



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114316261 A

(43) 申请公布日 2022.04.12

(21) 申请号 202210018819.5

(22) 申请日 2022.01.09

(71) 申请人 广西大学

地址 530000 广西壮族自治区南宁市西乡塘区大学东路100号

(72) 发明人 纪红兵 邱永健 陈亚举 柴坤刚

(74) 专利代理机构 广州市科丰知识产权代理事务所(普通合伙) 44467

代理人 王海曼

(51) Int. Cl.

C08G 73/06 (2006.01)

B01J 31/06 (2006.01)

C07D 317/36 (2006.01)

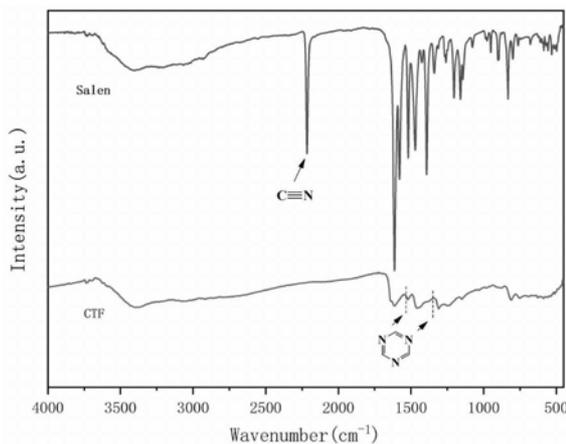
权利要求书2页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

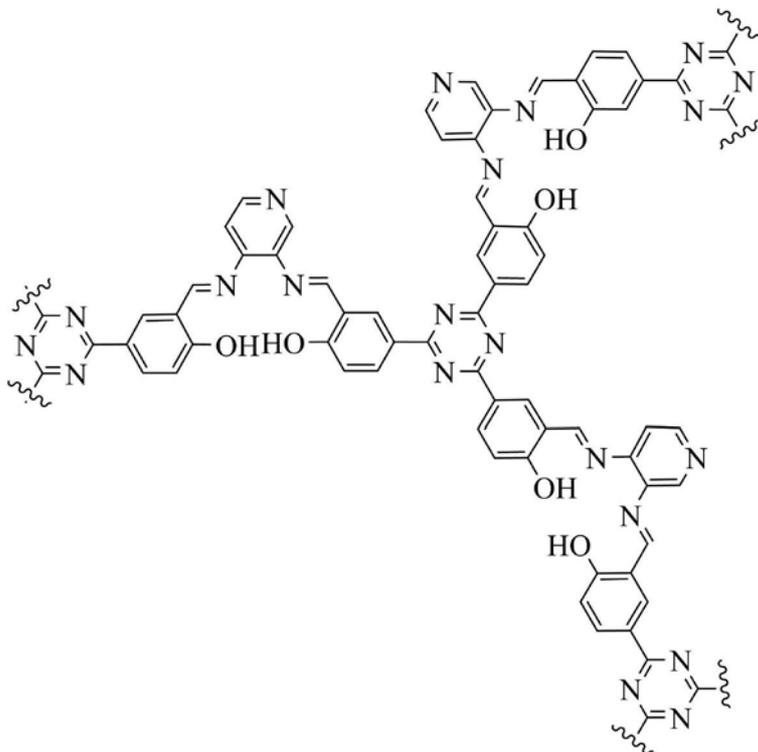
一种三嗪框架多相催化剂及其制备方法与应用

(57) 摘要

本发明公开了一种三嗪框架多相催化剂及其制备方法与应用;旨在提供一种性能稳定、活性较高,可在无金属、无助剂、无添加溶剂实现原料的催化转化的催化剂。其技术方案是利用熔融 $ZnCl_2$ 作为催化剂,Salen配合物单体作为原料,采用封管的方式在 $400^\circ C$ 的真空环境进行聚合;该催化剂在无溶剂和无助剂的条件下,实现以 CO_2 和环氧化物作为原料成功合成环状碳酸酯的应用;属于多相催化剂技术领域。



1. 一种三嗪框架多相催化剂,其特征在於,以熔融 $ZnCl_2$ 作为催化剂,Salen配合物单体作为原料,采用封管的方式在 $400^{\circ}C$ 的真空环境进行聚合得到的,其结构式(I)为:



通式 (I)

2. 根据权利要求1所述的三嗪框架多相催化剂,其特征在於,所述的三嗪框架多相催化剂是具备氰基基团的Salen配合物单体聚合成拥有三嗪环结构的二维共价有机框架材料。

3. 一种制备三嗪框架多相催化剂的方法,其特征在於,包括以下步骤:

(1) 取摩尔比为1:1-3的3,4-二氨基吡啶和3-甲酰基-4-羟基苯腈溶于盛有甲醇的圆底烧瓶,将其在室温搅拌0.5-1.5小时后,加入乙酸锌二水合物,然后将圆底烧瓶置于油浴锅中搅拌回流12-20h,获得橙色沉淀物Salen单体;

所述的3,4-二氨基吡啶与乙酸锌二水合物的摩尔比为:1:1-3;

