

高分子催化剂在甲醇羰基化制乙酸反应中的研究现状与进展

柳忠阳 潘平来 黄茂开 袁国卿

(中国科学院化学研究所, 北京, 100080)

提要 本文简要回顾了低压法合成乙酸的工业发展历史与基本原理。综述了在甲醇羰基化法制乙酸反应的高分子铑配合物的合成、结构与反应机理。

关键词 甲醇, 羰基化, 高分子配合物

1 前言

乙酸是重要的基础有机化工原料, 在化学工业中有着十分重要的作用。以乙酸为基础可生产数百种衍生物, 其中最主要的用途是制备乙酸乙烯、乙酸纤维、乙酸酯类溶剂, 其次用于医药、农药、轻纺、食品及精细化学品的合成。

本世纪 30 年代至 60 年代, 乙酸的生产多采用乙烯-乙醛法、乙醇-乙醛法、丁烷的气相或液相氧化法、轻油氧化法及乙烯氧化法等合成路线^[3]。早在 1941 年 Falble 及 Reppe 等人^[1,2]首次发现金属羰基化物对甲醇羰基化反应有着明显的催化作用, 并且指出在卤素及卤素化合物同时存在的情况下, 甲醇羰基化可以在 250~270°C 和 20~50MPa 反应条件下进行, 从而缓和了以往的甲醇羰基化条件。

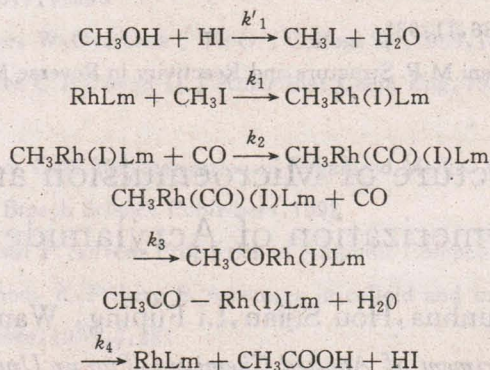
1960 年, 联邦德国 BASF^[4]公司在 Reppe 等人工作基础上成功地开发了钴系催化剂, 并很快地实现了工业化。BASF 的钴系催化剂成为催化甲醇羰基化反应制乙酸工业化的第一个成功的例子。由于该催化剂的反应条件苛刻、反应设备要求高, 以及受到后来的 Monsanto 工艺的冲击, 未能在大范围内得到推广。

60 年代至 70 年代中期, 被誉为对乙酸工业有突破性贡献的美国孟山都 (Monsanto) 工艺, 即铑系催化剂甲醇低压合成乙酸被开发成功, 这类催化剂也被称为乙酸工业的第二代催

化剂。

1968 年, Panlik 和 Roth^[5]报道了以 Rh 和 I⁻为主体的新型催化剂, 该催化剂的反应活性高, 选择性好, 反应条件温和。对于 Rh^I、Rh^{II} 化合物使用 HI、I₂、CH₃I 作为助催化剂, 其反应活性基本相当, Br₂、Cl₂ 也可用于助催化剂, 它们的反应活性顺序为 I⁻ > Br⁻ > Cl⁻。

1971 年 Roth^[4]和 1975 年 Ieshjertjaer^[6]等人对该体系进行了研究并提出如下的反应机理:



式中, Lm 为 Rh 上分别带有 (CO)₃I,



柳忠阳 研究员。1991 年毕业于哈尔滨工业大学应用化学系高分子科学与材料专业。同年分配于中国科学院化学研究所参与甲醇羰基化制乙酸“八五”攻关任务。主要从事功能高分子合成、金属络合化学及 C₁ 化学方面的研究, 已发表论文 10 余篇。

柳忠阳 研究员。1991 年毕业于哈尔滨工业大学应用化学系高分子科学与材料专业。同年分配于中国科学院化学研究所参与甲醇羰基化制乙酸“八五”攻关任务。主要从事功能高分子合成、金属络合化学及 C₁ 化学方面的研究, 已发表

(CO)₂I₂ 基团或三苯基磷的配体。

得到的转化率计算方程为:

$$r = k_1(A_0)(I_0) \left[\frac{1}{1 + \frac{H_2O}{k'(CH_3OH)}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{(CH_3COOH)I_0}{k'(CH_3OH) + H_2O}} \right]$$

$$k'' = \frac{1}{k_2 k_3 k_4 (CO)} + \frac{1}{k_3 k_4} + \frac{1}{k_4}$$

式中 I_0 —— 总碘量;

