

新型 YS 类高分子铑配合物 催化甲醇羰基化反应制备乙酸和乙醇*

袁国卿

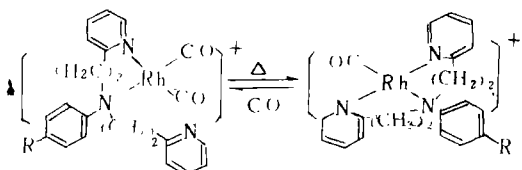
(中国科学院化学研究所, 北京, 100080)

提要 以含有两种不同配位原子的线型或交联大孔球型共聚物为配体的新型铑配合物, 能在温和条件下催化甲醇羰基化为乙酸和乙醇。实验结果表明, 这些新型共聚物铑配合物具有螯合型顺-二羰基铑(Ⅰ)的结构特征, 并具有良好的热稳定性及高的催化活性和选择性。

关键词 甲醇, 羰基化, 配合物

借助可溶性小分子羰基铑阴离子配合物 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ 的催化作用和碘甲烷的促进作用, 甲醇可以高速度、高选择性地羰基化为乙酸, 乙酸甲酯则羰基化为乙醇^[1]。然而这种小分子羰基铑配合物对热不稳定, 给产物的分离带来不便。

针对均相铑催化剂的这一缺点, 我们发明了以非交联的或交联大孔球型的 2-乙烯吡啶和丙烯酸甲酯、丙烯酸、丙烯腈和丁烯酮等单体的共聚物为配体, 合成一系列新型高分子二羰基铑阳离子配合物, 可成功地在温和条件下以高速度和高选择性催化甲醇羰基化制备乙酸及乙醇。这种催化剂对空气和水都稳定, 在空气中加热到 160 °C 才开始监测到铑的末端羰基开始消失, 到 240 °C 末端羰基才完全消失。但是顺二羰基铑配合物的加热分解是可逆的, 这可以从下列反应得到证明^[2]。



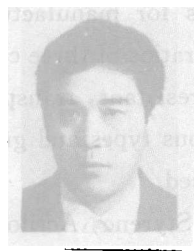
R: F, Cl, Br, H

在甲醇羰基化条件下, 这类新型催化剂的活性随反应温度的上升而增加, 到 180 °C 也无不利的影响。在一氧化碳保护下, 甲醇羰基化

后, 即使在反应介质中经长时间放置, 也不影响其催化活性。甲醇羰基化后蒸馏出来的产物不含铑。

与上述可溶性的小分子羰基铑阴离子配合物不同, 这种高分子铑阳离子配合物在有水或无水条件下均可以高速度和高选择性催化甲醇羰基化。由于它可在无水条件下进行催化反应, 反应过程中瞬间生成的碘化氢与反应系统中的甲醇或乙酸甲酯立刻转化为碘甲烷, 减轻了对金属设备的腐蚀。

在良好的搅拌下, 反应的中间产物为乙酸甲酯, 最后产物为乙酸和乙醇, 没有其它副产物, 选择性为 100%。若搅拌不佳, 少量二甲醚



袁国卿 41 岁, 中国科学院化学研究所副研究员。1975 年毕业于南开大学化学系。1989~1991 年在美国 Lamar 大学进修。研究方向包括分析、金属有机结构、催化等学科。曾获中国科学院科技进步二等奖, 并获得中国化学会首届高分子基础研究王葆仁奖

金及中国科学院青年奖励研究基金。发表学术论文 60 余篇。

* 国家自然科学基金和中国科学院青年奖励研究基金资助的课题。

也会成为最初的中间产物,但随着反应的进行,会逐渐消失,最后仍转化为乙酸和乙酐。在 1L 反应釜中的分批实验证明,碘甲烷的回收率达 96% 以上。因此,碘甲烷只起了助催化剂的作用^[3]。

1 催化剂的活性中心

催化剂为黄色大孔小球,其粒度大小可以通过改变制备方法而调整,在实验中通常使用

的粒度为 80~100 目。扫描电子显微镜(SEM)测定其孔径约 10~25nm,其 1g 的比表面积为 80~120 m²。电子微探针(EMP)测定铑以单核存在,均匀分布于配体外面及内腔表层^[4]。

