

# 一步法制备丙烯氢甲酰化制丁醛铑膦络合催化剂研究

曾群英,白玉洁,孟锐,杨春基,肖海成

(中国石油石油化工研究院大庆化工研究中心,黑龙江大庆163714)

**摘要:**采用一步法制备铑膦络合催化剂,考察了反应温度、反应时间、铑膦比、还原剂用量、氢源用量等因素对催化剂制备过程铑利用率的影响。在优化的工艺条件下,铑利用率达99%以上。在适宜的评价条件下,丙烯转化率为97.1%,丁醛选择性为98.1%,产物醛正异构比15:1以上。

**关键词:**丙烯;氢甲酰化;铑膦络合;催化剂;正异比

**中图分类号:**TQ426.8

**文献标识码:**A

**文章编号:**0253-4320(2011)11-0042-03

## Preparation of rhodiumphosphine complex catalyst for propylene hydroformylation to butyraldehyde by one-step method

ZENG Qun-ying, BAI Yu-jie, MENG Rui, YANG Chun-ji, XIAO Hai-cheng

(Daqing Chemical Research Center, CNPC, Daqing 163714, China)

**Abstract:** Rhodiumphosphine complex catalyst is prepared by one-step method. The effects of reaction temperature, reaction time, rhodium phosphine ratio, the amount of the reducing agent and hydrogen on the utilization of rhodium catalyst are studied. Under the optimal conditions, the utilization of rhodium can reach above 99%. The conversion of propylene and selectivity of butyraldehyde are 97.1% and 98.1%, respectively. The normal/isomeric ratio of aldehyde is more than 15:1.

**Key words:** propylene; hydroformylation; rhodium complexes; catalyst; normal/isomeric ratio

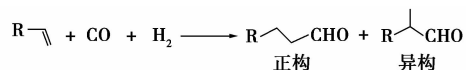
目前国内丙烯氢甲酰化制丁醛装置采用的都是从国外引进的均相催化技术,催化剂是以三苯基膦(TPP)为配位体的改性铑催化剂(ROPAC)。该催化剂在反应过程中需要在合成气和大量三苯基膦存在的条件下进行配体交换后才可转换为真正的催化活性物种,而且制备工艺过程复杂,铑利用率较低。

笔者开发的一步法合成铑膦络合催化剂技术具有合成过程简单<sup>[1]</sup>,铑利用率可由传统制备方法的95%提高到99%,且不需配体交换,可直接形成丙烯羰基合成反应所需的催化剂活性物种,大大降低了催化剂的制备成本。同时又具有优异的催化性能,可带来巨大的经济效益。

## 1 羰基合成原理

烯烃氢甲酰化反应是烯烃与合成气在过渡金属络合催化剂作用下生成醛的均相催化反应过程,属最经典和最重要的均相有机金属催化的反应之一。其基本反应为将氢原子和甲酰基加成到烯烃(主要为末端烯烃)的双键上。氢甲酰化反应是一个强放热反应,反应热约为125 kJ/mol。对于一个非对称型的烯烃产物,由于(H)和(HCO)对双键加成方向的不同,产物醛有2种可能的构型,即正构和异

构<sup>[2]</sup>。通常商业产品为正构醛,所以正/异构比是工业化生产的一个重要的指标。



催化剂对烯烃的氢甲酰化反应效果具有核心重要性,对产率、反应速率、能耗、化学选择性、区域选择性甚至立体选择性均有关键性的影响,因此,多年来烯烃氢甲酰化反应研究的焦点集中于催化剂的开发和改良。

## 2 实验部分

### 2.1 实验装置

催化剂制备过程需要无水无氧操作,选用双排管、真空泵和高纯氮气来构建无水无氧操作系统,实验装置如图1所示。

首先将三苯基膦与溶剂放入三口烧瓶中,插上球形冷凝管,均匀加热回流30 min,三苯基膦充分溶解;然后加入三氯化铑( $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )脱氧乙醇溶液、羰基源甲醛和氢源氢氧化钾,强力均匀搅拌;在加热回流的条件下反应10 min,在氮气保护条件下过滤得催化剂晶体,在真空烘箱中60℃烘干得浅黄色固体粉末状催化剂。

