催化加氢

一、意义

1、具有绿色化的化学反应，原子经济性。

催化加氢一般生成产物和水，不会生成其它副产物（副反应除外），具有很好的原子经济性。绿色化学是当今科研和生产的世界潮流，我国已在重大科研项目研究的立项上向这个方向倾斜。

2、产品收率高、质量好

普通的加氢反应副反应很少，因此产品的质量很高。

3、反应条件温和；

4、设备通用性

二、催化加氢的内容

1、加氢催化剂

Ni 系催化剂

- 骨架 Ni

（1） 应用最广泛的一类 Ni 系加氢催化剂，也称 Renay-Ni，顾名思义，即为 Renay 发明。具有很多微孔，是以多孔金属形态出现的金属催化剂，该类形态已延伸到骨架铜、骨架钴、骨架铁等催化剂，制备骨架形催化剂的主要目的是增加催化剂的表面积，提高催化剂的反应面，即催化剂活性。

（2） 具体的制备方法：将 Ni 和 Al, Mg, Si, Zn 等易溶于碱的金属元素在高温下熔炼成合金，将合金粉碎后，再在一定的条件下， 用碱溶至非活性组分，在非活性组分去除后，留下很多孔，成为骨架形的镍系催化剂。

（3） 合金的成分对催化剂的结构和性能有很大的影响，镍 、铝合金实际上是几种金属化合物，通常所说的固溶体，主要组分为 $NiAl_3$, Ni_2Al_3, NiAl, $NiAl_2$ 等，不同的固熔体在碱中的溶解速度有明显差别，一般说，溶解速度快慢是 $NiAl_3$＞ Ni_2Al_3 ＞NiAl＞ $NiAl_2$，其中后二种几乎不溶，因此，前二种组分的多少直接影响骨架 Ni 催化剂的活性。

（4） 多组分骨架镍催化剂，就是在熔融阶段，加入不溶于碱的第二组分和第三组分金属元素，如添加 Sn, Pb, Mn, Cu, Ag, Mo, Cr, Fe, Co 等，这些第二组分元素的加入，一般能增加催化剂的活性，或改善催化剂的选择性和稳定性。

（5） 使用骨加镍催化剂需注意：骨架镍具有很大表面，在催化剂的表面吸符有大量的活化氢，并且 Ni 本身的活性也很，容易氧化，因此该类催化剂非常容易引起燃烧，一般在使用之前均放在有机溶剂中，如乙醇等。也可以采用钝化的方法，降低催化剂活性和保护膜等，如加入 NaOH 稀溶液，使骨架镍表面形成很薄的氧化膜，在使用前再用氢气还原，钝化后的骨架镍催化剂可以与空气接触。

- 其它镍系催化剂

从１８９７年 Sabatier 将乙烯和氢气通到还原镍使之生成乙烷开始，这是最古老的镍催化剂，工业上几乎没有单独使用镍的，而广泛使用的却是加有各种单体或助催化剂的镍，一般的制法是把硅藻土加进硝酸镍水溶液中，一边搅拌一边加碳酸钠，使碱式碳酸镍（或氢氧化镍）沉淀在硅藻土上。充分地水洗过滤干燥。将制成的催化剂在使用之前，在 350-450^{0}C

的氢气流中进行还原。鉴于还原的催化剂与空气接触会着火而失去活性，使用必须注意。

此外，还有把硝酸镍溶液和硅藻土的混合物蒸干，在 400-500^{0}C 热分解为 NiO-硅藻土后，用氢气还原的方法。通常，还把少量金属氧化物作为助催化剂加到 NiO-硅藻土中，例如 NiO-氧化钍-硅藻土[40]，NiO-Cu-硅藻土等[41]，均属于高活性的催化剂。

可用作载体的物质还有浮石、氧化铝、硅胶、酸性白土、氧化锌、$CaSO_4$、$MgSO_4$、木炭、石墨等。

2.2.1.3、分解镍

分解镍一般由甲酸镍热分解制得，它是活性低于骨架镍，可以几次反复用于同一反应的非燃烧性催化剂。甲酸催化剂早在 1912 年的专利[14]中即已出现，它作为工业用的油脂加氢催化剂，久已为人所知。

甲酸镍 $Ni(HCO_3)_2 \cdot 2H_2O$ 约在 140^{0}C 开始脱水，无水物约在 210^{0}C 分解，210-250^{0}C 时分解激烈进行，约在 270^{0}C 分解完毕[149，150]。关于甲酸镍的分解机理，有以下 3 种报导[149，150]。

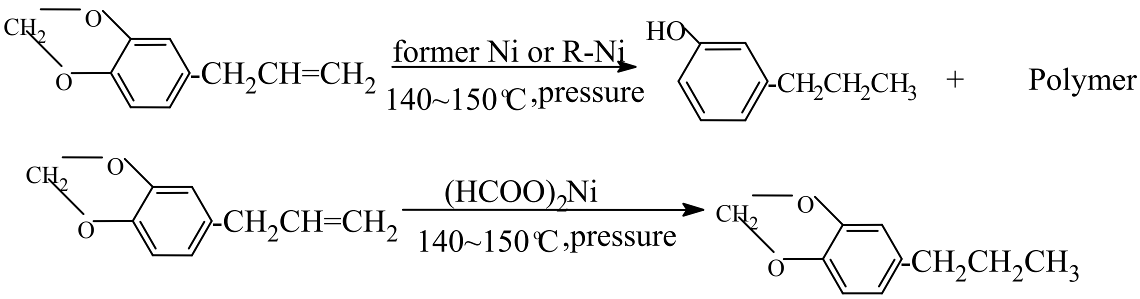
$$Ni(HCO_3)_2 \cdot 2H_2O \rightarrow Ni+H_2+2CO_2+2H_2O$$

$$Ni(HCO_3)_2 \cdot 2H_2O \rightarrow Ni+3H_2O+CO_2+CO$$

$$2\ Ni(HCO_3)_2 \cdot 2H_2O \rightarrow 2Ni+H_2+3CO_2+5H_2O+CO$$

甲酸镍催化剂的性质仅次于骨架镍催化剂，在油脂类加氢中选择性好，甲酸镍催化剂用于其它有机化合物加氢的实例很少，如稀丙醇加氢[168]，芳烃硝基化合物[162，169]苯酚的加氢等。

甲酸镍催化剂选择性良好，一个分子存在几个可加氢部位，只要选择合适的反应温度，在按阶段进行的反应中，就可以防止发生副反应，以高得率获取所得产物



而且，它不与卤素或磺基反应，所以适用于含有这类成分的化合物加氢[169]。Leicester[178]等研究了 Ni 的醋酸盐，络酸盐，辛酸盐等的热分解，主要生成物是 Ni_2O_3，极富于多孔性，估计应能作为催化剂使用。草酸镍的研究也很多，它所制得催化剂与甲酸催化剂大体相同，但因其成本高，工业上几乎不用。

漆原镍催化剂是为了避免采用 Schwenk 等取得的用骨架合金和碱催化剂的制造专利[129]而出现的。它是应用过量的镍粉从镍盐中沉淀出镍，使它与雌酮的碱水溶液混合而还原成功，并取得专利[30]。目前通用的漆原镍有：碱处理沉淀而得的漆原镍 B（U-Ni-B），用酸处理而得的漆原镍 A（N-Ni-A）。用 Al 作镍盐的还原剂制得的沉淀镍，再用碱处理而得到的漆原镍 BA（U-Ni-BA），用酸处理而得到的漆原镍 AA（U-Ni-AA）

用还原剂处理镍盐制得的催化剂，因为 Ni 比 H 的离子化倾向更强，所以不能用氢气使镍盐溶液析出金属镍，但用某些具有还原能力的化合物却可以达到这一目的，如 Parl[183]等用 $NaBH_4$溶液还原 $NiCl_2$制得的硼化镍催化剂，能在常温常压下进行糠醛、苄腈等加氢，通常比骨架镍略低。若以格氏试剂为还原剂，则生成被认为黑色的镍氢化物，据报导对苯乙烯、丙酮等具有加氢活性。

还有范崇正等[2]报道的经化学结构处理后所得含有助剂的超细金属镍（含镍量高于65%wt，比表面积为84m^2/g），对羰基的催化加氢，发现Ni对该体系是双向催化作用，并推测镍催化剂表面的“活性中心”，应该是由一族原子共同作用而形成的。
超细镍
该催化剂是一种超细粒子，粒径大小一般为0.1-0.001微米，具有高表面能和表面活性及易烧结等特点。超细粒子催化剂具有高活性和优良的选择性，但单独存在不稳定，常制成高分散负载型催化剂，其制备方法已有详细综述[1]。当用粒径为300埃的超细镍对环辛二烯加氢制环辛烯的反应时[3]，选择性为210，当用普通镍催化剂时，选择性为24，说明使用超细镍时，环辛烯的加氢被极大地抑制了。

铜催化剂

铜作催化剂比表面积大，活性高，成本低，常用于烯烃的加氢。在加氢反应中加氢的活性次序是： Pt≈Pd>Ni>Fe≈Co>Cu，铜的活性接近于中毒后的镍催化剂，铜催化剂对苯甲醛还原成苯甲醇，或硝基苯还原成苯胺的反应具有特殊的催化活性。

