

磺化的聚(4-乙烯基吡啶)杂多化合物 催化剂的制备及其酯化反应性能研究

李冬冬¹, 郜 蕾², 丁明珠¹, 廉红蕾^{1*}

(1. 郑州大学化工与能源学院多相催化与工程科学中心, 河南 郑州 450001;
2. 郑州大学国际学院, 河南 郑州 450001)

摘要:合成了聚(4-乙烯基吡啶)杂多化合物催化剂,并作为多相催化剂用于己二酸与正丁醇的酯化反应。采用 TG、ICP、XRD 和 FT-IR 等分析测试技术对催化剂组成和结构进行表征,结果表明,该催化剂具有高的热稳定性,杂多阴离子高度分散在聚合物表面。当反应温度为 115℃,催化剂质量分数为 2%,酸醇摩尔比为 1:3.3,带水剂甲苯质量分数为 21% 时,己二酸的转化率最高,可达 95%,催化剂重复使用 5 次没有明显的活性降低,并且在使用过程中,催化剂结构保持不变。

关键词:聚(4-乙烯基吡啶)杂多化合物;酯化反应;多相催化剂

中图分类号:0621.256.4;TQ225.24

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)11-0125-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.11.029

Preparation of sulfonated poly(4-vinylpyridine) heteropolyacid salt catalyst for esterification reaction

LI Dong-dong¹, GAO lei², DING Ming-zhu¹, LIAN Hong-lei^{1*}

(1. Research Center of Heterogeneous Catalysis and Engineering Science, School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. School of International Studies, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Sulfonated poly(4-vinylpyridine) heteropolyacid salt is synthesized as a heterogeneous catalyst to effectively catalyze the esterification of adipic acid with *n*-butanol, which is then characterized by TG, ICP, XRD and FT-IR. The result indicates that the catalyst has high thermal stability and heteropoly anion is highly dispersed on polymer surface. The high conversion (95%) for esterification has been obtained under the following conditions: 388K of reaction temperature, 3.3:1.0 molar ratio of *n*-butanol to adipic acid, 2% mass ratio of catalyst to adipic acid and 21% mass ratio of toluene to reactants. The catalyst could be easily recovered by the filtration and reused for five times without significant loss of catalytic activity. During the reaction time, the catalyst maintains its structural integrity.

Key words: poly(4-vinylpyridine) heteropolyacid salt; esterification; heterogeneous catalyst

己二酸二丁酯又称肥酸二丁酯,是一种重要的有机合成中间体,可用作香精、香料控制剂和常温下的增缩剂^[1-2],通常是在硫酸催化下由己二酸与正丁醇酯化反应而得^[3]。硫酸虽然廉价易得,活性高,但其用作催化剂所合成的产品质量差,设备腐蚀严重,后处理复杂而且污染环境,因此,用新型绿色催化剂取代传统酸催化剂催化合成己二酸二丁酯具有重要意义。

杂多酸因具有强酸性和氧化还原性,已被广泛应用在多种催化反应中^[4-6]。但其低的比表面积($<10\text{ m}^2/\text{g}$)和较强的溶解性极大地阻碍了杂多酸的实际应用^[7]。通过改变杂多酸组成元素和反荷离子,可以达到合成具有特定性能的杂多化合物催化剂的目的。

聚合物离子液体是指由离子液体单体聚合而成的一类离子液体聚合物,兼具有离子液体和聚合物

的优良性能^[8-13],但是这些催化剂的热稳定性有待提高。近年来,基于杂多酸的离子液体催化剂用来催化有机反应成为了一个热门的研究领域^[14-15]。将杂多酸和聚合物离子液体结合可以制备出聚合物类杂多化合物,该化合物兼具聚合物离子液体和杂多酸的优良性能。杂多酸为该化合物提供强酸性,并且可以提高该化合物的热稳定性,而聚合物通过提供独特的微环境,可以提高反应产物选择性^[16]。同时,该催化剂可以很容易地从体系中分离出来而方便回收。

