



1990. 1

第2辑 催化化工

# 化学进展

学科调研报告

中国科学院数理化学局  
中国科学院文献情报中心

编

# 化学进展

## 学科调研报告

第2辑 催化化工



中国科学院数理化学局 编  
中国科学院文献情报中心

1990年1月

封面设计:张洪波  
责任编辑:初桂荫

化学进展——学科调研报告  
第2辑 催化化工

中国科学院数理化学局 编  
中国科学院文献情报中心

中国科学院文献情报中心 印刷

1990年1月

## 《化学进展》编辑委员会

主任:徐康\*

副主任:钱文藻 戴立信

委员:史鉴 江龙 许元泽 朱道本 华彦文\*

严舫\* 张存浩 张维纲 欧阳藩\* 罗世华\*

陈人鹏 陈创天 陈耀全\* 袁权 倪哲明

倪嘉缙 郭慕孙 熊国兴\*

## 《化学进展》编辑部

主编:华彦文

副主编:初桂荫 罗世华

编辑:于建生 张洪波 邹晓鸽 陈学良 夏文正

以上按姓氏笔划为序,有\*者为常务编委。

## 目 录

酶催化在化学学科发展中的重要地位 .....	李树本(1)
烃类多相催化选择氧化发展动向的初步调研报告 .....	徐 康 赵进长(6)
烯烃的催化环氧化反应 .....	吕正荣等(17)
我国工业废气中的一氧化碳及其利用 .....	戴服管 游家骊(29)
过渡金属络合物与二氧化碳活化 .....	翟绪绪(55)
模拟酶研究进展	
——以环糊精为基础的模型研究 .....	童林荟(71)
纤维素非水溶剂的进展 .....	梁 锋等(87)
造纸助剂的国外概况与发展动向 .....	周雪凯(95)

以上各篇截稿时间为 1988 年 2 月。

# 酶催化在化学学科发展中的重要地位

李树本

(中国科学院兰州化学物理研究所)

酶是生物催化剂。生命过程中的各种化学反应都是由不同的酶促进的。一个普通的细胞即含大约 3,000 种酶,整个自然界生命体中含 2—3 万种性质各异的酶。到目前为止,文献中已有报导的酶约 2,000 种,得到分离纯化的有几百种。至少对 50 种以上的酶已进行了相当充分的物理和化学表征,并对其中的某些酶进行了 X-光晶构分析。

酶催化反应是在常温、常压、中性介质中进行的。酶催化反应的速度要比一般化学催化反应快  $10^8$ — $10^{12}$  倍。根据国际生物化学联合会推荐的分类法,天然酶可以分为:氧化还原酶、转移酶、水解酶、裂解酶、异构酶和连接酶等六大类。由此可见,酶可以催化几乎所有的化学反应。

天然酶催化化学反应的惊人能力一直为化学家所瞩目。然而,酶是由肽链连接起来的蛋白质大分子,其分子量高达几千至几百万,从分子水平对酶的结构和功能进行模拟是非常困难的。甚至有关酶的活性部位、酶催化反应机理的探讨还都众说纷云莫衷一是。此外,酶是溶于水的,酶催化反应要在大量水稀释的条件下进行,这就给酶的分离纯化以及催化剂和产物的分离带来困难。加之酶分子很不稳定,极易被破坏或由于产物而中毒,难以承受较苛刻的反应条件,也不可能大幅度地提高反应过程的强度。这些都给天然酶的开发利用带来很大的局限性。据悉,迄今已在工业上生产和使用的酶为数甚小,国外约 20—30 种,国内只有六、七种。

分子生物学发展的巨大成就,特别是基因工程、酶(或细胞)的固定化技术和新型生物反应器技术的不断进步,使古老的发酵工程和酶工程的面貌为之一新。经过七十年代以来生物技术发展的推动和启发,酶催化很可能将以生物催化为中心,在化学学科领域中开辟出一块“绿地”,来吸引更多的物理化学家、有机化学家、工程化学家和微生物学家、生物学家一起,共同迎接目前人类在能源、原料、食品和环境、生态等方面所面临的挑战。

