文章编号: 1001-3555(2016)06-0505-10

钛氧纳米管固载 Rh 催化剂 催化腈基烯烃氢甲酰化反应性能

李 君²,陈 雅¹,蒋宇杰¹,朱宝林¹,张守民¹,黄唯平^{1*}

(1. 南开大学化学学院天津化学化工协同创新中心先进能源材料化学教育部重点实验室,天津 300071;

2. 大庆职业学院 化学工程系, 黑龙江 大庆 163255)

摘要:为了调控含腈基功能烯烃的催化氢甲酰化反应,设计合成了不同表面酸性的钛氧纳米管和 Zr-掺杂钛氧纳 米管负载 Rh 催化剂(Rh/TNTs, Rh/Zr-TNTs).随 Zr 掺杂量的增加,Zr-掺杂钛氧纳米管的表面酸性提高.用 XRD、XPS、FT-IR、TEM 和低温 N₂ 吸脱附等对所合成的催化剂进行了结构及组成表征.催化剂没有显现出与 Rh 和 Zr 相关的 XRD 衍射峰,Rh 在纳米管中高度分散;Zr-掺杂钛氧纳米管的比表面积比纯钛氧纳米管的要高,催化 剂的比表面积随着载 Rh 量的增加而减小,其中 Rh⁰ 百分率也会降低;FT-IR 测试结果表明,催化剂中 Rh 能对 CO 进行端基羰基式化学吸附.以2-甲基-3-丁烯腈为底物,评价所合成的催化剂对含腈基功能烯的氢甲酰化的催化性 能,催化活性随载 Rh 量而变化,最佳值为 0.13 w;提高催化反应温度虽能增加 2-甲基-3-丁烯腈的转化率,但也 有利于它的异构化;和 Rh/TNTs 相比,Rh/Zr-TNTs 要求的催化温度稍高,Rh/Zr-TNTs 表面更强的 B 酸性有利于 催化反应生成直链产物醛.催化剂 Rh/Zr-TNTs 中的 L 酸催化活性中心和表面的 B 酸协同效应是催化 2-甲基-3-丁 烯腈生成直链醛的主要因素.

关键词: 告掺杂; 钛氧纳米管; Rh 催化剂; 氢甲酰化; 2-甲基-3-丁烯腈; B 酸

中图分类号: 0643.32 文献标志码: A

烯烃的氢甲酰化反应是工业上最重要的均相催 化反应之一.通过氢甲酰化反应,可得到比原烯烃 多一个碳的醛,进而合成其他重要的化工原料和中 间体^[1-2].作为重要的不对称烯烃,功能化烯烃氢 甲酰化反应的高区域选择性(Regioselectivity)控制 是该研究领域的热点之一,即调变配体的电子效应 和立体效应以实现对产物醛的正、异构比和手性进 行调控^[3-5].通过高区域选择性控制功能化烯烃的 氢甲酰化,除可得到所需位置的双官能团产物 外^[6],如醋酸乙烯酯的两个氢甲酰化产物,2-乙酰 氧基-丙醛和3-乙酰氧基-丙醛,也可合成手性化合 物^[2],这些双官能团化合物在有机合成方面有重要 的应用价值.

对于氢甲酰化催化反应体系,一个重要的技术 问题是催化剂与产物的分离和防止活性组分流失. 目前,工业上烯烃氢甲酰化反应主要以均相催化体 系为主.虽然烯烃氢甲酰化均相催化体系具有催化 活性高,选择性好,反应条件温和等优点;但是催 化反应中所使用的过渡金属配合物催化剂溶于氢甲 酰化产物和反应所使用的有机溶剂,造成产物与过 渡金属配合物催化剂分离困难,尤其是金属配合物 催化剂与高沸点产物的分离,这可造成产能 400 kt/ a 使用 Rh 基催化剂的氢甲酰化工厂年损失几百万 欧元,尽管每公斤产物只带走 1 ppm Rh^[7].科研工 作者就如何实现氢甲酰化催化反应催化剂的有效分 离和活性组分不流失进行了广泛的研究^[8-10],方法 之一是将均相催化剂"多相化",通过在大比表面积 的载体上固载配合物或金属纳米粒子催化剂^[11-12]. 将金属纳米粒子固载到载体上不仅可以有效地控制 纳米颗粒的大小,阻止其团聚变大,有效地增加金

收稿日期: 2016-08-10; 修回日期: 2016-10-10.

作者简介: 李君(1968-), 女, 主要从事石油化工、有机合成方面的研究工作. E-mail: hgxlijun@163.com (Jun Li(1968-), Female, Master, Associate Professor. She mainly engages in research of Petrochemical and organic synthesis. hgxlijun@163.com).

* 通讯联系人, 黄唯平, 博士生导师, E-mail: hwp914@ nankai. edu. cn.

基金项目:国家自然科学基金 (21373120、21301098 和 21071086) (The National Science Foundation of China (No. 21373120, 21301098 and 21071086)).

