

分类号: _____

密级: _____

学校代码: 10414

学号: 2014010743



江西师范大学

硕士研究生学位论文

功能化离子液体的酸度调控及生物质资源的高值化利用

**Tuning the Acidity of Task-specific Ionic Liquids for
High-value Utilization of Biomass Resources**

董艳

院 所: 化学化工学院

导师姓名: 陶端健

学科专业: 物理化学

研究方向: 绿色催化过程

二〇一七 年 六月

摘 要

随着化石能源的日益枯竭以及环境问题的愈加严重，松节油、纤维素和半纤维素等可再生生物质资源的高值化利用近年来受到了研究者的广泛关注。然而由于现有工艺技术大多采用传统无机质子酸催化剂，导致这类资源的深加工利用率较低，三废矛盾较为突出，造成了极大的资源浪费和环境污染问题，亟需开发绿色高效的酸催化剂以实现生物质资源的高值化利用。作为绿色化学最为典型的代表，离子液体因其具有许多独特的物化性质，为生物质资源的高值化利用提供了新的发展契机。因此，本论文通过调控离子液体的酸度，根据不同反应类型“量身定制”出一系列高催化活性的酸功能化离子液体，替代传统酸催化剂用于绿色合成萜烯酯与高效水解半纤维素，从而实现生物质资源的高值化利用。

本论文的主要研究工作如下：

第一部分：设计合成了六种不同酸度的磺酸功能化离子液体，并用于催化萜烯醇与乙酸酐反应合成萜烯酯香料，探究了离子液体的酸度与其催化活性之间的构效关系。研究结果表明，离子液体的酸度可显著影响目标产物萜烯酯的产率，调节离子液体催化剂的 pH 值在 1~2 范围，萜烯醇转化率和萜烯酯选择性均可达到最优。反应完成后，离子液体催化剂 $[\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{BF}_4]_2$ 可自动沉淀析出，经简单过滤即可实现催化剂的回收套用，且催化剂重复使用五次以上活性无明显变化。此外，本论文还详细考察了合成萜烯酯的酯化反应动力学，并建立拟均相动力学模型，回归得到离子液体催化酯化体系的动力学参数，为实现离子液体催化合成萜烯酯过程提供可靠的基础数据和设计依据。

第二部分：设计合成了三种强酸性胆碱离子液体催化剂，并用于催化半纤维素高效水解制备糠醛。研究结果发现，离子液体的催化活性与其酸强度密切相关，酸强度越大，其催化性能越好。离子液体 $[\text{N}_{111}\text{C}_2\text{OSO}_3\text{H}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ 催化半纤维素水解制备糠醛，在 1,4-二氧六环为溶剂、催化剂用量 0.1g、反应温度 120 °C、反应时间 6 h 的优化反应条件下，糠醛产率高达 82.0%，进一步将该催化剂用于木糖脱水制备糠醛，木糖转化率和糠醛产率均在 95% 以上，同样表现出很好的催化性能，催化剂循环使用五次，催化活性无明显下降。

关键词：生物质资源；高值化利用；酸性离子液体；酸度调控；萜烯酯；糠醛

Abstract

Faced with energy exhausting and severe environmental problems, high value utilization of renewable biomass resources such as terpentine, cellulose and hemicellulose is attracted increasingly attention. However, the traditional technologies often employ inorganic acid catalysts and suffer from many problems such as low efficiency, waste gas, waste water, waste residues, and serious environmental pollution. Therefore, there is an urgent need to develop highly efficient and novel catalysts for high value utilization of biomass resources. As a representative of Green Chem, ionic liquids own many unique characteristics, and show a great potential for the high-value utilization of biomass. Herein, the present work aims at the design and synthesis of various ionic liquids catalysts with high activities by turning the acidity of ionic liquids, and these ionic liquids are thus used to replace traditional acid catalysts for the green synthesis of terpene esters and efficient hydrolysis of hemicellulose. Therefore, several important results have been obtained in two research sections and summarized as follows:

The first part of the thesis concerns the design of sulfonic functionalized ionic liquids (SFILs). Six SFILs possessing different acidities were synthesized and applied to the synthesis of terpene esters. The effect of acidity of SFILs on their performance was investigated systematically. It is found that tuning the acidity of SFILs to an appropriate value ($\text{pH} = 1\sim 2$) results in not only high conversion of terpenols but also superior selectivity of terpene esters. After reaction, $[\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{BF}_4]_2$ can be easily separated from products by filtration under room temperature, and can be recycled for five times without significant loss of activity, thus showing good reusability. Furthermore, the kinetics for SFILs in the esterification of terpenol were determined in detail as the basis for future process design.

The second part of the thesis concerns choline-based ionic liquids. Three choline-based ionic liquids with super acidities were designed, prepared, and applied to the hydrolysis of hemicellulose. It is shown that the catalytic performance of choline-based ionic liquids depends on its acidity. The ionic liquids afford the higher acidity and have the better catalytic activity. Ionic liquid $[\text{N}_{1112}\text{-OSO}_3\text{H}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$

shows the best catalytic performance with furfural yield of 82% in the hydrolysis of hemicellulose. The optimal conditions are: temperature of 120 °C, catalyst loading of 0.1 g and 1,4-dioxane solvent. [N₁₁₁₂-OSO₃H][CF₃SO₃] can also catalyze the dehydration of xylose to obtain both the conversion of xylose and the yield of furfural more than 95%. It can be recovered easily and used repetitively at least five times with no obvious losses of activity and quantity.

Key words: Biomass resources; High-value utilization; Acidic ionic liquids; Acidity tuning; Terpene esters; Furfural

目 录

摘 要	I
Abstract.....	II
目 录	IV
第一章 绪论	1
1.1 引言	1
1.1.1 能源环境问题与可再生资源的利用.....	1
1.1.2 生物质资源的开发利用.....	1
1.2 松节油资源的利用	2
1.2.1 松节油的概述.....	2
1.2.2 松节油在香料工业中的地位.....	3
1.2.3 萜烯酯合成的研究进展.....	4
1.3 半纤维素资源及其转化利用	6
1.3.1 半纤维素.....	6
1.3.2 糠醛的研究进展.....	7
1.4 酸性离子液体	9
1.4.1 离子液体简介.....	9
1.4.2 酸性离子液体的合成.....	10
1.4.3 酸性离子液体的表征.....	10
1.4.4 酸性离子液体的催化应用.....	11
1.5 本论文研究内容和意义	13
第二章 磺酸功能化离子液体的酸度调控及高效催化合成萜烯酯	15
2.1 引言	15
2.2 实验部分	16
2.2.1 试剂与仪器.....	16
2.2.2 磺酸功能化离子液体的合成与表征.....	17
2.2.3 萜烯酯的合成过程.....	20
2.3 结果与讨论	20
2.3.1 SFILs 的酸强度.....	20
2.3.2 SFILs 酸度对催化性能的影响.....	22

2.3.3 反应条件优化.....	24
2.3.4 不同萜烯醇与乙酸酐的反应.....	26
2.3.5 催化剂循环性能测试.....	27
2.3.6 动力学过程研究.....	28
2.4 本章小结	31
第三章 强酸性离子液体的设计合成及催化半纤维素水解制备糠醛	32
3.1 引言	32
3.2 实验部分	33
3.2.1 试剂与仪器.....	33
3.2.2 强酸性胆碱离子液体的合成与表征.....	34
3.2.3 离子液体催化半纤维素水解制备糠醛.....	36
3.2.4 离子液体催化木糖水解制备糠醛.....	37
3.3 结果与讨论	38
3.3.1 离子液体的酸强度.....	38
3.3.2 催化剂筛选.....	39
3.3.3 反应条件优化.....	41
3.3.4 离子液体催化木糖脱水制备糠醛.....	45
3.3.5 催化剂循环性能测试.....	45
3.4 本章小结	47
参考文献	48
结论与展望	57
个人简历	59
在读期间发表论文（著）及科研情况	60
致 谢	61

第一章 绪论

1.1 引言

1.1.1 能源环境问题与可再生资源的利用

现代经济建立在化石能源基础之上，石油化工及其炼制技术为人类提供了丰富的能源和品种多样的化学品。然而，地球上化石资源的储量有限并且无法再生，近年来石油价格不断上涨，使用石油生产的燃料和各种化学品也带来了如全球变暖和污染等诸多环境问题。针对以上问题，人们开始寻找和发展能替代传统化石能源的可再生资源，实现经济与环境的可持续发展。

其中，来源广泛天然的生物质资源，是最可能替代化石能源的可再生资源^[1-3]。生物质是通过光合作用转化得到的有机体^[4]，是分布最为广泛的可再生资源，只要是太阳能到达的地方、有绿色植物生长的地方，就存在生物质。据估算，每年地球制造的生物质总量可达 2000 亿吨，相当于目前世界年总能耗的十倍，然而目前人类仅能利用其中的 5%^[5]，因此生物质资源具有很大的开发潜力。若能有效的利用生物质生产高附加值的化工产品^[6-9]，可以将全球经济由化石燃料经济逐步转变成以生物质资源及其生产技术为支柱的生物质经济^[10]。

1.1.2 生物质资源的开发利用

生物质资源的开发和利用，是促进社会可持续发展的理想选择。生物质资源来源广泛、污染小，受到了全世界的广泛关注^[11-16]。考虑到目前面临的能源与环境问题，世界各国尤其是欧美等发达国家正在逐渐加大生物质资源的开发力度，我国也从国情出发发展生物质资源的利用技术^[17-19]。我国是一个农业和林业大国，生物质资源种类和数量都相当丰富，但由于现有工艺技术的落后，我国对此类资源的深加工利用率较低。农林生物质主要可分为植物躯干、根茎、果实、动植物分泌物及畜禽粪便等。

小桐子、油桐、油茶等植物果实，可用于制备生物柴油。生物柴油易降解，燃烧后不产生环境污染，是利用可再生资源生产的一种清洁燃油。

动植物分泌物也是一种十分重要的生物质资源。从橡胶树等植物中提取胶质制成的天然橡胶，被广泛应用与工业和生活的各个方面；从松树树干分泌出的松脂，经过初级加工可得到松香、松节油，是最重要的林产品，还可经过深加工生产更高附加值的产品。动物分泌物如麝香是四大动物名香之一；产于滇藏台的紫胶虫和产于川黔滇的白蜡虫分别能产紫胶和白蜡。

而森林采伐剩余物如树叶、木屑，以及农业废料如玉米芯、稻壳、秸秆等植物资源，经过深度加工可水解生产糠醛、木糖醇、工业酒精和乙酰丙酸等化工产品^[20]。

因此，大力开发农林可再生资源，实现生物质资源的综合利用，对于缓解我国能源逐渐匮乏的现状有很大帮助。

1.2 松节油资源的利用

1.2.1 松节油的概述

松类植物分泌的松脂，通过简单的蒸馏分离便可得到松节油。松节油的主要成份为 α -蒎烯、 β -蒎烯等（图 1.1），这些单萜烯类化合物是一类重要的可再生生物质资源^[21]。据统计，松节油有 400 多种用途，在许多领域都有广泛的应用，如涂料、胶粘剂、医药、食品、香精香料、油墨和造纸等（图 1.2）^[22]。松节油既可作初级原料直接利用，附加值低；也可经过一系列的化学反应得到高附加值的化工产品深加工利用^[23-25]。我国森林覆盖面积大，松节油资源十分丰富，近 3 年年均产量约为 10 万吨，占世界总产量的四分之一左右，是全球最大的松节油生产国。然而，目前我国松节油大多作为初级原料出口到国外，对松节油的深加工利用率仅为 40%左右，企业生产的大部分产品附加值较低，与欧美等国家近乎 100%的松节油深加工利用率相比，差距甚远。因此，作为林产化学工业最为重要的产品之一，松节油的开发利用及其深加工对提高我国松节油行业的技术水平和推动广大农村特别是山区的经济发展具有重要意义。

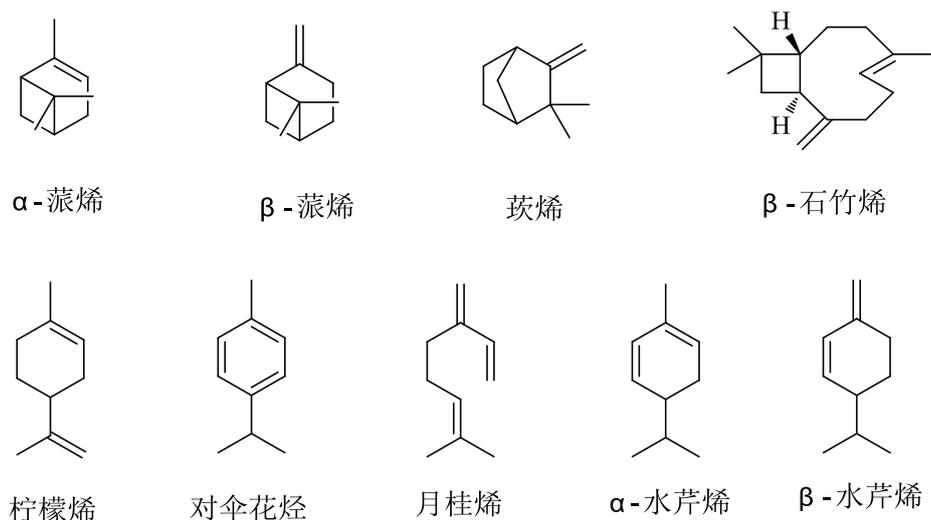


图 1.1 松节油主要组分的化学结构



图 1.2 松节油制备过程及其部分用途

1.2.2 松节油在香料工业中的地位

近年来，香料工业获得了迅速的发展，各种各样的新型香料化合物被发现。香料可以分为两类：天然香料和人工合成香料。天然香料是使用物理提取方法从芳香植物各部分中或从动物分泌物中得到的具有香气的物质；合成香料则是利用不同的化学反应合成得到的芳香物质。近年来，香料香精市场，特别是高档功能型香料市场的需求巨大。天然香料由于受自然条件及加工等因素的限制，价格波动较大；合成香料的生产条件不受限制、质量稳定、产品的价格相对来说也要比天然香料便宜得多。因此，合成香料在香料工业上占的比重越来越大，新型合成香料的研制及香料产品质量的提高越来越重要^[26]。

松节油是一种非常理想的香料合成原料^[27]。松节油经过初级加工，可得到 α -蒎烯和 β -蒎烯，具有非常活泼的反应性能，它们能发生各种各样的反应，可以分

别作为原料生产出许多高附加值的重要精细化工产品，如醇、酯、酮等化合物（表 1.1）。这些深加工产品就是一系列十分重要的香料产品，它们的价值比原料松节油高得多，甚至达到数十倍。因此，松节油的开发及其深加工利用，在香料工业中占据非常重要的地位。

表 1.1 松节油深加工合成香料产品名称

分类	产品名称
以松节油直接合成	松油醇及酯类、二氢松油醇及酯类、茨烯、乙酸异龙脑酯、乙酸龙脑酯
以 α -蒎烯为原料合成	芳樟醇及酯类、月桂烯醇、橙花叔醇、金合欢醇、合成檀香等
以 β -蒎烯为原料合成	香叶醇、橙花醇、芳樟醇及酯类、香茅醇及酯类、二氢月桂烯醇及酯类、紫丁香醇、高紫苏醇、合成龙涎酮

在众多深加工产品中，以 β -蒎烯为原料转化得到香叶醇、橙花醇、芳樟醇、香茅醇、二氢月桂烯醇等单萜烯醇，进而再通过酯化反应生产为相应的单萜烯酯最为引人注目。

1.2.3 萜烯酯合成的研究进展

由香叶醇、芳樟醇和香茅醇等反应得到的萜烯酯类化合物是非常重要的香料香精产品，广泛应用于如食品、饮料、化妆品和医药等领域。相比于萜烯醇，萜烯酯具有更加令人愉悦的花香和果香等香气，经济附加值更高^[28]。最近几十年来，萜烯酯的市场需求量不断增大，市场前景广阔。这些萜烯酯产品可以从天然产物中提取出来，也可以通过化学合成的方法制得。天然提取的方法成本昂贵，而且植物中的天然萜烯酯含量十分稀少，无法商业化应用。因此，化学合成的方法被广泛用于萜烯酯合成，并取得了很大的进展。目前，用于萜烯酯合成的催化剂发展非常迅速，总的来说有如下几类：液体酸、固体酸催化剂，碱性催化剂和生物酶等。其中，生物酶催化剂研究的比较多。

（1）液体酸催化剂

目前工业上多采用液体无机强酸（如 H_2SO_4 、 H_3PO_4 ）或有机酸（如对甲苯磺酸）为催化剂，由萜烯醇和羧酸或羧酸酐酯化反应生产萜烯酯^[29]。该法生产萜烯酯的催化活性较高，但存在的主要缺点是：副产物多产品品质差、后处理过程复杂，设备腐蚀、污染环境，并且催化剂不能循环利用。

（2）固体酸催化剂

固体酸催化剂也可以用于萜烯酯的合成,并且以其较优的反应性能吸引了大量科研工作者的关注,大量有关的文献被报道。常用于合成萜烯酯的固体酸有:酸性离子交换树脂、杂多酸、分子筛、固体超强酸等^[30,31]。

赵黔榕等使用固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ ^[32]催化松油醇合成乙酸松油酯,松油醇转化率达到 98% 以上,乙酸松油酯产率为 88%。唐晓红等^[33]使用 H_2SO_4 改性的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{MCM-41}$ 分子筛催化合成丙酸香叶酯,反应结果表明修饰后的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{MCM-41}$ 酸性明显增强,催化活性比单独的 MCM-41 和 H_2SO_4 都高。固体酸能在一定程度上解决无机酸带来的问题,但也存在许多缺陷如传质阻力高、制备过程复杂、表面易积炭、催化剂重复利用较难等,因此限制了其应用。

(3) 碱性催化剂

碱催化剂的作用机理是将反应产生的羧酸反应中和掉,促使反应平衡向生成萜烯酯的方向移动,另一方面也能够减少由酸催化剂带来的副反应^[34]。常使用的碱催化剂有高沸点胺类、碳酸盐等。使用碱性催化剂最大的问题是催化剂将反应产生的乙酸消耗,催化剂损失较重,副产物乙酸也无法利用,造成极大的资源浪费。

(4) 生物酶

近年来,酶催化剂由于其高度的反应专一性和生物相容性取得了广泛的关注,国内外研究者对酶催化反应的报道非常多,其中不乏关于萜烯酯合成的报道^[35-38]。酶催化合成萜烯酯的反应具有反应温度低、能耗小、产物天然、产品品质高(可达到食品级)等优点,很好的符合了现代人们对香精的高品质及安全性要求。Mahapatra 等人^[39]将嗜热真菌酶固定于静电纺聚丙烯腈纳米纤维膜上得到一种生物催化剂,催化香叶醇和醋酸乙烯酯酯交换反应制备乙酸香叶酯的产率可以达到 90%。You 等人^[40]报道了一种高效合成萜烯酯的方法,反应使用来源于植物的脂肪酶作为催化剂,8 h 后萜烯酯的产率能达到 99% 以上。然而该酶催化剂重复使用几次之后活性降低十分明显,加入离子液体后可以显著提高其循环使用稳定性。Lozano 等人^[41]首次建立了一种简单绿色高效的芳香酯生产技术,使用具有温度响应性的离子液体作为溶剂实现产物芳香酯的分离。反应结束后只需经过简单的冷却静置和离心,离子液体便成为固相从反应体系分离,并且乙酸香叶酯、乙酸香茅酯等产物的得率几乎达到了 100%。

虽然酶催化剂的效果比较理想,但酶培养周期长,易失活、反应成本昂贵等,导致酶催化剂的应用依然十分有限。因此,寻找一种新型催化剂用于萜烯酯的合成,对其工业化生产意义重大。

1.3 半纤维素资源及其转化利用

1.3.1 半纤维素

植物经过太阳光照射后，进行光合作用，在其体内合成出木质纤维素以及其他多种多样的化合物。木质纤维素，包括木质素、纤维素及半纤维素，占了植物体总质量的绝大多数比例。木材采伐和农产品收获之后，会产生大量的木质废弃物，如树干、树叶、根茎以及玉米芯、稻壳、秸秆等。据不完全统计，近年来中国平均每年能够获得约 2.61 亿吨农林废弃物资源。然而，我国对这类丰富的生物质资源利用率很低，仅有少量作为动物饲料和工业原料加以利用，很大部分都被当成垃圾焚烧。如果能利用这些农林废弃物资源转化为高附加值的化学品，对保护环境、缓解我国能源逐渐匮乏的现状、促进国民经济发展有很大帮助。

