

Rh-TPPTS/CTAB-MMT 催化剂的制备及其 催化长链烯烃氢甲酰化反应性能研究

周丽梅^{1*}, 蒋晓慧¹, 慕晓龙¹, 范红伟¹, 付海燕², 陈 华^{2*}

(1. 四川省化学合成与污染控制重点实验室, 西华师范大学化学化工学院, 四川 南充 637002;

2. 四川大学 化学学院有机金属络合催化研究所, 四川 成都 610064)

摘 要: 通过浸渍法将水溶性铑膦配合物(Rh-TPPTS)负载到由十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)修饰的蒙脱土(MMT)上, 制备出Rh-TPPTS/CTAB-MMT负载型催化剂。采用XRD, FTIR, TG, BET, ³¹P CP-MAS NMR和分散性实验对催化剂进行了表征。结果表明: 水溶性铑膦配合物成功地负载到有机MMT上, 并且该催化剂在有机溶剂中具有很好的分散性。该催化剂对于1-癸烯的氢甲酰化反应具有好的催化活性。在100 ℃、4 MPa、甲苯为溶剂的条件下, 催化1-癸烯氢甲酰化可获得93.0%的转化率, 95.8%的醛的选择性, 2.1的正异比, 137 h⁻¹的TOF值。并对不同链长烯烃底物进行了考察。随着烯烃碳链的增加, 醛的选择性下降, 但是正异比有所增加。

关 键 词: 蒙脱土; 水溶性铑膦配合物; 长链烯烃; 氢甲酰化反应; 负载型催化剂

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

烯烃氢甲酰化反应产物醛是生产多种有机化合物的重要中间体, 具有重要的工业价值^[1]。目前工业上氢甲酰化反应主要应用的是均相催化体系, 具有高活性、高选择性以及结果重现性好等优点, 但同时也存在催化剂与反应产物分离困难的问题。为了解决此问题, 多相氢甲酰化反应研究一直受到重视。

近年来, 报道了很多实现氢甲酰化反应多相化的方法, 主要有如下3种: 第1种是将Rh, Co和Pd等金属负载到载体上用于氢甲酰化反应, 这种方法普遍存在着醛选择性不高的问题^[2-5]。第2种是通过化学键合的方法将配体键合到载体上制备固载均相催化剂, 这种方法取得了一定的成功, 但是催化剂活性组分的流失以及催化剂易失活等依然是需要解决的问题^[6, 7]。第3种是采用两相催化的方法, 即将催化剂溶于反应物及底物不相溶的另一种溶剂(通常是水)进行催化反应。1984年, Ruhrchemie和Rhône-Poulenc公司第一次成功地将水溶性HRhCO(TPPTS)₃催化剂用于丙烯氢甲酰化的工业生产中。这种催化反应既保持了均相催化高活性、高选择性及反应条件温和的优点, 又具有多相

催化工艺产物与催化剂易分离的特点。然而, 将这一新工艺扩展到长链烯烃氢甲酰化反应时, 由于长链烯烃的水溶性很差, 反应过程中传质受到限制, 使氢甲酰化难以进行。在这个体系中添加表面活性剂可以有效的提高反应速度。李贤均和陈华等^[8-14]对表面活性剂在水/有机两相中助催化长链烯烃氢甲酰化反应进行了系统研究。陈华等^[8]研究发现, 阳离子表面活性剂能够很好地加快水/有机两相中长链烯烃氢甲酰化, 非离子表面活性剂对该反应加速不明显, 而阴离子表面活性剂抑制该反应发生。为了解释这个实验现象, 他们提出了“介稳态胶束-离子对协同作用”胶束催化机理, 认为阳离子表面活性剂加速反应的重要原因是: 表面活性剂胶束对底物烯烃的增溶和对带负电荷的铑催化剂的富集。但是这个方法也存在不足, 在反应体系中, 由于表面活性剂在有机相中也有一定的溶解度, 表面活性剂的流失势必造成水溶性催化剂的缓慢流失。我们设想能否将表面活性剂固载到载体上, 形成吸附胶束用于长链烯烃的氢甲酰化反应。

我们选择了具有阳离子交换能力的蒙脱土(MMT)作为载体, 通过离子交换法把十六烷基三甲

收稿日期: 2012-08-21; 修回日期: 2012-09-10.

基金项目: 四川省教育厅重点项目(11ZA035); 四川省化学合成与污染控制重点实验室开放项目(CSPC2010-3).

作者简介: 周丽梅, 女, 1977年生, 副教授, 博士.

