

引用格式:赵福军,傅送保,陈和,等. 2-丁烯原料中硫、氯、氧和丁二烯杂质的脱除[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2021,48(4):27-32.

ZHAO FuJun, FU SongBao, CHEN He, et al. The removal of sulfur, chlorine, oxygen and butadiene impurities in crude 2-butene[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2021,48(4):27-32.

2-丁烯原料中硫、氯、氧和丁二烯杂质的脱除

赵福军^{1,2} 傅送保³ 陈 和³ 侯章贵³ 吴 青^{1,2}

(1. 中国海洋石油集团有限公司, 北京 100010; 2. 中海油分子工程与海洋油气资源利用实验室, 天津 300131;

3. 中海油炼化化工科学研究院, 北京 102209)

摘 要:采用活性氧化铝和氧化锌脱除煤基 2-丁烯原料中的硫和氯杂质,采用载铜活性炭脱除氧,选择性催化加氢脱除微量氧和 1,3-丁二烯,并对净化后的煤基 2-丁烯原料进行铈/双亚膦酸酯均相催化氢甲酰化反应的工业侧线评价。结果表明,在 20 ℃、液相空速 900 g/(h·L) 的条件下脱除硫、氯、氧杂质,其含量均未检出;在 40 ℃、液相空速 2 100 g/(h·L)、氢气与 1,3-丁二烯的物质的量比为 1.05 的条件下脱除 1,3-丁二烯,其含量也未检出。在 161 h 的工业侧线评价试验期间,戊醛收率平稳保持在 85.1% 左右,正戊醛和异戊醛的物质的量比一直高于 15.0,表明该均相催化剂具有良好的催化性能和稳定性,2-丁烯原料经净化后并未使该均相催化剂中毒失活。

关键词: 2-丁烯; 净化; 氢甲酰化; 杂质脱除; 铈/双亚膦酸酯

中图分类号: TQ221 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2021.04.003

引 言

戊醛是一种重要的有机合成中间体^[1-2],主要用于合成双氢茉莉酮酸甲酯。此外,以戊醛为原料制得的化学品广泛应用于涂料、皮革和医药等领域。目前,以丁烯为原料合成戊醛是生产戊醛的主要方法。我国混合碳四烯烃资源丰富,主要来源于催化裂化装置、蒸汽裂解装置和煤制烯烃装置,其中 2-丁烯资源的利用率相对较低^[3-6]。2-丁烯可异构为 1-丁烯,然后进行氢甲酰化合成正戊醛^[7],从而提高 2-丁烯的利用率,因此这一技术路线具有重要的理论意义和良好的应用前景。

氢甲酰化是当今化学工业中常用的大规模均相催化反应之一^[8-13],其均相催化剂铈-膦(HRh(CO)(PPh₃)₂)和羰基钴及其反应机理的研究持续受到关注。例如,Hood 等^[14]合成的阳离子钴(II)双膦配合物([HCo(CO)_n(P₂)]⁺)可以将带支链的内烯烃异构成线性端位烯烃,并氢甲酰化生成线性醛。目前以混合碳四烯烃为原料生产戊醛的工艺技

术主要以德国 BASF 公司、美国 Dow/Davy 公司和德国 Hoechst 公司为主。中国海洋石油集团有限公司(简称中海油)开发了铈/双亚膦酸酯配体均相催化剂^[15-17],其配体具有双亚膦酸二(3-(2-羟基苯基)-吡啶-2-酚)-3,3',5,5'-四叔丁基-2,2'-联苯酚酯的新型结构。

2-丁烯原料中存在硫、氯、氧和 1,3-丁二烯等有害杂质,这些杂质会严重影响催化剂的催化性能和使用寿命。其中,硫和氯会导致铈催化剂中毒失活,氧会氧化配体而使配体失活,1,3-丁二烯会与铈发生配位反应,导致铈催化剂钝化,因此有必要对 2-丁烯原料中的杂质进行脱除净化。关于 2-丁烯原料中杂质脱除方面的研究鲜有报道,本文对煤基 2-丁烯工业原料进行了脱除净化,并以净化后的 2-丁烯为原料,通过工业侧线评价试验考察中海油的铈/双亚膦酸酯配体均相催化剂对氢甲酰化反应的催化性能。

