

高分散 Pd/Ni-A-CA 纳米催化剂催化喹啉加氢

崔坤成, 李泓锬, 雷 阳, 袁果园, 刘德蓉*, 熊 伟*

(重庆科技学院 化学化工学院, 重庆 401331)

摘要: 以镍 (Ni) 为金属节点, 腺嘌呤 (A) 和柠檬酸 (CA) 为有机配体, 采用溶剂热法制备了非晶态金属有机配合物 Ni-A-CA。将 PdCl₂ 溶液浸渍于载体 Ni-A-CA 后用 NaBH₄ 还原制得高分散的 Pd 纳米粒子 (Pd NPs) 催化剂 Pd/Ni-A-CA。通过 SEM、TEM、XRD、FTIR、XPS、N₂ 吸附-脱附对载体 Ni-A-CA [n(Ni) : n(A) : n(CA)=2 : 1 : 1.5] 和催化剂 3% Pd/Ni-A-CA (3% 为 Pd 的理论负载量, 以 Ni-A-CA 的质量计, 下同) 进行了表征。结果表明, Pd NPs 高度分散在载体 Ni-A-CA 上, 其粒径为(2.2±0.3) nm, 且载体与 Pd NPs 之间存在的强相互作用增强了催化剂的催化性能。在 90 °C、2 MPa H₂ 条件下, 3% Pd/Ni-A-CA 催化喹啉加氢反应 70 min, 喹啉转化率为 99.0%, 生成 1,2,3,4-四氢喹啉选择性>99%。

关键词: 非晶态金属有机配合物; Ni-A-CA; Pd NPs; 高分散; 喹啉加氢; 催化技术

中图分类号: O643.36; O626.323 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2023) 06-1332-08

Highly dispersed Pd/Ni-A-CA nanocatalyst for catalytic hydrogenation of quinoline

CUI Kuncheng, LI Hongkun, LEI Yang, YUAN Guoyuan, LIU Derong*, XIONG Wei*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University of Science & Technology, Chongqing 401331, China)

Abstract: Amorphous metal-organic compound (Ni-A-CA) was firstly synthesized from solvothermal reaction of nickel (Ni), adenine (A) and citric acid (CA). Then, highly dispersed catalysts (Pd/Ni-A-CA) were prepared by dispersing PdCl₂ on Ni-A-CA substrate and further reduction of PdCl₂ solution via freshly prepared NaBH₄. Substrate Ni-A-CA [n(Ni) : n(A) : n(CA)=2 : 1 : 1.5] and catalyst 3% Pd/Ni-A-CA (3% is the theoretical load of Pd, calculated by the mass of Ni-A-CA, the same below) were characterized by SEM, TEM, XRD, FTIR, XPS, N₂ adsorption and desorption. The results showed that Pd NPs were highly dispersed on the surface of Ni-A-CA substrate with a particle size of (2.2±0.3) nm, and the catalytic performance of Pd/Ni-A-CA was enhanced by the strong interaction between the Pd NPs and the substrate. Under reaction temperature of 90 °C, reaction pressure of 2 MPa H₂, and reaction time of 70 min, the catalyst 3% Pd/Ni-A-CA led to a conversion rate of quinoline and selectivity of 1,2,3,4-tetrahydroquinoline of 99.0% and > 99%, respectively.

Key words: amorphous metal-organic compounds; Ni-A-CA; Pd nanoparticles; high dispersion; quinoline hydrogenation; catalytic technology

1,2,3,4-四氢喹啉 (py-THQ) 是一类重要的化工原料, 已广泛应用于制备药品、农药、染料、生物碱等^[1-3]。喹啉选择性加氢制备 py-THQ 是一种最有前途的方法。但喹啉加氢反应通常具有较高的反应能垒, 不易被加氢, 且喹啉及其氢化物极易与活性

中心发生配位作用, 致使催化剂失活^[4]。因此, 研究开发高效的喹啉选择性加氢催化剂具有重要的实际意义。

负载型 Pd 纳米催化剂在催化喹啉加氢领域已得到广泛应用^[5-7]。金属纳米粒子的低配位位点和表

收稿日期: 2022-08-23; 定用日期: 2022-12-12; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220782

作者简介: 崔坤成 (1996—), 女, 硕士生, E-mail: cui199619962021@163.com。联系人: 刘德蓉 (1969—), 女, 副教授, E-mail: ldrxwxzj@163.com; 熊 伟 (1968—), 男, 教授, E-mail: xqxw_xx@163.com。

面空位的增加在大多数情况下可以减小其粒子尺寸、提高粒子分散度, 从而能够显著提高其催化活性^[8-9]。为了提高纳米粒子的分散度、减小其粒径, 通常采用微/介孔材料, 如 MIL-101^[10]、ZIF-8^[11]、SBA-15^[12]、ZSM-5^[13]等作为载体。但微/介孔材料在提高 Pd 纳米粒子 (Pd NPs) 分散度的同时, 也限制了其结构空间, 从而影响了底物与活性中心之间的传质。而非晶态载体具有良好的结构灵活性, 能暴露更多的活性位点, 有助于提高催化剂的催化活性^[14-15]。研究表明, 通过未配位的路易斯碱 (如 -NH_2) 能够增强金属纳米粒子与载体间的相互作用, 稳定活性中心; 柠檬酸具有良好的结构对称性, 可以很好地提升材料的孔隙率与对称性^[16-17]。

本文拟以镍 (Ni) 为金属节点, 腺嘌呤 (A) 和柠檬酸 (CA) 为有机配体来制备一种高稳定性的非晶态金属有机配合物 (Ni-A-CA), 充分利用载体 Ni-A-CA 中氨基、羟基等官能团分散和稳定活性中心来制备高分散、小粒径的纳米催化剂 Pd/Ni-A-CA, 并将其用于喹啉选择性加氢反应中, 以期获得较好的催化效果。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

六水合硝酸镍 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、一水合柠檬酸 ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8$)、硼氢化钠 (NaBH_4)、AR, 成都市科龙化工试剂厂; 腺嘌呤 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5$)、十二烷, AR, 上海麦克林生化科技股份有限公司; 氯化钯 (PdCl_2)、AR, 贵研铂业有限公司; 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP-K30)、*N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF)、无水乙醇 (EtOH)、甲醇 (MeOH)、异丙醇 (*i*-PrOH)、四氢呋喃 (THF)、喹啉、1,2,3,4-四氢喹啉, AR, 成都市科隆化学品有限公司; 去离子水, 自制。

