

乙烯羰基化合成研究进展

谭平华¹, 肖春妹², 熊国炎¹, 李 军¹

(1. 西南化工研究设计院, 四川 成都 610225; 2. 福建省泉州师范学院, 福建 泉州 362000)

摘要:为解决乙烯产能过剩的问题,采用乙烯羰基合成丙醛、丙酸、丙酸酯等产品,可使资源得到充分利用。综述了乙烯羰基化合成丙醛、丙酸、丙酸甲酯及聚酯的研究进展,并对其发展前景做了展望。

关键词:乙烯;羰基合成;丙酸;丙醛;丙酸甲酯;聚酯

中图分类号:TQ223.127

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2011)09-0028-04

Progress in carbonylation synthesis of ethylene

TAN Ping-hua¹, XIAO Chun-mei², XIONG Guo-yan¹, LI Jun¹

(1. The Southwest Research & Design Institute of Chemical Industry, Chengdu 610225, China;

2. Quanzhou Normal University, Quanzhou 362000, China)

Abstract: Carbonylation synthesis of ethylene is a typical atom economy reaction, which is the synthesis method of propionaldehyde, propionic acid, and propionate. This reaction is of great significance in making the most of resources. The research progress in synthesis of propionaldehyde, propionic acid, methyl propionate and polyketide is reviewed. The development prospect is proposed as well.

Key words: ethylene; carbonylation synthesis; propionic acid; propionaldehyde; methyl propionate; polyketide

乙烯是重要的基础化工原料之一,大量被用于生产聚乙烯、环氧乙烷、苯乙烯、氯乙烯和乙醇等化工原料或化工产品。近 10 多年来,我国乙烯生产能力不断提高,至 2009 年我国乙烯年产量突破了 1 000 万 t,预计到 2015 年我国乙烯生产能力达 2 085 万 t/a,届时可能会发生产能过剩现象。我国煤化工的发展,至 2010 年,甲醇产能已超过 2 800 万 t,产能也将过剩,同时黄磷工业的发展,其大量一氧化碳尾气被直接焚烧,是一种严重的资源浪费。因此,利用乙烯、甲醇、一氧化碳尾气资源制备高附加值产品是解决企业产能过剩、提高企业经济效益的有效途径之一。市场调研表明,在众多的乙烯、甲醇下游产品中,乙烯羰基化产品,如丙酸、丙酸甲酯、丙醛等,被广泛应用于涂料、塑料、食品、农药、医药、饲料、轻纺、香料、化妆品、橡胶助剂等方面,或者作为甲基丙烯酸甲酯合成的基础原料,具有巨大的市场前景。实际上,这些产品在西方发达国家早已大规模工业化,在国内大部分仍然处于研究开发阶段。

文献表明,根据乙烯羰基化过程中引入的基团不同可分为:氢甲酰化反应(Hydroformylation)、氢羧基化反应(Hydrocarboxylation)、氢酯化反应(Hydroesterification)等,其生产的代表性产品分别为丙醛、丙酸、丙酸酯和聚酯等。本文对乙烯羰基化合成的研究进行简要的评述。

1 乙烯氢甲酰化合成丙醛

乙烯、一氧化碳和氢气在一定温度、压力及催化剂作用下可直接合成丙醛。该技术也是美国、德国、日本等发达国家生产丙醛的主要生产技术。在美国,丙醛的主要用途是氧化制备丙酸。从乙烯羰基化合成丙醛使用的催化剂类型来看,主要经历了简单羰基钴体系、膦改性羰基钴体系和膦改性羰基铑体系。由于羰基铑催化剂对线性异构物的选择性较高,反应条件温和,如用铑/三苯基膦络合物催化剂,反应温度 90~120℃,反应压力为 2.1~3.5 MPa,丙醛选择性 98%~99%,是现在乙烯羰基化合成丙醛的主要催化剂。该催化体系最大的缺点是催化剂与反应产物分离、回收困难,部分体系催化剂失活较快,原料气纯度要求高,导致工业生产成本较高。因此,目前很多乙烯氢甲酰化反应合成丙醛的研究主要集中在催化剂的改进和反应工艺的选择上。如美国 Exxon 公司^[1-2]采用油溶性 HRh(CO)(PPh₃)₃ 催化剂,对含有 C₂₋₃ 烯烃、炔烃等多组分气体进行氢甲酰化得到多种醛的产品,使原来只能使用高纯乙烯进行氢甲酰化的反应工艺得到了很大的发展,降低了生产成本。中科院成都有机所^[3]在三苯基膦磺酸钠与三氯化铑水溶液原位生成水溶性的 HRh(CO)(TPPTS)₃ 催化剂,在 90℃,2~3 MPa 的条件下,氢甲酰化乙烯气体,生成的丙醛总收率达到

