

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410032271.1

[51] Int. Cl.

B01J 31/02 (2006.01)

B01J 31/16 (2006.01)

B01J 31/18 (2006.01)

C07C 51/12 (2006.01)

C07C 53/08 (2006.01)

C07C 53/12 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009年8月5日

[11] 授权公告号 CN 100522362C

[22] 申请日 2004.3.25

[21] 申请号 200410032271.1

[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

CN1640543A 2005.7.20

CN1105603A 1995.7.26

审查员 马 玉

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 马崇德

权利要求书3页 说明书18页

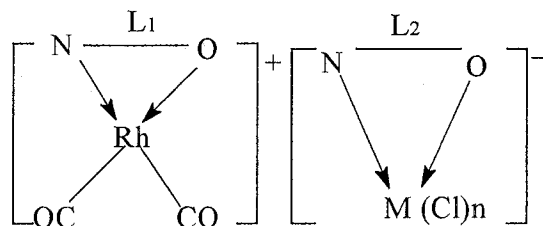
[54] 发明名称

双活性物种催化剂及应用

[57] 摘要

本发明得到了能够在相对温和的条件下即可高速度、高选择性地催化甲醇羰基化为乙酸、乙酸甲酯羰基化为乙酸的催化剂。方法是通过催化剂分子结构的设计,将对甲醇羰基化反应具有一定催化活性或是具有明显助催化作用的非铑金属,引入到以铑为活性物种的催化剂分子中,形成一类新型的用于羰基合成乙酸、乙酐的双活性物种催化剂。该催化剂正离子活性物种可以为含有 N、O 授体原子的有机化合物或高聚物与 Rh(I) 形成的正方平面顺二羰基结构,负离子活性物种可以为含有 N、O 授体原子的有机羧酸化合物与过渡金属盐形成的配合物结构。

1. 一种羰基化催化剂，所述催化剂具有以下结构式：



其中

配体 L_1 为：

吡啶羧酸

或

2-乙烯吡啶或4-乙烯吡啶与丁烯酮、丙烯酸甲酯或丙烯腈的共聚物；

配体 L_2 选自吡啶羧酸和氨基酸；

M 选自 Co、Cu、Ni 和 Fe ；

$n = 2$ 或 3 。

2. 如权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于配体中吡啶羧酸选自吡啶-2-甲酸、吡啶-3-甲酸、吡啶-4-甲酸、吡啶-2-乙酸、吡啶-3-乙酸和吡啶-4-乙酸。

3. 如权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于配体中氨基酸选自：氨基乙酸、3-氨基丙酸、4-氨基丁酸、2-氨基苯甲酸、3-氨基苯甲酸和 4-氨基苯甲酸。

4. 权利要求 1—3 之一所述的催化剂的制备方法，该方法包括以

下步骤:

① 1 摩尔份权利要求 1—3 之一中记载的配体 L2 与 1 摩尔份为 KOH 或 NaOH 的无机碱溶于 50~200 摩尔份水中, 于 70°C 搅拌反应 1~2 h, 得到有机盐配体;

② 1 摩尔份①中得到的有机盐配体与 1 摩尔份选自 NiCl₂、CuCl₂、FeCl₃ 和 CoCl₂ 的过渡金属盐溶于 50~200 摩尔份甲醇水溶液中, 于 70°C 搅拌反应 1~2 h, 得到有机金属盐过渡金属配合物溶液; 其中所述甲醇与水摩尔比为 2 : 1;

③ 2 摩尔份权利要求 1—3 之一中记载的配体 L1 与 1 摩尔份的 Rh₂ (CO)₄X₂ 溶于 50~200 摩尔份的溶剂中, 配体 L1 为共聚物时 N 原子与 Rh 原子的摩尔比为 3 : 1~10 : 1; 其中 X 选自 Cl、Br 和 I;

其中, 吡啶羧酸溶于甲醇水溶液; 其中甲醇与水摩尔比为 2 : 1; 共聚物溶于甲醇溶液中甲醇的体积为共聚物的 10~20 倍;

