

317

國外催化劑發展概況

(3) 絡合催化

上海科學技術情報研究所

国外催化剂发展概况

(3) 络合催化

上海科学技术情报研究所出版

新华书店上海发行所发行

上海商务印刷厂印刷

开本: 787×1092 1/16 印张: 2.75 字数: 67,000

1974年8月第1版 1974年8月第1次印刷

印数: 1—4,900

代号: 151634·205 定价: 0.40 元

(只限国内发行)

前 言

催化剂与化工生产具有密切的关系,据统计,约有80%的化学反应都与催化剂有关,化学工业的发展在很大程度上依赖于催化剂的开发。因此各国对催化剂的研制、生产都予以较大的重视,近几年来有了较快的进展。我国催化剂在解放初期还是空白点,六十年代随着石油化工的发展,从事催化剂研究和生产的队伍不断扩大,并在研制新型催化剂方面也取得了较大成绩。

为了配合我国石油化工的迅速发展,遵循毛主席“洋为中用”和“批判地吸收外国文化”的教导,我们与市化工局一起,组织了高桥化工厂、吴泾化工厂、燎原化工厂、曙光化工厂、上海合成树脂研究所、上海化工研究院、上海石油化学研究所、复旦大学、上海化专、上海化工学院等单位的同志,在上海图书馆的热情支持下,查阅了近几年来的有关文献,编译了《国外催化剂发展概况》一书,全书共分六册出版:1. 综述;2. 催化剂的应用;3. 络合催化;4. 合成氨、硝酸、硫酸、甲醇催化剂的进展;5. 固体催化剂制备方法的进展;6. 催化研究中的测试方法及其应用。以供从事有关科研、教学及生产部门的同志们参考。

由于我们水平有限,错误之处请批评指正。

上海科学技术情报研究所

1974. 3.

目 录

一、均相催化的进展与络合催化	(1)
I. 近代均相催化进展的基础	(1)
II. 均相催化与非均相催化的比较	(2)
III. 均相催化与非均相催化的相互关系	(2)
IV. 在发展石油化学工业中络合催化的作用	(3)
二、氧化	(5)
I. 均相催化氧化系统中的催化循环	(5)
II. 某些工业化的均相催化氧化系统	(7)
III. 共氧化系统	(9)
IV. 氧化偶联	(9)
三、加氢与脱氢	(11)
I. 均相加氢系统中的催化循环	(11)
II. 加氢反应	(12)
III. 脱氢反应	(15)
四、羰基合成	(19)
I. 醛的合成	(19)
II. 醇的合成	(21)
III. 酸与酸酐的合成	(22)
IV. 酯的合成	(25)
V. 其他羰基合成反应	(27)
五、碳架改变的反应	(30)
I. 低聚	(30)
II. 低共聚	(35)
III. 高聚	(37)
IV. 异构	(38)
V. 歧化	(39)

一、均相催化的进展与络合催化

络合催化是近年来均相催化进展的主流。

在运用催化反应的化工生产中,以固体物质为催化剂的非均相催化系统仍占主要地位,但是六十年代以来,均相催化的进展十分引人重视。六十年代初期化工生产中所用的催化系统,均相系统约占5%,七十年代初期上升到15~20%;这种进展与络合催化的进展及其在石油化学工业部门中的应用有密切关系,某些络合催化系统已成为规模巨大的生产装置。本文主要介绍在近年发展起来的用于石油化学工业部门的重要络合催化反应及某些在发展石油化学工业中可能具有重要意义的络合催化反应。

络合催化泛指在反应过程中经由催化剂与反应物间配位作用而达成的催化反应,所以又称配位催化。虽然近代研究表明,这种作用在许多非均相催化中亦有重要意义,但是络合催化一词通常是指在均相系统中经由上述机理而进行的催化反应。在制备反应系统时所用的催化剂物质可以是络合物,亦可以是简单的盐类,后者在反应过程中通过络合催化的机理而起作用。例如在许多羰基合成中用羰基钴为催化剂,属络合物之例;而在许多氧化反应中可用氯化钨为催化剂,则属于简单的盐类。

关于均相催化的进展,目前存在下列几方面的倾向性看法:

I. 近代均相催化进展的基础

1. 络合物化学的进展

近代无机化学的进展,大大地发展了络合物化学;常用的催化剂,广义的酸、碱、盐都在络合物化学所研究的领域之内,所以对络合物化学的深入研究及大量的新的络合物的合成亦必然深化人们对催化现象的认识,使人们从事更广泛的实践。络合催化已成为近代均相催化进展的主流,而络合催化的理论研究亦已成为整个催化理论研究的主要课题。

2. 石油化学工业的进展

石油工业的发展为有机合成化学提供了丰富的资源,发展成了近代规模巨大的石油化学工业;为了充分而有效地利用资源,人们力求寻找新的反应系统,而催化即为重要的手段之一。五十年代末期创立了以 PdCl_2 与 CuCl_2 为催化剂使乙烯直接氧化成乙醛的络合催化系统,近十年来已在世界范围内广泛推广。这一工业成就推动了以络合催化为中心的均相催化的进展,六十年代在许多类型的反应领域中广泛地开展了烃类络合催化的研究,积累了大量的资料。六十年代末期出现了以铑基络合物为催化剂的甲醇低压羰基合成醋酸的络合催化系统,近年来已成为工业规模的生产方法。所以石油化学工业的发展推动了络合催化的进展,而所取得的这些重大成就,均表明络合催化在发展化学工业中的巨大潜力。

