[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
B01J 31/28 (2006.01)
C07C 53/08 (2006.01)
C07C 53/12 (2006.01)
C07C 51/12 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410032268.X

[45] 授权公告日 2008 年 3 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 100376325C

[22] 申请日 2004.3.25

[21] 申请号 200410032268.X

[73] 专利权人 香港理工大学

地址 香港九龙红磡

[72] 发明人 陈新滋 袁国卿

[56] 参考文献

JP63253047A 1988.10.20

EP0567331A2 1993.10.27

US6346644B1 2002.2.12

CN1115689A 1996.1.31

CN1349855A 2002.5.22

WO0216297A1 2002.2.28

CN1349967A 2002.5.22

CN1105603A 1995.7.26

JP7309800A 1995.11.28

US5364963A 1994.11.15

吡啶甲酸锂－铑(Ⅰ)配合物催化甲醇羰基化反应. 张抒峰，刁开盛，邹瑾，潘平来，袁国卿. 化学通报，第 12 期. 2001

审查员 吕慧敏

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 段晓玲

权利要求书 2 页 说明书 9 页

[54] 发明名称

羰基合成催化剂、其制备方法和制备乙酸和乙酐的方法

[57] 摘要

本发明涉及一类以吡啶羧酸为配体的用于羰基合成乙酸、乙酐的正负离子型双金属催化剂。该催化剂正离子活性中心为吡啶羧酸与 Rh(I) 形成的螯合型正方平面顺二羰基配位结构，负离子活性物种为吡啶羧酸与稀土金属 La、Ce、Nd 的配位结构。由于配合物的特殊结构与金属间的协同作用，该催化剂在催化甲醇羰基合成乙酸、乙酸甲酯羰基合成乙酐的反应中，表现出优良的活性。其中，乙酸的时空收率最高达 40mol/L·h 以上，乙酐时空收率最高大于 10mol/L·h。

1. 羰基合成催化剂，其特征在于该催化剂包括正离子部分和负离子部分，所述正离子部分包括吡啶羧酸配体和铑(Ⅰ)，并且负离子部分包括吡啶羧酸配体和稀土金属。

2. 根据权利要求 1 所述的羰基合成催化剂，其特征在于催化剂正离子部分为顺二羰基结构，负离子部分为配位结构。

3. 根据权利要求 1 所述的羰基合成催化剂，其特征在于所述吡啶羧酸包括吡啶-2-甲酸、吡啶-3-甲酸、吡啶-4-甲酸、吡啶-2-乙酸、吡啶-3-乙酸或吡啶-4-乙酸。

4. 根据权利要求 1 所述的羰基合成催化剂，其特征在于负离子部分配体的前体是吡啶羧酸盐。

5. 根据权利要求 4 所述的羰基合成催化剂，其特征在于负离子部分配体的前体是吡啶-2-甲酸、吡啶-3-甲酸、吡啶-4-甲酸、吡啶-2-乙酸、吡啶-3-乙酸或吡啶-4-乙酸的钠盐或钾盐。

6. 根据权利要求 1 所述的羰基合成催化剂，其特征在于铑(Ⅰ)的前体为$[Rh(CO)_2Cl]_2$、$[Rh(CO)_2Br]_2$或$[Rh(CO)_2I]_2$。

7. 根据权利要求 1 所述的羰基合成催化剂，其特征在于稀土金属为 Nd 、Ce 或 La ，其前体为 $LaCl_3$、$CeCl_3$或 $NdCl_3$ 。

8. 制备权利要求 1 所述的羰基合成催化剂的方法，其中包括将含有吡啶羧酸与铑(Ⅰ)的溶液加入吡啶羧酸盐稀土金属配合物溶液。

9. 制备乙酸的方法，其中使用了权利要求 1 所述的羰基合成催化剂。

10.制备乙酐的方法，其中使用了权利要求 1 所述的羰基合成催化剂。

羰基合成催化剂、其制备方法和制备乙酸和乙酐的方法

技术领域

本发明属于羰基合成催化剂，特别是羰基合成乙酸、乙酐的催化剂。

背景技术

甲醇与一氧化碳羰基化反应制备乙酸，乙酸甲酯与一氧化碳羰基化反应制备乙酐，自从20世纪70年代Paulik等人（US 3 769 329）提出的均相铑催化剂技术路线以来，由于反应条件相对温和，反应速率高，目前已成为乙酸、乙酐工业中最重要的生产工艺路线。