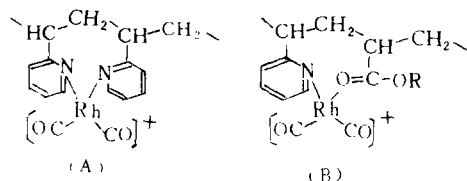
经 X 光光电子能谱(XPS)研究证明铑配合物催化剂中有两种配价键, N→Rh 和 O→Rh^[5]。

红外光谱表明,在催化剂中铑含量低时(1%),催化剂中只有 2 个末端羰基(红外吸收

表 1 不同催化剂催化甲醇羰基化性能的比较

	Monsanto	Halcon - Kodak	Hoecht	中科院化学所
催化剂	均相 [Rh(CO) ₂ I ₂] ⁻ (催化物种)	均相 [Rh(CO) ₂ I ₂] ⁻ (催化物种)	均相 RhCl ₃ · 3H ₂ O (加入物)	多相 高聚物的顺- Rh(CO) ₂ 络合物
反应介质	CH ₃ I/HI/H ₂ O /CH ₃ CO ₂ H	CH ₃ I/LiI/ Bu ₄ NI/C ₅ H ₈ N ₂ I /(HI)/Ac ₂ O	CH ₃ I/ZrCl ₄ / C ₅ H ₈ N ₂ I/ CH ₃ COOH	CH ₃ I/CH ₃ COOH
原料	CH ₃ OH	CH ₃ COOCH ₃	CH ₃ COOCH ₃	CH ₃ OH
P _{CO} , MPa	3.0~4.0	5.4	5.0	3.0
反应温度, °C	180~200	190	182	140
产物	CH ₃ COOH	(CH ₃ CO) ₂ O, CH ₃ COOH	(CH ₃ CO) ₂ O	(CH ₃ CO) ₂ O, CH ₃ COOH
选择性, %	>99	60(收率)	82(收率)	100
周转率	>10 ³	515	1811	10 ⁴

2100 cm⁻¹, 2030 cm⁻¹), 与聚 2-乙烯吡啶为配体的顺-二羰基铑配合物相同。当铑含量增加时出现另外 2 个末端羰基(2080 cm⁻¹, 2010 cm⁻¹), 并随铑含量的增加, 其透射比亦增加^[4]。因在本文讨论的条件下, 羰基铑不能与两个氧配位而形成稳定的配合物^[6], 因此可以推断催化剂中含有下列 2 个活性中心。



前已证明聚 2-乙烯吡啶为配体的顺-二羰基铑配合物(A)虽能催化甲醇羰基化, 但活性不高, 因此本文所述催化剂的高活性应归之于(B)中心的存在^[7]。

2 催化剂的活性

大孔球型共聚物配体在反应介质中呈溶胀状态。与铑配位成为催化剂后, 其溶胀状态有所下降。这种溶胀状态类似酶在细胞质中凝胶状态, 有利于气-液-固三相催化的传质过程。图 1 为甲醇在交联球型的铑配合物催化下的羰基化过程中各组份变化的情况^[3]。

若以乙酸为溶剂则加速反应的进行, 使乙酐出现提前。从图 2 可以看出, 反应开始就出现了乙酐^[2]。

但是, 对于某些特殊结构的高分子铑配合物, 可直接催化甲醇羰基化而得到乙酐^[8]。

由图 1 和图 2 的第一个取样点(30 min)可以推算, 其活性为摩尔铑每小时催化甲醇转化达 10⁴ mol。从甲醇-乙酸混合物羰基化直接产生乙酐的事实来看, 这反应系统中有一系列平衡, 见图 3。

