

DOI: 10.3724/SP.J.1224.2011.00113

烯烃氢甲酰化反应研究进展

李靖^{1,3}, 刁琰琰¹, 闫瑞一^{1,2}, 刘全生³

(1. 中国科学院过程工程研究所, 北京 100190; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049;
3. 内蒙古工业大学化工学院, 呼和浩特 010051)

摘要: 氢甲酰化反应是目前生产醛醇化合物最重要的反应之一。本文综述了烯烃氢甲酰化反应的发展概况, 介绍了催化剂的研究进展和现有工艺的特点及运行情况, 对烯烃氢甲酰化技术应用的实际情况进行了分析, 并针对现存不足指出了均相催化反应多相化的必然趋势, 同时还对该工艺的发展前景进行了展望。

关键词: 烯烃; 合成气; 氢甲酰化反应; 钴催化剂; 铑催化剂

中图分类号: O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1674-4969(2011)02-0113-09

1 引言

氢甲酰化反应是烯烃与合成气(CO 和 H₂)在过渡金属络合催化剂作用下反应生成比原烯烃多一分子的醛或醇的反应过程。由此生产的醛、醇及其衍生物, 被大量用作增塑剂、织物添加剂、表面活性剂、溶剂和香料等。这类反应最早是由 O. 罗兰(O. Roelen)于 1938 年在德国鲁尔化学公司从事费托合成中发现的, 由合成气和乙烯反应得到了丙醛和乙二酮, 并很快应用于丙烯制丁辛醇的工艺。此工艺迄今为止仍是均相络合催化工业应用的最成功典范, 全世界目前利用氢甲酰化生产醛、醇的能力已超过 700 万 t, 我国的生产能力也已达 100 万 t^[1]。然而均相络合催化工艺因催化剂分离回收过程复杂困难一直受到限制, 近些年来水—有机物两相催化体系和负载型催化体系的研究进展为解决这些问题提供了一条有效途径。

2 氢甲酰化反应催化剂

2.1 钴催化剂

自氢甲酰化反应发现之后, 20 世纪 50 年代迅速发展起来的第一代氢甲酰化催化工艺都是以羰基钴为催化剂。当时广泛采用羰基钴 Co₂(CO)₈ 催化剂, Co₂(CO)₈ 首先溶解在反应液中, 在氢甲酰化反应条件下转化成活性物种 HCo(CO)₄。但 HCo(CO)₄ 极易分解为 Co 和 CO, 为保证催化剂活性物种 HCo(CO)₄ 的稳定性, 需要维持高的合成气气压(20MPa ~30MPa), 因此这种催化反应方法又称“高压钴法”。在这种情况下, 必须在较高温度下才能保证适当的反应速率^[2], 致使工业生产条件异常苛刻, 同时生成的产物醛中正构醛所占比例较低(正构醛更具工业应用价值)。为此, 许多公司进行了进一步的研究和改进, 以提高催化剂活性物种稳定性和催化选择性, 改进的主要方向是改变中心原子和配体。

收稿日期: 2011-04-05; 修回日期: 2011-04-09

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(21006106)

作者简介: 李靖(1985-), 男, 内蒙古包头人, 硕士研究生, 研究方向为工业催化。

刁琰琰(1982-), 女, 江苏徐州人, 博士, 助理研究员, 研究方向为绿色催化与清洁工艺, E-mail: yydiao@home.ipe.ac.cn。

闫瑞一(1979-), 男, 山东烟台人, 博士研究生, 助理研究员, 研究方向为绿色催化与清洁工艺。

刘全生(1966-), 男, 内蒙古呼和浩特人, 教授, 研究方向为工业催化与煤气化。Email: liuqs@imut.edu.cn

在进行一系列探索研究之后,壳牌公司的 H.斯勒福(H.Slaugh)和 R.D.穆里尼奥克斯(R. D. Mullineaux)通过用膦化合物取代 CO,提出了经典钴催化剂的配体改性途径。通过膦或相似性质的物质部分替代 CO 配体,以 NR_3 、 PR_3 、 P(OR)_3 、 AsR_3 、 SbR_3 等来部分替代 HCo(CO)_4 中的 CO,产生了改性羰基钴催化剂。膦配体可使催化剂的稳定性增加但使活性降低,这主要是由于 PR_3 与 CO 相比是一个较强的 d 给电子配体和较弱的 π 受体配体,能增加中心金属的电子密度,从而增强了中心金属的反馈电子能力,使 Co-CO 键变牢固,使得催化循环中 CO 的插入反应变得更加容易,因此该体系可以在较低的 CO 分压下进行氢甲酰化反应。同时,整个反应速度减慢,温度 180 °C 时反应速度只有以 HCo(CO)_4 为催化剂时的 $1/5 \sim 1/6$ ^[3]。同时,膦配体使催化剂对直链产物的选择性增高,这主要是因为膦配体给电子性能作用下,中心金属原子钴的电子云密度增加,氢的电负性也增加,更容易加到非键端的那个带正电荷的碳原子上形成正构醛;同时膦配体分子体积较大,在金属中心周围会产生空间位阻效应,有利于生成直链正构醛。但由于中心金属电子云密度增高,氢负离子电负性也增加,加氢活性增高,并有一定量的烯烃同时被加氢还原成烷烃,损失了原料烯烃,使产品收率减低^[4]。

