

离子液体接枝的有机介孔催化剂的制备及催化碳酸丙烯酯水解反应

陈欣 曾海浪 胡强 毛丽秋* 郭建平*

(石化新材料与资源精细利用国家地方联合工程实验室 湖南师范大学化学化工学院 长沙 410081)

摘 要 以甲基咪唑和 3-氯-1-丙醇为原料合成离子液体(1-羟丙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐, NpmimBF₄), 并将其接枝固载到有机介孔材料(FDU-15)上, 合成制备了有机介孔催化剂(NpmimBF₄-FDU)。采用热重、X 射线衍射、红外光谱及透射电子显微镜等技术手段对催化剂结构进行了表征, 并考察了催化剂在碳酸丙烯酯(PC)水解反应中的催化性能, 结果表明, 该催化体系在常压下能有效催化碳酸丙烯酯水解生成 1,2-丙二醇。在催化剂的质量分数为 4%、温度 80 ℃、反应时间 2 h 的条件下, 1,2-丙二醇的产率大于 99%。经简单分离后催化剂可重复使用 5 次, 但活性变化较大。同时对催化碳酸丙烯酯水解生成 1,2-丙二醇(PG)的机理进行了初步探讨。

关键词 离子液体, FDU-15, 催化剂, 碳酸丙烯酯, 水解

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2014)09-1069-07

DOI: 10.3724/SP.J.1095.2014.30606

1,2-丙二醇是重要的有机化学品, 在不饱和聚酯、聚醚的生产工艺中是主要原料, 同时广泛地运用到各行各业中, 如用作香料、食品、化妆品和医药等领域的溶剂、湿润剂或保存剂, 也应用于不冻液、制冷剂以及油压机和制动器油剂等的生产中^[1], 不仅如此, 它还在制药、表面活性剂等领域有着广泛的应用前景^[2]。

目前, 1,2-丙二醇的生产工艺分为“水合法”和“酯交换法”两种^[3]。两种方法各有优缺点, 工艺简洁、流程短, 生产的 1,2-丙二醇产品质量较好是“水合法”最突出的特点^[4], 但因催化水合法以硫酸为催化剂催化环氧丙烷水合反应来生产 1,2-丙二醇, 导致对环境污染严重, 产品精制过程较复杂, 收率低, 因此没有被广泛应用于生产。与此相反, “酯交换法”流程较长、副反应较多, 因而生产的 1,2-丙二醇产品容易变色、刺激性气味较大、丙二醇产品质量较差, 不能达到医药级丙二醇的要求, 无法在医药、食品、香精、香料、化妆品及高档树脂等行业应用^[5]。因此, 迫切需要寻找一种制备 1,2-丙二醇的有效方法^[6]。近年来^[7], 功能化离子液体催化剂走进人们的视野, 因其具有易分离、催化效果好和催化剂用量少等优点^[8-9], 被广泛应用到各行各业, 同时也为制备 1,2-丙二醇提供了一种有效的催化材料。本研究小组先前制备了小分子 *L*-脯氨酸接枝的固载离子液体催化剂, 催化 Knoevenagel 缩合反应, 获得了很好的效果^[10]。本文在此基础上利用有机介孔材料 FDU-15 制备了固载离子液体有机介孔催化剂 NpmimBF₄-FDU, 并将其运用到碳酸丙烯酯水解的反应中, 成功制取了 1,2-丙二醇, 催化效果优良, 为碳酸丙烯酯的水解反应提供了一种新型的催化材料。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

所用试剂均为分析纯, 苯酚, 甲醛, 氢氧化钠, 乙酸乙酯, 三嵌段聚合物膜版剂 F₁₂₇, 1,4-丁二醇, 多聚甲醛, 苯, 盐酸, 石油醚, 无水硫酸镁, 无水氯化锌, 碳酸钾, 甲基咪唑, 3-氯-1-丙醇, 甲苯, 乙腈, 氯仿,

