

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

负载金属催化剂 Ir/ γ -Al₂O₃ 对阿维菌素选择加氢反应研究

杨 鹏 樊光银 马晓艳 李瑞祥* 李贤均

(四川大学化学学院, 教育部绿色化学与技术重点实验室, 成都 610064)

摘要: 分别采用氢气、NaBH₄、醇水混合溶剂还原, PVP(聚乙烯吡咯烷酮)保护和微乳液法制备了 γ -Al₂O₃ 负载的 Ir 金属催化剂, 通过 XPS、XRD、TEM 对催化剂的结构进行了表征, 考察了催化剂对阿维菌素选择加氢制备伊维菌素的性能, 探讨了催化剂制备方法对催化剂活性和选择性的影响. 实验结果表明, 在不同金属催化剂 Ru/ γ -Al₂O₃、Pd/ γ -Al₂O₃、Pt/ γ -Al₂O₃、Ir/ γ -Al₂O₃ 中, Ir/ γ -Al₂O₃ 的活性和选择性最好. 用 PVP 保护的 Ir/ γ -Al₂O₃, 其催化活性和选择性比没有 PVP 保护的催化剂有显著提高; 采用微乳液法制备的 Ir/ γ -Al₂O₃ 催化剂显示出最好的活性, 但反应选择性比 PVP 保护的催化剂差.

关键词: 负载催化剂; 铱; 阿维菌素; 伊维菌素; 选择加氢

中图分类号: O643

Study on Selective Hydrogenation of Avermectin to Ivermectin over Ir/ γ -Al₂O₃

YANG Peng FAN Guang-Yin MA Xiao-Yan LI Rui-Xiang* LI Xian-Jun

(Key Laboratory of Green Chemistry and Technology of the Ministry of Education, College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, P. R. China)

Abstract: Catalysts Ir/ γ -Al₂O₃ were prepared by impregnating γ -Al₂O₃ with an aqueous solution or microemulsion solution of H₂IrCl₆. The catalysts were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray diffraction (XRD), and transmission electron microscope (TEM). The catalytic performance of the supported iridium catalysts for the selective hydrogenation of avermectin to ivermectin was investigated. Compared with active carbon (AC), α -Al₂O₃, and TiO₂, γ -Al₂O₃ is a better support in this system. Among Ir, Ru, Pd, and Pt supported on γ -Al₂O₃, the catalyst Ir/ γ -Al₂O₃ showed the best catalytic activity and selectivity to ivermectin. Ir/ γ -Al₂O₃ prepared by means of microemulsion solution showed the best catalytic activity, but the catalytic selectivity to ivermectin was lower than that over Ir/ γ -Al₂O₃ modified with PVP (polyvinylpyrrolidone), which exhibited excellent activity as well as good selectivity.

Key Words: Supported catalyst; Iridium; Avermectin; Ivermectin; Selective hydrogenation

伊维菌素作为广谱杀虫剂, 目前被广泛用于人体、动物和植物的杀虫、驱螨等, 它由阿维菌素选择加氢得到. 阿维菌素是一组由十六员环内脂与一个二糖所生成的苷, 分子内有五个碳碳双键^[1](图 1). 其中在 C₂₂=C₂₃ 双键的选择加氢可得到伊维菌素^[2-4]. 对 C₂₂=C₂₃ 键的选择加氢, 人们一直采用烃溶性 RhCl(PPh₃)₃ 作为催化剂^[5-9], 由于该催化剂价格昂贵,

催化剂和底物用量之比高达 1:10 至 1:100(质量比), 而且催化反应后催化剂不能循环, 致使伊维菌素的生产成本高昂^[2-9]. 为了解决上述问题, 范琳玉等^[10]用水溶性铑-膦配合物在水-有机两相催化体系中对阿维菌素选择加氢反应进行了研究, 催化剂溶于水相, 产物溶于有机相, 反应时通过搅拌, 让两相充分接触反应, 反应完成后静置分层, 含催化剂的水层循环使

Received: May 7, 2007; Revised: June 12, 2007; Published on Web: August 31, 2007.

*Corresponding author. Email: sculiruixiang@163.com; Tel: +8628-85412904.