A_0 —— 总铑量。

这一体系开发后仅 4 年,1970 年 11 月孟山都公司^[7~15]建立了 13.6 万 t 的醋酸车间,至此,这一体系和工艺以其成本低、工艺流程简单、副产物少、产品纯度高、反应条件温和等得到了世界同行的公认,至 1992 年,采用此法的醋酸产量占世界醋酸总产量的 70% 左右。

孟山都工艺中采用均相催化体系,主催化剂的配体大都是含氮族元素的配体,例如 R_4N^+ 、 R_4P^+ 、 R_4As^+ (R 为烷基、芳基、氢等)^[16,17],其催化活性物种为二羰基二碘铑阴离子配合物,例如, $[Rh(CO)_2I_2]^- NR_4^+$ 这类催化体系的缺点是配合物不稳定,容易转化为 Rh^I 阴离子配合物 $[Rh(CO)_2I_4]^- NR_4^+$ 而失去催化活性,而且还存在设备腐蚀严重,产物不易分离等不利因素。

为此,从 70 年代至今,围绕着孟山都工艺进行改性研究,其研究主要集中于以下 3 个方面:(1)提高催化效率^[18~24];(2)采用廉价非贵金属催化剂^[25~29];(3)合成气一步法合成乙酸^[30~36]。

本文旨在介绍 70 年代至今有关以高聚物或共聚物作配体的改性铑系催化剂作为第三代甲醇催化羰基化制乙酸的研究进展。

2 阴离子型配合物的高分子配体

1975 年, M. S. Jarll^[37] 等人研究了以含磷官能团的聚合物链接铑形成的高分子催化剂多

相催化反应。通过 $RhCl(CO)(PPh_3)_2$ 与含有一 CH_3PPh_3 或 $-PPh_2$ 基团的苯乙烯与二乙烯苯共聚物络合形成双齿高分子配合物,如图 1 所示。

在苯乙烯与二乙烯苯共聚物改性过程中, $-CH_3Cl$ 基团的含量及其磷化程度,主要取决于高分子小球的交联度以及微球的大小,并通过控制上述两个参数可以设计不同的高分子阴离子配合物,以此来改善其催化活性^[37~41]。

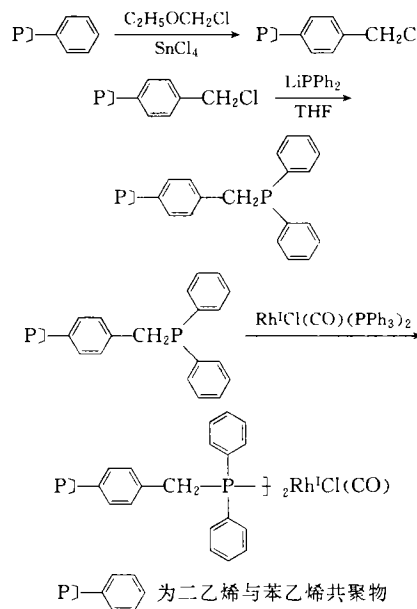


图 1 含磷聚苯乙烯为配体的催化剂的合成步骤

对上述配合物的研究表明,随着反应的进行,反应活性种 Rh 的价态由 Rh^I 变为 Rh^II ,其催化活性逐渐降低,反应几个小时后,便很快失活,其失活过程如图 2 所示。因此这种铑催化剂难以得到工业应用。

1987 年, Shogo Shimain^[42] 等人研究了聚乙胺型螯合树脂,吡咯烷酮和磺酸盐树脂与 $RhCl_3$ 形成高分子配合物,它们分别采用 N、S 两种供电原子为络合原子。

通过磺酸树脂与 $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ 进行离子交换或以还原法与共聚物形成配合物,如下式所示。