* 通讯联系人, E-mail: scuhchen@163.com; cwnvzhoulimei@163.com.

基溴化铵(CTAB)修饰到 MMT 上,然后将水溶性铑膦配合物吸附到表面活性剂修饰的 MMT 层间,形成 Rh-TPPTS/CTAB-MMT 多相催化剂(如图 1 所示).

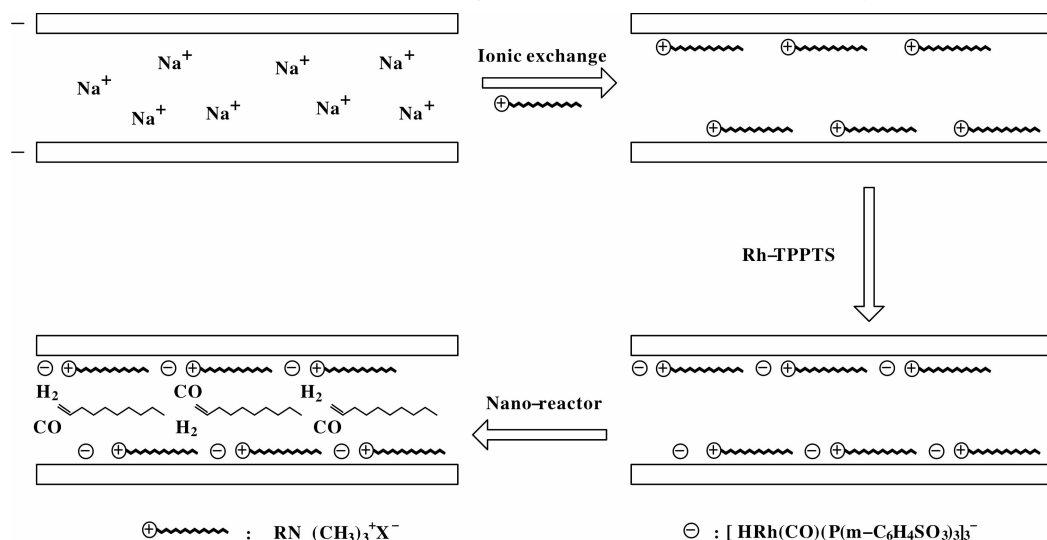


图 1 Rh-TPPTS/CTAB-MMT 催化剂的制备及其在长链烯烃氢甲酰化反应中的应用示意图

Fig. 1 Illustration of the preparation of the Rh-TPPTS/CTAB-MMT catalyst and the application in long chain olefin hydroformylation

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

MMT 购自 Alfa Aesa 公司; CTAB, 分析纯, 上海化学试剂采购供应站经销, 丹麦进口分装; $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$ 和 TPPTS, 分析纯, 成都欣华源科技有限责任公司提供; 1-己烯, >97%, 购自 Acros 公司; 1-辛烯, >97%, 购自 Merck 公司; 1-癸烯, 96%, 购自 Sigma 公司; 1-十二烯, 93-95%, 购自 Acros 公司; CO , 99.9%, H_2 , 99.99%, 合成气按 $p(\text{CO})/p(\text{H}_2)=1:1$ 比例混合; 实验用水均为去离子水, 其它试剂均为市售分析纯。

CTAB-MMT 的制备: 称 2.0 g MMT 于 250 mL 圆底烧瓶中, 加入 50 mL 蒸馏水, 搅拌, 在 70 °C 下, 缓慢滴加 CTAB 水溶液(0.76 g + 100 mL 蒸馏水), 滴加时间约 6 h, 滴完以后超声波 2 h, 再平衡过夜, 过滤, 用乙醇和水洗至无 Br^- 存在(用 AgNO_3 检测)。然后在 70 °C 下干燥 12 h. 研磨备用, 样品记为 CTAB-MMT。

Rh-TPPTS/CTAB-MMT 的制备: 称 0.5 g CTAB-MMT 和 9 mg $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$ 于 25 mL 圆底烧瓶中, 在 Schlenk 操作线上切换 3 次后, 加入 6 mL 水(结冰法除去水中氧), 在氩气保护下, 搅拌 5 h 后, 加入 14 mg TPPTS, 继续搅拌 24 h, 在

采用 XRD, FTIR, TG, BET, ^{31}P CP-MAS NMR 和分散性实验对催化剂进行了表征, 并将该催化剂应用于长链烯烃氢甲酰化反应, 取得了很好的结果。

