负载型离子液体气相催化合成 1-氯丁烷

孙爱军　张金龙　孟　洪　李春喜*
(北京化工大学 化学工程学院, 北京　100029)

摘　要: 以活性碳为载体,考察了 4 种季铵盐类离子液体催化正丁醇和盐酸气相反应制备 1-氯丁烷的性能。离子液体分别为盐酸三乙胺([Et_3NH]Cl)、盐酸吡啶([PyH]Cl)、盐酸 N-甲基咪唑([HMIM]Cl)和氯代 1-丁基-3-甲基咪唑([BMIM]Cl)。前 3 种为离子液体的前驱体,[BMIM]Cl 为室温离子液体。考察了催化剂种类、反应温度、催化剂负载量和停留时间对反应的影响。结果表明,在负载量为 15%,停留时间为 1.5 min,温度 140～180℃ 条件下,正丁醇的转化率最高可达 99%以上,1-氯丁烷的选择性最高可达 98%以上。催化剂失活的原因主要是由于有机物在活性碳表面结焦所致。

关键词: 离子液体; 季铵盐; 催化剂; 1-氯丁烷; 正丁醇; 盐酸
中图分类号: TQ062

引　言

1-氯丁烷是一种重要的精细化工产品。工业上,氯代烷烃通常采用醇与不同的氯化试剂反应来制备,如浓盐酸[1]、亚硫酰氯 $SOCl_2$[2]、三氯化磷[3]或五氯化磷[4]。其中,以盐酸为氯化剂的路线比较经济,是一条更为绿色环保的工艺路线。

近年来,离子液体作为新型催化剂的研究受到广泛关注。最近,文献报道了几种烷基咪唑卤化物型离子液体既作催化剂又作氢卤酸前驱体制备卤代烷烃的研究[5-7]。本课题组[8]研究了 5 种离子液体液相催化正丁醇与盐酸的反应,发现了离子液体的本征催化活性高于传统的 $ZnCl_2$,1-氯丁烷的选择性达到 95%,但收率低于 20%。

为了提高正丁醇的转化率,减少离子液体与产物的分离步骤,负载离子液体的研究被大量报道[9-10]。如 Burguete[9]等研究了负载离子液体催化的亨利反应,在连续反应条件下避免了产物和催化剂的分离。Pathak[10]等研究了以糖基载体负载的离子液体为催化剂合成四糖的方法,快速得到了产品,同时减少了反应步骤。催化剂的载体以多孔性材料为主,主要包括活性碳、硅胶和其他有机高分子材料等。与其他载体相比,活性碳的成本低、比表面积大、原料易得、热稳定性强,应用极为广泛。

本文研究了以活性碳为载体负载的盐酸甲基咪唑([HMIM]Cl)、盐酸吡啶([PyH]Cl)、盐酸三乙胺([Et_3NH]Cl)和氯代 1-丁基-3-甲基咪唑([BMIM]Cl)离子液体对正丁醇与盐酸气相催化反应的性能。

1　实验部分

1.1　试剂及仪器

盐酸(质量分数 36.5%),正丁醇,1-氯丁烷,吡啶,三乙胺,分析纯,北京益利精细化学品有限公司;N-甲基咪唑,工业纯,临海市凯乐化工厂;活性碳,工业级,北京太平洋活性碳制品有限公司。

R-201 旋转蒸发仪,河南巩义市英峪予华仪器厂;GC2010 气相色谱仪,日本 SHIMADZU 公司;10Avp 高效液相色谱仪,日本 SHIMADZU 公司;HCT-1 型 TG-DTA 分析仪,北京恒久科学仪器厂。

1.2　催化剂的制备

[HMIM]Cl、[PyH]Cl 和[Et_3NH]Cl 采用等物质的量的盐酸与相应有机胺通过简单中和反应得到定量的产物,然后通过旋转蒸发除去水分,备用。[BMIM]Cl 采用 N-甲基咪唑与 1-氯丁烷反应制得,其制备和纯化条件参见文献[11]。

