

# 氨基酸离子液体催化制备生物柴油的研究进展

王肖行, 韩本勇

(昆明理工大学 生命科学与技术学院, 昆明 650500)

**摘要:**氨基酸离子液体(AAILs)作为一种兼有溶剂和催化剂双重功能的新型功能化离子液体,在催化制备生物柴油的过程中具有较大的应用潜力。在AAILs中,氨基酸可以为阴离子,也可以为阳离子。综述了AAILs的类型、性质与结构的关系以及近年来利用AAILs作为催化剂催化制备生物柴油的研究进展,分析了AAILs催化酯化和酯交换反应制备生物柴油的机理,旨在为AAILs在生物柴油制备过程中的应用提供依据。

**关键词:**氨基酸离子液体;酯化反应;酯交换反应;生物柴油

中图分类号:TE667;TQ426

文献标识码:A

文章编号:1003-7969(2021)02-0048-08

## Progress on preparation of biodiesel catalyzed by amino acid ionic liquids

WANG Xiaohang, HAN Benyong

(Faculty of Life Science and Technology, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

**Abstract:** Amino acid ionic liquids (AAILs), as a new type of functionalized ionic liquid with dual functions of solvent and catalyst, have great potential for application in the process of catalytic preparation of biodiesel. In AAILs, amino acids can be either anions or cations. The relationship between the types, properties and structure of AAILs, and the recent research progress on using AAILs as catalysts to prepare biodiesel were summarized, and the mechanism of AAILs in catalyzing esterification and transesterification to produce biodiesel were analyzed so as to provide a basis for the application of AAILs in the biodiesel preparation process.

**Key words:** amino acid ionic liquids; esterification; transesterification; biodiesel

生物柴油是指以动物脂肪、植物油、微生物油脂以及废弃油脂等为原料通过酯化或酯交换生成的长链脂肪酸烷基酯(FAME)的混合物<sup>[1-3]</sup>,其碳原子数在C16~C18之间,与化石柴油的碳原子数C15~C25相似<sup>[4]</sup>。生物柴油抗爆性、环保性和润滑性等均优于化石柴油,通过添加抗氧化剂的方法可改善其低温流动性和氧化稳定性<sup>[5]</sup>,是化石柴油的一种理想替代品<sup>[6]</sup>。传统用于催化制备生物柴油的催化剂多为酸碱催化剂,存在腐蚀、污染、催化剂回收

困难等缺点,亟待开发一种环保、高效、可重复使用的新型催化剂。

氨基酸离子液体(AAILs)是以天然氨基酸及其衍生物为起始原料合成的含有氨基酸阴离子或阳离子的离子液体,氢键和静电相互作用共同维持阴阳离子体系的稳定<sup>[7]</sup>,是一种兼有溶剂和催化剂双重功能的新型材料<sup>[8]</sup>,具有良好的生物相容性、环境友好性、酸碱可调性和可重复使用性等特点<sup>[9]</sup>。AAILs除了具有常规离子液体(ILs)的高热稳定性、低挥发性、低熔点和较宽的液态稳定区间等优点以外<sup>[10]</sup>,还具有稠密的氢键网络结构、保持合成前驱的手性中心、功能化易改进等独特优点,可替代传统的离子液体作为催化制备生物柴油的催化剂<sup>[11]</sup>。本文就AAILs的类型、性质与结构的关系、催化酯化和酯交换反应制备生物柴油的研究进展及其机理进行了综述,以期对AAILs作为催化剂催化制备生物

收稿日期:2020-06-29

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51966006)

作者简介:王肖行(1996),男,硕士研究生,研究方向为生物资源开发(E-mail)18838978856@163.com。

通信作者:韩本勇,副教授,博士(E-mail)xmex668@126.com。

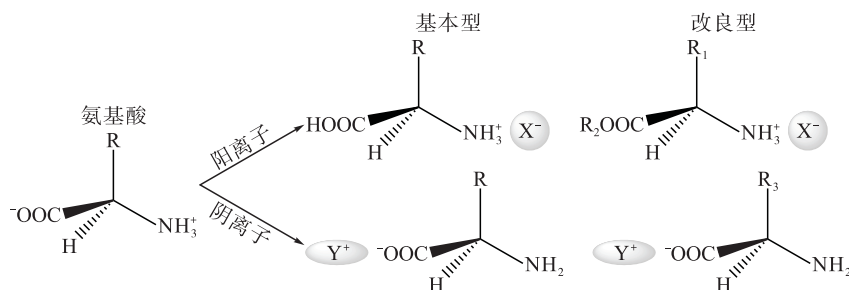
柴油的深入研究提供一定的借鉴。

## 1 AAILs 的类型及性质

### 1.1 AAILs 的类型

在 AAILs 中,由于单个氨基酸或氨基酸衍生物分子结构中至少包含一个氨基和一个羧基,因此氨基酸在合成 AAILs 的过程中既可用作阴离子,也可

用作阳离子。此外,根据实际需要,可以通过对氨基酸侧链进行修饰改进或者改变除氨基酸之外的结构部分的种类,合成具有特殊理化性质的功能化 AAILs<sup>[12]</sup>。根据氨基酸在 AAILs 中的离子形式可以将 AAILs 分为氨基酸为阴离子的 AAILs 和氨基酸为阳离子的 AAILs,其基本结构如图 1 所示。



注:  $X^- = \text{HSO}_4^-, \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-, \text{BF}_4^-, \text{PF}_6^-$  等;  $Y^+ = [\text{Bmim}]^+, [\text{Emim}]^+, [\text{P}_{n,n,n,m}]^+$  ( $n$  或  $m$  为阳离子上的碳原子数,下同)、 $[\text{N}_{n,n,n,m}]^+$  等。

