

固载离子液体催化酯化反应研究

贾巧焕¹, 刘冉^{1*}, 郭盼香¹, 张珂¹, 刘晨², 许美³

(1. 河北科技大学化学与制药工程学院, 河北石家庄 050018;

2. 石家庄科技信息职业学院医学与制药工程学院, 河北石家庄 050091;

3. 河北科技大学理工学院, 河北石家庄 050018)

摘要:采用直接合成法制备了4种离子液体,并作为催化剂采用一锅法催化合成系列羧酸正丁酯,结果表明,离子液体 $[\text{C}_3\text{SO}_3\text{Hnmp}]\text{HSO}_4$ 催化合成丁酸正丁酯活性最高。采用溶胶-凝胶法制备固载化离子液体 $[\text{C}_3\text{SO}_3\text{Hnmp}]\text{HSO}_4$,利用响应曲面法(RSM)对反应条件进行优化,结果表明,反应温度为120℃、反应时间为3.19 h、酸醇摩尔比为1.14:1、催化剂质量为正丁醇质量的7%时,丁酸正丁酯预测收率为97.21%,优化条件下实验收率为97.10%。固载离子液体 $[\text{C}_3\text{SO}_3\text{Hnmp}]\text{HSO}_4$ 循环使用6次后仍保持较高的催化活性。

关键词:固载;离子液体; $[\text{C}_3\text{SO}_3\text{Hnmp}]\text{HSO}_4$;响应曲面

中图分类号:TQ203.2;TQ225.242

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)09-0152-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.09.032

Study on catalytic esterification reaction over immobilized ionic liquid

JIA Qiao-huan¹, LIU Ran^{1*}, GUO Pan-xiang¹, ZHANG Ke¹, LIU Chen², XU Mei³

(1. School of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China; 2. School of Medicine and Pharmaceutical Engineering, Shijiazhuang Vocational College of Technology & Information, Shijiazhuang 050091, China; 3. Polytechnic College, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

Abstract: Four kinds of functionalized ionic liquid are prepared through direct synthetic method and used to catalyze the synthesis of series *n*-butyl carboxylate via one-pot method. The results show that ionic liquid $[\text{C}_3\text{SO}_3\text{Hnmp}]\text{HSO}_4$ exhibits the highest activity in catalyzing the synthesis of *n*-butyl butyrate. The immobilized $[\text{C}_3\text{SO}_3\text{Hnmp}]\text{HSO}_4$ is obtained through sol-gel method and the reaction conditions are optimized by means of response surface methodology (RSM). The results show that the predicted yield of butyric acid *n*-butyl ester reaches 97.21% and the actual yield achieves 97.10% under the optimized reaction conditions that reaction temperature is set at 120℃, reaction lasts for 3.19 h, *n* (butanoic acid) : *n* (normal butanol) = 1.14 : 1, catalyst dosage is 7% (based on normal butanol). The immobilized ionic liquid $[\text{C}_3\text{SO}_3\text{Hnmp}]\text{HSO}_4$ remains high activity after reused for 6 times.

Key words: immobilized; ionic liquid; esterification; response surface

随着经济的发展,对酯类产品的工业生产提出更高的要求。以浓硫酸为强酸催化剂的传统酯化反应存在腐蚀性强、废液难处理、副反应多等问题^[1]。多种杂多酸作催化剂存在催化效率低、易挥发、回收困难等问题^[2]。而传统固载酸催化剂反应条件苛刻、选择性不高、催化活性低^[3]。离子液体作为一种符合“绿色化学”要求的新型溶剂和催化剂,广泛应用于众多化学领域^[4]。将离子液体通过物理化学方法键合到硅胶、介孔分子筛等载体上可制备固载离子液体,固载离子液体作为催化剂避免了离子

液体与溶剂、反应物或产物互溶,提高了离子液体的稳定性和利用率,同时由于离子液体与载体之间发生了物理化学作用,在 Michael 加成、烷基化、环氧化、Heck 催化加氢等反应中表现出特殊的催化性能^[5-7],开辟了新的研究领域。

笔者通过对合成的4种离子液体催化合成甲酸正丁酯、乙酸正丁酯、丙酸正丁酯、丁酸正丁酯的催化性能的考察。选择收率最高的丁酸正丁酯为研究对象,筛选出催化活性最高的离子液体 $[\text{C}_3\text{SO}_3\text{Hnmp}]\text{HSO}_4$,并对其固载化后首次应用于催化合成丁酸正

