

## 膦配体对乙炔羰基化制丙烯酸催化剂 $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2$ 性能的影响

崔 龙<sup>1,2</sup> 周 喜<sup>1</sup> 杨先贵<sup>1,2</sup> 曾 毅<sup>1,2</sup> 陈学君<sup>1,2</sup> 邓志勇<sup>1,2</sup> 王公应<sup>\*,1,2</sup>

(<sup>1</sup> 中国科学院成都有机化学研究所中国科学院成都有机化学有限公司, 成都 610041)

(<sup>2</sup> 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 研究了一系列单膦配体(P(L))对  $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2\text{-P(L)}$  催化乙炔羰基化制丙烯酸(AA)性能的影响。结果表明,以三叔丁基膦( $\text{P}(t\text{-Bu})_3$ )作配体时催化剂  $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2\text{-P(L)}$  的性能最好。以  $\text{P}(t\text{-Bu})_3$  为配体、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  为酸助剂,溴化镍  $\text{NiBr}_2$  用量为 0.001 mol,  $n_{\text{NiBr}_2}:n_{\text{CuBr}_2}:n_{\text{P}(t\text{-Bu})_3}:n_{\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}}$  为 1:0.5:1.5:0.5,水用量  $V_{\text{H}_2\text{O}}=5$  mL,在反应温度 200 °C、压力 8.0 MPa、时间 60 min 时,乙炔的转化率为 75.8 %、丙烯酸的选择性达到 98.6 %。 $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2\text{-P(L)-CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  催化剂与  $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2$  相比具有较高的丙烯酸选择性和收率,解决了传统催化剂选择性低、反应过程产生积碳等问题。

**关键词:** 丙烯酸; 乙炔; 羰基化; 均相配合催化; 三叔丁基膦

中图分类号: O613.62 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2014)07-1600-09

DOI: 10.11862/CJIC.2014.181

## Effect of Phosphine Ligands on Properties of $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2$ Catalyst for Synthesis of Acrylic Acid by Acetylene Carbonylation

CUI Long<sup>1,2</sup> ZHOU Xi<sup>1</sup> YANG Xian-Gui<sup>1,2</sup> ZENG Yi<sup>1,2</sup> CHEN Xue-Jun<sup>1,2</sup>

DENG Zhi-Yong<sup>1,2</sup> WANG Gong-Ying<sup>\*,1,2</sup>

(<sup>1</sup> Chengdu Institute of Organic Chemistry Chengdu Institute of Organic Chemistry Co., LTD., Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China)

(<sup>2</sup> University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** The effect of a series of monodentate phosphine ligands (P(L)) on the properties of the  $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2\text{-P(L)}$  for catalyzing acetylene carbonylation to acrylic acid (AA) was studied. The results show that the catalyst  $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2\text{-P(L)}$  with tri-*tert*-butylphosphine ( $\text{P}(t\text{-Bu})_3$ ) as ligand has the best performance. After 60 min, 75.8 % conversion of acetylene and 98.6% selectivity of acrylic acid are achieved at 200 °C under 8.0 MPa using  $\text{P}(t\text{-Bu})_3$  as ligand,  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  as acid auxiliary with  $\text{NiBr}_2$  of 0.001 mol,  $n_{\text{NiBr}_2}:n_{\text{CuBr}_2}:n_{\text{P}(t\text{-Bu})_3}:n_{\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}}$  of 1:0.5:1.5:0.5 and 5 mL water. Compared with  $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2$ , the  $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2\text{-P(L)-CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  catalyst has higher selectivity and yield to acrylic acid, thus solving the problem of low selectivity and carbon generation in reaction process with the traditional catalysts.

**Key words:** acrylic acid; acetylene; carbonylation; homogeneous complex catalysis; tri-*tert*-butylphosphine

## 0 引 言

乙炔羰基化制丙烯酸技术于 20 世纪 50 年代产

业化,一度主导世界丙烯酸(acrylic acid, AA)制造业。随着石油化工的兴起和发展,乙炔羰基合成丙烯酸路线因成本高、污染严重等原因逐渐被丙烯氧化

收稿日期:2013-12-11。收修改稿日期:2014-02-17。

四川省青年科技创新研究团队专项计划(2013 TD0010),中国科学院“西部之光”人才培养计划“西部博士”资助项目。

\*通讯联系人。E-mail: gywang@cioc.ac.cn

法淘汰<sup>[1]</sup>。进入21世纪以来,世界石油日益枯竭,国际油价居高不下,丙烯氧化法生产丙烯酸的成本随之升高。我国贫油富煤,煤炭价格相对便宜,煤制乙二醇、煤制烯烃等非石油路线已开发成功,与石油路线相比具有较好的竞争力。电石是重要的煤化工产品,目前国内电石淘汰落后产能后,基本采用密闭炉生产,生产电石时副产大量的一氧化碳,用电石乙炔和副产的一氧化碳为主要原料合成丙烯酸,不仅属于原子经济性反应,在充分利用资源方面具有重要意义,而且是一条弥补石油化工原料不足的有效途径,符合中国国情<sup>[2]</sup>。开发高效催化剂是乙炔碳化合成丙烯酸路线的核心技术。

乙炔碳化合成丙烯酸最初采用羰基镍为催化剂,由于羰基镍毒性极高,采用  $\text{NiX}_2$ 、醋酸镍、环烷酸镍等镍的弱酸盐替代羰基镍,但催化活性大幅度降低<sup>[3]</sup>。Reppe、Bhattacharyya、Robert 等<sup>[4-7]</sup>在反应体系中加入少量的铜助剂及酸助剂以提高活性,形成了以镍盐为主催化剂、铜盐为助剂同时辅以少量酸的复合催化体系,广泛应用于工业化生产中,但该催化体系存在反应过程产生积碳、丙烯酸的选择性偏低、催化剂分离困难以及腐蚀设备等不足。

为解决以上问题,乙炔碳化合成丙烯酸催化剂的开发转向均相配合催化体系,研究多集中在氮配体、膦配体的合成、配合物的制备以及配体原位加入对反应的影响。文献<sup>[8-11]</sup>对镍的配合物进行了大量的尝试,探索出一系列含有 N、S、P 化合物作为镍基催化剂的配体,并合成一些具有较好催化活性的配合物。Reppe 等<sup>[12-14]</sup>对氮、硫配体进行了大量的研究,发现用膦配体时催化剂的活性最高,Wittren<sup>[15]</sup>则给出一类具有特殊基团的膦配体,Tang 等<sup>[16-18]</sup>对三苯基膦的镍基催化剂进行系统的考察,最佳条件下丙烯酸的选择性达到 90%。