89.7% ; 四川大学^[4]采用水溶性铈磷络合催化剂, 在水溶液中催化经过提浓的炼厂尾气中的乙烯, 生成丙醛的选择性在98%以上。这类水溶性的催化剂可以在氢甲酰化反应后, 通过简单的两相分离将溶解在水中的催化剂分离出来。王琪等^[5]报道了Pt/Sn/P系新型络合物催化剂, 该催化剂在较缓和的反应条件下具有优良的醛化性能, 如80℃, 6 MPa, 反应3 h, 乙烯转化率达95%以上, 醛选择性达97%左右, 其活性比钴系催化剂高5倍, 与铈系催化剂相当, 如果成功应用于工业化, 能显著降低催化剂成本。有关乙烯羰基化合成丙醛的文献报道很多, 部分公开文献的催化剂基本上可以和工业化报道的催化剂催化效率接近, 也有很多文献报道了非均相乙烯羰基化合成丙醛的研究^[6], 在文献^[7]中有较为详细的述评。

2 乙烯羧基化合成丙酸

乙烯、一氧化碳和水在一定温度、压力及催化剂作用下可直接合成丙酸。该过程首先由BASF公司开发并投入工业化生产, 因此又称为BASF法。BASF工艺在250~320℃, 10~30 MPa下, 以Ni(CO)₄为催化剂, 乙烯一次通过转化率为90%~92%, 丙酸选择性为80%。相对于乙烯羰基合成丙醛, 丙醛再氧化制丙酸过程工艺而言, 该工艺具有过程简单、转化率高、收率高和操作简便等优点。但在高温高压下, 丙酸的腐蚀性接近于同样条件下的醋酸, 因此对设备材质和耐压要求高, 投资大; 又由于催化剂Ni(CO)₄有剧毒, 易挥发, 所以在工艺制备过程中安全防护要求高, 导致该工艺没有得到推广, BASF也只建了1套。为了进一步缓和乙烯羰基合成丙酸的工艺, 学术界和工业界做了大量的研究。研究表明, Fe、Co、Ru、Rh、Pd、Ir、Pt等金属络合

物对乙烯羰基合成丙酸都具有明显活性。如采用CoI₂为主催化剂, 丙酸为溶剂, 添加适当助催化剂, 乙烯和CO气体按1:1的比例通入反应釜, 在7 MPa, 195℃, 反应2.5 h, 乙烯转化率达99%, 丙酸产率94%以上, 且此体系无醛、酮和内酯等副产物生成^[8]; 用NiI₂/Mo(CO)₆及适当助剂混合而成的复合催化剂体系, 在172℃, 低压下, 使乙烯、CO和丙酸很容易反应制得丙酸酐, 丙酸酐水解后制得丙酸^[9]; The Research Triangle Institute(RTI)-Eastman-Bechtel研究团队开发了一种乙烯一步法制丙酸的新方法, 他们使用6价金属钼的化合物如Mo(CO)₆为主催化剂, 在2.5~7.0 MPa, 150~200℃的温和条件下, 一步反应合成丙酸及其酯, 该法既不采用贵金属作催化剂, 又避免了BASF公司采用的高压条件和强毒性的催化剂^[10]; Mckoy等^[11]发现在硼酸的存在下, BASF催化体系的丙酸合成的速度加快, 同时还能缓解催化剂沉淀失活。尽管Rh、Ir、Pd具有更高的活性和温和的工艺条件^[12], 然而由于该类贵金属催化剂价格昂贵, 因而至今无工业化应用的报道。也有文献报道, 在Rh、Pd、Ni等金属络合物及适当助剂催化下, 乙烯与二氧化碳反应可生成丙酸或酯。