铜催化剂主要勇于加氢、脱氢、氧化反应，单独用的铜催化剂很容易烧结，通常为了提高耐热性和抗毒性，都采用助催化剂和载体。

2.3.1、Cu/SiO_2

在研究液相法糠的醛加氢催化剂时，李国安等[4]对载体 Al_2O_3、活性炭、TM 级白炭黑和 SiO_2 进行筛选，发现在相同制备条件下，SiO_2 活性较好。同时研究了浸渍条件对催化剂活性的影响，确定了最佳催化剂制备条件、反应条件，40min 后转化率可达 100%，几乎无副产物。黄子政等[4]对 Cu/SiO_2 进行热分析结果表明，CuO 负载在 SiO_2 上比无载体的 CuO 易还原，SiO_2 提高了活性组分的分散，提高了 CuO 的可还原性，降低了单位催化剂还原过程的热效应，避免了还原过程中 Cu 晶粒迅速长大和催化剂失活。另外，李国安等发现碱土金属的加入可明显改进催化剂性能，他们认为碱土金属的加入使催化剂表面活性组分具有更好的分散度。如有 CO 和 H_2 合成甲醇反应中铜催化剂显示活性，但单纯铜不如 ZnO（60~80%）-CuO、铜铬催化剂（$CuCr_2O_4$）及 ZnO-CrO-CrO 三元催化剂好，它们的耐热性和抗毒化性强成为实用催化剂。

2.3.2、Cu-Zn 催化剂

专利[16]曾报道了一种糠醛加氢制糠醇的 CuO-ZnO-Al_2O_3 催化剂。该催化剂在 100~160℃下有较高的活性和选择性。周亚明等[17]对 Cu-Zn 系催化剂进行了活性测试，发现在 160℃，氢醛物质的量的比 5~7 及液体空速 0.5~0.6h^{-1} 和常压条件下，糠醛的转化率大 100%，糠醇选择性和收率大于 98%，同时，他们还对催化剂活性组分进行了研究，发现催化剂还原以前，存在 CuO 和 ZnO，还原后 CuO 被还原 Cu，ZnO 为发生变化，但 Zn 的电子动能有所上升，发生部分还原，形成缺氧，ZnOx（x≤1）。Bulko 等研究表明，Cu-Zn-O 系列催化剂还原后部分铜进入 ZnO 晶格形成固熔体。周亚明等[17]认为，正是因为形成固熔体，Cu 和 ZnO 发生了强烈作用，ΔG 为负，可补偿 ZnO 还原的正ΔG，Cu-ZnO 固熔体中缺氧结构对含氧中间物起稳定作用。

2.3.3、Cu-Al **催化剂**

专利[18]报道了一种 Cu-Al 催化剂制备方法。用共沉淀法将一定浓度的 $Al(NO_3)_3$、$Cu(NO_3)_2$ 等溶液按一定比例混合，加沉淀剂 Na_2CO_3、$NH_3.H_2O$ 在 30~40℃，PH 值 6.8~7.6 下反应，老化 1~2h 后过滤、洗涤，120℃下干燥，300℃下煅烧。该催化剂有很高的机械强度和热稳定性。另外，在 Cu-Al 催化剂中加入助剂 Fe、碱金属或碱土金属，，可提高其活性和选择性。

2.3.4、其它

负载型铜基催化剂双金属催化剂也研究较多，如王亚权[1]以 Ni-Cu/ZnO 为模型催化剂，用 TPR、XPS 及 CO 加氢反应揭示了双金属间的相互作用能强烈地影响金属-载体相互作用。陈小平等[2]用Ni改性的Cu-Mn/ZrO_2催化剂对比CO加氢合成低碳醇做了研究，发现Cu-Mn/ZrO_2催化剂是具有较高活性的甲醇合成催化剂，添加了 Ni 后，有效地促进低碳醇的合成，还大幅度地提高了 CO 的转化率。

另外，杨儒等[3]还报道了一种负载型非晶态 Cu-SiO_2催化剂对酯氢解活性研究。他们以超细 SiO_2为载体，用 KBH4 还原 Cu2+盐溶液制备了非负载型 Cu 和负载型 Cu-SiO_2，XRD、TEM 和电子衍射分析结果表明，负载型 Cu-SiO_2为非晶态，非负载型 Cu 有少量晶态铜。DSC 结果表明，非晶态 Cu-SiO_2热稳定性明显高于非负载型 Cu。说明超细 SiO_2具有稳定非晶态结构作用。

钴催化剂

钴催化剂的作用与镍有很多相近之处，但一般来说活性较低，且价格比镍高，所以不太用他来代替镍催化剂使用，但在 F-T 合成、羰基化反应及还原硝基而高得率制得伯胺等场合，却是重要的催化剂，制造催化剂原料及方法大体与 Ni 催化剂相同。

2.2.2.1、还原钴

其制法是 Co（NO_3）$_2$.6H_2O 与碱制得 Co（OH）$_2$或 碱式碳酸钴，再用与还原镍相同的操作方法，用 H_2还原，即可制得催化剂，或者直接将熔烧 Co（NO_3）.6H_2O 而得的 CoO 进行还原也可。Hutting 等[271]报导，将沉淀出的 Co（OH）$_2$再还原制得催化剂活性比直接还原氧化钴所制得的高。所用 载体或催化剂与 Ni 情况相同。制备 Co 催化剂的还原温度比 Ni 高，从 300^0C 左右起徐徐进行氧化钴的还原比较合适，在 500^0C 以上还原钴无活性。氢氧化钴的还原在 350^0C 进行，若加入 5-10%左右的铜，则还原温可下降到 200^0C 左右。

2.2.2.2、骨架钴

对于用 NaOH 溶液处理 Co-Al 合金而得到的骨架钴的研究，不如对骨架镍研究的多，原因可能是，骨架钴与还原钴一样，活性低，性质与 Ni 催化剂无大差别，除特殊情况外，没有必要非用 Co 不可，通常使用的骨架钴合金一般含钴 30-50%左右，一般认为以 Co_3Al_{13}含量高的骨架合金为好。彭勒[1]报道以 R-Co 对糖醛液相加氢的研究，可在较低的反应温度及氢压下进行加氢。糖醇的选择性接近 100%，可重复使用，寿命长，机械强度大，无污染，在工业中值得推广。

2.2.2.3、漆原钴催化剂

与漆原镍一样，用 Zn 粉与 $CoCl_2$反应制得沉淀钴，用酸或碱处理后，即得漆原钴催化剂，用 Zn 粉还原 $CoCl_2$时，比还原镍时的反应要略缓和些。

2.2.2.4、甲酸钴

与镍的情况类似，Co 催化剂也可由甲酸钴的热分解而制得。关于甲酸钴催化剂进行若加氢的反应情况，Lihl 等[301]作了详尽的研究，Leicester 等[178]对于醋酸钴及钴的其它脂肪酸盐的热分解进行了研究，在空气中热分解醋酸钴时，除了主要生成 Co_3O_4之外，还生成 CoO 和 Co。

2.2.2.5、Co（CN）$_5$]$^{3-}$

1941 年 Iguchi[79]发现在 Co2+溶液中加了 CN-会使不饱和化合物进行加氢或氢转移，于是[Co（CN）$_5$]$^{3-}$就被广泛用于作均相加氢催化剂的研究，制备方便，活性高。据称其加氢活性物种是，这一物种在临氢或直接用 NaBH4 还原即得，或直接由水解制得：

$$2[Co(CN)_5]^{3-} + H_2O \longrightarrow [HCo(CN)_5]^{3-} + [Co(CN)_5OH]^{3-}$$

加氢时必须有水存在，保持有碱性，许多加氢反应可在常温常压下进行，如烯烃、炔烃、硝基苯、苯甲醛、硝基苯酚、酮等。

2.2.2.6 、**其它钴催化剂**

Lih 等提出[302]以汞为电极电解硫酸钴，制得汞齐，再在空气中除去汞而得的钴催化剂，能以高得率进行苯的加氢，而同法所制的 Ni 催化剂活性却较低。也有用 $NaBiH_4$ 还原钴盐[181]得到的硼化钴（Co_2B）作催化剂，用于脂肪加氢的研究[303]。在均相链烯烃加氢反应中，也有采用可溶于烃类的 Ziegler 型催化剂，如 $Co[ph_3P]_2Cl$-（I-C_4H_9）$_3Al$[328]进行己烯-1，环己烯等的加氢反应，转化率可达 33.5-100%。

Co（CO）$_8$ 还原来的对烯烃、不饱和醛酮、醇、硝基化合物等的加氢有很高的活性，有关 HCo（CO）$_4$ 加氢反应已有详细综述[56、57]。

Pt 系催化剂

铂是最早应用的加氢催化剂之一，主要是以下几种催化剂

Pt 黑

在碱溶液中用甲醛、肼、甲酸钠等还原剂还原氯铂酸，能制得 Pt 黑催化剂，具体的方法：在 80ml 氯铂权溶液（含 20g 铂，难溶时加入汪时的盐酸）中加入 150ml35%甲醛水溶液，冷却至-10℃以下激烈搅拌，向其中滴加入 420ml50%的 KOH，保持 4-6℃以下。滴完后在 30min 内温度上升至 55-60℃,使还原进行完毕。冷却后倾泻法除去不部澄清液，反复操作，去除碱和氯离子再吸滤出沉淀物，在干燥器中干燥。吸滤时如催化剂不被水覆盖，就会起火，在高真空下排气数日后，会失去所含氧而失去活性，但与空气混合后，则又回打电报活性。在常温下，常驻压下，这些催化剂对芳环加氢显示活性。

