

温和条件下高效催化转化 CO₂ 的催化体系 ZIF-8/TBAB 的研究

李庆朝, 汤国辉, 史利娟*

(太原理工大学煤化工研究所, 煤科学与技术教育部和山西省重点实验室, 山西 太原 030024)

摘要:研究了在不同反应条件下金属有机骨架材料 ZIF-8 在助催化剂四丁基溴化铵(TBAB)存在下, 催化 CO₂ 和环氧丙烷(PO)生成环状碳酸酯(PC)的反应。研究发现, 金属有机骨架 ZIF-8 和 TBAB 在催化转化 CO₂ 方面有很好的协同效应。当 ZIF-8(基于 Zn 元素)/TBAB 摩尔比为 0.58/1.80(mmol/mmol)时, 在 90℃、0.35 MPa 条件下反应 48 h, PC 的产率达 98% 以上。并且, 通过 SEM 分析表明, 金属有机骨架 ZIF-8 在催化前后形貌并没有发生改变, 说明该催化剂具有良好的稳定性。

关键词: ZIF-8; 四丁基溴化铵; CO₂; 环氧丙烷; 温和条件

中图分类号: O643

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)06-0112-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.06.026

Study on ZIF-8/TBAB catalyst system for CO₂ conversion under mild conditions

LI Qing-chao, TANG Guo-hui, SHI Li-juan*

(Institute of Coal Chemical, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Under different reaction conditions and in the presence of co-catalyst tetrabutyl ammonium bromide (TBAB), taking metal organic framework material ZIF-8 as catalyst, the synthesis of cyclic carbonates (PC) from CO₂ and propylene oxide (PO) is studied. It is found there is excellent synergetic effect between ZIF-8 and TBAB in the catalytic conversion of CO₂. When the reaction has been carried out at 90℃, $n(\text{ZIF-8})/n(\text{TBAB}) = 0.58 \text{ mmol}/1.80 \text{ mmol}$, and 0.35 MPa for 48 h, the yield of PC exceeds 98%. In addition, by analyzing the results of SEM, the morphology of ZIF-8 has no changes after catalysis, indicating that this catalyst has good stability.

Key words: ZIF-8; tetrabutyl ammonium bromide; carbon dioxide; PO; mild conditions

全球气候变暖成为备受关注的环境问题, 以 CO₂ 为主的温室气体的大量排放是导致温室效应加剧的主要原因。CO₂ 作为储量最丰富、最廉价的 C1 资源, 可以转化成碳酸二甲酯、环状碳酸酯、氨基甲酸酯、乙酸等很多高附加值的化工产品^[1-4]。其中, CO₂ 与环氧化物反应制备环状碳酸酯是 CO₂ 资源化利用的有效途径之一。该反应具有原料价格低廉, 原子利用率高, 副产物少等优点, 符合绿色化学的观点。环状碳酸酯除了作溶剂, 还可作工业原料, 广泛应用于精细化工、石油化工、纺织工业以及电化学等领域^[5-10]。然而, CO₂ 具有很高的热力学稳定性和动力学惰性, 实现其化学转化往往需要高温、高压等苛刻条件, 制约了以 CO₂ 为原料制备化学品的工业化进程。因此, 为了对 CO₂ 进行高效活化, 从而在低温、低压等温和条件下催化转化 CO₂, 研究者们研发了多种均相催化剂如季铵盐、季磷盐、离子液体、席夫碱等应用于 CO₂ 环化反应^[11-13], 尽管他们