属纳米粒子在催化反应中与反应底物的接触面积, 提高催化活性,而且通过简单地固液分离便可实现 催化剂与产物的分离.我们前期工作利用 TiO,纳 米管(TNTs)的管状和表面多羟基结构,在TNTs的 内外表面上铆接氢甲酰化催化活性中心^[13],并利 用 TNTs 的纳米空间"限域效应"定向控制醋酸乙烯 酯氢甲酰化反应^[14]. 管状结构的 TNTs 具有较高的 比表面积(SSA),可以有效地分散和固载金属催化 剂,提高催化剂的反应活性和稳定性,并能实现催 化剂与产物的有效分离. 对于含有碱性基团的功能 烯,官能团对氢甲酰化反应产物有很大的定位影 响,均相单核配合物催化剂往往难以调控官能团的 影响,对此我们针对所含碱性基团,设计合成表面 具有不同酸性的 TNTs 和 Zr 掺杂的 TNTs (Zr-TNTs), 以其作载体制备负载金属 Rh 纳米粒子催 化剂,研究所制备的催化剂对 2-甲基-3-丁烯腈 (2M3BN)氢甲酰化反应的催化性能,探讨负载催 化剂上B酸和L酸(催化活性中心)的协同作用.

1 实验部分

试剂:2M3BN 购于北京百灵威试剂有限公司, 东京化成工业株式会社产品,其它试剂均为分析纯 试剂,用前未经处理.CO、H₂和其它气体纯度均为 99.99%.

1.1 催化剂合成

1.1.1 纳米管载体合成 按照文献[13]合成载体 TNTs. Zr-TNTs 的合成过程如下:量取 15 mL 钛酸正丁酯在搅拌下缓慢地滴加至 225 mL 无水乙醇中,得到溶液 A. 分别称取 1.01 g和 2.02 gZrOCl₂,并分别溶解于 15 mL 蒸馏水中,然后将它们缓慢地加入到 225 mL 无水乙醇中,得到溶液 B和 C. 搅拌下,将溶液 A 与溶液 B和 C 分别混合并用浓硝酸调 pH 至 3,得到错掺杂的钛溶胶.将钛溶胶静置陈化 1 d 后,于 80 ℃烘干得到含锆钛凝胶,将凝胶研磨后置于马弗炉中 500 ℃煅烧 2 h,分别得到错掺杂的二氧化钛粉末.以制备 TNTs 的水热法(150 ℃,12 h)将错掺杂的二氧化钛粉末转化成 错掺杂的 Zr-TNTs,实际 Zr 含量用 ICP 测定.

1.1.2 固载活性金属 Rh 按设计,称取一定量的 醋酸铑并溶于 20 mL 蒸馏水中,随后加入1.00 g 纳米管,得到蓝色铑溶液-纳米管的混合物,搅拌回流1h后低能超声 2 h. 将负载铑的纳米管混合液离心,去除上层溶液之后,用少量水洗涤-离心一次,

再用45 mL 蒸馏水, 5 mL 无水乙醇将蓝色沉淀转 移至石英光反应管中, 室温下用300 W 汞灯照射4 h, 体系颜色由蓝色变为灰色, 转移-离心, 去除上 层清液后将沉淀水洗3次, 乙醇洗3次, 置于40 ℃ 真空干燥箱中干燥12 h, 得到 Rh/TNTs 或 Rh/Zr-TNTs, 实际 Rh 含量用 ICP 测定.

1.2 催化剂表征

用 IRIS Intrepid II XSP 型 ICP 测试仪对所制样 品的 Rh 和 Zr 元素进行定量分析; XRD 分析使用 D/MAX-RAX 型 X 射线衍射仪, 将样品研磨后压 片,放于 X 射线衍射仪中对样品进行分析,扫描范 围 2θ 为 3°~80°, 扫描速度为 6°/min. X 射线衍射 仪使用 Cu 靶、 $K\alpha$ 辐射源和石墨单色器, X 射线管 的工作电流和工作电压分别为 40 mA 和 40 kV,入 射波长为 0.154 nm. 通过 Tecnai G2 F20 型场发射 透射电子显微镜对样品进行观测,得到 TEM 图;电 镜主要参数为:加速电压为200 kV,束斑的漂移率 为0.675 nm/min;图像的分辨率指标为:信息分辨 率 0.15 nm, 点分辨率 0.24 nm, 线分辨率 0.102 nm; 放大倍数: 最高放大倍数可达 1.03 MX; XPS 测试是在 Axis Ultra DLD 型 XPS 仪上进行的, 激发 源用 Al 靶单色化的 X 射线源和 Mg/Al 双阳极 X 射 线源. 红外光谱是通过 FTS6000 型傅里叶红外光谱 仪测定获得的, 吡啶吸附原位红外测试时样品先在 真空147 ℃下处理1h,吸附吡啶并清除气体后再 进行红外扫描;所有样品的 BET 比表面积(SSA)均 在 JW-K 型自动物理吸附仪液氮温度下完成, 测定 的理论基础为 BET 方程: P/V(P₀-P)=1/(V_w×c)+ $\left[(c - 1)/V_m \times c \right] \times (P/P_0).$