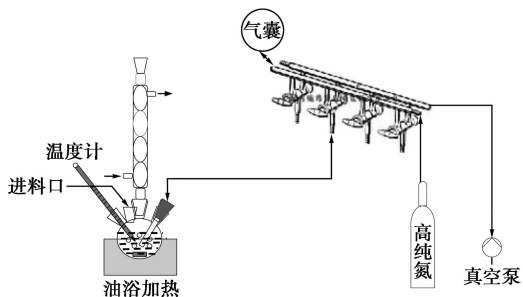


图 1 催化剂合成装置

## 2.2 实验方法

### 2.2.1 催化剂制备实验方法

(1)在三颈烧瓶中加入一定量的三苯基膦,标准无水无氧操作,注入溶剂,搅拌,加热回流;(2)把三氯化铑的乙醇溶液注入至上述回流液中;(3)再向上述反应混合液中加入羰基源和氢源,反应一段时间;(4)反应结束后自然冷却、过滤、洗涤和真空干燥。

### 2.2.2 催化剂性能评价实验方法

在高压釜中加入催化剂,以丙烯、合成气为原料,在一定温度和压力下反应生成丁醛,具体操作流程如下:(1)向反应釜中加入一定量的催化剂、溶剂甲苯,合上釜盖,用氮气和合成气进行吹扫;(2)反应系统升温,待升到所需温度后,调节系统压力到所需值;(3)按比例通入合成气和丙烯,通过质量流量计来计量合成气的流速,通过双柱塞微量泵向反应釜中通入丙烯并控制其流量;(4)连续反应一定时间后,冷却,用气相色谱分析产物组成。

## 2.3 分析方法

原料及产物组成的分析方法见表 1。

表 1 分析方法

分析项目	分析方法
元素铑分析	ICP 等离子体测定
催化剂结构分析	FTIR、XPS 及 NMR 等
原料和产物组成分析	气相色谱法

## 3 结果与讨论

### 3.1 一步法制备铑磷络合催化剂的研究

铑催化剂的合成过程主要是三价铑盐以甲醛为羰基源和还原剂,在合适的氢源存在的条件下进行氧化还原反应,形成一价铑的金属有机配合物的过程。不同的氢源对产物的结构有一定的影响。

以甲醛为羰基源和还原剂,三苯基膦为配体,分

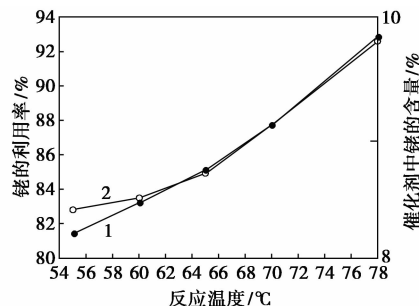
别以合成气、 $\text{NaBH}_4$ 、 $\text{KOH}$  为氢源<sup>[3]</sup>,合成出三类催化剂样品。采用 FTIR、XPS 和 NMR 进行结构表征得出,以氢氧化钾为氢源合成的催化剂最优。

### 3.2 $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 催化剂制备工艺条件优化(20 g/批次)

以乙醇为溶剂, $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  为铑源,三苯基膦为配体,甲醛为羰基源,氢氧化钾为氢源一步直接合成  $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ ,催化剂制备量为 20 g/批次。考察催化剂制备过程中反应温度、反应时间、铑磷比等因素对铑利用率的影响。

#### 3.2.1 反应温度对铑利用率的影响

在常压,反应时间为 20 min,乙醇为溶剂,铑磷比为 1:6,三氯化铑为 3.0 g,氢氧化钾为 3.0 g,甲醛为 12 g 的实验条件下,考察反应温度对铑利用率影响,结果如图 2 所示。



