

[西德] J. 法尔贝 主编

# 一氧化碳化学

化学工业出版社

# 一 氧 化 碳 化 学

〔西德〕 J.法尔贝 主编

王 杰 等译

夏求真 校

化 学 工 业 出 版 社

本书系以一氧化碳为基础的有机合成专著，其内容全面、深刻，反映了国际碳—化学领域的最新成就和水平。全书共分六章，分别介绍了氢甲酰化反应；醇的同系化反应；羰基金属催化的羰基化反应；一氧化碳加氢；科克反应和用一氧化碳进行的闭环反应的工艺过程，对反应机理、催化剂，反应条件的影响进行了详细讨论。

本书对石油化工、天然气化工、煤化工各行业的科研、生产及技术管理方面工程技术人员都有参考价值。

Jürgen Falbe  
New syntheses with carbon monoxide  
Springer-Verlag Berlin Heidelberg  
New York 1980

一氧化碳化学

王杰等译

夏求真校

责任编辑：裴桂芬

封面设计：季玉芳

化学工业出版社 出版

(北京和平里七区十六号楼)

一二〇二印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本850×1168 1/32 印张18<sup>3</sup>/<sub>8</sub> 插页1 字数483千字 印数1—4,170

1985年10月北京第1版 1985年10月北京第1次印刷

统一书号15063·3708 定价4.90元

## 序

由于石油资源的日益减少与石油价格的不断上涨,特别是“石油危机”的严重政治影响,以煤作为原料的化学工业再次受到重视,新的煤化工技术成为研究开发的重要目标。新型煤气化炉的开发,新型催化剂如择型催化剂、金属簇催化剂等的开发促使碳一化学的研究开发工作蓬勃发展,从而形成为当代化学工业的一个重要分支。

1979年6月中国化工学会代表团应邀去西德法兰克福参观ACHEMA(化工装备展览会)和西德一些著名的化学工业公司与大学,在此期间邀请了鲁尔化学工业公司副总裁Jürgen Falbe教授来华讲学。

J·法尔贝教授是从事煤化工与碳一化学开发研究的国际知名学者。他于1980年9月应邀来华,对碳一化学的发展动态与基础研究等作了为期两周的讲学,参加者多为国内科研设计单位、大专院校及有关工厂从事这方面工作的科技人员。

J·法尔贝教授回国前,送给我当时刚出版的他的新著“New Syntheses with Carbon Monoxide。”国内从事这方面工作的科技人员认为这本书的内容很好,建议将它译出,这就是这本译著的由来。

现北京化工研究院王杰工程师与西南化工研究院的宋美仪、罗鸿举、江一蛟、李国琨、黄琳宝、谢光全、谢大元工程师已共同协作将全文译出,并由西南化工研究院夏求真高级工程师审核,由化工出版社安排出版,我愿推荐这本书给我国从事碳一化学研究开发工作的科技人员,希望它对促进我国碳一化学的发展起到一定的作用。

朱启亨

38966

## 编 著 者 序

自《一氧化碳用于有机合成》最后一版问世以来，为时已逾十载。在此期间，一氧化碳化学的重要性日趋明显。石油危机以及不可避免的意识认识到石油贮藏量正在不断减少激起了一股活跃的浪潮。煤炭将在不远的将来重新取代石油成为原料资源的事实，正是一氧化碳化学研究领域中新努力的推动力。

除此而外，费托合成之类老的几乎已被淘汰的工艺过程又成为新的研究活动的焦点。

因此，从根本上修改《一氧化碳用于有机合成》这本书，同时增添“同系化反应”与“一氧化碳的加氢反应”两章使它更为完善的时机已经成熟。但一氧化碳化学的某些重要部分例如合成气转化为甲醇或转化为高级醇等并未包括在内，因为在“从煤制取化工原料”（德文）一书中，对此类合成已有详尽的论述。

