

文章编号: 0253-2409(2013)01-0085-06

吗啡啉碱性离子液体催化合成油酸甲酯

王吉林¹, 王璐璐¹, 刘小静², 张晓娥¹

(1. 辽宁石油化工大学 化学化工与环境学部 石油化工学院, 辽宁 抚顺 113001; 2. 辽宁盛生医药集团有限公司, 辽宁 沈阳 110179)

摘要: 采用两步法合成了由阳离子 *N*-甲基-*N*-丁基吗啡啉和阴离子氢氧根搭配的 [Nbmm]OH 新型碱性离子液体。实验利用 FT-IR、元素分析和 TGA 分别对该离子液体的化学结构和热稳定性进行了表征。结果表明, 该离子液体的热稳定性超过 200 °C。对该离子液体的溶解性能进行了考察, 结果表明, 该离子液体能与强极性溶剂互溶, 而且其水溶液的碱性较强。为了考察该离子液体对酯化反应的催化活性, 实验过程中以油酸和甲醇反应生成油酸甲酯的酯化反应为模型反应, 评价该离子液体的催化活性。结果表明, 当反应温度 60 °C、酸醇比为 1:6、离子液体加入量为原料总质量的 15%、反应 10 h 时, 油酸转化率达 93.9%, 而且该离子液体易于从反应体系中分离, 可以循环使用。

关键词: 碱性离子液体; 吗啡啉; 油酸甲酯; 催化剂

中图分类号: TQ517.4 **文献标识码:** A

Catalytic synthesis of methyl oleate by morpholine basic ionic liquid

WANG Ji-lin¹, WANG Lu-lu¹, LIU Xiao-jing², ZHANG Xiao-e¹

(1. School of Petroleum and Chemical Technology, College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China;

2. Liaoning Shengsheng Pharmaceutical Co., Ltd, Shenyang 110179, China)

Abstract: Basic ionic liquid *N*-methyl-*N*-butyl morpholine hydroxide ([Nbmm]OH) was synthesized by two-step methods with *N*-methyl morpholine, *N*-butane bromide and potassium hydroxide as the materials. The chemical structure and thermal stability of the basic ionic liquid [Nbmm]OH were characterized by FT-IR, elemental analysis and TGA; its solubility and catalytic performance in the esterification of oleic acid with methanol were investigated. The results showed that the basic ionic liquid has a good thermal stability; it is stable at a temperature above 200 °C. The ionic liquid [Nbmm]OH is soluble in the solvent of strong polarity and the solution in water exhibits strong alkalinity. The basic ionic liquid performs well as a catalyst in the synthesis of methyl oleate from oleic acid and methanol; with a molar ratio of oleic acid to methanol of 1:6 and the amount of catalysts of 15%, the conversion of oleic acid reaches 93.9% after reaction under 60 °C for 10 h. Moreover, the basic ionic liquid synthesized in this work is potential for application in industry, due to its easy recyclability from the reaction system as well as the green and reusable nature.

Key words: basic ionic liquid; morpholine; methyl oleate; catalyst

随着化石燃料的日益短缺、石油价格的不断上涨和汽车尾气排放引起的环境状况日益恶化, 迫切需要寻找新型的替代能源, 生物柴油以其可再生性和低排放性而引起了人们的广泛关注^[1,2]。生物柴油主要是用动植物油脂与甲醇通过酯交换反应生成的长链脂肪酸甲酯类物质^[3~5], 在传统的酯交换过程中通常采用强酸(硫酸)或强碱作催化剂, 存在着催化剂腐蚀性强且反应后不易分离回收的缺点。另外, 该反应存在较严重的副反应, 影响酯化产物纯度, 而且强酸容易腐蚀设备、造成环境污染。固体酸、碱作为催化剂可以克服传统强酸和强碱催化剂的不足, 但非均相催化剂存在催化活性低、反应速率

