

SBA-15 固载离子液体在碳酸丙烯酯水解反应中的应用

郭建平, 唐斌艳, 陈欣, 曾海浪, 毛丽秋

湖南师范大学化学化工学院, 长沙 410081

摘要 为寻找一种用于制备1,2-丙二醇(PG)的更有效简单的离子液体,通过在咪唑阳离子上引进碱性基团,合成了具有一个碱性位点的咪唑类离子液体,并将其固载到介孔分子筛SBA-15上,制得功能化三乙胺固载离子液体材料。采用红外、热重、X射线衍射、透射电镜、N₂吸附-脱附等测试技术对催化剂进行了表征。通过表征分析可知,与纯硅SBA-15相比,固载催化剂的比表面积、孔容和孔径有一定程度的减小。考察了其在碳酸丙烯酯水解反应中的催化活性,在有足够水的条件下,反应温度140℃、催化剂的用量为3%(质量分数)、反应时间为2 h时,取得最好的催化效果,选择性和产率均大于99%,同时该催化剂具有重复使用性。

关键词 离子液体;固载催化剂;1,2-丙二醇

中图分类号 O643

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2014.14.002

Application of SBA-15 Immobilized Ionic Liquid in Hydrolysis of Propylene Carbonate

GUO Jianping, TANG Binyan, CHEN Xin, ZENG Hailang, MAO Liqiu

College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Normal University, Changsha 410081, China

Abstract With introduction of basic groups in the imidazole cation, the imidazole functional ionic liquid with an alkaline site was synthesised, which was immobilized on mesoporous molecular sieve SBA-15, and functionalized triethylamine immobilized ionic liquid material was obtained. The catalyst was characterized by FT-IR, TG-DTG, X-ray diffraction, transmission electron microscopy, N₂ adsorption-desorption methods. Analysis by characterization showed that the immobilized catalyst surface area, pore volume and pore diameter decreased compared with those of pure silica SBA-15. The catalytic activity of the catalyst was investigated in the hydrolysis reaction of propylene carbonate, under conditions of enough water, reaction temperature of 140℃, the amount of catalyst 3%, and reaction time 2 h, where the best catalytic effect was obtained. The selectivity and yield were more than 99%, and the catalyst was reusable.

Keywords ionic liquid; immobilized catalyst; propylene glycol

功能化离子液体具有可循环利用、蒸汽压低、溶解能力强、无污染、不易燃、使用方便等优点。利用离子液体的可设计性,将不同介孔分子筛引入制备出功能化离子液体已成为研究热点^[1]。由于介孔分子筛具有一维到三维的孔道结构,

可调的孔径、骨架组成,可控的形貌、吸附性质,复杂、规则的孔道结构,较大的比表面积、吸附容量,产生催化活性中心的官能化表面基团,良好的化学稳定性和热稳定性等^[2-6]。在催化、吸附、分离及其他领域得到了广泛应用,成为关注的焦点^[7-10]。

收稿日期:2013-08-19;修回日期:2013-12-08

基金项目:湖南省科技计划项目(2006JT2009,2011GK2005)

作者简介:郭建平,教授,研究方向为绿色化学和功能高分子材料,电子信箱:gjpp2712@163.com

引用格式:郭建平,唐斌艳,陈欣,等. SBA-15固载离子液体在碳酸丙烯酯水解反应中的应用[J]. 科技导报, 2014, 32(14): 19-23.

1, 2-丙二醇(PG)在制药、表面活性剂、不饱和聚酯树脂等领域有广泛的应用前景。本研究小组在前期研究中制备了小分子L-脯氨酸接枝的固载离子液体催化剂,催化Knoevenagel缩合反应制备PG^[10],解决了这一反应原本存在的环境污染严重、产品精制复杂、收率低、常压下难反应等问题,但该制备方法的反应时间长、催化剂制备过程复杂、固载离子液体催化剂用量多^[11],因此需要寻找一种制备PG的更有效简单的离子液体。

1 实验部分

1.1 实验设计

介孔分子筛材料SBA-15孔径较大且分布规则(可达30 nm)、孔道均匀整齐、孔壁较厚(3~9 nm)、热稳定性和水热稳定性均良好。功能化离子液体具有可循环利用、无污染、不易燃、使用方便等优点。通过结合两者的优点,设计合成了固载化功能离子液体,设计方案如图1所示。

