

[通 讯]

碳纳米管负载铑催化剂上丙烯氢甲酰化*

张 宇 吴汜昕 张鸿斌 林国栋 袁友珠 蔡启瑞

(厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

关键词: 碳纳米管载体材料, 氢甲酰化, 丙烯, 负载型铑催化剂

氢甲酰化反应迄今已有七十多年历史, 但有关这一催化领域的研究一直未停止过. 目前有关氢甲酰化催化剂的研究主要集中在新型膦配体的合成方面^[1], 对催化剂载体的研究却较少; 然而载体对催化剂性能的影响有时也十分显著. 碳纳米管是一种碳素新材料, 具有纳米级的管状结构, 以及尺寸小, 机械强度高, 比表面大, 电导率高, 界面效应强等特点, 被认为在包括催化等诸多领域具有重要应用前景^[2]. 本文以自行制备的碳纳米管^[3,4]作为新型载体材料, 首次用于负载型烯炔氢甲酰化铑膦配合物催化剂的制备; 结果显示, 与现有的几种常规载体材料相比, 碳纳米管负载的铑膦配合物催化剂对丙烯氢甲酰化制丁醛显示出高得多的催化活性和产物分子区位选择性.

1 实验

碳纳米管按前文^[3,4]所描述的方法制备. JEM-100CX 电子透射显微镜被用于自行制备的碳纳米管的形貌观测. 负载型铑膦配合物催化剂由等容浸渍法制备, 即将计量的 $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 和 PPh_3 分别溶于苯制成溶液, 浸渍负载于一定量的载体上, 放置一定时间, 接着真空干燥, 而后在 N_2 气氛下保存备用. 丙烯氢甲酰化反应在固定床加压连续流动反应器 - 气相色谱仪组合系统上进行. 反应产物由 102G-D 气相色谱仪氢焰检测器作在线分析. 色谱分离柱填料为 Porapak Q, 柱长 2 米. 色谱分析数据按修正面积归一化法计算. 在碳纳米管负载的铑膦配合物催化剂上进行丙烯氢甲酰化反应时, 实验发现, 在总产物中加氢副产物不超过 1%.

2 结果与讨论

表 1 示出碳纳米管及几种其他载体负载的铑膦配合物催化剂上丙烯氢甲酰化反应活性的评价结果. 从表 1 可见, 碳纳米管负载的催化剂显示出大大优于其他几种载体负载催化剂的催化性能; 在 393K, 1.0MPa, 原料气组成为 $\text{C}_3\text{H}_6/\text{CO}/\text{H}_2=1/1/1(\text{V}/\text{V})$, 其流速为 9000 mL (STP)/h·g·catal. 的反应条件下, 碳纳米管负载铑膦配合物催化剂上丙烯的转化率为 SiO_2 负载催化剂的 2.1 倍, 前者产物丁醛的正构 / 异构比 (n/i) 高达 11.6, 而后者仅为 6.03.

1997-08-26 收到初稿, 1997-09-26 收到修改稿. 联系人: 张鸿斌. * 国家自然科学基金和中国石化总公司专项经费联合资助项目

表 1 不同载体负载的铑磷配合物催化剂上丙烯氢甲酰化活性评价结果

Table 1 The results of activity assay of propene hydroformylation over $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ catalysts supported by different supports*

	Carbon nanotubes	SiO_2	Carbon molecular sieves	Active carbon	GDX-102**
Surf. area ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	100	500	800	1000	800
Conv. of C_3H_6 (%)	21.3	10.1	8.9	0.50	23.5
TOF (s^{-1})	0.079	0.038	0.033	0.002	0.087
STY ($\text{mmolC}_3\text{H}_7\text{CHO} / \text{h} \cdot \text{g Rh}$)	2771	1314	1158	65	3057
n/i	11.6	6.03	14.7	2.52	5.45

* Reaction conditions: 393 K, 1.0 MPa, $\text{C}_3\text{H}_6/\text{CO}/\text{H}_2 = 1/1/1$ (V/V), GHSV = 9000 mL (STP)/ h-g catal.; 0.01 mmol $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ and 0.03 mmol PPh_3 were loaded on 0.1g support, with the corresponding P/Rh ratio at 6 and rhodium-loading amount at 0.88 % (mass fraction); data taken after 2 h of reaction operation.