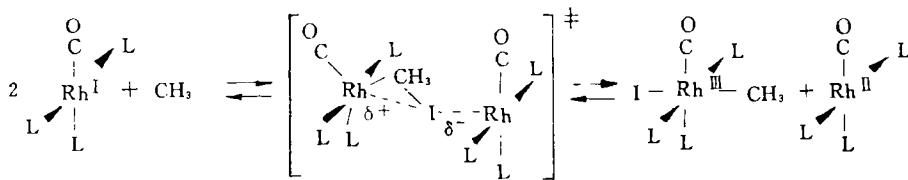
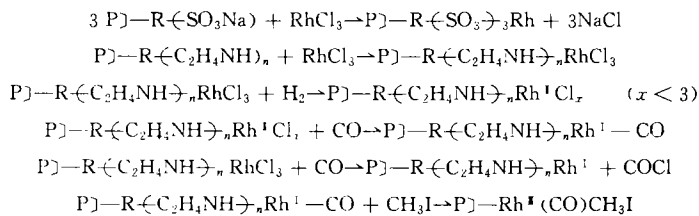


图 2 高分子铑催化剂的失活过程



1981 年, Russells Drago^[43] 等人研究了聚乙烯吡啶季铵盐阴离子交换树脂作为铑盐的配体, 将苯乙烯与乙烯吡啶共聚后, 通过吡啶与 CH₃I、HI、NaI 或 I₂ 形成季铵盐, 研究了这种负载助催化剂的高分子配合物在甲醇羰基化过程中的作用机理, 其反应机理如图 3 所示。发现通过调节树脂与铑的含量, 高分子季铵盐的种类、数量能够改善其活性。

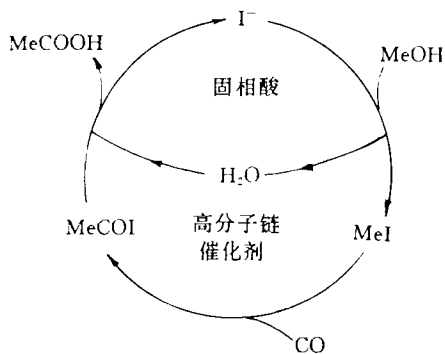


图 3 高分子负载碘离子的反应机理

作为甲醇羰基化的阴离子配合物的聚合物还有聚环氧乙烷^[44], 含五氯硫酚(C₆Cl₅S)聚苯乙烯^[45], 它们的共同特点是采用一种供电原子与过渡金属铑进行配位, 并且在 CO 的存在下, 使活性种 Rh 的价态保持在 Rh^I 状态上。所采用的配位元素为强配位的 N、S、P 等, 它们的独特作用是使活性种的亲核性, 利于碘甲烷的羰基加成生成 CH₃COI, 同时强配位体也可在一

定程度上提高配合物的稳定性。

从整个反应的进程来看, Rh^I 要从配合物中解析出来, 使铑原子处于配位不饱和状态, 与亲核试剂 CH₃I 发生氧化加成, 形成六配位的 Rh^{III} 物种, 吸附 CO 后产生羰基化产物 CH₃COI 同时使 Rh^{III} 还原为 Rh^I, 完成一个催化循环过程。在与 CH₃I 氧化加成过程中, 共聚物载体中具有配位能力的 N、S、P 等元素易与 CH₃I 形成季铵盐、铑盐, 这样使载体失去了与 Rh^I 配位能力, 铑在这种情况下极易与体系中少量的 HI 反应生成无羰基化活性的 RhI₃ 沉淀, 逐渐降低其催化活性^[46]。

但是, 对于高分子聚合物为配体的催化剂, 通过对高分子链结构进行设计, 调节铑的负载量, 在一定范围内可降低其反应的铑浓度, 一定程度地改善对设备的腐蚀性与分离性。

