

分类号: _____

密级: _____

学校代码: 10414

学号: 2011010853



江西师范大学

硕士研究生学位论文

功能化离子液体支载分子筛膜反应器的 制备及其催化缩酮反应研究

Immobilization of Task-specific Ionic Liquids on
MOR Zeolite Membrane: An Novel Catalytic
Membrane Reactor for Ketal Reaction

李章敏

院 所: 化学化工学院

导师姓名: 陶端健、陈祥树

学科专业: 有机化学

研究方向: 离子液体催化应用

二〇一四年 六月

独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名： 签字日期： 年 月 日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解江西师范大学研究生院有关保留、使用学位论文的规定，有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权江西师范大学研究生院可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。

（保密的学位论文在解密后适用本授权书）

学位论文作者签名： 导师签名：
签字日期： 年 月 日 签字日期： 年 月 日

摘 要

无机膜与催化反应结合而构成的膜催化反应过程被认为是催化学科的未来三大发展方向之一，因而膜反应器在化工催化领域具有广阔的应用前景。但是由于催化剂与无机膜耦合等问题，使得催化膜反应器的设计，模拟及推广应用等方面仍困难重重。催化剂在膜上的设计方式一直是催化膜反应器能否高效进行的关键因素，寻找高催化活性的绿色酸性催化剂以替代硫酸等无机液体酸也是催化膜反应器研究的重点和需要解决的难题。由于缩酮反应是工业应用广阔和研究积累较为厚实的一类反应过程，本论文拟以此为研究体系，围绕上述问题，开发基于离子液体催化缩酮反应的膜反应器新工艺，不仅达到反应-分离的目的，而且还可以改造传统缩酮生产工艺和节能减排的效果。

本论文针对绿色化生产环己酮乙二醇缩酮膜催化过程进行了三方面的研究：

第一部分是不同阳离子结构的酸性离子液体的设计及其催化性能研究。论文考察了不同酸性离子液体在缩酮反应中的催化性能和动力学参数。研究发现离子液体的催化活性随离子液体的酸性提高而增强；其次，拟均相模型能较好地描述离子液体催化缩酮反应动力学行为。优选的反应温度在 50 ℃ 左右，离子液体用量为环己酮质量的 0.5%，酮醇摩尔比 1:1，离子液体[Hpy][HSO₄]重复性能考察表明离子液体在重复使用五次后其催化活性并没有明显降低。

第二部分是合成 MOR 分子筛化学负载含 SO₃H 官能团的离子液体高效催化剂 BAIL@MOR 并用于催化缩酮反应研究。研究表明该催化剂具有很好的催化活性，与均相离子液体[BSmim][HSO₄]和 H₂SO₄ 的催化活性相当，最佳反应条件是反应温度为 50 ℃，催化剂用量为环己酮质量的 0.5%（该用量与第一部分实验催化剂离子液体用量相当），酮醇摩尔比为 1:1。此外，通过 X 射线粉末衍射、扫描电镜、氮气吸附脱附、红外、热重等表征了催化剂的结构。

第三部分是将酸性离子液体负载到 MOR 分子筛膜上制得催化膜反应器用于合成环己酮乙二醇缩酮。实验对比发现，MOR 膜负载离子液体能明显提高其催化效率，在反应 6 h 后环己酮的转化率能达到 60%左右，比 MOR 膜（15%）提高了近 45%，渗透侧的分析得到该催化膜的通量为 0.2 kg m⁻²h⁻¹，分离因子为 660。此外，通过 X 射线粉末衍射和扫描电镜证明离子液体成功负载到 MOR 膜上。

关键词：离子液体；缩酮反应；反应动力学；离子液体负载；催化膜反应器

Abstract

Since membrane catalytic reaction process which combine with inorganic membrane and catalytic reaction is considered to be one of the three development directions of the catalytic discipline in future, membrane reactor (MR) has broad application prospects in the chemical industries catalysis. However, the design, simulation and extensive application of catalytic membrane reactor (CMR) are still faced with many difficulties due to the rigorous coupling between catalyst and inorganic membrane. The design approach of catalyst in membrane is the key factor to determine the proceeding of CMR. Besides, environmentally friendly catalyst with high catalytic activity is also highly conceived to replace mineral acid catalyst, such as H_2SO_4 . Therefore, the ketalization reaction was chosen as the research object owing to its widespread popularity. It is very important to thoroughly study the coupling effect derived from reaction and separation, to explore a new reactive separation processes based on CMR for ketalization. Through these efforts, it is not only effective to enhance the integration efficiency, but also change the traditional ketalization technology and match the aim of energy saving and emission reduction.

The present work aimed at the research of green production of cyclohexanone glycol ketal via the membrane catalysis process. Detail research sections are summarized as follows:

The first part of the thesis concerns the design of the BAILs with different cations and the test of their activity. First, several BAILs composed of different cations were synthesized and using as catalysts for the ketalization reaction. It is found that the catalytic activity of BAIL is mainly relevant to its acidity. The stronger acidity the BAILs has, the higher catalytic activity is. Second, the kinetics of ketalization reaction was studied systemically. A pseudo-homogeneous (PH) kinetic model was utilized to correlate the experimental data. It is validated from the comparison between experimental data and the PH model values that the PH model can give a good representation of the ketalization kinetic behavior at a low catalyst loading. The optimization of reaction conditions were reaction temperature of $50\text{ }^\circ\text{C}$, catalyst loading of 0.5% w/w and molar ratio of the reactants of 1:1. The results of

recycling of BAILs demonstrated that [Hpy][HSO₄] could be recycled for up to five times with no appreciable decrease in the conversion of cyclohexanone.

The second part of the thesis concerns the preparation of MOR zeolite supported SO₃H-functionalized BAILs and its use as an efficient heterogeneous catalyst for ketalization. The catalytic performance tests demonstrated that the catalyst BAIL@MOR exhibited excellent catalytic activity compared with homogeneous catalysts such as [BSmim][HSO₄] and H₂SO₄. The optimization of reaction conditions were reaction temperature of 50 °C, molar ratio of the reactants of 1:1 and catalyst loading of 0.5% w/w. Besides, the characterization results of XRD, SEM, FT-IR, TG-DTG and N₂ adsorption-desorption suggested that the BAIL was successfully immobilized on the surface of MOR zeolite by covalent bonds.

The third part of the thesis concerns supporting BAILs into the MOR zeolite membrane as CMR for the production of cyclohexanone glycol ketal. The catalytic performance tests demonstrated that the CMR coated with BAILs showed higher catalytic activity (yield 60%) than simple MOR zeolite membrane (yield 15%), which up 45% after 6 h. Besides, the permeation analysis displays a flux of 0.2 kg m⁻² h⁻¹ together with a separation factor of 660 for water/organic mixture. Characterization results of XRD and SEM also suggested that the BAIL was successfully immobilized on the surface of MOR zeolite membrane.

Key words: Ionic liquids; Ketalization; Reaction Kinetic; Supported ionic liquids; Catalytic membrane reactors

目 录

摘 要	I
Abstract	II
目 录	IV
第一章 文献综述	1
1.1 离子液体.....	1
1.1.1 离子液体简介.....	1
1.1.2 功能化离子液体的设计及其应用.....	1
1.1.2.1 阳离子功能化.....	2
1.1.2.2 阴离子功能化.....	2
1.1.2.3 双功能化离子液体.....	3
1.1.3 负载型离子液体.....	3
1.1.3.1 负载型离子液体的合成.....	4
1.1.3.2 负载型离子液体的应用.....	5
1.2 膜反应器.....	7
1.2.1 膜反应器的简介.....	7
1.2.2 催化膜反应器.....	7
1.2.3 分子筛膜反应器.....	8
1.2.4 缩醛（酮）类香料的研究进展.....	8
1.3 本课题研究目的和意义.....	9
第二章 Brønsted 酸性离子液体催化合成环己酮乙二醇缩酮反应的动力学研究	10
2.1 引言.....	10
2.2 实验部分.....	11
2.2.1 试剂与仪器.....	11
2.2.2 离子液体的合成与表征.....	11

2.2.3	离子液体酸度测定.....	15
2.2.4	离子液体催化醇酮缩酮反应.....	15
2.2.5	动力学实验.....	16
2.2.6	反应平衡试验.....	17
2.2.7	分析.....	17
2.3	结果与讨论.....	17
2.3.1	催化剂的选择.....	17
2.3.2	缩酮反应条件的优化.....	19
2.3.2.1	反应温度对缩酮反应的影响.....	19
2.3.2.2	催化剂用量对缩酮反应的影响.....	19
2.3.2.3	酮醇摩尔比对缩酮反应的影响.....	20
2.3.3	平衡常数的测定.....	21
2.3.4	拟均相模型和反应动力学参数.....	22
2.3.5	离子液体[Hpy][HSO ₄]的重复使用性能考察.....	25
2.4	本章小结.....	26
2.5	符号说明.....	26
第三章	MOR 型分子筛固载 Brønsted 酸性离子液体的制备及其应用.....	27
3.1	引言.....	27
3.2	实验部分.....	28
3.2.1	试剂与仪器.....	28
3.2.2	离子液体的 BAILs 合成.....	28
3.2.3	固载型离子液体催化剂 BAIL@MOR 的合成.....	29
3.2.4	催化剂的表征.....	30
3.2.5	固载型离子液体催化缩酮反应.....	30
3.3	结果与讨论.....	30
3.3.1	催化剂的表征.....	30
3.3.1.1	XRD 表征.....	30
3.3.1.2	FTIR 表征.....	31
3.3.1.3	SEM 表征.....	32
3.3.1.4	TG-DTG 分析.....	33

3.3.1.5 比表面积分析.....	33
3.3.2 固载型离子液体在缩酮反应中的催化性能研究.....	34
3.3.2.1 不同催化剂在缩酮反应中的催化性能.....	34
3.3.2.2 缩酮反应参数的优化.....	35
3.3.2.3 催化剂的重复使用性能.....	37
3.4 本章小结.....	38
第四章 MOR 型分子筛催化膜反应器的制备及其应用	39
4.1 引言.....	39
4.2 实验部分.....	40
4.2.1 试剂与仪器.....	40
4.2.2 催化膜的合成.....	40
4.2.2.1 离子液体 BAILs 的合成.....	40
4.2.2.2 MOR 型分子筛膜的合成	41
4.2.2.3 MOR 型分子筛膜负载离子液体的制备	42
3.2.3 催化膜的表征.....	42
4.2.4 催化膜催化缩酮反应.....	43
4.3 结果与讨论.....	43
4.3.1 XRD 表征	43
4.3.2 SEM 表征	44
4.3.3 EDX 表征	44
4.3.3 催化膜反应器在缩酮反应中的催化性能.....	45
4.4 本章小结.....	46
第五章 结论与展望	47
5.1 结论.....	47
4.2 展望.....	48
参考文献	49
个人 简 历	58
在学期间公开发表论文及著作情况	59
致 谢	60

第一章 文献综述

1.1 离子液体

1.1.1 离子液体简介

离子液体 (Ionic Liquid), 又称室温离子液体 (Room Temperature Ionic Liquid), 是指由有机阳离子和无机 (或有机) 阴离子组成的一类有机熔盐。离子液体由于具有阴阳离子的“可设计性”和结构的“可调节性”的特点, 人们根据需要可以设计合成不同性质和功能的离子液体。

离子液体的合成方法包括一步法和两步法。一步法就是通过季铵化反应或酸碱中和反应一步合成, 该法操作简便, 无副产物。多数离子液体采用两步法合成, 第一步是将叔胺与卤代烃反应生成季铵的卤化盐, 第二步是采用目标阴离子置换出卤素阴离子或者加入 Lewis 酸来得到目标离子液体。

离子液体作为一类新颖的溶剂和软功能材料, 与传统的有机溶剂及电解质相比, 离子液体具有以下优点^[1-4]: 1. 较宽的液体稳定范围, 在室温或接近室温的条件下呈液体状态, 液体范围从接近室温到 300 °C 以上, 具有良好的物理及化学稳定性; 2. 较低的蒸汽压, 不易挥发, 在使用过程中不会产生有害气体; 3. 具有较好的溶解能力, 能溶解许多有机、无机、金属有机化合物和高分子材料; 4. 较高的导电性, 电化学窗口宽; 5. 较强的催化活性, 在有机合成中既可以作为溶剂, 又可以作为催化剂来催化有机反应。

基于以上特点, 离子液体被广泛应用于催化、有机合成以及更多化学相关的各个领域^[5]。例如用于有机物和金属离子的萃取^[6-7], 在电化学方面的应用^[8], 金属纳米材料的制备^[9]以及对酸性气体的吸收^[10-11]等等。

1.1.2 功能化离子液体的设计及其应用

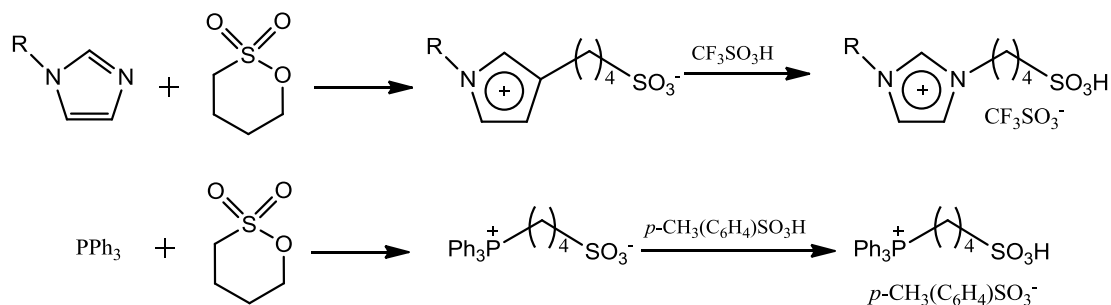
基于离子液体的“可调节性”, 人们在离子液体基本结构上引入功能化基团, 可以设计适用于各种特殊领域的功能化离子液体 (task-specific ionic liquid)。功能化离子液体是指在普通离子液体的阴阳离子中引入官能团或者阴阳离子本身

具有特殊结构使得离子液体具有某种特殊的功能, 功能化离子液体是目前离子液体化学中发展最为迅速的领域之一, 作为催化剂或反应溶剂被广泛应用。

功能化离子液体的合成采用与常规离子液体相类的合方法, 选用带有含有特定官能团的原料, 经与普通离子液体相似的反应过程来合成。功能化离子液体是在普通离子液体制备的基础上, 将有机酸卤化物、卤代羧酸及其衍生物和催化剂等官能键合到普通离子液体的阳离子或阴离子上而得到, 主要分为阳离子的功能化、阴离子的功能化、含双官能团的功能化离子液体几大类。

1.1.2.1 阳离子功能化

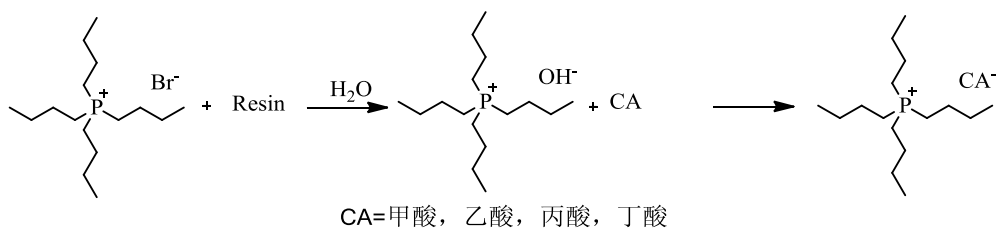
大多数离子液体的功能化都集中在阳离子上, 因为阳离子功能化合成过程成熟, 一步即可完成。Brønsted 酸性离子液体由于含有活泼氢的酸性基团, 是比较常见的一类阳离子功能化离子液体, 其中磺酸离子液体是目前酸性最强的 Brønsted 酸性离子液体。目前报道的磺酸离子液体基本都采用 Davis 等人^[12]提出的方法制备, 即胺或磷与磺酸内酯反应得到具有磺酸根的内盐, 内盐再跟强酸混合制备而成。其反应方程式如下:



1.1.2.2 阴离子功能化

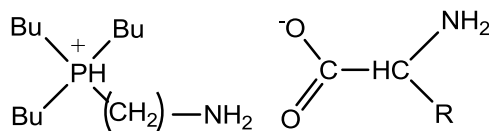
由于离子液体的阴离子通常为-1价卤素离子, 因而阴离子功能化的结构调变较小, 有机阴离子因为合成过程复杂而限制了官能团的引入。因此, 阴离子的功能化通常采用一价金属盐与卤素阴离子置换的方法或者采用离子交换法将卤素置换成 OH 再酸碱中和来获得。

例如: 陶端健等人通过阴离子交换的方法合成出阴离子为羧酸的功能化碱性离子液体, 用于催化合成丙二醇单甲醚^[13]。

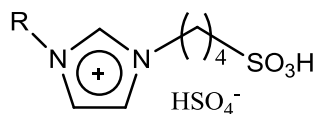


1.1.2.3 双功能化离子液体

为了赋予离子液体更多的功能和性质, 在同一个离子液体中引入两个以上的官能团, 使离子液体展现出更多的优势, 其合成方法与之前的功能化离子液体相类似。例如: 张锁江等人在阴阳离子上均引入氨基, 以增加对 CO_2 的吸收^[14]。



类似的, 合成阴阳离子均含 Brønsted 酸的离子液体与前述合成方法也很一致, 只是用来酸化含磺酸根阴离子、阳离子的强酸选用了多元的硫酸, 因此该离子液体的 Brønsted 酸的酸密度比前述 Brønsted 酸性离子液体更高^[15]。



1.1.3 负载型离子液体

离子液体作为催化剂尽管在均相催化反应中体现出很好的催化活性和选择性, 但是仍不可避免的存在以下问题: 首先, 大量的离子液体作为溶剂或者催化剂应用在均相催化反应中不可避免生成许多难以除去的废弃物, 从环境的角度来看也是不可取的; 其次, 尽管有些离子液体已经商业化了, 但是离子液体昂贵的价格仍然制约着其广泛使用; 再次, 由于离子液体具有较高的粘度, 只有离子液体外表面的活性成分与原料接触, 大多数的活性组分在离子液体里面, 从而影响生产速率; 最后, 有机产物跟离子液体的分离需要用到大量的传统有机溶剂; 而且, 为了减小杂质对反应的影响, 要想制备出不含杂质的纯离子液体是非常困难的。因此, 尽管离子液体在实验室的均相催化中显示出不错的催化效果, 但是在大规模工业化生产中并没有很好的前途^[16]。

非均相催化剂由于具有易分离, 可重复使用, 催化剂用量低, 腐蚀性小和连续化生产中操作方便等优点, 因此“固载”或者“杂化”是众所周知的用来支载液相催化剂^[17]。固载型催化剂的目的是将离子液体中的活性组分转移到载体中, 将

离子液体的优势（如不易挥发和溶剂效应）和非均相载体具有的催化功能团或者活性成分（如含有 Brønsted 酸性基团和金属）的优势相结合。通过共价键或其他方式负载在多孔固体支撑材料上的离子液体可以溶解或者结合各种均相或者非均相催化剂。因此跟均相反应相比，这种固载型非均相催化剂可应用于固定床反应器，使反应连续化进行，还可以节约成本和提高经济效益。

最早研究离子液体固载化的是 1988 年 V.Rao 等人^[18]将氯化钡/氯化铜熔融盐混合物负载到多孔硅胶上并应用与烯烃部分氧化；由于固载型离子液体比两相催化均有更好的应用前景，最近几年受到人们的广泛关注的，最近二十年内 SCI 收入的关于固载型离子液体的文章有 1600 多篇，其中有不少的综述对固载型离子液体的制备及其催化方面的应用进行了归纳总结^[16, 19-21]。



图 1.1 主题为(support) OR (immobilize) AND (ionic liquid)检索到的文献在 SCI 收入情况

1.1.3.1 负载型离子液体的合成

固载型离子液体的制备方法一般可以采用浸渍法、化学嫁接法^[22]、溶胶-凝胶方法^[23]等。浸渍法是最早使用的方法，即通过分子间作用力对离子液体进行固定，其操作方法比较简单，但是该方法的不足之处是：活性组分在反应中易流失，不适合有可溶有机物的反应，负载量难以控制等。化学嫁接法是通过化学键将有机物和载体结合在一起，该方法克服了浸渍法的缺点。该法通常是将离子液体通过硅烷基桥接的方式连接到载体上。邓友全课题组提出溶胶-凝胶法，其实质是将离子液体简单地包埋在硅溶胶颗粒孔内^[24]。制备固载型离子液体常用的载体是硅胶、多孔分子筛、有机高分子材料，这些材料通常价格便宜，大的比较面积和孔隙率，足够的力学强度和化学、热稳定性。

1.1.3.2 负载型离子液体的应用

固载型离子液体在催化领域应用比较广泛，如： CO_2 环加成反应^[25]，酯交换反应^[26-27]，氧化反应^[28]等。其中将 Brønsted 酸性功能化离子液体固载化并应用在催化领域的研究近些年来报道的较多。

一、 SO_3H 功能化的固载型离子液体催化应用

在 2006 年，Yokoyama 课题组^[29]报道了将含有酸性 SO_3H 基团的 1-烷基咪唑型离子液体通过共价键负载于硅胶上，用于催化芳香化合物的硝化反应（图 1.2 所示）。催化剂的合成过程以及硝化反应催化结果分别见图 1.1，实验结果表明固载型离子液体催化剂 **III 14a** 和 **III 14b** 都显示出比未负载的离子液体催化剂 **14a** 和 **14b** 表现更高的催化活性，而且还表现出固体类催化剂很好的分离性能和重复使用性能。类似的，含 SO_3H 基团的固载型离子液体还应用在酰氨基烷基萘酚^[30]、缩醛^[31]、缩酮^[32]、酯化^[33]等催化反应中。