慢、催化剂失活或产物易皂化、废水和废渣对环境污染大等问题。因此, 开发对环境友好的绿色催化合成工艺成为生物柴油大规模应用的当务之急。

离子液体作为一种新型的环境友好溶剂和催化剂, 具有其他有机、无机溶剂和传统催化剂所不具备的优点^[6]。近年来受到人们的广泛关注, 但绝大多数的报道是关于中性离子液体和酸性离子液体的研究, 而有关碱性离子液体在有机合成中的研究很少。已经合成的碱性离子液体包括含有氢氧根、二氰胺根和羧酸根等阴离子^[7]以及氨基官能化阳离子^[8]等, 并成功用于催化反应与吸附分离过程^[9]。例如在 Aldol 反应^[10]、Knoevenagel 反应^[11]及

收稿日期: 2012-07-05; 修回日期: 2012-09-25。

联系作者: 王吉林(1978-), 男, 辽宁海城人, 博士研究生, 主要从事离子液体, 高分子导电膜等研究。Tel: 024-56860846;

E-mail: wangjilin1978@163.com。

Michael 反应^[12]过程中作为催化剂使用。特别是碱性离子液体 [Bmim]OH^[13,14] 和 [Bmim]Im^[15] 已经成功应用于催化制备生物柴油的反应过程中。其中,以蓖麻油和大豆油为原料时甲酯的收率分别高达 97% 和 95%。尽管碱性离子液体的研究已经取得了一定的进展,但是关于吗啡啉碱性离子液体的合成及应用的报道还极少,而且吗啡啉盐离子液体价格较为低廉,可以解决制约离子液体广泛应用的成本较高问题。本实验首先合成氢氧化 *N*-甲基-*N*-丁基吗啡啉离子液体 ([Nbmm]OH), 并就其催化合成油酸甲酯的反应过程进行详细考察,检验该碱性离子液体催化酯化反应制备生物柴油的催化活性。

1 实验部分

1.1 主要实验原料及试剂

N-甲基吗啡啉、溴代正丁烷(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);氢氧化钾(分析纯,沈阳化学试剂厂);甲醇、无水乙醇(分析纯,沈阳市新化试剂厂);油酸(分析纯,沈阳新西试剂厂)等。本实验所用水均为去离子水。

1.2 实验步骤

1.2.1 碱性离子液体 [Nbmm]OH 的合成

将等物质的量的溴代正丁烷缓慢加入含有 *N*-甲基吗啡啉的三口烧瓶中,搅拌加热至回流,反应 5 h 后,将经减压抽滤除去未反应的 *N*-甲基吗啡啉和溴代正丁烷后的产物置于 70 °C 真空干燥箱中干燥 24 h,得黄色固体中间体溴代 *N*-甲基-*N*-丁基吗啡啉。然后将等物质的量的溴代 *N*-甲基-*N*-丁基吗啡啉和氢氧化钾溶于一定体积的无水乙醇中,搅拌反应 24 h,离心分离除去不溶的 KBr,然后将得到的液体混合物经减压蒸馏除去无水乙醇,剩余固体 70 °C 真空干燥至恒重,利用无水乙醇重结晶后得到白色固体,即为目标产物碱性离子液体 [Nbmm]OH。

1.2.2 油酸甲酯的合成

取一定比例的油酸、甲醇和离子液体加入到三口烧瓶中,一定温度下搅拌反应一段时间,即得到含有油酸甲酯和未反应原料的混合物。将混合物转入分液漏斗中,加入一定量去离子水,水洗后静置分层,其中,上层主要为酯化反应生成的油酸甲酯和没有反应的油酸,下层主要为酯化反应生成的水,离子液体和甲醇。分液后对上层产物进行色谱分析,下层液体通过减压蒸馏回收离子液体。

离子液体的催化活性通过油酸的转化率来评

价。油酸的测定方法参照 GB/T5530-2005 中的热乙醇测定法。具体过程为在大于 70 °C 的乙醇溶液中用酚酞作为指示剂,标定后的 KOH 溶液作为滴定剂分别对分液漏斗中上层和下层的液体进行滴定,滴定至溶液变色并保持 15 s 不变即为滴定终点。由此计算剩余的油酸量,利用下面的公式计算油酸的转化率。

$$\text{油酸转化率} = \frac{\text{油酸加入量} - \text{油酸剩余量}}{\text{油酸加入量}} \times 100\% \quad (1)$$

