

CO 气相催化偶联合成草酸二乙酯动力学*

马新宾 许根慧 陈锦文 陈洪钊

(天津大学化工系, 天津 300072)

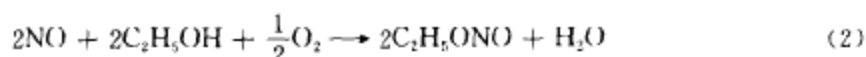
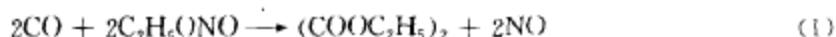
摘 要 以工业应用为背景, 研究了 CO 在钨系双金属催化剂上气相催化偶联合成草酸二乙酯的动力学特性, 得出其速率控制步骤为 CO 吸附控制, 并且认为在催化剂表面上存在烷氧羰基中间体 COOR, 进一步缔合生成草酸二乙酯, 提出了机理型的动力学方程, 并据此对反应历程做了探讨。

关键词 一氧化碳 草酸二乙酯 催化偶联 机理模型 动力学

1 引言

CO 常压气相催化偶联合成草酸酯是 80 年代 C₁ 化学研究开发的重要课题, 它的开发成功, 对于改变现有草酸酯、草酸、乙二醇、草酰胺和某些医药、染料中间体的传统工艺技术路线, 具有重要的作用和意义^[1]。

CO 气相偶联合成草酸二乙酯(COOR)₂是在催化剂的作用下, CO 与亚硝酸乙酯(RONO)反应, 其过程如下



由于 CO 偶联反应生成了 NO, 从工艺考虑, 应将其中生成的 NO 在醇的存在下氧化再生成亚硝酸乙酯, 返回偶联过程循环使用。

国内外很多学者进行了 CO 与亚硝酸酯工艺路线常压气相合成草酸酯的研究, 在催化剂评选、活性及载体效应、工艺操作条件等方面均作了不少研究工作^[2-5], 但有关 CO 气相催化偶联合成草酸酯的反应机理尚未见报道, 研究 CO 气相催化偶联合成草酸二乙酯的动力学, 为进一步开发和确定整个过程的最佳工艺操作条件提供必要的基础。

研究采用本课题组研制的新负载型钨系双金属催化剂, 在催化剂活性和稳定性达到工业应用要求的基础上, 从催化剂工程开发的观点出发, 结合工业应用背景, 较详细地研究了 CO 气相催化偶联合成草酸二乙酯的动力学特征, 提出了反应机理。

2 实验方法

催化偶联反应器是直径为 25mm 的管式固定床反应器, 催化剂装填量为 5.6ml, 催化剂床层上下均有一段与催化剂颗粒等粒度的惰性填料层, 以保证反应器内气流预热和分布均匀, 并形成理想的平推流, 床层实际温度由热电偶控制, 其温度最大偏差为 0.5℃。

1994-01-10收到初稿, 1994-09-15收到修改稿。

联系人: 许根慧。第一作者: 马新宾, 男, 26岁, 博士生。

* 国家自然科学基金资助项目。

图 1 为流程图。自制的亚硝酸乙酯气体与来自钢瓶的一氧化碳、氮气经转子流量计计量后在混合器中混合均匀,进入偶联反应器。乙醇液体由超微量柱塞泵以恒定速率打入反应器上部入口,在反应管上半段气化后与一氧化碳、氮气、亚硝酸酯混合气一同通过催化剂床层发生催化偶联反应。反应后的混合气经过冰冷器时,将产物冷凝收集。收集到的凝液称重后分析其组分含量,以测定反应收率。不凝气经过尾气湿式流量计计量后排出室外放空。