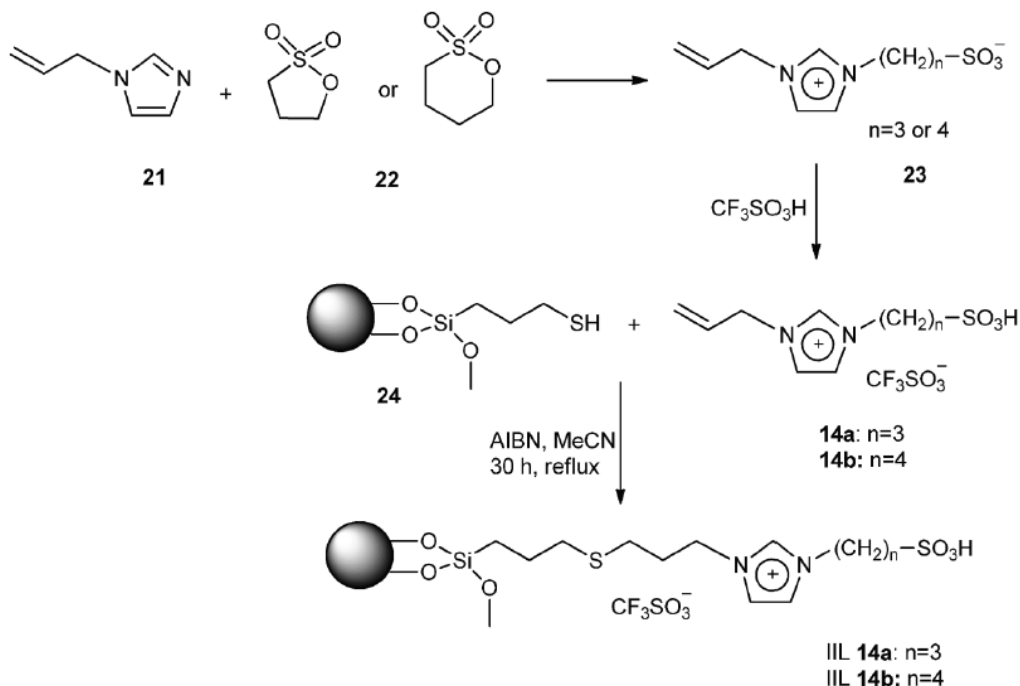


图 1.2 固载型离子液体催化剂的制备过程

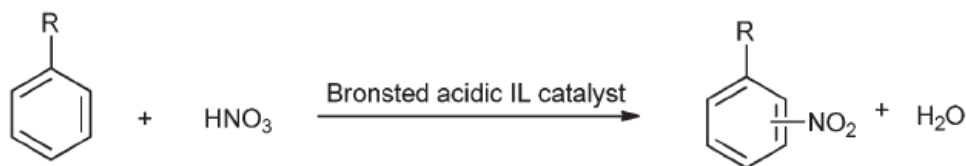


图 1.3 固载型离子液体催化芳香化合物的硝化反应

二、COOH 功能化的固载型离子液体催化应用

离子液体中如果含有强 Brønsted 酸性的 COOH 基团，对 CO₂ 的环加成反应应该有很好的增强作用，带着这一想法，Park 等人^[34]合成出了一系列含有羧酸功能化的咪唑型离子液体，并将他们负载在硅胶的表面，合成出一系列非均相催化剂(合成过程见图 1.3)，并用于 CO₂ 的环加成反应。实验结果发现与不含 COOH 的离子液体相比较，这类含 COOH 的离子液体表现出更好的催化性能，可能是由于含 COOH 的离子液体能加速反应速率和跟阴离子发生协同作用的结果。

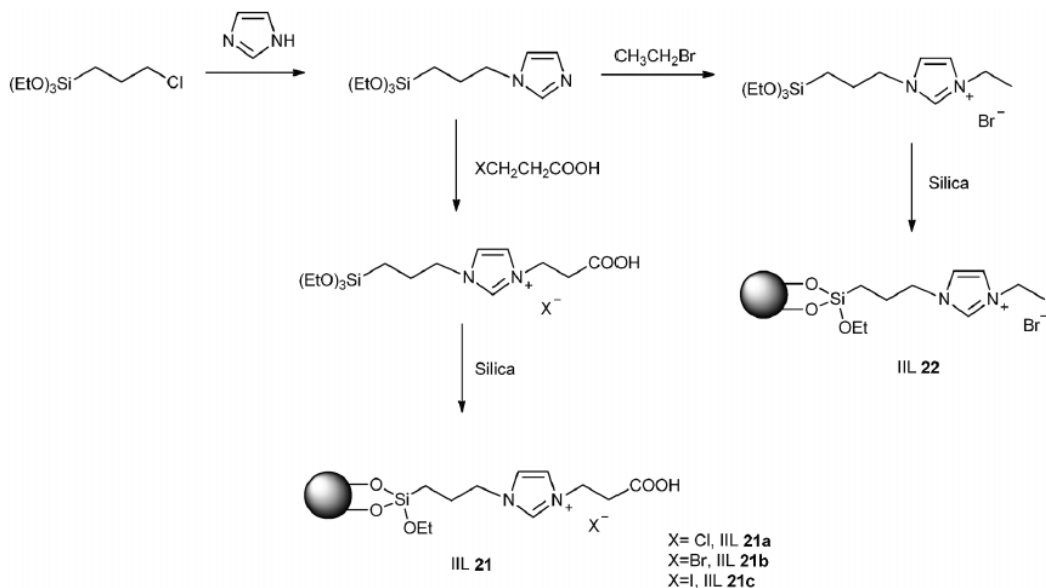


图 1.4 COOH 功能化固载型离子液体的合成过程

三、OH 功能化的固载型离子液体催化应用

由于 OH 中的 H 能够跟 O 或者 N 原子形成氢键，使得环氧化物上的 C-O 后者 C-N 键极化，从而有利于亲核试剂从反面进攻环氧化物上的 β 碳原子。这一想法说明如果离子液体中含有 OH 则有利于 CO₂ 的环加成反应。2009 年，张等人^[35]就报道了三种不同的聚乙烯树脂负载的含 OH 功能化的离子液体（制备过程见图 1.4），并用于催化合成环状碳酸酯，实验表明这种聚合物负载离子液体催化剂表现出跟该离子液体一样的催化效果，产率和选择性均达到 99% 以上。

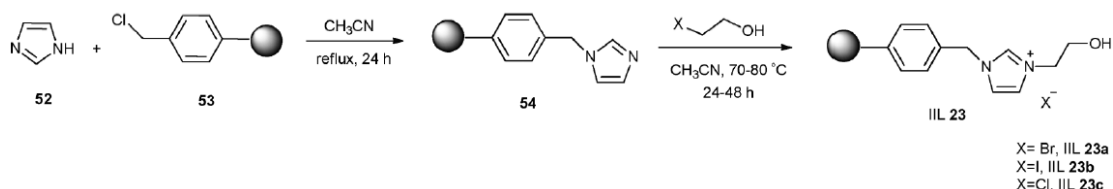


图 1.5 制备聚合物负载双功能化的离子液体

1.2 膜反应器

化学和石化工业在世界经济中占有重要地位,然而他们也是世界资源与能源消耗的主要产业,也是造成工业污染的主要源头。化学反应和分离过程是化学与石化工业的核心过程。因此,提高反应与分离效率是工业生产中降低能耗,节约成本以及减少环境问题的核心步骤。为此,寻求一种高效、节能和环保的生产方式已成为化学和石化工业中的一种趋势。实现这一目标可以从高效绿色化学合成和分离过程强化两个方面着手。其中,绿色化学合成主要集中在对新型高效催化剂和合成路线的研究。例如采用离子液体、生物酶制剂等取代传统的 H_2SO_4 , HCl 等强腐蚀性质子酸催化剂。而分离过程强化分为设备和过程集成强化两种方式,前者主要集中在对新型高效反应器的研究和开发;后者主要集中在反应-传热、反应-反应、反应-传质等几种耦合方式研究。其中将反应和分离两个相对独立过程有机结合的反应-传质耦合过程,可以在线实现副产物的脱除,打破原有反应平衡的限制,提高转化率和收率,因而具有广阔的应用前景^[36]。

1.2.1 膜反应器的简介

根据 IUPAC 的定义,膜反应器(Membrane Reactors, MR)是将膜分离器与反应器集成为一体的反应分离单元设备^[37]。膜材料是决定膜反应器性能、造价及工业化应用的最关键因素,膜可以根据自身的性质,几何形状和分离特点加以分类。简而言之,膜可以分为无机膜,有机膜,有机-无机杂化膜。与有机膜相比,无机膜具有耐热、耐腐蚀、耐细菌和高强度等优点,在化工、环保、生物等方面具有良好应用前景,是化学工程、催化反应、材料等诸多领域研究与应用的热点^[38]。无机膜按其材料组成可分为陶瓷膜、碳膜、二氧化硅膜、分子筛膜、金属氧化膜(氧化铝、氧化锆、氧化钛)、钯膜、银膜以及合金膜等等。

1.2.2 催化膜反应器

在膜反应器的研究初期,仅仅是通过把反应器和膜分离器这两种单元设备进行简单串联来实现反应与分离功能的。于是在 1960 年 Gryaznov 等人^[39]率先提出催化膜反应的概念,催化膜反应器(Catalytic Membrane Reactors, CMR)是一种通过将反应和分离过程相耦合的技术,它不仅将化学反应与膜分离进行了结合,而且这两个单元耦合在一起具有协同效应,这项技术的理念就是为了化学生产的绿色和可持续发展,同时减少能源消耗,降低污染,增强分离效率、产率和收率^[40-42]。随着膜材料尤其是无机膜材料的发展,使得催化膜反应器的应用更加

广泛。例如, Bobrov 等人^[43]用化学气相沉积法将 Mo 沉积在无机膜表面用于催化丙烷脱氢反应。Tan 等人^[44]设计出混合导体陶瓷催化膜反应器, 用于甲烷部分氧化制备合成气。

1.2.3 分子筛膜反应器

新的膜材料的飞速发展, 为膜技术的应用开辟了广阔的前景, 其中分子筛膜反应器 (Zeolite membrane reactors, ZMR) 受到越来越多研究者的关注, 目前已有不少关于该方面的文献和专利报道。表 1.4 列出了目前世界上几个主要研究分子筛膜反应的课题组^[45]。分子筛膜反应器可以应用在不同的领域, 例如二甲苯异构化反应^[46-47], 乙醇酯化反应^[48], 橄榄油的水解^[49], 甲醇的生产^[50]等等。

表 1.4 分子筛膜反应器的主要研究机构^[45]

Investigator	Institution	Number of papers
Yeung, K.L. (King Lun)	Hong Kong University of Science and Technology	15
Dalmon, J.A. (Jean Alain)	Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon	10
Jansen, J.C. (Jacobus)	Delft University of Technology	9
Coronas, J. (Joaquin)	Universidad de Zaragoza	9
Menendez, M. (Miguel)	Universidad de Zaragoza	7
Santamaria, J. (Jesus)	Universidad de Zaragoza	7
Gora, L. (Leszek)	Delft University of Technology	7

其中, Tarditi 等人^[46]在多孔不锈钢管制备出 ZSM-5 膜并成功应用与二甲苯异构体的分离, 这在工业中很有应用价值。Iglesia 等人^[48]用 MOR 和 A 分子筛膜制成膜反应器, 并成功应用在乙酸和乙醇的酯化反应中; Yeung 等人^[51]采用亲水性 ZSM-5 分子筛膜用于催化 Knoevenagel 缩合反应; 最近, Zhou 等人^[52]采用强酸性阳离子交换树脂作为催化剂, 在耐酸性 MOR 型分子筛膜反应器中合成了丁二酸酯, 在接近理论的酸醇摩尔比条件下实现了丁二酸几乎完全转化。

1.2.4 缩醛（酮）类香料的研究进展

香料 (Perfume) 是一种能被嗅觉嗅出香气或被味觉尝出的香味的物质, 是配制香精的原料, 也是是精细化学品的重要组成部分。按其来源有天然香料和合

成香料，按其用途有日用化学品用香料、食用香料和烟草香料之分。

香料的发展有着悠久的历史，古人所用的香料，大多数是从天然芳香植物或动物的分泌物中提取；随着科学技术的发展，从 19 世纪开始，合成香料的工业化生产开始逐渐发展起来，时至今日，各种加香产品以成为人们日常生活不可缺少的必需品。

其中缩醛（酮）类香料是近二十年发展起来的新型香料化合物。由于他们具有优于母体化合物（醛或酮）的花香、果香、薄荷香等，香气透发，留香持久；此外，合成该类香料的原材料丰富，生产工艺简单，化学稳定性好等优点，深受广大调香人员的重视^[53]，常用于酒类、软饮料、冰淇淋、化妆品等调香和定香。除此之外，缩醛（酮）类化合物常作为油漆和制药工业等的中间体和目标产物和特殊的反应溶剂^[54-55]。因此，开发合成缩醛（酮）的方法具有一定的研究意义。

1.3 本课题研究目的和意义

综上所述，离子液体在催化领域具有很大的应用前景，然而，离子液体的应用依然受到其自身特性较大的限制。为此，降低离子液体用量和提高其使用效率，是离子液体进入实际应用之前迫切需要解决的关键技术问题。膜催化反应过程已被认为是催化学科的未来三大发展方向之一。

目前在渗透汽化催化膜反应的研究中，反应和分离都是两个独立的操作单元，催化剂和膜相结合优势并没有得到发挥。将离子液体催化剂和膜材料相结合制备的离子液体膜是催化膜的另一种形式，采用离子液体膜反应器耦合生化反应具有巨大的优势。离子液体膜的引入，不仅起到了固定离子液体的作用，增强离子液体的稳定性和使用次数，还保留了膜分离的特性，可以在线去除水等副产物，提高反应转化率和产率。因此，本论文拟以缩酮反应为研究体系，着眼于催化膜反应器过程的应用基础研究，拟从三个方向对其展开研究。首先，提出设计合成不同阳离子结构的酸性离子液体催化材料，考察了酸性离子液体在缩酮反应中的催化性能和催化反应动力学；其次，采用化学嫁接法将酸性离子液体接枝到 MOR 分子筛表面，考察了固载型催化剂在缩酮反应中的催化性能，通过一系列表征证明催化剂的结构；最后，在前两个研究的基础上，以酸性离子液体为催化剂，富含 OH 的 MOR 分子筛膜为膜材料，采用化学嫁接法制备出同时具备催化和分离双功能的 MOR 复合离子液体膜，在渗透汽化（PV）的协助作用下，利用 MOR 复合离子液体膜反应器耦合对环己酮乙二醇缩酮的合成研究。为实现离子液体催化合成缩酮香料提供基础研究的同时，也为系统研究功能化离子液体膜的制备及其膜反应器提供一定的参考。

第二章 Brønsted 酸性离子液体催化合成环己酮乙二醇缩酮反应的动力学研究

2.1 引言

缩酮在工业上是一种重要的中间物和最终产物，由于具有独特的香气，广泛应用在甾族化合物，医药品、香料和香水等领域^[56]，羰基化合物与醇的缩酮反应在有机合成反应中常用来保护羰基^[57-59]。因此在过去的二十年中对缩酮产品的需求与日俱增。

众所周知，缩酮是通过醇跟酮反应制的，目前这个反应所采用的质子酸催化剂通常为 H_2SO_4 ， HCl ，或者 H_3PO_4 等无机酸。尽管这类催化剂对缩酮反应有很好的催化效果，但是也产生了不可避免的问题。例如，反应产生大量的酸性废料，腐蚀设备以及造成环境污染等。所有这些缺点都使得缩酮反应效率低而且不经济。所以，迫切需要寻找环境友好且高效的催化剂催化缩酮反应。

近些年，离子液体 (ILs) 由于具有热稳定性高，几乎没有蒸汽压，酸性可调，以及溶解度好等优点被人们认为是环境友好的反应媒介^[1, 60-61]。酸性离子液体分为 Brønsted 和 Lewis 酸性离子液体，已经被广泛应用与催化酯化反应，烷基化，缩醛和缩酮等反应^[12, 62-66]。例如，邓友全等人^[65]早在在 2002 年用酸性 AlCl_3 型离子液体催化缩醛和缩酮反应，表现出不错的转化率和选择性。随后，Cole 等人首次制备出含 SO_3H 功能化的 Brønsted 离子液体 (BAILs) 并用于催化乙醇和乙酸的酯化反应^[12]。随后，Dai 等人进一步将含 SO_3H 功能化的 BAILs 用来催化缩醛和缩酮反应^[66]。Sugimura 等人还发现 1-乙基咪唑型离子液体与苯乙烯产生了共聚作用，在温和条件下就能催化缩醛反应，并表现出很高的催化活性和较优的重复使用性能^[4]。Qi 等人^[67]合成出一种即含有 Brønsted 酸性又含有 Lewis 酸性的异喹啉型的离子液体，在催化缩酮反应中也取得不错的效果。

所以，本章的工作是用简单而且原子经济的方法合成出几种 BAILs，并对催化环己酮和乙二醇缩酮反应进行动力学研究，重点考察了不同 BAILs、反应温度、催化剂用量和反应组分配比等因素对反应动力学参数的影响，并建立拟均相动力学模型，获得相关动力学参数，为后续基于离子液体缩酮反应过程模拟研究提供必备的基础数据。

2.2 实验部分

2.2.1 试剂与仪器

试剂：环己酮，乙二醇，硫酸，无水乙醇，三乙胺，氧化银，1-溴丁烷，吡啶等试剂均为国产分析纯，使用前无需纯化直接使用；*N*-甲基咪唑（99%），2-甲基吡啶（99%），1,4-丁基磺酸内酯（99%）购于上海阿拉丁试剂有限公司；Amberlyst-15（简称A-15）为干氢树脂购于罗门哈斯公司，其主要规格和性能见表2.1

仪器：气相色谱仪（GC-14CPF，日本岛津）；真空泵（GLD-051，ULVAC）；真空烘箱（VOS-301SD，EYELA）；电子天平（TX2202L，岛津）；恒温油浴锅（DF-101S，巩义市予华仪器有限责任公司）；热综合分析仪（Netzsch STA 449C）；300MHz ^1H NMR核磁共振（AVANCE 400，BRUKER 公司）。pH计（PHSJ-3F，上海精密科学仪器有限公司）；

表2.1 离子交换树脂Amberlyst-15的性质

名称	大孔强酸型苯乙烯系阳离子交换树脂
功能基	磺酸基
外观	灰色球状颗粒
平均颗粒	300 A
含水量	$\leq 1.6\%$
全交换量	$\geq 4.7 \text{ eq/kg}$
包装密度	610 g/L
表面积	$53 \text{ m}^2/\text{g}$
最高使用温度	非水体系 120 $^{\circ}\text{C}$
出厂形式	氢型

2.2.2 离子液体的合成与表征

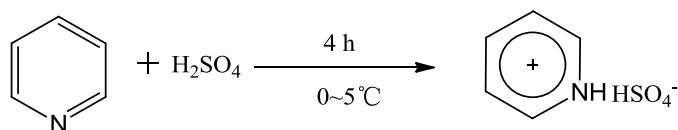
以下六种离子液体的方法合成参考之前工作^[68]

(1) 吡啶硫酸氢盐 ([Hpy][HSO₄]) 的合成

首先，将7.9 g (0.1 mol) 吡啶放入三口圆底烧瓶中，并置于0~5 $^{\circ}\text{C}$ 冰水浴中，硫酸9.8 g (0.1mol) 并用水稀释成质量浓度为60%，在磁力搅拌的情况下用滴液漏斗缓慢滴加到上述圆底烧瓶中，滴加完后继续搅拌5 h；反应结束后在95 $^{\circ}\text{C}$ 条件下真空除水干燥，冷却至室温后得到固体离子液体[Hpy][HSO₄]。熔点：93 $^{\circ}\text{C}$ ，

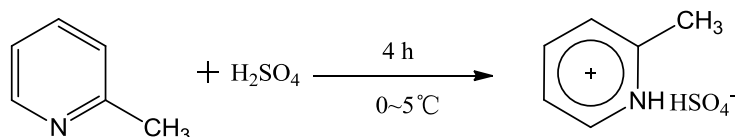
凝固点: 71 °C, 分解温度: 306 °C; ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆, 25 °C, TMS): δ (ppm) 8.037 (d, 2H), 8.558 (t, 1H), 8.909 (d, 2H)。

[Hpy][HSO₄]合成反应方程式:



(2) 2-甲基吡啶硫酸氢盐 ([Hmpy][HSO₄]) 的合成

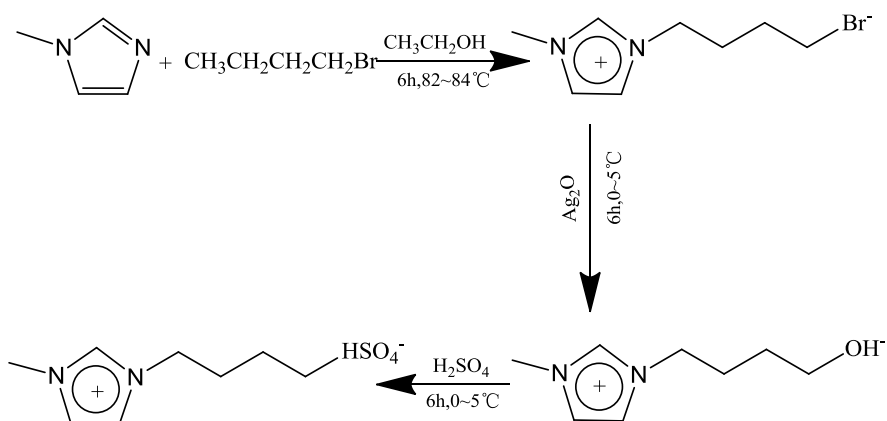
[Hmpy][HSO₄]合成反应方程式:



具体实验步骤可以参考上述 (1) 中吡啶硫酸氢盐的合成方法。熔点: 31 °C, 分解温度: 295 °C; ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆, 25 °C, TMS): δ (ppm) 2.719 (s, 3H), 7.909 (m, 2H), 8.444 (t, 1H), 8.799 (d, 1H)。

(3) 1-丁基-3-甲基咪唑硫酸氢盐 ([Bmim][HSO₄]) 的合成

[Bmim][HSO₄]合成反应方程式:



合成采用两步法:

第一步以 1-甲基咪唑和正溴丁烷为原料反应生成[Bmim][Br], 第二步采用“一锅反应法”, 将[Bmim][Br]、氧化银、和稀硫酸水溶液加入反应器内, 反应直接生成离子液体[Bmim][HSO₄], 具体的实验步骤为:

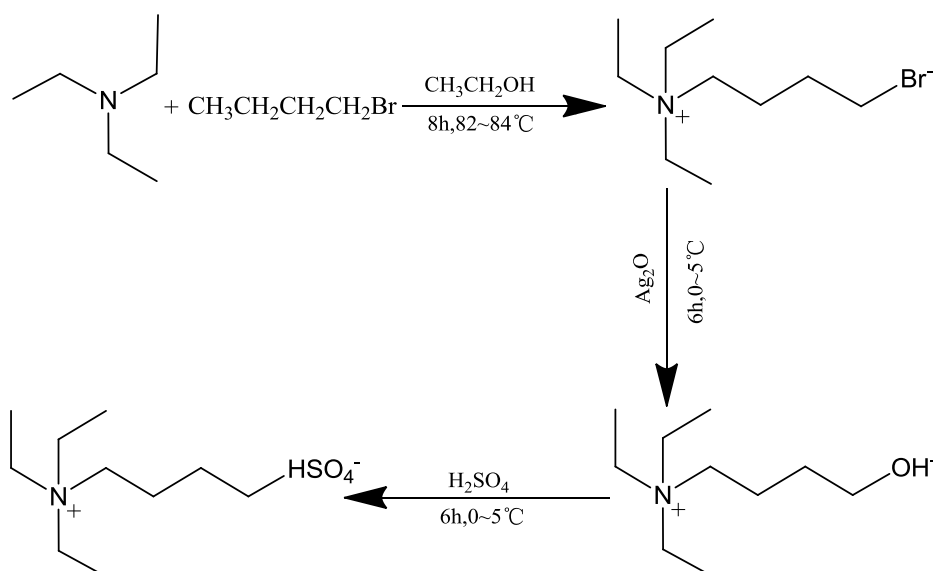
第一步: 称取 68.5 g (0.5 mol) 正溴丁烷、41.0 g (0.5 mol) 1-甲基咪唑和 50 ml 乙醇混合于圆底烧瓶中, 82~84 °C 下回流反应 15 h; 反应结束后, 旋转蒸

发除去乙醇，得到油状微黄液体，再在 50~60 °C 下真空干燥 48 h，除去剩余的乙醇和未反应完全的正溴丁烷和 1-甲基咪唑，得到产品[Bmim][Br]。

第二步：将 25.0 g 浓硫酸（98%）稀释成稀硫酸水溶液后置于茄形瓶中，再加入 54.75 g(0.25 mol)[Bmim][Br]，磁力搅拌均匀，分批加入 29.0 g Ag₂O(0.125 mol)，冰水浴下避光反应 6 h，反应结束后过滤除去 AgBr 沉淀，再在 70 °C 下真空干燥 24 h，得到 60.7 g 无色透明的[N₂₂₂₄][HSO₄]离子液体，产率为 95%（以三乙胺计算）。分解温度：329 °C；¹H NMR (300 MHz, D₂O-d₂, 25 °C, TMS); δ (ppm) 1.058 (t, 3H), 1.656 (m, 2H), 1.921 (m, 2H), 3.785 (s, 3H), 4.144 (t, 2H), 7.327 (s, 1H), 7.398 (s, 1H), 8.637 (s, 1H)。

(4) 丁基三乙基季铵硫酸氢盐 ([N₂₂₂₄][HSO₄]) 的合成

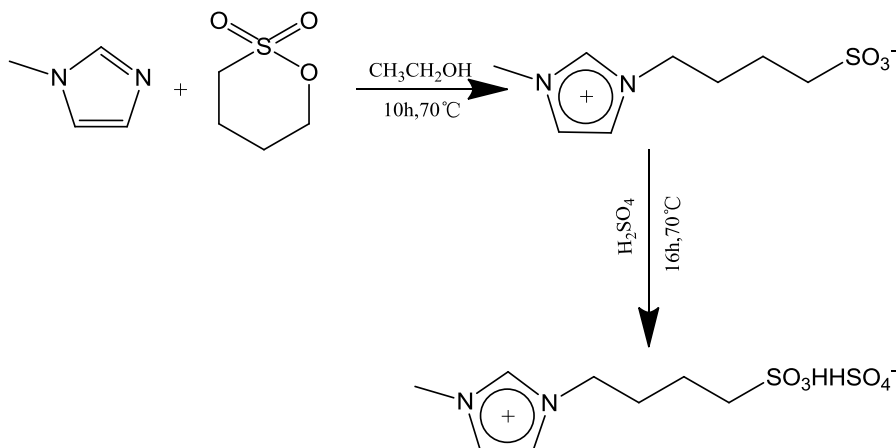
[N₂₂₂₄][HSO₄]合成反应方程式：



合成采用两步法：第一步是将三乙胺（10.1 g，0.1 mol）跟 1-溴丁烷（13.7 g，0.1 mol）在 100 ml 的乙醇中连续搅拌 6 h 后得到丁基三乙基季铵溴盐[N₂₂₂₄][Br]，将溶剂和未反应的原料旋蒸掉后放在 60 °C 的真空烘箱中干燥 5 h 得到白的固体 [N₂₂₂₄][Br]。

第二步则是对[N₂₂₂₄][Br]进行置换和中和反应来得到[N₂₂₂₄][HSO₄]，首先将浓硫酸（25.0 g，98%）稀释成大约 60%的稀硫酸溶液，再加入[N₂₂₂₄][Br] 59.6 g（0.25 mol），待磁力搅拌均匀后加入 29.0 g Ag₂O（0.125 mol），冰水浴下避光反应 6 h，反应结束后滤去沉淀物，放于 70 °C 真空烘箱中干燥 24 h，得到无色透明的[N₂₂₂₄][HSO₄]离子液体，产率为 95%（以三乙胺计算）。分解温度：286 °C；¹H NMR (300 MHz, D₂O-d₂, 25 °C, TMS): δ (ppm) 0.81 (t, 3H), 1.09 (t, 9H), 1.26 (m, 2H), 1.49 (m, 2H), 3.00 (m, 2H), 3.14 (q, 6H)。

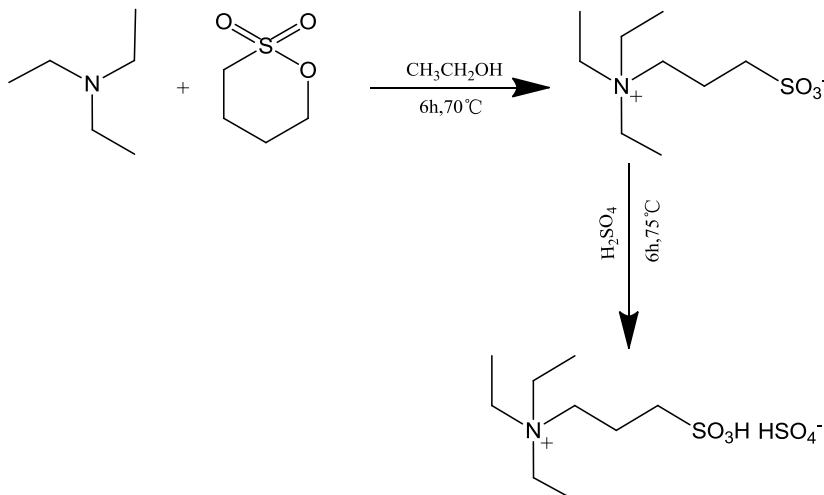
(5) 1-甲基-3-(4-磺酸基丁基)咪唑季铵硫酸氢盐 ([BSmim][HSO₄]) 的合成
[BSmim][HSO₄]合成反应方程式:



第一步: 称取 24.6 g (0.3 mol) 1-甲基咪唑和 50 ml 乙醇于圆底烧瓶中, 再搅拌的情况下从滴液漏斗中缓慢滴加 40.8 g (0.3 mol) 1,4-丁基磺酸内酯, 滴加完毕后, 升温至 70 °C, 磁力搅拌 10 h; 反应结束后, 旋转蒸发除去乙醇, 析出大量白色固体, 固体置于真空烘箱内 80 °C 下烘干, 得到产品固体内盐。

第二步: 称取 20.0 g (0.2 mol) 浓硫酸并稀释为质量浓度为 60% 的稀硫酸水溶液, 在称取 43.6 g (0.2 mol) 内盐于圆底烧瓶中, 再搅拌的情况下从滴液漏斗中缓慢滴加上述稀硫酸水溶液, 在 70 °C 下磁力搅拌反应 16 h; 反应结束后减压蒸馏除水, 用甲苯多次洗涤以除去未反应的内盐, 再在 90 °C 下真空干燥至恒重即可得到离子液体[BSmim][HSO₄]。热分解温度: 315 °C; ¹H NMR (300 MHz, D₂O-d₂, 25 °C, TMS); δ (ppm) 1.605 (m, 2H), 1.888 (m, 2H), 2.809 (t, 2H), 3.754 (s, 3H), 4.110 (t, 2H), 7.305 (s, 1H), 7.364 (s, 1H), 8.60 (s, 1H)。

(6) (4-磺酸基丁基)三乙基季铵硫酸氢盐 ([BSEt₃N][HSO₄]) 的合成
[BSEt₃N][HSO₄]合成反应方程式:



第一步：称取 50.5 g (0.5 mol) 三乙胺和 80 ml 乙醇于圆底烧瓶中，在搅拌的情况下从滴液漏斗中缓慢滴加 68 g (0.5 mol) 1,4-丁基磺酸内酯，滴加完毕后，升温至 70 °C，磁力搅拌反应 6 h；反应结束后，旋转蒸发除去乙醇，在用乙醚多次萃取以除去未反应的原料，析出大量白色固体，固体至于真空烘箱内 80 °C 下烘干（以间隔半小时以上两次称量的质量差小于 0.1 g 则可视为烘干），得到产品固体内盐。

第二步：称取 20 g (0.2 mol) 浓硫酸并稀释为质量浓度为 60 % 的稀硫酸水溶液，再称取 48 g (0.2 mol) 内盐于圆底烧瓶中，并搅拌并慢慢滴加上述稀硫酸溶液，在 75 °C 下磁力搅拌 6 h，反应结束后减压蒸馏除水，用甲苯多次洗涤以除去未反应的内盐，再在 90 °C 下真空干燥至恒重即可得到离子液体 [BSEt₃N][HSO₄]。热分解温度 273 °C；[BSEt₃N][HSO₄]合成反应方程式：¹H NMR (300 MHz, D₂O-d₂, 25 °C, TMS): δ 1.122 (t, 9H), 1.679 (m, 4H), 2.825 (t, 2H), 3.08 (t, 2H), 3.178 (q, 6H)。

2.2.3 离子液体酸度测定

为了便于考察不同离子液体对缩酮反应转化率的影响，对催化剂的酸度进行了测量，实验过程如下：将离子液体和硫酸配置成 0.1 mol/L 的水溶液，在室温（25 °C）下用 pH 计（pH 计使用前先校准）测定他们的 pH 值，结果列于表 2.2。

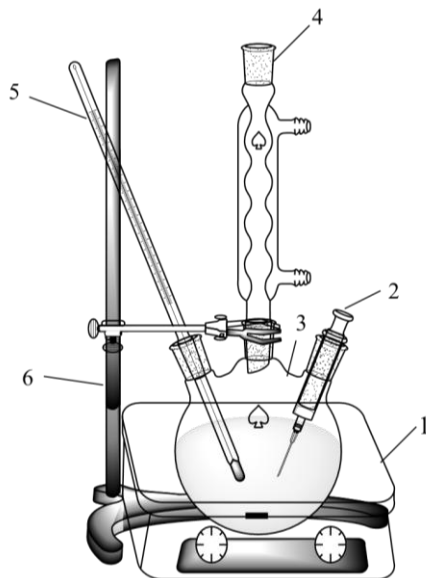
表 2.2 Brønsted 酸性离子液体和硫酸在水溶液中的 pH 值

催化剂	pH 值
H ₂ SO ₄	0.63
[BSEt ₃ N][HSO ₄]	0.67
[BSmim][HSO ₄]	0.68
[Hpy][HSO ₄]	1.16
[Hmpy][HSO ₄]	1.15
[N ₂₂₂₄][HSO ₄]	2.66
[Bmim][HSO ₄]	3.35

2.2.4 离子液体催化醇酮缩酮反应

典型的缩酮反应过程（实验装置如图 2.1，反应方程式如图 2.2）：在 25 ml 的三口烧瓶内分别加入一定量的乙二醇、环己酮和催化剂（离子液体或树脂 A-15），装上冷凝管，在磁力搅拌下油浴加热，并用温度探头严格控制反应的温

度，使其温度变化在 $\pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，反应一定时间后停止反应，静止冷却，用分液漏斗分液，收集上层油相，下层离子液体相用乙醚萃取3次，合并油相和萃取液，用气相色谱仪分析缩酮收率和环己酮的转化率，离子液体在 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下经真空下干燥5 h后用于催化剂的重复使用性考察。



1.恒温油浴锅 2. 取样口 3. 三口烧瓶
4. 球形冷凝管 5.温度计 6.铁架台

图 2.1 离子液体催化缩酮反应装置图

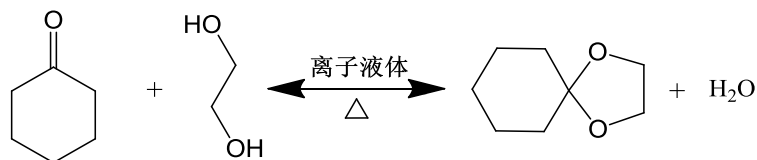


图 2.2 缩酮反应方程式

2.2.5 动力学实验

典型的动力学实验过程为：将环己酮和乙二醇加入到带有冷凝管的反应瓶中，待反应温度上升到所需要的温度后，往反应瓶中加入催化剂（ $[\text{Hpy}][\text{HSO}_4]$ 或者 $[\text{Hmpy}][\text{HSO}_4]$ ）并开始计时；每次从反应瓶中取大约0.2 ml的液体样品，并用乙醚萃取、分相，上层的有机相用气相进行分析，下层的离子液体相经真空烘箱烘干后回收利用。

2.2.6 反应平衡试验

反应平衡试验与动力学实验一样；平衡反应加入环己酮和乙二醇的量为 0.1 mol，加入催化剂的量为 0.5%（占环己酮质量的百分比），以使反应尽可能达到平衡，反应温度分别为 40 ℃，60 ℃，80 ℃，100 ℃，取样时间间隔为从反应开始后的 12 h，24 h 和 48 h 进行，当通过气相分析测得样品中环己酮，乙二醇，环己酮乙二醇缩酮和水的含量都不变时则说明反应达到了平衡。

2.2.7 分析

采用 HP 6890（Agilent）气相色谱分析样品中原料和产物的组成，色谱条件为：HP-1 毛细管色谱柱（甲基聚硅氧烷，30 m×0.32 mm×1 μm），进样量为 0.2 μL，载气为氮气（≥99.99%），流速为 3 ml/min，气化室，检测器和毛细管柱的温度分别为 250 ℃，250 ℃，180 ℃，采用氢火焰检测器，采用面积归一化法进行定量分析。

2.3 结果与讨论

2.3.1 催化剂的选择

本实验考察了由不同阳离子组成的六种 Brønsted 酸性离子液体对环己酮乙二醇缩酮反应的催化活性，反应温度 60 ℃，环己酮乙二醇的摩尔比为 1:1，催化剂用量为 0.5%（占环己酮质量的百分比）。结合表 2.2 中催化剂不同的 pH 值，从表 2.3 中可以发现不同 Brønsted 酸性离子液体催化环己酮的转化率不同，而且他们的催化活性跟 pH 值有明显的对应关系，即酸性越强，催化活性越高。例如，催化剂用量都为 0.5%的[BSmim][HSO₄]和[BSEt₃N][HSO₄]在反应 2 h 后，环己酮的转化率分别高达 71.6%和 71.9%，而[Bmim][HSO₄]和[N₂₂₂₄][HSO₄]在相同的反应条件下对环己酮的转化率却仅有 44.7%和 27.5%，这是由于[BSmim][HSO₄]和[BSEt₃N][HSO₄]含有强酸性的磺酸基团，因此比不含该基团的[Bmim][HSO₄]和[N₂₂₂₄][HSO₄]表现出更强的催化活性。

从表 2.3 中还可以发现[Hpy][HSO₄]和[Hmpy][HSO₄]在反应 2 h 时环己酮的转化率也能达到 71%和 68.3%，跟[BSmim][HSO₄]和[BSEt₃N][HSO₄]的催化转化率很接近。这说明尽管[Hpy][HSO₄]和[Hmpy][HSO₄]的酸性比 [BSmim][HSO₄]和[BSEt₃N][HSO₄]的低一些，但是他们仍表现出较理想的转化率。此外，含有 SO₃H 功能团的[BSmim][HSO₄]和[BSEt₃N][HSO₄]有很强腐蚀性且易造成污染，会导

致设备腐蚀，而且他们的制备过程复杂繁琐，成本高^[68]。然而[Hpy][HSO₄]和[Hmpy][HSO₄]的制备过程则相对简单，原料价廉，只需要通过原子经济的酸碱中和就能得到。可见，在催化缩酮反应中，不需要酸性太强的 Brønsted 酸性离子液体作为催化剂，所以较适宜的酸性催化剂为 [Hpy][HSO₄]和[Hmpy][HSO₄]。

相比较而言，H₂SO₄ 和 Amberlyst 15 作为催化剂对缩酮反应进行了考察，从表 2.3 可以看出，H₂SO₄ 在所有的催化剂中表现出最好的催化活性，这是由于硫酸具有超强的酸性，在催化缩酮反应中已达成共识^[66]。此外，催化剂 Amberlyst 15 对环己酮的转化率比[Hpy][HSO₄]和[Hmpy][HSO₄]都要低一些，原因是由于跟均相催化反应相比较，非均相催化反应有更大的传质阻力而导致转化率不高。所以，以上结果表明[Hpy][HSO₄]和[Hmpy][HSO₄]离子液体酸性即不会因酸性太强而有腐蚀性，也不会像固体树脂那样有传质阻力的存在，所以在反应中不会腐蚀设备和也不存在传质阻力。因此我们采用[Hpy][HSO₄]和[Hmpy][HSO₄]作为催化剂来考察缩酮反应的动力学参数。

表 2.3 不同催化剂对环己酮缩酮转化率的影响

序号	催化剂	反应时间 (h)	环己酮转化率
1	[BSmim][HSO ₄]	0.5	69.7
		2	71.6
2	[BSEt ₃ N][HSO ₄]	0.5	69.9
		2	71.9
3	[Hpy][HSO ₄]	0.5	67.9
		2	71.0
4	[Hmpy][HSO ₄]	0.5	61.2
		2	68.3
5	[N ₂₂₂₄][HSO ₄]	0.5	38.2
		2	44.7
6	[Bmim][HSO ₄]	0.5	18.7
		2	27.5
7	H ₂ SO ₄	0.5	72.0
		2	72.4
8	Amberlyst 15	0.5	51.3
		2	62.2

2.3.2 缩酮反应条件的优化

2.3.2.1 反应温度对缩酮反应的影响

由于反应动力学的研究和反应活化能的计算受温度影响较大,所以必须对反应温度进行考察。实验采用[Hpy][HSO₄]和[Hmpy][HSO₄]作为催化剂,考察了温度分别为:40℃、50℃、60℃、70℃,醇酮摩尔比为1:1,催化剂用量为0.1% (占环己酮质量的百分比)对缩酮转化率的影响,结果如图2.3所示。通过图2.3可以看出,环己酮的转化率随着反应温度的升高而增加,这跟文献报道的用Brønsted酸性离子液体催化缩醛和缩酮反应的结果相似^[31,69]。可见升高温度既可以加速反应向正方向进行,而且还可以改变反应达到平衡所需的时间^[70]。

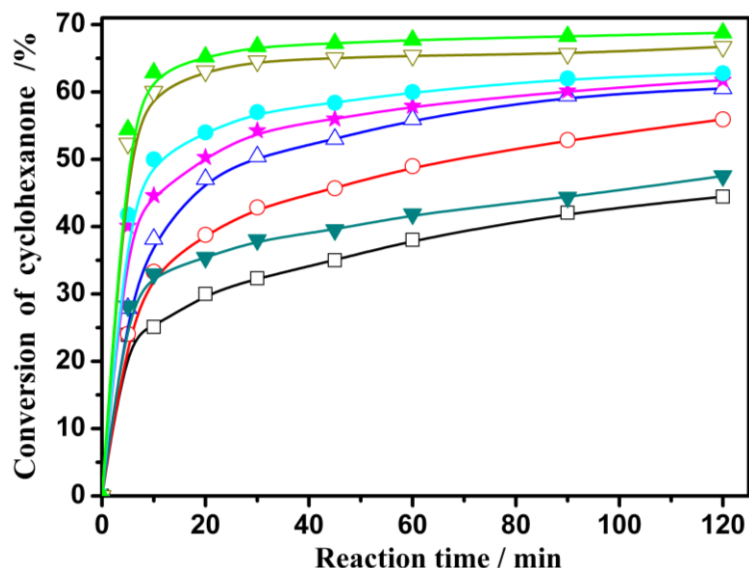


图 2.3 反应温度对环己酮转化率的影响, 催化剂分别为[Hpy][HSO₄] (实心) 和 [Hmpy][HSO₄] (空心), 反应温度分别是 40℃ (▼, □), 50℃ (★, ○), 60℃ (●, △) 以及 70℃ (▲, ▽), 环己酮和乙二醇的摩尔比为 1:1, 催化剂用量为 0.1% w/w.

