

羰基合成

王锦惠 王蕴林 刘光宏 郭浩然 编

化学工业出版社



TJHC

羰基合成

王锦惠 王蕴林 编
刘光宏 郭浩然

化学工业出版社

内 容 提 要

本书较全面介绍了羰基合成的发展状况和氢甲酰化反应机理,叙述了羰基合成工业的原料、工艺条件、产品性质及应用、安全技术与三废处理等方面的内容。并重点阐述了现代羰基合成工业生产中几种重要的工艺过程和高、低压催化剂体系及其特性,对羰基合成有关反应器与催化剂制法也进行了简单介绍。

本书可供羰基合成研究工作者和科技人员参考,也可作为高等院校有机合成、络合催化专业师生参考书。

羰基合成

王锦惠 王蕴林 编
刘光宏 郭浩然

责任编辑:李迟善

封面设计:季玉芳

化学工业出版社出版

(北京和平门七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本787×1092¹/₃₂印张10¹/₈字数229千字印数1—2,070

1987年11月北京第1版1987年11月北京第1次印刷

统一书号15063·3918定价2.10元

前 言

烯烃、一氧化碳和氢在催化剂存在下，能反应生成比原来烯烃多一个碳原子的醛，工业上习惯称之为羰基合成。羰基合成反应自1938年德国罗兰（O. Rölen）在研究中发现，到现在大规模工业生产的实现，不过40余年，但它已成为非常重要的有机合成方法；其技术发展之快在整个石油化工领域里令人瞩目。一方面是因为近一、二十年来石油化学工业的发展，能够提供羰基合成工业大量廉价的原料烯烃；另一方面，塑料工业和其它工业对醇的需要量日益增长，使羰基合成醇工业发展迅速，逐步取代了乙醛缩合法和雷普法。现在由羰基合成法生产醇的世界产量超过300万吨/年。

羰基合成反应是一类重要的均相络合催化反应，经典的羰基合成法是以羰基钴作为催化剂的高压法，由于此法不仅需要高压设备，而且有较多异构醛生成，多年来一直在改进。六十年代中期研究成功了以膦羰基钴为催化剂的低压羰基合成法，其特点是膦羰基钴稳定性较好，反应压力低、产物正/异构比例较高。七十年代又研究成功了以膦羰基铑为催化剂的低压羰基合成法。纵观羰基合成技术的发展历史，催化剂体系经历了高压钴、改性钴和改性铑三代，合成工艺由非均相工艺发展到均相反应，异相出料工艺。随着化学工业的发展，羰基合成还会有更新的突破。

本书基本遵循羰基合成技术的发展状况，主要讨论了羰基合成有关理论问题，如：氢甲酰化反应机理，工艺条件及其催

化剂，着重介绍了现代工业生产上的几种重要工艺过程和催化剂体系，并介绍了有关原料、产品和应用、安全技术等方面的内容。供从事羰基合成研究工作的同志和科技人员参考。

本书初稿由王锦惠同志完成，之后又经王蕴林、刘光宏、和郭浩然同志作了补充整理。

本书编写过程中、周启昭和姜汝泰同志提出了许多宝贵意见，王立中、王红红和汤惠工同志给予了很多帮助，在此表示感谢。

由于我们水平有限，书中缺点和错误在所难免，欢迎广大读者批评指正。

编者

目 录

1. 羰基合成工业的历史、现状和发展趋势	1
1.1 脂肪醇生产和羰基合成工业	1
1.2 羰基合成工业发展史	6
1.3 世界各国的羰基合成工业状况	16
1.3.1 美国的羰基合成工业状况	17
1.3.2 联邦德国的羰基合成工业状况	20
1.3.3 英国的羰基合成工业状况	21
1.3.4 法国和意大利的羰基合成工业状况	22
1.3.5 日本的羰基合成工业状况	22
1.3.6 我国的羰基合成工业状况	23
1.4 羰基合成技术的发展动向	24
参考文献	27
2. 氢甲酰化反应基本原理	33
2.1 概述	33
2.2 氢甲酰化反应的热力学	37
2.3 氢甲酰化反应的动力学及其机理	38
2.3.1 简单羰基钴、羰基铑催化剂	38
2.3.1.1 动力学—反应条件的影响	39
2.3.1.2 动力学方程式	48
2.3.1.3 反应机理	50
2.3.2 钴磷络合催化剂	63
2.3.2.1 改性剂作用原理及不同配位体对反应的影响	64
2.3.2.2 动力学—反应条件的影响	69
2.3.2.3 反应机理	72