(2) 将步骤1)制得的Salen单体与 $ZnCl_2$ 按摩尔比为1:4-6置于安瓿瓶中抽真空火焰密封,随后在管式炉中以 $1^{\circ}C/min$ 升温至 $350-450^{\circ}C$ 维持40-60h,冷却降温后降至室温后,采用溶剂纯化获得三嗪框架多相催化剂。

4. 根据权利要求3所述的三嗪框架多相催化剂的制备方法,其特征在於,其特征在於,纯化时采用的溶剂为盐酸溶液、去离子水、四氢呋喃和丙酮。

5. 根据权利要求3所述的三嗪框架多相催化剂的制备方法,其特征在於,步骤2)所述的Salen单体与 $ZnCl_2$ 按摩尔比为1:5。

6. 根据权利要求3所述的三嗪框架多相催化剂的制备方法,其特征在於,步骤2)所述的盐酸浓度为 $1mol/L$ 。

7. 权利要求1所述的三嗪框架多相催化剂用于催化环氧化物与二氧化碳环加成反应制得环状碳酸酯。

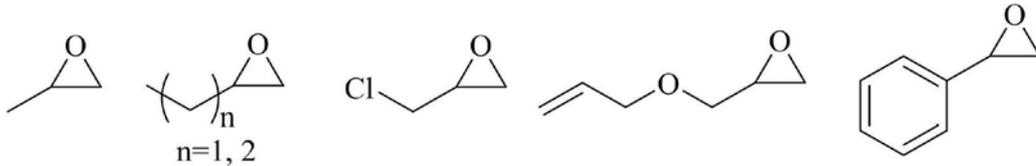
8. 根据权利要求7所述的三嗪框架多相催化剂用于催化环氧化物与二氧化碳环加成反

应制得环状碳酸酯,其特征在于,依次包括下述步骤:在无金属、无溶剂和无助剂条件下,以三嗪框架多相催化剂催化,采用环氧化物与二氧化碳在100-150℃,环加成反应12-36h制得环状碳酸酯。

9. 根据权利要求7所述的三嗪框架多相催化剂用于催化环氧化物与二氧化碳环加成反应制得环状碳酸酯,其特征在于,所述的反应温度为120℃;

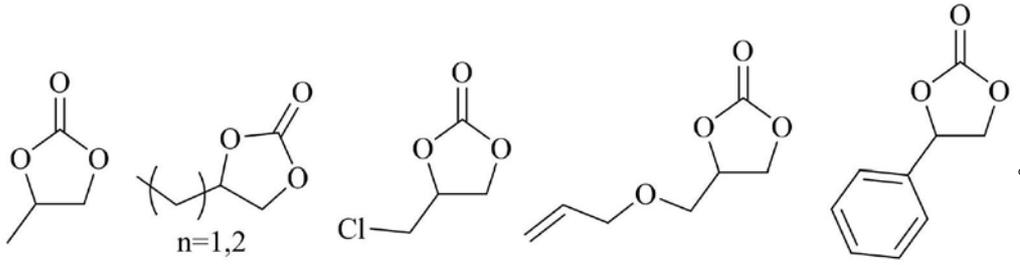
作为优选的,在以上三嗪框架多相催化剂的制备方法及其应用的步骤中:步骤(5)恒温反应的时间为12~36h;

所述的环氧化物具有如通式(II)所述的结构式:



通式(II)

所述的环状碳酸酯具有如通式(III)所述的结构式:



通式(III)。

10. 根据权利要求7所述的三嗪框架多相催化剂用于催化环氧化物与二氧化碳环加成反应制得环状碳酸酯,其特征在于,所述CO₂的初始压力为1MPa。

一种三嗪框架多相催化剂及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种多相催化剂,具体地说,是一种三嗪框架多相催化剂,本发明还涉及该催化剂的制备方法及其应用,属于多相催化剂技术领域。

背景技术

[0002] 二氧化碳是引起温室效应的元凶。在实现二氧化碳转化为高附加值化学品的众多研究中,将二氧化碳与环氧化物发生环加成反应制得环状碳酸酯不仅能解决 CO_2 化学键断裂必须损耗大量能量的问题,而且合成的高附加值产品具备100%的原子经济性,既符合当下倡导构建“资源节约型”和“环境友好型”社会,又能给电池、医药以及涂料等行业输送优质的原材料或中间体。

[0003] 以无毒、廉价以及储量丰富的二氧化碳资源作为原料,同时排除二氧化碳由于化学键断裂需消耗大量能量的弊端,将其转化为环状碳酸酯不仅可行,而且极具工业化前景。迄今,促进二氧化碳和环氧化物发生环加成反应关键在于催化体系,已被开发利用的催化剂有有机碱、离子液体、金属配合物、超交联聚合物和共价三嗪框架 (Sustainable Energy & Fuels, 2018, 2 (1) : 125-132; Chemcatchem, 2017, 9 (5) : 767-773; Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5 (18) : 8576-8582) 等。其中,早在2008年由Thomas等人首先采用无溶剂热合成法在氯化锌熔融状态下合成CTF-1迄今,共价三嗪框架多孔材料以高比表面积、孔洞结构丰富、孔径灵活可调、骨架可引入特定功能性官能团和化学结构稳定性高的特点已被广泛应用于气体储存、气体传感、气体吸附与分离以及多相催化及催化剂载体等领域 (Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7 (10) : 5153-5172)。