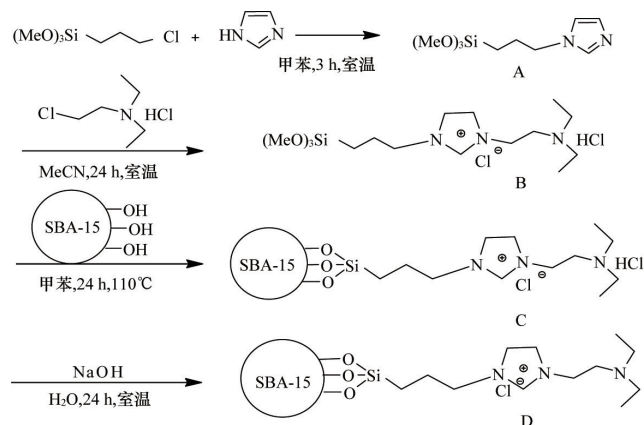


图1 固载离子液体催化剂的制备过程

Fig. 1 Preparation process of immobilized ionic liquid catalyst

1.2 试剂和仪器

所用试剂均为分析纯,咪唑(99%,湖北巨胜科技有限公司),甲苯(长沙唐华化工贸易有限公司),3-氯丙基三甲氧基硅烷(97%,百灵威科技有限公司),2-氯三乙胺盐酸盐(aladdin, 99%,济南圣邦隆化工有限公司),乙腈(南京市蓝海化工厂),SBA-15(南京先丰纳米材料科技有限公司),蒸馏水(自制);DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器(河南巩义予华仪器有限责任公司),SHZ-D(III)循环水式真空泵(郑州予华仪器制造有限公司),RE-5299旋转蒸发器(郑州宏郎仪器设备有限公司),DGF25003C电热鼓风干燥箱(郑州宏郎仪器设备有限公司),热电尼高力Avatar370FT-IR型光谱仪(美国热电尼高力仪器公司),STA409PC型差热热重差示扫描量热仪(德国耐驰仪器制造有限公司),X'PERT-Pro-MPD型衍射仪(荷兰帕纳科公司),Tristar3000全自动比表面积与孔隙分析仪(美国麦克仪器公司),GC-920气相色谱分析仪(北京中

诺远东科技有限公司),气相色谱-质谱联用仪Saturn2100(美国瓦里安技术中国有限公司)。

1.3 固载离子液体催化剂的制备

参照文献[12]将4.56 g咪唑溶于干燥的甲苯中,称取3-氯丙基三甲氧基硅烷13.3 g添加到溶液中,回流反应3 h,减压除去溶剂甲苯得到中间产物A(图1)。中间产物A: FT-IR (KBr): 3130, 2950, 2840, 1540, 1440, 1270, 1200, 1100, 814, 660 cm⁻¹。参照文献[13]称取4.61 g中间产物A与3.45 g 2-氯三乙胺盐酸盐,在乙腈中回流24 h,减压除去溶剂,得到中间产物B。取中间产物B 0.615 g加入干燥甲苯中,加入1.26 g介孔分子筛SBA-15,110°C下搅拌回流24 h,冷却至室温,过滤,得到中间产物C。将C用2 mol/L NaOH中和,蒸馏水洗至pH值为7~8,过滤,烘干得到产物D。

1.4 催化碳酸丙烯酯水解制备1,2-丙二醇

在50 mL的圆底烧瓶中加入1.275 g碳酸丙烯酯、10 mL水、0.01 当量催化剂D,磁力搅拌下油浴加热到100~140°C,回流反应2 h,快速冷却至室温,旋转蒸发除去水,离心分出催化剂和产物。将产物通过气质联用仪定性分析,再用气相色谱面积归一化法对样品进行定量分析。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的红外光谱表征

图2为SBA-15、功能化三乙胺固载催化剂D、固载前离子液体B的红外光谱图。比较SBA-15、产物D、中间产物B可以发现2850、2930 cm⁻¹处具有脂肪族特征峰;1540、1460 cm⁻¹处有来自离子液体咪唑环的特征吸收峰,从图2可以看出,离子液体已经接枝固载到SBA-15上。