2013-12-02 收稿, 2014-01-27 修回, 2014-03-20 接受

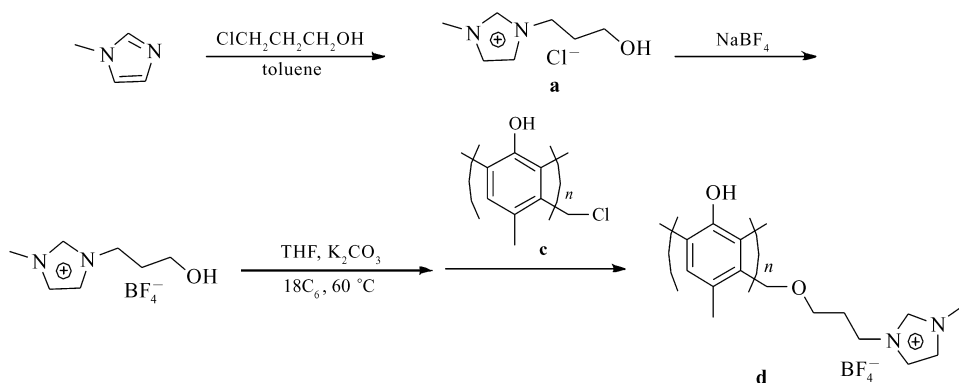
国家自然科学基金资助项目(20976043); 湖南省科技计划项目(2006JT2009, 2011GK2005); 湖南省自然科学基金(14JJ2056); 湖南省高校科技创新团队支持计划资助

通讯联系人: 郭建平, 教授; Tel: 0731-88872285; Fax: 0731-88872531; E-mail: gjpp2712@sina.com; 研究方向: 应用有机

共同通讯联系人: 毛丽秋, 教授; Tel: 0731-88872285; Fax: 0731-88872531; E-mail: mlq1010@126.com; 研究方向: 有机催化

丙酮,四氢呋喃,18-冠-6,乙醇,碳酸丙烯酯(上海紫一试剂厂)。实验室用水为去离子水。STA409PC 型差热重差示扫描量热仪(德国耐驰公司),AVATAR370 FT-IR 型红外光谱仪(美国尼高力公司),Agilent 6890N 型气相色谱仪(美国安捷伦公司)。

1.2 实验方案



Scheme 1 Preparation of the NpmimBF₄-FDU catalyst

a. NpmimCl; b. NpmimBF₄; c. FDU-CH₂Cl; d. NpmimBF₄-FDU

1.3 实验方法

1.3.1 FDU-15 的制备 参照文献[11]方法合成 resol 型酚醛树脂预聚体醇溶液,由苯酚和甲醛在碱催化的条件下制备。将1.0 g 苯酚于 40 ~ 42 °C 熔融,在该温度下加入 0.21 g 20% NaOH 水溶液搅拌 10 min,加入 1.7 g 质量分数 37% 甲醛水溶液,升温至 75 °C 反应 1 h,降温至室温,用 0.6 mol/L HCl 溶液调节溶液的 pH 值至 7.0,于 45 °C 真空减压脱水 1.5 h,将得到的粘稠液体溶于乙醇中待用。

参照文献[12]控制投料比 $n(\text{F}_{127}) : n(\text{phenol}) : n(\text{formaldehyde}) = 0.012 : 1 : 2$ 。将 1.0 g F₁₂₇ 溶于 20 mL 乙醇,搅拌至澄清,然后加入 5.0 g A 阶酚醛树脂预聚体乙醇溶液(含有 0.61 g 苯酚和 0.39 g 甲醛),搅拌 10 min,得均匀溶液,将该溶液转移到培养皿中,室温下挥发 7 h,再将培养皿置于 100 °C 烘箱保持 24 h,得到透明的薄膜材料,将该材料研磨成粉末,标记为 as-made FDU-15。将 as-made FDU-15 置于管式炉中,在 N₂ 气保护下,在 350 °C 下焙烧 3 h,得到高分子有机介孔材料 FDU-15-350,焙烧过程中 N₂ 的流量为 90 mL/min,升温速率为 1 °C/min。

1.3.2 NpmimCl(化合物 a)的制备 称取 4.2 g 甲基咪唑、4.7 g 3-氯-1-丙醇于反应烧瓶中,量取甲苯 10 mL,在 70 °C 下反应 24 h,待反应结束,体系中加入一定量的乙酸乙酯,洗涤 3 次,减压蒸馏得到产物 NpmimCl。

1.3.3 离子液体 NpmimBF₄(化合物 b)的制备 在 NpmimCl 中加入 3.3 g 四氟硼酸钠,量取乙腈 10 mL,在 70 °C 下反应 24 h,之后停止反应,在反应溶剂中加入氯仿,洗涤 3 次,在 60 °C 下真空旋干溶剂,得到产物 NpmimBF₄。