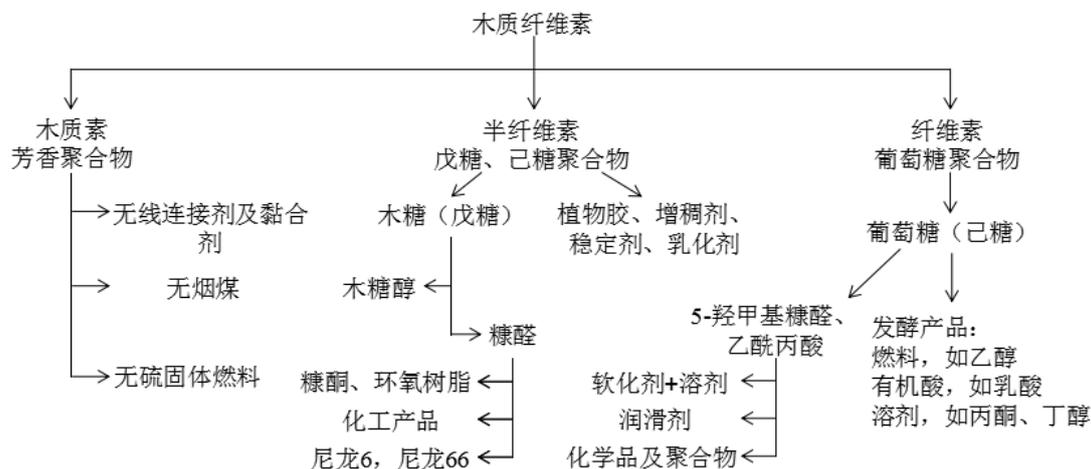


图 1.3 以木质纤维素为原料的生物炼制产品情况

生物炼制技术是指对木质纤维素资源加以分离加工，充分利用每种成分的不同物理和化学性质，可用于生产糠醛、木糖醇和乙酰丙酸等化工产品（图 1.3）^[42]。半纤维素是多种单糖（戊糖、己糖）结构单元构成的聚合物，其中以木聚糖（聚戊糖）的含量最高。最具代表性的含有木聚糖的半纤维素资源包括玉米芯、稻科植物、秸秆、阔叶树以及一些工业副产物如甘蔗渣、废麦糟等。富含木聚糖的原料在温和的条件下经过酸处理，去除滤渣（主要是纤维素和木质素）后可以得到木糖水溶液，再进一步脱水可制成糠醛（图 1.4），具有十分广阔的应用前景^[43]。

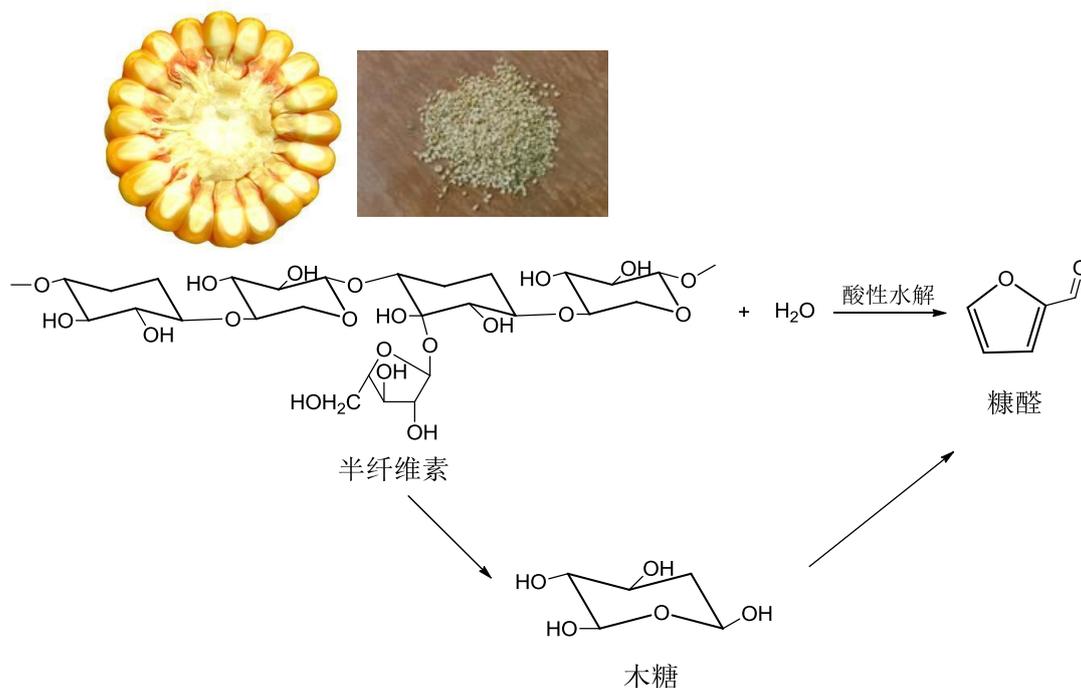


图 1.4 糠醛制备过程

1.3.2 糠醛的研究进展

糠醛，是一种十分重要的工业化学品，其经济附加值比乙醇高，是由生物炼制技术得到的最常见的化工产品，年产量超过 20 万吨。糠醛可以用作很多用途，比如选择性萃取剂、溶剂、农用化学品、合成树脂的中间体、塑料等，还可作为初始原料生产出许多精细化工产品（图 1.5）^[44-48]。糠醛最大需求产业为糠醇的生产，其他醇和呋喃衍生物产品也已经商业化生产；不仅如此，糠醛还可以用于制备新型绿色添加燃料，其被认为是由生物质转化得到的高附加值产品之一。

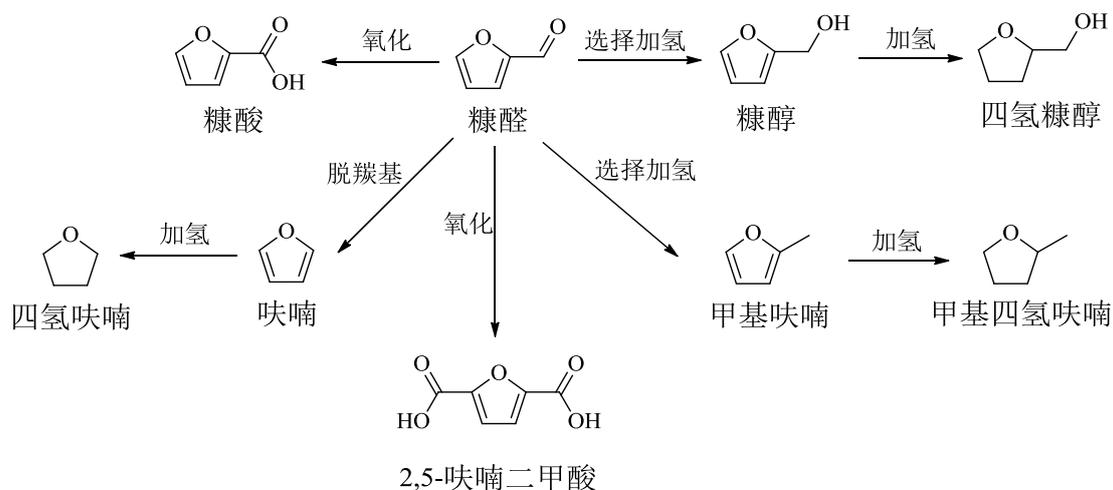


图 1.5 糠醛平台化合物及其衍生物

糠醛的商业用途可以追溯到 1921 年，Quaker Oats 公司发现用稀硫酸处理生

产燕麦片过程中产生的燕麦壳废料，可得到一定量的糠醛。此后，许多科研工作者开始关注糠醛制备的研究，美国等发达国家的研究主要集中在如何利用玉米芯等廉价的农产品废料水解制备糠醛。糠醛在工业中的应用越来越广泛，有望替代石油作为原料生产各种有机化工产品，从而实现国民经济的可持续发展。

1. 催化剂的研究进展

糠醛生产是一个典型的酸催化反应。近年来，人们对木糖、木聚糖以及生物质初级原料（如玉米芯、稻壳、秸秆等）在不同酸性催化剂作用下脱水制备糠醛进行了系统的研究。主要使用的催化剂有如下三类：液体酸，金属氯化物和固体酸催化剂。

（1）液体酸催化剂

糠醛的工业化生产大多采用硫酸作为催化剂^[49]，其催化效果比较好，但在使用过程中会带来许多不可避免的问题，如设备腐蚀、原料回收和催化剂的再利用难，污染环境等；另一方面，反应条件苛刻，并且目标产物糠醛很容易发生异构化、与木糖发生缩合、自身的聚合树脂化等副反应，副产物多，反应难以控制，产品的后续分离工艺也较为复杂。

（2）金属氯化物

金属氯化物催化剂可以在一定程度上解决液体酸的缺陷，反应条件温和，环境污染较轻，并且催化剂能够再利用。Yang 等人^[50]以 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为催化剂，催化木糖脱水生成糠醛，产率为 30%，催化剂循环利用 5 次，活性仍能保持不变。

将半纤维素水解成糠醛比木糖脱水更具挑战，半纤维素先水解成木糖、再进一步脱水得到糠醛。使用金属氯化物作为催化剂时，催化效率普遍很低，半纤维素的解聚是其催化过程中最主要的难题。若在反应体系中加入酸催化剂，糠醛产率能得到很大的提升。Mao 等^[51]使用 FeCl_3 -乙酸复合型催化剂共同催化玉米芯水解制备糠醛，发现糠醛产率可达 67.89%。

（3）固体酸催化剂

除了上述液体酸催化剂和金属氯化物外，固体酸催化剂也能够运用于糠醛的制备，并且活性较高。常见的固体酸催化剂有酸性离子交换树脂、分子筛、杂多酸及其盐类等。Dias 等人^[52]使用硫酸氧化锆催化木糖脱水的反应，糠醛产率能达到 50%。Agirrezabal-Telleria 等人^[53]以水作为为反应介质研究酸性树脂催化木糖脱水制备糠醛，产率为 65%，并且几乎没有副产物生成。

固体酸能在一定程度上解决无机酸和金属氯化物催化剂的问题，催化效果较好，但也存在许多缺陷，如传质阻力高、制备过程复杂、表面易积炭、催化剂重复利用较难等，限制了其应用。因此还需进一步寻找高反应活性、易回收利用的催化剂。

2. 溶剂体系的研究进展

(1) 单相溶剂体系

单相溶剂体系中仅使用一种溶剂,水或者有机溶剂都可以作为糠醛制备反应的溶剂^[54]。和水相比,使用有机溶剂为反应介质时糠醛的产率更高,因为使用有机溶剂时,可以明显减少糠醛各种副反应的发生。Binders 等人^[55]以 CrCl_2 和 CrCl_3 为催化剂,在 DMA 单相溶剂体系中 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 2~4 h,糠醛产率可以达到 40%。最近十几年以来,大量新的单相溶剂体系相继被开发出,如超临界水体系、亚临界水/ CO_2 和离子液体体系等。例如 Zhang 等人^[56]在微波加热的条件下,采用离子液体为溶剂,以 CrCl_3 为催化剂催化木聚糖脱水制备糠醛,可达到 63% 的糠醛产率。

(2) 双相溶剂体系

糠醛在水解液中形成以后,容易在反应区发生副反应,因此双相溶剂体系逐渐发展起来,以克服单相溶剂的不足^[57,58]。双相体系中,糠醛生成后马上被萃取出从而与反应体系分离,促进反应平衡向右移动,糠醛产率得到提高,同时大大简化了糠醛产品的分离工序^[59]。

Moreau 等人^[60]在水溶液中、甲苯作为萃取剂的条件下,使用酸性脱铝沸石分子筛催化木糖转化生产糠醛,产率约为 50%。Stein 等人^[61]以 2-MTHF 作为萃取剂,在氯化钠水溶液中用 $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 催化木糖脱水制备糠醛,糠醛产率达 71%。Yang 等^[62]使用甲酸为催化剂在水/邻硝基甲苯双相反应体系中催化木糖脱水制备糠醛,在 $190\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 75min,糠醛产率及选择性能够达到 74% 和 86%; 反应使用有机萃取剂,也使糠醛的分离成本得以降低。

1.4 酸性离子液体

1.4.1 离子液体简介

离子液体 (Ionic Liquids, ILs) 是完全由阴阳离子构成的、在室温或类室温条件下呈液态的盐。自从第一个离子液体硝基乙胺在 1914 年由 Wakden 报道以来,离子液体便因其许多独特的性质而受到广大研究者的关注^[63]。

离子液体作为一类新型软功能材料,具有传统有机溶剂和催化剂无可比拟的优势^[64-67],如热稳定性高,良好的溶解分离性,低挥发性,可设计性强,高导电性,高催化活性等。基于以上一系列独特的优越性能,离子液体在催化^[68]、电化学^[69]、分离^[70]以及对酸性气体的吸收^[71]等诸多领域得到广泛应用,应用前景广阔。其中,最为热门的研究领域便是做为可设计性催化剂用于各种有机反应。

因为离子液体本身的结构可设计性,能够通过阴阳离子修饰来调节离子液体得到目标所需的不同性质。将特定的官能团引入到普通离子液体的阴离子或阳离子上,或者使用本身具有特殊结构的阴阳离子,使之成为具备所需特定性质和功能的离子液体,被称为功能化离子液体(Task-specific Ionic Liquid)^[72]。近年来,功能化离子液体的设计、合成和应用成为了科研工作者的研究热点,被广泛应用于各类化学反应中。

功能化离子液体主要分为酸性、碱性、中性功能化离子液体。其中,人们对酸功能化离子液体的研究比较系统。酸性离子液体同时具备传统酸的特点以及离子液体结构可设计性的优势,易分离、循环使用性强,是一种新型的环境友好型酸性催化剂,其在催化反应中的应用十分广泛。

根据 Brønsted 质子理论和 Lewis 电子理论,可以将酸性离子液体分为三大类: Brønsted 酸、Lewis 酸和 Brønsted 酸 - Lewis 酸双功能化离子液体。可以接受外界电子对的为 Lewis 酸性离子液体,以一定比例的金属卤化物和卤素离子液体混合反应得到^[73]。能够提供质子的为 Brønsted 酸性离子液体,其研究始于 2002 年 Cole 等人^[74]的工作,他们首次报道了在离子液体中引入 -SO₃H 酸性官能团,制备了具有强 Brønsted 酸性的功能化离子液体。此工作为研究者们寻找酸性更强的离子液体提供了新的设计思路。近些年来,以 -SO₃H 功能化为代表的 Brønsted 酸性离子液体受到越来越多的关注,发展非常迅速。

1.4.2 酸性离子液体的合成

酸性离子液体的制备方法包括一步法和两步法。一步合成法就是通过简单的季胺化反应或酸碱中和反应一步得到目标离子液体。两步法是比较普遍的方法,收率较高。第一步是由叔胺与卤代烃反应生成卤化季铵盐或者在其上引入 -SO₃H 或 -COOH 使阳离子酸功能化;第二步是将卤素离子替换为目标离子液体中的酸性阴离子。常用于合成酸性离子液体的阴离子为 AlCl₄⁻、HSO₄⁻、NO₃⁻、H₂PO₄⁻、BF₄⁻、PF₆⁻、CF₃CO₂⁻、CF₃SO₃⁻等;常用的阳离子结构如下:

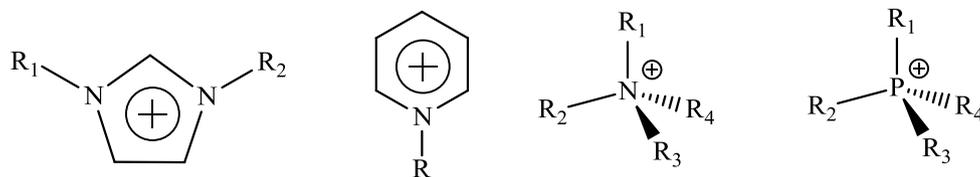


图 1.6 常见离子液体的阳离子结构式

1.4.3 酸性离子液体的表征

离子液体是一种新型的功能材料,具有许多其他材料不能比拟的特性,而对

其独特性质起关键性作用的便是离子液体的结构。因此，对离子液体的结构、纯度、及物化性质等参数的认识十分重要。常用于表征离子液体结构及纯度的方法有以下几种：核磁共振 ($^1\text{H NMR}$, $^{13}\text{C NMR}$)、傅立叶红外 (FT-IR)、质谱 (MS)、元素分析 (EA)、拉曼 (Raman) 以及分子模拟等。

催化剂的酸性在酸催化反应中占据很重要的地位，主要包括酸类型、酸强度和酸含量的影响。目前，关于离子液体酸性的表征方法主要有：Hammett 指示剂法^[75]，电位滴定法^[76]，紫外光谱法等^[77]，吡啶^[78]、乙腈探针红外光谱法^[79]。另外，郑等人建立了 $^{31}\text{P MAS NMR}$ 核磁固体酸的酸性表征方法^[80]，也可延伸用于离子液体酸性的表征与测定。这些方法的基本原理类似，都是通过探针分子与酸性位点作用产生化学位移，通过位移的大小，可以判断离子液体的酸性强弱。

1.4.4 酸性离子液体的催化应用

酸性离子液体具有传统酸与离子液体的特性，在许多反应中表现出比传统酸催化剂更优异的催化效果，解决了传统酸催化剂（如浓 H_2SO_4 、 H_3PO_4 等）回收困难、设备腐蚀、环境污染等问题，开辟了一条新型的环境友好型路线，有望替代传统酸性催化剂用于工业化生产。现对酸性离子液体在有机催化反应中的应用做如下简单介绍。

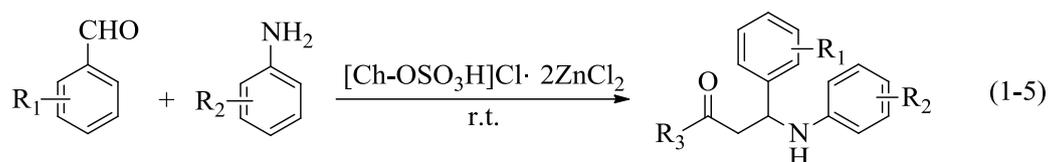
(1) 酯化反应

酯化反应得到的产物羧酸酯是一类非常重要的精细化学品。Muskawar 等人^[81]报道了一系列酰胺基功能化的双核苯并咪唑离子液体的合成，并在芳烃取代物的酯化反应中表现出优异的催化活性，通过简单的萃取就可以得到高纯度的酯，并且催化剂有很强的再循环能力。Lechmann 等人^[82]使用烷基咪唑氯盐离子液体为催化剂，大大降低反应的活化能，高效催化了淀粉与羧酸酐的酯化反应。Zhao 等人^[83]设计合成了一系列磺酸功能化离子液体催化剂，并用于醇类和羧酸的酯化反应，结果发现在催化剂用量很低的情况下，离子液体就能表现出高催化活性与循环使用性；通过 Hammett 法测定了离子液体的酸度，并且发现其酸值大小与催化活性高低相一致。



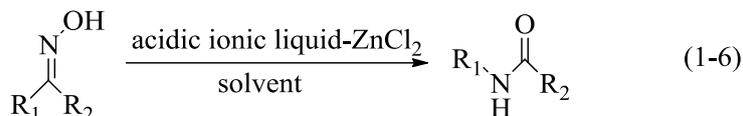
(2) 酯交换反应

生物柴油(Biodiesel)是一种新型的可再生能源，可生物降解且不产生环境污染，是一种较为洁净的可能替代石油作为燃料的合成油，一般由酯交换反应制得。Ullah 等人^[84]合成了三种 Brønsted 酸性离子液体，并用于催化废弃棕榈油反应制备生物柴油。结果发现，具有长侧链的离子液体[BMIM][HSO₄]具有更好的催化活性，生物柴油的产率达到 95.65%。与传统催化工艺相比，此工作使用离子液



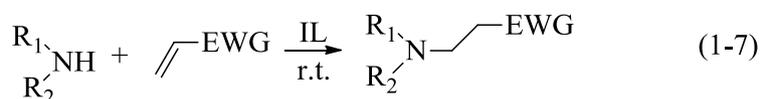
(6) Beckmann 重排

Beckmann 重排反应是在酸的催化作用下将肟转化为酰胺。通常反应需要在高温、强酸和脱水媒介存在的条件下进行,会产生许多副产物和严重的设备腐蚀问题。Liu 等^[88]开发了一条温和、高效、环保的催化肟 Beckmann 重排反应的新路线,反应使用新型 Brønsted 酸性离子液体-ZnCl₂ 复合型催化剂,产率高达 99%,并且该催化剂体系可重复使用三次。



(7) Michael 加成反应

通过 Michael 加成反应形成 C-C 键和 C-杂原子键受到越来越多的关注,其得到的 β-氨基羰基、烷氧基羰基等化合物是十分重要的化工中间体,可用于合成各种各样的天然产物和抗生素等。反应一般以 Lewis 酸为催化剂,但副产物较多,并且环境污染严重。Jiang 等人^[89]合成了 Brønsted-Lewis 双酸功能化离子液体并用于催化 Michael 加成反应,结果表明可以通过调控离子液体的 Brønsted 和 Lewis 酸位点实现对不同反应的催化且均表现出很高的催化性能;另外离子液体用量小,产率高,具有很好的循环使用性能。



1.5 本论文研究内容和意义

综上所述,随着不可再生化石资源的日益消耗,可再生资源尤其是农林生物质资源的开发和利用已逐渐受到重视。我国农林资源十分丰富,通过生物质资源的高值化利用加工得到高经济附加值的产品,对促进现代化农业发展,具有很高的经济价值和重大的社会意义。然而,由于现有工艺技术大多采用传统无机质子酸催化剂,导致这类资源的深加工利用率较低,三废矛盾较为突出,造成了极大的资源浪费和环境污染问题,亟需开发绿色高效的酸催化剂以实现生物质资源的高值化利用。作为绿色化学最为典型的代表,离子液体因其具有许多独特的物化性质,为生物质资源的高值化利用提供了新的发展契机。因此,本论文通过调控离子液体的酸度,根据不同反应类型“量身定制”出一系列高催化活性的酸性功

能化离子液体，替代传统酸催化剂用于绿色合成萜烯酯和高效水解半纤维素，从而实现生物质资源的高值化利用。全文研究内容主要包括以下两个方面：

首先，面向松节油的开发利用及其深加工领域，本文设计合成了一系列具有不同酸度的磺酸功能化离子液体，并用于萜烯酯香料的绿色高效合成。系统研究了离子液体酸值与其催化性能之间的构效关系，探讨了反应条件、催化剂普适性以及循环使用性，考察了萜烯醇酯化反应的动力学，建立了相应的动力学模型并回归得到动力学参数，为萜烯酯的工业化生产提供重要的基础数据和设计依据；