[0004] 价三嗪框架多孔材料含有大量的三嗪环,不仅赋予了材料具有丰富的氮含量,而且决定了该材料属于碱性催化剂,使得该类催化剂在二氧化碳捕获和转化过程中表现卓越。其中,在二氧化碳环加成反应中表现出了高活性和高选择性的催化性能 (Chemsuschem, 2012, 5 (9) : 1793-1799; ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9 (8) : 7209-7216)。而且,在以往的研究中表明,金属配合物体系在二氧化碳环加成反应中同样具有该特点,但将该体系拓展到共价三嗪框架多孔材料中鲜有报道。早在2013年,Liu等人报道了金属卟啉微孔三嗪框架具有显著的二氧化碳吸附能力,但应用于二氧化碳转化没有呈现 (Polymer Chemistry, 2013, 4 (8))。同理,在 2018年Wu的课题组研究了Zn-salen基共价三嗪框架具有优异的 CO_2 选择吸附性 (Materials Letters, 2018, 221 : 236-239),但也没有进一步研究反应。直到2020年,Cao等人通过无溶剂热合成法合成的具有双功能活性位点的钴卟啉基离子型共价三嗪框架探讨了二氧化碳的环加成反应,表明以环氧氯丙烷为底物在初始压力为0.1MPa,温度为120℃,反应时间为24h具备94%的最高收率,但仅具备单活性位点的钴卟啉三嗪框架对比催化剂在同等条件下收率只有 26% (Catalysis Science & Technology, 2020, 10 (23) : 8026-8033)。

[0005] 综上所述,深入研究并发掘金属配合物基三嗪框架多孔材料的催化潜力,然后合成出一系列具有高活性、高选择性、高热和化学稳定性等优点的三嗪框架,尤其是无金属配

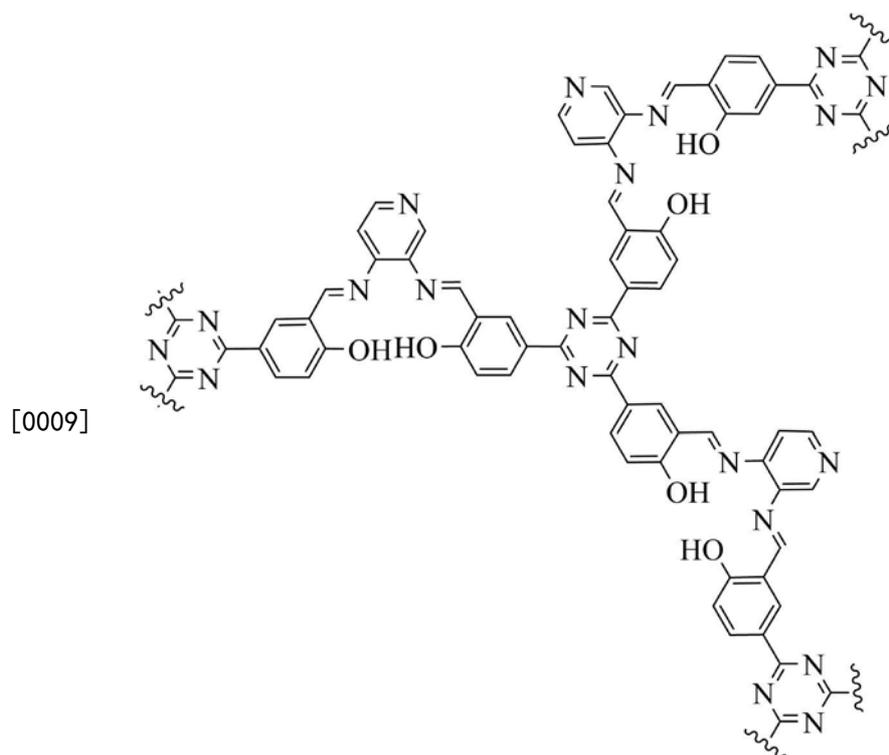
合物基三嗪框架多孔材料应用于二氧化碳制环状碳酸酯,乃至应用于气体存储、吸附分离和催化等领域具有一定的意义。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于克服无金属配合物存在活性低以及用于催化体系可溶的缺陷,提供了一种无金属、催化活性高、结构稳定易回收的多相催化剂,实现 CO_2 的高效催化转化。

[0007] 为此,本发明提供的第一个技术方案是这样的:

[0008] 一种三嗪框架多相催化剂,以熔融 ZnCl_2 作为催化剂,Salen配合物单体作为原料,采用封管的方式在 400°C 的真空环境进行聚合得到的,其结构式 (I) 为:



通式 (I)

[0010] 进一步的,上述的三嗪框架多相催化剂,所述的三嗪框架多相催化剂是具备氰基基团的Salen配合物单体聚合成拥有三嗪环结构的二维共价有机框架材料。

[0011] 本发明提供的第二个技术方案是这样的:

[0012] 上述三嗪框架多相催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0013] (1) 取摩尔比为1:1-3的3,4-二氨基吡啶和3-甲酰基-4-羟基苯腈溶于盛有甲醇的圆底烧瓶,将其在室温搅拌0.5-1.5小时后,加入乙酸锌二水合物,然后将圆底烧瓶置于油浴锅中搅拌回流12-20h,获得橙色沉淀物Salen单体;

