

# 合成醋酸研究的新进展

高景星 黄秀菁

(厦门大学化学系 固体表面物理化学国家重点实验室 361005)

**摘要:**介绍了由以下几种方法合成醋酸研究的新进展:(1)甲烷的直接羰基化;(2)从合成气一步制醋酸;(3)甲醇的气相羰基化;(4)只用甲醇为原料制醋酸和醋酸甲酯。

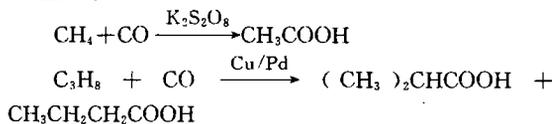
**关键词:**醋酸 甲醇 合成气 甲烷 羰基化

60年代末 Monsanto 公司开发的甲醇液相羰基化生产醋酸的技术,已用于7个国家的9套生产装置,产量几乎占世界醋酸产量的一半<sup>[1]</sup>。该法用 Rh-I 催化体系,在 175℃ 温度和 2.8MPa 压力下,基于甲醇和 CO,醋酸收率分别高达 99% 和 90%。这是现今生产醋酸最成功的方法。然而该法需用昂贵的铑催化剂。铑的世界年产量仅 6000kg 左右,因而需要有一个精心设计的催化剂循环、回收系统。此外,反应中需用大量的助催化剂碘化物,腐蚀设备。工厂设备费和维修费用高。近年来,为克服上述缺点,非铑体系和非碘体系,气相法及催化剂的均相多相化等的研究正在加速开发。本文就近年来合成醋酸的新方法扼要介绍如下。目前这些研究尚未达到实用化水平,但展示了应用前景。

## 1 甲烷直接羰基化制醋酸

甲烷是最丰富的烷烃,但气源大多位于偏远地区,其资源尚未很好开发利用。如何从稳定的甲烷分子直接羰基化制醋酸,这对化学工作者是一个富有挑战性的新课题。

最近日本广岛大学藤原研究小组发现,在过渡金属和  $K_2S_2O_8$  存在下,一些饱和烷烃如环己烷、正己烷的 C—H 受热活化,然后与 CO 反应生成相应的脂肪酸<sup>[2]</sup>。利用这一原理,它们将上述催化体系扩大到  $CH_4$ -CO 和  $C_3H_8$ -CO 的反应系统<sup>[3,4]</sup>:



在三氟醋酸溶液中中和  $CuSO_4$  存在下,当甲烷和 CO 分压分别为 4.0 和 2.0MPa 时,用  $K_2S_2O_8$  作氧化剂,在温度 80℃ 下反应 48h 后,高选择

性生成醋酸,但甲烷转化率仅为 1%。虽然其转化率很低,但该项研究首次发现了从甲烷直接氧化生成重要的工业原料醋酸,耐人寻味。在丙烷和 CO 分压分别为 1.0 和 2.0MPa、反应温度为 80℃ 的条件下,以 Pd(II) 为基准,生成丁酸和异丁酸的收率分别为 300% 和 360%。研究者提出了自由基的反应机理, Pd(OAc)<sub>2</sub> 亲电攻击丙烷的 C—H 键,  $Cu(OAc)_2$  提高 Pd(OAc)<sub>2</sub> 的亲电攻击能力<sup>[5,6]</sup>。

上述反应的氧化剂为  $K_2S_2O_8$ , 如果用氧气代替  $K_2S_2O_8$  作氧化剂,将对工业生产更有利。新近美国宾夕法尼亚大学的 Sen 等人利用  $RhCl_3 \cdot H_2O$  催化体系,用  $O_2$  为氧化剂,在 100℃ 下高选择性将甲烷氧化成醋酸<sup>[7]</sup>,但这一研究采用价昂的  $RhCl_3$ 。

总之,利用甲烷的氧化直接转化为醋酸是一条简便的合成路线。它涉及过渡金属催化剂如何有效地活化烷烃 C—H 键的理论问题<sup>[8,9]</sup>。目前,甲烷的转化率还很低,但为人们开发利用丰富的天然气资源提供了有益的启示。

