

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

Ru/ZrO₂·xH₂O 催化喹啉加氢反应

张瑞敏 樊光银 李 诚 王瑛瑛 李瑞祥 陈 华* 李贤均

(四川大学化学学院有机金属络合催化研究所, 绿色化学与技术教育部重点实验室, 成都 610064)

摘要: 制备了负载型催化剂 Ru/ZrO₂·xH₂O, 并用 XRD、XPS 和 TEM 对催化剂进行了表征, 所制得的催化剂金属钉的平均粒径约为 3.8 nm. 在 2 MPa 和 40 °C 的温和条件下, 以水为溶剂时, Ru/ZrO₂·xH₂O 催化喹啉加氢生成 1,2,3,4-四氢喹啉的选择性达 98.0%, 而且表现出较强的抗氮中毒能力, 催化剂循环使用性能稳定. 对喹啉加氢反应中的催化反应机理进行了探讨.

关键词: 钌; 二氧化锆; 负载型催化剂; 喹啉; 加氢; 四氢喹啉

中图分类号: O643

Hydrogenation of Quinoline over Ru/ZrO₂·xH₂O

ZHANG Rui-Min FAN Guang-Yin LI Cheng WANG Ying-Ying

LI Rui-Xiang CHEN Hua* LI Xian-Jun

(Key Laboratory of Green Chemistry and Technology of the Ministry of Education, Institute of Homogeneous Catalysis, College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, P. R. China)

Abstract: The highly dispersed supported catalyst (Ru/ZrO₂·xH₂O) was prepared and characterized by X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, and transmission electron microscopy. The results showed that ruthenium was reduced to low oxidation state and the average particle diameter of Ru particles was about 3.8 nm. The catalyst exhibited high activity in hydrogenation of quinoline under the mild reaction conditions, 40 °C, 2 MPa, quinoline/Ru molar ratio of 250/1 and H₂O as solvent. The conversion of quinoline was 98.2% and the selectivity of 1,2,3,4-tetrahydroquinoline was 98.0%. The catalyst can be reused for several times. The mechanism of quinoline hydrogenation over Ru/ZrO₂·xH₂O catalyst was discussed. The coordination of nitrogen atom of quinoline on the surface of ruthenium nanoparticles and the effect of hydrogen bond between OH groups on ZrO₂ surface and nitrogen in quinoline were favourable for the desorption of the substrate and products from the surface of catalyst.

Key Words: Ruthenium; Zirconia; Supported catalyst; Quinoline; Hydrogenation; Tetrahydroquinoline

1,2,3,4-四氢喹啉及其衍生物越来越受到人们的重视, 它们被广泛应用于药物中间体、农药、染料等的制备^[1], 用喹啉加氢还原制取 1,2,3,4-四氢喹啉是最简单的可行的途径. 在这些反应中, 以过渡金属络合物为催化剂报道较多. 例如含 Rh^[2-4]、Ir^[5-8]、Os^[9]、Ru^[10,11]等贵金属的络合物都有过研究, Kispert 等^[12]报道了 AlEt₃-Co(Stearate)₂ 为催化剂的研究结果. 这些催化剂反应条件温和、转化率和选择性较高, 但它们价格昂贵, 而且与产物分离和循环使用仍是困扰

人们的难题. 为了解决上述问题, 多相催化剂的研究显得尤为重要. Bianchini 和他的同事^[13]曾在水/有机两相中对喹啉加氢做过尝试, 并探索了将 Rh 配合物与高聚物结合使均相催化剂多相化^[14] 和直接将 Ru 负载于 SiO₂ 上^[15] 的研究, 虽然反应条件不太苛刻但生成 1,2,3,4-四氢喹啉的选择性不高; Yus 等^[16] 用 NiCl₂-Li-naphthalene 对喹啉进行加氢, 催化剂较为廉价, 但反应中底物与催化剂的摩尔比较小, 催化剂用量过多; 最近, Sánchez-Delgado 等^[17] 将纳米 Ru

Received: January 8, 2008; Revised: February 22, 2008; Published on Web: April 16, 2008.

