

共聚物铈配合物催化甲醇羰基化制备醋酸 的反应动力学分析*

王晓筠 柳忠阳 潘平来 袁国卿

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

王作新

(北京化工大学应用化学系 北京 100029)

摘 要 以共聚物铈配合物催化甲醇羰基化经醋酸甲酯到醋酸的反应,具有高稳定性、高活性的特点.本文通过对作者近期研究工作的总结,绘出此催化反应全过程的循环图,并在此基础上求出有关动力学参数,结果计算值与实验值相符,证明此机理的合理性,并讨论了几种共聚物配体之间的差异.

关键词 动力学分析 催化循环 共聚物铈配合物

近年来,作者曾报道了一系列含两种不同单体单元的共聚物与羰基铈形成的高分子铈配合物,这些配合物对催化甲醇羰基化均显示出较高活性和稳定性^[2,3,4,5].依据助催化剂、溶剂等条件的不同,甲醇羰基化可得到醋酸甲酯、醋酸和醋酐,其相应的反应机理也有所不同.但有一点是共同的,即甲醇羰基化必须借助催化循环产生的 CH_3COI 来实现,因此共聚物铈配合物与 CH_3I 和 CO 形成的催化循环是完成甲醇羰基化的首要条件,催化活性也取决于这类催化剂的结构.另一方面,依据条件不同又可以得到不同的产物分布,这主要是由催化循环外的一系列反应决定的.

总之,甲醇羰基化过程是由催化循环内的一组反应和循环外的一组反应组成的,两组反应相互联系又有一定的独立性.过去有关动力学的报道都集中在催化循环内的关键步骤上^[6],而忽视了对循环外反应的动力学研究.事实上,循环外反应的动力学规律对该技术的开发也是必需的.

本文目的是分析由甲醇羰基化经醋酸甲酯到醋酸过程的动力学,并在此基础上求出有关动力学参数,动力学数据均来自作者近两年发表的文章.

1 实验部分

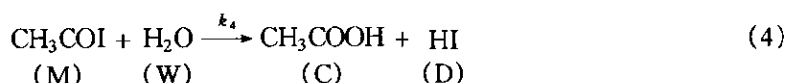
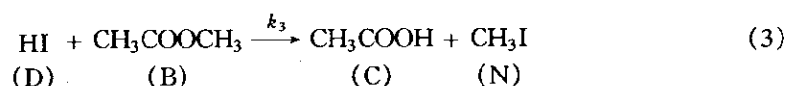
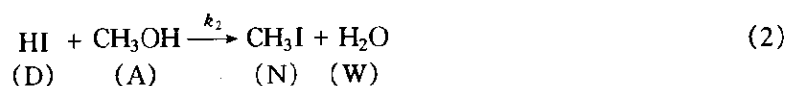
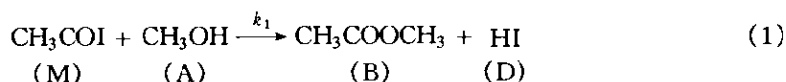
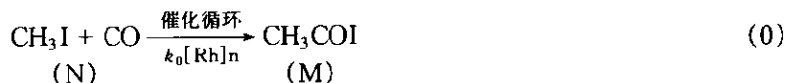
实验部分参见文献[1]~[4].共聚物配体:文献[1]为2-乙烯吡啶-醋酸乙烯酯;文献[2]为4-乙烯吡啶-丙烯酸甲酯;文献[3]为4-乙烯吡啶-丁烯酮;文献[4]为2-烯吡啶-丙烯酸甲酯.

* 1995-10-05 收稿;1996-02-07 修稿;国家自然科学基金资助课题

2 结果与讨论

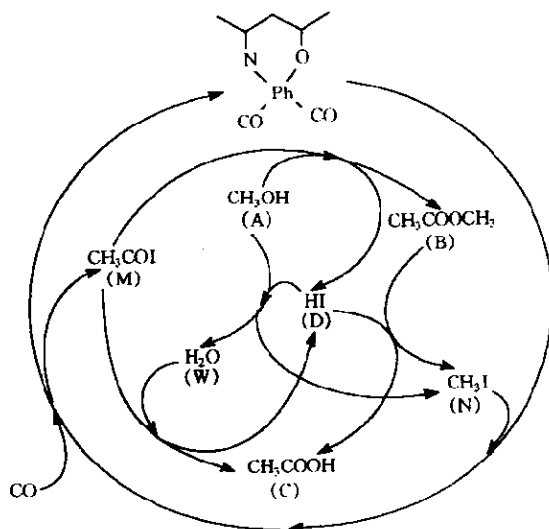
2.1 动力学分析

根据文献[7]报道,该体系反应基本上可写成:



其中(0)代表催化循环;(1,2)代表甲醇的消耗过程;(1,3)分别代表醋酸甲酯的生成和消耗过程;(3,4)代表醋酸的生成过程。 k_0 为催化循环中控制步骤的速率常数。

以上反应之间的联系可以示意如下图:



Scheme I Mechanism of catalytical cycle for Rh-complex catalyzed carbonylation of methanol to acetic acid

其中 $[\text{CH}_3\text{COI}]$ 的生成速率由 $[\text{Rh}]$ 和 $[\text{CH}_3\text{I}]$ 决定,为常数.在下面处理中, $[\text{CH}_3\text{I}]$, $[\text{HI}]$ 和 $[\text{H}_2\text{O}]$ 近似看成不变的.由此可以写出如下与A、B、C有关的动力学方程:

$$\frac{dA}{dt} = -k_1MA - k_2DA$$

$$\frac{dB}{dt} = k_1MA - k_3DB \quad (6)$$

$$\frac{dC}{dt} = k_3DB + k_4WM \quad (7)$$

在初始条件 $t=0$ 时, $A=A_0$, $B=B_0=0$, $C=C_0=0$

容易得到解析解为:

$$A = A_0 \exp[-(k_1M + k_2D)t] \quad (8)$$

$$B = A_0 \left[\frac{k_1M}{k_3D - (k_1M + k_2D)} \exp[-(k_1M + k_2D)t] - \frac{k_1M}{k_3D - (k_1M + k_2D)} \exp(-k_3Dt) \right] \quad (9)$$

$$C = k_4MWt + k_1Mk_3DA_0 \left[\frac{1}{k_3D(k_1M + k_2D)} - \frac{\exp(-k_3Dt)}{k_3D(k_1M + k_2D - k_3D)} - \frac{\exp[-(k_1M + k_2D)t]}{(k_1M + k_2D)[k_3D - (k_1M + k_2D)]} \right] \quad (10)$$

(8)式表明, A (甲醇浓度) 随时间而指数下降, (9)式表明 B (醋酸甲酯浓度) 随时间开始上升而后下降, 中间经过一个极大值 B_m , 与之对应的 A 为 A_m , 达到最大值的时间为 t_m , 它们之间存在一定的联系. 令

$$k = \frac{k_3D}{k_1M + k_2D}$$

则容易得到:

$$t_m = \frac{\ln k}{(k_1M + k_2D)(k - 1)} \quad (11)$$

$$B_m = \frac{A_0 k_1 M}{k_1 M + k_2 D} \cdot k^{\frac{k}{1-k}} \quad (12)$$

$$A_m = A_0 k^{\frac{1}{1-k}} \quad (13)$$

$$\frac{B_m}{A_m} = \frac{k_1 M}{k_3 D} \quad (14)$$

由(11)式和(13)式可得:

$$-\ln \frac{A_m}{A_0} = t_m (k_1 M + k_2 D) \quad (15)$$

利用(8)~(15)式, 采用实验数据^[1~4], 可以验证上述反应机理的合理性, 并可求出有关的动力学常数.

值得指出, (8)~(15)式与简单的一级连串反应的结果有所不同, 它实际上包含并行反应, 比前者更加复杂, 从而造成产物分布的多变性.

2.2 常数($k_1M + k_2D$)的求取

按(8)式,有

$$\ln \frac{A_0}{A} = (k_1M + k_2D)t$$

因此, $\ln(A_0/A)$ 对 t 作图, 应得一直线, 其斜率即 $k_1M + k_2D$. 我们采用文献[1]~[4]的原始数据, 分别得到四条直线, 其斜率分别为 0.503, 0.831, 1.017, 1.400(见图 1).

