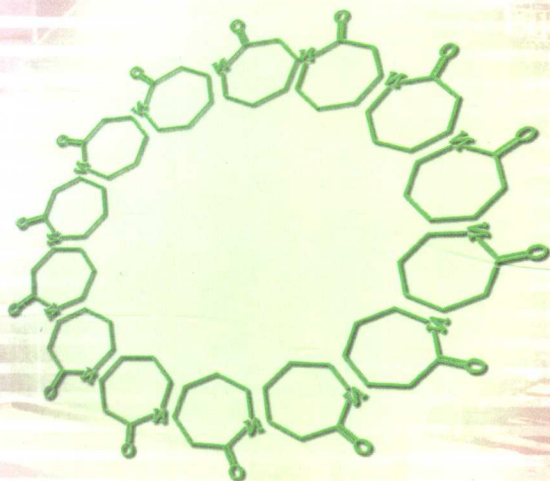




国家科学技术学术著作出版基金资助出版

石油炼制 和基本有机化学品合成的 绿色化学

○ 何鸣元 等著



中国石化出版社

内 容 提 要

本书结合我国石油炼制和石油化工对发展环境友好催化反应技术的重大需求,着重介绍了国家科学技术部《国家重点基础研究发展规划》“石油炼制和基本有机化学品合成的绿色化学”项目执行期间,在新催化材料、新反应工程、新合成/加工途径和环境友好溶剂的利用等方面形成的重要研究成果,其中包括催化裂化生产清洁汽油组分、催化合成异构烷烃、催化加氢脱硫、微生物脱硫、己内酰胺绿色合成过程、苯与烯烃烷基化、芳烃官能团化的绿色化学、水溶性络合物催化烯烃氢甲酰化和非晶态合金催化剂/磁稳定床反应器的新型化工强化过程等方面的系统知识、新科学思想及具有自主知识产权的重大新技术。

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具有重要的参考价值。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

石油炼制和基本有机化学品合成的绿色化学/何鸣元等著.
—北京:中国石化出版社,2005
ISBN 7-80164-914-1

I.石… II.何… III.①石油炼制-无污染工艺 ②化工产品-有机合成-无污染工艺 IV.①TE62 ②TQ072

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 118445 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

读者服务部电话:(010)84289974

<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

北京大地印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

*

787×1092 毫米 16 开本 41.5 印张 1017 千字

2006 年 1 月第 1 版 2006 年 1 月第 1 次印刷

定价:120.00 元

《石油炼制和基本有机化学品合成的绿色化学》

撰 稿 人

第一章 蒋文斌 陈蓓艳 李明罡 许明德 高永灿 刘宇键

王 鹏 代振宇 张瑞驰 许友好 程丛礼 王维家

刘中清 欧阳颖 达志坚 何鸣元(石油化工科学研究院)

赵东元(复旦大学)

吴 东(中国科学院山西煤炭化学研究所)

第二章 何奕工 谢文华 于中伟(石油化工科学研究院)

寇 元(北京大学)

第三章 聂 红 李明丰 龙湘云(石油化工科学研究院)

李 灿 吴维成 孙福侠 魏昭彬 蒋宗轩(中国科学院

大连化学物理研究所)

孙桂大 周志军 李翠清 李凤艳(北京石油化工学院)

第四章 邢建民 刘会洲 陈家镛(中国科学院过程工程研究所)

第五章 吴 巍 孟祥堃 程时标 孙 斌 李永祥 林 民

(石油化工科学研究院)

米镇涛 王亚权 王 莅(天津大学)

第六章 杜泽学 张永强 温朗友 赵福军(石油化工科学研究院)

李成岳 王二强 李英霞 陈标华(北京化工大学)

单永奎(华东师范大学)

第七章 施 敏 赵 刚(中国科学院上海有机化学研究所)

第八章 陈 华 李瑞祥 袁茂林 李贤均(四川大学)

袁友珠 彭庆蓉 杨 勇 李志华(厦门大学)

第九章 张晓昕 孟祥堃 宗保宁 慕旭宏(石油化工科学研究院)

范康年 乔明华(复旦大学)

第十章 姜 涛 韩布兴(中国科学院化学研究所)

秦张峰 王建国(中国科学院山西煤炭化学研究所)

袁佩青 袁渭康(华东理工大学)

汪文川(北京化工大学)

前 言

绿色化学是当今国际化学学科研究的前沿，是 21 世纪化学工业可持续发展的基础，其目的是把现有化工生产的技术路线从“先污染、后治理”改变为“从源头上根除污染”。绿色化学的理想一方面是实现反应的“原子经济”性，要求原料中的每一原子进入产品，不产生任何废物和副产品，实现资源的充分利用和废物的“零排放”，并采用无毒无害的原料、催化剂和溶剂；另一方面是生产环境友好的绿色产品，在使用中乃至其存在全过程中均不产生环境污染。在经济、资源、环境三大要素的相互关系之中，绿色化学的作用与地位日益明显而重要。近年来，绿色化学的概念愈来愈多地被称之为“绿色与可持续化学”，直接彰显绿色化学与经济可持续发展之间的密切关系。