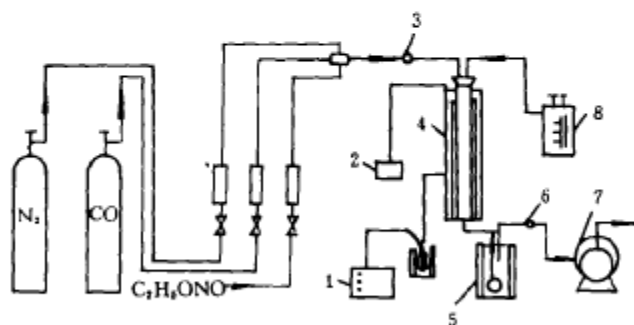


图 1 一氧化碳偶联反应流程

Fig. 1 Flow sheet of carbon monoxide coupling reaction

1—电位差计; 2—控温系统; 3,6—取样口; 4—偶联反应器;

5—冰冷收集器; 7—湿式流量计; 8—微量柱塞泵

反应器前后分别设有取样口,以便测定反应原料气的组成与反应过程中一氧化碳的变化,确定其转化率。

样品的分析采用气相色谱法,催化偶联反应器前后的气体组成用 102 型和 SP-2305 型气相色谱仪分析,液相产品由 SP-3700 型色谱仪分析。

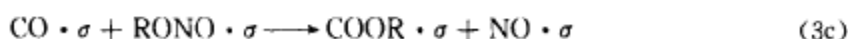
反应温度选取 90~120℃,空时 2~6s,反应原料气组成范围为:CO 10%~30%,RONO 10%~30%,C₂H₅OH 0~20%,NO 2%~10%,其余为惰性气体 N₂。在排除了催化剂内、外扩散影响及等温的条件下测定了动力学数据。

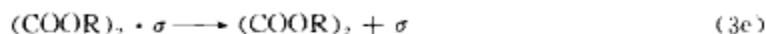
3 动力学模型

3.1 机理型动力学模型的建立

本反应体系中有 CO、RONO、N₂、NO、(COOR)₂、C₂H₅OH 及微量的副产物碳酸二乙酯。由于 N₂ 在金属钯催化剂上的吸附量很少,可认为钯对 N₂ 不吸附,另外副产物碳酸二乙酯生成量很少,可忽略不计,故在建立机理型反应动力学模型时不考虑副反应。现代有机化学的研究已证实双烷氧羰基钯络合物的存在^[6],因此可以推测吸附在催化剂上的 CO 与 RONO 反应生成烷氧羰基中间体 COOR 或直接生成草酸二乙酯,按此假设的反应历程,进行推导求证。

依据 Langmuir-Hinshelwood 模型^[7],反应机理可表示成





式(3a~3g)的步骤同时存在,在实际求解动力学方程时,为了简化,可假定其中一步为反应的控制步骤,假定CO吸附为控制步骤,有烷氧羰基中间体COOR生成,并缔合生成草酸二乙酯,其余过程均满足Langmuir-Hinshelwood模型,总的反应速率 r 为

$$r = r_{\text{CO吸}} = k_+ p_{\text{CO}} \theta - k_- \theta_{\text{CO}} \quad (4)$$

由式(3a~3g)的平衡关系可得

$$\theta_{\text{RONO}} = K_b p_{\text{RONO}} \theta \quad (5)$$

$$K_c = \theta_{\text{COOR}} \theta_{\text{NO}} / \theta_{\text{CO}} \theta_{\text{RONO}} \quad (6)$$

$$\theta_{(\text{COOR})_2} = K_e p_{(\text{COOR})_2} \theta \quad (7)$$

$$\theta_{\text{NO}} = K_f p_{\text{NO}} \theta \quad (8)$$

$$\theta_{\text{COOR}} = \sqrt{[\theta_{(\text{COOR})_2} \theta] / K_d} = \sqrt{K_e / K_d} p_{(\text{COOR})_2}^{0.5} \theta \quad (9)$$

$$\theta_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = K_g p_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \theta \quad (10)$$

$$\theta + \theta_{\text{CO}} + \theta_{\text{RONO}} + \theta_{\text{COOR}} + \theta_{(\text{COOR})_2} + \theta_{\text{NO}} + \theta_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 1 \quad (11)$$

