

文章编号: 1001-3555(2007)02-0099-05

1-丁烯氢甲酰化反应的宏观动力学研究

于超英¹, 赵培庆¹, 陈革新, 夏春谷^{1*}, 姚彩兰¹, 王金梅¹, 张锦华², 赵志远², 陈 谊²

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000;

2. 江苏泰州陵光石化集团, 江苏 泰州 225300)

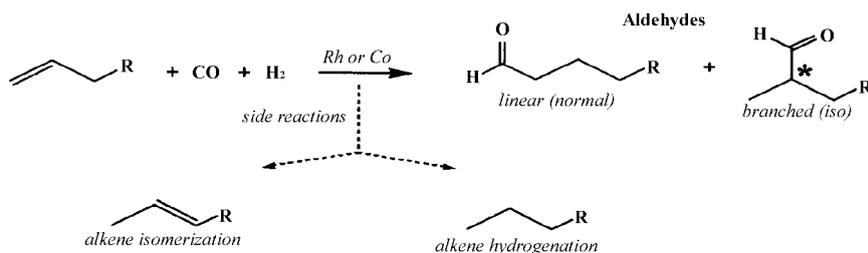
摘 要: 采用三苯基膦羰基氢化铑作为催化剂, 进行1-丁烯氢甲酰化合成戊醛反应, 主要考察温度、铑浓度、配体浓度、丁烯浓度、合成气中 H₂ 和 CO 分压等因素对反应速率的影响. 动力学研究表明: 温度、Rh 浓度、丁烯浓度和 H₂ 分压的增加均可提高反应速度, CO 分压和配体量的增加使反应速度降低. 给出了 RhH(CO)(PPh₃)₃ 催化1-丁烯氢甲酰化的反应动力学方程, 并采用非线性最小二乘法对模型进行参数估值, 计算值与实验值具有较好的一致性.

关 键 词: 1-丁烯; 铑配合物; 氢甲酰化; 动力学

中图分类号: O643.1 **文献标识码:** A

烯烃氢甲酰化反应是工业上合成醛或醇的重要方法, 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, 例如1-丁烯氢甲酰化生成的醛、醛进一步加氢生成的醇等均为高附加值产品. 目前也有不少对1-丁烯氢甲酰化的研究, 报道的较多是用水溶性铑催化剂^[1-4], 但用 RhH(CO)(PPh₃)₃ 催化1-丁烯氢甲酰化的动力学研究尚未见详细报道.

我们用 RhH(CO)(PPh₃)₃ 催化1-丁烯羰基合成戊醛, 在适宜条件下转化率达 90% 以上, 醛的选择性在 99.6% 以上, 正异比大于 8. 为了能更好的进行丁烯羰基合成戊醛的模式研究工作, 有助于进行中试放大装置的工艺流程设计和流程开发, 对其动力学进行了研究, 给出了反应的动力学方程并对其进行了验证. 丁烯羰基合成戊醛反应式如下式.



1 实验部分

以 RhCl₃ · 3H₂O(陕西开达)为原料, 按照文献[5]中方法制备 RhH(CO)(PPh₃)₃, 三苯基膦是上海国药化学试剂有限公司生产, 1-丁烯为兰州石化公司生产(99.5%), H₂ 和 CO 均采用外购钢瓶气(>99.9%).

1.1 实验方法

反应是在美国 Parr 4545 600 mL 高压釜中进

行. 称取一定量的 RhH(CO)(PPh₃)₃、PPh₃ 和甲苯, 加入反应釜中, 用合成气(H₂/CO 比例可以根据需要配比)置换三次, 充入一定压力的合成气; 搅拌、升温, 当温度升到设定温度后加入1-丁烯, 将合成气充至所需压力; 反应完毕, 反应釜降温.

1.2 产物分析

产物经 GC-MS 定性后, 用 HP5890 色谱仪以正己烷作内标进行定量分析, 色谱柱为 SE-30 毛细管柱(Ø1.5 mm × 50 m), 程序升温范围: 柱温 40 ~

收稿日期: 2006-10-12; 修回日期: 2007-01-08.

作者简介: 于超英, 女, 生于1974年, 学士, 助研.

* 通讯联系人, Tel: 0931-4968089; E-mail: cgxia@lzb.ac.cn.

200 °C, 升温速率 10 °C/min, 进样器温度 220 °C, 检测器温度 220 °C.

1.3 动力学测定方法

根据反应式, 每摩尔丁烯转化为戊醛时需消耗 1 摩尔 H_2 和 1 摩尔 CO , 且生成醛的选择性大于 99.6%, 因此, 可以忽略副反应, 可根据反应的压力降求得不同时间的反应物和产物浓度等动力学数据, 并在不同时间抽取反应液, 用气相色谱测定戊醛的浓度进行对照, 结果相符. 采用计算机数据拟合回归求得不同时间点的醛的生成速度(以下反应速度均为醛的生成速度).

2 结果与讨论

2.1 反应条件对反应速度的影响

2.1.1 反应温度对反应速度的影响 不同温度下反应速度的变化见图 1, 在反应的前 25 min, 随反应温度的提高反应速度增大, 但是反应温度过高, 戊醛自身会发生缩合生成多聚物, 这样会降低醛的收率. 由图 1 可以看出随反应时间延长(30 min

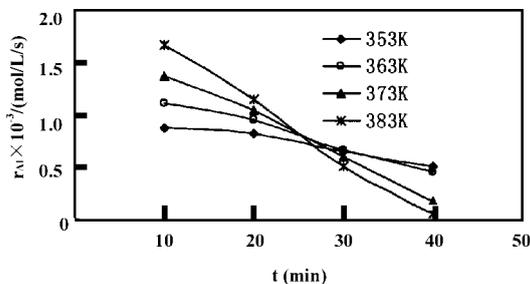


图 1 温度对反应速度的影响

Fig. 1 Effect of reaction temperature on reaction rate

Reaction conditions: $[Rh] = 0.52 \text{ mmol/L}$;

$[PPh_3] = 0.14 \text{ mol/L}$;

$P_{H_2} = P_{CO} = 1.0 \text{ MPa}$; $[C_4] = 4.08 \text{ mol/L}$; 2 h

后), 反应速度随之减小, 且随反应温度增大, 反应速度降低越快. 这是由于反应速度快的 1-丁烯浓度也降的快, 反应速度随 1-丁烯浓度的降低而降低的较快(1-丁烯浓度对反应速度的影响见图 3.).

2.1.2 催化剂浓度对反应速度的影响 不同催化剂浓度引起反应速度的变化见图 2., 可以看出在反应的前 25 min, 随催化剂浓度即 Rh 浓度的增加, 活性物种增加, 反应速度加快. 同样在反应进行 30 min 后反应速度随 Rh 浓度的增加反而变慢了, 这是由于反应速度快的 1-丁烯浓度也降的快, 反应速度也随之降低的较快.

2.1.3 1-丁烯浓度对反应速率的影响 1-丁烯进

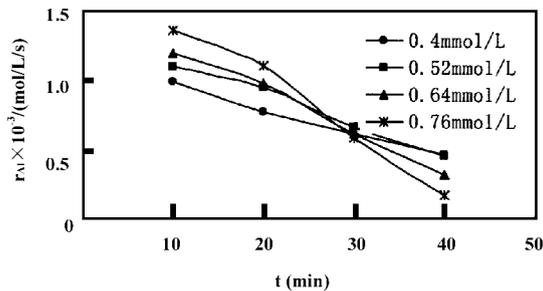


图 2 Rh 浓度对反应速度的影响

Fig. 2 Effect of Rh concentration on reaction rate

Reaction conditions: 363 K,

all other conditions are the same as in Fig. 1.

料量, 对反应速度的影响见图 3, 随 1-丁烯进料量的加大, 丁烯在反应液中浓度也增加, 反应速度也随之增加.

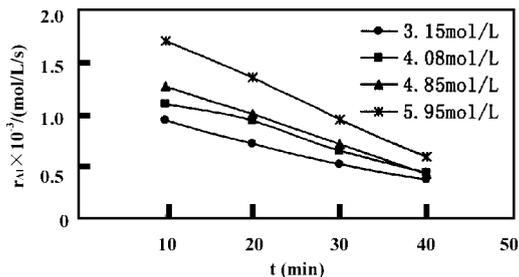


图 3 1-丁烯初始浓度对反应速度的影响

Fig. 3 Effect of 1-butene initial concentration

on reaction rate

Reaction conditions: 363 K,

all other conditions are the same as in Fig. 1.

2.1.4 配体三苯基膦(L)对反应速率的影响 配体 PPh_3 对反应速度的影响见图 4, 随配体浓度的增

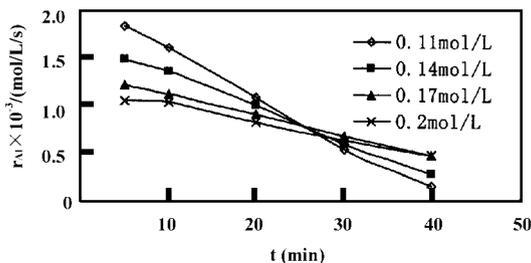


图 4 PPh_3 浓度对反应速度的影响

Fig. 4 Effect of PPh_3 concentration on reaction rate

Reaction conditions: 363 K,

all other conditions are the same as in Fig. 1.

加, 在反应的前 25 min 反应速度随之降低. 这可以从 Diakar^[6] 提出的反应机理(图 5)中得到解释, 在催化剂前体 $RhH(CO)(PPh_3)_3$ 和活性物种 RhH

(CO)₂(PPh₃)₂之间存在平衡, PPh₃降低了活性物种 RhH(CO)₂(PPh₃)₂的生成速度, 但却增加了

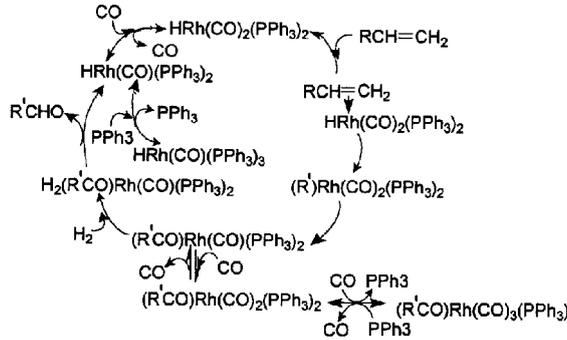


图5 HRh(CO)(PPh₃)₃氢甲酰化的反应机理

Fig. 5 the mechanism of hydroformylation, using HRh(CO)(PPh₃)₃

RhH(CO)(PPh₃)₂平面正方体的空间需求, RhH(CO)(PPh₃)₂有利于生成直链醛, 提高正异比. 因此配体PPh₃的增加降低了反应速度, 但可以提高产物醛的正异比. 在反应进行30 min后反应速度随配体浓度的增加反而变慢了, 这也是由于反应速度快的1-丁烯浓度也降的快, 反应速度也随之降低的较快.

另外, 三苯基膦的增加提高了催化剂的稳定性^[7], 但是配体过量过多会导致催化剂的活性下降.

2.1.5 合成气中H₂和CO分压对反应速度的影响

随合成气中H₂/CO比例的增加反应速度加快(图6), 反应速度也随合成气总压力的增加而增加(图7). 根据反应机理, CO分压增加了非活性物种的

致丁烯加氢生成丁烷, 醛的选择性下降. 因此增加

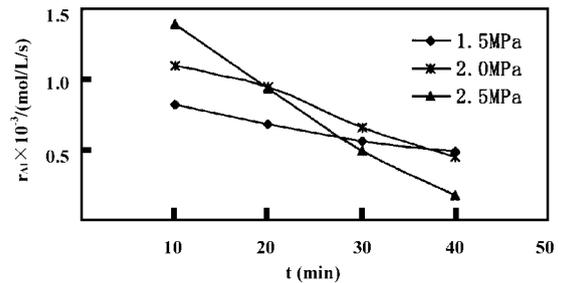


图7 合成气总压力对反应速度的影响

Fig. 7 Effect of pressure of syn. gas on reaction rate

Reaction conditions: 363 K,

all other conditions are the same as in Fig. 1.

合成气中H₂/CO的比例既可以加快反应速度, 也可以提高正异比, 但对醛的选择性会有一定影响.

2.2 动力学模型的建立及检验

根据Diakar^[6]提出的反应机理(Fig. 5)和实验中各因素的影响规律以及文献中氢甲酰化反应的宏观动力学研究^[7-9], 为了能够得到较好表达戊醛生成速度动力学特征的模型方程, 首先提出了如下预期的醛生成速度动力学模型.

$$r_{Al} = \frac{\exp(A-B/RT) P_{H_2}^{k_1} P_{CO}^{k_2} [Rh]^{k_3} [L]^{k_4} [C_4]^{k_5}}{\exp(k_5 [L] + P_{CO})} \quad \text{model 1}$$

$$r_{Al} = \exp(A-B/RT) P_{H_2}^{k_1} P_{CO}^{k_2} [Rh]^{k_3} [L]^{k_4} [C_4]^{k_5} \quad \text{model 2}$$

$$r_{Al} = \frac{\exp(A-B/RT) P_{H_2}^{k_1} P_{CO}^{k_2} [Rh]^{k_3} [L]^{k_4} [C_4]^{k_5}}{\exp(k_6 [P_{CO}] + [L])} \quad \text{model 3}$$

模型2是通用的指数方程, 而模型1和3主要考虑了配体浓度和CO分压会降低反应速度. 由于动力学模型的待定参数很多, 为了得到拟合较好的结果, 采用非线性最小二乘法对模型进行参数估值, 设目标函数为反应速度的计算值与实验值残差

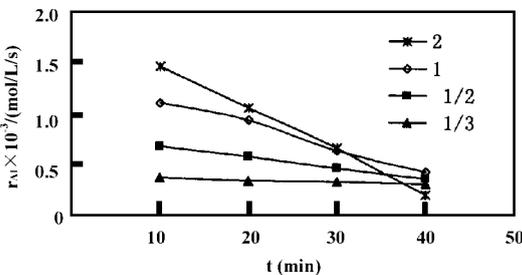


图6 合成气中H₂/CO比例对反应速度的影响

Fig. 6 Effect of H₂/CO on reaction rate

Reaction conditions: 363 K,

all other conditions are the same as in Fig. 1.

浓度如五配位的(R'CO)Rh(CO)₂(PPh₃)₂和Rh(O)₂二聚体等, 降低了反应速度, 同时CO的增加降低了RhH(CO)(PPh₃)₂的浓度, 因此也使正异比下降. 而氢气分压的增加消除了所谓诱导期^[7], 因此可以提高反应速度, 但是H₂/CO比例超过2会导

平方和 $\Sigma\delta^2 = \Sigma(r_{\text{cal}} - r_{\text{exp}})^2$ 的值为最小, 根据试验结果采用计算机拟合回归得到动力学方程各参数值见表1. 误差较小且参数值比较合理的是模型3, 其相

对平均误差在 $\pm 5\%$ 左右, 而模型1和2的相对平均误差在 $10\% \sim 16\%$ 之间.

将表1模型3的各参数值代入模型3中可以计

表1 动力学模型各参数值及误差分析

Table 1 The kinetic parameter and analysis of error

Model	A	B	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6	$\Sigma\delta^2$
1	15.854	30356.41	1.299	0.716	0.678	0.559	0.963	2.214	5.28×10^{-7}
2	13.858	30356.41	1.382	-0.214	0.761	-1.195	0.968	-	1.73×10^{-6}
3	14.236	30356.41	1.41	-0.638	0.76	-0.927	0.97	-0.408	1.07×10^{-7}

$$\Sigma\delta^2 = \Sigma(r_{\text{cal}} - r_{\text{exp}})^2$$

算出以上各实验点的计算值. 以各实验点的实验值为横坐标, 计算值为纵坐标作图(见图8), 离对角

线附近, 说明用模型3得到的计算值与实验值吻合较好.

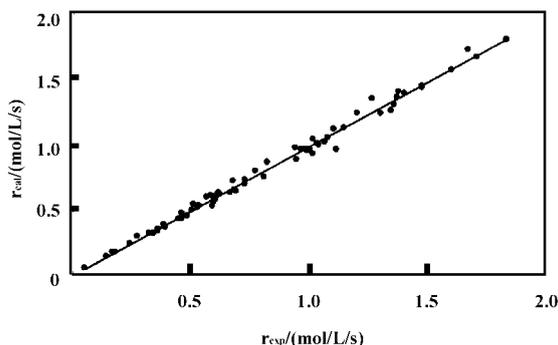


图8 模型3的计算值与实验值的比较

Fig. 8 Theoretical values(model 3) and experimental values of reaction rate

线越近误差越小, 可以看出大多数点均分布在对角

3 结 论

3.1 在1-丁烯氢甲酰化反应过程中温度、Rh浓度、丁烯浓度和 H_2 分压的增加均可提高反应速度, CO分压和配体量的增加使反应速度降低. 配体量的增加使催化剂的稳定性加强, 也有利于提高正异比.

3.2 建立动力学模型, 并采用非线性最小二乘法对模型进行参数估值, 计算值与实验值吻合较好. 因此在 $[Rh] = 0.4 \sim 0.76$ mmol/L, $P_{H_2} + P_{CO} = 1.5 \sim 2.5$ MPa, $H_2/CO = 1/3 \sim 2$, $[L] = 0.11 \sim 0.2$ mol/L, $[C_4H_8] = 3.15 \sim 5.95$ mol/L, 温度为 $353 \sim 383$ K 范围内, 戊醛的生成速度动力学方程可表示如下式.

$$r_{Al} = \frac{\exp(14.236 - 30356.41/RT) P_{H_2}^{1.41} P_{CO}^{-0.638} [Rh]^{0.76} [L]^{-0.927} [C_4]^{0.97}}{\exp(-0.408[P_{CO}] + [L])}$$

参考文献:

- [1] Jang Fu-Hong(蒋福宏), Han Fei(韩非), Zhou Yu-Cheng(周玉成), et al, *Advances in Fine Petrochemicals* (精细石油化工进展)[J], 2004, **5**(6): 35~38
- [2] Yuan Mao-Lin(袁茂林), Fu Hai-Yan(付海燕), Liu Xiao-Hua(刘小华), et al, *J. Sichuan Univer.* (Natural Science Edition)(四川大学学报(自然科学版)) [J], 2004, **4**, **41**(2): 379~383
- [3] Gong Yong-Hua(龚勇华), Xue Hao-Ran(薛浩然), Xie Zai-Ku(谢在库), et al, *Chin. J. Org. Chem.* (有机化学)[J], 2004, **24**(9): 1108~1110
- [4] Yuan Mao-lin, Chen Hua, Li Rui-xiang, et al, *Appl.*

- Catal. A: General*[J], 2003, **251**: 181~185
- [5] Evans D, Yagupsky G, Wilkinson G. *J. Chem. Soc.* (A) [J], 1968, 2660~2665
- [6] Diwakar M M, Deshpande R M, Chaudhari R V. *J. Mol. Catal. A: Chemical*[J], 2005, **232**: 179~186
- [7] Jürgen Falbe, Translated by Wang jie(王杰), Xia Qiu-Zhen(夏求真), *New syntheses with carbon monoxide(一氧化碳化学)* [M], Beijing: Chemical Industry Press(北京化学工业出版社), 1985. 18~40
- [8] Piet W N M. van Leeuwen, Claver C, et al, *Rhodium Catalyzed Hydroformylation* [M], Netherlands: Kluwer Academic Publishers. 2000. 69~72
- [9] Daniel R Palo, Can Erkey. *Ind. Eng. Chem. Res.* [J],

1999, 38: 3 786 ~3 792

Kinetics of Hydroformylation of 1-Butene Catalyzed by Rhodium Phosphine Complex

YU Chao-ying¹, ZHAO Pei-qing¹, CHEN Ge-xin¹, XIA Chun-gu^{1*}, YAO Cai-lan¹, WANG Jin-mei¹,
ZHANG Jin-hua², ZHAO Zhi-yuan², CHEN Yi²

(1. *State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics,
Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;*
2. *Jiangsu Taizhou Lingguang Petrochemical Group, Taizhou 225300, China*)

Abstract: The detail kinetics of 1-Butene Hydroformylation using $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ as a homogeneous catalyst was studied. The present kinetic study involves the effects of concentration of catalyst, 1-butene and PPh_3 , partial pressures of CO and H_2 , temperature on the rate of hydroformylation. It was observed that the rate of hydroformylation reaction was increased with increasing the concentrations of rhodium, 1-butene, temperature and ratio of H_2 to CO , decreased with increasing concentration of PPh_3 and partial pressure of CO . A nonlinear semiempirical kinetic model has been proposed.

Key words: 1-butene; Rhodium Phosphine Complex; hydroformylation; Kinetics