“绿色与可持续化学”的定义源于联合国经济合作与发展组织(OECD)于 1998 年以此命名召开的一次专题讨论会。其文字表述为：“在可持续发展的大框架下，努力通过能源和可再生资源的保持、危害最低化、污染防治、产品存在周期各阶段产生废弃物最小化、以及开发耐用并可重复使用和循环利用的产品等，使资源利用效率达到最大化。可持续化学致力于设计、制造、有效使用对环境更友好的化学品和化工过程，以达到上述目标。”以石油为资源的炼油和石油化工工业是世界经济的重要组成部分，是我国国民经济的支柱产业，其加工总量和产品需求持续迅速增长。在 21 世纪，石油资源仍是生产机动车燃料和基本有机化学品的主要原料，其优化加工利用对经济和社会的可持续发展具有重要的战略意义。

我国汽油和柴油产品正处于快速的清洁化进程之中，亟待发展新技术来生产高质量的环境友好的汽柴油产品。我国规划到 2010 年汽油质量与国际标准接轨，这对催化裂化、加氢、烷基化和异构化等石油炼制技术提出了新的要求。我国的石油炼制技术基本上是靠自己的能力开发的，总体水平属于世界先进行列，其中有的还有所创新，少数技术处于世界领先水平。近 20 年来导向性基础研究已积累了一些可实现技术创新的生长点，因此根据清洁汽柴油生产的要求，进一步加强导向性基础研究，正是当务之急。

由于环境保护对石油产品规格的要求日益严格，再加上劣质原油加工量的增加，都导致石油炼制的加工成本日增，利润下降，所以炼油厂在生产石油产品的同时，利用其烯烃和芳烃，生产售价比油品高的基本有机化学品早已成为增加经济效益的必由之路。另外，蒸汽裂解的大型石化企业也生产一部分基本有机化学品。基本有机化学品主要指 20 多种制造合成树脂、合成纤维和合成橡

胶的单体,制造农药、医药、洗涤剂、染料、炸药和助剂的基础原料以及涂料、油漆等的溶剂,是现代化学工业的重要基本原料,由于其生产规模大,历来是国际化工生产经营的重点。预计未来10年我国己内酰胺、苯乙烯、苯酚、丙酮、长链烷基苯、高碳醇等基本有机化学品的年需求量将有大幅增长。目前已有的生产技术多从国外引进,一般为20年前开发的工艺,生产过程排放大量废物,有的使用有毒有害的原料、催化剂或溶剂等。我国如仍沿用这些技术增加产量,不仅会大量增加废物处理费用,而且会进一步破坏生态环境、危害社区安全和人身健康。世界各国陆续开发成功一些以绿色化学为基础的“清洁”生产工艺,这已成为基本有机化学品合成领域技术进步的主要方向。但是,世界上最新、最先进的技术往往不对外转让或在相当时间内不转让,而这些刚开发成功投入使用的技术往往又暴露出一些不足之处。因此,当前也正是我们加强导向性基础研究,实现我国基本有机化学品合成的科学与技术跨越发展的有利时机。

1990年美国颁布污染防治法案,并确立其为国策,推动了绿色化学在美国的迅速兴起和发展。1996年以来,美国每年颁发“总统绿色化学挑战奖”;国际学术界久负盛名的哥顿会议也以环境无害有机合成等为主题召开会议;美国的国家重点实验室、大学和企业还联合成立了绿色化学学院。日本制定了以环境无害制造技术等绿色化学为内容的“新阳光计划”。欧洲、拉美地区也纷纷制定了绿色化学与技术的科研计划。绿色化学与化工技术已经成为世界各国政府关注的最重要的问题与任务之一。我国在1993年世界环境与发展大会之后,编制了《中国21世纪议程》的政府白皮书,郑重声明走经济与社会持续协调发展道路的决心。1995年中国科学院化学部确定了《绿色化学与技术——推进化工生产可持续发展的途径》的院士咨询课题,以闵恩泽院士等老一代科学家为首对国内外绿色化学的现状与发展趋势进行了大量调研,并“建议国家科学技术委员会组织调研,将绿色化学与技术研究工作列入‘九五’基础研究规划”;1997年国家自然科学基金委员会与中国石油化工集团公司联合资助的“九五”重大基础研究项目《环境友好石油化工催化化学与化学反应工程》,主要推动了基本有机化学品绿色化学与技术研究。

2000年10月国家科学技术部在《国家重点基础研究发展规划》中设立了题为“石油炼制和基本有机化学品合成的绿色化学”的研究项目。为了从根本上消除和减少石油资源加工及产品使用中引起的环境污染,项目选择量大面广的汽柴油和基本有机化学品的绿色化学开展基础研究。考虑到研究队伍现状、优势和近、中期实现科学与技术突破的可能性,选择下列重要领域开展导向性基础研究:

- 清洁汽柴油生产的绿色化途径和化学基础

- 基本有机化学品合成的“原子经济”反应
- 支撑和扩展相关技术绿色化跨越的新催化材料和新反应工程

项目的总体目标是针对国家的重大需求寻求科学知识进而实现技术进步。纵观技术进步的历史，一类是在原有技术的科学知识基础上，不断改进，取得渐进性的改进式技术进步；另一类是转移到全新的科学技术知识基础上，取得对现有技术的跨越式技术进步，后者往往是技术上的重大发明创造。项目的总体指导方针就是力图通过导向性基础研究，寻找和积累全新的绿色化学科技知识以追求跨越式的技术进步。由于石油化工主要采用催化技术，从催化科技自身发展的历史规律看，只有在新催化材料、新化学反应工程和新合成/加工途径方面知识创新，才能有所发现，取得跨越式的技术进步。回顾石油化工催化技术的发展历史，20世纪60~70年代，结晶沸石新催化材料、连续重整移动床反应器、甲醇羰化合成乙酸新途径的发现与发明，均是历史上催化裂化、铂重整、乙酸生产等石油化工技术跨越式技术进步的范例。近年来，新绿色催化技术的重大发展也证明了这一点：钛硅分子筛新催化材料的发现，导致一些“原子经济”烃类氧化反应新技术的出现；利用反应-分离耦合的新化学反应工程原理，开发了生产乙苯、异丙苯的催化蒸馏新工艺；基于新合成途径的发现，开发了以丁二烯为原料合成苯乙烯的新路线等。可见，新催化材料是创造发明新催化剂的源泉，新反应工程是开发新反应技术的重要途径，新合成/加工途径是导致新工艺发现的基础。因此，为了实现石油炼制和基本有机化学品合成的绿色化的科学和技术的创新，必须在新催化材料、新反应工程和新合成/加工途径三个领域里，系统、深入地开展导向性基础研究，阐明催化剂活性中心本质、反应和失活机理；从催化剂表面与界面(微观)、催化剂颗粒和反应混合物的微团(介观)及反应器(亚宏观)三种不同尺度上分层次认识和掌握控制化学反应的规律和反应工程基础；以及获取催化化学与化学反应工程学和催化技术与微生物工程技术的交叉及集成等方面的科学知识，才能实现从知识创新到技术创新的跨越。

立项以来，项目研究工作按照总体指导方针形成了以下特点：以技术创新为目标从基础研究获取新的理论知识，以此作为技术创新的基础，再经应用基础研究形成新技术的生长点，部分课题在有条件的情况下进一步延伸，进行了或开始进行应用研究。项目研究工作的中心始终围绕努力实现从知识创新到技术创新的跨越。5年来，不仅全面完成了项目计划任务书所列的各项任务，使石油炼制和基本有机化学品合成领域的基础研究达到了新的水平，而且在技术创新方面出现了众多的生长点，有些成果完成了从知识创新到技术创新的跨越，实现了工业试验甚至达到工业大规模的应用，对经济和社会的发展做出了实质性贡献。

与研究工作重点密切相关的是项目组织工作的特点，研究队伍真正体现了

产学研的紧密结合。项目依托部门是中国石油化工集团公司。承担单位包括石油化工科学研究院、巴陵石油化工公司、金陵石油化工公司研究院、中国科学院化学研究所、过程工程研究所、上海有机化学研究所、山西煤炭化学研究所、大连化学物理研究所、北京大学、复旦大学、四川大学、南京大学、天津大学、厦门大学、北京化工大学、北京石油化工学院、华东师范大学、华东理工大学、大连理工大学、太原理工大学等 20 个单位，构成了各展所长、优势互补的创新群体，为实现从知识创新到技术创新的跨越共同付出了高效的、创造性的努力。

本书是在国家科学技术部《国家重点基础研究发展规划》“石油炼制和基本有机化学品合成的绿色化学”项目研究工作总结的基础上编写而成的。在此谨向给予本项目大力支持和指导的国家科学技术部和中国石油化工集团公司致以诚挚的感谢。

