

多孔聚离子液体催化二氧化碳辅助 环氧乙烷水合反应

洪 扬, 李丹丹, 张景顺, 章子旺, 高国华

(华东师范大学石油化工分子转化与反应工程全国重点实验室,
上海市绿色化学与化工过程绿色化重点实验室, 化学与分子工程学院, 崇明生态研究院, 上海 200062)

摘要 以刚性离子液体和有机碱为单体, 通过自由基共聚法制备了一系列具有高比表面积和大孔结构的多孔聚离子液体. 采用魔角旋转固体核磁共振波谱、傅里叶变换红外光谱、扫描电子显微镜、氮气吸附-脱附实验和热重分析对聚离子液体的结构、形貌和热稳定性进行了表征. 结果表明, 多孔聚离子液体的比表面积为 100.9~374.7 m²/g, 孔容为 0.41~0.86 cm³/g, 活性位点均匀分布在孔隙结构内. 多孔聚离子液体同时具有离子液体与有机碱活性中心, 能够协同催化 CO₂ 辅助环氧乙烷水合反应, 在低水合比(1.5:1)条件下, 乙二醇收率达到 96.5%, 选择性为 96.5%, 达到了与均相催化剂相当的催化性能; CO₂ 的助催化作用改变了水合反应的路径, 极大地降低了反应的水合比, 提高了乙二醇的选择性. 该聚离子液体催化剂具有良好的底物适用性及可回收性, 并且在烟气气氛下也具有良好的催化性能.

关键词 乙二醇; 环氧乙烷; 多孔聚离子液体; 二氧化碳辅助水合反应

中图分类号 O643.2 文献标志码 A doi: 10.7503/cjcu20240570

Porous Poly(ionic liquid)s-catalyzed Carbon Dioxide-promoted Hydration of Ethylene Oxide

HONG Yang, LI Dandan, ZHANG Jingshun, ZHANG Ziwan, GAO Guohua*

(State Key Laboratory of Petroleum Molecular & Process Engineering, Shanghai Key Laboratory of Green Chemistry and Chemical Processes, School of Chemistry and Molecular Engineering, Institute of Eco-Chongming, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract As one of the energy-intensive processes, the production of ethylene glycol with high selectivity from ethylene oxide under low hydration ratios is a challenge in the industry. In this study, a series of porous poly(ionic liquid)s with high specific surface area and macroporous structure were synthesized through free radical copolymerization of rigid ionic liquids and organic base monomers. The structure, microscopic morphology, and thermal stability of the poly(ionic liquid)s were characterized by magic angle spinning nuclear magnetic resonance (MAS NMR) spectroscopy, Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), N₂ physical adsorption-desorption, and thermogravimetric analysis (TGA). These poly(ionic liquid)s have a specific surface area ranging from 100.9 m²/g to 374.7 m²/g, a pore volume ranging from 0.41 cm³/g to 0.86 cm³/g, with active sites uniformly distributed within the porous structure. Porous poly(ionic liquid)s possessing both the active centers of ionic liquids and organic bases could synergistically catalyze the CO₂-promoted hydration of ethylene oxide. Under a low hydration ratio of 1.5:1, high yield(96.5%) and selectivity(96.5%) of ethylene glycol are achieved, which are

收稿日期: 2024-12-30. 网络首发日期: 2025-03-24.

联系人简介: 高国华, 男, 博士, 教授, 主要从事离子液体方面的研究. E-mail: ghgao@chem.ecnu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22172053)和国家重点研发计划项目(批准号: 2020YFA0710201)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 22172053) and the National Key Research and Development Program of China(No. 2020YFA0710201).

comparable to the corresponding homogeneous catalysts. The CO₂-promoted catalysis alters the pathway of hydration reaction, significantly reducing the hydration ratio and improving the selectivity of ethylene glycol. In addition, the catalyst has good substrate applicability and recyclability, and it also shows good catalytic performance under the flue gas atmosphere.

Keywords Ethylene glycol; Ethylene oxide; Porous poly(ionic liquid)s; CO₂-promoted hydration reaction

乙二醇是一种基础有机化工原料,在聚酯生产、防冻液和润滑剂等领域具有广泛的应用^[1]。2022年,我国乙二醇产量为1345万吨,消费量为2092万吨,市场缺口依然很大^[2]。目前乙二醇的主要生产方法是环氧乙烷(EO)直接水合法,反应过程中会产生副产物[如一缩二乙二醇(DEG)、二缩三乙二醇(TEG)等],这不仅降低了乙二醇的纯度,还增加了后续分离纯化的难度和成本。为了提高乙二醇的选择性,反应通常需要较高的水合比(20:1~25:1),这又会导致后续蒸馏除水能耗的增加^[3]。为了提高环氧乙烷水合反应的选择性、降低水合比,各种催化剂(如无机酸和碱^[4]、阳离子和阴离子交换树脂^[5]以及负载金属氧化物^[6])已经被开发。部分催化剂也实现了在低水合比(2:1~5:1)下合成乙二醇,如封装在二氧化硅纳米笼的CoIII(salen)催化剂^[7]、限域于分子筛内的路易斯酸催化剂^[8]和碱改性的Ti-Si分子筛^[9],这些催化剂表现出了良好的乙二醇选择性。然而,其复杂的制备过程也限制了它们的实际应用。

