

# C<sub>1</sub>化学中的催化

〔西德〕 W.凯姆 主编

CO  
CO  
CO  
CO

化学工业出版社

54.53

# C<sub>1</sub>化学中的催化

【西德】 W. 凯姆 主编

黄仲涛 等译

3100/10

化学工业出版社

本书旨在介绍均相过渡金属催化化学和催化在C<sub>1</sub>化学中的工业应用。全书共分九章,包括CO的还原和CO参与的反应——费-托合成、氢甲酰化和羰基化反应,甲醇化学,二氧化碳的活化,氢氰化作用,甲烷化学以及卡宾化学。本书既谈理论又讲实际,比较系统而全面地介绍了C<sub>1</sub>化学催化领域里的最新成就。全书由从事工业化学和石油化学中催化作用研究的知名专家撰写。

本书可供从事催化研究的人员阅读,也适合于从事催化工业生产的技术人员阅读,还可供高等学校化学,化工专业的教师、研究生及高年级学生参考。

本书由黄仲涛(第一、二章)、庞先燊(第三、四章)李再资(第五、六章)、王乐夫(第七、八章)、霍瑞贞(第九章及索引)等译出。

Edited by Wilhelm Keim

Catalysis in C<sub>1</sub> Chemistry

D. Reidel Publishing Company

Dordrecht/Boston/Lancaster 1983

C<sub>1</sub>化学中的催化

黄仲涛 等译

责任编辑:何曙霓

封面设计:郑小红

化学工业出版社出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

开本850×1168 1/32 印张9<sup>7</sup>/<sub>8</sub> 字数267千字

1989年11月第1版 1989年11月北京第1次印刷

印数 1—2,900

ISBN 7-5025-0371-4/O·5

定价5.00元

## 序 言

由于石油价格的持续上涨，石油供应的减少，以及存在有广泛的生物质 (biomass) 贮量，尤其是煤的贮量，激起人们从这些资源发生合成气 ( $\text{CO}/\text{H}_2$ ) 的与日增长的兴趣。催化反应能够转化  $\text{CO}/\text{H}_2$  混合物成为有用的碳氢化合物或者相似的中间产物。毫无疑问，在今后的若干年内，石油将仍然是有机化学工业的支柱，但只要需要，随时就有很大的可能性用  $\text{CO}$  作为不同的原料路线。

化学与工艺学的未经确切定义的一部分，它们包括在这些拟定的范围内，被称之为  $\text{C}_1$  化学，包括许多  $\text{C}_1$  结构单元，诸如  $\text{CH}_4$ ， $\text{CO}/\text{H}_2$ ， $\text{CO}$ ， $\text{CH}_3\text{OH}$ ， $\text{CO}_2$  和  $\text{HCN}$ ；着重点仍建立在一氧化碳的基础上。一些学术性的研究实验室、石油和化学的许多公司，都是  $\text{C}_1$  化学的先驱单位。日本政府的国际贸易和工业部，赞助了  $\text{C}_1$  化学方面十四家主要的化学公司，提出一个七年发展纲要，旨在开发从  $\text{CO}$  和  $\text{H}_2$  制取基本化学品的新工艺。

$\text{C}_1$  化学的发展很可能将是缓慢的，但是是持续的，而且在将来持有很大的潜力。

由于欧洲共同体的赞助，阿亨 (Aachen) 工业大学的凯姆 (Keim) 教授、贝尔 (Behr) 博士和罗帕 (Röper) 博士，莱吉 (Liège) 大学的蒂茜 (Teyssié) 教授和休伯特 (Hubert) 教授，米兰 (Milan) 大学的乌戈 (Ugo) 教授，在阿亨组织了一次  $\text{C}_1$  化学课程。这样的一次三日课程，主要致力于均相过渡金属催化在  $\text{C}_1$  分子中的应用，它构成了本书的主干。总共九章，包括以下的课题： $\text{CO}$  的还原和  $\text{CO}$  参与的反应，甲醇化学，二氧化碳的活化，氢氰化作用，甲烷化学和卡宾 (碳烯) 化学。

