOVA2000e 型比表面积孔隙度分析仪,美国康塔公司;TP-5000 多用吸附仪,天津先权仪器有限公司;高压反应釜,威海新元化工机械有限公司;Varian

收稿日期:2008-08-20

基金项目:江苏省新产品基金(200470)资助;镇江市产学研基金(200473)资助

作者简介:陆惠红(1984-),女,硕士生;刘于民(1960-),男,教授级高工,主要研究方向为化学工程,0511-88787591, yumini@sina.com;殷恒波(1963-),男,教授,主要研究方向为化学工程与材料化学, yin@ujs.edu.cn。

Prostar 高效液相色谱仪。

1.2 催化剂制备

催化剂采用等孔体积浸渍法制备。将过 200 目筛,定量干燥的硅藻土、 Al_2O_3 、 TiO_2 和活性炭分别用定量的硝酸镍水溶液浸渍,在 100°C 下不断搅拌至干燥,然后在 450°C 下焙烧 3.5 h(除 Ni/活性炭外,因活性炭易燃),研磨过 200 目筛,催化剂的镍含量(质量分数)分别为 5%、10%、15% 和 20%。催化剂还原方法如下:将焙烧后(Ni/活性炭未焙烧)的催化剂置于不锈钢反应管中,通入氢气,气体流速为 40 mL/min,先以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度从室温升至 450°C ,在此温度下还原 8 h,在 N_2 气流中降至室温后即得还原后的催化剂。

1.3 催化剂活性评价

在 1 L 的不锈钢加压反应釜中进行催化剂活性评价。向釜中加入 3 g 对硝基苯酚、150 mL 无水乙醇、0.15 g 自制负载型 Ni 催化剂,密闭反应釜。用高纯氮置换反应体系中的空气 10 min,然后充高纯氢至 0.8 MPa,搅拌器转速 250 r/min,升温至 110°C ,保温反应 8 h。反应结束后,将反应物料冷却至室温,用高效液相分析反应产物中的对硝基苯酚以及对氨基酚含量, C18 色谱柱(填料直径 $5\ \mu\text{m}$, $4.6\ \text{mm} \times 250\ \text{mm}$),柱温 30°C ,紫外检测波长 254 nm,流动相组成为 60% 甲醇:40% 的 0.2% 乙酸水溶液,流速 1.0 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的 XRD 与 BET 分析

图 1 为不同载体负载的还原前后镍催化剂 XRD 谱图,其中纯载体除活性炭外均在 450°C 下焙烧 3 h。从图中可以看出焙烧后的 Ni/ Al_2O_3 、Ni/ TiO_2 、Ni/硅藻土中 Ni 以 NiO(PDF # 44-1159)形式存在,衍射峰的位置为 $2\theta = 37.2^\circ, 43.2^\circ, 62.9^\circ$,分别对应(101)、(012)、(110)晶面。还原后的 3 种催化剂, NiO 衍射峰完全消失,出现了金属 Ni(PDF # 65-2865)的衍射峰, $2\theta = 44.5^\circ, 51.8^\circ, 76.4^\circ$,分别对应(111)、(200)、(220)晶面。与负载后相比,纯 Al_2O_3 中拟薄水 $\text{AlO}(\text{OH})$ 更易脱水,说明金属与载体间存在相互作用。对于 Ni/ TiO_2 , Ni/硅藻土和 Ni/活性炭,载体负载后未发生变化。所用 TiO_2 主要以金红石型存在。Ni/活性炭中,还原前金属化合物良好地分散在活性炭表面,未观察到明显的镍化合物衍射峰;还原后金属 Ni 峰与另 3 组催化剂相比较宽化,说明金属 Ni 较好地分散在活性炭上。