[0014] 所述的3,4-二氨基吡啶与乙酸锌二水合物的摩尔比为:1:1-3;

[0015] (2) 将步骤1) 制得的Salen单体与 ZnCl_2 按摩尔比为1:4-6置于安瓿瓶中抽真空火焰密封,随后在管式炉中以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $350-450^\circ\text{C}$ 维持40-60h,冷却降温后降至室温后,纯化获得三嗪框架多相催化剂。

[0016] 进一步的,上述的三嗪框架多相催化剂的制备方法,纯化时采用的溶剂为盐酸溶液、去离子水、四氢呋喃和丙酮。

[0017] 进一步的,上述的三嗪框架多相催化剂的制备方法,步骤2)所述的Salen 单体与 $ZnCl_2$ 按摩尔比为1:5。

[0018] 进一步的,上述的三嗪框架多相催化剂的制备方法,步骤2)所述的盐酸浓度为 1mol/L 。

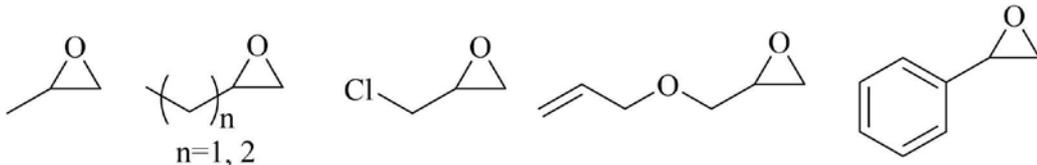
[0019] 本发明提供的第三个技术方案是上述的三嗪框架多相催化剂用于催化环氧化物与二氧化碳环加成反应制得环状碳酸酯。

[0020] 进一步的,上述的三嗪框架多相催化剂用于催化环氧化物与二氧化碳环加成反应制得环状碳酸酯,依次包括下述步骤:在无金属、无溶剂和无助剂条件下,以三嗪框架多相催化剂催化,采用环氧化物与二氧化碳在 $100-150^\circ\text{C}$,环加成反应 $12-36\text{h}$ 制得环状碳酸酯;

[0021] 进一步的,上述的三嗪框架多相催化剂用于催化环氧化物与二氧化碳环加成反应制得环状碳酸酯,所述的反应温度为 120°C ;

[0022] 作为优选的,在以上三嗪框架多相催化剂的制备方法及其应用的步骤中:步骤(5)恒温反应的时间为 $12\sim 36\text{h}$;

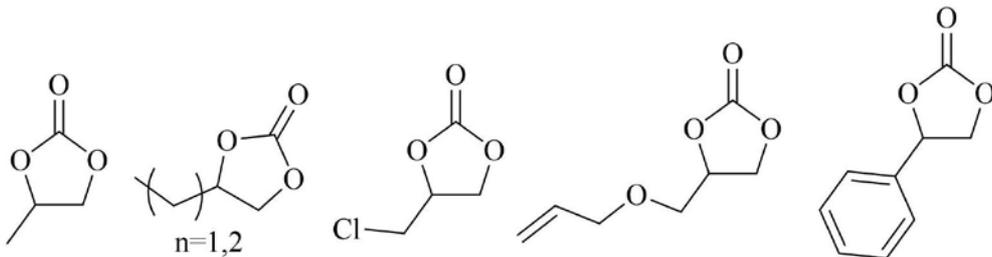
[0023] 所述的环氧化物具有如通式(II)所述的结构式:



[0024]

通式(II)

[0025] 所述的环状碳酸酯具有如通式(III)所述的结构式:



[0026]

通式(III)。

[0027] 进一步的,上述的三嗪框架多相催化剂用于催化环氧化物与二氧化碳环加成反应制得环状碳酸酯,所述 CO_2 的初始压力为 1MPa 。

[0028] 与现有技术相比,本发明具有如下的有益效果:

[0029] 1、本发明提供的技术方案合成催化剂过程无需过多繁琐操作,合成工艺流程简单;无需添加任何有机溶剂参与,清洁绿色环保;无需昂贵原料,反应成本低。

[0030] 2、本发明提供的催化剂富含氮元素,具备显著的二氧化碳选择性吸附;具有良好的物化稳定性,易于回收重复多次利用。

附图说明

- [0031] 图1为实施例1提供的单体与三嗪框架多相催化剂红外光谱图；
- [0032] 图2为实施例1提供的三嗪框架多相催化剂扫描电镜图；
- [0033] 图3为实施例2合成的环状碳酸酯气相色谱图；
- [0034] 图4为实施例3合成的环状碳酸酯气相色谱图；
- [0035] 图5为实施例4合成的环状碳酸酯气相色谱图；
- [0036] 图6为实施例5合成的环状碳酸酯气相色谱图。
- [0037] 图7为实施例6合成的环状碳酸酯气相色谱图。
- [0038] 图8为实施例7合成的环状碳酸酯气相色谱图。

