

文章编号: 1006-396X(2010)01-0019-04

# 超细 SiO<sub>2</sub> 负载型两亲性铑膦络合物催化性能研究

彭庆蓉<sup>1</sup>, 侯士聪<sup>1</sup>, 张春荣<sup>1</sup>, 戴茂华<sup>2</sup>, 袁友珠<sup>2\*</sup>

(1. 中国农业大学, 北京 100083; 2. 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 福建厦门 361005)

**摘要:** 针对均相催化反应后催化剂与产物分离困难和高碳烯烃在水-有机两相中反应速率较低的问题, 采用水-有机两亲性铑膦络合物负载到超细 SiO<sub>2</sub> 载体上催化 1-己烯氢甲酰化反应, 并与超细 SiO<sub>2</sub> 制备负载水相催化剂比较, 超细 SiO<sub>2</sub> 负载型两亲性铑膦络合物催化剂表现出较高的 1-己烯氢甲酰化反应活性和选择性, 且含水质量分数范围较宽, 反应后产物与催化剂容易分离。两亲性铑膦络合物超细 SiO<sub>2</sub> 负载液相催化剂可避免超细 SiO<sub>2</sub> 负载水相催化剂循环使用时水分被提取到有机相的缺点, 同时获得较高的氢甲酰化反应活性和选择性。

**关键词:** 超细 SiO<sub>2</sub>; 负载型两亲性铑膦配合物; 氢甲酰化; 1-己烯**中图分类号:** O643.32**文献标识码:** A**doi:** 10.3696/j.issn.1006-396X.2010.01.005

## Catalytic Properties of Ultrafine SiO<sub>2</sub> Supported Amphiphilic Phosphine-Rh Complex Catalysts

PENG Qing-rong<sup>1</sup>, HOU Shi-cong<sup>1</sup>, ZHANG Chun-rong<sup>1</sup>, DAI Mao-hua<sup>2</sup>, YUAN You-zhu<sup>2\*</sup>

(1. China Agricultural University, Beijing 100083, P. R. China; 2. State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen Fujian 361005, P. R. China)

Received 17 September 2009; revised 12 November 2009; accepted 18 December 2009

**Abstract:** Because of the lower activity of higher olefins in aqueous/organic biphasic catalysis system and the catalyst separation of homogeneous catalysts, ultrafine SiO<sub>2</sub> nanoparticles were used as supports to immobilize amphiphilic phosphine-complex to obtain supported catalysts for hydroformylation of 1-hexene. Compared to the supported aqueous-phase catalysts (SAPC) on ultrafine SiO<sub>2</sub> support, the ultrafine SiO<sub>2</sub>-supported catalyst with amphiphilic phosphine-complex presented a higher hydroformylation performance over a relatively wider range of support hydration. Since the water was distilled to organic phase for more times recycled catalysts, the drawbacks of ultrafine SiO<sub>2</sub> supported water-soluble phosphine-Rh complexes catalyst could be avoided by using supported liquid-phase catalyst prepared by using amphiphilic phosphine-Rh complexes, obtaining higher activity and selectivity of hydroformylation.

**Key words:** Ultrafine SiO<sub>2</sub>; Supported amphiphilic phosphine-Rh complexes; Hydroformylation; 1-Hexene

\* Corresponding author. Tel.: +86-592-2184565; fax: +86-592-2184565; e-mail: yzyuan@xmu.edu.cn

超细 SiO<sub>2</sub> 制备负载水相催化剂, 与已报道的水-有机两相和负载水相催化剂相比较, 具有若干优点, 譬如, 超细 SiO<sub>2</sub> 负载水相催化剂的组成比较简洁, 可在含水质量分数较大范围内和无其它添加其它助剂(如表面活性剂)的存在下, 获得较高的反应转化率。这种催化剂的氢甲酰化性能与载体粒径和孔容关系较密切<sup>[1-2]</sup>。负载水相催化剂虽然具有若干优点, 但是长期循环使用时水份会被不断地提取到有机相中, 催化剂易于偏离适宜含水质量分数范

围, 在实际使用中受到了很大的限制。具有表面活性功能的两亲性膦配体在水-有机两相氢甲酰化反应中的应用受到了重视<sup>[3-7]</sup>。因为两亲性膦配体具有表面活性功能, 可有效地增加两相催化体系中长链烯烃氢甲酰化反应速率<sup>[8]</sup>, 结合超细 SiO<sub>2</sub> 负载水相和两亲性膦配体的优点, 本文报道两亲性膦配体铑络合物超细 SiO<sub>2</sub> 负载型催化剂的 1-己烯氢甲酰化反应性能。

