

进展与述评

液/液两相催化进展

孔凡志, 田建华, 金子林

(大连理工大学 精细化工国家重点实验室 辽宁 大连 116012)

[摘要] 以烯烃的齐聚、氢甲酰化反应为例,介绍了 SHOP 法和 RCH/RP 工艺这两例最重要的工业化液/液两相催化过程,对近年来液/液两相催化体系的最新研究进展进行了评述,重点介绍了水/有机两相温控相转移催化和以氟两相体系及离子液体为代表的非水液/液两相催化体系,并对其工业应用的前景进行了探讨。

[关键词] 液/液两相催化; 烯烃; 氢化; 氢甲酰化; 绿色化学

[文章编号] 1000-8144(2002)05-0387-06

[中图分类号] O 643.32

[文献标识码] A

均相过渡金属络合催化相对于传统的多相催化具有反应条件温和、催化活性高、选择性好和催化剂设计和制备过程的可控性好等优点,但同时也存在催化剂与反应产物分离困难的问题。由于均相络合催化剂一般由价格比较昂贵的过渡金属如铑、钯、钌、钴等的络合物构成,因此能否解决催化剂的分离与循环利用问题是均相络合催化工业应用的关键。

有机金属配合物催化剂大多只溶于有机溶剂,反应时和产物同处一相,往往需要通过蒸馏、分解、转化和精馏等较复杂的热操作方法将催化剂和产物分离,既耗能又易导致催化剂失活。20 世纪 60 年代末,SHOP(Shell Higher Olefins Process)法^[1,2]乙烯齐聚技术的成功开发开创了液/液两相催化的先例。液/液两相催化是指将均相催化剂动态“负载”在与产物互不相溶的液相,实现均相反应的多相化。该技术的出现,为解决催化剂的分离和回收提供了新方法。1984 年丙烯水/有机两相氢甲酰化反应实现了工业化(RCH/RP 工艺)^[3],在此后近 20 a 内,有关这一领域发展的文献报道和技术专利的数量激增。本文以烯烃的氢甲酰化、氢化反应为例就近年来液/液两相催化体系的新发展进行评述。

1 水/有机两相催化体系

以水为极性相的液/液两相催化体系的构思最初是由 Manassen^[4]提出的,在此基础上,Cornils 等^[5,6]的研究工作为水/有机两相催化体系的工业应用铺平了道路。1984 年,以水溶性膦配体三苯基膦三间磺酸钠(TPPTS)和铑的 Wilkinson 型配合物 $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3]$ 为催化剂的丙烯水/有机两相氢甲酰化制正丁醛技术(即 RCH/RP 工艺)在德

国 Ruhrchemie 公司获得工业应用(其工艺流程图见图 1),目前在韩国也建有生产装置,正丁醛的年产量达 600 kt^[7]。在 RCH/RP 工艺中,催化剂是在反应器中原位合成的,催化剂质量分数为 $(2.0 \sim 3.5) \times 10^{-4}$,反应在 120 °C、5.0 MPa(H_2/CO 体积比为 1/1)下进行,要求丙烯的质量分数不低于 95%,而其转化率则大于 95%,醛收率大于 99%,正/异摩尔比为 95/5。与传统的工艺相比,RCH/RP 工艺具有工艺简单、效率与费用比高的优点,而且由于采用无毒、不燃的水作溶剂,提高了生产的安全性,同时也大大降低了对环境的污染,是典型的清洁生产工艺。

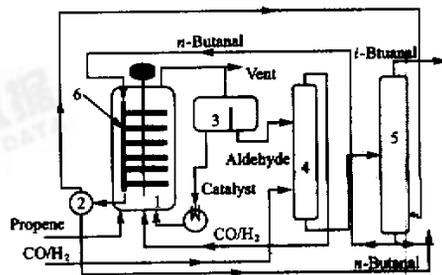


图 1 RCH/RP 工艺流程图

Fig. 1 Flow diagram of RCH/RP process.

