

0643.36
951

教师阅览室

729998

72040

應常用催化

龍啓東 汪嘯洋

刺及



中国医药科技出版社

0643.36
951

教师阅览室

729595 72049

催化氢化反应常用催化剂的制备

尤启冬 汪啸洋 编著



729595

中国医药科技出版社

登记证号:(京)075号

催化氢化反应常用催化剂的制备

尤启冬 汪啸洋 编著

*

中国医药科技出版社 出版
(北京西直门外北礼士路甲38号)
天津市宝坻县第二印刷厂印刷
全国各地新华书店经销

*

开本 787×1092 1/16 印张 6
字数 137 千字 印数 1—1000
1994年5月第1版 1994年5月第1次印刷
ISBN 7-5067-0993-7/R·0881

定价:6.80元

前 言

在有机合成的理论研究和工业应用方面,催化氢化和催化氢解的反应占有非常重要的地位。催化氢化和催化氢解统称催化氢化还原,是利用催化剂的催化作用使被还原底物活化,继而发生加氢还原的反应。具有应用范围广,操作简便,反应快速,收率较高,产物较纯,所用还原剂(氢气)的价格便宜、来源广泛等优点。

目前有关催化氢化还原的专著和综述性文章已有不少,这些专著和综述多是从官能团的还原入手介绍催化氢化还原反应的应用范围。而有关在氢化还原中起着十分重要作用的催化剂制备的专著却非常少见,大多的报道都散见在早期的各种文献中,查找起来较为麻烦,有时甚至非常困难。本书的目的是从实用的角度出发,将散见在各类文献中的有关催化剂的制备方法收集起来编集成册,以期为从事有机合成的人们提供一个方便的实验室实用手册。

在内容编排上,除了收集一些催化剂的制备方法外,还对催化剂的制备原理,影响催化剂活性的诸多因素,催化氢化反应的操作及影响因素作一些介绍,以便让读者在使用过程中加以注意。为使本书更有实用价值,还将各种需被还原的化学官能团及其还原产物,还原时所需的催化剂,所引用的文献用表格的形式列于书后,供读者查阅。

在本书编写过程中得到不少老师、前辈及同仁们的指点、支持和鼓励,在此表示衷心的感谢。

由于编著者的水平有限,错误在所难免,敬望读者提出批评、指正和宝贵意见。

作者

1992年6月

目 录

一、催化氢化方法简介	(1)
(一) 催化氢化反应的设备及其操作	(1)
1. 常压氢化反应的仪器及操作	(1)
2. 低压氢化反应的仪器及操作	(5)
3. 高压氢化反应的仪器及操作	(6)
(二) 催化剂的选择及用量	(9)
1. 催化剂的选择	(9)
2. 催化剂用量的选择	(10)
(三) 反应条件对催化氢化反应的影响	(12)
1. 温度	(12)
2. 压力	(12)
3. 溶剂	(13)
4. 其它	(15)
二、催化剂的制备原理及影响其活性的因素	(16)
(一) 催化剂的制备原理	(16)
1. 催化剂的类型	(16)
2. 各类催化剂的制备原理	(16)
(二) 催化剂的载体	(17)
1. 催化剂载体的种类	(17)
2. 催化剂载体的处理	(19)
(三) 催化剂的活化、减活和中毒作用	(19)
1. 活化作用	(19)
2. 减活和毒化作用	(20)
3. 反应介质 pH 对催化剂活性的影响	(21)
(四) 催化剂的贮存、回收及再利用	(21)
三、镍催化剂	(25)
(一) 骨架镍催化剂	(25)
1. Raney 镍催化剂的制备方法	(25)
2. 其它制备方法	(29)
3. 逆向展开法	(30)
4. 工业制备法	(30)
(二) 负载镍催化剂	(31)
1. 焙烧法	(31)

2. 沉淀法	(32)
(三) 沉降金属镍催化剂	(32)
1. 硼化镍催化剂的制备方法	(32)
2. 漆原镍(Urushibara-Ni)催化剂的制备方法	(33)
3. 漆原镍-BA(U-Ni-BA)的制备 ^[24,31]	(35)
4. 漆原镍-AA(U-Ni-AA)的制备 ^[24,32]	(25)
四、钯催化剂	(37)
(一) 金属钯催化剂	(37)
1. 钯黑催化剂的制备方法	(37)
2. 胶体钯催化剂的制备方法	(38)
(二) 氧化钯类催化剂	(38)
(三) 负载钯催化剂	(39)
五、铂催化剂	(43)
(一) 金属铂催化剂	(43)
1. 铂黑催化剂的制备方法	(43)
2. 胶体铂催化剂的制备方法 ^[4]	(44)
(二) 氧化铂催化剂(Admas 催化剂) ^[5]	(44)
(三) 负载铂催化剂	(44)
六、其它金属催化剂	(47)
(一) 钴催化剂	(47)
1. 负载钴催化剂的制备方法	(47)
2. Raney 钴催化剂的制备方法	(47)
3. 漆原钴催化剂的制备方法	(48)
(二) 钨催化剂	(48)
(三) 铈催化剂	(49)
(四) 铈催化剂	(50)
(五) 钼催化剂	(51)
(六) 铀催化剂	(52)
七、亚铬酸盐催化剂	(54)
八、均相催化氢化反应应用催化剂	(56)
九、对映选择性催化氢化反应应用催化剂	(60)
(一) 手性化合物修饰的非均相金属催化剂	(61)
(二) 手性均相金属络合物催化剂	(62)
附录(一): 压强(压力)单位换算表	(70)
附录(二): 官能团催化氢化还原简表	(71)