收稿日期:2018-12-05;修回日期:2019-07-05

基金项目:河北省高等学校科学技术研究青年基金项目(2017067);大学生创新创业计划训练项目(201813409007,2018016);河北科技大学科学治霾及大气污染防治重点攻关预研专项(2017020)

作者简介:贾巧焕(1996-),女,硕士研究生,研究方向为绿色化学,1515441826@qq.com;刘冉(1983-),男,硕士,讲师,研究方向为绿色化学,通讯联系人,0311-81668378,lrddl@126.com。

丁酯,通过实验得到最优反应条件,并利用响应曲面法(RSM)对工艺条件进行优化,之后进一步对优化后的反应条件进行实验验证,最后研究了固载离子液体的重复使用性能。

1 材料与试剂

N-甲基吡咯烷酮、1,3-丙烷磺酸内酯、硅酸乙酯,分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司生产;对甲基苯磺酸,分析纯,科林精细化工集团有限公司生产;甲基磺酸,分析纯,淄博隆邦化工股份有限公司生产。DZF-6050 真空干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司生产。

2 实验方法

2.1 离子液体的合成

离子液体 1-(3-磺丙基)-1-甲基吡咯烷酮硫酸氢盐($[\text{C}_3\text{SO}_3\text{Hnmp}]\text{HSO}_4$)、1-(3-磺丙基)-1-甲基吡咯烷酮对甲苯磺酸盐($[\text{C}_3\text{SO}_3\text{Hnmp}]\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$)、1-(3-磺丙基)-1-甲基吡咯烷酮甲基磺酸盐($[\text{C}_3\text{SO}_3\text{Hnmp}]\text{C}_6\text{H}_6\text{SO}_3\text{H}$)、1-(3-磺丙基)-1-甲基吡咯烷酮磷酸氢盐($[\text{C}_3\text{SO}_3\text{Hnmp}]\text{H}_2\text{PO}_4$)的合成参照文献[8-10],固载离子液体 $[\text{C}_3\text{SO}_3\text{Hnmp}]\text{HSO}_4$ 的合成参照文献[11-12]。

2.2 酯的合成

按摩尔比将定量的甲酸、正丁醇、催化剂(离子液体、固载化离子液体)和带水剂依次加入配有回流冷凝器、分水器、磁力搅拌的三口烧瓶中,110℃下反应4 h,将产物分离,在85℃下真空干燥,称取所得旋蒸溶液的质量并取其中一部分,用饱和氯化钠溶液和饱和碳酸钠溶液洗涤所得的粗酯,除去其中没有反应的甲酸和正丁醇,然后用无水硫酸镁干燥,计算产物甲酸正丁酯收率。乙酸正丁酯、丙酸正丁酯、丁酸正丁酯的合成参照此方法制备。

3 结果与讨论

3.1 催化剂的溶解性

4种离子液体和固载化离子液体 $[\text{C}_3\text{SO}_3\text{Hnmp}]\text{HSO}_4$ 与水、酸、醇及酯类产物的溶解性如表1所示。由表1中可以看出,4种离子液体均不溶于酸和酯化产物,易溶于水和醇,反应完成后离子液体和产物自动分层,易于分离,而固载化离子液体 $[\text{C}_3\text{SO}_3\text{Hnmp}]\text{HSO}_4$ 不溶于各个反应物和生成物,因此其具有更简便的操作条件,促进反应的进行。

表1 催化剂在反应体系中的溶解性

离子液体	水	酸	醇	酯化产物
$[\text{C}_3\text{SO}_3\text{Hnmp}]\text{HSO}_4$	s	i	s	i
$[\text{C}_3\text{SO}_3\text{Hnmp}]\text{H}_2\text{PO}_4$	s	i	s	i
$[\text{C}_3\text{SO}_3\text{Hnmp}]\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$	s	i	s	i
$[\text{C}_3\text{SO}_3\text{Hnmp}]\text{C}_6\text{H}_6\text{SO}_3\text{H}$	s	i	s	i
Immobilized $[\text{C}_3\text{SO}_3\text{Hnmp}]\text{HSO}_4$	i	i	i	i

注:s为溶解;i为不溶。

3.2 离子液体的选择

离子液体催化合成4种羧酸正丁酯的收率如表2所示。由表2可以看出,由于离子液体 $[\text{C}_3\text{SO}_3\text{Hnmp}]\text{HSO}_4$ 阴离子(HSO_4^-)酸性相对较强,表现出较高的催化活性^[13],其中丁酸正丁酯收率最高。