在环境保护和可持续发展受到高度关注的当下,CO₂作为主要的温室气体,其减排与资源化利用已成为人们研究的热点。作为利用CO₂的手段,CO₂捕获和利用(CCU)策略已经得到了长足的发展并在工业中实际应用^[10-12],而CO₂助催化作用的研究却少有报道。近年来,我们^[13]首次报导了CO₂辅助环氧乙烷水合反应新策略,该策略以CO₂作为助催化剂,可以在低水合比(1.5:1)下高选择性制备乙二醇,大大降低了生产能耗。随后,多种催化剂被陆续报道,包括双功能Al络合物^[14]、胍功能化离子液体^[15]、偶氮酸盐离子液体^[16]和碘化钾^[17]等均相催化剂,以及季磷盐聚离子液体^[18],胺功能化聚离子液体^[19]、有机-无机杂化聚合物^[20]等多相催化剂。这些催化剂实现了在低水合比下高选择性合成乙二醇,但是现有的均相催化剂具有难以与产物分离、回收的缺点;而作为多相催化剂的溶胀聚离子液体虽然能够回收,但是回收时需要大量的溶剂进行消溶胀,增加了回收成本。因此,设计高效、易回收的多相催化剂仍然具有挑战。

本文利用刚性离子液体单体与有机碱共聚构筑了一系列高比表面积多孔聚离子液体催化剂,对该催化剂的结构、形貌和热稳定性进行了表征,并研究了其CO₂辅助环氧乙烷水合反应的性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

N₂(纯度99.9%)购自文冬(上海)化工产品销售有限公司;CO₂(纯度99.9%)购自上海都茂爱净化气有限公司;4-乙烯基苄氯(纯度98%)购自上海泰坦科技股份有限公司;1-乙烯基咪唑(VIm,纯度99%)购自阿法埃莎(中国)化学有限公司;4-乙烯基吡啶(4-VP,纯度99%)购自上海阿达玛斯试剂有限公司;偶氮二异丁腈(AIBN,纯度99%)购自上海麦克林生化科技有限公司;环氧乙烷(纯度99%)购自上海麦克林生化科技有限公司;乙酸乙酯、四氢呋喃、甲醇、丙酮和二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司。3-乙烯基-1-(4-乙烯基苄基)咪唑碘盐[VBVIm]I参照文献[21]方法制备(见本文支持信息),其核磁氢谱如图S1所示(见本文支持信息)。

Avance NEO 400WB 固体宽腔超导核磁共振波谱仪(MAS NMR),德国Bruker公司;AVANCE III HD500型核磁共振波谱仪,瑞士Bruker公司;Sigma 300扫描电子显微镜,德国ZEISS公司;Quadrascorb evo全自动比表面及孔径分析仪,美国Quantachrome公司;NEXUS670傅里叶变换红外光谱仪,美国Thermo Nicolet公司;TGA/DSC 3+型热重分析仪(TGA),瑞士Mettler Toledo公司;GC-2014型气相色谱仪[GC,DM-1701型毛细管色谱柱(30 m×0.53 mm×1.0 μm),氢火焰离子化检测器],日本岛津公司。

1.2 实验过程

1.2.1 聚离子液体的制备 聚离子液体[P(VBVImI-VIm)-*n*],*n*为VIm与VBVImI的摩尔比]由离子液体

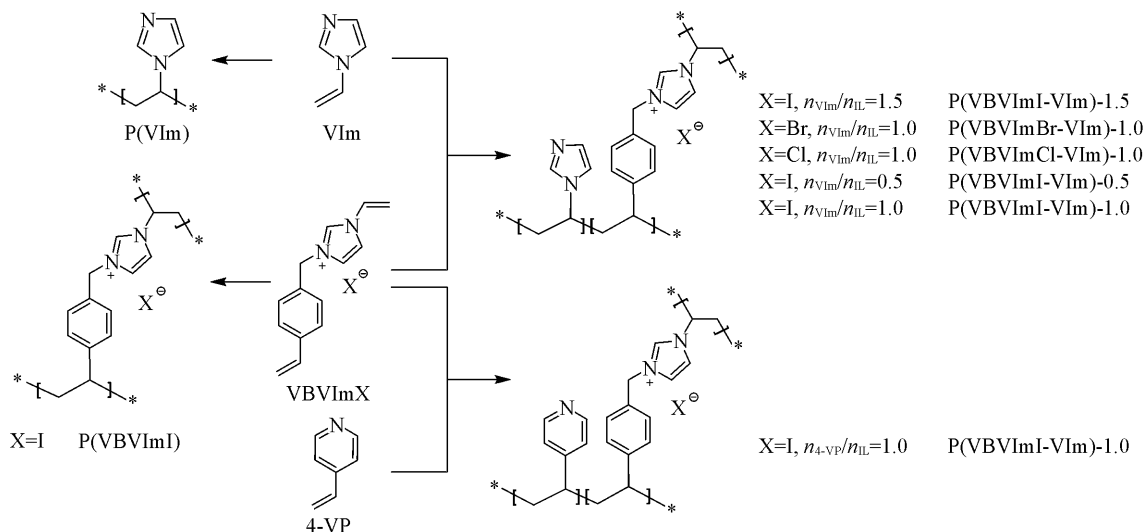
和有机碱单体经自由基共聚合成. 以聚离子液体P(VBVIImI-VIm)-1.0为例, 将[VBVIIm]I(3.382 g, 10 mmol), DMF(5 mL)和VIm(0.941 g, 10 mmol)依次加入50 mL两口圆底烧瓶中, 在N₂气氛下, 在室温下搅拌得到浅黄色均匀的液体. 随后加入AIBN(0.432 g, 质量分数10%), 在80 °C下搅拌24 h. 反应结束后, 用甲醇和丙酮多次洗涤所得聚合物, 以除去未反应的原料和低聚物; 在60 °C下真空干燥2 h, 得到浅黄色固体产品4.064 g, 收率为94%. 采用相同的方法制备了聚离子液体P(VBVIImBr-VIm)-1.0, P(VBVIImCl-VIm)-1.0, P(VBVIImI), P(VBVIImI-VIm)-0.5, P(VBVIImI-VIm)-1.5和P(VBVIImI-4-VP)-1.0和P(VIm).

