



国家科学技术学术著作出版基金资助出版

绿色化学与化工丛书



绿色石化技术的科学与工程基础



闵恩泽 等著
李成岳

中国石化出版社

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

绿色化学与化工丛书

绿色石化技术的科学与工程基础

闵恩泽 李成岳 等著

中国石化出版社

内 容 提 要

本书根据我国石化工业对发展环境友好催化反应技术的重大需求,结合国际上绿色化学与相关工程技术的研究现状和发展趋势,着重介绍了国家自然科学基金委员会和中国石油化工集团公司联合资助的“九五”重大项目《环境友好石油化工催化化学与化学反应工程》的主要研究成果,其中包括烃类选择氧化、水溶性络合催化烯烃氢甲酰化、烷基化反应和非晶态合金催化加氢等方面的系统知识、国际动向和在实施该项目期间所取得的最新研究成果。

本书对于从事绿色化学、环境催化、化学反应工艺与工程研究和石油化工新技术开发的科技人员有重要参考价值。也可以供相关专业的教师、研究生和高年级大学生参考。

图书在版编目(CIP)数据

绿色石化技术的科学与工程基础/闵恩泽、李成岳等著.
—北京:中国石化出版社,2002
ISBN 7-80164-191-4

I. 绿… II. 闵… III. 石油化工-催化-化学反应工程-
无污染技术 IV. TE65

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 006185 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com.cn

北京精美实华图文制作中心排版

三河市三佳印刷装订有限公司印刷

新华书店北京发行所经销

787×1092 毫米 16 开本 23.75 印张 603.2 千字 印 1—2000

2002 年 5 月第 1 版 2002 年 5 月第 1 次印刷

定价:58.00 元

总 序

《绿色化学与化工丛书》出版了!

《绿色化学原理和应用》(胡常伟、李贤均编著)作为该丛书的第一册,它阐述了绿色化学的原则与内容:绿色化学是从源头根治环境污染的化学,即采用原子经济反应,使原料中的每一个原子都全部进入产品中,不再产生废物,从而实现废物“零排放”;不使用有毒有害的原料、催化剂、溶剂等,同时生产环境友好的产品,从而使环境保护走上一条新的途径,不再是先污染后治理。这本书作为对绿色化学的入门,了解其全貌,将是一本值得一读之作。

绿色化学与化工兴起始于20世纪90年代初,由于各国政府、企业、学术界的支持、合作及努力,进展十分迅速,已出现一批生产大宗有机化工产品的绿色化工技术,并且还在进一步改进。作为单位产品排污量大的医药、农药等精细化工产品的生产,已陆续采用了一批原子经济反应,大幅度降低了排污量。有机溶剂的挥发污染空气,超临界二氧化碳无毒无害,已在涂料、油漆、塑料发泡中应用。关于产品的设计,已不再只重视其功能,还要同时考虑其对人类和环境的危害,在这种原则指导下,已有一批新型杀菌剂、杀虫剂、生物防垢剂等产品出现。废弃物的重复利用是根治环境污染、节约资源的一条重要途径,废弃塑料、纤维、橡胶等合成材料已开发有“闭路循环”回收单体原料的技术。以植物为主的生物质资源是一个可再生的巨大资源宝库,利用可再生生物质资源已成为以消除污染、实现可持续发展为目标的绿色化学与化工的重要研究内容;除制造药物、特殊化学品、生物试剂外,近年在大宗化工产品的生产方面已有突破,生物质资源已开始大规模使用。

目前,世界各国对绿色化学与化工技术的研究开发十分重视,发展特别迅速。近年来,在我国政府的积极倡导和大力支持下,有关企业、科研院所和高等院校结合,在这一领域相继开展了一些重大的基础和应用基础及实用技术研究,取得了一批具有工业应用价值和应用前景的成果。

中国石化出版社为配合我国绿色化学与化工技术的研究开发,将继续组织出版相关的著作,以不断丰富本丛书的内容,为广大读者提供更多的高水平的专著。这是一件十分有益的事情。无疑,这将促进我国绿色化学与化工的发展。我也相信,《绿色化学与化工丛书》的出版一定会得到国内广大绿色化学与化工工作者的热情欢迎和大力支持。

中国科学院
中国工程院

院士



2002年4月

前 言

展望 21 世纪, 为了保持国民经济与社会可持续发展, 必需高度重视人类活动与生态环境的协调。近年来, 国际上环境保护的观念, 已从污染物(废气、废水、废渣等)的治理即治标, 转向治本, 从源头上消除环境污染。对化学加工工业而言, 即把化学加工技术的开发, 由过去强调转化率、节能等, 转向重视化学反应的选择性, 无副产品排放或极少副产品排放, 不使用污染环境的催化剂、溶剂、原料, 而且生产的产品也要对环境友好。1994 年 9 月第 20 届美国化学会年会上, 就有专题《Design for the Environment: A New Paradigm for the 21st Century》讨论上述问题, 并提出环境无害化学(Environmentally Benign Chemistry), 环境友好工艺(Environmentally Friendly Process)或绿色技术(Green Technology)。

