

均相络合催化

刘汉明、戚蕴石、邹毅 编译

上海科学技术文献出版社出版

(上海高安路六弄一号)

新华书店上海发行所发行

上海商务印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 8.625 字数: 208,000

1981年4月第1版 1981年4月第1次印刷

印数: 1—3,550

书号: 15192·136 定价: 1.10 元

《科技新书目》185-130

石油化学工业已成为化学工业中的支柱、在我国经济各个领域起着巨大的作用，人们的衣食住行无一不跟它发生着紧密的联系，石油化学工业的发展与催化科学技术的应用息息相关，催化已渗透到石油化学工业各个部门。至今，化学工业中已有30%以上的生产过程采用催化技术。随着催化科学技术的蓬勃发展，催化领域中的研究也不断深化，开拓了许多新的分支学科，均相络合催化是近年来迅速发展起来的、区别于多相催化的、新的分支催化领域。均相络合催化可追溯到很古老的年代，但真正获得发展尚推六十年代齐格勒型催化剂发现为起点，然而在短短二十年里，它已在化学工业中占显著地位。

本书旨在介绍有关石油化工均相络合催化的一些情况和工作，全书分为五章：第一章为均相络合催化概况；第二章为均相络合催化在化学工业中的应用；第三章为金属原子簇络合物化学和催化作用，该内容是当前络合催化新兴的分支学科，为探索多相催化本质，发现新的催化反应提供良好的素材；第四章为络合催化剂选择，结合量子化学知识，阐明均相络合催化反应本质，总结归纳有关络合催化反应普遍性规律，为选择设计高效催化剂提供信息；第五章为均相催化剂的固相化，介绍负载型催化剂的性能、应用、以及制备等。以上各章分别由邹毅（第一章），刘汉明（第二、三、四章），戚蕴石（第五章）等编写。

当前均相络合催化内容远远超过本书所介绍范围，本书仅是抛砖引玉而已，如果能为我国实现四个现代化有所作用，则是

编者最大的心愿。限于水平,书中内容难免有不妥之处,尚望读者批评指正。

最后,本书编著过程中,蒙上海化工学院汪仁教授提供宝贵意见,并对稿件加以审阅。此外,章显华同志对稿件进行了仔细校阅。在此致以深切的谢意。

编 者

一九八〇年四月

目 录

第一章	均相络合催化概况·····	邹 毅	(1)
第二章	均相络合催化在化学工业中 的应用·····	刘汉明	(27)
第三章	金属原子簇络合物化学和 催化作用·····	刘汉明	(83)
第四章	络合催化剂选择·····	刘汉明	(159)
第五章	均相催化剂的固相化·····	戚蕴石	(238)

第一章 均相络合催化概况

一、前 言

催化现象的发现已有悠久的历史，但直至十九世纪以后人们才能够有意识地利用催化反应为化工生产服务。随着化工生产的发展，至今催化反应已成为化学工业的重要组成部分。据统计，85%^[1]以上的化学反应都与催化反应有密切关系。

按催化反应过程，催化剂可分为多相催化剂、均相催化剂和酶催化剂(生物催化剂)等三大类。许多催化剂都是由活性金属和离子组成或以有机金属络合物的形式组成。

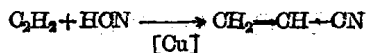
在化学工业中催化反应的应用极广，譬如最早的工业化产品——合成氨生产的开发必须采用催化剂，催化剂的主要成分是铁，并加入助催化剂 Al_2O_3 来加以活化、延长催化剂的工作寿命；还加入氧化钾以使生成的氨容易逸出，提高催化剂的活性和抗毒性能。尽管合成氨生产自 1913 年工业化以来已有六十多年的历史，但工艺流程仍在不断改善，新型催化剂仍在不断涌现，如酞菁络合物的电子授受体系催化剂，钛络合物吸附氮、萘基钠为还原剂的催化体系，模拟固氮酶的铁钼催化体系等获得了不同程度的进展。

