

对硝基苯酚加氢反应影响因素研究

蒙鸿飞, 刘耀宗, 杨玉宁, 常有才, 谢晓刚

甘肃银光聚银化工有限公司, 甘肃 白银

收稿日期: 2024年1月22日; 录用日期: 2024年3月20日; 发布日期: 2024年3月27日

摘要

经过研究发现, 我们对乙醇中的硝基苯酚加氢反应进行了调查, 并使用Ni/硅藻土作为催化剂。我们研究了反应温度、压力和时间等因素对该加氢反应的影响。结果显示, 最佳条件是: 催化剂浓度在0.9~1.2%之间; 保持反应温度在95~105°C范围内; 维持氢气压力在1.5~1.8 MPa之间; 并且需要将反应时间控制在90分钟以内。

关键词

Ni/硅藻土催化剂, 对硝基苯酚, 对氨基苯酚, 加氢反应

Study on the Influencing Factors of the Hydrogenation Reaction of *p*-Nitrophenol

Hongfei Meng, Yaozong Liu, Yuning Yang, Youcai Chang, Xiaogang Xie

Gansu Juyin Chemical Company Polyurethane Institute, Baiyin Gansu

Received: Jan. 22nd, 2024; accepted: Mar. 20th, 2024; published: Mar. 27th, 2024

Abstract

We investigated the hydrogenation of nitrophenol in ethanol and used Ni/diatomaceous earth as the catalyst. The effects of reaction temperature, pressure and time on the hydrogenation reaction were studied. The results show that the optimal conditions are: the concentration of catalyst is between 0.9 and 1.2%; Keeping the reaction temperature in the range of 95~105°C; Maintaining the hydrogen pressure between 1.5~1.8 MPa; and the response time should be controlled within 90 minutes.

Keywords

Ni/Diatomaceous Earth Catalyst, *p*-Nitrophenyl, *p*-Aminophenyl, Hydrogenation Reaction



1. 引言

对硝基苯酚(PNP)是染料工业、炸药工业和农业中常见的水污染物,具有致癌性和致突变性细胞毒性和胚胎毒性[1] [2] [3] [4]。同时,对硝基苯酚亦被视为工业废水中最富有挑战性的难降解污染物之一[5]。相对于对硝基苯酚,其加氢产物对氨基苯酚(PAP)是相对无害的[6] [7]。对氨基苯酚作为一种广泛应用于医药、染料、橡胶和照相等领域的有机合成中间体,具备重要的学术与实践价值[8] [9]。因此开发一种绿色高效的催化剂用于对硝基苯酚催化加氢制备对氨基苯酚具有重要意义[10]。对硝基苯酚催化加氢反应是对氨基苯酚工业生产的主要方法之一[11],对硝基苯酚催化加氢是一种复杂的气-液-固三相放热反应,其反应过程具有较高的复杂性[12] [13]。文献报道,对硝基苯酚加氢产物除了对氨基苯酚以外,还有三种中间产物[14] [15]。目前工业化加氢采用的是铂、钯等贵金属催化剂,这些贵金属都表现出了良好的催化活性[16],但是铂、钯等贵金属催化剂回收成本高且易中毒。Ni具有和Pt、Pd相似的电子性质,在类似反应中的应用前景十分广阔[17]。Pd/Mo₂N-TiO₂催化剂和Pd-Fe₃O₄纳米催化剂也被证明在PNP加氢反应中表现出优异的反应活性[18] [19]。然而有关以纳米Ni负载在硅藻土上为催化剂,乙醇为溶剂研究PNP加氢反应的文献报道极少。

本研究使用了工业上常用的Ni/硅藻土催化剂,探究了在乙醇溶剂下进行的PNP加氢反应过程,并考察了反应温度、时间和氢气压力等因素对PNP转化率及反应初速率的影响。

2. 实验部分

2.1. 实验试剂

对硝基苯酚(PNP)、对氨基苯酚(PAP),化学纯,天津市光复精细化工有限公司;乙醇,分析纯,天津市星月化工有限公司;氢气(H₂),纯度99.99%;氮气(N₂),纯度99.99%,新源集团化工有限公司。

2.2. 实验仪器

Agilent7890/5975C型气相色谱质谱联用(CC-MS)仪,HP-5MS毛细管柱(0.32 mm*0.32 μm*30 m),载气N₂; Agilent6820型气相色谱仪, DB-35毛细管柱,载气N₂,离子火焰(FID)检测器; Parr-1.5 L加氢反应釜。

