

聚 γ -氨丙基硅氧烷钯、钼双金属催化剂的合成、加氢活性及其 XPS 研究*

刘基万 游江 杨丹 郑兆佳 倪继金 李庆云

(武汉大学化学系, 武汉)

摘 要

本工作合成了四种不同 N/Pd 摩尔比的聚 γ -氨丙基硅氧烷钯、钼双金属催化剂, 它们的加氢活性与相应的钯、钼单金属催化剂的混合物相比差别不大, 但是, 由于钼的加入, 提高了单金属钯催化剂的加氢活性。XPS 分析表明, 有一部分 N 与 PdCl_2 及 MoCl_5 发生络合, 而且 Pd-Cl 键和 Mo-Cl 键依然存在, 催化剂中 Pd 的价态为正 2 价, Mo 的价态为正 5 或 6 价。

关键词 聚硅氧烷、双金属络合物、催化剂、氢化活性、XPS 分析

本世纪七十年代以来, 具有协同作用的助催化概念被引进负载型催化剂的研究领域之后, 得到各国同行的关注。Sinfelt 广泛地研究了周期表第 VIII 族和 IB 族所组成的双金属催化剂^[1], 明显地改进了对烯烃加氢反应的选择性。Pittman 和 Smith 研究了聚合物负载的双金属催化剂的氢化活性^[2], 并分别和负载的单金属催化剂进行比较。近来, 何纪纲、江英彦也报道了含稀土金属的高分子双金属催化剂的合成及其加氢活性^[3]。

到目前为止, 负载双金属催化剂的研究仍然集中在用浸渍法制备的催化剂上^[4], 采用锚联法制备的高分子双金属催化剂的报道还为数不多。我们合成了四种不同 N/Pd 摩尔比的聚 γ -氨丙基硅氧烷钯、钼双金属催化剂, 并与其相应的单金属钯催化剂以及钯、钼单金属催化剂的混合物进行加氢活性对比实验, 对这类双金属催化剂的代表样品做了 XPS 表面分析。

实 验 部 分

1. 原料

γ -氨丙基三乙氧基硅烷是武大化工厂产品, 再分馏收集 b. p. 110°C/16 mmHg 馏份。苯是将市售 CP 产品用浓硫酸多次处理, 除去噻吩, 分离后加入 CaH_2 回流 6 小时, 蒸出 79°C 馏份, 压入钠丝备用。其余为化学试剂。醇类用 CaH_2 处理, 其它溶剂和烯烃均经干燥和蒸馏进行纯化。

2. 催化剂的合成

1. γ -氨丙基三乙氧基硅烷的固载化 在配有电磁搅拌器、回流冷凝管的锥形瓶中,

* 国家自然科学基金资助课题; 本刊 1987 年 12 月 12 日收到。

加入已在 200℃ 左右干燥 2 小时以上的烟雾状二氧化硅 3.6 克及 70 ml 处理过的苯, 在高纯氮气保护下, 搅拌, 加热回流, 得糊状物。15 分钟后, 加入 1 ml 蒸馏水和 4 ml 处理过的无水乙醇, 呈乳白色。再过 30 分钟, 加入 3.7 ml γ -氨丙基三乙氧基硅烷, 7 小时后反应停止。抽滤, 用苯洗涤数次, 在真空干燥箱中 (70—80℃) 干燥 12 小时, 冷却后研磨。元素分析结果(wt%): 样品 1: N 4.99, C 14.9718, H 3.40; 样品 2: N 3.25, C 9.35, H 2.34。