# 目 录

## 序言

导论 .....	1
<b>第一章 一氧化碳均相加氢 .....</b>	<b>4</b>
1. 化学计量的 CO 还原 (模型反应) .....	4
1.1 CO 的配位 .....	5
1.2 CO 的活化 (键断裂和 C-H 键的形成) .....	7
1.2.1 经由甲酰配合物的 CO 活化 .....	11
1.2.2 经由羟甲基、羟亚甲基中间物的 CO 活化 .....	13
1.2.3 经由碳化物、碳炔、碳烯 (或称卡宾) 中间物的 CO 活化 .....	15
1.3 $C_1^+$ 物种的生成 (增长的产物) .....	18
1.3.1 通过形成 M-C-C 键的增长 .....	18
1.3.2 通过形成 M-O-C 键的增长 .....	24
1.3.3 通过醛作为中间物的增长 .....	25
2. 一氧化碳的均相催化还原 .....	26
2.1 CO 用还原剂而不是用分子氢还原 .....	26
2.2 CO 用氢直接还原 .....	29
参考文献 .....	34
<b>第二章 费-托合成 .....</b>	<b>39</b>
1. 导言 .....	39
2. 一氧化碳非均相加氢的历史发展 .....	41
3. 费-托合成的工业化 .....	43
3.1 工业反应器的类型 .....	43
3.2 生产装置的整体化结构 .....	46
4. 费-托反应的基本特点 .....	47
4.1 化学计量关系 .....	48
4.2 热力学 .....	49
4.3 产物的分子量分布 .....	50

41175

4.4	催化剂	52
4.4.1	催化剂金属	53
4.4.2	助催化剂	54
4.4.3	载体	56
4.4.4	毒物	56
4.4.5	催化剂的制备、活化和操作	57
4.5	表面物种	62
5.	产物的选择性控制	66
5.1	分子量分布的控制	67
5.2	烯烃的选择性生产	69
5.3	醇的选择性生产	70
6.	反应机理的研究	73
6.1	碳化物机理	73
6.2	羟碳烯机理	76
6.3	一氧化碳插入机理	78
6.4	各种假定机理的评述	81
7.	结论	82
	参考文献	82
<b>第三章</b>	<b>甲醇：用于化学品的合成单元</b>	<b>88</b>
1.	CO还原为甲醇的机理	89
2.	甲醇未来的用途	92
2.1	甲醇：用作化学工业的原料	93
2.1.1	由甲醇合成基础化学品	93
2.1.1.1	烯烃和芳烃	93
2.1.1.2	纯氢的生产	95
2.1.1.3	纯CO的生产	95
2.1.1.4	苯乙烯的合成	96
2.1.2	由甲醇合成精细化学品	96
2.1.2.1	醋酐	97
2.1.2.2	醋酸乙烯酯	98
2.1.2.3	乙二醇	99
2.1.2.4	甲基丙烯酸甲酯	99
2.1.2.5	甲酸甲酯	100

参考文献 .....	100
<b>第四章 甲醇的同系化 .....</b>	<b>103</b>
1. 引言 .....	103
1.1 同系化反应的原理 .....	103
1.2 甲醇同系化的潜在应用 .....	104
2. 钴催化的甲醇同系化 .....	105
2.1 历史的发展和新近进步 .....	105
2.2 控制同系化反应参数 .....	107
2.2.1 催化剂组成的影响 .....	107
2.2.1.1 钴化合物的性质 .....	107
2.2.1.2 助催化剂 .....	109
2.2.1.3 配位体 .....	111
2.2.1.4 共金属作为加氢的催化剂 .....	113
2.2.2 反应条件的影响 .....	114
2.2.2.1 溶剂 .....	115
2.2.2.2 CO/H <sub>2</sub> 的比率 .....	115
2.2.2.3 合成气压力 .....	116
2.2.2.4 反应温度 .....	116
2.2.2.5 反应时间 .....	118
2.3 可能的反应机理 .....	118
2.3.1 没有助催化的钴催化剂 .....	118
2.3.2 碘助催化的钴催化剂 .....	121
2.3.3 乙醛加氢生成乙醇 .....	124
2.3.4 副产物的生成 .....	124
3. 其他金属作为催化剂 .....	125
3.1 铁催化剂 .....	125
3.2 钨催化剂 .....	126
3.3 铈催化剂 .....	127
4. 结论 .....	128
参考文献 .....	129
<b>第五章 氢甲酰化和羰基化反应 .....</b>	<b>132</b>
1. 不饱和有机物的氢甲酰化和羰基化 .....	132
1.1 引言 .....	132

