

技术进展

羰基合成高碳醇工艺研究进展

谭波, 蒋景阳, 金子林

(大连理工大学精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116012)

摘要:综述了对液/液两相催化高碳烯烃氢甲酰化制备高碳醇的研究进展, 针对经典的水/有机两相体系不能用于催化高碳烯烃氢甲酰化的问题, 全面介绍了适用于水/有机两相体系中高碳烯烃氢甲酰化的温控相转移催化法等6种改进方法。同时对氟两相、离子液体两相、超临界流体等非水液/液两相体系中的高碳烯烃氢甲酰化作了系统阐述, 并对它们的应用前景进行了评价。

关键词:高碳烯烃; 氢甲酰化; 高碳醇; 水/有机两相; 温控相转移催化

中图分类号: TQ223.127

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)01-0010-05

Advances in process for hydroformylation of higher olefins to higher alcohol

TAN Bo, JIANG Jing-yang, JIN Zi-lin

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

Abstract: The advances in hydroformylation of higher olefins to higher alcohol in liquid/liquid biphasic systems were reviewed. Aiming at the problems that the classical aqueous/organic biphasic system is unsuitable for the hydroformylation of higher olefins, six kinds of improved methods including the thermoregulated phase-transfer catalysis were introduced in detail. In addition, the hydroformylation of higher olefins in nonaqueous liquid/liquid biphasic systems, such as the fluoruous biphasic system, non-aqueous ionic liquid biphasic system and supercritical fluid biphasic system, were also introduced. Meanwhile, the possibilities of commercial applications of each system were discussed.

Key words: higher olefins; hydroformylation; higher alcohol; water/organic biphasic; thermoregulated phase-transfer catalysis

在羰基合成工艺发展的历史进程中, 以20世纪60年代中期发现的Wilkinson催化剂 $[\text{HRh}(\text{CO})-(\text{TPP})_3]$ 为基础的铑催化工艺是一个历史性突破, 它导致了20世纪70年代低压羰化生产工艺(LPO)的兴起。另一个具有里程碑意义的进展是水/有机两相体系中丙烯氢甲酰化生产丁醛的RCH/RP工艺, 这一工艺使羰基合成催化剂分离回收过程大大简化, 生产成本下降10%左右^[1]。然而, 无论是LPO工艺还是RCH/RP工艺, 均不适用于高碳烯烃氢甲酰化(羰基合成)制高碳醇, 这是因为使用铑催化LPO工艺时, 产物高碳醇的沸点高, 在高温下通过闪蒸与催化剂分离时, 铑催化剂会分解; 而使用RCH/RP工艺则因高碳烯烃的水溶性太低, 使在水相中进行的反应受扩散控制而反应速率太低。因此, 迄今由高碳烯烃氢甲酰化生产的高碳醇有90%仍沿用落后的钴催化工艺^[2]。

至今, 高碳烯烃羰基合成法仍是制备 $\text{C}_8 \sim 11$ 增塑剂醇和 $\text{C}_{12} \sim 18$ 表面活性剂醇的主要途径。1995年全球增塑剂醇(不含2-乙基己醇)和表面活性剂醇的消费量已分别达到150万t和120万t。因此, 如何革新羰基合成高碳醇工艺, 特别是适用于催化剂易于分离的铑催化高碳烯烃氢甲酰化工艺成为人们关注的焦点。

1 铑催化羰基合成高碳醇工艺进展

目前铑催化剂难以在高碳烯烃氢甲酰化生产高碳醇中成功应用的主要障碍是: ①对于工业应用中常见的高碳支链烯烃和直链内烯烃, 三苯基膦(TPP)/铑催化剂或是活性不高, 或是产物的正/异比较低。②活性高的无膦配体的铑催化剂热稳定性差, 难以经受蒸馏分离高沸点醇所要求的高温, 使铑催化剂的回收再生费用高昂。

收稿日期: 2005-09-21; 修回日期: 2005-11-23

基金项目: 教育部博士点科研基金资助项目(20020141004)和国家自然科学基金资助项目(20376013)

作者简介: 谭波(1972-), 男, 博士生; 蒋景阳(1959-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事温控液/液两相方面研究; 金子林(1936-), 男, 大学, 教授, 博士生导师, 通讯联系人, 0411-88993854, hpzuo@mail.dlptt.ln.cn。

