

响应面法优化 *L*-谷氨酸离子液体催化制备油酸甲酯

郑礼, 汪文伟, 王昌梅, 尹芳, 杨斌, 吴凯, 梁承月, 柳静, 杨红, 张无敌

(云南师范大学能源与环境科学学院, 昆明 650500)

摘要:为了开发环境友好型高效催化剂催化油酸酯化制备生物柴油,以 *L*-谷氨酸与不同无机酸(硫酸、硝酸和磷酸)为原料合成了3种离子液体,对这3种离子液体催化油酸酯化反应制备油酸甲酯的酯化率进行了考察,筛选出催化效率较优的一种离子液体,对其进行傅里叶红外光谱表征,并进一步采用响应面法对其催化油酸酯化反应的工艺参数进行优化。结果表明:在3种离子液体中 [*L*-Glu]HSO₄ 的催化效率最高; [*L*-Glu]HSO₄ 催化油酸酯化的最佳反应条件为离子液体用量15%、醇酸摩尔比11:1、反应温度70℃、反应时间12 h,在此条件下酯化率为97.02%。因此,所合成的 [*L*-Glu]HSO₄ 可以高效催化油酸酯化制备生物柴油。

关键词: *L*-谷氨酸离子液体; 油酸甲酯; 酯化反应; 生物柴油; 响应面法

中图分类号: TE667; TK6

文献标识码: A

文章编号: 1003-7969(2022)08-0077-05

Optimization of *L*-glutamic acid ionic liquid catalyzed preparation of methyl oleate by response surface methodology

ZHENG Li, WANG Wenwei, WANG Changmei, YIN Fang, YANG Bin, WU Kai, LIANG Chengyue, LIU Jing, YANG Hong, ZHANG Wudi

(School of Energy and Environment Science, Yunnan Normal University, Kunming 650500, China)

Abstract: In order to develop environmentally friendly and efficient catalysts to catalyze the esterification of oleic acid for the preparation of biodiesel, three ionic liquids were synthesized from *L*-glutamic acid and different inorganic acids (sulfuric acid, nitric acid and phosphoric acid), and the esterification rates of these three ionic liquids for the catalytic esterification reaction of oleic acid to prepare methyl oleate were investigated, and one ionic liquid with better catalytic efficiency was selected and characterized by Fourier infrared spectroscopy, and the process parameters of the catalytic oleic acid esterification reaction were further optimized by response surface methodology. The results showed that the catalytic efficiency of [*L*-Glu]HSO₄ was the highest among the three ionic liquids, and the best reaction conditions for the catalytic esterification of oleic acid by [*L*-Glu]HSO₄ were as follows: ionic liquid dosage 15%, molar ratio of alcohol to acid 11:1, reaction temperature 70℃, and reaction time 12 h. The esterification rate

was 97.02% under the best conditions. Therefore, the synthesized [*L*-Glu]HSO₄ can efficiently catalyze the esterification of oleic acid to prepare biodiesel.

Key words: *L*-glutamate ionic liquid; methyl oleate; esterification reaction; biodiesel; response surface methodology

收稿日期: 2021-04-28; 修回日期: 2022-02-23

基金项目: 云南省万人计划产业技术领军人才项目(20191096); 云南省农村能源工程重点实验室基金项目(2017KF03); 云南师范大学大学生科学研究训练项目(ky2018-142); 云南师范大学2019年度省级大学生创新创业训练计划项目(ky2019-10); 云南师范大学2020年研究生科研创新基金项目(106812020-99)

作者简介: 郑礼(1997), 男, 硕士研究生, 研究方向为生物质能与环境工程(E-mail) 1178120382@qq.com。

通信作者: 王昌梅, 讲师, 博士, 硕士生导师(E-mail) wangcmzf@163.com; 张无敌, 研究员, 博士生导师(E-mail) wootichang@163.com。

生物柴油是一类利用游离脂肪酸、动植物油脂、餐饮废油^[1]、微藻油^[2]等为原料,与甲醇等短链醇发生酯化或酯交换反应而生成的长链脂肪酸单烷基酯^[3],具有良好的可再生性、环保性、安全性和润滑