何鸣元

2005 年 9 月 12 日

目 录

| | |
|---|--------|
| 第一章 催化裂化生产清洁汽油组分的反应化学和催化材料科学基础 | (1) |
| 1.1 环境保护与车用清洁燃料 | (1) |
| 1.1.1 环境保护和车用燃料的绿色化 | (1) |
| 1.1.2 车用清洁燃料规格标准 | (4) |
| 1.1.3 清洁汽油生产的现状与目标 | (5) |
| 1.2 催化裂化汽油中烯烃的生成和转化的反应化学 | (10) |
| 1.2.1 催化裂化汽油烯烃的生成和转化机理 | (10) |
| 1.2.2 调变烯烃反应化学的催化材料设计 | (15) |
| 1.2.3 调变烯烃反应化学的反应条件研究 | (25) |
| 1.3 催化裂化汽油中硫化物的生成及转化的反应化学 | (28) |
| 1.3.1 硫化物与催化材料相互作用的分子模拟研究 | (29) |
| 1.3.2 降低催化裂化汽油硫含量的催化材料结构设计 | (41) |
| 1.3.3 降硫反应条件及反应工程的研究 | (58) |
| 1.4 基于催化裂化过程反应化学区分裂化与转化双反应区的新观念 | (65) |
| 1.4.1 催化裂化反应化学 | (65) |
| 1.4.2 裂化和转化两个反应区的概念 | (69) |
| 1.4.3 裂化反应选择性高度可控与 MIP 工艺的广泛适应性 | (72) |
| 1.4.4 两个反应区概念的验证及应用 | (75) |
| 1.5 生产清洁汽油组分的催化材料新结构研究 | (81) |
| 1.5.1 高热稳定性和水热稳定性介孔分子筛的合成 | (81) |
| 1.5.2 新型大孔分子筛催化剂的合成与造孔工程 | (89) |
| 1.5.3 部分新结构催化材料的裂化性能研究 | (94) |
| 参考文献 | (99) |
| | |
| 第二章 催化合成异构烷烃的新反应工程与强酸材料 | (106) |
| 2.1 前言 | (106) |
| 2.2 异构烷烃与烯烃烷基化反应的催化反应工程 | (109) |
| 2.2.1 固体酸烷基化反应的催化化学 | (110) |
| 2.2.2 异丁烷分子间的自烷基化反应 | (123) |
| 2.3 离子液体的合成、表征及在烷基化反应中的规律研究 | (131) |
| 2.3.1 离子液体的制备及表征 | (132) |
| 2.3.2 红外光谱探针法测定离子液体的酸性性质 | (135) |
| 2.3.3 离子液体催化异丁烷与丁烯烷基化反应的研究 | (141) |
| 2.3.4 含羧酸基团酸性离子液体的合成研究 | (143) |

| | | |
|-----------------------------------|---|-------|
| 2.4 | 复合型强酸催化材料的合成、表征及其在烷基化反应中的应用 | (144) |
| 2.4.1 | 复合型强酸催化材料 | (145) |
| 2.4.2 | 有机-无机复合酸催化材料 | (149) |
| 2.5 | $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸催化 C_5/C_6 烷烃异构化反应 | (151) |
| 2.5.1 | 水热法制备纳米超细晶粒 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸催化剂 | (152) |
| 2.5.2 | 纳米超细晶粒 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸催化的 C_5/C_6 异构化反应 | (165) |
| | 参考文献 | (169) |
| 第三章 催化加氢脱硫机理与新催化脱硫材料 (173) | | |
| 3.1 | 前言 | (173) |
| 3.2 | 催化加氢脱硫反应机理的研究 | (174) |
| 3.2.1 | 加氢脱硫反应化学 | (174) |
| 3.2.2 | 含硫模型化合物加氢脱硫反应机理研究 | (181) |
| 3.2.3 | 加氢脱硫机理的分子模拟研究 | (197) |
| 3.2.4 | 高性能加氢脱硫催化剂的设计与研制 | (201) |
| 3.3 | 烯烃骨架异构化与清洁汽油生产 | (205) |
| 3.3.1 | 分子筛结构的影响 | (205) |
| 3.3.2 | 分子筛酸性的影响 | (207) |
| 3.3.3 | 分子筛表面改性的影响 | (209) |
| 3.3.4 | 离子交换的影响 | (212) |
| 3.3.5 | 晶粒大小的影响 | (213) |
| 3.3.6 | 烯烃异构化反应机理的讨论 | (214) |
| 3.3.7 | 催化裂化轻汽油异构化反应 | (215) |
| 3.4 | 新型加氢精制催化材料——过渡金属氮化物、碳化物和磷化物 | (216) |
| 3.4.1 | 过渡金属氮化物、碳化物 | (216) |
| 3.4.2 | 过渡金属磷化物 | (231) |
| | 参考文献 | (241) |
| 第四章 微生物脱硫 (246) | | |
| 4.1 | 概述 | (246) |
| 4.1.1 | 微生物专一性脱硫 | (246) |
| 4.1.2 | 专一性脱硫微生物的柴油脱硫研究 | (248) |
| 4.2 | 微生物脱硫机理 | (248) |
| 4.2.1 | 专一性脱硫菌的分离与鉴定 | (248) |
| 4.2.2 | 微生物脱硫过程中的产物分析 | (255) |
| 4.2.3 | 红平红球菌 LSSE8-1 的培养及其对二苯并噻吩中硫元素脱除的影响 | (257) |
| 4.2.4 | 脱硫菌 R-8 的生长及其生物降解水中二苯并噻吩 | (259) |
| 4.2.5 | 水相介质对有机相微生物脱硫的影响 | (260) |
| 4.2.6 | 硫源对小球诺卡氏菌 R-9 的生长和脱硫活性的影响 | (263) |

