

茚虫威中间体合成用钯炭催化剂的载体研究

曾利辉^{1,2}, 闫江梅^{1,2}, 高武^{1,2}, 耿克伟^{1,2}, 朱柏焯^{1,2}, 张之翔^{1,2}

(1. 西安凯立新材料股份有限公司, 陕西 西安 710016)

(2. 陕西省贵金属催化剂工程研究中心, 陕西 西安 710016)

摘要: 通过催化加氢合成茚虫威(indoxacarb)中间体反应用钯炭催化剂的性能对比, 考察了钯炭催化剂的载体和载体预处理对催化剂性能的影响。实验结果表明: 硝酸超声回流处理活性炭可以有效地去除活性炭中的杂质灰分, 减小杂质对催化剂性能的影响; 选择平均孔径大和比表面积高的活性炭为 Pd/C 催化剂载体可以获得较好的催化反应活性和选择性。

关键词: 茚虫威; 加氢; Pd/C 催化剂; 超声回流; 选择性

中图分类号: TQ426; TG146.3⁶

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)01-0236-04

茚虫威(indoxacarb), 化学品名称为(S)-7-氯-3,5-二氢-2-[甲氧基羰基(4-三氟甲氧基苯基)氨基甲酰基]茚并[1,2-e][1,3,4]噁二嗪-4a 羧酸甲酯^[1], 是美国杜邦(Dupont)公司农业产品部最先在 20 世纪 90 年代初研制成功的一种 Oxadiazine(恶二嗪类)新型高效杀虫剂(商品名: Avaunt、Steward、Avatar、Rumo、Tornado、Ammate), 1996 年在英国布莱顿会议上报道。它可以有效防止棉花、果树和蔬菜等农作物上的鳞翅目害虫。其有效成分是 Indoxacarb, S-isomer。茚虫威的独特作用机理是通过阻断昆虫神经系统的钠通道, 导致靶标害虫协调受损、出现麻痹、最终死亡。药剂通过触杀和摄食进入害虫体内, 害虫的行为迅速变化, 致使害虫终止摄食, 从而极好地保护了靶标作物。2006 年, 该产品技术获得 EPA 绿色化学奖。由于茚虫威操作较为安全, 并对环境非常友好, 所以取代了氨基甲酸酯和有机磷产品的部分市场份额。目前, 在我国获得登记并在有效期的仅有杜邦公司及其合作伙伴。茚虫威研究的基础专利已经过期, 但还有合成方法及中间体专利保护。

茚虫威的合成主要是合成其中间体(+)-5-氯-1-氧-2H-茚-2-羧酸甲酯和氯羰基[4-(三氟甲氧基)苯基]氨基甲酸酯, 再在此基础上合成最终产品茚虫威。其合成路线有二条^[1-8]:

(1) 先缩合再环合的路线(见路线 1)

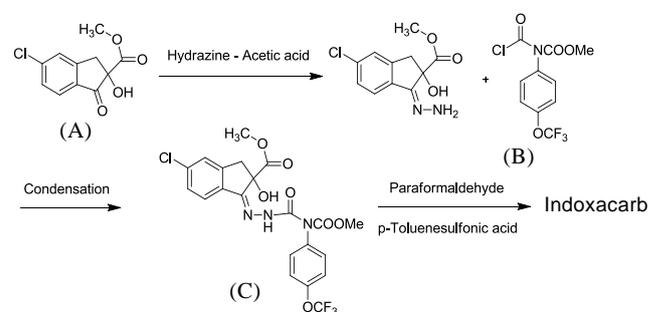
首先中间体(A)和肼-乙酸反应生成西弗碱化合物, 接着和中间体(B)反应得到缩氨基脲类化合物(C), 然后在对甲苯磺酸存在下, 和多聚甲醛进行回流反应, 得到最终产品茚虫威。该路线肼-乙酸需大大过量; 成

恶二嗪环前使用较昂贵的中间体(B), 不仅原料成本增加, 而且这一步闭环反应较为困难, 往往反应不能完全, 影响产品纯度。

(2) 先环合再缩合的路线(见路线 2)