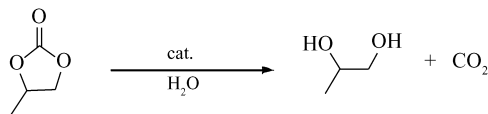
1.3.4 FDU-CH₂Cl(化合物 c)的制备 参照文献[13]方法合成 1,4-二氯甲氧基丁烷(BCMB),在 250 mL 三口瓶中,加入 9.0 g 1,4-丁二醇、6.5 g 多聚甲醛与 15 mL 苯。在常温下磁力搅拌,通入干燥的氯化氢气体(将 75 mL 的盐酸滴加到 100 mL 的硫酸中),通完后,将反应物转移到圆底烧瓶中,用石油醚洗涤;旋转蒸发除去苯及石油醚;抽滤除掉残留固体,加入 7.0 g 无水硫酸镁干燥 2 h,抽滤,除去固体,减压蒸馏收集 103 ~ 110 °C 的馏分,得到 BCMB。

在装有搅拌器与滴液漏斗的三口瓶中,取 2.45 g FDU-15 溶解在 49 mL 丙酮溶剂中,加入 1.42 g 无水氯化锌,缓慢滴加 10.82 g BCMB,滴加过程中逐渐升温,滴加完毕后在 58 °C 下反应进行 6 h,得黑色粘稠液体。向反应液中加入 2 倍于反应液体积的蒸馏水,静置过夜,清除上层清液后的凝胶产物先用乙醇洗涤,再用蒸馏水洗涤,真空干燥,得 FDU-CH₂Cl。

1.3.5 固载离子液体催化剂 NpmimBF₄-FDU(化合物 d)的制备 称 1.5 g 产物 b 于反应烧瓶中,加 10 mL THF,0.2 g K₂CO₃,搅拌 2 h,再加 0.75 g 18-冠-6,1.5 g FDU-CH₂Cl,在 N₂ 气保护下,在 70 °C 下反

应 24 h, 过滤, 固体用丙酮洗 3 ~ 4 次, 得催化剂 $\text{NpmimBF}_4\text{-FDU}$ 。

1.3.6 碳酸丙烯酯水解制备 1,2-丙二醇 在 50 mL 的圆底烧瓶中加入 2.55 g 碳酸丙烯酯、20 mL 水和定量催化剂 $\text{NpmimBF}_4\text{-FDU}$, 加热到一定温度进行回流反应, 反应一定时间后快速冷却至室温, 旋转蒸发掉水, 离心分出催化剂和产物, 产物用气相色谱仪进行定量分析^[14]。



Scheme 2 Preparation of 1,2-propylene glycol by hydrolysis of propylene carbonate

2 结果与讨论

2.1 催化剂的热重分析 (TG-DTG)

由图 1 可以看出, $\text{NpmimBF}_4\text{-FDU}$ 中有 3 个明显的失重峰, 30 ~ 150 °C 为水的失重峰, 失重量为 4.96 %, 210 ~ 390 °C 为脱— CH_2Cl 的失重峰, 说明— CH_2Cl 占固载催化剂 $\text{NpmimBF}_4\text{-FDU}$ 的质量分数为 29.04 %, 390 ~ 630 °C 为固载离子液体的失重峰。

2.2 催化剂 $\text{NpmimBF}_4\text{-FDU}$ 的 XRD 表征

由图 2 谱线 *c*、*d* 可以看出, 小角 XRD 谱图显示了 (100) 强衍射峰以及 (110) 和 (200) 两个较弱的衍射峰, 说明两个样品均具有有序的二维六方 P6m 结构。图 2 曲线 *c* 和 *d* 相对于图 2 曲线 *b* 来说, 晶面的衍射峰稍向高角度方向位移, 2θ 值稍微增大, 那么对应的晶胞参数减小。固载后样品的衍射峰强度稍微有所降低, 说明固载接枝后的 FDU-15 还是保持了有序的六方介孔孔道结构。

