

Brønsted 酸型离子液体催化酯化反应的研究

沈康文 曾丹林* 许 可 裴 阳 杨媛媛

(武汉科技大学化学与化工学院,湖北省煤转化与新型炭材料重点实验室,武汉 430081)

摘 要 以 1,3-丙烷磺内酯、三甲胺或三乙胺为主要原料制备了系列具有 Brønsted 酸性的 4 种离子液体。采用傅里叶红外光谱(FT-IR)和核磁共振(NMR)对离子液体进行了结构和酸性表征。并将其用于催化甲醇与油酸的酯化反应。研究表明,制得的 4 种离子液体的催化活性都较为优越,在反应温度 60℃,反应时间 3h,制得的离子液体 *N*-(3-磺酸基)丙基三甲胺硫酸氢盐([TMPSA][HSO₄])用量为 7.5%(wt,质量分数),醇酸摩尔配合比 8:1 的条件下,[TMPSA][HSO₄]对醇酸酯化反应的转化率可达 97.17%,且离子液体循环使用 5 次后,仍能保持较高的催化活性。

关键词 离子液体,催化,酯化

Study on the esterification catalyzed by Brønsted acid ionic liquid

Shen Kangwen Zeng Danlin Xu Ke Pei Yang Yang Yuanyuan

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hubei Key Laboratory of Coal Conversion and New Carbon Material, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081)

Abstract Four functionalized Brønsted acidic ionic liquids were synthesized by using 1,3-propanesultone and trimethylamine or tri-ethylamine as starting materials, and the structures and acidities of these ionic liquids were characterized by infrared spectromet (FT-IR) and nuclear magnetic resonance(NMR). The ionic liquid was used to catalyze the esterification reaction of oleic acid with methyl. The results indicated that The ionic liquid showed high catalytic activity and when the reaction temperature 60℃, the reaction time 3h, the mole ratio of 8:1, the reaction conditions of catalyst was 7.5wt%, the yield of ethyl oleate could reach 97.17%. The ionic liquid can still retain high catalytic activity after reusing for at least 5 times.

Key words ionic liquid, catalyst, esterification

酯化反应是化工生产中最普遍的一类有机合成反应,在实际生产中占有重要地位。有机羧酸酯是用途广泛的有机合成产品及中间体,可应用在高附加值产品如橡胶脂肪酸、聚合物、增塑剂及香料的生产^[1-2]。传统催化酯化的催化剂主要有浓硫酸、对甲苯磺酸盐酸、固体超强酸、杂多酸和阳离子交换树脂等^[3-6],但这类催化剂腐蚀性强,对设备要求苛刻,易产生大量副产物,且存在着产物分离较为繁琐以及催化剂难以重复生产使用等问题,因此新型环保催化剂的研制与开发成为酸催化研究的热点。近年来,随着绿色化学的日益兴旺,离子液体作为新型环保溶剂越发受到人们的关注。离子液体是一类完全由离子组成的盐,具有独特的物理性质和化学性质^[7],且对环境友好,被广泛应用于化学合成、分离工程和纳米材料制备等领域^[8-9]。离子液体,特别是 Brønsted 酸性离子液体在酯化反应中有显著的催

化效果。本研究制备了 4 种季铵盐类 Brønsted 酸性离子液体,以甲醇和油酸的酯化反应为模型反应,考察了离子液体催化酯化反应的活性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

三甲胺、三乙胺、1,3-丙烷磺内酯、浓硫酸、对甲苯磺酸、吡啶、油酸、甲醇、乙醇、氢氧化钠、酚酞,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

集热式恒温加热磁力搅拌器(DF101S 型),武汉科尔仪器设备有限公司;真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司;旋转蒸发仪(RE-52AA 型),上海亚荣生化仪器厂;傅里叶红外光谱仪(FT-IR, Vertex 70 型),德国布鲁克公司;核磁共振仪(NMR, 600M DD2 型),安捷伦科技(中国)有限公司。

基金项目:国家自然科学基金(21473126);湖北省教育厅基金项目(B2014094)