在搅拌下回流 1~2 h 后, 加入溶有前述的有机盐过渡金属配合物甲醇水溶液, 其中过渡金属 M 与 Rh 原子的摩尔比为 1 : 1;

在搅拌下继续反应 1~2 h, 冷却后用过量乙醚沉淀, 得到双活性物种正负离子型催化剂。

5. 一种甲醇羰基化制备乙酸的方法, 其特征在于使用了权利要求 1—3 之一所述的催化剂。

6. 如权利要求 5 的方法, 其特征在于:

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 重量%;

助催化剂碘甲烷在反应液中含量为 1-5mol /L 范围；

反应体系中催化剂用量为铯在反应液中含量 200-2000 ppm 范围；

反应温度 140-180℃；

一氧化碳压力为 3.0-5.0MPa。

7. 一种催化乙酸甲酯羰基化制备乙酐的方法，其特征在于：

使用了权利要求 1—3 之一所述的催化剂。

8. 如权利要求 7 的方法，其中

反应体系中催化剂含量以铯计为 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以金属锂与铯原子之比计，其值在 50-300 范围；

反应温度为 150-200℃；

反应总压力为 3.0-6.0MPa；

其中，反应体系中保持一定的氢气以利于反应进行，其压力为一氧化碳压力的 1-10%。

双活性物种催化剂及应用

技术领域

本发明提出一种新型催化剂，其特征在于该催化剂是双活性物种的正负离子型的催化剂。该双活性物种的正负离子型的催化剂可以是应用于甲醇羰基化合成乙酸、乙酐的催化剂。

背景技术

二十世纪 70 年代初 Monsanto 公司的 Paulik 等人用于甲醇羰基化合成均相铑催化剂的发明（US 3 769 329）为羰基合成工艺开辟了新的实施途径。经过不断改进及完善，低压羰基合成技术已成为目前乙酸、乙酐工业中最重要的技术路线。

在催化剂的研究中，铑的正方平面负离子型结构配合物被成功地应用于工业生产。这类配合物结构模式具有高催化活性及优良的选择性，但同时存在着易转化为三价铑而沉淀失活的弱点。这种现象更多发生在催化剂分离循环时一氧化碳分压较低的情况下。为了解决这一问题，目前在乙酸生产过程中，需保持反应体系中较高水和氢碘酸含量以达到增加催化剂的溶解性、提高催化剂活性之目的，但在提高催化速率的同时，也使水煤气反应加速，消耗了原料一氧化碳。同时由于反应介质的强腐蚀性，提高了对设备材质的要求，也增加了设备的投资。

羰基合成乙酸、乙酐催化剂的研制及其反应体系的改进与完善，始终是人们关注的课题。在为数众多的研究工作中，有很多研究取得了明显进步，例如采用高聚物作为催化剂的配体（CN1 00 750，US 5 281 359，US 6 458 996），这类所谓的高分子催化剂不仅仍具有较高的催化活性，同时某些性能如优化反应体系中介质的配比，尤其是催化剂的热稳定性及反应稳定性得到提高。在以铑作为活性中心催化剂被大量研究的同时，采用非铑体系催化剂（GB 20000419），以及在反应体系中加入不同种类的促进催化剂（US 5 922 911）的研究方面，均有良好的进展。其中铑系催化剂的工业应用就是一个成功的范例。

本发明的目的在于，通过催化剂分子结构的设计，将对甲醇羰基化反应具有一定催化活性或是具有明显助催化作用的非铑金属，引入到以铑为活性物种的催化剂分子中，得到能够在相对温和的条件下即可高速度、高选择性地催化甲醇羰基化为乙酸、乙酸甲酯羰基化为乙酐的新型催化剂。

发明内容

本发明提出了一类新型的催化剂结构模式，也即：双活性物种的正负离子型的催化剂。

从本发明所附的实施例中可以看出，采用双活性物种催化剂无论是催化甲醇羰基化制乙酸，或乙酸甲酯羰基化制乙酐，均显示出高的活性。这一特点是由催化剂的特殊结构模式所决定的，即正离

