

氨基酸类离子液体的合成及其催化 CO_2 合成碳酸丙烯酯的研究

参赛队员姓名：刘泽瑶

中学：北京交通大学附属中学

省份：北京市

导师：中国科学院过程工程研究所 成卫国

中学指导教师：北京交通大学附属中学 郭雪雁

摘要.....	3
1 前言.....	4
2 实验部分.....	5
2.1 实验原料与试剂.....	5
2.2 实验仪器.....	6
2.3 离子液体的合成.....	7
2.4 离子液体的表征和产品的分析方法.....	8
2.4.1 红外光谱分析.....	9
2.4.2 热重分析.....	9
2.4.3 气相色谱分析.....	9
2.5 离子液体催化剂性能评价实验.....	9
3 实验结果与分析.....	10
3.1 离子液体催化剂结构表征与分析.....	10
3.1.1 红外光谱数据与分析.....	10
3.1.2 热重数据与分析.....	11
3.2 离子液体催化剂性能评价数据与分析.....	11
3.2.1 最优催化剂的筛选.....	11
3.2.2 反应温度优化.....	12
3.2.3 反应时间优化.....	13
3.2.4 反应压力优化.....	13
3.2.5 催化剂用量优化.....	13
4 结论.....	14
5 致谢.....	15
6 参考文献.....	15

摘要:

当今社会面临着由温室气体 CO₂ 过量排放所引发的环境问题和化石燃料资源短缺的能源问题。因此，研究绿色、高效的方法实现 CO₂ 的资源化利用对人类社会的可持续发展有着重要意义。其中，催化 CO₂ 与环氧化物发生环加成反应制备环状碳酸酯是化学固定 CO₂ 最有效的方法之一。本研究将四种氨基酸类离子液体用于催化 CO₂ 合成碳酸丙烯酯，采用红外、热重分析手段对催化剂的结构和稳定性进行了表征，通过气相色谱测定环加成反应的产率和选择性，以此对催化剂性能进行了评价。并设计进行了反应温度、时间、压力和催化剂用量的条件优化。实验结果表明，[N4444][L-Ala]离子液体在四种氨基酸类离子液体中催化性能最好，且在反应条件为：PO (2 mL)，温度：130 °C，压力：1.5 MPa，时间：3 h，催化剂用量：2.0% mol 时，催化活性最高，碳酸丙烯酯（PC）的产率高达 97.3%、选择性超过 99%。

关键词：CO₂ 转化；氨基酸离子液体；环加成反应；环状碳酸酯；绿色环保

1 前言

随着现代工业的快速发展，工业废气的排放量日益增大。CO₂是工业废气中最常见的物质，过量排放 CO₂造成的环境问题如：空气污染、温室效应、全球气候变暖等日益加剧，正在威胁着人类赖以生存的环境。此外，人类对能源的需求越来越大，大量的煤、石油、天然气等化石燃料被开采使用，全球面临着能源短缺问题。中国作为发展中国家，由于经济加速发展，而导致 CO₂排放量急剧上升，因此采取有效措施进行 CO₂减排及资源化利用，受到越来越多的关注。

CO₂一方面是主要的温室气体，由它引发的温室效应会导致全球海平面上升、气候变暖、极地冰川融化等环境问题；而另一方面 CO₂又是一种储量丰富、廉价易得、绿色安全的可再生资源，具有无毒、不燃烧等优点。CO₂作为一种重要的 C₁资源^[1]，可以用于许多化学品的生产，如尿素、甲醇、碳酸、水杨酸、各类碳酸酯等^[2,3]。因此吸收-固定-转化工业废气中的 CO₂成为了研究的重点。

环状碳酸酯是重要的工业原料，目前，利用 CO₂和环氧化物，通过环加成反应制备合成的环状碳酸酯用途广泛（图1），有碳酸丙烯酯（PC）、碳酸乙烯酯（EC）、碳酸二甲酯（DMC）、碳酸二苯酯（DPC）^[4]。其中碳酸丙烯酯无论是在纺织、印染、高分子合成及电化学方面，还是在药物和精细化工中间体的合成方面都占据着重要的地位^[5,6]。