近年来,针对上述问题而开展的研究已取得一定的进展,主要体现在两方面的工作:一是通过改性膦配体以获得稳定性好、活性更高的膦/铑催化体系;二是革新催化剂分离回收工艺,如第4代丙烯氢甲酰化的 RCH/RP 技术,可使高碳烯烃氢甲酰化能在水/有机两相体系中进行,从而大大简化了催化剂的分离过程。

1.1 膦/铑新催化体系

在研究开发新的膦/铑催化体系方面,最为成功的当属日本 Mitsubishi Kasei 公司开发的异壬醇合成技术,该技术以三苯基膦氧化物(TPPO)与铑为催化剂,以1-丁烯、2-丁烯和异丁烯的混合物(混合 C₄ 烯烃)二聚生成的异辛烯为原料,经氢甲酰化制得醛,然后再进一步加氢得到异壬醇。据报道^[3],该反应先是在较高浓度的没有膦配体的铑催化剂下进行的,在反应结束后,将定量的 TPP 加入反应混合物中,以形成膦/铑配合物而使催化剂的稳定性增加,然后用蒸馏法将产物异壬醇与催化剂分离,TPP/Rh 则完好地留在釜底残液中。向残液中加入过量的 TPPO,并用氧化剂进一步将 TPP/Rh 氧化为 TPPO/Rh 而循环使用,得到的 TPPO/Rh 具有与新鲜铑催化剂相同的催化活性。

Mitsubishi Kasei 工艺的主要创新点是引入 TPPO,利用其对铑的弱配位效应及其物质的量大于铑时能加快氢甲酰化反应速率的特性;而 TPPO 又可通过氧化剂将 TPP 氧化得到。与先前的钴催化工艺相比,Mitsubishi Kasei 铑催化工艺的醛收率有所提高,催化剂回收成本下降,设备投资费用减少,而且还因废水量降低而减轻了对环境的污染。Mitsubishi Kasei 公司已于 1987 年将上述工艺实现工业化,并建成 1 套 3 万 t/a 异壬醇装置。表 1 列出 Exxon 钴催化工艺与 Mitsubishi Kasei 铑催化工艺的主要工艺指标。

表 1 Exxon 工艺与 Mitsubishi Kasei 工艺指标比较

	Mitsubishi Kasei 铑催化工艺	Exxon 钴催化工艺
压力/MPa	10 ~ 20	20 ~ 30
温度/℃	80 ~ 180	100 ~ 200
乙醛产率/%	95 ~ 98	80 ~ 90
副产物质量分数/%	< 1	10 ~ 15

1.2 水/有机两相催化工艺

1984 年德国 Ruhrchemie 公司开发成功丙烯氢甲酰化制正丁醛的新一代催化工艺,它是以水溶性

膦配体、三苯基膦三-间磺酸钠(TPPTS)与铑的配合物为催化剂,在水/有机两相体系中完成的,反应结束后可通过简单的相分离操作将催化剂与产物分开。这一被称作第4代丙烯氢甲酰化的 RCH/RP 工艺是均相催化多相化获得工业应用的首例,是均相络合催化剂回收技术的一个重大突破。然而,当人们试图将 RCH/RP 技术推广到大于 C₈ 的高碳烯烃的氢甲酰化时未能奏效,这是因为随着烯烃碳原子数的增加,其水溶性愈来愈低,致使发生在水相的反应受传质控制难以达到满意的反应速率。不同碳原子数的烯烃在水/有机两相体系中的氢甲酰化条件见表 2^[4]。

表 2 不同碳原子数的烯烃在水/有机两相体系中的氢甲酰化条件

烯烃	合成气压力/MPa	产率/%	正/异比	速率常数/min ⁻¹
1-戊烯	3.0	49	96:4	0.00380
1-己烯	3.0	31	98:2	0.00210
1-庚烯	3.0	9	98:2	0.00053
1-癸烯	3.0	2	100:0	0.00011
1-十二烯	3.0	0	—	0.00000

1985 年以来,如何实现高碳烯烃在水/有机两相体系的氢甲酰化工艺仍是该领域的研究热点,近年来的研究进展主要在 2 个方面:改进 TPPTS/Rh 催化体系和研制新的水/有机两相催化剂。

