

钯催化剂在邻氯硝基苯加氢反应中的研究进展

赵 娇¹, 赵云昆², 刘 锋², 胡晋铨², 刘 强¹, 栗云彦^{2*}

(1. 昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106;

(2. 昆明贵研催化剂有限责任公司 贵金属催化技术与应用国家地方联合工程实验室, 昆明 650106)

摘 要: 在邻氯硝基苯加氢制备邻氯苯胺的反应中, 钯催化剂的催化活性高, 但因易脱氯生成副产物苯胺, 限制了钯催化剂在该工艺中的应用。综述了4类钯基催化剂在抑制脱氯副反应、提高选择性和转化率的研究进展。单钯催化剂的性能受纳米钯尺寸、载体性能和反应条件的影响较大; 双、多金属钯基催化剂通过金属助剂的协同和增强效应提高了选择性; 有机络合物钯基催化剂和非晶态钯基催化剂具有特别的潜能, 但相关研究尚处在起步阶段。基于分析, 展望了钯催化剂的研究方向。

关键词: 催化化学; 钯基催化剂; 加氢; 邻氯硝基苯; 脱氯; 邻氯苯胺

中图分类号: O643.36 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2017)03-0081-07

Recent Advances in Hydrogenation of o-Chloronitrobenzene on Palladium Catalysts

ZHAO Jiao¹, ZHAO Yunkun², LIU Feng², HU Jinquan², LIU Qiang¹, LI Yunyan^{2*}

(1. State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China; 2. National Joint Engineering Laboratory for Catalytic Technology and Applications of Noble Metals, Kunming Sino-platinum Metals Catalyst Co., Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: Palladium catalysts have high catalytic activity in the synthesis of o-chloroaniline from o-chloro-nitrobenzene. However, their application in the synthetic process is largely compromised by a by-product, aniline, formed during the hydrogenation of o-chloronitrobenzene on palladium. The progress recently made in the inhibition of dechlorination reaction, the improvement of selectivity and the conversion rate was reviewed in the present paper. The performance of mono-palladium catalyst is influenced by the size of palladium, carrier profile and reaction conditions. Double, polymetallic palladium-based catalysts improve the selectivity through the synergistic and enhancing effects of metal promoters. Organic palladium complexes and amorphous palladium-based catalysts have potential for catalyzing hydrogenation of o-chloronitrobenzene, but are still in the initial stage of development. Based on the analysis, the research direction of the palladium catalysts was prospected.

Key words: catalytic chemistry; palladium-based catalysts; hydrogenation; o-chloronitrobenzene; dechlorination; o-chloroaniline

邻氯苯胺(o-CAN)是一种重要的精细化工中间体, 广泛应用于染料、医药、颜料等精细化工等领域^[1]。近年随着国内外聚氨酯工业的发展, 邻氯苯胺作为生产聚氨酯弹性体硫化剂 MOCA(3,3'-二氯

-4,4'-二氨基二苯基甲烷, 又名莫卡)必要的中间体, 需求量呈快速上升的趋势, 2015 年仅国内的需求量约达到 4.6×10^4 t。因此, 邻氯苯胺的制备方法备受关注。

收稿日期: 2016-06-07

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51374117)、国家重点研发计划项目 (2016YFB0101309)和昆明市科技创新项目(2015-1-G-01001)。

第一作者: 赵 娇, 女, 硕士研究生, 研究方向: Pd/C 催化剂在邻氯硝基苯选择加氢上的应用。E-Mail: zhaojiao1890@163.com

*通讯作者: 栗云彦, 女, 硕士, 助理工程师, 研究方向: 贵金属催化剂项目。E-mail: yunyan.li@spm-catalyst.com

邻氯苯胺一般由邻氯硝基苯(o-CNB)还原制备获得^[2-3],除了生成主产物邻氯苯胺,还会生成苯胺、邻氯亚硝基苯、硝基苯、偶氮化合物等副产物(如图 1 所示)。其制备方法主要有铁粉还原法、电化学还原法、水合肼还原法、硫化碱还原法、CO/H₂O 还

原法、光催化还原法、催化加氢还原法等^[4]。其中,催化加氢还原法因具有废气废液少且易处理,反应条件温和和能耗低,产物易分离,催化剂可反复使用等优点而备受关注,并且也是目前研究最多的制备邻氯苯胺的方法^[3]。

