

· 研究简报 ·

稀土添加剂对高分子铈配合物催化甲醇羰基化反应的促进作用*

彭文庆 袁国卿**

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

关键词 甲醇, 添加剂, 羰基化

稀土金属化合物作为催化剂的研究, 由于其在某些反应中具有比过渡金属更优良的性能, 引起了人们的普遍重视^[1,2].

对于甲醇羰基化制备醋酸而言, 为了提高以铈为中心活性物种的催化性能, 除了对催化剂本身的结构改造外, 反应体系中金属添加剂的加入是一个重要的研究内容. 在以往的文献报道中主要以添加过渡金属化合物为主, 其中碘化铯是人们研究最多, 和最为成功的例子之一^[3,4].

我们曾经报道过一系列以线性共聚物为配体的甲醇羰基化制备醋酸的催化剂, 在反应中均表现出较高的活性, 而且兼具备优良的稳定性和良好的选择性^[5~7]. 本文在前期工作的基础上, 将稀土金属作为添加剂引入该反应体系, 分别考察 Nd, Ce, La 等稀土化合物对 2- 乙烯吡啶 / 丙烯酸甲酯共聚物与三氯化铈形成的配合物催化甲醇羰基化反应的影响, 结果表明, 在相同的条件下, 由于稀土化合物的添加, 可使甲醇羰基化产率提高一倍以上, 它们的催化活性顺序依次为: Ce > Nd > La. 与添加 Ce 化合物相比较, 其中 Nd 化合物在反应初期对醋酸的生成有明显的促进作用. 此外, 当 Rh / Nd = 1 / 0.9 时, 羰基化反应的活性最好.

1 共聚物配体的制备

共聚物配体的制备方法参照文献[8].

2 铈配合物的制备

将 1.0g 共聚物配体溶解在丙酮中, 逐渐滴加溶有 0.08g 三氯化铈的甲醇溶液, 回流 3 h, 然后经乙醚沉淀, 洗涤, 真空干燥至恒重, 即可得红色金属铈配合物-PVMRh.

3 甲醇的羰基化反应

将一定比例的甲醇, 碘甲烷, PVMRh, 稀土化合物加到 FX-100 型高压釜(大连第四仪表厂产品)中进行羰基化反应, 反应产物采用 103 型气相色谱仪(上海分析仪器厂)分析. 色谱条件: 固定相为 GDX-203(改性), 柱长 2m, 柱温 150 ℃, 氢气载气, 载气流速 40mL / min, 检测器为热导池.

4 稀土添加剂的影响

* 1995-10-12 收稿; 1996-02-13 修稿; 国家自然科学基金资助项目; ** 通讯联系人

表 1 为反应体系中加入稀土化合物后与未加稀土化合物时的催化反应各组分对照。如表 1 所示,添加稀土化合物后,羰基化反应产物醋酸和醋酸甲酯的产率有明显的提高,这表明稀土化合物的引入可大大提高反应活性。三种稀土化合物的催化活性依次为: Ce>Nd>La。

Tab.1 Effect of different rare earth additives on methanol carbonylation

Additive \ Content	CH ₃ OH	CH ₃ COOCH ₃	CH ₃ COOH	H ₂ O
—	48.75	24.68	1.16	25.41
Nd ₂ O ₃	2.28	32.82	39.75	24.22
Ce(SO ₄) ₂	1.81	33.17	43.3	21.72
La(NO ₃) ₃	16.08	26.09	29.88	27.95

Reaction condition: CH₃OH 0.247 mol; CH₃I 0.04 mol; Rh 3.77×10⁻⁵ mol

P_∞ 4.2 MPa; T 150℃; Rh / M=1 (mol); t 3 h

5 甲醇羰基化反应与时间的关系

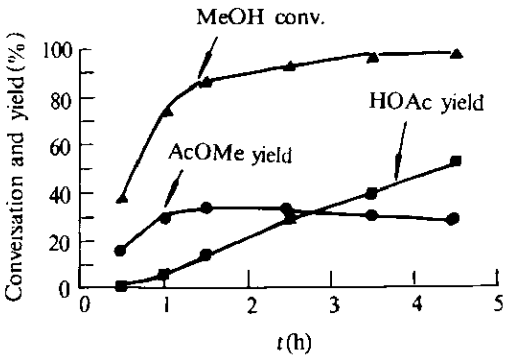
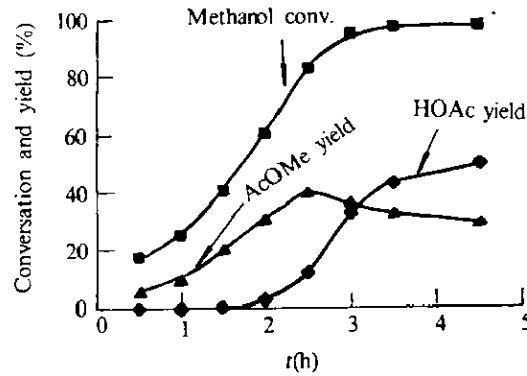


