

# 离子液体催化酯化反应的研究进展

陶端健, 周 政, 吕学铭, 胡兴邦, 吴有庭

(1. 南京大学分离工程研究中心, 江苏 南京 210093; 2. 介观化学教育部重点实验室, 江苏 南京 210093; 3. 南京大学化学化工学院, 江苏 南京 210093)

**摘要:** 综述了近年来离子液体作为一种绿色催化剂在酯化反应中的应用研究进展, 指出了目前离子液体催化酯化中存在的问题, 并给出了解决这些问题的方法和建议。

**关键词:** 离子液体; 酯化反应; 催化剂

**中图分类号:** TQ225. 24; O621. 256. 4

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253 - 4320(2011)01 - 0020 - 04

## Research progress of esterification reaction catalyzed by ionic liquids

TAO Duan-jian, ZHOU Zheng, LV Xue-ming, HU Xing-bang, WU You-ting

(1. Separation Engineering Research Center, Nanjing University, Nanjing 210093, China;

2. Key Laboratory of Mesoscopic Chemistry of MOE, Nanjing 210093, China;

3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

**Abstract:** The application and research progress in the esterification reactions are reviewed using ionic liquids as green catalysts. The problems existing in the catalysis of ionic liquids are also discussed, and some suggestions on the solution of these issues are put forward.

**Key words:** ionic liquids; esterification; catalyst

离子液体, 是由全部由有机阳离子和有机或无机阴离子组成, 在室温或者室温附近温度下呈液体状态的一类有机盐<sup>[1]</sup>。由于离子液体具有不挥发性, 可设计性, 易循环使用等特点<sup>[2-3]</sup>, 被认为是理想的绿色反应介质, 已被广泛应用于化学合成、分离工程和纳米材料制备等领域。

酯类化合物是一类重要的精细化工产品, 广泛应用于香料、增塑剂、溶剂等化工行业<sup>[4]</sup>。合成羧酸酯的传统方法是由羧酸与醇在浓硫酸催化作用下直接酯化制得, 该工艺容易对设备产生强烈腐蚀, 并且后续产物的提取分离工艺冗杂, 形成大量的“三废”, 污染环境。近年来随着对酯化催化剂的深入研究, 研究发现采用固体超强酸<sup>[5-6]</sup>、杂多酸<sup>[7-8]</sup>、强酸性阳离子交换树脂<sup>[9-11]</sup>作为酯化催化剂代替浓硫酸, 可以解决对设备腐蚀和环境污染等问题, 但是这些催化剂的制备过程较复杂, 液-固反应扩散阻碍大, 催化剂不易再生, 成本也较高。因此, 开发环境友好的新型酯化催化剂, 是当前相关研究的重点与热点。近年来开发出的离子液体酸催化剂既具有催化活性高, 又有易于与产物分离、可重复利用等优点, 因而被认为是一种具有替代传统无机酸和固体酸催化剂的环境友好的液体酸催化剂。鉴于目前

离子液体在酯化反应中的应用已取得重要进展, 笔者拟对近年来各类离子液体在酯化反应中的应用予以介绍, 指出了目前离子液体催化过程中存在的问题, 并给出了解决这些问题的方法和建议。

## 1 在酯化反应中的应用进展

### 1.1 氯铝酸系离子液体

Deng 等<sup>[12]</sup>首先报道了使用吡啶氯铝酸类离子液体作为催化剂催化乙酸和不同醇的酯化反应。该工作详细研究了乙酸与苯甲醇、异丙醇、丁醇、异戊醇以及甘油醇等的酯化反应, 实验发现当所用离子液体中三氯化铝与吡啶盐的摩尔比小于 1 时, 构成一种有效的醇酸酯化催化剂, 离子液体催化酯化反应温度较低, 乙酸转化率和选择性都优于浓硫酸催化的结果, 又因产物酯与离子液体不相混溶, 形成液-液两相, 因而目标产品较易分离, 离子液体也易回收循环利用。该研究还表明, 反应过程中酸和醇的加入次序对催化剂体系有着显著影响。若先加入酸, 离子液体很快会被破坏, 而先加入醇则可以保持催化体系的稳定性。陈治明等<sup>[13]</sup>研究了以氯铝超酸型离子液体催化合成乙酸乙酯的酯化反应。结果表明, 该类型离子液体具有良好的催化活性, 乙酸

