

2017 年度湖南省科学技术奖推荐公示内容

自然科学奖

项目名称:

苯酚羟烷基化合成双酚F及其反应器的应用基础研究

推荐单位意见:

双酚 F 是用于合成大型风电叶片环氧树脂的单体，基于双酚 F 环氧树脂的大型风电叶片重量轻具有良好的韧性，但目前国内双酚 F 尚无规模化工业生产，需求依赖进口，这给以双酚 F 型环氧树脂为基材的复合材料生产带来核心技术压力与成本问题。该科研围绕催化苯酚羟烷基化合成双酚 F 的反应，在新型催化剂设计合成、反应机理等方面开展了系列研究，取得了富有开拓性的成果，提出了一系列颇具特色的新策略和新方法。以通过 Zr^{4+} 加速 TEOS 水解速率和模板剂 P123 自组装速率的办法，实现了对 SBA-15 分子筛孔道长短的可控调变。提出了 M-SBA-15 催化合成双酚 F 对同分异构体分布的影响规律，为有效调控双酚 F 三种异构体的分布提供了一种新的方法。设计合成一系列具有热调控相分离性能的新型功能化咪唑离子液体，并首次应用于双酚 F 的催化合成。针对双酚 F 合成中甲醛原料在反应温度下易以气泡形式与苯酚反应，进行了反应器的气液搅拌反应器气含率的 γ -CT 测量、数字成像与模拟研究。

该项目先后获得了湖南省自然科学基金湘潭联合基金、湖南省科技厅项目、国家自然科学基金等的支持，在 *Chem. Eng. J.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, *Chem Eng Sci*, *Catal. Sci. Technol.*, *ChemCatChem* 等具有影响力的期刊上发表论文 20 余篇，获授权国家发明专利 14 余项。

项目简介:

双酚 F 是用于合成大型风电叶片环氧树脂的单体，因其低粘度、少使用有机溶剂，便于大型风电叶片环氧树脂浇注成型，另由于双酚 F 是一个小分子亚甲基连接两个羟苯基，因而掺杂双酚 F 环氧树脂的大型风电叶片本身量轻具有更好韧性，但目前国内双酚 F 尚无规模化工业生产，需求依赖进口，这给以双酚 F 型环氧树脂为基材的复合材料生产带来核心技术压力与成本问题。

自 2008 年开始经过近十年努力，围绕催化苯酚羟烷基化合成双酚 F，在新型多孔催化材料设计制备、离子液体催化剂设计合成、苯酚羟烷基化反应机理及动力学等方面开展研究，取得创新性进展，先后在湖南省自然科学基金、湖南省科技厅项目、国家自然科学基金资助下，在 *Chem. Eng. J.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, *Chem Eng Sci*, *Catal. Sci. Technol.*, *ChemCatChem* 等有影响力的学术期刊发表论文 20 余篇，获授权国家发明专利 14 余项，出版专著 1 部。

(1) 新型多孔催化材料的设计制备及催化合成双酚 F。以 Zr^{4+} 加速 TEOS 水解速率和模板剂 P123 自组装速率办法，一步合成新型短孔道 Zr-Al-SBA-15 介孔分子筛，实现对 SBA-15 分子筛孔结构的可控调变，使其孔道长度大大低于传统的 Al-SBA-15 分子筛，更有利于分子在孔道内的扩散，减小传质阻力，大幅提升催化活性和重复使用性。针对磷钨酸在液体中反应之后回收困难且比表面积低的缺陷，以金属有机框架 (MOFs) 作为负载磷钨酸的载体，提高磷钨酸的分散性，减少磷钨酸的流失，并提高重复使用性，在催化双酚 F 合成中具有优良性能。

(2) 新型离子液体催化剂的设计合成及催化制备双酚 F。设计合成系列不同阴离子和不同烷基链长的新型酸性功能化咪唑离子液体，探讨其结构与酸性强度间关系。发现 $[C_6MIM][HSO_4]$ 催化苯酚与甲醛的羟烷基化反应体系具有良好的热调控相分离特性，这是结合均相催化和多相催化优势的双酚 F 合成新方法。