3 阳离子铑配合物中高分子聚合物配体

70 年代末, 我们用共聚物作配体与四羰基二氯二铑反应制得系列改性铑催化剂取得了很好的效果。

所用共聚物可以是线型分子也可以是交联微球。通过调节聚合物单体以及单体与交联剂的配比, 使共聚物中的链节 *n*、*m*、*p* 不等, 如图 4 所示。

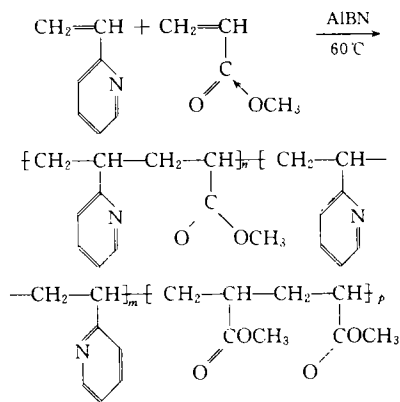


图4 共聚物的合成

上述共聚物与四羰基二氯二铑反应生成以下结构的铑配合物。

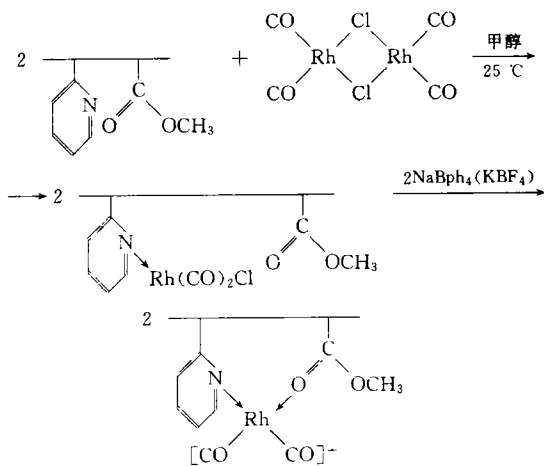


图5 配合物的合成

实验结果表明,它们具有高活性并兼良好的稳定性。由于共聚物中引入了两种不同配位能力的原子 N、O,它们能够形成 $N \rightarrow Rh$ 、 $O \rightarrow Rh$ 两种配位键,因而,不同的聚合物形成的配合物,在反应性能方面显示了一定的差异。而对于同一种共聚物而言,由于聚合物的微结构不同,即 n 、 m 、 p 3 种链段含量不同,表现的活性也具有很大的差异,研究结果表明,共聚物中 n 链段的结构含量越多,它所表现的反应活性也就越高,如表 1、图 6 所示。

对于交联的球形催化剂配体而言,由于其反应的形式由均相反应变为气-液-固三相反应,因而高分子小球的溶胀程度是决定多相反

表 1 不同共聚物配体配位的铑催化剂^[47~61]

催化剂代号	共聚物组成	C-Z 含量, % ^a
PVMRh	2-乙烯吡啶-丙烯酸甲酯	11~44
PVPRh	2-乙烯吡啶-丙烯酸腈	12~68
YDRh	2-乙烯吡啶-丁烯酮	11~66
PYQRh	2-乙烯吡啶-丙烯酸酯	11~64
PVRh	2-乙烯吡啶均聚物	0
4-PVRh	4-乙烯吡啶均聚物	0
PCVRh	2-乙烯吡啶-巴豆醛	66~96
4-PVMRh	4-乙烯吡啶-丙烯酸甲酯	14~58
4-YDRh	4-乙烯吡啶-丁烯酮	39~79
C-1	4-乙烯吡啶-醋酸乙烯酯	28~70
C-2	2-乙烯吡啶-乙稀吡咯烷酮	57~80
C-3	2-乙烯吡啶-丙烯酸	13~37
C-4	丙烯酸均聚物	100
VSRh	二乙烯苯-2-乙烯吡啶交联小球	0
VPERh	丙烯酸乙二醇双酯-2-乙烯吡啶交联小球	20
JYDRh	二乙烯苯-2-乙烯吡啶-丁烯酮交联小球	47~70
MVDRh	二乙烯苯-2-乙烯吡啶-丙烯酸甲酯交联小球	42~86
MVM ^a Rh	双酯-2-乙烯吡啶-丙烯酸甲酯交联小球	50~80

* C-Z 为脂肪族的酯、酮、腈、醛等单体。

应活性的关键,交联剂的种类、交联的程度、共聚单元的选择以及形成的高分子交联小球的体积、孔径大小、孔径分布、都直接影响到它们的反应性能,如表 2 所示。

大量的研究表明,共聚物中二元体系的交替共聚的成份越高,其甲醇羰基化的反应活性也就越好。这是由于在催化反应过程中,总要发生 $Rh^+ \rightarrow Rh^{\ddagger} \rightarrow Rh^+$ 的氧化-还原过程。由 $O \rightarrow Rh$ 的配位结合能力较 $N \rightarrow Rh$ 的能力弱,当 CH_3I 亲核进攻时, $O \rightarrow Rh$ 首先容易断裂,利于 CH_3I 与 CO 发生插入反应而生成 CH_3COI ,配合物中的配位氧不易与反应介质中的酸碱、亲核试剂等发生反应,因而始终能保持配位能力,当完成有机催化循环时, Rh^{\ddagger} 很易在配位阴离

