

文章编号: 1673-9981(2017)01-0039-04

# 溶剂热合成氮化铁及其催化氯代硝基苯加氢反应的研究\*

赵朝晖, 邹汉波

广州大学 化学化工学院, 广东 广州 510006

**摘要:**采用溶剂热法制备了氮化铁催化剂,并用于邻氯硝基苯加氢合成氯代苯胺反应,考察了合成温度、原料配比以及合成时间等制备条件对其催化性能的影响.通过 XRD、TG-DTG、BET 等方法对催化剂的结构和性质进行表征.结果表明:在合成温度 400 °C、 $m(\text{NaN}_3) : m(\text{FeCl}_2) = 4 : 1$  以及反应时间为 30 h 的条件下制备的氮化铁催化剂,在邻氯硝基苯加氢反应中,邻氯代硝基苯转化率为 58.41%,邻氯苯胺选择性为 100%.所制备的氮化铁催化剂具有较好的热稳定性;除了有介孔结构外,还有大孔结构的颗粒.提高合成温度,有利于提高所制备的氮化铁催化剂的结晶度和纯度.

**关键词:**氮化铁;溶剂热;邻氯硝基苯;加氢

**中图分类号:** TQ 032.41

**文献标识码:** A

被誉为“准铂催化剂”的过渡金属氮化物,在加氢精制反应中表现出优良的催化性能,在选择性上也比传统的加氢精制催化剂更好,且耗氢量少,展示出这类催化新材料潜在的应用前景<sup>[1-3]</sup>.金属氮化物的合成方法有多种,如高温合成法<sup>[4]</sup>、程序升温法<sup>[5]</sup>、化学气相沉积法<sup>[6]</sup>等.其中程序升温法是制备高比表面积过渡金属氮化物最有效的方法.采用程序升温氮化法制备过渡金属氮化物,虽然通过严格控制反应条件,可以得到高比表面的氮化物,但该方法需要缓慢升温和高空速的氮化气体,氮化温度需要 650 °C 以上,合成条件相对苛刻,不适合规模化生产<sup>[7-10]</sup>.因此,有必要对氮化物的合成方法做进一步探索,以便在相对温和的条件下,能大规模制备出性能优异的负载型多组分金属氮化物催化剂.

溶剂热法是在水热法的基础上发展起来的,许多金属氮化物可以用溶剂热法制备<sup>[11-13]</sup>.本文介绍的是以氯化亚铁( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )为铁源,氯化铵( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )和叠氮化钠( $\text{NaN}_3$ )为混合氮源,采用溶剂热法制备纳米氮化铁催化剂,考察了合成温度、原料

配比以及合成时间等制备条件对其催化性能的影响,并对其结构进行了表征.

## 1 实验部分

### 1.1 样品制备

实验中所用的化学试剂均为分析纯级.

将  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaN}_3$  和  $\text{NH}_4\text{Cl}$  依次加入 15 mL 不锈钢高温釜中,再加入 6 mL 二甲苯溶液及 0.2 g 切碎的金属钠,然后将高温反应釜封紧后放置在坩埚电阻炉中.在 400 °C 反应 12 h 后,冷却至室温,取出反应产物.用无水乙醇对产物洗涤数次,然后置于真空干燥箱中在 50 °C 下干燥 4 h,再用乙二醇洗涤 2~3 次,无水乙醇洗 3~4 次,最后置于 50 °C 真空干燥箱中干燥 4 h,即可获得所合成的氮化铁催化剂.

### 1.2 催化剂的活性评价

氯代硝基苯的选择性加氢反应是在 70 mL 带

收稿日期: 2016-08-25

\* 基金项目: 广州市属高校科研项目(1201420673, 1201420847)

作者简介: 赵朝晖(1976-), 女, 湖南武冈人, 博士, 高级实验师.

有玻璃内衬及磁力搅拌的不锈钢高压反应釜内进行。每次加氢反应都是将 10 mg 催化剂和 10 mL 的 0.04 g/mL 邻氯硝基苯乙醇溶液投入高压釜,密封后用  $H_2$  吹扫 4~5 次以除去釜中的空气,反应温度为 100  $^{\circ}C$ ,反应压力为 1.0 MPa。将反应釜放入水浴中加热,待温度稳定后开始搅拌,达到指定时间后,停止搅拌并取出反应釜降温,然后将反应液离心获得产物。采用 GC-979 气相色谱仪分析对所制得的产物进行分析,色谱条件为:FID 检测器,SD-30 色谱柱(30m $\times$ 0.32mm)的 0 型,柱温 473K,气化室 493 K,检测器 533 K,除去溶剂峰后,用面积归一法对产物进行离线分析。

