

文章编号:1674-2869(2009)01-0025-04

1-烷基-3-甲基咪唑硫酸氢盐催化油酸甲酯的研究

孙 华,李胜清,陈 浩,刘俊超,薛爱芳,刘汉兰*

(华中农业大学理学院,湖北 武汉 430070)

摘 要:为寻找高活性催化剂,制备了5种甲基咪唑类硫酸氢盐离子液体([C_nMIm]HSO₄, n=0,2,4,6,8),测定了其酸性强度,研究了其酯化催化性能。结果表明:在这5种离子液体中,1-己基-3-甲基咪唑硫酸氢盐([C₆MIm]HSO₄)催化酯化反应效果最佳,其反应条件是:反应时间14 h,反应温度为90 ℃,n(甲醇):n(油酸)-2.5:1,催化剂用量为酸重的8%,油酸甲酯的产率可达91%以上,产物易于纯化,离子液体重复使用了6次仍显示出良好的催化效果。在温和的实验条件下,[C₆MIm]HSO₄对油酸的酯化反应显示出良好的催化活性。

关键词:酸性离子液体;制备;催化性能;油酸;酯化反应

中图分类号:O 621.22

文献标识码:A

0 引 言

组成油脂的脂肪酸中油酸含量很高,其中菜籽油为32%,花生油为46.8%、芝麻油为40.4%^[1]。研究油酸的酯化反应,对于直接使用高酸值油料为原料制备生物柴油具有重要意义。

在工业生产中,合成酯一般采用硫酸作催化剂。因其存在严重不良副反应,影响酯化产物的纯度,且强酸容易腐蚀设备、污染环境^[2]。开发新型、高效的酯催化剂成为化学工作者的研究热点之一,国内外学者相继开展了相关的研究工作,并取得了一定进展。

室温离子液体作为一类环境友好的溶剂和新型催化剂,已在众多有机反应中表现出优异的催化特性,得到广泛的应用,特别是近几年来研究开发的酸性离子液体有望替代传统的酸催化剂。酸性离子液体可分为Lewis酸和Brönsted酸两类。Lewis酸性离子液体(如[BMIm]Cl/AlCl₃)因其对水十分敏感^[3],导致其酸性强度不稳定,影响其催化活性,因而限制了其在酯化反应中的应用。Brönsted酸功能化离子液体具有无机液体酸和固体酸的优点:不仅流动性好,酸性密度高、酸强度分布均匀;而且对水稳定,热稳定性高,没有挥发性,可以重复使用,对环境友好。同时其酸性强度可以根据需要进行调节,从而有利于对其催化机理的深入研究和催化剂的优化^[4]。

David等^[5]合成了Brönsted酸功能化离子液体,考察了其酯化催化性能,酯的产率超过81%,且循环使用四次后,离子液体催化效率仍保持不变。Abdol等^[6]考察了1-丁基-3-甲基咪唑硫酸氢盐离子液体在110 ℃催化丙酸和异戊醇的酯化反应,其酯的产率超过了80%。Gu等^[7]合成的磺酸类咪唑酸性离子液体,在90 ℃~150 ℃,催化脂肪酸与烯烃反应制备酯类化合物,脂肪酸的转化率均超过70%。这些研究为开发低能耗、环境友好的新型酯化反应催化剂,提供了参考依据。

本研究为了寻找催化活性高的催化剂,合成了一共5种1-烷基-3-甲基咪唑硫酸氢盐离子液体([C_nMIm]HSO₄, n=0,2,4,6,8),以¹H NMR对其结构进行了表征,测定了其酸性强度,研究了5种离子液体酯化催化性能。结果表明,其中[C₆MIm]HSO₄的催化酯化效果最好。实验中,笔者以[C₆MIm]HSO₄为催化剂,研究了反应时间、反应温度、醇酸摩尔比、催化剂用量等条件对酯化反应的影响。[C_nMIm]HSO₄催化油酸与甲醇的酯化反应,具有产物分离简单,无污染,离子液体易于回收等优点,具有工业化应用前景。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