1. Continuous stirred tank reactor
2. Liquid/vapor separator
3. Decanter
4. Stripping column
5. Distillation column
6. Falling film evaporator

除 RCH/RP 工艺外,其它水/有机两相催化体系的工业应用也有文献报道。如日本 Kuraray 公司^[8]的 1,3-丁二烯加氢二聚制壬二醇工艺、法国

[收稿日期] 2001-09-11 [修改稿日期] 2001-12-07。

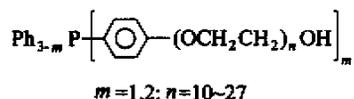
[作者简介] 孔凡志(1971-)男,黑龙江省密山市人,博士生。联系人:金子林,电话 0411-3631333-3230。

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目(29906001)

Rhône - Poulenc 公司的维生素 A、E 中间体制备工艺^[9]以及美国 Union Carbide 公司^[10]的烯烃氢甲酰化工艺都成功地采用了水/有机两相体系。

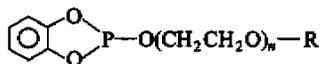
在水/有机两相催化体系中,反应主要发生在水相。因此,它的适用范围受反应底物的水溶性限制。如对于高碳烯烃来说,由于它们的水溶性极小或几乎没有水溶性,致使在以典型的水溶性 TPPTS/Rh 催化的水/有机两相体系中很难进行反应。对此,诸多学者进行了深入细致的研究,并提出了一些解决办法,如加入共溶剂(能与水混溶的乙醇等低级醇)、表面活性剂等方法^[11]。研究表明,在以 TPPTS/Rh 为催化剂的两相催化体系中,增溶剂的加入可以有效地加速高碳烯烃的氢甲酰化反应速率,但同时也增加了催化剂在有机相中的溶解度,给后期的分离带来困难,导致铑流失。此外,在反应过程中,共溶剂流失严重,需补加^[12]。表面活性剂的加入虽可促进有机底物在水相中的溶解,但却会引起体系的乳化,又增加了其本身与催化剂分离的新问题。

1997 年金子林等^[13-16]首次将非离子表面活性剂中的“浊点”概念引入非离子水溶性膦配体的合成中,制得了具有如下结构的聚乙氧基链取代的膦配体。



$m=1,2; n=10\sim 27$

Ethoxylated tris(*p*-hydroxyphenyl) phosphines(PETPP)



$\text{R}=\text{C}_8\text{H}_{17}, \text{C}_6\text{H}_5; n=12\sim 26$

Octylpolyglycol-phenylene-phosphite(OPGPP)

这种含聚乙氧基链的膦配体在亲水基和亲油基匹配适当时,具有非离子表面活性剂的“浊点”特性。实验表明,以该类膦配体和铑所形成的配合物催化剂也同样具有“浊点”特性,在其水溶液温度升至某一温度(浊点)以上时,催化剂会失去水溶性从水相析出进入油相,从而使催化剂与反应底物同处一相,催化反应在有机相中进行,而当反应结束温度降到浊点以下时,催化剂重获水溶性又溶入水中^[15]。这种“温度-水溶性”的存在是由于非离子表面活性剂的水溶性是基于分子中聚乙氧基链的氧原子和水分子中的氢原子之间形成的氢键,温度低时,氢键形成,催化剂获得水溶性,温度高时,氢键断裂,催化剂失去水溶性。在水/有机两相催化体系中,利用催化剂的这

种温控相转移特性来实现催化反应的过程被称作“温控相转移催化”(TRPTC, Thermoregulated Phase Transfer Catalysis),其基本原理如图 2 所示。

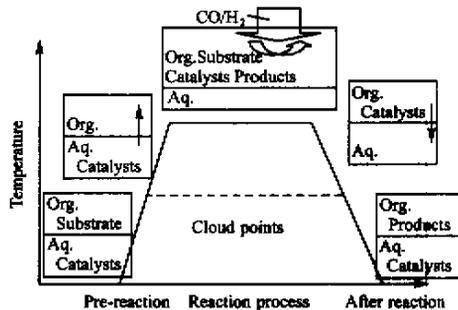


图 2 温控相转移催化过程基本原理

Fig.2 The mechanism of thermoregulated phase transfer catalysis.