3. 生物化学的进展

许多生物化学过程都和均相催化有关,许多酶均为络合物,近代生物化学的进展对络合

催化的研究起了重要的推动作用,在本文中限于介绍石油化学工业方面的络合催化反应,故有关生物催化和仿生过程的研究均未述及。

II. 均相催化与非均相催化的比较

这两种方法各有优缺点,其发展亦是互相促进的;但是从催化技术今后的发展来看,在下列几个基本问题上均相催化表现了突出的优点,使之具有巨大的发展潜力。

1. 催化剂的活性

由于在均相催化中,催化剂以分子状态存在于溶液中,各催化剂分子具有等同的活性,故催化剂的有效浓度理应远远高于低分散度的固体催化剂,这就使得人们更有可能获得高活性的催化系统。例如某些均相加氢反应只需浓度为 ppm 级的催化剂。当利用络合催化时,由于其本身的特点又使得单个催化活性物种具有较高的活性,例如某些酶催化的反应,其活性比用简单的酸催化时高出几个数量级。

2. 催化作用的选择性

由于固体催化剂表面的不均一性,在表面上存在多种不同性质的化学吸附值;同时,对于结构复杂的反应物分子,同一瞬间有可能几个官能基均被化学吸附于固体表面上,从而均处于有利于反应的状态;这些就提供了向多种不同方向发生反应的可能性。但在络合催化中,由于每个催化剂均为具有等同性质的活性单位,而且一般均按其化学结构突出一种最强的配位作用。与此同时,由于催化剂为分子状态,尺寸很小,对于多官能基的反应物分子,在同一瞬间只能以一个或少数几个官能基靠近催化剂而处于有利于反应的地位。这些原因都为络合催化具有良好的反应选择性提供了条件。例如由络合催化达成的立规聚合,不饱和化合物的选择性加氢等已成为十分引人注意的领域。

3. 催化系统的预见性

在络合催化中将研究对象约束在分子级的范围内,因此对于活性结构的研究就比对固体催化剂复杂表面的研究要有利得多。在技术上,由于常常可将反应过程中含有催化组分的中间物加以分离;同时,在均相系统中动力学数据的求获与解释均比非均相系统更为可靠。这些原因就为催化作用机理的认识提供了有利的依据,从而对新催化系统的预见和设计亦就比非均相系统有利得多。由于将活性结构约束在分子级范围内,而且络合物在构造上可分为中心金属和配位基两大部份,因此在研究和设计催化系统时,可循改变中心金属和配位基、调整其相互关系的途径进行思考和实践,故在方法和程序上比非均相系统的设计与研究更为严整。另一方面,目前已经积累了大量有关络合物及其反应的知识,这些材料为探索新的反应循环,构成新的催化系统提供了厚实的基础。

III. 均相催化与非均相催化的相互关系

1. 催化理论的进展

由于络合催化研究中所取得的成就,人们对催化活性结构的认识逐步深化,在整个催化领域内促进了理论的发展。结晶场和配位场理论不仅在络合催化的研究中有重要意义,在大量以过渡金属元素化合物为催化剂的非均相催化反应中亦日益为人们重视,用以理解固

体催化剂表面的活性结构和气-固界面反应的机理。分子轨道对称理论应用于络合催化系统,为催化作用的量子化学研究开辟了一条道路。用信息论来研究催化作用的反应选择性已经被提出,在酶催化中已得到证实,并可望在络合催化中得到发展。由于络合催化发展而在催化基础理论方面所取得的进展,必将使人们在统一的基础上深化对均相催化和非均相催化的认识。

2. 均相催化剂的固体化和固体催化剂的均相化

络合催化系统虽然常能具有高活性,高选择性等优点,但是在工艺上却有着不少非均相催化系统所没有的问题,首先是反应混合物和催化剂的分离问题。为了解决这个问题,提出了使优良络合催化剂固体化的方向。用钌系催化剂使乙烯与醋酸直接氧化转化成醋酸乙烯的过程首先是在均相系统中发现的,现在已使催化剂固体化成为工业化的非均相催化系统。某些酶催化系统亦可固体化成为半合成的固体催化剂。

相反,为了提高催化剂的效能,亦出现了使某些非均相催化系统改变成均相系统的研究方向,在许多非均相高聚反应中已经成为重要的研究课题。

IV. 在发展石油化学工业中络合催化的作用

络合催化的进展,对下列几方面石油化工技术发展的动向可能起重要的推动作用。

1. 开发利用资源的新方法

五十年代以来,人们大力研究乙烯、丙烯的利用并取得了丰硕的成果,但是对碳四以上的烃类,除丁二烯以外,其他尚少卓越成效。络合催化的进展,不仅扩大了乙烯、丙烯、丁二烯的利用方法,而且正在为有效地利用碳四馏份和开发碳五以上馏份的利用开辟道路,其中特别有意义的是氧化、低聚、歧化等。

2. 合成特殊性能的中间体和产物

利用络合催化方法,如氧化、羰基合成,已经成为从烃类制造许多含氧化合物的重要途径。人们正在努力研究新的络合催化系统进行高聚反应,合成多种多样特定结构和性能的高聚物。