又如石油化工的重要中间体，绝大多数经催化反应从烃类化合物而制得的，如苯、苯乙烯、异丙苯和苯酚、双烯系物质，甲醇、乙醇、异丙醇、顺酐和苯酐、乙醛和乙酸、丙烯酸类衍生物等。在新合成方法中，很少不使用催化剂的，一般来说，催化法总是要

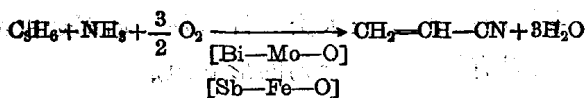
比单纯的化学反应方法优越得多, 如 1938 年, 德国开发丙烯腈的合成路线为如下四步^[3]:

1. $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{Cl} + \text{HCl}$
2. $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{Cl} + \frac{1}{2}\text{Ca}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \frac{1}{2}\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
3. $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HCN} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{CN}$
4. $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{CN} \longrightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$

到 1942 年, 这一方法很快地被乙炔液相法所取代



到 1960 年, 丙烯气相氨氧化法又代替了上述乙炔液相法。



可见催化反应不仅能精简工艺步骤和减少副产物, 还可以解决能源与原料的节约、环境保护等问题。

二、均相络合催化的发展

近二十多年来, 在有机合成、高分子化学、物理化学和生物化学等学科中由于元素分离、络合催化以及生物科学发展, 使络合物化学也得到了迅速的发展, 并形成当代化学学科中最活跃领域之一。它的应用遍及国民经济的许多重要部门。通过石油化工及有机高分子合成中的新反应和高效高选择性络合催化剂的设计及催化机理的探讨, 生物体内酶的催化反应与化学模拟以及金属离子在生命活动中的作用等方面的研究证明, 络

合物化学已经作出并正在作出越发显著的贡献。

由于络合物化学的发展,给均相络合催化剂的发展开辟了广阔的途径。在络合催化领域中,随着羰基化法(OXO法)及齐格勒-纳塔法(Ziegler-Natta法)催化剂开发之后,以烯烃氧化制乙醛的Wacker法为转机,近年来的发展特别显著。由于采用了有机金属络合物为催化剂,使过去某些难以实现的反应通过络合及活化得以顺利进行。从广义来说,络合催化剂是以金属为活性中心的触媒反应。在一定条件下,简单分子通过和中心金属配位而获得活化,从而使某些过渡金属络合物成为聚合、氧化、还原、异构化、环化、羰基化等反应的高效、高选择性催化剂。

三、均相络合催化剂的应用

在生产实践中,催化剂的活性是主要的问题。一般以1克分子催化剂在1秒钟内转化的原料克分子数来计算。但当应用非均相催化剂的催化反应时,此数值与吸附情况有关,因为只有催化剂表面原子具有活性,而且并不是所有表面中心都具有活性。而均相催化剂则分散在溶液中,完全被溶解。从理论上讲,每个金属原子都可参加反应,其活性随改换金属或改变和金属配位的配位基而变化。因此,可以认为均相催化剂的活性比非均相催化剂要高。

催化剂的选择性也是一个重要的问题。均相络合催化剂选择性高,可保证产品收率高。这常是非均相催化剂所不可及的,譬如乙炔和二烯烃均相催化加氢,乙烯、丁二烯二聚过程的选择性都可达100%。

均相络合催化剂可以有效地应用于以下几方面:

1. 在“缓和”的条件下进行烯烃齐聚和聚合,以生成其它烃或聚合物。

2. 合成带官能团的烯烃或双官能团的衍生物。

四、络合催化剂与化学工业的关系

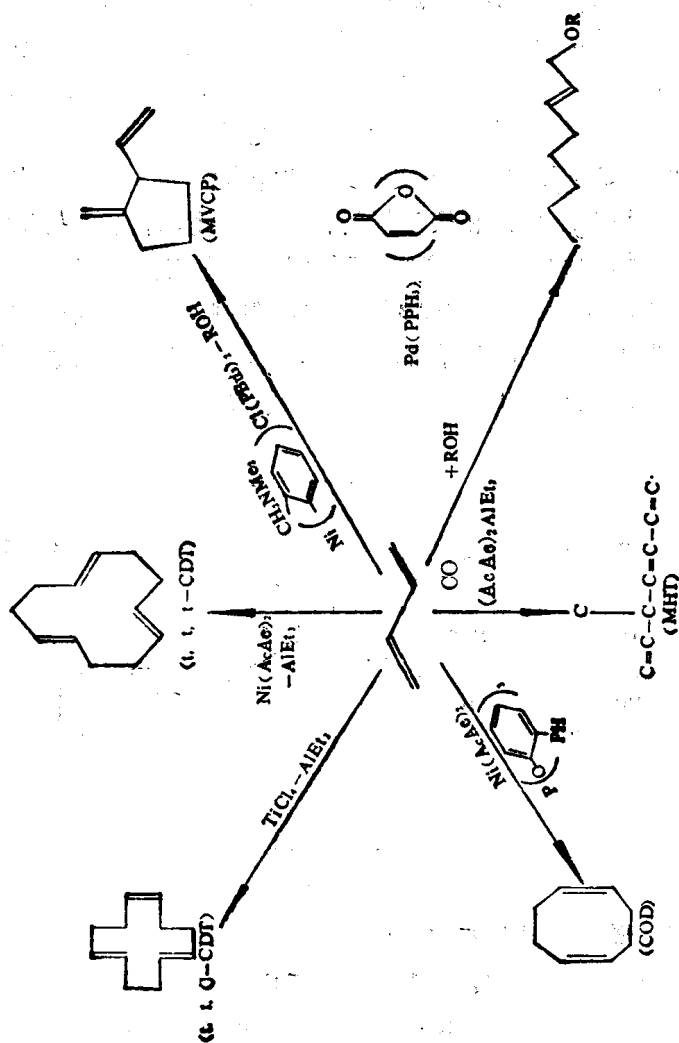
自 Ziegler 开发合成聚烯烃、Wacker 开发烯烃氧化制乙醛以来,各国化学工业的有关络合催化剂的研究工作,开展得非常活跃,有些过渡金属络合物的催化作用已与生产相联系。现就一些重要的络合催化反应简述如下:

1. 齐格勒反应的发展

1955 年 Ziegler 开发了用由四氯化钛和三乙基铝制成的复合催化剂进行乙烯的低压聚合^[4, 50, 52]。嗣后不久 Natta 又用过过渡金属和三氯化钛进行了丙烯的立体聚合。此后,对于开发新催化剂、聚合方法、改善后处理方法等进行了大量的研究工作。研究对象主要是丁烯-1、4-甲基-戊烯-1、 α -烯烃、丁二烯、异戊二烯等单体。过去,齐格勒型催化剂的聚合活性并不很高,而且由于触媒残渣引起的色相、臭味等原因,降低了产品质量,所以需要一道去除残渣工艺。因而近年来主要研究课题就是制备高活性催化剂,如在均四甲苯、聚苯乙烯等固体有机物与镁化合物组成的载体与四氯化钛相接触,以增大比表面积的方法^[5]。不用载体而用醚等路易斯碱做络合剂,按特殊的调制方法来增大比表面积^[6]。四氯化钛和钡化合物反应,然后用有机锡化物及卤化铝处理,所得到的固体作为过渡金属成分的方法等^[7],这些催化剂由于活性高,不需要除去催化剂残渣,如生产高密度聚乙烯无脱灰过程的开发。

