

负载锆聚醚离子液体的制备及其催化转化 CO₂ 的应用

郭立颖^{1*}, 邓莉莉¹, 马秀云¹, 李承媛²

(1. 沈阳工业大学石油化工学院, 辽宁 辽阳 111003;

2. 辽宁石油化工大学石油与天然气工程学院, 辽宁 抚顺 113001)

摘要:制备了氯化1-氨基聚醚-3-甲基咪唑离子液体[H₂N-PECH-MIM]Cl,并将其与氯化锆(ZrCl₄)反应制备负载锆聚醚离子液体催化剂(Zr-[H₂N-PECH-MIM]Cl)。利用红外光谱仪对其化学结构进行表征,利用热重分析仪和电镜扫描仪对其热性能和表观形貌进行测试。利用制备的催化剂催化环氧丙烷与二氧化碳合成碳酸丙烯酯,研究其循环使用次数对转化率和选择性的影响。结果表明,负载锆聚醚离子液体催化剂成功地实现了相态转变,催化过程中活性高,选择性好,易回收,可多次循环使用。当催化温度为80℃,压力为1.5 MPa,质量分数为2.5%时,转化率为98.3%,选择性为91.2%,循环使用5次其催化效果仍然较好。

关键词:聚醚离子液体;负载锆;催化性能;二氧化碳

中图分类号:TQ426.6;TQ032.4

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)12-0097-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.12.024

Preparation of polyether ionic liquids supported on zirconium and its application in catalytic conversion of CO₂

GUO Li-ying^{1*}, DENG Li-li¹, MA Xiu-yun¹, LI Cheng-yuan²

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

2. College of Petroleum Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China)

Abstract: The chloride 1-amino polyether-3-methyl imidazole ionic liquid [H₂N-PECH-MIM]Cl is synthesized, which is then reacted with zirconium chloride (ZrCl₄) to prepare zirconium polyether ionic liquid catalyst (Zr-[H₂N-PECH-MIM]Cl). Their chemical structures are characterized by infrared spectroscopy. Their thermal properties and morphology are tested by thermogravimetric analyzer and scanning electron microscope (SEM), respectively. The catalyst is used in the reaction of propylene oxide and carbon dioxide to synthesize propylene carbonate. The effects of the recycling number on the conversion rate and selectivity is studied. The results show that the Zr-[H₂N-PECH-MIM]Cl catalyst have been successfully prepared and the phase transition is also achieved. The catalyst possesses high activity, good selectivity, easy recovery and recycled performance for many times. When the catalytic temperature is 80℃, the pressure is 1.5 MPa and the mass fraction of catalyst is 2.5%, the conversion rate is 98.3% and selectivity is 91.2%. Its catalytic properties still keep good after reused for 5 times.

Key words: polyether ionic liquids; supported on zirconium; catalytic properties; carbon dioxide

碳酸丙烯酯是重要的化学品及有机中间体,具有沸点高、溶解性好等优点,可以作为非质子型极性溶剂、高能密度电池和电容的电解液、金属萃取剂以及高分子化学中合成聚碳酸酯的单体和起始原料^[1-4]。其中,二氧化碳与环氧丙烷通过环加成反应合成碳酸丙烯酯,是典型的原子经济性的绿色化学反应^[5-6],而高效负载型催化剂成为催化该反应的研究热点。

关于离子液体用作催化体系的研究报道屡见不鲜^[7-9],将离子液体负载于硅胶、分子筛、有机高分子聚合物等固体载体上用于催化合成碳酸丙烯酯成为研究热点^[10-13]。但是,离子液体负载金属物质用于催化反应鲜有报道。

将高分子离子液体氯化1-氨基聚醚-3-甲基咪

唑盐与氯化锆反应,制备负载锆聚醚离子液体催化剂,然后将其催化转化二氧化碳合成碳酸丙烯酯,探讨其催化性能与机理,为实现固定床连续化工业生产环状碳酸酯提供必要的理论基础。

