

分 类 号: _____

密 级: _____

学校代码: _____ 10414 _____

学 号: _____ 2014160003 _____



江西师范大学

硕士专业学位研究生学位论文

面向水解和酯交换反应的碱催化剂制备 与性能研究

Preparation of alkaline catalyst and its catalytic performance in hydrolysis and transesterification reactions

许 姝

院 所: 化学化工学院

导师姓名: 陶端健

专业学位类别: 工程硕士

专业领域: 绿色化工过程

二〇一七 年 六 月

独 创 性 声 明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名：

签字日期：

年 月 日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解江西师范大学研究生院有关保留、使用学位论文的规定，有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的电子版和纸质版，允许论文被查阅和借阅。本人授权江西师范大学研究生院可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。

（保密的学位论文在解密后适用本授权书）

学位论文作者签名：

导师签名：

签字日期： 年 月 日

签字日期： 年 月 日

摘 要

随着人们环保意识的加强以及环境友好化学的发展,绿色化学逐渐成为研究热点。为克服传统碱性催化存在的腐蚀设备、污染环境、回收难等问题,新型碱性催化剂的研究方兴未艾。为此,本论文制备合成了两类碱性催化材料——碱性功能化离子液体和复合金属氧化物,并应用于水解和酯交换反应。具体研究内容包括以下三个部分:

1. 设计合成了 4 种氨基酸类离子液体,并应用于肉桂醛水解制备天然苯甲醛。研究表明,离子液体 $[N_{1111}][Pro]$ 表现出最优异的催化性能,反应 1 h,苯甲醛的收率高达 94%,选择性为 99%。此外,动力学实验和理论计算结果表明, $[N_{1111}][Pro]$ 催化此水解反应的活化能仅为 38.30 kJ mol^{-1} ,脯氨酸阴离子中仲胺 NH 和羧酸根 COO^- 的协同催化主导了肉桂醛的高效水解反应过程。

2. 设计合成了 3 种氨基多羧酸碱性功能化离子液体,应用于碳酸二甲酯(DMC)和乙醇(EtOH)高效制备碳酸二乙酯(DEC)酯交换反应。实验结果表明,离子液体阴离子中羧酸根越多,其催化活性越好,催化活性的顺序为: $[N_{2222}]_3[NTA] > [N_{2222}]_2[IDA] > [N_{2222}][Pipe]$ 。另外,还对该反应的时间、温度、催化剂的量以及反应物的摩尔比进行优化。在最优条件 2 h, 95°C , 1 wt.%, EtOH:DMC=4 下,DEC 的收率为 61%。

3. 制备合成了一系列不同摩尔比的复合金属氧化物 $(x)CeO_2/MgO(x=2.5, 6.5, 8.5)$,并应用于生物质衍生物的酯交换反应。 $(2.5)CeO_2/MgO$ 表现出最好的催化效果,5-羟甲基糠醛酯收率达 94%。通过 XRD 和 CO_2 -TPD 对 CeO_2/MgO 表征,结果表明 $(2.5)CeO_2/MgO$ 晶粒尺寸最小,具有更多能提供碱性位点的表面晶格氧,这使得其催化表现最佳。另外,在 $(2.5)CeO_2/MgO$ 的作用下,进一步探索了环状醇和长链烷基醇的酯交换反应,酯的收率均在 80% 以上。

关键词: 碱催化剂; 水解反应; 酯交换反应; 离子液体; CeO_2/MgO

Abstract

With the development of environment protection and sustainable chemistry, green chemistry has been attracted more and more attention. In order to overcome drawbacks of traditional alkaline catalysts such as equipment corrosion, environmental pollution and difficulty of catalyst recycle, study on new type of alkaline catalyst is growing rapidly with significant progress. In this thesis, two kinds of alkaline catalysts functionalized ionic liquids and bimetal oxides CeO_2/MgO were synthesized and their catalytic activities were also explored in hydrolysis and transesterification reactions. The details are as follows:

1. Four tetramethylammonium-based amino acid ionic liquids were designed and synthesized. The hydrolysis of cinnamaldehyde to natural benzaldehyde was investigated systematically using these four amino acid ionic liquids. The results indicated that tetramethylammonium proline ([N₁₁₁₁][Pro]) can be a powerful catalyst for the highly efficient hydrolysis of cinnamaldehyde, in which natural benzaldehyde was obtained with almost 94% yield and over 99% selectivity in 1 h. Moreover, kinetic study showed that compared with other catalysts, the catalytic system of [N₁₁₁₁][Pro] has a lower activation energy of 38.30 kJ mol⁻¹ in the hydrolysis reaction, indicating superior catalytic performance of [N₁₁₁₁][Pro]. Quantum-mechanical calculations further manifested that such high performance originates from the cooperative catalysis of the secondary amino and carboxyl group in the anion [Pro].

2. Three carboxylate ionic liquids were designed, prepared and used for the synthesis of diethyl carbonate (DEC) via the transesterification reaction of dimethyl carbonate (DMC) with ethyl alcohol (EtOH). The results indicated that the more carboxylate groups the ionic liquids have, the higher catalytic activities the ionic liquids show. The sequence is as follows: [N₂₂₂₂]₃[NTA] > [N₂₂₂₂]₂[IDA] > [N₂₂₂₂][Pipe]. The optimized reaction conditions was time of 2 h, temperature of 95 °C, catalyst amount of 1 wt.%, EtOH:DMC molar ratio of 4:1, in which the yield

was 61%.

3. A series of bimetal oxides CeO_2/MgO with different mole ratio ($x = 2.5, 6.5, 8.5$) were synthesized and used as catalysts for the synthesis of 5-hydroxymethyl furfural ester (5-HMF ester). The results indicated that $(2.5)\text{CeO}_2/\text{MgO}$ showed the best catalytic performance with 94% yield of 5-HMF ester. It is validated from the characterization results of XRD and CO_2 -TPD that $(2.5)\text{CeO}_2/\text{MgO}$ has the smallest crystallite size and possesses the largest amount of base site from surface lattice oxygen, resulting in the excellent yield of 5-HMF ester. In addition, the transesterification reaction of other alcohols such as cyclic alcohol and long chain alcohol using $(2.5)\text{CeO}_2/\text{MgO}$ as catalyst were further studied and all the yields of product esters were more than 80%.

Key words: Base catalyst; Hydrolysis reaction; Transesterification reaction; Ionic liquids; CeO_2/MgO .

目 录

摘 要	I
Abstract.....	II
目 录.....	IV
第1章 绪 论	1
1.1 引言.....	1
1.2 碱性催化剂研究进展.....	2
1.2.1 液体碱.....	2
1.2.2 固体碱.....	3
1.3 水解反应研究.....	4
1.3.1 腈类水解.....	4
1.3.2 酯类水解.....	5
1.3.3 肉桂醛水解.....	6
1.3.4 其他重要水解反应.....	7
1.4 酯交换反应.....	7
1.4.1 有机碳酸酯的合成方法.....	8
1.4.2 酯交换法反应催化剂进展.....	10
1.5 本论文的目的和意义.....	13
第2章 氨基酸类离子液体催化肉桂醛水解制天然苯甲醛	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 氨基酸类离子液体的制备与表征.....	17
2.2.3 反应过程及产率检测.....	18
2.2.4 理论计算方法.....	19
2.3 结果与讨论.....	19
2.3.1 不同催化剂的催化性能.....	19
2.3.2 反应条件优化.....	21
2.3.3 催化剂的回收.....	23
2.3.4 放大实验.....	23

2.3.5 肉桂醛底物拓展.....	24
2.3.6 催化机理研究.....	24
2.3.7 催化动力学研究.....	25
2.4 本章小节.....	28
第 3 章 四乙基铵羧酸类离子液体催化碳酸二乙酯合成	29
3.1 引言.....	29
3.2 实验部分.....	30
3.2.1 试剂与仪器.....	30
3.2.2 离子液体制备.....	31
3.2.3 离子液体催化碳酸二乙酯合成.....	31
3.2.4 定义 DMC 转化率, 选择性, DEC 产率	31
3.3 结果与讨论.....	32
3.3.1 不同催化剂的催化性能比较.....	32
3.3.2 不同反应条件对反应的影响.....	32
3.3.3 催化剂重复使用性.....	35
3.3.4 DMC 与其他醇的酯交换反应	35
3.4 本章小结.....	36
第 4 章 CeO₂/MgO 的合成及催化生物质衍生物酯交换研究	37
4.1 引言.....	37
4.2 实验部分.....	38
4.2.1 试剂与仪器.....	38
4.2.2 铈镁复合金属氧化物的制备.....	39
4.2.3 生物质衍生物的酯交换反应.....	39
4.2.4 铈镁复合金属氧化物的表征.....	39
4.3 结果与讨论.....	40
4.3.1 X 射线衍射分析 (XRD)	40
4.3.2 程序升温脱附 (CO ₂ -TPD)	41
4.3.3 催化剂的催化性能比较.....	41
4.4 本章小节.....	43
结论与展望	44
参考文献	45
在读期间公开发表论文 (著) 及科研情况	58
致 谢.....	59

第 1 章 绪 论

1.1 引言

化学工业作为整个工业体系的基础工业之一，在推动人类进步的同时，也给全球的生态环境造成了极大的负面影响。美国 Toxics Release Inventory 在 1994 年的统计结果就指出，化学工业排放的废弃物甚至达到了其他几大污染行业排放量的总和，并且排放量处在一个不断增加的状态，这给整个地球生态带来了巨大的压力。因此，研究者们从 20 世纪 90 年代开始，提出绿色化学的理念，发展新的化学技术，从而对现有的化工生产工艺改造升级，以期解决由化工行业引起的环境问题。

绿色化学(Green Chemistry)，又称为环境友好化学(Environmentally Friendly Chemistry)，即通过化学的方法从根本上杜绝污染废弃物的产生和排放。目前绿色化学的研究方向为：提高反应体系的原子经济性，使用更加绿色环保的反应原料、催化剂、溶剂，大力开发可再生资源以及增加产品的可循环利用性能等。各国为表示对该理念的赞同，大力推行，部分国家采取了奖励措施。我国在 1998 年就召开了首届国际绿色化学高级研讨会，美国于 90 年代，设立专门的“总统绿色化学挑战奖”。

在绿色化学的大背景下，传统的石油化工及精细化工等相关化学工业反应纷纷改造升级。如：水解、酯交换、酯化、Henry、mannich 反应、烷基化、石油裂解等。人们积极努力的研究，希望通过催化剂的更新解决反应体系中存在的问题。希望达到的目标有：反应成本的降低、反应效率的提高、催化剂使用寿命的延长、反应条件的温和以及更加环保。其中，碱性催化剂在工业应用中十分广泛，通常具有反应温度低、副产物少、反应转化率高的特点。同时，传统碱性催化也存在着腐蚀设备、污染环境、回收难等问题。随着人们环保意识的加强以及环境友好化学的发展，新型碱性催化剂研究步伐逐渐加快。

1.2 碱性催化剂研究进展

碱催化剂根据催化剂在反应物中的状态可以分为液体碱和固体碱。液体催化剂活性好，选择性高，但不易于产品分离。固体碱催化剂的活性和选择性一般不如液体碱催化剂，但催化剂的分离比较容易分离。

1.2.1 液体碱

根据一般碱的反应机理，目前传统的碱性催化剂大多是碱的化合物，如 K_2CO_3 、 $NaOH$ 、 KOH 、 $KOCH_3$ 、 $NaOCH_2CH_3$ 、 Na_2CO_3 、 $NaOH$ 、DBU、TMG、三乙胺，等有着回收困难，腐蚀设备，产物浪费严重等缺陷。

近年来，离子液体作为一类绿色反应介质和催化剂蓬勃发展起来，为传统的碱性材料合成注入了新的活力。碱性功能化离子液体具有传统碱和离子液体的双重特性，使得它在许多碱性催化反应中表现出传统碱性催化剂所达不到的效果。

1974 年，Edward^[1]报道了 $[AlX_4]$ 类复合离子液体。这类离子液体的酸碱性可以通过加入 $AlCl_3$ 的量来调节，当体系中 $AlCl_3$ 摩尔分数 $x < 0.5$ 时，就会出现 $[Cl]^-$ 与 $[AlCl_4]^-$ ，使得体系呈现出碱性。这是发现的第一个碱性离子液体。根据广泛实用的 Brønsted 的质子理论和 Lewis 的电子理论划分，可将碱性功能化离子液体分为 Brønsted 碱性离子液体和 Lewis 碱性离子液体。

1) Brønsted 碱性离子液体

以氢氧根、硫酸氢根、磷酸二氢根为阴离子的离子液体能接受质子，具有潜在的 Brønsted 碱性。 $[BmIm]OH$ 是被研究的比较早的 Brønsted 碱性离子液体，在很多反应中有着很好的应用。

2) Lewis 碱性离子液体

以乳酸根^[2]、羧酸根^[3]、氨基、二氰胺根^[4]、咪唑阴离子^[5]、卤素负离子^[6]为阴离子的离子液体能给电子对，具有潜在的 Lewis 碱性（图 1-1）。近年来，利用 Lewis 碱性离子液体对 CO_2 、 SO_2 、 H_2S 等有毒有害气体的固定和转化研究得到了很大进展。

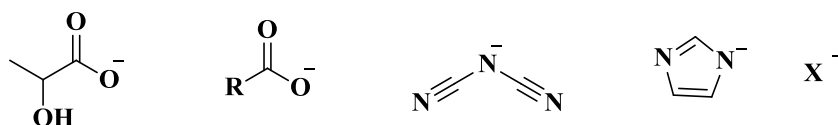


图 1-1 常见碱性离子液体（结构式中 R 可以表示不同取代基，X 为卤素）

1.2.2 固体碱

固体碱由于易分离,重复性好等优点已经广泛应用。随着世界可持续发展的需要以及绿色化学的发展,固体碱催化剂的研究成为重点。目前固体碱催化剂主要分为三种类型:无机碱催化剂、有机碱催化剂以及有机无机复合碱催化剂。其中,无机碱催化剂的研究最为广泛,主要包括:负载型金属氧化物、水滑石类固体碱催化剂和复合金属氧化物等^[7]。

1) 负载型金属氧化物

金属氧化物比表面积一般较小,可以通过负载的方法将金属氧化物负载在一些高比表面的多孔载体上,而负载上去后,由于活性组分和载体之间相互作用,往往会产生一些更好的催化作用。目前负载型固体碱的载体主要有三氧化二铝和分子筛,此外也有用活性炭、氧化镁、氧化钙、二氧化钛等作为载体的。负载的前驱体物种主要为碱金属、碱金属氢氧化物、碳酸盐、氟化物、硝酸盐、醋酸盐、氯化物、和叠氮化物。负载催化剂的制备方法主要有金属沉积法、浸渍法、微波辐射法^[8,9]等。

2) 水滑石类固体碱催化剂

水滑石类材料是层状双金属氢氧化物(LDH),其结构式为 $[M_1^{2+}M_2^{3+}(OH)_{2(x+1)}](A^{m-})_{1/m} \cdot nH_2O$,其中, $M_1=Mg, Zn$ 或 Ni , $M_2=Al, Cr$ 或 Fe , A^{m-} 可以是 Cl^- , CO_3^{2-} 等^[10]。当 M_1 为 Mg 、 M_2 为 Al 时,这种水滑石类催化剂表面同时具有酸碱活性位,适当地改变镁铝比以及起中和作用的阴离子可以改变层板氧原子的电荷密度,从而调变这类催化剂表面酸碱活性位的比例^[11]。

3) 复合金属氧化物

目前,碱性金属氧化物正在从传统单一组分化合物向复合金属氧化物(二元甚至多元)延伸。随着人们对复合氧化物功能材料的功能-结构-制备关系认识的开展与深入,其结构和组成的设计以及定向制备逐渐受到各国研究者的高度重视。

铈是人类应用最早的稀土元素,也是目前应用最广、用量最大的稀土元素。随着现代技术的发展,其应用范围不断扩大,用量也成倍地增加。二氧化铈作为铈元素常见的一种氧化物,具有独特的功能,被研究者广泛认可^[12]。关于二氧化铈复合金属氧化物的合成与运用,有待进一步开拓。

1.3 水解反应研究

水来源广泛，价格便宜，是地球上自然丰度最高的“溶剂”。作为化学反应的介质也已受到了广泛的关注与研究。近几十年来，在水中开展了一系列化学研究，如水解反应、水合与脱水反应、氧化还原、重排等反应。其中，水解是指以水作为反应介质将某一化合物水解成两个或者多个较简单化合物的过程，水分子的氢原子和部分参与被裂解化学键的任意一侧起反应^[13]。目前，腈类、酯类、生物质、醚类、卤代烷等物质的水解均在文献中被报道。

1.3.1 腈类水解

1) 腈类化合物介绍

腈类化合物是一种重要的化工原料，其结构中含氰基(-CN)，通式为 R-CN。腈类化合物种类较多，工业中被广泛应用的主要有丙烯腈、乙腈、苯甲腈、苯乙腈、对羟基苯乙腈等等。由腈类化合物可以生产酰胺、酸、酯等一系列下游产品，因此腈类化合物在医药、化工等行业中得到广泛应用^[14,15]。

2) 水解机理

氰基活泼的反应活性，在强酸或者强碱催化作用下均能进行水解反应。腈的水解在有机合成工业上有着重要地位，目前被广泛应用于羧酸、氨基酸、酰胺等一系列化工原料的制备。另外，目前废水处理过程中，含氰基的有机废水是重点对象，利用酸碱催化对废水进行无害化水解处理。因此，通过研究腈类化合物的水解反应的特点并掌握其水解规律，对于化学工业生产以及环保清洁等领域均有极大帮助。

工业上目前主要使用强酸或者强碱催化腈类的水解，生成酸胺后进一步水解得到羧酸^[16,17]，图 1-2 描述了腈类化合物在碱性条件下的水解反应的水解机理。

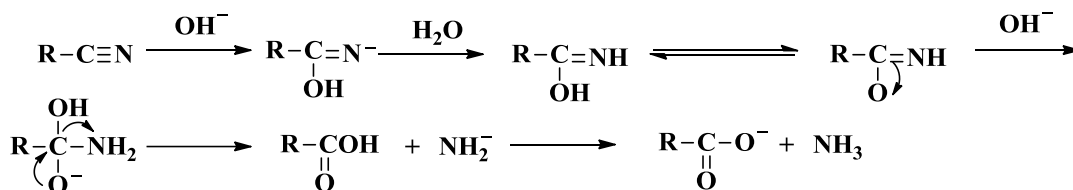


图 1-2 碱性条件下腈类化合物的水解机理

3) 水解研究进展

早在 20 世纪 30 年代,就有文献报道^[18,19]常温常压下腈类化合物的水解反应。传统采用化学法使得腈类水解,但是因水解过程中其需要强酸(强碱)、同时伴有副产物多、产量低、环境污染严重的缺点,大大地限制了此法在工业上的实际应用。上世纪 90 年代,科学家们开始了在超(近)临界水中水解腈类化合物的研究。至今,超(近)临界水中水解反应的研究都不系统,研究相对比较深入的,比如: Krammer 等^[20,21]探索了超临界水体系中乙腈和苯甲腈的水解反应; Iyer 等^[22]则测定了一系列饱和及不饱和脂肪族腈类的水解反应。

1.3.2 酯类水解

1) 酯类化合物的介绍

酯类化合物多为中性无色液体,碳数较低的具有果实的香味。大多被用作有机化合物以及清漆的溶剂,除此之外,还可用作一些药物和有机酸的萃取剂。近年来,该化合物被重新开发用作粘合剂和生物促进剂,成为颜料、医药、化工行业的原料。

2) 水解机理

酯类化合物通过水解,得到一分子酸和一分子醇。通过水解鉴定所得酸和醇的结构,就得知酯的结构,这对于工业上推断酯的结构很有帮助。酯水解反应的研究过程,科研工作者已经进行了大量的研究工作: Bende 与 Marlie 等用同位素交换和动力学效应实验为酯 BAc_2 水解机理提供了重要证据^[23,24]; Collette 通过研究酯类化合物的红外吸收谱与水解速率常数之间的关系,建立了二者之间的关系^[25]。

