doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2018.11.034

磺酸型离子液体制备与催化合成乙酰丙酸乙酯研究

刘　欢　吕欢欢　赵婷婷　赵广路　韩鲁佳　肖卫华
(中国农业大学工学院, 北京 100083)

摘要: 酸性离子液体具有催化活性高、选择性好、对设备腐蚀小、易于回收利用等优点,可代替浓硫酸合成乙酰丙酸酯。制备了 8 种酸性离子液体,其中阳离子分别是咪唑、吡啶、季铵盐类,阴离子分别是无机酸和有机酸类,利用 ^{1}H NMR和^{13}C NMR 表征了离子液体结构,热重分析了各离子液体热稳定性,Hammett 指示剂结合紫外光谱法比较了不同离子液体的 Brönsted 酸性,并探讨了利用碳水化合物醇解的催化效应。结果表明,8 种离子液体醇解催化反应中,[Bmim-SO_3H]HSO_4表现出最高的催化活性,且对乙酰丙酸乙酯(EL)有最高的选择性,各离子液体催化合成产物 EL 的活性与其 Brönsted 酸性密切相关。利用此催化剂讨论反应底物、醇解温度、催化剂用量对合成 EL 的影响,结果表明,果糖具有最高的反应活性,以葡萄糖为底物,催化剂用量 2 mmol,醇解温度 170℃,时间 60 min,EL 的最高摩尔产率可达 56.79%,另外,催化剂重复利用 5 次仍保持较高的回收率和催化活性。说明[Bmim-SO_3H]HSO_4在催化碳水化合物醇解合成 EL 过程中结构性质稳定,表现出较优的催化转化效率。

关键词: 乙酰丙酸乙酯; 酸性离子液体; 合成; 催化醇解
中图分类号: X712; S216.2　　**文献标识码**: A　　**文章编号**: 1000-1298(2018)11-0289-09

Preparation of Sulfonic Ionic Liquids and Investigation on Catalytic Alcoholysis of Carbohydrates to Ethyl Levulinate

LIU Huan　LÜ Huanhuan　ZHAO Tingting　ZHAO Guanglu　HAN Lujia　XIAO Weihua
(*College of Engineering*, *China Agricultural University*, *Beijing* 100083, *China*)

Abstract: Acidic ionic liquids (ILs) are used as promising and environmentally-friendly catalysts for levulinates synthesis, which can replace the sulfuric acid owing to their beneficial characteristics such as high catalytic activity, high selectivity, low corrosion of equipment and ease of recycling. Eight different acidic ILs were examined as catalysts in the synthesis of ethyl levulinate (EL) from carbohydrates with ethanol. Among them, the cations of ILs were imidazole, pyridine and triethylamine salts, and the anion ions were inorganic acids and organic acids. The structures of ILs were confirmed by ^{1}H NMR and ^{13}C NMR. All of the ILs exhibited excellent thermal stability over 200℃ through the TG-DTG. The acidity of the ILs was investigated by determining the Hammett acidity functions under UV-visible spectroscopy by using 4-nitroaniline as indicator. The introduction of a SO_3H group into the IL greatly increased its Brönsted acidity. Anions of ILs had a great influence on the acidity of ionic liquids, and cations with imidazoles were more acidic than pyridine and triethylamine salts. It was found that the [Bmim-SO_3H]HSO_4 showed the best catalytic activity among all the ILs. The activity of catalytic synthesis of EL was closely related to the Brönsted acid. The highest EL yield of 56.79% was obtained for the reaction carried out at 170℃ for 60 min with 2 mmol [Bmim-SO_3H]HSO_4 as catalyst and using glucose as the substrate. Furthermore, the ILs remained high activity and stability after reused for 5 times. On the whole, [Bmim-SO_3H]HSO_4 had stable structural properties in the process of catalytic alcoholysis of carbohydrates into EL, showing a better catalytic conversion efficiency.

Key words: ethyl levulinate; acidic ionic liquids; synthesis; catalytic alcoholysis

收稿日期: 2018-06-28　修回日期: 2018-08-13
基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFE0112800)、国家自然科学基金项目(31671572)和中央高校基本科研业务费专项资金项目(2018TC027)
作者简介: 刘欢(1986—),女,博士生,主要从事生物质资源转化利用研究,E-mail: liuhuan19851208@163.com
通信作者: 肖卫华(1977—),女,副教授,博士生导师,主要从事生物质资源转化利用研究,E-mail: xwhddd@163.com

0 引言

由于化石能源的大量消耗,可再生能源的利用成为全球关注的焦点[1]。生物质是唯一可替代化石资源获取液态燃料和化学品的可再生资源,其中碳水化合物是生物质资源中含量最丰富的组分,可通过生物或化学转化合成多种能源化学品[2]。近年来,由生物质基碳水化合物转化合成乙酰丙酸酯引起了研究者越来越广泛的关注[3-6]。其中,乙酰丙酸乙酯是一类重要的化学中间体和新能源化学品,具有高的反应特性和广泛的工业应用价值,广泛应用于食品添加剂、增塑剂、生物液体燃料和汽油添加剂等化工领域[7-8]。

利用生物质一步法合成乙酰丙酸酯过程中,硫酸作为传统的催化剂效果显著,但其腐蚀性较强,对设备要求高,不可重复使用,且存在废液严重污染环境等缺点。离子液体的结构和性质可根据特定反应进行调控,具有物理性质稳定、腐蚀性低等优点。并且,单糖或多糖在离子液体中的溶解性比在普通溶剂要高,可在碳水化合物合成平台化合物的催化反应中同时作为溶剂和催化剂[9]。磺酸功能型离子液体具有 Brönsted 酸性催化中心高、易于与产品分离、可循环利用等优点,目前可用于酯化反应,已成为研究者关注的热点[10-12]。COLE 等[13]首次合成咪唑和三苯基膦的-SO_3H 功能化离子液体,新型离子液体催化活性优于传统离子液体,并易于分离。ZHOU 等[14]制备了一系列离子液体,试验结果表明,分子基团中引入磺酸基团有利于催化剂酸性的提高,并且以[$MimC_4SO_3H$][HSO_4]为催化剂,合成芳香羧酸酯,其催化能力优于其他的离子液体。张磊等[15]以带-SO_3H 官能团的咪唑丙烷磺酸硫酸氢盐离子液体催化大豆油制备生物柴油,甲酯得率达 96.5%。吴芹等[16]利用棉籽油,以带-SO_3H 的吡啶和咪唑离子液体作为催化剂,与甲醇进行酯化反应时,其催化活性较好且催化剂可重复使用。以上结果均表明,磺酸型离子液体具有较高的酸性位点,且应用于酯化反应具有较强的催化能力,而目前鲜见离子液体利用碳水化合物醇解合成乙酰丙酸酯的报道。

