

常温常压下吡咯及其衍生物的 镍催化加氢反应考察^{*}

葛秀涛^{a**}, 焦 健^b, 肖建平^b, 范崇正^b

(a. 滁州师范专科学校化学系, 滁州 239012)

(b. 中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026)

摘 要: 为进一步研究常温常压下吡咯及其衍生物的镍催化加氢反应, 我们对试剂吡咯、吡咯烷和吡咯烷酮做了相应的催化加氢实验。并采用电镜(TEM-HREM)、X 射线衍射(XRD)对 Ni 基催化剂的形貌、结构、加氢活性和超声波对其影响进行了检测, 同时还用紫外吸收光谱、气相色谱等对加氢产物进行了分析考察。结果表明超声波能促进镍基催化剂活性, 使镍微晶(111)晶面间距增大 1.5%, 并保持高分散态。常温常压下纳米镍基催化剂对吡咯、吡咯烷和吡咯烷酮的加氢反应显示一定的催化活性, 吡咯加氢首先生成吡咯烷, 进而使环打开生成低碳烃、氨等产物, 总反应为零级, 符合表面接触反应特征。

关键词: 常温常压; 镍基催化剂; 超声波; 催化加氢; 吡咯、吡咯烷和吡咯烷酮

中图分类号: O643.38 **文献标识码:** A

1 前 言

有机化合物的催化加氢一直在基础研究中占有一席之地, 它不仅在能源开发中有一定的应用背景, 而且还涉及生命物质在一定条件下的降解^[1,2]。催化加氢反应通常在一定温度和压力下进行^[3], 而生命物质的降解往往只需常温常压条件。已有报道在常温常压下, 天然叶绿素在镍基催化剂作用下可发生加氢反应, 结果使卟啉环打开, 生成低碳烃气体和其它相关产物^[4,5]。为确证这一实验事实, 我们又在常温常压下对试剂吡咯、吡咯烷和吡咯烷酮做了相应的催化加氢实验。并采用 TEM-HREM 和 XRD 对 Ni 基催化剂形貌、结构、加氢活性及超声波对其影响进行了检测, 同时还用紫外吸收光谱、气相色谱等对产物进行了分析考察。本文将详细报道其有关研究结果。

2 实 验

以分析纯镍盐和助剂盐为原料, 加蒸馏水配成一定浓度的混合溶液, 用质量分数为 20% 的 NaOH 溶液作沉淀剂, 磁力搅拌下控制适当 pH 值直至完全共沉淀。沉淀经洗涤、烘干、焙烧后, 用 H₂ 还原预处理, 得 Ni 含量大于或等于 65%、比表面积为 176 m²/g 的 Ni 基催化剂。

催化加氢反应装置为一内装 1 mL 镍基催化剂和 50 mL 5% 反应物的乙醇溶液、并置入申波 SCQ-100 型(3.3 ± 0.3) × 10⁴ Hz, 功率 100 W 超声波发生器的恒温水槽(外循环式, 反

