

Design and Applications of Single-Site Heterogeneous Catalysts
Contributions to Green Chemistry, Clean Technology and Sustainability

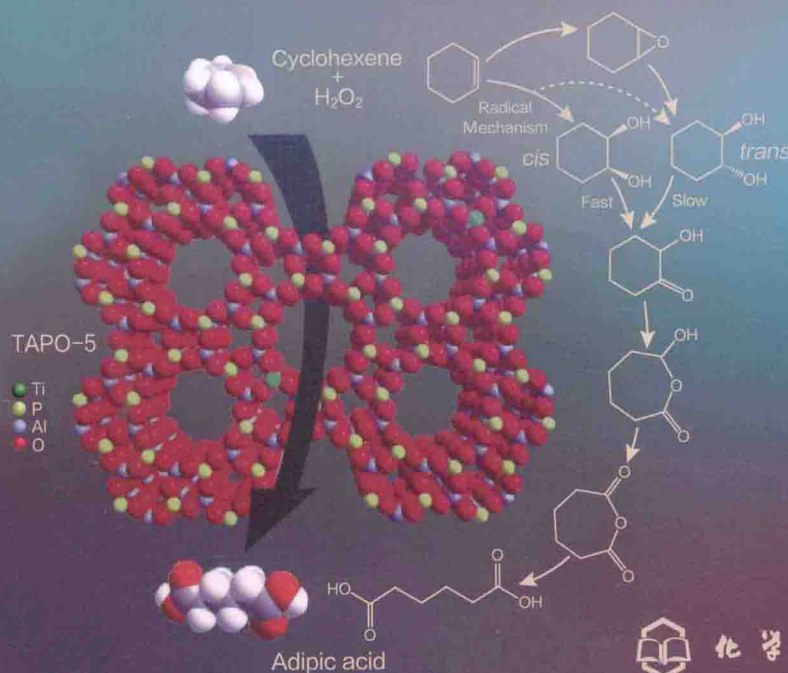
单活性中心多相催化剂的 设计与应用

—— 贡献给绿色化学、清洁技术和可持续性

[英] 约翰·默瑞格·托马斯 爵士 著

Sir John Meurig Thomas

张龙 胡江磊 等译



化学工业出版社

Design and Applications of Single-Site Heterogeneous Catalysts
Contributions to Green Chemistry, Clean Technology and Sustainability

单活性中心多相催化剂的 设计与应用

—— 贡献给绿色化学、清洁技术和可持续性

[英] 约翰·默瑞格·托马斯 爵士 著

Sir John Meurig Thomas

张龙 胡江磊 等译



化学工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

单活性中心多相催化剂的设计与应用/[英] 托马斯
(Thomas, J. M.) 著; 张龙, 胡江磊等译. —北京:
化学工业出版社, 2014. 3

ISBN 978-7-122-19623-1

I. ①单… II. ①托…②张…③胡… III. ①多相催化-
催化剂-研究 IV. ①O643.36

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 016889 号



Copyright © 2015 Imperial College Press. All rights reserved. This book, or parts thereof, may not be reproduced in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopying, recording or by any information storage and retrieval system now known or to be invented, without written permission from the Publisher.

Simplified Chinese translation arranged with Imperial College Press, United Kingdom.

本书中文简体字版由 Imperial College Press Ltd. 授权化学工业出版社独家出版发行。

未经许可, 不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分。

北京市版权局著作权合同登记号: 01-2013-1916

责任编辑: 杜进祥
责任校对: 边 涛

文字编辑: 刘砚哲
装帧设计: 韩 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: 三河市宇新装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张 14 字数 227 千字 2014 年 8 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: 48.00 元

版权所有 违者必究

献给 JEHANE

感谢 K. D. M. Harris 教授
(英国威尔士卡的夫大学)
为本书插图提供的技术帮助!

