

负载硅离子液体的合成及其催化性能

郭立颖^{1*}, 高学¹, 马秀云¹, 史君², 贺俊海²

(1. 沈阳工业大学石油化工学院, 辽宁 辽阳 111003;

2. 中国石油辽阳石化分公司研究院, 辽宁 辽阳 111003)

摘要:首先合成了氯代1-(2-羟乙基)-3-甲基咪唑离子液体[HeMIM]Cl、溴代1-乙胺基-3-甲基咪唑离子液体[AeMIM]Br和氯代1-羧乙基-3-甲基咪唑离子液体[CeMIM]Cl 3种功能化咪唑离子液体,然后将这3种离子液体分别与正硅酸乙酯通过溶胶凝胶法制备了3种负载硅型离子液体[HeMIM]Cl-Si、[AeMIM]Br-Si和[CeMIM]Cl-Si,并利用红外与XRD对其化学结构与结晶结构进行测定。再利用制备的离子液体催化环氧乙烷与二氧化碳合成碳酸乙烯酯。结果表明,离子液体负载硅后其催化性能明显提高,在较温和的条件下即可高效完成催化过程,且无聚酯或聚醚等副产物生成。其中,[CeMIM]Cl-Si催化性能最好,在110℃、1.6 MPa催化条件下得到的转化率为99.2%,选择性为96.4%,产率为97.6%。

关键词:负载硅离子液体; 催化剂; 环氧乙烷; 二氧化碳; 碳酸乙烯酯

中图分类号:TQ264.1; TQ032.4

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)01-0090-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.01.022

Synthesis and catalytic properties of ionic liquids supported on silica

GUO Li-ying^{1*}, GAO Xue¹, MA Xiu-yun¹, SHI Jun², HE Jun-hai²

(1. School of Petrochemical Engineering, Shenyang University of Technology, Liaoyang 111003, China;

2. Research Institute of Liaoyang Petrochemical, PetroChina, Liaoyang 111003, China)

Abstract: Three kinds of functionalized imidazolium ionic liquids, 1-chloride (2-hydroxyethyl)-3-methyl imidazole ionic liquid [Hemim]Cl, 1-bromide ethylamine-3-methyl imidazolium ionic liquid [Aemim]Br and 1-chloride carboxyethyl-3-methyl imidazolium ionic liquid [Cemim]Cl, are synthesized, then reacted with tetraethoxysilane by sol-gel method to prepare [Hemim]Cl-Si, [Aemim]Br-Si and [Cemim]Cl-Si. The crystal structures and chemical structures of the ionic liquids supported on silica are analyzed by FTIR and XRD. The obtained ionic liquids supported on silica are subsequently used to catalyze the reaction between epoxy ethane and carbon dioxide to achieve ethylene carbonate. The results show that the catalytic properties of ionic liquids supported on silica are obviously improved. The catalytic process can be accomplished under a milder condition, without formation of polyester, polyether or other by-products. Among three kinds of functionalized imidazolium ionic liquids, [Cemim]Cl-Si exhibits the best catalytic performance. The conversion rate, selectivity and yield of ethylene carbonate at 110℃ and 1.6 MPa are 99.2%, 96.4% and 97.6%, respectively.

Key words: ionic liquids supported on silica; catalyst; epoxy ethane; carbon dioxide; ethylene carbonate

碳酸乙烯酯(EC)是性能优良的高沸点溶剂和重要的有机合成中间体,广泛应用于纺织印染、高分子合成、电化学、制药等领域。关于碳酸乙烯酯的合成方法有很多^[1-2],但以环氧乙烷与二氧化碳为原料经催化羧基化反应合成碳酸乙烯酯是最经济、环保的工业路线,但其催化剂的选择是关键。

近年来,关于离子液体用作新催化体系的研究受到世界各国的广泛关注^[3-5]。如彭家建和邓友全^[6]首次将离子液体用于催化CO₂与环氧丙烷的环加成反应。Kawanami等^[7]和Lee等^[8]对不同取代基长度的咪唑基离子液体催化CO₂与环氧化物的环加成反应的催化活性进行了研究。Li等^[9]比较研究了离子液体主辅催化剂的阴离子对催化性能的影响。Sun等^[10]报道了4种含有羟基的功能化离子液体催化环氧丙烷与CO₂的反应,其中,[HeMIM]Br催化效果最好,这种羟基功能基团与卤