3. 简化生产流程

用新的催化方法简化生产流程,不仅是提高生产效率,而且亦是减少环境污染的重要途径。例如用络合催化方法使乙烯直接氧化成乙醛的工艺,改变了乙烯经乙醇而转化成乙醛的工艺路线,亦取代了汞害严重的乙炔水合路线。羰基合成开辟了由许多不饱和烃直接合成醛、酮、酸、酐、酯的途径。近年来出现了许多经由络合催化使两个有机物分子脱氢而偶联的反应;亦创立了许多高选择性的低聚反应,这些都为利用简短流程合成许多有用的中间体或单体展示出有利的前景。

4. 缓和过程条件

利用络合催化造成高活性反应系统,从而降低反应温度、压力、减少催化剂用量,对化工技术的进步有重要意义。近年来出现的甲醇低压羰基合成醋酸的方法为一重要成就。利用络合物催化剂的均相加氢系统,由于其高活性与高选择性,能在低温条件而达到很高的反应完全度,已逐渐被人们重视。利用络合催化达成常温、常压、常 pH 值的仿生合成则为重大的研究方向之一。

在石油化学工业中已被采用或具有发展前途的络合催化反应系统甚多，现将目前已显示重要意义的反应系统分为四类摘要叙述如下：即氧化、加氢和脱氢、羰基合成、碳架改变的反应；最后一类中包括加成、异构、低聚、环化、歧化等。关于高聚反应系统在本文中不能详加介绍。

二、氧化

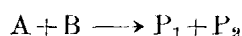
氧化是有重要意义的领域,在广义上包括脱除氢原子的反应,添加氧原子的反应,添加卤素原子的反应等。

I. 均相催化氧化系统中的催化循环

烃类均相催化氧化在机理上可分为自由基与非自由基机理两大类。从原料分子怎样进入活化状态可以分为非结合性活化和结合性活化、电子外层转移和内层转移机理。

1. 非结合性活化

在这类催化循环中,催化剂以两种可以肯定的价态存在,它们对任何一个原料反应物都是独立的。对于下列总反应:



举例可有表1所示诸种图式的催化循环(Ia、Ib、Ic)。

表1 非结合性活化与结合性活化

(A、B表示反应物, C、C'表示处于两种价态的催化剂组分, I₁、I₂表示中间物, P、P₁、P₂表示产物)

循 环 (Ia)	循 环 (Ib)	循 环 (Ic)
$A + C \longrightarrow P_1 + C'$ $C' + B \longrightarrow P_2 + C$	$A + C \longrightarrow I_1 + C'$ $C' + B \longrightarrow I_2 + C$ $I_1 + I_2 \longrightarrow P_1 + P_2$	$A + C \longrightarrow I_1 + C'$ $I_1 + B \longrightarrow I_2 + P_1$ $I_2 + C' \longrightarrow P_2 + C$
循 环 (IIa)	循 环 (IIb)	
$A + C \longrightarrow AC$ $AC + B \longrightarrow P + C$	$A + C \longrightarrow AC$ $AC + B \longrightarrow ABC$ $ABC \longrightarrow P + C$	

2. 结合性活化

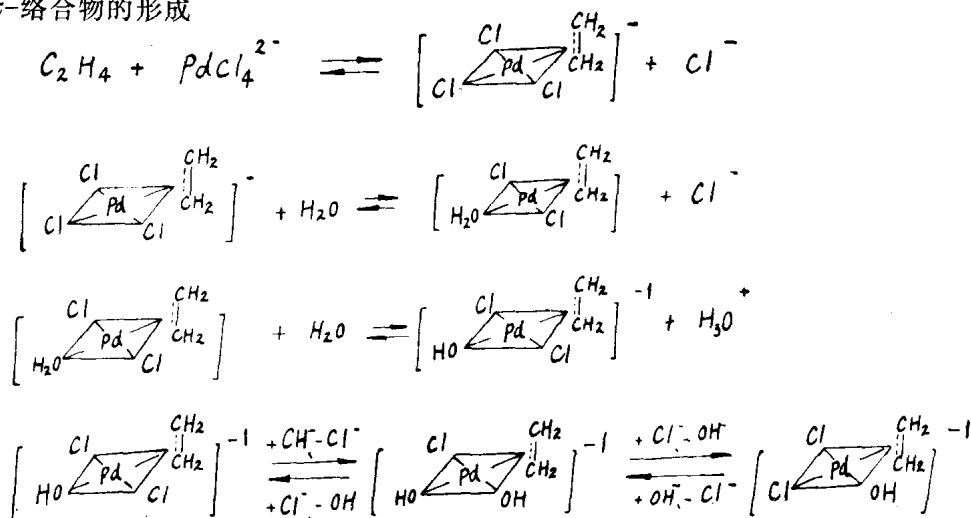
催化剂与作用物形成络合物, 后者或其衍生物进一步发生后继反应, 在这种循环中不存在独立的还原态催化剂组分。例如可有表 1 所示的诸种循环(IIa、IIb)。

络合催化属于典型的结合性活化机理, 而大部份烃类自氧化系统则属于非结合性活化机理。但是近来的研究表明, 对于饱和烃的自氧化系统, 非结合性活化机理并非最有利的反应途经, 亦倾向于内层机理; 认为在电子转移过程之前涉及催化剂离子与反应物组之间的配位作用。这种看法对于用金属羧酸盐为催化剂的氧化系统甚为适用。