## 1 实验部分

### 1.1 原料和试剂

超细 SiO<sub>2</sub> ( $S_{\text{BET}} = 361 \text{ m}^2/\text{g}$ , 平均粒径 16 nm, 孔径 5~100 nm, 孔体积 1.53 mL/g<sup>[1]</sup>)。双(3-苯

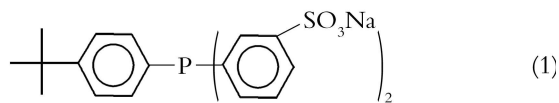
收稿日期: 2009-09-17

作者简介: 彭庆蓉(1973-), 女, 四川达州市, 讲师, 博士。

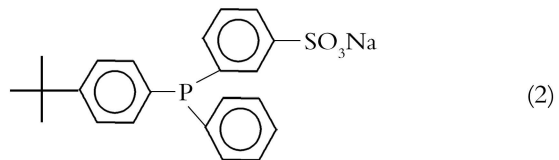
基金项目: 国家自然科学基金(20023001)。

\* 通讯联系人。

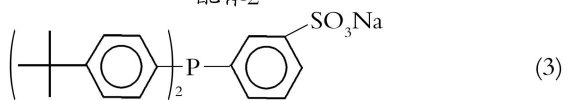
基磺酸钠) - 4-叔丁基苯基膦(1)、3-苯基磺酸钠 - 4-叔丁基苯基-苯基膦(2) 和 3-苯基磺酸钠 - 双(4-叔丁基苯基膦)(3) 等两亲膦配体的合成见文献[8-9], 其结构和纯度由核磁检测。膦配体 1、2 和 3 的结构式如(1) - (3) 式所示。



配体 1



配体 2



配体 3

## 1.2 催化剂和催化反应产物分析

催化反应在 250 mL 强磁力搅拌高压釜进行。加入计量的  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$  (简记为 Rh)、载体、两亲性膦配体、水和 1-己烯/甲苯混合物后, 用合成气清洗 3 次, 充压至反应所需压力、升温至设定温度进行反应。反应结束后自然降温、释压, 分出油相与催化剂。用 GC122A 毛细色谱(上海分析仪器厂产品)分析油相组成, FID 检测器, 色谱柱为 SE-30,  $30\text{ m} \times 0.32\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ 。用 CDMC-21 色谱工作站收集数据, 转化率和选择性用修正面积归一化法计算。

## 2 结果与讨论

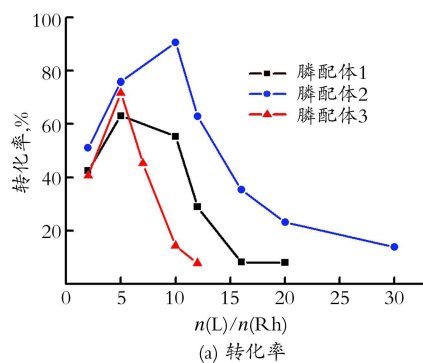
### 2.1 负载水相催化剂膦铑物质的量比的影响

图 1 表示以超细  $\text{SiO}_2$  为载体, 两亲膦配体 1、2、3 铑络合物负载水相催化剂膦铑物质的量比变化对 1-己烯氢甲酰化反应的影响(反应条件:  $1 \times 10^{-5}\text{ mol}$  的 Rh,  $V(\text{CO})/V(\text{H}_2) = 1:1$ , 搅拌速率  $400\text{ r/min}$ ,  $0.5\text{ g}$  的  $\text{SiO}_2\text{-NA}$ ,  $0.025\text{ mol}$  的 1-己烯,  $9.5\text{ mL}$  甲苯, 反应温度  $373\text{ K}$ , 反应压力  $1.5\text{ MPa}$ , 反应时间  $3\text{ h}$ , 含水质量分数  $60.0\%$ 。两亲铑膦络合物负载水相催化剂对 1-己烯氢甲酰化反应表现出与两相体系相同的趋势: 随着膦铑物质的量比的增加, 1-己烯氢甲酰化反应活性先增加后减小, 体系选择性一直增大<sup>[10]</sup>。传统的水溶性配体间三磺化三苯基膦(TPPTS)铑络合物在水-有机两相体系中表现出上述相同的情况。