表现出了较高的活性, 但是存在与产物难分离等不足, 从而在很大程度上限制其应用。

为了解决分离问题, 研究者们尝试合成了多种非均相催化剂, 用于 CO₂ 和环氧化物的环化反应, 如功能化聚合物、功能化 SiO₂、金属有机骨架材料、离子交换树脂等^[14-15]。其中, 由有机配体和金属离子或金属离子簇配合而成的金属有机骨架材料(MOFs)备受关注, 因为他们不仅具有很高的比表面积, 有序的孔径, 而且具有很多活性位点(金属位点、有机配体上的官能团等), 所以在气体捕获、气体分离和非均相催化等方面得到广泛应用^[16-18]。研究发现, MOFs 作为路易斯酸催化剂对 CO₂ 环加成反应表现出一定的活性^[19-21]。如 Jose 等^[22]将 ZIF-90 作为催化剂用于 CO₂ 和烯丙基缩水甘油环加成的反应中, 在 120℃、1.1 MPa 条件下反应 6 h, 但是产率仅为 40%。Li 等^[23]研究了 ZIF-68 对 CO₂ 和氧化苯乙烯反应的催化活性, 产率高达 93.3%,

收稿日期: 2016-12-19

基金项目: 山西省应用基础研究项目青年科技研究基金资助项目(2016021045)

作者简介: 李庆朝(1991-), 男, 硕士生, 研究方向为绿色化学, qingchao-li@outlook.com; 史利娟(1986-), 女, 博士, 讲师, 研究方向为绿色化学, 通讯联系人, shilijuan@tyut.edu.cn。

但是该反应需要在1 MPa、120℃的条件下进行。尽管这类催化剂能够解决催化剂的分离回收问题,但是,大多仍需要在较高温度和压力下才能达到较好的活性,从而增加了反应成本。

因此,笔者首次利用金属有机骨架材料ZIF-8作催化剂,在助催化剂TBAB存在下,成功地在较温和条件下将CO₂和PO催化转化合成了PC。

1 实验部分

1.1 试剂与药品

环氧丙烷(PO,质量分数为99.0%)、CO₂(质量分数为99.99%)、2-甲基咪唑(质量分数为99%)、六水合硝酸锌[Zn(NO₃)₂·6H₂O,质量分数为98%]、四丁基溴化铵(TBAB,质量分数为99.0%)、无水甲醇(CH₃OH,AR)。

1.2 催化剂ZIF-8的制备

称取1.5 g Zn(NO₃)₂·6H₂O,溶解于70 mL无水甲醇中;称取3.3 g 2-甲基咪唑,溶解于70 mL无水甲醇中。然后将2-甲基咪唑的甲醇溶液用恒压滴液漏斗缓慢滴入含有硝酸锌甲醇溶液的烧瓶中,在25℃剧烈搅拌24 h。然后将所得的乳浊液离心分离,用无水甲醇洗涤3次。最后,70℃真空干燥24 h,得到的白色粉末即为产品ZIF-8^[24]。

1.3 催化剂的表征

催化剂的形貌用JEOL(JSM-7001F)型高分辨透射电镜(SEM)观察;催化剂的XRD表征在Rigaku公司生产的D/max-Ra型X射线衍射仪进行,Cu-Kα射线,波长λ=1.540 6Å,工作电压为40 kV;催化剂的N₂吸附-脱附曲线利用Micromeritics公司生产的Tristar 3000型物理化学吸附仪测试,其比表面积用多分子层吸附公式(BET方程)计算,采用BJH法计算材料的孔结构;反应产物的分析利用上海海欣分析仪器厂生产的GC-950气相色谱,色谱分析条件:检测器为FID;填充柱为FFAP;色谱柱长度为2 m;载气类型为N₂。

1.4 催化实验的操作

催化剂活性评价在反应釜(30 mL,不锈钢,磁力搅拌)中进行。首先,将催化剂与助催化剂按一定比例加入到带有磁子的反应釜中,然后加入75 mmol 环氧丙烷,将反应釜密封,放到带有磁力搅拌功能的加热器上,将CO₂充入反应釜中,升温到指定温度,并不断充入CO₂,以维持所需压力。反应结束后,将反应釜转移到低温槽中(-5℃),将剩余气体缓慢释放,将反应釜打开,并加入内标物(0.3 g

正丁醇)和10 mL 乙酸乙酯,用气相色谱并采用内标法计算出反应的产率^[25]。用离心分离的方法将催化剂ZIF-8回收,然后用甲醇洗涤3次,真空干燥后,重新加入新鲜的TBAB,用于催化实验。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征分析