人类进入 21 世纪以来,越来越深刻地认识到资源短缺、环境恶化及能源危机对人类社会可持续发展的极端危害性;自从 20 世纪 90 年代开始,世界范围内开展了以节能减排为目标的合成过程的绿色化工程。1991 年美国化学学会和美国环保署启动了绿色化学计划,其目的是研究开发对人类健康和生态环境危害极少的新型或改进的化学产品和生产工艺;1992 年 6 月联合国环境与发展大会上,100 多个国家共同签署了《关于环境与发展里约热内卢宣言》等重要文件;1994 年我国政府发表了《中国 21 世纪议程》白皮书,郑重声明走经济与社会协调发展之路,将推行清洁生产作为优先实施的重点领域,并在后续实施了一系列的切实可行的政策与措施,推动了我国清洁生产的快速发展。

化学工业给人类提供了极为丰富的化工产品,工业生产的化学品已超过 5 万种,我国生产的化学品近 4 万种,为人类创造了巨大的物质财富。化学工业在国民经济中占有极为重要的地位,促进了社会的文明与进步,成为国民经济的基础工业和支柱工业。但亦应深刻注意到化学工业与生产过程中,大量化学品的生产和使用已造成较严重的环境危害效应。因此,化学产品生产过程的清洁化和绿色化就成为化学工业乃至人类社会可持续发展的最关键问题。

化学工业生产过程的核心问题是如何实现原料的高效转化,不产生或尽可能少产生副产物;另外就是尽量使用无毒及廉价易得的原料来生产有价值的化工产品,而实现这两方面的关键是开发高效的转化反应,其中最关键是使用对目标产物具有高选择性的高效多相催化剂,特别是对精细化学品、医药、农用化学品、大宗化工产品的生产及可再生资源催化转化领域具有重要的学术和实际应用价值,而在此领域中所涉及的最重要问题则是新型多相催化剂的设计及应用原则,亦是实现绿色合成的最关键技术之一。

在开展精细化工绿色合成过程技术的研究开发过程中,我们注意到了

2011 年英国帝国理工学院出版的“Design and Applications of Single-Site Heterogeneous Catalysts”一书，该书全面总结了近 30 年来世界范围内在单活性中心多相催化剂设计及应用领域所取得的最新和令人振奋的研究成果，由英国皇家学会会士、英国工程学会会士、单中心多相催化剂领域的开拓者和此领域国际著名专家约翰·默瑞格·托马斯爵士独著。该书集作者及其研究团队 20 多年的学术研究成果和他人在此领域的重要学术成就之大成，详细地阐述单活性中心多相催化剂的概念、种类、特性及与类似催化剂的性质对比，建立了统一的催化概念，详细阐述了在药物、精细化学品、农用化学品、大宗化学品绿色合成及可再生资源催化转化、手性化合物催化合成领域的应用原则和思路等，理论与实际紧密结合，为未来单活性中心多相催化剂的设计与应用开发指明了重要方向。我们认为，这本书将为我国从事有机合成与转化过程研究的同行们提供非常宝贵的参考素材，有助于推动我国精细化工业、有机化工业和可再生资源加工业绿色技术开发和应用的进程，因此 2012 年在化学工业出版社的支持下着手翻译这本专著。

长春工业大学吉林省石化资源与生物质综合利用工程实验室的史丰炜、刘欣及米浩宇讲师，王巍、张莉、刘杨、王洪宇等研究生同学参加了本书的部分文字翻译和大量的文字处理方面的工作。

本书的翻译出版工作得到了长春工业大学学术著作出版基金和化学工业出版社的大力支持，特此致谢！

最后，谨向在本书翻译过程中给予我们支持和帮助的领导和同行们表示衷心感谢！

在本书翻译过程中，虽然几次讨论，数易其稿，疏漏或错谬仍在所难免，敬请读者批评指正。

张 龙 胡江磊
2014 年 1 月于长春

序 言

均相催化与酶催化通常是针对具有明确分子结构的物质，因而对于正在进行的基本过程的阐释是很容易的，与此完全相反的是多相催化，催化剂活性中心具有多变的结构和成分，因而对其的深入了解在近些年来才成为现实，借助基于单晶表面为模型体系的表面科学方法，才使我们能够准确地了解多相催化的本质。然而，通过所谓的“单活性中心多相催化剂”才使得两个领域得以关联。所说的单活性中心多相催化剂是指那些具有精确描述结构的多孔无机固体物质，其内表面具有高的比表面积，在其中的活性中心均一分布而无相互作用。在过去的岁月里，这些体系已获得了重要的实际应用。同时约翰·默瑞格·托马斯爵士在多年前就是此研究领域的开拓者。本书首先对此类催化剂与酶及固定化均相催化剂进行了扼要的对比，然后详细地阐释了它们的结构、催化性能及在清洁技术开发方面的应用。本书的出版必将成为发展统一催化概念的里程碑事件。

