

载体及活性组份对聚合物负载铈络合物的催化醛化性能和稳定性的影响*

翁君凡 孙君坦 李 弘 何炳林

(南开大学高分子化学研究所, 天津)

摘 要

本文研究了载体和活性组份(包括载体交联度、孔径、比表面及铈负载量等因素)对聚合物负载铈络合物在己烯-1 氢甲酰化反应中的催化性能与稳定性的影响。

关键词 高分子催化剂、铈流失、氢甲酰化

聚合物负载化过渡金属络合物作为有机反应的催化剂已有许多报道^[1-5]。但对这类催化剂在催化过程中的金属脱落现象的研究报道较少^[6,7]。在前文^[8]中我们已报道过配位基结构及外添加试等因素对催化剂稳定性的影响。实际上,金属脱落还与其它因素的影响有关,例如可能与金属、载体和反应条件等的影响有关。本文主要研究了这些因素对聚合物负载铈催化剂在间歇式氢甲酰化反应中铈脱落的影响。

实 验 部 分

1. 聚合物载体的合成

a. 不同交联度的(苯乙烯-二乙烯基苯)共聚物(1%, 8%, 14%, 20% 和 40% DVB含量)按文献[8]方法合成、提取和筛分(1%, 比表面 $0.5 \text{ M}^2/\text{g}$, 孔径 $\bar{r} = 3.0 \times 10^2 \text{ \AA}$; 8%, 比表面 $37.6 \text{ M}^2/\text{g}$, 孔径 $\bar{r} = 1.2 \times 10^2 \text{ \AA}$; 14%, 比表面 $65.1 \text{ M}^2/\text{g}$, 孔径 $\bar{r} = 1.2 \times 10^2 \text{ \AA}$; 20%, 比表面 $125.8 \text{ M}^2/\text{g}$, 孔径 $\bar{r} = 1.0 \times 10^2 \text{ \AA}$; 粒度均为 $0.2-0.4 \text{ mm}$)。相应的氯甲基化共聚物也按 [8] 合成(氯含量分别为: 14.3%; 16.3%; 18.7%; 16.9% 和 12.4%)。

b. 不同孔结构的(苯乙烯-二乙烯基苯)共聚物分别以甲苯、汽油、液体石蜡和环己醇为致孔剂,也按 [8] 合成,提取和筛分(不同致孔剂时的孔参数分别为: 甲苯, 比表面 $0.1 \text{ M}^2/\text{g}$, 孔径 $\bar{r} = 50 \text{ \AA}$; 汽油, 比表面 $65.1 \text{ M}^2/\text{g}$, 孔径 $\bar{r} = 1.2 \times 10^2 \text{ \AA}$; 液体石蜡, 比表面 $23.0 \text{ M}^2/\text{g}$, 孔径 $\bar{r} = 3.0 \times 10^2 \text{ \AA}$; 环己醇, 比表面 $7.6 \text{ M}^2/\text{g}$, 孔径 $\bar{r} = 20 \text{ \AA}$; 交联度均为 14% DVB; 相应的氯甲基化共聚物的氯含量分别为: 15.5%, 18.7%, 13.5% 和 12.6%)。

* 1989年1月7日收到;国家自然科学基金资助项目。

c. 由功能基单体聚合合成了(4-乙烯基吡啶-二乙烯基苯)共聚物、(马来酸酐-苯乙烯-二乙烯基苯)共聚物和(乙烯基吡咯烷酮-二乙烯基苯)共聚物^[9-11](甲苯为致孔剂; 粒度 0.2—0.4 mm; 交联度 14%)。

2. 聚合物配位体的合成

a. 不同交联度聚合物配位体的合成: 上述不同交联度的氯甲基化(苯乙烯-二乙烯基苯)共聚物与二乙撑三胺按[8]方法合成, 得配位体 I (氮含量按交联度由高到低次序依次为: 4.5%; 8.9%; 11.5%; 7.7%; 11.7%)。

b. 不同孔结构聚合物配位体的合成: 上述不同孔结构的氯甲基化(苯乙烯-二乙烯基苯)共聚物与二乙撑三胺反应, 得具有不同孔结构的配位体 I (氮含量分别为: 汽油致孔, 11.5%; 液腊致孔, 9.5%; 甲苯致孔, 5.7%; 环己醇致孔, 6.0%)。

c. 不同氮含量聚合物配位体的合成: 8% 交联度的氯甲基化(苯乙烯-二乙烯基苯)共聚物与二乙撑三胺反应, 控制反应时间依次为 24, 18, 12 和 6 小时, 得具有不同氮含量的配位体 I (氮含量按时间长短依次为: 7.7%, 6.7%, 5.5% 和 4.6%)。

d. 由功能基单体聚合而成的聚合物配位体: 配位体 II: (4-乙烯基吡啶-二乙烯基苯)共聚物; 配位体 III: (N-乙烯基吡咯烷酮-二乙烯基苯)共聚物; 配位体 IV 的合成: 由上述合成的(马来酸酐-苯乙烯-二乙烯基苯)共聚物与乙二胺反应, 得胺化的共聚物(氮含量 2.1%)。