性^[4],在“碳中和”的宏观政策下,因其具有碳减排特性,将在国家能源战略中占有重要地位^[5]。

酯化反应是制备生物柴油的主要方式之一,其原料游离脂肪酸主要包含棕榈酸、硬脂酸、油酸和亚麻酸等,其中油酸在各类原料油中含量相对较高,可作为游离脂肪酸酯化的代表^[6]。在传统生物柴油生产工艺中,一般采用酸或碱作为催化剂^[7],酸作为催化剂时,难以从产物中完全脱除,会影响发动机寿命^[8],而采用碱为催化剂时,碱与游离脂肪酸会发生皂化反应,降低产物产率^[9]。脂肪酶是一类绿色环保的催化剂,但因产率低、成本高、易失活的缺点影响了其大规模应用^[10]。离子液体是一种通常在 100 °C 下呈熔融状态的盐,具有较低的蒸气压、良好的溶解性、良好的热稳定性和化学稳定性^[11-12],已应用于催化制备生物柴油中^[13-15],但多数传统离子液体暴露出腐蚀性强、毒性高等缺点,其广泛使用对环境的危害不容忽视,甚至可能导致污染事件发生^[16-17]。

氨基酸是一类广泛存在于自然界的小分子化合物,其结构上含有氨基和羧基。基于氨基酸合成的氨基酸离子液体,是一类具有良好的环境友好性、生物降解性、重复利用性的新型材料^[18],其用于催化制备生物柴油已有一定报道^[19-23],但同种氨基酸与不同无机酸合成的氨基酸离子液体,其催化效果也有明显差别,但催化效率均相对较低,有待提高。本实验以 *L*-谷氨酸为原料,拟合成一系列 *L*-谷氨酸离子液体,并用于催化油酸酯化反应以验证其催化效率,择优筛选出一种高效的离子液体,进一步采用响应面法对其催化油酸酯化工艺进行优化,以期克服传统催化剂不环保、已有氨基酸离子液体催化效率较低的缺点,同时为 *L*-谷氨酸离子液体进一步研究奠定前期工作基础。

1 材料与方法

1.1 实验材料

L-谷氨酸、硫酸(98%)、磷酸(85%)、硝酸(65%)、乙酸乙酯、甲醇、油酸、乙醇(95%)、氢氧化钾等,均为分析纯。

DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器,FA2014N 电子分析天平,101 型电热鼓风恒温干燥箱,RE-52 型旋转蒸发仪,R501 型升降恒温水浴锅。

1.2 实验方法

1.2.1 *L*-谷氨酸离子液体的合成

参照文献[1]和文献[24]的方法,称取一定量的 *L*-谷氨酸于圆底烧瓶中,加入 50 mL 去离子水

溶解后,随着磁力搅拌器的搅拌而缓慢加入与 *L*-谷氨酸摩尔比为 1:1 的无机酸硫酸/磷酸/硝酸,然后分别在 80、50、90 °C 下反应 24 h,利用乙酸乙酯清洗反应产物 3 次以上,用分液漏斗分离后真空干燥至恒重即得谷氨酸离子液体 [*L*-Glu]HSO₄、[*L*-Glu]H₂PO₄、[*L*-Glu]NO₃。

1.2.2 *L*-谷氨酸离子液体催化油酸酯化反应

参照赵振兴等^[19]的方法进行酯化反应。将甲醇、油酸、离子液体按照一定比例加入圆底烧瓶中,安装回流冷凝管,在磁力搅拌下油浴加热至反应所需温度开始计时。待反应一定时间后,将反应物置于 250 mL 分液漏斗中静置分层,上层为油酸甲酯和甲醇的混合物,下层为甲醇和离子液体的混合物。将下层混合物分离后,用热水反复清洗上层混合物,之后置于电热鼓风干燥箱干燥,得到橙黄色澄清的产物。

采用 GB/T 5530—2005 测定产物酸值,并按下式计算酯化率(*Y*)。

$$Y = (V_0 - V_1) / V_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中:*V*₀、*V*₁分别为油酸和产物的酸值。

1.2.3 *L*-谷氨酸离子液体的表征

由杭州研趣信息技术有限公司协助测定。利用 Thermo Scientific Nicolet iS50 傅里叶变换红外光谱仪对筛选出的离子液体进行红外光谱表征。

2 结果与讨论

2.1 氨基酸离子液体的筛选

以离子液体 [*L*-Glu]HSO₄、[*L*-Glu]NO₃、[*L*-Glu]H₂PO₄为催化剂,在离子液体用量 20%、醇酸摩尔比 7:1、反应温度 85 °C、反应时间 12 h 条件下,考察不同 *L*-谷氨酸离子液体对油酸酯化反应的影响,结果如图 1 所示。