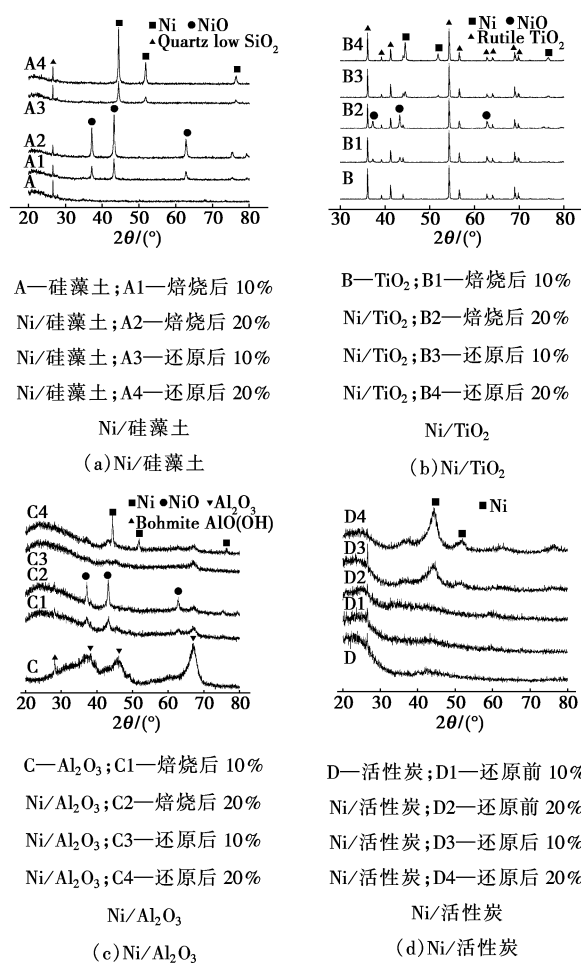


图 1 不同载体负载的还原前后催化剂的 XRD 图谱

选取催化剂中 NiO 的(012)峰与 Ni 的(200)峰为特征峰,利用谢乐方程计算催化剂还原前后的晶粒大小。计算结果显示,当载体为 Al_2O_3 、 TiO_2 和硅藻土时,随镍负载量的增加, NiO 的粒径分别由 13.6 nm 增至 22.2 nm; 22.2 nm 增至 31.3 nm; 21.9 nm 增至 28.3 nm。还原后催化剂中金属 Ni 的粒径分别由 11.0 nm 增至 20.2 nm; 16.4 nm 增至 26.2 nm; 16.6 nm 增至 22.7 nm。由粒径分析的结果可以看出, Al_2O_3 为载体时,与硅藻土或 TiO_2 为载体时相比, NiO 与 Ni 的粒径较小,是 Al_2O_3 与负载的 NiO 及 Ni 存在一定作用的结果。

2.2 催化剂的程序升温还原分析

图 2 显示了焙烧后代表性的负载镍催化剂的程序升温还原(TPR)曲线。Ni/ TiO_2 中 $300 \sim 450^\circ\text{C}$ 的峰是体相 NiO 的还原峰,从这唯一的还原峰可以看出镍化合物与 TiO_2 之间没有或存在很弱的相互作用。

Ni/硅藻土中 $330 \sim 430^\circ\text{C}$ 的还原峰表明体相 NiO 的还原^[12-14],而 $280 \sim 345^\circ\text{C}$ 的肩峰可认为是在 NiO 还原的同时存在着吸热相的转变^[15]。 $430 \sim$

550℃的还原峰表明部分 NiO 与载体具有弱相互作用,如文献[16]报道形成了镍硅酸盐,但因量少未能在 XRD 图中观察到特征衍射峰。

Ni/Al₂O₃ 的还原在 330 ~ 600℃ 这一较宽温度范围内进行。330 ~ 422℃ 的还原峰为体相 NiO 的还原。镍负载量较低时,镍与 Al₂O₃ 间的相互作用较强,所以只能在高镍含量下观察到体相 NiO 的还原峰。第二个还原峰是与 Al₂O₃ 的相互作用较弱的 NiO 的还原峰,而最大峰值在 540℃ 左右的还原峰表明 Al₂O₃ 与 NiO 相互作用很强^[12]。后面 2 个还原峰较宽,这表明 NiO 还原成金属 Ni 的速度慢,正是由于 NiO 与 Al₂O₃ 间的相互作用抑制了 NiO 的还原。