国家自然科学基金(20271035、20371032)资助项目

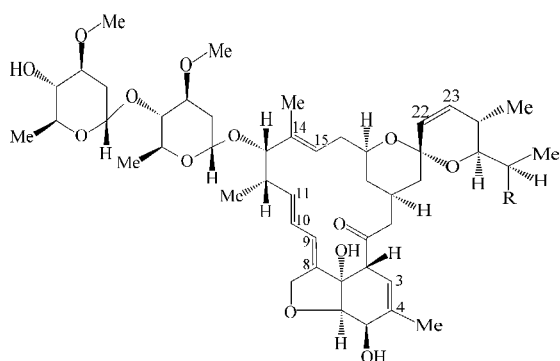


图1 阿维菌素的分子结构

Fig.1 The structure of avermectin

用,有机层用于分离产物,但两相体系中催化剂活性和选择性均不理想.阿维菌素在水-有机两相体系中的选择加氢目前国外有一篇专利报道^[11],选择加氢反应在 $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2(\text{COD}, \text{cyclooctadiene})$ 和TPPMS(单磺化三苯基膦钠盐)组成的原位催化剂体系中进行,催化剂用量高达20%,由于TPPMS有一定的烃溶性,致使部分Rh进入有机层,存在着重金属对产物的污染问题.Rh、Pt、Pd等的多相催化剂对二烯的选择加氢表现出优异的反应活性和良好的氢化选择性^[12,13],用负载金属催化剂催化含多个C=C键的阿维菌素选择加氢制备伊维菌素目前尚未见报道.由于负载金属催化剂的催化活性和产物选择性强烈地依赖于催化剂粒子的形状、大小、表面结构、电子性质以及它们的体相和表面组成等,所以本文采用醇水混合还原法和微乳液法制备了一系列 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 负载的Ir金属催化剂,初步考察了它们对阿维菌素的选择加氢性能.

1 实验部分

1.1 试剂

PVP(聚乙烯吡咯烷酮,分子量40000,德国BASF公司); TiO_2 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (100–160目);活性炭、阿维菌素、伊维菌素(四川抗菌素研究所); $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (昆明贵金属研究所);十六烷基三甲基溴化铵(CTAB,分析纯,天津化学试剂六厂);甲苯、正丁醇、异丙醇、乙醇、 NaBH_4 为AR级试剂.实验用水为去离子水.

1.2 催化剂的制备

高压釜中 H_2 还原制备 $\text{Ir}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (记为催化剂I):将1.0 g $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 浸渍到1.84 mL $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 水溶液中(Ir含量为 $11.10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$),加入适当水搅拌12 h,再向上述混合液中加入30 mL乙醇,转入高压釜中用

H_2 加压至4.0 MPa,180 °C反应3 h,冷却至室温,过滤,将固体在60 °C恒温干燥,得到粉末状催化剂I.

混合溶液回流还原制备 $\text{Ir}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (记为催化剂II):将1.0 g $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 浸渍到1.84 mL $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 水溶液中(Ir金属含量 $11.10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$),加入2.0 mL水搅拌12 h,再向上述混合液中加入30 mL乙醇和20 mL水,回流搅拌还原2 h,冷却至室温,过滤出固体,用去离子水洗涤数次,在60 °C恒温干燥,得到粉末状催化剂II.

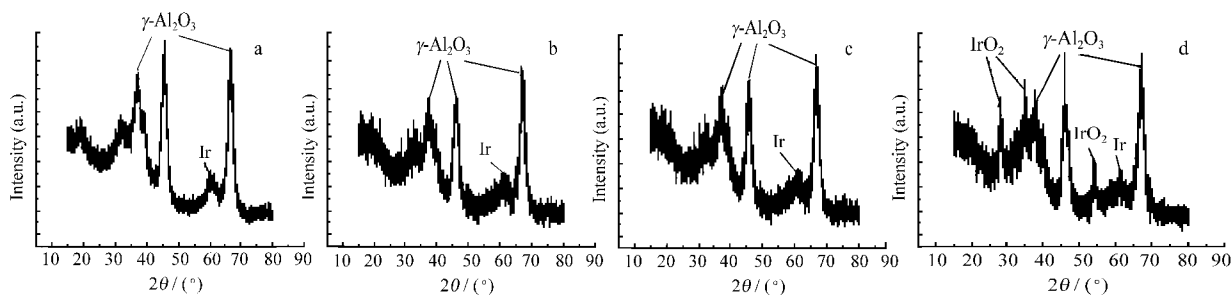
参照文献[14–22]方法制备PVP稳定的 $\text{Ir}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (记为催化剂III):分别将0.92、1.84、2.76和4.60 mL的 $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Ir金属含量 $11.10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)溶于30 mL乙醇与20 mL水的混合溶剂中,向上述不同Ir含量的混合溶液中加入0.066 g PVP,回流搅拌还原2 h,冷却至室温,再加入1.0 g $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 搅拌12 h,过滤出固体,用去离子水洗涤,在60 °C恒温干燥,得到PVP保护的金属担载质量分数分别为1.0%、2.0%、3.0%、5.0%催化剂.