1 实验部分

1.1 实验材料

铈/双亚膦酸酯配体均相催化剂,中海油炼化化工科学研究院(北京)有限公司,其配体的指标要求如表 1 所示;1,3-丁二烯,纯度 99.9%,大连大特气体有限公司。

收稿日期: 2021-05-17

第一作者: 男,1971 年生,高级工程师

E-mail: zhaofj@cnooc.com.cn

表1 双亚膦酸酯配体的主要指标要求
Table 1 Main indexes for the diphosphite ester ligand

项目	指标要求
外观	白色粉末状固体
纯度/%	≥99.7
碳质量分数/%	≥74.6
氢质量分数/%	≥6.80

合成气和2-丁烯原料来自某公司的工业装置,其煤基混合碳四经氢甲酰化生产2-丙基庚醇的规模为6万吨/年。合成气经过净化处理后,总硫含量低于0.1 mL/m³,其组成见表2;2-丁烯原料的主要组成见表3。

表2 合成气的组成
Table 2 Composition of syngas

组分	体积分数/%
CO	49.12
H ₂	49.07
CO ₂	0.41
CH ₄	0.29

表3 2-丁烯原料的主要组成
Table 3 Main components of the 2-butene raw material

组分	摩尔分数/%
1-丁烯	1.01
顺-2-丁烯	41.13
反-2-丁烯	51.73
异丁烯	0.01
正丁烷	5.96
异丁烷	0.06
正戊烷	0.02
异戊烷	0.08

1.2 2-丁烯原料的杂质脱除

参照工业装置,首先对2-丁烯工业原料进行脱硫、脱氯处理,然后脱氧,最后加氢脱二烯烃和炔烃。2-丁烯工业原料净化前的杂质含量和净化后的指标要求如表4所示。

2-丁烯原料的净化工艺流程如图1所示。液相2-丁烯原料依次通过4个填充柱,其中,第1个净化罐内装有活性氧化铝,烯烃经过时羰基硫会水解成硫化氢,并被吸附于活性氧化铝;第2个净化罐装有氧化锌,烯烃通过时会进一步脱除硫及氯;第3个净化罐内装有载铜活性炭,脱除原料中的氧杂质;之后2-丁烯原料与少量氢气一同送入第4个选择加氢

表4 2-丁烯原料净化前的杂质含量和净化后的指标要求
Table 4 The impurity content of 2-butene raw materials before purification and the index requirements after purification

杂质组分	数值	
	净化前	净化后
总硫含量/(mg·kg ⁻¹)	15	≤0.1
总氯含量/(mg·kg ⁻¹)	32	≤0.1
氧含量/(mg·kg ⁻¹)	25	≤0.1
1,3-丁二烯含量/(mg·kg ⁻¹)	46	≤5

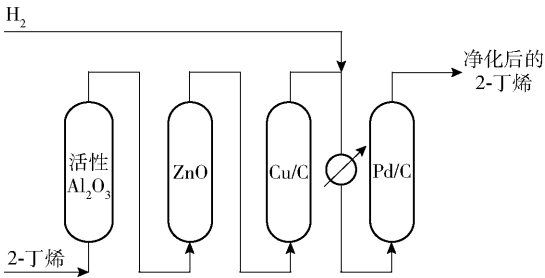
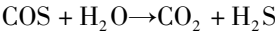
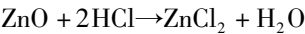
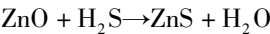


图1 2-丁烯原料净化工艺流程图
Fig. 1 Flow chart for the purification of the 2-butene raw material