目前,工业上在碱性或酸性条件均可实现酯的水解,图 1-3 描述了在碱性作用下酯类化合物的水解机理。

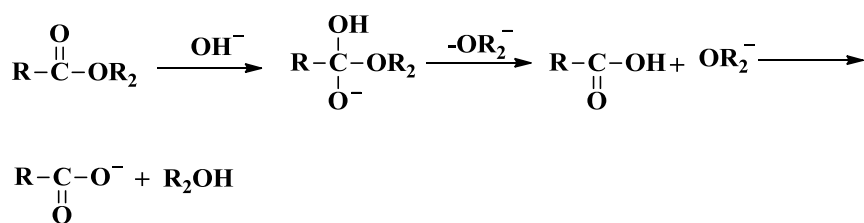


图 1-3 碱性条件下酯类化合物的水解机理

3) 催化剂进展

目前,已有很多关于酯的水解报道。常用催化剂主要包含金属氧化物、离子

液体等。

郭翔海^[26]等通过制备一系列负载型 γ - Al_2O_3 催化剂,用水解 1,2-丙二醇中含有的微量碳酸丙烯酯(PC)来衡量催化剂的性能。最终发现,在 γ - Al_2O_3 添加碱性氧化物后比添加酸性氧化物的活性更高,担载 20%wt 的 MgO/γ - Al_2O_3 催化性能最优。

中科院兰州化物所^[27]用咪唑离子液体催化碳酸乙烯酯(EC)水解制备乙二醇(EG)的反应中。在 0.5%wt, $n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{EC})=3$, 100 $^{\circ}\text{C}$, 3 h 反应条件下, EC 的转化率和 EG 的收率均达到了 100%。咪唑类离子液体具有稳定性好,催化活性高的特点。

2010 年,中科院过程所^[28]所用 BmimOH 与 BmimBF_4 得到新型复合离子液体,同样用于 EC 的水解反应。该离子液体的重复性能也很好,在重复 5 次后, EC 的转化率可达 93%, EG 的选择性高达 99%。

1.3.3 肉桂醛水解

1) 肉桂醛水解

肉桂醛是一种醛类化合物,存在于肉桂油、斯里兰卡油、藿香油、风信子油和玫瑰精油中,在医药、化工、食品工业、香料香精等行业均有广泛的用途^[29]。值得一提的是,我国肉桂油资源十分丰富,特别是在广东、广西和云南等地广泛种植了肉桂树。

2) 水解机理

肉桂醛通过氧化法和水解法可得到国际上十分紧俏香料之一的天然苯甲醛。其中,肉桂醛通过碱性水解的工艺简单(图 1-4),且反应环境友好,因此引起研究者的兴趣。

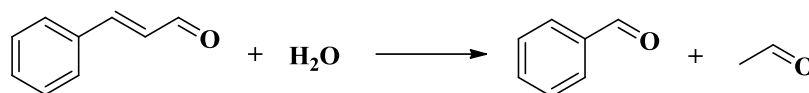


图 1-4 在催化剂的作用下水解过程

3) 催化剂进展

肉桂醛水解主要是克服肉桂醛与水不互溶这一问题。目前,催化剂的探究也以此为基础,通过在反应中加入相转移催化剂、表面活性剂以及环糊精的方式促进反应的进行。

崔建国等^[30]研究了在聚乙二醇-1500/NaOH, 70 ℃ 作用下, 2.5h, 苯甲醛的收率达 52%。产率不高, 另外, 相转移催化剂有毒的缺点。环糊精具有环外亲水、环内疏水的特殊结构, 这使得其对于有机分子的水相反应具有一定的催化作用^[31]。陈鸿雁^[32]以 β -环糊精为催化剂探究了肉桂醛水解反应, 反应十分温和, 仅为 50 ℃, 也降低了反应的活化能, 但是还是存在产率低的问题, 苯甲醛最终的收率只有 42%。

1.3.4 其他重要水解反应

1) 农药水解

农药水解是农药环境行为中一个重要的研究方向, 大致可分为三种类型: 化学水解, 生物水解以及光水解。经研究表明, 农药分子中都存在可水解的化学结构, 如: 氨基甲酸酯类农药、苯氧羧酸类农药、磷酸酯类农药、醚类农药、酚类农药和酰胺类农药。通过水解反应可以使农药进行降解, 以降低农药对环境带来负面影响。

2) 酰胺水解

酰胺水解是一类非常重要的反应, 被用作生物体内肽键水解的模拟反应, 这将大大促进化学与生物学科的共同发展。酰胺作为羧酸的衍生物, 构造上可看做羧酸分子羧基上的羟基被氨基 ($-NHR$) 或烃氨基 ($-NR_2$) 取代而成的化合物。

1.4 酯交换反应

有机碳酸酯是作为一种用途广泛的化学品, 化工以及制药领域有应用^[33,34]。目前常用的碳酸酯包括: 碳酸丙烯酯 (PC)、碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸二乙酯 (DEC)、碳酸二苯酯 (DPC) 等。大多数碳酸酯低毒、气味无刺激性可作为溶剂去除油渍。另外, 部分有机碳酸酯还是很好的润滑剂。具体用途参见图 1-5。

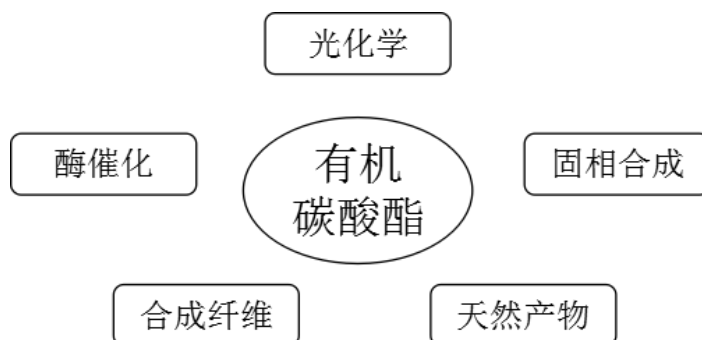


图 1-5 有机碳酸酯的用途

1.4.1 有机碳酸酯的合成方法

有机碳酸酯主要是通过光气法、氧化羰化法、尿素醇解法和酯交换法等合成方法得到。其中，光气法^[35-38]曾经是工业化制备碳酸酯的重要合成路线之一。然而，随着大众环保意识的增强，化学工业正逐渐向绿色环保方向发展，原料光气是一种剧毒物质，目前该法正逐渐被放弃。为了得到更加绿色的合成过程，科研工作者开展了大量的研究工作。氧化羰化法、尿素醇解法和酯交换法就是属于比较绿色的合成工艺流程。

1) 氧化羰基化法

氧化羰基化法^[39-41]通常在高温、高压的条件下完成，生产条件十分苛刻。大大增加了生产过程中的投入，并且存在安全隐患，不适合进行大规模的工业化生产。例如，从 1970 年左右开始研究的苯酚氧化羰基化反应，一般在 90 个大气压，140 ℃ 条件下进行，使用贵金属钯化合物作为催化剂。Chalk 等^[42]首先于上世纪 70 年代申请了碳酸二苯酯（DPC）的专利，其催化剂体系是在碱（如叔芳胺）存在下，以 VIII B 族金属盐为催化剂，苯酚经过氧化羰基化法达到合成 DPC 的目的（图 1-6）。

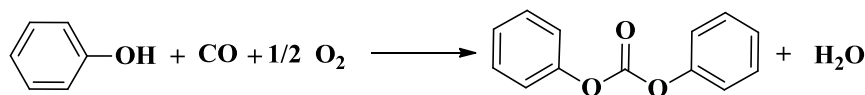


图 1-6 苯酚经过氧化羰基化法达到合成 DPC

2) 尿素醇解法

尿素醇解法^[43,44]利用尿素与烷基醇反应。主要的反应物尿素价格低廉，可以很好地控制生产成本。然而，通过尿素醇解制备酯的收率并不高，在加热温度较高的情况下，尿素会自身分解。因此，到现在为止我们也没有看到工业化中用尿素醇解法生产酯的文献报道。Wang 等^[45]采用金属氧化物为催化剂，通过尿素和乙醇合成碳酸二乙酯（DEC），通过研究各种金属氧化物发现，ZnO 的活性最高，可能与 ZnO 的具有酸碱双功能有关系（图 1-7）。在该篇文献中，在尿素/乙醇摩尔比 10:1，ZnO 用量 6 wt%，反应温度 190 ℃，反应时间 5 h 的最优条件下，DEC 的最产率率可为 14.2 %，与此同时还得到大量的副产物 N-乙基氨基甲酸乙酯（N-EEC）。

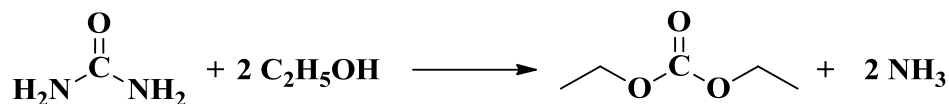


图 1-7 尿素和乙醇合成碳酸二乙酯

3) 酯交换反应法

酯交换反应法是指反应过程中将酯与其他酯、脂肪酸、醇混合，通过酰基的交换或分子之间进行重排得到一种新酯的方法^[46-55]。酯交换法中大多使用安全无毒或毒性较低的原料，可以做到从根本上解决化学工业对环境造成污染的问题。通过比较，我们发现酯交换法是最具竞争力与优势的碳酸酯合成工艺。

I. 碳酸甲乙酯（EMC）作为最简单的有机碳酸酯之一，在有机合成和锂电池领域均广泛使用^[56,57]。通过碳酸二甲酯和碳酸二乙酯两酯之间交换反应可得到 EMC。反应过程具有简单、能耗低、成本低、产物碳酸甲乙酯的纯度高优势。反应如图 1-8 所示：

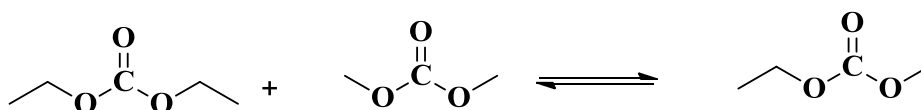


图 1-8 碳酸二甲酯和碳酸二乙酯交换反应合成 EMC

II. 通过酯和相应醇反应可以得到相应的长链烷基碳酸酯（图 1-9）^[58,59]。目前，研究的比较多的有：碳酸二乙酯（DEC）是结构最简单的对称的碳酸酯，在纺织印染、树脂溶剂、油漆工业、塑料加工等工业领域用途广泛^[60,61]。碳酸二丁酯（DBC）可用作润滑油的基材，用于金属除油、皮质加工等行业^[62]。另外，DBC 可通过反应制得聚合物单体碳酸二苯酯，进而合成聚碳酸酯。碳酸二正辛酯（DOC）除了合成的中间体及化工生产原料的用途，因其自清洁性、无毒的独特性能，在化妆品、护肤等日化行业备受欢迎^[63]。碳酸二月桂酯（DDC）是目前研究报道中碳链最长的碳酸酯，通常由十二醇（月桂醇）酯交换获得。通过文献调查发现，欧美等国已陆续报道了长链碳酸酯的性能探索，欧洲和日本均有国家生产了主要成分为 DDC 的润滑油^[64]。

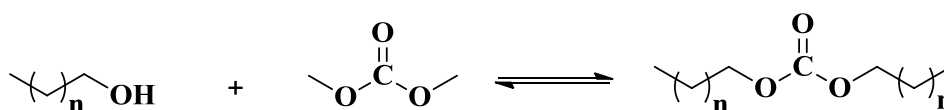


图 1-9 酯和相应醇反应可以得到相应的长链烷基碳酸酯

III. 除了碳酸二乙酯、碳酸二丁酯、碳酸二正辛酯、碳酸二月桂酯的直链碳酸酯。另外，通过酯和具环状结构的醇反应，亦可得到相应的环状碳酸酯。例如，我们之前提到的碳酸二苯酯（DPC），我们可以通过苯酚与 DMC 的酯交换反应来制备（图 1-10）。

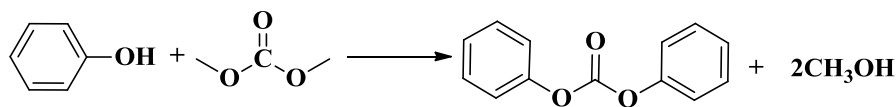


图 1-10 苯酚与 DMC 的酯交换反应制备 DPC

1.4.2 酯交换法反应催化剂进展

酯交换反应作为一种重要的有机化学反应，催化剂分为可以碱、酸、生物酶三大类。其中，碱性催化剂在酯交换反应中的应用最为广泛，大致可分为均相和非均相两大类。一般来说，均相催化剂效率高，产物选择性高，但催化剂可重复利用性不高、产物与体系的分离较难实现的问题；另外，非均相反应中，催化剂的活性、选择性较低以及产物的产率不高，但是，催化剂后期的回收及重复利用较为方便。

1) 均相催化剂

根据一般酯交换的反应机理，传统的碱对酯交换反应均有一定的活性。目前报道用于酯与醇的酯交换合成均相催化剂大多都是碱金属或碱金属的化合物。此外，碱性功能化离子液体作为一种新型碱性材料，其催化反应也得到了普遍的研究与认可。

I. Gan Hong^[65]等研发了 Li, CaH₂, LiOCH₃ 等碱金属催化剂，用于碳酸二甲酯（DMC）与乙醇制备碳酸甲乙酯（EMC），这类催化剂在该反应中都表现出了一定的催化活性，但是反应时间较长，达到了 72 h。卓广澜^[66]利用 Bu₂SnO 催化 DMC 和 DEC 酯交换反应，A.Shaikh^[67]研究在了同样的催化剂作用下，半天时间，DMC 转化率为 84 %，EMC 的收率为 72 %。

II. 王庆印等^[68]以 K₂CO₃ 为催化剂，一个大气压下，温度 140 °C，时间 4 h，反应物 DMC/的摩尔比为 1:3，催化剂用量 1 wt%，DMC 转化率为 89.1 %，碳酸二异丁酯（DIBC）的收率为 70.0 %，碳酸二叔丁基酯（DTBC）收率为 10.3%。冯秀丽等^[69]通过对常用的钾盐进行探究，发现在钛酸钾（K₂TiO₃）的作用下，DEC 可获得最高的收率。具体描述为：K₂TiO₃，140 °C，2 h，DMC/乙醇=1:3，1.0 wt%，DMC 转化率为 72.1 %，DEC 收率为 60 %。巫森鑫等^[70]研究了棉籽油和甲醇的

在 KOH 作用下的酯交换反应，考察了温度、催化剂浓度、时间等多个因素对于该反应的影响。并且，通过建立动力学模型，以此估算出酯交换反应在不同温度下速率常数计算出反应的活化能。最终得出该催化剂作用下的催化剂的量和最适合的温度。

III. 彭亮等^[71]报道用 CH_3ONa 催化碳酸甘三酯和大豆油的酯交换反应。探索时间、温度、催化剂的量、反应物的量四个因素的影响。结果表明：催化剂的量对该反应影响最大。同样，王红星等^[72]也采用甲醇钠为催化剂，探索温度、醇酯比等有关因素对碳酸二甲酯转化率和碳酸二乙酯收率的影响。进一步对该反应建立动力学模型，最终得到了该反应的动力学方程。并对该模型进行了方差理论检验，验证了模型的正确性。Hernando 等^[73]采用 NaOH 为催化剂，在微波连续反应系统下催化菜籽油和甲醇生成菜籽油甲酯的反应，并与常规的加热方法进行了比较，结果表明微波加热条件下，反应速率更快，而且菜籽油甲酯收率更高。M.A.P.J.Hacking 等人^[74]用 Na 催化 DMC 与正丁醇反应合成碳酸二正丁酯(DBC)。具体过程为：金属 Na 在正丁醇中溶解，然后加入碳酸二甲酯 (DMC)，升温回流。反应结束后，收集 $201^\circ\text{C}\sim 204^\circ\text{C}$ 的馏分即为 DBC，通过计算得到结果，DBC 的产率 88%。该法只适用于小剂量制备，不适合放大生产。

IV. 除以上的传统碱土金属外，近年来，离子液体作为一类型新的绿色溶剂和高效催化剂受到了工业领域和学术领域的广泛关注。离子液体在酯交换反应上的应用也越来越多。由于离子液体具有特殊的化学性质，在很多方面存在着潜在的应用前景，在催化领域得到大量的应用^[75,77]。目前，离子液体已经成功的应用在烷基化，酯交换，酯化和缩酮等许多反应中^[78,83]，并且表现出很好的催化活性和选择性。

Han 和 Luo^[84]报道了以 [Bmim]OH 为催化剂催化 DMC 与正戊醇合成碳酸二戊酯，在最佳的反应条件下，碳酸二戊酯的产率达到 75.8%。

刘涛等^[85]设计合成了一系列碱性功能化离子液体，用于碳酸二异辛酯 (DEHC) 的合成。最终反应显示，在离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑苯甲酸盐 ([Bmim][(C₆H₅)COO]) 催化作用下 DEHC 的收率最高。[Bmim][(C₆H₅)COO] 催化合成 DEHC 的适宜反应条件为： 130°C ，2 wt%，6 h，DMC 与 EHOH 的摩尔比为 1:4。在以上条件下，DMC 转化率达 100%，DEHC 选择性达 86.35%。文章中还对离子液体对本反应的作用进行了反应机理的推导。

李雪菲^[86]等成功合成了一种重要的咪唑类离子液体中间体 1-丁基-3-甲基咪唑溴盐 ([Bmim]Br)，进一步得到碱性功能化离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑碱 ([Bmim]OH)、1-丁基-3-甲基咪唑咪唑盐 ([Bmim]Im)。通过红外、核磁等表

征方法确定上述合成的离子液体的结构。在[Bmim]Im 的作用下, 催化大豆油与无水甲醇进行酯交换得到生物柴油。同时也考察了[Bmim]OH 对该反应的催化表现。研究表明, 1-丁基-3-甲基咪唑咪唑盐[Bmim]Im 在本反应中的表现更加突出, 催化剂的稳定性好且可重复利用。

我们课题组^[87]合成了五种季氨氨基酸类离子液体([N₂₂₂₂][AA]), 并应用于碳酸二甲酯与正丁醇的酯交换反应中。在最佳反应条件下(110 °C, 4 h, BuOH/DMC= 4, 0.5 wt%), 相比其他四种离子液体, 脯氨酸离子液体[N₂₂₂₂][Pro]具有最好的催化性能, 碳酸二丁酯的产率达到 72 %。并且借助量子力学计算证明[N₂₂₂₂][Pro]具有协同催化性能, 同时能活化正丁醇与碳酸二甲酯, 从而表现出更好的催化活性。结合计算, 提出了一个合理的反应机理, 同时对重复利用性能进行实验研究, 重复使用五次发现无明显失活。

2) 非均相催化剂

非均相催化剂被视为一类具有发展前景的催化材料。具体的优势表现为: 催化剂的再生及分离较简便、不腐蚀管道、绿色环保。

非均相催化剂是一类能够给出电子或接受质子的固体, 其活性中心具有较强的供电子或接受质子的能力。目前, 酯交换反应中常用的非均相催化剂主要包括有机-无机杂化材料、负载型和金属氧化物三大类型。

I. 文献^[88]报道将有机胺(TBD)固载到分子筛 MCM-41 的表面上, 制备了 MCM-41-TBD 材料, 并考察其在 DEC 与苯甲醇的酯交换反应中的催化表现。通过与其它催化剂相比, MCM-41-TBD 催化性能最佳, 8 h 后苯甲醇转化率达 100 %。但是, 有机-无机杂化材料本身存在一些问题, 如活性组分易流失、循环利用性差等。