2.3.2.2 催化剂用量对缩酮反应的影响

实验考察了不同催化剂用量对环己酮乙二醇缩酮反应的影响, 催化剂用量分别为 0.1%, 0.25% 和 0.5% (占环己酮质量的百分比), 结果如图 2.4 所示。从图中可以看出, 随着离子液体用量的增加, 反应速率也随之加快, 缩酮转化率也随之提高。例如, 当催化剂[Hpy][HSO₄]的用量从 0.1% 增加到 0.25% 时, 反应进行

2 h, 环己酮的转化率从 62% 提高到 69%, 说明增加离子液体用量能有效提高缩酮转化率。这是因为催化剂越多, 酸性活性中心也越多, 环己酮的羰基就更易质子化, 从而增强了羰基碳的亲电性, 更易于与醇发生亲核加成反应, 使得反应速率加快, 缩酮转化率提高。然而, 从图上还可以看出, 当催化剂 $[\text{Hpy}][\text{HSO}_4]$ 的用量从 0.25% 翻倍后增加到 0.5%, 环己酮的转化率的增加有限, 说明催化剂达到一定浓度后, 缩酮反应速率更多受化学反应平衡的影响, 增加离子液体用量对提高缩酮转化率作用不大。综合考虑反应速率跟离子液体的成本, 0.25% 为较合适的催化剂用量, 本章多数的实验所用的催化剂均采用这个用量。

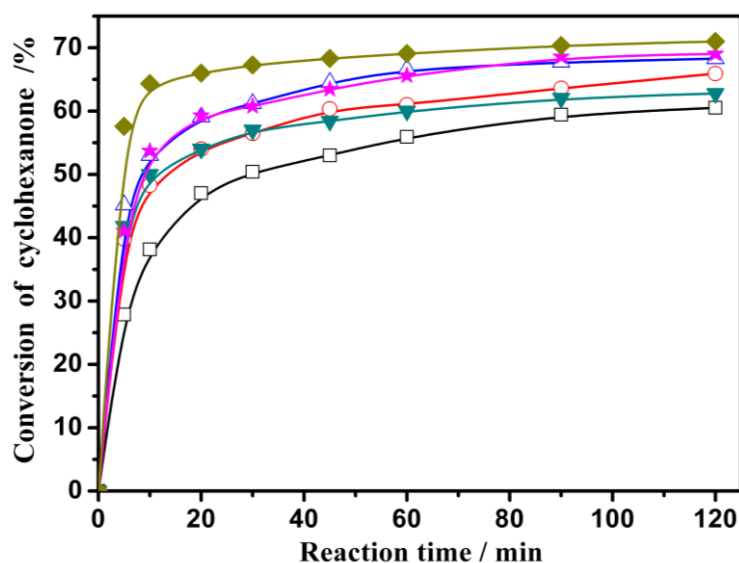


图 2.4 催化剂用量对环己酮转化率的影响, 催化剂分别为 $[\text{Hpy}][\text{HSO}_4]$ (实心) 和 $[\text{Hmpy}][\text{HSO}_4]$ (空心), 反应温度为 60 °C, 环己酮和乙二醇的摩尔比为 1:1, 催化剂用量为 0.1% w/w (▼, □), 0.25% w/w (★, ○), 0.5% w/w (◆, △)

2.3.2.3 酮醇摩尔比对缩酮反应的影响

图 2.5 给出了酮醇摩尔比对缩酮转化率的影响, 以 $[\text{Hpy}][\text{HSO}_4]$ 为催化剂。当环己酮与乙二醇的摩尔比为 1:3、1:2、1:1 时, 缩酮反应以环己酮的转化率为基准计算; 当环己酮与正丁醇的摩尔比为 3:1、2:1 和 1.5:1 时, 缩酮反应以乙二醇的转化率为基准计算。从图 2.5 中可以看出, 随着环己酮或者乙二醇量的增加, 另外一种限制反应物的转化率明显提高。例如, 环己酮与乙二醇的摩尔比从 1:1 增加到 2:1, 在反应时间为 2 h 的转化率则从 70% 增加到 90%。同样, 酮醇摩尔比为 1:2 和 1:3 的转化率也比 1:1 的要高, 这是因为缩酮反应为可逆反应, 增加环己酮和乙二醇中的任何一种原料, 缩酮的产率都会提高。此外, 从图中还发现, 酮醇比为 2:1 的转化率比 1:2 的要更高些, 1.5:1 与 1:2 的转化率相近。类似的,

酮醇摩尔比为 3:1 的转化率也比 1:3 要高出许多, 说明过量的环己酮在催化缩酮反应时比过量的乙二醇显示出更高的转化率。可见, 较优的酮醇比为 1.5:1。

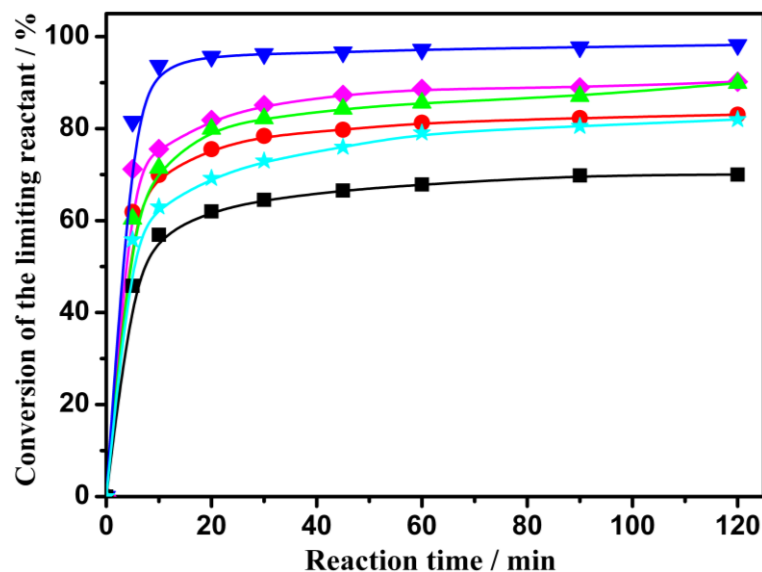


图 2.5 酮醇摩尔比对缩酮转化率的影响, 催化剂为[Hpy][HSO₄], 反应温度是 50 ℃, 催化剂用量为 0.5% w/w, 环己酮和乙二醇的摩尔比分别为 3:1 (▼); 2:1 (▲); 1.5:1 (★); 1:1 (■); 1:2 (●); 1:3 (◆)

2.3.3 平衡常数的测定

实验以[Hpy][HSO₄]为催化剂, 在酮醇摩尔比 1:1, 催化剂用量为 0.5% (占环己酮质量的百分比) 的条件下, 考察了四个不同温度下的平衡常数。当反应混合物中的组分含量都不在变化时则认为反应达到了平衡, 因此, 平衡常数可以从环己酮、乙二醇、环己酮乙二醇缩酮和水的平衡浓度中计算获得。考虑到液相为非理想状态, 液体之间的作用力在实际情况中不能忽略, 所以用活度来替换物质的浓度。化学平衡常数通过下列公式来计算:

$$K_e = \frac{a_{\text{Ketal}} a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{Ketone}} a_{\text{Glycol}}} = \frac{x_{\text{Ketal}} x_{\text{H}_2\text{O}} \gamma_{\text{Ketal}} \gamma_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{Ketone}} x_{\text{Glycol}} \gamma_{\text{Ketone}} \gamma_{\text{Glycol}}} \quad (1)$$

式中 K_e 为反应平衡常数, a_i 为液相活度, x_i 为摩尔分率, γ_i 为活度系数, 活度系数通过 UNIFAC 课题组建立的方法来计算, 其中的体积和面积参数通过 DECHEMA 方程得到^[71]。

计算结果发现平衡常数随着反应温度的升高而降低, 平衡常数跟温度的关系通过 $\ln K_e$ 与 $1/T$ 作图可以得到, 如图 2.6 所示, 平衡常数方程如式 (2) 所示。

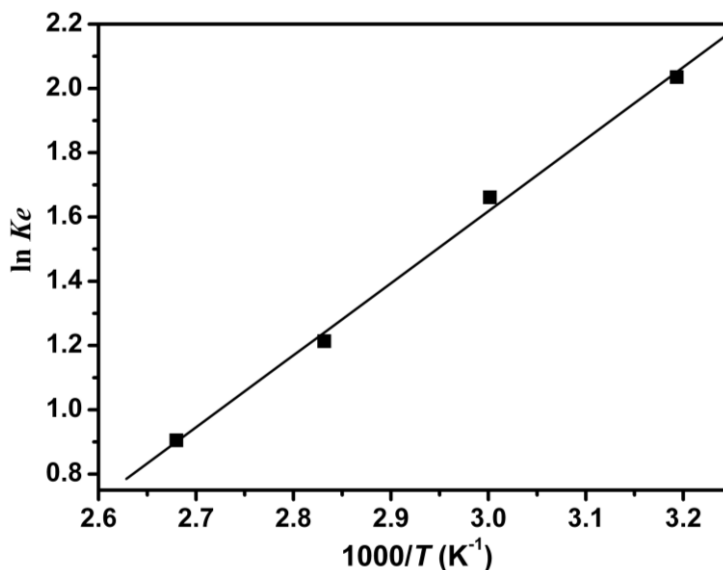


图2.6 $\ln k$ 与 $1/T$ 的关系

$$K_e = \exp(-5.1075 + 2241.83/T) \quad (2)$$

缩酮反应的焓变随着反应温度的变化而变化,反应的焓 ($\Delta_r H^\circ$) 和熵 ($\Delta_r S^\circ$) 通过下列公式 (3) 计算得到。

$$\ln K_e = \frac{-\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R} \quad (3)$$

通过上式可以计算出本反应的焓 ($\Delta_r H^\circ$) 和熵 ($\Delta_r S^\circ$) 值分别为-18.64 kJ/mol 和-42.46 J/(mol ·K)

2.3.4 拟均相模型和反应动力学参数

环己酮与乙二醇的缩酮反应作为一个可逆反应,过程中生产环己酮乙二醇缩酮和水,其反应方程式如(4)所示:



拟均相 (PH) 动力学模型通常应用在有一种溶剂或者原料极性很强的液相反应体系中,广泛应用在反应动力学数据的计算中^[72-75]。因此本实验采用拟均相模型拟合离子液体[Hpy][HSO₄]与[Hmpy][HSO₄]催化合成环己酮乙二醇缩酮的反应动力学。由于缩酮体系的液相混合物为非理性溶液,因此用物质的活度来描述动力学模型,对于均相催化系统,拟均相模型根据平衡常数得到的反应速率方程如下:

$$\begin{aligned}
 r &= n_0 \frac{dx_i}{dt} = M_{\text{cat.}} (k_1 a_{\text{Ketone}} a_{\text{Glycol}} - k_2 a_{\text{Ketal}} a_{\text{H}_2\text{O}}) \\
 &= M_{\text{cat.}} k_1 \left(a_{\text{Ketone}} a_{\text{Glycol}} - \frac{1}{K_e} a_{\text{Ketal}} a_{\text{H}_2\text{O}} \right)
 \end{aligned} \quad (5)$$

式中 $K_e = k_1/k_2$ ， M_{cat} 表示单位环己酮质量的催化剂用量， k_1 和 k_2 分别表示缩酮反应正、逆反应速率常数，采用四阶龙格-库塔法求解动力学微分方程 (5)，动力学模型以环己酮转化率的实验值和计算值差值的最小残差平方和 (SRS) 为目标函数，表达式如下：

$$\text{SRS} = \sum_{\text{samples}} (X_{\text{expt}} - X_{\text{calc}})^2 \quad (6)$$

式中 SRS 表示最小残差平方和， X 表示环己酮的转化率， X_{expt} 表示和 X_{calc} 分别表示环己酮转化率的实验值和计算值，采用非线性最小二乘法为计算方程式中参数的最优方法。

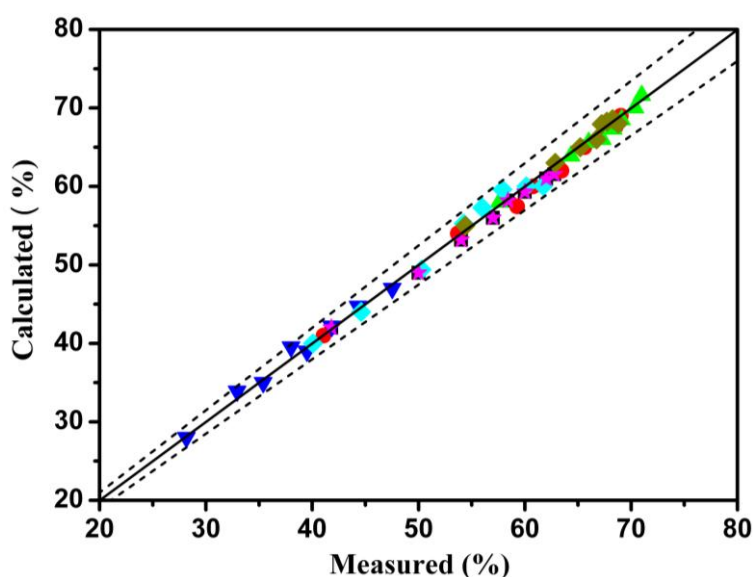


图2.7 [Hpy][HSO₄]为催化剂时环己酮转化率计算值与实验值的比较，催化剂是 [Hpy][HSO₄]，反应温度分别为40 °C (▼)，50 °C (◆)，60 °C (★)，70 °C (◇)，催化剂用量分别是0.1% w/w (■)，0.25% w/w (●)，0.5% w/w (▲)，虚线内的误差范围在±5%之间

实验采用拟均相模型计算出环己酮转化率的理论值，并与环己酮转化率的实验值进行对比，结果如图 2.7 和图 2.8。从这两张图中可以看出，环己酮转化率的实验值与理论值能很好的吻合，平均误差 (ARD) 小于 5%。其平均误差在允许误差范围内，表明拟均相动力学模型能很好地描述环己酮乙二醇缩酮反应动力学行为。

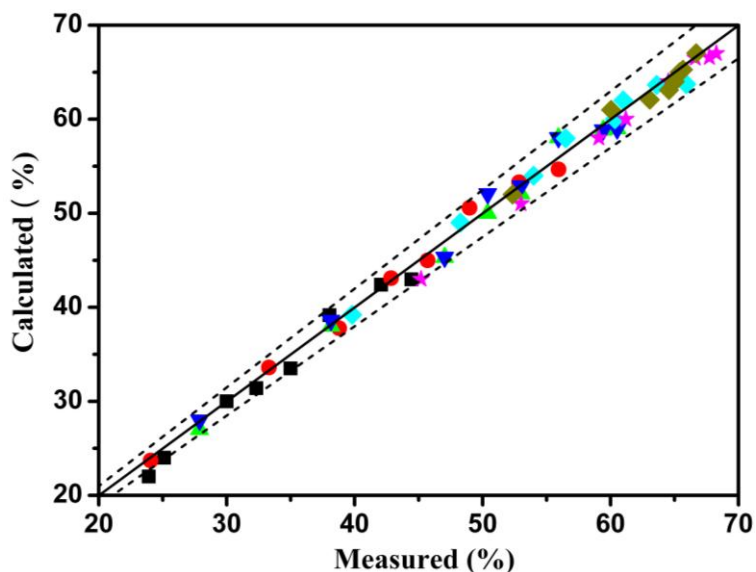


图2.8 [Hmpy][HSO₄]为催化剂时环己酮转化率计算值与实验值的比较，催化剂是 [Hmpy][HSO₄]，反应温度分别为40 °C (■)，50 °C (●)，60 °C (▲)，70 °C (◆)，催化剂用量分别是0.1% w/w (▼)，0.25% w/w (◇)，0.5% w/w (★)，虚线内的误差范围在±5%之间

反应温度 T 与反应速率 k 之间的关系可由 Arrhenius 方程表达如下：

$$k_i = k_i^0 e^{-E_{A,i}/RT} \quad (7)$$

方程 (7) 可改写成：

$$\ln k_i = \ln k_i^0 - \frac{E_{A,i}}{RT} \quad (8)$$

根据方程 (8)，将 $\ln k_i$ 对 $1/T$ 作图，可得到一条斜率为 $-E_{A,i}/R$ 的直线，如图 2.7 所示。根据直线的斜率与截距，即可求得正逆反应的活化能 ($E_{A,1}$, $E_{A,2}$) 和指前因子 (k_1^0 , k_2^0)，结果如表 2.4 所示。

表2.4 拟均相模型动力学参数

催化剂	k_j^0 (kmol/s)		$E_{A,j}$ (kJ/mol)	
	$j=1$	$j=2$	$j=1$	$j=2$
[Hpy][HSO ₄]	9.85	1627.72	36.50	55.14
[Hmpy][HSO ₄]	141.25	23350.35	44.94	63.58

从表中可以看出, [Hpy][HSO₄]和[Hmpy][HSO₄]催化剂的活化能是很接近的, 但是两种离子液体的逆向反应速率指前因子却相差很大。此外, 之前的动力学数据研究表明[Hpy][HSO₄]比[Hmpy][HSO₄]具有更高的催化活性和效率, 所以当离子液体催化反应的能磊(反应活化能)相近时, 催化活性主要受指前因子控制。[Hpy][HSO₄]之所以具有较低的逆反应速率和较高的正反应转化率是因为逆反应速率指前因子较小的原因。对离子液体催化缩酮反应过程进行模拟计算, 最终获得该反应精馏过程的一系列优化操作参数, 为离子液体催化反应精馏过程提供可靠的设计依据。

2.3.5 离子液体[Hpy][HSO₄]的重复使用性能考察

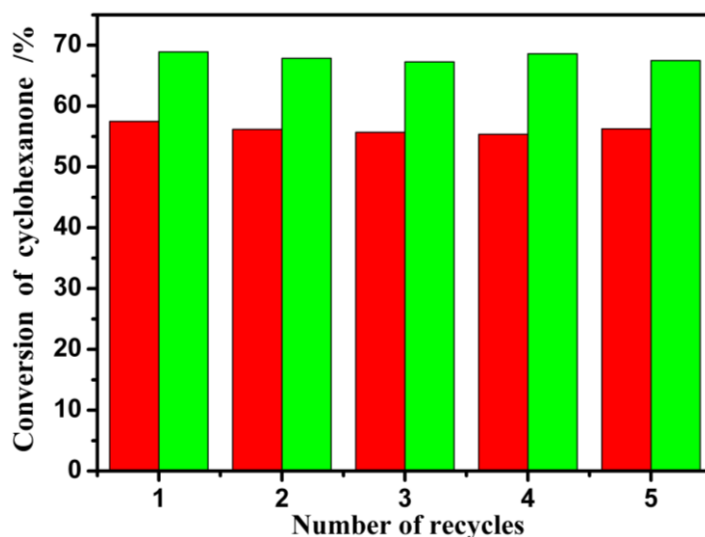


图 2.9 [Hpy][HSO₄]催化剂重复利用实验(红柱子为 0.5 h, 绿柱子为 2.0 h)

为了了解离子液体[Hpy][HSO₄]的催化活性和稳定性, 对其进行了重复性能考察, 离子液体的回收实验首先是将反应后的混合物进行简单的倾析, 然后再用乙醚洗涤, 之后放入真空烘箱烘干以备下次使用。图 2.9 是[Hpy][HSO₄]在重复使用五次对环己酮转化率的影响(实验条件: 反应温度 60 ℃, 酮醇比为 1:1, 催化剂用量为 0.5%, 反应时间为 0.5 h 和 2.0 h)。实验结果表明催化剂[Hpy][HSO₄]对催化缩酮反应具有良好的重复使用性能, 重复使用五次后催化活性无明显下降, 环己酮转化率少量减小的原因可能是由于催化剂[Hpy][HSO₄]在回收过程中不可避免的损失所致。

2.4 本章小结

本章成功合成了六种阴离子为硫酸氢根的 Brønsted 酸性离子液体，详细考察了离子液体催化合成环己酮乙二醇缩酮的反应动力学，并比较了[Hpy][HSO₄]与[Hmpy][HSO₄]两种离子液体在缩酮反应动力学上的异同，得到以下结论：

1. 系统研究了离子液体种类、反应温度、催化剂用量及酮醇摩尔比等因素对环己酮转化率的影响。优选的工艺参数为：反应温度，50 ℃，催化剂用量 0.5%，环己酮与乙二醇的摩尔比 1:1。动力学实验数据表明离子液体[Hpy][HSO₄]在催化缩酮反应中能获得跟 H₂SO₄ 和 Amberlyst 15 相近催化活性，且具有较好的回收和重复使用性能。

2. 采用拟均相模型拟合反应动力学实验数据，在较低的催化剂用量下，模型计算得到的理论值与实验值吻合良好，误差较小。拟均相模型能较好地描述离子液体催化缩酮反应体系的动力学行为，获得的动力学参数可以为后续基于离子液体催化的缩酮反应过程模拟研究提供必备的基础数据。

2.5 符号说明

PH —— 拟均相模型

α_i —— 组分的活度

γ_i —— 活度系数

x_i —— 组分的摩尔系数

n_0 —— 环己酮起始的摩尔数

$E_{a,1}$ —— 正反应活化能，kJ/mol

$E_{a,2}$ —— 逆反应活化能，kJ/mol

K —— 反应速率常数，kmol/min

k_1 —— 正反应速率常数，kmol/s

k_2 —— 逆反应速率常数，kmol/s

K_e —— 缩酮反应平衡常数

X_{calc} —— 环己酮转化率的计算值

X_{expt} —— 环己酮转化率的实验值

$M_{cat.}$ —— 单位环己酮质量的催化剂用量 kg/kg

SRS —— 残差平方和

k_1^0 —— 正反应速率常数的指前因子，kmol/s

k_2^0 —— 逆反应速率常数的指前因子，kmol/s

第三章 MOR 型分子筛固载 Brønsted 酸性离子液体的制备 及其应用

3.1 引言

近几年来，离子液体（ILs）由于具有可忽略的蒸汽压，较宽的液程，独特的溶解性，较高的催化活性和选择性等优点，在催化领域的应用越来越广泛，目前已经成功应用在许多的有机反应中，例如：烷基化反应^[76]，酯化反应^[63]，硝化反应^[77]，缩醛反应^[69]和缩酮反应^[78]等等。在这些反应中，离子液体都表现出很高的催化活性和选择性。然而，尽管该类离子液体具有很高的催化转化率和选择性，但是仍有不可避免的问题存在。例如，Brønsted 酸性离子液体合成路线非常繁琐，生产成本较高，而且作为均相催化剂，反应后产品提纯困难，催化剂难以回收。为了克服上述存在的问题，有人提出了将离子液体固载化的想法，被称为“固载型离子液体（SILs）”。为了促进固载型离子液体在工业催化中的应用，目前报道的载体一般为聚合物和无机材料^[16]。

固载型离子液体的合成通常是在所需的支撑载体上包裹一层离子液体薄膜，这类固载型离子液体作为非均相催化剂在催化体系中，不仅保留了离子液体的物理和化学性质的优势，例如：不易挥发，可设计性，热稳定性好等，而且还结合载体材料的优势，使得催化剂可以回收，再生和重复使用。在 2002 年，Mehnert 课题组^[79]就首次合成出固载型离子液体催化剂，这类催化剂制备是将过渡金属催化剂[Rh(NBD)(PPh₃)₂][PF₆]溶解在离子液体[BMIM][PF₆]中，并将他们附着在硅胶上形成多层均相催化剂。随后，有不少固载型离子液体的文献报道，他们采用的载体包括介孔材料^[80-81]，碳纳米管^[82]，磁性纳米颗粒^[83-84]或者聚合物^[4, 85]等，被固载的离子液体有季铵盐，季磷盐，烷基咪唑盐，他们都广泛应用在有机反应中。

然而，尽管上述催化剂表现出较好的催化活性和回收性能，但是催化活性相比较均相离子液体催化剂而言还是比较低，这是由于固载型离子液体催化剂表面上暴露的活性位点较均相离子液体较少的缘故^[86]。此外，固载型离子液体所用的载体材料通常为无定型铝，碳纳米管和聚乙烯等惰性材料。较少的文献报道了

用采用具有一定催化性能的分子筛作为负载离子液体的载体^[87-89]，所以，本章工作的目的是采用合适的分子筛作为载体材料，能够显著提高固载型离子液体的催化活性，使其催化活性能与均相的离子液体催化剂相当。

