

磺酸基功能化季铵盐离子液体 催化油酸制备生物柴油

赵强, 林金清

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 厦门 361021)

摘要: 合成8种磺酸基功能化季铵盐离子液体,测定其腐蚀速率,并以离子液体为催化剂催化油酸与甲醇发生酯化反应制备生物柴油,研究工艺条件对生物柴油产率的影响.结果表明:离子液体 $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H}][\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{S}]$ 对黄铜、碳钢、不锈钢的腐蚀速率分别为硫酸的1/345、1/38和1/608,酸与甲醇和离子液体的摩尔比为1:4:0.05,反应温度为120℃,反应时间为0.5h,则生物柴油产率可达97.83%;催化剂重复使用5次后活性无明显变化,表明其催化油酸制备生物柴油的稳定性高,离子液体可回收重复使用.

关键词: 生物柴油;磺酸基;离子液体;油酸;酯化反应

中图分类号: TE 667

文献标志码: A

随着环境的日益恶化和化石能源的不断消耗,寻找和开发可再生清洁能源变得尤为重要.生物柴油是一种众所周知的可再生和可生物降解的清洁燃料^[1],已受到广泛关注^[2-3].离子液体是一种环境友好的新型液体催化剂.酸性离子液体具有液体酸的高密度反应活性位和固体酸的不挥发性^[4-5],具有取代传统工业催化剂的潜力^[6-8].目前,国外主要采用菜籽油或大豆油生产生物柴油,而中国人口多,耕地相对稀缺,由菜籽油和大豆油等食用油脂生产生物柴油成本太高.因此,采用酸值较高的废弃油脂等为原料生产生物柴油,是一条适合我国国情的途径.废弃油脂主要是由甘油三酯和大量的游离脂肪酸组成,目前的研究主要关注废弃油脂中的甘油三酯通过酯交换反应制备生物柴油^[9-15],对废弃油脂中游离脂肪酸通过酯化反应转化为生物柴油的研究报道较少.本实验室采用 $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H}][\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{S}]$ 离子液体催化三油酸甘油酯制备生物柴油,生物柴油产率可达92.16%^[16].本文采用两步法^[17]制备8种磺酸基功能化离子液体,考察这些离子液体催化油酸模拟游离脂肪酸酯化反应的效果.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1) 试剂:三乙胺、三丙胺、三丁胺、三辛胺、苯磺酸、甲磺酸(分析纯,上海晶纯实业有限公司);对甲苯磺酸、硫酸、甲醇(分析纯,上海国药集团化学试剂有限公司);油酸、磷酸、乙酸乙酯(分析纯,广东西陇化工股份有限公司);去离子水(自制).

2) 仪器:WHFSK-1型高压反应釜(山东威海自控反应釜有限公司);Anton Paar DMA4500型密度仪(奥地利 Anton paar 公司);Sartorius BAS224型电子天平(北京赛多利斯天平有限公司);Agilent 6890N型气相色谱仪(美国安捷伦公司);Ultrashield 400型核磁共振谱仪(美国 Bruker 公司);Nicolet 410型红外光谱仪(美国 Nicolet 公司);DTG-60H型热重分析仪(日本岛津公司);C-MAG HS7型数控恒温磁力搅拌器(德国 IKA 集团);NE1001型旋转蒸发仪(日本 Rikakikai 公司);DZF-6050型真空干燥箱(上海精宏实验设备有限公司).

收稿日期: 2012-12-28

通信作者: 林金清(1963-),男,教授,主要从事离子液体热力学及其应用的研究. E-mail:linlab@hqu.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20776057, 21246008);福建省自然科学基金资助项目(2011J01048)

1.2 实验方法

1.2.1 离子液体合成 采用文献[16]的方法合成 8 种离子液体,以 $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H}][\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{S}]$ 为例,合成方程式如图 1 所示.由此合成 8 种不同碳链长度和不同酸根的离子液体,分别命名为 D2,D3,D4,D8 和 T1,T2,T3,T4,具体如图 2 所示.

