

新型固体磺酸催化剂的制备研究

王志亮, 邢攸燕, 孟祥发, 王伟萍, 徐龙方

(山东科技大学 化学与环境工程学院, 山东 青岛 266590)

摘要:采用大颗粒硅胶为载体,通过 γ -氯丙基三甲氧基硅烷将磺酸型功能化离子液体键合接枝到硅胶载体上,制得新型固体磺酸催化剂。探讨了不同制备步骤、溶剂类型、反应时间以及离子液浓度等对羟基利用率的影响,并通过红外光谱检测其结构特征。结果表明,两种制备步骤均可获得目标产物,分步固载法可实现较高的硅胶羟基利用率。固体磺酸催化剂的较佳制备条件为:采用丙酮作溶剂,回流温度下反应 24 h,离子液固载浓度约 16.5%。

关键词:固体磺酸催化剂;磺酸功能化离子液;改性硅胶

中图分类号:O643.32

文献标志码:A

文章编号:1672-3767(2013)03-0035-04

Preparation of Novel Solid Sulfonic Acid Catalyst

Wang Zhiliang, Xing Youyan, Meng Xiangfa, Wang Weiping, Xu Longfang

(College of Chemical and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qindao, Shandong 266590, China)

Abstract: A kind of novel solid sulfonic acid catalyst was prepared by covalent attachment between silanol groups and the cation of the ionic liquids to the modified silica gel support surface. The experiments of preparing the chemical covalent bond immobilized Brønsted acidic ionic liquids were carried out to explore the effect of preparation method, reaction time, types of solvent and concentration of the ionic liquid on the yield of immobilization, and their structure characteristics were detected by infrared spectroscopy. Experimental results show that the silica gel carrier activated by methane sulfonic acid contains more hydroxyl. In addition, sulfonic acidic ionic liquids can be immobilized on γ -chloropropyltrimethoxysilane modified silica gel by covalent bond, with optimum preparation conditions obtained that reflux reaction is 24 h and the immobilized concentration of the ionic liquids is about 16.5% by using acetone as solvent.

Key words: solid sulfonic-acids catalyst; sulfonic acidic ionic liquid; modified silica gel

随着科学技术的不断发展,人们对化学化工的要求也越来越高,开发新技术以及寻找新型催化剂以实现温和条件下的化学反应是社会发展的必然要求。酸催化反应是化学工业中的重要反应之一,设计并合成新型的固体酸催化剂已成为催化领域的研究热点^[1]。

室温离子液体作为新型的绿色溶剂在有机反应中得到了广泛应用。将离子液体固定化制成新型固体酸催化剂,利用离子液体的可设计性,根据需求合成不同特性的新型固体酸,与自由态离子液体相比,可明显减少用量,易实现催化剂与反应物的分离及催化剂的重复利用,在工业应用方面更具有优势^[2]。Valkenberg等^[3]利用浸渍法实现离子液体的固载化并将其用于 Friedel-Craft 酰化反应,取得了很好的催化效果,但该方法存在离子液体易流失等不足。Mehnert等^[4]通过硅胶与离子液体阳离子键合作用合成了用于羰基化反应的固载化离子液体,催化效果较好。中国科学院兰州化学物理研究所的邓友全等^[5]采用溶胶-凝胶法实现离子液体的化学固载,该方法可将离子液体完全包埋到溶胶-凝胶中,但传质困难是这类催化剂使用过程中通常会存在的问题。

收稿日期:2012-11-01

作者简介:王志亮(1963—),男,山东德州人,教授,博士,主要从事催化反应工程方面的研究。

E-mail: wangzhiliang@sdust.edu.cn

本研究采用大颗粒球型硅胶为载体,通过键合接枝法将磺基咪唑离子液体固定化,制成新型固体磺酸催化剂。并对所研制固体催化剂的制备条件进行了筛选,进而进行了结构表征。

1 实验部分

1.1 主要仪器及试剂

美国 Thermo Fisher 公司生产的 Nicolet 380 傅里叶变换红外光谱仪;龙口市电炉制造厂生产的马弗炉;龙口市电炉总厂生产的真空干燥箱;常州国华电器有限公司生产的 DF-1 集热式磁力搅拌器;福州华志科学仪器有限公司生产的 HZY-A200 电子天平。