丝光沸石分子筛（MOR）具有规则的分子筛骨架，较高的水热稳定性，并且作为 Brønsted 酸性催化剂，广泛应用在裂化反应，异构化反应和烷基化反应等石化领域，可见，MOR 分子筛具有作为载体材料的潜在应用价值^[90-92]。因而，我们设想，引入含 SO₃H 官能团的 BAILs 能够增加 MOR 分子筛的 Brønsted 酸性。所以本章工作制备出一种新型的 MOR 分子筛固载 SO₃H 功能团的 BAILs（BAIL@MOR），作为非均相催化剂首次应用于催化缩酮反应，并表现出较高的催化活性和重复使用性能。同时还对催化剂 BAIL@MOR 还进行了一系列表征：X 射线衍射（XRD），傅里叶红外光谱（FT-IR），扫描电子显微镜（SEM），热重分析（TG）和 N₂ 吸附-脱附。此外，还对缩酮反应的反应温度，催化剂用量，反应时间等参数进行了优化。最后，还考察催化剂 BAIL@MOR 的重复使用性能。

3.2 实验部分

3.2.1 试剂与仪器

试剂：硫酸，甲苯，无水乙醇，乙醇钠，环己酮，环戊酮，乙二醇，1,2-丙二醇，1,3-丁二醇等试剂均为国产分析纯，使用前无需纯化直接使用；3-氯丙基三乙氧基硅烷（CPES，98%），咪唑（99%）和1,4-丁基磺酸内酯（99%）购于上海邦成化工有限公司；Amberlyst-15（简称A-15）为干氢树脂购于罗门哈斯公司，其主要规格和性能见表2.1。MOR分子筛粉末（Si/Al=18，HS-642）购于日本和光纯药工业株式会社。

仪器：气相色谱仪（GC-14CPF，日本岛津）；真空泵（GLD-051，ULVAC）；真空烘箱（VOS-301SD，EYELA）；电子天平（TX2202L，岛津）；恒温油浴锅（DF-101S，巩义市予华仪器有限责任公司）；

3.2.2 离子液体的 BAILs 合成

离子液体催化剂 **BAIL 2** [CPES-BSIM][HSO₄]根据文献报道的方法合成^[31]（示意图 3.1）。采用两步法合成。

首先，将 3.4 g（0.05 mol）咪唑和 3.4 g（0.05 mol）乙醇钠溶解到 100 ml 乙醇中，混合物在 N₂ 保护下 70 °C 搅拌 8 h 得到咪唑钠；然后将 3-氯丙基三乙氧基硅烷（CPES）12.03 g（0.05 mol）慢慢滴加到上述中，升温至 80 °C，并且

在氮气保护下连续搅拌 12 h；将得到的黄色悬浮液，过滤除去 NaCl 沉淀，旋转蒸发除去乙醇，最后得到黄色油状物即 *N*-(3-丙基三乙氧基硅烷)咪唑盐。

然后，取上述中间产物 *N*-(3-丙基三乙氧基硅烷)咪唑盐 14.35 g 溶于 50 ml 乙醇中，称取 1,4-丁基磺酸内酯 6.8 g (0.05 mol) 稍微加热后，慢慢的滴加到上述溶液中，将混合物在 50 °C 下搅拌 8 h，旋蒸除去乙醇后缓慢滴加浓硫酸 4.9 g (0.05 mol)，将溶液在 60 °C N₂ 保护下搅拌 12 h，将产物用乙醚洗涤三次后在 50 °C 的真空烘箱中烘干，得到淡黄色粘稠液体即为 [CPES-BSIM][HSO₄] (产率 81%)。

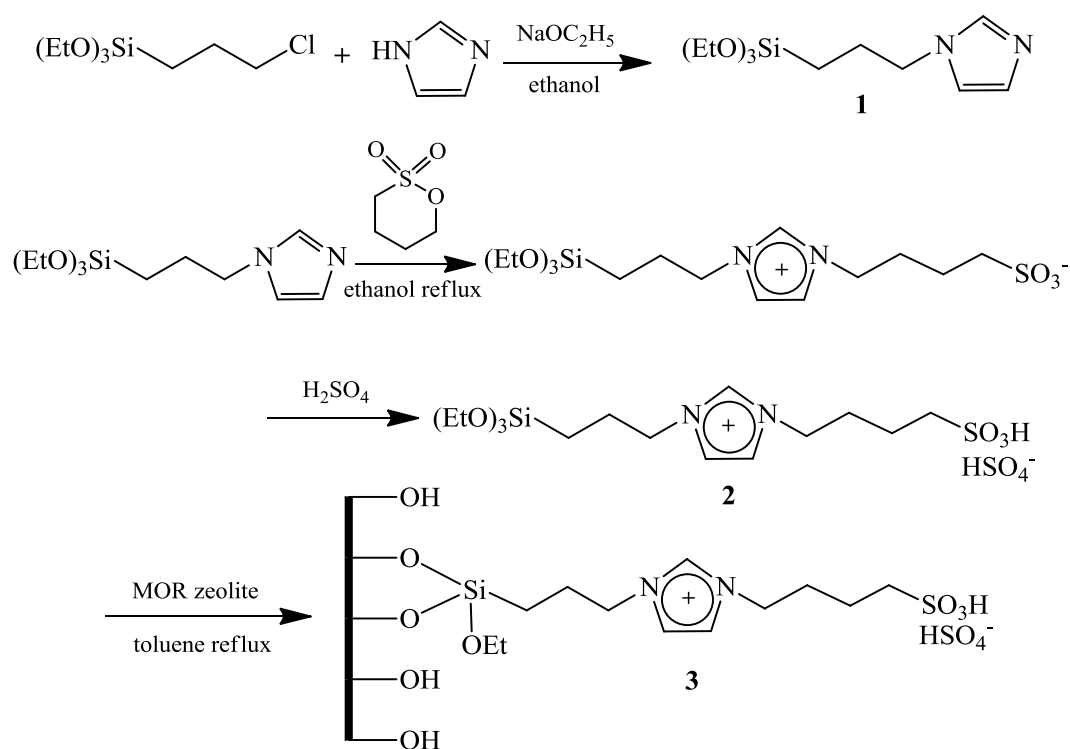


图 3.1 催化剂 BAIL@MOR 的合成过程

3.2.3 固载型离子液体催化剂 BAIL@MOR 的合成

MOR 分子筛在固载前，先用稀盐酸 (4 wt%) 在 50 °C 下处理 1 h，以除去分子筛表面上无定型铝，处理完后用去离子水洗涤至中性，然后在 80 °C 下真空烘干。

称取上述合成的离子液体 [CPES-BSIM][HSO₄] 1.0 g 加入到含 50 ml 无水甲苯的三口烧瓶中，并搅拌均匀，然后将上述处理过的 MOR 分子筛 2.0 g 加入其中，氮气保护下加热到 110 °C 回流 24 h，反应完后过滤得粗产物，然后用二氯

甲烷索氏萃取 24 h 以除去多余的离子液体，得到的固体物在 80 °C 下烘干，即为催化剂 BAIL@MOR。

3.2.4 催化剂的表征

样品采用 X-射线衍射仪 (Rigaku ULTIMA IV, XRD) 表征晶相，测试条件为 Cu-K α 辐射 ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$)，石墨单色器，管压 40 kV，管流 40 mA。2 θ 的扫描范围是从 5~45 °；扫描步长为每 10 秒钟 0.02 °。采用 Nicolet 6700 红外光谱仪(尼高利公司生产)对样品进行红外光谱表征，摄取范围 400-4000 cm^{-1} ，无水 KBr 作为参比物。样品的颗粒大小和形貌采用场发射扫描电镜 (HITACHI, SU8020) 在 5 kV 下进行扫描观察。氮气吸附-脱附测试采用 BEL 公司生产的 BELSORP-mini II 型比表面仪在 -196 °C 下进行，测试前样品在 100 °C 下真空除气 15 h，样品的比表面积采用 BET 方法计算获得。采用日本精工生产的热重-差热分析仪测试样品的 TG-DTG 曲线，测试条件为在氮气氛围下以 10 °C/min 从室温升高到 800 °C。

3.2.5 固载型离子液体催化缩酮反应

典型的缩酮反应过程为：在装有磁子的 100 ml 的三口烧瓶内加入一定量的环己酮、乙二醇和催化剂 (BAIL@MOR)，装上冷凝管，在设定好温度的油浴中开始搅拌反应，反应一定时间后停止，滤出催化剂，液相用气相色谱分析环己酮转化率，催化剂烘干后考察重复性。

3.3 结果与讨论

3.3.1 催化剂的表征

3.3.1.1 XRD 表征

图 3.2 所示为 MOR 分子筛和催化剂 BAIL@MOR 的 XRD 图，从图中可以看出 MOR (图 a) 在 6.51 °，9.77 °，13.45 °，22.20 °，25.63 °，26.25 ° 和 27.67 ° 处均有较强的特征峰，这与文献报道相一致^[92-93]，催化剂 BAIL@MOR (图 b) 的谱峰与 MOR 分子筛的峰一致，表明 BAIL 固载在 MOR 分子筛的表面并未对分子筛骨架造成明显影响。

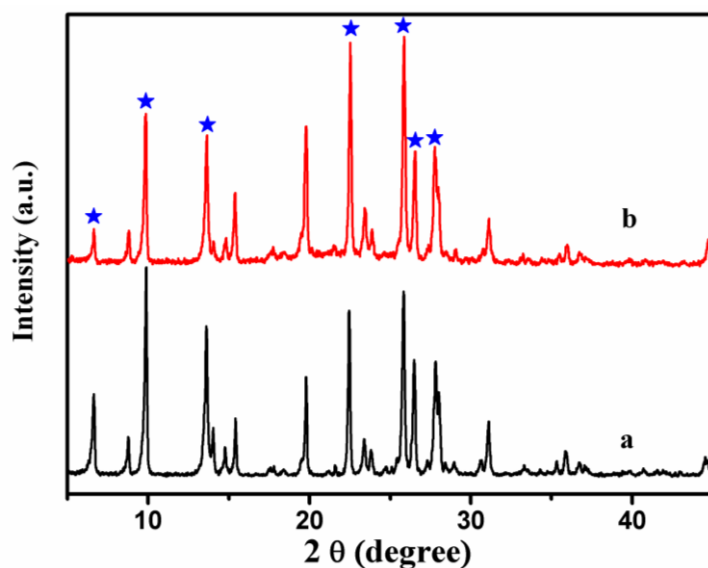


图 3.2 MOR 分子筛 (a) 和催化剂 BAIL@MOR (b) 的 XRD 图

3.3.1.2 FTIR 表征

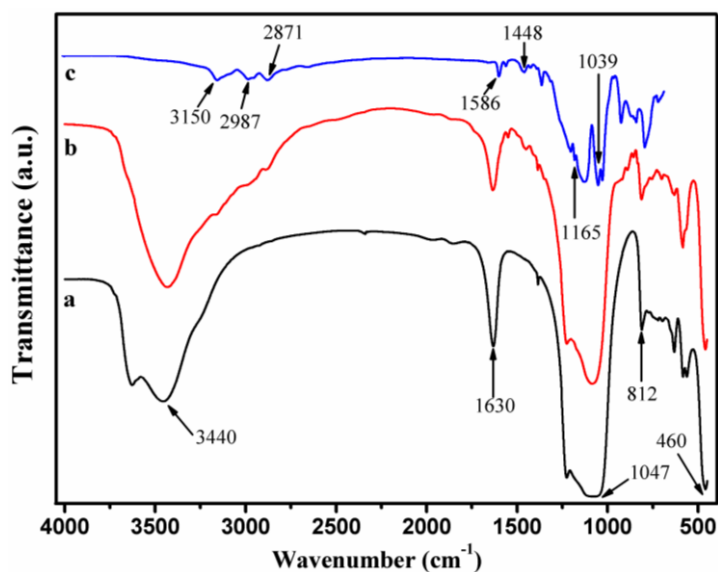


图 3.3 MOR 分子筛 (a), 催化剂 BAIL@MOR (b) 和 BAIL (c) 的红外光谱图

红外光谱进一步证明离子液体是通过共价键附着在 MOR 分子筛表面, 图 (3.3) 所示为 MOR 分子筛 (a), 催化剂 BAIL@MOR (b) 和离子液体 (c) 的红外光谱图。从图中 (a) 可以看出, 在 460 , 812 和 1047 cm^{-1} 出现了三个特征峰, 归属于 MOR 分子筛上 Si-OH 键的振动峰^[80]; 同时在 1630 cm^{-1} 和 3440 cm^{-1} 出现的尖峰归属于 Si-OH 的伸缩振动和物理吸附水的振动峰^[84]。图上 (b) 可以看出, 明显出现的 2871 , 2987 和 3150 cm^{-1} 三个峰归属于离子液体上 C-H 的振动峰; 同时出现的 1448 和 1586 cm^{-1} 两个特征峰归属于咪唑环上 C=C 和 C=N 振

动峰^[94]；此外，在 1039 and 1165 cm^{-1} 出现的两个峰归属于 C-S 和 S=O 键的峰，说明离子液体中含有 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基团^[95]。催化剂 BAIL@MOR (b) 含有 MOR 分子筛的振动峰，例如：Si-O-Si 振动峰 (812 和 1047 cm^{-1})，Si-OH 的伸缩振动峰和吸附水的振动峰 (1630 和 3440 cm^{-1})。而且，我们发现催化剂 BAIL@MOR 在 1630 cm^{-1} 出现的 Si-OH 伸缩振动峰比 MOR 分子筛的更弱，而在 812 cm^{-1} 出现的 Si-O-Si 振动峰却比 MOR 分子筛的更强，说明 MOR 分子筛表面上的部分 Si-OH 与离子液体 BAIL 通过共价键形成了 Si-O-Si 键；此外，催化剂 BAIL@MOR 也同样出现了 C-H 振动峰 (2871, 2987, 3150 cm^{-1}) 和咪唑环的峰 (1448, 1586 cm^{-1})。以上结果表明离子液体成功的通过共价键负载在 MOR 分子筛上^[84]。

3.3.1.3 SEM 表征

图 3.4 为 MOR 分子筛 (A 和 B) 和固载离子液体后合成催化剂 BAIL@MOR 的 SEM 图，从图中可以看出 MOR 分子筛 (A 图) 的尺寸大小约为 1-2 μm ，固载离子液体 [CPES-BSIM][HSO_4] 后，催化剂 BAIL@MOR 的尺寸大小并无明显变化 (C 图)，说明 MOR 分子筛在制备催化剂的过程中骨架并没有被破坏；此外，MOR 分子筛颗粒之间相互聚集 (图 C)，这是由于表面负载了离子液体的缘故。在高倍图中我们还发现固载前的 MOR 分子筛表面粗糙，而催化剂 BAIL@MOR 的表面却相对光滑 (图 B 和 D)，说明离子液体 [CPES-BSIM][HSO_4] 成功的固载在 MOR 分子筛的表面，形成一连续致密的液层薄膜。

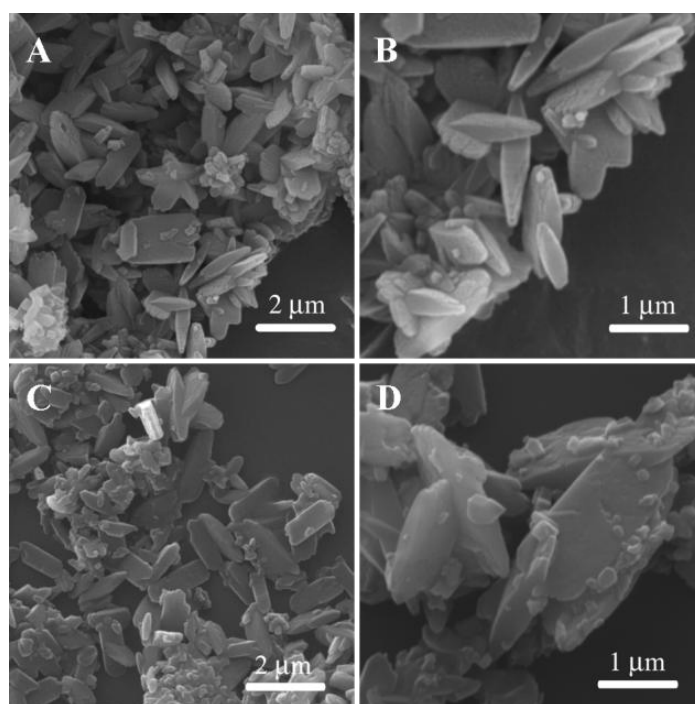


图 3.4 MOR 分子筛 (A 和 B) 和催化剂 BAIL@MOR (C 和 D) 的扫描电镜图

3.3.1.4 TG-DTG 分析

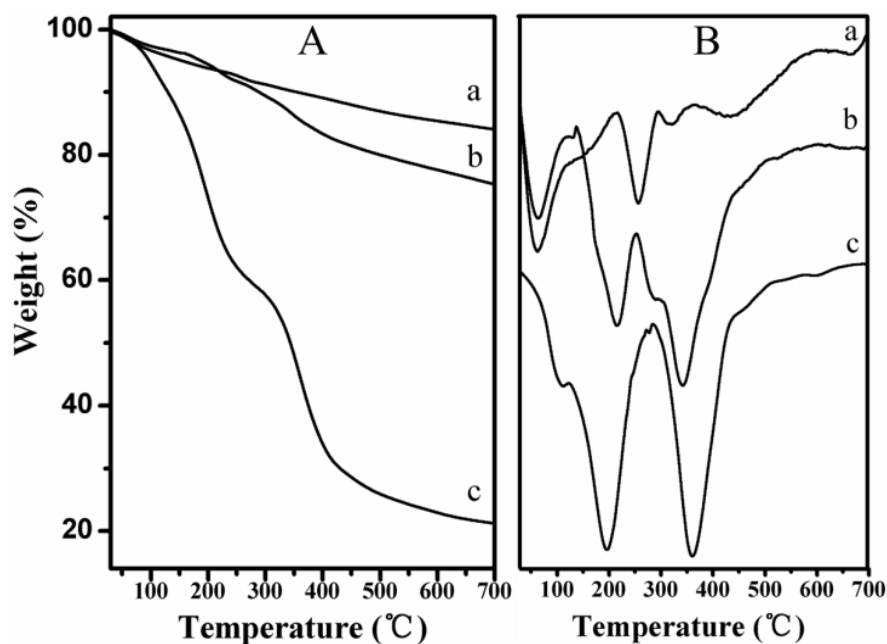


图 3.5 MOR (a), 催化剂 BAIL@MOR (b) 和离子液体 BAIL (c) 的 TG 和 DTG 曲线

图 3.5 所示为 MOR 分子筛, 离子液体 BAIL 和催化剂 BAIL@MOR 的热分析曲线, 从 TG-DTG 曲线可以看出, 载体 MOR 在 50-120 °C 范围内有一明显失重峰, 应归属于分子筛中物理吸附水的去除 (图 3.5 (a)); 离子液体在 100 °C-700 °C 大约失重了 80% (图 3.5 (c)); 与 MOR 和 BAIL 相比, 催化剂 BAIL@MOR 从室温加热到 700 °C 有三个失重峰 (图 3.5 (b)), 在 90 °C 左右的失重峰归属于物理吸附水的去除^[96], 在 210 °C 的第二个失重峰归属于 MOR 分子筛骨架内结晶水和表面 Si-OH 的去除, 第三个失重峰发生在 250-380 °C 归属于表面离子液体上咪唑环和磺酸基团的分解^[31]。可见, 催化剂 BAIL@MOR 在 160 °C 左右具有很好的稳定性, 在 700 °C 仍有 75% 的质量未损失。以上结果表明大部分离子液体很好的附着在 MOR 分子筛的表面, 从而间接证明 BAIL 成功的固载于 MOR 分子筛上。

3.3.1.5 比表面积分析

图 3.6 所示为 MOR 分子筛和催化剂 BAIL@MOR 的 N₂ 吸附-脱附曲线, 从图中可以看出, 在 $p/p_0 = 0.0-1.0$ 范围内所有样品的等温曲线均呈现典型 I 型, 表明样品均为微孔结构^[92]。BET 方法计算出催化剂 BAIL@MOR 的比表面积 (71

m^2/g) 比 MOR 分子筛的比表面积 ($339 \text{ m}^2/\text{g}$) 低, 这是由于离子液体固载在 MOR 分子筛表面上, 使得分子筛表面上部分孔道被堵住的缘故。这一现象也间接的证明离子液体成功的固载在 MOR 分子筛的表面, 这与 Liu 等人^[97]的报道结果相似。

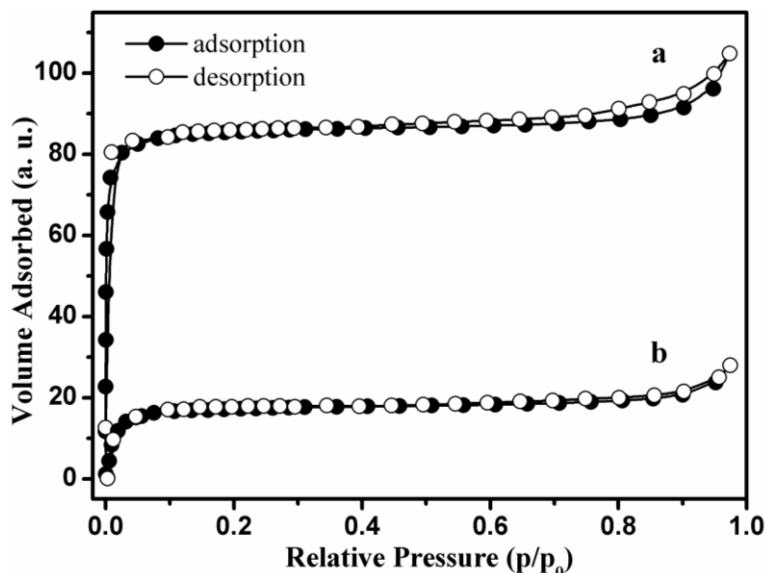


图 3.6 MOR 分子筛和催化剂 BAIL@MOR 的 N_2 吸附-脱附等温线

3.3.2 固载型离子液体在缩酮反应中的催化性能研究

3.3.2.1 不同催化剂在缩酮反应中的催化性能

几种不同催化剂在环己酮和乙二醇的缩酮反应中的催化结果如表 3.1 所示。从表中可以看出, 纯 MOR 分子筛在反应 2 h 后环己酮的转化率只有 27.9% (序号 1), 表明作为载体材料的 MOR 分子筛催化活性不高。固载型离子液体催化剂 BAIL@MOR 则表现出好的催化活性, 在反应 2 h 后环己酮的转化率接近 70%, 该转化率与相同条件下离子液体[BSmim][HSO_4] 的均相催化转化率相近 (序号 2, 3), 可能是由于离子液体 BAIL 和 MOR 分子筛上 Brønsted 酸性位点协同作用的结果^[87]。上述结果表明 MOR 分子筛对缩酮反应具有催化活性, 尽管非均相催化剂 BAIL@MOR 上离子液体的质量远少于纯离子液体, 但仍表现出很高的催化活性。此外, 还做了空白实验以及跟两种传统的催化剂进行比较, 从表中可以看出, 在不加催化剂的情况下, 环己酮的转化率非常低 (序号 4), 说明缩酮反应在不加催化剂的情况下很难进行。而传统的树脂 Amberlyst 15 和 H_2SO_4 两种催化剂在反应 2 h 后能使环己酮的转化率分别达到 60.6% 和 70.6% (序号 5 和 6), 以上结果同样表明非均相催化剂 BAIL@MOR 能达到跟均相的 H_2SO_4 相