| | |
|--|-------|
| 4.2.7 德氏假单胞菌 R-8 对 DBT、4, 6-DMDBT 的脱硫 | (265) |
| 4.3 微生物脱硫的分子生物学 | (267) |
| 4.3.1 红平红球菌 LSSE8-1 脱硫代谢及其相关脱硫基因的比较 | (267) |
| 4.3.2 专一性脱硫菌脱硫活性比较与基因保守性研究 | (271) |
| 4.3.3 脱硫动力学 | (277) |
| 4.4 生物脱硫过程强化 | (278) |
| 4.4.1 磁性 PVA 载体固定化微生物及其在微生物脱硫中的应用 | (278) |
| 4.4.2 表面活性剂对微生物脱除柴油中有机硫的影响 | (282) |
| 4.4.3 <i>P. delafieldii</i> R-8 脱除催化加氢柴油中含硫化化合物的研究 | (285) |
| 4.4.4 吸附-生物脱硫原位耦合——赋磁性细胞 | (289) |
| 4.4.5 吸附-生物脱硫原位耦合——表面吸附 γ - Al_2O_3 纳米颗粒的细胞 | (291) |
| 4.4.6 德氏假单胞菌 R-8 柴油脱硫 | (292) |
| 参考文献 | (293) |
| 第五章 己内酰胺绿色合成过程研究和反应工程 | (298) |
| 5.1 前言 | (298) |
| 5.2 环己基过氧化氢非均相催化分解制备环己酮(醇)反应过程 | (299) |
| 5.2.1 含铬分子筛的合成和表征 | (300) |
| 5.2.2 Cr-Si 分子筛催化 CHHP 分解反应 | (301) |
| 5.2.3 钨/炭负载型催化剂的制备 | (304) |
| 5.2.4 钨/炭催化剂催化 CHHP 加氢分解反应 | (304) |
| 5.3 环己酮氨肟化制备环己酮肟 | (314) |
| 5.3.1 新型空心钛硅分子筛的合成、表征与性能测试 | (314) |
| 5.3.2 环己酮氨肟化反应体系钛硅分子筛的失活规律 | (318) |
| 5.3.3 环己酮氨肟化反应过程分子筛硅溶解的抑制 | (320) |
| 5.3.4 环己酮氨肟化过程失活催化剂的再生 | (323) |
| 5.4 环己酮氨肟化与过氧化氢生产过程的集成与强化 | (325) |
| 5.4.1 新型反应萃取技术-葱醌法过氧化氢生产中的氧化-萃取集成 | (325) |
| 5.4.2 环己酮氨肟化反应与过氧化氢生产的集成 | (336) |
| 5.5 环己酮肟气相 Beckmann 重排催化反应过程 | (343) |
| 5.5.1 分子筛的合成、改性与表征 | (344) |
| 5.5.2 催化剂制备工艺及方法 | (345) |
| 5.5.3 固定床环己酮肟气相 Beckmann 重排反应 | (346) |
| 5.5.4 环己酮肟气相 Beckmann 重排反应化学 | (348) |
| 5.6 磁稳定床反应器己内酰胺加氢精制新反应工程 | (352) |
| 5.6.1 磁稳定床反应器己内酰胺加氢精制 | (353) |
| 5.6.2 磁稳定床反应器中己内酰胺加氢精制宏观动力学和数学模型 | (354) |
| 参考文献 | (359) |

| | |
|---|-------|
| 第六章 苯与烯烃原子经济反应的固体酸催化剂和反应工程 | (363) |
| 6.1 前言 | (363) |
| 6.2 苯与烯烃烷基化反应固体酸催化剂的制备与表征 | (363) |
| 6.2.1 负载杂多酸纳米粒子的制备与表征 | (363) |
| 6.2.2 分子筛催化剂 | (373) |
| 6.3 苯与乙烯合成乙苯固体酸催化剂及其应用 | (384) |
| 6.3.1 实验原料、设备与方法 | (384) |
| 6.3.2 负载磷钨酸催化剂的酸性与催化性能 | (385) |
| 6.3.3 磷钨酸和负载磷钨酸与分子筛催化剂催化性能的比较 | (389) |
| 6.4 苯与丙烯合成异丙苯 | (393) |
| 6.4.1 用于异丙苯合成的负载杂多酸催化剂的制备与表征 | (393) |
| 6.4.2 负载杂多酸催化剂的催化性能 | (397) |
| 6.4.3 负载磷钨酸催化剂催化苯与丙烯液相烷基化的反应动力学 | (399) |
| 6.5 苯与长链烯烃烷基化合成长链烷基苯 | (407) |
| 6.5.1 杂多酸催化剂与分子筛催化剂性能比较 | (408) |
| 6.5.2 负载杂多酸催化剂上苯与长链烯烃烷基化的本征反应动力学 | (410) |
| 6.5.3 负载杂多酸催化剂的失活机理 | (413) |
| 6.5.4 延长催化剂单程寿命的措施 | (416) |
| 6.5.5 催化剂的再生方法 | (417) |
| 6.6 苯与烯烃烷基化的悬浮催化蒸馏 | (419) |
| 6.6.1 悬浮催化蒸馏 | (420) |
| 6.6.2 悬浮催化蒸馏的反应工程原理 | (420) |
| 6.6.3 模型的验证 | (423) |
| 参考文献 | (429) |
| 第七章 芳烃官能团化的绿色化学 | (433) |
| 7.1 芳香烃清洁硝化反应的研究 | (433) |
| 7.1.1 含氟长碳链稀土金属磺酸盐催化的芳香烃硝化反应 | (433) |
| 7.1.2 在氟碳相中的清洁硝化反应 | (436) |
| 7.1.3 复合及负载型催化剂的合成及其在清洁硝化反应中的应用 | (439) |
| 7.1.4 苯酚类化合物的清洁硝化反应 | (440) |
| 7.2 芳香烃类化合物清洁氧化反应的研究 | (447) |
| 7.2.1 苯甲基卤代物的清洁氧化反应研究 | (447) |
| 7.2.2 在分子氧气存在下苄氯或苄溴的三苯基膦盐的清洁偶联反应 | (448) |
| 7.3 芳香酮的绿色还原反应 | (450) |
| 7.3.1 高分子负载催化剂的制备及表征 | (451) |
| 7.3.2 高分子负载催化剂催化的硼烷对芳香酮的不对称还原 | (454) |
| 7.3.3 高分子负载催化剂催化 $\text{NaBH}_4/\text{Me}_3\text{SiCl}(\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2)$ 体系对芳香酮的还原 | (457) |

