

国产新型配体的氢甲酰化催化性能研究

雷帅^{1*}, 王兴永², 傅送保², 张卉¹

(1. 中海油(青岛)重质油加工工程技术研究中心有限公司, 山东 青岛 266500;

2. 中海油炼化化工科学研究院(北京)有限公司, 北京 102209)

摘要:为打破国外对配体生产技术的垄断,中海油开发了具有独特空间效应和电子效应的国产新型双亚磷酸酯配体。以工业混合碳四烯烃为原料,对国产新型双亚磷酸酯配体的氢甲酰化催化性能进行了研究并得到了最优工艺条件:铑质量分数为250 μg/g、磷铑摩尔比为3:1、氢碳体积比为1:1、反应温度为70℃、反应压力为1.2 MPa、反应时间为1.5 h,在此最优工艺条件下,混合碳四烯烃中1-丁烯和顺反2-丁烯的总转化率平均可达89.1%,戊醛正异比平均可达19.4。

关键词:氢甲酰化;双亚磷酸酯配体;催化性能;工艺优化

中图分类号:TQ22

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)03-0189-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.03.038

Research on catalytic performance of China-made new ligand for hydroformylation

LEI Shuai^{1*}, WANG Xing-yong², FU Song-bao², ZHANG Hui¹

(1. CNOOC (Qingdao) Heavy Oil Processing Engineering Technology Research Center Co., Ltd.,

Qingdao 266500, China; 2. CNOOC Research Institute of Refining and Petrochemicals (Beijing) Co., Ltd.,

Beijing 102209, China)

Abstract: In order to break through the monopoly of foreign technology, CNOOC Ltd. has developed a novel bisphosphite ligand with unique spatial and electronic effects. The performance of the ligand in catalyzing hydroformylation is evaluated with industrial mixed C4 olefins as raw materials, and the optimal process conditions are obtained as follows: the mass concentration of rhodium is 250 ppm, the ratio of phosphine to rhodium is 3:1, the volumetric ratio of hydrogen to carbon is 1:1, the reaction temperature is at 70°C, the reaction pressure is 1.2 MPa and the reaction time is 1.5 h. Under the optimal conditions, the average total conversion of 1-butene and cis/trans 2-butene in mixed C4 olefins can reach 89.1%, and the average n/i ratio of pentanal is 19.4.

Key words: hydroformylation; bisphosphite ligand; catalytic performance; process optimization

氢甲酰化反应是高效利用混合碳四烯烃并将其最终转化成高附加值产品2-丙基庚醇(2-PH)的有效路径,具有技术可行性和良好的经济性^[1]。长期以来,国内混合碳四烯烃氢甲酰化工业装置均采用国外BASF公司和Davy/Dow公司开发的以过渡金属铑和双亚磷酸酯配体为主要成分的均相催化体系和低压氢甲酰化反应工艺技术^[2]。该催化体系目前在混合碳四氢甲酰化反应中得到广泛应用,核心原因在于其采用的双亚磷酸酯配体具有体积位阻大且包含2个亚磷给电子体原子,在催化配位过程中可形成具有独特空间效应和电子效应的双配位络合物,使得其不仅对丙烯和1-丁烯等端烯烃具有很高的催化活性和选择性,而且对2-丁烯等内烯烃同样具有很高的催化活性和选择性^[3]。

为打破国外技术垄断,中海油炼化化工科学研究院成功开发了具有自主知识产权的国产新型双亚磷酸酯配体并获得了专利授权^[4-7]。该配体以刚性结构的联苯酚为骨架,通过选取适当数量、位置及体