微乳浸渍法^[23,24]制备 $\text{Ir}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (记为催化剂IV):分别称取CTAB 1.0、2.0、3.0、4.5 g,溶于3.7 mL正丁醇和12.5 mL环己烷的混合溶剂中,搅拌下分别滴加0.92 mL $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Ir金属含量 $11.10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)与2 mL H_2O 的混合溶液,构成微乳液体系.在微乳液体系中分别加入0.5 g $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 搅拌12 h,再分别加入30 mL乙醇,回流还原2 h,冷却至室温,过滤出固体,用乙醇、去离子水洗涤数次,在60 °C恒温干燥,得到所需催化剂.催化剂IV经500 °C焙烧得到样品记为催化剂IV-500.

NaBH_4 还原制备 $\text{Ir}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (记为催化剂V):将0.066 g PVP、1.84 mL $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Ir金属含量 $11.10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)混合溶液溶解于50 mL乙醇-水(体积比为3:2)中,边搅拌边加入一定量的还原剂 NaBH_4 ,于室温下搅拌9 h,再加入需要量的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,搅拌12 h,滤出固体,用去离子水洗涤,于60 °C恒温干燥,得粉末状催化剂V.

1.3 加氢实验操作和产物分析

称取150 mg阿维菌素加入100 mL的高压釜中,再加入一定量 $\text{Ir}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂、甲苯,通氢气置换反应釜5次,然后再充氢气于所需压力,开始加热和搅拌,并且计算反应时间.反应完成后,冷却、开釜、滤出液体.产品用日本岛津LC-10A高压液相色谱仪(HPLC,带SPD-10AVP可变紫外可见检测器)进行分析,检测波长254 nm,分析柱为 C_{18} 柱,流动

图 2 不同方法制备的 Ir/ γ -Al₂O₃ 的 XRD 图谱Fig.2 XRD patterns of Ir/ γ -Al₂O₃ catalysts prepared by different methods

(a) catalyst II; (b) catalyst III; (c) catalyst IV; (d) catalyst IV-500

相为甲醇-水(体积比=90/10), 流量为0.8 mL·min⁻¹, 反应产物通过和标准样比较确定。

1.4 催化剂的表征

催化剂的 XRD 测试在 PHILIPS 公司 X'Pert Pro MPD 型 X 射线衍射仪上进行, Cu K_α 射线(λ =0.15406 nm), 管电压 50 kV, 管电流 35 mA, 扫描范围 $2\theta=15^\circ-85^\circ$, 扫描速率 0.1 (°)·s⁻¹. XPS 测试在 Kratos XSAM 800 型 X 射线光电子能谱仪上进行, 电流 12 mA, 电压 13 mV, 以 C 1s($E=284.8$ eV)为内标. 催化剂表面形貌采用 PHILIPS 公司 TECNAIF-30 FEG 型电子显微镜观察, 样品以乙醇为分散剂。