1.3 催化剂催化氢甲酰化反应性能评价

催化剂催化烯烃氢甲酰化反应在 GS-0.25 型高 压釜中进行.具体实验步骤为:将一定量的反应底 物、催化剂、反应溶剂放入高压釜中,封闭高压釜. 通入一定量 H₂ 气体置换釜中空气,充放气两次. 置换完毕后,充入一定压力的 CO 和 H₂.待釜内压 力稳定后,开启加热和搅拌装置,反应在设定的恒 温条件下进行;在到达设定的反应时间后,停止反 应,冷却反应釜至室温,将反应釜卸压并在通风橱 中开启高压釜,取出反应混合液,离心处理后,用 GC-MS 和安捷伦 GC-2014 对反应清液进行定性、定 量分析.具体色谱分析条件如下:进样器温度为 255 ℃,检测器温度为260 ℃,SE-30 毛细管色谱柱 (30 m×0.53 mm×1.0 μm).程序升温条件为:初温 100 ℃,保持 3 min 后,以 10 ℃/min 升温至 150 ℃,再以 25 ℃/min 升温至 250 ℃,并保持 5 min. 依保 留时间,2.7 min 附近流出的为 2M3BN; 3.0 min 附近为 2M2BN,3.9 min 附近为溶剂甲苯, 5.7 min 附近和 5.9 min 附近为两种支链醛产物, 6.3 min 附近为直链醛产物.FID 检测器,仪器稳定 后,N₂、H₂和空气的压力分别为 0.7 MPa、 0.4 MPa 和 0.5 MPa.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

所制备的载体和催化剂的 XRD 分析结果表明, 它们均显现出锐钛矿型 TiO₂ 的衍射峰,催化剂中 存在的 Zr 和 Rh 都不出相关衍射峰,其主要原因是 溶胶凝胶过程制备的 Zr 掺杂载体,一般不易出现 单纯的含 Zr 氧化物的衍射峰,而 Rh 在载体表面高 度分散是不出峰的主要原因.

表1给出了 BET 法测得的载体和负载 Rh 后催 化剂的 SSA.和 TNTs 相比, Zr-TNTs 表现出较大的 SSA;负载 Rh 之后, SSA 都减小,而且随着载 Rh 量 的增加而减小.如 Rh/TNTs,当载 Rh 量从 0.07 w 提高到 0.17 w时, SSA 从 215.27 m²/g 降到 165.14 m²/g.水热法制备的 TNTs 是钛氧纳米片卷 曲而成的,负载 Rh 盐,还原形成的 Rh 纳米粒子可 能沉积在钛氧纳米管层间,堵塞层间部分空间所致, 这从 TEM 图可以看出.可以推断:过高的载 Rh 量 不利于 Rh 在纳米管中均匀分布,影响载体的功能, 进而影响催化剂的性能和对产物醛的选择性.

表1 TNTs, Zr-TNTs 和 Rh/TNTs, Rh/Zr-TNTs 的 BET 比表面积

Table 1 SSAs of TNTs, Zr-TNTs, Rh/TNTs and Rh/Zr-TNTs											
Sample	TNTs	Rh/TNTs (1)	Rh/TNTs (2)	Rh/TNTs (3)	Zr-TNTs	Rh/Zr-TNTs	Zr-TNTs	Rh/Zr-TNTs			
Rh∕w	0	0.07	0.13	0.17	0	0.15	0	0.16			
Zr/w	0	0	0	0	4.54	4.54	7.55	7.55			
$A/(m^2 \cdot g^{-1})$	227.59	215.27	198.60	165.14	239.96	213.20	231.79	227.59			

图 1 是 Rh/TNTs 和 Rh/Zr-TNTs 的 TEM 图相. 从图可以清晰地看到:所合成的催化剂展现出了完 美的纳米管形貌.TNTs 为多壁管结构,其管外直径 为 10 nm 左右,管内直径为 7 nm 左右,管壁间距约 为 0.7 nm,管长可达数百纳米.在光照还原制备催 化剂的过程中,纳米管未发生明显的破裂或断裂, 这主要归咎于在纳米管中(包括管壁层间),分散的 含 Rh 化合物,它起到了类似于文献[15]报道的 Fe 化合物稳定支撑纳米管的作用. Rh 纳米粒子在纳 米管表面高度分散,没有明显的团聚迹象(图 1B), 这有利于增加催化剂的催化活性中心(L 酸中心), 使催化剂在催化反应时能与底物充分接触,从而提 高催化活性.

氢甲酰化反应涉及到气体CO和H₂,催化剂的



图 1 Rh/TNTs (0.17 w Rh)(A, B)和 Rh/Zr-TNTs (0.16 w Rh, 7.55 w Zr)(C)的 TEM 图 Fig. 1 TEM images of the as-synthesized Rh/TNTs (0.17 w Rh)(A, B) and Rh/Zr-TNTs (0.16 w Rh, 7.55 w Zr) (C)

活性中心对两气体的化学吸附作用直接关联着催化剂的催化性能.利用 CO 和金属配位后表现的红外吸收,我们用 FT-IR 光谱考察了催化剂对 CO 的化学吸附.图2是 TNTs 和 Rh/TNTs 保持在4 MPa CO 密闭反应釜中4 h 后,取出立即测得的 FT-IR 图谱.

和 TNTs 相比, Rh/TNTs 在 1 802.65 cm⁻¹ 处有明显 吸收, 该峰是端基配位形式的 CO 吸收峰, 这说明 Rh/TNTs 上的 Rh 对 CO 有着明显化学吸附作用, 它是催化氢甲酰化反应的必需步骤, 有利于催化氢 甲酰化反应的进行.



图 2 TNTs(A)和 Rh/TNTs(B)吸附 CO 后的 FT-IR 光谱图 Fig. 2 FT-IR spectra of TNT(A) and Rh/TNTs adsorbed CO(B)

CO 是 π 酸配体, 它倾向和低氧化态金属作用, 氢甲酰化反应催化剂中低价活性中心的量直接和催 化性能相关, 我们用 XPS 表征测试了催化剂中 Rh 的化学状态. XPS 谱图中, Rh 的 3d_{5/2} 和 3d_{3/2} 不仅 在结合能 307.2 和 312.0 eV 处显现了组峰, 而且在 309.3 和 313.3 eV 处出现低强度的等高峰,前者说明 Rh⁰存在,后者意味着也有部分 Rh 是以 Rh²⁺的形式存在,这与文献报道的相一致^[16].通过对峰面积进行高斯拟合,计算出催化剂总 Rh 中 Rh⁰和 Rh²⁺的百分量,结果列在表 2 中.