作者简介:沈康文(1992-),女,硕士,主要研究方向为清洁能源与化工环保。

联系人:曾丹林(1977-),男,教授,主要研究方向为清洁能源与化工环保。

1.2 离子液体的制备

在反应器中加入 1,3-丙烷磺内酯、三甲胺或三乙胺于一定温度下采用集热式恒温加热磁力搅拌器(DF101S 型,武汉科尔仪器设备有限公司)搅拌 24h,得到白色固体产物,采用溶剂洗涤、抽滤,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)120℃真空干燥 4h,即得到白色晶体的离子液体前驱体;然后将离子液体前驱体分别与等摩尔的硫酸或对甲苯磺酸混合,采用集热式恒温加热磁力搅拌器(DF101S 型,武汉科尔仪器设备有限公司)80℃搅拌反应 24h,溶剂洗涤去除非离子残余物,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)120℃真空干燥 4h,即制得无色透明黏稠状液体^[10-12],由于制备的原料不同,制得 4 种离子液体分别为 *N*-(3-磺酸基)丙基三甲胺硫酸氢盐([TMPSA][HSO₄])、*N*-(3-磺酸基)丙基三甲胺对甲苯磺酸盐([TMPSA][SO₃PhCH₃])、*N*-(3-磺酸基)丙基三乙胺硫酸氢盐([TEPSA][HSO₄])、*N*-(3-磺酸基)丙基三乙胺对甲苯磺酸盐([TEPSA][SO₃PhCH₃])。

1.3 样品的表征

采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR,Vertex 70 型,德国布鲁克公司)对样品进行测试,扫描范围为 4000~400cm⁻¹。采用核磁共振仪[NMR,600M DD2 型,安捷伦科技(中国)有限公司]对样品的结构进行测试。

1.4 催化酯化反应测试

将甲醇和油酸按照一定的摩尔配合比加入到三口烧瓶中,加入一定量的离子液体催化剂,并在一定温度下回流一段时间。反应后取出混合物,离心后静置分层,上层为甲酯层,下层为甲醇、水和离子液体;对混有离子液体和醇的水相采用旋转蒸发仪(RE-52AA 型,上海亚荣生化仪器厂)进行减压蒸馏,回收其中的催化剂;上层油相采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)干燥后,即得酯化产品。取一定量上层样品,按照 GB/T

5530—2005 油脂酸值测定法,用热乙醇法测定样品酸值,并按式(1)计算油酸转化率。

$$\text{酯的转化率} = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, A_0 为油酸初始酸值,%; A_1 为反应结束后产物酸值,%。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

离子液体的 FT-IR 谱图见图 1。从图 1 可以看出,4 种酸性离子液体均在 2968cm⁻¹处附近有 C—H 的伸缩振动峰,1478cm⁻¹处附近有一 CH₂—的弯曲振动峰,1372cm⁻¹处附近有一 CH₃ 的弯曲振动峰,在 1178cm⁻¹处附近有一 SO₂—的不对称伸缩振动峰,在 1027cm⁻¹处附近为 C—N 的伸缩振动峰,744cm⁻¹处附近为 C—C 的伸缩振动;[TMPSA][HSO₄],[TEPSA][HSO₄]磺酸型离子液体在 882cm⁻¹、580cm⁻¹处附近有 HSO₄⁻ 的吸收峰^[12];[TMPSA][SO₃PhCH₃],[TEPSA][SO₃PhCH₃]对甲苯磺酸型离子液体在 819cm⁻¹处附近有苯环对位吸收峰,可识别 CH₃PhSO₃⁻ 基团^[13]。通过以上分析可知,合成的 4 种离子液体均符合其理论结构特征。

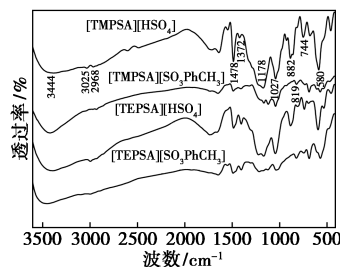


图 1 离子液体的 FT-IR 谱图

2.2 NMR 分析

4 种离子液体的 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据见表 1。从表 1 可知,NMR 的测试结果表明,制得的 4 种离子液体与预期理论结构特征一致,所合成离子液体为 SO₃H—功能化离子液体。