2. 聚 γ -氨丙基硅氧烷钯、钼双金属催化剂的制备 按 $N: Pd = 6:1$ 和 $N:(Pd + Mo) = 5:4$ 的摩尔比在上述装置锥形瓶中加入固载化产物 1 克, 0.2185 克 $Na_2PdCl_4 \cdot 4H_2O$, 0.6158 克 $MoCl_5$ 和 35 ml 无水乙醇, 在高纯氮气保护下, 搅拌, 加热回流 6 小时。冷却后抽滤, 用乙醇和蒸馏水反复洗涤数次, 在 70—80℃ 下真空干燥 12 小时。冷却后磨碎。再装入两端用玻璃丝固定的玻璃管中, 置于管式电炉内通 H_2 , 加热至 200℃ 还原 1 小时, 催化剂变为黑色。用同样制法按 $N: Pd = 2:1, 4:1, 8:1$ 和 $N:(Pd + Mo) = 5:4$ 摩尔比投料, 分别合成其它三种双金属催化剂和单金属钯、钼催化剂, 分析结果见表 1。

表 1 催化剂的元素分析 (wt%)

元素分析 催化剂	Pd	Mo	N	C	H	Cl
I(Pd·Mo-N/SiO ₂)	11.30	0.78	2.29	8.57	2.12	13.00
II(Pd·Mo-N/SiO ₂)	8.78	1.08	2.31	6.86	1.92	11.81
III(Pd·Mo-N/SiO ₂)	8.36	2.78	1.53	10.42	2.25	1.98
IV(Pd·Mo-N/SiO ₂)	6.30	2.25	1.17	10.88	2.21	2.31
Pd-N/SiO ₂	13.16		3.12	9.36	2.48	7.93
Mo-N/SiO ₂		3.01	2.64	7.83	2.41	17.14

3. 分析方法

N、C、H 的分析是在 Carlo Erba 1106 型自动元素分析仪上进行的。Pd 的分析是将催化剂样品用硝酸-浓硫酸分解后, 按 DDO 法测定。Mo 的分析是将样品分解后用 JP-1A 型示波极谱仪测定的。催化剂 III 的 XPS 分析是在 XSAM 800/SERIES 800 SIMS 型电子能谱仪上进行的。结合能数据以 Si2p 为 103.4 eV 作相对定标。

4. 氢化实验

氢化实验是在自制的氢化装置上进行的。其操作是将 30 mg 催化剂、20 ml 溶剂加入附有夹套的反应瓶中, 抽空, 通氢气, 反复三次, 最后通氢, 调整反应体系为 1 个氢压。通入恒温水流, 开动电磁搅拌, 预活化 10 分钟后, 注入 0.10—0.25 ml 底物, 按一定吸氢量读取反应时间, 直至反应基本完成。并用 102G 型气相色谱仪(以聚乙二醇或 β, β' -氧二丙腈为固定液的色谱柱)和标准样对照测定产物含量。