^{*} 国家自然科学基金资助项目(29833080), 安徽省教育厅自然科学基金资助项目(99J10158)。

^{**} 通讯联系人, Email: gxt59228@mail.cz.ah163.net

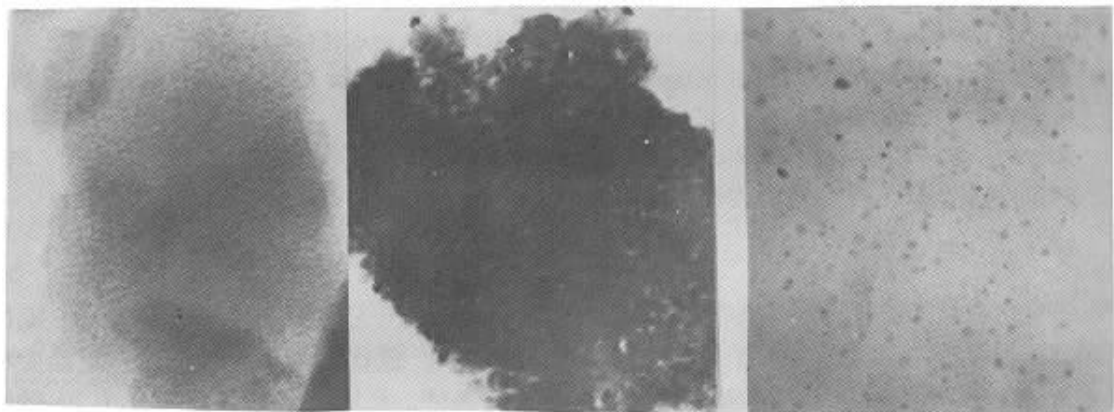
收稿日期: 2000-09-26; 修回日期: 2001-01-10。

应温度为 $(10 \pm 2)^\circ\text{C}$ 中的直立滴定管。反应物 H_2 由钢瓶导出经除氧干燥后,稳压稳流($15\text{ mL}/\text{min}$)从反应管底部通入。管中反应呈气、液、固相沸腾床状,尾气由管上端导出。超声波对催化剂形貌和活性的影响由日本 HITACHI H-800 透视电镜(TEM)、日本 JEOL-2010 高分辨电镜(HREM)和 XRD 检测与表征。反应产物由岛津 UV2100 型紫外吸收光谱仪和岛津 GC-9A 型气相色谱仪(GDX-502 固定相,柱长 2 m,柱温 120°C ,柱压 $2 \times 10^5\text{ Pa}$,载气 N_2 ,流速 $60\text{ mL}/\text{min}$,氢焰作检测器。反应尾气由六通阀进样,每次进样量 0.5 ml)以及 pH-29A 型 pH 计分析确证。

3 结果与讨论

3.1 超声效应对 Ni 基催化剂形貌和活性的影响

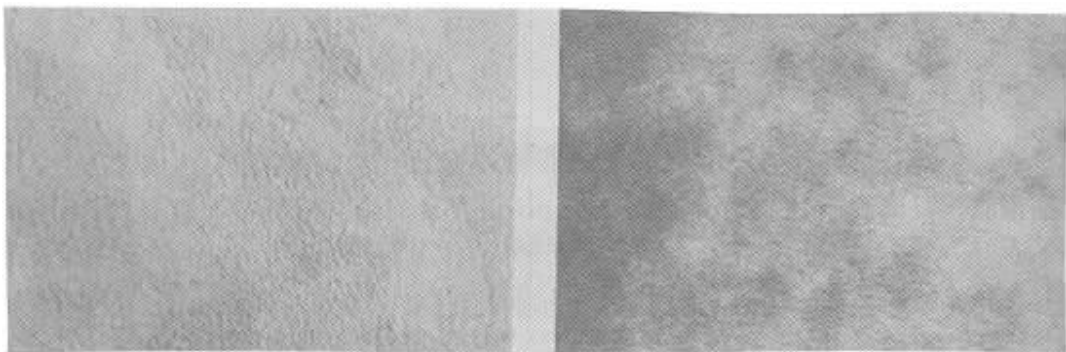
图 1(a)(b)(c)分别为反应前,反应 30 min 后和加超声波反应 30 min 后催化剂颗粒在 TEM 下放大 2×10^5 倍的形貌图,由图可以看出,大量多边形颗粒的粒径均在 25 nm。图 2 为反应前后催化剂在放大 8×10^5 倍时的晶格点阵的 HREM 照片,由图可见,加超声波后点阵的无序性明显增加。



(a) before reaction (b) after reaction for 30min (c) after reaction for 30min with ultrasonic wave

图 1 镍基催化剂 TEM 形貌($\times 200000$)

Fig.1 TEM images of Ni catalyst($\times 200000$)



(a) before reaction

(b) after reaction for 30min with ultrasonic wave

图 2 镍催化剂 HREM 照片($\times 800000$)

Fig.2 HREM images of Ni catalyst($\times 800000$)

图 3 是催化剂 Ni(111)(200)晶面在反应前后的 XRD 谱和加超声波对谱的影响。由图和 Scherrer 方程 $D = 0.78\lambda / \beta \cos\theta$ 可知：不加超声波反应 30 min 后 (111) 晶面的衍射峰变强，催化剂的晶粒由反应前的 2.5 nm 增大至 2.7 nm，但 (111) 晶面间距未变；加超声波反应 30 min 后 (111) 晶面的衍射峰不仅变弱而且还向小角度方向发生了位移，导致催化剂粒度变小到 2.0 nm (111) 晶面的间距从反应前的 0.2036 nm 增大至 0.2067 nm。

