

硅烷偶联 HY 分子筛固载离子液体 催化剂的制备与性能研究

史亚飞,王海玥,王昊楠,周 俏,郭立颖*
(沈阳工业大学石油化工学院,辽宁 辽阳 111003)

摘要:以 3-氯丙基三乙氧基硅烷(CPTES)为偶联剂、HY 分子筛为载体、[HeMIM]Cl/(ZnBr₂)₂ 为催化活性中心,制备出固载离子液体催化剂 HY-CPTES-[HeMIM]Cl/(ZnBr₂)₂;利用 FT-IR、XRD、TGA 和 SEM 对其进行表征;将其用于催化 CO₂ 与 PO 的环加成反应。结果表明,在 130℃、2.5 MPa、催化剂质量占 PO 质量的 2.0% 的条件下,PO 的转化率为 96.37%,碳酸丙烯酯(PC)选择性和产率分别为 97.51% 和 93.97%;催化剂循环使用 5 次后仍保持良好的催化性能。

关键词:HY 分子筛;固载化催化剂;CO₂;环加成反应;碳酸丙烯酯

中图分类号:TQ203.2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)10-0201-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.10.037

Preparation and performance of silane coupled HY molecular sieve immobilized ionic liquid catalyst

SHI Ya-fei, WANG Hai-yue, WANG Hao-nan, ZHOU Qiao, GUO Li-ying*

(School of Petrochemical Engineering, Shenyang University of Technology, Liaoyang 111003, China)

Abstract: HY-CPTES-[HeMIM]Cl/(ZnBr₂)₂, an immobilized ionic liquid catalyst, is prepared by using 3-chloropropyltriethoxysilane (CPTES) as a coupling agent, HY molecular sieve as a carrier, and [HeMIM]Cl/(ZnBr₂)₂ as a catalytically active center. The catalyst is characterized by using FT-IR, XRD, TGA and SEM, and applied in the catalytic cycloaddition reaction of CO₂ with PO. The results show that the conversion of PO reaches 96.37%, the selectivity and yield of propylene carbonate are 97.51% and 93.97%, respectively when the temperature is at 130℃, the pressure is 2.5 MPa, and the mass of catalyst is 2.0% that of PO. The catalyst maintains a good catalytic performance after it has been recycled for five times.

Key words: HY molecular sieve; immobilized catalyst; CO₂; cycloaddition reaction; propylene carbonate

碳酸丙烯酯(PC)是一种具有低毒、高沸点和良好稳定性的环状有机碳酸酯。广泛应用于环境溶剂和可降解材料领域,是一种非常重要的工业产品^[1-2]。PC的合成方法主要有光气法、尿素醇解法、CO₂环氧丙烷(PO)环加成法^[3-4]。其中,环加成法由于原子利用率高(100%)、工艺简单、环保等优点,逐渐成为合成PC的主要方法。

用于PO和CO₂环加成的催化剂有碱金属盐^[5]、季铵/磷盐^[6]、离子液体^[7]、金属配合物^[8-10]、多金属氧酸盐^[11]、有机催化剂^[12]等,但存在催化合成过程复杂、使用后分离困难等问题。为此,开展了一系列均相催化剂非均相化研究,即将均相催化剂负载在固体材料表面,提供较大的比表面积,增大催化剂活性组分与反应物间的接触面积。如张锁江团队^[13]将咪唑离子液体在壳聚糖载体上的接枝,釜式催化CO₂合成PC具有优异的催化性能;海南大学熊春荣等^[14]将离子液体固载到椰子壳活性炭载

体上,用以连续催化CO₂合成氯丙烷碳酸酯,环氧氯丙烷转化率为89%,选择性为98%;Jadhav等^[15]将离子液体固载到聚苯乙烯大分子链上,釜式催化CO₂与氧化苯乙烯,其转化率高达100%,产率达91%。本课题组前期研究发现,HY分子筛固载复盐离子液体在催化转化CO₂和环氧烷烃合成环状碳酸酯方面呈现明显优势^[16-17]。但该类催化剂在连续使用过程中会出现离子液体脱载现象,为进一步提高催化剂的稳定性,笔者借助硅烷偶联剂,以增强HY分子筛与离子液体之间的化学键能,使其自身的稳定性明显增强的同时仍保持较好的催化效果,解决了固载催化剂脱载现象。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

主要试剂:NaY分子筛、HY分子筛,抚顺石油化工研究院生产;N₂(>99.99%),辽阳石化公司生

收稿日期:2023-05-26;修回日期:2023-07-29

作者简介:史亚飞(1996-),女,硕士研究生,研究方向为离子液体的制备及工业催化,syf131761@163.com;郭立颖(1981-),女,博士,教授,主要从事离子液体结构设计与制备及改性高分子材料或工业催化等方面的研究,通讯联系人,lyguo1981@163.com。

产;CO₂(>99.99%),辽化亿方公司生产;环氧丙烷(AR),国药集团化学试剂生产;1-甲基咪唑(AR)、氯乙醇(AR)、3-氯丙基三乙氧基硅(AR),上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产;乙酸乙酯(AR)、乙腈(AR),天津市光复精细化工研究所生产。

