

1-丁烯高效氢甲酰化制戊醛的工艺条件探索

姜伟丽¹ 臧鹏玉¹ 周广林¹ 周红军^{1*} 陈倩²

(中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室,北京 102249)

摘要:以 WHF-0.5 自控高压釜为反应器,以质量分数为 97% 的正戊醛作为反应溶剂,采用乙酰丙酮三苯基膦羰基铑(Cat)和配体三苯基膦(PPh₃)作为催化剂体系,探讨能够同时达到高转化率和正异比的 1-丁烯氢甲酰化制戊醛的最优工艺条件。本文对能够影响 1-丁烯氢甲酰化制戊醛反应的 8 个单因素进行了实验考评并对部分重要因素进行了正交实验,结果表明:在反应温度 100℃、反应压力 2.5 MPa、搅拌速率 200 r/min、反应时间 3.5 h、溶剂用量 125 mL(25%)、膦铑(P/Rh)物质的量之比 600、1-丁烯用量 10 mL(0.2393 mol/L)和催化剂浓度 1.25 mmol/L 的条件下,1-丁烯的转化率达 86.84%,产物正异比(m_N/m_I)达 10.98,催化剂的转化频率 237.48 h⁻¹。

关键词:氢甲酰化; 1-丁烯; 戊醛; 铑膦络合物

中图分类号: O643.32

引言

随着煤化工和石油化工的快速发展,我国碳四烃产量逐年递增^[1]。同时我国天然气工业和二甲醚作为替代能源迅速发展,使得碳四烃作为燃料使用面临严峻挑战,目前我国碳四烃类的化工利用尚处于初期阶段。1-丁烯是碳四烃的组成之一,也是一种重要的基础化工原料,广泛用于合成甲乙酮、顺酐和丁基橡胶等化工产品,目前我国 1-丁烯的化工利用技术落后,利用率还很低^[2]。由 1-丁烯氢甲酰化合成的戊醛是国内紧缺的精细化学品和药物中间体,我国戊醛及其衍生物主要依赖于进口,且进口数量逐年递增^[3]。由戊醛衍生物 2-丙基庚醇为原料制成的新型增塑剂邻苯二甲酸二丙基庚酯将有望成为未来增塑剂市场的主导产品^[4-5]。因此,探讨 1-丁烯氢甲酰化制戊醛的最优工艺条件,不仅有利于碳四烃的有效利用,而且有利于加速国内增塑剂醇的更新换代。

烯炔氢甲酰化技术诞生于 1930 年代^[6],目前国外工业化相对成熟,主要有 BASF 工艺、UCC 工艺、

RuhrRhône-Poulenc 工艺等^[7],国内尚未实现自主工业化。氢甲酰化反应是由贵金属铑催化的均相络合反应,反应存在着多种化学平衡,因此对反应条件非常敏感^[8-10]。在连续操作或重复使用时,催化剂体系的活性受多种因素的影响而逐渐降低。探讨氢甲酰化反应的最优工艺条件,有助于减少反应过程中催化剂失活,延长催化剂寿命^[11]。基于此,本文以正戊醛为溶剂,乙酰丙酮三苯基膦羰基铑为催化剂,三苯基膦为催化剂配体,首先采用单因素控制变量的方法,对一系列单因素进行优化实验,其次对影响该反应的重要因素进行正交实验,最终探讨出具有较高转化率和正异比的最优工艺条件,期望为国内自主工业化提供数据支持。

1 实验部分

1.1 实验原料

1-丁烯(>99%),合成气($V_{H_2}:V_{CO}=1:1$),氮气(99.9%),北京市北温气体制造厂;乙酰丙酮三苯基膦羰基铑,北京博信达科技有限公司;三苯基膦(99%),阿拉丁试剂有限公司;正戊醛(97%),阿法埃莎(天津)化学有限公司。