2 结果与讨论

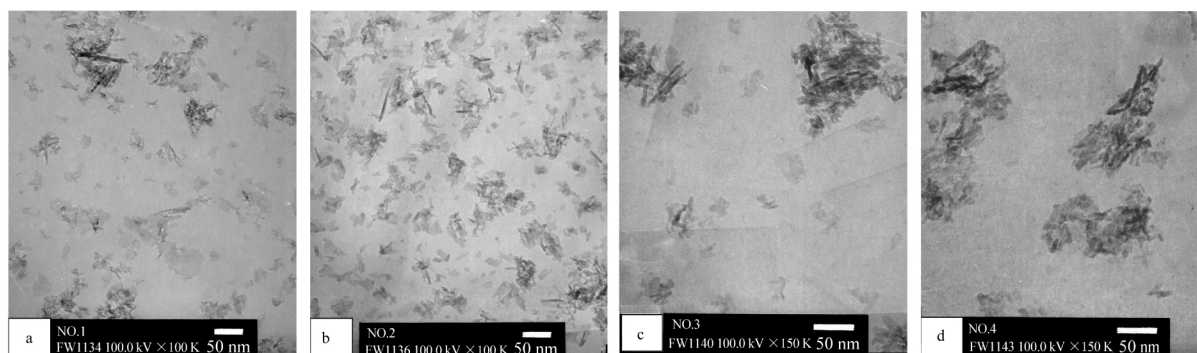
2.1 催化剂表征结果

不同方法制备的 Ir/ γ -Al₂O₃ 的 XRD 图谱见图 2 所示. $2\theta=37.5^\circ$ 、 45.8° 、 67.1° 的峰为 γ -Al₂O₃ 的特征峰, 500 °C 焙烧后在 $2\theta=28.1^\circ$ 、 34.7° 、 54.0° 出现了 IrO₂ 的特征峰. 可以看出, 几种催化剂的 XRD 衍射峰弥散均比较好, 且金属 Ir 的衍射峰较宽、较弱, 表明 Ir 的颗粒较小, 在 γ -Al₂O₃ 载体上具有较高的分

散度. 这种高分散一方面可能与 Ir 和 γ -Al₂O₃ 之间强的相互作用有关, 另一方面也与 γ -Al₂O₃ 具有较高的比表面积有关。

XPS 测试结果(图略)表明, 催化剂 II、III、IV、IV-500 中 Ir 4f_{5/2} 和 4f_{7/2} 的结合能分别为 64.3 和 61.4 eV、64.5 和 62.0 eV、64.4 和 61.4 eV、65.6 和 62.5 eV, 除了 IV-500 的样品外, 它们接近于 Ir⁰ 的理论值 63.8 和 60.8 eV, 表明催化剂中 Ir 基本上处于零价态. 虽然几种 Ir/ γ -Al₂O₃ 催化剂中的 Ir 已被还原成金属原子, 但其 Ir 4f_{5/2} 的结合能却比金属 Ir 的标准结合能(63.8 eV)高, 可能是由于 γ -Al₂O₃ 载体与 Ir 之间发生了强相互作用^[25-27]. 催化剂 IV 经 500 °C 焙烧后得到的催化剂 IV-500 的 XRD 图谱显示有 IrO₂ 存在, 所以其结合能比其它几种催化剂的高。

图 3 为不同方法制备得到的 Ir/ γ -Al₂O₃ 的 TEM 照片. 可见, 催化剂外形为小球连接形成的棒状微粒, PVP 保护的催化剂 III 中金属铱粒子大小均匀且高度分散, 平均粒径小于 10 nm (图 3b). 由于 γ -Al₂O₃ 的结构稳定, PVP 包裹在催化剂表面, 故其聚集和长大将受到限制. 采用传统浸渍法制备的催化

图 3 不同方法制备的 Ir/ γ -Al₂O₃ 的 TEM 照片Fig.3 TEM images of Ir/ γ -Al₂O₃ catalysts prepared with different methods

(a) catalyst II; (b) catalyst III; (c) catalyst IV; (d) catalyst IV-500

剂 II, 金属铱粒子在载体上分散不均匀(图 3a), 而使用微乳法制备的催化剂 IV 有团聚现象(图 3c). 催化剂 IV-500 经 500 °C 煅烧后, 颗粒增大, 团聚更为明显(图 3d). 由于催化剂 I 的性能没有明显特殊性, 在此未作相应的表征.

2.2 不同载体对催化剂催化活性和选择性的影响

不同的载体, 由于其表面物理和化学性能的差异, 金属负载于不同载体对其催化活性和选择性有重要影响. γ - Al_2O_3 负载的 Ir 催化剂的催化活性和选择性明显优于其它载体负载的催化剂, 其在 80 °C、3.0 MPa 反应 6 h 的条件下, 转化率可达 80.6%, 相应选择性也达到 89.8%. 在相同的条件下, α - Al_2O_3 负载的催化剂转化率只有 4.6%, 选择性为 98.2%; 活性炭作载体的催化剂转化率和选择性分别为 12.1% 和 96.7%, 二氧化钛为载体时转化率和选择性分别也只有 12.5% 和 93.8%. 可能是由于金属 Ir 在 γ - Al_2O_3 上分散较好以及金属-载体之间的相互作用(MSI)^[25-27]较强的缘故.

