

石油化工新材料

新型锚链固定的多相化铑膦氢甲酰化 催化剂的制备与性能

张月成^{1,2}, 赵继全¹, 韩建萍¹, 焦永杰¹

(1 河北工业大学 化工学院, 天津 300130; 2 天津大学 药物科学与技术学院, 天津 300072)

[摘要] 采用化学键联和溶胶-凝胶相结合的方法制备了带锚链固定的多相化铑膦络合物催化剂。利用 FTIR, XPS, ICP 及 N₂ 吸附对催化剂进行表征, 揭示了催化剂内部结构与催化性能之间的关系。对催化剂的制备条件进行了优化, 该催化剂用于 1-己烯的氢甲酰化反应转化率达 98.7%、选择性为 99.5%、产物正构和异构的摩尔比为 0.90。催化剂循环使用 7 次后仍具有很高的催化性能, 经 ICP 和 XPS 分析可知, 仅有催化剂外表面铑原子的脱落造成少量的铑流失(占铑质量的 12.68%), 具有较好的循环使用性能。

[关键词] 铑络合物; 己烯; 多相化催化剂; 化学键联; 溶胶-凝胶; 氢甲酰化

[文章编号] 1000-8144(2004)10-0972-06 **[中图分类号]** TQ 032.42 **[文献标识码]** A

均相催化剂具有催化活性高、选择性好等优点。然而均相催化剂和产品分离困难, 限制了其工业应用。人们试图通过均相催化剂多相化的方法来解决这一问题。方法包括: (1) 将催化剂静态固定在高分子或无机载体上, 此方法存在金属的脱落流失问题^[1]; (2) 负载水相催化剂^[2,3], 该方法被认为是水溶性膦配体和两相催化的重要进展, 但其催化活性对水的含量敏感^[4], 且在反应过程中会造成催化剂的氧化; (3) 利用分子筛作载体负载配合物^[5~7], 利用分子筛孔道的规整性, 得到催化性能优异的多相化催化剂, 但其效果不很理想; (4) 利用溶胶-凝胶方法包容均相络合物催化剂。

用溶胶-凝胶包容均相络合物催化剂通常有简单的物理包容^[8,9]和化学键联包容两种方法。化学键联包容即锚定方法是把络合物锚定在所谓的界面上, 流动相渗透到三维聚合物框架中反应。反应中心在理想界面上的状态与在溶液中相似, 因此其既具有均相催化剂的优点又具有多相催化剂的优点^[10], 且利用锚定方法可起到锚链固定与物理包容的双重作用, 有望解决催化剂的流失问题。

本工作采用化学键联和溶胶-凝胶相结合的方法制备了带锚链固定的多相化铑膦络合物催化剂, 并考察了催化剂对烯烃氢甲酰化反应的催化性能。

1 实验部分

1.1 实验原料

三苯基膦: 分析纯, 天津市化学试剂研究所; 水

合三氯化铑: 分析纯, 天津市双庆试剂厂; 二环己基二亚胺(DCC)、N-羟基环丁二酰亚胺、1-己烯: 分析纯, ACROS 公司; 丙烯酸、正硅酸乙酯(TEOS): 分析纯, 天津市化学试剂一厂, 用前蒸馏; Rh₂(CO)₄Cl₂、氯代叔丁烷: 分别按文献^[11,12]方法制备; 所用溶剂用前均进行无水无氧处理。

