

Green Catalytic
Process and Technology

绿色催化 过程与工艺

第二版

王延吉 赵新强 编著



化学工业出版社

绿色催化 过程与工艺

第二版

王延吉 赵新强 编著



化学工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

绿色催化过程与工艺/王延吉, 赵新强编著. —2 版.
北京: 化学工业出版社, 2014. 6
ISBN 978-7-122-20296-3

I. ①绿… II. ①王…②赵… III. ①催化-化学反应
工程-无污染技术 IV. ①TQ032.4②X78

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 069098 号

责任编辑: 徐雅妮 杜进祥
责任校对: 吴 静

文字编辑: 林 媛
装帧设计: 关 飞

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司
装 订: 三河市胜利装订厂
787mm×1092mm 1/16 印张 30 字数 754 千字
2015 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷



购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 98.00 元

版权所有 违者必究

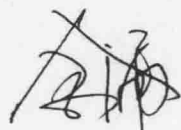
序

资源匮乏、能源短缺和环境污染是当今人类社会可持续发展必须面对的问题。而绿色化学属于能最大限度从资源合理利用、环境保护及生态平衡等方面满足人类可持续发展的化学。其主要特点是从反应的原子经济性和产品全生命周期考量，高效、安全地利用资源，节约能源和减少排放，又不产生污染。因此，绿色化学必将在解决上述问题上发挥重要作用。

催化科学是绿色化工过程的基础。新型催化材料和催化剂的发明，极大地促进了绿色化学和化工技术的发展。例如，钛硅分子筛催化剂的出现，解决了环氧丙烷、己内酰胺传统生产方法存在的工艺路线长、原子利用率低以及环境污染等问题，使其生产过程更清洁、高效。河北工业大学王延吉教授、赵新强教授长期从事绿色催化反应工程与工艺的研究工作，他们结合自己的研究成果，对绿色化学品碳酸二甲酯、异氰酸酯的绿色催化合成过程，环境友好固体酸、酸性离子液体及其应用，超临界流体中的分子催化反应、多相催化反应、聚合反应、酶催化反应、生物质转化反应，烃类清洁催化氧化反应与工艺，以及催化反应过程集成、简单化工艺等进行了论述。涉及的催化剂包括固体酸、金属、金属络合物、金属氧化物、分子筛、生物酶等，并通过典型化工过程，说明了这些催化剂在绿色催化反应中的作用。

化工过程绿色化是学术界和企业界追求的目标。该书的出版会对推进绿色化学和化工的教学、科学研究、科学普及，实现社会和经济的可持续发展发挥积极的作用。该书既有传统理论，又有时代特色，对于化学、化工、环境领域的科研人员、工程技术人员、研究生、本科生等都是一本颇有价值的参考书。我乐见此书的补充再版，希望可以引导更多致力于促进社会可持续发展的人们进入相关领域。

中国工程院院士、清华大学教授



2014 年 7 月

第一版序

在全世界范围的传统化学工业，给人类提供了极为丰富的化学产品，根据现有资料，人类生产的化学产品已经达到 10 万种之多，产品总值约达 1 万亿美元（中国化工产值约为 5000 亿人民币）。这些化工产品极大地丰富了人类的物质生活，提高了生活质量，并在控制疾病传播、延长寿命、提高农业产量和作物质量、存储和保鲜食物等诸多方面，起到了十分重要的作用。但是人们也看到，在生产和使用这些化学产品的过程中也会产生大量的废物，造成了环境污染。粗略估计，全世界目前每年产生的废物危险品约 3 ~ 4 亿吨（中国化学工业年排放的废水约占全国工业排放总量的 22.5%；废气占 7.82%；固体废物占 5.93%），给人类带来了灾难。解决环境污染、维持人类社会的可持续发展，已经成为新世纪人类面临的重大挑战。

面对上述危机，在 20 世纪 90 年代，在国际化学化工领域兴起了绿色化学研究和开发的新兴潮流。绿色化学的核心是要利用化学原理和新化工技术，以“原子经济性”为基本原则，从源头上消除污染。即在获取新物质的化学过程中，充分利用每个原料原子，实现“零排放”，既不产生污染，又充分利用资源；采用无毒、无害的原料、溶剂、助剂和催化剂，通过无害的反应过程，节约能源，生产对社会安全、对环境友好、对人身健康有益的产品。绿色化学工艺的各个环节都是洁净的和无污染的过程。绿色化学不仅将为传统化学工业带来革命性的变化，而且必将推动绿色能源工业、绿色制造工业和绿色农业等新兴领域的建立与发展。不难想象，绿色化学和绿色化工不但是改造旧传统的过程，也必然是一种多学科互相渗透的创新和艰辛奋进领域，是化学家和化学工程师们面临的一项新的挑战，21 世纪将会给化学产业展开一个崭新的局面。