罐,脱除2-丁烯中的微量氧气、二烯烃及炔烃。其中,羰基硫和水通过活性氧化铝填充柱时发生水解反应,生成二氧化碳和硫化氢。



氧化锌填充柱进一步脱除硫化氢和氯化氢。



1.3 2-丁烯氢甲酰化的工业侧线试验

2-丁烯氢甲酰化的工业侧线装置可年产300吨戊醛,采用双釜串联工艺,侧线装置的工艺流程图如图2所示,一级反应釜和二级反应釜的操作参数如表5所示。净化后的2-丁烯原料与合成气(CO/H₂)以及蒸发分离器底部返回的催化剂溶液一同进入一级反应釜中,在铑/双膦配体催化剂的作用下发生氢甲酰化反应,生成戊醛。一级反应釜的产物流(气相及液相)与补加的合成气一同送入二级反应釜继续进行反应,二级反应釜的产物流送入蒸发分离器中,将未反应的2-丁烯、惰性的丁烷以及产物正戊醛/异戊醛与催化剂溶液蒸发分离,催化剂溶液返回一级反应釜,其余作为产物采出,经过冷凝后进一步精馏分离,得到回收的碳四和戊醛产物。

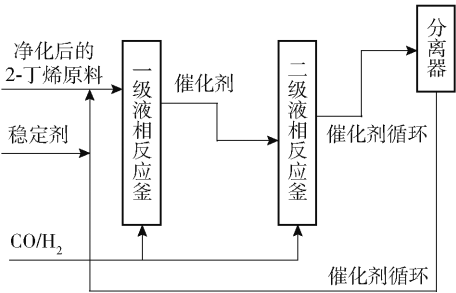


图 2 侧线装置工艺流程图

Fig. 2 Flow chart for the side-stream test unit

表 5 侧线试验反应釜的运行参数

Table 5 Operating parameters for the autoclave in the side-stream test

运行参数	数值	
	一级反应釜	二级反应釜
反应压力/MPa	1. 2	1. 1
反应温度/℃	73 ± 2	73 ± 2
2-丁烯进料流量/(L·h ⁻¹)	32 ± 5	接一级反应釜
合成气进料流量/(L·h ⁻¹)	750 ± 50	325 ± 25
液位/%	70 ± 5	70 ± 5

1. 4 测试与分析

总氯含量采用离子色谱仪(PIC-10 型, 青岛普仁仪器有限公司)测定。样品中的氯化氢被 Na₂CO₃/NaHCO₃吸收液吸收后, 采用离子色谱仪检测吸收液中的氯离子, 根据样品中氯离子的峰面积和标准品中氯离子的峰面积, 以外标法计算样品中的总氯含量。

总硫含量采用气相色谱仪(GC-2000S 型, 配有火焰光度检测器, 西南化工研究设计院有限公司)测定。GDX301 色谱柱(3 m × 3 mm); 程序升温如下: 45 ℃保持 4 min, 然后以 15 ℃/min 升温至150 ℃并保持 2 min; 进样器温度 100 ℃, 检测器温度 220 ℃。

氧含量采用微量氧分析仪(JWH-2016 型, 北京精微恒测氧技术开发中心)测定。氧发生电化学反应并产生电流, 在一定范围内氧含量与电流成正比。铜管长 1 ~ 2 m, 外径 3 mm。

1, 3-丁二烯含量采用气相色谱仪(7890 型, 配有氢火焰离子化检测器, 安捷伦公司)测定。HP- PLOT Al₂O₃ 色谱柱(30 m × 0. 32 mm); 程序升温如下: 45 ℃保持 4 min, 然后以 15 ℃/min 升温至105 ℃并保持 15 min; 进样器温度 100 ℃, 检测器温度 220 ℃。