## 2 从合成气一步合成醋酸

传统的醋酸合成法利用甲醇与 CO 的羰基化反应。从合成气一步合成醋酸将是工业上最经济的生产过程。合成气直接生成醋酸技术的开发,早在 1957 年研究者用 F-T 催化剂 (Fe-Cu/碱性载体) 从  $CO + H_2$  合成烃类化合物时,发现产物中含有少量的醋酸等含氧化合物而开始的<sup>[10]</sup>。1974 年,联碳公司的研究者用负载的铑催化剂,从  $CO + H_2$  选择性生成醋酸、乙醇等含氧化合物<sup>[11]</sup>。其后,联碳公司开发了添加 Mo、W 或 Cu 等第二组分的铑催化剂。最近用 Rh-Mg-X (X = 卤素) 催化体系,在 2.0~20.

0MPa 及 200~250℃条件下, C<sub>2</sub> 含氧化合物的选择性已高达 82.2%, 生成醋酸的选择性为 41%~43%<sup>[12]</sup>。用多元复合催化体系 Rh-Mn-Ir-X/无机氧化物, 在 330℃温度下, 生成醋酸的选择性高达 71%, 醋酸的收率为 340g/L cat · h<sup>[12]</sup>。

在液相反应条件下, 从合成气直接转化为醋酸也引起各国化学家的兴趣。美日两国的化学公司正在加速开发这项技术, 日本大赛尔化学公司和美国联碳公司开发了合成气一步制醋酸的铑-高锰酸钾-钾/硅胶催化剂。美国 Texaco 公司的 Knifton 等人利用 Ru-Co-I/(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>PBr(熔融盐)催化剂, 成功地开发了一条由合成气直接转化为醋酸的线路, 生成醋酸的最高选择性高达 86%<sup>[13]</sup>。在 CO/H<sub>2</sub>=1:1, 反应温度 220℃, 压力为 48.2MPa 条件下, 反应 18h 后, 产物组成为醋酸 67.5%; 醋酸甲酯 2.8%, 醋酸乙酯 15.3%, 醋酸丙酯 5.8%<sup>[14]</sup>。生成醋酸可能包含了两个连续的反应过程。先是羰基钌催化 CO+H<sub>2</sub> 生成甲醇, 然后羰基钴催化甲醇羰基化生成醋酸, 而添加碘化物可避免甲醇的累积和促进甲醇的羰基化反应。研究者就 CO 的离解机制提出了种种看法, 其中包括 Takeuchi 等提出的 CO 非离解<sup>[15]</sup>和 Jackson 等人提出的离解<sup>[16]</sup>吸附机制。

蔡启瑞等人用 Rh-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 催化剂, 并以 CH<sub>3</sub>OD 为捕捉剂, 可捕获到由预期的反应中间物烯酮所生成的产物 DCH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub> 和 CH<sub>3</sub>COOCH<sub>3</sub>, 提出了金属氧卡宾-烯酮-乙酰基-乙醇(乙酸等)的缔合式机理<sup>[17]</sup>。并用含卡宾和烯酮基的铁族化合物作为反应中间物模型, 为上述机理提供了直接的证据<sup>[18]</sup>。最近几年, 从合成气直接制醋酸的研究甚为活跃。但这一路线要达到实用化水平, 需在提高选择性和缓和反应条件下功夫。

### 3 甲醇气相羰基化制醋酸

尽管 Monsanto 公司开发的均相催化合成醋酸技术在工业上已运转 20 多年, 但仍然存在催化剂难于与产物分离回收、助剂碘化物腐蚀容器等缺点。因此开发甲醇气相羰基化合成醋酸的研究正在加速发展<sup>[19]</sup>。这一过程的反应物和产物均处于气相状态, 因此要求采用多相催

化剂。催化剂载体采用含功能团高分子或无机氧化物。负载的金属催化剂除铑外, 非铑体系的 Ni、Pd、Sn 或 Mo 等金属催化剂的研究也很活跃。

Jarrell 等人用含磷功能团的聚苯乙烯-二乙烯苯共聚物负载 Rh 的催化剂, 并添加助剂 CH<sub>3</sub>I, 在 100℃和常压下, 生成醋酸的催化转换数为 0.04h<sup>-1</sup><sup>[20]</sup>。为提高其效率需提高反应温度至 170~285℃, 但高分子聚合物载体的热稳定性受到限制。