在以上研究的基础上,我们研究一系列单膦配体对  $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2\text{-P(L)}$  催化体系性能的影响,用膦配体的电子效应和立体效应解释其对催化剂性能的影响。选取合适膦配体对其镍铜复合配位催化体系进行考察,优化催化剂组成并评价其对乙炔碳化反应的活性,得到优异的催化效果,解决丙烯酸的选择性低、反应过程产生积碳等问题。

## 1 实验部分

### 1.1 药品

三叔丁基膦(Tri-*tert*-butylphosphine,  $\text{P}(t\text{-Bu})_3$ ),三

(邻甲基苯基)膦(Tri-*o*-tolylphosphine,  $\text{P}(o\text{-Toll})_3$ ),三(3-甲基苯基)膦(Tri-*m*-tolylphosphine,  $\text{P}(m\text{-Toll})_3$ ),三(4-甲基苯基)膦(Tri-*p*-tolylphosphine,  $\text{P}(p\text{-Toll})_3$ ),三环己基膦(Tricyclohexylphosphine,  $\text{PCy}_3$ ),三苯基膦(Triphenylphosphine,  $\text{PPh}_3$ ),乙基二苯基膦(Ethylidiphenylphosphine,  $\text{PEtPh}_2$ ),二甲基苯基膦(Dimethylphenylphosphine,  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ ),亚磷酸三苯酯(Triphenyl phosphite,  $\text{P}(\text{OPh})_3$ ),亚磷酸三甲酯(Trimethyl phosphite,  $\text{P}(\text{OMe})_3$ )等购于国药集团试剂有限公司,分析纯;四氢呋喃,溴化镍,溴化铜,甲烷磺酸均为市售化学纯。

### 1.2 实验方法

在 100 mL 高压反应釜中加入 60 mL 四氢呋喃,一定量的水及催化剂,用氮气及乙炔分别清扫高压釜 3 次,溶解一定量的乙炔并搅拌 20 min,待反应压力稳定后,充一氧化碳至 5.5~6.0 MPa,在 200 °C、1 000  $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$  的转速下反应一定时间后冷却,对尾气及反应液分别取样分析。

### 1.3 分析方法

尾气采用 GC-3000B 型气相色谱仪分析。氮气为载气,色谱柱为 Aglient 公司的 TDX-01 型(1 m×2 mm(i.d.))。柱温:130 °C,TCD 温度:140 °C,汽化室温度:140 °C,电流桥流:120 mA,信号极性:+,载气流速:65  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

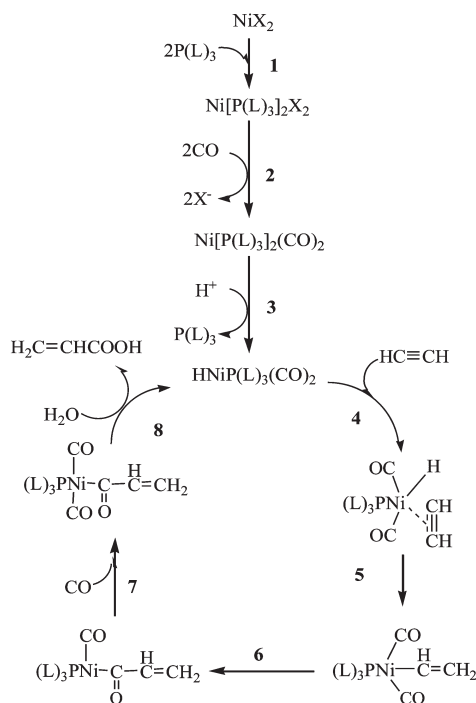
釜液采用 SC-14B 型气相色谱仪分析。氮气为载气,氢火焰检测器,色谱柱为 Aglient 公司的 DB-FFAP 型(60 m×0.34 mm×0.5  $\mu\text{m}$ )。程序升温:起始温度 40 °C 保留 2.5 min,以 40  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  升至 220 °C。检测器温度:240 °C,气化室温度:240 °C。

## 2 结果与讨论

### 2.1 制备方法对 $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2\text{-P(L)}$ 催化剂性能的影响

De 等<sup>[19]</sup>采用 Gaussian94 对反应机理进行了研究,如图 1 所示。 $\text{Ni}[\text{P(L)}_3]_2\text{X}_2$  催化剂以镍氢配合物为活性物种,经历羰基配合物的形成、镍氢络合物的形成、炔基配合物的形成、烯基配合物向酰基配合物转变、丙烯酸脱落还原生成活性物种等过程。配体从空间效应和电子效应两个方面影响催化循环过程<sup>[20-21]</sup>。

为了比较配体和  $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2$  直接加入反应器与  $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2$  和配体先制成配合物的催化性能,我们将  $\text{PPh}_3$  与  $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2$  先制备成配合物  $(\text{PPh}_3)_2\text{NiBr}_2\text{-Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}_2$  按照相同的 Ni:Cu 物质的量比作为催化剂,结果如表 1 所示。

图 1  $\text{Ni}[\text{P}(\text{L})_3]_2\text{X}_2$  催化乙炔羰基化制备丙烯酸的反应机理Fig.1 Reaction mechanism of acetylene carbonylation to acrylic acid catalyzed by  $\text{Ni}[\text{P}(\text{L})_3]_2\text{X}_2$ 表 1 制备方式对  $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2\text{-P}(\text{L})$  催化剂性能的影响Table 1 Effects of  $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2\text{-P}(\text{L})$  preparation method on catalytic properties

| Catalyst                                                          | Conversion of acetylene / % | Selectivity of AA / % | Yield of AA / % |
|-------------------------------------------------------------------|-----------------------------|-----------------------|-----------------|
| (1) $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2$                                 | 81.8                        | 72.0                  | 58.9            |
| (2) $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2\text{-PPh}_3$                    | 68.2                        | 88.0                  | 60.1            |
| (3) $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2\text{-PPh}_3$                    | 68.3                        | 89.2                  | 60.9            |
| (4) $(\text{PPh}_3)_2\text{NiBr}_2\text{-(PPh}_3)_2\text{CuBr}_2$ | 73.8                        | 85.9                  | 63.4            |

Reaction conditions:  $V_{\text{THF}}=60\text{ mL}$ ,  $V_{\text{H}_2\text{O}}=5\text{ mL}$ ,  $m_{\text{C}_2\text{H}_2}=4\text{ g}$ ,  $P_{\text{CO}}=5.5\text{ MPa}$ ,  $P=8.0\text{ MPa}$ ,  $T=200\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $r=1\text{ }000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $t=45\text{ min}$

(1)  $n_{\text{NiBr}_2}=1\text{ mmol}$ ,  $n_{\text{CuBr}_2}=0.5\text{ mmol}$

(2)  $n_{\text{NiBr}_2}=1\text{ mmol}$ ,  $n_{\text{CuBr}_2}=0.5\text{ mol}$ ,  $n_{\text{PPh}_3}=1\text{ mmol}$

