

新型水溶性配体-负载金属 氢甲酰化催化剂：TPPTS-Rh/SiO₂*

朱何俊^b, 丁云杰^{b**}, 严 丽^b, 熊建民^b, 尹红梅^b, 吕 元^b, 林励吾^{ab}
(a. 中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室; b. 天然气化工与应用催化研究室, 大连 116023)

摘 要: 考察了几种硅胶负载贵金属催化剂和 HRhCO(TPP)₃ 催化剂的 1-己烯氢甲酰化反应, 对 Rh/SiO₂、HRhCO(TPPTS)₃/SiO₂ 和 TPPTS-Rh/SiO₂ 上的 1-己烯氢甲酰化结果进行了比较. 结果表明, TPPTS-Rh/SiO₂ 催化剂的醛的选择性和醛的正辛比 n/b 接近 HRhCO(TPPTS)₃/SiO₂ 的相应的催化性能, 而远高于 Rh/SiO₂ 的相应的催化性能, 7.0 MPa 高压下 TPPTS-Rh/SiO₂ 催化剂的活性大幅度增加, 达到 0.0692 S⁻¹. 实验排除了其他可能, 认为是含有孤对电子的 TPPTS 和 Rh/SiO₂ 中高度分散的 Rh 粒子产生了化学键的作用, 形成了具有匀相性能的支撑水膜多相催化剂: TPPTS-Rh/SiO₂.

关键词: 氢甲酰化; 负载铑催化剂; 三苯基膦三磺酸钠

中图分类号: O643.3 文献标识码: A

1 引 言

烯烃氢甲酰化是制取各类醛、醇等有机化工原料的重要反应, 也是制取 PVC、洗涤剂等大宗化工产品的重要过程之一. 自 1938 年以来, 产量不断上升, 目前全球生产能力超过 700 万吨/年. 该工艺是最为悠久广泛利用匀相催化的典例, 主要因为匀相催化剂 HRhCO(TPP)₃^[1] 具有操作条件温和、高活性、高选择性和高的能量利用效率等很多优点. 然而, 匀相催化剂和产品分离难的问题给工程上、环境上和经济上带来了很大的困难. 为了解决这一问题, 人们进行了很多研究. 如: 匀相催化剂固载化^[2]、水油两相催化^[3]等. 其中支撑水相(SAP, supported aqueous-phase)催化的研究引起了广泛的重视, 并取得了很大的进展^[4-11]. 在 SAP 体系中, 水溶性匀相催化剂 HRhCO(TPPTS)₃ 位于高比表面大孔亲水硅胶孔道中水膜里, 反应物料以油相的形式存在, 催化反应在水油两相的界面中进行, 反应结束后, 产品和固载水相催化剂能够较容易地分离. 多相催化剂具有易分离的特点, 在很多化工过程中有重要应用, 但是其活性和选择性普遍较低限制了该类催化剂在氢甲酰化中的应用^[12, 13].

综合均相催化剂的高活性、高选择性优点和多相催化剂易分离特点, 在 SAP 催化剂体系的基础上, 我们首次通过水溶性三苯基膦三磺酸钠配体(TPPTS)直接配位在高分散的 Rh/SiO₂ 上得到一类新型多相催化剂 TPPTS-Rh/SiO₂. 该催化剂不同于传统的匀相催化剂和多相催化剂, 它应用了匀相催化中使用的配体来改性多相催化剂, 使之具有高活性、高选择性和易分离的优点.

2 实 验

2.1 催化剂的制备

采用传统浸渍方法制备负载金属催化剂, 所用载体是青岛海洋化工厂产的硅胶(BET 比表面为 250 m²/g, 粒径为 0.140.19 mm), 自配 RhCl₃、RuCl₃、PdCl₂ 和 H₂PtCl₆ (购自 Johnson Matthey 公司) 水溶液. 贵金属的担载量为 1%. 先将浸渍有金属氯化物的催化剂在室温下阴干, 然后在 393 K 下烘干 4 h, 并在 573 K 焙烧 3 h, 最后在 573 K 氢气流中还原, 还原好的催化剂在 Ar 气氛下转移至 Schleck 瓶中保存待用.

