

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学 号: 200225063

UDC_____

厦 门 大 学
硕 士 学 位 论 文

烃类化合物炔键选择加氢 Pd-Pb/CaCO₃
催化剂的研究

Study on Pd-Pb/CaCO₃ Catalyst for Selective
Hydrogenation of Acetylenic Link in Hydrocarbon

李 长 有

指导教师姓名: 蔡 俊 修 教授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2005 年 5 月

论文答辩日期: 2005 年 6 月

学位授予日期: 2005 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2005 年 5 月

厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

第一章 绪论	1
1.1 催化氢化反应概述	1
1.2 炔键选择加氢研究进展	9
1.2.1 载体的影响.....	10
1.2.2 毒化剂的影响.....	13
1.2.3 其它助剂的修饰.....	16
1.2.4 催化剂的合理设计.....	17
1.3 本文的研究目的与设计	19
参考文献.....	21
第二章 实验部分	24
2.1 实验试剂和催化剂活性评价装置	24
2.1.1 实验试剂及气体.....	24
2.1.2 催化剂活性评价装置.....	25
2.2 催化剂的制备	26
2.2.1 新鲜 CaCO_3 的制备.....	26
2.2.2 催化剂的制备.....	26
2.3 催化剂的活性评价	26
2.4 载体和催化剂的表征	28
2.4.1 X 射线衍射 (XRD).....	28
2.4.2 扫描电镜 (SEM) 和透射电镜 (TEM) 表征.....	28
2.4.3 Pd 的分散度.....	28
2.4.4 催化剂热重分析.....	30
参考文献.....	30
第三章 正交试验优化反应条件	31
3.1 问题的提出—多因素的试验问题	31

3.2 用正交表安排试验	32
3.2.1 指标、因素和水平.....	32
3.2.2 正交表符号的意义.....	33
3.2.3 正交表的正交性.....	34
3.2.4 用正交表安排试验.....	35
3.3 试验结果分析	37
3.3.1 表格中各项计算.....	39
3.3.2 试验结果极差分析.....	39
3.3.3 试验结果方差分析.....	40
3.4 小结	42
参考文献.....	43
第四章 载体晶型调变对加氢反应的影响	44
4.1 不同添加剂对 CaCO_3 晶型的影响.....	45
4.2 助剂添加量对沉淀 CaCO_3 晶型及催化剂性能的影响.....	47
4.3 添加不同助剂所得沉淀 CaCO_3 的 SEM 表征.....	51
4.4 助剂促进沉淀碳酸钙形貌改变的机理初探.....	53
4.5 小结.....	54
参考文献.....	54
第五章 改性 Lindlar 催化剂的研究	56
5.1 不同还原方法对加氢催化活性的影响.....	57
5.2 老化处理对催化剂性能的影响.....	59
5.3 催化剂的分散度测试.....	69
5.4 催化剂体相 XRD 表征.....	69
参考文献.....	71
第六章 本文主要研究结果	73
参考文献.....	74

硕士论文期间发表文章情况.....	75
致谢.....	76

厦门大学博硕士论文摘要库

CONTENTS

Chapter 1 Introduction	1
1.1 Brief overview of catalytic hydrogenation	1
1.2 Development of semihydrogenation of acetylenic link	9
1.2.1 Effect of support.....	10
1.2.2 Effect of poison.....	13
1.2.3 Modification of other promoters.....	16
1.2.4 Rational design of catalyst.....	17
1.3 Purpose and design of the thesis	19
Reference	21
Chapter 2 Experiments	24
2.1 Reagent and activity test device	24
2.1.1 Reagent and gas.....	24
2.1.2 Device of catalysts activity test.....	25
2.2 Preparation of catalysts	26
2.2.1 Preparation of fresh calcium carbonate.....	26
2.2.2 Preparation of catalysts.....	26
2.3 Activity test of catalysts	26
2.4 Characterization of catalysts	28
2.4.1 XRD characterization.....	28
2.4.2 SEM characterization and TEM characterization.....	28
2.4.3 Pd dispersion test.....	28
2.4.4 Thermal analysis of catalysts.....	30
Reference	30
Chapter 3 Optimization of reaction condition with orthogonal test	31