1.2 实验方法

实验装置流程图见图 1。称取一定量的三苯基膦、乙酰丙酮三苯基膦羰基铑和戊醛溶剂并迅速将其加入反应釜;用氮气吹扫釜内空气并试漏,无误后用合成气吹扫氮气,加合成气至一定压力搅拌升温;待温度稳定后,注入一定量的 1-丁烯,再次充入合

收稿日期:2014-04-22

基金项目:国家自然科学基金(21306227);中国石油大学(北京)基本科研基金(KYJJ2012-03-34);高等学校博士学科点专项科研基金(新教师类)(20120007120011)

第一作者:女,1982年生,理学博士,助理研究员

* 通讯联系人

E-mail: zhhj63@163.com

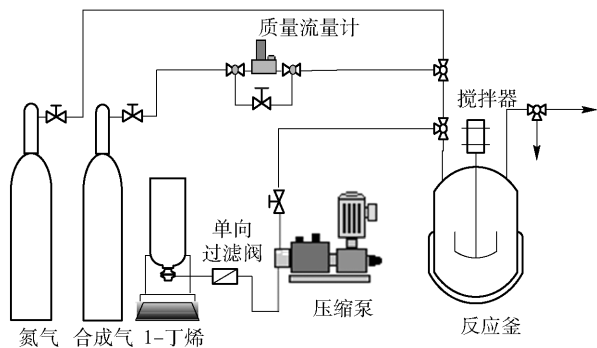


图1 实验装置流程图

Fig.1 Flow chart of the experimental apparatus

成气至指定压力,开始计时反应;达所需时间后,停止反应,冷却至室温,取出反应液,对其进行称量及色谱分析。反应后的评价指标主要包括 1-丁烯转化率 C 、产物醛的正异比 R 以及反应的转化频率 F 。计算公式如下:

$$C = \frac{m_b}{m_a} \times 100\%$$

$$R = \frac{m_N}{m_I}$$

$$F = \frac{n_a}{n_c t}$$

式中, m_b 为生成醛所消耗丁烯的质量; m_a 为投入丁烯的质量; m_N 为正戊醛的质量; m_I 为异戊醛的质量; n_a 为生成戊醛的物质的量; n_c 为催化剂的物质的量; t 为反应时间。

2 结果与讨论

2.1 最优工艺条件的单因素实验考察

2.1.1 反应温度

适当升高反应温度有利于提高催化剂活性,从而加快反应速率;但在过高的反应温度下,铑络合物解离加速,生成的大量中间物种在较高温度下易聚合形成无活性的磷桥二聚体(-Rh-PPh₂-Rh-)从而使体系催化活性下降^[8]。实验考察了 90 ~ 140 °C 之间的 6 个温度点,其他条件为:反应压力 2.0 MPa,搅拌速率 200 r/min,反应时间 3 h,溶剂用量 100 mL,磷铑比 600,1-丁烯用量 10 mL,催化剂浓度 1 mmol/L。结果见图 2。

从图 2 中可以看出,反应各项指标随着温度的升高大致呈先增后降的趋势,温度为 100 °C 时转化率、正异比和转化频率均达最大。一方面,随着温度的升高,反应物分子和催化剂的活性提高,可使反应

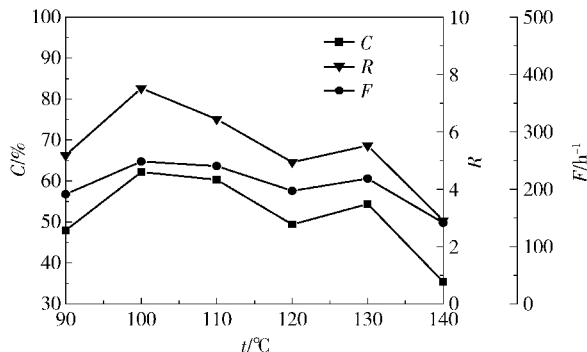


图2 温度对氢甲酰化反应的影响

Fig.2 Influence of temperature on 1-butene hydroformylation

速率加快;另一方面,温度升高,反应物分子在溶剂中的溶解度降低,导致丁烯转化率下降;而且温度升高将加速端烯烃到内烯烃的异构化反应,导致异构醛增多^[12]。此外,氢甲酰化反应是一个强放热反应,随着温度的升高,正向反应将受到抑制,使得副反应增多,正异比下降。温度更高的时候,催化剂失活加剧,反应的各项指标均急剧下降。