*Corresponding author. Email: scuhchen@163.com; Tel/Fax: +8628-85412904

固定于高分子材料上对喹啉进行加氢,发现钌催化剂不易被底物和产物中毒,但催化剂中金属 Ru 的担载量较高,催化活性较低.为解决含氮杂环化合物对催化剂的毒害作用, Vaccari 等^[18]提出通过在催化体系中加入质子酸或使用高分散性金属催化剂两种途径可避免催化剂在反应中失去活性,然而催化剂重复使用的问题仍未得到很好解决.由于喹啉及其加氢产物与金属具有较强的配位作用,不易从催化剂上脱附,对金属活性组分有一定的毒害作用,使催化剂不能进行有效的循环使用,所以寻找一种在温和的条件能重复使用的催化剂值得研究.

本文制备了一种高分散的负载纳米金属催化剂 $\text{Ru}/\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$,并用 XRD, TEM 和 XPS 对催化剂进行了表征,将其用于催化含氮杂环化合物喹啉的加氢反应.

1 实验部分

1.1 试剂

喹啉使用前经过处理:蒸馏两次后,加入少量盐酸,于 20 °C 过滤,将滤液分馏,得含量 99.0% 的喹啉; RuCl_3 、 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、氨水及其它试剂均为分析纯,使用前未经任何处理;高纯氢气(>99.99%);实验用水为去离子水.

1.2 催化剂的制备

改进文献[19,20]方法,催化剂采用共沉淀法制备:将 250 mL RuCl_3 水溶液($6.4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)加入 500 mL 的三颈瓶,在 50 °C 搅拌下,同时滴加 80 mL 氨水($3.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)和 80 mL ZrOCl_2 水溶液($0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).滴加完毕后,过滤出沉淀,用去离子水充分洗涤沉淀直至用 AgNO_3 溶液检测不到 Cl^- 为止.将沉淀置于 100 °C 的恒温干燥箱中烘 12 h,再转移至 250 mL 高压釜中,然后加入 40 mL *i*-PrOH,用氢气置换 3 次,加热至 180 °C,在 4 MPa 氢气压力下还原 1 h,即得 $\text{Ru}/\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 催化剂,其中钌的理论质量分数为 6%.

1.3 催化剂的表征

催化剂的 XRD 表征在 DX-2500 X 射线衍射仪上进行,使用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线,石墨单色器,管电压 40 kV,管电流 25 mA,扫描范围:5°–65°,扫描速率 $0.03 (^\circ) \cdot \text{s}^{-1}$,采样时间 4 s.催化剂的金属分散度采用 JEM-1200 型电子显微镜观察,样品以乙醇为分散剂.XPS 测试在 Kratos XSAM 800 型 X 射线光电子能谱仪上进行, Mg 靶, $\text{K}\alpha$ 辐射,管电流 12 mA,管电

压 13 kV,以 $\text{C 1s}(E_b=284.4 \text{ eV})$ 为内标. TGA 分析在 TA 公司生产的 Q500 热重仪上进行,以氮气为保护气,升温速率为 $10 (^\circ\text{C}) \cdot \text{min}^{-1}$.金属钌的流失率采用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP)测试.

1.4 催化剂的活性评价

加氢反应在带电磁搅拌的 60 mL 高压釜中进行,将所需要的溶剂、催化剂和底物依次加入反应釜中,然后用高纯氢气置换三次,再充氢气至所需的压力,升温至所设定的温度后开始搅拌并计时.反应结束后,取出样品,离心分离出催化剂.有机物在 GC920 II 型气相色谱仪上分析,色谱柱为 OV-101 (30 m \times 0.5 mm \times 0.25 μm),氢火焰离子化检测器.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

催化剂载体和加氢反应前后的催化剂 XRD 谱如图 1 所示, 2θ 在 30° 附近出现一个弥散的包峰,没有发现明显的晶相衍射峰,表明载体 ZrO_2 呈无定形状态. 2θ 在 38.47°、43.67° 处出现 Ru 的衍射峰,这些衍射峰呈弥散状态,表明 Ru 在载体上分散较好.根据 XRD 按 Scherrer 公式^[21]估算其平均粒径约为 3.8 nm.从图 2 所示催化剂的 TEM 照片,估算金属 Ru 的粒径大约在 3.5 nm 左右.据孙予罕等^[22]报道,这类载体表面有大量羟基存在,纳米钌粒子的形成与载体上的羟基和钌之间存在某种配位关系,对钌起到了很好的分散稳定作用. XRD 和 TEM 谱图表明反应前后钌的分散状态没有大的变化.

