

## 锚链固定的多相化铈磷配合物氢甲酰化反应 催化剂的制备及其催化性能

赵继全, 焦永杰, 何乐芹  
(河北工业大学 化工学院 天津 300130)

**摘要:** 以溶胶-凝胶与锚链固定相结合的方法制备了新型多相化羰基铈磷配合物催化剂. 利用 FT-IR, XPS 和 ICP 对催化剂进行了表征. 考察了该催化剂对 1-己烯氢甲酰化反应的催化性能, 得到较佳的条件, 即反应温度 100 °C、反应时间 12 h、催化剂用量为 0.3382 g (相当于金属铈含量为  $4.4 \times 10^{-5}$  mol)、反应压力 5.0 MPa. 此时 1-己烯的转化率为 98.5%、醛的选择性 92.4%、*n/i* 比 1.43. 该催化剂循环使用 7 次仍具有较高的催化活性和选择性, 表明该催化剂具有好的循环使用性能. XPS、ICP 分析证明铈的部分流失主要是由于氢甲酰化反应条件下 CO 取代磷配体所致.

**关键词:** 溶胶-凝胶; 锚定; 羰基铈磷配合物; 氢甲酰化; 1-己烯; 多相化  
**中图分类号:** O643.32 + 1 **文献标识码:** A

氢甲酰化反应是工业上完全依赖均相催化剂的最重要的反应之一. 水溶性羰基铈催化剂用于氢甲酰化反应实现了氢甲酰化反应的连续化生产, 使该反应发展到新的阶段. 但是, 由于烯烃在水溶液中溶解的局限性, 水溶性羰基铈催化剂只能应用于丙烯和丁烯的氢甲酰化反应<sup>[1]</sup>. 为了拓展氢甲酰化反应的应用范围, 均相催化剂的多相化引起人们的广泛注意<sup>[2]</sup>. 均相催化剂的多相化可解决贵金属催化剂的循环使用以及催化剂与产物的分离问题. 目前各种惰性载体如有机高分子<sup>[3]</sup>、沸石<sup>[4]</sup>、介孔材料<sup>[5]</sup>等被用于均相羰基铈配合物催化剂的负载, 得到各种多相化的催化剂. 此外, 利用溶胶-凝胶 (Sol-gel) 方法包容均相羰基配合物催化剂, 也是制备多相化催化剂的常用方法<sup>[6]</sup>. 我们曾利用单羧基官能团化的磷配体生成酰胺键作锚链, 通过溶胶-凝胶方法将羰基铈锚定在 SiO<sub>2</sub> 基质上, 得到多相化的氢甲酰化反应催化剂, 具有较好的催化性能, 但发现在第一次使用中仍有一定的铈流失<sup>[7]</sup>. 为确定铈流失是由于酰胺键的断裂还是由于铈从磷配体的脱落而引起, 我们设计了二羧基官能团化的磷配体, 通过生成双酰胺键锚定的方法制备新的多相化羰基铈催化剂.

## 1 实验部分

### 1.1 原料与试剂

三苯基磷, 分析纯, 购自天津市化学试剂研究所; 水合三氯化铈, 分析纯, 由陕西开达化工责任有限公司提供; 二环己基碳二亚胺 (DCC)、*N*-羟基环丁二酰亚胺、1-己烯, 分析纯, 购自 ACROS 公司; 丙烯酸、正硅酸乙酯 (TEOS), 分析纯, 天津市化学试剂一厂生产, 用前重蒸; 氯代叔丁烷按文献 [8] 合成; 2-二苯磷基亚甲基丁二酸按文献 [9, 10] 合成; 二氯四羰基合二铈按文献 [11, 12] 制备. 所用溶剂用前均进行无水无氧处理.

### 1.2 仪器与方法

采用山东鲁南化工仪器有限公司 SP6800-A 型气相色谱仪对氢甲酰化反应结果进行分析, 氢火焰离子检测器, N<sub>2</sub> 为载气, 色谱柱为 SE-30 毛细管柱, 柱长 30 m, 内径 0.25 mm; 用浙江智能信息工程研究所 N-2000 双通道色谱工作站处理数据. 采用 Bruker Vector 22 型傅立叶变换红外光谱仪测定均相与多相化催化剂的红外光谱, 溴化钾压片或石蜡涂膜. 用 PHI5300 ESCA 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 对催化剂表面原子含量及原子结合能进行测定. 采用 ICP-9000 (N + M) 电感耦合等离子体原子

收稿日期: 2005-06-28; 修回日期: 2005-09-01.