在相当长的一个时期内，工业生产中采用的铑催化剂多使用铑的盐类或铑的单金属配合物，其催化剂的活性物种为二羰基二碘铑Rh(Ⅰ)阴离子配合物（Haynes A, et al, J.Am.Chem.Soc.，1991）。这类催化剂活性中心具有很高的催化活性及选择性。但在反应过程中，尤其在催化剂分离部分，有时易生成三价铑沉淀，如$[Rh(CO)_2I_2]^-N^+R_4$转化为 $[Rh(CO)_2I_4]^-N^+R_4$，而失去活性。另外，由于催化剂在反应介质中的溶解度不高，通常催化剂的浓度相对较低，使其生产效率受到限制。为了克服这一不足，工业上生产乙酸时需在反应体系中保持一定的水和氢碘酸含量，这样不仅使反应介质的腐蚀性增加，而且水和一氧化碳发生的水煤气反应使原料一氧化碳造成消耗。

多年来，围绕催化剂的设计、催化体系的完善以及工艺的改进，人们进行了大量的卓有成效的研究，其中使用金属铱为主体活性金属取代金属铑是一个成功的范例。在其他金属添加剂的作用下，铱催化体系具有良好的活性，如 Hunt ，Alison 等人（GB 2337751）

使用 Al ：Ir=（0.1-0.5）：1 摩尔比的催化剂得到乙酸时空收率 11.1 mol/L·h 的结果。Torrence， Paull G 等人(US 4 994 608)使用铑催化剂体系中以碘化锂作添加剂，选用低水和 CO/H_2 混合气体反应体系，不仅提高了催化速度，甲醇转化率达 98.7mol%，乙酸产率达 12.2mol/L·h，而且 CO_2 的产生量仅为 0.10%，大大降低了反应过程中水煤气反应的发生。

对于乙酸甲酯羰基合成乙酐的反应研究，反应体系中添加剂的加入以促进催化反应的进行，提高乙酐的生成速率仍是研究工作的重点之一，为数众多的金属盐以及含氮含磷的化合物（US 5 922 911），被广泛研究。

发明内容

本发明涉及羰基合成催化剂，其中该催化剂包括正离子部分和负离子部分，所述正离子部分包括吡啶羧酸配体和铑(Ⅰ)。

根据本发明所述的羰基合成催化剂，其中负离子部分包括吡啶羧酸配体和稀土金属。

根据本发明所述的羰基合成催化剂，其中催化剂正离子部分为顺二羰基结构，负离子部分为配位结构。

根据本发明所述的羰基合成催化剂，其中所述吡啶羧酸包括吡啶-2-甲酸、吡啶-3-甲酸、吡啶-4-甲酸、吡啶-2-乙酸、吡啶-3-乙酸、吡啶-4-乙酸。

根据本发明所述的羰基合成催化剂，其中负离子部分配体的前体是吡啶羧酸盐。

根据本发明所述的羰基合成催化剂，其中负离子部分配体的前体是吡啶-2-甲酸、吡啶-3-甲酸、吡啶-4-甲酸、吡啶-2-乙酸、吡啶-3-乙酸或吡啶-4-乙酸的钠盐或钾盐。

根据本发明所述的羰基合成催化剂，其中铑(Ⅰ)的前体为 $[Rh(CO)_2Cl]_2$、$[Rh(CO)_2Br]_2$、$[Rh(CO)_2I]_2$ 。

根据本发明所述的羰基合成催化剂，其中稀土金属为 Nd 、Ce、La ，其前体为 $LaCl_3$、$CeCl_3$、$NdCl_3$ 。

本发明也涉及制备上述羰基合成催化剂的方法，其中包括将含有吡啶羧酸与铑(Ⅰ)的溶液加入吡啶羧酸盐稀土金属配合物溶液。

本发明也涉及制备乙酸的方法，其中使用了本发明所述的羰基合成催化剂。

本发明也涉及制备乙酐的方法，其中使用了本发明所述的羰基合成催化剂。

本发明的目的在于，选择含有可与过渡金属配位的 N、O 原子的吡啶羧酸为配体，在配合物催化剂分子中引进稀土金属，通过配体与稀土金属及铑相互作用的优化，达到在文献及专利报道的基本反应条件下，高速度、高选择性地催化甲醇羰基化合成乙酸，乙酸甲酯羰基化合成乙酐。