其次，针对半纤维素需要在强酸条件下降解的特点，本文设计合成了一系列胆碱阳离子型的强酸性离子液体催化剂，并应用于催化半纤维素和木糖水解制备糠醛，详细考察了离子液体酸强度、反应温度、反应时间、催化剂用量、反应溶剂种类、反应体系各个组分之间的配比等因素对糠醛产率的影响，最终获得了半纤维素水解制备糠醛的优化条件。

最后，对本文的工作进行了总结，并对下一步的工作进行了展望。

第二章 磺酸功能化离子液体的酸度调控及高效催化合成

萜烯酯

2.1 引言

松节油是一种十分重要的可再生生物质资源，是生产萜烯醇化合物（如香叶醇、橙花醇、香茅醇、二氢月桂烯醇和松油醇）及其酯类衍生物的原材料，被广泛地应用于食品、香料香精、化妆品和医药等行业^[90-92]。相比于萜烯醇，萜烯酯具有更加令人愉悦的花香和果香等香气，经济附加值更高。最近几十年来，萜烯酯的市场需求量不断增大，市场前景广阔。

目前工业上多采用液体无机强酸（如 H_2SO_4 、 H_3PO_4 ）为催化剂，由萜烯醇和羧酸或羧酸酐酯化反应生产萜烯酯，该法生产萜烯酯的主要缺点是：副产物多、产品品质差、后处理过程复杂，设备腐蚀、污染环境，并且催化剂不能重复利用。固体酸催化剂，如树脂、杂多酸、分子筛等能在一定程度上解决上述问题^[30,31]，但也存在许多缺陷如传质阻力高、制备过程复杂、表面易积炭等，因此限制了其应用。近年来，酶催化剂由于其高度的反应专一性和生物相容性取得了广泛的关注，并用于萜烯酯的合成^[35,41]。但酶培养周期长，易失活、反应成本昂贵，酶催化剂的应用依然十分有限。因此，寻找一种新型催化剂用于萜烯酯的合成，对其工业化生产十分重要。

离子液体是十分优异的溶剂和催化剂，可用于有机合成反应和催化反应，具有许多独特的性质如热稳定性高、极低的蒸汽压，分子结构可设计，物化性质十分稳定，可操作温度宽，易分离，可循环使用^[93]。这些独特的性质，使得离子液体在许多反应中有广阔的应用，如烷基化^[68]，酯化反应^[94-96]，水合^[97]，Fischer 吡啶合成^[98]，Mannich 反应^[99]，缩酮反应^[100,101]等。

基于离子液体的可设计性，大量酸官能团功能化的离子液体被构建并作为催化剂用于酯化反应和酯交换反应^[83,102-104]。刘仕伟^[105]等人设计合成了一系列酸性离子液体并用于催化 α -松油醇的酯化反应，结果发现离子液体 $[\text{HSO}_3\text{-pmim}]\text{H}_2\text{PO}_4$ 表现出最优的催化活性，松油醇转化率为 99%，乙酸松油酯的选择性为 87%；之后，他们^[106]又报道了 α -蒎烯与乙酸直接酯化反应制备乙酸

松油酯的研究，结果发现离子液体[PAC1815][BF₄]的催化效果最佳。

酸性离子液体应用于催化萜烯酯合成已经取得了很大的进展，这与离子液体的酸度有很大的关系，然而离子液体的酸度与其催化性能之间的构效关系并未进行系统的研究。所以，本章设计合成了一系列具有不同酸度的磺酸功能化的离子液体，并通过探究离子液体的酸度对萜烯醇酯化反应的影响，调节离子液体的酸度从而得到了最优的萜烯醇转化率与萜烯酯选择性。最后，还对香叶醇与乙酸酐反应的动力学过程进行了详细的探究，为萜烯酯的工业化应用提供重要的基础数据和设计依据。

2.2 实验部分

2.2.1 试剂与仪器

试剂：四甲基乙二胺，三乙胺，乙醇，乙酸酐，硫酸，磷酸，硝酸，四氟硼酸，盐酸等试剂均为国产分析纯。1,3-丙基磺酸内酯（99%），1,4-丁基磺酸内酯（99%）购于上海麦克林生化科技有限公司；香叶醇，橙花醇，香茅醇，二氢月桂烯醇，松油醇等试剂购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

仪器：

表 2.1 实验仪器设备型号及来源

仪器设备名称	型号	生产厂家
气相色谱仪	7890B	Agilent
真空烘箱	VOS-301SD	EYELA
电子天平	TX2202L	岛津
真空泵	GLD-051	ULVAC
热重分析仪	Netzsch STA 449C	日本精工
恒温油浴锅	DF-101S	巩义市予华仪器有限责任公司
傅立叶红外光谱仪	Nicolet 870	Thermo Fisher
元素分析仪	Vario El III	Elementar
核磁共振波普仪	AVANCE 400	BRUKER公司
pH计	PHSJ-3F	上海精密科学仪器有限公司
气质联用	Trace1300	Thermo Fisher

2.2.2 磺酸功能化离子液体的合成与表征

六种磺酸功能化离子液体（Sulfonic functionalized ionic liquids, SFILs）催化剂的结构如图 2.1，合成方法及步骤如图 2.2 所示，并对它们的结构分别进行了红外，核磁，元素分析及分解温度的测定。

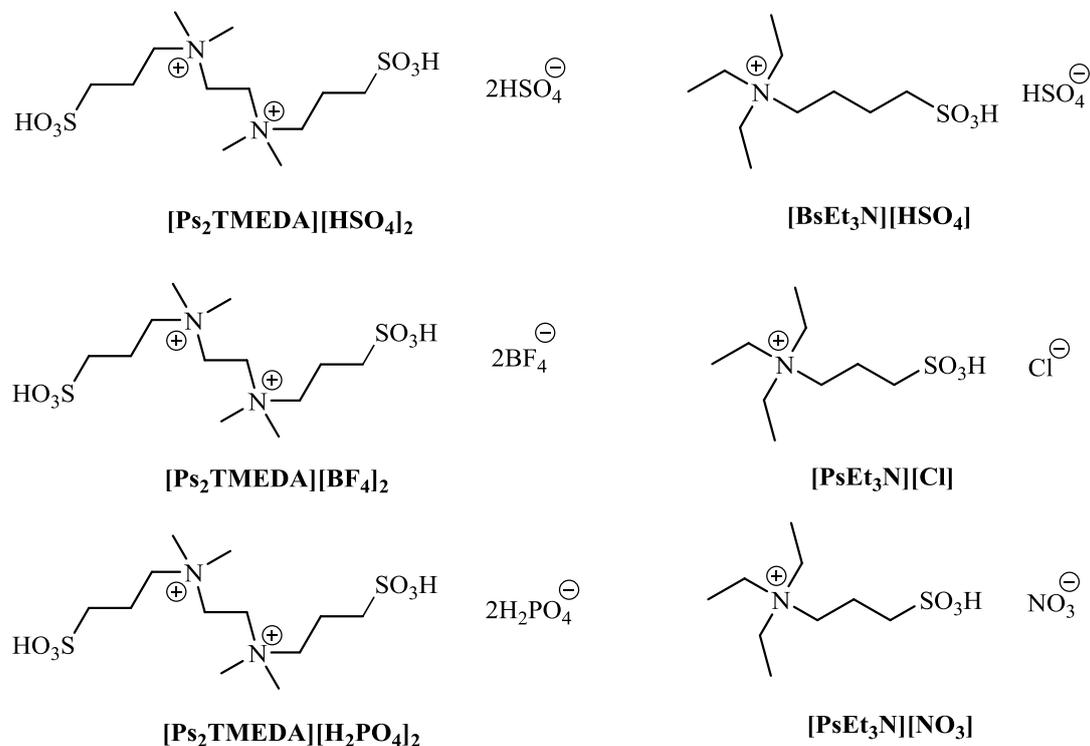


图 2.1 六种 SFILs 的结构式

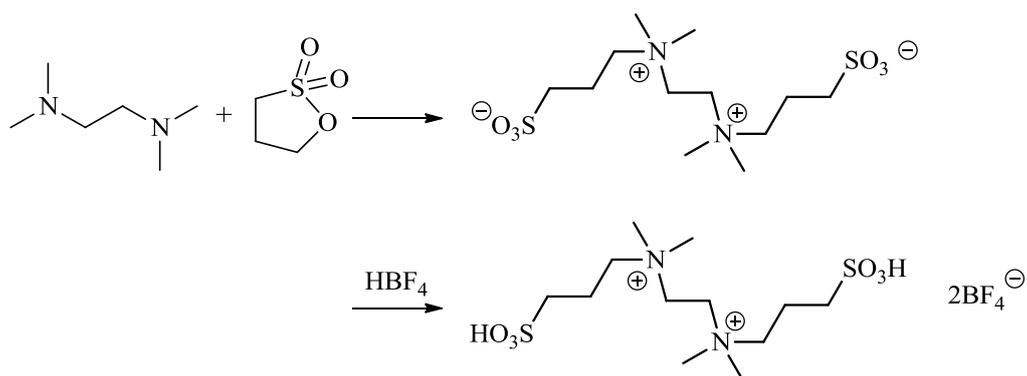


图 2.2 SFILs 的合成过程（以[Ps₂TMEDA][BF₄]₂为例）

- (1) [Ps₂TMEDA][BF₄]₂、[Ps₂TMEDA][HSO₄]₂、[Ps₂TMEDA][H₂PO₄]₂ 的制备：
 以离子液体[Ps₂TMEDA][BF₄]₂ 的合成为例。
 在 150 mL 三口烧瓶中分别加入四甲基乙二胺（0.05 mol）和乙醇（50 mL），

放入 70 °C 的油浴锅中预热；在磁力搅拌的条件下逐滴加入 1, 3-丙烷磺内酯 (0.1 mol)，滴加完成后，继续搅拌 8 h，得到大量中间产物（白色固体）。反应完成后，用乙醚反复冲洗中间产物 3-5 次，以除去未反应完的原料，再放入 80 °C 真空干燥箱干燥 12 h。

将中间产物加入 150 mL 圆底烧瓶中，在 70 °C 下预热，然后将四氟硼酸溶液逐滴加入到烧瓶中，继续搅拌 10 h。最后，用丙酮洗涤所得产物 3-5 次，以除去可能未反应的内盐，在 80 °C 下真空干燥 10 h，即可得到 $[\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{BF}_4]_2$ ，产率约为 92%。

参照上述方法，将中间产物分别与硫酸溶液、磷酸溶液在 75 °C 下反应 10 h 制得离子液体 $[\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{HSO}_4]_2$ 、 $[\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{H}_2\text{PO}_4]_2$ ，两种离子液体的产率分别为 92% 和 90%。

(2) $[\text{BsEt}_3\text{N}][\text{HSO}_4]$ 、 $[\text{PsEt}_3\text{N}][\text{Cl}]$ 、 $[\text{PsEt}_3\text{N}][\text{NO}_3]$ 的制备：

以离子液体 $[\text{BsEt}_3\text{N}][\text{HSO}_4]$ 的合成作为例。

在 150 mL 的圆底烧瓶分别加入三乙胺 (0.05 mol) 和乙醇 (50 mL)，在 80 °C 的油浴锅中预热；在磁力搅拌的条件下逐滴加入 1, 4-丁基磺内酯 (0.05 mol)，滴加完成后，继续搅拌 12 h。然后用乙醚反复冲洗得到的中间产物 3-5 次，以除去非离子残留，80 °C 下真空干燥 10 h。之后在 60 °C 下将稀释后的等摩尔剂量的浓硫酸加入内盐中，继续搅拌 6 h，然后用乙醚洗涤所得产物 3-5 次除去可能未反应的内盐，在 80 °C 下真空干燥 10 h，得到黄色粘稠状的 $[\text{BsEt}_3\text{N}][\text{HSO}_4]$ ，产率约为 93%。

$[\text{PsEt}_3\text{N}][\text{Cl}]$ 、 $[\text{PsEt}_3\text{N}][\text{NO}_3]$ 的合成与此相类似，产率分别为 92%、90%。

(3) 表征结果：

$[\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{BF}_4]_2$ ：

无色晶体； $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, D_2O): δ_{H} (ppm) 3.90 (s, 4H), 3.51 (t, 4H), 3.18 (s, 12H), 2.91 (t, 4H), 2.22 (m, 4H); $^{13}\text{C NMR}$ (400 MHz, D_2O): δ_{C} (ppm) 63.42, 55.58, 51.16, 46.80, 18.15; FT-IR (KBr disc): $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) 3421, 3037, 2965, 1481, 1419, 1312, 1197, 1081, 1036, 744, 599; CHNS 元素分析(%), 理论值: C 26.88, H 5.64, N 5.23, S 11.96, 实验值: C 26.97, H 5.66, N 5.25, S 12.00; 熔点: 140 °C; 热分解温度: 260 °C。

$[\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{HSO}_4]_2$ ：

淡黄色粘稠液体； $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, D_2O): δ_{H} (ppm) 3.76 (s, 4H), 3.39 (t, 4H), 3.04 (s, 12H), 2.79 (t, 4H), 2.05 (m, 4H); $^{13}\text{C NMR}$ (400 MHz, D_2O): δ_{C} (ppm) 63.32, 55.51, 51.08, 46.71, 18.06; FT-IR (KBr disc): $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) 3427, 3030, 2965, 1481, 1419, 1289, 1189, 1066, 1044, 744, 584; CHNS 元素分析(%), 理论值: C 25.89, H

5.79, N 5.03, S 23.04, 实验值: C 26.09, H 5.83, N 5.07, S 23.22; 熔点: 80 °C; 热分解温度: 276 °C。

[Ps₂TMEDA][H₂PO₄]₂:

白色晶体; ¹H NMR (400 MHz, D₂O): δ_H (ppm) 3.98 (s, 4H), 3.59 (t, 4H), 3.25 (s, 12H), 2.99 (t, 4H), 2.27 (m, 4H); ¹³C NMR (400 MHz, D₂O): δ_C (ppm) 63.701, 55.682, 51.321, 46.903, 18.251; FT-IR (KBr disc): $\bar{\nu}$ (cm⁻¹) 3430, 3037, 2957, 1486, 1419, 1271, 1230, 1041, 988, 744, 602; CHNS 元素分析(%), 理论值: C 25.90, H 6.16, N 5.03, S 11.52, 实验值: C 25.77, H 6.13, N 5.00, S 11.46; 熔点: 188 °C; 热分解温度: 261 °C。

[BsEt₃N][HSO₄]:

淡黄色粘稠液体; ¹H NMR (400 MHz, D₂O): δ_H (ppm) 1.12 (t, 9H), 1.68 (m, 4H), 2.83 (t, 2H), 3.08 (t, 2H), 3.18 (q, 6H); ¹³C NMR (400 MHz, D₂O): δ_C (ppm) 55.94, 52.58, 49.99, 21.16, 19.88, 6.60; FT-IR (KBr disc): $\bar{\nu}$ (cm⁻¹) 3457, 3335, 2943, 1485, 1396, 1135, 1023, 728, 606; CHNS 元素分析(%), 理论值: C 35.81, H 7.51, N 4.18, S 19.12, 实验值: C 35.67, H 7.48, N 4.16, S 19.05; 热分解温度: 273 °C。

[PsEt₃N][Cl]:

白色晶体; ¹H NMR (400 MHz, D₂O): δ_H (ppm) 3.55 (t, 2H), 3.30 (q, 6H), 2.97 (t, 2H), 2.12 (t, 2H), 1.26 (t, 9H); ¹³C NMR (400 MHz, D₂O): δ_C (ppm) 54.86, 52.78, 47.36, 17.35, 6.72; FT-IR (KBr disc): $\bar{\nu}$ (cm⁻¹) 3492, 3425, 2960, 1648, 1476, 1412, 1214, 1041, 787, 609; CHNS 元素分析(%), 理论值: C 41.61, H 8.54, N 5.39, S 12.34, 实验值: C 41.90, H 8.60, N 5.43, S 12.42; 熔点: 176 °C; 热分解温度: 271 °C。

[PsEt₃N][NO₃]:

白色晶体; ¹H NMR (400 MHz, D₂O): δ_H (ppm) 3.57 (t, 2H), 3.31 (q, 6H), 2.98 (m, 2H), 2.11 (t, 2H), 1.27 (t, 9H); ¹³C NMR (400 MHz, D₂O): δ_C (ppm) 54.88, 52.78, 47.35, 17.34, 6.70; FT-IR (KBr disc): $\bar{\nu}$ (cm⁻¹) 3492, 3425, 2960, 1648, 1476, 1404, 1214, 1041, 787, 609; CHNS 元素分析(%), 理论值: C 37.75, H 7.74, N 9.78, S 11.20, 实验值: C 37.70, H 7.73, N 9.77, S 11.19; 熔点: 140 °C; 热分解温度: 270 °C。

2.2.3 萜烯酯的合成过程

称取一定质量的萜烯醇、羧酸酐和催化剂，依次加入连接有冷凝管的 50 mL 三口圆底烧瓶内，混合均匀后放入恒温油浴锅中，在磁力搅拌的条件下加热至预设温度。按设定的反应时间进行反应。每隔一定反应时间，迅速从烧瓶中取出约 0.1 mL 反应液，并冷却至室温。产物通过 GC-MS 确定。使用气相色谱定量分析测试样品中原料以及产物的组成，色谱条件为：气化室和检测器（FID）的温度均为 250 °C，初始柱温为 140 °C（保留 2 min），以 20 °C/min 速度升至 180 °C（保留 2 min）。进样量为 0.4 μL ，以联苯为内标物，依据面积归一化法计算反应的转化率与产物的选择性。反应完成后冷却至室温，反应液自动分成固-液两相，经过过滤就可以很方便地将离子液体与反应体系分离。液相是萜烯酯、乙酸等产物以及未反应的反应物，固相为离子液体催化剂，离子液体在 90 °C 下真空干燥 12 h 即可实现催化剂的重复使用。

2.3 结果与讨论

2.3.1 SFILs 的酸强度

离子液体酸度通过吡啶（Py）红外探针法和 pH 计测定。红外吸收谱以吡啶与离子液体体积比 1:5 混合的条件测定，测试温度为 25 °C。纯的吡啶在 1437 cm^{-1} 处有特征吸收峰。对于 Brønsted 酸，吡啶与 Brønsted 酸形成质子化的吡啶阳离子，在 1540 cm^{-1} 附近会出现一个新的吸收峰；对于 Lewis 酸，吡啶与 Lewis 酸中心发生协同作用，在 1450 cm^{-1} 附近会出现一个新的吸收峰。根据 1540 cm^{-1} 附近吸收峰的强弱，可以判断磺酸功能化离子液体的 Brønsted 酸强度^[107,108]。并且，测定 SFILs 水溶液（0.025 mol/L）的 pH 值进一步判断离子液体的酸强度。结果如图 2.3 和表 2.2 所示。

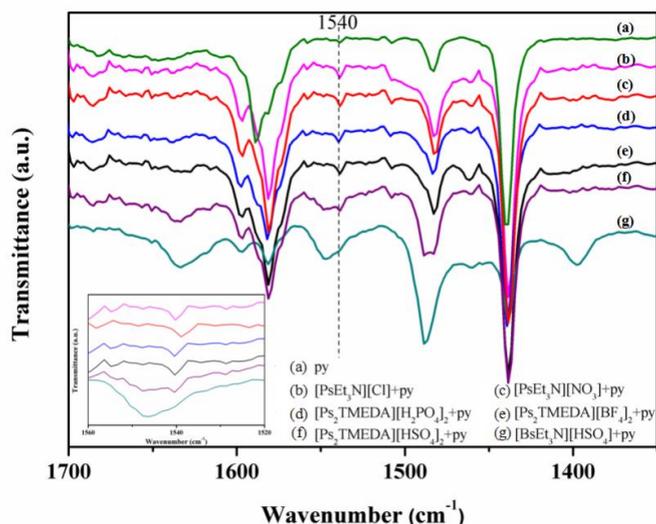


图 2.3 吡啶 (Py) 探针法测定离子液体酸性的 FT-IR 谱

相对于纯吡啶, 离子液体与吡啶混合物在 1540 cm⁻¹ 附近出现新的吸收峰, 表明六种离子液体均具有 Brønsted 酸性, 且根据其峰强度可知离子液体酸强度顺序为: [Ps₂TMEDA][HSO₄]₂ > [BsEt₃N][HSO₄] > [Ps₂TMEDA][BF₄]₂ > [Ps₂TMEDA][H₂PO₄]₂ > [PsEt₃N][NO₃] > [PsEt₃N][Cl], 与离子液体 pH 值顺序相一致。

表 2.2 离子液体 pH 值测定

SFILs	pH值
[Ps ₂ TMEDA][HSO ₄] ₂	1.42
[BsEt ₃ N][HSO ₄]	1.54
[Ps ₂ TMEDA][BF ₄] ₂	1.64
[Ps ₂ TMEDA][H ₂ PO ₄] ₂	1.83
[PsEt ₃ N][NO ₃]	3.46
[PsEt ₃ N][Cl]	5.05

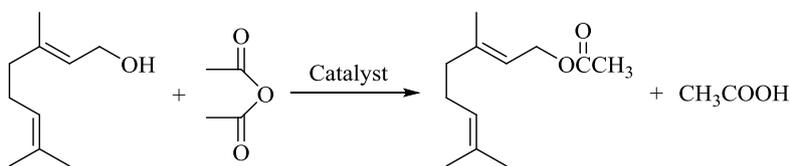
^a测定条件: 离子液体溶液浓度为 0.025 mol/L, 温度为 25 °C。