基金项目: 河北省自然科学基金资助项目 (200008).

作者简介: 赵继全, 男, 生于 1963 年, 博士, 教授.

发射光谱仪对催化剂中金属含量进行分析. 采用 ASAP2010 表面积和孔容测定仪, 分析催化剂的比表面积及孔容、孔径的大小.

### 1.3 锚链固定的羧基铑磷配合物催化剂的制备

将反应瓶连接到无水无氧装置上, 用  $N_2$  置换若干次. 取 0.23 g 的 2-二苯膦基亚甲基丁二酸, 用绝对无水 THF 20 mL 溶解得无色透明溶液. 依次向其中加入 0.26 g DCC、0.16 g N-羟基琥珀酰亚胺, 室温下搅拌 24 h, 产生白色沉淀. 过滤, 向滤液中加入 0.31 g 的氨丙基三乙氧基硅烷, 常温下搅拌 24 h. 减压蒸馏除去 THF 溶剂得膏状物, 加入 20 mL 重蒸甲苯溶解. 取 0.009 g 二氯四羰基合二铑用 10 mL 甲苯溶解, 将该溶液缓慢加入到反应液中, 常温搅拌 4 h, 得金黄色溶液. 减压蒸馏除去甲苯, 得金黄色膏状物. 用少量无水乙醇溶解至透明, 加入少量蒸馏水与正硅酸乙酯, 用盐酸调 pH 值至 4, 60 °C 水浴加热至形成凝胶. 在  $N_2$  保护下 50 °C 干燥老化至恒重, 用无水乙醇洗涤、抽提、干燥得多相化催化剂.

### 1.4 氢甲酰化反应

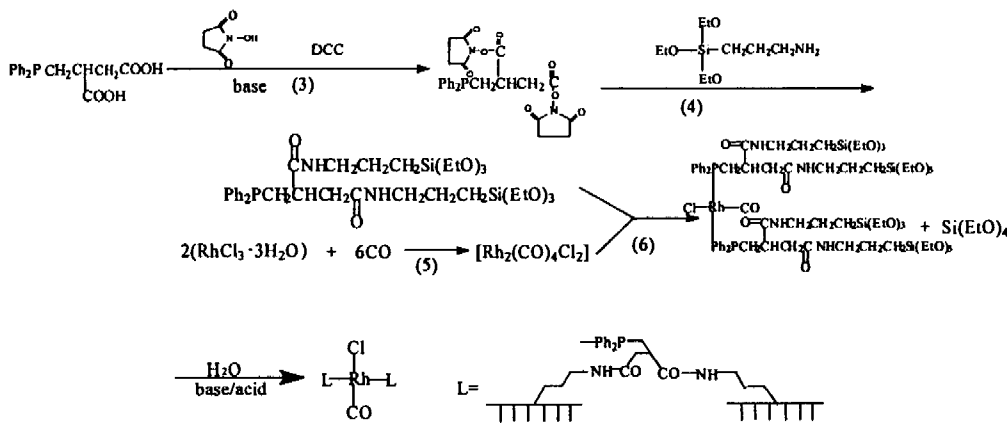
$N_2$  吹扫下将一定量的催化剂快速投入到釜中, 然后用  $N_2$  置换反应釜. 将烯烃与溶剂加入到用  $N_2$  置换过的支管烧瓶中,  $N_2$  吹扫下搅拌一定时间以除去烯烃中的  $O_2$ , 将反应液通过进料管由支管烧瓶抽入到反应釜中. 随后向反应釜中充入 CO 和  $H_2$  (1 : 1) 至一定压力, 在 800 转/分的搅拌下加热至反应温度. 反应完后降温、泄压、用  $N_2$  将反应液从反应釜中压出, 用气相色谱分析反应的转化率、选择性.

