

纤维固载相转移催化剂设计及其催化 CO₂ 转化性能研究

邵博钰 郑依晨 葛宇 肖剑* 李小龙*

华北理工大学药学院

DOI:10.12238/mef.v8i10.13940

[摘要] 本文主要论述以市售腈纶纤维为载体,制备新型纤维基相转移催化剂 PAN_{NP/QA&PS}F-Ag; 运用傅里叶红外变换光谱(FTIR)、及元素分析(EA)等技术,验证 PAN_{NP/QA&PS}F-Ag 的微观结构; PAN_{NP/QA&PS}F-Ag 可在 1 atm CO₂、80 °C 条件下催化环氧氯丙烷与二氧化碳(CO₂)的环加成反应,反应 36 h 后目标产物收率可达 41%。此外,提出合理的非均相催化机制。该实验简单可行,适用于化学、药学本科生的创新实验。

[关键词] 腈纶纤维; 绿色化学; CO₂ 环加成反应; 相转移催化剂

中图分类号: F407.7 **文献标识码:** A

Design of Fiber-Supported Phase-Transfer Catalysts and Study on Their Synergistic Performance in CO₂ Conversion and Sequestration

Boyu Shao Yichen Zheng Yu Ge Jian Xiao* Xiaolong Li*

College of Pharmacy, North China University of Science and Technology

[Abstract] This study focuses on the development of a novel fiber-supported phase-transfer catalyst, PAN_{NP/QA&PS}F-Ag, using commercially available polyacrylonitrile fiber (PANF) as the carrier. The microstructure of PAN_{NP/QA&PS}F-Ag was verified using techniques such as Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and elemental analysis (EA). PAN_{NP/QA&PS}F-Ag can catalyze the cycloaddition reaction of epichlorohydrin with carbon dioxide (CO₂) under conditions of 1 atm CO₂ and 80 °C, achieving a target product yield of 41% after 36 hours of reaction. A plausible heterogeneous catalytic mechanism was proposed. This experiment is simple, feasible, and suitable for undergraduate research projects in chemistry and pharmaceutical sciences.

[Key words] Polyacrylonitrile fiber; Green chemistry; CO₂ cycloaddition; Phase-transfer catalyst

引言

工业革命以来,由于人类的活动造成了二氧化碳浓度的升高,从而引起了温室效应。在人类文明的进程中,随着工业化进程的持续推进,森林的大量砍伐,化石能源的大量燃烧使用,汽车尾气的排放等,都加剧了全球变暖。总书记在讲话中提到过“绿水青山就是金山银山”。我们国家为了应对这一世界难题,提出并制定了“2030年前实现碳达峰、2060年前达到碳中和”的长期规划。以及如何从源头上有效控制二氧化碳等温室气体的排放,并且通过对产业绿色升级,使得二氧化碳可以转化为高附加值的经济产物,响应国家的可持续发展理念^[1,2]。

化学催化转化是高效利用二氧化碳的关键技术,其中相转移催化在制备环状碳酸盐等反应中显示出独特的优势。作为锂离子电池电解液的重要原材料和环保溶剂,环状碳酸盐的高效合成不仅展现了原子经济性,而且显著减少了传统高能耗生产方式的碳排放。非均相负载型催化剂由于其出色的循环效果和结构稳定性,更符合绿色化学基本原则^[3-5]。

当前负载型催化剂的载体材料(如 MOFs^[6,7]、石墨烯^[8]等)具

有制备复杂、能耗高或成本昂贵等挑战。相较于丙烯腈基合成纤维(PANF),价格低廉的工业原料具有优异的耐化学腐蚀性和可功能化特性,符合“双碳”战略对低成本、规模化生产的技术要求。通过对其分子链氰基官能团的化学改性,设计合成具有季铵盐结构的相转移催化体系,该体系在二氧化碳环境下即可实现高效催化转化。这种基于纤维载体的催化材料开发思路,与《国家碳达峰试点建设方案》战略方向具有高度一致性^[9]。