石化工业是我国的支柱产业, 21 世纪要大力发展, 但石化工业中基本有机原料的生产技术, 大部分是在 20 世纪 40 年代开发的, 原有技术路线并非基于环境无害化学, 有的环境污染严重, 需要开发环境友好工艺。另一方面, 随着经济与技术的全球化, 我国石化工业在国际上也面临着产品和工艺技术的激烈竞争。为了迎接这种技术和产品竞争的严峻挑战, 跟上国际上重视环境保护的趋势, 也需要从环境无害化学出发, 发展自己的环境友好的、独特的石化技术和优质产品。

为此, 国家自然科学基金委员会将其与中国石油化工集团公司联合资助的《环境友好石油化工催化化学与化学反应工程》项目列为国家自然科学基金“九五”重大项目。

根据国际发展动向和我国已有的科研积累, 本项目在下列几个重点领域, 开展了导向性基础研究和应用技术的开拓性探索:

一、烃类选择氧化的应用基础研究

烃类选择氧化是近年来国际上开发环境友好反应工艺的主攻方向之一, 这里的关键是提高选择性来达到少产甚至不产副产品与废物, 同时也充分利用原料资源以降低生产成本。

二、水溶性络合物催化烯烃氢甲酰化

均相络合催化具有活性高、选择性好、反应条件缓和等优点, 其选择性高及副产物少的特点, 特别适合于开发环境友好工艺。

三、新型、无污染烷基化催化剂与反应工程的研究

烷基化是炼油工业制取油品, 石化工业制取基本有机原料的重要生产工艺。在工业上主要应用于两类反应: 一类是由异丁烷与丁烯烷基化生产高辛烷值汽油组分, 一类是由芳烃与烯烃烷基化生产乙苯、异丙苯和合成洗涤剂原料烷基

苯等。传统上，用于烷基化的催化剂大都是强酸或产生强酸的盐，如 H_2SO_4 、 HF 和 AlCl_3 等，这些催化剂有毒、污染环境、腐蚀设备，亟待寻找新的环境友好的催化剂取而代之。

四、非晶态合金加氢催化剂与反应工程研究

骨架镍由于具有高的低压低温加氢活性，被广泛地应用于石化工业、食品工业的加氢过程。但在使用前需要用碱处理和水洗，会造成对环境的污染，且其寿命较短，需要寻求一种新的、具有高活性和使用寿命长，并且对环境友好的催化剂。非晶态合金催化剂在这一方面已日益显示出独特的优越性。

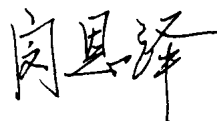
经过广大参研人员持续多年的共同努力，至 2000 年 12 月底已经完成了项目任务书规定的主要任务，达到了预定的目标。共计在国内外重要刊物上发表研究论文 252 篇(其中国外刊物 85 篇，国内核心刊物 160 篇)，在国内外学术会议上宣读、展讲论文 134 篇(其中国际会议论文 43 篇)；出版或即将出版学术专著、论文集 5 部；申请专利 72 项，其中 8 项已授权；取得鉴定成果 2 项，获得 2000 年中国石油化工集团公司发明奖一等奖 1 项、中国高等学校自然科学奖二等奖 2 项、国家教育部科技进步奖(甲类)二等奖 1 项；通过研究工作培养博士后 10 名，博士研究生 29 名，硕士研究生 39 名，40 岁以下学术带头人 23 名。

按照重大项目任务书规定的研究目标和内容，在新催化材料、与催化反应相关的基础科学问题和新催化反应工程三个方面，都取得了长足的进展。在为形成环境友好石油化工技术的新构思积累系统的科学知识，为发展环境友好石油化工新技术的开拓性探索，以及在推动环境友好石油化工工艺开发等三个层次上，都做出了应有的贡献。有些学术和应用成果已经达到国际领先水平；一些新的科学概念和原理已经为国际学术界承认并占有一席之地；通过对相关科学问题的深入研究，已经积累起系统的、规律性的知识；通过重大项目的实施，原有基础较好的一些领域已经实现了成果转化，创造了显著的经济与社会效益，或者在成果转化道路上迈出了更坚实的一步。鉴于所取得的显著成绩，整个重大项目在结题时被验收专家组综合评定为特优。