联立式(5)~式(11)可得

$$\theta = \left[1 + \frac{K_f}{K_c K_b} \sqrt{\frac{K_e}{K_d}} \frac{p_{(\text{COOR})_2}^{0.5} p_{\text{NO}}}{p_{\text{RONO}}} + K_b p_{\text{RONO}} + \sqrt{\frac{K_e}{K_d}} p_{(\text{COOR})_2}^{0.5} + K_e p_{(\text{COOR})_2} + K_f p_{\text{NO}} + K_g p_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \right]^{-1} \quad (12)$$

将把式(12)代入式(4)可得

$$r = k_+ p_{\text{CO}} - k_- \frac{K_f}{K_c K_b} \sqrt{\frac{K_e}{K_d}} \frac{p_{(\text{COOR})_2}^{0.5} p_{\text{NO}}}{p_{\text{RONO}}} / \left[1 + \frac{K_f}{K_c K_b} \sqrt{\frac{K_e}{K_d}} \frac{p_{(\text{COOR})_2}^{0.5} p_{\text{NO}}}{p_{\text{RONO}}} + K_b p_{\text{RONO}} + \sqrt{\frac{K_e}{K_d}} p_{(\text{COOR})_2}^{0.5} + K_e p_{(\text{COOR})_2} + K_f p_{\text{NO}} + K_g p_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \right] \quad (13)$$

$$\text{令 } K_1 = \frac{K_f}{K_c K_b} \sqrt{\frac{K_e}{K_d}}, \quad K_2 = K_b, \quad K_3 = \sqrt{\frac{K_e}{K_d}}, \quad K_4 = K_e, \quad K_5 = K_f, \quad K_6 = K_g$$

则式(13)可简化为

$$r = \left[k_+ p_{\text{CO}} - k_- K_1 \frac{p_{(\text{COOR})_2}^{0.5} p_{\text{NO}}}{p_{\text{RONO}}} \right] / \left[1 + K_1 \frac{p_{(\text{COOR})_2}^{0.5} p_{\text{NO}}}{p_{\text{RONO}}} + K_2 p_{\text{RONO}} + K_3 p_{(\text{COOR})_2}^{0.5} + K_4 p_{(\text{COOR})_2} + K_5 p_{\text{NO}} + K_6 p_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \right] \quad (14)$$

同样分别假定式(3b~3f)为反应的控制步骤和遵循其它的反应机理,也可以导出相应的动力学模型,本文根据Langmuir-Hinshelwood机理和Rideal机理^[7]共推导出14个竞争模型,在此不一一列出。

3.2 模型参数估值与模型的鉴别

模型参数估值采用微分法,对于一定的反应温度和原料气组成,按假设的机理型的反应

动力学模型计算反应速率 r_c ,为了使每一点的作用等效,避免绝对偏差大小的悬殊影响,选用各点的相对偏差的平方和作为参数估值的目标函数,即

$$F = \sum_{i=1}^n \left[\frac{r_c(I) - r(i)}{r(i)} \right]^2 \quad (15)$$

$i = 1, 2, \dots$ 实验点数

$I = 1, 2, \dots$ 模型号

式中, $r_c(I)$ 为模型计算值, $r(i)$ 为实验值。

由于目标函数形式复杂,求导困难,因此采用直接搜索的Powell法进行参数估值。

当机理型的反应动力学模型的反应速率常数 k ,吸附、脱附平衡常数出现负值,或反应活化能 $E < 0$ 时,模型均不合理,应当剔除。

根据以上准则,考察提出的14个机理模型,发现CO吸附为反应速率控制步骤的L-H模型符合要求,且拟合实验数据最好,即CO气相催化偶联合成草酸二乙酯的速率控制步骤为CO吸附控制,并且存在烷氧羰基中间体COOR,在催化剂表面进一步缔合生成草酸二乙酯。其反应速率表达式为