主要仪器:集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S),巩义市予华仪器有限责任公司生产;傅里叶红外光谱仪(MAGNA-IR750),美国尼高力仪器公司生产;X射线衍射仪(ULTIMA),日本理化公司生产;热重分析仪(TGA4000),铂金埃尔默仪器有限公司生产;电镜扫描仪(QUANTA450),美国FEI公司生产;气相色谱仪(1790F),安捷伦科技有限公司生产。

1.2 实验方法

1.2.1 催化剂 HY-CPTES-[HeMIM]Cl/(ZnBr₂)₂ 的制备

(1) 氯代 1-(2-羟乙基)-3-甲基咪唑([HeMIM]Cl)离子液体的合成

将 1-甲基咪唑和氯乙醇按摩尔比 1:1 加入 50 mL 三颈烧瓶中,80℃ 下磁力搅拌 48 h,反应结束后将溶液移入分液漏斗,乙酸乙酯洗涤 3 次,除去未反应的 1-甲基咪唑,将洗涤过的离子液体在 0.09 MPa、70℃ 下旋转蒸发 1 h,70℃ 真空干燥 12 h,得目标离子液体[HeMIM]Cl^[18-19]。

(2) [HeMIM]Cl/(ZnBr₂)₂ 的合成

称取 6 g 的[HeMIM]Cl 和 16.33 g 的 ZnBr₂ 置于 90 mL 乙腈溶剂,100℃ 下冷凝回流磁力搅拌 24 h,产品于 60℃ 真空干燥 12 h,得复盐离子液体催化剂[HeMIM]Cl/(ZnBr₂)₂。

(3) HY-CPTES 的合成

称取 6.0 g 的 HY 分子筛和 6.0 mL 的 3-氯丙基三乙氧基硅烷置于 100 mL 甲苯溶剂中,在 110℃ 下冷凝回流磁力搅拌 24 h,80℃ 旋蒸 2 h 除去甲苯溶剂,乙酸乙酯洗涤 3 次,90℃ 真空干燥 12 h,得固载材料 HY-CPTES。

(4) HY-CPTES-[HeMIM]Cl/(ZnBr₂)₂ 的合成

称取 3.0 g 的 HY-CPTES 和 1.3 g 的[HeMIM]Cl/(ZnBr₂)₂ 置于 90 mL 乙腈溶剂充分溶解,80℃ 下冷凝回流磁力搅拌 24 h,冷却至常温后旋蒸 2 h 除去乙腈溶剂,90℃ 真空干燥 12 h,即得固载化复盐离子液体催化剂 HY-CPTES-[HeMIM]Cl/(ZnBr₂)₂。

1.2.2 HY-CPTES-[HeMIM]Cl/(ZnBr₂)₂ 催化合成 PC

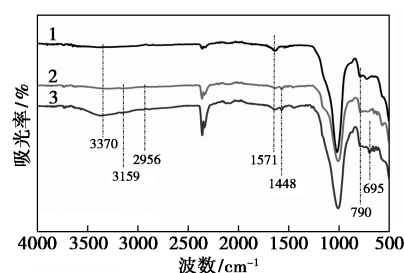
将一定量的 HY-CPTES-[HeMIM]Cl/(ZnBr₂)₂ 催化剂放入高压反应釜中,密封后用 N₂ 置换出釜内空气,CO₂ 由旁路加至 1.0 MPa,加入 130.5 g PO,调整 CO₂ 流速。设定反应温度和压力并开启搅拌。当 CO₂ 流量计为零时,继续反应 5 min,冷却至室温释放压力。产品装入三颈烧瓶,在 130℃、0.09 MPa 下减压蒸馏,蒸出的无色液体为 PC,用气相色谱确定纯度并计算转换率和选择性^[20],剩余催化剂循环使用。

2 结果与讨论

2.1 硅烷偶联分子筛的结构表征

2.1.1 HY-CPTES-[HeMIM]Cl/(ZnBr₂)₂ 催化剂的 FT-IR 表征

对 HY 分子筛、HY-[HeMIM]Cl/(ZnBr₂)₂ 和 HY-CPTES-[HeMIM]Cl/(ZnBr₂)₂ 催化剂进行 FT-IR 结构测试,结果如图 1 所示。



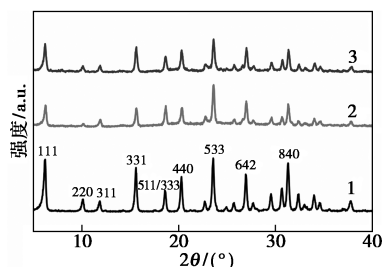
1—HY; 2—HY-[HeMIM]Cl/(ZnBr₂)₂;
3—HY-CPTES-[HeMIM]Cl/(ZnBr₂)₂