与常见的咪唑类离子液体相比,吡啶类离子液体更容易被生物降解^[17]。Wang 等^[18]制备了聚四乙烯基吡啶杂多化合物,并将其用于催化合成 2,3-二氢喹啉-4(1H)-酮。Li 等^[19]以磺化的聚乙烯基吡啶杂多化合物为催化剂合成了含 β -氨基的羧基化合物。但尚未发现将聚乙烯基吡啶杂多化合物

用于酯化反应当中,笔者合成了磺化的聚(4-乙烯基吡啶)杂多化合物,并首次将其用于己二酸与正丁醇绿色高效合成己二酸二丁酯的酯化反应中。

1 实验部分

1.1 主要试剂及仪器

4-乙烯基吡啶、1,3-丙烷磺内酯、1,4-丁烷磺内酯、磷钨酸、己二酸、正丁醇均为市售分析纯试剂。Varian INOVA 300H 型核磁共振氢谱仪(400 MHz);美国 Thermo FT-IR 200 傅里叶变换红外光谱仪(KBr 压片,分辨率为 2 cm^{-1} , 室温);德国 Bruker AXS 公司 D8 Advance 型 X 射线粉末衍射(铜靶,功率为 1 600 W);日本岛津 DTG-60 热重分析仪(升温速率为 10 K/min , 在空气中进行);FlashEA 1112 元素分析仪(反应管温度为 950°C , 柱温为 65°C , 载气为氦气,载气流量为 140 mL/min , 参比流量为 100 mL/min , 检测器为 TCDP, 测试条件为热电 ICP 6500)。

1.2 催化剂的制备

聚乙烯基吡啶类杂多化合物的制备方法如图 1 所示。

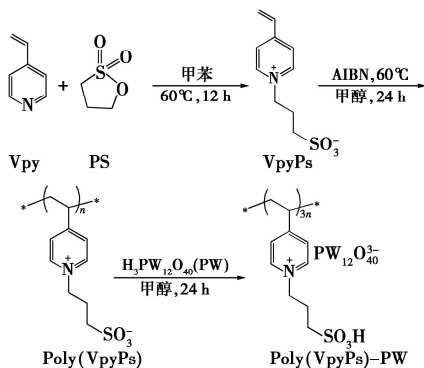


图 1 聚乙烯基吡啶类杂多化合物的制备方法

(1)磺化的乙烯基吡啶(VpyPs):在室温下将 0.1 mol 4-乙烯基吡啶逐滴加入到含 0.1 mol 1,3-丙烷磺内酯的甲苯溶液中,搅拌过夜直至有固体形成,过滤,用乙醚洗涤,室温下真空干燥即可,所得固体不经纯化直接用于下步反应。 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, D_2O , TMS), δ (ppm) = 8.6 (d, 1H, —CH), 7.9 (d, 1H, —CH), 6.8 (t, 1H, —CH), 6.3 ~ 5.8 (d, 1H, = CH_2), 4.4 (t, 2H, — CH_2), 2.8 (t, 2H, — CH_2), 2.0 (m, 2H, — CH_2), 1.6 (m, 2H, — CH_2)。

(2)磺化的聚乙烯基吡啶[Poly(VpyPs)]:将制得的 VpyPs 溶解在甲醇中,在 N_2 保护下向其中加入 AIBN, 70°C 下搅拌回流 24 h,减压蒸馏除去甲醇,然

后用乙醇洗涤最终得到 1 种黄色固体 Poly(VpyPs)。

(3)聚乙烯基吡啶杂多化合物(Poly(VpyPs)-PW):将一定量的 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 的水溶液逐滴加入到 Poly(VpyPs) 的甲醇溶液中,搅拌回流 24 h,反应结束后,减压蒸馏除去甲醇,水浴蒸馏除去水,洗涤,干燥,得到最终产品 Poly(VpyPs)-PW^[20-21]。

1.3 酯化反应

将己二酸和正丁醇按一定比例加入到四口烧瓶中,甲苯为带水剂,当加热到设定温度时加入催化剂并开始计时,连续搅拌 5 h 后停止反应,冷却,过滤,用乙醇洗涤,干燥,回收的催化剂用于下次反应。其间定时取样进行测定。酯化率按己二酸的转化率计算:

$$\text{己二酸转化率} = \{1 - [C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot (m_{\text{总}}/m_{\text{样}})] / [2 \cdot (m_0/M_{\text{己二酸}})]\} \times 100\%$$