1 实验部分

1.1 实验原料与仪器

原料:环氧氯丙烷,质量分数大于99.5%,天津市光复精细化工研究所生产;氨水,质量分数为25.0%~28.0%,天津市大茂化学试剂厂生产;N-甲基咪唑,质量分数大于99.0%,临海市凯乐化工厂生产;溴素,质量分数为3.0%~3.5%,阿拉丁化学试剂有限公司生产;氯化锆,质量分数为98.0%,含1.0%~2.0%氯化铪,阿拉丁化学试剂有限公司

收稿日期:2016-08-31

基金项目:辽宁省自然科学基金资助项目(201602537);辽宁省教育厅资助项目(L2014037)

作者简介:郭立颖(1981-),女,博士,讲师,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方面研究,通讯联系人,lyguo1981@163.com。

生产;1,2-二氯乙烷,质量分数大于 99.0%,天津市光复科技发展有限公司生产;三氯化硼乙醚,质量分数(以 BF_3 计)为 47.0%~47.4%,沈阳国药化学试剂有限公司生产;甲苯、乙酸乙酯、盐酸、无水乙醇等有机溶剂均购于国药集团化学试剂有限公司。

仪器: MAGNA-IR750 傅里叶红外光谱仪 (FTIR),美国尼高力仪器公司生产;TM3000 型电镜扫描仪,日立中国公司生产;TGA4000 型热重分析仪,铂金埃尔默仪器有限公司生产;1790F 气相色谱仪,安捷伦科技有限公司生产;DZF-6050 型真空干燥箱,SFX-2L 型旋转蒸发仪和 DF-101S 集热式磁力搅拌器,巩义市予华仪器有限责任公司生产;PARR4523 型催化实验装置,美国 PARR 公司生产。

1.2 氯化 1-氨基聚醚-3-甲基咪唑离子液体 ([$\text{H}_2\text{N-PECH-MIM}$]Cl) 的合成

首先将环氧氯丙烷开环聚合得端羟基聚环氧氯丙烷 (PECH)^[14]。称取质量比为 2:1 的甲苯和 PECH 的混合溶液倒入装有回流冷凝管的三口烧瓶中,开启搅拌。采用分液漏斗向上述体系中缓慢滴加溴素,滴加完毕后室温下继续反应 2 h,然后采用逐步升温再保温(不超过 50℃)方式反应 3 h。再将过量氨水缓慢滴加到上述溶液中,继续反应直到溶液颜色由红褐色变为无色并分层;再将温度保持在 30℃,反应约 3 h 后将下层油状液体用分液漏斗分离出来,得到端氨基的聚醚溶液。然后用去离子水洗涤 5 次后于 80℃、0.09 MPa 条件下旋转蒸发,除去甲苯溶剂及小分子物质,得到端氨基聚环氧氯丙烷。

将端氨基聚环氧氯丙烷与 *N*-甲基咪唑按一定质量比加入到三口烧瓶中,开启搅拌,在 80℃ 的恒温水浴下反应 24 h,所得产品用乙酸乙酯洗涤 3 次,置入干燥箱内 70℃ 干燥 12 h,得到深棕色黏稠液体

即为目标产物氯化 1-氨基聚醚-3-甲基咪唑离子液体 [$\text{H}_2\text{N-PECH-MIM}$]Cl (缩写 PIIL)。其合成过程及化学结构如图 1 所示。