(3)  $n_{\text{NiBr}_2}=1\text{ mmol}$ ,  $n_{\text{CuBr}_2}=0.5\text{ mol}$ ,  $n_{\text{PPh}_3}=1.5\text{ mmol}$

(4)  $n_{(\text{PPh}_3)_2\text{NiBr}_2}=1\text{ mmol}$ ,  $n_{(\text{PPh}_3)_2\text{CuBr}_2}=0.5\text{ mmol}$

由表 1 可以看出, 反应器内原位制备配合物催化剂与体外制成  $(\text{PPh}_3)_2\text{NiBr}_2\cdot\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}_2$  配合物再加入反应器作为催化剂相比, 原位制备催化剂对乙炔转化率较低, 丙烯酸选择性较高, 丙烯酸的收率为 60.1%; 而体外制备的配合物催化剂对乙炔的转化率较高, 但对烯酸选择性较低, 丙烯酸的收率为 63.4%, 这说明反应条件下配体与镍、铜形成配合物(参见图 1 过程 1)。由表 1 还可以看出无论原位加入配体还是体外先制成配合物, 丙烯酸的选择性从不使用配体时的 72% 提高到 85.9%~89.2%, 都有大幅

度提高。采用原位加入配体的方式, 配体用量为 1 和 1.5 mmol 时, 催化剂的性能相当, 可见原位加入可以减少配体的用量, 考虑到工业生产上乙炔的利用率和催化剂制备成本等因素, 我们选择对丙烯酸选择性较高及配体用量较少的原位制备催化剂方法, 研究一系列膦配体对  $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2\text{-P}(\text{L})$  催化剂性能的影响。

## 2.2 膦配体对 $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2\text{-P}(\text{L})$ 催化剂性能的影响

### 2.2.1 膦配体结构对 $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2\text{-P}(\text{L})$ 催化剂性能的影响

膦配体易与过渡金属形成配合物, 广泛应用于催化领域, 通过改变膦配体中膦原子上的取代基, 可以对膦配体的立体效应和电子效应进行调控, 从而

改变过渡金属配合物催化剂的性能。不同单膦配体对  $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2\text{-P(L)}$  催化乙炔碳化制丙烯酸催化剂性能的影响如表 2。

表 2 膦配体对  $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2\text{-P(L)}$  催化剂性能的影响Table 2 Effect of P-ligands on  $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2\text{-P(L)}$  catalytic properties

| Catalyst                                                | Conversion of acetylene / % | Selectivity of AA / % | Yield of AA / % |
|---------------------------------------------------------|-----------------------------|-----------------------|-----------------|
| $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2$                           | 81.8                        | 72.0                  | 58.9            |
| $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2\text{-P}(o\text{-Toll})_3$ | 73.4                        | 73.2                  | 53.7            |
| $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2\text{-P}(t\text{-Bu})_3$   | 71.5                        | 88.1                  | 63.0            |
| $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2\text{-PCy}_3$              | 65.8                        | 94.8                  | 62.4            |
| $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2\text{-P}(m\text{-Toll})_3$ | 62.2                        | 82.2                  | 51.2            |
| $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2\text{-PPh}_3$              | 68.2                        | 88.0                  | 60.1            |
| $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2\text{-P}(p\text{-Toll})_3$ | 51.1                        | 99.6                  | 50.9            |
| $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2\text{-PMe}_2\text{Ph}$     | 49.8                        | 40.0                  | 19.9            |
| $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2\text{-PEtPh}_2$            | 41.6                        | 85.2                  | 35.4            |
| $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2\text{-P(OPh)}_3$           | 69.3                        | 49.8                  | 34.6            |
| $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2\text{-P(OMe)}_3$           | 63.7                        | 67.3                  | 42.9            |

Reaction conditions:  $n_{\text{NiBr}_2}=1$  mmol,  $n_{\text{CuBr}_2}=0.5$  mmol,  $n_{\text{ligand}}=1$  mmol,  $V_{\text{THF}}=60$  mL,  $V_{\text{H}_2\text{O}}=5$  mL,  $m_{\text{C}_2\text{H}_2}=4$  g,  $P_{\text{CO}}=5.5$  MPa,  $P=8.0$  MPa,  $T=200$  °C,  $r=1\ 000$  r·min<sup>-1</sup>,  $t=45$  min

由表 2 可以看出, 与传统  $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2$  催化剂相比, 加入烷基膦及芳基膦配体后, 大部分  $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2\text{-P(L)}$  催化剂对丙烯酸的选择性有所提高, 特别是加入  $\text{P}(p\text{-Toll})_3$  配体后, 丙烯酸的选择性提高到 99.6%, 加入  $\text{PCy}_3$ 、 $\text{P}(t\text{-Bu})_3$ 、 $\text{PEtPh}_2$  后的丙烯酸的选择性分别为 94.8%、88.1%、85.2%, 均比不加入配体时的  $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2$  催化剂高出 10 多个百分点; 但加入膦配体后乙炔的转化率均有所降低, 其中用  $\text{P}(t\text{-Bu})_3$ 、 $\text{PCy}_3$  配体时乙炔转化率相对较高, 分别为 71.5%、65.8%。用  $\text{P(OMe)}_3$ 、 $\text{P(OPh)}_3$  等亚磷酸酯及  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ 、 $\text{PEtPh}_2$  等膦原子上具有不同取代基的膦配体时乙炔转化率或丙烯酸收率很低。加入膦配体后的催化剂对丙烯酸收率影响顺序为  $\text{P}(t\text{-Bu})_3>\text{PCy}_3>\text{PPh}_3>\text{P}(o\text{-Toll})_3>\text{P}(m\text{-Toll})_3>\text{P}(p\text{-Toll})_3>\text{P(OMe)}_3>\text{PEtPh}_2>\text{P(OPh)}_3>\text{PMe}_2\text{Ph}$ 。有机膦与镍易形成四面体形配合物, 从立体效应和电子效应两个方面影响催化剂的性能。膦配体的立体效应的大小常用膦配体的锥角(Tolman cone angle)来表示, 锥角越大, 其空间位阻越大; 其电子效应则通过测定配合物中 CO 红外光谱振动频率的大小来表征, 配体的供电效应越强, CO 红外伸缩振动频率越低, CO 的碳-氧键越易活化。表 3 是所选用膦配体的锥角及配合物的羰基振动频率<sup>[22-23]</sup>。

从表 2 和表 3 可以看出, 用  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ 、 $\text{P}(p\text{-Toll})_3$