图 1 AAILs 的基本结构

#### 1.1.1 氨基酸为阴离子的 AAILs

Fukumoto 等<sup>[13]</sup>于 2004 年首次以 20 种天然氨基酸为阴离子、1-乙基-3-甲基咪唑 ( $[\text{Emim}]^+$ ) 为阳离子合成了氨基酸为阴离子的 AAILs。首先  $[\text{Emim}]^+$  与溴代烃反应生成  $[\text{Emim}][\text{Br}]$ , 再通过离子交换树脂得到  $[\text{Emim}][\text{OH}]$ , 最后与氨基酸或氨基酸衍生物通过中和反应获得  $[\text{Emim}][\text{AA}]$ , 合成路线如图 2 所示。由于所合成的咪唑类 AAILs 的

热稳定性较差, Fukumoto 等<sup>[14]</sup>于 2006 年合成了由四丁基磷阳离子和三氟甲烷磺酰基修饰的氨基酸衍生的手性阴离子组成的疏水性 AAILs, 与之前合成的  $[\text{Emim}][\text{AA}]$  相比, 通过在氨基上引入强酸基团同时改变阳离子类型, 使得产品黏度降低, 分解温度提高, 所合成的 AAILs 经过乙酰化后在 150 °C 的条件下仍保持手性, 说明以氨基酸为阴离子的 AAILs 的熔点受阳离子的结构影响较大。

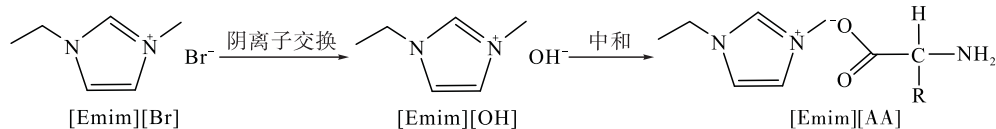
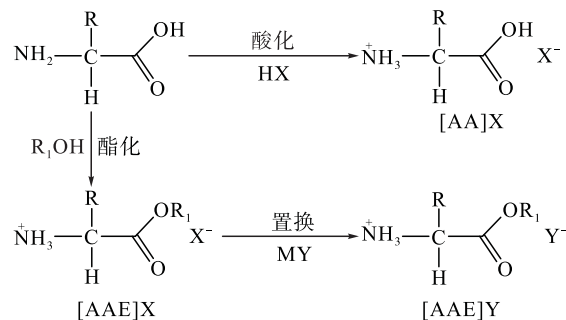


图 2 氨基酸为阴离子的 AAILs 的合成路线

#### 1.1.2 氨基酸为阳离子的 AAILs

Tao 等<sup>[15]</sup>以  $\alpha$ -氨基酸及其酯类为阳离子, 结合  $\text{CF}_3\text{COO}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$  等多种常见的阴离子, 通过酸化一步法或酯化和置换二步法合成了氨基酸为阳离子的 AAILs ( $[\text{Pro}]\text{CF}_3\text{COO}$ 、 $[\text{Pro}]_2\text{SO}_4$ 、 $[\text{Pro}]\text{PF}_6$ 、 $[\text{Ala}]\text{BF}_4$ 、 $[\text{Ala}]\text{NO}_3$ 、 $[\text{Gly}]\text{Cl}$  等)。首先使一定摩尔比的氨基酸与强酸于水相中混合发生质子化反应, 减压旋蒸除去水分得到  $[\text{AA}]\text{X}$ , 实现反应过程无毒化。为进一步降低某些  $[\text{AA}]\text{X}$  的熔点, 利用酯化反应获得  $[\text{AAE}]\text{X}$ , 以减弱 AAILs 中的氢键相互作用, 然后通过置换反应适当地改变阴离子, 防止 AAILs 在熔点处分解, 得到热稳定性较好的  $[\text{AAE}]\text{Y}$ , 合成路线如图 3 所示。这种合成方法简便易行且能减少对环境的污染, 所合成的 AAILs 性质较为稳定, 适合作为溶剂且天然氨基酸的手性中心被保留下来。



注:  $X^- = \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-, \text{BF}_4^-, \text{PF}_6^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{CF}_3\text{COO}^-$ ;  $Y^- = \text{NO}_3^-, \text{NTf}_2^-, \text{BF}_4^-, \text{CH}_3\text{COO}^-, \text{SCN}^-$ ;  $M = \text{K}, \text{Na}, \text{Li}, \text{Ag}$ 。

图 3 氨基酸为阳离子 AAILs 的合成路线

通过对比研究发现, AAILs 与常规离子液体 (ILs) 相比具有以下优势: ①原料为生物来源的, 具有可再生及可降解的绿色性; ②合成过程简易且能保持氨基酸自身的手性中心; ③只需改变其侧链结构, 即可简单方便地进行离子液体的功能化改造等。

但 AAILs 的缺点在于:氨基酸为阳离子的 AAILs 热稳定性相对常规 ILs 较差,部分产品黏度过大;氨基酸为阴离子的 AAILs 熔点普遍偏低,分解温度(除膦类 AAILs 具有近 300 °C 的分解温度外)较氨基酸为阳离子的 AAILs 还要低<sup>[16]</sup>。尽管 AAILs 部分理化性质不如常规 ILs,但氨基酸的独特结构为 AAILs 的功能化设计提供了新的思路。

## 1.2 AAILs 的理化性质

AAILs 除了具有常规 ILs 的低熔点、低挥发性、不易燃、不易爆、抗氧化性好、热稳定性高和较宽的液态稳定区间等共性优点以外<sup>[10]</sup>,还具有生物相容性、可降解性和低毒性等独特优点<sup>[17]</sup>。AAILs 的性质是其阴阳离子结构共同作用的结果,其表现形式包括密度、玻璃转化温度、黏度和酸碱性等。