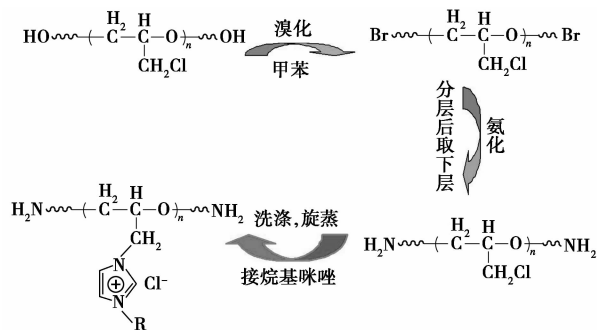


图 1 [$\text{H}_2\text{N-PECH-MIM}$]Cl 的合成过程和化学结构

1.3 负载锆离子液体的合成

首先配制氯化锆质量比为 1:5 的氯化锆水溶液,加入与氯化锆同质量的乙醇溶液于固定容积的圆底烧瓶中并加以搅拌,制得混合溶液。然后按氯化 1-氨基聚醚-3-甲基咪唑离子液体与上述混合溶液的质量比为 4:1 的比例缓慢加入聚醚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液体系。继续搅拌体系颜色逐渐变淡,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 6 h 后,将凝胶状体系置于干燥箱内 150℃ 干燥 24 h,得固体产物,研磨后得淡黄色固体粉末即为负载锆型聚醚咪唑离子液体催化剂 (Zr-PIIL),其合成过程如图 2 所示。采用红外光谱仪和核磁共振谱仪测定负载锆型咪唑离子液体的化学结构;采用热重分析仪测试其热稳定性;采用电镜扫描仪测定其表观形貌。

(上接第 96 页)

参考文献

- [1] 喻琴,蒋鑫浩.聚丙烯酰胺微球在油田调剖堵水中的应用研究进展[J].精细石油化工进展,2011,12(7):13-16.
- [2] Lin M,Zhao Q,Dang S, et al. Preparation and properties of terpolymeric microspheres for deep profile control in oilfields[J]. Materials Research Innovations,2015,19(5):574-579.
- [3] Wang Z B,Zhao X T,Bai Y R, et al. Study of a double cross-linked HPAM gel for in-depth profile control[J]. Journal of Dispersion Science and Technology,2016,37(7):1010-1018.
- [4] Ma S D,Liu C,Xu Q, et al. Investigation on the synthesis of self-crosslinking polyamideamine-epichlorohydrin as in-depth profile control agent and its properties[J]. Materials Research Innovations,2015,19(9):282-284.

- [5] He J,Yue X G,Sun Y, et al. Preparation of uniform poly(acrylamide-co-DVB) microspheres in a low toxicity solvent by dispersion polymerization[J]. Aust J Chem,2015,68:1276-1281.
- [6] 杨长春,岳湘安,周代余,等.耐温耐盐聚合物微球性能评价[J].油田化学,2016,33(2):254-260.
- [7] Lu H,Feng Y,Zhang T, et al. Retention behaviors of hydrophobically associating polyacrylamide prepared via inverse microemulsion polymerization through porous media[J]. Journal of Macromolecular Science, Part A,2010,47(6):602-607.
- [8] Hua Z,Lin M,Dong Z, et al. Study of deep profile control and oil displacement technologies with nanoscale polymer microspheres[J]. Journal of Colloid and Interface Science,2014,424:67-74.
- [9] 马斐,程冬炳,王颖,等.聚丙烯酸类高吸水性树脂的合成及吸水机理研究进展[J].武汉工程大学学报,2011,33(1):4-9.
- [10] 贾晓飞,雷光伦,尹金焕,等.孔喉尺度聚合物弹性微球膨胀性能研究[J].石油钻探技术,2011,39(4):87-89. ■

