

1-丁基-3-甲基咪唑磷钨酸盐的制备及其对酯化反应的催化性能

施介华^{1,2}, 潘 高¹

(1 浙江工业大学药学院, 浙江杭州 310032; 2 浙江工业大学绿色合成技术国家重点实验室培育基地, 浙江杭州 310032)

摘要: 以溴化 1-丁基-3-甲基咪唑盐([bmim]Br)和磷钨酸($H_3PW_{12}O_{40}$)为原料制备了 1-丁基-3-甲基咪唑磷钨酸盐([bmim]₃PW₁₂O₄₀)催化剂,并用傅里叶变换红外光谱、热重分析-差示扫描量热法、正丁胺电位滴定及元素分析等技术对催化剂进行了表征,考察了催化剂对乙醇与乙酸酯化合成乙酸乙酯反应的催化活性。结果表明,[bmim]₃PW₁₂O₄₀中有 3 个结晶水,并保持有 $H_3PW_{12}O_{40}$ 的 Keggin 结构和酸强度,[bmim]₃PW₁₂O₄₀ 的酸量明显少于 $H_3PW_{12}O_{40}$ 的酸量。在乙醇与乙酸酯化合成乙酸乙酯反应中,[bmim]₃PW₁₂O₄₀ 催化剂具有较高的催化活性和较好的重复使用性能。

关键词: 溴化 1-丁基-3-甲基咪唑盐;磷钨酸;杂多酸;1-丁基-3-甲基咪唑磷钨酸盐;乙醇;乙酸;酯化反应;乙酸乙酯

中图分类号:O643 文献标识码:A

Preparation of 1-Butyl-3-methylimidazolium Dodecatungstophosphate and Its Catalytic Performance for Esterification of Ethanol and Acetic Acid

SHI Jiehua^{1,2*}, PAN Gao¹

(1 College of Pharmaceutical Sciences, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, Zhejiang, China;

2 State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry Synthesis Technology, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, Zhejiang, China)

Abstract: A 1-butyl-3-methylimidazolium dodecatungstophosphate([bmim]₃PW₁₂O₄₀) catalyst with high resistance to water was prepared from 1-butyl-3-methylimidazolium bromide ([bmim]Br) and dodecatungstophosphoric acid ($H_3PW_{12}O_{40}$). The catalyst was characterized by means of Fourier transform infrared spectroscopy, thermogravimetry-differential scanning calorimetry, *n*-BuNH₂ potentiometric titration, and elemental analysis. Its catalytic activity for esterification of ethanol and acetic acid to ethyl acetate was measured. The results showed that there were three crystal-water molecules in the [bmim]₃PW₁₂O₄₀ catalyst, and it preserved the primary Keggin structure and acid strength of $H_3PW_{12}O_{40}$. The acid amount of the [bmim]₃PW₁₂O₄₀ catalyst was less than that of $H_3PW_{12}O_{40}$. The [bmim]₃PW₁₂O₄₀ catalyst exhibited higher catalytic activity and reusability in the esterification of ethanol and acetic acid to ethyl acetate.

Key words: 1-butyl-3-methylimidazolium bromide; dodecatungstophosphoric acid; heteropolyacid; 1-butyl-3-methylimidazolium dodecatungstophosphate; ethanol; acetic acid; esterification; ethyl acetate

具有环境友好的杂多酸(盐)及负载型杂多酸(盐)催化剂以其组成简单、结构确定、组分易调变、酸性和氧化性强且兼有独特的“假液相”性、低温高

活性和热稳定性好的特点而备受人们的关注^[1,2]。但是,杂多酸(盐)均相催化剂回收困难,昂贵的杂多酸(盐)催化剂易流失,造成一定的环境污染,不利于

工业化生产应用. 将杂多酸(盐)固载于多孔载体上制备成负载型多相催化剂,可大大提高其比表面积,改善催化性能;同时,催化剂易回收和连续化生产,有利于提高产品质量和降低生产成本^[3,4]. 然而,采用物理吸附的方法固载的杂多酸(盐)催化剂仍存在着活性组分溶脱的问题,催化剂的重复利用也不理想. 为此,寻找一种新型的杂多酸催化剂已成为人们关注的热点. Chiang 等^[5]曾报道采用电化学技术表征 1-戊基-3-甲基咪唑磷钨酸盐的氧化还原性能. 迄今,有关 1-丁基-3-甲基咪唑磷钨酸盐在催化反应中的应用尚未见报道. 我们在前期工作的基础上,合成了难溶于水、醇和酯的 1-丁基-3-甲基咪唑磷钨酸盐($[\text{bmim}]_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$)催化剂,并用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、热重分析-差示扫描量热法(TG-DSC)及元素分析等技术对催化剂进行了表征,考察了催化剂在乙酸乙酯合成反应中的催化活性,以期达到解决磷钨酸均相催化剂的多相化应用.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

