

文章编号: 1001-3555(2009)04-0323-06

金属改性的 Pd/ γ -Al₂O₃ 催化剂在转移加氢中的应用

郑纯智, 张国华, 赵德建, 张春勇, 文颖频
(江苏技术师范学院 化学化工学院, 江苏 常州 213001)

摘要: 研究了 Cu、La、Ba、Ce 和 Co 等多种金属氧化物对 Pd/ γ -Al₂O₃ 催化剂在 3, 5-二羟基苯甲酸转移加氢制备 3, 5-二氧化代环己烷羧酸反应中的活性影响, 发现镧的改性效果最明显. 得到的 Pd-LaO_x/ γ -Al₂O₃ 催化剂在 150 °C 下还原, 催化 3, 5-二羟基苯甲酸转移加氢反应的转化率和选择性分别达到了 90.6% 和 98.2%. 在 150 °C 下 PdCl₂ 被还原为 Pd, 而 La 保持氧化态. 经 TPR、SEM、TEM、XPS 等手段分析后认为, 引入的 La 使 Pd 具有适宜的粒度, 低温还原时保持氧化态的 La 与载体产生相互作用, 并对 Pd 的转移加氢活性的提高有利, 而高温下被还原的 La 则对提高 Pd 的活性不利.

关键词: 转移加氢; Pd/ γ -Al₂O₃; 改性; 镧

中图分类号: O643.3 **文献标识码:** A

3, 5-二氧化代环己烷羧酸是制备农药挺立(4-环丙基(羟基)亚甲基-3, 5-二氧环己基羧酸乙酯)的关键中间体, 其制备是以 3, 5-二羟基苯甲酸(DHB)为原料经氢化得到. 此氢化过程可以是一般的催化加氢, 也可以是转移加氢. 本文研究了后者, 这是由于后者的几点优势^[1]: 安全性(不用氢气而用含氢的物质)、温和性(低温常压)和氢源的可选择性(可采用多种氢源).

国内有人进行过转移加氢方面的研究^[2, 3, 4], 但尚未发现有 Pd/ γ -Al₂O₃ (为简便, 下文中催化剂中的 γ -Al₂O₃ 均简记为 Al₂O₃) 用于转移加氢的报道. 鉴于 Pd/Al₂O₃ 催化剂及改性的催化剂在加氢、裂解、尾气燃烧等领域的广泛应用, 作者在研究了 Pd/C^[5, 6] 催化剂的基础上, 又研究了 Pd-MeO_x/Al₂O₃ 催化剂在 DHB 转移加氢方面的应用. 我们分析了 Pd-MeO_x/Al₂O₃ 在 DHB 转移加氢中的作用.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

γ -Al₂O₃ (天津化工研究院): 比表面, 210 m²/g; 孔容, 0.52 mL/g; 平均粒度: 0.154 mm; Na₂O: 0.05% (wt%); 氢气, 99.9%; 氮气, 99.9%; 其余均为分析纯试剂.

HPLC, LabAlliance series III, 色谱柱: Kromasil

C18 5 μ ; 催化剂表征仪器见 1.2.3.

1.2 实验方法

1.2.1 Pd-MeO_x/Al₂O₃ 的制备 Me 代表助剂金属元素, 助剂金属化合物均采用浸渍法负载于载体上. 所有助剂金属均以硝酸盐形式引入.

首先浸渍助剂金属. 配制一定浓度和体积的助剂金属的盐溶液(使金属负载量为 3%), 采用等体积浸渍法负载助剂金属. 在沸水浴上蒸干水分后, 先在烘箱中于 110 °C 干燥 10 h. 负载有助剂金属化合物的载体, 首先于氮气气氛下于 500 °C 下处理 3 h 后, 再于 300 °C 下在马弗炉中焙烧 3 h, 得 MeO_x/Al₂O₃.

等体积浸渍 PdCl₂ 水溶液(使 Pd 负载量为 5%), 110 °C 下干燥 10 h, 然后在 500 °C 下焙烧 3 h. 得到的催化剂用氢气气相还原后用于反应. 制得的催化剂样品分别记做: Pd/Al₂O₃ (I), Pd-BaO_x/Al₂O₃ (II), Pd-LaO_x/Al₂O₃ (III), Pd-CuO_x/Al₂O₃ (IV), Pd-CeO_x/Al₂O₃ (V) 和 Pd-CoO_x/Al₂O₃ (VI).

1.2.2 催化剂评价 250 mL 四口瓶反应器上装有回流冷凝管、进气口、温度计和取样口, 采用磁力搅拌, 油浴加热. 先加入适量水, 氮气吹扫, 通氮下将水加热沸腾 10min, 冷却到室温, 加入底物和甲酸钠, 搅拌溶解, 然后加热到 90 °C, 氮保护下

收稿日期: 2008-10-07; 修回日期: 2009-02-11.

作者简介: 郑纯智, 男, 生于 1972 年, 博士, 副教授.