

负载金属催化剂催化芳香硝基化合物 选择加氢的研究

无机化学专业

研究生 刘新梅

指导老师 陈骏如 教授

卤代芳胺是一类很重要的有机中间体，广泛用于合成染料、农药、医药、香料及橡胶助剂等行业。卤代芳香硝基化合物通过液相催化加氢制备卤代芳胺的技术以其环境友好、产品质量稳定、工艺先进而受到人们重视。用负载型贵金属催化剂催化芳香硝基化合物选择加氢制备相应的芳胺有广泛的应用价值。本论文研制了一系列不同贵金属的负载型催化剂，较系统地研究了它们在催化卤代芳香硝基化合物加氢反应中的催化性能，并考察了一些金属离子对这些催化剂在催化卤代芳香硝基化合物反应中的修饰作用。

1. 以 2,5-二氯硝基苯(2,5-DCNB)为底物，考察了双金属催化剂 Ru-Pt/ γ -Al₂O₃ 不同制备方法对催化活性和选择性的影响。实验结果表明，以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)稳定并以乙醇-水混合溶液回流还原制备的催化剂 Ru-Pt/ γ -Al₂O₃ (III₁) 性能明显好于用其它方法制备的催化剂，在该催化剂中 Ru、Pt 表现出了很好的双金属协同效应，Pt 的活性明显提高，Ru 抑制脱卤反应的作用也得到了发挥。用该催化剂考察了各种反应参数包括反应温度、压力、时间、溶剂种类、添加金属离子种类及金属离子添加量对反应的影响。添加不同金属离子对催化剂活性和选择性影响不同，其中以 Sn⁴⁺离子为修饰剂的影响最为有利。在 50 °C、1.0 MPa、1 h 的反应条件下，不加金属离子，转化率 41.4%，生成 2,5-二氯苯胺(2,5-DCAN)的选择性为 63.5%。如果在上述反应条件下向该催化体系中加入 $n(\text{Sn}^{4+})/n(\text{Ru+Pt})=1$ 的 Sn⁴⁺离子，转化率和选择性分别上升到 100%和 77.6%，延长反应时间至 4 h，选择性高达 99.3%，几乎没有脱氯产物的生成。用该催化剂对其它芳香硝基化合物进行选择加氢也表现出很高的活性和选择性，Sn⁴⁺离子对各种底物加氢反应的修饰作用均很显著。

2. 用乙醇-水混合溶液还原方法制备了以PVP稳定的Pd/ γ -Al₂O₃负载型单金属催化剂,用于各种氯代硝基苯中硝基的选择性加氢,生成相应卤代苯胺的选择性极差,脱氯反应严重。以2,5-DCNB为底物,考察了添加不同金属离子及Sn⁴⁺离子不同添加方式对催化活性和选择性的影响,发现往反应体系中直接加入 $n(\text{Sn}^{4+})/n(\text{Pd})=1$ 的Sn⁴⁺离子作为修饰剂,虽在一定程度上降低了Pd/ γ -Al₂O₃的催化活性,却大大提高了二氯苯胺的选择性,适当提高反应温度或延长反应时间,各种氯代硝基苯的转化率都能达到100%,而2,5-、2,4-、2,3-DCAN的选择性分别由不加修饰剂的84.5%、76.1%、86.8%上升到Sn⁴⁺修饰后的98.7%、100%、100%,*p*-、*m*-、*o*-CAN的选择性分别从12.7%、33.0%、42.0%提高到了95.5%、95.9%、98.5%。

3. 考察了催化剂还原温度、制备方法、还原溶剂及载体对负载型Ir催化剂催化*p*-CNB选择性加氢反应活性和选择性的影响。实验结果表明,用常规浸渍法制备后,在120℃、2.0 MPa氢气氛中还原1 h得到的催化剂Ir/ γ -Al₂O₃(I₃)催化性能很好,在 $n(p\text{-CNB})/n(\text{Ir})=3000$ 、50℃、氢压0.5 MPa下反应2.5 h,*p*-CNB的转化率和*p*-CAN的选择性均为100%,没有脱氯产物生成。用该催化剂考察了反应温度、压力、时间、溶剂、底物浓度、催化剂用量及金属离子对反应的影响。催化剂第一、第二次循环,*p*-CNB完全转化,经七次循环后转化率下降到54%。该催化剂对其它卤代硝基苯的加氢也表现出了较高的催化活性和良好的选择性。

关键词: 选择性催化加氢, 芳香硝基化合物, 金属离子, 负载型催化剂, Ru-Pt, Pd, Ir, γ -Al₂O₃载体

Selective Hydrogenation of Aromatic Nitro-compounds over Supported Metal Catalysts

Specialty: Inorganic Chemistry

Graduate Student: Liu Xinmei Supervisor: Professor Chen Junru

Aromatic haloamines are used as important chemicals and intermediates for the production of many fine chemicals such as dyes, herbicides, pesticides, rubber and drugs. It seems to be an attractive choice to selectively hydrogenate of haloaromatic nitro-compounds to the corresponding aniline catalyzed by supported noble metal catalysts in liquid phase. In this research, a variety of supported catalysts containing noble metal Ru, Pt, Pd and Ir, prepared through different methods, were used in the selective hydrogenation of haloaromatic nitro-compounds to the corresponding anilines.

Different methods to prepare the Ru-Pt/ γ -Al₂O₃ bimetallic catalyst and corresponding catalytic performance in the selective hydrogenation of 2,5-dichloronitrobenzene was investigated. It was found that polyvinylpyrrolidone(PVP)-stabilized Ru-Pt/ γ -Al₂O₃ ($n(\text{Ru})/n(\text{Pt})=4$) bimetallic catalyst III₁ exhibited the best catalytic properties. There was a synergistic effect between Ru and Pt in the hydrogenation of 2,5-dichloronitrobenzene. The addition of Ru to Pt/ γ -Al₂O₃ not only improved the catalytic activity, but also inhibited the dechlorination of 2,5-dichloronitrobenzene. Adding different metal cations directly into the reaction solution exerted different influences on both the activity and selectivity of the catalyst. The most favorable influence was obtained when Sn⁴⁺ was used as modifier for the bimetallic catalyst Ru-Pt/ γ -Al₂O₃ III₁. The conversion of 2,5-dichloronitrobenzene and the selectivity for 2,5-dichloroaniline increased from 41.4% and 63.5% to 100% and 77.6%, respectively, when Sn⁴⁺ was added in the

molar ratio of $\text{Sn}^{4+}/(\text{Ru}+\text{Pt}) = 1$ under the reaction conditions: 50 °C, 1.0 MPa, 1 h and $n(\text{substrate})/n(\text{Ru}+\text{Pt}) = 1000$ in absolute ethanol solution. The conversion and selectivity reached 100% and 99.7%, respectively, when the reaction time was prolonged to 4 h under above mentioned reaction conditions. No dechlorinated aromatic amines were determined during the reaction process. Meanwhile, it was found that the modification of Sn^{4+} to the catalyst III₁ was outstanding in the hydrogenation of other haloaromatic nitro-compounds.

The selective hydrogenation of different dichloronitrobenzenes to form the corresponding anilines was accomplished over (PVP)-stabilized Pd/ γ - Al_2O_3 , which exhibited considerable dehalogenation activity. To improve the selectivity for dichloroaniline, the influence of different metal cations and the influence of different adding methods of Sn^{4+} was investigated. It was found that different metal cations exerted different influence on the activity and selectivity. On the other hand, although adding Sn^{4+} decreased the activity to some extent, it obviously inhibited the dechlorination after SnCl_4 was directly added into the reaction system. When the reaction temperature was increased from 80 °C to 110 °C, the conversions of 2,5-, 2,4-, 2,3-dichloronitrobenzenes reached 100% over $\text{Sn}^{4+}/\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, and the selectivities of 2,5-, 2,4-, 2,3-dichloroaniline enhanced from 84.5%, 76.1%, 86.8%, over Pd/ γ - Al_2O_3 , to 98.7%, 100%, 100% over $\text{Sn}^{4+}/\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, respectively. In the selective hydrogenation of mono-chloronitrobenzenes, with prolonging the reaction time, the selectivities of *p*-, *m*-, *o*-CAN enhanced from 12.7%, 33.0%, 42.0%, over Pd/ γ - Al_2O_3 , to 95.5%, 95.9%, 98.5% over $\text{Sn}^{4+}/\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, with 100% conversion of substrates.

The effects of reduction temperature, reduction method, differences in reductants and supports in the preparation of supported Ir catalyst on the catalytic and selectivity were studied. The results showed that the catalyst Ir/ γ - Al_2O_3 (I₃), prepared by conventional impregnation and reduced with hydrogen under the reduction conditions: 120 °C, 2.0 MPa, 1 h, ethanol as solvent, exhibited excellent catalytic performance in the selective hydrogenation of *p*-Chloronitrobenzene. The conversion of *p*-Chloronitrobenzene and selectivity for *p*-Chloroaniline were both

100% under reaction conditions: 50 °C, 0.5 MPa, 2.5 h and $n(\text{substrate})/n(\text{Ir})=3000$. Despite that the conversion and selectivity remained high after the second recycle of the catalyst I₃, they gradually declined as the recycle went on. The catalyst exhibited excellent activity and selectivity in the hydrogenation of other halonitroaromatics.

Key words: selective hydrogenation, haloaromatic nitro-compound, metal ion, supported catalysts, Ru-Pt, Pd, Ir, alumina,

第一章 前言

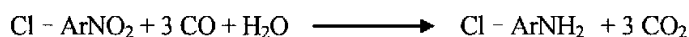
(一) 文献综述

卤代芳胺广泛用作医药、农药、颜料和染料、橡胶助剂、树脂、感光材料等精细化工产品的原料及中间体^[1]。例如, 对-氯苯胺(*p*-CAN)是偶氮染料及制造色酚 AS-LB 的中间体, 也是某些药物(利民宁、非那西丁)的中间体, 还可作为生产彩色电影胶片的成色剂; 间-氯苯胺(*m*-CAN)可用作冰染染料的色基, 在医药上可制氯丙嗪、磷酸丙嗪、磷酸氯喹等, 也可作杀虫剂; 2,5-二氯苯胺(2,5-DCAN)可用于偶氮染料、农用氮肥增效剂的合成; 2,4-二氯苯胺(2,4-DCAN)用于环丙沙星抗感冒药、农用杀菌剂、除草剂及染料合成; 3-氯-4-氟苯胺是制取氟哌酸的中间体。卤代芳胺大多数是由芳香硝基化合物通过还原得到, 工业上主要有如下几种方法: (1) 铁粉还原法(Bechamp 法)。以铁粉为还原剂, 在不同酸性(醋酸、硫酸等)介质中将卤代硝基化合物还原成相应的芳胺。该法是最成熟的工业生产方法, 但由于存在铁粉易结块, 除渣较困难, 废水排放量大等缺点, 因而越来越需要新工艺取代。(2) 电化学还原法。优点是原料价廉, 工艺流程短, 产物选择性高^[2], 污染小, 反应条件较温和。但要工业化, 还存在能耗高、投资大、缺少定型设备等缺点, 并且还需要解决传质、隔膜寿命及电极活性等问题。(3) 硫化碱及其它还原剂还原法。是以硫化氢、二氧化硫、硼氢化钠等还原卤代芳香硝基化合物。此类反应较缓和, 产物易分离, 生产周期短, 对设备腐蚀性较小。但成本高, 收率一般较低。(4) 催化加氢还原法。此法不产生有害副产物, 废气废液排放极少, 不涉及强酸、强碱介质, 具有工艺先进, 收率高, 产品质量好, 对环境友好等优点。随着科学技术的发展以及环保意识的提高, 催化加氢还原卤代芳香硝基化合物生产卤代芳胺是发展的必然趋势和首选方法^[3]。下面介绍催化还原法制备卤代芳胺的研究进展。

1 CO/H₂O 还原法

近年来, 芳香硝基化合物在水存在下, 以 CO 为还原剂制备相应芳胺的反

应, 因其对硝基的高选择性、易控制、原料易得、同时具有原子经济性和对环境友好等特点而日益引起人们的重视。1980 年, Alper et al^[4]发现下面的反应:



此反应是在室温和 0.1 MPa 的 CO 条件下, 使用 $\text{Ru}(\text{CO})_{12}$ 为催化剂, $\text{PhCH}_2\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ 为相转移催化剂, 在 $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH-NaOH}$ (5 N) 水溶液中进行的, 由对-氯硝基苯(*p*-CNB)还原得到 *p*-CAN 的产率为 100%。

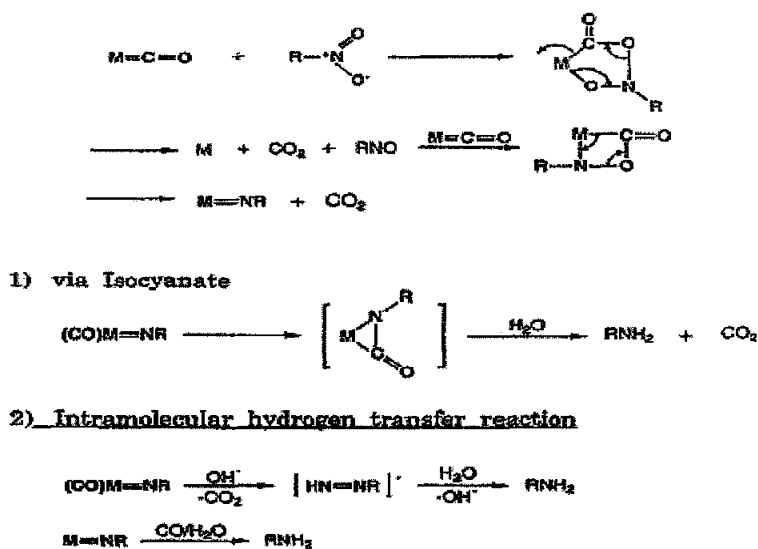
Nomura 等^[5-8]系统地研究了 CO/H₂O 在含 N 或 P 配体的钌和铑羰基化合物存在下对芳香硝基化合物的还原活性和选择性。在乙二醇单甲醚/5 N NaOH/H₂O 的均相混合溶液中, 于 150 °C、*p*(CO)=2.0 MPa 的反应条件下, 用 $\text{Ru}(\text{CO})_{12}/\text{NEt}_3$ 作催化剂, 对含氯、溴、氰基等取代基的芳香硝基化合物中硝基还原的选择性均很好, 接近 100%。以 $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ 、 $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ 和 $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ 为催化剂, 在乙二醇单甲醚/5 N NaOH/H₂O 的均相混合溶液中, 于室温、*p*(CO)=0.1 MPa 下, 选择性高达 99.0%, 随着温度和 CO 压力的增加催化活性相应提高, N、P 配体的存在对提高反应速度起了很大作用, 且 5 N 的 NaOH 溶液对加快反应速度起着很重要的作用。

Tefesh 等^[9]首次研究了以水溶性配合物 $\text{PdCl}_2/\text{TPPTS}$ (三苯基膦三-间磺酸钠) 为催化剂, CO 为还原剂, 在水/有机两相进行芳香硝基化合物的选择性还原反应, 在 15 MPa, 100 °C 的条件下, 芳香硝基化合物的转化率为 70% 左右, 有 15% 左右的副产物生成。

梅建庭等^[10]将水溶性膦/钌配合物 $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{TPPTS})_3$ 用于以 CO 为还原剂的水/有机两相体系中, 催化芳香硝基化合物选择性还原为芳胺的反应, 发现相转移催化剂对反应有明显的促进作用, 其中以添加十六烷基三甲基溴化胺 (CTAB) 的效果最好。以邻-氯硝基苯(*o*-CNB)为底物, 在 120 °C、4 MPa、3 N NaOH 条件下反应 8 h, *o*-CNB 的转化率和邻-氯苯胺(*o*-CAN)的选择性可达到 99.9%, 催化剂循环 3 次后, *o*-CAN 的收率仍可达到 92.0%。梅建庭等^[11]又将水溶性的 Ru/TPPTS 催化剂用于以 CO 为还原剂的水/有机两相体系 *p*-CNB 选择还原为 *p*-CAN 的反应, 考察了 CTAB、反应温度和压力等对反应转化率和选择性的影响。当在 130 °C、4 MPa、3 N NaOH 反应条件下反应 10 h 后, 对

p-CAN 的产率达到 94% 以上。

Nomura^[12]发现钌的羰基化合物 $Ru_3(CO)_{12}$ 催化剂在 CO/H_2O 存在下, 加入少量的有机胺如二异丙胺 $(HN(i-Pr)_2)$ 、三乙胺 (NEt_3) 后对芳香硝基化合物表现出了很好的催化活性和选择性。在 $Ru_3(CO)_{12}/胺=0.01/1.5$ mmol、diglyme/ $H_2O=15/5$ ml、 $CO=2$ MPa、 150 °C、 2 h、 $ArNO_2=5$ mmol 的反应条件下, 由 *o*-CNB、邻-溴硝基苯、*p*-CNB 还原而得的相应苯胺的产率均大于 99%。下图是可能



Scheme 1 Tentative reaction pathway for the exclusive reduction of aromatic nitro group under CO/H_2O conditions

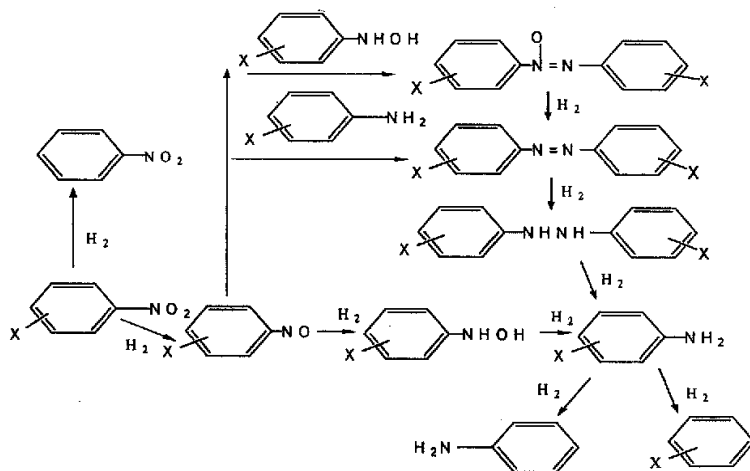
的反应机理: 首先由 $ArNO_2$ 和 $ArNO$ 与金属羰基化合物发生环加成反应, 脱去 CO_2 而产生金属氮烯中间物; 接下来有两种可能的途径, 一是异氰酸酯经过三环中间物与水反应脱羰基生成相应的胺, 一是氮烯金属羰基物先从水中夺取 H 并脱去 CO_2 形成其氢化物, 再发生分子内氢转移反应生成相应的胺。

2 催化氢还原法

2.1 一般性问题

2.1.1 卤代硝基苯催化加氢的反应历程

卤代硝基苯的加氢还原是一个复杂的过程, Scheme2 描述了卤代硝基苯催化加氢的反应途径^[13]。理想的反应路线是经过生成卤代亚硝基苯和卤代羟胺中间体后最终生成卤代苯胺。卤代羟胺对热不稳定, 易在气相色谱分析条件下分解成卤代亚硝基苯而未被检测到^[4], 同时它也是强致癌物质, 过多的羟胺存在会引起缩合反应生成不希望产生的偶氮或氧化偶氮产品或分子量更大的缩合产品, 导致复杂的产品纯化处理过程^[14]。在碱性条件下卤代硝基苯的加氢容易形成二聚物的氧化偶氮化合物和偶氮化合物, 氧化偶氮化合物很容易还原成偶氮化合物继而还原生成氢化偶氮化合物, 氢化偶氮化合物可以最终还原成目标产物卤代苯胺; 如果卤代苯胺再进一步反应, 一方面会脱卤生成苯胺, 另一方面会脱去氨基生成卤代苯。在强酸即硫酸介质中以及高于 80 °C 的温度条件下, 卤代羟胺会发生 Bamberger 重排生成对-氨基苯酚。



Scheme 2 Reaction pathways of the hydrogenation of CNBs

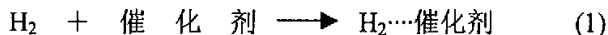
2.1.2 卤代硝基苯多相催化加氢机理

卤代硝基苯液相加氢还原通常是气-液-固多相反应, 包括以下过程:

- 1) 卤代硝基苯和氢气分子扩散到固体催化剂表面;

- 2) 二者在催化剂表面发生化学吸附；
- 3) 吸附的活化分子发生化学反应；
- 4) 产物从催化剂表面解吸；
- 5) 产物通过扩散离开催化剂表面。

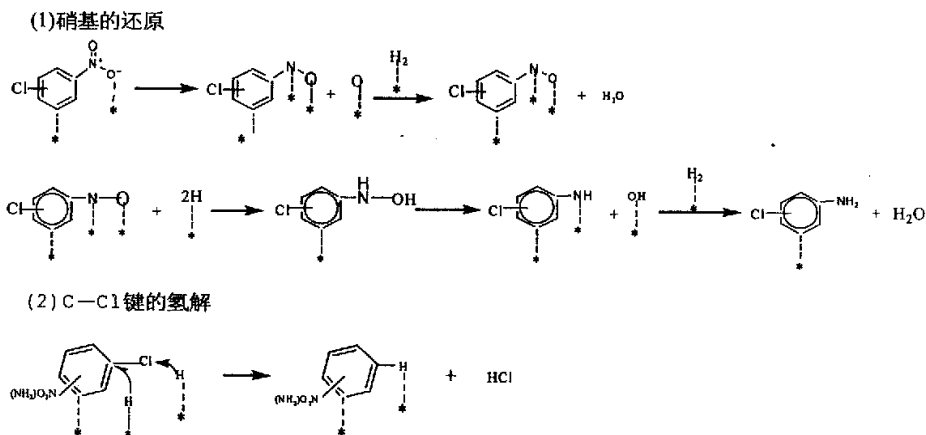
简单图示如下^[15]：



(1)+(2)：



催化剂的化学吸附具有选择性。在很多催化剂（负载 Pt、Ru、Raney-Ni 等）上硝基的吸附能力远强于氢分子的吸附；当硝基化合物上的 C-Cl 和 -NO₂ 发生吸附竞争时，因 N-O 键没有 C-Cl 键稳定，因此硝基的 N-O 键会优先与吸附的氢相互作用，硝基的加氢速率和 C-Cl 键的氢解速率通常存在明显的差别^[16]。卤代硝基苯的吸附过程如下：



**Scheme3 The adsorption process of chloroaromatic nitro compound
in heterogeneous catalytic reaction**

2.1.3 卤代硝基苯选择加氢的影响因素

卤代硝基苯在液相中的催化加氢反应结果,是底物的结构,催化剂的类型,溶剂的种类,反应条件等各种因素综合作用的结果。

底物的结构是影响催化加氢反应的重要因素,催化反应的难易,主要取决于底物的被还原部位接近催化剂表面活性中心形成活化吸附物种的难易程度。

芳香硝基化合物上的取代基对硝基的加氢活性有影响。芳香环上的取代基影响主要是基团的给电子或吸电子性质。杨斌等^[17]用双金属 0.80Pd-0.2Pt/PVP(聚乙烯吡咯烷酮)催化剂催化各种取代硝基芳烃异构体的反应时,邻、间位异构体的反应速度远远大于对位异构体,可能是因为邻、间位异构体较对位异构体更易接近与硝基相互作用的催化活性中心;一般情况,取代硝基苯还原活性皆小于硝基苯,弱电子效应取代基对反应影响不大,甚至有处于邻位或间位的弱电子效应取代基能够促进反应的特例;强电子效应取代基无论是吸电子还是给电子基团都使反应速度大大降低,特别是处于对位更明显。

V Kratky^[13]在研究催化剂和取代基对氯代硝基苯(CNB)加氢的影响时提出,从金属 Pd 表面解离吸附的 H₂ 分子产生的 H 离子对-NO₂ 基团上的 N 原子的亲核进攻是 CNB 催化加氢速率决定步骤。文中给出了对一硝基甲苯和 *p*-CNB 的 TOF 值分别为 9.6 mol H₂/mol Pd·s、0.38 mol H₂/mol Pd·s,说明给电子基团能加快硝基的氢化速率。取代位置不同对硝基加氢速率的影响因催化体系不同而不同,文献报道了 CNB 在催化剂 Pd/D(苯乙烯与二乙烯基苯共聚物负载的 Pd)上的加氢速率次序是 *m*->*p*->*o*-CNB,而在 Pd/AC(活性炭负载的 Pd)上的加氢速率次序为: *p*->*o*->*m*-CNB,并且三种底物在 Pd/AC 上的加氢速率均比在 Pd/D 上的低,主要是活性炭的导电性降低了吸附在 Pd 上的 H₂ 的负电荷,从而减弱了它对 N=O 键中 N 的亲核进攻能力;同时活性炭上的电子密度增加,会排斥 CNB 中电子密度较高的-Cl 键,使得 Pd 更容易吸附 *p*-CNB 中的-NO₂ 基团。

卤代芳香硝基化合物的脱卤速率取决于卤素取代基的性质和其在苯环上的相对位置,一般不同卤素脱卤从难到易的顺序为: F<Cl<Br<I,相同卤素不同位置的脱卤顺序: *m*-<*p*-<*o*-CNB^[18]。但吴琼等^[19]用 Pd-Sn/D₃₅₂₀(交联聚苯乙烯吸附树脂)催化卤代硝基苯,考察了取代基位置对脱氯的影响,发现脱

氯顺序刚好相反： m -> p -> o -CNB。作者认为， m -CNB 的脱氯率最高可能是 CNB 在催化加氢时先生成 CAN，然后才发生 C-Cl 键的氢解生成苯胺(AN)，而在 CAN 中，由于 $-NH_2$ 的给电子作用（N 原子上的一对孤电子对与苯环的 π 键产生 p - π 共轭），使得邻、对位异构体的脱氯率低，间位异构体的脱氯率高。胡拖平等^[20]用 Raney-Ni 催化剂考察了单氯代硝基苯在加氢还原时的脱氯规律，发现脱氯活性按 m -> o -> p - CNB 顺序降低。可见，不同取代位的卤代硝基苯的脱卤规律因催化剂的活性组分不同，载体不同而差别较大，目前还很难给出令人非常满意的解释。