2.3 (15)式关系的验证

由上述四组数据中, 可以直接找出对应的 A_m 和 t_m , 从表 1 中可以看出, 其中考虑到动力学的实验误差, 四组不同催化体系的结果均可满意地符合(15)式.

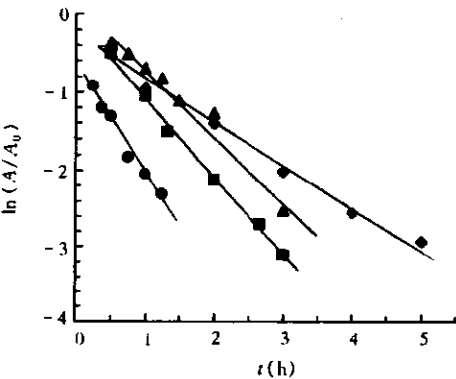


Fig.1 Relation between $\ln(A/A_0)$ and time
—◆—Fig.3 in Ref. [1]; —■—Fig.2 in Ref. [2]; —▲—Fig.3 in Ref. [3]; —●—Fig.5 in Ref. [4]

Table 1 Kinetic parameter of four groups of different catalyst system

	[1]	[2]	[3]	[4]
$k_1M + k_2D$	0.503	0.831	1.017	1.40
$t_m(h)$	3.10	1.533	1.334	0.92
$-\ln A_m/A_0$	1.609	1.203	1.448	1.406
$t_m(k_1M + k_2D)$	1.559	1.273	1.357	1.28
difference value %	3	5.5	6.2	9.6

[1]~[4] are reference numbers

2.4 k, k_3D, k_1M 和 k_2D 的求取

k 值可根据(13)式利用 A_m 值求得, 因很难直接求解, 故采用试差法, 先给定不同 k 值, 求出对应的 $k^{[1/(1-k)]}$ 值, 使之逼近已知的 A_m/A_0 值, 再按 k 的定义, $k(k_1M + k_2D) = k_3D$ 求出 k_3D , 由实验数据找出 B_m/A_m 值, 根据(14)式 $k_1M = (B_m/A_m)k_3D$, 可求出 k_1M , 最后容易求得 k_2D , 按此法得到一组数据列于下表 2.

Table 2 Rate constant of four groups of different catalyst system

	$k_1M + k_2D$	B_m/A_m	k	k_3D	k_1M	k_2D
[1]	0.503	1.409	0.380	0.191	0.267	0.236
[2]	0.831	1.660	0.591	0.488	0.810	0.021
[3]	1.017	2.502	0.38	0.386	0.966	0.051
[4]	1.40	2.04	0.466	0.652	1.33	0.07

[1]~[4]: as Table 1

2.5 计算结果与实验值的比较

因上述文献均未给出有关动力学参数, 无法直接比较, 我们从另一个角度, 即采用表 2 的数据, 代入(8)、(9)和(10)式中, 给定时间计算出 A、B、C 浓度随时间变化的曲线, 考察他们与实验曲线的符合程度, 限于篇幅, 我们给出对应文献[1]和文献[3]的计算动力学

曲线(图 2 和图 3). 可以看出他们相当好地符合实验曲线.

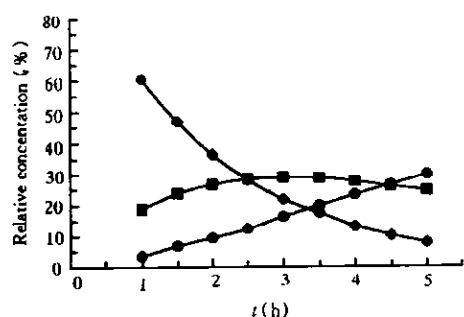


Fig. 2 Kinetic curve corresponding to Ref. [1]

—●—CH₃OH, —■—CH₃COOCH₃, —●—CH₃COOH

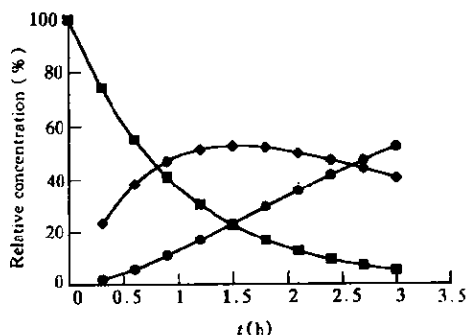


Fig. 3 Kinetic curve corresponding to Ref. [3]

—■—CH₃OH, —◆—CH₃COOCH₃, —●—CH₃COOH

2.6 高分子铈配合物中 Rh 含量的影响

文献报道,无论是小分子铈配合物催化剂,还是高分子铈配合物催化剂,其总反应速率对铈浓度均为 1 级.文献[1]中图 1 曾考察了铈含量对催化剂活性的影响,但只给出实验曲线,未给出关于铈的级数,按本文给出的反应模式采用该实验数据可容易地确定其反应级数.