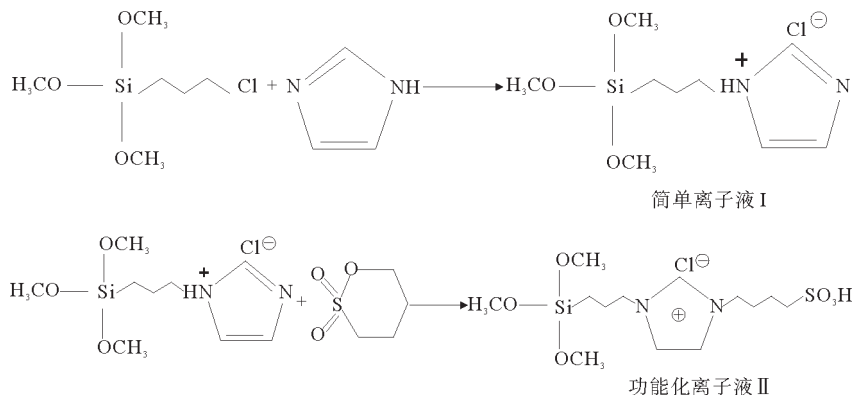
咪唑、 γ -氯丙基三甲氧基硅烷、1,4-丁烷磺内酯、甲磺酸、甲苯等均为分析纯;大颗粒球型硅胶(粒径 2~5 mm,孔径 80~100 Å)。

1.2 实验步骤

1.2.1 离子液体的制备

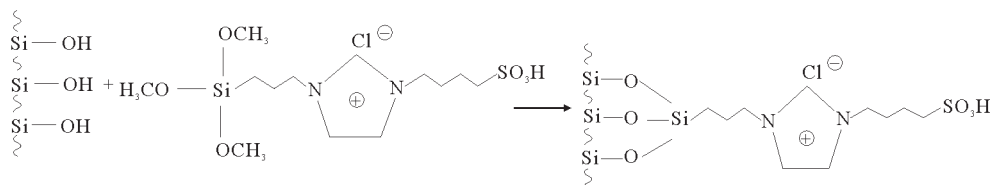
取适量咪唑与等摩尔的 γ -氯丙基三甲氧基硅烷混合,加入适量甲苯溶剂,在恒定温度下反应数小时,得到的产品用甲苯洗涤数次,旋转蒸发后于 60 °C 下真空干燥(-0.09 MPa),得到淡黄色离子液体,即简单离子液 I。

取上述制得的简单离子液 I,加入适量甲苯作溶剂,滴加等摩尔量的 1,4-丁烷磺内酯(根据所加离子液体的量计算),在 60 °C 下反应 16 h,冷却得到淡黄色粘稠液体。随后,将产品倒入分液漏斗中,用甲苯洗涤、静置、分层 3~4 次,通过旋转蒸发脱去溶剂,于 80 °C 下真空干燥(-0.09 MPa) 5 h,得功能化离子液 II^[6]。制备反应式如下:



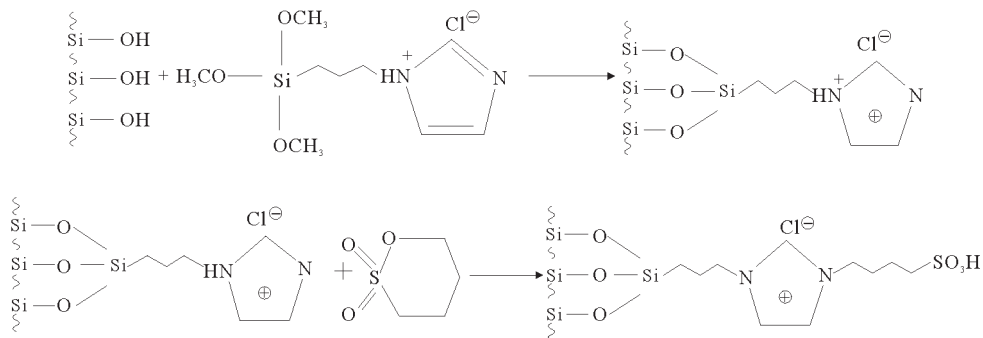
1.2.2 硅胶固定化离子液固体磺酸催化剂的制备

方法一:取适量经甲磺酸溶液活化后的大颗粒球型硅胶,与功能化离子液 II 依次加入到一定量的指定溶剂中,回流温度下反应一定时间。得到的固体产品颗粒用溶剂洗涤数次,60 °C 下真空干燥(-0.09 MPa) 5 h,直接制得固定化离子液体催化剂,即新型固体磺酸催化剂。