(1) 化学增溶法。Cornils、Hanson 先后提出用添加相转移剂和共溶剂的方法增加高碳烯烃在水相中的浓度,以提高 TPPTS/Rh 催化的高碳烯烃水/有机两相氢甲酰化反应速率。研究表明,当有季铵盐 [C₁₂H₂₅(C₂H₅)N(CH₃)₂]⁺Cl⁻ 存在或以甲醇作共溶剂时,1-己烯的转化率可提高到 90% 以上。然而,相转移剂的加入会带来产物和相转移剂分离的新问题,而共溶剂的存在会增加催化剂在有机相的流失。

(2) 表面活性膦/铑催化体系。Fell 等^[5]将一类结构中既有磺酸根又有季铵基的两性膦配体与铑的配合物用于 C₁₀₋₁₄ 烯烃的水/有机两相氢甲酰化,结果显示有较高的活性和醛收率(79%)。Ding 等^[6]的研究表明,向水溶性膦配体引入一定长度的直链烷基可以改善水/有机两相中高碳烯烃的氢甲酰化反应速率。上述结构的膦配体具有两性或阴离子表面活性剂的特性,它既能形成胶束“微乳化”以增加高碳烯烃在水中的溶解度,也可提高催化剂在水/有机两相界面的浓度进而使反应加速。

1.3 温控相转移催化工艺^[7]

温控相转移催化(thermoregulated phase transfer catalysis, 简称 TRPTC)工艺是指以具有浊点的非离子表面活性磷/铑配合物为催化剂,高碳烯烃在水/有机两相体系中进行氢甲酰化的催化过程。这一过程是基于由非离子表面活性磷配体与过渡金属形成的络合催化剂的温控相转移功能,即在低(室)温下具有良好水溶性的催化剂,当温度升至浊点温度(C_p)时会从水中析出并转移至有机相,因而,在反应开始前催化剂与底物分处于两相;而在高于浊点的反应温度下,催化剂和底物则共处于有机相,使反应在有机相中进行;待反应结束后温度冷却至浊点以下时,催化剂又恢复水溶性,从有机相重返水相,从而使留在水相中的催化剂可以通过简单的相分离与含有产物的有机相分开,达到催化剂易于分离回收的目的。

温控相转移催化与水/有机两相催化的本质区别是,前者反应不是发生在水相而是在有机相中进行,因此它的适用范围不再受底物水溶性的限制,即使水溶性极小的 C_{10} 以上烯烃也能通过温控相转移催化在水/有机两相体系中实现氢甲酰化。

一般而言,化合物(气体除外)在溶剂中的溶解度会随温度的升高而增加,但以乙氧基链为亲水基的非离子表面活性剂具有逆反温度-水溶性特性,即水溶性随温度的升高而呈下降趋势。因此,向有机磷引入聚醚链也会赋予它们逆反温度-水溶性特性。聚醚型水溶性磷配体溶于水的本质在于聚醚链和水分子之间的氢键(键能为 27.8 kJ/mol),在聚醚链表面会形成一个水化层。反应条件为:反应温度 100℃,压力 5.0 MPa(CO/H₂ 体积比为 1),反应时间 5 h, P/Rh 摩尔比 13.0。当将此类化合物的水溶液加热至某一温度,足以使维系水分子和聚醚链间的氢键断裂时,聚醚化合物会从水相析出而使溶液出现混浊和相分离,这一温度被称为浊点。值得强调的是这种混浊和相分离现象是一个可逆过程,当温度降低至浊点以下时,聚醚链会重获水化层而使溶液再次成为均相体系^[5]。

非离子表面活性磷配体的水溶性也如非离子表面活性剂那样取决于亲油基、亲水基的比例关系,而它的浊点则随聚醚链总长度 n 的增加而升高。若分子结构中 n 相近时,亲油基越小则浊点越高,因此可以通过调变亲油基和亲水基的大小来控制非离子表面活性磷配体的浊点。

