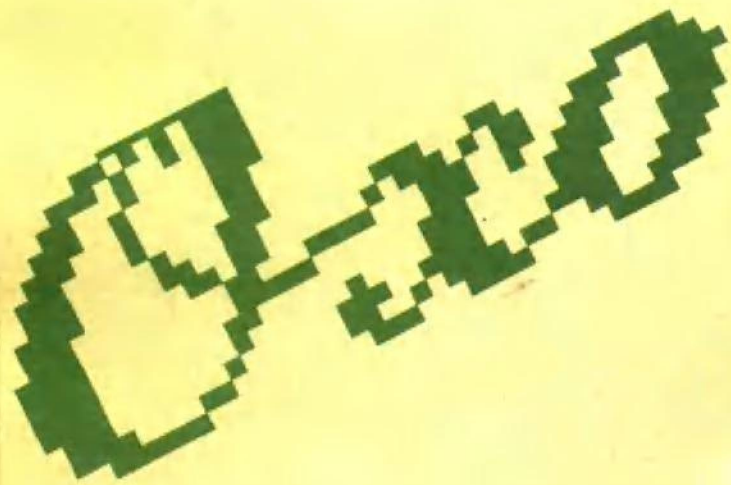


# 羰基合成化学

殷元骐 主编



化学工业出版社

# 羰基合成化学

殷元骐 主编

化学工业出版社

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

**图书在版编目(CIP)数据**

羰基合成化学/殷元骥主编. —北京: 化学工业出版社, 1995

ISBN 7-5025-1579-8

I. 羰… II. 殷. III. 羰基化合物-生产 IV. TQ127.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (95) 第 18942 号

---

出版发行: 化学工业出版社(北京市朝阳区惠新里 3 号)

社长: 俸培宗 总编辑: 蔡剑秋

经 销: 新华书店北京发行所

印 刷: 通县京华印刷厂

装 订: 通县京华印刷厂

版 次: 1996 年 1 月第 1 版

印 次: 1996 年 1 月第 1 次印刷

开 本: 850×1168  $1/32$

印 张: 10  $1/4$

字 数: 291 千字

印 数: 1—2500

定 价: 24.00

## 序

展望 21 世纪,为了保持国民经济的持续发展,必须协调好经济增长与环境保护二者的关系。目前,对环境的保护已从治标转向治本,即对化学加工技术的开发,由过去强调转化率、节能等,转向重视化学反应的选择性,尽可能减少副产物,最好无副产物生成和“三废”(废液、废渣、废气)的排放,达到充分利用资源又保护环境。对此,原子经济反应(Atom Economical Reactions)最为理想,即全部反应物分子生成目的产物分子。羰基合成中许多反应就属于这类反应,如丙烯氢甲酰化制丁醛,甲醇羰化制醋酸,就是原子经济反应的典型。正是由于羰基合成具有这种原子经济反应的高选择性和对环境的友好性,一些传统的催化氧化过程,如乙烯氧化制乙醛、再经醇醛缩合制丁辛醇的过程,乙烯二步氧化制醋酸的过程,已被丙烯氢甲酰化制丁醛、甲醇羰化制醋酸工艺所代替,充分表明羰基合成在生产醛、醇、酸等基本有机原料和产品中的优越性,也推动了开发一些新的羰基合成反应,如亚硝酸酯羰化合成草酸酯、甲醇羰化氧化合成碳酸二甲酯、卤代烃双羰化合成酮酸等。展望 21 世纪,为了使国民经济增长与环境保护协调发展,羰基合成将成为催化科技开发中更为活跃的前沿领域,本书的出版正适应了这种形势的发展。

均相络合催化的发展一直受到催化剂与产品分离困难的困扰,阻碍了其工业化的进程。近年来,水溶性均相络合催化剂的出现,可使反应后油相中的产品与水相中的催化剂达到沉降分离,开辟了发展均相络合催化工艺的新途径。负载型均相络合催化剂也在开发,将均相络合催化剂负载在固体颗粒上,使催化反应可在固定床反应器中进行,这样为克服催化剂与产品的分离问题又提供了一条新途径。本书中对这些关键难题进展的介绍将有助于均相络合催化技术的开发。