积的取代基使其具有独特的空间效应和较弱的σ-给电子能力、较强的π-受电子能力的电子效应。

笔者以工业混合碳四烯烃为原料,对国产新型双亚磷酸酯配体的氢甲酰化催化性能进行了小试并获得了优化工艺条件。

1 实验部分

1.1 实验原料

混合碳四烯烃,工业级,质量分数≥94%,某MTO工厂生产,具体组成如表1所示;氢气,质量分数为99.999%,淄博安泽特种气体有限公司生产;一氧化碳,质量分数为99.999%,淄博安泽特种气体有限公司生产;氮气,质量分数为99.9%,淄博安泽特种气体有限公司生产;甲苯,AR,质量分数≥99.5%,国药集团化学试剂有限公司生产;金属Rh(acac)(CO)₂,质量分数为99.9%,上海麦克林生化科技有限公司生产;双亚磷酸酯配体,质量分数为99%,中海油炼化化工科学研究院生产。

收稿日期:2021-11-15;修回日期:2022-01-04

作者简介:雷帅(1985-),男,硕士,工程师,主要从事烯烃利用方面的研究,通讯联系人,leishuai@cnooc.com.cn。

表 1 混合碳四烯烃的组成

组成	反 2- 丁烯	顺 2- 丁烯	正丁烷	1-丁烯	异丁烯	总丁烯
体积分数/%	54.21	37.45	7.11	1.17	<0.01	92.83

1.2 实验方案

以工业混合碳四烯烃为原料、无水甲苯为溶剂、乙酰丙酮二羰基铑和中海油开发的国产新型双亚磷酸酯配体形成的络合体系为催化剂,参考氢甲酰化工业装置的工艺运行条件,在 500 mL 间歇小试反应釜中进行评价。考察铑质量分数、膦铑摩尔比、氢碳体积比、反应温度、反应压力和反应时间等因素对配体催化性能的影响,通过对 6 个因素分别进行单因素实验考察,找出适合该配体的最优工艺条件并进行 3 组重复实验来验证实验效果。

1.3 实验过程

实验前用 N_2 对反应釜置换 3 次;将计量好的乙酰丙酮二羰基铑和双亚磷酸酯配体按比例溶解在甲苯溶剂里,搅拌均匀后一次性加入反应釜中;将原料罐中一定量的液相混合碳四烯烃泵入到反应釜中;用合成气对反应釜置换 3 次后充压至试验压力并开启搅拌器;反应釜升温到试验温度并一直维持;反应过程中通过 H_2 和 CO 调压阀连续补充合成气并通过各自流量计计量并始终保持试验压力;达到设定反应时间后,切断合成气进料并将反应釜迅速降温,待釜内温度降至常温后对反应液进行取样分析。

1.4 分析计算

1.4.1 分析方法

利用 Agilent 7890B 气相色谱仪和标准样品对产物的关键组分进行定性和定量分析。色谱柱为 Agilent 19091J-413 HP-5 (30 m×320 μm ×0.25 μm),检测器为 FID,进样口温度为 210 $^{\circ}\text{C}$,检测器温度为 210 $^{\circ}\text{C}$,分流比为 150:1,程序升温:初始温度 50 $^{\circ}\text{C}$,然后以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率升至 150 $^{\circ}\text{C}$,再以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率升至 210 $^{\circ}\text{C}$,保持 10 min。

1.4.2 计算方法

评价双亚磷酸酯配体的催化性能,要考察混合碳四烯烃中 1-丁烯和顺反 2-丁烯的总转化率、戊醛的正异比,其计算式如下:

$$\text{转化率} = (VM/22.4m) \times 100\% \quad (1)$$

式中: V 为试验期间累计消耗的氢气体积, NL; M 为混合碳四烯烃的平均摩尔质量, g/mol; m 为初始加入反应釜中的混合碳四烯烃的质量, g。

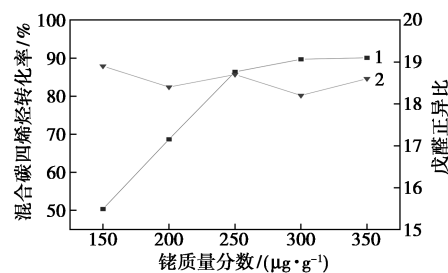
$$\text{正异比}(n/i) = S_1/S_2 \quad (2)$$

式中: S_1 为液相产物的气相色谱图中正戊醛的峰面积; S_2 为液相产物的气相色谱图中 2-甲基丁醛和 3-甲基丁醛的峰面积之和。

2 结果与讨论

2.1 铑质量分数的影响

铑是氢甲酰化反应的活性中心,在反应中起关键作用^[8]。反应体系中铑质量分数的高低直接影响到参与反应的活性中心数量,从而影响到原料转化率;同时铑作为贵金属,其价格昂贵,反应体系中其浓度的高低也极大地影响到生产成本的大小,因此筛选出最优的铑质量分数关系到配体的应用前景。实验条件:混合碳四烯烃质量为 96 g、无水甲苯质量为 220 g、氢碳体积比为 1:1 (H_2 和 CO 各 35 NL/h,下同)、膦铑摩尔比为 3:1、反应温度为 75 $^{\circ}\text{C}$ 、反应压力为 1.5 MPa、反应时间为 1 h、搅拌速率为 300 r/min。混合碳四烯烃转化率和戊醛正异比 2 个评价指标随不同铑质量分数的变化趋势如图 1 所示。



1—混合碳四烯烃转化率;2—戊醛正异比

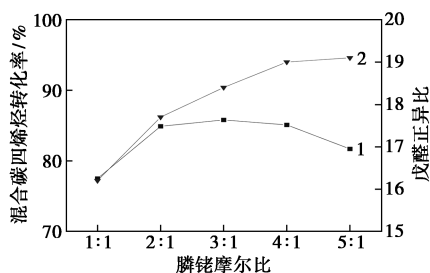
图 1 铑质量分数对混合碳四转化率和戊醛正异比的影响曲线

从图 1 可知,开始阶段随着铑质量分数的增加,转化率随之迅速上升,但超过 250 $\mu\text{g}/\text{g}$ 时,转化率上升幅度明显放缓。原因是随着铑质量分数的增加,催化活性中心相应增加,形成的催化活性物种也随之增加,单位时间可转化更多的原料;但随着铑质量分数的进一步增加,部分活性中心与配体络合形成了不具备催化活性的物种,因此转化率的上升幅度放缓并最终下降^[9]。铑质量分数的变化对戊醛正异比的影响不大,基本维持在 18~19 之间,因为决定正异比大小的关键因素是配体、膦铑摩尔比及反应温度,而上述 3 个因素在本系列实验中处于同一水平,因此正异比无明显差异。综合考虑铑质量分数的最佳取值为 250 $\mu\text{g}/\text{g}$ 。

2.2 膦铑摩尔比的影响

膦铑比(P/Rh)是指反应体系中配体与铑的摩尔比,其大小描述了反应体系中游离配体的过量程

度。铑需要首先与配体和 CO 配位形成具有催化能力的活性物种,之后才能发生一系列基元反应生成产物,而在不同的磷铑摩尔比下其配位所形成的物种在活性上有较大差异^[10]。实验条件:混合碳四烯烃质量为 96 g、无水甲苯质量为 220 g、铑质量分数为 250 $\mu\text{g/g}$ 、氢碳体积比为 1:1、反应温度为 75 $^{\circ}\text{C}$ 、反应压力为 1.5 MPa、反应时间为 1 h、搅拌速率为 300 r/min。混合碳四烯烃转化率和戊醛正异比 2 个评价指标随不同 P/Rh 摩尔比的变化趋势如图 2 所示。