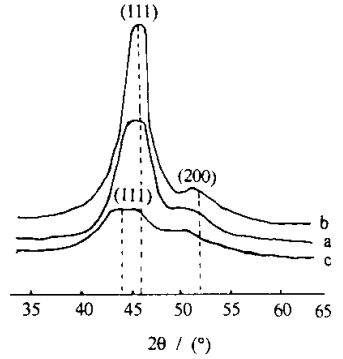


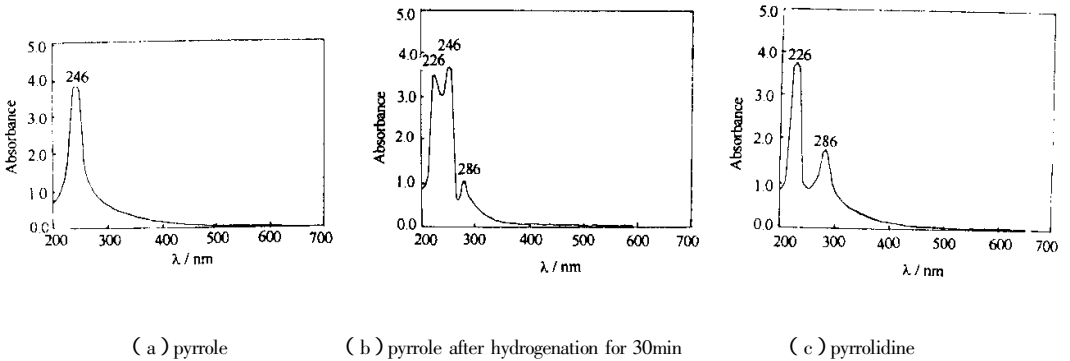
图 3 反应前后 Ni 基催化剂的 XRD 谱
a. 反应前 b. 反应 30 min；
c. 加超声波反应 30 min。

TEM、HREM 和 XRD 结果均说明，加入超声波后，催化剂不仅可保持小粒度、高分散状态，而且结晶度差、晶面间距增大。表明超声效应具有保持镍基催化剂催化活性的作用。

3.2 反应产物分析

反应前的吡咯-乙醇溶液紫外光谱如图 4(a)所示，在 $\lambda = 246$ nm 处有一强吸收峰(用乙醇作参比)。反应进行 30 min 后，将液体取出，在同等条件下作 UVS 谱得图 4(b)，在 $\lambda = 226$ 和 286 nm 处多出两个峰。吡咯烷的乙醇溶液(5%) UVS 谱如图 4(c)所示。由图可知，吡咯在催化加氢反应过程中有吡咯烷生成。

Fig.3 XRD patterns of Ni catalyst
a. before reaction, b. after reaction for 30min,
c. after reaction for 30min with ultrasonic wave



(a) pyrrole (b) pyrrole after hydrogenation for 30min (c) pyrrolidine

图 4 吡咯、吡咯加氢 30 min 和吡咯烷的紫外吸收谱

Fig.4 UVS absorption patterns of pyrrole, pyrrole after hydrogenation for 30min and pyrrolidine

吡咯烷酮(5%)乙醇溶液的紫外吸收谱如图 5(a)所示，其特征峰在 $\lambda = 237$ nm。在常压和 $(10 \pm 2)^\circ\text{C}$ 条件下吡咯烷酮催化加氢反应进行 30 min 时，其 UVS 如图 5(b)所示，出现了 $\lambda = 282$ nm 峰，说明反应过程中出现 2-吡咯烷醇^[6]。

图 6(a)(b)(c)分别为吡咯、吡咯烷和吡咯烷酮加氢反应后尾气的气相色谱分析结果。由图 6(a)(b)可以看出，吡咯和吡咯烷加氢后，均可得到 CH_4 (65 s)、丙烯(138 s)、丁烷(240 s)和丁烯(290 s)，而吡咯烷酮催化加氢后除产生上述低碳烃外还有 CH_3OH (350 s)出现(保留时间在 700 s 左右的大峰为溶剂乙醇)。