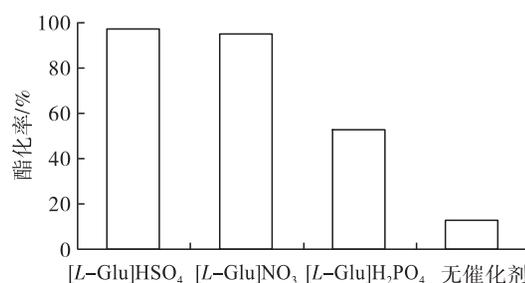


图 1 不同 *L*-谷氨酸离子液体对油酸酯化反应的影响

由图 1 可知:与无催化剂相比,3 种 *L*-谷氨酸离子液体均明显加快了酯化反应速率,说明合成的 3 种离子液体均具有催化油酸酯化反应的能力;3 种离子液体酯化率大小排序为 [*L*-Glu]HSO₄ > [*L*-Glu]NO₃ > [*L*-Glu]H₂PO₄,对应酯化率分别为

96.74%、94.68%和52.71%,说明[L-Glu]HSO₄的催化效果最好。

2.2 氨基酸离子液体的表征

对[L-Glu]HSO₄离子液体进行傅里叶红外光谱表征,结果如图2所示。

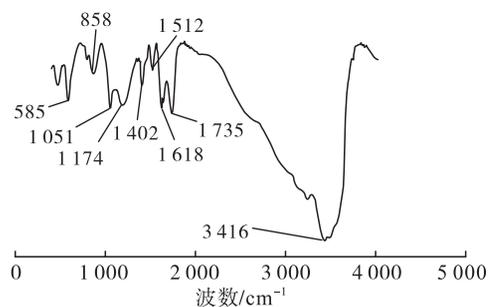


图2 [L-Glu]HSO₄的傅里叶红外光谱图

由图2可知:3 416 cm⁻¹处是氨基酸—NH₂的吸收峰;1 735 cm⁻¹处是C=O的特征吸收峰,是其氨基酸羧基官能团特征;1 174 cm⁻¹处是HSO₄⁻的特征吸收峰,说明HSO₄⁻被成功地引入到L-谷氨酸基团中。采用pH计测定0.2 mol/L [L-Glu]HSO₄水溶液的pH,结果为0.65,说明[L-Glu]HSO₄为强酸性,较适用于酯化反应^[25-26]。

2.3 响应面法优化油酸酯化反应

在预实验的基础上,以催化剂用量(A)、醇酸摩尔比(B)、反应温度(C)及反应时间(D)为因素,以酯化率(Y)为考察指标,对[L-Glu]HSO₄催化油酸酯化反应条件进行响应面实验优化。响应面实验因素水平见表1,响应面实验设计及结果见表2,方差分析见表3。

表1 响应面实验因素水平

水平	催化剂用量/%	醇酸摩尔比	反应温度/°C	反应时间/h
-1	10	8:1	50	9
0	15	11:1	70	12
1	20	14:1	90	15

表2 响应面实验设计及结果

实验号	A	B	C	D	酯化率/%
1	1	-1	0	0	88.50
2	0	0	1	1	96.83
3	0	0	0	0	97.02
4	0	0	0	0	96.91
5	1	0	1	0	94.59
6	0	0	-1	-1	83.17
7	0	1	0	1	96.78
8	1	0	0	1	96.15

续表2

实验号	A	B	C	D	酯化率/%
9	0	0	0	0	96.97
10	0	0	0	0	96.93
11	0	1	0	-1	93.99
12	1	1	0	0	96.12
13	-1	0	1	0	93.49
14	0	0	1	-1	91.02
15	-1	0	-1	0	82.37
16	0	-1	1	0	88.32
17	1	0	-1	0	83.92
18	0	-1	0	-1	87.08
19	0	-1	-1	0	79.60
20	0	1	1	0	97.18
21	0	1	-1	0	85.04
22	0	-1	0	1	90.91
23	-1	0	0	1	95.14
24	-1	0	0	-1	90.59
25	0	0	0	0	95.51
26	1	0	0	-1	91.19
27	-1	-1	0	0	89.15
28	0	0	-1	1	85.11
29	-1	1	0	0	94.14