本研究以“双碳”目标为牵引,探索 PANF 基催化剂的制备与应用,旨在为 CO₂ 资源化提供一种兼具环境友好性与经济可行性的解决方案,助力化工行业绿色升级。其成果可进一步拓展至退役新能源设备材料循环利用等领域。由于腈纶纤维表面含有大量的氰基与甲氧羰基,可通过化学修饰法向其表面接枝不同种类的胺、有机膦链段,而后通过与卤代烃的双分子亲核取代反应,理论上可以在纤维原位生成季铵盐或季膦盐相转移催化剂 PAN_{NP/QA&PS}F-Ag。因此本文拟设计、制备纤维基季铵盐型相转移催化剂,并将其应用于非均相催化 CO₂ 转化,以制备高附加值的环状碳酸酯。需要注意的是,该季铵盐功能化纤

维PAN_{NP/QA&PS}F-Ag并非首次出现,在之前曾将该纤维应用于作为螯合金属Ag的配体^[10],本文主要探究PAN_{NP/QA&PS}F-Ag的催化应用价值。

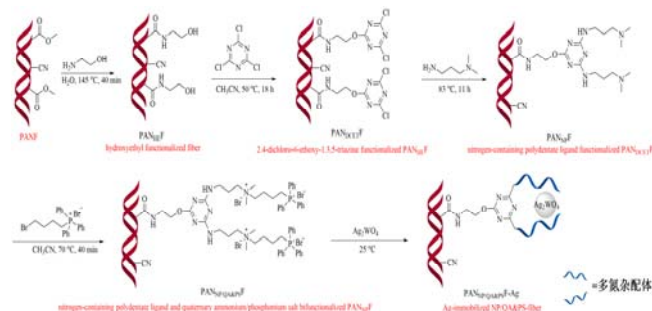


图1 系列功能化纤维合成路线

【实验部分】

1 纤维固载相转移催化剂

1.1 羟乙基功能化纤维 (PAN_{HE}F) 的制备

将PANF (2g)、60mL乙醇胺和30mL去离子水加入单口烧瓶中,并在145℃下在油浴中回流40min。然后,用镊子取出功能化纤维,用1L60℃水洗至滤液呈中性,并将PAN_{HE}F在60℃下干燥过夜。PAN_{HE}F的增重为17.64%。

$$\omega = \left(\frac{m_2 - m_1}{m_1} \right) \times 100\% \quad \text{式(1)}$$

其中: m_1 、 m_2 为纤维前后的质量。

1.2 2,4-二氯-6-乙氧基-1,3,5-三嗪功能化纤维 (PAN_{DCET}F) 的制备

将PAN_{HE}F (2g)加入含有三聚氯氰(10g)和100mL乙腈的单口烧瓶中,并在50℃下在水浴中反应18h。然后,用镊子取出官能化纤维,用300mL50℃乙腈洗涤,直至滤液澄清。在60℃下干燥过夜,相应的增重为13.74%。

1.3 氮杂多齿配体功能化纤维 (PAN_{NP}F) 的制备

将上一步的干燥PAN_{DCET}F和N,N-二甲基-1,3-丙二胺(100mL)加入单口烧瓶中,并在80℃下回流11h。用镊子从反应液中去掉功能化纤维,并用1L60℃水洗至滤液呈中性。在60℃干燥PAN_{NP}F过夜后,计算出重量增加为9.72%。

1.4 含氮多齿配体与季铵盐-季磷盐双功能协同修饰功能化纤维 (PAN_{NP/QA&PS}F) 的制备

将PAN_{NP}F (0.3860g)、(4-溴丁基)三苯基溴化磷(1.93g)和50mL乙腈加入单口烧瓶中。在油浴中于70℃回流1h后,用镊子取出功能化纤维,用乙腈洗涤至滤液澄清,并在60℃下干燥过夜。PAN_{NP/QA&PS}F的增重为31.48%。

1.5 Ag固载纳米颗粒的季铵盐-季磷盐双功能化纤维 (PAN_{NP/QA&PS}F-Ag) 的制备

将PAN_{NP/QA&PS}F (0.5005g)、0.0540g钨酸银和20mL去离子水加入35mL的厚壁耐压管中,在室温下温和搅拌12h,用镊子取出功能化纤维,用去离子水洗至滤液澄清,在60℃下干燥过夜,得PAN_{NP/QA&PS}F-Ag纤维,重量为0.4755g。