图 1 催化剂的 FT-IR 谱图

从图 1 中可以看出,Si(Al)-O 键的伸缩振动峰在 1 000 cm⁻¹附近出现,3 370 cm⁻¹和 1 632 cm⁻¹处出现 HY 分子筛水合结构中水的—OH 峰,HY 分子筛骨架特征结构峰在 790 cm⁻¹附近。3 159 cm⁻¹附近出现的—C—H 特征峰源于甲基咪唑环上的 H 和 Br⁺之间形成的氢键。1 448 cm⁻¹和 2 956 cm⁻¹附近出现的特征峰来自于侧链—CH₂ 在咪唑环上的引入,咪唑环上 C=N 的双键吸收振荡峰在 1 571 cm⁻¹附近。在 3 条谱线中,谱线 3 明显区别于谱线 1、谱线 2 的是在 695 cm⁻¹处出现硅烷偶联剂的特征峰^[21-22]。综上所述,初步确认离子液体通过硅烷偶联剂固载在 HY 分子筛上且为破坏分子筛的骨架结构。

2.1.2 HY-CPTES-[HeMIM]Cl/(ZnBr₂)₂ 催化剂的 XRD 表征

对 HY 分子筛、HY-[HeMIM]Cl/(ZnBr₂)₂ 和 HY-CPTES-[HeMIM]Cl/(ZnBr₂)₂ 催化剂进行 XRD 测试,结果如图 2 所示。



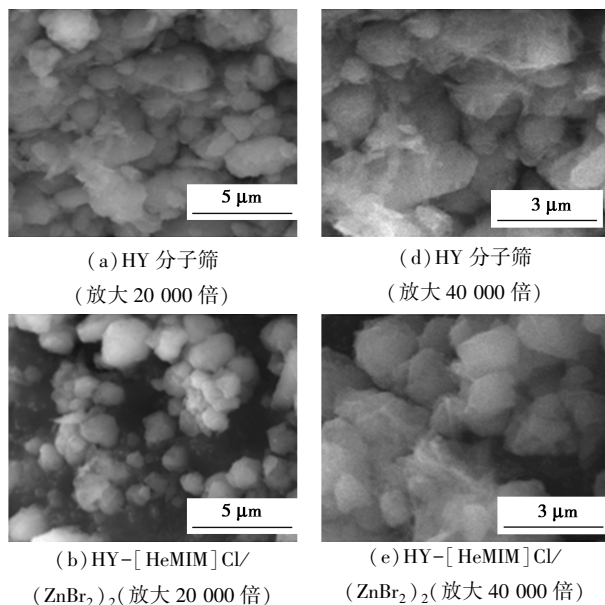
1—HY; 2—HY-[HeMIM]Cl/(ZnBr₂)₂;
3—HY-CPTES-[HeMIM]Cl/(ZnBr₂)₂

图 2 催化剂的 XRD 图

由图 2 中可以看出,谱线 2 与 HY 分子筛样品相比,固载 ILs 后的样品在 6.4、10.9、17.1° 和 20.5° 处衍射峰强度较低,18.5° 和 24.3° 附近衍射峰强度有明显的升高,这是由于较大的有机阳离子驱动随机排列的 H⁺ 重新分布到 HY 分子筛的特定位置引起的^[23]。与谱线 1 相比,谱线 3 所有峰的强度都有明显的降低,这是由于固载化 ILs 催化剂中硅烷偶联剂的存在造成分子筛的骨架结构发生改变^[24-26]。综上所述,可进一步确定离子液体通过硅烷偶联剂固载在 HY 分子筛上。

2.1.3 HY-CPTES-[HeMIM]Cl/(ZnBr₂)₂ 催化剂的 SEM 测试

对 HY 分子筛、HY-[HeMIM]Cl/(ZnBr₂)₂ 和 HY-CPTES-[HeMIM]Cl/(ZnBr₂)₂ 催化剂进行 SEM 测试,结果如图 3 所示。

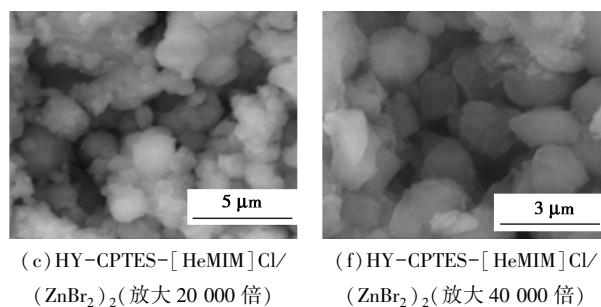


(a) HY 分子筛
(放大 20 000 倍)

(d) HY 分子筛
(放大 40 000 倍)

(b) HY-[HeMIM]Cl/
(ZnBr₂)₂ (放大 20 000 倍)

(e) HY-[HeMIM]Cl/
(ZnBr₂)₂ (放大 40 000 倍)



(c) HY-CPTES-[HeMIM]Cl/
(ZnBr₂)₂ (放大 20 000 倍)

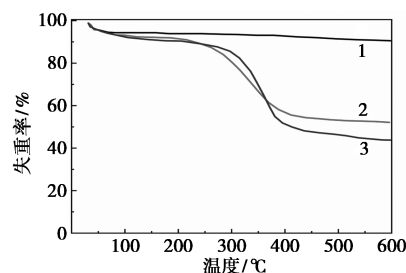
(f) HY-CPTES-[HeMIM]Cl/
(ZnBr₂)₂ (放大 40 000 倍)