当的催化效果,所以 BAIL@MOR 可以作为高效的非均相催化剂应用在缩酮反应中。

表 3.1 不同催化剂对缩酮反应的影响^a

序号	催化剂	环己酮的转化率(%) ^b		TOF (h ⁻¹) ^c
		0.5 h	2 h	
1	MOR	19.5	27.9	-
2	BAIL@MOR	62.9	69.5	1835
3	[BSmim][HSO ₄]	67.7	71.3	230
4	Blank	0.9	3.8	-
5	Amberlyst 15	50.6	60.6	-
6	H ₂ SO ₄	67.0	70.6	71

^a 环己酮 (50 mmol), 乙二醇 (50 mmol), 催化剂用量为环己酮质量的 0.5% w/w, 反应温度为 50 °C

^b 环己酮的转化率通过气相分析, 无副产物生成。

^c TOF 定义为每摩尔 SO₃H 每小时催化生成的缩酮摩尔数

3.3.2.2 缩酮反应参数的优化

由于催化剂 BAIL@MOR 表现出很好的催化活性, 下面对反应参数进行优化, 例如反应温度, 反应时间和催化剂用量等, 下面对其一一进行考察。

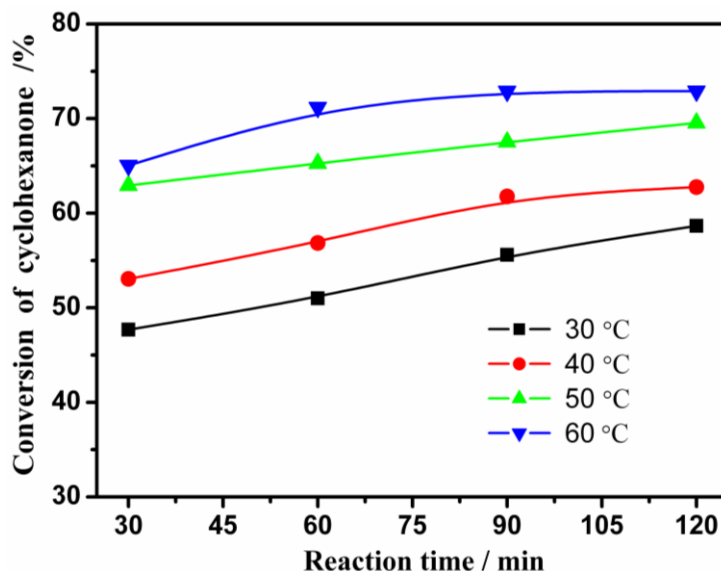


图 3.7 反应温度对环己酮转化率的影响

首先, 缩酮反应采用 BAIL@MOR 作为催化剂, 考察不同温度对环己酮转化率的影响, 温度分别为 30 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C, 酮醇摩尔比为 1:1, 催化剂

用量为 0.5% (占环己酮质量的百分比)。图 3.7 所示为反应温度对环己酮转化率的影响, 从图中可以看出, 环己酮的转化率随着反应温度的升高而增加, 例如, 当反应温度从 30 °C 增加到 50 °C, 环己酮在 2 h 的转化率从 58% 增加到 70%, 然而, 当反应温度从 50 °C 增加到 60 °C 时, 环己酮在 2 h 的转化率增加的不明显, 说明在上述反应条件中, 催化剂表现最佳催化活性的反应温度为 50 °C。

其次, 对缩酮反应催化剂用量进行考察, 催化剂用量从 0.1% 增加到 1% (占环己酮质量的百分比), 反应温度为 50 °C, 酮醇比为 1:1, 结果如图 3.8 所示, 随着催化剂用量的增加, 缩酮反应的速率也随之增加, 使得环己酮生成缩酮的反应速率增快。例如, 当催化剂 BAIL@MOR 用量从 0.1% 增加到 0.5% 时, 环己酮的转化率从 60% 增加到 70%, 然而, 当催化剂用量从 0.5% 增加到 1.0% 时环己酮的转化率变化却并不明显。以上结果表明, 当进一步增加催化剂的用量并不能明显提升环己酮的转化率, 考虑反应速率和催化剂的成本, 0.5% 的催化剂用量为理想催化剂用量。

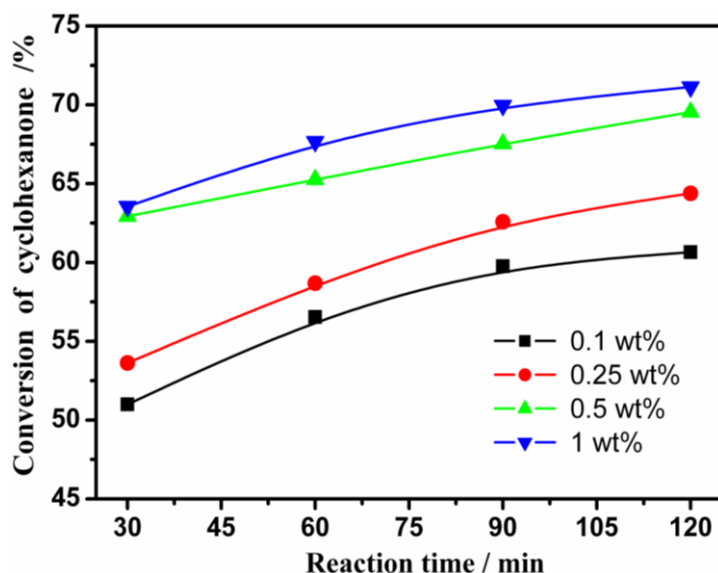


图 3.8 催化剂用量对环己酮转化率的影响

为了研究催化剂 BAIL@MOR 对合成其它缩酮的催化效果, 本章在最优条件下考察了该催化剂对不同酮醇的催化效果, 结果如表 3.2 所示。从表 3.2 中可以发现, 催化剂 BAIL@MOR 对环己酮与乙二醇, 1,2-丙二醇和 1,3-丁二醇之间的缩酮反应表现出很高的催化活性, 使得缩酮的产率都很高 (序号 1-3)。与其他两种二醇相比, 1,2-丙二醇含有一个供电子的甲基, 作为亲核试剂更有利于进攻环己酮, 所以缩酮的产率最高 (80%)。我们还发现环戊酮与另外三种醇的产率都很低 (序号 4-6), 这与 Qi 等人^[98][31]的报道相似, 这是由于六元环的环己酮比五元环的环戊酮相对稳定和活性更优所致。此外, 催化剂 BAIL@MOR 还与文献

报道的其他非均相催化剂进行了比较（序号 7-10）^[99-102]，从表中可以看出，文献报道的方法基本上采用将二醇过量和使用带水剂的方法来提高缩酮的转化率，通过比较发现催化剂 BAIL@MOR 在反应条件温和，不用带水剂和醇过量的情况下，也能达到与这些非均相催化剂相近的催化效果，说明该催化剂在缩酮反应中具有较高的催化性能。

表 3.2 催化剂 BAIL@MOR 对不同酮醇的催化效果

序号	催化剂	酮类	醇类	摩尔比	催化剂 用量	反应条件	产率 /%	选择性 /%	参考 文献.
1			乙二醇				69.5	100	
2		环己酮	1,2-丙二醇				80.1	100	
3	BAIL@MOR ^a		1,3-丁二醇	1:1	0.245g	50 °C, 2.0 h	68.1	100	本章
4			乙二醇				28.3	100	工作
5		环戊酮	1,2-丙二醇				39.4	100	
6			1,3-丁二醇				40.0	100	
7	HY 分子筛	环己酮	邻苯二酚	1:1	0.25 g	10 mL 环己烷 回流 4 h	80.7	99.7	100
8	无定型磷酸 锡 (4 ⁺)	环己酮	乙二醇	1:1.3	酮摩尔量 的 1/65	Dean-Stark 蒸馏 3.0 h	91	-	101
9	次硝酸铋	环己酮	乙二醇	1:1.5	0.25g	15 mL 环己烷, 82 °C 0.5h	94.5	-	102
10	HMCM-22	环己酮	乙二醇	1:1.2	0.2g	Dean-Stark 蒸馏 2.0 h	98.5	100	103

3.3.2.3 催化剂的重复使用性能

催化剂的回收和重复使用性能是非均相催化剂的重要指标之一，因此，对催化剂 BAIL@MOR 进行了重复使用性能进行了考察，反应条件为：反应温度，50 °C；环己酮与乙二醇的摩尔比，1:1；催化剂用量，0.5%（占环己酮质量的百分比）；反应时间分别是 0.5 h 和 2.0 h。反应结束后，过滤将催化剂从反应体系中分离出来，经二氯甲烷洗涤后干燥，用于下一次反应。催化剂 BAIL@MOR 连续使用五次催化环己酮的转化率如图 3.9 所示，结果表明，催化剂 BAIL@MOR 循环使用 5 次后环己酮的转化率并没有明显的降低。转化率有少量降低可能是由于催化剂 BAIL@MOR 在分离回收过程中损失导致的。

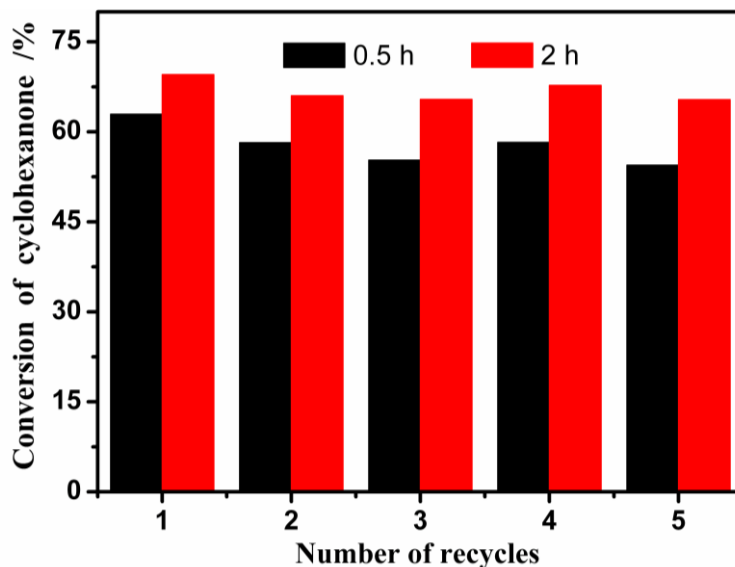


图 3.9 催化剂 BAIL@MOR 的重复使用性能

3.4 本章小结

本章成功合成了非均相催化剂 BAIL@MOR，对其进行了一系列表征，并将该催化剂成功应用与催化缩酮反应。表征结果证明离子液体[CPES-BSIM][HSO₄]成功固载在 MOR 分子筛的表面，催化性能测试也表明催化剂 BAIL@MOR 对环己酮与乙二醇，1,2-丙二醇，1,3-丁二醇都具有很好的催化活性，能达到跟均相催化剂（H₂SO₄ 和 [BSmim][HSO₄]）相当的催化效果。以 BAIL@MOR 作为催化剂，环己酮的转化率随着反应温度的升高和催化剂用量的增加而提高。此外，还考察了催化剂重复性能，重复使用五次后催化剂 BAIL@MOR 活性并没有明显降低。可见，催化剂 BAIL@MOR 在缩酮反应中表现出较高的催化活性，对催化缩酮反应具有很好的前景。

第四章 MOR 型分子筛催化膜反应器的制备及其应用

4.1 引言

膜反应器是将反应器与膜分离器结合集成为一体的反应分离单元设备,这类设备具有节约成本和提高反应效率等优点,因而被认为是最有前途的反应设备之一^[45]。而膜材料是决定膜反应器性能、造价及工业化应用的最关键因素。相比有机膜而言,无机膜具有耐热、耐腐蚀、耐细菌和高强度等优点,在化工、环保、生物等方面具有良好应用前景,是化学工程、催化反应、材料等诸多领域研究与应用的热点^[38]。将无机膜与催化反应过程结合而构成的催化膜反应器过程被认为是催化学科的未来三大发展方向之一,因此无机膜的应用成为当前膜技术领域的一个研究开发热点^[103]。自1987年,第一篇关于分子筛膜专利的报道以来^[104],分子筛膜的研究在近二十多年里飞速发展,为分子筛膜反应器的发展提供了丰富的膜材料。例如, MER和CHA分子筛膜在酯化反应中以PV或者VP耦合都有很高的通量和分离因子^[105], Iglesia等人研究发还现MOR比A分子筛膜在酸性条件下更稳定^[48]。近些年,将反应器和膜分离器耦合在一起的催化膜反应器(CMR),因为具有减低能耗,减少污染以及促进反应的分离、选择和提高产率的功能而被越来越多的科学家和化工专家视为绿色和可持续化学反应技术^[40]。催化膜也被称作双功能膜,即兼具催化和分离功能。制备方法通常是将催化剂通过一定的方法涂覆在膜的一侧,例如,有机膜通常是采用交联或者混合-交联的方法。Vatil等人^[106]就采用交联的方法将磺酸基团涂覆在PVA膜上,并用于酯化反应的研究; Alexandre等人^[107]将PVA膜与离子聚合物通过混合交联的方法得到催化膜用于酯化反应。

尽管这类有机催化膜具有催化活性高,分离性能好等优点,但是由于有机膜本身耐酸性差从而限制有机膜的应用。无机膜具有性能稳定等优点而被广泛研究,其中有些分子筛膜层本身具有催化活性而可以直接作为催化膜,例如, Santamaría等人^[108]采用H-ZSM-5膜即作为催化剂又作为分离膜, Benes等人^[109]将具有催化活性的分子筛负载到陶瓷膜上并用来催化酯化反应。Coronas等人^[110]制备出H-ZSM-5-MOR双层膜(外层H-ZSM-5为催化层,内层MOR为分离层)应用于催化酯化反应。然而上述分子筛层尽管具有催化活性,但是相对一些液体

Brønsted酸而言其酸性还是较弱的，第三章的结果也表明分子筛MOR的催化活性远低于离子液体[BSmim][HSO₄]和催化剂BAIL@MOR（表3.1 序号1, 3和2）。

因此，为了增强催化膜反应的催化活性，在前两章工作的基础上，本章利用离子液体酸性较强以及可设计性的特点，结合MOR分子筛膜有较强的耐酸性能，提出设计并合成MOR负载离子液体催化膜，并作为催化膜反应器，考察环己酮乙二醇缩酮反应的催化性能，对比了未负载离子液体的MOR膜，为离子液体在分子筛膜上的负载以及新鲜催化膜反应器的制备奠定基础。

4.2 实验部分

4.2.1 试剂与仪器

试剂：硫酸，甲苯，无水乙醇，乙醇钠，环己酮，乙二醇，氢氧化钠，氟化钠等试剂均为国产分析纯，使用前无需纯化直接使用；3-氯丙基三乙氧基硅烷（CPES，98%），咪唑（99%）和1,3-丙基磺酸内酯（99%）购于上海邦成化工有限公司；MOR分子筛晶种（Si/Al=18，HS-642）购于日本和光纯药工业株式会社；硅溶胶购于Aldrich公司（TM-40，40 wt. %）；偏铝酸钠购于Aldrich公司；莫来石支撑体购于Nikkato公司（平均孔径1.3 μm，外径为12 mm，壁厚1.5 mm）。

仪器：气相色谱仪（GC-14CPF 和 GC-14CPT，日本岛津）；真空泵（GLD-051，ULVAC）；真空烘箱（VOS-301SD，EYELA）；电子天平（TX2202L，岛津）；恒温油浴锅（DF-101S，巩义市予华仪器有限责任公司）；程控鼓风烘箱（WFO-451 SD，日本东京理化）。

4.2.2 催化膜的合成

催化膜的合成具体分为三步，首先是合成含硅烷偶联剂的酸性离子液体，再合成致密的MOR分子筛膜，最后将离子液体通过硅烷化的方法负载到MOR的表面，具体过程如下：

4.2.2.1 离子液体 BAILs 的合成

本章离子液体催化剂BAILs [CPES-PSIM][HSO₄]的合成采用与第三章离子液体[CPES-BSIM][HSO₄]类似的合成方法，唯一不同的是将1,4-丁基磺酸内酯替换成1,3-丙基磺酸内酯，采用两步法合成，本章不再赘述。

4.2.2.2 MOR 型分子筛膜的合成

MOR型分子筛膜采用本课题组之前报道的方法合成(图4.1 a-c所示)^[111]。首先,对莫来石支撑体进行预处理,将10 cm长度的支撑体采用SiC砂纸打磨两端,然后超声清洗,再放入100 ℃烘箱内烘干,冷却备用(图4.1 a)。然后将硅溶胶、偏铝酸钠、氢氧化钠、氟化钠以及去离子水混合,配制出摩尔比为 $n(\text{Na}_2\text{O}):n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{SiO}_2):n(\text{NaF}):n(\text{H}_2\text{O})=0.15:0.1:1:1:35$ 的硅铝酸盐溶胶,机械搅拌老化6 h。然后把老化好的硅溶胶倒入不锈钢反应釜中,再将采用rub-coating法预涂晶种的支撑体(图4.1 b)垂直放入反应釜中,在170 ℃的程序鼓风烘箱内晶化反应14 h。反应结束后将反应釜取出并冷却,取出膜并用去离子水洗涤至中性,在100 ℃下烘干备用(图4.1 c)。

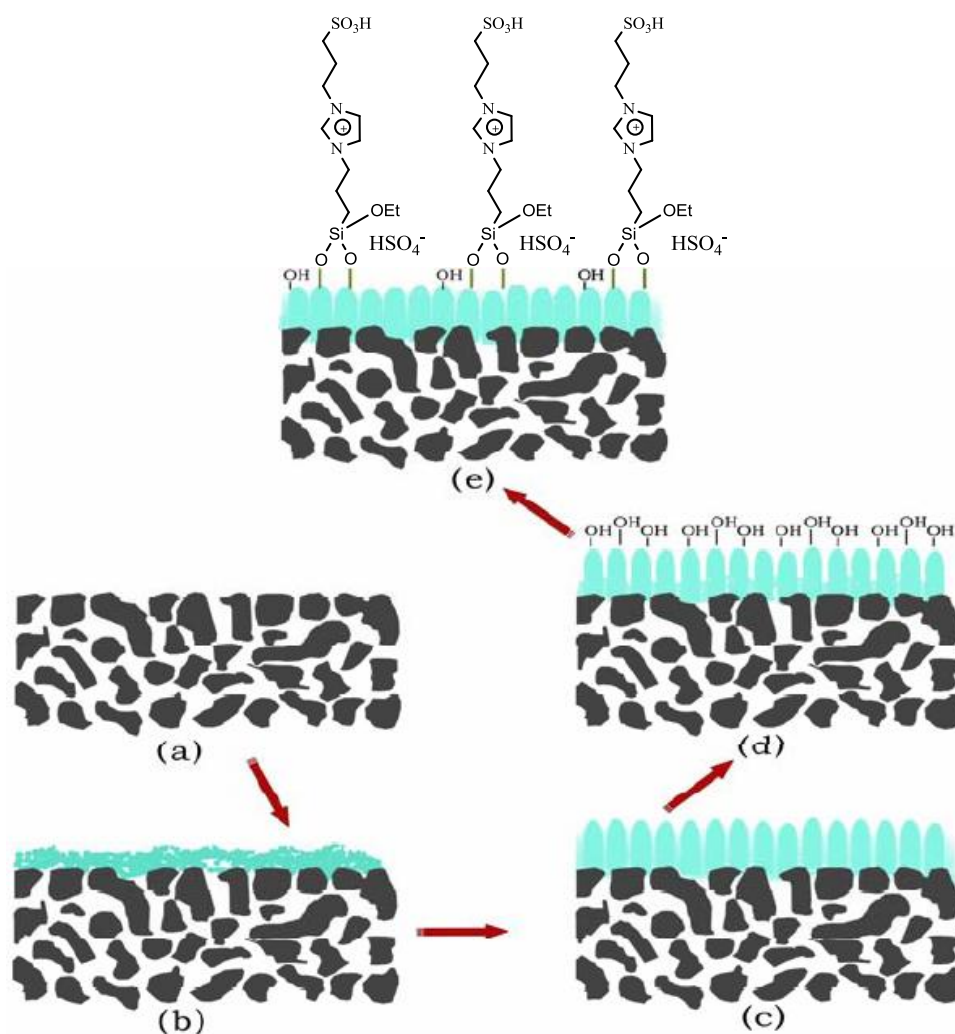


图 4.1 MOR 分子筛膜负载离子液体制备示意图

4.2.2.3 MOR 型分子筛膜负载离子液体的制备

(1) MOR分子筛膜的预处理 (图4.1 (d))

首先将以制备好的MOR分子筛膜管两端用聚四氟乙烯塞密封, 然后用5 wt.%的HCl溶液50 °C处理2 h, 去除表面无定形铝等物质以增加其表面的Si-OH基。处理完后用去离子水洗至中性, 再在150 °C下过夜烘干。由于含有水不利于硅烷化反应, 应干燥保存。

(2) MOR分子筛膜离子液体硅烷化修饰 (图4.1 (e))

在圆柱形玻璃反应容器中, 将0.1 g上述合成的BAIL加入到50 ml的甲苯中形成溶液。将(1)中预处理好的MOR膜管两端密封, 垂直放入反应器中并完全浸没且悬浮在反应液中, 在氮气保护下升温至110 °C, 在氮气氛围中搅拌反应15 h。反应结束后冷却至室温。取出膜管后用乙醚洗涤三次, 再放入真空烘箱中80 °C干燥一昼夜备用。

