

多相高分子镍配合物催化甲醇羰基化反应研究

刘玲¹, 许宝华¹, 曹宏兵¹, 钱庆利², 李峰波², 闫芳², 袁国卿^{2*}

(1. 江苏索普(集团)有限公司, 江苏 镇江, 212006; 2. 中国科学院化学研究所, 北京, 100080)

摘要: 制备了2-乙烯基吡啶/丙烯酸乙二醇酯交联球型共聚物为配体, 与氯化镍形成的高分子镍配合物. 该配合物比表面积为70~85 m²/g, 在反应介质中具有较好的溶胀性. 在对配合物进行表征的基础上, 对该催化剂催化甲醇羰基化制备醋酸的性能与反应条件的关系进行了研究. 结果表明, 该配合物催化甲醇羰基化反应具有较好的活性和选择性.

关键词: 甲醇羰基化; 醋酸; 高分子镍配合物

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

甲醇羰基化反应制备醋酸是一个重要的有机化学反应. 自从 Monsanto 的甲醇羰基化工艺获得工业化以来, 它已经成为醋酸生产的主导技术^[1]. 该技术以铑为催化剂, 反应体系中水含量需要维持在14%~15%^[2], 以维持该催化体系的活性^[3]和稳定性^[4]. 为了改善该反应体系, 人们尝试了各种具有新型有机配体的铑配合物催化剂^[5], 其中最重要的是与二苯基膦(PEt₃)形成的配合物^[6]. 在水含量为17.1%时, 二苯基膦在反应条件下与铑形成的配合物, Rh(PEt₃)₂COI, 能以2倍于 Monsanto 催化剂的活性催化甲醇羰基化反应. 但是当水含量较低时(3.2%), 它并不比 Monsanto 催化剂有优势, 而且该催化剂在150℃时的活性只能持续10 min左右.

采用其它廉价的金属作为催化剂的主体金属对研究者是一个有吸引力的课题. 早在上世纪50年代, Reppe^[7]等人的研究就发现元素周期表中第八族金属元素的羰基化合物对甲醇羰基化反应有很好的催化作用, 它们的活性顺序为 Ni > Co > Fe. 以后很多研究者针对镍催化的甲醇羰基化反应展开了更为深入的研究^[8~10]. 镍金属在甲醇羰基化反应中的应用, 尤其是可能的工业化应用, 当然地引起了众多研究者的兴趣.

我们曾报道了以共聚物为主体的一些高分子铑及镍的催化剂研究^[11]. 结果表明, 这类高分子金属催化剂具有良好的催化活性, 并在稳定性方面具有

优势.

我们制备了一种具有较大比表面积的2-乙烯基吡啶/丙烯酸乙二醇酯的交联球型共聚物载体, 与氯化镍形成高分子镍配合物, 并对该配合物在不同反应条件下催化甲醇羰基化制备醋酸的性能进行了表征.

1 实验部分

1.1 共聚物的制备

以2-乙烯基吡啶(V)、丙烯酸乙二醇酯(M)为单体, 煤油、环己烷为稀释剂, 引发剂为偶氮二异丁腈, 混合均匀后加入到含有10% Na₂SO₄的水溶液中, 采用悬浮聚合方法制得共聚物小球. 共聚物小球的粒度通过搅拌速度来控制, 反应温度控制在70℃, 反应时间为24 h. 反应结束后, 过滤出小球用蒸馏水反复洗涤, 干燥后用丙酮抽提24 h, 得到共聚物配体(PVM).

1.2 配合物的制备

将共聚物小球悬浮于醋酸中, 待其充分溶胀后, 在搅拌下加入定量的溶于甲醇的氯化镍, 继续搅拌30 min后, 过滤; 用甲醇洗涤三次, 干燥, 得到配合物(PVMNi).

1.3 配合物的催化性能评价

甲醇羰基化反应在FX-250型锆质高压釜中进行. 将液体反应物、催化剂、助催化剂和溶剂加入

收稿日期: 2006-02-17; 修回日期: 2006-04-29.

作者简介: 刘玲, 女, 工程师, 硕士研究生.

1) 通讯联系人, 研究员, E-mail: yuangq@iccas.ac.cn.

反应釜,然后将釜封紧,用 2.0 MPa 的一氧化碳置换反应釜中的空气两次;充入 4.0 MPa 的一氧化碳后,开始加热反应. 反应产物用 GC-8810 型气相色谱仪进行分析. 色谱固定相 GDX-203(改性),柱长 2.0 米,柱温 150 ℃,热导池检测器,载气为氢气.