表 2 催化剂中 Rh 的含量和 Rh [®] 、	,Rh ^{2⁺} 的百分量
------------------------------------	------------------------

Table 2 The content of Rh in catalysts and percentage of Rh ^o and Rh ²									
Sample	Rh/TNTs (1)	Rh/TNTs (2)	Rh/TNTs (3)	Rh/Zr -TNTs (4.54 w)	Rh/Zr -TNTs (7.55 w)				
Rh∕w	0.07	0.13	0.17	0.15	0.16				
$\mathrm{Rh}^{0}/\%$	80.38	80.17	79.35	80.47	80.10				
Rh ²⁺ /%	19.62	19.83	20.65	19.53	19.0				

表中数据说明:随纳米管载 Rh 量的增加,催化 剂中零价 Rh 所占百分比会略微降低.这有两种可能 原因:一是在光照还原时,和钛氧纳米管密切接触的 Rh²⁺离子易被还原成 Rh⁰ 粒子,而与钛氧纳米管接 触不密切的负载 Rh²⁺离子不易被还原,光照还原结 束后它们还以 Rh²⁺离子形式存在;二是还原态纳米 Rh 在催化剂的后处理过程中部分被氧化了.

2.2 催化剂的催化性能评价

目前工业制备己二腈的主流工艺是对单个丁二 烯控制加成二个 HCN. 当丁二烯加成一分子 HCN 时,主要副产物是 2M3BN. 虽然 2M3BN 可以异构 转化应用, 但作为功能化烯, 以 2M3BN 为底物, 研 究它的氢甲酰化反应是很有价值的. 2M3BN 氢甲 酰化过程中可能的醛产物如图 3 所示. 反应过程 中, 底物 2M3BN 直接氢甲酰化反应得到两种醛, 一种为直链醛, 另一种为支链醛; 与此同时, 底物 2M3BN 不可避免地会发生双键异构化反应, 生成 2-甲基-2-丁烯腈 (2M2BN)^[17], 并进一步在催化剂 催化下发生氢甲酰化反应, 得到两种不同的支 链醛.



图 3 2M3BN 氢甲酰化反应可能的醛产物 Fig. 3 Possible aldehydes in the hydroformylation reaction of 2M3BN

此外,2M3BN 也可能异构成直链戊烯腈,所 以,2M3BN 的氢甲酰化反应至少能得到3种不同 的醛产物,其中一种为直链产物,两种为支链产 物.通过比较2M3BN 氢甲酰化反应中3种醛的选 择性可以获得-CN 基的影响和催化剂的选择控制性 能,以及研究比较 2M3BN 在氢甲酰化反应过程中 是否会发生-CN 基的迁移转化反应. 2.2.1 不同载体催化剂对 2M3BN 氢甲酰化的催化

反应性能 不同载体和不同载 Rh 量的催化剂对 2M3 BN氢甲酰化催化反应评价结果列在表3中.

Catalyst	Rh/w	Zr/w	Con. /%	Isomer. /%	$\mathrm{TOF}^{\mathrm{b}}$ / h^{-1}	Aldehyde /%	$1:\mathbf{p}_{\mathrm{c}}$
Rh/TNTs (1)	$0.07 (2.7 \times 10^{-3} \text{ mmol})$	0	24.5	6.4	1 233	16.8	64:36
Rh/TNTs (2)	0.13 $(5.0 \times 10^{-3} \text{ mmol})$	0	100	25.9	2 863	72.3	68:32
Rh/TNTs (3)	0.17 (6.6×10^{-3} mmol)	0	100	38.5	1 786	59.5	61 : 39
Rh/Zr-TNTs	0.15 $(5.8 \times 10^{-3} \text{ mmol})$	4.54 (1.18 mmol)	100	29.7	2 221	68.9	71 : 29
Rh/Zr-TNTs	0.16 (6.2×10^{-3} mmol)	7.55 (1.96 mmol)	100	31.1	2 274	67.3	79:21

表 3 载铑量对 Rh/TNTs 催化 2M3BN 氢甲酰化反应的影响 Table 3 Effect of Rh loading in Rh/TNTs on hydroformylation of 2M3BN^a

a. Reaction conditions: 2M3BN = 5 mL, catal. = 0.40 g, syngas pressure (CO: $H_2 = 1$) = 6.0 MPa, solvent (toluene) = 70 mL, temp. = 120 °C, and reaction time = 2 h; b. TOF = number of moles of product formed /(number of moles of Rh×h); c. 1: b is linear aldehyde: branched aldehyde.