绿色化学概念是在 20 世纪 90 年代末被引入我国的，立即引发了我国科学界的广泛关注。有关绿色化学的研究与开发工作已有所开始，研究论文报告的发表初见端倪，科学普及宣传作品已有所出版。但是有关的专门学术著作尚不多见（参见第一章绿色化学引论）。绿色化学不但是科学研究和开发的广阔领域，也是多方学术撰述的广大“驰骋疆场”。河北工业大学化工学院王延吉和赵新强同志以绿色催化反应过程与工艺和材料化学为研究方向，已在国内外发表论文数十篇。他们以为本科生和研究生开设的专业课程讲稿为基础，改编结集成为一部专著《绿色催化过程与工艺》，交由化学工业出版社印发出

版。他们从催化过程是开发绿色化工技术的重要科学基础这个角度展开对绿色化学化工的系统论述，因而这部专著是一部有特色的作品，它的出版发行无疑将会加强我国科技界对绿色化学的重视，也为化学化工高等教育提供了一部优秀教科书专著，对专业教学、科学研究和技术开发都有重要参考价值。我乐见此书的出版问世，并预见它将会受到化学化工学术界的热烈欢迎，特为序。

中国科学院资深院士、南开大学化学学院教授

申泮文

2002年1月

前言

绿色化学诞生于 20 世纪 90 年代后期。自进入 21 世纪以来,绿色化学的理念被人们普遍接受,并在学术界和工业界都取得了惊人的进展。尤其是,随着分子化学工程、新催化材料及化工强化技术等研究的深入,开发出了许多绿色化工技术和工艺。为此,本书在第一版的基础上,每章均补充了 2002 年以后绿色催化过程与工艺方面的研究成果。

第二版对全书内容进行了优化,原来的八章归纳为现在的六章。将第一版中的“精细化学品绿色合成过程中的催化技术”(第 6 章)、“电化学技术在绿色化工过程中的应用”(第 7 章)和“生物技术在绿色化工过程中的应用”(第 8 章)等精简并纳入到其他章节中,不再单独成章。增加了“催化反应过程集成及简单化工艺”一章。这样可使本书内容更加集中,系统性更强。为了便于读者了解绿色化学和化工的相关信息,在第 1 章末增加了附录 1~附录 4。

第二版中的每个章节均补充了最新研究进展,并且增加了新的内容,包括:第 1 章中的 2002 年以后的美国“总统绿色化学挑战年度奖”简介及相关概念;第 2 章中的碳酸二甲酯和异氰酸酯新合成方法及应用领域;第 3 章中的酸性离子液体和碳基固体酸;第 4 章中的超临界水中纤维素水解糖化反应和生物质制氢反应、超临界甲醇法制备生物柴油过程及超临界 CO_2 -离子液体(聚乙二醇、水)两相催化体系及其应用;第 5 章将烃类清洁催化氧化反应分为晶格氧为氧化剂的高温氧化反应、双氧水为氧化剂的低温氧化反应及分子氧为氧化剂的直接氧化反应等三类进行论述。晶格氧部分氧化甲烷制合成气、丙烷晶格氧氧化反应、 H_2O_2 -离子液体氧化反应体系、环己烷分子氧选择性氧化制环己醇(酮)及混合导体透氧膜反应器与其在烃类选择氧化中的应用等属于新增内容。

本书由王延吉、赵新强编著。赵茜对全书进行了校对,并撰写了第 2 章,薛伟撰写了 3.9 节。在成稿过程中,王淑芳、王桂荣、李芳、张东升、高丽雅、安华良等老师,以及丁晓墅、孙蕾、岳红杉、任小亮、徐元媛、闫亚辉等研究生做了大量的工作,付出了辛勤的汗水,在此一并表示衷心感谢。