收稿日期: 2010 - 10 - 18

基金项目: 江苏省自然科学基金(BK2009242)

作者简介: 陶端健(1984 -), 男, 博士生, 主要从事酸性离子液体催化研究; 吴有庭(1968 -), 男, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为化工分离与过程集成, 绿色化工过程技术等, 通讯联系人, 025 - 83593772, ytww@nju.edu.cn。

转化率在 10 min 内能达到 95%, 生成的酯与离子液体分层两相, 催化剂可重复使用。马卫华等<sup>[14]</sup> 合成了 [BuPy][Cl-AlCl<sub>3</sub>]、[EMIm][BF<sub>4</sub>] 等离子液体, 并应用于催化合成反丁烯二酸二乙酯。实验发现, 当氯化 1-丁基吡啶与氯化铝的摩尔比为 1:1.5 时, 离子液体 [BuPy][Cl-AlCl<sub>3</sub>] 呈酸性, 催化性能较好, 其催化的酯化率可达 66%。由以上研究结果可见, 三氯化铝体系离子液体具较强的酸性, 在各种酯化反应中具有良好的催化活性。但是由于其对水和空气不稳定, 而酯化过程又有水产生, 氯化铝类离子液体难免会有一定程度的破坏, 重复使用次数有限, 因此其应用受到了限制。

## 1.2 耐水系离子液体

Wilkes 等<sup>[15]</sup> 合成了第 1 个对水和空气都稳定的离子液体 [emim][BF<sub>4</sub>], 此后大量由咪唑阳离子和 [BF<sub>4</sub>] 和 [PF<sub>6</sub>] 阴离子组成的新一代离子液体相继被合成出来, 极大地扩展了离子液体在反应、分离和材料合成等各方面的应用, 带来了离子液体作为酯化催化剂的高速发展时期。

Zhu 等<sup>[16]</sup> 考察了 Brønsted 酸性离子液体 [Hmim][BF<sub>4</sub>] 催化乙酸和丁醇、辛醇等酯化反应。结果表明, 乙酸转化率均大于 95%, 且选择性为 100%; 该离子液体具有合成方法简易, 回收重复利用简单等特点。Fraga-Dubreuil 等<sup>[17]</sup> 研究了离子液体 [bmim][HSO<sub>4</sub>]、[hmim][HSO<sub>4</sub>]、[bmim][H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>]、[heemim][HSO<sub>4</sub>] 在乙酸与戊醇、己醇和庚醇酯化反应中的催化活性, 实验发现, 离子液体的酸性是影响其在酯化反应中的催化性能的重要参数, 离子液体酸性越强, 则产物酯的收率和选择性也越高。Arfan 等<sup>[18]</sup> 进一步研究发现离子液体与产物酯的互溶性对其催化性能同样有着重要影响, 通过设计离子液体的不同阳离子结构, 从而调控离子液体的亲水性, 使得其具有不同的催化活性。例如, 相比于离子液体 [C<sub>4</sub>mim][HSO<sub>4</sub>], 离子液体 [C<sub>4</sub>py][HSO<sub>4</sub>] 与乙酸丁酯有着更好的不互溶性, 推动反应平衡向生成产物方向移动, 有利于乙酸转化率的提高。同样, Pralhad 等<sup>[19]</sup> 研究了不同阴离子结构对离子液体催化活性的影响, 制备了具有不同阴离子结构的烷基胺类离子液体, 并应用于乙酸和正辛醇的酯化反应中。结果表明, 酯化反应的转化率均能达到 98% 以上, 重复回收的离子液体催化酯化率仍达 96%; 研究还发现离子液体阴离子酸性的增加能提高产物酯的收率, 酯的产率随离子液体阳离子碳链的增长而下降, 当离子液体阴离子/阳离子的尺寸