式中: m_0 为己二酸的质量; $m_{\text{总}}$ 为反应体系的总质量; $m_{\text{样}}$ 为所取样品的质量; $M_{\text{己二酸}}$ 为己二酸的摩尔质量; V_{NaOH} 为滴定所消耗 NaOH 的体积; C_{NaOH} 为标定好的 NaOH 溶液的摩尔浓度。

2 结果与讨论

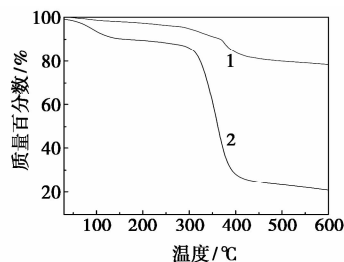
2.1 催化剂的表征

2.1.1 元素分析

用 CHN 元素分析仪对所制备的催化剂 Poly(VpyPs)-PW 中的 C、H、N、S 进行分析,结果为 $w(\text{C}) = 10.22\%$, $w(\text{N}) = 1.16\%$, $w(\text{H}) = 1.45\%$, $w(\text{S}) = 2.44\%$,这和根据公式计算的结果 $w(\text{C}) = 10.12\%$, $w(\text{N}) = 1.18\%$, $w(\text{H}) = 1.18\%$, $w(\text{S}) = 2.69\%$ 基本一致,表明所制备的催化剂和图 1 所设计的一致。

2.1.2 热重分析

聚合物 Poly(VpyPs) 和聚合类杂多化合物 Poly(VpyPs)-PW 的热重谱图如图 2 所示。



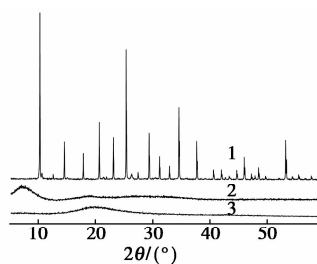
1—Poly(VpyPs)-PW; 2—Poly(VpyPs)

图 2 Poly(VpyPs)-PW 和 Poly(VpyPs) 的热重谱图

由图2可知,聚合物 Poly(VpyPs)在302℃左右开始发生分解,而杂多化合物 Poly(VpyPs)-PW在370℃左右才发生分解,而文献[22]中,该杂多阴离子在400℃之后才开始发生分解。结果表明聚合物有机阳离子和杂多阴离子是通过离子键结合到一起的,而不是简单地物理混合,两者结合后提高了其受热温度,所制备的杂多化合物具有更高的热稳定性。

2.2.3 XRD 表征

纯 HPW、Poly(VpyPs)-PW 及 Poly(VpyPs)的 XRD 图谱如图3所示。



1—纯 HPW;2—Poly(VpyPs)-PW;3—Poly(VpyPs)

图3 纯 HPW、Poly(VpyPs)-PW 及 Poly(VpyPs)的 XRD 图谱

由图3谱线1可知,在 $2\theta = 11、26、35^\circ$ 左右显示较强的特征峰,表现出了极好的 keggin 型的长程有序性。图3的谱线2中,只在 $2\theta = 20^\circ$ 左右有1个小峰,表明聚合物为无定型结构。由图3谱线3可知,当聚合物和杂多酸结合在一起形成聚合类杂多化合物时,仅仅在 7° 左右显示1个小峰,杂多阴离子的特征峰消失了,这说明杂多阴离子高度分散在了聚合物表面,没有发生明显的堆积,这正是因为在和杂多酸结合时,聚合物高分子链上的每1个离子中心都与杂多阴离子结合,从而使得杂多阴离子发生高度分散,这与图1中所展示的结构是一致的。