图 3 为 $\text{Ru}/\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 催化剂的 XPS 谱,测得 $\text{Ru } 3d_{5/2}$ 和 $3d_{3/2}$ 的结合能分别为 280.7 和 284.6 eV,比 Ru^0 的理论值 280.0 和 284.1 eV 分别高 0.7 和 0.5 eV,说明催化剂表面上的 Ru 基本上是以介于

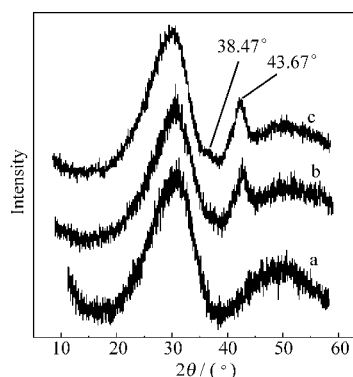


图 1 $\text{Ru}/\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 催化剂的 XRD 谱
Fig.1 XRD patterns of $\text{Ru}/\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ catalyst
(a) support, (b) before reaction, (c) after reaction

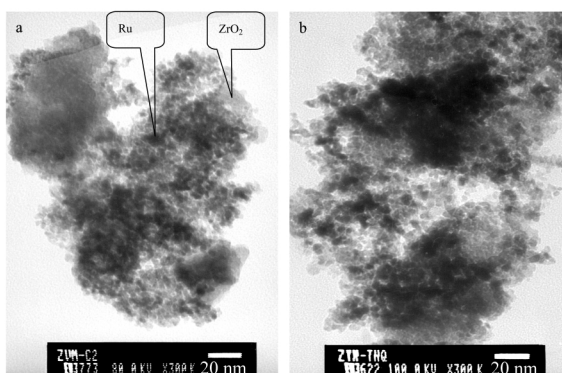


图2 Ru/ZrO₂·xH₂O 催化剂的 TEM 谱
Fig.2 TEM images of Ru/ZrO₂·xH₂O catalyst
(a) before reaction, (b) after reaction

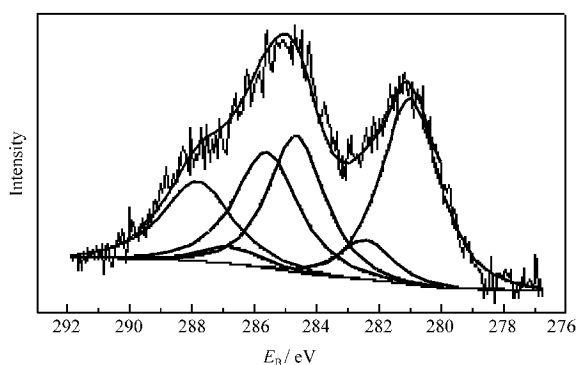


图3 Ru/ZrO₂·xH₂O 催化剂的 XPS 图
Fig.3 XPS spectrum of Ru/ZrO₂·xH₂O catalyst

Ru⁰ 和 Ru^I 之间的低氧化态形式存在。

2.2 Ru/ZrO₂·xH₂O 对喹啉加氢反应的催化性能

喹啉的加氢反应如图 4 所示, 可以有 1,2,3,4-四氢喹啉、5,6,7,8-四氢喹啉、十氢喹啉等三种产物生成。Ru/ZrO₂·xH₂O 作为催化剂时, 主要产物 1,2,3,4-四氢喹啉, 未发现开环产物生成。

2.2.1 温度、压力和时间对加氢反应的影响

以 *i*-PrOH 为溶剂, 在 2.0 Mpa 氢气压力, 反应 3 h 的条件下, 考察了反应温度对 Ru/ZrO₂·xH₂O 催化剂上喹啉加氢反应的影响, 结果如图 5 所示。从图 5 可以看到, 温度低于 60 °C, 喹啉的转化率随着温度的升高而快速增加, 此时喹啉加氢生成 1,2,3,4-四氢喹啉的选择性变化不明显, 由 98.0% 降为 97.2%。当温度升到 60 °C 时, 转化率已经达到了 98.1%。文献

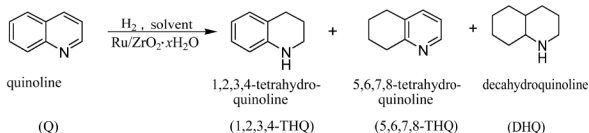


图4 Ru/ZrO₂·xH₂O 催化剂上喹啉加氢反应
Fig.4 Hydrogenation of quinoline over Ru/ZrO₂·xH₂O catalyst