具体实施方式

[0039] 下面结合实施例对本发明作进一步说明,但这些实施例仅为示例说明之用,不应被解释为本发明的实施限制。

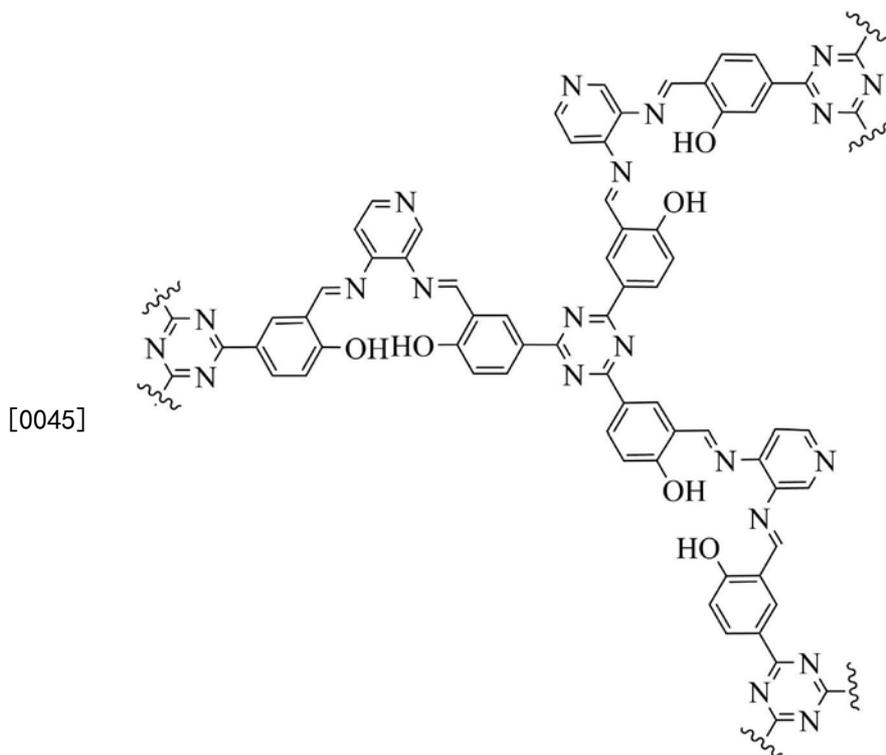
[0040] 实施例三嗪框架多相催化剂的制备

[0041] (1) 取1mmol 3,4-二氨基吡啶于圆底烧瓶1,加入甲醇25mL溶解；

[0042] (2) 取2mmol 3-甲酰基-4-羟基苯腈于圆底烧瓶2,加入甲醇25mL溶解；

[0043] (3) 将圆底烧瓶1内混合液转移至圆底烧瓶2中,在室温环境下搅拌1h后,向烧杯中加入1mmol乙酸锌二水合物,然后将圆底烧瓶2置于60~70°C油浴锅中搅拌回流16h,反应结束后用去离子水、甲醇、乙酸乙酯、石油醚洗涤以除掉未反应的底物,收集并真空80°C干燥12h获得产物A；

[0044] (4) 将2.5mmol的产物A和12.5mmol的 $ZnCl_2$ 加入安瓿瓶中抽真空至真空度接近-0.1MPa后用火焰密封管子,然后将其放置于管式炉中以1°C/min升温速度升至400°C维持48h,待反应瓶温度降至室温后打破并收集黑色固体样品,随后研磨充,依次用500mL 1M HCl溶液、500mL去离子水、500mL四氢呋喃和500mL丙酮溶剂洗涤,最后收集并真空120°C干燥24h获得三嗪框架多相催化剂,结构式参阅通式(I),红外光谱图参阅图1,扫描电镜图参阅图2。



通式 (I)

[0046] 实施例2催化二氧化碳与环氧氯丙烷反应合成环状碳酸酯

[0047] 将3mmol环氧氯丙烷、20mg多相催化剂依次加入10mL的不锈钢高压反应釜中,密闭高压反应釜后从旁路通入二氧化碳使得釜内初始压力达到1.0MPa,随后密封反应釜并将其置于油浴锅中恒温120℃搅拌12h,待反应结束后将釜置于冷水浴中冷却至室温,然后缓慢从反应釜旁路释放出未参与反应的二氧化碳,接着往釜中加入5mL乙酸乙酯,之后取适量溶液进行气相色谱分析并分离出催化剂进行回收利用,过滤后的滤液取适量溶于乙酸乙酯进行气相色谱分析,参阅图3;所得环状碳酸酯产率为93%。

[0048] 实施例3:催化二氧化碳与环氧丙烷反应合成环状碳酸酯

[0049] 将3mmol环氧丙烷、20mg多相催化剂依次加入10mL的不锈钢高压反应釜中,密闭高压反应釜后从旁路通入二氧化碳使得釜内初始压力达到1.0MPa,随后密封反应釜并将其置于油浴锅中恒温120℃搅拌24h,待反应结束后将釜置于冷水浴中冷却至室温,然后缓慢从反应釜旁路释放出未参与反应的二氧化碳,接着往釜中加入5mL乙酸乙酯,之后取适量溶液进行气相色谱分析并分离出催化剂进行回收利用,参阅图4;所得环状碳酸酯产率为97.1%。