一、催化氢化方法简介

早在 1874 年 Von Wilde 就曾报道用铂黑催化剂在氢气的存在下,将乙炔和乙烯还原成乙烷^[1]。这是有文献记载的首例催化氢化还原反应。但是一直到 1897 年,在 Sabatier 及其同事的共同努力下,才使得催化氢化还原反应,发展成为一个普遍适用的还原方法^[2]。从而使催化氢化还原方法在实验室及大工业生产中得到广泛应用, Sabatier 因此而获 1912 年诺贝尔奖。

催化氢化还原反应是指在催化剂的作用下,使被还原底物活化,继而发生加氢的还原反应。它包括两个方面的反应方式:一是氢对不饱和键(π -键)的加成,使不饱和键还原,称为氢化(Hydrogenation)(1);另一是氢对 σ -键进行加氢,使 σ -键发生裂解,称为氢解(Hydrogenolysis)(2)



通常所说的催化氢化反应,或催化氢化还原,实际是包括氢化和氢解二种加氢反应的习惯性称法。

除了加氢方式以外,根据氢化反应所用设备,又可以分为常压氢化,低压氢化和高压氢化。常压氢化反应,一般是在普通仪器中进行,且多数是在室温下进行的反应。反应瓶中氢气的压力和外面的大气压相等,因而无需特殊的仪器和设备。低压氢化反应,反应时氢气压力在 $1.013 \sim 4.053 \times 10^5 \text{ Pa}$,这类反应在一般耐压的玻璃瓶中即可进行,反应温度均比较低,在 100°C 以下。高压氢化反应,是在特定的耐高压容器中进行的。氢气压力 $1.013 \sim 3.039 \times 10^7 \text{ Pa}$,且反应温度比较高($20 \sim 400^\circ\text{C}$)。通常,常压和低压氢化用于一些较易还原的官能团,如碳-碳双键、碳-碳叁键、硝基、羰基等的还原。高压氢化则用于较难还原的基团和化合物,如氰基、苯环、芳杂环和羧酸衍生物的还原。

(一)催化氢化反应的设备及其操作

1. 常压氢化反应的仪器及操作

对于一些简单的氢化反应或不需要准确测量氢吸收量的反应(例如,当反应物中只有一个可还原官能团),可把反应物、催化剂和溶剂同时放入反应器中,并操作到反应混合物停止吸氢为止。

常用的常压氢化反应仪器(见图 1)包括有:氢化反应瓶 A,一般为长颈的圆底烧瓶,也可以是一般的玻璃圆底烧瓶,在其中放入用聚四氟乙烯材料包裹的磁性搅拌棒,可以通过磁力搅拌器进行搅拌;玻璃刻度量管 B 和 C,可以是一根,也可以是二根,根据刻度管的体积,以及吸氢量的多少而定;压力管 D;安全瓶 E 等。玻璃仪器均为磨口仪器,可通过磨口与磨口之间涂抹硅脂后直接对接的方式连接,也可以通过用橡皮管或胶管进行连接。

常压催化氢化的操作步骤:

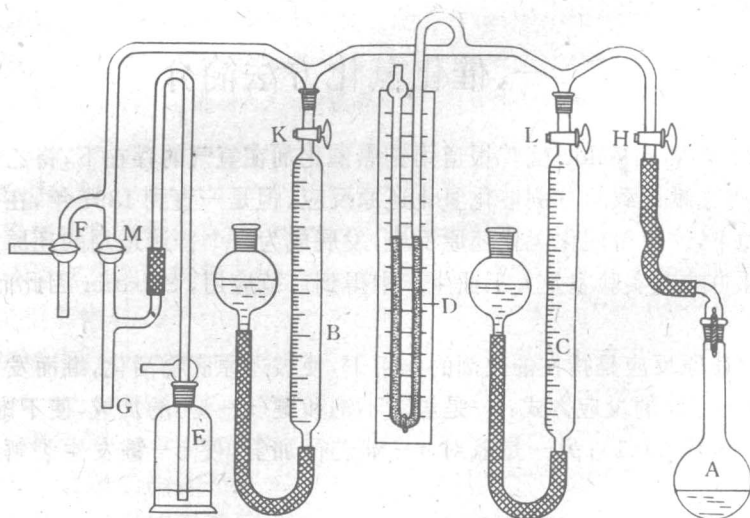


图1 常压催化氢化反应装置

i) 取下氢化瓶 A, 打开活塞 H, K 及 L, 提高贮罐的位置, 使刻度管 B 和 C 中充满水。关闭旋塞 K 及 L, 并降低贮罐的位置。

ii) 将催化剂和含有待氢化的反应物的溶液, 加入到氢化瓶 A 中, 并用该溶液将瓶口和瓶壁粘有的催化剂冲洗至瓶中, 并保证瓶中催化剂被溶液所覆盖。将氢化瓶 A 装到氢化系统中, 将整个氢化系统通过旋塞 F 和水泵连接, 通过玻璃管 G 和氢化钢瓶连接。

iii) 关闭旋塞 M, 用水泵通过旋塞 F 将整个氢化系统抽真空。

iv) 关闭旋塞 F, 缓缓打开旋塞 M, 使反应体系中充满与大气压相等压力的氢气, 关闭旋塞 M。

v) 再打开旋塞 F, 使系统抽成真空, 关闭旋塞 F, 打开旋塞 M, 使系统充满氢气。如此反复操作 4~5 次。

vi) 由旋塞 M, 使系统中再次充氢, 并打开旋塞 K 和 L, 使刻度管中 B 和 C 中充满氢气。必要时, 可将贮罐的位置再降低一些, 关闭旋塞 M。

vii) 打开旋塞 K, L 和 H, 移动贮罐, 使其中的水位略高于刻度管中的水位, 记录下刻度管中的水位高度, 关闭旋塞 L。

viii) 搅拌烧瓶 A 中的溶液, 开始氢化, 并不断地调节刻度管 B 的贮罐, 使其中的氢压略高于大气压。当刻度管 B 的氢气用完, 关闭旋塞 K, 并打出旋塞 L, 使用刻度管 C 中的氢气。