本人在此谨对巴曼博士、考尼尔斯博士、弗罗宁博士、穆伦博士和托姆斯博士表示感谢，他们对近十年来出版的大量文献完成了收集与综述工作。

编著者还要感谢下列各位为他提供一氧化碳领域中各种最新的发展和公开发表的数据、资料，以及在审阅原稿各章方面提供的宝贵意见与帮助：

H. Behrens教授 (Erlangen-Nürnberg大学)

K. Bott博士 (BASF公司)

P. Chini教授 (Milano大学)

J. Ellermann教授 (Erlangen-Nürnberg大学)

B. Fell教授 (TH Aachen公司)

M. Herberhold教授 (TU München公司)

W. Himmele博士 (BASF公司)  
N. Imjanitow博士 (列宁格勒Allunious学院)  
K. H. Keim (UK-Wesseling公司)  
R. Kummer博士 (BASF公司)  
R. Lai教授 (Droit大学)  
L. Marko'教授 (匈牙利科学院)  
D. E. Morris博士 (Monsanto公司)  
F. J. Müller博士 (BASF公司)  
M. Orchin教授 (Cincinnati大学)  
G. Pa'lyi博士 (匈牙利科学院)  
F. Piacenti教授 (Firenze大学)  
P. Pino教授 (TH Zürich公司)  
R. L. Pruett博士 (UCC公司)  
H. Schulz教授 (THKarlsruhe公司)  
B. L. Shaw教授 (Leeds大学)  
H. Siegel博士 (BASF公司)  
W. Strohmeier教授 (Würzburg大学)  
R. Whyman博士 (ICI公司)  
Geoffrey Wilkinson爵士 (伦敦帝国大学)

最后, 感谢出版社在手稿校订方面给予的合作与帮助, 以及保证以尽可能好的质量出版此书。

J. 法尔贝于奥勃豪森 (Oberhausen)

1980年3月

# 目 录

<b>1. 氢甲酰化 (羰基合成、罗兰反应)</b>	
1.1 引言	( 1 )
1.2 氢甲酰化机理	( 4 )
1.2.1 赫克和布瑞斯劳提出的机理	( 5 )
1.2.2 最新的解释	( 7 )
1.2.3 动力学	( 18 )
1.2.4 潜在的工业意义	( 20 )
1.3 反应条件对羰基合成转化率、选择性和操作的影响	( 24 )
1.3.1 温度	( 24 )
1.3.1.1 未改性的催化剂	( 24 )
1.3.1.2 改性的催化剂	( 29 )
1.3.2 总压力, CO和H <sub>2</sub> 的分压	( 32 )
1.3.2.1 未改性的催化剂	( 32 )
1.3.2.2 改性的催化剂	( 36 )
1.3.3 催化剂	( 41 )
1.3.3.1 氢甲酰化催化剂及其各种类型	( 41 )
1.3.3.1.1 改变中心原子	( 43 )
1.3.3.1.2 改变配位体	( 52 )
1.3.3.1.3 改变应用相	( 67 )
1.3.3.1.4 活化剂、促进剂和其他助催化剂	( 82 )
1.3.3.2 催化剂毒物	( 86 )
1.3.3.3 催化剂浓度的影响	( 91 )
1.3.3.4 羰基合成工业过程中催化剂的循环	( 95 )
1.3.3.4.1 未改性的催化剂	( 95 )
1.3.3.4.2 改性的催化剂	( 99 )
1.3.4 溶剂的影响	( 100 )