| | | |
|------------|--|--------------|
| 7.3.4 | 高分子负载催化剂催化 $\text{NaBH}_4/\text{Me}_3\text{SiCl}$ 体系对 β -砜基芳香酮的还原 | (459) |
| 7.3.5 | 高分子负载催化剂催化 $\text{NaBH}_4/\text{Me}_3\text{SiCl}$ 体系对 α -芳香酮酸酯的还原 | (461) |
| 7.3.6 | 高分子负载催化剂的循环利用与未负载催化剂性能比较 | (463) |
| 7.3.7 | 高分子负载催化剂催化杂环芳酮的还原反应 | (465) |
| | 参考文献 | (468) |
| 第八章 | 水溶性铈-膦络合物催化烯炔氢甲酰化反应的催化化学 | (470) |
| 8.1 | 两相反应的烯炔氢甲酰化催化剂体系设计 | (470) |
| 8.1.1 | 水溶性铈-膦络合物-阳离子表面活性剂体系 | (471) |
| 8.1.2 | 分子自组装催化体系 | (472) |
| 8.2 | 分子自组装催化体系中的烯炔氢甲酰化——混合表面活性剂和双子表面活性剂的助催化作用 | (473) |
| 8.2.1 | 混合表面活性剂水溶液的物理性质研究 | (474) |
| 8.2.2 | 混合胶束组成对 1-十二烯炔氢甲酰化反应的影响 | (476) |
| 8.2.3 | 双子(gemini)表面活性剂的合成和性能表征 | (477) |
| 8.2.4 | 双子表面活性剂对水溶性两相体系中长链烯炔氢甲酰化反应的促进作用 | (480) |
| 8.3 | 分子自组装催化体系中的烯炔氢甲酰化反应——双长链表面活性剂的助催化作用 | (484) |
| 8.3.1 | 双长链表面活性剂的合成和性能表征 | (485) |
| 8.3.2 | 双长链表面活性剂水溶液中的烯炔氢甲酰化反应 | (485) |
| 8.4 | 膦配体氧化对催化反应的影响 | (489) |
| 8.4.1 | TPPTS 氧化物对催化性能的影响 | (489) |
| 8.4.2 | TPPTS/Rh 比恒定时 OTPPTS 浓度变化的影响 | (491) |
| 8.4.3 | OTPPS 对烯炔氢甲酰化反应影响的机理 | (492) |
| 8.5 | 高选择性铈-膦复合催化剂体系研究 | (493) |
| 8.5.1 | 乙烯氢甲酰化合成丙醛 | (493) |
| 8.5.2 | 1-丁烯氢甲酰化合成正戊醛 | (494) |
| 8.5.3 | 1-十二烯氢甲酰化合成正十三醛 | (495) |
| 8.6 | 新型水溶性含膦配体的制备、表征及其在催化烯炔氢甲酰化中的应用 | (496) |
| 8.6.1 | 水溶性/两亲性膦配体的制备和结构表征 | (496) |
| 8.6.2 | 两亲性膦配体在高碳烯炔氢甲酰化中的胶束效应 | (498) |
| 8.7 | 纳米硅胶负载型水溶性铈-膦配合物催化剂 | (502) |
| 8.7.1 | 纳米硅胶负载型水溶性铈-膦配合物的催化性能 | (502) |
| 8.7.2 | 纳米硅胶负载型水溶性铈-膦配合物的结构 | (506) |
| 8.8 | 离子液体中水溶性铈配合物氢甲酰化催化性能的研究 | (507) |
| 8.8.1 | 离子液体中水溶性铈-膦配合物的结构 | (507) |
| 8.8.2 | 离子液体中水溶性铈配合物的氢甲酰化催化性能 | (508) |
| 8.8.3 | 离子液体中水溶性铈-膦配合物催化剂的相分离 | (512) |