感谢书中引用文献的作者们。感谢化学工业出版社的大力支持。

感谢国家自然科学基金的资助(21236001)。

特别感谢南开大学申泮文院士为第一版作序,清华大学金涌院士为第二版作序。

绿色化学与化工技术给化学工业带来了生机盎然的春天,也必将在与人和自然的和谐发展中结出丰硕的果实。本书如能对读者有所启发,是我们最高兴的事。

王延吉 赵新强

2014 年 7 月

第一版前言

21 世纪传统的化学与化工行业正面临着人类可持续发展要求的严峻挑战，化学工业的出路在于大力开发和应用绿色化工技术。绿色化工技术是通过绿色化学原理产生和发展的技术。而绿色化学是从源头上防止污染的化学，是能最大限度从资源合理利用、环境保护及生态平衡等方面满足人类可持续发展的化学，是当今化学科学研究的前沿，是在现代化学基础上，与物理、生物、材料及信息等学科交叉而形成的新兴学科，它诞生于 20 世纪 90 年代后期，正处于快速发展之中。

绿色化学要求反应物及反应过程应具有以下特点：采用无毒无害的原料、在无毒和无害的反应条件（催化剂、溶剂）下进行、反应具有高选择性、产品应是环境友好的。另外，在国际公认的绿色化学 12 条准则中，第 9 条就是新型催化剂的开发和使用，要求合成方法中尽可能采用高选择性的催化剂。这些都说明了催化剂在绿色化学与化工中的重要性。事实上，一种新型催化剂和新催化工艺的研制或开发成功往往会带来化学工业的发展和变革，如 20 世纪 20 年代初期，合成氨铁催化剂的发明推动了煤化学工业的发展。20 世纪 50 年代石油化学工业的兴起与 Ziegler-Natta 聚合催化剂是分不开的。20 世纪 80 年代碳一化学的发展与催化剂息息相关，并且城市大气的最大污染源——汽车尾气的治理也是通过三元催化剂实现的。据统计，现在由工业提供的化学品中有 85% 是通过催化过程生产的，催化剂在化学工业中占有极其重要的地位。因此，可以说催化过程是开发绿色化工技术的重要科学基础。基于这些理由，本书从催化剂和催化反应的角度论述了相关的绿色催化反应和工艺过程。

首先，本书介绍了绿色化学的基本知识和研究状况，这是本书的基础。目的是使读者对绿色化学知识和发展动态有一定的了解。应该说绿色化学理论是建立在传统化学原理基础之上的，但它更显示出与其他学科交叉的特色。另外，由于其正处于发展过程，编者还不能对绿色化学理论进行系统介绍，只是尽可能较全面地总结了相关的基本原理。

其次，本书以绿色催化反应与绿色工艺、新催化材料及新催化反应条件等为主线，具体围绕绿色化学品、环境友好固体酸、超临界催化反应、清洁氧化反应过程及绿色精细化工五个方面进行了重点介绍，包含了各种类型催化剂和催化反应过程。

对于绿色化学品，本书主要介绍了碳酸二甲酯的合成及应用，包括工业化生产工艺、开发中的合成方法以及碳酸二甲酯在异氰酸酯的合成、聚碳酸酯合成、甲基化反应、制造新化学品及在大气保护中的应用；对于环境友好的固体酸，主要介绍了金属氧化物、黏土矿物、

沸石分子筛、杂多酸化合物、离子交换树脂及超强酸等固体酸催化剂,以及应用固体超强酸取代液体酸的典型石油化工过程;对于超临界催化反应,主要介绍了超临界流体中化学反应的相关基础、超临界流体中分子与多相催化反应、超临界二氧化碳中高分子合成与脂肪酶催化反应、超临界水催化氧化反应以及超临界技术在新催化材料制备中的应用;对于清洁催化氧化反应,主要介绍了烃类晶格氧选择催化氧化工艺过程和钛硅分子筛催化剂上双氧水为氧化剂的选择氧化反应与工艺;对于绿色精细化工,主要介绍了精细化学品绿色合成中的催化技术以及具体实例等。

最后,对实现绿色化学的另外两个重要途径——电化学技术和生物技术在绿色化工过程中的应用进行了概括介绍。

本书是由作者几年来为本科生、研究生开设的专业课程讲稿改编而成的。由于绿色化学发展较快,在编写过程中尽量采用最新的文献,并包括了作者本人的一些研究成果。

尽管我们力图使该书达到高质量,对读者有所裨益,但由于编者水平有限,书中难免会有不足甚至错误之处,恳请读者批评指正。

本书由王延吉和赵新强编著。在编写过程中,得到了张广林、申群兵、周炜清、邬长城、王荷芳、张海涛、张艳、孟震英及张文健等研究生的大力帮助,他们在资料整理、文字打印及校对等方面付出了辛勤劳动,在此表示衷心感谢!