催化剂ZIF-8的表征结果如图1所示。

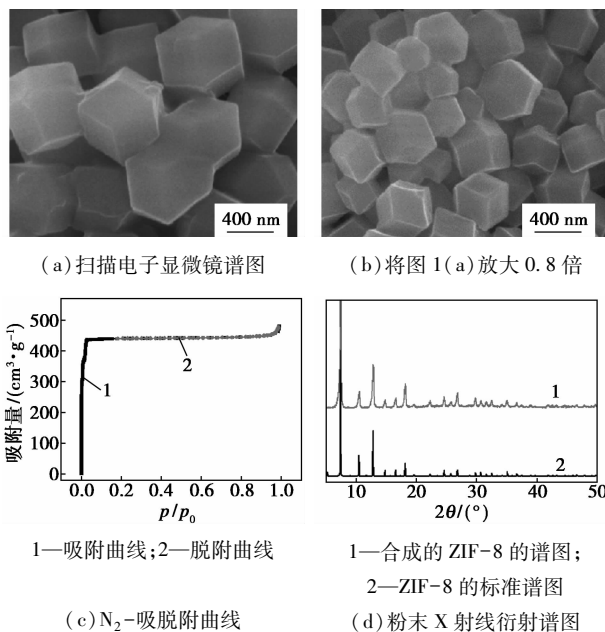


图1 ZIF-8的表征分析结果

由图1(d)可以看出,合成的ZIF-8的XRD谱图与标准谱图相比,他们的峰位置、峰强度基本一致,表明合成的ZIF-8具有高结晶度的纯相样品。由图1(a)、图1(b)可以看出,通过扫描电镜(SEM)对ZIF-8使用前后的形貌的观察发现,新鲜的ZIF-8的形貌与之前文献中报道的一致,这与图1(d)中的XRD分析得到的结论相符。由图1(c)可以看出,ZIF-8的N₂-吸脱附曲线类型属于典型的I型,表明其是微孔结构,其中S_{BET}达到了1 827 m²/g,孔隙率为0.74 mL/g,显示出良好的多孔性能。

2.2 催化剂的活性评价

2.2.1 催化剂/助催化剂摩尔比的影响

ZIF-8/TBAB不同摩尔比的催化体系的催化活性如表1所示。

由表1可以看出,单一ZIF-8或TBAB存在时,基本没有催化活性。当固定TBAB的摩尔分数不变时,TBAB/ZIF-8催化体系的催化活性随着金属有机骨架ZIF-8的摩尔比的增加先增加后降低,这体现了ZIF-8和TBAB的协同作用。并且,当

$n(\text{TBAB})/n(\text{ZIF-8}) \approx 2:1$ 时,催化活性最好。对于该反应条件(50℃, 0.35 MPa, 48 h)下的 CO₂ 转化反应,催化剂与助催化剂(ZIF-8/TBAB)的摩尔比为 0.58/1.80 时(其中 ZIF-8 是基于锌的摩尔量)的催化活性与摩尔比为 0.99/1.8 时相近,为了节省 ZIF-8 的用量,降低成本,选取摩尔比 0.58/1.8 为最佳催化体系。

表 1 不同 TBAB/ZIF-8 的摩尔比对应的反应产率

序号	$n(\text{PO})/\text{mmol}$	$n(\text{TBAB})/n(\text{ZIF-8})$	PC 产率/%	参考文献
1 ^①	20	0.50/0.00	7.2	26
2	75	0.00/0.58	Trace	本文
3	75	1.80/0.15	22.40	本文
4	75	1.80/0.44	28.13	本文
5	75	1.80/0.58	34.21	本文
6	75	1.80/0.99	37.86	本文
7	75	1.80/1.80	31.63	本文