II. Veldurthy^[89]等制备了负载型 CsF/ α -Al₂O₃ 催化剂, 用于 DEC 与一系列醇类化合物的反应中。该课题组进一步探索了几种固体碱催化剂: 氟化的水滑石、MgLa 混合氧化物、纯的 CsF、CsF 负载在 Al₂O₃(α/γ)、纯 KF、CsF 负载在 Al₂O₃(α/γ), 以 DEC 与苯甲醇的反应为模型反应, 考察了材料的碱性质(碱强度与碱中心数目)与催化活性之间的关系^[90]。通过 CO₂-TPD、DSC、MAS 以及热量多种表征手段, 最终结果表明 MgLa 混合氧化物有最高的碱强度。酯交换反应三个半小时后, 转化率可达到 100 %, 反应速率与碱中心的数目及碱强度呈正比的关系。但是负载型 CsF/ α -Al₂O₃ 是与结论不一致, 碱中心和碱强度都不是最大的, 却表现最高的反应活性, 45 min 后转化率即可达到 100 %。推测的原因是 CsF/ α -Al₂O₃ 具有一定的亲核性质, 这导致催化剂易与醇作用形成中间体进而提高了反应效率。

III. 随着纳米技术的持续发展与进步, 金属氧化物的合成及应用也加快了发展的脚步。

Adam 等^[91]通过了微乳法得到了前驱体 CaCO_3 纳米晶体, 再经过进一步锻烧处理, 最终获得粒径为 10-30 nm 的 CaO 纳米级金属氧化物。将这种材料应用到 DEC 与苯甲醇酯交换合成有机碳酸酯的反应中, 3h 后, 苯甲醇基本没有亦没有检测到副产物。

沈振陆^[92]采用沉淀法合成了 MgO 、 La_2O_3 、 ZnO 和 CeO_2 几种金属氧化物在 DMC 和 DEC 酯交换反应, 最终得活性顺序为: $\text{MgO} > \text{ZnO} > \text{La}_2\text{O}_3 > \text{CeO}_2$ 。通过 CO_2 -TPD 表征, MgO 碱性适中, 使得 EMC 的产率最佳。

梁宇泽^[93]等人制备了 NiMgAl 复合金属氧化物用于甲醇与大豆油反应制备生物柴油的反应。先通过沉淀法制备出三者的水滑石化合物, 在经过进一步的煅烧得到复合金属氧化物。在反应德众研究了金属的摩尔比, 温度等因素对于生物柴油转化率的影响。当 Ni/Mg/Al 的摩尔比为 0.64:2.36:1, 4 wt%, 65 °C 时转化率最高, 可达 92.8 %。

Gryglewicz^[94]等制备了 MgO , CaO , BaO , Al_2O_3 等多种金属氧化物, 用于油脂和碳酸酯的酯交换反应, 制备出了性能十分有益的润滑油。反应条件十分温和, 在一个大气压, 100 °C, 得到 98.5 % 的 2-乙基己酯, 相同的条件下, 可得到, 3,5,5-三甲基己酯。

Martin^[95]等研究了不同摩尔比 (1.8~7.2) 的 Mg-Al 混合氧化物, 复合金属氧化物由水滑石状的前驱体 450 °C 的热预处理得到。之后用作菜籽油的酯交换反应的催化剂。通过研究了不同摩尔比的 Mg-Al 混合氧化物对于碱性位点的影响以及 MgO 尺寸, 比表面积、酯的转化率。

1.5 本论文的目的和意义

水解和酯交换反应是化工行业中常见的两类反应。随着人们环保意识的加强以及环境友好化学的发展, 传统反应均需要转化升级, 以催化剂的研究和改进为主要的方向。

新型碱性催化剂的不断发展与更新, 以碱性功能化离子液体和复合金属氧化物为代表在均相与非均相催化反应中均有十分突出的表现。本论文着重探索了碱性功能化离子液体以及复合金属氧化物两种催化剂在水解和酯交换反应的运用。具体包括以下三个方面:

1) 香料天然苯甲醛的合成

本工作通过合成低毒性，高生物相容性及可生物降解氨基酸类离子液体，用于水解肉桂醛制备天然苯甲醛。并结合理论计算，证明了脯氨酸阴离子中仲胺 NH 和羧酸根 COO⁻ 的协同催化主导了肉桂醛的高效水解的推测。

2) 燃料添加剂碳酸二乙酯的合成

通过对离子液体阴离子羧基数量的调控，设计合成了一系列羧基功能化的碱性离子液，应用于碳酸二甲酯与乙醇合成碳酸二乙酯。研究发现，当阴离子中具有三个羧基时，具有最佳的催化效果。并且探讨了该离子液体在其他醇反应中的适用性。

3) 生物质衍生物酯的合成

设计合成了不同摩尔比的铈镁复合金属氧化物，用于 5-羟甲基糠醛酯的制备。通过调控 Ce/Mg 摩尔比，调节 CeO₂/MgO 的碱性，以获得不同的催化性能。通过 XRD 和 CO₂-TPD 表征金属氧化物的结构和碱性，解释催化性能。

第 2 章 氨基酸类离子液体催化肉桂醛水解制天然苯甲醛

2.1 引言

苯甲醛是世界上第二大香料化合物, 广泛应用于食品、饮料、化妆品、制药等行业^[96]。随着人们对食品安全和天然香料的苛求, 天然苯甲醛被使用的越来越普遍。因此, 天然苯甲醛的需求快速增长, 天然苯甲醛的生产也得到备受关注^[97]。

天然苯甲醛传统的制备方法是通过苦杏仁苷的碱性水解获得。然而, 这种技术会不可避免地形成副产品——剧毒的氰化氢, 为了安全起见, 需要采取一系列分离措施, 这一系列的费用很高。从绿色和可持续的原则考虑, 从含有 80 % 肉桂醛的肉桂油合成天然苯甲醛, 被认为是一个替代路线。但关键问题是, 肉桂油和肉桂醛都是难溶于水的, 这导致天然苯甲醛只有低的收率。因此, 为了改善这样的情况, 近临界水、改性天然聚合物和碱性的水滑石催化剂, 均被报道用于促进反应的进行^[98-100]。例如, 近临界水是一个很好的溶剂通过提高肉桂醛的溶解度来加速反应的进行^[100]。此外, β -环糊精和 2-羟丙基- β -环糊精作为肉桂醛的氧化催化剂也被报道了^[101,102]。Al-Mg 水滑石催化剂用于生产天然苯甲醛也有一个可观的收率^[103]。尽管初步成功了, 但是产物的选择性和收率过低、苛刻的反应条件 (553 K 高温, 高压的 15 MPa) 以及复杂的催化剂制备过程使得这些结果并不完全令人满意。因此, 为了在温和条件下能高效获取天然苯甲醛, 需要发展更加绿色高效的催化剂。

目前, 离子液体(ILs)作为一个很有前景的催化剂和绿色溶剂备受关注^[104]。大多数离子液体具有许多特殊的理化性质, 如: 结构变化、粘度低、化学热稳定性好、溶解度显著、易回收。因此, 这些特性为气体吸收、催化、生物转化、电化学等领域带来了新的机遇^[105-108]。然而, 目前没有将离子液体作为水解肉桂醛的催化剂和溶剂以获得天然苯甲醛的研究报道。在众多的品种中, 源自生物资源的氨基酸类离子液体被认为是低毒性的, 还具有高生物相容性和可生物降解的特点^[109-113]。那么, 这对于保存苯甲醛的天然性具有很大的研究价值。

因此, 在这个工作中, 一系列氨基酸类离子液体([N₁₁₁₁][AA])被用作肉桂醛

水解制备苯甲醛的催化剂（图 2-1）。在论文中详细讨论了不同反应参数对反应的影响，如反应时间、温度、催化剂的量、反应物摩尔比。通过水解反应动力学的探讨，得出了本反应的动力学参数（反应速率常数、活化能）。最后，我们提出一个关于[N_{III}][Pro]催化可能的反应机理。

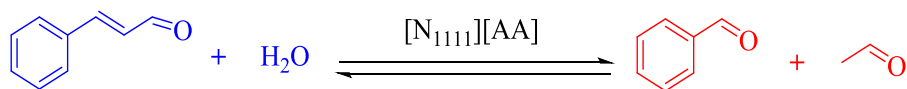


图 2-1 肉桂醛水解制备苯甲醛反应过程

2.2 实验部分

2.2.1 试剂与仪器

表 2-1 实验中所用试剂的纯度和生产厂家

原料/试剂	纯度 (%)	生产厂家
肉桂醛	99	上海阿拉丁试剂有限公司
四甲基氢氧化铵水溶液	25	上海麦克林生化有限公司
L-高脯氨酸	AR	上海阿拉丁试剂有限公司
甘氨酸	AR	上海阿拉丁试剂有限公司
丙氨酸	AR	上海阿拉丁试剂有限公司
缬氨酸	AR	上海阿拉丁试剂有限公司
三乙胺	AR	上海阿拉丁试剂有限公司

表 2-2 实验中所用仪器的纯度和生产厂家

仪器	型号	生产厂家
气相色谱仪	7890B, HP-5	Agilent 公司
气质联用仪	Trace1300/ISQ	Thermo Fisher 公司
核磁共振波谱仪	Avance 400	Bruker
傅立叶红外光谱仪	Nicolet 870	Thermo Fisher
元素分析仪	EA3000	意大利欧维特公司

2.2.2 氨基酸类离子液体的制备与表征

四种氨基酸类离子液体的合成步骤如下：称取一定质量的 25 % 四甲基氢氧化铵水溶液与相应摩尔比的氨基酸（L-高脯氨酸，甘氨酸，丙氨酸，缬氨酸）后，在室温下搅拌 2 h。得到均相液体，用旋转蒸发仪除水，得粗品，真空干燥箱 80 °C 干燥 24 h，即可得到高纯度的离子液体，结构如图 2-2 所示：

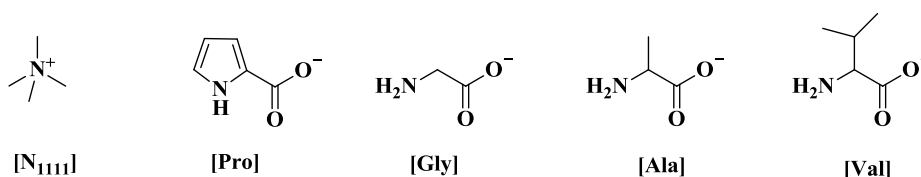


图 2-2 氨基酸类离子液体结构

所合成的四种氨基酸类离子液体，其结构及热稳定性通过 ^1H NMR, ESI-MS, CHN 元素分析, FI-IR, 熔点, 热分解温度进行表征，结果如下：

[N₁₁₁₁][Pro]: 90% yield based on the amount of [N₁₁₁₁][OH]. ^1H NMR (300 MHz, DMSO, TMS): δ =1.36 (m, 1H, CH₂CH₂CH₂), 1.47 (dt, 1H, CH₂CH₂CH₂), 1.55 (d, 1H, CH₂CH), 1.70 (m, 1H, CH₂CH), 2.18 (s, 1H, NH), 2.89 (dd, 1H, CH₂NH), 2.96 (m, 1H, CH₂NH), 3.13 (s, 12H, CH₃N), 3.38 (d, 1H, CH). ESI-MS: 74.12 for [N₁₁₁₁] (calculated: 74.10), 114.10 for [Pro] (calculated: 114.06). Elemental analysis (%) calculated: C 57.06, H 10.64, N 14.79; Found: C 57.42, H 10.71, N 14.88.

[N₁₁₁₁][Ala]: 90% yield based on the amount of [N₁₁₁₁][OH]. ^1H NMR (300 MHz, DMSO, TMS): δ =1.005 (d, 3H, CH₃CN), 2.798 (q, 1H, CH), 3.110 (s, 12H, CH₃N). ESI-MS: 74.12 for [N₁₁₁₁] (calculated: 74.10), 88.15 for [Ala] (calculated: 88.04). Elemental analysis (%) calculated: C 51.82, H 11.18, N 17.27; Found: C 51.58, H 10.46, N 17.06.

[N₁₁₁₁][Val]: 89% yield based on the amount of [N₁₁₁₁][OH]. ^1H NMR (300 MHz, DMSO, TMS): δ =0.662 (d, 3H, CH₃CH), 0.793 (d, 3H, CH₃CH), 1.890 (q, 1H, CHCH₃), 2.503 (t, 1H, CHNH₂), 3.111 (s, 12H, CH₃N). ESI-MS: 74.12 for [N₁₁₁₁] (calculated: 74.10), 116.14 for [Val] (calculated: 116.07). Elemental analysis (%) calculated: C 56.81, H 11.65, N 14.72; Found: C 56.61, H 11.76, N 14.62.

[N₁₁₁₁][Gly]: 91% yield based on the amount of [N₁₁₁₁][OH]. ^1H NMR (300 MHz, DMSO, TMS): δ =2.696 (s, 2H, NCH₂COO), 3.130 (s, 12H, CH₃N). ESI-MS: 74.12

for [N₁₁₁₁] (calculated: 74.10), 74.09 for [Gly] (calculated: 74.02). Elemental analysis (%) calculated: C 48.63, H 10.88, N 18.90; Found: C 48.48, H 10.76, N 18.84.

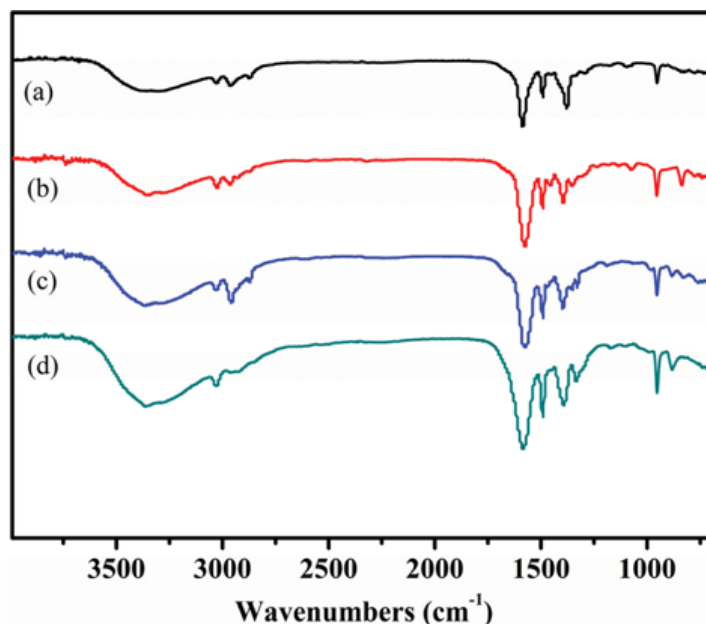


图 2-3 FT-IR 红外图谱: (a) [N₁₁₁₁][Pro], (b) [N₁₁₁₁][Ala], (c) [N₁₁₁₁][Val], and (d) [N₁₁₁₁][Gly].

表 2-3 [N₁₁₁₁][AA]离子液体的热力学性质

编号	AAILs	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_{dec}/^\circ\text{C}$
1	[N ₁₁₁₁][Pro]	ND	194
2	[N ₁₁₁₁][Gly]	ND	181
3	[N ₁₁₁₁][Ala]	42	219
4	[N ₁₁₁₁][Val]	40	223

2.2.3 反应过程及产率检测

按照肉桂醛 (2 mmol, 0.264 g), 蒸馏水 (10 g) 和催化剂 (0.512 g) 的比例加入装有冷凝管的 50 mL 三口圆底烧瓶中, 混合均匀后, 放入事先设置好温度的恒温油浴锅中。60 °C 下, 回流反应 1 h。结束后迅速取出约 0.2 mL 反应液并冷却至室温。向气相色谱 (GC 分析条件: 气化室 200 °C, 检测器温度为 250 °C, 柱温为 180 °C) 注入 0.4 μL 样品, 以萘为内标物, 依据面积归一法计算出转化率和产率。产物通过 GC-MS 确定。

动力学研究，至少重复三次以获得苯甲醛的收率和选择性的平均值。动力学数据的平均不确定性在 1 % 以内。

另外，在最优的反应条件下完成了肉桂醛水解成天然苯甲醛的放大实验，条件如下：肉桂醛（40 mmol，5.28 g），蒸馏水（200 g），质量分数 5 % 的催化剂[N₁₁₁₁][Pro]（10.264 g）。

2.2.4 理论计算方法

通过 Gaussian 软件 09 程序包，在 B3LYP/6-311++G(d,p)机组上优化结构以及计算自然轨道电荷（NBO）。每一个优化频率计算得到的[N₁₁₁₁][Pro]，肉桂醛，[N₁₁₁₁][Pro]/肉桂醛的结构均为最优化结构。

2.3 结果与讨论

2.3.1 不同催化剂的催化性能

表 2-4 不同催化剂性能对比

编号	催化剂	肉桂醛转化率（%）	苯甲醛收率 ^a （%）
1	[N ₁₁₁₁][Pro]	94	94
2	[N ₁₁₁₁][Gly]	37	34
3	[N ₁₁₁₁][Ala]	8	7
4	[N ₁₁₁₁][Val]	trace	trace
5	[P ₄₄₄₄][Pro]	74	66
6	[N ₁₁₁₁][Ace]	< 2	< 2
7	[Emim][Pro]	80	72
8	NaOH	50	35
9	Na ₂ CO ₃	trace	trace
10	Et ₃ N	< 3	< 2

^a 反应条件:60 °C, 1 h, 5 wt%, 肉桂醛 (2.0 mmol), 蒸馏水 (10 g)。

设计合成了四种氨基酸类离子液体[N₁₁₁₁][AA]作为肉桂醛水解的催化剂，实验结果列于表 2-4。[N₁₁₁₁][Pro]表现出了最优的催化性能（编号 1），天然苯甲醛的收率达 94 %。无论是从肉桂醛的转化率还是苯甲醛的收率上来说，其他三种

[N₁₁₁₁][AA]离子液体催化剂略微逊色（编号 2-4）。为了更加深入探究[N₁₁₁₁][Pro]的催化性能，我们计算[Pro]、肉桂醛、[Pro]/肉桂醛的自然轨道电荷（NBO）。如图 2-4 所示，和[Pro]相比，[Pro]/肉桂醛中 N 原子的负电荷明显降低了（-0.054 降到-0.01）。同时，氢原子 H (1)的 NBO 正电荷和氧原子 O (1)的 NBO 正电荷均增加，这表明在亚胺和醛基之间具有一个强烈的相互作用。并且，我们发现由于阴离子[Pro]中羧基的吸电子影响，[Pro]/肉桂醛中的碳原子 C (3)和氢原子 H (3)具有更多的 NBO 正电荷。这表明，C (3)的亲电性可以被有效的提高，这对于水的亲核是十分有利的。我们得出结论，含有亚胺和羧基的氨基酸类离子液体[N₁₁₁₁][Pro]可以和肉桂醛相互作用，使得水进行亲核进攻水解肉桂醛的 C=C，以获得高收率的天然苯甲醛。我们也研究了[Emim][Pro]、[P₄₄₄₄][Pro]、[N₁₁₁₁][Ac]三种离子液体的水解作用（编号 5-7）。发现具有和[N₁₁₁₁][Pro]一样[Pro]阳离子的[Emim][Pro]、[P₄₄₄₄][Pro]表现良好，苯甲醛的收率分别达到 72 %，66 %，但是[N₁₁₁₁][Ac]只获得了一个很低的收率。这进一步表示，在水解肉桂醛反应中，氨基和羧基同时存在同一分子内是至关重要的。

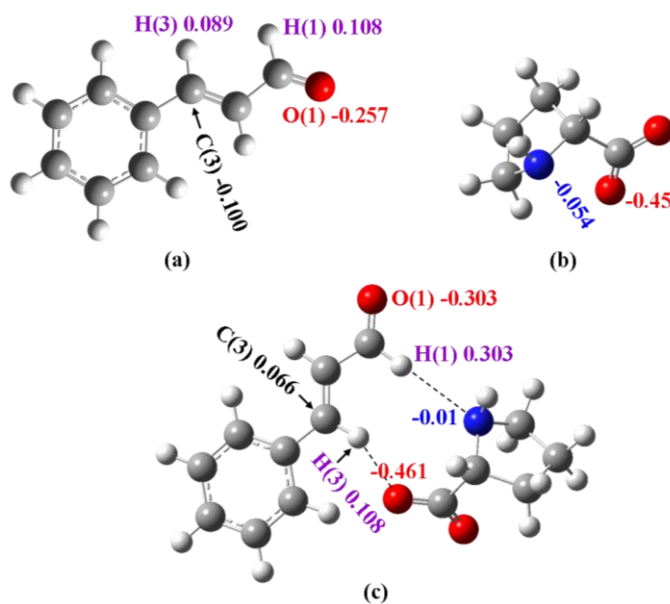


图 2-4 优化结构和 NBO 电荷分析：(a) 肉桂醛, (b) [Pro], (c) [Pro]/肉桂醛.