2.1.2 反应压力

实验选取 1.5 ~ 3.5 MPa 之间 5 个压力点进行考察,其他条件为:反应温度 100 °C,搅拌速率 200 r/min,反应时间 3 h,溶剂用量 100 mL,磷铑比 600,1-丁烯用量 10 mL,催化剂浓度 1 mmol/L。结果见图 3,压力为 2.0 MPa 时正异比达最大,压力为 2.5 MPa 时转化率和转化频率达最大。

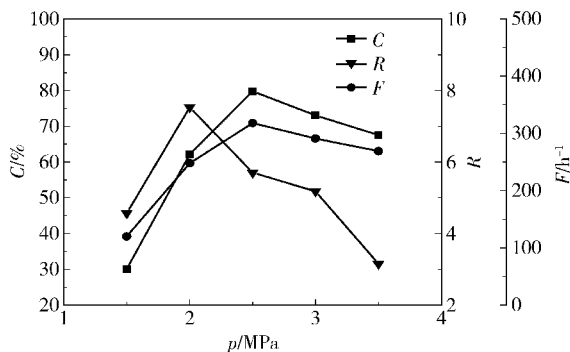


图3 压力对氢甲酰化反应的影响

Fig.3 Influence of pressure on 1-butene hydroformylation

在氢甲酰化反应中通常通过加入过量磷配体的方式以提高产物的正异比^[13]。当体系中存在过量的磷配体时,乙酰丙酮三苯基膦羰基铑会立即脱除乙酰丙酮基,而生成配位饱和和无催化活性的 HRh(CO)(PPh₃)₃^[14];由催化剂、配体及合成气共同作用形成配合物,具体配合方式如式(1)所示:

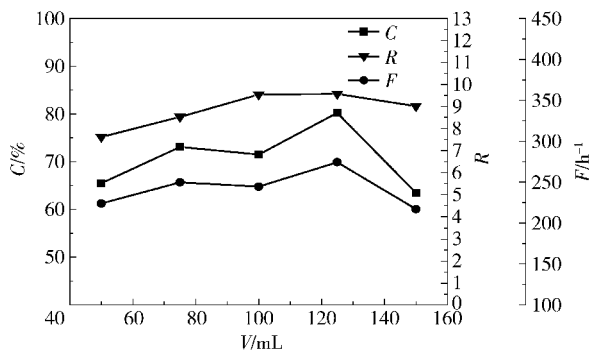


图6 溶剂用量对氢甲酰化反应的影响

Fig. 6 Influence of solvent dosage on hydroformylation. 磷铑物质的量之比的考察。其他条件为:反应温度 100 ℃,反应压力 2.5 MPa,搅拌速率 200 r/min,反应时间 3.5 h,溶剂用量 125 mL,1-丁烯用量 10 mL,催化剂浓度 1 mmol/L。结果见图 7。