下面以乙烯直接氧化合成乙醛的过程为例, 说明一个络合催化氧化循环。

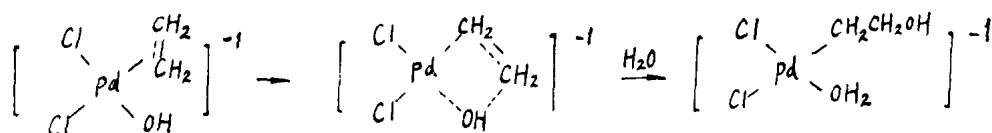
反应是在 $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2$ 水溶液中发生。

π -络合物的形成



通过上述系列的反应所形成的中间物, 其乙烯与羟基处于有利于下一步反应所需要的顺式位置。这一系列反应均处于平衡, 故系统中的氯离子与氢离子浓度将由于热力学的原因而影响中间络合物的浓度, 从而影响总过程的速度。

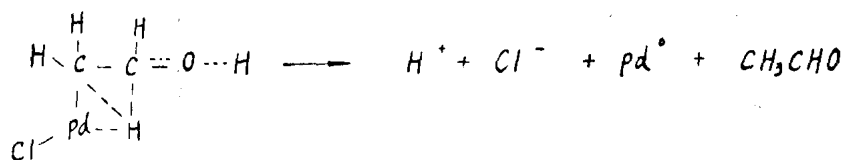
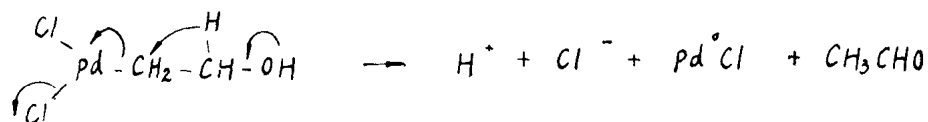
$\pi \rightarrow \delta$ 转位



此为整个反应的控制步骤, 如式所示, 可能是由四中心加成机理而完成的嵌入反应。

产物的形成

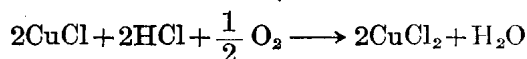
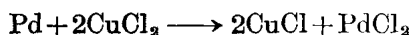
其机理的看法尚不一致, 下面是几种可能的途经



在此过程中配位基—CH₂—CH₂OH的电子经由中心金属而转移,导致络合物分裂并生成金属钯和产物。

金属钯的再氧化:

用 Cu²⁺—Cu⁺ 离子循环使金属钯再氧化成具有催化活性的钯盐。



有人认为此反应是经由铜-钯双核络合物按电子内层转移机理而进行的。

II. 某些工业化的均相催化氧化系统

表 2 中列举了某些已经工业化的均相催化氧化系统,其中包括某些典型的络合催化反应系统和自由基型的自氧化系统。

表 2 某些工业化的均相催化氧化系统

方 法 与 反 应	原 料	条 件	催 化 剂	收率与选择性
1. 乙醛 CH ₃ CHO (Hoechst-Wackev 法) $\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{PdCl}_2} \text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{HCl} + 2\text{CuCl}$ $2\text{CuCl} + 2\text{HCl} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	乙烯、 O ₂ (空气)	100°C, 100 磅/时 ² , 水溶液, pH 0.8~3.0, 中性介质亦可	PdCl ₂ 、 CuCl ₂	>95%, ≈96%
2. 丙酮 CH ₃ COCH ₃ (Hoechst-Wackev 法) $\text{C}_3\text{H}_8 + 2\text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{PdCl}_2} (\text{CH}_3)_2\text{CO} + 2\text{HCl} + 2\text{CuCl}$ $2\text{CuCl} + 2\text{HCl} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	丙烯、 O ₂ (空气)	50~120°C, 50~100磅/时 ² , 水溶液, pH 0.7~3.0 或 2~2.6	PdCl ₂ 、 CuCl ₂	≈99%
3. 甲乙酮 CH ₃ COC ₂ H ₅ (Hoechst-Uhde 法) $\text{C}_4\text{H}_8 + 2\text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{PdCl}_2} \text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5 + 2\text{HCl} + 2\text{CuCl}$ $2\text{CuCl} + 2\text{HCl} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	丁烯、 O ₂ (空气)	100°C, 100~250磅/时 ² , 水溶液, pH 0.3~6.0	PdCl ₂ 、 CuCl ₂	>80%
4. 醋酸乙烯 CH ₃ COOC ₂ H ₃ (Hoechst 法) $\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{CuCl}_2 + \text{CH}_3\text{COOH} \xrightarrow{\text{PdCl}_2} \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_3 + 2\text{HCl} + 2\text{CuCl}$ $2\text{CuCl} + 2\text{HCl} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	乙烯、 醋酸、 O ₂ (空气)	100~130°C, 450~600磅/时 ² , 醋酸溶液	PdCl ₂ 、 CuCl ₂	≈90%
5. 醋酸 CH ₃ COOH (Celanese Chemische Weyke Huels 法) $n\text{-C}_4\text{H}_{10} + \frac{5}{2} \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$ (Distillers 公司用 C ₄ ~C ₇ 为原料)	C ₄ 或 C ₄ ~C ₇ O ₂ (空气)	150~225°C, 800磅/时 ² , C ₃ ~C ₁₀ 脂肪酸为溶剂	Cr、Mo、Co、 Ni 的醋酸 盐、丙酸盐、 丁酸盐或环 烷酸盐	≈93%, ≈45%
6. 醋酸 CH ₃ COOH (Gegc-Shawingan 法) $\text{CH}_3\text{CHO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$	乙醛、 O ₂ (空气)	55~65°C, 70~75磅/时 ² , 醋酸作溶剂	醋酸低锰、 醋酸钴	≈95%