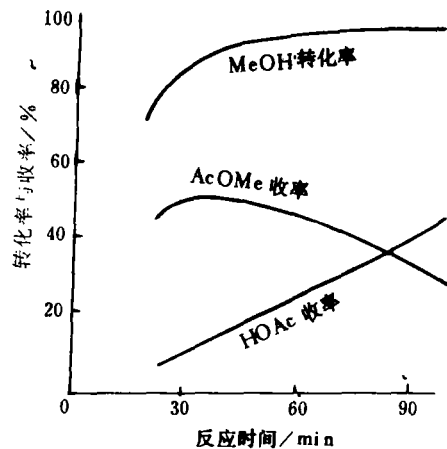


图 1 甲醇羰基化各组份的变化与时间的关系

反应条件: MeOH 0.5 mol; MeI 0.06 mol;
 P_{CO} 3.0 MPa; Rh 10^{-4} g · atom; 温度 130 ± 5 °C

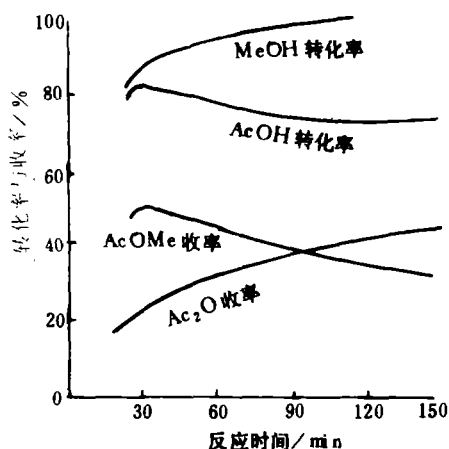


图 2 甲醇/乙酸混合液羰基化各组份变化与反应时间的关系

反应条件: MeOH 0.4 mol; HOAc 0.42 mol; MeI 0.06 mol;
 Rh 10^{-4} g · atom; P_{CO} 3.0 MPa; 温度 130 ± 5 °C

首先, 助催化剂碘甲烷按照金属有机化学的规律, 氧化加成于铑配合物上, 这一反应决定着羰基化的速度, 随即发生甲基的转移, 形成乙酰配合物, 最后在一氧化碳存在下, 还原消除乙酰碘, 完成催化循环过程。



在反应初期, 甲醇和乙酸的浓度都相对较高, 于是发生 2 种竞争性的平衡:

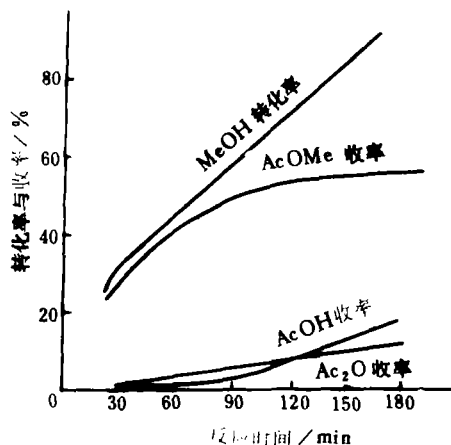
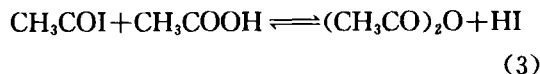
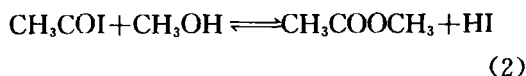
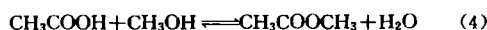


图 3 PGE-Rh 配合物催化甲醇羰基化各组份与反应时间的关系

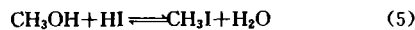
反应条件: MeOH 0.4 mol; MeI 0.06 mol; Rh 10^{-4} g · atom;
 P_{CO} 2.0 MPa; 温度 130 ± 2 °C



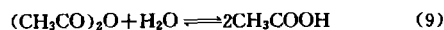
同时甲醇和乙酸发生酯化反应。



反应继续进行到一定程度, 碘化氢和水都积累到一定浓度, 则发生下列平衡。



反应继续进行, 甲醇的浓度进一步下降, 有关甲醇的反应逐渐变为次要。另一方面, 乙酸甲酯与瞬间生成的碘化氢的酸解反应渐占优势, 结果导致乙酸甲酯的浓度下降, 乙酸的浓度上升。由此产生的碘甲烷继续参加(1)、(3)式反应。