2.3.3 铈磷络合催化剂	73
2.3.3.1 动力学—反应条件的影响	75
2.3.3.2 动力学方程式	81
2.3.3.3 反应机理	82
2.4 副产物的形成及其机理	90
2.4.1 烯烃的加氢	91
2.4.2 醛的加氢	91
2.4.3 甲酸酯的形成	92
2.4.4 醛的二、三聚物的形成	92
2.4.5 丙基二苯磷的形成(PDPP)	93
参考文献	94
3. 羰基合成的催化剂	97
3.1 羰基钴催化剂	97
3.1.1 概述	97
3.1.2 羰基钴的制法	98
3.1.3 羰基钴的特性及其结构	102
3.1.4 添加助催化剂的羰基钴催化剂	112
3.1.5 羰基钴催化剂的毒物	113
3.1.6 钴催化剂的回收、再生及循环	113
3.1.6.1 热分解脱钴法	114
3.1.6.2 加氢脱钴法	115
3.1.6.3 氧化剂分解脱钴法	115
3.1.6.4 稀酸脱钴法	115
3.1.6.5 液—液抽提法	116
3.1.6.6 酸碱处理法	117
3.2 羰基钴—磷络合物催化剂	119
3.2.1 概述	120
3.2.2 羰基钴—磷络合催化剂的制法	121
3.2.3 羰基钴—磷络合催化剂的特性	121

3.2.4	羰基钴-膦络合催化剂的优缺点	126
3.3	羰基铑催化剂	129
3.3.1	概述	129
3.3.2	制法	130
3.3.3	催化性能	130
3.4	羰基铑-膦络合物催化剂	133
3.4.1	概述	133
3.4.2	几种重要的改性羰基铑催化剂	134
3.4.2.1	三苯膦羰基氯铑	135
3.4.2.2	三苯膦羰基氢铑	140
3.4.2.3	乙酰丙酮三苯膦羰基铑	145
3.4.2.4	碘化三苯膦铑的催化体系	148
3.4.3	铑催化剂的中毒	151
3.4.4	铑催化剂的回收和循环	155
3.4.4.1	蒸馏法	155
3.4.4.2	沉淀法	157
3.4.4.3	离子交换法	157
3.4.4.4	抽提法	157
3.4.4.5	内部退活催化剂的再活化	158
3.4.4.6	萃取法	159
3.5	其它铑络合物催化剂	160
3.5.1	零价铑-膦络合物	160
3.5.2	羰基铑簇催化剂	161
3.5.3	载体化催化剂	161
3.5.3.1	概述	161
3.5.3.2	固相化方法	162
3.5.3.3	载体化催化剂的特性	164
3.5.3.4	载体化催化剂存在的问题	165
3.6	其他过渡金属催化剂	165

3.6.1	羰基铁催化剂	165
3.6.2	羰基钨催化剂	166
3.6.3	羰基铈催化剂	167
3.6.4	铂的络合催化剂	168
	参考文献	168
4.	羰基合成的原料	174
4.1	原料烯烃	174
4.1.1	烯烃来源	174
4.1.2	不同类型烯烃的氢甲酰化性能	175
4.1.3	工业用原料烯烃的种类及其质量要求	184
4.2	合成气	187
4.2.1	合成气的来源与制法	187
4.2.2	合成气的质量要求	196
4.3	氢气的来源和制法	197
	参考文献	202
5.	羰基合成工艺过程	205
5.1	概述	205
5.1.1	氢甲酰化	206
5.1.2	粗产品脱钴和催化剂回收与再生	209
5.1.3	醛的蒸馏	209
5.1.4	醛加氢成醇	210
5.1.5	产品的精制	213
5.2	以羰基钴作催化剂的工艺	216
5.2.1	第一座羰基合成工厂	216
5.2.2	冷产品回流法	218
5.2.3	鲁尔化学公司的方法	221
5.2.4	巴斯夫公司的方法	224
5.2.5	Aldox法	227
5.2.6	库尔曼公司的方法	229
5.2.7	三菱化成公司的方法	231