Avatar330型傅立叶红外分光光度计,美国尼高力(Nicolet)公司生产;AV400核磁共振波谱仪,瑞士Bruker公司生产;GC6890型气相色谱仪,美

收稿日期:2008-03-04

基金项目:武汉市晨光计划(200750731280)资助项目

作者简介:孙 华(1981-),男,山东潍坊人,硕士研究生,研究方向:离子液体合成研究。

指导老师:刘汉兰,教授,硕士生导师,研究方向:绿色化学,有机合成。*通信联系人

国安捷伦科技有限公司生产。

油酸、N-甲基咪唑、溴代乙烷、溴代正丁烷、溴代正己烷、溴代正辛烷,均为分析纯,且均为国药集团化学试剂有限公司生产;甲醇、乙酸乙酯、丙酮、浓硫酸,分析纯,天津市博迪化工有限公司生产;NaHSO₄·H₂O,分析纯(使用前脱水处理),上海市振兴化工有限公司生产。

1.2 离子液体的制备

1.2.1 离子液体[C₀MIm]HSO₄的合成 取 0.1 mol N-甲基咪唑于两颈烧瓶中,缓慢滴加 0.1 mol 浓硫酸,80 ℃ 磁力搅拌 12 h. 产物用 30 mL 乙醚洗涤 3 次,蒸馏回收乙醚,70 ℃ 真空干燥 8 h,得粘稠液体[C₀MIm]HSO₄。

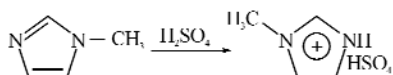
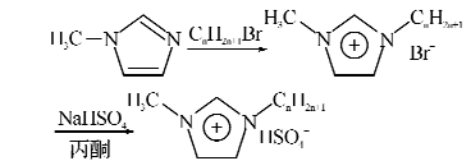


图 1 [C₀MIm]HSO₄的合成路线

Fig. 1 Synthesis routes of [C₀MIm]HSO₄

1.2.2 离子液体[C_nMIm]HSO₄的合成^[8] 取 0.1 mol N-甲基咪唑于两颈烧瓶中,缓慢滴加 0.1 mol 溴代烷烃,80 ℃,磁力搅拌 5 h. 产物用 30 mL 乙醚洗涤 3 次,蒸馏回收乙醚,70 ℃ 真空干燥 8 h,得淡黄色粘稠离子液体[C_nMIm]Br。



注: $n=2, 4, 6, 8$ 。

图 2 [C_nMIm]HSO₄的合成路线

Fig. 2 Synthesis routes of [C_nMIm]HSO₄

取 40 mL 丙酮溶解 0.05 mol [C_nMIm]Br,加入等量 NaHSO₄,80 ℃,磁力搅拌 12 h. 将产物减压过滤,以除去 NaBr,蒸馏回收溶剂. 用 CH₂Cl₂洗涤产品,蒸馏回收 CH₂Cl₂,70 ℃ 真空干燥 8 h,得黄褐色粘稠离子液体[C_nMIm]HSO₄。

1.3 油酸甲酯的制备

将油酸、甲醇和离子液体以一定比例加入 100 mL 烧瓶中,在设定的反应温度下反应一定时间后,将产物转入分液漏斗,静置分层,分液. 上层为油酸甲酯,下层为离子液体、甲醇和水的混合物. 将下层液体减压蒸馏,除去甲醇和水,以回收离子液体. 将回收物在 80 ℃ 真空干燥 4 h,重新用于催化反应。

1.4 油酸甲酯的检测方法

Agilent GC6890 气相色谱仪, FID 检测器, 键合聚乙二醇毛细管(25 m × 0.20 mm × 0.20 μm), 柱温 210 ℃, 载气: N₂, 0.5 mL/min. 检测器温度:

250 ℃; 进样口温度: 250 ℃. 进样量 1 μL. 油酸甲酯产率由气相色谱数据工作站提供。

2 结果与讨论

2.1 [C_nMIm]HSO₄的结构表征

5 种离子液体以 IR 和¹HNMR 表征其结构. 以 [C₆MIm]HSO₄ 为例, 其 IR 与¹HNMR 数据如下:

IR(KBr 压片), σ/cm^{-1} : 3436 cm^{-1} (OH 伸缩振动), 3345 cm^{-1} (N—H 伸缩振动峰), 3150 cm^{-1} (=C—H 伸缩振动峰), 2870 cm^{-1} (C—H 的伸缩振动峰), 1631 cm^{-1} , 1680 cm^{-1} (—C=C—, C=N 伸缩振动峰), 887 cm^{-1} 和 590 cm^{-1} (=C—H 面外弯曲振动峰)。

¹HNMR(400 MHz, D₂O), δ/ppm : δ : 8.697 (1H, s, NCHN), 8.205 (1H, s, HSO₄⁻), 7.453 (1H, t, NCHICIN), 7.402 (1H, t, NCHICIN), 4.170 [2H, t, NCH₂(CH₂)₄CH₃], 3.865 (3H, s, NCH₃), 1.276 ~ 1.851 [8H, m, NCH₂(CH₂)₄CH₃], 0.837 [3H, t, NCH₂(CH₂)₄CH₃].