JSM-7800F 扫描电子显微镜 (SEM), 日本电子株式会社; Talos F200S 透射电子显微镜 (TEM)、ESCALAB 250Xi X 射线光电子能谱仪 (XPS), 美国赛默飞世尔科技公司; XRD-7000 X 射线衍射仪 (XRD)、GCMS-QP 2010 Ultra 型气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS), 日本 Shimadzu 公司; Tensor 27 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 德国 Bruker 公司; ASiQ c0500-5 Autosorb-IQ-C 比表面积和微孔分析仪 (BET), 美国康塔仪器公司; GC-6890 N 型气相色谱仪 (GC), 美国安捷伦科技有限公司。

1.2 制备方法

Pd/Ni-A-CA 催化剂的制备示意图如图 1 所示。采用溶剂热法制备载体 Ni-A-CA。在烧杯中依次加入 1.16 g (4 mmol) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.27 g (2 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5$ 、0.63 g (3 mmol) $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8$ 和 $V(\text{DMF}) : V(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 1$ 的 30 mL 混合溶剂, 待溶液呈澄清透

明后转入水热反应釜。随后放入鼓风干燥箱中, 于 120 °C 下恒温反应 24 h。用无水乙醇洗涤 3 次后, 在 40 °C 下真空干燥 6 h 后制得载体 Ni-A-CA。

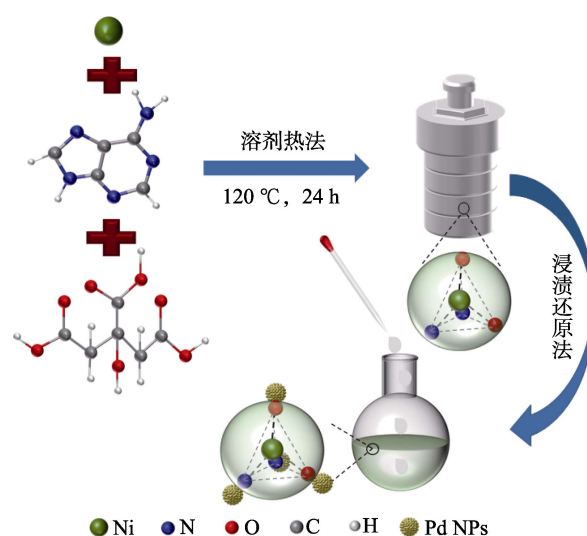


图 1 Pd/Ni-A-CA 催化剂的制备示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation of Pd/Ni-A-CA catalyst

采用浸渍法制备 Pd/Ni-A-CA 催化剂。准确称取 0.1 g Ni-A-CA 于圆底烧瓶中, 加入 20 mL 无水乙醇, 常温下超声分散 10 min 后加入 1.45 mL PdCl_2 水溶液 (0.02 mol/L) 浸渍 10 h。再依次加入 32 mg PVP-K30 和 30 mL 新配制的 NaBH_4 水溶液 (1 mol/L), 还原 2 h 后离心, 于 40 °C 真空干燥 6 h, 制得 Pd 理论负载量 (以 Ni-A-CA 的质量计, 下同) 为 3% 的 Pd/Ni-A-CA 催化剂, 记为 3% Pd/Ni-A-CA。

1.3 结构表征及性能测试

XRD 测试: 以 Cu 靶 K_α 辐射, 扫描范围为 $2\theta = 5^\circ \sim 70^\circ$, 扫描速率为 $5^\circ/\text{min}$ 。FTIR 测试: 样品以 KBr 压片法在 FTIR 上进行测试。SEM 测试: 扫描电压为 10 kV。TEM 测试: 工作电压 200 kV。XPS 测试: 以 C 1s (284.8 eV) 为基准进行校正。BET 测试: 在 77 K 的 N_2 氛围中测定材料的孔隙特性。

1.4 催化反应

在配有磁力搅拌的 100 mL 高压反应釜中进行喹啉选择性加氢实验。向反应釜内依次加入 5 mg 3% Pd/Ni-A-CA、0.1033 g (0.8 mmol) 喹啉和 5 mL 异丙醇, 密封后用高纯 H_2 置换釜内空气数次后充入 2 MPa H_2 , 并加热至 90 °C。反应 1 h 后分离出催化剂和溶液。

利用 GC-MS 对产物进行定性分析。在配有 FID 检测器和 Rtx-1 毛细管柱 (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm) 的气相色谱仪上进行产物的定量分析 (十二烷作为内标)。气相色谱仪分析条件: 检测器温度为 280 °C, 气化室温度为 270 °C。柱温: 初始温度为 100 °C, 保持 1 min, 以升温速率为 50 °C/min 升温至 200 °C, 保持 1 min, 再以升温速率为 5 °C/min 升温至 250 °C,

保持 1 min。分离的催化剂直接放入真空干燥箱 60 °C 下干燥 6 h 后用于下一次循环测试。

2 结果与讨论

2.1 载体 Ni-A-CA 和 3% Pd/Ni-A-CA 的表征

载体 Ni-A-CA 和 3% Pd/Ni-A-CA 中 $n(\text{Ni}) : n(\text{A}) : n(\text{CA})$ 均为 2 : 1 : 1.5。