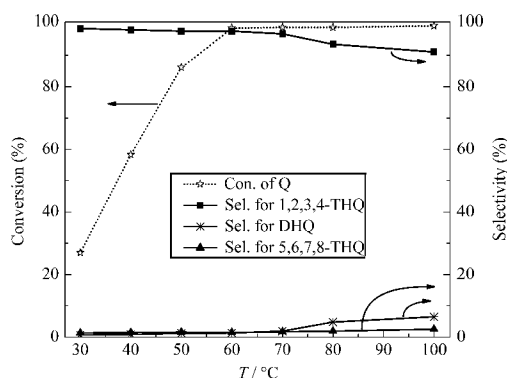


图5 反应温度对 Ru/ZrO₂·xH₂O 催化剂上喹啉加氢反应的影响

Fig.5 Influence of temperature on hydrogenation of quinoline over Ru/ZrO₂·xH₂O catalyst

reaction conditions: $n(\text{substrate})/n(\text{Ru})=250/1$, *i*-PrOH: 3 mL, quinoline: 1.0 mL, $p(\text{H}_2)$: 2.0 MPa, 3 h

[13,14]报道, 在 3 MPa 的压力下, 温度 80–140 °C 时, 喹啉的转化率可达 95%, 可见本文的反应条件要温和得多。继续升高温度, 转化率基本上没有变化, 但生成 1,2,3,4-四氢喹啉的选择性下降, 而生成十氢喹啉的量增加, 选择性达 6.5%, 表明有一部分的 1,2,3,4-四氢喹啉被进一步加氢成十氢喹啉。在考察的温度范围内, 5,6,7,8-四氢喹啉的选择性也是随着温度的升高而有增加, 但始终保持较低的数值 (<2.5%)。

图 6 所示为氢气压力对 Ru/ZrO₂·xH₂O 催化剂上喹啉加氢反应的影响。从图 6 可以看出, 当压力为 1 MPa 时, 喹啉加氢的转化率达到 38.4%, 增加氢气的压力, 喹啉的转化率快速增加, 在 3 MPa 时, 喹啉的转化率已经达到 87.4%。增加氢气压力, 可以使液

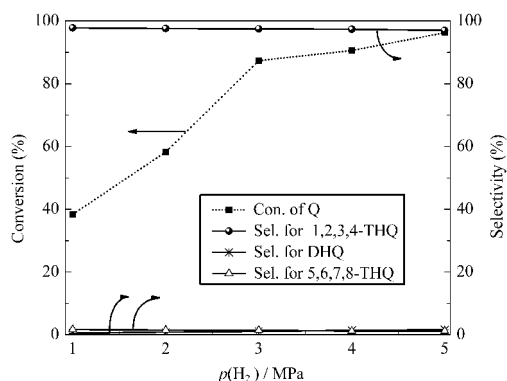


图6 氢气压力对 Ru/ZrO₂·xH₂O 催化剂上喹啉加氢反应的影响

Fig.6 Influence of hydrogen pressure on hydrogenation of quinoline over Ru/ZrO₂·xH₂O catalyst

reaction conditions: $n(\text{substrate})/n(\text{Ru})=250/1$, *i*-PrOH: 3 mL, quinoline: 1.0 mL, 40 °C, 3 h

相中氢气的浓度增大,从而增加催化剂表面氢气的吸附量,加快反应速率;另外,该反应是一个体积减小的反应,增加氢气压力有利加氢反应的进行.文献[17]报道,在 Ru/P4Vpy[poly(4-vinylpyridine)]催化喹啉反应中,当氢气压力增加到 5 MPa 时,纳米 Ru 会发生团聚而造成催化剂活性下降,但本文所制备的 Ru/ZrO₂·xH₂O 催化剂即使在 8 MPa 的压力下也未观察到催化剂活性的降低,表明该催化剂具有良好的稳定性,即使在较高的氢气压力下,也能保持较好的高分散性.当氢压从 1 MPa 增加到 5 MPa 时,产物中 1,2,3,4-四氢喹啉含量仍能保持在 97.0%以上,表现出良好的选择性.

本文还在非常温和的条件下考察了反应时间对喹啉加氢反应的影响.在 40 °C,氢压 2.0 MPa,以 *i*-PrOH 为溶剂时,喹啉加氢反应开始时速率较快,反应 1 h,转化了 22.2%,表明该催化剂具有较高的活性.当反应时间超过 3 h 后,喹啉转化率达到 58.3%,反应速率有所减缓,这与反应中底物的浓度降低有关.值得一提的是,当延长反应时间至 18 h,喹啉的转化率达到 98.2%,但此时 1,2,3,4-四氢喹啉的选择性仍高达 98.0%,没有更多的十氢喹啉生成.表明在温和的条件下,延长反应时间对喹啉的选择性没有明显影响.