2.2 铑催化剂

铑是比钴更具氢甲酰化反应活性的金属,最早认识到金属铑催化剂在氢甲酰化反应中所展现的远超钴催化剂的优异性能是在 20 世纪 50 年代中期^[5]。铑催化剂可以有效地在更温和的温度和压力下操作,从而铑逐渐取代钴,成为氢甲酰化工艺生产中的主要催化剂。未修饰的羰基铑催化剂对氢甲酰化反应活性是钴的 $102 \sim 104$ 倍,但产物正异比较低,即使对于结构较为简单的丙烯也很难达到 1:1 的水平,而铑价格昂贵,由此带来的成本上的劣势远远超过了铑催化剂在催化活性

上的优势。

在 20 世纪 60 年代初期,H.斯勒福和 R.D.穆里尼奥克斯在埃默里维尔(Emerlyville)实验室研究发现用叔膦和叔砷配位的铑配合物催化剂作为烯烃氢甲酰化反应催化剂时,具有优良的反应性能。并发现在 H_2 和 CO 气氛下, $\text{RhCl(PPh}_3)_3$ 在苯溶液中形成的催化体系可在常温和常压下使 1-戊烯或 1-己烯发生氢甲酰化反应,这种改性的铑催化剂的真正的催化剂先驱体为 $\text{HR(CO)(PPh}_3)_3$,其稳定性比 HCo(CO)_4 高。后来人们又从反应速度、选择性及价格方面对不同种类的叔膦配体进行研究,最后认为三苯膦性价比为最佳^[6],在相似的反应条件下,一个以三丁基膦为改性配体的羰基铑催化剂,其活性比三苯膦为配体时小 6 倍,选择性小 10%。20 世纪 70 年代中期,以 $\text{HRh(CO)(PPh}_3)_3$ 为催化剂的氢甲酰化反应由美国联合碳化物公司(Union Carbide Corporation,简称 UCC)实现工业化应用,因其反应条件温和,故称“低压铑法”。此工艺对醛和正构醛的高选择性,使其很快在丙烯氢甲酰化生产中取代传统“高压钴法”而居于主要地位。但由于铑的价格比钴的价格高 3500 倍,因此催化剂的损失必须限制到最低程度,由此产生的铑催化剂回收分离、回收、再生及其重复利用成为氢甲酰化反应工艺技术上的新难点。

2.3 液—液两相催化体系

1984 年,法国罗纳普朗克(Phone-Poulenc)公司和德国鲁尔(Ruhrchemie)公司成功开发了水溶性铑膦配合物 $[\text{HRh(CO)(TPPTS)}_3][\text{TPPTS} = \text{P(m-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na)}_3]$,该催化剂溶于水,故催化剂存在于水相中,产品醛存在于有机相,反应后经静置水/有机两相自动分层,催化剂与氢甲酰化产物容易分离,克服了油溶性铑膦配合物催化剂与反应产物难分离的缺点^[7]。将其用于丙烯水/有机两相氢甲酰化的工业过程,显示出比油溶性催化剂更加优越的性能,其工艺优点包括:用水作溶剂安全便宜;反应完成后静置,有机层与水层即自动

分层, 倾出上层有机物即可简便地将产物与催化剂分离, 便于催化剂的分离和循环使用, 适合于反应物产物均为液态的烯烃氢甲酰化反应; 避免了产物与催化剂的分离过程中催化剂因加热而发生的降解失活, 减少了活性组分的损失; 提高了选择性, 节约原料烯烃和合成气。

2.4 负载型催化体系

为了克服均相催化剂产物与催化剂难以分离的问题, 以等体积浸渍法将配合物 $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 负载于硅胶载体上, 制成相应的负载铑膦配合物催化剂。但是这种催化剂的催化活性会随着氢甲酰化反应的进行而持续下降最后失活, 这可能主要由于金属铑活性组分的流失以及膦配体被氧化所致^[8-9]。

负载水相催化剂(Supported Aqueous Phase Catalysts, 简称 SAPCs)是用于液态反应物的反应体系^[10-12]。该类型的催化剂包括溶解了过渡金属-膦配合物的水膜和载体(载体为高比表面积的水性固体), 水膜负载于载体之上。反应物从有机相扩散进入多孔固体, 在水/有机相的界面上发生反应, 产物扩散回到有机相。该类型催化剂与两相催化剂相比有以下优点^[13]: ①多孔状载体提供了水/有机相比较大的接触表面, 使催化剂具有较高活性; ②可以通过界面效应(如载体的孔径分布)调整催化剂的择形性及反应的平衡点; ③负载于载体上的催化剂分解温度较高, 反应可以在较高温度下进行; ④催化剂易回收, 易于和反应体系分离并循环使用。