2.3 负载不同金属催化剂的催化活性和选择性

考察了不同金属负载于 γ - Al_2O_3 上催化剂的催化性能, 当反应温度为 60 °C, 氢气压力为 3.0 MPa, 反应时间为 6 h 时, 在所考察的金属催化剂中, 金属铱表现出最好的催化性能, 转化率和选择性分别达到 62.2% 和 92.6%. 而相同条件下, 金属铂没有催化活性; 钌的催化活性只有 2.1%; 钯的催化活性(68.6%)虽好于铱, 但是对产物的选择性很低(29.7%). 催化剂的活性顺序为 $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Ir}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 而且 $\text{Ir}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 选择性大大高于 $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 这与 Delbecq 等^[28]报道的结果相近.

2.4 金属负载量和反应时间对催化剂催化性能的影响

表 1 为金属负载量对阿维菌素选择加氢的影响

表 1 金属负载量对阿维菌素选择加氢的影响

Table 1 The relationship between the loading amount of iridium and catalytic properties of the catalyst

Catalyst	Conversion (%)	Selectivity (%)
0.5% Ir/ γ - Al_2O_3	36.2	93.2
1.0% Ir/ γ - Al_2O_3	62.0	90.8
2.0% Ir/ γ - Al_2O_3	85.3	82.0
3.0% Ir/ γ - Al_2O_3	94.7	71.7
5.0% Ir/ γ - Al_2O_3 (*)	100 (94.3)	35.7 (67.8)

toluene: 3.0 mL, catalyst: 30.0 mg, T: 70 °C, p_{H_2} : 3.0 MPa, time: 6 h;

(*) catalyst: 20.0 mg

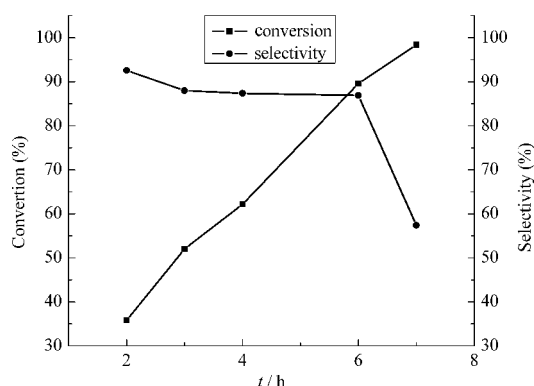


图 4 催化剂 III 上反应时间与阿维菌素加氢反应的转化率或选择性的关系

Fig.4 Relationship between conversion of avermectin or selectivity to ivermectin and reaction time over catalyst III

toluene: 3.0 mL, catalyst: 30.0 mg, temperature: 80 °C, p_{H_2} : 2.0 MPa, $m(\text{metal})/m(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3) = 2.0\%$.

响. 由表 1 可以看出, 随金属负载量升高反应活性增加, 而产物选择性下降. 在所有考察的催化剂中, 生成的副产物是伊维菌素进一步加氢生成的四氢阿维菌素. 由于 $\text{C}_{22}=\text{C}_{23}$ 双键的空间位阻最小, 发生加氢相对容易, 但当金属负载量增高时, 体系内活性组分浓度增大, 催化活性增强, 当反应一定时间后, 体系中伊维菌素含量增加, 它进一步被加氢的速率也增加, 结果往往是转化率越高选择性越低. 图 4 为催化剂 III 上反应时间与阿维菌素加氢反应的转化率或选择性的关系. 可以看出, 随着反应时间的延长, 反应的转化率呈上升趋势, 而相应的选择性则呈下降趋势. 在 80 °C、2.0 MPa、催化剂用量为 30 mg 的反应条件下, 反应时间少于 6 h 时, 加氢的选择性变化不大; 在同样反应条件下, 反应时间超过 6 h, 四氢阿维菌素的量迅速增加, 致使选择性迅速下降. 由 X 射线衍射对阿维菌素晶体结构分析^[29]可知, $\text{C}_3=\text{C}_4$ 双键位于一个椅式结构的 6 员环内, 双键空间位阻相对较小, 伊维菌素进一步加氢主要发生在 $\text{C}_3=\text{C}_4$ 双键上(见图 1). 而其余三个双键则位于一个刚性结构的 16 员环内脂, 加氢所需分子能量更高, 在所考察的条件下未见其它副产物的生成.