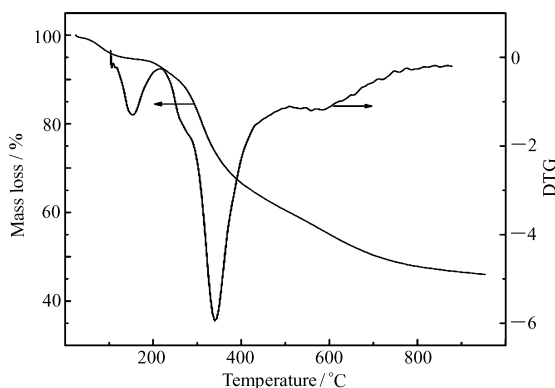


图 1 $\text{NpmimBF}_4\text{-FDU}$ 的 TG-DTG 曲线

Fig. 1 TG-DTG curves of the $\text{NpmimBF}_4\text{-FDU}$ sample

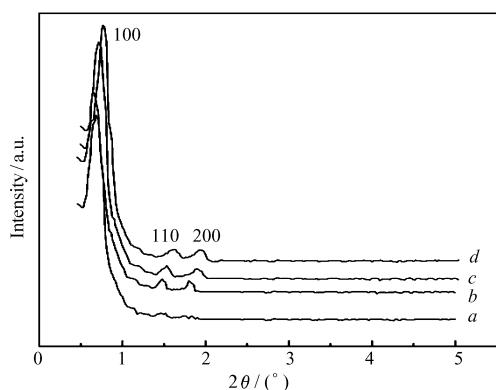


图 2 不同样品的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of samples

a. FDU-15; *b.* FDU-15-350; *c.* FDU- CH_2Cl ; *d.* $\text{Npmim}_4\text{-FDU}$ samples

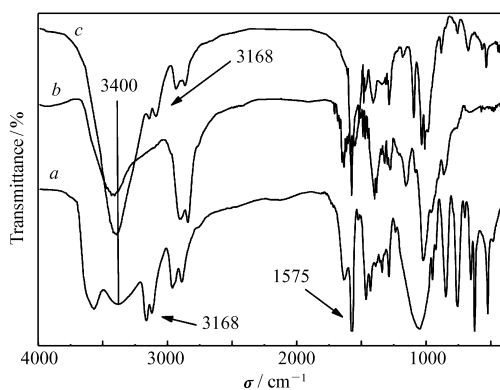


图 3 不同样品的 FT-IR 谱图

Fig. 3 FT-IR spectra of as made NpmimBF_4 (*a*), $\text{FDU-CH}_2\text{Cl}$ (*b*) and $\text{NpmimBF}_4\text{-FDU}$ (*c*) samples

2.3 催化剂的红外光谱表征

利用傅里叶红外光谱 (FT-IR) 分别对 $\text{NpmimBF}_4\text{-FDU-CH}_2\text{Cl}$ 和 $\text{NpmimBF}_4\text{-FDU}$ 进行了结构表征, 见图 3。由图 3 可以看出, 3400 cm^{-1} 左右是—OH 的振动, 峰大而强, 说明含有大量—OH。比较图 3 谱线 *a* 和 *c* 可知, 接枝固载了离子液体后羟基峰变大变宽, 这是因为 FDU-15 树脂材料和离子液体

NpmimBF₄均含羟基。3168 cm⁻¹处的吸收峰对应于咪唑环上的氢的吸收,1575 cm⁻¹的强吸收为咪唑环骨架振动的吸收峰。比较图 3 谱线 *a* 和 *c* 可知,离子液体 NpmimBF₄已接枝固载到 FDU-15 上。

2.4 FDU-15-350 和 NpmimBF₄-FDU 的形貌特征

图 4 为 FDU-15-350 和 NpmimBF₄-FDU 的 TEM 照片。图 4A 为大范围的有序条形的孔道结构,图 4B 为六角阵列的孔道结构。说明其为典型的二维六方相介孔材料。比较图 4A 和图 4C,以及图 4B 和 4D 可以发现接上离子液体后,其孔道有所缩小,但仍保持了原母体有序的六方介孔结构。说明固载的离子液体占据了一定的孔空间。

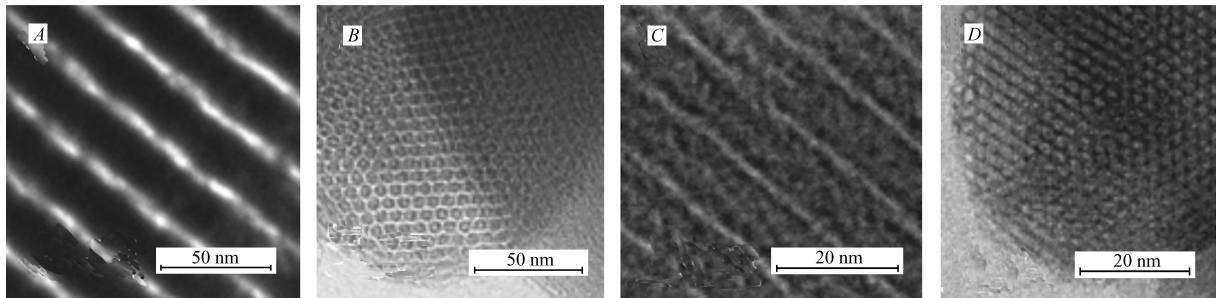


图 4 不同样品的 TEM 照片

Fig.4 TEM images of FDU-15-350 and NpmimBF₄-FDU (Note:10 and 01 direction)