1.2	Reppe反应	133
1.2.1	炔烃羰基化	134
1.2.2	烯烃羰基化	136
1.3	氢甲酰化反应	137
1.3.1	未改性的羰基钴催化剂	138
1.3.2	磷改性的羰基钴催化剂	140
1.3.3	铑催化剂	141
1.4	一般机理推断	145
1.5	酸性条件下的羰基化	150
2.	氧化条件下的羰基化	150
2.1	导言	150
2.2	草酸的合成	151
2.3	丙烯酸酯及其衍生物的合成	155
2.4	碳酸酯的合成	159
	参考文献	160
<b>第六章</b>	<b>通过对过渡金属配合物配位活化二氧化碳</b>	<b>162</b>
1.	导言	162
2.	CO <sub>2</sub> 对过渡金属配合物的插入反应	163
2.1	对M-C键的插入反应	163
2.2	对M-H键的插入反应	168
2.3	对M-O键的插入反应	171
2.4	对M-N键的插入反应	174
3.	过渡金属催化涉及CO <sub>2</sub> 的合成	176
3.1	CO <sub>2</sub> 与氢和其他组分的反应	177
3.2	CO <sub>2</sub> 与不饱和烃的反应	183
3.2.1	炔烃	183
3.2.2	烯烃	184
3.2.3	二烯烃	185
3.2.4	亚甲基环丙烷	188
3.3	CO <sub>2</sub> 与张力杂环化合物的反应	189
4.	CO <sub>2</sub> 的脱氧合作用	193
5.	CO <sub>2</sub> 的二聚作用	196
6.	在均相催化中作为共催化剂的CO <sub>2</sub>	198



6.1	二聚作用	198
6.2	调聚反应	199
6.3	复分解作用	200
6.4	氢甲酰化	200
6.5	聚合	200
7.	结论	200
8.	非标准缩写汇集	201
	参考文献	201
<b>第七章</b>	<b>氢氰化作用</b>	<b>211</b>
1.	导言	211
1.1	HCN及其衍生物的应用	211
1.2	HCN的制备	212
1.3	HCN的性质	213
1.4	HCN的配位模型	214
2.	HCN与多重键的反应	215
2.1	不饱和烃的氢氰化作用	215
2.1.1	乙炔的氢氰化作用	215
2.1.2	烯烃的氢氰化作用	215
2.1.2.1	HCN通过一价铜盐的活化	220
2.1.2.2	氢氰化反应的选择性	221
2.1.2.3	烯烃的氧氰化作用	222
2.1.2.4	与1,4-丁烯二醇的反应	222
2.1.2.5	氰与碳氢化合物的反应	223
2.1.3	由氢氰化作用合成异腈	223
2.2	官能烯烃的氢氰化作用	224
2.3	C=O和C=N双键的氢氰化作用	226
3.	除对多重键的加成外, HCN在有机化学中的应用	228
3.1	氰化学	228
3.2	草酰胺合成	230
3.3	HCN及其衍生物的环三聚作用	230
3.4	HCN的聚合作用	231
3.5	甲酰胺的合成	233
3.6	HCN的氧化和氢化	233

