

高分子催化剂的研究—无机物辐射 接枝丙烯腈—钯的络合物

车吉泰 阎美兰 孙家珍

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘要 本文采用预辐照接枝工艺研究了在无机物(氧化镁、Y型分子筛、二氧化硅等)上接枝丙烯腈,并以此为配位体的钯络合物高分子催化剂。X线光电子能谱(XPS)的研究结果表明,MgO-g-PAN-Pd(辐射接枝法)的 C_{1s} 和 O_{1s} 窄谱比 Mg-PAN-Pd(化学聚合法)变宽,而且多一个峰。据文献报导,该峰应归于 $-O-C$ 集团,因此 MgO 与丙烯腈的辐射接枝,可能是在 MgO 中的氧原子与丙烯腈中的 β -碳原子之间进行的。用辐射接枝得到的高分子催化剂对烯烃的加氢活性和抗毒性均比用化学法担载在无机物表面上的聚丙烯腈-钯络合物催化剂要好些,而且对不同的烯烃催化加氢有一定的选择性。

关键词 高分子催化剂;钯络合物;X线光电子能谱;加氢反应;聚丙烯腈。

前 言

近年来,高分子催化剂的研究工作在国内外颇受重视,这是因为这种催化剂比低分子金属络合物催化剂具有较好的催化活性和选择性,而且容易分离回收以及反应条件温和等优点,还兼具均相和非均相催化剂的优点^[1]。这些高分子催化剂是以高聚物为配位体的金属络合物^[2-4]或二氧化硅为载体的高聚物——金属络合物^[5-8]。然而,以无机物接枝烯类单体的高聚物——金属络合物高分子催化剂,尚未见报导。

本文研究了在无机物(氧化镁、Y型分子筛、二氧化硅)上辐射接枝丙烯腈,然后以此为配位体的钯络合物的高分子催化剂。NP-1型X光电子能谱仪(XPS)研究结果表明,氧化镁与丙烯腈之间的辐射接枝聚合,可能是氧化镁中的氧原子与丙烯腈中的 β -碳原子之间进行的。用辐射接枝聚合得到的钯高分子催化剂对烯烃的加氢活性和抗毒性均比用化学法附载在无机物表面上的聚丙烯腈-钯络合物催化剂要好些,而且对不同的烯烃加氢反应有一定的选择性。

实 验 部 分

1. 原料及试剂

氧化镁:北京化工厂出品,分析纯,选用粒度为200~250目(比表面积 $25.3 \text{ m}^2/\text{g}$)。Y型分子筛:兰州化工厂出品,选用粒度为200~300目(比表面积 $800\sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$)。二氧化硅:青岛化工厂出品的酸性硅胶(比表面积 $300\sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$)。研碎后选用200~250目的粒度。这些无机物使用之前在 $400\sim 500^\circ\text{C}$ 下烘烤4~5小时,以除去水份和有机杂质。丙烯腈:上海试剂三厂出品,化学纯,使用前经简单蒸馏。苯:北京化工厂出品,分析纯,使用前经过 4 \AA 分子筛干燥。

2. 接枝聚合

用预辐照法在 $6 \times 10^4 \text{Ci}$ 的 ^{60}Co 源中进行辐照。准确称量无机物粉末置于玻璃管内, 用移液管量入一定量的苯, 在液氮中冷冻抽空脱气, 重复三次, 真空度为 $2 \times 10^{-3} \text{mmHg}$, 然后在真空下熔封, 在室温辐照(预辐照剂量为 6 Mrad), 辐照后在场外加入预先脱过气的丙烯腈单体, 在 50°C 下接枝反应 24 小时, 反应完毕后取出接枝聚合物, 过滤, 用二甲基甲酰胺抽提 32 小时, 以除去均聚物, 在 60°C 下真空干燥至恒重, 由反应前后的重量差计算接枝率, 反应重复性较好, 结果列于表 1。

表 1 接枝聚合结果

Table 1 Result of graft polymerization

接枝聚合物(a) Graft polymer(a)	接枝率(%) Graft rate(%)	含氮量(%) (b) Nitrogen content(%) (b)
Y-g-PAN	36.3	2.8
SiO_2 -g-PAN	51.6	8.3
MgO-g-PAN	13.0	2.5