催化剂活性物种的选择，关系到催化加氢的速率和生成希望产物的选择性。许多过渡金属元素对氯代芳香硝基化合物加氢都具有一定的催化活性，常用的主要有 Raney-Ni 催化剂和贵金属 Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt 等，它们的活性次序大体为：Pt > Pd > Rh > Ir > Ru (Ni)。贵金属中的 Pt、Pd、Rh、Ir 活性较高，但是它们在卤代硝基苯的催化加氢生成卤代苯胺时选择性较差，Ru 的催化活性较低，但是它在多数情况下，选择性却很高。即使对于同种贵金属组分，催化剂制备方法不同，催化活性和选择性也可能相差很大。

液相加氢中溶剂起着非常重要的作用，加入溶剂能改进传质。在选择性加氢时，不同溶剂对硝基的加氢和脱卤的抑制作用不同。最常用的溶剂是醇类。T.V.Denisenko 等^[21]测定了以 Pt/AC 为催化剂时， p -CNB 加氢及 p -CAN 脱氯在几种不同溶剂中的速率常数，发现 p -CAN 的选择性按：甲醇 < 乙醇 < 异丙醇 < 丁醇 < 异丁醇 < 正戊醇 < 异戊醇顺序增加，他们认为醇溶剂在催化剂活性中心上的吸附量随醇的分子量的增大而增多，从而对脱氯抑制作用也增大。溶剂使硝基化合物的吸附特性发生变化，也会使氢与催化剂表面吸附状态发生改变。一般在极性溶剂中氢化速度较快，低压加氢时，不同溶剂中的活性次序如下：石油醚 < 苯 < 乙醚 < 乙醇 < 水 < 甲醇 < 醋酸。

反应介质的 pH 值的改变也会影响催化剂表面吸附氢的状态，加酸或加碱影响加氢的活性和选择性。

Yinzu Chen 等^[22]研究了几种硼化镍 P-1Ni、P-2W₂Ni 和 P-2W₃Ni 催化氯代硝基苯加氢，在各种溶剂中硝基的还原速率大小也为：乙醇 > 甲醇 > 环己烷 > 乙酸甲酯。在质子溶剂乙醇、甲醇中，中间产物的形成和脱卤反应明显，而非质子溶剂环己烷、乙酸甲酯中没有检测到中间产物和脱卤副产物。

通常升高反应温度催化加氢反应加快,同时芳香硝基化合物加氢是一个强放热反应,且升高温度会引起各种副反应的发生,因此在进行芳香硝基化合物催化加氢反应时要选择一个合适的反应温度。大多数液相加氢速度与液相中氢的浓度成正比,增加 H_2 压力可以增加 H_2 在溶剂中的溶解度,加氢速率加快。文献^[23]报道 *p*-CNB 的催化加氢速率对于氢的浓度来说是一级反应。但氢压过高,会影响加氢的选择性。用 Raney-Ni 催化剂需要的氢压较高,而用活性高的贵金属系催化剂,可在常压或低压下加氢。

催化加氢反应的进行与底物在催化剂表面的吸附有关,所以必须保证底物与催化剂有足够的接触时间。延长反应时间可以提高转化率,但反应时间过长,也会增加副反应的机会。因此我们要根据具体情况选择适当的反应时间。

2.2 不同催化剂催化卤代硝基苯选择性加氢

芳香硝基化合物加氢还原制备相应的苯胺,常用的催化剂是 Raney Ni 和负载型贵金属(如 Pd/AC、Pt/Al₂O₃等)。

2.2.1 Ni 系催化剂

Raney-Ni 价廉易得,应用很广,但其催化反应的条件较苛刻,对卤代苯胺的选择性较差,而且 Raney-Ni 本身有毒、催化剂使用寿命短、不易储存。传统的工业用催化剂骨架 Ni 还存在比表面积小,制备时易污染环境等缺点。用 Raney-Ni 催化卤代硝基苯选择性差,脱卤较严重,往往采用往反应体系中加入一定脱卤抑制剂来提高生成卤代苯胺的选择性,常用的脱氯抑制剂有吗啉, $PK_b < 3$ 的有机胺或磷酸三苯脂,三苯基亚磷酸,碱性添加剂,噻唑等,也有将催化剂预先毒化处理的方法^[24]。

陆跃进等^[25]以 2,5-二氯硝基苯(2,5-DCNB)为原料,以 Raney-Ni 为催化剂进行加氢还原制备 2,5-DCAN,采用双氰胺为脱氯抑制剂,2,5-DCAN 收率达 91.2%。

胡拖平^[26]等以 W-4 型 Raney-Ni 为催化剂,添加少量脱氯抑制剂,对 3,4-二氯硝基苯(3,4-DCNB)催化剂加氢进行研究,在较优的小试条件下,可把脱氯控制到 2% 以下,3,4-二氯苯胺(3,4-DCAN)纯度可达到 99%。他们用 Raney-Ni 研究单氯代硝基苯的脱氯规律时,发现添加少量脱氯抑制剂(CEN)

可有效地抑制 3 种异构体的脱氯^[21]。

专利报道^[27]，以 Raney-Ni 为催化剂，在反应体系中添加少量的硫氰酸盐可以起到一定的抑制脱卤的作用。美国专利报道^[28]，在 Raney-Ni 催化的 2,5-DCNB 加氢体系中添加一定量的 NaOAc，也可以明显的降低脱氯率。专利^[29]报道，以 Raney-Ni 催化还原 *o*-CNB，添加 $\text{Ca}(\text{CN})_2$ 时，*o*-CAN 的产率达到 99.8%。

李树德等^[24]研究了以 Raney-Ni 为催化剂，在脱卤抑制剂存在下 *o*-CNB 还原生成 *o*-CAN 的反应。精馏产品纯度可高达 99%，收率 93%。蔡春等^[30]以 Raney-Ni 为催化剂，添加噻吩作为脱卤抑制剂，以甲醇为溶剂还原 2,4-、2,5-、3,4-、3,5-DCNB 分别得到相应的二氯苯胺，反应收率高，产品质量好。

无疑，添加脱卤抑制剂会增加二次污染，给产品分离带来困难并增加生产成本。为了开发一种价廉、高效并能满足绿色化工要求的新型催化剂，科研工作者对 Raney-Ni 催化剂进行了诸多改性探讨。

Cordier 等^[31,32]研究了含适当质量比的 Ni、Al 和 Mo 的新型 Raney-Ni 合金催化剂，用于催化芳香硝基化合物的加氢反应，该催化剂对卤代芳香硝基化合物表现出高的活性和选择性，不引起脱卤反应或只有少量的氢解脱卤产物。

YinZu Chen 等^[33]分别用硼氢化物在水溶液和 95% 乙醇溶液中还原醋酸 Ni 制得了 P-1Ni 和 P-2WNi 两种催化剂，并用于 *p*-CNB 的催化加氢反应，发现 P-1Ni 和 P-2WNi 的催化活性都比 Raney-Ni 高，而 P-2WNi 活性更高。作者还发现添加 Mo 能有效的提高硝基加氢的反应速率，同时抑制脱卤反应；添加 Cr 和 Th 却会抑制主反应，并且反应速率随添加物量的增加而降低。这主要是因为添加 Mo 不会明显的改变 P-1Ni 催化剂表面积，而添加 Cr 和 Th 明显增加 P-1Ni 表面积，即增加了 Ni 分散度，分散度增加不利于硝基与催化剂形成多重结合，说明该反应是结构敏感反应（反应速率和选择性受金属颗粒大小、形状及电性质影响较明显）。作者认为 Mo 有利于 *p*-CAN 的解吸，从而阻止其进一步发生氢解脱氯反应。

非晶态合金具有长程无序、短程有序的独特结构，有利于提高表面 Ni 原子的催化活性。王文静^[34]等用化学还原法制备了 Ni-B 非晶态合金催化剂，并将其用于四种卤代硝基苯的液相加氢反应，发现 Ni-B 非晶态合金催化剂不仅具有较高的催化活性，而且具有高的卤代芳胺选择性，脱氯率小于 4%，优于

其它 Ni 催化剂。王明辉^[35]等认为 Ni-B 非晶态合金催化剂中富电子的活性 Ni 原子可通过吸附卤代硝基苯中缺电子的 N 而增加对硝基的吸附, 缺电子的 B 又与硝基中的 O 原子作用, 进一步加强了对反应物的吸附, 一旦加氢完成后, 氨基中的 N 原子因富有电子而迅速离开活性 Ni 原子, 防止反应的进一步深入。并且 Ni-B 的电子效应还有利于提高催化剂的抗中毒能力。而传统的 Ni 合金中没有这种作用, 因而脱卤率较高。

2.2.2 无机载体负载的贵金属催化剂的改性

对无机载体负载的催化剂的改性通常涉及以下三个方面: (1)选择适当的载体和催化剂前体, 以调整金属与载体之间的作用。(2)将催化剂活性金属与其它金属形成合金或添加适当的离子来处理催化剂; (3)通过改变催化剂的制备方式来改变活性金属粒子的大小。

(1) 选择适当的载体和催化剂前体, 以调整金属与载体之间的相互作用

载体会对活性金属组分颗粒的大小和分布产生影响; 载体也可能影响颗粒的形状, 这是由于在金属与载体的接触部位存在着界面能的差异, 高界面能会使金属润湿载体, 从而尽可能大地分散到接触面上, 低界面能会导致两相的接触较小; 载体可以决定金属颗粒的结晶习性; 载体影响最终聚集成颗粒的金属的比例。

Table1-1 数据说明同种贵金属负载在不同载体上催化活性也大相径庭^[23]。

Table 1-1 Effect of type of catalyst support on the conversion and selectivity

| Entry | Catalyst | Conversion of <i>p</i> -CNB (%) | Selectivity of <i>p</i> -CAN (%) |
|-------|-----------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| 1 | 5% Pt/AC | 99.1 | 95.7 |
| 2 | 5%Pt/SiO ₂ | 13.0 | 100 |
| 3 | 5%Pt/TiO ₂ | 8.0 | 100 |

Reaction condition: *p*-CNB: 0.316 mol/L; volume: 500 ml; catalyst loading: 0.01%,w/w^{*}; *p*H₂:34 atm; temperature: 60 °C; time: 4 h; speed of agitation: 1080 rpm; methanol as solvent.

*: catalyst loading expressed as weight percent of catalyst based on the weight of *p*-CNB.

Coq B 等^[36]系统考察了不同载体及不同催化剂前体制备的 Pt 催化剂对 *p*-CNB 加氢反应的影响。他们用阴离子、阳离子以及有机金属化合物为前体制

备了不同的催化剂用于氢化反应实验，结果表明，催化剂前体对 *p*-CAN 的选择性有影响，用阳离子($\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$)作前体制备的 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂 *p*-CAN 的选择性最高，而性质不同的催化剂前体对 Pt 催化此反应的加氢活性却没有明显区别。载体比金属前体对 Pt 的催化性能影响更大。在考察的 Al_2O_3 、 TiO_2 、 MgO 、石墨四种载体中，对于相似大小的 Pt 粒子，对反应活性和选择性影响最大的是 TiO_2 载体，相同条件下，反应在 Pt/TiO_2 上的转化率比 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 增加了 10 倍，*p*-CAN 的收率由 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 上的 85.2% 增加到 Pt/TiO_2 上的 99.3%。原因是低价态氧化物 TiO_x ($x < 2$) 极化了 $\text{N}=\text{O}$ 键，使之更利于 H_2 分子的进攻。脱氯反应受到抑制的主要原因是在金属-载体强相互作用 (SMSI) 下 Pt 对 C-Cl 键的氢解表现出了更低的活性。

V Kratky 等^[13]比较了不同取代位的氯代硝基苯 (*x*-CNB) 分别在 Pd/AC 和 Pd/D 上催化加氢速率的差异(表 1-2)。从表 1-2 的数据可以看出，三种底物在

Table 1-2 TOF (mol H₂/(mol Pd·s)) in the hydrogenation of *x*-CNB (*x* = *o*, *m*, *p*) over Pd/C and Pd/D

| Substrate | <i>o</i> -CNB | | <i>m</i> -CNB | | <i>p</i> -CNB | |
|-----------|---------------|------|---------------|------|---------------|------|
| | Pd/AC | Pd/D | Pd/AC | Pd/D | Pd/AC | Pd/D |
| TOF | 0.15 | 0.36 | 0.15 | 0.48 | 0.17 | 0.38 |

Reaction conditions: catalysts: 500 mg; mixture of methanol and *x*-CNB 6 ml;

D: an average diameter of particles: 0.08-0.16 nm, crosslinking degree: 4%.

AC: SBET=1210 m²/g.

Pd/D 上的 TOF 值均比 Pd/AC 上高，主要是分散在 Pd/D 上的 Pd 粒径更小，分布更均匀，这种表面特性更有利于底物及 H_2 与之接近。通过动力学数据的数学处理还发现氯代硝基苯在两种催化剂上反应的机理也不同，在 Pd/AC 上，硝基的加氢和 C-Cl 键的氢解同时进行；而在 Pd/D 上首先是硝基氢化生成相应的苯胺，而后才发生 C-Cl 键的氢解。

P.N.Rylander et al^[37]认为在催化 *p*-CNB 加氢时，以中性 BaCO_3 负载的 Pt

催化剂生成 *p*-CAN 的产率比以两性 γ -Al₂O₃ 为载体时高。

Zuo Bojun 等^[38]把无高分子保护的 Ru 溶胶添加到 SnO₂ 胶体中一起搅拌制备出一种新颖的 Ru/SnO₂ 复合纳米催化剂, 此催化剂中 Ru 的平均粒径为 1.3 nm, 比表面积为 146.4 m²/g, 催化剂的平均孔径是 1.2 nm。该催化剂在催化 *o*-CNB 加氢制 *o*-CAN 反应中表现出了极佳的催化性能, 催化活性是相同粒径的 PVP-Ru 胶体催化剂的 6 倍, 是采用常规浸渍法制备的 Ru/SnO₂ 催化剂的 72 倍, 同时脱氯副反应相当少。在 Ru/SnO₂ 复合纳米催化剂中的 SnO₂ 纳米粒子对 Ru 的催化活性有很好的促进作用, 催化剂表面的 Sn⁴⁺ 或 Sn²⁺, 和往 PVP-Ru 胶体催化剂体系中加入的 Sn²⁺^[39]一样可以与 *o*-CAN 中的 -NH₂ 配位, 从而提高催化活性和选择性。PVP-Ru 胶体催化剂中的金属离子由于存在吸附与解吸平衡及 -Cl 和 -NH₂ 与 Sn²⁺ 配位竞争, 从而削弱了 Sn²⁺ 对催化活性的促进作用。

Junling Zhang 等^[40]加热无高分子保护的 Pt 溶胶和 Fe(OH)₃ 胶体混合物, 制得的 Pt/ γ -Fe₂O₃ 复合纳米催化剂, 通过 STEM 和 H₂ 吸附测得催化剂中 Pt 很好地分散在载体 γ -Fe₂O₃ 上, 粒径为 2.6 nm。用于 *o*-CNB 加氢研究中发现, 虽然 Pt/ γ -Fe₂O₃ 加氢速率只有 PVP-Pt 催化剂的 67%, 但 *o*-CAN 的选择性高于 99.9%, 即使 *o*-CNB 完全转化, 也没有检测到氢解脱氯产物的生成; 由于 Pt/ γ -Fe₂O₃ 中 Pt 的粒径比常规 Pt/Fe₃O₄ 催化剂的更小, 所以催化剂活性更高。Pt/ γ -Fe₂O₃ 在 333 K、4 MPa 下转化数超过 100000 的情况下, *o*-CAN 的选择性仍然高于 99.9%, 说明该催化剂稳定性很好。并且利用催化剂的铁磁性可以方便的把催化剂与产物分离。

Han Xiaoxiang 等^[41]在 γ -Al₂O₃、TiO₂ 和 ZrO₂ 上负载 Pt, 考察了常压、303 K 反应条件下催化卤代硝基苯的加氢, 发现不同载体的铂催化剂加氢活性次序为: Pt/TiO₂ > Pt/ γ -Al₂O₃ > Pt/ZrO₂, 生成相应的氯代苯胺选择性次序为: Pt/TiO₂ > Pt/ZrO₂ > Pt/ γ -Al₂O₃。用 KBH₄ 处理过的催化剂显示了较高的催化活性。

(2) 将贵金属与其它金属形成合金或添加适当的离子来改性催化剂

单一的贵金属催化剂的活性虽然很高, 但有时其选择性并不理想, 尤其对于含卤素取代基的芳香族硝基化合物加氢还原, 很难抑制脱卤副反应发生, 这样不仅会影响产品的收率和纯度, 而且脱氯产物对设备有腐蚀。研究表明, 向单一金属催化剂中加入一种或几种少量适当的其它组分, 往往会使催化剂的性能得到改善。

Coq 等^[42]实验结果表明, 用 $\text{PtM}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Sn}, \text{Pb}, \text{Ge}, \text{Al}, \text{Zn}$) 对 $p\text{-CNB}$ 催化加氢还原时, 当 M/Pt (摩尔比) $\approx 0.1\sim 0.2$ 时, 每一个表面的 Pt 原子上的比反应活性达到最大值, 主要原因是加入缺电子的第二种金属活化了 $\text{N}=\text{O}$ 键, 有利于被吸附 H_2 的进攻, 从而提高了反应速率。Sn 是较好的助催化剂, 在 $p\text{-CNB}$ 转化率 $>98\%$ 时, $p\text{-CAN}$ 的产率从纯 $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的 82% 提高到 $\text{PtSn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Sn}/\text{Pt}=0.36$) 上的 97.5% ; 另一方面, $p\text{-CAN}$ 和 $p\text{-CNB}$ 在催化剂上的吸附系数从纯 $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的 $1:1.6$ 变为 $\text{PtSn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的 $1:10$, 这样产物 $p\text{-CAN}$ 更容易从催化剂表面被底物取代而脱附, 避免了进一步加氢脱氯反应的发生, 从而增加催化剂的活性和选择性。

在催化 $p\text{-CNB}$ 的加氢反应中, 加入 $\text{Pb}, \text{Sn}, \text{Ge}$ 等金属与催化剂 $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中的 Ru 形成合金, 制备的催化剂性能不仅取决于加入的第二种金属, 而且与母体钌催化剂的分散度有关^[43]。中等分散度和高分散度合金催化剂活性都比单金属催化剂的高; 一般情况第二种金属对高分散度的 $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体系的影响较大, 但 Ru 与 Pb 形成的合金催化剂在中等分散度 $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上反应活性反而更高。

Kosak 等^[44]利用氯代硝基苯在 Ru 催化剂上加氢的高选择性和在 Pt 催化剂上的高活性, 制备了以钌为主体的具有较高活性和选择性的 Pt-Ru 双金属负载型催化剂, 载体包括粒径小于 200 目的 Al_2O_3 、活性 C、 SiO_2 和硅酸盐。当 Ru/Pt (质量比) 为 $60/1\sim 30/1$ 时, Pt 就能够有效的提高催化剂的活性, 而且有效的控制了脱卤和生成氯代偶氮苯等副反应的发生, 氯代苯胺的选择性较高。

日本专利^[45]介绍了在催化剂 Pd/AC 催化的反应体系中引入 I、Br 或其它离子, 或对催化剂以 I、Br 蒸汽处理, 可以抑制 Pd/AC 催化剂的活性, 起到抑制脱氯的作用。美国专利^[46]报道用 Fe 粉或铁盐做共催化剂, 添加到 Pd/AC 催化的卤代芳香硝基化合物反应体系中, 能有效的提高反应活性和卤代苯胺选择性。美国专利^[47]报道在 Pt/AC 催化卤代硝基苯的反应体系中, 添加重金属 Ag、Pb、Cu、Ni、Bi 及 Cr 的硝酸盐, 虽然这些重金属不是与 Pt 形成合金, 而是分散在整个的反应混合物中, 也能起到助催化作用。专利^[48]报道, 把 Pt 和 Cu 同时与活性炭载体浸渍, 然后还原得到的催化剂能有效的抑制氯代硝基苯的氢解脱氯反应。

韩晓祥等^[49]考察了过渡金属(Cr, Mn, Fe, Co, Ni 和 Cu)对 Pt/ZrO_2 催化

p-CNB 的催化性能的影响,发现若向 Pt/ZrO₂ 中引入 Mn、Fe 或 Co 则可以同时提高催化剂的活性和生成 *p*-CAN 的选择性。在 PtNi/ZrO₂ 催化剂中催化活性随着 Ni 含量的增加而降低,但是产物 *p*-CAN 的选择性都超过 99%。

Han Xiaoxiang 等^[50]研究了过渡金属(Cr, Mn, Fe, Co, Ni 和 Cu)对 Pt/TiO₂ 催化 *x*-CNB (*x*-*p*, *o*, *m*) 加氢性能的影响。各种过渡金属对 Pt/TiO₂ 催化 *p*-CNB 的活性和选择性均有较大影响,用 PtFe/TiO₂ 效果最好,催化活性和 *p*-CAN 的选择性随着 Fe 含量的增加而提高;在 *m*-CNB 的加氢反应中,只有 PtCr/TiO₂ 表现出较好的催化活性,用 Ni 修饰 Pt/TiO₂ 对催化活性影响不明显;用过渡金属修饰的 PtM/TiO₂ 催化剂对 *o*-CNB 加氢性能影响不大。

**Table1-3 Testing the activity and selectivity of a variety of catalysts
on the hydrogenation of *o*-Chloronitrobenzene**

| Catalyst | Hydrogenation time (min) | Proportion of aniline (GC %) |
|----------------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| 5.0wt%Ir,4.2wt%Mg,6.2wt%Fe | 45 | <0.05 |
| 5.0wt%Ir, 10.2wt%Fe | 50 | <0.09 |
| 5.0wt%Ir,2.1wt%Co,8.4wt%Fe | 55 | <0.07 |
| 5.0wt%Ir,6.3wt%Ni,4.2wt%Mg | 60 | <0.3 |
| 5.0wt%Ir,10.4wt%Ru | 40 | <0.2 |
| 5.0wt%Ir,3.2wt%Co,3.2wt%Fe | 55 | <0.15 |
| 5.0wt%Ir | 45 | 0.2 |

Reaction conditions: $p_{H_2} = 10 \text{ bar}$; $\theta = 9 \text{ }^\circ\text{C}$; stirring speed: 700 rpm; $W(o\text{-CNB}) = 78 \text{ g}$; $W(\text{catalst}) = 0.385 \text{ g}$; 0.8 mol% of triethylamine to *o*-CNB; the proportion of aniline in the product was determined by gas chromatography. The Ir content was with reference to the total weight; the other metal contents were with reference to Ir in catalyst.