方法二:取适量经甲磺酸溶液活化后的大颗粒球型硅胶,与简单离子液 I 依次加到一定量的指定溶剂中,回流温度下反应一定时间。得到的固体产品颗粒用溶剂洗涤数次,60 °C 下真空干燥(-0.09 MPa) 5 h,即得固定简单离子液 I 的固体催化剂。

将上述产品与等摩尔的 1,4-丁烷磺内酯依次加入烧瓶中,以甲苯作溶剂,回流反应 24 h,对其进行功能化。产品在 110 °C 下烘干至恒重,制得新型固体磺酸催化剂。



1.3 催化剂红外光谱表征

各催化剂样品的红外光谱表征采用 KBr 压片法。将少量 KBr 晶体颗粒、固体磺酸催化剂压碎后按一定质量比在玛瑙研钵中充分研细。然后压制成透明薄片,在红外光谱仪下获得红外谱图。

2 结果与讨论

采用称重法计算硅胶载体上的羟基利用率,判断固载量的多少。大颗粒球型硅胶上的羟基数量通过高温下焙烧活化后的载体硅胶,计算其失水重量,算出活化硅胶上含有的羟基数量^[7]。固定离子液后通过有机分子在硅胶载体上的增重量,估算出有机分子在硅胶载体上的羟基利用率。

2.1 固定化离子液固体磺酸催化剂制备影响因素的研究

2.1.1 不同制备方法对羟基利用率的影响

分别采用一步法直接将功能化离子液 II 固载于大颗粒球型硅胶和两步法先将简单离子液 I 固载于大颗粒球型硅胶,再将其进行功能化的方法。使用相同质量的硅胶,一步法固载的最高羟基利用率为 29.02%,两步法固载中第一步的最高羟基利用率为 52.37%,功能化收率可达 82.00%。得到这种结果的可能原因是功能化离子液分子结构较大,进入硅胶孔道的位阻大,接枝较困难。而先将简单离子液 I 接枝好后再进行功能化,可以减少大分子结构带来的阻力。因而,分步固载效果更好。

2.1.2 溶剂类型的影响

以相同质量的大颗粒球型硅胶为载体,选取不同类型溶剂,在其回流温度下搅拌反应,在相同时间,相同离子液浓度条件下,对简单离子液 I 进行固定化以制备新型固体磺酸催化剂,反应结果如图 1 所示。由图中可以看出,采用丙酮作溶剂,载体硅胶的羟基利用率最高可达 52.37%,效果较好。

2.1.3 反应时间的影响

反应时间的确定,采用等质量的大颗粒球型硅胶,以丙酮为溶剂回流反应,在相同离子液浓度的条件下,反应不同的时间,反应结果如图 2 所示。由图中可以看出,随着反应时间的延长,羟基利用率是逐渐增加的,

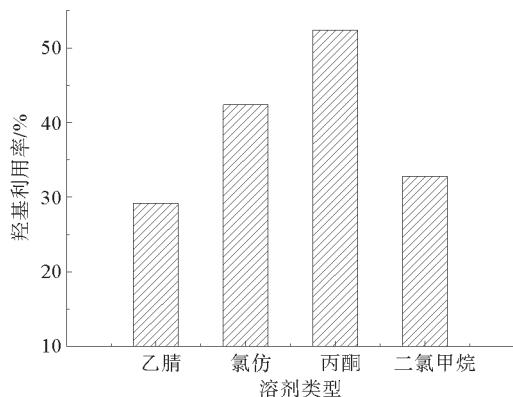


图 1 溶剂类型对羟基利用率的影响图

Fig. 1 The influence of solvent type on hydroxyl utilization

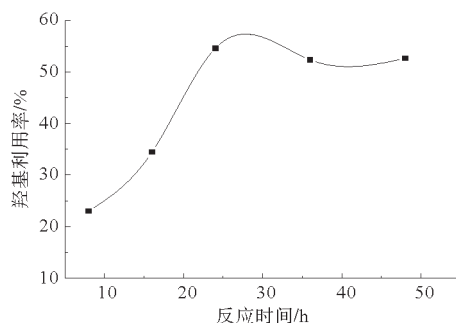


图 2 反应时间对羟基利用率的影响图

Fig. 2 The influence of reaction time on hydroxyl utilization

但 24 h 后基本趋于稳定,因此选取 24 h 为最佳反应时间,产生这种趋势的可能原因是反应达到了相对的平衡,24 h 后增加反应时间对羟基利用率的影响不大。

2.1.4 离子液浓度的影响

离子液浓度对反应的影响较大。由图 3 可知,使用相同质量的硅胶,在同种溶剂,相同反应时间的条件下,当简单离子液 I 的浓度由 14.57% 增加到 16.25% 时,固定化离子液的羟基利用率有明显的升高趋势。但离子液的浓度继续增加时,羟基利用率反而减少,出现这种情况的主要原因可能是离子液浓度过高时,部分离子液在溶液中出现了凝聚,从而减少了分散离子液在硅胶上的相应固定量。