与经典的水/有机两相催化体系相比,在温控相转移催化体系中,反应发生在有机相而非水相或两相界面,因此反应不受有机底物水溶性大小的限制,从而大大拓宽了水/有机两相反应的适用范围。研究表明,Rh/PETPP 催化剂对 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{12}$ 烯烃氢甲酰化反应的转化率高达 93.6% 以上,且水相催化剂经多次循环使用后活性基本保持不变^[17]。温控相转移催化概念的提出为从根本上解决水/有机两相催化体系的应用范围受底物水溶性限制的问题提供了一条新途径。

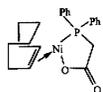
2 非水液/液两相催化体系

水/有机两相催化体系的发展为均相络合催化的工业应用带来了更广泛的前景,但它仍不适用于对水敏感的催化剂或底物。因此,开展新型非水液/液两相催化体系的研究再次受到人们的重视。下面对 SHOP 法和近年来出现的非水液/液两相催化体系进行介绍。

2.1 SHOP 法

Keim 等^[1]在 20 世纪 60 年代末期开发了乙烯齐聚制 α -高碳烯烃新工艺,即 SHOP 法中首先使用非水液/液两相催化体系。该工艺中,乙烯在 $80 \sim 120 \text{ }^\circ\text{C}$, $7 \sim 14 \text{ MPa}$ 下,以镍络合物(结构见式(1))为催化剂,催化剂质量分数为 $(1 \sim 5) \times 10^{-5}$, 1,4-丁二醇为溶剂进行齐聚,产物是相对分子质量呈 Flory 分布的 $\text{C}_4 \sim \text{C}_{30}$ 混合物,线性率达 99%,其中 α -烯烃的质量分数为 96%~98%。反应过程中,产物与 1,4-丁二醇形成互不相溶的两相,上层为产物相,下层是含镍催化剂的丁二醇相,经简单的相分离即可实现催化剂的分离和循环利用,其工艺流程

见图 3。



(1)

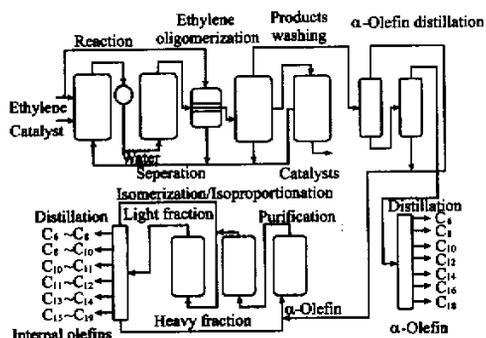


图 3 SHOP 法工艺流程图

Fig.3 Simplified flow diagram of SHOP.

第 1 套 SHOP 法生产装置于 1977 年在美国的 Geismar 正式投产,1982 年在英国的 Stanlow 又建成一新厂。目前,采用 SHOP 法生产的 α -烯烃总量已达 1 Mt/a,几乎占世界 α -烯烃产量的一半^[18]。SHOP 法的成功工业化同时也标志着液/液两相催化的正式确立,直至今日,其在烯烃化学上仍占有重要地位。

2.2 氟两相体系

20 世纪 90 年代初,Horváth 等^[19,20]基于全氟代烷烃、醚和叔胺与多数有机溶剂在低温条件下相容性有限而高温下互溶的特性,提出了“氟两相体系”(FBS, Fluorous Biphasic System)。该体系由含有催化剂的氟相(全氟甲基环己烷, $C_6F_{11}CF_3$)和含有反应底物的有机相(甲苯)构成。由于全氟代烃与有机溶剂分子间较弱的分子间作用力,使得二者在低温时不互溶,而在较高温度下则成为一相。反应结束后,通过降温使体系重新变为两相,达到产品分离和催化剂回收的目的,其原理见图 4。

为了确保过渡金属配合物催化剂的顺利溶解,所用的膦配体需是含有与氟相结构相似的氟代烷基膦($H(CH_2)_x(CF_2)_yCF_3$),但在设计氟化膦配体时既要充分考虑配体分子氟烃链的强吸电性对磷原子上电子云密度的影响,即二者之间应留有缓冲带(亚甲基链),又要注意氟烃链的大小对膦配体的氟相溶解性的影响,通常情况下氟烃链中氟/氢摩尔比大于 3/2 才能保证其在氟相中具有足够的分配系数。从另一个角度来说,即可以通过改变磷原子与氟