要获得具有优良催化活性和稳定性的负载型水相催化剂, 关键在于选择具有良好水溶性的配体和高稳定性、高比表面积的载体。E.G. 昆汀(E.G. Kuntz)经研究指出, 要使催化剂向有机相的流失减小到在经济上能够接受的程度, 所使用的水溶性配体必须具有足够大的水溶性; 更重要的是, 它不能被有机物反萃取到有机相中去^[13]。据此, E.G. 昆汀首次合成了具有良好水溶性的三苯基膦三磺酸钠盐(TPPTS), 它在 20 水中的溶解

度可达到 1100g/L^[13]。以 TPPTS 为配体的水溶性铑催化剂在催化反应中获得了极大成功; 而早年报道的 $\text{TPPMS}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{m}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})]^{[10]}$ 催化剂因在水中溶解度较差(80g/L, 20℃), 未能有效地将贵金属离子固定于水相, 效果较差。载体对催化剂的稳定性和再生性能有重要影响, 因此对于负载贵金属催化剂载体的研究也引起广泛关注。近年来, 研究人员尝试将水溶性的 $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$ 、 $\text{TPPTS-Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ 、 $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$ 和 $\text{PPh}_3\text{-Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ 分别负载于大孔高硅玻璃、硅胶、扩孔硅胶、MCM-41 和纳米 SiO_2 上, 在很大程度上改善了铑流失问题, 同时也获得了较为满意的催化活性^[14-19]。

3 氢甲酰化反应工艺过程

目前工业生产上采用的氢甲酰化工艺过程(也称之为羰基合成工艺过程)已有十多种, 而大多数氢甲酰化反应工业装置以醛、醇为主要产品。各公司为追求更加经济合理的生产产品, 根据催化反应类型和反应对原料及其工艺条件的要求, 设计实施了具有不同特点的工艺流程。以下选取具有代表性的工艺过程逐个进行介绍。其中, 以德国鲁尔化学公司(Ruhr-Chemie)、德国巴斯夫公司(BASF)和日本三菱化成公司为代表的工艺是以羰基钴作为催化剂的传统氢甲酰化工艺过程, 而英荷壳牌公司(SHELL)和美国联合碳化物公司所用工艺则分别是以羰基钴-膦和羰基铑-膦为催化剂的改进型工艺过程, 最后是由德国鲁尔化学公司和法国罗纳普朗克公司(Rhone-Poulenc)联合开发而成的以水溶性铑-膦作为液-液两相催化体系的新型工艺过程。

3.1 鲁尔化学公司工艺

鲁尔化学公司是最早应用氢甲酰化反应生产化工产品的公司, 早在 1940 年, 鲁尔化学公司就与法本公司(Farben)合作, 对钴催化剂催化的氢甲酰化反应进行了工厂中试研究。从 1944 年在霍尔

顿(Holton)建立世界上第一个间歇式操作装置至今,该生产方法经过数十年的实践与创新已经有很多次的改进和升级。下面介绍到目前为止该公司广泛采用的、通过钴催化氢甲酰化反应来生产2-乙基己醇的合成工艺^[20]。

其生产流程图如图1所示。该工艺以丙烯为原料生产2-乙基己醇,并副产丁醇。丙烯(含量大于90%)、合成气($1.1 \leq \text{CO}/\text{H}_2 \leq 1.2$)和钴催化剂(硬脂酸钴、油酸钴、环烷酸钴溶于烯烃或者油溶性重组分中)一同送入氢甲酰化反应器中,一定的反应条件下钴催化剂与合成气反应生成八羰基二钴 $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ 和催化活性组分四羰基氢钴 $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$,在100~160和20 MPa~30 MPa下催化氢甲酰化反应进行。后经冷却、脱除钴催化剂后反应产物主要为丁醛,同时还含有丁醇、甲酸酯和缩醛等副产物。产物经过缩合、加氢过程后就合成2-乙基己醇产品和少量的丁醇产品。此工艺的优点在于催化剂较为廉价且不易中毒,因此对原料的纯度要求较低。该工艺的缺点在于,为保持体系中保有一定量的催化活性成分四羰基氢钴

$[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ 必须采用很高的合成气压力,为保持较高的反应效率必须采用较高的温度;同时,所得产品正异比较低,副反应较多,高沸点副产物可达3%~7%。另外,工艺整体能耗较高,催化剂回收和再生过程复杂,涉及相关设备投资和运行费用较高。