1.2 膦配体二苯基膦丙酸的制备

二苯基膦丙酸按文献^[13,14]方法制备。

1.3 带锚链固定的多相化络合物催化剂的制备

将反应瓶连于 Schlenk 线上, N₂ 置换后, 取 1.000 g 二苯基膦丙酸溶于 25 mL 四氢呋喃(THF)中, 依次加入 0.452 g 的 N-羟基环丁二酰亚胺、0.834 g DCC, 室温下搅拌 24 h, 过滤。向滤液中加入 0.858 g 氨基丙基三乙氧基硅烷, 继续搅拌 24 h, 蒸去 THF。用 25 mL 甲苯将残留物溶解, 然后缓慢加入用 10 mL 甲苯溶解的 0.240 g [Rh(CO)₂Cl]₂, 搅拌 6 h, 得金黄色溶液, 减压下蒸出甲苯, 残留物用 10 mL 无水乙醇溶解, 然后依次加入 7.5 mL 除氧水和 15 mL 正硅酸乙酯, 水浴加热至 60 ℃, 用酸调 pH 为 4, 保持水浴温度 60 ℃, 搅拌至成胶, 在 N₂ 环境中于 50 ℃ 老化、干燥至恒重, 最后用无水乙醇洗涤、抽提、干燥得催化剂。

[收稿日期] 2004-05-24; **[修改稿日期]** 2004-06-21。

[作者简介] 张月成(1978-), 男, 河北省冀州市人, 博士生, 电邮 zhyuecheng@eyou.com。联系人: 赵继全, 电话 022-26564279, 电邮 zhaojiquan@jssmail.hebut.edu.cn。

[基金项目] 河北省自然科学基金资助项目(200008)。

1.4 磷配体及催化剂的表征

采用 Bruker Vector 22 型傅里叶变换红外光谱仪测定配体及催化剂的红外光谱, 溴化钾压片。催化剂外表面的分析采用美国 PHI 公司制造的 PHI5300 ESCA 型 X 射线光电子能谱仪。催化剂的铑原子含量用美国 T.J.A 公司的 ICP-9000 (N+M) 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定。用美国 Micromeritics 公司 ASAP2010 表面积和孔体积测定仪测定催化剂的比表面积、孔体积及孔径。

1.5 烯烃的氢甲酰化反应及产物分析

烯烃的氢甲酰化反应在 250 mL 不锈钢高压反应釜中进行。先用 N₂ 置换 3 次, 加入一定量催化剂后再用 N₂ 置换 3 次, 然后用 N₂ 从进料管压入一定量的烯烃和溶剂, 随后充 CO 和 H₂ (体积比 1/1)

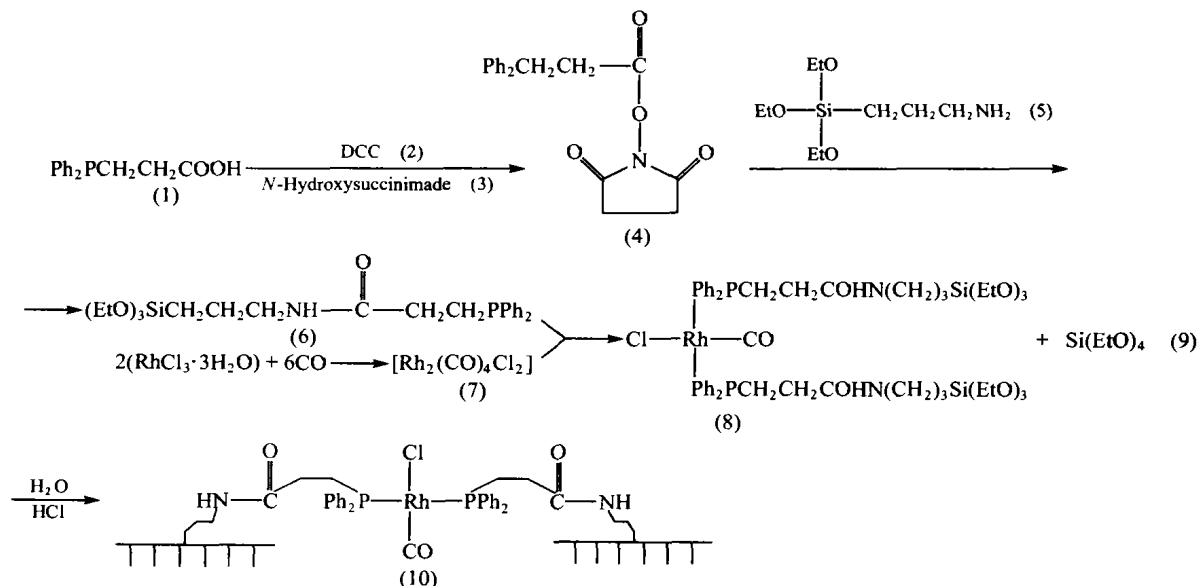
至一定压力, 控制搅拌转速在 800 r/min, 最后升温至反应温度进行反应。反应结束后降温、泄压, 用 N₂ 将反应液从出料管压出, 用气相色谱测定转化率、选择性及正构和异构产物的摩尔比 (*n*/*i* 比)。