1.3 离子液体的溶解性和酸碱性测定

在 10 mL 试管中加入少量离子液体,用有机溶剂定容至刻度,剧烈摇动,室温下静置 10 min,考察合成离子液体的溶解情况。

以去离子水为溶剂,在 20 °C 时使用 pH 计测定了不同浓度离子液体和 KOH 的 pH 值。

1.4 离子液体及酯化产物分析

利用美国 Perkin Elmer 公司的 Spectrum One 傅里叶变换红外光谱仪,采用 KBr 压片对制得的离子液体进行结构分析。

利用德国 Element system 公司的 Vairo EL 元素分析仪对制备的碱性离子液体进行元素分析。氧化炉温度 950 °C,还原炉温度 500 °C。

利用北京恒久仪器公司的 HCT-2 型微机差热天平对实验制得的离子液体的热稳定性进行表征。具体条件为氮气氛围,测试温度为室温 ~ 500 °C,升温速率为 10 °C/min。

通过美国 Agilent 科技有限公司的 7890A/5975C 色质联用仪对油酸酯化产物进行分析。条件为,HP-5mas 色谱柱,He 流量 1 mL/min,进样口温度:270 °C,柱箱温度:80 °C 升温至 150 °C (升温速率 20 °C/min)、150 °C 升温至 270 °C (升温速率 4 °C/min),离子源温度:230 °C,MS 四级杆温度:150 °C。

2 结果与讨论

2.1 离子液体 [Nbmm]OH 的红外光谱

图 1 为碱性离子液体 [Nbmm]OH 的红外光谱图。由图 1 可知,3 440 cm⁻¹ 处的特征峰是由于 O-H 键的伸缩振动产生的;2 966、2 876、1 467 和 1 388 cm⁻¹ 等处的吸收峰,是由于 -CH₃ 中 C-H 键的不对称伸缩振动、对称伸缩振动、不对称面外弯曲振动和对称面外弯曲振动产生的;2 932、2 876 和 747 cm⁻¹ 吸收峰,分别是 -CH₂ 中 C-H 键的不对称伸缩振动、对称伸缩振动和面内摇摆振动;1 118 cm⁻¹ 处对应 C-N 键的伸缩振动;1 060 cm⁻¹ 的吸收峰是

-C-O-C-键的特征峰; 897 cm^{-1} 的吸收峰是-OH二聚体的吸收峰; $1\ 650\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰是由于季铵基团产生的吸收峰。结合离子液体制备原料的化学结构及FT-IR的表征结果,说明该离子液体可能的化学结构为:

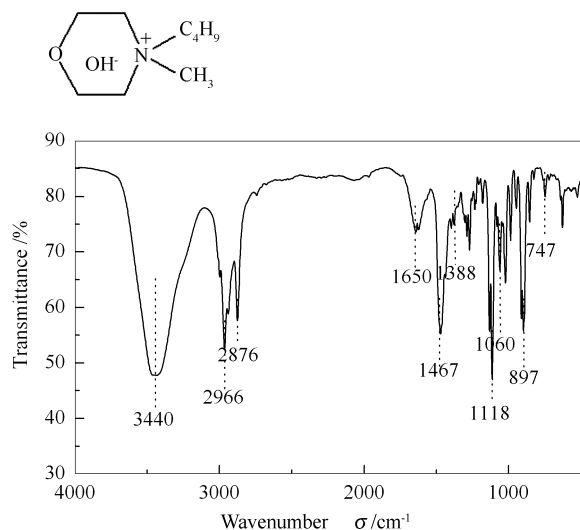


图1 离子液体[Nbm]OH的FT-IR谱图
Figure 1 FT-IR spectrum of [Nbm]OH

表1 离子液体元素分析

Table 1 Elemental analysis of the ionic liquid

Complex	C/% (theoretical value/%)	H/% (theoretical value/%)	N/% (theoretical value/%)
[Nbm]OH	61.66 (61.68)	12.07 (12.08)	7.96 (7.99)