表 1 PVMNi 配合物参数

Table 1 The parameters of complex PVMNi

Sample	Specific surface area (m ² /g)	XPS (eV)				Swelling coefficient in AcOH
		N1s	O1s	Cl1s	Ni2p ₃	
PVM	85	398.2	532.2	285.0	8.1	
PVMNi	70 ~ 85	399.3	532.8	285.0	856.2	3.4 (Ni 3%)
NiCl ₂					856.4	

由表 1 给出的 XPS 数据看出,在配合物形成的过程中,高分子配体的 O 给出电子参与了 Ni 的配位,其中 N 结合能由配位的 398.2 eV 到配合物的 399.3 eV,上升了 1.1 eV. O 的结合能由配体的 532.2 eV 升至配合物的 532.8 eV,上升了 0.6 eV. 这说

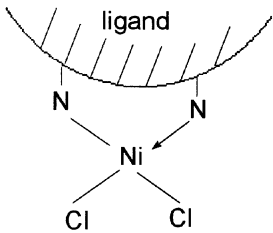
2 结果与讨论

2.1 配合物的表征

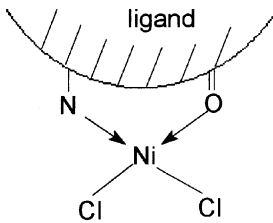
表 1 是 PVMNi 配合物的参数,其中 PVM 中 V 的含量为 29.5%,PVMNi 中 Ni 的含量为 1% ~ 5%.

明了该配合物中含有配位能力强弱不同的 N→Ni; O→Ni 两种配位. 由于镍在本文条件下难以与两个授体原子的 O 形成稳定的配合物^[12]. 所以,该配合物具有下列两种结构形式.

作为液/固相反应的催化剂,除了比表面是一



Structure of the complex I



Structure of the complex II

个重要的参数外,催化剂在反应介质中的溶胀情况亦对其催化性能有着重要的影响^[13]. 在本文采用的催化剂中,由于所用配体与反应介质具有良好的亲和性,其催化剂在反应介质中亦有一定程度的溶胀. 这种现象有利于催化活性物种充分接触反应物,有助于反应的进行.

2.2 催化性能评价

图 1 是反应中醋酸产率与配合物中镍含量的关系. 如图 1 所示,在配合物中镍含量较低时,其催化活性随配合物中的镍含量的增加而提高,在配合物含镍为 3% 左右时为活性的最高点. 这一现象是由配合物的结构决定的. 在 高分子配体中,含有两种可与镍配位的授体原子,即吡啶环上的共轭 N 与酯基上的 O. 由于共轭 N 的给电子能力远高于 O,其 N→Ni 的强度远高于 O→Ni 配键. 对于配合物结构 II 而言,由于其含有一个弱的 O→Ni 配位,在反应过程中易断裂使助催化剂碘甲烷的加入变得容易,利于羰基化中间物种 CH₃COI 的生成,这在反应过程中表现为羰基化速率的提高. 当配合物的镍

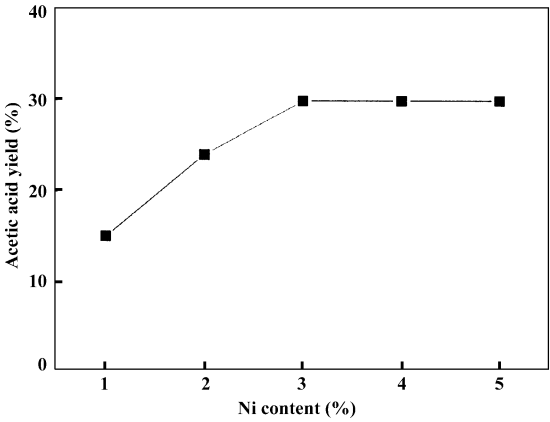


图 1 醋酸产率与配合物中镍含量的关系

Fig.1 Relationship between the acetic acid yield and the content of Nickel in the complex

Reaction conditions: CH₃OH: 50 mL; CH₃COOH: 50 mL; CH₃I: 15 mL; Ni: 700 ppm ; P_{CO}: 4.0 MPa; Time: 120 min, Temperature: 180 ℃

含量较低时,其首先选择形成更利于配位的结构 I 的形式. 随着镍含量的增加,配合物结构 II 形式的

含量随之增高,但两种形式都达到饱和后,多余的镍仅以盐的形式吸附于高分子配位表面,其对催化作用的贡献甚小.

