应用化学 1990;7(2):45—48·研究论文
Chinese Journal of Applied Chemistry

聚γ-（乙二胺基）丙基硅氧烷负载的钯、镍双金属催化剂研究

孟令芝* 黄 奇 刘基万 胡 翎 杨业智
（武汉大学化学系，武汉430072）

摘 要 本工作制取了聚γ-(乙二胺基)丙基硅氧烷〔SiO_2 Si-O-Si-$(CH_2)_3NHCH_2CH_2NH_2$〕负载的钯、镍双金属催化剂及相应的单金属催化剂。XPS测定表明，载体中的N与 Pd^0、$PdCl_2$、$NiCl_2$ 之间产生络合。文中比较了双金属催化剂对癸烯-1、丙烯酸、环己烯、苯乙烯和硝基苯的加氢活性，研究了双金属催化剂，单金属催化剂及混合催化剂对环己烯的加氢活性，讨论了温度对双金属催化剂催化活性的影响。

关键词 聚合物负载催化剂 聚氮杂硅氧烷 钯 镍催化剂 加氢反应

在负载型催化剂的研究中，人们试图将第二种金属加入到一种过渡金属催化剂中，以期提高催化剂的活性和选择性。Margitfalvi [1] 综述了制备负载型双金属催化剂的各种方法。Masai [2] 研究过Pd-Sn/SiO_2、Ni-Sn/SiO_2双金属催化剂对乙烯和苯的加氢活性。Pittman [3] 研究了聚合物负载的双金属催化剂的加氢活性。何纪纲、江英彦 [4] 报道了含稀土金属高分子络合双金属催化剂的合成及加氢活性。本文在以前工作 [5] 的基础上，制备了聚γ-(乙二胺基)丙基硅氧烷负载的 Pd-Ni双金属催化剂和 2 种单金属催化剂。研究了双金属催化剂对不同底物的加氢活性和回收使用。

实 验 部 分

主要试剂

SiO_2：锦州化工厂生产，表面积150～200M^2/g，使用前经1:1盐酸处理。

γ-(乙二胺基)丙基三乙氧基硅烷：工业品，取用 105～108℃/1mmHg 馏出物。苯：分析纯，用常法纯化。$PdCl_2$，$NiCl_2 \cdot 6H_2O$和乙醇均为分析纯试剂。

分析测试

C、H、N：由 Carlo Erba 1106型自动元素分析仪测定。Pd、Ni：试样经发烟硫酸、硝酸处理后，分别用UV-240分光光度计和 180-80 原子吸收仪测定。XPS：用 Kratos 的 XSAM 800电子能谱仪测绘，真空度约2μPa，以MgK_α作激发源。结合能值用C1s (285.00eV) 进行

** 莫少波参加部分工作。

校正，E_b精度±0.02eV.

配体的制备

在高纯N_2保护的反应瓶中，依次加入 5.8g SiO_2，100mL苯，搅拌下加热回流1h. 加入 8 mL新蒸馏的 γ-(乙二胺基) 丙基三乙氧基硅烷〔$(EtO)_3Si(CH_2)_3NHCH_2CH_2NH_2$〕，继续回流0.5h，再加入 3 mL蒸馏水和 5.7mL 乙醇，反应 6 h. 抽滤，滤渣用无水乙醇洗涤数次，于 70～80℃真空干燥24h，得到负载于二氧化硅上的聚γ-（乙二胺基）丙基硅氧烷配体（白色粉末）.

催化剂的制备[8]

在高纯N_2保护的反应瓶中依次加入0.5g配体，0.1g $PdCl_2$，0.05g $NiCl_2\cdot6H_2O$ (N, Pd, Ni摩尔原子比5:2.7:1) 与20mL无水乙醇，搅拌下加热回流 10h. 过滤，滤渣用乙醇和蒸馏水洗涤数次，除去未配位的金属氯化物，于70～80℃ 真空干燥 24h，制得负载的 Pd、Ni—Ⅰ 双金属催化剂. 同上操作，改变 $PdCl_2/NiCl_2\cdot6H_2O$ 配比，分别制得负载的 Pd、Ni—Ⅱ，Pd、Ni—Ⅲ和 Pd、Ni 单金属催化剂. 元素分析结果见表1、如此制得的 5 种催化剂在下述加氢实验中不呈现催化活性. 文中所有加氢实验用的催化剂用前均需于200℃通H_2 处理0.5h，以降低金属的价态，提高活性中心的配位能力.