首先中间体(A)和肼甲酸苯酯反应生成化合物(D), 接着和二氧基甲烷缩合成环, 生成化合物(E), 然后在 Pd/C 催化剂的作用下, 加氢脱去苯氧羰基保护基生成化合物(F), 最后和中间体(B)缩合成最终产品茚虫威。该路线较为合理, 反应条件温和, 操作简单。此路线选择在 Pd/C 催化剂作用下进行催化加氢合成茚虫威中间体的工艺, 使用清洁的氢源, 产品收率高, 纯度好, 而且能耗低, 对环境非常友好, 是一种具有广泛应用前景的技术。但该催化加氢路线的关键技术在于提高化合物(F)的收率, 控制脱氯副产物的生成。

本工作基于茚虫威中间体的催化加氢合成路线, 对加氢 Pd/C 催化剂的活性炭载体进行了一系列研究与分析。

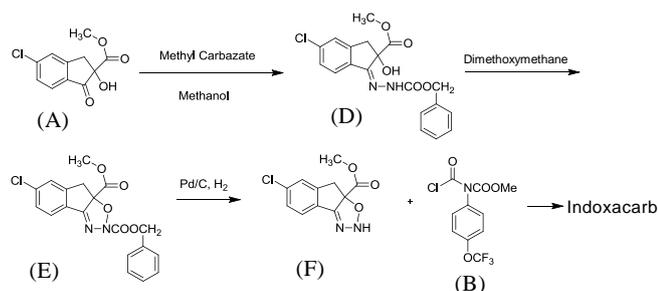


路线 1 先缩合再环合

Route 1 Condensation-cyclization

收稿日期: 2015-01-14

作者简介: 曾利辉, 男, 1981 年生, 博士生, 高级工程师, 西安凯立新材料股份有限公司, 陕西 西安 710016, 电话: 029-86932829, E-mail: zenglihui@126.com



路线 2 先环合再缩合

Route 2 Cyclization-condensation

1 实验

活性炭的硝酸超声回流处理：将干基活性炭加入到圆底烧瓶中，加入浓度 15% 的硝酸溶液，并放入数十颗玻璃小球在 95 °C 超声回流 2 h。然后过滤，用去离子水洗涤滤饼，至洗涤水 pH 值与去离子水接近。将滤饼干燥，备用。10%Pd/C 催化剂的制备：用移液管量取 0.1 g·mL⁻¹ 的氯化钯溶液 16.7 mL，加入去离子水配制成 50.0 mL 的浸渍液。具体实验操作参照文献[9]报道的浸渍法制备 10%Pd/C 催化剂。

活性炭和催化剂的比表面积和孔结构采用 Micromeritics ASAP-2010 型物理吸附仪进行测定。准确称取一定量的样品经真空脱气处理后，在液氮温度下进行 N₂ 吸附测定。根据吸附-脱附等温线计算样品的比表面积。

样品灰分的测定参照国标“GB/T 702.15-2008 煤质颗粒活性炭试验方法灰分的测定”的方法进行。

催化剂的金属粒子大小和分散情况通过日本 JEOL 公司的 JEM-2100 透射电子显微镜进行表征，工作电压为 8 kV。

称取 3.00 g 加氢原料加入到 100 mL 的三口烧瓶中，量取 30.0 mL 乙酸乙酯加入其中，在 30 °C 下搅拌溶解，然后加入 0.45 g 助剂，最后称取 0.06 g 10%Pd/C 催化剂加入三口烧瓶中，做好密封。用 N₂ 置换烧瓶中的空气 3 次，再用 H₂ 置换 N₂ 3 次。然后在 10 °C 以下，磁力搅拌，常压充 H₂ 反应 90 min，最后取样，通过安捷伦液相色谱分析仪进行反应液的成分分析。流动相为乙腈:水=0.5:0.5，C18 色谱柱（200 mm×4.6 μm），流速 1.0 mL·min⁻¹，柱温 40 °C，进样量 10 μL。

2 结果与讨论

2.1 预处理对活性炭载体的影响

实验中对 5 种活性炭进行了研究，包括：煤质炭

C1，木质炭 C2，果壳炭 C3，椰壳炭 C4 和木质炭 C5。经过 BET 物理吸附表征，所选 5 种活性炭的物理参数如表 1 所示。图 1 所示为预处理对活性炭的灰分影响。