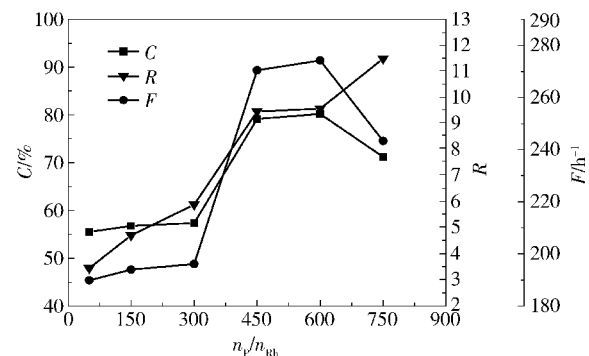


图7 磷/铑比对氢甲酰化反应的影响

Fig. 7 Influence of PPh_3/Rh ratio on 1-butene hydroformylation

随着磷铑比的增加,三苯基磷浓度增大,式(1)的平衡左移,导致正戊醛的含量远超异物醛,正异比一直在增大。适量的磷配体的存在有助于催化剂中乙酰丙酮基的解离,从而促进催化活性物种的产生(式1),提高1-丁烯的转化率和催化剂的转化频率。但当磷铑比超过一定值(600)时,催化体系中配位饱和和无催化活性的配合物 $HRh(CO)(PPh_3)_3$ 起主导作用,导致反应转化率和催化剂转化频率下降。

2.1.7 1-丁烯用量

实验选取 5 ~ 17.5 mL 之间的 6 个考察点进行 1-丁烯用量的考察。其他条件为:反应温度 100 ℃,反应压力 2.5 MPa,搅拌速率 200 r/min,反应时间 3.5 h,溶剂用量 125 mL,磷铑比 600,催化剂浓度 1 mmol/L。结果见图 8。

在压力不变的情况下,1-丁烯用量增加将导致合成气分压下降,合成气在溶剂中的浓度降低,其与 1-丁烯碰撞机会减小,导致 1-丁烯转化率下降;另一

方面,CO 浓度的降低将导致式(1)的平衡向左移动,正异比不断增大。由于 1-丁烯的用量在增大,而其转化率在下降,因此将导致生成的戊醛的量有最大值,也就是催化剂转化频率有最大值(在 1-丁烯用量为 10 mL 时)。综合考虑,选择 1-丁烯用量为 10 mL。

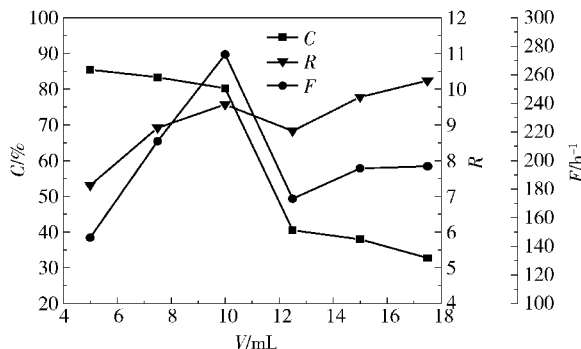


图8 1-丁烯用量对氢甲酰化反应的影响

Fig. 8 Influence of 1-butene dosage on hydroformylation

2.1.8 催化剂浓度

过量的铑催化剂不仅会提高生产成本,还容易聚合形成无活性的桥连二聚体,如 $-Rh-CO-Rh-$ ^[13]; 另外,在铑催化剂的作用下,三苯基磷可能发生氧化分解,形成 1 个苯基碎片和 1 个二苯基氧磷,后者非常稳定,将与铑配位形成稳定的无活性的络合物^[8]。实验选取 0.5 ~ 1.5 mmol/L 之间 5 个考察点进行催化剂浓度的考察。其他条件为:反应温度 100 ℃,反应压力 2.5 MPa,搅拌速率 200 r/min,反应时间 3.5 h,溶剂用量 125 mL,磷铑比 600,1-丁烯用量 10 mL。

如图 9 所示,当催化剂浓度较低时 (< 1.25 mmol/L),增大催化剂浓度,1-丁烯的转化率增加;当浓度过高 (> 1.25 mmol/L)时,由于反应的磷铑比随之保持不变,因此磷配体也相应增多,而反应压力不变相当于式(1)中 CO 的浓度降低,导致式(1)的平衡左移,配位饱和和无催化活性的催化物质 $HRh(CO)(PPh_3)_3$ 增多,且无活性的铑二聚体等也将增多,导致转化率急剧下降。由于式(1)平衡左移,因此正异比随着浓度的增加呈整体上升趋势。转化频率随着催化剂浓度的增大必然逐渐减小,即催化剂浓度越高,效率越低。综合来看,高转化率和正异比能够同时达到的催化剂浓度为 1.25 mmol/L。