在考察催化剂寿命时, 反应后用 N₂ 将反应液压出而催化剂仍留在釜内, 随后真空抽干, 用 N₂ 压入一定量的烯烃和溶剂按原反应条件重新进行反应。

采用山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司 SP6800-A 型气相色谱仪对反应产物进行分析, FID 检测, N₂ 为载气, 色谱柱: SE-30, 30 m × 0.25 mm, 用归一化法进行定量分析。

2 催化剂的制备原理

固相化催化剂的制备原理如下:



首先二苯基膦丙酸(1)上的羧基与 *N*-羟基环丁二酰亚胺(3)在 DCC(2)存在下定量转化成活性酯(4), 然后活性酯与 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(5)在室温下很容易生成酰胺键, 这是蛋白质合成中最常用的方法。该反应条件温和, 定量转化, 是键联催化剂制备的关键。通过上述反应后使 3-氨基丙基三乙氧基硅烷与膦配体相连得到新的膦配体(6)。该膦配体与羰基铑(7)很容易配位生成铑络合物(8)。最后络合物与四乙氧基硅(9)通过溶胶-凝胶共聚得锚链固定的多相化催化剂(10)。

看出, 在图 1a 中 1 709 cm⁻¹ 处有代表羧基中羰基伸缩振动的强峰出现; 而在图 1b 中 1 648 cm⁻¹ 处有代表酰胺基伸缩振动的吸收峰, 说明 -COOH 基团已转变为 CONH-, 1 087 cm⁻¹ 处的强吸收代表 Si-O 的振动吸收峰, 1 973, 3 058 cm⁻¹ 处有吸收峰, 说明 (-Ph₂P)₂Rh(CO)Cl 的存在, 即二氯四羰基二铑与膦配体络合成铑磷络合物催化剂; 在图 1c 中 456, 797, 1 074 cm⁻¹ 处有代表 Si-O-Si 的弯曲振动、对称伸缩振动和反对称伸缩振动峰出现^[15], 这说明 -OC₂H₅ 被水解。强的 Si-O 峰(1 074 cm⁻¹) 和弱的 Si-OH 峰(952 cm⁻¹) 的出现, 说明水解聚合的比较完全, 三维网络已经形成。在 1 981 cm⁻¹ 处有吸收峰, 说明 Rh(CO)Cl 基团没有被破坏, 其它各特征峰的位置与图 1b 基本相同, 只是由于二氧化硅基质的存在使峰强度降低。

3 结果与讨论

3.1 催化剂的表征

图 1 是二苯基膦丙酸、铑磷络合物和固相化催化剂的红外谱图。对比这 3 种物质的谱图可以明显

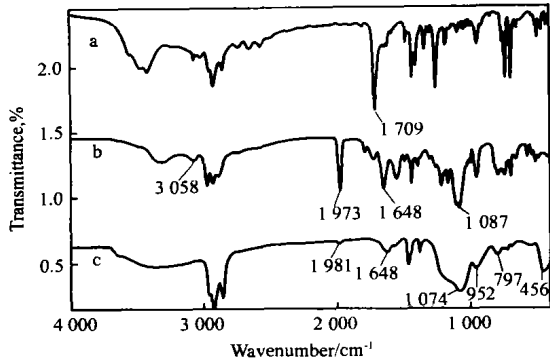


图 1 二苯基膦丙酸(a)、铑磷络合物(b)和固相化催化剂(c)的 FTIR 谱图

Fig. 1 FTIR spectra of (a) the ligand $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ and (b) the homogeneous catalyst and (c) the heterogenized catalyst.