3.1 Rising of question	31
3.2 Experimental arrangement with orthogonal array	32
3.2.1 Index, factor and level.....	32
3.2.2 Meaning of orthogonal array symbol.....	33
3.2.3 Orthogonality of orthogonal array.....	34
3.2.4 Experimental arrangement with orthogonal table.....	35
3.3 Analysis of experimental results	37
3.3.1 Calculation of items in table.....	39
3.3.2 Range analysis.....	39
3.3.3 Variance analysis	40
3.4 Conclusion	42
Reference	43
Chapter 4 Effect of crystallization type of precipitated calcium carbonate on catalytic semi-hydrogenation	44
4.1 Effect of chemical additives on crystallization type	45
4.2 Effect of additive amounts on crystallization type and catalyst performance	47
4.3 SEM characterization of precipitated CaCO₃	51
4.4 Mechanism on the promotion of additives	53
4.5 Conclusion	54
Reference	54
Chapter 5 Research of modified Lindlar catalyst	56
5.1 Effect of reduce methods on catalytic performance	57
5.2 Effect of aging treatments on catalytic performance	59
5.3 Pd dispersion test of catalysts	69
5.4 XRD characterization of bulk catalysts	69
Reference	71

Chapter 6 Main results of the thesis	73
Reference	74
Publications	75
Acknowledgement	76

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘 要

多数脂肪族天然产物，都含有一个或多个碳碳双键，这些双键的构型往往对其生理活性起了决定性的作用。炔烃催化半氢化生成顺式烯烃作为有机合成中重要的一步反应，能同时引起官能团和立体化学的异构，长期以来备受关注。尽管经历了 50 多年的考验，Lindlar 催化剂以其高效和实用，在有机合成上，依然是炔烃半氢化构筑 Z-烯烃的最常用方法。

本文的创新点在于：（1）用正交试验研究了喹啉、催化剂、温度等因素对炔键选择加氢的影响，方差分析及显著性检验结果表明喹啉添加量与催化剂用量之间的配比对炔烃氢化反应的选择性有重大影响，并利用二元表和二元图得到了优化的反应条件：即催化剂 120mg，喹啉 100mg，苯乙炔 1.2g，温度 28℃。（2）利用 XRD 和 SEM 研究了 EDTA，草酸等对沉淀 CaCO_3 显微结构的影响，结果表明 CaCO_3 晶型及形貌随分散剂不同而变化，甚至同一分散剂不同添加量亦会导致载体晶相的显著差异。XRD 分析表明，在草酸的存在下，沉积物为单一的方解石相，该晶型的 CaCO_3 对 Pd-Pb/ CaCO_3 催化剂呈现明显的模板效应。不同还原方法的尝试说明水合肼也是一种好的还原剂。（3）TEM 研究表明，在适宜条件下对催化剂老化处理，表面金属钯颗粒发生聚并，同时发现由此带来部分氢化选择性的较大提高并对该现象进行了讨论。

关键词：Pd-Pb/ CaCO_3 催化剂；选择氢化；改性处理

ABSTRACT

Most aliphatic natural products contain one or more di- or trisubstituted double bonds, often present in the 1, 3-diene or 1, 3-enyne, with a specific double bond geometry being a requirement for biological activity. Cis-selective semi-hydrogenation of alkynes is receiving on-going attention as an important step in organic synthesis to induce functionality and stereochemistry simultaneously. Despite 50 years of research, the Lindlar catalyst, used in uncounted natural product syntheses, still remains the most popular catalyst for this cis-selective semi-hydrogenation of alkynes.

There are three points of creativity in our work. (1) Influence of quinoline, catalyst, temperature and so on, on selective hydrogenation of acetylenic link was investigated with orthogonal test method. The results of analysis of variance and test of significance indicate that, mixing different doses of quinoline and catalyst do cause obvious difference in hydrogenation selectivity of alkynes. Then the optimal reaction condition is established by bipartite graph. (2) Influence of EDTA, oxalic acid and so on, on the precipitated CaCO_3 microstructure was investigated using SEM and XRD. The results indicate that, shape and crystallization type of CaCO_3 vary with dispersants, even a variety of additive amounts with the same dispersant will cause obvious difference in crystallization type of support. XRD analysis demonstrates that the deposit crystallizes in calcite in the presence of oxalic acid, which exhibits distinct template effect in Pd-Pb/ CaCO_3 system. The trial of different reductive methods explains that hydrazine hydrate is also a kind of good reducing agent. (3) TEM images show that on the catalyst surfaces palladium particles bunch up after suitable aging treatment. Ensuing improvement of semi-hydrogenation selectivity was found and discussed.