通过对表 1 中 5 种活性炭硝酸超声回流处理前后物理参数的数据对比，可以得出：

(1) 硝酸超声回流处理对活性炭的灰分有比较明显的降低（图 1 的柱状图显示更清晰）。比较明显的是高灰分的煤质炭 C1 和椰壳炭 C4 以及低灰分的木质炭 C2，经过硝酸超声回流处理，灰分分别下降 79.04%、70.22% 和 60.51%，说明所选用的 3 种活性炭中可酸溶的杂质较多，经过硝酸作用，形成可溶性盐分被洗脱。果壳炭 C3 和木质炭 C5 的灰分去除率较其它 3 种活性炭低，可能的原因主要是活性炭中的灰分多为酸不溶物。

(2) 硝酸超声回流处理对活性炭的比表面积的

表 1 活性炭的物理参数

Table 1 Physical parameters of activated carbons

Type of activated carbons	Specific surface area/m ² ·g ⁻¹	Pore volume/cm ³ ·g ⁻¹	Average pore diameter/nm	Ash content/%	Removal rate of ash/%
Coal carbon C1	903.62	0.29	1.43	8.73	79.04
Coal carbon C1-S	913.78	0.32	1.54	1.83	
Wood charcoal C2	910.11	0.33	2.34	2.76	60.51
Wood charcoal C2-S	905.11	0.34	2.33	1.09	
Nutshell charcoal C3	880.35	0.31	2.21	2.20	32.28
Nutshell charcoal C3-S	891.32	0.32	2.20	1.49	
Coconut shell charcoal C4	893.53	0.34	2.05	6.75	70.22
Coconut shell charcoal C4-S	912.65	0.34	2.06	2.01	
Wood charcoal C5	1517.48	1.18	2.30	2.83	24.74
Wood charcoal C5-S	1486.51	1.16	2.31	2.13	

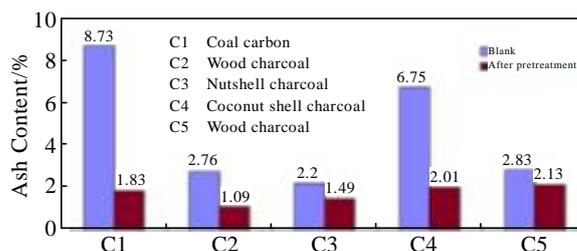


图 1 预处理对活性炭的灰分影响

Fig.1 Effect of pretreatment on ash content of activated carbons

影响较小。其中煤质炭 C1、果壳炭 C3、椰壳炭 C4 经处理后，比表面积略微有所增大（不考虑测试中存在的误差），说明硝酸超声回流处理将活性炭中的可酸溶的灰分杂质脱除，原本被杂质堵住或填充的孔道被“造出”显露，使得活性炭的比表面积略有增大。表 1 中木质炭 C2 和木质炭 C5 的比表面积略有降低，主要由于硝酸的强腐蚀性导致部分孔道坍塌（或消失）。

(3) 煤质炭 C1 经硝酸超声回流处理孔容和平均孔径有所增大，其余 4 种活性炭所受影响不明显。结合煤质炭的高含量灰分，可以推断，煤质炭中的可酸溶的灰分杂质比较多，且堵塞或填充于活性炭孔道。经硝酸作用，灰分被脱除，暴露出孔道，孔容和平均孔径均增加。

2.2 活性炭的平均孔径对 Pd/C 催化剂性能的影响

实验中以硝酸超声回流处理的比表面约为 $900 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的不同平均孔径的活性炭为载体（C1~C4），采用浸渍沉淀法制备 10%Pd/C 催化剂。对催化剂经催化加氢合成茚虫威中间体的模型反应进行评价，结果如表 2 所示。图 2 为载体的平均孔径对目标产物选择性的影响。

如图 2 中所示，在催化加氢合成茚虫威中间体的反应中，载体的平均孔径越大，对反应的目标产物选择性越高。从各种活性炭的物理性质中的孔径差异，可以发现：反应选择性高的催化剂的载体为木质炭 C2 和果壳炭 C3，其平均孔径达到 2.20 nm 以上，以其为

表 2 不同平均孔径的活性炭为载体的催化剂的催化性能
Table 2 Catalytic performance of catalysts supported on activated carbons with different average pore sizes