3 影响反应的因素

3.1 一氧化碳分压的影响

从甲醇羰基化的反应方程式来看,反应取决于甲醇的浓度和一氧化碳的分压。但图4说明,只要一氧化碳分压高于0.7 MPa,则反应速度与一氧化碳分压无关,与均相催化剂的情况相同^[9]。

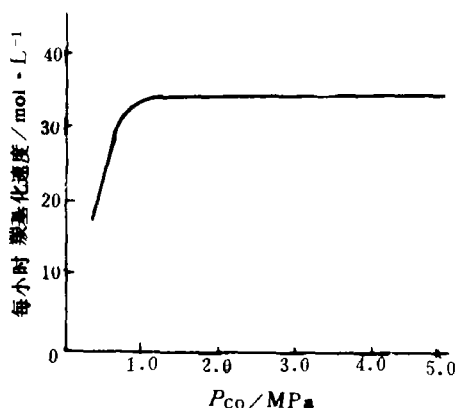


图4 甲醇羰基化速度与CO分压的关系

反应条件: MeOH 0.5 mol; MeI 0.08 mol;
Rh $1.4 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{atom}$; 温度 $135 \pm 1^\circ \text{C}$

3.2 甲醇浓度的影响

以甲醇的苯溶液进行羰基化,反应达到最高速度的时间与甲醇的最初浓度有关,如图5所示。

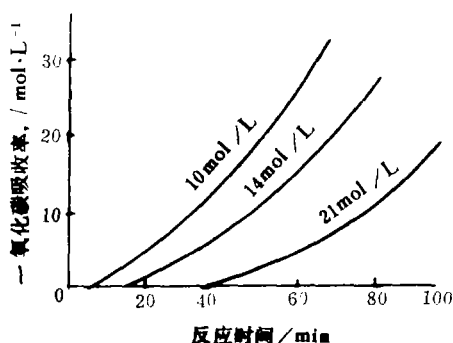


图5 CO吸收量与反应时间的关系

反应条件: MeOH 0.4 mol; MeI 0.08 mol;
Rh $1.4 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{atom}$; P_{CO} 3 MPa;
温度 $135 \pm 1^\circ \text{C}$

但是当反应达到稳态后,反应速度与甲醇

浓度(高于 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)无关,如图6所示。这与均相催化情况一致^[1]。

3.3 铑配合物的浓度与反应速度的关系

以一定量的高聚物配体合成一系列不同铑含量的催化剂进行羰基化实验,在铑的含量较低时得到如图7的直线关系,羰基化速度正比于系统中的铑浓度。这与均相催化一致^[10]。如果催化剂铑含量过多,反而不利于反应的进行^[3]。

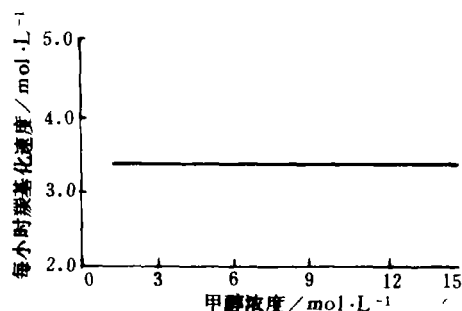


图6 羰基化速度与甲醇浓度的关系

反应条件: MeI 0.08 mol; Rh $1.4 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{atom}$;
 P_{CO} 3 MPa; 温度 $135 \pm 1^\circ \text{C}$