以 Ir 为主体^[51], 与 Mg、Co、Fe、Ni、Cu、Ru 中至少一种金属掺杂并负载到 Ac 或 Al₂O₃、TiO₂、SiO₂ 等无机载体上,得到负载的多金属催化剂。在 Ir 的负载量为 0.7~5wt%,其它金属相对与 Ir 的重量比为 5~50%,温度为 40~120 °C,压力为 4~150 bar,并添加相当于底物量 0.05~5wt%的三乙胺的条件下,在一系列单氯代、二氯代和三氯代硝基苯的加氢反应中,该类催化剂表现

出了很好的催化活性和选择性,几乎完全避免了脱氯反应,生成偶氮化合物的量也极少(Table1-3)。

(3) 通过改变催化剂的制备方式来改变活性金属粒子的大小

Vitulli^[52] 等对比研究了有相同 Pt 粒径分布的 Pt/ γ -Al₂O₃ 薄膜催化剂和粉末催化剂在 *p*-CNB 液相加氢反应中的催化行为,发现用乙醇作溶剂在相同反应条件下,用 Pt/ γ -Al₂O₃ 薄膜催化剂只得到 *p*-CAN 单一产品,而用 Pt/ γ -Al₂O₃ 粉末催化剂,却会生成苯胺、环己胺、二环己胺等七种不同副产物。

王文静等^[53]用化学还原法制得 Pd-B/Al₂O₃ 非晶态催化剂,并用于卤代硝基物的液相加氢反应的研究。研究表明,在该催化剂中,Pd-B 以超细颗粒分散在载体上,该催化剂不仅具有较高的催化活性,而且对卤代芳胺的选择性较高,脱卤率小于 4%。

活性炭载体负载的一些催化剂经改性后用于催化卤代芳香硝基化合物能较好的抑制脱卤,抑制脱卤的原因总结如下 (Table1-4)。添加钒能促使中间产物羟胺发生歧化反应最后生成卤代苯胺。

Table1-4 Various catalytic system for hydrogenation of halo nitro aromatics

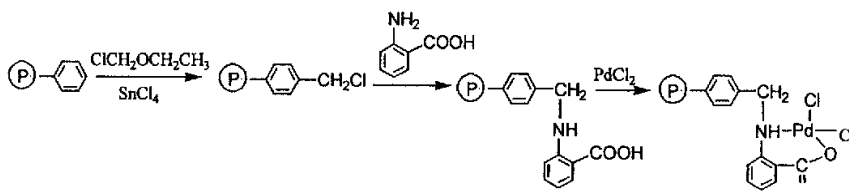
| Catalyst | Reason for suppressing hydrodehalogenation | Reference |
|---|---|-----------|
| Ir/AC | Intrinsic property of iridium | [54] |
| Ir-Fe-Cu/AC | Effect of doping elements Fe and Cu in combination with Ir | [55] |
| Pt-Cu/AC | Decrease of activity through Cu | [56] |
| Pt/AC + formamidine salt | Effect of modifier | [57] |
| Pt-V/AC | V doping cause disproportionation of intermediate hydroxylamines thus accelerating the reaction | [58] |
| Pt-V-H ₃ PO ₂ /AC | Same like for Pt-V/AC | [59] |

2.2.3 高分子化合物负载的贵金属催化剂的改性

许多研究表明,高分子化合物不仅可以作为贵金属催化剂的一个惰性载体,还可以是一种大的配体,经高分子保护的催化剂,不仅催化剂的晶格特性和缺陷数目发生变化,其催化剂活性中心周围的化学微环境也发生了改变,从

而影响催化剂的性能^[60]。

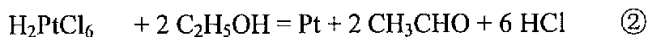
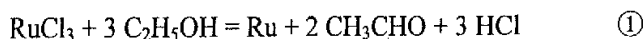
Holy^[61]首次报道用改性聚苯乙烯为载体负载 Pd 催化剂, 在 80 °C, 常压下可以还原硝基苯, 没有发现明显的钯流失。随后他又用这种改性的高分子化合物负载钨^[62], 制备了能够用于烯烃、芳香环、羰基、氰基和硝基等官能团的加氢催化剂。在 70 °C, 5.6 MPa H₂ 条件下, 该催化剂对硝基苯的加氢有活性, 但在室温, 0.4 MPa H₂ 的条件下, 催化剂的活性消失。



毛丽娟等^[63]以具有高度共轭结构的聚西佛碱作为高分子载体制备了钯催化剂, 用于芳香硝基化合物的催化加氢, 在常温常压下可使硝基苯 100% 转化为苯胺, 对其它一些芳香硝基化合物加氢转化为相应苯胺的转化率也达到了 90% 以上, 此催化剂重复使用 80 次, 仍有一定催化活性。

2.2.3.1 高分子化合物保护的贵金属胶体催化剂及其改性

自 Nord 及其同事率先研究发现合成高分子化合物(主要是聚乙烯醇 PVA)保护的 Pt 族金属胶体的催化活性明显优于传统的贵金属催化剂以来, 高分子化合物保护的贵金属催化剂在催化领域受到了相当的重视。70 年代中期, 日本的平井英史^[64]开展了以醇为还原剂、合成高分子化合物为保护剂的制备贵金属胶体的系统研究, 确定了 PVP (poly-N-vinyl-2-pyrrolidone) 明显优于 PVA 的作用。醇还原法制得的 PVP 保护的金属胶体不仅粒径小、分布窄、而且十分稳定, 制备方法简单, 重复性好, 因而为人们广泛使用。醇的还原作用为: 首先与金属离子配位形成螯合物, 然后失去一个质子转变为烷氧基络合物; 进一步转化为氢络合物, 醇被氧化为醛; 氢络合物进一步失去质子, 形成零价态的金属。用乙醇还原 Ru、Pt 离子可以用下式表示^[65]:



Xinlin Yang *et al*^[66]考察了一系列金属离子对 PVP 稳定的 PVP-Pt 催化剂催化邻氯硝基苯 (*o*-CNB) 的加氢性能影响。发现在 30 °C、H₂ 压力 0.1 MPa、甲醇作溶剂时, PVP-Pt 具有很高的催化活性。主族金属离子 Na⁺、K⁺、Ba²⁺、Al³⁺ 及过渡金属离子 Cr³⁺、Mn²⁺ 等对反应的活性和选择性没有多大影响; VIII 族金属离子 Fe³⁺、Co²⁺、Ni²⁺ 可以明显提高催化活性和选择性, 其中以加入 Ni²⁺ 影响最明显, 它的加入使 *o*-CAN 的选择性从 44.7% 增加到 66.3%, 同时活性也几乎提高了 1 倍; 在 Ni²⁺/Pt 摩尔比为 8 时, 活性和选择性为最高; 而 II B 族的 Zn²⁺ 和 IVA 族 Sn²⁺ 对催化剂起到了毒害作用; I B 族的 Cu²⁺ 使催化剂完全失活。他们还研究了金属配合物对 PVP-Pt 催化剂催化 *o*-CNB 加氢反应的影响^[67]。实验结果表明, 往催化体系中加入过渡金属配合物能显著的调节催化剂的活性和选择性, 当添加的配合物是 Ni(acac)₂ 和 Na[Co(acac)₃] 效果最好, 反应 TOF 值 (单位时间内单位催化剂上转化的 H₂ 的摩尔量) 从不加配合物的 0.41 mol H₂/mol Pt·s 分别提高到 0.72 mol H₂/mol Pt·s 和 0.83 mol H₂/mol Pt·s, 生成 *o*-CAN 的选择性也从 42.6% 分别提高到 76.2% 和 76.5%。用 Ni(en)₃Cl₂ 修饰时, 选择性最高 (94.0%), 但是活性较低, TOF 值只有 0.16 mol H₂/mol Pt·s。

在 PVP-Pt 催化 *m*-CNB, *p*-CNB 的加氢反应中, 添加金属配合物 Co(AcAc)₃ 和 Ni(en)₃²⁺ 能使 *m*-CNB 加氢生成 *m*-CAN 的选择性从 82.2% 分别提高到 95.5% 和 99.9%, 以 Fe(8-HQ)²⁺ (8-羟基喹啉) 作修饰剂催化 *p*-CNB 加氢反应, *p*-CAN 的选择性提高到了 99.9%, 但对催化活性有抑制作用^[68]。

同种金属离子对不同的催化剂的修饰作用可能完全相反。Manhong Liu *et al*^[69] 在研究金属离子对 PVP-Ru 催化 *o*-CNB 反应的影响时发现, VIII 族金属离子 Fe³⁺、Co²⁺、Ni²⁺ 对 PVP-Ru 催化剂的修饰作用同对 PVP-Pt 的一样, 提高催化活性。然而, 在 PVP-Ru 催化体系中, Sn²⁺ 使 PVP-Ru 催化活性提高, Zn²⁺ 对催化活性影响不大, 但在 PVP-Pt 催化体系中, Sn²⁺ 和 Zn²⁺ 均使 PVP-Pt 催化剂中毒^[66]。在 PVP-Ru/Pt(4/1) 双金属催化剂催化 *o*-CNB 的反应体系中, Fe³⁺、Co²⁺、Ni²⁺ 虽都能显著的提高了生成 *o*-CAN 的选择性, 但使反应的活性下降不少, Zn²⁺ 使催化剂完全失活, Sn²⁺ 对选择性影响不大, 但降低了催化活性^[70]。金属离子在溶胶中的价态很难确定。但以零价态 Sn⁰ 存在于 Ru-Sn/Al₂O₃ 催化剂中 Sn,

在催化 *p*-CNB 加氢生成 *p*-CAN 反应中同样毒害催化剂^[71]。

以 NaBH₄ 还原法制备的 PVP-Ru/B 与以氢气还原的 PVP-Ru 胶体催化剂的催化性能差别较大^[39], XPS 检测发现在 PVP-Ru/B 中 B 以硼化物和硼酸盐两种形式存在^[72]。为了研究含 B 催化剂中 B 物种对催化行为的影响, XiaoPing Yan 等^[73] 制备了 PVP-Ru/B、PVP-Ru/B' (用 NaBH₄ 还原后经超滤, 去离子水反复洗涤而得)、PVP-Ru (以乙二醇还原而得) 三种催化剂, 用于 *o*-CNB 还原制 *o*-CAN 的反应。结果表明, 用三种催化剂催化 *o*-CNB 的加氢反应速率均与 *o*-CNB 的浓度无关, 是零级反应。但用 PVP-Ru/B 作催化剂的反应速率不仅是用 PVP-Ru 的两倍也是 PVP-Ru/B' 的两倍。TEM 测得三种催化剂具有相同的

Table1-5 Influence of Na₂B₄O₇ on hydrogenation of *o*-CNB over PVP-Ru in the presence of metal cations^a

| Entry | Catalyst system | Conversion-(%) | Selectivity for <i>o</i> -CAN-(%) |
|-------|--|----------------|-----------------------------------|
| 1 | PVP-Ru | 21.0 | >99.9 |
| 2 | PVP-Ru-Fe ³⁺ | 19.5 | >99.9 |
| 3 | PVP-Ru-Cu ²⁺ | 3.54 | >99.9 |
| 4 | PVP-Ru- Na ₂ B ₄ O ₇ ^b | 48.1 | >99.9 |
| 5 | PVP-Ru-Na ₂ B ₄ O ₇ -Fe ³⁺ ^b | 100 | >99.9 |
| 6 | PVP-Ru- Na ₂ B ₄ O ₇ -Cu ²⁺ ^b | 72.0 | >99.9 |

^a: Reaction condition: 4.0 Mpa; 320 K; 2 h; *o*-CNB:1.0 mmol; 8.0 ml Ru colloid dispersion(containing 1.82 mol Ru); methanol as solvent; total reaction solution volume was 15.0 ml; PVP/Ru= 50; Mⁿ⁺/Ru= 1:1. ^b: B/Ru= 10:1.

粒径分布和粒径大小, 从而可排除尺寸效应的影响; XPS 分析表明三种催化剂中的 Ru 均被还原为零价态, 并得知在 PVP-Ru/B 中 B 1S 有 B³⁻、B³⁺两种价态的峰出现, 而在 PVP-Ru/B' 中只出现了 B³⁻的峰。往催化剂 PVP-Ru/B' 及 PVP-Ru 中加入与 PVP-Ru/B 中 B 含量相同的 Na₂B₄O₇ 后, 前两者的催化活性能提高到与 PVP-Ru/B 一样的水平, 可见, 催化剂中的硼酸盐物种对提高催化剂的活性起到了很好的修饰作用。文中还对比考察 Cr³⁺、Mn²⁺、Fe³⁺、Co²⁺、Ni²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺、Sn²⁺等第二金属离子对三种催化剂活性的影响, 结果表明,

除 Zn^{2+} 、 Sn^{2+} 外其它离子对 PVP-Ru/B 的催化活性均有一定的促进作用, 而所有的金属离子对 PVP-Ru/B' 的催化活性均没有影响。可见金属离子与硼酸盐之间存在着相互作用和协同效应。往 PVP-Ru 中加入 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 也可观察到金属离子与硼酸盐这种明显的协同效应, 结果见 Table 1-5, 往 PVP-Ru 中添加 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 对催化活性有一定抑制作用, 而在 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 存在下往反应体系中再加入 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, o -CNB 的转化率得到了大大提高。

将 PVP、 PdCl_2 溶于无水乙醇中, 在室温下搅拌 48 h 可制得 PVP- PdCl_2 催化剂, 用于 p -CNB 加氢反应, 在 65 °C、常压下表现出了很高的催化活性, 但生成的主要是脱氯产物苯胺, 而使用 PVP 锚联的双金属催化剂 PVP- PdCl_2 - RuCl_3 , 在 1.0% 醋酸钠存在下, 能使 p -CAN 的选择性提高到 94%, 表现出了很强的双金属协同效应^[74,75]。

Xiaoxiang Han 在文献^[76]中, 不仅研究了稀土金属离子 (Sm^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Nd^{3+} 、 La^{3+}) 对 PVP-Pt 催化剂催化 p -CNB 选择性加氢反应的影响, 还考察了各种无机和有机碱对催化活性的影响, 同时也讨论了 PVP 的交联度对反应的影响。实验结果表明, 添加 Sm^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Ce^{3+} 能提高 p -CAN 的选择性, 但降低了催化活性; 反应体系中碱的存在 (如 KOH、NaOH、 n - Bu_3N 、 Et_2NH) 均能显著提高 PVP-Pt 的催化活性和选择性, 确定适当的碱/底物的摩尔比能使选择性达到最好; 在 NaOH/底物 (摩尔比) 为 0.12 的情况下, 使用催化剂 PVP-Sm-Pt 得到最高的 p -CAN 选择性; 同样, PVP 的交联度对反应的影响也很明显, 可能是高交联度的 PVP 与稀土金属及 Pt 能产生更强的配位作用, 从而提高催化活性; 在相同反应条件下, 使用 PVP (90, 000) 作稳定剂的催化剂 PVP-Ce-Pt* 得到的催化活性和选择性是最高的。

文献^[77]考察了 PVP-Pd 催化剂中 PVP 与 Pd 的相互关系, 认为 Pd 原子与 PVP 中的 C=O 产生的配位作用, 不只是对金属胶体起到了稳定作用, 还对反应物的有效吸附和产物的脱附起了反作用。

文献^[78]考察了 PVP 与金属离子 (Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+}) 的相互作用, 发现添加金属离子后, PVP 与金属离子形成了不很稳定的配合物, 这将减弱 PVP 对反应的抑制作用, 从而提高反应物的吸附速率和产物的脱附速率。

2.2.3.2 高分子化合物保护的贵金属催化剂的固载

用超细的金属粒子与锚定在无机载体表面的配体共配位，固载高分子保护的贵金属溶胶，实现了金属溶胶催化剂的固载化，解决了溶胶催化剂不易与产物分离和重复使用等问题。

Yuan Wang^[79]报道了用锚联在硅胶上的巯基配位捕获 PVP-Pt 金属溶胶制得了 Si-SH-Pt 催化剂，用于乙烯加氢，在相同条件下，该催化剂的催化活性比一般方法制备的 Pt/AC 高出 100~300 倍，该催化剂中的 Pt 保持了与 PVP-Pt 溶胶催化剂中 Pt 相似的粒径分布和颗粒尺寸，又避免了溶胶催化剂易聚集、不易与产物分离的缺点，套用多次催化活性影响不大，催化剂流失少。

由于锚联了配位基团的载体不但要经过很复杂的步骤来制备，而且会残留许多影响 Pt 催化性能的强大配位基团。Weiyong Yu^[80]改进了配位捕获制备负载高分子保护的金属溶胶催化剂方法。他们把 PS (苯乙烯-二乙烯基苯共聚物)、Al₂O₃、MgO 等载体预先用三苯基膦 (TPP) 的乙醇溶液处理 3 小时，然后加到 PVP-Pt 溶胶中搅拌 24 小时，过滤后，先用 H₂O 再用甲苯/乙醇 (4:1 体积比) 混合液冲洗，真空干燥后得到了担载量为 0.5~1% 的 Pt/PS、Pt/Al₂O₃、Pt/MgO 催化剂。元素分析表明 PVP、TPP 均被完全洗去。TEM 图像显示 Pt/PS 的平均粒径为 1.12 nm (标准偏差 $\sigma=0.31\text{nm}$)，Pt/Al₂O₃ 平均粒径为 1.13 nm ($\sigma=0.31\text{nm}$)，与它们的催化剂前体 PVP-Pt (粒径 1.12 nm、 $\sigma=0.30\text{nm}$) 有相同的颗粒大小和粒径分布。在催化 *o*-CNB 加氢反应中，Pt/PS、Pt/Al₂O₃ 表现出了比 PVP-Pt 更好的催化活性和选择性，其中 Pt/PS 的催化性能更好。实验结果表明，PVP 的存在确实对催化剂的活性和选择性有不利的影响。他们在文献^[81]中考察了金属离子 Fe³⁺、Co²⁺、Ni²⁺对 Pt/PS 催化性能的影响，结果表明，Fe³⁺降低了反应活性，Co²⁺提高了反应活性但稍微降低了选择性，Ni²⁺同时提高了活性和选择性。当用 Ni²⁺分别修饰 Pt/Al₂O₃、Pt/MgO 催化剂时，却表现出了不同的修饰作用，提高了选择性但降低了活性 (Table1-6)。作者对金属离子的修饰机理进行了探讨：吸附在催化剂表面的金属离子极化了 N=O 键，从而有利于从催化剂表面解离的 H 的进攻。电子从 Pt 转移到金属离子上，增加 Pt 对 N=O 键的吸附能力，从而提高了反应的活性和选择性。

Table1-6 Hydrogenation of *o*-CNB to *o*-CAN over different catalysts and Modification of metal cations to the supported metal colloid catalysts.^a

| Catalytic system | Average rate ^b (mol H ₂ /mol Pt · s) | Selectivity ^c · (%) | | | |
|--|---|--------------------------------|--------------|---------|--------|
| | | <i>o</i> -CAN | nitrobenzene | aniline | others |
| PVP-Pt | 0.690 | 60.2 | 1.2 | 0.9 | 37.7 |
| Pt/PS | 0.760 | 81.9 | 1.3 | 11.1 | 5.7 |
| Pt/Al ₂ O ₃ | 1.00 | 79.9 | 9.3 | 7.7 | 3.1 |
| Pt/MgO | 1.03 | 71.0 | 0 | 4.0 | 25.0 |
| Pt/PS-PVP | 0.600 | 72.6 | 4.8 | 4.4 | 18.2 |
| Pt/Al ₂ O ₃ -PVP | 0.347 | 74.6 | 9.4 | 5.9 | 10.1 |
| Pt/PS-FeCl ₃ | 0.581 | 83.0 | 0.4 | 4.6 | 12.0 |
| Pt/PS-CoCl ₂ | 0.896 | 78.0 | 0 | 2.5 | 19.5 |
| Pt/PS-NiCl ₂ | 0.905 | 93.5 | 0 | 3.8 | 2.7 |
| Pt/Al ₂ O ₃ -NiCl ₂ | 0.747 | 95.8 | 1.0 | 1.1 | 2.1 |
| Pt/MgO-NiCl ₂ | 0.680 | 86.3 | 0 | 0 | 13.7 |

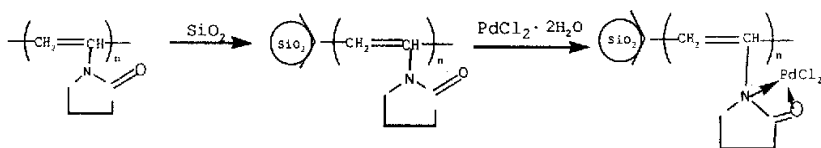
^a: Reaction conditions: *o*-CNB: 7.50×10^{-4} mol; Pt: 2.60×10^{-6} mol; metal cations = 2.60×10^{-6} mol; solvent = 14.9 ml MeOH; p_{H_2} = 0.1 Mpa; temperature = 303 K.

^b: Calculated at 100% conversion of *o*-CNB.

^c: Obtained at 100% conversion of *o*-CNB; others including *o*-chloronitrosobenzene, *o*-chlorophenylhydroxyamine, chlorobenzene, azo- and azoxy-dichlorobenzenes.

Shaokui Cao 等^[82]先把三聚氰胺-甲醛的预聚物均匀分散到载体 MgO 表面,接着发生缩聚反应,经过滤、干燥后得到负载在 MgO 上的三聚氰胺-甲醛聚合物粉末 (MFFO),然后让 MFFO 与 PdCl₂ 在乙醇溶液中于氮气保护下回流 5 h 得到 MFFO-Pd 催化剂,用来还原 *o*-和 *p*-硝基苯甲醛,只得到硝基被还原的产物 *o*- 和 *p*-氨基苯甲醛。没有生成氨基与醛基发生缩聚反应的产物。

高分子化合物负载的催化剂进一步固载到无机载体上形成的负载金属催化剂,有更高的催化活性和更好的选择性^[83-87]。Yong-Jun *et al*^[88]制备的 SiO₂ 负载的 PVP-Pd 络合物催化剂,用于催化芳香硝基化合物加氢反应,催化剂表现出较好的稳定性。



姜恒^[89]将可溶的 PVP 负载的钯催化剂进一步负载到 γ - Al_2O_3 上, 得到双重负载的 Pd 催化剂, 在常温常压和少量碱存在下, 这种催化剂对硝基苯的催化加氢表现出了非常高的活性, 对硝基苯和对一甲基硝基苯的加氢的最大 TOF($n(\text{H}_2)/n(\text{Pd})\cdot\text{T}$)分别为 256 min^{-1} 和 234 min^{-1} , 比已知报道的文献值高, 多次加料后累计转化数达 6×10^4 以上。催化剂制备方法对催化活性有很大影响。

吴琼等^[19,90]将交联聚苯乙烯吸附树脂(D₃₅₂₀)作为载体制备了负载 Pd-Sn、Pd-Fe 催化剂, 发现它们对卤代芳香硝基化合物的催化氢化活性和选择性高, 且寿命长。经过对催化剂活性中心的状态进行考察, 认为可能是由于催化剂中的 Sn、Fe 离子的吸电性降低了 Pd 的电子密度, 使催化剂表面对氢的还原性降低了, 则 C-Cl 键氢解减少, 选择性提高。

江英彦^[91]将二氧化硅-聚丙烯腈的钯络合物和二氧化硅-聚乙烯吡咯烷酮钯络合物分别用于硝基苯加氢, 结果表明, 在常温下催化活性和产物的选择性都很高, 以 100% 的收率得到了苯胺。而后者比前者活性高, 能够使各种芳香硝基化合物加氢。但对脂肪族硝基化合物的加氢没有催化活性。

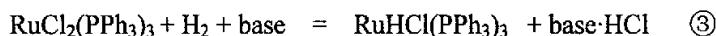
2.3 均相络合催化剂和水溶性催化剂

利用均相络合催化反应对催化过程进行研究, 有利于从分子水平上理解催化反应机理。Knifton^[92]研究了 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 等络合物对硝基苯和取代硝基苯的加氢反应, 并考察

Table1-7 Nitrobenzene hydrogenation by $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ in various solvent media

| Solvent media | PhNO_2 / [Ru] | Temp.(°C) | P_{H_2} (MPa) | Time(min) | Conv-(%) | Sele-(%) |
|---------------------------------|------------------------|-----------|------------------------|-----------|----------|----------|
| Benzene-ethanol -KOH(0.14 M) | 200 | 130 | 8.9 | 45 | >99 | 96 |
| Benzene-ethanol | 200 | 130 | 8.0 | 420 | >99 | 89 |

了碱对 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 催化硝基苯选择加氢反应的影响, 结果见表 1-7。表中结果表明添加碱大大提高了催化活性, 在同样的 $[\text{PhNO}_2] / [\text{Ru}]$ 、130 °C 的温度和苯-乙醇作溶剂的情况下, 当氢压为 8.9 MPa, 加入 0.14 M 的 KOH 时, 反应只需 45 min 硝基的转化率就大于 99%, 苯胺的选择性为 96%, 而不加 KOH, 在氢压为 8.0 MPa 时, 转化率要大于 99%, 就需要 420 min 的反应时间, 且最终的苯胺选择性只有 89%。这是因为碱能促进催化活性组分中间氢化钌络合物的形成。



作者还发现用 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 催化各种对位取代的芳香硝基化合物加氢时, 取代基的吸电子能力越强, 加氢速度越快, 而给电子取代基使 $-\text{NO}_2$ 基的电子密度增加, 降低了 $\text{N}=\text{O}$ 键的极性, 从而降低了加氢速度。均相过渡金属络合物催化相对于传统的多相催化具有条件温和, 催化活性较高, 选择性好和催化剂设计和制备过程容易控制等优点。但同时也存在催化剂和产物难以分离的问题。

引入水溶性有机膦配体可以制备溶解于水而不溶于有机溶剂的过渡金属络合物催化剂, 使反应在水/有机两相体系下进行, 反应结束后通过简单的相分离即可将反应物及产物和催化剂分离, 解决了均相反应中存在的催化剂分离困难。一般采用引入 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 等强极性基团来增加催化剂的水溶性, 在已报道的水溶性有机膦配体中, TPPTS 具有良好的水溶性, 它在水中的溶解度可达 1100g/L。

廖世健等^[93,94]报道了在水/甲苯两相体系中, 在较温和的条件下, 水溶性的单金属催化剂 $\text{PdCl}_2(\text{TPPTS})_2$ 能催化硝基苯加氢, 苯胺的选择性 100%; 添加第二种过渡金属考察了双金属催化剂 $\text{PdCl}_2(\text{TPPTS})_2\text{-MX}$ ($\text{M}=\text{Fe}$ 、 Co 、 Ni 、 Cr 、 La 、 Cu 、 Ru 、 Pt) 的催化性能, 发现加入 H_2PtCl_6 形成的 $\text{PdCl}_2(\text{TPPTS})_2\text{-H}_2\text{PtCl}_6$ 双金属催化剂具有更高的活性和选择性, 在较宽的 Pd/Pt 比范围内都表现出了双金属的协同效应。

周娅芬等^[95,96]分别以原位合成的水溶性单金属 Ru-TPPTS 和双金属 $0.50\text{Ru}/0.50\text{Pt-TPPTS}$ 为催化剂, 在水/有机两相体系中, 以对一氯硝基苯为底物, 系统考察了各种反应参数对反应的影响。结果表明, 在 $0.50\text{Ru}/0.50\text{Pt-TPPTS}$ 体系中, 存在着 Ru 和 Pt 的强协同效应, 添加阳离子表面活性剂十六烷基三甲

基溴化胺 (CTAB) 反应效果最好, 在适当的反应条件下, 对氯硝基苯的转化率可达 100%, 生成 *p*-CAN 的选择性可达 99.9%。

(二) 研究意义

卤代芳胺是基础性的化工原料和中间体, 广泛用于合成染料、农药、医药、香料及橡胶助剂。在国内, 卤代芳胺的生产工艺比较落后, 铁粉和硫化碱还原法仍是主要的生产方法, 生产一吨产品会产生几十吨高浓度难处理的有机污水和有毒污泥, 严重污染了我国的生态环境, 因而急需发展清洁的生产工艺。催化加氢是较好的制备卤代芳胺的方法。催化加氢常用的催化剂有 Raney-Ni 和贵金属。Raney-Ni 价廉易得, 但催化剂用量大, 反应条件较苛刻, 且因氢解脱卤严重而使卤代芳胺的选择性很差, 添加一定的有机脱卤抑制剂可在一定程度上提高卤代芳胺的选择性, 但同时也增加了产品后处理的难度。贵金属在卤代硝基苯催化加氢制备卤代苯胺的研究中占有重要的位置。使用贵金属催化剂重要的问题是如何控制脱卤反应, 科研工作者在催化剂制备技术上进行了大量细致的研究, 如双金属和多金属合金化、控制金属颗粒分布和金属-载体相互作用, 以及应用特殊添加剂来抑制脱氯反应。