胶体铂

一般以铂的离子和金属铂的胶体形式存在，如：在 1g 氯铂酸钾和 1g 阿拉伯胶的水溶液中加入 48.2ml0.1N 的氢氧化钠（也可用溶有 1g NaCO3 的水溶液），于搅拌下煮沸，热至液体呈暗棕色为止，生成胶体的氢氧化铂。用透析法进行精制并于真空干燥后保存，可直接使用，或预先用氢还原后再使用。胶体铂催化剂一般比氧化催化剂活性弱。

Adams 氧化铂[80]将 3.5g 氯铂(4 价)酸无水盐置于坩埚中,便溶于 10ml 水,加入 35g$NaNO_3$，激烈搅拌下蒸干，再急剧升温，在 350-370^{0}C 产生 NO_2，加热至无气体为止，将温度保持在 500-550^{0}C，加热 10min 放置冷却，用水洗至不含硝酸盐止，并在干燥器中干燥保存，可得约 1.6g 的 $PtO_2.H_2O$，即使充分水洗，催化剂中仍含微量的碱，使这种催化剂在氢气中与溶液振荡混合，很容易转变成铂黑而表现活性。不进行预还原也可用于加氢反应。这时在反应初期有数秒到 2-3min 的吸氢阶段，催化剂活性越强，吸收氢的时间越短。此外，加热温度越高，还原所需时间越长。在无载体铂中，以 Adams 氧化铂活性最强，被用于各种加氢反应。

2.1.1.4 **负载铂**

将氯铂（4 价）酸溶于水，使渗入适当的载体并进行干燥，用氢或其它还原剂还原后，即得负载铂。

Pt/C:最常用的加氢催化剂之一，广泛应用于双键、硝基、羰基等的加氢，而且效率高、选择性好，就是贵金属催化剂价格贵，但是由于是分散型催化剂，仅含 1-5%的贵金属量，相对来讲不是很贵，用起来可以承受，特别对于高附加值产品。制备方法：将 1g 活性炭与 40ml 无水乙醇，1ml 0.2 克分子的氯铂（4 价）酸溶液一起充分搅合，在室温下用注射器加入 5ml 1 克分子的 $NaBH_4$ 溶液。1 分钟后加入 4ml 6 克分子浓度的盐酸溶液以分解过量的 $NaBH_4$，即

可供使用。在辛烯-1 或硝基苯加氢中，该催化剂活性比 Adams 氧化铂活性要高出数倍。

铂/石棉 先后用碱和硝酸处理石棉，用温水洗净然后借水浴加热而使氯铂酸（4 价）水溶液渗入石棉，冷却后加入 35-40%的甲醛水溶液，使深入充分，对每 1g 铂大约用 30ml 甲醛水，在冷却的同时，缓慢加入相当于甲醛水重量一半的 40-50%NaOH 溶液，然后在水浴上加热，使反应完成，用水充分洗净后浸没于稀醋酸中充分洗涤，过滤后再用水洗净，在 110℃时干燥，得黑色催化剂，用于苯或吡啶的气相加氢。

铂/氧化铝 它用于粗汽油的改性，即所谓的铂重整。Haensel[84]在 $AlCl_3$ 溶液中加入氨水，将所得的氧化铝凝胶水洗至残留一定量的氯化物，加入氢氟酸或其铵盐，再与通了 H_2S 的氯铂酸溶液搅拌混合，高温下用氢还原后，成型供用。广泛用于双键、硝基化合物、醛酮的加氢，并具有较好的活性和选择性。

均相催化剂：$SnCl_3^-$-$PtCl_4^{2-}$对多种烯烃加氢具有活性，但该催化剂本身很复杂，因为它的性质取决于两者相对浓度、介质酸度温度等，而对其活性物种如$[PtH(SnCl_3)_4]^{3-}$、$[HPt(SnCl_3)_2(Et_2P)_2]^-$ [60] 、$HPtCN(Pph_3)_2$[61]都不能作活性测试。其催化行为必定与所溶解的能活化底物的组分有关。现已发现，过量的 $SnCl_3^-$配体降低加氢速率，HCl、HBr、LiCl 或 LiBr 的添加促进加氢。 $SnCl_3^-$是很强的接受者，因为 Sn 的 5d 空轨道大小和能量与 Pt 5d 满轨道相匹配，则配体 $SnCl_3^-$就减少了 Pt 上的电子密度，易被亲核物质如 H、C=C 等所进攻，$SnCl_3^-$的强接受π电子性质稳定了 Pt（H）（C=C）Xn 络合物的稳定性，阻止了 Pt^{2+}的还原。

2.1.2、钯基催化剂

金属钯是催化加氢的能手。在石油化学工业中，乙烯、丙稀、丁稀、异戊二稀等稀烃类是最重要的有机合成原料。由石油化工得到的稀烃含有炔烃及二稀烃等杂质，可将它们转化为稀烃除去。由于形成的稀烃容易被氢化成烷烃，必须选择合适的催化剂。钯催化剂具有很大的活性和极优良的选择性，常用作稀烃选择性加氢催化剂，如 Lindlar 催化剂(测定在 $BaSO_4$ 上的金属钯，加喹啉以降低其活性)。从乙烯中除去乙炔常用的催化剂是 0.03% Pd/Al_2O_3[1]。文献报道[2]，在乙烯中加入 CO 可以改进 Pd/Al_2O_3 对乙炔的加氢选择性，并已工业化。甚至有工艺可将稀烃中的乙炔降至 1%以下[3]。常用的加氢反应钯催化剂有 Pd、Pd/C、$Pd/BaSO_4$、Pd/硅藻土、PdO_2、Ru-Pd/C 等。

迄今为止，钯催化剂制备的方法有浸渍法、金属蒸汽沉淀法、溶剂化金属原子浸渍法[11]、离子交换法、溶剂—凝胶法等。钯催化剂一般都为负载型催化剂，载体一般为活性炭、γ-Al_2O_3 及目前研究较多的高分子载体和钯基金属膜催化剂。以下主要介绍几类目前研究较多的钯催化剂及相应的催化剂反应现状。

2.1.2.1、Pd/C

Pd/C 催化剂是催化加氢最常用的催化剂之一。因为活性炭具有大的表面积、良好的孔结构、丰富的表面基团，同时有良好的负载性能和还原性，当 Pd 负载在活性炭上，一方面可制得高分散的 Pd，另一方面炭能作为还原剂参与反应，提供一个还原环境，降低反应温度和压力，并提高催化剂活性。

Pd/C 主要用于 NO_2 的还原及选择还原 C=C。自从 1872 年钯黑对苯环上的硝基加氢还原反应具有催化作用以来[1]，Pd-C 催化加氢以其流程少，转化率高，产率高，三废少等优点，引起了国内外极大的关注，相继有大量的专利及文献报道[2, 3]。如喻素娟[4]等以邻硝基苯胺为原料，以 Pd/C 为催化剂低压催化加氢还原合成邻笨二胺，收率>90%，产品质量分数>98%，并减少了“三废”污染。申凯华[5]等采用 Pd/C 催化剂，硝基丁酸混合物不经提纯，

催化加氢制备了1-氨基-3，6，8-奈磺酸。而以R-Ni或贵金属硫化物作催化剂，反应剧烈[3,5]，设备要求高。相对而言，Pd/C条件缓和，收率高，稳定性好，三废少。

另外，还有许多用于C=C双键还原的，特别是与C=O共扼的情况下Pd/C，显示了较好的立体选择性[6,7]。

2.1.2.2、Pd/γ-Al_2O_3

$Pd/γ-Al_2O_3$催化剂作为一种工业成品催化剂，具有良好的加氢活性，广泛用于加氢。对于用浸渍法制备的$Pd/γ-Al_2O_3$催化剂，DodgSon[15,16]详细考察了高温熔烧对催化剂钯分散度的影响。近年来对催化剂的研究主要集中于催化剂的制备及表面性质的研究。如对环戊二稀的选择性加氢反应，选择性不好，表现为深度加氢。从应用角度出发，选择金属铅作为修饰剂的$Pd/γ-Al_2O_3$催化剂[16]，该催化剂具有修饰剂不易损失，制备方便等优点，且可以大大提高环戊二稀的选择性（达到98%），环戊二稀亦完全转化，反应空速较大，催化剂寿命较长，可望应用工业生产。

姜恒[17]等发现在少量碱的存在下，PVC-$PdCl_2$（PVC，聚乙烯吡咯烷酮负载）对硝基化合物显示了较多的催化加氢活性。PVC-$PdCl_2$进一步负载到γ-Al_2O_3上，得到双重负载的钯催化剂。这种双重负载的钯催化剂对硝基化合物的加氢，在常温常压下对硝基苯的催化加氢，即有很高的活性和选择性，又容易从反应体系中分离，实验结果表明，催化剂的制备方法对活性有很大的影响。PVC-Pd/γ-Al_2O_3对硝基苯和p-甲基硝基苯加氢的TOFmax（maximum turnover frequent,n(H_2)/(n(Pd),t)）,分别为256/min和234/min，多次累计转化数可达60000以上，说明催化剂的制备方法对活性有很大的影响。