离子液体 pH 值及吡啶红外酸度顺序表明, 调控阴阳离子结构可以调节磺酸功能化离子液体的酸度。根据酸强度, 可将六种离子液体分为三个等级。[Ps₂TMEDA][HSO₄]₂和[BsEt₃N][HSO₄]包含两种酸官能团: 烷基磺酸和硫酸氢根, 因此表现出最强的酸度, 可与 H₂SO₄ 媲美。[Ps₂TMEDA][BF₄]₂和[Ps₂TMEDA][H₂PO₄]₂的阴离子酸度相对较弱, 因此表现出较弱的酸度。而[NO₃]

和[Cl]显中性，导致[PsEt₃N][NO₃]和[PsEt₃N][Cl]的酸度最弱。

2.3.2 SFILs 酸度对催化性能的影响

表2.3 不同催化剂性能对比



编号	催化剂	香叶醇转化率 (%)	乙酸香叶酯选择性 (%)
1	[BsEt ₃ N][HSO ₄]	98	80
2	[Ps ₂ TMEDA][HSO ₄] ₂	98	79
3	[Ps ₂ TMEDA][BF ₄] ₂	96	97
4	[Ps ₂ TMEDA][H ₂ PO ₄] ₂	73	94
5	[PsEt ₃ N][NO ₃]	32	81
6	[PsEt ₃ N][Cl]	33	76
7	[Bsmim][HSO ₄]	99	84
8	[Hmpy][HSO ₄]	75	62
9	[Bmim][HSO ₄]	31	61
10	H ₂ SO ₄	99	81
11	H ₃ PO ₄	47	86
12	Amberlyst-15	45	90

以香叶醇与乙酸酐反应为例，对 SFILs 合成萜烯酯的催化活性进行考察。反应条件如下：40 ℃，0.5 h，醇酐摩尔比 1: 2，催化剂用量 0.5 mol%（占香叶醇物质的量的比）。结果列于表 2.3。另外，香叶醇转化率和乙酸香叶酯选择性与 SFILs 酸度之间的关系如图 2.4 所示。六种 SFILs 中，[BsEt₃N][HSO₄]，[Ps₂TMEDA][HSO₄]₂，[Ps₂TMEDA][BF₄]₂ 表现出最高的香叶醇转化率（96-98%），这与它们的酸强度顺序相一致。一般情况下，SFILs 的酸度越强，香叶醇的转化率越高，但乙酸香叶酯的选择性却正好相反。[Ps₂TMEDA][HSO₄]₂ 的酸度最强，但对乙酸香叶酯的选择性仅为 79%。

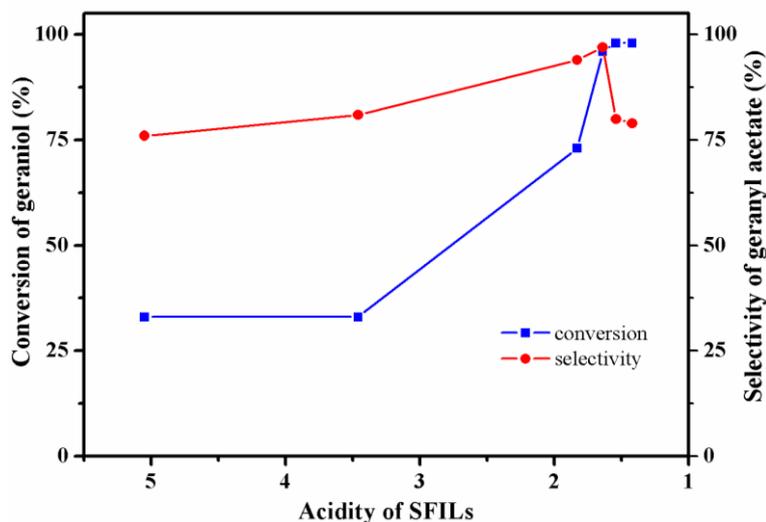


图 2.4 离子液体酸度 (0.025 mol/LSFIL 水溶液的 pH 值) 对香叶醇转化率和乙酸香叶酯选择性的影响

图 2.5 为酸催化条件下香叶醇酯化可能的反应机理。第一步香叶醇脱羟基反应形成烯丙基碳正离子，在强酸性条件下很容易异构化而发生副反应。因此，催化剂的酸强度对反应途径的影响很大。对比图 2.4，SFILs 酸度太弱则香叶醇的转化率低，而 SFILs 酸度太强则容易产生副反应导致乙酸香叶酯的选择性低。只有将 SFILs 酸度调控到适当值，才能使香叶醇转化率和乙酸香叶酯选择性同时达到最优。结果表明离子液体 $[\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{BF}_4]_2$ 为催化剂时，香叶醇转化率可达 96%，乙酸香叶酯选择性可达 97%。

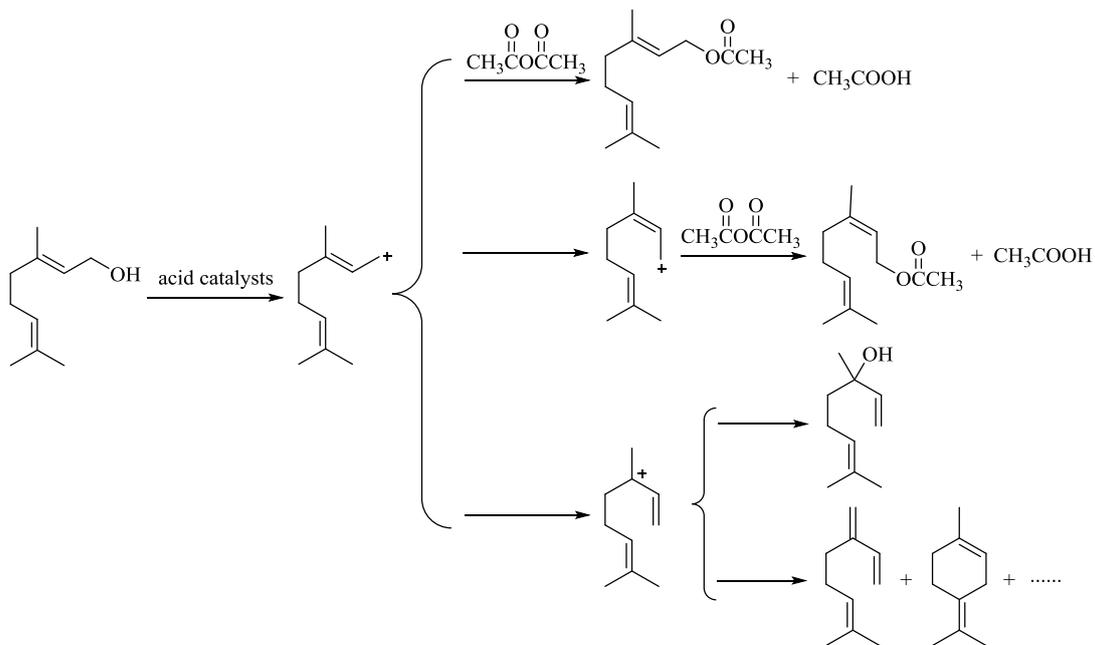


图 2.5 酸催化条件下香叶醇与乙酸酐反应可能的反应机理

此外, 实验还考察了普通酸性离子液体^[103,109], 无机酸 (H_2SO_4 和 H_3PO_4), 酸性阳离子交换树脂 (Amberlyst-15) 对香叶醇和乙酸酐反应的催化活性。结果表明, 相比于 $[\text{Bsmim}][\text{HSO}_4]$, H_2SO_4 , 具有最佳酸度的 SFIL $[\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{BF}_4]_2$ 表现出相当的香叶醇转化率, 乙酸香叶酯选择性却远高于这三种催化剂; 而相比于 $[\text{Hmpy}][\text{HSO}_4]$, $[\text{Bmim}][\text{HSO}_4]$, H_3PO_4 和 Amberlyst-15, $[\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{BF}_4]_2$ 表现出更加优越的转化率和选择性。因此, 酸度可调控的 SFILs 可作为一类理想的催化剂用于萜烯酯生产。

2.3.3 反应条件优化

选取催化效果最佳的催化剂 $[\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{BF}_4]_2$, 详细地考察了反应温度, 反应时间, 催化剂用量和反应物摩尔比对香叶醇转化率和乙酸香叶酯选择性的影响, 以获得最优的反应条件, 所有数据列于图 2.6 中。

首先在 25 至 60 $^{\circ}\text{C}$ 内, 对反应温度的影响进行考察, 其他反应条件为: 0.5 h, 醇酐摩尔比 1: 2, 催化剂用量为 0.5 mol%。结果示于图 2.6 (a)。可以看出, 当反应温度从 25 $^{\circ}\text{C}$ 上升至 40 $^{\circ}\text{C}$ 时, 香叶醇转化率由 72% 增至 96%, 同时乙酸香叶酯选择性也维持在 97% 左右, 这可归因于在这个温度范围内, 温度升高反应速率增大。而继续将温度由 40 $^{\circ}\text{C}$ 升至 60 $^{\circ}\text{C}$ 时, 香叶醇转化率几乎不再增加, 而乙酸香叶酯选择性开始下降。这个范围内温度对选择性的不利影响, 可归因于副反应的加剧。由此可知过高的反应温度对香叶醇的酯化是不利的, 因此选取 40 $^{\circ}\text{C}$ 作为最佳反应温度。

接着在 0.25 h 至 2 h 的范围内对反应时间进行了考察, 其他反应条件为: 40 $^{\circ}\text{C}$, 醇酐摩尔比 1: 2, 催化剂用量为 0.5 mol%。结果示于图 2.6 (b)。可以看出, 在 0.5 h 内香叶醇转化率增加显著, 迅速增至 96%, 之后再继续增加反应时间转化率几乎不再变化。而随着反应时间的增加, 乙酸香叶酯的选择性反而逐渐降低, 表明副反应增多, 副产物不断积累。如反应时间由 0.5 h 增加到 2.0 h, 反应选择性由 97% 下降到 93%, 可见反应时间过长对反应是不利的。因此选取 0.5 h 作为最佳反应时间。

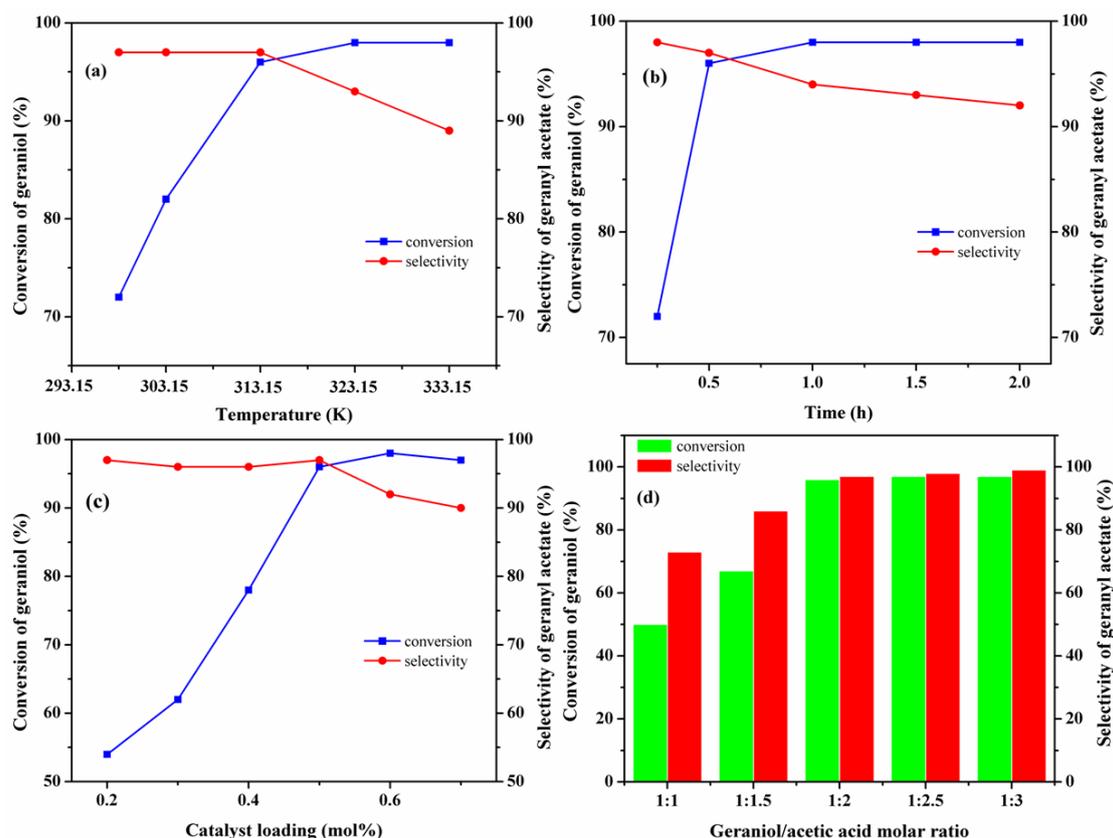


图 2.6 各反应条件对反应的影响: (a) 反应温度; (b) 反应时间; (c) 催化剂用量; (d) 反应物摩尔比

然后, 在 0.2 mol% 到 0.7 mol% 的范围对催化剂用量的影响进行考察, 其他反应条件为: 40 °C, 0.5 h, 醇酐摩尔比 1: 2。从图 2.6 (c) 中可看到, 催化剂用量从 0.2 mol% 增到 0.5 mol%, 催化性能有明显提升, 香叶醇转化率从 54% 增至 96%, 乙酸香叶酯选择性也维持在 97% 左右。反应体系的酸度是酯化反应一个很重要的影响因素。在这个范围内, 催化剂用量增加促进了香叶醇的转化, 这归因于反应体系的酸度增强。而当催化剂用量继续由 0.5 mol% 增至 0.7 mol% 时, 香叶醇转化率几乎无变化, 乙酸香叶酯选择性却由于副反应的增加而下降。由此可知, 酸度过高不利于香叶醇酯化反应的进行, 因此, 选取 0.5 mol% 最为最佳催化剂用量, 进行下一步研究。

最后, 对反应原料摩尔比进行考察, 选取了醇酐为 1: 1 至 1: 3 范围, 其他反应条件为: 40 °C, 催化剂用量为 0.5 mol%, 0.5 h。从图 2.6 (d) 可以看出, 当摩尔比从 1: 1 增至 1: 2 时, 香叶醇转化率由 50% 剧增至 96%, 这是由于过量乙酸酐可以促使反应平衡朝生成产物的方向移动。当摩尔比从 1: 2 增加到 1: 3 时, 由于反应已基本达到平衡, 香叶醇转化率几乎不再增加, 并且乙酸香叶酯选择性也无明显变化。因此, 选取 1: 2 为最佳摩尔比。

综上所述, 乙酸香叶酯合成的最优反应条件为: 40 °C, 0.5 h, 香叶醇与乙

酸酐的摩尔比 1: 2, 催化剂用量 0.5 mol%。

2.3.4 不同萜烯醇与乙酸酐的反应

为进一步探究酸度可调的 SFILs 在催化其他萜烯醇酯化反应中的应用, [Ps₂TMEDA][BF₄]₂ 被用于催化橙花醇, 香茅醇, 二氢月桂烯醇和松油醇与乙酸酐的反应, 结果列于表 2.4。实验表明[Ps₂TMEDA][BF₄]₂ 用于萜烯酯合成具有优良的催化活性, 萜烯醇的转化率高达 93%-97%, 萜烯酯的选择性也高达 87%-97%。另外, 实验还对比了传统的酸催化剂, 如 H₂SO₄, H₃PO₄ 和酸性离子交换树脂 Amberlyst-15 催化萜烯酯合成的结果, 列于表 2.5。实验表明萜烯醇转化率和萜烯酯选择性都很低, 远不如[Ps₂TMEDA][BF₄]₂。因此, 酸度可调的 SFILs 在萜烯酯生产中将有广泛的应用。

表2.4 以[Ps₂TMEDA][BF₄]₂为催化剂不同萜烯醇与乙酸酐的酯化反应^a

编号	萜烯醇	萜烯醇转化率 (%)	萜烯酯选择性 (%)
1	香叶醇 ^b	96	97
2	橙花醇 ^c	97	97
3	香茅醇 ^d	96	97
4	二氢月桂烯醇 ^e	93	96
5	松油醇 ^e	96	87

^a 反应条件: 反应时间 0.5 h, 催化剂用量 0.5 mol%, 萜烯醇与乙酸酐摩尔比 1:2; ^b 反应温度 40 °C; ^c 反应温度 45 °C; ^d 反应温度 50 °C; ^e 反应温度 60 °C。

表2.5 [Ps₂TMEDA][BF₄]₂和传统酸催化剂对萜烯醇酯化反应的催化活性^a

编号	催化剂	橙花醇转化率 ^b (%)	乙酸橙花酯选择性 ^b (%)	松油醇转化率 ^c (%)	乙酸松油酯选择性 ^c (%)
1	[Ps ₂ TMEDA][BF ₄] ₂	97	97	96	87
2	H ₂ SO ₄	99	78	99	49
3	H ₃ PO ₄	52	94	37	86
4	Amberlyst-15	66	76	58	59

^a 反应条件: 反应时间 0.5 h, 催化剂用量 0.5 mol%, 萜烯醇与乙酸酐摩尔比 1:2; ^b 反应温度 45 °C; ^c 反应温度 60 °C。

2.3.5 催化剂循环性能测试

催化剂的循环性和稳定性是工业应用中非常重要的参数。传统的无机和有机强酸（如 H_2SO_4 、 H_3PO_4 和 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ）催化剂存在一个很大的问题，就是很难循环利用，其后续处理导致了大量废酸水的产生，带来很严重的环境污染问题。本实验探究了 $\text{SFIL}[\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{BF}_4]_2$ 在催化香叶醇与乙酸酐酯化反应中的循环稳定性，按最佳条件进行反应。反应完成后，冷却至室温，反应体系自动分成固-液两相，如图 2.7。室温下， $[\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{BF}_4]_2$ 在酯中的溶解度十分有限，因此反应体系自动分离成两相。上层液相主要包括乙酸香叶酯，乙酸和未反应完的反应物，而下层固体则为 $[\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{BF}_4]_2$ 。经过简单过滤便可实现催化剂的回收利用，然后 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 8 h，烘干以备下次使用。回收完毕后再按照同样的方法进行下一性能测试，直到催化剂的催化性能有明显下降为止。实验结果如图 2.8， $[\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{BF}_4]_2$ 的催化性能在循环 5 次之后依然没有明显变化，出现轻微下降可能是由离子液体在回收过程中造成的质量损失引起。由此表明， $\text{SFIL}[\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{BF}_4]_2$ 具有很好的循环稳定性。

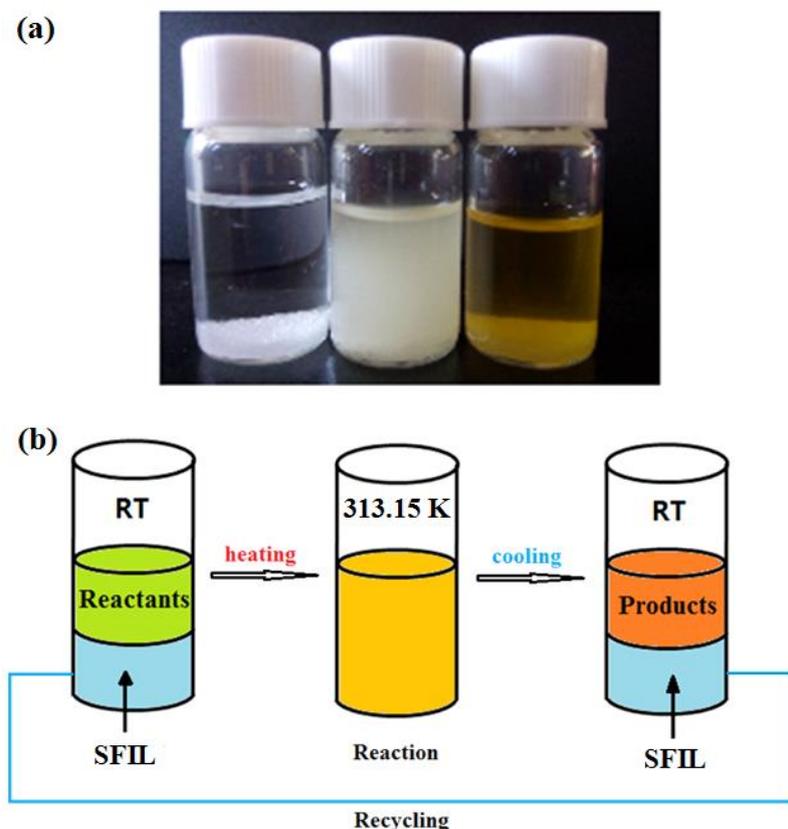


图 2.7 $[\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{BF}_4]_2$ 作为催化剂时反应体系的相分离过程

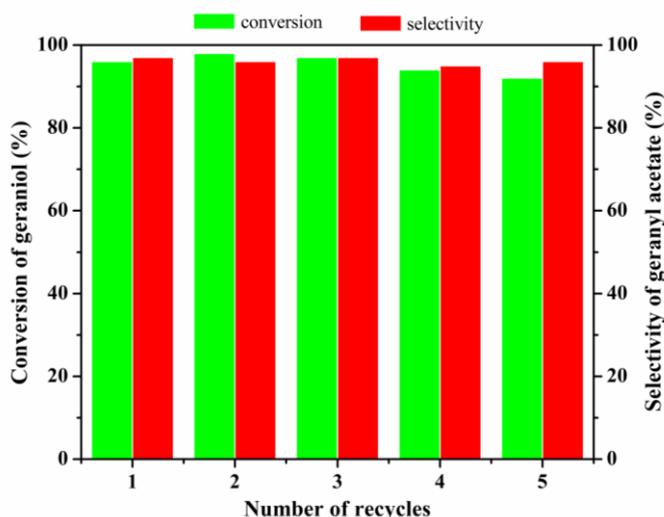
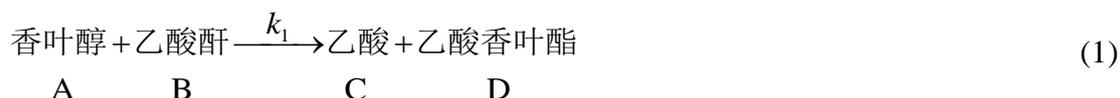