子活性中心的铑原子与吡啶环上具较强配位能力的共轭氮形成 $N \rightarrow Rh$ 键，而与配位能力较弱的羰基氧形成 $O \rightarrow Rh$ 键。在反应过程中 $O \rightarrow Rh$ 键易断裂使铑处于配位不饱和状态，从而有利于助催化剂碘甲烷的加成，使羰基合成的中间物种乙酰碘 (CH_3COI) 易于生成，加速了催化过程的进行。另外，负离子部分配位单元起了通常的促进剂作用。由于与铑的活性单元同处于一个分子结构中，其协同效应使得其促进催化的作用得以提高。

具体实施方案

具体实施的所述双活性物种的正负离子型的催化剂的形式可以如下文所述：

所述催化剂可以是一类双活性物种正负离子型羰基合成催化剂，其特征在于：

所述催化剂的正离子结构特征的配体选择条件是：化合物分子中含有 2 个或以上的氮、磷、氧、硫官能团或功能单元，且其中至少有一个氮或磷官能团；

所述催化剂的负离子结构特征的配体选择条件是：含有氮、硫、磷授体原子的有机酸。

本领域熟知的大量多齿有机和分子化合物均可作为本发明所述催化剂正离子结构特征的配体选择，只要这些化合物分子中含有 2 个或以上的氮、磷、氧、硫官能团或功能单元，且其中至少有一个氮或磷官能团。就有机分子而言，下列三类化合物均可作为本发

明所述的双活性物种催化剂的正离子部分的配体：

- ① 含有两个或以上氮原子的芳杂环和脂族化合物，如咪唑、三唑、四唑、联吡啶，萘啶、嘧啶、吡嗪、四嗪、嘌呤、二胺和多乙烯多氨等化合物及其衍生物。
- ② 有一个或以上氮原子且又含有一个或以上氧、硫原子的芳杂环或脂族化合物，如噁二唑、噁三唑、二噁唑、二噁二唑、三噁唑、2-巯基吡啶、2-巯基苯并噻唑、2-氨基苯并咪唑、吡咯烷酮、二-2-吡啶-乙二醛及多种氨基酸及其衍生物。
- ③ 含有一个或以上磷原子且有含一个或以上氮、氧、硫原子的芳香族和脂肪族化合物，如：2-二苯基膦基吡啶和 1, 2-双（二苯基膦）乙烷等。对于高分子聚合物而言，可供选择的配体更多，不仅包括符合前述条件的合成高聚物，大量的天然高分子例如多肽类生物大分子等亦可作为配体使用。

同样，本领域熟知地为数众多的含有氮、硫、磷授体原子的有机酸，可作为本发明所述的催化剂结构中负离子配体的选择。

在具体应用中的一个实施方案是：

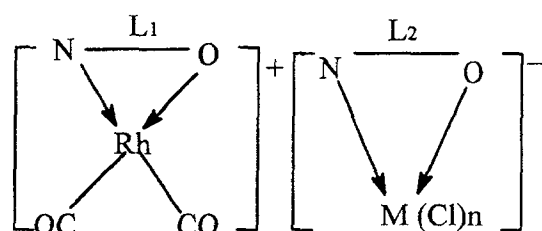
所述催化剂的正离子部分采用含有 N、O 授体原子的化合物或高聚物与 Rh (I) 形成的正离子顺二羰基结构；

负离子部分为含有 N、O 授体原子的有机酸经碱作用后形成的盐与过渡金属盐反应形成的配合物。例如：

主体催化活性物种为与配体中 N、N 或 N、O 授体原子配位的铑的螯合型正方平面顺二羰基结构，该活性物种为正离子结构形式，

而其负离子则为与配体中 N、O 授体原子配位的过渡金属配合物。
 本发明涉及的非铑金属自身具有一定的催化作用，由于和铑金属处于同一分子中，使其协同效应及助催化作用得到充分的体现，故使以铑为中心的活性物种的催化性能得到明显提高。