国内丙酸的研究和生产起步较晚, 直到20世纪90年代, 北京化工研究院开展了以乙烯和合成气为原料, 用铈磷络合物为催化剂, 羰基合成丙醛再氧化合成丙酸的研究, 取得了丙醛转化率95%, 丙酸选择性98%。中科院兰州物化所进行了以炼厂干气稀乙烯为原料, 担载型液相铈基络合物为催化剂, 羰基合成丙醛再氧化为丙酸的研究, 在兰州炼油厂进行侧线试验, 取得了1300 h的催化剂寿命试验。还有成都有机所、广东工业大学等单位也先后开展过乙烯制丙酸的研究工作, 国家“七五”、“八五”和

(上接第27页)

[23] Mondal K, Mehta P, Mehta B R, *et al.* A bioconjugate of Pseudomonas cepacia lipase with alginate with enhanced catalytic efficiency[J]. *Biochim Biophys Acta*, 2006, 1764(6): 1080-1086.

[24] Huang X J, Ge D, Xu Z K. Preparation and characterization of stable chitosan nanofibrous membrane for lipase immobilization[J]. *Eur Polym J*, 2007, 43(9): 3710-3718.

[25] Zhao L F, Zheng L Y, Gao G, *et al.* Resolution of *N*-(2-ethyl-6-methylphenyl) alanine via cross-linked aggregates of Pseudomonas sp. Lipase[J]. *J Mol Catal B; Enzym*, 2008, 54(1/2): 7-12.

[26] Wang M F, Qi W, Su R X, *et al.* Advances in Cross-Linked Enzyme Aggregates[J]. *Prog in Chem*, 2010, 22(1): 173-178.

[27] Yong Y, Bai Y X, Li Y F, *et al.* Preparation and application of polymer-grafted magnetic nanoparticles for lipase immobilization[J]. *J*

Magn Magn Mater, 2008, 320(19): 2350-2355.

[28] Fan Y X, Qian J Q. Lipase catalysis in ionic liquids/supercritical carbon dioxide and its applications[J]. *J Mol Catal B; Enzym*, 2010, 66(1/2): 1-7.

[29] Shan H X, Lu Y, Li Z J, *et al.* Resolution of (*R,S*)-1-Phenylethanol Catalyzed by Lipase in Novel 1,3-Dibutylimidazolium Ionic Liquid[J]. *Acta Chim Sin*, 2010, 68(10): 1010-1016.

[30] Adamczak M, Bornscheuer U T. Improving ascorbyl oleate synthesis catalyzed by *Candida antarctica* lipase B in ionic liquids and water activity control by salt hydrates[J]. *Process Biochem*, 2009, 44(3): 257-261.

[31] Lozano P, De Diego T, Vaultier M, *et al.* Dynamic Kinetic Resolution of Sec-Alcohols in Ionic Liquids/Supercritical Carbon Dioxide Biphasic Systems[J]. *Int J Chem Reactor Eng*, 2009, 7: A79. ■