近年来的研究证明, 以高分子化合物稳定的贵金属 Pt、Pd、Ru 溶胶催化剂用于卤代芳香硝基化合物的催化加氢表现出了特殊的催化活性和卤代芳胺选择性。用某些非贵金属离子修饰 PVP 稳定的贵金属络合物、贵金属溶胶催化剂, 用于氯代硝基苯的催化加氢, 某些金属离子对催化剂的催化活性和选择性表现出了很好的促进作用。但由于溶胶催化剂存在回收和循环使用问题, 难以实现催化剂的工业应用。

采用超细的金属粒子与锚定在无机载体表面的配体共配位, 固载高分子化合物保护的贵金属溶胶, 实现了金属溶胶催化剂的固载化, 解决了溶胶催化剂不易与产物分离和重复使用等问题。添加一些金属离子进入固载化的催化反应体系中也能对催化剂起到很好的修饰作用。这种直接加入金属离子来修饰负载化贵金属的方法可以避免负载型双金属和多金属合金化制备过程的繁杂及制备条件的苛刻。

本研究所前期的研究工作证明, 在 PVP 稳定的负载型 Ru-Pt/ γ -Al₂O₃ 双金

属催化剂催化 *p*-CNB 等单卤代硝基的加氢反应中, 添加某些非贵金属离子对催化剂的催化活性和选择性表现出了很好的促进作用。本文进一步考察了这些金属离子对几种贵金属催化剂在催化 2,5-DCNB 加氢反应体系中的修饰作用。

贵金属中的铱用于卤代芳香硝基化合物中硝基的选择性加氢具有较好的催化活性和良好的选择性, 但相关研究的报道较少。铱催化剂的制备方法、催化性能明显不同于常用的 Pt、Pd、Ru 等单金属及双金属催化剂, 它的价格比 Pt、Pd 相对便宜, 研究它催化卤代芳香硝基化合物的催化行为无疑是一项很有意义的工作。

(三) 研究构想

在前一届同学工作的基础上, 进一步研究双金属催化剂 Ru-Pt/ γ -Al₂O₃ 用于二氯代硝基苯中硝基选择性加氢, 并对催化剂制备和还原条件进行考察。以价格相对便宜的 Pd 和 Ir 为活性金属组分, 探索以适当方式修饰的 Pd/ γ -Al₂O₃ 和 Ir/ γ -Al₂O₃ 的催化体系, 催化卤代硝基苯选择性加氢的规律。

1. 用乙醇-水混合溶液还原方法制备以 PVP 稳定的负载型双金属催化剂 Ru-Pt/ γ -Al₂O₃, 以 2,5-DCNB 为底物, 系统考察单金属催化剂 Ru/ γ -Al₂O₃、Pt/ γ -Al₂O₃ 以及双金属催化剂 Ru-Pt/ γ -Al₂O₃ 中 Ru、Pt 的催化行为, 以确定 Ru-Pt/ γ -Al₂O₃ 中 Ru、Pt 是否存在协同效应; 考察催化剂制备和还原方法, 反应温度、压力、时间, 溶剂种类, 添加第三组分金属离子种类及添加量对反应的影响。筛选出对反应产生有利影响的金属离子作修饰剂, 同时考察该催化体系催化其它芳香硝基化合物加氢反应。

2. 用乙醇-水混合溶液还原方法制备用 PVP 稳定的负载型单金属催化剂 Pd/ γ -Al₂O₃, 用于 2,5-DCNB 的催化加氢, 考察第三组分金属离子种类和添加方式对脱氯反应的抑制作用, 系统考察用适当金属离子修饰的 Pd/ γ -Al₂O₃ 催化体系, 在催化 2,5-DCNB 加氢反应中转化率和选择性的变化规律; 考察反应温度、氢压、时间等反应条件的影响; 考察该催化体系对其它单卤代和双卤代硝基苯的选择性催化加氢作用。

3. 用常规的浸渍方法制备 Ir/ γ -Al₂O₃ 催化剂, 以 *p*-CNB 为底物, 考察催化剂还原温度、还原溶剂、还原及制备方法、载体种类对反应选择性和转化率的影响, 以确定最佳的催化剂制备条件。并用催化性能最好的催化剂考察反应

温度、氢压、时间、溶剂种类、第三组分金属离子对反应的影响以及催化剂的循环，同时考察该催化剂对其它芳香硝基化合物的催化加氢性能。

4. 对各种催化剂进行表征。

第二章 实验部分

2.1 主要试剂和原料

2,5-二氯硝基苯、2,4-二氯硝基苯、2,3-二氯硝基苯、3,4-二氯硝基苯 ($\geq 97\%$, Eastgate, White Land, Morecambe, England)

对-氯硝基苯、间-氯硝基苯 (CP, 上海化学试剂一厂)

邻-氯硝基苯 (CP, 成都科龙化工试剂有限公司)

3-氯-4-氟硝基苯 (CP, $\geq 98.5\%$)

聚乙烯吡咯烷酮 (PVP, MW: 40,000, BASF, 进口分装)

粉末活性炭 (江苏溧阳活性炭联合工厂, 用硝酸处理后用去离子水洗至中性, BET 面积为 $1091 \text{ m}^2/\text{g}$)

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (AR, 100~160 目, 山西日化所, 500 °C 焙烧 4 h)

甲醇、乙醇、异丙醇 (AR, 成都长联化工试剂有限公司)

$\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (AR, 昆明贵金属研究所)

以上试剂在使用前未作进一步纯化。

实验用水均为去离子水。

高纯氢 (99.99%, 四川天一科技股份有限公司)。

2.2 催化剂的制备和表征

2.2.1 PVP 稳定的催化剂的制备

(一) 用醇-水混合溶液回流还原的催化剂制备方法参考文献^[42,65,72,97]: 把一定量的 PVP、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、或 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 两者的混合溶液, 溶解于 50 ml 醇-水 (醇指甲醇、乙醇或异丙醇) 中, 边搅拌边加入一定量的 NaOH, 于 95~100 °C 回流搅拌 3~4 h, 冷却至室温, 再加入需要量的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 搅拌过夜, 过滤出固体, 在 50 °C 真空干燥, 得分散均匀的粉末状固体。经 ICP (IRIS Advantage 美国热电元素公司) 检测, 证明 99% 以上的金属组分被负载到载体上。

(二) 用化学方法还原的催化剂制备方法参考文献^[70,73]: 把一定量的 PVP、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 两者的混合

溶液溶解于 50 ml 乙醇-水中, 边搅拌边加入一定量的化学还原剂 (NaBH_4 或 $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$), 于室温下搅拌 8~10 h, 再加入需要量的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 搅拌过夜, 过滤出固体, 在 50 °C 真空干燥, 得分散均匀的粉末状固体。

实验第一部分所用的几种催化剂的金属百分含量分别为:

I₁: Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $w(\text{Pt})=1.5\%$, 乙醇-水回流还原;

II₁: Ru/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $w(\text{Ru})=1.5\%$, 乙醇-水回流还原;

III₁: Ru-Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $w(\text{Pt})=0.49\%$, $w(\text{Ru})=1.01\%$, Ru 与 Pt 的摩尔比为 4:1, 乙醇-水回流还原;

IV₁: Ru-Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, NaBH_4 还原, Pt、Ru 含量同 III₁;

V₁: Ru-Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 还原, Pt、Ru 含量同 III₁。

实验第二部分所用的催化剂:

Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $w(\text{Pd})=1.5\%$, 乙醇-水回流还原。

实验第三部分所用的催化剂:

III₃: Ir/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $w(\text{Ir})=0.5\%$, 乙醇回流还原;

IV₃: Ir/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $w(\text{Ir})=0.5\%$, 异丙醇回流还原。

2.2.2 浸渍法制备催化剂

实验第一部分催化剂: 采用浸渍法。将一定量的 $\text{H}_2\text{PtCl}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{RuCl}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 水溶液共浸渍 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体, 搅拌 20 h 后, 用红外灯干燥, 在 200 °C 氢气中还原 2 h, 得催化剂 VI₁: Ru-Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Pt、Ru 含量同 III₁。

实验第三部分催化剂: 采用浸渍法。将一定体积的 $\text{H}_2\text{IrCl}_6\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 水溶液浸渍载体 ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 或活性炭 AC), 搅拌 8 h 后, 于 110 °C 烘干, 采用不同的方法还原后, 取出过滤、洗涤、室温真空干燥得灰黑色粉末状固体催化剂。

实验中所用催化剂如下:

I₃: Ir/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $w(\text{Ir})=0.5\%$, 乙醇作溶剂, 在 2.0 MPa H_2 气氛中于 120 °C 温度下还原 1 h;

II₃: Ir/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $w(\text{Ir})=0.5\%$, 乙醇回流还原;

V₃: Ir/AC, $w(\text{Ir})=0.5\%$, 乙醇作溶剂, 在 2.0 MPa H_2 气氛中于 120 °C 温度下还原 1 h;

VI₃: Ir/AC, $w(\text{Ir})=0.5\%$, 甲醇作溶剂, 在 2.0 MPa H_2 气氛中于 120 °C 温

度下还原 1 h;

VII₃: Ir/AC, w(Ir) = 0.5%, 甲苯作溶剂, 在 2.0 MPa H₂ 气氛中于 120 °C 温度下还原 1 h;

2.2.3 催化剂的表征

负载金属催化剂的 XRD 分析使用日本理学 D/max-rA 旋转阳极 X 射线衍射仪, Cu K_α 射线源, 波长 $\lambda = 0.154 \text{ nm}$, 管压 40 kV, 管流 110 mA; XPS 测试在英国 Kratos 公司的 XSAM 800 型电子能谱仪上进行, 激发源 Mg K_α, 电流 12 mA, 电压 13 kV, C1s = 284.8 eV 作为结合能定标标准。用 ICP (IRIS Advantage 美国热电元素公司) 检测金属的含量。

2.2.4 反应液中 Sn 离子价态及含量的测定

当向反应体系中添加 Sn⁴⁺ 离子作修饰剂时, 考察反应后锡在溶液中的价态是采用化学方法, 往反应后的溶液中加入 HgCl₂ 水溶液, 未出现 Hg₂Cl₂ 和 Hg 混合物的灰黑色沉淀, 表明溶液中不存在 Sn²⁺ (用等量的 SnCl₂ 进行了对比实验), 锡仍然以 Sn⁴⁺ 形式存在。含量测定方法如下: 反应结束后, 从高压釜取出反应液, 将其静置, 待催化剂充分沉降后, 用移液管移取一定量上层清液, 蒸干溶剂, 经灼烧去除有机物后, 再加少量盐酸溶解灼烧后的残余物, 用高纯水准确定容, 然后用 ICP 检测 Sn⁴⁺ 离子含量, 计算出反应液中 Sn⁴⁺ 的含量, 从而可以计算出催化剂表面吸附的 Sn⁴⁺ 量。

2.3 催化加氢反应

卤代芳香硝基化合物的催化加氢反应在 60 mL 带电磁搅拌的不锈钢高压釜中进行, 反应温度由温控仪控制。每次实验时将一定量催化剂、反应底物和溶剂加入高压釜中。当考察金属离子对反应的影响时, 再加入一定量相应的金属氯化物的乙醇溶液。闭釜后用高纯氢置换釜中空气 5 次, 充氢气至所需压力, 升温至设定温度开始搅拌并计时。反应结束后, 冷却高压釜至室温, 减压后开釜取出产物, 经过滤除去催化剂后进行产物的含量分析。

2.4 分析方法

卤代芳香硝基化合物的催化加氢产物的分析是在 GC-960 气相色谱仪（上海海欣色谱仪器厂）上进行。二氯代硝基苯的分析条件为：柱温 180 °C，气化室 270 °C，检测器 250 °C；一氯代硝基苯的分析条件为：柱温 160 °C，气化室 260 °C，检测器 220 °C；分析柱为 30m×0.53 mm SE-30 弹性石英毛细管柱，氢焰离子化检测器。用 CDP-4S 数据处理机记录实验数据。除去溶剂后的其它组分采用峰面积归一化法计算百分含量，各反应产物定性由 GC-MS 确认。

3-氯-4-氟硝基苯催化加氢产物用日本岛津 LC-10A 高压液相色谱仪分析，带 SPD-10AVP 可变波长紫外可见吸收检测器，检测波长 254 nm。3-氯-4-氟硝基苯产物分析条件：流动相为甲醇/水=9/1，流量 0.8 ml/min；3-氯-4-氟硝基苯加氢产物红外分析采用 Perkin Elmer 16PCFT-IR 红外光谱仪（KBr 压片），用旋转蒸发仪去除溶剂后所得产品的红外分析谱图与标准样品的红外谱图一致，说明完全加氢后的产物单一，几乎没有其它副产物或中间产物生成（见图 2-1）。

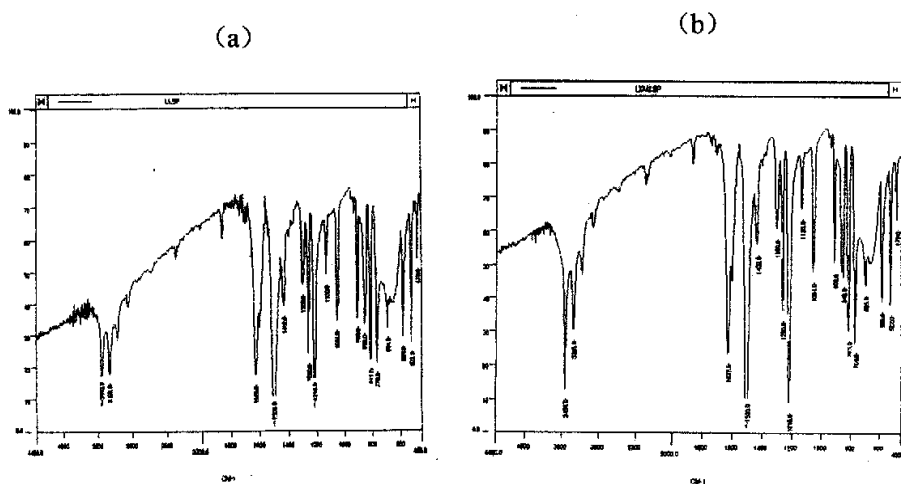


图 2-1 3-氯-4-氟苯胺标样 (a) 和完全加氢产物 (b) 的红外谱图

第三章 实验结果与讨论

第一部分 Ru-Pt/ γ -Al₂O₃ 催化卤代芳香硝基化合物选择性加氢

根据实验结果,以负载型双金属或单金属催化剂催化 2,5-DCNB 中硝基的选择性加氢时,产物经 GC-MS 确认,除目标产物 2,5-DCAN 外,还有中间体 2,5-二氯亚硝基苯(2,5-DCNSB),加氢脱氯产物 AN、*o*-CAN、*m*-CAN,以及其它副产物和极少量沸点较高在实验分析条件下没有检测到的产物^[98]。其中 2,5-DCNSB 可通过改变反应条件最终转化成 2,5-DCAN。

1.1 不同催化剂和不同还原方法对反应的影响

为了探讨 Ru-Pt/ γ -Al₂O₃ 催化剂中 Ru 和 Pt 的催化行为,首先对比考察了单金属催化剂 I₁、II₁ 和双金属催化剂 III₁ 催化 2,5-DCNB 中硝基的加氢活性和选择性,结果见表 3-1。当 $n(2,5\text{-DCNB})/n(\text{Ru})$ 为 1000:1 时,单金属 Ru/ γ -Al₂O₃ 催化剂 II₁ 活性很低,反应 1 h, 2,5-DCNB 转化率只有 2.6%,但是生成目标产物和中间体的选择性却很高,没有检测到脱氯产物和其它副产物生成;而单金属 Pt/ γ -Al₂O₃ 催化剂 I₁ 催化行为正好相反,当 $n(2,5\text{-DCNB})/n(\text{Pt})$ 为 1000:1 时,催化活性很高,生成目标产物和中间体的选择性却很差,反应进行 30 min, 转化率就达 100%,但除生成目标产物和中间体外,脱氯产物多达 5.9%,其它副产物也有 0.4%。如果增大 $n(2,5\text{-DCNB})/n(\text{Pt})$ 至 5000:1,在其它反应条件相同时反应 1 h, 转化率下降到 32.3%,仍有 0.8%的加氢脱氯产物生成;用 Ru-Pt/ γ -Al₂O₃ 催化剂 III₁, $n(2,5\text{-DCNB})/n(\text{Pt})$ 为 5000:1, 反应 1 h 转化率可以达到 41.4%,而且此时没有加氢脱氯产物和其它副产物生成。比较催化剂 I₁ 与 III₁, $n(2,5\text{-DCNB})/n(\text{Pt})$ 均为 5000:1, III₁ 的活性更高,2,5-DCNB 转化率比 I₁ 高了 9.1%,且无加氢脱氯产物和其它副产物生成,虽然 III₁ 中还含有 Ru,但如前所述,单 Ru 催化剂活性很低。很明显,III₁ 的活性和选择性并不是 Pt 和 Ru 活性和选择性的简单加合。可见在 Ru-Pt/ γ -Al₂O₃ 双金属催化剂 III₁ 中, Pt 的活性明显提高, Ru 抑制脱氯和其它副产物生成的作用也得到了发挥,表现出 Ru 和 Pt 之间的双金属协同效应。这可能是由于在双金属催化剂 III₁ 中, Ru

和 Pt 发生了相互作用, 形成了既不同于 Pt/ γ -Al₂O₃ 也不同于 Ru/ γ -Al₂O₃ 的催化活性中心, 这种新的活性中心更能有效地活化底物和 H₂ 分子, 提高催化活性; 由于反应中生成的中间体 2,5-DCNSB 在表中所列条件下较难转化, 故生成 2,5-DCAN 的选择性变化不大, 但改变反应条件可使中间体完全转化。Ru 和 Pt 的协同效应有待深入研究。

表 3-1 不同催化剂对 2, 5-二氯硝基苯加氢的影响

Table3-1 Effect of different catalysts on the hydrogenation of 2,5-dichlorobitrobenzene

| Catalysts | Reductant of Catalyst | Conversion of 2,5-DCNB(%) | Selectivity(%) | | | |
|---|---|---------------------------|----------------|-----------|--------|--------|
| | | | 2,5-DCAN | 2,5-DCNSB | AN+CAN | Others |
| 1.5%Pt/ γ -Al ₂ O ₃ (I ₁) | EtOH/H ₂ O/reflux | 100(30) | 83.3 | 10.4 | 5.9 | 0.4 |
| 1.5%Pt/ γ -Al ₂ O ₃ (I ₁ ^a) | EtOH/H ₂ O/reflux | 32.3(60) | 58.0 | 41.2 | 0.8 | - |
| 1.5%Ru/ γ -Al ₂ O ₃ (II ₁) | EtOH/H ₂ O/reflux | 2.6(60) | 75.3 | 24.7 | - | - |
| 1.01%Ru-0.49%Pt/ γ -Al ₂ O ₃ (III ₁) | EtOH/H ₂ O/reflux | 41.4(60) | 63.5 | 36.5 | - | - |
| 1.01%Ru-0.49%Pt/ γ -Al ₂ O ₃ (IV ₁) | NaBH ₄ | 40.4(60) | 62.2 | 37.0 | 0.8 | - |
| 1.01%Ru-0.49%Pt/ γ -Al ₂ O ₃ (V ₁) | N ₂ H ₄ ·H ₂ O | 5.9(60) | 60.1 | 31.6 | 2.8 | 5.5 |
| 1.01%Ru-0.49%Pt/ γ -Al ₂ O ₃ (VI ₁) | H ₂ | 19.6(60) | 74.5 | 25.5 | - | - |

Reaction conditions: $p_{H_2} = 1.0 \text{ MPa}$; $\theta = 50 \text{ }^\circ\text{C}$; Solvent: $V(\text{EtOH}) = 6 \text{ ml}$; $n(2,5\text{-DCNB}) = 2 \text{ mmol}$; the molar ratio of substrate to total amount of metal content is 1000:1; I^a: $n(\text{substrate}) : n(\text{Pt}) = 5000:1$; the data in the brackets are reaction time (min).

一般来说, 负载型催化剂的制备及还原方法对催化剂的活性和选择性有很大影响。为此, 我们初步考察了 Ru-Pt/ γ -Al₂O₃ 双金属催化剂制备和还原方法对催化性能的影响。从表 3-1 中的数据可以看出, 具有同样 Ru 和 Pt 担载量的双金属催化剂 III₁、IV₁、V₁、VI₁ 在催化性能上差别较大。催化剂 III₁ 中 Ru 与

Pt 不但被乙醇 - 水混和溶液充分还原成了催化活性组分, 又保持了高分子化合物稳定的胶体催化剂金属颗粒粒径小、分散度高的特点, 具有较优的催化性能。通过 XPS 检测发现 III₁ 中 Ru、Pt 基本上为零价态, 是催化剂的活性组分; NaBH₄ 是较强的还原剂, 能充分还原 Ru、Pt 为零价态, 而且催化剂中残留的硼酸盐能提高催化剂中 Ru 的活性^[39,72], 用它还原制备的催化剂 IV₁ 具有与 III₁ 相近的催化活性, 但生成了少量的脱氯产物; 而用水合肼还原的催化剂 V₁ 和采用浸渍法制备经氢气还原的催化剂 VI₁ 的催化活性很低, 2,5-DCNB 转化率分别只有 5.9% 和 19.6%, 这很可能是在催化剂制备过程中, 金属粒子在载体上形成了聚集体, 降低了其在载体上的分散度, 影响了催化性能。

在催化剂制备过程中, 使用 PVP 作稳定剂制备金属溶胶, 是利用高分子化合物 PVP 的骨架结构及金属原子与 PVP 中的 C=O 产生的配位作用, 能对活性金属组分起到稳定和分散的作用^[76,77], 避免活性金属粒子之间的迁移和形成聚集体; PVP 稳定的金属溶胶进一步负载到无机载体上得到的催化剂, 不但保持了与溶胶催化剂相似的粒径分布和颗粒尺寸, 又避免了溶胶催化剂易聚集, 不易与产物分离的缺点^[79,80]; 而且高分子稳定剂提供了一种特殊的催化环境, 有利于提高催化剂的催化效率^[61]。

1.2 双金属催化剂 III, 催化 2,5-DCNB 的加氢

由于双金属催化剂 Ru-Pt/ γ -Al₂O₃ (III₁) 在催化 2,5-DCNB 选择性加氢反应中, Ru 和 Pt 两种活性组分之间存在着显著的协同效应, 催化活性和生成卤代苯胺的选择性比较理想。下面比较系统地考察了各种反应条件对 2,5-DCNB 中硝基选择性加氢反应的影响。

1.2.1 溶剂对反应的影响

表 3-2 列出了不同溶剂组分对 2,5-DCNB 加氢反应的影响。以乙醇作溶剂, 2,5-DCNB 转化率为 41.1%, 2,5-DCAN 的选择性为 63.5%, 其余为中间体 2,5-DCNSB, 没有脱氯产物; 以甲苯作溶剂, 2,5-DCNB 转化率比乙醇略高, 2,5-DCAN 的选择性提高了 16.9%, 同样没有脱氯产物生成。以不同的低级醇作溶剂, 甲醇的转化率最高, 但生成了 1.1% 的脱氯产物; 异丙醇作溶剂, 虽没发生脱氯反应, 但反应活性很低, 2,5-DCNB 的转化率只有 9.3%。如果以乙

醇-水的混合物为溶剂, 当乙醇/水的体积比分别为 11/1 和 5/1 时, 虽然 2,5-DCNB 的转化率从 41.4% 分别提高到了 79.0% 和 100%, 但脱氯产物分别增加到了 1.3% 和 1.6%, 而且由于水的加入会降低反应产物在溶剂中的溶解度, 不利于反应后催化剂从反应体系中分离出来, 难以实现催化剂的循环使用。综合考虑转化率和选择性, 再考虑到甲苯毒性较强, 我们认为, 以乙醇为溶剂较为适当。在以下实验中, 将以乙醇为溶剂, 考察其它条件对反应的影响。

表 3-2 不同溶剂对反应的影响

Table3-2 Effect of solvent on the hydrogenation of 2,5-DCNB over catalyst III₁

| Solvent | Conversion:(%) | Selectivity·(%) | | |
|----------------------------------|----------------|-----------------|-----------|--------|
| | | 2,5-DCAN | 2,5-DCNSB | AN+CAN |
| Toluene | 42.8 | 80.4 | 9.6 | 0 |
| Methanol | 59.6 | 56.8 | 42.1 | 1.1 |
| Iso-propanol | 9.3 | 59.0 | 41.0 | 0 |
| EtOH | 41.4 | 63.5 | 36.5 | 0 |
| 5.5mlEtOH+0.5 mlH ₂ O | 79.0 | 67.6 | 31.1 | 1.3 |
| 5mlEtOH+1mlH ₂ O | 100 | 78.8 | 19.6 | 1.6 |

Reaction conditions: $p_{H_2} = 1.0 \text{ MPa}$; $t = 1 \text{ h}$; $\theta = 50 \text{ }^\circ\text{C}$; $V(\text{Solvent}) = 6 \text{ ml}$; $n(2,5\text{-DCNB}) = 2 \text{ mmol}$; $n(\text{Ru+Pt}) = 2 \times 10^{-3} \text{ mmol}$.