基于非离子表面活性剂浊点概念,笔者设计合

成出典型的非离子表面活性磷配体,结构如图 1 所示。

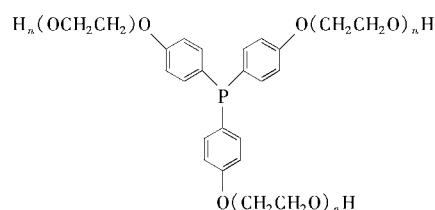


图 1 三-对羟聚氧乙烯醚苯基磷(PETPP)的结构

研究表明,当磷配体 PETPP 中的乙氧基链总数 $3n > 9$ 时,即有良好的水溶性并显示浊点特性。以 PETPP/Rh 为催化剂的 C_6 以上高碳烯烃氢甲酰化实验结果见表 3。

表 3 水/有机两相体系中 PETPP/Rh 催化的高碳烯烃氢甲酰化结果^[8]

烯烃	转化率/%	RCHO		转化频率(TOF)/ h ⁻¹
		产率/%	正/异比	
1-己烯	96.2	91.3	1.4	183
1-辛烯	97.3	91.4	1.1	183
1-癸烯	93.3	90.1	0.7	180
1-十二烯	95.8	91.2	0.7	182
1-十四烯	91.1	87.3	0.6	175

由表 3 不难看出,即使是 C_{12} 烯烃,其转化率和醛收率也在 90% 以上,这充分显示了温控相转移催化不受底物水溶性限制的特点。催化剂经循环使用 5 次活性基本保持不变^[7]。上述研究结果表明,温控相转移催化不但从根本上解决了水/有机两相催化的适用范围以及受底物水溶性限制的问题,而且保留了水/有机两相催化体系易于催化剂分离和回收的特点。这一概念的提出和实施,引起了国内外学术界和企业界的关注。

2 非水液/液两相高碳烯烃氢甲酰化

非水液/液两相催化的研究始于 20 世纪 90 年代,是指一类由 2 种或多种液态有机物组成的催化体系,它既解决了催化剂分离回收问题,又避免了水/有机两相催化应用范围的局限性。迄今已有引人注目的进展,先后有氟两相^[9]、室温离子液体^[10-11]、超临界流体^[12]和温控相分离催化^[13]等非水液/液两相体系问世。

2.1 氟两相催化

美国埃克森研究工程公司(Exxon Research and Engineering Co.)等^[14]基于全氟溶剂与多数有机溶剂在低温下相容性有限而高温下互溶的特性,提出

了“氟两相体系”(Fluorous biphasic system, FBS)。氟两相体系的应用最先在高碳烯烃的氢甲酰化反应中取得成功^[9,15-16],在体积比为1:1的甲苯、氟烃(C₆H₁₁CF₃)介质中,以P[CH₂CH₂(CF₂)₅CF₃]₃配体与Rh(CO)₂(acac)原位生成的配合物HRh(CO)-{P[CH₂CH₂(CF₂)₅CF₃]₃为催化剂,在100℃、1.1 MPa下,1-癸烯的转化率约90%,产物醛的选择性最高达98%,1-癸烯的转化数(TON)达到35 000。催化剂可通过简单相分离进行回收并循环使用。经9次循环使用,每摩尔醛中流失的镍质量分数仅为0.000118%。

Bhattacharyya和Hope等^[17-18]合成了一系列全氟代三价磷配体,并将之用于高碳烯烃的氢甲酰化反应中。以全氟代1,3-二甲基环己烷和甲苯为溶剂,在合成气压力为200 MPa条件下,含氟磷配体与镍原位生成的催化剂催化1-己烯氢甲酰化反应的活性同HRh(CO)(PPh₃)₃的活性相当,尤其是P(OC₆H₄-4-C₆F₁₃)₃对内烯烃也有较好的催化活性。

氟两相体系对均相催化剂分离回收的有效性已被催化界所公认,然而其工业应用前景还难以肯定,因为所用氟溶剂和含氟磷配体成本昂贵,也有人担心氟烃有破坏臭氧层的潜在危险。

2.2 离子液体两相催化

Karodia等^[19]研究了在高熔点的季磷盐离子液体中进行的、经镍配合物催化的1-己烯氢甲酰化反应。利用季磷盐离子液体熔点高的特点,实现了高温反应、低温分相,可方便地分离产品和催化剂,催化剂经多次循环使用,催化活性仍保持不变。

