

腈纶纤维负载催化技术

JINGLUN XIANWEI FUZAI CUIHUA JISHU

◎ 史显磊 著



化学工业出版社

国家(312)百卷图书

化学工业出版社

1987年12月

1-0371 221 7 829 12821

1-0371 221 7 829 12821

1-0371 221 7 829 12821

1-0371 221 7 829 12821

腈纶纤维负载催化技术

JINGLUN XIANWEI FUZAI CUIHUA JISHU

◎ 史显磊 著



化学工业出版社

· 北京 ·

100028

图书在版编目(CIP)数据

腈纶纤维负载催化技术/史显磊著. —北京: 化学工业出版社, 2020. 1

ISBN 978-7-122-35760-1

I. ①腈… II. ①史… III. ①腈纶织物-催化
IV. ①TS156

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 266549 号

腈纶纤维负载催化技术

JINGLUN XIANWEI FUXIAI CUIHUA JISHU

著 史显磊

责任编辑: 王湘民
责任校对: 刘颖

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)

印装: 北京七彩京通数码快印有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张10¼ 字数200千字 2019年12月北京第1版第1次印刷

购书咨询: 010-64518888 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: 88.00 元

版权所有 违者必究

前言

近年来，绿色化学作为国际化学科学研究的前沿，受到了全球化学家们的广泛关注，也对经济和可持续发展的作用起到了显著的推动作用。但是，在 2014 年美国化学会绿色可持续发展技术领域期刊 ACS Sustainable Chemistry & Engineering 创刊之初，通过对化工行业实施“绿色化学 12 原则”现状的调查显示，包括“催化”在内的多个领域还远未达到绿色化学的标准。因此，设计和开发新型、高效、经济、环保的催化体系仍然是今后一个时期绿色化学研究领域的热点和重点，也是我国化学工业实施节能减排的基本途径之一。

随着催化技术的发展，将难以回收的催化活性成分负载于载体材料，开展负载催化，以期催化体系获得更高活性和选择性的研究备受催化工作者重视。其中，高分子负载催化因其具有较高的催化活性、选择性、较好的稳定性及重复使用性能等，得到了科学界和工业界的广泛应用，并且其反应后处理工艺简便，可借助固液分离的方法进行分离、再生和重复使用，进而降低生产成本和减少环境污染。然而，催化领域常用的传统高分子材料及一些新型复合高分子材料，大多受限于载体材料的特定物理性状而难以二次加工利用，导致其在连续催化和规模应用时存在诸多不便。根据笔者近几年的研究发现，高分子纤维作为一类通用材料，不但具有优良的力学性能，而且还能够通过特定的功能化修饰，在保持其足够机械强度的前提下，深入到纤维表层数百纳米进行催化活性成分的负载，进而开展催化应用，并显示了独特的优势。尤其是腈纶纤维，其作为三大合成纤维之一，原料丰富，用途广泛，廉价易得，而且其高分子链接上含有大量氰基和甲氧羰基，可作为修饰位点便于通过化学手段进行特定的功能化与催化活

性成分负载，并凭借其柔韧性好、力学强度高，且可根据反应器形状再次加工等优良性能，定向获取绿色、可控的负载催化新方法，为设计新型且具有优异催化性能的纤维负载催化剂提供了新思路。

本书总体上是以笔者近几年在该领域的研究成果为基础著述而成，介绍了一系列以腈纶纤维为载体的负载催化新方法，共7章。从开发新型、绿色的催化体系出发（第1章），具体涉及腈纶纤维负载有机碱（第2章）、Brønsted酸（第3章）、相转移催化剂（第4章）、离子液体型（第5章）以及金属配合物（第6、7章）等催化剂的设计理念、制备方法、表征手段及其在一些有机反应中的催化应用等。每章都做到了介绍全面、方法具体、内容充实、分析深入，适宜作为催化科学和其它化学化工相关边缘学科研究者及化学化工生产部门技术人员的参考用书。