[0050] 实施例4:催化二氧化碳与1,2-环氧丁烷反应合成环状碳酸酯

[0051] 将3mmol 1,2-环氧丁烷、20mg多相催化剂依次加入10mL的不锈钢高压反应釜中,密闭高压反应釜后从旁路通入二氧化碳使得釜内初始压力达到1.0 MPa,随后密封反应釜并将其置于油浴锅中恒温120℃搅拌36h,待反应结束后将釜置于冷水浴中冷却至室温,然后缓慢从反应釜旁路释放出未参与反应的二氧化碳,接着往釜中加入5mL乙酸乙酯,之后取适量溶液进行气相色谱分析并分离出催化剂进行回收利用,参阅图5;所得环状碳酸酯产率为96.7%。

[0052] 实施例5:催化二氧化碳与1,2-环氧己烷反应合成环状碳酸酯

[0053] 将3mmol 1,2-环氧己烷、20mg多相催化剂依次加入10mL的不锈钢高压反应釜中,密闭高压反应釜后从旁路通入二氧化碳使得釜内初始压力达到1.0MPa,随后密封反应釜并将其置于油浴锅中恒温120℃搅拌36h,待反应结束后将釜置于冷水浴中冷却至室温,然后缓慢从反应釜旁路释放出未参与反应的二氧化碳,接着往釜中加入5mL乙酸乙酯,之后取适量溶液进行气相色谱分析并分离出催化剂进行回收利用,参阅图6;所得环状碳酸酯产率为94.6%。

[0054] 实施例6:催化二氧化碳与氧化苯乙烯反应合成环状碳酸酯

[0055] 将3mmol氧化苯乙烯、20mg多相催化剂依次加入10mL的不锈钢高压反应釜中,密闭高压反应釜后从旁路通入二氧化碳使得釜内初始压力达到1.0MPa,随后密封反应釜并将其置于油浴锅中恒温120℃搅拌24h,待反应结束后将釜置于冷水浴中冷却至室温,然后缓慢从反应釜旁路释放出未参与反应的二氧化碳,接着往釜中加入5mL乙酸乙酯,之后取适量溶液进行气相色谱分析并分离出催化剂进行回收利用,参阅图7;所得环状碳酸酯产率为80.5%。

[0056] 实施例7:催化二氧化碳与烯丙基缩水甘油醚反应合成环状碳酸酯

[0057] 将3mmol烯丙基缩水甘油醚、20mg多相催化剂依次加入10mL的不锈钢高压反应釜中,密闭高压反应釜后从旁路通入二氧化碳使得釜内初始压力达到 1.0MPa,随后密封反应釜并将其置于油浴锅中恒温120℃搅拌24h,待反应结束后将釜置于冷水浴中冷却至室温,然后缓慢从反应釜旁路释放出未参与反应的二氧化碳,接着往釜中加入5mL乙酸乙酯,之后取适量溶液进行气相色谱分析并分离出催化剂进行回收利用,参阅图8;所得环状碳酸酯产率为93.9%。