(3) 双酚 F 合成反应器研究。针对双酚 F 合成中甲醛原料在反应温度下易以气泡形式与苯酚反应，进行了反应器的气液搅拌反应器气含率的 γ -CT 测量、数字成像与模拟研究，研究成果在 *Chem Eng Sci*、*Chem Eng J* 等化工类权威期刊发表，同时获国家科学技术学术著作出版基金资助，出版专著 1 部。该研究在国内具有开创领先性作用，对推动国内 γ -CT 多相流测量具有重要贡献，在国际上亦具有先进领先特色。

客观评价：

本项目首次在弱酸条件下，以通过 Zr^{4+} 加速 TEOS 水解速率和模板剂 P123 自组装速率的办法，一步合成了短孔道 Zr-Al-SBA-15 分子筛，实现了对 SBA-15 分子筛孔道长短的可控调变，并作为一种高效催化剂应用于双酚 F 合成【代表性论文 1、3 和 5】。浙江大学 Xiuyang Lu 教授在代表性引文 1【*Chemical Engineering*

Journal, 2018, 333, 434–442, SCI IF=6.216】中认可并引用我们的观点，验证了在Zr掺杂SBA-15过程中，由于非骨架Zr的生成导致SBA-15的比表面积变小，同时由于Zr-Si物质在骨架中的膨胀导致孔体积增大。比利时鲁汶大学Bert F. Sels教授在代表性引文2【*ChemSusChem*, 2017, 10, 2249–2257, SCI IF=7.226】中多处详细介绍并引用我们的观点，认为该项目提出的短孔道金属掺杂SBA-15，是一种催化双酚F的易于分离的高效催化剂，尤其对于通过不同金属掺杂调控双酚F异构体分布的思路予以引用和正面评价。东南大学Guomin Xiao教授在代表性引文3【*Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, 262, 154–165, SCI IF=3.615】中引用并认可我们的观点，认为本项目提出的短孔道催化剂具有减小扩散阻力、消除孔道堵塞、提高底物与活性位点的可接触性，从而大幅提升催化性能。美国俄克拉荷马大学Resasco教授和阿根廷克鲁兹大学Andrea Beltramone教授也分别在《*ChemSusChem*》、《*Microporous and Mesoporous Materials*》杂志上发表的文章中正面引用了本工作。

本项目提出以金属有机框架（MOFs）作为负载磷钨酸的载体，提高磷钨酸的分散性，减少磷钨酸的流失，改善重复使用性，并首次应用于双酚F的催化合成。新加坡南洋理工大学Yanli Zhao教授在代表性引文5【*Chemistry of Materials*, 2016, 28, 8079–8081, SCI IF=9.466】中对该项目的工作做了详细介绍和正面评价，认为该项目提出的MOFs负载磷钨酸催化剂能有效调控双酚F产物异构体的选择性，是一种高效的催化剂体系。印度孟买大学Yadav教授在代表性引文6【*Applied Catalysis A, General*, 2018, 560, 54–65, SCI IF=4.339】中对我们的工作做出了正面的评价，认为是一种较好的利用杂多酸并克服其缺陷的方法之一。法国凡尔赛大学Horcajada教授、南京工业大学Zhenlan Fang教授、湖南大学Xinnian Xia教授也分别在《*Eur. J. Inorg. Chem.*》、《*Coordination Chemistry Reviews*》、《*Applied Catalysis A, General*》等杂志上发表的文章中正面引用了本工作。

本项目设计合成一系列不同阴离子和不同烷基链长的新型酸性功能化咪唑离子液体，具有良好的热调控相分离性能，并被首次应用于双酚F的催化。华东理工大学Zhenshan Hou教授在代表性引文7【*Chemical Reviews*, 2017, 117, 6881–6928, SCI IF=38.618】中对该项目的工作做了详细介绍和正面评价，认为

