

蛋壳型 $\text{Pt}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂催化 6-氯-3-硝基甲苯-4-磺酸液相连续加氢合成 CLT 酸的研究

王向东¹, 刘进军^{1*}, 于洪波²

(1. 宁波大学 理学院, 浙江 宁波 315211; 2. 中国科学院 宁波材料技术与工程研究所, 浙江 宁波 315201)

摘要: 以稳定态晶型 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体, 采用浸渍法制备了低负载量蛋壳型 $\text{Pt}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 使用涓流床反应器, 将该催化剂应用于 6-氯-3-硝基甲苯-4-磺酸液相催化加氢合成 CLT 酸的反应, 考察了 Pt 的负载量、催化剂的还原方式、催化剂的焙烧温度等对 6-氯-3-硝基甲苯-4-磺酸液相催化加氢合成 CLT 酸的影响. 实验结果表明: Pt 负载量的质量分数为 0.15%, 催化剂焙烧温度为 400 °C, 氢气还原 300 °C × 2 h 时, 6-氯-3-硝基甲苯-4-磺酸的转化率高达 97%, 并且有效抑制了脱氯反应的发生. 此外, XRD、TEM 和 EDS 表征结果表明: 活性组分 Pt 以纳米颗粒形式存在, 尺寸极小且在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体上高度分散, 这有利于 6-氯-3-硝基甲苯-4-磺酸液相催化加氢合成 CLT 酸.

关键词: 蛋壳型; $\text{Pt}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; 催化加氢; 涓流床

中图分类号: O643.3

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2013) 03-0080-05

CLT 酸学名 6-氯-3-氨基甲苯-4-磺酸, 是一种重要的红色有机颜料中间体, 该颜料广泛应用于油漆、涂料、彩色油墨、橡胶和塑料着色等领域^[1-2]. CLT 酸合成方法众多, 主要有甲苯法、间甲苯胺法^[3-4]、邻氯甲苯法等^[5-6]. 目前国内外基本采用甲苯法制备 CLT 酸, 即甲苯经磺化、氯化、硝化、最后经铁粉还原得到产品 CLT 酸. 但传统的铁粉还原生产 CLT 酸的工艺会产生大量副产物和工业“三废”, 尤其是铁泥, 对环境造成巨大污染, 为国家明文规定将禁止的合成工艺. 因此, 开发清洁环保的液相催化加氢法合成 CLT 酸工艺代替铁粉还原已成为一种必然趋势.

目前骨架镍催化剂以及贵金属 Pd, Pt 催化剂是至今为止在硝基化合物液相催化加氢研究中最广泛的催化剂^[7-10]. 据文献报道^[11-13], 该系列催化剂虽具有高的催化活性, 但催化还原氯代硝基化合物合成氯代芳氨时均有脱氯副反应发生, 而改用 Au、Ag、Cu 基催化剂时, 虽能提高目标产物的选择性但催化活性却明显降低. 因此, 如何保证较

高的反应转化率, 又能有效抑制脱氯等副反应, 成为液相催化加氢合成卤代芳氨工艺优化的挑战性内容^[14]. 白彦兵^[15]在搅拌高压釜中以贵金属 Pd/C 为催化剂合成 CLT 酸, 取得了良好的效果. 然而该工艺需要添加脱氯抑制剂来调节溶液体系的酸碱性和抑制脱氯副反应的发生, 且此间歇法存在如下缺点: (1)机械搅拌易造成催化剂颗粒的磨损. (2)脱氯抑制剂并不能完全抑制脱氯副反应, 溶液 pH 值的下降, 将导致贵金属催化剂流失, 同时也使得催化剂活性下降甚至腐蚀反应仪器. (3)催化剂与产物分离困难.

笔者采用低负载量的蛋壳型 $\text{Pt}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为催化剂, 以涓流床为反应器, 催化 6-氯-3-硝基甲苯-4-磺酸液相连续加氢合成 CLT 酸, 该工艺不仅具有高的选择性和活性, 而且催化剂能够有效抑制脱氯反应的发生, 此工艺有望成为未来生产 CLT 酸的主导工艺. 同时采用 XRD、TEM、EDS 技术对催化剂的物相组成、晶粒尺寸和活性组分含量进行表征, 且分别考察了催化剂的焙烧温度、催化剂的

收稿日期: 2013-03-12.