A. FDU-15-350 10 direction; B. FDU-15-350 01 direction; C. NpmimBF₄-FDU 10 direction; D. NpmimBF₄-FDU 01 direction

2.5 NpmimBF₄-FDU 的孔结构性质

图 5 为有机介孔材料 FDU-15-350 (曲线 *a*)、FDU-CH₂Cl (曲线 *b*) 和 NpmimBF₄-FDU (曲线 *c*) 的 N₂ 吸附-脱附等温线,为典型的 IV 类等温线,且 3 个样品在相对压力 p/p_0 为 0.6 ~ 0.7 的范围内,出现以一个由毛细凝聚现象引起的明显突跃,暗示 FDU-15-350 具有较窄的孔径分布。然而,没有给出很好的 H₁ 型滞后环,这可能是由于模板 F₁₂₇ 在 FDU-15 的介孔孔道内没有完全降解,导致 F₁₂₇ 的部分残留物阻塞了 FDU-15 的介孔孔道。

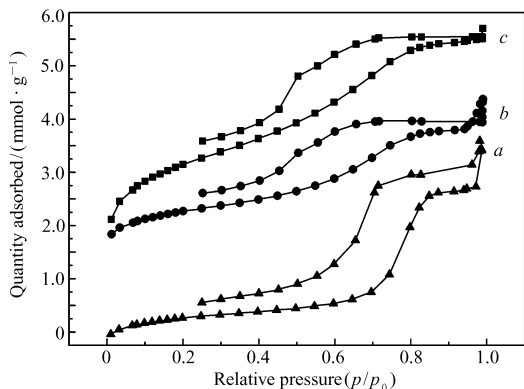


图 5 不同样品的 N₂ 吸附-脱附等温线

Fig.5 N₂ adsorption-desorption isotherms of samples

a. FDU-15-350; *b.* FDU-CH₂Cl; *c.* NpmimBF₄-FDU

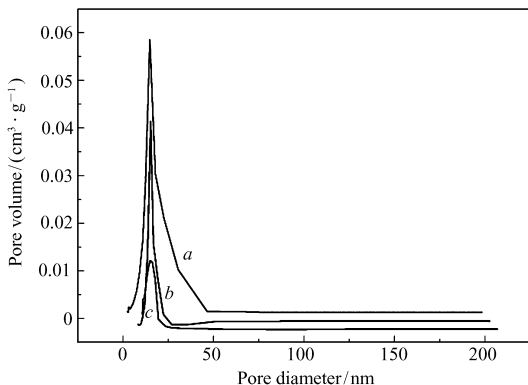


图 6 不同样品的 N₂ 吸附-脱附孔径分布

Fig.6 Pore size distribution of samples

a. FDU-15-350; *b.* FDU-CH₂Cl; *c.* NpmimBF₄-FDU

此外,FDU-15-350 等温线的吸附分支和脱附分支在相对压力较低的区域没有完全重合,说明 FDU-15-350 的骨架为有机材料。图 6 为有机介孔材料 FDU-15-350 (曲线 *a*)、FDU-CH₂Cl (曲线 *b*) 和 NpmimBF₄- FDU (曲线 *c*) 的 N₂ 吸附-脱附的孔径分布。

表 1 为有机介孔材料 FDU-15、FDU-CH₂Cl 及固载催化剂 NpmimBF₄-FDU 的孔结构性质。从表 1 可以看出,FDU-CH₂Cl 的 BET 比表面积、孔径及孔容较母体 FDU-15 有不同程度的减小,说明母体加氯甲基的过程中,孔壁有所增厚。而加入离子液体 [Npmim]BF₄ 后,其比表面积孔径及孔容又进一步减小,说明将离子液体 [Npmim]BF₄ 接枝固载的过程中,占用了部分孔空间。

表 1 FDU-15-350、FDU-CH₂Cl 和 NpmimBF₄-FDU 样品的结构参数

Table 1 Textural parameters of FDU-15-350, FDU-CH₂Cl and NpmimBF₄-FDU

Entry	Samples	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Average pore diameter/nm	Pore volume/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
1	FDU-15	630	6.4	0.50
2	FDU-CH ₂ Cl	357	5.7	0.41
3	NpmimBF ₄ -FDU	248	3.9	0.34