ix) 氢化结束后, 调节贮罐的位置, 使其中的水位恰好和刻度管 C 中的水位相平, 读下刻度, 关闭旋塞 L。

x) 停止搅拌, 由旋塞 F 用水泵抽去反应系统中的气体。随后, 由该旋塞向其中注入空气。注入空气时须加小心, 以防催化剂接触空气后燃烧。

xi) 取下反应瓶 A, 滤去催化剂。按所需的方法进行后处理, 即得产物。

xii) 将所耗氢气的体积换算成标准温度和压力条件下的体积。计算所耗氢气的摩尔数。

除了使用氢气钢瓶中的氢气,还可以利用化学反应生成的氢气来进行催化氢化还原。Brown 等设计出一套简便的常压催化氢化反应装置。称为 Brown 氢化仪。利用醋酸和硼氢化钠反应提供较纯的氢气作为氢源。催化剂可以由金属盐在氢化反应瓶中还原制得。使催化剂的制备和还原同步进行。这为一些急需氢化反应,而又无氢气来源的地方,提供了一个极为简便、可行的方法。氢化反应规模,小的可还原 1~100g,大的可以还原 100~1000g 的底物。

这种氢化仪器大致有二种类型:

i) 一个反应瓶中产生氢气,另一个反应瓶中放入催化剂和待氢化还原的底物,进行氢化反应,称为外位氢化(external hydrogenation)。

ii) 氢气的产生和氢化反应在同一个烧瓶中进行,称为内位氢化(internal hydrogenation)。

外位氢化:

氢化系统的仪器见图 2,主要由三个玻璃仪器组成:氢气发生瓶 A,氢化反应瓶 B 和汞鼓泡管 C。三者按顺序通过密封的 O 形圈相连接。

汞鼓泡管 C,既起到安全装置的作用,又可以控制反应系统中的压力。在鼓泡管 C 的导入管的上端有一个棒状的阀,用来防止当自动控制阀 D 关闭时,汞被吸入反应瓶 B 中。

氢化反应瓶 B 是一个底部稍凸起的磨口三角烧瓶,上部导入管上开有一个套有橡皮帽的支管,以便由此用注射器注入反应液。

氢气发生瓶 A 是和 B 类似的三角烧瓶。上部接有一个联有汞封阀 D 的滴液管。以便控制刻度管 G 中硼氢化钠溶液由 D 管内针形管 H 和 D 管壁上小孔 F 滴入氢气发生瓶 A 中的速度。

氢气发生瓶 A 和氢化反应瓶 B 中都装有聚四氟乙烯包裹的磁性搅拌棒,在反应过程中均需要强烈的搅拌。

反应中所需的溶液:

硼氢化钠溶液:

(a) 1.00M 的硼氢化钠水溶液:将氢氧化钠 0.8g,溶于 150mL 水中,加入纯度为 98% 的硼氢化钠 7.71g,搅拌至溶解,将该溶液稀释到 200mL,过滤。

(b) 2.50M 的硼氢化钠水溶液:配制方法和(a)相当。但将硼氢化钠的用量增至 19.25g。

(c) 1.00M 的硼氢化钠乙醇溶液:将氢氧化钠 0.8g,溶于水 10mL 中,用无水乙醇稀释

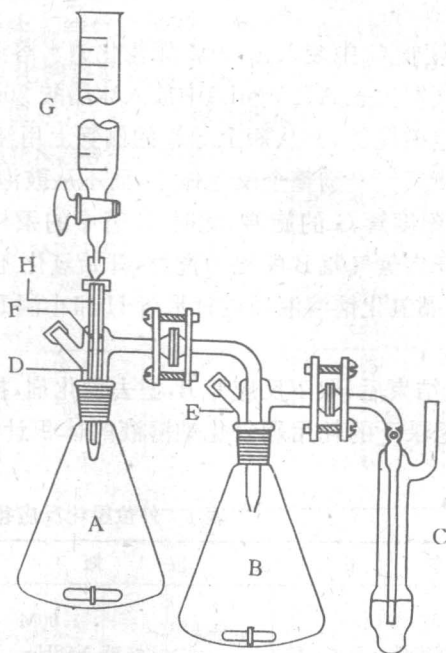


图 2 Brown 常压催化氢化反应装置

到 200mL,加入硼氢化钠 7.71g,搅拌至溶解,过滤。

0.2M 氯铂酸无水乙醇溶液:

将氯铂酸 1.00g,溶于无水乙醇 10mL 中。

外位氢化的操作步骤:

i)取下烧瓶 B(500mL),加入无水乙醇 100mL,0.2M 氯铂酸乙醇溶液 5.0mL,及活性炭 5g。放入磁力搅拌棒。

ii)将烧瓶 B 放到电磁搅拌器上,剧烈搅拌。同时,尽可能快地加入 1.0M 硼氢化钠乙醇液 25mL,不让烧瓶的反应液起泡沫。1 分钟后,加入冰醋酸或浓盐酸 20mL,破坏过量的硼氢化钠。

iii)加入待氢化底物 0.5mol(纯液体或其乙醇溶液均可),将氢化瓶 B 和反应体系相连接,但不开始搅拌。

iv)将刻度管 G 中装入 1.00M 硼氢化钠水溶液。

v)在氢气发生瓶 A(250mL)中放入冰醋酸 20mL 和磁力搅拌棒。将瓶 A 和氢化仪器相连接。开启电磁搅拌,并从瓶上导管的侧管上用注射器注入硼氢化钠水溶液 30mL,控制加入的速度。使氢气充满整个反应体系,而不从鼓泡管 C 中放出。

vi)打开刻度管 G 的旋塞,此时,D 管中的汞柱高度正好挡住 G 管中硼氢化钠溶液,阻止其下滴。开启氢气瓶 B 的磁力搅拌,开始氢化还原。氢化反应开始后,反应瓶中的压力下降,G 管中的硼氢化钠溶液通过针形管 H 和小洞 F 被吸入氢气发生瓶 A 中。氢化反应自动地进行下去。

vii)氢化结束后,取下反应瓶 B,滤去催化剂,按需要的方法进行分离处理。

viii)从记录下的耗用硼氢化钠溶液的体积计算吸氢的量。250mL 1.00M $\text{NaBH}_4 \equiv 1.00\text{molH}_2$

表 1 外位氢化反应各试剂用量表

氢 化 反 应 瓶							氢 气 发 生 瓶			
待氢化物 (mmol)	烧瓶容量 (ml)	无水乙醇 (ml)	0.2M H_2PtCl_6 (ml)	活性炭 (g)	1.00M NaBH_4 - 乙醇液 (ml)	浓酸 (ml)	烧瓶容量 (ml)	醋 酸 (ml)	注入 NaBH_4 水溶液 (ml)	氢化用 NaBH_4 水溶液 的充分浓度 (M)
2000	2000	400	20	20	100	80	500	80	40 (2.5M)	2.5
1000	1000	200	10	10	50	40	500	40	25 (2.5M)	2.5
500	500	100	5	5	25	20	250	20	30 (1.0M)	1.0
250	250	50	2.5	2.5	12.5	10	125	10	15 (1.0M)	1.0
100	125	25	1.0	1.0	5.0	4	125	10	10 (1.0M)	1.0
50	125	25	1.0	1.0	5.0	4	125	10	10 (1.0M)	1.0

内位氢化：

内位氢化的仪器在图 2 的结构中省去三角烧瓶 B 和接头 E，将鼓泡管 C，直接连结到三角烧瓶 A 上。催化剂的制备，氢气的产生和氢化反应，均在烧瓶 A 中进行。（参见三、“硼化镍的制备”）

操作过程如下：

i) 在烧瓶 A 中(1000mL)，放入无水乙醇 100mL，0.2M 氯铂酸乙醇溶液 5.0mL 和活性炭 5g；并放入磁力搅拌棒。

ii) 将烧瓶 A 置于电磁搅拌器上，并与反应体系相联结。

iii) 在刻度管 G 中装入 1.00M 的硼氢化钠乙醇液，剧烈搅拌烧瓶中的反应液。用注射器迅速地由侧管注入 1.00M 的硼氢化钠乙醇液 40mL，1 分钟后，注入冰醋酸 25mL，破坏这量的硼氢化钠。

iv) 打开刻度管 G 的旋塞，并由侧管中注入待氢化的化合物 0.5mol(纯液体或其醇溶液均可)氢化反应开始后，刻度管 G 中的硼氢化钠溶液将被自动地吸入烧瓶 A 中。

v) 反应结束后记下所耗硼氢化钠溶液体积，计算用氢量。过滤出催化剂，进行后处理。

表 2 内位氢化反应各试剂用量表

待还原物 (mmol)	烧瓶体积 (ml)	无水乙醇 (ml)	0.2MH ₂ PtCl ₆ (ml)	活性炭 (g)	制备催化剂用 1.00M NaBH ₄ — 乙醇液 (ml)	浓 酸 (ml)
1000	2000	200	10.0	10.0	80	50
500	1000	100	5.0	5.0	40	25
250	500	50	2.5	5.0	20	10
100	250	50	1.0	1.0	10	10
50	125	25	1.0	1.0	5	5

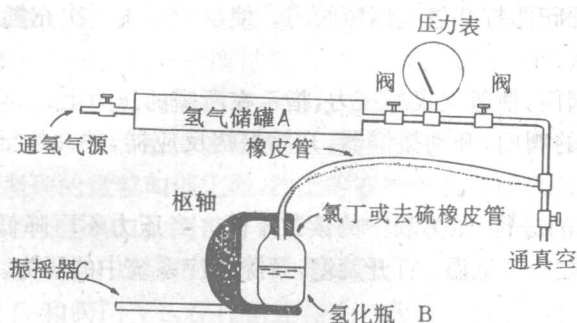


图 3 低压催化氢化反应装置

2. 低压氢化反应的仪器及操作：

常用的低压氢化装置由贮气罐 A、氢化反应容器 B 及振摇器 C 三大部分组成(见图 3)。贮气罐 A，一般由耐压不锈钢圆筒制成，容积约 4L 左右，耐压可达 1.38—3.45 ×

10⁶Pa, 贮气罐主要用来贮存氢气, 将氢气钢瓶的氢气转存在贮气罐中, 以供氢化反应使用。贮气罐上面装有压力表, 用来指示氢化过程中, 氢气压力的变化。通过氢气压力的变化来判断, 反应吸氢量的多少, 即氢化反应的程度。贮气罐的一端和氢气钢瓶相连结; 另一端, 和氢化反应瓶 B 相连结。在贮气罐和氢化反应瓶的中间连有几个旋塞或阀, 主要作用有: a. 用于连结水泵, 以便由水泵抽出氢化瓶中的气体。b. 向氢化反应瓶注入氢气。c. 在氢化反应瓶减压放空时保护贮气罐的氢气不受损失。