活性炭作为多相化催化剂已进行了广泛的研究。用负载铑的活性催化剂, 在温度 285℃和压力 0.15MPa (MeOH/CO/MeI=1:2.1:0.08) 条件下, 生成醋酸及其酯的总收率为 4 摩尔产物/gRh · h, 其活性可维持 500h<sup>[21]</sup>。活性炭也被发现是非铑催化体系的优秀载体。研究结果表明, Ni/C 是最有效的催化剂, 其助剂是膦类化合物或碱金属卤化物, 痕量的钼、铬或钨<sup>[22]</sup>。当原料气 CO 中含有适量的氢时, 可提高醋酸的收率。在 250℃和 1.1MPa 条件下, 甲醇转化率为 85%, 生成醋酸和醋酸甲酯的选择性为 70%<sup>[23]</sup>。根据 XPS 谱的研究和动力学测定的结果, 提出了 CO 在 Ni/C 上通过非离解吸附的机理, 炭载体的存在促进乙酰基产物从 I-Ni-COCH<sub>3</sub> 物种发生还原消去反应<sup>[24-25]</sup>。进一步研究表明, 添加 Pd 可延长 Ni/C 催化剂的寿命<sup>[26]</sup>, Pd 单独负载于活性炭上仅显示了低的活性。其他负载于活性炭的非铑体系还包括 Sn/C 和 Pd/C<sup>[27-28]</sup>。它们与 Ni/C 催化剂具有类似的反应机理。但 Sn/SiO<sub>2</sub> 或 Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂则无活性。

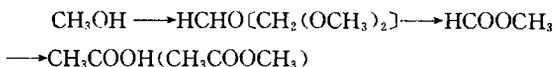
无机氧化物如 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub> 或 TiO<sub>2</sub> 等具有较好的热稳定性。许多研究者用它们作载体, 制备了 Rh 负载于上述无机氧化物的催化剂。在温度 220℃及 4.0MPa 的 CO 压力下, 其活性一般为 0.1~0.5mol 醋酸/gRh · h<sup>[29]</sup>。但催化剂寿命较短。红外光谱的研究结果表明, 在反应条件下, 因 Rh 生成挥发性的 Rh<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>, 造成催化剂流失, 故催化剂的活性和选择性不能持久。近年来, 用双膦铑络合物负载于氧化物的催

化剂  $\text{Rh}[\text{1,2-二苯基膦乙烷}]^+\text{BF}_4^-/\text{Al}_2\text{O}_3$ , 在  $180^\circ\text{C}$  和  $2.0\text{MPa}$  下, 其活性高达  $1.9 \sim 4.5\text{molAc}_2\text{O}/\text{gRh} \cdot \text{h}$ 。经  $100\text{h}$  的连续试验后, 其活性仍然保持不变<sup>[30]</sup>。

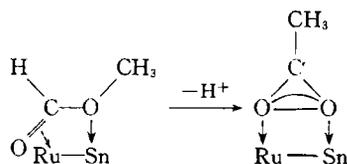
利用铑络合物  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{OH})_2$  与  $\text{Na-X}$  型分子筛的阳离子交换反应, 可制备分子筛为载体的铑催化剂。在温度  $150^\circ\text{C}$  或  $200^\circ\text{C}$  条件下, 甲醇羰基化的活性为  $1$  或  $8\text{mol}$  醋酸/ $\text{gRh} \cdot \text{h}$ <sup>[31,32]</sup>。这些结果优于用浸渍法制备铑络合物负载于  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  或  $\text{TiO}_2$  的催化剂。用分子筛为载体的一个关键因素是要求铑的均匀和高度分散: 最佳的分散度相当于分子筛的每个单胞含有  $2$  个铑原子<sup>[33]</sup>。