结 果 与 讨 论

1. 聚 γ -氨丙基硅氧烷钯、钼双金属催化剂的加氢活性及对不同底物的选择性

图 1 是四种不同 N/Pd 摩尔比钯、钼双金属催化剂在 40℃ 和无水乙醇作溶剂的条

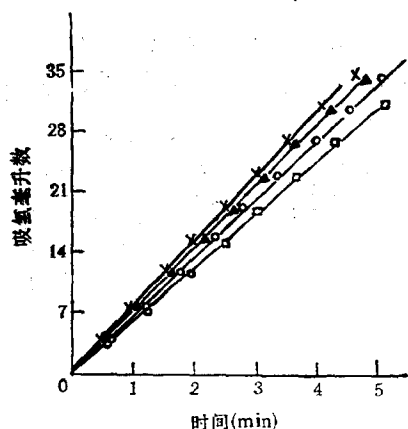


图1 四种双金属催化剂对丙烯腈的加氢活性
○催化剂 I ▲催化剂 II + 催化剂 III □催化剂 IV

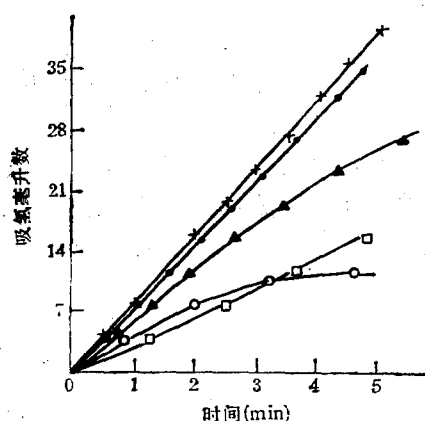


图2 催化剂 III 对不同底物的加氢曲线
+ 苯乙烯 ● 丙烯腈 ▲ 环己烯 ○ 癸烯-1
□ 硝基苯

表2 催化剂的 N/Pd 摩尔比及起始吸氢速度

催化剂	N/Pd 摩尔比	起始吸氢速度(毫升/分·毫克原子钯)
I	2.9730	265.96
II	2.5636	322.08
III	4.1476	353.45
IV	5.6277	387.32

件下对丙烯腈加氢反应的氢化曲线, 它们均显示出较好的催化活性。从表2所列出的 N/Pd 摩尔比和起始吸氢速度可以看出, 在实验条件下, N/Pd 比增加, 其加氢活性无明显变化。

在 40℃ 和无水乙醇作溶剂的条件下, 催化剂 III 对不同底物的加氢曲线(图2)表明, 其催化活性次序为: 苯乙烯 > 丙烯腈 > 环己烯 > 硝基苯, 癸烯-1, 这和周砚珠等报道的^[5]聚 γ -氨丙基硅氧烷钯单金属催化剂对底物的选择性有明显不同, 可能由于第二金属钼的影响。

在同样条件下, 不同溶剂对催化剂 III 的影响次序是: 无水乙醇 > 异丙醇 > 正己烷, 而且催化剂的活性随温度的提高而增加。

2. 催化剂 III 和相应单金属钯催化剂以及钯、钼单金属催化剂的混合物活性比较

在同样实验条件下(40℃, 无水乙醇溶剂, 丙烯腈作底物), 双金属催化剂 III 的起始吸氢速度为 353.45 毫升/分·毫克原子钯, 而相应的表1中所列出的单金属钯催化剂 (Pd-N/SiO₂) 则为 168.83 毫升/分·毫克原子钯。这可能由于钼的参加, 使前者的加氢活性比后者大一倍以上。

在 40℃ 和无水乙醇溶剂中, 用催化剂 III 和按 III 中 Pd、Mo 含量来混合的两种相应单金属催化剂对丙烯腈和环己烯的催化加氢实验表明, 对前一种底物混合催化剂的活性略高于催化剂 III, 对后一种底物则两种催化剂的活性差别不大。

3. 催化剂 III 的 XPS 分析

对催化剂 III (以 Pd-Mo-N/SiO_2 表示) 的 XPS 分析是和 SiO_2 负载的聚 γ -氨丙基硅氧烷 (N/SiO_2)、以及相应的单金属钯 (Pd-N/SiO_2) 和单金属钼 (Mo-N/SiO_2) 样品进行对照实验, 并参照有关报道数据^[6], 将结果讨论如下:

(1) 由 N_{1s} 峰的结合能数据分析: 图 3 中 Mo-N/SiO_2 的 N_{1s} 比 N/SiO_2 的 N_{1s} 结合能升高 1.8 eV, 图 4 中 Pd-N/SiO_2 的 N_{1s} 则升高 1 eV. 在 Pd-Mo-N/SiO_2 中的 N_{1s}