80 °C 下, 旋转蒸发除去溶剂水, 研磨备用, 样品记为 0.1% Rh-TPPTS/CTAB-MMT。

Rh-TPPTS/MMT 的制备: 称 0.5 g MMT 和 9 mg $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$ 于 25 mL 圆底烧瓶中, 在 Schlenk 操作线上切换 3 次后, 加入 6 mL 水(结冰法除去水中氧), 在氩气保护下, 搅拌 5 h 后, 加入 14 mg TPPTS, 继续搅拌 24 h, 在 80 °C 下, 旋转蒸发除去溶剂水, 研磨备用, 样品记为 0.1% Rh-TPPTS/MMT。

1.2 催化剂的表征

X 射线衍射(XRD)分析使用 Rigaku D/max-rA 型 X 射线粉末衍射仪, $\text{Cu K}\alpha$ 射线源, 波长 $\lambda = 0.1542 \text{ nm}$, 扫描范围 $3^\circ \sim 50^\circ$ 。红外光谱(FTIR)采用 Nexus-670 型红外光谱仪。比表面积(BET)采用 NOVA1200e 型比表面吸附仪测定, 测定前样品在 250 °C 脱气 3 h. 固态磷谱(^{31}P CP-MAS NMR)采用 AVANCE-DSX400 型核磁共振仪测定。热重(TG)采用 SDT Q600 型高分辨 TGA 仪测定, 其测定参数为: 从室温到 810 °C 以 10 °C/min 速度升温。高纯 N_2 的流速为 100 mL/min; 电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)采用在美国热电公司 IRIS Advantage 型光谱仪测定。

1.3 氢甲酰化反应

氢甲酰化反应在带电磁搅拌的 60 mL 不锈钢反

反应釜中进行,依次加入所需量的烯烃、催化剂和溶剂,用合成气置换反应釜内空气 5 次,充合成气至所需的压力,升温至所需温度后开始搅拌计时.反应结束后将反应釜放入水中,冷却后产物在 GC 960 型气相色谱仪上分析,色谱柱为 SPBTM-1, (30 m × 0.32 mm × 1 μm), FID 检测器,对于不同的烯烃氢甲酰化反应产物采用不同的柱温进行分析,色谱分析数据采用面积归一化法计算.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征结果

图 2 是 $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$ 、TPPTS、Rh-TPPTS/CTAB-MMT 和载体的红外光谱图. 由图可见 MMT 的特征吸收峰: $3\,629.9\text{ cm}^{-1}$ 和 $3\,441.2\text{ cm}^{-1}$ 为 MMT 上 OH 的伸缩振动峰, $1\,643.1\text{ cm}^{-1}$ 为 MMT 上 OH 的弯曲振动峰, $1\,043.8\text{ cm}^{-1}$ 是 MMT 上 Si-O 键的伸缩振动峰, $400\sim600\text{ cm}^{-1}$ 是 MMT 上 Si-O 和 Al-O 键的弯曲振动峰. 用 CTAB 修饰后的 MMT 上,出现了烷基链的特征吸收峰: $2\,927.1\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,851.7\text{ cm}^{-1}$ 是表面活性剂疏水链上的 CH_2 和 CH_3 的 C-H 键伸缩振动峰, $1\,473.5\text{ cm}^{-1}$ 是 CH_2 的 C-H 键弯曲振动峰,这就说明 CTAB 已经修饰到 MMT 载体上了. 从 Rh-TPPTS/CTAB-MMT 的红外光谱可以看出,表面活性剂的特征吸收峰仍然存在,说明表面活性剂仍然在载体上. 在 $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$ 的红外谱图中, $2\,003.9\text{ cm}^{-1}$ 归于 Rh-H 键伸缩振动峰, $1\,924.9\text{ cm}^{-1}$ 归于 CO 的伸缩振动峰, $1\,195.5\text{ cm}^{-1}$ 是 TPPTS 上 SO_3 的特征峰^[15]. 在 Rh-TPPTS/CTAB-MMT 红外谱图中 $1\,199.9\text{ cm}^{-1}$ 归为 SO_3 的特征峰,但是看不到 Rh-H 和 CO 的峰,可能的原因是由于担载量太低,造成 Rh-H 和 CO 的峰太弱而看不出来.

