

引用格式:贾巧焕,郭晓峰,刘冉,等. 三乙胺类双酸性离子液体催化合成油酸甲酯[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2020,47(3):12-19.

JIA QiaoHuan, GUO XiaoFeng, LIU Ran, et al. Synthesis of oleate esters catalyzed by a triethylamine-based diacid ionic liquid[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2020,47(3):12-19.

# 三乙胺类双酸性离子液体催化合成油酸甲酯

贾巧焕<sup>1</sup> 郭晓峰<sup>1</sup> 刘冉<sup>2\*</sup> 曹达鹏<sup>1</sup>

(1. 北京化工大学 化学工程学院, 北京 100029; 2. 河北科技大学 化学与制药工程学院, 石家庄 050000)

**摘 要:**合成了三乙胺类双酸性离子液体,并对其催化性能进行考察。选定以氯化锌配位的三乙胺类双酸性离子液体[HO<sub>3</sub>SC<sub>3</sub>NEt<sub>3</sub>]Cl-ZnCl<sub>2</sub>作为催化剂催化合成油酸甲酯。利用单因素法、响应曲面法对油酸甲酯合成的工艺条件进行考察和优化,得到的最佳工艺条件为:醇酸物质的量比 9.96, 催化剂量(占油酸质量分数)5.13%, 反应温度 100 ℃, 反应时间 3.6 h。预测在最优的工艺条件下,油酸甲酯的收率可达 98.95%, 通过实验验证表明在该条件下油酸甲酯的收率最高可达 98.58%。在重复性实验中,催化剂重复使用 6 次后催化性能依然良好。

**关键词:**油酸甲酯; 三乙胺类双酸性离子液体; 催化酯化; 响应曲面

**中图分类号:** TQ203.2; TQ225.242 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2020.03.002

## 引 言

生物柴油是一种新型可再生能源,具有环保性和可再生的优点。油酸甲酯作为生物柴油的一种,含硫量低,润滑性能好,闪点低,常被用作化工产品中使用的原料,缓解人们对石油的依赖,因而得到了越来越多的关注<sup>[1-4]</sup>。在油酸甲酯的合成过程中,以浓硫酸为代表的无机酸催化剂对设备有较大的腐蚀性且不易分离,传统的离子液体催化剂则存在选择性不高、催化活性低的缺点<sup>[5]</sup>。近年来,关于咪唑和吡啶类离子液体的研究颇多<sup>[6-8]</sup>,但其成本较高。三乙胺由于价格低廉,在离子液体研究中开辟了新的领域<sup>[9]</sup>。双酸性离子液体是指既具有 Bronsted 酸性,又具有 Lewis 酸性的离子液体,双酸性离子液体具有以下优势<sup>[10]</sup>:1)用一种催化剂就可以催化分别需要 Bronsted 酸和 Lewis 酸两种酸催化的多步反应,使反应一步化;2)Bronsted 酸和 Lewis 酸两者可以协同催化,使催化性能更优;3)双酸性离子液体催化剂在反应过程中可以扩大接触面积<sup>[11]</sup>,有利于酯化反应的进行。Magdalen 等<sup>[12]</sup>合成了 6 种

不同 Bronsted 酸离子液体,但酯化收率较低(收率为 90%),还可进一步优化。张扬等<sup>[13]</sup>制备了双核磺酸功能化离子液体,将其用于合成生物柴油,展现出了良好的催化性能。

本文以三乙胺为原料,通过盐酸酸化制备出 Bronsted 酸性离子液体,再通过与不同的金属氯化物进行阴离子配位,得到三乙胺类双酸性离子液体催化剂。使用不同种类及物质的量的金属氯化物可对其酸度进行调控,由此筛选出催化活性最高的离子液体[HO<sub>3</sub>SC<sub>3</sub>NEt<sub>3</sub>]Cl-ZnCl<sub>2</sub>,并用于催化合成油酸甲酯。利用单因素法及响应曲面法确定合成油酸甲酯的最佳工艺条件,最后对三乙胺类双酸性离子液体的可重复使用性进行了探索。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料和仪器

三乙胺、油酸、甲醇,分析纯,天津市永大化学试剂有限公司;1,3-丙磺酸内酯、氯化锌,分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

RE-2000B 旋转蒸发器,上海亚荣生化仪器厂; Nicolet6700 傅里叶变换红外光谱仪,赛默飞世尔科技公司;EL20 实验室 pH 计,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司。

### 1.2 三乙胺双酸性离子液体的合成

将 1,3-丙磺酸内酯溶于丙酮中,在有回流的

收稿日期: 2019-11-04

第一作者: 女,1996 年生,硕士生

\* 通信联系人

E-mail: 15512432003@163.com

条件下逐滴滴加等物质的量的三乙胺,滴加完毕后于 50 ℃ 恒温条件下搅拌 4 h,反应结束后减压抽滤,丙酮洗涤,真空干燥,制得离子液体前驱体  $[\text{HO}_3\text{SC}_3\text{NEt}_3]$ 。将离子液体前驱体和浓盐酸按物质的量比 1:3 混合,于 80 ℃ 恒温下搅拌 2 h,反应结束后,旋蒸除去体系中的水,制得酸性离子液体中间体  $[\text{HO}_3\text{SC}_3\text{NEt}_3]\text{Cl}$ 。在中间体中添加一定量的金属氯化物,以  $\text{ZnCl}_2$  (物质的量比 1:1) 为例,在 80 ℃ 恒温反应 3 h,之后产物冷却干燥,制得三乙胺类双酸性离子液体  $[\text{HO}_3\text{SC}_3\text{NEt}_3]\text{Cl-ZnCl}_2$ 。三乙胺类双酸性离子液体合成反应如图 1 所示。