羰基合成在基本有机原料、精细化工产品的生产中占有重要位置。

本书比较全面地介绍了羰基合成化学在这方面国内外研究与发展动向,对有关的科研、生产、管理人员等是一本重要的参考书。

阎恩泽  
1995年11月20日

## 前 言

羰基合成(Oxo Synthesis)是在有机化合物分子内引入羰基和其它基团而成为含氧化合物的一类反应。此反应最早是 Roelen 于 1938 年在德国鲁尔化学(Ruhrchemie)公司从事费-托合成时发现的,是由合成气和乙烯得到了丙醛和乙二酮。当时以为这是一个氧化反应,故而称之为氧化合成(Oxonation),简称 Oxo 反应,一直沿用至今。在早期国内的译著中,氧化合成(Oxonation 或 Oxosynthese)一词亦屡被使用。现在,把烯烃与合成气制取比原料烯烃多一个碳原子的醛的反应,称作氢甲酰化反应;而把烯烃和 CO/H<sub>2</sub> 反应合成醛,再氢化为醇的生产方法称作羰基合成过程(Oxo process)。从有机化学反应的角度看,把用烯烃和 CO/H<sub>2</sub> 合成醛称作氢甲酰化反应(Hydroformylation)是确切的,这是因为反应结果,在烯烃双键二侧碳原子上加入了一个 H(氢原子)和一个 HCO(甲酰基)。在相似的反应中,引入基团为 H 和 COOH(羧基)或 H 和 COOR(酯基)的,则相应称为氢羧化反应(Hydrocarboxylation)和氢酯化反应(Hydroesterification)。羰化反应(Carbonylation)从烯烃或其它原料出发,除了合成醛、醇、酸、酯外,随反应原料和条件的改变,也可合成酸酐、酰胺、酮、内酯和醌等其它含氧化合物。羰化反应一词,除了用于氢甲酰化反应外,还包括 Reppe 反应,例如烯烃加 CO/H<sub>2</sub>O 生成醇或酸(氢羧化反应),烯烃加 CO/R'OH 生成酯(氢酯化反应),甲醇加 CO 生成醋酸,以及异丁烯在酸催化下加 CO/H<sub>2</sub>O 生成特戊酸的 Koch 反应等。

在烯烃羰化反应中,最重要的是 Oxo 过程,因为由此产生的醛和醇,在合成化学工业中具有重要地位,由丙烯经 Oxo 反应生产的丁辛醇可以和苯酐反应,生产邻苯二甲酸二丁酯(DBP)和邻苯二甲酸二辛酯(DOP)增塑剂(大量用于聚氯乙烯塑料)。丁醇也用作溶剂和浮洗剂,高碳(C<sub>12</sub>~C<sub>15</sub>)醇则用作合成洗涤剂 and 表面活性剂的原料。羰基合成醛、醇的生产能力,全世界已达 600 万 t/a 以上。我国由 Oxo 过程生产的醛和醇的能力亦已超过 30 万 t/a。

烯烃的羰化反应具有配位催化的典型特性。反应起始，基于一个金属氢化配位物的存在，由其解离配体，而腾出配位空穴，烯烃反应物在空位上与金属中心配位；配位后的烯烃和 CO 再分别相继插入金属—H 键和金属—R 键中，形成的烷基化合物和酰基化合物中间体；通过氧化加成使反应  $H_2$  分子活化，均裂并配位于中心金属，形成新的  $\sigma$ -键；然后通过还原消去反应，离去反应产物，初始的金属氢化配合物复原，恢复为可供循环使用的催化活性物。

烯烃羰化反应合成醇，除了传统的  $Co_2(CO)_8$  为催化剂的高压法鲁尔过程，和 70 年代的  $RhH(CO)(PPh_3)_3$  为催化剂的低压法 UCC 过程外，还有用改性钴催化剂  $Co_2(CO)_8(R_3P)_2$  的 Shell 过程和 Reppe 法。Shell 过程属于中压法，改性的羰基钴由于叔膦是强的  $\sigma$ -电子给体，弱的  $\pi$ -电子授体， $Co_2(CO)_8$  中二个羰基被叔膦取代后，钴原子上的电荷密度增多，不仅使  $Co-CO$  键增强，羰基钴配位物的稳定性提高，而且使其催化加氢的能力亦提高了，致使烯烃羰化反应产物不停留在醛的生成阶段，能使醛进一步加氢为醇，这样 Shell 过程就可用一种催化剂、在一个反应过程内直接合成醇。这一过程的缺点是有 5~10% 的烯烃被加氢为不希望的烷烃副产物，改性后的催化剂活性亦有所下降。目前，该过程已工业应用于长链  $\alpha$ -烯烃羰化制洗涤剂醇。我国抚顺洗涤剂化工厂已引进 5 万 t/a 的 Shell 装置，以改性羰基钴为催化剂，产品为  $C_{12\sim 13}$  醇和  $C_{14\sim 15}$  醇。Reppe 法是由烯烃和 CO 及  $H_2O$  直接合成醇的反应，用  $Fe(CO)_5$  和有机碱为催化剂体系，在低压下进行，曾期待为合成醇的最经济的方法，由德国 BASF 公司开发后在日本建厂，但因其催化剂效能太低，而停止工业使用。