注:反应条件:50℃, 0.35 MPa, 48 h; ①反应条件:50℃, 6 MPa, 4 h。

2.2.2 反应压力的影响

保持反应温度和反应时间不变,反应压力对催化反应的催化产率的影响表 2 所示。

表 2 反应压力对产物 PC 产率的影响

反应压力/MPa	0.1	0.15	0.25	0.35	0.55	0.85	1.45
PC 的产率/%	2.0	28.2	30.2	34.4	40.2	42.3	32.6

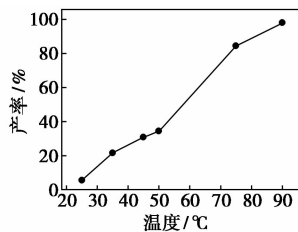
注:反应条件:50℃, 48 h, $n(\text{ZIF-8})/n(\text{TBAB}) = 0.58/1.80$ 。

通过实验发现,虽然该反应为体积缩小的反应,但是并不是反应压力越大,对催化越有利。在相同的条件下(50℃, 48 h),随着压力的增加,PC 的产率是先增加后降低,当压力为 0.85 MPa 时,PC 的产率达到最高。这是因为该反应体系属于两相反应,反应时上相是气相,下相是液相。相之间的分配行为会影响一个双相反应体系的反应速率^[26-27]。由于催化剂分散在液相中,因此反应主要发生在液相。在体系中,CO₂ 的压力以 2 种完全不同的方式影响着反应的进行。一方面,CO₂ 压力增大,PO 中溶解的 CO₂ 的量增大,促进反应进行;另一方面,随着 CO₂ 压力的增加,其萃取能力显著提高,从而使得一些 PO 进入气相中,这就导致原料与催化剂剥离,最终导致产率降低^[25]。

2.2.3 反应温度的影响

在工业上,如果可以达到相同的产率,较高的反应压力会增加反应成本。虽然,在 0.85 MPa 的反应压力下,产品的产率达到最高,但是综合考虑产品的产率与工业生产的设备成本,选择最佳压力为 0.35 MPa,并在此条件下,考察温度对 PC 产率的影响,结果如图 2 所示。

响,结果如图 2 所示。



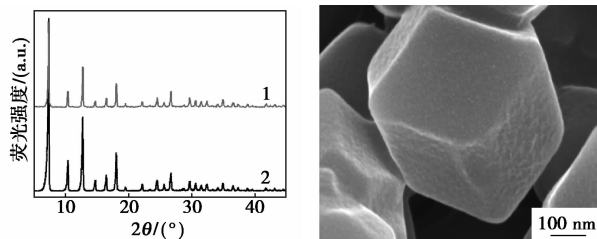
注:反应条件:0.35 MPa, 48 h, $n(\text{ZIF-8})/n(\text{TBAB}) = 0.58/1.80$ 。

图 2 反应温度与产率的关图

由图 2 可以看出,在既定的反应条件下(0.35 MPa, 48 h),当温度达到 75℃ 时,产率达到 84.49%,继续升高温度到 90℃ 后,产率甚至达到 98.01%。

2.2.4 催化剂的稳定性

对催化之后的 ZIF-8 进行表征,结果如图 3 所示。



1—催化后回收的 ZIF-8;

2—新鲜的 ZIF-8

(a) X 射线衍射谱图

(b) SEM 谱图

注:反应条件:50℃, 0.35 MPa, 48 h。

图 3 回收的 ZIF-8 的粉末 X 射线衍射谱图和 SEM 谱图

由图 3(a) 可以看出,催化结束后,ZIF-8 的晶型没有发生改变,仍然具有较高的结晶度。同时,由图 3(b) 可以看出,与新鲜的 ZIF-8 的形貌相比,其形貌没有发生改变,这与图 3(a) 中的 XRD 图谱的结论相符。说明催化剂的稳定性良好。