图 3 是 Rh-TPPTS/CTAB-MMT 催化剂和载体的 XRD 图,由图可知,未修饰的 MMT 的层间距为 1.48 nm . CTAB 修饰后 MMT 层间距增为 1.80 nm ,说明表面活性剂插层到了 MMT 层间. MMT 片层厚度为 0.96 nm ,而平卧的烷基链的高度为 $0.4\sim0.45\text{ nm}$ ^[16]. CTAB-MMT 的层间距为 1.80 nm ,层间撑开的距离 $\Delta d = 0.84\text{ nm}$,说明 CTAB 表面活性剂分子在 MMT 层间主要是按双层排列方式排列的. 插入铑膦催化剂后,MMT 的 (001) 峰向高衍射角度方向位移,层间距变为 1.68 nm ,可能是铑膦催化剂插入到 MMT 层间时,使部分原来在层间的表面活性剂迁移

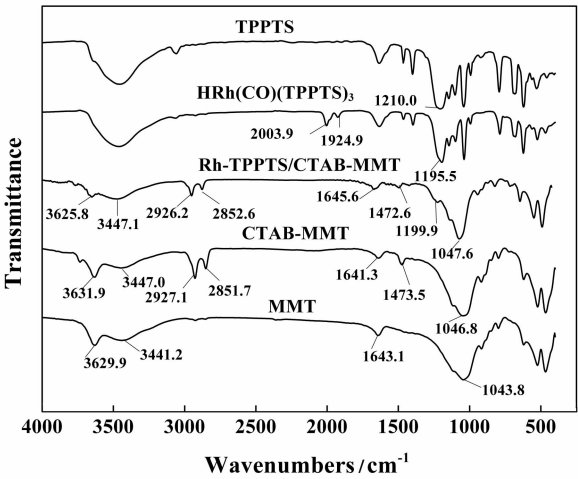


图 2 MMT, CTAB-MMT, Rh-TPPTS/CTAB-MMT, $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$ 和 TPPTS 的 FTIR 谱
Fig.2 FTIR spectra of MMT, CTAB-MMT, Rh-TPPTS/CTAB-MMT, $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$, and TPPTS

到了层外. 文献[17]中也有类似的报道. 另外(001)衍射峰宽化程度较大,说明铑膦催化剂插入 CTAB-MMT 层间后使得层间分子的有序性降低了.

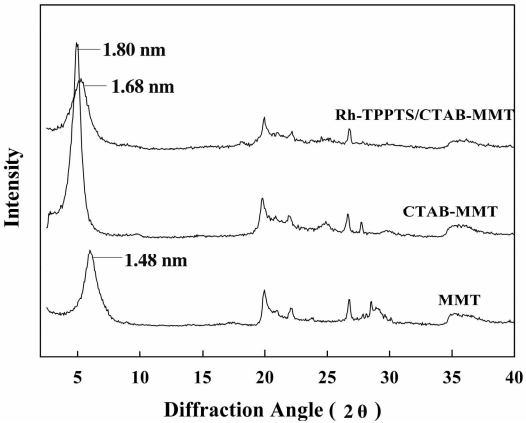


图 3 MMT, CTAB-MMT 和 Rh-TPPTS/CTAB-MMT 的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of MMT, CTAB-MMT, and Rh-TPPTS/CTAB-MMT

图 4 是 Rh-TPPTS/CTAB-MMT 催化剂及其载体的热重分析. 从图 4a 中可以看出 MMT 有两个失重峰,一个是在 $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近,这个归为脱去 MMT 层间的物理吸附水,失重约为 6.2% . 另一个是在 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近,对应于脱除 MMT 上的硅羟基. 用表面活性剂修饰后的 MMT 在 $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近失重约为 1.4% ,这说明表面活性剂修饰后 MMT 层间物理吸附的水

量减少, 因为表面活性剂修饰无机载体后会降低无机载体表面能, 使亲水性的表面向亲油性转变^[18]. 催化剂 Rh-TPPTS/CTAB-MMT 在 55 °C 附近失重约为 2.9%, 与 CTAB-MMT 相比层间的物理吸附水要多一点, 这可能是由于负载上了水溶性催化剂 Rh-TPPTS 造成的. 从图 4b 中还可以看出, CTAB-MMT 在 200 ~ 480 °C 温度范围内还有两个失重峰, 这两

个失重峰归为层间表面活性剂的分解. Rh-TPPTS/CTAB-MMT 在 200 ~ 600 °C 温度范围内有 3 个失重峰, 前两个峰位层间表面活性剂的分解, 第 3 个峰 (550 °C 附近) 归为催化剂分解. HRh (CO) (TPPTS)₃ 的分解峰在 417 °C^[19], 插到 MMT 层间以后, 催化剂的分解温度提高了, 表明负载后的催化剂热稳定性增加.