离子液体阴阳离子可根据反应特点进行设计,本文以 N-甲基咪唑、吡啶、三乙胺为阳离子,引入磺酸基团,并以硫酸、对甲基苯磺酸、甲磺酸、四氟硼酸、磷酸为阴离子设计合成一系列具有酸性功能的离子液体,通过对离子液体的 Brönsted 酸性分析,得到离子液体酸性功能化结构设计的理论依据。并以设计的离子液体为催化剂,考察它们对葡萄糖催化效果,然后筛选出活性最佳的离子液体,催化碳水化合物,探索催化条件对生物质基化合物乙酰丙酸乙酯合成的影响规律。

1 试验材料与方法

1.1 试验试剂

葡萄糖,果糖,蔗糖,纤维二糖,纤维素,均购于 Sigma 公司;N-甲基咪唑(99%),1,4-丁磺酸内酯(99%),三乙胺(99%),甲磺酸(99%),4-硝基苯胺(99%),均购于百灵威科技公司;吡啶(99.5%),购于汕头西陇化工有限公司;对甲苯磺酸(98%),购于郑州阿尔法化工有限公司;氟硼酸(≥40%)、浓硫酸(95% ~98%)、磷酸(≥85%),均购于国药集团;无吡啶卡尔费休试剂,购于新中化学科技公司。

1.2 试验仪器

JNM-EcA600 型 600M 脉冲傅里叶变换核磁共振谱仪(日本 JOEL 仪器公司);Spectrum 400 型傅里叶红外光谱仪(美国 PerkinELmer 公司);紫外分光光度计;Q600 SDT 型热重分析仪(美国 TA 仪器公司);ETHOS UP 型微波消解/提取系统(意大利 Milestone 公司);GC-2014C 型气相色谱仪(日本 SHIMADZU 公司);e2695 型液相色谱仪(美国 WATERS 公司);Milli-Q 型超纯水系统(美国 MILLIPORE 公司);Adventurer 型电子精密天平(奥豪斯国际贸易(上海)有限公司);CBS-IA 型卡氏水分测量仪(北京潮声科技有限公司)。

1.3 试验方法

1.3.1 Brönsted 酸性离子液体的合成

l-甲基咪唑硫酸氢盐[Hmim]HSO_4的制备[17]:在冰水浴下,将浓硫酸逐滴加入等物质的量的 N-甲基咪唑中,滴加完毕后移入 50℃水浴中反应 5 h。反应结束后,用乙醚洗涤产品 3 次,然后 100℃真空干燥除去水。将[Hmim]HSO_4定义为 IL-1。

Brönsted 磺酸功能型离子液体的合成[18-19]:将 0.1 mol N-甲基咪唑(或吡啶,三乙胺)与等物质的量的 1,4-丁磺酸内酯在烧瓶中混合,并加入一定量的甲苯作溶剂,50℃搅拌反应 6 h,直至全部形成白色固体物质,用乙醚洗涤 3 次去除杂质,100℃下真空干燥,所得的物质为两性离子液体中间体。将上述制备好的两性离子液体中间体加入到烧瓶中,按 1∶1的物质的量比逐滴加入浓硫酸(H_2SO_4)(或对甲苯磺酸(PTSA)、甲磺酸(MSA)、氟硼酸(HBF_4)、磷酸(H_3PO_4))。加热至 80℃,搅拌反应 5 ~6 h,直至两性离子液体全部溶解。反应完毕后产物用乙酸乙酯洗涤 3 次,100℃真空干燥。制备了 7 种含不同阳

离子或阴离子的磺酸型离子液体：[Bmim-SO_3H]HSO_4、[Bmim-SO_3H]PTSA、[Bmim-SO_3H]MSA、[Bmim-SO_3H]BF_4、[Bmim-SO_3H]H_2PO_4、[Bpy-SO_3H]HSO_4、[Net_3B-SO_3H]HSO_4，分别定义为 IL－2、IL－3、IL－4、IL－5、IL－6、IL－7、IL－8。

1.3.2　酸性离子液体表征

^{1}H NMR 和^{13}C NMR 分析：采用核磁共振(NMR)分析仪对离子液体结构的 C 和 H 原子进行分析，溶剂为 D_2O。含水率测定：采用卡尔费休滴定仪测定离子液体的含水率[20]。

TG 分析：采用热重(TG)分析仪对离子液体进行热稳定性分析，称取 20 mg 左右样品置于同步分析仪托盘上，在氮气氛围下由室温(20℃)以 10℃/min 的速度升至 600℃，热解特性数据分析通过 Universal Analysis 软件完成。

酸强度测定：采用 4-硝基苯胺(3 mg/L)作为指示剂，8 种离子液体分别溶于水中(50 mmol/L)，并用紫外分光光度计测定在 300～550 nm 下其离子液体吸收峰强度，各离子液体的 Hammett 酸性酸强度计算公式为[21]

$$H_0 = p_{K_a} + \lg \frac{A}{B} \tag{1}$$

式中　H_0——离子液体的 Hammett 酸性酸强度

p_{K_a}——4-硝基苯胺 pKa 值，取 0.99

A——指示剂未酸化部分的浓度

B——指示剂已经酸化部分的浓度

1.3.3　酸性离子液体醇解反应

醇解反应采用微波消解/萃取系统，称取 1 g 葡萄糖、果糖、蔗糖、纤维二糖原料于聚四氟管中，加入无水乙醇作为反应溶剂(20 g)，8 种离子液体为催化剂，并加入搅拌子，在微波功率 600 W，反应温度 160、170、180℃，反应时间 0～120 min，恒速搅拌条件下进行反应，反应完毕后风冷迅速降温后取出反应产物。