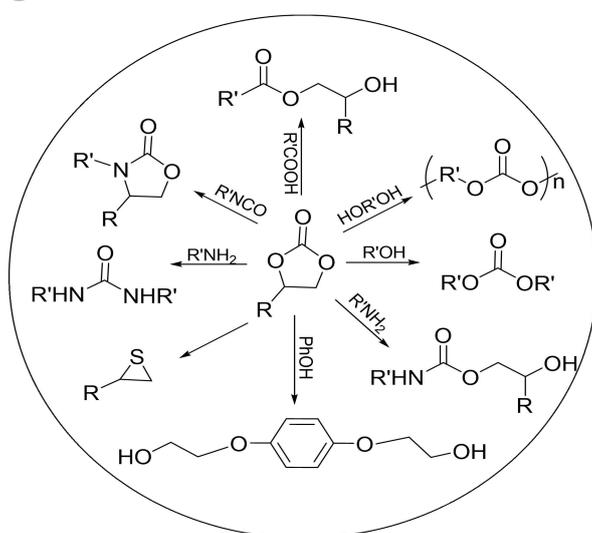


图1 环状碳酸酯的应用

在高效、高选择性、环境友好地催化利用 CO₂ 的研究中，发现离子液体作为催化剂是具有很好前景的新材料^[7,8]。离子液体也称为室温离子液体或低温熔融盐，在室温或近于室温下呈液态。由于是完全由阴阳离子通过静电作用组成，离子液体具有许多不同于常规有机溶剂的特点，如熔点低、不挥发、液程范围宽、热稳定性好、溶解能力强、性质可调、不易燃烧、电化学窗口宽等^[9-11]。常规型离子液体主要有咪唑类、季铵盐类、季磷盐类、吡啶类、金属配合类离子液体，咪唑类离子液体是研究较多的一种应用于催化 CO₂ 的催化剂。功能化离子液体包括氨基功能化、羟基功能化、羧基功能化、氨基酸类、聚合类离子液体。

研究表明离子液体的合成过程并非是绿色的^[12]，因此为了获得更加绿色的离子液体，就要求初始原料是无毒、易降解的。氨基酸离子液体是一类新型的功能化离子液体，由天然氨基酸分子作为阴离子或作为阳离子衍生制备获得^[13]。除了具有常规离子液体的优良性质外，天然氨基酸具有原料无毒、成本低廉、可生物降解等优点。氨基酸离子液体的合成方法简便易行，合成多种性能的氨基酸离子液体也相对容易，并且降低了生产成本。

因此，本研究将四种氨基酸类离子液体，应用于催化 CO₂ 的环加成反应。拟用气相色谱分析碳酸丙烯酯（PC）的产率和选择性，以考察离子液体的催化效果，并计划通过温度、时间、压力、催化剂用量四个方面对反应条件进行优化，以筛选出最佳催化剂和它的最优反应条件。

2 实验部分

2.1 实验原料与试剂

本实验所用的药品主要包括：合成离子液体催化剂所用的原料、溶剂；催化 CO₂ 合成碳酸丙烯酯的反应过程所需要的原料；催化剂表征和性能评价所用的分析试剂。具体实验原料和试剂及规格详见表 1。

表 1 实验原料与试剂

试剂名称	规格	生产厂家
甘氨酸	≥99%	上海阿拉丁生化科技有限公司
L-脯氨酸	99%	上海麦克林生化有限公司
β-丙氨酸	99%	上海麦克林生化有限公司
L-丙氨酸	99%	上海麦克林生化有限公司
四丁基氢氧化铵溶液	25% 水溶液	上海阿拉丁生化科技有限公司
乙腈	AR, ≥99%	国药集团化学试剂有限公司
1,2-环氧丙烷	AR, ≥99.5%	国药集团化学试剂有限公司
CO ₂	纯度>99.95%	北京温室气体有限公司
乙酸乙酯	AR, ≥99.5%	国药集团化学试剂有限公司
溴化钾	SP, ≥99%	国药集团化学试剂有限公司