将 *N*-甲基咪唑(0.2 mol,浙江临海市凯乐化工厂)和溴代正丁烷(0.2 mol,上海五莲化工厂)装入 100 ml 的三口圆底烧瓶中,加热至 110 °C 搅拌反应 12 h,冷却至室温,即得到微黄色粘稠状的溴化 1-丁基-3-甲基咪唑盐($[\text{bmim}]\text{Br}$)^[6].

将磷钨酸(0.01 mol,AR,上海国药集团化学有限公司)溶于 100 ml 水中制成溶液. 然后将 $[\text{bmim}]\text{Br}$ (0.06 mol)加入到磷钨酸水溶液中,室温下搅拌 12 h,即可得到白色沉淀. 经过滤、水洗至滤液中无溴离子存在,所得固体 80 °C 干燥 24 h,即制得白色粉末状的 $[\text{bmim}]_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 催化剂.

1.2 催化剂的表征

采用 Thermofinigan 公司 Flash EA1112 型元素分析仪测定 C、H 和 N 元素. 在 Thermo Fisher Scientific 公司 IRIS 型 ICP 全谱直读光谱仪上测定 P 和 W 元素. 在 Shimadzu 公司 TG-50 型热分析仪上测定催化剂样品的 TG-DSC 谱, N_2 为吹扫气(20 ml/min),升温速率 20 °C/min. 用 Nicolet 公司 5700 型 FT-IR 光谱仪测定 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $[\text{bmim}]\text{Br}$ 和 $[\text{bmim}]_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 催化剂的红外光谱(KBr 压片法). 采用电位滴定法测定 $[\text{bmim}]_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 催化剂的酸性. 将 0.5 g 催化剂加入到 30 ml 乙腈中,磁力搅拌至电位稳定,然后用 *n*- BuNH_2 的乙腈溶液(50

mmol/L)滴定,用 pH 计记录稳定电位值. 依据突跃电位,确定催化剂的酸量.

1.3 乙酸乙酯合成反应

在装有温度计、分水器、磁力搅拌器和回流装置的三口烧瓶中,按一定比例加入计量的冰乙酸(AR,上海国药集团化学有限公司)、无水乙醇(AR,安徽安特化学有限公司)、 $[\text{bmim}]_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 催化剂和带水剂甲苯(AR,杭州化学试剂厂),回流反应一定时间后,冷却、过滤. 滤液采用气相色谱测定其中乙醇和乙酸乙酯的含量,计算乙酸乙酯的收率,用以表示催化剂的活性.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征结果

图 1 为不同样品的红外光谱. 可以看出, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 有 4 个典型的 Keggin 结构特征峰,分别位于 1081, 983, 890 和 805 cm^{-1} 处. 它们分别归属于中心四面体 P-O, W=O, W-O_{b1}-W 和 W-O_{b2}-W 的伸缩振动吸收(其中 O_{b1} 和 O_{b2} 代表 Keggin 结构中桥氧)^[7]. $[\text{bmim}]_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 也分别在 1079, 982, 890 和 804 cm^{-1} 处有 4 个 Keggin 结构特征峰. 这表明 $[\text{bmim}]_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 催化剂仍保持有 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 的 Keggin 结构. $[\text{bmim}]\text{Br}$ 在 3141 cm^{-1} 处峰为咪唑环上 C-H 的伸缩振动,取代基上 C-H 的伸缩振动出现在 2960 cm^{-1} 处, 1571