2.1.1 SEM 与 TEM 分析

图 2 为载体 Ni-A-CA 的 SEM 图和 3% Pd/Ni-A-CA 的 TEM 图及元素映射图。

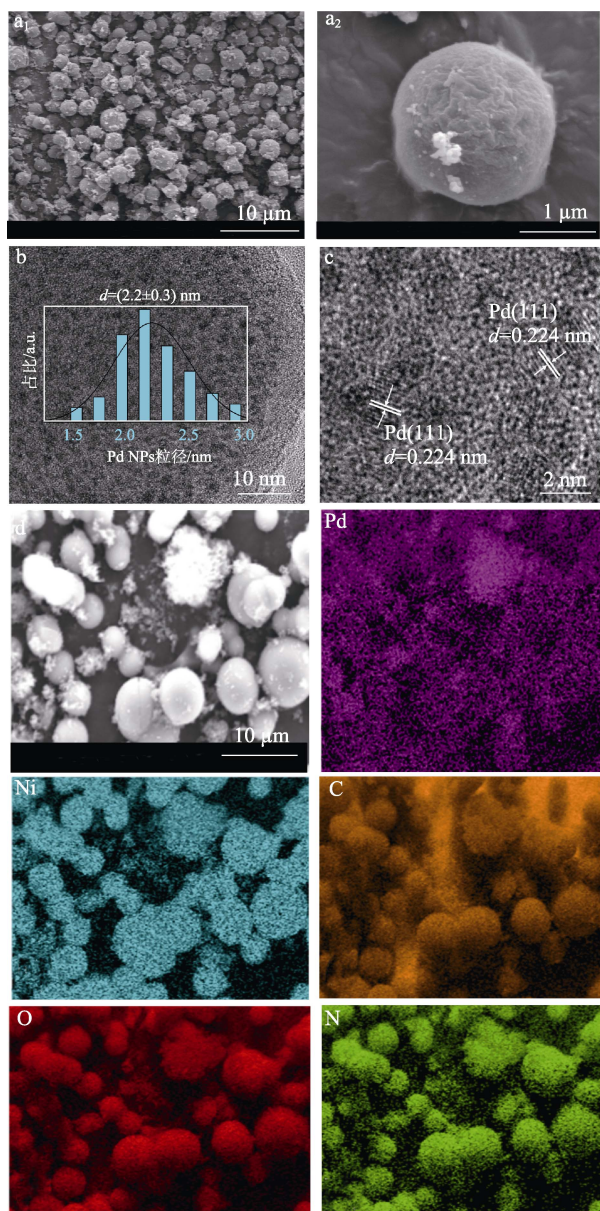


图 2 载体 Ni-A-CA 的 SEM 图 (a₁, a₂) ; 3% Pd/Ni-A-CA 的 TEM 图 (b, c) ; 3% Pd/Ni-A-CA 的元素映射图 (d)
Fig. 2 SEM images of support Ni-A-CA (a₁, a₂); TEM images of 3% Pd/Ni-A-CA (b, c); Element mapping images of 3% Pd/Ni-A-CA (d)

从图 2a₁、a₂ 可以看出, 载体 Ni-A-CA 呈大小

均一球体, 直径约为 3.43 μm。由图 2b 可知, Pd NPs 粒径为 (2.2±0.3) nm, 且高度分散在载体上。由图 2c 可知, Pd NPs 的晶格间距为 0.224 nm, 对应于 Pd(111) 晶面^[5]。由图 2d 可知, 3% Pd/Ni-A-CA 是由 Pd、C、N、O、Ni 元素组成。

2.1.2 XRD 及 FTIR 分析

图 3 为 Ni-A-CA 和 3% Pd/Ni-A-CA 的 XRD 及 FTIR 谱图。

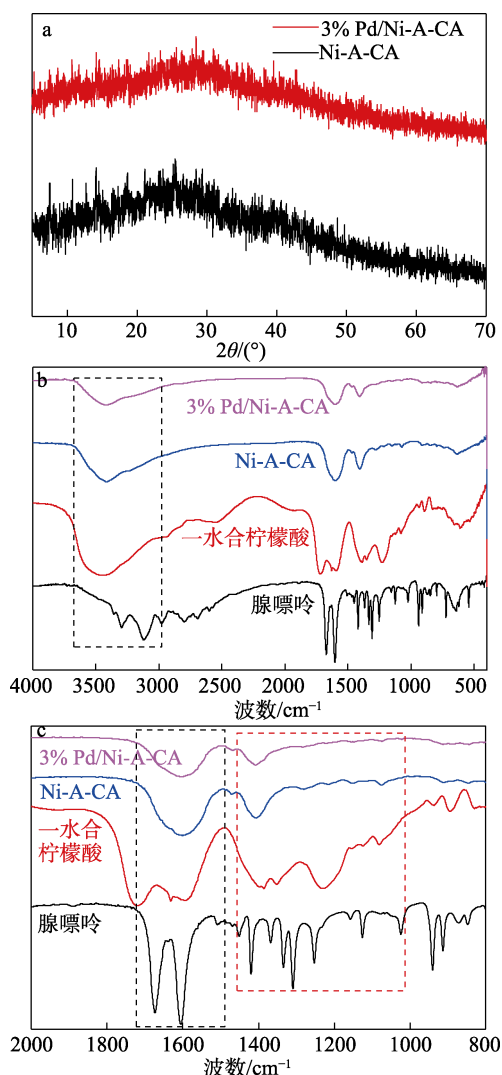


图 3 载体 Ni-A-CA 和 3% Pd/Ni-A-CA 的 XRD 谱图 (a); 腺嘌呤、一水合柠檬酸、载体 Ni-A-CA 和 3% Pd/Ni-A-CA 的 FTIR 谱图 (b, c)
Fig. 3 XRD patterns of support Ni-A-CA and 3% Pd/Ni-A-CA (a); FTIR spectra of adenine, citric acid monohydrate, support Ni-A-CA and 3% Pd/Ni-A-CA (b, c)

由图 3a 可见, 载体 Ni-A-CA 为非晶态结构, 负载 Pd NPs 后, 未观察到 Pd 特征峰, 这是由于 Pd NPs 粒径太小、分散性高所致, 与 TEM 测试结果相符^[7]。由图 3b 可知, 在 3026~3677 cm⁻¹ 处的宽吸收峰归属于载体 Ni-A-CA 中—OH 键的伸缩振动, 这可能来自于一水合柠檬酸。1510~1720 cm⁻¹ 区域的

吸收峰归属于腺嘌呤中咪唑环的拉伸和弯曲振动及羰基的伸缩振动^[18]。1050~1450 cm^{-1} 处的吸收峰归属于腺嘌呤和羧酸结构中 C—N 键拉伸振动、C—H 键弯曲振动和 C—O 键拉伸振动的重叠^[19-20]。综上所述, 载体 Ni-A-CA 被成功制备。当负载 Pd NPs 后, 3% Pd/Ni-A-CA 的 FTIR 谱图没有明显变化。