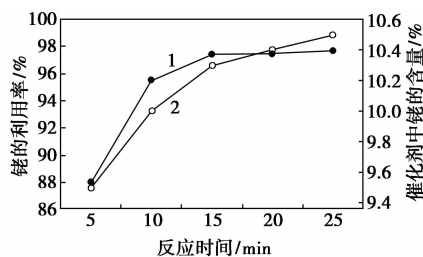
1—Rh 的利用率;2—催化剂中铑的含量

图 2 反应温度对铑利用率的影响

由图 2 可以看出,随着反应温度升高,铑利用率和催化剂中铑含量明显升高,并在达到使溶剂回流的温度时(乙醇溶液沸点  $78^\circ\text{C}$ ),铑利用率和催化剂中铑的质量分数达到最大值。原因是:随着反应温度的升高,物质间的传递加快,从而使反应更快、更充分,在乙醇溶液沸点为  $78^\circ\text{C}$  的条件下达到最大值。因此,较适宜的反应温度为  $78^\circ\text{C}$ 。

#### 3.2.2 反应时间对铑利用率的影响

在常压,反应温度为  $78^\circ\text{C}$ ,乙醇为溶剂,铑磷比为 1:6,三氯化铑为 3.0 g,氢氧化钾为 3.0 g,甲醛为



1—铑的利用率;2—催化剂中铑的含量

图 3 反应时间对铑利用率的影响

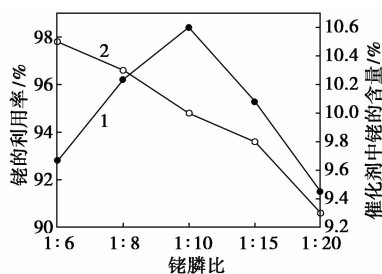
12 g 的实验条件下,考察反应时间对铑利用率的影响,结果如图3所示。

由图3可以看出,随着反应时间的延长,铑利用率和催化剂中铑的质量分数逐渐升高,在反应时间达到15 min时,反应已充分。因此,较佳的反应时间一般控制在15 min。

### 3.2.3 铑磷比对铑利用率的影响

$\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$  催化剂的合成需要在大量的三苯基磷存在的条件下才能进行,三苯基磷的量对反应有着重要的影响。

在常压,反应温度为 $78^\circ\text{C}$ ,乙醇为溶剂,反应时间为15 min,三氯化铑为3.0 g,氢氧化钾为3.0 g,甲醛为12 g的实验条件下,考察铑磷比对铑利用率的影响,结果如图4所示。



1—Rh的利用率;2—催化剂中铑的含量

图4 铑磷比对铑的利用率的影响

由图4可以看出,随着三苯基磷用量的增加,铑利用率逐渐升高,在铑磷比为1:10左右时,铑利用率达到最大值,再继续提高三苯基磷用量,铑利用率逐渐降低。其原因是:开始时,提高三苯基磷用量可以使反应能够充分向生成产物催化剂方向进行,在铑磷比为1:10时,铑利用率达到最大值,继续提高三苯基磷用量,过多的三苯基磷会抑制反应的进行,从而使铑利用率下降。因此,较佳的铑磷比应控制在1:10。

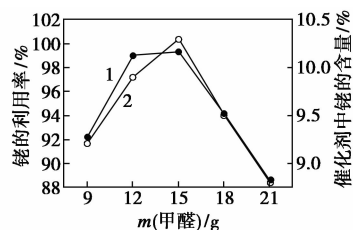
### 3.2.4 甲醛用量对铑利用率的影响

在催化剂合成过程中,甲醛为羰基源,甲醛的量对该反应有着重要的影响。

在常压,温度为 $78^\circ\text{C}$ ,乙醇为溶剂,反应时间为15 min,铑磷比为1:10,三氯化铑为3.0 g,氢氧化钾为3.0 g的条件下,考察甲醛用量对铑利用率的影响,结果如图5所示。