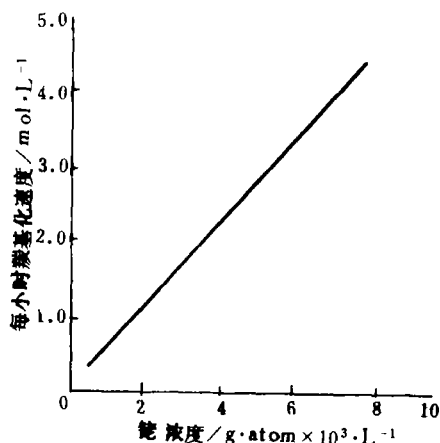


图7 羰基化速度与铑浓度的关系

反应条件: MeOH 0.5 mol; MeI 0.08 mol;
HOAc 0.35 mol; P_{CO} 3 MPa;
温度 $135 \pm 1^\circ \text{C}$

3.4 助催化剂碘甲烷浓度与反应速度的关系

如同均相羰基化一样,反应速度与碘甲烷浓度成正比^[11]。如上所述,反应(5)和(7)的出

现,使得反应系统中只要甲醇或乙酸甲酯仍然存在,碘甲烷量不变。在反应过程中,甲醇或乙酸甲酯的浓度远高于碘化氢浓度,碘甲烷量的恒定是可以理解的。

3.5 反应温度对反应速度的影响

如前所述,当反应温度高达 180 °C 时,反应速度增加,对催化活性也无不利影响^[3]。图 9 为反应达到稳态时的温度与反应速度的关系。

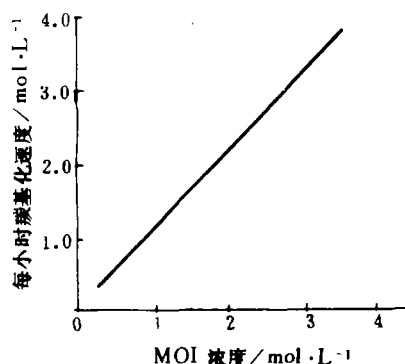


图 8 羰基化速度与碘甲烷浓度的关系

反应条件: MeOH 494 mmol; Rh 1.4×10^{-4} g · atom;
P_{CO} 3 MPa; 反应温度 135 ± 1 °C

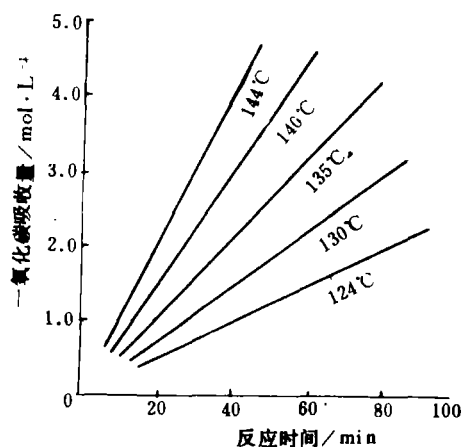


图 9 CO 吸收量与反应温度的关系

反应条件: MeOH 494 mmol; MeI 80 mmol;
Rh 1.4×10^{-4} g · atom; P_{CO} 3 MPa

由这些在不同温度下的系列实验可以测定其反应常数 k , 列于表 2。

表 2 不同反应温度的速度常数

反应温度, K	397	403	406	408	413	417
速度常数 k , mol/s	0.025	0.036	0.043	0.050	0.073	0.093

由此计算出的活化能、熵、焓和指前因子分别为:

$$E = 22.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -13.1 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta H^\ddagger = 21.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$k_0 = 2.57 \times 10^{10} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

羰基化速度为

$$r = k[\text{Rh}][\text{CH}_3\text{I}]$$

3.6 乙酸对反应速度的影响

前已提及乙酸作为甲醇的溶剂有促进反应的作用,但是这种有利作用并非无限地增加。图 10 表明当乙酸: 甲醇(摩尔比)约为 0.7 时最为有利。乙酸作为溶剂促进乙酐的产生^[4]。