Fig.1 Relationship between carbonylation of methanol over PVMRh complex and reaction time in the presence of Ce(SO₄)₂ Reaction condition: CH₃OH 0.742 mol;

Fig.2 Relationship between carbonylation of methanol over PVMRh complex and reaction time in the presence of Nd₂O₃

CH₃I 0.121 mol; Rh 1.12×10⁻⁴ mol;
P_∞ 4.5 MPa; T 150℃; Rh / Ce=1 (mol)

Reaction condition: CH₃OH 0.742 mol; CH₃I 0.121 mol;
Rh 1.12×10⁻⁴ mol; P_∞ 4.5 MPa; T 150℃; Rh / Nd=1(mol)

图 1 为添加硫酸铈后,甲醇羰基化反应各组分随时间的变化。如图 1 所示,反应初期主要生成的是醋酸甲酯,这说明在催化剂的作用下,首先发生下列反应:



CH₃COI 生成后,迅速与甲醇反应生成醋酸甲酯。



随系统中醋酸甲酯浓度的增高,其反应开始向生成乙酸的方向进行。

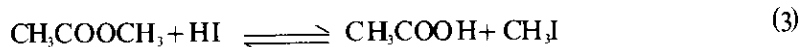


图1的结果表明,在反应初期占主导地位的是(2)式反应,随着醋酸甲酯的量积累到一定的浓度,(3)、(4)式反应开始加速,体现为醋酸生成量明显有个突跃,醋酸甲酯的量开始减少。随着时间的延续,乙酸生成速率经历了由慢—快—慢的过程,说明了乙酸生成是一个平衡反应,这与单纯以高分子铈配合物催化的甲醇羰基化反应趋势是吻合的。由此可推断,稀土化合物的添加,虽然提高了反应速率,但并未改变以铈为活性中心原子的催化作用机理。

当以氧化铈作为添加剂时,如图2所示,在反应初期醋酸甲酯与醋酸几乎是同步增加,而且随时间的延长,醋酸的生成速率一直在增长。由此可看出,氧化铈作为添加剂可明显提高醋酸的生成速率。

6 稀土含量的变化对甲醇羰基化反应的影响

图3是以氧化铈为添加剂时,其用量变化与甲醇转化率的关系。如图3所示,虽然加入添加剂后其总体比未加时甲醇转化率有一个较大的提高,但根据用量的不同出现一个最佳点: $\text{Rh}/\text{Nd}=1:0.9$

左右,这种现象说明,在反应进行过程中稀土金属可能与高分子配体上空余的授体原子(N, O)发生配位,当这种授体原子过分地被稀土金属占据后,影响了助催化剂碘甲烷与铈的氧化加成反应,导致其催化活性下降。这一结果与纯铈配位时,当铈含量超过其最佳值,随铈含量增加,其活性反而下降是一致的。

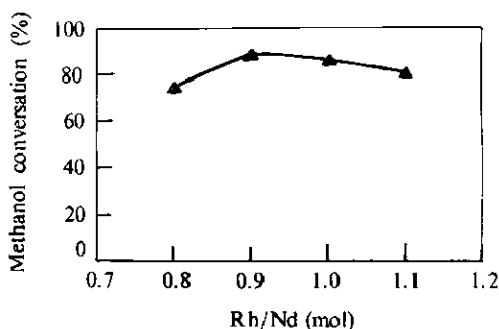


Fig.3 Relationship between Rh /Nd and methanol conversion reaction condition: CH_3OH 0.247 mol;

CH_3I 0.04 mol; Rh 3.77×10^{-3} mol;

P_{co} 4.2MPa; T 140 °C ; t 3 h

参 考 文 献

- [1] 申有青, 张富尧, 张一峰等. 高分子学报, 1995, (2): 222
- [2] Keller G E, Bhasin M M. *J Catal*, 1982, (9): 73
- [3] W O Haag. 2nd North Amer. Meeting of catal. Soc. Houston, Texas, Feb p, 1971
- [4] 邓贵详. 天然气化工, 1990, (1): 44
- [5] 袁国卿. 科学通报, 1986, 14: 1007
- [6] 陈予英, 袁国卿, 陈荣耀. 化学学报, 1990, 48: 121
- [7] Yuan Guoqing, Chen Yuying, Chen Rongyao. *Chinese J Polym Sci*, 1989, 3: 219
- [8] 陈予英, 袁国卿, 陈荣耀. 科学通报, 1988, 20: 1574

PROMOTE ACTION OF RARE EARTH COMPOUNDS IN METHANOL CARBONYLATION OVER COPOLYMER RHODIUM COMPLEXS

PENG Wenqing, YUAN Guoqing

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080)

Abstract Several rare earth compounds have been investigated as additive for the methanol carbonylation. The effects of different rare earth compounds, Rh /Mmolar ratio, time on carbonylation were investigated. It was found that catalyst activity of different rare earth compounds is as follow: Ce>Nd>La, and the optimum Rh /Nd molar ratio of carbonylation reaction is 1:0.9.

Key words Additive, Carbonylation