2.2.2 溶剂对加氢反应的影响

在液相加氢反应中,溶剂起着十分重要的作用.使用不同的溶剂时,催化加氢反应的转化率和选择性差别较为显著.这是由于不同的溶剂在催化剂上的吸附性能不同,因此对喹啉的加氢反应速率的影响也不同.表 1 中列出了在不同溶剂中 Ru/ZrO₂·xH₂O 催化喹啉加氢反应的结果,在所考察的溶剂中,喹啉的加氢反应的活性顺序为,水>醇>醚>烷烃,这与 López-Linares^[2]和 Sánchez-Delgado^[17]等得到的结果一致.而在醇类溶剂中,加氢反应的活性顺序为,甲醇>乙醇>正丙醇>异丙醇.前面曾经提到,该催化剂表面存在大量羟基^[2],催化剂中的羟基与水、醇类溶剂容易形成氢键,增强了溶剂在催化剂上的吸附能力,影响配位到钌上的喹啉的活化.表 1 数据表明,水在所有的溶剂中,显示出更优良的性能,除了氢键作用外,这可能与生成物 1,2,3,4-四氢喹啉比底物喹啉在水中溶解度小有关系.在相同的温度、压力下,以水为溶剂,反应仅 3 h,喹啉的转化率就能达到 96.2%,比在 *i*-PrOH 中要高得多.溶剂对反应的选择性也有较大的影响,加氢生成 1,2,3,4-四氢喹啉的选

表 1 溶剂对 Ru/ZrO₂·xH₂O 催化剂上喹啉加氢反应的影响
Table 1 Influence of solvent on hydrogenation of quinoline over Ru/ZrO₂·xH₂O catalyst

Solvent	Conversion (%)	Selectivity(%)		
		1,2,3,4-THQ	5,6,7,8-THQ	DHQ
H ₂ O	96.2	98.1	0.7	1.2
CH ₃ OH	85.4	97.8	1.7	0.5
C ₂ H ₅ OH	78.5	97.2	2.1	0.7
<i>n</i> -PrOH	63.1	97.6	1.7	0.7
<i>i</i> -PrOH	58.3	97.6	1.5	0.9
THF	36.0	90.3	8.9	0.8
cyclohexane	16.2	83.5	14.5	2.0
<i>n</i> -hexane	19.4	80.5	16.2	3.3

reaction conditions: *n*(substrate)/*n*(Ru)=250/1, solvent: 3 mL, quinoline: 1.0 mL, *p*(H₂)=2.0 MPa, 40 °C, 3 h

择性大小也遵守“水~醇>醚>烷烃”的顺序.在极性溶剂中生成 1,2,3,4-四氢喹啉的选择性较高,在非极性溶剂中生成 5,6,7,8-四氢喹啉和十氢喹啉的选择性比在极性溶剂中有较明显增加,在正己烷分别达到 16.2%和 3.3%.

2.2.3 不同焙烧温度对催化剂活性的影响

为了探究催化剂中含水量对催化活性的影响,将未还原的催化剂在 100–500 °C 范围内焙烧 3 h,通过对催化剂进行 TGA 分析可知,在 100 °C 时,失重为 6.7%,这时失去的是催化剂的吸附水.在 100–300 °C 范围内,进一步失重 4.9%,从 100 至 500 °C,催化剂总失重为 13.9%,继续升温到 600 °C,失重仅增加了 0.2%.不同温度下焙烧后的催化剂在 *i*-PrOH 溶剂中用氢气还原,并用 XRD 表征,金属 Ru 的平均粒径随焙烧温度升高而略有增加,100 °C 焙烧后, Ru 的平均粒径为 3.8 nm; 500 °C 焙烧后,平均粒径达到 6 nm,同时载体由无定形变为晶体状态.将还原后的催化剂在相同的反应条件下考察了对喹啉加氢反应的活性,结果如图 7 所示.以 *i*-PrOH 为反应溶剂时,喹啉加氢的转化率随催化剂焙烧温度升高迅速下降,焙烧温度达到 500 °C 时,转化率仅为 11.9%.以 H₂O 为溶剂时,在 100–200 °C 焙烧的催化剂,喹啉加氢的转化率变化不大,由 98.5% 降至 92.3%.但 300 °C 焙烧的催化剂,喹啉加氢转化率降至 62.9%.当焙烧温度升高到 500 °C 时,喹啉加氢反应的转化率降到 15.4%,与在 *i*-PrOH 中的活性差别不大.500 °C 焙烧后,催化剂结构水大量流失,造成催化剂表面的羟基减少,当用水为溶剂时,催化剂表面的吸附水应该增多,但是焙烧后其催化活性依然很低,表明该催化剂的结构水与表面吸附水对催化

