

文章编号: 1001-3555(2000)01-0020-05

载体对负载型水溶性铑膦配合物结构和氢甲酰化性能的影响

袁友珠, 张 宇, 蔡 阳, 杨意泉, 张鸿斌, 蔡启瑞

(厦门大学 化学系 物理化学研究所 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

摘 要: 以丙烯 1-己烯氢甲酰化为目标反应, 研究了载体表面酸碱性、比表面积及孔径等对负载型水溶性铑膦配合物结构和催化性能的影响。 $^{31}\text{P}(^1\text{H})\text{-NMR}$ 结果显示, 水溶性铑膦配合物 $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$ 负载到未经处理的 SiO_2 表面后, 配合物主要以 $\{\text{Rh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_2\}$ 物种形式存在。负载型催化剂的活性和选择性与载体表面的酸碱性、比表面积、孔径密切相关。载体孔径应足够大, 以利于活性物种的负载及反应物/产物的进出。

关键词: 负载型催化剂; 水溶性铑膦配合物; 氢甲酰化; NMR

中图分类号: O 643.32 **文献标识码:** A

采用负载型水溶性铑膦配合物(SAPC)催化烯烃的氢甲酰化反应, 突出的优点是催化剂制备简单、催化活性较高、易于连续操作。国内外分别对 SAPC 体系进行了一系列研究, 得出了不少有意义的结果^[1-15]。但迄今未见系统研究载体对 SAPC 催化剂结构和催化性能影响的文献报道^[2,14]。我们考察了 SAPC 制备过程中, 载体的表面酸碱性、孔结构特性(如孔径及比表面积等)对 SAPC 催化烯烃氢甲酰化反应性能的影响。并结合 $^{31}\text{P}(^1\text{H})\text{NMR}$ 表征、TPD 等实验方法, 推测负载配合物的组成和结构, 以加深对 SiO_2 负载水溶性铑膦配合物催化剂的认识。

1 实验部分

催化剂采用两种方法制备: (a) 配合物 $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$ 按文献[2]方法合成后, 将其配成一定浓度的溶液, 采用等容浸渍法负载于硅胶载体上, 遂制成相应的 SiO_2 负载铑膦配合物催化剂; (b) 采用等容浸渍法, 将一定浓度的 $\text{Rh}(\text{acac})-(\text{CO})_2$ 的环己烷溶液浸渍于 0.8 mL 载体上, 摇动浸渍 30 min 后, 真空抽干(10 min)。再将一定浓度的 TPPTS 水溶液浸渍其上, 摇动浸渍 30 min 后真空抽干(120 min), 硅胶先变为血红色, 之后逐渐变黄, 即制得 SAPC 催化剂。以固定的抽真空时间和温度来控制催化剂的含水量。

采用固定床加压流动反应器-气相色谱组合装置, 进行催化剂活性评价。反应前先用合成气(4.0 MPa)于室温下吹扫 2 h, 后升温至反应温度。用 SY-02A 双柱塞微量计量泵压入反应物液体。产物用 102-GD 气相色谱仪定量分析, 氢焰检测, 用 CDM C-1CX 型色谱数据处理机计算峰面积, 转化率用修正面积归一化法计算。色谱柱为 10% 邻苯二甲酸二壬酯, 柱长 2 m。

$^{31}\text{P}(^1\text{H})\text{NMR}$ 测试在 Varian FT Unity+ 500 核磁共振谱仪上进行。氢气气氛下, 将适量固体催化剂装入核磁管, 滴入适量 D_2O (恰好润湿固体表面), 盖好核磁管待测。于室温下 200 MHz 处录谱。液体测试以 85% 磷酸水溶液作外标。

比表面积及孔径分布用意大利 CARLO ERBA 仪器公司产 SORPTOMAT IC-1900 吸附仪, 以高纯氮为吸附质, 于液氮温度下测试, 利用 MLE-STONE 200 软件进行计算。

2 结果与讨论

2.1 载体表面酸碱性的影响

经 Na_2CO_3 处理前后的 SiO_2 载体负载水溶性配合物 $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$ 的丙烯氢甲酰化催化性能比较列于表 1。可以发现, 经 Na_2CO_3 处理的 SiO_2 载体负载的催化剂, 其催化活性远低于不经 Na_2CO_3 处理、表面酸性较强的 SiO_2 载体负载的催

收稿日期: 1999-03-01; 修回日期: 1999-08-17.