图 3 催化剂的 SEM 照片

从图 3 中可以看出,除 HY-[HeMIM]Cl/(ZnBr₂)₂、HY-CPTES-[HeMIM]Cl/(ZnBr₂)₂ 的颗粒表面比 HY 多了一层透明薄膜外,固载后的分子筛形貌上未发生明显变化。表明离子液体成功通过硅烷偶联剂固载在 HY 分子筛上^[27-29],固载化离子液体实现由液态到固态的转变。

2.1.4 HY-CPTES-[HeMIM]Cl/(ZnBr₂)₂ 催化剂的 TG 测试

对 HY 分子筛、HY-[HeMIM]Cl/(ZnBr₂)₂ 和 HY-CPTES-[HeMIM]Cl/(ZnBr₂)₂ 催化剂进行 TG 测试,结果如图 4 所示。



1—HY; 2—HY-[HeMIM]Cl/(ZnBr₂)₂;
3—HY-CPTES-[HeMIM]Cl/(ZnBr₂)₂

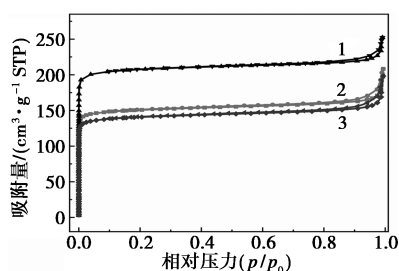
图 4 催化剂的 TG 图

由图 4 可知,硅烷偶联后得到的 HY-CPTES-[HeMIM]Cl/(ZnBr₂)₂ 催化剂较固载前具有更加优异的热稳定性,其热分解过程分为 3 个阶段:一是在 240°C 之前分子筛表面物理吸附水的挥发造成的质量损失;二是在 260~400°C 区间内由固载在 HY 分子筛表面的离子液体的分解造成的质量损失;三是在 400~600°C 区间内少量 CPTES 的分解造成的质量损失^[30-32]。结果表明,HY-CPTES-[HeMIM]Cl/(ZnBr₂)₂ 催化剂具有较好热稳定性,在 200°C 以内不发生热分解,满足催化性能评价的温度要求。

2.1.5 BET 比表面积测试

对 HY 分子筛、HY-[HeMIM]Cl/(ZnBr₂)₂ 和 HY-CPTES-[HeMIM]Cl/(ZnBr₂)₂ 催化剂在

-196℃ 进行 N₂ 吸附解吸实验,结果如图 5 所示。



1—HY; 2—HY-[HeMIM]Cl/(ZnBr₂)₂;
3—HY-CPTES-[HeMIM]Cl/(ZnBr₂)₂

图 5 催化剂的 BET 图

由图 5 中可以看出,曲线 1、2、3 都是 I 型等温线,符合微孔分子筛吸附脱附曲线,说明离子液体固载并未破坏分子筛骨架结构。在低气压区,气体吸附量有一个快速增长,这归因于分子筛微孔结构的填充,随后的水平或近水平的平台表明微孔已被充满,几乎不再发生吸附反应^[33-35]。

2.2 硅烷偶联催化剂催化性能的测试

2.2.1 固载前后催化剂催化效果的对比

在 120℃、压力为 2.0 MPa、催化剂的质量为 PO 质量的 2.0% 的条件下,分别将分子筛、[HeMIM]Cl 以及 HY-CPTES-[HeMIM]Cl/(ZnBr₂)₂ 用于催化合成 PC,结果如表 1 所示。

表 1 不同种类的催化剂对合成 PC 的影响

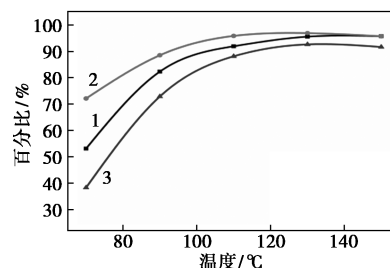
序号	催化剂	转化率/ %	选择性/ %	产率/ %
1	NaY	19.01	11.30	2.15
2	HY	22.87	12.89	2.95
3	[HeMIM]Cl	69.73	91.49	63.80
4	[HeMIM]Cl/(ZnBr ₂) ₂	98.54	98.65	97.20
5	HY-[HeMIM]Cl/(ZnBr ₂) ₂	94.34	98.87	93.27
6	HY-CPTES-[HeMIM]Cl/(ZnBr ₂) ₂	93.15	96.85	90.21

由表 1 可知,NaY 分子筛及改性得到的 HY 分子筛催化效果不明显,PO 转化率较低,离子液体催化剂 [HeMIM]Cl 得到 PO 的转化率仅能达到 69.73%。复盐离子液体催化剂 [HeMIM]Cl/(ZnBr₂)₂ 虽具有相对较好的催化效果,PO 的转化率以及 PC 的选择性均能达到 98% 以上,但该类催化剂仍为液态,不利于催化剂的分离。催化剂 HY-[HeMIM]Cl/(ZnBr₂)₂ 实现了相态转变并保持较好的催化效果,但在循环使用过程中会出现活性组分流失问题。HY-CPTES-[HeMIM]Cl/(ZnBr₂)₂ 催