2.1.3 XPS 分析

图 4 为载体 Ni-A-CA 与 3% Pd/Ni-A-CA 的 XPS 谱图。

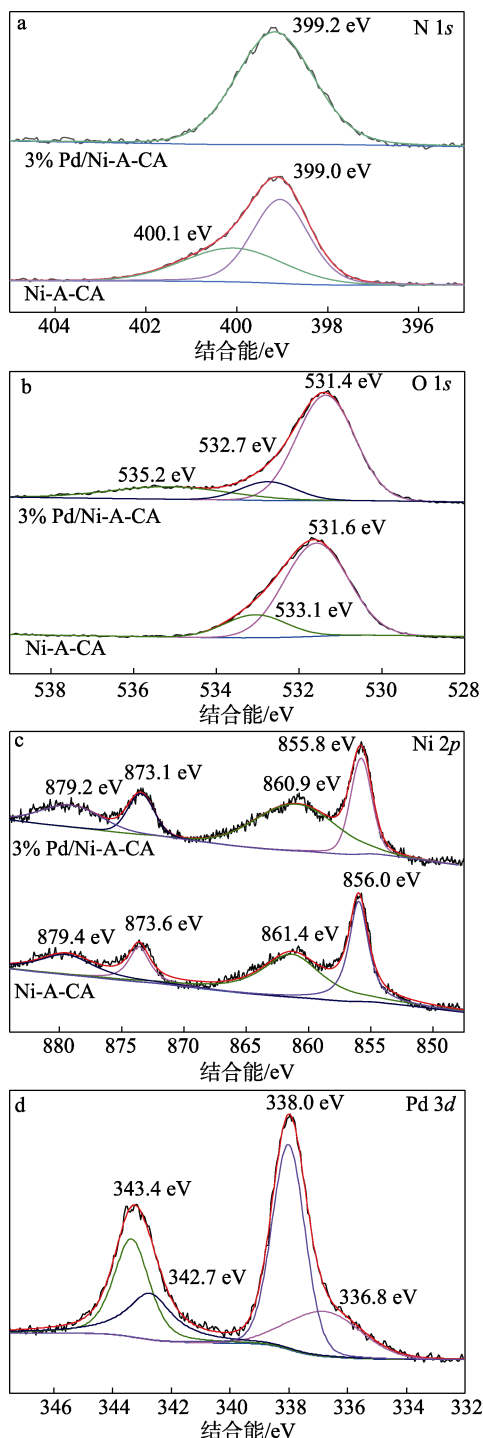


图 4 载体 Ni-A-CA 与 3% Pd/Ni-A-CA 的 XPS 谱图
Fig. 4 XPS spectra of support Ni-A-CA and 3% Pd/Ni-A-CA

由图 4a 可见, 结合能为 399.0 与 400.1 eV 处的两个峰分别归属于腺嘌呤中咪唑环的吡啶-N 与吡咯-N^[21]。由图 4a 和 b 可见, 当负载 Pd NPs 后, 吡咯-N 特征峰消失, O 1s 的结合能相应降低, 表明 N、O 与 Pd NPs 发生了相互作用^[22-23]。由图 4c 可知, 结合能为 856.0、873.6、861.4 和 879.4 eV 处的峰分别对应 Ni²⁺ 的 Ni 2p_{3/2}、Ni 2p_{1/2} 及对应的卫星峰^[24]。当负载 Pd NPs 后, Ni²⁺ 特征峰和卫星峰的结合能均降低。由图 4d 可知, 336.8 和 342.7 eV 处的两个峰分别归属于 Pd⁰ 3d_{5/2} 和 Pd⁰ 3d_{3/2}, 且高于金属 Pd⁰ (标准 Pd⁰ 3d_{5/2}=335.0 eV, Pd⁰ 3d_{3/2}=340.7 eV)^[25-27]。结果表明, 载体与活性中心之间存在强的相互作用。

2.1.4 BET 分析

图 5 为载体 Ni-A-CA 和 3% Pd/Ni-A-CA 的 N₂ 吸附-脱附等温线, 表 1 为 Ni-A-CA 与 3% Pd/Ni-A-CA 的孔结构参数。

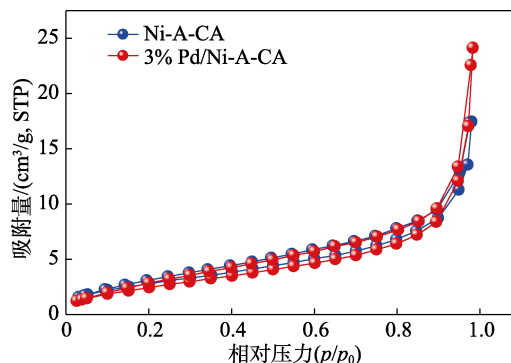


图 5 载体 Ni-A-CA 和 3% Pd/Ni-A-CA 的 N₂ 吸附-脱附等温线

Fig. 5 N₂ adsorption-desorption isotherms of support Ni-A-CA and 3% Pd/Ni-A-CA

由图 5 可知, 载体 Ni-A-CA 和 3% Pd/Ni-A-CA 均符合 IV 型等温线, 说明材料具有介孔结构。由表 1 可知, 载体的比表面积为 7.236 m^2/g , 孔体积为 0.022 cm^3/g 。负载 Pd NPs 后, 3% Pd/Ni-A-CA 的比表面积和孔体积分别为 6.612 m^2/g 和 0.027 cm^3/g , 表明负载 Pd NPs 后对载体 Ni-A-CA 的孔结构影响较小^[28]。

表 1 载体 Ni-A-CA 与 3% Pd/Ni-A-CA 的孔结构参数
Table 1 Pore structure parameters of Ni-A-CA support and 3% Pd/Ni-A-CA

样品	比表面积/(m^2/g)	孔体积/(cm^3/g)	孔径/nm
Ni-A-CA	7.236	0.022	3.063
3% Pd/Ni-A-CA	6.612	0.027	3.059

2.2 催化剂性能测试

2.2.1 不同 $n(\text{Ni}) : n(\text{A}) : n(\text{CA})$ 制得的载体对 Pd/Ni-A-CA 催化喹啉加氢反应的影响

在 3% Pd/Ni-A-CA 用量 5 mg、 $n(\text{喹啉}) : n(\text{Pd})=572 : 1$ 、 $i\text{-PrOH}$ 5 mL、90 $^\circ\text{C}$ 下反应 60 min,

考察不同的 $n(\text{Ni}) : n(\text{A}) : n(\text{CA})$ 制得的载体对 3% Pd/Ni-A-CA 催化喹啉加氢反应的影响, 结果见表 2。

表 2 不同 $n(\text{Ni}) : n(\text{A}) : n(\text{CA})$ 制得的载体对 Pd/Ni-A-CA 催化喹啉加氢反应影响

Table 2 Effect of Pd catalysts prepared from supports with different $n(\text{Ni}) : n(\text{A}) : n(\text{CA})$ on quinoline hydrogenation

$n(\text{Ni}) : n(\text{A}) : n(\text{CA})$	喹啉 转化率/%	1,2,3,4-四氢喹啉 选择性/%
2 : 1 : 1.0	52.3	>99
2 : 1 : 1.5	90.7	>99

由表 2 可知, 由 $n(\text{Ni}) : n(\text{A}) : n(\text{CA})=2 : 1 : 1.0$ 制得的 3% Pd/Ni-A-CA 催化剂, 喹啉转化率为 52.3%, 1,2,3,4-四氢喹啉选择性>99%。而由 $n(\text{Ni}) : n(\text{A}) : n(\text{CA})=2 : 1 : 1.5$ 制得的 3% Pd/Ni-A-CA 催化喹啉加氢, 在上述相同的反应条件下, 喹啉转化率为 90.7%, 1,2,3,4-四氢喹啉选择性>99%。因此, 以 $n(\text{Ni}) : n(\text{A}) : n(\text{CA})=2 : 1 : 1.5$ 制备的 3% Pd/Ni-A-CA 催化剂用于后续喹啉加氢实验。