## 一、在节省能量、降低原料消耗和开辟新的能量和原料来源方面，酶催化将扮演重要角色

1973年发生的世界性石油危机促进了激发态化学、络合催化和仿生催化的发展。1978—1981年前后，我国也在一碳化学、光催化分解水制氢和化学模拟固氮等方面投入相当大的力量。但从国内外的发展趋势来看，近年来人们在这方面的研究兴趣已逐渐“冷却”。这一方面与大量节能引起国际石油价格下跌有关，另一方面也和生物技术的发展分不开。据统计，1982年美国20家较大的石油化工企业中，就有9家搞生物技术的开发研究；在高等学校中，原来从事物理化学和化学工程研究的，也有许多人开始对酶和生物催化反应技术发生兴趣。显然，这是由于天然酶或细胞促进的生物催化反应，不仅比多相乃至络合催化专一性更好、条件更为缓和，从而更能节省能量和降低原料消耗；而且最吸引人的是，酶和微生物还可利用有机废物和生物质等可再生原料作为反应底物。石油、煤、天然气的大量开采和利用给环境和生态带来许多严重问题，人们现在所担心的已不只是CO、H<sub>2</sub>S、SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>等有毒气体对大气的污染，矿物烃燃烧后所生成的大量CO<sub>2</sub>也在改变着地球的气候，给生态系统的平衡带来威胁。发展生物催化技术，直接利用糖类、粮食淀粉、纤维素等光合作用产物作为新的能量和化工原料来源，呼声已越来越高。

## 二、生物催化反应将首先应用于精细化工产品的合成

经过20年来的不断发展，以三大合成材料（合成树脂、合成橡胶、合成纤维）为主体的石油化学工业在技术上已经成熟。进一步扩大生产规模似乎已不可能再大幅度提高经济效益。为了更加合理、有效地利用有限的石油资源，80年代开始，世界各先进国家争相发展精细化学工业。精细化工产品比石油化工产品加工深度深，有人把它称之为二次石油化工产品。精细化工产品的特点是售价高、需求量小、生产灵活性大，但用化学方法合成，往往步骤较多，选择性较差，更适合于改用生物催化技术来生产。食品和饲料添加剂、药物中间体乃至某些油田化学品等都可采用生物催化法合成。尤其在有机酸和氨基酸的制造方面生物催化有其独到之处。如，氨基酸中用量最大的谷氨酸，1980年的世界产量为30万吨。全部采用生物催化法合成β-酮基己二酸是相当昂贵的精细化工产品，每克售价高达200美元以上，目前用化学方法还无法合成，但在氧化酶、脂化酶和水解酶等一系列生物催化剂的作用下，可以从对羟基苯甲酸来获得。据报导，日本日东化学公司已在横滨建立



了一座生产规模为 4,000 吨/年的工厂,用生物催化法从丙烯腈生产丙烯酰胺。丙烯氧化制环氧丙烷的技术,在不久的将来也有可能被生物催化氧化法所取代。

### 三、生物催化技术也将逐步取代石油化学工业中的某些化学方法,成为生产基本有机化工产品的主要手段之一

本世纪初叶,特别是第一次世界大战当中和两次世界大战之间,用发酵法生产乙醇、丙酮、正丁醇和异丙醇的过程还颇为盛行。50 年代以后,基本有机化工产品才开始转向以石油裂解产物为原料。尤其是合成塑料和合成纤维工业的发展,需要大量乙烯,这就使得石油化工企业的规模不断扩大,技术日臻完善。目前,石油化学工业已成为工业化国家现代化生产和生活的强大支柱。石油化工联合企业的巨大生产能力和生产强度使任何生物技术过程望洋兴叹。人们对燃料和化工原料的需要量之大,已不可能用生物质和古老的发酵工艺来满足。然而,石油的大量开采和储量的急剧减少以及近年来生物技术的不断发展,却有可能使现有的石油化工过程逐步发生变革。