2.1.2.3、高分子负载钯和高分子络合钯

自从Ｈｏｌｙ[2]首次报道用改进性聚苯乙烯负载钯催化剂催化硝基苯加氢以来，此领域一直受到研究工作者的重视[3-6]。负载型催化剂中的载体作为一个复杂的大配体,它对负载型催化剂的活性及选择性具有很大的影响[1]，特别是有机高分子载体，由于其链结构交联度及饶性的不同，常会引起催化剂活性中心的结构和配体环境的变化，从而影响到催化剂的活性和选择性。不同主链的高分子载体对催化剂的活性及选择性也有较大的影响。如高汗荣等[1]报导了几种以聚2，6-二甲基1，4-苯醚（PPO）和聚砜（PSu）为主链的负载钯催化剂对1-辛稀和条件下的催化加氢活性与选择性。官能团化的PPO负载钯对1-辛稀催化加氢活性大于官能团化的Psu负载钯催化剂的活性，但前者在加氢过程中的活性下降比后者快的多，官能团化的PPO负载钯催化剂在1-辛稀加氢过程中活性很快下降的原因与其强的异构化性能和异构化产物有关。相同配体的两种负直载钯催化剂对环戊二烯的催化加氢表现在活性上，PPO低于Psu，而选择性PPO高于Psu。表明除了按预计与钯直接配位的配体外，载体主链结构对负载钯催化剂的加氢性能也有显著影响。

另外，还有以高分子作为配体的金属钯络和物催化剂。以高分子为配体的金属络和物催化剂具有高活性，高选择性和可重复使用的特点[1]，在以往的研究中发现，二氧化硅负载聚-γ-氨丙基烷-钯[2]、二氧化硅负载聚硅氨烷-钯络和物[4]等在催化加氢反应中显示了优良的性能，这些配体都是合成高分子，还有以天然高分子作为配体的[5]，如唐黎则[6]等研究一种新型天然高分子催化剂，二氧化硅负载羧甲基纤维素钯络和物（5，-CMC-Pd）的催化加氢性能。结果表明。络和物中COO/Pd摩尔比、溶剂及PH值对催化性能有很大的影响。该催化剂在30^0C，常压下硝基苯，各种稀烃化合物，苯甲醇和苯乙酮具有很高的加氢活性和选择性。同时，该催化剂还具有优良的稳定性和重复使用性能。

2.1.2.4、钯基金属膜催化剂

致密钯金属膜是一类重要的无机催化膜，已成为脱氢或选择加氢反应的重要材料[26]。Gryaznov等[28]用致密的钯金属管式膜反应器进行选择加氢，一步合成了维生素K_4,产率95%。目前，致密钯基膜的商用仅限于氢的纯化，其原因之一是上述的钯膜较厚，氢的渗透速度降

低，膜组件的成本高。近年来，有关工作主要集中在钯基金属复合膜的制备及应用研究上[29]。人们通常把钯基金属层担载在机械稳定的多孔衬底，目的是通过降低膜的厚度来提高氢的渗透速率。可用此种方法制备钯基金属复合膜，如物理气相沉积、化学气相沉积、热喷和化学镀饰等[1]。物理气相沉积适合制备多组分的钯合金膜，易控制膜的厚度，制备过程较快，膜材料纯度高，但金属与衬底结合力较差。化学气相沉积可在复杂的衬底上制得多组合钯合金膜，金属与衬底结合好，但过程优化复杂。

2.1.2.5、钯基双金属催化剂

金属 Pd 被公认为是最出色的快键和双烯键选择加氢催化剂活性组分，但仍存在许多缺点，如齐聚副反应的发生，易被炔键络合，易中毒，稳定性差等等。针对单 Pd 催化剂的缺点，研究人员从活性组分 Pd 与反应产物和载体之间，在具体的空间结构与物理化学微环境的相互作用关系上进行了分析，通过添加第二金属助催化组分来进一步改善催化剂功能。Pd 基双金属催化剂对炔/双烯加氢的选择性、活性、稳定性和寿命比单 Pd 催化剂有很大的提高，在 6～4 烯烃的选择加氢催化剂中形成了一个优势，可视为该领域的第三代催化剂[2]。

如黄小军等[]。选择金属铅作为修饰剂制得铅修饰 Pd/Al_2O_3 催化剂，对环戊火烯的选择性大大提高，催化剂稳定，不易流失；吴琼[1]等合成了均相 Pd-Fe 负载催化剂，研究了对卤代芳番硝基化合物的催化氢化性能，发现该催化剂的活性和选择性高，寿命较长，减少脱卤。赵维君[2]等合成均相 Pd-Mo 双核络合物催化剂考察了对 1,5,9-环十二碳三烯的选择加氢性能，发现加氢选择性与转化率是很高。

2.1.2.6、络合钯

$PdCl_2$ 或其它钯类络合物遇氢不稳定，故很少用作均相催化剂，但若 Sn^{2+}存在下，钯络合物就有加氢活性，如（ph_3P）$_2$PdCl 在 $SnCl_2.2H2O$ 或 $GeCl_2$ 作助剂时，对大豆油脂加氢有活性。不过，最近发现（$ph_2PCH_2Pph_2$）$_3Pd_2$ 对端烯、环烯烃、共扼双烯和炔有加氢活性[73]，端烯加氢速率随碳链增长而降低。

2.1.3、钌

钌作为加氢反应的催化剂用的较多，在 F-T 合成[2]，芳烃化合物（特别是芳香族胺类）的加氢[3]等反应中，均发现有良好的活性和选择性。在钌催化剂上进行的液相加氢中，水的存在显著地促进反应。它对醛酮的加氢也有较高的活性[1，2]，与其他铂系催化剂相比，常能表现某些特异性质。

2.1.3.1、RuO_2

将用碱熔法制得的钌酸盐溶于水中，加以酸化后，所得沉淀用过氧化氢处理，并在空气中强热，便得到在有机化合物的加氢中显示高活性的 RuO_2

2.1.3.2、Ru（OH）$_4$

用盐酸将氯化钌水溶液略加酸化后加热至 85-90℃，在激烈搅拌下逐次少量地假加入超过当量的浓度为 10%NaOH 溶液。将生成的黑色沉淀滤集在滤纸上，用蒸馏水反复洗涤，直至洗液 PH 值到 7.8-8.0 为止。然后在室温下真空干燥。Ru（OH）$_4$ 中含钌量为 65%，用该法容易得到碱残留量少的催化剂，这种催化剂可以用于芳烃化合物的加氢，比 RuO_2 的活性高得多[13]。

2.1.3.3 负载钌

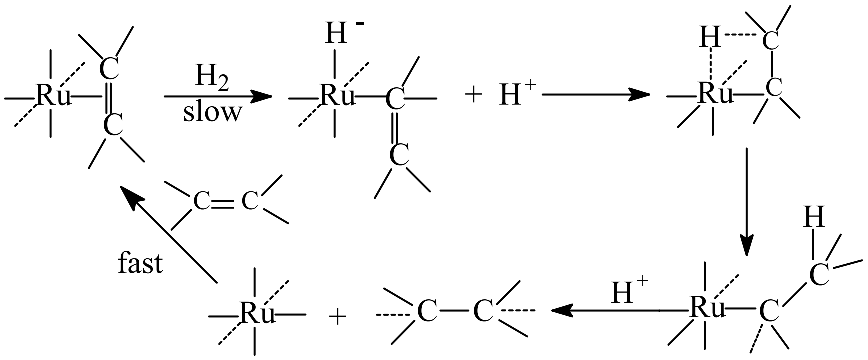
使氯化钌溶液渗透到载体中在加氢还原，或使钌的氧化物或氢氧化物在载体上析出后，再用氢还原，均可制成钌的负载催化剂[19]。Naghara 等[1]详细论述了其不同的制备方法，以及选择某些金属氧化物和沸石等多种物质作载体时的钌催化剂的加氢性能。实验证明了疏水物质不宜作载体，而亲水物质则是很好的载体。因此载体的主要作用是提高催化剂的表面亲水性，增大催化剂的有效表面积和防止催化剂的表面积碳。具体载体有 SiO2、Al2O3、沸

石、锌和镧的复合氧化物，BaSO4，分子筛等，对苯的部分加氢有不同的活性。

在负载钌催化剂中加入 K、Fe、Co、Cu、Ag 等金属元素作催化剂，可以显著提高催化剂的活性和选择性[1]。另外，水的含量对催化活性也有影响。

2.1.3.4、氯化钌

自从 1960 年 Halpern[160]等证实 $RuCl_2$ 水溶液对烯烃加氢有活性以来，Adamson[112]系统地研究了 $RuCl_2$，$RuCl_3$，$RuCl_4$ 的活性，认为其中的活性物种是 Ru（H_2O）$_2Cl_4^-$，Ru（H_2O）Cl_5^{2-}，$RuCl_6^{3-}$，他们认为可能机理如下图所示：