Keywords: Pd-Pb/ CaCO_3 catalyst; Selective hydrogenation; Modification

第一章 绪论

1.1 催化氢化反应概述

氢化 (Hydrogenation) 是还原反应的一种主要形式, 它是用分子氢进行的还原反应。分子氢在常温常压下还原能力很弱, 但在催化剂作用下经加热加压, 则可顺利地进行不饱和键或基团转化为饱和键或基团的还原反应, 即所谓催化氢化 (Catalytic Hydrogenation)^[1]。

催化氢化根据反应的体系可分为非均相催化氢化 (Heterogeneous Hydrogenation) 和均相催化氢化 (Homogeneous Hydrogenation)。前者使用不溶于反应介质的非均相催化剂 (多为固体), 被氢化物与氢通过吸附 (包括化学与物理吸附) 在催化剂表面进行氢化反应, 通常采用的非均相催化剂有 Raney 镍、Rh、Ru、Pt-C、Pd-C、Lindlar 催化剂 (Pd-BaSO₄ 或 Pd-CaCO₃) 及 Adams 催化剂 (PtO₂) 等。而后者使用可溶于反应介质的均相催化剂, 包括氯化铑与氯化钌与三苯基膦的络合物, 如 (PPh₃)₃RhCl、(PPh₃)₃RuClH 等, 它们大多为第 VIII 族过渡金属的可溶性络合物。

尽管目前在应用催化反应的化工生产中, 非均相催化仍居主要地位, 但是自上世纪六十年代以来, 均相催化的进展已十分引人注目。这是由于以过渡金属络合物为基础的均相催化剂具有高度的活性、良好的选择性与稳定性以及具有立体定向性和反应条件温和等特点, 而且近代络合物化学和化学键理论方面的成就又有力地推动着均相络合催化的理论研究和合成实践。但均相催化也存在诸多不足之处, 而这又恰是非均相催化的优点。例如, 热稳定性方面多数均相催化剂不及非均相催化剂, 这在一定程度上限制了它的应用。再者, 均相反应一般要求在酸性或碱性介质中进行, 于是在实际生产中要求耐腐蚀设备, 而且催化剂亦较难回收和分离。在均相催化中反应速度与催化剂的浓度有关, 但是一旦浓度超过一定范围, 可能

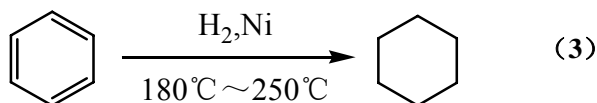
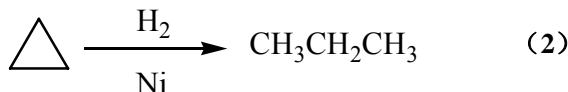
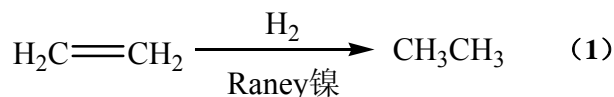
导致催化剂自身经相互作用而使活性消失；而在非均相催化中这种现象可为多孔的载体所防止。因而近年来催化萌发出两个新颖的领域：其一，将均相催化移植到非均相催化体系中，使之兼具两者的特点，即所谓“均相催化固体化”；其二，“非均相催化均相化”。