有人认为,石油化工过程中原料占生产成本的 60~80%,原料来源不变,单纯对生产过程进行技术改造带来的收益不大。因此,除某些技术上难度较大的化学过程以外,生物催化在石油化工方面,目前还不足以和技术上已经成熟的化学催化法竞争。然而,一旦石油资源枯竭,化工原料的来源不得不转向部分或全部依靠生物质和有机废物,则生物催化技术将有可能使现有的石油化工催化过程发生比较大的转变。那时,合成材料所需要的乙烯、丙烯、丁二烯等高分子单体将主要来自发酵法乙醇、丁醇、异丙醇等。基因工程以及固定化酶和细胞技术的发展将使古老的发酵工业大型化、连续化。此外,在利用甲烷、甲醇等一碳化学原料制造各种化学品,尤其是含氧有机物方面,生物催化技术也有相当大的发展潜力。

有人估计,实现上述转变至少还需要 30—50 年。但也有人预测到 1990 年世界上至少有 20—30% 的石油化工产品将改用生物技术来生产,2000 年日本将达 75%。在我国,也有人提出到 2000 年 60% 的乙醇、丙酮和正丁醇等将由生物催化过程来提供。据报导,西方国家早在 1981 年即已达到此比例,而美、法等国正准备关闭合成法生产这些产品的工厂。当然,尽管人们对生物技术的发展前景可以有各种各样的推测,但终究生物催化法不可能完全取代化学催化法,二者只能互为补充、取长补短、相得益彰。



#### 四、在能源化工方面,生物催化也有着日益广阔的应用前景

以有机废物和生物质为原料,在厌氧细菌的作用下,通过发酵产生沼气在我国南方已遍及广大农村。采用固定化细胞技术对这一过程进行适当改进,为工业提供燃料甲烷也不是没有可能的。据说,发酵法生产的乙醇在价格上已足以和汽油匹敌。巴西计划在本世纪90年代采用发酵法乙醇代替汽油以大量削减石油进口。在美国中西部,一种汽油和乙醇为9:1的混合燃料——汽油醇也颇受欢迎。有朝一日,发酵法生产乙醇的原料如能从糖类和谷物转向更加丰富和廉价的植物纤维素,则采用发酵法乙醇作为发动机燃料会更加便宜。

使用烃类及其衍生物作为能源毕竟不能完全避免对大气的污染。在更加纯净和同样便于储存和远距离运输的氢能开发方面,生物催化技术也有相当强的竞争能力。据报导,在西欧和日本等工业发达而又能源紧张的国家,采用固定化氢化酶或固定化光合细菌光解水制氢的研究已达到相当高的水平。有人预计,15年以后采用多相生物催化光解过程有可能从水或光合作用产物获得有经济价值的燃料氢。

#### 五、开展酶催化的基础和应用基础研究已势在必行

美、英、日等生物技术发展比较快的国家都非常重视基础研究。没有扎实的基础工作不但在应用研究方面难以创新,而且对引进技术也不可能很好地消化吸收。目前,我国生物技术的发展政策是优先考虑医药、轻工、食品和农业,其次才是化工和能源等。因此,在我国有关生物技术在化学化工中的应用工作,应有选择地进行。目前应着重开展基础和基础研究。酶催化的基础研究主要应包括:

1. 酶的物理和化学表征、酶的结构与功能的关系、酶的化学修饰与人工模拟、酶的活性部位与反应机理、酶催化反应动力学;
2. 酶和细胞的固定化技术——载体和固定化方法的选择、酶和载体之间的相互作用、固定化对酶的结构和活性、稳定性的影响以及微环境的动力学效应等;
3. 酶的分析分离提纯技术、生物催化反应器,特别是连续流动式填充床和流化床反应器以及生物催化反应的下游过程;
4. 与微生物和生物学学科进行跨学科合作,开发新型生物催化反应的探索研究。如,生物激素、氨基酸和特种有机酸的合成、利用甲烷菌、烯烃菌、芳烃菌或开发相应的酶从烃

类制取含氧有机化合物以及水的生物催化光解和环境污染的生物催化控制等。

综上所述,由于生物技术的迅速发展和社会经济等因素的影响,酶催化在化学学科的未来发展中将占据重要的战略地位。从实用角度而言,将来取代石油化工催化过程的新技术,不大可能是络合催化和仿生催化,而很可能是生物催化。目前,除某些合成步骤多、选择性差或用化学方法无法合成的精细化工产品宜于采用生物催化法外,大宗化学产品的制造在一个相当长的时间内仍将继续采用化学催化法。但必须从现在开始就着手进行一些酶催化的基础和应用基础研究,特别是酶的分析分离纯化和酶(或细胞)的固定化技术以及生物催化反应器和后处理过程等方面的工作。这是生物学家难以独立解决、急需化学化工专家密切合作并负起责任的跨学科研究领域。