不同负载量的离子液体催化剂采用浸渍法制备。首先取 87.5 g 离子液体,用 150 mL 去离子水溶解,再将 350 g 活性碳充分浸渍其中,在室温条件

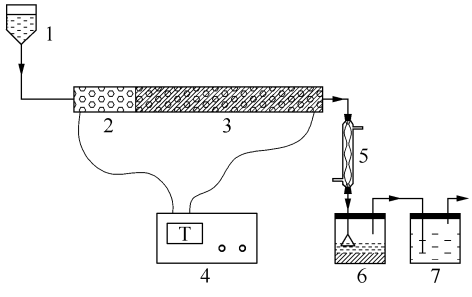
收稿日期: 2009-02-13
基金项目: 国家自然科学基金(20776015)
第一作者: 男,1979 年生,博士生
* 通讯联系人
E-mail: licx@mail.buct.edu.cn

http://www.journal.buct.edu.cn

下浸渍 12 h，将水充分吸收，并每隔 2 h 搅拌一次，保证活性碳吸附离子液体的均匀性；然后将浸渍充分的活性碳放入烘箱中在 100 ℃ 干燥 12 h，将大部分水除去，冷却至室温密封保存备用。所得离子液体的负载量约 20%。

1.3　负载型离子液体催化反应过程

催化反应实验装置如图 1 所示。管式反应器由石英玻璃制成，尺寸为 500 mm × Ø50 mm，其中装填活性碳负载的离子液体催化剂。分别量取等物质的量的盐酸和正丁醇溶液，在恒压滴液漏斗中混合均匀后备用。打开控温器，将管式反应器加热到指定温度恒温 2 h 后开始以恒定流速滴加反应原料，通过滴加速度控制混合物的停留时间。



1—混合液；2—蒸发段；3—反应段；4—温度控制器；5—冷凝器；6—产物收集罐；7—碱洗瓶

图 1　负载型离子液体气相催化实验装置

Fig. 1　Experimental setup for the gas phase reaction using supported ionic liquids

混合溶液进入反应器后首先气化，然后进入到催化剂床层，在催化剂表面发生氢氯化反应生成 1-氯丁烷和水，以及副产物丁烯、二丁醚和 2-氯丁烷。气体产物经低温（5 ℃）球形冷凝管进行冷凝后收集到锥形瓶中。产物分为两层，上层为有机相，下层为水及未反应的盐酸和少量正丁醇。待反应结束后，向锥形瓶中加入适量的 NaOH，中和未反应的盐酸，上层有机相采用气相色谱分析。

反应方程式为

主反应

$$HCl + CH_3CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow{\text{离子液体}} CH_3CH_2CH_2CH_2Cl + H_2O$$

副反应

$$CH_3CH_2CH_2CH_2OH \longrightarrow CH_3CH_2CH{=}CH_2 + H_2O$$

$$2CH_3CH_2CH_2CH_2OH \longrightarrow CH_3(CH_2)_3O(CH_2)_3CH_3 + H_2O$$

1.4　分析方法

产物采用气相色谱法分析，进样器温度 150 ℃，检测器温度 170 ℃，柱箱程序升温为 70～140 ℃，升温速率为 10 ℃/min。

离子液体热稳定性采用热重分析方法，空气条件下，升温速率 10 ℃/min，升温区间为室温至 600 ℃，保持 20 min，试样质量为 6 mg 左右。

2　结果与讨论

2.1　催化剂的热稳定性

催化剂稳定性主要取决于离子液体的热稳定性。Kamavaram 等[12]利用热重方法研究了二烷基咪唑类离子液体[BMIM]Cl 和[HMIM]Cl 在 150～200 ℃ 的长期热稳定性。结果表明：在 160 ℃ 时和长达 15 h 的加热过程中这两种离子液体的热分解率低于 10%，具有较好的热稳定性。

