

# 室温离子液体酸催化剂研究进展

叶玉嘉 李雪辉 张 磊 王乐夫  
(华南理工大学化工系, 广东 广州 510640)

**摘要:**综述了室温离子液体酸的组成、结构性质及其在催化酯化反应、Friedel-Crafts 反应、烷基化反应、催化裂解、亲电反应及缩合反应等方面的应用进展。同传统酸催化剂体系相比,使用室温离子液体酸催化剂的反应体系的选择性、活性及催化剂循环次数均可得到改善,并能有效地抑制副反应,缩短反应时间并简化产物与体系的分离过程。探索室温离子液体酸对于特定反应的催化性能,是现今国内外相关研究领域的一个热点。

**关键词:**室温离子液体;酸催化剂;应用

中图分类号:O645.4

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)S1-0073-03

## Research progress of room temperature ionic liquid acid catalysts

YE Yu-jia, LI Xue-hui, ZHANG Lei, WANG Le-fu

(Department of Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** The composition, structure and properties of room temperature ionic liquid acids and their applications in esterification, Friedel-Crafts reaction, alkylation, catalytic cracking, electrophilic reaction and condensation are reviewed. Compared with the traditional liquid acid, catalytic system that utilized room temperature ionic liquid acids has its selectivity, conversion and recycle times improved and byproduct restrained effectively. At the same time, the reaction time can be shortened and the separation process can be simplified. Research about the catalytic properties of room temperature ionic liquid acids for a special reaction is the hot spot of related field.

**Key words:** room temperature ionic liquids; acid catalyst; application

发展环境友好的新型酸催化剂,是当前相关研究的重点与热点。近年来开发出的室温离子液体酸催化剂既具有催化活性高,又有易于与反应物分离、可重复利用等优点,因而被认为是一种具有替代传统液体酸催化剂的环境友好的酸催化剂。当前,有关室温离子液体酸催化剂的合成、性质、应用等方面的研究已得到了广泛的关注。

## 1 组成和性质

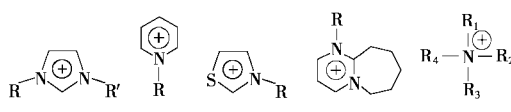
### 1.1 组成

室温离子液体是指那些液态物质中没有电中性的分子且 100% 由阴离子和阳离子组成的、熔点低于 298 K 的物质<sup>[1]</sup>。这类物质是 20 世纪 80 年代初开发电解质时合成出来的,被认为是具有取代传统有机溶剂的一类环境友好溶剂。室温离子液体酸催化剂是指具有酸催化功能的室温离子液体,典型的室温离子液体酸催化剂由含氮的有机阳离子与多种无机或有机阴离子组合而成,见表 1。

相比于传统溶剂和催化剂,室温离子液体酸催

剂具有许多独特的性质:①能和绝大多数有机化合物混溶,因而采用室温离子液体酸催化剂的反应为均相催化反应;②使用室温离子液体酸催化剂的反应体系、催化剂与反应混合物易于分离,并且室温离子液体酸催化剂易于回收并可重复使用;③数目庞大,可根据不同的体系选择合适的酸催化剂,且可根据阴、阳离子的种类与组成及配比对酸性进行调节;④利用其改造现行工艺时,技术改造相对简单。

表 1 组成室温离子液体酸催化剂的部分  
阳离子和阴离子

阳离子	
阴离子	$\text{AlCl}_4^-$ 、 $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{RCOO}^-$ 、 $\text{CF}_3\text{COO}^-$ 、 $\text{RNO}_3^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{RPO}_3\text{H}^-$ 、 $\text{RSO}_3^-$ 、 $\text{ROPO}_3^-$ 、 $\text{ROSO}_3^-$ 、 $\text{HSO}_4^-$

此外,同传统酸催化剂体系相比,室温离子液体酸催化剂的反应体系具有更高的选择性、更高的催

收稿日期:2004-01-05;修回日期:2004-04-19

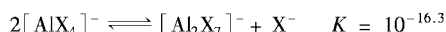
基金项目:国家自然科学基金资助项目(20146001、20206010);广东省科技攻关项目(203C33503);广东省自然科学基金资助项目(031419)