在液相加氢反应中, 溶剂起着重要的作用, 加入溶剂可以改进传质效果。在卤代硝基化合物选择性加氢反应中, 不同溶剂对硝基的加氢活性和脱卤的抑制作用不同, 一方面是因为硝基在催化剂上的吸附特性因溶剂不同而不同, 同时改变溶剂也会改变氢在催化剂表面的吸附状态; 另一方面, 不同溶剂在催化剂上的吸附特性也不同。醇溶剂在催化剂活性中心上的吸附量随醇的分子量的增大而增加, 从而对脱卤抑制作用也增大^[21]。从实验结果来看, 在极性溶剂中氢化速度较快; 在反应体系中加入水, 增大了溶剂的极性, 氢化速率加快; 在非质子甲苯溶剂中脱卤和生成中间产物的量相对较少^[22]。

1.2.2 温度和氢压对反应的影响

芳香硝基化合物加氢是一个强的放热反应，但在一定的温度范围内升温有利于反应的进行。使用催化剂III₁考察了温度对 2,5-DCNB 加氢反应影响，结果见图 3-1。由图 3-1 可知，在所列的反应条件下，随着反应温度的升高，2,5-DCNB 的转化率和生成 2,5-DCAN 的选择性逐渐提高。50 °C 以下时，温度对目标产物的选择性影响不大，中间产物所占比例较大，没有检测到加氢脱氯产物和其它副产物的生成；超过 50 °C 后，随着温度升高，反应速度明显加快，有利于中间产物向目标产物转化，目标产物选择性迅速提高；温度升至 90 °C，转化率上升到 100%，生成 2,5-DCAN 的选择性达到 98.1%，中间产物仅 0.5% 未转化，加氢脱氯产物在 0.3% 以下。其它副产物随温度的升高略有增加，但未超过 1.1%。

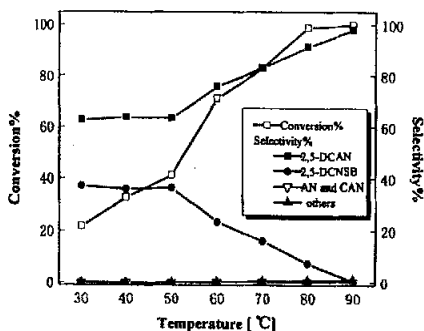


图 3-1 反应温度的影响

Fig3-1 Effect of the reaction temperature
Reaction conditions: $p_{H_2} = 1.0 \text{ MPa}$; $t = 1 \text{ h}$;
 $n(2,5\text{-DCNB}) = 2 \text{ mmol}$; $n(\text{Ru+Pt}) = 2 \times 10^{-3} \text{ mmol}$;
 $n(\text{Ru})/n(\text{Pt}) = 4$.

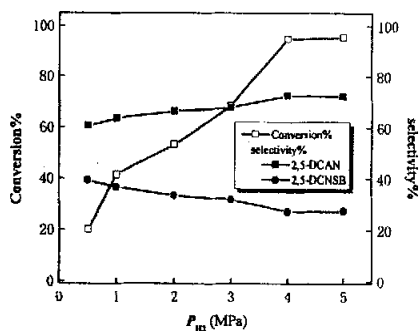


图 3-2 反应氢压的影响

Fig3- 2 Effect of the reaction pressure
Reaction conditions: $t = 1 \text{ h}$; $\theta = 50 \text{ }^\circ\text{C}$;
 $n(2,5\text{-DCNB}) = 2 \text{ mmol}$; $n(\text{Ru+Pt}) = 2 \times 10^{-3} \text{ mmol}$;
 $n(\text{Ru}) / n(\text{Pt}) = 4$.

图 3-2 是氢气压力对反应的影响。在氯代硝基苯选择性加氢的多相催化反应中，存在底物和 H_2 分子向固体催化剂表面的扩散，二者在催化剂表面发生竞争吸附。随着氢压从 0.5 MPa 升至 5.0 MPa，液相中 H_2 溶解度随之增大，有利于 H_2 在催化剂表面吸附，与底物发生反应，转化率由 20.2% 上升到 95.4%。随着氢压的增加，生成 2,5-DCAN 的选择性无明显增加，主要是有较大比例的

中间产物没有最终转化。可见，在反应温度低、时间短的条件下，单纯升高氢压难以实现中间产物的完全转化。在所考察的压力范围内，脱氯产物和其它副产物总量未超过 0.5%。

1.2.3 金属离子对反应的影响

向 PVP 稳定的 Ru、Pt、Pd 等单金属或双金属胶体催化体系中添加适当的金属离子，对催化性能的影响已有许多报道^[39,66,70]。但是用第三组分金属离子修饰负载型双金属催化剂 Ru-Pt/ γ -Al₂O₃ 用于卤代硝基苯选择性加氢反应鲜见文献报道。我们的实验证明，在 Ru-Pt/ γ -Al₂O₃ (III₁) 催化 2,5-DCNB 的反应体系中加入某些金属离子对转化率和选择性也有较大影响，结果总结于表 3-3。当加入金属离子 Mⁿ⁺ 的量为 $n(M^{n+})/n(\text{Ru+Pt})=1$ 时，Sn⁴⁺ 的影响最为有利。在相同反应条件下，不加 Sn⁴⁺ 时，2,5-DCNB 转化率只有 41.4%，生成 2,5-DCAN 的选择性为 63.5%；添加 Sn⁴⁺ 后，转化率上升到 100%，选择性也提高到 77.6%，

表 3-3 添加金属离子对催化剂 III₁ 催化 2,5-DCNB 反应的影响

Table 3-3 Effect of metal cations on the hydrogenation of 2,5-dichloronitrobenzene over catalyst III₁

| Entry | Metal cations | Conversion (%) | Selectivity (%) | | | |
|-------|------------------|----------------|-----------------|-----------|--------|--------|
| | | | 2,5-DCAN | 2,5-DCNSB | AN+CAN | others |
| 1 | None | 41.4 | 63.5 | 36.5 | - | - |
| 2 | Fe ³⁺ | 44.4 | 72.6 | 27.4 | - | - |
| 3 | Co ²⁺ | 32.0 | 63.4 | 36.6 | - | - |
| 4 | Ni ²⁺ | 23.8 | 66.1 | 33.9 | - | - |
| 5 | Sn ⁴⁺ | 100 | 77.6 | 22.4 | - | - |
| 6 | Sn ²⁺ | 13.3 | 60.4 | 39.6 | - | - |
| 7 | Cu ²⁺ | 0.5 | - | 100 | - | - |
| 8 | Cr ³⁺ | 2.5 | - | 100 | - | - |
| 9 | Zn ²⁺ | 25.5 | 58.5 | 41.5 | - | - |
| 10 | Al ³⁺ | 60.0 | 66.6 | 33.0 | 0.4 | - |
| 11 | Li ⁺ | 62.3 | 64.2 | 25.6 | 0.1 | 0.1 |

Reaction conditions : $p_{\text{H}_2} = 1.0 \text{ MPa}$; $t = 1 \text{ h}$; $\theta = 50 \text{ }^\circ\text{C}$; $V(\text{EtOH}) = 6 \text{ ml}$; $n(2,5\text{-DCNB}) = 2 \text{ mmol}$; $n(\text{Ru+Pt}) = 2 \times 10^{-3} \text{ mmol}$; $n(M^{n+}) / n(\text{Ru+Pt}) = 1$.

中间产物的量降低, 且没有脱氯产物和其它副产物生成; 添加 Fe^{3+} , Al^{3+} , Li^{+} 也有一定的促进作用; 添加 Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} 却对催化活性表现出负面影响; 而添加 Cu^{2+} , Cr^{3+} 使催化剂几乎完全失活, 转化率下降到 0.5% 和 2.5%, 并且没有检测到目标产物的生成。

图 3-3 是 $n(\text{Sn}^{4+})/n(\text{Ru+Pt})$ 大小对转化率和选择性的影响。向反应体系中添加少量的 Sn^{4+} 后, 反应活性即大大提高, 生成目标产物的选择性也明显改善, 并且没有其它副产物的生成。随着 Sn^{4+} 添加量的增加, 转化率呈上升趋势, 当添加量增至 $n(\text{Sn}^{4+})/n(\text{Ru+Pt}) = 1$ 时, 效果最好, 转化率 100%, 选择性 77.6%。继续增大 Sn^{4+} 的量, 活性和选择性都急剧下降。

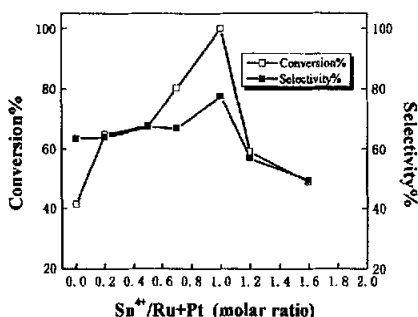


图 3-3 $n(\text{Sn}^{4+})/n(\text{Ru+Pt})$ 对反应的影响

Fig3-3 Effect of the molar ratio of $\text{Sn}^{4+}/(\text{Ru+Pt})$ on the hydrogenation of

2,5-DCNB over catalyst III₁

Reaction conditions: $\theta = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$; $p_{\text{H}_2} = 1.0\text{ MPa}$; $t = 1\text{ h}$; $V(\text{EtOH}) = 6\text{ ml}$; $n(2,5\text{-DCNB}) = 2\text{ mmol}$; $n(\text{Ru+Pt}) = 2 \times 10^{-3}\text{ mmol}$; Selectivity: for 2,5-DCAN.

通过化学方法检测到反应后溶液中锡仍以 Sn^{4+} 存在, ICP 检测结果表明约有 95% 的 Sn^{4+} 留在溶液里, 仅有约 5% 被吸附在催化剂表面。 Sn^{4+} 本身对硝基化合物加氢没有催化活性, 但是当向反应体系中加入 Sn^{4+} 后, 吸附在催化剂表面的 Sn^{4+} 可能改变了底物在催化剂表面的吸附状态, 使得反应容易进行。溶液中的 Sn^{4+} 由于所带正电荷数较高, 而且离子半径又较小, 它的诱导极化作用可能使底物中 $\text{N}=\text{O}$ 键的极性增加, 有利于吸附到催化剂活性中心上与表面活化的氢反应, 从而使得催化活性提高^[99,100]。另一方面, 由于催化剂活性中心对氨基的吸附作用弱于硝基, 而且溶液中的 Sn^{4+} 可能与目标产物 2,5-DCAN 中的氨基有一定配位作用^[66], 更加速了目标产物从催化剂表面脱附, 避免了产物在催化剂表面停留时间过长而发生加氢脱氯等副反应, 从而选择性提高。另外, 溶液中和催化剂表面吸附的 Sn^{4+} 存在一种动态平衡, 加入到溶液中的 Sn^{4+} 离子浓

度直接影响平衡，从而对修饰效果产生影响。从实验结果来看，在 $n(\text{Sn}^{4+})/n(\text{Ru}+\text{Pt}) \leq 1$ 时， Sn^{4+} 的修饰作用较好，继续增加 Sn^{4+} 的量可能使催化剂表面吸附的 Sn^{4+} 增多，覆盖了催化剂部分活性中心，使加氢活性急剧下降。 Li^+ 的影响也很明显，这可能与 Li^+ 具有很小的离子半径和高的荷/质比有关^[10]。

1.2.4 时间对反应的影响

图 3-4 是在反应体系中不添加和添加 Sn^{4+} 时，2,5-DCNB 加氢反应随时间变化的对比结果。当添加的 Sn^{4+} 量为 $n(\text{Sn}^{4+})/n(\text{Ru}+\text{Pt}) = 1$ 时，延长反应时间至 4 h，中间产物全部转化，目标产物选择性高达 99.3%。而不加 Sn^{4+} 时，反应 4 h，虽然底物的转化率达 95.5%，但目标产物的选择性只有 82.8%，仍有 16.4% 的中间产物没有转化，继续反应至 7 h，转化率达到 100%，但是目标产物选择性只有 95.4%，还有 3.7% 的中间产物没完全转化。值得一提的是，在

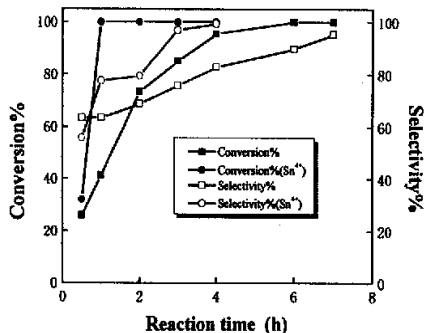


图 3-4 反应时间的影响

Fig3- 4 Effect of the reaction time

Reaction conditions: $\theta = 50\text{ }^\circ\text{C}$,
 $p(\text{H}_2) = 1.0\text{ MPa}$, $V(\text{EtOH}) = 6\text{ ml}$,
 $n(2,5\text{-DCNB}) = 2\text{ mmol}$,
 $n(\text{Ru}+\text{Pt}) = 2 \times 10^{-3}\text{ mmol}$.
 Selectivity : for 2,5-DCAN

Ru-Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 双金属催化体系中，无论是改变 Sn^{4+} 的添加量还是延长反应时间，始终没有脱氯产物生成，可见，添加 Sn^{4+} 对脱氯反应有良好的抑制作用。

根据上述实验结果，2,5-DCNB 加氢的优化反应条件为： Sn^{4+} 离子的添加量为 $n(\text{Sn}^{4+})/n(\text{Ru}+\text{Pt}) = 1$ ，温度 $50\text{ }^\circ\text{C}$ ，氢压 1.0 MPa ， $n(2,5\text{-DCNB}) / n(\text{Ru}+\text{Pt})$ 为 $1000:1$ ，以乙醇为溶剂，反应 4 h ，转化率为 100% ，目标产物选择性达 99.3% 。

1.3 催化剂 III₁ 和 III₁+Sn⁴⁺ 对不同取代位二氯代硝基苯的加氢

用 Ru-Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (III₁) 催化 2,4-DCNB、2,3-DCNB、3,4-DCNB 等不同取代位的二氯代硝基苯也得到了较好的结果(表 3-4)。在 $n(\text{substrate}) / n(\text{Ru}+\text{Pt})$

为 1000:1 时, 2,4-DCNB、2,3-DCNB、3,4-DCNB 的转化率分别为 45.3%、63.3%、70.9%, 而生成 2,4-DCAN、2,3-DCAN、3,4-DCAN 的选择性分别为 79.5%、76.5%、79.0%, 只有痕量的脱氯产物生成; 同样, 在反应体系中添加 Sn^{4+} 的量为 $n(\text{Sn}^{4+})/n(\text{Ru+Pt})=1$, 在相同的反应时间(1 h)下, 2,4-DCNB、2,3-DCNB、3,4-DCNB 的转化率分别上升到 100%、100%和 72.9%, 目标产物的选择性虽稍有下降, 分别为 72.7%、69.6%、76.3%, 但其总的生成量大大增加了。延长反应时间至 4 h, 中间产物几乎全部转化, 最终目标产物的选择性分别为 98.5%、98.0%、99.2%。2,4-DCNB、2,3-DCNB 的脱氯产物小于 1%, 没有检测到 3,4-DCNB 的脱氯产物。

表 3-4 催化剂 III_1 和 $\text{III}_1+\text{Sn}^{4+}$ 对不同底物的加氢

Table3-4 The hydrogenation of different substrates over III_1 and $\text{III}_1+\text{Sn}^{4+}$

| Substrates | Conversion·(%) | | Selectivity·(%) | |
|------------|----------------|-------------------------|-----------------|-------------------------|
| | Ru-Pt | Ru-Pt+ Sn^{4+} | Ru-Pt | Ru-Pt+ Sn^{4+} |
| 2,5-DCNB | 41.4 | 100 | 63.5 | 77.6 (99.3) |
| 2,4-DCNB | 45.3 | 100 | 79.5 | 72.7 (98.5) |
| 2,3-DCNB | 63.3 | 100 | 76.5 | 69.6 (98.0) |
| 3,4-DCNB | 70.9 | 72.9 (100) | 79.0 | 76.3 (99.2) |

Reaction conditions: $p_{\text{H}_2}=1.0\text{ MPa}$; $t=1\text{ h}$; $\theta=50\text{ }^\circ\text{C}$; $V(\text{EtOH})=6\text{ ml}$; $n(\text{substrate})=2\text{ mmol}$; $n(\text{Ru+Pt})=2\times 10^{-3}\text{ mmol}$; $n(\text{Sn}^{4+})/n(\text{Ru+Pt})=1$. Selectivity: for the corresponding dichloroanilines. Reaction times of the data in the brackets are 4 hours.

1.4 催化剂 III_1 和 $\text{III}_1+\text{Sn}^{4+}$ 对其它芳香硝基化合物的加氢

表 3-5 是催化剂 III_1 和 $\text{III}_1+\text{Sn}^{4+}$ 催化其它芳香硝基化合物的加氢反应结果。从表中数据可以看出, 不管加 Sn^{4+} 与否, 取代基的种类及其与硝基的相对位置对反应活性和选择性均有影响, 主要是因为不同取代基对 $\text{N}=\text{O}$ 键的诱导及共轭效应不同。根据文献报道, 一般来说, 弱的供电子基团, 有利于加快 $\text{N}=\text{O}$ 的加氢速率, 吸电子取代基会降低 $\text{N}=\text{O}$ 的加氢速率^[13], 所以, 不同取代位的氯代硝基苯的加氢活性比相应的甲基硝基苯的加氢活性低; 不同取代位

表 3-5 其它芳香硝基化合物的加氢

Table3-5 The hydrogenation of other aromatic nitro-compounds over III_1 and $\text{III}_1+\text{Sn}^{4+}$

| Substrates | Conversion·(%) | | Selectivity·(%) | |
|------------|----------------|------------------------|-----------------|------------------------|
| | Ru-Pt | Ru-Pt+Sn ⁴⁺ | Ru-Pt | Ru-Pt+Sn ⁴⁺ |
| 间硝基甲苯* | 59.7 | 90.2 | 93.7 | 96.2 |
| 邻硝基甲苯* | 51.1 | 78.4 | 92.1 | 94.6 |
| 对氯硝基苯 | 79.2 | 100 | 90.2 | 100 |
| 间氯硝基苯 | 56.2 | 80.4 | 67.8 | 67.3 |
| 邻氯硝基苯 | 43.6 | 79.5 | 80.2 | 100 |

Reaction conditions: $p_{\text{H}_2} = 1.0 \text{ MPa}$; $t = 1 \text{ h}$; $\theta = 50 \text{ }^\circ\text{C}$; $V(\text{EtOH}) = 6 \text{ ml}$; $n(\text{substrate}) = 2 \text{ mmol}$, $n(\text{Ru+Pt}) = 2 \times 10^{-3} \text{ mmol}$; $n(\text{Sn}^{4+}) / n(\text{Ru+Pt}) = 1$. **Selectivity:** for the corresponding aromatic amines. *: the reaction time are 30 min.

置的氯代硝基苯的加氢速率为： $p \rightarrow m \rightarrow o\text{-CNB}$ 。但是不同取代位置的氯代硝基苯相对加氢速率随催化剂中载体和活性组分的不同而不同，在 Pt/TiO_2 上的加氢速率大小顺序为： $m \rightarrow p \rightarrow o\text{-CNB}$ ^[50]，当使用 Ni、Pd、Ru 等金属作为催化剂时的加氢速率一般为： $o \rightarrow m \rightarrow p\text{-CNB}$ ^[102]。不过目前对于不同取代位的氯代硝基苯的加氢速率随载体及活性金属的不同而变化的规律还难以给出很明确的解释。尽管甲基与卤素在苯环上的电子效应不同，当往反应体系中加入 Sn^{4+} 离子后， Sn^{4+} 对反应的促进作用都很明显，它们的加氢活性均有显著提高；除 $m\text{-CNB}$ 因中间产物所占比例较大使得 $m\text{-CAN}$ 的选择性降低外，其它硝基化合物生成相应苯胺的选择性均有一定程度的提高，并且在氯代硝基苯三种异构体的加氢产物分析中几乎没有检测到脱氯产物的生成。

1.5 催化剂 $\text{III}_1+\text{Sn}^{4+}$ 对 3-氯-4-氟硝基苯的加氢

用催化剂 III_1 催化含有两种不同卤素取代基的 3-氯-4-氟硝基苯的加氢，同样表现出了很好的催化性能，反应 1 h，转化率就达 67.8%，3-氯-4-氟苯胺的选择性为 89.9%，其它为中间产物，无脱卤产物生成。往反应体系中加入 Sn^{4+} 离子，虽然选择性变化不明显，但对催化活性促进作用显著，转化

表 3-6 时间对反应的影响

Table 3-6 Effect of the reaction time on the hydrogenation of 3-chloro-4-fluoronitrobenzene over catalyst III₁+Sn⁴⁺

| Entry | Reaction time (h) | Conversion-(%) | Selectivity-(%) |
|-------|-------------------|----------------|-----------------|
| 1* | 1.0 | 67.8 | 89.9 |
| 2 | 1.0 | 91.5 | 88.4 |
| 3 | 1.5 | 100 | 90.6 |
| 4 | 2.0 | 100 | 100 |

Reaction conditions: $p_{H_2} = 1.0$ MPa; $\theta = 50$ °C; $V(\text{EtOH}) = 6$ ml; $n(\text{substrate}) = 2$ mmol; $n(\text{Ru+Pt}) = 2 \times 10^{-3}$ mmol; $n(\text{Sn}^{4+}) / n(\text{Ru+Pt}) = 1$. Selectivity: for 3-chloro-4-fluoroaniline.

*: without Sn⁴⁺.

率上升到 91.5%。在 Sn⁴⁺离子修饰的情况下, 延长反应时间至 2 h, 转化率和选择性均可达 100%。用旋转蒸发仪去除溶剂后所得产品的红外分析谱图与标准样品的红外谱图一致。说明加氢反应的产物单一, 没有生成其它副产物。3-氯-4-氟硝基苯浓度对反应的影响如表 3-7 所示, 随底物浓度的增加, 3-氯-4-氟硝基苯转化率增加。底物浓度的增加增大了单位体积内的反应物分子数, 从而增加了底物与催化剂及 H₂ 分子的接触机会, 有利于反应的进行。由于催化剂对底物中-NO₂的吸附远大于对产物中-NH₂的吸附, 高的底物浓度

表 3-7 底物浓度的影响

Table 3-7 Effect of the concentration of 3-chloro-4-fluoronitrobenzene on the hydrogenation of over catalyst III₁+Sn⁴⁺

| Entry | Substrate Concentration (g/l) | Conversion-(%) | Selectivity-(%) | |
|-------|-------------------------------|----------------|-------------------|--------------|
| | | | Objective product | Intermediate |
| 1 | 66.3 | 91.5 | 88.4 | 11.6 |
| 2 | 124.4 | 94.5 | 91.1 | 8.9 |
| 3 | 179.1 | 100 | 94.1 | 5.9 |

Reaction conditions: $p_{H_2} = 1.0$ MPa; $t = 1$ h; $\theta = 50$ °C; $V(\text{EtOH}) = 6$ ml; $n(\text{substrate}) / n(\text{Ru+Pt}) = 1000$; $n(\text{Sn}^{4+}) / n(\text{Ru+Pt}) = 1$.

可能阻止了产物 3 - 氯 - 4 - 氟苯胺与催化活性中心位的接触, 从而提高反应活性, 从氢气压力的快速下降观察到这种作用在反应初始阶段特别明显。

1.6 催化剂表征

催化剂 III₁ 和 III₁+Sn⁴⁺ 的 XPS 检测结果见表 3-8, 检测用样品都是从相同反应条件下催化 2,5-DCNB 加氢反应体系中回收的催化剂。表 3-8 中数据显示, III₁ 中 Pt 的结合能值为 70.9eV, Ru 的结合能值为 280.4eV, 而 Pt⁰4f_{7/2} 和 Ru⁰3d_{5/2} 理论结合能分别为 70.9eV 和 280.0eV, 可能是催化剂 III₁ 中 Pt、Ru 都处于氧化物表面, 结合能比理论值稍有升高^[103], 我们大致可以推断催化剂表面的 Pt 和 Ru 主要以零价态和较低的氧化态形式存在。添加 Sn⁴⁺ 离子修饰后, Pt4f_{7/2} 和 Ru3d_{5/2} 结合能分别为 71.1eV 和 280.5eV。从数值可以看出, 由于 Sn⁴⁺ 离子的作用, Ru、Pt 的结合能分别增加了约 0.1~0.2eV, 说明 Sn⁴⁺ 的引入使 Ru、Pt 的电子状态发生了变化, 从而引起了催化性能的改变。

表 3-8 Ru3d_{5/2} 和 Pt4f_{7/2} 的结合能

Table 3-8 Banding Energy of Ru 3d_{5/2} and Pt 4f_{7/2} in catalyst III₁ and III₁+Sn⁴⁺

| Catalysts | C 1s (eV) | Al 2p(eV) | Pt4f _{7/2} (eV) | Ru3d _{5/2} (eV) |
|---|-----------|-----------|--------------------------|--------------------------|
| Value of theory | 284.8 | 74.3 | 70.9 | 280.0 |
| Ru-Pt/ γ -Al ₂ O ₃ | 284.8 | 74.5 | 70.9 | 280.4 |
| Ru-Pt/ γ -Al ₂ O ₃ +Sn ⁴⁺ | 284.8 | 74.5 | 71.1 | 280.5 |

催化剂 III₁ 及其所用的载体 γ -Al₂O₃ 的 XRD 结果见图 3-5。其中(a)是催化剂 III₁ 的 XRD 图, (b)为 γ -Al₂O₃ 的 XRD 图。(a) 和(b)的峰形状基本相同, (a)的衍射峰更宽, 且没有新的物相出现。因此, 我们可以初步推断负载在 γ -Al₂O₃ 上的金属组分 Ru、Pt 颗粒粒径小, 处于高度分散的状态, 但是还需进一步的确定。

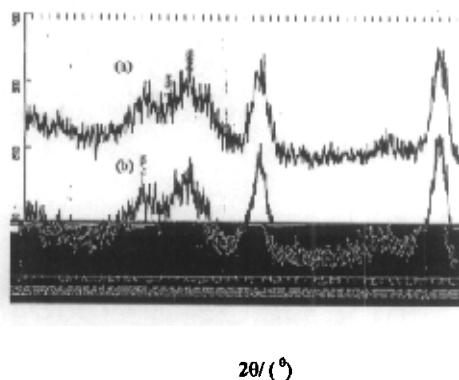


图 3-5 Ru-Pt/ γ -Al₂O₃ (a)和 γ -Al₂O₃ (b)

第二部分 Sn⁴⁺离子修饰的 Pd/ γ -Al₂O₃ 催化卤代芳香硝基化合物选择性加氢

在以 Pd 为活性组分的催化剂催化卤代芳香硝基化合物选择性加氢反应中, 虽然 Pd 对 N=O 的加氢具有很高活性, 但同时 C-Cl 键有较高的氢解活性使得生成卤代苯胺的选择性很低。如何抑制 Pd 催化剂的氢解脱卤反应, 提高生成卤代苯胺的选择性的研究工作, 近年来已见文献报道^[13,53,74,94]。我们研制了以 PVP 稳定的 Pd/ γ -Al₂O₃ 负载型催化剂, 用于 2,5-DCNB 中硝基的选择性加氢, 考察了添加不同金属离子的影响, 发现往反应体系中添加 Sn⁴⁺离子, 能大大抑制脱氯反应的发生, 2,5-DCAN 的选择性可达 98.7%。

2.1 金属离子对 Pd/ γ -Al₂O₃ 催化性能的影响

金属离子对 PVP 稳定的催化剂 Pd/ γ -Al₂O₃ 催化 2,5-DCNB 中硝基选择性加氢反应的影响结果见表 3-9。当加入金属离子 Mⁿ⁺ 的量为 $n(M^{n+})/n(Pd)=1$ 时, 添加 Fe³⁺、Ni²⁺、Li⁺, 催化活性略有提高, 但脱氯产物也有不同程度的增多; 添加 Co²⁺既降低了催化活性, 同时也加剧了脱氯反应; 添加 Sn⁴⁺或 Sn²⁺, 虽然

表 3-9 金属离子对 Pd/ γ -Al₂O₃ 催化 2,5-二氯硝基苯加氢性能的影响
Table 3-9 The influence of metal cations on the hydrogenation of 2,5-DCNB over Pd/ γ -Al₂O₃

| Entry | Metal cations (M ⁿ⁺) | Conversion (%) | Selectivity (%) | | |
|-------|----------------------------------|----------------|-----------------|-----------|------------------------|
| | | | 2,5-DCAN | 2,5-DCNSB | Dechlorinated products |
| 1 | none | 60.7 | 50.8 | 42.2 | 7.0 |
| 2 | Fe ³⁺ | 64.1 | 53.6 | 32.8 | 13.6 |
| 3 | Co ²⁺ | 57.6 | 50.4 | 41.2 | 8.4 |
| 4 | Ni ²⁺ | 66.0 | 51.5 | 39.6 | 8.9 |
| 5 | Li ⁺ | 64.6 | 52.1 | 38.5 | 9.4 |
| 6 | Sn ⁴⁺ | 26.2 | 53.8 | 46.2 | - |
| 7 | Sn ²⁺ | 18.8 | 52.2 | 47.8 | - |

Reaction conditions: $\theta = 60$ °C; $p_{H_2} = 2.0$ MPa; $t = 60$ min; $V(\text{methanol}) = 5$ ml; $n(2,5\text{-DCNB}) = 2$ mmol; $n(Pd) = 2 \times 10^{-3}$ mmol; $n(M^{n+})/n(Pd) = 1$.