以下所有操作在无氧无水条件下进行, 所有试剂在 Ar 气保护下用 CaH₂ 回流脱水脱氧, 所用硅胶

* 国家自然科学基金资助项目(20073046). ** 通讯联系人, E-mail: dyj@dicp.ac.cn

收稿日期: 2002-03-25.

(除上述用作制取负载金属催化剂外)在真空条件下, 383 K 隔夜抽空脱水脱气. TPPTS 由北京化工大学应用化学系提供. 将定量的 TPPTS 水溶液加入到还原后的 Rh/SiO₂ 催化剂中, TPPTS 和 Rh 的摩尔比为 10:1 (Rh 按表面暴露的原子总数计), 摇 0.5 h 后, 在真空室温条件下抽空脱出水, 所得干状样品在 H₂ + CO (H₂:CO = 1:1) 气氛下保存. 经过热重 (TG) 测得干状样品含水量为 3%, 实验所用的 TPPTS-Rh/SiO₂ 含水量为 24%. 另需加入的水由加水硅胶加入. 即将定量的水加入到定量硅胶 (所用硅胶和催化剂的质量之比为 1:2) 中, 然后将加入硅胶和催化剂分别加入到反应釜中, 使加水硅胶中的水缓慢扩散到催化剂中.

支撑水相 SAP 催化剂 (RhHCO (TPPTS)₃/SiO₂, TPPTS 和 Rh 摩尔比为 10:1) 按以下方法制备: Rhacac (CO)₂ (0.008 g) 加入到 3 mL 环己烷中充分摇动直至完全溶解, 将 1.5 g 硅胶加入到该溶液中, 摇动 1 h 后, 在真空下室温抽 2 h 将溶剂抽干. TPPTS (0.17 g) 的水溶液 (3 mL) 加入到所得的样品中, 摇 1 h 后, 在真空条件室温下隔夜抽空脱水, 所获得的淡黄色样品在 H₂ + CO (H₂:CO = 1:1) 气氛下保存以得到干状 Rh-TPPTS/SiO₂ 催化剂. 用原位合成法制备均相催化剂 HRhCO (TPP)₃, 即将定量的 Rhacac (CO)₂ 溶于 2 mL 苯中, 然后再将 TPP 配体加入到上述溶液中 (TPP 和 Rh 摩尔比为 10:1), 溶

液很快变黄, 再将该溶液在 H₂ + CO (H₂:CO = 1:1) 气氛下保存, 得到 HRhCO (TPP)₃.

2.2 催化剂的评价

在 Ar 气保护下, 依次将环己烷 (60 mL)、1-己烯 (15 mL) 催化剂和加水硅胶加入到 300 mL 不锈钢永磁搅拌高压反应釜中. 密封后, 用 1.0 MPa 的 Ar 气置换 3 次, 检查没有泄露后, 再用合成气 (H₂:CO = 1:1, 1.0 MPa) 置换 3 次, 然后冲入合成气, 在 1 h 内升温到 373 K, 在 900 r/min 转速搅拌下反应 4 h 后, 开釜取料, 液体产品用配有 SE-30 毛细管柱的 Varian3800 气相色谱分析.

3 结果与讨论

生成醛的 TOF 值计算基于负载金属催化剂的暴露的金属原子数或均相催化剂的总的金属离子数. 在 Micromeritics ASAP 仪器上测定的 Rh/SiO₂ 的 H₂ 脉冲吸附数据表明, SiO₂ 表面金属的分散度大约为 67%, 也就是说有 2/3 的金属是暴露着的. 表 1 为几种负载贵金属催化剂和 HRhCO (PPh₃)₃ 均相催化剂的 1-己烯氢甲酰化的反应结果. 由表 1 可以看出, 在所有负载金属催化剂中, Rh/SiO₂ 显现出最好的氢甲酰化的活性和选择性. 活性和选择性分别达到了 0.0058 s⁻¹、6.92%. 然而, 和均相催化剂 HRhCO (PPh₃)₃ 相比, 多相催化剂 Rh/SiO₂ 的活性和选择性要低得多.