乙炔羰化反应用的催化剂和烯烃羰化不同，主要是镍和钨的配合物。在乙炔水溶液中，用  $Ni(CO)_4$  为催化剂与 CO 反应生成丙烯酸，其反应性质亦属 Reppe 反应。反应在醇存在时，则生成相应的丙烯酸酯，当用甲基乙炔为原料时，则产物主要是甲基丙烯酸甲酯 ( $CH_2=C(CH_3)COOCH_3$ )，乙炔在甲醇溶液中和 CO 反应，通过二步甲酯基化，可得马来酸二甲酯 ( $H_3COOC-CH=CHCOOCH_3$ )。

甲醇羰化也是羰化领域的重要方面。甲醇羰化产物有醋酸、醋酐、

甲酸甲酯、甲酸等。其中甲醇羰化制醋酸是最重要的反应，从70年代起已逐步取代氧化法。这一反应用  $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  或其它铑化合物为催化剂，用  $\text{CH}_3\text{I}$  为促进剂，反应条件温和，可以在常压下进行，工业生产为 1.5MPa 压力和 175℃，对甲醇的转化率在 90% 以上，对醋酸的选择性可达 99%。目前全世界的生产能力估计已达 300 万 t/a，我国正在筹建 10 万 t/a 的生产装置。反应的第一步是  $\text{Rh}(\text{I})$  催化活性物与  $\text{CH}_3\text{I}$  进行氧化加成，被认为这是动力学速度控制步骤，随后  $\text{CO}$  对  $\text{Rh}-\text{CH}_3$  键作顺位插入，在气-液相中的  $\text{CO}$  补位配位后，随即发生还原消去反应，离去反应循环得最终产物，并恢复反应初始催化活性物。该过程的难点在于对设备的材质和催化剂分离技术要求很高。甲醇羰化制醋酸的反应机理和生产技术也可应用于开发乙醇羰化制丙酸，国外已有相应的生产过程。

甲酸甲酯是甲醇羰化的另一重要产品，因为甲酸甲酯水解后得甲醇和甲酸，其总反应等于是  $\text{CO}$  和  $\text{H}_2$  反应直接生成甲酸，而后者是重要的基本化工原料，有着广泛的应用价值。甲酸甲酯经加氢反应可得二份甲醇，因此实际结果又等于是  $\text{CO}$  和  $\text{H}_2$  合成甲醇的有效过程；其次甲酸甲酯和  $\text{NH}_3$  或二甲胺反应又可得甲酰胺和二甲酰胺等重要产品。

甲醇的同系化反应，是同系化反应中最重要的，这类反应是通过在化合物功能团位置上引入一个碳原子，得到的产物则为反应物的同系物，诸如甲醇的同系化产物是乙醇。从反应机理上看，醛可能是同系化醇的中间体，继而还原为醇。除了醇以外，酸、酯和酮也有同系化反应。显然，这是一类十分重要的羰化反应。化学家发现这类反应，已有数十年的时间，但迄今尚未实现工业生产，主要是催化剂性能尚不能满足要求，这是羰化领域具有挑战性的课题。

在羰基合成化学中，有若干正在或亟待开发的反应，如醇的羰化氧化制草酸酯，近年来草酸酯的合成已转向用亚硝酸酯和  $\text{CO}$  的常压多相反应。草酸酯水解成草酸，副产醇并回收  $\text{NO}$ 。所以，其结果是  $\text{CO}$ 、 $\text{O}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  为原料来生产草酸。草酸酯的氢化则可生产乙二醇。和羰化氧化制草酸酯相似，可用甲醇为原料进行羰化氧化生产碳酸二甲酯， $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO}$ ，和草酸酯不同的是该反应只消耗一分子  $\text{CO}$ 。其次，如氯



苯羰化制苯乙酸,二硝基甲苯羰化制甲苯二异氰酸酯,以代替氰化法改善生产和社会环境。卤代化合物在  $H_2$  或  $H_2O$ , ROH,  $NH_3$  存在下和 CO 进行双羰化反应(Double Carbonylation)合成相应的酮醛、酮醇、酮酸、酮酯、酮酰胺等化合物,在生化、医药和食品化学中有重要作用,这是近年金属有机化学中新发现的催化合成反应之一。另外 CO 和  $\alpha$ -低碳烯烃共聚制聚酮高分子,这一新型热塑性树脂,其物理性能优良,能化学改性,有良好的发展前景。