化剂在解决离子液体脱载问题的同时也表现出优异的催化效果,PO 的转化率为 93.15%,PC 的选择性和产率分别为 96.85% 和 90.21%。

2.2.2 反应温度的影响

在压力为 2.0 MPa、HY-CPTES-[HeMIM]Cl/(ZnBr₂)₂ 催化剂的质量为 PO 质量的 2.0% 的条件下,反应温度对 HY-CPTES-[HeMIM]Cl/(ZnBr₂)₂ 催化性能的影响如图 6 所示。



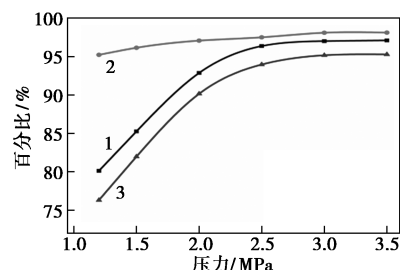
1—转化率; 2—选择性; 3—产率

图 6 温度对 HY-CPTES-[HeMIM]Cl/(ZnBr₂)₂ 催化性能的影响

由图 6 可知,温度在 80~130℃ 区间内,随着温度的逐渐升高,催化剂体系的活性也随之升高,PO 的转化率以及 PC 的选择性和产率也逐渐升高,在 130℃ 的温度下转化率、选择性和产率分别达到了 95.59%、96.93% 和 92.66%。随着温度的升高,PO 的转化率未出现明显的升高,PC 的选择性略有降低。综上所述,该催化体系下的最佳反应温度为 130℃。

2.2.3 反应压力的影响

在 130℃、HY-CPTES-[HeMIM]Cl/(ZnBr₂)₂ 的质量为 PO 质量的 2.0% 的条件下,反应压力对 HY-CPTES-[HeMIM]Cl/(ZnBr₂)₂ 催化性能的影响如图 7 所示。



1—转化率; 2—选择性; 3—产率

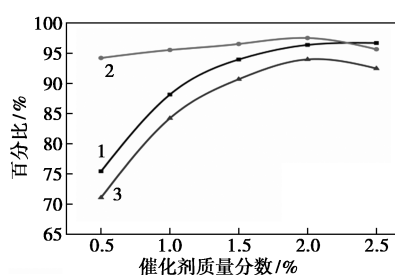
图 7 压力对 HY-CPTES-[HeMIM]Cl/(ZnBr₂)₂ 催化性能的影响

由图 7 中可以看出,反应压力从 1.0 MPa 逐渐升到 2.5 MPa 的时,PC 的选择性和产率也在逐渐的

升高,压力的升高证明有更多的 CO_2 进入反应釜中参与反应^[36-37]。当压力高于 2.5 MPa,反应的转化率、选择性及产率并未发生较大变化。在压力为 2.5 MPa 时, HY-CPTES-[HeMIM]Cl/(ZnBr₂)₂ 催化效果最好, PO 的转化率、PC 的选择性和产率分别为 96.37%、97.51% 和 93.97%。

2.2.4 催化剂质量分数的影响

在 130℃、压力为 2.5 MPa 时, HY-CPTES-[HeMIM]Cl/(ZnBr₂)₂ 催化剂质量分数对催化性能的影响如图 8 所示。



1—转化率;2—选择性;3—产率

图 8 催化剂质量分数对 HY-CPTES-[HeMIM]Cl/(ZnBr₂)₂ 催化性能的影响

由图 8 中可以看出,随着催化剂质量分数的增加,催化效果增强,催化速率加快,PO 的转化率以及 PC 的选择性显著提高。当催化剂质量达到 PO 质量的 2.0% 后,PO 的转化率为 96.37%,PC 的选择性及产率分别为 97.51% 和 93.97%。继续增加催化剂的质量分数,促使副反应的发生,PC 的选择性逐渐降低,因此催化剂最适宜的质量占 PO 质量的 2.0%。

2.2.5 催化剂循环次数的影响

在 130℃、 CO_2 压力为 2.5 MPa、催化剂的质量为 PO 质量的 2.0% 的条件下进行催化反应。待实验结束后,经过滤、乙酸乙酯洗涤 3 次去除反应残留物回收催化剂,所得催化剂在 90℃ 干燥箱中干燥 5 h 后循环使用,其催化结果如表 2 所示。

表 2 催化剂循环次数对 HY-CPTES-[HeMIM]Cl/(ZnBr₂)₂ 催化性能的影响

循环次数	转化率/%	选择性/%	产率/%
1	96.37	97.51	93.97
2	92.17	93.59	86.26
3	89.91	91.27	82.06
4	88.69	90.36	80.14
5	87.95	89.63	78.83

由表 2 中可以看出,催化剂在循环使用过程中性能较稳定,循环使用 5 次后选择性仍保持在 88% 以上,说明催化体系 HY-CPTES-[HeMIM]Cl/(ZnBr₂)₂ 在循环使用过程中选择性较稳定。PO 的转化率由最初的 96.37% 下降到 87.95%,这是一些离子液体以物理吸附作用吸附于分子筛表面,未经化学键合与载体连接,在循环使用过程中处于游离状态的离子液体流失所致^[38]。虽然在一定程度上影响了催化性能,但循环使用 5 次后 PO 的转化率以及 PC 的选择性及产率仍能稳定在 87.95%、89.63%、78.83%,综上所述, HY-CPTES-[HeMIM]Cl/(ZnBr₂)₂ 反应体系在催化过程中表现出良好的活性和稳定性。