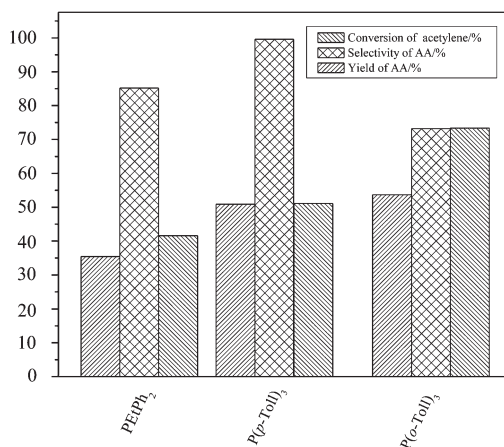
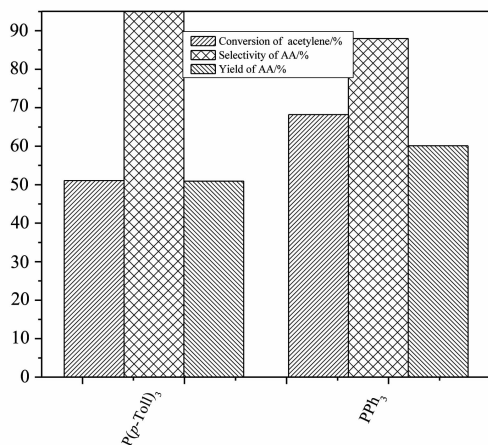
及  $\text{P}(o\text{-Toll})_3$  配体时, 与镍形成的配合物羰基振动频率为  $2\ 067\text{ cm}^{-1}$ , 说明这 3 个膦配体的电子效应基本相同, 但锥角分别为  $140^\circ$ 、 $145^\circ$ 、 $194^\circ$ 。由图 2 可以看出, 随着膦配体锥角的增大, 乙炔的转化率分别为 41.6%、51.1%、73.4%, 呈明显逐渐增加趋势, 丙烯酸的选择性先增后降低分别为 85.2%、99.6%、73.2%, 而丙烯酸的收率呈现递增的趋势分别为 35.4%、50.9%、53.7%。如图 1 所示, 空间位阻较大时, 镍原子周围较为拥挤, 宜于羰基的插入反应(图 1 过程 6)及还原消除反应(图 1 过程 8)的进行; 同时空间位阻过大不利于配合物的形成(图 1 过程 1), 对反应不利<sup>[24-25]</sup>。综合两方面的因素, 随着膦配体锥角增加,  $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2\text{-P(L)}$  催化剂对乙炔的转化率增加, 对丙烯酸的选择性则先增后减。

$\text{PPh}_3$  与  $\text{P}(p\text{-Toll})_3$  的锥角均为  $145^\circ$ , 具有相似的空间效应, 形成的配合物羰基振动频率的分别为  $2\ 069$ 、 $2\ 067\text{ cm}^{-1}$ , 用  $\text{PPh}_3$  做配体时催化剂对乙炔的转化率较高为 68.2%, 用  $\text{P}(p\text{-Toll})_3$  做配体时催化剂表现出对丙烯酸的更高的选择性为 99.6%, 如图 3 所示, 这是因为给电子配体如烷基膦  $\text{P}(p\text{-Toll})_3$  使得金属原子上的电子云密度增大, 通过反馈键进入 CO 的反键轨道  $\pi^*$  的电子增多, CO 的碳-氧键强度降低, 有利于羰基配合物向酰基配合物转化(图 1 过

表 3 膦配体的锥角及配合物的羰基振动频率

Table 3 Tolman cone angle of ligands and IR frequency of  $\text{NiL}(\text{CO})_3$ 

| Ligand                      | Tolman cone angle $\theta / (^\circ)$ | IR frequency of $\text{NiL}(\text{CO})_3 / \text{cm}^{-1}$ |
|-----------------------------|---------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| $\text{P}(o\text{-Toll})_3$ | 194                                   | 2 067                                                      |
| $\text{P}(t\text{-Bu})_3$   | 182                                   | 2 056                                                      |
| $\text{PCy}_3$              | 170                                   | 2 056                                                      |
| $\text{P}(m\text{-Toll})_3$ | 165                                   | 2 067                                                      |
| $\text{PPh}_3$              | 145                                   | 2 069                                                      |
| $\text{P}(p\text{-Toll})_3$ | 145                                   | 2 067                                                      |
| $\text{PMe}_2\text{Ph}$     | 122                                   | 2 065                                                      |
| $\text{PEtPh}_2$            | 140                                   | 2 067                                                      |
| $\text{P}(\text{OPh})_3$    | 128                                   | 2 085                                                      |
| $\text{P}(\text{OMe})_3$    | 107                                   | 2 080                                                      |

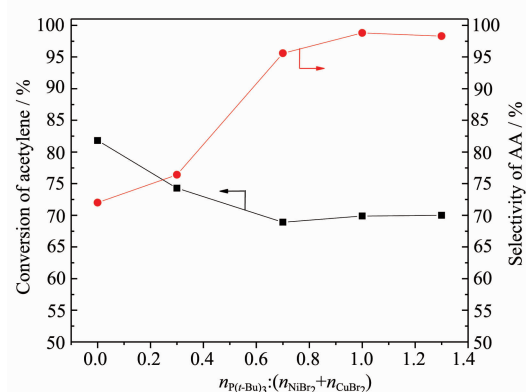
图 2  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ ,  $\text{P}(p\text{-Toll})_3$ ,  $\text{P}(o\text{-Toll})_3$  对  $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2$  催化性能的影响Fig.2 Effect of  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ ,  $\text{P}(p\text{-Toll})_3$ ,  $\text{P}(o\text{-Toll})_3$  on  $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2$  catalytic properties图 3  $\text{P}(p\text{-Toll})_3$ ,  $\text{PPh}_3$  对  $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2$  催化性能的影响Fig.3 Effect of  $\text{P}(p\text{-Toll})_3$ ,  $\text{PPh}_3$  on  $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2$  catalytic properties

程 6),使催化剂的活性提高。苯环的吸电子的诱导效应及供电子的共轭效应使得三苯基膦对丙烯酸的选择性有所提升,而供电子基取代的苯基膦则较一般烷基膦活性高<sup>[23]</sup>。同时叔膦配体的反位效应<sup>[24]</sup>存在,单膦配体的镍基配合物中金属-卤原子键长明显加长,卤原子被羰基取代的速率大大增加,促进过程 2(图 1)的进行,也是烷基膦及供电子基团取代的芳基膦提高了催化活性原因,而非叔膦结构没有明显反位效应,所以不同取代基团的膦配体催化剂的活性较低。吸电子配体减弱金属与一氧化碳间的反馈键,增强 CO 的碳-氧键强度,不利于过程 6(图 1),故亚膦酸酯做配体时催化活性一般较低。