宁波大学学报(理工版) 网址: <http://journal.lg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 浙江省自然科学基金 (Y4110116).

第一作者: 王向东 (1985—), 男, 陕西宝鸡人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 催化化学. E-mail: wang-xiangdong@163.com

*通信作者: 刘进军 (1980—), 男, 山西阳泉人, 硕士/助理研究员, 主要研究方向: 非平衡统计与复杂系统. E-mail: liujinjun@nbu.edu.cn

还原方式、催化剂的负载量、催化剂稳定性等因素对合成 CLT 酸反应的催化的性能和脱氯的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

首先将适量柱状结构(拉西环型)氧化铝在马弗炉中 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 3 h, 然后将其冷却至室温制得载体 α - Al_2O_3 。再通过浸渍法将活性组分 Pt 负载到载体 α - Al_2O_3 上, 制得蛋壳型 Pt/ α - Al_2O_3 催化剂(详细制备方法参考文献[16])。

1.2 催化剂的表征

催化剂的结构形态用 X 射线衍射进行分析(XRD, 德国布鲁克公司/Bruker AXS 的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪上进行, 以 Cu K α 为射线源, 管电压为 $\leq 50\text{ kV}$, 管电流为 $\leq 40\text{ mA}$, 步长 0.02° , 扫描范围 $10^\circ\sim 90^\circ$, 所有 XRD 测试均在静态空气氛下进行)。催化剂活性组分粒子大小、分布状态用透射电子显微镜表征(TEM, Tecnai F20, 美国 FEI 公司)。催化剂的组成及含量用 X 射线能谱仪进行表征(EDS, Thermo NORAN Vantage ESI, 数据采集时间 100 s, 时滞 41.578 s)。溶液的 pH 以奥豪斯 Starter 3C-B 型 pH 计测量。

1.3 催化性能评价

蛋壳型 Pt/ α - Al_2O_3 催化剂催化 6-氯-3-硝基甲苯-4-磺酸液相连续加氢合成 CLT 酸在反应器容积为 200 mL 的涓流床中进行。首先将 100 mL 蛋壳型 Pt/ α - Al_2O_3 催化剂填入反应器中, 然后连续通入氢气, 在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 下还原 2 h, 或者在加入反应器前用水合肼还原 24 h。催化剂还原后将系统升温至 $120\text{ }^\circ\text{C}$, 氢气压力升至 6 MPa, 以计量泵连续输入重量百分浓度为 5% 的饱和 6-氯-3-硝基甲苯-4-磺酸盐溶液, 输入量设置为 $2.5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 氢气输入量为 $0.75\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, 使氢气与饱和 6-氯-3-硝基甲苯-4-磺酸盐溶液连续通过蛋壳型 Pt/ α - Al_2O_3 催化剂床层进行催化加氢还原反应, 得到 CLT 酸反应液, 定时从系统中抽取反应液分析。

将所得到的反应物通过离心除去其中可能存在的固体杂质, 用流动相溶液将试样溶液准确稀释 10 倍, 用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 微孔有机滤膜过滤后测定。通过安捷伦 1200 高效液相色谱分析。SB-C18 分析液相柱($150\text{ mm}\times 4.6\text{ mm}$, $5\text{ }\mu\text{m}$); 流动相: 甲醇-水

(体积比 80/20), 流速 $1.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 微孔滤膜进行真空滤, 超声脱气 20 min 后使用), 进样量 $10\text{ }\mu\text{L}$; 检测波长 278 nm ; 柱温: $30\text{ }^\circ\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

图 1 是质量分数为 0.15% Pt/ α - Al_2O_3 催化剂 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧后的 XRD 图。从图 1 可看出, Al_2O_3 经焙烧后转化为稳定态的晶型 α - Al_2O_3 , 但是图 1 中未发现 Pt 或 Pt 物种的衍射峰的存在, 这表明所有 Pt 在催化剂中高度分散, 这可能归因于 Pt 负载量较低且在载体上高度分散。

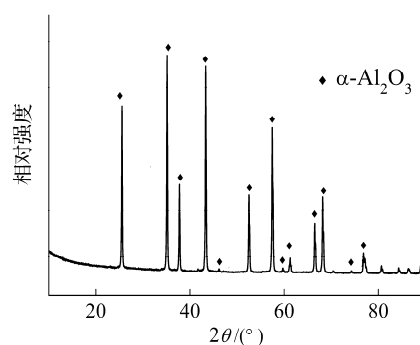


图 1 质量分数为 0.15% Pt/ α - Al_2O_3 催化剂 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧后的 XRD