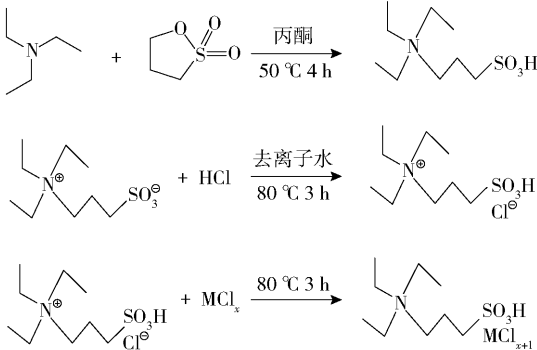


图 1 三乙胺类双酸性离子液体合成的反应过程  
Fig. 1 Synthesis of the triethylamine-based diacid ionic liquid

1.3 油酸甲酯的合成

将油酸,甲醇( $n$ (油酸): $n$ (甲醇) = 1:9)及三乙胺类双酸性离子液体催化剂(油酸质量的 6%)依次加入装有冷凝回流和磁力搅拌装置的烧瓶中,100 ℃ 下反应 3 h,反应结束后冷却至室温。反应体系出现分层,上层为酯层,下层为离子液体。将下层进行减压旋蒸,干燥后回收催化剂,用于之后的重复使用性实验中。油酸甲酯的收率测定根据 GB 5009. 229—2016《增塑剂酸值及酸度的测定》中规定的方法进行。

1.4 表征方法

采用傅里叶变换红外光谱仪对三乙胺类双酸性离子液体中间体  $[\text{HO}_3\text{SC}_3\text{NEt}_3]\text{Cl}$  的化学结构进行分析。采用 KBr 涂膜,扫描范围 400 ~ 4 000  $\text{cm}^{-1}$ 。

将双酸性离子液体和硫酸溶液配制成质量分数分别为 1%、2%、3%、4%、5% 的水溶液,使用 pH 计对三乙胺类双酸性离子液体的 Bronsted 酸性进行测定。

以吡啶为探针通过红外吸收光谱法进行定性表征,比较相同质量离子液体 Lewis 酸性的强弱<sup>[14]</sup>。

将 1 g 离子液体与 0.5 mL 吡啶混合,采用 KBr 涂膜,扫描范围 1 300 ~ 1 600  $\text{cm}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1  $[\text{HO}_3\text{SC}_3\text{NEt}_3]\text{Cl}$  的傅里叶红外光谱

采用傅里叶红外光谱对合成的三乙胺类双酸性离子液体中间体  $[\text{HO}_3\text{SC}_3\text{NEt}_3]\text{Cl}$  进行表征,结果如图 2 所示。

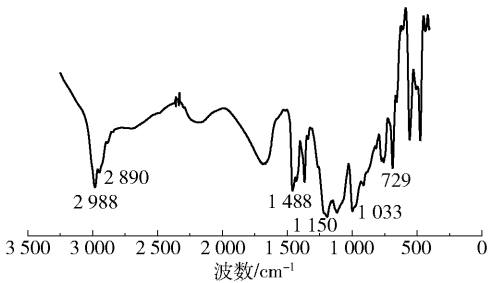


图 2  $[\text{HO}_3\text{SC}_3\text{NEt}_3]\text{Cl}$  红外光谱图

Fig. 2 FT-IR spectrum of  $[\text{HO}_3\text{SC}_3\text{NEt}_3]\text{Cl}$

如图 2 所示,在 2 988  $\text{cm}^{-1}$  处附近出现  $\text{CH}_3$  和  $\text{CH}_2$  上 C—H 的反对称伸缩振动峰,2 890  $\text{cm}^{-1}$  附近出现 C—H 对称伸缩振动峰,1 488  $\text{cm}^{-1}$  附近出现  $\text{CH}_3$  上 C—H 的弯曲振动峰,1 150  $\text{cm}^{-1}$  附近出现 S=O 的伸缩振动峰,729  $\text{cm}^{-1}$  附近为 S—O 的伸缩振动峰,1 033  $\text{cm}^{-1}$  附近为 N—C 的伸缩振动峰。这些红外光谱特征吸收峰与目标产物相吻合。

2.2 三乙胺类双酸性离子液体的酸性

2.2.1 Bronsted 酸性

催化剂的酸性对油酸甲酯的收率影响较大,所制得离子液体的 Bronsted 酸性结果如表 1 所示。

表 1 不同催化剂的酸性

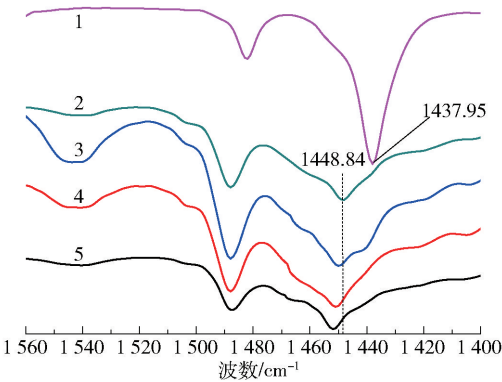
Table 1 Acidities of various catalysts

催化剂	pH				
	w = 1 %	w = 2 %	w = 3 %	w = 4 %	w = 5 %
$[\text{HO}_3\text{SC}_3\text{NEt}_3]\text{Cl-ZnCl}_2$	2.54	2.26	2.07	1.81	1.68
$[\text{HO}_3\text{SC}_3\text{NEt}_3]\text{Cl-AlCl}_3$	2.36	2.04	1.87	1.67	1.48
$[\text{HO}_3\text{SC}_3\text{NEt}_3]\text{Cl-FeCl}_3$	2.31	2.03	1.88	1.73	1.46
$[\text{HO}_3\text{SC}_3\text{NEt}_3]\text{Cl-CuCl}_2$	2.32	1.98	1.82	1.68	1.59
$\text{H}_2\text{SO}_4$	0.98	0.73	0.63	0.54	0.42

由表 1 可以看出,同等质量下离子液体的酸性低于浓硫酸,但由于其没有浓硫酸的强氧化性和脱水性<sup>[15]</sup>,在反应中可以有效减少副反应的发生,提高酯产率。

2.2.2 Lewis 酸性

离子液体的 Lewis 酸性结果如图 3 所示。



1—吡啶;2—[HO<sub>3</sub>SC<sub>3</sub>NEt<sub>3</sub>]Cl-AlCl<sub>3</sub>;3—[HO<sub>3</sub>SC<sub>3</sub>NEt<sub>3</sub>]Cl-CuCl<sub>2</sub>;4—[HO<sub>3</sub>SC<sub>3</sub>NEt<sub>3</sub>]Cl-FeCl<sub>3</sub>;5—[HO<sub>3</sub>SC<sub>3</sub>NEt<sub>3</sub>]Cl-ZnCl<sub>2</sub>。

图3 吡啶探针法测定离子液体酸性的 FT-IR 谱图  
Fig.3 FT-IR spectra of samples using pyridine as a probe

1 437.95 cm<sup>-1</sup>为吡啶的特征吸收峰,当吡啶与 Lewis 酸形成配位络合后,特征峰会向高波数偏移,移至 1 450 cm<sup>-1</sup>附近。通过吡啶配合物特征峰的偏移程度可知,相同质量离子液体的 Lewis 酸性排序为 [HO<sub>3</sub>SC<sub>3</sub>NEt<sub>3</sub>]Cl-ZnCl<sub>2</sub> > [HO<sub>3</sub>SC<sub>3</sub>NEt<sub>3</sub>]Cl-FeCl<sub>3</sub> > [HO<sub>3</sub>SC<sub>3</sub>NEt<sub>3</sub>]Cl-CuCl<sub>2</sub> > [HO<sub>3</sub>SC<sub>3</sub>NEt<sub>3</sub>]Cl-AlCl<sub>3</sub>。在 1 540 cm<sup>-1</sup>处有吸收峰出现,说明离子液体存在 Lewis 酸性。

2.3 三乙胺类双酸性离子液体的腐蚀性

浓硫酸在催化酯化反应中常被用作催化剂,但其作为一种无机强酸对设备腐蚀性严重,增加了生产成本。本文采用奥氏体型 316 L 不锈钢作为实验钢样(15 mm×15 mm×0.3 mm,上海宝钢集团),考察以不同双酸性离子液体为催化剂的酯化体系对钢板的腐蚀程度,并与 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>催化体系进行比较。实验结果如表 2 所示。

由表 2 可以看出,所用的双酸性离子液体对钢板都有一定的腐蚀性,其中 Fe<sup>3+</sup>、Cu<sup>2+</sup>对钢板腐蚀较为严重,可能是因为 Fe<sup>3+</sup>、Cu<sup>2+</sup>会对钢板造成电化学腐蚀,而 Zn<sup>2+</sup>的腐蚀速率是硫酸体系的近四分之一,因此 [HO<sub>3</sub>SC<sub>3</sub>NEt<sub>3</sub>]Cl-ZnCl<sub>2</sub>对钢板的腐蚀程度较低,可延长设备的使用寿命,降低生产成本。

2.4 离子液体的催化活性

为了比较不同种类催化剂的催化活性,本文使

表 2 不同催化剂的腐蚀性

Table 2 Corrosion of Austenitic stainless steel 316 after immersion in different catalysts	
催化剂	腐蚀速率/(g·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> )
[HO <sub>3</sub> SC <sub>3</sub> NEt <sub>3</sub> ]Cl-ZnCl <sub>2</sub>	5.47
[HO <sub>3</sub> SC <sub>3</sub> NEt <sub>3</sub> ]Cl-AlCl <sub>3</sub>	8.64
[HO <sub>3</sub> SC <sub>3</sub> NEt <sub>3</sub> ]Cl-FeCl <sub>3</sub>	50.42
[HO <sub>3</sub> SC <sub>3</sub> NEt <sub>3</sub> ]Cl-CuCl <sub>2</sub>	40.38
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	19.26

反应条件:n(油酸):n(甲醇)=1:9,离子液体质量占油酸质量的 6%,100℃反应 3 h。

用 4 种离子液体及浓硫酸为催化剂分别催化合成油酸甲酯,所得实验结果如表 3 所示。由表 3 可以看出,离子液体 [HO<sub>3</sub>SC<sub>3</sub>NEt<sub>3</sub>]Cl-ZnCl<sub>2</sub>的催化活性最好。综合比较催化剂的腐蚀性、酸性及催化活性,选择离子液体 [HO<sub>3</sub>SC<sub>3</sub>NEt<sub>3</sub>]Cl-ZnCl<sub>2</sub>进行后续的实验研究。

表 3 不同催化剂对油酸甲酯的催化活性

Table 3 Effect of different catalysts on esterification	
催化剂	收率/%
[HO <sub>3</sub> SC <sub>3</sub> NEt <sub>3</sub> ]Cl-ZnCl <sub>2</sub>	97.46
[HO <sub>3</sub> SC <sub>3</sub> NEt <sub>3</sub> ]Cl-AlCl <sub>3</sub>	95.97
[HO <sub>3</sub> SC <sub>3</sub> NEt <sub>3</sub> ]Cl-FeCl <sub>3</sub>	93.58
[HO <sub>3</sub> SC <sub>3</sub> NEt <sub>3</sub> ]Cl-CuCl <sub>2</sub>	94.32
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	96.13

反应条件:n(油酸):n(甲醇)=1:9,离子液体质量占油酸质量的 6%,100℃反应 3 h。

2.5 三乙胺类双酸性离子液体催化酯化反应工艺条件探索

以三乙胺类双酸性离子液体 [HO<sub>3</sub>SC<sub>3</sub>NEt<sub>3</sub>]Cl-ZnCl<sub>2</sub>为催化剂催化合成油酸甲酯,对醇酸比(物质的量比)、催化剂用量(占体系中油酸的质量分数)、反应温度、反应时间等条件进行探索。

2.5.1 醇酸比

考察了醇酸比分别为 6、7、8、9、10 时,油酸甲酯的收率,结果如图 4 所示。

由图 4 可知,当醇酸比在 6~8 时,随着醇酸比增大,油酸甲酯的收率迅速增加,醇酸比继续增大至 8~9 时,油酸甲酯收率减缓,醇酸比在 9~10 时,增加醇酸比,油酸甲酯的收率基本保持不变。因此,选择醇酸比为 9。

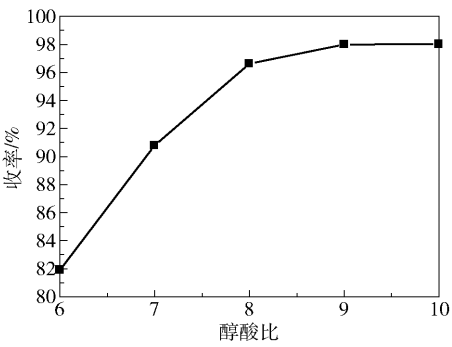


图 4 醇酸比对酯化反应的影响

Fig. 4 Effect of molar ratio of alcohol to acid on the esterification reaction

2.5.2 催化剂用量

考察了双酸性离子液体催化剂用量为 4% ~ 8% 时,油酸甲酯的收率变化,结果如图 5 所示。

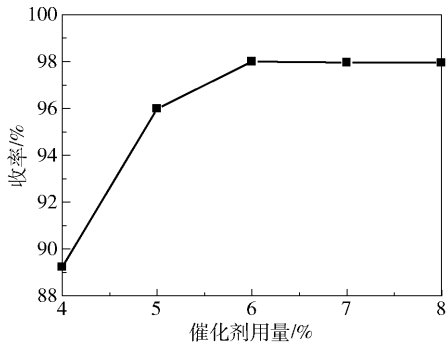


图 5 催化剂用量对酯化反应的影响

Fig. 5 Effect of catalyst dosage on the esterification reaction

由图 5 可知,在其他条件相同时,催化剂用量在 4% ~ 6% 时,随着用量增加,酯化收率增加迅速,当催化剂用量为 6% ~ 8% 时,进一步增加催化剂用量,油酸甲酯收率基本保持不变。考虑到经济性问题,选定催化剂用量为 6%。

2.5.3 反应温度

考察了反应温度从 60 ℃ 到 100 ℃ 时,油酸甲酯的收率变化,结果如图 6 所示。

温度作为影响酯化收率的重要因素,在反应过程中起着重要作用。由图 6 可知,在温度较低时,酯化收率相应较低,当温度升至 90 ℃ 时,油酸甲酯收率达到最高,进一步提高反应温度,可能导致甲醇的挥发速率增大,酯化收率出现降低趋势,因此选择 90 ℃ 为最佳操作温度。

2.5.4 反应时间

考察了反应时间在 0.5 ~ 4 h 时,油酸甲酯的收率变化情况,结果如图 7 所示。

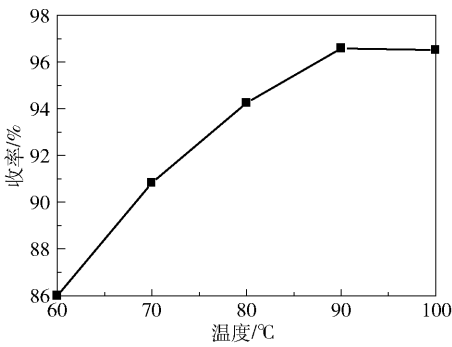


图 6 反应温度对酯化反应的影响

Fig. 6 Effect of reaction temperature on the esterification reaction

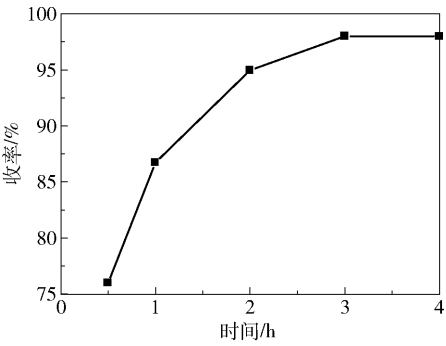


图 7 反应时间对酯化反应的影响

Fig. 7 Effect of reaction time on the esterification reaction

由图 7 可知,随着反应时间的延长,酯化收率逐渐增大,并且在反应时间为 3 h 时达到最大,进一步延长反应时间,油酸甲酯收率没有明显增加,因此选择反应时间为 3 h。

2.6 响应曲面法优化合成油酸甲酯的工艺条件

在单因素影响的最优条件下,即醇酸比 9:1,反应温度 90 ℃,催化剂用量 6%,反应时间 3 h 时,应用响应曲面法进行优化实验。

将油酸与甲醇反应体系的反应温度、反应时间、醇酸比和催化剂用量分别标记为影响因素 A(a)、B(b)、C(c)、D(d),以油酸甲酯的收率作为响应值,使用 Design-Expert 软件中的 Box-Behnken 模型进行实验条件优化,运用图形将各因素函数关系显示出来,进而确定实验设计的最优条件<sup>[16]</sup>。实验分为 29 组进行,其中实验 1 ~ 24 是析因实验,用以检验各因素间是否存在交互作用;实验 25 ~ 29 是中心实验,用以计算实验误差并进行评估。实验设计中各因素编码水平见表 4,实验方案及响应面分析结果见表 5。

优化结果如表 6 所示,模型的  $F = 14.44$ ,  $P <$



表 4 实验设计中各因素编码水平

Table 4 Variables and levels in the Box-Behnken experimental design

因素	编码水平		
	-1	0	1
反应温度 A/℃	80	90	100
反应时间 B/h	2	3	4
醇酸比 C	8	9	10
离子液体用量 D/%	5	6	7

表 5 响应曲面实验方案及结果

Table 5 Box-Behnken experimental design matrix and corresponding results

序号	反应 温度/℃	反应 时间/h	醇酸比	离子液体 用量/%	收率/%
1	90	4	8	6	95.15
2	90	3	9	6	96.48
3	90	4	10	6	97.14
4	90	3	8	5	92.15
5	100	3	10	6	98.24
6	80	3	8	6	89.35
7	90	3	9	6	95.69
8	90	3	9	6	95.69
9	100	3	9	7	97.67
10	90	2	9	7	94.05
11	90	3	10	7	96.89
12	100	3	8	6	95.37
13	80	3	10	6	91.56
14	100	2	9	6	96.16
15	90	2	9	5	93.08
16	80	4	9	6	92.11
17	90	4	9	5	96.07
18	80	3	9	7	92.72
19	90	2	10	6	95.14
20	90	3	9	6	95.52
21	80	2	9	6	88.93
22	100	3	9	5	97.45
23	80	3	9	5	89.91
24	100	4	9	6	98.33
25	90	2	8	6	90.79
26	90	3	10	5	96.38
27	90	3	8	7	93.57
28	90	4	9	7	97.07
29	90	4	9	6	95.65

0.000 1,说明二次回归模型较为显著,响应值  $Y$  与影响因素 A、B、C、D 之间的线性关系明显,可以用该回归模型来预测油酸甲酯的收率。

$P$  值代表了所建立模型及考察的 4 个因素的显著水平。 $P$  值小于 0.05,表明影响极显著; $P$  值大于 0.05,表明模型各因素影响显著; $P$  值大于 0.1,

表 6 响应曲面的方差分析

Table 6 Analysis of variance for the regression equation employed

项目	平方和	自由度	均方	$F$	$P$	显著性
模型	202.21	14	14.44	103.58	<0.000 1	极显著
反应温度 A	124.42	1	124.42	892.29	<0.000 1	极显著
反应时间 B	26.17	1	26.17	187.65	<0.000 1	极显著
醇酸比 C	29.99	1	29.99	215.06	<0.000 1	极显著
催化剂用量 D	4	1	4	28.70	0.000 1	显著
$ab$	0.26	1	0.26	1.83	0.197 7	显著
$ac$	0.11	1	0.11	0.78	0.391 8	不显著
$ad$	1.68	1	1.68	12.03	0.003 8	显著
$bc$	1.39	1	1.39	9.99	0.007 0	显著
$bd$	$2.250 \times 10^{-4}$	1	$2.250 \times 10^{-4}$	$1.161 4 \times 10^{-3}$	0.968 5	不显著
$cd$	0.21	1	0.21	1.48	0.243 2	不显著
$a^2$	11.21	1	11.21	80.40	<0.000 1	极显著
$b^2$	1.87	1	1.87	13.42	0.002 6	显著
$c^2$	4.40	1	4.40	31.54	<0.000 1	极显著
$d^2$	0.17	1	0.17	1.24	0.283 8	不显著
残差	1.95	14	0.14			
失拟项	1.36	4	0.44	0.93	0.581 7	不显著
绝对误差	0.59	28	0.15			
总和	204.16					

表明模型各因素影响不显著。从表 6 可知,响应值为油酸甲酯的收率时,模型的  $P$  值小于 0.05,表明该二次方程模型显著。失拟项的  $P$  值为 0.581 7,大于 0.05,为不显著,表明正交试验结果和数学模型拟合良好,该数学模型推测出的优化结果正确可用。方程的相关系数  $R^2$  的值为 0.990 4,表明绝大多数的数据都可以用该模型解释,得到的优化数据是比较可靠的<sup>[17]</sup>。

对表 6 中的  $F$  值进行分析可得,4 个影响因素中反应温度对响应值的影响最大,其次为醇酸比、反应温度、催化剂用量。4 个因素相互作用对油酸甲酯收率产生较大影响。通过对油酸甲酯收率  $Y$  的实验数据进行多元回归,最终得到  $Y$  对各个影响因素的二次多项回归方程为

$$Y = 95.91 + 3.22a + 1.48b + 1.58c + 0.58d - 0.25ab + 0.16ac - 0.65ad - 0.59bc + 7.500 \times 10^{-3} \times bd - 0.23cd - 1.31a^2 - 0.54b^2 - 0.82c^2 - 0.16d^2$$

反应温度、反应时间、醇酸比、催化剂用量之间存在交互影响现象,对 4 个因素之间的两两交互作用进行响应曲面分析,绘制等高线及响应曲面图,结果见图 8。以图 8(a) 为例,当催化剂用量确定时,

油酸甲酯收率随醇酸比增加呈现先升高后降低的趋势;当醇酸比一定时,随着催化剂用量的增加,油酸甲酯收率先不断增大,后保持稳定状态,两者交互作用不显著,与表 6 所得结果一致。

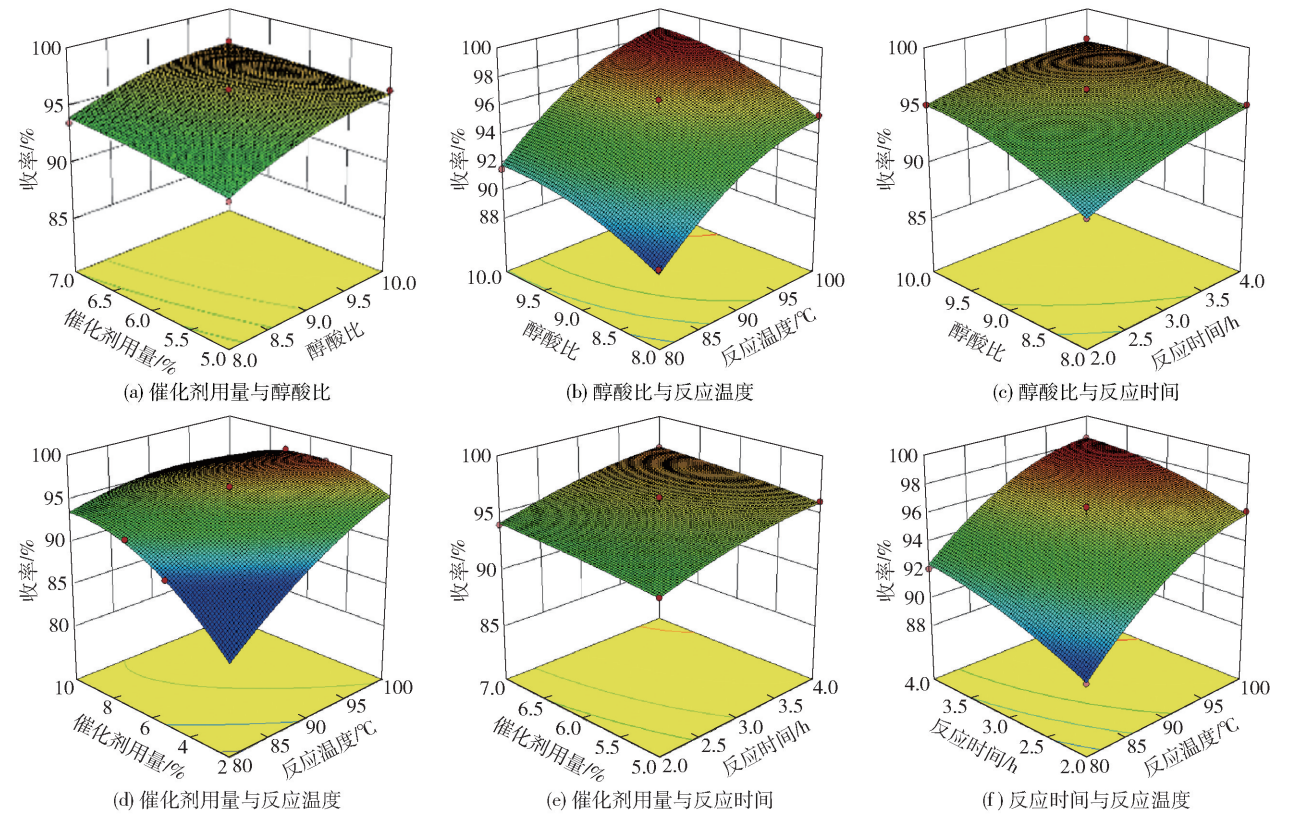


图 8 两因素交互作用对油酸甲酯影响的三维曲面图

Fig. 8 3D surface plots showing the interaction effect of two factors

根据回归模型和响应曲面分析了反应温度、反应时间、催化剂用量、醇酸比等因素对油酸甲酯收率的影响,由此得出最优的反应条件为:离子液体  $[\text{HO}_3\text{SC}_3\text{NEt}_3]\text{Cl}\cdot\text{ZnCl}_2$  为催化剂,醇酸比 9.96,催化剂用量 5.13%,反应温度 100℃,反应时间 3.6 h。预测在最优的工艺条件下,油酸甲酯的收率可达到 98.95%。

2.7 催化剂重复使用性

离子液体具有可多次回收使用的优点,在 2.6 节所获得的最优工艺条件下对离子液体进行重复性实验,考察其作为酯化催化剂的稳定性。在每次反应结束后,将离子液体干燥后再次使用<sup>[18]</sup>。由图 9 可以看出,三乙胺类双酸性离子液体重复使用 6 次后催化酯化收率可达 84.75%,催化性能良好,但催化活性随着使用次数的增加逐渐降低,这可能是因为回收使用的过程中分离不充分导致催化剂损失,也可能是因为在回收过程中催化剂溶于水造成

损失,致使其催化活性降低<sup>[19-20]</sup>。

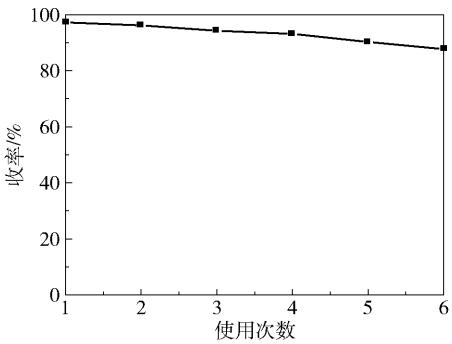


图 9 催化剂的重复使用性能

Fig. 9 Reusability of ionic liquids

3 反应机理推测

本文酯化反应的反应机理与 Han 等<sup>[21]</sup> 提出的 Bronsted 酸与 Lewis 酸协同催化的机理相似。反应机理如图 10 所示:首先,离子液体  $[\text{HO}_3\text{SC}_3\text{NEt}_3]\text{Cl}$

