# 甲醇羰基合成研究进展

臧红霞　钱君律　伍艳辉
(同济大学化学系,上海 200092)

**摘要**:甲醇羰基化制乙酸工艺具有甲醇转化率高、产物产率高等优点,但所采用的铑基催化剂价格昂贵,助催化剂碘化物腐蚀设备。评述了英国石油(BP)公司的甲醇羰基化制乙酸的新型铱基催化剂,无碘化物促进的甲醇羰基化催化体系,以及甲醇、一氧化碳和氧气直接合成碳酸二甲酯以及甲醇液相催化羰基合成甲酸甲酯的工艺。

**关键词**:甲醇;羰基合成;乙酸;甲酸甲酯;碳酸二甲酯
**中图分类号**:TQ225;TQ032　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:0253 - 4320(2004)S1 - 0087 - 03

## Development of carbonylation of methanol

*ZANG Hong-xia*, *QIAN Jun-lü*, *WU Yan-hui*
(Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract**: The process for the carbonylation of methanol to acetic acid has many advantages such as high conversation of reactants and high yield of product, but the Rh-based catalyst is of expensive and severely corrosive to equipment by cocatalyst iodide. A new type of Ir-based catalyst of BP p.l.c. and catalytic systems without iodide as a promoter are also reviewed. In addition, the direct synthesis method of dimethyl carbonate from $CH_3OH$, CO and $O_2$ as well as the process for methanol liquid-phase carbonylation to methyl formate are summarized.

**Key words**: methanol; carbonylation; acetic acid; methyl formate; dimethyl carbonate

近年来,随着国民经济的发展,我国石油消费一直呈上升趋势,而目前世界石油资源日益短缺,从长远看,甲醇可成为石油的主要接续资源之一。甲醇的羰基合成是 100% 原子经济反应,是碳一化学发展的重要方向[1]。甲醇羰基合成的产品很多,其中产量最大的是乙酸,以甲醇和一氧化碳为原料合成乙酸已成为各大化工公司普遍采用的工艺技术路线,甲醇羰基合成生产乙酸是今后的发展方向,技术开发的重点在催化剂的改进。另外,甲酸甲酯、碳酸二甲酯等也是甲醇羰基化的重要产品。

## 1　甲醇羰基化制乙酸

乙酸是用途极为广泛的有机酸,其合成方法主要有碳水化合物的发酵、石脑油或正丁烷的氧化、甲醇羰基化法。美国孟山都(Monsanto)公司 1970 年建成第 1 套甲醇低压羰基合成乙酸装置。甲醇羰基化法占目前世界乙酸生产量的 60%。

### 1.1　均相催化体系

均相体系中,甲醇羰基化制乙酸的主催化剂为可溶性铑配合物,助催化剂为碘化物。铑的来源为铑化物,如 $RhCl_3$、$Rh_2O_3$ 等,助催化剂一般采用 HI 或 $CH_3I$ 等。在铑基催化体系中,$CH_3I$ 与 $[Rh(CO)_2I_2]^-$ 的氧化加成反应为速率控制步骤。

甲醇羰基化技术的发展,主要体现在催化剂的改进。近来,有不少文献报道了对催化剂配体的改进,但大多选择具有强供电子能力的含氮或氧族元素的有机配体。

以二膦硫化物作配体,催化反应活性及速率得到很大程度的提高[2]。碱金属离子是良好的促进剂,美国塞拉尼斯(Celanese)公司[3]用 LiI、$Li(CH_3COO)$、季铵、膦的碘盐或乙酸盐作共促剂提高了催化剂的活性和稳定性。

最为成功的是英国石油(BP)公司于 1996 年推出的 Cativa™专利技术[2,4],它是一种新型高效铱基催化剂,价格低,稳定性好,活性高,反应物料含水量低,副产物极少。对于原采用铑基催化剂的乙酸装置而言,只要稍加改造,就可使生产能力提高30% ~ 65%,并可大大降低操作费用。

对于甲醇羰基化反应,Ir 基催化剂的催化机理要比 Rh 基催化剂复杂得多,Ir 基和 Rh 基体系催化机理的主要差别在于速率控制步骤。对于 $CH_3I$ 的氧化加成来说,Ir 基体系要比 Rh 基体系快得多,而