图 2.8 [Ps₂TMEDA][BF₄]₂ 催化剂的循环性能

2.3.6 动力学过程研究

在最优条件下，香叶醇与乙酸酐的反应速率太快，0.5 h 转化率即达到 96%。因此[Ps₂TMEDA][BF₄]₂ 催化香叶醇酯化反应过程的动力学研究的反应条件为：反应温度 40 ℃ 至 60 ℃，催化剂用量 0.14 mol%，香叶醇与乙酸酐摩尔比 1: 1，反应时间 2 h。产物通过 GC-MS 确定为乙酸，乙酸香叶酯和芳樟醇。

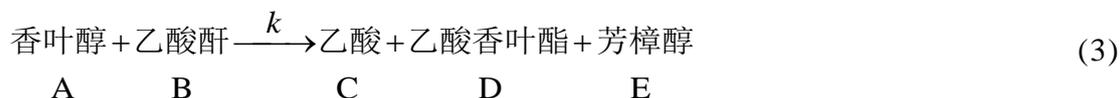
香叶醇与乙酸酐反应的方程式如下：



副反应为：



总反应可表示为：



[Ps₂TMEDA][BF₄]₂ 催化香叶醇酯化反应的动力学过程采用拟均相 (PH) 动力学模型处理，其被广泛用于描述有一种溶剂或者原料极性很强的液相反应体系的动力学过程^[100,110,111]。因此，反应(1)，(2)和总反应(3)的速率方程可表示为：

$$\frac{dC_D}{dt} = k_1 C_A C_B \quad (4)$$

$$\frac{dC_E}{dt} = k_2 C_A \quad (5)$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A C_B + k_2 C_A \quad (6)$$

其中, C_A , C_B , C_D , C_E 分别为香叶醇, 乙酸酐, 乙酸香叶酯, 乙酸在任意时刻的浓度, t 为反应时间 (min)。反应速率常数 k_1 , k_2 可根据方程(4) - (6)代入实验数据求得, 不同温度下的反应速率常数 k_1 , k_2 列于表 2.3。

表 2.3 不同温度下的反应速率常数

反应温度 (K)	k_1 ($\times 10^3$ L/mol /min)	k_2 ($\times 10^4$ /min)
313.15	2.329	0.5450
323.15	5.049	1.365
333.15	9.696	2.583

动力学数据的实验值使用 PH 模型描述, 并且与理论计算值对比。以两种产物在不同温度下的产率的实验值与动力学推导的数值进行对比, 如图 2.9 和图 2.10 所示。动力学模型推导值与实验值十分吻合, 平均相对偏差在 5% 以内, 说明该动力学模型能很好地模拟 $[\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{BF}_4]_2$ 催化香叶醇酯化反应的动力学过程。

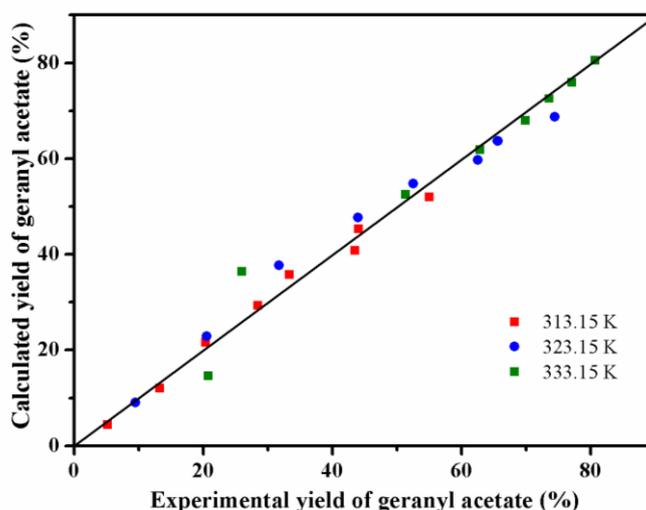


图 2.9 不同温度下乙酸香叶酯产率的实验值与理论值对比图

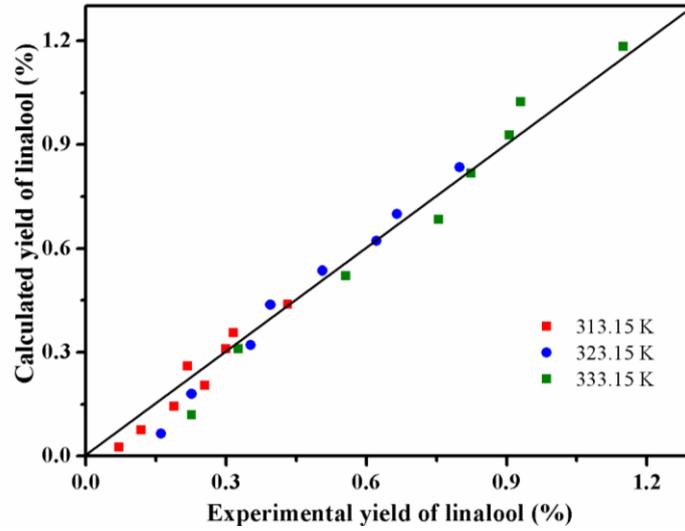


图 2.10 不同温度下芳樟醇产率的实验值与理论值对比图

根据阿伦尼乌斯公式:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (7)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (8)$$

将表 2.3 中不同温度下的速率常数 k_1 , k_2 值代入(8)式, 并对 $\ln k$ 与 $1/T$ 作图, 如图 2.11 所示。则所求得反应(1)和(2)的活化能分别为 $E_{a1} = 61.8 \text{ kJ/mol}$, $E_{a2} = 67.6 \text{ kJ/mol}$; 指前因子分别为 $A_1 = 4.88 \times 10^7$, $A_2 = 1.06 \times 10^7$ 。

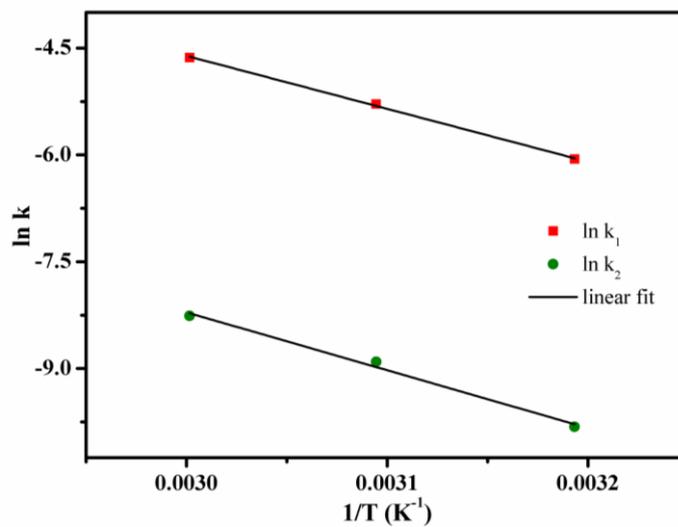


图 2.11 香叶醇与乙酸酐反应的阿伦尼乌斯曲线

因此, 反应速率常数 k_1 , k_2 可以表示为:

$$k_1 = 4.88 \times 10^7 e^{-\frac{61.8 \times 10^3}{RT}} \quad (9)$$

$$k_2 = 1.06 \times 10^7 e^{-\frac{67.6 \times 10^3}{RT}} \quad (10)$$

综上, 反应(1), (2)的活化能 E_{a1} 和 E_{a2} 分别为 61.8 kJ/mol 和 67.6 kJ/mol, 说明反应(1)比反应(2)更容易进行, 且低温更利于主反应(1)进行, 温度过高时对反应(2)有利, 导致乙酸香叶酯的选择性降低。动力学实验结果表明, SFIL[Ps₂TMEDA][BF₄]₂ 作为催化剂催化香叶醇和乙酸酐反应的活性很强, 能够高效高选择性地合成乙酸香叶酯。

2.4 本章小结

本章通过两步法合成了六种磺酸功能化离子液体催化剂, 并调控离子液体催化剂的酸度, 实现了萜烯醇的高效酯化。通过探究离子液体酸度对香叶醇转化率和乙酸香叶酯选择性的影响, 发现调节离子液体的酸度到适当值时, 其催化活性可达最优。以[Ps₂TMEDA][BF₄]₂ 为催化剂时, 香叶醇转化率可达 96%, 乙酸香叶酯选择性为 97%, 表现出最高的催化活性。同时[Ps₂TMEDA][BF₄]₂ 循环使用 5 次, 产率仍保持在 90% 以上, 克服了传统催化剂选择性低及难以回收等难题。将其应用与其他萜烯酯的合成, 也表现出相当好的催化效果。此外, 本实验还成功建立了萜烯醇酯化反应的动力学模型, 为萜烯酯的工业化生产提供了重要的基础数据和设计依据。

第三章 强酸性离子液体的设计合成及催化半纤维素水解 制备糠醛

3.1 引言

不断上涨的化石能源价格以及日趋严重的环境问题,迫使人们寻找可替代的新能源,比如基于生物质的可再生资源。生物燃料,尤其是从农业、森林、填埋场垃圾等非食物的废弃生物质为原料生产的燃料,可以减少二氧化碳的排放,同时降低石油产品价格。半纤维素是由木糖、阿拉伯糖、葡萄糖等单糖聚合形成的多糖组成的混合物,是生物质中含量第二丰富的成分。在禾本植物和阔叶树中,木聚糖是其中最主要的半纤维素成分。因此,研究木聚糖的转化对于生物质的资源化利用有非常重大的意义。

糠醛是由生物质资源得到的最常见的产品,它是一种非常重要的精细化学品,如可用作选择性萃取剂、溶剂、农用化学品、塑料等,可作为生物燃料前驱体^[45-48]。木聚糖和木糖都能脱水转化得到糠醛。目前,糠醛的工业生产所使用的催化剂主要为液体酸,面临的主要问题有产率低、设备腐蚀、后处理困难等。为解决上述问题,许多研究者进行了大量的实验探索,逐渐发展了固体酸催化剂、金属氯化物催化剂用于糠醛生产,研究的比较广泛^[52,112,113]。但是糠醛的产率较低,往往需要加入再液体酸催化剂或者使用微波辅助的方法。因此,寻找一种新型绿色催化剂非常必要。

在糠醛生产中,往往会加入一种溶剂作为萃取剂将糠醛从反应体系中分离出来。离子液体作为一种绿色的反应介质,可作为溶剂用于糠醛的制备,得到了广泛的研究。Zhang 等^[114]在微波加热的条件下,采用离子液体为溶剂,以 AlCl_3 为催化剂催化木糖水解制备糠醛,产率高达 82.8%;以木聚糖为原料时,糠醛产率也达到 84.8%。使用本身不具有酸性的离子液体作为反应溶剂时,需外加催化剂,并且反应完成后,催化剂从反应体系中的分离较为困难。

酸性离子液体作为催化剂,具有普通催化剂不可比拟的优势,如绿色环保、分离简便、回收循环性能好,可同时作为催化剂和反应溶剂,在有机反应中取得了成功应用,其中不乏关于催化半纤维素资源转化的研究,在水相或者有机溶剂

介质都可进行^[115-117]。Amarasekara 等人^[118]在 DMSO 溶剂中，使用咪唑氯盐离子液体催化葡萄糖脱水制备 5-羟甲基糠醛，产率为 15.7%；Lima 等人^[116]发现以 [emim][HSO₄] 为催化剂催化木糖水解制备糠醛，反应 6 h 糠醛产率可达 78.3%；Tao 等人^[119]报道了使用阴阳离子均具有酸性的离子液体 [Bsmim][HSO₄] 催化木糖水解制备糠醛，在 150 °C，加入有机萃取溶剂的条件下糠醛产率为 91.45%。由此可见，离子液体的酸度对糠醛产率有很大的影响。

离子液体催化木糖脱水制备糠醛的研究已经取得了很大的进展。离子液体应用于半纤维素体系的研究较少，并且离子液体大多仅作为反应介质，离子液体的用量很大，成本较高；而离子液体作为催化剂时，反应效果较差，有关的报道很少。因此本章设计合成了一系列强酸性的胆碱型离子液体，应用于催化半纤维素水解制备糠醛。详细考察了不同溶剂，不同催化剂种类，温度，反应时间，以及催化剂用量等对反应的影响，得到了最佳的反应条件，并探究了离子液体酸度与催化活性之间的关系。此外，对木糖脱水制备糠醛，以及催化剂 [N₁₁₁C₂OSO₃H][CF₃SO₃] 的重复使用性同样进行了探讨。

3.2 实验部分

3.2.1 试剂与仪器

试剂：氯化胆碱，N, N-二甲基磺酰亚胺，1, 4-二氧六环，硫酸，对甲苯磺酸等试剂均为国产分析纯。氯磺酸购于西亚试剂；三氟甲基磺酸，半纤维素（来源于玉米芯，木聚糖含量 ≥ 85%）购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司；D-木糖（98%）购于上海麦克林生化科技有限公司。

仪器:

表 3.1 实验仪器设备型号及来源

仪器设备名称	型号	生产厂家
气相色谱仪	7890B	Agilent
真空烘箱	VOS-301SD	EYELA
电子天平	TX2202L	岛津
真空泵	GLD-051	ULVAC
热重分析仪	Netzsch STA 449C	日本精工
恒温油浴锅	DF-101S	巩义市予华仪器有限责任公司
傅立叶红外光谱仪	Nicolet 870	Thermo Fisher
核磁共振波普仪	AVANCE 400	BRUKER公司
紫外分光光度计	JASCO V-750	日本日立
气质联用	Trace1300	Thermo Fisher

3.2.2 强酸性胆碱离子液体的合成与表征

三种强酸性胆碱离子液体催化剂的结构如图 3.1，合成方法及步骤如图 3.2 所示，并对它们的结构分别进行了红外，核磁及分解温度的测定。

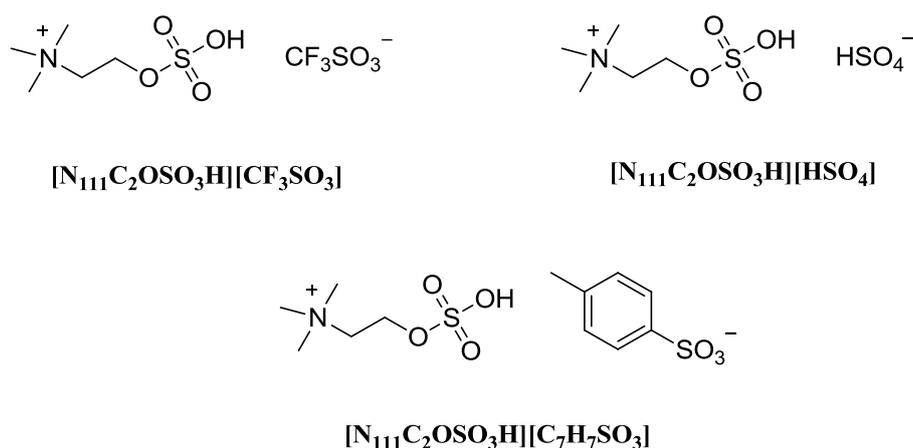


图 3.1 三种强酸性胆碱离子液体的结构

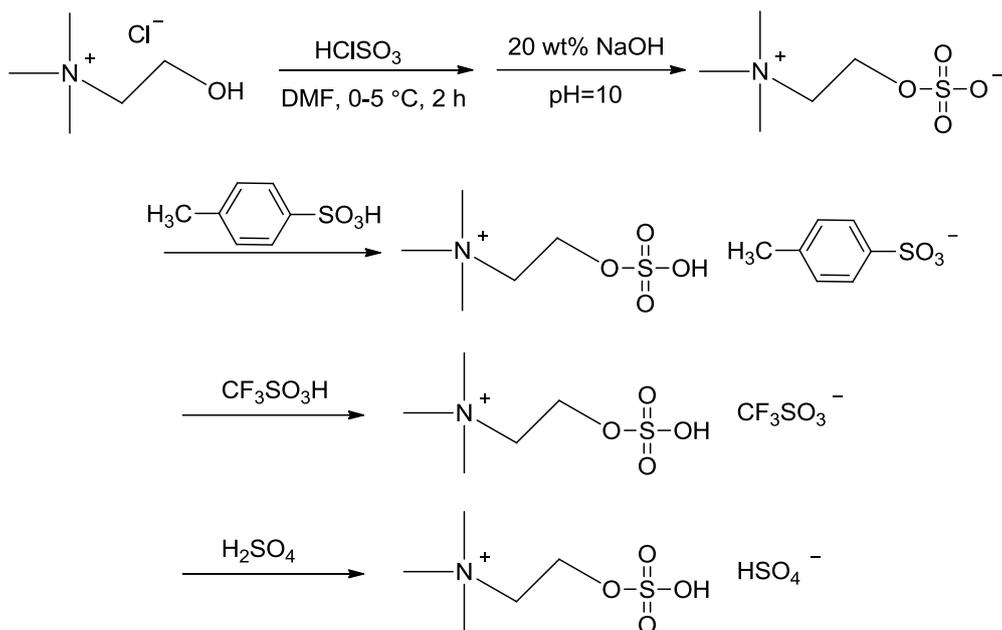


图 3.2 强酸性胆碱离子液体的合成过程

 (1) 强酸性胆碱离子液体的制备^[120]:

以离子液体 $[\text{N}_{111}\text{C}_2\text{OSO}_3\text{H}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ 的合成为例。在 500 mL 三口烧瓶中分别加入氯化胆碱 (30 g, 0.21 mol) 和 DMF (150 mL), 在冰浴的条件下搅拌 15 min。控制混合物的温度低于 5 °C, 在搅拌的条件下缓慢逐滴加入氯磺酸 (30.05 g, 0.255 mol)。滴加完成后, 继续在冰浴中搅拌 2 h。反应产生的 HCl 气体被限制在反应混合物中, 用 20 wt% 的 NaOH 溶液滴定除去直至 pH=10, 析出的白色沉淀即为 $[\text{N}_{111}\text{C}_2\text{OSO}_3\text{H}]$ 内盐, 然后过滤, 在 80 °C 的条件下真空干燥 8 h。然后, 将所得固体加入 250 mL 三口烧瓶中, 将三氟甲基磺酸溶液 (60 wt%) 缓慢加到所得固体中, 滴加完后, 继续搅拌 6 h。最后, 放入 80 °C 的真空烘箱中干燥 12 h, 即可得到一定量的 $[\text{N}_{111}\text{C}_2\text{OSO}_3\text{H}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$, 产率约为 62%。 $[\text{N}_{111}\text{C}_2\text{OSO}_3\text{H}][\text{HSO}_4]$ 和 $[\text{N}_{111}\text{C}_2\text{OSO}_3\text{H}][\text{p}-(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3]$ 的合成与此相类似, 产率分别约为 67% 和 64%。

(2) 表征结果:

$[\text{N}_{111}\text{C}_2\text{OSO}_3\text{H}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$: 白色晶体; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, D_2O): δ_{H} (ppm) 4.43 (t, 2H), 3.70 (t, 2H), 3.17 (s, 9H); $^{13}\text{C NMR}$ (400 MHz, D_2O): δ_{C} (ppm) 124.51, 121.36, 118.21, 115.06, 64.94, 62.26, 54.17; FT-IR (KBr disc): $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) 3594, 3476, 1612, 1279, 1180, 1120, 1109, 1038, 874, 768, 584; 熔点: 196 °C; 热分解温度: 382 °C。

$[\text{N}_{111}\text{C}_2\text{OSO}_3\text{H}][\text{HSO}_4]$: 白色晶体; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, D_2O): δ_{H} (ppm) 4.43 (t, 2H), 3.70 (t, 2H), 3.17 (s, 9H); $^{13}\text{C NMR}$ (400 MHz, D_2O): δ_{C} (ppm) 64.73, 62.32,

54.14; FT-IR (KBr disc): $\bar{\nu}$ (cm⁻¹) 3441, 2925, 1632, 1477, 1294, 1180, 1073, 1010, 853, 584; 熔点: 182 °C; 热分解温度: 384 °C。

[N₁₁₁C₂OSO₃H][p-(CH₃)C₆H₄SO₃]: 白色晶体; ¹H NMR (400 MHz, D₂O): δ_{H} (ppm) 7.65 (d, 2H), 7.32 (d, 2H), 4.43 (t, 2H), 3.69 (t, 2H), 3.17 (s, 9H), 2.35 (s, 3H); ¹³C NMR (400 MHz, D₂O): δ_{C} (ppm) 142.03, 139.73, 129.44, 125.50, 64.70, 62.08, 53.98, 20.66; FT-IR (KBr disc): $\bar{\nu}$ (cm⁻¹) 3441, 3062, 3033, 2920, 1601, 1499, 1396, 1238, 1186, 1142, 1011, 813, 694, 744, 587; 熔点: >300 °C; 热分解温度: 683 °C。

3.2.3 离子液体催化半纤维素水解制备糠醛

一、半纤维素水解制备糠醛过程

具体操作步骤如下: 称取一定质量的半纤维素、蒸馏水、催化剂、溶剂, 依次加入到 25 mL 反应釜内, 密封好。然后将其放入带有机械搅拌的油浴锅中, 在设定的温度下进行反应。反应完成后, 立即在冷水中冷却。最后取出样品, 测定反应液中糠醛的含量。