(a) Y-g-PAN: Y 型分子筛接枝丙烯腈 Y molecular sieve-graft-acrylonitrile

SiO_2 -g-PAN: 二氧化硅接枝丙烯腈 Acrylonitrile graft silica

MgO-g-PAN: 氧化镁接枝丙烯腈 Acrylonitrile graft magnesia

(b) 用元素分析法测定 Determined by element analysis

3 含钯高分子催化剂的制备

在装有迴流冷凝管、电动搅拌和通氮气管的 250 ml 三口瓶中按一定比例加入上述接枝聚合物和无水氯化钯, 再加入一定量的苯、通氮、搅拌并升温至苯的迴流温度, 在此温度下反应 4 小时, 然后再加入一定量的无水乙醇[苯:无水乙醇 = 1:1 (体积比)], 继续在混合溶剂的迴流温度下反应 32 小时后停止反应, 冷却至室温过滤, 用无水乙醇洗 4 次, 再用丙酮洗两次, 过滤, 在 50°C 下真空干燥, 得到粉末状含钯络合物。用荧光 X 射线光谱仪(日本 VF-320 型)测定了钯含量, 结果列入表 2。

4 加氢反应

带夹套的玻璃加氢反应器置于电磁搅拌

表 2 催化剂制备结果

Table 2 Result of prepariny catalyst

催化剂种类 Kinds of catalyst	含钯量(%) Palladium content(%)	堆积比重 (g/cm^3) Specific accumulation (g/cm^3)
Y 型分子筛 Y molecular sieve		0.37
Y-g-PAN-Pd	1.86	0.49
Y-PAN-Pd*	1.86	0.48
MgO		0.44
MgO-g-PAN-Pd*	2.09	0.62
MgO-PAN-Pd*	2.10	0.55
SiO_2		0.39
SiO_2 -g-PAN-Pd	1.34	0.53
SiO_2 -PAN-Pd*	1.30	0.31

* 无机物和丙烯腈在 BPO 引发下聚合得到的聚合物与钯的络合物

Complex of palladium with copolymer of mineral acrylonitrile which induced by BPO

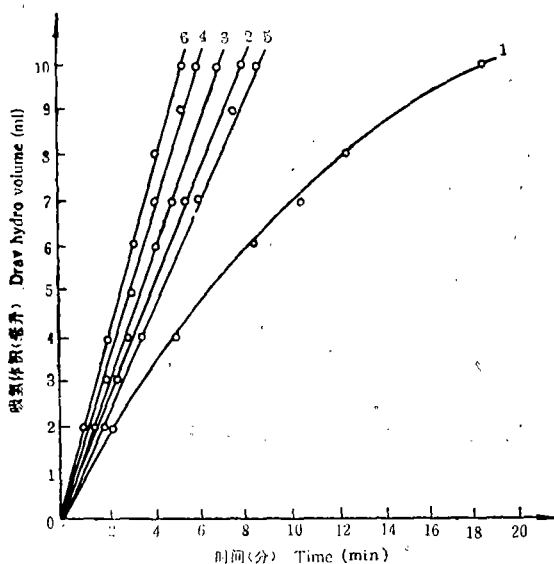


图 2 高分子催化剂对己烯-1 的加氢速度
Fig. 2 Different polymer catalyst effect on hydrospeed of hexene-1

己烯-1: 0.01mol/L, Hexene-1: 0.01 molecule;

催化剂: 0.05 毫克原子钯; Catalyst: 0.05 mg atom palladium;

溶剂: 无水乙醇; Solvent: absolute alcohol;

反应总体积: 10 ml, 30°C; 常压; Total volume of reaction 10 ml, 30°C normal pressure;

1. MgO-PAN-Pd(化学法)
1. MgO-PAN-Pd(chemical method)
2. MgO-g-PAN-Pd(辐射法)
2. MgO-g-PAN-Pd (radiation method)
3. SiO₂-PAN-Pd(化学法)
3. SiO₂-PAN-Pd(Chemical method)
4. SiO₂-g-PAN-Pd(辐射法)
4. SiO₂-g-PAN-Pd(radiation method)
5. Y-PAN-Pd(Y型分子筛化学法)
5. Y-PAN-Pd(Ymolecular sieve chemical method)
6. Y-g-PAN-Pd(Y型分子筛辐射法)
6. Y-g-PAN-Pd(Y molecular sieve radiation method)

法合成的催化剂活性降低得慢一些。

(3) 选择性 如表 3 结果, 用辐射接枝工艺法合成的高分子催化剂对不同的 烯烃 进行催化加氢时, 显示出有一定的选择性, 长链烯烃比短链烯烃的加氢速度慢一些, 也就是烯烃的加氢速度受烯烃结构的影响。