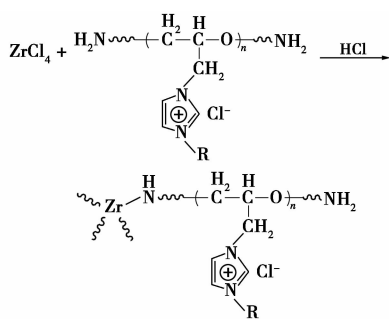


图2 负载锆聚醚离子液体催化剂的合成过程

1.4 负载锆聚醚离子液体催化合成碳酸丙烯酯

将一定量的负载锆聚醚离子液体催化剂加入到300 mL 高压反应釜中,密封后用氮气置换釜内空气,再由进气旁路充入CO₂至1.0 MPa,用压力计量器加入环氧丙烷150 mL(130.5 g),调节CO₂流量,设定反应温度、压力,并开启搅拌,转速为190 r/min。当观察到CO₂流量计流量为零时,继续反应5 min,打开冷却水,并降至室温后泄压,将釜内产品置于蒸馏瓶内,于135℃、0.09 MPa条件下减压蒸馏,釜残的离子液体催化剂直接重复使用,蒸出的无色液体即为碳酸丙烯酯,称重,利用气相色谱测定纯度,测定条件为:FID检测器温度为280℃,SE-54色谱柱,升温速率为15℃/min,程序升温至260℃保持20 min。最后根据文献[15]中所述的方法计算转化率和选择性。

2 结果与讨论

2.1 负载锆型聚醚离子液体的化学结构表征

利用MAGNA-IR750傅里叶红外光谱仪分别对聚醚离子液体[H₂N-PECH-MIM]Cl和负载锆聚醚离子液体进行化学结构表征,结果如图3所示。

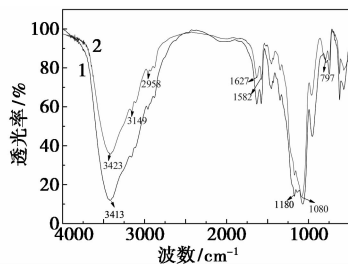
1—Zr-[H₂N-PECH-MIM]Cl;2-[H₂N-PECH-MIM]Cl

图3 负载前后聚醚离子液体催化剂的红外光谱图

图3中谱线2可以看出,3423 cm⁻¹是端氨基的特征吸收峰,3149 cm⁻¹和2958 cm⁻¹分别是甲基和亚甲基的特征吸收峰,1627 cm⁻¹是咪唑环上C=C的特征吸收峰,1582 cm⁻¹是咪唑环上C=N的特征吸收峰,1080 cm⁻¹的强峰是聚醚分子链的

C—O—C特征吸收峰,797 cm⁻¹是咪唑环的弯曲振动峰。与图3中谱线2相比,谱线1中具有谱线2的全部特征峰,不同的是在3413 cm⁻¹处的羟基峰增强变宽,这是因为聚醚离子液体负载锆后产生了新的锆羟基基团,此外1180 cm⁻¹出现了新峰,这是Zr—O键特征吸收峰,同时在1080 cm⁻¹处的聚醚峰增强,这也是因为负载锆所致。红外谱图分析说明了聚醚离子液体成功负载锆。

2.2 负载锆型聚醚离子液体的热性能测定

利用TGA4000型热重分析仪在氮气条件下分别测定负载前后端氨基聚醚离子液体的热性能,测定条件为程序升温25~350℃,升温速率为10℃/min,结果如图4所示。

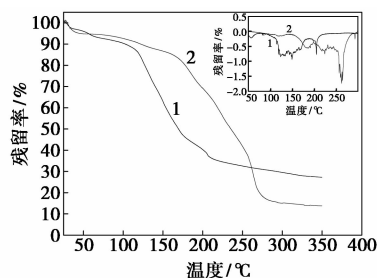
1—Zr-[H₂N-PECH-MIM]Cl;2-[H₂N-PECH-MIM]Cl

图4 负载前后聚醚离子液体催化剂的TG与DTG曲线

由图4中曲线1可知,Zr-[H₂N-PECH-MIM]Cl开始分解的温度大约为115℃,这是负载锆聚醚离子液体脱水阶段,当温度达到150℃和206℃时分别出现较大失重率,当温度达到245℃时,失重较缓慢,失重率较小,到350℃时残留率约为33.0%。由图4中曲线2可知,[H₂N-PECH-MIM]Cl开始分解的温度大约为160℃,当温度达到184、225℃和263℃时分别达到较大失重率,当温度达到293℃时,失重较缓慢,失重率较小,[H₂N-PECH-MIM]Cl受热分解过程基本完成,残留率约为13.3%,这说明聚醚离子液体负载锆之后热稳定性降低,但残留率增加。