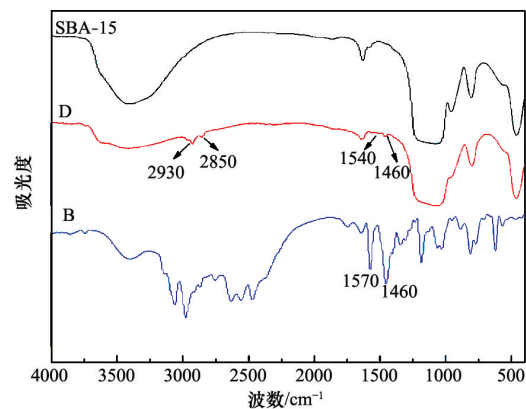


图2 SBA-15、中间产物B、催化剂D的红外光谱

Fig. 2 FT-IR spectra of SBA-15 and intermediate product of B and D catalysts

2.2 XRD结果分析

如图3中a曲线所示,SBA-15的小角XRD谱图显示了1个强衍射峰(100)及两个较弱的衍射峰(110, 200),说明材料具有有序的六方介孔结构^[14]。图3中b曲线所示,功能化三乙

胺固载催化剂晶面的衍射峰向高角度方向移动, 2θ 值增大, 对应的晶胞参数 d 值减小。衍射峰向高角度方向偏移说明离子液体已进入 SBA-15 的孔道, 使得孔径减小。固载后样品的衍射峰强度降低, 说明固载接枝后使 SBA-15 的结晶度下降, 但还是保持了六方介孔孔道结构。

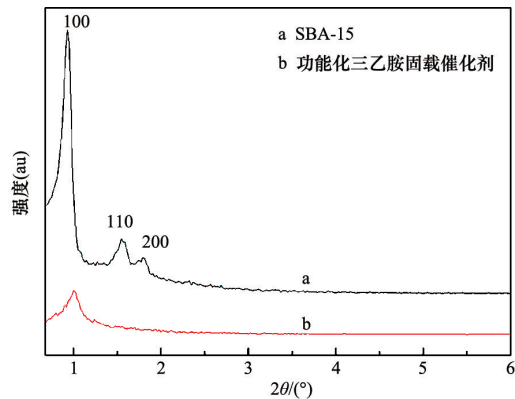


图3 XRD分析
Fig. 3 XRD analysis

2.3 催化剂热重分析

功能化三乙胺固载催化剂的热重分析曲线(TG-DTG)如图4所示。在30~100℃有一个明显的失重峰, 为物理或化学吸附的水失重, 在55℃达到失重最大值。在270~510℃是第二个失重峰, 为功能化离子液体的热损失峰, 在400℃为最大失重, 整个质量损失为8.2%。由此可知, 大约8.2%的氨基功能化离子液体被成功接枝到材料孔道内。

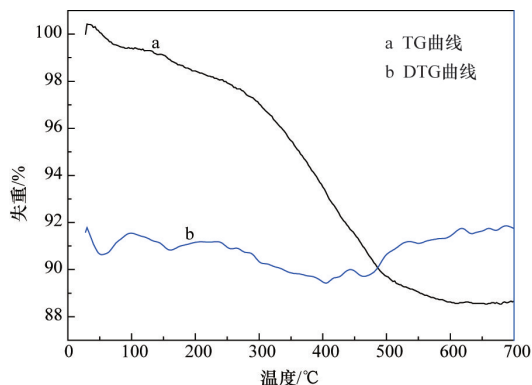
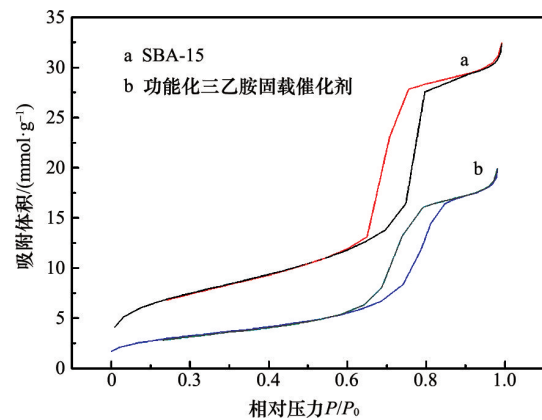