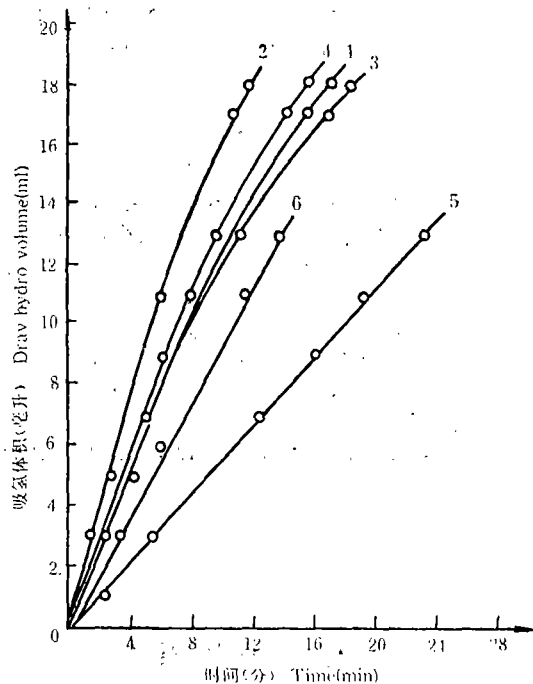


图 3 CS₂ 对苯乙烯加氢活性的影响, 加氢条件同图 2

Fig. 3 CS₂ effect on hydro activity of styrene Hydrogenating condition as same as Fig. 2.

- | | |
|-------------------------------|----------------------------|
| 1: SiO ₂ -PAN-Pd | } CS ₂ 1000 ppm |
| 2: SiO ₂ -g-PAN-Pd | |
| 3: SiO ₂ -PAN-Pd | } CS ₂ 3000 ppm |
| 4: SiO ₂ -g-PAN-Pd | |
| 5: SiO ₂ -PAN-Pd | } CS ₂ 9000 ppm |
| 6: SiO ₂ -g-PAN-Pd | |

表 3 不同烯烃的加氢速度(实验条件同图 2)

Table 3 Hydrospeed of different alkene (Experimental condition as same as figure 2)

烯 烃 Alkene	加氢速度(ml/min) Hydrospeed (ml/min)
己烯-1 Hexene-1	1.53
辛烯-1 Octene-1	1.42
癸烯-1 Decene-1	1.18
甲基丙烯酸甲酯 Methyl methacrylate	3.00
甲基丙烯酸丁酯 Butyl methacrylate	1.90
丙烯酸甲酯 Methyl acrylate	2.20
丙烯酸乙酯 Ethyl acrylate	2.90
苯 乙 烯 Styrene	1.80

元素分析、比表面、钯含量、XPS、色谱分别由元素分析组王承易，林景祥，钟彩云，卢丽珍等同志分析，并得到韩富荣等同志的大力协助，谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] 竹本喜一，国武豊喜，今西幸男，清水刚夫，高分子触媒，P 205 讲谈社 (1976).
 [2] Y. Nakamura and H. Hirai *Chemistry Letters*, 165(1976).
 [3] K Kaneda et al., *Chemistry Letters*, 1005 (1975).
 [4] 冯品珍，沈三荣，中国科学技术大学学报，13(2)，188(1983).
 [5] 陈宗翰，江英彦，催化学报，2，149(1981).
 [6] 李永军，江英彦，催化学报，2，42(1981).
 [7] 王玲洽，江英彦，催化学报，2，236 (1981).
 [8] 周砚珠，江英彦，催化学报，2，233 (1981).
 [9] 車吉泰，阎美兰，孙家珍，辐射研究与辐射工艺学报，3，39(1984).
 [10] D. T. Clark and H. R. Thomas, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 14, 1671 (1976).
 (1985年5月2日收到)

STUDY OF POLYMER CATALYST—PALLADIUM COMPLEX WITH RADIATION GRAFTING ACRYLONITRILE ON INORGANIC COMPOUND

Che Jitai Yan Meilan Sun Jiazhen

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT Polymer bound palladium complex catalyst with grafting acrylonitrile on inorganic compound (MgO, Y-molecular sieve silica) by pre-radiation method were studied.

The palladium- grafting polymers has been investigated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). It is indicated that peak width of C_{1s} and O_{1s} spectra of MgO-g-PAN-Pd (radiation-induced graft) is more than that of MgO-PAN-Pd (chemical graft) and peak numbers of former are one more than later.

According to report in reference, this peak is attributed to $-O-C-$ group. Thus, the graft acrylonitrile on MgO may complete through oxygen atoms in MgO and β -carbon atoms in acrylonitrile. Polymer catalyst obtained by radiation grafting is a higher active hydrogenation catalyst for olefines and better antitoxic than that of one obtained by chemical method. and it has selectivity for hydrogenation catalyst.

KEY WORDS Polymer catalyst; Palladium complex; Hydrogenation polyacrylonitrile; X-Ray photoelectron spectroscopy.