2.2 实验仪器

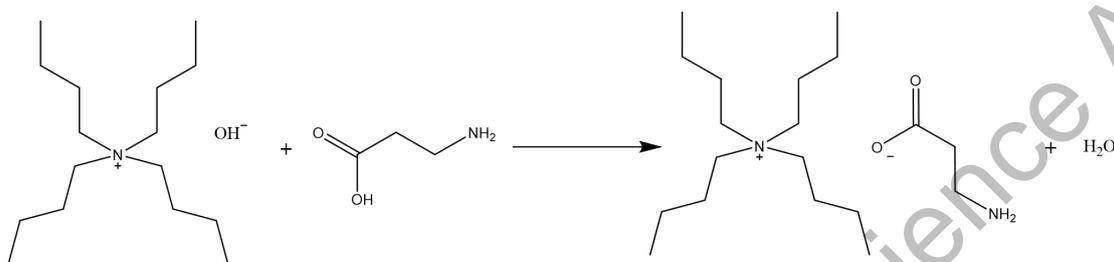
离子液体合成、催化剂表征和性能评价实验用到的实验仪器详见表 2。

表 2 实验器材与设备

仪器名称	型号	生产厂家
梅特勒天平	ME204/02	梅特勒-托利多仪器上海有限公司
磁力搅拌器	85-1	江苏金怡仪器科技有限公司
旋转蒸发器	RE-52AA	上海亚荣生化仪器厂
循环水式真空泵	SHZ-D (III)	巩义市予华仪器有限责任公司
真空干燥箱	DZF-6050	上海一恒科学仪器有限公司
微型反应釜	YZPR-25	岩征仪器上海有限公司
气相色谱仪	GC-8890	美国安捷伦公司

2.3 离子液体的合成

(1) 合成四丁基甘氨酸离子液体 ([N4444][Gly])



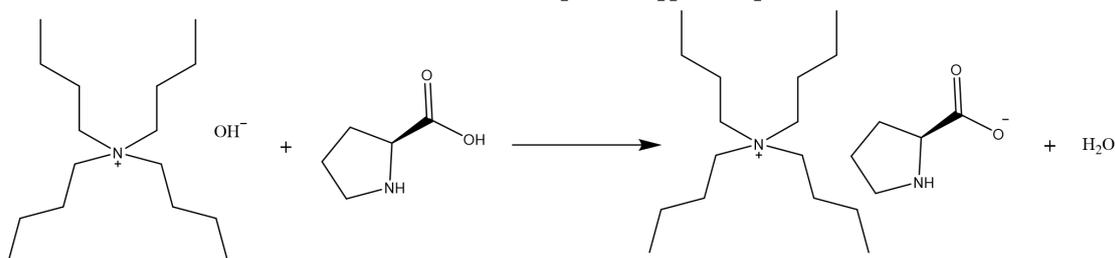
具体合成的实验步骤如下：

1. 合成反应：取四丁基氢氧化铵溶液 0.025 mol 加入到三口圆底烧瓶中，称取甘氨酸 0.03 mol（过量）用去离子水溶解，装于恒压漏斗中。在自动磁力搅拌下，甘氨酸水溶液经由恒压漏斗缓慢滴加到三口圆底烧瓶中，反应温度为 25 °C，反应时间为 24 h。

2. 除杂提纯：在 70 °C 条件下，将得到的混合溶液减压旋蒸去除水。之后，再加入 100 mL 乙腈溶解离子液体，放入冰箱低温放置 12 h，结晶析出未反应的甘氨酸白色结晶。之后，用 G4 漏斗和滤纸及减压装置，进行减压过滤，观察到有白色甘氨酸固体粉末滤渣残留在漏斗滤纸上，得到的无色透明滤液即为较纯净的离子液体溶液。接着，在 60 °C 条件下，将较纯净的离子液体溶液减压旋蒸去除乙腈。最后，将较纯净的离子液体溶液放入真空干燥箱中，干燥 24 h。

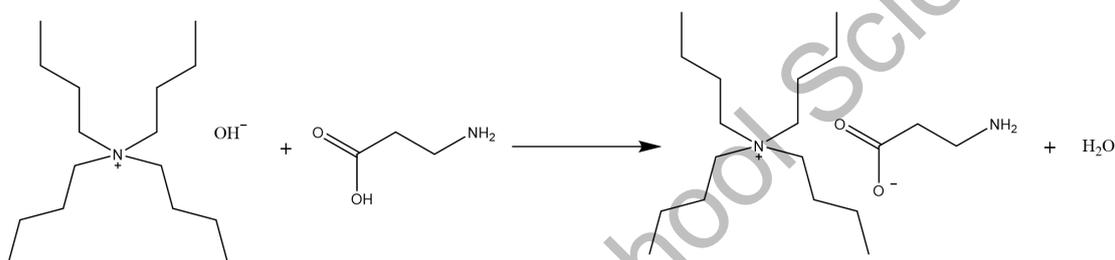
3. 得到产物：干燥 24 h 后从真空干燥箱中取出产物，最终得到纯度较高的离子液体，呈浅黄色粘稠状。