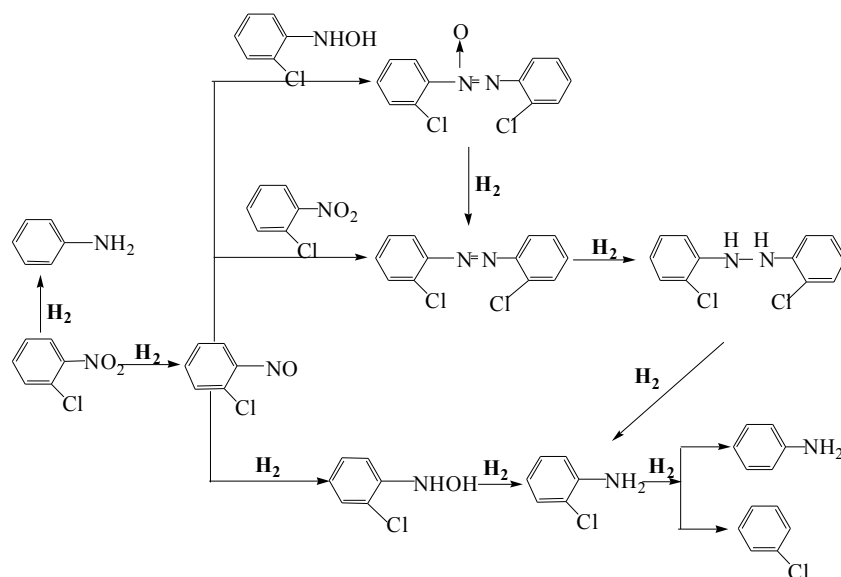


图 1 邻氯硝基苯加氢反应式

Fig.1 The possible reactions of o-chloronitrobenzene with hydrogen

催化加氢还原法使用的催化剂主要有镍基、铂基、钯基、钌基和铑基催化剂^[5]。钯基催化剂的活性中心钯本身具有极大的吸氢值,表现出很强的加氢还原能力,对邻氯硝基苯加氢还原为邻氯苯胺的反应有很高的活性。然而,钯基催化剂上脱氯非常严重,导致大量副产物苯胺(AN)生成^[6],限制了钯基催化剂在合成邻氯苯胺中使用。为解决这一问题,研究人员针对不同类型钯催化剂催化邻氯硝基苯加氢制备邻氯苯胺做了大量的研究工作。本文主要综述 4 种不同类型的钯基催化剂(单钯催化剂、高选择性的双、多金属钯基催化剂、有机络合物钯基催化剂和非晶态钯基催化剂)在邻氯硝基苯加氢制邻氯苯胺反应中的研究进展。

1 单钯催化剂

近年来,通过对活性组分纳米颗粒尺寸和表面形貌的调控来控制催化剂加氢活性和选择性,已经成为设计催化剂的热点问题^[7-8]。邻氯硝基苯加氢反应本身是表面敏感反应,活性组分的纳米颗粒尺寸和表面形貌在很大程度上影响着催化剂的性能,除此之外,催化剂载体和反应条件(氢压、溶剂等)也是影响催化选择性的的重要因素。

单组分钯基催化剂在邻氯硝基苯选择加氢制备邻氯苯胺反应中脱氯均非常严重,一般商用 Pd/C 催化剂对邻氯苯胺的选择性在 70%左右^[9-11]。为解决这一难题,研究者对催化剂载体、反应条件和反应机理做了大量研究。

在对催化剂载体和反应条件的研究中, Möbus 等^[12]研究了不同载体对催化剂性能的影响,结果如表 1 所示。结果显示, Pd/C 对邻氯苯胺的选择性最高仅为 67.2%; Pd/CaCO₃ 的选择性相对较高,可达到 86%; Pd/Al₂O₃ 的选择性为 81.5%。

表 1 不同载体对催化剂性能的影响^[12]

Tab.1 Effects of various supports on the catalyst performance^[12]

No.	Catalyst	Activity ^a	2-Chloro-aniline ^b	Aniline ^b	Others ^b
1	5% Pd on AC-1	259	67.2	32.1	0.7
2	5% Pd on AC-2P1	380	62.7	35.8	1.5
3	5% Pd on AC-2P2	564	49	42	9
4	5% Pd on CaCO ₃	147	86	13	1
5	5% Pd on Al ₂ O ₃ -1	246	44	46	10
6	5% Pd on Al ₂ O ₃ -2	131	81.5	15	3.5