1—混合碳四烯烃转化率;2—戊醛正异比

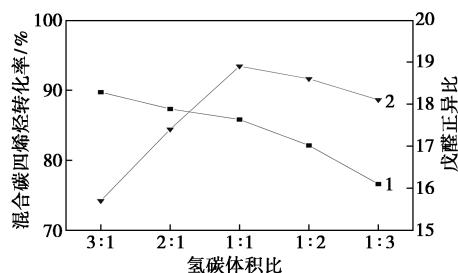
图2 磷铑摩尔比对混合碳四烯烃转化率和戊醛正异比的影响

从图 2 可知,开始阶段随着 P/Rh 摩尔比的增加,转化率也随之增加直至 P/Rh 摩尔比达到 3:1,之后随着 P/Rh 摩尔比的进一步增加,转化率开始下降。当 P/Rh 摩尔比过低时,铑络合物因聚合成多核簇类螯合物导致活性下降,转化率较低;当 P/Rh 摩尔比适中时,配位形成的具有催化能力的活性物种较多,因而转化率较高;当 P/Rh 摩尔比过高时,过多的游离配体进一步取代了 CO 的配位空间而形成不具有催化活性的物种,因而转化率在下降。随着 P/Rh 摩尔比的增加,正异比稳步增加,这是因为随着游离配体的增加,促使各活性物种之间的平衡向着选择性更好的活性物种移动,提升了选择性好的活性物种浓度,因而提高了正异比。综合考虑 P/Rh 的最佳摩尔比为 3:1。

2.3 氢碳体积比的影响

氢碳体积比是指 H_2 和 CO 的体积比。 H_2 通过与金属活性中心发生氧化加成和还原消除等基元反应参与催化循环,而 CO 通过与金属活性中心发生配位和解离等基元反应参与催化循环,因此 H_2 和 CO 在反应体系中的浓度对转化率和选择性有很大影响^[11]。实验条件:混合碳四烯烃质量为 96 g、无水甲苯的质量为 220 g、铑质量分数为 250 $\mu\text{g/g}$ 、磷铑体积比为 3:1、反应温度为 75 $^{\circ}\text{C}$ 、反应压力为 1.5 MPa、反应时间为 1 h、搅拌速率为 300 r/min。混合碳四烯烃转化率和戊醛正异比 2 个评价指标随

不同氢碳体积比的变化趋势如图 3 所示。



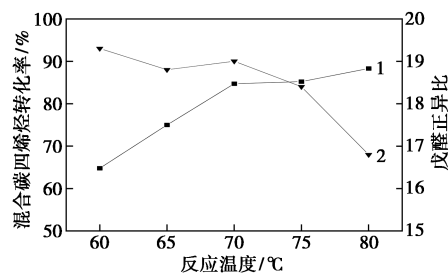
1—混合碳四烯烃转化率;2—戊醛正异比

图3 氢碳体积比对混合碳四烯烃转化率和戊醛正异比的影响

由图 3 可知,当氢碳体积比增大时,反应体系中 H_2 浓度大,有利于催化循环中 H_2 氧化加成基元反应,同时加氢副反应活性也随之提升,因此转化率增加、正异比下降;当氢碳体积比下降时,反应体系中 CO 浓度大,催化络合物中的配体易被 CO 所取代,形成选择性差的催化活性物种甚至形成不具备催化活性的 18 电子结构,因而转化率降低、正异比下降。综合考虑最佳氢碳体积比取 1:1。

2.4 反应温度的影响

温度是氢甲酰化反应一个重要控制指标,直接影响转化率和选择性。实验条件:混合碳四烯烃质量为 96 g、无水甲苯质量为 220 g、铑质量分数为 250 $\mu\text{g/g}$ 、磷铑摩尔比为 3:1、氢碳体积比为 1:1、反应压力为 1.5 MPa、反应时间为 1 h、搅拌速率为 300 r/min。混合碳四烯烃转化率和戊醛正异比 2 个评价指标随反应温度的变化趋势如图 4 所示。



1—混合碳四烯烃转化率;2—戊醛正异比

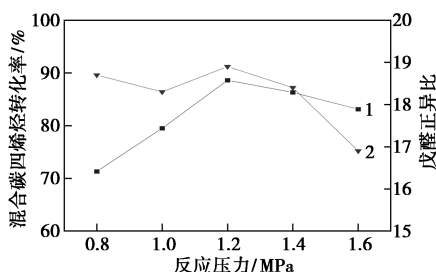
图4 反应温度对混合碳四烯烃转化率和戊醛正异比的影响

由图 4 可知,开始阶段随着反应温度的提高,转化率随之增加,但超过 65 $^{\circ}\text{C}$ 后转化率上升趋势变缓,原因是随着温度的提高,使得更多的反应物分子达到了活化状态从而快速引发反应;但温度超过一个阈值后,活化能不再是限制反应速率的障碍,同时高温可致热敏性配体分解或铑络合物可聚合为多核簇类螯合物而致活性降低,因而转化率的上升幅度