(续表)

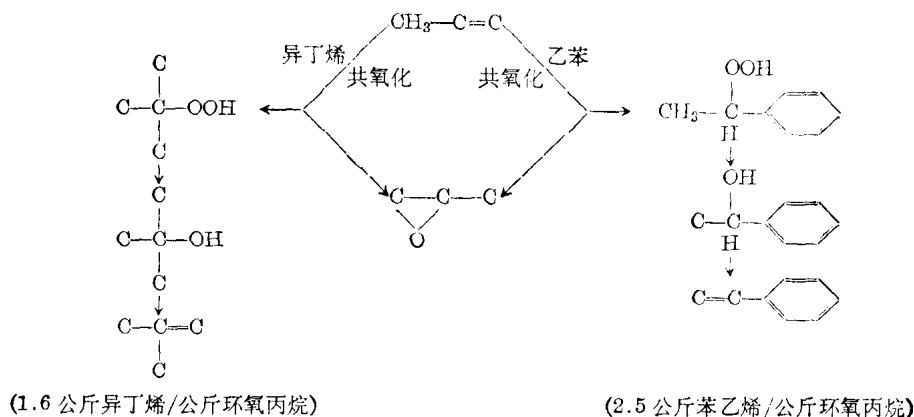
方 法 与 反 应	原 料	条 件	催 化 剂	收率与选择性
7. 酞酐 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{O}$ (Shawingan 法) $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$ $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{CHO} \longrightarrow (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{O}$	乙醛、 O_2 (空气)	60~80°C, 50~100 磅/时 ² , 醋酸甲酯、乙酯、 三醋精或苯作为 稀释剂	Mn 、 Co 、 Cu 的醋酸盐	$\approx 95\%$
8. 丁酸 $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ (Commercial Solvent 法) $\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	丁醛、 O_2 (空气)	65~75°C, 70~80 磅/时 ²	丁 酸 锰	$\approx 95\%$
9. 己二酸 $(\text{C}_2\text{H}_4\text{COOH})_2$ (Du pont 法) $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH} + 2\text{HNO}_3 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}$	环己醇或 环己酮、 HNO_3	75~85°C, 45 磅/时 ²	$\text{NH}_4\text{VO}_3 +$ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	$\approx 92\sim 94\%$
10. 己二酸 $(\text{C}_2\text{H}_4\text{COOH})_2$ (I. G. Farben 法) $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH} + 2\text{O}_2 \longrightarrow (\text{C}_2\text{H}_4\text{COOH})_2 + \text{H}_2\text{O}$	环己醇或 环己酮、 O_2 (空气)	75~85°C, 15 磅/时 ²	醋酸锰 + 醋酸钡	$\approx 90\%$
11. 己二酸 $(\text{C}_2\text{H}_4\text{COOH})_2$ $\text{C}_6\text{H}_{12} + 2 \frac{1}{2} \text{O}_2 \longrightarrow (\text{C}_2\text{H}_4\text{COOH})_2 + \text{H}_2\text{O}$	环 己 烷 O_2 (空气)	100~130°C, 50~100 磅/时 ²	醋酸钴、钼	$\approx 90\%$
12. 脂肪酸 RCOOH (Deutschco Hydrierwerk/Rodleben 法) $\text{R}_1\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R}_2 + \frac{5}{2} \text{O}_2 \longrightarrow \text{R}_1\text{COOH} + \text{R}_2\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$	石 蜡 ($\text{C}_{18}\sim\text{C}_{30}$)、 O_2 (空气)	105~120°C, 200~900 磅/时 ²	锰 盐	以皂类脂肪酸为基 50~60%, 以低级脂肪酸为基 20~25%, 以 CO_2 、 CO 为基 10%
13. 苯甲酸 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (Mid-Century 法) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \frac{3}{2} \text{O}_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$	甲苯、 O_2 (空气)	392°F, 415 磅/时 ²	醋酸钴醋 酸锰 + 四 溴甲烷	$\approx 90\sim 95\%$
14. 对苯二甲酸 $p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ (Mid-Century 法) $p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 + 3\text{O}_2 \longrightarrow p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	对二甲苯、 O_2 (空气)	195~205°C, 400 磅/时 ² 醋酸为溶剂	醋酸钴或 醋酸锰或 钼酸铵, 用溴促进	90%
15. 对苯二甲酸 $p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ (Teijin 法) $p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 + 3\text{O}_2 \longrightarrow p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	对二甲苯、 O_2 (空气)	212~266°F, 142 磅/时 ² 醋酸为溶剂	钴 基 催 化 剂	97~98%
16. 环己醇 $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$ 和 环己酮 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ (Du pont 法) $\text{C}_6\text{H}_{12} + \left(\frac{1+x}{2}\right) \text{O}_2 \longrightarrow \text{X}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}) + (1-x)\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$ $+ x \text{H}_2\text{O}$	环己烷、 O_2 (空气)	150~160°C, 120~150 磅/时 ²	环烷酸钴	$\approx 60\sim 90\%$, $\approx 70\sim 79\%$
17. 烷氧基铝 $\text{Al}(\text{OR}_1)(\text{OR}_2)(\text{OR}_3)$ (用 AlfolZiegler 法生产 $\text{C}_6\sim\text{C}_{20}$ 直链伯醇) $\text{AlR}_1\text{R}_2\text{R}_3 + \frac{3}{2} \text{O}_2 \longrightarrow \text{Al}(\text{OR}_1)(\text{OR}_2)(\text{OR}_3)$	$\text{AlR}_1\text{R}_2\text{R}_3$, O_2 (空气)	80°C、常压		92%
18. 苯酚 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (Dow 法) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{CO}_2$	苯甲酸、 O_2 (空气)	445~465°F, 15 磅/时 ²	苯甲酸铜, 用苯甲酸 镁促进	89~93%
19. 甲基异丁基酮 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$ (British petroleum 法) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}_3\text{H}_6 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \longrightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCOCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCOCH}_3 + \text{H}_2 \longrightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$	甲 基 或 烯混合物、 空 气	45~75°C, 150 磅/时 ²	环烷酸钴	$\approx 90\%$