本书的出版还得到了国家自然科学基金（21802034）和河南省自然科学基金（182300410143）的资助，在此表示衷心的感谢。在写作过程中，还得到了河南理工大学和天津大学一些老师和同学的帮助，胡倩倩、孙本宇、王枫等，参与了部分实验操作、数据收集与分析以及文字校对工作，在此一并表示感谢。另外，由于纤维负载催化技术涉及面较广，而作者知识和经验又有限，疏漏之处在所难免，敬请读者朋友们批评指正。

史显磊

2019年8月

目录

第 1 章 绪论

1.1 绿色化学与绿色催化技术概述	1
1.1.1 绿色化学的发展和研究趋势	1
1.1.2 绿色催化技术应用现状	4
1.2 负载催化	6
1.2.1 无机载体负载催化	7
1.2.2 有机高分子载体负载催化	11
1.2.3 其它复合载体负载催化	15
1.3 腈纶纤维	19
1.3.1 合成纤维简介	19
1.3.2 腈纶纤维及其功能化	20
1.3.3 腈纶纤维作为催化剂载体的一般优势	25
参考文献	26

第 2 章 腈纶纤维负载有机碱催化剂

2.1 负载有机碱催化剂介绍	29
2.2 腈纶纤维负载有机碱催化剂的制备与表征	35
2.2.1 制备方法	36
2.2.2 表征手段与分析	37
2.3 腈纶纤维负载有机碱催化剂在 Knoevenagel 缩合反应中的应用	42
2.3.1 催化 Knoevenagel 缩合反应的一般步骤	42
2.3.2 反应条件的优化	42
2.3.3 反应底物的扩展	43
2.3.4 催化循环与体系放大	44

2.3.5 催化所合成化合物的表征数据	46
2.4 应用评述	49
参考文献	50

第3章 腈纶纤维负载 Brønsted 酸催化剂

3.1 负载 Brønsted 酸催化剂介绍	51
3.2 腈纶纤维负载 Brønsted 酸催化剂的制备与表征	61
3.2.1 制备方法	61
3.2.2 表征手段与分析	62
3.3 腈纶纤维负载 Brønsted 酸催化剂的应用	64
3.3.1 腈纶纤维负载 Brønsted 酸催化剂在 Biginelli 反应中的应用	64
3.3.2 腈纶纤维负载 Brønsted 酸催化剂在 Pechmann 缩合反应中的应用	66
3.3.3 腈纶纤维负载 Brønsted 酸催化剂在吡啶 Friedel-Crafts 烷基化中的应用	67
3.3.4 腈纶纤维负载 Brønsted 酸催化剂在果糖脱水 转化为 HMF 中的应用	68
3.3.5 催化循环与体系放大	68
3.3.6 催化所合成化合物的表征	71
3.4 应用评述	82
参考文献	83

第4章 腈纶纤维负载相转移催化剂

4.1 负载相转移催化剂介绍	85
4.2 腈纶纤维负载相转移催化剂的制备与表征	87
4.2.1 制备方法	87
4.2.2 表征手段与分析	88
4.3 腈纶纤维负载相转移催化剂在亲核取代反应中的应用	93
4.3.1 催化亲核取代反应的一般步骤	93
4.3.2 反应条件优化	93
4.3.3 反应底物扩展	95
4.3.4 催化循环与体系放大	96
4.3.5 相转移催化机制	97

4.3.6 催化所合成化合物的表征	98
4.4 应用评述	101
参考文献	101

第5章 腈纶纤维负载离子液体型催化剂

5.1 负载离子液体催化剂介绍	102
5.2 腈纶纤维负载离子液体型催化剂的制备与表征	106
5.2.1 制备方法	106
5.2.2 表征手段与分析	107
5.3 腈纶纤维负载离子液体型催化剂在 CO ₂ 环加成 反应中的应用	110
5.3.1 催化 CO ₂ 环加成反应的一般步骤	110
5.3.2 反应条件优化	111
5.3.3 反应底物扩展	112
5.3.4 催化环与体系放大	113
5.3.5 对比结果	114
5.3.6 催化所合成化合物的表征	115
5.4 应用评述	117
参考文献	117