对于 Rh/TNTs, 当载 Rh 量从 0.07 w 提高到 0.17 w 时, 2M3BN 的转化率由 24.5% 增加到 100%, 醛的 选择性和正异比都先增加后减少; 当载铑量为 0.13 w 时, Rh/TNTs 已能使 2M3BN 的转化率达到 100%, 正异比为 68:32, TOF 达到实验条件的最 大值. 其主要原因是: 第一, Rh⁰ 是催化剂的活性 中心, 它的量和催化剂的载 Rh 量相关(表 2), 因 而载 Rh 量的高低会影响 Rh/TNTs 对氢甲酰化反应

的催化活性.第二,过高的载 Rh 量不仅有利于提高催化剂对 2M3BN 氢甲酰化反应的催化活性,而且也会提高对 2M3BN 的催化异构和异构体 2M2BN 的氢甲酰化反应催化活性,而异构产物的氢甲酰化反应均形成支链醛,这使得随着载 Rh 量增加,产物醛的正异比降低.此外,内烯的氢甲酰化反应活性比端位烯的活性低,所以 2M3BN 总的异构化率增加;第三,由催化剂的 SSA 数据(表1)可知,随

着载 Rh 量的增加, Rh/TNTs 的 SSA 降低, 进入钛 氧纳米管中 Rh 纳米粒子可能堵塞部分纳米管, 这 不仅会降低催化剂的活性, 也会降低纳米管的"限 域效应", 从而使得产物醛的生成和正异比随着载 Rh 量增加而降低. 由此得到: 对于 Rh/TNTs, 较优 的载铑量为 0.13 w.

和 Rh/TNTs (2)相比, Rh/Zr-TNTs 的催化活性 有所下降,产物醛总量有略微下降的趋势;另一方 面,和 Rh/TNTs (3)相比, Rh/Zr-TNTs 表现出更高 的催化活性,这和前面讨论 Rh/TNTs 的 Rh 含量影 响结果一致. Rh/Zr-TNTs 的催化活性随着锆的掺 杂量的增加变化不大,这主要是它们的载 Rh 量基 本相同.值得关注的是:对于 Rh/Zr-TNTs,随着锆 的掺杂量从 4.54 w 增加至 7.55 w,产物醛中直链 醛的比例明显增大,这说明锆的存在虽未提高产物 醛的总量,但是可以抑制支链醛产物的生成,提高 直链醛的选择性.

氢甲酰化催化反应过程中,烯烃吸附配位到催 化活性中心(L酸位)上,形成 π -配合物;M-H对 π -配合物发生氢迁移(加成反应),生成含M-C的 σ -配合物后再进行羰基插入,这是决定生成正异醛 的关键步骤.对于简单烯烃,如不考虑催化活性中 心的空间效应,氢多迁移到端位碳上,产物醛的正 异比低,用纳米管作载体,利用纳米管的"限域效 应"可以提高产物醛的正异比;对于功能化烯烃, 烃分子中其他官能团的存在会影响氢迁移生成的含 M-C的 σ -配合物的形式.对于2M3BN,其中Lewis 碱性的-CN基的可能影响如图4所示,形成五元或 六元环中间体;五元环导致形成支链醛,文献报道 类似的功能烯烃在氢甲酰化反应中易生成五元环中 间体,得到高比例支链醛^[6].只有降低-CN基的可 能影响,才有可能增加产物醛的正异比.



图 4 2M3BN 氢甲酰化时, -CN 的可能影响 Fig. 4 The possible effect of -CN group in the hydroformylation reaction of 2M3BN

祝社民等^[18]系统地研究了锆掺杂对固体 TiO₂ 酸性的影响,纯 TiO₂ 表面只有 L 酸位,当其中掺入 Zr 离子后,产物表面不仅同时拥有 B 酸和 L 酸位, 且 B 酸和 L 酸均显著增多. Lahousse 等^[19]也对 Zr 掺杂的 TiO₂ 的酸性进行了系统研究,并指出因是 错掺杂, TiO₂ 含量高, Zr-Ti 氧化物表面的酸中心主 要为 B 酸. 尽管两者的研究方法不一样,但所得结 果都表明:随着 Zr 的掺杂, TiO₂ 表面的 B 酸性增 强. 图 5 给出不同 Zr 含量 Zr-TNTs 的原位吡啶吸附 IR 谱及 B、L 酸的相对量变化,图中的数据是峰面 积除以样品的质量.



从图 5 可以看出: Zr-TNTs 表面均含有 B 酸和 L 酸中心,随着 Zr 含量增加, Zr-TNTs 表面的 B 酸 量增加; 表面 B 酸量增加可以减少 2M3BN 中碱性 基团-CN 基对催化剂中 L 酸中心的作用,即图 4 所 示的可能影响; Zr-TNTs 负载 Rh 后,催化 2M3BN 氢甲酰化产物直链醛的比例有所增加(表 3).

正是基于 Zr 掺杂会增强 TiO₂ 表面的 B 酸性, 我们设计制备 Zr 掺杂 TiO₂ 纳米管载体,借助表面 增强的 B 酸性及其与-CN 基作用,降低-CN 基在氢 甲酰化过程中的影响.通过 Rh/Zr-TNTs 表面催化 活性中心(L 酸位)和 Zr 掺杂增加的 B 酸的协同作 用,有效地提高了含-CN 基功能烯氢甲酰化产物醛 的正异比,这些结果和工作的设计目标相符.

2.2.2 反应条件对 2M3BN 氢甲酰化催化反应的影响 反应温度和合成气(CO+H₂)压力也是影响催化剂催化活性和选择性的重要因素.表4给出了反应温度以及合成气压力对 2M3BN 氢甲酰化催化反应的具体影响. Entry 1-5 使用 Rh/TNTs (2)催化剂, Entry 6-8 使用 Rh/Zr-TNTs 催化剂.