# 烃类多相催化选择氧化 发展动向的初步调研报告

徐 康 赵进长

(中国科学院兰州化学物理研究所)

## 一、工作情况

1987年第一季度我们接受化学部批准的这项战略情报研究课题以来,主要的工作是,通过主题词索引对近4年来的美国化学文摘(从101卷到107卷No.9)进行了调研,找到了一批有关的文献,阅读了文摘,写成卡片并进行了分类。共制成卡片近1700张,其分类统计情况如下:

综述性文章	108
催化剂与反应机理的基础研究	116
各类烃的氧化脱氢	133
烃类氧化制马来酸酐	124
用络合物催化剂进行的烃类选择氧化	195
用相转移催化剂进行的烃类选择氧化	13
烯烃的选择氧化	514
其中:乙烯氧化	126
丙烯氧化制环氧丙烷	43
丙烯氧化制丙烯醛、丙烯酸等	157
丁烯氧化	64
环己烯氧化	33
其他烯烃的氧化	84
烯烃的羟基化	8
烷烃的选择氧化	183
其中:甲烷氧化	33

其他烷烃的氧化	65
烷烃的氧化偶联(包括氧化烷基化)	85
芳烃的选择氧化	175
其中:苯的氧化	7
甲苯、二甲苯、萘的氧化	111
其他芳烃的氧化	57
烃类的氨氧化	99
烃类的氧氯化	22
烃类的氧乙酰化	15

从以上的统计可以看出,烃类催化选择氧化方面的文献很多。年初我们对此估计不足,曾计划要调查近十年的文献,但由于人力和时间所限,只进行了原计划内容的不到一半。对于收集到的文献,也没能进行详细的分析。我们只对其中与我所工作比较密切相关的“烃类多相催化氧化脱氢”方面的文献,进行了分析研究,写出了调研报告。本文在对这近 1700 篇文献进行初步分析的基础上,对烃类催化选择氧化的发展动向做一些初步讨论,并对今后的工作提出一些建议。

## 二、烃类催化选择氧化的发展现状与动向

从文献调研的初步结果可以看出,烃类催化选择氧化这个领域很大,包括多种多样的催化剂、催化反应和工艺方法。按其发展的成熟程度,可以大致分为以下四类:

1. 已实现工业化、技术比较成熟的方法。例如:乙烯环氧化制环氧乙烷,二甲苯或萘氧化制苯二甲酸或酸酐,苯、丁烯、丁烷氧化制马来酸酐,丙烯氧化制丙烯醛和丙烯酸,丙烯氨氧化制丙烯腈,丁烯氧化脱氢制丁二烯等。这些技术都已比较成熟,实现了大规模工业生产,达到了较高的水平。例如:乙烯环氧化制环氧乙烷,在大规模生产中,环氧乙烷的重量收率可达 120%,以乙烯为基础计算的选择性达 80%左右,所用的银催化剂的寿命可达 3 年以上<sup>[1]</sup>;丙烯氧化制丙烯酸,单程收率可达 84—86%<sup>[2]</sup>,制丙烯醛可达 82%<sup>[3]</sup>;丁烯氧化脱氢制丁二烯,选择性超过 90%,收率可达 60—63%<sup>[4]</sup>。近年来这些方面的文章还不少,但主要是在工艺改进方面,包括相当多的专利文献。此外,也有不少关于催化剂作用机理、反应机理和反应动力学的基础性研究的文章。在我国,以上这些方法也已基本上都实现了工业化生产,其中一部分是自己研究开发成功的(如丁烯氧化脱氢制丁二烯等),也有

一些是引进国外技术或设备进行生产的。对于这些工艺过程的掌握和改进,还是有一些研究工作需要做,但其中大部分是工艺性较强的工作,比较适宜由化工部和石化总公司的研究单位去承担。我们认为我院的研究所不必再以主要力量去抓这些方面的研究工作了。