第6章 腈纶纤维负载铜配合物催化剂

6.1 负载铜配合物催化剂介绍	120
6.2 腈纶纤维负载铜配合物催化剂的制备与表征	124
6.2.1 制备方法	124
6.2.2 表征手段与分析	125
6.3 腈纶纤维负载铜配合物催化剂在端炔偶联反应中 的应用	128
6.3.1 催化端炔偶联反应的一般步骤	128
6.3.2 反应条件优化	128
6.3.3 反应底物扩展	129
6.3.4 催化剂的循环使用与体系放大	130
6.3.5 对比结果	131
6.3.6 催化所合成化合物的表征	132
6.4 应用评述	134

参考文献	135
------------	-----

第 7 章 腈纶纤维负载铁配合物催化剂

7.1 负载铁配合物催化剂介绍	137
7.2 腈纶纤维负载铁配合物催化剂的制备与表征	140
7.2.1 制备方法	140
7.2.2 表征手段与分析	141
7.3 腈纶纤维负载铁配合物催化剂在 Biginelli 反应中的应用	144
7.3.1 催化 Biginelli 反应的一般步骤	144
7.3.2 反应条件优化	144
7.3.3 反应底物扩展	146
7.3.4 催化剂的循环使用与体系放大	146
7.3.5 对比结果	148
7.3.6 催化所合成化合物的表征	149
7.4 应用评述	154
参考文献	154

第1章

绪论



1.1 绿色化学与绿色催化技术概述

当下,随着人口的急剧增加,资源消耗日益扩大,人均耕地、淡水和矿产等自然资源的占有量逐渐减少,人口与资源的矛盾也越来越尖锐;此外,人类的物质生活随着工业化的发展而不断改善,大量排放的生活污染物和工农业废弃物使人类的生存环境日益恶化,人类正面临着有史以来最严重的环境危机。化学工业及相关产业作为国民经济的支柱产业之一,为人类的物质文明做出了重要贡献,但其生产活动过程中,也产生了大量的废弃物,目前全世界每年产生的(3~4)亿吨危险废弃物,给全球环境造成了严重破坏,也给人类健康带来了不可忽视的威胁,一些著名的环境事件多数与“化学”有关,诸如臭氧层空洞、大气污染、白色污染、酸雨和水体富营养化、水质污染等。一方面,传统化学工业任其发展下去,废物排放产生的代价是庞大的,甚至难以估量^[1](图1-1);另一方面,危机意识也促使着人们利用科学技术来探索新的且环境友好的化学化工过程,即发展“绿色化学”^[2]。

1.1.1 绿色化学的发展和研究趋势

绿色化学的理念,可以追溯至20世纪70年代。早在1970年,Morton在布朗大学工作期间,就制作了《实验室零排放手册》(Zero Effluent Lab Manual)。随后,Kletz于1978年在其论文中提出并倡议,化学工作者应该在涉及有害的物质和过程方面,寻找其可以替代的途径^[3]。然而直到1991年,“绿色化学”这一术语才正式被耶鲁大学Anastas教授启用,进而为人们所熟识。此后的几年里,在世界各地也创建了数以百计的绿色化学项目及政府措施,如1995年设立美国总统绿色化学挑战奖;1999年绿色化学的戈登会议(Gor-