注: ^a mL H₂/g cat× min, ^b GC-area% at 100% conversion

Chatterjee 等^[13]研究钯负载于经过不同处理的介孔分子筛上的加氢性能, 发现 PdO/B-MCM-41、PdO/Al-MCM-41 和 PdO/Ga-MCM-41 上邻氯硝基苯的催化转化率分别为 81.8%、46.5%和 68.4%, 邻氯苯胺的选择性分别为 100%、91.5%和 81.8%。这是由于不同材质载体负载钯形成的催化剂会改变表面 PdH_x 物种的数量及其结合状态, Pd-C 结合能在很大程度上影响着 H₂ 吸附活化和邻氯苯胺脱附能力, 这对选择加氢性能有至关重要的作用^[14]。

反应氢压和溶剂同样是影响选择性的重要因素。Wang 等^[15]采用商业 Pd/C 做催化剂, 发现当氢压在 0.5~1.2 MPa 范围逐渐增加, 邻氯硝基苯和钯的摩尔比相应由 2290 增加到 2910 时, 邻氯苯胺的选择性从 79%上升到 86%。Xi 等^[16]研究 30℃超临界二氧化碳条件下 Pd/C 的催化活性及选择性, 探

讨了溶剂对反应活性及选择性的影响, 发现在乙醇作为溶剂的反应中, 邻氯硝基苯转化率达 100%时, 邻氯苯胺选择性仅为 84%; 同样条件下, 当以超临界 CO₂ 作为反应溶剂时, 邻氯苯胺选择性最高可达 97%。

研究者们对邻氯硝基苯选择加氢制备邻氯苯胺反应中脱氯非常严重的问题也做了很好的解释。李峰等^[10]通过反应过程中原料转化率的和产物的选择性计算各反应步骤的反应速率(如图 2), 证明邻氯硝基苯生成邻氯苯胺和苯胺是 2 个分别进行的平行反应^[10, 15]; 只有当邻氯硝基苯转化率接近 100%时, 邻氯苯胺才开始大量地脱氯生成苯胺(如图 2(b))。这一结论推翻了之前人们普遍认为苯胺是由主产物邻氯苯胺进一步加氢脱氯而来的结论^[17-18]。

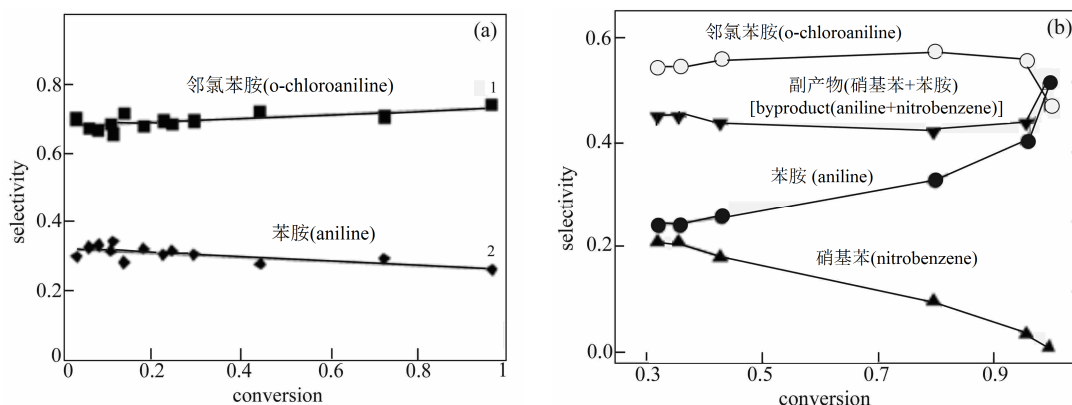
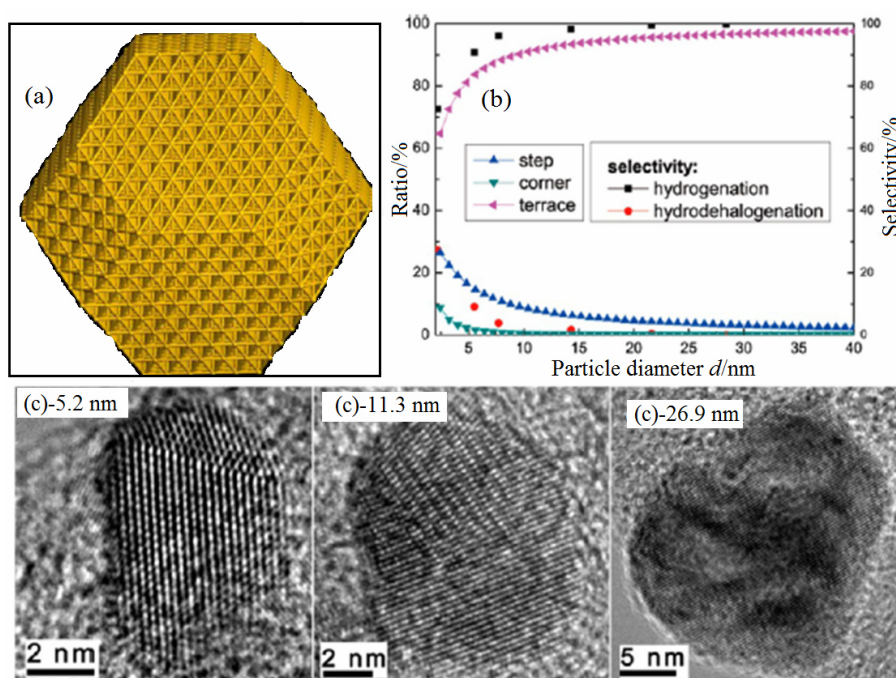