这类催化剂的结构形式为：



式中配体 L_1 分别为吡啶羧酸或 2-乙烯吡啶、4-乙烯吡啶以及与丁烯酮、丙烯酸甲酯、丙烯腈的共聚物；

配体 L_2 为吡啶羧酸，氨基酸类化合物；

M 为 Co、Cu、Ni、Fe、Ru， $n=2$ 或 3。

本发明的技术应用还包括用于羰基合成的双活性物种催化剂结构模式与其制备方法，以及与此相适应的羰基合成乙酸、乙酐的反应体系组成和使用方法。

应用本发明的催化剂在催化甲醇羰基化反应时具有优良的性能。表 1 为 2-乙烯吡啶/丙烯酸甲酯共聚物与铑配位后为正离子活性物种、氨基乙酸与 $NiCl_2$ 的配合物为负离子活性物种所形成的正负离子型双活性物种催化剂催化甲醇羰基化的反应结果。

表 1 Rh-Ni 双活性物种催化剂催化甲醇羰基化反应产物组成数据

物料名称	产物/wt%	重量/g	摩尔量/mol
CH_3I	29.28	129.7	0.92
AcOMe	15.11	68.4	0.92

CH ₃ OH	0	0	0
AcOH	48.22	218.2	3.64
H ₂ O	3.88	17.5	0.98
Me ₂ O	0.76	3.4	0.07
CO ₂	0	0	0
(AcO) ₂ O	2.1	16.2	0.16

反应条件: CH₃OH 192.1g, CH₃I 142.1g, 催化剂 8g (Rh=3%),

反应时间 90min, 反应温度 140℃, 反应压力 4MPa

从表 1 的数据可以看出这类催化剂在以下几个方面具有明显的优势:

- ① 反应体系中无需再加水, 即使反应过程中有水生成, 其与一氧化碳发生的水煤气反应也极其微量, 这点可从表中没有检测出 CO₂ 得到证明 (部分实验有 <0.03mol% 的 CO₂ 生成)。
- ② 反应温度低, 反应温度保持在 140℃ 以下, 即可得到上述结果。
- ③ 催化高活性, 从表 1 的数据可以看出, 在反应时间内, 甲醇全部转化, 而且可以直接得到少量乙醚。

本发明的双活性物种催化剂在催化甲醇羰基化反应制备乙酸时, 加入的助催化剂为碘甲烷, 其含量为在总反应液中 1~5mol/L 范围之内。反应物为甲醇, 如加入乙酸作溶剂, 可提高反应速度, 乙酸用量在甲醇与乙酸总量的 3~97 % (Wt) 之间。当反应体系中有氢碘酸和水存在时, 亦可使反应速度得以提高。反应体系中催化剂的用量, 以铑计为 400~2000ppm 范围, 反应温度 140~180℃, 一氧化碳压力为 3~5 MPa。

该类催化剂催化乙酸甲酯羰基化制备乙醚时, 助催化剂碘甲烷含量在反应体系中为 1~5mol/L 范围。另外, 促进剂碘化锂或乙酸

锂在反应体系中含量以锂原子与铯原子摩尔比为 50~300 范围，反应温度 150~200℃。反应体系中保持一定的氢含量有利于乙酐的生成，通常在密闭式反应器中进行反应时反应釜中氢含量保持在 0.1~0.5MPa 之间，在连续化反应装置上采用 CO 与 H₂ 的混合气体进料，其中氢含量在 1~10%范围之内。对于乙酸甲酯羰基化合成乙酐的反应体系而言，乙酸是一种优良的溶剂，其不仅能使反应体系中各主要组成物质之间的化学相溶性能更好，而且对羰基化反应亦有明显的诱导和促进作用，有利于催化反应速率的提高。另一方面，由于反应体系中乙酸的存在可增加催化剂在反应介质中的溶解度，提高乙酐的时空收率，在本发明涉及的催化剂催化乙酸甲酯羰基合成乙酐的反应体系中，乙酸含量为反应介质的 40~70% (Wt) 之间。