烃链之间亚甲基链的长短、氟烃链的大小以及个数来调节配体的配位能力和在氟相中的溶解能力。研究表明^[20]具有($H(CH_2)_x(CF_2)_yCF_3$)结构的膦配体其综合性能较好。

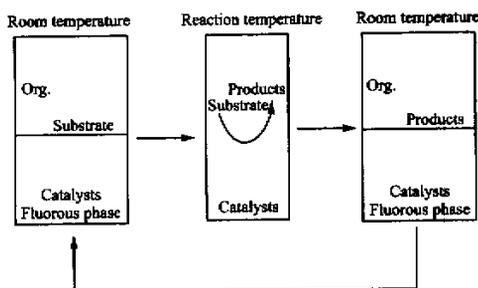


图 4 氟两相体系原理图

Fig.4 The mechanism of fluorous biphasic systems.

Herrera 等^[21]以 $Rh/H(CH_2)_x(CF_2)_yCF_3$ 为催化剂,对乙烯在高沸点氟溶剂 FC-70(全氟三戊胺的异构体)体系中的连续氢甲酰化反应和 1-癸烯在甲苯/全氟甲基环己烷体系中的半连续氢甲酰化反应进行了研究。结果表明,在不同条件下 FBS 体系对乙烯的氢甲酰化反应具有很好的循环能力,在反应温度下产物分离容易,醛收率保持在 98% 以上,催化剂循环稳定,而且未见铑的流失。循环癸烯的实验结果显示,循环 9 次后,总转化数达 35 000,有 4.2% 的铑流失。每次循环铑的流失量基本相同,这可能是因为 $H(CH_2)_x(CF_2)_yCF_3$ 在产物中具有一定的溶解度,如采用重氟溶剂和含有较长氟化分子氟烃链的膦配体则可进一步减少铑的流失,对产物相进行蒸馏,也可回收催化剂。

Horváth 等^[19,20]的研究工作揭示了一个崭新的两相催化体系,该体系不仅适用于低碳烯烃的氢甲酰化,而且对高碳烯烃的氢甲酰化特别具有应用价值。目前,氟两相体系优越的催化性能已为人们所共识,但其所存在的缺陷也是不容忽视的,如:氟化溶剂和配体制备过程的复杂性和高成本、低沸点氟化溶剂的流失对环境造成的潜在污染(氟代烃类在大气中的半衰期大于 2600 a)等,使其工业应用前景受到一定影响^[22]。

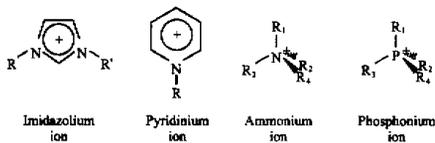
2.3 非水离子液体

非水离子液体(NAIL, Non-Aqueous Ionic Liquids)是近年来见诸文献的另一种液/液两相催化体系。早在 1914 年第 1 离子液体硝酸乙基铵就已被合成出来,此后,对其应用的研究主要集中在电化学领域,直到 20 世纪 80 年代末期,其在有机合成和催

化领域的应用价值才为人们所注意,并由此推动了新型离子液体的开发和应用^[23]。

离子液体通常是由有机阳离子和无机或有机阴离子组成的、熔点低于 100 ℃ 的盐,其物理和化学性质可通过选择适当的阳、阴离子而在较宽的范围内调节,通常选用的阳、阴离子如下^[23,24]。

阳离子:



阴离子: 卤素、锌或锆的氯化物,四烷基硼化物;

BF_4^- 、 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 FSO_3^- ; AlCl_4^- 、 Al_2Cl_7^- ; CF_3SO_3^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 CF_3CO_2^- 等。