本文通过热重分析测定了[Et_3NH]Cl 的热稳定性，如图 2 所示。在实验温度范围 110～200 ℃ 内，离子液体[Et_3NH]Cl 并未发生明显的热分解，200 ℃ 以后开始出现[Et_3NH]Cl 的失重，在 270 ℃ 以后失重曲线趋于平衡，离子液体已基本完全分解。DTA 曲线上峰值温度为 260 ℃，说明其分解温度为 260 ℃。需要指出的是，该分解温度对应的载气环境为氮气，由于载气的流量较大，分解产物氯化氢的分压极低；但对于实际反应体系，气相中有一定浓度的氯化氢，可以抑制催化剂的分解，提高催化剂的分解温度。

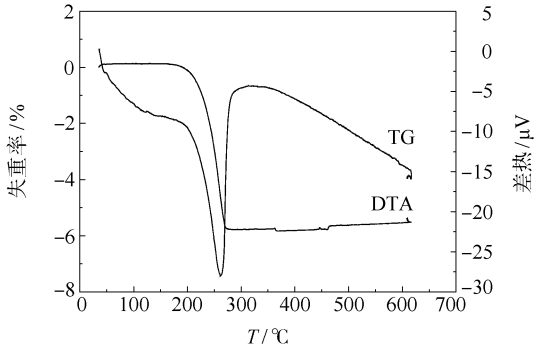


图 2　[Et_3NH]Cl 的 TG-DTA 曲线

Fig. 2　TG-DTA curve of [Et_3NH]Cl

2.2　温度对反应的影响

考察了活性碳负载的离子液体催化剂在 110～200 ℃ 范围内对正丁醇的转化率和 1-氯丁烷选择性的影响。在负载量为 15%，停留时间为 1.5 min 下，正丁醇的转化率和 1-氯丁烷的选择性分别见图 3～

http://www.journal.buct.edu.cn

4。

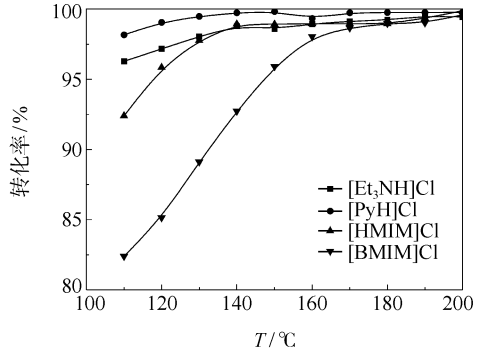


图 3 正丁醇转化率随温度的变化

Fig. 3 Conversion of n-butanol as a function of reaction temperature

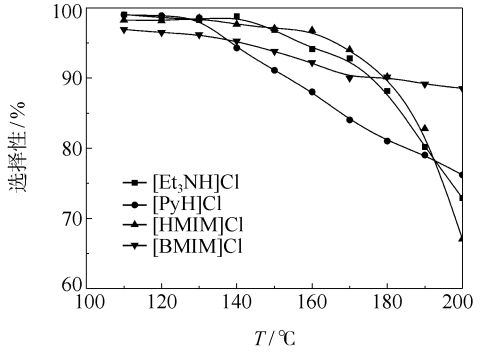


图 4 氯丁烷选择性随温度的变化

Fig. 4 Selectivity of 1-chlorobutane as a function of reaction temperature

从图 3 可以看出,四种负载型离子液体催化剂对正丁醇与盐酸的气相反应都具有良好的催化剂性能。从正丁醇的转化率来看,催化剂的活性次序为:[PyH]Cl>[Et_3NH]Cl>[HMIM]Cl>[BMIM]Cl,但当温度>160 ℃时,催化性能没有明显的差别,转化率都达到了 98%以上。有机胺的气相碱性度(SB 值)[13]次序为:Et_3N(0.885)>MIM(0.668)>Py(0.581),而[Et_3NH]Cl 由于空间位阻效应较大,造成其对该反应的催化性能低于[PyH]Cl,这说明,气相条件下醇的氢氯化反应与常温液相反应采用 $ZnCl_2$ 为催化剂一样为酸催化反应。