由(0),(1)和(4)反应式,和 M 浓度近似不变可得:

$$M = \frac{k_0 [Rh]^n NP_{co}}{k_1 + k_4 W}$$

其中 N 、 P_{co} 、 W 均为常数,故上式可写成

$$M = \beta [Rh]^n \quad \beta = \frac{k_0 NP_{co}}{k_1 + k_4 W}$$

代入(8)式,两边取对数,得

$$\ln \frac{A_0}{A} = (k_1 \beta \cdot [Rh]^n + k_2 D) t$$

因 $k_2 D$ 不明显地随 $[Rh]$ 变化,故 $[Rh]$ 较大时,上式可近似写成:

$$\ln \frac{A_0}{A} = k_1 \beta [Rh]^n \cdot t \quad (16)$$

两边取对数,得:

$$\ln \ln \frac{A_0}{A} = n \ln [Rh] + \ln(k_1 \beta \cdot t) \quad (17)$$

当 t 取定数值,即改变 $[Rh]$,而在确定时间测定 A_0/A 值(即文献[1]的图 1).

$\ln \ln(A_0/A)$ 对 $\ln [Rh]$ 作图,应得一直线,其斜率 n 即 Rh 的级数,结果见图 4,斜率为 0.92,接近 1 级,与报道的结果一致.

2.7 由变温实验求取总反应活化能

文献[1]报道了在反应时间和 Rh 浓度固定的情况下,改变温度时,各组分浓度的变化曲线(图 2),由(17)式看出:

$$\ln \ln \frac{A_0}{A} = \ln [Rh]^n + \ln \left(\frac{k_1 k_0 N P_{CO}}{k_1 + k_4 W} \cdot t \right)$$

因 $k_4 W < k_1$, 且 $[Rh]$ 、 t 、 N 、 P_{CO} 均不随温度改变, 上式可写成

$$\ln \ln (A_0/A) = \ln k_0 + \ln(\text{常数})$$

$k_0 = E_0 \exp(-E/RT)$, 为催化循环中速控步骤的速率常数, 即总反应速度常数, 由此得

$$\ln \ln \frac{A_0}{A} = -\frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{常数} \tag{18}$$

采用该实验数据, 用 $\ln \ln (A_0/A)$ 对 $1/T$ 做图, 如图 5 所示, 为一条直线, 斜率为 6.6, $E = 13.1 \text{ kcal/mol} = 54.0 \text{ kJ/mol}$.

综上所述, 本文考察的四组共聚物铑配合物催化体系是采用不同的共聚物配体, 反应温度也不完全相同(见表 3). 但是从表 3 仍能看出催化活性的相对大小. 2-乙烯吡啶-醋酸乙烯酯活性最差, 而 4-乙烯吡啶与丙烯酸甲酯和丁烯酮的共聚物配体则具有相近的活性, 最高的为 2-乙烯吡啶-丙烯酸甲酯共聚物配体. 这可能是因为一方面醋酸乙烯酯上的羰基给电子能力过小, 不宜形成合适的配位能力, 另一方面也因为共聚时, 两种单体的竞聚率相差极大, 以致共聚物中有效的交替结构相对较少, 多数成 N、N 与铑配位的结构, 从而 Rh 未能充分发挥作用.