表3 方差分析

变量	平方和	自由度	均方	F	p
模型	782.61	14	55.90	190.72	<0.000 1 **
A	2.60	1	2.60	8.88	0.009 9 **
B	131.27	1	131.27	447.86	<0.000 1 **
C	322.61	1	322.61	100.64	<0.000 1 **
D	47.52	1	47.52	162.13	<0.000 1 **
AB	1.73	1	1.73	5.90	0.029 2 *
AC	0.05	1	0.05	0.17	0.684 0
AD	0.04	1	0.04	0.14	0.710 6
BC	2.92	1	2.92	9.98	0.007 0 **
BD	0.27	1	0.27	0.92	0.353 1
CD	3.74	1	3.74	12.77	0.003 1 **
A ²	22.15	1	22.15	75.55	<0.000 1 **
B ²	55.13	1	55.13	188.07	<0.000 1 **
C ²	248.26	1	248.26	846.97	<0.000 1 **
D ²	15.02	1	15.02	51.23	<0.000 1 **
残差	4.10	14	0.29		
失拟项	2.42	10	0.24	0.58	0.782 2
纯误差	1.68	4	0.42		
总和	786.72	28			

注:**表示差异极显著($p < 0.01$), *表示差异显著($p < 0.05$)

采用Design-Expert软件对表2数据进行拟合,获得多元二次方程: $Y = 96.67 + 0.47A + 3.31B + 5.18C + 1.99D + 0.66AB - 0.11AC + 0.10AD$

$$+0.86BC - 0.26BD + 0.97CD - 0.85A^2 - 2.92B^2 - 6.19C^2 - 1.52D^2.$$

由表3可知:模型的 p 值小于0.01,极显著,而失拟项 p 值为0.782 2,不显著,说明该回归模型可靠。模型的决定系数(R^2)为0.994 8,调整决定系数(R_{Adj}^2)为0.989 6,说明该模型拟合度好,预测值与实验值之间具有高度相关性。模型的变异系数为0.59%,说明模型输出数据精度高,误差小,能较好地预测酯化率。交互项 AB 对酯化率的影响显著,而一次项 A 、 B 、 C 、 D ,二次项 A^2 、 B^2 、 C^2 、 D^2 和交互项 BC 、 CD 对酯化率的影响极显著。4个因素对酯化率的影响大小顺序为反应温度>醇酸摩尔比>反应时

间>催化剂用量。

根据回归方程,可求得酯化率最高时的反应条件为催化剂用量15%、醇酸摩尔比11:1、反应温度70℃和反应时间12 h,在此条件下油酸酯化率预测值为96.66%,经多次验证实验,平均酯化率为97.02%,与预测值误差小于5%,说明由回归方程所获得的实验结果可靠。

2.4 不同氨基酸离子液体催化油酸酯化反应对比

已有研究者对不同的氨基酸离子液体催化油酸酯化反应进行了研究,与本文研究结果的异同如表4所示。

表4 不同氨基酸离子液体催化油酸酯化反应对比

催化剂	酯化率/%	反应时间/h	反应温度/℃	醇酸摩尔比	催化剂用量/%	参考文献
[Asp]HSO ₄	97.72	24	85	7:1	20	[19]
[Asp]NO ₃	93.86	5	70	7.5:1	10	[24]
[Pro]HSO ₄	93.20	6	75	2:1	8	[27]
[L-Glu]HSO ₄	97.02	12	70	11:1	15	本文
[L-Glu]HSO ₄	91.56	6	70	11:1	15	本文

从表4可知:氨基酸离子液体催化油酸酯化反应,其最适反应温度为70~85℃;[L-Glu]HSO₄相较于其他氨基酸离子液体,尤其相较于[Asp]HSO₄,以其半数的反应时间获得了与之接近的酯化率,说明[L-Glu]HSO₄催化活性高于[Asp]HSO₄;与[Asp]NO₃和[Pro]HSO₄相比,在最优反应条件下[L-Glu]HSO₄拥有更高的酯化率,将[L-Glu]HSO₄催化反应时间缩短至6 h,酯化率为91.56%,与[Asp]NO₃和[Pro]HSO₄的酯化率相差小于5%,催化效率接近,说明[L-Glu]HSO₄拥有与[Asp]NO₃和[Pro]HSO₄类似的催化活性。