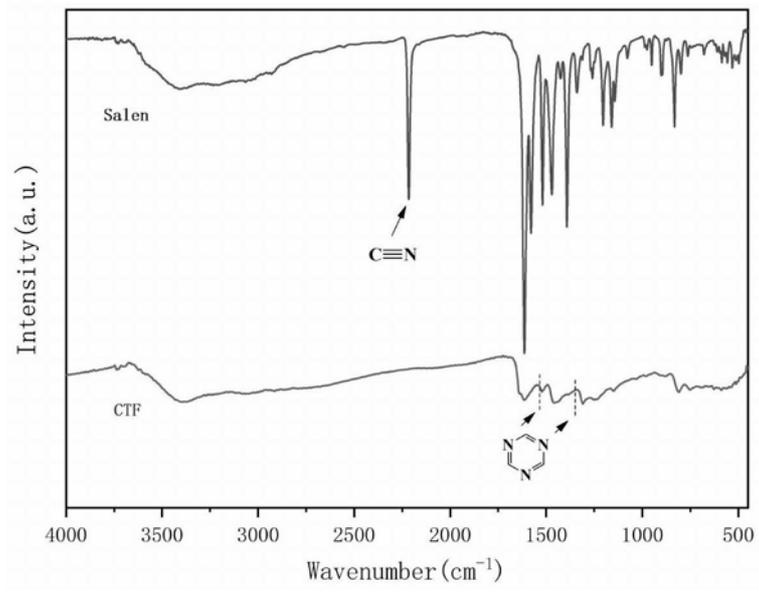


图1

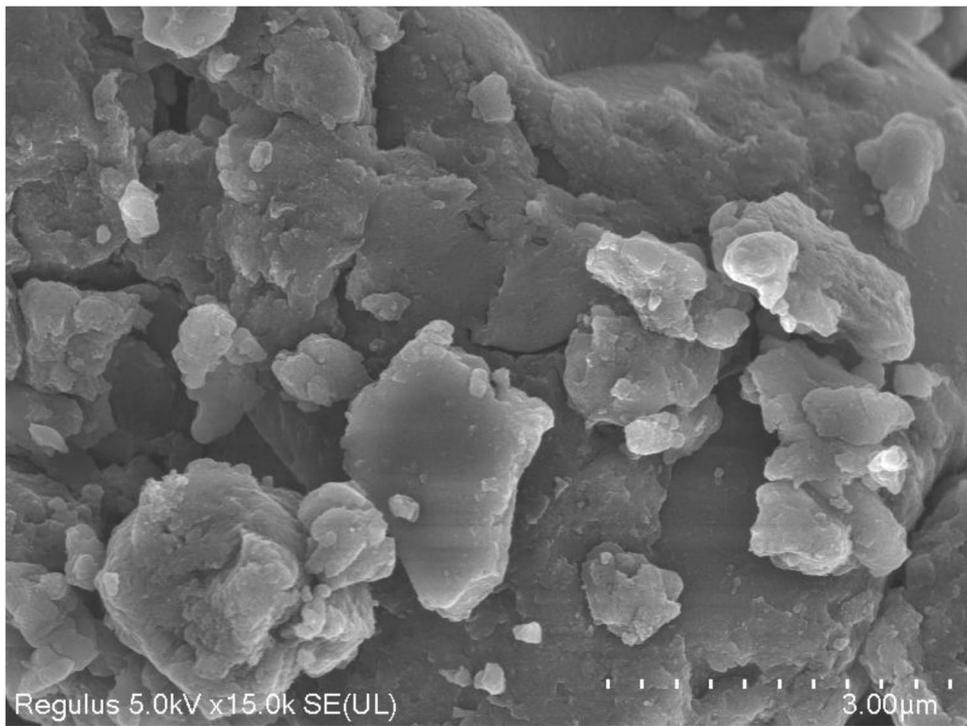


图2

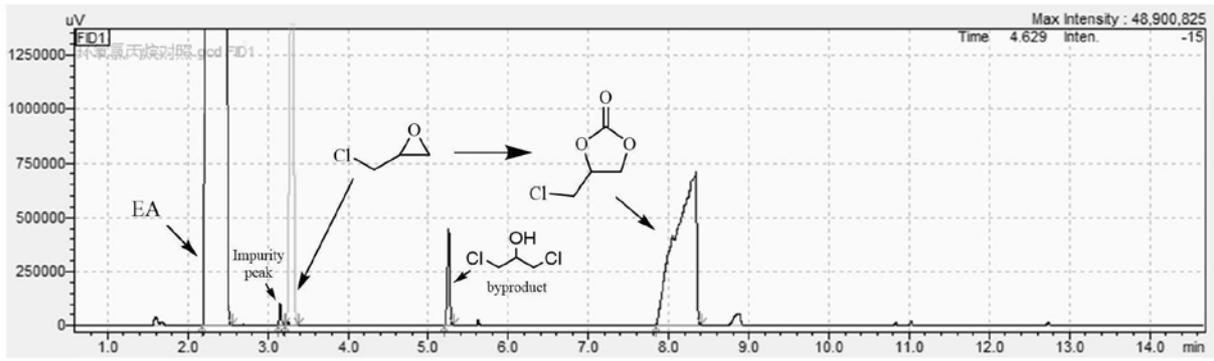


图3

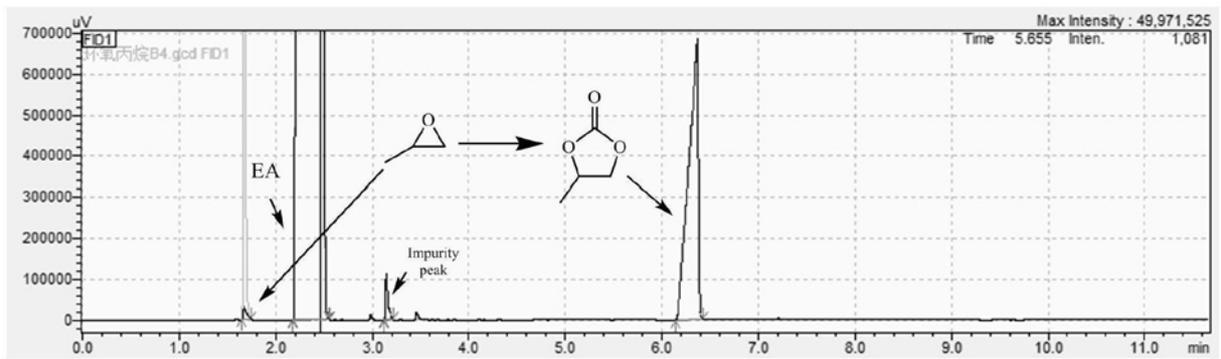


图4