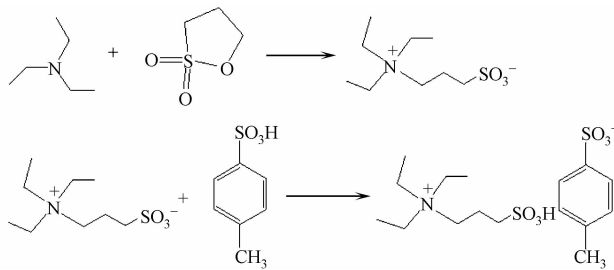


图 1 $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H}][\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{S}]$ 的合成反应方程式
Fig. 1 Reaction equation of $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H}][\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{S}]$

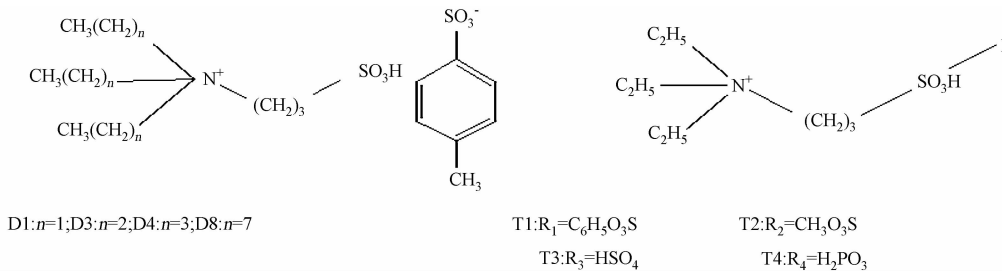


图 2 8 种离子液体的结构

Fig. 2 Structure of eight kinds of SO_3H -functionalized ionic liquids

1.2.2 生物柴油的制备 将油酸与甲醇按一定摩尔比投入容积为 1 L,带有电动搅拌器的高压反应釜中,加入一定量的离子液体催化剂;升温至设定温度时开始计时,反应一定时间后停止加热,反应釜温度降至 50 ℃时放出反应产物;静置分层,上层为脂肪酸甲酯(生物柴油)及少量甲醇,用气相色谱仪分析计算反应产率,下层为离子液体、水、甲醇的混合物.经减压蒸馏除去水和甲醇,回收离子液体可重复使用.

1.2.3 产物分析 采用 Agilent 6890N 型气相色谱仪,色谱柱为毛细管 Agilent 19091N-113HP-IN-NOWAX(30 m×0.32 mm×0.25 μm).检测器温度为 280 ℃,进样器温度为 250 ℃,程序升温(初始温度为 130 ℃,以 10 ℃·min⁻¹的速率升至 160 ℃,然后,以 20 ℃·min⁻¹的速率升至 230 ℃,又再以 10 ℃·min⁻¹的速率升至 250 ℃,保持 2 min),进样量 1 μL,以外标法定量分析,以标准曲线计算产率.

2 结果与讨论

2.1 离子液体的表征

2.1.1 红外光谱分析 将经干燥处理的离子液体样品均匀涂抹到溴化钾载片上制得测试样品.测试条件:扫描波长范围 4 000~400 cm⁻¹;分辨率 4 cm⁻¹;扫描次数 32 次.离子液体 D2 的红外谱图,如图 3 所示.分析所合成离子液体的红外谱图可知符合其理论结构特征.

2.1.2 核磁表征 采用 Bruker 公司的 Ultrashield 400 型核磁共振仪,以氘代 DMSO 为溶剂,则离子液体 D2 的¹H NMR 的表征结果(δ):1.138(t,6H),1.898(t,2H),2.510(s,3H),2.590(m,2H),3.155(q,6H),3.327(t,2H),6.151(s,1H),7.163(2,2H),7.500(2,2H);而其¹³C NMR 的表征结果(δ):142.38,139.62,129.43,125.35,54.72,47.22,20.44,17.20,6.57,符合其理论结构特征.

2.1.3 热稳定性分析 对所合成的 8 种离子液体的热稳定性进行分析,N₂ 做保护气体,流量为 100 mL·min⁻¹,升温速率为 10 ℃·min⁻¹,升温区间为室温到 650 ℃,测试结果如图 4 所示.