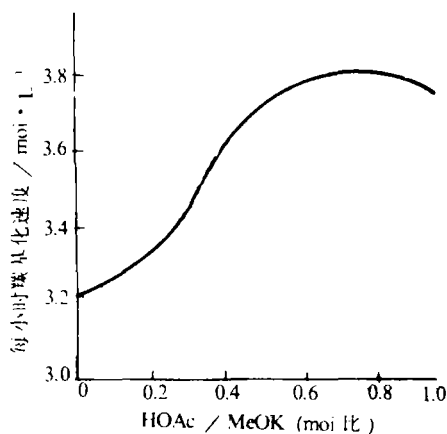


图 10 羰基化速度与乙酸浓度的关系

反应条件: MeOH 494 mmol; MeI 80 mmol;
Rh 1.4×10^{-4} g · atom; P_{CO} 3 MPa;
反应温度 135 ± 1 °C

以含有两种不同配位原子的共聚物为配体的铑催化剂,在甲醇羰基化制备乙酸、乙酐的反应中,其活性与小分子铑催化剂相同,甚至在无需其它任何溶剂和相当温和的条件下可直接催化甲醇羰基化而得到乙酐。另外,这类催化制剂

备工艺简单,并具有良好的机械强度和热稳定性,上述优点为将这类催化剂推向工业化奠定了很好的基础。

同样,这类含有不同配位键的配合物,即YS配合^[5,7],在分子催化剂研究领域形成了独特的“杂化”配合物催化体系。

4 参考文献

- 1 Roth J F, Craddock J H, Hershman A, Paulik F E. Chem. Tech, 1971, 600
- 2 袁国卿,王当慈,刘世宏等. 科学通报. 1984(29):1055
- 3 陈子英,袁国卿,陈荣耀. 化学学报. 1990(48):121
- 4 Yuan Guoqing, Chen Yuying, Che Rongyao. Chinese Journal of Polymer Science, 1989(3):219
- 5 袁国卿. 科学通报. 1986(14):1077
- 6 陈子英,袁国卿,王殿勋等. 分子催化. 1988(3):147
- 7 袁国卿. 结构化学. 1986(1):4
- 8 袁国卿,孟庆成,苏天升等. 科学通报. 1984(23):1431
- 9 Brodzki D, Leclerc C, Denise B, Parnetier G. Bull. Soc. Chim. Fr. 1976, 61
- 10 Chen Yuying, Yuan Guoqing, Che Rongyao. Chinese Journal of Polymer Science, 1988(3):225
- 11 陈子英,袁国卿,苏天升等. 科学通报. 1988(20):1574

Carbonylation of Methanol to Acetic Acid and Acetic Anhydride Catalyzed by Copolymer Rhodium Complexs

Yuan Guoqing

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080)

Summary A series of heterogenized rhodium complex catalysts for the carbonylation of methanol have been synthesized by the reaction of tetracarbonyldichloro - dirhodium with linear and cross - linked copolymers. These complexes were high catalytic in carbonylation of methanol to acetic acid and acetic anhydride. The active centers of these catalysts consist of (a) a *cis* - dicarbonyl rhodium moiety coordinated with the borderline base pyridine N and adjacent oxygen to form N→Rh and O→Rh coordination bond, respectively, and (b) the said moiety coordinated with two adjacent pyridine N's to form two N→Rh bonds. The former plays a more active role than the latter in catalysts. These catalysts are thermally stable. With methyl iodide as promoter, methanol in acetic acid could be carbonylated to acetic acid and acetic anhydride simultaneously as final products with a turnover rate at 10⁴ moles methanol converted/(mol Rh • h⁻¹).

Key words Methanol, Carbonylation, Complex

(上接第19页)

Relationship Between the Chemical Structure and Permselectivity in Polymeric Gas Separation Membrane

Zhang Jian, Hou Xiaohuai

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080, China)

Summary The data of silicon rubber and polyimide permselectivity and divide gas penetrative processes into two programs: Diffusion and Solubility, this paper discussed about chemical structure's influence on permselectivity in polymeric gas separation membrane, such factors as chemical comprise; polymer backbone mobility; bulky functional group and polymer crystallization. More over, it reviewed the history of polymeric gas separation membrane and development of fundamental theory.

Key Words Polymeric gas separation membrane, Gas permeability, Gas selectivity, Silicon rubber, Polyimide