熔点是评价离子液体的根本标准,由于所选的有机阳离子一般具有较大的体积、低对称性、弱分子间作用力以及对电荷良好的分散能力,如具有环状结构的二烷基咪唑盐,因而使得这类盐的熔点较低(通常低于 100 ℃)。除阳离子外,阴离子对离子液体的熔点也有一定的影响,但其程度远远低于阳离子(见表 1)。表 1 中 MMIM 为 1-甲基-3-甲基咪唑基,EMIM 为 1-甲基-3-乙基咪唑基,BMIM 为 1-甲基-3-丁基咪唑基。另外,所选的阴离子在很大程度上决定了离子液体的化学性质^[23]。

表 1 不同阳离子和阴离子对离子液体熔点的影响

Table 1 The influence of cation and anion on the melting point of ionic liquid

Salt	m. p. / ^o C	Imidazolium	m. p. / ^o C
NaCl	803	[EMIM]Cl	87
KBr	772	[EMIM]NO ₂	55
$\left[\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{N}^+ \\ \diagdown \\ \text{R}' \end{array} \right] \text{Cl}^-$		[EMIM]NO ₃	38
		[EMIM]AlCl ₄	7
R = R' = methyl [MMIM]Cl	125	[EMIM]BF ₄	6*
R = methyl R' = ethyl [EMIM]Cl	87	[EMIM]CF ₃ SO ₃	-9
R = methyl R' = n-butyl [BMIM]Cl	65	[EMIM]CF ₃ CO ₂	-14

* Glass transition temperature.

离子液体具有非常低的蒸汽压(常温下几乎为零)与有机物的相溶性可调、产物易于分离以及与有机金属化合物相溶和配位能力可调,这些优点是

作为两相催化体系中的极性相所必须的。1995 年, Chauvin 等^[25]发现采用非水离子液体(BMIM⁺SbF₆⁻)作为两相催化烯烃氢甲酰化反应体系中的极性相,可以很好地解决均相催化中产物与催化剂分离的问题。

Chauvin 等^[25]在对戊烯的氢化、氢甲酰化反应的研究过程中,发现以 $[\text{Rh}(\text{nbdl})(\text{PPh}_3)_2]^+ \text{PF}_6^-$ (nbdl 为降冰片二烯)为催化剂前体、BMIM⁺SbF₆⁻ 为极性相,在 $p_{\text{H}_2} = 0.1 \text{ MPa}$ 、 $t = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下的戊烯氢化反应速率是相同条件下在丙酮中进行的均相反应的 5 倍,转化率为 96%,其中戊烷与 2-戊烯分别为 83% 和 13%,转化频率(TOF)为 152.4 h⁻¹。反应完成后,产物与催化剂分离容易,流失到有机相中的铑低于 0.02% 的监测极限。

而在以 $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})/\text{PPh}_3$ (acac 为乙酰丙酮基)为催化剂前体、BMIM⁺PF₆⁻ 为极性相、Rh/P 摩尔比 = 0.106、 $p(\text{H}_2/\text{CO})$ 体积比为 1/1 = 2.0 MPa、 $t = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下,戊烯氢甲酰化反应也显示了很高的催化活性(TOF = 333 h⁻¹,产率 = 99%,正/异摩尔比 = 3),但有微量的铑流失到有机相中,其原因是催化剂未经极性配体固定在盐相中。如选用极性膦配体三苯基膦单间磺酸钠(TPPMS)和 TPPTS,虽然催化活性有所降低,TOF 分别为 59 h⁻¹ 和 103 h⁻¹,但可以完全避免铑的流失。

近年,Narodia 等^[26]采用熔点较高的盐(> 70 ℃)作溶剂进行铑催化的己烯氢甲酰化反应,利用其熔点较高的特性,在室温下实现有机相与固相催化剂介质的分离,回收后的催化剂活性不变。

目前除氢化、氢甲酰化^[27,28]外,离子液体还可用于 Diels-Alder 反应和烯烃的二聚等反应,尤其是由 Francais du Pétrole 研究所(IFP)^[29]开发的 Ni 催化的烯烃二聚工艺(Difasol Process)目前已进入工业化试验阶段,很有可能成为第一个实现工业化的离子液体催化体系。但是,离子液体的成本高,特别是大量制备高纯离子液体的复杂性将是其工业应用中的一大障碍。据文献^[23]报道,从 1999 年底至今,商业上可获得的各种离子液体的总和只有 5 L/a。今后,该领域的任务将主要集中在改善工艺条件和降低成本上。由于离子液体具有熔点低、无挥发性和环境友好的特点,符合“绿色化学”的要求,它将成为本研究领域的一个新亮点。