表 1 催化剂的元素分析 (%)

催化剂	Pd	Ni	C	H	N
Pd催化剂	9.97	—	7.95	1.90	2.79
Ni催化剂	—	2.72	8.86	1.99	2.79
Pd、Ni—Ⅰ	5.27	0.21	8.89	2.12	2.92
Pd、Ni—Ⅱ	4.42	0.32	8.47	2.17	3.16
Pd、Ni—Ⅲ	5.03	1.54	8.78	2.18	3.18

催化加氢实验

催化加氢在夹套式恒温瓶内进行. 每次加入约30mg 催化剂，20mL溶剂. 将系统抽空，通入经过脱氧的 H_2，反复 3 次，然后在反应温度下预活化10min，注入 0.2mL 反应底物，用量气法读数，定时记下吸H_2量.

结 果 与 讨 论

(一) 催化剂的XPS分析[7]

聚γ-(乙二胺基)丙基硅氧烷负载的催化剂和标样的 XPS数据列于表2.各催化剂的N1*s*结合能说明负载后配体中N原子的孤对电子向金属原子转移，使N 具有更多的正电性，结合能值升高，即配体中的N与金属络合，形成N→M配价键.

Pd催化剂中，Pd $3d_{5/2}$出现双峰(图1). 与Pd片和$PdCl_2$的Pd$3d_{5/2}$值比较可知，经H_2处理过的负载型 Pd 催化剂中，存在两种价态的 Pd. 335.2eV 峰为 Pd^0 与配体的络合，而 337.6eV 峰为 $PdCl_2$与配体的络合. 两峰面积比约为 4:1. 负载的 Pd、Ni 双金属催化剂，其 Pd$3d_{5/2}$ 经计算机拟合后也出现双峰.与标样相比，335.0eV为Pd^0与配体的络合，337.5eV为$PdCl_2$ 与配体的络合，二者峰面积比约为 10:1. 这些说明，催化剂用H_2处理后，Pd 主要以零价态与配体络合.

表 2 结合能值 (eV)

类别	N1*s*	Cl2*p*	Pd$3d_{5/2}$	Ni$2p_{3/2}$
Pd片	—	—	335.2	—
Ni片	—	—	—	853.1
$PdCl_2$	—	199.5	338.3	—
$NiCl_2\cdot6H_2O$	—	199.6	—	856.7
配体	399.1	—	—	—
Pd催化剂	400.0	197.8	335.2 / 337.6	—
Ni催化剂	399.8	198.1	—	855.5
Pd、Ni—Ⅱ	400.0	198.1	335.0 / 337.5	855.8

比较各催化剂的Ni$2p_{3/2}$ 结合能可知，无论在Ni催化剂或Pd、Ni双金属催化剂中，Ni均以二价形式与配体结合（图 2），结合能值降

低约 1eV。

表 2 中这类负载型催化剂 Cl2p 结合能下降 1.5～1.8eV，与文献[8]报道的 Pt 络合物中 Cl2p 结合能值变化趋势一致，可能与络合物的几何构型有关，有待证实。

（二）催化剂的加氢活性

实验中分别测定了Pd、Ni 双金属催化剂和单金属催化剂对环已烯的加氢活性。以反应初始时每分钟、每毫摩尔原子Pd吸 H_2 体积)mL）来评价，测定结果列于表3。可以看出 Pd、Ni双金属催化剂的催化活性比Pd催化剂的催化活性要高。在Pd含量大致相等的Pd、Ni—Ⅰ与Pd、Ni—Ⅲ中、随着Ni含量增高，催化剂的催化活性明显升高。

在相同的实验条件下，测得了与 Pd、Ni—Ⅱ中Pd 和 Ni 等量的两种单金属催化剂相混合的催化剂，其催化环已烯的吸氢量为 102mL/min·mmol 原子 Pd。远小于 Pd、Ni—Ⅱ的 187mL/min·mmol 原子 Pd。双金属催化剂活性的提高，可能与 $NiCl_2$ 的引入改变 $PdCl_2$ 的配位环境有关，有待进一步研究。

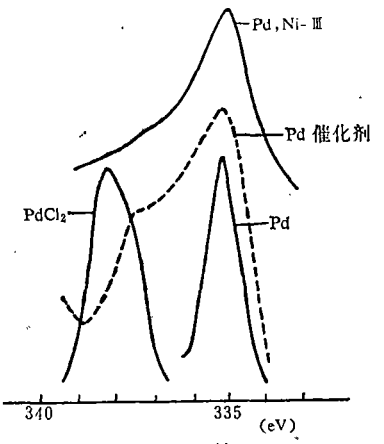


图 1　Pd3$d_{5/2}$的XPS

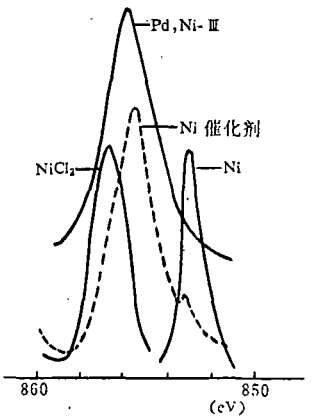


图 2　Ni2$p_{3/2}$的XPS

表 3　催化剂的加氢活性（环已烯，30℃，无水已醇）

催化剂	Pd、Ni—Ⅰ	Pd、Ni—Ⅱ	Pd、Ni—Ⅲ	Pd催化剂	Ni催化剂
Pd/Ni（mol比）	13.8	7.6	1.8	—	—
V_{H_2}（mL/min·mmol原子Pd）	176	187	266	68	51*