放缓。氢甲酰化过程生成异戊醛的反应活化能高于正戊醛,因此提高温度在动力学上有利于异戊醛的生成,因此正异比随反应温度的提高而下降^[12]。综合考虑最佳反应温度取 70℃。

2.5 反应压力的影响

催化活性物种的形成需要金属、配体以及合成气的共同参与,反应压力的大小会影响 CO 与金属中心络合时的牢固程度,因此对反应产生重要的影响。实验条件:混合碳四烯烃质量为 96 g、无水甲苯质量为 220 g、铈质量分数为 250 μg/g、磷铈摩尔比为 3:1、氢碳体积比为 1:1、反应温度为 75℃、反应时间为 1 h、搅拌速率为 300 r/min。混合碳四烯烃转化率和戊醛正异比 2 个评价指标随反应压力的变化趋势如图 5 所示。



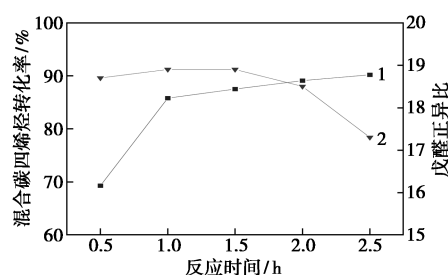
1—混合碳四烯烃转化率;2—戊醛正异比

图 5 反应压力对混合碳四烯烃转化率和戊醛正异比的影响

由图 5 可知,开始阶段反应压力过低,转化率处于较低水平,随着反应压力的持续增大,转化率呈先上升后下降的变化过程。当反应压力过低时,合成气在反应体系中的溶解度低,降低了合成气与反应体系的接触机会,增加了反应难度,因此转化率就低;当反应压力超过一定程度后,CO 的分压过大而致所形成的催化络合中间体比较牢固,不易发生 CO 的解离这一基元反应,从而也就阻止了混合碳四烯烃与催化活性物种的配位,转化率下降^[13-14]。在反应压力超过一定程度后,正异比明显下降,这是因为 CO 的分压过大形成了选择性较差的催化活性物种,导致在进行原料插入基元反应时 2 种插入方式的速率差异缩小。综合考虑最佳反应压力取 1.2 MPa。

2.6 反应时间的影响

反应时间是影响氢甲酰化过程的重要参数。实验条件:混合碳四烯烃质量为 96 g、无水甲苯质量为 220 g、铈质量分数为 250 μg/g、磷铈摩尔比为 3:1、氢碳体积比 1:1、反应温度为 75℃、反应压力为 1.5 MPa、搅拌速率为 300 r/min。混合碳四烯烃转化率和戊醛正异比 2 个评价指标随反应时间的变化趋势如图 6 所示。



1—混合碳四烯烃转化率;2—戊醛正异比

图 6 反应时间对混合碳四烯烃转化率和戊醛正异比的影响

由图 6 可知,随着反应时间的延长,转化率也随之上升,但超过一定时间后,转化率的上升随反应时间的延长而呈边际效应递减。因为在新鲜的均相催化体系中最开始时反应物浓度高,此时反应速率很快,经过 1.5 h 的反应后接近于达到平衡状态,继续延长反应时间,由于此时反应物浓度低,因此对反应的促进作用效果有限。反应时间控制在 2 h 之内,正异比基本维持在 18~19 之间,但是反应时间超过 2 h,由于反应时间过长而导致副反应增多,因此正异比在下降。综合考虑最佳反应时间取 1.5 h。

2.7 验证实验

通过对影响氢甲酰化反应进行单因素实验的考察,确定了各因素的最佳取值,把各因素最佳取值的组合作为全面评价国产新型双亚磷酸酯配体催化性能的优化工艺条件,进行 3 次重复实验,结果如表 2 所示。