### 1.2.1 密度

AAILs 的密度与阳离子的对称性无关,受阳离子中烷基链长度的影响较大,随烷基链长度的增加而降低<sup>[18]</sup>;氨基酸的侧链结构对 AAILs 的密度也有一定的影响,以季膦盐类 AAILs 为例,在 25 °C 的条件下,当阳离子为  $[P_{8,8,8,8}]^+$  固定不变时,AAILs 的密度按氨基酸顺序 ( $Leu < Ile < Val < Ala < Gly < Lys < Pro < Ser < Phe < Asp$ ) 从 0.886 g/cm<sup>3</sup> 增加到 0.945 g/cm<sup>3</sup>,这是因为羧基、羟基和芳香环的引入通过氢键和  $\pi - \pi$  堆积等作用提高了 AAILs 的密度<sup>[19]</sup>, $[P_{8,8,8,8}][AA]$  结构见图 4。此外,AAILs 的密度与温度之间呈现较好的线性关系且随温度的升高而下降。

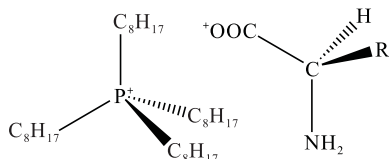


图 4  $[P_{8,8,8,8}][AA]$  的结构示意图

### 1.2.2 玻璃转化温度

AAILs 的玻璃转化温度主要受阳离子结构、阴离子类型以及范德华力等因素影响。由对称性阳离子和苏氨酸或组氨酸作为阴离子构成的 AAILs 具有较高的玻璃转化温度, $[TBA][Thr]$  和  $[TBA][His]$  的玻璃转化温度分别为  $(-40.0 \pm 2.1)^\circ C$  和  $(-17.1 \pm 1.2)^\circ C$ ,其结构见图 5。另外,AAILs 的

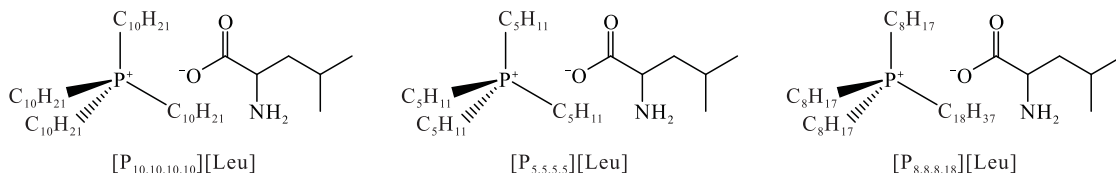


图 7  $[P_{10,10,10,10}][Leu]$ 、 $[P_{5,5,5,5}][Leu]$  和  $[P_{8,8,8,18}][Leu]$  的结构示意图

玻璃转化温度随氨基酸相对分子质量的增加而升高<sup>[20]</sup>。在季膦盐类 AAILs 中,以  $[P_{n,n,n,m}][Leu]$  为例,AAILs 的玻璃转化温度在  $n = m \leq 8$  时随阳离子烷基链长度的增加而降低,这是由烷基链柔韧性的增加、晶格能量的降低和晶格堆积的破坏造成的,继续增加烷基链长度 ( $n = m > 8$ ) 将会加强分子间的范德华力,从而导致 AAILs 的玻璃转化温度升高;当  $n = 8, m = 12$ ,即阳离子不对称时, $[P_{8,8,8,8}][Leu]$  的玻璃转化温度 ( $-81^\circ C$ ) 高于  $[P_{8,8,8,12}][Leu]$  ( $-87^\circ C$ ),其结构见图 6。这进一步说明阳离子的对称性影响 AAILs 的玻璃转化温度<sup>[19]</sup>。

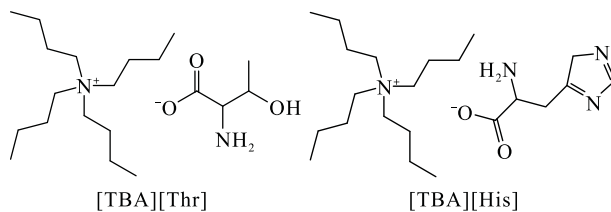


图 5  $[TBA][Thr]$  和  $[TBA][His]$  的结构示意图

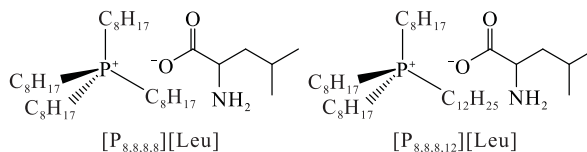
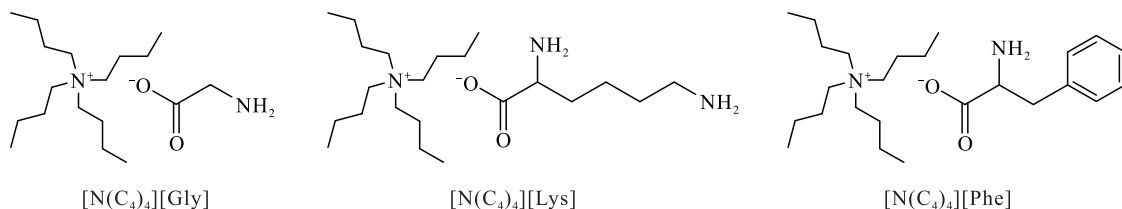


图 6  $[P_{8,8,8,8}][Leu]$  和  $[P_{8,8,8,12}][Leu]$  的结构示意图

### 1.2.3 黏度

大多数 AAILs 比传统有机溶剂黏稠得多,阴阳离子的结构和温度等是影响其黏度的重要因素。 $[P_{10,10,10,10}][Leu]$  与  $[P_{5,5,5,5}][Leu]$  的化学结构相似,与  $[P_{8,8,8,18}][Leu]$  的碳原子总数相似,三者的黏度 (25 °C) 大小依次为  $[P_{10,10,10,10}][Leu]$  (6 470 mPa · s) >  $[P_{5,5,5,5}][Leu]$  (1 400 mPa · s) >  $[P_{8,8,8,18}][Leu]$  (900 mPa · s) (其结构见图 7),说明其黏度随着阳离子烷基链的延长而增大且阳离子的对称性使得其具有较高的黏度<sup>[20]</sup>。张丽等<sup>[21]</sup> 在 298.15 K 的条件下研究了  $[N(C_4)_4][AA]$  (AA 为 Lys、Phe、Gly) 的黏度,发现随着 Gly、Lys、Phe 的烷基链延长,体积变大,导致空间位阻增加,不利于离子的自由运动,造成了所合成的 AAILs 的黏度逐渐增大,即  $[N(C_4)_4][Gly]$  (524.12 mPa · s) <  $[N(C_4)_4][Lys]$  (1 005.52 mPa · s) <  $[N(C_4)_4][Phe]$  (1 185.31 mPa · s),其结构见图 8。