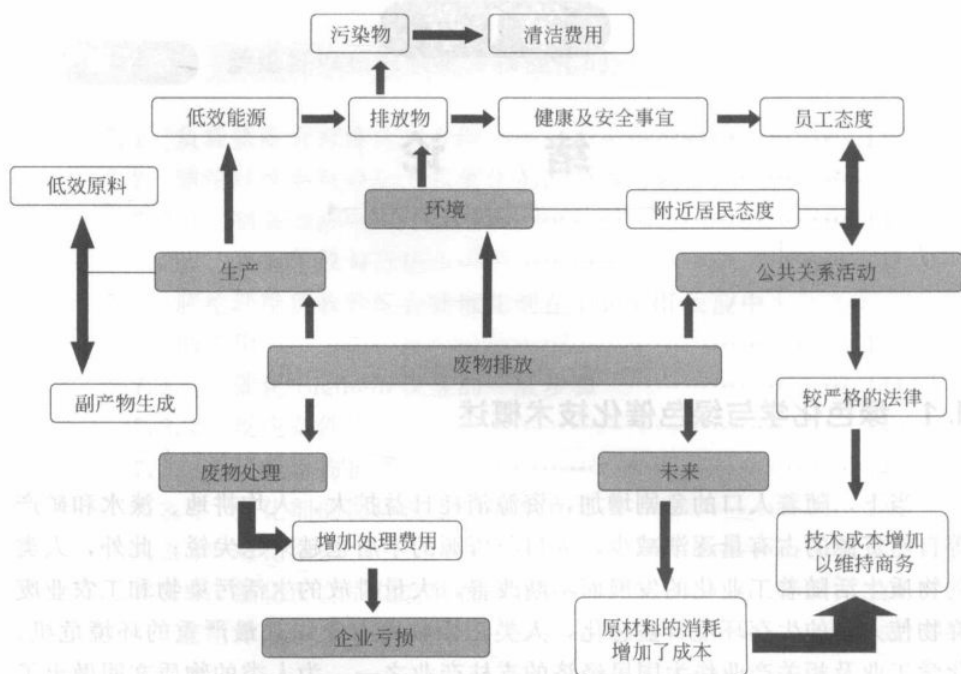


图 1-1 废物排放产生的代价

don Conference) 在英国牛津召开, 掀起了欧洲绿色化学的浪潮, 英国皇家化学学会还开始创办了《绿色化学》(Green Chemistry) 国际期刊; 我国也于 1999 年北京第 16 次九华山科学论坛中专门讨论了“绿色化学的基本科学问题”等。

绿色化学又称环境无害化学、环境友好化学、清洁化学, 是利用化学的方法去减少或消除那些对人类健康、社区安全、生态环境有害的原料、催化剂、溶剂或试剂、产物、副产物等的使用和产生的新技术, 即通过设计、开发和实施无害的化学工艺和产品, 以减少或消除有害人类健康和环境的物质使用和产生。它涉及有机合成、催化、生物化学、分析化学等多个学科, 内容广泛, 其最大特点和研究目标是在始端就采用预防污染的科学手段, 不再使用有毒、有害的物质, 不再产生废物, 即从源头上阻止污染, 使得化学过程和终端均为零排放或零污染^[4]。因此, 绿色化学的发展对解决环境问题, 以及社会、经济的可持续发展都具有重要的意义。

从根本上来讲, 绿色化学要求化学工作者从一个崭新的角度来审视“传统”的化学研究和化工过程, 并以“环境友好”为基础和出发点来提出新的化学问题, 开发出新的化工技术。其核心的 12 条原则^[5~7] 如下: ①预防环境

污染,从源头制止污染,而不是在末端治理污染;②原子经济性,化学合成的设计要最大限度地将在生产过程使用的所有原料纳入最终产品中;③无害化学合成,在合成方法中尽量不使用和不产生对人类健康和环境有毒有害的物质;④设计较安全的化学物质,设计化学产品要让它发挥所需功能而尽量减少其毒性;⑤较安全的溶剂和辅料,尽可能少用溶剂等辅料,不得已使用时它们必须是无害的;⑥提高能源经济性:从环境和经济影响的角度重新认识化学过程的能源需求,并应尽量减少能源使用,可能时合成过程应在常温常压下进行;⑦使用可再生原料,技术和经济上可行时要尽量采用可再生原料代替消耗性原料;⑧减少衍生物,用一些手段如锁定基团、保护与反保护和暂时改变物理、化学过程,尽量减少不必要的衍生物;⑨新型催化剂的开发,采用高效、高选择性的催化剂,一般催化物质要优于化学计量物质;⑩降解设计,化学产品在使用完后应能降解成无害的物质,并且能顺利进入自然生态循环;⑪防止污染进程中的实时分析,发展适时分析和检测技术以便监控有害物质的形成,并在生成有害物质前加以控制;⑫预防意外事故的安全工艺,选择化学生产过程的物质,使化学意外事故(爆炸、火灾、渗透等)的风险降低到最低程度。这12条基本原则为国际化学界所公认,它反映了近年来在绿色化学领域中所开展的多方面的研究内容,同时也在一定程度上也指明了未来绿色化学发展的方向。