2.3 负载锆型聚醚离子液体的表现形貌

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[H₂N-PECH-MIM]Cl(简写PIIL)及其负载锆的离子液体Zr-[H₂N-PECH-MIM]Cl(简写Zr-PIIL)的表现形貌进行测定,结果如图5所示。

由图5(a)可知,聚醚离子液体[H₂N-PECH-MIM]Cl呈现棕黄色的黏稠液体。由图5(b)可知,聚醚离子液体[H₂N-PECH-MIM]Cl负载锆后呈现乳白色固体粉末状,说明负载锆之后聚醚离子液体

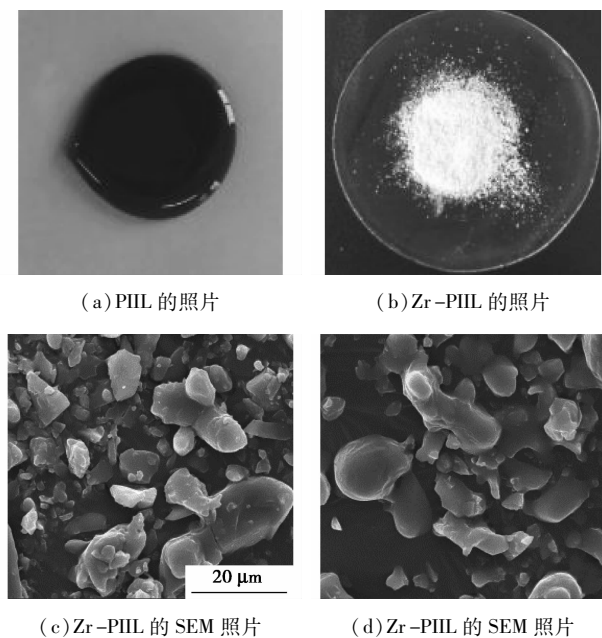


图5 负载前后聚醚离子液体催化剂的照片

实现了相态转变。由图5(c)和图5(d)可知,负载锆聚醚离子液体 $Zr-[H_2N-PECH-MIM]Cl$ 微观形貌是形状不规则的细小颗粒,且个别颗粒表面似有白色覆膜包裹,但粒径不均。这是因为锆极易吸水,吸水后在表面形成薄膜状物质包裹催化剂颗粒。说明聚醚离子液体 $[H_2N-PECH-MIM]Cl$ 通过共价键成功与锆原子基团连接,实现了负载锆之后的相态转变。

2.4 负载锆型聚醚离子液体的催化性能

利用负载锆聚醚离子液体催化环氧丙烷与二氧化碳合成碳酸丙烯酯,温度为 $80^\circ C$,压力为 $1.5 MPa$,质量分数为 2.5% ,以转化率和选择性为指标,考察催化剂循环使用次数对催化性能的影响,结果如表1所示。

表1 循环使用次数对催化性能的影响

循环使用次数	1	2	3	4	5	6	7	8
转化率/%	98.3	96.4	97.1	96.0	95.5	91.3	86.2	83.0
选择性/%	91.2	90.5	89.3	87.5	86.0	81.5	76.0	70.0

由表1可知,负载锆聚醚离子液体催化剂循环使用5次时所得催化性能指标变化很小,转化率从最初的 98.3% 降至 95.5% ,选择性从最初的 91.2% 降至 86.0% 。但随着循环反应次数的逐渐增多,反应时间也逐渐延长。说明该类型催化剂活性组分非常稳定,适当延长反应时间可以多次重复使用而基本不影响其催化活性。这是因为催化过程中,首先聚醚离子液体的阳离子与环氧丙烷的氧原子络合,阴离子进攻 β 碳原子,使环氧丙烷 $C-O$ 键断裂开环,而负载的锆可以活化二氧化碳,起到协同催化效