二、糠醛产率的计算方法

反应产物结构通过 GC-MS 确定, 糠醛含量通过紫外-可见分光光度法测定。

1. 测定原理

在浓 HCl 的催化下, 糠醛与苯胺首先以 1: 1 的摩尔比发生缩合反应, 然后该中间产物继续和等摩尔的苯胺发生反应, 糠醛环断开并重新排列, 得到一种红色物质^[121]。该化合物是一种染料, 对紫外光具有特征吸收, 因此可以通过紫外分光光度计测定该溶液的吸光度, 根据吸光度值可以确定反应液中糠醛的含量。

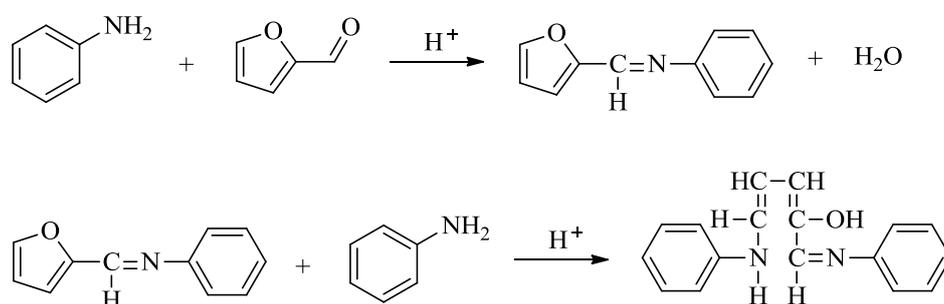


图 3.3 盐酸与苯胺显色的反应机理

2. 测定方法

参照文献中的方法^[121], 配制一系列不同质量浓度梯度的糠醛标准溶液, 然后分别测试其对应的吸光度, 并对糠醛浓度和吸光度线性拟合, 得到曲线方程为:

$A = 66.23974 c - 0.00797$, $R^2 = 0.99669$ (浓度测量范围为: 0.001~0.01 g/L), 如图 3.4 所示。

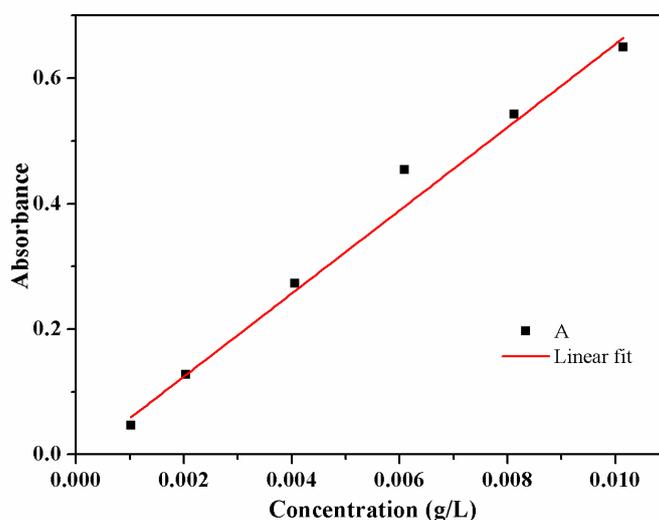


图 3.4 50% (V/V) 乙醇溶剂的糠醛标准曲线

糠醛产率的计算。测得反应液的吸光度, 再通过标准曲线可读出对应的糠醛的质量浓度, 糠醛产率便可由此计算而得 (半纤维素的摩尔质量以木糖单体减去一分子水的摩尔质量为标准)。

$$\text{糠醛产率} = \frac{\text{生成糠醛的物质的量}}{\text{半纤维素初始物质的量}} \times 100\%$$

3.2.4 离子液体催化木糖水解制备糠醛

一、木糖水解制备糠醛的过程

具体操作步骤与半纤维素水解制备糠醛的反应相类似。最后取出样品, 分别测定反应液中木糖和糠醛的含量。

二、糠醛产率的计算方法

反应产物通过 GC-MS 确定, 糠醛含量和木糖剩余量通过紫外-可见分光光度法测定。

1. 水解液中木糖剩余量的测定方法

参照文献中的方法, 采用间苯三酚法^[122]测定。

配制一系列不同质量浓度梯度的木糖标准溶液, 然后分别测试其对应的吸光度, 并对木糖浓度和吸光度线性拟合, 得到曲线方程为: $A = 7.32571 c + 0.02238$, $R^2 = 0.98877$ (浓度测量范围为: 0~0.1 g/L), 如图 3.5 所示。

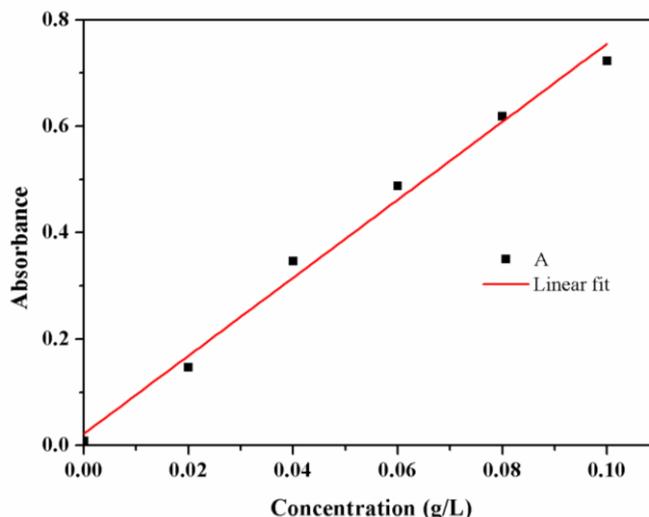


图 3.5 木糖标准曲线

2. 木糖转化率和糠醛产率的计算方法

分别测定反应液中木糖和糠醛的吸光度,再通过标准曲线可读出对应的木糖和糠醛的质量浓度,木糖转化率、糠醛产率便可由此计算而得。

$$\text{木糖转化率} = \left(1 - \frac{\text{剩余木糖的物质的量}}{\text{木糖初始的物质的量}} \right) \times 100\%$$

$$\text{糠醛产率} = \frac{\text{生成糠醛的物质的量}}{\text{木糖初始的物质的量}} \times 100\%$$

3.3 结果与讨论

3.3.1 离子液体的酸强度

实验合成了三种含有不同阴离子的胆碱离子液体,并通过 ^{31}P MAS NMR 测定它们的酸度。磷探针分子如三甲基膦(TMP)和三甲基氧膦(TMPO)的 ^{31}P MAS NMR 吸收谱,是一种十分精确方便的固体酸酸性测定技术^[80,123]。TMPO 探针分子对酸位很敏感,其 ^{31}P MAS NMR 吸收谱能准确地定性分析固体酸的酸类型和不同固体酸酸性位点的强度;结合元素分析,还可以得到酸性位点的分布和含量。TMPO 探针分子吸附到固体酸的 Brønsted 酸位后,与酸性质子形成氢键,氧原子相邻的 ^{31}P 核周围的电子云密度降低, ^{31}P 化学位移值往低场移动,即 ^{31}P 的化学位移越大,表示固体酸的酸强度越高。结合 DFT 理论计算结果,可以拟合出 ^{31}P 化学位移值与 Brønsted 酸强度之间的线性关系。因此,通过实验测得的 ^{31}P

化学位移, 便可判断固体酸的酸强度。TMPO 探针分子吸附到 Lewis 酸性位点上的化学位移在 50~55 之间; 吸附到 Brønsted 酸性位点上的化学位移在 55~85 之间, 超强酸的 ^{31}P 化学位移阈值为 86。

图 3.6 为三甲基氧磷 (TMPO) 吸附在三种胆碱离子液体上的 ^{31}P MAS NMR 谱。TMPO 吸附在 $[\text{N}_{111}\text{C}_2\text{OSO}_3\text{H}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ 上时, $\delta = 88, 82$ 处的共振峰对应的是 TMPO 与 B 酸作用产生的共振峰; TMPO 吸附在 $[\text{N}_{111}\text{C}_2\text{OSO}_3\text{H}][\text{HSO}_4]$ 上时, $\delta = 85, 82$ 两处的共振峰对应的是 TMPO 与 B 酸作用产生的共振峰; TMPO 吸附在 $[\text{N}_{111}\text{C}_2\text{OSO}_3\text{H}][p\text{-(CH}_3\text{)C}_6\text{H}_4\text{SO}_3]$ 上时, $\delta = 84$ 处的共振峰对应的是 TMPO 与 B 酸作用产生的共振峰。对于 $[\text{N}_{111}\text{C}_2\text{OSO}_3\text{H}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$, ^{31}P 化学位移值出现大于 86 的共振峰, 说明其属于固体超强酸, 而对于 $[\text{N}_{111}\text{C}_2\text{OSO}_3\text{H}][\text{HSO}_4]$ 和 $[\text{N}_{111}\text{C}_2\text{OSO}_3\text{H}][p\text{-(CH}_3\text{)C}_6\text{H}_4\text{SO}_3]$, ^{31}P 化学位移值均未达到 86, 说明两者均不具有超强酸性。根据以上实验结果可以得出, 三种胆碱离子液体的酸强度顺序为 $[\text{N}_{111}\text{C}_2\text{OSO}_3\text{H}][\text{CF}_3\text{SO}_3] > [\text{N}_{111}\text{C}_2\text{OSO}_3\text{H}][\text{HSO}_4] > [\text{N}_{111}\text{C}_2\text{OSO}_3\text{H}][p\text{-(CH}_3\text{)C}_6\text{H}_4\text{SO}_3]$ 。

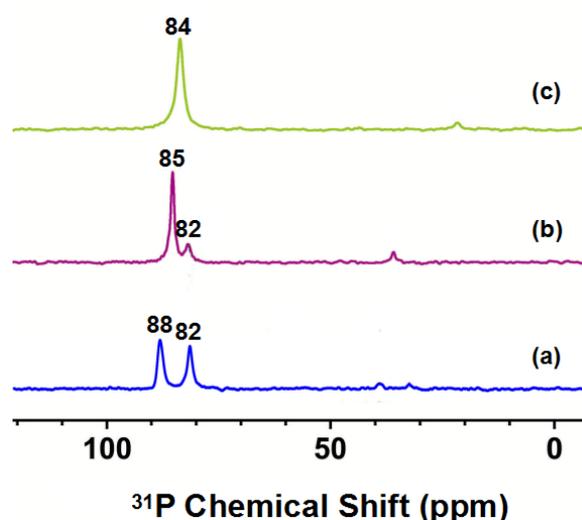


图 3.6 三甲基氧磷 (TMPO) 吸附在三种胆碱离子液体上的 ^{31}P MAS NMR 谱:
(a) $[\text{N}_{111}\text{C}_2\text{OSO}_3\text{H}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$; (b) $[\text{N}_{111}\text{C}_2\text{OSO}_3\text{H}][\text{HSO}_4]$; (c)
 $[\text{N}_{111}\text{C}_2\text{OSO}_3\text{H}][p\text{-(CH}_3\text{)C}_6\text{H}_4\text{SO}_3]$ 。

3.3.2 催化剂筛选

实验合成了三种不同阴离子的强酸性胆碱离子液体, 并应用于催化半纤维素水解制备糠醛, 实验结果列于表 3.2。三种离子液体均表现出很高的催化活性, 糠醛产率分别为 74.8%, 82.0%, 66.5%。使用氯磺酸在胆碱氧原子上引入磺酸基团, 对离子液体的酸性具有很明显的增强作用, 而且通过实验发现离子液体的催化性能与其酸性强弱呈正相关, 即酸性越强, 离子液体的催化性能越高。3 种离子液体催化活性顺序为 $[\text{N}_{111}\text{C}_2\text{OSO}_3\text{H}][\text{CF}_3\text{SO}_3] > [\text{N}_{111}\text{C}_2\text{OSO}_3\text{H}][\text{HSO}_4] >$

[N₁₁₁C₂OSO₃H][p-(CH₃)C₆H₄SO₃], 这与它们的酸强度顺序相一致。结果表明, 通过阳离子功能化可以明显增强离子液体的酸性, 改变阴离子的结构可以调节离子液体的酸度; [N₁₁₁C₂OSO₃H][CF₃SO₃]的酸度最大, 因此其催化半纤维素水解的活性最高, 糠醛产率可以达到82.0%。

表3.2 不同催化剂性能对比

编号	催化剂	糠醛产率 (%)
1	[N ₁₁₁ C ₂ OSO ₃ H][HSO ₄]	74.8
2	[N ₁₁₁ C ₂ OSO ₃ H][CF ₃ SO ₃]	82.0
3	[N ₁₁₁ C ₂ OSO ₃ H][p-(CH ₃)C ₆ H ₄ SO ₃]	66.5
4	CH ₃ SO ₃ H	74.3
5	p-(CH ₃)C ₆ H ₄ SO ₃ H	71.4
6	Amberlyst-15	34.0

^a反应条件: 120 °C, 6 h, 0.2 g xylan, 0.12 g H₂O, 0.1 g catalyst, 5 g 1, 4-dioxane.

图3.7为离子液体催化条件下半纤维素水解可能的反应机理^[124]。第一步半纤维素发生水解反应形成中间产物木糖、阿拉伯糖等五碳糖, 第二步是一分子木糖脱去三分子水从而形成糠醛。两步反应都需要在强酸性的条件下进行。因此, 催化剂的酸强度对反应产率的影响很大。对比表3.2发现, 这与三种离子液体的催化实验数据十分吻合。

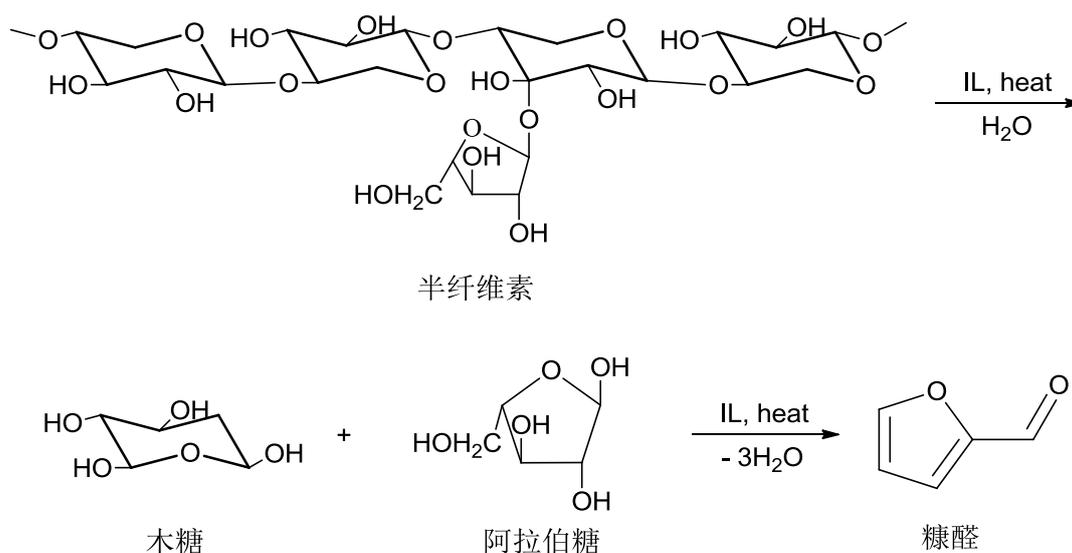


图 3.7 半纤维素水解制备糠醛可能的反应机理

此外,实验还考察了液体酸(甲基磺酸、对甲苯磺酸)和固体酸(Amberlyst-15树脂)作为催化剂对该反应进行了考察。从表3.2可以看出,强酸性胆碱离子液体表现出与液体酸催化剂相当甚至更高的催化活性;使用Amberlyst-15催化剂时,由于非均相催化剂具有更大的传质阻力,所以导致糠醛产率不高。以上结果表明,[N₁₁₁C₂OSO₃H][CF₃SO₃]离子液体在半纤维素水解制备糠醛的反应中可作为一个较为理想催化剂来替代其他酸性催化剂。

目前,文献已报道半纤维素水解制备糠醛的研究,大多将离子液体用作反应溶剂,需外加催化剂,离子液体用量大并且反应条件十分苛刻;而直接将离子液体用作催化剂时,催化活性不高,糠醛产率很低。实验对[N₁₁₁C₂OSO₃H][CF₃SO₃]离子液体催化剂同已报道的其他使用离子液体的催化剂性能做了比较,结果列于表3.3中。由表中数据可知,[N₁₁₁C₂OSO₃H][CF₃SO₃]催化剂在温和的反应条件下就表现出较理想的催化性能。

表3.3 离子液体用于半纤维素水解制备糠醛

反应介质	催化剂	反应条件	糠醛产率 (%)	文献
[Bmim]Cl	AlCl ₃	170 °C, 10 min, 38 mg xylan/2 g IL	84.8	114
[Emim][HSO ₄]	/	140 °C, 240 min, 100 g xylan/1L IL, toluene	39.7	116
[Bmim]Cl	/	150 °C, 2.5 min, 38 mg xylan/2 g IL	3.6	125
[Emim]Cl	HCl	140 °C, 120 min, 5 g xylan/100 g IL	2	55
[Emim]Cl	CrCl ₂ +HCl	140 °C, 120 min, 5 g xylan/100 g IL	25	55
[Bmim]Cl	solid catalysts	180 °C, 10 min, 130 mg xylan/2 g IL	93.7	126
/	[N ₁₁₁ C ₂ OSO ₃ H][CF ₃ SO ₃]	120 °C, 360 min, 0.2 g xylan, 0.1g IL, 1, 4-dioxane	82.0	本工作

3.3.3 反应条件优化

筛选出催化性能最好的[N₁₁₁C₂OSO₃H][CF₃SO₃]离子液体催化剂,系统地考察溶剂,反应时间,反应温度,水用量,催化剂用量等反应参数对半纤维素水解制备糠醛反应的影响,以获得最优的反应条件。

表3.4 溶剂对反应的影响

编号	溶剂	糠醛产率 (%)
1	toluene	67.3
2	DMSO	33.1
3	THF	54.1
4	2-MTHF	30.3
5	acetone	43.9
6	acetonitrile	25.5
7	DEC	67.2
8	1, 4-dioxane	82.0

反应条件：120 ℃, 6 h, 0.2 g xylan, 0.12 g H₂O, 0.1 g catalyst, 5 g solvent.

