

油脂化工

BaFe₁₂O₁₉@(CaO-CaAl₁₂O₁₉) 磁性固体碱 催化甘油制备碳酸甘油酯

朱梦楠, 范明明, 张萍波, 蒋平平

(江南大学 化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214122)

摘要:以九水硝酸铁、硝酸钡为原料采用溶胶凝胶法得到 BaFe₁₂O₁₉ 前驱体, 焙烧浸渍勃姆石溶胶后分散于 Ca(NO₃)₂·4H₂O 溶液, 采用沉淀法合成了磁性固体碱催化剂 BaFe₁₂O₁₉@(CaO-CaAl₁₂O₁₉)。对其进行了磁滞回线、X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电镜(TEM)、CO₂-TPD 表征。将制得的磁性固体碱催化剂应用于甘油和碳酸二甲酯的酯交换反应, 考察反应条件对产物收率的影响。结果表明: 催化剂有较强的碱强度且活性位包裹均匀、有较好的磁性; 在 $m(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) : m(\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} @ \text{AlOOH}) = 5 : 1$ 、反应温度 85 °C、反应时间 2.5 h、 $n(\text{甘油}) : n(\text{碳酸二甲酯}) = 1 : 5$ 、催化剂用量 5% 条件下, 甘油转化率达到 99.43%, 碳酸甘油酯收率达到 99.38%。

关键词: 甘油; 磁性固体碱; 酯交换反应; BaFe₁₂O₁₉@(CaO-CaAl₁₂O₁₉)

中图分类号: TQ645; Q626

文献标识码: A

文章编号: 1003-7969(2018)06-0056-06

Preparation of glycerol carbonate from glycerol catalyzed by magnetic solid base BaFe₁₂O₁₉@(CaO-CaAl₁₂O₁₉)

ZHU Mengnan, FAN Mingming, ZHANG Pingbo, JIANG Pingping

(School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

Abstract: BaFe₁₂O₁₉ precursor was obtained by sol-gel method using iron nitrate nonahydrate and barium nitrate as raw materials, and BaFe₁₂O₁₉ was obtained after calcination. BaFe₁₂O₁₉ was impregnated with boehmite sol and dispersed in calcium nitrate tetrahydrate solution and then the magnetic solid base catalyst BaFe₁₂O₁₉@(CaO-CaAl₁₂O₁₉) was synthesized by precipitation method. The catalyst was characterized by magnetic hysteresis loop, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and CO₂-TPD. The prepared magnetic solid base catalyst was applied to the transesterification reaction of glycerol and dimethyl carbonate to investigate the effect of different reaction conditions on the yield of the product. The results showed that the catalyst had strong alkali strength and the active site was wrapped evenly and had better magnetic properties. Under the conditions of $m(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) : m(\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} @ \text{AlOOH}) = 5 : 1$, reaction temperature 85 °C, reaction time 2.5 h, $n(\text{glycerol}) : n(\text{dimethyl carbonate}) = 1 : 5$ and catalyst dosage 5%, the conversion of glycerol reached 99.43%, and the yield of glycerol carbonate reached 99.38%.

Key words: glycerol; magnetic solid base; transesterification; BaFe₁₂O₁₉@(CaO-CaAl₁₂O₁₉)

收稿日期: 2017-10-18; 修回日期: 2018-03-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(21306063); 江苏省自然科学基金项目(BK20130123)

作者简介: 朱梦楠(1992), 女, 硕士研究生, 研究方向为油脂化工与催化转化(E-mail) 1336445989@qq.com。

通信作者: 张萍波, 副教授, 博士(E-mail) pingbozhang@126.com。

为了尽量减少 CO₂ 的排放, 寻求环境友好的可替代能源成为全球讨论的主题^[1]。生物柴油作为化石燃料的有利替代品得到广泛关注。21 世纪以来, 生物柴油产业迅猛发展为生物柴油的生产带来了大量的联产甘油, 需要进行环境友好处理以避免

环境问题^[2-3]。将甘油再利用,制成具有高附加值的碳酸甘油酯成为有重要价值的解决方案。碳酸甘油酯因其低毒、低蒸发率、低可燃性及高稳定性被认为是一种绿色溶剂^[4],可用于油漆、涂料、聚氨酯泡沫体和化妆品工业^[5]。以甘油为反应物合成碳酸甘油酯的方法有酯交换法^[6]、尿素醇解法^[7]、光气法^[8]、CO₂或CO氧化法^[9],其中酯交换法为主要的合成方法。常用的催化剂主要有碱土金属氧化物^[10]、复合金属氧化物^[11]、离子液体^[12]等非均相催化剂,以及碳酸钾^[13]、氢氧化钠^[14]、甲醇钠^[15]等均相催化剂。以固体碱为催化剂的酯交换法合成碳酸甘油酯是一种重要的方法,其反应条件温和、收率高并且副产物少^[6]。CaO具有廉价易得且催化活性高的优点常用作酯交换反应的催化剂^[16],但是CaO在甘油体系中难以分离。为了解决催化剂难分离的问题,具有磁性的易分离催化剂得到人们的关注^[17-18]。

本文以九水硝酸铁、硝酸钡为主要原料,采用溶胶凝胶法合成了BaFe₁₂O₁₉前驱体,焙烧后得到BaFe₁₂O₁₉。以BaFe₁₂O₁₉为磁核、CaO-CaAl₁₂O₁₉为活性组分合成了BaFe₁₂O₁₉@(CaO-CaAl₁₂O₁₉)固体碱,将其用于甘油和碳酸二甲酯的酯交换反应,有较高的催化活性。