III. 共氧化系统

在均相氧化中创立了不少的共氧化系统，能在同一工艺过程中获得两种以上的目的产物。在这方面，生产环氧丙烷的方法显示了工业意义。目前从丙烯直接氧化制环氧丙烷尚未能利用气-固非均相催化方法取得工业生产成效，主要还是用均相氧化：

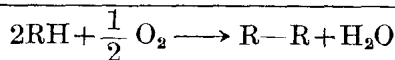
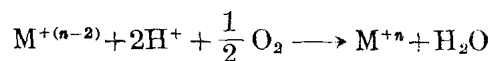


ESCambia 法于 130~300°C, 300~700 磅/时² 压力下，以苯为溶剂转化率为 90%。Halcon 法以可溶性钼盐为催化剂用 H_2O_2 为氧化剂从丙烯生产环氧丙烷，此过程以 H_2O_2 为基，收率达 80~90%。近年来出现了用共氧化法生产环氧丙烷的工艺，用丙烯与乙苯为原料经均相催化共氧化，可获得环氧丙烷与苯乙烯。用丙烯与异丁烷为原料，可获得环氧丙烷与异丁烯或丁醇，这两种工艺已在美国、西班牙等地投入生产。



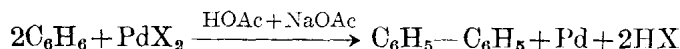
IV. 氧化偶联

为一有发展前途的领域，其过程可以下列图式表示

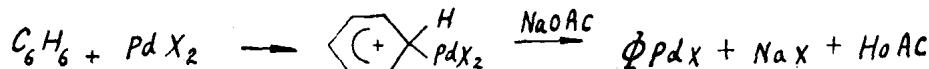


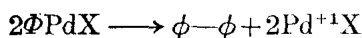
式中 M 表示催化剂。从有机化学的观点看，这类反应可以是自由基型或离子型，主要决定于催化剂在氧化再生之前的反应历程中是单电子还是双电子转移过程。现举例如下：

1. 芳烃偶联



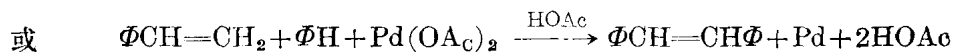
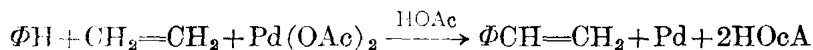
若用含有过氧酸的醋酸为溶剂通氧，则形成催化循环。据认为上述反应具有下列机理





式中 Φ 表示苯基

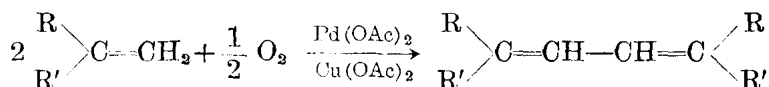
2. 烯烃-芳烃偶联



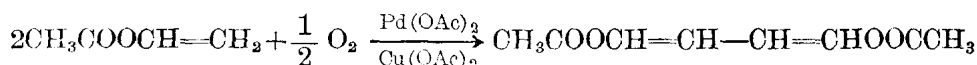
过程中 $\text{Pd}(\text{II})$ 还原成 $\text{Pd}(\text{O})$ 。可在系统中加醋酸银或醋酸铜，于通氧条件下构成催化循环。

3. α -烯烃的偶联

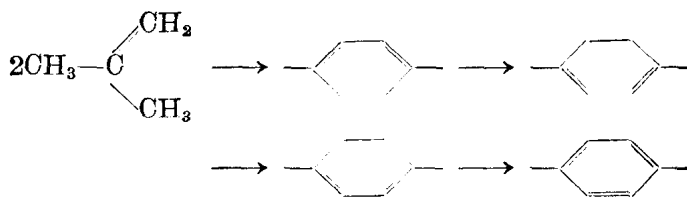
可将 β 位置有烷基或芳基取代的 α -烯烃经氧化偶联得到 1, 1, 4, 4 位置取代的丁二烯。用 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 为催化剂，用 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 为助催化剂使钯盐再生。