2.3. 试验步骤

将预先称量好的PAP、PNP、催化剂和乙醇逐一加入容积为1.5 L的高压反应釜中,启动搅拌器以确保充分混合,在室温下使用氮气和氢气依次进行置换反应釜,然后关闭反应器的放空阀门,开始升温。当达到设定温度后,打开稳压阀门,并调整至所需压力,并将搅拌速率调整至设定值,在反应器压力和温度稳定后启动搅拌器并开始计时,并按照预定时间间隔取样进行分析。

3. 结果讨论

3.1. 反应途径

在反应温度为85℃、反应压力为1.2 MPa、催化剂质量分数为0.6%、对硝基苯酚浓度为0.55 mol/L

的情况下, PNP 浓度随时间变化呈现出如图 1 所示的曲线。由于反应中采用了 PAP 和乙醇作溶剂, 导致产物对氨基苯酚的含量无法确认, 因此图 1 中未包括加氢产物对氨基苯酚浓度的曲线。

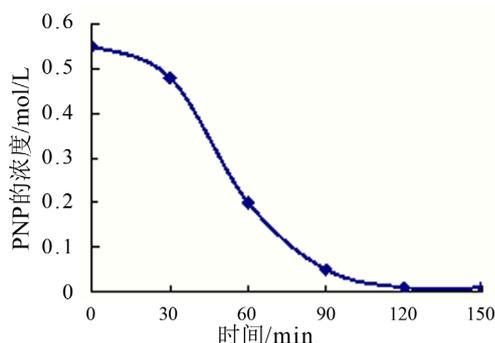


Figure 1. PNP concentration-time curve

图 1. PNP 浓度-时间曲线

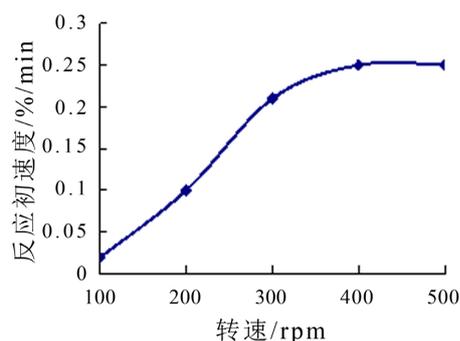


Figure 2. Effect of rotational speed on initial reaction rate

图 2. 转速对反应初速率影响

由图 1 可以看出, 反应中有反应物 PNP 浓度变化的曲线, 而中间产物对亚硝基苯酚和对羟氨基苯酚检测不到, 对此现象的普遍解释是: 在以乙醇和 PAP 为溶剂的镍催化剂表面, 亚硝基和羟氨基极易被还原[20], 因此在反应过程中几乎检测不到该反应的中间产物, 具体反应历程如图 3。

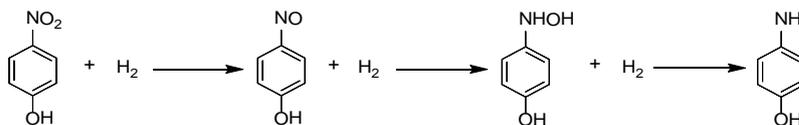


Figure 3. Hydrogenation mechanism of p-nitrophenol

图 3. 对硝基苯酚加氢机理

3.2. 搅拌转速对 PNP 加氢的影响

在 Ni/硅藻土催化剂质量分数为 0.8%、PNP 浓度 0.55 mol/L、温度为 95℃、反应压力 1.5 MPa、反应时间 90 min 时, 搅拌转速对 PNP 加氢反应初速率的影响见图 2, 由图可知, 当转速超过 350 rpm 后, 反应初速率已趋平稳, 转速达到 400 rpm 基本可消除内、外扩散对反应的影响。