图8  $[N(C_4)_4][Gly]$ 、 $[N(C_4)_4][Lys]$ 和 $[N(C_4)_4][Phe]$ 的结构示意图

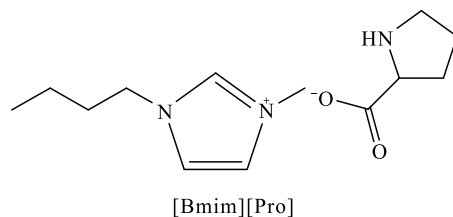
温度也是影响 AAILs 黏度的重要因素,温度升高减弱了分子间的范德华力和氢键作用,使得 AAILs 的黏度降低,通过在阴离子上引入硫元素能够提高 AAILs 的黏温性能,而芳环的加入则会降低黏温性能<sup>[10]</sup>。

#### 1.2.4 酸碱性

AAILs 的酸碱性是由其阴阳离子决定的,也可通过在 AAILs 的阴离子或阳离子上引入一个或多个酸碱性基团而赋予其酸碱的性质。AAILs 具有高密度活性中心、酸碱性可调、流动性好、反应条件温和、产物易于分离等优点,有望取代传统的酸碱催化剂。在催化正戊醛自缩合反应中,羧酸功能化 ILs 的催化性能不如酸性较强的磺酸功能化 ILs,在阳离子相同时,阴离子对应的有机酸的酸度越高,则合成的 ILs 的酸度也越高<sup>[22]</sup>;在酸性阴离子相同时,阳离子中烷基链长度越短,对应的 ILs 的酸性越强<sup>[23]</sup>。常见的碱性基团包括  $N(CN)_2^-$ 、 $CH_3CH(OH)COO^-$ 、 $HCOO^-$ 、 $OH^-$  等,在氨基酸阴离子中引入羟基或氨基可以增强 AAILs 的碱性<sup>[24]</sup>,例如按  $[Bmim][Pro] > [Bmim]Ac > [Bmim]HCOO$  的顺序,其碱性强度依次变弱<sup>[25]</sup>,其中  $[Bmim][Pro]$  的结构见图 9。

正是由于 AAILs 具有较强的酸碱性,可替代传

统酸碱催化剂用于催化酯化及酯交换反应制备生物柴油。对于催化制备生物柴油的 AAILs 来说,其密度不宜与生物柴油相近,否则会使得催化剂与产物难以分离,生产成本增加,不利于工业生产;其黏度过高则会影晌传质效率,进而影响生物柴油的产量;其分解温度不宜过低,否则在制备生物柴油的高温条件下易分解;其酸碱性不宜过低,否则会降低催化活性,从而影晌催化效率;另外,碱性 AAILs 中的含水量应适中,过低会影响催化活性,过高则会使以甘油三酯为主的油脂原料在高温下水解成脂肪酸,进而发生皂化反应影响生物柴油的产量。

图9  $[Bmim][Pro]$ 的结构示意图

## 2 AAILs 催化制备生物柴油的研究进展

### 2.1 AAILs 催化酯化反应

目前 AAILs 在催化脂肪酸酯化制备生物柴油的研究应用中已经取得了一定的进展,以油酸为原料的研究居多,见表 1。

表1 AAILs 催化酯化反应制备生物柴油

AAILs	原料	反应温度/°C	反应时间/h	醇酸比	用量/%	催化效率/%	参考文献
$[Pro]HSO_4$	戊酸	80	7	1:1	50	>99.9	[26]
$[Pro]HSO_4$	油酸	75	6	2:1	8	93.2	[27]
$[GlyH]H_2PW_{12}O_{40}$	棕榈酸	90	3	12:1	6	93.3	[28]
$[Asp]NO_3$	油酸	70	5	7.5:1	10	97.0	[29]
$[Asp]HSO_4$	油酸	85	24	7:1	20	97.7	[30]

从表 1 可以看出:所有催化酯化反应的 AAILs 均为氨基酸作为阳离子的 AAILs,在 70~90°C 的条件下进行反应,其催化效率可达 93.0% 以上;以油酸为原料,在最优反应条件下, $[Asp]HSO_4$  的催化效果最好, $[Asp]NO_3$  次之, $[Pro]HSO_4$  最差,然而通过对比反应条件不难发现, $[Asp]NO_3$  只需在较低的反应温度、较短的反应时间以及较少的催化剂用量的情况下便可达到与  $[Asp]HSO_4$  相当的催化效果,说明  $[Asp]NO_3$

在催化油酸酯化反应中的催化活性比  $[Asp]HSO_4$  高。Roman 等<sup>[31]</sup>以咪唑盐  $[HMIM]HSO_4$  催化油酸酯化,在反应温度 110°C、反应时间 8 h、醇酸摩尔比 15:1、催化剂用量 15% (以油酸质量计) 时,油酸酯化率可达 95%,相比于  $[Pro]HSO_4$  催化油酸酯化而言,后者的催化活性更高,这可能是在酸性阴离子中引入氨基酸阳离子使得 AAILs 的酸性增强所致。此外,所合成的 AAILs 催化剂性能稳定,经多次重复使