绿色化学作为国际学科的前沿,是一个十分有生命力和前景的发展方向,其研究涉及多学科的交叉融合且领域非常之广,大力发展绿色化学在化学界取得了广泛的共识,目前也取得了显著的进展。

在医药、农药等精细化学品领域,开发“原子经济性”反应^[8,9]。如Boots公司通过Brown方法合成布洛芬镇静、止痛药,原子经济性只有40%,而BHC公司新发明的绿色方法原子经济性可达99%。

开发利用新的或非传统的“洁净”反应介质^[10]。如超临界CO₂代替有毒、有害溶剂得以推广,在近临界水中进行有机反应,以离子液体作为反应介质和催化剂的应用^[11]等。

可再生能源领域,利用生物质资源来生产大宗有机化工产品 and 超清洁生物柴油也已得到应用,尤其是生物质转化为平台化合物的研究取得了显著成果^[12,13]。

催化技术革新,大宗石油化工产品的绿色技术也迅速发展。如发明钛硅分子筛作为氧化催化剂、采用H₂O₂为氧化剂^[14]等。

绿色生产技术的综合利用,从安全可再生的原料出发,采用高效稳定催化剂和工艺流程,设计原子经济性反应等。例如,碳一化工中利用CO₂转化为甲醇的新工艺^[15]等。

此外，绿色化学力求在分子水平上实现可持续性，这一目标已适用于所有工业部门，从航空航天、汽车、化妆品、电子、能源、家用产品、医药到农业，有数百个成就获奖和经济竞争技术的成功应用。

总的来讲，绿色化学作为一门从源头上阻止环境污染的新兴学科，是当今国际化学科学研究的前沿。从科学的观点看，力求使化学反应具有“原子经济性”，并清洁高效，是化学科学基础的创新；从环境的观点看，实现废物的“零排放”，从源头上消除污染，有利于环境保护并造福子孙后代；从经济的观点看，合理利用资源和能源、降低生产成本，是发展生态工业的关键，符合经济和社会可持续发展的要求。目前，绿色化学技术已经成为世界各国政府关注的最重要问题与任务之一，政府直接参与，产学研密切合作已成为国际上绿色化学研究与发展的显著特点。

1.1.2 绿色催化技术应用现状

绿色化学，就其本质而言要求化学品的生产应最大限度地合理利用资源，最低限度地产生环境污染和最大限度地维护生态平衡。它对化学反应的要求是：①采用无毒、无害的原料；②在无毒无害及温和条件下进行反应；③反应应具有高的选择性；④产品应是环境友好的。这四点中有两点涉及催化剂，人们将这类催化反应称为绿色催化反应，其所用的催化剂也可称作绿色催化剂。总的来讲，绿色催化技术是指通过使用无毒、无害、催化活性高、稳定性好且不腐蚀反应器的催化剂，在生产过程中不产生或极少产生工业“三废”、原子利用率高、原材料消耗低、操作简便、易分离、易再生等温和条件即可开展的清洁生产工艺。