RuCl（ph_2P）$_3$ 是端烯加氢很好的催化剂，能保留 90%的立体结构，$RuCl_2$（Pph_3）$_3$ 催化还原查尔酮[18]，C=C 选择性 100%，且反应极为迅速。RuCl2（BINAP）/[CHPh（NH2）]2 氢化不对称α，β-不饱和环酮得手性烯丙酮具有极高的立体选择性。[42]还有利用金属钌，铑络合手性膦、手性碳等配体制成手性催化剂对某些烯酮等化合物进行均相加氢，可以选择性地得到带有光学活性的物质，光学产率几近理论值。当然其中手性膦配体的设计对钌铑的立体选择加氢十分重要，这方面已有详细综述[1]。

另外，均相络合加氢的一个核心问题是过渡金属催化剂的分离和循环使用。为解决该问题普遍采用的均相催化多相化方法，原则上分为 2 类：一是将钌、铑等催化剂静态固定在高分子或无机载体上的固载均相催化[1]，另一类是采用水溶性膦的配体，将均相催化剂动态负载在与产物互不相溶的水相而实现水/有机两相催化[2]。两者在这方面都已有很大的进展，实现立体均相催化工业化应是指日可待。

2.1.4、铑（Rh）、铱（Ir）、锇（Os）

三种金属催化剂类型差不多，都有氧化物、氢氧化物、负载型、络合型金属催化剂，其制备方法同钌、铂相似。铑的产量和少，极贵重对芳烃加氢具有较高活性和选择性[1]。胶体铑催化剂相当稳定，放置数月活性不下降。常见负载催化剂是 Rh/Al_2O_3，Rh/CeO_2，Rh/SiO_2 等多用于 CO 加氢成醇，芳烃和硝基加氢；铱的固体催化剂、均相催化剂形式、活性与铑相近。尤其在均相催化加氢中，也许是三价阳离子 d^6 电子分配相似的原因，但铑加氢活性比铱要高得多，如 RhCl（Pph_3）$_3$ 是有效的加氢催化剂，而 IrCl（Pph_3）$_3$ 则不是。但 RhCl（CO）（Pph_2）$_3$、和 IrCl（CO）（Pph_3）$_2$ 都具有良好的加氢活性。催化剂活性还取决于实验条件、溶剂极性等。[1] 锇的氧化物易挥发，有刺激性和毒性，不用作催化剂，常用作环氧化物氢解成伯醇的反应，其负载型催化剂有 Os-石棉、Os/Al_2O_3、Os/C 等，其络合加氢催化剂研究不多，有报道 OsHCl（CO）（Pph_3）$_3$、$OsHCl_2$（Pph_3）$_3$ 对烯烃加氢有活性。

Rh、Ir 的均相加氢研究与 Ru 很相近，尤其是`Rh，广泛由于不对称加氢，Ir 相对少些，Os 则更不常见。

2、 加氢催化反应

随着改革开放，国民经济迅速发展，医药、燃料、农药、日用化工等精细化工行业在规模数量上已跻身世界大国行列，但技术水平与发达国家尚有较大的差距，产品质量不高，物耗与能耗较高，特别是三废治理不完善，严重制约了精细化工的进一步发展。

进几年我国催化加氢技术在技术开发与推广使用上都有了重大脱破，催化加氢技术已不仅仅在石油化工、石油炼制上得到广泛的应用，在精细化工上也得到了不断开发和应用。目前，我国许多企业仍普遍采用五、六十年代的铁粉、硫化碱、水合肼等还原方法组织生产，这与发达国家主要采用催化加氢法生产相比，技术上至少落后 20 年。因此，用先进的催化加氢技术来来改造传统落后的技术，是化工科技界一项十分迫切的任务。现就催化加氢反应的应用范围、加氢催化剂、加氢催化反应工艺及动力学和机理四个方面作一一阐述。

1、 加氢催化反应的应用

1.1、　硝基化合物加氢

硝基烷烃的加氢活稍逊于烯键。在骨架镍上的加氢活性和铂催化剂相似，甚至稍高一些。在骨架镍上，共扼的硝基烯烃如 $CH_3CH_2C(NO_2)=CH_2$ 的加氢不是选择性的，而非共扼的硝基烯烃可先还原硝基。硝基烷烃的加氢在骨架镍上的活化能比亚当斯铂低，而指前因子却小于后者。这表示在镍上较易活化，在铂上却有较多的吸附氢与之作用。脂肪烃硝基化合物甚至在室温时亦可与产物胺缓缓作用产生复杂的缩聚物，这方面有点似醛。所以要想得到高收率的胺，必须选用低温度加氢的活性催化剂。与芳烃硝基化合物不同，在一定条件下，它先还原成肟：

$$-CH_2-NO_2 \xrightarrow{\overset{H}{\underset{M}{|}}\ \overset{H}{\underset{M}{|}}} -CH_2-N(OH)_2 \longrightarrow -CH=NOH + H_2O$$

$$-CH=NOH \xrightarrow{\overset{H}{\underset{M}{|}}\ \overset{H}{\underset{M}{|}}} -CH_2-NH_2 + H_2O$$

相对于硝基烷烃，在科研和工业上研究最多的是芳烃的硝基化合物。我国自 50 年代开始对催化加氢进行研究，1978 年成功地自行开发了硝基气相催化加氢制苯技术，催化加氢技术便有了长足的进展，用催化加氢工艺生产了许多产品，如苯胺、邻苯二胺、间苯二胺、对氨基苯酚、3，3`-二氯苯胺、2，4-二氨基甲苯、邻氯苯胺等等，其中 3，3`-二氯苯胺、对氨基苯酚、邻氯苯胺由于以前没有生产技术或生产技术落后，导致质量不过关而国内十分紧缺，在近年来却在催化加氢工艺研究上取得了可喜的突破。以上芳胺具体的研究情况如下：

对氨基苯酚　　催化加氢制对氨基苯酚方法的研究始于本世纪二十年代。Bamberger 提出机理为[16]：

1979 年英国的 Hartington 公司率先将该工艺工业化[17]，目前该方法在美国、日本均已工业化，国内对此工艺也进行了一些研究[1-3]。北京医科大学的研究已有专利的报道[18]，天津大学等也进行了该工艺的研究开发，但还未见有成功的工业化生产的报道。其合成方法为：由硝基苯在稀硫酸介质中加氢使硝基苯还原成苯基羟胺，同时发生 Bamberger 重排，制得对氨基苯酚，主催化剂为 5%Pd/C，贵金属与硝基苯质量比为：0.0005-0.005 ：1，三甲基十二烷氯化胺为助催化剂，反应温度维持 80℃左右，压力 11-12MPa，采用过氧化氢处理后 10%的稀硫酸作为反应介质。收率比传统方法提高 5%左右，后处理操作时间及三废大大减

少，最为关键的是产品质量明显提高，满足医药生产的要求。
苯胺 苯胺是制造染料、农药、医药、橡胶助剂、聚氨酯等的主要中间体，主要工业化国家其年产量都达到几十万吨。苯胺的耗用于聚氨酯有巨大的潜力。发达工业国家苯胺用于聚氨酯方面要占70%以上，而我国目前还不是1/3。因此，我国的苯胺前景是宽广的。合成方法：

将H_2预热至350-400℃，进入蒸发器，同时硝基苯流入蒸发器内与热氢气接触汽化，并过热至180-223℃，混合气体从硫化床底部进入，与装于床内的载于硅胶上的单铜催化剂接触反应。反应产物由床顶排泄后，经冷凝、分离、精馏得成品苯胺。

2，4-二氨基苯胺

2，4-二氨基苯胺是制造聚氨酯泡沫塑料、涂料、弹性体、黏合剂的原料，市场需求量大，目前，在国内，加氢还原中试已获得成功，但尚未见工业化大生产的报道。

邻氯苯胺 由邻硝基苯加氢还原生成邻氯苯胺。主要催化剂为0.8%Pa/C，贵金属与硝基苯质量比为0.0001～0.0005∶1,亚磷酸钠为助催化剂，甲苯作为溶剂，反应温度60-80℃，氢压0.6-2MPa，邻氯苯胺纯度为99.7%，收率92%，比传统方法三废量大大减少，其中犹为关键的是加入亚磷酸钠具有抑制脱氯效果，使硝基苯在加氢是避免脱氯现象发生[4]。另外，R-Ni 加氢制备邻氯苯胺[5]，收率为93%，产品纯度达99%。

邻苯二胺：是农药、染料中间体，其催化加氢法由湖北省化工研究院开发，经小试、中试、扩试最后获得成功，产品各项质量指标达到了32 BG24001-87标准。工艺以邻硝基苯胺为原料，以软水为溶剂，R-Ni 为催化剂，在一定温度、压力下，把邻硝基苯胺还原成邻苯二胺：

该工艺适用于大规模连续生产，后处理简单，三废少，生产能力强，成本低。

间苯二胺 以间二硝基苯为原料，以苯为溶剂，以氢气作为还原剂，在R-Ni作用下，在一定温度和压力下，把间二硝基苯还原成间苯二胺，收率大于96%。反应式如下：

该工艺适用于大规模连续生产，后处理简单，三废少，生产能力强，成本低。

3，3′-二氯联苯胺 由邻硝基苯在碱性条件下液相加氢制备2，2′-二氯氢化偶氮苯，它是固-液-气三相反应。主催化剂为0.5%-10%Pt/C，贵金属与硝基物质量比为0.00002-0.001:1，萘醌类为助催化剂，甲苯、二甲苯等为溶剂，反应温度为40-100℃，氢气压275.6KPa,反应时间为10h，碱溶液浓度10%左右。生成2，2′-二氯氢化偶氮苯在稀硫酸介质中，发生分子内重排后得3，3′-二氯联苯胺，总收率高于80%，比目前国内采用的甲醛水合肼法提高10%以上，废水量减少2/3，质量有明显的提高[4]。