从图 4 可以看出在 140 ℃以下,各个催化剂对氯丁烷的选择性都较高,随着温度的继续升高而逐渐降低,主要是因为随着温度的升高,会促进正丁醇的分子内和分子间脱水,生成副产物 1-丁烯、二丁醚和 2-氯丁烷等,从而造成 1-氯丁烷选择性下降。当温度低于 160 ℃条件下,1-氯丁烷的选择性基本上都在 90%以上。其中[BMIM]Cl 催化的反应 1-氯丁烷在 180 ℃还能保持在 90%以上,表现出较好的选择性能。

图 5 为 160、170、180、190 和 200 ℃ 5 个温度条件下,反应产物的气相色谱图。经与标准物对照分析可知,1,2,3,4,5 号峰的产物依次为 1-丁烯,二丁醚,2-氯丁烷,1-氯丁烷和正丁醇。由图 5 可见,随着温度的升高,未反应的正丁醇的量越来越少;而副产物的量却随温度的升高而增加。

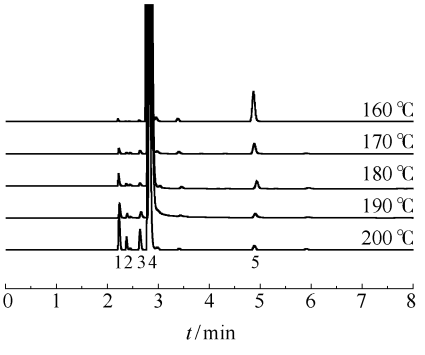


图 5 1-氯丁烷产物的色谱图

Fig. 5 Gas chromatographs of the products

2.3 催化剂负载量对反应的影响

鉴于[Et_3NH]Cl 良好的催化性能,选择[Et_3NH]Cl 为研究对象,考察了反应温度在 120~200 ℃范围内,停留时间为 1.5 min,负载量分别为 10%、15%和 20%对正丁醇转化率和 1-氯丁烷选择性的影响。正丁醇的转化率及 1-氯丁烷的选择性分别见图 6~7。

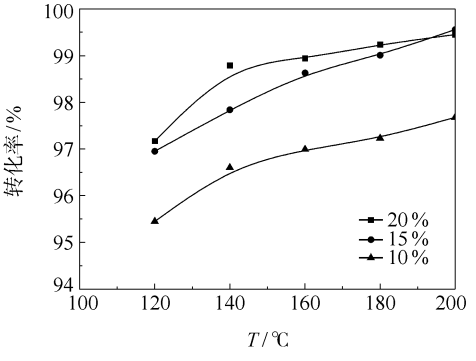


图 6 催化剂负载量对正丁醇转化率的影响

Fig. 6 Effect of catalyst loading on n-butanol conversion

由图 6~7 可以看出,在反应温度 120~200 ℃内,催化剂[Et_3NH]Cl 负载量为 15%和 20%的效果相当,负载量为 10%时转化率和选择性都略有下降。[Et_3NH]Cl 的用量为 15%时对正丁醇的转化率和 1-氯丁烷的选择性已经具有良好的催化性能,再增加离子液体的负载量对反应没有明显的作用。