Supports	Conversion of reactant/%	Yield of target product/%	Dechlorination product/%	Selectivity*/%	Average pore diameter/nm
Coal carbon C1-S	81.48	52.02	18.31	63.84	1.54
Coconut shell charcoal C4-S	87.11	58.38	14.04	67.02	2.06
Nutshell charcoal C3-S	83.80	67.55	8.02	80.61	2.20
Wood charcoal C2-S	94.33	78.28	5.96	82.99	2.33
Wood charcoal C5-S	98.25	88.29	3.87	89.86	2.31

* The selectivity of hydrogenation reaction is the ratio of the yield of target product and the conversion of reactant

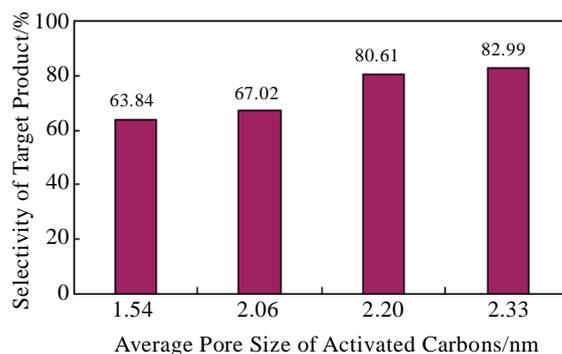


图 2 载体的平均孔径对目标产物选择性的影响

Fig.2 Effect of average pore size of activated carbons on the selectivity of target product

载体的催化剂的目标产物选择性大于 80%；而反应选择性较低的椰壳炭 C4 的平均孔径为 2.06 nm，相对较小；平均孔径最小的煤质炭 C1 为载体的催化剂的反应选择性最低，仅为 63.84%。这说明在茚虫威中间体催化合成反应中，Pd/C 催化剂的平均孔径越大，其反应效果越好。这主要因为茚虫威中间体和加氢物都是结构较大的分子，平均孔径大的催化剂有利于加氢物吸附扩散和加氢产物的脱附扩散，受到的孔道阻碍小，可与孔道内的催化活性组分接触，并发生催化反应。而平均孔径小的催化剂有可能导致加氢物分子无法进入较小孔道与催化活性组分接触，使得较小孔道内的催化活性组分失去催化作用的机会。因此，在选择催化剂的载体时应优选孔径大的活性炭。

2.3 活性炭比表面积对催化性能的影响

为了进一步验证活性炭的影响，选择不同的比表面积的活性炭为载体（C2-S、C5-S）采用浸渍沉淀法制备 10%Pd/C 催化剂，对比了在茚虫威中间体合成反应中的催化性能，实验结果如图 3 所示。

从图 3 中的选择性数据可以反映出，平均孔径大

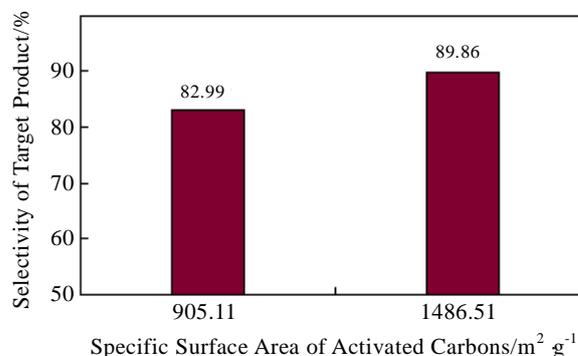


图 3 载体的比表面积对目标产物选择性的影响

Fig.3 Effect of specific surface area of activated carbons on the selectivity of target product

小接近的活性炭，比表面积越大，催化性能越好。木质炭 C5-S 为载体的 10%Pd/C 催化剂在茚虫威中间体合成模型反应中目标产物的收率为 89.86%，高于木质炭 C2-S 为载体的催化剂的目标产物收率 82.99%。这主要是由于活性炭比表面积大，催化活性组分在活性炭表面相对分散更加均匀，分散度更高，提供催化反应的活性位更多，因此催化剂的催化性能更好。