1.2.2 CO₂辅助环氧乙烷水合反应 向聚四氟乙烯为内衬的不锈钢反应釜中依次加入P(VBVIImI-VIm)-1.0(0.432 g, 摩尔分数2%)、水(1.350 g, 75 mmol)、环氧乙烷(EO, 2.220 g, 50 mmol), 将反应釜封闭, 通入1.5 MPa CO₂, 在110 °C下反应3 h. 反应结束后, 将反应釜冷却至室温, 缓慢排除釜内气体, 使用丙酮稀释并转移反应液, 过滤除去其中的催化剂, 滤液以联苯为内标, 使用气相色谱分析产物的组成.

2 结果与讨论

2.1 多孔聚离子液体的合成

根据CO₂辅助环氧乙烷水合机理^[13], 将聚离子液体设计为含有卤素阴离子和有机碱催化物种的聚合物, 这些物种分别作为环加成与酯水解的催化活性中心. 离子液体单体(IL)采用[VBVIIm]X(X表示不同的卤素阴离子), 该单体具有刚性结构且自身可作为交联剂, 有助于形成稳定的多孔结构, 而碱性基团可选择含有C=C双键的有机碱. 两种功能基团经自由基引发聚合, 制备出多孔聚离子液体(Scheme 1). 利用VIm与不同阴离子的离子液体单体[VBVIIm]X(X=I, Br, Cl)按摩尔比1:1混合, 制备的聚离子液体命名为P(VBVIImX-VIm)-1.0; 利用VIm和VBVIImI不同比例(0.5:1, 1.5:1)混合, 制备的聚离子液体命名为P(VBVIImI)-0.5和P(VBVIImI-VIm)-1.5; 利用不同有机碱4-乙炔基吡啶(4-VP)与离子液体单体[VBVIIm]I按摩尔比1:1混合, 制备的聚离子液体命名为P(VBVIImI-4-VP)-1.0; 利用VIm自身聚合, 制备的聚合物命名为P(VIm); 利用[VBVIIm]I自身聚合, 制备的聚离子液体命名为P(VBVIImI).



Scheme 1 Schematic illustration of the synthetic procedure for poly(ionic liquid)s and P(VIm)

2.2 多孔聚离子液体的表征

使用魔角旋转¹³C固体核磁共振波谱(¹³C MAS NMR)对所制备的聚离子液体进行结构表征. 如图1(A)与图S2(见本文支持信息)所示, 在聚离子液体¹³C MAS NMR谱图中未观察到属于聚合单体[VBVIIm]I(δ 110, 115), VIm(δ 101)和4-VP(δ 118)的乙烯基C信号峰^[22], 并且在 δ 40左右处出现新的C信号峰, 它归属于单体的乙烯基聚合后所形成的饱和碳原子^[23], 这些信息表明了聚离子液体的成功

聚合. 采用傅里叶变换红外光谱(FTIR)对所合成的一系列聚合物以及离子液体单体进行表征. 如图1(B)与图S3(见本文支持信息)所示, 在 1596 cm^{-1} 处的信号峰归属于[VBVIm]I的乙烯基C=C伸缩振动^[22], 而在各聚离子液体中并未观察到此处信号峰, 这表明单体已成功聚合. 在 3072 cm^{-1} 处的吸收峰归属于聚离子液体中苯环的C-H伸缩振动^[24], 在 1648 cm^{-1} 处的吸收峰归属于聚离子液体中C=N面内弯曲振动, 在 1165 cm^{-1} 处的吸收峰归属于聚离子液体中C-N伸缩振动^[22], 以上信息进一步证明了各聚离子液体已成功被合成. 利用热重分析(TGA)研究了各聚离子液体的热稳定性, 如图1(C)与图S4(见本文支持信息)所示, 聚离子液体的初始失重发生在 $25\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间, 这主要是由于聚合物吸附水的蒸发. 随着温度的升高, 在 $300\sim 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内出现了第二阶段的失重, 这是由于苯环和咪唑环的分解^[25]. 所有的聚离子液体均表现出良好的热稳定性, 分解温度高于 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

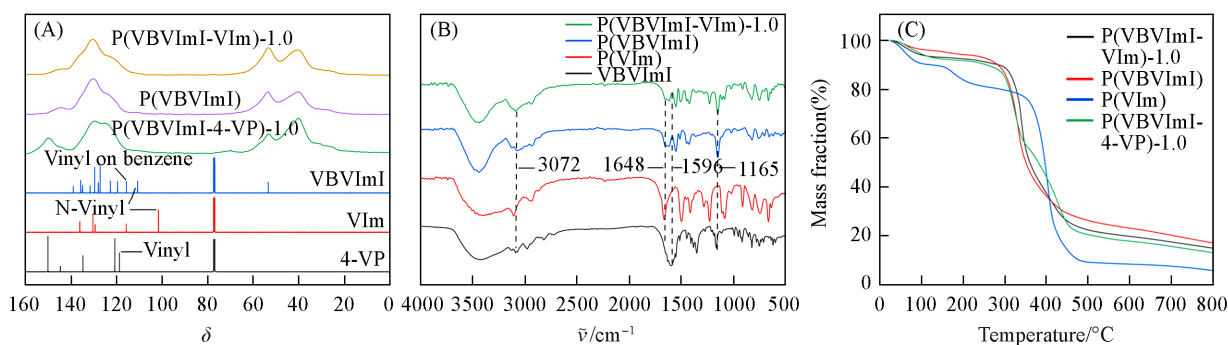


Fig. 1 ^{13}C MAS NMR spectra of poly(ionic liquids) and ^{13}C NMR spectra of [VBVIm]I, VIm and 4-VP(A), FTIR spectra of poly(ionic liquids), P(VIm) and [VBVIm]I(B) and TGA curves of poly(ionic liquids) and P(VIm)(C)

通过扫描电子显微镜(SEM)研究了P(VBVImI-VIm)-1.0的表面形貌. 由图2(A)和(B)可见, P(VBVImI-VIm)-1.0的表面由不同大小($50\sim 160\text{ nm}$)的块状物团聚并堆叠在一起, 呈现珊瑚状结构. 此外, 元素分布图像显示, 氮、碘元素在P(VBVImI-VIm)-1.0中均匀分布[图2(C)和(D)], 这表明离子液体单体与乙烯基咪唑均匀聚合. P(VBVImBr-VIm)-1.0与P(VBVImCl-VIm)-1.0也观察到相似的结果(图S5和图S6, 见本文支持信息).