2.2 催化剂红外光谱分析

甲磺酸活化硅胶、固定化简单离子液 I 及固定化功能离子液 II 的红外光谱如图 4 所示。谱线 a 的特征谱带数据提供了活化硅胶的结构信息。固定化简单离子液 I、固定化功能离子液 II 前后的红外分析结果可知,相对于硅胶的 FT-IR 谱图,固定化简单离子液 I 的 FT-IR 谱图(谱线 b)在 3158.79 cm^{-1} 处出现了咪唑环上 N-H 伸缩振动吸收峰,在 2992.31 cm^{-1} 和 2864.41 cm^{-1} 处出现侧链烷基 C-H 伸缩振动吸收峰, 1592.38 cm^{-1} 附近出现咪唑环 C=N 的伸缩振动峰, 799.77 cm^{-1} 处出现咪唑环的弯曲振动^[8]。分析可知,合成的简单离子液 I 已被有效地化学链接枝在大颗粒球型硅胶上。

谱线 c 在相同位置出现了类似特征峰,相对谱线 b 发生部分红移,在 1103.82 cm^{-1} 附近还出现了一 SO_3H 上的 S=O 不对称伸缩振动峰^[9],说明功能化离子液 II 也已被成功负载在大颗粒球型硅胶上。

3 结论

研究表明,通过 γ -氯丙基三甲氧基硅烷的“架桥”作用,用键合接枝法可以将离子液固定化制成新型固体磺酸催化剂。采用分步固载法可获得较高的硅胶羟基利用率,最高可达 52.37%。实验室获得的较佳固体磺酸催化剂制备条件为:选用丙酮作溶剂,回流温度下反应 24 h 左右,离子液浓度控制在 16.5% 左右。

参考文献:

- [1] Liu H, Jiang T, Han B, et al. Selective phenol hydrogenation to cyclohexanone over a dual supported Pd-Lewis acid catalyst [J]. Science, 2009, 326(5957): 1250-1252.
- [2] 江洋洋, 刘会洲, 郭晨, 等. 固定化离子液体在催化与分离方面的应用进展 [J]. 过程工程学报, 2007, 7(1): 194-201. Jiang Yangyang, Liu Huizhou, Guo Chen, et. al. Development of applications of immobilized ionic liquids in catalysis and separation processes [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2007, 7(1): 194-201.

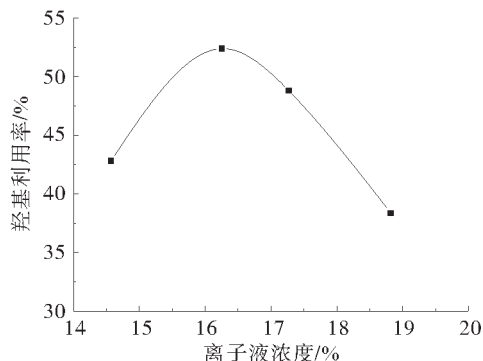
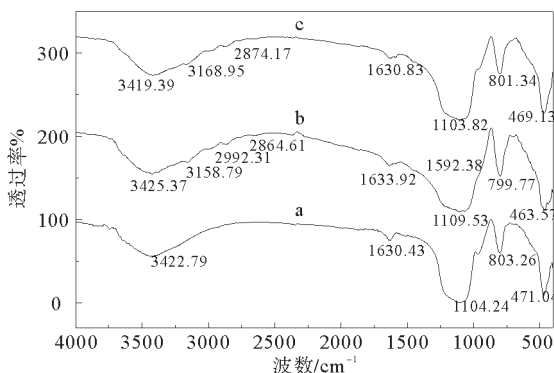


图 3 离子液浓度对羟基利用率的影响图

Fig. 3 The influence of ion liquid concentration on hydroxyl utilization



a. Silica-gel activated by methanesulfonic acid;
b. immobilized simple ionic liquid I;
c. immobilized functional ionic liquid II

图 4 甲磺酸活化硅胶、固定化简单离子液 I 及固定化功能离子液 II 的 FT-IR 谱图

Fig. 4 FT-IR spectra of Silica gel activated by methanesulfonic acid, immobilized simple ionic liquid I, immobilized functional ionic liquid II