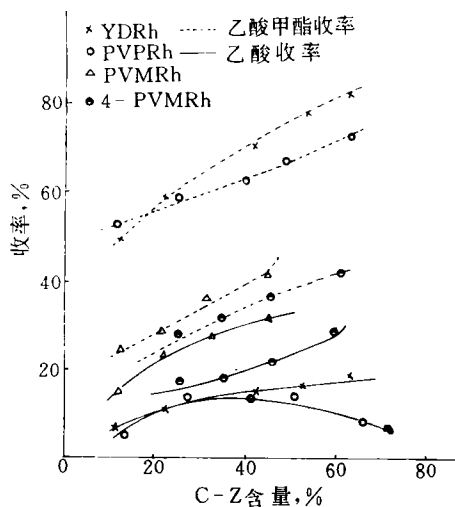


图 6 几种配合物 C-Z 含量与甲醇羰基化反应活性的关系

反应条件: 甲醇 0.49 mol; 碘甲烷 0.05 mol;
压力 2 MPa; 温度 408 K; 铑含量 1×10^{-4} mol;
反应时间 2.5 h

表 2 不同交联剂对催化活性的影响

聚合单体	收率, %					
	非交联		二乙烯苯 (交联度 10%)		双酯(交 联度 10%) [*]	
	乙酸	乙酸甲 酯	乙酸	乙酸甲 酯	乙酸	乙酸甲 酯
2-乙炔吡啶	—	23	—	6.7	4	12
2-乙炔吡啶- 丙烯酸酯甲酯	4.5	50	10	70	23	74
2-乙炔吡啶- 丁烯酮	17	80	10	80	—	—

* 双酯—丙烯酸乙二醇双酯;

反应条件: 甲醇 0.49 mol; 碘甲烷 0.08 mol; 压力 2.5 MPa 铑含量 0.14 mmol; 温度 408 K; 反应时间 2.5 h; C-Z 含量 45%。

子的作用下还原为 Rh^+ , 从而保证了其活性中心浓度的稳定。由于配合物中的 $N \rightarrow Rh$ 配位键很稳定, 所以配合物即使在 195°C 条件下使用仍然保持着良好的反应活性, 而同类小分子催化剂则因为使用温度过高而失去活性。

高聚合物配体中部分吡啶环易与 CH_3I 生成季铵盐, 使 I^- 离子负载于高分子载体上, 充分

利用助催化剂的 CH_3I , 如图 7 所示。这种结构一方面利于完成亲核加成作用, 另一方面也可使反应过程中的 CH_3COI 、 CH_3COOCH_3 易于转化为 CH_3COOH 最终产物。

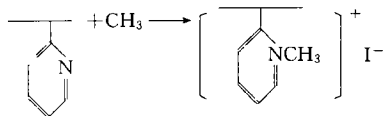


图 7 碘甲烷与高分子载体的作用

共聚物中未参加反应的吡啶环的氮与脂肪族 C-Z 基团, 它们对甲醇、碘甲烷有很好的适应性, 利于甲醇羰基化反应过程中催化剂的溶解溶胀, 极有益于催化反应中的传质传热过程。由于共聚物中过量的强配位吡啶环氮的存在, 高分子配合物具有很强的抗毒性能。研究表明, 该配合物对硫、卤素、氧等化合物具有较好的抗毒性能, 对金属的抗毒性能也超过同类均相或多相反应的水平, 这些有害杂质主要消耗在配体上, 减少了对催化剂铑活性中心的影响。

高分子系列的配合物, 在甲醇羰基化反应过程中具有相对温和的反应条件, 其反应活性和选择性在无须添加任何助剂的情况下是孟山都工艺的 2 倍以上, 在特定的操作条件下, 如以乙酸为溶剂, 反应 2 小时以上, 可直接由甲醇羰基化反应制取乙醇。

通过动力学的研究与分析, 确定了其反应机理^[52]。这类含有两种不同配位元素的共聚物双齿络合催化剂巧妙地解决了两个方面的问题, 其一解决了催化剂稳定性与活性的对立^[6, 63], 其二巧妙地解决了液-固相反应的传质速率问题, 使催化反应的选择性保持在 99% 以上的同时, 也使反应活性得到进一步提高。下面是采用以共聚物为载体的阳离子铑络合物甲醇羰基化反应过程。