随着石油价格和国际接轨,石油原料成本的提高,石油化工的深加工、精加工已是必然趋势。天然气化工及煤化工的进一步发展,不仅需要生产大吨位的基本化工原料,而且亦需以精细化学品为依托。羰化反应是以合成气( $CO/H_2$ )与烯烃、或炔烃、或甲醇、或卤代烃反应,生产醛、醇、酸、酯和酰胺等内容广泛的精细化学品的可能途径之一。当前合成气工业中,中小型合成氨厂的经济效益不高,亟待改造,以及煤化工中焦油的加工利用等方面,都需要有一批羰化反应研究成果作技术上的准备;石油裂解烯烃的综合利用则更需要有这一技术作为开发应用的基础。可以预期在不远的将来,羰基合成化学在我国会有更明朗的展示,为了在国内化学化工界进行宣传介绍,亦为了迎接和促进这一美好前景的早日到来,特组编此书。

本书在组稿时得到了全国羰基合成领域内各科研和教学单位及同行专家的热情支持和帮助,对此,编者深表感谢。在编写过程中,作者和编者并不满足于对文献资料的汇总,而是写进了各位作者和国内同行科研的最新成果,上述内容除同系化和聚酮等反应外,本书中均有反映,在一定程度上代表了我国羰基合成化学当前的进展和水平,对在相应领域中,从事科研、教学、生产、及新工艺开发者均有一定的参考意义。本书的编写由于时间紧、工作量大,加之编者个人经验和水平不足,疏误之处,敬请读者和同仁不吝批评指正。

殷元骥

于羰基合成与选择氧化国家重点实验室

1995年6月兰州宁卧庄

# 目 录

## 前言

1. Oxo 反应过程 ..... 殷元骥 (1)
2. 水溶性铈-磷配合物催化烯烃氢甲酰化反应 .....  
..... 陈 华 黎耀忠 李贤均 (44)
3. 负载型水溶性磷铈配合物催化剂上气、液态烯烃氢甲酰化 ...  
..... 袁友珠 杨意泉 林国栋 张鸿斌 蔡启瑞 (64)
4. 不对称氢甲酰化催化反应 ..... 吕士杰 (92)
5. 甲醇液相催化羰基合成甲酸甲酯 .....  
..... 吴玉塘 罗仕忠 刘兴泉 陈文凯 于作龙 (111)
6. 羰基合成乙酸和乙酐 ..... 蒋大智 李小宝 王恩来 (143)
7. 一氧化碳和亚硝酸酯催化合成草酸酯, 碳酸酯及其衍生 .....  
产品 ..... 陈庚申 (178)
8. 一氧化碳气相催化合成草酸酯的动力学研究 .....  
..... 许根慧 马新宾 (219)
9. 氧化羰化制碳酸二甲酯 ..... 向本琴 王晓东 (238)
10. 卤代烃的双羰化反应 ..... 左焕培 孔繁志 金子林 (261)
11. 乙炔羰化合成丙烯酸 .....  
..... 王公应 安一哲 杨大海 冯良荣  
姚 洁 刘美光 邱家明 王宗说 (303)

# Oxo 反应过程

殷元骐

(中国科学院兰州化学物理研究所)

羰基合成与选择氧化国家重点实验室,兰州,730000)

一、引言 .....	1
二、羰基钴 $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ 催化剂 .....	3
三、叔膦修饰的羰基钴催化剂 .....	13
四、羰基铑和羰基铑膦催化剂 .....	21
五、羰基钴、钴膦、铑膦以及其它催化剂的比较 .....	33
六、结束语 .....	39
参考文献 .....	41

## 一、引言

19世纪30年代后期,德国鲁尔化学(Ruhrchime)公司的O. Roelen<sup>[1]</sup>在F-T反应研究中,用 $\text{CO} + \text{H}_2$ 合成烃类时,在钴催化剂存在和加温加压下,发现烯烃可以被转化为醛。这一过程后来被命名为氢甲酰化反应<sup>[2]</sup>。因为它在反应形式上,涉及了在烯烃双键二侧,加上一个氢(H)和一个甲酰基(HCO)。从40年前发展到现在,这个过程已成为均相催化体系中使用可溶性催化剂最大的工业应用。