氢化反应瓶 B 可以是耐压的玻璃瓶, 一般可用于压力在 4.14×10^5 Pa, 温度在 70℃ 以下的氢化反应; 也可以是不锈钢制成的球状物, 其工作压力可到 2.07×10^6 Pa, 温度可到 200℃ 左右。在氢化反应瓶的外部包有一层金属制成的电加热夹套, 里面插入一根用于测量温度的热电偶, 并和温度指示仪相连结。整个氢化反应器固定在一个金属框架上。

振摇器 C 和金属框架连在一起, 可以是电动的马达, 通过传动杆振摇氢化反应器, 也可以用发酵用的摇瓶机改装而成。将氢化反应器固定在改装的摇瓶机上, 通过振摇氢化反应器, 起到一种搅拌作用, 以便使其中的催化剂和反应液、氢气充分混匀, 以消除多相反应中相与相之间的影响。

低压氢化反应操作步骤:

i) 取下氢化反应瓶 B (用前须经耐压测试), 放入催化剂。待氢化的反应物, 以及所需的溶剂。

ii) 将反应瓶 B 装入氢化反应体系中, 注意拧紧反应器 B 与贮气罐相连的螺丝口。插入热电偶, 套上电加热夹套。

iii) 检查反应系统是否漏气, 打开氢气钢瓶阀门, 使氢化反应体系中充氢至 $5.05 - 10 \times 10^6$ Pa, 然后关闭氢气钢瓶阀门。若氢压很快下降, 并在数分钟内继续下降, 说明氢化反应系统有泄漏。需要采取措施, 拧紧接头, 或拆下装置清洗接头。若在 5 分钟内压力不降低, 或者由于催化剂对氢的吸附, 使开始时压力有少许下降, 但不再续跌, 则表示体系密封情况良好, 无泄漏。

iv) 开启旋塞或阀, 使反应系统和水泵相连, 用水泵抽去装置内的空气。关闭该旋塞或阀, 使反应系统和水泵断开, 打开氢气钢瓶阀门。使反应系统再次充氢, 如此反复操作, 用氢气将反应系统冲洗数次。

v) 打开氢气钢瓶阀门, 使氢气表的压力, 指示在所需的压力上。

vi) 关闭氢气钢瓶的阀门, 开动振摇器, 开始振摇反应器, 并加热至所需温度, 开始氢化反应。

vii) 随着氢化反应的进行, 压力表中的读数下降。当压力不再降低时, 氢化反应即告完成。停止振摇和加热, 放冷至室温。打开旋塞, 解除反应系统中的压力。取下反应器, 按所需方法进行处理。

viii) 通过记录的反应前后压力表读数, 计算反应中所耗用氢气量 (方法见常压氢化反应。)

3. 高压氢化反应的仪器及操作

高压氢化反应, 一般是在特制的高压釜中进行。高压釜的结构如图 4 所示。

釜体 B, 一般都是用耐化学试剂侵蚀的不锈钢制成。其容积一般在 100~2000mL 不等。工业生产所用的高压釜中容积更大。耐压范围一般为 $1.01 - 3.03 \times 10^7$ Pa, 这是指工作压力, 实

际的耐压能力,须相当于工作压力的 2~3 倍方能确保安全。但常用的高压氢化反应的工作压力,一般在 $1.01-1.52 \times 10^7 \text{Pa}$ 。在釜体的上端连有数根螺栓,和螺帽相配,用来压紧釜盖和釜体,不使其漏气。

釜盖也是由不锈钢制成,上面垂直的连有一个热电偶温度计 T,釜盖的中央装有搅拌杆 A,搅拌杆的上方有一个螺线管线圈 Sd,通过电接触器 C,使搅拌杆 A 产生往复式的上下移动和旋转式的转动,起到搅拌的作用。Bd 是一个熔片式安全阀。当釜内压力达到釜承受压力时,Bd 自动冲开,减轻釜内压力。G 是压力表,V1 是调节阀,V2 是一个三通阀门可以和 VP 接通,通过水泵对釜内进行减压;也可以和氢气钢瓶接通用来灌注氢气。整个高压釜是放置在一个电加热的夹套 H 中,通过加热夹套中的空气来加热,工作温度可达 300°C 左右。

高压氢化最麻烦的问题之一,便是漏气。如何能使高压釜在上百个大气压并在长时间加热和振摇或搅拌下不漏气,确是一个很重要的环节。高压釜的漏气与否,主要在于密封部分与压力表及阀门部分的接合是否紧密。所谓密封部分,是指高压釜的釜体和盖子之间的接合衬垫和拧紧部分,这是控制漏气最重要的部分。一般高压釜的衬垫大概分三种:

(1) 铅衬垫或软合金(可用粗的电源保险丝)衬垫。这类衬垫应用最广泛,并可自己随时替换,效果也较好。其缺点是铅对催化剂能起中毒作用(软合金中也含铅),但如与反应溶液的接触面不大,妨碍还不明显。(2) 紫铜衬垫,这是一种性能很好的衬垫,不起化学作用,使用寿命也较长,缺点是不易自制替换,因此须有一定的贮备。(3) 不用衬垫,将高压釜的盖和筒身两者的接触处,磨成斜面,磨得非常吻合,直接拧合后即能不漏气。这样虽然很理想,但由于只要有少许较坚硬的微粒如催化剂,沙土等在拧合前未完全擦除,在拧合时即能损坏磨口,导致漏气,从而必须使磨口的两部分重磨,因此,这种类型的密封在使用过程中应用软纸将釜体和盖的磨筒部分擦干净后再盖上,拧紧螺丝。