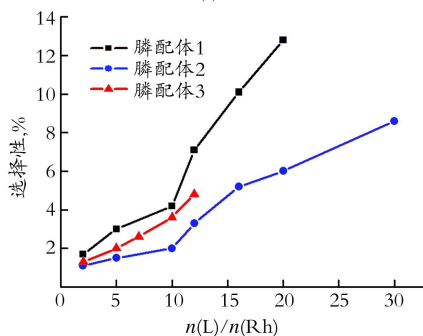
### 2.2 负载水相催化剂含水质量分数的影响

颗粒硅胶负载水相催化剂( $\text{SiO}_2\text{-GX-}$

SAPC)对含水质量分数的要求苛刻, 其最佳含水质量分数范围很窄, 低于  $5\%$ , 而超细  $\text{SiO}_2$  负载水相催化剂( $\text{SiO}_2\text{-NX-SAPC}$ )可在较宽的含水质量分数范围内( $15\% \sim 20\%$ )表现出最佳催化性能, 催化剂含水质量分数适宜范围与膦铑物质的量比基本无关<sup>[11]</sup>。



(a) 转化率



(b) 选择性

Fig. 1 The effect of L/Rh molar ratio on the 1-hexene hydroformylation by supported water-soluble catalyst

图 1 负载水相催化剂膦铑物质的量比对 1-己烯氢甲酰化反应的影响

图 2 考察了膦配体 1、2、3 两亲铑膦络合物与超细  $\text{SiO}_2$  制备的负载水相催化剂( $\text{SiO}_2\text{-NA-SAPC}$ )载体含水质量分数变化对 1-己烯氢甲酰化反应的影响(反应条件:  $1 \times 10^{-5}\text{ mol}$  的 Rh,  $V(\text{CO})/V(\text{H}_2) = 1:1$ , 搅拌速率  $400\text{ r/min}$ ,  $0.5\text{ g}$  的  $\text{SiO}_2\text{-NA}$ ,  $0.025\text{ mol}$  的 1-己烯,  $9.5\text{ mL}$  甲苯, 反应温度  $373\text{ K}$ , 反应压力  $1.5\text{ MPa}$ , 反应时间  $3\text{ h}$ ,  $n(\text{L})/n(\text{Rh}) = 5$ , 含水质量分数  $60.0\%$ 。从图 2 可看出, 膦配体 1、2、3 两亲铑膦络合物  $\text{SiO}_2\text{-NA-SAPC}$  与水溶性膦配体 TPPTS 铑络合物制备的  $\text{SiO}_2\text{-NA-SAPC}$  催化 1-己烯氢甲酰化反应具有相同的趋势; 反应活性高, 而且含水质量分数范围相当宽。随着体系含水质量分数的增加, 由于膦配体 1、2 在水溶液中的溶解度较大, 因此它们所制得的  $\text{SiO}_2\text{-NA-SAPC}$  对 1-己烯氢甲酰化反应的活性也增加, 而膦配体 3 在水溶液中的溶解度较小, 此时所形成的负载催化剂可认为是油溶性负载型催化剂, 因此体系含水质量分数的增加对两亲膦配体

3 铑络合物所制得的 SiO<sub>2</sub>-NA-SAPC 对 1-己烯氢甲酰化反应的影响较小, 1-己烯氢甲酰化反应活性变化不明显。

由于膦配体 1 分子结构中具有两个磺酸根, 其在水溶液中的溶解度相对于 2、3 较大, 当负载体系中含水质量分数为 0 时, 由 1 制得的超细 SiO<sub>2</sub> 负载催化剂对 1-己烯氢甲酰化反应产物醛的选择性很小, 当体系中含水质量分数增加到 80% 时, 产物醛的正异构结构含量相对比例具有较大的提高(其值为 2.6), 而膦配体 2 和 3 在水溶液中的溶解度较小, 因此由 2 和 3 制得的超细 SiO<sub>2</sub> 催化剂对 1-己烯氢甲酰化反应产物醛的选择性受含水质量分数的影响较小。

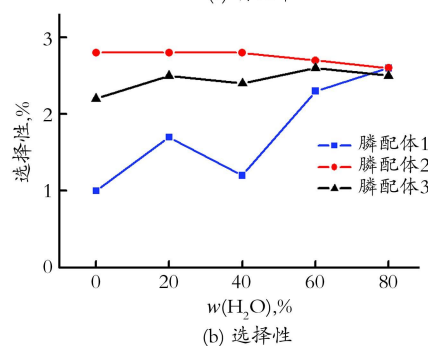
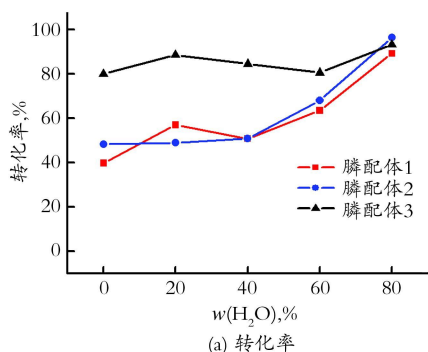