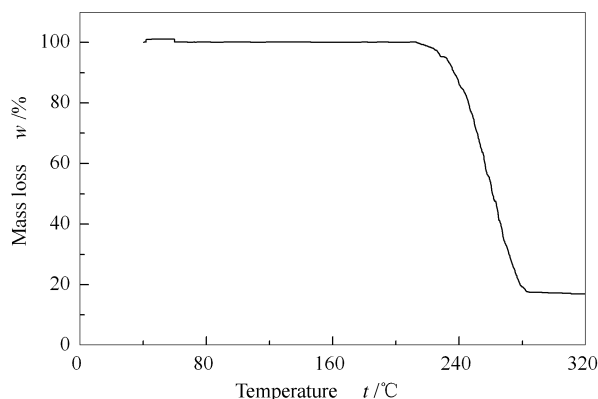


图2 离子液体[Nbm]OH的TGA曲线
Figure 2 TGA curve of [Nbm]OH

2.2 离子液体[Nbm]OH的元素分析

对制备得到的碱性离子液体进行了元素分析,结果见表1。由表1可知,该离子液体的结构与实验设计一致。

2.3 离子液体[Nbm]OH的热稳定性分析

图2为本研究合成的碱性离子液体的TGA曲线。由图2可知,该离子液体的分解温度为 $212\text{ }^{\circ}\text{C}$,表明该离子液体具有较好的热稳定性。这对于扩大酯化反应过程中原料的选择范围是比较有利的。

2.4 离子液体[Nbm]OH的碱性

酸碱性对离子液体化学性质与催化活性有着重大的影响。因此,本研究对制备得到的离子液体水溶液中不同浓度下得到的溶液的pH值进行了分析,结果见表2。为了更精确的说明该离子液体的碱性程度,实验过程中对相同质量分数下的KOH溶液的pH值也进行了测定,并将结果也列入表2。由表2可知,在相同的质量分数下,实验合成的离子液体要比KOH的碱性弱一些。这主要是由于化合物所具有的独特化学结构和化学性质导致的。

表2 离子液体[Nbm]OH的碱性

Table 2 Alkalinity of [Nbm]OH

Solution concentration w/(g·mL ⁻¹)	0.01	0.05	0.005	0.0005
[Nbm]OH, pH	11.0	11.6	9.9	9.1
KOH, pH	13.3	13.9	12.9	12.0

2.5 离子液体[Nbm]OH的溶解性

分别在不同极性的溶剂中测定了离子液体的溶解性,结果见表3。由表3可知,[Nbm]OH易溶于水 and 甲醇、乙醇和乙酸等质子型强极性溶剂,而难溶于正丁醇等弱极性溶剂。原因可能是离子液体可以与质子型溶剂形成分子间氢键,而易溶于强极性溶剂。

表3 不同溶剂中的溶解性(20 °C)

Table 3 Solubility of [Nbm]OH in the different solvents (20 °C)

Solvent	Water	Methanol	Ethanol	Acetic acid	n-Butyl alcohol	Oleic acid	n-Hexane	Methyl oleate
[Nbm]OH	miscibility	miscibility	miscibility	miscibility	slight soluble	slight soluble	insoluble	slight soluble
KOH	miscibility	miscibility	miscibility	miscibility	slight soluble	insoluble	insoluble	insoluble

由于该离子液体能与甲醇和水互溶,又微溶于油酸,使之既可以作为油酸甲酯的催化剂,又可以作为该体系的溶剂,有利于均相催化反应。另外,本实验制备的离子液体与有机物质及有机溶剂的兼容性要好于 KOH,这主要是由于离子液体的化学结构决定的。这对于有机化工行业是比较有利的。