表 1 几种负载金属催化剂和均相催化剂 HRhCO (PPh₃)₃ 的 1-己烯氢甲酰化反应结果

Table 1 Results of hydroformylation of 1-hexene over the SM, and the homogeneous catalyst

| Catalysts | Conversion of 1-hexene/% | Selectivity/% | | | <i>n/b</i> ratio of aldehydes | TOF of aldehydes/s ⁻¹ |
|---|--------------------------|---------------|--------|--------------|-------------------------------|----------------------------------|
| | | Aldehyde | Hexane | Hexene-2, -3 | | |
| Pd/SiO ₂ | 59.5 | 1.46 | 15.83 | 82.71 | 1.2 | 0.00184 |
| Pt/SiO ₂ | 0.66 | 0 | 0 | 100 | 0 | 0 |
| Ru/SiO ₂ | 0.58 | 0 | 0 | 100 | 0 | 0 |
| Rh/SiO ₂ | 97.5 | 6.92 | 0 | 93.08 | 1.1 | 0.0058 |
| HRhCO (PPh ₃) ₃ *100 | | 87.1 | 0 | 12.90 | 3.24 | 0.4606 |

Note: *T* = 373 K; *P* = 1.0 MPa; SM catalysts 1.5 g; HRhCO (PPh₃)₃ 1300 μmol/L (Rh/1-hexene). * Benzene 60 mL.

三种催化剂 TPPTS/Rh-SiO₂、SDBS-Rh/SiO₂ 和 HRhCO (TPPTS)₃/SiO₂ 的反应性能列于表 2. 和表 1 中 Rh/SiO₂ 结果相比, 支撑水相 (SAP) 催化剂 HRhCO (TPPTS)₃/SiO₂ 的醛的选择性、醛的正异比 *n/b* 和生成醛的 TOF 值都分别高出很多. Rh/SiO₂ 催化剂的 C=C 双键异构化反应占据主导地位, 而催化剂 HRhCO (TPPTS)₃/SiO₂ 上主要发生了 1-己烯

的氢甲酰化反应, 这也显然表明多相催化剂和均相催化剂性能的不同. 值得注意的是, TPPTS/Rh-SiO₂ 的醛的选择性高达 75%, 而异构化反应生成 2-己烯和 3-己烯的选择性只有 15%, 说明氢甲酰化变成了主要反应. 并且醛的正异比 (*n/b*) 达到了 8.83, 接近了 HRhCO (TPPTS)₃/SiO₂ 催化剂的 9.0 正异

比值,大大高于 Rh/SiO₂ 催化剂的 1.1.表明在用 TPPTS 调变 Rh/SiO₂ 的新型催化剂 TPPTS/Rh-SiO₂ 的 TOF 值低于 HRhCO(TPPTS)₃/SiO₂,但是其反应性能明显不同于 Rh/SiO₂,而类似于 HRhCO(TPPTS)₃/SiO₂ 催化剂的性能,显然,配体 TPPTS 对 TPPTS/Rh-SiO₂ 催化剂性能产生了作用.分析认为有三种可能性.第一种可能性是 TPPTS 的表面活性剂的性质对 TPPTS/Rh-SiO₂ 催化剂发生在水油界面的反应产生了作用.表 2 显示,SDBS-Rh/SiO₂ (SDBS:sodium dodecyl benzene sulfonate,十二烷基苯磺酸钠,除了用 SDBS 代替 TPPTS,SDBS-Rh/SiO₂ 和 TPPTS/Rh-SiO₂ 的制备方法相同)的 1-己烯氢甲酰化性能和 Rh/SiO₂ 相似,表明表面活性剂对