2.5 不同方法制备的催化剂的催化活性和选择性

用不同方法制备的催化剂对阿维菌素选择加氢的结果列于表 2. 可以看出, 不同的制备方法对所得 Ir/ γ - Al_2O_3 的催化活性和选择性有很大影响. 其中以 PVP 保护的催化剂对阿维菌素选择加氢反应具有较好的活性. 由催化剂表征结果可知, PVP 保护的

表 2 制备方法对催化剂性能的影响
Table 2 Effect of preparation method of the catalyst on the catalytic properties

Catalyst	Reduction method	Conversion(%)	Selectivity(%)
Ir/ γ -Al ₂ O ₃ (*)	NaBH ₄	13.7(32.5)	100(91.3)
Ir/ γ -Al ₂ O ₃	H ₂	16.3	93.8
Ir/ γ -Al ₂ O ₃	refluxing mixture solution of ethanol and water (V/V=3:2)	55.3	65.3
Ir/ γ -Al ₂ O ₃	refluxing mixture solution of ethanol and water (V/V=3:2)+PVP	82.0	80.8

toluene: 3.0 mL, catalyst: 30.0 mg, T: 60 °C, p_{H_2} : 2.0 MPa, time: 6 h, $m(\text{metal}):m(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3)=2.0\%$; (*) time: 12 h

催化剂中 Ir 不但被乙醇-水混合溶液充分还原成了零价的金属铱, 而且又保持了高分子稳定的纳米金属颗粒粒径小、分散度高的特点; 同时, 催化剂表面 PVP 的存在, 引起了一定的空间位阻, 不利于目标产物伊维菌素的进一步加氢, 显示出较好的选择性, 因而显示出较优的催化性能. 该催化剂在 60 °C、2.0 MPa 的条件下反应 6 h 后, 阿维菌素的转化率可以达到 82.0%, 选择性达到 80.8%. 而用其它方法制备的催化剂活性较低, 根据 TEM 结果, 其它方法制备的催化剂活性较低可能是金属铱颗粒较大, 而且在载体上分散不均匀所致.

2.6 微乳浸渍法制备催化剂对催化性能的影响

微乳液的水核半径与体系中水和表面活性剂的浓度及种类有关, 令 ω_0 为微乳液中的含水量, 则 $\omega_0=c(\text{H}_2\text{O})/c(\text{surfactant})$, 则在微乳液稳定区内水核半径由 ω_0 决定, 水核半径随 ω_0 增大而增大. 由于化学反应被限制在水核内进行, 因此水核半径或 ω_0 决定了超细粒子的粒径和形貌^[30-33]. 本文保持反应时间、温度、搅拌速率、负载时间等因素不变, 在微乳液的稳定区内, 保持正丁醇、环己烷和水相中金属离子浓度不变, 通过改变 CTAB 加入量来调变 ω_0 值大小, 考察不同水核半径下制备的负载金属催化剂对阿维菌素加氢性能的影响. 表 3 为改变表面活性剂浓度所制备催化剂的催化性能, 从中可以看出, 使用微乳法制备的催化剂在 CTAB 用量为 4.5 g 时, 其活性很好, 在更低的反应温度、催化剂用量更少的条件下, 转化率为 75.9%, 选择性为 79.4%. 将微乳法所制催化剂在 300 °C 灼烧, 其活性有所提高, 可能是灼烧前催化剂表面还残留少许 CTAB 未冲洗干净, 影响催化剂活性所致. 而在 400 °C 和 500 °C 灼烧后, 催化剂活性大大降低, 这是因为温度过高使得催化剂

表 3 微乳法制备的催化剂对阿维菌素选择加氢的催化活性和选择性

Table 3 Activity and selectivity of the catalyst prepared by means of microemulsion