图 2 Pd/C 催化剂在 333 K (a) 常压和(b) 1.0 MPa 时选择性随邻氯硝基苯转化率变化的关系^[10]

Fig.2 Selectivities vary with conversions of o-chloronitrobenzene in hydrogenation by Pd/C at 333 K at atmosphere(a) and 1.0 MPa

Lyu 等^[19]进一步从原理上揭示 2 个平行反应间的差别, 他们运用密度泛函理论计算得出, 不同反应位点上主反应与脱氯反应的能垒不同。在平台位点上, 脱氯反应的能垒高于主反应; 而其它活性位点上, 反应能垒几乎没有差别。由此推测控制反应在平台位点进行, 能有效抑制脱氯副反应的发生。通过实验, 对钯颗粒的尺寸在 2.1~30 nm 范围内的催化剂的催化活性评价发现, 当钯纳米颗粒大于 10 nm 时, 平台位点的比率大幅增加, 脱氯反应得到有效控制(如图 3 所示); 当钯纳米尺寸在 25~30 nm 时, 对邻氯苯胺的选择性达到了 99.9%, 证实了此前的推测。

Xi 等^[16]考查了不同尺寸钯纳米催化剂对反应的活性及选择性, 发现随着纳米粒子的增大, 虽然活性有所降低, 但选择性逐渐升高, 当钯纳米尺寸为 28 nm 时选择性达到最高 98%, 对于更大尺寸纳米催化剂的选择性有待更深入的研究。李峰等^[10]在高温下还原制备的钯纳米催化剂, 与常温下制备的相比, 具有更大的金属粒径, 也具有更高的主产物选择性。因此, 控制钯纳米粒子的粒径是可能解决脱氯问题的一种较为可行的办法, 但是该催化剂制备过程繁琐, 反应条件高, 工业化困难, 有待进一步研究。



(a). 削角八面体纳米颗粒的理想模型(The model of ideal truncated octahedron nanoparticle); (b). 三种反应位点(平台, 阶梯和拐角)在不同尺寸的理想立方八面体钯纳米颗粒的的比率(Ratio of three kinds of reaction sites (terraces, step, and corner) on differently sized ideal cubooctahedral Pd nanoparticles);

(c). 5.2、11.3 和 26.9 nm Pd 纳米颗粒的(HR)-TEM 高分辨率图像((HR)-TEM images for 5.2, 11.3 and 26.9 nm Pd nanoparticles)

图 3 催化剂的结构及活性表征^[19] Fig.3 Structural characterization and activity tests^[19]

2 双、多金属 Pd 基催化剂

为克服单钯催化剂上邻氯硝基苯易脱氯的问题, 研究者^[10, 20-22]发现加入金属元素(如 Fe、Cu、Ni、Sn 等)作为助剂对 Pd/C 催化剂进行改性, 所制成的双金属或多金属催化剂能有效抑制脱氯副反应。这些金属元素助剂具有吸或放电子的能力: 一方面^[22]助剂元素与钯形成协同效应, 钯表面电子向其转移, 导致电子密度降低, 活性中心钯在一定程度上被毒化, 使其加氢活性降低, C-Cl 键氢解减少, 选择性提高; 另一方面, 多数助剂金属离子与苯环上的硝基中的氧元素结合, 使 N=O 极性增强, 有利于活性氢物种的进攻, 同时也使氯原子的 P 轨道上孤对电子增多, C-Cl 的键能增强, 活性氢对 C-Cl 的进攻更加困难, 从而提高了反应的选择性^[23]。