由于镍化合物在活性炭表面良好的分散性,使得 Ni/C 的还原峰较宽。低温还原峰是表面吸附的少量氧的还原,高温还原峰是 NiO 还原为金属 Ni^[17-18]。

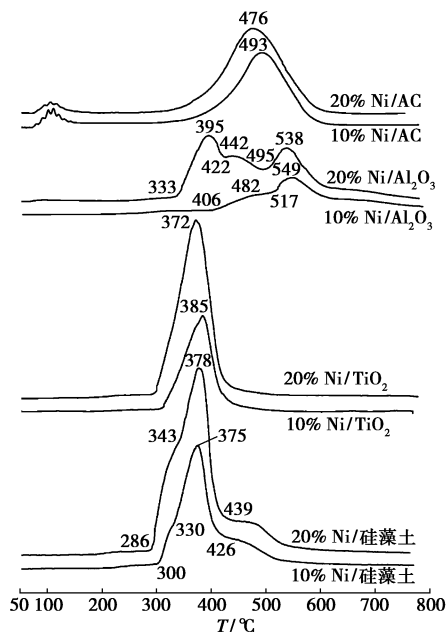


图2 不同载体负载的不同含量的 Ni 催化剂的 TPR 图

2.3 载体对催化剂活性的影响

图3列出了载体对催化剂活性的影响。高效液相色谱图中未发现除溶剂乙醇、原料对硝基苯酚和产物对氨基苯酚以外的物质峰,说明在这几种镍催化剂上均无副产物生成。整体上各催化剂活性按以下顺序递减: Ni/活性炭 > Ni/硅藻土 > Ni/TiO₂ > Ni/Al₂O₃。Ni/活性炭催化剂活性优于其余3个,是 Ni/C 上金属镍分散均匀,催化剂比表面积大的缘故。虽然 Ni/Al₂O₃ 的比表面积较大, Ni⁰ 粒径较小,但因金属镍与 Al₂O₃ 间的相互作用抑制了催化剂的活性。Ni/TiO₂ 催化活性不高可能是载体金红石型

TiO₂ 结构造成的^[19]。Ni/硅藻土的 TPR 图中显示镍化合物与载体存在较弱的相互作用,此作用有利于提高 Ni/硅藻土的催化活性。

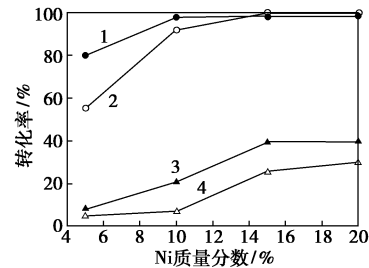


图3 镍催化剂上对硝基苯酚的转化率

3 结语

硅藻土、TiO₂、Al₂O₃、活性炭负载的镍催化剂上对硝基苯酚加氢制备对氨基苯酚的选择性为 100%, 转化率大小顺序为: Ni/活性炭 > Ni/硅藻土 > Ni/TiO₂ > Ni/Al₂O₃, 其中 Ni/活性炭上对硝基苯酚的转化率高达 99%。