(2) 合成四丁基 L-脯氨酸离子液体 ([N4444][L-Pro])



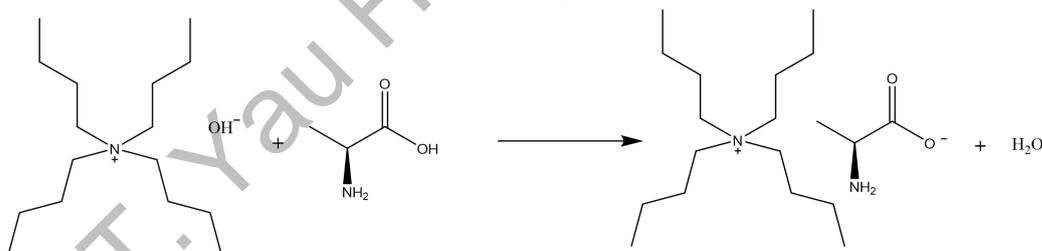
合成方法与[N4444][Gly]的合成方法相同，加入原料量：四丁基氢氧化铵溶液 0.025 mol，L-脯氨酸 0.03 mol，最终得到淡黄色粘稠状液体。

(3) 合成四丁基β-丙氨酸离子液体 ([N4444][β-Ala])



合成方法与[N4444][Gly]的合成方法相同，加入原料量：四丁基氢氧化铵溶液 0.025 mol，β-丙氨酸 0.03 mol，最终得到浅黄色粘稠状液体。

(4) 合成四丁基 L-丙氨酸离子液体 ([N4444][L-Ala])



合成方法与[N4444][Gly]的合成方法相同，加入原料量：四丁基氢氧化铵溶液 0.025 mol，L-丙氨酸 0.03 mol。最终得到浅黄色粘稠状液体。

2.4 离子液体的表征和产品的分析方法

2.4.1 红外光谱分析

本实验利用红外光谱仪来确定合成的离子液体的结构，通过红外谱图出现的官能团峰值以确定相应离子液体的合成是否成功。

所用的红外分析设备为美国热电尼高力公司生产的 Thermo Nicolet 380 型号的傅里叶变换红外光谱仪，用溴化钾压片，测定温度为室温。

2.4.2 热重分析

本实验利用差热-热重分析仪确定所合成离子液体的分解温度，指导离子液体作为催化剂是最佳的反应条件。

所用的仪器为 DTG-60H 热重分析仪 (TGA)，将 2-5 mg 干燥样品在 N_2 氛围以 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率从室温升温到 $500\text{ }^\circ\text{C}$ ，空坩埚作为对比。

2.4.3 气相色谱

气相色谱仪中色谱柱利用物质的沸点、极性、及吸附性质的差异，使各组分从色谱柱中流出时间不同，来实现混合物的分离，检测器可以鉴定分离后的组分并制作标出各组分流出色谱柱的时间和浓度的色谱图。从色谱图中得出氨基酸离子液体催化的环加成反应中各物质的峰面积，然后计算 PC 的产率和选择性。

2.5 离子液体催化剂性能评价实验

催化剂性能评价试验所采用的反应是：1,2-环氧丙烷 (PO) 与 CO_2 环加成生成碳酸丙稀酯 (PC)，以离子液体作为催化剂，如图 2 所示。

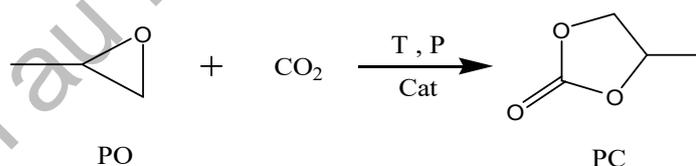


图 2 PO 与 CO_2 环加成反应

实验过程如下：称取 2% mol 相应质量的离子液体催化剂，加入 2 mL PO。将加入催化剂和 PO 装入微型反应釜中，关闭进气阀，连接进气管，调节仪表盘相应温度、压强和反应时间的数值设置。打开进气阀，通入 1 MPa 的 CO_2 后关闭进气阀。待温度升至预设反应温度时，打开进气阀，通入 CO_2 ，使反应釜中的压强达到预设压强的数值，并保持进气阀打开状态。反应结束后取下反应釜，待冷却后，通过气相色谱仪分析 PC 的产率和选择性，并筛选出具有最优催化效果