2.3 反应机理分析

参考文献[28-29], ZIF-8/TBAB 在催化 CO₂ 和环氧丙烷的转化中可能的反应机理如图 4 所示。

金属有机骨架 ZIF-8 上的金属 Zn²⁺ 为路易斯酸性位点,与环氧丙烷上的氧原子相互作用,从而活化环氧环。同时,四丁基溴化铵上的溴离子攻击环氧环上空间阻力较小的碳原子,然后环被打开。ZIF-8 骨架上的 N 活性位点与 CO₂ 上的 C 相互作用,打开 CO₂ 的双键。最后,开环之后的氧负离子和活化之后的 CO₂ 相互作用,通过闭环反应生成环状碳酸酯。同时,催化剂再生。

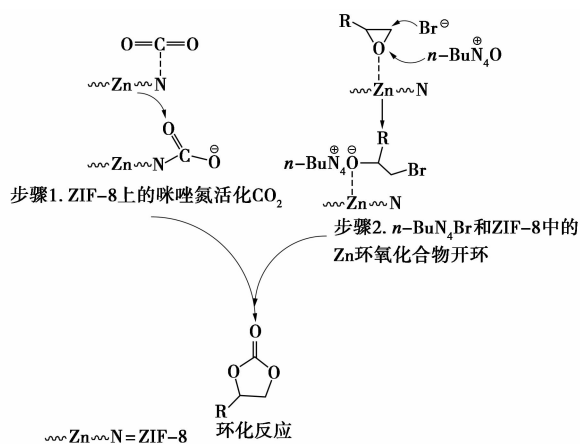


图4 ZIF-8/TBAB催化CO₂转化的可能的反应机理

3 结论

在温和条件下,以ZIF-8为催化剂,TBAB为助催化剂的催化体系ZIF-8/TBAB在催化CO₂和环氧丙烷反应合成PC的反应中表现出较好的活性。其中TBAB/ZIF-8的最佳摩尔比为1.80/0.58(其中ZIF-8的摩尔数是以锌的量为基准)。通过探讨温度、压力对催化的影响,最终确定最佳反应条件是90℃,0.35 MPa,48 h,此时,PC的产率达到98%以上。

参考文献

[1] Aresta M, Dibenedetto A, Angelini A. Catalysis for the valorization of exhaust carbon: From CO₂ to chemicals, materials, and fuels. technological use of CO₂ [J]. *Chem Rev*, 2014, 114: 1709-1742.

[2] 饶甦,高正平,沈来宏,等.二氧化碳减排及利用的现状与发展[J]. *现代化工*, 2011, (7): 1-5.

[3] 王继元,曾崇余.固体酸对二氧化碳加氢合成二甲醚催化剂性能的影响[J]. *现代化工*, 2006, (1): 35-39.

[4] 王晓刚,张笃敏,罗昱,等.利用离子液体固定和转化二氧化碳研究进展[J]. *现代化工*, 2008, (2): 18-23.

[5] Markewitz P, Kuckshinrichs W, Leitner W, et al. Worldwide innovations in the development of carbon capture technologies and the utilization of CO₂ [J]. *Energy Environ Sci*, 2012, (5): 7281-7305.

[6] Clements J H. Reactive applications of cyclic alkylene carbonates [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2003, 42(4): 663-674.

[7] Cokoja M, Wilhelm M E, Anthofer M H, et al. Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and carbon dioxide by using organocatalysts [J]. *Chem Sus Chem*, 2015, (8): 2436-2454.

[8] Lan D H, Fan N, Wang Y, et al. Recent advances in metal-free catalysts for the synthesis of cyclic carbonates from CO₂, and epoxides [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2016, 37(6): 826-845.

[9] 钮东方,吴志娟,张历朴,等.乙腈体系中咪唑溴盐和电制镁盐协同促进环氧化物与CO₂羧化反应合成环状碳酸酯(英文)[J]. *催化学报*, 2016, (7): 1076-1080.

[10] Forero J, Muñoz J, Junior J, et al. Propylene carbonate in organic synthesis: Exploring its potential as a green solvent [J]. *Curr Org*

Synth, 2016, 13(6): 834-846.

[11] Xu B H, Wang J Q, Sun J, et al. Fixation of CO₂ into cyclic carbonates catalyzed by ionic liquids: A multi-scale approach [J]. *Green Chem*, 2015, (17): 108-122.