用后,催化活性均无明显下降,在一定程度上可以降低制备生物柴油的生产成本。

## 2.2 AAILs 催化酯交换反应

相对于 AAILs 催化酯化反应来说,通过 AAILs 催化酯交换反应制备生物柴油的报道相对较少,见表 2。由表 2 可知:Fang 等<sup>[32]</sup>利用 [C<sub>7</sub>mim][Ala] 催化大豆油制备生物柴油,通过 GC-MS 测定产物的主要成分为棕榈酸甲酯和亚油酸甲酯,说明该 AAILs 对棕榈酸和亚油酸具有较高的选择性;Zhao 等<sup>[33]</sup>以赖氨酸和磷钨酸为原料合成了具有酸碱双功能的杂多酸纳米离子液体催化剂 [Lys]HPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>,表现出了较高的催化活性和稳定性,可以同时

催化油脂的酯交换反应和游离脂肪酸的酯化反应,催化高酸值油脂 *Eruca Sativa* Gars (ESG) 制备生物柴油的收率达 93%,且重复使用 5 次后催化活性基本不变;Li 等<sup>[34]</sup>利用 [TBA][Arg] 碱性 AAILs 催化葵花籽油制备生物柴油,只需反应 15 min 生物柴油的收率就达 98.8%;而 [Pro]HSO<sub>4</sub>、[Gly]HSO<sub>4</sub> 和 [Ala]HSO<sub>4</sub> 由于酸性较弱,在催化鱼油乙酯化的反应中比 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的催化效率低<sup>[35]</sup>。上述研究结果说明在催化油脂酯交换制备生物柴油的过程中,碱性 AAILs 相对于酸性 AAILs 效果较好,这与传统碱催化酯交换优于酸催化的研究一致。

表 2 AAILs 催化酯交换反应制备生物柴油

AAILs	原料	反应温度/°C	反应时间/h	醇油比	用量/%	收率/%	参考文献
[C <sub>7</sub> mim][Ala]	大豆油	60	1	1:1	8	≤40	[32]
[Lys]HPW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	ESG	65	12	9:1	9	93	[33]
[TBA][Arg]	葵花籽油	90	0.25	9:1	6	98.8	[34]
[Pro]HSO <sub>4</sub>	鱼油	75	3	0.4:1	9	≤70	[35]
[Gly]HSO <sub>4</sub>	鱼油	75	3	0.4:1	9	≤60	[35]
[Ala]HSO <sub>4</sub>	鱼油	75	3	0.4:1	9	≤50	[35]

## 2.3 AAILs 催化其他酯类化合物的合成

AAILs 在其他酯类化合物的合成中也具有较好的催化性能。Yue 等<sup>[36]</sup>通过研究合成的 [bmim][Asp]、[bmim][Glu] 和 [mor<sub>1,8</sub>][Glu] 对各种环氧化合物和 CO<sub>2</sub> 偶联生成环状碳酸酯的催化性能发现,所合成的 AAILs 具有高效的催化性能,产率高达 96%~99%。姜小英等<sup>[37]</sup>将合成的咪唑基 AAILs 作为催化制备乳酸乙酯乙酸酯的催化剂,结果表明以 [C<sub>4</sub>min][Ala] 为催化剂,当  $n$  (乳酸乙酯): $n$  ([C<sub>4</sub>min][Ala]): $n$  (乙酸酐) = 1:0.05:1.2 时,于 110 °C 反应 6 h 后,底物转化率及乳酸乙酯乙酸酯选择性分别可达 99.8% 和 99.6%,且 [C<sub>4</sub>min][Ala] 可重复利用。

## 3 AAILs 催化制备生物柴油的机理

AAILs 催化制备生物柴油机理与酸碱催化机理一致,根据 AAILs 的酸碱性又可将其分为酸性

AAILs 和碱性 AAILs,原料通常为脂肪酸或含有甘油三酯和脂肪酸的油脂,所涉及的反应主要是脂肪酸的酯化反应和甘油三酯的酯交换反应。

### 3.1 酸性 AAILs 催化脂肪酸酯化反应

由于酯化反应是以脂肪酸为原料进行的,碱性催化剂会与脂肪酸发生皂化反应,造成大量副产物的产生,从而降低生物柴油的收率,因此催化酯化反应的机理主要集中在酸性催化剂上。首先酸性 AAILs 提供质子 H<sup>+</sup> 给脂肪酸,提高了脂肪酸羰基碳的活性,有利于醇的攻击,进而形成不稳定的鎓盐;接着,鎓盐中任意的一 OH 与 H<sup>+</sup> 结合脱去一分子水,剩余的羟基在脱除质子 H<sup>+</sup> 后最终生成生物柴油,具体的反应机理如图 10 所示<sup>[38]</sup>。含有多个双键的不饱和脂肪酸可以增加反应液的混溶性,这为醇进攻羰基并最终形成酯基创造了条件,说明对饱和脂肪酸而言,不饱和脂肪酸更容易制备生物柴油<sup>[39]</sup>。

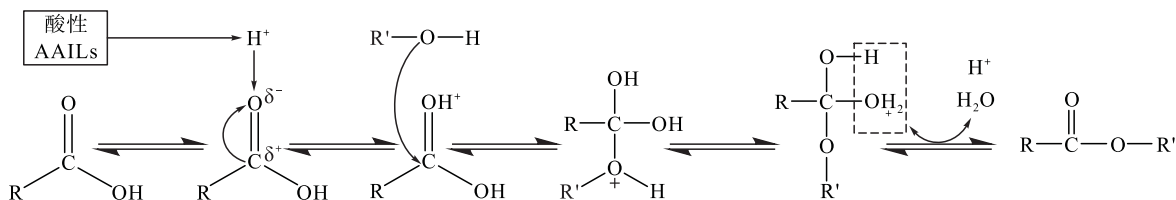


图 10 酸性 AAILs 催化酯化反应机理

### 3.2 酸性 AAILs 催化酯交换反应

在酸催化的酯交换过程中,所用原料主要是甘

油三酯,酸性 AAILs 提供的质子 H<sup>+</sup> 被认为是起催化活性作用的主要离子,具体的反应机理如图 11 所

示:甘油三酯中的羰基碳原子与  $H^+$  结合生成碳正离子中间体,  $R'OH$  (甲醇或乙醇) 具有亲质子性, 会与生成的碳正离子中间体发生相互作用形成具有四面体结构的中间体, 此中间体不稳定易被分解成甘