1.2、 腈的加氢

工业上常用的催化剂是Ni和Co，因为用它们催化加氢腈类时主要生成伯胺，Rh生成较多的仲胺，而Pt和Pd主要生产叔胺，文献上几乎公认腈类加氢最佳催化剂是骨架Co[46，139]。在二氧六环溶媒下就能得到近于理论值的伯胺，几乎没有副反应。反应Ni时，如果不加NH_3，仍有部分的仲胺产生。但Ni远较Co便宜，故工业上大多用骨架N再加适当其

它成分来代替 Co。由高级脂肪酸衍生物——脂肪烃腈类，或芳香烃腈基化合物的加氢都可应用。Ru 的吸附键颇强，其性质 Co 类似，如用作腈类加氢的催化剂，亦应得到高得率的伯胺。今虽少见这方面的数据，但已知对于下列加氢的类似反应，亦确使 N 键氢化成高收率的伯胺[143]：

目前，又兴起了非晶态合金催化剂在腈类的应用[14，15]。王明辉等[11]报道了一种用于乙腈加氢的新型复合型催化剂——超细 Co-B 非晶态合金，其催化性能显著优于其它 Co 基催化剂，以此代替工业应用 Raney Ni，将会大大提高乙胺的选择性，显著减轻环境污染。

1.3、 芳烃的加氢

芳香烃的加氢具有很大的意义，这类烃的加氢产物广泛被用作优良溶剂，如环己烷、四氢化萘等等，亦可作为内燃机燃料。苯酚加氢亦是最早实现工业化的加氢发工业之一。产物环己醇用于制造己二酸、增塑剂和洗涤剂，亦可以用作溶剂和乳化剂。苯胺加氢制环己胺，苯甲酸加氢制环己烷羧酸，都具有广泛的应用。

苯加氢[2]

苯加氢制环己烷有好几种方法。其中一种为常压法，在液体空速为 1.1^{-1} 条件下，以镍—氧化铝为催化剂，反应温度 120—170℃，苯与氢气混合经管式固定床反应器，苯转化率达 99.9%，环己烷产率 96%。

又如苯胺加氢[2]

由苯胺催化加氢法制备可分下列两种方法：

a. 常压法 苯胺蒸气与氢按 1∶20 摩尔比混合后进入反应器，钴催化剂存在下，于 150—180℃进行常压加氢，副产物为二环己烷。
b. 加压法[2] 以钴为催化剂，反应温度 240℃，压力 14.7-19.6MPa，苯胺与氢的摩尔比为 1∶10，经固定床液相加氢制取，该法空速比常压法高 3-6 倍。另外，用 Ni 作催化剂，空气与氨气混合气体（摩尔比 5∶1）从反应器底部通入，在 0.7MPa 压力以及 225℃温度条件下进行反应。馏出物中除未反应的氢气、氨气外，环己胺占 75%，二环己胺 15%，苯胺及 N-环己苯胺 9%，环己烯和环己烷等烃类 1% 以下，再通过精馏获取环己胺，苯胺及高沸点物仍返回系统中。环己胺主要用于制造环己醇和环己酯，也是合成脱硫剂、橡胶促进剂、乳化剂、染料抗静电剂、石油添加剂、农药杀菌杀虫剂等的中间体。

又如四氢呋喃加氢

以 Ni 为催化剂，呋喃液相加氢，温度 80-150℃，压力 1-2MPa。四氢呋喃可用于制造合成纤维、有机玻璃、合成树脂，也是许多聚合材料的溶剂。

芳烃衍生物加氢的一些规律性：

由于芳烃的共轭体系比较稳定，它的加氢除酸、酯类以外，一般比其它不饱和化合物较难加氢。例如 Ni 及 Pd 在室温就有相当高的烯烃加氢活性，而要使苯加氢，Ni 催化剂至少要在 50℃以上，Pd 则需在 100℃以上。各种芳烃及衍生物的加氢活性亦有差别，其活性次序大致为：

硝基苯的苯核相对于苯来说有较大的活性，所以在硝基苯加氢制苯胺时，在 Ni 催化剂

中亦长加入少量$NiSO_4$或硫化物使它部分中毒，以免苯核加氢。取代基对苯核加氢活性的影响主要由于电子因素。

苯的烷基取代物，随着碳数的增加，加氢速度开始降低较为显著，但取代基长链的碳数超过-4 以后就不明显了，如果取代基含有支链，支链越大，支链越接近苯核，氢化速度越慢，例如丁苯异构物的氢化速度为：

这里，显然空间因素起主要作用。

1.4、　烯键的加氢

烯烃及其衍生物的催化加氢在工业上及实验室制备化合物时均有广泛的应用。如异丁烯加氢制异丁烷，由丁二烯加 Cl_2，再经腈化而成的 1，4-二腈基丁烯-2（$NC-CH_2CH=CHCH_2-CN$）在 V-催化剂上进行加氢制己二腈（75-150℃，液相加氢，收率可达 97%）。又如丁烯二酸酐的摧毁加氢制四氢呋喃，油脂加氢[8-10]等等都很重要。

乙烯是最易加氢的，在骨架 Ni、Pt 及 Pd 上室温时反应即可进行，在还原 Ni 催化剂上 30℃时虽已开始加氢，但在 100-130℃时反应才快速进行。其它烯烃的加氢活性有如下的规律性：

1）直链烯烃，随着碳数增加，反应速度顺次递减；

2）对于取代基乙烯，取代基越多，基团越大，反应速度越弱。但取代基为芳香烃基，Pd 黑及骨架 Ni 上氢化速度却是$(C_6H_5)_2C=CH_2>C_6H_5C=CH_2>CH_2=CH_2$

对于互不共轭的双烯烃，取代基最少的双键先加氢，这些可用空间因素及电子因素的适应性加以解释。

3）对于油脂中烯键的加氢速度亦随不饱和酸分子量的增大而减小。例如下面各酸加氢的相对速度（在 Pt 黑上，乙醚溶液中）：

十六烯-乙酸-1	$CH_3(CH_2)_{12}-CH=CH-COOH$	5.0
十八烯-乙酸-1	$CH_3(CH_2)_{14}-CH=CH-COOH$	4.26
二十二烯-乙酸-1	$CH_3(CH_2)_{18}-CH=CH-COOH$	2.80

这是因为分子链越长，其热运动易引起 C=C 键较难吸附，并较大的防碍了 H_2的活化吸附。此外，由于羧基-COOH 较易吸附在金属表面，就可使附近的烯键翘起，较难与表面接触而被吸附，从而影响加氢速度，所以烯键离羧基越近反应越慢。

如果烯键一旁的取代基很大，又在顺式结构时，二个大取代基 R 与表面接触，就较易把 C=C 键托起，离开表面，减少活化及加氢概率，所以反式结构的异油酸加氢出硬脂酸的速度，要比油酸加氢快 2.5-4.0 倍[]。

此外，具有数个双键的羧酸加氢，双键越多，加速度越大。例如：

亚麻油酸	$C_2H_5-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH(CH_2)_7COOH$
亚油酸	$CH_3(CH_2)_4CH=CH-CH2-CH=CH-CH2-CH=CH(CH_2)_7COOH$
油酸	$CH_3(CH_2)_7CH=CH-(CH_2)_7COOH$

它们的氢化速度之比约为 40∶20∶1，这不单由于双键数较多，与吸附氢作用机会较多，而主要是由于二个双键的共存，可以互相加强吸附，大大增加了在表面活化及加氢的概率。

工业上油脂加氢最常用的催化剂[]是载在硅藻土上 Ni-Cu 催化剂（NC=1-3∶1），与载体之比约为 1∶1 到 1∶4，在 0.15-0.2MPa 的氢压，230-240℃下反应，一般在 2-4 小时即可反应完毕。有时亦用甲酸镍为催化剂，它在油脂中 180-190℃即开始分解，在 240-260℃就很快分解出金属镍。此外，亦有应用 Cu-Mn-Cr 催化剂。

在烯键加氢中常会遇到二类异构化反应：一类顺反异构化，另一类双键转移异构化。因此，在油脂加氢反应中难免都会发生。

顺反异构化途径很多，例如 C=C 见进行单位吸附或双键吸附后经半脱附后，经过δ键

的自旋，再脱附而达到异构化，亦可伴随双键转移过程而发生。不论沿哪种途径进行，它都要求催化剂上吸附氢不能多，而活性中心吸附能力不能强，这样才有利于半脱附或半氢化，而让异构化顺利进行。所以高温低氢压有利于异油酸的形成，应用 Pd、Pt 及部分中毒 Ni 可比应用 Ni 时生成较多的异油酸。

对于不饱和醛酮及腈等化合物，或共轭双烯要选择性地进行烯键加氢，必须适当的催化剂和反应条件。长选择活性中心数目叫少，吸附键形成较弱的催化剂。例如要使丁烯醛选择加氢成丁醛，可用部分中毒的 Ni 催化剂。工业上亦用对 C=O 加氢性能弱的 Pd 催化剂把丁烯醛加氢成丁醛。