“九五”规划均计划建万吨级丙酸装置,但迄今为止,国内主要采用轻油氧化法副产丙酸,尚未形成大规模生产。

3 乙烯氢酯化反应

Heck^[13]、Behr^[14]、Cerioti^[15]、Keim 等^[16]研究者使用 Ru、Ni、Co 等络合催化剂对 CO/CH₃OH/乙烯进行氢酯化研究,这些研究结果反应效率较低。Hidai 等^[17]发现羰基钌的络合物(Ru₃(CO)₁₂)在碘化物作促催化剂时,对乙烯的羰基化反应有较高的活性,反应的主要产物为丙酸甲酯(MP)和 3-戊酮(DEK),但是该催化体系反应条件仍然较为苛刻,反应效果还与溶剂有关。Shell 公司的 Drent^[18]在研究过程中发现钌(II)/膦/酸催化体系具有极高的活性,使其具备可能的工业化价值,其催化体系主要由 3 部分组成:钌(II)盐、膦配体、强酸及其阴离子。中心金属对应的配体选择是催化剂催化活性的关键,研究发现三苯基膦、1,3-(二苯基膦)丁烷、1,3-(二苯基膦)丙烷、ALPHA, ALPHA' 双(二叔丁基膦)邻二甲苯都具有很高的活性,然而该类配体体系最大的缺点是由于膦配体的分解导致催化剂的失活^[19-20]或者这些配体过于昂贵难以满足工业化生产成本需要。强酸有利于催化活性的提高,其主要作用是向体系提供质子氢以及对中心离子的稳定作用,因此要求强酸的 pKa(电离常数)小于 4;阴离子具有弱亲核性,一方面能与 Pd(II)间以盐的形式存在,同时易离去提供活性空位,对共聚中心 Pd(II)起稳定作用。适宜的酸有无机酸(硫酸,高氯酸)、磺酸(甲烷磺酸,三氟甲烷磺酸,对甲苯磺酸)、卤代羧酸(三氯乙酸,三氟乙酸)等。氢卤酸具有较强亲核性,配位能力太强不易离去,一般使得催化剂不具有活性或活性极低。以该类催化剂为基础的丙酸甲酯合成技术在 Lucite 公司已开始工业化推广,该合成工艺与异丁烯法或传统的丙酮氰醇法相比,可减少生产成本 30%~40%,基本上不产生废气、废液,是典型的绿色化工技术。

4 乙烯/CO 共聚反应

一氧化碳与烯烃共聚合成聚酮的研究可以追溯到 20 世纪 40 年代, Mortenson 采用自由基聚合获得了乙烯与 CO 的聚合产物——聚酮。聚酮具有良好的机械性能、耐溶剂,无毒性,可生物降解,现广泛应用到各个行业。由于聚酮部分原料来自 CO,与大多数完全以石油为原料合成的材料相比,可以降低产

品成本,因而其研究与应用在学术界和工业界引起广泛的关注。从目前已取得的研究结果表明,聚酮可以通过自由基引发聚合、 γ 射线诱导聚合或贵金属络合物催化剂催化聚合 3 种方式制备,获得的聚酮结构方式主要有 2 种类型,无规则聚酮(random polyketones)和规则聚酮(alternating polyketones),具体获得何种结构的聚酮取决于合成方法。1952 年, Brubaker 等^[21]详细报道了 CO 与乙烯或其他烯烃的自由基共聚获得聚酮的方法,该技术后来在 DOW 化学公司、杜邦化学公司等企业曾经实现工业化,但由于反应条件苛刻,合成的成品中羰基含量甚少,产物无稳定结构,且产品成本比聚乙烯高,因而其大规模工业化进程受到限制。1966 年, Colombo 等^[22]报道了以 γ 射线诱导方法合成聚酮,该合成技术具有反应温度低,合成的聚酮产品中羰基含量多等优点,但受设备和需要使用钴-60 辐射源等限制,影响了该技术的研究进程。