Catalyst	m_{CTAB}/g	Conversion(%)	Selectivity(%)
Ir/ γ -Al ₂ O ₃	1.0	77.9	75.5
Ir/ γ -Al ₂ O ₃	2.0	64.5	84.2
Ir/ γ -Al ₂ O ₃	3.0	55.4	85.4
IV(*)	4.5	97.5(75.9)	35.6(79.4)
IV calcined at 300 °C(*)	4.5	80.3	76.5
IV calcined at 400 °C(*)	4.5	70.9 (47.8)	82.5(92.5)
IV-500(*)	4.5	34.1	94.0

toluene: 3.0 mL, catalyst: 30.0 mg, T: 75 °C, p_{H_2} : 2.0 MPa, time: 6 h, $m(\text{metal}):m(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3)=2.0\%$; (*) catalyst: 20.0 mg, T: 60 °C

产生团聚, 形态发生改变, 并且高温下金属被氧化, 从而导致活性的下降, 然而对生成伊维菌素的选择性似乎影响不大. 催化剂活性高, 转化率高, 而选择性低. 在相似的转化率时, 生成伊维菌素的选择性相近. 因此可以推断, 催化剂的活性与金属铱在 Ir/ γ -Al₂O₃ 表面的分布以及颗粒大小紧密相关, 而选择性似乎与这些因素关系不大, 在该体系中加入氢选择性具有结构不敏感性.

2.7 溶剂对催化剂性能的影响

使用不同溶剂时, 催化加氢反应的性能差别较为显著, 这是由于溶剂不同, 它和底物分子间的相互作用以及和催化剂的相互作用也不同, 它往往改变了底物和催化活性中心的相互作用, 引起催化性能的明显差异. 另外, 不同的溶剂对氢气的溶解性差别也较大. 经过对比实验, 发现甲苯和异丙醇是比较合适的溶剂. 以催化剂 III 为催化剂, 反应温度 70 °C, 氢气压力 3.0 MPa, 采用甲苯作为溶剂, 其转化率能达到 85.3%, 相应选择性为 82.0%; 异丙醇作溶剂时, 转化率和选择性分别达到了 93.0% 和 66.6%; 乙醇为溶剂转化率和选择性都较差, 分别为 43.5% 和 75.8%; 丙酮为溶剂时, 转化率和选择性分别只有 28.1% 和 59.9%.

3 结 论

Ir/ γ -Al₂O₃ 对阿维菌素的选择加氢显示了优良的活性和较好的选择性. 不同方法制备的负载金属催化剂, 在相同条件下催化阿维菌素选择加氢反应, 其活性和选择性具有明显差异. 用混合醇回流还原, PVP 保护的 Ir/ γ -Al₂O₃ 催化剂活性与金属铱粒子的大小和分布状态有紧密关系, 而反应产物的选择性和这些因素没有太多的相关性. 以微乳法制备的 Ir/