高压釜的压力表 G 和阀门 V1,往往是连接在一起的,它们或者装在高压釜的盖上,或者连在高压釜的筒身上。一般的氢压表,内部结构是铜做的,因此在应用时要注意氢化的反应液中不能存在氨。如果氢化反应有氨存在时,必须换有内部结构为钢制的耐氨压力表。压力表的指示压力范围,最好比工作压力高一倍,至少也要高三分之一,防止在反应激烈时压力突然上升。

高压釜的振摇或搅拌部分,也是它的最重要组成部分之一。振摇和搅拌的目的,是使反应液中所含的催化剂与氢气密切接触,使催化氢化的反应得以进行,因此振摇和搅拌装置是

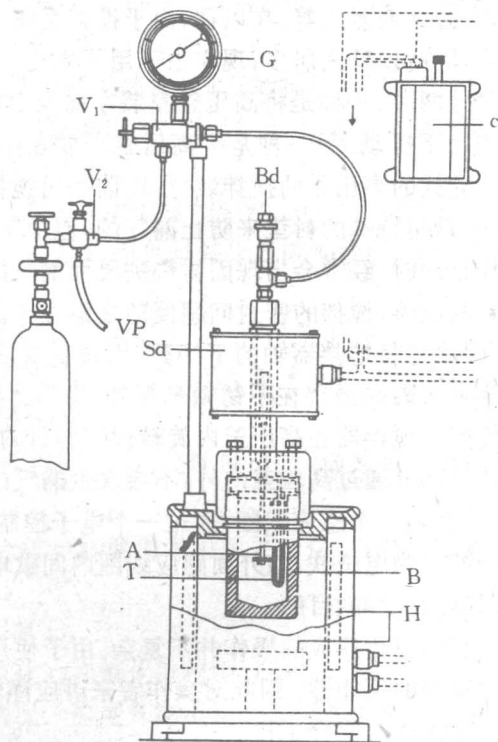


图 4 高压催化氢化反应装置

否良好,直接关系到氢化反应能否顺利进行。高压釜的型式,是由振摇或搅拌的方式所决定的,有卧式或竖式等。在以往,由于搅拌系统不容易密封,实验用的氢化高压釜一般都是用振摇式,因此以卧式居多;现在由于用了磁性密封搅拌装置,则以竖式的占多数。振摇式的高压釜又分两种,一种是将高压釜斜装在摇架上,工作时用马达拖动曲拐,使其作一定角度的周期的上下摆动,另一种是将高压釜平放在架上,使马达通过齿轮带动高压釜进行快速的回转。立式的高压釜的搅拌装置,以前是由搅拌器的轴,穿过高压釜盖,由马达带动的,盖和轴之间,是用特殊的衬垫来防止漏气的。但由于高压釜内外压力相差很大,温度也相差很多,在搅拌转动时,经常会出现因衬垫失灵而漏气的现象,因此使用很不方便。随着制造高压釜的材料改善,搅拌的密封问题便随之解决了。现在制造高压釜所用的不锈钢是能通过磁力线的,因此可将搅拌器轴的下半截,用铁制成,外用不锈钢套管上,一起装在高压釜的盖上,将一个永久磁铁围绕在不锈钢套管外,用马达拖动磁铁旋转,钢套内的铁轴即随着旋转,达到了使整个搅拌器在高压釜内旋转搅拌的目的。这样将整个搅拌部分密封在高压釜内部,便没有转动部分通过高压釜内外,不会发生漏气的麻烦了。另一种搅拌方式是在铁轴的不锈钢套管上,套上一个感应线圈,通过一个电子控制的继电器输入间歇性的直流电,搅拌器的铁轴部分即成为电磁铁,随外面感应线圈内间歇电流的通过而带动整个搅拌器上下运动,达到在高压釜内搅拌的目的。

高压氢化反应的操作并不复杂。由于使用的是高压设备以及易燃易爆的氢气,存在着着火和爆炸的可能性。因此对操作者来讲应谨慎从事。为了保证安全和操作方便,在氢化时应由二个人一起配合工作。

在进行氢化时,所用的高压釜如已长期未用,须先进行试验是否漏气。将高压釜密封并灌氢气至反应所需压力,放置数分钟后,检查压力表的读数是否下降,如不下降,再将高压釜除压力表以外完全浸入水中,观察有无气泡放出。如在2~3分钟后不再有气泡放出,即认为不漏气,将釜内氢气放出,即可准备进行氢化反应。如发现漏气,则需将高压釜拆开,检查各个接头和密封部位,找出漏气原因。

高压氢化反应的操作程序:

i)将高压釜打开,加入待氢化的反应物溶液。所加入溶液的量,不能超过高压釜容积的二分之一。然后加入催化剂。若所用催化剂为钯一炭或氧化铂时,应先加入催化剂,随即再加入少许溶剂复盖。加毕后,用棉花、绸布或软纸,将高压釜与高压釜盖的连接处擦试洁净。

ii)将高压釜的盖子盖上,装上垫圈,拧上螺帽。对于大多数高压釜来讲,螺帽和螺栓是一一对应的。上面分别刻有号码,须防止搞错。然后用带有力矩指针的特定扳手将螺帽拧紧,在拧紧螺帽时,须将相隔180°的两个螺帽作为一对,一对一对地拧,每次对每一个螺帽,须用力均匀,所用力矩大小也应相等。先作一般拧紧,然后再重复从第一个开始,一对一对地进一步拧紧。这样重复3~4次,直至不能再拧紧为止。

iii)关闭高压釜的进气阀和出气阀,然后将由氢气钢瓶接出的氢气导管的接头拧在高压釜的进气阀上,准备充灌氢气。先将氢气钢瓶的阀徐徐拧松,注意观察导管各个接头处,是否有漏气声,如发现漏气应立即关紧氢气钢瓶阀,检查漏气处,并排除故障,然后将高压釜上的进气阀缓慢的拧紧,至高压釜上压力表读数为 $9.8-14.7 \times 10^5 \text{Pa}$ 时,即将阀门关紧,并徐徐拧松放气阀,将气放出。拧紧放气阀,再重复进行这样的灌、放氢气二次,这样高压釜内的空气基本上全部排除。这时再充入氢气至所需压力。拧紧进气阀后,关闭氢气钢瓶上的阀。