3.3. 催化剂浓度对 PNP 加氢的影响

在相同试验条件下, 不同催化剂浓度对反应初速率和转化率的影响见图 3 和图 4。反应初速率是通

过气相色谱测定各组分在不同反应时间的浓度，拟合出浓度 - 时间多项式方程，然后对时间求导得到速率 - 时间方程，再将 $t = 0$ 带入速率方程得到。

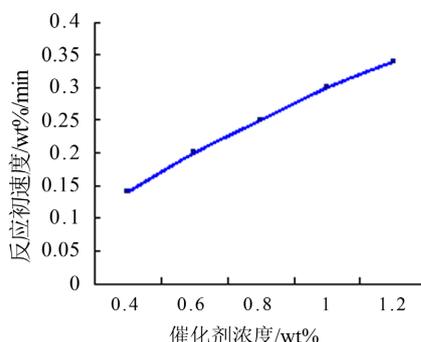


Figure 4. Effect of catalyst concentration on initial reaction rate

图 4. 催化剂浓度对反应初速率的影响

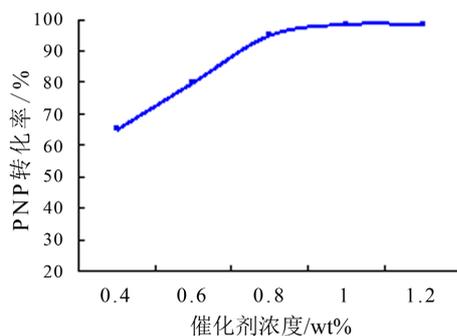


Figure 5. Effect of catalyst concentration on conversion of PNP

图 5. 催化剂浓度对 PNP 转化率的影响

从图 4 和图 5 中可以看出，在研究范围内，反应速率随催化剂浓度的增大呈线性增加趋势，这是因为催化剂用量增加，可使反应所需活性位按比例增加，从而使得反应速率呈线性增加；另外，随着催化剂浓度的增加，在相同的反应时间内，PNP 的转化率先明显提高，后趋于平缓，最准可达到 98.5%。

3.4. 反应温度对 PNP 加氢的影响

在其他条件不变的情况下，温度对 PNP 加氢反应转化率和反应初速率的影响见图 5 和图 6。

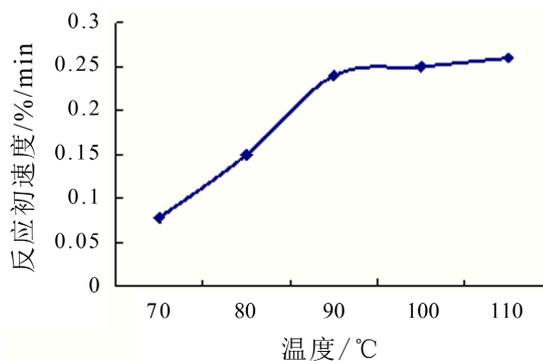


Figure 6. Effect of temperature on initial reaction rate

图 6. 温度对反应初速率的影响

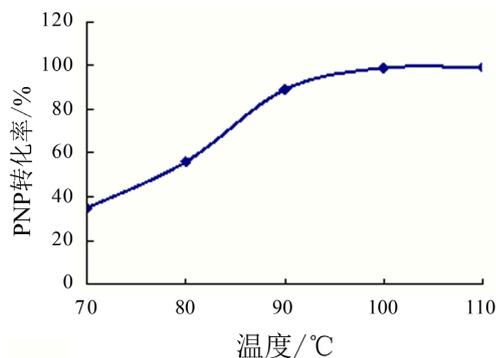


Figure 7. Effect of temperature on conversion of PNP

图 7. 温度对 PNP 转化率的影响

根据图 6 和图 7 的结果可以得知, PNP 加氢受温度影响显著。在 85~105°C 范围内, 随着温度升高, 反应速率迅速增加, 转化率也大幅提高; 而在 105~115°C 之间, PNP 转化率和反应初速率的变化趋势相对平缓。这说明当温度超过 105°C 时, 增加温度对转化率和反应初速率的影响较小。过高的反应温度可能会导致副反应加剧发生。因此, 在 95~105°C 范围内是最佳的反应温度选择。