2.2.4 FT-IR 表征

聚4-乙烯基吡啶类杂多化合物的红外光谱图如图4所示。

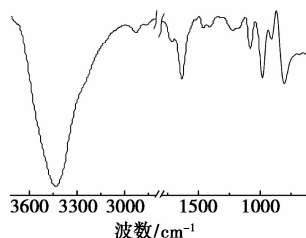


图4 催化剂 Poly(VpyPs)-PW 的红外图谱

从图4可以看出, Keggin 型杂多酸的4个特征

峰 1 080 (P—Oa)、981 (Mo=Od)、908 (Mo—Ob—Mo)、803 (Mo—Oc—Mo) cm^{-1} 都出现了,表明该杂化物保持了杂多阴离子的 Keggin 型结构,但与纯杂多酸的4个特征峰(1 080、982、888、803 cm^{-1})相比有轻微的偏移。3 435 cm^{-1} 处为 O—H 的伸缩振动峰,1 630 cm^{-1} 处是吡啶环中 C=N 的伸缩振动吸收峰,1 460 cm^{-1} 处是吡啶环中 C=C 的伸缩振动吸收峰,1 200 cm^{-1} 处是 S=O 的不对称伸缩振动吸收峰,以上数据均表明,聚合阳离子和杂多阴离子是通过离子键结合到一起的,而不仅仅是简单的物理混合。

2.2 酯化反应

2.2.1 反应工艺条件研究

在反应温度为115℃,酸醇摩尔比为1:3.3,甲苯质量为总反应体系质量的21%的条件下,催化剂质量分数对酯化反应性能的影响如表1所示。从表1中可以看出,催化剂质量分数为2%时的转化率比1%高很多,比3%、5%的略低,所以,最佳的催化剂质量分数为2%。

表1 催化剂质量分数对酯化反应的影响

$m(\text{催化剂}):m(\text{己二酸})$	1%	2%	3%	5%
转化率/%	89.2	95.0	96.8	96.8

反应温度对酯化反应的影响如表2所示。由表2可以看出,当温度从95℃增加到115℃时,反应5h后转化率从61.3%增加到95.0%,即随着反应温度的升高,转化率也随之增加;当温度继续升高至125℃时,转化率略有升高,达到96.3%,从节约能源和反应效果方面考虑,最终选择115℃为最佳的反应温度。

表2 反应温度对酯化反应的影响

温度/℃	95	105	115	125
转化率/%	61.3	81.3	95.0	96.3

酸醇摩尔比对酯化反应的影响如表3所示。从表3可以看出,开始时随着正丁醇物质的量的增加,己二酸的转化率也随之增加,在酸醇摩尔比为1:3.3时,己二酸的转化率达到最高点95%;继续增加正丁醇的摩尔比,己二酸的转化率开始下降。这是因为刚开始增加正丁醇的物质质量可以使反应正向进行,从而使得己二酸反应更完全,当正丁醇的物质质量继续增加时,己二酸的浓度被进一步稀释,从而使得己二酸的转化率开始下降。因此,该酯化反应的最佳酸醇摩尔比为1:3.3。

表 3 酸醇摩尔比对酯化反应的影响

酸醇摩尔比	1:2.5	1:3.3	1:4.5	1:5.5	1:6.5
转化率/%	90.6	95.0	92.2	92.3	89.2

酯化反应是一个可逆反应,通过降低产物的浓度可以使得反应正向进行,因此在该酯化反应中通过甲苯将反应生成的水带走可以提高己二酸的转化率,甲苯的质量分数对酯化反应的影响如表 4 所示。从表 4 可以看出,当没甲苯时己二酸的转化率也很高,但是在无甲苯的情况下反应装置容易出现爆裂;当加入少量甲苯时,酸的转化率有所下降,当甲苯质量为反应体系总质量的 21% 时,转化率达到最高,为 95.0%,当继续增加甲苯的质量分数转化率开始下降。这是因为当开始加入甲苯时,对反应体系的稀释程度高于其带水促进反应进行的程度,所以转化率比没有甲苯时要低;当甲苯质量分数为 21% 时,甲苯作为带水剂能很好地促进反应的进行;当继续增加甲苯的质量分数,反应体系开始进一步被稀释,最终导致酸的转化率降低。因此,选择该反应体系中最佳的甲苯质量分数为 21%。