表2 不同离子液体的酯化反应收率

离子液体	甲酸	乙酸	丙酸	丁酸
	正丁酯 收率/%	正丁酯 收率/%	正丁酯 收率/%	正丁酯 收率/%
$[\text{C}_3\text{SO}_3\text{Hnmp}]\text{HSO}_4$	95.29	93.33	96.21	96.89
$[\text{C}_3\text{SO}_3\text{Hnmp}]\text{H}_2\text{PO}_4$	87.36	94.67	95.57	96.32
$[\text{C}_3\text{SO}_3\text{Hnmp}]\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$	94.21	92.20	92.36	94.21
$[\text{C}_3\text{SO}_3\text{Hnmp}]\text{C}_6\text{H}_6\text{SO}_3\text{H}$	87.73	89.99	90.32	90.54

3.3 固载离子液体 $[\text{C}_3\text{SO}_3\text{Hnmp}]\text{HSO}_4$ 催化酯化反应最佳工艺条件的探讨

3.3.1 反应温度对丁酸正丁酯收率的影响

反应温度对固载离子液体 $[\text{C}_3\text{SO}_3\text{Hnmp}]\text{HSO}_4$ 催化合成丁酸正丁酯的收率的影响如图1所示。由图1可以看出,丁酸正丁酯的收率随着温度的升高而增加,当温度超过110℃,收率不再提高甚至略有下降,同时影响催化剂活性。因此,最佳反应温度为110℃。

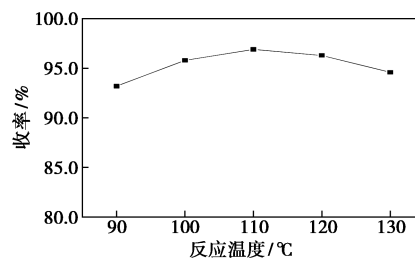


图1 反应温度对收率的影响

3.3.2 反应时间对丁酸正丁酯收率的影响

反应时间对丁酸正丁酯收率的影响如图2所示。由图2可以看出,丁酸正丁酯收率随着反应时

间的增加而提高,反应 4 h 后收率不再增加,因此,最佳反应时间为 4 h。

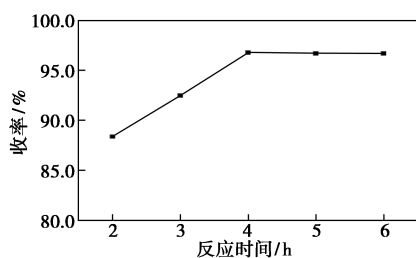


图 2 反应时间对收率的影响

3.3.3 酸醇摩尔比对丁酸正丁酯收率的影响

酸醇摩尔比对丁酸正丁酯收率的影响如图 3 所示。由图 3 可以看出,酸醇摩尔比的增大可提高收率,但酸醇摩尔比超过 1.2:1 时,由于丁酸用量过大,引入过量的水,降低反应液浓度,导致丁酸正丁酯收率略有下降。因此,酸醇摩尔比选择 1.2:1。

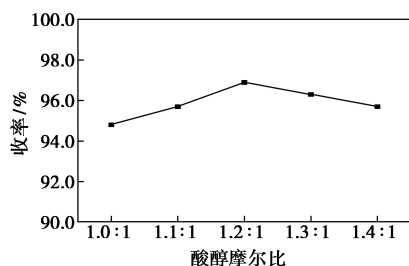


图 3 酸醇摩尔比对收率的影响

3.3.4 固载化离子液体 [C₃SO₃Hnmp] HSO₄ 质量分数对丁酸正丁酯收率的影响

在上述最优条件下,催化剂质量分数对丁酸正丁酯的收率的影响如图 4 所示。由图 4 可以看出,固载离子液体 [C₃SO₃Hnmp] HSO₄ 质量分数从 3% 增加到 5%,丁酸正丁酯收率从 83% 迅速增加至 96.8%,离子液体质量分数超过 5%,丁酸正丁酯收率提高不大,因此,最佳质量分数为 5%。