1.3.4　醇解产物分析

气相色谱(GC)分析测定：反应产物乙酰丙酸乙酯(EL)用 GC 来定量分析。设备包括 DB－5 型色谱柱(30 m×0.250 mm，0.25 μm)和氢火焰离子化检测器(FID)。升温程序：初始温度 50℃，保持 2 min，以 6℃/min 升至 180℃，保持 3 min；再以 10℃/min 升至 250℃，保持 8 min；进样口温度 220℃；检测器温度 250℃，进样量为 1 μL，载气为氮气。

液相色谱(HPLC)分析测定：反应中间产物葡萄糖(Glu)、乙基葡萄糖苷(EDGP)、5-乙氧基甲基糠醛(5-EMF)的产率用 HPLC 进行定量分析。设备包括 Benson BP－800H$^+$ 型色谱柱(300 mm×7.8 mm)和示差检测器；柱温为 55℃；流动相为 0.005 mol/L 的硫酸溶液，流速为 0.6 mL/min，进样量 20 μL。

中间产物及产物摩尔产率的计算公式为

$$Y = \frac{m_i M_0}{M_i m_0} \times 100\% \tag{2}$$

式中　Y——中间产物及产物 Glu、EDGP、5-EMF、EL 的摩尔产率，%

m_0——原料碳水化合物的质量，g

m_i——中间产物及产物 Glu、EDGP、5-EMF、EL 的质量，g

M_i——Glu、EDGP、5-EMF、EL 摩尔质量，分别取 108、208、154、144 g/mol

M_0——脱水葡萄糖摩尔质量，取 162 g/mol

1.3.5　离子液体的回收及红外光谱测定

醇解样品先过滤去除不溶物，然后液体部分减压蒸馏除去乙醇溶剂，减压蒸馏后的剩余物加入等体积混合的二氯乙烷和去离子水，静置，分离有机相和水相，将有机相用去离子水进一步萃取 3 次，收集每步分离出的所有水相部分，并在减压条件下蒸馏除去水，最后在 90℃下真空干燥箱静置 12 h，即得回收的离子液体。离子液体干燥后称量计算其回收率，计算公式为

$$P = \frac{m_1}{m_2} \times 100\% \tag{3}$$

式中　P——离子液体的回收率，%

m_1——回收离子液体的质量，g

m_2——所使用离子液体的质量，g

离子液体的红外光谱测定是采用液膜法测其吸收光谱，分辨率为 4 cm^{-1}，样品扫描频率为 32 次/s，波数范围为 400～4 000 cm^{-1}。

2　结果与讨论

2.1　酸性离子液体物化性质表征

2.1.1　核磁共振氢谱和碳谱分析

合成的 8 种离子液体的结构如图 1(IL－2：$X=X_2$，$Y=Y_2$；IL－3：$X=X_2$，$Y=Y_3$；IL－4：$X=X_2$，$Y=Y_4$；IL－5：$X=X_2$，Y 为 BF_4^-；IL－6：$X=X_2$，Y 为 $H_2PO_4^-$；IL－7：$X=X_3$，$Y=Y_2$；IL－8：$X=X_4$，$Y=Y_2$)所示，X 和 Y 分别代表合成的离子液体的阳离子和阴离子。将离子液体溶于 D_2O 分别进行^{13}C NMR和^{1}H NMR 分析检测，以确定离子液体具有的 C 和 H 的位移和个数。图 2 和图 3 分别是[Bmim-SO_3H]HSO_4的^{1}H NMR 和^{13}C NMR 谱图。

由图 2 和图 3，^{1}H NMR 和^{13}C NMR 结果表明所合成的离子液体与其理论结构一致。

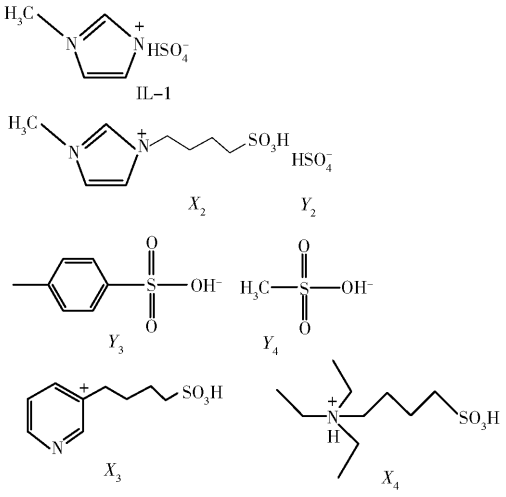

图 1 离子液体的结构

Fig. 1 Structure of ionic liquid

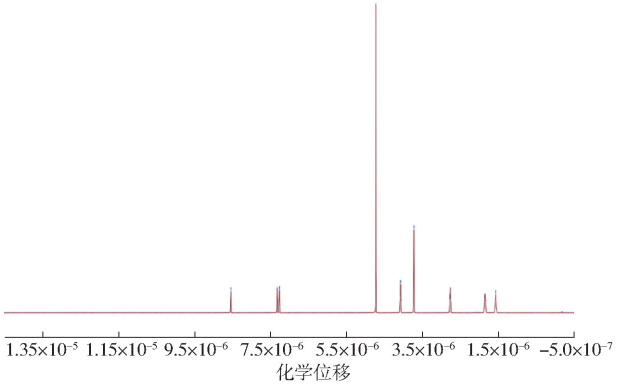

图 2 [Bmim-SO_3H]HSO_4的^1H NMR 谱图

Fig. 2 ^1H NMR spectra of [Bmim-SO_3H]HSO_4

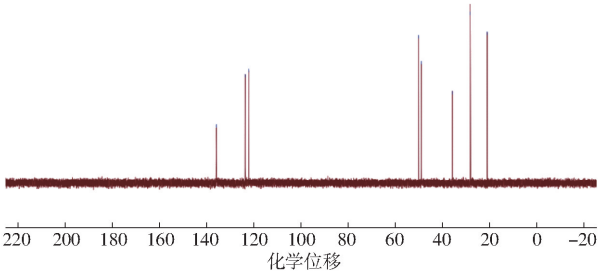

图 3 [Bmim-SO_3H]HSO_4的^{13}C NMR 谱图

Fig. 3 ^{13}C NMR spectra of [Bmim-SO_3H]HSO_4

2.1.2 含水率分析

离子液体达不到完全无水状态,水的存在影响着离子液体作为介质在催化和其他方面的应用[19]。采用卡尔费休法测定离子液体的含水率,经过测定,8 种离子液体的含水率在 2% ~5% 之间,含水率较低,均不会对后续的处理产生较大的影响。