格哈德·埃特尔

2011.08

前言

2010年12月,我荣幸地获得了格哈德·埃特尔讲座奖,格哈德·埃特尔讲座奖是由柏林马克斯·普朗克研究所、柏林的大学和设在路德维西港的BASF公司共同发起的。事实上,在3年前,这些大学与马克斯·普朗克研究所就共同建立了可称为世界上最大的研究团体——UniCat,这是由一群优秀学者组成的团队。我选择了“单中心催化中的统一概念”作为讲座的题目,在此过程中,我意识到听众中有博士后研究人员和青年学生,如果能够阐释此快速发展的领域的研究与应用的产生与进展,将对他们有所裨益。

为了弥补1小时讲座时间有限带来的不足,我将全部讲座内容都集中在我从事20多年专业研究的领域——单中心多相催化上(SSHCs),很明显我不可能钻研进入到此领域的王国,此领域的开拓者有Grubbs、Schrock、Kaminsky、Britzinger、Noyori、Sharpless、Heck、Negishi、Suzuki、Stevens、Marks及其他从事液相均相催化研究的学者,或是Helmut Schwarz及其合作者在气相催化领域的出色研究,他们的研究成果仍处于领先地位。

在讲座报告中,我试图说明无机固态化学成为新固体酸催化剂设计、制备及表征的强有力工具,特别是在绿色化学、清洁技术及可持续发展领域的新固体酸催化剂的应用设计。

本书包括了我在讲座中由于时间关系未提及的一些内容和细节部分。和讲座过程相似,对SSHCs所涉及的一些问题进行了相当详细的讨论。在讲座中对于此类催化剂的各种制备过程的科学原理,特别是催化剂的原位及非原位的结构表征内容没有涉及,而在本书中对此类内容也没有作重要说明。重点放在对于通过活性中心工程设计新的具有潜在理论实际应用的均相催化剂所涉及的基本原则、催化剂应用结果的阐释说明。本书未能全部引述在此领域活跃的研究人员及数量众多的相关研究成果。自从获得伦敦皇家研究院法拉第研究教授的位置后,我已意识到他把自己的重要学术论文编辑成书发表的做法是值得效仿和尊敬的。我清楚地认识到与法拉第作任何比较都是不公平的,因为卢瑟福勋爵把法拉第看成是世界上最伟大的发明家。但模仿他

整理及提炼对特别重要的科学研究领域的研究思想的实践是值得尊重的。在1986~2002年期间,我在皇家研究院法拉第研究实验室工作,我怀着敬畏的心情阅读了我的同乡同事、法拉第的朋友、燃料电池的发明者W. R. Grove的学术作品。在他的著作《物理作用力的关联性》中写到:

“在关涉自己感兴趣的领域中,每个人的判断都未必准确,因此,我写的(文章)也(和别人写的)有些差异;但是,如果我不说出我认为我是第一个把这一主题作为一个整体系统来介绍的人,我也不会觉得(我的文章)有点平庸。”自从我开始在皇家研究院工作起,从事单中心催化研究的想法在我心目中的位置越来越明晰和强烈。

特别感谢柏林的听众,尤其是Gerhard Ertl、Matthias Dries、Joachim Saucer教授以及马普学会弗里茨哈伯研究所的所长,Robert Schlogl、Hajo Freund及Gerard Merjer教授给予的鼓励,使我讲座的精华内容的扩展得以付梓。我还要向下列与我以各种方式合作的同事们(名单见下页),其中特别要提及卡的夫大学的Kenneth Harris教授在本书出版过程中给予的巨大帮助。我还深深地感谢Linda Webb女士的出色打字和Nathan Pitt先生在插图制作方面的珍贵帮助。