作为对比，传统催化剂，如 NaOH、Na₂CO₃、三乙胺也被用于肉桂醛的水解反应。以上催化剂的反应结果中，苯甲醛均表现出较低的选择性及收率。这表明太强的碱性是不利于水解反应的。另外，我们将[N₁₁₁₁][Pro]的活性与文献中的催化剂进行对比^[101-102,116]。在目前已报道的催化剂体系中，2-HP β -CD/Na₂CO₃/H₂O₂具有最佳的催化效果，天然苯甲醛的收率达到 81 %，但是这和[N₁₁₁₁][Pro]的催化

效果相比, 仍然逊色很多。因此, 可以说, 对于高效制备天然苯甲醛, $[N_{1111}][Pro]$ 可被认为是一个非常有前景的催化剂。另外, $[N_{1111}][Pro]$ 被选做催化剂进一步优化反应条件。

2.3.2 反应条件优化

在筛选出最优催化剂 $[N_{1111}][Pro]$ 后, 系统考察了温度、水量及催化剂用量等反应条件对反应的影响, 以此获得最佳的反应条件。

首先, 考察反应温度对肉桂醛水解的影响。从图 2-5 可以看到, 反应温度对水解率有明显的影响。随着反应温度的增加从 303 K 到 333 K, 肉桂醛的转换 1 h 可以迅速增加。例如, 303 K, 苯甲醛的收率为 46 %, 333 K 苯甲醛收益率可达 94 %。然而温度增加到 343 K 时, 则无法再进一步提高苯甲醛的收率。因此, 反应的最佳温度应该在 333 K。此外, 该反应条件相比目前已报道的文献^[100,103], 是最低的温度, 这对于保留苯甲醛的天然性十分有利。

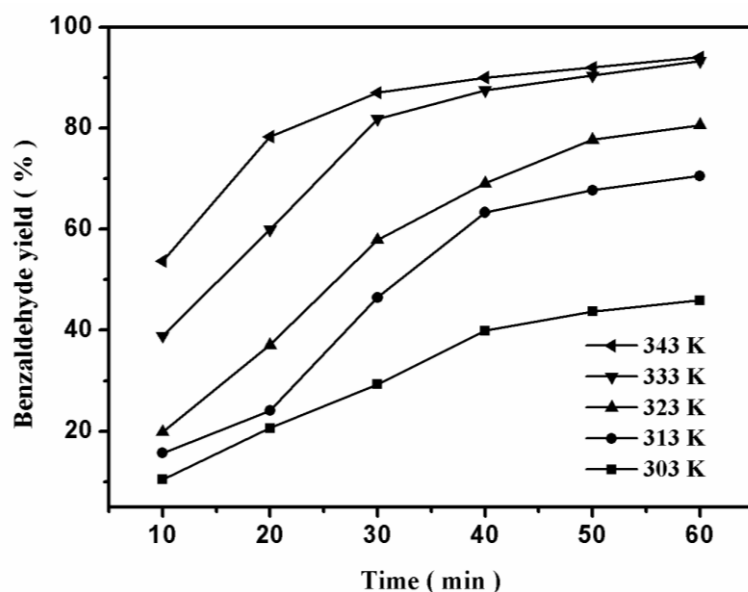


图 2-5 反应温度对反应的影响 (肉桂醛 2 mmol, 水 10g, 催化剂 5 wt%, 1 h)

由于肉桂醛在水中的溶解度很小, 因此, 水量是也是一个至关重要的考察因素。本研究中, 2.5 g 到 15 g 的水量作为考察对象, 如图 2-6。我们发现肉桂醛水解的水用量从 5 g 至 10 g 的时, 反应速率明显的加速。然而, 当继续增加水的量达 15 g 时, 天然苯甲醛的收率并不会再额外提高太多。以上实验结果表明, 水

浓度的增加可以促进肉桂醛在水中的溶解,从而加快反应速率。这一发现与之前的报告^[23]是相匹配的。因此,水是最佳的质量是 10 g。

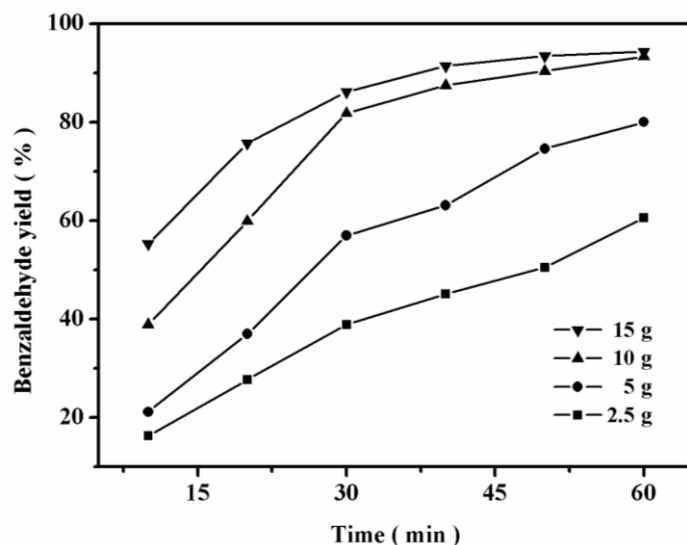


图 2-6 水量对反应的影响 (肉桂醛 2 mmol, 催化剂 5 wt%, 1h, 333 K)

接下来考察了催化剂用量对水解反应的影响,如图 2-7。结果表明,催化剂的量对天然苯甲醛的收率影响很大。随着 $[N_{1111}][Pro]$ 量的增加,水解的反应速率加快从而获得更高的收率。例如,当剂量的 $[N_{1111}][Pro]$ 从 1 % 上升到 5 %,在 1 h 内苯甲醛的收率从 70 % 上升到 93 %。当催化剂的量进一步增加至 7 wt% 时,苯甲醛的收率获得轻微的增加。这表明,超过一定的催化剂量时,太多的催化剂是不必要的。因此,在综合考虑催化剂成本的后,将 5 wt % 作为最终催化剂量,在大多数水解实验中均使用这个量。

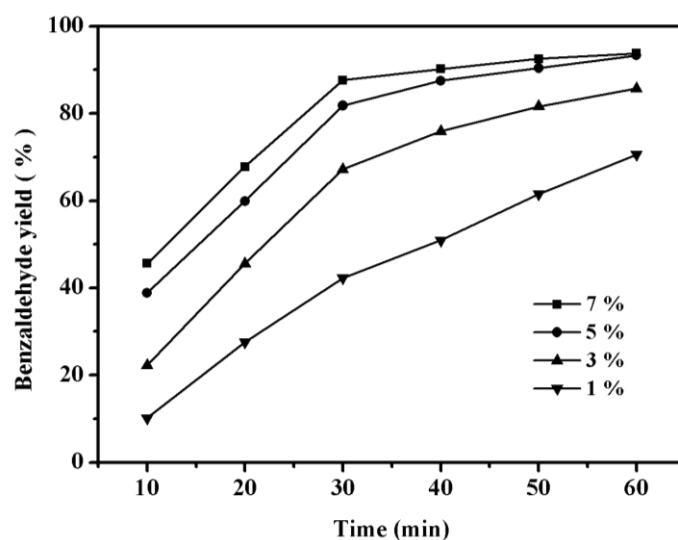


图 2-7 催化剂量对反应的影响 (肉桂醛 2 mmol, 水 10 g, 1 h, 333 K)

2.3.3 催化剂的回收

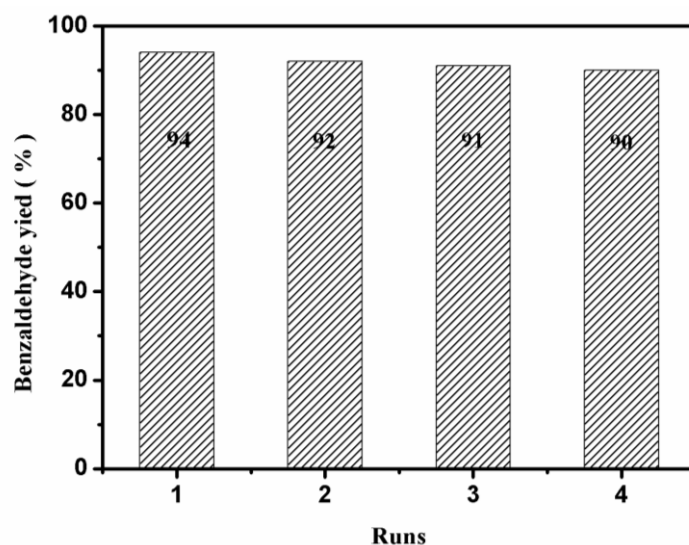


图 2-8 催化剂 $[N_{1111}][Pro]$ 的重复使用性能

为了研究潜在的工业化应用，我们对催化剂的可重复利用性和稳定性两个关键的影响因素进行了研究。具体回收的过程为：在反应结束后， $[N_{1111}][Pro]$ 催化剂的反应体系被冷却到室温，用乙酸乙酯提取反反应物和产物($10\text{ ml} \times 3$)，系统形成了液-液双相，含有 $[N_{1111}][Pro]$ 的水相可以统计过简单的直接分离得到。紧接着，催化剂 $[N_{1111}][Pro]$ 进一步在真空炉在 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ， 6 h 下除去水和残留的反应物。按照这样的方法，通过四次回收并测试 $[N_{1111}][Pro]$ 活性及稳定性。从图 2-8 中看出，四次回收实验并没有使天然苯甲醛的收率下降。因此，我们说催化剂 $[N_{1111}][Pro]$ 对于肉桂醛水解是足够稳定且可回收利用的。

2.3.4 放大实验

最佳反应条件下，进行肉桂醛水解放大实验（图 2-9），结果表明并没有表现出明显的放大效应。反应物的当量放大了 20 倍后，天然苯甲醛的收率仍能达到 87 %。这意味着，该催化体系对于生产天然苯甲醛潜在着巨大的工业价值。

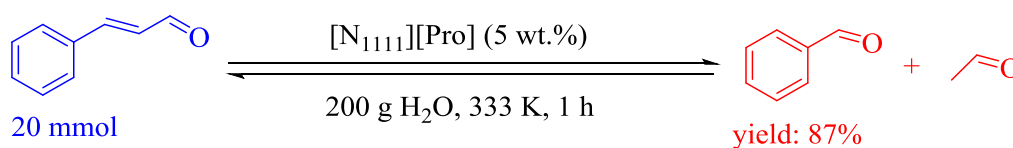
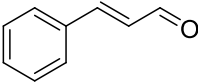
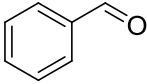
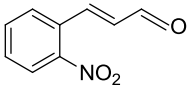
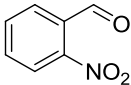
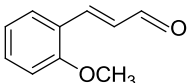
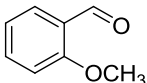
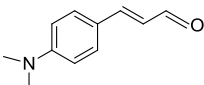
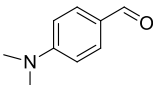


图 2-9 肉桂醛水解放大过程

2.3.5 肉桂醛底物拓展

表 2-5 水解不同的肉桂醛

编号	肉桂醛	产物	收率 (%)
1 ^a			94
2 ^b			80
3 ^c			94
4 ^d			100

反应条件: ^a 肉桂醛(2 mmol), 催化剂(5 wt%), 水(10 g), 1 h, 333 K. ^b 催化剂(30 wt%), 18 h, 373 K, ^c 催化剂(10 wt.%), 12 h, 353 K, ^d 催化剂(10 wt%), 2 h, 353 K.

为了考察[N₁₁₁₁][Pro]的普适性, 我们考察了它对其他肉桂醛水解性能(表 2-5)。在肉桂醛衍生物上的吸电子基团和给电子基团均会影响醛的水解效率。首先, 苯环上吸电子基团-NO₂ 和给电子基团-N(CH₃)₂ 和 -OCH₃ 大大降低了产物的收率。为了获得更高的收率, 必须提供更苛刻的反应条件, 如更高的温度、更长的反应时间以及增加催化剂的量。最终, 通过优化反应条件后所有的肉桂醛底物均可获得很好的收益率(80-99 %)。因此, 实验结果表明[N₁₁₁₁][Pro]可以广泛适用于各种肉桂醛水解。

2.3.6 催化机理研究

通过查考文献研究发现, 肉桂醛碱性水解苯甲醛的机理是 retro-Aldol 缩合反应。因此, 基于上述的 DFT 结果和亚胺催化的机理^[118-119], 我们提出了[N₁₁₁₁][Pro]作用下可能的催化机制(图 2-10)。具体描述如下: 一开始, 在 Pro 的二级氮作用下, 肉桂醛转化为亚胺盐 1。同时, 在碱性条件下, 水也形成的氢氧化离子(OH⁻)。随后, 原子亲核性 OH⁻ 攻击亚胺盐 1 中 α,β -不饱和碳正离子的 β 碳原子得到中间体 2。接着, [Pro]中的羧基与水合分子 2 中的羟基形成氢键, 进一步得到中

中间体 3。最终，去质子化的中间体 3 导致碳碳双键断裂释放出苯甲醛，失去质子得到乙醛，催化剂 $[N_{1111}][Pro]$ 得到恢复。

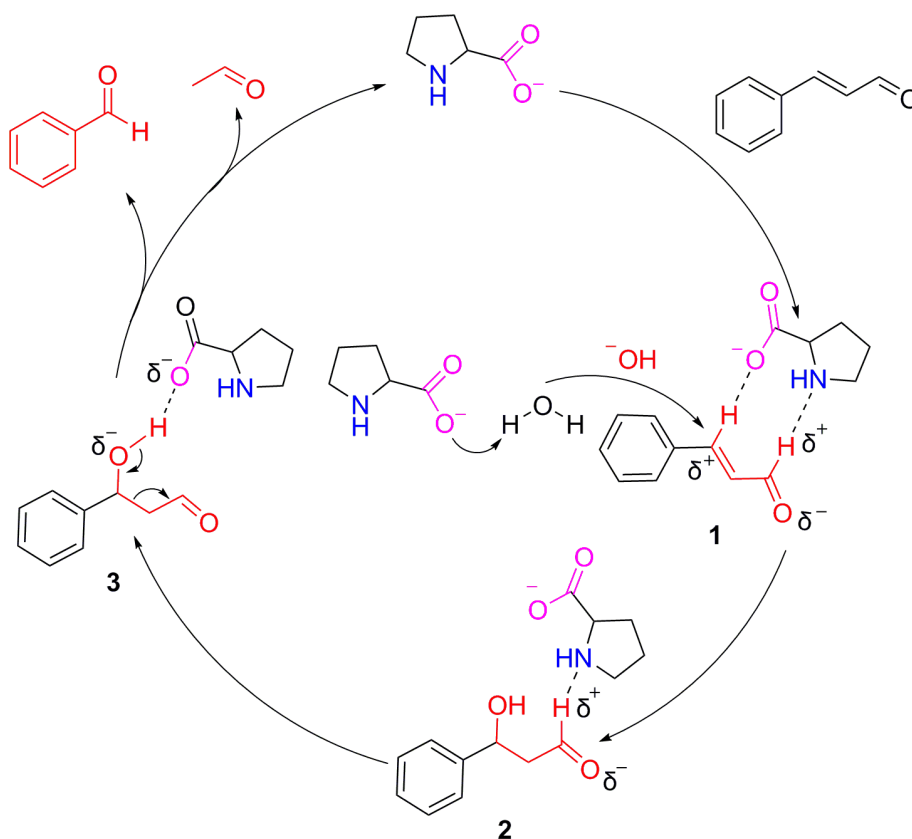


图 2-10 $[N_{1111}][Pro]$ 催化肉桂醛水解反应机制

2.3.7 催化动力学研究

为了更好地了解肉桂醛水解反应的过程，我们对其进行了动力学研究。

很明显，相对于肉桂醛的量水是大大过量的。因此，肉桂醛水解反应被认为是没有可逆反应的。水解反应的等式如下：



A, B, C, D 分别代表肉桂醛，水，苯甲醛，乙醛。 k_1 是反应速率常数。根据准一级反应的原则^[103]，反应动力学可以表示为：

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A C_B \quad (2)$$

t 是反应时间, C_A 和 C_B 分别是肉桂醛和水的浓度。因为水的量对于反应所需水解所需的量大大过量, 所以, 在整个反应进程中, C_B 可认为是一个常数。并让 $k_1 C_B = K$, 等式 (2) 可以进一步简化为

$$-\frac{dC_A}{dt} = KC_A \quad (3)$$

$C_A = C_{A0}(1 - x_A)$, C_{A0} 是初始浓度, x_A 是肉桂醛的转化量。等式 (3) 可简写为

$$\frac{dx_A}{dt} = K(1 - x_A) \quad (4)$$

(4) 两边同时积分, 得到

$$-\ln(1 - x_A) = Kt \quad (5)$$

通过等式 (5) 在不同温度下, 以 $-\ln(1 - x_A)$ 对时间 t 作图, 可得到直线, 得斜率 K 值, 列在表 2-6 中。从图 2-11 可以看到, 都是些过原点的直线, 这和准一级反应表现是十分吻合的。

表 2-6 不同温度下反应速率常数

T (K)	K (min ⁻¹)	Correlation coefficient (R^2)
303	0.01122	0.9823
313	0.02152	0.9916
323	0.02793	0.9956
333	0.04704	0.9949

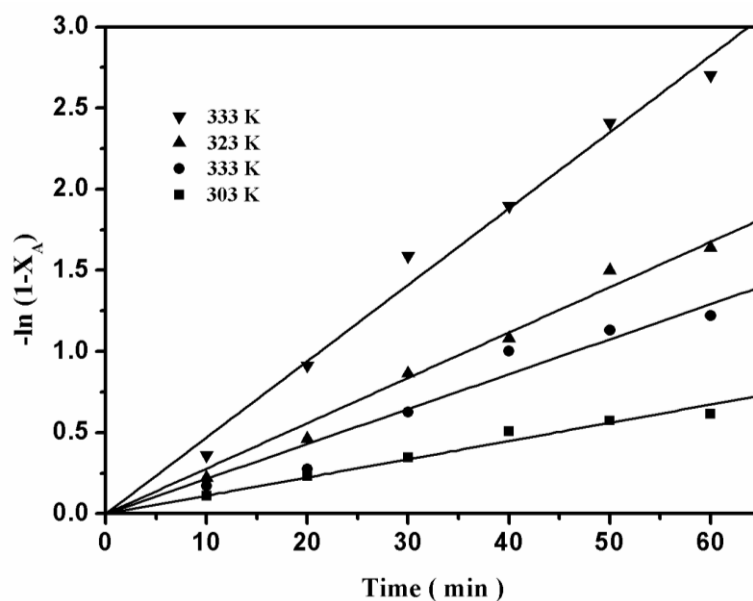
随温度变化的速率常数 K 可用阿伦尼乌斯公式表示如下:

$$K = K_0 e^{-E_a/RT} \quad (6)$$

(6) 可以被写作为

$$\ln K = \ln K_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (7)$$

通过公式 (7), $\ln K$ 对 $1/T$ 作图, 可以得到斜率 $-E_a/R$ 的值 (图 2-12)。


 图 2-11 各温度下 $-\ln(1-x_A)$ -t 关系图

从斜率可计算出表观活化能为 $38.30 \text{ kJ mol}^{-1}$,为了更好地将本实验的结果与文献中的结果进行比较。我们将文献中报道的催化剂系统的活化能整理列出在表 2-7 中。结果表明, $[\text{N}_{1111}][\text{Pro}]$ 的催化系统有最低的活化能 $38.30 \text{ kJ mol}^{-1}$,可以说 $[\text{N}_{1111}][\text{Pro}]$ 是目前已报道的水解肉桂醛制备天然苯甲醛最好催化剂体系。