在对催化剂重复使用进行考察时, 将反应后的液体用  $N_2$  压出, 然后将反应釜真空抽干, 催化剂一直留在釜中, 按上述方法在同样条件下重新进行反应.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的制备

图示 1 是制备多相化催化剂的路线图. 首先 2-二苯膦基亚甲基丁二酸上的羧基在 DCC 存在下与



N-羟基环丁二酰亚胺定量转化成活性酯, 然后该活性酯与氨丙基三乙氧基硅烷在室温下生成酰胺键, 得到功能化的膦配体. 这步反应条件温和, 定量转化, 是键连催化剂制备的关键. 功能化的膦配体与铑配合生成铑磷配合物, 再与正硅酸乙酯通过溶胶-凝胶共聚得到多相化催化剂.

### 2.2 催化剂的红外光谱

利用红外光谱对催化剂的制备过程进行了跟踪. 图 1 中 a、b、c 分别为 2-二苯膦基亚甲基丁二酸、功能化膦配体与二氯四羰基二铑配合产物以及多相化催化剂的红外光谱. 可以看出 a 中 1 718  $cm^{-1}$ 、1 698  $cm^{-1}$  处代表羧基中 C=O 的吸收峰在 b

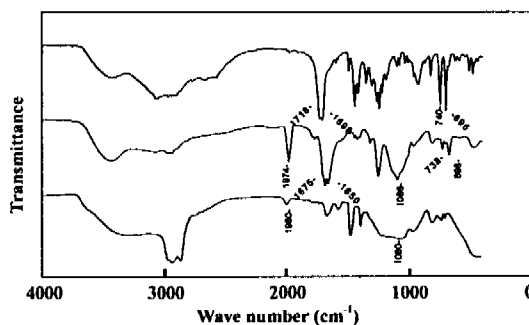


图 1 2-二苯膦基亚甲基丁二酸官能团化的均相配合物和多相化催化剂的红外光谱

Fig. 1 FT-IR spectra of 2- diphenylphosphine methylene succinic acid ( a ), the functionalized homogeneous complex ( b ) and the heterogenized catalyst ( c )

中消失, 而  $1675\text{ cm}^{-1}$ 、 $1650\text{ cm}^{-1}$  处有代表酰胺键的  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动的吸收峰, 说明  $-\text{COOH}$  基团已转变为  $-\text{CONH}-$ , 另外在  $1086\text{ cm}^{-1}$  处有代表  $\text{Si}-\text{O}$  的振动吸收峰. b 中在  $1975\text{ cm}^{-1}$  处增加一强吸收峰, 这是二氯四羰基二铑与膦配体配合生成膦铑配合物中羰基的振动吸收所致. 在 c 中  $1075\text{ cm}^{-1}$  是  $\text{Si}-\text{O}$  峰, 这是一个很强的峰, 说明水解聚合的比较完全, 三维网络已经形成. 而羰基的吸收峰红移至  $1980\text{ cm}^{-1}$ , 波数下降  $17\text{ cm}^{-1}$ . 这可能是由于包容后配体的给电子能力增强, 从而增加了  $\text{Rh}-\text{CO}$  反馈键的能力, 减弱了  $\text{CO}$  键的强度所致. 由于羰基铑的量较低使得峰的强度有所降低.

### 2.3 X 光电子能谱对催化剂表面的分析

利用 XPS 分别对新制备的催化剂、使用一次催化剂及重复使用 7 次后催化剂的表面进行了分析. 表 1 是磷原子和铑原子的结合能. 由表 1 可以看

表 1 催化剂表面磷和铑原子的电子结合能

Table 1 Binding energies of phosphorous and rhodium on the surface of the catalyst

Catalyst	Binding energy (eV)	
	P2p	Rh3d
Homogeneous	132.4	308.4
Fresh catalyst	132.8	308.6
Running 1 time	132.8	308.7
Running 7 times	132.8	308.7

出, 均相催化剂在被包容后, 磷和铑原子的结合能有所升高, 但变化不大, 保持了原来的价态. 催化剂使用前磷原子与铑原子的结合能几乎没有发生变化, 磷原子的结合能  $132.8\text{ eV}$ , 铑的结合能由  $308.6\text{ eV}$  变为  $308.7\text{ eV}$ , 说明催化剂在使用后磷原子与铑原子的价态没有发生变化, 仍为三价和一价.