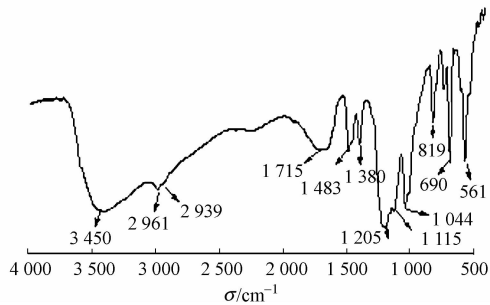


图 3 离子液体 D2 的红外光谱图
Fig. 3 Infrared spectrum of ionic liquids D2

由图 4 可以看出:温度低于 200 ℃时,离子液体 D2, D3, D4, D8, T1 和 T2 都只有微量失去质量,这是由于离子液体极易吸水,失去的质量为水分;离子液体 T3 和 T4 则有约为 10% 的失去质量,其阴离子都为无机酸,而其他离子液体的阴离子都为有机酸,由此可推断阴离子为有机酸的离子液体热稳定性高于阴离子为无机酸的离子液体,可作为制备生物柴油的催化剂.

2.1.4 腐蚀性测定 根据 GB 10124—1988《金属材料腐蚀全浸试验方法》的规定对离子液体 D2 和 98% 硫酸的腐蚀性进行对比. 金属材料采用黄铜板、碳钢板和不锈钢板(规格 50 mm×25 mm×3 mm),温度为 90 ℃,离子液体 D2 的实验时间为 240 h,98% 硫酸为 24 h,计算得到腐蚀速率(v),如表 1 所示.

由表 1 可知:离子液体 D2 对黄铜、碳钢、不锈钢的腐蚀速率分别为硫酸的 1/345,1/38 和 1/608. 实验中观察到 3 种金属板浸入到硫酸中都有明显的气泡溢出,而离子液体则都无此现象,说明其腐蚀性比 98% 浓硫酸小很多,对不锈钢设备的腐蚀性非常小.

表 1 腐蚀速率对比
Tab. 1 Comparison of corrosion rate

材料	$v(\text{黄铜})/\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$	$v(\text{碳钢})/\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$	$v(\text{不锈钢})/\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$
离子液体 D2	0.023 004	0.038 194	0.006 359
98% 硫酸	7.943 351	1.438 910	3.867 792

2.2 离子液体催化酯化反应

以离子液体为催化剂,考察各种条件对油酸与甲醇酯化反应的催化效果的影响.

2.2.1 催化剂种类 油酸与甲醇和离子液体的摩尔比为 1 : 6 : 0.086,反应温度为 100 ℃,反应 1 h, 8 种离子液体对催化酯化反应的效果,如图 5(a)所示. 由图 5(a)可知:离子液体 D2 催化效果最好,产率达到 95.86%,故以下实验均采用 D2 为催化剂;同时发现催化活性随着阳离子碳链长度的增长而降低,阴离子为有机酸的催化效果高于无机酸.

2.2.2 反应时间 酸与甲醇和离子液体的摩尔比为 1 : 6 : 0.086,反应温度为 100 ℃,其实验结果如图 5(b)所示. 由图 5(b)可知:在 0.5 h 时产率达到最高,反应继续进行,产率略有下降,这可能是因为过长的反应时间使不饱和碳链断裂增加的缘故.

2.2.3 离子液体用量 醇酸摩尔比为 6 : 1,反应温度为 100 ℃,反应 0.5 h,实验结果如图 5(c)所示. 由图 5(c)可知:产率随离子液体用量的增加而增加,离子液体用量与油酸摩尔比为 0.05 : 1 时,产率达到 95.77%,当离子液体用量继续增加时产率增加不明显.

2.2.4 醇酸摩尔比 离子液体与油酸的摩尔比为 0.05 : 1,反应温度为 100 ℃,反应 0.5 h,实验结果如图 5(d)所示. 由图 5(d)可知:产率随醇酸摩尔比的增加先增加后减小,醇酸摩尔比为 4 : 1 时,产率最高. 由于酯化反应是可逆反应,因此增加甲醇投入量,有利于反应正向进行,但过量的甲醇反而有稀释作用,使得产率降低.