3. 聚合物负载化铑络合物的合成

以 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ 为活性物种, 与各种聚合物配位体反应, 得相应的负载铑络合物。

a. 不同铑负载量的催化剂的合成: 由配位体 I 1.0g 分别与 0.0390, 0.0196, 0.0098 和 0.0028g $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ 反应, 得含不同铑含量的催化剂 I (Rh% 分别为: 2.02, 1.05, 0.52 和 0.13)。

b. 含不同铑络合物的催化剂的合成: 配位体 I (8% 交联度) 分别与 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ 反应, 得相应的铑催化剂。

c. 依同法合成有不同交联度的催化剂 (Rh% 分别为: 40%, 1.95; 20%, 1.98; 14%, 2.04; 8%, 2.00 和 1%, 1.92)。

d. 载体氮含量不同的催化剂也依同法合成 (Rh% 依氮含量高低分别为: 2.00; 2.02; 2.04 和 1.98)。

e. 不同粒度催化剂的制备: 催化剂 I (交联度 8%) 经研磨, 筛分后, 选用 40—60 目, 80—100 目, 120—140 目和 180—200 目的样品用于催化反应。

4. 载体孔结构测定

按文献[12]方法进行。

5. 氢甲酰化反应与结果

氢甲酰化反应在自行设计安装的间歇反应器上进行。反应条件: 己烯-14ml; 苯 16 ml; 催化剂 0.2g; $\text{H}_2/\text{CO} = 1:1$; 温度 90℃; 压力 60 kg/cm²; 时间 6 小时 (CO 为北京分析仪器厂产品, 含量 99.9%)。反应产品分析在 SP-2308 型气相色谱仪上进行, 铑脱落量分析在 ICAP-9000 型电感耦合等离子体光谱仪上进行。

结 果 与 讨 论

1. 载体交联度的影响

使用不同交联度的聚合物配位体 I (聚乙烯苄基二乙撑三胺) 为载体, 相应的负载铈

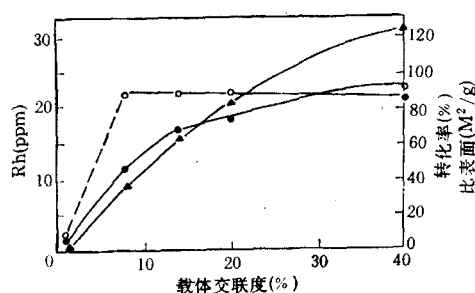


图1 载体交联度对催化性能和稳定性的影响
● 流失铈 Rh(ppm) ○ 转化率% ▲ 比表面积 (M^2/g)

络合物的催化活性及铈脱落量的变化如图1所示。催化活性在低交联时(1%)较低, 在交联度较高时(8%以上)活性较高且没有明显差异, 铈脱落量则随交联度增高而增大。

聚合物负载化催化剂的稳定性, 一般应与配位基与活性中心的配位情况, 如有效配位数、配位不饱和程度, 配位键稳定性以及活性中心的存在形式有关。而载体交联度的变化可能会对这些因素产生一定的影响。当载体交联度较低时, 聚合物链的柔性较大, 配位基淌度高, 有利于与铈形成高配位数的稳定结构, 而活性中心也容易以二聚形式存在, 因而表现出较低的活性和较高的稳定性(铈脱落量很低)。随着载体交联度的增加, 必然会导致载体刚性增大, 配位基域性增强, 铈活性中心则倾向于以低配位数和较活泼的单核形式存在, 使催化活性增大, 稳定性降低(铈脱落量升高)。此外, 铈脱落量随载体交联度增高而增大的趋势可能还与比表面增大有关, 由图1中可明显看出铈脱落量和比表面的变化的相似性。

2. 载体孔结构的影响

具有不同载体孔参数的催化剂 I (载体交联度为14%) 的催化性能和稳定性随载体孔结构不同也有所变化, 如表1所示。

表1 孔结构对催化剂 I 催化性能与稳定性的影响

实验编号	Rh (%)	N (%)	比表面 (M^2/g)	孔径 $\bar{r}$ (Å)	转化率 (%)	醛正异比	铈脱落量 (ppm)
1	2.04	11.5	65.1	120	88.8	1.01	16.8
2	2.00	9.5	23.0	300	87.4	0.96	4.8
3	1.96	5.6	0.1	50	92.2	0.89	5.4
4	1.94	6.0	7.6	20	29.1	1.06	2.1