基金项目: 国家自然科学基金和中国石化总公司联合资助课题(29792075, 29873037).

作者简介: 袁友珠, 男, 36 岁, 博士, 教授

化剂, 前者活性只及后者的 1/8, 其产物区位选择性略高于后者

表 1 HRh(CO) (TPPTS)₃/SiO₂ 催化剂催化丙烯的氢甲酰化反应

Table 1 Propene hydroformylation on HRh(CO)₃(TPPTS)₃/SiO₂ catalyst

SiO ₂	Conv. (%)	n/i	STY (mmol/ (h · g Rh))	TOF (s ⁻¹)
No pretreatment	12.8	5.0	1664	0.048
Na ₂ CO ₃ pretreated	1.6	5.12	208	0.006

Reaction conditions: $T = 393 \text{ K}$; $\text{C}_3\text{H}_6/\text{CO}/\text{H}_2 = 1/1/1$ (volume ratio); 1.0 MPa ; GHSV (STP): 1100 h^{-1} ; Rh loading: $0.01 \text{ mmol}/0.36 \text{ g SiO}_2$

图 1 为 TPPTS 及配合物 HRh(CO) (TPPTS)₃

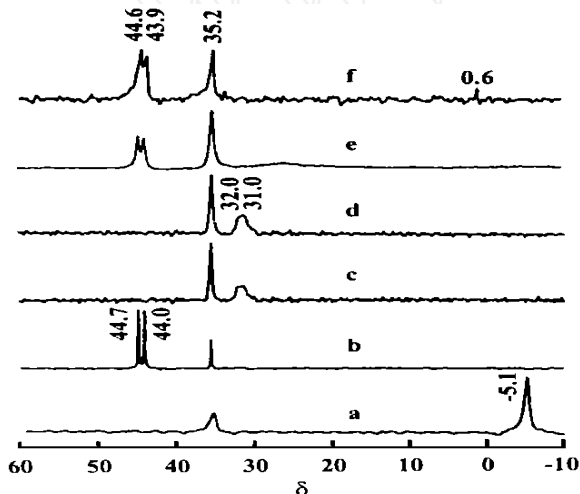


图 1 SiO₂ 负载 HRh(CO) (TPPTS)₃ 的 ³¹P (1H)-NMR 谱图

Fig. 1 ³¹P (1H)-NMR spectra of SiO₂-supported HRh(CO) (TPPTS)₃

(a) TPPTS on SiO₂; (b) HRh(CO) (TPPTS)₃ in D₂O; (c) HRh(CO) (TPPTS)₃ on SiO₂; (d) HRh(CO) (TPPTS)₃ on SiO₂, after propene hydroformylation for 3 h; (e) HRh(CO) (TPPTS)₃ on SiO₂ pre-impregnated with TPPTS;

(f) HRh(CO) (TPPTS)₃ on SiO₂ modified with Na₂CO₃. 分别负载到 SiO₂ 载体表面后的 ³¹P (1H) NMR 谱可以看出, TPPTS 负载到 SiO₂ 载体表面以后, 其特征 ³¹P (1H) NMR 谱峰的化学位移并没有发生明显的变化, 仍与在 D₂O 溶液中时的 -5.1 基本一致^[11]. 图 1 中在 35.2 处的核磁共振峰可归属为 OTPTS 之 P 原子的共振信号, 其化学位移也与其在相应溶液中时的位置基本一致. 当采用等容浸渍法将配合物 HRh(CO) (TPPTS)₃ 的重水溶液负载到 SiO₂ 载体表面后, 其 ³¹P (1H) NMR 谱图发生