5.3	壳牌公司的羰基钴—膦催化剂法	234
5.4	以羰基铈作催化剂的工艺	237
5.5	以羰基铈—膦络合物作催化剂的工艺	238
5.5.1	联碳、戴维等三家公司联合开发的低压羰基合成工艺 (UCC法)	238
5.5.2	三菱化成公司的低压羰基合成工艺	243
5.5.3	用水溶性铈—膦催化体系的工艺	244
5.6	羰基合成方法的技术经济问题	246
5.6.1	产品成本和单位消耗	246
5.6.2	不同的羰基合成方法的技术经济比较	248
5.7	羰基合成方法的技术安全问题和三废处理问题	251
5.7.1	羰基合成方法的技术安全问题	251
5.7.1.1	机械设备方面可能发生的事故	251
5.7.1.2	操作方面的事故	252
5.7.2	羰基合成装置的三废处理问题	253
5.8	羰基合成反应器	255
5.8.1	羰基合成反应器的型式	255
5.8.2	羰基合成反应器设计要求及原则	262
5.8.3	羰基合成反应器的制造及材质问题	268
	参考文献	268
6.	羰基合成产品及性质	274
6.1	概况	274
6.2	羰基合成产品性质	277
6.2.1	羰基合成产品醛的性质	277
6.2.1.1	丙醛的性质	277
6.2.1.2	正丁醛的性质	278
6.2.1.3	异丁醛的性质	279
6.2.2	羰基合成产品醇的性质	280
6.2.2.1	正丙醇的性质	280

6.2.2.2	正丁醇的性质	281
6.2.2.3	异丁醇的性质	283
6.2.2.4	戊醇的性质	285
6.2.2.5	己醇的性质	285
6.2.2.6	庚醇的性质	286
6.2.2.7	异辛醇的性质	286
6.2.2.8	2-乙基己醇的性质	288
6.2.2.9	异壬醇的性质	288
6.2.2.10	异癸醇的性质	289
6.2.2.11	十三醇的性质	290
6.2.2.12	Alphanol 79醇、Oxanol 78醇、Oxo 710醇和 Linevols C _{9~11} 醇的组成	290
6.2.2.13	直链的C _{7~9} 醇、直链的C _{7~11} 醇、直链的 C _{9~11} 醇以及Dobanol 23、Dobanol 45和 Dobanol25醇的组成	292
6.2.3	羧基合成产品酸和胺的性质	293
6.2.3.1	丙酸的性质	293
6.2.3.2	正丁酸的性质	293
6.2.3.3	异丁酸的性质	294
6.2.3.4	正丁胺的性质	294
6.2.3.5	异丁胺的性质	294
	参考文献	295
7.	羧基合成产品的应用	297
7.1	概况	297
7.2	各种羧基合成产品的用途	300
7.2.1	丙醛、丙醇和丙酸的用途	300
7.2.2	丁醛、丁醇、丁酸和丁胺的用途	301
7.2.2.1	正丁醛的用途	301
7.2.2.2	异丁醛的用途	301

7.2.2.3 正丁醇的用途	302
7.2.2.4 异丁醇的用途	303
7.2.2.5 丁酸的用途	304
7.2.2.6 丁胺的用途	304
7.2.3 戊醛和戊醇的用途	304
7.2.4 己醇和庚醇的用途	305
7.2.5 辛醇的用途	305
7.2.5.1 2-乙基己醇的用途	305
7.2.5.2 异辛醇的用途	306
7.2.6 异壬醛和异壬醇的用途	307
7.2.7 异癸醇的用途	307
7.2.8 异十三醇和异十六醇的用途	308
7.2.9 阿尔法79醇 (Alphanol 79) 的用途	309
7.2.10 直链高级醇的用途	309
7.2.10.1 直链 $C_7 \sim C_{11}$ 醇的用途	309
7.2.10.2 大于十二碳的“直链”醇的用途	310
7.2.11 高碳的羧基合成酸的用途	310
参考文献	310

1. 羰基合成工业的历史、 现状和发展趋势

1.1 脂肪醇生产和羰基合成工业

脂肪醇是一类重要的化工原料，其生产方法的研究一直很受重视。已经开发并用于商品生产的方法有乙醛缩合法^[1~7]，油脂加氢法^[4,8~10]，烷基铝调聚法（ALFOL法）^[11~17]，硼酸系催化剂正烷烃液相氧化生产仲醇的方法^[18~20]，含氧化合物催化加氢法^[21]和羰基合成法^[1,4,22~29]等等。

脂肪醇的最大销路是做增塑剂，其次是洗涤剂。以乙烯或乙炔为原料，通过乙醛缩合生产丁醇或辛醇，工艺流程很长，原料成本高^[1~7,28]。虽然此法工业化很早，一度也很流行，但目前已被羰基合成法取代。如日本的窒素公司和协和油化公司已放弃原有的乙醛缩合装置，改用羰基合成法生产丁、辛醇^[30~31]。美国的塞拉尼斯（Celanese）化学公司也改用羰基合成方法生产丙醛、丙醇、丁醛和丁醇^[32]。

由天然油脂或合成脂肪酸加氢制醇的方法，原料来源有限，生产成本低，没有发展前途^[4,8,20]。

乙烯为原料，经调聚、氧化和水解过程可以制伯醇，但生产过程复杂，又难得到单一产品，不能提供廉价的增塑剂醇^[4,15]。该法自1962年美国大陆（Continent）石油公司投产以来，发展很缓慢^[10,15]。

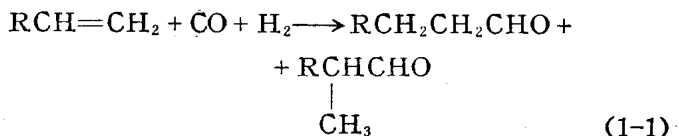
正构烷烃液相氧化只能得到仲醇。虽然可用于生产表面活

性剂^[19]，但不适用于生产增塑剂。

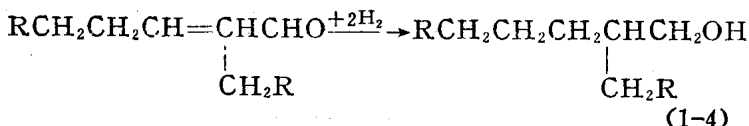
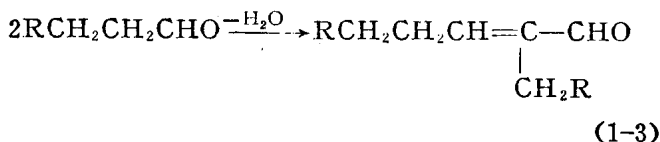
生产脂肪醇的其它方法，如 α -烯烃氧化物催化加氢法，仍处于开发中期^[21]。

羰基合成法原料丰富，价格低廉，技术较简单，易大规模生产，产品构成和质量也较好。自“钴高压法”建厂投产以来，在世界脂肪醇市场上很快便处于主导地位^[1~5, 20, 24, 32]。据1972年统计，羰基合成醇已占脂肪醇总产量的80%以上^[4]。特别是1975年“铑低压法”投产以后，其面貌更是为之一新，实际上，羰基合成醇已占据增塑剂醇的垄断地位并提供洗涤剂醇的大部分。

所谓“羰基合成”，通常有两种说法，其一是专指由烯烃与合成气 (H_2/CO) 催化加成制醛的反应 (Oxo Synthese)：



由于反应 (1-1) 的工业用途主要是生产醇，如：



则习惯上羰基合成又指由烯烃经上述两步或三步反应生产醇的整个过程 (Oxo Process)。反应 (1-1) 在发现时由于烯烃 (乙

烯)同时生成了醛和酮,就定名为“羰基合成”反应^[33,34]。实际上生成酮只是乙烯这一特例。因这一反应又可看成烯烃双键的两端分别加入一个氢原子(H),一个甲酰基团(CHO),所以1949年阿迪肯斯(H. Adkins)把它命名为“氢甲酰化”反应(Hydroformylation)^[35],显然后者更为确切。美国化学文摘从第76卷起改用了这个词。“Oxo Synthese”早年也译作“氧化合成”,但在较新版本的词典中已译为“羰基合成”^[36]。

“羰基合成”的第二种用法除包括氢甲酰化反应外,还包括称为雷普(Reppe)反应的另一大类反应,例如烯烃加 H_2O/CO 成醇、成酸;加 $R'OH/CO$ 成酯;以及甲醇加 CO 成醋酸的反应等。对应的英文名称是Carbonylation(羰化)。上述各反应以氢甲酰化发现得最早^[37],随着其它反应的发现、研究和开发,“羰基合成”的范围逐步扩大,以致使用时如不加说明就有可能引起混乱。本书取其第一种用法,指工业过程时用“羰基合成”,专指反应(1-1)时用“氢甲酰化”。值得指出,用雷普(Reppe)法直接制醇,曾认为是合成醇最经济的方法,由联邦德国巴斯夫(BASF)公司开发。日本丁醇公司曾引进此技术由丙烯生产丁醇,但实际经济效果并不好,已改建装置,采用氢甲酰化技术^[38,39]。

羰基合成过程一般由以下几部分组成。

1. 氢甲酰化反应。催化剂为钴或铑的络合物,反应条件因所用催化剂不同而不同。主反应产物有正构和异构之分〔见反应(1-1)〕,其含量比称为正异构比: n/i 。副反应包括烯烃加氢成烷,醛加氢成醇,醛加 CO/H_2 成甲酸脂及各种缩合反应生成重组份等。