氢甲酰化的反应产物(正戊醛、异戊醛) 组成采用气相色谱仪(7890 型, 配有氢火焰离子化检测器, 安捷伦公司)测定。HP- 1 色谱柱(30 m × 0. 32 mm); 程序升温如下: 100 ℃保持 4 min, 然后以 15 ℃/min 升温至 230 ℃并保持 10 min; 进样器温度 200 ℃, 检测器温度 250 ℃。戊醛收率 Y 按照下式计算。

$$Y = \frac{n_1}{n_2} \times 100\%$$

式中, n₁ 为戊醛的物质的量; n₂ 为 2-丁烯原料的物质的量。

2 结果与讨论

2. 1 硫、氯和氧的脱除结果

脱硫、脱氯和脱氧的温度通常为 20 ~ 30 ℃, 在液相空速 900 g/(h·L) 下分别考察 10、20、30、40 ℃ 这 4 个温度对脱硫、脱氯和脱氧效果的影响。2-丁烯工业原料经过杂质脱除后, 总硫、总氯和氧含量的检测结果均为未检出, 表明硫、氯和氧已基本脱除。

在 20 ℃下考察了不同空速对脱硫、脱氯和脱氧效果的影响, 结果见表 6。由表 6 可知, 在空速 2 400 g/(h·L) 的条件下, 净化后的总硫和总氯含量仍低于 0. 1 mg/kg, 氧含量的检测结果仍为未检出。

表 6 20 ℃下不同空速对脱硫、脱氯和脱氧效果的影响
Table 6 Influence of the space velocity on desulfuration, dechlorination and deoxidation at 20 ℃

空速/ (g·h ⁻¹ ·L ⁻¹)	总硫含量/ (mg·kg ⁻¹)	总氯含量/ (mg·kg ⁻¹)	氧含量/ (mg·kg ⁻¹)
900	-	-	-
1 300	-	-	-
1 800	-	0. 06	-
2 400	0. 06	0. 08	-
3 000	0. 11	0. 13	-

- 为未检出。

在 20 ℃下考察了在空速 900 g/(h·L) 和 2 400 g/(h·L) 时填充柱的脱硫、脱氯和脱氧稳定性, 结果如表 7 所示。由表 7 可知, 在空速 900 g/(h·L) 的条件下, 活性氧化铝、氧化锌和载铜活性炭填充柱在使用 1 000 h 后, 2-丁烯工业原料中仍未检出硫、氯和氧。空速提高到 2 400 g/(h·L) 时, 经过 1 000 h 后 2-丁烯工业原料中总硫和总氯含量仍低于 0. 1 mg/kg, 氧含量仅为 0. 01 mg/kg, 表明活性氧化铝、氧化锌和载铜活性炭填充柱具有良好的脱硫、脱氯和脱氧稳定性。

表7 20 ℃时不同空速下填充柱的脱硫、脱氯和脱氧稳定性

Table 7 Stabilities for desulfuration, dechlorination and deoxidation of the packed columns for different space velocities at 20℃

试验时间/h	900 g·h ⁻¹ ·L ⁻¹			2 400 g·h ⁻¹ ·L ⁻¹		
	总硫含量/	总氯含量/	氧含量/	总硫含量/	总氯含量/	氧含量/
	(mg·kg ⁻¹)	(mg·kg ⁻¹)	(mg·kg ⁻¹)	(mg·kg ⁻¹)	(mg·kg ⁻¹)	(mg·kg ⁻¹)
200	-	-	-	0.06	0.08	-
400	-	-	-	0.06	0.08	-
600	-	-	-	0.07	0.08	-
800	-	-	-	0.06	0.09	-
1 000	-	-	-	0.06	0.08	0.01

- 为未检出。

2.2 1,3-丁二烯的脱除结果

采用选择性催化加氢对 2-丁烯工业原料中的 1,3-丁二烯烃进行脱除。试验中控制氢气与 1,3-丁二烯的物质的量比为 1.05。在 40 ℃ 下分别考察 2 100、3 200、4 200、5 200、6 300 g/(h·L)这 5 个空速条件对 1,3-丁二烯脱除效果的影响,1,3-丁二烯的检测结果均为未检出。为了进一步考察 2-丁烯工业原料中 1,3-丁二烯含量对其脱除效果的影响,向原料中添加不同量的 1,3-丁二烯,并在 40 ℃ 和空速 2 100 g/(h·L) 的条件下进行试验,结果如表 8 所示。由表 8 可知,原料中 1,3-丁二烯的含量不宜超过 20 000 mg/kg。另外,在试验过程中观察到当原料中 1,3-丁二烯的含量为 10 000 mg/kg 时,原料温度上升约 3 ℃;1,3-丁二烯的含量为 30 000 mg/kg 时,原料温度上升达 8 ℃。