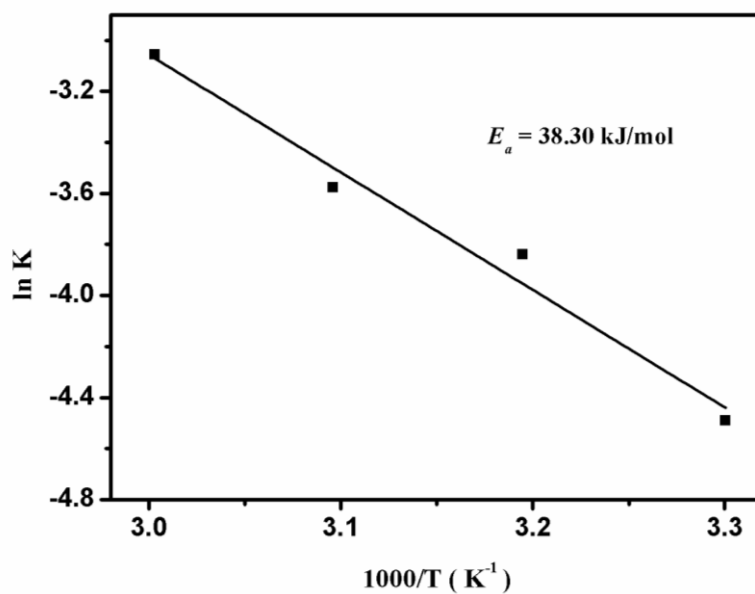

 图 2-12 $\ln K$ 与 $1000/T$ 作图

表 2-7 各种肉桂醛水解催化水解的活化能值

催化剂	E_a (kJ mol ⁻¹)	文献报道
β -CD/NaOH	45.27	[98]
2-HP β -CD/NaOH	41.72	[99]
Al-Mg hydrotalcite	41.84	[103]
[N ₁₁₁₁][Pro]	38.30	本工作

2.4 本章小节

本章合成了四种氨基酸类离子液体（AAILs）用于肉桂醛碱性制备天然苯甲醛的水解反应。其中，研究表明[N₁₁₁₁][Pro]具有最佳的催化效果，在最优的条件下，天然苯甲醛收率达 94 %，选择性高达到 99 % 以上。通过进一步的动力学研究表明与目前报道过的催化剂相比，[N₁₁₁₁][Pro]催化水解体系的活化能只有 38.30 kJ mol⁻¹，为目前文献报道的最低值。我们相信这对于进一步从丰富且可再生的肉桂油中提取天然苯甲醛，本工作的催化体系将是一个很好的借鉴。

第3章 四乙基铵羧酸类离子液体催化碳酸二乙酯合成

3.1 引言

碳酸二乙酯 (DEC) 是结构最简单的酯之一, 在纺织印染、树脂溶剂、油漆工业、塑料加工等工业领域用途广泛^[121-125]。其中, DEC 的高含氧量 (40.6 %) 为其拓展了新功能——燃油添加剂。目前燃油添加剂的主要成分是含氧量仅为 18.2 % 的甲基叔丁基醚 (MTBE), 由于越来越多研究表明 MTBE 具有致癌风险, 欧美国家已逐步限制其使用。市场急需一种更加绿色环保的产品可以替代 MTBE。在可能的碳酸二甲酯和乙醇等替代品中, DEC 因其较高油/水分配系数以及较强抗挥发性呼声最高^[126]。因此, DEC 被用作替代 MTBE 的新型燃料添加剂潜力巨大。

碳酸酯的传统制备方法是光气法, 通过光气和无水乙醇反应得到^[127,128]。光气的剧毒性使光气法制备碳酸酯被一种更加绿色、环境友好型的方法——酯交换法替代^[129,130]。目前, 已有相关文献报道了采用酯交换法合成碳酸二乙酯, 但是催化剂普遍活性都不高。例如 Murugan 和 Bajaj 等人^[131]报道了以 $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为催化剂催化 DMC 与乙醇制备 DEC 的催化过程, 在最佳反应条件下, DEC 产率达到 61.6 %。Knifton^[132]提出了用三丁基磷和三苯基磷等有机磷做催化剂, 但结果表明该催化剂在此反应体系活性并不高。另外, 也有报道国内两大碳酸二乙酯的厂家朝阳化工及安徽的一家工厂^[133]均用 $\text{NaOCH}_2\text{CH}_3$ 为催化剂生 DEC, 催化活性高。但是, 实际情况发现该催化剂与反应体系中的溶解性不是很好, 易出现在管道中析出导致堵塞管道的情况。因此, 积极开发酯交换反应高过程中高效制备 DEC 的催化剂是很有意义的。

近年来, 离子液体作为一类新型的绿色溶剂和高效催化剂受到了工业和学术领域的广泛关注^[134-137]。由于离子液体特殊的化学性质, 在多方面均有潜在的应用前景, 尤其在催化领域的应用^[138-141]。目前, 离子液体已经成功应用在烷基化, 酯交换, 酯化和缩酮等许多反应中^[142-145], 并且表现出很好的催化活性和选择性。然而据我们所知, 目前还没有离子液体应用于酯交换反应中制备 DEC 的研究。

因此,在这个工作中,我们合成了三种含有不同羧酸根数量的四乙基铵羧酸类离子液体,并用于催化碳酸二甲酯与乙醇一步法合成燃料添加剂 DEC 的反应中(图 3-1)。实验探究了离子液体阴离子中羧酸数目与其催化效果的对应关系,同时对反应条件,催化剂循环使用性能以及催化剂的普适性进行了较为系统的考察。

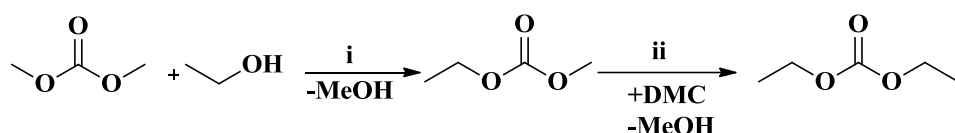


图 3-1 碳酸二甲酯与乙醇酯交换反应过程

3.2 实验部分

3.2.1 试剂与仪器

表 3-1 实验中所用试剂的纯度和生产厂家

原料/试剂	纯度 (%)	生产厂家
四乙基胺氢氧化胺水溶液	25	上海麦克林生化有限公司
氮川三乙酸 (NTA)	99	上海阿拉丁试剂有限公司
亚氨基二乙酸 (IDA)	99	上海麦克林生化有限公司
L-高脯氨酸 (Pipe)	99	上海麦克林生化有限公司
碳酸二甲酯	99	上海阿拉丁试剂有限公司
乙醇	AR	天津市福晨化学试剂厂

表 3-2 实验中所用仪器的纯度和生产厂家

仪器	型号	生产厂家
气相色谱仪	7890B, HP-5	Agilent 公司
恒温加热磁力搅拌器	DF-101S	巩义市英峪予华仪器厂
气质联用仪	Trace1300/ISQ	Thermo Fisher 公司
旋转蒸发仪	RF-Z58 型	上海亚荣生化仪器厂
低温循环冷却泵	DLSB-5120	杭州惠创仪器设备有限公司

3.2.2 离子液体制备

三种四乙基铵羧酸类离子液体按照文献报道^[146]合成：称取一定质量的 25 % 的四乙基氢氧化铵水溶液于反应瓶后，加入相应摩尔比的酸（氮川三乙酸，L-高脯氨酸，亚氨基二乙酸）后，在室温下搅拌 2 h。反应结束后，得到均相液体，用旋转蒸发仪除水，得到粗品，再经真空干燥箱 80 ℃ 干燥 24 h，即可得到高纯度的四乙基铵羧酸类离子液体（结构如图 3-2）。

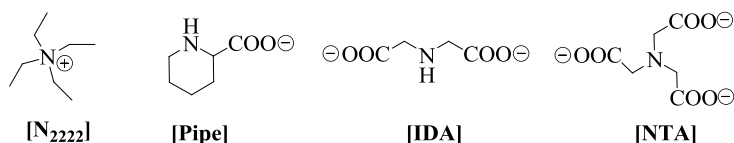


图 3-2 羧酸类离子液体结构

3.2.3 离子液体催化碳酸二乙酯合成

将碳酸二甲酯，乙醇与催化剂按一定比例加入到装有冷凝管的 10 mL 三口圆底烧瓶中，混合均匀后，放入事先设置好温度的恒温油浴锅中，95 ℃，回流反应 6 h，结束后迅速取出约 0.2 mL 反应液并冷却至室温。向气相色谱（GC 分析条件：气化室与检测器温度都为 150 ℃，柱温 80 ℃ 保留 5 min）注入 0.4 μL 样品，依据面积归一法计算出转化率和产率。产物通过 GC-MS 确定。

3.2.4 定义 DMC 转化率，选择性，DEC 产率

通过分析 GC-MS 结果得出，产物只含有甲醇、DMC、EMC 和 DEC。因此，DMC 转化率可以定义为生成 EMC 和 DEC 总摩尔数除以反应前加入的 DMC 总摩尔数。DEC 的选择性定义为反应生成 DEC 的摩尔数除以生成 DEC 和 EMC 总摩尔数。DEC 的收率等于 DMC 转化率和 DEC 选择性的乘积。

$$\text{DMC conversion} = \frac{\text{moles of (EMC+DEC) produced}}{\text{moles of DMC initially added}}$$

$$\text{DEC selectivity} = \frac{\text{moles DEC}}{\text{moles of (DEC+EMC)}}$$

3.3 结果与讨论

3.3.1 不同催化剂的催化性能比较

表 3-3 不同催化剂性能对比

编号	催化剂	DEC 收率 ^a (%)
1	[N ₂₂₂₂] ₃ [NTA]	61
2	[N ₂₂₂₂] ₂ [IDA]	35
3	[N ₂₂₂₂][L-Pip]	16
4	[P ₄₄₄₂] ₃ [NTA]	53
5	[N ₂₂₂₂][L-Pyr]	9
6	[N ₂₂₂₂][L-Hyp]	4
7	[N ₂₂₂₂][H-Ida]	trace
8	[Bmim] ₂ [WO ₄]	14
9	[DBU] ₂ [IDA]	1

^a 反应条件: 95 °C, 6 h, 1 wt%, ET:DMC= 4。

合成不同羧酸根数离子液体([N₂₂₂₂]₃[NTA] > [N₂₂₂₂]₂[IDA] > [N₂₂₂₂][Pipe]), 并将其用于 DMC 与 EtOH 的酯交换反应中, 实验结果列于表 3-3。可以看出, 离子液体含羧基数目的不同, 催化性能也不一样。当离子液体内的有三个羧基时, 催化效果最佳, DEC 的收率达到了 61 %。接着, 我们合成了具有和催化效果最佳的[N₂₂₂₂]₃[NTA]一样阴离子结构[P₄₄₄₂]₃[NTA], 也表现出了很好的催化效果, DEC 的收率达 53 %, 同时, 我们实验发现在不同阴离子[N₂₂₂₂][AA]氨基酸类离子液体的作用下, 反应的效果特别差。因此, 我们推测, [N₂₂₂₂]₃[NTA]的反应活性位点是在阴离子 NTA 上。最后, 我们考察了金属类[Bmim]₂[WO₄]和 DBU 类 [DBU]₂[ida]离子液体的催化效果, 实验结果表明, DEC 的收率均很低。

3.3.2 不同反应条件对反应的影响

筛选出最优催化剂[N₂₂₂₂]₃[NTA] 后, 考察了反应时间、反应温度、催化剂的量以及原料摩尔比四个反应条件对反应的影响。

首先, 对反应时间 0.5 h 到 6 h 之间进行了考察, 其他反应条件为: 95 °C, 1 wt%, EtOH:DMC= 4 (图 3-3)。在反应开始的 0.5h, DMC 的转化率达 75 %。进

一步反应, DMC 转化率和 DEC 选择性不断增加, DEC 的收率达到 61 %。到 6 h, DEC 的收率不再增加, 反应已经达到了平衡。因此, 选取 6 h 为本反应时间。

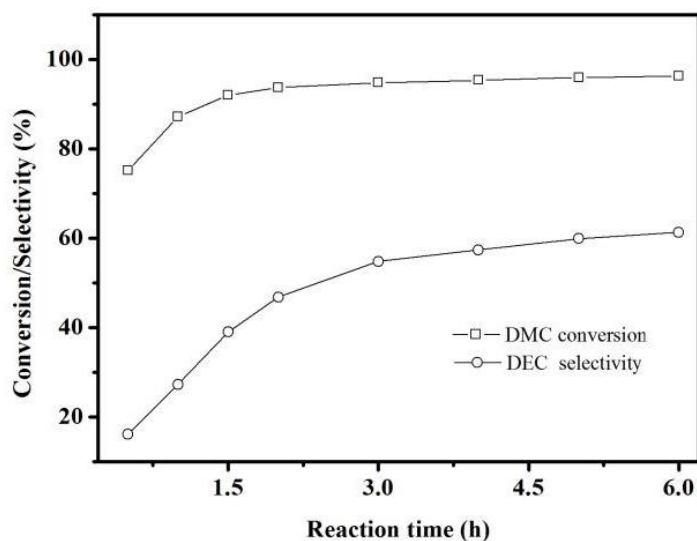


图 3-3 反应时间对反应影响 (EtOH:DMC=4, 95 °C, 1 wt%)

接着考察了 70 °C~100 °C 之间反应温度对于 DEC 收率的影响 (图 3-4)。当温度从 70 °C 升至 95 °C, DMC 转化率与 DEC 的选择性出现逐渐上升的趋势, 但是当温度进一步升至 100 °C, DEC 的选择性反而出现了一定程度的下降。可能是因为此反应为放热反应, 反应温度越高, 平衡常数会降低。同时, 高温促进了逆反应的进行, 使得 DEC 的选择性出现下降。所以, 选取 95 °C 作为反应温度。

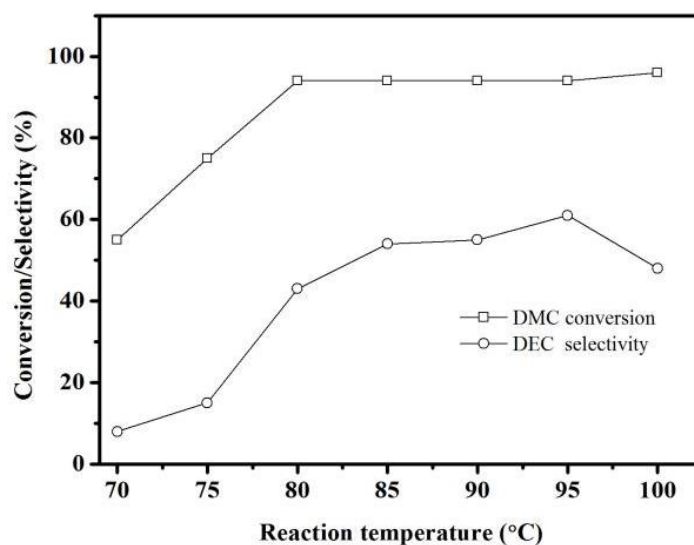


图 3-4 反应温度对反应影响 (EtOH:DMC=4, 6h, 1 wt%)

然后, 以 0.25 wt%~1.5 wt% 作为催化剂用量的考察范围, 如图 3-5。发现, 催化剂量从 0.25 wt% 增至 1 wt%, 催化性能明显提升, DEC 的收率从 16 % 升到 61 %, 可能因为反应体系中催化剂活性位点增加。进一步加大催化剂用量至 1.5 wt% 时, DEC 只升到 2%。考虑到催化剂成本, 选用 1 wt% 为最终催化剂用量。

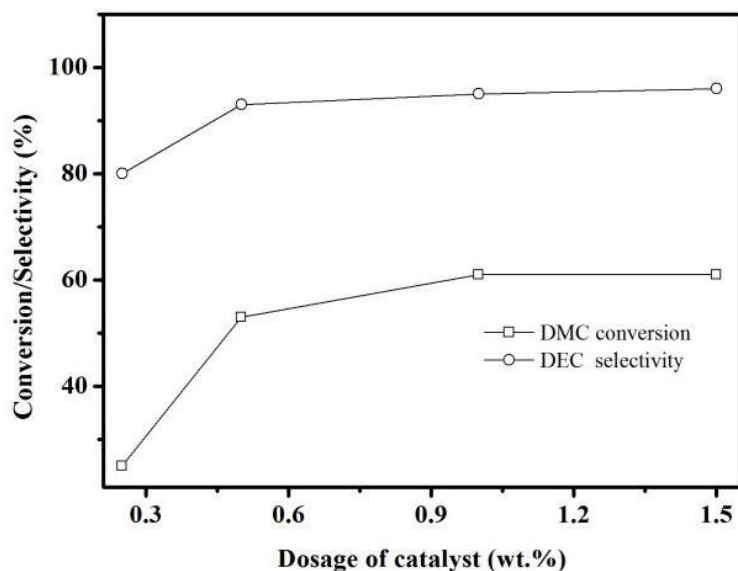


图 3-5 催化剂的量对反应影响 (EtOH:DMC=4, 95 °C, 6 h)

最后考察反应原料摩尔比, 选取了 EtOH 比 DMC 为 2~5 (图 3-6)。摩尔比为 2 时, DMC 转化率与 DEC 选择性分别为 84 % 和 20 %。增加到 4, DEC 选择性增量较大, 为 95 %。摩尔增加, 转化率与选择性增加有限。因此, 选取比值 4 作为摩尔比。综上所述, 最优反应条件为: 2 h, 95 °C, 1 wt%, EtOH:DMC=4。

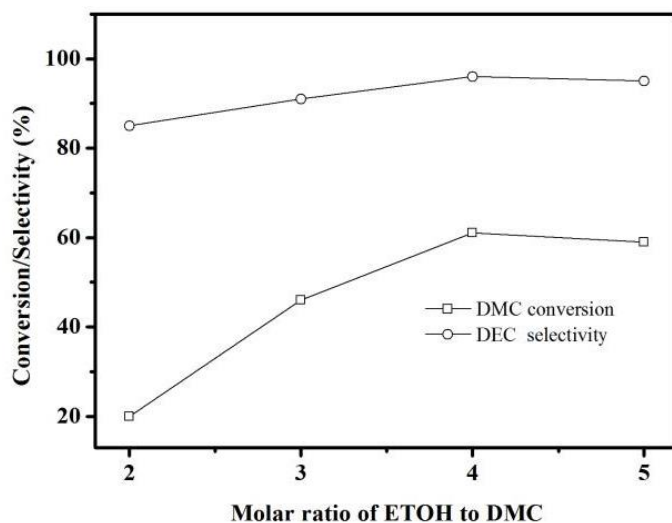


图 3-6 反应物摩尔比对反应的影响 (95 °C, 6 h, 1 wt%)

3.3.3 催化剂重复使用性

催化剂的回收和重复使用是衡量催化剂性能的重要指标之一。因此，在最佳反应条件下，对催化剂 $[N_{2222}]_3[NTA]$ 催化 DMC 与 EtOH 酯交换反应的重复利用性能进行了考察。图 3-7 结果表明，催化剂 $[N_{2222}]_3[NTA]$ 循环使用 4 次后，DMC 转化率和 DEC 选择性仅有轻微的下降。这可能是由于催化剂 $[N_{2222}]_3[NTA]$ 在分离回收过程中质量损失引起的。