在本发明提出的催化剂结构中，其最突出的特征在于：催化剂分子的正负离子均为金属配合物活性物种，而且正负离子的配体均采用吡啶羧酸。催化剂主体活性物种铑（Ⅰ）采用正离子结构，不同于通常的负离子活性物种。在催化剂分子的负离子活性物种中配位以稀土金属，不同于通常以过渡金属盐或含碘盐作添加剂的研究工作。

本发明的技术构成，主要包括用于羰基合成乙酸、乙酐的正负离子型铑-稀土双金属催化剂的结构、制备方法以及使用该催化剂合成乙酸、乙酐的反应条件和使用方法。

本发明涉及的正负离子型铑-稀土双金属催化剂的制备方法如下：

① 1 摩尔份的吡啶羧酸钠（以吡啶-3-甲酸为例）与 1 摩尔份的稀土金属盐（以 $NdCl_3$ 为例）溶于 50～200 摩尔份甲醇水（2 ：1 mol）溶液中，于 70℃搅拌下反应 1 h，得到吡啶-3-甲酸钕配合物

溶液。

② 将 2 摩尔份的吡啶-3-甲酸与 1 摩尔份的四羰基二氯二铑溶于 50～200 摩尔份甲醇中，在 70℃搅拌下反应 1 h，得到单齿配位的吡啶-3-甲酸羰基铑配合物。

③ 单齿配位的吡啶-3-甲酸羰基铑配合物溶液在搅拌下加入吡啶-3-甲酸盐钕配合物溶液（金属原子摩尔比 Rh：Nd=1：1）。继续在 70℃搅拌下反应 1 h，冷却后用乙醚沉淀、过滤，用 0℃的甲醇水溶液（2 ：1 mol）洗涤 2 次，室温真空干燥至恒重，得到正负离子型铑、钕双金属催化剂。

更具体的说，本发明的以吡啶羧酸为配体的正负离子型铑-稀土双金属羰基合成催化剂，其结构特征在于催化剂正离子部分为以吡啶羧酸配体与铑(Ⅰ)形成的顺二羰基结构，负离子部分为以吡啶羧酸配体与稀土金属形成的配位结构。

如本发明所述的正负离子型铑-稀土双金属羰基合成催化剂，其制备方法如下：

① 1 摩尔份的吡啶羧酸盐与 1 摩尔份的稀土金属盐溶解于 50～200 摩尔份甲醇水（甲醇与水摩尔比为 2 ：1）溶液中，于 70℃搅拌反应 1～2 h，得到吡啶羧酸盐稀土金属配合物溶液。

② 2 摩尔份的吡啶羧酸与 1 摩尔份的四羰基二氯二铑溶于 50～200 摩尔份甲醇中，在搅拌下加热至 70℃反应 1～2 h，加入 6 ①中的吡啶羧酸盐稀土金属配合物溶液（铑原子与稀土金属原子摩尔比为 1 ：1），继续于 70℃搅拌反应 1～2 h，冷却后用乙醚沉淀、过滤，用 0℃的甲醇水（2 ：1mol）溶液洗涤 2 次，室温真空干燥至恒重，得到吡啶羧酸铑与吡啶羧酸稀土金属正负离子型双金属羰基合成催化剂。

如本发明所述的正负离子型铑-稀土双金属羰基合成催化剂，其中催化甲醇羰基合成制乙酸时，反应体系中反应物为甲醇，或加入

乙酸作溶剂，乙酸加入量为甲醇与乙酸总量的 3～97 %（Wt），助催化剂为碘甲烷，其含量为 1～5mol/L 范围。催化剂用量为反应体系中铑含量 200～2000ppm 范围，反应温度 140～190℃，一氧化碳压力为 3.0～5.0 MPa。