2.3 催化机理

在文献^[39-40]研究的基础上结合实验结果,提出了 HY-CPTES-[HeMIM]Cl/(ZnBr₂)₂ 催化 CO_2 与 PO 环加成反应的可能机理,如图 9 所示。

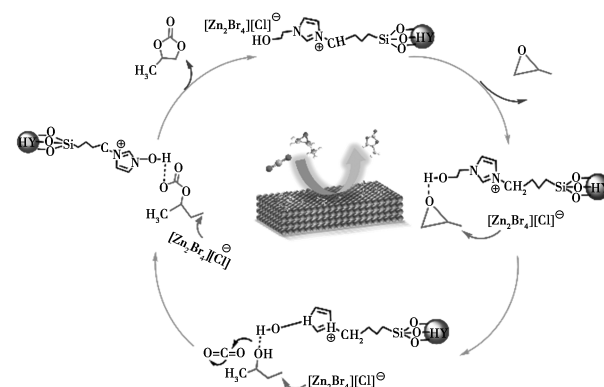


图 9 HY-CPTES-[HeMIM]Cl/(ZnBr₂)₂ 催化反应的反应机理

由图 9 中可以看出,催化剂体系中游离的 $[\text{Zn}_2\text{Br}_4][\text{Cl}]^-$ 作为亲核试剂攻击 PO 空间位阻较小的 β -碳原子, [HeMIM]Cl 中羟基的 H 原子与 PO 的 O 原子通过氢键配位。与此同时, PO 开环并产生一个氧阴离子, CO_2 与其发生反应生成新的非环状碳酸盐中间体,最后中间体转化为环状碳酸酯 PC 并释放出催化剂。

3 结论

制备了以 3-氯丙基三乙氧基硅烷 (CPTES) 为偶联剂、HY 分子筛为载体、[HeMIM]Cl/(ZnBr₂)₂ 为催化活性中心的固载型离子液体催化剂 HY-CPTES-[HeMIM]Cl/(ZnBr₂)₂, 并将其用于催化 CO_2 和 PO 的环加成反应。在 130℃、压力 2.5 MPa、

催化剂质量为 PO 质量的 2.0% 的条件下, 催化剂表现出良好且稳定的催化效果, PO 的转化率为 96.37%, PC 的选择性和产率分别为 97.51% 和 93.97%。循环使用 5 次后, 催化剂活性没有明显的下降。因此, HY-CPTES-[HeMIM]Cl/(ZnBr₂)₂ 是一种具有优异催化性能和热稳定性的非均相酸性催化剂。