Fig 2 Influence of the support hydration on 1-hexene hydroformylation

图 2 载体含水质量分数对 1-己烯氢甲酰化反应的影响

### 2.3 两相和负载体系反应结果对比

表 1 是两亲铑膦络合物低膦铑比  $n(L)/n(Rh) = 5$  时在水-有机两相和负载水相催化 1-己烯氢甲酰化反应结果。从两相体系和负载体系对 1-己烯氢甲酰化反应对比结果可看出, 以 1、2、3 为膦配体时负载体系对 1-己烯氢甲酰化反应的活性比相应的两相体系结果要好, 产物醛的选择性相差不多。但是负载水相催化剂长期循环使用时水分会被不断提取到有机相而偏离最佳含水质量分数范围导致反应活性降低<sup>[1]</sup>。由于 1、2、3 具有表面活性剂的性质。图 3 考察了在无水条件下 1、2、3 两亲铑膦络合物超细 SiO<sub>2</sub> 负载液相催化剂随膦铑比的变化对 1-己烯氢甲酰化反应的影响(反应条件同图 1)。从

图 3 中可看出, 1、2、3 两亲铑膦络合物在负载液相表现出与负载水相催化剂相同的趋势, 并且与其在两相体系的结果相类似, 可能是由于膦配体 3 的水溶性虽很差, 但在有机溶剂中溶解性却很好, 因此其铑络合物在负载液相体系中对 1-己烯氢甲酰化反应的活性较负载水相好。在获得相同反应活性的条件下, 负载液相催化剂可以避免负载水相催化剂长期循环使用水分被提取到有机相的缺点, 同时体系组分简单, 有利于催化剂的稳定存在。

表 1 两亲膦配体铑络合物在两相和负载型催化体系的 1-己烯氢甲酰化反应结果比较

Table 1 A comparison of 1-hexene hydroformylation with supported and unsupported amphiphilic phosphine-Rh complexes

体系	膦配体	反应时间/h	转化频率/h <sup>-1</sup>	选择性, %
两相	1	4	281	2.7
	2	4	411	1.7
	3	4	408	4.3
负载	1	3	525	3.0
	2	3	632	1.5
	3	3	598	2.0

注: 两相体系  $n(L)/n(Rh) = 5$ ,  $V(\text{水})/V(\text{油}) = 3$ ; 负载体系纳米 SiO<sub>2</sub> 负载水相催化剂, 铑的负载量 0.02 mmol/g, 载体含水质量分数 60%。其它反应条件同图 1。

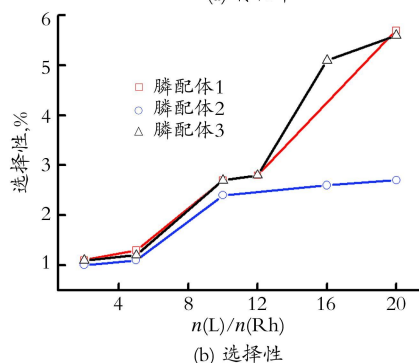
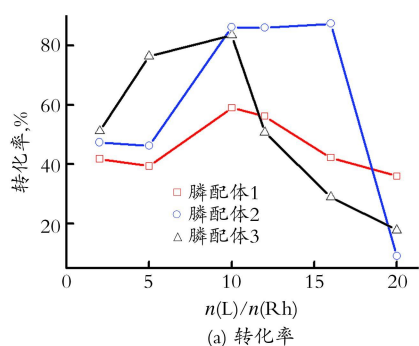


Fig. 3 The effect of L/Rh molar ratio on the 1-hexene hydroformylation by supported liquid-phase catalyst

