

# *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

赵振兴<sup>1</sup>, 汪文伟<sup>1</sup>, 韩本勇<sup>1,2</sup>, 王昌梅<sup>1</sup>, 张无敌<sup>1</sup>, 尹芳<sup>1</sup>, 何佳<sup>1</sup>, 曹开琼<sup>1</sup>,  
赵兴玲<sup>1</sup>, 杨斌<sup>1</sup>, 吴凯<sup>1</sup>, 柳静<sup>1</sup>, 杨红<sup>1</sup>, 刘士清<sup>1</sup>

(1. 云南师范大学 太阳能研究所, 昆明 650500; 2. 昆明理工大学 生命科学学院, 昆明 650504)

**摘要:**以 *L*-天冬氨酸为原料, 采用一步合成法制备了酸性离子液体 [Asp]HSO<sub>4</sub>, 并用其催化油酸进行酯化反应合成油酸甲酯。考察了离子液体 [Asp]HSO<sub>4</sub> 用量、醇酸物质的量比、反应温度和反应时间对油酸酯化反应的影响, 同时考察了该离子液体的重复使用性能。结果表明: 离子液体 [Asp]HSO<sub>4</sub> 催化油酸酯化的最适条件为催化剂 [Asp]HSO<sub>4</sub> 用量为油酸质量的 20%、醇酸物质的量比 7:1、反应温度 (85 ± 2) °C、反应时间 24 h, 在此条件下酯化率可达 97.72%。反应结束后离子液体与酯化产物容易分离, 离子液体 [Asp]HSO<sub>4</sub> 重复使用 4 次, 酯化率为 96.93%, 仍有较高的催化活性。

**关键词:** *L*-天冬氨酸; 离子液体; 酯化反应; 油酸甲酯; 油酸

中图分类号: TQ645; TK63

文献标识码: A

文章编号: 1003-7969(2020)06-0050-04

## Synthesis of methyl oleate by esterification of oleic acid with *L*-aspartic acid ionic liquid as catalyst

ZHAO Zhenxing<sup>1</sup>, WANG Wenwei<sup>1</sup>, HAN Benyong<sup>1,2</sup>, WANG Changmei<sup>1</sup>,  
ZHANG Wudi<sup>1</sup>, YIN Fang<sup>1</sup>, HE Jia<sup>1</sup>, CAO Kaiqiong<sup>1</sup>, ZHAO Xingling<sup>1</sup>,  
YANG Bin<sup>1</sup>, WU Kai<sup>1</sup>, LIU Jing<sup>1</sup>, YANG Hong<sup>1</sup>, LIU Shiqing<sup>1</sup>

(1. Solar Energy Research Institute, Yunnan Normal University, Kunming 650500, China; 2. College of Life Sciences, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650504, China)

**Abstract:** An acid ionic liquid [Asp]HSO<sub>4</sub> was prepared by one-step synthesis with *L*-aspartic acid as raw material and used to catalyze the esterification of oleic acid to synthesize methyl oleate. The effects of catalyst dosage, molar ratio of methanol to oleic acid, reaction temperature and reaction time on the esterification were investigated, and the recycling performance of the ionic liquid was also investigated. The results showed that the optimal conditions of [Asp]HSO<sub>4</sub> catalyzed esterification of oleic acid were obtained

as follows: [Asp]HSO<sub>4</sub> dosage 20% of oleic acid mass, molar ratio of methanol to oleic acid 7:1, reaction temperature (85 ± 2) °C and reaction time 24 h. Under these conditions, the esterification rate reached 97.72%. The ionic liquid was easily separated from the product after reaction. The ionic liquid [Asp]HSO<sub>4</sub> was repeatedly used for four times, and it still had high catalytic activity with the esterification rate 96.93%.