首先，实验考察了不同溶剂对反应的影响，其他反应条件为：120 ℃，6 h，半纤维素用量为0.2 g，催化剂用量为0.1 g，水用量为0.12 g。实验结果列于表3.4中。从表中可以看出，很明显地，相比于其他溶剂，使用甲苯、碳酸二乙酯、1, 4-二氧六环作为溶剂时，获得了更好的糠醛收率。可能是因为这几种溶剂均能与水共沸，经高速搅拌，水相高度分散在有机相中，形成一个一个的微小反应器，水相与有机相接触面积大，萃取迅速，促进反应向生成产物的方向进行；同时使反应生成的糠醛马上离开反应的酸环境，明显降低了副反应的发生，因此糠醛产率得到较大提高。1, 4-二氧六环作为溶剂时，糠醛产率最高，达到82.0%。因此，1, 4-二氧六环被选择为最佳溶剂，固定半纤维素用量为0.2 g，对其他实验参数进行讨论。

反应时间是反应过程研究中十分重要的参数，实验探究了不同时间糠醛产率的情况，其他反应条件为：120 ℃，催化剂用量为0.1 g，水用量为0.12 g。结果列于图3.8。随着反应时间从2 h增加至6 h，糠醛的产率从15.1%逐渐上升到82.0%，说明在这个时间范围内，延长反应时间，半纤维素水解反应朝生成糠醛的方向进行，产率不断增加；6 h后糠醛产率反而下降，是因为反应时间过长导致副反应加剧，反应产生的糠醛很容易发生异构化、与木糖发生缩合以及自身的聚合树脂化等副反应。因此，选取6 h作为最佳反应时间。

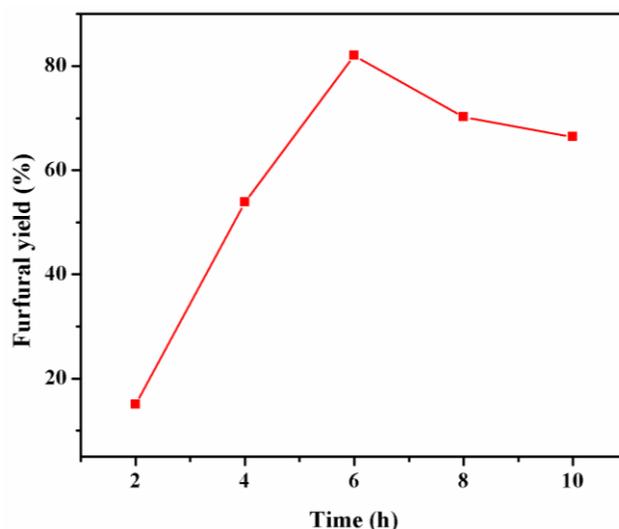


图3.8 反应时间对糠醛产率的影响

然后考察了温度对反应的影响，选取100 ℃，110 ℃，120 ℃，130 ℃四个温度梯度来探究最佳反应温度。其他实验条件为：6 h，催化剂用量为0.1 g，水用量为0.12 g。如图3.9，结果表明温度对反应有显著的影响。温度从100 ℃上升至120 ℃，糠醛产率从13.9%提升至82.0%，增加非常明显，表明较高的反应温度对糠醛产率的提高起着重要作用。然而，当温度继续增加到130 ℃时，糠醛产率开始降低，这可能是由于温度过高导致半纤维素开始出现碳化现象，糠醛自身的副反应也逐渐增加。因此120 ℃被选定为该反应的最佳反应温度。

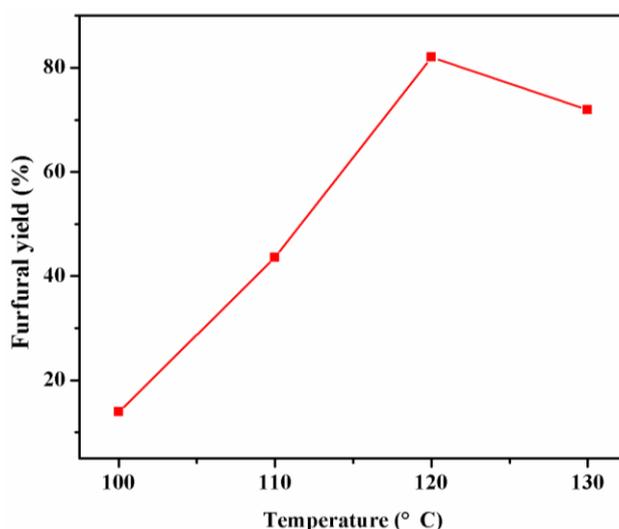


图3.9 反应温度对糠醛产率的影响

接下来对水用量的影响进行了探究，分别以0.06 g，0.12 g，0.25 g，0.5 g的水用量考察反应的最佳水用量。其他实验条件为：120 ℃，6 h，催化剂用量为0.1 g。如图3.10，水用量从0.06 g增加至0.12 g时，糠醛产率由51.4%迅速升至82.0%，

这是由于水用量太低时，离子液体催化剂没有全部溶解，使得半纤维素与催化剂的接触不够充分，因此半纤维素的水解不完全，糠醛产率较低。而当水用量继续增加时，过多的水用量反而对反应有不利影响；单位体积内催化剂的含量减少，反应体系的酸浓度降低，反应物也不能完全水解，从而导致较低的糠醛产率^[127]。

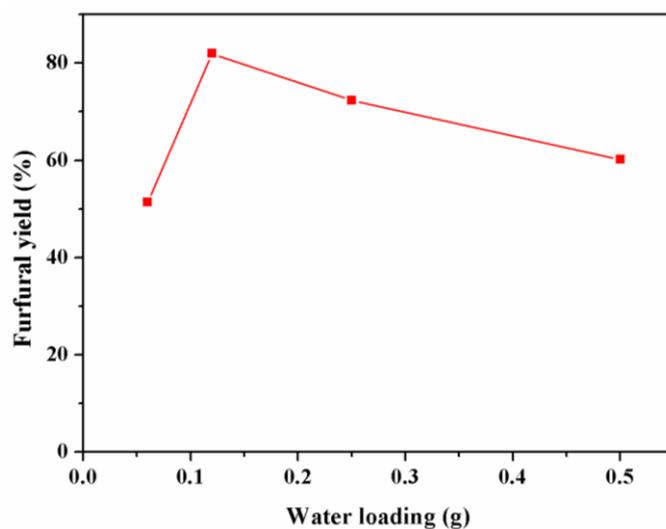


图3.10 水用量对糠醛产率的影响

最后在0.05 g至0.15 g范围内考察了催化剂用量对反应的影响。其他实验条件为：6 h，120 ℃，水用量为0.12 g。结果列于图3.11。当催化剂用量从0.05 g增加至0.1 g时，反应体系的酸浓度增加，有利于半纤维素的水解和糠醛的生成，糠醛产率由35.0%上升到82.0%；而当催化剂用量继续增加时，体系的酸浓度过高，对反应产生不利影响，糠醛异构化、聚合树脂化等副反应加剧，导致糠醛产率降低。因此，实验选定最佳催化剂用量为0.1 g。

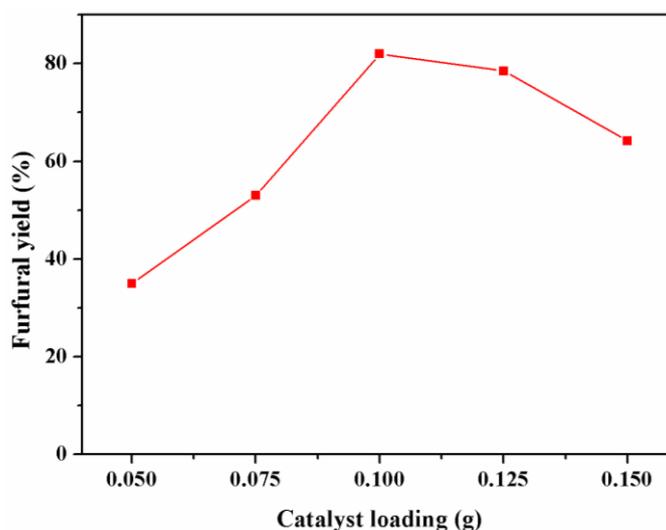


图3.11 催化剂用量对糠醛产率的影响

综上，离子液体 $[\text{N}_{111}\text{C}_2\text{OSO}_3\text{H}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ 催化半纤维素水解制备糠醛的最佳反应条件为：以1,4-二氧六环为溶剂，反应时间为6 h，反应温度为120 ℃，催化剂用量为0.1 g，水用量为0.12 g。

3.3.4 离子液体催化木糖脱水制备糠醛

表3.5 各反应条件对 $[\text{N}_{111}\text{C}_2\text{OSO}_3\text{H}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ 催化木糖水解制备糠醛的影响

编号	催化剂用量 (g)	反应时间 (h)	木糖转化率 (%)	糠醛产率 (%)
1	0.05	6	40.3	38.4
2	0.075	3	32.6	32.0
3	0.075	6	64.0	62.4
4	0.075	10	99.2	95.1
5	0.1	3	46.8	45.7
6	0.1	6	84.0	81.5

反应条件：120 ℃, 6 h, 0.2 g xylose, 0.12 g H₂O, 5 g solvent.

同样地，对 $[\text{N}_{111}\text{C}_2\text{OSO}_3\text{H}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ 催化木糖水解制备糠醛的催化性能进行了探究，实验结果列于表3.5。从表中数据可以看出， $[\text{N}_{111}\text{C}_2\text{OSO}_3\text{H}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ 同样表现出很高的催化性能，催化剂用量为0.075 g，120 ℃下反应10 h木糖转化率可达99.2%，糠醛产率也高达95.1%。

3.3.5 催化剂循环性能测试

催化剂的稳定性和再循环能力是催化剂性能的重要参数。因此在最优的反应条件下，考察了离子液体 $[\text{N}_{111}\text{C}_2\text{OSO}_3\text{H}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ 的重复使用性。离子液体催化半纤维素水解制备糠醛的实验条件：以1,4-二氧六环为溶剂，反应时间为6 h，反应温度为120 ℃，催化剂用量为0.1 g。离子液体的回收实验首先是将反应使用的溶剂通过旋转蒸发仪除去，使用乙酸乙酯萃取五次以除去糠醛等反应产物，剩余固相是离子液体、生成的单糖、副产物及未反应的半纤维素，放入80 ℃的真空烘箱干燥8 h，下次循环时再补加新鲜的底物进行反应。图3.12是 $[\text{N}_{111}\text{C}_2\text{OSO}_3\text{H}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ 在重复使用四次对糠醛产率的影响。结果显示循环四次之后糠醛产率有所下降，最后保持在60%左右，可能是因为反应产物中单糖和副产物的累积以及催化剂不可避免的质量损失所致。

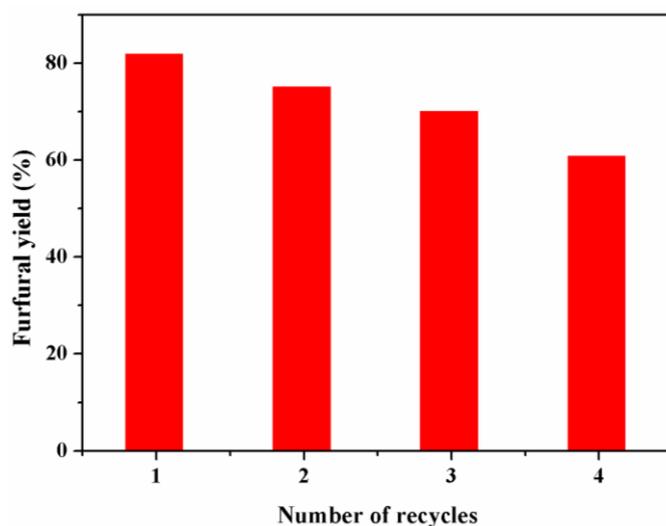


图3.12 [N₁₁₁C₂OSO₃H][CF₃SO₃]催化剂用于半纤维素水解制备糠醛的循环性能

实验同样考察了用于催化木糖水解制备糠醛反应时，离子液体 [N₁₁₁C₂OSO₃H][CF₃SO₃] 的循环使用性能。实验方法与催化半纤维素水解的离子液体回收实验相类似，结果示于图 3.13。结果显示随着反应循环次数的增加，离子液体的催化活性无明显下降，催化剂循环使用五次木糖转化率和糠醛产率均能保持在 90% 以上。

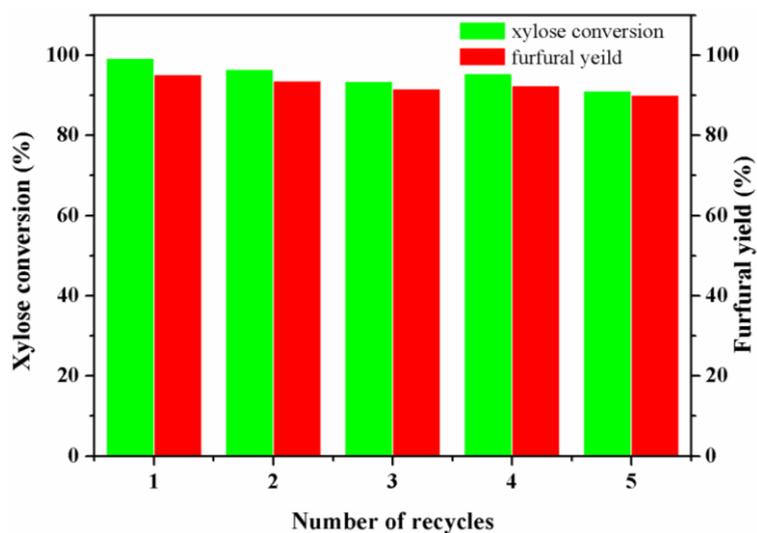


图3.13 [N₁₁₁C₂OSO₃H][CF₃SO₃]催化剂用于木糖水解制备糠醛的循环性能

3.4 本章小结

传统的糠醛工业生产反应条件十分苛刻，三废问题严重，亟需开发一种绿色温和的生产工艺，以实现糠醛的高效生产。因此，本章设计合成了三种强酸性胆碱离子液体 $[\text{N}_{111}\text{C}_2\text{OSO}_3\text{H}][\text{HSO}_4]$ 、 $[\text{N}_{111}\text{C}_2\text{OSO}_3\text{H}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ 、 $[\text{N}_{111}\text{C}_2\text{OSO}_3\text{H}][\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3]$ ，并用于催化半纤维素水解制备糠醛。实验结果表明，离子液体 $[\text{N}_{111}\text{C}_2\text{OSO}_3\text{H}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ 呈现出最好的催化活性，用于催化半纤维素水解制备糠醛时，以1,4-二氧六环为溶剂，反应时间为6 h，反应温度为120 ℃，催化剂用量为0.1 g，糠醛产率高达82.0%，并且催化剂可循环使用四次。 $[\text{N}_{111}\text{C}_2\text{OSO}_3\text{H}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ 在催化木糖脱水制备糠醛的反应中同样表现出很好的催化性能，催化剂用量为0.075 g，120 ℃下反应10 h木糖转化率可达99.2%，糠醛产率也高达95.1%，催化剂循环使用五次木糖转化率和糠醛产率均能保持在90%以上。

参考文献

- [1] 林鹿, 何北海, 孙润仓, 等. 木质生物质转化高附加值化学品[J]. 化学进展, 2007, 19: 1206-1216.
- [2] Wyman C E. Potential synergies and challenges in refining cellulosic biomass to fuels, chemicals and power[J]. *Biotechnol Progr*, 2003, 19: 254-262.
- [3] Lynd L R, Wyman C E and Gerngross T U. Biocommodity engineering[J]. *Biotechnol Progr*, 1999, 15: 777-793.
- [4] Zhu X, Hoang T, Lobban L L, et al. Plasma reforming of glycerol for synthesis gas production[J]. *Chem Commun*, 2009, 20: 2908-2910.
- [5] Lichtenthaler F W. Towards improving the utility of ketoses as organic raw materials[J]. *Carbohydr Res*, 1998, 313: 69-89.
- [6] 谢克昌, 李忠. 煤基燃料的制备与应用[J]. 化工学报, 2004, 155: 1393-1399.
- [7] Zaldivar J, Nielaen J, Olsson L. Fuel ethanol production from lignocellulose: a challenge for metabolic engineering and process integration[J]. *Appli Microbiol Biotechnol*, 2001, 56: 17-34.
- [8] Lynd L, Laser M D, Dale B, et al. How biotech can transform biofuels[J]. *Nat Biotechnol*, 2008, 26: 169-172.
- [9] Zhang L, Yu H. Conversion of xylan and xylose into furfural in biorenewable deep eutectic solvent with trivalent metal chloride added[J]. *Bioresources*, 2013, 8: 6014-6025.
- [10] Matsagar B M, Dhepe P L. Brønsted acidic ionic liquid-catalyzed conversion of hemicellulose into sugars[J]. *Catal Sci Technol*, 2014, 5: 531-539.
- [11] 刘新建, 工寒枝. 生物质能源的现状和发展前景[J]. 科学对社会的影响, 2008, 3: 5-9.
- [12] Cornelissen S, Koper M, Deng Y Y. The role of bioenergy in a fully sustainable global energy system[J]. *Biomass Bioenergy*, 2012, 41: 21-33.
- [13] Watkinson I I, Bridgwater A V, Luxmore C. Advanced education and training in bioenergy in Europe[J]. *Biomass Bioenergy*, 2012, 38: 128-143.
- [14] Scarlat N, Blujdea V, Dallemand J F. Assessment of the availability of agricultural and forest residues for bioenergy production in Romania[J]. *Biomass Bioenergy*, 2011, 35: 1995-2005.
- [15] Ruane J, Sonnino A, Agostini A. Bioenergy and the potential contribution of

- agricultural biotechnologies in developing countries[J]. *Biomass Bioenergy*, 2010, 34: 1427-1439.
- [16] Schubert R, Blasch J. Sustainability standards for bioenergy-a means to reduce climate change risks[J]. *Energy Policy*, 2010, 38: 2797-2805.
- [17] 侯坚, 张培栋, 张宝茸等. 中国林业生物质能源资源开发利用现状与发展建议[J]. *可再生能源*, 2009, 27: 113-117.
- [18] Jiang D, Zhuang D, Fu J Y, et al. Bioenergy potential from crop residues in China: availability and distribution[J]. *Renew Sus Energ Rev*, 2012, 16: 1377-1382.
- [19] 纪占武, 郑文范. 关于发展生物能源化解能源危机的思考[J]. *东北大学学报(社会科学版)*, 2009, 11: 490-495.
- [20] Tong X L, Ma Y, Li Y D. Biomass to chemicals: conversion of sugars to furan derivatives by catalytic processes[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2010, 385: 1-13.
- [21] 谭东. 松香与松节油的深度加工[J]. *广西化工*, 1994, 23: 1-17.
- [22] 陈素文. 松香松节油深度加工技术与利用[M]. 中国林业出版社, 1997, 1-181.
- [23] 王宗德, 宋湛谦. 松节油合成香料的研究现状(二)[J]. *精细与专业化学品*, 2003, 11: 6-8.
- [24] 刘云派. 我国松节油深加工的研究现状及其发展方向[J]. *南方冶金学院学报*, 2002, 123: 73-75.
- [25] 钟国清. 松节油合成香料研究的进展[J]. *云南化工*, 1996, 2: 20-25.
- [26] 舒宏福. 近十五年来合成香料的进展[J]. *香料香精化妆品*, 2001, 3: 29-31.
- [27] 黄致喜, 王慧辰. 萜类香料化学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999, 346-381.
- [28] Liu K J, Huang Y R. Lipase-catalyzed production of a bioactive terpene ester in supercritical carbon dioxide[J]. *J Biotechnol*, 2010, 146: 215-220.
- [29] Laboret F, Perraud R. Lipase-catalyzed production of short-chain acids terpenyl esters of interest to the food industry[J]. *Appl Biochem Biotechnol*, 1999, 82: 185-198.
- [30] Harmer M A, Sun Q. Solid acid catalysis using ion-exchange resins[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2001, 221: 45-62.
- [31] Li L, Yu S T, Liu F S, et al. Reactions of turpentine using Zr-MCM-41 family mesoporous molecular sieves[J]. *Catal Lett*, 2005, 100: 227-233.
- [32] 赵黔榕, 吴春华, 毕韵梅, 等. 复合型固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 催化合成乙酸松油酯的研究[J]. *化学研究与应用*, 2006, 18: 510-514.
- [33] 唐晓红. 改性中孔分子筛 MCM-41 催化合成丙酸香叶酯[J]. *硅酸盐学报*,

2012, 40: 590-594.

- [34] 美礼联专用化学品公司. 制备萜烯酯的方法[P]. 中国专利, CN101573323A, 2007.
- [35] Couto R, Vidinha P, Peres C, et al. Geranyl acetate synthesis in a packed-bed reactor catalyzed by Novozym in supercritical carbon dioxide and in supercritical ethane[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2011, 50: 1938-1946.
- [36] Liu K J, Huang Y R. Lipase-catalyzed production of a bioactive terpene ester in supercritical carbon dioxide[J]. *J Biotechnol*, 2010, 146: 215-220.
- [37] Lozano P, Piamtongkam R, Kohns K, et al. Ionic liquids improve citronellyl ester synthesis catalyzed by immobilized *Candida Antarctica* lipase B in solvent-free media[J]. *Green Chem*, 2007, 9: 780-784.
- [38] Serra S, Fuganti C, Brenna E. Biocatalytic preparation of natural flavours and fragrances[J]. *Trends Biotechnol*, 2005, 23: 193-198.
- [39] Mahapatra P, Kumari A, Kumar G V, et al. Kinetics of solvent-free geranyl acetate synthesis by *Rhizopus oligosporus* NRRL 5905 lipase immobilized on to cross-linked silica[J]. *Biocatal Biotransform*, 2009, 27: 124-130.
- [40] You P, Su E, Yang X. *Carica papaya* lipase-catalyzed synthesis of terpene esters[J]. *J Mol Catal B: Enzym*, 2011, 71: 152-158.
- [41] Lozano P, Bernal J M, Navarro A. A clean enzymatic process for producing flavour esters by direct esterification in switchable ionic liquid/solid phases[J]. *Green Chem*, 2012, 14: 3026-3033.
- [42] Peleteiro S, Costa Lopes A M, Garrote G, et al. Simple and efficient furfural production from xylose in media containing 1-butyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2015, 54: 8368-8373.
- [43] Rvas B, Dom ínguez J M, Dom ínguez H, et al. Bioconversion of posthydrolysed autohydrolysis liquors: an alternative for xylitol production from corn cobs[J]. *Enzyme Microb Technol*, 2002, 31: 431-438.
- [44] 王东. 糠醛产业现状及其衍生物的生产与应用(二)[J]. *化工中间体*, 2003, 21: 19-22.
- [45] Alonso D M, Bond J Q, Dumesic J A. Catalytic conversion of biomass to biofuels[J]. *Green Chem*, 2010, 12: 1493-1513.
- [46] Dutta S, De S, Saha B, et al. Advances in conversion of hemicellulosic biomass to furfural and upgrading to biofuels[J]. *Catal Sci Technol*, 2012, 2: 2025-2036.
- [47] Lange J P, van der Heide E, van Buijtenen J, et al. Furfural-a promising platform for lignocellulosic biofuel[J]. *ChemSusChem*, 2012, 5: 150-166.