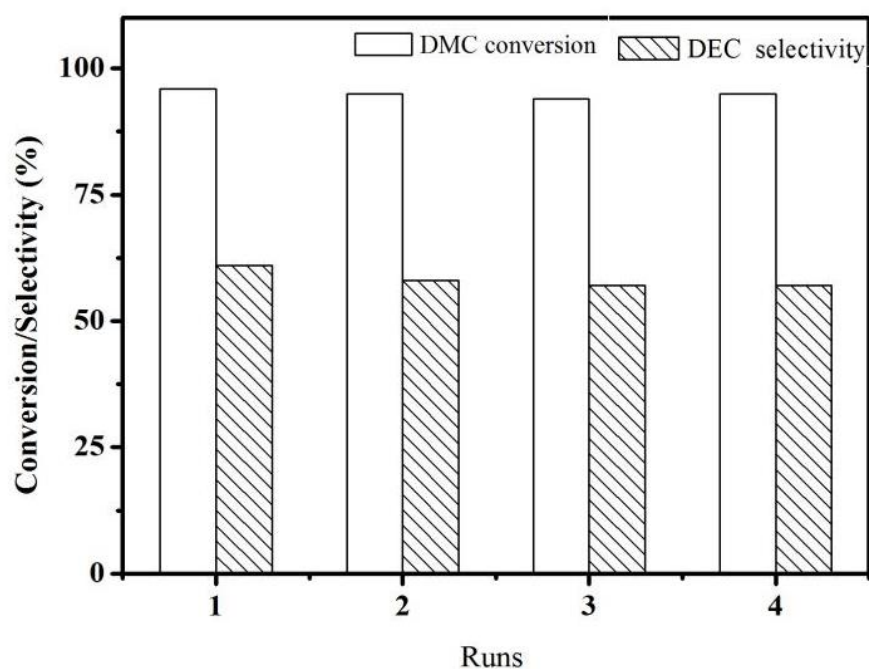
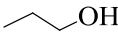
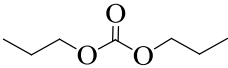
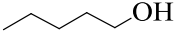
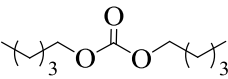
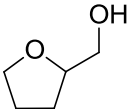
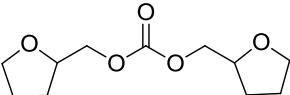
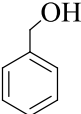
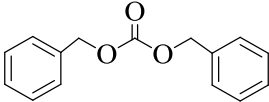

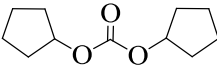


图 3-7 催化剂 $[N_{2222}]_3[NTA]$ 的重复使用性

3.3.4 DMC 与其他醇的酯交换反应

得到最佳的反应条件后，我们选取了乙醇、丙醇、戊醇、苄醇及环戊醇五种常见醇与 DMC 反应，以此考察催化剂 $[N_{2222}]_3[NTA]$ 的普适性，如表 3-4 所示。总的来说， $[N_{2222}]_3[NTA]$ 对这些醇与 DMC 的酯交换反应具有很好的催化效果。并且，随着醇上烷基链的增长， $[N_{2222}]_3[NTA]$ 催化性能逐步增加（编号 2，3）。这是因为，醇上烷基链越长，其酸性越弱，即酸性：乙醇>丙醇>戊醇。这使得具有更强酸性的乙醇更容易转化成相应的醇盐离子，但同时乙醇盐离子上氧原子带有更少负电荷，从而对 DMC 及中间产物不对称酯上羰基碳原子的亲核进攻能力更弱了，最终表现出具有更差的转化率及选择性。

表 3-4 不同醇的酯交换反应

编号	醇	产物	DMC 转化率 (%)	DTC 选择性 ^a (%)
1			96	50
2			99	45
3			97	81
4			97	63
5			86	55

^a 反应条件：130 ℃, 2 h, 0.5 wt.%, EtOH:DMC= 4。

3.4 本章小结

本章合成了四种多羧酸离子液体,并用于催化 DMC 与 EtOH 为反应原料一步合成新型燃料添加剂 DEC 的反应中。实验结果表明四种催化剂催化性能顺序是[N₂₂₂₂]₃[NTA] > [N₂₂₂₂]₂[IDA] > [N₂₂₂₂][Pipe], [N₂₂₂₂]₃[NTA]在最佳反应条件(6 h, 95 ℃, 1 wt%, EtOH:DMC= 4)下, DMC 转化率达到 96 %, DEC 收率为 61 %。本论文还进一步探究了[N₂₂₂₂]₃[NTA]在长链和具有环状结构的醇的催化性能,性能均很不错。

第 4 章 CeO_2/MgO 的合成及催化生物质衍生酯交换研究

4.1 引言

近年来,随着煤、石油、天然气等不可再生资源储备量的减少和全球气候的变暖趋势,开发一种产量丰富的可再生资源显得十分重要。生物质作为分布最为广泛的再生资源,只要是太阳能到达的地方、有绿色植物生长的地方,就能得到^[147-148]。植物经过光合作用后,体内可合成出木质纤维素以及其他种类的生物质,木质纤维素经过进一步脱水、发酵或发生其他反应可制成糠醛、乙醇等平台化合物^[149]。其中产物之一,5-羟甲基糠醛(HMF)结构高度功能化,可进一步合成多种化学品^[150-152]。其中,经由酯交换得到的 HMF 酯带来一些不同的属性,如燃料混合剂、添加剂、聚合物单体、表面活性剂、杀菌剂等^[153-155]。

近年来,通过酯交换反应制备碳酸酯被广泛的报道。其中,碱金属或碱土金属的盐类,活性和选择性均较高研究的很多。如:王庆印通过 K_2CO_3 、KI、KF 等钾盐探究碳酸二甲酯和脂肪族醇的反应得到了碳酸二丁酯^[156]、碳酸二辛酯^[157]、碳酸二月桂酯^[158]等一系列长链烷基碳酸酯。另外,有机金属也是一种很好的酯交换催化剂,对于酯交换中比较难进行的碳酸二甲酯与苯酚具有一定的反应。Shaikh 等^[159]使用 Bu_2SnO 作为催化剂,在 180 °C 下反应 24 h,苯酚转化率可达 50 %,碳酸二苯酯和碳酸苯甲酯产率分别为 44 % 和 6 %。随着人们对于催化反应的要求越来越高,酯交换反应中非均相催化剂的使用得到越来越更广泛的研究。其中,金属氧化物陆续被报道用于酯交换反应。Veldurthy 等制备了 MgLa 混合氧化物催化剂^[160]和负载型 $\text{CsF}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[161]催化剂,并在碳酸二乙酯与醇类化合物酯交换反应中都表现出较好的活性。金属氧化物 TiO_2 , MoO_3 负载 SiO_2 也分别被报道用于碳酸二丁酯^[162]和碳酸二苯酯^[163]的合成。由此可见,金属氧化物在酯交换反应上已得到广泛应用。然而,5-羟甲基糠醛酯的合成,只有一篇报道催化 HMF 与不同酰基供体进行反应,得到相应的 5-羟甲基糠醛酯^[164]。大力发展 5-羟甲基糠醛下游产品的研究对于推动生物质资源的开发是十分迫切的。

本文合成不同摩尔比的铈镁复合金属氧化物 $(x)\text{CeO}_2/\text{MgO}(x=2.5, 6.5, 8.5)$ 。

通过探索不同 Mg 含量引起碱性改变对于 5-羟甲基糠醛酯收率的影响, 并通过表征说明碱性与产率的关系。最后, 还探索了其在环状醇类以及直链醇与 DMC 的酯交换反应中的催化效果 (图 4-1)。

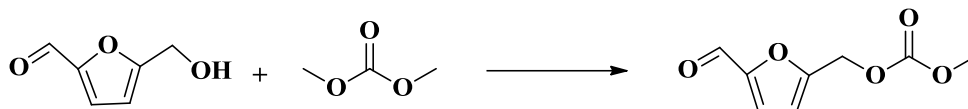


图 4-1 碳酸二甲酯与 5-HMF 反应过程

4.2 实验部分

4.2.1 试剂与仪器

表 4-1 实验中所用试剂的纯度和生产厂家

原料/试剂	纯度 (%)	生产厂家
Ce(NO ₃) ₃ 6H ₂ O	99	上海阿拉丁试剂有限公司
Mg(NO ₃) ₂ 6H ₂ O	99	上海麦克林生化有限公司
5-羟甲基糠醛	99	上海麦克林生化有限公司
碳酸二甲酯	99	上海阿拉丁试剂有限公司
碳酸二乙酯	99	上海麦克林生化有限公司
氨水	25	天津市福晨化学试剂厂

表 4-2 实验中所用仪器的纯度和生产厂家

仪器	型号	生产厂家
气相色谱仪	7890B, HP-5	Agilent 公司
恒温加热磁力搅拌器	DF-101S	巩义市英峪予华仪器厂
气质联用仪	Trace1300/ISQ	Thermo Fisher
电子天平	TX2202L	Shimadzu
X 射线衍射	Ultima IV	Rigaku
程序升温脱附	CHENBET 3000	Quantachrome

4.2.2 铈镁复合金属氧化物的制备

将 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 按照一定的摩尔比溶解在水中。之后，以一定的速度逐滴加入到 25 % 的氨水溶液中。室温下，持续搅拌 17 h，静置老化 10 h。紧接着，过滤用去离子水过滤洗涤至 $\text{PH}=7$ 。50 °C 下，过夜干燥。用研钵粗略研磨成粉状后，放入管式炉中，空气下，450 °C，焙烧 4 h。最终，获得不同摩尔比的铈镁复合金属氧化物(x) CeO_2/MgO ($x=2.5, 6.5, 8.5$)。

4.2.3 生物质衍生物的酯交换反应

将碳酸二甲酯，5-羟甲基糠醛与 CeO_2/MgO 按一定比例加入到微波管中，混合均匀后，放入事先设置好温度的恒温油浴锅中反应 8 h，结束后迅速取出约 0.2 mL 反应液并冷却至室温。向气相色谱（GC 分析条件：气化室与检测器温度都为 250 °C，初始柱温为 80 °C 保留 3 min，以 30 °C/min 速度升温至 220 °C 并保留 5 min）注入 0.4 μL 样品，依据面积归一法计算出转化率和产率，产物通过 GC-MS 确定。

4.2.4 铈镁复合金属氧化物的表征

1) X 射线衍射分析（XRD）

氧化物的结构和晶相均采用 X 射线衍射仪（XRD）进行表征。XRD 的测试条件为：Cu- $\text{K}\alpha$ 辐射源（ $\lambda = 0.1548 \text{ nm}$ ），管压为 40 kV，管流为 40 mA，扫描范围 $2\theta = 5 \sim 90^\circ$ 。通过谢乐公式计算氧化物的晶粒尺寸 D ， $D = K\lambda / (\beta \cdot \cos\theta)$ ， K 为常数（0.89）， λ 为 X 射线波长 0.1548 nm， β 为衍射峰半峰宽， θ 为衍射角（ $2\theta=28.5^\circ$ ）。

2) 程序升温脱附（ CO_2 -TPD）

测定条件：流速 30ml/min 氩气氛围下，400°C，预处理 30min。之后冷却到 100°C，样品暴露在 CO_2 中，100 °C，30 min，之后通氩气除去物理吸附的 CO_2 。紧接着，氩气的氛围下，以 10 °C/min 的升温速率从 100 °C 到 850 °C，测试完成。

4.3 结果与讨论

4.3.1 X 射线衍射分析 (XRD)

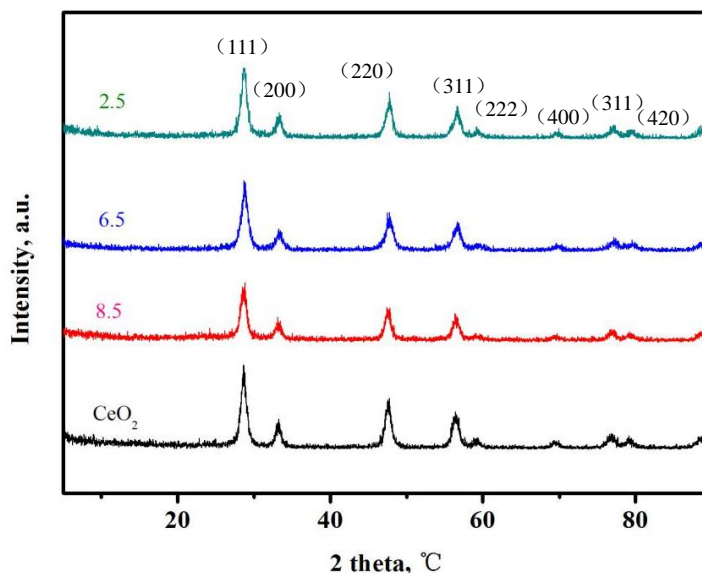


图 4-2 XRD 图

为了确定 CeO_2/MgO 的物相组成，我们对样品进行了 XRD 表征，结果如图 4-2 所示。图中可看出各摩尔比的样品在 20-90 °C 之间均出现多重衍射峰（在 $2\theta=28^\circ, 47^\circ, 56^\circ$ ），并且各个衍射峰与标准卡（JCPDS81-0792）相对应，并无 MgO 的衍射杂峰。这表明该方法成功制备出纯的高结晶度且具有立方萤石型的 CeO_2/MgO ^[165-167]。为了进一步确定该氧化物的尺寸大小，通过谢乐公式计算出 CeO_2/MgO 的晶粒尺寸 D ，发现所有摩尔比 CeO_2/MgO 的尺寸均在 100nm 之间，并且随着 Ce/Mg 摩尔比增大，晶粒尺寸呈略微增大的趋势(表 4-3)。

表 4-3 CeO_2/MgO 的晶粒尺寸以及碱性

编号	Ce/Mg 摩尔比	晶粒尺寸 D^a (nm)	CBS ^b (mol/g)
1	2.5	84.7	133
2	6.5	85.6	89
3	8.5	90.5	10
4	CeO_2	91	20

^a 衍射角 $2\theta=28^\circ$ 时计算 ^b CBS- (concentration of basic sites)

4.3.2 程序升温脱附 (CO₂-TPD)

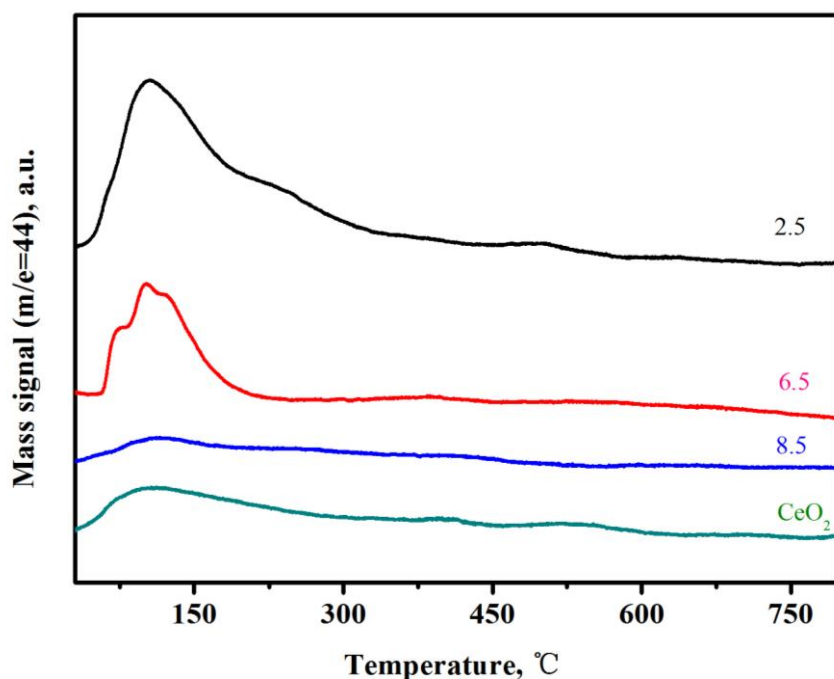


图 4-3 CO₂-TPD

进一步通过 CO₂-TPD 表征(x)CeO₂/MgO(x=2.5, 6.5, 8.5)的碱性。如图 4-3 所示, 不同 MgO 掺杂量的 CeO₂/MgO 均只在 75~150 °C 之间看到了较弱的碱性位点, 这与文献中报道的金属氧化物在较低温度出现 CO₂ 的脱附是相似的^[168,169]。另外, 通过计算得出, CeO₂/MgO 中碱中心的浓度 (CBS) 随着 Ce/Mg 的增加, 呈逐渐降低的趋势 (表 4-3)。

4.3.3 催化剂的催化性能比较

表 4-4 CeO₂/MgO 催化性能比较

编号	Ce/Mg 摩尔比	HMF 酯收率 ^a (%)
1	2.5	86
2	6.5	50
3	8.5	40
4	CeO ₂	20

^a 反应条件: HMF:DMC=1:6, 120 °C, 8 h.

探索 $(x)\text{CeO}_2/\text{MgO}$ ($x=2.5, 6.5, 8.5$), 在 5-羟甲基糠醛 (5-HMF) 与碳酸二甲酯 (DMC) 酯交换作用得到 5-羟甲基糠醛酯 (5-HMF 酯) 反应中的性能 (表 4-4)。我们发现 CeO_2/MgO 催化性能的变化和 $\text{CO}_2\text{-TPD}$ 碱性变化趋势是一样的, CBS 的值越大大碱性越强, 5-HMF 酯的收率越高。当 CeO_2/MgO 中 Ce/Mg 比为 2.5 时, CBS 为 133 mol/g, 5-HMF 酯的收率达 86%。根据文献^[166]中的解释, 当 CeO_2 中引入 MgO 相时, 其晶粒的生长会被阻止, 这将提升 CeO_2 催化剂表面晶格氧的数量。基于 XRD 和 $\text{CO}_2\text{-TPD}$ 的结果, 我们推测出, $(2.5)\text{CeO}_2/\text{MgO}$ 晶粒尺寸最小且具有更多能提供碱性位点的表面晶格氧。

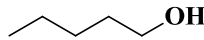
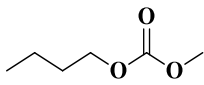
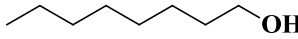
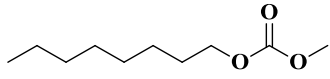
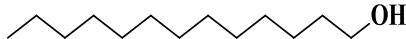
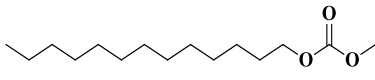
表 4-5 CeO_2/MgO 应用于环状醇的酯交换

编号	环状醇	产物	收率 ^a (%)
1 ^a			94
2 ^b			80
3 ^c			94
4 ^d			100

^a 反应条件: HMF:DMC=1:6, ^a120 °C, 8 h; ^b130 °C, 16 h; ^c130 °C, 16 h; ^d80 °C, 30 h.

接下来, 探索了 $(2.5)\text{CeO}_2/\text{MgO}$ 对环状醇的酯交换性能。选用了呋喃甲醇、四氢糠醇、3-羟基四氢呋喃分别与碳酸二甲酯 (DMC) 反应, 如表 4-5 所示。结果显示得到酯的收率均在 80 % 以上, 尤其是在 3-羟基四氢呋喃与 DMC 的反应中, 酯的收率均达到了 100 % (编号 4)。

表 4-6 CeO₂/MgO 催化 DMC 与直链醇的酯交换反应

编号	长链烷基醇	产物	收率 ^a (%)
1			94
2			80
3			94

^a 反应条件： HMF:DMC=1:6, 120 °C, 8 h.