增大到一定程度时, 酯化反应体系不能形成液-液相分离。黎子进等<sup>[20]</sup> 研究了以离子液体 *N*-甲基吡咯烷酮硫酸氢盐 [Hnmp][HSO<sub>4</sub>] 为催化剂催化合成乙酸正丁酯的酯化反应, 研究表明, 离子液体 [Hnmp][HSO<sub>4</sub>] 催化的乙酸转化率达到 90% 以上, 该催化体系具有离子液体合成简单、产率高、所需时间短、产物易于分离等优点。Wei 等<sup>[21]</sup> 报道了多种对水稳定的离子液体在酯化反应中用作催化剂和溶剂, 反应体系均有较好的羧酸转化率和选择性, 但是由于水的存在使得羧酸的转化率无法进一步提高。

综上所述, 耐水系离子液体对水和空气都较稳定, 具有较好的酸催化活性。但是, 由于其酸性没有氯铝酸体系离子液体酸性强, 不得不增加离子液体的用量以达到满意的酯收率, 例如, 离子液体 [Hmim][BF<sub>4</sub>] 用量为乙酸投料量的 300% 之多<sup>[19]</sup>; 或者采用复合质子酸的方法提高离子液体的酸性以提高其催化活性, 例如采用硫酸氢根 [HSO<sub>4</sub>] 为离子液体的阴离子。由此可见, 耐水系离子液体存在突出问题是酸性弱, 低催化用量下催化活性有限, 因此具有更强酸性的离子液体有待进一步开发。

## 1.3 功能化离子液体

进入 21 世纪, 吡啶类、季铵盐类、双咪唑类阳离子等相继被报道<sup>[22]</sup>, 离子液体的研究进入了 1 个“量体裁衣设计”的新阶段。可根据特定需要, 设计并合成出具有特定功能的离子液体即功能化离子液体, 如强酸性离子液体<sup>[23]</sup>、手性离子液体<sup>[24]</sup>, 具有配体性质的离子液体<sup>[25]</sup>, 含氨基酸和 DNA 的离子液体<sup>[26]</sup>, 复合离子液体和其他功能的离子液体<sup>[27-28]</sup> 等。

2002 年, Cole 等<sup>[23]</sup> 首先制备出了具有强 Brønsted 酸性的磺酸基功能化的咪唑盐和季磷盐离子液体, 并考察了其在乙酸乙酯酯化反应中的催化活性。研究发现离子液体中水的含量影响酯化产率, 纯的无水离子液体催化酯化率反而不高, 而在离子液体重复使用第 3 次时, 产率最高达到 96%。Gui 等<sup>[29]</sup> 合成了一系列侧链带磺酸基的强 Brønsted 酸性咪唑盐、吡啶盐和季铵盐离子液体, 并应用于乙醇和乙酸的酯化反应中。结果表明, 强 Brønsted 酸性离子液体与乙酸的摩尔比为 1:5 和反应温度为 80℃ 时, 乙酸转化率为 92.6%, 选择性为 100%。离子液体经除水后重复使用 5 次, 催化活性略有下降。此后, Xing 等<sup>[30]</sup> 以不同阴离子的磺酸基烷基吡啶盐离子液体为催化剂, 研究了苯甲酸和乙醇的酯化反应, 实验发现阴离子的 Brønsted 酸性越强, 有利于