了明显的变化(见图 1c). 原配合物中 P 原子在 44.4 处的特征双峰已完全消失; 在化学位移为 29.5 处出现一个新的宽峰, 相应膦物种含 P 量约占体系总 P 量的 60% (摩尔分数) 左右. 这是配合物在 SiO₂ 载体表面形成的一种新含膦配合物物种, 其 TPPTS 与 Rh 的比例约为 2:1 (摩尔比). 且由于载体表面的非均一性, 使该物种中 P 原子所处的化学环境各向异性较大, 谱峰较宽. 在 35.2 处属 OTPTS 物种的 P 原子的 NMR 谱峰化学位移不变, 但其在总 P 量中所占比例大为增加, 从负载前的约 10% 增加到负载后的 30% (摩尔分数) 左右. 实验发现, 对这一负载型催化体系而言, 在丙烯氢甲酰化反应 4 h 后, 催化剂表面各膦物种谱峰的化学位移及相对强度基本不变(图 1d).

若先用 TPPTS 对 SiO₂ 载体表面进行修饰, 而后再负载配合物, 其 ³¹P (1H) NMR 谱(图 1e)与前者明显不同. 这时, 属原配合物 P 原子的特征 NMR 双峰仍保留一定强度, 氧化配体 OTPTS 的 P 原子的共振峰明显增强, 后者的 P 原子含量约占此时体系总 P 量的 50%. 这说明, 在 SiO₂ 载体表面先覆盖一层配体后, 再后续负载的配合物所接触到的表面与直接负载时不同, 铑膦配合物与载体的相互作用有所减弱, 配合物较大程度上可维持其在溶液中的构型, 从而证实了载体 SiO₂ 的表面性质是引起负载配合物结构发生变化的主要原因.

当以经 Na₂CO₃ 预处理的 SiO₂ 载体负载配合物时, 相应体系 (HRh(CO) (TPPTS)₃/Na₂CO₃/SiO₂) 液膜的 ³¹P (1H) NMR 谱示于图 1f. 可见, 在 $\delta = 44.4$ 附近, 属原配合物的 NMR 共振特征双峰依然存在, 只是比在溶液中时有所宽化(这同样可归因于载体表面的各向异性); 从相应谱峰之相对面积同样可估算出, 以原配合物形态存在的膦物种中的 P 原子含量约占体系总 P 量的 60%, 其余 P 原子主要以 OTPTS 形式存在; 此外, 尚有很小一部分是吸附在载体表面、属未配位的配体 TPPTS, 其化学位移在 0.6 附近. 这一结果表明, 在经 Na₂CO₃ 处理的碱性 SiO₂ 载体表面, 被负载的铑膦配合物与载体表面的相互作用相当弱, 基本上保留其在 D₂O 溶液中的三膦配合物构型特征.

我们在用 ³¹P (1H) MAS NMR 谱法表征 Rh-(acac)(CO)₂ 和 TPPTS 在 SiO₂ 载体表面原位生成的配合物物种时, 并没有观察到本应在 $\delta = 44.4$ 处出现的 HRh(CO) (TPPTS)₃ 中配位膦物种的特征

双峰; 而在工作态催化剂中, 观察到可归属为表面配合物 $\{Rh(CO)(TPPTS)_2\}$ 的 ^{31}P 物种^[15]. SiO_2 载体以亲水性的极性表面为主要特征, 其表面具有强酸性, 这可能是引起上述配合物负载以后, 其结构发生变化的主要原因. 为此, 我们测定了在 SiO_2 载体上吸附吡啶的程序升温脱附(Pyridine-TPD)谱, 结果示于图2. 实验表明, SiO_2 载体对吡啶有很强