除了环状醇中的反应，本工作将(2.5)CeO₂/MgO 应用于长链醇制备长链碳酸酯，具体结果如表 4-6 所示。选用了三种工业中较为重要的直链醇：丁醇、辛醇以及月桂醇进行探究。结果发现，碳酸甲基丁酯、碳酸甲基辛酯、碳酸甲基月桂酯的产率均在 80 % 以上。

4.4 本章小节

本章节设计合成了一系列不同摩尔比铈镁复合金属氧化物 (x)CeO₂/MgO (x=2.5, 6.5, 8.5)，并应用于合成生物质衍生物的酯交换反应。(2.5)CeO₂/MgO 表现出最好的催化效果，5-羟甲基糠醛酯收率达 94%。通过 XRD 和 CO₂-TPD 对 CeO₂/MgO 表征表明，(2.5)CeO₂/MgO 晶粒尺寸最小且具有更多能提供碱性位点的表面晶格氧，这使得其催化表现最佳。另外，在(2.5)CeO₂/MgO 的作用下，进一步探索了 DMC 与环状醇和长链烷基醇的酯交换反应，酯的收率均在 80% 以上。这对于 CeO₂/MgO 在酯交换反应中的应用中推广是很有帮助的。

结论与展望

本论文主要的研究思路是，针对水解和酯交换反应，设计合成新型碱性催化剂。其中，包括功能化碱性离子液体以及非均相的复合金属氧化物催化剂，以此实现绿色高效的催化过程，具体包括以下 3 个内容：

(1) 依据脯氨酸阴离子中的仲胺 NH 和羧酸根 COO⁻协同催化肉桂醛碱性水解成天然苯甲醛。设计合成一系列 AAI，离子液体[N₁₁₁₁][Pro]在最优的条件下，天然苯甲醛收率达 94%，选择性高达到 99% 以上。通过进一步的动力学调查研究表明与其它催化剂相比，[N₁₁₁₁][Pro]催化水解体系的活化能最低，只有 38.30 kJ mol⁻¹。为进一步从丰富且可再生的肉桂油中提取天然苯甲醛，本工作体系将是一个很好的借鉴。

(2) 本章合成了四种多羧酸离子液体，并用于催化 DMC 与 EtOH 为反应原料一步合成新型燃料添加剂 DEC 的反应中。实验结果表明四种催化剂催化性能顺序是[N₂₂₂₂]₃[NTA] > [N₂₂₂₂]₂[IDA] > [N₂₂₂₂][Pipe]，[N₂₂₂₂]₃[NTA]在最佳反应条件（6 h, 95 °C, 1 wt.%, EtOH:DMC= 4）下，DMC 转化率达到 96%，DEC 收率为 61%。本论文还进一步探究了[N₂₂₂₂]₃[NTA]在更长烷基链和环状醇的催化性能，性能均很不错。

(3) 本章合成得到一系列不同摩尔比的 CeMg 复合金属氧化物 (x)CeO₂/MgO(x=2.5, 6.5, 8.5)，并成功的将其运用于碳酸二甲酯(DMC)与羟甲基糠醛(HMF)酯交换生成 5-羟甲基糠醛酯（5-HMF 酯）的反应。通过催化剂的表征（CO₂-TPD）发现，5-HMF 酯的收率与催化剂的碱性位点的量时成正比的。此外，我们还探究了本催化剂在环状醇和直链醇于 DMC 的酯交换应用。

水解和酯交换是化学工业中常见的碱性催化反应。不断制备出新型的碱性催化剂对于这两类反应是很有必要的。离子液体作为一种可设计的新型溶剂，金属氧化物也有一定的优势，将二者相结合，制备出新型的固体碱催化剂将会是一个重要的方向。

参考文献

- [1] Edward M A, James F W. Electrochemical scrutiny of organometallic iron complexes and hexamethylbenzene in a room temperature molten salt[J]. J Am Chem Soc, 1975, 97(11): 3264-3265.
- [2] Pernak J, Goca I, Mirska I. Anti-microbial activities of protic ionic liquids with lactate anion[J]. Green Chem, 2004, 6(7): 323-329.
- [3] Yoshizawa F M, Johansson K, Newman P, et al. Novel Lewis-base ionic liquids replacing typical anions[J]. Tetrahedron Lett, 2006, 47(16): 2755-2758.
- [4] Macfarlane D R, Forsyth S A, Golding J, et al. Ionic liquids based on imidazolium, ammonium and pyrrolidinium salts of the dicyanamide anion[J]. Green Chem, 2002, 4(5): 444-448.
- [5] 陈学伟, 李雪辉, 宋红兵, 等. 咪唑阴离子型碱性离子液体的合成及其催化 Knoevenagel 缩合反应[J]. 催化学报, 2008, 29(10): 957-959.
- [6] Macfarlane D R, Golding J, Forsyth S, et al. Low viscosity ionic liquids based on organic salts of the dicyanamide anion[J]. Chem Commun, 2001, 16(16): 1430-1431.
- [7] Canakci M, Gerpen J V. Biodiesel production via acid catalysis.[J]. Transactions of the asae, 1999, 42(5): 1203-1210.
- [8] 王英, 朱建华, 邢志, 等. MgO/KI:微波辐射分散法研制的强碱性沸石催化剂[J]. 科学通报, 1998(17): 1840-1842.
- [9] Gryglewicz S. Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts[J]. Bioresource Technol, 1999, 70(3): 249-253.
- [10] Tichit D, Lhouty M H, Guida A, et al. Textural properties and catalytic activity of hydrotalcites[J]. J Catal, 2005, 151(1): 50-59.
- [11] 安霞, 谢鲜梅, 王志忠. 水滑石类化合物的性质及其催化应用[J]. 太原理工大学学报, 2002, 33(5): 498-501.
- [12] Hasan M A, Zaki M I, Pasupulety L, et al. Promotion of the hydrogen peroxide decomposition activity of manganese oxide catalysts[J]. Appl Catal A: Gen, 1999, 181(1): 171-179.

- [13] 陈亚光. 无机化学中的水解反应[J]. 大学化学, 2016, 31(4): 74-79.
- [14] 朱冰春, 王宇光, 卢晗峰, 等. 烟酸的合成方法进展[J]. 化工时刊, 2004, 18(2), 1-4.
- [15] Ma H, Feng Y. Current technical situation and development method of domestic acetic acid production[J]. Chem Eng, 2000, 28(4): 46-48.
- [16] Kriebel V K, Noll C I. The hydrolysis of nitriles with acids[J]. J Am Chem Soc, 1939, 61(3): 560-563.
- [17] Bolton P D. Hydrolysis of amides. II. Substituent effects in dilute acid and alkali[J]. Aust J Chem, 1966, 19(6): 1013-1021.
- [18] Rabinovitch B S, Winkler C A. The hydrolysis of acid amides in concentrated hydrochloric acid solutions[J]. Can J Research, 1942, 20(5): 73-81.
- [19] Rabinovitch B S, Winkler C A. The hydrolysis of aliphatic nitriles in concentrated hydrochloric acid solutions[J]. Can J Research, 1942, 20(10): 221-230.
- [20] Krämer A, Mittelstädt S, Vogel H. Hydrolysis of nitriles in supercritical water[J]. Chem Eng Technol, 1999, 22(6): 494-500.
- [21] Krämer A, Mittelstädt S, Vogel H. Investigating the synthesis potential in supercritical water[J]. Chem Eng Technol, 1999, 22(2): 126-130.
- [22] Iyer S D, Nicol G R, Klein M T. Hydrothermal reactions of 1-nitrobutane in high-temperature water[J]. J Supercrit Fluid, 1996, 9(1): 26-32.
- [23] Bender M L. Oxygen exchange as evidence for the existence of an intermediate in ester hydrolysis[J]. J Am Chem Soc, 1951, 73(4): 1626-1629.
- [24] O'Leary M H, Marlier J F. Heavy-atom isotope effects on the alkaline hydrolysis and hydrazinolysis of methyl benzoate[J]. Chem Inform, 1979, 10(40): 3300-3306.
- [25] Collette T W. Ester hydrolysis rate constant prediction from infrared interferograms[J]. Env Sci Technol, 1990, 24(11): 1671-1676.
- [26] 郭翔海, 杨晓霞, 王日杰, 等. 碳酸丙烯酯水解催化剂及工艺条件的研究[J]. 石油化工, 2005, 34(5): 425-428.
- [27] 夏春谷, 许传芝, 陈静, 等. 碳酸乙烯酯水解制备乙二醇方法[P]: CN1978415. 2007.
- [28] Meng Z Y, Sun J, Wang J Q, et al. An efficient and stable ionic liquid system for synthesis of ethylene glycol via hydrolysis of ethylene carbonate[J]. Chin J Chem Eng, 2010, 18(6): 962-966.
- [29] Wolken W A M, Tramper J, Werf M J. Amino acid-catalysed retroaldol

condensation: the production of natural benzaldehyde and other flavour compounds[J]. *Flavour Frag J*, 2004, 19(2): 115-120.

[30] 崔建国, 王春水, 廖小华, 等. 相转移催化条件下从桂叶油制备天然苯甲醛的研究[J]. *化学世界*, 2002, 43(6): 315-317.

[31] Schneiderman E, Stalcup A M. Cyclodextrins: a versatile tool in separation science[J]. *J Chromatogr B: Biomed Appl*, 2000, 745(1): 83-102.

[32] Chen H, Ji H. Alkaline hydrolysis of cinnamaldehyde to benzaldehyde in the presence of β -cyclodextrin[J]. *AIChE J*, 2010, 56(2): 466-476.

[33] Chang Y, Jiang T, Han B, et al. One-pot synthesis of dimethyl carbonate and glycols from supercritical CO₂, ethylene oxide or propylene oxide, and methanol[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2004, 263(2): 179-186.

[34] Gryglewicz S, Oko F A, Gryglewicz G. Synthesis of modern synthetic oils based on dialkyl carbonates[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2003, 42(21): 5007-5010.

[35] Burk R M, Roof M B. A safe and efficient method for conversion of 1, 2-and 1, 3-diols to cyclic carbonates utilizing triphosgene[J]. *Tetrahedron Lett*, 1993, 34(3): 395-398.

[36] 黄振豪. 光气法聚碳酸酯的工业技术开发[J]. *塑料工业*, 1990(1): 10-14.

[37] Chang Y, Jiang T, Han B, et al. One-pot synthesis of dimethyl carbonate and glycols from supercritical CO₂, ethylene oxide or propylene oxide, and methanol[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2004, 263(2): 179-186.

[38] Parrish J P, Salvatore R N, Jung K W. Perspectives on alkyl carbonates in organic synthesis[J]. *Tetrahedron*, 2000, 56(42): 8207-8237.

[39] Pacheco M A, Marshall C L. Review of dimethyl carbonate (DMC) manufacture and its characteristics as a fuel additive[J]. *Energy Fuel*, 1997, 11(1): 2-29.

[40] Shaikh A A G, Sivaram S. Organic carbonates[J]. *Chem Rev*, 1996, 96(3): 951-976.

[41] Raab V, Merz M, Sundermeyer J. Ligand effects in the copper catalyzed aerobic oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate (DMC)[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2001, 175(1): 51-63.

[42] Chalk A J. Aromatic carbonates and polycarbonates, *Ger Offen*, 2738520, 1978-04-13.

[43] 王辰, 王越, 姚洁. 尿素催化醇解合成长碳链脂肪族碳酸二酯[J]. *应用化工*, 2003, 20(9): 879-882.

- [44] 王辰, 王越, 王公应, 等. 尿素醇解合成碳酸酯类化合物技术进展[J]. 天然气化工, 2002, 27(6): 49-54.
- [45] Wang D P, Yang B L, Zhai X W. Synthesis of diethyl carbonate by catalytic alcoholysis of urea[J]. Fuel Process Technol, 2007, 88(8): 807-812
- [46] Batistella L, Lerin L A, Brugnerotto P, et al. Ultrasound-assisted lipase-catalyzed transesterification of soybean oil in organic solvent system[J]. Ultrason Sonochem, 2012, 19(3): 452-458.
- [47] Sankaranarayanan S, Antonyraj C A, Kannan S. Transesterification of edible, non-edible and used cooking oils for biodiesel production using calcined layered double hydroxides as reusable base catalysts[J]. Bioresource Technol, 2012, 109: 57-62.
- [48] Shin H Y, An S H, Sheikh R, et al. Transesterification of used vegetable oils with a Cs-doped heteropolyacid catalyst in supercritical methanol [J]. Fuel, 2012, 96: 572-578.
- [49] Xie W, Liu Y, Chun H. Biodiesel preparation from soybean oil by using a heterogeneous $\text{Ca}_x\text{Mg}_{2-x}\text{O}_2$ catalyst[J]. Catal Lett, 2012, 142(3): 352-359.
- [50] Álvarez M G, Plíšková M, Segarra A M, et al. Synthesis of glycerol carbonates by transesterification of glycerol in a continuous system using supported hydrotalcites as catalysts[J]. Appl Catal B: Environ, 2012, 113: 212-220.
- [51] Tang S, Wang L, Zhang Y, et al. Study on preparation of $\text{Ca/Al/Fe}_3\text{O}_4$ magnetic composite solid catalyst and its application in biodiesel transesterification[J]. Fuel Process Technol, 2012, 95: 84-89.
- [52] Guo F, Wei N N, Xiu Z L, et al. Transesterification mechanism of soybean oil to biodiesel catalyzed by calcined sodium silicate[J]. Fuel, 2012, 93: 468-472.
- [53] Ilgen O. Reaction kinetics of dolomite catalyzed transesterification of canola oil and methanol[J]. Fuel Process Technol, 2012, 95: 62-66.
- [54] Ivanova A S, Sherstyuk O V, Bukhtiyarova M V, et al. Performance of Ba-containing catalysts in the transesterification reaction of rapeseed oil with methanol under flow conditions[J]. Catal Commun, 2012, 18: 156-160.
- [55] Anikeev V I, Ermakova A. Calculating chemical equilibrium in the stepwise transesterification reactions of mixed triglycerides of fatty acids[J]. Russ J Phys Chem A, 2012, 86(2): 196-199.
- [56] Gul-Guven R, Guven K, Poli A, et al. Purification and some properties of a

- β -galactosidase from the thermoacidophilic *Alicyclobacillus acidocaldarius* subsp. *rittmannii* isolated from Antarctica[J]. *Enzyme Microb Technol*, 2007, 40(6): 1570-1577.
- [57] 刘岩, 石兴禹, 许兆石, 等. 一种合成碳酸甲乙酯的方法和专用生产设备[P]. CN103664627A. 2014.
- [58] Kenar J A, Knothe G, Copes A L. Synthesis and characterization of dialkyl carbonates prepared from mid-, long-chain, and guerbet alcohols[J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2004, 81(3): 285-291.
- [59] Tomishige K, Sakaihoru T, Sakai S, et al. Dimethyl carbonate synthesis by oxidative carbonylation on activated carbon supported CuCl_2 catalysts: catalytic properties and structural change[J]. *Appl Catal A: Gen*, 1999, 181(1): 95-102.
- [60] Nagasubramanian G, Doughty D. Improving the interfacial resistance in lithium cells with additives[J]. *J Power Sources*, 2001, 96(1): 29-32.
- [61] Jeong S K, Inaba M, Iriyama Y, et al. AFM study of surface film formation on a composite graphite electrode in lithium-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2003, 119: 555-560.
- [62] Hacking M, Van Rantwijk F, Sheldon R A. Lipase catalyzed reactions of aliphatic and arylaliphatic carbonic acid esters[J]. *J Mol Catal B: Enzyma*, 2000, 9(4): 201-208.
- [63] 王庆印, 钱锦华, 姚洁, 等. KI 催化酯交换合成碳酸二正辛酯的研究[J]. 分子催化, 2005. 19(6): 462-467。
- [64] 钱锦华, 王庆印, 王公应, 等. 碳酸二甲酯酯交换合成碳酸二月桂酯[J]. 精细化工, 2006. 23(4): 403-406
- [65] Tsuchiya I, Uemura H. Recording sheet for ink-jet recording and ink jet: U.S. Patent 6,057,026[P]. 2000-5-2.
- [66] 卓广澜, 沈振陆, 姜玄珍. 均相催化合成碳酸甲乙酯[J]. 催化学报, 2004, 25(3): 171-172.
- [67] Shaikh A A G, Sivaram S. Dialkyl and diaryl carbonates by carbonate interchange reaction with dimethyl carbonate[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1992, 31(4): 1167-1170.
- [68] 王庆印, 姚洁, 王越, 等. 碳酸钾催化酯交换合成碳酸二丁酯的研究[J]. 工业催化, 2005. 13(6): 2731
- [69] 冯秀丽, 王庆印, 刘绍英, 等. 钛酸钾催化 DMC 酯交换反应合成碳酸二异辛酯的研究[J]. 工业催化, 2006, 14(9): 37-40.
- [70] 邬国英, 林西平, 巫淼鑫, 等. 棉籽油间歇式酯交换反应动力学的研究[J].

高校化学工程学报, 2003, 17(3): 314-318.

[71] 彭亮, 宋志华, 腾传震, 等. 甲醇钠催化酯交换制备中/长链结构甘三酯[J]. 中国油脂, 2011, 36(3): 5-9.

[72] 王红星, 李海勇, 张希, 等. 碳酸二甲酯与乙醇酯交换反应动力学[J]. 高校化学工程学报, 2014 28(3): 580-585.

[73] Hernando J, Leton P, Matia M P, et al. Biodiesel and FAME synthesis assisted by microwaves: homogeneous batch and flow processes [J]. Fuel, 2007, 86(10): 1641-1644.

[74] Hacking M A, Rantwijk, Sheldon R A. Lipase catalyzed reaction of aliphatic and arylaliphatic acid esters[J]. J Mole Catal B: Enzym, 2000, 9: 201208

[75] Welton T. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis[J]. Chem Rev, 1999, 99(8): 2071-2083.

[76] Wasserscheid P, Keim W. Ionic liquids-New “solutions” for transition metal catalysis[J]. Angew Chem Int Ed, 2000, 39(21): 3772-789.

[77] Brown R A, Pollet P, Mckoon E, et al. Asymmetric hydrogenation and catalyst recycling using ionic liquid and supercritical carbon dioxide[J]. J Am Chem Soc, 2001, 123(6): 1254-255.

[78] Leitner W. Catalysis: A greener solution[J]. Nature, 2003, 423(6943): 930-931.

[79] Titze-Frech K, Ignatiev N, Uerdingen M, et al. Highly selective aromatic alkylation of phenol and anisole by using recyclable bronsted acidic ionic liquid systems[J]. Eur J Org Chem, 2013, 2013(30): 6961-966.

[80] Xing H B, Wang T, Zhou Z H, et al. Novel bronsted-acidic ionic liquids for esterifications[J]. Ind Eng Chem Res, 2005, 44(11): 4147-150.

[81] Han S, Luo M, Zhou X L, et al. Synthesis of dipentyl carbonate by transesterification using basic ionic liquid [bmIm]OH catalyst[J]. Ind Eng Chem Res, 2012, 51(15): 5433-437.

[82] 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(10): 3582-585.

[83] Tao D J, Li Z M, Cheng Z, et al. Kinetics study of the ketalization reaction of cyclohexanone with glycol using bronsted acidic ionic liquids as catalysts[J]. Ind Eng Chem Res, 2012, 51(50): 16263-16269.