- [48] Bond J Q, Alosó D M, Wang D, et al. Integrated catalytic conversion of γ -valerolactone to liquid alkenes for transportation fuels[J]. *Science*, 2010, 327: 1110-1114.
- [49] Yemis O, Mazza G. Acid-catalyzed conversion of xylose, xylan and straw into furfural by microwave-assisted reaction[J]. *Bioresour Technol*, 2011, 102: 7371-7378.
- [50] Yang Y, Hu C W, Abu-Omar M M. Synthesis of furfural from xylose, xylan, and biomass using $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in biphasic media via xylose isomerization to xylulose[J]. *ChemSusChem*, 2012, 5: 405-409.
- [51] Mao L Y, Zhang L, Gao N B, et al. FeCl_3 and acetic acid co-catalyzed hydrolysis of corncob for improving production and lignin removal from residue[J]. *Bioresour Technol*, 2012, 123: 324-331.
- [52] Dias A S, Lima S, Pillinger M, et al. Modified versions of sulfated zirconia as catalysts for the conversion of xylose to furfural[J]. *Catal Lett*, 2007, 114: 151-160.
- [53] Agirrezabal-Telleria I, Larreategui A, Requies J, et al. Furfural production from xylose use sulfonic ionic-exchange resins (Amberlyst) and simultaneous stripping with nitrogen[J]. *Bioresour Technol*, 2011, 102: 7478-7485.
- [54] Lam E, Chong J H, Majid E, et al. Carbocatalytic dehydration of xylose to furfural in water[J]. *Carbon*, 2012, 50: 1033-1043.
- [55] Binder J B, Blank J J, Cefali A V, et al. Synthesis of furfural from xylose and xylan[J]. *ChemSusChem*, 2010, 3: 1268-1272.
- [56] Zhang Z H, Zhao Z K. Microwave-assisted conversion of lignocellulosic biomass into furans in ionic liquid[J]. *Bioresour Technol*, 2010, 101: 1111-1114.
- [57] Barbosa B M, Colodette J L, Longue Júnior D, et al. Preliminary studies on furfural production from lignocellulosics[J]. *J Wood Chem Technol*, 2014, 34: 178-190.
- [58] Zhang J H, Zhuang J P, Lin L, et al. Conversion of D-xylose into furfural with mesoporous molecular sieve MCM-41 as catalyst and butanol as the extraction phase[J]. *Biomass Bioenergy*, 2012, 39: 73-77.
- [59] Weingarten R, Cho J, Conner W C, et al. Kinetics of furfural production by dehydration of xylose in a biphasic reactor with microwave[J]. *Green Chem*, 2010, 12: 1423-1429.
- [60] Moreau C, Durand R, Peyron D, et al. Selective preparation of furfural from xylose over microporous solid acid catalysts[J]. *Ind Crop Prod*, 1998, 7: 95-99.
- [61] Stein T V, Grande P M, Leitner W, et al. Iron-catalyzed furfural production in biobased biphasic systems: from pure sugars to direct use of crude xylose effluents as

- feedstock[J]. *ChemSusChem*, 2011, 4: 1592-1594.
- [62] Yang W D, Li P L, Bo D C, et al. Optimization of furfural production from D-xylose with formic acid as catalyst in a reactive extraction system[J]. *Bioresour Technol*, 2013, 133: 361-69.
- [63] Ranu B C, Banerjee S. Ionic liquid as catalyst and reaction medium. The dramatic influence of a task-specific ionic liquid, [bmIm]OH, in michael addition of active methylene compounds to conjugated ketones, carboxylic esters, and nitriles[J]. *Org Lett*, 2005, 7: 3049-3052.
- [64] Olivier-Bourbigou H, Magna L, Morvan D. Ionic liquids and catalysis: recent progress from knowledge to applications[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2010, 373: 1-56.
- [65] Welton T. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis[J]. *Chem Rev*, 1999, 99: 2071-2084.
- [66] 杨雅立, 王晓化, 寇元等. 不断壮大的离子液体家族[J]. *化学进展*, 2003, 15: 471-476.
- [67] Sugimura R, Qiao K, Tomida D, et al. Immobilization of acidic ionic liquids by copolymerization with styrene and their catalytic use for acetal formation[J]. *Catal Commun*, 2007, 8: 770-772.
- [68] Taheri A, Lai B, Cheng C, et al. Brønsted acid ionic liquid-catalyzed reductive Friedel-Crafts alkylation of indoles and cyclic ketones without using external reductant[J]. *Green Chem*, 2014, 17: 812-816.
- [69] Byrne N, Howlett P C, Macfarlane D R, et al. Effect of zwitterion on the lithium solid electrolyte interphase in ionic liquid electrolytes[J]. *J Power Sources*, 2008, 184: 288-296.
- [70] 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 Equilib*, 2014, 363: 41-47.
- [71] Wu W, Han B, Gao H, et al. Desulfurization of flue gas: SO₂ absorption by an ionic liquid[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 2415-2417.
- [72] Davis J H. Task-specific ionic liquids[J]. *Cheminform*, 2005, 36: 1072-1077.
- [73] Potdar M K, Mohile S S, Salunkhe M M. Coumarin syntheses via Pechmann condensation in Lewis acidic chloroaluminate ionic liquid[J]. *Tetrahedron Lett*, 2001, 42: 9285-9287.
- [74] Cole A C, Jensen J L, Ntai I, et al. Novel Brønsted acidic ionic liquids and their use as dual solvent-catalysts[J]. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 5962-5963.
- [75] 王敬娴, 吴芹, 黎汉生, 等. 酸性离子液体及其在催化反应中的应用研究进

- 展[J]. 化工进展, 2008, 27: 1574-1592.
- [76] Fei Z, Zhao D, Geldbach T J, et al. Brønsted acidic ionic liquids and their zwitterions: synthesis, characterization and pKa determination[J]. Chem Eur J, 2004, 10: 4886-4893.
- [77] Bao Q, Qiao K, Tomida D, et al. 1-methylimidazolium chlorosulfate ([Hmim]SO₃Cl): a novel ionic liquid with dual Brønsted-Lewis acidity[J]. Chem Lett, 2010, 39: 728-729.
- [78] Wang X H, Tao G H, Zhang Z Y, et al. Synthesis and characterization of dual acidic ionic liquids[J]. Chin Chem Lett, 2005, 16: 1563-1565.
- [79] Yang Y L, Kou Y. Determination of the Lewis acidity of ionic liquids by means of an IR spectroscopic probe[J]. Chem Commun, 2004, 2: 226-227.
- [80] Zheng A M, Huang S J, Liu S B, et al. Acid properties of solid acid catalysts characterized by solid-state ³¹P NMR of adsorbed phosphorous probe molecules[J]. Phys Chem Chem Phys, 2011, 13: 14889-14901.
- [81] Muskawar P N, Thenmozhi K, Gajbhiye J M, et al. Facile esterification of carboxylic acid using amide functionalized benzimidazolium dicationic ionic liquids[J]. Appl Catal A: Gen, 2014, 482: 214-220.
- [82] Lehmann A, Volkert B. Preparing esters from high-amylose starch using ionic liquids as catalysts[J]. Carbohydr Polym, 2011, 83: 1529-1533.
- [83] Zhao Y, Long J, Deng F, et al. Catalytic amounts of Brønsted acidic ionic liquids promoted esterification: Study of acidity-activity relationship[J]. Catal Commun, 2009, 10: 732-736.
- [84] Ullah Z, Bustam M A, Man Z. Biodiesel production from waste cooking oil by acidic ionic liquid as a catalyst[J]. Renew Energy, 2015, 77: 521-526.
- [85] Li D M, Shi F, Peng J J, et al. Application of functional ionic liquids possessing two adjacent acid sites for acetalization of aldehydes[J]. J Org Chem, 2004, 69: 3582-3585.
- [86] Wang A, Zheng X, Zhao Z, et al. Brønsted acid ionic liquids catalyzed Friedel-Crafts alkylations of electron-rich arenes with aldehydes[J]. Appl Catal A: Gen, 2014, 482: 198-204.
- [87] Peng H, Hu Y L, Xing R, et al. Choline-based biodegradable ionic liquid catalyst for Mannich-type reaction[J]. J Chem Sci, 2016, 128: 1855-1860.
- [88] Liu X, Xiao L, Wu H, et al. Novel acidic ionic liquids mediated zinc chloride: Highly effective catalysts for the Beckmann rearrangement[J]. Catal Commun, 2009, 10: 424-427.

- [89] Jiang X, Ye W, Song X, et al. Novel ionic liquid with both Lewis and Brønsted acid sites for Michael Addition[J]. *Int J Mol Sci*, 2011, 12: 7438-44.
- [90] Pardel H, Sarron S, Roy C. α -terpineol from hydration of crude sulfate turpentine oil[J]. *J Agric Food Chem*, 2001, 49: 4337-4341.
- [91] Chatterjee T, Bhattacharyya D K. Synthesis of terpene esters by an immobilized lipase in a solvent-free system[J]. *Biotechnol Lett*, 1998, 20: 865-868.
- [92] Belsito D, Bickers D, Bruze M, et al. A toxicologic and dermatologic assessment of cyclic and non-cyclic terpene alcohols when used as fragrance ingredients[J]. *Food Chem Toxicol*, 2008, 46: s1-s71.
- [93] Zhang Q, Zhang S, Deng Y. Recent advances in ionic liquid catalysis[J]. *Green Chem*, 2011, 13: 2619-2637.
- [68] Taheri A, Lai B, Cheng C, et al. Brønsted acid ionic liquid-catalyzed reductive Friedel-Crafts alkylation of indoles and cyclic ketones without using external reductant[J]. *Green Chem*, 2014, 17: 812-816.
- [94] Chinnappan A, Kim H. Environmentally benign catalyst: Synthesis, characterization, and properties of pyridinium dicationic molten salts (ionic liquids) and use of application in esterification[J]. *Cheml Eng J*, 2004, 99: 283-288.
- [95] Zhang H B, Xu F, Zhou X H, et al. A Brønsted acidic ionic liquid as an efficient and reusable catalyst system for esterification[J]. *Green Chem*, 2007, 9: 1208-1211.
- [96] Singh R K, Gupta P, Sharma O P, et al. Homogeneous synthesis of cellulose fatty esters in ionic liquid (1-butyl-3-methylimidazolium chloride) and study of their comparative antifriction property[J]. *J Ind Eng Chem*, 2015, 24: 14-19.
- [97] Kore R, Kumar T J D, Srivastava R. Hydration of alkynes using Brønsted acidic ionic liquids in the absence of Nobel metal catalyst/ H_2SO_4 [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2012, 360: 61-70.
- [98] Xu D Q, Yang W L, Luo S P, et al. Fischer indole synthesis in Brønsted acidic ionic liquids: a green, mild, and regiospecific reaction system[J]. *Eur J Org Chem*, 2007, 6: 1007-1012.
- [99] Ren Y M, Shao J J, Wu Z C, et al. PEG-based dicationic acidic ionic liquid as an efficient catalyst for mannich-type reaction in water[J]. *Synth Commun*, 2014, 46: 2529-2534.
- [100] Tao D J, Li Z M, Cheng Z, et al. Kinetics study of the ketalization reaction of cyclohexanone with glycol using Brønsted acidic ionic liquids as catalysts[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2012, 51: 16263-16269.
- [101] Li Z M, Zhou Y, Tao D J, et al. MOR zeolite supported Brønsted acidic ionic

- liquid: an efficient and recyclable heterogeneous catalyst for ketalization[J]. *Rsc Adv*, 2014, 4: 12160-12167.
- [102] Kore R, Srivastava R. Synthesis and applications of highly efficient, reusable, sulfonic acid group functionalized Brønsted acidic ionic liquid catalysts[J]. *Catal Commun*, 2011, 12: 1420-1424.
- [103] Tao D J, Wu J, Wang Z Z, et al. SO₃H-functionalized Brønsted acidic ionic liquids as efficient catalysts for the synthesis of isoamyl salicylate[J]. *Rsc Adv*, 2014, 4: 1-7.
- [104] Muhammad N, Elsheikh Y A, Mutalib M I A, et al. An overview of the role of ionic liquids in biodiesel reactions[J]. *J Ind Eng Chem*, 2015, 21: 1-10.
- [105] Liu S W, Yu S T, Liu F S, et al. Reactions of α -pinene using acidic ionic liquids as catalysts[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2008, 279: 177-181.
- [106] Li L, Liu S, Shi Y, et al. Synthesis of terpinyl acetate using octadecylamine ethoxylate ionic liquids as catalysts[J]. *Res Chem Intermed*, 2012, 39: 2095-2105.
- [107] Yang Y L, Kou Y. Determination of the Lewis acidity of ionic liquids by means of an IR spectroscopic probe[J]. *Chem Commun*, 2004, 10: 226-227.
- [108] Liao X, Wang S G, Xiang X, et al. SO₃H-functionalized ionic liquids as efficient catalysts for the synthesis of bioadditives[J]. *Fuel Process Technol*, 2012, 96: 74-79.
- [109] Liu Y, Wang Y T, Liu T, et al. Facile synthesis of fructose from ethyl acetoacetate and ethylene glycol catalyzed by SO₃H-functionalized Brønsted acidic ionic liquids[J]. *Rsc Adv*, 2014, 4: 22520-22525.
- [110] Kolah A K, Asthana N S, Vu D T, et al. Reaction kinetics for the heterogeneously catalyzed esterification of succinic acid with ethanol[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2008, 47: 5313-5317.
- [111] 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]. *Ind Eng Chem Res*, 2011, 50: 7155-7160.
- [112] Dias A S, Pillinger M, Ualente A A. Liquid phase dehydration of D-xylose in the presence of kegg-in-type heteropolyacids[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2005, 285: 126-131.
- [113] Zhang Y, Chen M Q, Wang J, et al. Synthesis of furfural directly from D-xylose and corncob with chromium chloride as catalyst in a biphasic system[J]. *Asian J Chem*, 2014, 26: 1717-1720.
- [114] Zhang L X, Yu H B, Wang P, et al. Conversion of xylan, D-xylose and lignocellulosic into furfural using AlCl₃ as catalyst in ionic liquid[J]. *Bioresour Technol*, 2013, 130: 110-116.
- [115] Serrano-Ruiz J C, Campelo J M, Francavilla M, et al. Efficient

microwave-assisted production of furfural from C5 sugars in aqueous media catalysed by Brønsted acidic ionic liquids[J]. *Catal Sci Technol*, 2012, 2: 1828-1832.

[116] Lima S, Neves P, Antunes M M, et al. Conversion of mono/di/polysaccharides into furan compounds using 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2009, 363: 93-99.

[117] Tao F T, Song H S, Chou L C. Efficient process for the conversion of xylose to furfural with acidic[J]. *Can J Chem*, 2011, 89: 83-87.

[118] Amarasekara A S, Razzaq A. Mechanism of 1-(1-propylsulfonic)-3-methylimidazolium chloride catalyzed transformation of D-glucose to 5-hydroxymethylfurfural in DMSO: an NMR study[J]. *Carbohydr Res*, 2014, 386: 86-91.

[119] Tao F R, Song H L, Lingjun C. Hydrolysis of cellulose in SO₃H-functionalized ionic liquids[J]. *Bioresour Technol*, 2011, 102: 9000-9006.

[120] Dupont D, Renders E, Binnemans K. Alkylsulfuric acid ionic liquids: a promising class of strongly acidic room-temperature ionic liquids[J]. *Chem Commun*, 2016, 52: 4640-4643.

[121] 杜海波, 赵杰, 熊俊丽. 废水中糠醛测定方法的探讨[J]. *干旱环境监测*, 2003, 17: 137-138.

[122] 王君福, 吴丁丁, 刘倩倩, 等. 间苯三酚法测定玉米芯水解液中木糖含量[J]. *安徽农业科学*, 2011, 39: 13542-13544.

[123] 喻志武, 郑安民, 王强, 等. 固体核磁共振研究固体酸催化剂酸性进展[J]. *波谱学杂志*, 2010, 27: 485-515.

[124] Matsagar B M, Dhepe P L. Brønsted acidic ionic liquid-catalyzed conversion of hemicellulose into sugars[J]. *Catal Sci Technol*, 2014, 5: 531-539.

[125] Zhang Z, Zhao Z K. Microwave-assisted conversion of lignocellulosic biomass into furans in ionic liquid[J]. *Bioresour Technol*, 2010, 101: 1111-1114.

[126] Zhang L, Yu H, Pan W. Solid acids as catalysts for the conversion of d -xylose, xylan and lignocellulosics into furfural in ionic liquid[J]. *Bioresour Technol*, 2013, 136: 515-521.

[127] Qi X, Watanabe M, Aida T M, et al. Efficient process for conversion of fructose to 5-hydroxymethylfurfural with ionic liquids[J]. *Green Chem*, 2009, 11: 1327-1331.

结论与展望

一、结论

生物质资源的高值化利用是当前的研究热点和难点。中国的农林资源十分丰富，然而与发达国家相比，我国对这类丰富的可再生资源深加工利用率低，绝大多数仅作为初级原料或者出口到国外，造成了极大的资源浪费和环境污染。因此，本文着眼于新型酸性功能化离子液体的构建以实现松节油和半纤维素等生物质资源的高值化利用，具有巨大的经济价值和重要的社会意义。主要从两个方面进行展开，获得了以下主要结论：

1、本文通过两步法合成了六种磺酸功能化离子液体催化剂，并调控离子液体催化剂的酸度，实现了萜烯醇的高效酯化。通过探究离子液体酸度与其催化性能之间的构效关系，发现调节离子液体的酸度到适当值时，其催化活性可达最优。以 $[\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{BF}_4]_2$ 为催化剂时，香叶醇转化率可达 96%，乙酸香叶酯选择性可达 97%，表现出最高的催化活性。同时 $[\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{BF}_4]_2$ 循环使用 5 次，产率仍保持在 90% 以上。将其应用与其他萜烯酯的合成，也表现出相当好的催化效果。此外，本实验还成功建立了萜烯醇酯化反应的动力学模型，为萜烯酯的工业化生产提供了重要的基础数据。

2、本文设计合成了三种强酸性胆碱离子液体，用于催化半纤维素水解制备糠醛。研究表明，离子液体的催化活性与其酸强度密切相关，酸强度越大，其催化性能越好。离子液体 $[\text{N}_{111}\text{C}_2\text{OSO}_3\text{H}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ 的催化活性最高，以 1, 4-二氧六环为溶剂，反应温度为 120 °C，催化剂用量为 0.1 g，反应时间为 6 h，催化半纤维素水解制备糠醛产率可达 82.0%。并且 $[\text{N}_{111}\text{C}_2\text{OSO}_3\text{H}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ 在催化木糖脱水制备糠醛的反应中同样表现出很好的催化性能与循环使用性。

二、展望

本论文面向松节油和半纤维素这两种生物质资源的高值化利用，取得了一些有意义的研究进展，然而仍然存在一些问题有待于进一步研究：磺酸功能化离子

液体高效催化合成萜烯酯，后续将重点研究这类离子液体的工业放大反应过程，研究其催化活性变化规律，以尽快实现工业化应用；本文只研究了木糖及半纤维素的转化，后续将进一步研究强酸性离子液体催化剂在玉米芯等更初级的生物质原料降解制备糠醛的拓展应用。

个人简历

董艳，女，中共党员，汉族，1993年3月8日生，江西吉安人。2014年6月本科毕业于江西师范大学化学专业。2014年9月至2017年6月在江西师范大学化学化工学院物理化学专业修读硕士研究生课程，主要从事离子液体绿色催化过程研究。硕士期间以第二作者身份发表SCI论文2篇（其中导师一作1篇），主持省级研究生创新基金项目1项，申请国家发明专利1项，参加了第十六届全国青年催化会议。2016年1-8月带领团队参加“创青春”全国大学生创业大赛，并获得江西省金奖和全国铜奖。硕士期间于2016年被评为校“三好研究生”，连续两年获得江西省高校学业奖学金。

在读期间发表论文（著）及科研情况

1. Duan-Jian Tao^{a,*}, **Yang Dong**^a, Zhi-Jun Cao^a, Feng-Feng Chen^a, Xiang-Shu Chen^{a,*} and Kuan Huang^b. Tuning the acidity of sulfonic functionalized ionic liquids for highly efficient and selective synthesis of terpene esters. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2016, 41: 122-129.
2. Feng-Feng Chen, **Yan Dong**, Xiao-Yan Sang, Yan Zhou*, Duan-Jian Tao*. Physicochemical properties and CO₂ solubility of tetrabutylphosphonium carboxylate ionic Liquids. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2016, 32 (3): 605-610.
3. 江西师范大学研究生创新基金项目（省级）：离子液体反应诱导自分离催化体系中香叶酯的绿色高效合成，项目编号：YC2015-S122，执行时间：2015.05-2017.05，项目负责人：**董艳**。
4. **董艳**，陶端健*。磺酸功能化离子液体的酸度调控及高选择性合成萜烯酯。第十六届全国青年催化学术会议，2016年10月，湖南长沙。
5. 陶端健，陈凤凤，杨振，张小亮，吴晶，**董艳**，田琴。一种离子液体高效催化合成萜烯酯的方法。中国专利，CN104262141A，2014。

致 谢

在硕士论文即将完成之际，回首整个硕士学位学习阶段，心中百感交集，满怀欣喜又饱含不舍。在江西师范大学，我度过了七年的学习时光，七年的时间里，我感受到了生活的充实，也懂得了努力与坚持的意义。在此，我要感谢每一位给予我指导和帮助的老师 and 同学们！

首先，我要感谢我的导师陶端健副教授，由衷地感谢陶老师对我毕业论文的指导。在硕士三年的学习生活中，陶老师耐心指导解答我的各种疑问，他不仅教会了我如何做好科研，还培养了我的学习和思考能力，使我在学习和工作上都获得了很大的进步，也明白了许多待人接物的道理。这些都给我未来的发展打下了坚实的基础。

同时也要感谢本课题组的陈祥树教授，感谢他为我们提供了一个良好的科研学习环境以及先进的科研设备；感谢本课题组的杨振、卢章辉、张小亮、朱美华、刘鑫、贾玉帅、胡娜、张飞、桂田老师在读研期间给予的支持和帮助。此外，还感谢化学化工学院各位领导老师以及分析测试中心各位老师在我学习上的指导与帮助。

感谢三年来给予我关心和帮助的实验室所有同学们，课题组的学习氛围浓厚，大家都乐意互帮互助。因为有你们的陪伴，我的科研生活变得更加充实美好；因为有你们，实验室变成了一个大家庭，每天都充满了温暖和欢乐。在此，我要特别感谢李章敏师兄和吴晶师姐对我科研上的帮助与指导；感谢陈凤凤、许姝、杨康康在生活上给与我的帮助和支持。感谢出现在我生命中的每一个人，硕士期间的各种经历让我得到了更好的成长。

最后，我要感谢我的家人，感谢你们给了我一个温暖的家，感谢你们一直以来支持我的各种决定，在我受挫时给我安慰和鼓励，你们是我一直前进的动力。希望你们能一直健康快乐！

董艳

2017年6月