催化活性相对降低了,但未发现脱氯产物生成。可见锡离子虽然部分抑制了催化剂 Pd/ γ -Al₂O₃ 对 N=O 的加氢活性,却同时几乎完全抑制了对 C-Cl 键的氢解脱氯活性。从表中数据可看出,添加不同金属离子后,目标产物 2,5-DCAN 的选择性没有多大变化,主要是中间产物 2,5-DCNSB 所占比例较高,但可以通过改变反应条件使之完全转化。因此可以认为锡离子的修饰作用对最终提高目标产物的选择性非常有利。

2.2 Sn⁴⁺离子不同添加方式的影响

表 3-10 列出了采取不同方式将 Sn⁴⁺ 加到反应体系中对 2,5-DCNB 加氢反应影响的结果。Entry 1 是未加 Sn⁴⁺ 离子修饰的 Pd/ γ -Al₂O₃ 催化剂, 2,5-DCNB 的转化率为 60.7%, 2,5-DCAN 选择性为 50.8%, 还有 42.2% 的中间产物 2,5-DCNSB 和 7.0% 的脱氯产物。Entry 2 是将 Sn⁴⁺ 的乙醇溶液直接加入到反应体系(记为 Sn⁴⁺+Pd/ γ -Al₂O₃)中的实验结果,其转化率下降至 26.2%,但是没有脱氯产物生成; Entry 3 是用 Sn⁴⁺ 的水溶液浸渍催化剂 Pd/ γ -Al₂O₃(PVP 保护) 15 h 后将溶剂蒸干, Sn⁴⁺ 完全负载到催化剂(记为 Sn⁴⁺/Pd/ γ -Al₂O₃)上的实验结果,转化率和选择性分别为 63.2% 和 57.3%,比未加 Sn⁴⁺ 离子修饰时稍有提高,脱氯产物也略有下降; Entry 4 是将 Sn⁴⁺ 与 PdCl₂ 的混合溶液用 PVP 稳定再用乙醇-水混合溶液回流还原后负载到 γ -Al₂O₃ 制得的 Pd-Sn⁴⁺/ γ -Al₂O₃ 催化剂,对转化率和目标产物的选择性与未加 Sn⁴⁺ 修饰的催化剂相比差别不大,不

表 3-10 Sn⁴⁺离子不同添加方式的影响

Table 3-10 Effect of different addition methods of Sn⁴⁺

| Entry | Catalysts | Conversion (%) | Selectivity (%) | | |
|-------|--|----------------|-----------------|-----------|-----------------------|
| | | | 2,5-DCAN | 2,5-DCNSB | Dechlorinated product |
| 1* | Pd/ γ -Al ₂ O ₃ | 60.7 | 50.8 | 42.2 | 7.0 |
| 2 | Sn ⁴⁺ +Pd/ γ -Al ₂ O ₃ | 26.2 | 53.8 | 46.2 | 0 |
| 3 | Sn ⁴⁺ /Pd/ γ -Al ₂ O ₃ | 63.2 | 57.3 | 36.8 | 5.9 |
| 4 | Pd-Sn ⁴⁺ / γ -Al ₂ O ₃ | 61.8 | 51.6 | 45.6 | 2.8 |
| 5 | Sn ⁴⁺ +Pd- γ -Al ₂ O ₃ | 21.8 | 69.2 | 30.8 | 0 |

Reaction conditions: θ = 60 °C; p_{H_2} = 2.0 MPa; t = 60 min; $V(\text{methanol})$ = 5 ml; $n(2,5\text{-DCNB})$ = 2 mmol; $n(\text{Pd}) = 2 \times 10^{-3}$ mmol; $n(\text{Sn}^{4+})/n(\text{Pd}) = 1$. *: without Sn⁴⁺.

过脱氯产物下降比较明显, 但仍有 2.8%; Entry 5 是往常规浸渍法制备的 Pd- γ -Al₂O₃ (无 PVP 保护) 催化剂中直接加入 Sn⁴⁺ 的乙醇溶液(记为 Sn⁴⁺+Pd- γ -Al₂O₃)的结果, 脱氯反应得到了完全抑制, 但催化活性比 Entry 2 低。很明显, 不管用何种方式往反应体系中添加 Sn⁴⁺ 离子, 它对脱氯反应均有不同程度的抑制作用, 而采用直接加入的方式, 对脱氯反应的抑制效果最好。通过化学方法检验到 Entry 2 反应后溶液中锡仍以 Sn⁴⁺ 存在, 说明锡在反应条件下的还原气氛中不会被还原成低价氧化态或金属锡。

根据以上实验结果, 我们推测溶液中锡离子对抑制脱氯反应起到了关键作用。文献报道^[104], 采用共浸渍或分步浸渍的方法把氯化锡添加到催化剂 Pd/ γ -Al₂O₃ 中, 既不会影响 Pd 对氢的吸附也不会影响 Pd 的催化活性。采用 Entry 3、Entry 4 方式添加 Sn⁴⁺ 离子, 在反应过程中, 可能是从催化剂上脱附后进入溶液中的部分 Sn⁴⁺ 离子对脱氯反应起到了一定抑制作用, 而被吸附在催化剂上的大部分 Sn⁴⁺ 对反应的活性和选择性影响不大; 对 Entry 2 反应后溶液中的 Sn⁴⁺ 离子进行 ICP 检测, 结果表明有大部分的 Sn⁴⁺ 留在溶液中, 仅有少量的被吸附在催化剂表面, 可见, 溶液中的 Sn⁴⁺ 必须足量才能保证脱氯反应完全得到抑制。我们推测, 一方面可能是溶液中的 Sn⁴⁺ 与产物中的 -NH₂ 基存在一定程度的配位作用, 避免了产物在催化剂表面停留时间过长而发生 C-Cl 的氢解, 使选择性大大提高; 另一方面, 溶液中的 Sn⁴⁺ 可能与底物中的 -NO₂ 及其它取代基发生了一定相互作用, 阻碍了催化剂中活性组分 Pd 对底物中 -NO₂ 的吸附, 从而降低了催化活性。

表 3-11 Sn⁴⁺ / Pd 的摩尔比对反应的影响

Fig3-11 Effect of the molar ratio of Sn⁴⁺/pd on the hydrogenation of 2,5-DCNB over catalyst Pd/ γ -Al₂O₃

| $n(\text{Sn}^{4+})/$ $n(\text{Pd})$ | Conversion-(%) | Selectivity-(%) | | |
|--|----------------|-----------------|-----------|-----------------------|
| | | 2,5-DCAN | 2,5-DCNSB | Dechlorinated product |
| 0 | 60.7 | 50.8 | 42.2 | 7.0 |
| 0.5 | 39.3 | 64.7 | 33.8 | 1.5 |
| 1.0 | 26.2 | 53.8 | 46.2 | 0 |
| 2.0 | 25.0 | 56.4 | 43.6 | 0 |

Reaction conditions: $\theta = 60\text{ }^\circ\text{C}$; $p_{\text{H}_2} = 2.0\text{ MPa}$; $t = 60\text{ min}$; $V(\text{methanol}) = 5\text{ ml}$; $n(2,5\text{-DCNB}) = 2\text{ mmol}$; $n(\text{Pd}) = 2 \times 10^{-3}\text{ mmol}$.

在上面的实验基础上我们进一步考察了 Sn^{4+} 离子的添加量对催化活性和选择性的影响(表 3-11)。当 $n(\text{Sn}^{4+})/n(\text{Pd})$ 由 1 降为 0.5 时, 转化率由 26.2% 提高到了 39.3%, 2,5-DCAN 的选择性由 53.8% 上升到了 64.7%, 但产生了 1.5% 的脱氯产物; 如果增加 Sn^{4+} 的量至 $n(\text{Sn}^{4+})/n(\text{Pd})=2$, 转化率和选择性与 $n(\text{Sn}^{4+})/n(\text{Pd})=1$ 相比变化不大, 也没有脱氯产物生成。可见, Sn^{4+} 添加量为 $n(\text{Sn}^{4+})/n(\text{Pd})=1$ 时就能完全达到抑制脱氯反应的作用。

2.3 温度对 $\text{Sn}^{4+}+\text{Pd} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化 2,5-DCNB 反应的影响

图 3-6 是反应温度对 $\text{Sn}^{4+}+\text{Pd} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化 2,5-DCNB 加氢反应的影响。当温度为 60 °C, 2,5-DCNB 转化率只有 26.2%, 2,5-DCAN 选择性为 53.8%, 中间产物所占比例较大, 但无脱氯产物; 温度升至 110 °C, 2,5-DCNB 转化率提高到 100%, 由于中间产物的迅速转化, 2,5-DCAN 选择性上升到了 98.7%, 在此温度下, 脱氯产物也只有 1.3%。而不加 Sn^{4+} 时, 虽在 80 °C 时 2,5-DCNB 可全部转化, 但 2,5-DCAN 选择性只有 84.5%, 脱氯产物高达 15.5%(见表 3-14)。

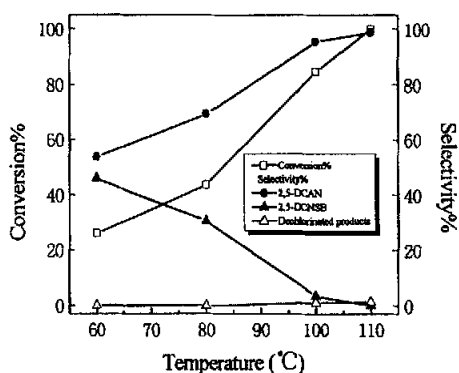


图 3-6 反应温度对 $\text{Sn}^{4+}+\text{Pd} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化 2,5-DCNB 加氢的影响

Fig3-6 Effect of temperature on the hydrogenation of 2,5-DCNB over

$\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modified by Sn^{4+}

Reaction conditions: $p_{\text{H}_2} = 2.0 \text{ MP}$; $t = 60 \text{ min}$; $V(\text{methanol}) = 5 \text{ ml}$; $n(2,5\text{-DCNB}) = 2 \text{ mmol}$; $n(\text{Pd}) = 2 \times 10^{-3} \text{ mmol}$; $n(\text{Sn}^{4+})/n(\text{Pd})=1$.

文献报道^[105]在催化剂中加硫使其部分中毒可有效地防止脱氯, 但即使在高温高压下反应速度仍很缓慢, 这是因为硫与催化剂部分活性中心形成了稳定的化合物而成了催化剂毒物。可见, 在我们的实验中, Sn^{4+} 并没有与催化剂 $\text{Pd} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 成键而成为催化剂毒物。

2.4 时间对 $\text{Sn}^{4+}+\text{Pd} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化 2,5-DCNB 反应的影响

在温度 60 °C, 氢压 2.0 MPa 的条件下考察了反应时间对 $\text{Sn}^{4+}+\text{Pd} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化 2,5-DCNB 加氢反应的影响。实验结果见表 3-12。随着反应时间的延长, 2,5-DCNB 的转化率逐渐升高, 当反应进行 4 h 转化率达到 100%, 此时目标产物 2,5-DCAN 的选择性为 73.3%, 还有 26.2% 的中间产物 2,5-DCNSB 没转化,

表 3-12 时间对反应的影响

Table 3-12 Effect of the reaction time on the hydrogenation of 2,5-DCNB over $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modified by Sn^{4+}

| Reaction time (h) | Conversion·(%) | Selectivity·(%) | | |
|-------------------|----------------|-----------------|-----------|-----------------------|
| | | 2,5-DCAN | 2,5-DCNSB | Dechlorinated product |
| 1 | 26.2 | 53.8 | 46.2 | 0 |
| 2 | 38.9 | 58.9 | 41.1 | 0 |
| 3 | 70.9 | 64.2 | 35.8 | 0 |
| 4 | 100 | 73.3 | 26.2 | 0.5 |
| 6 | 100 | 95.5 | 4.0 | 0.5 |

Reaction conditions: $\theta = 60$ °C; $p_{\text{H}_2} = 2.0$ MPa; $V(\text{methanol}) = 5$ ml; $n(2,5\text{-DCNB}) = 2$ mmol; $n(\text{Pd}) = 2 \times 10^{-3}$ mmol; $n(\text{Sn}^{4+})/n(\text{Pd}) = 1$.

此时有 0.5% 的脱氯产物生成; 继续延长反应时间至 6 h, 仍有 4.0% 的中间产物没完全转化, 脱氯产物维持在 0.5%, 未见再增加。延长反应时间, 保证了底物与催化剂有更多的接触时间, 同时随着 2,5-DCAN 生成量的增加, Sn^{4+} 与更多的 2,5-DCAN 发生作用, 减少了底物与 Sn^{4+} 作用的机会, 有利于 Pd 对底物的吸附, 从而转化率和选择性相应提高。对比温度的影响, 延长时间对转化率和选择性的有利影响效果稍差。

2.5 $\text{Sn}^{4+}+\text{Pd} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化不同二氯代硝基苯的加氢

表 3-13 是 $\text{Pd} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Sn}^{4+}+\text{Pd} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化不同二氯代硝基苯加氢的对比结果。从表 3-13 可知, $\text{Pd} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在催化 2,4-DCNB 和 2,3-DCNB 的加氢反应时也表现出了很高的催化活性, 在 80 °C、2.0 MPa 条件下反应 60 min,

2,4-DCNB、2,3-DCNB 的转化率都达到了 100%，但 2,4-DCAN 和 2,3-DCAN 的选择性却只有 76.1%与 86.8%，脱氯产物分别高达 23.9%和 13.2%。从表中

表 3-13 Pd/ γ -Al₂O₃ 和 Sn⁴⁺+Pd/ γ -Al₂O₃ 催化不同二氯代硝基苯的加氢

Table3-13 The hydrogenation of different dichlorobenzenes over Pd/ γ -Al₂O₃ and Sn⁴⁺+Pd / γ -Al₂O₃ catalysts

| Substrates | Conversion (%) | Selectivity (%) | | | | | Total rate of dechlorination (%·min ⁻¹) |
|------------|----------------|-----------------|------|---------------|---------------|---------------|---|
| | | DCAN | AN | <i>p</i> -CAN | <i>m</i> -CAN | <i>o</i> -CAN | |
| 2,5-DCNB | 100 (80) | 84.5 | 5.2 | / | 6.5 | 3.8 | 0.258 |
| 2,5-DCNB* | 100(110) | 98.7 | 0.6 | / | — | 0.7 | 0.0217 |
| 2,4-DCNB | 100(80) | 76.1 | 10.7 | 1.8 | / | 11.4 | 0.398 |
| 2,4-DCNB* | 100(110) | 100 | — | — | / | — | 0 |
| 2,3-DCNB | 100(80) | 86.8 | 11.0 | / | — | 2.2 | 0.22 |
| 2,3-DCNB* | 100(110) | 100 | — | / | — | — | 0 |

Reaction conditions: $\theta = 60$ °C; $p_{H_2} = 2.0$ MPa; $V(\text{methanol}) = 5$ ml; $n(\text{substrate}) = 2$ mmol; $n(\text{Pd}) = 2 \times 10^{-3}$ mmol; The data in the brackets are the reaction temperatures (°C);

* : addition of Sn⁴⁺; $n(\text{Sn}^{4+})/n(\text{Pd}) = 1$.

数据看出三种底物的总脱氯速率不同，按 2,4->2,5->2,3-DCNB 顺序降低。在这三种底物中，一个 Cl 占据在邻位，另一个 Cl 分别处在不同的取代位置上，可能是在不同底物中 Cl 与 N=O 及 Cl 与 Cl 之间的共轭及诱导效应的不同影响着不同取代位 C-Cl 键的氢解。添加 Sn⁴⁺后，虽然反应温度要提高到 110 °C 才使底物完全转化，但 2,5-、2,4-、2,3-DCAN 的选择性分别达到了 98.7%、100%、100%，脱氯反应几乎完全被抑制。

2.6 Sn⁴⁺+Pd / γ -Al₂O₃ 催化不同一氯代硝基苯的加氢

Sn⁴⁺+Pd / γ -Al₂O₃ 催化体系用于一氯代硝基苯的加氢反应，虽然反应速率有所降低，但氯代苯胺选择性的提高极其显著。表 3-14 数据说明，用 Pd / γ -Al₂O₃ 作催化剂，在 70 °C、2.0 MPa、60 min 条件下催化 *p*-、*m*-、*o*-CNB 的加氢反应中，氢解脱氯成了主要反应，生成的主要产物是 AN，目标产物 *p*-、*m*-、*o*-CAN

表 3-14 Pd/ γ -Al₂O₃ 和 Sn⁴⁺+Pd/ γ -Al₂O₃ 催化不同一氯代硝基苯的加氢Table3-14 The hydrogenation of different mono-chloronitrobenzenes over Pd/ γ -Al₂O₃ and Sn⁴⁺+Pd/ γ -Al₂O₃ catalysts

| Entry | Substrate | Conversion-(%) | Selectivity-(%) | | | Rate of dechlorination (%·min ⁻¹) |
|-------|---------------|----------------|-----------------|------|-------|--|
| | | | CAN | AN | other | |
| 1 | <i>p</i> -CNB | 100 (60) | 12.7 | 86.3 | 1.0 | 1.44 |
| 2* | <i>p</i> -CNB | 100(80) | 95.5 | 4.5 | 0 | 0.056 |
| 3 | <i>m</i> -CNB | 100(60) | 33.0 | 66.2 | 0.8 | 1.10 |
| 4* | <i>m</i> -CNB | 100(150) | 95.9 | 4.1 | 0 | 0.027 |
| 5 | <i>o</i> -CNB | 100(60) | 42.0 | 55.0 | 3.0 | 0.917 |
| 6* | <i>o</i> -CNB | 100(330) | 98.5 | 1.5 | 0 | 0.0045 |

Reaction conditions: $\theta = 70$ °C; $p_{H_2} = 2.0$ MPa; $n(\text{substrate}) = 2$ mmol; $n(\text{Pd}) = 2 \times 10^{-3}$ mmol; $V(\text{EtOH}) = 5$ ml; The data in the brackets are the reaction time (min).

*: addition of Sn⁴⁺; $n(\text{Sn}^{4+})/n(\text{Pd}) = 1$.

的选择性相当低, 分别只有 12.7%、33.0%、42.0%, 并且还生成了其它副产物。此时 C-Cl 氢解的速率随取代基 Cl 与 N=O 的相对位置不同而不同。向反应体系中添加 Sn⁴⁺ 离子, 通过不同程度的延长反应时间, *p*-、*m*-、*o*-CNB 的转化率均达到了 100%, 而主要产物发生了根本性的改变, *p*-、*m*-、*o*-CAN 的选择性分别上升到了 95.5%、95.9%、98.5%, *p*-、*m*-、*o*-CNB 的脱氯速率分别降低了 25、40、203 倍, 加氢活性与脱氯速率均按 *o*-<*m*-<*p*-CNB 顺序增加。文献报道单氯代硝基苯异构体在 Pd/AC 上的加氢速率顺序为 *m*-<*o*-<*p*-CNB^[13], 在 Pd-Sn/D₃₅₂₀ 上的脱氯速率顺序为 *o*-<*p*-<*m*-CNB^[19], 我们的实验结果与之不同, 可能是因为催化活性组分 Pd 与不同载体的相互作用不同, 影响了不同底物的催化加氢性能。

2.7 催化剂的表征

从负载催化剂 Pd/ γ -Al₂O₃ 的 XRD 谱图中看不到 Pd 的物相, 与 γ -Al₂O₃ 的谱图基本一致(图 3-7)。表 3-15 列出了 Pd/ γ -Al₂O₃ 和 Sn⁴⁺+Pd / γ -Al₂O₃ 中 Pd3d_{5/2} 的电子结合能, 两者都是在表 3-9 所示反应条件下催化 2,5-DCNB 加氢反应后回收的催化剂。可以认为经还原后的催化剂 Pd/ γ -Al₂O₃ 中钯为零价态, 添加 Sn⁴⁺后, 钯的结合能稍有增加, 表明在 Sn⁴⁺+Pd / γ -Al₂O₃ 体系中钯的电子部分向 Sn⁴⁺离子转移。

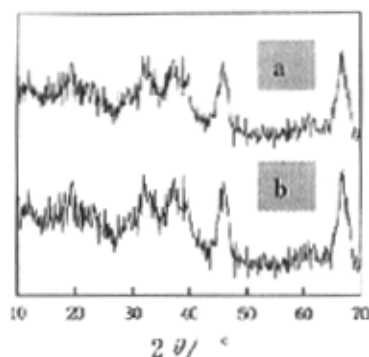


图 3-7 Pd/ γ -Al₂O₃ 和 γ -Al₂O₃ 的 XRD 谱图

Fig3 XRD pattern of Pd/ γ -Al₂O₃ and γ -Al₂O₃

(a: Pd/ γ -Al₂O₃ w(Pd)=1.5%;

b: γ -Al₂O₃)

表 3-15 Pd/ γ -Al₂O₃ 和 Sn⁴⁺+Pd / γ -Al₂O₃ 中 Pd3d_{5/2} 的电子结合能

Table3-15 Binding energy of Pd3d_{5/2} in Pd/ γ -Al₂O₃ and Sn⁴⁺+Pd / γ -Al₂O₃

| Catalyst | Binding energy of Pd3d _{5/2} (eV) |
|---|--|
| Pd/ γ -Al ₂ O ₃ | 334.9 |
| Sn ⁴⁺ +Pd / γ -Al ₂ O ₃ | 335.1 |
| Pd | 334.9 |

在卤代硝基苯中硝基的选择性加氢反应中, 金属离子的影响是一个非常复杂的问题。从文献报道和我们的实验结果来看, 其影响不仅与载体、反应底物、产物及催化活性组分有关, 也与所添加金属离子的种类、电荷、离子半径、价电子层结构, 以及金属离子的添加方式和添加量等因素有关。例如, 在胶体催化剂催化 *o*-CNB 生成 *o*-CAN 的反应中, Sn²⁺在单金属 PVP-Pt 和双金属 PVP-Ru-Pt 催化剂中表现出明显的毒害作用^[66,70], 而在 PVP-Ru 催化剂中又有一定的促进作用^[69]; 在负载型 PtSn/nylon、PtSn/Al₂O₃ 催化剂中, 锡可能以 Sn²⁺

或 Sn^{4+} 两种氧化态形式存在，但对反应的活性和选择性都有很好的促进作用 [42,100]。文献^[38,106]认为正电荷高的锡离子一方面可能使底物中 $\text{N}=\text{O}$ 键的极性增加，有利于底物被吸附到催化剂活性中心上与表面活化的氢反应，另一方面由于锡离子可能和反应产物中的氨基有一定程度的配位作用，促使 CAN 易从催化剂表面脱附，避免了底物在催化剂上停留时间过长而发生脱氯反应，从而提高反应活性和选择性。上述观点可以很好的解释我们实验第一部分中 Sn^{4+} 对 $\text{Ru-Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的修饰作用，但不能解释我们第二部分的实验现象。由于第二部分实验中催化活性组分 Pd 与第一部分的催化活性组分 Ru-Pt 有着完全不同的催化行为，从而导致 Sn^{4+} 离子对它们催化活性的影响完全不同。根据第二部分的实验结果，我们推测，一方面可能是溶液中的 Sn^{4+} 与产物中的 $-\text{NH}_2$ 基存在一定配位作用，从而大大提高了反应选择性；另一方面，溶液中的 Sn^{4+} 可能与底物中的 $-\text{NO}_2$ 及其它取代基发生了一定相互作用，在一定程度上阻碍了催化剂中活性组分 Pd 对底物中 $-\text{NO}_2$ 的吸附，从而降低了催化活性；同时，由于吸附在催化剂表面的 Sn^{4+} 离子的吸电性在一定程度上降低了钯的电子密度，使催化剂表面对氢的还原性降低，抑制了碳—氯键的氢解，使选择性明显提高。 Sn^{4+} 的修饰机理有待进一步研究。