#### 4 只用甲醇为原料制醋酸

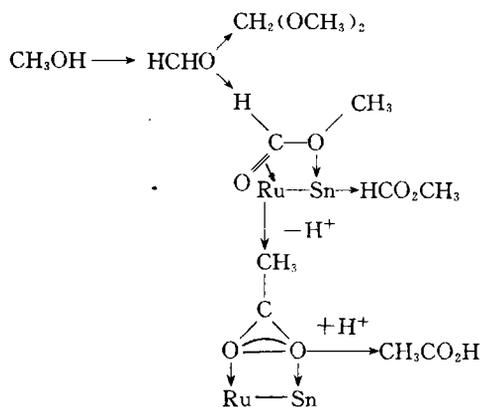
前已述及, Monsanto 开发的合成醋酸的方法需用甲醇和  $\text{CO}$  为原料。新近日本学者开发了一条只用甲醇为原料一步合成醋酸的新路线<sup>[34~36]</sup>, 该法用一系列异双核  $\text{Ru-Sn}$  配合物  $\{\text{RuCl}_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_4\}$ 、 $\{\text{RuCl}(\text{SnCl}_3)[\text{P}(\text{OMe})_3]_4\}$ 、 $\{\text{Ru}(\text{SnCl}_3)_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2\}$  或  $[\text{Ru}(\text{SnCl}_3)_5\text{L}](\text{L}=\text{CH}_3\text{CN}, \text{PPh}_3)$  为催化剂, 在极性溶剂  $\text{CH}_3\text{CN}$  或  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  中, 于常压和  $65^\circ\text{C}$  下, 从甲醇直接生成醋酸和醋酸甲酯的催化转换数为  $0.16\text{h}^{-1}$ 。单独用甲醇、甲醛或醋酸甲酯为底物, 考察了催化剂的性能, 结果表明, 从甲醇生成醋酸经历了如下历程:



反应过程中, 配体  $\text{SnCl}_3$  是必不可少的。尤其在  $\text{HCOOCH}_3$  异构化为  $\text{CH}_3\text{COOH}$  这一步骤。  $\text{HCOOCH}_3$  的羰基和甲氧基分别与弱的 Lewis 酸  $\text{Ru}(\text{II})$  和强的 Lewis 酸  $\text{Sn}(\text{II})$  相互作用, 生成双齿配位的五元环中间物。基于双金属中心的协同效应, 促进甲酸甲酯顺利异构化为醋酸<sup>[37]</sup>:



总反应机理如下式所示:



新近日本学者发现了最有效的  $\text{Ru-Sn}$  配合物催化剂是  $[\text{RuCl}(\text{SnCl}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ <sup>[38]</sup>。在乙腈的溶剂中, 生成醋酸甲酯的选择性高达  $99\%$ 。添加  $\text{BF}_3$  有明显的促进效应, 在温度  $140^\circ\text{C}$  下, 催化活性提高  $7$  倍<sup>[37]</sup>。日本学者进而将上述均相双核络合物负载于活性炭、 $\text{SiO}_2$ 、分子筛或  $\text{CuO-ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  等载体上, 制备了多相催化剂。在  $200^\circ\text{C}$  和常压下, 考察了甲醇转化为醋酸的活性, 其中以  $\text{CuO-ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  为载体的效果最佳<sup>[37,39,40]</sup>。一组典型的实验结果为甲醇的转化率  $4.5\%$ , 生成醋酸甲酯和醋酸的选择性分别为  $83\%$  和  $15\%$ 。用  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  与  $\text{Na-Y}$  型分子筛交换后的负载型催化剂则无活性, 该实验结果也暗示了  $\text{Ru}$  和  $\text{Sn}$  的协同效应。用  $\text{CuO-ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  载体的效果较佳, 因为该载体本身就是催化甲醇生成甲酸甲酯的催化剂, 而甲酸甲酯是甲醇转化为醋酸的中间产物。因而载体发挥了助催化剂的作用。日本学者开发的上述合成醋酸的新路线, 目前其催化活性较低, 但该法具有不用金属铑, 成本低; 不用助催化剂碘化物, 不腐蚀容器; 不必用  $\text{CO}$ , 只用甲醇为原料一步合成醋酸或醋酸甲酯等优点。若能较大幅度提高活性, 前景诱人。

本文第一作者: 男, 1942 年生, 副研究员

#### 参考文献

- 1 Il'mich G N, et al., *kinct. Catal.*, 1985, 26(3):