膦配体的立体和电子效应明显地影响着羰基化反应的活性和选择性,二者共同影响着催化效果,同时二者之间存在相互作用。电子效应对丙烯酸的选择性影响较大,立体效应则对乙炔的转化率影响较大。 $\text{P}(t\text{-Bu})_3$  与镍配位形成的羰基化合物的吸收频率最低,同时具有合适的锥角,对产物丙烯酸表现出更高的选择性,是乙炔羰基化制丙烯酸的  $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2\text{-P(L)}$  催化剂体系中理想单膦配体。

#### 2.2.2 $\text{P}(t\text{-Bu})_3$ 量对催化剂性能的影响

$\text{P}(t\text{-Bu})_3$  用量对  $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2$  催化剂性能的影响如图 4 所示,不加  $\text{P}(t\text{-Bu})_3$  时,丙烯酸选择性仅为 72%,随着  $n_{\text{P}(t\text{-Bu})_3}/(n_{\text{NiBr}_2}+n_{\text{CuBr}_2})$  物质的量比的增加,丙烯酸的选择性快速增加到 95%以上,在  $n_{\text{P}(t\text{-Bu})_3}/(n_{\text{NiBr}_2}+n_{\text{CuBr}_2})$  物质的量比为 1:1 时丙烯酸的选择性最高达到 98.6%,随后丙烯酸的选择性随  $n_{\text{P}(t\text{-Bu})_3}/(n_{\text{NiBr}_2}+n_{\text{CuBr}_2})$  物质的量比的增加变化不大,稳定于 98% 增加左右。三叔丁基膦与镍、铜配位使得金属原子上的电子



Reaction conditions:  $n_{\text{NiBr}_2}=1$  mmol,  $n_{\text{CuBr}_2}=0.5$  mmol,  $V_{\text{THF}}=60$  mL,  $V_{\text{H}_2\text{O}}=5$  mL,  $m_{\text{C}_2\text{H}_2}=4$  g,  $P_{\text{CO}}=5.5$  MPa,  $P=8.0$  MPa,  $T=200$  °C,  $r=1\ 000$  r·min<sup>-1</sup>,  $t=60$  min

图 4  $\text{P}(t\text{-Bu})_3$  用量对催化剂性能的影响

Fig.4 Effect of  $\text{P}(t\text{-Bu})_3$  amount on catalytic properties

云密度增大,通过反馈键进入羰基配合物中 CO 的反键轨道,对 CO 进行活化,有利于羰基的插入反应,提高了反应的选择性。

## 2.3 酸助剂对 $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2\text{-P}(t\text{-Bu})_3$ 催化剂性能的影响

### 2.3.1 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 对 $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2\text{-P}(t\text{-Bu})_3$ 催化剂性能

的影响

炔烃羰基化反应以形成镍氢活性物种为关键步骤(图 1 过程 3),乙炔羰基化制丙烯酸反应中由水提供氢源,而水生成镍氢活性物种的能力相当有限,添加适量的质子酸有助于提高催化活性。Tang<sup>[10]</sup>对质子酸助剂进行了考察,磺酸系列有着较好的催化效果。选取其最佳的甲烷磺酸考察酸助剂对  $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2\text{-P}(t\text{-Bu})_3$  催化剂性能的影响,结果如表 4 所示。

由表 4 看出,膦配体单独使用时丙烯酸的选择性增加,而乙炔的转化率有所降低,说明膦配体有利于提高丙烯酸的选择性; $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  单独使用时,乙炔的转化率提高而丙烯酸的选择性降低,表明酸助剂对提高乙炔的转化率有利。因此我们将  $\text{P}(t\text{-Bu})_3$  与  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  同时使用, $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2\text{-P}(t\text{-Bu})_3\text{-CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  催化体系对丙烯酸选择性达到 92.4%,丙烯酸的收率为 67.4%,与  $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2$  催化剂相比,大幅度提高了丙烯酸的选择性和收率。说明  $\text{P}(t\text{-Bu})_3$  与  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  对丙烯酸选择性有相互促进作用。虽然用  $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2\text{-P}(t\text{-Bu})_3\text{-CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  催化剂时乙炔转化率只有 73%,从提高乙炔工业利用率的角度考虑, $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2\text{-P}(t\text{-Bu})_3\text{-CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  是较高的催化剂体系。

表 4 酸助剂对  $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2\text{-P}(t\text{-Bu})_3$  催化剂性能的影响

Table 4 Effect of acid promoters to the properties of  $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2\text{-P}(t\text{-Bu})_3$

| Catalyst                                                                             | Conversion of Acetylene / % | Selectivity of AA / % | Yield of AA / % |
|--------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|-----------------------|-----------------|
| $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2$                                                        | 81.8                        | 72.0                  | 58.9            |
| $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2\text{-P}(t\text{-Bu})_3$                                | 71.5                        | 88.1                  | 63.0            |
| $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2\text{-CH}_3\text{SO}_3\text{H}$                         | 85.7                        | 60.2                  | 51.5            |
| $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2\text{-P}(t\text{-Bu})_3\text{-CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ | 73.0                        | 92.4                  | 67.4            |

Reaction conditions:  $n_{\text{NiBr}_2}=1$  mmol,  $n_{\text{CuBr}_2}=0.5$  mmol,  $n_{\text{P}(t\text{-Bu})_3}=1$  mmol,  $n_{\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}}=0.5$  mol,  $V_{\text{THF}}=60$  mL,  $V_{\text{H}_2\text{O}}=5$  mL,  $m_{\text{C}_2\text{H}_2}=4$  g,  $P_{\text{CO}}=5.5$  MPa,  $P=8.0$  MPa,  $T=200$  °C,  $r=1\ 000$  r·min<sup>-1</sup>,  $t=45$  min

### 2.3.2 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 量对 $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2\text{-P}(t\text{-Bu})_3\text{-CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 催化剂性能的影响

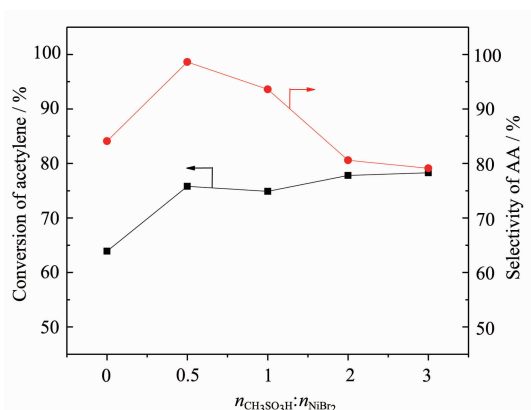
由图 5 看出,加入少量的  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  能提高乙炔的转化率及丙酸选择性,在  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  与  $\text{NiBr}_2$  物质的量的比为 0.5 时,丙烯酸选择性则高达 98.5%,乙炔的转化率也提高到 75.8%;随着  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  与  $\text{NiBr}_2$  物质的量比值的增加,乙炔转化率增加不明显,而丙烯酸的选择性明显降低,这是因为  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  会与丙烯酸发生酯化反应,使得丙烯酸的选择性随  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  量增加而逐渐降低。