* 为40℃时所测，以毫摩尔原子Ni计算，30℃未测出吸H_2量。

（三）Pd、Ni 双金属催化剂对不同底物的加氢活性

Pd、Ni 双金属催化剂对不同底物的加氢活性结果见图 3。由图可知，双金属催化剂的催化加氢活性顺序为：苯乙烯＞硝基苯＞丙烯酸＞环已烯＞癸烯-1。说明该催化剂有利于共轭烯或带有极性基团烯烃的加氢反应，对硝基苯也有较高的催化活性。在此实验条件下，该催化剂不能催化苯和乙腈的加氢反应，即使温度升高至50℃，反应也不明显。

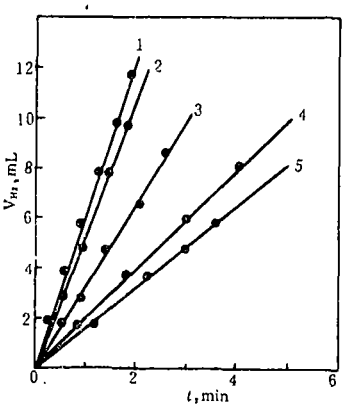


图 3　Pd、Ni—Ⅰ对不同底物的加氢活性（无水之醇，31℃）

1—苯乙烯，2—硝基苯，3—丙烯酸，4—环已烯，5—癸烯-1

（四）温度对Pd、Ni双金属催化剂加氢活性的影响

以无水乙醇作溶剂，测定了 30、40、50℃时 Pd、Ni—Ⅱ对环已烯的初始吸氢量分别为 187、233、253 (mL/min·mmol原子Pd)。可见Pd、Ni 双金属催化剂的催化活性随温度上升而增高。

（五）双金属催化剂的回收再用

以无水乙醇作溶剂，在 30℃下Pd、Ni—Ⅱ对环已烯加氢后，用离心法分离出催化剂，再重复使用，共连续使用 4 次，测得反应初始时每分钟每毫摩尔原子Pd的吸氢量分别为 187、189、162、164mL。

本工作为国家自然科学基金资助课题。

参 考 文 献

1 Margitfalvi J, Szabo's, Nagy F. In Cerveny L,ed. "Catalytic Hydrogenation" .Amsterdam: Elsevier, 1986:373
2 Masai M, Honda K, Kubota A, et al. J Catal, 1977; 50(3):419
3 Pittman C U Jr, Smith L R. J Am Chem Soc, 1975; 97(7):1749
4 何纪纲，江英彦. 全国精细高分子化学学术论文报告会预印集，广州，1986：163
5 刘基石，杨丹，游江等. 高分子学报，1989；(5):579
6 王玲治，江英彦. 催化学报，1981；2 (3) ：236
7 周忠信，张曼征等. 催化学报，1987；8 (1) ：69
8 Clark D T, Briggs D, Adams D B. J Chem Soc Dalton Trans, 1973; (2):169

（收稿：1989年5月21日，修改稿：1989年8月19日）

HYDROGENATION ACTIVITY OF POLY(4,7-DIAZAHEPTYL) SILOXANE SUPPORTED PALLADIUM-NICKEL BIMETALLIC CATALYSTS

Meng Lingzhi*, Huang Qi, Liu Jiwan, Hu Ling and Yang Yezhi

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan430072)

Palladium-nickel bimetallic catalysts supported on poly-(4, 7-diazaheptyl) siloxane were prepared. XPS analysis indicated that the complexation occurred between nitrogen atom of the polymer and Pd^0, $PdCl_2$ or $NiCl_2$. The hydrogenation activity of the catalyst for decene-1, cyclohexene, propenoic acid, styrene and nitrobenzene has been investigated. The result indicated that the bimetallic catalyst showed higher activity in the hydrogenation of styrene and nitrobenzene. The activity of the bimetallic catalyst was affected by the Pd/Ni atom ratio and temperature.

Keywords: polymer-supported catalyst, azasiloxane polymer, hydrogenation, palladium-nickel catalyst