编者还要特别感谢书中所引用文献的作者们!

衷心感谢南开大学申泮文院士为本书作序!

王延吉 赵新强

2002年1月

目 录

第 1 章 绿色化学引论 / 1

1.1 化学工业与可持续发展	1
1.1.1 可持续发展的基本概念	1
1.1.2 化学工业的特点和可持续发展之路	2
1.2 低碳经济与化学工业	3
1.3 绿色化学的诞生	3
1.4 绿色化学的含义及特点	4
1.5 绿色化工过程的相关术语和度量因子	5
1.5.1 原子经济性和原子利用率	5
1.5.2 环境因子和环境系数	10
1.5.3 质量强度	11
1.5.4 绿色组装过程	12
1.5.5 清洁生产	13
1.6 绿色化学的研究内容与实现途径	13
1.6.1 绿色化学的研究内容	13
1.6.2 绿色化学的实现途径	15
1.6.3 绿色化学的 12 项准则	20
1.6.4 绿色化学准则的发展	26
1.6.5 绿色工程原则	27
1.7 美国“总统绿色化学挑战年度奖”简介	28
附 录	42
参考文献	44

第2章 绿色化学品——碳酸二甲酯的合成及其应用 / 46

2.1 碳酸二甲酯的性质	47
2.2 碳酸二甲酯工业化生产工艺	48
2.2.1 光气化法	48
2.2.2 酯交换法	49
2.2.3 甲醇液相氧化羰基化法	51
2.2.4 甲醇气相氧化羰基化两步法	52
2.3 甲醇气相氧化羰基化直接合成碳酸二甲酯	54
2.3.1 $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2\text{-KOAc/AC}$ 系催化剂	55
2.3.2 铜氧化物催化剂	56
2.4 甲醇-尿素醇解法合成碳酸二甲酯	58
2.5 甲醇与 CO_2 合成碳酸二甲酯	60
2.6 生物质甘油为初始原料合成碳酸二甲酯	62
2.7 甲醇、环氧丙烷、二氧化碳为原料直接合成碳酸二甲酯	63
2.8 碳酸二甲酯替代光气绿色合成异氰酸酯	65
2.8.1 光气的性质	65
2.8.2 异氰酸酯的光气化工业生产方法	66
2.8.3 碳酸二甲酯代替光气绿色合成甲苯二异氰酸酯	67
2.8.4 碳酸二甲酯代替光气绿色合成二苯甲烷二异氰酸酯	76
2.8.5 碳酸二甲酯代替光气绿色合成六亚甲基二异氰酸酯	89
2.8.6 氨基甲酸甲酯分解制异氰酸酯的反应机理	91
2.9 异氰酸酯的其他合成方法	92
2.9.1 尿素-醇法合成异氰酸酯	92
2.9.2 二硝基苯还原羰基化反应合成甲苯二异氰酸酯	94
2.9.3 硝基苯还原羰基化法合成二苯甲烷二异氰酸酯	96
2.9.4 苯胺氧化羰基化法合成二苯甲烷二异氰酸酯	97
2.9.5 脲醇解法合成异氰酸酯	98
2.9.6 碳酸二甲酯和二苯基脲耦合法合成异氰酸酯	99
2.9.7 CO_2 一步法合成异氰酸酯	100
2.10 聚碳酸酯合成的新路线	101
2.10.1 利用碳酸二甲酯代替光气的熔融法	101
2.10.2 双酚 A 直接氧化羰基化合成路线	102
2.11 碳酸二苯酯合成路线	103
2.11.1 DPC 光气化合成方法	104

2. 11. 2 酯交换合成法	104
2. 11. 3 苯酚氧化羰基化合成 DPC 法	108
2. 12 碳酸二甲酯在甲基化反应中的应用	115
2. 12. 1 C-甲基化反应	115
2. 12. 2 苯酚的O-甲基化反应	118
2. 12. 3 碳酸二甲酯与硫醇的反应	119
2. 12. 4 苯胺的N-甲基化反应	119
2. 13 碳酸二甲酯在合成生物柴油中的应用	120
2. 13. 1 化学催化法	122
2. 13. 2 酶催化法	123
2. 13. 3 超临界法	125
2. 14 碳酸二甲酯在大气保护中的应用	125
2. 14. 1 碳酸二甲酯作为汽油添加剂	125
2. 14. 2 碳酸二甲酯作为柴油添加剂	126
2. 14. 3 碳酸二甲酯用作取代 CFC 的制冷机的机油	127
2. 14. 4 碳酸二甲酯作为捕集 CO ₂ 的溶剂	128
2. 15 碳酸二甲酯在二甘醇双烯丙基碳酸酯(ADC)合成中的应用	128
2. 16 碳酸二甲酯的其他应用	130
参考文献	133