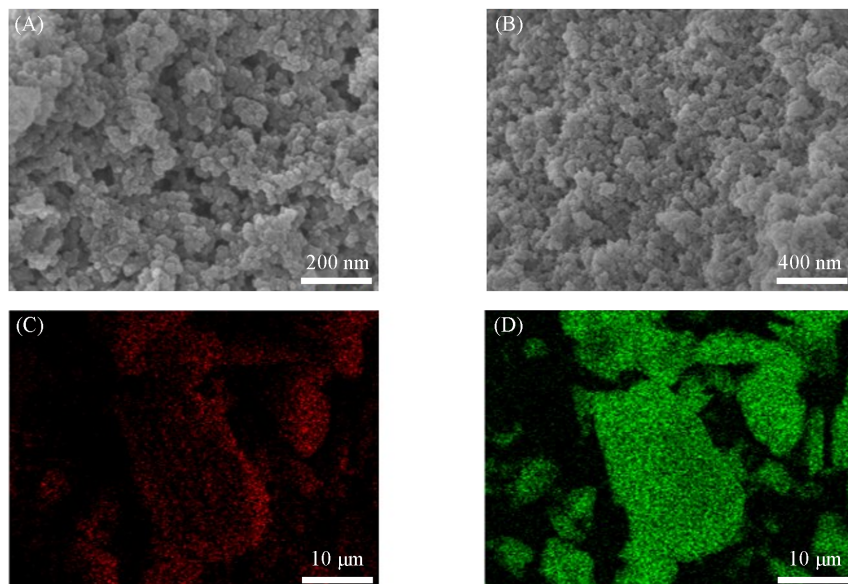


Fig. 2 SEM images(A, B) and elemental mapping images of N(C), I(D) of P(VBVImI-VIm)-1.0

通过 N_2 气吸附-脱附实验测试了聚离子液体的比表面积、孔容以及孔径分布. 由表1可见, 在不含VIm时, 聚离子液体P(VBVImI)的比表面积($374.7\text{ m}^2/\text{g}$)最大. 随着VIm比例的增加(0.5, 1.0, 1.5),

聚离子液体[P(VBVIml-VIm)-*n*]的比表面积逐渐降低,分别为145.5, 106.4和100.9 m²/g.这是由于随着VIm含量的增加,刚性骨架结构的离子液体占比下降,不利于构筑多孔结构. P(VIm)由于不含刚性交联剂,比表面积仅有6.0 m²/g.而不同卤素阴离子或不同有机碱的多孔聚离子液体P(VBVImlBr-VIm)-1.0, P(VBVImlCl-VIm)-1.0以及P(VBVIml-4-VP)-1.0的比表面积分别为107.9, 107.3和127.9 m²/g,与P(VBVIml-VIm)-1.0的比表面积相近.根据P(VBVIml-VIm)-1.0的N₂气吸附-脱附等温线所示,曲线呈现出明显的IV型等温线和H3型回滞环,表明聚离子液体的孔隙是颗粒堆积形成的狭缝孔;由P(VBVIml-VIm)-1.0的孔径分布图可以看出,孔径分布在90 nm左右最为集中,这说明聚离子液体属于大孔材料(图S7,见本文支持信息).其余的多孔聚离子液体表现出了相似的特征(图S8~图S13,见本文支持信息).所合成的聚离子液体具有多孔(大孔)结构和较大的比表面积,作为多相催化剂,有利于反应底物的扩散与传质.此外,采用酸碱滴定法测定了聚离子液体中碱性位点含量,测定的碱性位点含量与理论值基本一致,这表明有机碱与离子液体单体以相应的摩尔比成功聚合.

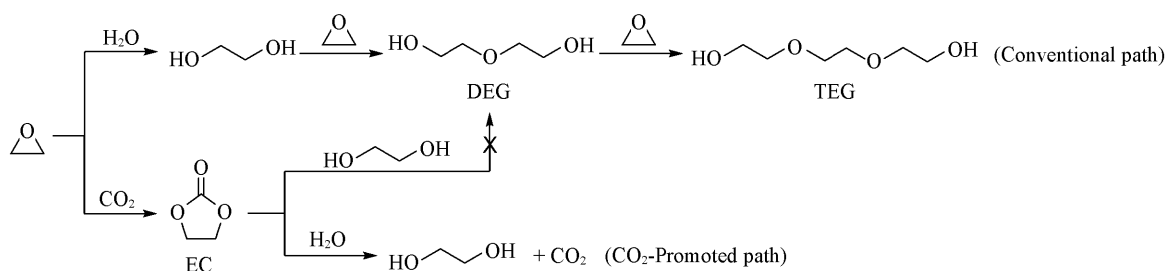
Table 1 Surface area, pore volume and number of basic sites of poly(ionic liquid)s

Catalyst	Surface area ^a /(m ² ·g ⁻¹)	Pore volume ^b /(cm ³ ·g ⁻¹)	Number of basic sites ^c /(mmol·g ⁻¹)
P(VBVIml)	374.7	0.86	—
P(VBVIml-VIm)-0.5	145.5	0.57	1.26(1.30)
P(VBVIml-VIm)-1.0	106.4	0.61	2.24(2.31)
P(VBVIml-VIm)-1.5	100.9	0.59	3.13(3.13)
P(VIm)	6.0	0.01	10.63(10.63)
P(VBVImlBr-VIm)-1.0	107.9	0.41	2.44(2.60)
P(VBVImlCl-VIm)-1.0	107.3	0.46	2.60(2.93)
P(VBVIml-4-VP)-1.0	127.9	0.41	2.18(2.26)

a. Surface area calculated by the BET method; b. total pore volumes evaluated at $p/p_0=0.99$; c. the value in parentheses represents the theoretical number of basic sites.