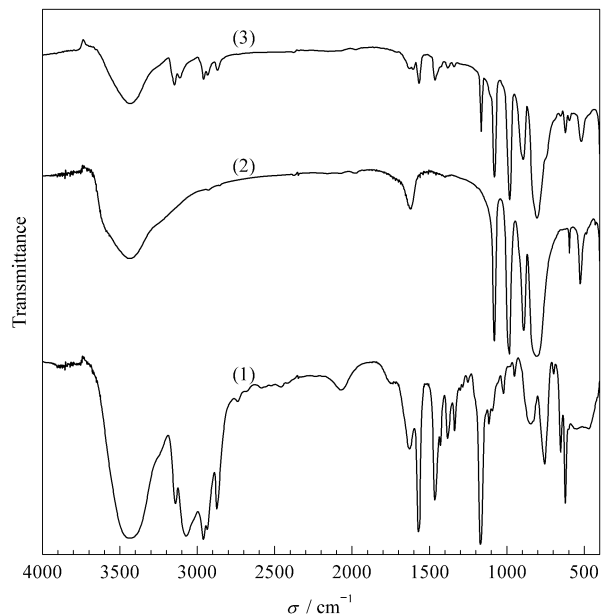


图 1 不同样品的红外光谱

Fig 1 FT-IR spectra of different samples
(1) $[\text{bmim}]\text{Br}$, (2) $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, (3) $[\text{bmim}]_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

cm^{-1} 处峰为 $-\text{C}=\text{N}-$ 的伸缩振动,咪唑环的伸缩振动出现在 1170 cm^{-1} 处. 这与文献 [6] 报道结果基本一致. $[\text{bmim}]_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 催化剂在 $3147, 2958, 1568$ 和 1165 cm^{-1} 处出现 $[\text{bmim}]\text{Br}$ 的特征吸收带,证明催化剂中具有 $[\text{bmim}]^+$ 离子.

图 2 为不同样品的 TG-DSC 谱. 由图 2(a) 可以看出,磷钨酸有 2 个脱水吸热峰,分别位于 82 和 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 处,当温度达到 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 时脱水基本完全;在 $613\text{ }^\circ\text{C}$ 处出现 1 个磷钨酸分解放热峰. 由 2(b) 可以看出, $[\text{bmim}]_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 催化剂在 $40\sim 350\text{ }^\circ\text{C}$ 出现 1 个很宽的脱水吸热峰(脱水量为 1.57%);当温度高于 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 时,出现 4 个分解放热峰,分别位于 $396, 472, 590$ 和 $608\text{ }^\circ\text{C}$ 处,同时伴随有失重. 这表明 $[\text{bmim}]_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 催化剂受热分解是逐步进行的, $[\text{bmim}]^+$ 首先在 $400\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 分解,然后磷钨酸阴离子在 $610\text{ }^\circ\text{C}$ 左右分解.

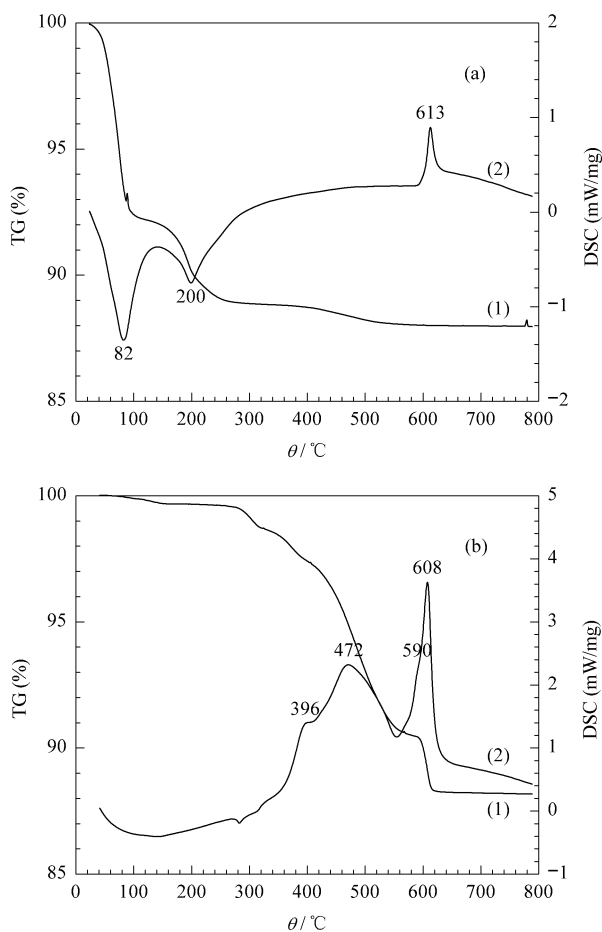


图 2 不同样品的 TG-DSC 谱

Fig 2 TG-DSC profiles of different samples
(a) $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, (b) $[\text{bmim}]_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$
(1) TG, (2) DSC

元素分析结果表明, $[\text{bmim}]_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 催化剂中 C, H, N, P 和 W 的含量分别为 $9.1\%, 1.5\%, 2.5\%, 0.9\%$ 和 66.3% . 因此,所合成的 $[\text{bmim}]_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 催化剂的结构式中应含有 3 个结晶水(C, H, N, P 和 W 理论含量分别为 $8.6\%, 1.5\%, 2.5\%, 0.9\%$ 和 65.9%).