为了进一步说明 Pt 颗粒的尺寸大小, 对该催化剂进行了 TEM 表征。图 2(a)是负载量质量分数为 0.15% Pt/ α - Al_2O_3 催化剂 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧后的 TEM 图谱。从图 2(a)可看出, Pt 颗粒均为球形纳米颗粒, 粒子大小在 $3\sim 5\text{ nm}$ 左右, 且在载体表面高度分散, 无明显团聚现象。图 2(b)为催化剂活性组分及含量的 EDS 图谱。EDS 图谱中 Pt 峰可以看出 Pt 的含量为 0.13%, 与制备时 Pt 的实际负载量基本吻合。

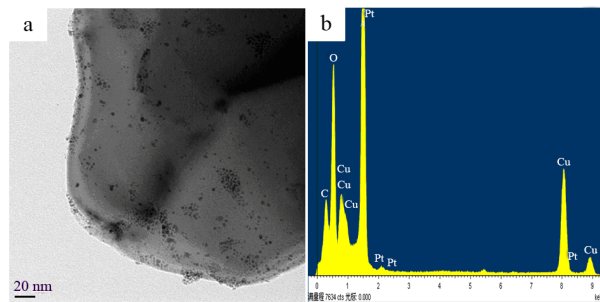


图 2 负载量的质量分数为 0.15% Pt/ α - Al_2O_3 催化剂 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧后的 TEM

图 3 为负载量的质量分数为 0.15% 的蛋壳型

Pt/ α - Al_2O_3 催化剂的横截面图。从图 3 可以看出, 活性组分 Pt 在载体表面呈蛋壳型分布, 其 Pt 壳层厚度约为 0.05~0.1 mm。传统的催化剂贵金属铂或多或少均匀分布在载体上, 而此催化剂中活性组分 Pt 能更均匀地分布在载体外层, 形成表面分布。在反应时, 活性组分层厚度较薄, 避免反应物内扩散而导致反应速率下降和副反应的发生, 增加了时空产率且提高了催化剂的催化活性。

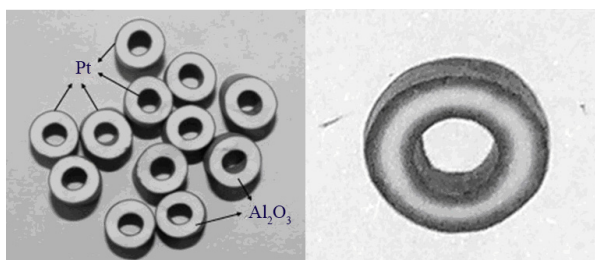


图 3 负载量的质量分数为 0.15% 的蛋壳型 Pt/ α - Al_2O_3 催化剂的横截面图

2.2 焙烧温度对蛋壳型 Pt/ α - Al_2O_3 催化剂加氢性能的影响

表 1 为催化剂焙烧温度对 6-氯-3-硝基甲苯-4-磺酸催化合成 CLT 酸的活性和溶液 pH 的影响。

表 1 焙烧温度对催化剂性能的影响

负载量/%	焙烧温度/ $^{\circ}\text{C}$	反应后 pH 值	转化率/%
0.15	300	3.66	73.0
	400	6.66	99.9
	500	3.79	70.0
	600	3.56	63.0

注: 压力 6 MPa, 温度 120 $^{\circ}\text{C}$, 催化剂 100 mL, 时间 14 h, 原料输入量设置为 2.5 mL $\cdot$ min $^{-1}$, 氢气输入量为 0.75 L $\cdot$ min $^{-1}$ 。下表同。