3.2 巴斯夫公司工艺

自鲁尔化学公司对氢甲酰化反应的研究和开发以来,世界各国的各大公司同时也迅速组织力量对氢甲酰化反应工艺过程进行研究和开发。20世纪50年代,巴斯夫公司就设计实施了应用氢甲酰化反应来生产2-乙基己醇和丁醇的工艺过程。整体工艺流程与鲁尔化学公司工艺流程类似,将30 MPa的合成气($\text{CO}/\text{H}_2=1$)和纯度为90%~100%的丙烯及钴催化剂(甲酸钴和醋酸钴)的水溶液从底部送入氢甲酰化反应器,在27 MPa~30 MPa和140~180下进行氢甲酰化反应。之后反应产物经过换热、减压、脱钴、得到粗产品,再经蒸馏、加氢和精馏过程得到最终产品。

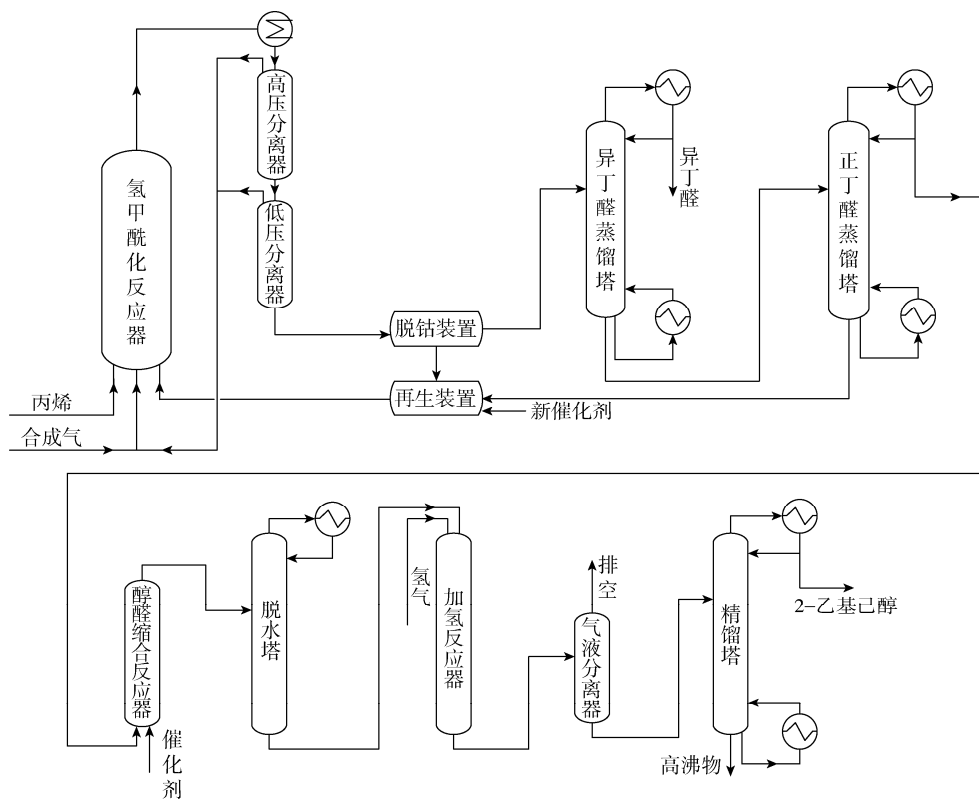


图1 鲁尔化学公司羰基钴催化氢甲酰化工艺流程图

相比鲁尔化学公司工艺过程,巴斯夫公司所使用的工艺方法采用了较高的氢甲酰化反应温度,因而反应速度较快,但副反应随之增加,丁醛正异比较低。该工艺采用易溶于水的低分子有机钴盐作为催化剂溶于水后送入氢甲酰化反应釜进行催化反应,水作为溶剂的存在本身不利于羰基钴的形成,进而不利于催化反应的进行。但用水溶性有机酸钴盐作为催化剂可在很大程度上简化催化剂分离、再生以及循环的过程,节省设备投资和运行费用;同时这类催化剂相较于油溶性钴催化剂(多为大分子有机钴盐)价格低很多,节约了生产成本。为尽可能地减小传质阻力,保证有机相和水相的良好接触,需要充分的搅拌,或者采用具有特殊混合装置的反应釜。即便如此,催化氢甲酰化反应仍进行得非常缓慢。此工艺较适合于C2—C4的烯烃,因为C2—C4的醛和醇可与水混溶,有利于羰基钴的生成,因此反应速度会有所提升。目前采用此工艺的有德国的巴斯夫公司、许尔斯公司(Hüls),美国的陶氏化学公司(DOW)、格雷斯公司(Grace),奥地利氮素公司(OSW)和我国的吉林化工公司等^[19-20]。

3.3 三菱化成公司工艺

三菱化成公司工艺过程在总结前人经验的基础上,有针对性地解决了氢甲酰化反应工艺过程当中存在的部分问题,于20世纪60年代初工业化取得成功。该工艺具有原料利用率高、产品正异比高、反应器内部温度控制灵活方便和脱钴系统操作连续化等优点,因而获得比较广泛的应用。将丙烯(纯度大于92%)、合成气($H_2/CO=1$, 98%~99%)及钴催化剂(环烷酸钴、硬脂酸等)送入氢甲酰化反应器,在100~150及15 MPa~30 MPa下进行反应。反应后产物先进行钴催化剂的分离和循环利用,再依次进行蒸馏、加氢和精馏得到2-乙基己醇产品^[20]。工艺过程中采用自动控制的方法使反应釜内温度均匀的同时移出了多余热量用于其他环节,实现了反应热能的合理利用。另外,反