2. 氢甲酰化催化剂的分离与循环使用。

3. 醛的精制。主、副反应产物和正异构醛的分离。

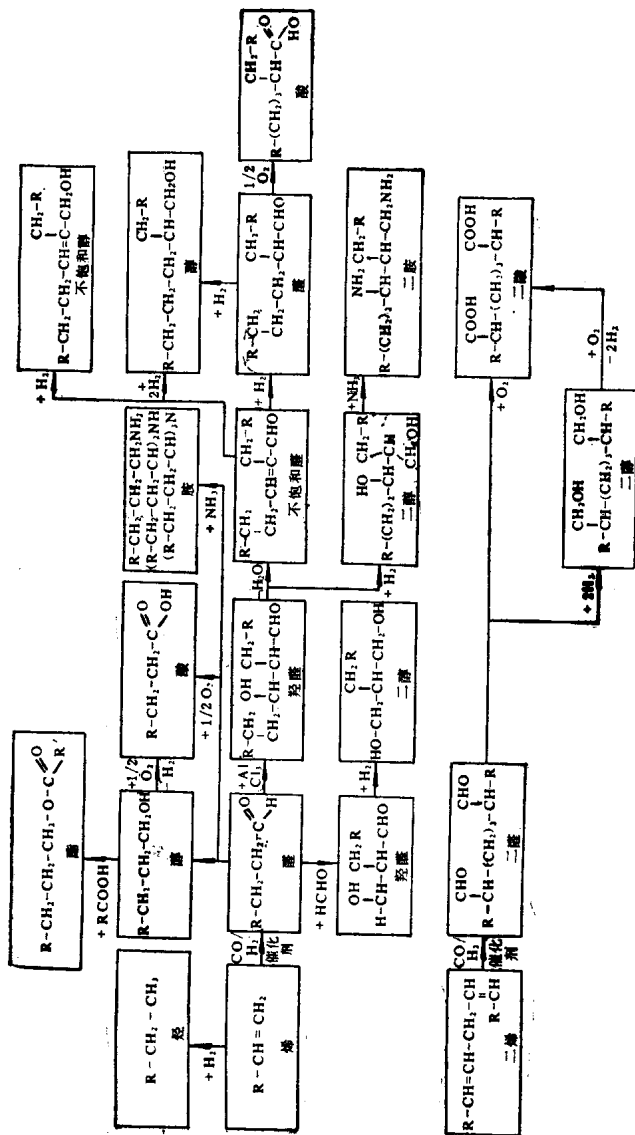


图 1-1 基于羧基合成过程各种可能产品的结构(40)

4. 醛的加氢。催化剂常为 Ni, 若由丙烯制 2-乙基己醇则还需经缩合反应 (见反应 (1-3))。

5. 产品醇的精制。

羰基合成所用的合成气的来源见 4.2.1。原料烯烃的来源比较广泛, 有来自石油裂解的乙烯、丙烯、丁烯; 石油炼制过程中的各种烯烃馏份; 低级烯烃经低聚或共聚所得的长链烯烃; 由石蜡裂化所得的 α -烯烃等^[40~52]。其中以丙烯用量最大。由丙烯经氢甲酰化、缩合、加氢所得的 2-乙基己醇约占羰基合成醇总产量的 50%^[40]。

羰基合成醇除用作生产增塑剂和洗涤剂外, 其它用途还有

表 1-1 典型羰基合成工业原料、产物、
后继加工产物和产品用途^[41]

原 料	氢甲酰化产物	后继加工产物	主 要 用 途
乙 烯	丙 醛	氧化制丙酸, 加氢制正丙醇, 氨化制丙胺等	农药, 除草剂, 食品添加剂, 化工原料
丙 烯	正 丁 醛	加氢制正丁醇缩合、加氢制辛醇	溶剂, 增塑剂等
	异 丁 醛	加氢制异丁醇	溶剂, 化工原料
含碳原子 6~8 个的混合烯	含碳原子 7~9 个的醛	加氢制混合醇	增塑剂等
1-庚烯	异 辛 醛	加氢制异辛醇	增塑剂等
低叠合烯 (含碳原子 10 个以下)	少于 11 个碳原子的醛	加氢制醇	增塑剂等
乙烯低聚或增裂解烯烃 (含碳原子 10 个以上)	长 链 醛	加氢制醇	洗 涤 剂
二聚异丁烯	异 壬 醛	加氢制异壬醇氧化制异壬酸	润滑油原料合成引发剂