从表 1 可以看出, 6-氯-3-硝基甲苯-4-磺酸的转化率随焙烧温度的增加先升高后降低。当催化剂的焙烧温度为 400 $^{\circ}\text{C}$ 时, 6-氯-3-硝基甲苯-4-磺酸的转化率达到最高, 为 99.9%, 并且溶液的 pH 为 6.66, 接近中性, 表明此时催化剂的活性达到最佳。当催化剂的焙烧温度低于 400 $^{\circ}\text{C}$ 时, 6-氯-3-硝基甲苯-4-磺酸的转化率较低, 溶液的 pH 为 3.66, 显弱酸性, 这归因于合成 CLT 酸反应中脱氯副反应产生的盐酸。然而当焙烧温度升高到 600 $^{\circ}\text{C}$ 时, 6-氯-3-硝基甲苯-4-磺酸的催化活性和溶液的 pH 值最低, 这是由于焙烧温度的升高降低了 Pt/ α - Al_2O_3 催化剂的比表面积, 并且焙烧温度过高易引起催化剂的烧结。从表 1 还可以看出, 随反应时间的增加, 溶液的 pH

值先升高后降低, 当催化剂的焙烧温度为 400 $^{\circ}\text{C}$ 时, 溶液的 pH 达到最大, 说明此时催化剂脱氯较弱。然而当催化剂的焙烧温度低于 400 $^{\circ}\text{C}$ 或高于 400 $^{\circ}\text{C}$ 时, 此时溶液的 pH 都较低, 这表明活性组分在载体表面的壳层厚度过厚或过薄都易引起脱氯反应的发生, 从而不利于 CLT 酸的合成。因此, 焙烧温度对蛋壳型 Pt/ α - Al_2O_3 催化剂催化加氢性能有一定的影响, 经 400 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧的催化剂具有较佳的 6-氯-3-硝基甲苯-4-磺酸液相连续催化加氢反应性能。

2.3 不同还原方式对蛋壳型 Pt/ α - Al_2O_3 催化剂催化加氢性能的影响

表 2 为不同还原方式对催化剂性能的影响。采用氢气还原时, 还原充分并且能及时将还原反应热和还原过程中所产生的水蒸气及时带走, 所以还原得到的活性组分 Pt 晶粒小, 无团聚, 分散性好。而采用水合肼进行还原时, 由于水合肼还原性相比较弱且不可避免与空气接触易导致还原不充分或者反复氧化与还原, 造成 Pt 晶粒变大, 从而活性下降。

表 2 不同还原方式对催化剂性能的影响

焙烧温度/ $^{\circ}\text{C}$	还原方式	反应后 pH 值	转化率/%
400	300 $^{\circ}\text{C}$ $\times$ 2 h 氢气	6.66	99.9
	还原水合肼还原	3.44	55.8

2.4 催化剂负载量对蛋壳型 Pt/ α - Al_2O_3 催化剂催化加氢性能的影响

表 3 为蛋壳型 Pt/ α - Al_2O_3 催化剂中活性组分 Pt 的负载量对 6-氯-3-硝基甲苯-4-磺酸催化合成 CLT 酸的活性和溶液 pH 的影响。

表 3 催化剂负载量对催化剂性能的影响

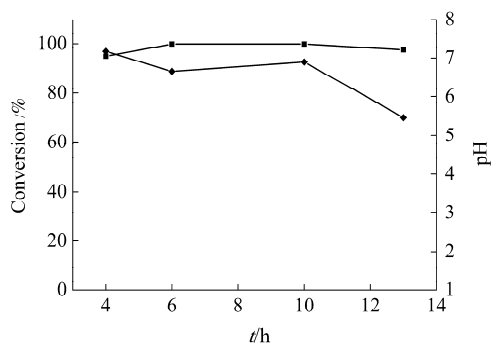
负载量/%	反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	转化率/%	反应后 pH 值
0.05	120	74.4	3.62
0.10	120	86.9	4.21
0.15	120	99.9	6.66
0.20	120	99.9	5.14
0.30	140	92.3	5.62
0.40	135	98.5	5.24
0.50	135	89.0	—

从表 3 可以看出, 反应后溶液 pH 值随催化剂中活性组分 Pt 的负载量的增加先升高后降低。当催化剂的活性组分负载量的质量分数为 0.15% 时, 反应后溶液 pH 值最高, 为 6.66, 这表明此时催化