该项目提出的水溶性热调控离子液体是一种非常适合于双酚F合成的高效催化剂，且催化剂的热调控相分离性能，有利于催化剂的回收和重复利用。南京大学Jianyi Shen教授在代表性引文8【*Catalysis Today*, 2017, 298, 263–268, SCI IF=4.636】中对该项目的工作做了正面介绍和评价，认为该项目提出的热调控相分离离子液体是一种催化双酚F合成的高效催化体系，同时，Jianyi Shen教授在《*Vacuum*》中认为该项目提出的热调控相分离离子液体是一种催化双酚F合成的新型催化剂体系。湖南师范大学Dulin Yin教授在《*RSC Advances*》中认可并引用该项目的观点，认为这种基于水溶性咪唑类离子液体的热调控相分离性能，是一种催化双酚F合成的高效催化剂。



六、论文专著目录

1、代表性论文专著目录

序号	论文专著名称/ 刊名/作者	影响 因子	年卷页码	发表 时间	通讯 作者	第一 作者	国内作者	SCI 他引 次数	他引 总次 数	知识 产权 是否 归 国内 所有
1	Short-channeled mesoporous Zr – Al-SBA-15 as a highly efficient catalyst for hydroxyalkylation of phenol with formaldehyde to bisphenol F/Chemical Engineering Journal/Yuanfeng Wei, Yongfei Li*, Ying Tan, Zhimin Wu, Langsheng Pan, Yuejin Liu*	6.21 6	2016, 298, 271 – 280	2016年 04月 16日	刘跃进、 李勇飞	魏元峰	魏元峰, 李勇飞, 谈瑛, 吴志民, 潘浪胜, 刘跃进	10	11	是
2	Hydroxyalkylation of Phenol with Formaldehyde to Bisphenol F Catalyzed by Keggin Phosphotungstic Acid Encapsulated in Metal – Organic Frameworks MIL-100(Fe or Cr) and MIL-101(Fe or Cr)/Industrial & Engineering Chemistry Research/Meng Chen, Jiaqi Yan, Ying Tan, Yongfei Li, * Zhimin Wu, Langsheng Pan, Yuejin Liu*	2.84 3	2015, 54, 11804 – 118 13	2015年 11月 05日	刘跃进、 李勇飞	陈蒙	陈蒙, 严家其, 谈瑛, 李勇飞, 吴志民, 潘浪胜, 刘跃进	10	10	是
3	The hydroxyalkylation of phenol with formaldehyde over mesoporous M(Al, Zr, Al – Zr)-SBA-15 catalysts: The effect on the isomer distribution of bisphenol F/Catalysis Communications/Ying Tan, Yongfei Li*, Yuanfeng Wei, Zhimin Wu, Jiaqi Yan, Langsheng Pan, Yuejin Liu*	3.33	2015, 67, 21 – 25	2015年 03月 28日	刘跃进、 李勇飞	谈瑛	谈瑛, 李勇飞, 魏元峰, 吴志民, 严家其, 潘浪胜, 刘跃进	9	10	是