3 结论

制备了3种L-谷氨酸离子液体[L-Glu]HSO₄、[L-Glu]NO₃和[L-Glu]H₂PO₄,并以其为催化剂,在相同的反应条件下催化油酸与甲醇的酯化反应,结果[L-Glu]HSO₄的催化效率最高。采用pH计测定0.2 mol/L [L-Glu]HSO₄水溶液的pH,结果为0.65,说明[L-Glu]HSO₄为强酸性,较适用于酯化反应。响应面法优化确定[L-Glu]HSO₄催化油酸酯化的最佳反应条件为催化剂用量15%、醇酸摩尔比11:1、反应温度70℃、反应时间12 h。在最佳反应条件下,油酸酯化率为97.02%,说明所合成的[L-Glu]HSO₄可以高效催化油酸酯化制备生物柴油。

参考文献:

- [1] DEDIEGO T, MANJÓN A, LOZANO P, et al. A recyclable enzymatic biodiesel production process in ionic liquids[J]. *Bioresour Technol*, 2011, 102(10): 6336-6339.
- [2] SUGANYA T, VARMAN M, MASJUKI H H, et al. Macroalgae and microalgae as a potential source for commercial applications along with biofuels production: a biorefinery approach[J]. *Renew Sust Energ Rev*, 2016, 55: 909-941.
- [3] DEMIRBAS A. Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats[J]. *Energ Convers Manage*, 2008, 49(1): 125-130.
- [4] 吴谋成. 生物柴油[M]. 北京:化学工业出版社, 2008.
- [5] 姚向君, 田宜水. 生物质能资源清洁转化利用技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2004.
- [6] RAMOS M, DIAS A P S, PUNAJ F, et al. Biodiesel production processes and sustainable raw materials [J/OL]. *Energies*, 2019, 12(23): 4408 [2021-04-28]. <https://doi.org/10.3390/en12234408>.
- [7] 周晓庆, 王昌梅, 张无敌, 等. 两步酯化法制备油酸甲酯的实验研究[J]. *云南师范大学学报(自然科学版)*, 2012, 32(3):20-27.
- [8] 韩磊, 包桂蓉, 王华, 等. 碱性离子液体[Bmim]OH催化菜籽油制备生物柴油[J]. *中国油脂*, 2010, 35(8): 47-50.
- [9] MANAF I S A, EMBONG N H, KHAZAAI S N M, et al. A review for key challenges of the development of biodiesel