1987 年, Reilly 公司^[62]也申请了含 4-乙炔吡啶共聚物为配体, 以 $RhCl_3$ 为配位金属基团的专利, 其反应效果也超过了孟山都水平, 但其工作发表较晚。其结果如表 3 所示。

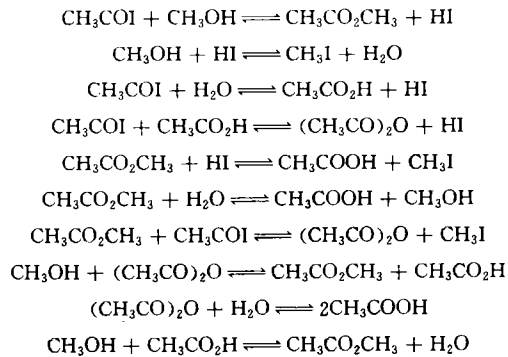
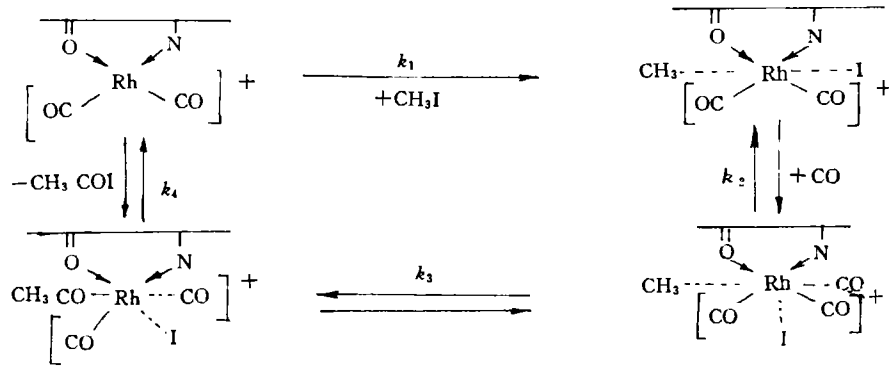


表3 不同催化剂催化甲醇羰基化性能的比较

活性物种	反应介质	温度 C	压力 MPa	选择性 %	周转数	催化速率 gAcOH/(gRh·h)	反应 形式	参考 文献
$[\text{RhCO})_2\text{I}_2]^-$	$\text{CH}_3\text{I}/\text{HI}/\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{COOH}$	180~200	3.0~4.0	100	$>10^3$	642	均相	[15]
Reilly402 N-O络合 RhCl_3	$\text{CH}_3\text{I}/\text{CH}_3\text{COOH}$	180~195	7.0	98	$>10^3$	867	均相	[62]
顺二羰基(1) 阳离子络合物	CH_3I	135	2.0~3.5	100	10^4	1250	均相	[47]
多相顺二羰 基铑(I)阳离 子络合物	CH_3I	140	2.0~3.5	99	10^4	986	多相	[47]

催化甲醇羰基化反应制乙酸的共聚物高分子催化剂的研制成功,填补了我国在这方面的研究领域的空白,该系列催化剂的采用以及它向工业化顺利过渡,必将对我国的乙酸工业产生深远的影响。

4 参考文献

- 1 J Falble. New syntheses with carbon monoxide, New York
- 2 加藤顺,小林博行,村田义夫. 碳-化学工业生产技术,北京:化工出版社,1980
- 3 胡文励. 甲醇及其下游产品技术和发展研讨会,成都:1992,105