1.5、 醛酮的加氢

醛酮的加氢一般比烯键较为困难，它既可加氢成醇，也可加氢成烃。在 Pt 催化剂上，氢解尤其剧烈，骨架 Ni、Co 在室温下，对 C=O 就有良好的活性，但随反应温度的提高，即使是 Ni 系催化剂，氢解亦越显著。因此，工业上常用活性稍低，负载于硅藻土的 Ni 系催化剂或 Co 系催化剂。因为大部分羰基化合物在液相 Pd、Pt 催化剂作用下还原成烃，故使用时，需使它部分中毒（用喹啉等毒物）才能提高醇的收率。苯核会使相连的 C=O 变得较为活泼，C_6H_5COR 容易还原成烃，而 C_6H_5（CH_2）nCOR（R=H 及烷基）则易加氢成醇。C=O 加氢的反应热较小，若为连续床催化加氢，可采用绝热床。

山梨醇[1-2]　50%葡萄糖水溶液，通常以铝镍合金为催化剂，加氢反应后，再经精制、浓缩，得出山梨醇成品。山梨醇是石油防锈添加剂、农药工业的乳化剂、食品工业调味剂，也是制备 V_C 的重要原料。

生产山梨醇的工艺比较多。目前在国内主要是连续氢化工艺和间歇氢化工艺，大体积釜氢化工艺和小体积釜氢化工艺，釜内沉降工艺和釜外沉降工艺，“一步法”工艺和“二步法”工艺等等。

糠醛[3-7]　糠醇广泛应用于呋喃树脂合成纤维、橡胶、农药制造等工业。目前糠醇主要采用糠醛催化加氢法生产，有液相和气相加氢法两种工艺，通常使用铜-铬加氢催化剂，糠醛转化率一般在 80-90%，收率小于 90%。

但 Cu-Cr 催化剂价格昂贵，废催化剂难以再生，铬污染严重。近年来，国内外对无铬加氢催化剂研究较多，如负载 Cu，R-Ni 系列，CuO-SO_2，Cu-Zn 系等。

醛类还原，气相反应在温度 180-220℃，选用 Cu 催化剂最好。因为 Cu 上活性吸附氢数目较少，而 Cu-C 吸附键较弱，这就限制了氢解。但如果高于 220℃，Cu 系催化剂上的醛加氢时主要生成酯。Ni 催化剂可在较低温度下（0-160℃）使醛加氢，但有还原成烃副反应，较难控制，尤其对芳香醛，更是这样。

酮的加氢较难，若用 Cu 催化剂，温度低于 200℃，则加氢缓慢，但温度提高，则逆反应变为主要。所以酮的加氢常不用 Cu 而用 Ni。若用 Ni 催化剂，在 180-200℃时，酮可定量地加氢成第二醇，但温度为 250-260℃则还原成烃[2]。

醛酮液相加氢时，最常用催化剂是 R-Ni，醇生成速度比其它 Ni 系催化剂快。在反应介质中添加（C_2H_5）$_3$N 可提高反应速度 1-9 倍，如同时加入少量铂盐 H_2PtCl_4 和碱，更可促进反应速度

酸酯的加氢

（1） 芳环上硝基的加氢还原生成芳胺

（2） 含卤类硝基化合物的催化加氢
（3） 硝基苯催化加氢氢合成对氨基苯酚
（4） 胺酮缩合加氢反应
（5） 氰基的加氢反应
（6） 含氧化合物的加氢
- 酮的加氢
- 酯的加氢
- 酸的加氢
- 酰氯的加氢

（7） 烯烃及其衍生物的加氢
（8） 炔烃和共轭双烯烃的加氢
（9） 含氮化合物的加氢
（10） 油脂加氢
（11） 加氢裂解、重整等石油化工
（12） 杂环化合的加氢

三、催化加氢前沿

1、 超临界催化加氢：

间三氟甲基硝基苯的超临界催化加氢反应

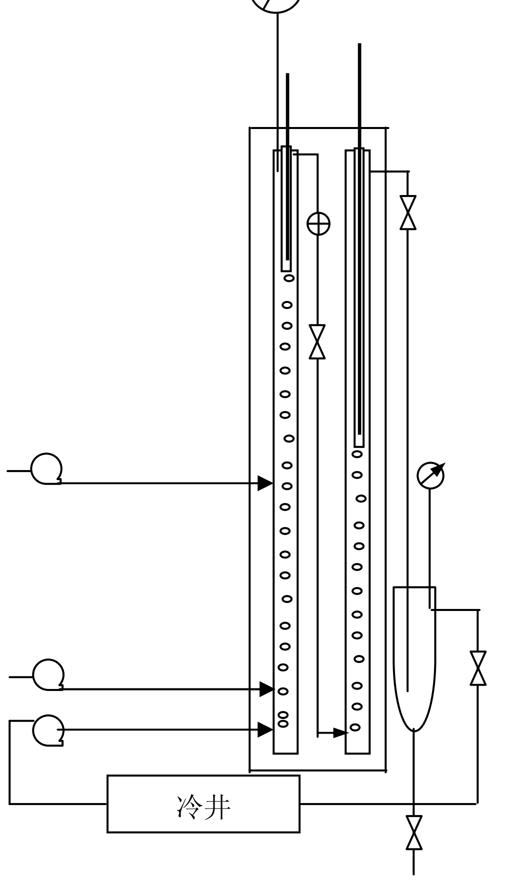
《间三氟甲基硝基苯催化加氢及系列化产品开发》获得国家科技进步二等奖

间三氟甲基苯胺是重要的含氟化工中间体，在医药、染料、农药等领域有着广泛用途，合成的方法主要有（1）铁粉还原；（2）液相催化加氢法；第一种方法由于会产生大量的废水及有毒铁泥，对环境有严重影响，且产品质量较差，第二种方法尽管三废很少，但加氢技术要求高，催化剂易中毒，间歇式反应生产效率较低，在蒸溶剂时三氟甲基很溶易水解影响产物的收率和质量等。其中超临界催化加氢反应是近年来才发展起来的新型化工反应过程，由于其具有突破液相加氢时的氢气传质限制而反应速度大大加快、无需分离过程可直接得到产物，具绿色化学特征、原子经济性、可打破反应平衡、大幅度改善催化剂的活性、选择性和稳定性，现在还无超临界催化加氢工业化装置，但很具有潜在的重要工业应用价值。

实验原理

将间三氟甲基硝基苯放入混合器中，打开截止阀与反应器相连通，并关闭反应器尾部的流量调节阀，加入二氧化碳和氢气，达到预定超临界条件，充分搅拌，使间三氟甲基硝基苯溶入到

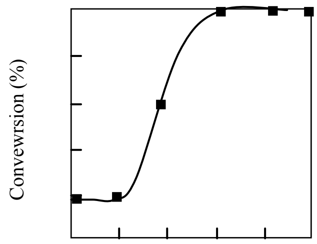
超临界二氧化碳混合流体中。打开流量调节阀，超临界混合流体以一定流速流经反应器，在反应器中发生超临界催化加氢反应，并补充氢气和二氧化碳，保持混合器内压力和氢气浓度不变。反应后的混合流体在分离器内降压和升温，达到产物与二氧化碳和氢气完全分离的目的，在分离器的下部取样分析各组分的含量以确定转化率和选择性。



影响因素：

二氧化碳压力对超临界催化加氢反应的影响

二氧化碳压力对间三氟甲基硝基苯超临界催化加氢的影响结果示于图 1。由图 1 可见，在未达到超临界条件下，间三氟甲基硝基苯的转化非常低，只有 26%左右。这是由于催化剂表面吸附了产物，占据了催化剂的表面活性中心，但非超临界二氧化碳对产物的溶解能力非常低，移不走催化剂表面的产物，使催化剂部分失活。当二氧化碳压力接近临界点时，转化率有一个突跃，并且当二氧化碳压力达到 9.0Mpa 时，间三氟甲基硝基苯的转化率达到 99.2%，9.5MPa 时，转化率为 99.5%，再增加二氧化碳压力，转化率较为稳定，均在 99.5%以上。



6.0 7.0 8.0 9.0 10.0 11.0

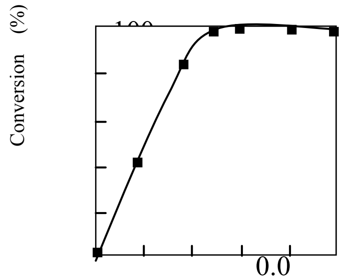
Carbon dioxide pressure(Mpa)

图 1。 间三氟甲基硝基苯的转化率随二氧化碳压力的变化

Fig 1 The relationship between conversion and carbon dioxide pressure

氢气浓度对超临界催化加氢转化率的影响

以每升超临界混合流体所含氢气摩尔数表示氢气的浓度。氢气浓度影响间三氟甲基硝基苯转化率的结果示于图 2。由图 2 可知，转化率在氢气浓度较低的条件下随氢气浓度的增加而呈线性上升，该结果表明，在低浓度下，氢气浓度在间三氟甲硝基苯的超临界催化加氢反应中呈一级反应，当达到 0.5mol/L 时，转化率为 99.0%,0.6mol/L 时转化率为 99.5%，因此达到 0.5mol/1 后，氢气已过量，再增加氢气浓度对间三氟甲基硝基苯的转化率的影响不大。在高浓度下呈零级反应。