本书以国家自然科学基金“九五”重大项目《环境友好石油化工催化化学与化学反应工程》的研究成果为背景，系统地介绍了该项目所取得的创新性成果。

我相信，本书的出版，对促进学术研究成果的传播与交流，进一步推动我国绿色石油化工技术的研究与开发，必将发挥积极的作用。

全书各章分别由承担相关研究任务的专家撰写，具体分工已在作者名单中说明。



2002 年 1 月

《绿色石化技术的科学与工程基础》

作者名单

(按章节顺序排列)

- 1 陈 华 黎耀忠 程溥明 李瑞祥 李贤均 (四川大学化学学院)
袁友珠 张鸿斌 蔡启瑞 (厦门大学化学系)
- 2 金子林 蒋景阳 王艳华 (大连理工大学化工学院)
- 3 毛在砂 杨 超 禹耕之 (中国科学院过程工程研究所)
张永强 (中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院)
- 4 王祥生 郭新闻 李 钢 郭洪臣 (大连理工大学化工学院)
唐 忠 (金陵石油化工公司研究院)
吴 巍 林 民 李永祥 程时标 孙 斌 (中国石油化工股份有限公司
石油化工科学研究院)
- 5 米镇涛 王春艳 李 韩 (天津大学化工学院)
- 6 沈师孔 周 凌 李然家 (石油大学(北京))
季伟捷 陈 懿 (南京大学化学系)
李成岳 陈标华 黄晓峰 刘 辉 (北京化工大学化学工程学院)
- 7 邓景发 范康年 王卫江 戴维林 乔明华 (复旦大学化学系)
李和兴 (上海师范大学化学系)
- 8 何奕工 闵恩泽 谢文华 李 奋 冯 敏 铁大华
贺玉峰 (中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院)
- 9 吴 越 赵振波 (中国科学院长春应用化学研究所)
- 10 孙桂大 (北京石油化工学院)
王好平 连丕勇 高文艺 刘维桥 闫富山 李 工 (抚顺石油学院)

目 录

第一章 两相催化体系中长链烯烃氢甲酰化反应

第一节 两相催化体系中长链烯烃氢甲酰化反应研究概况	(1)
一、添加共溶剂的两相催化体系	(2)
二、胶束催化体系	(2)
三、超分子催化体系	(5)
四、温控相转移催化体系	(6)
五、“界面催化体系”	(6)
六、其他水溶性催化剂	(6)
第二节 水溶性铑-膦配合物和负载水相催化剂的制备和表征	(8)
一、水溶性膦配体 TPPTS 及其铑配合物的合成和表征	(8)
二、负载型配合物催化剂的分子设计	(11)
第三节 长链烯烃氢甲酰化反应的胶束效应	(17)
一、不同表面活性剂对催化反应的影响	(17)
二、表面活性剂浓度的影响	(22)
三、反应初期的界面化学特征	(23)
四、胶束-离子对协同作用机理	(27)
第四节 长链烯烃氢甲酰化反应的高区域选择性	(28)
一、添加 TPPDS 对催化性能的影响	(28)
二、混合胶束对催化性能的影响	(30)
三、区域选择性与两相界面分子自组装	(31)
第五节 两相体系中催化剂的中毒失活机理	(33)
一、影响催化剂稳定性的因素和催化剂的中毒失活机理	(33)
二、氧化膦配体的弱配位作用和对催化反应性能的影响	(35)
三、膦配体与水的作用和膦的氧化	(35)
参考文献	(35)

第二章 温控相转移催化长链烯烃水/有机两相氢甲酰化

第一节 水/有机两相催化的新进展——温控相转移催化	(39)
一、短链烯烃的水/有机两相氢甲酰化	(39)
二、长链烯烃水/有机两相氢甲酰化	(40)
三、温控相转移催化基本原理	(43)
第二节 非离子表面活性膦配体的合成及其“浊点”特性	(44)
一、非离子水溶性膦配体合成进展	(44)
二、非离子表面活性膦配体的合成	(47)

三、非离子表面活性磷配体在水/有机两相的分配系数及其温控相转移功能考察	(55)
第三节 温控相转移磷/铑配合物催化长链烯烃氢甲酰化	(59)
一、PETPP/Rh 催化的长链烯烃水/有机两相氢甲酰化	(59)
二、PEDPA/Rh 催化的长链烯烃氢甲酰化	(62)
三、PEDPSA/Rh 催化的 1-癸烯水/有机两相氢甲酰化反应	(68)
四、OPGPP/Rh 催化的长链烯烃氢甲酰化	(69)
第四节 温控相转移催化剂的分离回收	(73)
一、催化剂的分离及循环使用活性	(73)
二、催化剂的流失及其影响因素	(74)
第五节 结语	(74)
参考文献	(75)