注: 载体交联度14%, 反应条件见实验部分。

从催化活性来比较, 实验1—3活性相近, 表明孔径由50 Å—300 Å变化, 反应不受底物内扩散速率的影响, 而比表面由0.1 M^2/g —65.1 M^2/g 变化对催化活性没有大的影响。而当孔径小时(20 Å), 活性较低, 表明此时催化剂活性受内扩散因素影响。

比较铈脱落量可知, 比表面较高、孔径适中时铈脱落最严重(实验1), 比表面适中、孔径较大时铈脱落量最低(实验2)。二者同与实验3比较, 似乎表明比表面对铈脱落的影响更大。

3. 载体配位结构的影响

具有不同载体结构的催化剂 (I—IV) 的催化反应结果如表 2 所示。

表 2 载体配位结构对催化性能与稳定性的影响(反应条件同表 1)

催化剂*			比表面 (M^2/g)	孔径 $\bar{r}$ ($\text{\AA}$)	转化率 (%)	醛正异比	铑脱落量 (ppm)
No.	Rh (%)	N (%)					
I	1.96	5.7	0.1	50	92.2	0.89	5.4
II	1.90	7.8	0.1	50	79.6	0.79	6.3
III	1.90	8.4	0.3	60	92.6	0.92	16.8
IV	1.88	2.1	0.1	40	93.9	0.88	22.8

* 载体交联度 14%

胺基化的聚马来酸酐型催化剂 IV 的铑脱落量最高, 可能与其羧基与胺基之间易生成氢键, 使氮-铑配位键被削弱有关; 而聚乙烯基吡咯烷酮型催化剂 III 因其聚合物骨架有空间位阻而具有一定的刚性, 因此脱落较严重; 相比之下, 二乙撑三胺型催化剂 I 的铑脱落要低得多; 聚 4-乙烯基吡啶的铑络合物 II 的活性与脱落均较低则可能与氮-铑配位键具有一定的稳定性有关。

4. 催化活性物种的影响

由表 3 可见, 分别以 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ 和 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 为催化物种合成的三种催化剂的催化活性没有明显差别, 铑脱落量则以 RhCl_3 为活性物种时最低。这与在催化剂合成中所发生的还原反应 $\text{Rh}(\text{III}) \rightarrow \text{Rh}(\text{I}) + \text{Rh}(\text{O})$ 使活性中心总浓度降低有关 (在 XPS 研究中已得到证实)。

5. 载体氮含量的影响

如图 2 所示, 随载体氮含量的降低, 催化剂的铑脱落量呈下降趋势。

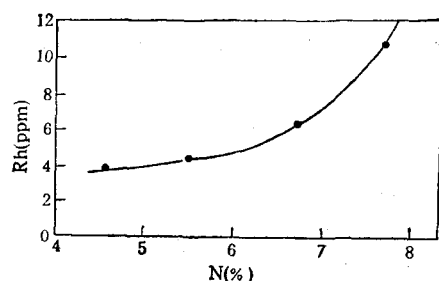


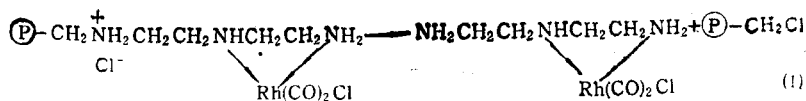
图 2 氮含量对稳定性的影响

表 3 活性组份对催化性能与稳定性的影响(反应条件同表 1)

催化剂 I*		转化率 (%)	醛正异比 (n/i)	铑脱落量 (ppm)
铑物种	Rh (%)			
$[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$	2.00	88.9	0.90	11.1
RhCl_3	1.90	89.8	0.94	7.8
$[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$	1.94	88.9	0.86	9.8

* 载体为聚合物配位体 I, 交联度 8%

脱落呈这一趋势的原因可能有两个: 一是氮含量增大使配位基和活性中心较密集, 造成了一定的空间拥挤。另一种可能则与 C—N 键断裂有关^[13]。可能的途径为:



6. 载体粒度的影响

如表 4 所示,随载体粒度的降低,催化剂活性和铈脱落量均增加。这显然与粒度降低使催化剂外表面增加,表面活性中心浓度增高,即反应物容易达到的活性中心位置的增多有关。

表 4 载体粒度对催化性能和稳定性的影响
(反应条件同表 1)