为确定吡咯及其衍生物在镍基催化剂表面上的催化加氢反应动力学行为，我们测定了反

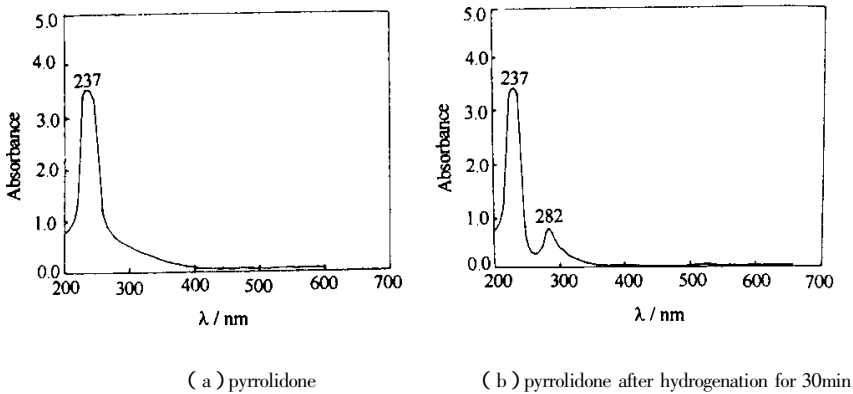


图 5 吡咯烷酮及其加氢 30 min 的紫外吸收光谱

Fig.5 UVS absorption patters of pyrrolidone and its after hydrogenation for 30min

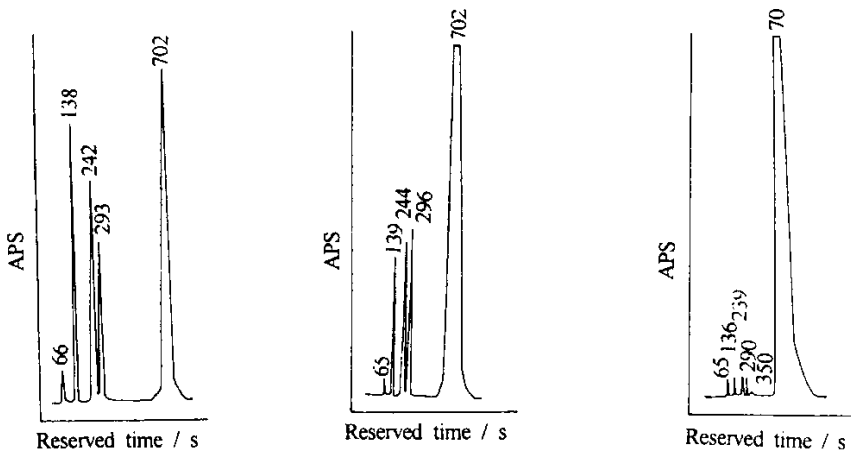


图 6 加氢尾气的气相色谱图

Fig.6 GC patterns of tail gas for hydrogenatio

应物吡咯、吡咯烷和吡咯烷酮的紫外吸收特征峰高-时间关系。图 7 a、b、c 分别为吡咯($\lambda = 246 \text{ nm}$)、吡咯烷($\lambda = 226 \text{ nm}$)和吡咯烷酮($\lambda = 237 \text{ nm}$)的峰高-时间关系图,由图可见,三者的峰高与时间关系均近似为直线;此外还对气相色谱尾气的产物 CH_4 峰面积数据进行了分析,发现在反应计时后的 2 h 内数据均在一定范围内保持稳定,各产物峰面积比例也近似不变。结果说明,在前述反应条件下各反应物浓度与反应时间呈线性关系,亦即反应总级数为零级反应。同时,亦测得催化加氢反应前后经水稀释后的溶液的 pH 值:吡咯溶液从 6.7 变为 7.5,吡咯烷溶液从 6.9 变为 7.6,吡咯烷酮溶液从 6.8 为 7.8。表明吡咯、吡咯烷和吡咯烷酮加氢后均应有碱性物质生成。

由上分析可知:在纳米 Ni 基催化剂作用下,吡咯、吡咯烷、吡咯烷酮均可在常温常压下发生加氢反应。反应结果是五员杂环被打开,生成低碳烃和氨。吡咯烷酮加氢还生成了 CH_3OH 。而对含 N 六员杂环吡啶在同样条件下的加氢实验没有发现反应产物。这就说明含 N

五员杂环还不够稳定,吡咯的催化加氢是分步进行的,第一步生成吡咯烷,然后开环进一步反应。吡咯烷酮催化加氢也是分步进行的,第一步羰基加氢生成吡咯烷醇,进一步反应开环,甲醇游离出来,并生成其它产物如低碳烃和氨气^[7,8];吡咯及其衍生物催化加氢生成多种低碳烃还意味着催化剂表面H原子与五员杂环反应有一定的随机性,与环接触催化剂表面时的几何位置有关,但两个N-C键是环的薄弱位置,从该处更容易开环生成直链烃和NH₃(从反应后液体加Cu²⁺,溶液变为深蓝色,更可确定NH₃的存在)。