第三部分

负载型铱催化剂催化卤代芳香硝基化合物选择性加氢

目前,负载型铱催化剂用于催化卤代芳香硝基化合物中硝基的选择性加氢研究的文献报道很少。由于在贵金属中铱的价格相对便宜(H_2IrCl_6 的价格约为 H_2PtCl_6 的四分之一),因此,研究负载型铱催化剂用于卤代硝基苯选择性加氢反应是一件有意义的工作。我们以 *p*-CNB 为底物,考察了催化剂制备方法、还原温度,加氢反应温度、时间、氢压,底物浓度,催化剂用量及溶剂对催化活性和选择性的影响。同时考察了负载型 Ir 催化剂对其它卤代芳香硝基化合物的加氢性能。

3.1 催化剂还原温度对 Ir/ γ - Al_2O_3 催化 *p*-CNB 反应的影响

我们首先采用浸渍法制备了负载型 Ir/ γ - Al_2O_3 催化剂。文献^[107]报道负载型 Ir 催化剂的分散度与催化剂前体、还原速度及所用还原剂有关,强还原剂往往会导致金属组分微晶的增长,使金属的表面积缩小,不利于提高分散度。本文用 $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 作催化剂前体,采用较温和的乙醇作溶剂, H_2 作还原剂,在氢压 2.0 MPa、1 h 的还原条件下考察了催化剂还原温度对 Ir/ γ - Al_2O_3 催化 *p*-CNB 催化性能的影响。不同温度下还原得到的催化剂用于 *p*-CNB 加氢反应的结果列于表 3-16 中。

从表 3-16 数据得知,催化剂还原温度对催化剂的催化活性有很大影响。在低温下还原, *p*-CNB 的转化率很低。还原温度为 60 °C 时,转化率只有 5.1%,随着还原温度升高,转化率上升,当温度为 120 °C 时,转化率达到 41.5%,继续升高温度,转化率又呈下降趋势。从实验结果来看,还原温度低于 120 °C, Ir 不能充分有效地还原成催化活性组分—零价态 Ir^0 ,因此催化活性较低;但是温度过高(≥ 150 °C)又可能造成被还原成零价态的铱微晶形成聚集体,降低了其在载体上的分散度,引起催化剂活性下降。文献^[108]报道 Ir 在 393 K 以下还原后得到很高的分散度 ($\text{H}_2/\text{Ir}=1.17$, 氢的化学吸附量),但在 723 K 或更高的温度下还原后,分散度却降低到很低的数值 ($\text{H}_2/\text{Ir}=0.00\sim 0.06$),就是在中等

温度下还原分散度也下降, (在 473 K 下还原 2 h, $H_2/Ir=0.6$; 在 523K 下还原 1 h, $H_2/Ir=0.32$)。我们的实验结果总的变化趋势与文献报道一致。从表中数据还可以看出, 催化剂还原温度的升高有利于二聚物氧化偶氮化合物和偶氮化合物的生成, 温度超过 150 °C 后, 二聚物副产物增加, 且随着温度的升高二者有增多的趋势。

表 3-16 催化剂还原温度对反应的影响

Table3-16 Effect of the reduction temperature of catalyst Ir/ γ -Al₂O₃ on the hydrogenation of *p*-CNB

| Entry | Reduction temperature of catalyst (°C) | Conversion (%) | Selectivity (%) | | |
|-------|--|----------------|-----------------|----------------|-----|
| | | | <i>p</i> -CAN | <i>p</i> -CNSB | azo |
| 1 | 60 | 5.1 | 100 | 0 | 0 |
| 2 | 80 | 16.5 | 80.9 | 19.1 | 0 |
| 3 | 100 | 29.6 | 90.2 | 9.8 | 0 |
| 4 | 120 | 41.5 | 87.7 | 12.3 | 0 |
| 5 | 150 | 22.7 | 91.5 | 5.3 | 3.2 |
| 6 | 180 | 18.4 | 90.7 | 4.8 | 4.5 |

Reduction conditions: $p_{H_2} = 2.0$ MPa; $t = 1$ h; EtOH as solvent. The loading of Ir on support γ -Al₂O₃ is 0.5wt%.

Reaction conditions: $p_{H_2} = 0.5$ MPa; $\theta = 50$ °C; $t = 1$ h; $V(\text{EtOH}) = 5$ ml; $n(p\text{-CNB}) = 2$ mmol; $W(\text{catalyst}) = 25.6$ mg; *p*-CAN: *p*-chloroaniline; *p*-CNSB: *p*-chloronitrosobenzene; azo: 4,4'-dichloro azo- and azoxy- benzene.

3.2 催化剂不同制备方法对催化活性的影响

催化剂不同制备方法的影响列于表 3-17 中。从表中数据可知, 由浸渍法制备无 PVP 保护的催化剂, 采用乙醇作溶剂, 在 120 °C, 氢压 2.0 MPa 条件下还原 1 h, 所得催化剂的活性均比用其它还原法制得的催化剂活性高。而用同种方法制备的 Ir/AC 活性比 Ir/ γ -Al₂O₃ 的高, 一方面是因为活性炭具有更大的比表面积, 活性中心数多; 另一方面, 由于 γ -Al₂O₃ 的亲水性强, 反应过程中产生的水容易被吸附在 γ -Al₂O₃ 表面, 导致催化剂容易成团, 和底物的接触变差, 使催化剂的活性逐渐下降。XPS 的分析结果表明, 催化剂 I₃ 的 Ir4f7/2

结合能为 60.55eV, 与零价态 Ir^0 的结合能(60.6eV)很接近, 而用乙醇回流还原的催化剂 II_3 的 $\text{Ir}4f_{7/2}$ 为 61.6eV, 接近 IrO_2 中 Ir 的结合能值(61.7eV), 可见, 催化剂 $\text{Ir}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在 I_3 所示的还原条件下已被充分还原成了零价态的催化活性组分, 催化性能好, 活性高; 而催化剂 II_3 中的 Ir 还原得不是很充分, 催化剂活性中心数目较少, 催化活性较低。用 PVP 稳定并用醇-水混合溶液回流还原的催化剂 III_3 、 IV_3 虽比用回流还原方法制备的无 PVP 稳定的催化剂 II_3 转化率更高, 且 $p\text{-CAN}$ 的选择性也提高了约 10%, 中间产物相应减少, 说明催化剂 PVP- $\text{Ir}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的催化活性较催化剂 II_3 的高, 但明显比氢气还原的催化剂 I_3 的活性低。文献报道用 PVP 稳定的贵金属进一步负载到无机载体上, 能

表 3-17 催化剂不同制备方法的影响

Table 3-17 Effect of different preparational methods of catalyst

| Catalyst | Preparation methods of catalyst | Conversion·(%) | Selectivity·(%) | | |
|----------------|--|----------------|-----------------|-----------------|-----|
| | | | $p\text{-CAN}$ | $p\text{-CNSB}$ | azo |
| I_3 | $\text{Ir}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 浸渍法, 120℃, 乙醇作溶剂, H_2 还原 | 41.5 | 87.7 | 12.3 | 0 |
| II_3 | $\text{Ir}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 浸渍法, 乙醇回流还原 | 27.8 | 82.9 | 17.1 | 0 |
| III_3 | PVP- $\text{Ir}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 浸渍法, 乙醇回流还原 | 33.1 | 91.7 | 8.3 | 0 |
| IV_3 | PVP- $\text{Ir}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 异丙醇回流还原 | 29.8 | 92.6 | 7.4 | 0 |
| V_3 | Ir/AC , 浸渍法, 乙醇为溶剂, 120℃, H_2 还原 | 69.5 | 95.8 | 4.2 | 0 |
| VI_3 | Ir/AC , 浸渍法, 甲醇作溶剂, 120℃, H_2 还原 | 35.3 | 95.7 | 4.3 | 0 |
| VII_3 | Ir/AC , 浸渍法, 甲苯作溶剂, 120℃, H_2 还原 | 2.2 | 100 | 0 | 0 |

Reaction conditions: $\theta = 50^\circ\text{C}$; $p_{\text{H}_2} = 0.5\text{ MPa}$; $t = 1\text{ h}$; $V(\text{EtOH}) = 5\text{ ml}$; $n(p\text{-CNB}) = 2\text{ mmol}$; $W(\text{catalyst}) = 25.6\text{ mg}$. All the loading of Ir on the support are 0.5wt%.

保持 PVP 稳定的溶胶催化剂相似的粒径分布和纳米尺寸^[79,109-111],同时催化活性也有较大的提高^[79,89]。催化剂 III₃、IV₃ 比催化剂 I₃ 的活性低的原因可能是 Ir 与 PVP 发生了强的配位作用,在催化剂制备过程中 PVP 不容易去除,导致对催化剂的活性造成不利影响^[77,79]。

用 H₂ 还原,当其它条件不变时,考察了使用不同还原溶剂对催化剂 Ir/AC 的活性和选择性的影响,发现以乙醇为还原溶剂的催化剂 V₃ 活性最高,以甲醇为还原溶剂的 VI₃ 次之,采用甲苯作还原溶剂的 VII₃ 活性最低,这可能是甲醇、乙醇本身具有还原性,对 Ir 起着助还原作用。使用还原性更强的甲醇作溶剂, Ir 的还原速度加快,导致被还原的金属活性组分在催化剂表面聚集,降低了催化活性。几种方法制备的 Ir 催化剂在催化 *p*-CNB 的反应中都没有发生脱氯反应,同时也没有生成二聚物副产物。

3.3 催化剂 I₃ 催化 *p*-CNB 的加氢

以 I₃ 为催化剂,系统考察了不同反应条件对 *p*-CNB 中硝基选择性加氢反应的影响,下面分别讨论。

3.3.1 反应温度的影响

反应温度的影响结果列于表 3-18 中。随着温度的升高, *p*-CNB 的转化率和生成 *p*-CAN 选择性逐渐提高,中间产物 *p*-CNSB 逐渐减少。温度达到 75 °C 时,反应 1 h, *p*-CNB 就完全转化,这时 *p*-CAN 选择性为 97.6%,只有 0.4%

表 3-18 反应温度的影响

Table3-18 Effect of the reaction temperature

| Entry | Temperature (°C) | Conversion-(%) | Selectivity-(%) | | |
|-------|---------------------|----------------|-----------------|----------------|-----|
| | | | <i>p</i> -CAN | <i>p</i> -CNSB | azo |
| 1 | 40 | 29.4 | 81.7 | 18.3 | 0 |
| 2 | 50 | 41.5 | 87.7 | 12.3 | 0 |
| 3 | 60 | 56.6 | 92.8 | 7.2 | 0 |
| 4 | 70 | 88.8 | 95.8 | 3.0 | 1.2 |
| 5 | 75 | 100 | 97.6 | 0.4 | 2.0 |

Reaction conditions: $p_{H_2} = 0.5 \text{ MPa}$; $t = 1 \text{ h}$; $V(\text{EtOH}) = 5 \text{ ml}$; $n(p\text{-CNB})=2 \text{ mmol}$;
 $n(p\text{-CNB})/n(\text{Ir})=3000$.

的 *p*-CNSB 未最终转化。升高温度加速了二聚物的生成, 当温度超过 70 °C 后, 随着温度的升高和 *p*-CAN 生成量的增多, 生成偶氮化合物和氧化偶氮化合物等副反应增多。

3.3.2 反应时间与反应氢压的影响

图 3-8 是时间对反应的影响。随着反应时间的延长, *p*-CNB 转化率迅速上升, 反应 1 h, *p*-CNB 转化率为 41.5%, 生成 *p*-CAN 的选择性 87.7%, 反应 2.5 h, *p*-CNB 转化率达 100%, 此时 *p*-CAN 的选择性也高达 100%, 由于反应温度较低, 未检测到脱卤产物和其它副产物生成。

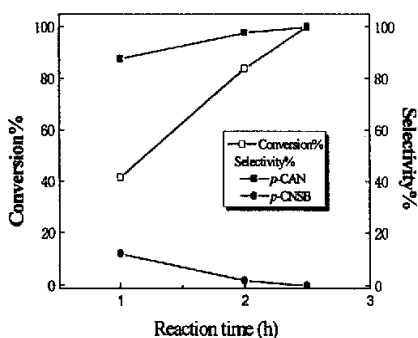
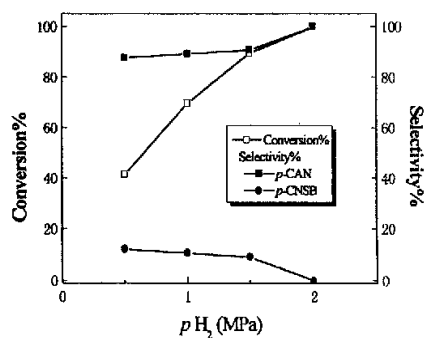


图 3-8 反应时间的影响

Fig3-8 effect of reaction time

Reaction conditions: $p_{H_2} = 0.5$ MPa; $\theta = 50$ °C; $V(\text{EtOH}) = 5$ ml; $n(p\text{-CNB}) = 2$ mmol; $n(p\text{-CNB})/n(\text{Ir}) = 3000$.



3-9 反应氢压的影响

Fig3-9 effect of the reaction pressure

Reaction conditions: $\theta = 50$ °C; $t = 1$ h; $V(\text{EtOH}) = 5$ ml; $n(p\text{-CNB}) = 2$ mmol; $n(p\text{-CNB})/n(\text{Ir}) = 3000$.

压力对转化率和选择性影响也很明显(图 3-9)。随着氢气压力的升高, 液相中 H_2 溶解度随之增大, 有利于 H_2 在催化剂表面吸附, 与底物发生反应, *p*-CNB 转化率和生成 *p*-CAN 选择性随之增加。当氢压为 2.0 MPa 时, *p*-CNB 完全转化, *p*-CAN 选择性也达到 100%。在所考察的压力范围内, 未检测到脱卤产物和其它副产物生成。

3.3.3 催化剂用量对反应的影响

反应 TOF 值用单位时间内每摩尔催化剂上转化的 *p*-CNB 的摩尔量来表示 (表 3-19)。当 $n(p\text{-CNB})/n(\text{Ir})$ 比为 1000 时, 转化率为 100%, TOF 值为 1000 h^{-1} ; 增大 $n(p\text{-CNB})/n(\text{Ir})$ 至 3000, 转化率下降到 41.1%, TOF 值上升到 1233 h^{-1} ; 继续增大 $n(p\text{-CNB})/n(\text{Ir})$ 至 4000, 转化率下降到 23.2%, TOF 值也下降到 928 h^{-1} 。

表 3-19 催化剂用量对反应的影响

Table3-19 Effect of amount of catalyst on the hydrogenation of *p*-CNB

| Entry | $n(p\text{-CNB})/n(\text{Ir})$ | Conversion-(%) | TOF* (h^{-1}) | Selectivity-(%) | | |
|-------|--------------------------------|----------------|-----------------------------|-----------------|----------------|-----|
| | | | | <i>p</i> -CAN | <i>p</i> -CNSB | azo |
| 1 | 1000 | 100 | 1000 | 98.7 | 0 | 1.3 |
| 2 | 2000 | 59.7 | 1194 | 87.5 | 12.5 | 0 |
| 3 | 3000 | 41.1 | 1233 | 87.7 | 12.3 | 0 |
| 5 | 4000 | 23.2 | 928 | 81.6 | 18.4 | 0 |

Reaction conditions: $\theta = 50 \text{ }^\circ\text{C}$; $p_{\text{H}_2} = 0.5 \text{ MPa}$; $t = 1 \text{ h}$; $V(\text{EtOH}) = 5 \text{ ml}$.

*: TOF: $n(p\text{-CNB})/n(\text{Ir}) \cdot \text{h}^{-1}$.

3.3.4 底物浓度对反应的影响

保持 $n(p\text{-CNB})/n(\text{Ir})=3000:1$ 不变, 考察了 *p*-CNB 浓度对反应的影响。由图 3-10 得知, 随着 *p*-CNB 浓度的增加, *p*-CNB 的转化率和 *p*-CAN 的选择性增长的趋势较缓慢, $[p\text{-CNB}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/ml}$ 时, 转化率为 32.7%, 当 $[p\text{-CNB}]$

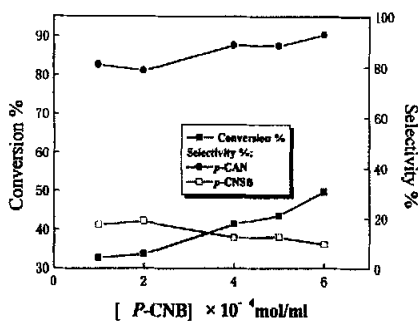


图 3-10 底物浓度对反应的影响

Fig3-10 effect of concentration of *p*-CNB

Reaction conditions: $p_{\text{H}_2} = 0.5 \text{ MPa}$;

$\theta = 50 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 1 \text{ h}$; $V(\text{EtOH}) = 5 \text{ ml}$;

$n(p\text{-CNB}) = 2 \text{ mmol}$;

$n(p\text{-CNB})/n(\text{Ir}) = 3000:1$.

= 6×10^{-4} mol/ml 时, 转化率上升为 49.9%, 此时 *p*-CAN 的选择性也由 82.7% 上升到 90.4%, 相应地, 中间产物 *p*-CNSB 由 17.3% 降为 9.6%。增加底物浓度, 底物分子被催化剂活性组分吸附而活化的几率增大, 从而反应转化率增加; 同时, 高的底物浓度阻止了产物 *p*-CAN 与催化剂活性中心位的接触, 也有利于反应活性提高

3.3.5 不同溶剂的影响

溶剂对反应活性和选择性的影响一般是从溶剂的极性、溶剂在催化剂表面的吸附性能和溶剂对底物、产物及 H₂ 的溶解性能三个方面考虑。由表 3-20 可知, 不同溶剂对转化率和选择性的影响不同。溶剂的极性是影响反应活性的主要因素, 极性强的溶剂使反应容易进行, 反应在非极性的苯溶液中很难发生, 转化率只有 0.5%, 几乎检测不到 *p*-CAN。用不同的低级醇作溶剂反应速率顺序为: 甲醇 > 乙醇 > 异丙醇, 这可能与醇的极性及其不同醇在催化剂表面的吸附系数不同有关。在表中所列反应条件下, 使用甲苯、异丙醇做溶剂反应 1 h 既没有中间产物 *p*-CNSB 生成, 也无副产物生成, *p*-CAN 的选择性均为 100%。

表 3-20 不同溶剂的影响

Table 3-20 Effect of solvents on the hydrogenation of *p*-CNB over catalyst I₃

| Solvents | Conversion-(%) | Selectivity-(%) | | | |
|--|----------------|-----------------|----------------|-----|------------------------|
| | | <i>p</i> -CAN | <i>p</i> -CNSB | azo | other |
| ethanol | 41.5 | 87.7 | 12.3 | 0 | 0 |
| Iso-propanol | 19.3 | 100 | 0 | 0 | 0 |
| methanol | 52.4 | 87.1 | 11.4 | 1.5 | 0 |
| toluene | 59.8 | 100 | 0 | 0 | 0 |
| benzene | 0.5 | 0 | 100 | 0 | 0 |
| Ethanol + HCl [*] | 80.6 | 91.0 | 8.3 | 0 | 0.7 ^a |
| Ethanol + NaOH [*] | 77.7 | 85.0 | 10.8 | 0 | 1.7 + 2.6 ^b |
| Ethanol + Et ₃ N [*] | 100 | 95.1 | 2.9 | 0 | 2.0 ^c |

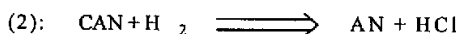
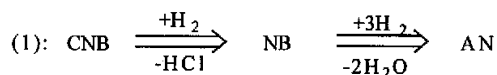
Reaction conditions: $\theta = 50$ °C; $p_{H_2} = 0.5$ MPa; $t = 1$ h; $V(\text{solvent}) = 5$ ml; $n(p\text{-CNB}) = 2$ mmol;

$n(p\text{-CNB})/n(\text{Ir}) = 3000$; Other: ^a: chlorobenzene; ^b: 1.7% of aniline and 2.6% nitrobenzene;

^c: aniline

^{*}: the molar ratio of HCl or NaOH or Et₃N to *p*-CNB is 0.05.

当用乙醇做溶剂时,往反应体系中加入酸或碱时,对反应影响都很大。加入酸或碱后反应活性都大幅度提高;但加入酸使脱氨基产物氯苯(CB)增多,且会导致对设备的严重腐蚀;加入碱后 AN 和硝基苯(NB)副产物明显增多。加入酸或碱后改变了反应介质的 pH 值,影响催化剂表面吸附氢的状态,从而影响反应的活性和加氢选择性。加酸或加碱促进了副反应的发生,可以从卤代硝基化合物副反应机理中得到解释。在卤代硝基化合物催化加氢反应中可能存在如下副反应:



很明显加碱中和了副反应(1)、(2)中的酸,促进反应向右进行,使得副产物 NB 和 AN 增多;加酸中和了副反应(3)中的弱碱氨,同时抑制了副反应(1)、(2)的发生,使得(3)成了主要副反应, CB 成了主要副产物。

由实验结果得到最优化的实验条件为:当 $n(p\text{-CNB})/n(\text{Ir})=3000:1$, $[p\text{-CNB}]=4\times 10^{-4}\text{mol/ml}$, 在 $50\text{ }^\circ\text{C}$, 0.5 MPa 下,以乙醇为溶剂反应 2.5 h , $p\text{-CNB}$ 的转化率和 $p\text{-CAN}$ 的选择性都为 100% 。

3.4 添加金属离子对催化剂 I₃ 催化 $p\text{-CNB}$ 反应的影响

添加金属离子对负载型 Ir/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂 I₃ 催化 $p\text{-CNB}$ 反应的影响结果见表 3-21。在表中所列反应条件下,反应体系中不添加金属离子时, $p\text{-CNB}$ 转化率为 41.1% , $p\text{-CAN}$ 选择性为 87.7% , 中间产物 $p\text{-CNSB}$ 为 12.3% ; 当往反应体系中添加金属离子 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Sn^{4+} 时,它们对催化活性无一例外地起到了负面影响,使转化率不同程度的下降了。不过,添加 Fe^{3+} 对 $p\text{-CAN}$ 的选择性提高较明显。当添加 Fe^{3+} 的量为 $n(\text{Fe}^{3+})/n(\text{Ir})=1$ 时,转化率下降到 17.4% , 选择性却提高到了 95.5% , 但生成了 2.2% 的偶氮化合物; 当把 Fe^{3+} 的添加量减为 $n(\text{Fe}^{3+})/n(\text{Ir})=0.2$ 时,转化率上升到 37.4% , 选择性仍有 95.3% , 且没有偶氮化合物生成。改变 Sn^{4+} 的添加量对反应活性影响不大。与实验第一、第二部

分金属离子对催化剂 Ru-Pt/ γ -Al₂O₃ 和 Pd/ γ -Al₂O₃ 的影响相比, 金属离子对 Ir/ γ -Al₂O₃ (I₃) 的影响明显不同。可见, 催化剂活性组分直接影响金属离子的修饰行为。

表 3-21 添加金属离子对反应的影响

Table3-21 The influence of metal cations on the hydrogenation of *p*-CNB over catalyst I₃

| Entry | Metal cations | $n(M^{n+})/n(Ir)$ | Conversion(%) | Selectivity(%) | | |
|-------|------------------|-------------------|---------------|----------------|----------------|-----|
| | | | | <i>p</i> -CAN | <i>p</i> -CNSB | azo |
| 1 | none | 0 | 41.1 | 87.7 | 12.3 | 0 |
| 2 | Fe ³⁺ | 1:1 | 17.4 | 95.5 | 2.3 | 2.2 |
| 3 | Fe ³⁺ | 0.2:1 | 37.4 | 95.3 | 4.7 | 0 |
| 4 | Co ²⁺ | 1:1 | 13.5 | 86.2 | 13.8 | 0 |
| 5 | Ni ²⁺ | 1:1 | 13.7 | 84.6 | 15.4 | 0 |
| 6 | Sn ⁴⁺ | 1:1 | 29.2 | 87.0 | 13.0 | 0 |
| 7 | Sn ⁴⁺ | 0.2:1 | 30.4 | 93.7 | 6.3 | 0 |

Reaction conditions: $\theta = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$; $p_{H_2} = 0.5\text{ MPa}$; $t = 1\text{ h}$; $V(\text{ethanol}) = 5\text{ ml}$; $n(p\text{-CNB}) = 2\text{ mmol}$; $n(p\text{-CNB})/n(Ir) = 3000$.