图4 功能化三乙胺固载离子液体的TG-DTG曲线
Fig. 4 TG-DTG curve of functional triethylamine immobilized ionic liquid

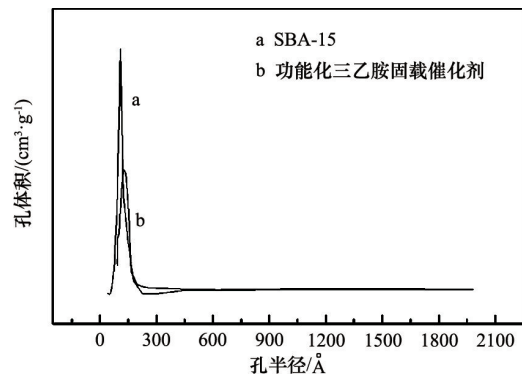
2.4 氮气吸附-脱附分析

图5(a)为SBA-15、功能化三乙胺固载催化剂的 N_2 吸附-脱附等温线, 为典型的IV类曲线。两者都具有较大的滞后环, 出现突跃, 说明材料SBA-15与功能化三乙胺固载后的材料都具有非常均匀的孔道, 由此可说明该催化剂为典型的介孔材料。两个样品在 P/P_0 为0至0.6左右时, 吸附较平缓, 为单分子层吸附; P/P_0 在0.9左右以后时, 吸附曲线又较为平缓,

此时吸附达饱和。材料SBA-15在 P/P_0 为0.65~0.88区间内、功能化三乙胺固载后材料在 P/P_0 为0.60~0.85之间均有一明显吸附突跃, 此突跃均源自毛细凝聚现象。功能化三乙胺固载催化剂发生毛细凝聚的区间发生了负移, 表明样品孔径变小, 与XRD分析结果一致。图5(b)为SBA-15和功能化固载离子液体样品的孔径分布图, 将曲线a与曲线b比较: b孔径分布的曲线峰减弱, 吸附量减少, 说明功能化三乙胺离子液体占据了介孔分子筛的部分孔道空间。



(a) N_2 吸附-脱附等温线



(b) 孔径分布

图5 SBA-15和功能化三乙胺固载离子液体样品的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布

Fig. 5 N_2 adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of SBA-15 and functional triethylamine immobilized ionic liquid samples

纯硅SBA-15的结构参数中, 孔径为 94×10^{-10} m, 比表面积为 $583 \text{ m}^2/\text{g}$, 直径为 65×10^{-10} m, 孔容 $1.1 \text{ cm}^3/\text{g}$, 孔壁的厚度为 4.3 nm ; 固载离子液体后结构参数为: 孔径为 88×10^{-10} m, 比表面积为 $255 \text{ m}^2/\text{g}$, 直径为 55×10^{-10} m, 孔容 $0.7 \text{ cm}^3/\text{g}$, 孔壁的厚度为 4.6 nm 。对比上述结构参数, 在固载离子液体之后, 比表面积、孔径、孔容都有不同程度的减小, 孔壁增厚, 说明固载材料接枝功能化三乙胺离子液体后, 离子液体占用了部分孔空间, 但是并没有孔道堵塞现象

2.5 透射电镜结果分析

图6(a)、(b)为不同的方向的SBA-15的透射电镜图, 从

图6(a)可以看出SBA-15为六角阵列的孔道结构,图6(b)可以看出SBA-15为大范围的有序条形的孔道结构,综合二者可以说明SBA-15为有序的介孔材料;图6(c)、(d)为固载离子液体催化剂D的透射电镜图,从图6(c)可以看出固载离子液体催化剂D为六角阵列的孔道结构,图6(d)可以看出固载离子液体催化剂D为大范围的有序条形的孔道结构,说明覆盖离子液体的固载催化剂孔道内,仍保持了SBA-15分子筛有序的介孔结构。