1995年,Chauvin等^[10]考察了在离子液体[BMIM]PF₆⁻及[EMIM]BF₄⁻中经Rh(CO)₂(acac)/PPh₃催化的1-戊烯氢甲酰化反应,在Rh/P摩尔比为0.106、反应温度为30℃、反应压力为2.0 MPa的条件下,醛的产率达到99%,TOF为333 h⁻¹,但是催化剂有微量的流失。Wasserscheid等^[11]考察了在离子液体[BMIM]PF₆⁻中,经二茂钴双磷配体/Rh(CO)₂(acac)催化的1-辛烯氢甲酰化反应,TOF高达810 h⁻¹,催化剂在有机相中的流失质量分数小于0.5%,且催化剂可循环使用。

虽然离子液体具有熔点低、无挥发性等优点,但其价格较高,特别是高纯度离子液体的提纯复杂、生产成本低,且含卤素的离子液体在反应中也可能产生对环境有毒的HCl和HF气体,使其工业应用受到一定的限制。孔凡志等^[20]将乙氧基链引入苯磺酸氢叔胺盐的阳离子,Wasserscheid等^[21]将辛基硫

酸根作为阴离子都取得了不错的结果(TOF为862 h⁻¹,正/异比为2.5)。近年来随着离子液体合成和提纯技术的改进及需求量的增大,其价格有所下降,使得离子液体两相催化有潜在的工业应用前景。

2.3 超临界流体两相催化

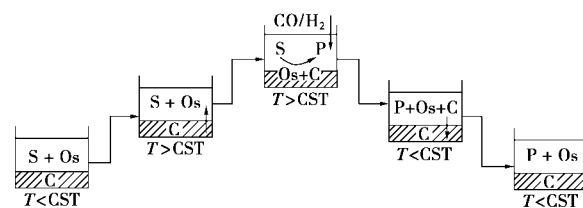
Bhattacharyya等^[22]研究了在超临界二氧化碳(scCO₂)介质中,于60℃、CO和H₂分压各为3.0 MPa的条件下,P[C₆H₄(CH₂)₂(CF₂)₆F]₃与镍的络合物催化1-辛烯的氢甲酰化反应,其转化率、选择性分别达到了92%和82%。同样条件下,用镍的三苯基膦络合物为催化剂,1-辛烯的转化率只有26%。

Erkey等^[23]系统研究了在SCCO₂中经含氟配体与镍的配合物HRh(CO)[P-(3,5-(CF₃)₂-C₆H₃)₃]₃催化的高碳烯烃氢甲酰化反应。在65℃时,Wilkinson型络合物HRh(CO)[P-(3,5-(CF₃)₂-C₆H₃)₃]₃催化1-辛烯的TOF值高达15 000 h⁻¹。

由SCCO₂和离子液体组合形成的超临界流体/离子液体两相体系是超临界流体两相催化领域的新发展,SCCO₂不但可与某些离子液体混溶,而且可将在离子液体相中的反应产物萃取出来。这一体系的首次应用是氢甲酰化反应。Sellin等研究了[Ph₂PC₆H₄SO₃][BMIM]/[Rh₂(OAc)₄]为催化剂,在SCCO₂-[BMIM]PF₆体系中1-壬烯的氢甲酰化反应,醛的最佳收率达到80%左右,异/正比约为3,TON最高达到320。催化剂循环使用9次,没有观察到镍催化剂的流失。

2.4 温控相分离催化

笔者^[24]基于具有浊点特性的温控配体在有机溶剂中可能存在临界溶解温度(CST)的设想,提出如图2所示的温控相分离液/液两相催化过程的构思。该温控相分离催化过程的特点是由温控配体与镍等形成的黏稠液状催化剂在低于临界溶解温度时不溶于有机溶剂而自成一相,当反应温度升至临界溶解温度以上时,催化剂溶于有机相而呈一均相体系;当反应结束冷却至低于临界溶解温度时,催化剂又从产物相中析出,体系恢复两相,因此可以通过倾析方便地将产物与催化剂相分离。



C—催化剂;S—底物;Os—有机溶剂;P—产物;CST—共混溶解温度

图2 温控相分离催化的基本原理

王艳华等^[25]在发现温控配体 $P[p-C_6H_4O-(CH_2CH_2O)_nH]_3$ (PETPP, $n = 6 \sim 12$) 在甲苯溶液中具有临界溶解温度特性的基础上,研究了在甲苯溶液中以 PETPP/Rh 配合物为催化剂的高碳烯烃氢甲酰化反应。表 4 列出了在甲苯溶液中 PETPP/Rh 催化的高碳烯烃氢甲酰化反应结果。催化剂循环使用活性的考察结果表明,对高碳直链端烯烃,经 10 次循环后,活性才呈现较明显的下降趋势。