1.3.5	反应物的浓度 .....	(106)
1.3.6	反应物的停留时间 .....	(108)
1.3.7	反应条件对羰基合成工业反应器的结构 和操作的影响 .....	(110)
1.4	特殊结构化合物的氢甲酰化 .....	(113)
1.4.1	单烯烃 .....	(113)
1.4.2	二烯烃和三烯烃 .....	(119)
1.4.2.1	带孤立双键的二烯烃和三烯烃 .....	(119)
1.4.2.2	共轭体系和邻双烯烃 .....	(123)
1.4.3	乙炔 .....	(125)
1.4.4	官能团取代的烯烃 .....	(126)
1.4.4.1	不饱和醇 .....	(126)
1.4.4.2	不饱和醛和酮 .....	(130)
1.4.4.3	不饱和酯 .....	(138)
1.4.4.4	不饱和醚和缩醛 .....	(147)
1.4.4.5	不饱和含卤化合物 .....	(152)
1.4.4.6	不饱和含氮化合物 .....	(152)
1.4.4.7	特殊化合物的氢甲酰化 .....	(155)
1.4.5	聚合物的氢甲酰化 .....	(160)
1.4.6	不对称氢甲酰化 .....	(160)
1.5	氢甲酰化条件下的平行和串连反应 .....	(167)
1.5.1	使收率下降的副反应 .....	(167)
1.5.1.1	烯烃加氢成烃 .....	(167)
1.5.1.2	甲酸酯的生成 .....	(169)
1.5.1.3	酮的生成 .....	(170)
1.5.1.4	重组分的生成 .....	(170)
1.5.2	减少二次反应以提高选择性 .....	(177)
1.5.2.1	醛的缩合 .....	(177)
1.5.2.1.1	不希望有的醇醛缩合 .....	(177)
1.5.2.1.2	可控制的醇醛缩合(阿尔道克斯的一种) .....	(177)
1.5.2.2	醛加氢成醇 .....	(179)
1.5.2.2.1	不希望发生的加氢作用 .....	(179)
1.5.2.2.2	可控制的加氢作用 .....	(180)



1.5.2.3	羧基合成异构产品的合成	(181)
1.5.2.3.1	羧基合成中的正:异比问题	(181)
1.5.2.3.2	以异丁醛为主要副产物的丙烯氢甲酰化反应	(185)
1.5.3	各种副反应	(189)
1.5.4	羧基合成副产物加工成有用的产品	(190)
1.6	工业羧基合成: 各种不同的工艺方法和经济对比	(192)
1.6.1	羧基合成的工业生产	(192)
1.6.2	工业羧基合成中的各种工艺方法	(196)
1.6.2.1	钴(化合物)作催化剂	(196)
1.6.2.1.1	鲁尔化学公司法	(196)
1.6.2.1.2	巴斯夫公司(BASF)法	(198)
1.6.2.1.3	库尔曼(Kuhlmann)法	(200)
1.6.2.1.4	壳牌(Shell)法	(201)
1.6.2.1.5	其他工艺方法	(203)
1.6.2.2	铑(化合物)作催化剂	(205)
1.6.2.2.1	鲁尔化学公司法	(205)
1.6.2.2.2	联碳-戴维动力瓦斯-约翰逊·麦赛(UCC-DP-JM)合作开发的低 压羧基合成法(LPO)	(206)
1.6.2.2.3	加里福尼亚联合石油公司开发的 工艺过程	(208)
1.6.2.2.4	其他工艺过程	(209)
1.6.3	各种工艺过程的比较	(210)
1.6.4	羧基合成工业的经济发展动向	(213)
1.6.5	与羧基合成相类似的反应	(216)
	参考文献	(218)
2.	醇的同系化反应	
2.1	引言	(263)
2.2	反应机理	(263)
2.3	反应条件的影响	(267)
2.3.1	催化剂和助催化剂	(267)
2.3.2	温度	(267)