目前这种在 Pd/C 催化剂中加入金属助剂形成双、多金属催化剂方法是研究抑制脱氯问题中的重要部分。李峰等^[10]制备了 Pd-Cu/C 双金属催化剂, 在不加入脱氯抑制剂, 常压、60°C 条件下, 对邻氯苯胺的选择性由单组分 Pd/C 催化剂的 79.8% 提高到 96.5%。这是由于铜与钯之间的相互作用减弱 H₂ 与

钯的相互作用, 改变邻氯硝基苯在钯活性中心上的吸附方式^[24], 钯部分活性中心被毒化, 降低反应中的加氢脱氯速率, 有效地抑制脱氯过程, 提高邻氯苯胺的选择性。其他非金属也可能毒化钯, Zhang 等^[25]通过催化剂洗涤时最终洗液中的 Cl⁻浓度考察催化剂性能, 发现 Cl⁻浓度大于 18×10^{-6} 时, 催化剂活性明显降低, 这也可能是钯表面部分活性位被毒化的结果。吴琼等^[20]采用交联聚苯乙烯系吸附树脂 (D3520) 为载体制备 Pd-Fe/吸附树脂催化剂, 相同实验条件下, Pd/D3520 的耗氢量为 10.5 mL/min, 对邻氯苯胺的选择性为 76.5%。加入铁后, 所得铁钯双金属催化剂 Pd-Fe/D3520 的耗氢量提高到 16.0 mL/min, 对邻氯苯胺的选择性提高到 86.0%。活性和选择性都有所提高的原因在于铁离子的吸电性, 电子向铁离子移动, 降低钯电子云密度, 使催化剂表面对氢的还原性降低, C-Cl 键氢解减少, 选择性提高。

双、多金属钯基催化剂在低温、常压条件下可有效提高产物选择性。但目前该催化剂的选择性还未达到 96.5% 以上, 耐久性也需要进一步的研究, 距离工业化还有一定距离。

3 有机物络合钯基催化剂

有机物络合钯基催化剂属于高分子催化剂。高分子络合催化剂始于20世纪60年代末^[26], 其具有均相和非均相催化剂的优点, 在催化某些反应上具有活性高、选择性好、容易分离及反应条件温和等优点^[27-28]。

Su 等^[29]运用湿浸渍固定法将二苯基硫醚固定在Pd/C催化剂中, 制备Pd-Ph₂S_(x)/C催化剂。该催化剂在邻氯硝基苯催化加氢反应中, 邻氯苯胺的选择性达到99%以上。这是因为钯与Ph₂S之间产生强相互作用, 形成Pd-S键。S外层电子移动及纳米钯上金属键之间的相互作用, 影响钯供电子能力, 抑制钯与H₂或反应物之间的作用; 而且由于苯基的空间位阻效应, 导致副产物中间体(如羟胺)等的生成受到抑制, 脱氯副反应得到有效抑制, 苯胺生成率小于1%。Islam 等^[30]制备了一种新型高分子锚定钯席夫碱催化剂, 以二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂, 常压下催化邻氯硝基苯加氢, 反应5.3 h, 邻氯苯胺产率达92%, 选择性优异, 且催化剂重复利用5次以上未见失活。但该类催化剂存在活性低, 反应时间长的缺点。这主要是由于其空间位阻和电子效应的影响, 含相同取代基的化合物反应速率呈现对位>间位>邻位的规律, 在双键旁增加链长和支链数目都将降低反应速率; 反应在离域的双键比定域双键更快, 碳链上的双键与吸电子基团接触, 降低双键周围的电子密度, 同样会使反应速率减慢。

有机物络合钯基催化剂由于钯活性中心与高分子聚合物未配位的孤对电子键合, 形成稳定的化学键。因此, 这类催化剂有强稳定性, 钯不易脱落, 催化剂耐久性高于一般的无机物载体催化剂^[31]等优点, 然而对于该类有机物络合钯基催化剂的相关报道较少, 研究还处于起步阶段, 需要对催化反应机理进行更加深入的研究。

4 非晶态钯基催化剂

非晶态材料由于独特的晶态结构, 具有长程无序性、短程有序性、各向同性和热力学亚稳定性4大特点, 表现出一些与普通材料不同的物理化学性质^[32]。王文静^[33]制备非晶态Pd-B/A1₂O₃催化剂用于邻氯硝基苯加氢, 邻氯苯胺选择性为98%, 高于对应的Pd/AC催化剂。罗雄军等^[34]用化学还原法