油二酯和生物柴油(脂肪酸甲酯或乙酯), 同时产生的  $H^+$  继续催化甘油二酯以及后续产生的甘油单酯进行类似的反应, 最终生成甘油及生物柴油(脂肪酸甲酯或乙酯)<sup>[38,40]</sup>。

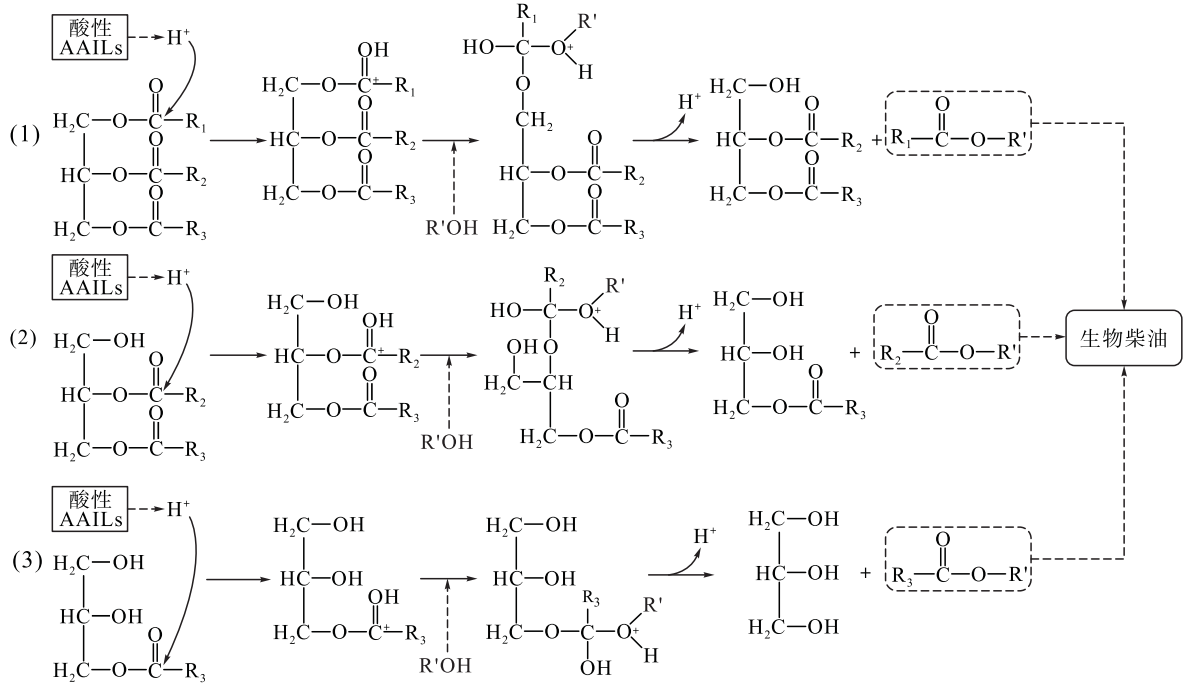


图 11 酸性 AAILs 催化酯交换反应机理

### 3.3 碱性 AAILs 催化酯交换反应

在碱催化的酯交换过程中, 所用原料主要是甘油三酯, 起催化活性作用的是甲(乙)氧基阴离子, 具体的反应机理如图 12 所示: (1)  $R'OH$  与碱性 AAILs 提供的  $OH^-$  结合生成甲(乙)氧基阴离子; (2) 该阴离子进攻甘油三酯中的羰基碳原子, 形成

不稳定的四面体结构中间体, 该中间体分解成生物柴油(脂肪酸甲酯或乙酯)和甘油二酯阴离子; (3) 甘油二酯阴离子进一步与  $R'OH$  反应得到甲(乙)氧基阴离子和甘油二酯, 后续反应(4)和(5)同上一样, 最后甘油三酯中脂肪酸部分全部转化为生物柴油(脂肪酸甲酯或乙酯)<sup>[38,40]</sup>。