表 4 PETPP/Rh 配合物催化的高碳烯烃氢甲酰化反应

烯烃	温度/ ℃	合成气 ^① 压力/ MPa	反应时间/ h	转化率/ %	醛产率/ %
环己烯	130	5.0	7	98.4	98.4
1-己烯	100	4.0	6	95.5	95.5
1-辛烯	100	4.0	6	96.5	92.6
1-十二烯	130	4.0	6	95.8	93.7
二异丁烯	130	6.0	10	93.1	82.5
三聚丙烯	130	6.0	10	76.3	72.1

注:①H₂/CO 体积比为 1:1。

3 结语

高碳烯烃氢甲酰化制高碳醇的工业生产主要分布在西欧、北美和日本,我国仅中国石油抚顺石化公司有 1 套以煤脱氢的直链内烯烃为原料,用美国 Shell 公司的 Co/膦催化工艺合成 C_{12~14} 表面活性剂醇的装置,而增塑剂醇仅有丙烯氢甲酰化制得的 2-乙基己醇一个品种,分布在齐鲁、大庆和北京等地。从我国发展需求看,无论是高碳醇产量还是品种均难以满足需要,因此积极扩大高碳醇品种,发展我国高碳醇的生产将是我国石化工业面临的一个现实和紧迫的课题。多种具有绿色化学特征的两相催化高碳烯烃氢甲酰化工艺取得实验室实验成功,显示其技术上可行及其潜在的应用前景。国际上对高碳烯烃氢甲酰化工艺改进之所以如此热望,也是受到高碳醇市场需求的推动。

参考文献

[1] Wiebus F, Cornils B. Water-soluble catalysts improve hydroformylation of olefins[J]. *Hydrocarbon Process*, 1996, 75(3): 63 - 65.
 [2] 刘春, 梅建庭, 金子林. 铑催化高碳烯烃氢甲酰化合成高碳烯烃的进展[J]. *化工进展*, 2000, 19(1): 28 - 31.
 [3] Onoda T. Staying ahead in hydroformylation technology[J]. *Chemtech*, 1993, 23(9): 34 - 36.
 [4] Bahmann H, Bogdanovic S. Aqueous-phase organometallic catalysis-concept and application[M]//*Organometallic Catalysis*. 2th ed. New York: Wiley Vch, 1998: 307 - 321.