2.2.2 溶剂对喹啉加氢的影响

对于多相催化体系, 溶剂对催化反应的影响机理尚不清楚, 但在极性和非极性反应物中, 极性较低的底物通常在极性高的溶剂中可取得较好的催化效果^[5]。在 $n(\text{喹啉}) : n(\text{Pd})=572 : 1$ 、 H_2 压力 2 MPa、反应温度 90 °C、反应时间 60 min 的条件下, 考察了 5 种不同极性的溶剂对 3% Pd/Ni-A-CA 催化喹啉加氢的影响, 结果见图 6。

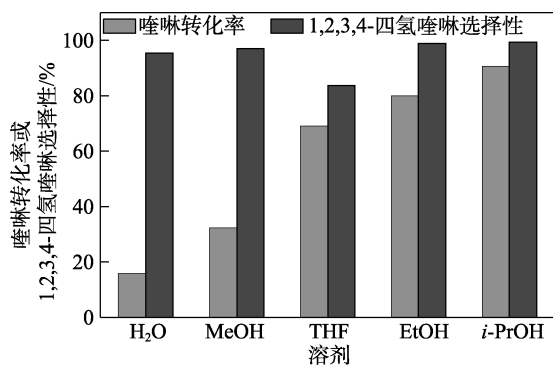


图 6 不同溶剂对喹啉加氢的影响

Fig. 6 Effect of different solvents on hydrogenation of quinoline

由图 6 可知, 不同溶剂对催化剂的催化活性和选择性有较大的影响。喹啉在不同溶剂中的转化率由大到小顺序为 $i\text{-PrOH} > \text{EtOH} > \text{THF} > \text{MeOH} > \text{H}_2\text{O}$ 。其中, 当 $i\text{-PrOH}$ 为溶剂时, 3% Pd/Ni-A-CA 具有良好的催化活性和选择性, 喹啉转化率高达 90.7%, 生成 1,2,3,4-四氢喹啉的选择性>99%。因此, 选用 $i\text{-PrOH}$ 为溶剂用于喹啉催化加氢。

2.2.3 Pd 理论负载量对喹啉加氢的影响

在 $n(\text{喹啉}) : n(\text{Pd})=572 : 1$ 、0.8 mmol 喹啉、 $i\text{-PrOH}$ 5 mL、 H_2 压力 2 MPa、反应温度 90 °C、反应时间 60 min 条件下, 考察 Pd 理论负载量对喹啉选择性加氢的影响, 结果见图 7。

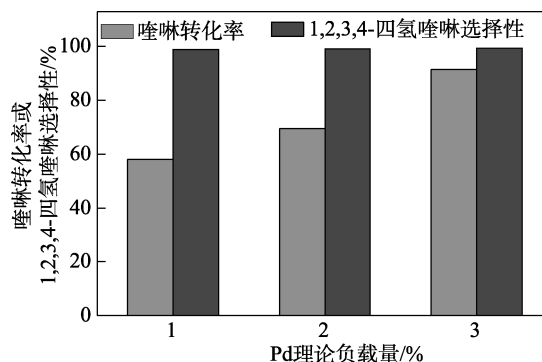


图 7 Pd 理论负载量对喹啉加氢的影响

Fig. 7 Effect of Pd theoretical loading on hydrogenation of quinoline

由图 7 可知, 当 Pd 理论负载量为 3% 时, 喹啉转化率最高, 为 90.7%, 生成 1,2,3,4-四氢喹啉选择性>99%。因此, Pd 理论负载量为 3% 较适宜。

2.2.4 氢压对喹啉加氢的影响

在 $n(\text{喹啉}) : n(\text{Pd})=572 : 1$ 、 $i\text{-PrOH}$ 5 mL、反应温度 90 °C、反应 60 min、3% Pd/Ni-A-CA 用量 5 mg 的条件下, 考察 H_2 压力对喹啉加氢的影响, 结果见图 8。

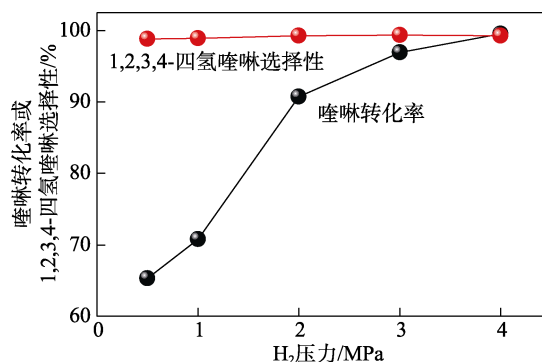


图 8 不同 H_2 压力对喹啉加氢的影响

Fig. 8 Effect of different H_2 pressure on hydrogenation of quinoline

由图 8 可见, 当 H_2 压力从 0.5 MPa 升至 4 MPa 时, 喹啉的转化率从 65.3% 升至 99.5%, 1,2,3,4-四氢喹啉的选择性几乎保持不变。这是由于随着 H_2 压力的增大, H_2 分子在溶剂中的溶解度增加, 增强了活性中心解离氢的能力, 使喹啉转化率升高^[29]。从图 8 还发现, 当反应压力从 1 MPa 升至 2 MPa 时, 喹啉转化率大幅提高, 因此, 选用 2 MPa 用于后续实验。

2.2.5 反应温度对喹啉加氢的影响

在 $n(\text{喹啉}) : n(\text{Pd}) = 572 : 1$ 、 $i\text{-PrOH}$ 5 mL、 H_2 压力 2 MPa、反应时间 60 min、3% Pd/Ni-A-CA 的用量 5 mg 的条件下, 考察反应温度对喹啉加氢影响, 结果见图 9。