实施例

以下实施例将举例性地展示发明效果，惟不构成对本发明的适用范围的限制。

实施例 1

催化剂负离子部分过渡金属配合物制备方法以吡啶-3-甲酸钠的镍配合物为例。

称取均为 0.02mol 的吡啶-3-甲酸和 NaOH 溶于 2mol 水中加热至 70℃ 反应 1 h，冷却后用过量丙酮沉淀，干燥后得到吡啶-3-甲酸钠。

称取 0.01mol 吡啶-3-甲酸钠溶于 1mol 甲醇与 0.5mol 水的混合液中，加入 0.01mol 的 NiCl₂，在搅拌下加热回流反应 1 h，冷却后，

用丙酮沉淀，干燥后得到吡啶-3-甲酸钠镍配合物。

按上述方法得到吡啶-3-甲酸钠、吡啶-2-甲酸钠、吡啶-4-甲酸钠、吡啶-3-乙酸钠、吡啶-2-乙酸钠、吡啶-4-乙酸钠的铁、铜、钴和钌配合物。采用上述方法制备氨基乙酸钠、3-氨基丙酸钠、4-氨基丁酸钠、邻氨基苯甲酸钠、间氨基苯甲酸钠、邻氨基苯甲酸钠的镍、铁、铜、钴和钌配合物。

实施例 2

双活性物种催化剂的制备，以吡啶-3-甲酸铑—吡啶-3-甲酸镍双活性物种催化剂为例。

称取 0.02mol 的吡啶-3-甲酸和 0.01mol 的 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ 溶于 3mol 甲醇中，在 70℃ 下搅拌反应 1 h，然后加入含有 0.01mol 的吡啶-3-甲酸钠镍配合物的甲醇水混合液（甲醇与水的摩尔比为 2 : 1），继续在 70℃ 下搅拌反应 1 h。冷却后用乙醚沉淀，过滤。用 0℃ 的甲醇水（2: 1 mol）混合溶液洗涤 2 次，室温干燥至恒重，得到棕色吡啶-3-甲酸铑—吡啶-3-甲酸镍双活性物种催化剂。

采用上述方法制备出实施例 1 中所列吡啶羧酸的钴、铁、铜和钌以及氨基羧酸镍、钴、铁、铜的双活性物种催化剂。

采用上述方法制备出 2-乙烯吡啶-丙烯酸甲酯、2-乙烯吡啶-丁烯酮、4-乙烯吡啶-丙烯酸甲酯、4-乙烯吡啶-丁烯酮（共聚物中 2-乙烯吡啶，4-乙烯吡啶含量是 20-30mol%），与吡啶羧酸镍、铁、铜、钴、钌以及氨基羧酸镍、铁、铜、钴、钌的双活性物种催化剂。

所有共聚物配体催化剂铈含量为 3-5%。

实施例 3

在 250ml 锆质压力釜中加入吡啶-2-甲酸铈—吡啶-3-甲酸镍催化剂 0.3g, 甲醇 1.24mol, 乙酸 0.87 mol, 碘甲烷 0.24 mol, 通入 CO 后升温至 150℃, 保持反应压力 4.0MPa, 搅拌速度 500 转/分, 反应时间 30min。甲醇转化率 100%, 乙酸甲酯含量为 0.02mol, 乙酸增量为 1.19 mol, 乙酸时空收率为 20.7mol AcOH/L · h。

实施例 4

在压力釜中加入吡啶-4-甲酸铈—吡啶-3-甲酸铁催化剂 0.32g, 甲醇 1.24mol, 乙酸 0.87 mol, 碘甲烷 0.24 mol, 通入 CO 后升温至 160℃, 保持反应压力 4.0MPa, 搅拌速度 500 转/分, 反应时间 30min, 甲醇转化率 100%, 乙酸甲酯含量为 0.08mol, 乙酸增量为 1.1mol, 乙酸时空收率为 19.2mol AcOH/L · h。

实施例 5

在压力釜中加入吡啶-3-甲酸铈—氨基乙酸钨催化剂 0.33g, 甲醇 1.24mol, 乙酸 0.87 mol, 碘甲烷 0.24 mol。通入 CO 后升温至 160℃, 保持反应压力 4.0MPa, 搅拌速度 500 转/分, 反应时间 25 min, 甲醇转化率 100%, 乙酸甲酯含量为 0, 乙酸增量为 1.20mol, 乙酸时空收率为 25.1 mol AcOH/L · h。