4. HCN的生理性质和安全	233
参考文献	234
<b>第八章 甲烷</b>	<b>237</b>
1. 甲烷	237
1.1 甲烷在工业与合成上的应用	237
1.1.1 合成气	237
1.1.2 甲烷的卤化作用	238
1.1.3 氢氰酸的制造	239
1.1.4 乙炔的制造	240
1.1.5 特殊的反应	240
1.1.5.1 腈的合成	240
1.1.5.2 甲醇和甲醛的直接合成	240
1.1.5.3 甲烷的羧化	241
1.1.5.4 $CS_2$ 的生成	241
1.1.5.5 其它的反应	241
1.2 甲烷的活化	243
1.2.1 用可溶性金属配合物进行甲烷活化	243
1.2.2 用超强酸进行甲烷活化	246
1.3 自然界中的甲烷	246
2. 烷烃	247
2.1 用金属配合物进行烷烃活化	247
2.2 金属表面上的烷烃活化	247
2.3 用金属离子通过氧化还原过程进行烷烃活化	248
2.4 烷烃的金属酶活化	249
参考文献	251
<b>第九章 卡宾(碳烯)</b>	<b>254</b>
1. 导言	254
2. 卡宾的结构	254
3. 卡宾的活性	256
4. 卡宾的区域选择性	257
5. 自旋态的相对稳定性	259
6. 卡宾的产生	259
7. 卡宾金属配合物	260

8. 卡宾型的结构	260
9. 精细化学品合成中的卡宾	263
9.1 卡宾的环加成	264
9.2 卡宾的插入	265
9.3 扩环反应和开环过程	267
9.4 卡宾重排	269
9.5 1,3-偶极加成	269
10. 精细化学品合成中的卡宾型	270
11. 铜催化卡宾反应的机理	272
12. 非铜金属的催化作用	274
13. VIII族过渡金属配合物的合成应用	275
14. 工业过程中的卡宾型	275
14.1 烯烃的歧化	275
14.2 烃的活化	277
14.2.1 甲烷中的氢-氘交换	277
14.2.2 烷烃的氢解	277
14.2.3 烷烃的异构化	278
14.3 Fischer-Tropsch反应中的卡宾	279
14.3.1 亚甲基卡宾型	279
14.3.2 亚烷基卡宾型	280
14.3.3 含氧的卡宾配合物	282
14.3.4 羟基卡宾	282
参考文献	283
<b>索引</b>	

## 导 论

$C_1$ 化学是一个研究领域，它受到来自学术性的、工业性的和政府部门实验室的日益增长的注意。此领域中的研究企图，由于新近关切石油原料在整个现在和将来的成本及其可得到的数量而受到激励。

广义地说，列于图 1 中的结构单元，形成 $C_1$ 化学的主干，且许多今天的有机化学品能够衍生于这些简单的分子，比如 HCN、 $CH_4$ 、 $CO_2$ 、 $CO/H_2$ 和 $CH_3OH$ 。

列于图 1 中的 $C_1$ 化学品、能够从任何实质上含碳的物质产生，然而，优先地是从煤。所以，特别强调致力于 $CO/H_2$ 化学。

$CO$ 的还原提供了许多生产有用化学品的方法。有还原成为线性

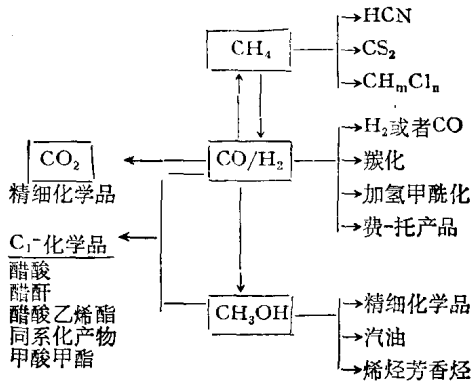


图 1  $C_1$ 化学中的结构单元

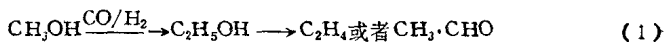
烯烃和烷烃的所谓费-托化学，在南非仍在实践。今天从事这方面的研究目的在于提高选择性，以便提供一种分布狭窄的产品。现在的经济观念，支持原有的 $CO/H_2$ 反应物中至少保留一个氧原子的路线。这里，潜在的应用在于 $CO$ 加氢成甲醇，乙醇、乙二醇，醋酸