利用 XPS 分别对新制备的催化剂、使用 1 次后的催化剂和循环使用 7 次后的催化剂进行测试, 对催化剂表面的组成、结构及价态进行分析。具体结果见表 1 和表 2。

表 1 催化剂表面原子含量的 XPS 分析

Table 1 XPS surface atomic concentration of elements on catalyst

| Catalyst | Mole fraction of elements, % | | | $n(\text{Rh})/$ | $n(\text{Rh})/$ |
|----------------------------|------------------------------|------|------|-----------------|-----------------|
| | Si | P | Rh | $n(\text{Si})$ | $n(\text{P})$ |
| Fresh | 39.60 | 1.07 | 0.43 | 0.010 8 | 0.401 9 |
| After running for 1 cycle | 35.86 | 1.01 | 0.19 | 0.005 3 | 0.188 1 |
| After running for 7 cycles | 41.41 | 1.02 | 0.17 | 0.004 1 | 0.166 7 |

表 2 催化剂表面原子的电子结合能(E)分析

Table 2 XPS values for different elements present in catalyst

| Catalyst | E/eV | | |
|----------------------------|-------|-------|-------|
| | Si 2p | P 2p | Rh 3d |
| Fresh | 102.8 | 130.3 | 309.5 |
| After running for 1 cycle | 102.6 | 130.4 | 309.8 |
| After running for 7 cycles | 102.5 | 130.3 | 309.9 |
| Literature ^[7] | 103.4 | 130.1 | 309.1 |

由表 1 可以看出, 在催化剂的循环使用过程中, 催化剂表面上 Rh 原子含量有大幅度下降, 尤其是第一次使用以后 Rh 原子的相对含量下降了 50%。分析其原因这是由于催化剂外表面的金属铑只受到 P—Rh 键的作用, 在催化剂的使用过程中, 高温破坏了 P—Rh 键使金属铑流失。由表 2 可以看出, 催化剂表面各原子的结合能与文献^[7]值基本一致, 催化剂表面铑为 +1 价, 说明在催化剂的制备和使用过程中对催化剂的结构没有造成破坏。

采用 ICP 对新鲜催化剂、使用 1 次后的催化剂和循环使用 7 次后的催化剂中金属铑的含量进行测试, 结果见表 3。由表 3 可知, 第一次使用后催化剂

重金属铑的流失较严重(占铑质量的 12.68%), 结合 XPS 对催化剂循环使用过程中催化剂表面的测试结果可知是催化剂外表面上金属铑的流失。循环使用 7 次后金属铑的质量分数为 1.18%, 可见金属铑在以后的循环使用过程中没有流失。说明本研究采用的化学键联和溶胶-凝胶相结合的方法对防止催化剂中金属组分的流失起到了很大的作用, 从而使催化剂的循环使用成为可能。

表 3 催化剂中的铑含量

Table 3 Content of Rh in catalyst

| Catalyst | $w(\text{Rh}), \%$ |
|----------------------------|--------------------|
| Fresh | 1.34 |
| After running for 1 cycle | 1.17 |
| After running for 7 cycles | 1.18 |

3.2 制备条件对催化剂内部结构的影响

催化剂的内部结构受 pH、包容温度、干燥温度、铑磷比等制备条件的影响, 尤其以 pH 的影响最大。在不同 pH 条件下制备的催化剂分别作 N_2 吸附实验, 结果如表 4 所示。

表 4 催化剂的 N_2 吸附表征结果

Table 4 N_2 adsorption results of catalyst

| pH | BET surface area/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ | Pore volume/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ | Average pore diameter/nm |
|----|--|--|--------------------------|
| 2 | 0.777 3 | 0.003 7 | 19.084 |
| 3 | 2.261 7 | 0.004 6 | 7.762 |
| 4 | 375.313 6 | 0.197 4 | 2.032 |
| 5 | 14.015 8 | 0.011 7 | 3.311 |