2.4 其它有机/有机两相催化体系

液两相体系和离子液体的出现极大地推动了液/液两相催化领域的研究工作,近年来,不断有新的

关于液/液两相催化体系的报道,它们共同的特点是在保证所需的催化活性的前提下,通过选用廉价易得的溶剂如低级醇等作为极性相来降低成本,提高其工业应用的可行性。

Bianchini 等^[30]借鉴氟两相体系的成功之处,利用低级醇(甲醇、乙醇)与烷烃(正庚烷、异辛烷)之间的不互溶性,建立了一个新的两相催化体系。该体系的特点与氟两相体系相似,即催化剂溶解在极性相(甲醇)中,室温下体系的两相易于分离,当体系温度升高到 60℃ 以上时,则变为单相,重新冷却到室温,体系又变为两相。在甲醇-正庚烷(体积比为 1/1)组成的体系中,以 sulphos/Rh/cod (sulphos 为 $\text{NaO}_3\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$, cod 为 1,5-环辛二烯)为催化剂对苯乙烯加氢制乙苯($p_{\text{H}_2} = 3.0$ MPa, $t = 65$ °C、催化剂/底物摩尔比 = 1/500),反应 3 h 后,转化率达 90% 以上,继续反应 2 h,苯乙烯完全反应。在随后的分离过程中,发现少量产物溶解到醇相中,加入少量的水可以完全消除乙苯的流失。与相同条件下均相反应相比,催化剂活性相当,由此 Bianchini^[31]认为,该体系在反应温度下确实为单相反应。将该体系用于苯并噻吩的氢解反应也获得了较好的效果。

Bergbreiter 等^[32]以低相对分子质量的聚 *N*-异丙基丙烯酰胺(PNIPAM)为载体,将含氨基的烷基二苯基膦键合其上,与铑的化合物络合形成具有水溶性的高分子负载催化剂。用 90% 的乙醇/正庚烷(体积比为 1/1)的水溶液组成两相体系,该体系在室温时分成两相,而在 70℃ 以上时则形成单相。将该体系用于 1-十八碳烯的氢化反应,并与同样条件下以 $(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}$ 催化的同一反应进行比较,结果表明,在室温(22℃)时,前者不发生反应,而在 70℃ 以上时,反应以均相形式进行;后者在室温时也发生反应,但反应速率较低仅为 70℃ 时的 1/6。Bergbreiter^[32]认为此差异的产生是由于室温时 $(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}$ 在正庚烷中也有一定的溶解度。此结果还同时表明,该体系对铑催化剂的回收具有很高的效率。对 1-十二碳烯的氢化反应也显示了相同的结果,反应循环 4 次,活性基本不变。目前为止,虽然该体系中催化剂的成本较高,还不适用于工业大规模生产,但其在合成高价值的医药和精细化工产品应用上却表现出了良好的前景。

近年来,超临界二氧化碳(scCO_2)以其介于液体和气体之间的特殊性质逐渐引起了学者们的关注,目前对以 scCO_2 为反应介质进行烯烃氢甲酰化的研

究已经展开并取得了一定的成果^[33]。

3 结语

液/液两相催化自 20 世纪 70 年代兴起至今已有近 30 a 的历史,它成功地综合了均相催化与多相催化的优点并具有环境友好的特点,而 SHOP 法和 RCH/RP 工艺的成功工业化以及近年来新型液/液两相催化体系如 FBS 和 NAIL 等的出现,更体现出其巨大的工业应用潜力。

新型液/液两相催化体系的设计、两相催化在各类反应中的应用、新型功能化膦配体催化剂的合成及对催化剂的反应机理和失活机理的探索将是该领域的研究重点。从某种意义上说,在现有催化剂或对现有催化剂进行适当修饰的基础上开发新型两相催化体系及其相关工艺条件将会成为最具吸引力的工作。在 21 世纪,人们对“绿色化工”的期盼将会极大地促进液/液两相催化技术的发展。该领域的研究成果无论在理论上还是在实际应用上都具有重要意义。