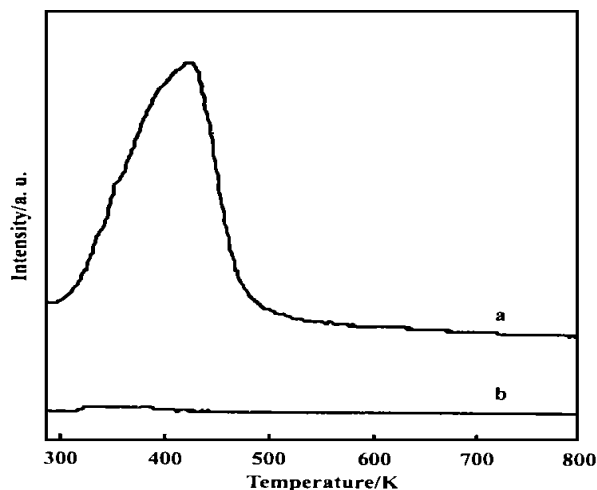


图2 Na_2CO_3 处理前后 SiO_2 的吡啶-TPD 谱图

Fig. 2 Pyridine-TPD patterns of as-received SiO_2 (a) and Na_2CO_3 -treated SiO_2 (b)

的吸附能力, 在 420 K 附近出现一个较大的脱附峰, 证实了 SiO_2 载体表面的强酸性. 用弱碱性的 Na_2CO_3 水溶液对 SiO_2 载体表面进行处理, 然后用水洗至中性, 在 773 K 下灼烧 2 h, 再经水洗至中性, 并以该 SiO_2 载体作吡啶-TPD 实验时, 发现此载体表面对吡啶的吸附能力大大降低. 与处理前相比, 表面酸性几乎完全消失.

以上实验结果表明, 配合物 $HRh(CO)-(TPPTS)_3$ 可与载体 SiO_2 的酸性表面发生较强的相互作用, 导致配合物的表面结构不同于在溶液中. 进一步实验表明, 只有那些与表面直接接触的配合物才发生这种结构上的变化. 根据这一实验事实, 可能通过测定不同负载量试样液膜的 ^{31}P (1H) NMR 谱, 从其中含 P 物种在表面存在形式的变化, 来估算配合物在 SiO_2 载体表面的单层负载量, 结果示于图3. 从谱图中可以看出, 在负载量较低 ($0.1 mmol Rh/g SiO_2$) 时, 该负载体系只在 $\delta = 35.2$ 处出现, 属于氧化配体 $OTPPTS$ 的 P 原子共振信号和 $\delta = 29.5$ 处属于与表面有较强的相互作用的含磷配合物物种 P 原子的共振信号 (见图 3a 和 b). 当

负载量达到 $0.2 mmol Rh/g SiO_2$ 时, 才出现属溶液中配合物 $HRh(CO)(TPPTS)_3$ 构型特征 ($\delta =$

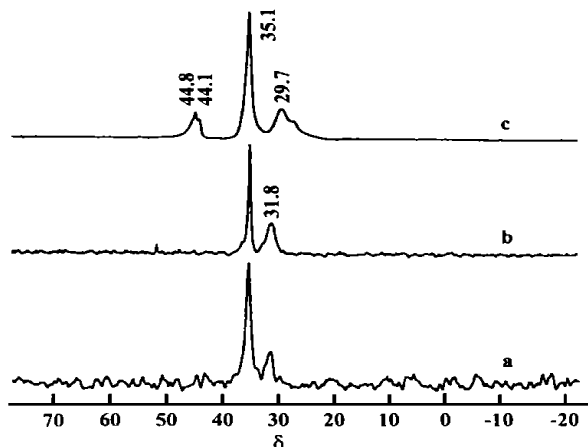


图3 SiO_2 负载 $HRh(CO)(TPPTS)_3$ 的 ^{31}P (1H) NMR 谱图

Fig. 3 ^{31}P (1H) NMR spectra of SiO_2 -supported $HRh(CO)(TPPTS)_3$ on SiO_2

- (a) $0.0025 mmol HRh(CO)(TPPTS)_3/g SiO_2$;
 (b) $0.0125 mmol HRh(CO)(TPPTS)_3/g SiO_2$;
 (c) $0.2 mmol HRh(CO)(TPPTS)_3/g SiO_2$