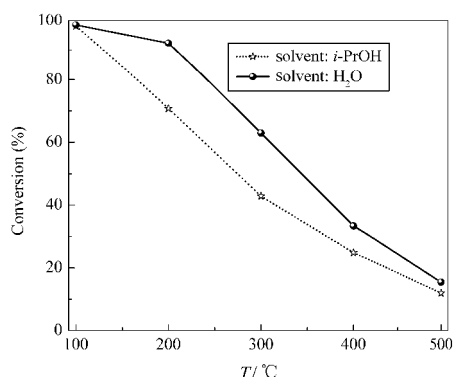


图7 焙烧温度对 Ru/ZrO₂·xH₂O 催化剂上喹啉加氢反应的影响

Fig.7 Influence of calcination temperature on hydrogenation of quinoline over Ru/ZrO₂·xH₂O catalyst

reaction conditions: $n(\text{substrate})/n(\text{Ru})=250/1$, solvent: 3 mL, quinoline: 1.0 mL, $p(\text{H}_2)=2.0$ MPa, 60 °C, 3 h

性能的影响是不同的, 催化剂的结构水对喹啉加氢反应起着重要的作用. 同时, 焙烧温度升高引起金属 Ru 的粒径增加, Ru 的比表面减小, 也影响催化剂的活性. 上述两种因素共同作用的结果, 导致催化剂活性随焙烧温度升高而降低.

2.2.4 底物/钌的摩尔比对加氢反应的影响

为了尽可能减少催化剂在反应中的用量, 我们考察了底物/钌的比例对反应的影响, 结果列于表2中. 从表2看出, 催化剂的用量对喹啉加氢反应的选择性影响较小, 在所考察的范围内, 1,2,3,4-四氢喹啉都保持较高的选择性(>98.1%). 当底物/钌摩尔比从250/1增加到500/1时, 转化率由96.2%降至62.8%, 但由于催化剂的用量减少了一倍, 按钌含量计算的 TOF 值由80.2 h⁻¹上升到104.7 h⁻¹, 催化剂的用量增加到底物/钌摩尔之比为1000/1时, TOF 值又降低到96.0 h⁻¹, 这表明催化剂的用量有一个较合适的范围, 在最佳条件下, 可以保持较高反应速率.

2.2.5 催化剂循环使用

在实际应用中, 催化剂能否重复使用以及重复

表2 底物/钌的摩尔比对喹啉加氢反应的影响
Table 2 Influence of substrate/Ru ratio on hydrogenation of quinoline

$n(\text{substrate})/n(\text{Ru})$	Conversion (%)	TOF (h ⁻¹)	Selectivity(%)		
			1,2,3,4-THQ	5,6,7,8-THQ	DHQ
250/1	96.2	80.2	98.1	0.7	1.2
500/1	62.8	104.7	98.5	0.5	1.0
1000/1	28.8	96.0	99.1	0.5	0.4

reaction conditions: H₂O: 3 mL, quinoline: 1 mL, $p(\text{H}_2)$: 2.0 MPa, 40 °C, 3 h

使用中的稳定性是衡量催化剂性能的重要指标. Ru/ZrO₂·xH₂O 催化剂在喹啉加氢反应中的循环使用结果见图8. 从图8中可以看出, Ru/ZrO₂·xH₂O 催化剂在循环使用中表现出良好的稳定性. 在第4次循环时, 喹啉加氢的转化率略有下降, 循环5次后, 转化率仍高达92.3%. 曾有报道认为催化剂在使用过程中, 纳米粒子会团聚^[18]或者和喹啉及其中间体或产物与活性金属配位能力强, 使催化剂逐渐失去活性^[23], La Voipe 等^[24]报道喹啉加氢过程中氮原子与催化剂的吸附能力大小顺序: Q<1,2,3,4-THQ<5,6,7,8-THQ<DHQ, 如果这些含氮化合物不能从催化剂上脱附, 将影响催化剂性能. 从 Ru/ZrO₂·xH₂O 催化剂反应前后的表征结果看[图1(c)和图2(b)], 反应后金属钌的分散仍较均匀, Ru 的粒径没有明显变化, 这表明本文所观察到的催化剂活性下降并不是催化剂的纳米钌粒子团聚所致. 反应后水溶液用 ICP 分析其中的钌含量, 结果表明金属 Ru 的流失率仅为0.05%. 因此催化剂在循环使用的活性缓慢下降可能是由于在实验中所用的催化剂量很少, 在循环过程中催化剂与液相分离时, 不可避免造成少量催化剂损失引起的. 这些结果表明本文所制备的 Ru/ZrO₂·xH₂O 催化剂具有很好的抗氮杂环化合物中毒的性能, 且在使用过程中不易发生钌粒子的团聚而致失活.