3.5. 反应压力对 PNP 加氢的影响

在保持其他条件不变的情况下, 仅通过调整反应压力来研究其对 PNP 加氢反应转化率和初速率的影响。相关结果已经在图 7 和图 8 中展示。

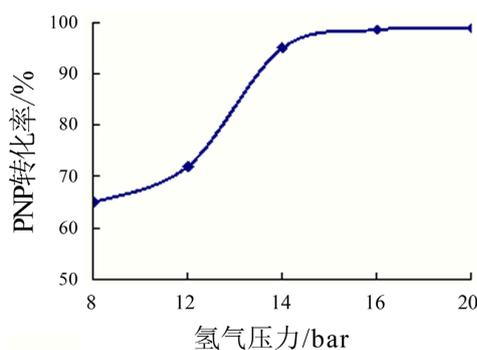


Figure 8. Effect of hydrogen pressure on PNP conversion

图 8. 氢压对 PNP 转化率影响

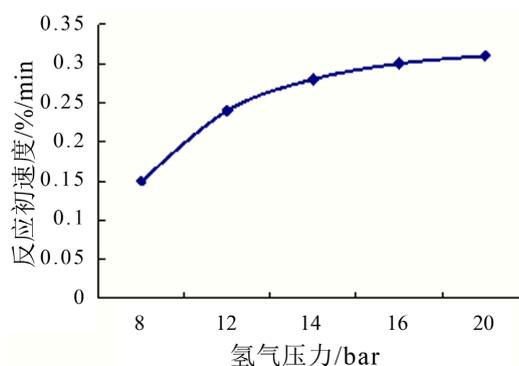


Figure 9. Effect of hydrogen pressure on initial reaction rate

图 9. 氢压对反应初速率影响

根据图 8 的结果可以得出结论, 增加反应压力有助于提高转化率。当氢气压力超过 1.6 MPa 时, 对 PNP 转化率的影响较小。在图 9 中, 当压力超过 1.6 MPa 时, 变化对反应初速率的影响也较小。这种现象可以解释为: 在较低的压力下提高压力, 可以增大氢气在溶液中溶解度, 从而提高反应速率, 随着压力的进一步升高, 压力对溶解度的影响逐渐减小, 即此时提高压力已不能明显的增大氢气的溶解度, 也就不会对反应速率产生明显影响。较佳的反应压力为 1.5~1.8 MPa。

3.6. 反应时间对 PNP 加氢的影响

在其他条件保持不变的情况下, 图 10 显示了反应时间对 PNP 转化率的影响。

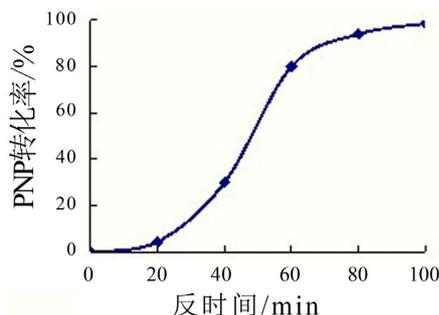


Figure 10. Effect of reaction time on PNP conversion

图 10. 反应时间对 PNP 转化率影响

由图 9 可得, 在开始反应的 30 min 内, 转化率达不到 20%, 继续延长反应 30 min, 转化率将达到 80%。这是因为反应初期催化剂需要活化, 即反应掉镍晶体表面的的氧化态物质, 随着反应时间延长催化剂将全部活化, 60 min 以后 PNP 浓度降低, 反应速率开始降低。反应 90 min PNP 转化率可达到 98.5%。

4. 结论

本文以 PAP 和乙醇为混合溶剂、Ni/硅藻土为催化剂, PNP 加氢合成 PAP, 因中间产物亚硝基和羟氨基极易还原, 在其反应过程中检测不到相关物质, 该反应属单硝基氢化反应, 其反应历程也未发生改变。通过初速率分析结果发现加氢反应的速率随着搅拌速度的增加而提高。然而当搅拌速度超过 350 rpm 时, 这种趋势逐渐减缓。可以认为当搅拌转速达到 400 rpm 时, 反应进入本征区域。催化剂的浓度也是影响加氢反应的主要因素, 在研究范围内催化剂浓度与反应初速率呈线性关系, 在相同时间内, PNP 转化率随催化剂浓度增加而明显提高。另外反应温度是影响加氢反应的重要因素, 在温度为 85~115℃ 范围内, 提高反应温度 PNP 加氢反应转化率提高, 温度高于 105℃ 时, 对转化率和反应初速率影响较小。最佳的反应温度为 90~100℃。而压力对反应的影响并不显著, 在一定范围内提高压力, 可以增大氢气在溶液中的溶解度, 提高反应速率, 但是当压力高于 1.6 MPa, 压力的提高对转化率影响很小, 因此较佳反应压力为 1.5~1.8 MPa。最后本研究发现反应时间是一个重要的因素, 在反应初期, PNP 浓度高会导致反应速率快; 但随着时间推移, 反应速率逐渐减缓。较佳反应时间为 90 min, PNP 转化率可达到 98.5%。

参考文献

- [1] Babaahamdi-Milani, M. and Nezamzadeh-Ejehieh, A. (2016) A Comprehensive Study on Photocatalytic Activity of Supported Ni/Pb Sulfide and Oxide Systems onto Natural Zeolite Nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, **318**, 291-301. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.07.012>
- [2] Sahiner, N., Ozay, H., Ozay, O. and Aktas, N. (2010) A Soft Hydrogel Reactor for Cobalt Nanoparticle Preparation and Use in the Reduction of Nitrophenols. *Applied Catalysis B*, **101**, 137-143.