2.2 最优工艺条件的正交实验考察

为达到高转化率和正异比最优工艺条件的目的,本研究对影响该反应的几大重要因素进行了正交实验,具体实验参数见表 1。实验依然以转化率、

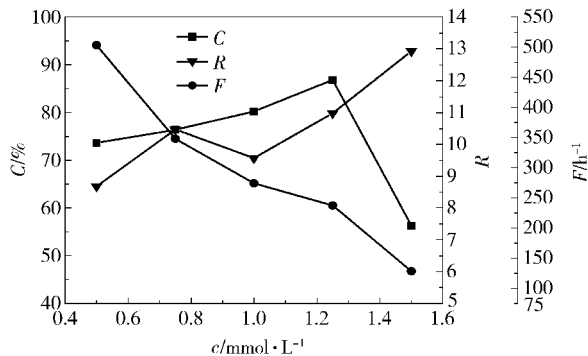


图9 催化剂浓度对氢甲酰化反应的影响

Fig. 9 Influence of catalyst concentration on 1-butene hydroformylation

正异比和转化频率为考评目标,以转化率进行均差及极差分析。其他条件:搅拌速率 200 r/min,溶剂用量 125 mL,反应时间 3.5 h。结果见表 2。

表1 正交实验因素水平表

编号	温度 (A) t/°C	压力 (B) p/MPa	磷铈比 (C) n _P /n _{Rh}	催化剂浓度 (D) c/mmole·L ⁻¹	1-丁烯用量 (E) V/mL
1	90	1.5	300	0.75	7.5
2	100	2	450	1.0	10
3	110	2.5	600	1.25	12.5
4	120	3	750	1.5	15

表2 正交实验数据 L₁₆(4⁵)Table 2 Orthogonal experimental data L₁₆(4⁵)

编号	(A) t/°C	(B) p/MPa	(C) n _P /n _{Rh}	(D) c/mmole·L ⁻¹	(E) V/mL	C/ %	m _N /m _I	F/ h ⁻¹
1	90	1.5	300	0.75	7.5	68.58	10.92	234.44
2	90	2	450	1.0	10	55.18	11.72	188.61
3	90	2.5	600	1.25	12.5	36.98	10.12	126.41
4	90	3	750	1.5	15	34.95	12.68	119.47
5	100	2.5	750	0.75	10	67.34	11.07	306.92
6	100	3	600	1.0	7.5	90.52	8.58	232.08
7	100	1.5	450	1.25	15	18.45	10.87	75.68
8	100	2	300	1.5	12.5	44.67	11.55	127.25
9	110	3	450	0.75	12.5	67.31	8.25	383.50
10	110	2.5	300	1.0	15	38.57	7.49	197.75
11	110	2	750	1.25	7.5	75.46	12.78	154.77
12	110	1.5	600	1.5	10	28.71	10.76	65.43
13	120	2	600	0.75	15	31.73	9.74	216.91
14	120	1.5	750	1.0	12.5	37.65	15.77	160.89
15	120	3	300	1.25	10	86.71	9.45	237.12
16	120	2.5	450	1.5	7.5	88.95	11.12	152.04
均值 k ₁	48.92	38.35	59.63	58.74	80.88			
均值 k ₂	55.25	51.76	57.47	55.48	59.49			
均值 k ₃	52.51	57.96	46.99	54.40	46.65			
均值 k ₄	61.26	69.87	53.85	49.32	30.93			
极差	12.34	31.52	12.64	9.42	49.95			
优方案	A ₄	B ₄	C ₁	D ₁	E ₁			