第 3 章 环境友好固体酸和酸性离子液体及其应用 / 140

3. 1 固体酸的定义、分类及测定	141
3. 1. 1 定义与分类	141
3. 1. 2 酸性测定	142
3. 2 金属氧化物	143
3. 2. 1 氧化钛和氧化锆	143
3. 2. 2 氧化铈和氧化钽	144
3. 2. 3 氧化铝和氧化硅	144
3. 2. 4 固体磷酸	146
3. 3 复合金属氧化物	146
3. 3. 1 酸性产生机理	146
3. 3. 2 影响二元氧化物酸碱性的因素	147
3. 3. 3 具有代表性的二元氧化物	148
3. 4 黏土矿物	150
3. 4. 1 层状硅酸盐类	150

3.4.2	层状硅酸盐与交联黏土的酸性	151
3.4.3	层状硅酸盐催化剂上的有机反应	152
3.4.4	交联黏土的催化作用	153
3.5	沸石分子筛	153
3.5.1	沸石分子筛的结构	153
3.5.2	沸石的酸性	154
3.5.3	金属硅酸盐沸石的酸性	154
3.5.4	$\text{AlPO}_4\text{-}n$ 、 $\text{SAPO-}n$ 及其有关性质	154
3.5.5	沸石分子筛上的择形反应	156
3.6	杂多酸化合物	157
3.6.1	概述	157
3.6.2	制备与物性	158
3.6.3	固体状态的酸性性质	159
3.6.4	酸催化作用	160
3.6.5	杂多酸催化剂在石油化工中的应用	161
3.7	离子交换树脂	162
3.7.1	离子交换树脂的结构	162
3.7.2	苯乙烯-二乙烯基苯离子交换树脂的催化特性	163
3.7.3	Nafion-H 所催化的有机反应	164
3.8	固体超强酸	165
3.8.1	概述	165
3.8.2	$\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体超强酸	166
3.8.3	负载金属氧化物固体超强酸	168
3.8.4	固体超强酸在石油化工中的应用	169
3.9	碳基固体酸	171
3.9.1	碳基固体酸的制备与性质	171
3.9.2	碳基固体酸在催化反应中的应用	180
3.10	应用固体酸取代液体酸的典型石油化工过程	182
3.10.1	苯与乙烯烷基化反应制备乙苯	183
3.10.2	苯与丙烯烷基化反应制备异丙苯	185
3.10.3	异丁烷与烯烃烷基化制备高辛烷值汽油调和组分	189
3.10.4	酯化、醚化及水合反应	192
3.11	酸性离子液体	193
3.11.1	离子液体的性质	193
3.11.2	离子液体制备和提纯方法	194
3.11.3	酸性离子液体类型	196
3.11.4	酸性离子液体制备	197

3.11.5	酸性离子液体表征	198
3.11.6	离子液体对催化反应性能的影响	199
3.11.7	离子液体在催化反应分离中的应用	202
3.11.8	酸性离子液体在聚合反应中的应用	204
3.11.9	酸性离子液体在烷基化反应中的应用	204
3.11.10	酸性离子液体在重排反应中的应用	205
3.11.11	酸性离子液体在酯化反应中的应用	207
3.11.12	酸性离子液体在缩合反应中的应用	208
3.11.13	离子液体实现产业化的挑战	211
参考文献		212