表 4 甲苯用量对酯化反应的影响

$m(\text{甲苯}):m(\text{体系总质量})$	0	10%	21%	30%
转化率/%	94.1	92.2	95.0	90.2

因此,己二酸与正丁醇酯化反应体系的最佳反应条件为:催化剂质量分数为 2%,反应温度为 115℃,酸醇摩尔比为 1:3.3,甲苯的质量分数为 21%。

2.2.2 催化剂回收和重复使用性考察

从操作过程和催化剂回收方便考虑,选择以下条件进行催化剂的回收和重复使用性考察:催化剂质量分数为 5%,反应温度为 115℃,酸醇摩尔比为 1:3.3,甲苯质量分数为 21%。

该催化剂在反应过程中呈现多相催化反应,在反应结束后通过过滤,洗涤,干燥就可以完成催化剂的回收和重复使用,实验结果如表 5 所示。从表 5 可以看出,催化剂在循环使用 5 次后,己二酸的转化率从 96.8% 下降到 81.0%,该催化剂依然保持较高的活性,而且可回收的催化剂的质量为新鲜催化剂质量的 75%,因此该催化剂具有较高的回收和重复使用性能。对回收前后催化剂的红外谱图的对比可以看出,回收的催化剂与新鲜的催化剂的红外图谱基本一致,说明回收使用多次后催化剂的结构基本维持不变。

表 5 催化剂的重复使用性

反应次数	1	2	3	4	5
转化率/%	96.8	88.0	84.3	84.5	81.0
催化剂质量/g	1.00	0.90	0.80	0.76	0.75

3 结论

合成了聚(4-乙基吡啶)杂多化合物催化剂,经元素分析、TG、XRD、FT-IR 分析结果表明,所合成的催化剂与所设计的催化剂结构基本一致。聚阳离子与杂多阴离子是通过离子键结合在一起的,杂多阴离子高度分散在聚合物表面,并未发生明显的堆积。该催化剂催化酯化反应的最佳条件为:催化剂质量分数为 2%,反应温度为 115℃,酸醇摩尔比为 1:3.3,甲苯质量分数为 21%,在此条件下,酸的转化率可达 95.0%。该催化剂在重复使用 5 次后依然保留了原有结构不变,并且维持较高的催化活性。

参考文献

- [1] 汪艳飞,黄宝华,方岩雄,等.醇酸酯化反应催化剂研究进展[J].广东化工,2007,34(7):62-66.
- [2] 陈丹云,李杰,张福连.酯化反应中的带水剂[J].化学世界,2002,7:390-390.
- [3] 章思规.精细有机技术手册(上册)[M].北京:科学出版社,1993:621-622.
- [4] Garade A C, Kshirsagar V S, Mane R B, *et al.* Acidity tuning of montmorillonite K10 by impregnation with dodecatungstophosphoric acid and hydroxyalkylation of phenol[J]. Appl Clay Sci, 2010, 48: 164-170.
- [5] Zhang L, Jin Q, Shan L, *et al.* $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ immobilized on silylated palygorskite and catalytic activity in esterification reactions[J]. Appl Clay Sci, 2010, 47: 229-234.
- [6] Zhou C H, Chu Q D, Tang S C, *et al.* Experiment of dehydration capability of municipal sludge[J]. Appl Clay Sci, 2010, 48: 1-4.
- [7] Kozhevnikov I V, Kloetstra K R, Sinnema A, *et al.* Study of catalysts comprising heteropoly acid $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ supported on MCM-41 molecular sieve and amorphous silica[J]. J Mol Catal A, 1996, 114 (1/2/3): 287-298.
- [8] Green O, Grubjesic S, Lee S, *et al.* The Design of polymeric ionic liquids for the preparation of functional materials[J]. Polym Rev, 2009, 49: 339-360.
- [9] 汪亚美,王新承,李顺杰,等.聚合离子液体在催化转化果糖制备乳酸中的应用[J].有机化学,2015,35:404-410.
- [10] Yuan J, Antonietti M. Poly(ionic liquid)s: polymers expanding classical property profiles[J]. Polymer, 2001, 52: 1469-1482.
- [11] Xu Z J, Wan H, Miao J M, *et al.* Reusable and efficient polystyrene-supported acidic ionic liquid catalyst for esterifications[J]. J Mol Catal A: Chem, 2010, 332: 152-157.