增加离子液体与产物酯的不互溶性,推动反应平衡向生成产物的方向移动,离子液体的催化性能越好。Gu 等<sup>[31]</sup>研究了磺酸基功能化的咪唑盐离子液体催化脂肪酸和烯烃直接加成生成羧酸的酯化反应。结果表明,增长咪唑环上取代的烷基碳链长度,能有效增加离子液体与反应物烯烃的互溶度和提高乙酸的转化率,但降低了产物酯的选择性;产物酯与离子液体也因两者互溶度的提高而难以形成相分离。Qiao 等<sup>[32]</sup>报道了一种烯丙基咪唑盐离子液体固载在硅胶上的新方法,并采用改性的硅胶作为催化剂催化乙酸和乙醇、辛醇反应。研究发现,催化体系能获得较高的乙酸转化率和选择性,后续的产物酯分离过程也十分简单,通过过滤能完全分离出固载的离子液体。Xie 等<sup>[33]</sup>报道了带有磺酸功能基团的离子液体用于催化合成增塑酯类的应用,研究发现磺酸基功能化咪唑盐离子液体比普通离子液体具有更好的催化性能,回收 6 次的催化剂催化活性基本不变,是一种绿色和环境友好的合成增塑酯类的方法。

以上结果表明,通过设计离子液体的不同阴阳离子结构,引入磺酸基团调控离子液体具有很强的 Brønsted 酸性,使得功能化离子液体在酯化反应中发挥溶剂/催化剂的双重作用,促进酯化反应朝产物方向进行,使酯化反应达到高的酯收率和选择性,但是功能化离子液体同样存在一些难以克服的缺陷。例如,功能化离子液体的合成工艺复杂、成本高昂;强 Brønsted 酸性离子液体引起的设备腐蚀问题同样值得重视。

## 2 作为酯化催化剂存在的问题

与传统的固体酸和液体酸催化剂相比,酸性离子液体具有催化活性好、选择性高及易于回收等优点,是一种应用前景非常好的环境友好的酸性催化剂。但是,离子液体作为一种新型反应介质,其本身固有的缺点和其中存在的问题不容忽视。首先,离子液体经过回收处理虽然可以重复使用,但是催化活性还是有一定程度地下降,且回收离子液体过程中难免有微量离子液体损失。其次,限制离子液体大规模工业化生产和广泛应用的最大阻碍在于离子液体的高昂合成成本。再者,离子液体自身的“绿色化”也是一个必须重视的问题。离子液体的毒性以及对环境的影响这类研究目前还鲜有报道,离子液体的生物降解性研究也较少。最后,离子液体在酯化反应中的作用机理目前还不是十分清晰,有待科研工作者的进一步深入研究。

## 3 展望

探索酸性离子液体对于特定反应的催化性能,仍然是当今国内外相关研究领域的一个热点。作为新型反应介质,酸性离子液体大规模取代传统有机溶剂和酸催化剂尚需更多的研究工作。设计合成低腐蚀、低催化用量和高催化活性的离子液体将是今后研究的一个重要方向。在离子液体催化酯化的反应机理方面,离子液体和酯化体系中各组分间的作用力与离子液体结构之间的构效关系如何定性、定量分析,这仍然是化学化工工作者努力的方向。其次,合成常规离子液体的原料严重依赖于化石原料,如何在天然产物中找到合适的原料以降低离子液体的生产成本将是问题关键。同样,研究离子液体的生物降解性以及离子液体对环境和生物影响等方面的问题也十分重要。通过向离子液体中引入可降解基团加以结构改造,或者筛选天然化合物作为阴阳离子,从这个思路出发或许可以解决这一问题。综上所述,随着离子液体的蓬勃发展和深入研究,限制离子液体大规模工业化应用的“瓶颈”问题也必然可以解决。