γ -Al₂O₃ 比用其它方法制备的催化剂显示出更好的活性和选择性。

References

- 1 Clifford, C. J.; Herbert, F. M. Selective hydrogenation products of C-076 compounds and derivatives thereof. U. S. Patent, 4199569. 1980
- 2 Arlt, D.; Bonse, G.; Köln, W. Method for the production of ivermectin. U. S. Patent, 6072052. 2000
- 3 Arlt, D.; Bonse, G.; Reisewitz, F. *Tetrahedron Letters*, **1982**, **23**: 2377
- 4 Clifford, C. J.; Herbert, F. M. Selective hydrogenation products of C-076 compounds, derivatives thereof, their preparation and compositions for the treatment of parasitic i . European Patent, EP 0, 001, 689. 1979
- 5 William, H.; Barry, M.; Ronald, P. Rhodium-containing hydrogenation catalysts. European Patent, EP 0, 283, 615. 1988
- 6 Edward, R. F.; Grendavictor, J. Removal of metal catalysts from process streams. European Patent, EP 0, 059, 616. 1983
- 7 Oshorn, J. A.; Jardine, F. H.; Young, J. F.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc. A*, **1966**, 1711
- 8 Duckett, S. B.; Newell, O. L.; Eisenberg, R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, **116**: 10548
- 9 Wang, D. Q. *Agriculturae Universitatis Pekinensis*, **1994**, **20**(4): 431 [王道全. 北京农业大学学报, **1994**, **20**(4): 431]
- 10 Fan, L. Y.; Yu, A. G.; Li, X. J.; Hu, J. Y.; Li, R. X. *Journal of Molecular Catalysis*, **2003**, **17**(1): 6 [范琳玉, 余安国, 李贤均, 胡家元, 李瑞祥. 分子催化, **2003**, **17**(1): 6]
- 11 Francisco, S.; Pilar, T.; Daniele, T. Process for the preparation of ivermectin. World Intellectual Property Organization (WO) Patent, 9838201
- 12 Hirai, H.; Chawanya, H.; Toshima, H. *React. Polym.*, **1985**, **3**: 127
- 13 Hirai, H.; Yakura, N.; Seta, Y. *React. Funct. Polym.*, **1998**, **37**: 121
- 14 Yan, X. P.; Liu, M. H.; Liu, H. F. *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **2001**, **169**(1-2): 225
- 15 Han, X. X.; Zhou, R. X.; Zheng, X. M.; Jiang, H. *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **2003**, **193**(1-2): 103
- 16 Yu, Z. K.; Liao, S. J.; Xu, Y.; Yang, B.; Yu, D. R. *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **1997**, **120**(1-3): 247
- 17 Yang, X. L.; Liu, H. F. *Appl. Catal. A: Genaral*, **1997**, **164**(1-2): 197
- 18 Yang, B.; Yu, Z. K.; Xu, Y.; Liao, S. J.; Yu, D. R. *Petrochemical Technology*, **1997**, **26**: 740 [杨 斌, 余正坤, 徐 筠, 廖世健, 余道容. 石油化工, **1997**, **26**: 740]
- 19 Xiong, W.; Huang, Y. L.; Ma, H. X.; Chen, H.; Li, Y. Z.; Li, L. L.; Cheng, F. M.; Li, X. J. *Acta Chimica Sinica*, **2003**, **61**(6): 922 [熊 伟, 黄裕林, 马红霞, 陈 华, 黎耀忠, 李蕾蕾, 程溥明, 李贤均. 化学学报, **2003**, **61**(6): 922]
- 20 Wang, Q.; Liu, H. F. *Chin. J. Catal.*, **1997**, **18**(2): 171 [王 茜, 刘汉范. 催化学报, **1997**, **18**(2): 171]
- 21 Yu, W. Y.; Liu, M. H.; Liu, H. F.; Ma, X. M.; Liu, Z. J. *J. Coll. Inter. Sci.*, **1998**, **208**(2): 439
- 22 Toshima, N.; Hirakawa, K. *Applied Surface Science*, **1997**, **121/122**: 534
- 23 Kishida, M.; Fuhita, T.; Umakoshi, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, **91**: 763
- 24 Abrevaya, H.; Targos, W. M. Microemulsion impregnated catalyst composite and use thereof in a synthesis gas conversion process. U. S. Patent, 4714692. 1987
- 25 Tauster, S. J.; Fung, S. C. *J. Catal.*, **1978**, **55**: 29
- 26 Tauster, S. J.; Murrell, L. L.; Fung, S. C. Supported metal interaction. U. S. Patent. 4149998, 1979
- 27 Hegedus, L. L. Catalyst design, progress and perspectives. New York: Willey-Interscience Pub., 1987: 193
- 28 Delbecq, F.; Sautet, P. *J. Catal.*, **1995**, **152**: 217
- 29 Springer, J. P.; Arison, B. H.; Hirshfield, J. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, **103**: 4221
- 30 Hanaoka, T.; Hatsuta, T.; Tago, T. *Appl. Catal. A: Genaral*, **2000**, **190**: 291
- 31 Qiu, S.; Doffg, J.; Chen, G. *Powder Tech.*, **2000**, **113**: 9
- 32 Li, W. H.; Wang, H. J.; Liu, M. C. *Journal of Shandong Normal University (Natural Science)*, **1997**, **12**(4): 406 [李文华, 王洪鉴, 刘明翠. 山东师范大学学报(自然科学版), **1997**, **12**(4): 406]
- 33 Yang, Z. H.; Wang, C. L.; Wu, C. Y.; Nie, J. L. *Rare Metals*, **2006**, **30**(4): 440 [杨志宏, 王长龙, 吴长英, 聂基兰. 稀有金属, **2006**, **30**(4): 440]