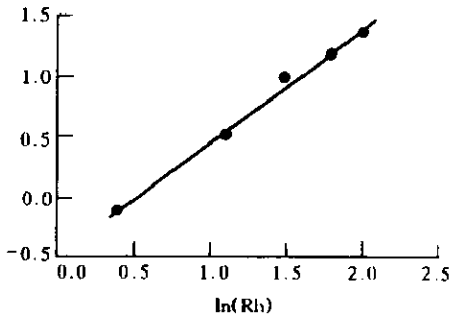


Fig.4 Relation between $\ln \ln (A_0/A)$ and $\ln (Rh)$

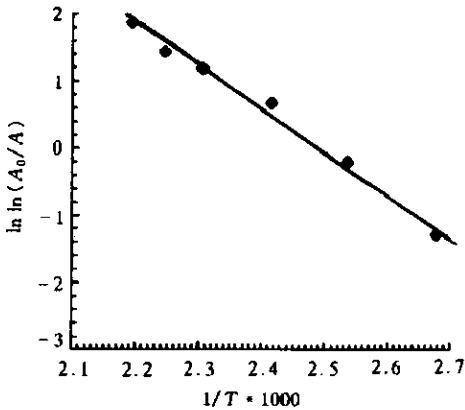


Fig.5 Relation between $\ln \ln (A_0/A)$ and $1/T$

Table 3 The effect of structural difference of copolymer ligands to catalytic activity

	Copolymer ligand	Reaction temperature(℃)	$k_1 M + k_2 D$
[1]	2-vinylpyridine-vinyl acetate	150 ± 2	0.503
[2]	4-vinylpyridine-methyl acrylate	142 ± 2	0.831
[3]	4-vinylpyridine-butenylone	142 ± 2	1.012
[4]	2-vinylpyridine-methyl acrylate	130 ± 5	1.40

[1]~[4]: as Table 1

四组不同催化体系的催化循环外反应过程是相同的, 但具体的动力学参数不尽相同, 有的相差较大, 差别的原因可能是连串反应与并行反应交织在一起引起的. 例如, 醋酸乙烯酯的体系 $k_2 D$ 值比其它三个体系的值大得多, 这表明反应过程 HI 积累的量较多, 使 CH_3I 未能充分起到作用, 而是相当部分转化成 HI.

本文采用的动力学实验数据本身约有 $\pm 2\%$ 的误差, 在这种情况下, 本文的动力学分析及其计算仍能相当满意地与实验结果相符合, 这表明本研究组提出的有关反应机理和

动力学关系式是合理的,可作为研究此类反应的理论依据.

REFERENCES

- 1 Wang Xiaojun, Liu Zhongyang, Pan Pinglai, et al. Chinese Journal of Polymer Science. 1996, 3:233~237
- 2 Pan Pinglai(潘平来), Liu Zhongyang(柳忠阳), Yuan Guoqing(袁国卿), et al. Applied Chemistry(应用化学), 1993, 10(5):72~74
- 3 Yuan Guoqing(袁国卿), Liu Zhongyang(柳忠阳), Pan Pinglai(潘平来), et al. Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1993, 3:375~379
- 4 Liu Zhongyang(柳忠阳), Pan Pinglai(潘平来), et al. Journal of Functional Polymer(功能高分子学报), 1994, 7(2):159~163
- 5 Yuan Guoqing(袁国卿), Pan Pinglai(潘平来), Liu Zhongyang(柳忠阳), et al. High Technology Letters(高技术通讯), 1993, 3(8):22~26
- 6 Anthony H. J Am Chem Soc. 1991, 113:8567~8569
- 7 Yuan Guoqing(袁国卿). Polymer Bulletin(高分子通报), 1993, (3):8~13.

REACTION KINETICS ANALYSIS OF THE CARBONYLATION OF METHANOL TO ACETIC ACID CATALYZED BY COPOLYMER-COORDINATED RHODIUM

WANG Xiaojun, LIU Zhongyang, PAN Pinglai, YUAN Guoqing
(Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

WANG Zuoxin
(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract The copolymer-Rh complexes were used as catalysts to catalyze the reaction of carbonylation of methanol, by going through methyl-acetate to produce acetic acid. They were found to have good heat stability and reactivity. On the basis of the research results by authors in the past, we have depicted the cycle scheme of the whole process of the catalytic reaction, and several kinetic parameters have been evaluated. Then the kinetic parameters of copolymer-Rh complexes of four groups of ligands in catalytic reaction were checked. The calculating value is in accord with the experimental value. The mechanism of the catalytic reaction has been proved reasonably and the difference of the several ligands have been discussed.

Key words Kinetic analysis, Catalytic cycle, Copolymer-Rh complex