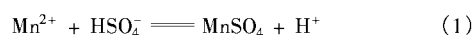
[5] Fell B, Papadoianakis G. Rhodiumkatalysierte miszellare zweiphasen hydroformylierung von *n*-tetradecene-1 mit grenzflumobition sulfobetain-derwaten des tris(2-pyridyl) phosphans als wasserlosliche karapleliganden(Ger)[J]. *J Mol Catal*, 1991, 66(1): 143 - 145.
 [6] Ding H, Hanson B E, Bartik T, et al. Two-phase hydroformylation of octene-1 with rhodium complexes of $P[C_6H_4(CH_2)_mC_6H_4-p-SO_3Na]_3$ ($m = 3, 6$) rate and selectivity enhancement with surface-active[J]. *Organometallics*, 1994, 13(10): 3761 - 3763.
 [7] Jin Z L, Zheng X L, Fell B. Thermoregulated phase transfer ligands and catalysis: I. Synthesis of novel polyether-substituted triphenylphosphines and application of their rhodium complexes in two-phase hydroformylation[J]. *J Mol Catal A*, 1997, 116(1): 55 - 58.
 [8] 郑晓来. 聚醚型非离子水溶性膦配体的温控相转移功能及其在两相催化中的应用[D]. 大连: 大连理工大学, 1997.
 [9] Horvath I T, Rabai J. Facile catalyst separation without water: fluoros biphas hydroformylation of olefins[J]. *Science*, 1994, 266(1): 72 - 73.
 [10] Chauvin Y, Musmann L, Olivier H. A novel class of versatile solvents for two-phase catalysis: hydrogenation, isomerization, and hydroformylation of alkenes catalyzed by rhodium complexes in liquid 1,3-dialkylimidazolium salts[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1995, 34(23/24): 2698 - 2700.
 [11] Waffenschmidt H, Wasserscheid P. Ionic liquids in regioselective platinum-catalysed hydroformylation[J]. *J Mol Catal*, 2000, 164(1/2): 61 - 67.
 [12] McHugh M, Krukons V. Supercritical fluid extraction, principles and practice[M]. Boston: Butterworths, 1986: 563.
 [13] Wang Y, Jiang J, Wu X, et al. Thermoregulated phase-seperable phosphine rhodium complex for hydroformylation[J]. *Catal Letter*, 2002, 79(1): 55 - 57.
 [14] Exxon Research Engineering Co (US). Fluorous multiphase catalyst or reagent systems and process using them: EP, 633062[P]. 1995 - 01 - 11.
 [15] Horvath I T, Kiss G, Cook R A, et al. Molecular engineering in homogeneous catalysis: one-phase catalysis coupled with biphas catalyst separation. The fluoros-soluble HRh(CO) {P[CH₂CH₂(CF₂)₅CF₃]₃}₃ hydroformylation system[J]. *J Am Chem Soc*, 1998, 120(13): 3133 - 3143.
 [16] Exxon Research Engineering Co. Fluorous multiphase system: US, 5463082[P]. 1995 - 10 - 31.
 [17] Bhattacharyya P, Croxtall B, Fawcett J, et al. Phosphorus(III) ligands in fluoros biphas catalysis[J]. *J Fluorine Chem*, 2000, 101(1/2): 247 - 255.
 [18] Hope E G, Stuart A M. Fluorous biphas catalysis[J]. *J Fluorine Chem*, 1999, 100(1): 75 - 83.
 [19] Karodia N, Guise S, Newlands C, et al. Clean catalyst with ionic solvents phosphonium tosylates for hydroformylation[J]. *Chem Commun*, 1998, (21): 2341 - 2342.
 [20] Kong F Z, Jiang J Y, Jin Z L. Ammonium salts with polyether-tail: new ionic liquids for rhodium catalyzed two-phase hydroformylation of 1-tetradecene[J]. *Catal Lett*, 2004, 96(1/2): 63 - 65.

(下转第 16 页)

Ce^{4+} 3 种离子的反应活性进行了比较,得出其活性顺序为: $Co^{3+} > Mn^{3+} > Ce^{4+}$ 。这是由于:电极发生氧化时电流效率的高低是电氧化反应的关键,由于 Co^{3+} 在水相中极不稳定,所以要在较高电流效率中得到它比较困难;而在酸性介质中对 Ce^{3+} 进行电氧化,由于硫酸铈溶解度随硫酸浓度的上升而迅速下降,当硫酸浓度较高时反应的电流密度和电流效率都会降低,为此人们试图用各种方法来提高在硫酸浓度较高时的电流效率。20 世纪 80 年代初,Comminellis 等在对 Co^{3+} 、 Mn^{3+} 、 Ce^{4+} 氧化甲苯做了大量的基础研究后指出,在高浓度的硫酸溶液中,相对于 Co^{3+} 和 Ce^{4+} 而言, Mn^{3+} 能够获得最高的电流效率。所以,目前在间接电氧化研究方面大多数采用 Mn^{3+}/Mn^{2+} 为电解介质。

1982 年,Comminellis 等曾较系统地研究了 Mn^{3+} 的电氧化条件,考察了电流效率与硫酸浓度的关系,发现在中等浓度(质量分数为 50% ~ 60%)的硫酸介质中,电流效率处于 40% ~ 70% 的较低水平,在其他浓度的硫酸介质中,电流效率可达 80% 以上,并且在他们的后续研究中发现,通过加入添加剂 Ag^+ 作为催化剂,可以将电流效率提高到 90%。另外有文献报道,德国、印度已实现以 Mn^{3+}/Mn^{2+} 电对为电解介质合成苯甲醛的工业化或中试规模生产。