4.2.3 催化膜的表征

样品采用 X-射线衍射仪 (Rigaku ULTIMA IV, XRD) 表征晶相, 测试条件为 Cu-K α 辐射 ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$), 石墨单色器, 管压 40 kV, 管流 40 mA。2 θ 的扫描范围是从 5~45°, 扫描步长为每 10 秒钟 0.02°。采用场发射扫描电镜 (HITACHI, SU8020) 扫描观察催化膜表面的形貌和自带的 EDX 分析表面元素组成。

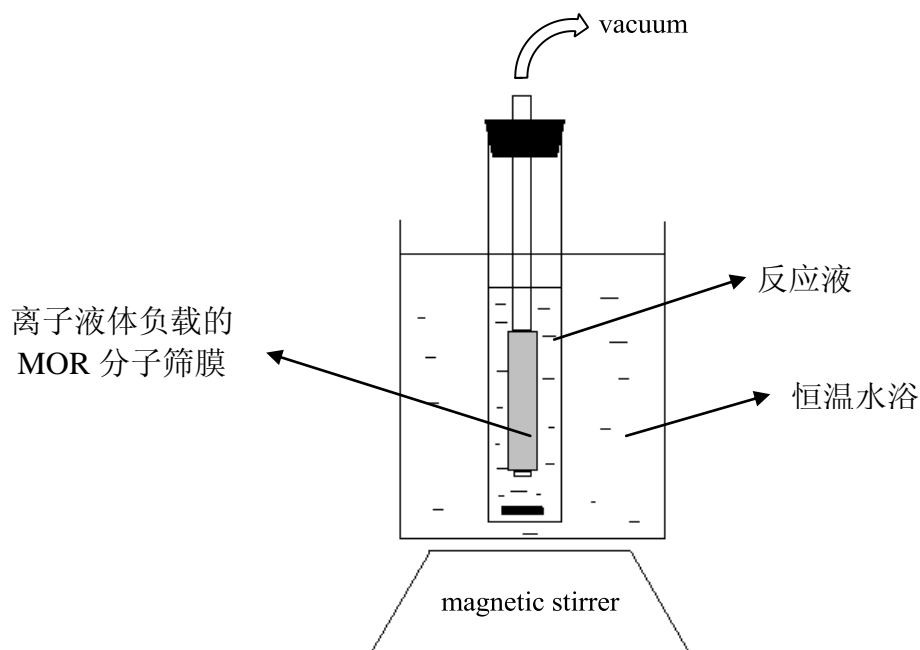


图 4.2 催化膜反应器装置示意图

4.2.4 催化膜催化缩酮反应

膜反应器装置如图 4.2 所示。首先，在管式反应器中分别加入 0.1 mol 环己酮和乙二醇，在磁力搅拌下升温至 60 °C。然后将上述离子液体修饰后的 MOR 膜与中空石英管通过乳胶管连接好后放入反应器中，通过空气冷凝管将整齐冷凝并回流到反应体系中，反应体系为常压。反应在催化膜的表面进行，同时膜将反应生成的水选择性的从体系中分离，在真空条件下进入液氮浴的冷阱中。每隔一个小时分别对反应液和冷阱中的渗透液取样进行分析，用 GC 分析环己酮的转化率。

4.3 结果与讨论

红外和TG表征参考第三章MOR分子筛负载离子液体的表征结果，图3.3和图3.5所示。

4.3.1 XRD 表征

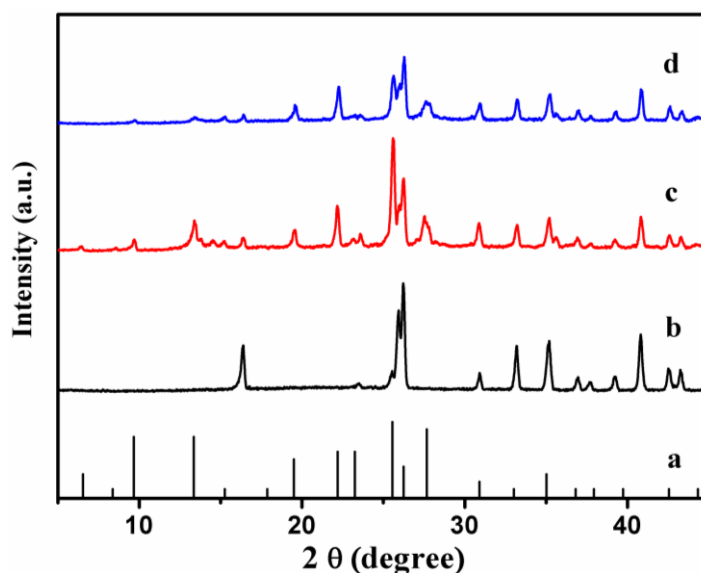


图4.3 XRD谱图：(a) MOR晶体标准峰、(b) 莫来石支撑体、(c) MOR分子筛膜、(d) MOR分子筛膜负载离子液体

图4.3所示为MOR分子筛膜负载离子液体前后的XRD (c和d) 以及MOR晶体的标准峰 (a) 和莫来石支撑体的峰 (b)，从图中可以看出MOR分子筛膜兼具支撑体和MOR晶体的峰，且不含杂峰，说明合成的MOR分子筛膜纯度较高，不

含其他杂质；与 (c) 相比较, (d) 也含有几乎跟 (c) 一样的峰, 说明负载离子液体后的 MOR 分子筛膜骨架结构并没有被破坏, 其衍射强度降低可能是由于负载在膜表面的离子液体对 X 射线产生削弱或者散射所致。

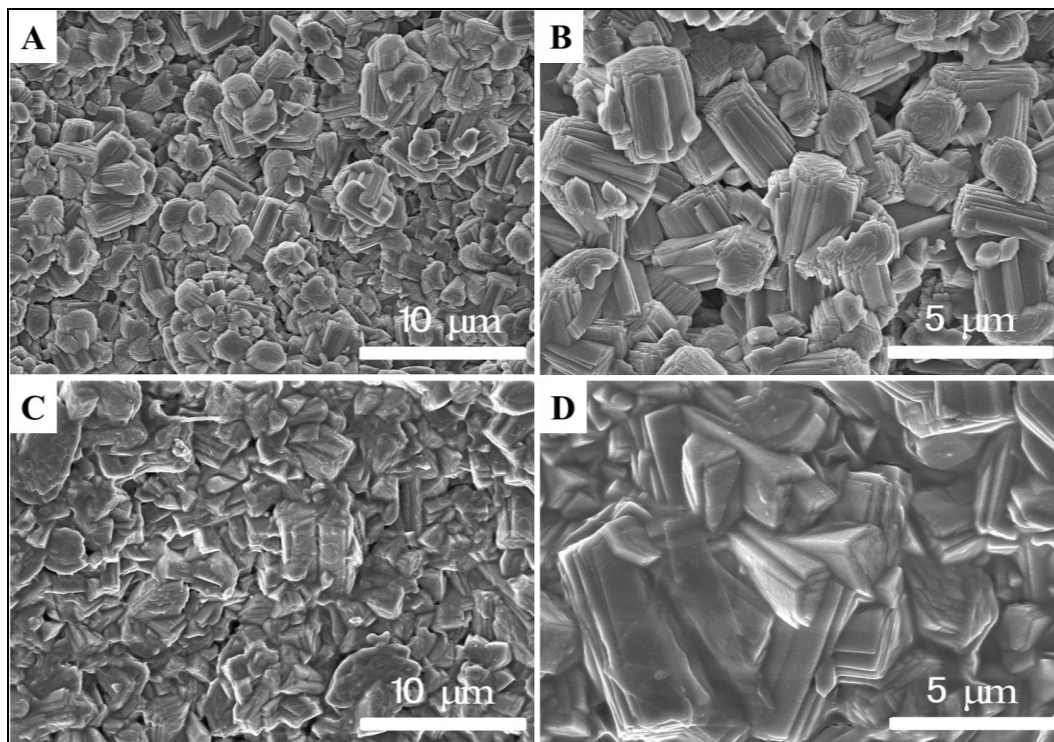


图 4.4 MOR 分子筛膜 (A 和 B) 和负载离子液体后 (C 和 D) 的表面扫描电镜图

4.3.2 SEM 表征

图 4.4 给出了 MOR 分子筛膜负载离子液体前后的表面 SEM 形貌图。从图中可以看出, MOR 分子筛膜 (A 和 B) 表面长有连续致密的 MOR 晶体结构, 表面柱状晶体光滑剔透, 棱角分明, 不含杂晶, 这与 XRD 表征相吻合; 而当 MOR 分子筛膜表面负载了离子液体后 (图 4.4 C 和 D), 膜表面的形貌并没有发生改变, 说明离子液体并没有对 MOR 分子筛晶体造成破坏, 与图 (A 和 B) 比较而言, 表面柱状晶体之间显得更加连续致密, 而且能发现有一层糊状液体包裹在晶体表面, 说明离子液体 [CPES-BSIM][HSO₄] 成功的负载在 MOR 分子筛膜的表面, 形成一连续致密的液体薄膜。

4.3.3 EDX 表征

为了进一步证明离子液体是否成功的负载在 MOR 分子筛膜上, 对离子液体负载前后 MOR 分子筛膜表面进行了 EDX 表征, 结果如表 4.1 所示。从表中可以

得出, 负载前 MOR 膜表面的硅铝比为 4.23, 而负载离子液体后硅铝比变为 5.70, 这是由于离子液体中含有元素硅, 使得负载后增加了膜表面上硅元素的含量, 从而使硅铝比增加, 此外负载后也检测到碳, 氮, 硫这几种元素的存在。上述结果说明离子液体已经附着在 MOR 分子筛膜表面;

表 4.1 MOR 分子筛膜负载离子液体前后的 X 射线能谱 (EDX)

元素	MOR 分子筛膜		MOR 分子筛膜负载离子液体后	
	Atomic%	Weight%	Atomic%	Weight%
Si	23.69	33.47	21.61	33.60
Al	5.60	7.61	3.79	5.66
O	63.79	51.33	45.61	40.39
Na	4.88	5.64	0.29	0.36
F	2.04	1.95	0.72	0.76
C	-	-	24.69	16.41
N	-	-	3.03	2.35
S	-	-	0.26	0.47

4.3.3 催化膜反应器在缩酮反应中的催化性能

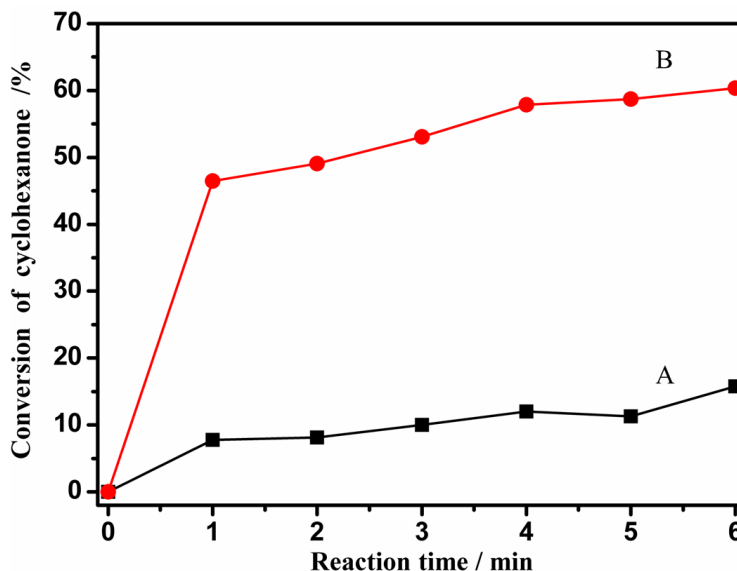


图4.4 MOR膜 (A) 以及负载离子液体后MOR膜 (B) 对环己酮转化率的影响

图 4.4 所示为 MOR 膜和负载离子液体后 MOR 膜对环己酮转化率的影响, 从图中可以看出, 没有负载离子液体的 MOR 膜在反应 6 h 后转化率仍比较低, 约为 15%, 而负载离子液体后的 MOR 膜在反应 6 h 后的转化率能达到 60%左右, 说明负载离子液体后的膜具有明显的催化活性, 比未负载催化剂的膜转化率提高

了 45%，表明该方法制的得离子液体负载分子筛膜在催化膜反应器中能取得不错的催化效果；此外，通过对渗透测获得的样品进行气相分析，计算得到膜分离水的通量为 0.2 kg/m^2 ，分离因子 α 为 660；表明通过上述方法制的的离子液体负载 MOR 分子筛膜兼具较好的催化和选择分离性能。

4.4 本章小结

本章成功合成了磺酸功能化 Brønsted 酸性离子液体，并将其通过硅烷偶联化的方法接枝到 MOR 分子筛膜表面，制备出离子液体负载 MOR 分子筛膜，并将其应用与催化膜反应器促进环己酮乙二醇缩酮的生产。离子液体兼具催化活性和良好的亲水性，易将水吸附在膜表面，从而有利于膜将其渗透气化分离。此外，实验结果还表明，离子液体特有的液液两相催化作用机制与膜分离机制有效耦合，进一步促进了缩酮反应朝产物方向进行，充分证实了离子液体催化剂与膜分离相结合的成功之处及其特点，节省了反应后产物与催化剂分离的工艺过程。综上所述，离子液体负载型催化膜反应器是一项极具前景的绿色化工新技术，不仅彻底避免了离子液体催化剂在反应后难分离的复杂过程，也克服了离子液体对设备产生腐蚀等问题，为缩酮香料的绿色化生产指明了新的发展方向，也在新型催化膜反应器的制备及其应用方面扩充了新的研究领域。

第五章 结论与展望

5.1 结论

本文的宗旨是研究膜反应器用于绿色化生产环己酮乙二醇缩酮，从三个方向对其展开了详细的研究。获得了以下主要结论：

一、得到了 Brønsted 酸性离子液体催化合成环己酮乙二醇缩酮的详细缩酮反应动力学数据。实验结果显示，缩酮反应动力学受离子液体酸性的影响；优选的反应温度在 50 ℃ 左右，离子液体用量为环己酮质量的 0.5%，酮醇摩尔比为 1:1。在较低的离子液体用量下，拟均相动力学模型能很好描述离子液体催化缩酮反应的动力学行为。

二、成功合成 MOR 分子筛负载 Brønsted 酸性离子液体催化剂并用于合成环己酮乙二醇缩酮。实验结果表明，该催化剂具有较高的催化活性，反应 2 h 产率为 69.5%，与均相催化剂 H₂SO₄ (70.6%) 和 [BSmim][HSO₄] (71.3%) 催化活性相媲美。同时考察了负载型离子液体 BAIL@MOR 重复使用效果，在重复使用 5 次后，该催化剂的催化活性无明显降低，表明该催化剂具有较好的稳定性。以上结果为离子液体在分子筛膜上负载提供有用参考。

三、离子液体负载 MOR 膜作为催化膜反应器用于合成环己酮乙二醇缩酮。通过实验对比发现在酮醇比为 1:1，反应温度 60 ℃ 下，采用 MOR 复合离子液体膜比单独的 MOR 膜作为 CMR 反应 6 h 环己酮转化率提高了近 45%；由此说明负载离子液体的 MOR 具有明显的催化性能，比单独的 MOR 分子筛膜层具有更高的催化活性；此外通过渗透汽化在线脱出副产物水，打破反应平衡的限制，提高反应转化率，实现了反应与分离一体化，强化了反应过程；合成的离子液体负载分子筛膜反应器为离子液体在反应器中的耦合以及其他工业应用提供参考。

5.2 展望

本论文主要着眼于绿色化生产环己酮乙二醇缩酮的相关应用基础研究,取得了一些重要研究结果。然而,科学的探索是永无止境,且由于离子液体催化剂设计以及膜反应器反应-分离耦合过程的复杂性,在这领域尚有许多问题有待于深入研究,展望未来的工作,作者认为主要包括如下方面:

1.本论文制备的催化膜仅以缩酮反应为主要研究对象,但是本论文对缩酮过程生产的成果同样可移植和推广到适合采用催化膜反应器的其他反应过程中,特别是酯化、酯交换和 CO_2 环加成等过程。

2. 论文中用来制备催化膜反应器的膜材料只尝试了 MOR 分子筛膜,可以尝试其他分子筛膜或者陶瓷膜等无机膜作为膜材料。催化膜反应器技术在许多重要的有机化工和精细化工过程的绿色化改造中具有广阔的应用前景。未来的发展方向主要是研究催化活性和分离效率高的膜材料,制备具有高催化活性和高分离选择性的催化膜,并设计优良性能的膜反应器,以期尽早在化工实际生产过程中得到应用。

参考文献

- [1] Olivier-Bourbigou H, Magna L, Morvan D. Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2010, 373(1-2): 1-56.
- [2] Welton T. Room-temperature ionic liquids. solvents for synthesis and catalysis[J]. *Chemical Reviews*, 1999, 99(8): 2071-2084.
- [3] Suarez P, A.Z., Einloft S, Dullius J, E.L., de Souza R, F., Dupont J. Synthesis and physical-chemical properties of ionic liquids based on 1-n-butyl-3-methylimidazolium cation[J]. *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, 1998, 95(7): 1626-1639.
- [4] Sugimura R, Qiao K, Tomida D, Yokoyama C. Immobilization of acidic ionic liquids by copolymerization with styrene and their catalytic use for acetal formation[J]. *Catalysis Communications*, 2007, 8(5): 770-772.
- [5] Wasserscheid P, Welton T. *Ionic liquids in synthesis*[J]. Wiley, 2002, 1.
- [6] Mokhtarani B, Musavi J, Parvini M. Extraction of toluene from alkane using Bmim NO₃ or Omim NO₃ ionic liquid at 298.15 K and atmospheric pressure[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2014, 363: 41-47.
- [7] Hayati N H, Yusoff I, Alias Y, Mohamad S, Rahim N Y, Ashraf M A. Ionic liquid as a medium to remove iron and other metal ions: a case study of the North Kelantan Aquifer, Malaysia[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2014, 71(5): 2105-2113.
- [8] Byrne N, Howlett P C, MacFarlane D R, Smith M E, Howes A, Hollenkamp A F, Bastow T, Hale P, Forsyth M. Effect of zwitterion on the lithium solid electrolyte interphase in ionic liquid electrolytes[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 184(1): 288-296.
- [9] Itoh H, Naka K, Chujo Y. Synthesis of gold nanoparticles modified with ionic liquid based on the imidazolium cation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(10): 3026-3027.
- [10] Wu W Z, Han B X, Gao H X, Liu Z M, Jiang T, Huang J. Desulfurization of flue gas: SO₂ absorption by an ionic liquid[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43(18): 2415-2417.

- [11] Bates E D, Mayton R D, Ntai I, Davis J H. CO₂ capture by a task-specific ionic liquid[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(6): 926-927.
- [12] Cole A C, Jensen J L, Ntai I, Tran K L T, Weaver K J, Forbes D C, Davis J H. Novel Brønsted acidic ionic liquids and their use as dual solvent-catalysts[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(21): 5962-5963.
- [13] Tao D J, Ouyang F, Li Z M, Hu N, Yang Z, Chen X S. Synthesis of tetrabutylphosphonium carboxylate ionic liquids and its catalytic activities for the alcoholysis reaction of propylene oxide[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(48): 17111-17116.
- [14] Zhang Y, Zhang S, Lu X, Zhou Q, Fan W, Zhang X. Dual amino-functionalised phosphonium ionic liquids for CO₂ capture[J]. *Chemistry*, 2009, 15(12): 3003-3011.
- [15] Gui J, Ban H, Cong X, Zhang X, Hu Z, Sun Z. Selective alkylation of phenol with tert-butyl alcohol catalyzed by Brønsted acidic imidazolium salts[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005, 225(1): 27-31.
- [16] Li H, Bhadury P S, Song B, Yang S. Immobilized functional ionic liquids: efficient, green, and reusable catalysts[J]. *RSC Advances*, 2012, 2(33): 12525.
- [17] Tóth I, Guo I, Hanson B E. Alternative supported aqueous-phase catalyst systems[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1997, 116(1-2): 217-229.
- [18] Rao V, Datta R. Development of a supported molten-salt Wacker catalyst for the oxidation of ethylene to acetaldehyde[J]. *Journal of Catalysis*, 1988, 114(2): 377-387.
- [19] Zhang Q, Zhang S, Deng Y. Recent advances in ionic liquid catalysis[J]. *Green Chemistry*, 2011, 13(10): 2619.
- [20] Mehnert C P. Supported ionic liquid catalysis[J]. *Chemistry*, 2004, 11(1): 50-56.
- [21] Riisager A, Fehrmanna R, Haumannb M, Wasserscheidb P. Supported ionic liquids: versatile reaction and separation media[J]. *Topics in Catalysis*, 2006, 40(1-4): 91-102.
- [22] Feng X. Functionalized monolayers on ordered mesoporous supports[J]. *Science*, 1997, 276(5314): 923-926.
- [23] Melero J A, Stucky G D, van Grieken R, Morales G. Direct syntheses of ordered SBA-15 mesoporous materials containing arenesulfonic acid groups[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2002, 12(6): 1664-1670.
- [24] Shi F, Zhang Q, Li D, Deng Y. Silica-gel-confined ionic liquids: a new attempt for the development of supported nanoliquid catalysis[J]. *Chemistry*, 2005, 11(18): 5279-5288.
- [25] Xie Y, Zhang Z, Jiang T, He J, Han B, Wu T, Ding K. CO₂ cycloaddition

reactions catalyzed by an ionic liquid grafted onto a highly cross-linked polymer matrix[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 119(38): 7393-7396.

[26] Cho H J, Kwon H M, Tharun J, Park D W. Synthesis of glycerol carbonate from ethylene carbonate and glycerol using immobilized ionic liquid catalysts[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2010, 16(5): 679-683.

[27] Kim D-W, Kim C-W, Koh J-C, Park D-W. Synthesis of dimethyl carbonate from ethylene carbonate and methanol using immobilized ionic liquid on amorphous silica[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2010, 16(3): 474-478.

[28] Karimi B, Badreh E. SBA-15-functionalized TEMPO confined ionic liquid: an efficient catalyst system for transition-metal-free aerobic oxidation of alcohols with improved selectivity[J]. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2011, 9(11): 4194-4198.

[29] Qiao K, Hagiwara H, Yokoyama C. Acidic ionic liquid modified silica gel as novel solid catalysts for esterification and nitration reactions[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006, 246(1-2): 65-69.

[30] Zhang Q, Luo J, Wei Y. A silica gel supported dual acidic ionic liquid: an efficient and recyclable heterogeneous catalyst for the one-pot synthesis of amidoalkyl naphthols[J]. *Green Chemistry*, 2010, 12(12): 2246.