2.2.5 温度 酸与甲醇和离子液体的摩尔比为 1 : 4 : 0.05,反应 0.5 h,实验结果如图 5(e)所示. 由图 5(e)可知:100~120 ℃内酯化产率随温度升高而升高,在 120 ℃时达到 97.834%;120~140 ℃内酯化产率随温度升高而降低,这可能是因为过高的温度导致不饱和碳链断裂而使产物产率下降.

2.2.6 离子液体重复使用性 将上一次反应得到的下层液体减压蒸馏除去甲醇和水后,直接套用到下一次反应,实验结果如图 5(f)所示. 由图 5(f)可知:离子液体重复使用 5 次以后,产率无明显变化,说明离子液体 D2 具有很好的稳定性,可循环使用.

张晓玲等^[15]采用[(CH₃CH₂)₃N(CH₂)₃SO₃H][C₇H₇O₃S]离子液体催化三油酸甘油酯制备生物柴油,在甲醇、油脂和离子液体的摩尔比为 12 : 1 : 0.167,反应温度 130 ℃下反应 4 h,油酸甲酯的产率可达到 92.16%. 从图 5 可以看出:离子液体[(CH₃CH₂)₃N(CH₂)₃SO₃H][C₇H₇O₃S]对游离脂肪酸与

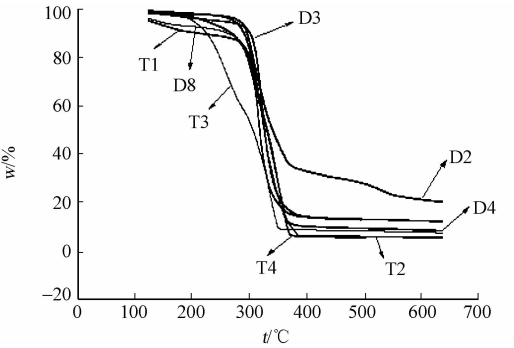


图 4 离子液体的 TG 曲线
Fig. 4 TG curves of ionic liquids

甲醇酯化反应也具有很好的催化效果. 与催化三油酸甘油酯与甲醇发生酯交换反应相比, 二者的反应温度相近, 但催化油酸酯化反应所需的时间更短、催化剂用量更少、醇酸比更小, 而产率更高. 这表明采用该离子液体有望催化废弃油脂在同一个反应器中同时发生酯交换和酯化反应制备生物柴油. 当然, 由于两种反应所需的醇量不同, 酯交换反应需要较过量的醇, 而图 5(d)表明: 过量的醇会使酯化反应的产率下降. 因此, 该离子液体催化废弃油脂制备生物柴油的最佳工艺条件有待于进一步研究.