2.3 多孔聚离子液体催化CO₂辅助环氧乙烷水合反应

乙二醇的传统合成方法是环氧乙烷直接水合法,反应过程中生成的乙二醇极易与环氧乙烷发生缩合反应,生成副产物DEG和TEG(Scheme 2, Conventional path).而CO₂辅助环氧乙烷水合反应则是以CO₂为气氛,环氧乙烷先与CO₂发生环加成反应生成中间产物碳酸乙烯酯(EC),进一步水解生成乙二醇并释放CO₂(Scheme 2, CO₂-promoted path).在此过程中,中间产物碳酸乙烯酯不与乙二醇发生反应,从而抑制了副产物的生成,大大提高了乙二醇的收率和选择性^[13].



Scheme 2 Reaction paths for hydration of ethylene oxide

以CO₂作为反应气氛,探究了多孔聚离子液体催化环氧乙烷水合反应的性能,结果列于表2.在CO₂气氛下,P(VBVIml-VIm)-1.0在H₂O/EO摩尔比低至1.5:1的条件下,乙二醇(MEG)的收率可以达到96.5%,选择性达到96.5%(表1 Entry 1).相比之下,以N₂气为反应气氛时,乙二醇的收率仅有42.4%,选择性仅有43.0%,同时反应产生大量的副产物DEG(25.1%)和TEG(2.0%)(表2 Entry 2),这说明CO₂的存在有利于抑制缩合反应,提高乙二醇的选择性.考察了不同VIm用量对于催化性能的影响,降低有机碱含量,以P(VBVIml-VIm)-0.5为催化剂时,乙二醇的收率下降至95.3%,中间产物EC收率升高到1.2%,这是由于催化EC水解的碱性中心VIm用量不足,EC未能完全水解^[26];提高有机

Table 2 Hydration of EO under CO₂/N₂ atmosphere catalyzed by poly(ionic liquid)s*

Entry	Catalyst	Reaction atmosphere	Yield(%)				MEG Select.(%)
			MEG	EC	DEG	TEG	
1	P(VBVIml-VIm)-1.0	CO ₂	96.5	0.5	1.5	0	96.5
2		N ₂	42.4	0	25.1	2.0	43.0
3	P(VBVIml-VIm)-0.5	CO ₂	95.3	1.2	1.7	0	95.4
4	P(VBVIml-VIm)-1.5	CO ₂	95.0	0.4	2.0	0	95.6
5	P(VBVImlBr-VIm)-1.0	CO ₂	88.1	4.9	2.8	0	89.4
6	P(VBVImlCl-VIm)-1.0	CO ₂	74.2	1.2	12.0	0	74.6
7	P(VBVIml-4-VP)-1.0	CO ₂	95.4	0.6	1.0	0	97.3
8	P(VBVIml)	CO ₂	75.0	21.6	0.7	0	76.5
9	P(VIm)	CO ₂	58.6	0.1	18.9	0	60.7
10	VBVIml + VIm	CO ₂	96.9	0.1	1.2	0	97.5

* Reaction conditions: ethylene oxide(2.2 g, 50 mmol), H₂O(1.35 g, 75 mmol), catalyst(1 mmol, 2%, molar fraction), 110 °C, 3 h, 1.5 MPa.

碱含量,以P(VBVIml-VIm)-1.5为催化剂时,乙二醇的收率下降至95.0%,副产物DEG的收率升高到了2.0%,这主要是由于有机碱本身也可以作为环氧乙烷直接水合反应的催化剂^[27],在用量过多时,增加了环氧乙烷直接水合反应的活性,从而减弱了二氧化碳辅助路径对副产物的抑制作用.因此,合适的离子液体与有机碱的比例对提高乙二醇的选择性至关重要.

对于不同卤素阴离子的影响进行了考察,以P(VBVImlBr-VIm)-1.0作为催化剂时,乙二醇收率与选择性降低至88.1%与89.4%,DEG收率升高至2.8%;以P(VBVImlCl-VIm)-1.0作为催化剂时,乙二醇收率与选择性进一步降低至74.2%与74.6%,DEG收率显著升高到12.0%(表2 Entries 5, 6).这是由于随着卤素阴离子亲核性的逐渐降低(I>Br>Cl⁻),环氧乙烷环加成的反应速率减慢,未转化的环氧乙烷与乙二醇反应生成了更多的缩合产物^[28].

对不同的有机碱的影响进行了探究,以吡啶为碱中心的P(VBVIml-4-VP)-1.0也可以得到较高的乙二醇收率(95.4%)与选择性(97.3%).为了探究催化剂中离子液体和有机碱在反应中的作用,以单独的聚离子液体[P(VBVIml)]或单独的聚乙烯基咪唑[P(VIm)]催化水合反应.在相同的条件下,P(VBVIml)得到的乙二醇收率为75.0%,EC收率为21.6%(表2 Entry 8),说明该催化剂酯水解的活性较低;而P(VIm)作为催化剂时,乙二醇收率为58.6%,反应生成大量的DEG(18.9%),且EC收率(0.1%)非常低(表2 Entry 9),产物组成与N₂气氛下的反应相似,这主要是由于该催化剂不含环加成活性中心,CO₂没有起到助催化的作用.分别利用P(VBVIml),P(VIm)和P(VBVIml-VIm)-1.0催化环氧乙烷环加成和EC水解反应(表S1和表S2,见本文支持信息),进一步证实离子液体物种为环加成反应的活性中心,有机碱为酯水解反应的活性中心.具有双活性中心的聚离子液体P(VBVIml-VIm)-1.0协同催化了环氧乙烷水合反应.以均相催化剂[VBVIml]I和VIm催化该反应,得到的乙二醇收率为96.9%,选择性为97.5%(表2 Entry10),可以发现,P(VBVIml-VIm)-1.0作为多相催化剂,达到了与均相催化剂相近的催化性能.与其它CO₂辅助环氧乙烷水合反应的催化剂相比(表S3,见本文支持信息),P(VBVIml-VIm)-1.0的催化性能优于已报道的多相催化剂.