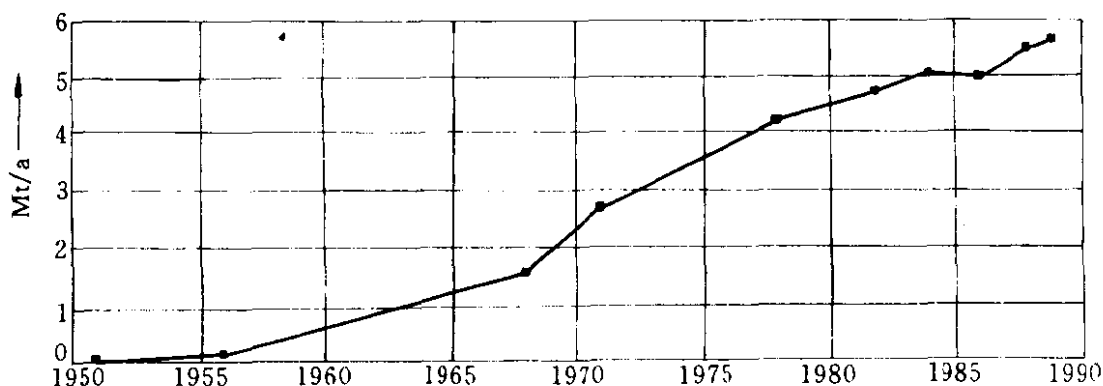


图 1 全世界 Oxo 产品历年产量统计图

1990年,醛及其衍生物的世界生产量已达  $6\text{Mt/a}^{[3]}$ ,用钴催化剂的个别工厂的生产能力,其规模已超过  $300\text{kt/a}$ 。我国现有醛及其衍生物的生产能力亦已过  $300\text{kt/a}$ ,我国使用钴催化剂的工厂的生产能力为  $50\text{kt/a}$ ,用铈催化剂工厂的生产能力为  $75\text{kt/a}$ 。

Roelen 最初认为反应是由多相钴剂催化的,但后来的工作发现,实际的催化剂是产生在反应均一液相内的可溶性羰基钴物种。他当时还认为这是氧化加成反应,意思是加氧于双键上,因此称为 Oxo 反应,Oxo 是 Oxonation 的简称。但是用氢甲酰化的名词更能确切地表达反应的特征:



正构

异构

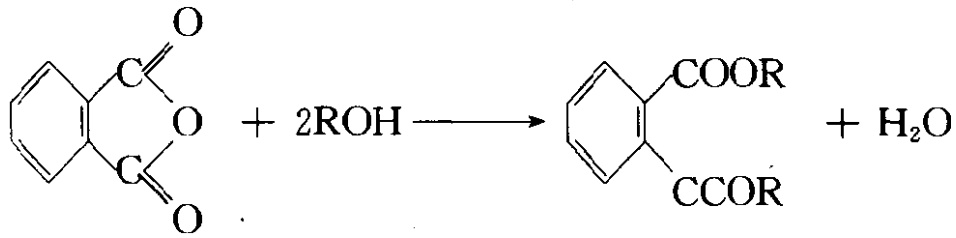
氢甲酰化反应的结果是生成比原料烯烃多一个碳原子的醛。这是一个强放热反应,反应热约为  $125\text{kJ/mol}$ 。在没有双键异构的情况下,(H)和(HCO)对双键加成方向的不同,对于一个非对称型的烯烃底物,产物醛有二个可能的构型(正构和异构)。

因为除个别情况外,通常商业产品为正构醛,所以正/异构比是工业化生产的一个重要的选择性指标。

由于石油化工中对丁辛醇的大量需要,丙烯成为氢甲酰化反应的一个主要原料。1976年在欧洲有  $5\text{Mt}$  以上的丙烯被用作制造化学品的

原料,其中有近 1Mt 丙烯被用为氢甲酰化反应的原料<sup>[4]</sup>。在 1979 年西方世界,大约有 2.7Mt 丁醛是用丙烯氢甲酰化反应生产的<sup>[5]</sup>。大多数正构醛或者经过醇醛缩合过程转化为 2-乙基己醇(商业辛醇),或者直接加氢为丁醇。由丙烯经氢甲酰化反应再经缩合、氢化或直接氢化制丁辛醇的生产方法,工业上称为羰基合成过程(Oxo Process 或 Oxo Synthesis)。

丁辛醇的工业应用,除了部分丁醇用作溶剂外,主要是用为增塑剂醇,通过和苯酐的酯化反应是生产通用型增塑剂的常规方法:



R=丁基,辛基

邻苯二甲酸二丁酯(DBP)和邻苯二甲酸二辛酯(DOP)用作聚氯乙烯(PVC)的增塑剂。虽然现代羰基合成已包含了比生产丁辛醇更为广泛的内涵,但由于历史的原因,用氢甲酰化反应制丁辛醇的全过程,今天仍沿用 Oxo 过程的名词。

## 二、羰基钴 $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ 催化剂

$\text{Co}_2(\text{CO})_8$  催化剂的第一次商业性应用是在 40 年代后期<sup>[6]</sup>,迄今仍保留着约 80% 的丁辛醇生产能力。典型的温度范围 110~180°C,和 20~35MPa 的合成气压力一起使用。Oxo 过程的羰基钴的制备,通常最初输入反应器的是钴盐(如碳酸钴、醋酸钴、环烷酸钴)甚或是金属钴,当然也可以先制成  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ,不管什么形式的钴加进去,在氢甲酰化反应条件下均被转化为真实的催化剂母体  $\text{CoH}(\text{CO})_4$  (A),这是一个 18e 的物种,它失去一个 CO 配体,而得出一个四配位的 16e 物种,  $\text{CoH}(\text{CO})_3$  (B),这是催化活性物种,(A)和(B)之间存在一种平衡关系



(A)                      (B)

正如催化循环<sup>[7]</sup>图 2 所示,其次阶段涉及底物烯烃的配位反应,16e(B)