$$r = \left[k_+ p_{\text{CO}} - k_- K_1 \frac{p_{(\text{COOR})_2}^{0.5} p_{\text{NO}}}{p_{\text{RONO}}} \right] / \left[1 + K_2 \frac{p_{(\text{COOR})_2}^{0.5} p_{\text{NO}}}{p_{\text{RONO}}} + K_2 p_{\text{RONO}} + K_3 p_{(\text{COOR})_2}^{0.5} + K_4 p_{(\text{COOR})_2} + K_5 p_{\text{NO}} + K_6 p_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \right] \quad (16)$$

式中的动力学参数,用温度的函数关系表达如下

$$\begin{aligned} K_1 &= 534.4 \exp\left(\frac{991}{RT}\right) & \text{MPa}^{-\frac{1}{2}} \\ K_2 &= 1.83 \times 10^{-3} \exp\left(\frac{3.757 \times 10^4}{RT}\right) & \text{MPa}^{-2} \\ K_3 &= 379.4 \exp\left(\frac{3.84 \times 10^3}{RT}\right) & \text{MPa}^{-\frac{1}{2}} \\ K_4 &= 2.034 \times 10^4 \exp\left(-\frac{1.784 \times 10^4}{RT}\right) & \text{MPa}^{-1} \\ K_5 &= 2.027 \times 10^4 \exp\left(-\frac{1.677 \times 10^4}{RT}\right) & \text{MPa}^{-1} \\ K_6 &= 4.618 \times 10^3 \exp\left(\frac{1.026 \times 10^3}{RT}\right) & \text{MPa}^{-1} \\ k_+ &= 1.605 \times 10^3 \exp\left(-\frac{2.143 \times 10^4}{RT}\right) & \text{mol}/(\text{g} \cdot \text{h} \cdot \text{MPa}) \\ k_- &= 8.44 \times 10^{-2} \exp\left(-\frac{1.856 \times 10^4}{RT}\right) & \text{mol}/(\text{g} \cdot \text{h}) \end{aligned} \quad (17)$$

此外,还可以用相关指数和显著性检验来验证模型的正确性。对上述机理模型计算得相关指数 $R=0.9897$, $F=1581.7$ 。在置信度为99%时,查表得 $F_{\alpha}(8,32)=3.16$,即 $F \gg F_{\alpha}$,证明模型可靠,置信度在99%以上。附表列出了部分反应速率的实验值与模型计算值。

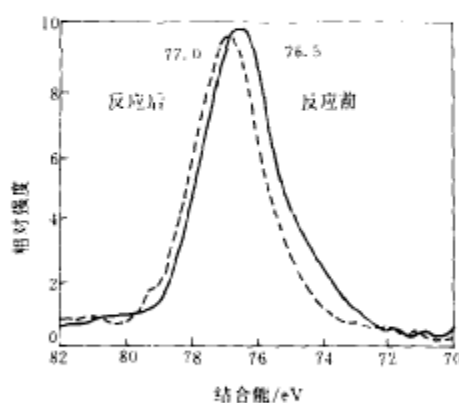
3.3 反应机理的探讨

由动力学研究推断可能的反应机理:一氧化碳偶联反应是一个表面快速的氧化反应,过程受CO吸附速率控制。Vannice^[32]曾研究了CO在钨催化剂上的吸附特性,认为CO在钨催

反应速率实验值与模型计算值

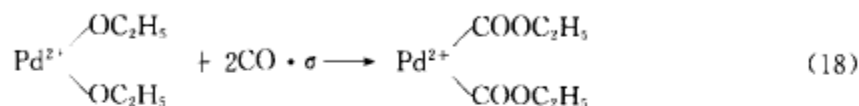
The value of reaction rate of experimental and model