第三章 两相体系中烯烃氢甲酰化反应工程

第一节 前言	(78)
第二节 气-液体体系氢甲酰化反应	(79)
一、气-液体体系均相催化氢甲酰化反应的动力学	(79)
二、水溶性铑磷络合物催化丙烯氢甲酰化反应	(80)
第三节 气-液-液双液相体系氢甲酰化反应	(85)
一、研究现状	(85)
二、1-十二碳烯双液相氢甲酰化的宏观反应动力学	(86)
三、1-十二碳烯双液相氢甲酰化的界面反应动力学	(93)
四、化学工程因素对十二碳烯氢甲酰化产物正/异构比的影响	(99)
五、小结	(101)
第四节 气-液和气-液-液体体系的反应工程研究	(102)
一、引言	(102)
二、自吸式气-液-液三相反应器的结构	(103)
三、气-液-液三相多层浆表面曝气反应器的实验研究	(105)
四、新型多层浆自旋导流装置的实验研究	(109)
五、新型表面曝气反应器的实验研究	(114)
第五节 工业规模氢甲酰化反应器	(117)
一、工业氢甲酰化反应器开发现状	(117)
二、小型气-液-液反应器中的 1-十二碳烯氢甲酰化实验	(118)
第六节 展望	(120)
参考文献	(123)

第四章 钛硅分子筛催化烃类选择氧化

第一节 钛硅分子筛的合成、性质及表征	(127)
一、TPAOH 模板剂体系合成钛硅分子筛	(127)

二、TPABr 模板剂体系合成钛硅分子筛	(135)
三、筑窝植钛合成钛硅分子筛	(140)
四、原位栽植 TS/TiO ₂ 钛硅复合催化材料的研究	(144)
第二节 丙烯环氧化合成环氧丙烷	(148)
一、环氧丙烷的理化性质	(148)
二、TS-1 分子筛催化丙烯环氧化及过程集成中的热力学和动力学	(149)
三、合成环氧丙烷的影响因素	(151)
四、固定床工艺合成环氧丙烷	(159)
五、TS-1 分子筛催化丙烯环氧化环流反应器及工艺条件确定	(164)
六、TS-1 分子筛催化丙烯环氧化与过氧化氢生产的集成	(167)
第三节 环己酮肟化合成环己酮肟	(171)
一、环己酮肟的理化性质	(172)
二、环己酮肟化合成环己酮肟的反应体系和动力学	(172)
三、环己酮肟化合成环己酮肟工艺研究	(181)
参考文献	(185)

第五章 烃类晶格氧选择氧化催化剂研究

第一节 前言	(188)
第二节 烃类晶格氧选择氧化的历史沿革和研究现状	(189)
一、烃类晶格氧选择氧化概念的提出	(189)
二、烃类晶格氧选择氧化的研究概况	(190)
三、烃类晶格氧选择氧化面临的挑战	(194)
第三节 催化剂的制备化学途径对 VPO 催化剂性能的调变	(195)
一、催化剂研究概述	(195)
二、有机物添加剂对催化剂结构和性能的影响	(197)
三、制备过程及机械球磨对催化剂性能的影响	(201)
四、MCM-41 分子筛负载 VPO 催化剂的物理性质和反应性能	(203)
第四节 正丁烷氧化制顺酐晶格氧催化剂研究	(208)
一、引言	(208)
二、新型 VPO 晶格氧催化剂的设计思路	(210)
三、储氧材料的选择	(211)
四、复合晶格氧催化剂的制备与表征	(215)
五、铈基复合氧化物储氧材料的作用机制	(223)
第五节 晶格氧用于甲烷氧化制合成气研究	(224)
一、研究思路	(224)
二、实验结果	(224)
三、初步结果与讨论	(227)
第六节 正丁烷氧化制顺酐定常态反应动力学	(229)
一、前人相关工作的简要综述	(229)
二、定态反应动力学实验研究	(231)

三、定态反应速率模型	(233)
第七节 正丁烷选择氧化制顺酐的动态动力学	(235)
一、实验	(235)
二、结果与讨论	(237)
三、动态动力学模型	(239)
参考文献	(244)