由表 2 可以看出, 催化剂在使用过程中, 催化

表 2 催化剂表面原子含量

Table 2 Surface atomic concentration of the catalyst

Catalyst	Si2p	P2p	Rh3d	Rh3d/	Rh3d/
				Si2p	P2p
Fresh catalyst	42.59	1.57	0.23	0.0054	0.146
Running 1 time	39.15	1.44	0.12	0.0031	0.083
Running 7 times	35.11	1.45	0.11	0.0031	0.075

剂表面金属铑发生部分流失. 尤其是第一次使用后 Rh 原子的相对含量降低了 43%, 在随后的使用中,  $\text{Rh}/\text{Si}$  不再变化, 说明不再流失. 而利用二苯膦基丙烯酸生成单酰胺键锚定的类似催化剂在相同条件

下使用一次时金属铑的流失为 51%<sup>[7]</sup>. 说明金属铑的流失主要是铑从膦配体上脱落造成, 少量由酰胺键的断裂所致. 其原因主要是在氢甲酰化条件下  $\text{CO}$  取代膦配体导致铑的脱落. 此外催化剂循环使用 7 次后, Si 的含量有所降低, 这可能是  $\text{SiO}_2$  基质表面有其它元素的沉积, 这些沉积堵塞了孔道, 阻碍催化剂活性组分与底物接触, 造成催化剂活性的降低.

### 2.4 ICP 对催化剂金属铑含量的分析

仅仅依靠 XPS 不能完全了解循环使用中催化剂流失的情况. 因此我们利用 ICP 对新鲜催化剂、使用一次及循环使用 7 次的催化剂中金属铑含量进行了分析, 结果见表 3. 由表 3 可以看出, 使用一次

表 3 催化剂中 Rh 含量

Table 3 Content of Rh in the catalyst

Catalyst	Rh (%)
Fresh catalyst	0.65
Running 1 time	0.54
Running 7 time	0.53

的催化剂与新鲜催化剂相比金属铑发生了一定的流失, 流失量约为 17%. 使用七次后与第一次使用后相比, 催化剂没有太大的变化. 结合 XPS 对循环使用催化剂的表面分析结果可知, 首次使用时 Rh 流失主要发生在催化剂外表面, 而在催化剂内部金属 Rh 并没有发生太多的流失. 说明使用溶胶-凝胶与化学键连相结合的方法制备的这种锚链固定的催化剂金属流失量小.

### 2.5 催化剂对 1-己烯氢甲酰化反应的催化性能

为了研究固相化催化剂的催化性能, 分别考察了反应时间、反应温度、反应压力、催化剂用量以及催化剂中铑/膦比等因素对固相化催化剂催化 1-己烯氢甲酰化反应性能的影响, 同时考察了催化剂的可重复使用性能, 并将该多相化催化剂用于不同烯烃的氢甲酰化反应.

2.5.1 反应温度的影响 由表 4 可以看出, 当温度低于  $110\text{ }^\circ\text{C}$  时氢甲酰化反应的转化率和选择性随着温度的升高而增大. 显然提高反应温度可以增大氢甲酰化反应的活性, 并且使反应过程中生成的烯烃异构物继续反应生成异构醛, 导致选择性增加,  $n/i$  降低. 而升高温度会使合成气在反应液中的溶解度下降, 减少反应气体与催化剂活性组份的接触量, 因此,  $110\text{ }^\circ\text{C}$  时转化率略有下降. 因此选择  $100\text{ }^\circ\text{C}$  为较佳反应温度, 此时转化率为 97.8%,

表4 反应温度对反应转化率、醛的选择性及正/异比的影响

Table 4 Effects of temperature on the conversion, selectivity of aldehyde and *n/i*

Temperature (°C)	Conversion (%)	Selectivity (%)			<i>n/i</i>
		Aldehyde	Hexane	Isomer	
80	87.2	88.4	8.2	3.4	0.98
90	94.6	90.5	8.0	1.5	0.93
100	97.8	91.3	7.5	1.2	0.91
110	97.1	91.6	7.3	1.1	0.90

Reaction conditions: 1-hexene 5 mL, 1, 4-Dioxane 50 mL, catalyst 0.2114 g, (Rh  $2.75 \times 10^{-5}$  mole), pressure 4.0 MPa, reaction time 10 h

选择性为 91.3%, *n/i* 为 0.91.