[31] Miao J, Wan H, Shao Y, Guan G, Xu B. Acetalization of carbonyl compounds catalyzed by acidic ionic liquid immobilized on silica gel[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2011, 348(1-2): 77-82.

[32] Li Z M, Zhou Y, Tao D J, Huang W, Chen X S, Yang Z. MOR zeolite supported Brønsted acidic ionic liquid: an efficient and recyclable heterogeneous catalyst for ketalization[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(24): 12160.

[33] Xu Z, Wan H, Miao J, Han M, Yang C, Guan G. Reusable and efficient polystyrene-supported acidic ionic liquid catalyst for esterifications[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2010, 332(1-2): 152-157.

[34] Han L, Choi H-J, Choi S-J, Liu B, Park D-W. Ionic liquids containing carboxyl acid moieties grafted onto silica: Synthesis and application as heterogeneous catalysts for cycloaddition reactions of epoxide and carbon dioxide[J]. *Green Chemistry*, 2011, 13(4): 1023-1028.

[35] Sun J, Cheng W, Fan W, Wang Y, Meng Z, Zhang S. Reusable and efficient polymer-supported task-specific ionic liquid catalyst for cycloaddition of epoxide with CO₂[J]. *Catalysis Today*, 2009, 148(3-4): 361-367.

[36] 李威. PVA 复合酶膜反应器在月桂醇硬脂酸酯合成中的应用研究. 硕士, 北京化工大学, 2012.

- [37] Koros W J, Ma Y H, Shimidzu T. Terminology for membranes and membrane processes (IUPAC recommendation 1996)[J]. *Journal of Membrane Science*, 1996, 120(2): 149-159.
- [38] 张兵, 于智学, 吴永红, 傅承碧, 班玉凤. 无机膜反应器的研究进展[J]. *材料导报*, 2011, (S2): 450-453.
- [39] Gryaznov V M. Mechanism of the catalytic redistribution of hydrogen in unsaturated cyclic hydrocarbons [J]. *Russian Chemical Reviews*, 1963, 32(4): 188.
- [40] Sanchez Marcano J G, Tsotsis T T, Front Matter. In *Catalytic Membranes and Membrane Reactors*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2004; pp i-x.
- [41] McLeary E E, Jansen J C, Kapteijn F. Zeolite based films, membranes and membrane reactors: Progress and prospects[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, 90(1-3): 198-220.
- [42] Ozdemir S S, Buonomenna M G, Drioli E. Catalytic polymeric membranes: Preparation and application[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2006, 307(2): 167-183.
- [43] Bobrov V S, Digurov N G, Skudin V V. Propane dehydrogenation using catalytic membrane[J]. *Journal of Membrane Science*, 2005, 253(1-2): 233-242.
- [44] Tan X, Li K. Design of mixed conducting ceramic membranes/reactors for the partial oxidation of methane to syngas[J]. *AIChE Journal*, 2009, 55(10): 2675-2685.
- [45] Gallucci F, Basile A, Hai F I, Introduction – a review of membrane reactors. In *Membranes for Membrane Reactors*, John Wiley & Sons, Ltd: 2011; pp 1-61.
- [46] Tarditi A M, Irusta S, Lombardo E A. Xylene isomerization in a membrane reactor: Part I: The synthesis of MFI membranes for the p-xylene separation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2006, 122(3): 167-174.
- [47] Deshayes A L, Miró E E, Horowitz G I. Xylene isomerization in a membrane reactor: Part II. Simulation of an industrial reactor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2006, 122(3): 149-157.
- [48] de la Iglesia Ó, Mallada R, Menéndez M, Coronas J. Continuous zeolite membrane reactor for esterification of ethanol and acetic acid[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2007, 131(1-3): 35-39.
- [49] Shukla A, Kumar A. Experimental studies and mass-transfer analysis of the hydrolysis of olive oil in a biphasic zeolite-membrane reactor using chemically immobilized lipase[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004, 43(9): 2017-2029.
- [50] Gallucci F, Paturzo L, Basile A. An experimental study of CO₂ hydrogenation into methanol involving a zeolite membrane reactor[J]. *Chemical Engineering and*

- Processing: Process Intensification, 2004, 43(8): 1029-1036.
- [51] Lai S M, Ng C P, Martin-Aranda R, Yeung K L. Knoevenagel condensation reaction in zeolite membrane microreactor[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2003, 66(2-3): 239-252.
- [52] 周荣飞, 张友军, 张飞, 安顺永, 陈祥树. MOR 型分子筛膜反应器中丁二酸酯化反应研究[J]. 现代化工, 2013, (08): 90-93.
- [53] Bruns K, Conrad J, Steigel A. Stereochemistry of cyclic compounds—I : Synthesis and configurational assignment of diastereomeric 2,4-dioxaspiro[5.5]undec-8-enes[J]. Tetrahedron, 1979, 35(21): 2523-2530.
- [54] 赵立芳. 缩醛(酮)合成中催化剂的研究进展[J]. 河南化工, 2006, (02): 8-12.
- [55] 肖伟, 李艳霞, 吴苏琴, 陈金珠. 缩醛(酮)类香料合成中催化剂的研究进展[J]. 江西化工, 2008, (01): 14-17.
- [56] Larock R C, Comprehensive organic transformations. 1999.
- [57] Greene T W, Watts P G M, Protective groups in organic syntheses. 1991.
- [58] Wang B, Gu Y L, Song G Y, Yang T, Yang L M, Suo J S. An efficient procedure for protection of carbonyls catalyzed by sulfamic acid[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2005, 233(1-2): 121-126.
- [59] Fang D, Gong K, Shi Q, Liu Z. A green procedure for the protection of carbonyls catalyzed by novel task-specific room-temperature ionic liquid[J]. Catalysis Communications, 2007, 8(10): 1463-1466.
- [60] Hallett J P, Welton T. Room-temperature ionic liquids: solvents for synthesis and catalysis. 2[J]. Chemical Reviews, 2011, 111(5): 3508-3576.
- [61] Zhang Q, Zhang S, Deng Y. Recent advances in ionic liquid catalysis[J]. Green Chemistry, 2011, 13(10): 2619-2637.
- [62] Earle M J, McCormac P B, Seddon K R. Regioselective alkylation in ionic liquids[J]. Chemical Communications, 1998, 19(20): 2245-2246.
- [63] Deng Y Q, Shi F, Beng J J, Qiao K. Ionic liquid as a green catalytic reaction medium for esterifications[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2001, 165(1-2): 33-36.
- [64] Li D M, Shi F, Peng J J, Guo S, Deng Y Q. Application of functional ionic liquids possessing two adjacent acid sites for acetalization of aldehydes[J]. Journal of Organic Chemistry, 2004, 69(10): 3582-3585.
- [65] Qiao K, Deng Y Q. Acetalization and ketalization reactions in chloroaluminate room temperature ionic liquids[J]. Acta Chimica Sinica, 2002, 60(3): 528-531.
- [66] Wang Y, Jiang D, Dai L. Novel Brønsted acidic ionic liquids based on

benzimidazolium cation: Synthesis and catalyzed acetalization of aromatic aldehydes with diols[J]. *Catalysis Communications*, 2008, 9(15): 2475-2480.

[67] Liang X, Qi C. Synthesis of a novel ionic liquid with both Lewis and Brønsted acid sites and its catalytic activities[J]. *Catalysis Communications*, 2011, 12(9): 808-812.

[68] Tao D J, Lu X M, Lu J F, Huang K, Zhou Z, Wu Y T. Noncorrosive ionic liquids composed of $[\text{HSO}_4]$ as esterification catalysts[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 171(3): 1333-1339.

[69] Wang Y, Gong X, Wang Z, Dai L. SO_3H -functionalized ionic liquids as efficient and recyclable catalysts for the synthesis of pentaerythritol diacetals and diketals[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2010, 322(1-2): 7-16.

[70] Teo H T R, Saha B. Heterogeneous catalysed esterification of acetic acid with isoamyl alcohol: kinetic studies[J]. *Journal of Catalysis*, 2004, 228(1): 174-182.

[71] Gmehling J, Onken U, Vapor-liquid equilibrium data collection: Chemistry data series. 1977; Vol. 1.

[72] Pöpken T, Götz L, Gmehling J. Reaction kinetics and chemical equilibrium of homogeneously and heterogeneously catalyzed acetic acid esterification with methanol and methyl acetate hydrolysis[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2000, 39(7): 2601-2611.

[73] Gangadwala J, Mankar S, Mahajani S, Kienle A, Stein E. Esterification of acetic acid with butanol in the presence of ion-exchange resins as catalysts[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2003, 42(10): 2146-2155.

[74] Kolah A K, Asthana N S, Vu D T, Lira C T, Miller D J. Reaction kinetics for the heterogeneously catalyzed esterification of succinic acid with ethanol[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47(15): 5313-5317.

[75] JagadeeshBabu P E, Sandesh K, Saidutta M B. Kinetics of esterification of acetic acid with methanol in the presence of ion exchange resin catalysts[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(12): 7155-7160.

[76] Crowhurst L, Lancaster N L, Pérez Arlandis J M, Welton T. Manipulating solute nucleophilicity with room temperature ionic liquids[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(37): 11549-11555.

[77] Lancaster N L, Llopis-Mestre V. Aromatic nitrations in ionic liquids: the importance of cation choice[J]. *Chemical Communications*, 2003, (22): 2812-2813.

[78] Tao D J, Li Z M, Cheng Z, Hu N, Chen X S. Kinetics study of the ketalization reaction of cyclohexanone with glycol using Brønsted acidic ionic liquids as

- catalysts[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(50): 16263-16269.
- [79] Mehnert C P, Cook R A, Dispenziere N C, Afeworki M. Supported ionic liquid catalysis--a new concept for homogeneous hydroformylation catalysis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(44): 12932-12933.
- [80] Zhang L, Cui Y D, Zhang C P, Wang L, Wan H, Guan G F. Biodiesel production by esterification of oleic acid over Brønsted acidic ionic liquid supported onto Fe-incorporated SBA-15[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(51): 16590-16596.
- [81] Jiang N, Jin H, Mo Y H, Prasetyanto E A, Park S E. Direct immobilization of ImCl ionic liquid onto the platelet type SBA-15[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011, 141(1-3): 16-19.
- [82] Han L, Li H Q, Choi S J, Park M S, Lee S M, Kim Y J, Park D W. Ionic liquids grafted on carbon nanotubes as highly efficient heterogeneous catalysts for the synthesis of cyclic carbonates[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2012, 429: 67-72.
- [83] Zhen B, Jiao Q Z, Zhang Y P, Wu Q, Li H S. Acidic ionic liquid immobilized on magnetic mesoporous silica: Preparation and catalytic performance in esterification[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2012, 445: 239-245.
- [84] Zhang Q, Su H, Luo J, Wei Y. A magnetic nanoparticle supported dual acidic ionic liquid: a “quasi-homogeneous” catalyst for the one-pot synthesis of benzoxanthenes[J]. *Green Chemistry*, 2012, 14(1): 201-208.
- [85] Doherty S, Knight J G, Ellison J R, Weekes D, Harrington R W, Hardacre C, Manyar H. An efficient recyclable peroxometalate-based polymer-immobilised ionic liquid phase (PIILP) catalyst for hydrogen peroxide-mediated oxidation[J]. *Green Chemistry*, 2012, 14(4): 925-929.
- [86] Liu F, Wang L, Sun Q, Zhu L, Meng X, Xiao F S. Transesterification catalyzed by ionic liquids on superhydrophobic mesoporous polymers: heterogeneous catalysts that are faster than homogeneous catalysts[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(41): 16948-16950.
- [87] Jin M J, Taher A, Kang H J, Choi M, Ryoo R. Palladium acetate immobilized in a hierarchical MFI zeolite-supported ionic liquid: a highly active and recyclable catalyst for Suzuki reaction in water[J]. *Green Chemistry*, 2009, 11(3): 309-313.
- [88] Zhu A L, Jiang T, Han B X, Zhang J C, Xie Y, Ma X M. Supported choline chloride/urea as a heterogeneous catalyst for chemical fixation of carbon dioxide to cyclic carbonates[J]. *Green Chemistry*, 2007, 9(2): 169-172.

- [89] DeCastro C. Immobilised ionic liquids as lewis acid catalysts for the alkylation of aromatic compounds with dodecene[J]. *Journal of Catalysis*, 2000, 196(1): 86-94.
- [90] Gounder R, Iglesia E. Effects of partial confinement on the specificity of monomolecular alkane reactions for acid sites in side pockets of mordenite[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(4): 808-811.
- [91] Groen J C, Sano T, Moulijn J A, Pérez-Ramírez J. Alkaline-mediated mesoporous mordenite zeolites for acid-catalyzed conversions[J]. *Journal of Catalysis*, 2007, 251(1): 21-27.
- [92] Lu B W, Tsuda T, Sasaki H, Oumi Y, Itabashi K, Teranishi T, Sano T. Effect of aluminum source on hydrothermal synthesis of high-silica mordenite in fluoride medium, and its thermal stability[J]. *Chemistry of Materials*, 2004, 16(2): 286-291.
- [93] Campbell B J, Cheetham A K. Linear framework defects in zeolite mordenite[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106(1): 57-62.
- [94] Zhao H H, Yu N Y, Ding Y, Tan R, Liu C, Yin D H, Qiu H Y, Yin D L. Task-specific basic ionic liquid immobilized on mesoporous silicas: Efficient and reusable catalysts for Knoevenagel condensation in aqueous media[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010, 136(1-3): 10-17.
- [95] Miao J M, Wan H, Guan G F. Synthesis of immobilized Brønsted acidic ionic liquid on silica gel as heterogeneous catalyst for esterification[J]. *Catalysis Communications*, 2011, 12(5): 353-356.
- [96] Zou B, Hu Y, Jiang L, Jia R, Huang H. Mesoporous material SBA-15 modified by amino acid ionic liquid to immobilize lipase via ionic bonding and cross-linking method[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(8): 2844-2851.
- [97] Liu F J, Zuo S F, Kong W P, Qi C Z. High-temperature synthesis of strong acidic ionic liquids functionalized, ordered and stable mesoporous polymers with excellent catalytic activities[J]. *Green Chemistry*, 2012, 14(5): 1342-1349.
- [98] Shao L, Du Y, Xing G, Lv W, Liang X, Qi C. Polyacrylonitrile fiber mat supported solid acid catalyst for acetalization[J]. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*, 2012, 143(8): 1199-1203.
- [99] Wu S, Dai W, Yin S, Li W, Au C T. Bismuth subnitrate as an efficient heterogeneous catalyst for acetalization and ketalization of carbonyl compounds with diols[J]. *Catalysis Letters*, 2008, 124(1-2): 127-132.
- [100] Gao S, Liang X, Cheng W, Wang W, Yang J. An efficient heterogeneous procedure for the catalytic acetalization and ketalization at room temperature under solvent-free condition[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2008, 53(10): 1484-1488.

- [101] Liang X, Gao S, Yang J, Liu C, Yu X, He M. Study on catalytic synthesis of 1,3-benzodioxoles by HY zeolite[J]. *Frontiers of Chemistry in China*, 2007, 2(1): 31-34.
- [102] Patel S M, Chudasama U V, Ganeshpure P A. Ketalization of ketones with diols catalyzed by metal(IV) phosphates as solid acid catalysts[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2003, 194(1-2): 267-271.
- [103] 李宏, 熊德华. 无机膜材料研究应用现状及展望[J]. *国外建材科技*, 2007, (04): 7-11.
- [104] Suzuki H, Composite membrane having a surface layer of an ultrathin film of cage-shaped zeolite and processes for production thereof. US Patent 4: 1987; p 892.
- [105] Hasegawa Y, Abe C, Mizukami F, Kowata Y, Hanaoka T. Application of a CHA-type zeolite membrane to the esterification of adipic acid with isopropyl alcohol using sulfuric acid catalyst[J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 415-416(0): 368-374.
- [106] Castanheiro J E, Ramos A M, Fonseca I M, Vital J. Esterification of acetic acid by isoamyl alcohol over catalytic membranes of poly(vinyl alcohol) containing sulfonic acid groups[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2006, 311(0): 17-23.
- [107] Nguyen Q, M'Bareck C, David M, Méayer M, Alexandre S. Ion-exchange membranes made of semi-interpenetrating polymer networks, used for pervaporation-assisted esterification and ion transport[J]. *Materials Research Innovations*, 2003, 7(4): 212-219.
- [108] Pilar Bernal M, Coronas J n, Menéndez M, Santamaría J. Coupling of reaction and separation at the microscopic level: esterification processes in a H-ZSM-5 membrane reactor[J]. *Chemical Engineering Science*, 2002, 57(9): 1557-1562.
- [109] Peters T A, Benes N E, Keurentjes J T F. Zeolite-coated ceramic pervaporation membranes; pervaporation-esterification coupling and reactor evaluation[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005, 44(25): 9490-9496.
- [110] Haag S, Hanebuth M, Mabande G T P, Avhale A, Schwieger W, Dittmeyer R. On the use of a catalytic H-ZSM-5 membrane for xylene isomerization[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, 96(1-3): 168-176.
- [111] Zhou R, Hu Z, Hu N, Duan L, Chen X, Kita H. Preparation and microstructural analysis of high-performance mordenite membranes in fluoride media[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, 156(0): 166-170.

个人简历

李章敏，男，中共党员，汉族，1987年7月生，江西赣州人，2011年本科毕业于南昌航空大学环境与化学工程学院。2011年9月至2014年6月在江西师范大学化学化工学院攻读有机化学专业硕士研究生，主要从事离子液体与分子筛膜耦合在有机合成中的基础应用研究。

在学期间公开发表论文及著作情况

1. **Zhang-Min Li**, Yan Zhou, Duan-Jian Tao*, Wei Huang, Xiang-Shu Chen*, Zhen Yang. MOR zeolite supported Brønsted acidic ionic liquid: An efficient and recyclable heterogeneous catalyst for ketalization. *RSC Advances*, 2014, 4, 12160~12167.
2. Duan-Jian Tao, **Zhang-Min Li**, Zheng Cheng, Na Hu, and Xiang-Shu Chen*. Kinetics study of the ketalization reaction of cyclohexanone with glycol using Brønsted acidic ionic liquids as catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51, 16263~16269.
3. Duan-Jian Tao*, Fan Ouyang, **Zhang-Min Li**, Na Hu, Zhen Yang, Xiang-Shu Chen*. Synthesis of tetrabutylphosphonium carboxylate ionic liquids and its catalytic activities for the alcoholysis reaction of propylene oxide. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52, 17111~17116.
4. Fan Ouyang, Yan Zhou, **Zhang-Min Li**, Na Hu, Duan-Jian Tao*. Tetrabutylphosphonium amino acid ionic liquids as efficient catalysts for solvent-free Knoevenagel condensation reactions. *Korean Journal of Chemical Engineering*, accepted on 4 March 2014, DOI: 10.1007/s11814-014-0077-4
5. Duan-Jian Tao*, Xiao-Liang Zhang, Na Hu, **Zhang-Min Li**, Xiang-Shu Chen*. Kinetics study of the esterification of acetic acid with methanol using low-corrosive Brønsted acidic ionic liquids as catalysts. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 2012, A20.
6. Duan-Jian Tao*, Zheng Cheng, Feng-Feng Chen, **Zhang-Min Li**, Na Hu, Xiang-Shu Chen*. Synthesis and thermophysical properties of biocompatible cholinium-based amino acid ionic liquids. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2013, 58, 1542~1548.
7. **李章敏**, 陶端健*, 陈祥树*. MOR 分子筛固载酸性离子液体及其催化缩酮反应的研究. 2013 中国化工学会年会-离子液体会场, 2013 年 9 月, 南京.
8. 陶端健, **李章敏**, 张小亮, 杨振, 陈祥树*. 低腐蚀性离子液体催化酯化反应研究. 第二届全国离子液体与绿色过程学术会议, 2011 年 11 月, 广州.
9. 陈祥树, 陶端健, 张小亮, 卢章辉, 杨振, **李章敏**, 一种采用离子液体催化和耐酸性分子筛膜脱水制备缩酮的方法, 发明专利, 专利号: 201210045573.7, 2012 年 2 月.

致 谢

光阴似箭，不知不觉已在南昌近七年。在本论文即将完稿之际，回顾整个硕士学位阶段，心中百感交集。本论文是在导师陶端健副教授的悉心指导下完成的。衷心感谢陶老师在过去三年中对我的学习和科研所倾注的大量时间和心血！他不厌其烦地教导我如何用科学的方法做科研，如何撰写出合格的英文学术论文，如何成为真正的合格硕士研究生，并毫无保留地与我分享他丰富的生活和科研经验，这对于我来说是一笔非常宝贵的财富。陶老师为人和蔼可亲，学术思想活跃，他对前沿方向的准确把握和对化学化工问题的独特见解使我受益匪浅。此外，陶老师注重逻辑思维能力的培养，这些都为我将来的发展提供了坚实的基础。

在过去三年中，我还要特别感谢陈祥树老师，让我加入无机膜团队，为我三年的研究生生涯提供了一个很好的平台；陈老师为人正直、治学严谨、学识渊博、实事求是，他把学术研究当做事业的理念以及他的敬业精神永远值得我学习。从陈老师身上，我不仅学到了如何刻苦专研，更明白了为人处事和懂得感恩，在此表示诚挚的谢意！与此同时，同样感谢本课题组的周荣飞、杨振、卢章辉、张小亮、朱美华、胡娜、张飞、桂田等老师在读研期间给予的支持和帮助，他们渊博的学识和丰富的经验开阔了我的眼界和思路。此外，还感谢化学化工学院以及理化测试中心各位老师在我学习上的指导与帮助。

本论文的顺利完成得到了实验室同门程征、欧阳凡、吴晶、胡文静、黄伟以及本科生陈凤凤、董艳和许姝等师弟师妹们的帮助和支持；同时也得到了丁民正、柳波、胡莉莉、吴婷、徐龙女以及姚琪露等同学的参与和帮助，感谢实验室李玉琴师姐、吴晓位师兄、郑笑阳师傅等人的支持与帮助，同时感谢丁义纯和邱曾焯在读研期间的帮助和关心，在攻读硕士学位期间得到你们无数的帮助及鼓励，我走过的每一步里都有和你们一起进取和拼搏的回忆。

最后，我要感谢一直以来支持我的父母及亲友，从你们朴实的情感里我获得了无穷的力量，我的每一次决定和前进都离不开你们的支持。

李章敏

2014年6月于方荫楼4505室