还要感谢Kenneth Harris教授和Caroline Hancox女士在封面设计方面的工作。感谢Jacqueline Downs的出色编辑工作。感谢Peter Edwards和Alan Windle教授多年来的一贯支持和帮助。最后也是非常重要的,感谢我的妻子——Jehane Ragai教授给予的持续的帮助与理解。

为阅读方便,本书划分为三部分,第一部分的内容为SSHCs的本质以及它成为新催化剂设计方法的原因,第二部分阐释了微孔SSHCs,第三部分阐释了介孔SSHCs(孔尺寸大于20Å)。为便于教学参照的方便,在每章的最后,都列出所参照的参考文献的全标题,标题是所有已发表文献的重要特性。

英国皇家学会会士、英国工程学会会士

约翰·默瑞格·托马斯

2011年7月于剑桥

参考文献

- [1] J. M. Thomas. The principles of solid state chemistry hold the key to the successful design of many heterogeneous catalysts for environmentally responsible processes. *Micropro. Mesopor. Mat.* **146**, 3 (2011).
- [2] Michael Faraday's *Experimental Researches in Chemistry and Physics*. Foreword to Bicentennial Edition (1991) by J. M. Thomas. Taylor and Francis, London (original publication: 1859).
- [3] W. R. Grove. *The Correlation of Physical Forces*, 5th ed., Longmans, Green & Co., London (1874).
- [4] J. M. Thomas. Uniform heterogeneous catalysts; the role of solid-state chemistry in their development and design, *Angew. chem. Int. Ed.*, **27**, 1673 (1988).

致 谢

在本书的整个出版过程中，下列研究生及博士后研究人员（其中许多已成为国际知名学者）给予了关键的帮助：

M. A. Alario-Franco	R. H. Jones	S. A. Ravnor
M. A. Anderson	T. Khimyak	F. Rey
P. A. Barrett	J. Klinowski	G. Sankar
R. G. Bell	M. Klunduk	R. Schlogl
S. T. Bromley	C. Lamberti	D. S. Shepherd
B. Captain	S. O. Lee	A. A. Shubin
J. Chen	D. W. Lewis	B. Smit
F. Cora	P. J. Maddox	A. A. Sokol
J. W. Couves	M. A. Makarova	A. G. Stepanov
M. Dugal	L. Marchese	O. Terasaki
C. M. Freeman	T. Maschmeyer	W. Ueda
S. A. French	G. R. Millward	S. Vasudevan
P. L. Gai	S. Natarajan	D. Waller
D. Gleeson	A. K. Nowak	C. Williams
J. M. Gonzalez-Calbet	T. J. O'Connell	D. J. Willock
G. N. Greaves	R. D. Oldroyd	P. A. Wright
C. P. Grey	S. O. Pickett	Y Xu
K. D. M. Harris	R. Raja	S. Yashonath
S. Hermans	S. Ramdas	W. Zhou
M. D. Jones		

特别感谢下面与我合作的高级同事们：

R. D. Adams	S. Coluccia
M. Amiridis	A. Corma
M. Anpo	P. P. Edwards
C. R. A. Catlow	C. A. Fyfe
M. Che	P. L. Gai
A. K. Cheetham	L. F. Gladden