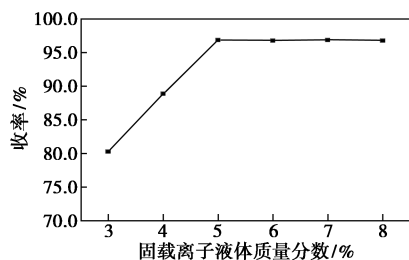


图 4 固载离子液体质量分数对收率的影响

3.4 RSM 对丁酸正丁酯合成工艺条件的优化

3.4.1 响应曲面实验方案设计及其结果

在单因素影响的最优条件下应用 RSM 进行优

化实验^[14]。将反应时间、酸醇摩尔比、反应温度和催化剂质量分数分别标记为影响因素 A、B、C、D,丁酸正丁酯的收率为响应值,利用 Design-Expert 软件中的 Box-Behnken 模型进行实验条件优化,确定实验设计的最优条件^[15]。实验分为 29 组进行,其中实验 1~24 是析因实验,用以检验各因素间是否存在交互作用;实验 25~29 是中心实验,用以计算实验误差并进行评估。实验设计中各因素编码水平如表 3 所示,实验方案及响应面分析结果如表 4 所示。

表 3 实验设计中各因素的编码水平

因素	水平		
	-1	0	1
$t(A)/h$	3	4	5
酸醇摩尔比(B)	1.0	1.2	1.4
$T(C)/^{\circ}C$	100	110	120
$\omega(DES)(D)/\%$	3	5	7

表 4 响应面分析结果

序号	水平				Y/%
	A	B	C	D	
1	-1	-1	0	0	94.38
2	1	-1	0	0	96.23
3	-1	1	0	0	96.96
4	1	1	0	0	91.93
5	0	0	-1	-1	93.23
6	0	0	1	-1	96.36
7	0	0	-1	1	89.84
8	0	0	1	1	91.63
9	-1	0	0	-1	92.22
10	1	0	0	-1	93.01
11	-1	0	0	1	86.96
12	1	0	0	1	92.58
13	0	-1	-1	0	95.62
14	0	1	-1	0	86.03
15	0	-1	1	0	94.17
16	0	1	1	0	96.23
17	-1	0	-1	0	96.56
18	1	0	-1	0	96.01
19	-1	0	1	0	96.48
20	1	0	1	0	94.19
21	0	-1	0	-1	90.15
22	0	1	0	-1	95.08

续表

序号	水平				Y/%
	A	B	C	D	
23	0	-1	0	1	94.00
24	0	1	0	1	88.16
25	0	0	0	0	93.52
26	0	0	0	0	93.19
27	0	0	0	0	83.19
28	0	0	0	0	85.87
29	0	0	0	0	87.39

3.4.2 模型的建立与显著性检验

优化结果如表5所示。由表5可以看出,模型的 $F=14.74, P<0.0001$, 说明响应值 Y (丁酸正丁酯收率) 与影响因素 A, B, C, D 之间的线性关系明显, 二次回归模型较为显著, 反应时间对响应值的影响最大。对 Y 的实验数据进行多元回归, 得到对各影响因素的二次多项回归方程为:

$$Y = +88.63 + 0.032 \times A - 0.85 \times B + 0.98 \times C - 1.41 \times D - 1.72 \times A \times B - 0.44 \times A \times C + 1.21 \times A \times D + 2.91 \times B \times C - 2.69 \times B \times D - 0.34 \times C \times D - 3.37 \times A^2 - 2.30 \times B^2 + 3.23 \times C^2 - 0.34 \times D^2$$

表5 方差分析表

Source	平方和	自由度	均方	F-值	P-值	
Model	300.61	14	21.47	14.74	<0.0001	significant
A-t	45.67	1	45.67	31.35	<0.0001	**
B-Mole ratio	8.60	1	8.60	0.87	0.3666	
C-T	11.54	1	11.54	1.17	0.2980	*
D-W	23.74	1	23.74	2.40	0.1434	**
AB	11.83	1	11.83	1.20	0.2923	
AC	0.76	1	0.76	0.077	0.7860	**
AD	5.83	1	5.83	0.59	0.4551	**
BC	33.93	1	33.93	3.43	0.0851	**
BD	29.00	1	29.00	2.93	0.1087	**
CD	0.45	1	0.45	0.045	0.8343	
A ²	73.77	1	73.77	7.47	0.0162	**
B ²	34.35	1	34.35	3.48	0.0834	**
C ²	67.56	1	67.56	6.84	0.0204	
D ²	0.73	1	0.73	0.074	0.7894	
残差	138.33	14	9.88			
失拟项	54.88	10	5.49	0.26	0.9605	not significant
纯误差	83.45	4	20.86			
合计	399.23	28				