## 2.4 工艺条件优化

### 2.4.1 溴化铜用量对 $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2\text{-P}(t\text{-Bu})_3\text{-CH}_3\text{SO}_3\text{H}$

催化剂性能的影响

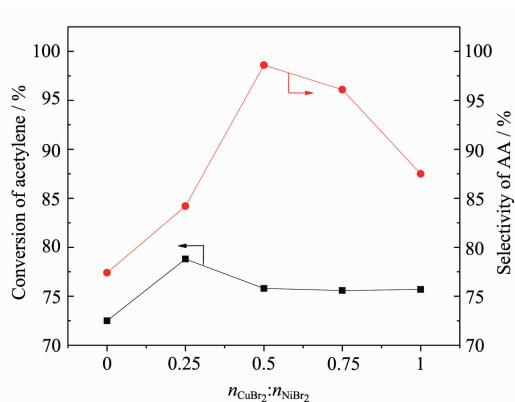
溴化铜用量对  $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2\text{-P}(t\text{-Bu})_3\text{-CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  催化剂性能的影响图 6 所示,不加溴化铜时,丙烯酸的选择性及乙炔的转化率较低,分别为 73.1%和 60.4%。加入少量溴化铜明显提高对丙烯酸的选择性,铜镍物质质量的比为 0.5 时,丙烯酸的选择性最高达 98.6%,乙炔转化率也提高到 73.0%。加入过量的溴化铜容易加剧乙炔聚合、脱碳等副反应,不利于丙烯酸的生成,丙烯酸的选择性急剧下降到 87.5%,但乙炔的转化率基本保持不变。适合的铜镍物质质量的比为 0.5。同时考察了铜盐、镍盐及镍、铜配合物的催化活性,如表 6 所示。



Reaction conditions:  $n_{\text{NiBr}_2}=1$  mmol,  $n_{\text{CuBr}_2}=0.5$  mmol,  $n_{\text{P}(t\text{-Bu})_3}=1.5$  mmol,  $V_{\text{THF}}=60$  mL,  $V_{\text{H}_2\text{O}}=5$  mL,  $m_{\text{C}_2\text{H}_2}=4$  g,  $P_{\text{CO}}=5.5$  MPa,  $P=8.0$  MPa,  $T=200$  °C,  $r=1\,000$  r·min<sup>-1</sup>,  $t=60$  min

图 5 甲烷磺酸量对催化剂性能的影响

Fig.5 Effect of  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  amount on  $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2\text{-P}(t\text{-Bu})_3\text{-CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  properties



Reaction conditions:  $n_{\text{NiBr}_2}=1$  mmol,  $n_{\text{P}(t\text{-Bu})_3}=1$  mmol,  $n_{\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}}=0.5$  mmol,  $V_{\text{THF}}=60$  mL,  $V_{\text{H}_2\text{O}}=5$  mL,  $m_{\text{C}_2\text{H}_2}=4$  g,  $P_{\text{CO}}=5.5$  MPa,  $P=8.0$  MPa,  $T=200$  °C,  $r=1\,000$  r·min<sup>-1</sup>,  $t=55$  min

图 6 溴化铜用量对  $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2\text{-P}(t\text{-Bu})_3\text{-CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  催化剂性能的影响

Fig.6 Effect of  $\text{CuBr}_2$  amount on  $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2\text{-P}(t\text{-Bu})_3\text{-CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  properties

单独以  $\text{CuBr}_2$  或  $\text{P}(t\text{-Bu})_3\text{CuBr}_2$  为催化剂时,丙烯酸的选择性较低,分别为 21.2%和 19.0%,而乙炔的转化率则较高分别为 90.3%和 88.6%,但生成的副产物较多,且  $\text{CuBr}_2$  做催化剂或助剂时生成积碳明显;单独以  $\text{NiBr}_2$  或  $\text{P}(t\text{-Bu})_3\text{NiBr}_2$  为催化剂时,丙烯酸的选择性较高,分别为 76.3%和 60.4%,而乙炔的转化率分别为 73.1%和 63.0%,但无积碳生成。镍盐及其配合物的催化活性及对丙烯酸的选择性远高于铜盐和铜配合物,二者共同使用时催化剂的催化性能有显著提高,说明镍盐、镍配合物为主催化剂,铜盐、铜配合物为助剂,铜助剂的加入提高了催化剂的催化性能,与主催化剂形成了良好的协同作用,与文献报道一致<sup>[16,20]</sup>,同时以铜配合物取代铜盐做助剂可以改善反应过程产生积碳的问题。

#### 2.4.2 $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2\text{-P}(t\text{-Bu})_3\text{-CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 量对反应的影响

由图 7 看出,不加入催化剂时,羰基化反应不能发生,有 9.8%乙炔发生脱碳反应,生成大量积碳。随着  $\text{NiBr}_2$  用量(铜盐、配体及酸助剂按图 7 所示的比例)的增加到 0.5 mmol 时,乙炔的转化率及丙烯酸的选择性均大幅度提高,分别为 74.5%和 83.3%,少量的催化剂对反应就有明显的催化效果,说明该催化体系具有优良的催化性能。当  $\text{NiBr}_2$  用量为 1 mmol 时,丙烯酸的选择性最高达 98.6%,乙炔的转化率也达到 75.8%。继续增加催化剂  $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2\text{-P}(t\text{-Bu})_3\text{-CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  的用量,乙炔转化率虽缓慢增加到 80.4%,但丙烯酸的选择性却大幅度降低到 80.4%,加剧了副反应的发生。

#### 2.4.3 水对反应的影响

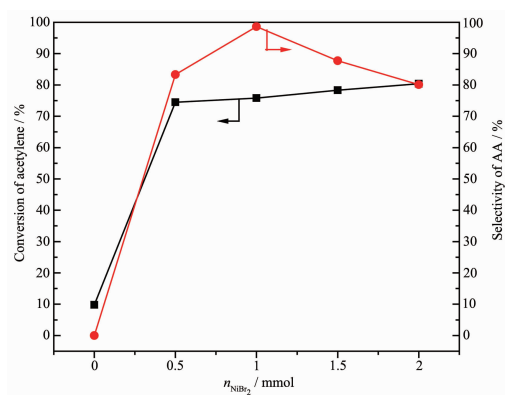
反应过程中水为原料,同时与四氢呋喃组成混合溶剂,吸收乙炔及 CO 在液相中发生反应。水的加入量不仅影响到原料的相对浓度,同时影响到溶液的极性,进而影响到乙炔、CO 在液相中的浓度及水