2.6 催化剂 NpmimBF₄-FDU 在碳酸丙烯酯水解反应中的催化性能

2.6.1 温度对反应的影响 碳酸丙烯酯水解的反应为吸热反应,升高温度能够促进反应的进行。由图 7A 可以看出,在其它条件相同时,随着反应温度升高,1,2-丙二醇产率逐渐提高,当温度达到 80 ℃ 时,1,2-丙二醇产率大于 99%,进一步升高温度,产率基本不变,由此确定最佳反应温度为 80 ℃。

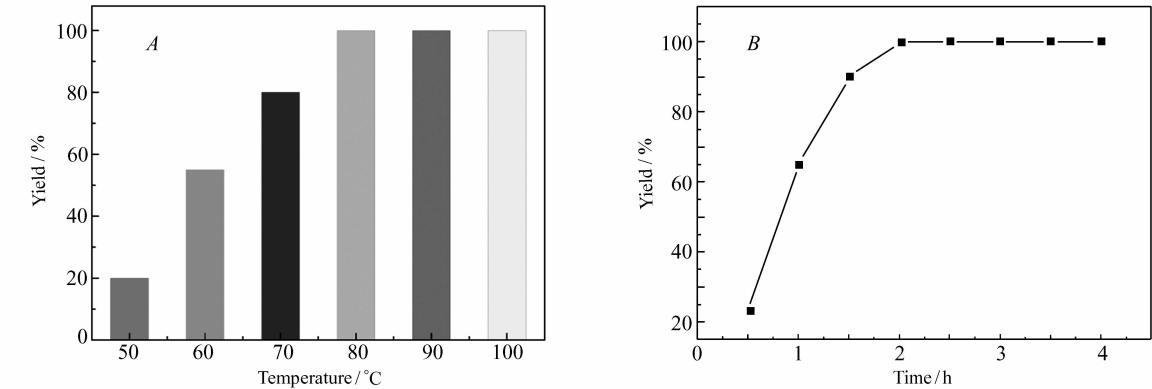


图 7 反应温度(A)和反应时间(B)对反应的影响

Fig. 7 Effect of the temperature(A) and time(B) on the reaction

Reaction conditions: 2.55 g PC, 20 mL H₂O

2.6.2 反应时间的影响 图 7B 为反应时间对碳酸丙烯酯水解反应的影响。从图 7B 可以看出,在碳酸丙烯酯、H₂O、催化剂用量和反应温度相同的条件下,2 h 以前,随着反应时间的延长,1,2-丙二醇的产率逐渐提高。但是再进一步延长反应时间,产率基本保持不变,因此最佳反应时间为 2 h。

2.6.3 催化剂用量对反应的影响 由表 2 可以看出,随着催化剂 NpmimBF₄-FDU 用量(与底物碳酸丙烯酯的质量分数)的逐渐增加,1,2-丙二醇的产率逐渐提高;当催化剂用量为质量分数 4% 时,继续增加催化剂用量,产率变化不大。可见催化剂的用量为质量分数 4%,对反应的催化效果最佳。

表 2 催化剂用量的影响

Table 2 Effect of the amount of catalyst

Entry	$w(\text{catalyst})/\%$	Yield/%	Entry	$w(\text{catalyst})/\%$	Yield/%
1	0	26.8	4	3	95.0
2	1	71.4	5	4	99.3
3	2	91.9	6	5	99.2

Reaction conditions: 2.55 g PC, 20 mL H₂O, 80 ℃, 2 h.

2.6.4 催化剂的重复使用性能 由表 3 可以看出,随着催化剂 NpmimBF₄-FDU 使用次数的增加,其催

表 3 催化剂的重复使用性能

Table 3 Reusability of catalyst

Entry	Reuse	Yield/%	Entry	Reuse	Yield/%
1	Fresh	99.3	5	4	83.2
2	1	98.3	6	5	70.1
3	2	96.7	7	6	54.9
4	3	90.8			

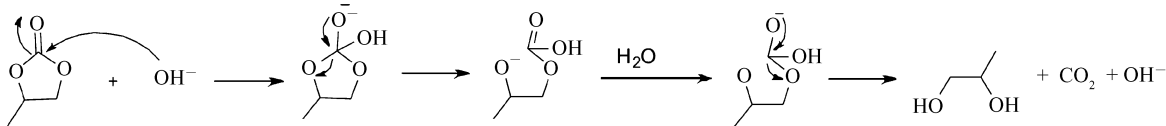
Reaction conditions: 2.55 g PC, 20 mL H₂O, 4% (mass fraction) catalyst, 2 h, 80 ℃.