- 4 J F Roth, J H Craddock, et al. Chem Tech, 1971, 600
- 5 F E Paulik, J F Roth. Chemical communication, 1968, 1578
- 6 Jes Hjortkjoer, Vagu Walther Jensen. Ind Eng Prod Res Dev, 1976, 15: 45
- 7 US Pat, 4102922, 1978
- 8 US Pat, 3772165, 1977
- 9 US Pat, 4029553, 1977
- 10 特开昭 47 - 331 - 3337
- 11 Us Pat, 4132734, 1979
- 12 Eur Pat, 0384652, 1990
- 13 F E Paulik. US Pat, 3784518, 1974
- 14 R G Shultz. US Pat, 3717670, 1973
- 15 F E Paulik. US Pat, 3769329, 1973
- 16 D Brodzki, et al. Bull Soc Chem Fr, 1976, 61
- 17 A Fulford, et al. J Organomet Chem, 1990, 398, 311
- 18 W D Hung, et al. 2nd North Amer Meeting of Catal Soc, Honston, Texas, Feb, 1971, 16
- 19 邓贵祥等. 天然气化工, 1990(1): 44~47
- 20 Raymond J Haines. J Chem Soc Chem Commun, 1981 (17): 46
- 21 B A Mccortney, et al. J Am Chem Soc, 1990(112): 3554
- 22 S H Vanderpool, et al. US Pat, 4629809, 1987
- 23 C E Hickey, et al. J Chem Soc Chem Commun, 1984(20): 1609
- 24 M Murphy, et al. J Organomet Chem, 1986(303): 257
- 25 Chem Eng, 1982, 89(7): 19
- 26 US Pat, 4661631, 1987
- 27 Eur Pat, 11043, 1980
- 28 DE, 2939839, 1981
- 29 袁国卿等. 分子催化, 1993(2): 141
- 30 US Pat, 4096164, 1987
- 31 US Pat, 4162262, 1979
- 32 US Pat, 4232512, 1982
- 33 谢光全. 天然气化工, 1989(1): 34
- 34 三田丰满. 天然气化工, 1989(1): 34~39
- 35 J Catal, 1985(2): 439~453
- 36 Knifton J F, et al. J Catal, 1982(76): 10
- 37 M S Jarrel, B C Gates. J Cat, 1975(40): 255
- 38 Evans G O, et al. J Organomet Chem, 1974(67): 295
- 39 Grubbs R H, et al. J Macromol Sci, 1973, 7, 1047
- 40 Capka R H, et al. J Tetrahedron Lett, 1971, 50, 4787
- 41 Hagg W O, Whitehurst D D. BE 721686, 1969
- 42 Shogo Shimazu, et al. Appl Cat, 1987(35): 279
- 43 Russell S Drago, et al. Inorg Chem, 1981(20): 641
- 44 E F Vanhtcin, et al. Sul 108088, 1985
- 45 K M Webber, et al. J Mol Cat, 1977(3): 1
- 46 蒋大智, 袁国卿. 化学进展, 1993(3): 17
- 47 陈荣耀, 袁国卿. CN 1005750B, 1985
- 48 王当愁, 刘世宏, 袁国卿. 化学学报, 1984(42): 747
- 49 袁国卿, 陈予英, 陈荣耀. 科学通报, 1988(20): 2574
- 50 陈予英, 袁国卿, 王殿勋. 分子催化, 1988(3): 147
- 51 袁国卿, 陈予英, 陈荣耀. Chinese J Poly Sci(I), 1989(3): 219
- 52 陈予英, 袁国卿, 陈荣耀. Chinese J Poly Sci(I), 1989(3): 225
- 53 袁国卿, 陈予英, 陈荣耀. 催化学术讨论会. 1989, 243
- 54 袁国卿. 结构化学, 1986(4): 1
- 55 袁国卿. 科学通报, 1986(14): 1077
- 56 袁国卿, 王当愁, 刘世宏. 科学通报, 1984, 29: 1055
- 57 袁国卿, 黄茂开. 分子催化, 1993(7): 242
- 58 袁国卿, 柳忠阳, 潘平来. 高分子学报, 1993(3): 375
- 59 袁国卿, 潘平来, 柳忠阳. 催化学报, 1993(12): 183
- 60 潘平来, 柳忠阳, 袁国卿. 应用化学, 1993(10): 72
- 61 袁国卿, 柳忠阳, 潘平来. 高技术通讯, 1993(8): 22
- 62 Marston Charles R, et al. EP - 0277824, 1987
- 63 陈德安, 潘镇元, 于向真. 分子催化, 1990(4): 314

Development of Carbonylation of Methanol to Acetic Acid Catalyzed by Polymer Rhodium Complexes

Liu Zhongyang, Pan Pinglai, Huang Maokai, Yuan Guoqing

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

Summary The synthesis structure and reaction mechanism of polymer Rhodium complexes for the carbonylation of methanol to acetic acid were reviewed. More over, it also reviewed the history of the production of acetic acid by 'low pressure process' and development of fundamental theory.

Key words Methanol, Carbonylation, Polymer catalyst