### 2.5.2 反应压力的影响

表5 反应压力对反应转化率及生成醛的选择性及正/异比的影响

Table 5 Effects of pressure on the conversion, selectivity of aldehyde and *n/i*

Pressure (MPa)	Conver. (%)	Selectivity (%)			<i>n/i</i>
		Aldehyde	Hexane	Isomer	
3	87.9	91.4	6.3	2.3	0.89
4	97.8	91.3	7.5	1.2	0.91
5	98.2	91.5	7.8	0.7	0.94
6	98.0	91.5	7.9	0.6	0.93

Reaction conditions: 1-hexene 5 mL, 1, 4-Dioxane 50 mL, catalyst 0.2114 g, (Rh  $2.75 \times 10^{-5}$  mole), reaction temperature 100 °C, reaction time 10 h

力的增加, 转化率逐渐增加, 这是因为增加压力可提高羰基氢铑活性组分的生成速度, 缩短诱导时间, 故在一定压力范围内, 反应速度与压力成正比. 但是根据反应动力学方程, 反应速度与 CO 的压力成反比, 因此当压力为 6.0 MPa 时, 转化率就有所下降. 压力的变化对醛的选择性及 *n/i* 的影响不大. 随着反应压力的升高烯烃加氢生成烷烃的选择性逐渐增加. 因此我们选择 5.0 MPa 为较佳反应压力, 此时转化率为 98.2%, 选择性为 91.5%, *n/i* 为 0.94.

### 2.5.3 催化剂用量的影响

表6 催化剂用量对反应转化率、醛选择性及正/异比的影响

Rh (mol)	Conversion (%)	Selectivity (%)			<i>n/i</i>
		Aldehyde	Hexane	Isomer	
$0.55 \times 10^{-5}$	87.9	89.9	7.5	2.6	0.98
$2.75 \times 10^{-5}$	98.2	91.5	7.8	0.7	0.94
$4.40 \times 10^{-5}$	98.7	91.7	7.6	0.7	0.93
$6.29 \times 10^{-5}$	98.6	91.7	7.7	0.6	0.93

Reaction conditions: 1-hexene 5 mL, 1, 4-Dioxane 50 mL, reaction pressure 5.0 MPa, reaction temperature 100 °C, reaction time 10 h

催化剂用量的增加转化率逐渐增加, 当铑的量为  $4.4 \times 10^{-5}$  mol 时转化率为 98.7%, 再增加催化剂用量转化率不再增加. 另外, 增加催化剂用量, 使醛的选择性增加, 而烯烃异构化的选择性降低. 这主要是因为催化剂用量的增加, 异构烯烃能够发生氢甲酰化反应生成异构醛, 这也使得 *n/i* 的值有所降低. 催化剂用量的增加, 对生成烷烃的量影响不大. 综合以上结果, 选择金属铑的量为  $4.4 \times 10^{-5}$  mol 较佳. 此时反应的转化率为 98.7%, 选择性为 91.7%, *n/i* 为 0.93.

### 2.5.4 反应时间的影响

表7 反应时间对反应转化率、醛的选择性及正/异比的影响

Table 7 Effects of time on the conversion, selectivity of aldehyde and *n/i*

Time (h)	Conversion (%)	Selectivity (%)			<i>n/i</i>
		Aldehyde	Hexane	Isomer	
8	94.7	90.8	7.6	1.6	0.96
10	98.7	91.7	7.6	0.7	0.93
12	98.9	92.5	7.3	0.2	0.92
14	99.0	92.4	7.4	0.2	0.92

Reaction conditions: 1-hexene 5 mL, 1, 4-Dioxane 50 mL, reaction pressure 5.0 MPa, reaction temperature 100 °C, catalyst Rh  $4.4 \times 10^{-5}$  mol

应时间的延长, 转化率逐渐增加, 当反应时间超过 12 h, 1-己烯的转化率变化就不明显了. 延长反应时间生成醛的选择性增加, 生成烯烃异构化产物的量下降. 这主要是因为延长反应时间有利于烯烃异构化产物进行氢甲酰化反应生成异构醛, 这也是 *n/i* 的值有所降低的原因. 综合以上结果, 我们选定 12 h 为较佳反应时间, 反应的转化率为 98.9%, 选择性为 92.5%, *n/i* 为 0.92.