2.4 条件优化

以聚离子液体P(VBVIml-VIm)-1.0为催化剂,考察了反应温度、反应时间、CO₂压强、催化剂用量以及水合比对反应的影响,结果如图3所示.由图3(A)可知,反应温度为90 °C时,乙二醇的收率已达到92%,这说明P(VBVIml-VIm)-1.0可以在较为温和的条件下高效合成乙二醇,远低于环氧乙烷非催化直接水合法的反应温度(190~220 °C)^[29].随着反应温度继续升高至110 °C,乙二醇的收率升高至96.5%,中间产物EC收率由4.5%下降至0.5%;继续升温至130 °C,乙二醇的收率下降至94.4%,DEG收率持续升高至2.7%.显然,升高温度有利于EC的水解,但同时也会促进缩合副反应的发生,生成更多的DEG.

由图3(B)可知,反应在0.5 h时乙二醇收率已经达到94.7%,表明反应是一个快反应;当反应时间

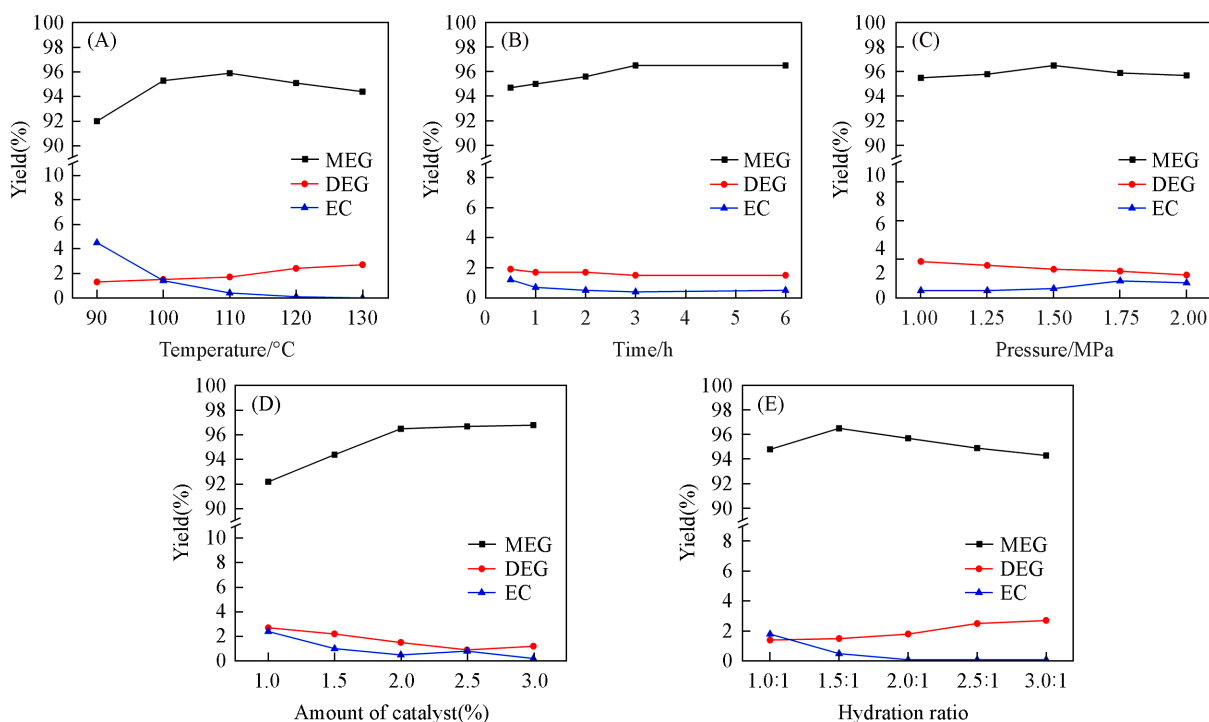


Fig. 3 Optimization of reaction conditions for hydration of ethylene oxide

(A) Effect of temperature [ethylene oxide(50 mmol), H₂O(150 mmol), 3 h, 1.5 MPa CO₂, catalyst(1 mmol)]; (B) effect of time [H₂O(150 mmol), 110 °C, 1.5 MPa CO₂, catalyst(1 mmol)]; (C) effect of pressure [H₂O(150 mmol), 110 °C, catalyst (1 mmol)]; (D) effect of catalyst amount [H₂O(150 mmol), 110 °C, 3 h, 1.5 MPa CO₂]; (E) effect of hydration ratio[110 °C, 3 h, 1.5 MPa CO₂, catalyst(1 mmol)].

延长到3 h, 乙二醇的收率逐渐升高至96.5%, EC收率也从1.2%下降至0.5%。继续反应至6 h, 乙二醇收率不再增加。

由图3(C)可知, CO₂压强由1.00 MPa升高至1.50 MPa时, 乙二醇收率由95.9%升高到最大值(96.5%)。继续升高压强至2.00 MPa, 乙二醇收率下降至95.7%。随着压强的不断增大, DEG的收率从1.9%下降至1.2%, 而EC收率由0.3%升高至0.9%。由此可见, 虽然升高压强可以抑制副产物DEG的生成, 但同时也抑制了EC的水解^[19]。

由图3(D)可知, 当催化剂用量为1.0%(摩尔分数)时, 乙二醇收率高达92.2%, 表明P(VBVIml-VIm)-1.0具有优异的催化性能; 继续增加催化剂用量至2.0%(摩尔分数)时, 乙二醇收率显著升高至96.5%; 继续增加催化剂用量至3.0%(摩尔分数)时, 乙二醇收率为96.8%, 几乎没有变化, 表明反应的收率可能已经接近最大值, 进一步增加催化剂的用量对提高乙二醇的收率影响不大。