2.2 酸性强度

由于羧酸与醇的酯化反应是酸催化机理, 离子液体的酸性强度对酯化反应的效果产生直接影响. 为此, 考察了在 20 ℃, 标准大气压下, 以水作溶剂, 离子液体的酸性强度以 pH 表示, 结果如图 3 所示。

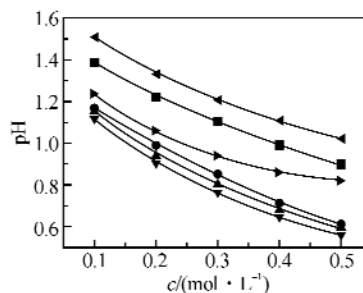


图 3 不同浓度[C_nMIm]HSO₄的酸度

Fig. 3 Acidities of aqueous solutions of [C_nMIm]HSO₄

注: ▽—[C₆MIm]HSO₄; ▲—[C₄MIm]HSO₄; ●—[C₂MIm]HSO₄; ■—NaHSO₄; ◀—[C₀MIm]HSO₄。

结果表明, 在 0.1~0.5 mol·L⁻¹ 的浓度范围内, [C_nMIm]HSO₄ 酸性强弱次序为: [C₆MIm]HSO₄ > [C₄MIm]HSO₄ > [C₂MIm]HSO₄ > NaHSO₄ > [C₀MIm]HSO₄ > [C₈MIm]HSO₄。其原因为: [C_nMIm]⁺ 离子所带电荷数相同, 咪唑环上烷基链长不同, 则阳离子半径不同, 从而使溶液中 [C_nMIm]⁺ 与 HSO₄⁻ 之间的静电力有差异. 而且, [C₀MIm]HSO₄ 阳离子半径最小, [C₀MIm]⁺ 与 HSO₄⁻ 之间的静电力最强, 两者以紧密离子对形式存在, 游离 HSO₄⁻ 的量减少, 降低了 HSO₄⁻ 的有效电离. 随着碳链的增长, [C_nMIm]⁺ 的离子半

径增大, $[C_n\text{MIm}]^+$ 与 HSO_4^- 之间的静电力减弱, 溶液中游离 HISO_4 的量增多, 其电离程度增大, 离子液体的酸性表现为随碳链增长而增强. 但是 $[C_8\text{MIm}]^+$ 离子烷基的空间效应和疏水效应使其水溶性大为降低, HSO_4^- 的有效电离度降低, 从而表现为 $[C_8\text{MIm}]\text{HSO}_4$ 的酸度最弱.

2.3 离子液体催化活性的比较

图4反映了不同离子液体催化酯化反应的能力. 反应条件均为 $n(\text{甲醇})/n(\text{油酸}) = 1.5:1$ 、时间 16 h、温度为 80°C 、催化剂用量为酸重的 8%.

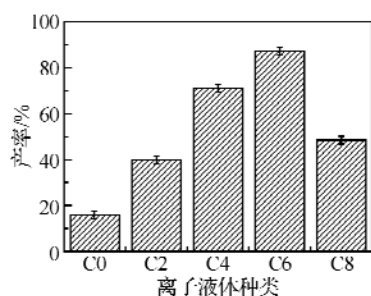


图4 离子液体种类对酯化反应的影响

Fig. 4 Effect of ionic liquid types on esterification

结果表明, 5种离子液体中, 以 $[C_6\text{MIm}]\text{HSO}_4$ 催化酯化反应的能力最强. 其催化酯化反应的活性顺序为 $[C_6\text{MIm}]\text{HSO}_4 > [C_4\text{MIm}]\text{HSO}_4 > [C_8\text{MIm}]\text{HSO}_4 \approx [C_2\text{MIm}]\text{HSO}_4 > [C_0\text{MIm}]\text{HSO}_4$. 酯化反应是酸催化反应, 催化剂酸性越强, 催化能力越强, 此顺序与其酸性强度有所差异, 可能由于反应的非水体系所致.

因此, 在后续研究中, 均以 $[C_6\text{MIm}]\text{HSO}_4$ 为催化剂, 研究影响油酸和甲醇酯化反应的各种因素.