http://www.journal.buct.edu.cn

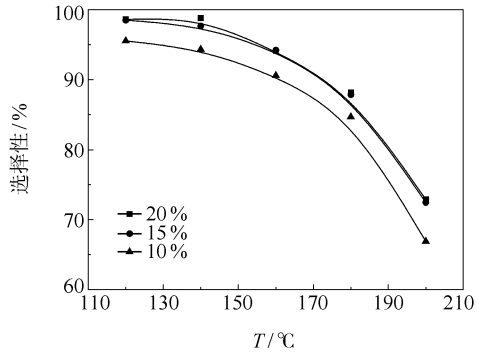


图 7　催化剂负载量对 1-氯丁烷选择性的影响

Fig. 7　Effect of catalyst loading on 1-chlorobutane selectivity

2.4　停留时间对反应的影响

以 15%负载量的[HMIM]Cl 为催化剂活性组份，在 160℃考察了停留时间对盐酸与正丁醇反应的影响，实验结果见图 8。

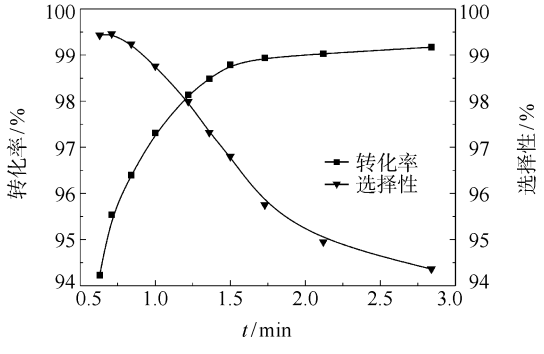


图 8　停留时间对正丁醇转化率和 1-氯丁烷选择性的影响

Fig. 8　Effect of residence time on n-butanol conversion and 1-chlorobutane selectivity

如图 8 所示，正丁醇的转化率随着停留时间的延长而不断增加，当停留时间达到 1.5 min 后，转化率接近 99%。1-氯丁烷的选择性随着停留时间的延长而降低，长时间的停留造成了副反应的增加，降低了 1-氯丁烷的选择性，因此停留时间不宜过长，应保持在 1～1.5 min。

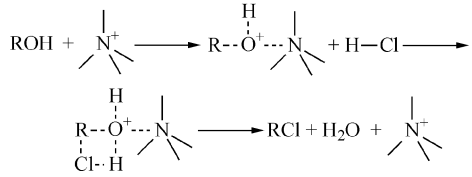
2.5　催化剂使用寿命考察

负载型离子液体催化剂可以很好的解决反应产物与催化剂的分离问题，但是气相反应普遍存在的催化剂失活问题，会对催化剂的应用造成影响。为此，本文考察了负载型离子液体催化剂失活的原因，方法为以负载的[BMIM]Cl 为研究对象，在反应温度为 160℃的条件下，持续进行正丁醇与盐酸的反应，直至正丁醇的转化率降低至 50%以下。然后称取 50 g 负载型离子液体催化剂，用 500 g 去离子水分次浸泡洗涤多遍，检测洗涤水中离子液体的浓度，与新制备的催化剂进行比较，以此来确定离子液体的流失及分解情况。

反应进行 96 h 后，正丁醇的转化率降至 47.12%，而 1-氯丁烷的选择性更是下降到了 43.56%。通过 HPLC 对洗涤水中离子液体浓度的检测，发现离子液体负载量下降 11%，由于[BMIM]Cl 在 150～200℃稳定，在实验温度下会有少量分解，与文献值相符[12]。说明离子液体在较高温度条件下会部分分解造成催化剂有效组份的流失，从而使催化剂性能下降。所以应选择热分解温度较高的离子液体作为此反应的催化剂。另一方面，随着反应的进行，由于积碳作用使活性碳孔道堵塞，使比表面积降低，从而造成活性下降。通过对新制备和反应 96 h 后的催化剂比表面积测定，发现比表面积从 800 m^2/g 降至 650 m^2/g，说明了比表面积的降低也是造成催化活性降低的原因之一。

2.6　反应机理分析

在强酸性催化剂存在条件下，伯醇可以与盐酸发生反应生成 1-氯烷烃[14]。负载离子液体催化剂属于路易斯酸，醇羟基在路易斯酸离子液体的帮助下，羟基质子化后以水的形式易于离去，Cl 原子进攻碳链，与碳链结合生成 1-氯丁烷，其反应机理可能为 S_N2 机制。



3　结论

以活性碳为载体，以[HMIM]Cl、[PyH]Cl、[Et_3NH]Cl 和[BMIM]Cl 为活性组份，在负载量 15%，停留时间 1.5 min，温度为 140～180℃，正丁醇的转化率可达 90%～99%，1-氯丁烷的选择性可达 84%～99%。

参考文献：

[1]　Whaley A M, Copenhaver J E. Preparation of some lower alkyl chlorides from the corresponding alcohols using zinc chloride and concentrated hydrochloric acid[J]. J Am Chem Soc, 1938, 60(10): 2497－2498.