2.1.3 热稳定性分析

为了讨论合成的离子液体的热稳定性,对离子液体进行热重分析,热解特性曲线和热解参数分别见图 4 和表 1,其中图 4a 是失重曲线,图 4b 是热解速率随温度变化曲线。从图4a可以看出,制备的离

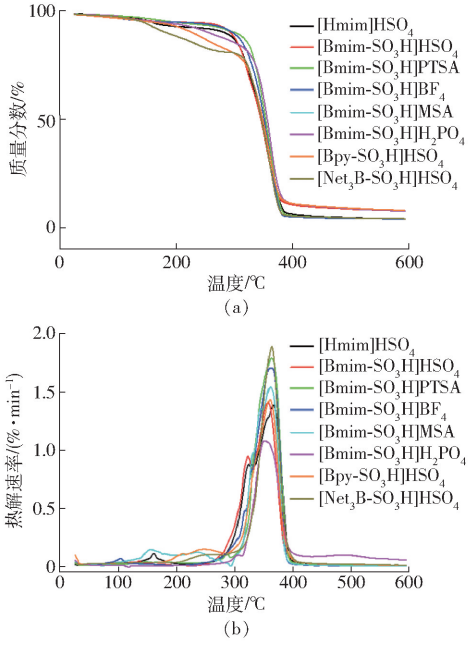

图 4 离子液体的热解特性曲线

Fig. 4 TG - DTG of ionic liquids

表 1 离子液体的热解特性参数

Tab. 1 Pyrolysis characteristic parameters of ionic liquids

样品	最大热解速率温度/℃	最大热解速率/(%·min^{-1})	开始热解温度/℃
[Hmim]HSO_4	365.71	19.98	280.16
[Bmim-SO_3H]BF_4	361.58	20.27	310.56
[Bmim-SO_3H]H_2PO_4	349.91	20.57	301.24
[Bmim-SO_3H]MSA	360.42	24.87	312.58
[Bmim-SO_3H]PTSA	362.16	23.74	315.24
[Bmim-SO_3H]HSO_4	356.32	21.68	298.58
[Bpy-SO_3H]HSO_4	359.52	20.68	297.74
[Net_3B-SO_3H]HSO_4	362.56	25.37	300.51

子液体在加热过程中都有质量几乎恒定的平台期,并且表 1 显示,开始热解的温度均在 300℃左右,证明合成的离子液体都具有较高的热稳定性。研究表明,离子液体的热稳定性与它的阴、阳离子结构密切相关,并主要取决于其碳、氢与杂原子间键合力的强弱[19]。从失重曲线可看出,首先,第 1 步失重,从 105℃左右开始,可能是离子液体中极少量的水的脱除。200℃之前,[Net_3B-SO_3H]HSO_4的失重率高于其他离子液体,由水分测定可知,可能是含水率(4.64%)高于其他类型离子液体所致。第 2 阶段,从 200℃左右开始,可能是以阳离子的热解为主,当阴离子相同时,咪唑类离子液体的热稳定性高于吡啶和季铵盐类,这与文献[22]报道的离子液体的热稳定性变化规律一致。并且,季铵盐阳离子在 200℃前已经开始分解,表明季铵盐离子液体的稳定性最差,可能相对于咪唑类离子液体,因缺少苯环结构导致热稳定性稍差。当阳离子一定

时，由于阴阳离子相互作用力不同，导致其热解温度略有差别，使得其热解温度略有差别。总体来说，8 种离子液体热稳定性较高，对后续的催化醇解将是有利的。

2.1.4　Hammett 酸性测定

离子液体的酸性是重要的物理性质，在酸催化反应中，离子液体的酸性及结构极大地影响着酸催化反应的性能。采用 Hammett 指示剂与紫外-可见光谱联用法对所合成的离子液体进行 Brönsted 酸性测定。其原理是通过酸度函数（式（1）），用弱碱指示剂被质子化程度来衡量离子液体的酸性。选用 4-硝基苯胺为指示剂，在紫外可见分光光度计上扫描波长 300～550 nm 范围内的吸光度，380 nm 处是其最大吸收峰。当加入酸性离子液体时，指示剂未质子化的吸收峰会下降。如图 5 所示，通过指示剂未质子化吸收峰强度利用式（1）计算每个离子液体的酸强度 H_0。表 2 是离子液体的酸强度，H_0 从小到大的顺序为 [Bmim-SO_3H]HSO_4、[Bmim-SO_3H]PTSA、[Bmim-SO_3H]MSA、[Bpy-SO_3H]HSO_4、[Net_3B-SO_3H]HSO_4、[Bmim-SO_3H]BF_4、[Bmim-SO_3H]H_2PO_4、[Bmim-SO_3H]H_2PO_4、[Hmim]HSO_4。当离子液体引入磺酸基团时，其酸性明显提高，例如 [Bmim-SO_3H]HSO_4 酸性显著高于 [Hmim]HSO_4。一般认为，离子液体的酸性主要由阴离子决定，当阳离子相同时，其酸性受阴离子的影响区别显著[23]。阴离子 $[HSO_4]^-$ 的未质子化浓度高于 $[H_2PO_4]^-$，因此，以 $[HSO_4]^-$ 为阴离子的离子液体酸性最高。当阴离子为硫酸氢盐时，阳离子为咪唑的高于吡啶和三乙胺盐，说明烷基取代咪唑类离子液体酸性强于吡啶和季铵盐类。王晓文[24]也发现由于离子液体中硫酸氢根形成 O—H 键的氧原子与碳上氢原子形成的氢键会增加体系的酸性，使得咪唑类离子液体酸性要高于吡啶或者季铵盐。