ZnCl<sub>2</sub>中的 Zn<sup>2+</sup> 与油酸羰基中的氧原子配位,使羰基碳与甲醇的羟基发生反应;然后 [HO<sub>3</sub>SC<sub>3</sub>NEt<sub>3</sub>] Cl-ZnCl<sub>2</sub>中的 H<sup>+</sup> 与油酸中的羰基氧偶联使 Zn<sup>2+</sup> 释放<sup>[22]</sup>;此后,甲醇羟基的 H 质子化与油酸羧基中的羟基结合以 1 分子水的形式脱去,再通过电子的转移脱去 1 个质子生成油酸甲酯。

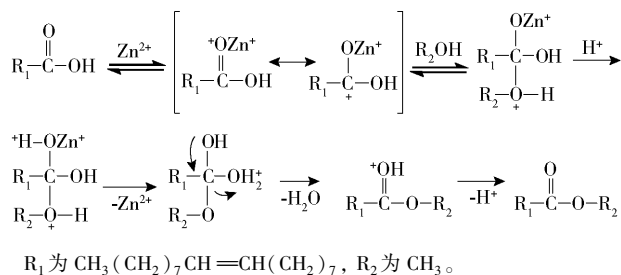


图 10 Bronsted-Lewis 离子液体催化机理

Fig. 10 Catalytic mechanism of Bronsted-Lewis ionic liquids

## 4 结论

合成并表征了三乙胺类双酸性离子液体,筛选出催化性能最好的离子液体 [HO<sub>3</sub>SC<sub>3</sub>NEt<sub>3</sub>] Cl-ZnCl<sub>2</sub>,并用于催化合成油酸甲酯。采用单因素法及响应曲面法对反应条件进行探索,结果表明,当醇酸比为 9.96,催化剂用量为 5.13%,反应温度为 100 ℃,反应时间为 3.6 h 时,油酸甲酯的收率可达到 98.95%,通过实验验证,在该条件下油酸甲酯的收率最高可达到 98.58%。催化剂重复使用 6 次后,其催化酯化收率可达 84.75%,说明合成的三乙胺类双酸性离子液体具有良好的稳定性。

## 参考文献:

- [1] 商辉,丁禹,张文慧. 微波法制备生物柴油研究进展[J]. 化工学报,2019,70(S1):15-22.  
SHANG H, DING Y, ZHANG W H. Research progress of microwave assisted biodiesel production[J]. CIESC Journal, 2019, 70(S1): 15-22. (in Chinese)
- [2] LI Y, HU S L, CHENG J H, et al. Acidic ionic liquid-catalyzed esterification of oleic acid for biodiesel synthesis[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2014, 35(3): 396-406.
- [3] 张杨,王璐璐,王吉林. Bronsted 双核磺酸功能化离子液体催化制备生物柴油[J]. 中国油脂,2016,41(4): 73-77.  
ZHANG Y, WANG L L, WANG J L. Preparation of biodiesel catalyzed by Bronsted dicationic SO<sub>3</sub>H-functionalized ionic liquid[J]. China Oils and Fats, 2016, 41

- (4): 73-77. (in Chinese)
- [4] 赵宗宝,华艳艳,刘波. 中国如何突破生物柴油产业的原料瓶颈[J]. 中国生物工程杂志,2005,25(11):1-6.  
ZHAO Z B, HUA Y Y, LIU B. How to secure triacylglycerol supply for Chinese biodiesel industry[J]. China Biotechnology, 2005, 25(11): 1-6. (in Chinese)
- [5] 赵禄强,朱桂生,王忠华,等. 离子液体及其催化合成乙酸乙酯研究进展[J]. 山东化工,2018,47(5):69-70.  
ZHAO L Q, ZHU G S, WANG Z H, et al. Ionic liquids and their catalytic synthesis of ethyl acetate[J]. Shandong Chemical Industry, 2018, 47(5): 69-70. (in Chinese)
- [6] 邵蕾,赵亚东,刘雯琦,等. SO<sub>3</sub>H-功能化双核型酸性离子液体的制备及其催化合成油酸甲酯的研究[J]. 河南化工,2016,33(8):18-21.  
GAO L, ZHAO Y D, LIU W Q, et al. Preparation of SO<sub>3</sub>H-functionalized dikaryon acidic ionic liquid and study on catalytic synthesis of methyl oleate[J]. Henan Chemical Industry, 2016, 33(8): 18-21. (in Chinese)
- [7] 胡敏,王亮,林金清. 离子液体催化合成生物柴油的研究进展[J]. 化学工程与装备,2017(12):261-268.  
HU M, WANG L, LIN J Q. Research progress on biodiesel production by ionic liquid catalysts[J]. Chemical Engineering & Equipment, 2017(12):261-268. (in Chinese)
- [8] 王璐璐,郭王欢,王吉林,等. 吗啡胺类酸性离子液体的合成及其催化酯化反应[J]. 精细石油化工,2015,32(5):5-9.  
WANG L L, GUO W H, WANG J L, et al. Synthesis of morpholine acidic ionic liquid and application for esterification reaction[J]. Speciality Petrochemicals, 2015, 32(5): 5-9. (in Chinese)
- [9] SUGIMURA R, QIAO K, TOMIDA D, et al. Immobilization of acidic ionic liquids by copolymerization with styrene and their catalytic use for acetal formation[J]. Catalysis Communications, 2007, 8(5): 770-772.
- [10] 王金龙,何志强,吴业帆,等. Bronsted-Lewis 双酸性离子液体的合成与应用[J]. 化工进展,2012,31(11):2460-2464.  
WANG J L, HE Z Q, WU Y F, et al. Synthesis and application of Bronsted-Lewis acidic ionic liquids[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2012, 31(11): 2460-2464. (in Chinese)
- [11] 武宇. Bronsted-Lewis 酸性离子液体催化合成羧酸酯研究[D]. 石家庄:河北科技大学,2019.  
WU Y. Study on the synthesis of carboxylic esters by Bronsted-Lewis acidic ionic liquid[D]. Shijiazhuang: Hebei University of Science and Technology, 2019. (in Chinese)
- [12] OLKIEWICZ M, PLECHKOVA N V, EARLE M J, et al.