1951 年, Walter 等^[23]采用 K₂[Ni(CN)₄]为催化剂,水为溶剂,在 100~200℃, 20 MPa 压力下,以乙烯和 CO 为原料得到了聚酮。这类新型过渡金属络合物催化剂的研制,引发了聚酮开发与应用的新革命。20 世纪 60 年代, Iashzta 用 Rh₄(CO)₁₂在乙酸和甲醇中催化乙烯与 CO 反应生产低分子质量聚合产物, Gough^[24]首次采用 Pd(II)作为 CO/C₂H₄ 合成聚酮的中心金属,但聚合条件苛刻(250℃, 200 MPa),催化活性仅为 300 g/(g·h);实际上在大量的研究文献中表明, Ru、Ge、Pd、Os、Ir、Pt 等贵金属和 Fe、Co、Ni 等铁族金属对 CO 和乙烯交替共聚反应均有活性。直到 20 世纪 80 年代,以 Drent^[25]为代表的研究者采用钌(II)/膦配位化合物在强酸存在下催化 CO 与乙烯共聚,使聚酮的研究取得突破性进展,该类催化剂活性高,在反应温度 90℃, 压力 4.5 MPa 下,达到 6 000 g/(g·h)。这一发现引起了对钌系列催化剂进行了广泛的研究,在文献[26-27]中进行了详细的综述。1996 年, shell 公司在英国 Carrington 建设了第一套 7 000 t/a 的聚酮工业化装置, BP 公司在英国的 Grangemouth 进行了聚酮的中试研究,然而由于市场或其他原因,它们分别在 2000 年和 2001 年放弃了对聚酮的市场开发研究。在国内,昆明理工大学^[28]、天津大学^[29]、华中科技大学^[30]等单位在进行这方面的研究,2009 年据中国环氧树脂行业在线报道,巴陵石化研究院自主开发了聚酮树脂工艺包。

5 结论和建议

乙烯羰基合成丙醛、丙酸、丙酸酯等产品属于典型的原子经济性反应,这类反应在充分利用资源方面具有重要的意义。我国虽然进行了一些研究开发工作,但是绝大部分仍然处于初步阶段,丙酸、丙酸酯、甲基丙烯酸甲酯等生产工艺依然依靠传统的生产技术。随着我国畜牧、食品、汽车、灯具等工业的发展,丙酸、丙酸酯、甲基丙烯酸甲酯等产品需求将急剧增加。同时,快速发展的乙烯工业、煤化工工业,使我国乙烯、甲醇等初级原料极其丰富,甚至产能过剩。因此开展乙烯羰基合成工业化开发研究,不仅可以解决乙烯、甲醇等产能过剩,提高经济效益,满足国内产品供给,而且有助于发展精细化工和大宗化工产品,并带动丙醛、丙酸等下游产品的加工与开发。由于钌、铑基贵金属催化剂在乙烯羰基合成中具有独特的活性优势,因而今后乙烯羰基合成的主要发展方向之一是进一步降低催化剂消耗,提高催化剂活性和寿命。