化活性及 1,2-丙二醇产率均缓慢降低,第 5 次使用后,催化剂活性的降低幅度增大,可能原因是因为随着催化次数的增加,固载离子液体不可避免的会溶解在水中一部分,从而导致催化性能有所降低。

2.6.5 可能的反应机理 从表 4 可以看出,FDU-15 及离子液体 NpmimBF₄对反应均有一定的催化作用,可能是因为碳酸丙烯酯水解反应需在碱性条件下进行,而 FDU-15 与 NpmimBF₄ 中均含有咪唑环的结构,这二者均显弱碱性,从而在催化碳酸丙烯酯水解反应中具有一定的催化作用。实验测定显弱碱性,据此推测碳酸丙烯酯水解的可能反应机理如Scheme 3所示。

表 4 催化剂对碳酸丙烯酯水解反应的影响
Table 4 Influence of catalyst on the hydrolysis performance of PC

Entry	Samples	Yield/%	Entry	Samples	Yield/%
1	0	22.3	3	NpmimBF ₄	70.3
2	FDU-15	50.7	4	NpmimBF ₄ -FDU	99.9



Scheme 3 A possible reaction mechanism

3 结 论

以甲基咪唑、3-氯-1-丙醇和有机介孔材料 FDU-15,成功合成固载离子液体催化剂 NpmimBF₄-FDU,该催化剂为有序的六方介孔结构,且在 210 ℃ 以下有较好的热稳定性。在碳酸丙烯酯水解反应中,表现出较好的催化活性,是一种环境友好的催化剂。

参 考 文 献

[1] LI Ling, YANG Xiaoxia, CHENG Wei, *et al.* Cogeneration Transesterification of 1,2-Propanediol Trace Impurities by Gas Chromatography Mass Spectrometry[J]. *Chromatograph*, 2004, **22**(3):284-284 (in Chinese).
李玲,杨晓霞,程伟,等. 酯交换法联产的 1,2-丙二醇中微量杂质的气相色谱-质谱分析[J]. 色谱, 2004, **22**(3): 284-284.

[2] GAO Meixiang, LUO Dong, MAO Liqiu, *et al.* Al₂O₃-SiO₂ Catalyzes the Oxidation of Cyclohexanol Cyclohexanone Oxime [J]. *Chinese J Appl Chem*, 2013, **30**(1):28-31 (in Chinese).
高美香,罗东,毛丽秋,等. Al₂O₃-SiO₂ 催化环己胺氧化制备环己酮肟[J]. 应用化学, 2013, **30**(1):28-31.

[3] DU Guiqiang, TENG Wenbin, ZHANG Ruihua, *et al.* Research of 1,2-Propylene Glycol Distillation Process[J]. *Shandong Chem Ind*, 2010, **39**(10):20-23 (in Chinese).
杜桂强,滕文彬,张瑞华,等. 1,2-丙二醇精馏过程的研究[J]. 山东化工, 2010, **39**(10):20-23.

[4] ZHENG Jun. The Production Status and Development Prospect of 1,2-Propylene Glycol at Home and Abroad[J]. *Thermoset Resin*, 2009, **24**(1):58-62 (in Chinese).
郑军. 1,2-丙二醇国内外生产现状及发展前景[J]. 热固性树脂, 2009, **24**(1):58-62.

[5] DU Guiqiang, TENG Wenbin, ZHANG Ruihua, *et al.* Cogeneration Transesterification of 1,2-Propylene Glycol Purification Process[J]. *Shandong Chem Ind*, 2010, **39**(10):13-16 (in Chinese).
杜桂强,滕文彬,张瑞华,等. 酯交换法 1,2-丙二醇的提纯新工艺[J]. 山东化工, 2010, **39**(10):13-16.

[6] TANG Binyan, GUO Jianping, CHEN Lin, *et al.* Application of a New Type of Immobilized Ionic Liquids in Propylene Carbonate in Hydrolysis Reaction[J]. *Prog Chem Ind*, 2011, **12**(7):2642-2646 (in Chinese).
唐斌艳,郭建平,陈林,等. 新型固载离子液体在碳酸丙烯酯水解反应中的应用[J]. 化工进展, 2011, **12**(7):2642-2646.

[7] Zhao L Y, Wang S C, Wu Y, *et al.* Computational Studies of the Structure, Behavior upon Heating, and Mechanical Properties of Graphite Oxide[J]. *J Phys Chem C*, 2007, **111**(45):18387-18391.

[8] Haqiwara H, Ko K H, Hoshi T, *et al.* Supported Ionic Liquid Catalyst (Pd-SILC) for Highly Efficient and Recyclable Suzuki Miyaura Reaction[J]. *Chem Commun*, 2007, **27**(4):2838-2840.