T/K	组成*/摩尔分率					$r \times 10^4$		偏差/%
	CO	RONO	(COOR) ₂	NO	C ₂ H ₅ OH	实验值	模型值	
393	0.0726	0.0992	0.0631	0.1421	0.0999	0.5401	0.5314	-1.60
393	0.0812	0.1077	0.0584	0.1326	0.0995	0.6690	0.6700	0.149
393	0.0885	0.1149	0.0543	0.1245	0.0994	0.7985	0.7983	-0.02
393	0.0984	0.1247	0.0488	0.1134	0.0986	0.9903	0.9900	-0.02
393	0.1100	0.1360	0.0425	0.1006	0.0980	1.2560	1.2408	-1.21
383	0.0821	0.1086	0.0579	0.1316	0.0994	0.5800	0.5724	-1.31
383	0.0881	0.1144	0.0546	0.1250	0.0991	0.6598	0.6604	0.094
383	0.0970	0.1232	0.0496	0.1150	0.0987	0.8107	0.8033	-0.91
383	0.1069	0.1330	0.0442	0.1041	0.0982	0.9780	0.9780	0.10
383	0.1183	0.1442	0.0379	0.0911	0.0976	1.2050	1.2070	0.165
373	0.1069	0.1330	0.0442	0.1040	0.0982	0.8078	0.8088	0.123
373	0.1129	0.1389	0.0409	0.0974	0.0978	0.9059	0.9054	0.05
373	0.1195	0.1454	0.0372	0.0900	0.0975	1.0210	1.1090	-0.18
373	0.1270	0.1528	0.0331	0.0817	0.0971	1.1500	1.1620	1.044
373	0.1365	0.1622	0.0279	0.0712	0.0966	1.3420	1.3650	1.714
363	0.1199	0.1459	0.0370	0.0895	0.0975	0.8320	0.8391	0.853
363	0.1256	0.1514	0.0339	0.0833	0.0972	0.9287	0.9257	-0.32
363	0.1322	0.1579	0.0302	0.0759	0.0968	1.0320	1.0350	0.290
363	0.1396	0.1653	0.0261	0.0677	0.0965	1.1670	1.1730	0.514
363	0.1489	0.1744	0.0210	0.0574	0.0960	1.3470	1.3720	1.856

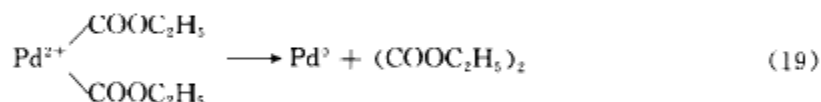
* 其余组分为 N₂。图2 负载于 Al₂O₃ 上的 Pd 的 XPS 谱图Fig. 2 XPS profile of Pd/Al₂O₃ catalyst

化剂上有桥型和线性两种吸附态存在,线性吸附态随压力升高而增强,CO 在偶联反应中的线性吸附态比桥型更有利于偶联反应的发生。

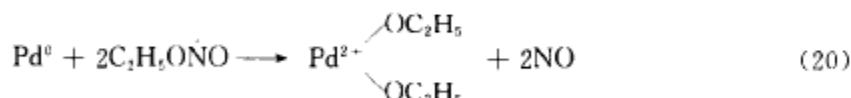
通过偶联反应前后的催化剂活性组分钯元素的 XPS 能谱分析(见图 2)可知:反应前钯的价态电子结合能为 76.5 eV,即零价态,偶联反应后能谱分析为 77.0 eV,即产生了 0.5 eV 的化学位移,钯的价态从 Pd⁰ 变为 Pd²⁺;对助催化剂组分分析亦有相同的价态变化规律,从而起着对活性组分的价态调变作用。因此从氧化还原原理可以推测吸附在催化剂表面上的线性态 CO 是较容易插入到钯(I)烷氧化合物中,生成烷氧羰基钯(II)