由图3(E)可知, 当反应水合比为1.0:1时, 乙二醇的收率可以达到94.8%, 选择性为95.6%, 这表明即使在计量的水合比下, 依旧可以高选择性地合成乙二醇。继续升高水合比至1.5:1, 乙二醇的收率达到最大值(96.5%), 选择性此时为96.5%; 然而, 进一步升高水合比至3.0:1, 乙二醇的收率逐渐下降至94.3%, 同时副产物DEG收率也从1.4%逐渐升高至2.7%。虽然提高水合比有利于中间产物EC的水解, 但较高的水合比抑制了环加成反应生成EC, 促进了环氧乙烷与乙二醇的缩合反应, 从而增加了副产物DEG的生成。

通过对一系列反应条件的考察, 最终确定了P(VBVIml-VIm)-1.0催化CO₂辅助环氧乙烷水合反应的最优反应条件为: 反应温度为110 °C, 反应时间为3 h, CO₂压力为1.5 MPa, 催化剂用量为2.0%(摩尔分数, 基于碘计算), 水合比为1.5:1。在最优反应条件下得到的产物乙二醇的收率为96.5%, 选择性为96.5%。

2.5 循环使用性和底物适用性

可回收性是非均相催化剂的重要特性. 反应结束后, 通过简单的过滤、洗涤与干燥回收催化剂, 并用于下一次的循环实验. 在优化的反应条件下, P(VBVIml-VIm)-1.0 经过6次循环后, 乙二醇收率保持在90%以上(图4). 反应活性略有下降主要是由于催化剂在连续分离和回收过程中不可避免地机械损失.

为了探索 P(VBVIml-VIm)-1.0 的底物适用性, 将其应用于 CO₂ 气氛下多种环氧化物的水合反应. 如表3所示, 环氧丙烷与环氧丁烷实现了高收率(97.1%, 98.1%)和高选择性(97.8%, 99.8%)地合成相应的二醇(表3 Entries 1, 2). 通过适当提高温度和延长反应时间, 缩水甘油、烯丙基缩水甘油醚和苯基缩水甘油醚也以较高的收率(93.0%~95.5%)生成了相应的二醇(表3 Entries 3~5). 这些结果表明, 多孔聚离子液体 P(VBVIml-VIm)-1.0 对于 CO₂ 辅助环氧化物水合反应具有良好的底物普适性.

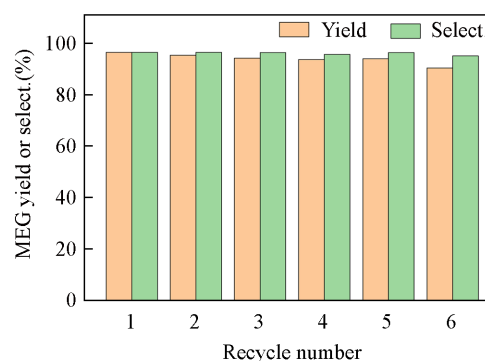

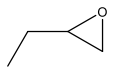
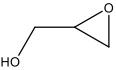
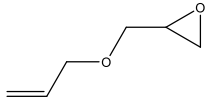
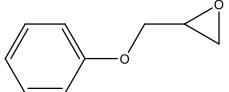


Fig. 4 Recyclability of P(VBVIml-VIm)-1.0 for the CO₂-promoted hydration of ethylene oxide

Table 3 CO₂-promoted hydration of epoxides catalyzed by P(VBVIml-VIm)-1.0^a

Entry	Epoxide	Conv.(%)	Yield(%)		Select.(%)
			Diol	Carbonate	
1 ^b		99.3	97.1	1.2	97.8
2 ^c		98.3	98.1	0.2	99.8
3 ^c		100	93.0	7.0	93.0
4 ^d		100	94.4	5.6	94.4
5 ^d		100	95.5	4.5	95.5

a. Reaction conditions: epoxide(50 mmol), H₂O(75 mmol), P(VBVIml-VIm)-1.0(2%, molar fraction), 1.5 MPa CO₂; b. 3 h, 120 °C; c. 6 h, 130 °C; d. 12 h, 140 °C.

2.6 烟气气氛下的催化性能

考虑到 CO₂ 净化过程中的高能耗、高成本以及复杂的运输和储存问题, 从烟气中直接利用 CO₂ 具有潜在的应用前景^[17]. 研究了在不同 CO₂ 浓度的烟气中, P(VBVIml-VIm)-1.0 催化环氧乙烷水合反应的性能, 结果列于表4. 当烟气中 CO₂/N₂ 为 20%(体积分数)时, 乙二醇的收率达到了 91.0%, 选择性为

Table 4 CO₂-promoted hydration of ethylene oxide under simulated flue gas^{*}

Entry	CO ₂ /N ₂ (%, volume fraction)	Yield(%)		Select.(%)
		MEG	DEG	
1	20	91.0	3.4	93.0
2	30	92.8	3.0	93.6
3	40	93.9	2.6	94.7
4	50	93.2	2.7	94.2
5	70	94.2	1.9	96.0

* Reaction conditions: ethylene oxide(50 mmol), H₂O(75 mmol), P(VBVIml-VIm)-1.0(2%, molar fraction), mixture of CO₂ and N₂(1.5 MPa), 110 °C, 3 h.