44.4附近)的共振双峰(图3c). 此时, 保持原有配合物构型特征的表面配合物物种含 P 量约占体系总 P 量的 30%. 由此可以估算出, 配合物 $HRh(CO)(TPPTS)_3$ 在所用 SiO_2 载体表面的单层负载量约为 $0.14 mmol Rh/g SiO_2$. 这也为测算负载组分在载体上的单层负载量提供了一种新方法.

可以初步断定, 配合物 $HRh(CO)(TPPTS)_3$ 负载到表面呈酸性的 SiO_2 载体表面以后, 由于与 SiO_2 载体表面酸性位发生较强的相互作用, 使配合物构型发生变化, 在溶液中的原有构型消失, 代之出现游离的氧化膦配体 $OTPPTS$ 和化学位移在 $\delta = 30$ 附近的、未知的表面含磷配合物物种, 配合物物种的 $TPPTS/Rh = 2:1$ (摩尔比).

结合 ^{31}P (1H) NMR 表征(见图1)和催化活性评价结果, 可以推断, 在硅胶负载的铑膦配合物催化剂上, 对丙烯氢甲酰化具催化活性的配合物物种是 $\{Rh(CO)(TPPTS)_2\}$ (P 原子的化学位移在 30 附近), 而非 $HRh(CO)(TPPTS)_3$ (P 原子化学位移为 44.2). 这是因为原配合物的配位数为 5, 中心金属铑原子周围已达到 18 电子的饱和配位结构, 反应物分子不能配位活化; 当 SiO_2 表面经 Na_2CO_3 处理之后, 表面呈碱性, 与碱性的 $TPPTS$ 配位基难以发生强的相互作用, 配合物在负载以后仍保持原有结构, 因此催化活性很低. 而当配合物 $HRh(CO)-$

(TPPTS)₃ 负载于酸性的 SiO₂ 载体表面时, 由于碱性的 TPPTS 配位基与酸性载体表面发生较强的相互作用, 使部分配位膦配体解络, 并生成了表面物种 {Rh(CO)(TPPTS)₂}, 其中心金属铑原子的配位数为 4, 属配位不饱和结构, 有空位供反应物分子进行配合活化, 因而反应活性高

2.2 载体孔结构特性(孔径及比表面积)的影响

表 2 载体对 1-己烯氢甲酰化反应结果的影响

Table 2 Effect of support on the SA PC performance for 1-hexene hydroformylation

Support	Specific surface area (m ² /g)	Pore-diameter (nm)	X (%)	n/i
MgO	42	24.8	17.1	2.30
SiO ₂	400	11.8	63.6	2.81
SiO ₂	113	18.6	63.7	2.99
SiO ₂	110	28.2	66.0	2.87

Reaction conditions: Rh-loading: 0.02 mmol/0.36 g-support; TPPTS/Rh = 10 (molar ratio); T = 373 K; liquid-feeding rate: 1-hexene: 1.0 mL/h; CO/H₂ = 1/1 (volume ratio); 4.0 MPa; GHSV (STP) = 900 h⁻¹; feed-syngas being wetted by passing through a bubbler filled with water at 323 K, data taken during 2~4 h after reaction start

表 3 载体对 1-己烯氢甲酰化反应结果的影响

Table 3 Effect of support on the SA PC performance for 1-hexene hydroformylation

Support	Specific surface area (m ² /g)	Pore-diameter (nm)	X (%)	n/i
SiO ₂	526	8.4	75.4	2.86
SiO ₂	690	1.4	15.2	3.33
SiO ₂	400	11.8	78.5	2.91
NaY	912	1.42	~0	>3