表 6 铜盐、镍盐及其配合物的催化活性

Table 6 Catalytic activity of copper salts, nickel salts and complexes of copper and nickel

| Catalyst                                                        | Conversion of Acetylene / % | Selectivity of AA / % | Yield of AA / % | Generation Carbon |
|-----------------------------------------------------------------|-----------------------------|-----------------------|-----------------|-------------------|
| $\text{NiBr}_2$                                                 | 73.1                        | 60.4                  | 44.2            | No                |
| $\text{CuBr}_2$                                                 | 90.3                        | 19.0                  | 17.2            | Yes               |
| $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2$                                   | 81.8                        | 72.0                  | 58.9            | Yes               |
| $\text{P}(t\text{-Bu})_3\text{NiBr}_2$                          | 63.0                        | 76.3                  | 48.0            | No                |
| $\text{P}(t\text{-Bu})_3\text{CuBr}_2$                          | 88.6                        | 21.2                  | 19.3            | No                |
| $\text{NiBr}_2\text{-Cu}(\text{P}(t\text{-Bu})_3)_2\text{Br}_2$ | 74.0                        | 90.2                  | 66.7            | No                |

Reaction conditions:  $V_{\text{THF}}=60$  mL,  $V_{\text{H}_2\text{O}}=5$  mL,  $m_{\text{C}_2\text{H}_2}=4$  g,  $P_{\text{CO}}=5.5$  MPa,  $P=8.0$  MPa,  $T=200$  °C,  $r=1\,000$  r·min<sup>-1</sup>,  $t=45$  min.  $n_{\text{NiBr}_2}=1$  mmol,  $n_{\text{CuBr}_2}=0.5$  mmol,  $n_{\text{P}(t\text{-Bu})_3\text{NiBr}_2}=1$  mmol,  $n_{\text{P}(t\text{-Bu})_3\text{CuBr}_2}=0.5$  mmol

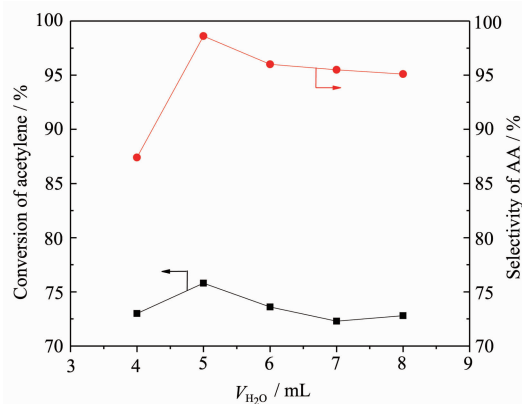


Reaction conditions:  $n_{\text{NiBr}_2} : n_{\text{CuBr}_2} : n_{\text{P}(\text{t-Bu})_3} : n_{\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}} = 1 : 0.5 : 1.5 : 0.5 : 0.5$ ,  $V_{\text{THF}} = 60 \text{ mL}$ ,  $V_{\text{H}_2\text{O}} = 5 \text{ mL}$ ,  $m_{\text{C}_2\text{H}_2} = 4 \text{ g}$ ,  $P_{\text{CO}} = 5.5 \text{ MPa}$ ,  $P = 8.0 \text{ MPa}$ ,  $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $r = 1000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $t = 60 \text{ min}$

图 7 催化剂量对反应的影响

Fig.7 Effect of catalyst amount on the reaction

进行加成的反应速率。水对反应的影响如图 8 所示, 水用量为 4 mL 时与乙炔以计量比进行反应, 乙炔的转化率及丙烯酸的选择性仅有 73.0% 和 87.4%, 相对较低。水用量为 5 mL 时, 乙炔的转化率及丙烯酸的选择性均达到最大, 分别为 75.8% 和 98.6%。过量的水则增大了水与乙炔的加成反应, 使得副产物乙醛量增加, 水用量增加到 10 mL 时丙烯酸的选择性降低到 95.1%。



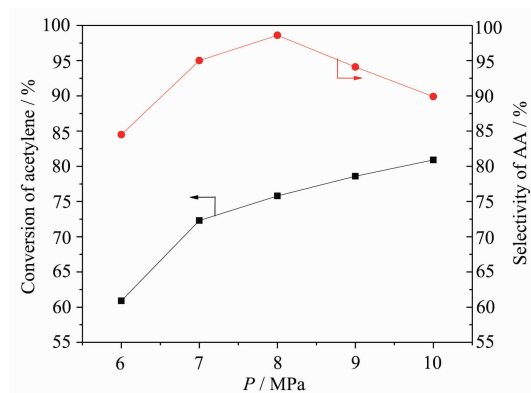
Reaction conditions:  $n_{\text{NiBr}_2} = 1 \text{ mmol}$ ,  $n_{\text{CuBr}_2} = 0.5 \text{ mmol}$ ,  $n_{\text{P}(\text{t-Bu})_3} = 1.5 \text{ mmol}$ ,  $n_{\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}} = 0.5 \text{ mmol}$ ,  $V_{\text{THF}} = 60 \text{ mL}$ ,  $m_{\text{C}_2\text{H}_2} = 4 \text{ g}$ ,  $P_{\text{CO}} = 5.5 \text{ MPa}$ ,  $P = 8.0 \text{ MPa}$ ,  $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $r = 1000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $t = 60 \text{ min}$

图 8 水对反应的影响

Fig.8 Effect of water on the reaction

#### 2.4.4 压力对反应的影响

压力对反应的影响如图 9 所示, 反应时的总压较低时乙炔的选择性和丙烯酸的转化率均较低, 分别为 60.9% 和 84.5%, 随着反应压力的增加, 乙炔转化率及丙烯酸的选择性均有所升高, 反应压力为 8.0



Reaction conditions:  $n_{\text{NiBr}_2} = 1 \text{ mmol}$ ,  $n_{\text{CuBr}_2} = 0.5 \text{ mmol}$ ,  $n_{\text{P}(\text{t-Bu})_3} = 1.5 \text{ mmol}$ ,  $n_{\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}} = 0.5 \text{ mmol}$ ,  $V_{\text{THF}} = 60 \text{ mL}$ ,  $V_{\text{H}_2\text{O}} = 5 \text{ mL}$ ,  $m_{\text{C}_2\text{H}_2} = 4 \text{ g}$ ,  $P_{\text{CO}} = 5.5 \text{ MPa}$ ,  $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $r = 1000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $t = 60 \text{ min}$