### 2.5.5 催化剂中铑膦比的影响

均相催化剂催化的氢甲酰化反应往往通过增加膦配体的含量提高醛的正异构比. 为此, 我们固定膦配体的量不变, 改变铑的量, 制备了一系列铑膦比(铑/膦)不同的多

相化催化剂, 考察铑/磷对催化剂催化性能的影响, 结果列于表 8. 由表 8 可以看出, 随着铑/磷值的降

表 8 铑/磷比对反应转化率、生成醛的选择性及正/异比的影响  
 Table 8 Effect of Rh/P on the conversion, selectivity of aldehyde and *n/i*

Rh/P	Conversion (%)	Selectivity (%)			<i>n/i</i>
		Aldehyde	Hexane	Isomer	
1: 10	98.9	92.5	7.3	0.2	0.92
1: 20	98.7	92.6	7.1	0.3	1.28
1: 30	98.5	92.4	7.1	0.5	1.43
1: 40	97.4	91.2	7.5	0.3	1.45
1: 50	96.3	92.4	7.2	0.3	1.50

Reaction conditions: 1-hexene 5 mL, 1, 4-Dioxane 50 mL, reaction pressure 5.0 MPa, reaction temperature 100 °C, reaction time 12 h

低, 转化率逐渐降低, *n/i* 的值有所增加. 由于铑/磷值的减少降低了单位质量的基质中金属铑的含量, 使得底物向催化剂活性中心扩散时间延长, 因此转化率降低. 铑/磷值降低并不像均相催化剂催化下 *n/i* 值增加明显. 这是因为多相化催化剂中由于锚链的固定作用使磷配体不能自由的移动, 多余的磷配体不能与 Rh 原子接触, 起不到增大空间位阻效应的效果, 所以 *n/i* 增加较小. 铑/磷值的减少对选择性的影响不大. 当铑/磷为 1: 30 时, 转化率、选择性以及 *n/i* 分别为 98.5%, 92.4%, 和 1.43, 比较理想.

综上所述, 得到比较适宜的反应条件, 即反应温度 100 °C、反应压力 5.0 MPa、反应时间 12 h、催化剂中 Rh/P 为 1: 30, 催化剂用量为 0.3382 g (相当于金属铑含量为  $4.4 \times 10^{-5}$  mol). 此时, 1-己烯的转化率为 98.5%、醛的选择性为 92.4%、*n/i* 比为 1.43.

### 2.6 催化剂的循环使用

催化剂多相化的目的就是制备能够循环使用的催化剂, 因此对该多相化催化剂的循环使用性能进行了考察, 结果见表 9. 由表 9 可以看出该多相化催化剂重复使用 7 次仍具有很高的活性, 其转化率与选择性分别为 89.6% 和 91.7%, 但催化剂在循环使用过程中催化性能有所降低. 2.3 和 2.4 中 ICP 和 XPS 分析发现金属铑有一定的流失, 这是催化剂活性降低的原因之一; 此外, XPS 对催化剂表面分析发现循环使用后催化剂表面碳含量增加, 说明反应过程中有机杂质在催化剂基质表面沉积, 这是催化剂活性降低的另一原因. 因为杂质的沉积部分堵塞了催化剂的孔道, 使底物分子不能顺利进入与催化剂活性组分接触, 造成催化剂活性的降低. 通过超声波震荡清除杂质重新打开孔道, 转化率有所提高. 催化剂循环使用 3 次后进行超声波处理,

表 9 催化剂循环使用  
 Table 9 Recycle tests

Recycle runs	Conversion (%)	Selectivity of aldehyde (%)	<i>n/i</i>
1	98.5	92.4	1.43
2	95.7	92.8	1.44
3	88.2	92.0	1.44
4*	97.6	92.0	1.42
5	94.8	91.6	1.43
6	88.1	91.8	1.45
7	89.6	91.7	1.44

Reaction conditions: 1-hexene 5 mL, 1, 4-Dioxane 50 mL, reaction pressure 5.0 MPa, reaction temperature 100 °C, reaction time 2 h, Rh/P 1: 30, catalyst Rh  $4.4 \times 10^{-5}$  mol

\* The catalyst was treated by ultrasonically enhanced washing

第四次使用时其转化率 97.6%, 与首次使用只差 0.9%, 说明此催化剂具有较好的重复使用性能.