2.3.3	压力	(267)
2.3.4	CO:H <sub>2</sub> 的比例	(268)
2.3.5	催化剂浓度	(268)
2.4	特殊结构物质的同系化反应	(268)
2.5	同系化反应的平行和二次反应	(272)
2.5.1	加氢	(272)
2.5.2	羧基化反应生成酸	(274)
2.5.3	缩醛的生成	(274)
2.5.4	醚的生成	(275)
2.6	非均相催化的同系化反应	(276)
2.7	同系化反应的未来前景	(276)
2.7.1	作为乙烯的另一种来源	(276)
2.7.2	苯乙烯的生产	(277)
2.7.3	甲基燃料的生产	(277)
	参考文献	(278)
3.	羰基金属催化的羧基化反应——雷佩反应	
3.1	引言	(280)
3.2	反应机理	(282)
3.3	催化剂	(288)
3.3.1	镍催化剂	(288)
3.3.2	钴催化剂	(289)
3.3.3	铈催化剂	(291)
3.3.4	钨催化剂和铂催化剂	(291)
3.3.5	铁催化剂	(293)
3.3.6	铜催化剂	(294)
3.4	温度和压力的影响	(295)
3.5	溶剂	(299)
3.6	不同结构化合物的羧基化反应	(302)
3.6.1	炔烃的羧基化	(302)
3.6.1.1	在水存在下炔烃及其官能衍生物的羧基化	(302)
3.6.1.1.1	各类催化剂	(305)
3.6.1.2	在醇存在下炔烃及其衍生物的羧基化	(308)
3.6.1.3	在羧酸、酰卤、硫醇或胺存	

在下的炔烃羰基化 .....	(314)
3.6.2 烯烃的羰基化 .....	(317)
3.6.2.1 有水存在时烯烃及其官能衍生物的羰基化 .....	(317)
3.6.2.1.1 烯烃的氧化羰基化 .....	(322)
3.6.2.2 有醇存在时烯烃及其官能衍生物的羰基化 .....	(322)
3.6.2.3 在水及醇以外的亲核剂存在时烯烃及其官能 衍生物的羰基化 .....	(327)
3.6.3 醇的羰基化 .....	(329)
3.6.3.1 钴催化剂 .....	(331)
3.6.3.2 铈催化剂 .....	(332)
3.6.3.3 镍催化剂 .....	(333)
3.6.3.4 钨催化剂 .....	(333)
3.6.3.5 其他催化剂 .....	(334)
3.6.4 胺的羰基化 .....	(334)
3.6.5 醚和酯的羰基化 .....	(335)
3.6.5.1 羧酸酯的羰基化 .....	(335)
3.6.5.2 醚的羰基化 .....	(337)
3.6.6 卤化物的羰基化 .....	(338)
3.6.7 醛的羰基化 .....	(340)
3.6.8 芳烃硝基化合物的羰基化 .....	(341)
3.7 羰基化反应的工业应用 .....	(342)
3.7.1 丙烯酸及其酯的生产 .....	(342)
3.7.2 醋酸的制造 .....	(344)
3.7.3 丁醇和丙酸的生产 .....	(345)
3.7.4 甲苯二异氰酸酯的制造 .....	(347)
3.8 结论 .....	(347)
参考文献 .....	(347)
4. 一氧化碳加氢	
4.1 甲醇合成 .....	(354)
4.1.1 概述 .....	(354)
4.1.2 反应机理 .....	(355)
4.1.3 反应条件 .....	(359)
4.1.4 催化剂 .....	(362)

4.1.5	工艺过程 .....	(363)
4.1.6	甲醇合成的经济潜力和可能的发展 .....	(365)
4.2	乙二醇的合成 .....	(366)
4.2.1	概述 .....	(366)
4.2.2	用钴催化一氧化碳加氢制乙二醇 .....	(367)
4.2.3	用铈催化一氧化碳加氢制乙二醇 .....	(368)
4.2.4	乙二醇合成的经济潜力和可能的发展 .....	(373)
4.3	甲烷的合成 .....	(374)
4.3.1	概述 .....	(374)
4.3.2	反应机理 .....	(375)
4.3.3	反应条件 .....	(381)
4.3.4	催化剂 .....	(383)
4.3.5	工艺过程 .....	(384)
4.3.6	甲烷合成中的经济潜力和可能的发展 .....	(387)
4.4	费-托 (Fischer-Tropsch) 法合成烃 .....	(389)
4.4.1	概述 .....	(389)
4.4.2	反应机理 .....	(391)
4.4.2.1	化学计量关系 .....	(391)
4.4.2.2	热力学 .....	(393)
4.4.2.3	机理 .....	(394)
4.4.2.4	动力学 .....	(398)
4.4.3	反应条件 .....	(399)
4.4.4	催化剂 .....	(404)
4.4.5	工艺过程 .....	(406)
4.4.6	经济潜力和可能的发展 .....	(408)
4.5	聚甲烯 (Polymethylene) 的合成 .....	(411)
4.5.1	概述 .....	(411)
4.5.2	反应机理 .....	(412)
4.5.3	催化剂 .....	(415)
4.5.4	反应条件 .....	(417)
4.5.5	聚甲烯合成的经济潜力和可能的发展 .....	(418)
	参考文献 .....	(419)
5.	科克 (Koch) 反应 .....	