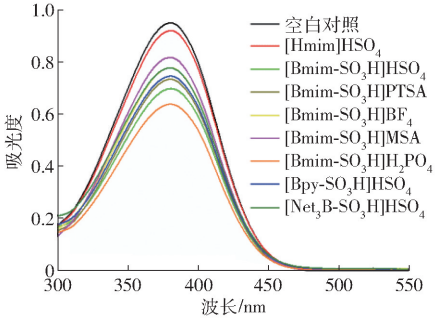

图 5　离子液体在水中的紫外吸收光谱

Fig. 5　Absorption spectra of 4-nitroaniline in acidic ionic liquids in water

表 2　离子液体的酸强度 H_0

Tab. 2　H_0 values of ionic liquids in water

编号	样品	最大吸光度	指示剂未酸化质量分数/%	指示剂酸化质量分数/%	H_0
1	空白对照	0.95	100		
2	[Hmim]HSO_4	0.92	97	3	2.50
3	[Bmim-SO_3H]PTSA	0.70	74	26	1.44
4	[Bmim-SO_3H]MSA	0.73	77	23	1.51
5	[Bmim-SO_3H]BF_4	0.80	84	16	1.71
6	[Bmim-SO_3H]H_2PO_4	0.81	85	15	1.74
7	[Bmim-SO_3H]HSO_4	0.64	67	33	1.30
8	[Bpy-SO_3H]HSO_4	0.75	79	21	1.57
9	[Net_3B-SO_3H]HSO_4	0.78	82	18	1.65

2.2　不同离子液体的醇解产物分布

将合成的 8 种离子液体进行醇解反应，其中，反应条件是葡萄糖用量 1 g，乙醇用量 20 g，催化剂用量 2 mmol，反应温度 170℃，时间 30 min。对葡萄糖醇解产物进行气相和液相分析，发现在葡萄糖醇解反应中，乙基葡萄糖苷（EDGP）、5-乙氧基甲基糠醛（5-EMF）和乙酰丙酸乙酯（EL）是其最主要的中间产物和产物。根据文献[25]，并根据反应过程推断，甲酸乙酯是另一醇解产物（未检测到），合成路径如图 6 所示。图 7 是葡萄糖在不同催化剂作用下的醇解产物分布。其中，阳离子未磺酸化的离子液体 [Hmim]HSO_4 对葡萄糖（Glu）的摩尔产率最高，达到 86.80%，并且对 EDGP 有极高的选择性，摩尔产率为 85.28%，合成的 EL 产率较低。EDGP 是重要的非离子型表面活性剂，具有广泛的应用功能，可作为食品乳化剂和药品分散剂。当离子液体磺酸化后，EDGP 的产率下降，合成 EL 的产率升高。磺酸化后的催化剂具有较强的 Brönsted 酸性，将会促进许多有机反应的进行，比如缩合、脱水和环化反应[26]。离子液体 [Bmim-SO_3H]HSO_4 对 EL 选择性最好，摩尔产率最高，为 38.38%，高于以吡啶和季铵盐类的阳离子。当阳离子是磺酸咪唑盐

时,阴离子的不同导致对乙酰丙酸乙酯选择性差别很大,Brönsted 酸性越强,相对应的其催化活性越高,合成的 EL 产率越大,催化 EL 产率由大到小依次是 $[Bmim\text{-}SO_3H]HSO_4$、$[Bmim\text{-}SO_3H]PTSA$、$[Bmim\text{-}SO_3H]MSA$、$[Bmim\text{-}SO_3H]BF_4$、$[Bmim\text{-}SO_3H]H_2PO_4$。由结果可知,离子液体的酸性对 EDGP 的转化起重要作用,酸性强的离子液体将促进 EDGP 的转化合成 EL。PENG 等[25]也指出在以甲醇为溶剂的反应体系中,甲基葡萄糖苷(MDGP)的分解是整个反应最重要的一步,是整个反应的限速步骤,需要相对严苛的条件。在葡萄糖醇解反应中,5-乙氧基甲基糠醛(5-EMF)是另外一个中间产物,整体来说,8 种催化剂产生的 5-EMF 产率相对较少,说明由 5-EMF 到 EL 的反应较容易发生,另外酸性较弱的 $[Hmim]HSO_4$产生 5-EMF 最少,不到 1%,可能与催化剂对 EDGP 的转化能力较弱有关。由于 EL 附加值相对较高,选择催化活性最强的磺酸型离子液体 $[Bmim\text{-}SO_3H]HSO_4$作为催化剂做接下来的研究。