G. N. Greaves

H. Grönbeck

K. D. M. Harris

G. J. Hutchings

K. U. Ingold

B. F. G. Johnson

S. V. Ley

P. A. Midgley

T. Rayment

R. A. van Santen

K. Smith

D. E. W. Vaughan

R. Xu

A. Zecchina

K. I. Zamaraev (已故)

目 录

第一部分 基础与背景

第一章 单中心多相催化剂的突出特点	3
-------------------	---

参考文献	7
------	---

第二章 来自生物界的启示——酶与 SSHC 的相似性	9
----------------------------	---

2.1 溶菌酶及其序列的故事	9
----------------	---

2.2 杂化酶	12
---------	----

2.3 固定化酶	12
----------	----

2.4 酶和 SSHCs 的相似性	13
-------------------	----

参考文献	15
------	----

第三章 单中心非均相催化剂与固载化均相催化剂的差异	18
---------------------------	----

3.1 历史背景概述	18
------------	----

3.2 金属簇化合物用做分子母体来裁制金属纳米催化剂	21
----------------------------	----

3.3 表面有机金属化学(SOMC)的本质	23
-----------------------	----

3.4 基于自组装单层的高活性有机金属催化剂	28
------------------------	----

3.5 具有优异活性的胶体锚接的有机金属催化剂	29
-------------------------	----

3.6 与单活性中心均相聚合催化剂的相似性	29
-----------------------	----

3.7 SSHCs 的分类	32
---------------	----

参考文献	35
------	----

第二部分 微孔开放结构

第四章 用于新单中心非均相催化剂设计的微孔开放结构	41
---------------------------	----

4.1	引言	41
4.2	微孔 SSHCs 的突出特点	46
4.3	酸性微孔 SSHCs 的某些应用实例	49
4.4	B 酸微孔 SSHCs 催化醇脱水反应:生产乙烯、丙烯及其他轻 烯烃的环境友好路线	56
4.5	L 酸微孔 SSHCs 用于系列选择性氧化过程	65
4.6	利用 TAPO-5 的系列反应过程	66
4.7	微孔固体中的氧化还原活性中心	68
4.8	利用量子化学计算探究微孔固体 Mn^{III} 催化中心活化 C-H 的机理	76
4.9	双功能单中心微孔催化剂:己内酰胺(尼龙 6 前体)的 无溶剂合成	79
4.10	负载在微孔主体上的单中心金属簇催化剂——反应环境 对催化剂结构的影响	81
	参考文献	82

第五章 单点非均相催化剂用于药物、农用化学品、精细化学品

	和大宗化学品的生产	89
5.1	前言	89
5.2	精细化学品和药品	89
5.3	使用 SSHCs 生产大宗化学品的环境友好氧化过程	94
5.4	基于微孔 SSHCs 的 B 酸催化大宗化学品的环境友好 生产过程	99
5.5	基于 Lewis 酸微孔催化剂的转化过程	100
5.6	SSHCs 催化酮类制备酯类的氧化反应 (Baeyer-Villiger Oxidations)	102
5.7	单活性点微孔催化剂在合成 ϵ -己内酰胺和尼龙 6 新方法中的 关键作用	105
5.8	小结	110

参考文献	111
------	-----

第三部分 介孔开放结构

第六章 环氧化反应和可再生原料可持续利用, 维生素 E 的中间体的生产及乙烯转换为丙烯, 无溶剂一步法合成酯类	117
---	-----

6.1 前言	117
6.2 Ti^{IV} 催化烯烃环氧化反应的性质和机理完整描述	119
6.3 单中心金属催化剂锚接到介孔二氧化硅上的其他范例	128
6.4 钛簇活性点用于生产维生素 E (苯醌) 的中间体	129
6.5 锚接到介孔二氧化硅上单活性中心金属配合物	131
6.6 三种官能团化的介孔二氧化硅基催化剂——乙烯到丙烯的高选择性转化	133
6.7 化学高效的杂化 SSHCs	134
6.8 单活性点的多相和均相催化的共性	136
6.9 用于单活性中心催化剂制备的其他介孔材料	138
6.10 总结	141
参考文献	142

第七章 开发不对称转化反应的纳米空间	147
--------------------	-----

7.1 背景	147
7.2 手性分子筛该归于何处?	147
7.3 手性金属有机骨架材料 (CMOFs)	151
7.4 负载 SSHCs 的介孔二氧化硅应用于不对称催化的开发	155
7.5 结论	164
参考文献	165

第八章 多核、双金属纳米簇催化剂	169
------------------	-----

8.1 定义——纳米簇与纳米颗粒的区别	169
---------------------	-----

8.2	研究双金属纳米簇催化剂的意义	172
8.3	关注基于铂系元素 (PGMs) 的双金属催化剂的原因	175
8.4	温和条件下高活性双金属纳米簇催化剂选择加氢过程实例	176
8.5	含锡的双金属和三金属纳米簇催化剂: 实验事实	180
8.6	量子计算分析	183
8.7	含有金、铂、钯和铱的纳米簇催化剂的比较	189
8.8	前景	194
	参考文献	195

附录	199
----	-----

索引	202
----	-----

第一部分 基础与背景