实施例 6

在压力釜中加入吡啶-3-甲酸铈—吡啶-3-甲酸酮催化剂 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 0.3MPa 后通入 CO, 升温至 140℃, 保持反应压力 4.0MPa, 搅拌速度 500 转/分, 反应 20min, 乙酸甲酯转化率为 61.2%, 乙酸增量为 0.15mol, 得到乙酰 0.15mol, 其时空收率为 5.2mol /L · h。

实施例 7

在压力釜中加入聚 2-乙烯吡啶/丙烯酸甲酯(2-乙烯吡啶含量是 29.7%)铈-氨基丙酸钴催化剂 3g (铈含量 3%), 甲醇 2.48 mol, 碘甲烷 0.34 mol。通入 CO 后升温至 135℃, 保持反应压力 4.0MPa, 搅拌速度 500 转/分, 反应时间 60min, 甲醇转化率 100%, 得到乙酸甲酯 0.7mol, 得到乙酸 1.67mol, 乙酸时空收率为 13.9mol AcOH/L · h。

实施例 8

在压力釜中加入聚 2-乙烯吡啶/丁烯酮(2-乙烯吡啶含量是 28.9%)铈-氨基丁酸钨催化剂 3g (铈含量 3.2%), 甲醇 2.48 mol, 碘甲烷 0.34mol。通入 CO 后升温至 140℃, 保持反应压力 4.0MPa, 搅拌速度 500 转/分, 反应时间 60min, 甲醇转化率 100%, 得到乙酸甲酯 0.8mol, 得到乙酸 1.52mol, 乙酸时空收率为 12 mol AcOH/L · h。

实施例 9

在压力釜中加入聚 4-乙烯吡啶/丙烯酸甲酯(4-乙烯吡啶含量是 26.1 %)铈-吡啶-3-甲酸镍催化剂 3g (铈含量 3.1%), 甲醇 2.48 mol, 碘甲烷 0.34 mol, 通入 CO 后升温至 150℃, 保持反应压力 4.0MPa, 搅拌速度 500 转/分,反应时间 60min, 甲醇转化率 100%, 得到乙酸甲酯 0.6mol, 得到乙酸 1.75 mol, 乙酸时空收率为 14.5mol AcOH/L · h。

实施例 10

在压力釜中加入聚 4-乙烯吡啶/丁烯酮(4-乙烯吡啶含量是 29.1 %)铈-吡啶-3-甲酸钴催化剂 4g (铈含量为 3.6%), 甲醇 2.48 mol, 碘甲烷 0.34 mol。通入 CO 后升温至 140℃, 保持反应压力 4.0MPa, 搅拌速度 500 转/分, 反应时间 60min, 甲醇转化率 100%, 得到乙酸甲酯 0.6mol, 得到乙酸 1.58mol, 乙酸时空收率为 13.1mol AcOH/L · h。

实施例 11

在压力釜中加入吡啶-3-甲酸铈-氨基丙酸铜催化剂 0.4g, 甲醇 1.24mol, 乙酸 0.87 mol, 碘甲烷 0.24 mol 。通入 CO, 升温至 180℃保持反应压力 4.0MPa, 搅拌速度 500 转/分, 反应时间 15min, 甲醇转化率 100%, 得到乙酸甲酯 0.03mol, 乙酸增量为 1.19mol, 乙酸时空收率为 41.4mol AcOH/L · h。

实施例 12

在压力釜中加入吡啶-2-甲酸铈-吡啶-3-甲酸钴催化剂 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 0.4MPa 后通入 CO, 升温至 170℃ 保持反应压力 4.0MPa, 搅拌速度 500 转/分, 反应时间 17min, 乙酸甲酯转化率为 70%, 乙酸增量为 0.11mol, 得到乙醛 0.23mol, 其时空收率为 7.0mol /L · h。