[2]　Daughenbaugh P J, Allison J B. The action of thionyl chloride upon cholesterol and certain other alcohols[J]. J

http://www.journal.buct.edu.cn

Am Chem Soc,1929,51(12):3665－3667.
[3] Fakhraian H, Mirzaei A. Reconsideration of the base-free batch-wise esterification of phosphorus trichloride with alcohols[J]. Org Process Res Dev,2004,8(3):401－404.
[4] Goering H L, McCarron F H. The formation of vicinal dichlorides in the reaction of alcohols with phosphorus pentachloride[J]. J Am Chem Soc,1956,78(10):2270－2274.
[5] Ren R X, Wu J X. Mild conversion of alcohols to alkyl halides using halide-based ionic liquids at room temperature[J]. Org Lett,2001,23(3):3727－3728.
[6] Leadbeater N E, Torenius H M, Tye H. Ionic liquids as reagents and solvents in conjunction with microwave heating:Rapid synthesis of alkyl halides from alcohol and nitriles from aryl halides[J]. Tetrahedron,2003,59(13):2253－2258.
[7] Nguyen H P, Matondo H, Baboulène M. Ionic liquids as catalytic "green" reactants and solvents for nucleophilic conversion of fatty alcohols to alkyl halides[J]. Green Chem,2003,5(3):303－305.
[8] Sun A J, Nie Y, Li C X, et al. Preparation of butyl chloride from butanol and hydrochloric acid using ionic liquids as catalyst[J]. Chinese Chemical Industry and Engineering,2008,16(1):151－154.
[9] Burguete M I, Erythropel H, Garcia-Verdugo E, et al. Base supported ionic liquid-like phases as catalysts for the batch and continuous-flow Henry reaction[J]. Green Chem,2008,10(4):401－407.
[10] Pathak A K, Yerneni C K, Young Z, et al. Oligomannan synthesis using ionic liquid supported glycosylation [J]. Org Lett,2008,10(1): 145－148.
[11] Olivier B H, Magna L. Ionic liquids: perspectives for organic and catalytic reactions[J]. J Mol Catal A: Chem, 2002,182/183:419－437.
[12] Kamavaram V, Reddy R. Thermal stabilities of dialkylimidazolium chloride ionic liquids[J]. Int J Therm Sci,2008,47(6):773－777.
[13] Wypych G. 溶剂手册[M]. 范耀华,王光埙,邓春森,等译. 北京:中国石化出版社,2003:448－4541.
Fan Y H, Wang G Y, Deng C L, et al. Solvent manual [M]. Beijing: Sinopec Press, 2003: 448－454. (in Chinese)
[14] 邢其毅,徐瑞秋,周政,等. 基础有机化学[M]. 2 版. 北京:高等教育出版社,1993:380－381.
Xing Q Y, Xu R Q, Zhou Z, et al. Basic organic chemistry(Second Edition)[M]. 2nd Ed. Beijing: Higher Education Press,1993:380－381. (in Chinese)

Gas phase synthesis of 1-chlorobutane using supported ionic liquid catalysts

SUN AiJun ZHANG JinLong MENG Hong LI ChunXi
(College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The catalytic performance of four quaternary ammonium salts, [Et_3NH]Cl, [PyH]Cl, [HMIM]Cl and [BMIM]Cl, loaded on granular active carbon in the synthesis of 1-chlorobutane via the gas phase reaction of n-butanol and hydrochloric acid has been studied. The first three salts are ionic liquid precursors and the last one is an ionic liquid. The influence of varying the reaction temperature, the catalyst type, catalyst loading, and residence time on n-butanol conversion and selectivity to 1-chlorobutane were investigated. With a catalyst loading of 15%, a temperature of 140－180℃ and a residence time of 1.5 min, all four catalysts showed excellent performance. The highest conversion and selectivity were both above 98%. The main factor responsible for deactivation is coking of the organic materials on the active carbon surface.

Key words: ionic liquid; quaternary ammonium salt; catalyst; 1-chlorobutane; n-butanol; hydrochloric acid

http://www.journal.buct.edu.cn