作者简介:叶玉嘉(1977-),女,硕士生;李雪辉(1970-),男,博士,副教授,主要研究方向为环境友好的化工过程,通讯联系人,020-87114707, cexhli@scut.edu.cn。

活性和循环使用次数,可以有效地抑制副反应,缩短反应时间,并使反应在较为温和的条件下进行,可以极大地简化产物与体系的分离过程,降低操作费用,消除污染,成为真正的环境友好的反应体系<sup>[2-3]</sup>。

## 1.2 酸性

研究表明:室温离子液体酸催化剂的酸性并非传统意义上的 Brønsted 或 Lewis 酸性,而是 Franklin 酸性和碱性,且酸性可调<sup>[4]</sup>,可以用类似于 pH 值的 pCl 来表征其酸强度。其酸性主要由阴离子调节,例如在阴离子为  $[AlX_4]^-$  的室温离子液体酸催化体系中,存在如下平衡:



当 N,N'-二烷基咪唑氯铝酸盐室温离子液体酸中  $AlCl_3$  摩尔分数  $x < 0.5$  时,室温离子液体中的阴离子以  $Cl^-$  及  $[AlCl_4]^-$  形式存在,此时体系显碱性;当  $x = 0.5$  时,室温离子液体体系中阴离子以  $[AlCl_4]^-$  形式存在,体系呈现中性;当  $x > 0.5$  时,  $[Al_2Cl_7]^-$  及  $[AlCl_4]^-$  为阴离子主要存在形式,体系显酸性(见图 1)。

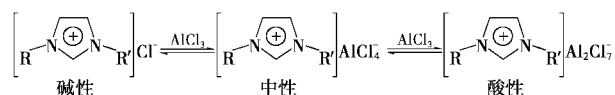


图 1 N,N'-二烷基咪唑氯铝酸盐室温离子液体酸的酸碱性

## 2 应用

### 2.1 酯化反应

Deng 等研究了用酸性 1-丁基吡啶/ $AlCl_3$  室温离子液体作为介质催化酯化反应<sup>[5]</sup>,与传统条件下用浓硫酸作催化剂所得到的转化率和选择性相当,酯与室温离子液体酸不相混溶,因而产物容易分离。Joan 等研究了室温离子液体作为可循环反应介质催化酯化反应<sup>[6]</sup>。采用  $[bmim][HSO_4]$ 、 $[bmim][H_2PO_4]$ 、 $[hmim][HSO_4]$ 、 $[heemim][HSO_4]$ 、 $[esmim][HPF_6]$ 、 $[mpsim][HPF_6]$  等室温离子液体作为催化剂,得到了很好的收率和高选择性,并且产物与离子液体催化剂不相混溶,容易分离。

### 2.2 齐聚反应

烯烃齐聚通常采用  $AlCl_3$  为催化剂,其主要的缺点是会导致环境污染。酸性离子液体已被用作这类反应的催化剂<sup>[7]</sup>。研究表明,用作催化剂的 1-烷基-3-甲基咪唑 $\cdot$ 盐或 N-烷基吡啶 $\cdot$ 盐阳离子的烷基链越长,得到的产物的齐聚程度越高。该法的优

点是可以控制产物分布,产物易于从体系中分离,同时减少了异构化等副反应的发生。此外,催化剂可重复使用,从而更进一步降低了过程的操作费用和污染。

### 2.3 烷基化

异丁烷与 2-丁烯烷基化得到异烷烃是一个常见的重要反应,目标产物是三甲基戊烷。由于使用 HF、 $H_2SO_4$  为催化剂,传统的催化过程是典型的“非绿色”过程,并存在冷却和分离困难、操作费用高以及安全性等问题。研究表明,以  $[bmim]Cl/AlCl_3$  室温离子液体催化该反应,具有高选择性,并且在烷基化质量及产物分离等方面具有明显优势<sup>[8]</sup>。

苯与长链烯烃或卤代烷烃烷基化生成直链烷基苯具有重要的商业价值。传统催化剂是 HF 或  $AlCl_3$  (催化剂/链烯摩尔比 = 5 ~ 20)。采用酸性离子液体用作这类反应的催化剂,使得上述比例降至约 0.004,可得到非常高的转化率<sup>[9]</sup>。