应过后钴催化剂母液通过液液抽提回收钴后进入再生装置进行再生,然后循环利用。

三菱化成公司所用工艺方法中丙烯转化率可达97%~99%,由于该工艺采用了较低的温度且保持反应釜内温度均匀,因此副反应少,副产丁醇也很少,进而丙烯生成丁醛的选择性可达到85%~88%,丁醛正异比则达到4:1。生产1 t 2-乙基己醇消耗正丁醛1.15 t。此外,副产异丁醛还可以与尿素一起合成异丁叉双脲(LBDU)缓效肥料。因此,该工艺的原料利用率很高,副产品的减少不但提高了原料利用率,也使产品精制过程简化,能耗降低。目前已经有日本、巴西、捷克、伊朗等国家采用三菱化成工艺技术在本国建厂投产。

3.4 壳牌公司工艺

壳牌公司工艺是由壳牌公司在20世纪70年代初开发成功,其与传统氢甲酰化工艺有所不同,它的催化剂并不是单纯的羰基钴,而是用三烷基膦和羰基钴配位的催化剂^[21](活性组分为 $HCo(CO)_3PR_3$)。这种改性催化剂具有稳定性高、操作压力低、加氢活性高、产品中正构醇含量高、高沸点副产物生成量少等优点。壳牌公司于1963年在美国德克萨斯州的豪斯顿建成了第一套工业生产装置,之后用该方法陆续在美国、英国、印度和日本建成羰基合成工厂。

如图2,该工艺将丙烯、合成气($H_2:CO=2:1$)、羰基钴三烷基膦配合物催化剂和助剂一起加入反应器中,在160~200和2.0 MPa~5.0 MPa的条件下反应直接生成醇,在操作条件稳定下丙烯转化率可达95%。再经过催化剂分离和精馏后得到最终产品正丁醇和2-乙基己醇。

工艺中所采用的这种催化剂具有较高的加氢活性,因而在催化氢甲酰化反应生成相应醛的同时也将生成的醛催化加氢转变为醇。这就将传统工艺氢甲酰化反应和催化加氢两步反应合二为一,仅仅用一步操作工序就可实现反应,这大大简化了工艺过程,节约了设备投资和运行费用。

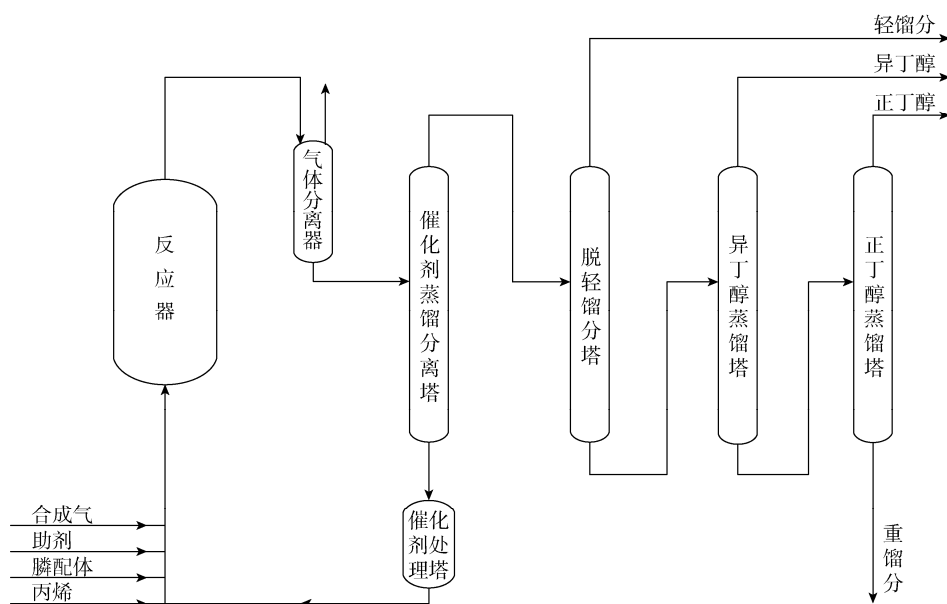


图2 壳牌公司钴-磷催化氢甲酰化工艺流程图

与此同时, 两步反应同时在一个反应器内进行, 中间产品醛的浓度较低, 所以聚合所产生的高沸点副产物也大大降低。由于羰基钴磷催化剂的稳定性比传统羰基钴催化剂高, 使氢甲酰化反应的操作压力由 20 MPa~25 MPa 降到 3.0 MPa~4.0 MPa, 因此可通过蒸馏将催化剂从粗产物中分离出来, 从而进一步简化了催化剂分离、回收工艺, 节省了设备投资和操作费用。但是改性的钴磷催化剂的氢甲酰化反应活性比传统羰基钴要低得多, 180 时只有 $\text{HCo}(\text{CO})_4$ 145℃ 时反应活性的 1/5~1/6。由于羰基钴磷催化剂的加氢活性较高, 因而它在催化醛(氢甲酰化反应产物)加氢成醇的同时也催化了原料烯烃直接加氢生成烷烃, 使得烷烃副产物

大大增加, 可达 10%~15%。另外, 对催化剂进行改性所用的正三丁基磷价格较高且用量较大 $[(n\text{-Bu})_3\text{P}/\text{Co}=2]$, 因此造成了催化剂投资成本的增加。

3.5 UCC 工艺

UCC 工艺是由美国联合碳化物公司和英国戴维电气公司(Davy Power-Gas)及庄信万丰公司(Johnson Matthey)三家公司共同开发成功的^[22-24]。该工艺采用大量过剩三苯基磷作为配体、三苯基羰基氢化铑为催化剂的催化体系, 以丙烯为原料生产丁醛, 1976 年在波多黎各投产, 规模为 13.6 万 t/a, 装置工艺流程如图 3。

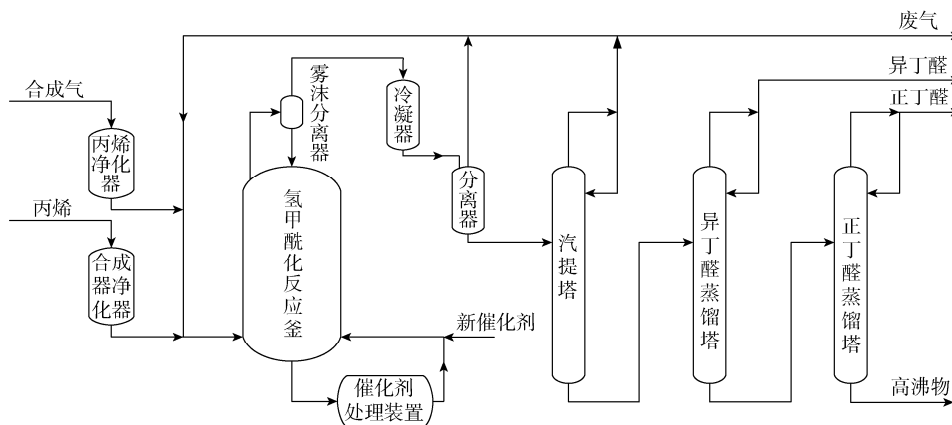


图3 UCC 铑-磷催化氢甲酰化工艺流程图

原料丙烯和合成气先通过净化后送入氢甲酰化反应釜，反应釜内装有溶于低聚醛中的铑膦催化剂和三苯基膦配体(铑浓度为 250 ppm~400 ppm，三苯基膦浓度为 5%~15%)，在 85~120℃，1.7 MPa~2.0 MPa 的条件下进行氢甲酰化反应。粗产物再经过分离、蒸馏即得产品正丙醛。

使用铑膦催化体系可使反应在较为温和的条件下进行，操作压力大大降低是 UCC 工艺的显著特点，因此，此法又称“低压铑法”。较低的反应压力使得合成气不需经过压缩机压缩就可进入反应釜，既节省设备投资和维护费用又降低能耗和操作费用。该工艺在控制适当单程转化率的前提下采用较大的气体流量将产品带出，使从催化反应体系中分离出来。同时，较低的反应温度，提高了产物醛的正异比，控制了副反应，提高了原料的利用率。催化剂活性高，用量少，反应液中铑浓度为 ppm 级，较为节约催化剂。但是，金属铑价格昂贵而且铑膦催化剂较为敏感，易中毒失活，因而就对原料气的净化提出了很高的要求。另外这种工艺一方面节约了分离设备、避免了分离过程中铑的损失，另一方面还需要维持很大的气体流量，增加了设备运行费用。同时，这种工艺只限于用低碳烯烃作为原料，若碳数再高，产物醛的高沸点会给气相出料带来困难。目前只有用乙烯、丙烯生产丙醛、丁醛的装置。

3.6 RCH/RP 工艺

1984 年，德国鲁尔化学公司和法国罗纳普朗克公司合作围绕水溶性铑膦催化体系开发了低压氢甲酰化反应新工艺^[25-26]。其中采用水溶性膦作为配体(三苯基膦三间磺酸钠)，通过水溶性配体将铑固定在水中，从而跟油溶性产物相相进而实现分离。本工艺核心优势在于采用了一种特殊的反应釜，当反应产物离开反应釜时，已经完成了与催化剂的分离过程，催化剂可始终留在反应釜内。与 UCC 工艺相比，此工艺除具有 UCC 工艺的大部分优点外，适用范围更加广泛，可应用于 C2—

C15 烯烃的生产。与此同时，由于工艺过程中反应釜的巧妙设计，大大简化了工艺过程，使之在保持高效生产的同时节约能源、节省设备投资和运行费用。

此工艺所需工艺条件包括：铑在催化体系中的浓度应为 50 ppm~800 ppm，膦铑摩尔比为 10~100，反应温度应为 90~150℃，合成气压力 0.1 MPa~30 MPa，水相与有机相体积比为 1~100，反应后无需冷却，直接进行气液和液液分离。工艺流程见图 4。该工艺的优点在于产品与催化体系可以通过沉降的简单方式来进行分离，因此可适应高碳烯烃的氢甲酰化反应，而且水溶性铑催化剂稳定，铑的损失量较少，同时丁醛转化为重组分的量也较少；此外工艺过程简单，节约设备投资和运行费用。但其缺点是反应温度和压力较高，并且有大量水相循环，能耗增加的同时也要求反应器的体积较大，这也为反应釜的制造提出了较高的要求。

4 前景和展望

氢甲酰化反应经过 70 余年的发展取得了令人瞩目的成就，羰基合成工业已经成为世界上最重要的有机合成工业，可是在产品种类、产品分离以及催化剂回收再利用方面依然存在一些不可回避的问题。尽管近年来针对催化剂分离回收及其相关工艺方面已经有很大的进步和提高，但仍需要对催化剂本身进行更深入的研究来加以改善。均相催化剂多相化为我们提供了一条新的思路去解决现存的问题，构建多相催化体系使其在具有均相催化剂的高活性、高选择性的同时又兼备固体催化剂与产物分离上的便利是未来氢甲酰化反应研究的主要方向。同时，建立在多相催化反应体系基础之上的氢甲酰化反应器设计及其相关工艺也必将成为工程技术研究的热点。多相催化体系中水/有机两相液相催化氢甲酰化反应已经有了工业化实例，然而负载型催化体系目前仍处于研究阶段，还很不成熟，存在着贵金属流失、催化

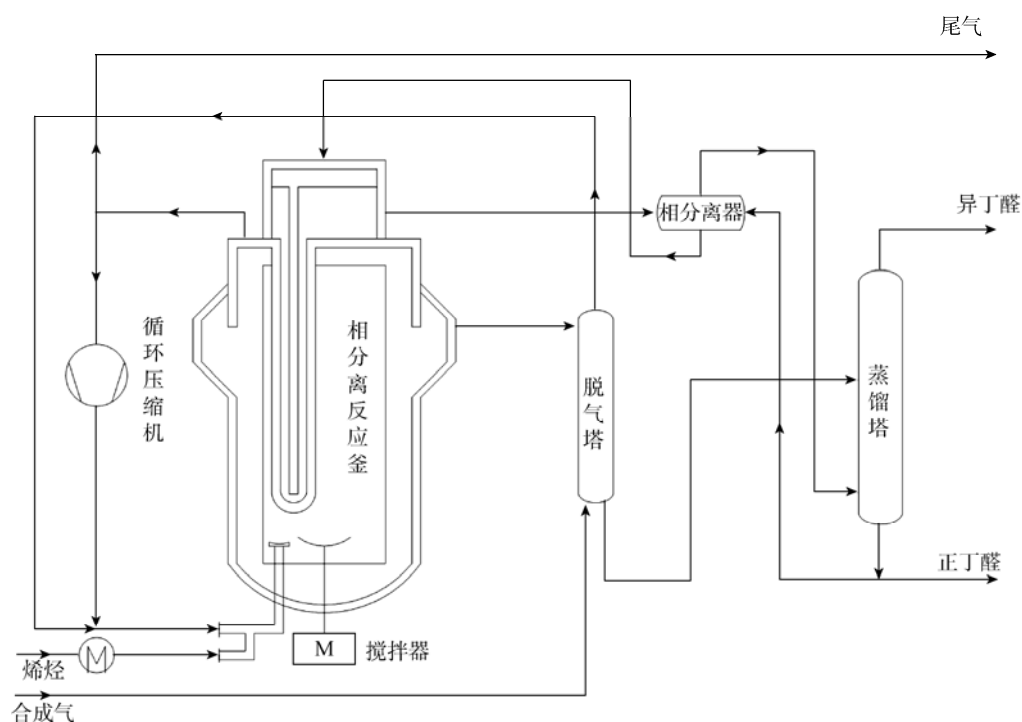


图4 RCH/RP 水-有机两相铑-膦催化氢甲酰化工艺流程图

剂失活、配体敏感且昂贵等诸多问题。这为广大科研工作者提供了一个十分具有应用价值的课题方向，增强均相催化体系多相化研究以使烯烃氢甲酰化催化反应能高效、便捷地进行，必将有重要的现实意义和广阔的应用前景。