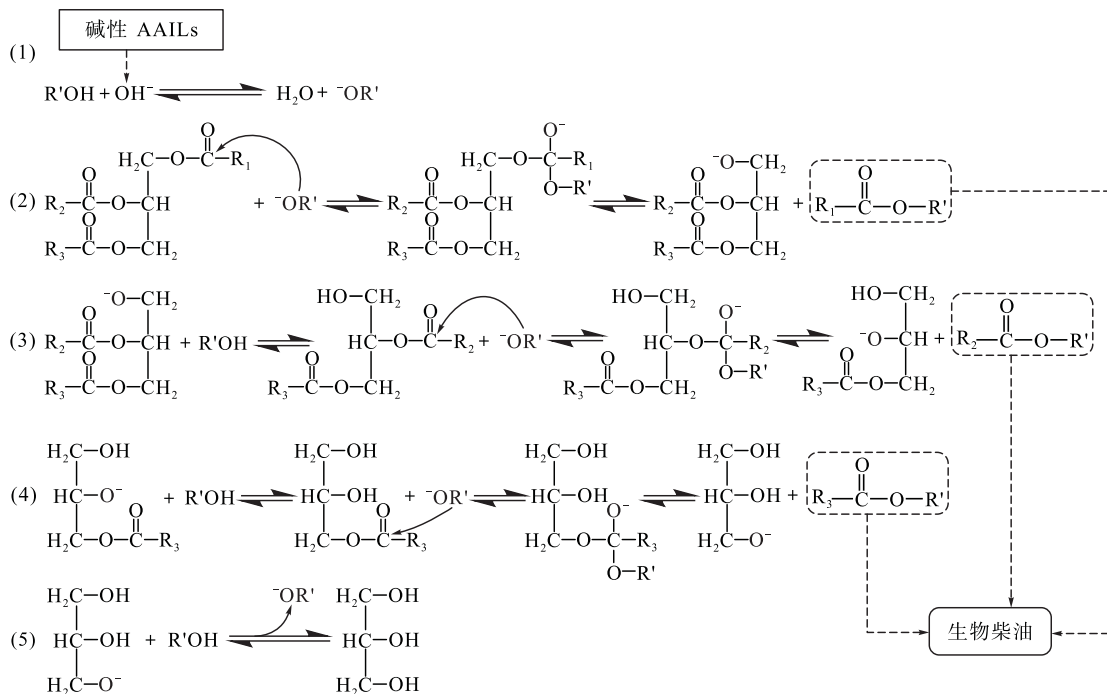


图 12 碱性 AAILs 催化酯交换反应机理

#### 4 结束语

AAILs 由于自身独特的性质,可以代替传统的酸碱催化剂催化制备生物柴油,实现反应过程的绿色化,符合绿色环境友好的大方向。在催化脂肪酸的酯化反应中,酸性 AAILs 比碱性 AAILs 更具有优势,然而在催化甘油三酯的酯交换反应中,相对于酸性 AAILs,碱性 AAILs 的催化活性更强,生物柴油的产率更高。虽然 AAILs 的合成原料来源广泛,合成方法简单,但部分产品黏度过大,稳定性也稍逊常规 ILs。但 AAILs 可设计性强,将来对 AAILs 在制备生物柴油的研究中,可对 AAILs 的结构与催化机制进一步深入研究,以定向合成催化制备生物柴油的高效催化剂;另一方面,对 AAILs 的合成工艺进行优化,使其更加绿色环保,且克服规模化生产的瓶颈;再次,可考虑把 AAILs 作为溶剂载体用于酶催化制备生物柴油,开发新型体系,最终实现生物柴油的绿色高效制备。

#### 参考文献:

- [1] 杨建斌. 复合固定化脂肪酶催化餐厨废弃油脂合成生物柴油[J]. 精细与专用化学品, 2020, 28(2): 5-9.
- [2] SANDE D, COLEN G, SANTOS G F D, et al. Production of *omega* 3, 6, and 9 fatty acids from hydrolysis of vegetable oils and animal fat with *colletotrichum gloeosporioides* lipase[J]. Food E Biotechnol, 2017, 27(19): 1-9.
- [3] POPPE J K, FERNANDEZ L R, RODRIGUES R C, et al. Enzymatic reactors for biodiesel synthesis: present status and future prospects[J]. Biotechnol Adv, 2015, 33(5): 511-525.
- [4] 胡雪玲, 林国友. 餐厨废油合成生物柴油的研究进展[J]. 大众科技, 2020, 22(2): 35-39.
- [5] 刘登. 微流体技术在微藻生物柴油中的应用进展[J]. 现代化工, 2020, 40(3): 67-71.
- [6] 张雁玲, 孟凡飞, 王家兴, 等. 国内外生物柴油发展现状[J]. 现代化工, 2019, 39(10): 9-14.
- [7] HERRERA C, ATILHAN M, APARICIO S. A theoretical study on mixtures of amino acid-based ionic liquids[J]. Phys Chem Chem Phys, 2018, 20(15): 10213-10223.
- [8] 李玉红, 樊丽华, 王蕾. 氨基酸离子液体的性能及应用[J]. 化工进展, 2012, 31(S2): 140-146.
- [9] 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.
- [10] 凡明锦, 张朝阳, 文平, 等. 氨基酸离子液体润滑剂的结构与摩擦学行为的关系[J]. 中国表面工程, 2017, 30(3): 148-158.
- [11] DIANA R, NUNO C L J, DEIVE F J, et al. Molecular dynamics studies on the structure and interactions of ionic liquids containing amino-acid anions[J]. Phys Chem Chem Phys, 2018, 20(37): 23864-23872.
- [12] HAMZEHZADEH S, TOURI S. The role of ionic liquid [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im]Br as an adjuvant on the two-phase formation and the extraction of l-phenylalanine in ABS composed of PEG400 and potassium citrate at different temperatures[J]. Biotechnol Progr, 2018, 34(5): 1149-1166.
- [13] 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.
- [14] FUKUMOTO K, OHNO H. Design and synthesis of hydrophobic and chiral anions from amino acids as precursor for functional ionic liquids[J]. Chem Commun, 2006(29): 3081-3083.
- [15] TAO G, HE L, SUN N, et al. New generation ionic liquids: cations derived from amino acids[J]. Chem Commun, 2005, 36(50): 3562-3564.
- [16] 荣华, 李巍, 佟拉嘎, 等. L-组氨酸阳离子型离子液体的实验研究[J]. 北京石油化工学院学报, 2012, 20(1): 54-57.
- [17] YAZDANI A, SIVAPRAGASAM M, LEVEQUE J M, et al. Microbial biocompatibility and biodegradability of choline-amino acid based ionic liquids[J]. J Microb Biochem Technol, 2016, 8(5): 415-421.
- [18] 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.
- [19] KAGIMOTO J, TAGUCHI S, FUKUMOTO K, et al. Hydrophobic and low-density amino acid ionic liquids[J]. J Mol Liq, 2010, 153(2/3): 133-138.
- [20] OSSOWICZ P, KLEBEKO J, ROMAN B, et al. The relationship between the structure and properties of amino acid ionic liquids[J]. Molecules, 2019, 24(18): 3252.
- [21] 张丽, 王浩. 氨基酸离子液体-水二元体系合成及其密度、粘度性质测定[J]. 化工中间体, 2012, 9(4): 44-48.
- [22] 杨秋生, 王娣, 安华良, 等. 咪唑类酸性离子液体催化正戊醛自缩合反应性能及机理[J]. 石油学报(石油加工), 2019, 35(5): 847-854.
- [23] 尹银, 高健, 廉红蕾, 等. SO<sub>3</sub>H<sup>-</sup>功能化酸性离子液体催化合成己二酸二丁酯[J]. 精细化工, 2015, 32(6): 652-657.
- [24] 刘飞, 吴蔚, 卢运祥, 等. 氨基酸离子液体的理论研究: 结构、分子间相互作用及碱性[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2016, 42(5): 587-593, 652.
- [25] 陈学伟, 宋红兵, 陈鹏, 等. 电位滴定法研究离子液体的碱性[J]. 化学学报, 2012, 70(6): 770-774.