参考文献

- [1] Kamphuis A J, Picchioni F, Pescarmona P P. CO₂-fixation into cyclic and polymeric carbonates: Principles and applications [J]. *Green Chemistry*, 2019, 21(3): 406-448.
- [2] Kumar P, Srivastava V C, Mishra I M. Dimethyl carbonate synthesis from propylene carbonate with methanol using Cu-Zn-Al catalyst [J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(4): 2664-2675.
- [3] Schaffner B, Schaffner F, Vervkin S P, *et al.* Organic carbonates as solvents in synthesis and catalysis [J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(8): 4554-4581.
- [4] Khatib S J, Oyama S T. Direct oxidation of propylene to propylene oxide with molecular oxygen: A review [J]. *Catalysis Reviews*, 2015, 57(3): 306-344.
- [5] Ju H Y, Man J M D, Kim K H, *et al.* Catalytic performance of quaternary ammonium salts in the reaction of butyl glycidyl ether and carbon dioxide [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2008, 14(2): 157-160.
- [6] Yuan Z, Tian J S, Qi X H, *et al.* Quaternary ammonium salt-functionalized chitosan: An easily recyclable catalyst for efficient synthesis of cyclic carbonates from epoxides and carbon dioxide [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, 271(1-2): 284-289.
- [7] Monteiro W F, Vieira M O, Aquino A S, *et al.* CO₂ conversion to propylene carbonate catalyzed by ionic liquid containing organosilane groups supported on titanate nanotubes/nanowires [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2017, 544: 46-54.
- [8] Wang S, Xi C J. Recent advances in nucleophile-triggered CO₂-incorporated cyclization leading to heterocycles [J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(1): 382-404.
- [9] Daghighi M, Vall M, Rahmani Z, *et al.* A review on the CO₂ incorporation reactions using arynes [J]. *Chemical Review and Letters*, 2018, 1(1): 23-30.
- [10] Ema T, Fukuhara K, Sakai T, *et al.* Quaternary ammonium hydroxide as a metal-free and halogen-free catalyst for the synthesis of cyclic carbonates from epoxides and carbon dioxide [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2015, 5(4): 2314-2321.
- [11] Yano T, Matsui H, Koike T, *et al.* Magnesium oxide-catalysed reaction of carbon dioxide with an epoxide with retention of stereochemistry [J]. *Chemical Communications*, 1997, (12): 1129-1130.
- [12] Dokhae Z, Ghiaci M, Farrokhpour H, *et al.* SBA-15-supported imidazolium ionic liquid through different linkers as a sustainable catalyst for the synthesis of cyclic carbonates: a kinetic study and theoretical DFT calculations [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(28): 12632-12644.
- [13] Sun J, Wang J Q, Cheng W G, *et al.* Chitosan functionalized ionic liquid as a recyclable biopolymer-supported catalyst for cycloaddition of CO₂ [J]. *Green Chemistry*, 2012, 14(3): 654-660.
- [14] Zhang Y L, Tan Z T, Liu B L, *et al.* Coconut shell activated carbon tethered ionic liquids for continuous cycloaddition of CO₂ to epichlorohydrin in packed bed reactor [J]. *Catalysis Communications*, 2015, 68: 73-76.
- [15] Jadhav A H, Thorat G M, Lee K, *et al.* Effect of anion type of imidazolium based polymer supported ionic liquids on the solvent free synthesis of cycloaddition of CO₂ into epoxide [J]. *Catalysis Today*, 2016, 265: 56-67.
- [16] 崔钟艺, 郭立颖, 石开宇, 等. 改性 SBA-15 固载离子液体催化剂的制备与性能 [J]. *现代化工*, 2019, 39(12): 72-75.
- [17] 郭立颖, 邓莉莉, 金先超, 等. 硅胶固载复合离子液体催化 CO₂ 与环氧丙烷合成碳酸丙烯酯 [J]. *石油学报 (石油加工)*, 2018, 34(1): 71-77.
- [18] 李继新, 刘金麟, 郭立颖, 等. 功能化离子液体的合成及对环氧树脂的改性 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2014, (11): 10-14.
- [19] 郭立颖, 邓莉莉, 胡卫东, 等. 离子液体催化转化 CO₂ 合成碳酸丙烯酯 [J]. *化工进展*, 2017, 36(9): 3323-3328.
- [20] Ruan J W, Ye X Z, Chen L F, *et al.* Recent progress in synthesis of organic carbonates from carbon dioxide catalyzed by ionic liquids and deep eutectic solvents [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2022, 41(3): 1176-1186.
- [21] Appaturi J N, Adam F. A facile and efficient synthesis of styrene carbonate via cycloaddition of CO₂ to styrene oxide over ordered mesoporous MCM-41-Imi/Br catalyst [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 136: 150-159.
- [22] Adam F, Appaturi J N, Thankappan R, *et al.* Silica-tin nanotubes prepared from rice husk ash by sol-gel method: characterization and its photocatalytic activity [J]. *Applied Surface Science*, 2010, 257(3): 811-816.
- [23] Zhang D D, Xu G R, Li C P, *et al.* Controllable synthesis of pompon-like carbon nitride with abundant intrinsic defect sites for the cycloaddition reaction of CO₂ with epichlorohydrin [J]. *Materials Letters*, 2020, 277: 128365.
- [24] Yang Y, Guo Y, Gao C, *et al.* Fabrication of carboxylic acid and imidazolium ionic liquid functionalized porous cellulosic materials for the efficient conversion of carbon dioxide into cyclic carbonates [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, 11(6): 2634-2646.
- [25] 吴昊, 郭立颖, 杜晶华, 等. 酯交换法合成碳酸二甲酯的催化剂研究进展 [J]. *应用化工*, 2019, 48(5): 1224-1229.
- [26] Faisal M, Larik F A, Saeed A. A highly promising approach for the one-pot synthesis of biscoumarins using HY zeolite as recyclable