第4章 超临界流体中的催化反应过程 / 217

4.1	超临界流体中化学反应的相关基础	218
4.1.1	高压相行为	218
4.1.2	化学反应平衡	220
4.1.3	超临界条件下的反应动力学	223
4.1.4	超临界流体的共溶剂效应	227
4.1.5	超临界反应常用的流体介质	228
4.2	超临界流体中分子催化反应	230
4.2.1	分子催化简述	230
4.2.2	超临界流体中有机金属化合物的合成	232
4.2.3	超临界流体中有机化学反应	233
4.2.4	超临界流体中均相催化反应	244
4.3	超临界流体中的多相催化反应	250
4.3.1	超临界条件下的 F-T 合成反应	250
4.3.2	应用超临界 CO ₂ 合成碳酸丙烯酯	257
4.3.3	超临界状态下固体酸催化反应	259
4.3.4	超临界条件状态下多相催化氧化反应	264
4.3.5	超临界状态下其他多相催化反应	266
4.4	超临界 CO ₂ 流体中高分子合成	268
4.4.1	超临界 CO ₂ 的性质	268
4.4.2	超临界 CO ₂ 作为聚合反应介质	270
4.4.3	超临界 CO ₂ 条件下新型功能高分子材料的制备	273
4.5	超临界条件下的酶催化反应	274
4.6	超临界水的酸催化功能与反应性能	277
4.6.1	超临界水的溶剂特性	277

4.6.2	超临界水中的有机合成反应	278
4.6.3	超临界水中氧化反应	279
4.6.4	超临界水中纤维素水解糖化反应	282
4.6.5	超临界水中生物质(纤维素)气化制氢反应	286
4.6.6	超(近)临界水中的聚合物的降解反应	288
4.7	超临界甲醇法制备生物柴油过程	289
4.7.1	超临界甲醇法制备生物柴油过程的热力学行为	290
4.7.2	超临界流体技术制备生物柴油的反应机理及动力学	291
4.7.3	超临界流体二步法制备生物柴油及其动力学	292
4.7.4	工艺操作条件对超临界流体技术制备生物柴油的影响	293
4.7.5	微藻为原料在超临界醇(水)中合成生物柴油	295
4.8	超临界 CO ₂ -离子液体(聚乙二醇、水)两相催化体系及其应用	296
4.8.1	CO ₂ /ILs 二元系相行为	297
4.8.2	含有 CO ₂ /ILs 多元混合物相行为	299
4.8.3	超临界 CO ₂ /ILs 两相体系的催化反应性能	300
4.8.4	超临界 CO ₂ /聚乙二醇两相体系的催化反应性能	302
4.8.5	超临界 CO ₂ /水两相体系的催化反应性能	305
4.9	超临界流体在催化剂制备中的应用	306
4.9.1	利用物理性质制备催化剂	306
4.9.2	利用化学性质制备催化剂	307
	参考文献	311

第5章 烃类清洁催化氧化反应与工艺 / 320

5.1	烃类清洁催化氧化反应类型	321
5.1.1	烃类晶格氧选择氧化反应	322
5.1.2	绿色氧化剂——过氧化氢的合成	323
5.1.3	氧分子的活化与催化反应	328
5.2	晶格氧为氧源的丁烷选择氧化制顺酐工艺	335
5.2.1	丁烷氧化制顺酐传统工艺	335
5.2.2	丁烷氧化制顺酐晶格氧氧化工艺	335
5.2.3	丁烷晶格氧氧化制顺酐催化剂及动力学	337
5.3	间二甲苯氨氧化制间苯二甲腈工艺	338
5.3.1	传统工艺	338
5.3.2	晶格氧氧化工艺	339
5.4	晶格氧部分氧化甲烷制合成气	341
5.4.1	合成气的制备方法	341