参考文献

- [1] Du Y, Chen H L, Chen R Z, *et al.* Synthesis of *p*-aminophenol from *p*-nitrophenol over nano-sized nickel catalysts [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2004, 277(1/2): 259 - 264.
- [2] Vaidya M J, Kulkarni S M, Chaudhari R V, *et al.* Synthesis of *p*-Aminophenol by catalytic hydrogenation of *p*-nitrophenol [J]. *Org Process Res Dev*, 2003, 7(2): 202 - 208.
- [3] Rode C V, Vaidya M J, Chaudhari R V, *et al.* Single step hydrogenation of nitrobenzene to *p*-aminophenol: US, 6403833 [P]. 2002 - 06 - 11.
- [4] Bawane S P, Sawant S B. Hydrogenation of *p*-nitrophenol to metol using Raney nickel catalyst: Reaction kinetics [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2005, 293: 162 - 170.
- [5] Rode C V, Vaidya M J, Chaudhari R V, *et al.* Synthesis of *p*-aminophenol by catalytic hydrogenation of nitrobenzene [J]. *Org Process Res Dev*, 1999, 3(6): 465 - 470.
- [6] Rode C V, Vaidya M J, Jaganathan R, *et al.* Hydrogenation of nitrobenzene to *p*-aminophenol in a four-phase reactor: Reaction kinetics and mass transfer effects [J]. *Chem Eng Sci*, 2001, 56(4): 1299 - 1304.
- [7] Chaudhari R V, Divekar S S, Vaidya M J, *et al.* Single step process for the preparation of *p*-aminophenol: US, 6028227 [P]. 2000 - 02 - 22.
- [8] Chaudharia R V, Mills P L. Multiphase catalysis and reaction engineering for emerging pharmaceutical processes [J]. *Chem Eng Sci*, 2004, 59 (22/23): 5337 - 5344.
- [9] Vaidya M J. Catalysis and Kinetics of Hydrogenation of Nitrobenzene to *p*-Aminophenol [D]. India: Homogenous Catalysis Division National Chemical Laboratory. 2002. 8

下,加入 0.72 mL (0.012 mol) 碘甲烷,室温搅拌 30 min,冷却到 -10°C ,缓慢加入 1.35 g (0.014 mol) 叔丁醇钠,然后继续搅拌 3 h。加入 10 mL 盐酸水溶液 (7 mol/L),混合液用 50 mL 乙醚萃取三次,合并有机相并用 15 mL 水洗 2 次,然后加入无水硫酸钠干燥,除去溶剂,残留物用柱层析(硅胶,石油醚/乙酸乙酯体积比 10:1)纯化,得无色固体 3.23 g,收率 96%, e.e. % = 97%。IR, ν/cm^{-1} : 3 079, 3 006, 2 925, 2 863, 1 723, 1 613, 1 584, 1 515, 1 455, 1 377, 1 297, 1 245, 1 179, 1 095, 1 037, 937, 827。 $^1\text{H-NMR}$, δ : 2.85 (t, 2H); 3.36 (s, 3H); 3.49 (m, 2H); 3.57 (t, 2H); 3.95 (m, 1H); 4.03 (m, 2H); 6.86 (d, 2H); 7.16 (d, 2H)。

1.2.3 *S*-4 的制备

将 1 g (0.003 mol) *R*-3 和 1.77 g (0.030 mol) 异丙胺加入烧瓶中,在室温下搅拌 5 h,除去溶剂,然后在残留物中加入 5 mL 的 6% 氨水搅拌 30 min,过滤,用石油醚重结晶,得到无色固体 0.78 g,收率 97%。熔点 $52 \sim 53^{\circ}\text{C}$ (文献值 $52 \sim 53^{\circ}\text{C}$)。 $[\alpha]_{\text{D}} = -8.6$ (c10, CHCl_3) (文献值: $[\alpha]_{\text{D}} = -8.7$ (c10, CHCl_3))。e.e. % = 97%。IR, ν/cm^{-1} : 3 326, 3 043, 2 979, 2 866, 1 613, 1 585, 1 515, 1 472, 1 384, 1 298, 1 243, 1 217, 1 179, 1 092, 933, 828, 757。 $^1\text{H-NMR}$, δ : 1.19 (d, 6H); 2.83 (m, 5H); 3.37 (s, 3H); 3.58 (t, 2H); 3.96 (m, 2H); 4.08 (m, 1H); 6.86 (d, 2H); 7.16 (d, 2H)。