2.6 不同催化剂的催化活性比较

图3为不同催化剂合成油酸甲酯的催化活性。

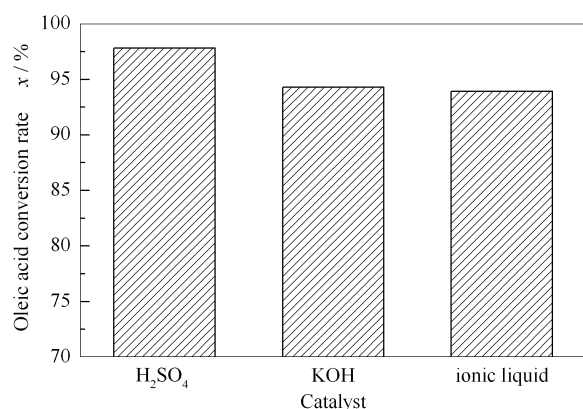


图3 催化剂类型对油酸酯化反应的影响

Figure 3 Influence of catalyst type on the esterification reaction of oleic acid

反应条件均为时间 10 h、酸醇物质的量比 1:6、催化剂用量为原料总质量的 15%,反应温度为 60 ℃。[Nbmm]OH 的催化活性低于浓硫酸,而与 KOH 相当,这是由碱性离子液体催化酯化反应的机理决定的。首先,碱性离子液体在溶液中解离出 OH⁻ 离子使体系处于碱性环境,然后在碱性环境中带负电荷的氢氧根离子攻击甲醇分子形成过渡态,进而形成甲氧基负离子。甲氧基负离子通过进攻油酸结构中的羰基碳,生成油酸甲酯。在整个催化反

应发生过程中,尽管单纯从碱性强度方面看该离子液体弱于 KOH,但是需要注意的是该离子液体在整个反应体系中的溶解性要明显好于 KOH,所以导致两者的实际催化活性差别不大。由此说明,该碱性离子液体具有一定的催化合成油酸甲酯的活性。

2.7 油酸甲酯的合成条件

碱性离子液体 [Nbmm]OH 催化合成油酸甲酯中反应条件对油酸转化率的影响见表 4。由表 4 可知,催化剂用量对油酸转化率的作用较为显著,当反应温度为 60 ℃、反应时间为 10 h、酸醇比为 1:6 时,离子液体的加入量由 5% 增加到 15% 时,油酸转化率能够从 62.4% 提高到 93.9%,继续增加催化剂用量,油酸转化率增加趋势放缓。这是由于催化剂用量增大后,催化活性中心增多,使反应能更有效的进行。酸醇比的改变对油酸转化率有一定影响,反应温度为 60 ℃、反应时间 10 h、离子液体用量为 15% (质量分数),当酸醇比为 1:1 时,油酸转化率为 57.5%,继续增加甲醇用量,油酸转化率持续增高,当酸醇比为 1:6 时,油酸转化率为 93.9%,继续增加该配比油酸的转化率增加趋势趋于平缓。这是因为酯交换反应为可逆反应过程,通过加入过量的甲醇可以增加反应物浓度,推动正反应的进行,从而增大脂肪酸甘油酯的转化率,提高生物柴油的产率。另外,由表 4 还可以看出,随反应时间的延长,油酸转化率明显提高。当反应 10 h,油酸转化率提高到 93.9%,继续反应,则油酸转化率基本不再变化,说明该酯化反应基本达到平衡。综合考虑,本实验选择在反应温度为 60 ℃、反应时间 10 h、催化剂加入量为 15%,酸醇比 1:6 的条件下合成油酸甲酯,此时油酸转化率为 93.9%。

表 4 油酸甲酯的合成条件

Table 4 Investigation of synthesis conditions of methyl oleate

Number	Catalyst addition amount $w/\%$	Reaction time t/h	Mol ratio of oleic acid and methanol	Oleic acid conversion rate $x/\%$
1	5	10	1:6	62.4
2	10	10	1:6	82.9
3	15	10	1:6	93.9
4	20	10	1:6	95.1
5	15	10	1:1	57.5
6	15	10	1:2	59.8
7	15	10	1:4	71.7
8	15	10	1:8	95.2
9	15	5	1:6	75.1
10	15	7	1:6	84.2
11	15	13	1:6	95.3

2.8 离子液体的重复使用性

本实验以 [Nbmm]OH 为催化剂,在反应温度

为 60 ℃、反应时间 10 h、催化剂加入量为 15%、酸醇比 1:6 的条件下利用合成油酸甲酯的酯化反应进行

该离子液体的重复性考察,以检验其稳定性,结果见图 4。由图 4 可以看出,离子液体具有良好的化学稳定性,当重复使用五次以后,油酸转化率没有明显降低,说明该离子液体在催化酯化反应中催化活性的稳定性较好,可以进行循环使用。

2.9 油酸甲酯色谱分析

通过色质联用仪分析合成酯化产物的化学结构,结果见图 5。

对比图 5(a)和图 5(b)可知,合成的油酸甲酯的质谱图与油酸甲酯的标准谱图的匹配度达 99%,从而进一步验证了合成的油酸甲酯的化学结构。

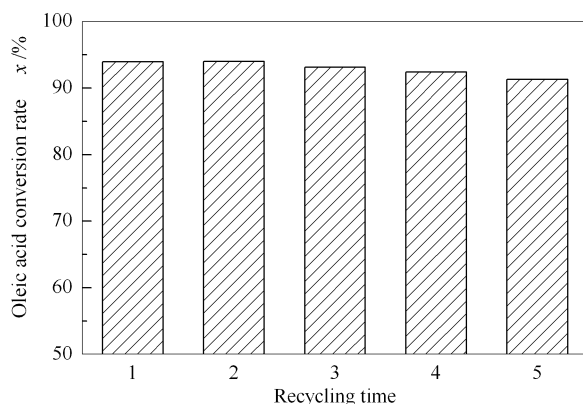


图 4 离子液体[Nbmm]OH 的重复使用性
Figure 4 Recycling ability tests of [Nbmm]OH

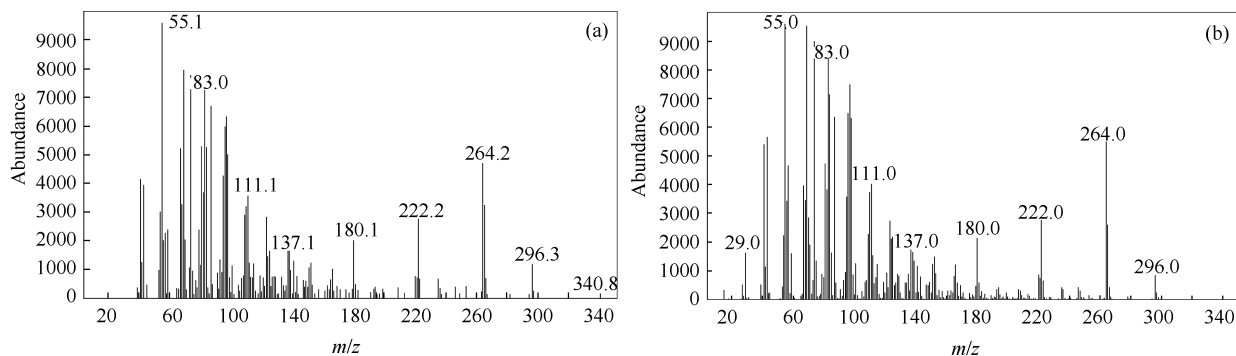


图 5 油酸甲酯的质谱图

Figure 5 A mass spectra of oleic acid methyl oleate
(a): mass spectrum of oleic acid methyl ester prepared;
(b): standard mass spectrum of oleic acid methyl ester

3 结 论

制备了离子液体[Nbmm]OH,通过 FT-IR 和元素分析确认其结构。该离子液体能够与强极性溶剂互溶,其水溶液的碱性也较强。离子液体[Nbmm]OH 催化油酸酯化反应的最佳条件是,反应温度为 60 ℃、反应时间为 10 h、酸醇物质的量比为 1:6、催

化剂加入量为原料总质量的 15%,此时,油酸转化率能够达到 90% 以上,并通过色质联用分析确认油酸甲酯的结构,与谱库标准物匹配度达 99%。[Nbmm]OH 具有良好的稳定性,能够重复使用,可作为浓硫酸等传统液体酸催化剂的替代品,具有一定的工业应用前景。