如本发明所述的正负离子型铑-稀土双金属羰基合成催化剂，其中催化乙酸甲酯羰基化制乙酐时，反应物为乙酸甲酯， 或加入乙酸作溶剂，乙酸含量为乙酸甲酯的 40-70%(Wt)。反应体系中催化剂用量为以铑计 400～1200ppm 范围，助催化剂碘甲烷在反应液中为 1～5mol/L 范围，促进剂碘化锂或乙酸锂在反应液中含量以金属 Li 与 Rh 原子的摩尔比在 50～300 范围，反应温度为 140～200℃，反应总压力 3.0～6.0 MPa。在反应体系中保持一定的氢含量有利于一氧化碳与乙酸甲酯的反应，通常氢气压力为一氧化碳压力的 1～10%.

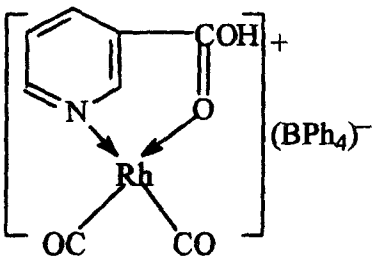
上述正负离子型双金属催化剂，在催化羰基合成反应时，相比单一铑活性物种催化剂有明显的活性优势，表 1 为这两类催化剂的活性比较。

表 1　　不同催化剂催化甲醇羰基化反应的活性比较

催化剂	吡啶-3-甲酸 Rh 单金属配合物*	吡啶-3-甲酸 Rh-Nd 双金属配合物	吡啶-3-甲酸 Rh-La 双金属配合物	吡啶-3-甲酸 Rh-Ce 双金属配合物
时空收率 mol AcOH/L・h	19.7	20.4	31.3	32.9

反应条件:甲醇 1.11 mol，乙酸 0.99mol，碘甲烷 0.22 mol ，反应压力 4.0 MPa，反应温度 160℃，反应时间 30min，Rh 含量 400ppm

* 吡啶-3-甲酸 Rh 单金属配合物结构为：



通常稀土金属配合物，几乎没有催化甲醇羰基化反应的活性，但从表 1 以及本发明所附的实施例中可以看出，当含铑催化剂分子中引进稀土金属后，无论是催化甲醇羰基化制乙酸，或催化乙酸甲酯羰基化制乙酐，相对单核铑为中心的活性物种而言，其催化活性均有明显提高。显然，催化剂中的稀土金属配位物种在反应中的助催化作用是这类催化剂活性提高的主要因素。

具体实施方式

实施例 1

称取吡啶-3-甲酸钠、$NdCl_3$ 各 0.01mol，溶于含 1mol 甲醇的水溶液中，其中水为 0.5 mol,在 70℃下搅拌反应 1 h，得到吡啶-3-甲酸钠盐钕配合物溶液。

用同样方式将吡啶-3-甲酸钠、吡啶-2-甲酸钠、吡啶-4-甲酸钠、吡啶-2-乙酸钠、吡啶-3-乙酸钠、吡啶 4-乙酸钠与稀土金属盐反应，分别得到上述吡啶羧酸盐与镧、铈和钕的配合物溶液。

称取 0.01mol 的吡啶-3-甲酸和 0.005mol 的$[Rh(CO)_2Cl]_2$溶于 1.5mol 甲醇中，在 70℃下搅拌反应 1 h，得到单齿配位的吡啶-3-甲酸铑配合物溶液。然后加入含有 0.005mol 的吡啶-3-甲酸钠钕配合物的甲醇水混合液（甲醇与水的摩尔比为 2 ：1），继续搅拌反应 1 h 后冷却，经乙醚沉淀后，用摩尔比为 2 ：1 的 0℃甲醇水溶液洗涤 2 次，室温真空干燥至恒重，得到以吡啶-3-甲酸为配体的铑-钕正负离子型双金属催化剂。