参考文献

- [1] 白海丹. 全球丁辛醇产销现状及展望[R]. 成都:2009 苯酐、增塑剂及上下游国际市场峰会, 2009.
- [2] Cornil B. In New Synthesis with Carbon Monoxide[M]. Berlin: Fable J, Springer, 1980.
- [3] 鲜启鸣, 袁强, 龚炜丽. 催化氢甲酰化反应的研究进展[J]. 江苏化工, 2001, 29(2): 21-24.
- [4] Neibecker D, Reau R. Phospholes ligands for rhodium systems in homogeneously-catalysed hydroformylation reactions Part 1: stereoelectronic properties of the ligands and hydroformylation of 1-hexene[J]. Journal of Molecular Catalysis, 1989, 53(2): 219-227.
- [5] Schiller G. Production Process of Oxocompounds: GE, 953605[P]. 1956-12-06.
- [6] Pruetand R L, Smith J A. A low-pressure system for producing normal aldehydes by hydroformylation of olefins[J]. Journal of Organic Chemistry, 1969, 34(2): 327-330.
- [7] Herrmann W A, Kohlpainter C W. Water-soluble ligands, metal-complexes, and catalyst-synergism of homogeneous and heterogeneous catalysis[J]. Angewandte Chemie International Edition, 1993, 32(11): 1524-1544.
- [8] Belier M, Comils B. Progress in hydroformylation and carbonylation review[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1995, 104(1): 17-85.
- [9] 袁有珠, 张宇, 蔡阳. 负载型油溶性铑膦配合物的结构及其氢甲酰化催化性能[J]. 天然气化工, 1999, 24(3): 16-21.
- [10] Kuntz E G. Catalytic hydroformylation of olefins:US, 4248802[P]. 1981-08-18.
- [11] 马占华, 刘雪暖, 杨国华, 等. 烯烃氢甲酰化固载化催化剂研究进展[J]. 化工进展, 2007, 26(12): 1675-1680.
- [12] 张娴, 卫敏. 烯烃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.
- [13] Kuntz E G. Homogeneous Catalysis in Water[J]. Chem Tech. 1987, 15: 570-575.
- [14] Davis M E, Arhancet J P. Supported aqueous-phase catalysts[J]. Journal of Catalysis, 1990, 121(2): 327-339.
- [15] Davis M E, Hanson B E. Process for the hydroformylation of olefinically unsaturated organic reactants using a supported aqueous phase catalyst: US, 4947003[P]. 1990-08-07.
- [16] Arhancet J P, Davis M E. Supported aqueous-phase, rhodium hydroformylation catalysts I. New methods of

- preparation[J]. *Journal of Catalysis*, 1991, 129(1): 94–99.
- [17] 袁友珠, 张宇, 蔡阳, 等. 载体对负载型水溶性铑膦配合物结构和氢甲酰化性能的影响[J]. *分子催化*, 2000, 14(1): 21–25.
- [18] 蔡阳, 袁友珠, 傅琪佳, 等. 介孔分子筛负载型铑膦配合物催化剂的制备[J]. *厦门大学学报: 自然科学版*, 2000, 39(1): 128–131.
- [19] 李贤均, 刘海超, 陈华, 等. 负载水溶性铑-膦配合物催化 1-己烯氢甲酰化反应的研究[J]. *分子催化*, 1994, 8(1): 22–28.
- [20] 王锦惠, 王蕴林, 许光宏, 等. 羰基合成[M]. 1987: 205–268.
- [21] Weber H, Falbe J. OXO Synthesis Technology[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1970, 62(4): 33–37.
- [22] Brewster E A V, Pruett R L. Cyclic Hydroformylation Process: US, 4247486[P]. 1981-01-27.
- [23] 陈和. 低碳烯烃低压羰基合成工艺的技术进展[J]. *石油化工*, 2009, 38(5): 568–574.
- [24] 李继霞, 李晨, 于海斌. 烯烃氢甲酰化反应催化剂的研究进展[J]. *工业催化*, 2008, 16(增刊): 57–60.
- [25] Cornils B, Wiebus E. Aqueous catalysts for organic reactions[J]. *ChemTech*, 1995, 23: 33–38.
- [26] Wiebus E, Cornils B. Water-soluble catalyst improved hydroformylation of olefins[J]. *Hydrocarbon Process*, 1996, 75(3): 63–66.

Progress in the Research on Olefin Hydroformylation

Li Jing^{1,3}, Diao Yanyan¹, Yan Ruiyi^{1,2}, Liu Quansheng³

(1. *Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190;*

2. *Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049;*

3. *College of Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051)*

Abstract: Hydroformylation has been one of the most important chemical processes in producing aldol chemical compound. This paper introduces the development of olefin hydroformylation and catalysts, analyzes the application situation of hydroformylation, and points out the inevitable trend from the homogeneous catalytic system to the heterogeneous catalytic system, while at the same time looks forward to the future.

Key words: olefin; synthesis gas; hydroformylation; cobalt catalysts; rhodium catalysts