由表 4 可以看出, 当 $\text{pH} = 4$ 时, 催化剂的比表面积和孔体积最大。孔分布分析表明, $\text{pH} = 2$ 时催化剂孔径在 30 nm 以上孔的孔体积占总孔体积的 80% 以上; $\text{pH} = 3$ 时孔径在 30 nm 以上孔的孔体积占总孔体积的 60% 左右; $\text{pH} = 4$ 时孔分布均匀, 孔径在 5 nm 以下孔的孔体积占总孔体积的 90% 以上; $\text{pH} = 5$ 时催化剂孔径主要在 20 nm 以上和 3 nm 以下, 孔径在 20 nm 以上孔的孔体积占总孔体积的 50% 左右, 孔径在 3 nm 以下的孔体积占总孔体积的 40% 左右。

本实验结果表明, 只有在 pH 为 4 时制备的催化剂的比表面积最大, 与文献^[16,17]报道的不一致。可能是由于锚链的存在影响了催化剂的内部结构。

3.3 催化剂的制备条件对催化性能的影响

3.3.1 pH 对催化剂催化性能的影响

pH 对催化剂催化性能的影响见表 5。催化剂制备条件: 包容温度 50°C , 干燥温度 70°C , 催化剂中 Rh 的质量分数为 1.34%, $n(\text{Rh})/n(\text{P}) = 1/6$ 。

实验条件: 催化剂用量 0.238 g, $V(\text{CO})/V(\text{H}_2) = 1/1$, 压力 5.0 MPa, 溶剂甲苯用量 50 mL, 温度 100 °C, 反应时间 3 h. 转换数 (TON) 为 1 mol Rh 上生成醛的量 (mol)。

表 5 pH 对催化剂催化 1-己烯氢甲酰化反应的影响

Table 5 Effect of pH on hydroformylation of 1-hexene

| pH | Conversion, % | Selectivity of aldehyde, % | n/i | TON |
|----|---------------|----------------------------|-------|-------|
| 2 | 71.2 | 99.4 | 0.81 | 3 060 |
| 3 | 76.8 | 99.4 | 0.86 | 3 300 |
| 4 | 91.2 | 99.3 | 0.89 | 3 910 |
| 5 | 87.5 | 99.6 | 0.84 | 3 767 |

由表 5 可以看出, 当 pH=4 时, 催化剂的催化活性最高, 结合 pH 对催化剂结构的影响可以看出, 在 pH=4 时, 催化剂的比表面积和孔体积最大, 这样反应底物进入催化剂内部与催化活性组分接触的机会最多, 所以其催化活性最高。n/i 比的变化主要受催化剂内部孔径的影响, pH=4 时, 孔径最小, 主要分布在 5 nm 以下, 所以在氢甲酰化反应中孔道会对烯烃产生一定的阻碍, 空间效应加强, 使产物 n/i 比增大。由此说明, 烯烃氢甲酰化反应转化率与催化剂的内部结构有密切关系。由表 5 还可看出, pH 对选择性的影响不大。

3.3.2 包容温度对催化剂催化性能的影响

包容温度对催化剂催化性能的影响见表 6。催化剂制备条件: pH=4, 反应时间 6 h, 其它条件同表 5。

表 6 包容温度对 1-己烯氢甲酰化反应的影响

Table 6 Effect of entrapping temperature on hydroformylation of 1-hexene

| Entrapping temperature/°C | Conversion, % | Selectivity of aldehyde, % | n/i | TON |
|---------------------------|---------------|----------------------------|-------|-------|
| 50 | 97.6 | 99.5 | 0.88 | 4 196 |
| 60 | 98.3 | 99.4 | 0.89 | 4 222 |
| 70 | 97.8 | 99.4 | 0.83 | 4 200 |
| 80 | 96.5 | 99.5 | 0.85 | 4 150 |

由表 6 可以看出, 包容温度为 60 °C 时转化率最大。这是因为包容温度的高、低对水解聚合速率有很大影响, 从而对催化剂的内部结构产生影响, 并进而影响催化剂的催化活性。包容温度对反应选择性及产物 n/i 比均影响不大。