国内于 20 世纪 80 年代也在这方面积极开展了研究。冯文麒以 Pb 作为阳极,Cu 或 Pb 作阴极,在质量分数为 55% 的硫酸介质中进行无隔膜、槽内式电解反应,电流效率达到 45%,苯甲醛最高产率为 50%。张积树等以 Pt 为电解阳极,对间接电合成苯甲醛的条件进行了优化,并提出了中试过程的简单设计方案。张国衡、刘淑兰等研究了电解介质 Mn^{3+}/Mn^{2+} 体系的电化学热力学和动力学,证实 Mn^{3+} 在浓硫酸溶液中是以 $MnSO_4^+$ 形式存在的,并且通过实验导出了 Mn^{3+}/Mn^{2+} 体系在浓硫酸溶液中的阳极氧化反应历程为:



胡万里等^[5] 对非均相 Mn^{2+} 电解氧化过程进行了系统研究,选择了具有耐腐蚀、氧不易析出的 Pb-Sb-As 合金电极作为阴、阳极,在最佳电解条件下,电流效率大于 90%。另外,他们通过正交实验对 Mn^{3+} 氧化甲苯的条件进行了研究,提出了低酸度(硫酸质量分数为 40%)电解、高酸度(硫酸质量分数为 60%)反应的观点^[6]。孙治荣等^[7] 为提高电解母液循环使用次数,提出了采用活性炭吸附法去除母液中有有机杂质的方法。王文英等^[8-9] 选用 PbO_2/Ti 为阳极,Pb 为阴极,并采用无隔膜电解槽的方式对间接电合成苯甲醛的工艺条件进行了研究,其电流效率可达 65%,水相溶液经原料甲苯萃取处理后可循环使用。林祥钦的研究^[10] 认为, PbO_2/Ti 电极在高密度电流、强酸及长时间条件下,因电极上析出的氧渗透到 Ti 基上,会使 PbO_2 脱落,降低电极的使用寿命和催化活性。因此,他们专门研制了活性高、寿命长的 $Ti/(SbO_2 + SbO_x)/PbO_2$ 电极,在无隔膜电解槽中电流效率可达 95.6%。

为了克服电解液多次循环后电流效率大幅度下降的问题,褚道葆等^[11] 提出了“双循环法”的间接电合成苯甲醛工艺,即电解液和化学反应液独立循环,仅有固相锰盐在中间传递,可保持电流效率在 88% 以上。王仲华等^[12-13] 研究了在 2 ~ 8 mol/L 硫酸介质中 Mn^{2+} 电氧化为 Mn^{3+} 的反应过程,结果发现,在电解过程中, Mn^{3+} 并不是由 Mn^{2+} 直接与电极实现电荷交换生成的,而是由铅电极表面阳极氧化生成的 PbO_2 与 Mn^{2+} 进行化学反应生成的,并且首次提出了流动电解槽的概念,使得电流效率大于 90%。同时,他们又以 Pt/Ti 为电极,通过加入一定浓度的 Ag^+ ,加速了电极上电子的交换作用,促进了 Mn^{2+} 的氧化反应,使其电流效率比不加 Ag^+ 时提高了 25% ~ 45%。张彰等^[14-15] 根据添加 Sb_2O_3 能提高 Mn^{3+} 在硫酸介质中电解反应的电流效率原理,研究

(上接第 14 页)

- [21] Wasserscheid P, Van Hal R, Bosmann A. 1-*n*-butyl-3-methylimidazole ([bimim]) octylsulfate-an even greener ionic liquid[J]. Green Chem, 2002, 4(4): 400 - 404.
- [22] Bhattacharyya P, Gudmunsen D, Hope E G. Phosphous(III) ligands with fluorosponytails[J]. J Chem Soc, 1997(24): 3609 - 3612.
- [23] Erkey C, Davis T. Hydroformylation of higher olefins in supercritical carbone dioxide with $HRh(CO)[P(3,5)(CF_3)_2-C_6H_3]_3$ [J]. Ind

Eng Chem Res, 2000, 39(10): 3671 - 3678.

- [24] Wang Y H, Jiang J Y, Zhang R, et al. Thermoregulated phase transfer ligands and catalysis: IV. hydroformylation of higher olefins in organic monophasic catalytic system based on the concept of critical solution temperature of the nonionic tensioactive phosphine ligand[J]. J Mol Catal, 2000, 157(1/2): 111 - 115.
- [25] Wang Y H, Jiang J Y, Cheng F, et al. Hydroformylation of diisobutylene using thermoregulated phase-separable phosphine rhodium complex catalyst[J]. J Mol Catal, 2002, 188(1/2): 79 - 83. ■