注意压力表的读数在几分钟内是否有下降现象。如果没有,拧去氢气导管接头。(也可按本节开始所讲的检查高压釜泄漏气的方法,来进行检查是否漏气。)现在即可开始进行氢化反应。

iv)插入测量温度的热电偶或温度计,开启搅拌或振摇装置。刚开始振摇或搅拌时,压力表的读数可能突然减少 $1.01-3.03 \times 10^5 \text{Pa}$,这不一定是漏气,或已经起了氢化反应。这一下降的数字不算进反应吸氢量内,起始读数应在此时算起。

v)接上电加热装置,开始加热。当高压釜内温度与所需温度相距约 20°C 时,可将电压降低或暂时切断电源,以免过热。因为高压釜的传热比较慢,而且当氢化反应开始后,有时会放出氢化热,使高压釜内温度很快升高。

vi)氢化反应开始后,应随时注意观察记录釜内温度和压力。当高压釜上的压力表指示的读数与理论吸氢量大体相符,并在一定时间内不再变化时,可认为氢化反应已经完毕,即可切断加热电源。停止搅拌或振摇,使高压釜自行冷却至室温。

vii)待高压釜已冷至室温后,缓慢拧紧放气阀,使残余氢气慢慢放出,直至高压釜内压力与大气压相等为止。

viii)将高压釜上的螺帽,按照拧紧的程序,一对一对地用专用扳手拧松,将高压釜盖子打开,取出反应混合物,滤去催化剂,进行后处理。

ix)将高压釜充分洗涤,并用脱脂棉花蘸乙醇擦干。

对于加压氢化反应,(无论是低压还是高压氢化),在氢化过程中,反应刚开始时,均可能会出现温度升高很快和压力升高或下降较快的情况。温度升高很快的原因是由于氢化刚开始,反应放出的氢化热所致。因此反应开始时,加热速度不宜太快。压力升高较快是由于加热后,气体发生膨胀以及体系中溶剂或反应物发生汽化所致;压力下降较快的原因,是由于反应刚开始时吸氢速度较快或催化剂吸氢所引起的,在反应过程中应加以注意。

催化氢化反应所用的催化剂,特别是一些活性较高的催化剂,当暴露在空气中或和空气与氢气的混合气体接触时,会引起着火。因此在制备、称量、转移、过滤催化剂时,均须加以小心。随时用溶剂进行覆盖,以保证安全。

(二)催化剂的选择及用量

1. 催化剂的选择

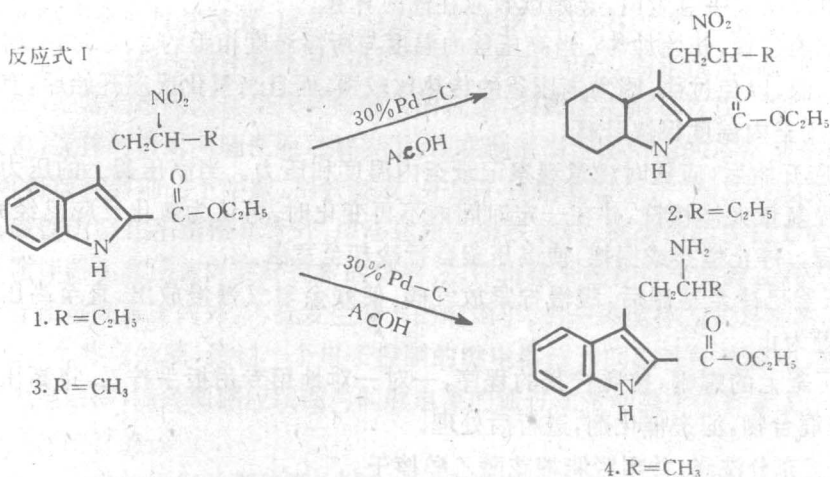
催化剂是催化氢化反应中一个最重要的角色,在选择催化剂时既要考虑选择催化剂确当的物理形态以便适合于所进行的催化反应,同时又要考虑催化剂的物理和化学特性能催化所需进行的反应,而避免副反应的进行。

有关报道催化氢化的文献众多,从中进行选择,收获甚微。但是一个较为可靠,快速和实用的选择催化剂的方法就是将催化剂简单地看作是一种有机试剂,这种化学试剂一个特定的性质就是对于各种官能团显示出不同的催化活性。这样,就只需要考虑催化剂中所存在的金属种类。只需要先从文献中查出这类金属催化剂已有的催化活性及所表示的选择性,根据需要进行选择。

若需在二个以上官能团进行选择还原时,选择催化剂是一个复杂的问题。对于待还原的官能团必须在催化剂的催化部位被活化吸附,而且欲被选择性还原的基团比另一个基团较多且较优先地吸附在催化剂的活性部位。这和催化剂对该官能团的吸附常数以及在催化