3.3.3 干燥温度对催化剂催化性能的影响

干燥温度对催化剂催化性能的影响见表 7。包容温度 60 °C, 其它条件同表 6。

表 7 干燥温度对 1-己烯氢甲酰化反应的影响

Table 7 Effect of drying temperature on hydroformylation of 1-hexene

| Drying temperature/°C | Conversion, % | Selectivity of aldehyde, % | n/i | TON |
|-----------------------|---------------|----------------------------|-------|-------|
| 30 | 97.6 | 99.5 | 0.82 | 4 196 |
| 50 | 98.5 | 99.4 | 0.87 | 4 232 |
| 70 | 98.3 | 99.5 | 0.89 | 4 222 |
| 80 | 98.4 | 99.4 | 0.90 | 4 226 |

由表 7 可见, 在干燥温度为 50 °C 时, 转化率最高, 干燥温度超过 50 °C 后转化率趋于稳定。这是因为凝胶的孔内含有醇、水的混合物, 干燥温度较低时, 水分挥发较慢, 在孔内留下大量的水, 由于水的表面张力很大, 使凝胶在干燥过程中易发生开裂^[18], 从而降低了催化剂的比表面积, 催化活性也随之降低。干燥温度对产物 n/i 比的影响可能是因为干燥温度对催化剂的内部结构产生影响造成的。

3.3.4 铑磷比对催化剂催化性能的影响

铑磷比对催化剂催化性能的影响见表 8。干燥温度 70 °C, 其它条件同表 7。

表 8 铑磷比对 1-己烯氢甲酰化反应的影响

Table 8 Effect of $n(\text{Rh})/n(\text{P})$ on hydroformylation of 1-hexene

| $n(\text{Rh})/n(\text{P})$ | Conversion, % | Selectivity of aldehyde, % | n/i | TON |
|----------------------------|---------------|----------------------------|-------|-------|
| 1/4 | 98.4 | 99.3 | 0.75 | 4 222 |
| 1/6 | 98.3 | 99.5 | 0.87 | 4 232 |
| 1/8 | 98.7 | 99.5 | 0.90 | 4 244 |
| 1/10 | 97.6 | 99.4 | 0.97 | 4 192 |

由表 8 可知, 铑磷比对转化率的影响不大。随着铑磷比的减小, n/i 比一直为上升趋势, 但是其上升的幅度较小, 并且与均相催化反应结果相比, n/i 比较低。分析其原因为在烯烃氢甲酰化反应中 n/i 比主要受电子效应和空间位阻效应的影响, 但是在带锚链固定的多相化催化剂中由于锚链的固定作用使膦配体不能自由移动, 多余的膦配体不能与 Rh 原子接触, 起不到增大空间位阻效应的作用, 所以 n/i 比较低。

增长锚链可以提高膦配体的移动性, 有望提高 n/i 比。另外, 将该催化剂用于 1-己烯的加氢反应, 发现有异构化现象, 这也是造成氢甲酰化反应 n/i 比低的原因。铑磷比的改变对转化率、选择性影响不大。

3.4 催化剂寿命的考察

在最佳反应条件下对催化剂的使用寿命进行考

察,结果见表9。反应条件:催化剂用量 0.238 g, $V(\text{CO})/V(\text{H}_2)=1/1$,压力 5.0 MPa,温度 100 ℃,溶剂甲苯用量 50 mL,反应时间 10 h。催化剂制备条件:pH=4,包容温度 50 ℃,干燥温度 70 ℃,新鲜催化剂中 Rh 的质量分数为 1.34%, $n(\text{Rh})/n(\text{P})=1/6$ 。

由表 9 可以看出,带锚链固定的多相化催化剂在循环使用 7 次以后仍具有很高的催化活性和选择性。催化活性降低的原因有两种:(1)催化剂有一定流失,主要发生在第一次使用中;(2)催化剂在使用过程中杂质的沉积堵塞孔道,降低了底物与催化剂的接触速率。