剂抑制脱氯最佳。当催化剂中活性组分 Pt 的负载量升高到质量分数为 0.2% 时, 溶液的 pH 降低为 5.14, 这表明催化剂中活性组分 Pt 含量的增加加剧了脱氯副反应的发生, 而随着催化剂中氯离子的积累, 催化剂的活性位有部分被覆盖导致催化活性下降。当催化剂负载量的质量分数低于 0.15% 时, 6-氯-3-硝基甲苯-4-磺酸的转化率及 pH 值也均随之降低, 6-氯-3-硝基甲苯-4-磺酸的转化率仅为 74.4%, 反应后溶液 pH 值仅为 3.62。这表明催化剂中活性组分 Pt 的负载量过低也不利于 CLT 酸的合成。

2.5 催化剂稳定性探究

图 4 是质量分数为 0.15% 蛋壳型 Pt/ α - Al_2O_3 对 6-氯-3-硝基甲苯-4-磺酸催化合成 CLT 酸的活性和溶液 pH 的稳定性测试图。从图 4 可以看出, 当反应压力为 6 MPa, 反应温度为 120 °C 时, 对质量分数为 0.15% 蛋壳型 Pt/ α - Al_2O_3 催化剂的稳定性评价结果为: 当反应时间在 12 h 以上时, 6-氯-3-硝基甲苯-4-磺酸的转化率随反应时间的增加仍然稳定在 97% 以上, 且溶液 pH 值也保持在 5 以上, 脱氯反应得到有效抑制, 反应活性及选择性基本稳定。



压力 6 MPa, 温度 120 °C, 催化剂 100 mL, 质量分数为 0.15% 蛋壳型 Pt/ α - Al_2O_3 催化剂, 催化剂焙烧温度 400 °C, 300 °C $\times$ 2 h 氢气还原, 原料输入量为 2.5 mL $\cdot$ min $^{-1}$, 氢气输入量为 0.75 L $\cdot$ min $^{-1}$

图 4 质量分数为 0.15% 蛋壳型 Pt/ α - Al_2O_3 催化剂的稳定性

2.6 反应温度和反应压力对合成 CLT 酸的影响

表 4 为反应温度和反应压力对合成 CLT 酸的影响图谱。从表 4 可以看出, 当反应压力为 4 MPa, 反应温度为 180 °C 时, 6-氯-3-硝基甲苯-4-磺酸的转化率达到最高为 99.7%, 溶液的 pH 为 6.57; 当反应压强提升至 6 MPa 时, 在保持高转化率、高选择性的前提下, 有效地将反应温度控制至 95 °C。在保证高效催化的前提下, 通过增大反应压强, 降低反应温度, 进而可节约能耗。当反应温度控制在 100

°C 以下时, 可直接利用工业上常用的水汽加热大大节约设备成本和生产成本。

表 4 反应温度和反应压力对合成 CLT 酸的影响

反应压强/MPa	反应温度/°C	转化率/%	反应后 pH 值
4	180	99.7	6.57
6	120	99.9	6.66
12	95	99.9	6.83

注: 催化剂 100 mL, 质量分数为 0.15% 蛋壳型 Pt/ α - Al_2O_3 催化剂, 催化剂焙烧温度 400 °C, 300 °C $\times$ 2 h 氢气还原, 时间 14 h, 原料输入量为 2.5 mL $\cdot$ min $^{-1}$, 氢气输入量为 0.75 L $\cdot$ min $^{-1}$ 。

3 结论

笔者采用浸渍法制得一系列低负载量蛋壳型 Pt/ α - Al_2O_3 催化剂, 以涓流床反应器评价了该催化剂催化 6-氯-3-硝基甲苯-4-磺酸液相连续催化加氢合成 CLT 酸的性能, 结果表明: Pt 负载量的质量分数为 0.15% 的蛋壳型 Pt/ α - Al_2O_3 催化剂, 在反应温度为 95 °C, 反应压力为 12 MPa 时, 6-氯-3-硝基甲苯-4-磺酸转化率可长时间维持在 97% 以上, 且脱氯反应得到有效抑制; XRD、TEM 和 EDS 表征结果表明: Pt 颗粒均为球形纳米颗粒, 粒子大小在 3~5 nm 左右, 在载体表面高度分散, 无明显团聚现象, 这有利于 6-氯-3-硝基甲苯-4-磺酸液相催化加氢合成 CLT 酸。

参考文献:

- [1] 朱国彪, 蒋培华, 王洁平. CLT 酸的合成研究[J]. 江苏石油化工学院学报, 1998, 10(2):14-16.
- [2] 张莉莉, 赵美法. CLT 酸工业现状[J]. 化工科技市场, 2004(12):1-7.
- [3] 能井清作. 间二甲苯法合成 CLT 酸[J]. 日特招, 1977, 815:53-56.
- [4] 刘振华, 王素娜, 唐培堃. 由间甲苯胺经光气化合成 CLT 酸的研究[J]. 燃料工业, 1984, 31(5):31-34.
- [5] Muben Yousi. Synthesis of 6-chloro-3-amino toluene-4-sulfonic acid[J]. 日特招, 1983:58-96.
- [6] Wang Zunyao, Xiao Heming, Yang Chunsheng, et al. Novel synthesis technology of CLT acid from o-chlorotoluene[J]. Fuel Industry, 1995, 32(6):30-32.
- [7] 韩晓祥, 周仁贤, 郑小明. 负载 Pt 催化剂在卤代硝基苯氢化反应中的催化性能研究[J]. 复旦大学学报: 自然科学版, 2003, 42(3):428-430.
- [8] 胡拖平, 陈宏博. 3,4-二氯硝基苯催化加氢制二氯苯胺[J]. 石油化工, 2002, 31(1):6-9.

- [9] 胡少伟, 荣泽明, 刘益材, 等. 改性骨架镍催化加氢 3,4-二甲基硝基苯制备 3,4-二甲基苯胺[J]. 精细化工, 2010, 27(2):170-173.
- [10] 姜恒, 徐筠, 廖世健. 双重负载钨催化剂用于硝基化合物的催化加氢[J]. 催化学报, 1997, 18(1):1-3.
- [11] 杜曦钦, 杜军, 郭建敏, 等. Ag/TiO₂ 对邻硝基氯苯废水的催化氧化降解[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(10):172-175.
- [12] 杨秋芸, 朱渊, 田莉, 等. Au/TiO₂ 催化剂制备条件对巴豆醛选择加氢的影响[J]. 物理化学学报, 2009, 25(9):1853-1860.
- [13] Boronat M, Concepcion P, Corma A, et al. A molecular mechanism for the chemoselective hydrogenation of substituted nitroaromatics with nanoparticles of gold on TiO₂ catalysts: A cooperative effect between gold and the support[J]. J Am Chem Soc, 2007, 129(51):16230-16237.
- [14] 熊峻, 陈吉祥, 张继炎. 氯代硝基苯催化加氢合成氯代苯胺的催化剂研究进展[J]. 化学试剂, 2006, 28(6), 331-335.
- [15] 白彦兵. 6-氯-3-硝基甲苯-4-磺酸液相加氢制备 CLT 酸的研究[J]. 化工科技, 1998, 6(3):34-39.
- [16] 刘仲能, 周生虎. 用于裂解汽油一段选择性加氢的催化剂: 中国, CN1443829[P]. 2003-09-24.

Synthesizing CLT Acid from Liquid-phase Catalytic Hydrogenation of 6-chloro-3-nitrotoluene-4-sulfonic Acid with Eggshell-shaped Pt/ α -Al₂O₃ Catalyst

WANG Xiang-dong¹, LIU Jin-jun^{1*}, YU Hong-bo²

(1.Faculty of Science, Ningbo University, Ningbo 315211, China;

2.Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

Abstract: Eggshell-shaped Pt/ α -Al₂O₃ catalysts are prepared using the impregnation method over thermally stable α -Al₂O₃ supports and applied in liquid phase catalytic hydrogenation of 6-chloro-3-nitrotoluene-4-sulfonic acid to produce CLT acid in a trickle-bed reactor. The effects of loading of active components in catalysts, reduction method of catalysts and calcination temperature of catalysts on the catalytic performance are investigated. 97% 6-chloro-3-nitrotoluene-4-sulfonic acid conversion is reached with eggshell-shaped 0.15% Pt/ α -Al₂O₃ catalysts calcined at 400 °C, followed by reducing with H₂ at 300 °C for 2 h. The catalyst shows high selectivity for formation of CLT acid, and inhibits the de-chlorination reaction effectively. XRD, TEM and EDS results confirm that the Pt particles are mono-dispersed with spherical shape over the α -Al₂O₃ support, which is beneficial to the catalytic hydrogenation.

Key words: eggshell-shaped; Pt/ α -Al₂O₃; catalytic hydrogenation; trickle-bed

(责任编辑 史小丽)