表 1 4 种离子液体的 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据

离子液体	¹ H-NMR	¹³ C-NMR
[TMPSA][HSO ₄]	δ 2.112(m,2H),2.854(t,2H),3.020(s,9H),3.357(t,2H)	δ 18.506,47.373,52.747,64.702
[TEPSA][HSO ₄]	δ 1.110(t,9H),1.960(m,2H),2.799(t,2H),2.993(t,6H), 3.316(m,2H),3.222(s,2H)	δ 6.493,17.123,47.125,52.673,54.417
[TMPSA][SO ₃ PhCH ₃]	δ 2.091(m,2H),2.275(s,3H),2.858(t,2H),3.018(s,9H), 3.377(t,2H),7.246(d,2H),7.564(d,2H)	δ 18.174,20.233,47.356,52.764,64.704, 125.314,129.517,139.401,142.251
[TEPSA][SO ₃ PhCH ₃]	δ 1.1210(t,9H),1.984(t,2H),2.231(t,3H),2.837(t,2H), 3.157(t,6H),3.240(t,2H),7.246(d,2H),7.538(d,2H)	δ 6.530,17.034,20.232,47.060,52.676, 54.825,125.323,129.497,139.396,142.246

2.3 离子液体的酸性分析

采用吡啶为探针分子,测定 4 种离子液体的酸性^[14]。吡啶探针法测定离子液体的 FT-IR 谱图见图 2。从图可以看出,加入吡啶探针之后,4 种离子液体在 1540cm^{-1} 都出现了明显的振动吸收峰,根据酸碱质子理论,可以看出制备的 4 种离子液体均具有 Brønsted 的酸特征峰,说明所制得的 4 种离子液体具备 Brønsted 酸性。

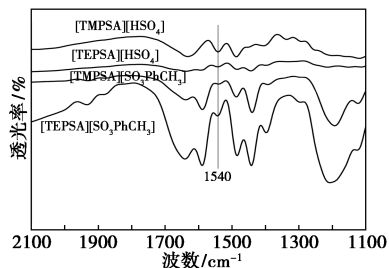


图 2 吡啶探针法测定离子液体的 FT-IR 谱图

2.4 离子液体酯化性能分析

2.4.1 离子液体的催化活性

在醇酸摩尔配合比为 8:1,酯化时间为 3h,催化剂用量为 7.5% (占油酸用量的质量分数,wt,质量分数,下同),反应温度为 60°C 条件下,离子液体催化剂的酯化率见表 2。从表 2 可知,在相同的反应条件下,催化剂用量相同的 4 种 Brønsted 酸性离子液体对油酸和甲醇的酯化反应都具有良好的催化活性,是一种有效的酯化反应催化剂;其中离子液体 [TMPSA][HSO_4] 的催化活性更为优异,达到 97.17%,以此为催化剂进行下一步探究。

表 2 离子液体催化剂的酯化率

序号	催化剂	酯化率/%
1	H_2SO_4	91.20
2	[TMPSA][HSO_4]	97.17
3	[TEPSA][HSO_4]	96.61
4	[TMPSA][SO_3PhCH_3]	95.13
5	[TEPSA][SO_3PhCH_3]	94.57

2.4.2 醇酸摩尔配合比对酯化率的影响

在离子液体催化剂 [TMPSA][HSO_4] 用量为 7.5%,反应时间为 3h,反应温度为 60°C 的条件下,考察醇酸(甲醇与油酸)摩尔配合比不同(2:1、4:1、6:1、8:1、10:1、12:1),离子液体催化剂对醇酸酯化反应转化率的影响,结果见图 3。从图可以看出,酯化反应转化率随醇酸摩尔配合比的增大而呈增加态势,在醇酸摩尔配合比为 2:1、4:1 和 6:1 条件下,离

子液体催化剂对醇酸的转化率呈快速增长态势;在醇酸摩尔配合比为 8:1 条件下,离子液体催化剂对醇酸酯化反应的转化率达到 97.17%,随着醇酸摩尔配合比继续增长,离子液体催化剂对醇酸酯化反应的转化率趋于平缓,酯化反应转化率无明显增加,这是由于此时甲醇已大大过量,再加大甲醇用量对酯化反应的意义不大。