制备了非晶态Pd-B/A1₂O₃催化剂, 在90℃、氢压1.0 MPa的反应条件下, 邻氯硝基苯的转化率达99.9%, 邻氯苯胺的选择性达98.0%; 与之相比, 钯系晶态催化剂选择性最高仅92%。这一方面由于钯与金属钯之间存在相互作用, 另一方面, 载体A1₂O₃表面基团接受电子和给出电子的调变作用, 协同改善催化剂中活性组分的表面电子状态, 有效抑制了脱氯副反应的进行。

非晶态钯基催化剂的独特结构, 使得其具有较高催化活性和选择性^[32]。然而正是非晶态特殊结构, 决定了非晶态材料的不稳定性。非晶态材料是一种处于非平衡态的材料, 有向平衡态转化的趋势, 受热即会结晶成晶态, 催化活性降低。此外非晶态材料还受工业生产限制, 不能大批量生产出符合制备催化剂要求的非晶态材料^[33]。

5 结语与展望

钯催化剂具有加氢活性高、价格相对低廉和易于回收等特点, 在工业上广泛应用。然而钯催化剂在催化邻氯硝基苯制备邻氯苯胺反应时, 邻氯硝基苯非常容易氢解脱氯, 产生副产物苯胺, 对目标产物的选择性还未达到工业要求, 同时对设备也会造成严重腐蚀。要研制操作简单、价格低廉、绿色环保的钯催化剂, 以下研究方向值得关注:

- 1) 在现有的单组份钯催化剂制备方法上进行改善, 精确控制钯纳米粒子粒径的同时, 重点简化催化剂制备方法, 考察催化剂的耐久性。
- 2) 双、多金属钯基催化剂的研究集中在提高催化剂的选择性上。借鉴单组份钯催化剂的研究经验, 选择不同粒径范围的催化剂考察活性和选择性, 有望制备出高选择性的双、多金属钯催化剂。
- 3) 有机络合物钯基催化剂需在反应机理上进一步深入研究, 提出具体的理论模型, 为工业化生产提供坚实的理论基础。
- 4) 在制备非晶态钯基催化剂上, 对非晶态材料制备技术进行改进, 着重从热稳定性方面进行研究。

参考文献:

- [1] 徐克勤. 精细有机化工原理及中间体手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998.
- XU K Q. Fine organic chemical principles and intermediates manual[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1998.