图 4 所示的 10%Pd/C 催化剂的 TEM 照片进一步证实，比表面积为 $905.11 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 的木质炭 C2-S 为载体的催化剂（图 4a）表面金属钯粒子较大，有团聚现象；比表面积为 $1486.51 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 的木质炭 C5-S 为载体的催化剂（图 4b）表面金属钯粒子小，分散更均匀。

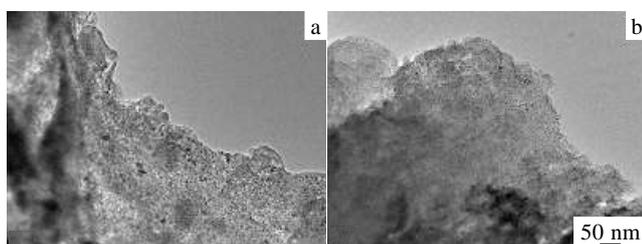


图 4 10%Pd/C 催化剂的 TEM 照片

Fig.4 TEM images of 10% palladium catalysts on activated carbon: (a) surface area of $905.11 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ and (b) surface area of $1486.51 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$

3 结 论

1) 硝酸超声回流处理对活性炭灰分有非常好的去除效果，最高去除率接近 80%，大大减小了杂质对

催化剂性能的影响。

2) 在茚虫威中间体合成反应中，平均孔径大的木质炭为载体的钯炭催化剂具有较高的催化反应活性和选择性。以木质炭 C5-S 为载体的钯炭催化剂的催化反应性能最好，目标产物的收率达到 89.86%。

参考文献 References

- [1] Gary D A, Stephen F M, Rafael S. *World Patent*, WO1995029171 [P], 1995
- [2] Gary D A, William E B. *European Patent*, EP0565574[P], 1992
- [3] Gary D A, Stephen F M, Rafael S. *US Patent*, US6232489[P], 2001
- [4] Walter L, Joachim K, Guido S *et al.* *Canada Patent*, CA2340738 [P], 2000
- [5] Satoru N, Kieko S, Syu-Ichi Y. *European Patent*, EP1508562 [P], 2003
- [6] Li Xiang(李翔), Ma Haijun(马海军), Gu Linling(顾林玲) *et al.* *Modern Agrochemicals*(现代农药)[J], 2009, 8(5): 23
- [7] Chen Jinlu(陈锦露), Zhang Zhiping(张芝平), Zhang Yibin(张一宾). *Zhejiang Chemical Industry*(浙江化工)[J], 2005, 36(1): 30
- [8] Ding Ning(丁宁), Meng Qingwei(孟庆伟), Zhao Weijie(赵伟杰) *et al.* *Chinese Journal of Pesticide Science*(农药学报)[J], 2005, 7(2): 97
- [9] Xue Fang(薛芳), Lin Qi(林棋), Yang Chaofen(杨朝芬) *et al.* *Chinese Journal of Catalysis*(催化学报)[J]. 2006, 27(10): 921

Carriers of Palladium on Carbon Applied in Synthesis of Indoxacarb Intermediate

Zeng Lihui^{1,2}, Yan Jiangmei^{1,2}, Gao Wu^{1,2}, Geng Kewei^{1,2}, Zhu Boye^{1,2}, Zhang Zhixiang^{1,2}

(1. Xi'an Catalyst New Material Co., Ltd, Xi'an 710016, China)

(2. Shaanxi Noble Metal Catalysts Engineering Research Center, Xi'an 710016, China)

Abstract: Comparing the catalysts' performance of palladium on carbon applied in the catalytic hydrogenation synthesis of indoxacarb intermediate, the effects of the carriers of catalysts and pretreatment were investigated. The results show that nitric acid reflux treatment with ultrasound can effectively remove the ash of activated carbon and reduce the impact of those impurities on properties of catalysts. And in the catalytic reaction of indoxacarb intermediate, the Pd/C catalyst on activated carbon with large average pore size and high specific surface area exhibits better catalytic reactivity and selectivity.

Key words: indoxacarb; hydrogenation; Pd/C catalyst; ultrasound reflux; selectivity

Corresponding author: Zeng Lihui, Candidate for Ph. D., Senior Engineer, Xi'an Catalyst New Material Co., Ltd, Xi'an 710016, P. R. China, Tel: 0086-29-86932829, E-mail: zenglihui@126.com