3.4.3 各因素间的交互影响

对4因素间交互影响进行响应曲面分析 ($R1 = \text{yield}$), 绘制等高线及响应曲面。结果表明, 酸醇摩尔比和催化剂质量分数均与收率呈正相关, 酸醇摩尔比和催化剂质量分数交互作用显著; 酸醇摩尔比和反应温度与丁酸正丁酯的收率呈正相关, 反应温度对收率的影响较为显著, 酸醇摩尔比和反应温度交互作用不显著; 丁酸正丁酯的收率与反应时间、反应温度分别呈正相关关系, 两者交互关系明显; 反应时间和催化剂质量分数与丁酸正丁酯的收率呈正相关, 反应时间对收率影响更为显著; 反应时间与丁酸正丁酯的收率呈正相关, 但丁酸的质量分数的增加虽能使反应右移, 增加收率, 但用量过多会降低反应体系的浓度, 降低收率, 反应时间和酸醇摩尔比交互作用不显著; 反应温度、催化剂质量分数与丁酸正丁酯收率呈正相关, 但两者交互影响不显著。

3.4.4 最优反应条件的确定

根据RSM优化设计分析, 确定最佳反应条件为: 反应时间为4h, 酸醇摩尔比为1.14:1, 反应温度为120℃, 催化剂质量为丁醇质量的7%, 此时, 丁酸正丁酯预测收率为97.21%。在上述优化条件下进行3次实验验证, 丁酸正丁酯的收率分别为97.12%、97.10%、97.14%, 与预测收率吻合。

3.5 固载离子液体 [C₃SO₃Hnmp]HSO₄ 的重复使用性能

在最佳反应条件下, 固载化离子液体 [C₃SO₃Hnmp]HSO₄ 循环使用情况如图5所示。由图5可以看出, 固载化离子液体 [C₃SO₃Hnmp]HSO₄ 循环使用5次后, 酯的收率仍保持在97%以上。

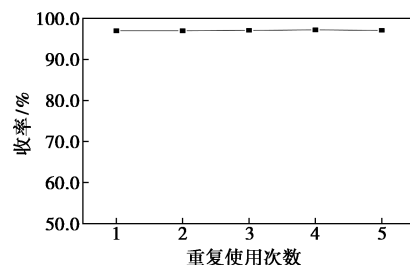


图5 固载离子液体重复使用性能

3.6 固载离子液体 [C₃SO₃Hnmp]HSO₄ 催化合成酯的机理探讨

固载离子液体 [C₃SO₃Hnmp]HSO₄ 能够提供质子 H⁺, 与质子酸催化酯化反应机理相近, 推测反应机理如图6所示。[C₃SO₃Hnmp]HSO₄ 提供质子

H^+ , 与 C_3H_7COOH 分子中羧基上的碳原子相结合, 使其具备更强的亲电性, 使醇羟基上的氧更容易发生反应, H^+ 与羧基氧结合, 脱去 1 分子水, 从第 2 个羟基上失去 1 个质子生成丁酸正丁酯^[16]。