素阴离子协同效应在其他文献中也有报道^[11-13]。

在以上研究基础之上,笔者合成了3种功能化咪唑离子液体氯代1-(2-羟乙基)-3-甲基咪唑离子液体[HeMIM]Cl、溴代1-乙胺基-3-甲基咪唑离子液体[AeMIM]Br和氯代1-羧乙基-3-甲基咪唑离子液体[CeMIM]Cl,并通过物理化学方法将其与正硅酸乙酯反应,制备出负载硅型咪唑离子液体,对其化学结构与结晶结构进行测试与表征。然后用合成的各类型离子液体催化合成碳酸乙烯酯,研究负载硅离子液体结构特点对催化性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料与仪器

实验主要原料:*N*-甲基咪唑,临海市凯乐化工厂生产;氯乙醇,天津市福晨化学试剂厂生产;2-溴乙胺,上海南翔化学试剂有限公司生产;正硅酸乙

收稿日期:2015-07-01

基金项目:辽宁省教育厅项目(L2014037)

作者简介:郭立颖(1981-),女,博士,硕士生导师,主要从事离子液体结构设计与制备及其改性高分子材料或工业催化等研究,通讯联系人,lyguo1981@163.com。

酯,沈阳市东兴试剂厂生产;氯乙酸、盐酸、乙醚、乙醇、乙酸乙酯等有机溶剂均购于国药集团化学试剂有限公司。

实验主要仪器:MAGNA-IR750型傅里叶红外光谱仪(FTIR);D/max-2400型全自动X射线衍射仪;TM3000型电镜扫描仪;SFX-2L型旋转蒸发器;DF-101S集热式磁力搅拌器;DZF-6050型真空干燥箱。

1.2 负载硅离子液体的合成

首先合成3种功能化咪唑离子液体[HeMIM]Cl、[AeMIM]Br和[CeMIM]Cl^[14]。再将体积比为3:2的正硅酸四乙酯(TEOS)和乙醇溶液加入到固定容积的圆底烧瓶中,混合加热至60℃,并加以搅拌。然后按功能化离子液体与正硅酸乙酯的摩尔比为2:1的比例分别滴加上述3种功能化离子液体至混合溶液中,在搅拌作用下逐渐呈现油珠状悬浮体系。继续搅拌并滴加盐酸(体积为离子液体的2倍)至悬浮体系中,体系颜色逐渐变淡,油珠逐渐消失,黏度逐渐增大,逐渐凝固成胶体状。在60℃条件下陈化此胶体2~6h后,将凝胶状体系置于真空干燥箱中150℃干燥24h,得固体产物,研磨后得淡黄色或浅灰色的固体粉末即为3种负载硅型咪唑离子液体。采用红外光谱仪和X-射线衍射仪测定负载硅型咪唑离子液体的化学结构和结晶结构。

1.3 负载硅离子液体催化合成碳酸乙烯酯

常温常压下,在有效体积为300 mL的不锈钢高压反应釜中加入合成的各种离子液体催化剂(占体系总质量的2%),密封反应釜,先用氮气置换釜内空气后再用二氧化碳进气旁路向反应釜充压至1.0 MPa,通过压力液位计向釜内加入环氧乙烷150 mL(130.5 g),设定反应釜程序升温30 min至110℃,启动搅拌,设定转速为200 r/min。调节二氧化碳减压阀至1.5 MPa,开启二氧化碳质量流量计,开始进行反应。观察反应釜温度及压力,反应约70 min左右,待二氧化碳流量计流量没有变化,继续反应10 min,然后打开冷却水,待反应釜温度降至20℃后泄压,倒出釜内产品进行减压蒸馏,蒸出的无色液体状产物即为碳酸乙烯酯,称重,用气相色谱测定其纯度,并计算转化率、产率和选择性^[15]。

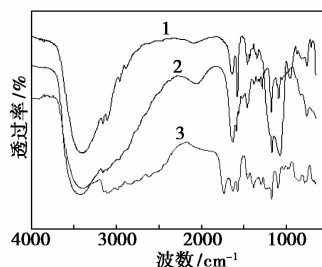
2 结果与讨论

2.1 负载硅型离子液体的结构表征

2.1.1 FTIR 化学结构表征

利用MAGNA-IR750型傅里叶红外光谱仪对合

成的3种负载硅离子液体进行红外结构表征,红外光谱图如图1所示。



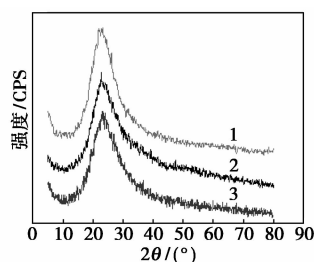
1—[HeMIM]Cl-Si;2—[AeMIM]Br-Si;3—[CeMIM]Cl-Si