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.09.022>

- [3] Wang, M.-L., Jiang, T.-T., Lu, Y., Liu, H.-J. and Chen, Y. (2013) Gold Nanoparticles Immobilized in Hyperbranched Polyethylenimine Modified Polyacrylonitrile Fiber as Highly Efficient and Recyclable Heterogeneous Catalysts for the Reduction of 4-Nitrophenol. *Journal of Materials Chemistry A*, **1**, 5923-5933. <https://doi.org/10.1039/c3ta10293a>
- [4] Zhao, H., Li, Y., Wang, D. and Zhao, L. (2018) Synthesis of N-Doped Core-Shell-Structured Porous CoSe@C Composites and Their Efficient Catalytic Activity for the Reduction of 4-Nitrophenol. *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2018**, 1145-1151. <https://doi.org/10.1002/ejic.201701259>
- [5] Lu, Y., Mei, Y. and Ballauff, M. (2006) Thermosensitive Core-Shell Particles as Carrier Systems for Metallic Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 3930-3937. <https://doi.org/10.1021/jp057149n>
- [6] Li, Y., Cao, Y., Xie, J., Jia, D., Qin, H. and Liang, Z. (2015) Facile Solid-State Synthesis of Ag/Graphene Oxide Nanocomposites as Highly Active and Stable Catalyst for the Reduction of 4-Nitrophenol. *Catalysis Communications*, **58**, 21-25. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2014.08.022>
- [7] Niu, Z., Zhang, S., Sun, Y., Gai, S., He, F., Dai, Y., Li, L. and Yang, P. (2014) Controllable Synthesis of Ni/SiO₂ Hollow Spheres and Their Excellent Catalytic Performance in 4-Nitrophenol Reduction. *Dalton Transactions*, **43**, 16911-16918. <https://doi.org/10.1039/C4DT02385D>
- [8] 徐佳园. 硝基芳烃选择性加氢催化剂及催化工艺研究[D]: [硕士学位论文]. 厦门: 厦门大学, 2020.
- [9] 胡聪. 贵金属催化的加氢烷基化绿色工艺研究[D]: [硕士学位论文]. 厦门: 厦门大学, 2020.
- [10] Wu, Y., *et al.* (2014) Ni/Graphene Nanostructure and Its Electron-Enhanced Catalytic Action for Hydrogenation Reaction of Nitrophenol. *The Journal of Physical Chemistry C*, **118**, 6307-6313. <https://doi.org/10.1021/jp412711b>
- [11] 蔡宇晨, 徐子涵, 王丽丽, 等. 芳硝基化合物加氢催化剂研究进展[J]. *山东化工*, 2023, 52(12): 84-86.
- [12] 林盆. 高效镍基催化剂及催化加氢合成对氨基苯乙醚新工艺研究[D]: [硕士学位论文]. 杭州: 浙江工业大学, 2017.
- [13] 刘健. 基于层层自组装的气-液-固三相微反应器高效催化层的构建及其性能[D]: [博士学位论文]. 重庆: 重庆大学, 2019.
- [14] Liu, K., Wang, Y., Chen, P., Zhong, W., Liu, Q., Li, M., *et al.* (2016) Noncrystalline Nickel Phosphide Decorated Poly(Vinyl Alcohol-Coethylene) Nanofibrous Membrane for Catalytic Hydrogenation of P-Nitrophenol. *Applied Catalysis B*, **196**, 223-231. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.059>
- [15] De, S., Zhang, J., Luque, R. and Yan, N. (2016) Ni-Based Bimetallic Heterogeneous Catalysts for Energy and Environmental Applications. *Energy & Environmental Science*, **9**, 3314-3347. <https://doi.org/10.1039/C6EE02002J>
- [16] Wienhöfer, G., Sorribes, I., Boddien, A., Westerhaus, F., Junge, K., Junge, H., Llusar, R. and Beller, M. (2011) General and Selective Iron Catalyzed Transfer Hydrogenation of Nitroarenes without Base. *Journal of the American Chemical Society*, **133**, 12875-12879. <https://doi.org/10.1021/ja2061038>
- [17] 秦成心. 基于氢转移反应的多相催化剂的制备与性能研究[D]: [硕士学位论文]. 泰安: 山东农业大学, 2022.
- [18] Tian, X., Zahid, M., Li, J., Sun, W., Niu, X. and Zhu, Y. (2020) Pd/Mo₂N-TiO₂ as Efficient Catalysts for Promoted Selective Hydrogenation of 4-Nitrophenol: A Green Bioreducing Preparation Method. *Journal of Catalysis*, **391**, 190-201. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.08.027>
- [19] Zhang, D., Chen, L. and Ge, G. (2015) A Green Approach for Efficient P-Nitrophenol Hydrogenation Catalyzed by a Pd-Based Nanocatalyst. *Catalysis Communications*, **66**, 95-99. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2015.03.021>
- [20] 王玉娥. 苯二胺合成工艺的研究[D]: [硕士学位论文]. 青岛: 青岛科技大学, 2017.