该反应没有作用,因此,这种情况予以排除.第二种可能性是,在 H₂ + CO 的作用下 Rh 和 TPPTS 形成了可溶的类似于 HRhCO(TPPTS)₃ 的羰基 Rh 化合物.但是反应后的溶液和用水洗涤反应后的 TPPTS/Rh-SiO₂ 的溶液经原子吸收光谱 AAS 测量表明,只有不到 2.8 nmol/L 的 Rh 离子.因此,可溶性 Rh 物种对氢甲酰化的作用也可以排除.再一种可能性是存在含有孤对电子的配体和高度分散的 Rh 粒子的配位.以这种配位化学键合形成了新型的 TPPTS/Rh-SiO₂ 催化剂,氢甲酰化发生在该催化剂上表现出了类似于 HRhCO(TPPTS)₃/SiO₂ 催化剂的高选择性.综合考虑前面的分析,第三种可能性应该是催化剂的作用机理.

表 2 SDBS-Rh/SiO₂、HRhCO(TPPTS)₃/SiO₂ 和 TPPTS/Rh-SiO₂ 催化剂上 1-己烯氢甲酰化反应结果

Table 2 Results of hydroformylation of 1-hexene over the SDBS-Rh/SiO₂, the SAP and the TPPTS/Rh-SiO₂ catalysts

| Catalysts | Conversion of 1-hexene/% | Selectivity/% | | | <i>n/b</i> ratio of aldehydes | TOF of aldehydes/s ⁻¹ |
|---|--------------------------|---------------|--------|--------------|-------------------------------|----------------------------------|
| | | Aldehyde | Hexane | Hexene-2, -3 | | |
| TPPTS/Rh-SiO ₂ | 12.76 | 74.76 | 10.66 | 14.66 | 8.83 | 0.0082 |
| HRhCO(TPPTS) ₃ /SiO ₂ | 39.1 | 87.9 | 3.46 | 8.64 | 9.0 | 0.0711 |
| SDBS-Rh/SiO ₂ | 96.98 | 4.97 | 0 | 94.67 | 0.7 | 0.0013 |

Note: $T = 373 \text{ K}$; $P = 1.0 \text{ MPa}$; TPPTS/Rh-SiO₂, SDBS-Rh/SiO₂ and 1.7 g HRhCO(TPPTS)₃/SiO₂.

表 3 考察了压力对 TPPTS/Rh-SiO₂ 催化剂性能的影响.由表 3 可以看出,随着压力从 1.0 MPa 增加到 7.0 MPa,1-己烯氢甲酰化的醛的选择性不断增加,特别是醛的 TOF 值大大增加,从 0.0082 S⁻¹

增加到 0.0692 S⁻¹.虽然醛的正异比从 8.83 下降到 3.0,但是这和压力对 HRhCO(TPPTS)₃/SiO₂^[8] 催化剂的影响相似,即在高压下,醛的正异比较低.

表 3 压力对 TPPTS-Rh/SiO₂ 催化剂的影响

Table 3 Results of the effect of pressure on TPPTS-Rh/SiO₂ catalyst

| Catalysts | <i>P</i> /MPa | Conversion of 1-hexene/% | Selectivity/% | | | <i>n/b</i> ratio of aldehydes | TOF of aldehydes/s ⁻¹ |
|---------------------------|---------------|--------------------------|---------------|--------|--------------|-------------------------------|----------------------------------|
| | | | Aldehyde | Hexane | Hexene-2, -3 | | |
| TPPTS/Rh-SiO ₂ | 1.0 | 12.76 | 74.76 | 10.66 | 14.66 | 8.83 | 0.0082 |
| TPPTS/Rh-SiO ₂ | 4.0 | 65.25 | 96 | 1.92 | 2.08 | 3.4 | 0.0536 |
| TPPTS/Rh-SiO ₂ | 7.0 | 83.16 | 97.16 | 1.37 | 1.47 | 3.0 | 0.0692 |

Note: $T = 373 \text{ K}$; 1.7 g TPPTS/Rh-SiO₂.