图1 3种功能化离子液体红外光谱图

由图1中谱线1可知,3410 cm⁻¹是羟基伸缩振动峰,2956、2876 cm⁻¹分别是侧甲基—CH₃和亚甲基—CH₂—中的C—H伸缩振动峰,1574 cm⁻¹对应咪唑环上C—N伸缩振动峰,1167 cm⁻¹处是羟乙基中C—O伸缩振动峰,800 cm⁻¹处是Si—O键特征峰,755 cm⁻¹是咪唑环的特征峰。图1中谱线2拥有谱线1中典型特征峰,不同的是由于离子液体的吸水性,取代基—NH₂的伸缩振动峰被水峰3455 cm⁻¹所掩盖,受乙胺基的影响,此峰向高波区偏移,但在1584 cm⁻¹处出现了强的C—N伸缩振动峰。谱线3同样拥有谱线1中典型特征峰,3430 cm⁻¹是羧基中的羟基特征峰,但在1732 cm⁻¹处出现了非常强的新峰,这是羧基中的羰基C=O典型特征峰。

2.1.2 负载型离子液体XRD结晶结构分析

利用D/max-2400型全自动X射线衍射仪(Cu靶,波长0.1541 nm)对合成的3种负载硅型咪唑离子液体进行XRD结晶结构表征,如图2所示。



1—[HeMIM]Cl-Si;2—[AeMIM]Br-Si;3—[CeMIM]Cl-Si

图2 3种负载型离子液体XRD谱图

由图2可知,15~30°的衍射峰宽大,弥散性强,说明催化剂介于无定型和结晶型之间。3种离子液体负载硅的特征峰分别在23.3°、22.7°和23.2°,并且未发现新的晶相出现,表明3种离子液体已完全通过共价键分散在载体表面,但催化剂衍射峰强度

不是很强,这是由于离子液体与硅醇 Si—OH 结合的同时,释放的 HCl 损坏了部分结晶结构所致。

2.1.4 负载硅离子液体表观形貌

利用 D3100 型尼康数码相机和 TM3000 型电镜扫描仪分别对离子液体 [HeMIM]Cl 及其负载硅的离子液体 [HeMIM]Cl-Si 的表观形貌进行测定,结果如图 3 所示。

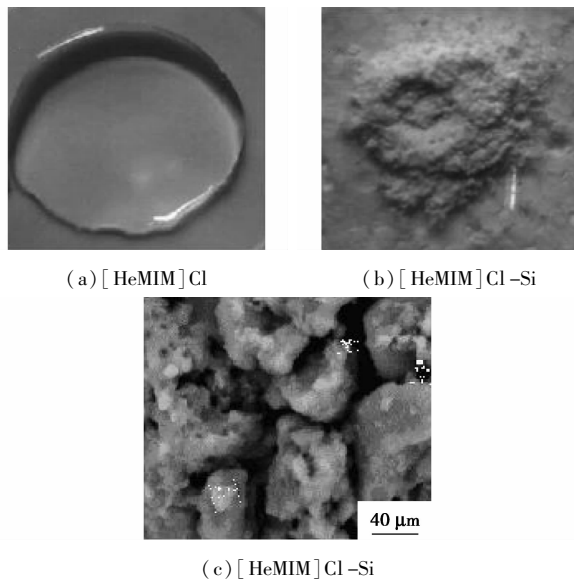


图 3 离子液体催化剂 [HeMIM]Cl 和 [HeMIM]Cl-Si 的表观形貌

由图 3(a)可知,离子液体 [HeMIM]Cl 呈现微黄色的透明液体。由图 3(b)可知,液体状态的离子液体 [HeMIM]Cl 经负载后呈现淡黄色固体粉末状。由图 3(c)可知,负载硅离子液体微观形貌是形状不规则的细小颗粒,且颗粒表明有白色物质零星点缀,经测定,该微粒的粒径均在 1~3 μm 之间。以上分析说明了离子液体 [HeMIM]Cl 负载硅成功。

2.2 咪唑型离子液体种类对催化效果的影响

用上述合成的 6 种离子液体催化环氧乙烷与二氧化碳合成碳酸乙烯酯,并以转化率、选择性和产率为指标,比较各种离子液体对催化效果的影响,结果如表 1 所示。

表 1 各种离子液体对催化效果的影响

离子液体	转化率/%	选择性/%	产率/%
[HeMIM]Cl	90.1	92.2	87.6
[AeMIM]Br	93.2	93.5	89.0
[CeMIM]Cl	92.5	94.3	87.2
[HeMIM]Cl-Si	96.8	95.8	95.6
[AeMIM]Br-Si	99.6	95.6	96.2
[CeMIM]Cl-Si	99.2	96.4	97.6