虽然，绿色化学在很多领域都进行了积极的探索和尝试，也取得了很好的效果，但在大规模的工业化生产应用及给环境带来显著改观方面还是很有限的^[16]。最近，Giraud等人在美国化工行业做了一个关于绿色化学 12 原则实施的调查（图 1-2），发现企业在生产过程中，虽然对“绿色化学”加以了重视，但是目前还很难完全付诸实践，而且包括“绿色催化技术”在内的多个领域还远未达到绿色化学的标准^[17]。

因此，绿色化学无论在学术界还是在工业界，均面临着很多巨大的挑战，这就要求科研工作者不断对原有化学技术进行改良，并对新的化学工艺进行积极探索。尤其是在催化领域，催化是化学工业的基石，是绿色化学技术能否实施的关键。一方面，大量催化剂的开发及应用，使化学工业得到了快速发展，据统计，约有 80%~85% 的化学品是通过催化工艺生产的，而其中绝大多数工艺是 20 多年前开发的，其与“绿色化学”的标准还相差甚远，此外，过去

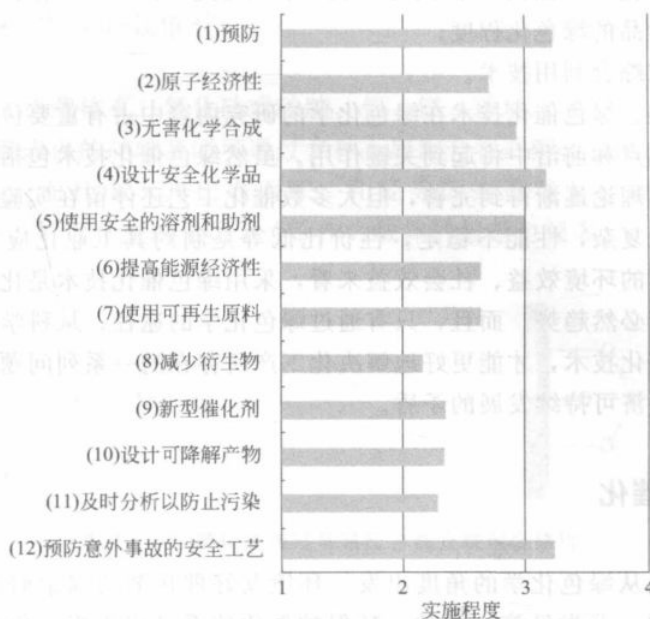


图 1-2 绿色化学 12 原则在化工行业实施频率

1—从未实施；2—很少实施；3—定期实施；4—完全实施

在研制催化剂时只考虑其催化活性、寿命、成本及制备工艺，极少顾及环境因素等，也造成绿色催化技术应用的严重不足；另一方面，尽管文献中每年报道的绿色催化技术不计其数，但是在真正的工业生产中其可靠性、成本要求及订单期限等方面的考量，又阻碍了绿色催化工艺的进一步实施。因此，化学工业领域绿色催化技术的开发和应用任重而道远。近年来，以清洁生产为目的的绿色催化工艺及催化剂开发，已成为当今绿色化学研究领域的一大热点。

目前，绿色化工过程中的催化剂的开发主要包括三个方面：固体酸催化剂、固体碱催化剂和金属催化剂。这些催化剂不仅具有较高活性和选择性，而且催化剂和反应体系易于分离，新型绿色化工催化已成为实现化学工业从低污染向阻止污染方向转变的关键。从绿色催化技术的定义中可以清楚地看到，绿色催化在以下几个方面将有所作为：

(1) 针对化学反应的特性和工艺流程，充分考虑原子经济性和选择性（包括化学选择性、区域选择性和立体选择性），设计、开发新型催化剂，提高现有化工生产工艺的绿色化程度；

(2) 针对化工原料的可再生性，设计、开发新型催化剂用于新原料、新底物的反应过程，提高化学生产中资源利用的绿色化程度；

(3) 针对化工产品的可替代性, 设计、开发新型催化剂用于全新反应过程, 提高化学品的绿色化程度;