依据推断结果, $[\text{bmim}]_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 催化剂的失重率约为 14% . 然而由图 2(b) 可以看出,其失重率约为 12% (N_2 流中), 小于理论值. 这可能是由于 $[\text{bmim}]^+$ 在 N_2 流中分解时有碳化现象.

2.2 催化剂的酸性

由于 $[\text{bmim}]_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 催化剂受热时易分解,故本文采用正丁胺电位滴定法测定其酸性. 图 3 为不同样品的正丁胺电位滴定曲线. 用正丁胺电位滴定法测定固体酸性时,一般认为初始电位表明酸强度,滴定突跃表示总酸量. 初始电位值 $E > 100\text{ mV}$ 时为非常强的酸位, $0\text{ mV} < E < 100\text{ mV}$ 为强的酸位, $-100\text{ mV} < E < 0\text{ mV}$ 为弱酸位, $E < -100\text{ mV}$ 时为非常弱的酸位^[8]. 由图 3 可以看出, $[\text{bmim}]_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 和 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 的初始电位分别为 561 和 567 mV , 滴定突跃电位分别为 368 和 328 mV . 这表明 $[\text{bmim}]_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 催化剂和磷钨酸都具有非常强的酸中心,且两者的酸强度基本相同;但两者的酸量明显不同, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 的酸量(1.0 mmol/g)明显大于 $[\text{bmim}]_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 的酸量(0.08 mmol/g). 这是由于两者产生酸性的方式不同:前者是典型的质子酸;后者的酸性可能来源于其水解产生的 H^+ .

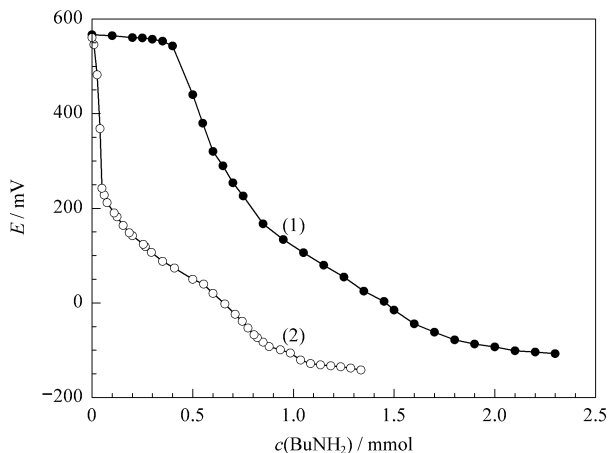


图 3 不同样品的正丁胺电位滴定曲线

Fig 3 Potentiometric titration curves of different samples with acetonitrile solution of *n*-butylamine
(1) $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, (2) $[\text{bmim}]_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

2.3 催化剂的催化活性

表 1 为不同样品对酯化反应的催化活性. 可以看出, 当无催化剂存在时, 由于乙酸的自催化作用, 有一定量的乙酸乙酯生成(收率为 57.8%); 以 [bmim]Br 为催化剂时, 乙酸乙酯的收率与无催化剂时相当. 这表明 [bmim]Br 在乙酸与乙醇的酯化反应中无任何催化效果. $H_3PW_{12}O_{40}$ 和 [bmim] $_3PW_{12}O_{40}$ 都具有较好的催化效果, 且前者的催化活性稍高于后者. 这是由于两者的酸强度基本一致, 前者的酸量明显大于后者. 另外, [bmim] $_3PW_{12}O_{40}$ 催化剂在水、乙醇、乙酸和乙酸乙酯中的溶解度非常小(分别为 0.39, 0.38, 0.29 和 0.40 mg/L). 在反应液中的溶解度仅为 0.40 mg/L, 即催化剂每使用一次其流失量约为 0.004%. 这表明 [bmim] $_3PW_{12}O_{40}$ 催化剂易与反应液分离, 从而实现了磷钨酸均相催化剂的多相化应用.