以及许多其他的含氧化合物。

### CO的还原

除费-托合成外，或者说除CO还原成甲烷外，CO加氢成为甲醇是技术上和经济上最重要的。甲醇属于最有潜力的未来化学品。除传统的市场外，能够预见到对甲醇需要的极有意义的新领域，如能源和单细胞蛋白。并且，各种化学品的变化，它们今天都是通过别的技术路线从石油得到，也能够基于甲醇制得。这里最值得注意的是通过甲醇/乙酸甲酯合成醋酐的最新发展。

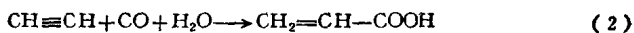
甲醇的同系化反应，代表着转化成乙醇和其他C<sub>2</sub>化学品的另一类有希望的方法。



### 与CO的反应

已知有很大一类与CO的反应，它们已经赢得了工业上的重要地位。最知名的是Roelen合成（加氢甲酰化反应或者氧代合成），用这种方法在世界范围内每年约合成五百万吨的醛、酸和醇。而且羰基化反应〔Repe反应〕也在许多工厂实践。羰基化反应，就是将CO单独或者与其他化合物一道引入特定的衍生物中的反应，举例说明于下：

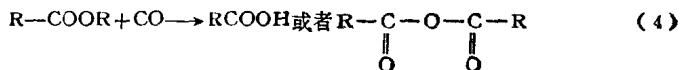
#### 炔烃的羰基化



#### 醇的羰基化



#### 醚和酯的羰基化



#### 硝基化合物的羰基化



## CO<sub>2</sub>作为一种结构单元

对于二氧化碳的技术兴趣今后也可能逐渐增长。二氧化碳是丰富的，且易于得到，但主要的不利因素是对其应用。它常常是氧的化学汇集点，从热力学的观点来说，仅比水略微好一点。

如果用二氧化碳作为一种烃源，就只有水将是氧的最终排放出的接收器。但是，有可能直接用CO<sub>2</sub>合成酸、酯和内酯，它们是基本工业上感兴趣的化学品。

## 均相催化剂的应用

过渡金属催化剂，对于列于图 1 中的C<sub>1</sub>化学，是极其重要的。多相催化剂如同均相催化剂一样将会应用到。本书主要处理均相体系。这并不意味着将来不会遇到多相体系；恰恰是相反。但是，对于以过渡金属为基础的催化，将有继续增长的兴趣。

均相反应在比较温和的反应条件下进行，所以，在解决能源方面提供了经济效益。均相催化剂，在选择性、活性和改性容易等方面常显出明显的优越性。所以，CO 反应的一个关键因素是有较好的选择性。这就是均相催化体系能起重要作用之所在。

CO 加氢是放热反应，多相体系由于移走热量问题而受到困扰。液相操作的均相体系提供了优点。就广意来说，均相过渡金属催化剂，是有机金属配位化合物化学领域的后裔。所以，均相体系更适合于在溶液中应用光谱学进行机理的研究。

# 第一章 一氧化碳均相加氢

W. Keim

对于一氧化碳的均相催化还原有相当的兴趣，原因是：

(1) 均相催化剂在选择性、活性和易于改性等方面常显出明显的优点；

(2) 均相反应在比较温和的反应条件下进行，所以对解决能源问题提供了经济的效益；

(3) CO的加氢是放热的，非均相体系由于移出热量问题而受到困扰。处于液相操作的均相体系提供了有利条件；

(4) 均相体系适合于溶液中应用谱仪进行机理研究。

(5) 均相过渡金属催化剂，广义地说是有有机金属配合物化学领域的后裔。这里，用CO和H<sub>2</sub>的配合物及反应，是其中研究得最多的领域，大量的资料是有效的。