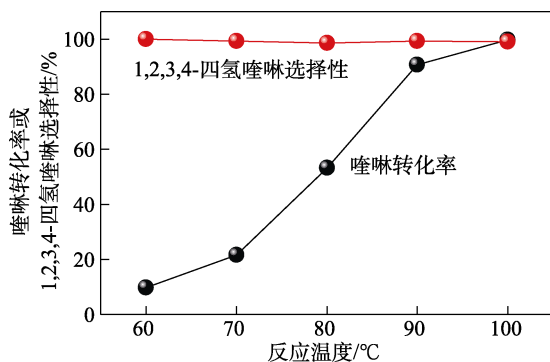


图 9 不同反应温度对喹啉加氢的影响

Fig. 9 Effect of different reaction temperature on hydrogenation of quinoline

由图 9 可知, 当温度从 60 °C 升至 100 °C, 喹啉转化率从 9.8% 升至 99.7%, 1,2,3,4-四氢喹啉选择性为 98.6%~100.0%。喹啉转化率随着温度的升高逐渐上升, 主要是由于升高温度可以产生更多的活化分子, 使反应容易发生^[30]。但反应温度过高可能会加剧活性中心的流失。综合考虑, 采用反应温度为 90 °C 用于后续的加氢实验。

2.2.6 反应时间对喹啉加氢的影响

在 $n(\text{喹啉}) : n(\text{Pd}) = 572 : 1$ 、 $i\text{-PrOH}$ 5 mL、 H_2 压力 2 MPa、反应温度 90 °C、3% Pd/Ni-A-CA 用量 5 mg 的条件下, 考察反应时间对喹啉加氢的影响, 结果见图 10a。从图 10a 可见, 当反应时间由 5 min 增至 70 min, 喹啉转化率从 9.2% 升至 99.0%, 1,2,3,4-四氢喹啉选择性保持在 99% 左右。

同时, 在反应温度为 90 °C 下, 研究了催化剂对喹啉加氢反应动力学, 结果见图 10b。由图 10b 可以发现, $\ln C_0/C$ (y) 随反应时间 (x) 的增加呈良好的线性关系 ($R^2 = 0.9907$), 其中, C_0 和 C 分别为反应前和反应后喹啉在混合液中的浓度, mol/L。说明喹啉在该催化剂上的选择性加氢反应符合一级反应动力学。

FISH 等^[31]的研究表明, 喹啉加氢过程中的产物取决于喹啉在催化剂上的吸附类型。当喹啉通过吡啶环的氮原子配位吸附时, 有利于生成 1,2,3,4-四氢喹啉; 喹啉通过苯环吸附时, 有利于生成 5,6,7,8-四氢喹啉和十氢喹啉^[32]。因此, 根据以上表征与实验结果, 提出 3% Pd/Ni-A-CA 催化喹啉加氢过程中可能的反应机理: 喹啉是以吡啶环与催化剂进行吸附, 从而高选择地得到产物 1,2,3,4-四氢喹啉。

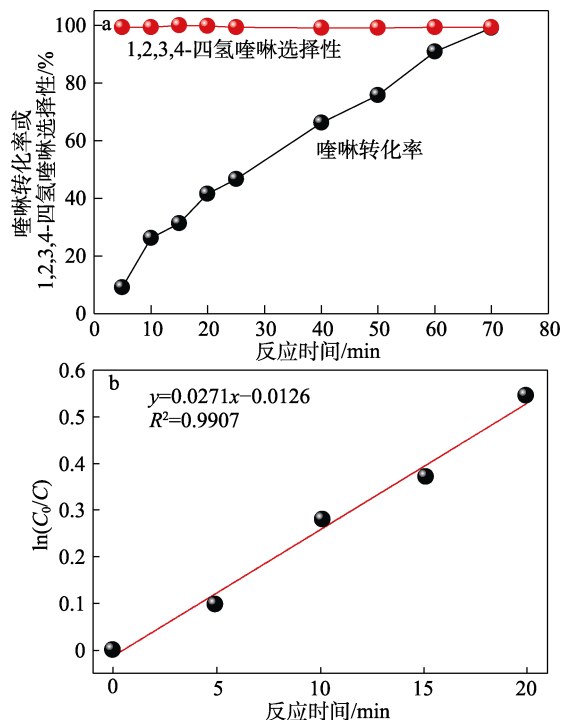


图 10 不同反应时间对喹啉加氢的影响 (a); 催化过程的动力学方程 (b)

Fig. 10 Effect of different reaction time on hydrogenation of quinoline (a); Kinetic equation of catalytic process (b)

2.2.7 催化剂稳定性评价

以 5 mg 3% Pd/Ni-A-CA 为催化剂, 在 5 mL $i\text{-PrOH}$ 中加入 0.8 mmol 喹啉, $n(\text{喹啉}) : n(\text{Pd}) = 572 : 1$ 、异丙醇 5 mL、 H_2 压力 2 MPa、反应温度 90 °C、反应时间 70 min 的条件下, 考察催化剂稳定性, 结果见图 11。

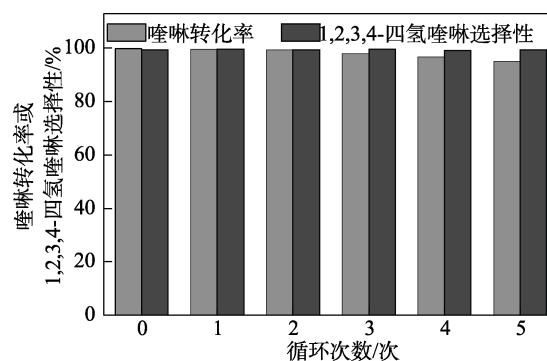


图 11 催化剂稳定性评价

Fig. 11 Catalyst stability evaluation

如图 11 所示, 经过 5 次循环, 喹啉转化率稳定在 99.7%~95.2%, 1,2,3,4-四氢喹啉的选择性保持在 99.2%~99.7%, 催化剂仍保持良好的催化活性。其催化稳定性得益于 Pd NPs 在载体上的高度分散和载体与 Pd NPs 之间的相互作用。

为了验证喹啉的选择性加氢是否按非均相反应进行, 以 5 mg 3% Pd/Ni-A-CA 为催化剂, 在 5 mL

i-PrOH 中加入 0.8 mmol 喹啉, 在 $n(\text{喹啉}) : n(\text{Pd}) = 572 : 1$ 、90 °C、2 MPa H_2 下反应 50 min, 考察了热过滤分离出催化剂对喹啉转化率的影响, 结果见图 12。

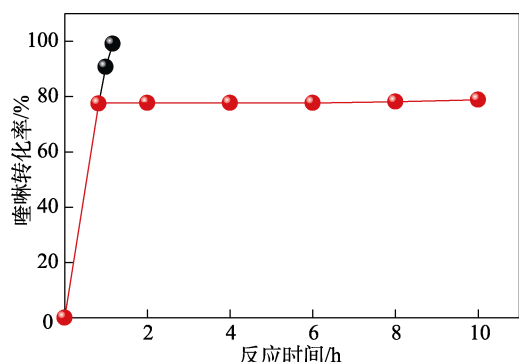


图 12 热过滤实验

Fig. 12 Hot filtration test

由图 12 可见, 在上述条件下, 喹啉转化率为 77.5%。反应结束后, 通过热过滤分离出催化剂, 将其滤液继续在 2 MPa H_2 、90 °C 条件下反应至 10 h, 喹啉的转化率仍维持在 78%左右, 转化率几乎保持不变, 表明该反应以非均相方式进行, 3% Pd/Ni-A-CA 结构稳定。