### 2.4 Friedel-Crafts 反应

Friedel-Crafts 烷基化和酰化反应有着重大的商业意义,同时也是最早报道用离子液体作为 Lewis 酸催化剂研究的反应<sup>[10]</sup>。传统的 Friedel-Crafts 反应的催化剂是  $AlCl_3$ ,副产物难以控制。使用  $[emim]Cl-AlCl_3$  离子液体体系代替  $AlCl_3$ ,离子液体不仅充当催化剂,同时还作为反应的溶剂。其主要的优点在于不仅极大地提高了反应速率,而且转化率和选择性均得以改善<sup>[11]</sup>。

近来,使用稀土盐(III)尤其是稀土(III)三氟甲基磺酸盐  $[RE(OTf)_3]$  作为 C-C 偶合反应中水溶的和可循环的 Lewis 酸催化剂得到了极大的关注。研究表明,芳香族化合物与烯烃的烷基化反应过程中,采用含  $Sc(OTf)_3^-$  的离子液体的反应体系收率高达 65% ~ 93%<sup>[2]</sup>,同时具有过程简单、催化剂易于回收和再利用等特点,从而使这类反应过程成为环境友好的无污染过程<sup>[12]</sup>。

### 2.5 聚乙烯催化裂解

聚乙烯裂解是一种重要的塑料循环过程,常用的方法包括热解、酸催化裂化和在超临界水中反应。无论采用何种方法,都存在产物复杂的缺点。新近发展了采用酸性氯铝酸盐(III) ( $AlCl_3$ ) 离子液体裂解聚乙烯的新方法<sup>[13]</sup>,加入助催化剂如  $[emim][HCl_2]$  或浓硫酸以提供质子。与采用超临界水或沸石的裂解反应不同,其产物主要是挥发性的烷烃( $C_{3-5}$ ),没有烯烃产生。这种方法显示出对低分子量产物的高选择性。只需通过溶剂萃取或其

他物理分离方法,产物非常容易从离子液体中分离,是该方法的另一突出优点。

## 2.6 醚的裂解

醚的裂解方法有很多,但尚无一种可靠的高选择性的裂解醚键的方法见诸报道<sup>[14]</sup>。近来已有研究采用[emim]I/AlCl<sub>3</sub>衍生出的离子液体同时充当溶剂和 Lewis 酸催化剂,用于裂解多种环醚和无环醚,如四氢呋喃、1,4-二甲基四氢呋喃、四氢吡喃、乙醚以及二异丙醚,均有很好的选择性。

## 2.7 亲电反应

酸性氯铝酸盐离子液体已被大量作为催化剂和溶剂用于 Friedel-Crafts 酰化、芳烃烷基化、异构化和链烷烃的裂解等反应<sup>[14-16]</sup>。由于 Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub><sup>-</sup> 具有很强的接受氯化物离子的能力,因而酸性氯铝酸盐具有强 Lewis 酸性,甚至在质子存在下表现出超酸性。与 AlCl<sub>3</sub> 相比,它的优点是可以控制多核 Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub><sup>-</sup> 和 Al<sub>3</sub>Cl<sub>10</sub><sup>-</sup> 阴离子的浓度,极大地抑制副反应,同时离子液体催化剂可重复循环使用。其主要局限性是会产生有机氯化物杂质,污染产物。

咪唑阳离子也能表现出一定的 Lewis 酸性,但酸性很弱<sup>[17]</sup>。例如 1-(2-(N-吗啉代)乙基)-2-甲基吡啶与苯甲酰基氯的烷基化,反应在[BMI][PF<sub>6</sub>]中进行,无须加入 Lewis 酸<sup>[18]</sup>。与传统的酸催化剂相比,副产物更少,收率更高。

## 2.8 缩合反应

醛、酮与醇的缩合反应及 Aldol 缩合反应是一类使用 HCl、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 等催化剂的重要有机反应,存在反应流程长、后处理复杂等弱点。采用氯铝酸室温离子液体为反应介质和催化剂,反应具有较高的转化率和选择性,且产物易于分离<sup>[19]</sup>。