### 1.3 催化剂的表征

采用荷兰帕纳科公司的 PW3040/60X 型射线衍射仪对所制备的氮化铁催化剂进行 XRD 表征。测试条件为:Cu 靶激发的  $K\alpha$  辐射为射线源,波长 0.15406 nm,管压 40 kV,电流 100 mA,扫描范围  $(2\theta)10^{\circ}\sim 90^{\circ}$ ,扫描速率  $5^{\circ}/min$ 。

采用美国贝克曼库尔特公司的 SA3100 吸附仪,在吸附温度 -250  $^{\circ}C$  时通过氮气吸附测定所制备的氮化铁催化剂的比表面积、孔容和孔径分布。在吸附氮气前,将样品在 250  $^{\circ}C$  进行抽真空处理。比表面积是通过 BET 方程由氮气吸附等温线求得;总孔容是吸附等温线相对压力为 1 时吸附量对应的体积,中孔孔容是依据氮气脱附曲线用 BJH 法求出。平均孔径可根据 Langumir 吸附方程求得。

采用美国铂金埃尔默仪器有限公司的 TGA4000 型热分析仪进行催化剂的热重分析。先称取 7 mg 样品置于坩埚中,然后放入微量电子天平中,在氮气气氛中以 10  $^{\circ}C/min$  从室温升温到 300  $^{\circ}C$ 。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 氮化铁催化剂催化邻氯硝基苯加氢反应

#### 2.1.1 合成温度对催化剂催化性能的影响

在原料配比  $m(NaNO_2) : m(FeCl_2)$  为 4 : 1,合成时间为 20 h 的条件下,不同合成温度下所制备的氮化铁催化剂对邻氯硝基苯加氢反应催化活性和选择性的影响列于表 1。由表 1 可知,当温度从 250  $^{\circ}C$  升至 400  $^{\circ}C$  时,邻氯硝基苯的转化率不断提高;在 400

$^{\circ}C$  时,邻氯硝基苯的转化率最高,转化率达到 50.46%。说明催化剂的合成温度越高,越有利于氮化铁催化剂的合成,氮化铁催化剂的活性就越好。而催化剂的合成温度对邻氯硝基苯加氢反应的选择性影响不大,在各温度下的选择性均达 100%。

表 1 合成温度对氮化铁催化邻氯硝基苯加氢反应的影响  
Table 1 Effects of reaction temperature on chloronitrobenzenes hydrogenation over  $Fe_xN$  catalysts

序号	反应温度/ $^{\circ}C$	邻氯硝基苯 转化率/%	邻氯苯胺 选择性/%
1	250	18.75	100
2	300	35.42	100
3	350	49.83	100
4	400	50.46	100

#### 2.1.2 原料配比对催化剂催化性能的影响

在合成时间为 30 h,合成温度为 400  $^{\circ}C$  的条件下,原料配比不同时所制备的氮化铁催化剂对邻氯硝基苯加氢反应催化活性和选择性的影响列于表 2。由表 2 可知,当原料配比  $m(NaNO_2) : m(FeCl_2)$  从 3 : 1 增加到 4 : 1 时,邻氯硝基苯的转化率从 44.53% 提升到 54.46%,继续增加原料配比,邻氯硝基苯的转化率反而下降。故选择合适的原料配比  $m(NaNO_2) : m(FeCl_2)$  为 4 : 1。

表 2 原料比对氮化铁催化邻氯硝基苯加氢反应的影响  
Table 2 Effects of raw material ratio on chloronitrobenzenes hydrogenation over  $Fe_xN$  catalysts

序号	$m(NaNO_2) :$ $m(FeCl_2)$	邻氯硝基苯 转化率/%	邻氯苯胺 选择性/%
1	3 : 1	44.53	100
2	4 : 1	54.46	100
3	5 : 1	50.46	100
4	10 : 1	32.58	100

#### 2.1.3 合成时间对催化剂催化性能的影响

在原料配比  $m(NaNO_2) : m(FeCl_2)$  为 4 : 1,合成温度为 400  $^{\circ}C$  的条件下,不同合成时间所制备的氮化铁催化剂对邻氯硝基苯加氢反应催化活性和选择性的影响列于表 3。由表 3 可知,当反应时间从 10 h 增加到 30 h 时,邻氯硝基苯的转化率从 45.74% 增至 58.41%;当反应时间由 30 h 增至 40 h 时,邻氯硝基苯的转化率没有明显的增加。这说明随着反

应时间的增加,有利于提高催化剂的催化效果.但是当反应达到一定程度后,再增加催化剂的合成时间,对催化剂活性的影响不明显.