**Key words:** *L*-aspartic acid; ionic liquid; esterification reaction; methyl oleate; oleic acid

收稿日期: 2019-10-12; 修回日期: 2020-03-02

基金项目: 云南省国际科技特派员项目 (2015IA022); 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 (ky2017-137, ky2018-142); 云南师范大学 2017 年度省级大学生创新创业训练计划项目

作者简介: 赵振兴 (1992), 男, 硕士研究生, 研究方向为生物质能与环境工程 (E-mail) 946250595@qq.com。

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

随着化石能源消耗的增加及其造成的环境问题,研发和使用新型的绿色环保能源已成为社会发展的必然趋势<sup>[1]</sup>。其中,具有优良性能的生物柴油替代石化柴油已在世界各国得到了较快发展<sup>[2-3]</sup>。生物柴油是指以动植物油脂、餐饮废油等为原料,通过与醇类发生酯化或酯交换反应制成的脂肪酸酯类燃料<sup>[4-5]</sup>。制备生物柴油方法根据有无催化剂及催化剂的类型可分为化学催化法、酶催化法和超临界流体法<sup>[6-7]</sup>。化学催化法通常采用强酸或强碱作为催化剂,催化油脂与醇发生反应,但催化过程有强腐蚀性的酸、碱存在,产物不易分离纯化,存在催化剂残留等问题<sup>[8]</sup>,且反应后的废液对环境危害大<sup>[9]</sup>。酶催化法由于原料甲醇容易导致酶失活,而且反应过程中生成的甘油容易附着在酶表面,减缓了反应速度并缩短了酶的使用寿命<sup>[10-11]</sup>。超临界流体法需要很高的反应压力和温度,不仅能量消耗大,而且

实际操作有一定危险性,并且制造符合条件的设备也有较大的难度<sup>[7]</sup>。近年来,离子液体作为一种新型的绿色材料,由于其不挥发、不可燃、较高的热稳定性及较大的电化学窗口等优良性质,已被用于有机合成、催化等领域。

本试验以 *L*-天冬氨酸为原料,通过一步合成法<sup>[12]</sup>合成离子液体[Asp]HSO<sub>4</sub>,并用其催化油酸进行酯化反应合成油酸甲酯,对合成工艺条件进行了研究,并考察了离子液体[Asp]HSO<sub>4</sub>的重复使用性能,以为生物柴油的绿色制备积累基础数据。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

#### 1.1.1 原料与试剂

油酸、*L*-天冬氨酸、浓硫酸(98%)、乙酸乙酯、甲醇、蒸馏水、氢氧化钾、酚酞、95%乙醇等,均为分析纯。油酸各项参数指标见表1。

表1 油酸各项参数指标

酸价(KOH)/ (mg/g)	碘值(I)/ (mg/100 g)	摩尔质量/ (g/mol)	相对密度 (20℃/4℃)	黏度(20℃)/ (mPa·s)	皂化值(KOH)/ (mg/g)
188~203	85~95	282.47	0.893 5	38.80	200

#### 1.1.2 仪器与设备

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 试验方法

#### 1.2.1 离子液体[Asp]HSO<sub>4</sub>的制备

参照一步合成法<sup>[12-13]</sup>稍加改进。称取一定量的 *L*-天冬氨酸置入圆底烧瓶,加入 50 mL 去离子水,在冰浴中搅拌、缓慢加入与 *L*-天冬氨酸物质的量比 1:1 的浓硫酸,将温度升到(80±2)℃,磁力搅拌下反应 12 h。反应结束后用乙酸乙酯反复洗涤、分离,旋转蒸发,真空干燥后即获得离子液体[Asp]HSO<sub>4</sub>。

#### 1.2.2 离子液体催化油酸酯化反应

参照文献[13]的方法进行。将油酸和甲醇按照一定比例加入圆底烧瓶,并加入一定质量的离子液体,安装上回流冷凝管,在磁力搅拌下油浴加热至反应所需温度开始计时。反应结束后,取出反应物置于分液漏斗中,静置分层,下层为催化剂相(离子液体和未反应完全的油酸),上层为脂肪酸甲酯相。下层经乙酸乙酯洗涤、减压蒸馏并干燥后进行重复使用,上层经减压蒸馏、干燥后除去多余甲醇,按 GB/T 5530—2005 化学滴定法测定酸价。按下式计算酯化反应的酯化率<sup>[2,14]</sup>。

$$\text{酯化率} = \frac{\text{油酸酸价} - \text{取样酸价}}{\text{油酸酸价}} \times 100\%$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 油酸酯化反应单因素试验

#### 2.1.1 催化剂用量对酯化反应的影响

在醇酸物质的量比(*n*<sub>甲醇</sub>:*n*<sub>油酸</sub>)7:1、反应时间 24 h、反应温度(85±2)℃的条件下,考察催化剂[Asp]HSO<sub>4</sub>用量(以油酸质量为基准,下同)对酯化率的影响,结果如图1所示。

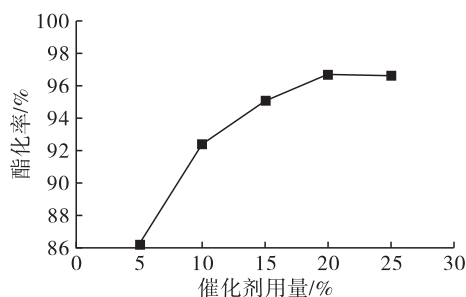


图1 催化剂用量对酯化率的影响

由图1可以看出:酯化率随着催化剂用量的增加而增加,催化剂用量为5%时,酯化率达87.75%;当催化剂用量增加至10%时,酯化率上升非常明显,达到93.77%;当催化剂用量为20%时,酯化率达到最大值,再增加催化剂用量时,酯化率不再增加。酯化反应中,催化剂用量不足会导致反应时间过长或酯化效率不高,催化剂过量对反应促进作用不明显,也造成浪费。因此,选择20%为适宜催化剂用量。

### 2.1.2 反应温度对酯化反应的影响

在醇酸物质的量比 7:1、催化剂用量 20%、反应时间 24 h 的条件下,考察反应温度对酯化率的影响,结果如图 2 所示。

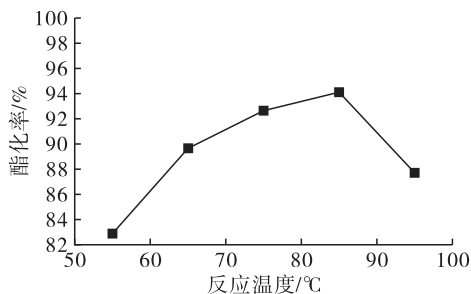


图 2 反应温度对酯化率的影响

由图 2 可看出,在 55 ~ 85 °C 范围内,酯化率随着反应温度的升高而升高,当反应温度达到 85 °C 时酯化率达最高,为 94.12%,再升高反应温度,酯化率下降。温度过高,可能增加了副反应发生,同时反应体系中甲醇过量挥发逸出反应体系,不利于酯化反应的进行。因此,综合考虑,选择  $(85 \pm 2)^\circ\text{C}$  为最佳反应温度。

### 2.1.3 反应时间对酯化反应的影响

在醇酸物质的量比 7:1、反应温度  $(85 \pm 2)^\circ\text{C}$ 、催化剂用量 20% 的条件下,考察反应时间对酯化率的影响,结果如图 3 所示。

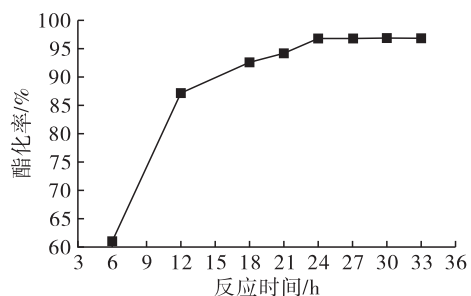


图 3 反应时间对酯化率的影响

由图 3 可看出,反应 6 h 时,酯化率为 61.27%,随着反应时间延长,酯化率逐渐增大,当反应进行到 24 h 时酯化率达到最大,继续延长反应时间,酯化率变化不大。从试验结果分析,该酯化反应初期主要由动力学控制,酯化反应速率越大,油酸酯化率上升较快;而进一步延长反应时间,反应趋于平衡,反应速率逐渐下降,导致油酸酯化率变化不大。综合考虑,选择 24 h 为最佳反应时间。

### 2.1.4 醇酸物质的量比对酯化反应的影响

在反应温度  $(85 \pm 2)^\circ\text{C}$ 、催化剂用量 20%、反应时间 24 h 的条件下,考察醇酸物质的量比对酯化率的影响,结果如图 4 所示。

由图 4 可看出,酯化率随着醇酸物质的量比增

大先上升后略有下降,当醇酸物质的量比为 7:1 时,酯化率达到最高,为 97.71%。这是因为酯化反应是可逆反应,当甲醇与油酸物质的量比较低时,增加醇酸物质的量比,反应体系中甲醇浓度增加,酯化反应向生成油酸甲酯方向移动,酯化率增大,而继续增加甲醇量时,反应体系中油酸和催化剂被稀释,导致酯化反应速率降低,另外,甲醇用量过多会导致资源的浪费以及后期分离难度增大。因此,选择 7:1 作为最适醇酸物质的量比。

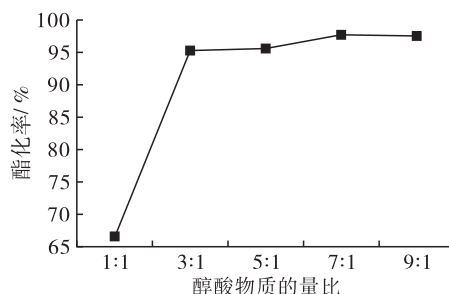


图 4 醇酸物质的量比对酯化率的影响

## 2.2 优化条件下验证试验

在单因素试验确定的最适条件下,即在催化剂用量 20%、反应温度  $(85 \pm 2)^\circ\text{C}$ 、反应时间 24 h、醇酸物质的量比 7:1 条件下,重复做 3 次试验,酯化率分别为 97.73%、97.71% 和 97.72%,平均酯化率为 97.72%,试验结果具有较好的重复性。

## 2.3 离子液体的重复使用性能

将酯化反应后下层经乙酸乙酯洗涤、减压蒸馏、干燥后回收离子液体,再用于油酸酯化反应,考察离子液体的重复使用性能,结果如图 5 所示。

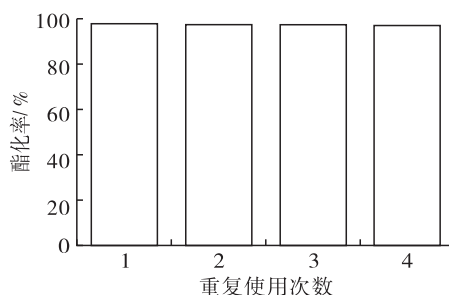


图 5 离子液体重复使用对酯化率的影响

由图 5 可看出,离子液体在重复使用 4 次后,酯化率可达 96.93%,催化剂仍有较高的催化活性,且由于离子液体与生成的产物易分离,回收利用方便,可见离子液体  $[\text{Asp}]\text{HSO}_4$  在催化制备油酸甲酯的过程中有着较好的稳定性和重复使用性能。

## 3 结论

以 L-天冬氨酸和浓硫酸为原料,采用一步法合成了离子液体  $[\text{Asp}]\text{HSO}_4$ ,将该离子液体用于油

酸酯化反应中,采用单因素试验对酯化反应条件进行优化,得到离子液体[Asp]HSO<sub>4</sub>催化油酸酯化的最适条件为:催化剂用量为油酸质量的20%,醇酸物质的量比7:1,反应温度(85±2)℃,反应时间24h。在最适条件下,酯化率为97.72%。制备的离子液体[Asp]HSO<sub>4</sub>具有很好的重复使用性能,在重复使用4次后,酯化率仍可达96.93%。

#### 参考文献:

- [1] LEUNG D Y C, WU X, LEUNG M K H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification[J]. Appl Energy, 2010, 87(4): 1083 - 1095.
- [2] 张啸, 韩本勇, 张无敌, 等. 离子液体[H<sub>nbp</sub>]HSO<sub>4</sub>催化油酸酯化反应的工艺条件优化[J]. 粮油加工, 2015(5): 39 - 42.
- [3] KNOTHE G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters[J]. Fuel Process Technol, 2005, 86(10): 1059 - 1070.
- [4] 周映晴, 韩本勇, 张无敌, 等. 离子液体[H<sub>nmp</sub>]HSO<sub>4</sub>催化菜籽油制备生物柴油[J]. 云南师范大学学报(自然科学版), 2014, 34(3): 33 - 36.
- [5] 韩明汉, 陈和, 王金福. 生物柴油制备技术的研究进展[J]. 石油化工, 2006, 35(12): 1119 - 1124.
- [6] 王昌梅, 张无敌, 陈玉保, 等. 脂肪酶法制备生物柴油的

研究现状及展望[J]. 石油化工, 2011(8): 907 - 911.

- [7] 纪俊敏, 杨国龙, 毕艳兰, 等. 离子液体([BMIM]BF<sub>4</sub>)催化大豆油酯交换制备脂肪酸甲酯[J]. 中国粮油学报, 2010, 25(10): 65 - 68.
- [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 - 51.
- [9] 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.
- [10] 徐桂转. 脂肪酶催化植物油制取生物柴油的研究[D]. 郑州: 河南农业大学, 2006.
- [11] 邓欣, 曾虹燕, 冯波. 固定化脂肪酶催化制备生物柴油条件优化[J]. 天然产物研究与开发, 2008(20): 113 - 116.
- [12] 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.
- [13] 刘伟伟, 蒋平平, 陈昱, 等. Brønsted酸性离子液体催化合成油酸甲酯的研究[J]. 中国油脂, 2009, 34(7): 47 - 50.
- [14] 郑玉, 王继叶, 谈明传, 等. 催化合成柠檬酸三丁酯的新方法[J]. 工业催化, 2004, 12(4): 35 - 37.

(上接第49页)

#### 参考文献:

- [1] 葛杭丽, 彭丽, 孟祥河, 等. 不同提取方法所得山茶油的品质比较[J]. 浙江农业学报, 2017, 29(7): 1195 - 1200.
- [2] 胡凤翔. 制取高品质山茶油精炼技术研究[J]. 科技风, 2017(5): 222.
- [3] ZHU M T, SHI T, CHEN Y, et al. Prediction of fatty acid composition in camellia oil by <sup>1</sup>H NMR combined with PLS regression[J]. Food Chem, 2019, 279(1): 339 - 346.
- [4] 施堂红, 刘晓政, 严晓丽, 等. 不同加工工艺对山茶油中α-维生素E含量的影响[J]. 中国油脂, 2014, 39(5): 19 - 22.
- [5] ZENG F K, YANG B, WANG Y H, et al. Enzymatic production of monoacylglycerols with camellia oil by the glycerolysis reaction[J]. J Am Oil Chem Soc, 2010, 87: 531 - 537.
- [6] SHI T, ZHU M T, ZHOU X Y, et al. <sup>1</sup>H NMR combined with PLS for the rapid determination of squalene and sterols in vegetable oils[J]. Food Chem, 2019, 287(1): 46 - 54.
- [7] ZHANG L X, WANG S J, YANG R N, et al. Simultaneous determination of tocopherols, carotenoids and phytosterols in edible vegetable oil by ultrasound - assisted saponification,

LLE and LC - MS/MS[J]. Food Chem, 2019, 289: 313 - 319.

- [8] 谭传波, 田华, 赖琼玮, 等. 不同工艺山茶油中生物活性物质含量的比较[J]. 中国油脂, 2018, 43(12): 41 - 44.
- [9] 李波. 红花山茶油护肤功效研究进展[J]. 香料香精化妆品, 2017(4): 56 - 58.
- [10] 李志钢, 马力, 陈永忠, 等. 我国油茶籽的综合利用现状概述[J]. 绿色科技, 2018(6): 191 - 194.
- [11] 杨选, 罗凡, 李伟荣, 等. 化妆品级山茶油研究进展[J]. 粮食与油脂, 2019, 32(3): 15 - 17.
- [12] 张松松, 苏良佳, 吴阳, 等. 山茶油碱催化水解工艺研究[J]. 福建师范大学学报(自然科学版), 2019, 35(4): 44 - 49.
- [13] 宋国艾, 杨根源, 陈勉哉. 化妆品原料技术标准[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1994: 32 - 33.
- [14] 乌友奎. 银基多级孔道4A分子筛复合催化剂的构筑及其催化苯乙烯反应性能研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古工业大学, 2018.
- [15] 唐晓东, 王豪, 汪芳. 工业催化[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 58 - 62.
- [16] 何文东, 陈文麟. 油脂化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012: 180 - 183.