2 催化剂的表征

2.1 系列功能化纤维的官能度测试

通过公式(2)计算得PAN_{HE}F、PAN_{DCET}F、PAN_{NP}F、PAN_{NP/QA&PS}F的官能度F,分别为2.4958、0.8167、0.6744、0.4755mmol/g。证明功能化腈纶纤维被成功制备。

$$F = \frac{\omega \%}{(1 + \omega \%) \times M} \times 1000 \quad \text{式(2)}$$

F: 不同纤维的官能度,由增重决定。

其中: $\omega \%$ —各部分纤维增重;

M—相应接枝基团的分子量。

2.2 功能化纤维的傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 分析

傅里叶变换红外 (FTIR) 光谱用于检测PANF和功能化PANFs的微观化学结构,如图2所示。原始纤维在2242cm⁻¹和1734cm⁻¹处的吸收峰分别归因于甲氧羰基中C≡N和C=O的伸缩振动(图2a)。经过第一次改性步骤后,PAN_{HE}F在2242cm⁻¹和1734cm⁻¹处的吸收峰减弱,并且在1653cm⁻¹处出现了一个新的吸收峰,归因于-CONH-中的C=O,这证实了乙醇胺通过-NH₂与C≡N或甲氧羰基通过亲核加成-水解反应或氨解成功接枝到PANF中(图1b)。PAN_{NP}F在1568cm⁻¹处的强吸收峰归因于1,3,5-三嗪环的伸缩振动,证明PAN_{HE}F已成功与三聚氯氰反应(图1d)。值得注意的是,PAN_{NP/QA&PS}F在691cm⁻¹处有一个新的吸收峰,这是由于苯环中C-H的面外弯曲振动,表明(4-溴丁基)三苯基磷溴化物与叔丁基成功反应,说明PANF的主体结构没有改变,并成功制备PAN_{NP/QA&PS}F-Ag。

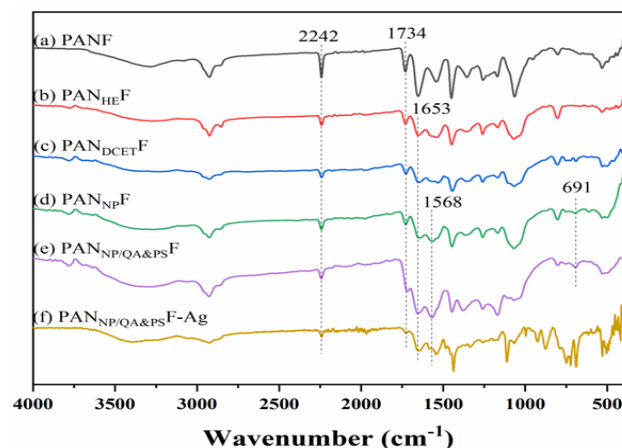


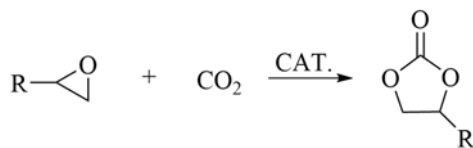
图2 (a) PANF, (b) PAN_{HE}F, (c) PAN_{DCET}F, (d) PAN_{NP}F, (e) PAN_{NP/QA&PS}F, (f) PAN_{NP/QA&PS}F-Ag的红外光谱图

3 功能化纤维催化CO₂转化实验

3.1 纤维基催化剂催化CO₂转化性能测试

将上述纤维基相转移催化剂应用于催化环氧氯丙烷与CO₂的环加成反应,测试功能化纤维催化CO₂转化的活性。通过优化反应时间、催化剂用量、温度等参数,确定最优催化条件,实验数据筛选如表1所示。

该反应分别探究了温度、时间等参数,验证了催化剂2mol%用量下,温度为80℃,反应时间为36h,1atmCO₂的条件下,可达到最佳催化效果,该反应GC收率最高可达41%(表1,组2)。

表1 纤维基相转移催化剂催化CO₂转化性能条件筛选

组	温度(℃)	时间(h)	CO ₂ 压力	GC收率
1	70	36	1 atm	12%
2	80	36	1 atm	41%
3	90	36	1 atm	40%
4	80	24	1 atm	22%
5	80	48	1 atm	41%