- 763
- 2 天然气化工, 1994, 19(1):60
  - 3 Fujiwara Y., *et al.*, Chem. Lett., 1992, 141
  - 4 天然气化工, 1994, 19(6):56
  - 5 福岡淳, 触媒, 1994, 36(1):59
  - 6 秋鹿研一. 触媒, 1993, 35(8):529
  - 7 Sen A., *et al.*, Nature, 1994, 368 (6472):613
  - 8 伊藤卓. 化学工业, 1984, 37(9):646
  - 9 Wayland B B., *et al.*, J. Am. Chem. Soc., 1992, 114:1673
  - 10 特公昭 32--1818
  - 11 公开 51--80806
  - 12 小池荣. 触媒, 1987, 29(3):260
  - 13 Chem. Eng. News, 1986, 64(18):43
  - 14 Knifton J F., J. Catal., 1985, 96:439
  - 15 Takeuchi A., *et al.*, J. Phys. Chem., 1981, 85:937
  - 16 Jacl son S D., *et al.*, J. Catal., 1987, 106:464
  - 17 Liu J., *et al.*, Proc 9th ICC, 1988, 2:735
  - 18 周朝晖等. 厦门大学学报(自然科学版)1990, 29(3):286
  - 19 Howard M J., *et al.*, Catalysis Today, 1993, 18:325
  - 20 Jarrell M S., *et al.*, J. Catal., 1975, 40:255
  - 21 Schultz R G., US 37176770 (1973)
  - 22 Chem. Eng. News, 1986, 64(20):7
  - 23 Fujimoto K., *et al.*, Chem. Lett., 1987, (5):895
  - 24 Omata K *et al.*, Ind. Eng. Chem. Prod. Res., 1985, 24:234
  - 25 Yagita H., *et al.*, J. Mol. Catal., 1991, 69:191
  - 26 Mueller F J., *et al.*, U S 4918218(1990)
  - 27 Yagita H., *et al.*, Bull. Chem. Soc. JPN., 1990, 63:2352
  - 28 Yagita H., *et al.*, Catal. Lett., 1989, 2:145
  - 29 Tempisti E., *et al.*, Chemistry and Industry, 1991, 548
  - 30 U S 4776987 (1988); Ritter G., *et al.*, Chem-Ing-Tech, 1987, 59(6):s. 485; 1986, 58(8):s. 668
  - 31 Scurrrell M S., *et al.*, J. Mol. Catal., 1980, 7:535
  - 32 Maneck H E., *et al.*, Catal. Today, 1988, 3:421
  - 33 Yashima T *et al.*, J. Catal., 1979, 59:53
  - 34 Shinoda S., *et al.*, J. Chem Soc., Chem. Commun., 1990, 1511
  - 35 篠田纯雄等. 触媒, 1992, 34(6):424
  - 36 Ohnishi T *et al.*, J. Mol. Catal., 1993, 84:51
  - 37 篠田纯雄等, 化学と工业, 1993, 46(9):1423
  - 38 广井正幸等. 日本化学会第 65 届春季年会 1993, 1F217
  - 39 山川哲等. 触媒, 1993, 35(6):418
  - 40 Yamakawa T., *et al.*, App. Catal. A, 1992, 92: L1

#### Recent advances in preparation of acetic acid

Gao Jingxing Huang Xiuqing

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

Recent advances in preparation of acetic acid are reviewed from the following four aspects: (1) direct carbonylation of methane with CO; (2) one-step process from synthesis gas; (3) carbonylation of methanol with CO under vapour conditions; (4) using only methanol as raw material to acetyls.

**Key words:** acetic acid, methanol, synthesis gas, methane, carbonylation

(上接第 38 页)

- 5 Rhim H and Hwang S-T, J. Colloid Interface Sci., 1975, 52:174
- 6 Lee K-H and Hwang S-H, J. Colloid Interface Sci., 1986, 110:544
- 7 Hwang S-H and Thorman J M, AIChEJ., 1980, 26:553
- 8 Qiu M M. and Hwang S H, J. Membrane Sci., 1991, 59(1):53~72

#### Progress in research on recovery of organic solvents from air by membrane separation

tion

Xu Nanping Li Hong

(Nanjing Institute of Chemical Technology, Nanjing 210009)

A brief account is given of the present status and progress in research on recovery of organic solvents from air by membrane separation both at home and abroad. The trend of developing in future is also discussed.

**Key words:** membrane separation, solvent, air, present status progress