5.1	引言	(425)
5.2	反应机理	(426)
5.2.1	从各种母体生成正碳离子中间体 2 烯烃(质子加成)	(426)
5.2.2	中间产物正碳离子 2 的反应	(429)
5.2.3	酰基阳离子中间体的生成	(434)
5.2.4	酰基阳离子中间体的反应	(435)
5.2.5	羧酸的二次反应	(436)
5.2.6	逆科克反应	(437)
5.2.7	科克合成的非均相演变	(438)
5.3	催化剂	(438)
5.3.1	以 $\text{BF}_3$ 为基础的催化剂	(439)
5.3.2	以 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 为基础的催化剂	(439)
5.3.3	以 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 为基础的催化剂	(440)
5.3.4	以 $\text{HF}$ 为基础的催化剂	(440)
5.3.5	以 $\text{SbF}_5/\text{SbCl}_5$ 为基础的催化剂	(441)
5.3.6	其他催化剂	(441)
5.3.7	在IB族元素存在下的常压合成	(441)
5.4	温度和压力的影响	(443)
5.5	溶剂和稀释剂	(447)
5.6	特殊化合物的羰基化	(447)
5.6.1	烯烃和二烯烃	(447)
5.6.2	醇和二醇	(449)
5.6.3	烷烃	(458)
5.6.4	不饱和羧酸	(462)
5.6.5	卤化物	(463)
5.6.6	其他起始原料	(466)
5.7	工业应用和经济状况	(467)
	参考文献	(469)
6.	用一氧化碳进行的闭环反应	
6.1	引言	(475)
6.2	反应机理	(475)
6.3	催化剂、反应条件和溶剂	(477)
6.3.1	催化剂	(477)

6.3.2	反应条件	(477)
6.3.3	溶剂	(478)
6.4	CO和各种物质进行的闭环反应	(478)
6.4.1	生成亚胺	(478)
6.4.2	生成内酰胺	(480)
6.4.3	生成内酯	(482)
6.4.3.1	不饱和醇、酯或酸的羧基化生成内酯	(482)
6.4.3.2	烯炔或炔炔羧基化生成内酯	(483)
6.4.3.3	环醚或环氧化合物羧基化生成内酯	(484)
6.4.3.4	烷基、烯丙基卤化物或酰卤的羧基化 生成内酯	(485)
6.4.4	由席夫(Schiff)碱或芳香脘生成邻苯二酰亚胺	(486)
6.4.5	由芳香脘、苯脘、半缩二氨基脲或咪唑合成 邻苯二酰亚胺	(488)
6.4.6	由偶氮苯生成吡唑酮和唑啉酮	(491)
6.4.7	茛酮的生成	(492)
6.4.8	由双烯炔生成环酮	(493)
6.4.9	由烯丙基卤化物和炔炔生成酚	(496)
6.4.10	其他生成杂环化合物的羧基化反应	(497)
6.4.10.1	含氧环系的生成	(497)
6.4.10.2	含氮环系的生成	(498)
6.4.10.3	含硫环系的生成	(498)
6.5	工业应用	(499)
	参考文献	(500)
	主题索引	(502)