由于线性吸附态的 CO, 钯原子中的 d 电子反馈作用明显地比桥型弱, 因此有利于 CO 偶联反应的 C—C 键形成。在催化剂表面上双烷氧羰基钯 (I) 只要有足够的空间场 (即无位阻), 即可进行还原消去反应, 生成草酸二乙酯



偶联反应中的亚硝酸乙酯的作用是将零价的钯再氧化



为了过程的继续进行, 必须将生成的 NO 返回系统与氧和乙醇反应, 再生得到亚硝酸乙酯循环利用。由于该反应的特征是偶联氧化和再生反应同步进行, 故反应历程按两级“共催化循环”的模式进行, 如图 3 所示。

4 结论

从反应动力学模型鉴别的信息推测, CO 气相催化偶联合成草酸二乙酯的速率控制步骤为 CO 吸附控制, 并且存在烷氧羰基中间体 COOR, 在催化剂表面进一步缔合生成草酸二乙酯。反应历程按两级“共催化循环”的模式进行。

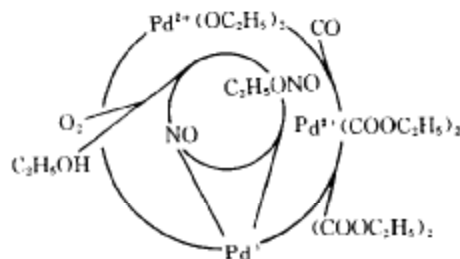


图 3 “共催化循环”反应模式图

Fig. 3 Reaction scheme of “catalytic circulation”

符 号 说 明

F ——目标函数	$(I)、r(i)$ ——分别为反应速率模型计算值与实验值, $\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{h})$
K ——平衡常数	T ——温度, K
k_1 ——CO 吸附反应速率常数, $\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$	θ ——催化剂表面的空白表面分数
k_{-1} ——CO 脱附反应速率常数, $\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{h})$	$\theta_{\text{CO}}, \theta_{\text{RONO}},$
p ——反应组分分压, MPa	$\theta_{\text{COOR}}, \theta_{(\text{COOR})_2},$
R ——气体常数, $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$	$\theta_{\text{NO}}, \theta_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ ——各种分子在催化剂表面的覆盖分数
r ——反应速率, $\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{h})$	σ ——催化剂表面活性位 (活性中心)

参 考 文 献

- 1 陈贻盾. 见: 甘琦. 全国 C₁ 化学第五届学术会议论文集. 北京: 中国化工学会煤化工利用学会, 1989. 59
- 2 Mayazaki Haruhiko, Shiomi Yasushi, Fujitani Satoru, et al. EP. 0056993(1982)
- 3 Mayazaki Haruhiko, Shiomi Yasushi, Fujitani Satoru, et al. USP. 4384133(1983)

- 4 宋若钧, 张秀辉, 贺德华等. 天然气化工, 1986, 11(3): 25
- 5 李振花, 许根慧, 陈洪纺. 化学工业与工程, 1991, 8(4): 15
- 6 Rivetti F, Romano U. J Organometal Chem, 1987, 154: 323
- 7 金松寿. 化学动力学. 北京: 高等教育出版社, 1986. 259
- 8 Vanice M A. J Catal, 1981, 17: 152

KINETICS OF CARBON MONOXIDE CATALYTIC COUPLING TO DIETHYL OXALATE IN GASEOUS PHASE

Ma Xinbin, Xu Genhui, Chen Jinwen and Chen Hongfang

(Department of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract The kinetic characteristics of catalytic coupling of carbon monoxide to diethyl oxalate in gaseous phase on Palladium catalyst were studied on the basis of industrial application. The controlling step of reaction rate is adsorption of carbon monoxide. Moreover it was considered that the alkoxycarboxide intermediate COOR possibly existed, further associated to diethyl oxalate. The kinetic equations of mechanistic model were proposed. The reaction mechanism was also discussed according to reaction mechanistic model.

Keywords carbon monoxide, diethyl oxalate, catalytic coupling, mechanistic model, kinetics