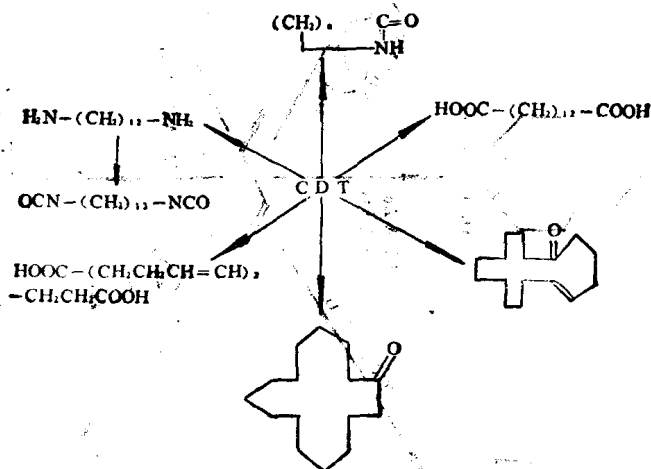
有关单烯烃、双烯烃的研究非常活跃,由广义齐格勒型催化

表 1-1



剂得到的齐聚物中, 有很多具有重要的工业应用价值的产品^[8]。

在低价钛或低价镍催化剂存在下, 可使丁二烯发生环化三聚得到反式, 反式, 顺式-或反式, 反式, 反式-1, 5, 9-环十二碳三烯(CDT)^[8, 51]。调节不同的活性金属可得到不同产物, 如表 1 所示。表 1 中 CDT 和 COD 都是尼龙-12 和尼龙-8 的中间体, 也是 C_{12} -和 C_8 -二羧酸及其衍生物的中间体, 而尼龙-12 和尼龙-8 都兼备尼龙和聚乙烯的优点——耐油性、耐药品性和尺寸稳定性, 因此它是重要的工程塑料。它与由蓖麻油制备的尼龙-11 的不同点是尼龙-12 不受原料限制, 因此目前已工业化, 此外精细化工产品的研究也日益盛行, 如环十五烷酮^[9]等大环状麝香化合物等的原料也日益显得重要, 如下所示:

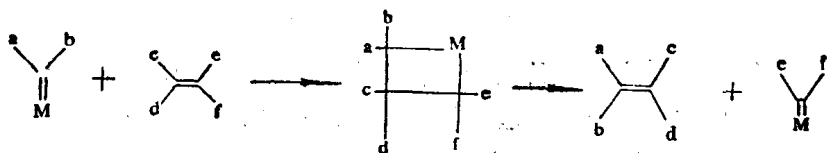


2. 烯烃的歧化反应^[10]

Calderon 等开发的烯烃歧化反应

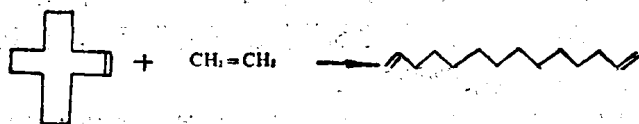


以前认为经过类似环丁烷中间体, 但是最近又提出其中间体为金属卡宾的机理等^[19]。



如能很好地运用这一反应,可广泛开拓烯烃的用途,这点具有重要的工业意义。钨氧化物负载在氧化铝上的固体催化剂进行烯烃歧化反应业已工业化。如果将不同长短的碳链与没有什么专门用途的烯烃混合起来,转化成为端烯后,再用膦配位钴为催化剂,进行羰基化反应,即可制备直链醛。

此外 α, ω -二烯类是聚烯烃的交联剂,可由环烯和乙烯制备而得。



3. 环烯烃的开环聚合反应

本反应所用的是钼、钨催化剂,美国杜邦公司已于 1957 年即取得了专利^[11],并在 1972 年已有论文证明这是一种歧化聚合反应^[12],其中由环戊烯开环制得的聚合物,玻璃转移温度低,耐寒性好,尤其反式结构的抗张强度和天然橡胶一样。因而目前它已成为重要的合成橡胶,其原料环戊烯可由环戊二烯选择氢化制得,过去使用 Ni 触媒等不均一系催化剂,现已改用铬化物 $[(\pi-C_5H_5)Cr(CO)_3]_2$ 、齐格勒催化剂等络合催化剂。如用 $[(\pi-C_5H_5)Ti(OPh)_2-LiAlH(OBu)_3]$ 催化剂时,转化率可达 99.99%,环戊烯的选择率可达 97% 以上^[13]。