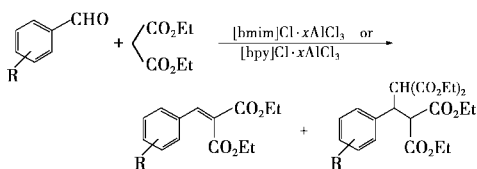


图 2 苯甲醛及其衍生物与丙二酸乙酯的缩合反应

Jitendra 等采用[bmim]Cl·AlCl<sub>3</sub> 或[bpy]Cl·AlCl<sub>3</sub> 作为 Lewis 酸催化剂和溶剂,在苯甲醛及其衍生物与丙二酸乙酯的缩合反应中得到了很好的应用(见图 2)。研究表明,离子液体酸催化剂对主产物(Knoevenagel 产物)有较高的选择性,同时可抑止副产物(Michael 产物)的生成,所研究的系列反应的转化率大多高于 85%,其 K/M 摩尔比最高可达

99:1<sup>[20]</sup>。

同传统的固体酸、液体酸相比,具有酸催化功能的室温离子液体酸催化剂具有催化活性好、选择性强、几乎不存在流失问题及易于回收等优点,是一种应用前景非常好的环境友好的酸性催化剂。探索室温离子液体酸对于特定反应的催化性能,是现今国内外相关研究领域的一个热点。作为新型环境友好溶剂和催化剂,室温离子液体酸将具有极为广泛的研究和应用前景。

## 参考文献

- [1] 李雪辉,徐建昌,王乐夫,等.[J]. 现代化工,2001,21(8):58-61,63.
- [2] Gordon Charles M.[J]. Applied Catalysis A:General,2001,222(1-2):101-117.
- [3] Olivier Hélène.[J]. Journal of Molecular Catalysis A:Chemical,1999,146(1-2):285-289.
- [4] Seddon Kenneth R.[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology,1997,68(4):351-356.
- [5] Deng Y Q, Shi F, Miao S, et al.[J]. Journal of Molecular Catalysis A:Chemical,2001,165(1-2):33-36.
- [6] Fraga-Dubreuil J, Bourahla K, Rahmouni M, et al.[J]. Catalysis Communications,2002,3(5):185-190.
- [7] BP Chemicals Limited. Ionic Liquids[P]. WO 95/21871A1,1995-08-17.
- [8] Chauvin Y, Olivier H, Wyrvalski C N, et al.[J]. Journal of Catalysis,1997,165(2):275-278.
- [9] Akzo Nobel NV. Linear alkylbenzene formation using low temperature ionic liquid[P]. WO 98/03454A1,1998-01-29.
- [10] Lee Carlos W.[J]. Tetrahedron Letters,1999,40(13):2461-2464.
- [11] Adams C J, Earle M J, Roberts G, et al.[J]. Chemical Communications,1998,(19):2097-2098.
- [12] Song C E, Shim W H, Roh E J, et al.[J]. Chemical Communications,2000,(17):1695-1696.
- [13] Scott J I, MacFarlane D R, Raston C I, et al.[J]. Green Chemistry,2000,2(4):123-126.
- [14] Green L, Hemeon I, Singer Robert D.[J]. Tetrahedron Letters,2000,41(9):1343-1346.
- [15] DeCastro C, Sauvage E, Valkenberg M H, et al.[J]. Journal of Catalysis,2000,196(1):86-94.
- [16] Unichema Chemie BV. Process for the preparation of derivatives of fatty acids[P]. WO 98/07679A1,1998-02-26.
- [17] Howarth J, Hanlon K, Fayne D, et al.[J]. Tetrahedron Letters,1997,38(17):3097-3100.
- [18] Earle M J, McCormac P B, Seddon K R.[J]. Green Chemistry,2000,2(6):261-262.
- [19] 乔焜,邓友全.[J]. 化学学报,2002,60(3):528-531.
- [20] Harjani Jitendra R, Nara Susheel J, Salunkhe Manikrao M.[J]. Tetrahedron Letters,2002,43(6):1127-1130. ■