参考文献

- [1] Horvath I T, Kiss G, Matturro M G, *et al.* Hydroformylation of a multi-component feed stream: EP, 0804400B1 [P]. 1997 - 11 - 05.
- [2] Hershkowitz Frank, Matturro Michael Gerard, Cook Raymond A, *et al.* Direct hydroformylation of a multi-component synthesis gas containing carbon monoxide, hydrogen, ethylene, and acetylene: US, 5675041 [P]. 1997 - 10 - 07.
- [3] 瞿美臻, 王先忠, 陶家林, 等. 一种天然气旋焰乙炔炉余热喷油产混合气的使用方法: 中国, CN1298859A [P]. 2001 - 06 - 13.
- [4] 李贤均, 陈华, 黎耀忠, 等. 一种乙烯制丙醛的方法: 中国, CN1434015A [P]. 2003 - 08 - 06.
- [5] 王琪, 田在龙. 新型络合催化剂乙烯羰基化制丙醛的研究 [J]. 石油化工, 1982, 11(4): 256 - 262.
- [6] 魏音. Rh 系催化剂上乙烯氢甲酰化反应合成丙醛的研究 [D]. 郑州: 郑州大学, 2001.
- [7] 张相平, 邵金保. 2 万 t/a 丙醛及其系列产品市场及技术分析 [J]. 精细化工原料及中间体, 2005, 5(9): 3 - 7.
- [8] Arnold Hershman, Denis Forster. Production of propionic acid: US, 3944604 [P]. 1976 - 08 - 21.
- [9] Nabil Rizkalla. Preparation of carboxylic acid anhydrides: US, 4335058 [P]. 1982 - 12 - 24.
- [10] Zoeller J R, Blakely E M, Moncier R M, *et al.* Molybdenum catalyzed carbonylation of ethylene to propionic acid and anhydride [J]. Catal Today, 1997, 36(3): 227 - 241.
- [11] Mckoy J W H, Norman S. Preparation of carboxylic acids from olefins, carbon monoxide and water in the presence of a nickel-or cobaltboric acid catalyst: US, 3151155 [P]. 1964 - 02 - 15.
- [12] Colquhoun H M, Thompson D J, Twigg M V. Carbonylation-Direct Synthesis of Carbonyl Compounds [M]. New York: Plenum Press, 1991.
- [13] Heck R F. The Mechanism of the Allyl Halide Carboxylation Reaction Catalyzed by Nickel Carbonyl [J]. J Am Chem Soc, 1963, 85(13): 2013 - 2015.
- [14] Behr A, Kanne U, Keim W. Alcohols as CO/H₂-Sources in Ruthenium catalyzed Hydroesterification [J]. J Mol Catal 1986, 35(1): 19 - 28.
- [15] Ceriotti A, Garlaschelli L, Longoni G, *et al.* Hydroformylation of Olefins in Mild Conditions, part I [J]. J Mol Catal, 1984, 24(3): 309 - 321.
- [16] Keim W, Becker J, Kraneburg P, *et al.* Reactions of γ -allylic complexes of palladium with methyl formate [J]. J Mol Catal, 1989, 54(1): 37 - 43.
- [17] Hidai M, Koyasu Yukio, Chikanari Kenzo, *et al.* Synthesis of ketones and esters from olefins, carbon monoxide and alcohols by using ruthenium iodide catalysts [J]. J Mol Catal, 1987, 40(2): 243 - 254.
- [18] Drent E. Process for the preparation of polyketones: EP, 121965 [P]. 1984 - 04 - 06.
- [19] Clegg W, Eastham G R, Elsegood M J, *et al.* Highly active and selective catalysts for the production of methyl propanoate via the methoxycarbonylation of ethane [J]. Chem Commun, 1999, 18: 1877 - 1878.
- [20] Andrea Vavatori, Gianni Cavinato, Luigi Toniolo. Effect of a hydride source (water, hydrogen, *p*-toluenesulfonic acid) on the hydroesterification of ethylene to methyl propionate using a Pd (PPh₃)₂ (TsO)₂ catalyst precursor [J]. J Mol Catal A: Chemical, 2001, 176(1/2): 1 - 18.
- [21] Brubaker M M, Coffman D D, Hoehn H H. Synthesis and characterization of ethylene/carbon monoxide copolymers—a new class of polyketones [J]. J Am Chem Soc, 1952, 74(6): 1509 - 1514.
- [22] Colombo P, Kukacka L E, Fontana J, *et al.* γ -radiation induced copolymerization of ethylene and carbon monoxide [J]. J Polym Sci, 1966, 4(1): 29 - 57.
- [23] Walter Reppe, August Magin. Production of ketonic bodies: US, 2577208 [P]. 1952 - 12 - 04.
- [24] Gough A. Improvements in or relating to chemical compounds: GB, 1081304 (A) [P]. 1967 - 08 - 31.
- [25] Drent Eit. Catalytic process for the preparation of polyketones from carbon monoxide and ethylenically unsaturated hydrocarbon: US, 4818810 [P]. 1989 - 04 - 04.
- [26] Bianchini C, Meli A. Alternating copolymerization of carbon monoxide and olefins by single-site metal catalysis [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2002, 225(1/2): 35 - 66.
- [27] Sen A. Catalytic synthesis of alkene-carbon monoxide copolymers and Cooligomers [M]. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2003.
- [28] 陈永城. 钌催化 CO/C₂H₄ 共聚动力学研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2007.
- [29] 郑勇辉. 钌催化体系催化合成聚酮的研究 [D]. 天津: 天津大学, 2006.
- [30] 李琳. 氯化钌/三氟甲基磺酸盐/含氮配体催化烯烃与 CO 共聚反应研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2005. ■