** A copolymer of styrene with divinylbenzene.

表 2 示出两种铑负载量时, 碳纳米管负载催化剂的催化活性随不同磷 / 铑比的变化情况. 实验结果表明, 当磷铑比由 4.5 逐步增高时, 丙烯转化率及产物丁醛的 n/i 比均明显提高; 当磷 / 铑比达到 9 ~ 12 时, 两者均趋于一最高值; 此后, 随着磷 / 铑比进一步增至 18 ~ 21, 丙烯转化率及产物丁醛的 n/i 比变化均不明显. 为获得高的丁醛产率及其高的正 / 异比, 对于碳纳米管负载的铑磷配合物催化剂, 其磷 / 铑比看来以 9 ~ 12 为宜.

表 2 碳纳米管负载铑磷配合物催化剂中磷铑比对其催化性能的影响

Table 2 Effect of P/Rh ratio in the carbon nanotubes-supported Rh-catalysts on the catalytic performance*

Rh-loading amount (mmol/0.1g support)	P/Rh (mol/mol)	Conversion of C_3H_6 (%)	TOF (s^{-1})	n/i
0.01	4.5	14.1	0.053	4.3
	6	21.8	0.081	11.2
	9	32.1	0.119	12.5
	15	36.2	0.135	14.4
	18	36.8	0.137	14.3
0.005	6	9.4	0.070	7.7
	9	9.7	0.072	11.8
	12	13.7	0.102	13.4
	15	11.2	0.083	10.2
	18	12.3	0.092	8.0
	21	11.8	0.088	10.7

* Reaction conditions: 393K, 1.0MPa, $\text{C}_3\text{H}_6/\text{CO}/\text{H}_2=1/1/1$ (V/V), GHSV=9000 mL(STP)/h-g catal.

碳纳米管负载铈磷配合物催化剂对丙烯氢甲酰化反应所表现出的如此优异的催化性能显然与这种新型载体材料的特殊结构和性质密切相关。本文所用自行制备的碳纳米管载体材料的 TEM 图象示如图 1。由 TEM 观察可知，这类碳纳米管为圆柱状并或多或少有些弯曲的碳纤维，其断面直径约 15 ~ 20nm，长度可达微米甚至毫米级；它们的中心部分电子透射率较高，表明中心区碳的密度较低，甚至是中空的。由我们对这类碳纳米管所作一系列谱学表征结果^[4,5]可知，它们的 XRD 图与石墨相近，但相应的特征衍射峰峰形稍为宽化，表明其长程有序度较石墨低；HRTEM 观察揭示这类碳纳米管系由许多层具有类石墨片状结构的同心、等径、中空圆锥形面叠合而成；TPO 试验则显示，在所制备的这类碳纳米管产物中无定形碳的含量相当低，它们的整体结构石墨化程度较高。由相关几种谱学表征结果相互佐证可知，这类碳纳米管确系由类石墨碳六元环面一层层叠合成管状结构的碳(大)分子。



图 1 由 CH₄ 催化分解制备的碳纳米管的 TEM 图象

Fig.1 TEM image of carbon nanotubes prepared by catalytic decomposition of CH₄

由表 1 所示几种载体的比表面测定结果可知，本文所用碳纳米管的比表面仅为 ~ 100 m²·g⁻¹，这比其他几种载体 (SiO₂，碳分子筛，活性炭，或苯乙烯-二乙烯苯共聚物 GDX-102) 低得多。可见，碳纳米管负载的铈磷配合物催化剂高的活性和高的区位选择性并非缘于其比表面因素。当三苯基磷配体大大过量时，在氢甲酰化反应温度 (393K) 下，过量的三苯基磷固然可能局部液相化，在碳纳米管管壁内外表面上出现一些局部的微液膜区，使该催化剂一定程度上接近于负载液相催化剂。然而，这种过量三苯基磷配体在反应条件下可能的液膜化在其它载体上也可以发生，这无法说明象 SiO₂ 这样的载体 (其孔径分布集中在 3 ~ 5nm 范围) 负载的催化剂，其活性和产物区位选择性因何低得多？因此，在我们看来，碳纳米管负载催化剂所表现出的优异催化性能更可能与碳纳米管的纳米级管腔结构，以及其内、外表面所具有的类石墨碳六元环结构密切相关。断面直径约 2 ~ 3nm 的管腔适于容纳纳米级大小的铈磷催化活性络合物并留下供反应分子扩散、反应的适度空间，在保持高的转化频率的同时又有利于提高反应中间态及产物丁醛分子的空间选择性；而其表面类石墨碳六元环与配体三苯基磷苯基的碳六元环存在着结构及其电子性质的相似性，这可能有助于铈磷催化活性络合物及磷配体在碳纳米管管壁上的均匀分散与稳定负载，并有利于提高具有催化活性和区位选择性的铈磷络合物的稳定性，避免磷配体的解络与流失。很可能正是这些因素，使碳纳米管负载的铈磷配合物催化剂对丙烯氢甲酰化表现出优异的催化性能。