由图5可以看出,在甲醛的量较低时,铑利用率和催化剂中铑的含量随着甲醛量的增加而增加,在甲醛的量为15 g左右时,铑利用率达到最大值;再继续增加甲醛量,铑利用率和催化剂中铑的质量分

数会随之降低。原因是:在甲醛量较低时,增加甲醛量,会使反应进行的更加充分;但是当甲醛的量超过15 g时,会使铑过度还原从而产生金属铑,造成铑的流失。当原料三氯化铑用量为3.0 g时,较佳的甲醛用量为15 g,三氯化铑与甲醛用量比为1:5。



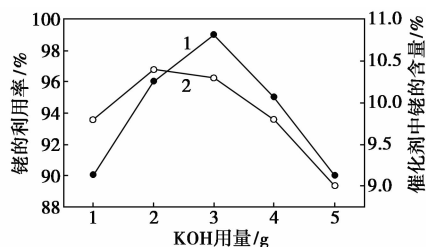
1—铑的利用率;2—催化剂中铑的含量

图5 甲醛用量对铑利用率的影响

### 3.2.5 氢氧化钾用量对铑利用率的影响

在催化剂合成过程中,氢氧化钾不但能使反应向生成催化剂的方向进行,而且还能加快反应的进行,具体的机理还不是很清楚。所以氢氧化钾的用量对反应有着重要的影响。

在反应温度为 $78^\circ\text{C}$ ,反应时间为15 min,铑磷比为1:10,甲醛为15 g的条件下,考察氢氧化钾用量对铑利用率的影响,结果如图6所示。



1—铑的利用率;2—催化剂中铑的含量

图6 氢氧化钾用量对铑利用率的影响

由图6可以看出,在氢氧化钾的量较低时,铑利用率和催化剂中铑的质量分数随着氢氧化钾量的增加而增加,在氢氧化钾的量为3 g左右时,铑利用率达到最大值;再继续增加氢氧化钾量,铑利用率和催化剂中铑质量分数会随之降低。当原料三氯化铑用量为3.0 g时,较佳的氢氧化钾用量为3 g,三氯化铑与氢氧化钾用量比为1:1。

## 3.3 催化剂评价实验

在反应温度为 $90^\circ\text{C}$ ,压力为1.6 MPa,铑浓度为 $200\ \mu\text{g/g}$ ,TPP浓度为10%,TPP/Rh物质的量的比为200,CO分压为0.1 MPa的条件下,对催化剂进行评价实验,丙烯转化率为97.1%,丁醛选择性为98.1%,产物醛正异构比为15:1以上。

(下转第46页)

CO<sub>2</sub> 脱附能耗增大。因此,选用传统咪唑类离子液体负载于硅胶,考察了负载方法、离子液体负载量、孔径分布等对 CO<sub>2</sub> 吸附性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 原料和仪器

A 型硅胶(平均孔径 2.0 ~ 3.0 nm)、B 型硅胶(平均孔径 4.5 ~ 7.0 nm),青岛基亿达硅胶试剂厂生产;氯化 1-丁基-3-甲基咪唑,分析纯,河南利华制药有限公司生产;氟硼酸,化学纯,上海三爱思试剂有限公司生产;正硅酸乙酯(TEOS),分析纯,四川西亚化工股份有限公司生产;其余试剂均为国产市售分析纯试剂;1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸按文献[14]方法合成。

离子液体的结构通过美国 Nicolet 公司生产的 Thermo Scientific Nicolet 380 型 FTIR 红外光谱仪确定;负载量通过 PE-2400 型元素分析仪测定氮含量得到;表观形貌通过 S-3000N 型扫描电子显微镜获得。