2.3 机理探讨

Fish 等^[25-29]对喹啉均相催化的机理进行了详细的研究, 认为喹啉的氮原子与金属形成 η^1 -配位有利于生成 1,2,3,4-四氢喹啉, 而与芳香环形成 η^6 -配位则有利于生成 5,6,7,8-四氢喹啉. 从本实验结果看,

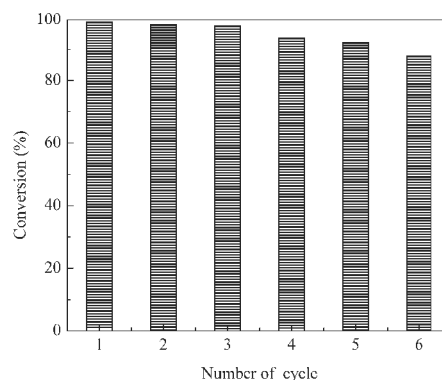


图8 喹啉加氢反应中催化剂的循环使用

Fig.8 Recycle use of the catalyst in hydrogenation of quinoline

reaction conditions: $n(\text{substrate})/n(\text{Ru})$: 100/1, H₂O: 3 mL, quinoline: 1.0 mL, $p(\text{H}_2)$: 2.0 MPa, 60 °C, 3 h

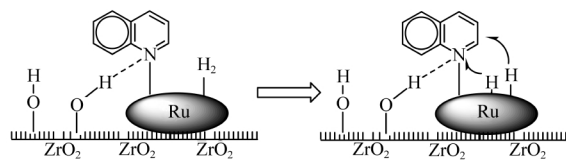


图9 喹啉加氢的可能机理

Fig.9 Postulated mechanism for hydrogenation of quinoline

Ru/ZrO₂·xH₂O 在水溶液中催化喹啉加氢时,反应优先发生在分子中氮环一侧.这也与我们先前的 Ru/C 催化喹啉加氢生成 1,2,3,4-四氢喹啉的结果一致^[23].由于喹啉环中氮原子上的孤对电子不能与环上的 π 电子共轭,具有较强碱性,因而易与催化剂活性中心生成配位键.用 Ru/ZrO₂·xH₂O 作催化剂时,ZrO₂ 上的表面羟基易与喹啉中的氮原子形成氢键,降低了它与金属 Ru 的配位强度,其作用机理如图 9 所示,表面羟基的参与使含氮化合物容易从催化剂金属表面脱附,有利于催化剂上 Ru 活性中心解脱出来,重新参与反应,这可能是此催化剂能够循环使用多次的重要原因.

3 结论

制备 ZrO₂·xH₂O 负载的高分散纳米 Ru 催化剂,用于催化含氮杂环化合物的加氢反应时,在 2 MPa 和 40 °C 的温和条件下,以水为溶剂,实现喹啉加氢转化率达 98.2%,生成 1,2,3,4-四氢喹啉的选择性达 98.0%.研究表明,催化剂表面的羟基减弱喹啉及其加氢产物中氮原子与催化剂中 Ru 活性中心的配位强度,使催化剂具有较好的稳定性,可重复使用多次,显示出较好的工业应用前景.