表8 2-丁烯原料中 1,3-丁二烯含量对其脱除效果的影响
Table 8 Influence of 1,3-butadiene content in 2-butene raw materials on its removal effect

原料中 1,3-丁二烯含量/ (mg·kg ⁻¹)	出口处 1,3-丁二烯含量/ (mg·kg ⁻¹)
500	未检出
1 000	未检出
5 000	未检出
10 000	未检出
20 000	2
30 000	8

以 1,3-丁二烯含量为 10 000 mg/kg 的 2-丁烯工业原料为进料,在 40 ℃ 和空速 4 200 g/(h·L) 的条件下考察选择性加氢催化剂的稳定性,结果如图 3 所示。由图 3 可知,即使在较高 1,3-丁二烯含量(10 000 mg/kg)和较高空速的条件下,在 800 h 考察期内出口处 1,3-丁二烯的含量仍保持在 1.3 mg/kg 左

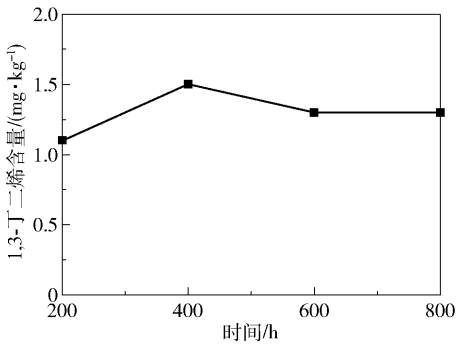


图3 1,3-丁二烯脱除剂 Pd/C 的稳定性

Fig.3 Stability of the Pd/C catalyst for the removal of 1,3-butadiene

右,成功降低至 5 mg/kg 以下,表明该选择性加氢催化剂具有优异的稳定性。

2.3 铈/双亚膦酸酯配体均相催化剂的工业侧线评价结果

对来自工业装置的 2-丁烯原料进行净化处理,硫、氯和氧的脱除条件为:温度 20 ℃,液相空速 900 g/(h·L);1,3-丁二烯的脱除条件为:温度 40 ℃,液相空速 2 100 g/(h·L),氢气与 1,3-丁二烯的物质的量比为 1.05。2-丁烯净化单元稳定运行 200 h 后,进行铈/双亚膦酸酯配体均相催化剂氢甲酰化催化性能的工业侧线评价。评价试验中,配体含量保持在 600 ~ 1 200 mg/kg,铈催化剂的含量保持在 140 ~ 250 mg/kg,试验共运行 161 h,期间侧线装置运行平稳。试验期内混合碳四进料 2 990 kg,生成戊醛 3 960 kg,收率为 85.1%,略高于工业装置的收率 79.1%。侧线装置与工业装置的正戊醛与异戊醛的物质的量比(戊醛正异比)如图 4 所示。由图 4 可知,侧线装置的产物中戊醛正异比均高于 15.0,与工业装置相当。结果表明铈/双亚膦酸酯配体均相催化剂达到工业装置的使用要求。试验期间,戊醛收率和戊醛正异比均保持平稳,显示了该均相催化剂具有良好的催化性能和稳定性,同时也说明净化

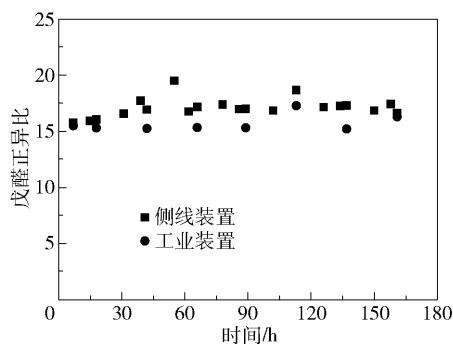


图4 铑/双亚膦酸酯配体均相催化剂的侧线装置与工业装置的戊醛正异比

Fig. 4 Ratio of n-valeraldehyde to iso-valeraldehyde in the side-stream and industrial devices for the rhodium/diphosphite complex