向  $18e(C)$  转移, 随后  $\sigma-H$  键迅速转移到双键, 生成  $CO^I-烷基物种(D)$ 。

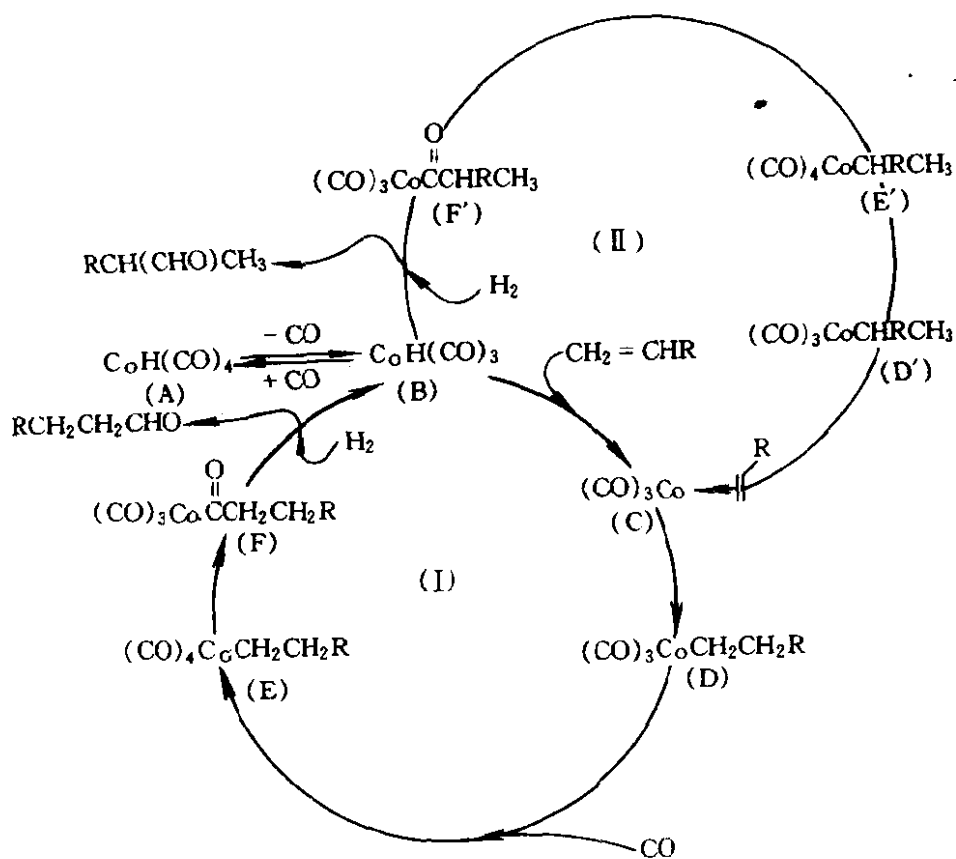


图 2 羰基钴上氢甲酰化催化循环

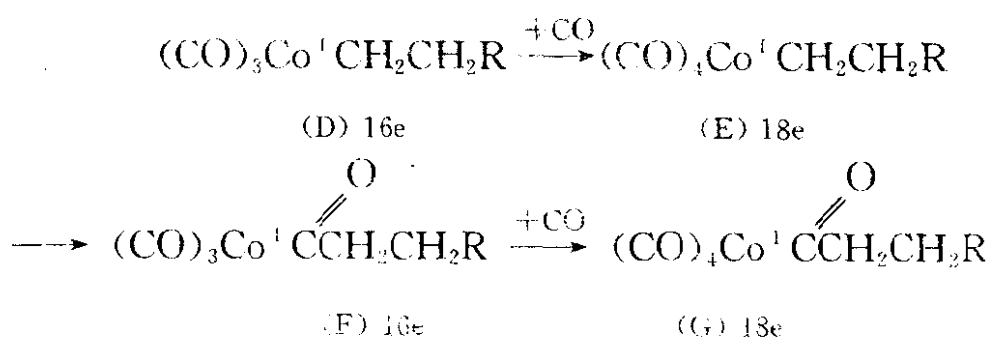
(I) 正构产物, (II) 异构产物

在不发生双键异构化移位的情况下,  $\sigma-H$  可加于  $\alpha$  碳原子上, 通过马尔可夫尼可夫加成得到正构物种(D), 显然也可以加于  $\beta$  碳原子, 按照反马尔可夫尼可夫加成得到异构物种(D')。从电子性质上看, 烯烃向金属中心配位后, 金属中心有富电子特征, 因此可以预见  $\sigma M-H$  的加成反应发生在  $\alpha$  碳上, 得到支链产物; 但是从空间环境上看, 金属配位球会倾向于接受最少取代的碳原子基团来配位, 从而形成线型的烷基产物。在低温(如  $0^\circ C$ ) 和 CO 不存在时, 似以电子因素为主; 当于通常的氢甲酰化反应条件下, 则以空间效应为主, 正构烷基配位物是氢原

子迁移步骤的主要产物。值得注意的是,最初的金属-氢化物的加成方向,完全确定了线性产物正/异构比的结果。但是,当以内烯烃(如3-庚烯)为底物时,在通常的氢甲酰化反应条件下,主要产物却是正辛醛。相似地,在110℃和  $p_{\text{CO}}=9.0\text{MPa}$  时,用1-戊烯为底物和用2-戊烯为底物时,反应产物没有多大改变,正/异构比是相同的<sup>[8]</sup>。这说明在通常的氢甲酰化反应条件下,配位烯烃的异构化反应速度比氢甲酰化反应要快,因此起始的氢化物对内烯烃的加成方向,在决定正/异构比方面,其重要性不大了。从氘代烯烃的研究中,发现在钴-烯配位物中,能够通过一系列的1,2 H 移位来实现异构化反应,而不是从钴-膦配位中间体中游离出烯烃的消去反应。

反应进而由16e的烷基三羰基钴物种(D)或(D')取得一分子CO,形成18e的四羰基中间物(E)或(E'),再由烷基对羰基的迁移,这时的Co-羰基键和Co-烷基键同时发生断裂而形成一酰基物种(F)或(F'),这是影响产物线性的最后一步<sup>[9]</sup>。

对羰基钴催化体系,在决定产物的正/异比时最有影响的反应参数是CO分压,用丙烯为原料,CO分压从0.25MPa增加到9.0MPa,在100℃时,正/异比由1.6到4.4,增加了3倍。氢分压对产物的线性度影响很小,反应温度在一定范围内对正/异比没有影响<sup>[8]</sup>。产品选择性取决于CO分压,发生在烷基中间物向酰基中间物过渡态的阶段,换句话说是由于空间阻碍的原因,因为增加CO分压,有利于以下反应的进行:

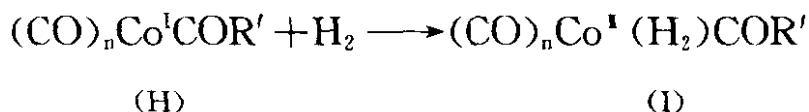


配位不饱和的(D),(F)中间态具有汲取游离给电子配体的倾向。因此增加CO分压会有利(D)→(E)→(F)→(G)的转化。

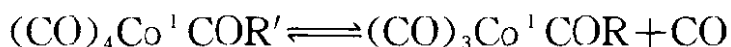
在增加CO分压时,向羰基迁移过程中烷基中间体(E)和(E')相

比,其所以有利于提高正/异比的原因是,(E')作为烷基单元的配合物为双烷基取代物种,有更大的空间阻碍,具有更高的能垒,因此虽然提高CO分压亦有利(E')向(F')转化,但是更有利于空间阻碍小的催化循环(I)的实现,所以最终增加直链物的选择性。