3.2克级放大反应

将该反应环氧氯丙烷底物量提升至0.1mol,在上述最优条件下(90℃、36h、催化剂用量2mol%、1atmCO₂)实现放大克级催化,后减压精馏收集产品,产品收率40%,经核磁鉴定: ¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ 5.0–4.96(m, 1H), 4.61–4.57(m, 1H), 4.42–4.38(m, 1H), 3.81–3.70(m, 2H)为目标产物。

4 结语

本研究开发了一种新型的纤维基相转移催化剂,该催化剂在温和的条件下(80℃、1atmCO₂),可催化环氧氯丙烷与CO₂的环加成反应。该反应在催化剂用量为2mol%、温度80℃、1atmCO₂、反应时间36h条件下,GC收率可高达41%。本催化体系的反应机理表现为:纤维载体表面的阳离子组分发挥相转移功能,而季铵盐结构中的抗衡阴离子则作为亲核催化活性中心参与反应。五元环状碳酸酯作为二氧化碳化学转化的代表性产物,因其独特的分子结构,在非质子极性溶剂、有机合成原料、新能源电池电解质及聚合物合成单体等多个工业领域具有广泛应用。本研究构建的纤维负载型多相催化系统,在温和条件下实现了二氧化碳的高效转化,并具有以下创新特色:

(1)符合可持续发展理念:采用可循环使用的腈纶纤维作为催化剂载体,有效解决了均相催化剂的回收难题,大幅减少了有机溶剂的使用量,反应条件温和且能耗较传统工艺显著降低。

(2)具有多重收益:催化剂可多次循环,产物纯化流程也被简化;通过将二氧化碳转化为高附加值化学品,是主流绿色经济的碳循环模式。

(3)教学实践价值:实验过程需要用到气相色谱仪检测分析、柱层析色谱纯化、减压蒸馏等基础化学操作,安全性高同时复现性也好,适合作为高等院校化学实验教学的创新案例。

该技术不仅为二氧化碳的资源化利用提供了具有产业化潜力的技术方案,同时也为化学类专业人才的绿色化学教育提供了典型范例,实现了科研创新与教学实践的有机结合。

[课题项目]

华北理工大学校级教育教学改革研究与实践项目L2206;大学生创新创业训练计划项目省级立项(项目号:S202410081149)。

[参考文献]

[1]TANG H, ZHANG S, CHEN W. Assessing representative CCUS layouts for China's power sector toward carbon neutrality [J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55(16): 11225–11235.

[2]XU H, WANG J, HE H, et al. Modulating CO₂ electrocatalytic conversion to the organics pathway by the catalytic site dimension [J]. Journal of the American Chemical Society, 2024, 146(15): 10357–10366.

[3]HIDAJAT M J, KWON O, PARK H, et al. Highly selective, energy-free, and environmentally friendly one-pot production of linear α-olefin from biomass-derived organic acid in a dual-bed catalyst system [J]. Green Chemistry, 2022, 24(19): 7556–7573.

[4]ANASTAS P T, ALLEN D T. Twenty-five years of green chemistry and green engineering: The end of the beginning [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4(11): 5820–5820.

[5]KWON T, AHN B, KANG K H, et al. Unraveling the role of water in mechanism changes for economically viable catalytic plastic upcycling [J]. Nature Communications, 2024, 15(1): 10239.

[6]WANG Y, NING G, LI D. Multifunctional metal-organic frameworks as catalysts for tandem reactions [J]. Chemistry—A European Journal, 2024, 30(26): e202400360.

[7]PEREIRA C, SIMÕES M, TOMÉ J, et al. Porphyrin-based metal-organic frameworks as heterogeneous catalysts in oxidation reactions [J]. Molecules, 2016, 21(10): 1348.

[8]PENG X, ZEN Y, LIU Q, et al. Graphene oxide as a green carbon material for cross-coupling of indoles with ethers via oxidation and the Friedel-Crafts reaction [J]. Organic Chemistry Frontiers, 2019, 6(21): 3615–3619.

[9]国家发展和改革委员会. 国家碳达峰试点建设方案: 发改环资〔2023〕1409号[A/OL]. (2023-11-06)[2024-07-20].

[10]NAEBE M, HAQUE A N M A, HAJI A. Plasma-assisted antimicrobial finishing of textiles: A review [J]. Engineering, 2022, 12: 145–163.

作者简介:

邵博钰(2002—),男,汉族,山东烟台人,本科在读,从事药物制剂学研究。