### 2.7 N<sub>2</sub> 气吸附对催化剂内部结构的分析

催化剂在重复使用过程中催化活性的改变除了与有少量的金属流失有关外, 还与催化剂孔道的变化有很大的关系. 利用 N<sub>2</sub> 吸附对新鲜催化剂、使用一次催化剂及循环使用 3 次催化剂的孔容、孔径及比表面积的变化进行分析, 结果见表 10. 由表 10

表 10 催化剂的 N<sub>2</sub> 吸附结果

Table 10 N<sub>2</sub> adsorption results of the catalyst

Catalyst	BET surface area (m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> )	Pore volume (cm <sup>3</sup> · g <sup>-1</sup> )	Average pore diameter (nm)
Fresh	1.57	0.0023	5.82
Run 1 time	1.44	0.0016	4.61
Run 3 times	1.89	0.0030	6.56

看到, 使用一次的催化剂与新鲜催化剂相比, 比表面积、孔容、孔径都有所下降. 这是因为, 催化剂在使用过程中在其表面有其它元素的沉积, 堵塞了部分的孔道, 这也造成了催化剂的催化活性的降

低. 使用3次后用超声波处理, 与新鲜催化剂相比, 催化剂的比表面积、孔容、孔径都有一定的增大. 这是因为超声波震荡处理, 清除了催化剂孔道中沉积的杂质所致. 此时, 催化剂的活性得到恢复, 结果如表9.

### 2.8 其他烯烃的氢甲酰化反应

为了考察该多相化催化剂的广泛使用性能, 将其用于其它烯烃的氢甲酰化反应, 结果如表11所示. 由表11可以看出氢甲酰化反应的转化率与烯

表11 烯烃结构与催化剂催化性能的关系

Table 11 The relationship between the olefin structure and the catalytic property of the catalyst

Olefin	Conversion (%)	Selectivity of (%)			n/i
		Aldehyde	Hexane	Isomer	
1-Hexene	98.5	92.4	7.1	0.5	1.43
1-Octylene	98.0	92.2	7.2	0.6	1.50
1-Dodece	97.1	91.9	7.5	0.6	1.52
Styrene	94.6	92.6	7.4	0.0	1.65

Reaction conditions: 1-hexene 5 mL, 1, 4-Dioxane 50 mL, reaction pressure 5.0 MPa, reaction temperature 100°C, reaction time 12 h, Rh/P 1: 30, catalyst Rh  $4.4 \times 10^{-5}$  mol

烃的结构有关. 1-己烯的转化率最高, 达98.5%, 苯乙烯的转化率最小, 为94.6%. 其主要原因是反应过程中反应底物必须通过催化剂孔道与催化剂的活性组分接触后才能进行反应. 由于1-己烯分子体积较小, 能够相对容易地与催化剂的活性组分相接触, 所以其转化率较高. 1-十二烯的分子体积增大, 进入催化剂内部孔道的难度增加, 所以其转化率有所下降; 此外, 长链烯烃与金属配位时位阻较大, 也是其转化率下降的原因之一, 这在均相体系的氢甲酰化反应中已充分证明. 苯乙烯由于苯环的存在, 使其进入催化剂内部孔道的难度最大, 因此转化率最低. 除了立体因素之外, 电子因素也对其转化率也有一定的影响. 苯乙烯中双键与苯环形成共轭降低了电子云密度, 使双键与金属铑的配位能力降低, 影响了其反应速度. 随着反应底物分子体积的增大, 其氢甲酰化反应的 n/i 值逐渐增大. 这是因为烯烃氢甲酰化反应生成醛的 n/i 值主要受空间因素的影响, 烃基越大越不利于铑与大体积烃基相连的碳结合, 而与不带取代基的碳原子结合以减小空间阻碍, 从而形成正构产物. 1-己烯、1-辛烯、1-十二烯空间效应依次增大, 所以其氢甲酰化反应 n/i 比依次增大.

