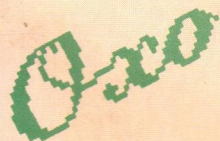
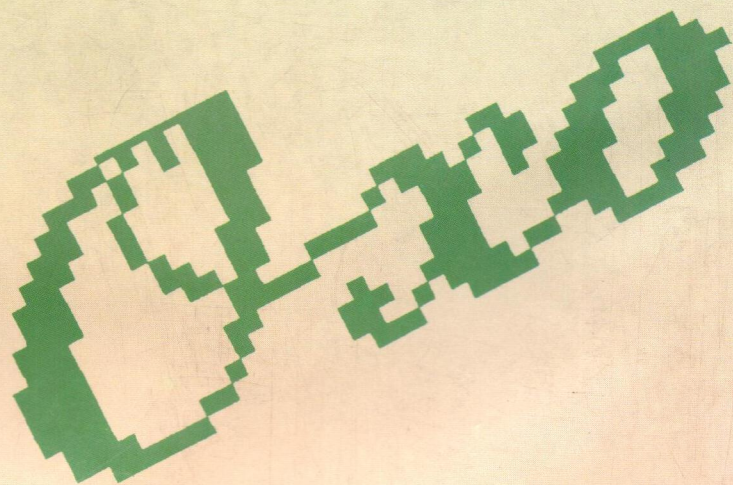
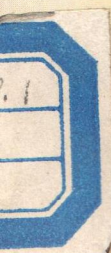




羰基合成化学

殷元骐 主编



化学工业出版社

49164

TQ 127.1

10 般

羰基合成化学

殷元骥 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. 殷元骥. 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。

肖恩泽

1995年11月20日

目 录

前言

1. Oxo 反应过程 殷元骐 (1)
2. 水溶性铑-膦配合物催化烯烃氢甲酰化反应
..... 陈 华 黎耀忠 李贤均 (44)
3. 负载型水溶性膦铑配合物催化剂上气、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)

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/H₂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/H₂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/H₂O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/H₂O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(C₁₂~C₁₅)醇则用作合成洗涤剂和表面活性剂的原料。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 σ -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 σ -电子给体，弱的 π -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 α -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 CH_3I 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 CH_3I 进行氧化加成，被认为这是动力学速度控制步骤，随后 CO 对 $\text{Rh}-\text{CH}_3$ 键作顺位插入，在气-液相中的 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 CO 和 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 CO 和 H_2 合成甲醇的有效过程；其次甲酸甲酯和 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 CO 的常压多相反应。草酸酯水解成草酸，副产醇并回收 NO 。所以，其结果是 CO 、 O_2 和 H_2O 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 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 α -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

内 容 提 要

羰基合成化学是在有机化合物分子内引入羰基和其它基团而成含氧化合物的一类反应,在 CO/H_2 (合成气)存在下,用烯烃、炔烃、醇、胺、卤代烃、不饱和酸、酯、及取代芳烃等为原料,合成醛、醇、酸、酯、酮、酸酐、酰胺、内酯和醌等品种繁多、用途广泛的有机化工原料和精细化学品。

本书编辑了羰基合成化学领域内的烯烃氢甲酰化制醛、醇,甲醇羰基化制乙酸和甲酸甲酯, CO 和亚硝酸酯催化合成草酸酯及其衍生物,氧化羰基化制碳酸二甲酯,卤代烃的双羰基化制酮酸、酮酯和酮酰胺,以及乙炔羰基化制丙烯酸等十一章,详实地介绍了国内外的生产和科研情况,同时亦在一定程度上反映了这一领域内我国科研工作的进展和水平。

本书可供石油化工、催化学科相关领域内的科研人员、大专院校师生、生产企业的技术人员和工人同志的学习和参考。