由表 1 中数据可知,功能化离子液体催化效果很好,但将其负载硅后,催化性能被进一步提高,其中同样条件下,[CeMIM]Cl-Si 催化效果最好,得到的碳酸乙烯酯转化率为 99.2%,选择性为 96.4%,产率为 97.6%。这是因为功能化离子液体结构中的功能基团中的氢进攻环氧乙烷结构中的氧原子,络合成氢键,卤素阴离子进攻环氧乙烷结构中位阻较小的 β 碳原子,促使环氧乙烷开环,并连接上咪唑离子液体结构,在一定温度和压力下,二氧化碳被迫插入,与离子液体的功能基团相连接,然后络合结构中的活性氢原子与卤素原子结合,从开环的络合结构中脱除下来,环氧乙烷的氧原子与二氧化碳的碳原子结合,闭环,形成碳酸乙烯酯。而负载后的离子液体催化活性更高,其原因是硅与离子液体具有强的协同效应,一方面,硅的存在加强了催化体系的酸性,更容易诱导氢键和阳离子中心的形成,促使环氧乙烷开环;另一方面,离子液体负载的 Si 本身具有一定的催化活性。所以,离子液体负载硅后其催化性能进一步被提高。

3 结论

通过合成功能化离子液体与负载型离子液体,并将其催化环氧乙烷与二氧化碳合成碳酸乙烯酯的研究,得出以下主要结论。

(1)通过红外、XRD 和 SEM 测试与分析得知,合成的负载硅离子液体 [HeMIM]Cl-Si、[AeMIM]Br-Si 和 [CeMIM]Cl-Si 均是目标产物。

(2)功能化离子液体经负载后催化性能进一步提高,其原因是硅与离子液体具有强的协同效应,加强了催化体系的酸性促使开环,同时硅本身也具有催化作用,提高催化活性。

(3)负载型离子液体 [CeMIM]Cl-Si 的催化性能最好,在 110℃、1.6 MPa 催化条件下得到的碳酸乙烯酯转化率为 99.2%,选择性为 96.4%,产率为 97.6%。

参考文献

- [1] 黄焕生,杨波,黄科林,等. 碳酸乙烯酯合成的研究进展[J]. 化工技术与研发,2007,36(11):15-19.
- [2] 鲁荆林,刘绍岩,韩小平,等. 合成碳酸乙烯酯催化剂的研究进展[J]. 精细与专用化学品,2003,15:21-22.
- [3] Sun J, Wang L, Zhang S J, et al. ZnCl₂/phonium halide: An efficient lewis acid/base catalyst for the cyclic carbonate [J]. Mol Catal, A: Chem, 2006, 256(1/2): 295-300.

而成。

在 1 000 mL 的烧杯中加入约 600 mL 的蒸馏水,预热至 60℃,加入准确称取的 0.100 0 g 的甲基橙,恒温加热搅拌,直至完全溶解;待冷却至室温后移入 1 000 mL 的棕色容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度线,摇匀,得到质量浓度为 100 mg/L 的甲基橙标准储备液,用作模拟染料废水,于暗处低温保存。

1.2 材料、试剂与仪器

实验所用的煤矸石取自山西省太原市东山煤矿;实验所用的 ZnCl₂、甲基橙均为分析纯试剂。

主要仪器有:FA1104N 型电子天平,上海精科天平厂生产;UV2300 型紫外-可见分光光度计,上海天美科学仪器有限公司生产;THZ-82 型水浴恒温振荡器,金坛市晨阳电子仪器厂生产;RJX-4-13 型马弗炉,天津实验电炉厂生产;DZF-6020 型真空干燥箱,巩义市英峪予华仪器厂生产;SU-1500 型扫描电子显微镜,日本 Hitachi 公司生产;D/max-rA 型 X 射线衍射仪,日本 Shim 公司生产。

1.3 甲基橙标准曲线的绘制

1.3.1 甲基橙标准使用液的配置

用移液管准确量取 50 mL 甲基橙标准储备液,将其移到 250 mL 的容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度线,摇匀(用时现配),即配得 20 mg/L 的甲基橙标准使用液。

1.3.2 标准曲线的测定

用移液管分别移取 2.5、5.0、7.5、10.0、12.5、15、17.5、20.0、22.5、25、27.5、30 mL 甲基橙标准使用液到 50 mL 容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度线并摇