4 结论

超声波的介入起到了助催化作用,使催化剂保持高分散状态,晶粒不易长大,同时还可使晶面间距增大,超声波的振荡,加剧了沸腾床运动,有利于反应物与催化剂表面上H的充分接触,提高产物收率;常温常压下,吡咯、吡咯烷和吡咯烷酮可在纳米Ni基催化剂作用下发生加氢反应,最终使含N五员杂环打开,生成混合低碳烃和氨。吡咯烷酮还生成了甲醇。总反应均为零级反应。

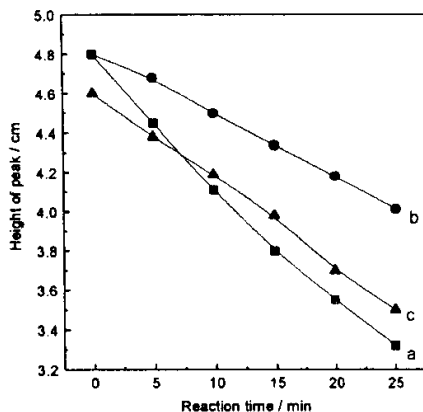


图7 峰高与反应时间的关系

- a. 吡咯($\lambda = 246\text{nm}$),
- b. 吡咯烷($\lambda = 226\text{nm}$),
- c. 吡咯烷酮($\lambda = 237\text{nm}$).

Fig.7 Dependence of height of peak vs reaction time

- a. Pyrrole ($\lambda = 246\text{nm}$),
- b. Pyrrolidine ($\lambda = 226\text{nm}$),
- c. Pyrrolidone ($\lambda = 237\text{nm}$)

参 考 文 献

- [1] Van Der Laan G P, Beenackers A A C M. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1999, **41**: 255
- [2] Veldsine J W, Bouma M J, Schow N H, et al. . *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1997, **39**: 57
- [3] Cesteros Y, Salagre P, Medina F, et al. . *Appl. Catal.*, 1999, **22**: 135
- [4] Fan Chongzheng (范崇政), Li Zhenghua (李正华). Proceedings of the 2nd International Workshop on Green Chemistry in China (第二届国际绿色化学学术讨论会论文集), Chengdu (成都), 1999: 195
- [5] Wu Ying (吴纒), Li Zhenghua (李正华), Fan Chongzheng (范崇正). *Journal of Anhui University* (安徽大学学报), 1998, **22**: 109
- [6] Sadtler U V. Research Laboratories Inc., 1996
- [7] Fan Chongzheng (范崇正), Li Qianrong (李前荣), Li Bilin (李碧琳), et al. . *Chemistry Online* (化学通报), 1997, **3**: 30
- [8] Wu Ying (吴纒), Ge Xiutao (葛秀涛), Zhou Ran (周然), et al. . *J. Uni. Sci. Technol. Chin.* (中国科学技术大学学报), 2000, **30**: 500

An Investigation on Nano – Ni Catalytic Hydrogenation of Pyrrole and Its derivatives at Normal Temperature and Pressure *

Ge Xiutao^{a**}, Jiao Jian^b, Xiao Jianping^b, Fan Chongzheng^b

(*a. Department of Chemistry, Chuzhou normal college, Chuzhou 239012*)

(*b. Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026*)

Abstract For further studied on nano – Ni catalytic hydrogenation of pyrrole and its derivatives at normal temperature and pressure, we have did relevant catalytic hydrogenation experiments to pyrrole, pyrrolidine and pyrrolidone. The images and microstructure of nickel – based catalytic, hydrogenation activity and effect of ultrasonic wave were detected by the TEM – HREM and XRD. Besides the products of hydrogenation were investigated by the UV and GC. The results demonstrated that employment of ultrasonic wave has benefit on the maintenance of catalyst activity. The interspace of nickel(111) crystal face increases its distance at 1.5%. The nanosized nickel – based catalyst exhibits catalytic activity for the hydrogenation of pyrrole, pyrrolidine and pyrrolidone at normal temperature and pressure. The hydrogenation of pyrrole produces pyrrolidine at first, then the ring is broken and low – C hydrocarbons, ammonia etc are produced. The general reaction is found to be zero – order, which agrees with the character of surface – contact reaction.

Key words Normal temperature and pressure, Nickel – based catalyst, Ultrasonic wave, Catalytic hydrogenation, Pyrrole

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China(29833080) and Natural Science Foundation of Anhui Education(99J10158).

** To whom correspondence should be addressed, Email: gxt59228@mail.cz.ah163.net