同样，可发生下列反应，将醋酸乙烯偶联

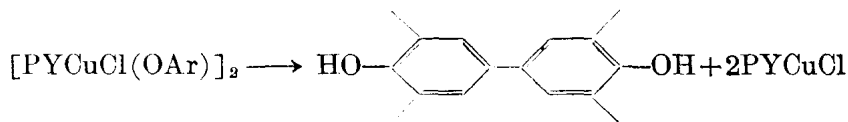
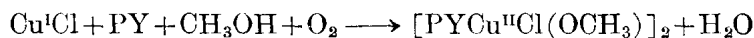


有过量 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 存在的条件下，偶联产物将进一步氧化生成二或四取代芳烃。例如异丁烯在含有 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 与 NaOAc 的冰醋酸溶液中于 80°C 可偶联成 2, 5-二甲基戊二烯-1, 3 及其异构化产物 2, 5-二甲基戊二烯 1, 5。后者可进一步转化成二甲苯，下式中最后一步可能是由于新生态的 $\text{Pd}(\text{O})$ 具有强烈的脱氢能力所致。



4. 酚的偶联

由于在合成化学上的应用，用均相催化达成的酚类的氧化偶联引起了人们的注意。反应产物可能为 C-C 偶联或 C-O 偶联的物质，决定于反应条件、催化剂和所用的酚的种类。最引人注意的是铜盐-胺类催化剂。有人认为在低胺-铜比的系统中，酚的偶联是经由铜基络合物而发生。



式中 PY 表示吡啶。

关于均相催化氧化偶联反应的机理在许多方面还不甚清楚。有一种看法是过程中经历双核络合物，然后发生向中心金属单电子转移的过程，而在络合物中的两个有机部份则偶联起来，在过程中不出现独立的自由基。

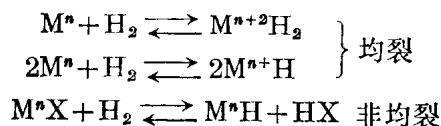
三、加 氢 与 脱 氢

过去加氢与脱氢反应都是用非均相催化方法达成, 主要用过渡元素催化剂, 包括金属、氧化物、硫化物。六十年代以来均相催化加氢的研究逐渐增多, 虽然其应用目前尚在萌芽阶段, 但是不能忽视其发展前景。目前的重点是放在 VIII 族元素为基的络合物催化剂的研究上, 力图获得高效能与高选择性的加氢系统。由于氢转移反应在许多有机催化系统中均有重要意义, 所以均相催化加氢的研究在理论上很被人重视。