后的2-丁烯工业原料未使铑/双亚膦酸酯配体均相催化剂中毒失活。

3 结论

在20℃、液相空速900 g/(h·L)的条件下,分别采用活性氧化铝、氧化锌、载铜活性炭脱除煤基2-丁烯原料中的硫、氯、氧杂质;在40℃、液相空速2100 g/(h·L)、氢气与1,3-丁二烯的物质的量比为1.05的条件下,通过选择性催化加氢脱除微量氧和1,3-丁二烯。结果表明,2-丁烯工业原料经杂质脱除后,总硫、总氯、氧和1,3-丁二烯均未检出。通过工业侧线评价试验考察铑/双亚膦酸酯配体均相催化剂对氢甲酰化反应的催化性能,结果表明,在161 h试验期间,戊醛收率平稳保持在85.1%左右,正戊醛与异戊醛的物质的量比一直高于15.0,表明该均相催化剂并未中毒失活,具有良好的催化性能和稳定性。

参考文献:

- [1] 刘佳, 陈风敬, 卢文新, 等. 混合碳四制戊醛的市场与技术看[J]. 化肥设计, 2017, 55(6): 1-4.
LIU J, CHEN F J, LU W X, et al. Research on the technologies and marketing of pentanal preparation by mixed C4 [J]. Chemical Fertilizer Design, 2017, 55(6): 1-4. (in Chinese)
- [2] 郝子健. 年产5000吨戊醛项目经济性分析[J]. 化工中间体, 2014(7): 12-15.
HAO Z J. Techno-economic evaluation on 5000 t/a valeraldehyde [J]. Chemical Intermediate, 2014(7): 12-15. (in Chinese)
- [3] 王绍明. 一种利用碳四馏分生产1-丁烯的装置:

CN212864604U [P]. 2021-04-02.

WANG S M. An apparatus for the production of 1-butene from C4 fraction: CN212864604U [P]. 2021-04-02. (in Chinese)

- [4] 李铁夫, 杨雅钧, 霍军, 等. 2-丁烯综合利用现状[J]. 当代化工, 2014, 43(5): 826-828, 841.
LI T F, YANG Y J, HUO J, et al. Comprehensive utilization of 2-butene [J]. Contemporary Chemical Industry, 2014, 43(5): 826-828, 841. (in Chinese)
- [5] 杨为民. 碳四烯烃转化与利用技术研究进展及发展前景[J]. 化工进展, 2015, 34(1): 1-9.
YANG W M. Progress and perspectives on conversion and utilization of C₄ hydrocarbons [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2015, 34(1): 1-9. (in Chinese)
- [6] 张龙. 碳四碳五馏分综合利用原理与技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2011: 1-12.
ZHANG L. Principle and technology of comprehensive utilization of C₄ and C₅ fractions [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011: 1-12. (in Chinese)
- [7] 张林, 李春, 付海燕, 等. 新型双膦配体的合成及其在2-丁烯氢甲酰化反应中的应用[J]. 催化学报, 2011, 32(2): 299-302.
ZHANG L, LI C, FU H Y, et al. Synthesis of a new bi-phosphorus ligand and its application in hydroformylation of 2-butene [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2011, 32(2): 299-302. (in Chinese)
- [8] BÖRNER A, FRANKE R. Hydroformylation: fundamentals, processes, and applications in organic synthesis [M]. Weinheim: Wiley-VCH, 2016.
- [9] SCHREITER W J, MONTEIL A R, KALACHNIKOVA E, et al. Synthesis and characterization of a new binucleating tetraphosphine ligand based on 1, 2-phenylene chelates and the structures of dinickel tetrachloride complexes of the ligand [J]. Inorganic Chemistry, 2014, 53(19): 10036-10038.
- [10] LIU B Y, HUANG N, WANG Y, et al. Promotion of inorganic phosphorus on Rh catalysts in styrene hydroformylation: geometric and electronic effects [J]. ACS Catalysis, 2021, 11(3): 1787-1796.
- [11] AMSLER J, SARMA B B, AGOSTINI G, et al. Prospects of heterogeneous hydroformylation with supported single atom catalysts [J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, 142(11): 5087-5096.
- [12] LANG R, LI T B, MATSUMURA D, et al. Hydroformylation of olefins by a rhodium single-atom catalyst with activity comparable to RhCl(PPh₃)₃ [J]. Angewandte Che-