剂活性部位吸附分数有关。尽管有些基团易于被氢化,但是如果催化剂的活性部位被其它官能团、其它溶剂或物质所占据,则氢化反应仍不能进行。

此外催化剂对官能团的吸附能力与官能团附近的立体位阻有关。例如化合物 1 和 3 在还原时,由于 1 中的 R 为乙基在硝基周围产生较大的立体位阻,在氢化时先使芳环优先被



氢化,得 2;而 3 中 R 为甲基,硝基周围的立体位阻较小得到硝基优先还原的产物 3。

对于双官能团的选择性氢化反应时,要选择那些对某一个官能团的选择性较高的催化剂,不要选那些对官能团的选择性不明显的催化剂。此外这种选择性还会受到反应的环境、所用溶剂及添加剂的影响,这将在后面的章节中讨论。

当催化剂中的金属类型确定以后,就要选择催化剂的载体。许多物质可以用作催化剂载体,但是也各有不同的特点。大多数所用催化剂的载体有活性炭、氧化铝、硅胶等。碳酸钙、硫酸钡用作载体时可使催化反应停留在多步反应的中间阶段。如在 $A \rightarrow B \rightarrow C$ 的催化反应中,用碳酸钙和硫酸钡作为载体的催化剂,可将反应停留在 B 的阶段。催化剂中金属的浓度差异较大,可从 100%~1%。金属浓度越低,比率(每单位重量的金属的比率)越高。负载的贵金属催化剂通常使用 3~5% 的金属浓度,有时为了减少催化剂的用量,而不降低催化剂的活性,使用较高金属浓度的催化剂。这种催化剂可以用来减少由于载体对产品的吸附而造成产物的损失以及还原一些较难还原的基团。

2. 催化剂用量的选择

在催化氢化反应中,一旦选定所用催化剂以后,催化剂用量的选择,对反应的进行的速度和还原的能力有着很大的影响。表 3 中列出了一些常用的氢化反应的催化剂用量及其条件,可供参考。

通常,催化氢化反应中所用催化剂是被还原底物重量的 5%~10%,但是对于一些规模较大的氢化反应则所需的比例有时需要增大。

在正常情况下,进行催化氢化反应时若增加或减少所用催化剂的用量,会影响反应进行的速度和反应的选择性。

在一定限度内,增加催化剂与被氢化物的比例,会使氢化反应速度加快。例如棉籽油氢

表 3 几类化合物催化氢化反应的推荐条件

起始物	产物	催化剂	催化剂/起始物, % (W/W)	温度, °C	压力, Pa
烯烃	烷烃	5%Pd-C	5~10	25	$1.01 \sim 3.04 \times 10^5$
		PtO ₂	0.5~3	25	$1.01 \sim 3.04 \times 10^5$
		Raney Ni	30~2000	25	1.01×10^5
			10	25	5.07×10^6
炔烃	烯烃	0.3%Pd-CaCO ₃	8	25	1.01×10^5
		5%Pd-BaSO ₄	2+2%喹啉	20	1.01×10^5
		Lindlar 催化剂	10+4%喹啉	25	1.01×10^5
	烷烃	PtO ₂	3	25	1.01×10^5
Raney Ni		20	25	$1.01 \sim 4.05 \times 10^5$	
芳环	氢化芳烃	PtO ₂	6~20, AcOH	25	$1.01 \sim 3.04 \times 10^5$
		5%Rh(Al ₂ O ₃)	40~60	25	$1.01 \sim 3.04 \times 10^5$
		Raney Ni	10	75~100	$7.09 \sim 10.13 \times 10^6$
芳杂环 (吡啶)	氢化芳杂环	PtO ₂	4~7, AcOH 或 HCl/MeOH	25	$1.01 \sim 4.05 \times 10^5$
		5%Rh-C	20, HCl/MeOH		
		Raney Ni	2	65~200	1.32×10^7
醛、酮	醇	PtO ₂	2~4	25	1.01×10^5
		5%Pd-C	3~5	25	$1.01 \sim 4.05 \times 10^5$
		Raney Ni	30~100	25	1.01×10^5
卤代烃	烃类	5%Pd-C 或 5%Pd-BaSO ₄	1~15, KOH	25	1.01×10^5
		Raney Ni	30~100, KOH	25	1.01×10^5
			10~20, KOH	25	1.01×10^5
硝基化合物, 叠氮化合物	胺	PtO ₂	1~5	25	1.01×10^5
		Pd-C	4~8	25	1.01×10^5
		Raney Ni	10~80	25	1.01×10^5
脞、腓	胺	PtO ₂	1~10, AcOH 或 HCl/MeOH	25	$1.01 \sim 3.04 \times 10^5$
		5%Pd-C	5~15, AcOH	25	$1.01 \sim 3.04 \times 10^5$
		Raney Ni	3~30	25	$3.55 \sim 7.09 \times 10^6$

化时,镍催化剂的用量从 0.075% 增到 0.15%, 则反应速度增加一倍^[3]。在氢化酯时,用酯量 10% 的 Raney 镍,即使在 100°C 也不发生反应,而用 70% 的催化剂 50°C 时的氢化速度比用 20%—30% 催化剂在 100°C 时的反应速度快^[4]。

增加催化剂的用量,不仅可以加快反应速度,而且也可以降低氢化反应的压力和温度,避免剧烈的反应条件,以及由此条件而产生的副反应。

此外,改变催化剂的用量还会影响被氢化物加氢方向得到选择性的反应结果。例如化合物 5,在氢化过程中,所用 Pd-C 的量较低时,得到反应产物 6 为主,而 Pd-C 用量增加时,则得到顺式产物 7 为主^[5]。