应,催化剂的聚醚大分子链产生基位隔离效应,降低副产物生成,提高选择性。整个催化过程中,催化剂的阴阳离子保有活性的同时其结构不被破坏,性能相对稳定,但在循环使用过程中与产物分离时要防止飞温对催化剂造成的热分解。

3 结论

通过对负载锆聚醚离子液体的合成及其催化性能的研究表明:红外和热重分析结果说明了负载锆聚醚离子液体催化剂制备成功,但负载后催化剂的热稳定性有所下降。扫描电镜分析结果再次说明了聚醚离子液体 $[H_2N-PECH-MIM]Cl$ 成功与锆原子基团连接,并实现了相态转变,且负载锆后的聚醚离子液体粒径较均匀。负载锆聚醚离子液体催化剂在较温和条件下即可完成催化过程,活性高,选择性好,易回收,可多次循环使用。当催化温度为 $80^\circ C$,压力为 $1.5 MPa$,质量分数为 2.5% 时,转化率为 98.3% ,选择性为 91.2% 。

参考文献

- [1] Dai W, Luo S, Yin S, *et al.* The direct transformation of carbon dioxide to organic carbonates over heterogeneous catalysts [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2009, 366(1): 2-12.
- [2] Zhang S, Chen Y, Li F, *et al.* Fixation and conversion of CO_2 using ionic liquids [J]. *Catal Today*, 2006, 115(1/4): 61-69.
- [3] 黄世勇, 王富丽, 魏伟, 等. 铈盐催化剂上二氧化碳和乙二醇合成碳酸乙烯酯 [J]. *现代化工*, 2008, 28(4): 39-41.
- [4] 高键, 钟顺和. CO_2 和环氧乙烷直接制备碳酸乙烯酯的研究进展 [J]. *化学进展*, 2002, 14(2): 108-112.
- [5] Du Y, Cai F, Kong D L, *et al.* Organic solvent-free process for the synthesis of propylene carbonate from supercritical carbon dioxide and propylene oxide catalyzed by insoluble ion exchange resins [J]. *Green Chem*, 2005, 7(7): 518-523.
- [6] 代威力, 尹双凤, 李文生, 等. CO_2 与环氧化物多相催化合成环状碳酸酯的研究进展 [J]. *石油化工*, 2007, 36(1): 92-99.
- [7] 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.
- [8] 任占冬, 朱玉婵. 无溶剂下负载离子液体催化合成碳酸丙烯酯 [J]. *现代化工*, 2009, 29(2): 43-45.
- [9] 徐智策, 张晓飞, 王建英, 等. 双核酸性功能化离子液体催化酯化反应研究 [J]. *现代化工*, 2015, 35(12): 56-59.
- [10] 唐婧亚, 王华, 韩金玉, 等. 硅胶负载酸性离子液体催化 CO_2 环加成反应 [J]. *化学工业与工程*, 2015, 32(2): 18-24.
- [11] 郭立颖, 高学, 马秀云, 等. 负载硅离子液体的合成及其催化性能 [J]. *现代化工*, 2016, 36(1): 90-94.
- [12] 吴青海, 任天瑞. 固载化离子液体催化环氧乙烷和二氧化碳合成碳酸乙烯酯 [J]. *过程工程学报*, 2012, 12(2): 302-309.
- [13] Zhang W, Liu T Y, Wu H H, *et al.* Direct synthesis of ordered imidazolyl-functionalized mesoporous polymers for efficient chemical fixation of CO_2 [J]. *Chem Commun*, 2015, 51(4): 682-684.
- [14] 郭立颖, 张彬, 马秀云, 等. 聚醚离子液体的合成及其对酚醛树脂的改性研究 [J]. *塑料工业*, 2015, 43(3): 58-62.
- [15] 戎梅竹. 功能化离子液体与催化环状碳酸酯的研究 [D]. 天津: 天津大学, 2009: 23. ■