实施例 13

在压力釜中加入吡啶-3-乙酸铈-氨基乙酸铜催化剂 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 0.3MPa 后通入 CO, 升温至 180℃, 保持反应压力 4.0MPa, 搅拌速度 500 转/分, 反应时间 12min。乙酸甲酯转化率为 79%, 乙酸增量为 0.12mol, 得到乙醛 0.27mol, 乙醛时空收率为 11.7mol /L · h。

实施例 14

在压力釜中加入吡啶-3-甲酸铈-邻氨基苯甲酸镍催化剂 0.4g, 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 0.3MPa 后通入 CO, 升温至 185℃, 保持反应压力 4.0MPa, 搅拌速度 500 转/分, 反应时间 10min。乙酸甲酯转化率为 72%, 乙酸增量为 0.11mol, 得到乙醛 0.24mol, 乙醛时空收率为 12.5mol /L · h。

实施例 15

在压力釜中加入吡啶-3-甲酸铈-氨基丁酸镍催化剂 0.32g, 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 190℃, 保持反应压力 4.0MPa, 搅拌速度 500 转/分, 反应时间 10min。乙酸甲酯转化率为 79%, 乙酸增量为 0.12mol, 得到乙酐 0.27mol, 乙酐时空收率为 14.1mol/L·h。

实施例 16

以 2-乙烯吡啶-丙烯酸甲酯共聚物、氨基乙酸、二氯化铜、二氯四羰基二铈为例, 而演示的本发明的双活性物种催化剂的制备方法:

- ① 将 1 摩尔份的配体氨基乙酸与 1 摩尔份的 NaOH 溶于 50~200 摩尔份水中, 于 70℃ 下搅拌反应 1 h, 得到氨基乙酸钠盐。
- ② 将 1 摩尔份的氨基乙酸钠与 1 摩尔份的氯化铜溶于 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, 得到氨基乙酸钠与氯化铜配合物。
- ③ 将配体 2-乙烯吡啶-丙烯酸甲酯共聚物与四羰基二氯二铈溶于甲醇溶液 (甲醇的体积为共聚物的 10~20 倍) 中, 在 70℃ 搅拌下反应 1 h, 得到单齿配位的共聚物与铈的配合物溶液, 共聚物配体 N 原子与 Rh 原子的摩尔比为 3 : 1~10 : 1。
- ④ 将单齿配位的共聚物铈配合物溶液与有机盐过渡金属配合物溶液在搅拌下混合 (过渡金属 M 与 Rh 原子的摩尔比为 1 : 1), 在搅拌

下继续回流 1~2 h, 用过量乙醚沉淀, 得到双活性物种催化剂。

综上所述, 本发明提供了一种催化剂, 其特征在于该催化剂是双活性物种的正负离子型的催化剂。

一种实施方案是其中所述催化剂是一类双活性物种正负离子型羰基合成催化剂, 其特征在于

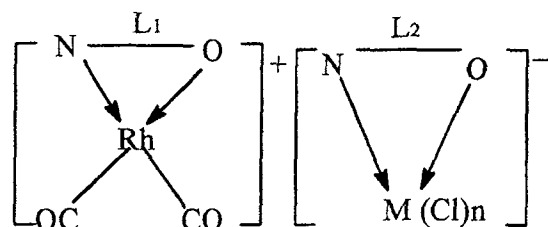
所述催化剂的正离子结构特征的配体选择条件是: 化合物分子中含有 2 个或以上的氮、磷、氧、硫官能团或功能单元, 且其中至少有一个氮或磷官能团;

所述催化剂的负离子结构特征的配体选择条件是: 含有氮、硫、磷授体原子的有机酸。

一种实施方案是其中所述催化剂的正离子部分采用含有 N、O 授体原子的化合物或高聚物与 Rh (I) 形成的正离子顺二羰基结构;

负离子部分为含有 N、O 授体原子的有机酸经碱作用后形成的盐与过渡金属盐反应形成的配合物。

一种实施方案是其中所述催化剂可以具有以下结构式:



式中

配体 L_1 分别为吡啶羧酸或 2-乙烯吡啶、4-乙烯吡啶的均聚物及与丁烯酮、丙烯酸甲酯、丙烯腈的共聚物;