2. 正在开发中的一些方法。例如:丙烯由过氧化氢( $H_2O_2$ )氧化制环氧丙烷<sup>[6]</sup>,异丁烯氧化制甲基丙烯酸<sup>[6]</sup>,甲苯或二甲苯的氨氧化制苯腈或苯二腈<sup>[7]</sup>等。这些方法在国外一般已完成了实验室研究和中试放大,有的已实现了工业化生产,但技术上还不够成熟(例如,用过氧化氢氧化丙烯制环氧丙烷,收率很高,但由于有一定的危险性,尚未大规模生产)。在这些方法中,有关催化剂制备、工艺条件、产品纯度等方面的研究工作还很多,每年发表的文章不少,专利也相当多。这些方法在国内一般尚未工业化,有些已进行了研究,取得了较好的实验室成果,有些则准备引进。我们认为这方面可以挖掘的潜力还很大,应该进行大量研究工作。但可能要以产业部门的科研单位为主,我院也可以承担一些他们承担不了的任务。我们在这些方面可以配合产业部门的需要,做一些应用基础性的研究,或进行一些新方法的探索。

3. 正在研究中的一些方法。例如:烃类的氧化偶联(包括氧化烷基化),用络合物催化剂进行的烃类选择氧化,丙烯的共同氧化制环氧丙烷<sup>[8]</sup>,丙烯的生物催化氧化制环氧丙烷<sup>[9]</sup>,烯烃的连位羟基化(vicinal hydroxylation)<sup>[49]</sup>,烯烃的氧乙酰化<sup>[10]</sup>,苯直接氧化制苯酚<sup>[11]</sup>,甲烷的氨氧化制氢氰酸<sup>[12]</sup>等等。这些方法国外正在大力研究,但均未实现工业化生产。许多科技人员认为,这些方法希望较大,有可能在3—5年内得到可以实现工业化生产的成果。其中有些方法在国内已开展了研究。我们认为,这一类方法应该成为我院有关研究所的主要课题。在对国外文献进行认真调查、对国内情况(包括生产和市场的需要和发展趋势)进行详细了解的基础上,选择若干课题大力开展研究;并与有关企业密切配合,争取在3—5年内完成实验室研究和中试放大,这样就有可能在“八五”后期或“九五”期间实现工业化生产,为我国的国民经济建设作出贡献。

在第三节中我们将从这一类方法中选择一些进一步加以介绍。

4. 一些难度较大的方向。例如:丁烷氧化脱氢制丁二烯,甲烷直接部分氧化制甲醛或甲醇,丙烯直接氧化制环氧丙烷等,这些方法一般都已进行了多年的研究,但由于困难大,至今进展不大。然而,还是有少数研究组,仍在坚持进行研究。例如苏联巴库的一个研究组一直在进行丁烷氧化脱氢的研究,陆续发表了一些文章。虽然水平不高,应用前景也不明确,但是他们仍在继续工作。也有一些方向,由于实际需要增加,开始受到更大的重视。如

甲烷直接氧化制甲醇,由于甲醇可以进一步转化为汽油(MTG),因此需要量大增,近年来这方面的研究受到更多人的重视,工作量迅速增加,但至今尚未在技术上有突破性的进展。总的来说,这类方法的文章不多,专利也很少。

对于这一类方法的研究,在国内多属空白。由于我国科研工作的人力和物力有限,不应把主要力量放在这些方法上。但是,如果有人对某种方法有兴趣,也有一定的想法,愿意进行长期的研究,也应该给以适当的支持。因为这些方法虽然难度大,但一旦有所突破,会有较大的实际意义。

总之,从上面粗略划分的四类方法来看,我们认为科学院有关催化方面的研究力量,应该主要用于第3类方法的研究,同时也可以在第2类中选择一些对生产有较大意义而我们又比较有基础的课题,进行研究。