表 3 合成时间对氮化铁催化邻氯硝基苯加氢反应的影响

Table 3 Effects of reaction time on chloronitrobenzenes hydrogenation over  $\text{Fe}_x\text{N}$  catalysts

序号	反应时间/h	邻氯硝基苯 转化率/%	邻氯苯胺 选择性/%
1	10	45.74	100
2	20	52.58	100
3	30	58.41	100
4	40	58.49	100

## 2.2 氮化铁催化剂的 XRD 分析

在  $m(\text{NaN}_3) : m(\text{FeCl}_2) = 4 : 1$ , 反应时间为 20 h 的条件下,不同温度下所制备的氮化铁催化剂样品的 XRD 谱图如图 1 所示.由图 1 可知,各样品在  $2\theta$  为  $35.2^\circ$  和  $56.27^\circ$  时出现  $\text{Fe}_4\text{N}$  的衍射峰,在  $42.7^\circ$  出现  $\text{FeN}$  的衍射峰,在  $50.1^\circ$  左右出现  $\text{Fe}_2\text{N}$  的衍射峰,在  $62.1^\circ$  出现  $\text{Fe}_3\text{N}$  的衍射峰,与文献报道基本一致.随着反应温度的增加,衍射峰的强度呈增加的趋势.说明提高合成温度,有利于提高氮化铁催化剂的结晶度和纯度.

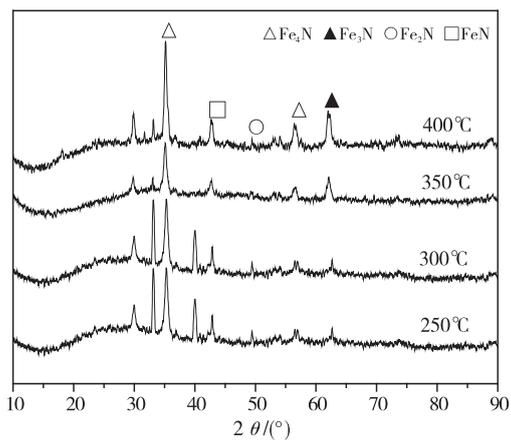


图 1 不同合成温度下制备的氮化铁催化剂样品的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of  $\text{Fe}_x\text{N}$  catalysts prepared under different reaction temperature

## 2.3 氮化铁催化剂的 BET 多孔分析

在合成温度为  $400^\circ\text{C}$ 、 $m(\text{NaN}_3) : m(\text{FeCl}_2) = 4 : 1$ 、反应时间为 30 h 的条件下制备的氮化铁催

剂,其  $\text{N}_2$  吸附-脱附曲线如图 2 所示.由图 2 可看出,氮化铁呈明显的 IV 型吸附等温线,符合介孔分子筛的特征吸附曲线.当压力比接近 1 时,等温线急剧上升,吸附曲线斜率再次剧增,出现拐点,且在中间段出现吸附回滞环.这是因为催化剂样品是介孔结构,经过水热处理后的样品常出现这种现象.同时,等温线没有出现明显的饱和和吸附平台,表明样品除了有介孔结构外,还有大孔结构的颗粒.

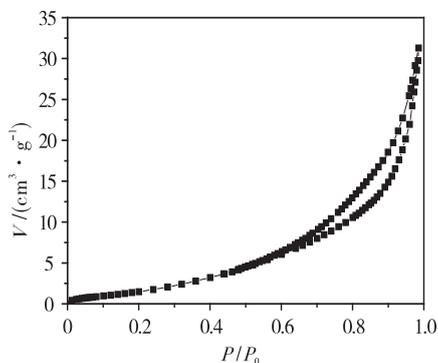


图 2 样品  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线

Fig. 2  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherm of  $\text{Fe}_x\text{N}$  catalysts

## 2.4 氮化铁催化剂的热重分析 (TG-DSC)

在合成温度为  $400^\circ\text{C}$ 、 $m(\text{NaN}_3) : m(\text{FeCl}_2) = 4 : 1$ 、反应时间为 30 h 的条件下制备的氮化铁催化剂,其 TG-DTG 曲线如图 3 所示.由图 3 可看出,在  $78 \sim 102^\circ\text{C}$  的温度区间内出现了一个明显的 DTG 峰,失重量约为 0.4%.这部分的失重量是试样中水和醇等低沸点物质的含量.随着温度继续升高,氮化铁催化剂并没有明显的失重现象,说明氮化铁催化剂热稳定性较好.