图 3 负载液相催化剂膦铑物质的量比对 1-己烯氢甲酰化反应的影响

## 参 考 文 献

- [1] Li Z H, Peng Q R, Yuan Y Z. Aqueous phosphine - Rh complexes supported on non- porous fumed- silica nanoparticles for higher olefin hydroformylation[J]. Applied catalysis A: General, 2003, 239: 79- 86.
- [2] 李志华, 曹为, 彭庆蓉, 等. 超细 SiO<sub>2</sub> 负载型水溶性铑磷络合物催化剂研究[J]. 分子催化, 2001, 15(6): 419- 422.
- [3] Solsona A, Suades J, Mathieu R. Hydridorhodium(I) complexes with amphiphilic polyether phosphines: NMR study and biphasic hydroformylation of 1- octene[J]. J. organometal. chem., 2003, 669: 172- 181.
- [4] Kostas I D. Synthesis of a tetramethoxy and an amphiphilic tetrahydroxy hemilabile N, P, N- ligand coordination behavior towards rhodium(I) and application to hydroformylation of styrene or hydrogenation of trans- cinnamaldehyde [J]. J. organometal. chem., 2001, 634: 90- 98.
- [5] Valls E, Suades J, Mathieu R, et al. New rhodium (I) complexes with hemilabile amphiphilic phosphanes[J]. Eur. J. inorg. chem., 2003, 16: 3047- 3053.
- [6] Mathivet T, Monflier E, Castanet Y, et al. Hydroformylation of higher olefins by rhodium/ tris- ((1H, 1H, 2H, 2H- perfluorodecyl) phenyl) phosphites complexes in a fluorocarbon/hydrocarbon biphasic medium: effects of fluorinated groups on the activity and stability of the catalytic system[J]. Tetrahedron, 2002, 58(20): 3877- 3888.
- [7] Kranenburg M, vander Burgt M Y E, Kamer P C J, et al. New diphosphine ligands based on heterocyclic aromatics inducing very high regioselectivity in rhodium- catalyzed hydroformylation: Effect of the bite angle[J]. Organomet., 1995, 14: 3081- 3089.
- [8] Peng Q R, Yang Y, Wang C J, et al. Aqueous biphasic hydroformylation of higher olefins catalyzed by rhodium complexes with amphiphilic ligands of sulfonated triphenylphosphine analogue[J]. Catal. lett., 2003, 88(3- 4): 219- 225.
- [9] Caron L, Canipelle M, Tilloy S, et al. Convenient synthesis of new amphiphilic triphenylphosphine analogues for aqueous biphasic catalysis [J]. Tetrahedron lett., 2001, 42: 8837- 8840.
- [10] Peng Q R, Xinli Liao, Youzhu Yuan, Micelle effect of disulfonated cetyldiphenyl phosphine in biphasic hydroformylation of higher olefins[J]. Catalysis communications, 2004, 5: 447- 451.

(Ed.: YYL, Z)

(上接第 18 页)

- [2] 章国林, 杨松, 戚国荣, 等. 低分子量的 EVA 合成及对柴油的降凝作用[J]. 油田化学, 1999, 16(4): 372- 376.
- [3] 权忠典. 原油改性的管输工艺[J]. 油气储运, 1996, 15(1): 1- 6.
- [4] Ledope M, Wisotsky J. Effect of fluid phase equilibria on ethylene- vinyl acetate copolymers composition [J]. Journal of polymer science. Part A- 1, 1972, 10(2): 447- 454.
- [5] Carr Richard P, Corpuz Marcos Y. Diesel fuel additive: US, 4661120 [P]. 1987.
- [6] Rayer Wolfgang. Process to improve the flow ability of mineral oils and mineral oil distillates: EP, 251002[P]. 1990.
- [7] For P E, Ells J W, Russel J. Handling high pour point crude in pipelines [R]. API 16th pipeline conference paper. US: Dallas, 1956, 4: 12- 14.
- [8] Agaev S G, Chelintsev S N. Elektrokineticheske yavleniya vydokoparafinitol nefti [J]. Obrabotanno depressornymi prisadkami- TKHNN, 1982, 28(11): 9- 10.
- [9] 宋昭峥, 赵密福, 葛际江, 等. 聚丙烯酸酯降凝剂对蜡晶形态和电性质的影响[J]. 石油学报: 石油加工, 2004, 20(2): 41- 46.
- [10] 李克华. 降凝剂及其降凝机理研究概况[J]. 石油与天然气化工, 1993, 22(1): 14- 19.
- [11] 宋昭峥, 葛际江, 赵密福, 等. 聚丙烯酸酯结构与降凝的关系[J]. 石油学报: 石油加工, 2004, 20(1): 29- 34.
- [12] 蒋庆哲, 岳国, 宋昭峥, 等. 乙烯- 醋酸乙烯酯的结构与降凝性能的关系[J]. 西南石油学院学报, 2006, 28(2): 71- 74.

(Ed.: YYL, Z)