4. 羰基化反应

这是工业生产中最早应用络合催化的反应,1938 年 Roelen 开发了羰基化反应^[14],1942 年开始工业化生产^[15]。



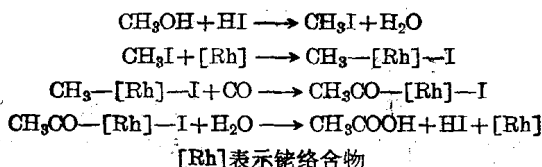
羰基化反应在制备增塑剂、洗涤剂、润滑油等中间体时是极为重要的。工业上一般用钴催化剂，催化活性物为氢羰基钴 $HCO(Co)_4$ 。反应过程中产生二种或二种以上的异构醛，通常支链产品用途较少。关于如何提高直链产品选择率的问题，已有很多专利报道。其中壳牌公司 (Shell) 法是通过三丁基膦等叔膦的加入来使反应中间体稳定，在 $200^\circ C$ 、50 大气压的低压羰基化反应过程中催化剂也并不分解。这种方法的特点是直链产物选择率高，以丙烯为原料时约为 90%；由于膦的强 σ 供电性，增强了催化物的氢化能力，使生成的醛直接还原成醇；因而可降低醇醛缩合副产物等，美、日等国多用此法进行高碳醇的生产^[15]，研究钴-吡啶系络合物为催化剂的低压羰基化反应，有不少报道也获得了较好的成果^[16, 54]。

除钴外，有实用的催化剂还有铑，铑的活性约为钴的 1000 倍。羰基铑以膦^[17]、三苯膦^[18]、胺^[19]配位的络合物反应效果更好，膦等配位体过量时，在反应条件下直链选择率可达 90%，但铑的价格为钴的数千倍，譬如丙烯醛化，催化剂铑的用量为丙烯的 0.1% 时，铑的损失量如为生成醛的 1ppm，则生产成本就将为用钴催化剂时的数倍^[20, 55]，铑的世界产量极少，价格昂贵，因而用过量的膦配位体时，如何提高回收率铑的是工业化的关键。

丙烯的羰基化产品，约为全部工业羰基化法产品的 70~80%^[21]，在工业上占有极重要的地位。正丁醛除可制备正丁醇外，还可通过由醇醛缩合制备 DOP 原料 2-乙基己醇，副产异丁醛又是异丁醇，季戊醇等的原料。在进行羰基化反应时，若加入镁或锌化合物可使羰基化反应和醇醛缩合反应一次完成。

5. 关于制备醋酸的新方法

从世界趋势看，醋酸的制备方法已由价昂的乙烯为原料的乙醛氧化法，转向以天然气为原料经甲醇而制备醋酸的方法。反应本身是很早就已成熟的，用钴做催化剂，碘化物做助催化剂，现在也仍有采用这种方法的，但是需要在 250°C ， $600\sim 700$ 大气压的苛刻条件下进行反应，而且还副产醋酸甲酯、二甲醚等。醋酸的选择率只能达到 90% 左右。但若以铑化物做催化剂，则可在 180°C ， $40\sim 50$ 大气压的温和条件下反应，醋酸选择率可达 99%^[22]。其反应机理：



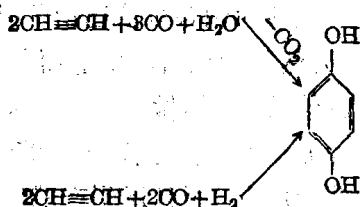
这种方法的唯一不足之处是使用碘化物，这就容易引起设备的腐蚀。

此外也有报道^[23]以铑为催化剂，以氯化物为助催化剂，在比合成甲醇时较为温和的条件下，使甲酸甲酯异构化可制得醋酸。由于有可能在气相条件下进行反应，所以可减轻设备的腐蚀。