除了上面列举的这些应用性研究之外,文献中还有一大批关于烃类催化氧化方面的基础性研究的文章。这些工作主要是针对催化剂进行的。其中有些是金属催化剂,以银、钯这两种金属为主;而大部分是氧化物催化剂,主要是含有多种金属氧化物的复合氧化物催化剂。研究最多的是:  $V_2O_5$ 、 $TiO_2$ 、 $MoO_3$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $SnO_2$ 、 $Sb_2O_3$ 、 $Fe_2O_3$  等及其复合体(包括杂多酸)。通过为数众多的物理表征方法,研究了这些催化剂的表面活性氧种及其参加氧化还原反应的机理、不同氧化物之间的相互作用、表面 M-O 键能、催化剂的表面形貌、表面吸附态结构等。近年来的一些研究表明,在氧化反应中催化剂的表面酸性虽不是主要因素,但还是一个应予考虑的因素,对其作用机理也进行了一些研究<sup>[13]</sup>。氧化物的单晶比较难制作,因此对其特定晶面的催化作用的研究还很少。近年来也已有入对此进行了尝试,对  $MoO_3$  的不同晶面上的氧化反应进行了比较,得出了一些有意义的结果<sup>[14]</sup>。在催化氧化反应机理和动力学方面也进行了大量工作,主要研究的问题是烃类的初始活化方式、反应的表面和气相中间物、不同产物的生成途径及其控制等。总的来说,氧化物催化剂和烃类的催化氧化反应机理是比较复杂的,人们虽然已经进行了大量研究,但许多问题还没有完全弄清。

在烃类催化氧化领域中,人们还在探索一些新的反应或新的方法,例如:用催化氧化方法进行手性化合物的合成<sup>[15]</sup>,用可以透过  $O_2$  的金属膜催化剂(如银膜)进行烃类氧化以提高选择性<sup>[16]</sup>等等。对这些方法需要进行专门调研,本文不作进一步讨论。

还应该提一下的是关于催化氧化反应的振荡行为的研究。对化学反应的自持振荡的研究已有许多年的历史<sup>[17]</sup>,但对催化氧化反应中的自持振荡还研究得不多,主要是对一

些最简单的反应(如 CO、SO<sub>2</sub> 的氧化)进行了研究。这方面的研究属于基础性研究,其进展有助于进一步阐明催化反应的本质。在多相催化方面的一个问题是:已有的研究只是涉及到反应物和产物在气相中浓度的振荡,涉及到催化剂表面过程的工作还未见到。

与此相关的另一个方面是对催化反应的强制振荡(forced oscillation)的研究<sup>[18]</sup>。这里包括催化剂状态、反应物浓度、流速、温度等参数的强制振荡(即人为地造成有一定周期的脉冲,其周期可以从几秒到若干分钟)。在烃类催化氧化方面已对一些反应进行了研究,如乙烯、丙烯、二甲苯的氧化。结果表明,在某些情况下,这种不定常状态(unsteady state)的操作,可以使收率和选择性有一定的提高。在这方面苏联人的工作在上世界上占领先地位,以新西伯利亚的催化研究所为主。不久前,他们的一本这方面的专著已作为“表面科学与催化”系列丛书的第 22 卷出版<sup>[19]</sup>。我国也开始进行了一些研究,并已在某些工业生产中使用<sup>[20]</sup>。我们认为这个方向也值得重视,这方面有许多基础性的问题尚未弄清,对其研究具有一定的理论价值,同时这个方向的进展也肯定有一定的应用价值。