| | |
|---|--------------|
| 8.8.4 固载化离子液体配合物氢甲酰化催化剂 | (513) |
| 参考文献 | (514) |
| 第九章 新催化材料和化工过程强化——非晶态合金催化剂/磁稳定床反应器 | (519) |
| 9.1 非晶态合金催化材料 | (520) |
| 9.1.1 非晶态合金催化剂简介 | (520) |
| 9.1.2 非晶态合金催化剂的制备 | (522) |
| 9.1.3 急冷非晶态镍合金催化剂的制备规律研究 | (524) |
| 9.1.4 急冷非晶态合金催化剂的热稳定性 | (535) |
| 9.1.5 非晶态合金催化剂的催化活性中心性质与催化特性 | (539) |
| 9.2 磁稳定流化床反应器 | (551) |
| 9.2.1 磁稳定流化床简介 | (551) |
| 9.2.2 液固两相磁稳定床流体力学特性研究 | (558) |
| 9.2.3 工业规模磁稳定流化床反应器 | (567) |
| 9.3 非晶态合金催化剂及强化单元过程应用 | (569) |
| 9.3.1 非晶态合金催化剂在饱和有机化学物加氢中应用实例 | (569) |
| 9.3.2 非晶态合金催化剂在化工过程单元中应用实例 | (571) |
| 9.4 展望 | (592) |
| 参考文献 | (593) |
| 第十章 超临界态促进烃类转化反应的化学热力学与动力学 | (599) |
| 10.1 前言 | (599) |
| 10.1.1 超临界流体的基本概念 | (599) |
| 10.1.2 超临界态化学反应的特点 | (599) |
| 10.1.3 超临界态化学反应在绿色化学中的作用 | (600) |
| 10.1.4 科学问题及研究思路 | (601) |
| 10.2 混合超临界流体性质研究 | (601) |
| 10.2.1 混合超临界流体的概念 | (601) |
| 10.2.2 混合近临界流体相行为及分子间相互作用 | (601) |
| 10.2.3 反应体系的相行为 | (608) |
| 10.2.4 超临界流体在介孔材料中的微观结构与相态 | (611) |
| 10.3 超临界条件下的化学反应研究 | (618) |
| 10.3.1 酯化反应和酯交换反应 | (619) |
| 10.3.2 正戊烷异构化反应 | (620) |
| 10.3.3 超临界二氧化碳合成碳酸二甲酯 | (622) |
| 10.3.4 1-己烯氧化 | (625) |
| 10.3.5 烯烃的氢甲酰化反应 | (626) |
| 10.3.6 苯烷基化反应 | (627) |
| 10.3.7 近临界条件下的甲苯歧化反应 | (629) |

| | | |
|---------|---------------------------------|-------|
| 10.3.8 | 超临界条件下合成甲醇及低碳醇 | (631) |
| 10.3.9 | β 分子筛催化甲苯与乙酸酐酰化反应研究 | (634) |
| 10.3.10 | 近临界水中乙酸甲酯的水解反应 | (635) |
| 10.3.11 | 超临界水中氧化脱硫反应 | (638) |
| 10.3.12 | 超临界水氧化脱氮反应 | (640) |
| 10.4 | 展望 | (641) |
| | 参考文献 | (642) |

第一章 催化裂化生产清洁汽油组分的 反应化学和催化材料科学基础

1.1 环境保护与车用清洁燃料

1.1.1 环境保护和车用燃料的绿色化

环境污染是指由于人为的因素使环境的构成或状态发生变化, 环境素质下降, 从而扰乱和破坏了生态系统和人们正常的生活和生产条件^[1]。几十年来, 汽车工业和交通运输业的快速发展促进了世界经济的持续发展。与此同时, 汽车尾气有害物质排放也带来了严重的空气污染问题。据统计, 美国的主要大气污染物中, 约 66% 的一氧化碳、48% 的氮氧化物(NO_x) 和 40% 的碳氢化合物(HC)来自汽车排放。我国大城市中汽车尾气排放污染也相当严重。初步调查表明, 在我国大城市市区, 汽车排放污染物一氧化碳和 HC 已占总量的 60% ~ 70%, NO_x 也占 30% 左右。汽车尾气还是造成全球气候变暖的原因之一。控制汽车尾气排放污染已成为世界各国环境保护工作的重要内容。

控制汽车尾气污染是一个复杂的系统工程, 除了需要制定科学、系统的汽车尾气排放法规和燃油规范并严格监督实施外, 还要求汽车制造、燃料生产和交通等部门之间通力合作, 从改进汽车发动机性能、安装高效汽车尾气净化器、使用清洁燃料, 以及改善交通路况和加强科学管理等多方面进行努力才能实现。

使用清洁燃料是控制汽车尾气排放污染的一个重要环节, 其前提条件是首先要实现车用燃料的绿色化。所谓车用燃料绿色化, 就是借助于有效的技术方法, 严格控制车用燃料中的化学成分, 以最大限度地减少汽车尾气排放对人体和环境的影响。实现车用燃料绿色化, 一方面需要研究车用燃料中各种化学组分对人体和环境的危害, 以及燃料化学组分与汽车尾气污染物排放量间的对应关系, 从而为制定合理、可行的清洁燃料指标和规范提供科学依据。另一方面, 依照清洁燃料指标和规范的要求, 改进现有燃油生产技术, 研究和开发燃油生产新技术, 生产出符合燃油指标和规范的清洁燃料产品。