References

- Katritzky, A. R.; Rachwal, S.; Rachwal, B. *Tetrahedron*, **1996**, *52*: 15031
- Alvarado, Y.; Busolo, M. A.; López-Linares, F. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1999**, *142*: 163
- Rosales, M.; Vallejo, R.; Soto, J. J.; Chacón, G.; González, Á.; González, B. *Catalysis Letters*, **2006**, *106*: 3
- Sánchez-Delgado, R. A.; Rondón, D.; Andriollo, A.; Herrera, V.; Martín, G.; Chaudret, B. *Organometallics*, **1993**, *12*: 4291
- Wang, W. B.; Lu, S. M.; Yang, P. Y.; Han, X. W.; Zhou, Y. G. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*: 10536
- Yang, P. Y.; Zhou, Y. G. *Tetrahedron: Asymmetry*, **2004**, *15*: 1145
- Lu, S. M.; Han, X. W.; Zhou, Y. G. *Adv. Synth. Catal.*, **2004**, *346*: 909
- Fujita, K.; Kitatsuji, C.; Furukawa, S.; Yamaguchi, R. *Tetrahedron Letters*, **2004**, *45*: 3215
- Rosales, M.; Castillo, J.; González, A.; González, L.; Molina, K.; Navarro, J.; Pacheco, I.; Pérez, H. *Trans. Metal Chem.*, **2004**, *29*: 221
- Busolo, M. A.; López-Linares, F.; Andriollo, A.; Páez, D. E. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2002**, *189*: 211
- Frediani, P.; Pistolesi, V.; Frediani, M.; Rosi, L. *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, *359*: 917
- Alvanipour, A.; Kispert, L. D. *J. Mol. Catal.*, **1988**, *48*: 277
- Rojas, I.; López-Linares, F.; Valencia, N.; Bianchini, C. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1999**, *144*: 1
- Bianchini, C.; Frediani, M.; Mantovani, G.; Vizza, F. *Organometallics*, **2001**, *20*: 2660
- Bianchini, C.; Dal Santo, V.; Meli, A.; Moneti, S.; Moreno, M.; Oberhauser, W.; Psaro, R.; Sordelli, L.; Vizza, F. *J. Catal.*, **2003**, *213*: 47
- Alonso, F.; Yus, M. *Adv. Synth. Catal.*, **2001**, *343*: 188
- Sánchez-Delgado, R. A.; Machalaba, N.; Ng-a-qui, N. *Catal. Commun.*, **2007**, *8*: 2115
- Campanati, M.; Cassgrande, M.; Fagiolino, I.; Lenarda, M.; Storaro, L.; Battagliarin, M.; Vaccari, A. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2002**, *184*: 267
- Wang, J. Q.; Wang, Y. Z.; Xie, S. H.; Qiao, M. H.; Li, H. X.; Fan, K. N. *Appl. Catal. A*, **2004**, *272*: 29
- Wang, J. Q.; Xie, S. H.; Chen, H. Y.; Hu, J. G.; Fan, K. N.; Qiao, M. H. *Journal of Fudan University (Natural Science)*, **2002**, *41*(4): 429 [王建强, 谢颂海, 陈海鹰, 胡建国, 范康年, 乔明华. 复旦大学学报(自然科学版), **2002**, *41*(4): 429]
- Fukushima, T.; Kosaka, A.; Ishimura, Y.; Yamamoto, T.; Takigawa, T.; Ishii, N.; Aida, T. *Science*, **2003**, *300*: 2072
- Ma, Z. Y.; Xu, R.; Yang, C.; Wei, W.; Li, W. H.; Sun, Y. H. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2004**, *20*: 1221 [马中义, 徐润, 杨成, 魏伟, 李文怀, 孙予罕. 物理化学学报, **2004**, *20*: 1221]
- Chen, J.; Xue, F.; Fu, H. Y.; Fan, G. Y.; Yuan, M. L.; Chen, H.; Li, X. J. *Chin. J. Catal.*, **2007**, *28*: 975 [陈骏, 薛芳, 付海燕, 樊光银, 袁茂林, 陈华, 李贤均. 催化学报, **2007**, *28*: 975]
- La Vopa, V.; Satterfield, C. N. *J. Catal.*, **1988**, *110*: 375
- Fish, R. H.; Kim, H. S.; Fong, R. H. *Organometallics*, **1989**, *8*: 1375
- Fish, R. H.; Michaels, J. N.; Moore, R. S.; Heinemann, H. *J. Catal.*, **1990**, *123*: 74
- Fish, R. H.; Baralt, E.; Kim, H. S. *Organometallics*, **1991**, *10*: 1965
- Fish, R. H.; Kim, H. S.; Fong, R. H. *Organometallics*, **1991**, *10*: 770
- Baralt, E.; Smith, S. J.; Hurwitz, J.; Horváth, I. T.; Fish, R. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*: 5187