### 三、介绍几个正在研究中的烃类催化氧化方法

在上面列举的为数众多的正在大力研究的方法(即第 3 类方法)中,选出几个我们认为值得重视的方法,做进一步的介绍。

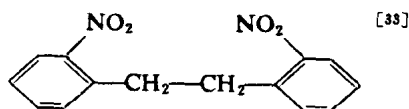
1. 烃类的氧化偶联反应。当前在烃类催化氧化方面最受人们重视的课题之一是甲烷通过氧化偶联反应转化为乙烯、乙烷和其他更高的烃类。这是利用天然气、石油气和炼厂气中大量甲烷的一个很有希望的方法,也是一个提供目前需求量很大的乙烯的有希望的新途径。从最近的专利和文章中看到,较好的结果有:86 年一个美国专利用 Zr-Co-S-P-Na-K-Cl-O 催化剂,684℃ 反应,CH<sub>4</sub> 转化率 18.1%,C<sub>2</sub> 选择性 61.4%,催化剂活性稳定<sup>[21]</sup>;西德一专利用 CaCl<sub>2</sub> 为催化剂,CH<sub>4</sub> 转化率 15.5%,C<sub>2</sub> 选择性达 80.0%<sup>[22]</sup>;还有用 15%Mn-15%焦磷酸钠-SiO<sub>2</sub> 催化剂,CH<sub>4</sub> 转化率达 22%,C<sub>2</sub> 的选择性 77%(其中 C<sub>2</sub> 61%)<sup>[23]</sup>;另有日本人的文章中用 Mn-Ni 氧化物-LiCl 催化剂,在 1023K 和 5.1—60.8kPa 压力下,得到乙烯收率 27%,选择性 60%的结果。这些结果离工业化的需要还有一定差距,因此许多研究单位都在大力进行研究,试用多种催化剂,主要目标是降低反应温度和提高收率。这个反应的机理,有人认为首先是 CH<sub>4</sub> 在固体表面上生成 CH<sub>3</sub>· 自由基,然后在气相中进行链锁反应生成 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>,其中一部分又进行脱氢生成 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>。这种反应,严格说来已不是正规的多相催化反应,反应历程也是比较复杂的,必须进行大量基础性研究(包括对链锁反应机理的



研究),才有可能对应用研究有所帮助。

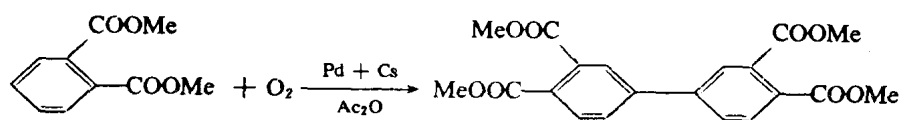
与此有关的另一个方法是:以甲烷或其他烷烃为原料,将氧化偶联与芳构化结合起来,由烷烃合成芳烃。例如:日本人以  $\text{CH}_4$  和  $\text{O}_2$  为原料,通过两种催化剂床层,一个是  $\text{LiCl}/\text{NiO}$  或  $\text{NaCl}/\text{MnO}$ ,进行氧化偶联;另一个是  $\text{Ga-ZSM-5}$  分子筛,进行芳构化,得到芳烃收率 5.5%、选择性 16.3% 的结果<sup>[25]</sup>。美国一专利中以  $\text{C}_1\text{-C}_3$  烷烃为原料也得到了类似的结果<sup>[26]</sup>。还有人先对  $\text{CH}_4$  进行氯化生成氯代甲烷,然后再用  $\text{ZSM-5}$  型沸石催化剂将其转化为烃类产物<sup>[27]</sup>。用丙烯为原料,先进行氧化偶联,得到  $\text{C}_6$  烯类化合物,再进行芳构化,也可合成苯。长春应化所在这方面做了一些工作<sup>[28]</sup>。

关于其他烃类和非烃化合物的氧化偶联,也有不少文章。其实,氧化偶联反应一开始就是从这些化合物开始的。例如:70 年代末就有专利用吡啶进行氧化偶联,得到 2,2'-二吡啶<sup>[29]</sup>,用异丁烷制备 2,5-二甲基-1,5-己二烯<sup>[30]</sup>。1981 年 Monsanto 公司申请了一大批用甲苯进行氧化偶联的专利<sup>[31]</sup>,其主要目标为生成 1,2-二苯乙烯(stilbene)和联苕(bibenzyl),较好的结果有:反应温度  $575^\circ\text{C}$ ,甲苯转化率 43.5%,选择性:二苯乙烯 66.0%,联苕 6.6%;同时生成副产物苯,选择性 21.6%。另外,还有人用苯乙烯氧化偶联,主要产物为  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH-CH=CH-C}_6\text{H}_5$ <sup>[32]</sup>;2-硝基甲苯的氧化偶联,生成主要产物

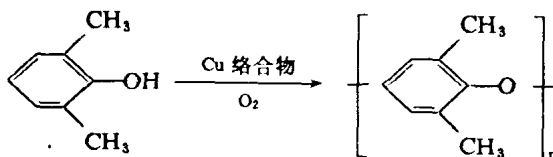


;苯二甲酸酯的氧化脱氢双聚,主要生成二苯基四元羧

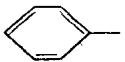
酸四甲酯(tetramethyl biphenyl-tetracarboxylate)<sup>[34]</sup>;