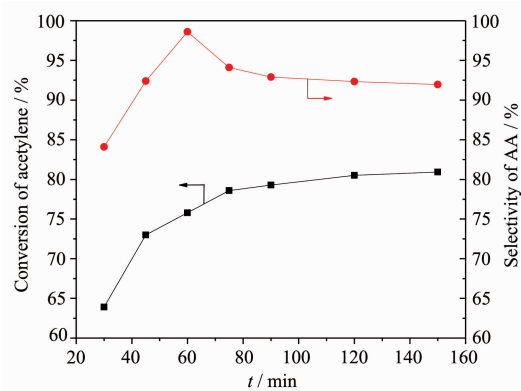
图 9 压力对反应的影响

Fig.9 Effect of reaction time on the reaction

MPa 时, 丙烯酸的选择性达到最大为 98.5%, 乙炔的转化率也提高到 75.8%。随着反应压力的继续增加, 乙炔的转化率仍有增加, 但丙烯酸的选择性则急剧降低到 89.9%, 加剧了副反应的发生。

#### 2.4.5 反应时间的影响

反应时间的影响如图 10 所示, 反应进行 30 min 时乙炔的选择性和丙烯酸的转化率分别为 63.9% 和 84.1%, 较短的反应时间得到丙烯酸的收率为 53.7%, 反映出该催化剂具有较好的催化活性。随着反应时间的增加, 乙炔转化率及丙烯酸的选择性均有所升高, 60 min 时丙烯酸的选择性达到最大为 98.5%, 乙炔的转化率也提高到 75.8%。反应时间的继续延长, 乙炔的转化率增加不明显, 而乙炔及丙烯酸聚合等副反应的增加, 丙烯酸的选择性则降低到



Reaction conditions:  $n_{\text{NiBr}_2} = 1 \text{ mmol}$ ,  $n_{\text{CuBr}_2} = 0.5 \text{ mmol}$ ,  $n_{\text{P}(\text{t-Bu})_3} = 1.5 \text{ mmol}$ ,  $n_{\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}} = 0.5 \text{ mmol}$ ,  $V_{\text{THF}} = 60 \text{ mL}$ ,  $V_{\text{H}_2\text{O}} = 5 \text{ mL}$ ,  $m_{\text{C}_2\text{H}_2} = 4 \text{ g}$ ,  $P_{\text{CO}} = 5.5 \text{ MPa}$ ,  $P = 8.0 \text{ MPa}$ ,  $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $r = 1000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$

图 10 反应时间的影响

Fig.10 Effect of reaction time on the reaction

92%, 因此最佳反应时间为 60 min。

### 3 结 论

发现原位制备  $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2\text{-P(L)}$  催化剂对丙烯酸选择性较高, 并且配体用量比原位合成时少;  $\text{P}(t\text{-Bu})_3$  是  $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2\text{-P(L)}$  催化剂体系的最合适的配体; 加入少量的  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  能提高  $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2\text{-P(L)}$  对丙烯酸的收率;  $\text{NiBr}_2\text{-CuBr}_2\text{-P}(t\text{-Bu})_3\text{-CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  催化体系具有很好的催化活性及对丙烯酸较高的选择性, 当  $\text{NiBr}_2$  用量为 1 mmol,  $n_{\text{NiBr}_2}:n_{\text{CuBr}_2}:n_{\text{P}(t\text{-Bu})_3}:n_{\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}}=1:0.5:1.5:0.5$ , 水用量  $V_{\text{H}_2\text{O}}=5$  mL, 在反应温度 200 °C、压力 8.0 MPa、时间 60 min 时, 乙炔的转化率为 75.8%、丙烯酸的选择性达到 98.6%; 反应过程无积碳, 成功的解决了传统催化剂存在的问题, 是乙炔羰基化制丙烯酸的优良高效复合型催化剂。

### 参考文献:

- [1] CUI Long(崔龙), Yang Xian-Gui(杨先贵), ZHOU Xi(周喜), et al. *Industrial Catalysis*(工业催化), **2013**,**21**(12):13-18
- [2] ZHANG Xin-Min(张新民), ZHOU Xi(周喜). *Chinese J. Synthetic Chem.*(合成化学), **2012**,**20**(3):399-402
- [3] TANG Cong-Ming(唐聪明), CAO Ping(曹平), ZENG Yi(曾毅), et al. *Petrochem. Technol.*(石油化工), **2008**,**37**(10):1089-1094.
- [4] Reppe W. *US Patent*, 2883418.1959-04-21
- [5] Bhattacharyya S K, Sen A K. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **1964**,**3**(2):169-176
- [6] Bhattacharyya S K, Sen A K. *J. Appl. Chem.*, **1963**,**13**:498-505
- [7] Robert L. Carlyle. *US Patent*, 2917538A.1959-12-15
- [8] Lautenschlager H. *US Patent*, 2845451.1958-07-29
- [9] Reppe W. *US Patent*, 2925436.1960-02-16
- [10] JIANG Qi-Bai(蒋其柏), JI Yi-Fei(季一飞), SHEN Xu-Jie(沈旭杰), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**,**29**(5):910-914
- [11] Schweckendek W. *US Patent*, 2738364.1956-04-13
- [12] Reppe W. *US Patent*, 2809976.1957-08-15
- [13] BAO Jin-Ting(包金婷), CHENG Mei-Ling(程美令), LIU Qi(刘琦), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**,**29**(7):1504-1512
- [14] Wittren R A. *US Patent*, 2808040.1957-10-01
- [15] Proops W R. *US Patent*, 2967884.1961-01-10
- [16] Tang Congming, Zeng yi, Cao ping, et al. *Catal. Lett.*, **2009**, **129**:189-193
- [17] Tang C M, Zeng Y, Yang X G, et al. *J. Mol. Catal. A*, **2009**, **314**(1):15-20
- [18] Tang C M, Li X L, Wang G Y. *Korean J. Chem. Eng.*, **2012**, **29**(12):1700-1707
- [19] De Angelis F, Sgamellotti A, Re N. *Organometallics*, **2000**, **19**(20):4104-4116
- [20] Yang X G, Zhang J Q, Liu Z T, et al. *Appl. Catal. A*, **1998**, **173**(1):11-17
- [21] Drent E, Arnoldy P, Budzelaar P H M, et al. *J. Organomet. Chem.*, **1993**,**455**(1/2):247-253
- [22] PWNM van Leeuwen. *Homogeneous Catalysis*. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, **2004**:13-19
- [23] Koide Y, Bott S G, Barron A R, et al. *Organometallics*, **1996**,**15**(9),2213-2226
- [24] ZHAO Ji-Quan(赵继全). *Homogeneous Complex Catalysis* (均相络合催化). Beijing: Chemical Industry Press, **2011**: 15-22
- [25] JIANG Qiong-Zhong(姜琼忠), ZHANG Liang-Fu(张良辅), WANG Shu-Mei(王树梅), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **1990**,**6**(2):159-165
- [26] LI Chen(李琛), ZHOU Dan-Hong(周丹红), YAO Xiao-Quan(姚小泉), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2001**,**17**(4):507-512