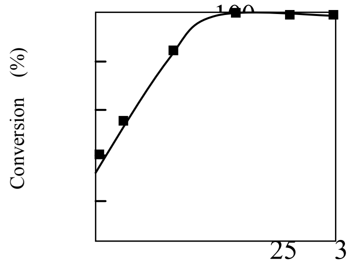
0.0 0.2 0.4 0.6 0.8

1.0(mol/L)

图 2。 间三氟甲基硝基苯的转化率随氢气浓度的变化规律

Fig 2. Hydrogenation conversion varied with hygrogen concentration

温度对超临界催化加氢转化率的影响



25 30 35 40 45 50

（℃）

图 2。 间三氟甲基硝基苯的转化率随温度的变化规律

Fig 3. Hydrogenation conversion varied with reaction temperature

温度影响反应结果示于图 3。由图 3 可见，温度对加氢反应结果的影响不是很大，只是在较低温度下转化率有所下降。这是由于在低于 31℃下，二氧化碳还未呈超临界状态，氢气传质受到限制，影响反应的转化率。达到 35℃时，转化率已达 96.4%，40℃转化率为 99.6%，随后增加温度转化率均能达到 99.5%以上，表明 40℃后，温度对超临界催化加氢反应的影响不大。

3.4 空速对超临界催化加氢转化率的影响

空速在气固相催化反应中是一个非常重要的影响因素，由于超临界催化加氢反应的反应工艺与气固相催化反应具有相似性，空速的影响不容忽然视。本实验对空速进行了条件试验，结果示于图 4。由图 4 结果所示，在较小的空速条件下，转化率能达到 99.5%以上，当空速达 1.2min^{-1}时，转化率开始下降，随着空速的增加，转化率直线下降，因此空速应控制在 1.0min^{-1}较为合适。

超临界催化加氢反应速率与液相催化加氢比较

由文献[7]可知，超临界条件下的催化加氢反应速率一般比液相加氢高出 2 个数量级，本实验的结果也显示了这一优越性。TOF（min^{-1}）代表加氢反应速率，即每摩尔催化剂活性组分在单位时间内转化的氢摩尔数。超临界催化加反速率和液相催化加氢速率的比较结果列于表 1。由表 1 数据显示，超临界催化加氢反应速率大大高于液相加氢速率，45℃时超临界加氢速率是液相加氢速度 29 倍，但 85℃时降为 12 倍。该结果表明，在超临界点附近，催化加氢反应的优越性优越性更能体现。

2、 离子液体环境下的催化加氢：

3、 纳米级催化加氢催化剂：

4、 非晶态加氢催化剂的加氢

非晶态合金催化剂的研究进展

1.4、非晶态合金镍

自 1980 年第七届国际催化剂会议上发表第一篇有关非晶态合金的报告以来，[1] 非晶态合金作为催化材料的研究获得了广泛的注意。非晶态合金长程无序而短程有序的结构特点，使其成为一种结构均匀和“极端”缺陷的统一体，其表面具有高度不饱和性，具有较高的表面能，因此它可能对反应分子具有较强活化能力和较高的活化中心密度。非晶态合晶可以在很宽的范围内制成各种组成的样品，从而可以在较大范围内调变其电子性质，以次来制备合适的催化活性中心。这些特点使得非晶态合金晶具有较高的表面活性和不同的选择性。[1][3]近年来对 Ni-P,Ni-B,Ni-Cu-B 等非晶态合金晶催化剂用于不饱和化合物的加密性能研究较多。[2][12][1011]

非晶态合金有多种制备方法，一般分为液体急冷法和原子（离子）沉积法两大类。液体急冷法制备非晶态合金是将晶体合金放入石英管中，在惰性气体保护下用高频感应电炉加热使合金熔融，控制入口的惰性气体压力，将熔融的合金液以石英管下端小孔挤出并喷射到高速旋转的金属辊上。合金液接触到金属辊时迅速冷却，并且由于离心作用沿切线方向甩出，从而形成非晶态合金带（比表面 0.1-0.2 m^2/g）

原子沉积法是采用各种不同工艺将晶态材料的原子或分子离解出来，再使他们无规则的沉积形成非晶态。根据离解和沉积方式的不同，可分为电解和化学还原沉积，离子沉式射，真空蒸发，辉光效应等，电解和化学还原法工艺简单，成本低，适于制备大比表面的非晶态薄膜和粉末。一般化学还原沉积法是利用强还原剂 KBH_4 和 NaH_2PO_2 溶液中的可溶性盐还原得到非晶态沉淀物。这种方法可以得到两种形式的非晶态合金，一种是沉积在平滑面上的膜，另一类是在溶液中形成粉末。

闵恩泽等[3]以骤冷法制备 Ni-P 非晶态合金的研究出发点，系统的研究了它的结构，组成和预处理条件等与苯乙烯气相加氢活性的关系。初步研究结果证明[90]，非晶态合金的加氢活性和选择性显著的优于相应的合金晶态，但在加氢反应中，虽然反应温度低于其晶化温度，非晶态合金仍逐渐晶化，导致加氢活性逐渐下降。因此，将非晶态合金开发的实用催化剂，其热稳定性是必须解决的问题之一。文献报道，镧引入 Ni-P 非晶态合金中能提高后者的稳定性，他们通过添加少量钇，提高 Ni-P 非晶态合金热稳定性。

非晶态合金（Amorphous Alloy）是目前材料科学中广泛研究的一个新领域，也是一种发展迅速的重要的新型材料。

所谓“非晶态”，是相对晶态而言，是物质的另一种结构状态。它不像晶态那样是原子的有序结构，而是一种长程无序，短程有序的结构。非晶态合金的物理、化学性能常比相应的晶态合金更优异，如高强度、耐腐蚀性、超导电性等优良的力学、磁学、电学及化学性质，已广泛用于国民经济各个方面，取得了令人瞩目的成就。

而非晶态合金作为催化剂的研究报道始于 1981 年国际催化进展会议—Smith 等首次报

道非晶态合金的催化性能。从那时起，非晶态合金催化材料引起了人们极大的兴趣。由于非晶态合金各向同性，具有表面高度不饱和中心以及化学和结构环境均一的催化中心，故使其不仅作为模型催化剂而且作为实用催化剂都具有十分重要的意义。

1、 非晶态合金的主要特征

1.1 长程无序性

众所周知，晶体结构最基本的特点是原子排列的长程有序性。即晶体的原子在三维空间的排列，沿着每个点阵直线的方向，原子有规则地重复出现。而在非晶态结构中，原子排列没有这种规则的周期性。即原子的排列从总体上是无规则的。从结晶学观点看，非晶态合金不存在通常晶态合金中存在的晶界、位错和偏析等缺点。因此，可以把非晶态合金看作是均匀和各向同性的结构。

1.2 短程有序性

一般认为非晶态合金的微观结构中，短程有序区在 10^{-9}m 范围内，即在非晶态合金中最邻近原子间距离和晶态差别很小，配位数也几乎相同。在短程有序区内原子的排列及原子间的相互作用关系（键长、键角等）与晶态合金的长程有序相似。这种短程有序结构的原子簇性对催化作用具有重要意义。

1.3 亚稳态性

晶态材料在熔点以下一般是处在自由能最低的稳定平衡态。非晶态则是一种亚稳态。所谓亚稳态是指该状态下系统的自由能比平衡态高，有向平衡态转变的趋势。因此，非晶态合金处于热力学不稳定的状态，在催化加氢反应中很容易失活。对非晶态合金的催化活性中结构及失活原因的研究需要不断的深入。

2、 非晶态合金的制备

制备非晶态合金的方法很多，应根据实际用途选用不同的制备方法。作为催化剂使用的非晶态合金应以提高其比表面及催化活性为主。

2.1 液体急冷法

这是早期制备非晶态合金的主要方法 (图 1) ，它可以实现大规模工业生产而具有较大实用价值。液体急冷的方法很多，但是基本原理都相似：将晶体合金放在一石英管中，在惰性气体保护下用高频感应电炉加热使合金熔融，控制入口的惰性气体压力，将熔融的合金液从石英管下端小孔挤出并喷射到高速旋转的金属辊上。合金液接触到金属辊时迅速冷却，并且由于离心作用而被从切线方向甩出，从而形成非晶态合金带。或者将熔融液体直接连续流入冷却介质中（蒸馏水或者食盐水等）可以制成非晶态合金丝。此外，若用超声气流将熔融合金液体吹成小滴而雾化，可以制成非晶态合金粉末。

但是由液体急冷法制成的非晶态合金不经过预处理是没有催化活性的。烦琐的预处理使人们不断寻求更加方便、易行的制备方法。

提高非晶态镍催化剂活性、选择性和稳定性的途径

2.2 化学还原法

这是目前制备非晶态合金的主要方法。用强还原剂

主要以镍系非晶态催化剂为主，也有非晶态铜、非晶态铁等

5、 均相催化剂多相化及多相催化剂的均相化
6、 不对称催化加氢
7、 选择性加氢：对氨基苯酚、含卤硝基物加氢、α，β-酮的选择性加氢（肉桂醛加氢、糠醛加氢等）

8、 模拟酶催化加氢