图 2 是 PVMNi 配合物催化甲醇羰基化反应的

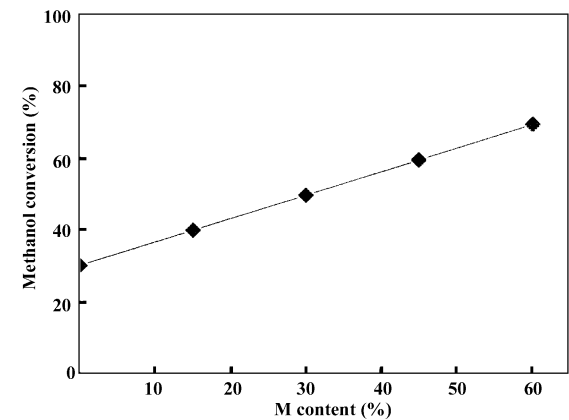


图 2 甲醇转化率与配体中丙烯酸乙二醇酯 (M) 含量的关系

Fig. 2 Relationship between methanol conversion and M content in the ligand

Reaction conditions: CH₃OH: 100 mL; CH₃I: 30 mL; Ni: 1 000 ppm; P_{CO}: 4.0 MPa; time: 90 min

甲醇转化率与配体中丙烯酸乙二醇酯含量的关系. 由图可见,随着配体中丙烯酸乙二醇酯含量的提高,配合物结构 II 的数量增加,所以镍含量不变时,甲醇转化率也相应提高.

图 3 是 PVMNi 配合物催化甲醇羰基化反应体

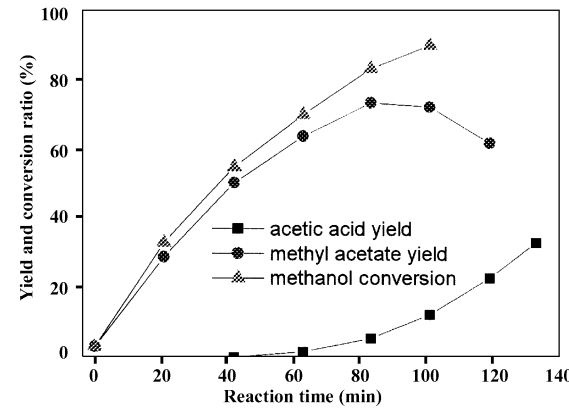


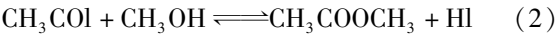
图 3 PVMNi 催化甲醇羰基化反应组分变化与反应时间的关系

Fig. 3 Relationship between the variation of components and reaction time in PVMNi catalyzed methanol carbonylation

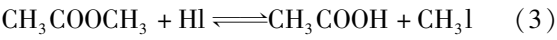
Reaction conditions: CH₃OH: 100 mL; CH₃I 30 mL; Ni: 1 200 ppm; P_{CO}: 4.0 MPa; Temperature: 190 °C

系的组分变化与反应时间的关系. 如图所示,在羰基化反应的初始阶段,羰基化产物主要为醋酸甲

酯,通过乙酰碘与甲醇的反应得到.



随着反应的进行,由于醋酸甲酯浓度的增加,其反应向醋酸的生成方向进行.



反应温度对甲醇羰基化反应有比较明显的影响,如图 4 所示,随着反应温度的提高,醋酸产率

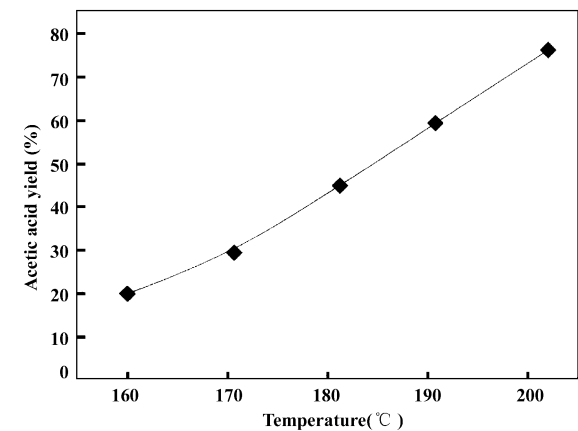


图 4 催化反应速率与反应温度的关系

Fig. 4 Relationship between the catalytic rate and temperature

Reaction conditions: CH₃OH: 50 mL; CH₃I: 15 mL; Ni: 900 ppm; P_{CO}: 4.0 MPa; time: 120 min

得到了较为明显的提高. 在此反应系列中,反应温度为 190 °C 时,时空收率达到 5.7 mol AcOH/L · h; 反应温度为 200 °C 时,时空收率可达到 7.6 mol AcOH/L · h,已接近 Monsanto 铑催化剂在工业上的催化活性值.