[84] Han S, Luo M, Zhou X, et al. Synthesis of dipentyl carbonate by

- transesterification using basic ionic liquid [BmIm]OH catalyst[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2012, 51(15): 5433-5437.
- [85] 刘涛, 邵晓楠, 张运茂, 等. 碱性离子液体催化碳酸二甲酯和异辛醇酯交换反应[J]. *应用化工*, 2015, 44(2): 231-235
- [86] 李雪菲, 王瑶, 赵辉, 等. 新型碱性离子液体的合成及其在催化制备生物柴油中的应用[J]. *石油学报 (石油加工)*, 2012, (02): 200-206.
- [87] Ouyang F, Wang Z Z, Zhou Y, et al. Highly efficient and selective synthesis of dibutyl carbonate via the synergistic dual activation catalysis of tetraethylammonium proline ionic liquids. *Appl Catal A: Gen*, 2015, 492: 177-183.
- [88] Carloni S, De Vos D E, Jacobs P A, et al. Catalytic activity of MCM-41-TBD in the selective preparation of carbamates and unsymmetrical alkyl carbonates from diethyl carbonate[J]. *J Catal*, 2002, 205(1): 199-204.
- [89] Veldurthy B, Clacens J M, Figueras F. New highly active and selective heterogeneous catalytic system for the synthesis of unsymmetrical organic carbonates: A green protocol[J]. *Eur J Org Chem*, 2005, 2005(10): 1972-1976.
- [90] Veldurthy B, Clacens J M, Figueras F. Correlation between the basicity of solid bases and their catalytic activity towards the synthesis of unsymmetrical organic carbonates[J]. *J Catal*, 2005, 229(1): 237-242.
- [91] Adam F, Wong M S. The synthesis of organic carbonates over nanocrystalline CaO prepared via microemulsion technique[J]. *Catal Commun*, 2011, 13(1): 87-90.
- [92] Shen Z L, Jiang X Z, Zhao W J. A new catalytic transesterification for the synthesis of ethyl methyl carbonate[J]. *Catal Lett*, 2003, 91(1): 63-67.
- [93] 梁宇泽, 张力婕, 朱葛, 等. 镍镁铝复合金属氧化物催化剂制备生物柴油[J]. *化工科技*, 2015, 23(3): 25-28.
- [94] Gryglewicz S, Oko F A, Gryglewicz G. Synthesis of modern synthetic oils based on dialkyl carbonates[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2003, 42(21): 5007-5010.
- [95] Hájek M, Kutálek P, Smoláková L, et al. Transesterification of rapeseed oil by Mg-Al mixed oxides with various Mg/Al molar ratio[J]. *Chem Eng J*, 2015, 263: 160-167.
- [96] Wolken W A M, Tramper J, van der Werf M J. Amino acid-catalysed retroaldol condensation: the production of natural benzaldehyde and other flavour compounds[J]. *Flavour Frag J*, 2004, 19(2): 115-120.
- [97] Chen H, Ji H, Zhou X, et al. Aerobic oxidative cleavage of cinnamaldehyde to

- benzaldehyde catalyzed by metalloporphyrins under mild conditions[J]. *Catal Commun*, 2009, 10(6): 828-832.
- [98] Chen H, Ji H, Zhou X, et al. Green synthesis of natural benzaldehyde from cinnamon oil catalyzed by hydroxypropyl- β -cyclodextrin[J]. *Tetrahedron*, 2010, 66(52): 9888-9893.
- [99] Chen H, Ji H. Alkaline hydrolysis of cinnamaldehyde to benzaldehyde in the presence of β -cyclodextrin[J]. *AIChE J*, 2010, 56(2): 466-476.
- [100] 高飞, 吕秀阳. 近临界水中苯甲醛合成新方法[J]. *高校化学工程学报*, 2006, 20(4): 544-547.
- [101] Yang Z, Zeng H, Zhou X, et al. Mechanism into selective oxidation of cinnamaldehyde using β -cyclodextrin polymer as phase-transfer catalyst[J]. *Tetrahedron*, 2012, 68(29): 5912-5919.
- [102] Yang Z J, Ji H B, Yang Z, et al. 2-Hydroxypropyl- β -cyclodextrin polymer as a mimetic enzyme for mediated synthesis of benzaldehyde in water[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2013, 1(9): 1172-1179.
- [103] Yadav G D, Fernandes G P. Selective synthesis of natural benzaldehyde by hydrolysis of cinnamaldehyde using novel hydrotalcite catalyst[J]. *Catal today*, 2013, 207: 162-169.
- [104] Welton T. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis[J]. *Chem Rev*, 1999, 99(8): 2071-2084.
- [105] Luo X, Guo Y, Ding F, et al. Significant improvements in CO₂ capture by pyridine-Containing anion-Functionalized ionic liquids through multiple-Site cooperative interactions[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2014, 53(27): 7053-7057.
- [106] Tao D J, Ouyang F, Li Z M, et al. Synthesis of tetrabutylphosphonium carboxylate ionic liquids and its catalytic activities for the alcoholysis reaction of propylene oxide[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2013, 52(48): 17111-17116.
- [107] Long J, Lou W, Wang L, et al. [C₄H₈SO₃Hmim]HSO₄ as an efficient catalyst for direct liquefaction of bagasse lignin: decomposition properties of the inner structural units[J]. *Chem Eng Sci*, 2015, 122: 24-33.
- [108] Armand M, Endres F, MacFarlane D R, et al. Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future[J]. *Nature mater*, 2009, 8(8): 621-629.
- [109] Fukumoto K, Yoshizawa M, Ohno H. Room temperature ionic liquids from 20 natural amino acids[J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(8): 2398-2399.

- [110] Tao G, He L, Liu W, et al. Preparation, characterization and application of amino acid-based green ionic liquids[J]. *Green Chem*, 2006, 8(7): 639-646.
- [111] Ohno H, Fukumoto K. Amino acid ionic liquids[J]. *Acc Chem Res*, 2007, 40(11): 1122-1129.
- [112] Tao D J, Cheng Z, Chen F F, et al. Synthesis and thermophysical properties of biocompatible cholinium-based amino acid ionic liquids[J]. *J Chem Eng Data*, 2013, 58(6): 1542-1548.
- [113] Petkovic M, Seddon K R, Rebelo L P N, et al. Ionic liquids: a pathway to environmental acceptability[J]. *Chem Soc Rev*, 2011, 40(3): 1383-1403.
- [114] Jiang Y Y, Wang G N, Zhou Z, et al. Tetraalkylammonium amino acids as functionalized ionic liquids of low viscosity[J]. *Chem Commun*, 2008 (4): 505-507.
- [115] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. GAUSSIAN 09 (Revision. C.01), Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.
- [116] Chen H Y, Yang Z J, Zhou X T, et al. Oxidative cleavage of C=C bond of cinnamaldehyde to benzaldehyde in the presence of β -cyclodextrin under mild conditions[J]. *Supramol Chem*, 2012, 24(4): 247-254.
- [117] Yang Z J, Zeng H, Zhou X T, et al. Enhanced catalytic activity and recyclability for oxidation of cinnamaldehyde catalysed by β -cyclodextrin cross-linked with chitosan[J]. *Supramol Chem*, 2013, 25(4): 233-245.
- [118] Enders D, Nguyen T V. Secondary amine catalyzed retro-aldol reactions of enals and enones: one-pot conversion of enals to substituted derivatives[J]. *Tetrahedron Lett*, 2012, 53(16): 2091-2095.
- [119] Erkkilä A, Majander I, Pihko P M. Iminium catalysis[J]. *Chem Rev*, 2007, 107(12): 5416-5470.
- [120] Wolken W A M, Ten H R, Mj V D W. Amino acid-catalyzed conversion of citral: cis-trans isomerization and its conversion into 6-methyl-5-hepten-2-one and acetaldehyde[J]. *J Agr Food Chem*, 2000, 48(11): 5401-5405.
- [121] Nagasubramanian G, Doughty D. Improving the interfacial resistance in lithium cells with additives[J]. *J Power Sources*, 2001, 96(1): 29-32.
- [122] Jeong S K, Inaba M, Iriyama Y, et al. AFM study of surface film formation on a composite graphite electrode in lithium-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2003, 119: 555-560.
- [123] Moumouzias G, Ritzoulis G, Siapakas D, et al. Comparative study of LiBF_4 ,

- LiAsF₆, LiPF₆, and LiClO₄ as electrolytes in propylene carbonate-diethyl carbonate solutions for Li/LiMn₂O₄ cells[J]. J Power Sources, 2003, 122(1): 57-66.
- [124] Herstedt M, Stjerndahl M, Gustafsson T, et al. Anion receptor for enhanced thermal stability of the graphite anode interface in a Li-ion battery[J]. Electrochem Commun, 2003, 5(6): 467-472.
- [125] Gnanaraj J S, Zinigrad E, Asraf L, et al. On the use of LiPF₃(CF₂CF₃)₃ (LiFAP) solutions for Li-ion batteries. Electrochemical and thermal studies[J]. Electrochem Commun, 2003, 5(11): 946-951.
- [126] Pacheco M A, Marshall C L. Review of dimethyl carbonate (DMC) manufacture and its characteristics as a fuel additive[J]. Energ Fuel, 1997, 11(1): 2-29.
- [127] Strain F. Preparation of carbonic acid esters: U.S. Patent 2,370,567[P]. 1945-2-27.
- [128] 章思规, 实用精细化学品手册有机卷(上), 北京:化学工业出版社, 1996: 945-946.
- [129] Aricò F, Tundo P. Dimethyl carbonate: a modern green reagent and solvent[J]. Russ Chem Rev, 2010, 79(6): 479-489.
- [130] Feng X, Wang Q, Wang G, et al. Preparation of nano-TiO₂ by ethanol-thermal method and its catalytic performance for synthesis of dibutyl carbonate by transesterification[J]. Chin J Catal, 2006, 27(3): 195-196.
- [131] Murugan C, Bajaj H C. Synthesis of diethyl carbonate from dimethyl carbonate and ethanol using KF/Al₂O₃ as an efficient solid base catalyst[J]. Fuel Process Technol, 2011, 92(1): 77-82.
- [132] John F K. Process for cosynthesis of ethylene glycol and dimethyl carbonate[P]. US:4734518, 988.
- [133] 俞能志. 酯交换法合成碳酸二乙酯工艺过程控制[J]. 安徽化工, 2004, 4:29-30
- [134] Luo X, Guo Y, Ding F, et al. Significant improvements in CO₂ capture by pyridine-containing anion-functionalized ionic liquids through multiple-Site cooperative interactions[J]. Angew Chem Int Edit, 2014, 53(27): 7053-7057.
- [135] Tao D J, Ouyang F, Li Z M, et al. Synthesis of tetrabutylphosphonium carboxylate ionic liquids and its catalytic activities for the alcoholysis reaction of propylene oxide[J]. Ind Eng Chem Res, 2013, 52(48): 17111-17116.

- [136] Long J, Lou W, Wang L, et al. [C₄H₈SO₃Hmim]HSO₄ as an efficient catalyst for direct liquefaction of bagasse lignin: Decomposition properties of the inner structural units[J]. Chem Eng Sci, 2015, 122: 24-33.
- [137] Armand M, Endres F, MacFarlane D R, et al. Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future[J]. Nature mater, 2009, 8(8): 621-629.
- [138] Welton T. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis[J]. Chem Rev, 1999, 99(8): 2071-2083.
- [139] Wasserscheid P, Keim W. Ionic liquids-New “solutions” for transition metal catalysis[J]. Angew Chem Int Edit, 2000, 39(21): 3772-789.
- [140] Brown R A, Pollet P, Mckoon E, et al. Asymmetric hydrogenation and catalyst recycling using ionic liquid and supercritical carbon dioxide[J]. J Am Chem Soc, 2001, 123(6): 1254-255.
- [141] Leitner W. Catalysis-a greener solution[J]. Nature, 2003, 423(6943): 930-931.
- [142] Titze-Frech K, Ignatiev N, Uerdingen M, et al. Highly selective aromatic alkylation of phenol and anisole by using recyclable bronsted acidic ionic liquid systems[J]. Eur J Org Chem, 2013, 2013(30): 6961-6966.
- [143] Xing H B, Wang T, Zhou Z H, et al. Novel bronsted-acidic ionic liquids for esterifications[J]. Ind Eng Chem Res, 2005, 44(11): 4147-4150.
- [144] Han S, Luo M, Zhou X L, et al. Synthesis of dipentyl carbonate by transesterification using basic ionic liquid [bmIm]OH catalyst[J]. Ind Eng Chem Res, 2012, 51(15): 5433-5437.
- [145] Tao D J, Li Z M, Cheng Z, et al. Kinetics study of the ketalization reaction of cyclohexanone with glycol using bronsted acidic ionic liquids as catalysts[J]. Ind Eng Chem Res, 2012, 51 (50): 16263-16269.
- [146] Huang W, Tao D J, Chen F F, et al. Synthesis of ditetrahydrofurfuryl carbonate as a fuel additive catalyzed by aminopolycarboxylate ionic liquids[J]. Catal Lett, 2017, 147:1347-1354.
- [147] Dom ínguez D, Mar á P. Recent developments in the biotechnological production of hydrocarbons: paving the way for bio-Based platform chemicals[J]. Chem Sus Chem, 2011, 4(3): 327-329.
- [148] Zhu X, Hoang T, Lobban L L, et al. Plasma reforming of glycerol for synthesis gas production [J]. Chem commun, 2009: 2908-2910.
- [149] Rivas B, Dominguez J M, Dominguez H, et al. Bioconversion of

- posthydrolysed autohydrolysis liquors: an alternative for xylitol production from corn cobs[J]. *Enzyme Microb Tech*, 2002, 31(4): 431-438
- [150] Lima S, Antunes M M, Pillinger M, et al. Ionic liquids as tools for the acid-catalyzed hydrolysis/dehydration of saccharides to furanic aldehydes[J]. *Chem Cat Chem*, 2011, 3(11): 1686-1706.
- [151] Rosatella A A, Simeonov S P, Frade R F M, et al. 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as a building block platform: Biological properties, synthesis and synthetic applications[J]. *Green Chem*, 2011, 13(4): 754-793.
- [152] Zakrzewska M E, Bogel-Łukasik E, Bogel-Łukasik R. Ionic liquid-mediated formation of 5-hydroxymethylfurfural A promising biomass-derived building block[J]. *Chem Rev*, 2010, 111(2): 397-417.
- [153] Mäki-Arvela P, Salminen E, Riittonen T, et al. The challenge of efficient synthesis of biofuels from lignocellulose for future renewable transportation fuels[J]. *Int J Chem Eng*, 2012, 2012: 10-20.
- [154] Thananattachon T, Rauchfuss T B. Efficient production of the liquid fuel 2, 5-dimethylfuran from fructose using formic acid as a reagent[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2010, 49(37): 6616-6618.
- [155] Gruter G J M. 5-(substituted methyl) 2-methylfuran: U.S. Patent Application 12/676,518[P]. 2008-9-5.
- [156] 王庆印, 姚洁, 王越, 等. 碳酸钾催化酯交换合成碳酸二丁酯的研究[J]. *工业催化*, 2005, 13(6): 27-31.
- [157] 王庆印, 钱锦华, 姚洁, 等. KI 催化酯交换合成碳酸二正辛酯的研究[J]. *分子催化*, 2005, 19(6): 462-467.
- [158] 范燕平, 王庆印, 杨先贵, 等. KF/MgO 催化碳酸二甲酯与月桂醇酯交换合成碳酸二月桂酯[J]. 2010, 31(1): 38-43.
- [159] Shaikh A A G, Sivaram S. Dialkyl and diaryl carbonates by carbonate interchange reaction with dimethyl carbonate[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1992, 31(4): 1167-1170.
- [160] Veldurthy B, Figueras F. An efficient synthesis of organic carbonates: atom economic protocol with a new catalytic system[J]. *Cheminform*, 2004, 35(30): 734-735.
- [161] Veldurthy B, Clacens J M, Figueras F. New highly active and selective heterogeneous catalytic system for the synthesis of unsymmetrical organic carbonates:

- A green protocol[J]. *Eur J Org Chem*, 2005, 2005(10): 1972-1976.
- [162] Fu Z H, Ono Y. Two-step synthesis of diphenyl carbonate from dimethyl carbonate and phenol using $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ catalysts[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 1997, 118(3): 293-299.
- [163] Xiuli F, Qingyin W, Gongying W, et al. Preparation of nano- TiO_2 by ethanol-thermal method and its catalytic performance for synthesis of dibutyl carbonate by transesterification[J]. *Chin J Catal*, 2006, 27(3): 195-196.
- [164] Krystof M, Pérez-Sánchez M, Domínguez de Mará P. Lipase-catalyzed (trans) esterification of 5-hydroxy-methylfurfural and separation from HMF esters using deep-eutectic solvents[J]. *Chem Sus Chem*, 2013, 6(4): 630-634.
- [165] Sato S, Koizumi K, Nozaki F. Ortho-selective methylation of phenol catalyzed by CeO_2 - MgO prepared by citrate process[J]. *J Catal*, 1998, 178(1): 264-274.
- [166] Abimanyu H, Chang S K, Ahn B S, et al. Synthesis of dimethyl carbonate by transesterification with various MgO-CeO_2 , mixed oxide catalysts[J]. *Catal Lett*, 2007, 118(1): 30-35.
- [167] Abimanyu H, Ahn B S, Soo Kim C, et al. Preparation and characterization of MgO-CeO_2 mixed oxide catalysts by modified coprecipitation using ionic liquids for dimethyl carbonate synthesis[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2009, 46(24): 7936-7941.
- [168] Hájek M, Kutálek P, Smoláková L, et al. Transesterification of rapeseed oil by Mg-Al mixed oxides with various Mg/Al molar ratio[J]. *Chem Eng J*, 2015, 263: 160-167.
- [169] Liu J, Li Y, Zhang J, et al. Glycerol carbonylation with CO_2 , to glycerol carbonate over CeO_2 , catalyst and the influence of CeO_2 , preparation methods and reaction parameters[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2016, 513(7): 9-18.

在读期间公开发表论文（著）及科研情况

1. **Shu Xu**, Duan-Jian Tao[†], Feng-Feng Chen, Yan Zhou, Xin Zhao, Li-Li Yu, Xiang-Shu Chen[†], and Kuan Huang. Remarkably efficient hydrolysis of cinnamaldehyde to natural benzaldehyde in amino acid ionic liquids[J]. Korean J Chem Eng, 2016, 33(12), 3374-3380.
2. 陶端健, 杨振, 欧阳凡, **许姝**, 李章敏. 一种脯氨酸类离子液体催化合成碳酸二丁酯的制备方法. 专利号: 201310729268.4, 已授权.
3. **许姝**, 陶端健. 氨基酸类离子液体催化肉桂醛高效水解制取天然苯甲醛. 第十六届全国青年催化会议, 2016 年 10 月, 长沙.

致 谢

时光荏苒！值此毕业之际，回首七年的校园时光，收获颇丰，感触很深。

本论文是在导师陶端健的精心指导下完成的。三年的研究生学习，陶老师活跃的学术思维、渊博的专业知识、严谨的学术态度给我留下了极深刻的印象。科研中，陶老师给予了很大的帮助，培养我独立思考和解决问题的能力。实验中遇到问题，老师总是十分积极耐心的引导，鼓励我要有迎难而上的精神。在此，特向陶老师表达我最诚挚的感谢和衷心的祝福。希望陶老师事业蒸蒸日上，家庭幸福美满。

感谢江西省无机膜材料工程技术研究中心陈祥树、杨振、卢章辉、张小亮、朱美华、贾玉帅、刘鑫、胡娜、张飞、桂田老师以及分析测试中心的周言老师在读研期间给予我的支持和帮助。

感谢三年来曾经陪伴在我身边，课题组给予我关心和帮助的师兄师姐和师弟师妹以及我的同级们，因为有你们，实验室变得更加温暖，我的科研生活也更加充实和美好。在此，我想特别感谢欧阳凡师兄，是他领我进入实验室的具体学习，十分细心。感谢陈凤凤和董艳以及曹志军在科研和学习上给予我的启发，赵鑫、刘玉梅、惠伟的到来也为实验室注入了新的活力，希望你们在科研上越做越好，实现自己的人生理想。此外，还想感谢我的好朋友战琪、黄亚丽，我们互相鼓励，愿这份友谊像酒一样，越久越醇。

最后，要感谢是我充满爱的家庭，给我阳光和雨露，让我更加有信心与勇气走好人生的每一步。

谨以此文向所有支持与帮助我的老师、同学以及亲人朋友说一声“谢谢”！

许姝

2017 年 6 月于师大方荫楼