4	The efficient hydroxyalkylation of phenol formaldehyde to bisphenol F over a thermoregulated phase-separable reaction system containing a water-soluble Bronsted acid ionic liquid/RSC Advances/Qing Wang, Zhimin Wu,* Yongfei Li, Ying Tan, Ning Liu, Yuejin Liu*	3.10 8	2014, 4, 33466 – 334 73	2017年 01月 01日	刘跃进、 吴志民	王庆	王庆, 吴志 民, 李勇飞, 谈瑛, 刘 宁, 刘跃进	9	10	是
5	On the measurement of gas holdup distribution near the region of impeller in a gas-liquid stirred Rushton tank by means of γ -CT/Chemical Engineering Journal/Li-na Kong, Wei Li, Lu-chang Han, Yue-jin Liu, He-an Luo, Muthanna Al Dahhan, Milorad P. Dudukovic	6.21 6	2012, 188, 191 – 198	2012年 02月 08日	刘跃进	孔丽 娜	魏元峰, 李 勇飞, 谈瑛, 周健, 吴 志民, 刘跃 进	12	13	是
6	γ -CT measurement and CFD simulation of cross section gas holdup distribution in a gas-liquid stirred standard Rushton tank/Chemical Engineering Science/Yue-Jin Liu, Wei Li, Lu-Chang Han, Yang Cao, He-an Luo, Muthanna Al-Dahhan, M.P. Dudukovic	2.89 5	2011, 66, 3721 – 3731	2011年 04月 02日	刘跃进	刘跃进	孔丽娜, 潘 浪胜, 曹莎 莎, 李春山 , 张锁江	7	7	是
7	A facile route for one-pot synthesis of short-channeled bimetallic Zr – Al – SBA-15/Materials Letters/Yuanfeng Wei, Yongfei Li, Ying Tan, Jian Zhou, Zhimin Wu, Yuejin Liu	2.57 2	2015, 141, 145 – 148	2014年 11月 26日	刘跃进、 李勇飞	魏元 峰	刘跃进, 李 伟, 韩路长 , 曹杨, 罗 和安	4	4	是
8	气液搅拌釜 γ -CT测量、成像与模拟/化学工业出版社/刘跃进、韩路长		学术专著	2014年 09月 01日		刘跃进	刘跃进, 韩 路长	0	0	是
合计								61	65	

补充说明：

承诺：上述论文专著用于推荐湖南省自然科学奖的情况，已征得未列入项目主要完成人的作者的同意。知识产权归国内所有，且不存在争议。

第一完成人签名：



八、主要完成人情况表

姓 名	刘跃进	性 别	男	排 名	1	国 籍	中国
出生年月	1958年03月08日			出 生 地	湖南桃江	民 族	汉族
身份证号	430303195803082010			归国人员	否	归国时间	
技术职称	教授			最高学历	博士研究生	最高学位	博士
毕业学校	湘潭大学			毕业时间	2009年12月28日	所学专业	化学工程
电子邮箱	xdlyj@163.com			办公电话		移动电话	13574069061
通讯地址	湖南省湘潭市湘潭大学化工学院					邮政编码	411105
工作单位	湘潭大学					行政职务	无
二级单位	化工学院					党 派	群众
完成单位	湘潭大学					所 在 地	湖南
						单位性质	学校
参加本项目的起止时间		自 2009年01月01日 至 2016年12月31日					
对本项目主要学术贡献： 项目总负责人，全面负责项目总体方向的确定、研究思路的提出以及研究方案的设计。指导课题组系统开展了多孔催化新材料的设计制备研究，并将其有效地应用于双酚F的合成。对重要科学发现1、重要科学发现2做出创造性贡献。担任8篇代表性论文的双通讯联系人之一，已获与本项目相关的授权发明专利14项，该研究工作占据本人当时工作量约80%。							
曾获科技奖励情况：无							
声明：本人同意完成人排名，遵守《湖南省科学技术奖励办法》及其实施细则的有关规定，承诺遵守评审工作纪律，保证所提供的有关材料真实有效，且不存在任何违反《中华人民共和国保守国家秘密法》和《科学技术保密规定》等相关法律法规及侵犯他人知识产权的情形。该项目是本人本年度被推荐的唯一项目。如有材料虚假或违纪行为，愿意承担相应责任并接受相应处理。如产生争议，保证积极配合调查处理工作。 本人签名： 年 月 日				完成单位声明：本单位确认该完成人情况表内容真实有效，且不存在任何违反《中华人民共和国保守国家秘密法》和《科学技术保密规定》等相关法律法规及侵犯他人知识产权的情形。如产生争议，愿意积极配合调查处理工作。 工作单位声明：本单位对该完成人被推荐无异议。 单位（盖章） 年 月 日			