从表2中,根据极差大小可知影响该反应的各项因素主次顺序为:1-丁烯用量 > 反应压力 > 磷铈比 > 反应温度 > 催化剂浓度;从均值大小可以看出,该实

验的最佳组合工艺条件为:A₄B₄C₁D₁E₁,即反应温度 120 °C、反应压力 3 MPa、磷铈比 300、催化剂浓度 0.75 mmol/L 和 1-丁烯用量 7.5 mL。

3 结论

(1) 1-丁烯氢甲酰化制戊醛反应的最佳单因素条件为:温度 100 °C, 压力 2.5 MPa, 搅拌速率 200 r/min 左右, 反应时间 3.5 h, 溶剂用量 125 mL (25%), 膦铑比 600, 1-丁烯用量 10 mL (0.2393 mol/L), 催化剂浓度 1.25 mmol/L。此时转化率达 86.84%, 正异比达 10.98, 转化频率达 237.48 h⁻¹。

(2) 正交实验结果显示影响 1-丁烯氢甲酰化制戊醛反应各因素主次顺序为: 1-丁烯用量 > 反应压力 > 膦铑比 > 反应温度 > 催化剂浓度; 实验预测的反应最佳条件为: 温度 120 °C, 压力 3 MPa, 膦铑比 300, 1-丁烯用量 7.5 mL, 催化剂浓度 0.75 mmol/L, 搅拌速率 200 r/min 左右, 反应时间 3.5 h, 溶剂用量 125 mL。

(3) 从工业化的角度考虑, 高温高压对设备的耐高温耐压性及人员操作的安全性均要求很高, 同时 1-丁烯用量不宜太低。因此, 建议的最优工艺条件为: 温度 100 °C, 压力 2.5 MPa, 搅拌速率 200 r/min 左右, 反应时间 3.5 h, 溶剂用量 125 mL, 膦铑比 600, 1-丁烯用量 10 mL, 催化剂浓度 1.25 mmol/L。

参考文献:

- [1] 何英华, 王苑, 杨玉和, 等. C₄烃资源综合利用技术进展[J]. 化工技术与开发, 2012, 41(3): 28-34.
He Y H, Wang Y, Yang Y H, et al. Utilization technology progress of C₄ hydrocarbon resource[J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2012, 41(3): 28-34. (in Chinese)
- [2] 方云飞, 程军. 正丁烯的开发与利用[J]. 黑龙江石油化工, 2001, 12(3): 18-20.
Fang Y F, Chen J. Development and utilization of normal butene [J]. Heilongjiang Petrochemical Technology, 2001, 12(3): 18-20. (in Chinese)
- [3] 陈革新. 丁烯羰基合成制戊醛联产戊醇和 2-丙基庚醇工艺研发[J]. 精细化工原料及中间体, 2007(12): 3-5.
Chen G X. Technology research and development of the synthesis of using butane carbonyl to produce amyl aldehyde co-producing amyl alcohol and 2-propyl heptanol [J]. Fine Chemicals Industrial Raw Materials & Intermediates, 2007(12): 3-5. (in Chinese)
- [4] 张丽, 赵文明. 增塑剂邻苯二甲酸二(2-丙基庚)酯(DPHP)[J]. 塑料助剂, 2012(1): 51-52.
Zhang L, Zhao W M. Bis(2-propylheptyl) phthalate plasticizers(DPHP)[J]. Plastic Additives, 2012(1): 51-