Reaction conditions: liquid-feeding rate: 1-hexene/n-heptane (1/4, mass ratio): 2.0 mL/h; GHSV (STP) = 1800 h⁻¹. Others conditions are the same as in Table 2

当活性物种总负载量相同, 即使因载体比表面积因素而造成在水/有机物两相界面活性物种的浓度有一定差别时, 仍显示出基本相同的反应活性。由此可以推断, 在这类体系上反应似乎不只局限在水-有机相界面上进行, 处于负载水相中的活性物种也可发挥催化活性中心的作用

表 4 不同孔径载体负载配合物前后及反应前后的比表面积及平均孔径

Table 4 Specific surface area and pore-diameter of two SA PC before and after supporting and after 4 h reaction

Support	Before supporting		After supporting		After 4 h reaction	
	Surf area (m ² /g)	Pore-radius (nm)	Surf area (m ² /g)	Pore-radius (nm)	Surf area (m ² /g)	Pore-radius (nm)
NaY	912	1.42	24	16.52	539.0	1.42
SiO ₂	400	11.80	411	9.42	392.7	13.94

催化活性组分难以发挥作用, 催化剂活性很低。经 4 h 反应后, 活性组分被液态反应物洗提带走, 流失严重; 比表面积虽有所恢复, 但因活性组分大量流失而无活性。看来, 要达到有效负载, 载体孔径至少应不小于 2.0 nm。然而当孔径太大时, 往往造成比表面积锐减(如 MgO), 从而大大降低反应物与催化剂的接触面积, 导致反应活性下降

载体对 SA PC 体系催化性能有显著影响。考察了几种不同载体负载的催化剂体系, 实验结果列于表 2 和表 3。Davis 等^[4]认为, 在负载型水溶性催化体系中, 催化剂与反应物是在水/有机物两相界面进行反应的。而从表 2 和表 3 可以看出, 当 SA PC 使用不同比表面积的同类载体(SiO₂)时, 其反应活性无明显差别, 区位选择性也相差不大。这表明,

表 4 列出了表 3 中后两份催化剂试样在负载前后及反应后比表面积及平均孔径的测试结果。从表 4 可以看出, 孔径较小的 NaY 型分子筛, 无法有效地负载体积较大的 HRh(CO)(TPPTS)₃ 活性物种(直径约 2.0 nm), 致使活性组分堆积在载体表面, 堵塞微孔孔道。负载后比表面积远远低于负载前,

3 结 论

3.1 在酸性的 SiO₂ 载体表面, 水溶性配合物 HRh(CO)(TPPTS)₃ 负载以后, 由于碱性的 TPPTS 配体与硅胶载体酸性表面发生较强的相互作用, 使部分配位膦配体解络, 负载后的配合物主要以 {Rh(CO)(TPPTS)₂} 形式存在。该物种是工作

态催化剂上主要的催化活性物种

3 2 只要载体孔径大到足够提供活性物种负载及反应物/产物进出的反应通道, 以保证反应物/产物的扩散不会成为速率控制步骤, 即使比表面积有一定差别, 也不会引起催化活性的明显改变