表 2 优化工艺条件下的重复实验

序号	铈质量分数/(μg·g ⁻¹)	磷铈摩尔比	氢碳体积比	温度/℃	压力/MPa	时间/h	转化率/%	正异比
1	250	3:1	1:1	70	1.2	1.5	88.7	18.9
2	250	3:1	1:1	70	1.2	1.5	88.9	20.1
3	250	3:1	1:1	70	1.2	1.5	89.6	19.2
平均值							89.1	19.4

由表 2 可知,3 次重复实验的平均转化率为 89.1%,与单因素实验相比处于较高水平,平均正异比为 19.4,超过单因素实验中的最高值,因此可把各因素最佳取值的组合作为该双亚磷酸酯配体使用时的最优工艺条件。

3 结论

中海油开发了国产新型双亚磷酸酯配体,以工业混合碳四烯烃为原料对该配体的氢甲酰化催化性

(下转第 198 页)

- [3] Zhang P F, Mu F J, Zhou Y S, *et al.* Synthesis of highly ordered TiO₂-Al₂O₃ and catalytic performance of its supported NiMo for HDS of 4, 6-dimethyldibenzothiophene [J]. *Catalysis Today*, 2020 (prepublish).
- [4] Rana M S, Ancheyta J, Maity S K, *et al.* Maya crude hydrodemetallization and hydrodesulfurization catalysts: An effect of TiO₂ incorporation in Al₂O₃ [J]. *Catalysis Today*, 2005, 109(1-4): 61-68.
- [5] Vázquez-Garrido I, López-Benítez A, Berhault G, *et al.* Effect of support on the acidity of NiMo/Al₂O₃-MgO and NiMo/TiO₂-Al₂O₃ catalysts and on the resulting competitive hydrodesulfurization/hydrodenitrogenation reactions [J]. *Fuel*, 2019, 236: 55-64.
- [6] Zhang Z P, Li R M, Wang M J, *et al.* Two steps synthesis of CeTiO_x oxides nanotube catalyst; Enhanced activity, resistance of SO₂ and H₂O for low temperature NH₃-SCR of NO_x [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 282: 119542 (prepublish).
- [7] 孙大可, 曹立新, 常素玲. 一维纳米材料的制备、性质及应用 [J]. *稀有金属*, 2006, 30(1): 88-94.
- [8] Cao H Q, Xu Z, Sang H, *et al.* Template synthesis and magnetic behavior of an array of cobalt nanowires encapsulated in polyaniline nanotubules [J]. *Advanced Materials*, 2001, 13(2): 121-123.
- [9] 朱幸福. 碳纳米管复合材料及碳纳米管为模板的纳米管的制备与性质研究 [D]. 吉林: 吉林大学, 2011.
- [10] 张国玺. 模板合成法制备 TiO₂:Eu³⁺ 纳米管及其发光特性研究 [J]. *功能材料与器件学报*, 2014, 20(5): 158-163.
- [11] Cao F F, Guo Y G, Zheng S F, *et al.* Symbiotic coaxial nanocables: Facile synthesis and an efficient and elegant morphological solution to the lithium storage problem [J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(5): 1908-1914.
- [12] Shan Y Y, Yu C, Yang J, *et al.* Thermodynamically stable pickering emulsion configured with carbon-nanotube-bridged nanosheet-shaped layered double hydroxide for selective oxidation of benzyl alcohol [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(22): 12203-12209.
- [13] Zhou W W, Li Y, Liu L, *et al.* Synthesis of novel NiMo catalysts supported on highly ordered TiO₂-Al₂O₃ composites and their superior catalytic performance for 4, 6-dimethyldibenzothiophene hydrodesulfurization [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 268: 118428.
- [14] Alsalmeh A, Alzaqri N, Alsaleh A, *et al.* Efficient Ni-Mo hydrodesulfurization catalyst prepared through Keggin polyoxometalate [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 182: 102-108.
- [15] Liu B, Liu L, Chai Y, *et al.* Effect of sulfiding conditions on the hydrodesulfurization performance of the ex-situ presulfided CoMoS/ γ -Al₂O₃ catalysts [J]. *Fuel*, 2018, 234: 1144-1153.
- [16] Xu J D, Guo Y F, Huang T T, *et al.* Hexamethonium bromide-assisted synthesis of CoMo/graphene catalysts for selective hydrodesulfurization [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 244: 385-395.
- [17] 相春娥, 柴永明, 柳云骥, 等. NiMoS/ γ -Al₂O₃ 上二苯并噻吩加氢脱硫和喹啉加氢脱氮反应的相互影响 [J]. *催化学报*, 2008, 29(7): 595-601.
- [18] Mou J, Roel P. Mechanism of the hydrodenitrogenation of quinoline over NiMo(P)/Al₂O₃ catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 1998, 179: 18-27. ■