其他几种载体负载催化剂的评价结果提供了一系列鲜明的对比：同是由碳组成的活性炭载体，其孔径只有几个埃，无法容纳纳米级大小的铈磷催化活性络合物，使之几乎无催化活性；碳分

子筛孔径稍大,但要容纳纳米级大小的铑磷催化活性络合物,并同时提供反应分子的进出通道看来仍不合适,其结果是产物丁醛正异比较高,但活性仍较低;苯乙烯-二乙烯苯共聚物载体 GDX-102 比表面虽大并富含芳香环结构,活性较高,但可能由于不具备管腔结构,产物丁醛的区位选择性并不高;一般的无机载体如硅胶 (SiO_2),其比表面是碳纳米管的数倍,并有孔径在 3 ~ 5nm 范围的大量微孔,但可能由于其表面不具备类石墨碳六元环结构,相应催化剂的活性及区位选择性只及碳纳米管负载催化剂的一半左右.有关碳纳米管载体的作用本质在进一步研究之中.

参 考 文 献

- 1 Yuan Youzhu(袁友珠), Yang Yiquan(杨意泉), Lin Guodong(林国栋) et al. Chemistry of Oxo-synthesis(羧基合成化学). Yan Yuanqi el.(殷元骥主编), Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1995. p. 64
- 2 Rodriguez N M. J. Mater. Res., 1993, 8(12): 3233
- 3 Chen Ping(陈 萍), Zhang Hongbin(张鸿斌), Lin Guodong(林国栋) et al. Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(高等学校化学学报), 1995, 16(11): 1783
- 4 Chen Ping(陈 萍), Zhang Hongbin(张鸿斌), Lin Guodong(林国栋) et al. Xiamen Daxue Xuebao, Ziran Kexueban(厦门大学学报自然科学版), 1996, 35(1): 61
- 5 Chen P, Zhang H B, Lin G D, et al. CARBON, 1997, in press

Hydroformylation of Propene over Carbon Nanotubes-Supported Rh-Catalyst

Zhang Yu Wu Fanxin Zhang Hongbin Lin Guodong Yuan Youzhu Tsai Khirui
(Department of Chemistry & State Key Laboratory for Physical Chemistry of the Solid Surface, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract Effect of carbon nanotubes, as a novel support material, on the performance of Rh-catalyst supported by them was studied. Catalysts based on carbon nanotubes, SiO_2 , carbon molecular sieves, active carbon, and GDX-102(a copolymer of styrene with divinylbenzene), were prepared, and their catalytic behaviors for propene hydroformylation were investigated and compared. The results showed that, over the carbon nanotubes-supported Rh-catalyst, C_3H_6 conversion and regioselectivity of butyric aldehyde (represented by n/i , a ratio of *n*-butyric aldehyde to its isomer, *i*-butyric aldehyde, in the products) were pronouncedly improved: the average turnover frequency(TOF) for the catalytic hydroformylation of propene was 0.079 s^{-1} at 393K, which was 2.1 times faster than that over the Rh catalyst based on SiO_2 , and the n/i ratio of the aldehyde products reached to 11.6, which was 1.9 times higher than that over the catalyst based on SiO_2 . The roles of six-membered C-ring at the surface of the carbon-nanotubes on the stability of the catalytically active Rh-complexes and of the tubular nano-channel on the spatiospecific selectivity of reaction intermediate state and butyric aldehyde produced were discussed.

Keywords: Carbon-nanotubes support material, Hydroformylation, Propene, Supported Rh-catalyst

Received 1997-08-26, revised 1997-09-26. Correspondent: Zhang Hongbin.