## 参考文献

- [1] Welton T. Room-temperature ionic liquids[J]. *Chemical Review*, 1999, 99: 2071 - 2083.
- [2] Greaves T L, Drummond C J. Protic ionic liquids: Properties and applications[J]. *Chemical Review*, 2008, 108: 206 - 237.
- [3] Olivier-Bourbigou H, Magna L, Morvan D. Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2010, 373: 1 - 56.
- [4] Larock R C. *Comprehensive Organic Transformations* [M]. New York: Wiley-VCH, 1999.
- [5] Thorat T S, Yadav V M, Yadav G D. Esterification of ophthalmic anhydride with 2-ethylhexanol by solid superacidic catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1992, 90(2): 73 - 96.
- [6] Hu Xiaoting, Zhou Zheng, Sun Defang, et al. Esterification of fatty acid by zirconic catalysts[J]. *Catalysis letters*, 2009, 133: 90 - 96.
- [7] Kozhevnikov I V K, Timofeeva M N, Maksimovskaya R I, et al. Esterification of 2,6-pyridinedicarboxylic acid with *n*-butanol catalyzed by heteropoly acid H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> or its Ce(III) salt[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1995, 102(2): 73 - 77.
- [8] Izumi Y, Hasebe R, Urabe K. Catalysis by heterogeneous supported heteropoly acid[J]. *Journal of Catalysis*, 1983, 84(2): 402 - 409.
- [9] Gangadwala J, Mankar S, Mahajani S. Esterification of acetic acid with butanol in the presence of ion-exchange resins as catalysts[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2003, 42: 2146 - 2155.
- [10] Steinigeweg S, Gmehling J. *n*-Butyl acetate synthesis via reactive

- distillation: Thermodynamic aspects, reaction kinetics, pilot-plant experiments, and simulation studies [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002, 41: 5483 - 5490.
- [11] Singh A, Hiwale R, Mahajani S M, *et al.* Production of butyl acetate by catalytic distillation. Theoretical and experimental studies [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005, 44: 3042 - 3052.
- [12] Deng Y Q, Shi F, Beng J J, *et al.* Ionic liquid as a green catalytic reaction medium for esterifications [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2001, 165: 33 - 36.
- [13] 陈治明, 李霞, 余大坤. 离子液体超酸催化合成乙酸乙酯 [J]. *贵州师范大学学报: 自然科学版*, 2004, 22(3): 72 - 73.
- [14] 马卫华, 俞宏, 钟秦. 离子液体催化合成反丁烯二酸二乙酯 [J]. *精细石油化工*, 2005(4): 16 - 18.
- [15] Wilkes J S, Zaworotko M J. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids [J]. *Journal of the Chemical Society: Chemical Communication*, 1992, 13: 965 - 966.
- [16] Zhu Hua-Ping, Yang Fan, Tang Jie, *et al.* Bronsted acidic ionic liquid 1-methylimidazolium tetrafluoroborate: A green catalyst and recyclable medium for esterification [J]. *Green Chemistry*, 2003(5): 38 - 39.
- [17] Fraga-Dubreuil J, Bourahla Khadidja, Rahmouni Mustapha, *et al.* Catalysed esterifications in room temperature ionic liquids with acidic counteranion as recyclable reaction media [J]. *Catalysis Communications*, 2002(3): 185 - 190.
- [18] Arfan Atef, Bazureau Jean Pierre. Efficient combination of recyclable task specific ionic liquid and microwave dielectric heating for the synthesis of lipophilic esters [J]. *Organic Process Research & Development*, 2005(9): 743 - 748.
- [19] Pralhad A, Ganeshpure, Gigi George, *et al.* Application of triethylammonium salts as ionic liquid catalyst and medium for Fischer esterification [J]. *ARKIVOC*, 2007(8): 273 - 278.
- [20] 黎子进, 黄宝华, 张维刚, 等. 离子液体 [Hmp] HSO<sub>4</sub> 催化合成乙酸正丁酯 [J]. *工业催化*, 2008, 16(3): 45 - 48.
- [21] Wei Zuojun, Li Feijin, Xing Huabin, *et al.* Reactivity of Brønsted acid ionic liquids as dual solvent and catalyst for Fischer esterifications [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2009, 26(3): 666 - 672.
- [22] 杨雅立, 王晓化, 寇元, 等. 不断壮大的离子液体家族 [J]. *化学进展*, 2003, 15(6): 471 - 476.
- [23] Cole A C, Jensen J L. Novel Bronsted acidic ionic liquids and their use as dual solvent-catalysts [J]. *Journal of American Chemical Society*, 2002, 124: 5962 - 5963.
- [24] Bao W L, Wang Z M, Li Y X. Synthesis of chiral ionic liquids amino acids [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2003, 68: 591 - 593.
- [25] Zhao D B, Fei Z F, Geldbach, *et al.* Nitrile-functionalized pyridinium ionic liquids: Synthesis, characterization, and their application in carbon-carbon coupling reaction [J]. *Journal of American Chemical Society*, 2004, 126(48): 876 - 883.
- [26] Leone A M, Weatherly S C, Williams M E, *et al.* An ionic liquids form of DNA: Redox-active molten salts of nucleic acids [J]. *Journal of American Chemical Society*, 2001, 123(2): 218 - 222.
- [27] Huang J, Jiang T, Gao H X, *et al.* Active and stable catalyst-Pd nanoparticles immobilized onto molecular sieve by ionic liquids as heterogeneous catalyst for solvent-free hydrogenation [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43: 1397 - 1399.
- [28] Dai L Y, Yu S Y, Shan Y K, *et al.* Novel room temperature inorganic ionic liquids [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2004, 35(15): 237 - 241.
- [29] Gui J, Cong X, Liu D, *et al.* Novel Brønsted acidic ionic liquid as efficient and reusable catalyst system for esterification [J]. *Catalysis Communications*, 2004(5): 473 - 477.
- [30] Xing Huabing, Wang Tao, Zhou Zhenhuan, *et al.* Novel Bronsted-acidic ionic liquids for esterifications [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005, 44: 4147 - 4150.
- [31] Gu Yanlong, Shi Feng, Deng Youquan. Esterification of aliphatic acids with olefin promoted by Bronsted acidic ionic liquids [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2004, 212: 71 - 75.
- [32] Qiao Kun, Hagiwara Hisahiro, Yokoyama Chiaki. Acidic ionic liquid modified silica gel as novel solid catalysts for esterification and nitration reactions [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006, 246: 65 - 69.
- [33] Xie C, Li H, Li L, *et al.* Synthesis of plasticizer ester using acid-functionalized ionic liquid as catalyst [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 151: 847 - 850. ■