52. (in Chinese)
- [5] 孙陆晶, 任宪梅, 吴华. 2-丙基庚醇市场分析[J]. 石油化工技术与经济, 2012, 28(6): 22-25.
Sun L J, Ren X M, Wu H. Market analysis of 2-propylheptanol [J]. Technology & Economics in Petrochemicals, 2012, 28(6): 22-25. (in Chinese)
- [6] 马占华, 刘雪暖, 杨国华. 高碳烯烃氢甲酰化研究进展[J]. 化学工业与工程, 2006, 23(3): 265-270.
Ma Z H, Liu X N, Yang G H. Review on hydroformylation of higher olefins [J]. Chemical Industry and Engineering, 2006, 23(3): 265-270. (in Chinese)
- [7] 李靖, 刁琰琰, 闫瑞一, 等. 烯烃氢甲酰化反应研究进展[J]. 工程研究——跨学科视野中的工程, 2011, 3(2): 113-121.
Li J, Diao Y Y, Yan R Y, et al. Progress in the research on olefin hydroformylation [J]. Journal of Engineering Studies, 2011, 3(2): 113-121. (in Chinese)
- [8] van Leeuwen P W N M. Homogeneous catalysis: understanding the art [M]. New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow: Kluwer Academic Publishers, 2008.
- [9] Franke R, Selent D, Börner A. Applied hydroformylation [J]. Chemical Reviews, 2012, 112: 5675-5732.
- [10] 姜伟丽, 豆丙乾, 周广林, 等. 1-丁烯氢甲酰化反应制戊醛的影响因素[J]. 化学工程, 2014, 42(3): 49-53.
Jiang W L, Dou B Q, Zhou G L, et al. Influence factors of 1-butene hydroformylation to produce pentanal [J]. Chemical Engineering (China), 2014, 42(3): 49-53. (in Chinese)
- [11] 魏岚, 贺德华. 高碳烯烃氢甲酰化研究[J]. 化学进展, 2005, 17(2): 217-224.
Wei L, He D H. Studies of hydroformylation of higher olefins [J]. Progress in Chemistry, 2005, 17(2): 217-224. (in Chinese)
- [12] Shaharun M S, Mukhtar H, Dutta B K. Selectivity of rhodium-catalyzed hydroformylation of 1-octene in a thermomorphic solvent system [J]. Journal of Applied Sciences, 2011, 11(7): 1157-1163.
- [13] van Leeuwen P W N M, Claver C. Rhodium catalyzed hydroformylation; catalysis by metal complexes [M]. New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow: Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [14] Evans D, Osborn J A, Wilkinson G. Hydroformylation of alkenes by use of rhodium complex catalysts [J]. Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical, 1968, 3133-3142.
- [15] 李昌秀, 吕顺丰. 氢甲酰化反应失活铑催化剂的活化

及回收研究进展[J]. 化工进展, 2002, 21(3): 186-189.

Li C X, Lv S F. Research Progress of Activation and Recovery of Rhodium Catalyst Inactivated in Hydroformylation [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2002,

21(3): 186-189. (in Chinese)

[16] Yoneda N, Nakagawa Y, Mimami T. Hydroformylation catalyzed by immobilized rhodium complex to polymer support[J]. Catalysis Today, 1997, 36: 357-364.

Identification of the optimum conditions for highly active hydroformylation of 1-butene to produce pentanal

JIANG WeiLi¹ ZANG PengYu¹ ZHOU GuangLin¹ ZHOU HongJun¹ CHEN Qian²

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China)

Abstract: The optimum conditions for simultaneously achieving high conversion and high n/iso ratio in 1-butene hydroformylation to produce pentanal have been investigated using a WHF-0.5 autoclave as the reactor, 97% n-valeraldehyde as the reaction solvent and $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})$ and triphenyl phosphine as the catalyst system. Eight factors influencing the reaction were examined and orthogonal experiments were carried out. The results showed that under the conditions of a temperature of 100 °C, pressure of 2.5 MPa, stirring rate of 200 r/min, reaction time of 3.5 h, solvent amount of 125 mL (25%), molar ratio $[\text{PPh}_3]/[\text{Rh}] = 600$, 1-butene amount 10 mL (0.2393 mol/L) and $[\text{Cat}] = 1.25 \text{ mmol/L}$, the 1-butene conversion, the n/iso ratio of the products, and the turnover frequency could respectively reach 86.84%, 10.98, and 237.48 h^{-1} .

Key words: hydroformylation; 1-butene; pentanal; rhodium phosphine complex