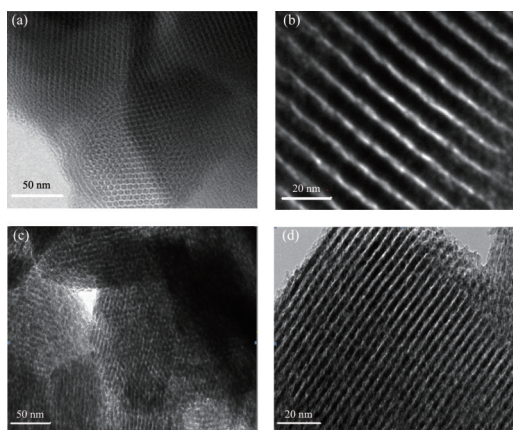


图6 SBA-15与功能化三乙胺固载离子液体TEM图

Fig. 6 TEM image of SBA-15 and functional triethylamine immobilized ionic liquid

2.6 催化剂在碳酸丙烯酯水解反应中的催化性能

2.6.1 固载离子液体催化剂D的用量对产率的影响

由图7可以看出,当反应条件为1.275 g碳酸丙烯酯、15 mL H₂O、140℃、反应2 h时,随着催化剂的用量(与底物碳酸丙烯酯的质量比)逐渐增加,PG的产率逐渐提高;当催化剂用量为3%时,继续增加催化剂用量,产率变化不大。因此最适当的催化剂用量为3%,该用量相对其他的种类的催化剂用量少^[15],可能由于碳酸丙烯酯水解的反应需要碱性条件,该催化剂本身为碱性催化剂,因此使得该催化剂的用量较少。同时因为在催化碳酸丙烯酯水解的时候,会有两种产物产生,一种为1,2-丙二醇,一种为1,3-丙二醇,存在选择性问题,利用该催化剂基本上可以得到1,2-丙二醇,选择性较好。

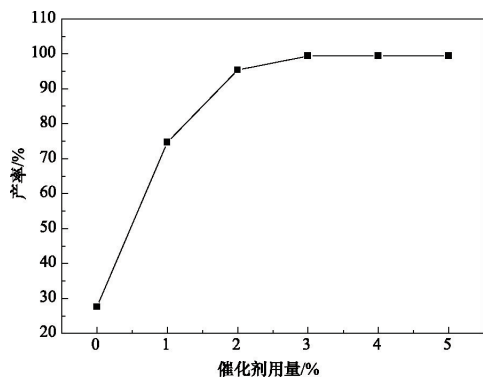


图7 催化剂用量的影响

Fig. 7 Effects of the amount catalyst

2.6.2 温度对反应的影响

当反应条件为1.275 g PC、15 mL H₂O、固载离子液体催化剂D质量分数为3%,反应2 h时,温度从100℃升至140℃,PG产率逐渐提高,该反应为吸热反应($\Delta H_m^0 < 0$),温度升高使反应速率增加,当温度为140℃时,产率达到最大,进一步升高温度,产率几乎没有变化,由此确定最佳反应温度为140℃(图8),在此温度下选择性与产率为最佳。

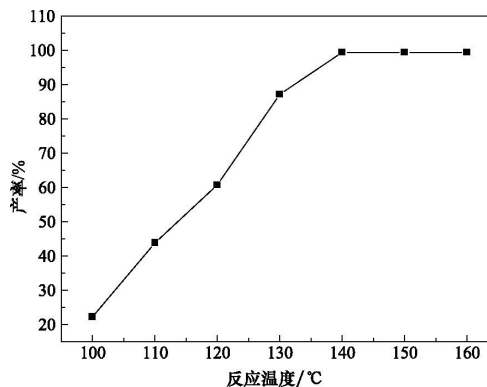


图8 反应温度的影响

Fig. 8 Effects of reaction temperature

2.6.3 反应时间的影响

图9为反应时间对碳酸丙烯酯水解反应的影响。可以看出,当反应条件为1.275 g PC、15 mL H₂O、固载离子液体催化剂D质量分数为3%,140℃下反应时,2 h以前,随着反应时间的延长,PG的产率逐渐提高。但是再进一步延长反应时间,产率基本保持不变,相比其他催化剂^[16],其催化反应的时间较短。