从表4中Entry1-3,可以发现,随着合成气压

	表 -	1 反心	2温度	与合成	气压力X	J 2M3BN	氢甲酰	化反应	的影响	aj
T.CC .	c				1		D		$\langle \mathbf{a} \rangle$	1.01

Table 4 Effect of reaction temperature and syngas pressure on Rh/TNTs (2) and Rh/Zr-TNTs

с	atal	yzed	hydroi	tormyl	ation	reaction	of	2M3BN	

Entry	P/MPa	Temp.∕℃	Con. /%	Isomer./%	TOF^{b}/h^{-1}	Aldehyde/%	$1: b^{c}$
1	4.0	120	89.5	39.0	2 000	50.5	71 : 29
2	5.0	120	90.7	31.7	2 336	59.0	72:28
3	6.0	120	100	25.9	2 863	72.3	68:32
4	6.0	100	100	20.4	3 152	74.6	61 : 39
5	6.0	80	65.8	19.5	1 833	46.3	35:65
6	6.0	120	100	31.1	2 274	67.3	79:21
7	6.0	100	83.2	25.5	2 037	57.7	72:28
8	6.0	80	68.9	19.7	1 892	49.2	63:36

a. Reaction conditions: 2M3BN = 5 mL, Entry 1-5 Rh/TNTs (2) = 0.40 g, Entry 6-8 Rh/Zr-TNTs (0.16 w Rh, 7.55 w Zr) = 0.40 g, CO : H₂ = 1, solvent (toluene) = 70 mL, and reaction time = 2 h; b. TOF = number of moles of product formed / (number of moles of Rh×h); c. 1 : b is linear aldehyde : branched aldehyde.

力的增加,底物 2M3BN 的转化率由 89.5%增加到 100%;与此同时,生成醛的选择性由 50.5%提高到 了 72.3%,而其中产物醛的正异比变化不大.根据 Henrys 气体定律,在温度一定时,增加合成气压力能 提高液相中气体物质的浓度;这有利于提高催化反应速率和 2M3BN 的转化率;由转化率可见,较优的 合成气压力为 6.0 MPa.表4中 Entry 3-5数据表明:当反应温度从 80℃提高到 100℃时,底物 2M3BN 的转化率、生成醛的选择性以及产物醛的正异比均增 大;而从 100℃提高到 120℃时,尽管直链醛选择性 增大,但是生成总醛的选择性降低了,说明提高温度 更有利于 2M3BN 的异构化.由此可见,较合适的反

应温度为 100 ℃. 从表 4 中 Entry 6-8 可见, 对于 Rh/Zr-TNTs 催化剂, 当反应温度从 80 ℃提高至 120 ℃时, 2M3BN 的转化率、产物醛的总量以及产物醛 的正异比均有所提高; 这一点与 Rh/TNTs 结果类似. 不同的是, 在反应温度为 100 ℃时, 用催化剂 Rh/ TNTs 可使 2M3BN 的转化率达到 100%; 这说明: Rh/Zr-TNTs 对反应温度要求较高, 实验结果表明, 较适宜的反应温度为 120 ℃.

按照氢甲酰化反应计量式,所需 CO/H₂ 应该 是1:1,为了研究不同 CO/H₂ 比对 2M3BN 异构化 和氢甲酰化产物的影响,我们进行了比较研究,结 果列在表5中.

表 5 CO/H₂ 比对 Rh/TNTs(2) 催化的 2M3BN 氢甲酰化反应的影响

Entry	CO/H ₂	Con. /%	Isomer. /%	$\mathrm{TOF}^{\mathrm{b}}/\mathrm{h}^{-1}$	Aldehyde/%	$l_{:}b^{c}$
1	2:1	100	33.9	2 617	66.1	65:35
2	1:1	100	25.9	2 863	72.3	68:32
3	1:2	100	34.1	2 609	65.9	61:39

Table 5 Effect of CO/H2 ratio on Rh/TNTs(2) catalyzed hydroformylation of 2M3BN^a

a. Reaction conditions: 2M3BN = 5 mL, Rh/TNTs (2) = 0.40 g, temp. = 120 °C, syngas pressure = 6.0 MPa, solvent (toluene) = 70 mL, and reaction time = 2 h; b. TOF = number of moles of product formed /(number of moles of Rh×h); c. 1: b is linear aldehyde: branched aldehyde.

表 5 数据表明: 在试验条件下, 3 种比例的 CO/H₂ 都使 2M3BN 转化率为 100%, 但是只有

CO/H₂ = 1 时, 2M3BN 的异构化最低, 产物总醛选择性和正异比最高, 不可能通过调变 CO/H₂比来拟

制 2M3BN 的异构化.

在所有的催化反应产物中,没有检测到 2M3BN 异构成直链烯腈及其氢甲酰化产物; Rh/Zr-TNTs 催化体系在使用后,去除体系中的液体,再次 使用催化剂的催化性能没有明显的降低,这与文献 结果相似^[13].

3 结论

针对含-CN 基的功能烯烃的氢甲酰化催化反 应,设计合成了 TNTs 及 Zr 掺杂 TNTs 负载 Rh 系列 催化剂,催化剂显现完美的管状结构;随着载 Rh 量的增加,催化剂的 SSA 下降, Rh⁰ 百分率会有所 降低,但催化剂中 Rh 对 CO 有好的化学吸附作用; 所合成的催化剂能催化 2M3BN 的氢甲酰化反应, 催化剂中 Rh 含量有个最佳值,Zr 的掺杂改变了 TNTs 表面的 Brönsted 酸性,它和-CN 基的作用有助 于提高产物醛的正异比,负载催化剂具有的这种协 同作用是单核配合物均相催化剂所欠缺的;催化反 应温度的提高有利于 2M3BN 异构化成内烯,进而 影响产物总醛的选择性和正异比.催化剂表面酸性 改变-CN 基的影响还有待深入研究.