(4) 其它综合利用技术。

综上所述, 绿色催化技术在绿色化学的研究内容中占有重要位置, 在绿色化学的研究热点和前沿中将起到关键作用。虽然绿色催化技术包括催化剂制备和工艺流程的理论逐渐得到完善, 但大多数催化工艺还停留在实验室阶段, 催化剂制备过程复杂, 性能不稳定, 性价比低等是制约其工业化应用的主要原因。但从长远的环境效益、社会效益来看, 采用绿色催化技术是化工生产实现零污染的一个必然趋势。而且, 只有通过绿色化学的途径, 从科学的角度出发来发展绿色催化技术, 才能更好地解决化工生产所存在的一系列问题, 进而解决环境污染与经济可持续发展的矛盾。

1.2 负载催化

近年来, 从绿色化学的角度出发, 环境友好催化剂的探索研究越来越受到人们的重视, 开发经济、高效、环保的催化体系已成为当今化学研究领域的一大热点^[18]。其中, 将难以回收的催化活性成分负载于载体材料, 开展负载催化, 以期获得催化体系更高的活性和选择性的研究备受化学工作者的关注^[19,20]。负载催化结合了催化剂的功能和载体材料本身的优点, 一方面保持或提高了催化剂的活性; 另一方面也大大简化了分离操作, 便于催化剂的循环使用等 (图 1-3)。因此, 设计、开发新型负载催化剂具有十分重要的意义。



图 1-3 负载催化示意

载体又称作“担体”, 是负载催化剂不可或缺的成分, 在使用时一般具有严格的要求。例如, 载体须具有化学稳定性, 合适的形状、尺寸和机械强度等, 以符合反应器的操作要求; 另外载体还须具有较大的比表面积, 可使活性组分在其表面分散, 进而提高单位质量活性组分的催化效率等; 而且只有适合催化剂的载体才能和催化剂完美结合, 得到更为有效的负载型催化剂。因此, 开发廉价易得、稳定高效且具有普适性的载体, 仍是催化领域研究的重点之一。目前, 负载催化领域常使用的载体可分为三类, 即无机载体、有机高分子载体和其它复合材料。

1.2.1 无机载体负载催化

常见的无机载体有二氧化硅或硅胶、铝、镁、玻璃、黏土、石墨、分子筛等。二氧化硅表面的硅醇基团可通过多种金属配合物或配位基团进行修饰（图 1-4，图 1-5），而且由于其比表面积、孔径等因素使得其比较适合用作载体^[21]，另外，最近有关以介孔分子筛作为载体的报道也很多。