同时, 对非晶态 3% Pd/Ni-A-CA 经过 5 次循环实验后活性中心的分布情况进行了表征, 结果见图 13。

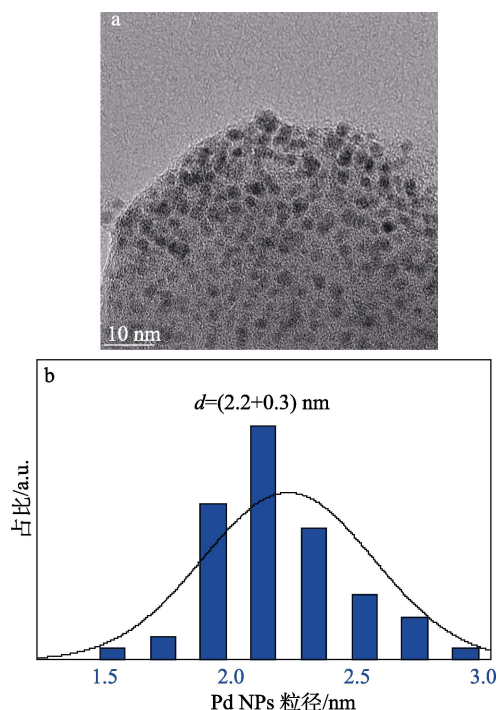


图 13 3% Pd/Ni-A-CA 循环 5 次后的 TEM 图 (a) 和其粒径分布曲线 (b)

Fig. 13 TEM image (a) and particle distribution (b) of 3% Pd/Ni-A-CA after 5 cycles

由图 13a 可知, 3% Pd/Ni-A-CA 经循环测试后, Pd NPs 仍在载体上保持均匀分布。由图 13b 可知,

Pd NPs 的尺寸为 2.2 nm 左右, 只有极少量的 Pd NPs 聚集, 非晶态 3% Pd/Ni-A-CA 表现出较高的催化性能和良好的稳定性, 这是由于非晶态载体 Ni-A-CA 具有很强的锚定作用, 避免了 Pd NPs 的迁移和流失。

2.2.8 不同底物的催化加氢

表 3 为 3% Pd/Ni-A-CA 催化不同含氮杂环化合物的结果。

表 3 3% Pd/Ni-A-CA 催化喹啉衍生物选择性加氢结果
Table 3 Results of catalytic selective hydrogenation of quinoline derivatives by 3% Pd/Ni-A-CA

序号	底物	产物	时间/h	转化率/%	1,2,3,4-四氢喹啉选择性/%
1			1	90.7	>99
2			10	87.8	>99
3			2	98.8	>99
4			2	88.3	>99

注: 反应条件为 $n(\text{底物}) : n(\text{Pd}) = 572 : 1$, 0.8 mmol 底物、5 mg 3% Pd/Ni-A-CA、5 mL *i*-PrOH、90 °C、2 MPa H_2 。

从表 3 可知, 当喹啉苯环上连有的取代基为给电子基团(—OCH₃、—CH₃)时, 底物的转化率 $\geq 87.8\%$, 生成 1,2,3,4-四氢喹啉的选择性 $>99\%$ 。这是因为, 给电子基团有利于吡啶环的选择性加氢^[33]。当给电子基团在吡啶环上时, 则需要更长的反应时间才能达到高的转化率, 可能是由于 4-甲基喹啉的空间位阻效应难以在 Pd NPs 上进行化学吸附所致^[7]。综上所述可知, 3% Pd/Ni-A-CA 在催化喹啉衍生物时展现出了良好的催化活性。

3 结论

(1) 3% Pd/Ni-A-CA 用于喹啉加氢表现出良好的催化活性与稳定性, 载体与催化剂表征结果表明, 活性中心与载体之间有强相互作用。载体上丰富的 —NH₂、—OH 基团促使 Pd NPs 在非晶态载体 Ni-A-CA 上高度分散, 能有效减少 Pd NPs 的流失和团聚, 但该催化剂载体的结构仍需做进一步研究。

(2) 以 $n(\text{Ni}) : n(\text{A}) : n(\text{CA}) = 2 : 1 : 1.5$ 制得的载体理论负载 3% Pd 的催化剂 3% Pd/Ni-A-CA 在优化的反应条件下反应 70 min, 喹啉加氢反应的转化率为 99.0%, 生成 1,2,3,4-四氢喹啉选择性 $\geq 99\%$ 。

(3) 3% Pd/Ni-A-CA 用于喹啉衍生物的选择性

加氢, 持续 5 次循环后仍具有良好的催化效果。

参考文献:

- [1] MUNOZ A, SOJO F, ARENAS D, *et al.* Cytotoxic effects of new *trans*-2,4-diaryl-*r*-3-methyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolines and their interaction with antitumoral drugs gemcitabine and paclitaxel on cellular lines of human breast cancer[J]. *Chemico-Biological Interactions*, 2011, 189(3): 215-221.
- [2] OUYANG Y Q, ZOU W S, PENG L, *et al.* Design, synthesis, antiproliferative activity and docking studies of quinazoline derivatives bearing 2,3-dihydro-indole or 1,2,3,4-tetrahydroquinoline as potential EGFR inhibitors[J]. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2018, 154: 29-43.
- [3] WANG X F, WANG S B, OHKOSHI E, *et al.* *N*-Aryl-6-methoxy-1,2,3,4-tetrahydroquinolines: A novel class of antitumor agents targeting the colchicine site on tubulin[J]. *European Journal Medicinal Chemistry*, 2013, 67: 196-207.
- [4] ZHANG S, XIA Z M, NI T, *et al.* Strong electronic metal-support interaction of Pt/CeO₂ enables efficient and selective hydrogenation of quinolines at room temperature[J]. *Journal of Catalysis*, 2018, 359: 101-111.
- [5] LI K, HAO B C, XIAO M, *et al.* Encapsulated metal catalyst for selective hydrogenation of quinoline under atmospheric conditions[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 478: 176-182.
- [6] ZHANG Y, ZHU J, XIA Y T, *et al.* Efficient hydrogenation of nitrogen heterocycles catalyzed by carbon-metal covalent bonds-stabilized palladium nanoparticles: Synergistic effects of particle size and water[J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2016, 358(19): 3039-3045.
- [7] ZHANG F W, MA C L, CHEN S, *et al.* N-doped hierarchical porous carbon anchored tiny Pd NPs: A mild and efficient quinolines selective hydrogenation catalyst[J]. *Molecular Catalysis*, 2018, 452: 145-153.
- [8] FENG S Q, SONG X G, LIU Y, *et al.* *In situ* formation of mononuclear complexes by reaction-induced atomic dispersion of supported noble metal nanoparticles[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 1-9.
- [9] WANG H W, GU X K, ZHENG X S, *et al.* Disentangling the size-dependent geometric and electronic effects of palladium nanocatalysts beyond selectivity[J]. *Science Advances*, 2019, 5(1): 6413-6421.
- [10] DU W C, CHEN G Z, NIE R F, *et al.* Highly dispersed Pt in MIL-101: An efficient catalyst for the hydrogenation of nitroarenes[J]. *Catalysis Communications*, 2013, 41: 56-59.
- [11] ZHAO Y, LIU M M, FAN B B, *et al.* Pd nanoparticles supported on ZIF-8 as an efficient heterogeneous catalyst for the selective hydrogenation of cinnamaldehyde[J]. *Catalysis Communications*, 2014, 57: 119-123.
- [12] MIKHEEVA N N, ZAIKOVSKII V I, MAMONTOV G V. Synthesis of ceria nanoparticles in pores of SBA-15: Pore size effect and influence of citric acid addition[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 277(1): 10-16.
- [13] GUO X C, WANG X C, GUAN J, *et al.* Selective hydrogenation of D-glucose to D-sorbitol over Ru/ZSM-5 catalysts[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2014, 35(5): 733-740.
- [14] BERGMANN A, MARTINEZ E, TESCHNER D, *et al.* Reversible amorphization and the catalytically active state of crystalline Co₃O₄ during oxygen evolution[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 1-9.
- [15] LIU J Z, NAI J W, YOU T T, *et al.* The flexibility of an amorphous cobalt hydroxide nanomaterial promotes the electrocatalysis of oxygen evolution reaction[J]. *Small*, 2018, 14: 1703514.
- [16] WANG B Y, YAN X M, ZHANG X Y, *et al.* Citric acid-modified beta zeolite for polyoxymethylene dimethyl ethers synthesis: The textural and acidic properties regulation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 266: 118645.
- [17] TANG Y, CUI K C, LI Y Q, *et al.* Mild-temperature chemoselective hydrogenation of cinnamaldehyde over amorphous Pt/Fe-Asp-A nanocatalyst with enhanced stability[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 654: 130106.
- [18] DU Y R, LI X Q, LV X J, *et al.* Highly sensitive and selective sensing of free Bilirubin using metal-organic frameworks-based energy transfer process[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(36): 30925-30932.
- [19] AZHAR M R, VIJAY P, TADE M O, *et al.* Submicron sized water-stable metal organic framework (bio-MOF-11) for catalytic degradation of pharmaceuticals and personal care products[J]. *Chemosphere*, 2018, 196: 105-114.
- [20] CHEN R F, YAO Z X, HAN N, *et al.* Insights into the adsorption of VOCs on a cobalt-adeninate metal-organic framework (Bio-MOF-11)[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(25): 15402-15408.
- [21] FENG C, QIAO S S, GUO Y, *et al.* Adenine-assisted synthesis of functionalized F-Mn-MOF-74 as an efficient catalyst with enhanced catalytic activity for the cycloaddition of carbon dioxide[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 597: 124781.
- [22] LENG F Q, GERBER I, AXET M, *et al.* Selectivity shifts in hydrogenation of cinnamaldehyde on electron-deficient ruthenium nanoparticles[J]. *Comptes Rendus Chimie*, 2018, 21(3/4): 346-353.
- [23] SU J N (苏佳娜), GUO X Z (郭秀枝), WANG G Y (王公应), *et al.* Catalytic hydrogenation of dimethyl terephthalate to dimethyl 1,4-cyclohexanedicarboxylate over Ru/CN catalyst[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(7): 1505-1513.
- [24] GUO J L, LIANG Y H, LIU L, *et al.* Noble-metal-free CdS/Ni-MOF composites with highly efficient charge separation for photocatalytic H₂ evolution[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 522: 146356.
- [25] ZHOU X K (周雪珂), ZHOU Z Y (周志颖), ZHOU C (周灿), *et al.* Solvent-free hydrogenation of nitrobenzene to aniline catalyzed by Pd/rGO[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(1): 127-134.
- [26] REN Y S, WANG Y X, LI X, *et al.* Selective hydrogenation of quinolines into 1,2,3,4-tetrahydroquinolines over a nitrogen-doped carbon-supported Pd catalyst[J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42(20): 16694-16702.
- [27] MAO H, CHEN C, LIAO X P, *et al.* Catalytic hydrogenation of quinoline over recyclable palladium nanoparticles supported on tannin grafted collagen fibers[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2011, 341(1/2): 51-56.
- [28] HU X, CHEN Y Q, HUANG B B, *et al.* Pd-supported N/S-codoped graphene-like carbons boost quinoline hydrogenation activity[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(13): 11369-11376.
- [29] YANG X W (杨晓魏), XIA Z H (夏张辉), WANG T (王涛), *et al.* Catalytic performance of highly dispersed nickel-silica catalysts in quinoline hydrogenation[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(2): 309-316.
- [30] LIU Y X (刘迎新), ZHANG L (张粮), ZHANG K Y (张凯悦), *et al.* Synthesis of pyrrolidone compounds via reductive amination of levulinic acid with nitriles over Pd catalysts[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(12): 2531-2538.
- [31] FISH R H, THORMODSEN A D, CREMER G A. Homogeneous catalytic hydrogenation. 1. Regiospecific reductions of polynuclear aromatic and polynuclear heteroaromatic nitrogen compounds catalyzed by transition metal carbonyl hydrides[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1982, 104(39): 5234-5237.
- [32] ZHANG L, WANG X Y, XUE Y, *et al.* Cooperation between the surface hydroxyl groups of Ru-SiO₂@mSiO₂ and water for good catalytic performance for hydrogenation of quinoline[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2014, 4(7): 1939-1948.
- [33] WANG B B, PAN H J, LU X H, *et al.* Copper-organic framework-derived porous nanorods for chemoselective hydrogenation of quinoline compounds at an aqueous/oil interface[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, 4(11): 11779-11790.