参考文献:

- [1] Yu Chao-ying (于超英), Zhao Pei-qing (赵培庆), Chen Ge-xin (陈革新), et al. Hydroformylation of butene with rhodium complexes catalysts(铑配合物催化丁 烯氢甲酰化性能的研究)[J]. J Mol Catal (China) (分子催化), 2007, 21(1): 8-12.
- [2] Zhou Li-mei (周丽梅), Jiang Xiao-hui (蒋晓慧), Qi Xiao-long (綦晓龙), et al. Preparation of Rh-TPPTS / CTAB-MMT catalysts and their catalytic performance of long chain olefin hydroformylation (Rh-TPPTS/CTAB-MMT 催化剂的制备及其催化长链烯烃氢甲酰化反应 性能研究) [J]. J Mol Catal (China)(分子催化), 2012, 26(5): 399-405.
- [3] a. Wu L, Liu Q, Spannenberg A, et al. Highly regioselective osmium-catalyzed hydroformylation [J]. Chem Commun, 2015, 51(15): 3080-3082.

b. Zhu Wei-jun(朱维君), Liu Da-cai(刘大财), Yang Nian-fa(阳年发), et al. Synthesis of enantiopure C3-symmetric lig and derived from BINO land its application in enantioselective addition of diethylzinc to aromatic al-dehydes(联萘酚衍生 C3 对称的手性配体的合成及其 在诱导二乙基锌与芳基醛的不对称加成反应中的应 用)[J]. J Mol Catal (China)(分子催化), 2015, 29

(4): 299-306.

- [4] Dydio P, Detz Remko J, de Bruin B, et al. Beyond classical reactivity patterns: hydroformylation of vinyl and allyl arenes to valuable beta- and gamma-aldehyde intermediates using supramolecular catalysis [J]. J Am Chem Soc, 2014, 136(23): 8418–8429.
- [5] Cai C, Yu S, Liu G, et al. Highly regioselective isomerization-hydroformylation of internal olefins catalyzed by rhodium/tetraphosphine complexes [J]. Adv Synth Catal, 2011, 353(14/15): 2665-2670.
- [6] Dabbawala Aasif A, Bajaj Hari C, Rao Ganga V S, et al. Regioselective hydroformylation of vinyl acetate catalyzed by rhodium complex of naphthyl-based monodentate bulky phosphine and phosphite ligands [J]. Appl Catal A, 2012, 419/420(1): 185-193.
- [7] Wiese K D, Obst D. in: Beller, M. (Ed.) Topics in Organometallic Chemistry [M], Springer, Germany, 2006, 1-33.
- [8] Liu Jia(刘佳), Yan Li(严丽), Jiang Miao(姜森), et al. Effect of metal particle size on the performance of tethered-phosphine modified Rh/SiO₂ in hydroformylation (金属粒径对锚合膦配体修饰的 Rh/SiO₂ 催化剂氢甲 酰化性能的影响) [J]. Chem J Chin Univer (高等学 校化学学报), 2016, **37**(1): 114-120.
- [9] Zhang Xiao-ya(张晓亚), Zheng Cong-ye(郑从野), Zheng Xue-li(郑学丽), et al. Preparation of silicabonded phosphine and its influence on 1-octene hydroformylation catalyzed by rhodium complex(硅胶键合膦 的制备及其对铑络合物催化1-辛烯氢甲酰化反应的 影响)[J]. Acta Phys Chim Sin(物理化学学报), 2015, **31**(4): 738-742.
- [10] Liao Ben-ren (廖本仁), Fan Man-man(范曼曼), Gong Lei(龚磊), et al. Study on hydroformylation of butene with diphosphite and diphosphine mixed-ligands modified catalysts (双亚磷酸酯和双膦混合配体在丁烯氢甲酰 化反应中的应用研究) [J]. J Mol Catal (China)(分 子催化), 2015, 29(1): 19-26.
- [11] a. Khokhar Munir D, Shukla Ram S, Jasra Raksh V. Hydroformylation of dihydrofurans catalyzed by rhodium complex encapsulated hexagonal mesoporous silica [J]. J Mol Catal A Chem, 2015, 400(1): 1-6.

b. Wang Li-ping (王丽苹), Wang Gong-ying (王公应). Progress in metal-organic frameworks based on the carboxyl ligands as the catalyst(羧基配体金属有机骨架材料作为催化剂的研究进展) [J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2015, **29**(3): 275-287.

c. Liu Xiao-dan(刘晓丹), Wu Kai(吴凯), Liao Wei-

ping(廖卫平), et al. Electrocatalytic performance of carbon black-supported Pd-Co bimetallic catalystsin glucose oxidation(炭黑负载 Pd-Co 双金属催化剂对葡萄糖氧化的电催化性能) [J]. J Mol Catal (China)(分子催化), 2016, **30**(5): 462-469.