6. 合成对苯二酚

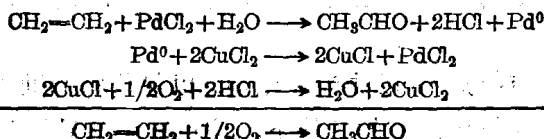
乙炔在胺醇液存在下，与羰基铁反应，可以定量地制得对苯二酚^[24]，这是早已成熟的工艺。而 Pipo 等于六十年代末期开发了以羰基钌为催化剂、一氧化碳压力为 150 大气压， 200°C 条件下反应。对苯二酚的收率为 60% 左右，也可以用 $5\sim 50$ 大气压的氢代替一氧化碳。



关于对苯二酚的制备方法,目前多采用苯胺氧化法,但从防止公害和节能的角度来看都没有优越性。虽然各国都在考虑改用苯酚过氧化物或二异丙苯转换的方法,然而这些方法都各有缺点,尚需提高收率和减少催化剂损失。

7. 乙醛的制备方法

以前乙醛是以汞盐为催化剂,进行乙烯水合反应制备而得的,近年来则采用瓦克尔法,以钯-铜系催化剂进行乙烯氧化反应。

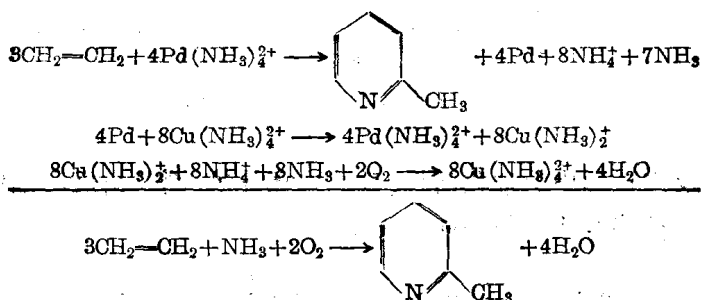


若用活性碳负载的固体催化剂进行气相反应时,反应的选择性、催化剂寿命、反应温度的控制等方面都不如液相反应。进行液相反应时,催化剂的再生方法是在反应器中通入氧气来实现,根据氧化方式又可以分为一段法(赫希斯得法)和二段法(瓦克尔法)。一段法中,需注意乙烯-氧的爆炸极限,同时还需注意促使 Pd^0 再氧化;既要提高乙烯的单程转化率,又要防止乙烯的过度氧化;此外还需用高纯度的乙烯和氧,因此国外多采用二段法生产。

8. 吡啉衍生物的制备

吡啉衍生物是由乙醛、丙烯醛、甲醛等与氨缩合制得。国外

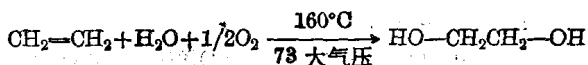
有将此缩合反应与瓦克尔反应组合，一并进行乙烯和氨的氧化脱水缩合^[25]，其反应机理：



根据反应条件的不同，可制得乙基吡啶或氮苯酸的重要原料 2-甲基吡啶或 2-甲基 5-乙基吡啶。

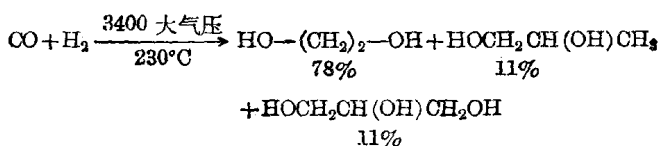
9. 环氧乙烷的制备

环氧乙烷是在氧化银催化剂存在下，乙烯气相氧化制取的。控制转化率在 60%，选择率也只能达到 70%。这一工艺过程从原料价格及节省资源方面来看都不理想。虽曾有改进银催化剂的调制方法及添加铈等措施以提高选择率，但仍有 65% 左右的环氧乙烷转向乙二醇，因而引起了对于不经过环氧乙烷直接制备乙二醇方法的注意。即以氧化铈和溴化物为催化剂，依乙烯 → 乙二醇二乙酸酯 → 乙二醇的途径，选择率可达 90~95%^[26]。如在 0.6N 盐酸溶液中，用 $\text{Ti}(\text{OH})_2\text{-Cu}^{\text{II}}$ 系触媒，连续通入氧气，乙二醇的选择率可达 89%^[27]。