第六章 非晶态合金催化剂及其催化性能

第一节 引言	(250)
第二节 非晶态合金催化剂的制备方法	(250)
一、含硼系列负载型非晶态合金催化剂的制备以及不同制备条件对催化剂性能的影响	(251)
二、含磷系列非晶态合金催化剂的制备	(254)
三、双金属 Ni-M-B 负载型非晶态合金催化剂的制备	(255)
第三节 非晶态合金催化剂的物理化学性质表征	(255)
一、非晶态合金结构的确认	(255)
二、表面活性金属原子数的测定	(256)
三、非晶态合金晶化行为的检测	(256)
四、非晶态合金表面电子态的测定	(257)
第四节 负载型非晶态合金催化剂的应用实例	(258)
第五节 非晶态合金的结构及其与催化活性的关系	(260)
一、非晶态合金的结构	(260)
二、非晶态的结构特征与其高催化活性的关系	(261)
第六节 非晶态合金与载体的相互作用	(263)
第七节 制备高活性非晶态合金催化剂的三条经验规则	(265)
一、发现非晶态合金的催化活性与其结构和表面电子态呈火山型曲线关系	(265)
二、发现非晶态合金的催化活性与其表面活性金属原子数成平行关系	(267)
三、发现非晶态合金的催化活性与其活性金属原子的电子态密切相关	(268)
第八节 非晶态合金的抗硫性能	(269)
第九节 非晶态合金催化剂的研究展望	(271)
参考文献	(271)

第七章 异构烷烃与烯烃烷基化固体酸催化剂与反应工程

第一节 前言	(275)
第二节 固体酸烷基化催化剂和反应工艺的研究状况	(276)
一、国外的研究状况	(276)
二、国内的研究状况	(277)
第三节 烷基化反应的催化化学	(277)
一、烷基化反应机理	(277)

二、理想的固体酸烷基化催化剂	(278)
第四节 新型固体酸烷基化催化材料	(279)
一、负载型杂多酸催化剂	(280)
二、B-L 共轭固体超强酸催化剂	(284)
三、 A^{-n}/M_xO_y 型固体超强酸催化材料	(284)
四、B 酸、L 酸改性的分子筛催化材料	(285)
第五节 固体酸烷基化催化反应工程	(286)
一、超临界烷基化催化反应工程	(286)
二、固体酸烷基化催化剂表面上焦炭前置物的研究	(290)
三、固体酸烷基化催化剂的再生方法	(291)
四、固体酸烷基化反应工艺	(292)
参考文献	(294)

第八章 异丁烷与短链烯烃烷基化液体酸催化剂

第一节 引言	(297)
第二节 现代的烷基化汽油生产工艺	(298)
一、使用中的催化剂	(298)
二、异构烷烃烷基化的化学	(301)
三、影响异构烷烃与短链烯烃烷基化反应的重要参数	(306)
第三节 烷基化生产工艺中存在的问题	(309)
一、硫酸体系	(309)
二、氢氟酸体系	(311)
三、硫酸和氢氟酸烷基化工艺比较	(311)
四、最优操作条件	(313)
五、烷基化过程的改进	(313)
第四节 开发中的几种液相烷基化催化剂	(315)
一、受抑制的三氯化铝-醚化物催化剂	(315)
二、液体超强酸(三氟甲烷磺酸)催化剂	(317)
三、杂多酸-乙酸浓溶液催化剂	(317)
参考文献	(333)

第九章 苯与直链烯烃烷基化新型磷铝固体酸催化剂

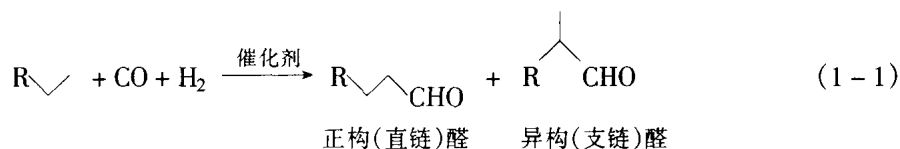
第一节 前言	(336)
第二节 国内外苯与直链烯烃烷基化固体酸催化剂研究开发情况	(336)
一、苯与直链烯烃烷基化工业催化剂	(336)
二、固体酸催化剂研究进展情况	(337)
第三节 新型磷铝固体酸催化剂的研制	(339)
一、磷酸铝分子筛简介	(339)
二、新型磷铝固体酸催化剂的合成	(342)

第四节 新型磷铝固体酸催化剂的结构和物化性质	(349)
一、新型磷铝固体酸催化剂的结构和组成.....	(349)
二、新型磷铝固体酸催化剂的物化性质.....	(352)
第五节 新型磷铝固体酸催化剂对苯与直链烯烃烷基化反应的催化性能	(356)
一、工业用液体氢氟酸催化剂的催化性能.....	(356)
二、新型磷铝固体酸催化剂的催化性能.....	(356)
三、影响新型磷铝固体酸催化剂催化性能的因素.....	(357)
第六节 小结	(362)
参考文献	(363)

第一章 两相催化体系中长链烯烃氢甲酰化反应

第一节 两相催化体系中长链烯烃氢甲酰化反应研究概况

烯烃氢甲酰化(Hydroformylation)又称 OXO 反应,是烯烃与一氧化碳和氢气在催化剂作用下生成多 1 个碳原子的正构醛(Linear Aldehyde)和异构醛(Branched - aldehyde)的反应,如式(1-1)所示:



烯烃氢甲酰化反应的产物——醛,是生产多种有机化合物的重要中间体。例如,由乙烯氢甲酰化得到的丙醛,约占由氢甲酰化反应生产醛总产量的 2%(见表 1-1),除用于生产丙酸、丙醇外,还用作某些药物制备的中间体。丙烯氢甲酰化产物——丁醛,占到了总量的 73%,而其中的 60%都用于 2-乙基己醛(由丁醛缩聚生成)的生产。烯烃氢甲酰化反应所生产的 C₉/C₁₀醛和 2-乙基己醛,经加氢成醇后,几乎全部被用于生产增塑剂。因此,氢甲酰化反应对高分子化工(Polymer Industry)、特别是聚氯乙烯工业的重要性是不言而喻的。由 C₁₂以上的醛衍生所得的醇和胺,则是制备洗涤剂和表面活性剂的关键原料。1995 年, C₈~C₁₁增塑剂醇和 C₁₂~C₁₈洗涤剂醇的世界消耗量分别达到了 1.50Mt 和 1.20Mt^[1]。因此,烯烃氢甲酰化反应近年来的快速发展,在某种程度上可以说是对 PVC 和洗涤剂工业的崛起产生了重要的促进作用。

表 1-1 世界氢甲酰化制备醛的生产能力^{[2]①}

醛	C ₃	C ₄ ^②	C ₅ ~C ₁₃	> C ₁₃	总量
生产能力/Mt	0.10	4.51	1.18	0.39	6.18
所占比例%	2	73	19	6	100

① 表中为 1993 年的统计数据。

② 包括正丁醛和异丁醛。

目前在聚氯乙烯中广泛使用的、由 2-乙基己醇(2-EH)制备的增塑剂邻苯二甲酸二辛酯(DOP),因其相对较高的挥发性而受到人们的质疑:它是否可能从含有增塑剂的包装袋进入食品中、从室内装饰材料中因挥发而缓慢释放、从塑料医疗器械进入血浆或药物中,从而影响到人类的身体健康?在寻求挥发性更低的增塑剂的过程中,以 C₉、C₁₀醇为原料的增塑剂成为研究的重点。因而,以辛烯、壬烯为原料,经氢甲酰化、加氢制备 C₉、C₁₀醇的技术也就成为未来各石化公司的重点发展方向。C₁₂以上的直链 α-烯烃氢甲酰化合成高直链度醛,经加氢制成直链醇,再进一步加工合成出的表面活性剂和洗涤剂等容易为生物降解,有利于环境保护,它为发展环境友好的绿色化学制产品提供了重要的原料。

然而,与所有的均相催化反应一样,氢甲酰化反应工业化过程中遇到的主要问题之一,

是催化剂与产物的分离。均相催化剂对空气的敏感和热不稳定性，往往使催化剂的分离与循环使用变得复杂化。以水溶性铑络合物 $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$ [$\text{TPPTS}:\text{P}(m-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_3$]为催化剂的(水/有机)两相催化体系中丙烯氢甲酰化反应在工业上的成功应用，引进了均相催化多相化的新概念，使催化剂与产物的分离过程变得简便易行，从而引起了学术界和工业界的高度重视，在短短 10 多年时间里，两相催化体系的研究已涉及到传统均相催化和多相催化的多个领域^[3]，成为“绿色化学”中发展迅速的前沿研究领域之一。但是，在将(水/有机)两相体系催化应用于水溶性差或完全不溶于水的有机化合物的反应时，由于反应底物与催化剂分处于互不相溶的有机相和水相中，难于配位反应，反应速率受到两相间传质困难的限制^[4]。因此，为发挥两相催化体系产物与催化剂分离简便的优势，推进两相催化体系更广泛的工业化应用，改善(水/有机)两相体系中催化反应的研究获得了广泛的重视，进展迅速，其中尤其以两相体系中长链烯烃氢甲酰化反应的研究最为深入，所取得的结果对两相体系中的其他催化反应也具有借鉴和指导作用。

一、添加共溶剂的两相催化体系

在这类两相催化体系中，主要是以水溶性很大的间-三苯基膦三磺酸钠(TPPTS)为配体的铑配合物作催化剂。能与水混溶的低级醇，如甲醇、乙醇等的加入，可以增加长链烯烃在水相中的溶解度，达到加快反应速率的目的。在添加低级醇的两相催化体系中，长链烯烃氢甲酰化反应有着与均相催化体系中相似的动力学行为，表明两者之间有相似的反应环境，催化反应主要在含醇的水相中进行^[5]。能与水混溶的其他有机溶剂，如乙腈和乙酸甲酯也都能有效地增加两相催化体系中长链烯烃氢甲酰化反应的速率^[6]。上述溶剂的一个共同特点是，它们都能与水混溶、改变有机化合物在水相中的溶解性能，加快反应速率，但在它们增加烯烃在水相中溶解度的同时，也可能增加水在油相中的溶解度，造成水溶性催化剂在有机相中的缓慢流失。另外，醇与产物醛之间可能发生的缩合反应也会使产物复杂化，这无疑会对该体系的工业化应用带来不利的影响。