5.4.2	化学链重整技术(CLR)及其特点	342
5.4.3	甲烷 CLR 氧载体	343
5.4.4	甲烷 CLR 反应器系统	345
5.5	丙烷晶格氧氧化反应	348
5.5.1	丙烷晶格氧氧化脱氢制丙烯	348
5.5.2	丙烷晶格氧氧化制丙烯酸	349
5.5.3	丙烷晶格氧氧化制丙烯醛	349
5.5.4	MoVTaNbO 催化剂用于丙烷选择氧化与氨氧化	349
5.6	双氧水为氧化剂的绿色化学反应应用钛硅分子筛催化剂	350
5.7	钛硅分子筛上丙烯-H ₂ O ₂ 环氧化反应制环氧丙烷	355
5.7.1	氯醇法制环氧丙烷简介	356
5.7.2	钛硅沸石催化剂上丙烯环氧化反应	358
5.7.3	具有空心结构纳米钛硅沸石上丙烯环氧化反应	362
5.7.4	钛硅沸石上丙烯环氧化工艺	364
5.7.5	TS-1 催化丙烯环氧化反应器	365
5.7.6	丙烯环氧化与 H ₂ O ₂ 的集成过程	366
5.8	环己酮氨氧化制环己酮肟	371
5.8.1	环己酮肟的传统生产方法	371
5.8.2	钛硅分子筛 TS-1 上环己酮氨氧化制环己酮肟反应性能	372
5.8.3	合成环己酮肟的反应机理和动力学	373
5.8.4	合成环己酮肟 TS-1 催化剂改进	375
5.8.5	微乳条件下环己酮的氨肟化反应	376
5.8.6	环己酮氨氧化制环己酮肟工艺与传统工艺对比	376
5.8.7	合成环己酮肟的其他新方法	379
5.9	H ₂ O ₂ -离子液体氧化反应体系	381
5.9.1	双氧水-离子液体催化氧化反应制备己二酸	381
5.9.2	双氧水-离子液体催化氧化柴油脱硫反应体系	383
5.9.3	双氧水-离子液体中的其他反应体系	385
5.10	饱和烷烃的氧化反应	387
5.11	苯胺的氧化反应	388
5.12	烯烃的环氧化反应	389
5.13	苯酚氧化反应	390
5.14	双氧水为氧化剂的其他氧化反应	391
5.15	环己烷分子氧选择性氧化制环己醇(酮)	392
5.15.1	均相催化氧化	393

5.15.2 非均相催化氧化·····	394
5.15.3 Mn(Ⅲ)TPP-Au/SiO ₂ 复合催化剂及在空气氧化环己烷中的应用·····	395
5.16 混合导体透氧膜反应器及在烃类选择氧化中的应用·····	398
5.16.1 混合导体透氧膜的氧渗透原理·····	398
5.16.2 混合导体透氧膜的材料种类及结构·····	399
5.16.3 混合导体透氧膜反应器·····	399
5.16.4 膜反应器在甲烷部分氧化反应中的应用·····	401
5.16.5 膜反应器在甲烷氧化偶联制乙烷和乙烯中的应用·····	401
5.16.6 膜反应器在乙烷氧化脱氢制乙烯中的应用·····	402
5.16.7 膜反应器在氧化物催化分解脱氧中的应用·····	402
参考文献·····	403

第6章 催化反应过程集成及简单化工艺 / 410

6.1 纳米尺度反应过程集成构成的简单化反应过程·····	411
6.1.1 环氧烷烃、二氧化碳及甲醇直接合成碳酸二甲酯集成系统·····	411
6.1.2 合成气为原料直接合成二甲醚集成系统·····	415
6.1.3 CO ₂ 加氢直接合成二甲醚集成系统·····	417
6.1.4 丙烯、氧气及氢气直接合成环氧丙烷集成系统·····	419
6.1.5 甲醇氧化直接合成二甲氧基甲烷集成系统·····	421
6.1.6 Ru/HT 双功能催化剂上直接合成反应集成系统·····	427
6.1.7 以苯为原料直接合成环己醇集成系统·····	427
6.1.8 环己酮氨氧化直接合成己内酰胺集成系统·····	428
6.1.9 合成苯氨基甲酸甲酯反应与其缩合反应过程的集成系统·····	429
6.1.10 以硝基苯为原料直接合成对氨基苯酚的集成系统·····	429
6.1.11 以苯甲酸甲酯、甲醇及水为原料直接合成苯甲醛的集成系统·····	429
6.2 微米尺度反应过程集成构成的简单化反应过程·····	430
6.2.1 包覆膜催化剂及合成气一步合成异构烷烃(F-T合成)的集成系统·····	430
6.2.2 酸碱催化的连串反应集成系统·····	431
6.2.3 双结构分子筛中重油裂化与择形催化反应集成系统·····	432
6.2.4 核-壳双功能催化剂上 CO ₂ + H ₂ 直接合成二甲醚集成反应系统·····	432
6.2.5 核-壳双功能催化剂上 H ₂ 、O ₂ 、丙烯直接合成环氧丙烷集成反应系统·····	433
6.2.6 无机膜反应器中 H ₂ 、O ₂ 、苯直接合成苯酚集成反应系统·····	434
6.2.7 用于化工过程安全的纳/微尺度绿色反应集成系统展望·····	435
6.3 直接化催化反应过程与工艺·····	436
6.3.1 苯为初始原料直接催化合成苯胺·····	436
6.3.2 苯为初始原料直接催化合成苯酚·····	441