- industry[J]. *Energ Convers Manage*, 2019, 185: 508 – 517.
- [10] TAN T W, LU J, NIE K, et al. Biodiesel production with immobilized lipase; a review[J]. *Biotechnol Adv*, 2010, 28(5): 628 – 634.
- [11] 李汝雄. 绿色溶剂:离子液体的合成与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [12] 王军. 离子液体的性能及应用[M]. 北京:中国纺织出版社, 2007.
- [13] 夏俊曦, 李为民. 离子液体催化工业脂肪酸酯化反应工艺研究[J]. *中国油脂*, 2010, 35(5): 45 – 47.
- [14] LI Y, HU S, CHENG J H, et al. Acidic ionic liquid – catalyzed esterification of oleic acid for biodiesel synthesis [J]. *Chinese J Catal*, 2014, 35(3): 396 – 406.
- [15] 王昌梅, 韩本勇, 黄俊华, 等. 响应面法优化吡咯烷酮离子液体[H_{NMP}]CH₃SO₃催化菜籽油酯交换制备生物柴油的工艺研究[J]. *中国油脂*, 2020, 45(1): 88 – 90, 125.
- [16] PRETTI C, CHIAPPE C, BALDETTI I, et al. Acute toxicity of ionic liquids for three freshwater organisms; *Pseudokirchneriella subcapitata*, *Daphnia magna* and *Danio rerio* [J]. *Ecotox Environ Safe*, 2009, 72(4): 1170 – 1176.
- [17] BERNOT R J, BRUESEKE M A, EVANS – WHITE M A, et al. Acute and chronic toxicity of imidazolium – based ionic liquids on *Daphnia magna* [J]. *Environ Toxicol Chem*, 2010, 24(1): 87 – 92.
- [18] 王素欣, 张桂彦, 扈士海. 离子液体催化剂合成及其在酯化反应中的应用[J]. *乙醛醋酸化工*, 2017(7): 14 – 16.
- [19] 赵振兴, 汪文伟, 韩本勇, 等. *L* – 天冬氨酸离子液体催化油酸酯化反应合成油酸甲酯的研究[J]. *中国油脂*, 2020, 45(6): 50 – 53.
- [20] 韩本勇. 吡咯烷酮与氨基酸离子液体的合成及其催化制备生物柴油的研究[D]. 昆明: 云南师范大学, 2018.
- [21] 汪文伟, 赵振兴, 郑礼, 等. *L* – 天冬氨酸离子液体催化不同脂肪酸酯化的实验研究[J]. *现代化工*, 2021, 41(5): 153 – 157.
- [22] HAN X X, CHEN K K, YAN W, et al. Amino acid – functionalized heteropolyacids as efficient and recyclable catalysts for esterification of palmitic acid to biodiesel[J]. *Fuel*, 2016, 165: 115 – 122.
- [23] ZHANG X F, OUYANG K, LIANG J J, et al. High yield of ethyl valerate from the esterification of renewable valeric acid catalyzed by amino acid ionic liquids [J]. *Green Process Synth*, 2016, 5(3): 321 – 329.
- [24] TAO G H, HE L, SUN N, et al. New generation ionic liquids: cations derived from amino acids [J]. *Chem Commun*, 2005, 36(50): 3562 – 3564.
- [25] LI J B, GUO Z. Catalytic biodiesel production mediated by amino acid – based protic salts [J]. *Chem Sus Chem*, 2017, 10(8): 1792 – 1802.
- [26] 王肖行, 韩本勇. 氨基酸离子液体催化制备生物柴油的研究进展[J]. *中国油脂*, 2021, 46(2): 48 – 54, 66.
- [27] 刘超, 胡智霞. 氨基酸离子液体在油酸甲酯合成中的应用研究[J]. *粮食与油脂*, 2015, 28(11): 50 – 53.
-
- (上接第 51 页)
- [26] 曾琪, 胡森, 王欢, 等. pH 值处理对黑豆分离蛋白结构、流变特性及乳化性能的影响[J]. *食品科学*, 2020, 41(22): 15 – 21.
- [27] 王小花, 章绍兵, 娄丽丽. 转谷氨酰胺酶交联对食物蛋白改性作用的研究进展[J]. *粮食与油脂*, 2018, 31(3): 9 – 11.
- [28] 张晓琳. TGase 对大豆分离蛋白酶解物功能特性及营养特性的影响[D]. 哈尔滨: 哈尔滨商业大学, 2020.
- [29] 赵城彬, 尹欢欢, 刘景圣, 等. 超声 – 转谷氨酰胺酶改善红豆蛋白功能性质及结构[J]. *食品科学*, 2019, 40(19): 120 – 127.
- [30] AGYARE K K, ADDO K, XIONG Y L. Emulsifying and foaming propertie of transglutaminase – treated wheat gluten hydrolysate as influenced by pH, temperature and salt[J]. *Food Hydrocolloid*, 2009, 23(1): 72 – 81.
- [31] 米宏伟, 王志忠, 唐传核, 等. 转谷氨酰胺酶对荞麦蛋白功能特性的影响[J]. *食品工业科技*, 2007(6): 70 – 72, 76.
- [32] 李鹏, 杨伟强. 酶法改性对花生浓缩蛋白吸油性的影响[J]. *粮油食品科技*, 2011, 19(5): 22 – 25.
- [33] CHEN L, CHEN J, REN J, et al. Modifications of soy protein isolates using combined extrusion pre – treatment and controlled enzymatic hydrolysis for improved emulsifying properties [J]. *Food Hydrocolloid*, 2011, 25(5): 887 – 897.
- [34] 刘兴丽, 杨龙松, 张艳艳, 等. 多糖对马铃薯蛋白糖基化产物乳化特性及结构的影响[J]. *食品科技*, 2020, 45(12): 208 – 214.
- [35] MENG S, TAN Y, CHANG S, et al. Peanut allergen reduction and functional property improvement by means of enzymatic hydrolysis and transglutaminase crosslinking [J/OL]. *Food Chem*, 2020, 302: 125186 [2022 – 02 – 19]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125186>.