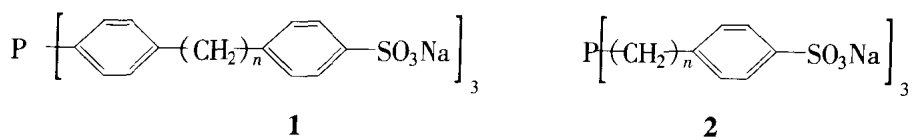
二、胶束催化体系

根据形成胶束的表面活性物质的性质不同，可以分为以下两类。

(一) 表面活性膦配体形成的胶束催化体系

在这类体系中，使用的水溶性膦配体本身是具有表面活性的化合物，在水溶液中能形成胶束。通过胶束对烯烃的增溶作用，增加了烯烃与铑催化剂的接触配位，加快反应速率；同时利用胶束相对有序的结构，提高生成正构醛的区域选择性。例如，Hanson 等合成的一系列表面活性膦配体 **1**~**4** 中。

以 **1** 为配体的铑-膦催化剂，对两相催化体系中 1-辛烯氢甲酰化反应的催化活性和选择性都比 TPPTS/Rh 有所提高，特别是生成醛的正/异构比，由 3.6 升至 8.0~9.5。光散射实验表明，**1** 在水溶液中能聚集成胶束，随着 **1** 中碳链的增长，表面活性增加，催化活性也随之增加(表 1-2)^[7]。配体 **4** 中的碳链增长时，催化活性也呈增加的趋势^[5,8]。值得注意的是，**4a** 表现出对正构醛特别高的选择性(当膦/铑物质的量比达到 14 时，为 98%)，**4b** 对正构醛的选择性稍差。与 **4a** 具有类似结构的 **3**，却表现出较差的催化活性和对正构醛选择性^[6]。几种表面活性膦配体在 1-十四碳烯氢甲酰化反应中的催化性能对比列于图 1-1 中。



a) $n = 3$; b) $n = 6$; c) $n = 10$

$n = 1, 2, 3, 6$

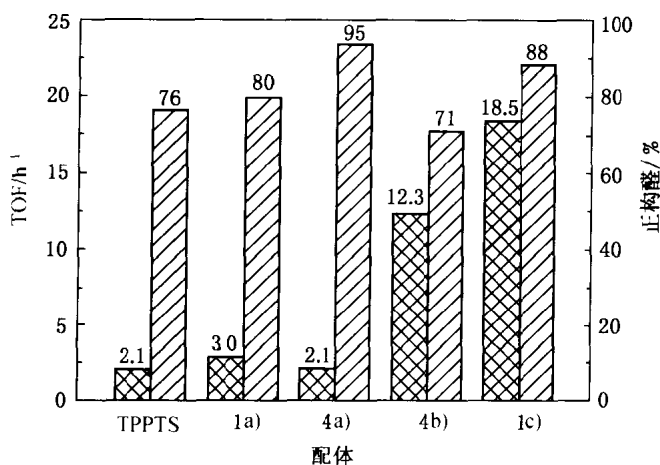
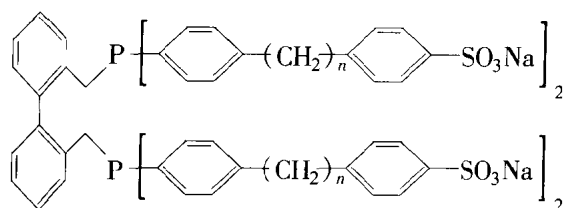
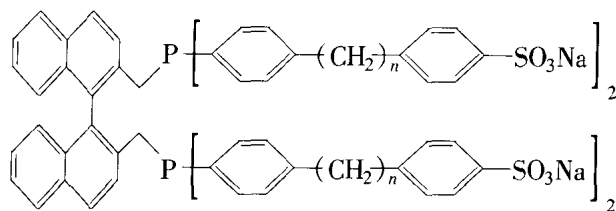


图 1-1 1-十四碳烯氢甲酰化反应中表面活性磷配体和 TPPTS 的催化性能比较

和 TPPTS 的催化性能比较

▨ TOF ; ▨ 正构醛

表 1-2 配体 1 中烷基链长对两相催化体系中烯烃氢甲酰化反应的影响^①

n	3	6	10^2	TPPTS
P/Rh	10	10	9	10
转化频率/h ⁻¹	335	360	435	260
醛正/异构比	8.0	9.5	8.1	3.6