及其他异构体,还有一些较特殊的是:二甲基苯酚的氧化偶联聚合<sup>[35]</sup>,生成 PPO(poly-2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide):



PPO 是一种优良的工程塑料。

近年来发展的氧化甲基化(oxidative methylation),也可认为是氧化偶联反应的一种,只是是由两个不同分子(其中一个为  $\text{CH}_4$  则为氧化甲基化,如为其他烷烃,则为氧化烷基化反应)进行的反应。苏联有机合成研究所 Хчеллн 为首的研究组在这方面做了许多工作<sup>[36]</sup>。他们认为:凡是在对拉电子基团(如 ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ,  $-\text{C}\equiv\text{N}$  等)的  $\alpha$ -位置上有  $\text{CH}_3$ -基团的化合物,都可以进行这类反应。他们从 70 年代初就开始申请专利<sup>[37]</sup>,着重开发了甲苯  $\xrightarrow{+\text{CH}_4}$  乙苯 + 苯乙烯、副产苯酚、甲酚、苯和乙腈  $\xrightarrow{+\text{CH}_4}$  丙腈 + 丙烯腈,副产  $\text{HCN}$  两种方法。据 83 年的一个报告中说,已进行了模试,正在准备 100 公斤甲苯/小时(约 800—900 吨/年)规模的扩大试验<sup>[36]</sup>。他们认为此反应与甲烷氧化偶联一样,也是在表面引发后在气相中进行的自由基反应,因此添加引发剂  $\text{CH}_2(\text{OMe})_2$  可以有助于引发  $\text{CH}_3\cdot$  的生成,能提高乙苯和苯乙烯的收率<sup>[36]</sup>。这方面可能的反应还有:异丁烯 +  $\text{CH}_4 \xrightarrow{\text{O}_2}$  异戊烯 + 异戊二烯;丙烯 +  $\text{CH}_4 \xrightarrow{\text{O}_2}$  正丁烯 + 丁二烯等,这类反应处于初步研究和开发阶段,值得重视。

2. 用络合物催化剂进行的烃类催化选择氧化。这也是近年来受到很大重视的一个方向,文献中有好多篇很详细的综述文章<sup>[39]</sup>,发表的论文也很多。已研究的催化剂和反应是五花八门的,其中大部分是在溶液中进行的均相反应。这方面内容很多,本文只简单地介绍一些情况。

这方面相当一部分工作是用模仿生物加氧酶的络合物,主要是各种金属卟啉为催化剂进行的。例如,波兰 J. Haber 等用  $\text{Co}(\text{p-X})\text{TPP}$ ( $\text{TPP}$  为四苯基卟啉,  $(\text{p-X})$  表示苯基为对位取代的,  $\text{X}=\text{H}, \text{CH}_3, \text{t-C}_4\text{H}_9, \text{Cl}, -\text{OCH}_3$ ) 为催化剂对苯甲醛与丙烯进行共同氧化,产物为苯甲酸与环氧丙烷。反应中苯甲醛先被氧化成为过苯甲酸,后者与  $\text{Co}$  卟啉生成络合物,作为环氧化试剂对丙烯进行反应,生成环氧丙烷<sup>[40]</sup>。我国也开展了不少研究<sup>[41]</sup>。许多人认为这是一个很有前途的方向,不但有助于阐明生物加氧酶的作用机理,而且也可能得到一些有工业应用价值的成果。

另一部分工作是用较简单的络合物进行的,所用络合物品种很多,也包括一些高分子化合物的络合物;试用过的金属不下一、二十种;进行氧化反应的底物包括烷烃、烯烃和芳烃。酞青金属络合物是应用较多的一种络合物。用络合物催化剂进行的反应的主要优点是,一般可以在比较温和的条件下进行,而且可能对较难活化的饱和  $\text{C-H}$  键进行活化。例如,某些 VIII 族金属络合物,可以与  $\text{C-H}$  反应使金属原子插入  $\text{C-H}$  之中,生成  $\text{C-M-}$