参考文献

- [1] Arhancet J P, Davis M E, Merola J S, *et al* Hydroformylation by Supported Aqueous-Phase Catalysis: a New Class of Heterogeneous Catalysts [J] *Nature*, 1989, **339**: 454
- [2] Arhancet J P, Davis M E, Merola J S, *et al* Supported Aqueous-Phase Catalysts [J] *J Catal*, 1990, **121**: 327~ 339
- [3] Arhancet J P, Davis M E, Hanson B E, *et al* Supported Aqueous-Phase, Rhodium Hydroformylation Catalysts I New Methods of Preparation [J] *J Catal*, 1991, **129**: 94~ 99
- [4] Arhancet J P, Davis M E, Hanson B E, *et al* Supported Aqueous-Phase, Rhodium Hydroformylation Catalysts II Hydroformylation of Linear, Terminal and Internal Olefins [J] *J Catal*, 1991, **129**: 100~ 105
- [5] Davis M E Supported Aqueous-Phase Catalysis [J] *Chem tech*, 1992, **22**: 489~ 502
- [6] 袁友珠, 陈鸿博, 蔡启瑞 SO_2 负载的磺化三苯基膦配合物催化高碳烯氢甲酰化 [J] *应用化学*, 1993, **10** (4): 13
- [7] 袁友珠, 杨意泉, 张鸿斌, 等 担载型水溶性膦铑配合物催化剂研究 [J] *高等学校化学学报*, 1993, **14** (6): 863~ 865
- [8] 袁友珠, 刘爱民, 许金来, 等 SO_2 负载的磺化三苯基膦配合物催化高碳烯氢甲酰化及反应中的氘逆同位素效应 [J] *分子催化*, 1993, **7**(6): 384~ 390
- [9] Youzhu Yuan, Jinlai Xu, Hongbin Zhang, *et al* The Beneficial Effect of Alkali Metal Chlorides on Supported Aqueous-Phase Catalysts for Hydroformylation [J] *Catal Lett*, 1994, **29**: 387~ 395
- [10] Youzhu Yuan, Yiquan Yang, Jinlai Xu, *et al* Rate-Determining Step in Olefin Hydroformylation over Supported Aqueous-Phase Catalysts [J] *Chinese Chem Lett*, 1994, **5**(4): 291~ 294
- [11] 刘海超, 陈华, 黎耀忠, 等 负载水溶性铑-膦配合物催化 1-己烯氢甲酰化反应的研究 [J] *分子催化*, 1994, **8**(1): 22~ 28
- [12] 袁友珠, 张宇, 杨意泉, 等 负载型水相膦铑配合物催化剂上丙烯氢甲酰化制丁醛 [J] *厦门大学学报(自然科学版)*, 1996, **35**(2): 220~ 225
- [13] 袁友珠, 杨意泉, 林国栋, 等 负载型水溶性膦铑配合物催化剂上气、液态烯烃氢甲酰化 殷元骥主编 羰基合成化学 [M] 北京: 化学工业出版社, 1996, 64~ 91
- [14] 张宇, 袁友珠, 傅金印, 等 载体对 1-己烯在 SA PC 催化剂上 OXO 性能的影响 [C] 见: 第九届全国催化会议论文集 北京: 海潮出版社, 1998 1 171~ 1 172
- [15] 袁友珠, 张宇, 陈忠, 等 负载型水溶性膦铑配合物催化剂的结构和性能 [J] *物理化学学报*, 1998, **14** (11): 1 013~ 1 019

The Influence of Supports on the Structure and Hydroformylation Performance of Supported Aqueous-Phase Catalysts

YUAN You-zhu, ZHANG Yu, CA I Yang, YANG Yi-quan, ZHANG Hong-bin, CA I qi-ru

(*Department of Chemistry, Institute of Physical Chemistry, State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface, Xiamen University, Xiamen 361005*)

Abstract In this article influences of supports on the structure and catalysis of supported aqueous-phase catalysts (SA PC) for hydroformylation of propene and 1-hexene were studied. According to the results of ^{31}P (^1H)-NMR it was found that when water-soluble phosphine-rhodium complex of $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$ was brought to SO_2 , the decomplexation of part of phosphine ligands in the complex occurs due to the strong interaction of basic ligand TPPTS with acidic surface of silica-gel carrier, forming a surface complex containing two phosphine ligands, i.e., $\{\text{Rh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_2\}$. However, when using Na_2CO_3 -pretreated SO_2 , the twin signals at $\delta = 44.8$ for $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$ in the ^{31}P (^1H)-NMR was observed as dominant species in the supported catalyst under identical conditions. The hydroformylation performance of SA PC is also affected by surface area and pore size of the supports.

Key words Supported catalysts; Water-soluble phosphine rhodium complex; Hydroformylation; NMR