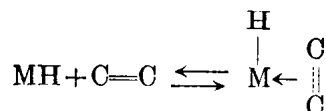
1. 均相加氢系统中的催化循环

1. 氢的活化

经下列反应之一, 可造成负氢离子或负双氢离子络合物, 式中 M 表示催化剂的中心金属。

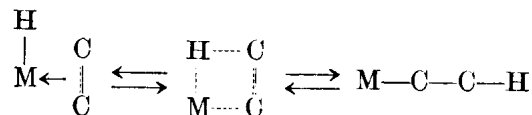


2. 反应物的活化



此过程中反应物的双键被削弱, 而且使氢与反应物配置在有利于相互作用的位置。

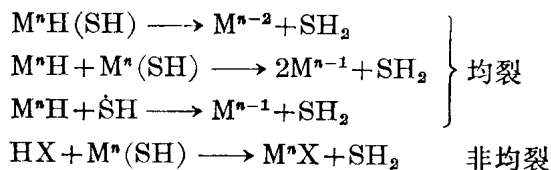
3. 负氢离子转移



经此过程 π 键合的烯烃转变成半氢化状态的 σ -络合物

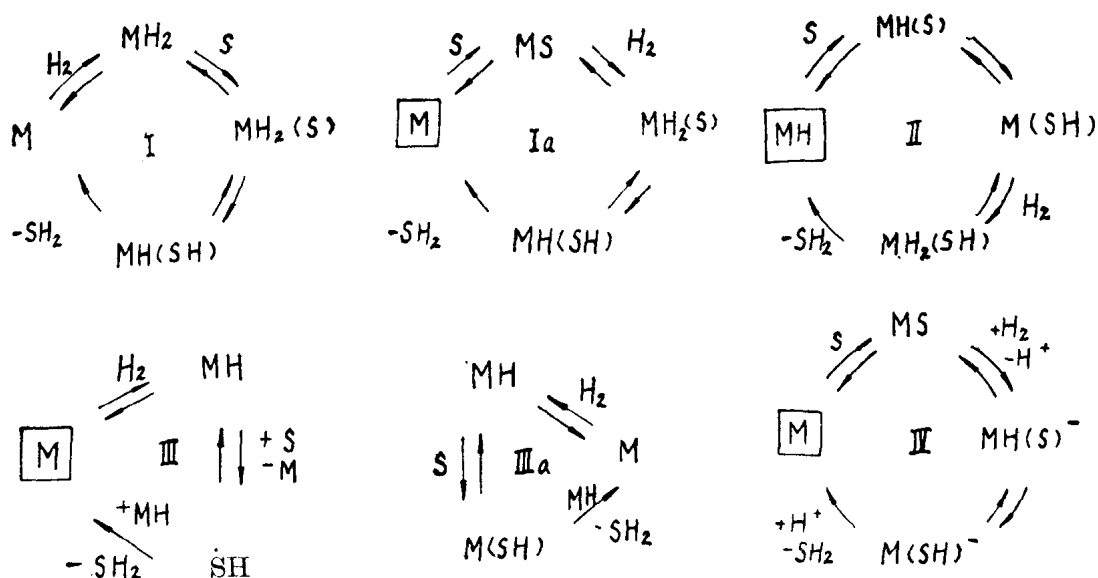
4. 产物的形成

在此过程中半氢化状态的中间物 SH 变成加氢产物 SH_2 , 催化剂则得到再生



因此可用表 3 所示的图式表明某些可能的均相加氢催化循环, 类型 I 至 III 涉及分子氢的均裂过程, 类型 IV 则为非均裂过程; 用 M 或 MH 表示催化活性物质, S 表示反应物。

表 3 催化加氢循环



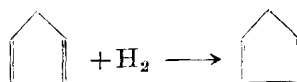
II. 加氢反应

1. 均相加氢在工业上的应用

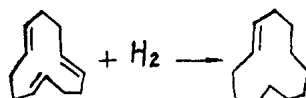
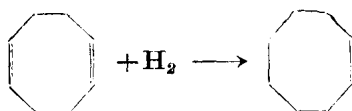
虽然目前均相催化加氢在工业上的应用远远不及均相催化氧化那样广泛,但是近年来的研究表明它有着宽广的前景。看来有下列两方面的原因:由于应用络合催化,有可能构成在低温条件下具有高活性的反应系统,因此具有十分有利的平衡,可以获得高纯度的加氢产物。另外由于络合催化可能达到高度的反应选择性,做到极为有效的选择性加氢,包括立构选择性。

在精细有机合成中,已将均相加氢技术用于甾体合成化学中。

在石油化工中,例如已用均相加氢方法达成以下列反应为基础的工业生产装置



将石油裂解中碳五馏份中的环戊二烯,转化成环戊烯,其转化率可达 99.9%,用环戊烯为单体可生产性质类似天然橡胶的新型合成橡胶。

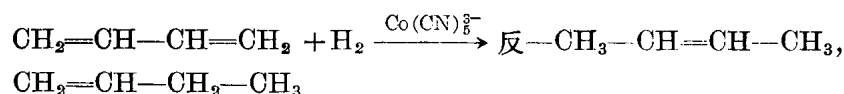


此二反应中所用的原料环癸二烯-1,5 与环十二碳三烯-1,5,9 分别为丁二烯的二聚与三聚产物,经均相加氢后成为环单烯,进一步加工即可获得生产聚酰胺纤维单体的原料。

其他用均相加氢方法从烯烃、二烯烃中脱除乙炔, 从芳烃中脱除二烯烃皆为可能发展的途径。

2. 反应举例

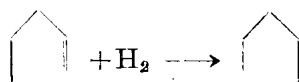
(1) 丁二烯加氢



主要产物为反-丁烯-2与丁烯-1。调节系统中 CN/Co 比可以调节产物分布。

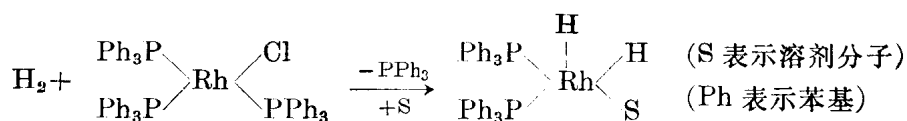
CN/Co	反-丁烯-2 (%)	顺-丁烯-2 (%)	丁烯-1 (%)
4.5	86	1	13
5.5	70	1	29
6	12	3	85
8.5	19	1	80

(2) 烯、炔加氢

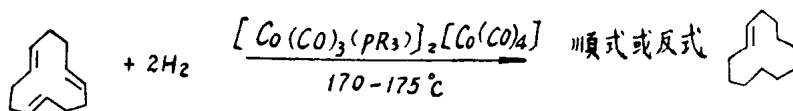
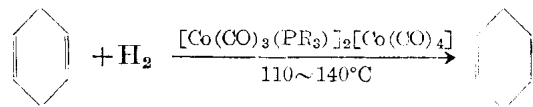
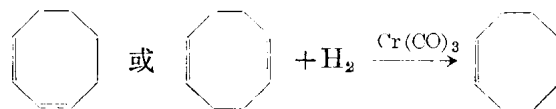
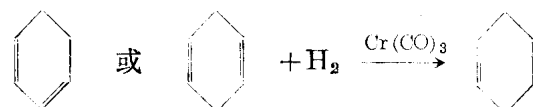


均可用 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{RhClH}_2(\text{PPh}_3)_3$ 或 $\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2$ 为催化剂。

据认为此反应是氢形成双氢络合物, 两个负氢离子处于顺式位置, 它们可以同时或很快地先后与双氢络合物中配位的烯或炔作用



(3) 环多烯的加氢



后二式中 R 表示叔丁基或环 C_6H_{11} , 亦可为苯基, 当为后者时加氢不完全, 同时存在单烯与二烯。