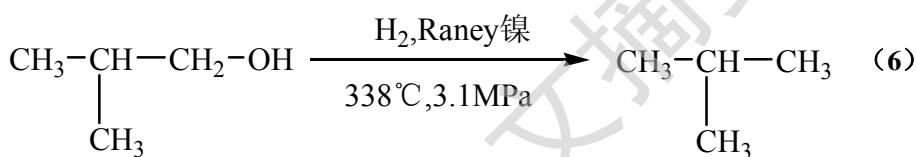
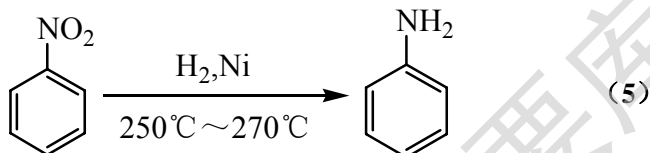
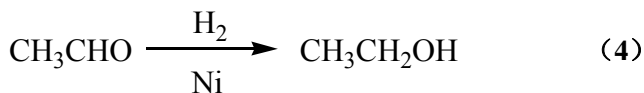
某些饱和或不饱和的化合物有时会发生伴随“裂解”，而使某些原子或基团为氢所取代的氢化反应，该反应是分子氢在特种催化剂及较高温度与较高压力条件下进行的。这种特殊形式的氢化，即“破坏氢化”或“氢解”^[1]。氢解所需的反应条件常较缓和，它在合成结构比较复杂的有机化合物中具有独特的应用价值。

1.1.1 催化氢化反应分类

1. 催化氢化

在有机化学反应中，许多还原反应，实际上是被还原的有机物借助氢分子发生氢化的过程。催化氢化是指某些有机物在一定温度和压力下，在适当催化剂作用下，和氢气作用的反应。有机烃中的烯烃、炔烃、芳香烃及环烷烃都可以进行催化氢化。烃的衍生物更是绝大多数能进行。例如：

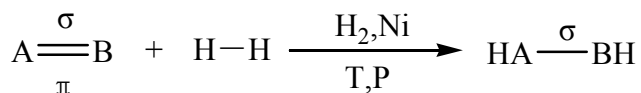




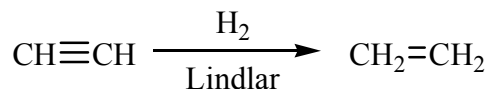
以上反应中，根据被还原化学键的不同，又可分为催化加氢和催化氢解。其中(1)(3)(4)是催化加氢，(2)(5)(6)是催化氢解。它们的反应历程和反应难易程度有很大的差别，而且就是同类反应，随有机物分子结构的不同也有一定差异。

2. 催化加氢

具有 π 键的有机化合物，催化氢化时，只是 π 键打开进行加成，就是催化加氢反应。一般可用下列通式表示：

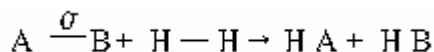


有机物中的烯、炔、芳烃、醛、酮、腈都可发生催化加氢反应。其中，若有机物分子中含有多个 π 键或含有大 π 键时，在不同条件下可以部分或全部加氢。但无论如何，分子中的任何 σ 键均未被破坏。例如：

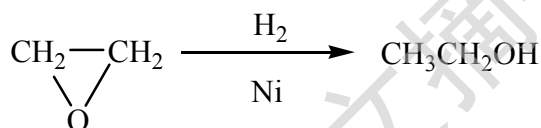


3. 催化氢解

有机化合物在催化氢化时，有 σ 键被还原的反应一般为催化氢解。一般可用通式表示为：



有机物中的硝基化合物被还原成胺，羧酸被还原成醇，环氧化合物被还原成醇，醇被还原成烃，卤代烃被还原成烃等均属于催化氢解反应。例如：

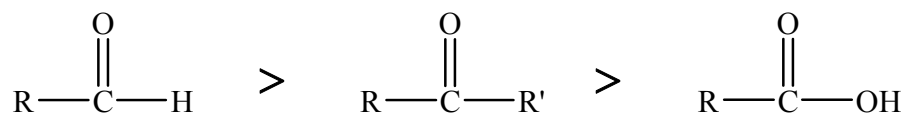


1.1.2 影响催化氢化的主要因素

各种被氢化有机物的反应活性与其分子结构，所应用催化剂种类，催化助剂，载体，反应时的温度、压力及溶剂等多种因素有关。

1. 被还原物的结构和性质

结构影响的情况可简单的分为三种：①化学键的影响。即 π 键的加氢和 σ 键的氢解不同，因为 σ 键比 π 键稳定，所以催化氢解比催化加氢需要更高的反应条件。如羧基被还原成羟基（正庚酸→正庚醇），该反应是用 Re-Ru 做催化剂，170℃ 历经三小时才使部分辛酸氢解为辛醇。而且一般能发生氢解反应的 σ 键是较强的极性键。②分子空间效应的影响。同种被氢化的键，键所处的空间位阻越小，越易与催化剂接触，越易被氢化。③被氢化基所结合的其它官能团对被氢化键也有不同的影响。如酮、醛、羧酸三者比较氢化活性顺序为：