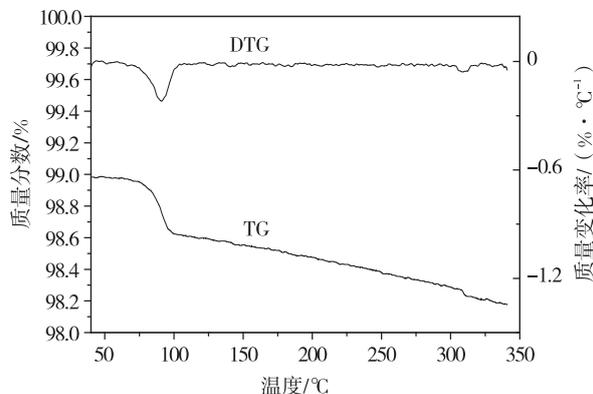


图 3 氮化铁催化剂的 TG-DTG 曲线

Fig. 3 TG-DTG curves of  $\text{Fe}_x\text{N}$  catalysts

### 3 结论

采用溶剂热法,在合成温度 400 °C、 $m(\text{NaN}_3) : m(\text{FeCl}_2) = 4 : 1$ 、反应时间 30 h 的条件下制备的氮化铁催化剂活性最好,其中邻氯代硝基苯转化率为 58.41%,邻氯苯胺选择性为 100%。通过 TG-DSC, BET, XRD 分析表明,所制备的氮化铁催化剂具有较好的热稳定性;除了有介孔结构外,还有大孔结构的颗粒。提高合成温度,有利于提高所制备的氮化铁催化剂的结晶度和纯度。

#### 参考文献:

- [1] 祝国强. 过渡金属氮化物的合成与表征[D]. 秦皇岛:燕山大学,2012.
- [2] 沈强,卢春山,马磊,等. 过渡金属氮化物的制备及其在催化中的应用[J]. 化学生产与技术,2004,11(1):33-38.
- [3] BLEVY R, BOUDART M. Platinum-like behavior of tungsten carbide in surface catalysis[J]. Science, 1973, 181(4099):547-549.
- [4] IWAMA S, HAYAKAWA K, ARIZUMI T, et al. Growth of ultrafine particles of transition metal nitrides by the reactive gas evaporation technique with electron beam heating[J]. Journal of Crystal Growth, 1984, 66(1): 189-194.
- [5] KOJIMA R, AIKA K. Molybdenum nitride and carbide

- catalysts for ammonia synthesis[J]. Applied Catalysis A: General, 2001, 219: 141-147.
- [6] NAGAI M, SUDA T, OSHIKAWA K, et al. CVD synthesis of alumina-supported tungsten nitride and its activity for thiophene hydrodesulfurization[J]. Catalysis Today, 1999, 50: 29-37.
- [7] DESMOULINS-KRAWIEC S, AYMONIER C, LOPPINET-SERANI A, et al. Synthesis of nanostructured materials in supercritical ammonia: nitrides, metals and oxides[J]. J Mater Chem, 2004, 14(2): 228-232.
- [8] OYAMA S T. The chemistry of transition metal carbides and nitrides[M]. New York: Blackie, 1996: 491-494.
- [9] OGINO Y, YAMASAKI T, ATZUMI N, et al. Nitriding of transition metal powders by ball milling in nitrogen gas[J]. Materials Transactions: JIM, 1993, 34(12): 1212-1216.
- [10] 郑明远. 程序升温反应法制备氮化铁及催化肼分解研究[D]. 北京:中国科学院研究生院(大连化学物理研究所), 2005:10-13.
- [11] 刘淑玲,全建波. 氮化铁晶体的溶剂热合成[J]. 无机材料学报, 2009, 24(5): 989-992.
- [12] 刘小华,孙荣林. 水热与溶剂热合成技术在无极合成中的应用[J]. 盐湖研究, 2008, 16(2): 60-61.
- [13] ZHU L P, OHASHI M, YAMANAKA S. Novel synthesis of TiN fine powders by nitridation with ammonium chloride[J]. Materials Research Bulletin, 2002, 37: 475-476.

## Solvothermal synthesis of $\text{Fe}_x\text{N}$ catalysts and catalytic hydrogenation of chloronitrobenzene

ZHAO Zhaohui, ZOU Hanbo

School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China

**Abstract:** A series of  $\text{Fe}_x\text{N}$  catalysts were prepared by the solvent thermal method. The physicochemical properties of the catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), thermal gravimetric analysis (TG-DTG), pupil analysis (BET). The results shows that the chloronitrobenzene conversion was 58.41%, and the selectivity reached 100% when the reaction temperature was set at 400 °C,  $\text{NaN}_3 : \text{FeCl}_2$  was 4 : 1 and reaction time was 30h. These catalysts have good thermal stability. In addition to the mesoporous structure, there are large pore structure of particles. The crystallinity and purity of  $\text{Fe}_x\text{N}$  catalyst were improved with increasing the synthesis temperature.

**Key words:** iron nitride; solvothermal method; o-chloronitrobenzene; catalytic hydrogenation