1.1.1.1 汽车尾气排放对空气质量的影响

燃油汽车的尾气排放物中, 除了二氧化碳是导致全球“温室效应”的主要根源外, 对空气质量影响比较突出的污染物主要有一氧化碳、氮氧化物(NO_x)、碳氢化合物(HC)、硫氧化物(SO_x)、可吸入颗粒物(PM)和铅等。

一氧化碳是燃料烃在局部缺氧或低温条件下不完全燃烧的产物。一氧化碳是一种无色无味的窒息性有毒气体, 由呼吸道进入人体血液后, 会和血液中的血红蛋白结合, 形成碳氧血红蛋白, 导致携氧能力下降, 使人出现头疼、呕心、头晕、呼吸困难等症状, 严重时会发生昏迷, 甚至死亡。一氧化碳也会使人慢性中毒, 主要表现为中枢神经受损, 记忆力衰退等^[2]。

NO_x 是氮气和氧气在高温、高压下的燃烧产物。从燃烧过程排放的 NO_x 中 95% 以上是

一氧化氮，其余是二氧化氮。一氧化氮是一种无色、轻度刺激性气体，高浓度时能造成人与动物中枢神经系统障碍。一氧化氮在空气中很容易被氧化形成二氧化氮。二氧化氮是一种红棕色呼吸道刺激性气体，人吸入后与血液中的血红蛋白作用，成为变性血红蛋白，使血液的输氧功能下降^[2,3]。

人体吸入较多 HC 时会破坏造血机能，造成贫血或神经衰弱，并降低肺对传染病的抵抗力。其中苯对人体健康危害极大，可引起食欲不振、体重减轻、易倦、头晕、头痛、呕吐、失眠、黏膜出血等症状，也可引起血液变化，红血球减少，导致贫血甚至白血病。HC 中的多环芳烃虽然含量很低，却是致癌物质^[2,4]。

HC 尤其是其中的不饱和物和 NO_x 在大气环境中受强烈太阳光紫外线照射后，还会发生复杂的光化学反应，产生臭氧、甲醛、丙烯醛、过氧乙酰硝酸酯等二次污染物。由一次污染物和二次污染物的混合物所形成的烟雾污染现象，称为光化学烟雾^[2,5]。光化学烟雾具有强氧化性，对人体和生态系统的危害都很大，而且很难消除。自 1943 年美国洛杉矶首次发生光化学烟雾后，世界各地不断出现。其中 1952 年 12 月伦敦发生的光化学烟雾，4d 中死亡人数较常年同期约多 4000 人。

硫氧化物(SO_x)主要是燃烧过程中产生的二氧化硫。二氧化硫是无色强刺激性气体，人体吸入浓度较高的二氧化硫时，会发生急性支气管炎、哮喘等症状，有时会引起窒息。长期暴露在低浓度二氧化硫环境中导致慢性中毒，嗅觉和味觉减退^[2]。二氧化硫排入大气后，容易氧化成三氧化硫，三氧化硫被水吸收而生成硫酸，形成酸雨，或与颗粒物和由二氧化硫氧化所生成的硫酸盐颗粒物混合形成硫酸烟雾。与光化学烟雾不同，硫酸烟雾是一种还原性烟雾^[1]。

可吸入颗粒物(PM)主要来自柴油发动机汽车。PM 大多是由有机物质凝聚而成的颗粒物，或由有机物质吸附在颗粒表面而形成的颗粒物。PM 中含有许多致癌物质，并能同大气中的臭氧、 NO_x 等相互作用，形成二次污染物^[1,6,7]。

四乙基铅作为汽油中的防爆剂，燃烧时生成铅和铅化合物，随尾气排入大气中。铅在人体中累积速度比排除快，对人体尤其是孕妇和婴幼儿的健康十分有害。人体吸收铅后会出现头昏、头痛、全身无力、失眠、记忆力减退等症状，还会影响人的生理机能，破坏人的中枢神经系统和造血系统^[5]。

1.1.1.2 国内外汽车尾气排放标准

鉴于汽车尾气污染日益严重，并且逐渐上升为一个社会和全球共同关注的问题，汽车尾气排放立法势在必行。1966 年美国加州率先实施汽车排放法规，美国联邦政府紧随其后，其他发达国家也纷纷立法。目前全球主要有美国、欧洲和日本三大排放法规体系。其他国家主要仿效或直接采用欧美排放法规。表 1-1 和表 1-2 列出了美国和欧洲近年来的汽车尾气排放标准^[8]。

美国联邦政府各州 1981~1993 年逐渐执行 Tier 0 排放标准，1994~1998 年执行 Tier1 排放标准，1999~2003 年部分州执行国家低排放车辆标准(NLEV)。1999 年 12 月 21 日美国环境保护局(EPA)正式颁布最新的 Tier 2 汽车排放标准，要求在 2004~2009 年间逐步实施。加州由于汽车尾气造成的大气污染最为严重，一直以来单独执行比其他州更严格的排放标准。自 2004 年起，加州已开始实施 LEV II 标准。

欧洲汽车尾气排放立法紧随美国。20 世纪 90 年代以来，欧洲先后开始实行 EU I~EU