参考文献

- [1] FARRELL A E, PLEVIN R J, TURNER B T, JONES A D, OHARE M, KAMMEN D M. Ethanol can contribute to energy and environmental goals[J]. *Science*, 2006, **311**(5760): 506-508.
- [2] 汪海波, 徐群英. 几种生物柴油的制备及其流变学性能的比较[J]. *燃料化学学报*, 2008, **36**(5): 570-576.
(WANG Hai-bo, XU Qun-ying. Preparation of several bio-diesels and analysis of their rheological behavior[J]. *Journal Fuel Chemistry and Technology*, 2008, **36**(5): 570-576.)
- [3] 姚建, 李为民, 杨洪丽. 固体碱法制备生物柴油组分生成动力学[J]. *安徽农业科学*, 2008, **36**(5): 1747, 1795.
(YAO Jian, LI Wei-min, YANG Hong-li. Formation kinetics of bio-diesel component prepared by solid base catalysis[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2008, **36**(5): 1747, 1795.)
- [4] 孙华, 李胜清, 陈浩, 刘俊超, 薛爱芳, 刘汉兰. 1-烷基-3-甲基咪唑硫酸氢盐催化油酸甲酯的研究[J]. *武汉工程大学学报*, 2009, **31**(1): 25-28.
(SUN Hua, LI Sheng-qing, CHEN Hao, LIU Jun-chao, XUE Ai-fang, LIU Han-lan. Study on synthesis of methyl oleate catalyzed by 1-alkyl-3-methylimidazolium hydrosulfate[J]. *Journal of Wuhan Institute of Chemical Technology*, 2009, **31**(1): 25-28.)
- [5] 石家华, 孙逊, 杨春和, 高青雨, 李永航. 离子液体研究进展[J]. *化学通报*, 2002, **65**(4): 243-250.
(SHI Jia-hua, SUN Xun, YANG Chun-he, GAO Qing-yu, LI Yong-fang. The research development of ionic liquid[J]. *Chemistry Online*, 2002, **65**(4): 243-250.)

- [6] 王均凤, 张锁江, 陈慧萍, 李闲, 张密林. 离子液体的性质及其在催化反应中的应用[J]. 过程工程学报, 2003, **3**(2): 177-185.
(WANG Jun-feng, ZHANG Suo-jiang, CHEN Hui-ping, LI Xian, ZHANG Mi-lin. Properties of ionic liquids and its applications in catalytic reactions[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2003, **3**(2): 177-185.)
- [7] MACFARLANE D R, PRINGLE J M, JOHANSSON K M, FORSYTH S A, FORSYTH M. Lewis base ionic liquids[J]. Chem Commun, 2006, (18): 1905-1917.
- [8] LUO S-P, XU D-Q, YUE H-D, WANG L-P, YANG W-L, XU Z-Y. Synthesis and properties of novel chiral-amine-functionalized ionic liquids[J]. Tetrahedron: Asymmetry, 2006, **17**(13): 2028-2033.
- [9] YUAN X L, ZHANG S J, LU X M. Hydroxyl ammonium ionic liquids: Synthesis, properties, and solubility of SO₂[J]. J Chem Eng Data, 2007, **52**(2): 596-599.
- [10] LUO S-Z, MI X-L, ZHANG L, LIU S, XU H, CHENG J-P. Functionalized ionic liquids catalyzed direct aldol reactions[J]. Tetrahedron, 2007, **63**(9): 1923-1930.
- [11] REN Y M, CAI C. Iodine catalysis in aqueous medium: An improved reaction system for Knoevenagel and Nitroaldol condensation[J]. Catal Lett, 2007, **118**(1/2): 134-138.
- [12] XU J-M, QLAN C, LIU B-K, WU Q, LIN X-F. A fast and highly efficient protocol for Michael addition of N-heterocycles to α , β -unsaturated compound using basic ionic liquid [bmim]OH as catalyst and green solvent[J]. Tetrahedron, 2007, **63**(4): 986-990.
- [13] 张爱华, 张玉军, 李昌珠, 李培旺, 陈金良, 肖志红. 新型碱性离子液体催化蓖麻油制备生物柴油[J]. 应用化工, 2009, **38**(2): 167-170, 177.
(ZHANG Ai-hua, ZHANG Yu-jun, LI Chang-zhu, LI Pei-wang, CHEN Jin-liang, XIAO Zhi-hong. Synthesis of biodiesel using new basic ionic liquid as catalyst[J]. Applied Chemical Industry, 2009, **38**(2): 167-170, 177.)
- [14] 王娜. 碱性离子液体的合成及在生物柴油制备中的应用[D]. 西安: 长安大学, 2011.
(WANG Na. Study on the synthesis of basic ionic liquid and its applications for biodiesel production[D]. Xi'an: Changan University, 2011.)
- [15] 李雪菲. 新型碱性离子液体的合成及其催化制备生物柴油的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2011.
(LI Xue-fei. Synthesis of a new basic ionic liquid and its application in catalyzing preparation of biodiesel[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2011.)