Rh/P 为 1: 30、催化剂用量 0.6972 g (含金属铑为  $4.4 \times 10^{-5}$  mol). 此时, 1-己烯的转化率为98.5%、醛的选择性92.4%、n/i 比1.43, 该催化剂循环使用7次仍具有较高的催化活性. 利用ICP和XPS分析证明金属铑有一定的流失, 其原因主要是由于CO取代膦配体所致, 而非锚链中酰胺键的断裂造成. 尽管催化剂有一定的流失, 该催化剂仍具有较好的循环使用性能.

### 参考文献:

- [1] Bahrmann H. [P]. US: 5367107, 1994
- [2] Ungváry F. *Coord. Chem. Rev.* [J], 2004, **248**(9~10): 867~880
- [3] Diwakar M M, Deshpande R M, Chaudhari R V. *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 2005, **232**(1~2): 179~186
- [4] Mukhopadhyay K, Chaudhari A B. *J. Catal.* [J], 2003, **213**(1): 73~77
- [5] Peng Q, Yang Y, Yuan Y. [J], 2004, **219**(1): 175~181
- [6] Sandee A J, van der Veen L A, Reek J N H, et al. *Chem. Int. Ed.* [J], 1999, **38**(21): 3 231~3 235
- [7] Zhang Yue-cheng (张月成), Zhao Ji-quan (赵继全), Han Jian-ping (韩建萍), Jiao Yong-jie (焦永杰). *Petro. Tech. (China) (石油化工)* [J], 2004, **33**(10): 972~977
- [8] Gilman H. (南京大学化学系有机教研组译). *Organic Synthesis (有机合成)* [M], Beijing (北京): Science Press (科学出版社), 1957. 114
- [9] Georges F, Yves C, Ryszard. G, et al. *J. Org. Chem.* [J], 1995, **505**(1): 11~16

## 3 结 论

通过化学键连与溶胶-凝胶相结合的方法制备了带锚链固定的多相化羰基铑膦配合物催化剂, 并将其用于1-己烯的氢甲酰化反应. 通过实验得到最佳的反应条件, 即反应温度 100 °C、反应压力 5 MPa、H<sub>2</sub>: CO = 1: 1、反应时间 12 h、催化剂中

- [10] Wang Dingbo (汪定博), Zhou Hongying (周宏英), York, 1960, 8  
Yang Shiyan (杨世琰), *et al.* *J. Mol. Catal.* (China) [12] Steele D F, Stephenson T A. *J. Chem. Soc. Dalton.*  
(分子催化)[J], 2001, 15(1): 51 ~ 55 [J], 1972, 2 161 ~ 2 169
- [11] Gevery M, Holtzlaw H F, *et al.* *In. Syn.* [M]. New

## The Preparation of Anchored Heterogenized Rhodium Phosphine Complex Catalyst and Its Catalytic Performances in Hydroformylation of 1-Hexene

ZHAO Ji-quan, JIAO Yong-jie, HE Le-qin

(School of Chemical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

**Abstract:** A new anchored heterogenized rhodium carbonyl phosphino complex catalyst was prepared by the combination method of anchoring and sol-gel technique. The catalyst was characterized by FT-IR, XPS and ICP. The catalytic performances of the catalyst on hydroformylation of 1-hexene were studied and the optimized catalytic reaction conditions, which were the reaction temperature 100 °C, pressure 5.0 MPa, reaction time 12h, and the catalyst loading amount 0.3382g (Rh  $4.4 \times 10^{-5}$  mol) were obtained. When the reaction was run at the optimized conditions, the conversion of 1-hexene reached 98.5% with an aldehyde selectivity of 92.4% and  $n/i$  of 1.43. The recycle tests confirmed that the catalyst remained higher activity in the seventh run, which indicated the catalyst had good recyclability. The results of XPS and ICP analysis demonstrated that the leaching of Rh was mainly due to the replacement of phosphino ligand by CO in the hydroformylation conditions.

**Key words:** Sol-Gel; Anchoring; Rhodium phosphino carbonyl complex; Hydroformylation; 1-Hexene; Heterogenization