# 1. 氢甲酰化（羰基合成、罗兰反应）

B·考尼尔斯

## 1.1 引言

鲁尔化学公司实验室的奥托·罗兰 (otto Rölen) 在奥勃豪森-霍尔登所发现的羰基合成反应, 1978年迎来其四十周年<sup>[1]</sup>。按照在它三十周年时评论文章提出的数字<sup>[2,3]</sup>计算, 近十年来其生产能力增长三倍<sup>[4]</sup> (甚至另有报道说增长六倍), 达500万吨/年。然而迄今未见全面论述一氧化碳化学各个方面的新专著出版<sup>[6]</sup>。

特别在氢甲酰化反应 (羰基合成、罗兰反应) 方面十年来发表了相当多的资料, 论述了它的不同侧面, 如过渡金属作为羰基合成催化剂<sup>[7~25]</sup>、机理<sup>[7,9~12]</sup>、各种催化剂体系的比较<sup>[26~28]</sup>、羰基合成作为低级烯烃的重要加工途径<sup>[29,30]</sup>、氢甲酰化反应作为一种制备方法<sup>[31]</sup>、羰基合成产品及其衍生物的经济价值<sup>[32~35]</sup>、羰基合成今后的发展趋势<sup>[36~42,1919]</sup>等。

因此, 对整个一氧化碳化学领域十年来的进展进行全面评述显然是有价值的。

一氧化碳化学的重要进展中当然包括氢甲酰化反应。其进展有的是关于通过改变中心原子或配位体以改进羰基合成的催化剂, 有的是关于反应相的变化。此外, 反应的控制和有关的工艺也有进展。1973年, 当威肯逊 (G. Wilkinson) 和费歇尔 (E. O. Fischer) 由于推进有机金属化学发展的工作而获得诺贝尔化学奖<sup>[49]</sup>, 这一进展才引起了注意。

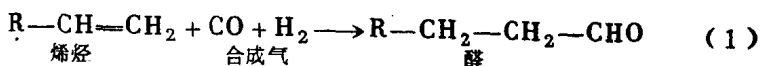
另外, 羰基合成产品的重要性比十年前也有所增加。除了许多综述报告中提到的“经典”用途如用作溶剂<sup>[33,43]</sup>、增塑剂<sup>[33,</sup>





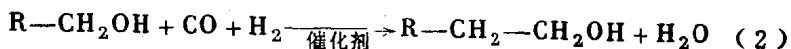
44)、涂料的原料和催干剂<sup>[33,45]</sup>、润滑剂<sup>[33,46,269]</sup>、洗涤剂<sup>[50]</sup>以及中间体<sup>[16,47,48,1969]</sup>外,其他应用也受到重视。其中包括一些结构不同、数量上极重要的新应用领域,例如用羰基合成产品代替天然产物(如在生产润滑剂使用合成脂肪酸、或将羰基合成醇用于洗涤剂)。图1-1给出羰基合成各种合成路线及其产品的概貌。

其次,最近关于煤转化领域的研究异常活跃,这将会出现现代化的、经济上合理的煤气化过程从而可用煤制得的合成气代替石油。不但整个合成气化学将很有活力,而且还意味着经济上很重要的氢甲酰化反应(方程(1))至少将有三分之二(摩尔比)的原料可用煤代替石油制造。对此另有文章<sup>[51]</sup>全面评述。

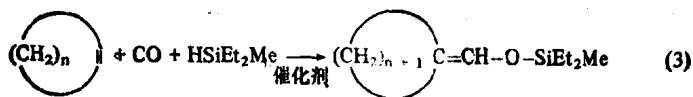


最后,用过渡金属的羰化物作催化剂、一氧化碳和(或)合成气作反应原料可进行各种“类羰基合成”反应,使产品种类愈益增多。其中,较重要的反应有:

(1) 同系化(参见第二章和综论文章<sup>[52]</sup>)



(2) 氢硅烷化<sup>[53,54]</sup>



(3) 氢硼烷化<sup>[55~59]</sup>