- (2):64-67.
- [11] MADEIRA F F, VEZIN H, GNEP N S, et al. Radical species detection and their nature evolution with catalyst deactivation in the ethanol-to-hydrocarbon reaction over HZSM-5 zeolite[J]. ACS Catal, 2011(1):417-424.
- [12] MENTZEL U V, HOLM M S. Utilization of biomass: conversion of model compounds to hydrocarbons over zeolite H-ZSM-5[J]. Appl Catal A, 2011, 396: 59-67.
- [13] 王玉如, 王玉龙, 于祺, 等. 费托合成油中含氧化合物脱除方法的研究进展[J]. 精细石油化工进展, 2019, 20(1):42-45.
- [14] LORENZO E L, GUTIERREZ A, PALOS R, et al. Co-cracking of high-density polyethylene (HDPE) and vacuum gas oil (VGO) under refinery conditions[J]. Chem Eng J, 2019, 382(2):122602.
- [15] WANG S, CAI Q, CHEN J, et al. Co-cracking of bio-oil model compound mixtures and ethanol over different metal oxide-modified HZSM-5 catalysts[J]. Fuel, 2015, 160(15):534-543.
- [16] VALLE B, GAYUBO A G, AGUAYO A T, et al. Selective production of aromatics by crude bio-oil valorization with a nickel-modified HZSM-5 zeolite catalyst[J]. Energy Fuels, 2010, 24: 2060-2070.
- [17] 付晨, 吴根华, 章超, 等. 醛酮之亲核加成理论知识的思维导图[J]. 广东化工, 2019, 46(11):225-226.
- [18] WANG S, CAI Q, GUO Z, et al. Renewable gasoline produced by co-cracking of methanol and ketones in bio-oil[J]. Bioresources, 2012(7):5019-5031.
- [19] YUAN B, LI J, DU W, et al. Study on co-cracking performance of different hydrocarbon mixture in a steam pyrolysis furnace[J]. Chin J Chem Eng, 2016, 24(9): 1252-1262.
- [20] 杨轶男, 任晔, 毛安国. 影响催化裂化装置汽油辛烷值变化的技术因素分析[J]. 炼油技术与工程, 2019, 49(6):32-35.
- [21] ERSHOV M, POTANIN D, GUESEVA A, et al. Novel strategy to develop the technology of high-octane alternative fuel based on low-octane gasoline Fischer-Tropsch process[J/OL]. Fuel, 2020, 261:116330[2020-04-13]. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236119316849>.
- (上接第54页)
- [26] DONG L L, HE L, TAO G H, et al. High yield of ethyl valerate from the esterification of renewable valeric acid catalyzed by amino acid ionic liquids[J]. RSC Adv, 2013, 3(14): 4806-4813.
- [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.
- [28] 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.
- [29] LI J B, GUO Z. Catalytic biodiesel production mediated by amino acid-based protic salts[J]. Chem Sus Chem, 2017, 10(8): 1792-1802.
- [30] 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.
- [31] ROMAN F F, RIBEIRO A E, QUEIROZ A, et al. Optimization and kinetic study of biodiesel production through esterification of oleic acid applying ionic liquids as catalysts[J]. Fuel, 2019, 239: 1231-1239.
- [32] FANG D W, LI M, GE R L, et al. Density estimated physicochemical properties of alanine-based ionic liquid [C<sub>7</sub>mim][Ala] and its application in selective transesterification of soybean oil[J]. Sci China Chem, 2012, 55(8): 1677-1682.
- [33] ZHAO Q, WANG H, ZHENG H W, et al. Acid-base bifunctional HPA nanocatalysts promoting heterogeneous transesterification and esterification reactions[J]. Catal Sci Technol, 2013, 3(9): 2204-2209.
- [34] LI J B, GUO Z. Structure evolution of synthetic amino acids-derived basic ionic liquids for catalytic production of biodiesel[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2017, 5(1): 1237-1247.
- [35] 郑琳. 超声强化酸性离子液体催化鱼油脂肪酸甘油酯乙酯化研究[D]. 上海:华东理工大学, 2019.
- [36] YUE S, HAO X J, WANG P P, et al. Amino acid-based ionic liquids for CO<sub>2</sub> conversion to form cyclic carbonate under solvent-free conditions[J]. Mol Catal, 2017, 433: 420-429.
- [37] 姜小英, 张敏, 史慧珍, 等. 氨基酸离子液体催化合成乳酸乙酯乙酸酯[J]. 湖南师范大学自然科学学报, 2018, 41(2): 53-57.
- [38] 齐金龙, 高郁杰, 丁辉, 等. 离子液体催化制备生物柴油研究进展[J]. 化学工业与工程, 2017, 34(5): 25-34, 42.
- [39] AGHABARARI B, DOROSTKAR N, GHIACI M, et al. Esterification of fatty acids by new ionic liquids as acid catalysts[J]. J Taiwan Inst Chem E, 2014, 45(2): 431-435.
- [40] 杨阳阳, 陈树宾, 徐东芳, 等. 生物柴油的研究进展及发展方向[J]. 山东化工, 2019, 48(10):85-86, 88.