2 结果与讨论

2.1 合成 *S*-2 的反应历程

在碱性条件下,对羟基苯乙醇首先与 *R*-表氯醇的 C_3 反应得到开环中间体,然后构型翻转闭环,得到 *S*-2。在无水和 H^+ 的条件下,此过程不会产

生开环副产物,并且没有消旋化的现象产生, e.e. % 值高达 100%。如图 2 所示。

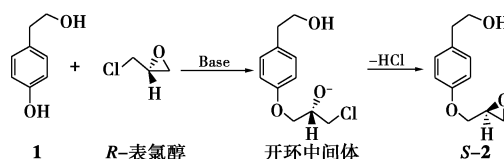


图 2 *S*-2 反应合成历程

2.2 合成 *R*-3 过程中的消旋化

在使用碘甲烷对 *S*-2 的醇羟基进行 *O*-烷基化的过程中,发现 *S*-2 的环氧环会被强亲核试剂碘负离子打开,得到开环产物 *R*-3。然而最重要的是在开环过程中,有大约 1.5% 的消旋化的产生,最终 *R*-3 的 e.e. % 值为 97%。

3 结语

以对羟基苯乙醇为原料,通过与廉价易得手性试剂 *R*-表氯醇的不对称合成,然后经过碘甲烷的 *O*-烷基化,以及胺化合成 *S*-美托洛尔,此合成方法未见文献报道。与已有的合成路线相比,此路线步骤简短,收率高,而且对映选择性良好。

参考文献

- (上接第 57 页)
- [10] Stolberg A K, Duisburg H L, Odenthal H U, et al. Process for the preparation of *p*-aminophenols: US, 5545754[P]. 1996-08-13.
 - [11] 左东华, 张志琨. 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.
 - [12] Nagaoka K, Sato K, Nishiguchi H, et al. Influence of support on catalytic behavior of nickel catalysts in oxidative steam prereforming of *n*-butane for fuel cell applications[J]. Appl Catal A: Gen, 2007, 327(2): 139-146.
 - [13] Haan R, Joorst G, Mokoena E, et al. Non-sulfided nickel supported on silicated alumina as catalyst for the hydrocracking of *n*-hexadecane and of iron-based Fischer-Tropsch wax[J]. Appl Catal A: Gen, 2007, 327(2): 247-254.
 - [14] Diskin A M, Cunningham R H, Ormerod R M. The oxidative chemistry of methane over supported nickel catalysts[J]. Cat Today, 1998, 46(2/3): 147-154.
 - [15] Unmuth E, Schwartz L H, Butt J B. Iron alloy Fischer-Tropsch catalysts: I. Oxidation-reduction studies of the Fe-Ni system[J]. J Catal, 1980, 61: 242.
 - [16] Mile B, Stirling D, Zammit M A, et al. The location of nickel oxide and nickel in silica-supported catalysts: Two forms of "NiO" and the assignment of temperature-programmed reduction profiles[J]. J Catal, 1988, 114(2): 217-219.
 - [17] Murthy K V, Patterson P M, Jacobs G, et al. An exploration of activity loss during hydrodechlorination and hydrodebromination over Ni/SiO₂[J]. J Catal, 2004, 223(1): 74-85.
 - [18] Louis C, Cheng Z X, Che M. Characterization of Ni/SiO₂ catalysts during impregnation and further thermal activation treatment leading to metal particles[J]. J Phys Chem, 1993, 97: 5703-5712.
 - [19] Chen R Z, Du Y, Xing W H, et al. The effect of titania structure on Ni/TiO₂ catalysts for *p*-nitrophenol hydrogenation[J]. Chi Jou of Chem Eng, 2006, 14(5): 665-669. ■