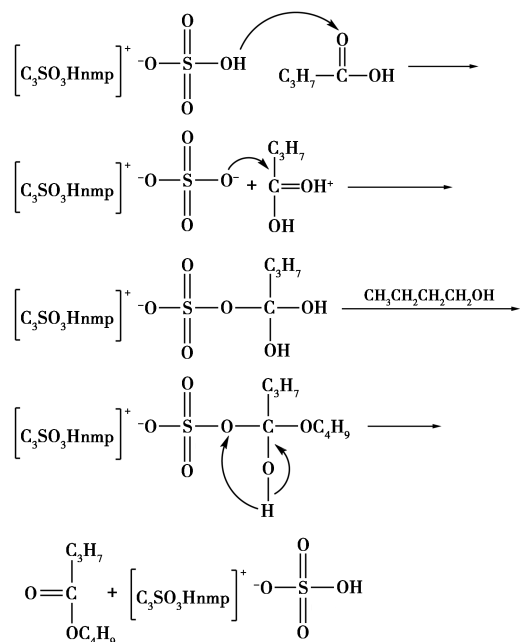


图 6 固载离子液体催化酯化反应机理

4 结论

制备了 4 种功能化离子液体, 并用于催化合成系列羧酸正丁酯, 离子液体 $[C_3SO_3Hnmp]HSO_4$ 催化活性最好, 进一步用溶胶-凝胶法制备固载化离子液体 $[C_3SO_3Hnmp]HSO_4$, 并用于催化合成丁酸正丁酯。固载离子液体 $[C_3SO_3Hnmp]HSO_4$ 能够提供较大的比表面积, 从而增大催化剂活性组分与反应物间的接触面积, 有效提高丁酸正丁酯收率, 且固载化离子液体在反应后更易于分离并重复使用。应用 RSM 计算分析各因素对丁酸正丁酯收率的影响, 从而对固载化离子液体 $[C_3SO_3Hnmp]HSO_4$ 催化合成丁酸正丁酯的工艺条件进行进一步优化, 丁酸正丁酯收率得到显著提高。固载化离子液体 $[C_3SO_3Hnmp]HSO_4$ 重复使用 6 次后, 酯的收率仍保持在 97% 以上。

参考文献

- [1] Gurav H, Bokade V V. Synthesis of ethyl acetate by esterification of acetic acid with ethanol over a heteropolyacid on montmorillonite K10[J]. *J Nat Gas Chem*, 2010, 19(2): 161-164.
- [2] Izumi Y, Hasebe R, Urabe K. Catalysis by heterogeneous supported heteropoly acid[J]. *Journal of Catalysis*, 1983, 84(2): 402-409.
- [3] 陈波. 新型固体酸催化剂的设计制备及其在烷基化反应中的应用研究[D]. 上海: 华东师范大学, 2004.
- [4] 徐智策, 张晓飞, 王建英, 等. 双核酸性功能化离子液体催化酯化反应研究[J]. *现代化工*, 2015, 35(12): 56-59.
- [5] Valkenberg M H, DeCastro C, Holderich W F. Immobilisation of ionic liquids on solid supports[J]. *Green Chemistry*, 2002, 4(2): 88-93.
- [6] Virtanen Pasi, Karhu Hannu, Geza Toth, et al. Towards one-pot synthesis of menthols from citral: Modifying Supported Ionic Liquid Catalysts (SILCAs) with Lewis and Bronsted acids[J]. *Journal of Catalysis*, 2009, 263(2): 209-219.
- [7] Sahoo Stunan, Ktunar Pradeep, Lefebvre E, et al. Oxidative kinetic resolution of alcohols using chiral Mn-salen complex immobilized onto ionic liquid modified silica[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009, 354(1-2): 17-25.
- [8] 黄宝华, 汪艳飞, 张焜, 等. 吡咯烷酮酸性离子液体的合成及其对酯化反应的催化活性[J]. *催化学报*, 2007, 28(8): 734-748.
- [9] Zhang J, Bao S H, Yang J G. Synthesis of a novel multi- SO_3H functionalized strong Bronsted acidic ionic liquid and its catalytic activities for acetalization[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2009, 54(21): 3958-3964.
- [10] Zhao D S, Liu M S, Zhang J, et al. Synthesis, characterization, and properties of imidazole dicationic ionic liquids and their application in esterification[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 221(2): 99-104.
- [11] Shi F, Zhang Q H, Li D M, et al. Silica-gel-confined ionic liquids: A new attempt for the development of supported nanoliquid catalysis[J]. *Chemistry A European Journal*, 2005, 11(18): 5279-5288.
- [12] Shi F, Deng Y Q, Sima T L, et al. Alternatives to phosgene and carbon monoxide: Synthesis of symmetric urea derivatives with carbon dioxide in ionic liquids[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2003, 42(28): 3257-3260.
- [13] 胡晶晶, 赵地顺, 李静静, 等. 己内酰胺功能化离子液体的合成及其催化酯化性能的研究[J]. *有机化学*, 2015, 35(8): 1773-1780.
- [14] Deniz B, Isail H B. Modeling and optimization I: Usability of response surface methodology[J]. *Journal of Food Engineering*, 2007, 78(3): 836-845.
- [15] Khuri A I, Mukhopadhyay S. Response surface methodology[J]. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics*, 2010, 2(2): 128-149.
- [16] 张海波, 丁琼, 谢音, 等. Bronsted 酸性离子液体催化合成乙酸丁酯的化学动力学研究[J]. *大学化学*, 2015, 30(4): 36-41. ■