的一种氨基酸离子液体催化剂，然后再进行一系列反应条件优化实验。反应装置如图 3 所示。

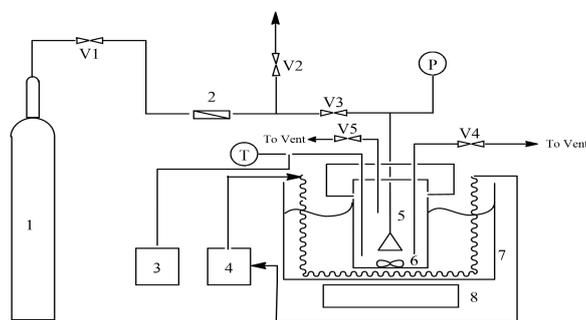


图 3 反应装置图

1.CO₂气瓶, 2.过滤器, 3.热电偶, 4.变压器, 5.反应釜, 6.磁子, 7.油浴槽, 8.搅拌器

3 实验结果与分析

3.1 离子液体催化剂结构表征与分析

3.1.1 红外光谱数据与分析

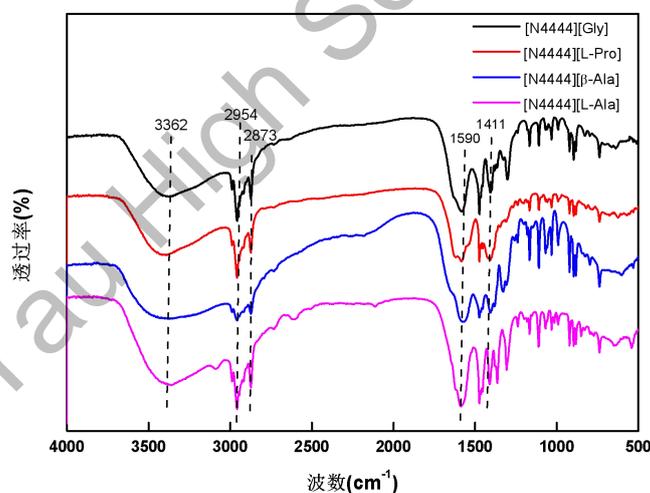


图 4 离子液体的红外谱图

[N4444][Gly]、[N4444][L-Pro]、[N4444][β-Ala]和[N4444][L-Ala]的红外谱图如图 4 所示。在红外光谱中，2954 cm⁻¹是-CH₃的伸缩吸收峰，2873 cm⁻¹是-CH₂的伸缩吸收峰，1590 cm⁻¹是 C-N 键吸收峰 1411 cm⁻¹是由于 C=O 键的吸收振动，3362 cm⁻¹是样品中少量水中的-OH 峰，同时把-NH₂吸收峰掩盖。

3.1.2 热重数据与分析

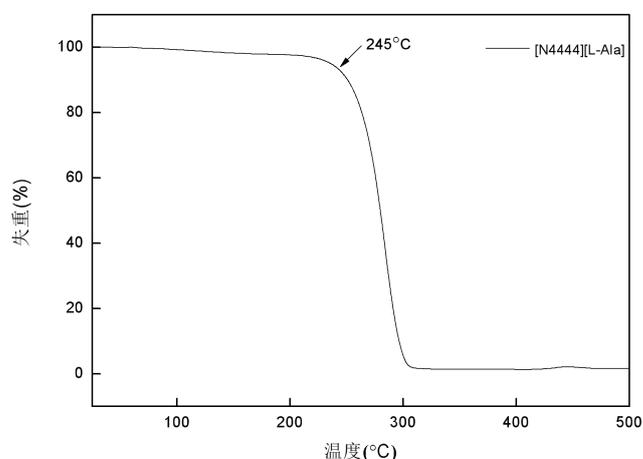


图 5 离子液体[N4444][L-Ala]的热重图

[N4444][L-Ala]的热重图如图 5 所示。用热重分析 (TGA) 研究合成的离子液体, 确定作为催化剂的热稳定性。图 5 可以得出, 所有合成的离子液体 [N4444][L-Ala] 催化剂在 245 °C 后开始分解。因此, 当其作为催化剂在 130 °C 催化 CO₂ 和环氧丙烷合成碳酸丙烯酯时, 催化剂是不会出现分解现象的。