- mie International Edition, 2016, 55 (52): 16054 - 16058.
- [13] GUO J D, ZHANG D J, WANG X T. Mechanistic insights into hydroformylation catalyzed by cationic cobalt (II) complexes: in silico modification of the catalyst system[J]. ACS Catalysis, 2020, 10 (20): 13551 - 13559.
- [14] HOOD D M, JOHNSON R A, CARPENTER A E, et al. The highly active cationic cobalt (II) hydroformylation catalysts[J]. Science, 2020, 367(6477): 542 - 548.
- [15] 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: CN 112010906A[P]. 2020-12-01.
- WANG X Y, FU S B, HOU Z G, et al. A diphosphate ester, synthesis method and uses thereof: CN 112010906A[P]. 2020-12-01. (in Chinese)
- [16] 吴青, 李晨, 蒋凌云, 等. 乙酰丙酮二羰基铑的制备方法和混合碳四氢甲酰化的方法: CN 111333683A[P]. 2020-06-26.
- WU Q, LI C, JIANG L Y, et al. Preparation method of acetylacetone dicarbonyl rhodium and mixed C4 hydroformylation method: CN 111333683A[P]. 2020-06-26. (in Chinese)
- [17] 傅送保, 吴青, 王凯, 等. 一种铑/双亚磷酸酯催化剂的纯化方法: CN 107457003A[P]. 2017-12-12.
- FU S B, WU Q, WANG K, et al. Purification method of a rhodium-diphosphite catalyst: CN 107457003A[P]. 2017-12-12. (in Chinese)

The removal of sulfur, chlorine, oxygen and butadiene impurities in crude 2-butene

ZHAO FuJun^{1,2} FU SongBao³ CHEN He³ HOU ZhangGui³ WU Qing^{1,2}

(1. China National Offshore Oil Corporation, Beijing 100010;

2. Laboratory of Molecular Engineering and Utilization of Oil and Gas Resources, CNOOC, Tianjin 300131;

3. Research Institute of Refining and Petrochemicals, CNOOC, Beijing 102209, China)

Abstract: The sulfur and chlorine impurities in coal-derived crude 2-butene have been removed by activated alumina and zinc oxide, and the oxygen removed by copper-loaded activated carbon. The remaining traces of oxygen and 1,3-butadiene were removed using selective catalytic hydrogenation. Industrial side-stream evaluation of rhodium/diphosphite homogeneous catalytic hydroformylation of purified coal-derived 2-butene was carried out. The results showed that when the removal of sulfur, chlorine and oxygen impurities were carried out at 20 °C with a liquid phase space velocity of 900 g/(h·L), the remaining amounts were below the detection limit. When the removal of 1,3-butadiene was carried out at 40 °C, with a liquid phase space velocity of 2 100 g/(h·L), and a hydrogen to 1,3-butadiene ratio of 1.05, the remaining amount was also below the detection limit. During an industrial side-stream evaluation test for 161 h, the yield of valeraldehyde remained stable at about 85.1%, and the product ratio of n-valeraldehyde to iso-valeraldehyde was always higher than 15.0, indicating that the homogeneous catalyst has good catalytic performance and stability, and is not poisoned or deactivated by 2-butene after purification.

Key words: 2-butene; purification; hydroformylation; impurities removal; rhodium/diphosphite

(责任编辑:于少云)