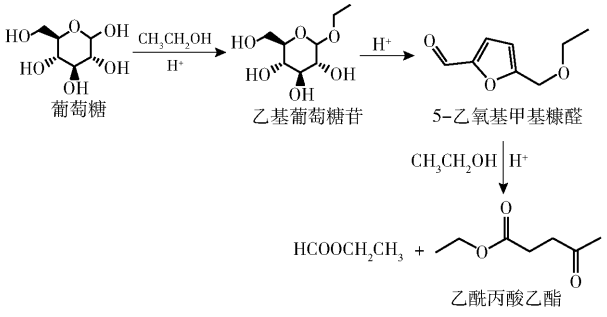

图 6 葡萄糖醇解合成乙酰丙酸乙酯的反应路径

Fig. 6 Reaction pathway for conversion of glucose to levulinate easters

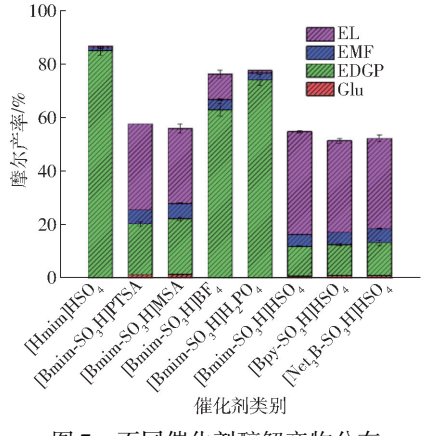

图 7 不同催化剂醇解产物分布

Fig. 7 Catalytic product distribution of different catalysts

2.3 醇解反应条件的影响

2.3.1 底物对 EL 产率的影响

为了考察不同底物在以磺酸型离子液体作为催化剂,对合成产物乙酰丙酸乙酯产率的影响,选择除了葡萄糖以外,其他单糖(果糖),二糖(蔗糖,纤维二糖)以及纤维素作为底物进行醇解反应。醇解反应条件为碳水化合物用量 1 g,乙醇用量 20 g,催化剂用量 2 mmol,反应温度 170℃,时间 30 min,由于不同种类糖的物理化学性质不同,在醇解反应中,催化剂对其催化活性具有不同的催化活性[25-26]。由图 8 可以发现,离子液体对果糖表现出较高的催化活性,合成 EL 摩尔产率达到 48.46%,对应的中间产物 EDGP 产率最低,EL 产率由大到小依次是果糖、蔗糖、葡萄糖、纤维二糖、纤维素。由于果糖具有的呋喃环结构比葡萄糖的吡喃环更容易发生反应合成 5-EMF[26],因此,最终合成乙酰丙酸乙酯的产率较高。蔗糖是由一分子葡萄糖和一分子果糖组成,故产率介于果糖和葡萄糖之间,另外,纤维二糖是由两分子葡萄糖组成,产率低于葡萄糖。最后,纤维素合成 EL 产率最低,由于纤维素是由葡萄糖单元以 β-1,4 糖苷键连接而成的高分子聚合物,由于其自身高结晶度、分子间和分子内强烈的氢键作用,致使纤维素对溶剂的可及度低[27],使得纤维素在醇解体系中表现出较低的反应活性。另外,果糖醇解合成乙酰丙酸乙酯时,没有检测到乙基葡萄糖苷的产生,有可能是果糖通过合成中间产物乙基果糖苷,从而进一步合成 EL。

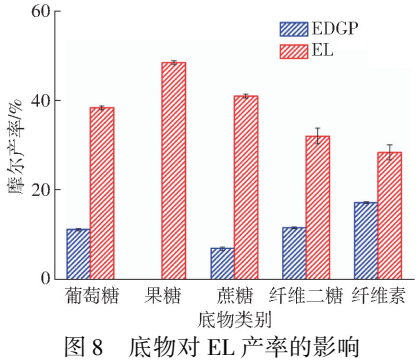

图 8 底物对 EL 产率的影响

Fig. 8 Influence of different substrates on yield of EL

2.3.2 催化剂添加量对 EL 产率的影响

一般来说,催化剂的添加有助于提高醇解反应的反应速率,但过量的催化剂可能会影响催化反应的进行,并且由于离子液体合成成本比较高,需要添加适量的催化剂进行醇解反应。图 9 是在 170℃下,催化剂添加量对乙酰丙酸乙酯产率的影响,提高催化剂的添加量,可以提高 EL 的产率,前 30 min 的醇解时间,随着催化剂的量由 1 mmol 提高到 2 mmol,EL 的产率显著升高。在醇解时间为 30 min 时,摩尔产率由 17.41% 增加到 35.07%,随着反应继续进行,60 min 后,反应基本达到平衡状态,EL 基本达到极限转化率。但随着催化剂量继续增加至 4 mmol,EL 增加幅度减小,60 min 后,EL 产率反而下降。可能是由于随着催化剂量的增多,催化体系

中可结合的酸性位点增加，提高催化反应的反应速率，可在较短时间增加产物产率，但过多的催化剂，酸量过多，会引起副反应的发生，使得产物产率下降[28]。添加量为 1 mmol 时，由于催化剂可提供的酸性位点较少，需要较长时间才能达到反应平衡。综合考虑，催化剂添加量为 2 mmol 时，催化效果较好。

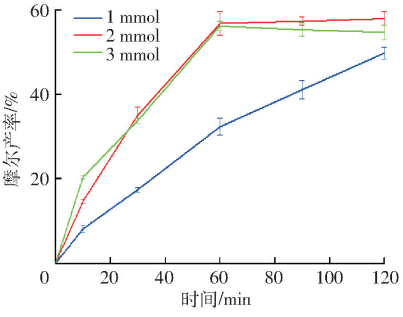

图 9　催化剂添加量对 EL 产率的影响

Fig. 9　Influence of catalyst loading on yield of EL

2.3.3　反应温度对 EL 产率的影响

为了考察醇解温度对催化效果的影响，研究了葡萄糖在醇解过程中合成目标产物乙酰丙酸乙酯的反应规律。由图 10 可看出，随着醇解反应的进行，乙酰丙酸乙酯的产率逐渐升高，温度对乙酰丙酸乙酯的合成影响很大，升高温度可以提高醇解反应的催化效率，特别是 60 min 内，温度从 160℃ 升高至 180℃，乙酰丙酸乙酯的产率明显提高。之前的研究中，也发现反应温度对烷基葡萄糖苷分解合成乙酰丙酸酯的这一反应过程起非常重要的作用[29]。醇解反应进行到 60 min，170℃ 时，EL 摩尔产率达到 56.79%，随着时间的延长，产率比较平稳，没有显著性差异，60 min 后达到反应平衡状态。在 180℃、60 min后 EL 产率略有下降，是因为在较高温度下，乙酰丙酸乙酯反应到一定程度后会分解，提高温度虽然能加快反应速率，但对反应平衡不利，会有副反应发生和产生腐殖质[30]。而在 160℃、60 min 后，EL 产率继续升高，需要更长时间达到反应平衡。

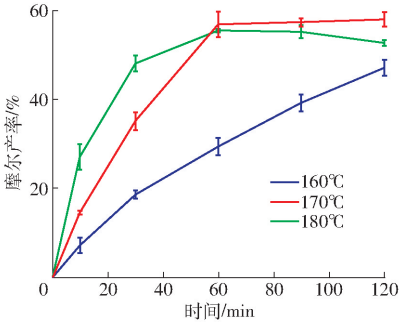

图 10　醇解温度对 EL 产率的影响

Fig. 10　Influence of reaction temperature on yield of EL

2.4　催化剂的回收利用

尽管离子液体具有许多优点，但是其生产成本较高，通过对离子液体进行回收再利用可以有效解决这一问题。由于磺酸型离子液体是亲水性离子液体，可溶于水，通过利用二氯甲烷和水作为萃取剂，有机物（如乙酰丙酸乙酯）被萃取到有机溶剂中，离子液体溶于水中，然后将水相利用减压蒸馏的方法去除水，得到回收的离子液体。对磺酸型离子液体 [Bmim-SO_3H] HSO_4 回收利用 5 次，结果见图 11，可以看出，随着离子液体重复使用次数增加，合成 EL 的产率没有明显的下降，回收 5 次后，EL 摩尔产率还能达到 52.21%，说明离子液体具有较好的重复使用性能，并且离子液体经过 5 次回收利用后回收率将近 80%。通过对离子液体红外光谱分析（图 12），证明5 次回收利用后的离子液体的红外光谱图的主要吸收峰与新制的离子液体红外光谱图基本吻合，说明回收利用的离子液体结构和组成没有明显的变化。离子液体在经过 5 次回收利用后，具有较高的催化活性及稳定性。

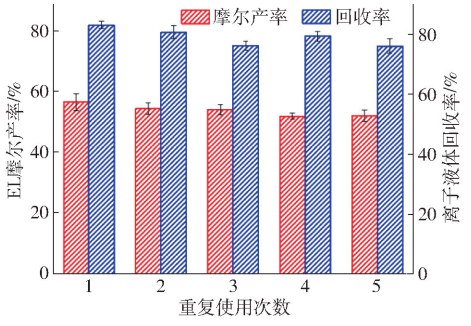

图 11　催化剂重复使用次数对 EL 产率及离子液体回收率的影响

Fig. 11　Influence of ionic liquids reuse time on yield of EL and IL recovery

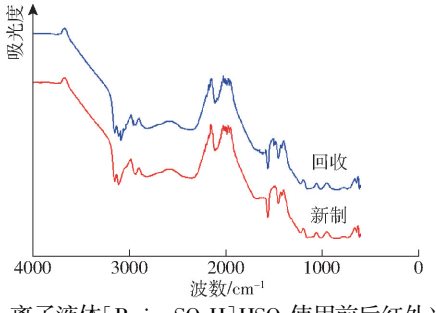

图 12　离子液体[Bmim-SO_3H]HSO_4 使用前后红外光谱图

Fig. 12　FT－IR spectra of fresh and recovered [Bmim-SO_3H]HSO_4

3　结论

（1）利用核磁共振 ^1H 和 ^{13}C 谱，分析证明了合成的 8 种离子液体符合理论结构特点；热重分析证明所有的离子液体热分解温度较高，稳定性较强；Hammett 指示剂法测定了离子液体的 Brönsted 酸强度，证明阳离子引入磺酸基团后，酸性增强，并且阴

离子对酸性影响比较大。

(2)对离子液体进行葡萄糖的催化转化性能比较,阳离子未磺酸化的离子液体[Hmim]HSO_4对葡萄糖的转化率最高,并且对中间产物 EDGP 有极高的选择性,摩尔产率达到 85.28%。在所有离子液体中,[Bmim-SO_3H]HSO_4对醇解合成 EL 有最高的选择性,表现出最强的催化活性。

(3)[Bmim-SO_3H]HSO_4对以不同碳水化合物做底物的醇解反应表现出不同的催化活性,以果糖为底物时,催化转化 EL 活性最高,另外,合成 EL 产率从大到小依次是蔗糖、葡萄糖、纤维二糖、纤维素。对影响葡萄糖催化合成 EL 的反应条件进行讨论,在催化剂添加量 2 mmol、反应温度 170℃、时间 60 min 时,葡萄糖催化转化 EL 达到最高转化效率,其摩尔产率可达 56.79%。

(4)对[Bmim-SO_3H]HSO_4进行回收利用,5 次回收后的离子液体合成 EL 产率没有明显下降,红外光谱图显示,其结构与新制的基本一致,说明[Bmim-SO_3H]HSO_4在醇解过程中表现出较高催化效率,并具有良好的重复使用性能。

参 考 文 献

1 DANIEL J H. An examination of biorefining processes, catalysts and challenges [J]. Catalysis Today, 2009, 145: 138 - 151.

2 彭林才. 生物质甲醇中直接降解制取乙酰丙酸甲酯的研究[D]. 广州:华南理工大学, 2012.
PENG Lincai. Methyl levulinate production from direct conversion of biomass in methanol medium[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012. (in Chinese)

3 刘欢, 顾邢伟,王雪,等. 玉米秸秆超微粉碎与醇解液化研究[J/OL]. 农业机械学报, 2015, 46(11): 214 - 220. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx? flag=1&file_no=20151129&journal_id=jcsam. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2015.11.029.
LIU Huan, GU Xingwei, WANG Xue, et al. Physicochemical characteristics and liquefied properties of corn stover by ultrafine grinding [J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2015, 46(11): 214 - 220. (in Chinese)

4 肖卫华, 吕雪, 侯涛, 等. 机械力催化玉米秸秆醇解合成乙酰丙酸乙酯工艺研究[J/OL]. 农业机械学报, 2017,48(9): 295 - 302. http://www.jcsam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx? flag=1&file_no=20170937&journal_id=jcsam. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2017.09.037.
XIAO Weihua, LÜ Xue, HOU Tao, et al. Production technology of ethyl levulinate from corn stover with mechanical grinding [J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2017, 48(9): 295 - 302. (in Chinese)

5 PENG L C, LIN L, LI H, et al. Conversion of carbohydrates biomass into levulinate esters using heterogeneous catalysts [J]. Applied Energy, 2011, 88: 4590 - 4596.

6 SONG C H, LIU S J, PENG X W, et al. Catalytic conversion of carbohydrates to levulinate ester over heteropolyanion-based ionic liquids [J]. ChemSusChem, 2016(9): 3307 - 3316.

7 AHMAD E, ALAM M I, PANT K K, et al. Catalytic and mechanistic insights into the production of ethyl levulinate from biorenewable feedstocks [J]. Green Chemistry, 2016, 18(18): 4804 - 4823.

8 吕喜蕾,阮厚航,陈皓,等. 近临界乙醇中 Zr - SBA - 15 催化糠醛一步法制备乙酰丙酸乙酯[J]. 化工学报, 2018, 69(6): 2488 - 2495.
LÜ Xilei, RUAN Houhang, CHEN Hao, et al. Catalytic conversion of furfural to ethyl levulinate in a single-step route over Zr - SBA - 15 in near-critical ethanol [J]. CIESC Journal, 2018, 69(6): 2488 - 2495. (in Chinese)

9 SHUNMUGAVEL S, OLIVIER N B, ANDERS R. Conversion of mono- and disaccharides to ethyl levulinate and ethyl pyranoside with sulfonic acid functionalized ionic liquids [J]. ChemSusChem, 2011(4): 723 - 726.