3.2 离子液体催化剂性能评价数据与分析

3.2.1 最优催化剂的筛选

四种氨基酸离子液体催化剂性能评价数据如表 3 所示, 从实验数据结果可以得出, 在四种氨基酸离子液体中, 催化活性大小顺序为 [N4444][L-Ala]>[N4444][Gly]>[N4444][β-Ala]>[N4444][L-Pro], [N4444][L-Ala] 具有最优的催化效果。因此选用 [N4444][L-Ala] 作为环加成反应的催化剂, 并进一步进行反应条件优化实验。

表 3 不同氨基酸离子液体对环加成反应的催化性能

编号	离子液体	选择性(%)	产率 (%)
1	[N4444][Gly]	>99	85.9
2	[N4444][L-Pro]	>99	75.9
3	[N4444][β -Ala]	>99	78.4
4	[N4444][L-Ala]	>99	86.9

反应条件: PO (2 ml),离子液体催化剂(2% mol),反应温度: 120 °C,反应压力: 2.5 MPa, 反应时间: 3h.

3.2.2 反应温度的优化

反应温度对[N4444][L-Ala]催化性能的影响如表 4 所示。由表可知, PC 的产率随反应温度的升高而增加, 当反应温度由 90 °C增至 120 °C时, PC 的产率增加幅度较大, 之后增加幅度减小。当反应温度为 130 °C时, PC 的产率达到 97.6%, 达到最大值, 因此反应温度选用 130 °C。

表 4 反应温度对[N4444][L-Ala]催化性能的影响

编号	温度 (°C)	选择性(%)	产率 (%)
1	90	>99	27.8
2	100	>99	52.4
3	110	>99	68.2
4	120	>99	86.9
5	130	>99	96.7

反应条件: PO (2 mL),[N4444][L-Ala] (2.0% mol), 反应压力: 2.5 MPa,反应时间: 3 h.

3.2.4 反应时间的优化

反应时间对[N4444][L-Ala]催化性能的影响如表 5 所示。由表可知，当反应时间从 1 h 增加到 3 h 时，PC 的产率由 88.2% 增至 96.9%，增加幅度较大；从 3 h 增加到 4 h，PC 的产率基本相同。考虑到反应时间短，耗能较低。当反应时间为 3 h 时，PC 的产率达到 96.9%，达到较大值，因此时间选用 3 h。

表 5 反应时间对[N4444][L-Ala]催化性能的影响

编号	时间 (h)	选择性(%)	产率 (%)
1	1	>99	88.2
2	2	>99	95.3
3	3	>99	96.9
4	4	>99	97.3
5	5	>99	97.0

反应条件: PO (2 mL), [N4444][L-Ala] (2.0% mol), 反应温度: 130 °C, 反应压力: 2.5 MPa.

3.2.5 反应压力的优化

反应压力对[N4444][L-Ala]催化性能的影响如表 6 所示。由表可知，当反应压力从 1.0 MPa 增加到 1.5 MPa 期间，PC 的产率大幅度增加并达到 97.3%，达到最大值；压力在 1.5 MPa 增加到 3.0 MPa 期间，PC 的产率降低。因此压力选用 1.5 MPa。

表 6 压力对[N4444][L-Ala]催化性能的影响

编号	压力 (MPa)	选择性(%)	产率 (%)
1	1.0	>99	96.5
2	1.5	>99	97.3

3	2.0	>99	95.5
4	2.5	>99	96.9
5	3.0	>99	90.8

反应条件: PO (2 mL), [N4444][L-Ala] (2.0% mol), 反应温度: 130°C, 反应时间: 3 h.

3.2.6 催化剂用量的优化

催化剂用量对[N4444][L-Ala]催化性能的影响如表 7 所示。由表可知, 催化剂用量由 0.5% mol 增加到 2.0% mol 期间, PC 的产率逐渐增加, 2.0% mol 时 PC 的产率达到 97.3%, 达到最大值。因此催化剂用量选用 2.0% mol。

表 7 催化剂用量对[N4444][L-Ala]催化性能的影响

编号	催化剂用量 (%mol)	选择性(%)	产率 (%)
1	0.5	>99	65.8
2	1.0	>99	79.7
3	1.5	>99	83.9
4	2.0	>99	97.3
5	2.5	>99	96.7

反应条件: PO (2 mL), 反应温度: 130°C, 反应压力: 1.5 MPa, 反应时间: 3 h.