已经形成的酰基钴(Co-酰基)物种是三羰基配合物(F)和(F'),它们在催化循环中下一步骤是氢解为产物醛。在氢甲酰化反应条件下,这一氢解反应是通过氢对Co-酰基配位物的氧化加成反应进行的。



当  $n=3$  时,氧化加成反应中有  $16e \rightarrow 18e$  的过程,这一方式应该是可能的,但当  $n=4$  时,氧化加成反应的发生涉及要处理  $18e \rightarrow 20e$  的转换过程问题。因此对于四羰基酰基配位物一个羰基的解离,必须领先于氢的加成反应。



在高的CO分压下,反应显然倾向于左边,不利于催化循环的实现,因此必须相应提高  $\text{H}_2$  分压,创造氢加成的更有利条件。

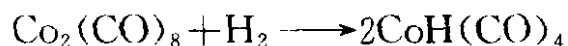
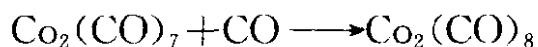
在整个催化循环中,酰基配位物的氢解是速度的控制步骤,氢解反应的结果导致产物醛的解离,



而羰基氢化钴的再生或是经由,



或者是:



八羰基二钴和氢化羰基钴二者间的比例,决定于反应温度和氢分压,平衡常数  $K$  和反应温度及氢分压之间有如下的关系<sup>[10]</sup>:

$$K = 1.365 - \frac{1900}{T}$$

$$\frac{C_{\text{HC}(\text{CO})_4}^2}{C_{\text{Co}_2(\text{CO})_8}} = K \cdot p_{\text{H}_2}$$

本文作者<sup>[11]</sup>曾使用  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  和  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  混合双组分体系催化



乙烯的氢甲酰化反应,取得了比  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  单独使用更佳的结果。

实验中先将  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  的用量定在 8.5mg (0.05mmol Co), 在 110°C、7.6MPa 合成气压力下进行反应,并逐渐增加  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  的用量。随后用  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  代替  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  进行同样的试验。最后固定用以钴计为 0.05mmol 的  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  和  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  混合为双组分体系进行反应,其结果示于图 3。

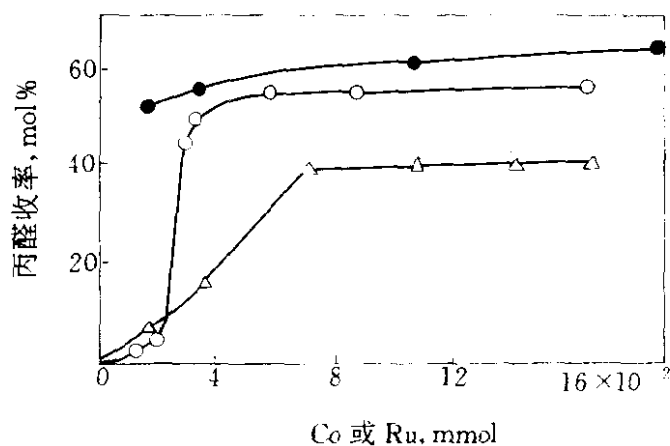
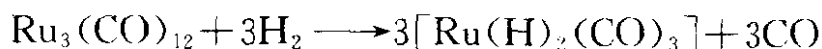
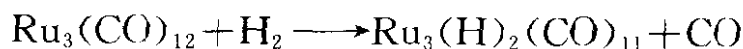


图 3 不同催化剂体系的乙烯氢甲酰化反应活性

△— $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ; ○— $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ; ●— $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ - $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  (Co 0.05mmol)

结果表明在  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ - $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  双组分体系中,醛的收率不仅在  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  初期添加(为 0.02mmol Ru)时有成 10 倍地增加,而且双组分体系的全部结果亦均高于单组分的  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  或  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 。在产品分析中亦表明,随  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  用量的增加,丙醇和乙烷的收率亦随之增加,而使用单组分的  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ,反应产物中丙醇和乙烷的含量极少。这说明  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  在氢甲酰化反应条件下,有较强的加氢性能。

这可能是因为  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  易于形成氢化物,在氢甲酰化反应条件下有如下反应:



在  $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{CoH}(\text{CO})_n$  催化体系的氢甲酰化催化循环,  $\text{H}_2$  对三羰基钴酰基物的氧化加成,氢化钴酰基物种的形成是总反应的速度控