姓 名	李勇飞	性别	男	排 名	2	国 籍	中国
出生年月	1977年11月02日			出 生 地	湖南资兴	民 族	汉族
身份证号	510212197711020330			归国人员	否	归国时间	
技术职称	讲师			最高学历	博士研究生	最高学位	博士
毕业学校	湖南大学			毕业时间	2010年12月21日	所学专业	化学
电子邮箱	liyongfei98@163.com			办公电话		移动电话	18207320169
通讯地址						邮政编码	
工作单位	湘潭大学					行政职务	无
二级单位	化工学院					党 派	群众
完成单位	湘潭大学					所 在 地	湖南
						单位性质	学校
参加本项目的起止时间		自 2011年03月15日 至 2016年11月29日					
对本项目主要学术贡献： 作为主要参加者参与了主要发现点1的实验设计、论文撰写工作。在做博士后期间，作为项目的主要参加者，是重要科学发现点1主要贡献者之一，参与本项目的工作量占本人总工作量的70%。提出了一种普适性的短孔道SBA-15的制备方法，提供了一种合成双酚F的新思路。是代表性论文1、2、3、4的主要贡献作者。							
曾获科技奖励情况：							
声明：本人同意完成人排名，遵守《湖南省科学技术奖励办法》及其实施细则的有关规定，承诺遵守评审工作纪律，保证所提供的有关材料真实有效，且不存在任何违反《中华人民共和国保守国家秘密法》和《科学技术保密规定》等相关法律法规及侵犯他人知识产权的情形。该项目是本人本年度被推荐的唯一项目。如有材料虚假或违纪行为，愿意承担相应责任并接受相应处理。如产生争议，保证积极配合调查处理工作。 本人签名： 年 月 日				完成单位声明：本单位确认该完成人情况表内容真实有效，且不存在任何违反《中华人民共和国保守国家秘密法》和《科学技术保密规定》等相关法律法规及侵犯他人知识产权的情形。如产生争议，愿意积极配合调查处理工作。 工作单位声明：本单位对该完成人被推荐无异议。 单位（盖章） 年 月 日			



姓 名	吴志民	性别	男	排 名	3	国 籍	中国
出生年月	1981年03月01日			出 生 地	湖南汨罗	民 族	汉族
身份证号	439004198103015716			归国人员	否	归国时间	
技术职称	副教授			最高学历	博士研究生	最高学位	博士
毕业学校	华南理工大学			毕业时间	2012年06月25日	所学专业	化学工程
电子邮箱	xdwuzm@163.com			办公电话		移动电话	18973211676
通讯地址						邮政编码	
工作单位	湘潭大学					行政职务	无
二级单位	化工学院					党 派	中国共产党
完成单位	湘潭大学					所 在 地	湖南
						单位性质	学校
参加本项目的起止时间		自 2012年09月01日 至 2016年11月29日					
对本项目主要学术贡献： 作为项目的主要参加者，对重要科学发现点2作出了一定的贡献，参与本项目的工作量占本人总工作量的80%。设计合成一系列不同阴离子和不同烷基链长的新型酸性功能化咪唑离子液体，并应用于双酚F的催化合成，，参与本项目的工作量占本人总工作量的80%。							
曾获科技奖励情况：							
声明：本人同意完成人排名，遵守《湖南省科学技术奖励办法》及其实施细则的有关规定，承诺遵守评审工作纪律，保证所提供的有关材料真实有效，且不存在任何违反《中华人民共和国保守国家秘密法》和《科学技术保密规定》等相关法律法规及侵犯他人知识产权的情形。该项目是本人本年度被推荐的唯一项目。如有材料虚假或违纪行为，愿意承担相应责任并接受相应处理。如产生争议，保证积极配合调查处理工作。 本人签名： 年 月 日				完成单位声明：本单位确认该完成人情况表内容真实有效，且不存在任何违反《中华人民共和国保守国家秘密法》和《科学技术保密规定》等相关法律法规及侵犯他人知识产权的情形。如产生争议，愿意积极配合调查处理工作。 工作单位声明：本单位对该完成人被推荐无异议。 单位（盖章） 年 月 日			