4 结论

本文将四种氨基酸类离子液体[N4444][Gly]、[N4444][L-Pro]、[N4444][β-Ala]和[N4444][L-Ala]用于催化 CO₂ 合成碳酸丙烯酯, 实验结果表明, [N4444][L-Ala]在四种氨基酸类离子液体中催化性能最好, 且在反应条件为: PO (2 mL), 反应温度: 130°C, 反应压力: 1.5 MPa, 反应时间: 3 h, 催化剂用量: 2% mol 时, 催化活性最高, 碳酸丙烯酯 (PC)的产率高达 97.3%、选择性超过 99%。

5 致谢

非常感谢中科院过程工程研究所成卫国老师、邓莉莉师姐和交大附中郭雪雁老师的帮助和指导，感谢拔尖人才培养计划给予的学习机会。在选题阶段，我自主选择了自己一直感兴趣并持续深入了解、学习的“CO₂的资源化利用”这一课题。我通过文献阅读和资料查询，了解了这一领域的研究现状，随后在细化选题阶段，我选择进入了成老师的小组，准备开展氨基酸类离子液体的合成及其催化CO₂合成碳酸丙烯酯的研究。在课题研究中，老师们和师姐给予了我一定的帮助。感谢老师为我进行理论指导，感谢师姐细心给我讲解实验操作要点，指导我如何整理分析数据。老师们及师姐在学术和科研上严谨务实、一丝不苟的精神也深深的教育和感染了我，让我得以在实验中获得了知识层面、思维层面和科研品质方面的多方位成长。

在此谨向两位老师以及师姐致以最诚挚的谢意！

6 参考文献

- [1] 常赵刚, 敖迎春, 杜维, 等. CO₂减排及固定的研究进展概述[J]. 资源节约与环保, 2013, 9: 114.
- [2] Aresta M, Dibenedetto A. Utilisation of CO₂ as a chemical feedstock: opportunities and challenges. Dalton Trans, 2007, (28): 2975-2992.
- [3] Sakakura T, Choi J C, Yasuda H. Transformation of carbon dioxide. Chem Rev, 2007,107(6): 2365-2387.
- [4] Melendez J, North M, Villuendas P. One-component catalysts for cyclic carbonate synthesis [J]. Chemical Communications, 2009, (18) :2577-2579.
- [5] Y. Yang, Y. Hayashi, Y. Fujii et al. Efficient Cyclic Carbonate Synthesis Catalyzed by Zinc Cluster Systems under Mild Conditions[J]. Catalysis Science & Technology, 2012, 2, 509-513.
- [6] Y. S. Son, S. W. Park, D. W. Park et al. Absorption of carbon dioxide into glycidyl

methacrylate solution containing the triethylamine immobilized ionic liquid on MCM-41 catalyst[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2009, 26, 783-790.

[7] Yu G, Zhang S, Zhou G, et al. Structure, interaction and property of amino-unctionalized imidazolium ionic liquids by ab initio calculation and molecular dynamicfs simulation. AICHE J, 2007, 53(12): 3210-221.

[8] Zhang Y, Zhang S, Chen Y, et al. Aqueous biphasic systems composed of ionic liquid and fructose. Fluid Phase Equilib, 2007, 257: 173-176.

[9] Rogers R. D. , Seddon K. R. Ionic Liquids-Solvents of the futute[J]. Science, 2003, 302 792-793.

[10] Sed don K. R. Ionic liquids: A taste of the future [J]. Nature Marerials, 2003(2): 363-365.

[11] Holbrey J. D., Seddon K. R. Ionic liquids [J]. Clean Prod. Process., 1999(1): 223-236.

[12] Gathergood N, Garcia M T, Scammells P J. Biodegradable ionil liquids: part I. Concept, preliminary targets and evaluation. [J]. Green Chem. , 2004, 6 (3): 166-175.

[13] Fukumoto K, Yoshizawa M, Ohno H. Room Temperature Ionil liquids from 20 Natural Amino Alids. [J]. J. Am. Chem. Soc., 2005, 127(8): 2398-2399.