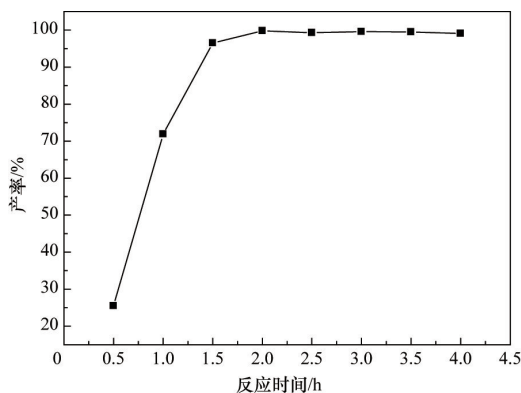


图9 反应时间的影响

Fig. 9 Effects of reaction temperature

2.6.4 催化剂重复使用性

由图10可以看出,当反应条件为1.275 g PC、15 mL H₂O、固载离子液体催化剂D质量分数为3%、反应2 h、反应温度140℃时,功能化三乙胺固载离子液体催化剂使用5次后^[16],其催化活性及PG产率有降低,选择性始终保持大于99%,产率降低可能由于反应过程中吸附在硅胶孔道里的功能化离子液体流失所致。

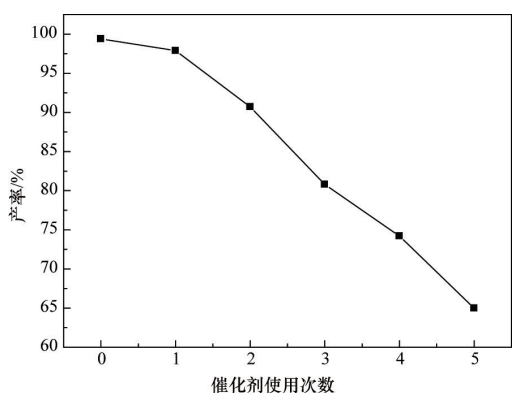


图10 催化剂的重复使用性能
Fig. 10 Reusability of catalyst

3 结论

从阳离子着手,利用功能化离子液体和介孔材料的优势,通过在咪唑阳离子上引进碱性基团,合成了咪唑类功能离子液体,并将其固载到介孔分子筛SBA-15上,制得三乙胺功能化离子液体固载材料,为碳酸丙烯酯的水解反应提供了一种简单有效的催化剂。

该固载催化剂保持了介孔分子筛SBA-15有序的结构;在催化碳酸丙烯酯水解反应的同时表现出很好的催化活性。与本实验小组之前的研究相比,该催化剂既缩短了反应时间,又节约了催化剂的用量。除此之外,该催化剂具有良好的化学稳定性和热稳定性,与底物及产物容易分离,且具有重复使用性,具有良好的工业应用前景。与此同时,克服了离子液体在实际应用中的价格昂贵,用量较大、与底物难以分离等问题,大大拓展了其应用范围。较之前的催化剂,该催化剂很好地解决了之前生产需要在高温、高压下进行,反应条件苛刻,设备投资大,同时1,2-丙二醇选择性较低^[17]的问题。

参考文献 (References)

[1] Pourjavadi A, Hosseini S, Doulabi M, et al. Multi-layer functionalized poly (ionic liquid) coated magnetic nanoparticles: Highly recoverable and magnetically separable brønsted acid catalyst[J]. ACS Catalysis, 2012, 2(6): 1259-1266.

[2] Zhai Q, Jiang T, Guan X, et al. Preparation, characterization and magnetic properties of host(Y zeolite)- guest(Fe₂O₃, Co₂O₃, NiO) nanocomposite[C]//Pacific Rim Workshop on Transducers and Micro/Nano Technologies, Xiamen, China, 2002, 22(24): 493-498.

[3] Zhai Q, Jiang T, Hu W, et al. Preparation, characterization, and luminescence of host (Y zeolite) - guest (FeS, CoS, NiS) nanocomposite materials[J]. Materials Research Bulletin, 2002, 37(11): 1837-1842.

[4] Zhai Q Z, Hu W H, Guan X, et al. Luminescence of ordered silver iodide nanoclusters inside zeolite host[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2002, 169(1): 81-84.

[5] Sakthivel A, Huang S J, Chen W H, et al. Direct Synthesis of highly stable mesoporous molecular sieves containing zeolite building units[J]. Advanced Functional Materials, 2005, 15(2): 253-258.