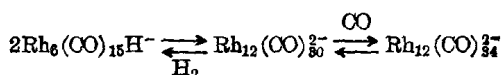


低温下进行，中间体为乙烯氯醇，因而有可能制备环氧丙烷或丙二醇。这类与瓦克尔类似的方法，还可以用醋酸钴-铈系催化剂^[28]，氯化钡-醋酸钠催化剂^[29]，并开发了用 $\text{Rh}(\text{Acac})\cdot$

(CO)₂ 催化剂, 由超高压合成气一步直接合成乙二醇、丙二醇、丙三醇的方法^[30]。

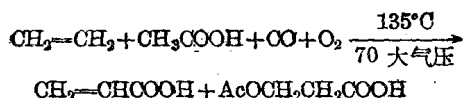


反应过程中的催化活性、反应选择性等, 则是由反应系中生成的多核络合物间的平衡所支配的。

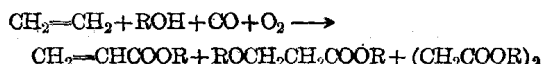


10. 氧化脱水缩合反应

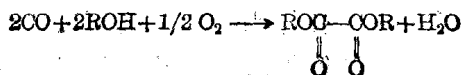
钌催化剂的特征之一是具有氧化脱水缩合反应生成乙烯基化合物的性能(如醋酸乙烯的合成), 属于这一范畴的反应还有由乙烯、一氧化碳、水或醇合成丙烯酸或丙烯酸酯^[30]。用与醋酸中进行瓦克尔反应相同的催化剂进行乙烯的氧化-羰基化, 可制得丙烯酸及 β -乙酰基丙酸^[31]



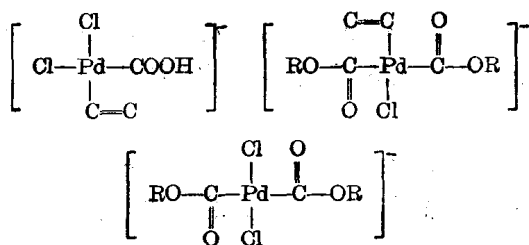
β -乙酰基丙酸经热分解很容易转换成丙烯酸。如在醇中进行此反应时, 除制得丙烯酸酯外, 根据反应条件的不同, 还可制取 β -烷氧基丙酸或丁二酸酯^[32]。



而当没有乙烯存在时, 便得乙二酸酯^[33]



至于这类反应的反应机理,可认为是生成羟基羰基钯,或烷氧基羰基钯。



关于精细化工产品,近年也有很多进展,如在醇中以钯钴络合物为催化剂,将二烯选择氢化为单烯^[34],用羰基钴催化剂由甲基桂皮醛制备仙客来香料^[35]。由钌催化剂将二硝基苯选择还原为硝基苯胺等。

近年来,关于用光学活性膦络合物进行不对称合成催化反应的研究开展了很多工作。

五、均相催化研究和展望

今后的化学工业必须在节约资源、能量和环境保护的基础上进行革新,而催化技术在这方面起着极大作用。

由于高效催化剂的开发,高温高压反应就可以改在低温低压条件下进行。这不仅能直接节约能量,同时也由于简化了反应装置和提高了操作安全性、节约了资源和使环境保护趋向合理化,从而降低了成本。此外,大量 100°C 以下的废热又可作为低能热源。高效催化剂的开发也是解决均相络合催化剂和产品分离的良好途径。

高选择性催化剂的开发,可以提高生成物的收率,减少那种需要分离精制的副产物的数量和种类,这样,不仅能直接节约资