## 国际化工巨头拜耳计划大幅提高在华产能

国际化工巨头拜耳日前在上海宣布,作为拜耳材料科技有史以来最大的单项投资,拜耳上海一体化基地将获投资约 10 亿欧元,用以大幅扩大高级别材料的在华产能。按照拜耳的发展目标,2015 年集团在大中华区的销售额将增至 50 亿欧元。

拜耳集团董事长兼首席执行官马尔金·戴克斯 (Marijn Dekkers) 博士视这一投资为“加强新兴经济体现有业务的重要一步”。他说,2009 财年拜耳集团在大中华区创下了 21 亿欧元的销售纪录,其中 12 亿欧元自拜耳材料科技。

“我们希望到 2015 年将集团在大中华区的销售额增至 50 亿欧元,预计拜耳材料科技至少占到其中一半的份额。”

戴克斯说。

作为全球最大的聚合物生产公司之一,拜耳材料科技首席执行官唐佩德 (Patrick Thomas) 表示,就销售额而言,中国是拜耳材料科技在全球范围内的第二大重要市场。加上新宣布的扩能计划,拜耳材料科技的在华投资总额已经超过 30 亿欧元。

据了解,拜耳材料科技的扩能计划中包括了年产能达 20 万 t 的聚碳酸酯设施,年产能达 50 万 t 的二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 新工厂等 5 个独立项目。

此外,拜耳还计划将旗下碳酸酯业务部总部从德国勒沃库森移师上海。拜耳方面表示,此举是为了“更加贴近拥有巨大发展潜力的亚洲市场”。(于亚楠)