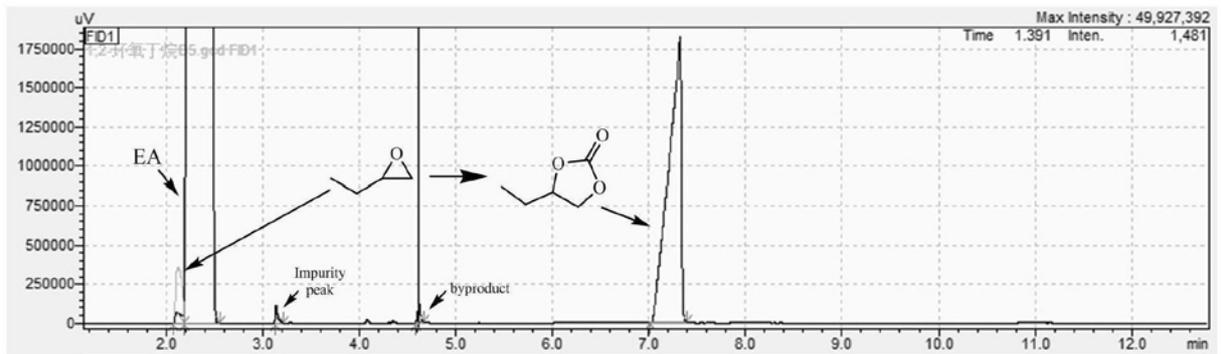


图5

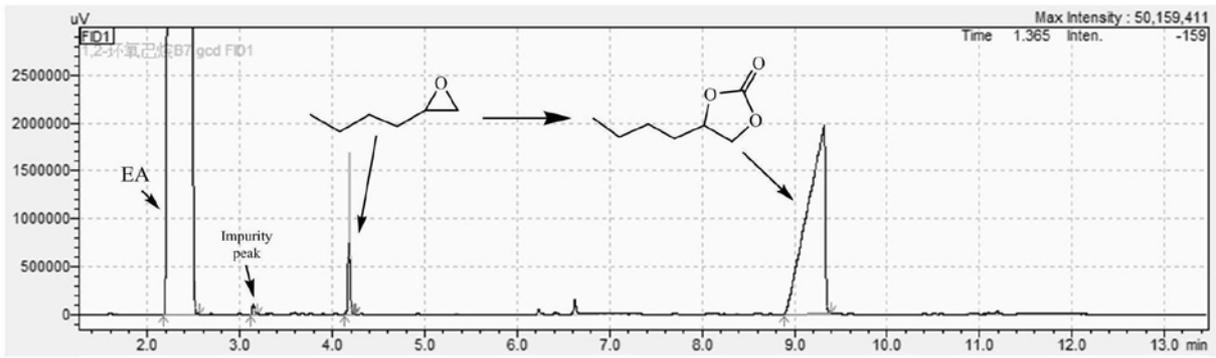


图6

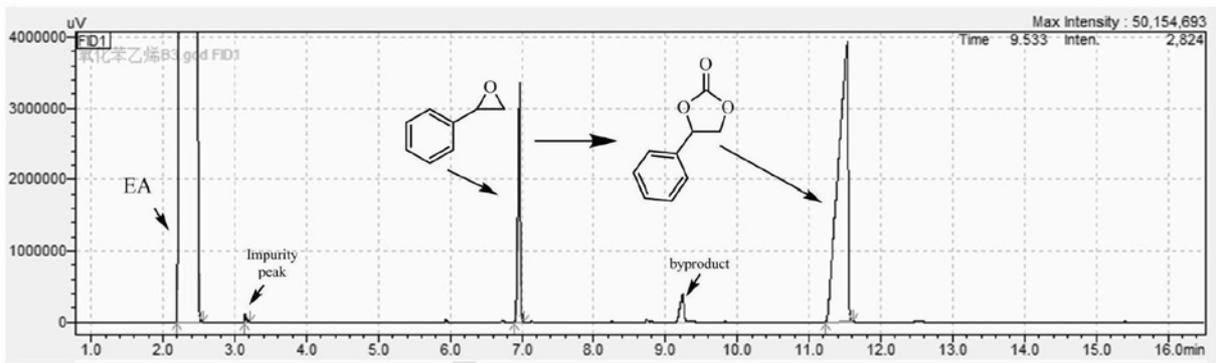


图7

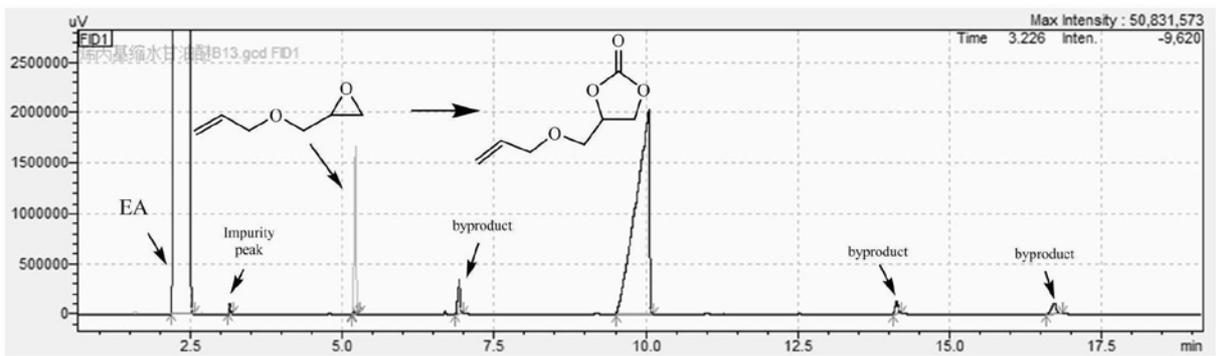


图8