使用上述方法，将单齿配位的前述吡啶羧酸铑配合物溶液分别

与前述吡啶羧酸钠的铈、钕、镧配合物反应，得到以不同吡啶羧酸为配体的铑-钕、铑-铈及铑-镧正负离子型双金属催化剂。

实施例 2

称取实施例 1 中所制吡啶-2-甲酸铑-钕正负离子型双金属催化剂 0.3g，甲醇 1.24mol，乙酸 0.87 mol，碘甲烷 0.24 mol，加入到 250ml 锆质反应釜中，通入 CO 后升温至 170℃，恒压 4.0MPa，搅拌速度 500 转/分，反应时间 30min。甲醇转化率 100%，得到乙酸甲酯为 0.1mol，乙酸增量 1.11 mol，乙酸时空收率 19.14mol /L・h。

实施例 3

称取实施例 1 中所制吡啶-3-甲酸铑-铈正负离子型双金属催化剂 0.3g，甲醇 1.24mol，乙酸 0.87 mol，碘甲烷 0.24 mol，加入到 250ml 锆质反应釜中，通入 CO 后升温至 180℃，恒压 4.0MPa，搅拌速度 500 转/分，反应时间 20min。甲醇转化率 100%，得到微量乙酸甲酯，乙酸增量 1.2mol，乙酸时空收率 31.3mol /L・h。

实施例 4

称取实施例 1 中所制吡啶-3-甲酸铑-镧正负离子型双金属催化剂 0.35g，甲醇 1.24mol，乙酸 0.87 mol，碘甲烷 0.24 mol，加入到 250ml 锆质反应釜中，通入 CO 后升温至 190℃，恒压 4.0MPa，搅拌速度 500 转/分，反应时间 15min。甲醇转化率 100%，乙酸甲酯含量为 0，乙酸增量 1.2 mol，乙酸时空收率 41.7mol /L・h。

实施例 5

称取实施例 1 中所制吡啶-3-乙酸铑-铈正负离子型双金属催化剂 0.27 g，甲醇 1.24mol，乙酸 0.87 mol，碘甲烷 0.24 mol，加入到 250ml

锆质反应釜中，通入 CO 后升温至 155℃，恒压 4.0MPa，搅拌速度 500 转/分，反应时间 30 min。甲醇转化率 100%，乙酸甲酯生成量 0.02 mol，乙酸增量 1.20 mol，乙酸时空收率 21.4mol /L・h。

实施例 6

称取实施例 1 中所制吡啶-2-乙酸铑-钕正负离子型双金属催化剂 0.28 g，甲醇 1.24mol，乙酸 0.87 mol，碘甲烷 0.24 mol，加入到 250ml 锆质反应釜中。通入 CO 后升温至 180 ℃，恒压 4.0MPa，搅拌速度 500 转/分，反应时间 25 min。甲醇转化率 100%，生成微量乙酸甲酯，乙酸增量 1.20mol，乙酸时空收率 25.1mol /L・h。

实施例 7

称取实施例 1 中所制吡啶-4-甲酸铑-钕正负离子型双金属催化剂 0.35g， 乙酸甲酯 0.52 mol，乙酸 0.53 mol，碘甲烷 0.24 mol，碘化锂 0.037 mol，通入氢气 0.4MPa 后通入 CO，升温至 170℃，恒压 4.0MPa，搅拌速度 600 转/分，反应时间 13min。乙酸甲酯转化率为 75%，得到乙酐 0.24mol，乙酐时空收率为 11.6mol /L・h。

实施例 8

称取实施例 1 中所制吡啶-2-甲酸铑-铈正负离子型双金属催化剂 0.3g， 乙酸甲酯 0.52 mol，乙酸 0.53 mol，碘甲烷 0.24 mol，碘化锂 0.037 mol，通入氢气 0.5MPa 后通入 CO，升温至 175℃，恒压 4.0MPa，搅拌速度 500 转/分，反应时间 12min。乙酸甲酯转化率为 71%，得到乙酐 0.26mol，乙酐时空收率为 13.7mol /L・h。

实施例 9

称取实施例 1 中所制吡啶-3-甲酸铑-镧正负离子型双金属催化剂

0.25g， 乙酸甲酯 0.52 mol，乙酸 0.53 mol，碘甲烷 0.24 mol，碘化锂 0.043mol，通入氢气 0.4MPa 后通入 CO，升温至 180℃，恒压 4.0MPa，搅拌速度 500 转/分，反应时间 15min。乙酸甲酯转化率为 74%，得到乙酐 0.29mol，乙酐时空收率为 12.2mol /L·h。