表 2 为甲醇羰基化反应产物的液相色谱分析数

表 2 甲醇羰基化反应产物分析

Component	Content (%)
CH ₃ I	27. 81
AcOMe	14. 85
MeOH	—
AcOH	52. 65
Me ₂ O	0. 75
H ₂ O	3. 94

Reaction conditions: CH₃OH: 90 mL; CH₃I: 15 mL; Ni: 1 000 ppm; P_{CO}: 4.0 MPa; time: 120 min; Temp 195 °C

据. 可以看出各组分主要为羰基化产物,羰基化反应的选择性为 99% .

3 结 论

PVMNi 配合物在催化甲醇羰基化反应中, 表现了良好的催化活性和选择性. 镍在配合物中以两种配位形式存在, 两种配位形式的比例对该配合物催化剂的催化活性有直接的影响, 其中 $O \rightarrow Ni$ 配键的含量越高, 催化剂的催化活性越高. 随着镍在配合物中的含量提高, 其催化性能也相应提高. 但是当镍含量高到一定程度后, 催化活性的变化不再明显. 提高反应温度对催化反应的速率有明显的促进作用.

参考文献:

- [1] Maitlis P M, Haynes A, Sunley G J, Howard M J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* [J], 1996, 2 187 ~ 2 194
- [2] Paulik F E, Roth J F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* [J], 1968, 1 578 ~ 1 583
- [3] Eby R T, Singleton T C. *Appl. Ind. Catal.* [J], 1983, 1: 273 ~ 278
- [4] Smith B L, Torrence G P, Aguilo A, *et al.* *J. Eur. Pat.*

- [P], 85303127. 6, 1985 (Celanese Chemical Company)
- [5] Christophe M, Thomas G, Suss-Fink. *Coordin. Chem. Rev.* [J], 2003, 243: 125 ~ 142
- [6] Rankin J, Poole A D, Benyei A C, Cole-Hamilton D J. *Chem. Commun.* [J], 1997, 19: 1 835 ~ 1 836
- [7] Reppe W, *et. al.* *Ann. Chem.* [J], 1953, 1: 592 ~ 597
- [8] William R, Moser Barbara J, Marshik-Guerts, *et al.* *J. Mol. Catal. A-Chem.* [J], 1999, 143: 57 ~ 69
- [9] Merenov A S, Nelsion A, Abraham M A. *Catal. Today.* [J], 2000, 55(1): 91 ~ 101
- [10] Moser W R, Marshik-Guerts B J, Okrasinski S J. *J. Mol. Catal. A-Chem.* [J], 1999, 143: 71 ~ 83
- [11] Pan Ping-lai (潘平来), Liu Zhong-yang (柳忠阳), Huang Mao-kai (黄茂开), *et. al.* *J. Functional Pol. (功能高分子学报)* [J], 1996, 9: 255 ~ 259
- [12] Yuan Guo-qing (袁国卿), Liu Zhong-yang (柳忠阳), Pan Ping-lai (潘平来), *et. al.* *High Technology Letters (高技术通讯)* [J], 1993, 8: 22 ~ 26
- [13] Chen Yu-ying (陈予英), Yuan Guo-qing (袁国卿), Chen Rong-yao (陈荣耀). *Acta Chim. Sin. (化学学报)* [J], 1990, 48: 121 ~ 126

Study on Multiphase Polymer Nickel Complex Catalyzed Methanol Carbonylation

LIU Ling¹, XU Bao-Hua¹, CAO Hong-Bing¹, QIAN Qing-Li², LI Feng-Bo², YAN Fang², YUAN Guo-Qing^{2*}
(1. Jiangsu Suopo Group Co. Ltd., Zhenjiang 212006, China; 2. Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100080, China)

Abstract: Cross-link spherical copolymer of 2-vinyl pyridine and glycol acrylate was prepared, and complex of the copolymer with nickel chloride was formed. The specific surface area of the complex is 70 ~ 85 m²/g, and it has good swelling performance in the reaction medium. Based on the characterization of the complex, the relationship between the catalytic performance of the catalyst upon the methanol carbonylation and reaction conditions was studied. The results show that such complex has good catalytic activity and selectivity for catalytic methanol carbonylation.

Key word: Methanol carbonylation; Acetic acid; Polymer nickel complex