3.5 催化剂 I₃ 催化不同卤代硝基苯的加氢

表 3-22 结果说明催化剂 I₃ 在催化单氯代硝基苯三种异构体的加氢时均表现出了很好的催化性能。当反应进行完全后, 除 *o*-CNB 生成了很少量的偶氮化合物(0.8%), 使得 *o*-CAN 的选择性为 99.2% 外, *p*-CAN 和 *m*-CAN 的选择性均为 100%。用 I₃ 作催化剂时, 单氯代硝基苯的加氢活性顺序为: *o*- > *p*- > *m*-CNB。Han Xiaoxiang 等^[47,56]研究了 Pt/ZrO₂、Pt/TiO₂ 催化不同取代位的氯代硝基苯加氢的催化行为, 结果发现由于载体性质的不同导致了不同氯代硝基苯加氢速率的差异。用 Pt/ZrO₂ 作催化剂, 加氢速率的顺序是: *p*- > *m*- > *o*-CNB;

表 3-22 催化剂 I₃ 催化不同氯代硝基苯的加氢Table 3-22 Hydrogenation of different Chloro-substituted nitrobenzenes catalyzed by I₃

| Substrate | Reaction time (h) | Conversion (%) | Selectivity (%) | | |
|---------------|----------------------|----------------|-----------------|------|-----|
| | | | CAN | CNSB | azo |
| <i>p</i> -CNB | 1 | 41.5 | 87.7 | 12.3 | 0 |
| | 2.5 | 100 | 100 | 0 | 0 |
| <i>m</i> -CNB | 1 | 31.8 | 88.1 | 11.9 | 0 |
| | 3 | 100 | 100 | 0 | 0 |
| <i>o</i> -CNB | 1 | 45.4 | 86.8 | 10.2 | 0 |
| | 2.5 | 100 | 99.2 | 0 | 0.8 |

Reaction conditions: $\theta = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$; $p_{\text{H}_2} = 0.5\text{ MPa}$; $t = 1\text{ h}$; $V(\text{ethanol}) = 5\text{ ml}$; $n(\text{substrate}) = 2\text{ mmol}$; $n(\text{substrate})/n(\text{Ir})=3000$.

用 PtTiO_2 作催化剂时, 加氢速率的顺序为: $m \rightarrow p \rightarrow o$ -CNB。而用 Ni、Pd、Ru 等作催化剂时, 加氢速率顺序却是: $o \rightarrow m \rightarrow p$ -CNB^[102]。可见在催化单氯代硝基苯的加氢时, $\text{Ir}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表现出了不同于其它催化剂的催化特性。这不仅与活性金属组分及载体性质有关, 还与金属与载体间的相互作用有关。

3.6 催化剂的循环

衡量催化剂性能的标准主要是催化剂的活性、生成目标产物的选择性及催化剂的使用寿命。从以上实验结果可以看出, $\text{Ir}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂对卤代硝基苯中硝基的选择性加氢反应具有良好的催化活性和选择性。在 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 0.5 MPa 、反应 2.5 h 的条件下, 催化剂 I₃ 催化 *p*-CNB 加氢反应的循环实验结果列于表 3-20 中。循环实验操作如下: 每次反应完后, 让反应物在釜中静置一昼夜, 澄清后取出上层清液, 留下催化剂, 下次反应时补加 $5\text{ wt}\%$ 的新鲜催化剂以补充流失的催化剂。由表 3-20 中数据可以看出, 催化剂在前 2 次循环中, 催化活性没有下降, 转化率仍为 100% , 经过 7 次循环后, 催化活性下降明显, 转化率降为 54.0% , 选择性稍有下降。这一方面是由于随着催化剂循环使用次数的增加, 催化剂中原来处于高度分散状态的活性金属组分的微粒有逐渐形成聚集体的趋势, 使活性中心的数目减少, 从而引起催化剂活性逐渐下降。另一方面由于在反应中所用催化剂的量很少, 虽然每次补加了 $5\text{ wt}\%$ 的新鲜催化剂, 仍

表 3-23 催化剂 I₃ 的循环

Table 3-23 Recycle of catalyst I₃ in the hydrogenation of *p*-CNB

| Entry | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 ^a |
|--------------|------|------|------|------|------|------|------|----------------|
| Conversion% | 100 | 100 | 89.0 | 74.8 | 76.1 | 72.6 | 54.0 | 100 |
| Selectivity% | 99.4 | 98.7 | 98.6 | 98.1 | 95.1 | 97.0 | 96.7 | 98.2 |

Reaction conditions: $\theta = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$; $p_{\text{H}_2} = 0.5\text{ MPa}$; $t = 2.5\text{ h}$; $V(\text{ethanol}) = 5\text{ ml}$; $n(p\text{-CNB}) = 2\text{ mmol}$; $W(\text{catalyst}) = 25.6\text{ mg}$. ^a: $t = 5\text{ h}$.

不足以补充流失的催化剂, 导致催化剂总量的减少, 影响了催化活性。另外, 催化剂是以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体, 由于氧化铝的亲水性, 在反应过程中产生的水会使催化剂逐渐形成团状, 使催化活性下降。当循环次数增加后, 适当的延长反应时间, 仍可以使底物转化率达到 100%(Entry 8)。

3.7 催化剂表征

经 XPS 检测到催化剂 I₃ 中 Ir4f7/2 的电子结合能为 60.55eV, 与 Ir 的零价态结合能(60.6 eV)相符, 证明催化剂 I₃ 中 Ir 经 H₂ 还原成了零价态的催化活性组分。催化剂 II₃(乙醇回流还原, $w(\text{Ir}) = 0.5\%$)的 Ir4f7/2 的结合能为 61.6eV, 比 IrO₂ 的 4f7/2 的结合能 61.7eV 低 0.1eV。

表 3-24 催化剂 I₃ 和 II₃ 中 Ir4f7/2 的电子结合能

Table 3-24 Binding energy of Ir4f7/2 in catalyst I₃ and II₃

| Catalyst | I ₃ | II ₃ | Ir ⁰ | IrO ₂ |
|-------------------------------|----------------|-----------------|-----------------------|------------------|
| Binding energy of Ir4f7/2(eV) | 60.55 | 61.6 | 60.6 ^[112] | 61.7 |

第四章 结 论

1. 以 2,5-二氯硝基苯(2,5-DCNB)为底物, 考察了双金属催化剂 Ru-Pt/ γ -Al₂O₃ 不同制备方法对催化活性和选择性的影响。实验结果表明, 以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)稳定并以乙醇-水混合溶液回流还原制备的催化剂 Ru-Pt/ γ -Al₂O₃ (III₁) 性能明显好于用其它方法制备的催化剂, 在该催化剂中 Ru、Pt 表现出了很好的双金属协同效应, Pt 的活性明显提高, Ru 抑制脱卤反应的作用也得到了发挥。用该催化剂考察了各种反应参数包括反应温度、压力、时间、溶剂种类、添加金属离子种类及金属离子添加量对反应的影响。适当提高反应体系的温度、压力及溶剂的极性有助于提高催化活性, 但也相应地增加了脱氯副反应。添加不同金属离子对催化剂活性和选择性影响不同, 添加 Sn⁴⁺对活性和选择性表现出了最有利的影响; 添加 Fe³⁺, Al³⁺, Li⁺对活性有一定促进作用; 添加 Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Sn²⁺对催化活性表现出负面影响; 而添加 Cu²⁺, Cr³⁺使催化剂几乎完全失活。在 50 °C、1.0 MPa、1 h 的反应条件下, 不加金属离子, 2,5-DCNB 转化率 41.4%, 生成 2,5-DCAN 的选择性为 63.5%。如果在上述反应条件下向该催化体系中加入 $n(\text{Sn}^{4+})/n(\text{Ru}+\text{Pt})=1$ 的 Sn⁴⁺离子, 反应活性和选择性则大幅度提高, 转化率达 100%, 选择性为 77.6%, 继续延长反应时间至 4 h, 选择性高达 99.3%, 几乎没有脱氯产物生成。用该催化剂对其它芳香硝基化合物选择性加氢也表现出了很高的活性和选择性, 在反应体系中直接添加 Sn⁴⁺离子均有明显促进作用。

2. 用乙醇-水混合溶液还原方法制备了以 PVP 稳定的 Pd/ γ -Al₂O₃ 负载型单金属催化剂, 用于各种氯代硝基苯中硝基的选择性加氢, 生成相应卤代苯胺的选择性极差, 脱氯反应严重。以 2,5-DCNB 为底物, 考察了添加不同金属离子、Sn⁴⁺离子不同添加方式及添加量对反应的影响, 结果发现往催化反应体系中直接加入 $n(\text{Sn}^{4+})/n(\text{Pd})=1$ 的 Sn⁴⁺离子作为修饰剂, 虽在一定程度上降低了 Pd/ γ -Al₂O₃ 的催化活性, 却大大提高了二氯苯胺的选择性。当不加 Sn⁴⁺时, 在 2.0 MPa、1 h、 $n(\text{substrate})/n(\text{Pd})=1000$ 、甲醇为溶剂的反应条件下, 2,5-、2,4-、2,3-DCNB 转化率在温度为 80 °C 都达到 100%, 而 2,5-、2,4-、2,3-DCAN 的选择性分别为 84.5%、76.1%、86.8%; 在同样条件下, 添加 Sn⁴⁺后只需升温到 110 °C, 三种底物的转化率也达到 100%, 但它们的选择性分别上升到了

98.7%、100%、100%。在 70 °C、2.0 MPa、 $n(\text{substrate})/n(\text{Pd})=1000$ 、乙醇为溶剂的反应条件下，添加 Sn^{4+} 离子后，适当延长反应时间，*p*-、*m*-、*o*-CNB 的转化率也能达到 100%，而 *p*-、*m*-、*o*-CAN 的选择性分别从不加 Sn^{4+} 离子的 12.7%、33.0%、42.0% 提高到了 95.5%、95.9%、98.5%。

3. 研究了催化剂还原温度、制备方法、还原剂及载体对负载型 Ir 催化剂催化 *p*-CNB 中硝基选择性加氢反应活性和选择性的影响。实验结果表明，用浸渍法制备并在 120 °C、氢压 2.0 MPa 下还原 1 h 得到的催化剂 Ir/ γ - Al_2O_3 (I₃) 催化性能很好，在同样条件下制备的催化剂 Ir/AC 催化活性更好是因为活性炭有更大的比表面积和特殊的表面化学性质。用催化剂 I₃ 考察了反应温度、压力、时间、溶剂、金属离子、底物浓度和催化剂用量对反应的影响。适当提高反应温度、压力及延长反应时间有利于反应的进行；溶剂极性的提高有利于提高反应活性；添加不同金属离子对催化剂活性均表现出了负面影响；催化剂第一、第二次循环，*p*-CNB 完全转化，经七次循环后转化率下降到 54%，这可能是催化剂在多次使用后催化活性组分有聚集成大颗粒的趋势和催化剂流失量增大造成。用该催化剂催化几种单卤代硝基苯的加氢反应，在 $n(\text{substrate})/n(\text{Ir})=3000:1$ ， $[\text{substrate}] = 4 \times 10^{-4} \text{ mol/ml}$ ，50 °C，0.5 MPa 条件下以乙醇为溶剂反应 2.5~3.0 h，转化率达到 100%，生成相应氯代苯胺的选择性高达 99.2% 以上，几乎无脱卤反应发生。几种单卤代硝基苯的加氢速率顺序为：*o*->*p*->*m*-CNB。

4. 金属离子对三种催化剂的影响各不相同。往以上三种催化体系中添加 $n(\text{Sn}^{4+})/n(\text{metal})=1$ 的 Sn^{4+} 离子，对催化剂 Ru-Pt/ γ - Al_2O_3 (III₁)，不仅大大提高了它的催化活性同时也明显提高了它的选择性；对 Pd/ γ - Al_2O_3 ，显著提高了选择性却抑制了它的催化活性；对 Ir/ γ - Al_2O_3 (I₃)，不仅对它的活性起到了负面影响，对选择性影响也甚微。根据文献报道和我们的实验结果发现，金属离子的影响不仅与载体、反应底物、产物及催化活性组分有关，也与所添加金属离子的种类、电荷、离子半径、价电子层结构，金属离子的添加方式以及添加量等因素有关。有待借助进一步的催化剂表征进行探讨。

5. 对实验中所用的三种催化剂进行比较，催化剂 Ir/ γ - Al_2O_3 (I₃) 采用常规的浸渍法制备，制备方法简单，催化剂用量小，反应条件相对温和，催化剂稳定性好，且价格相对便宜，具有工业应用前景。

参 考 文 献

- [1] 《化工百科全书》编委会,化学工业出版社编辑部编,1994, V.1P140
- [2] 朱智甲,杨秋清,张建军等. *河北师范大学学报(自然科学版)*. Vol 20, No 3 Sep. 1996
- [3] *催化氢化在有机合成中的应用*, 姜麟忠编.化学工业出版社,1987, 第一版
- [4] H.Alper, S. Amaratunga. *Tetrahedron Lett*, 1980, 21 (27): 2603-2604
- [5] Nomura K.,Ishino M.,Hazama M.. *J Mol Catal*, 1993,78:273-282
- [6] Nomura K.. *J Mol Catal*, 1992,73: L1-L4
- [7] Nomura K.. *Chem Lett*, 1991, 1679-1682
- [8] Nomura K.,Ishino M.,Hazama M.. *J Mol Catal*, 1991,65: L5
- [9] Tafesh A., Beller M.. *Tetrahedron Lett*, 1995, 36:9305-9308
- [10] 梅建庭, 蒋景阳, 肖启明, 李亚明, 金子林. *高等学校化学学报*, 2000, 21 (6): 894-897
- [11] 梅建庭, 蒋景阳, 金子林. *分子催化*, 2001, 15 (6): 438-440
- [12] Nomura K., *J Mol Catal A:chem*. 1995,95:203-210
- [13] V.Kratky, M.Kralik, M.Mecarova, et al. *Appl Catal A: General*, 2002, 235(1-2): 225-231
- [14] Baumeister, et al. US Patent 5,962,741 (1999)
- [15] 胡拖平, 陈宏博, 李海泓. *化学工程师*, 2000, 8 (5) :12-14
- [16] G.Cartaran, G.Facchin, G.Cocco,et al. *J Catal*, 1983, 82 (1) 56.
- [17] 杨斌, 徐筠, 廖世健, 余道容. *分子催化*, 1996, 10 (5): 339-344
- [18] B.Chen, U.Dingerdissen, J.G.E.Krauter, et al. *Applied Catalysis A:General*, 2005,280:17-46)
- [19] 吴琼等. *湖北大学学报*, 1998,20 (2): 168-171
- [20] 胡拖平, 陈宏博. *染料工业*,2000,37(6), 11-12
- [21] T.V.Denisenko, et al. *Zh org Khim*. 1982,18(7):1498
- [22] Yinzu Chen, Yihchung Chen, *Applied Catalysis A General*, 1994, 115:45-47
- [23] Vecna, L Khiinani and S B Chandal. *Organic process Research Development*, 2001,5:257-262
- [24] 陈丹, 李树德. *染料工业*, 1997, 34 (5): 31-33

- [25] 陆跃进, 单绍军. *染料工业*. 2002,39(6):26-27
- [26] 胡拖平等. *石油化工*, 2002, 31(1):6-9
- [27] Brit **1,191,610**(CL,C07C)
- [28] U.S.**3,148,217**(CL,260-280)
- [29] Ger. **2,441,650**(CL, C07C)
- [30] 蔡春, 吕春绪, *南京理工大学学报*, 2000,24 (3) :219
- [31] Cordier,et al. *US Patent,5554573* (1996)
- [32] Cordier, et al. *US Patent,5689021*(1997)
- [33] YinZu Chen, Yinchung Chen, *Appl Catal A: General*, **1994**,115:45-57
- [34] 王文静等. *催化学报*, 2004, 25 (5): 369—372
- [35] 王明辉, 李和兴. *催化学报*, 2001, 22 (3): 287—290
- [36] Coq B, Tijani A, Figueras F. *J Mol Catal*, **1993**, 79: 253-264
- [37] P.N.Rylander, M.Kilroy and V. Coven, *Engelhard Ind. Tech. Bull.*, 6(1965)11.
- [38] Zuo Bojun, et al. *J catal*. **2004**, 222:493-498
- [39] M.H.Liu, W.Y.Yu, H.F.liu. *J Mol.Catal A chem*. **1999**, 138:295.
- [40] Junling Zhang, et al. *J catal*. **2005**, 229:114-118
- [41] Han Xiaoxiang, et al. *catalysis Today*. **2004**, 93-95:433-437
- [42] B.Coq, Tijani and F. Figueras, *J Mol Catal*. **1992**, 71: 317-333
- [43] Tijani A., Coq B., and Figueras F., *Appl Catal*, **1991**, 76: 255-266
- [44] U.S. **4,760,187**
- [45] JP **74 127, 955**
- [46] U.S.Pat.**5105012**
- [47] U.S.Pat.**3253039**
- [48] DE **4218866**. C1
- [49] 韩晓祥, 周仁贤, 郑小明. *复旦学报,自然科学版*.**2003**, 42(3).-428-430
- [50] Han Xiaoxiang, et al. *J Catal A Chem*,**2004**,209:83-87
- [51] U.S. **6,316,381(2001)**
- [52] Giovanni Vitulli, Alessandra Verrazzani, Emanuela Pitzalis and Piero Salvadori. *Catalysis Letter*.**1997**, 44:205-210
- [53] Coq B., Tijabi A., Figueras F., *J Mol Catal*, **1991**, 68:331-345

- [54] V.G. Dorokhov, V.I. Savchenko, *Kint Katal.* 32(1991)60 (CA 1991),114246633
- [55] (a) E.Auer, A.Freund, M.Grob. *Surf Sci Catal*, 1991: 121
(b) E.Auer, A.Freund, M.Grob. *Sci Technol Catal*, 1998:435
(c) E.Auer, A.Freund, M.Grob. DE, 19636214 A1,(1998)
- [56] K.Deller, B.Despeyroux, et al. EP 573910 A1(1993),.
- [57] P.Baumeister, W.Scherrer, EP 473552 1 A1,(1992)
- [58] M.Studer, P.Baumeister, WO 96/36597 (1996)
- [59] P.Baumeister, U. Siegrist, M.Studer. EP 0842920(1997).
- [60] M.Kralik, A.Biffis. *J Mol Catal A:Chem*,2001,177:113-138
- [61] Holy N. L. *J Chem Soc Chem Commun*, (1978)1074
- [62] Holy N. L. *J Org Chem*, 44, (1979)239
- [63] 毛丽娟, 张振权, 孙云鸿. *应用化学*, 1994. 11 (4): 31-34
- [64] H.Hirai, et al. *J Macromol sci chem*, 1978,A12:1117
- [65] Naoki Toshima, Kazutaka Hirakawa. *Applied Surface Science*, 1997, 121/122:534-537
- [66] Xilin Yang, Hanfan Liu. *Appl Catal A:General*, 164(1997), 197-203
- [67] Xilin Yang, Zhaoli Deng, Hanfan Liu. *J Mol Catal A:Chem*, 144(1999) 123-127
- [68] Weixia Tu, Hanfan Liu, Yao Tang. *J Mol Catal A:Chem*, 2000, 159:115-120
- [69] Manhong Liu, Hanfan Liu, Hao ZHong. *J Mol Catal A:chemical*, 138(1999)295-303
- [70] Maohong Liu, Weiyong YU, Hanfan Liu, Jingming,Zheng-*J Colloid and Interface Science*, 1999,214:231-237
- [71] A.Tijani, B.Coq, F.Figueras. *Appl Catal*,1991,76:255
- [72] W.Yu, M.Liu, H.Liu, X.Ma,Z.Liu. *J colloid Interf Sci*,1998,208:439
- [73] Xiaoping Yan, Manhong Liu, et al. *J Mol Catal A:Chem* 2001,169:225-233
- [74] Zhengkun Yu, shijian Liao, et al. *J Mol Catal A:chem*,1997,120:247-255
- [75] Zhengkun Yu, Shijian Liao,et al. *J Chem Soc,Chem Commun*, 1995:115
- [76] Xiaoxiang Han, Renxian Zhou,et al. *J Mol Catal A: chem*. 2003,193:103-108
- [77] H.Hirai, H.Chawanya, N.Toahima. *React Polymers*,1985,3:127-141
- [78] Manhong Liu et al. *Reaction & Functional Polymers*,2000,44:55-64
- [79] Hanfan Liu, YingYan Jiang. *J chem Soc.Chem Commun*. 1989:1878-1879
- [80] Weiyong Yu, et al. *J Mol Catal A*, 1999, 142: 201-211

- [81] Weiyong Yu, et al. *J Mol Catal A* 1999,147; 73—81
- [82] Shaokui Cao, Sailong Xu and Shengang Xu. *Polym. Adv. Technol.*1999,10:43-47
- [83] J.Turkevich, G. Kim, *Science*, 169(1970)873.
- [84] J.Turkevich, S. A. Quaiser, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34(1995)2240.
- [85] M. T. Reetz, S. A. Quaiser, R. Breinbauer, B. Tesche, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34(1995)2728.
- [86] L.C.Chao, R.P.Andres, *J Colloid Interface Sci.* 165 (1994) 290
- [87] G.Schmid, S.Emde, V.Maihack, W.Meyer-Zaika, St.Peschel, *J Mol Catal A:chemical*, 107(1995)551.
- [88] Y.Nakamura, H. Hirai, *Chem Lett*, (1986) 1197
- [89] Yongjun Li and Yingyan Jiang. *J Mol Catal.* 19(1983)277-281
- [90] 姜恒等. *催化学报*, 1997, 18(1):33-37
- [91] 吴琼等. *催化学报*, 1997, 18 (4) :338-340
- [92] J. F. Knifton, *J org Chem*,1976,41(7):1200-1205
- [93] 姜恒, 徐筠, 廖世健等. *高等学校化学学报*, 1997, 18 (1) 130—131
- [94] Heng Jiang, Yun Xu, Shijian Liao, et al. *J Mol Catal A: Chemical*, 1999,142 (2): 147-152
- [95] 周娅芬, 陈骏如, 李瑞祥, 李贤均. *四川大学学报(自然科学版)*, 2003, 40(3): 531—535
- [96] 周娅芬, 陈骏如, 李瑞祥, 赵松林, 李贤均. *高等学校化学学报* 2004, 25 (5) :884-887
- [97] *J colloid & Interface Science*, 1999, 210:218
- [98] Hiral, Yutaka, Miyata, Katsuharu. *US Patent 4070401*, 1978.
- [99] Yu W. Y., Liu H.F., Liu M. H., Qing T.. *J Mol Catal A: Chem*, 1999, 138: 273
- [100] S.Galgno, A. Donato, G. Neri, R. Pietropaolo. *J Mol Catal*, 1987, 42:379
- [101] Xinlin Yang, Hanfan Liu, Hao Zhong. *J Mol Catal A: Chem*,1999,147:55-62
- [102] K. Tarama, *Practical Catalysis Classified by Reactions*, Chemical Industry Corp., Tokyo, Japan, 1970.
- [103] R. Franke. *Ph.D thesis* 1999
- [104] Hugo R. Aduriz, Pedro Bodnariur, et al. *J Catal*,1989,119:97-107
- [105] William H. J.. *Catal Orga Synth*. London:Academic Press,1980,107
- [106] 赵松林, 陈骏如, 刘新梅等. *催化学报*, 2004, 25(11): 850-854

-
- [107] Emmanuel Auer, Michael Gross, Peter Panster, Kenji Takenmoto. *Catalysis Today*, **2001**, 65:31-37.
- [108] 《催化剂结构与分子设计》中国工人出版社, 赵建宏, 宋成盈, 王留成编, 124 页
- [109] Q. Wang, H. Liu, H. wang. *J Colloid Interface Sci*, **1997**,190:380
- [110] W. Yu, H. Liu, X.An, et al. *J Mol Catal A:Chem*, **1999**,142:161
- [111] Xiaobin Zuo, Hanfan Liu, Chen Yue. *J Mol Catal A:Chem*, **1999**,147:63-72
- [112] Y. Baer, P. F. Heden, T. Hedman, et al. *Phys Sci*, **1970**, 1: 55

附：读研期间发表的论文

- (1). 金属离子对 Ru-Pt/ γ -Al₂O₃ 催化 2,5-二氯硝基苯加氢反应的影响.
刘新梅, 赵松林, 陈骏如, 李贤均. *石油化工* (增刊), 2004, 33: 1008-1009.
- (2). 聚合物稳定的 Ru-Pt/ γ -Al₂O₃ 双金属催化剂催化 2,5-二氯硝基苯选择性加氢.
刘新梅, 赵松林, 陈骏如, 李贤均. *催化学报*, 2005, 26(4): 323-328.
- (3). Sn⁴⁺离子修饰的 Pd/ γ -Al₂O₃ 催化卤代芳香硝基化合物选择性加氢.
刘新梅, 赵松林, 陈骏如, 李贤均. *分子催化*, 已录用.
- (4). 负载型含钨催化剂催化间二硝基苯选择性加氢反应的研究.
赵松林, 刘新梅, 陈骏如, 李贤均. *石油化工* (增刊), 2004, 33: 941-943
- (5). 金属离子对 Ru-Pt/ γ -Al₂O₃ 催化剂上对氯硝基苯选择加氢反应的影响.
赵松林, 陈骏如, 刘新梅等. *催化学报*, 2004, 25(11): 850-854.

致 谢

本论文是在导师陈骏如教授的亲切关怀和悉心指导下完成的。论文从选题到撰写都凝聚了陈老师的心血和汗水。导师广博的学识、严谨的治学态度、孜孜不倦的敬业精神和正直宽容的为人品质，使我深受教益。三年来，导师在学习上给我的启迪、引导，在生活上给我的帮助，我将终生铭记！

本论文工作还得到了李贤均教授、陈华教授、李瑞祥教授、胡家元教授、黎耀忠教授、韩银仙副教授、门健副教授及有机金属络合催化研究所其他老师的耐心指导和帮助，在此向他们表示我诚挚的谢意！博士生熊伟、林琪、付海燕、王英勇，硕士生赵松林、杜曦、马小燕、杨敏、郑宏杰、夏羽青及实验室其他同学对我的实验工作也给予了热心支持和帮助，特向他们表示我衷心的感谢！

感谢为我的论文分析测试工作提供无私帮助的所有老师们！

感谢所有关心、帮助我的朋友们！

感谢父母、爱人及孩子对我学业的理解和支持！

刘新梅

2005年5月18日

声 明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文章中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得四川大学或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

本学位论文成果是本人在四川大学读书期间在导师的指导下取得的，论文成果归四川大学所有，特此声明。

指导老师签名:

学生签名: