

铑催化剂在 1-辛烯氢甲酰化反应中的应用

胡嵩霜*, 郑明芳

(中国石油化工股份有限公司北京北化院燕山分院, 北京 102500)

摘要:从铑磷络合物前体、配体和反应条件等方面考察了均相铑催化剂用于 1-辛烯氢甲酰化反应的性质和规律, 其中铑磷络合物前体包括三(三苯基膦)羰基氢化铑[$\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$]、三(三苯基膦)氯化铑[$\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$]和羰基乙酰丙酮(三苯基膦)铑[$\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{acac})$], 配体包括三苯基膦(TPP)和三苯基膦氧化物(TPPO)。实验结果表明, 在 2 MPa、90℃ 的实验条件下, $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 与 PPh_3 组合时的反应活性及选择性明显高于其他组合, 且在反应压力为 2 MPa 时 $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3/\text{TPP}$ 体系的最佳反应温度为 90℃。当反应压力在 1~4 MPa 时, 随着压力的增加, 反应活性增加。当 Rh 浓度固定时, 随着 TPP 用量的增加烯烃转化率略有增加, 而正壬醛的选择性明显增加。通过³¹P 核磁共振技术对反应前后催化剂进行表征, 结果表明, 温度越高, 催化剂体系中的膦配体越易被氧化, 影响催化活性。

关键词:铑催化剂; 膦配体; 1-辛烯; 氢甲酰化

中图分类号: O643.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)07-0172-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.07.039

Application of Rh-based catalyst in hydroformylation reaction of 1-octene

HU Song-shuang*, ZHENG Ming-fang

(Yanshan Branch, Sinopec Beijing Research Institute of Chemical Industry, Beijing 102500, China)

Abstract: The hydroformylation of 1-octene over homogeneous Rh-catalyst is investigated in terms of rhodium phosphine complex precursors, ligand effect and reaction conditions, wherein the precursors include carbonyl tris(triphenylphosphine) rhodium(I) hydride ($\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$), chloro tris(triphenylphosphine) rhodium(I) ($\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$) and rhodium (triphenylphosphine) carbonyl acetylacetonate ($\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{acac})$), and the ligands include triphenylphosphine (TPP) and triphenylphosphine oxide (TPPO). The results show that the reaction activity and selectivity of $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3/\text{TPP}$ are better than others at 2 MPa, 90℃, and the optimum reaction temperature of $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3/\text{TPP}$ is 90℃ at 2 MPa. When the reaction pressure is within 1-4 MPa, the increase of pressure will increase its reaction activity. The change of catalyst before and after reaction is characterized by means of ³¹P(¹H) NMR spectroscopy. The characterization results suggest that the higher the temperature, the easier to be oxidized the phosphine ligands.

Key words: rhodium-based catalyst; phosphine ligand; 1-octene; hydroformylation

邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)是一种性能优良的通用、无毒型增塑剂, 作为 DOP 的环保代用品, 其需求量快速增加。在 DINP 需求增加的推动下, 相应的增塑剂醇异壬醇(INA)的消费量也快速上升^[1-4]。由于 INA 生产技术掌握在国外大型生产厂商手中, 我国的 INA 主要依赖进口, 严重影响了下游高碳醇酯类的应用。

辛烯氢甲酰化制壬醛是合成 INA 过程中的重要一步。但是, 目前高碳烯烃氢甲酰化技术反应活性低, 正构选择性差, 后期催化剂分离过程易失活, 因此, 获得高效稳定的催化剂体系是开发辛烯氢甲酰化制壬醛技术的关键^[5-6]。目前国内外对于氢甲酰化均相催化剂的研究方向主要集中在新型配体的开发与改进^[7-14]、助剂的开发^[15-16]。Van der Veen 等^[8-9]、Carvajal 等^[10]开发了一种以氧杂蒽为骨干

的双膦配体, 并研究了其与铑催化剂前体配合时对催化性能的影响, 结果发现该类型配体能明显提高 1-辛烯氢甲酰化反应产物的线性选择性(>95%); Detlef Selent^[11]在膦配体中引入苯频哪醇, 结果线性醛的选择性达到 99%, 但是烯烃的转化率较低, 很难满足工业生产需求。韩国 LG 化学株式会社开发了一种在反应中具有改善催化剂稳定性的氢甲酰化方法^[15], 通过在氢甲酰化反应中加入一种特殊的 α, β -不饱和羰基化合物来抑制配体和催化剂的分解。

新型配体和助剂的开发虽然在一定程度上有助于提高铑催化剂的选择性和稳定性, 但也增加了生产成本, 且暂时无法满足工业生产要求。由于配体的空间构型、给电子能力等结构特征与中心金属达到一定的匹配也能提升整体催化剂的效率, 但不同

收稿日期: 2018-03-12; 修回日期: 2018-05-07

作者简介: 胡嵩霜(1989-), 女, 博士, 工程师, 研究方向为 α -烯烃技术开发与应用, 通讯联系人, 010-80344810, huss8.bjhy@sinopec.com。

的催化剂与配体组合体系得到的催化性能不同。为进一步了解不同催化剂组合体系的催化性能,笔者在现有配体的基础上,研究其与不同催化剂前体组合形成催化剂配合物的催化性能,并考察不同反应条件对催化性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料

甲苯,分析纯,北京化工厂生产;1-辛烯,纯度98%,阿拉丁试剂有限公司生产;三(三苯基膦)羰基氢化铑、三(三苯基膦)氯铑,纯度98%,金属质量分数 $\geq 10\%$,陕西瑞科新材料有限公司生产;羰基乙酰丙酮(三苯基膦)铑,Rh的质量分数为21%,Alfa Aesar生产;三苯基膦(TPP),GR,阿拉丁试剂有限公司生产;三苯基氧膦,纯度98%,阿拉丁试剂有限公司生产。

1.2 实验方法及测试

辛烯氢甲酰化反应操作步骤:在惰性气氛下的手套箱内,配制一定浓度的铑催化剂/膦配体混合物的甲苯溶液。反应在50 mL高压反应釜中进行,用玻璃注射器将催化剂溶液以及辛烯加入反应釜中(反应液总体积为35 mL),用合成气体(分压比 $\text{CO}:\text{H}_2=1:1$)置换3次,预混合搅拌2 min,设定反应条件(温度、压力),向其中通入合成气体(分压比 $\text{CO}:\text{H}_2=1:1$)进行反应,共反应120 min。反应结束后降温,泄压至常压,取样进行气相色谱测试。

利用安捷伦7890A气相色谱仪进行测试。色谱柱:HP-5 30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μm ,高纯氮为载气,FID检测器。柱温:起始温度为40 $^{\circ}\text{C}$,初试时间为5 min;升温速率为10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$;最终温度为250 $^{\circ}\text{C}$;最终时间为10 min;进样口温度为300 $^{\circ}\text{C}$;检测器温度为300 $^{\circ}\text{C}$;分流比为100:1。

反应产物中醛的选择性和催化剂活性(TOF值)的计算式:

$$\text{醛的选择性} =$$

$$(\text{产物中醛的质量} / \text{产物总质量}) \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{TOF} = (\text{反应物的物质的量} \times \text{烯烃转化率}) / (\text{催化剂的物质的量} \times \text{时间}) \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 不同铑催化剂与膦配体组合对催化性能的影响

不同结构的催化剂体系有不同的催化活性。不同的铑催化剂与膦配体组合对1-辛烯氢甲酰化反

应催化性能的影响如表1所示。

表1 不同催化剂主体和配体作用下的1-辛烯氢甲酰化催化性能

催化剂	配体	转化率/%	醛收率/%	正壬醛选择性/%	TOF/h ⁻¹
RhH(CO)(PPh ₃) ₃	无	86.37	65.21	58.85	3454.84
	PPh ₃	94.83	89.84	73.12	3793.20
	PPh ₃ :Ph ₃ PO=2:1	91.13	82.76	67.75	3645.20
Rh(CO)(PPh ₃)(acac)	无	79.46	54.36	44.01	3178.40
	PPh ₃	93.08	86.47	73.03	3723.27
	Ph ₃ PO	66.51	21.93	38.08	2660.41
RhCl(PPh ₃) ₃	PPh ₃	52.97	22.21	73.64	2118.80
	Ph ₃ PO	67.96	11.69	66.20	2718.40

反应条件:反应压力为2 MPa, $n(\text{Rh}):n(\text{P})=1:130$, $n(\text{Rh}):n(1\text{-辛烯})=1:8\ 000$,反应温度为90 $^{\circ}\text{C}$,反应时间为120 min,PPh₃:Ph₃PO为摩尔比。

从表1中可以看出,以1-辛烯为原料的氢甲酰化反应RhH(CO)(PPh₃)₃的催化活性明显高于RhCl(PPh₃)₃以及Rh(CO)(PPh₃)(acac),而RhH(CO)(PPh₃)₃与PPh₃组合时选择性明显高于与Ph₃PO组合。因此,后期主要用RhH(CO)(PPh₃)₃/PPh₃组合物作为反应的催化剂体系。

2.2 反应温度对催化性能的影响

由于Rh催化剂对温度变化非常敏感,因此在一定压力下,考察了反应温度对RhH(CO)(PPh₃)₃/TPP的氢甲酰化催化性能的影响,结果如表2所示。

表2 反应温度对RhH(CO)(PPh₃)₃/TPP的氢甲酰化催化性能的影响

反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	转化率/%	醛收率/%	正壬醛选择性/%	TOF/h ⁻¹
70	87.53	78.07	70.19	3493.97
90	94.83	89.84	73.12	3785.50
110	93.99	83.94	72.21	3752.17
130	92.17	75.10	71.43	3679.26

反应条件:反应时间为120 min,反应压力为2 MPa, $n(\text{Rh}):n(\text{P})=1:130$, $n(\text{Rh}):n(1\text{-辛烯})=1:8\ 000$ 。

由表2可以看出,随着反应温度的升高,催化活性先增加后降低,在90 $^{\circ}\text{C}$ 时达到最高。由此可见,随着反应温度升高,催化剂体系反应活性出现极值。这是因为:一方面,温度升高,反应分子的能量

增大,反应速率增大;另一方面,温度过高,又会导致催化剂活性物种分解,从而反应产率下降。在这两方面因素的共同作用下,温度对反应的影响出现了极值现象。

在对比改变温度条件下正壬醛的选择性时发现,对于 $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3/\text{PPh}_3$ 催化剂体系,温度对产物正构率的影响较小。

2.3 反应压力对催化性能的影响

反应压力对 1-辛烯氢甲酰化反应的影响如表 3 所示。从表 3 中可以看出,随着反应压力的升高,催化活性逐渐升高,而正壬醛的选择性变化不大。这是因为合成气压力的升高有利于活性物种的稳定存在,从而提高了转化率和产率,因而催化剂的活性增加;而且合成气压力的升高也意味着 CO 和 H_2 分压的升高,即反应物浓度升高,这将利于反应的进行^[17]。因为正壬醛的选择性在实验条件下主要受配体影响,而不同压力下配体并未发生改变,因而其正壬醛的选择性变化不大。

表 3 反应压力对 1-辛烯氢甲酰化反应的影响

压力/ MPa	转化率/ %	醛收率/ %	正壬醛 选择性/%	TOF/ h^{-1}
1	82.03	67.34	72.68	3274.58
2	94.83	89.84	73.12	3785.50
3	97.63	90.23	72.54	3897.32
4	98.68	94.64	71.67	3939.26

反应条件: $n(\text{Rh}):n(\text{P})=1:130$, $n(\text{Rh}):n(1\text{-辛烯})=1:8\ 000$,
反应温度为 90°C ,反应时间为 120 min。

2.4 Rh/P 摩尔比对催化性能的影响

配体的含量也是影响反应的重要因素。选择 $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 为前体, PPh_3 为配体的 1-辛烯氢甲酰化反应体系,考察 Rh/P 摩尔比对 1-辛烯氢甲酰化反应的影响,结果表 4 所示。

表 4 Rh/P 摩尔比对 1-辛烯氢甲酰化反应的影响

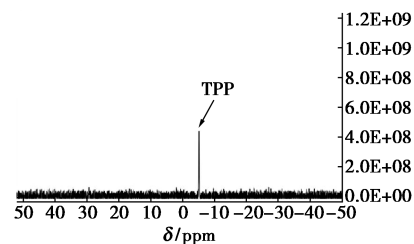
$n(\text{Rh}):$ $n(\text{TPP})$	转化率/ %	醛收率/ %	正壬醛 选择性/%	TOF/ h^{-1}
1:0	86.37	65.21	58.85	3447.84
1:13	89.52	75.94	58.23	3573.67
1:70	90.50	86.77	66.59	3620.54
1:130	94.83	89.84	73.12	3785.50
1:200	91.64	83.25	72.36	3657.94

反应条件:反应压力为 2 MPa, $n(\text{Rh}):n(1\text{-辛烯})=1:8\ 000$,
反应温度为 90°C ,反应时间为 120 min。

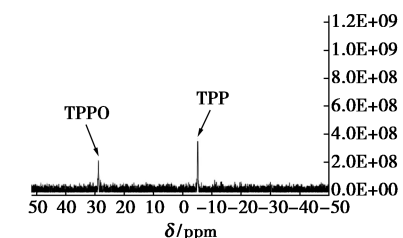
由表 4 中可以看出,当铑催化剂浓度固定时,随着三苯基膦用量的增加烯烃转化率略有增加,而正壬醛的选择性明显增加,由此可见,催化剂体系的反应活性主要由铑催化剂决定,而正壬醛的选择性受膦配体的影响较大。

2.5 ^{31}P NMR 表征

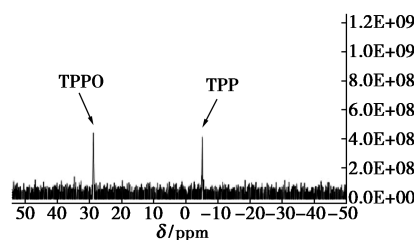
为了推测 TPP 与铑催化剂体系在反应过程中的分子结构变化,并说明影响 1-辛烯氢甲酰化反应活性的因素,对反应液进行了 ^{31}P NMR 分析,结果如图 1 所示。从图 1 中可以看出,对反应前的催化剂配合物体系来说,其谱线上只有 $\delta -5.11$ ppm 的峰,属于 TPP。对反应后的反应液来说,其谱线上除 TPP 的峰之外,在低场均出现了另外 1 个峰,属于 TPPO。在不同温度条件下,低场峰与高场峰的积分面积比并不相同,随着反应温度的增加,积分面积比



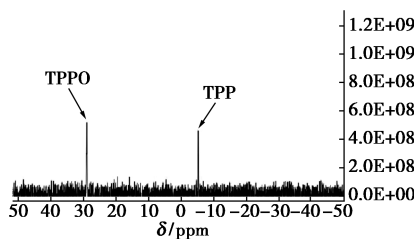
(a) 反应前



(b) 70°C 条件下反应



(c) 90°C 条件下反应



(d) 110°C 条件下反应

图 1 不同反应条件下反应液的 ^{31}P NMR 谱图

从1:5到3:2,说明随着反应温度的增加 TPP 被氧化的数量增加,进而影响反应活性。

3 结论

研究了2种铑催化剂前体单独使用或者与不同配体组合使用时对1-辛烯氢甲酰化反应的催化性能,考察了不同反应条件对1-辛烯氢甲酰化反应的催化性能的影响,同时利用膜分离装置对反应产物和催化剂进行分离。结果表明,当以 $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3/\text{TPP}$ 体系为催化剂时,反应的催化活性和正壬醛选择性均较高,在该催化剂体系下,固定反应压力,反应温度为 90°C 时,催化剂反应活性最高,此外,温度和压力的变化对反应活性影响较大,而对正壬醛的选择性影响较小。反应温度增加,TPP 被氧化的程度增加,影响反应活性。

参考文献

- [1] 宋金波,叶春林,罗杨,等.近年来国内高碳烯氢甲酰化反应研究进展[J].山东化工,2004,(6):16-18,5.
- [2] 曾天宇.混合辛烯制备正壬醇的工艺研究[D].武汉:武汉工程大学,2016.
- [3] 陈胜洁.离子型膦配体和相应铑配合物的合成及其在氢甲酰化反应中的催化应用[D].上海:华东师范大学,2015.
- [4] 金文.高碳增塑剂醇面观[J].石油知识,2015,(5):12-13.
- [5] Beller M, Cornils B, Frohning C D, *et al.* Progress in hydroformylation and carbonylation[J].J Mol Catal A,1995,104:17-85.
- [6] Ference U.Application of transition metals in hydroformylation-an-nual survey covering the year 1996[J].Coord Chem Rev,1997,167:233-260.
- [7] 陈瑜,贺德华,刘金尧,等.Rh/P 催化体系中端辛烯氢甲酰化反应的研究[J].天然气化工,2000,(3):15-19.
- [8] van der Veen L A, Kamer P C J, van Leeuwen P W N M. New phosphacyclic diphosphines for rhodium-catalyzed hydroformylation[J]. Organometallics,1999,18(23):4765-4777.
- [9] van der Vlugt J I, van Duren R, Batema G D, *et al.* Platinum complexes of rigid bidentate phosphine ligands in the hydroformylation of 1-octene[J]. Organometallics,2005,24(22):5377-5382.
- [10] Carvajal M À, Kozuch S, Shaik S. Factors controlling the selective hydroformylation of internal alkenes to linear aldehydes. I. The isomerization step[J]. Organometallics,2009,28(13):3656-3665.
- [11] Selent D, Franke R, Kubis C, *et al.* A new diphosphite promoting highly regioselective rhodium-catalyzed hydroformylation[J]. Organometallics,2011,30(17):4509-4514.
- [12] Liu Yun-shan. Fluorophosphite containing catalysts for hydroformylation processes: US,20090171121[P].2009-07-02.
- [13] Michael A Brammer. Hydroformylation processes using a symmetric bisphosphite ligand for improved control over product isomers: US,20110144392[P].2011-06-16.
- [14] David William Norman. Catalyst and method having selectivity to isobutyraldehyde via catalyst induction: US,20130324713[P].2013-12-05.
- [15] 金大喆.在反应中具有改善的催化剂稳定性的氢甲酰化方法:中国,103814006[P].2015-08-12.
- [16] 宋金波,刘雪暖.均相催化体系中无机盐添加剂对混合 C-8 烯氢甲酰化反应的影响[J].石油与天然气化工,2004,(5):313-314,1.
- [17] 陈瑜,贺德华,刘金尧,等.Rh/P 催化体系中端辛烯氢甲酰化反应的研究[J].天然气化工,2000,(3):15-19. ■

朗盛大力支持可持续皮革生产

2011年NMP(甲基吡咯烷酮)被列入SVHC(高度关注物质)候选物质清单之后,欧盟委员会于今年5月发布了对含NMP化学产品的销售限制规定,同时宣布对消费产品中含有NMP的限制规定将在今年秋天出台。该规定意味着现在许多制革企业将必须提高制革过程的透明度,明确说明符合NMP限制规定。

朗盛可为制革工业提供合适的替代品,而无需对成品皮革的质量做出任何妥协。

朗盛皮革化学品业务部HSEQ负责人Martin Kleban博士介绍说:“朗盛很早以前就从皮革化学产品中去除了NMP。通过开发合适的替代品,我们现在可以提供超

过30种无NMP的涂饰剂,使客户在生产中不使用NMP物质。多年来,我们一直按照REACH法规提供解决方案。”

在制革工业中,可持续生产变得越来越重要。作为朗盛“可持续皮革管理”项目的组成部分,可持续生产理念始终是朗盛皮革生产用系列产品的基石。现代化的、面向未来的皮革生产必须兼顾经济利益、环境兼容性和消费者利益,实现这3者的平衡是朗盛“可持续皮革管理”项目的基本原则。朗盛皮革化学品业务部为客户提供贯穿整个价值链的创新技术和产品,为生产高品质、可持续、环保的皮革产品提供支持。(杨飏)