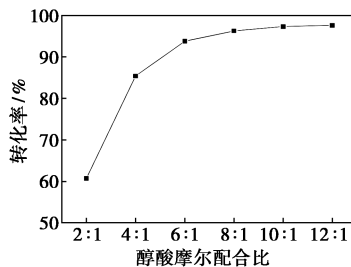


图 3 醇酸摩尔配合比对油酸酯化反应的影响

2.4.3 离子液体的重复利用分析

在 [TMPSA][HSO_4] 为催化剂用量为 7.5%,醇酸摩尔配合比为 8:1,酯化反应时间为 3h,温度为 60°C 的条件下,离子液体催化剂循环次数对醇酸酯化反应的影响见图 4。从图可以看出,随着循环次数的增加,离子液体催化剂对醇酸酯化反应转化率呈逐渐降低态势,但重复使用 5 次后酯化率还能保持在 90% 以上,反应转化率下降并不明显。稍有下降的原因主要是由于催化剂回收过程中质量略有损失造成的;由此可见,离子液体催化剂重复利用率较好,多次使用之后依然具有良好的催化性能。

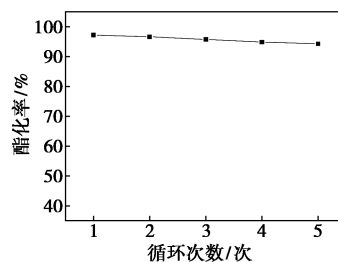


图 4 离子液体催化剂循环次数对醇酸酯化反应的影响

3 结论

采用两步法合成了 4 种季铵盐类离子液体,并采用 FT-IR 和 NMR 进行了表征。研究结果表明:制得的 4 种带 $-\text{SO}_3\text{H}$ 官能团的 Brønsted 酸性离子液体符合其理论结构特点;在制得 [TMPSA][HSO_4] 离子液体催化剂用量为 7.5%,温度为 60°C ,醇酸摩尔配合比为 8:1,酯化时间为 3h 条件下,[TMPSA][HSO_4] 对醇酸酯化反应转化率可达

97.17%；[TMPSA][HSO₄]稳定性较好，易与产物分离，可循环使用，经 5 次重复利用后，酯化率依然维持在 90% 以上，[TMPSA][HSO₄]具有较好的酯化反应性能。

参考文献

- [1] Sunitha S, Kanjilal S, Reddy P S, et al. Liquid-liquid biphasic synthesis of long chain wax esters using the lewis acidic ionic liquid choline chloride•2ZnCl₂[J]. Tetrahedron Letters, 2007, 48(39): 6962-6965.
- [2] Miao J, Wan H, Guan G. Synthesis of immobilized Brønsted acidic ionic liquid on silica gel as heterogeneous catalyst for esterification[J]. Catalysis Communications, 2011, 12(5): 353-356.
- [3] Li X, Eli W. A green approach for the synthesis of long chain aliphatic acid esters at room temperature[J]. Journal of Molecular Catalysis A Chemical, 2008, 279(2): 159-164.
- [4] Li X, Lin Q, Ma L. Ultrasound-assisted solvent-free synthesis of lactic acid esters in novel SOH-functionalized Brønsted acidic ionic liquids[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2010, 17(5): 752-755.
- [5] 李金磊, 胡兵. Keggin 型杂多酸催化酯化反应研究进展[J]. 工业催化, 2012, 20(1): 1-6.
- [6] Cole A C, Jensen J L, Ntai I, et al. Novel Brønsted acidic ionic liquids and their use as dual solvent-catalysts[J]. Journal of the American Chemical Society, 2002, 124(21): 5962-5963.
- [7] Earle M J, Seddon K R. Ionic liquid-green solvents for the future[J]. Pure Appl Chem, 2000, 72(7): 1391-1398.
- [8] 李汝雄, 王建基. 绿色溶剂——离子液体的制备与应用[J]. 化工进展, 2002, 21(1): 43-47.
- [9] 张晓春, 张锁江, 左勇, 等. 离子液体的制备及应用[J]. 化学进展, 2010, 22(7): 1499-1508.
- [10] Fang Dong, Zhou Xinli, Ye Zhiwen, et al. Brønsted acidic ionic liquids and their use as dual solvent-catalysts for fischer esterifications[J]. Ind. Eng Chem Res, 2006, 45(24): 7982-7984.
- [11] 刘秀梅, 姜潇, 王畅, 等. 三甲胺基 SO₃H—功能化离子液体催化对苯二酚叔丁基化反应[J]. 石油学报(石油加工), 2008, 24(5): 533-539.
- [12] 方东, 巩凯, 施群荣, 等. Brønsted 酸功能化离子液体催化环己醇脱水制备环己烯[J]. 精细化工, 2006, 23(11): 1131-1133, 1141.
- [13] 白漫, 齐景娟, 朱思雨, 等. 离子液体催化甘油合成三醋酸甘油酯[J]. 华侨大学学报(自然科学版), 2017, 38(3): 356-361.
- [14] 王晓化, 陶国宏, 吴晓牧, 等. 离子液体酸性的红外光谱探针法研究[J]. 物理化学学报, 2005, 21(5): 528-533.