- [2] LI H, ZHANG S, LUO H. A Ce-promoted Ni-B amorphous alloy catalyst (Ni-Ce-B) for liquid-phase furfural hydrogenation to furfural alcohol[J]. *Materials letters*, 2004, 58(22/23): 2741-2746.
- [3] 高飞鹏. 纳米金属簇的制备及其对邻氯硝基苯催化性能的研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2008.
GAO F P. Preparation of nanometer metal cluster and its catalytic performance for o-chloronitrobenzene [D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2008.
- [4] 伍家卫, 唐蓉萍, 王雪香, 等. 邻、对氯硝基苯还原制备邻、对氯苯胺的研究进展[J]. 兰州石化职业技术学院学报, 2010, 10(03): 1-4.
WU J W, TANG R P, WANG X X, et al. Preparation of o-chloroaniline and p-chloroaniline by o-chloronitrobenzene and p-chloronitrobenzene reduction[J]. *Journal of Lanzhou Petrochemical College of Technology*, 2010, 10(3): 1-4.
- [5] 刘新梅. 负载金属催化剂催化芳香硝基化合物选择加氢的研究[D]. 成都: 四川大学, 2005.
LIU X M. Study on selective hydrogenation of aromatic nitro compounds catalyzed by supported metal catalysts [D]. Chengdu: Sichuan University, 2005.
- [6] LIU M, YU W, LIU H, et al. Preparation and characterization of polymer-stabilized ruthenium-platinum and ruthenium-palladium bimetallic colloids and their catalytic properties for hydrogenation of o-chloronitrobenzene[J]. *Journal of colloid & interface science*, 1999, 214(2): 231-237.
- [7] SMIT B, MAESEN T L. Towards a molecular understanding of shape selectivity[J]. *Nature*. 2008, 451(7179): 671-678.
- [8] KYRIAKOU G, BOUCHER M B, JEWELL A D, et al. Isolated metal atom geometries as a strategy for selective heterogeneous hydrogenations[J]. *Science*, 2012, 335(6073): 1209-1212.
- [9] KRATKY V, KRALIK M, MECAROVA M, et al. Effect of catalyst and substituents on the hydrogenation of chloronitrobenzenes[J]. *Applied catalysis A: General*, 2002, 235(1/2): 225-231.
- [10] 李峰, 李明时, 朱建军, 等. 邻氯硝基苯在 Pd/C 催化剂上加氢反应机理及添加 Cu 对邻氯苯胺选择性的影响[J]. *化学研究与应用*, 2010, 22 (3): 311-315.
LI F, LI M S, ZHU J J, et al. Hydrogenation mechanism of o-chloronitrobenzene over Pd/C catalyst and effect of Cu addition on selectivity of o-chloroaniline[J]. *Chemical research and application*, 2010, 22 (3): 311-315.
- [11] 黄涛, 钱良友, 任玉华, 等. 二十面体钯纳米颗粒催化邻氯硝基苯的氢化[J]. 中南民族大学学报(自然科学版), 2011, 30(1): 1-4.
HUANG T, QIAN L Y, REN Y H, et al. Hydrogenation of o-chloronitrobenzene catalyzed by icosahedral Pd nanoparticles[J]. *Journal of South-central University for Nationalities (natural science edition)*, 2011, 30(1): 1-4.
- [12] MÖBUS K, WOLF D, BENISCHKE H, et al. Hydrogenation of aromatic nitrogroups with precious metal powder catalysts: influence of modifier on selectivity and activity[J]. *Topics in catalysis*, 2010, 53(15/18): 1126.
- [13] CHATTERJEE M, ISHIZAKA T, KAWANAMI H. Preparation and characterization of PdO nanoparticles on trivalent metal (B, Al and Ga) substituted MCM-41: excellent catalytic activity in supercritical carbon dioxide[J]. *Journal of colloid and interface science*, 2014, 420: 15-26.
- [14] 陈慕华, 秦晓静, 储伟, 等. 载体对钯基选择加氢催化剂性能的影响[J]. 石油学报(石油加工), 2006, 22(2): 20-26.
CHEN M H, QIN X J, CHU W, et al. Effect of carriers on the performance of palladium selective hydrogenation catalyst[J]. *Acta petrolei sinica (petroleum processing section)*, 2006, 22(2): 20-26.
- [15] WANG X, CÁRDENAS L F, KEANE M A. Toward sustainable chemoselective nitroarene hydrogenation using supported gold as catalyst[J]. *ACS sustainable chemistry & engineering*, 2014, 2(12): 2781-2789.
- [16] XI C, CHENG H, HAO J, et al. Hydrogenation of o-chloronitrobenzene to o-chloroaniline over Pd/C in supercritical carbondio xide[J]. *Journal of molecular catalysis A: Chemical*, 2008, 282(1/2): 80-84.
- [17] ZUO B. An efficient ruthenium catalyst for selective hydrogenation of ortho-chloronitrobenzene prepared via assembling ruthenium and tin oxide nanoparticles[J]. *Journal of catalysis*, 2004, 222(2): 493-498.
- [18] 孙昱, 李斌栋, 吴秋洁, 等. 金属添加剂对 Ni-B 非晶态合金催化剂邻氯硝基苯加氢性能的影响[J]. *工业催化*, 2006, 14(3): 59-62.
SUN Y, LI B D, WU Q J, et al. Effect of metal additives on the hydrogenation of o-chloronitrobenzene over Ni-B amorphous alloy catalysts[J]. *Industrial catalysis*, 2006, 14(3): 59-62.