**收稿日期**:2004 - 01 - 12;**修回日期**:2004 - 05 - 07
**作者简介**:臧红霞(1970 - ),女,在读硕士生,工程师;伍艳辉(1972 - ),女,博士,副教授,主要从事精细化学品的合成,通讯联系人,021 - 65900435,hongxia-zang@yahoo.com.cn。

CO 的迁移插入反应则正相反。

BP 公司[5-6]利用 Cd、Hg、Zn 作促进剂,使 Ir 基催化剂得以稳定;加入金属 Ru 和 Os 的化合物作助剂,可减少催化剂中金属 Ir 的用量;金属 A1、Re 等可能与 Ir 有协同作用,可提高 Ir 催化剂的活性和稳定性[7-8]。

Celanese 公司[9]研究了季铵和季膦碘化物作稳定剂和促进剂的多金属催化体系(Ir-Rh)的羰基化行为,催化剂的稳定性和活性都得到了提高,反应过程没有发生催化剂的沉淀现象,乙醛等副产物减少。

对于甲醇羰基化制乙酸,Rh 和 Ir 的羰基化合物是首选的催化剂。为了降低催化剂成本,对其他金属作活性组分的研究也从未间断过,但其反应条件和催化活性都不如 Monsanto 公司或 Cativa™催化体系。

### 1.2 多相催化体系

催化剂改进的另一条途径是使用多相体系,固载化催化剂由于易与液体反应物分离而一直受到广泛关注。

将传统的铑基催化剂固定在特殊的树脂上,使铑基均相催化剂变为非均相催化剂,从而改善铑基催化剂的性能。

对于碘化物促进的液固反应体系,日本千代田化工建设公司(Chiyoda Corporation)[10]利用多孔交联乙烯基吡啶树脂进行铑基催化剂的固载化,改善了催化剂寿命和机械强度,提高了催化反应活性;BP 公司[11]用载有丁酸铑或 $Ir_2(CO)_{12}$、$[Ir(CO)_2I_2]^-$ 咪唑类不溶性树脂作催化剂,催化甲醇羰基化反应。袁国卿等[12-13]认为螯合型非对称结构是甲醇羰基化反应催化剂具有高活性和稳定性的特征结构。Blasio 等[14]将 Rh 催化剂固载在 $ZrO_2$ 或活性炭上或用侧基 $PPh_2$ 基团交联在聚苯乙烯上,但固载化催化剂的流失现象比较严重。

对于碘化物促进的气固反应体系,以活性炭作载体的金属催化剂,可在常压下催化甲醇羰基化反应,但活性较低。Jiang 等[15]以多孔碳球(Ys)负载的 Rh 催化剂催化甲醇羰基化反应,具有高活性、高稳定性和 Rh 不流失等优点;Merenov 等[16]研究了 Ni/活性炭催化羰基化行为,发现高温下 Ni 和活性炭间的竞争反应是催化剂活性下降、快速失活的原因;杨彩虹等[17]在活性炭负载的 Ni 基双金属催化剂中,添加 Pd、Mo、La 等 3 种组分,不同程度地提高了 Ni/活性炭催化剂的羰基化活性。

以碘化物作促进剂,存在腐蚀性强,产物分离难等缺点,无碘化物促进剂的气固相羰基化反应受到研究者的重视。许多分子筛催化剂可催化甲醇的无卤羰基化,但活性和选择性都不高。

## 2 甲醇氧化羰基合成碳酸二甲酯

碳酸二甲酯(DMC)的化学性质很活泼,可代替剧毒的光气、硫酸二甲酯等作羰基化剂和甲基化剂。

碳酸二甲酯的工业生产方法有光气法、酯交换法和甲醇氧化羰基化法。甲醇、一氧化碳和氧气直接氧化羰基化合成碳酸二甲酯的方法有液相法和气相法,催化剂以Ⅷ、IB、ⅡB 族金属化合物为主,可分为铜催化体系、钯催化体系、复合型催化体系及硒催化体系[18]。

### 2.1 液相法工艺

该工艺以意大利埃尼化学公司(EniChem SpA)为代表,一般以氯化亚铜为催化剂,在 100~130℃、2~3 MPa 下,在多台串联带搅拌的淤浆反应釜中,甲醇、氧气和氯化亚铜反应生成甲氧基氯化亚铜,甲氧基氯化亚铜再与 CO 反应生成碳酸二甲酯[19]。

我国西南化工研究设计院、华中理工大学、中国科学院成都有机化学研究所等都对此法做过大量研究工作,其中华中理工大学的技术已有工业化装置投产,中国科学院成都有机化学研究所的催化剂也已通过鉴定,并着手建千吨级装置[20]。西南化工研究设计院开发的含氮杂环化合物配位的氯化亚铜催化剂,形成了一种可工业化的全流程工艺技术,优于国内现有同类技术。

### 2.2 气相法工艺

气相法的化学原理与液相法相同,但比液相法有更大的生产能力和安全性,且不产生腐蚀性副产物,以美国陶氏化学(Dow Chemical)公司为代表,一般采用固体催化剂;甲醇、CO、$O_2$ 气态物流在 100~150℃、2 MPa 下,在固定床反应器内生成碳酸二甲酯。催化剂为浸渍过无水氯化铜并加入氯化钾、氯化镁等助剂的活性炭[19]。

Dow Chemical 公司[21-22]将氯化亚铜固体混合物与 HY 型沸石反应制得含铜沸石催化剂,有效地提高了甲醇转化率和生产能力;在催化剂中加入季铵盐可提高碳酸二甲酯的选择性和产率,在原料甲醇中加入一种含氯烃催化剂再生剂可增加催化剂的稳定性和寿命。Enichem 公司[23]使用四水吡啶甲酸钴溶液浸渍的活性炭作催化剂,美国德士古(Texaco)公司[24]采用甲氧氯化亚铜作催化剂,助溶剂及热传递流体为化学性能稳定的脲,其碳酸二甲酯收率高达 96%。日本宇部兴产(Ube Industries)公司开

发了常压非均相法,采用钯系催化剂,以亚硝酸甲酯为反应循环溶剂,在 110 ~ 130℃、0.2 MPa 下合成碳酸二甲酯[25]。

### 2.3　甲醇直接法合成碳酸二甲酯

由 $CO_2$ 与甲醇直接合成碳酸二甲酯是一条对化学工业和环境保护都具有吸引力的工业路线[26]。该法目前尚处于研究阶段,是由 $CO_2$ 和 $CH_3OH$ 在催化剂作用下直接合成碳酸二甲酯,催化剂主要是有机金属化合物,反应中还要加入引发剂、化学脱水剂、助催化剂等。近年来,在金属有机物催化剂的合成和筛选、助催化剂及吸水剂的使用、超临界 $CO_2$ 溶剂体系的引入等方面作了大量的研究工作,取得了重要进展,有可能实现工业化生产。

## 3　甲醇羰基合成甲酸甲酯

甲酸甲酯是一种多用途原料,近年来逐渐发展成为一个新的生产碳一化学品的结构单元。合成方法主要有甲醇羰基化法、甲醇催化脱氢及 CO 与氢直接合成等,其中甲醇液相催化羰化法是目前最先进的甲酸甲酯生产方法[27]。

在碱催化剂存在下,甲醇中 H—O 键被活化,羰基化反应生成甲酸甲酯。工业装置中一般使用甲醇钠为主催化剂,再加入专用助催化剂和助剂等构成二元、三元催化体系,以甲醇作溶剂。专利报道的助催化剂有聚乙二醇和吡啶;另一助剂是昂贵的冠醚[18]。中国科学院成都有机化学研究所对多元羰基化催化剂进行了研究,发现强极性非质子型添加物(N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砜等)是甲醇钠催化甲醇羰基化制甲酸甲酯的高效助催化剂,国内已有工业化柔性装置建成[28]。

由于甲醇钠催化剂存在失活及堵塞等问题,近年来,对非甲醇钠催化体系进行了不少探索,主要是对有机碱催化剂的研究;均相 Ru、Pt、W 络合物催化体系均被研究过,但这些体系尚处于基础研究阶段,离工业化很远。

## 4　结语

目前,国外新建的大型乙酸装置均是采用低压甲醇羰基合成法工艺技术,该法生产能力约为乙酸总产量的 60% 以上,是当前主要的生产方法,也是今后发展的方向。甲醇、一氧化碳和氧气在催化剂存在下,直接合成碳酸二甲酯,因无副反应发生,是最具发展前途的生产方法。国外大规模生产甲酸甲酯的主要方法是甲醇羰基化法,国内对该工艺的研究也比较深入,已达工业化程度。甲醇羰基化是典型的原子经济反应,具有高选择性和对环境的友好性,是目前国内外公认的最有发展前景的基本有机化工原料的合成法。

## 参考文献


[1] 刘昌俊,许根慧.[J].化工学报,2003,54(4):524 - 530.

[2] 王玉和,贺德华,徐柏庆.[J].化学进展,2003,15(3):215 - 221.

[3] Celanese International Corporation. Rhodium/inorganic iodide catalyst system for methanol carbonylation process with improved impurity profile [P]. AU 200065277A1,2001 - 03 - 08.

[4] 王俐.[J].现代化工,2002,22(8):53 - 58.

[5] BP Chemicals Limited. Process for the carbonylation of alkyl alcohols and/or reactive derivatives thereof[P]. US 5696284,1997 - 12 - 09.

[6] BP Chemical Limited. Process for the production of acetic acid by carbonylation[P]. EP 0749948A1,1996 - 12 - 27.

[7] BP Chemicals Limited. Iridium-catalysted carbonylation process for the production of acetic acid[P]. GB 2337751A,1999 - 12 - 01.

[8] BP Chemicals Limited. Catalyst system comprising iridium and rhodium catalyst, alkyl halide and at least one ruthenium, osmium or rhenium promoter for use in alcohol carbonylation[P]. GB 2298200A, 1996 - 08 - 28.

[9] Celanese International Corporation. Addition of iridium to the rhodium/inorganic iodide catalyst system[P]. US 6211405B1,2001 - 04 - 03.

[10] Chiyoda Corporation. Supported rhodium catalyst, method of preparing same and process of producing acetic acid by methanol carbonylation using same[P]. US 5364963,1994 - 11 - 15.

[11] BP Chemicals Limited. Carbonylation process[P]. US 6127574,2000 - 10 - 03.

[12] 柳忠阳,潘平来,蒋华,等.[J].科学通报,1999,44(12):1236 - 1248.

[13] 蒋华,潘平来,袁国卿.[J].分子催化,1999,13(3):161 - 164.

[14] Blasio N D, Wright M R, Tempesti E, *et al*. [J]. Journal of Organometallic Chemistry,1998,551(1 - 2):229 - 234.

[15] Jiang H, Liu Z Y, Pan P L, *et al*. [J]. J Mol Catal A,1999,148(1 - 2):215 - 225.

[16] Merenov A S, Abraham M A. Catalyzing the carbonylation of methanol using a heterogeneous vapor phase catalyst[J]. Catal Today,1998,40(4):397 - 404.

[17] 杨彩虹,韩怡卓,李文彬.[J].燃料化学学报,1999,27(4):323 - 327.

[18] 殷元骐.羰基合成化学[M].北京:化学工业出版社,1995.

[19] 李永庆.[J].化工科技市场,2003,26(6):20 - 23.

[20] 刘勇,张希功.[J].精细与专用化学品,2003,11(4):7 - 8,11.

[21] The Dow Chemical Company. Production of dimethyl carbonate using copper zeolite catalysts[P]. US 5391803,1995 - 02 - 21.

[22] The Dow Chemical Company. Production of dialkyl carbonates using copper catalysts[P]. US 5387708,1995 - 02 - 07.

[23] Enichem Synthesis SpA. Catalytic procedure for the preparation or organic carbonates[P]. EP 558128A2,1993 - 09 - 01.

[24] Texaco Inc. Urea cosolvents for organic carbonate process [P]. US 5001252,1991 - 03 - 19.

[25] 王为公.[J].化工科技市场,2001,(1):12 - 13.

[26] 周丽,李忠,谢克昌.[J].工业催化,2003,11(4):44 - 48.

[27] 李振香.[J].小氮肥设计技术,2003,24(1):60 - 62.

[28] 李奠础,吴小明.[J].煤化工,2002,(5):14 - 17.■