表 9 催化剂的循环使用结果

Table 9 Recycling study of heterogenized catalyst for hydroformylation of 1-hexene

| Recycle runs | Conversion, % | Selectivity of aldehyde, % | n/i | TON |
|--------------|---------------|----------------------------|-------|-------|
| 1 | 98.2 | 99.6 | 0.86 | 4 893 |
| 2 | 95.3 | 99.8 | 0.83 | 4 687 |
| 3 | 87.8 | 100.0 | 0.80 | 4 323 |
| 4 | 96.7 | 99.7 | 0.85 | 4 750 |
| 5 | 93.3 | 99.8 | 0.82 | 4 587 |
| 6 | 94.4 | 99.5 | 0.87 | 4 630 |
| 7 | 88.1 | 99.7 | 0.86 | 4 327 |

4 结论

(1) 提出了一种化学键联和溶胶-凝胶相结合的制备多相化催化剂的新方法,该方法制备的催化剂对催化烯烃的氢甲酰化反应具有很好的催化活性、选择性和稳定性。

(2) 该方法制备的催化剂循环使用 7 次后仍具有较高的催化活性和选择性。通过分析可知,在循环使用过程中只是由于外表面铑原子的脱落造成少量的铑流失,部分解决了催化活性组分的流失问题。

(3) 研究了制备条件对催化剂内部结构的影响及催化剂的内部结构与催化性能之间的关系。pH 的影响最大,在 pH = 4 时,比表面积最大为 375.313 6 m²/g,最高转化率为 98.7%,生成醛的选择性为 99.5%,TON 为 4 244。

参 考 文 献

- 1 Herrmann W A, Kohlpainter C W. Water-Soluble Ligand, Metal Complexes, and Catalysts Synergism of Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. *Angew Chem Int Ed Eng*, 1993, **32**: 1 524~1 544
- 2 Arhancet J P, Davis M E, Merola J S, et al. Hydroformylation by Supported Aqueous-Phase Catalysis: a New Class of Heterogeneous Catalysis. *Nature*, 1989, **339**: 454~455
- 3 Arhancet J P, Davis M E, Hanson B E. Supported Aqueous-Phase, Rhodium Hydroformylation Catalysts (I) New Methods of Preparation. *J Catal*, 1991, **129**: 94~99
- 4 郑晓来, 蒋景阳, 王兵等. 两相催化——均相催化多相化新进展. *化学进展*, 1997, **9**(2): 112~117
- 5 Agnes Z, Krisztian B, Ferenc N. Comparative Study of "Ship-in-a-Bottle" and Anchored Heterogenized Rh Complexes. *J Catal*, 2003, **213**: 103~108
- 6 Frunza L, Kosslish H, Landmesser H, et al. Host/Guest Interactions in Nanoporous Materials I. The Embedding of Chiral Salen Manganese(III) Complex into Mesoporous Silicates. *J Mol Catal A: Chem*, 1997, **123**: 179~187
- 7 Kausik M, Raghunath V C. Heterogenized HRh(CO)(PPh₃)₃ on Zeolite Y Using Phosphotungstic Acid as Tethering Agent: A Novel Hydroformylation Catalyst. *J Catal*, 2003, **213**: 73~77
- 8 Avinir D. Organic Chemistry Within Ceramic Matrices: Doped Sol-Gel Materials. *Acc Chem Res*, 1995, **28**: 328~334
- 9 葛凤燕, 赵继全, 户秋义等. 溶胶-凝胶包容催化剂的制备及其对空气氧化苯甲醇的催化性能. *催化学报*, 2003, **24**(11): 821~825
- 10 Ekkehard L, Friedrich A, Andreas B, et al. Supported Organometallic Complexes. Part XX. Hydroformylation of Olefins with Rhodium (I) Hybrid Catalysts. *J Mol Catal A: Chem*, 2000, **157**: 97~109
- 11 陈寿山, 张正之, 王序昆等. 金属有机化合物合成手册. 北京: 化学工业出版社, 1986. 284
- 12 南京大学化学系有机教研组译. 有机合成. 第一集. 北京: 科学出版社, 1957. 114
- 13 王定博, 周宏英, 杨世琰等. 新型水溶性膦配体用于烯烃氢甲酰化反应的研究. *分子催化*, 2001, **15**(1): 51~55
- 14 Kurt I. Alkali-Phosphorus Compounds and Their Reactivity V. Preparation of Carbonylphosphines, R₂P(CH₂)_nCOOH. *Chem Ber*, 1960, **93**: 803~808
- 15 孙国忠, 赵家林, 刘海涛等. 溶胶-凝胶法制备 SiO₂ 玻璃. *科技进展*, 1999, (4): 20~22
- 16 Elizabeth I M, Duke D P, Stigman A E. Catalysis of the Silice Sol-Gel Process by Divalent Transition Metal Bis(Acetylacetonate) Complexes. *Inorg Chem*, 2000, **39**(5): 899~905
- 17 Hu Qiuyi, Zhao Jiquan, Wang Yanji, et al. Sol-Gel-encapsulated Cobalt(III) Acetylacetonate for Air Oxidation of Penicillin Derivatives. *J Mol Catal A: Chem*, 2003, **200**: 271~277
- 18 Zarzycki J, Prassas M, Phalippou J. Synthesis of Glasses from Gels: the Problem of Monolithic Gels. *J Mater Sci*, 1982, **17**(10): 3 371~3 379