(上接第 192 页)

能进行研究并获得了最优工艺条件: 铈质量分数为 250 $\mu\text{g/g}$ 、磷铈摩尔比为 3:1、氢碳体积比为 1:1、反应温度为 70 $^{\circ}\text{C}$ 、反应压力为 1.2 MPa、反应时间为 1.5 h。结果表明, 在最优工艺条件下该配体催化性能优异, 对工业混合碳四烯烃中 1-丁烯和顺反 2-丁烯的总转化率平均可达 89.1%, 戊醛正异比平均可达 19.4, 该小试研究结果为国产新型配体下一步进行氢甲酰化工业侧线试验打下了坚实基础。

参考文献

- [1] 颜文革. 煤化工 C4 生产 2-丙基庚醇的优势 [J]. *内蒙古石油化工*, 2013, 39(24): 41-44.
- [2] 陈和. 低碳烯烃低压羰基合成工艺的技术进展 [J]. *石油化工*, 2009, 38(5): 568-574.
- [3] 厄恩斯特·比利希, 安东尼·乔治·阿巴乔卢, 戴维·罗伯特·布赖恩特. 双-亚磷酸酯化合物: 美国, CN86106770 [P]. 1987-05-13.
- [4] 傅送保, 王兴永, 蒋志魁, 等. 一种 2, 2'-联苯氧基磷氧类化合物的纯化方法及其应用: CN112480173A [P]. 2021-03-12.
- [5] 侯章贵, 王兴永, 傅送保, 等. 一种化合物及其制备方法和应用: CN112898207A [P]. 2021-06-04.
- [6] 王兴永, 傅送保, 侯章贵, 等. 一种双亚磷酸酯及其制备方法和应用: CN112010906B [P]. 2021-09-28.
- [7] 王兴永, 傅送保, 王凯, 等. 一种双亚磷酸酯的制备方法: CN109369722B [P]. 2021-12-17.
- [8] Evans D, Osborn J A, Wilkinson G. Hydroformylation of alkenes by use of rhodium complex catalysts [J]. *J Chem Soc*, 1968(12): 3133-3142.
- [9] Van Leeuwen P W N M. Homogeneous catalysis: Understanding the art [M]. New York, Boston Dordrecht, London, Moscow: Kluwer Academic Publishers, 2008.
- [10] Yoneda N, Nakagawa Y, Mimami T. Hydroformylation catalyzed by immobilized rhodium complex to polymer support [J]. *Catalysis Today*, 1997, (36): 357-364.
- [11] 雷鸣, 冯文林, 徐振锋, 等. 改性羰基钴催化氢甲酰化反应系列基元反应的理论研究 [J]. *高等学校化学学报*, 2001, (3): 455-459.
- [12] 范曼曼. 1-丁烯氢甲酰化反应配体的筛选与工艺条件的优化 [D]. 上海: 上海师范大学, 2014.
- [13] 姜伟丽, 臧鹏玉, 周广林, 等. 1-丁烯高效氢甲酰化制戊醛的工艺条件探索 [J]. *北京化工大学学报(自然科学版)*, 2014, 41(6): 35-41.
- [14] 武陈. 羰基合成反应中催化体系稳定性的研究进展 [J]. *石油化工*, 2013, 42(10): 1179-1184. ■