- [19] LYU J, WANG J, LU C, et al. Size-dependent halogenated nitrobenzene hydrogenation selectivity of Pd nanoparticles[J]. The journal of physical chemistry C, 2014, 118(5): 2594-2601.
- [20] 吴琼, 李翔, 张曼征. Pd-Fe/吸附树脂催化剂的结构及其对卤代芳香硝基化合物的催化加氢性能[J]. 催化学报, 1997, 18(4): 77-79.
WU Q, LI X, ZHANG M Z. The structure of Pd-Fe/adsorption resin catalyst and its catalytic hydrogenation performance to halogenated aromatic nitro compounds[J]. Chinese journal of catalysis, 1997, 18(4): 77-79.
- [21] 吴琼, 李翔, 张曼征, 等. Pd-Sn/吸附树脂催化剂上对硝基氯苯选择加氢的研究[J]. 离子交换与吸附, 1997(4): 385-389.
WU Q, LI X, ZHANG M Z, et al. Selective hydrogenation of nitrochlorobenzene over Pd-Sn/adsorption resin catalyst[J]. Ion exchange and adsorption, 1997(4): 385-389.
- [22] 周娅芬. 两相体系中卤代芳香硝基化合物选择性加氢的研究[D]. 成都: 四川大学, 2003.
ZHOU Y F. Study on selective hydrogenation of halogenated aromatic nitro compounds in biphasic system[D]. Chengdu: Sichuan University, 2003.
- [23] 王闯. 碳纳米管负载金属催化剂的制备及其催化氯代硝基苯加氢反应性能[D]. 大连: 大连理工大学, 2009.
WANG C. Preparation of carbon nanotube supported metal catalyst and its catalytic performance for hydrogenation of chloronitrobenzene[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2009.
- [24] 李明时, 葛欣, 邹琥, 等. 微量吸附量热技术研究 Pd-Cu/SiO₂ 的表面吸附[J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(12): 1896-1899.
LI M S, GE X, ZHOU H, et al. Study on surface adsorption of Pd-Cu/SiO₂ by microcalorimetry[J]. Chemical journal of Chinese universities, 2000, 21(12): 1896-1899.
- [25] ZHANG C, CUI X, DENG Y, et al. Active Pd/Fe(OH)_x catalyst preparation for nitrobenzene hydrogenation by tracing aqueous phase chlorine concentrations in the washing step of catalyst precursors[J]. Tetrahedron, 2014, 70(36): 6050-6054.
- [26] 杨小瞰, 江英彦. 高分子金属络合物催化剂在催化反应中的应用[J]. 北京石油化工学院学报, 1996(2): 75.
YANG X T, JIANG Y Y. Application of polymer metal complex catalyst in catalytic reaction[J]. Journal of Beijing Institute of Petro-chemical Technology, 1996(2): 75.
- [27] 李永军, 江英彦. 烯烃加氢催化剂-聚丙烯腈-钯络合物[J]. 催化学报, 1981, 2(1): 42-44.
LI Y J, JIANG Y Y. Olefin hydrogenation catalyst-polyacrylonitrile-palladium complex[J]. Chinese journal of catalysis, 1981, 2(1): 42-44.
- [28] HAO L, ZHAO Y, YU B, et al. Polyurea-supported metal nanocatalysts: synthesis, characterization and application in selective hydrogenation of o-chloronitrobenzene[J]. Journal of colloid and interface science, 2014, 424: 44-48.
- [29] SU C, LI X N, ZHANG Q F, et al. Behavior of adsorbed diphenyl-sulfide on the Pd/C catalyst for o-chloronitrobenzene hydrogenation[J]. Chinese chemical letters, 2013, 24(1): 59-62.
- [30] ISLAM S M, ROY A S, MONDAL P, et al. Selective hydrogenation and Suzuki cross-coupling reactions of various organic substrates using a reusable polymer-anchored palladium(II) Schiff base complex[J]. Applied organometallic chemistry, 2012, 26(11): 625-634.
- [31] 徐文龙, 杨晓瑞, 梁金花, 等. 钯金属催化氯代硝基苯加氢的研究进展[J]. 化学反应工程与工艺, 2015, 31(1): 77-84.
XU W L, YANG X R, LIANG J H, et al. Research progress of chloronitrobenzene hydrogenation on palladium catalyzed[J]. Chemical reaction engineering and technology, 2015, 31(1): 77-84.
- [32] 曾平莉. 负载型非晶态合金催化剂用于邻氯硝基苯液相催化加氢的研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2009.
ZENG P L. Supported amorphous alloy catalyst for liquid phase catalytic hydrogenation of o-chloronitrobenzene[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2009.
- [33] 王文静. 非晶态合金催化剂的制备及其加氢性能的研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2004.
WANG W J. Preparation of amorphous alloy catalyst and its hydrogenation performance[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2004.
- [34] 罗雄军, 严新焕, 孙军庆, 等. 非晶态 Pd-B/Al₂O₃ 催化剂用于邻氯硝基苯加氢合成邻氯苯胺的研究[J]. 高校化学工程学报, 2006, 20(03): 476-480.
LUO X J, YAN X H, SUN J Q, et al. Synthesis of o-chloroaniline by hydrogenation of o-chloronitrobenzene over amorphous Pd-B/Al₂O₃ catalysts[J]. Journal of chemical engineering of Chinese universities, 2006, 20(03): 476-480.