收稿日期: 2017-09-09

修稿日期: 2018-09-25

(上接第 192 页)

具有较高的储能模量达到约 40MPa, 并具有硬度高, 强度大, 此时若施加外力, 材料的变形很小; 当温度高于 46℃ 条件下, 此时材料的储能模量趋于稳定, 材料的弹性、柔韧性变好, 如果施加外力可产生一定的形变, 外力解除后, 形变可回复, 水性环氧树脂固化物表现出良好的韧性, 体现了 WPU 环氧固化剂对水性环氧树脂固化物良好的固化增韧效果。

3 结论

通过对制备 WPU 环氧固化剂的主要因素等的研究, 研究表明, 在制备 WPU 环氧固化剂时, 控制游离—NCO 用量为 6.38%, DMPA 用量为 7%, TMP 用量为 3.4% 其余物料按理论计算量投料, 制得的 WPU 环氧固化剂对水性环氧树脂固化物的增韧效果及综合性能的贡献较大, 明显好于其他弹性材料, 制得的水性环氧树脂固化物的表干时间 ≤ 2h, 附着力达到 1 级, 柔韧性为 1mm, 耐冲击强度(1kg•50cm)为无裂纹、无剥落, 耐酸性(72h)为无泡, 耐碱性(72h)为无泡。DMA 分析说明制得的 WPU 环氧固化剂对水性环氧树脂固化物具有优良

的固化增韧效果。

参考文献

- [1] 程相春. 环氧树脂的合成与应用研究概况[J]. 当代化工, 2011, 40(5): 514-516.
- [2] Li Xiaoyu, Wang Haiqiao. Synthesis of a hyperbranched polyether epoxy through one-step proton transfer polymerization and its application as a toughener for epoxy resin dgeba[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2012, 30(4): 493-502.
- [3] 肖艳. 环氧树脂分类、应用领域及市场前景[J]. 化学工业, 2014, 32(9): 19-24.
- [4] 刘守贵, 李嘉, 曾本, 等. 水性环氧树脂及其涂料应用[J]. 化工新型材料, 2008, 36(11): 21-23.
- [5] 刘洋, 黄焕, 孔振武, 等. 环氧树脂水性化技术进展[J]. 涂料工业, 2009, 39(5): 19-24.
- [6] 胡家朋, 熊联明, 唐星华, 等. 环氧树脂改性研究新进展[J]. 工程塑料应用, 2005, 33(5): 73-76.
- [7] 陈西宏, 孔磊, 雷定锋, 等. 环氧树脂增韧改性研究进展[J]. 中国胶粘剂, 2015, 24(9): 45-48, 59.
- [8] 太原市路邦科技有限公司. 一种公路用蓄盐环氧/聚氨酯复合涂覆材料及其制备方法: 中国, CN105482676B[P]. 2016-04-13.

收稿日期: 2017-08-09

修稿日期: 2018-09-17