- and green catalyst[J]. *Journal of Porous Materials*, 2019, 26(2): 455-466.
- [27] Zendeheel M, Khaghaningjad S, Tavakoli F, *et al.* Immobilized ionic liquid on the zeolite; its characterization and catalytic activity in the synthesis of coumarins via Pechmann reaction [J]. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 2020, 17: 2555-2565.
- [28] 郭立颖, 马秀云, 李承媛, 等. 氯化 1-羧基聚醚-3-甲基咪唑离子液体的制备及催化性能[J]. *石油学报(石油加工)*, 2017, 33(2): 342-348.
- [29] 赵文凯, 陈亚辉, 崔钟艺, 等. 硅烷修饰 SBA-15 固载聚醚离子液体催化剂的制备与性能[J]. *石油学报(石油加工)*, 2019, 35(4): 638-643.
- [30] Liu M S, Ren Y J, Wu J, *et al.* Effect of cations on the structure, physico-chemical properties and photocatalytic behaviors of silver-doped zeolite Y [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, 293: 109800.
- [31] Yu Y H, Mai J Z, Huang L R, *et al.* Ship in a bottle synthesis of ionic liquids in NaY supercages for CO₂ capture [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(25): 12756-12762.
- [32] Yan L, Dan L, Jiang P P, *et al.* Highly cross-linked cationic polymer microspheres as an efficient catalyst for facile CO₂ fixation [J]. *Catalysis Communications*, 2016, 74: 99-103.
- [33] Saptal V B, Bhanage B M. Bifunctional ionic liquids for the multitask fixation of carbon dioxide into valuable chemicals [J]. *Chem Cat Chem*, 2016, 8(1): 244-250.
- [34] Wu Y F, Song X H, Zhang J H, *et al.* Mn-based MOFs as efficient catalysts for catalytic conversion of carbon dioxide into cyclic carbonates and DFT studies [J]. *Chemical Engineering Science*, 2019, 201: 288-297.
- [35] Pérez-Gallent E, Figueiredo M C, Koper M T M. Mechanistic study of the electrosynthesis of propylene carbonate from propylene oxide and CO₂ on copper electrodes [J]. *ChemElectroChem*, 2019, 6(11): 2917-2923.
- [36] Zhang W H, He P P, Wu S, *et al.* Graphene oxide grafted hydroxyl-functionalized ionic liquid: A highly efficient catalyst for cycloaddition of CO₂ with epoxides [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2016, 509: 111-117.
- [37] Duan R L, Hu C Y, Zhou Y C, *et al.* Propylene oxide cycloaddition with carbon dioxide and homopolymerization: Application of commercial beta zeolites [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(3): 1210-1218.
- [38] Liu Y W, Li Z, Yu Q Y, *et al.* A general strategy for fabricating isolated single metal atomic site catalysts in Y zeolite [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(23): 9305-9311.
- [39] Jadhav A H, Thorat G M, Lee K, *et al.* Effect of anion type of imidazolium based polymer supported ionic liquids on the solvent free synthesis of cycloaddition of CO₂ into epoxide [J]. *Catalysis Today*, 2016, 265: 56-57.
- [40] Sainz M A, Hauzenberger C, Sahoo A R, *et al.* Continuous conversion of carbon dioxide to propylene carbonate with supported ionic liquids [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(10): 13131-13139. ■
-
- (上接第 200 页)
- [2] Dai Weijing, Ruaux Valerie, Deng Xin, *et al.* Synthesis and catalytic application of nanorod-like FER-type zeolites [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9: 24922-24931.
- [3] Dai Heng, Lee Choongsze, Liu Wen, *et al.* Enhanced selectivity and stability of finned ferrierite catalysts in butene isomerization [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61: 202113077.
- [4] Dagle Vanessa Lebarbier, Lopez Johnny Saavedra, Cooper Alan, *et al.* Production and fuel properties of iso-olefins with controlled molecular structure and obtained from butene oligomerization [J]. *Fuel*, 2020, 277: 118147.
- [5] 刘丽, 周峰, 乔凯, 等. 十元环分子筛催化正丁烯骨架异构制备异丁烯反应性能研究 [J]. *石油炼制与化工*, 2013, 4: 55-58.
- [6] Li Qiang, Cong Wenwen, Xu Changyou, *et al.* Transformation synthesis of SSZ-13 zeolite from ZSM-35 zeolite [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2021, 304: 122635.
- [7] 任俊杰, 黄星亮, 王志东, 等. 前处理方法中铝源对 ZSM-35 分子筛合成的影响 [J]. *石油学报: 石油加工*, 2022, 38: 790-799.
- [8] 王煜, 祁晓岚, 王振东, 等. ZSM-35 分子筛合成和表征研究进展 [J]. *石油化工*, 2021, 50: 1148-1160.
- [9] Feng Xiaobo, Zhang Peipei, Fang Yuan, *et al.* Designing a hierarchical nanosheet ZSM-35 zeolite to realize more efficient ethanol synthesis from dimethyl ether and syngas [J]. *Catalysis Today*, 2020, 343: 206-214.
- [10] Chen Xu, Liu Zihao, Li Shujuan, *et al.* Catalytic pyrolysis of biomass to produce aromatic hydrocarbons over calcined dolomite and ZSM-35 [J]. *Energy & Fuel*, 2021, 35: 16629-16636.
- [11] Xu Quan, Yang Wenjing, Chen Zhiwei, *et al.* Formation and regeneration of shape-selective ZSM-35 catalysts for *n*-butene on skeletal isomerization to isobutene [J]. *ACS Omega*, 2018, 3: 8202-8211.
- [12] Imy Thidarat, Wannapakdee Wannaruedee, Limtrakul Jumras, *et al.* Role of hierarchical micro-mesoporous structure of ZSM-5 derived from an embedded nanocarbon cluster synthesis approach in isomerization of alkenes, catalytic cracking and hydrocracking of alkanes [J]. *Fuel*, 2019, 15: 115593.
- [13] 刘晓华, 黄文氢, 满毅, 等. ZSM-35 分子筛酸性对正丁烯异构化反应性能的影响 [J]. *石油炼制与化工*, 2020, 51: 56-61.
- [14] 孙震, 胡云峰, 徐雅楠, 等. 多级孔 ZSM-35 分子筛催化正丁烯骨架异构的研究 [J]. *能源化工*, 2015, 36: 11-14.
- [15] Xu Wenqing, Yin Yuangen, Suib Steven, *et al.* Modification of non-template synthesized Ferrierite/ZSM-35 for *n*-butene on skeletal isomerization to isobutylene [J]. *Journal of Catalysis*, 1996, 163: 232-244. ■