2.4 $[C_6\text{MIm}]\text{HSO}_4$ 对油酸酯化反应的影响

2.4.1 时间对酯化反应的影响 设定反应温度为 80°C , 反应物的摩尔比和催化剂用量不变, 改变反应时间, 考察其对油酸甲酯产率的影响, 结果如图5所示. 图5表明, 随着反应时间的增加, 产物中的油酸甲酯的含量逐渐增加. 当反应 14 h 以后, 反应转化率没有明显提高, 这表明反应体系已经基本达到平衡.

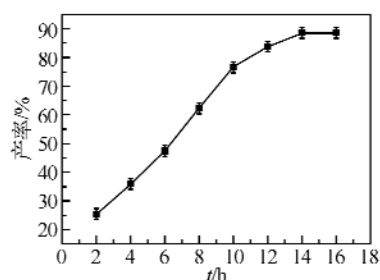


图5 反应时间对酯化反应的影响

Fig. 5 Effects of reaction time on esterification

2.4.2 温度对酯化反应的影响 固定反应时间

为 14 h, 醇酸摩尔比和离子液体用量不变, 改变反应温度, 考察其对酯化反应的影响, 结果如图6所示. 图6表明, 随着反应温度的升高, 反应产率迅速增大. 当反应温度为 90°C 时, 油酸甲酯的产率可达 90% 以上. 随着温度的继续升高, 产率趋于平缓, 故其最佳温度为 90°C .

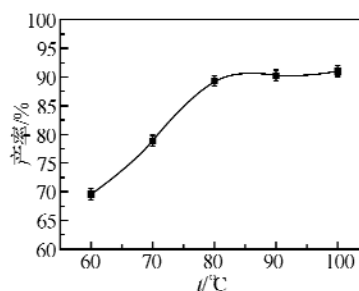


图6 反应温度对酯化反应的影响

Fig. 6 Effect of reaction temperature on esterification

2.4.3 醇酸摩尔比对酯化反应的影响 设定反应时间为 14 h、反应温度为 90°C 、催化剂用量为酸质量的 8% 时, 改变醇酸摩尔比, 考察其对酯化反应的影响, 结果如图7所示.

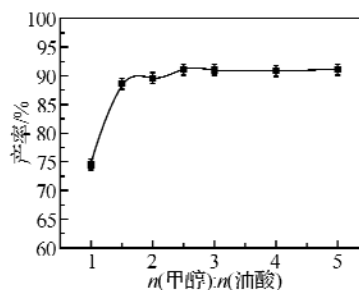


图7 醇酸摩尔比对酯化反应的影响

Fig. 7 Effect of $n(\text{Methanol}) : n(\text{Oleic Acid})$ on esterification

由图7可以看出, 当油酸用量一定, 随着甲醇用量的增加, 油酸甲酯的含量逐渐增加. 当醇酸摩尔比为 2.5:1 时, 油酸甲酯的产率可达 91% 以上, 继续提高甲醇的用量, 产率变化不大.

2.4.4 离子液体用量对酯化反应的影响

设定反应时间为 14 h、反应温度为 90°C 、醇酸的摩尔比为 2.5:1, 改变 $[C_6\text{MIm}]\text{HSO}_4$ 用量, 考察其对酯化反应的影响. 实验中, 随着催化剂用量的增加, 油酸甲酯的产率不断提高. 发现当催化剂 $[C_6\text{MIm}]\text{HSO}_4$ 用量为油酸质量 8% 时, 随着催化剂用量的继续增加油酸甲酯产率变化不大.

综上所述, 以 $[C_6\text{MIm}]\text{HSO}_4$ 为催化剂, 在温度为 90°C , 醇酸摩尔比 $[n(\text{甲醇}) : n(\text{油酸})]$ 为 2.5:1, 催化剂用量为酸重的 8%, 经过 14 h 反应, 油酸甲酯产率可达 91% 以上.

2.5 离子液体 $[C_6\text{MIm}]\text{HSO}_4$ 的稳定性

为了考察离子液体的稳定性, 对其进行了循环使用实验, 结果如图8所示. 实验结果表明, 离

子液体具有良好的化学稳定性,重复使用了 6 次以后,油酸甲酯的产率变化不大.因此,离子液体 $[\text{C}_6\text{MIm}]\text{HSO}_4$ 是适合多次重复使用的稳定催化剂.