原因是醛酮都是羰基 π 键的催化加氢，所以比羧基氢解容易。而酮中的两个烃基产生的空间位阻影响，使酮羰基加成比醛难。在羧酸中羧基与羟基间存在 $p-\pi$ 共轭效应，即形成了较为稳定的共轭体，而使羧基不再与醛、酮中的羰基完全相同了，不能单独体现羧基 π 键的加氢，只有在较高反应条件下，整个羧基共轭体催化氢解。

因而，可以认为被还原物的结构与性质将对催化氢化有很大的影响。具有多种基团的被还原物结构中的不同基团，可使用不同的催化剂进行选择性的氢化。

2. 催化剂的性质与特性

催化氢化所用催化剂主要是过渡金属及其化合物。如金属元素：Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt。每种元素的单质及其能做催化剂的化合物统称为一系。不同种催化剂对不同结构的有机物有选择性。如镍系是应用最广的加氢催化剂；钯系多适用于部分加氢。

(1) 铂系催化剂

活性强，其特点为：(a) 能使不饱和键在温和条件下（70℃，5atm 以下）加氢，唯 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 等在一般情况下不加氢。(b) 无机酸、 SnCl_2 、 MnCl_2 、 FeCl_2 等可促进加氢反应。磷化物、硫化物为本类催化剂的毒物 (Poisons)，碱、亲核离子、 Hg^{2+} 、 Zn^{2+} 等可使本催化剂的催化活性受到抑制，成为抑制剂 (Inhibitors)。(c) PtO_2 最适于羰基、苯、碳碳双键、炔键、 $-\text{CN}$ 及 PhNO_2 的氢化，亦可使杂环氢化，唯炔烃氢化难以停留在烯烃阶段。醋酸为最佳溶剂。若生成物为胺时，需在酸性条件下进行以免中毒。由于比表面小于 Pt-C ，其催化活性亦不及后者。(d) $\text{Pt-FeSO}_4\text{-Zn(OAc)}_2$ 能选择性氢化羰基，其中 FeSO_4 促进羰基氢化， Zn(OAc)_2 抑制碳碳双键氢化。

(2) 钯系催化剂

性质与铂系相似，但较其活性低。该类催化剂选择性高，尤其适用于部分氢化。它常与载体一起使用，尤其 Pd-C(以活性炭为载体)与 Pd-BaSO₄(以 BaSO₄ 为载体)为优良的催化剂。Pd-BaCO₃、Pd-SrCO₃ 选择性好，且易吸收。

钨系催化剂适于不饱和碳碳键的加氢，芳香族化合物和 Schiff 碱也易加氢。芳环、吡啶环等常压下不易加氢，在 2~3atm 及酸的存在下，则芳环亦能加氢，还可使酚醚氢解。

此外，还有铈、钒、镍、铬催化剂，在此不一一赘述。

3. 助催化剂

在催化剂中加入少量或微量某化合物，能使催化剂活性和选择性大大提高，该化合物即为助催化剂。如 Raney 镍中加入少量 H₂PtCl₆ 能使苯甲醇的加氢活性提高十倍。有的助催化剂还能提高催化剂的寿命与稳定性，它实际上是催化剂的助剂。

4. 毒物与抑制剂

能使催化剂失去或降低活性和选择性的物质谓毒物或抑制剂。实际上抑制剂也是毒物，只是对催化剂实施的这种相反的作用程度较低而已。元素周期表 IV 族 (Ti、Zr、Hf) 及 VA 族 (N、P、As、Sb、Bi) 化合物易使催化剂中毒。这些毒物可与催化剂的活性中心发生强烈的化学吸附，从而使被氢化的反应物无法再与其发生化学吸附，遂使催化剂的催化活性丧失。而抑制剂可认为只使催化剂部分毒化，因而催化剂的活性虽有降低但不至完全丧失。

一般活性越高的催化剂 (如 Pt、Raney 镍等) 越易中毒，同一催化剂比表面小时亦易中毒。

5. 载体

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库