参 考 文 献

- [1] Keim W. [J]. *Chem Ing Tech*, 1984, **56**: 850 ~ 853.
- [2] Freitas E R, Gum C R. [J]. *Chem Eng Process*, 1976, **75**: 73 ~ 75.
- [3] Kuntz E G. [J]. *Chem Tech*, 1987, **17**: 570 ~ 575.
- [4] Manassen J. *Catalysis: Progress in Research* [M]. London: Plenum Press, 1973. 177, 183.
- [5] Cornils B, Herrmann W A, Eckl R W. [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 1997, **116**: 27 ~ 33.
- [6] Cornils B, Kuntz E G. [J]. *J Organomet Chem*, 1995, **502**: 177 ~ 181.
- [7] Cornils B. [J]. *Org Processes Res Dev*, 1997, **2**: 121 ~ 125.
- [8] Tokitoh Y, Yoshimura N. Method for Production of Alpha, Omega - Dialdehydes [P]. US 4808756, 1989 - 02 - 28.
- [9] Mercier C, Chabardes C. [J]. *Pure Appl Chem*, 1994, **66**: 1509 ~ 1512.
- [10] Haggin J. [J]. *Chem Eng News*, 1995, **73**(16): 25 ~ 26.
- [11] 殷元骥主编. 羰基合成化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1995. 44 ~ 63.
- [12] 吴乙丑, 袁刚, 周启昭. [J]. *石油化工*, 1991, **20**(2): 79 ~ 85.
- [13] 燕远勇, 左焕培, 金子林. [J]. *分子催化*, 1994, **8**(2): 147 ~ 150.
- [14] Jin Z L, Yan Y Y, Zuo H P, et al. [J]. *J Prakt Chem*, 1996, **338**: 124 ~ 128.
- [15] Jin Z L, Zheng X L, Fell B. [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 1997, **116**: 55 ~ 58.
- [16] Chen R F, Liu X Z, Jin Z L. [J]. *J Organomet Chem*, 1998, **571**: 201 ~ 204.
- [17] 金子林, 梅建庭, 蒋景阳. [J]. *高等学校化学学报*, 2000, **21**(6): 941 ~ 946.
- [18] Cornils B, Herrmann W A. *Aqueous - Phase Organometallic Catalysis* [M]. New York: Wiley - VCH Weinheim, 1998. 541

- ~ 547.
- [19] Horváth I T ,Rabai J.[J]. *Adv Organomet Chem* ,1998 ,**571** : 201 ~ 204.
- [20] Horváth I T ,Rabai J.[J]. *Science* ,1994 ,**266** :72 ~ 75.
- [21] Herrera V ,de Rege P T F ,Horvath I T ,et al.[J]. *Inorg Chem Commun* ,1998 (1) :197 ~ 199.
- [22] 廖永卫 陈卫平.[J]. 有机化学 ,2001 ,**21** (3) :181 ~ 190.
- [23] Wasserscheid P ,Keim W.[J]. *Angew Chem Int Ed Engl* , 2000 ,**39** :3772 ~ 3789.
- [24] Oliver H.[J]. *J Mol Catal A :Chem* ,1999 ,**146** :285 ~ 289.
- [25] Chauvin Y ,Mussmann L ,Olivier H.[J]. *Angew Chem Int Ed Engl* ,1995 ,**107** :2941 ~ 2943.
- [26] Karodia N.[J]. *Chem Commun* ,1998 (21) :2341 ~ 2342.
- [27] Keim W ,Vogt D ,Waffenschmidt H ,et al.[J]. *J Catal* ,1999 , **186** :481 ~ 484.
- [28] Brasse C C ,Englert U ,Salzer C ,et al.[J]. *Organometallics* , 2000 ,**19** :3818 ~ 3822.
- [29] Chauvin Y ,Olivier H.[J]. *Chem Tech* ,1995 ,**25** :26 ~ 30.
- [30] Bianchini C ,Frediani P ,Sernau V.[J]. *Organometallics* ,1995 , **14** :5458 ~ 5459.
- [31] Bianchini C.[J]. *J Am Chem Soc* ,1997 ,**119** :4945 ~ 4954.
- [32] Bergbreiter D E ,Liu Y S ,Osburn P L.[J]. *J Am Chem Soc* , 1998 ,**120** :4250 ~ 4251.
- [33] Thomas R ,Tumas W.[J]. *Science* ,1999 ,**284** :1477 ~ 1479.