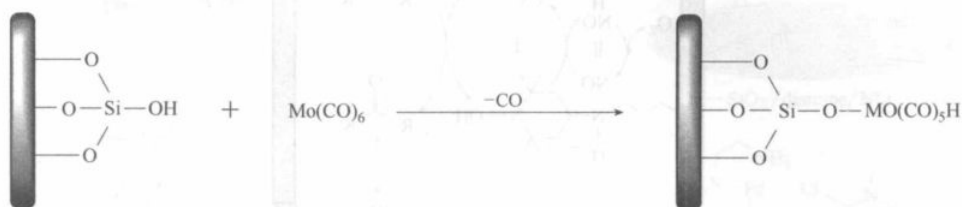


图 1-4 二氧化硅通过金属配合物直接键合修饰

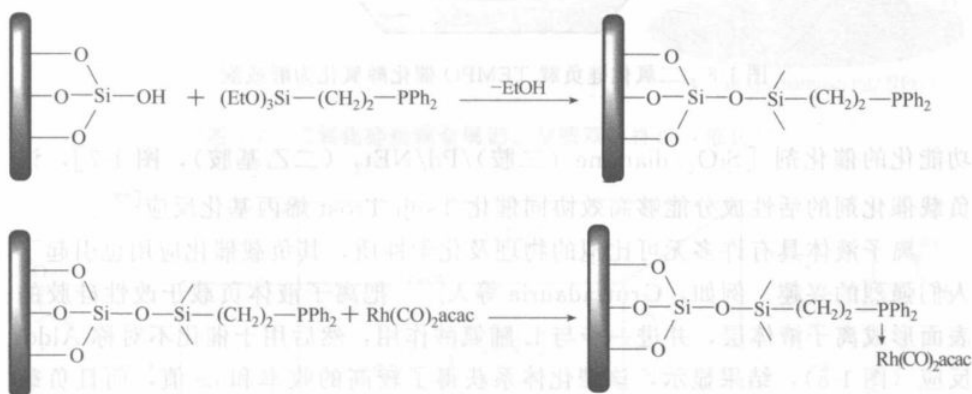


图 1-5 二氧化硅通过硅醇基团修饰

四甲基哌啶氧化物 (TEMPO) 被广泛应用于多种氧化反应，由于其催化反应时均以均相存在，造成了后续对其回收与分离的困难。Zhang 等人^[22] 成功地将 2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧自由基负载于二氧化硅上，进而将其用于醇氧化为醛或酮的反应（图 1-6）。研究结果显示，该负载于二氧化硅上的 TEMPO 催化剂具有较高的催化活性，选择性也超过 99%，而且循环使用达 10 次，活性没有明显下降。

制备和利用负载包含酸、碱双活性位点的催化研究也引起了人们的关注。例如，Baba 小组将金属钯和叔胺基团同时负载到二氧化硅的表面，制备了双

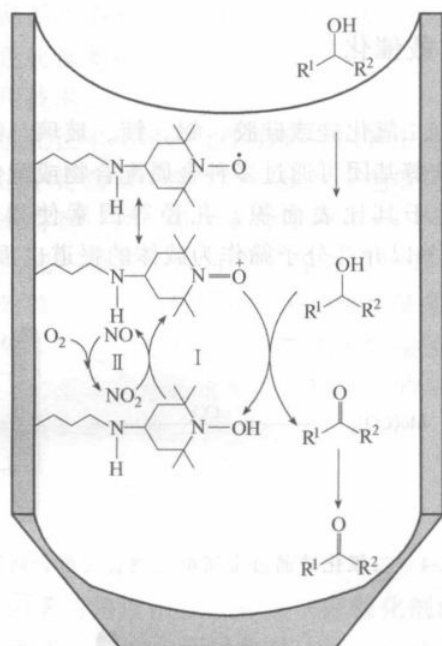


图 1-6 二氧化硅负载 TEMPO 催化醇氧化为醛或酮

功能化的催化剂 [SiO₂/diamine (二胺)/Pd/NEt₂ (二乙基胺), 图 1-7], 该负载催化剂的活性成分能够高效协同催化 Tsuji-Trost 烯丙基化反应^[23]。

离子液体具有许多无可比拟的物理及化学性质, 其负载催化应用也引起了人们强烈的兴趣。例如, Gruttadauria 等人^[24] 把离子液体负载于改性硅胶的表面形成离子液体层, 并进一步与 L-脯氨酸作用, 然后用于催化不对称 Aldol 反应 (图 1-8), 结果显示, 该催化体系获得了较高的收率和 ee 值, 而且负载离子液体可重复使用 7 次。

介孔分子筛是近年来兴起的一项重要化工技术, 其在催化、分离、生物及纳米材料等领域有着广泛的应用前景, 其中 MCM-41 和 SBA-15, 具有孔道呈有序排列、大小均匀、孔径可连续调节、比表面积大、水热稳定性高等优势, 也为负载催化领域开辟了新的研究方向。

Tu 等首次报道了手性配体 *N*-对甲苯磺酰基-1,2-二苯基乙二胺 (TsD-PEN) 与钨的有机配合物, 分别负载于硅胶、MCM-41 及 SBA-15 上的催化体系, 以苯乙酮为例考察了不同无机载体材料上的还原特性 (图 1-9), 发现上述体系均具有很高的活性和对映选择性, 另外, 负载催化剂的稳定性也较好, 循环使用 10 次, 活性和对映选择性几乎没有下降^[25]。