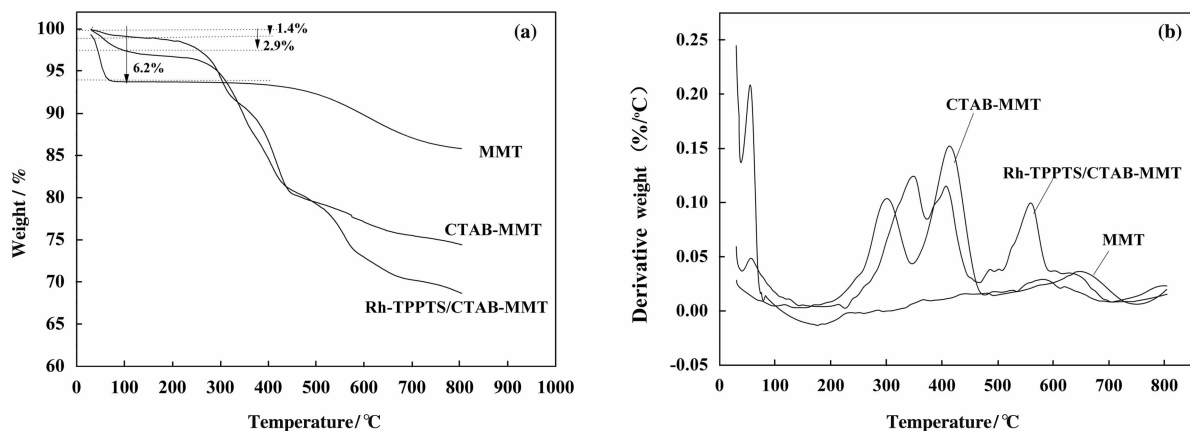


图 4 MMT, CTAB-MMT 和 Rh-TPPTS/CTAB-MMT 的 TG 和 DTG 分析

Fig. 4 TG (a) and DTG (b) curves of MMT, CTAB-MMT, and Rh-TPPTS/CTAB-MMT

MMT, CTAB-MMT 和 Rh-TPPTS/CTAB-MMT 的氮吸附等温线均属于第 IV 型等温线, 说明这些材料具有中等孔结构. 根据氮脱附数据, MMT 的比表面积为 $22.9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 经表面活性剂 CTAB 修饰后变为 $13.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 负载了铑磷配合物后变为 $7.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. CTAB-MMT 的孔容为 $0.04 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, 而负载了铑磷配合物后变为 $0.01 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, 这是因为铑磷配合物进入了 MMT 层间, 占据了一定的空间, 此现象为铑磷配合物插入到 MMT 层间提供了有利的证据.

图 5 是 Rh-TPPTS/CTAB-MMT 催化剂的 ^{31}P 固态核磁共振谱图, 从图中可以看出, 铑磷催化剂负载到 MMT 载体上后, 主要有四个核磁共振动峰: -2.5, 20.0, 25.0 和 32.7 ppm. 其中, -2.5 ppm 为

过量的水溶性膦配体 TPPTS 的特征峰, 文献[20]中报道的 TPPTS 的特征峰为 -5.7 ppm, 与文献相比 TPPTS 的峰向低场移动了, 可能的原因是 CTAB 与 TPPTS 发生了静电相互作用, 从而引起 TPPTS 上的 P 原子的电子云密度减少, 所以向低场移动. 32.7 ppm 归为吸附于 MMT 表面的 HRh (CO) (TPPTS)₂ 的特征峰^[19, 21, 22]. 文献[22]研究发现未插层的 RhCl (CO) (TPPTS)₂ 中的 P 原子的特征峰在 32.3 ppm, 插入到水滑石层间后, P 原子的特征峰向高场移动至 24.0 ppm. 根据前面 XRD 和 BET 表征结果可知, 铑磷催化剂已经插入到蒙脱土层间, 所以我们将 25.0 ppm 归为蒙脱土层间的 HRh (CO) (TPPTS)₂ 的特征峰, 20 ppm 归为蒙脱土层间的 TPPTS 的氧化产物 OTPPTS 的特征峰.