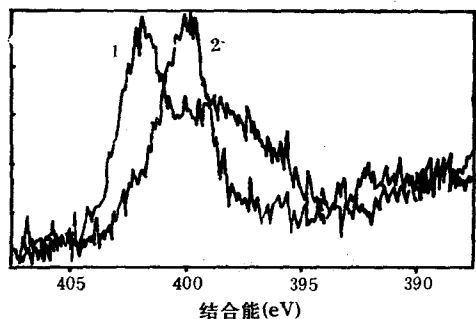


图 3 Mo-N/SiO_2 N_{1s} XPS

1. Mo-N/SiO_2 2. N/SiO_2

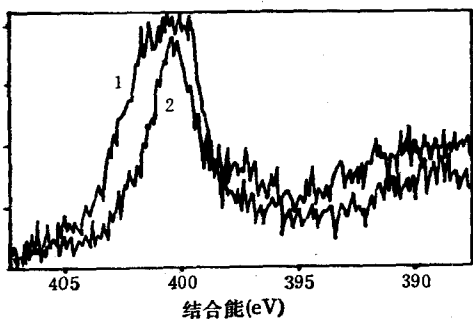


图 4 Pd-N/SiO_2 N_{1s} XPS

1. Pd-N/SiO_2 2. N/SiO_2

用高斯曲线拟合的结果(图 5)可看出, 其峰值可由 401.8 eV, 399.6 eV 和 397.5 eV 三部分组成. 其中 401.8 eV 峰相应于 Pd-N/SiO_2 和 Mo-N/SiO_2 中 N_{1s} 的结合能数值 (401.6 eV), 399.6 eV 相应于 N/SiO_2 中 N_{1s} 结合能数值 (399.8 eV), 397.5 eV 峰可能是样品表面吸附的 N_2 造成的. 因此, Pd-Mo-N/SiO_2 中有部分氮参与了络合; 而且 401.8 eV 峰面积大约是 399.6 eV 峰面积的 1/2, 这说明 1/3 左右的氮参与了络合.

(2) 由 $\text{Pd } 3d$ 峰的结合能数据分析: 在 Pd-N/SiO_2 中, $\text{Pd } 3d$ 峰用曲线拟合方法可分解成两组 $3d_{3/2}$ 和 $3d_{5/2}$ 峰(图 6). 其中 338.3 eV 的 $3d_{5/2}$ 峰相应于 PdCl_2 中的 $\text{Pd } 3d_{5/2}$ 峰 (337.6 eV), 335.9 eV 的 $3d_{5/2}$ 峰由于 Pd 与 N 络合, N 的外壳层电子向 Pd 转移, 导致 $\text{Pd } 3d$ 壳层结合能降低. 零价 $\text{Pd } 3d_{5/2}$ 峰的结合能为 334.9 eV, 所以, 这里的 335.9 eV 峰只能是络合的 Pd , 而不是还原的零价 Pd . 同时, 样品中仍然存在着 Pd-Cl 键.