匀,即配得 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12 mg/L 的甲基橙溶液。以蒸馏水为参比,用 1 cm 光程的石英比色皿,在 200 ~ 600 nm 波长范围内用 UV2300 紫外-可见分光光度计测定吸光度,从而确定甲基橙的最大吸收波长为 463 nm,以 463 nm 处的吸光度绘制标准曲线。如图 1 所示。

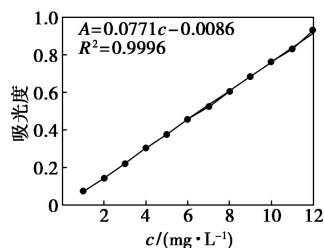


图 1 甲基橙的标准曲线

甲基橙溶液的浓度与吸光度 A 满足关系式:

$$A = 0.0771c - 0.0086 \quad (1)$$

线性相关系数 $R^2 = 0.9996$,表明线性关系良好,标准曲线可用。

标准曲线的绘制有利于材料性能表征,根据测得溶液的吸光度即可由式(1)计算出对应的溶液浓度。同时确定之后的吸附实验所采用的甲基橙标准溶液质量浓度均为 10 mg/L。

1.4 吸附实验

量取一定浓度的甲基橙溶液 40 mL,将其置于 50 mL 的锥形瓶中,加入一定量的改性煤矸石作为吸附剂,然后在水浴恒温振荡器中振荡吸附一定时间后,取适量上清液,用 UV2300 紫外-可见分光光度计测定其吸光度值,然后根据式(1)算出此时

(上接第 92 页)

- [4] He J L, Wu T B, Zhang Z F, *et al.* Cyclo addition of CO₂ to epoxides catalyzed by polyaniline salts[J]. Chem Eur, 2007, 13(24): 6992 - 6997.
- [5] Sun J, Cheng W G, Fan W, *et al.* Reusable and efficient polymer-supported task-specific ionic liquid catalyst for cyclo-addition of epoxide with CO₂[J]. Catal Today, 2009, 148(3/4): 361 - 367.
- [6] 彭家建, 邓友全. 室温离子液体催化合成碳酸丙烯酯[J]. 催化学报, 2001, 22(6): 598 - 600.
- [7] Kawanami H, Sasaki A, Matsui K, *et al.* A rapid and effective synthesis of propylene carbonate using a supercritical CO₂-ionic liquid system[J]. Chem Commun, 2003, 39(7): 896 - 897.
- [8] Lee E H, Ahn J Y, Dharman M M, *et al.* Synthesis of cyclic carbonate from vinyl cyclohexene oxide and CO₂ using ionic liquids as catalysts[J]. Catal Today, 2008, 131(1/2/3/4): 130 - 134.
- [9] Li F W, Xiao L F, Xia C G, *et al.* Chemical fixation of CO₂ with highly efficient ZnCl₂/[BmIm]Br catalyst system[J]. Tetrahedron

Lett, 2004, 45(45): 8307 - 8310.

- [10] Sun J, Zhang S J, Cheng W G, *et al.* Hydroxyl-functionalized ionic liquid: A novel efficient catalyst for chemical fixation of CO₂ to cyclic carbonate[J]. Tetrahedron Lett., 2008, 49(22): 3588 - 3591.
- [11] Dai W L, Chen L, Yin S F, *et al.* 3-(2-hydroxyl-ethyl)-1-propylimidazolium bromide immobilized on SBA-15 as efficient catalyst for the synthesis of cyclic carbonates via the coupling of carbon dioxide with epoxides[J]. Catal Lett, 2010, 135(3/4): 295 - 304.
- [12] Zhang X H, Zhao N, Wei W, *et al.* Chemical fixation of carbon dioxide to propylene carbonate over amine-functionalized silica catalysts[J]. Catal Today, 2006, 115(1/2/3/4): 102 - 106.
- [13] Dai W L, Chen L, Yin S F, *et al.* High-efficiency synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO₂ over hydroxyl ionic liquid catalyst grafted onto cross-linked polymer[J]. Catal Lett, 2010, 137(1/2): 74 - 80.
- [14] 郭立颖, 张彬, 王志明, 等. 功能化离子液体液化木粉及其酚醛复合材料[J]. 高分子学报, 2015, (5): 556 - 563.
- [15] 戎梅竹. 功能离子液体合成与催化环状碳酸酯的研究[D]. 天津: 天津大学, 2009: 22 - 23. ■