姓 名	潘浪胜	性别	男	排 名	4	国 籍	中国
出生年月	1972年07月26日			出 生 地	江西丰城	民 族	汉族
身份证号	370206197207261633			归国人员	否	归国时间	
技术职称	副教授			最高学历	博士研究生	最高学位	博士
毕业学校	浙江大学			毕业时间	2005年03月30日	所学专业	化学工程与技术
电子邮箱	panls97@126.com			办公电话		移动电话	13016177207
通讯地址						邮政编码	
工作单位	湘潭大学					行政职务	无
二级单位	化工学院					党 派	群众
完成单位	湘潭大学					所 在 地	湖南
						单位性质	学校
参加本项目的起止时间		自 2009年01月01日 至 2016年11月29日					
对本项目主要学术贡献： 参与课题的实验研究，从反应动力学角度揭示了苯酚羟烷基化的机理；对重要科学发现中的1和3实验研究，本人在该项研究中的工作量占本人工作量的60%。							
曾获科技奖励情况：							
声明：本人同意完成人排名，遵守《湖南省科学技术奖励办法》及其实施细则的有关规定，承诺遵守评审工作纪律，保证所提供的有关材料真实有效，且不存在任何违反《中华人民共和国保守国家秘密法》和《科学技术保密规定》等相关法律法规及侵犯他人知识产权的情形。该项目是本人本年度被推荐的唯一项目。如有材料虚假或违纪行为，愿意承担相应责任并接受相应处理。如产生争议，保证积极配合调查处理工作。 本人签名： 年 月 日				完成单位声明：本单位确认该完成人情况表内容真实有效，且不存在任何违反《中华人民共和国保守国家秘密法》和《科学技术保密规定》等相关法律法规及侵犯他人知识产权的情形。如产生争议，愿意积极配合调查处理工作。 工作单位声明：本单位对该完成人被推荐无异议。 单位（盖章） 年 月 日			



附表 1

完成人合作关系说明

项目完成人属于同一研究团队，第一完成人是第二、第三完成人的博士后合作导师。第二和第三完成人分别于2011年3月和2012年9月加入项目组做博士后。第四完成人于2009年加入项目组，一直在项目组工作至今，与刘跃进教授一起从事本项目相关的多孔催化材料方面的研究工作。完成人项目主要合作方式采用方案设计、系统论证，合作完成科研项目，合作发表学术论文等方式。各完成人之间的合作成果体现在代表性论文上。

第一完成人签名：



完成人合作关系情况汇总表

序号	合作方式	合作者/ 项目排名	合作时 间	合作成果	证明材料	备注
1	共同立项/ 论文合著	李勇飞/2	2011.3- 2016.12	1. 国家自然科学基金项目：基于小分子空间位阻效应协同酸性离子液体催化高选择性合成 4,4-双酚 F（编号 21276217） 2. Short-channeled mesoporous Zr-Al-SBA-15 as a highly catalyst for hydroxyalkylation of phenol with formaldehyde to bisphenol F. <i>Chem. Eng. J.</i> , 2016, 298, 271-280 3. Hydroxyalkylation of phenol with formaldehyde to bisphenol F catalyzed by Keggin Phosphotungstic acid encapsulated in Metal-Organic frameworks MIL-100(Fe or Cr) and MIL-101(Fe or Cr). <i>Ind. Eng. Chem. Res.</i> , 2015, 54, 11804-11813	代表性论文 1、2	
2	论文合著	吴志民/3	2012.9- 2016.12	1. The efficient hydroxyalkylation of phenol with formaldehyde to bisphenol F over a thermoregulate phase-separable reaction system containing water-soluble Bronsted acid ionic liquid. <i>RSC Advances</i> , 2014, 63, 33466-33473 2. Low-temperature preparation of a mesoporous silica superbase by employing the multifunctiona of LaO interlayer. <i>ChemCatChem</i> , 2017, 9, 1641 –1647	代表性论文 4、7	
4	论文合著	潘浪胜/4	2009.1- 2016.12	The hydroxyalkylation of phenol formaldehyde over mesoporous M(Al, Zr, Al-Zr)-SBA-15 catalysts: the effect on the isomers distribution of bisphenol F. <i>Catal. Commun.</i> , 2015, 67, 21-25	代表性论文 3	

承诺：本人作为项目第一完成人，对本项目完成人合作关系及上述内容的真实性负责，特此声明。

第一完成人签名：