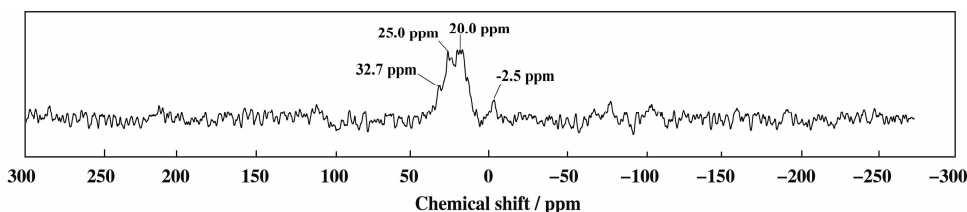


图 5 Rh-TPPTS/CTAB-MMT 催化剂的固体核磁 ^{31}P CP-MAS NMR 谱

Fig. 5 Solid-state ^{31}P CP-MAS NMR spectrum of the Rh-TPPTS/CTAB-MMT catalyst

将 Rh-TPPTS/CTAB-MMT (A) 和 Rh-TPPTS/MMT (B) 两种催化剂分散到甲苯溶剂中, 振摇, 静置 5 s 后观察其分散状态 (如图 6 所示). 从图中可以看出未修饰的 MMT 负载铑磷催化剂在甲苯中分

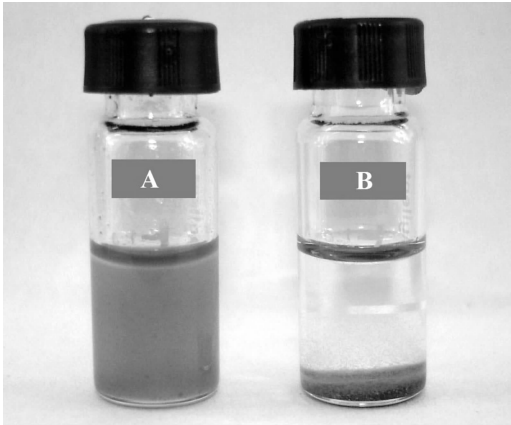


图 6 催化剂 A (Rh-TPPTS/CTAB-MMT) 和 B (Rh-TPPTS/MMT) 在甲苯中的分散性能
Fig. 6 Dispersion behavior of A (Rh-TPPTS/CTAB-MMT) and B (Rh-TPPTS/MMT) catalysts in toluene solutions (5s after agitating)

散较差, 而用表面活性剂修饰的 MMT 负载铑磷催化剂在甲苯中具有较好的分散性.

2.2 Rh-TPPTS/CTAB-MMT 的催化性能

2.2.1 不同催化剂的性能比较 几种不同催化剂的性能对比列于表 1 中, 从表中可以看出, 用表面活性剂修饰后的 MMT 制备的催化剂比直接用 MMT 制备的催化剂的催化活性和醛选择性都要高. 可能的原因是, 表面活性剂修饰后的载体亲油性增强了, 长链烯烃更容易与负载到载体表面的催化剂发生反应, 所以催化性能更好. 从表中还可以看出, 用水洗涤后的 Rh-TPPTS/CTAB-MMT 催化剂的活性与未用水洗涤的 Rh-TPPTS/CTAB-MMT 催化剂相似, 说明铑磷催化剂牢牢地负载到有机 MMT 上.

2.2.2 底物扩展 表 2 是 Rh-TPPTS/CTAB-MMT 对于不同链长的烯烃的氢甲酰化反应. 从表中可以看出, 随着烯烃链长的增加, 醛的选择性下降, 但是正异比有所增加. 对于 1-己烯, 正异比很低为 1.2, 原因是异构产生的内烯烃也发生了氢甲酰化, 所以造成正异比大幅降低.

表 1 不同催化剂催化 1-癸烯氢甲酰化反应的结果比较
Table1 The results of 1-decene hydroformylation over different catalysts

Catalyst	Conversion of 1-decene/%	Selectivity/%			<i>n</i> / <i>i</i> ratio of aldehydes	TOF of aldehydes/h ⁻¹
		Aldehyde	Decene-3	Decene-2		
Rh-TPPTS/MMT	50.5	54.6	12.1	33.3	1.1	42.5
Rh-TPPTS/CTAB-MMT	93.0	95.8	-	4.2	2.1	137.0
Rh-TPPTS/CTAB-MMT ^a	92.2	94.2	-	5.8	2.1	133.7

Reaction conditions: 0.2 g of Rh-TPPTS/CTAB-MMT, S/C = 308, 2 mL of toluene, 100 °C, 4 MPa of syngas, 2 h

^a This catalyst was prepared using a similar procedure to that used to prepare Rh-TPPTS/CTAB-MMT. But only this catalyst was thoroughly washed with deoxygenated water to remove the unsupported rhodium phosphine complex.

表 2 烯烃的碳链长度对氢甲酰化反应活性的影响
Table 2 Effect of olefin with different chain length on the hydroformylation

	Conversion /%	Selectivity/%			<i>n</i> / <i>i</i> ratio of aldehydes	TOF of aldehydes/h ⁻¹
		Aldehyde	Alkene-3	Alkene-2		
1-hexene	80.1	73.0	6.8	20.2	1.2	329.9
1-octene	69.5	36.8	17.2	46.0	2.7	101.5
1-decene	39.3	32.7	19.5	47.8	2.8	49.3
1-dodecene	55.1	27.4	20.4	52.2	2.9	19.3

Reaction conditions: Rh-TPPTS/CTAB-MMT=0.1 g, S/C = 616, 2 mL of toluene, 100 °C, 4 MPa of syngas, 2 h

2.2.3 催化剂的循环使用性能 表 3 是 Rh-TPPTS/CTAB-MMT 催化 1-癸烯氢甲酰化反应的循

环性能结果. 从催化剂循环 5 次的数据可以看出, 催化剂的催化活性有所下降, 醛的选择性明显降

低. 第 1 次反应后的滤液用 ICP 分析其中 Rh 的含量, 结果表明 Rh 的流失率仅为 0.13%. 因此, 醛

选择性下降的不是 Rh 金属流失造成的, 可能的原因是在循环过程中, 膦配体发生氧化造成的.

表 3 催化循环实验
Table 3 Catalysis recycle experiment

Recycle times	Conversion of 1-decene/%	Selectivity/%			<i>n</i> / <i>i</i> ratio of aldehydes	TOF of aldehydes/h ⁻¹
		Aldehyde	Decene-3	Decene-2		
1	93.0	95.8	-	4.2	2.1	137.0
2	91.1	40.0	16.6	43.4	2.3	56.1
3	82.0	31.5	18.6	50.9	2.3	39.4
4	89.0	24.8	20.8	54.4	2.4	33.9
5	82.7	29.4	19.6	51.0	2.5	37.4

Reaction conditions: Rh-TPPTS/CTAB-MMT=0.2 g, S/C = 308, 2 mL of toluene, 100 ℃, 4 MPa of syngas, 2 h

3 结 论

我们将水溶性铑膦催化剂负载到有机 MMT 上, 制备出了 Rh-TPPTS/CTAB-MMT 负载型催化剂, 并将其用于 1-癸烯的氢甲酰化反应. 在 100 ℃、4 MPa、甲苯为溶剂的条件下, Rh-TPPTS/CTAB-MMT 催化 1-癸烯氢甲酰化可获得 93% 的转化率, 95.8% 的醛的选择性, 2.1 的正异比, 137 h⁻¹ 的 TOF 值.

参考文献:

[1] Fell B. Recent developments in the field of hydroformylation of olefins of higher molecular weight into oxo-alcohols [J]. *Tenside Surf. Det.*, 1998, **35**: 326-337

[2] Sakauchi J, Sakagami H, Takahashi N, *et al.* Comparison of dinitrodiamminepalladium with palladium nitrate as a precursor for Pd/SiO₂ with respect to catalytic behavior for ethane hydroformylation and carbon monoxide hydrogenation [J]. *Catal. Lett.*, 2005, **99**: 257-261

[3] Alini S, Bottino A, Capannelli G, *et al.* Preparation and characterisation of Rh/Al₂O₃ catalysts and their application in the adiponitrile partial hydrogenation and styrene hydroformylation [J]. *Appl. Catal. A-Gen.*, 2005, **292**: 105-112

[4] Bruss A J, Gelesky M A, Machado G, Dupont J. Rh(0) nanoparticles as catalyst precursors for the solventless hydroformylation of olefins [J]. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2006, **252**: 212-218

[5] Kim J Y, Park J H, Jung O S, *et al.* Heterogenized catalysts containing cobalt-rhodium heterobimetallic nanoparticles for olefin hydroformylation [J]. *Catal. Lett.*, 2009, **128**: 483-486

[6] Roman-Martinez M C, Diaz-Aunon J A, De Lecea C S M, Alper H. Rhodium-diphosphine complex bound to activated carbon - an effective catalyst for the hydroformylation of 1-octene [J]. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2004, **213**: 177-182

[7] Mukhopadhyay K, Chaudhari R V. Heterogenized HRh (CO) (PPh₃)₃ on zeolite Y using phosphotungstic acid as tethering agent: a novel hydroformylation catalyst [J]. *J. Catal.*, 2003, **213**: 73-77

[8] Chen H, Li Y Z, Chen J R, *et al.* Micellar effect in high olefin hydroformylation catalyzed by water-soluble rhodium complex [J]. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1999, **149**: 1-6

[9] Fu H Y, Li M, Chen H, Li X J. Higher olefin hydroformylation in organic/aqueous biphasic system accelerated by double long-chain cationic surfactants [J]. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2006, **259**: 156-160

[10] Fu H Y, Li M, Mao H, *et al.* Aqueous biphasic catalytic hydroformylation of higher olefins: Promotion effect of cationic gemini and trimeric surfactants [J]. *Catal. Commun.*, 2008, **9**: 1539-1544

[11] Li M, Fu H Y, Yang M, *et al.* Micellar effect of cationic gemini surfactants on organic/aqueous biphasic catalytic hydroformylation of 1-dodecene [J]. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2005, **235**: 130-136

[12] Li M, Li Y Z, Chen H, *et al.* Studies on 1-dodecene hydroformylation in biphasic catalytic system containing mixed micelle [J]. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2003, **194**: 13-17

[13] Li Min (李 敏), Xu Bin (徐 斌), Chen Hua (陈 华), *et al.* Biphasic catalytic hydroformylation of 1-dodecene in micellar system with cationic gemini surfactants [J]. *Chinese Chem. Lett.* (china) (中国化学快报), 2004,

- 15: 1022–1024
- [14] Wang L B, Chen H, He Y A, *et al.* Long chain olefin hydroformylation in biphasic catalytic system - how the reaction is accelerated [J]. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2003, **242**: 85–88
- [15] Sharma S K, Parikh P A, Jasra R V. Hydroformylation of alkenes using heterogeneous catalyst prepared by intercalation of $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$ complex in hydrotalcite [J]. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2010, **316**: 153–162
- [16] Xu S, Boyd S A. Cationic surfactant adsorption by swelling and nonswelling layer silicates [J]. *Langmuir*, 1995, **11**: 2508–2514
- [17] An T C, Chen J X, Li G Y, *et al.* Characterization and the photocatalytic activity of TiO_2 immobilized hydrophobic montmorillonite photocatalysts degradation of decabromodiphenyl ether (BDE 209) [J]. *Catal. Today*, 2008, **139**: 69–76
- [18] Zhou L M, Chen H, Jiang X H, *et al.* Modification of montmorillonite surfaces using a novel class of cationic gemini surfactants [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2009, **332**: 16–21
- [19] Yang Y, Deng C X, Yuan Y Z. Characterization and hydroformylation performance of mesoporous MCM-41-supported water-soluble Rh complex dissolved in ionic liquids [J]. *J. Catal.* 2005, **232**: 108–116
- [20] Yuan You-zhu (袁友珠), Zhang Yu (张宇), Chen Zhong (陈忠), *et al.* 负载型水溶性铑膦配合物催化剂的结构和性能[J]. *Acta Phys. Chim. Sin.* (China) (物理化学学报), 1998, **14**: 1013–1019
- [21] Yuan You-zhu (袁友珠), Zhang Yu (张宇), Cai Yang (蔡阳), *et al.* 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]. *J. Mol. Catal.* (China) (分子催化), 2000, **14**: 20–24
- [22] Zhang Xian (张娴). 博士学位论文. 北京化工大学, 2007

Preparation of Rh-TPPTS/CTAB-MMT Catalysts and Their Catalytic Performance of Long Chain Olefin Hydroformylation

ZHOU Li-mei¹, JIANG Xiao-hui¹, QI Xiao-long¹, FAN Hong-wei¹, FU Hai-yan², CHEN Hua^{2*}

(1. Chemical Synthesis and Pollution Control Key Laboratory of Sichuan Province, China West Normal University, Nanchong 637002, China;

2. Institute of Homogeneous Catalysis, College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: A supported Rh-TPPTS/CTAB-MMT catalyst was prepared by impregnating water-soluble rhodium phosphine complex (Rh-TPPTS) with montmorillonite (MMT) modified with cetyltrimethylammonium bromide (CTAB). The as-prepared catalyst was characterized by XRD, FTIR, TG, BET, ^{31}P CP-MAS NMR, and dispersibility measurement. The results show that the water-soluble rhodium phosphine complex has been supported on the organic MMT successfully and this catalyst can be well dispersed in organic solvents. Moreover, this catalyst exhibits high activity in the hydroformylation of 1-decene. In the optimal reaction conditions (100 °C, 4 MPa syngas and toluene as solvent), the conversion of 1-decene was 93.0%, the selectivity and TOF (turnover frequency defined as the moles of aldehyde per mole Rh per hour) was 137 h⁻¹. Olefins with different chain length were also investigated. With the increasing of chain length, the selectivity of aldehyde decreases, but the n/i (molar ratio of linear to branched aldehyde) increases.

Key words: montmorillonite; water-soluble rhodium phosphine complex; long chain olefin; hydroformylation; supported catalyst