[12] North M, Pasquale R, Young C. Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO₂ [J]. *Green Chem*, 2010, (12): 1514-1539.

[13] Macfarlane D R, Forsyth M, Howlett P C, et al. Ionic liquids and their solid-state analogues as materials for energy generation and storage [J]. *Nature Reviews Materials*, 2016, (1): 1-15.

[14] Li H, Bhadury P S, Song B, et al. Immobilized functional ionic liquids: Efficient, green, and reusable catalysts [J]. *RSC Adv*, 2012, (2): 12525-12551.

[15] Li P Z, Wang X J, Liu J, et al. A triazole-containing metal-organic framework as a highly effective and substrate size-dependent catalyst for CO₂ conversion [J]. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 2142-2145.

[16] Babu R, Kathalikkattil A C, Roshan R, et al. Dual-porous metal organic framework for room temperature CO₂ fixation via cyclic carbonate synthesis [J]. *Green Chem*, 2016, (18): 232-242.

[17] Sumida K, Rogow D L, Mason J A, et al. Carbon dioxide capture in metal-organic frameworks [J]. *Chem Rev*, 2012, 112: 724-781.

[18] Ding S M, Dong Q L, Hu J W, et al. Enhanced selective adsorption of CO₂ on nitrogen-doped porous carbon monoliths derived from IR-MOF-3 [J]. *Chem Commun*, 2016, 52: 9757-9760.

[19] Miralda C M, Macias E E, Zhu M Q, et al. Zeolitic imidazole framework-8 catalysts in the conversion of CO₂ to chloropropene carbonate [J]. *ACS Catal*, 2012, (2): 180-183.

[20] Ugale B, Dhankhar S S, Nagaraja C M. Construction of 3-fold-interpenetrated three-dimensional metal-organic frameworks of nickel (II) for highly efficient capture and conversion of carbon dioxide [J]. *Inorg Chem*, 2016, 55: 9757-9766.

[21] 吕晓娟.二氧化碳吸收/吸附剂研究进展[J]. *现代化工*, 2015, (3): 45-49.

[22] Jose T, Hwang Y, Kim D W, et al. Functionalized zeolitic imidazole framework F-ZIF-90 as efficient catalyst for the cycloaddition of carbon dioxide to allyl glycidyl ether [J]. *Catal Today*, 2015, 245: 61-67.

[23] Yang L L, Yu L, Diao G Q, et al. Zeolitic imidazole framework-68 as an efficient heterogeneous catalyst for chemical fixation of carbon dioxide [J]. *J MOL Catal A-Chem*, 2014, 392: 278-283.

[24] Venna S R, Carreon M A. Structural evolution of zeolitic imidazole framework-8 [J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 18030-18034.

[25] Song J L, Zhang Z F, Hu S Q, et al. MOF-5/*n*-Bu₄NBr: An efficient catalyst system for the synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO₂ under mild conditions [J]. *Green Chem*, 2009, (11): 1031-1036.

[26] Webb P B, Sellin M F, Kunene T E, et al. Continuous flow hydroformylation of alkenes in supercritical fluid-ionic liquid biphasic systems [J]. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 15577-15588.

[27] Xie Ye, Zhang Zhaofu, Jiang Tao, et al. CO₂ cycloaddition reactions catalyzed by an ionic liquid grafted onto a highly cross-linked polymer matrix [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 7255-7258.

[28] Kuruppathparambil R R, Jose T A, Babu R, et al. A room temperature synthesizable and environmental friendly heterogeneous ZIF-67 catalyst for the solvent less and co-catalyst free synthesis of cyclic carbonates [J]. *Appl Catal B-Environ*, 2016, 182: 562-569.

[29] Xie Y, Wang T T, Liu X H, et al. Capture and conversion of CO₂ at ambient conditions by a conjugated microporous polymer [J]. *Nat Commun*, 2013, (4): 1960-1967. ■