CO<sub>2</sub> 吸附等温线采用美国 Quantachrome 公司的 Autosorb-1-MP 型吸附仪测定,CO<sub>2</sub> 吸附量由吸附等温线得到,通过密度泛函理论(DFT)模拟确定各样品的孔结构参数。测定时,首先将样品在 100℃ 和高真空中脱气 3 h,以纯 CO<sub>2</sub> 为吸附质,在 0℃ 冰水浴和起始压力为 1.33 μPa 下测定。吸附量是用单位质量样品的 CO<sub>2</sub> 吸附率表示。

### 1.2 硅胶固载 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸 [Bmim]BF<sub>4</sub> 离子液体的制备

#### 1.2.1 浸渍法

硅胶活化:将 A 型和 B 型硅胶分别用研钵磨碎,用 0.30 mm 和 0.63 mm 筛子进行筛分,取直径 0.30 ~ 0.60 mm 颗粒置于坩埚中,在 500℃ 下焙烧 3.5 h 后,放入干燥器内冷却备用。

浸渍:将一定量的离子液体 [Bmim]BF<sub>4</sub> 和适量的无水乙醇缓慢滴加到 2.00 g 活化的硅胶中,室温下搅拌 24 h,过滤,经 110℃ 下真空干燥 3 h,得硅胶固载的 [Bmim]BF<sub>4</sub>。制得各样品的硅胶类型、离子液体用量和无水乙醇用量见表 1。

表 1 浸渍法制得样品的硅胶类型、离子液体用量和无水乙醇用量

样品编号	硅胶类型	离子液体用量/g	无水乙醇用量/mL
1	A	0.82	4.30
2	A	10.11	0
3	B	8.00	0

#### 1.2.2 溶胶-凝胶法

将 10 mL 正硅酸乙酯和适量的乙醇加入到 100 mL 烧瓶中,加热至 60℃ 后,立即加入一定量的 [Bmim]BF<sub>4</sub> 离子液体,搅拌混合。然后缓慢滴入 7.5 mL 一定浓度的盐酸,强烈搅拌混合,形成凝胶,在 60℃ 条件下恒温陈化 12 h。固体在 120℃ 下真空干燥 3.5 h,制得固载的 [Bmim]BF<sub>4</sub>。制得各样品的盐酸浓度、离子液体用量和无水乙醇用量见表 2。

表 2 溶胶-凝胶法制得样品的盐酸浓度、离子液体用量和无水乙醇用量

样品编号	盐酸浓度/mol·L <sup>-1</sup>	离子液体用量/g	无水乙醇用量/mL
4	12	4.60	7.50
5	5	4.60	7.50
6	5	7.07	7.50

## 2 结果与讨论

### 2.1 硅胶固载 [Bmim]BF<sub>4</sub> 的表征

#### 2.1.1 红外表征

[Bmim]BF<sub>4</sub>、硅胶和硅胶载离子液体的红外光谱如图 1 所示。由图 1 中的曲线 1 可知,3 168 cm<sup>-1</sup>

佳合成条件下,铑利用率在 99% 以上。

### 参考文献

- [1] 黎鼎鑫. 贵金属材料学[M]. 湖南:中南大学出版社,1991:628-632.
- [2] 张娴,卫敏. 烯炔氢甲酰化反应催化剂的研究进展[J]. 精细与专用化学品,2004,12(23):7-9.
- [3] Ahmad N, Robinson S D, Uttley M F. Transition-metal complexes containing phosphorus ligands, part VII. New and improved syntheses of some triphenylphosphine complexes of Rhodium, Iridium, Ruthenium, and Osmium[J]. J C S Dalton, 1972, (7):834-847. ■

(上接第 44 页)

## 4 结论

(1) 进行了铑膦络合催化剂合成工艺路线优选,确定以甲醛为还原剂,KOH 为氢源,由 RhCl<sub>3</sub>、三苯基膦一步直接合成 HRh(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 催化剂的最佳技术路线。

(2) 进行了三苯基膦为配体铑膦络合催化剂合成条件优化,考察了反应温度、反应时间、铑膦比、还原剂用量、氢源用量等因素对铑利用率的影响,在最