93.0%(表4 Entry 1)。当烟气中CO₂/N₂从30%(体积分数)增加到70%时,乙二醇的收率从93.6%增加到96.0%(表4 Entries 2~5)。在烟气气氛下乙二醇的收率和选择性与纯CO₂气氛下差别不大,表明未经额外分离和净化的烟气也可以辅助催化环氧乙烷水合反应。

3 结 论

以刚性离子液体([VBVIm]X)与有机碱为单体,构筑了一系列高比表面积多孔聚离子液体。该聚离子液体具有离子液体和有机碱两种活性中心,可以高效催化CO₂辅助环氧乙烷水合反应,在接近计量的水合比条件下,乙二醇的收率和选择性达到96.5%。同时,多孔聚离子液体催化剂具有良好的底物适用性,多种环氧化物在其催化下的主产物收率均高于93%;且循环6次后活性没有明显的降低,具有良好的循环使用性能。该催化剂可以在烟气气氛下实现高选择性环氧乙烷水合反应,为该过程的工业化提供了可能。

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20240570>。

参 考 文 献

- [1] Yue H., Zhao Y., Ma X., Gong J., *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 4218—4244
- [2] Liang W. B., Chen Y., Hou X. W., Ding G. R., *Chem. Ind.*, **2024**, *42*(1), 58—63, 68(梁文博, 陈颖, 侯雪微, 丁国荣. 化学工业, **2024**, *42*(1), 58—63, 68)
- [3] Marchesan A. N., Oncken M. P., Filho R. M., Maciel M. R. W., *Green Chem.*, **2019**, *21*(19), 5168—5194
- [4] Van Hal J. W., Ledford J. S., Zhang X., *Catal. Today*, **2007**, *123*(1), 310—315
- [5] Yu F. P., Cai H., He W. J., Yang W. M., Xie Z. K., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2010**, *115*(5), 2946—2954
- [6] Li Y. C., Yan S. R., Qian L. P., Yang W. M., Xie Z. K., Chen Q. L., Yue B., He H. Y., *J. Catal.*, **2006**, *241*(1), 173—179
- [7] Li B., Bai S., Wang X. F., Zhong M. M., Yang Q. H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*(46), 11517—11521
- [8] Dai W. L., Wang C. M., Tang B., Wu G. J., Guan N. J., Xie Z. K., Hunger M., Li L. D., *ACS Catal.*, **2016**, *6*(5), 2955—2964
- [9] Xu H., Tian W. W., Xu L. P., Jin X., Xue T., Chen L., He M. Y., Wu P., *Chinese J. Catal.*, **2020**, *41*(7), 1109—1117
- [10] Zhang Z., Zheng Y., Qian L. T., Luo D., Dou H. Z., Wen G. B., Yu A. P., Chen Z. W., *Adv. Mater.*, **2022**, *34*(29), 2201547
- [11] Zhang M. J., Zou N., Luo J. M., Zhong X. H., Li L., *Chem. J. Chinese Universities*, **2024**, *45*(10), 20240113(张孟佳, 邹南, 罗佳美, 钟雄辉, 李玲. 高等学校化学学报, **2024**, *45*(10), 20240113)
- [12] He M. Y., Sun Y. H., Han B. X., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*(37), 9620—9633
- [13] Ding T., Zha J. Y., Zhang D. W., Yuan H. X., Xia F., Gao G. H., *Green Chem.*, **2021**, *23*(9), 3386—3391
- [14] Li M. R., Gu G. G., Yue T. J., Ren W. M., Lu X. B., *J. CO₂ Util.*, **2024**, *80*, 102684
- [15] Zhao Z. Y., Zhang W. D., Jiang L. L., Tao H., Wang S. Y., Wang K. L., Lin W. J., Shi J. L., Li H. R., Wang C. M., *Green Chem.*, **2023**, *25*(9), 3437—3442
- [16] Zhao Z. Y., Lu J. W., Lin W. J., Wang X. M., Bai J. Y., Zheng X. Q., Xie R. X., Shi J. L., Li H. R., Wang C. M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2022**, *61*(44), 16402—16407
- [17] Zhang J. S., Wang X. K., Hu H., Wang Z. Y., Wang L., Zhang J. L., Gao G. H., *Fuel*, **2025**, *381*, 133308
- [18] Yuan H. X., Dang L. L., Tang H. R., Wang B. S., Zhang J. S., Lai T., Gao G. H., *Fuel*, **2023**, *345*, 128210
- [19] Zhang J. S., Dang L. L., Lai T., Yuan H. X., Zhang D. W., Gao G. H., *Fuel*, **2024**, *355*, 129521
- [20] Dang L. L., Yuan H. X., Wang B. S., Zhang J. S., Wang Z. Y., Gao G. H., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2023**, *15*(12), 16017—16025
- [21] Guo M. Z., Zhang L. Y., Du Y., Du W. C., Liu D. T., Guo C., Pan Y. J., Tang D. Q., *Anal. Chem.*, **2018**, *90*(6), 3906—3913
- [22] Kai A. T., Sheng Y. J., Chen Q. B., Zhang J. S., Li S. W., Wu Y. M., Liu H. L., *Chem. Lett.*, **2018**, *47*(7), 913—915
- [23] Zhang Y. Y., Wang B. S., Elageed E. H. M., Qin L., Ni B., Liu X. L., Gao G. H., *ACS Macro Lett.*, **2016**, *5*(4), 435—438
- [24] Chi W. S., Jeon H., Kim S. J., Kim D. J., Kim J. H., *Macromol. Res.*, **2013**, *21*(3), 315—320
- [25] Wang M., Wang X., Zhou J., Gao G. H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2021**, *42*(12), 3701—3708(王蔓, 王鑫, 周静, 高国华. 高等学校化学学报, **2021**, *42*(12), 3701—3708)
- [26] Sun J., Yao X. Q., Cheng W. G., Zhang S. J., *Green Chem.*, **2014**, *16*(6), 3297—3304
- [27] Yang Z. J., Ren N., Zhang Y. H., Tang Y., *Catal. Commun.*, **2010**, *11*(5), 447—450
- [28] Li J., Han Y. L., Lin H., Wu N. H., Li Q. K., Jiang J., Zhu J. H., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, *12*(1), 609—618
- [29] Lu X. Q., Xu H., Yan J. Y., Zhou W. J., Liebens A., Wu P., *J. Catal.*, **2018**, *358*, 89—99

(Ed.: F, K, S)