表 1 不同样品对酯化反应的催化活性

Table 1 Catalytic activity of different samples for esterification of ethanol and acetic acid (AA) to ethyl acetate (EA)

Sample	Solubility	Y(EA)/%
—	—	57.8
[bmim]Br	soluble	57.0
$H_3PW_{12}O_{40}$	soluble	99.7
[bmim] $_3PW_{12}O_{40}$	insoluble	98.4

Reaction conditions: $n(\text{EtOH}) = 0.1 \text{ mol}$, $n(\text{AA})/n(\text{EtOH}) = 3$, $m(\text{cat}) = 0.3 \text{ g}$, $V(\text{PhMe}) = 4.0 \text{ ml}$ (water-taken agent), $\theta = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ (refluxing), $t = 3 \text{ h}$. cat — catalyst.

2.4 催化剂的重复使用性能

表 2 为 [bmim] $_3PW_{12}O_{40}$ 催化剂的重复使用性能. 可以看出, 采用新鲜催化剂时, 乙酸乙酯的收率可达 99.7%. 催化剂在第 2 次使用时, 其催化活性稍有下降, 继续重复使用时, 催化活性基本不变. 这表明 [bmim] $_3PW_{12}O_{40}$ 催化剂具有较好的重复使用性能. [bmim] $_3PW_{12}O_{40}$ 催化剂在第 2 次使用时其活性下降原因可能与催化剂表面强吸附了乙酸乙酯有关. 使用过的催化剂经 FT-IR 谱分析发现在 1740 和 1238 cm^{-1} 附近有酯中 C=O 和 C—O—C 的吸收带, 且经水洗和醇洗均无法洗脱吸附的酯. 这表明酯在催化剂表面上的吸附能力较强.

表 2 [bmim] $_3PW_{12}O_{40}$ 催化剂的重复使用性能

Table 2 Reused performance of [bmim] $_3PW_{12}O_{40}$ catalyst

No	Catalyst	Y(EA)/%
1	fresh	99.7
2	first repeat	88.5
3	second repeat	88.5
4	third repeat	89.9
5	fourth repeat	87.4

Reaction conditions: $n(\text{EtOH}) = 0.2 \text{ mol}$, $n(\text{AA})/n(\text{EtOH}) = 3$, $m(\text{cat}) = 0.6 \text{ g}$, $V(\text{PhMe}) = 8.0 \text{ ml}$ (water-taken agent), $\theta = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ (refluxing), $t = 5.5 \text{ h}$.

3 结论

[bmim] $_3PW_{12}O_{40}$ 催化剂分子中包含 3 个结晶水, 它保持有磷钨酸的 Keggin 结构; [bmim] $_3PW_{12}O_{40}$ 和 $H_3PW_{12}O_{40}$ 两者的酸强度基本相同, 在乙酸乙酯合成反应中两者的催化活性基本一致. [bmim] $_3PW_{12}O_{40}$ 催化剂可重复使用, 从而解决了磷钨酸均相催化剂循环使用的问题.

参 考 文 献

- 胡玉华, 施介华, 王桂林, 林邦平, 江峰. 现代化工 (Hu Y H, Shi J H, Wang G L, Lin B P, Jiang F. *Modern Chem Ind*), 2004, **24**(Suppl): 32
- 李祥, 施介华, 金迪, 周亮, 严巍. 现代化工 (Li X, Shi J H, Jin D, Zhou L, Yan W. *Modern Chem Ind*), 2006, **26**(Suppl): 51
- 陈莫宇, 吴正兴. 应用化工 (Chen D Y, Wu Zh X. *Appl Chem Ind*), 2006, **35**(10): 802
- 赵新强, 韩岩涛, 孙潇磊, 王延吉. 催化学报 (Zhao X Q, Han Y T, Sun X L, Wang Y J. *Chin J Catal*), 2007, **28**(1): 91
- Chiang M-H, Dzielawa J A, Dietz M L, Antonio M R. *J Electroanal Chem*, 2004, **567**(1): 77
- 宋少青. 化工技术与开发 (Song Sh Q. *Technol Develop Chem Ind*), 2006, **35**(6): 8
- 王恩波, 胡长文, 许林. 多酸化学导论. 北京: 化学工业出版社 (Wang E B, Hu Ch W, Xu L. *Introduction to Polyacid Chemistry*. Beijing: Chem Ind Press), 1998. 14
- Vazquez P, Pizzio L, Caceres C, Blanco M, Thomas H, Alesso E, Finkielstein L, Lantano B, Moltrasio G, Aguirre J. *J Mol Catal A*, 2000, **161**(1/2): 223