4 结论

TPPTS/Rh-SiO₂ 催化剂的 1-己烯氢甲酰化显现出了高活性和高选择性,并具有催化剂通过简单过滤易分离的优点.根据我们所查阅的文献,这是首例报道用水溶性配体改性高分散负载金属催化剂并获得烯氢甲酰化较好的结果.可以预期,随着对这

种催化剂进行更多的研究,不仅能制备出更多种同类新的催化剂,开辟出介于匀相催化剂和多相催化剂之间新的催化剂领域,而且能探明他们的催化作用机理,而且将之广泛应用于目前使用均相催化剂的化工过程.

致谢:作者在此衷心感谢北京化工大学理学院张敬畅教授提供 TPPTS 配体.

参 考 文 献

- [1] Evans D , Osborn J A , Wilkinson G. *J. Chem. Soc. A* , 1968 , **12** : 3133
- [2] Hartley F R. " Supported Metal Catalysts " Reidel : Dordrecht , The Netherlands , 1985.
- [3] Kuntz E G. *CHEMTECH* , 1987 , **17** : 570
- [4] Arhancet J P , Davis M E , Merola J S , Hanson B E. *Nature* , 1989 , **339** : 454
- [5] Arhancet J P , Davis M E , Hanson B E. *J. Catal.* , 1991 , **129** : 94
- [6] Davis M E. *CHEMTECH* , 1992 , **8** : 498
- [7] Horvath I T. *Catal. Lett.* , 1990 , **6** : 43
- [8] Arhancet J P , Davis M E , Hanson B E. *J. Catal.* , 1991 , **129** : 100
- [9] Yuan Youzhu (袁友珠) , Yang Yiquan (杨意泉) , Zhang Hongbin (张鸿斌) , Cai Qirui (蔡启瑞). *Chem. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报) , 1993 , **14** : 863
- [10] Yuan Youzhu (袁友珠) , Chen Hongbo (陈鸿博) , Cai Qirui (蔡启瑞). *Chin. J. Appli. Chem.* (应用化学) , 1993 , **10** : 13
- [11] Liu Haichao (刘海超) , Chen Hua (陈华) , Li Yaozhong (黎耀忠) , Cheng Puming (程溥明) , Li Xianjun (李贤均). *J. Mol. Catal.* (分子催化) , 1994 , **8** : 22
- [12] Takahashi N , Mijin A , Suematsu H , Shinohara S , Mat-suoka H. *J. Catal.* , 1989 , **117** : 348
- [13] Chuang S C C , Pien S I. *J. Catal.* , 1992 , **138** : 536

A New Hydroformylation Catalyst Comprising High Dispersed Metal Particles and Water-soluble Ligands : TPPTS-Rh/SiO₂*

Zhu Hejun^b , Ding Yunjie^{b**} , Yan Li^b , Xiong Jianmin^b ,
Yin Hongmei^b , Lü Yuan^b , Lin Liwu^{ab}

(a. State Key Laboratory of Catalysis ; b. Natural Gas Utilization and Applied Catalysis Laboratory ,
Dalian Institute of Chemical Physics , Chinese Academy of Sciences , Dalian 116023)

Abstract Hydroformylation of 1-hexene over a series of silica supported noble metal catalysts , HRhCQ(TPP)₃ , HRhCQ(TPPTS)₃/SiO₂ and TPPTS-Rh/SiO₂ catalyst were investigated. The results show that the selectivity towards aldehydes and the ratio of linear to branched aldehyde (*n/b*) over Rh-TPPTS/SiO₂ catalyst are near to those of HRhCQ(TPPTS)₃/SiO₂ , but much higher than to those of Rh/SiO₂. Under the higher pressure of 7.0 MPa , the TOF of aldehydes on Rh-TPPTS/SiO₂ catalyst increase greatly up to 0.0692 S⁻¹. A possible of catalyst model of Ligands containing lone-pair electron tightly chemically connected to the highly dispersed Rh particles and formation of supported aqueous-film heterogeneous catalyst possessing of homogeneous catalytic performance has been tentatively proposed.

Key words Hydroformylation , Supported rhodium catalyst , Trisodium salt of *tri*-(*m*-sulfonphenyl)-phosphine

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (20073046).

** To whom correspondence should be addressed , Email : dyj@dicp.ac.cn