配体 L_2 为吡啶羧酸, 氨基酸类化合物;

M 为 Co、Cu、Ni、Fe、Ru；

n = 2 或 3。

一种实施方案是其中

在正离子部分的配体中：

吡啶羧酸为吡啶-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，

共聚物配体为 2-乙烯吡啶、4-乙烯吡啶与丙烯酸甲酯、丁烯酮、丙烯腈的共聚物。

一种实施方案是其中

负离子部分含有 N、O 授体原子的有机酸为 吡啶羧酸（吡啶羧酸为吡啶-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）以及氨基酸。

一种实施方案是其中所述氨基酸选自：

氨基乙酸、3-氨基丙酸、4-氨基丁酸、2-氨基苯甲酸、3-氨基苯甲酸 和 4-氨基苯甲酸。

一种实施方案是其中 Rh (I) 为： $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ 、 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Br}]_2$ 、 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}]_2$ 。

一种实施方案是其中所述碱为：选自 NaOH 和 KOH 的无机碱。

一种实施方案是其中负离子部分配位过渡金属盐选自 NiCl_2 、 CuCl_2 、 FeCl_3 、 CoCl_2 和 RuCl_3 。

本发明还提供了所述双活性物种正负离子型催化剂的制备方法，该方法特征在于：

将正离子结构部分溶液与负离子结构部分溶液混合。

一种实施方案是其中该方法包括以下步骤:

有机酸与无机碱反应得到有机盐配体;

有机盐配体与过渡金属盐反应, 得到有机金属盐过渡金属配合物溶液;

向正离子结构部分溶液加入上述有机盐过渡金属配合物溶液, 得到双活性物种正负离子型催化剂。

一种实施方案是其中该方法包括以下步骤:

① 1 摩尔份上述有机酸与 1 摩尔份上述无机碱溶于 50~200 摩尔份水中, 于 70℃ 搅拌反应 1~2 h, 得到有机盐配体;

② 1 摩尔份①中得到的有机盐配体与 1 摩尔份上述过渡金属盐溶于 50~200 摩尔份甲醇水溶液中, 于 70℃ 搅拌反应 1~2 h, 得到有机金属盐过渡金属配合物溶液; 其中所述甲醇与水摩尔比为 2 : 1;

③ 2 摩尔份上述正离子配体与 1 摩尔份的 $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{X}_2$ 溶于 50~200 摩尔份的溶剂中, 共聚物配体 N 原子与 Rh 原子的摩尔比为 3 : 1~10 : 1;

其中, 吡啶羧酸溶于甲醇水溶液, 共聚物溶于甲醇溶液中; 其中甲醇与水摩尔比为 2 : 1; 共聚物溶于甲醇溶液中甲醇的体积为共聚物的 10~20 倍;

在搅拌下回流 1~2 h 后, 加入溶有前述的有机盐过渡金属配合物甲醇水溶液, 其中过渡金属 M 与 Rh 原子的摩尔比为 1 : 1;

在搅拌下继续反应 1~2 h, 冷却后用过量乙醚沉淀, 得到双活

性物种正负离子型催化剂。

本发明也提供了一种甲醇羰基化制备乙酸的方法，其特征在于使用了上述的双活性物种正负离子型催化剂。

一种实施方案是其中

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 重量%；

助催化剂碘甲烷在反应液中含量为 1-5mol/L 范围；

反应体系中催化剂用量为铈在反应液中含量为 200-2000 ppm 范围；

反应温度为 140-180℃；

一氧化碳压力为 3.0-5.0MPa。

本发明还涉及一种催化乙酸甲酯羰基化制备乙酐的方法，其特征在于：

使用了上述的双活性物种正负离子型催化剂。

一种实施方案是其中

反应体系中催化剂含量以铈计为 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为以金属锂与铈原子之比计，其值在 50-300 范围；

反应温度为 150-200℃；

反应总压力为 3.0-6.0MPa；

其中，反应体系中保持一定的氢气有利于反应进行，其压力为

一氧化碳压力的 1-10%。