[6] He X, Antonelli D. Recent advances in synthesis and applications of transition metal containing mesoporous molecular sieves[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2002, 41(2): 214-229.

[7] Kume Y, Qiao K, Tomida D, et al. Selective hydrogenation of cinnamaldehyde catalyzed by palladium nanoparticles immobilized on ionic liquids modified-silica gel[J]. Catalysis Communications, 2008, 9(3): 369-375.

[8] Lin V S Y, Lai C Y, Huang J, et al. Molecular recognition inside of multifunctionalized mesoporous silicas: toward selective fluorescence detection of dopamine and glucosamine[J]. Journal of the American Chemical Society, 2001, 123(46): 11510-11511.

[9] Yoshitake H, Yokoi T, Tatsumi T. Adsorption behavior of arsenate at transition metal cations captured by amino-functionalized mesoporous silicas[J]. Chemistry of Materials, 2003, 15(8): 1713-1721.

[10] 沈加春, 郭建平, 孙艳美, 等. SBA-15固载离子液体功能化脯氨酸的制备及其催化Knoevenagel缩合反应[J]. 催化学报, 2010, 31(7): 827-832.

Shen Jiachun, Guo Jianping, Sun Yanmei, et al. SBA-15 the preparation of functional proline immobilized ionic liquids and their catalytic Knoevenagel condensation reaction [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2010, 31(7): 827-832.

[11] 唐斌艳, 郭建平, 陈林, 等. 新型固载离子液体在碳酸丙烯酯水解反应中的应用[J]. 化工进展, 2011, 30(12): 2642-2646.

Tang binyan, Guo Jianping, Chen Lin, et al. Application of a new type of immobilized ionic liquids in propylene carbonate in hydrolysis reaction[J]. Progress in Chemical Industry, 2011, 30(12): 2642-2646.

[12] Xiao L F, Li F W, Peng J J, et al. Immobilized ionic liquid/zinc chloride: Heterogeneous catalyst for synthesis of cyclic carbonates from carbon dioxide and epoxides[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006, 253(1): 265-269.

[13] 杨会龙, 刘宝友, 王园园. 氨基功能化离子液体表征及吸收SO₂的实验研究[J]. 河北科技大学学报, 2011, 32(3): 220-224.

Yang Huilong, Liu Baoyou, Wang Yuanyuan. Experimental study on amino functionalized ionic liquids characterization and absorption of SO₂[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2011, 32(3): 220-224.

[14] 李健生, 顾娟, 凌晓凤, 等. 有序介孔碳负载Fe、Co、Ni纳米晶的软模板合成及其表征[J]. 物理化学学报, 2011, 27(7): 1772-1776.

Li Jiansheng, Gu Juan, Ling Xiaofeng, et al. Soft template synthesis and characterization of ordered mesoporous carbon supported Fe, Co, Ni nanocrystals[J]. Chinese Journal of Chemical Physics, 2011, 27(7): 1772-1776.

[15] 郭翔海, 杨晓霞, 王日杰, 等. 碳酸丙烯酯水解催化剂及工艺条件的研究[J]. 石油化工, 2005, 34(5): 425-428.

Guo Xianghai, Yang Xiaoxia, Wang Rijie, et al. Study on the hydrolysis of propylene carbonate catalyst and process conditions[J]. Petroleum and Chemical Industry, 2005, 34(5): 425-428.

[16] 王赫男, 吉星, 李越, 等. 碱性离子交换树脂催化碳酸丙烯酯水解反应研究[J]. 化学工程师, 2008, 154(7): 9-11.

Wang Henan, Ji Xing, Li Yue, et al. The reaction of propylene carbonate ester hydrolysis catalyzed by basic ion exchange resin[J]. Chemical Engineer, 2008, 154(7): 9-11.

[17] 刘丹, 张建丽. 环氧丙烷水解制1,2-丙二醇[J]. 四川化工与腐蚀控制, 2001, 4(1): 28-29.

Liu Dan, Zhang Jianli. Epoxy propane hydrolysis of 1,2-propylene glycol[J]. Sichuan Chemical and Corrosion Control, 2001, 4(1): 28-29.

(编辑 田恬)