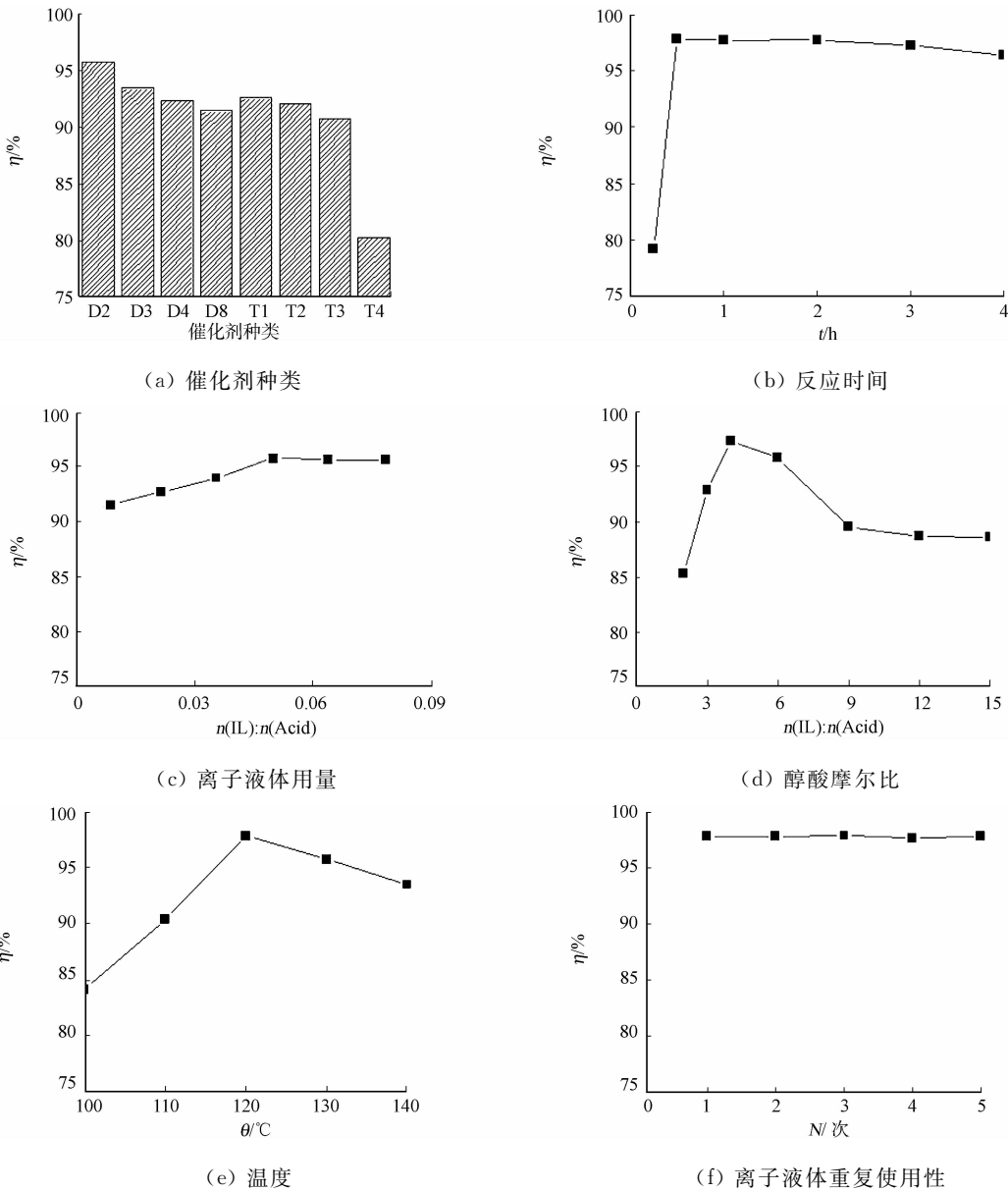


图 5 反应条件对产率的影响

Fig. 5 Effect of yields on change reaction condition

3 结论

1) 离子液体 $[(CH_3CH_2)_3N(CH_2)_3SO_3H][C_7H_7O_3S]$ 的分解温度在 200 ℃ 以上, 对黄铜、碳钢、不锈钢的腐蚀速率分别为硫酸的 1/345, 1/38 和 1/608, 反应后离子液体与产物容易分离, 具有良好的稳定性, 可多次循环利用, 可以作为制备生物柴油的催化剂.

2) 油酸为原料, 离子液体 $[(CH_3CH_2)_3N(CH_2)_3SO_3H][C_7H_7O_3S]$ 为催化剂, 油酸与甲醇和离子液体的摩尔比为 1 : 4 : 0.05, 反应温度为 120 ℃, 反应时间为 0.5 h, 生物柴油产率达 97.83%.

3) 离子液体 $[(CH_3CH_2)_3N(CH_2)_3SO_3H][C_7H_7O_3S]$ 催化游离脂肪酸发生酯化反应与催化三油酸甘油酯与甲醇发生酯交换反应所需的反应温度相近, 但催化油酸酯化反应所需的时间更短、催化剂用

量更少、醇酸比更小,而产率更高,表明采用该离子液体有望催化废弃油脂在同一个反应器中同时发生酯交换和酯化反应制备生物柴油.

参考文献:

[1] DEMIRBAS A. Progress and recent trends in biodiesel fuels[J]. Energy Conversion and Management,2009,50(1): 13-14.