① 反应条件: 温度 120°C, 压力 1.95MPa, CH₃OH/H₂O = 1/1 (体积比), 搅拌速度 260r/min。

② 反应压力 1.45MPa, 搅拌速度 350r/min。

配体 2 虽然也具有类似的表面活性, 但由于烷基磷对烯烃氢甲酰化反应的催化活性远不如芳基磷, 2/Rh 的催化性能反而比 TPPTS/Rh 差^[9]。值得注意的是, 在该体系中使用的是

1:1(体积比)的甲醇-水作溶剂,这会使催化剂部分流失到有机相,给催化剂与产物的完全分离带来麻烦,而且即使采用这种混合溶剂,1-十四碳烯的反应速率仍是比较缓慢的,其转化频率(TOF)未超过 20h^{-1} 。此外,这类配体的制备成本较高,也不利于它的推广应用。但是,对于像催化加氢这类不需要过量配体的两相催化体系,利用表面活性磷配体的两相催化体系将有着广泛的应用前景。

(二) 外加表面活性剂的胶束体系

在水溶性两相催化体系中,加入适当结构的表面活性剂,通过表面活性剂形成的胶束对烯烃的增溶作用和催化活性物种在胶束表面的自组装作用,也可有效地提高氢甲酰化反应的活性和生成正构醛的区域选择性^[10,11]。研究表明,采用 $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{TPPTS})_2$ 或 $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$ 作催化剂时,在各种表面活性剂中,只有阳离子型表面活性剂对两相催化体系中的

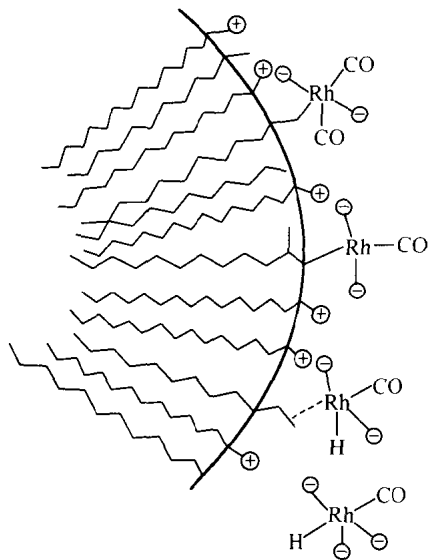
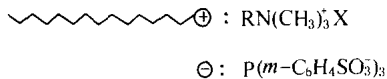


图 1-2 胶束-离子对协同作用机理示意图



长链烯烃氢甲酰化反应有明显的促进作用,其原因可从“胶束-离子对协同作用机理”得到合理的解释^[9]。如图 1-2 所示,不溶于水的烯烃增溶在阳离子型表面活性剂形成的胶束中,与通过静电作用力被吸附在正离子胶束表面的催化活性物种更易于配位反应,从而加快反应速率,同时,相对有序的胶束环境更有利于正构醛的生成。

在使用 $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{TPPTS})_2 - \text{TPPTS}$ 为催化剂、以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)形成胶束的两相催化体系中,加入适当的助剂,如对甲基苯磺酸钠^[12]、 $\text{TPPDS}[\text{PhP}(\text{m}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_2]$ ^[13] 等调节反应的(胶束)微环境,可使两相催化体系中长链烯烃氢甲酰化反应达到高活性和生成正构醛的高区域选择性,获得比使用表面活性磷配体时更好的效果。在这种胶束体系中,由于水溶性磷配体与表面活性剂是各自独立的分子,在保持高磷/铑比的同时,通过调节所用表面活性剂的结构和浓度,可实现对催化活性和区域选择性的调控。因此,与使用表面活性磷配体的胶束体系相比,

外加表面活性剂的胶束体系采用容易合成的水溶性磷配体,可通过多变量调变体系的催化性能,灵活性大,更适合于工业生产应用的要求。

(三) 反向胶束催化体系^[14]

与上述的胶束催化体系相反,反向胶束催化体系中催化剂水溶液被分散在胶束内部,体系中表面活性剂的质量分数达到 25%。在 60% 烯烃、25% 表面活性剂、15% 水(均为质量分数)组成的胶束体系中,以 $\text{Rh}(\text{OAc})_3/\text{TPPTS}$ 为催化剂前体时, $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ 烯烃氢甲酰化反应的速率明显高于相同条件下没有表面活性剂时的反应速率,即使在没有表面活性剂时不能反应的 C_{12} 、 C_{16} 烯烃,也能获得比较满意的反应速率。但由于催化剂很好地分散在有机相中,如何将催化剂与产物分离仍是有待解决的问题。