[12] a. Shaikh M N, Aziz M A, Helal A, et al. Magnetic nanoparticle-supported ferrocenylphosphine: a reusable catalyst for hydroformylation of alkene and Mizoroki-Heck olefination [J]. RSC Advances, 2016, 6(48): 41687– 41695.

b. Zhu Lin-hua(祝琳华), Li Feng-long(李奉隆), Si Tian(司甜), et al. Preparation of layered clay-supported gold catalysts and catalytic activity for CO oxidation at room temperature(层状粘土负载的金催化剂制备及其常温催化氧化活性)[J]. J Mol Catal (China)(分子催化), 2016, **30**(1): 46-53.

c. Shao Zheng-feng(邵正锋), Li Chuang(李 闯), Liang Chang-hai(梁长海). Preparation of Pd-Fe catalysts via galvanic replacement reaction and their catalytic hydrogenation performance(置换反应制备 Pd-Fe 双金属 催化剂及其催化加氢性能) [J]. J Mol Catal (China) (分子催化), 2014, 28(1): 47-53.

d. Chen Lun-gang(陈伦刚), Liu Yong(刘勇), Long Jin-xing(龙金星), et al. The effect of Ru loading on the cleavage of C—C bond for propanoic acid aqueous-phase hydrogeantion(丙酸水相加氢反应中 Ru 负载量对 C— C 键断裂的影响) [J]. J Mol Catal (China)(分子催 化), 2014, **28**(1): 29–38.

- [13] Hu X, Shi Y, Zhang Y, et al. Nanotubular TiO₂-supported amorphous Co-B catalysts and their catalytic perfor- mances for hydroformylation of cyclohexene [J]. *Catal Commun*, 2015, **59**(1): 45-49.
- [14] Shi Y, Hu X, Zhu B, et al. Synthesis and characterization of TiO₂ nanotube supported Rh-nanoparticle catalysts for regioselective hydroformylation of vinyl acetate [J]. RSC Adv, 2014, 4(107): 62215-62222.
- [15] An H, Li J, Zhou J, et al. Iron-coated TiO₂ nanotubes and their photocatalytic performance [J]. J Mat Chem, 2010, 20(3): 603-610.
- [16] Pótári G, Madarász D, Nagy L, et al. Rh-induced support transformation phenomena in titanate nanowire and nanotube catalysts [J]. Langmuir, 2013, 29 (9): 3061-3072.
- [17] Dong Jian-xun (董建勋), Feng Xiao-yan (冯晓燕), Wu Hua-wen (吴化文), et al. Progress in the directionally selected addition of conjugated diolefine (共轭二 烯烃定向加成研究进展) [J]. Chin J Org Chem (有)

机化学), 2011, 31(9): 1357-1368.

- [18] Shen Yue-song (沈岳松), Wang Jia-lei (王家雷), Zhu She-ming (祝社民), et al. Optimization of catalytic properties for meso-porous titania by doping zirconium (错掺杂对介孔二氧化钛催化性能的优化) [J]. Rare Metal Maters Eng (稀有金属材料与工程), 2010, 39 (5); 814-819.
- [19] Tanabe K, Sumiyoshi T, Shibata K. A new hypothesis regarding the surface acidity of binary metal oxides [J].
 Bull Chem Soc Jpn, 1974, 47(5): 1064–1067.

Ti-O Nanotubes Supported Rh-catalysts and their Catalytic Performances for Hydroformylation Reaction of Olefin Containing -CN Functional Group

LI Jun², CHEN Ya¹, JIANG Yu-jie¹, ZHU Bao-lin¹, ZHANG Shou-min¹, HUANG Wei-ping^{1*}

(1. College of Chemistry, Collaborative Innovation Center of Chemical Science and Engineering (Tianjin),

The Key Laboratory of Advanced Energy Materials Chemistry (Ministry of Education),

Nankai University, Tianjin 300071, China;

2. Daging Vocational College, Department of Chemical Engineering, Dagin 163255, China)

Abstract: To develop an efficient catalyst system for hydroformylation of functionalized olefin containing -CN functional group, titania and Zr-doped titania nanotubes supported Rh-catalysts were synthesized. The catalysts were characterized with XRD, XPS, FT-IR, TEM and N_2 adsorption-desorption. The surface acidity of catalysts increased with the increase of Zr-content in the catalysts. XRD patterns for catalysts did not show the diffraction peak related to Rh, which should be ascribed to that Rh was highly dispersed on the outer and inner surface of nanotubes. The SSA of Zr-doped titania nanotubes was higher than that of primary one, and with the increase of Rhloading amount the SSA of catalysts decreased, but the percentage of Rh⁰ state in the catalysts dropped slightly. The chemisorption of CO on Rh⁰ showed a clear FT-IR peak at 1 802. 65 cm⁻¹. 2-methyl-3-butenenitrile (2M3BN) was used as a substrate to evaluate the catalytic activity of catalysts for hydroformylation. The catalysts all displayed catalytic activity for the hydroformylation reaction of olefin containing -CN functional group and the activity varied with the Rh-loading amount, the optimal Rh-loading amount was about 0. 13%. Raising reaction temperature was favorable for the conversion of 2M3BN, but high temperature would lead to higher isomerization yield of 2M3BN. The B-acid on Rh/Zr-TNTs was favorable for the formation of linear aldehyde. The ratio of linear to branched aldehyde increased with the raising of B-acidity on catalysts.

Key words: Zr-doped; Ti-O nanotubes; Rh-catalyst; hydroformylation reaction; 2-methyl-3- butenenitrile; B acid