- Biodiesel production from sewage sludge lipids catalyzed by Bronsted acidic ionic liquids [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 181(20): 738–746.
- [13] 张杨,王璐璐,王吉林. Bronsted 双核磺酸功能化离子液体催化制备生物柴油[J]. *中国油脂*, 2016, 41(4): 73–77.
- ZHANG Y, WANG L L, WANG J L. Preparation of biodiesel catalyzed by Bronsted dicationic  $\text{SO}_3\text{H}$ -functionalized ionic liquid [J]. *China Oils and Fats*, 2016, 41(4): 73–77. (in Chinese)
- [14] YANG Y L, KOU Y. Determination of the Lewis acidity of ionic liquids by means of an IR spectroscopic probe [J]. *Chem Comm*, 2004, 2: 226–227.
- [15] 黄宝华,黎子进,史娜,等. 吗啡喹功能化酸性离子液体的合成、表征及其催化酯化性能[J]. *有机化学*, 2009, 29(5): 770–775.
- HUANG B H, LI Z J, SHI N, et al. Functionalized acidic ionic liquid with morpholinium cation: synthesis, characterization and catalysis performance in esterification [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2009, 29(5): 770–775. (in Chinese)
- [16] 王利宾,李文林,张强,等. 响应曲面法优化合成大豆油蔗糖多酯工艺[J]. *食品科学*, 2010, 31(8): 11–15.
- WANG L B, LI W L, ZHANG Q, et al. Response surface methodology as an approach to optimization of synthesis of soybean sucrose polyester [J]. *Food Science*, 2010, 31(8): 11–15. (in Chinese)
- [17] 赵选民. 试验设计方法[M]. 北京:科学出版社, 2006: 8.
- ZHAO X M. Experimental design methods [M]. Beijing: Science Press, 2006: 8. (in Chinese)
- [18] 葛京京. 功能化酸性离子液体催化合成酯的工艺研究[D]. 石家庄:河北科技大学, 2014.
- GE J J. Synthesis and processing research of esterification by functionalized acid ionic liquids [D]. Shijiazhuang: Hebei University of Science and Technology, 2014. (in Chinese)
- [19] YANG H W, JIANG B, SUN Y L, et al. Synthesis and oxidative desulfurization of novel lactam-based Bronsted-Lewis acidic ionic liquids [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 306: 131–138.
- [20] 张民芳,刘仕伟,于世涛,等. Bronsted-Lewis 双酸性离子液体催化制备生物柴油[J]. *青岛科技大学学报(自然科学版)*, 2013, 34(2): 142–146.
- ZHANG M F, LIU S W, YU S T, et al. Synthesis of biodiesel from soybean oil catalyzed by Bronsted-Lewis acidic ionic liquid [J]. *Journal of Qingdao University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2013, 34(2): 142–146. (in Chinese)
- [21] HAN X X, DU H, HUNG C T, et al. Syntheses of novel halogen-free Bronsted-Lewis acidic ionic liquid catalysts and their applications for synthesis of methyl caprylate [J]. *Green Chemistry*, 2015, 17: 499–508.
- [22] MELERO J A, IGLESIAS J, MORALES G. Heterogeneous acid catalysts for biodiesel production: current status and future challenges [J]. *Green Chemistry*, 2009, 11: 1285–1308.

## Synthesis of oleate esters catalyzed by a triethylamine-based diacid ionic liquid

JIA QiaoHuan<sup>1</sup> GUO XiaoFeng<sup>1</sup> LIU Ran<sup>2\*</sup> CAO DaPeng<sup>1</sup>

(1. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. College of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050000, China)

**Abstract:** Triethylamine-based diacid ionic liquids have been synthesized, characterized and used as catalysts for the production of methyl oleate. The ionic liquid  $[\text{HO}_3\text{SC}_3\text{NET}_3]\text{Cl-ZnCl}_2$  exhibited the highest activity in the catalysis of methyl oleate formation. The optimized conditions were obtained by using a single factor optimization method and response surface methodology. The results showed that the optimized reaction conditions were molar ratio  $n(\text{o-oleic acid}):n(\text{alcohol})=9.96:1$ , catalyst dosage 5.13% (based on oleic acid), reaction temperature 100 °C, and reaction time 3.6 h. The predicted yield of methyl oleate reached 98.95%, and the actual yield reached 98.58%. The ionic liquid  $[\text{HO}_3\text{SC}_3\text{NET}_3]\text{Cl-ZnCl}_2$  remained highly active after being reused six times.

**Key words:** methyl oleate; triethylamine-based diacid ionic liquid; catalytic esterification; response surface