本章的第一部分将讨论CO配位的化学计量模型反应，CO的活化和导致生成产物的反应；接下去第二部分是催化反应。

## 1. 化学计量的CO还原（模型反应）

有机金属化学已认识到的一种作用，是为机理物种提供稳定的模式，因而允许结构研究，以正确定义出配位体与过渡金属原子之间相互作用的几何面貌。

为了努力提供对CO还原的某种了解，许多实验室正寻找均相化学计量反应的实例，后者有选择地可导致催化过程。已经合成了一些不同的配合物，它们含有部分还原的CO基团，比如甲酰基、羟甲基、碳烯等等。尽管提取了很大数目的模型化合物，对CO还原导致费-托产物（烷烃/烯烃）或者含氧物种（甲醇、乙二醇）的了解仍不很清楚。CO的还原，形式上可以分成三个实质性的机理步

骤：

CO的配位；

CO的活化（键断裂和C—H键的形成）；

增长反应（CO齐聚）。

### 1.1 CO的配位

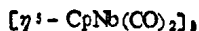
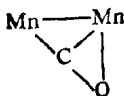
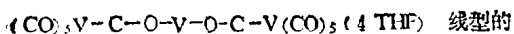
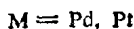
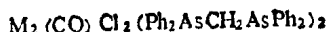
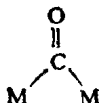
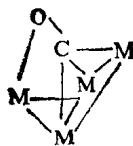
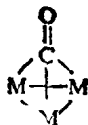
无论是在均相或者非均相催化中，一氧化碳的活化，首先涉及一氧化碳与一金属接受体中心的配位相互作用。一氧化碳是一种弱的给予碱，不与质子作用，而只能与 $\text{BH}_3$ 这样的硬酸产生极弱的相互作用。与硬度较少的Lewis中心加成，比如 $\text{CuX}$ 、 $\text{AgX}$ 、 $\text{AuX}_3$ 等（ $\text{X} = \text{卤素}$ ），可以提取不同稳定度的一氧化碳添加物。对于表征完好的有机金属配合物，CO配位的不同模式是已知的。在模式1包括有若干个选出的例子。CO分子可以是端基型键合，也可以是桥型键合。金属羰基桥并不总是对称的，在某些情况下，CO可以认为是一种四-电子给予体，如在 $\text{Mn}_2(\text{CO})_5(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2$ 中就是。

列于表 1-1 中的 IR-伸缩频率，给 CO 键合一种好的量度。在 $[\eta^5\text{-CpCoNb}(\text{CO})_2]_3$ 中的IR-伸缩频率是观测到最低的，已有证明，CO的这种唯一的键合模式增加了化学活性，且通过加氢产生 $\text{C}_1$ 和 $\text{C}_2$ 碳氢化合物<sup>(5)</sup>。

过去的几年中，配位化学和金属表面上的化学吸附之间推想的相似性，已经受到了很大的注意。CO簇状化合物，尤其认为是提供了均相催化和非均相催化之间的联系。可以推测，CO还原的容易程度，可能通过增强其键合的电子扰动而得到增强，所以，用还原剂作为一种进攻剂来制取它。也可以假定，导致CO键断裂的活化过程可能需要对多核金属配合物的一种特殊配位。

在一种定域的基础上，羰基簇状物可能与化学吸附物种的金属表面显示相似的性质。实际上，过渡金属原子的光电子发射光谱，与块状金属表面上化学吸附的一氧化碳的光电子发射谱对应完好。例如，对 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Ir}_3(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ <sup>(6)</sup>已经作出了这样的对





模式 1

比，尽管这样做时遇到一些困难，这与我们对金属催化剂缺乏了解有关。

配位化学家们已经合成出以CO作为一种配位体的各种不同的簇状物。由于CO拖走电子，似乎使低价状态得以稳定。已经合成出了高达38个金属原子的配合物 ( $\text{Pt}_{38}(\text{CO})_{44}$ 单元)。这样众多的原子，与表面微晶上所存在的相当。小的微晶具有更强的表面原子相互作用，这意味着CO的吸附可能改变晶粒的大小。