Recent Development in Liquid – Liquid Two – Phase Catalysis

KONG Fan – zhi ,TIAN Jian – hua ,JIN Zi – lin

(State Key Laboratory of Fine Chemicals ,Dalian University of Technology ,Dalian Liaoning 116012 ,China)

[**Abstract**] One of the most important recent developments in homogeneous catalysis is the introduction of the two – phase technique. This method uses a homogeneous catalyst dissolved in polar phase. The catalyst separation from the products can be easily achieved by simple phase decantation. The two most important liquid/liquid two – phase catalysis ,SHOP for ethylene oligomerization and RCH/RP process for propene hydroformylation ,was introduced. From an industrial view point ,this paper reviewed several recently developed examples in the liquid/liquid two – phase catalysis field ,e. g. thermoregulated phase transfer catalysis (TRPTC) ,fluorous biphasic catalysis (FBS) and non – aqueous ionic liquid (NAIL).

[**Keywords**] two – phase catalysis ;olefin ;hydrogenation ;hydroformylation ;green chemistry

(编辑 安 静)

·国内简讯·

岳化环氧氯丙烷装置开车成功

2002 年 1 月 16 日 ,巴陵石化公司岳阳石油化工总厂年产 24 kt/a 环氧氯丙烷新装置一次开车成功 ,产品纯度达 99.99% (一级品纯度为 98%) 。近两年来 ,该厂环氧树脂年销量突破 10 kt ,产品直销比例达 40% ,销量占国内 50% 以上的市场份额。为扩大环氧树脂的产量 ,1999 年 7 月总投资为 6.85 亿元的环氧有机氯系列技改工程项目全面启动。项目建设主体年产 10 kt 环氧树脂、年产 24 kt 环氧氯丙烷和年产 50 kt 离子膜碱 3 套装置关键设备分别从日本、美国、意大利等国进口 ,全部采用 DCS 控制 ,生产工艺先进、技术成熟、自动化程度高。据了解 ,该项目建成投产后 ,岳化树脂厂年销售收入可达 10 亿元 ,为原来的 2.5 倍。

大连化物所等联合研制新一代干气制乙苯技术

近日 ,由中科院大连化学物理研究所和抚顺石油二厂研究开发的催化裂化干气制乙苯技术第三代、第四代新技术通过了专家鉴定数据

我国催化裂化生产能力每年达 60 Mt ,副产干气每年达 2 Mt 以上 ,其中含 300 ~ 500 kt 的乙烯资源没有获得很好的利用 ,而我国对苯乙烯需求量仍供不应求 ,部分尚依赖进口。

为了合理利用催化裂化干气中乙烯资源 ,中科院大连化学物理研究所和抚顺石化分公司联合进行了催化裂化干气与苯烃化制乙苯的技术开发 ,直接利用炼油厂经特殊净化的催化裂化干气与苯为原料进行烷基化反应生产乙苯。该技术 1993 年在抚顺石油二厂实现了工业化。1996 年和 1999 年又将研究开发出的第二代技术分别在大庆林源炼油厂和大连石化公司完成 30 kt/a 和 100 kt/a 规模的工业投产。

为了将催化裂化干气制乙苯技术推向国际市场 ,又相继开发出第三代和第四代新技术。研制成功的两种新型分子筛催化剂具有低温活性高、选择性好和寿命长等特点。用于固定床和催化蒸馏反应工艺中 ,可大大降低反烃化和烃化的反应温度 ,显著提高乙苯产品的质量。第三代技术已实现了工业化运转 ,第四代技术即将推向工业化实验。