催 化 剂	粒度(目)	转化率(%)	醛正异比	铈脱落量 (ppm)
I	60	88.9	0.90	11.1
	100	91.3	0.63	16.5
	140	92.1	0.71	19.3
	180	92.6	0.62	25.8

注: 载体交联度为 8%

7. 催化剂用量和铈负载量的影响

考察一定范围内铈负载量变化的影响,发现在低于 2% 负载量的情况下,随铈负载量的降低,铈脱落的百分含量以 1% 负载量时最低(见图 3),催化活性则随铈负载量降低而降低(图 3)。

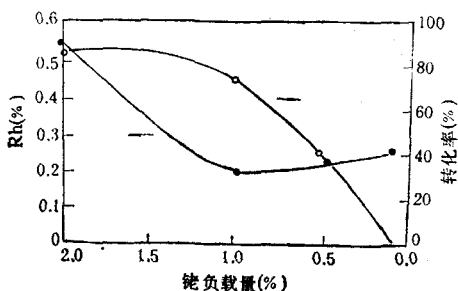


图 3 铈负载量对催化性能与稳定性的影响

● 流失铈 Rh% ○ 转化率%

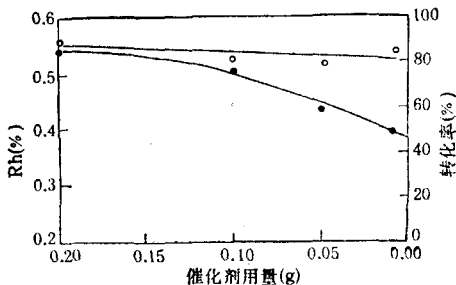


图 4 催化剂用量对催化性能和稳定性的影响

● 流失铈 Rh% ○ 转化率%

若使铈负载量不变而只减少催化剂用量,催化活性虽未见降低,铈脱落量却随之下降(图 4)。

由此可见,适当降低铈负载量,虽可使催化活性稍有下降,但从降低铈脱落角度上看是很有利的(图 3);另一方面,适当降低催化剂用量对保持一定的催化活性和降低铈脱落量有利。综合来看,只有在保持一定的铈负载量下适当减少催化剂用量才可能对保持活性和降低脱落更有利。

此外,从两种情况下所用铑的总含量看,2% 负载量的催化剂与 0.2 克用量的催化剂的铑含量(或铑活性中心总数)大致相当,其它所取各值也都可一一对应(见图 3 和图 4 中横座标中所取各点)。相比之下,活性差别却很明显。显然这同催化剂上铑活性中心的可利用率大小有关,或者说与铑活性中心所处表面位置有关。

参 考 文 献

- [1] Hodge, P. and Sherrington, D. C. (ed.), *Polymer-supported Reactions in Organic Synthesis*, Wiley, Chichester, 1980.
- [2] Hartley, F. R., *Supported Metal Complexes*, D. Reidel, Dordrecht, Holland, 1986.
- [3] Pertici, P. et al., *J. Mol. Catal.*, 1981, 11, 353.
- [4] Cornely, W. and Fell, B., *J. Mol. Catal.*, 1982, 16, 89.
- [5] Roshchupkina, O. S. et al., *Kinet. Catal.*, 1982, 23, 1208.
- [6] Haag, W. O. et al., *J. Organomet. Chem.*, 1978, 134, 85.
- [7] Allum, K. G. et al., *J. Catal.*, 1976, 43, 322.
- [8] 何炳林等,中国科学(B 辑), 1985, 201.
- [9] 何炳林等,高分子通讯, 1959, 3, 183.
- [10] 苏天升等,化学通报, 1982, 7, 13.
- [11] Mizutani, Y. et al., *J. Appl. Polym. Sci.* 1973, 17, 3651.
- [12] 郭贤权等,离子交换与吸附, 1987, 3, 20.
- [13] Garrou, P. E., *Chem. Rev.* 1985, 85, 171.

THE EFFECT OF THE SUPPORTS AND ACTIVE SPECIES ON THE REACTIVITY AND STABILITY OF POLYMER- SUPPORTED RHODIUM COMPLEXES IN HYDROFORMYLATION

WENG Junfan SUN Juntan LI Hong and HE Binglin

(*Institute of Polymer Chemistry, Nankai University, Tianjin*)

ABSTRACT

Effects of supports and active species, including the degree of crosslinking, specific surface area, pore radius of supports and the loading of rhodium etc., on the catalytic properties and stability of polymer-supported rhodium complexes in hydroformylation of 1-hexene were studied under batch reaction conditions. From the experimental results, it was found that these factors show certain influence on rhodium elution.

Key words Polymeric Catalyst, Rhodium Elution, Hydroformylation