[9] Panda A G, Jagtap S R, Nandurkar N S, *et al.* Phosphane-Pyridine Iron Complexes: Synthesis, Characterization and Application in Reductive Amination Through the Hydrosilylation Reaction[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2008, **47**:969-972.

- [10] SHEN Jiachun, GUO Jianping, SUN Yanmei, *et al.* SBA-15 the Preparation of Functional Proline Immobilized Ionic Liquids and Their Catalytic Knoevenagel Condensation Reaction[J]. *Chinese J Catal*, 2010, **31**(7):827-832 (in Chinese).
沈加春, 郭建平, 孙艳美, 等. SBA-15 固载离子液体功能化脯氨酸的制备及其催化 Knoevenagel 缩合反应[J]. 催化学报, 2010, **31**(7):827-832.
- [11] XU Fuming, ZHOU Weiliang. A TG-MS Study of Resol Type Phenolic Resin Pyrolysis[J]. *Aerospace Mater Technol*, 2003, **14**(1):18-23 (in Chinese).
徐复铭, 周伟良. Resol 型酚醛树脂热解特征的 TG-MS 研究[J]. 宇航材料工艺, 2003, **14**(1):18-23.
- [12] MENG Yan. Orderly Organic Polymer Synthesis of Mesoporous Materials and Structures[D]. Shanghai: Fudan University Press, 2006:90-104 (in Chinese).
孟岩. 有序的有机高分子介孔材料的合成与结构[D]. 上海: 复旦大学出版社, 2006:90-104.
- [13] LI Chao, HAN Yongping, CUI Leiming, *et al.* Study on Optimization of Synthesis Conditions of Chloromethylation Reagent (BCMB) by Orthogonal Method[J]. *J Southwest Univ Natl* (Nat Sci Ed), 2011, (5):795-797 (in Chinese).
李超, 韩泳平, 崔磊明, 等. 正交法优化氯甲基化试剂 (BCMB) 的条件[J]. 西南民族大学杂志 (自然科学版), 2011, (5):795-797.
- [14] WU Bohua, MAO Lihui, YIN Dulin, *et al.* Cyclohexane Liquid Nitrosation Step Synthesis Reaction of Caprolactam[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2008, **25**(4):502-504 (in Chinese).
吴伯华, 毛丽秋, 尹笃林, 等. 环己烷液相亚硝化一步合成己内酰胺反应的研究[J]. 应用化学, 2008, **25**(4):502-504.

Preparation of Ionic Liquid Grafted Organic Mesoporous Catalyst and Its Catalytic Performance on Hydrolysis of Propylene Carbonate

CHEN Xin, ZENG Hailang, HU Qiang, MAO Lihui*, GUO Jianping*

(National & Local Joint Engineering Laboratory for New Petro-chemical Materials and Fine Utilization of Resources, College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Normal University, Changsha 410081, China)

Abstract Methylimidazole and 3-chloro-1 propanol were used as materials to synthesize ionic liquids (1-hydroxypropyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, NpmimBF₄), and its graft was immobilized to mesoporous materials (FDU-15), thus for synthesizing and preparing mesoporous catalyst (NpmimBF₄-FDU). Techniques such as thermogravimetry, X-ray diffraction, infra-red spectrum and transmission electron microscope were employed to characterize the structure of catalyst. The catalytic activity of the catalyst was investigated in the hydrolysis reaction of propylene carbonate (PC). The result shows that the catalyst can effectively catalyze the hydrolysis of propylene carbonate to 1,2-propanediol glycol at normal pressure. When mass fraction of the catalyst is 4%, temperature is 80 °C and the reaction time is 2 h, the yield of 1,2-propanediol glycol is more than 99%. The catalyst can be repeatedly used for 5 times after simple separation but its activity changes greatly. A reaction mechanism is proposed.

Keywords ionic liquid, FDU-15, catalyst, propylene carbonate, hydrolysis

Received 2013-12-02; Revised 2014-01-27; Accepted 2014-03-20

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 20976043), Technological Plan Project of Hunan Province (No. 2006JT2009, No. 2011GK2005), the Natural Science Foundation of Hunan Province (No. 14JJ2056), Aid Program for Science and Technology Innovative Research Team in Higher Educational Institutions of Hunan Province

Corresponding author: GUO Jianping, professor; Tel: 0731-88872285; Fax: 0731-88872531; E-mail: gjpp2712@sina.com; Research interests: application of organic

Corresponding author: MAO Lihui, professor; Tel: 0731-88872285; Fax: 0731-88872531; E-mail: mlq1010@126.com; Research interests: organic catalysis