Preparation of a Novel Anchored Heterogenized Catalyst for Hydroformylation of 1-Hexene

Zhang Yuecheng^{1,2}, Zhao Jiquan¹, Han Jianping¹, Jiao Yongjie¹

(1. School of Chemical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China;

2. School of Pharmaceuticals and Biotechnology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

[Abstract] Heterogenized rhodium complex was prepared by the combination method of anchoring and sol-gel technique. The catalyst was characterized by means of FIIR, XPS, ICP and N₂ absorption. The relationship between catalytic property and internal structure was revealed. The factors affecting properties of catalysts during its preparation by sol-gel method were investigated. The conversion of 1-hexene could reach 98.7%, selectivity of aldehyde could be 99.5% and n/i was 0.90 under optimal conditions. After 7 cycles of reaction the heterogenized catalyst did not obviously lose its activity. From ICP and XPS analysis, Rh content of catalyst decreased only 12.68%, leached mainly from exterior surface of the matrix. Therefore, Rh leaching problem of heterogenized catalyst was partly solved. The catalyst can be recycled in practice.

[Keywords] rhodium complex; 1-hexene; heterogenized catalyst; chemical anchoring; sol-gel; hydroformylation

(编辑 安静)

敬请订阅《化工技术经济》

《化工技术经济》由业绩卓著、在国内外极具影响力的——中化国际咨询公司(石油和化学工业规划院)主办,1983年创刊。

主要报道内容:评述国内外化工、石油化工、石油天然气等领域的发展战略,行业现状及发展趋势;报道国内外化工、石化产品的技术进展和产品的竞争力分析;预测国内外化工产品的市场需求和未来走势;探讨建设项目的可行性;评价建设项目不同工艺技术路线的优劣、投资与效益;介绍国内外石油和化工行业上市公司的成功案例,上市公司的经营状况及投资价值;传播管理现代化的最新理念;推荐不同时期、不同行业的热点发展项目。

发行覆盖范围:化工、石油化工、石油天然气、轻工、医药、军工等行业的企业、科研院所、设计院等产品技术和产品市场开发部门,以及相关政府部门及金融投资系统等。

《化工技术经济》为月刊,国内外公开发行,大16开,每月21日出版。每期定价8.00元,全年共计96.00元。邮发代号:82-753,全国各地邮局均可订阅,也可随时向编辑部补订。

欢迎赐稿、欢迎订约、欢迎刊登广告;

更欢迎各界朋友对本刊的发展提出宝贵意见!

地址:北京和平里7区16楼301 电话:(010)64210672 64282869 64282889

电邮:hjj@ciccc.com 网址:http://www.chem-t-e.com 传真:(010)64208128 邮编:100013