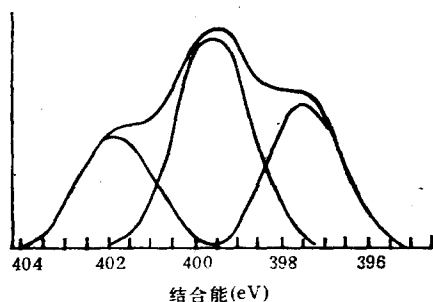


图 5 Pd-Mo-N/SiO_2 的 N_{1s} 高斯曲线拟合图

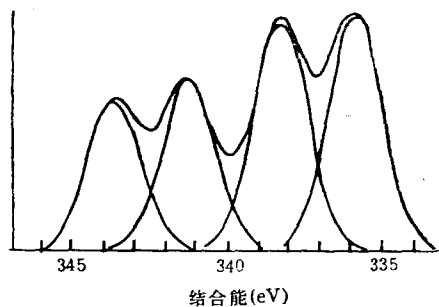


图 6 Pd-N/SiO_2 的 $\text{Pd } 3d_{3/2} \sim \text{Pd } 3d_{5/2}$ 高斯曲线拟合

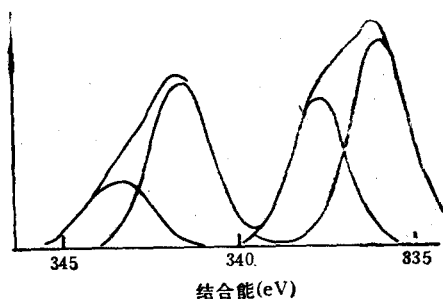


图7 Pd-Mo-N/SiO₂ 的 Pd3d_{3/2}~3d_{5/2}
高斯曲线拟合

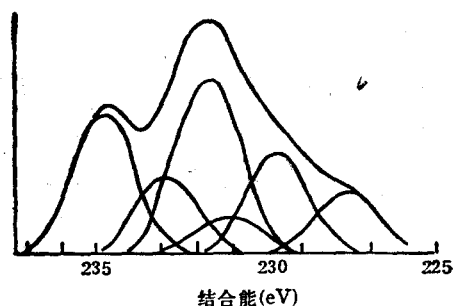


图8 Mo-N/SiO₂ 的 Mo3d_{3/2}~3d_{5/2}
高斯曲线拟合

用同样拟合的方法, 可以将 Pd-Mo-N/SiO₂ 中的 Pd 3d 峰分解成两组 (图7), 其中 337.7 eV 峰相应于 PdCl₂ 中的 Pd (337.6 eV), 而 336.0 eV 峰应是和 N 络合后的 Pd, 并以 Pd-Cl 键的形式存在。

(3) 由 Mo 3d 峰的结合能数据分析: 由于 Mo 可以多种价态出现, 故情况比较复杂。在 Mo-N/SiO₂ 中 Mo 3d 峰用曲线拟合分成三组 3d_{3/2} 和 3d_{5/2} 峰 (图8), 其中以 231.6 eV 的 3d_{5/2} 峰结合能数值最高, 手册^[6] 给出的 MoCl₅ 的 3d_{5/2} 峰结合能为 230.8 eV, 故 231.6 eV 可以认为是 5 价 Mo 以氯化物形式存在。而 229.5 eV 峰则是由于 MoCl₅ 与 N 的络合造成 Mo 3d_{5/2} 结合能降低的结果。227.6 eV 峰相应于零价 Mo (手册值为 227.7 eV)。

在 Pd-Mo-N/SiO₂ 中用曲线拟合方法未获满意结果。样品中的 Mo 3d 峰与 Mo-N/SiO₂ 中 Mo 3d 峰比较, 仍然存在有参与络合的和未参与络合的氯化钼及零价钼, 只不过三种成份的比例有所差异。

参 考 文 献

- [1] Sinfelt, J. H., *Catal. Rev.*, **1974**, 9, 174.
- [2] Pittman, C. U. and Smith, L. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 7, 1749.
- [3] 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, 163, 1986, 广州。
- [4] Easzi Laszlo, *Catal. Rev., Sci Eng.*, **1981**, 23(3), 329—376.
- [5] 周砚珠, 江英彦, «高分子通讯», **1979**, 2, 97.
- [6] Wagner, C. D., et al, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, edited by G. E. Muilenberg.

HYDROGENATION ACTIVITY AND XPS STUDY OF POLY- γ -AMINOPROPYL SILOXANE SUPPORTED PALLADIUM-MOLYBDENUM BIMETALLIC COMPLEXES CATALYST

LIU Jiwan, YOU Yiang, YANG Dan, ZHENG Zhaojia,

NI Jilin and LI Qingyun

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuchang)

ABSTRACT

This paper is concerned with synthesis of the title complex and study on its hydrogenation activity for olefins and nitrobenzene. Comparison with the activity of the palladium-nitrogen complex, the mixture of the later and the bound molybdenum complex was made.

The data indicated that the catalytic activity of the title complex was higher than that of the monometallic analogue, however, the corresponding rates in both cases the bimetallic complex and mixture catalysts are similar to each other. From the result of XPS analysis we can see that complex between some N and PdCl_2 or MoCl_5 takes place, however, the bond of Pd-Cl or Mo-Cl remains, the valences of Pd and Mo are 2 and 5 (or 6) in catalysts respectively.

Key words Polysiloxane, Bimetallic complex, Catalyst, Hydrogenation activity, XPS analysis