[2] FANG Dong, YANG Jin-ming. Dicationic ionic liquids as environmentally benign catalysts for biodiesel synthesis [J]. ACS Catal,2011,1(1):42-47.

[3] 马鸿斌,李淑芬,王瑞红,等. 酯交换法制备生物柴油的催化剂研究进展[J]. 现代化工,2006(增刊 2):51-54.

[4] 杨雅立,王晓化,寇元. 离子液体的酸性测定及其催化的异丁烷/丁烯烷基化反应[J]. 催化学报,2004,56(4):60-64.

[5] OLIVIER B H, MAGNA L, MORVAN D. Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications[J]. Applied Catalysis A:General,2010,373(1/2):1-56.

[6] SEDDON K R. Ionic liquids for clean technology[J]. J Chem Technol Biotechnol,1997,68(4):351-356.

[7] ZHAO Dong-bin, WU Ming, KOU Yuan, et al. Ionic liquids: Application in catalysis[J]. Catal Today,2002,74(1/2):157-189.

[8] MIHKEL K. Ionic liquids in chemical analysis[J]. Analytical Chem,2005,35(3):177-192.

[9] 易伍浪,韩明汉,吴芹,等. Bronsted 酸离子液体催化废油脂制备生物柴油[J]. 过程工程学报,2007,7(6):1144-1148.

[10] FELIZARDO P. Production of biodiesel from waste frying oils[J]. Waste Manage,2006,26(5):487-494.

[11] 李凯欣,陈砺,严宗诚,等. B 酸离子液体[HSO₃-bpy]CF₃SO₃ 催化麻疯油制备生物柴油[J]. 化工进展,2010,29(4):638-642.

[12] 吴芹,陈和,韩明汉,等. B 酸离子液体催化棉籽油酯交换制备生物柴油[J]. 石油化工,2006,35(6):583-586.

[13] 李怀平,汪全义,兰先秋,等. 离子液体[Hmim]HSO₄ 催化菜籽油制备生物柴油[J]. 中国油脂,2008,33(4):57-59.

[14] 张爱华,张玉军,肖志红,等. 吡啶丁烷磺酸硫酸氢盐离子液体催化制备生物柴油[J]. 石油化工,2009,38(4):389-393.

[15] COLE A C, JENSEN J L, NTAI L, et al. Novel bronsted acidic ionic liquids and their use as dual solvent-catalysts [J]. J Am Chem Soc,2002,124(21):5962-5963.

[16] 左霜,林金清,孙亚飞,等. SO₃H-功能化季铵盐离子液体催化酯交换制备生物柴油[J]. 过程工程学报,2011,11(1):153-157.

[17] 孙亚飞,林金清,左霜,等. 功能化季铵盐离子液体在制备生物柴油中的应用[J]. 华侨大学学报:自然科学版,2011,32(6):657-662.

Preparation of Biodiesel from Oleic Acid by Using
SO₃H-Functionalized Quaternary Ammonium Ionic Liquids

ZHAO Qiang, LIN Jin-qing

(College of Materials Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 361021, China)

Abstract: Eight kinds of SO₃H-functional quaternary ammonium ionic liquids (ILs) were synthesized, corrosion rate of ILs were measured, and the yield of preparation of biodiesel from methanol and oleic acid through catalytic esterification catalyzed by ILs under different process conditions were discussed. The results show that the corrosion rate of [(CH₃CH₂)₃N(CH₂)₃SO₃H][C₇H₇O₃S] is only 1/345,1/38 and 1/608 of brass, carbon steel and stainless steel, compared with sulfuric acid. When $n(\text{Acid}) : n(\text{MeOH}) : n(\text{IL}) = 1 : 4 : 0.05$, react temperature at 120 ℃, react time was 0.5 hours, the yield of biodiesel could be achieved 97.83%. Ionic liquids were recovered and reused five times, the yield is not obviously decreased, which indicate that the ionic liquids are stable, and could be recovered and reused.

Keywords: biodiesel; SO₃H groups; ionic liquids; oleic acid; esterification