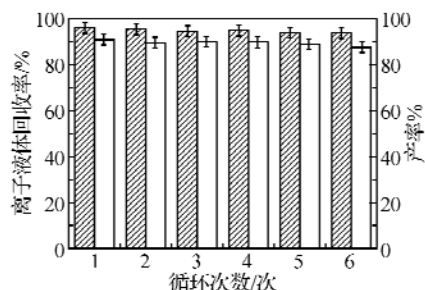


图 8 $[\text{C}_6\text{MIm}]\text{HSO}_4$ 的重复使用

Fig. 8 Recycle use of $[\text{C}_6\text{MIm}]\text{HSO}_4$ in esterification

3 结 语

a. 5 种甲基咪唑硫酸氢盐离子液体中,以 1-己基-3-甲基咪唑硫酸氢盐 ($[\text{C}_6\text{MIm}]\text{HSO}_4$) 离子液体的酸性最强,其酯化催化能力也最强.而 $[\text{C}_6\text{MIm}]\text{HSO}_4$ 催化油酸酯化反应的最佳条件是:反应时间 14 h,反应温度 90 $^{\circ}\text{C}$,醇酸摩尔比为 2.5:1,催化剂用量为酸重的 8%,油酸甲酯的产率可达 91% 以上.

b. $[\text{C}_6\text{MIm}]\text{HSO}_4$ 具有良好的稳定性,可重复使用,符合绿色化学的要求,具有良好的工业应用前景.

参考文献:

- [1] 魏明. 常见植物油鉴别及掺伪的气相色谱新检测法[J]. 食品科学, 2003, 24(12): 103-107.
- [2] 毛立新. $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2/\text{C}$ 催化合成硬脂酸甲酯的研究[J]. 辽宁化工, 2002, 31(1): 14-16.
- [3] Laine G, Ivan H, Robert D. 1-Ethyl-3-methylimidazolium halogenoaluminate ionic liquids as reaction media for the acylative cleavage of ethers[J]. Tetrahedron Letters, 2000, 41: 1343-1346.
- [4] Tomonori Y, Satomi I, Hideo T. Efficient esterification of carboxylic acids and phosphonic acids with trialkyl orthoacetate in ionic liquid[J]. Tetrahedron, 2006, 62: 1309-1317.
- [5] David C, Forbes, Kristin J, et al. Brønsted acidic ionic liquids: the dependence on water of the Fischer esterification of acetic acid and ethanol[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2004, 214: 129-132.
- [6] Abdol R, Hajipour, Leila K, et al. Brønsted acidic ionic liquid as an efficient catalyst for chemoselective synthesis of 1, 1-diacetates under solvent-free conditions[J]. Catalysis Communications, 2008, 9: 89-96.
- [7] Gu Y L, Shi F, Deng Y Q. Esterification of aliphatic acids with olefin promoted by Brønsted acidic ionic liquids[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2004, 212: 71-75.
- [8] 孙华, 李胜清, 付健健, 等. 超声波辅助合成离子液体及其性能研究[J]. 武汉工程大学学报, 2007, 29(3): 14-17.

Study on synthesis of methyl oleate catalyzed by 1-alkyl-3-methylimidazolium hydrosulfate

SUN Hua, LI Sheng-qing, CHEN Hao, LIU Jun-chao, XUE Ai-fang, LIU Han-lan*

(College of Science, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

Abstract: Five acidic ionic liquids with an hydrogen sulfate acid group were synthesized ($[\text{C}_n\text{MIm}]\text{HSO}_4$, $n=0, 2, 4, 6, 8$). Their acidity was studied. Their application in esterification utilizing oleic acid and methanol was explored. The experimental results showed 1 hexyl 3 methyl Imidulium hydrogen sulphate ($[\text{C}_6\text{MIm}]\text{HSO}_4$) was the best catalyst of acidic ionic liquid in esterification. Under optimal esterification conditions: $n(\text{methanol}) : n(\text{oleic acid}) = 2.5 : 1$, $m(\text{oleic acid}) : m([\text{C}_6\text{MIm}]\text{HSO}_4) = 1 : 0.08$, temperature 90 $^{\circ}\text{C}$ and time 14 h, mass fraction of fatty acid methyl ester could reach more than 91%. The ionic liquids were stable and could be reused. Methyl oleate was separated from raw material easily; even if ionic liquid was reused beyond 6 times, the conversion of esterification did not decrease.

Key words: acid ionic liquids; synthesise; catalyze; oleic acid; esterification

本文编辑: 张 瑞