10 ARDESHIR K, MOHAMMAD A Z, AHMAD R M. Synthesis of hexahydroquinolines using the new ionic liquid sulfonic acid functionalized pyridinium chloride as a catalyst [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2013, 34: 1936 - 1944.

11 ZHANG S, LEFEBVRE H, TESSIER M, et al. Influence of Brönsted acid ionic liquid structure on hydroxyacid polyesterificatio [J]. Green Chemistry, 2011, 13(10): 2786 - 2793.

12 MANSOORI Y, ZARGAR B K, SHEKAARI H, et al. Synthesis of thermally stable polyamides with pendant 1,3,4-oxadiazole units via direct polycondensation in ionic liquids [J]. POLYM BULL, 2012, 68 (1): 113 - 139.

13 COLE A C, JENSEN J L, NTAI I, et al. Novel Bronsted acidic ionic liquids and their use as dual solvent-catalysts [J]. J. Am. Chem. Soc., 2002, 124: 5962 - 5963.

14 ZHOU F Y, XIN B W, HAO J C. HSO_3-functionalized Brönsted acidic ionic liquids promote esterification of aromatic acid [J]. Chinese Science Bulletin, 2013, 58: 3202 - 3207.

15 张磊, 于世涛, 刘福胜, 等. 离子液体催化大豆油制备生物柴油[J]. 工业催化, 2007, 15(7): 34 - 37.
ZHANG Lei, YU Shitao, LIU Fusheng, et al. Synthesis of biodiesel from soybean oil catalyzed by ionic liquids [J]. Industrial Catalysis, 2007, 15(7): 34 - 37. (in Chinese)

16 吴芹, 陈和, 韩明汉,等. B 酸离子液体催化棉籽油酯交换制备生物柴油[J]. 石油化工,2006, 35(6): 583 - 586.
WU Qin, CHEN He, HAN Minghan, et al. Preparation of biodiesel oil from cotton seed oil catalyzed by ionic liquids [J].

Petrochemical Technology, 2006, 35(6): 583 – 586. (in Chinese)
17 程丹丹. Brønsted 酸性离子液体催化酯化反应的研究[D]. 郑州:郑州大学, 2009.
CHENG Dandan. Study on esterification catalyzed by Brønsted acidic ionic liquids [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2009. (in Chinese)
18 吴芹, 董斌琦, 韩明汉, 等. 新型 Brønsted 酸性离子液体的合成与表征[J]. 光谱学与光谱分析,2007, 27(10): 2027 – 2031.
WU Qin, DONG Binqi, HAN Minghan, et al. Synthesis and characterization of novel Brønsted acidic ionic liquids [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2007, 27(10): 2027 – 2031. (in Chinese)
19 鲍少华. 新型酸功能化离子液体的制备及其在有机合成中的应用[D]. 上海: 华东师范大学, 2012.
BAO Shaohua. Synthesis of acidic functional ionic liquids and their widening application in organic reactions [D]. Shanghai: East China Normal University, 2012. (in Chinese)
20 FORTUNATO R, AFONSO C A M, REIS M A M, et al. Supported liquid membranes using ionic liquids: study of stability and transport mechanisms [J]. Journal of Membrane Science, 2004, 242: 197 – 209.
21 KORE R, KUMAR D T J, SRIVASTAVA R. Hydration of alkynes using Bronsted acidic ionic liquids in the absence of Nobel metal catalyst/H_2SO_4[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2012, 360: 61 – 70.
22 侯亚伟. 功能化离子液体的制备、性能及应用的研究[D]. 上海: 华东师范大学, 2009.
HOU Yawei. Preparation, property and application of functional ionic liquids [D]. Shanghai: East China Normal University, 2009. (in Chinese)
23 WANG Y Y, GONG X X, WANG Z Z, et al. SO_3H-functionalized ionic liquids as efficient and recyclable catalysts for the synthesis of pentaerythritol diacetals and diketals [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2010, 322: 7 – 16.
24 王晓文. 磺酸功能化离子液体酸性与结构的关系研究[D]. 天津:河北工业大学,2015.
WANG Xiaowen. Theoretical studies on the connection between structure and acidic strength of the SO_3H functionalized ionic liquids [D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2015. (in Chinese)
25 PENG L C, LIN L, LI H, et al. Conversion of carbohydrates biomass into levulinate esters using heterogeneous catalysts [J]. Applied Energy, 2011, 88: 4590 – 4596.
26 SARAVANAMURUGAN S, RIISAGER A. Solid acid catalysed formation of ethyl levulinate and ethyl glucopyranoside from mono- and disaccharides [J]. Catalysis Communications, 2012, 17: 71 – 75.
27 李昌志, 王爱琴, 张涛. 离子液体介质中纤维素资源转化研究进展[J]. 化工学报, 2013, 64(1): 182 – 196.
LI Changzhi, WANG Aiqin, ZHANG Tao. Progress of conversion of cellulose resource in ionic liquids [J]. CIESC Journal, 2013, 64(1): 182 – 196. (in Chinese)
28 LIU H, ZHANG Y X, HOU T, et al. Mechanical deconstruction of corn stover as an entry process to facilitate the microwave-assisted production of ethyl levulinate [J]. Fuel Processing Technology, 2018, 174: 53 – 60.
29 刘娣, 林鹿, 曾珊珊, 等. 固体酸 SO_4^{2-}-SnO_2催化转化葡萄糖制备乙酰丙酸丁酯[J]. 林业化学与工业, 2013, 33(2): 66 – 70.
LIU Di, LIN Lu, ZENG Shanshan, et al. Conversion of glucose into butyl levulinate over solid acid SO_4^{2-}/SnO_2 catalyst [J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2013, 33(2): 66 – 70. (in Chinese)
30 XU G Z, CHANG C, ZHU W N, et al. A comparative study on direct production of ethyl levulinate from glucose in ethanol media catalyzed by different acid catalysts [J]. Chemical Papers, 2013, 67(11): 1355 – 1363.