1 材料与方法

1.1 实验材料

九水硝酸铁、硝酸钡、一水合柠檬酸、四水硝酸钙、甘油、乙醇、六甲基二硅胺烷、三甲基氯硅烷,均为分析纯;异丙醇铝,化学纯;碳酸二甲酯(DMC)、四甘醇,均为分析纯。

德国布鲁克D8-Advance X射线衍射仪;日本电子株式会社JEM-2100型透射电镜;AMI-200型CO₂程序升温吸脱附;日本日立株式会社S-4800场发射扫描电子显微镜;美国Lakeshore公司7400型振动样品磁强计。

1.2 实验方法

1.2.1 催化剂的制备

BaFe₁₂O₁₉的制备采用溶胶凝胶法^[19]。将25 mmol一水合柠檬酸溶于20 mL去离子水,记为溶液A。将20 mmol九水硝酸铁和4 mmol硝酸钡溶于80 mL去离子水,65℃搅拌5 min,得到澄清溶液B。将溶液A缓慢滴加至溶液B,搅拌30 min,提高温度至105℃使水分蒸发并形成凝胶。得到的凝胶110℃彻夜干燥,研磨后在马弗炉中800℃焙烧2 h得到磁核BaFe₁₂O₁₉。

将11.3 g异丙醇铝溶于100 mL去离子水,

85℃搅拌20 min。1 mol/L的HNO₃缓慢滴加到溶液中以引发异丙醇铝水解,保持pH为3~4,85℃搅拌2 h。旋蒸除水后80℃干燥得到固体勃姆石,研磨备用。将3.8 g勃姆石分散于80 mL水,搅拌1 h,缓慢滴加1 mol/L的HNO₃ 6 mL,回流6 h,缓慢冷却至室温得到AlOOH溶胶。剧烈搅拌下将BaFe₁₂O₁₉分散于AlOOH溶胶中,搅拌1 h,磁分离并无水乙醇洗涤,60℃干燥30 min。此过程重复4次,得到BaFe₁₂O₁₉@AlOOH^[20]。

取1 g BaFe₁₂O₁₉@AlOOH在剧烈搅拌下分别分散于含四水硝酸钙3~7 g的70 mL水溶液中,缓慢滴加27~60 mL的NaOH(1 mol/L)溶液,滴加完毕后搅拌30 min,65℃静置18 h。得到的固体用无水乙醇洗涤3次,80℃彻夜干燥,在马弗炉中700℃焙烧3 h得到一系列磁性固体碱催化剂BaFe₁₂O₁₉@(CaO-CaAl₁₂O₁₉)。在没有浸渍AlOOH条件下按照同样的方法制备对比催化剂BaFe₁₂O₁₉@CaO。

1.2.2 催化剂的表征

X射线衍射(XRD)检测使用Cu K α 射线, $\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$,管电流40 mA,管电压40 kV,扫描速度4(°)/min,扫描范围10°~90°,步长0.02°。

磁性检测采用7400型振动样品磁强计对催化剂的磁强度进行表征和分析。

CO₂-TPD利用AMI-200型CO₂程序升温吸脱附(CO₂脱附曲线以10℃/min从100~800℃)进行分析,样品在300℃惰性气氛下吹扫2 h,降温到50℃,在CO₂/Ar(N₂)气氛下,吸附2 h(或者至饱和),然后通入50 mL/min Ar(或N₂)吹扫1 h,在50 mL/min的Ar(N₂)气氛下,从50℃升温到800℃,升温速率为10℃/min。

采用S-4800场发射扫描电子显微镜(SEM)观察催化剂的表面结构和形貌。

用JEM-2100型透射电镜(TEM)观察物质内部的微观结构。

1.2.3 催化酯交换反应

一定量的甘油、DMC及催化剂混合加入50 mL圆底烧瓶中,在一定温度下反应一定时间。反应结束后自然冷却,磁分离除去催化剂。将清液加入六甲基二硅胺烷及三甲基氯硅烷进行硅烷化处理^[21],并加入四甘醇作为内标物振荡摇匀,静置后取上层清液进行气相色谱分析。采用气相色谱测定反应后甘油剩余量及碳酸甘油酯的生成量。按照甘油和碳酸甘油酯标准样品与四甘醇的线性关系式,进一步计算得出反应物转化率和产物收率^[18]。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的 XRD 分析

对 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ @AIOOH 质量比(简称钙核质量比,下同)5:1 的 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ @($\text{CaO}-\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$) 催化剂(下同)及 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 、 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ @AIOOH 进行表征。其 XRD 图谱如图 1 所示。

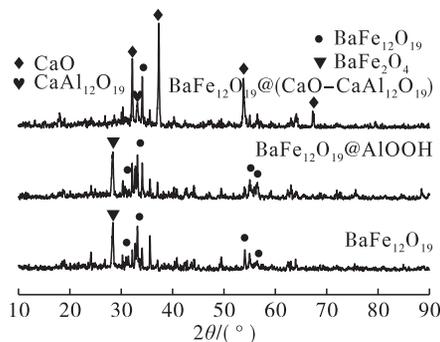


图 1 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 、 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ @AIOOH 及 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ @($\text{CaO}-\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$) 的 XRD 图谱

从图 1 可以看出,制备的 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 出现了典型的 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 特征峰,分别与 2θ 值 32.148° 、 34.089° 、 53.840° 、 55.005° (JCPD 39-1433) 对应,且强度较高,说明成功制备了 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$,并且其中出现了 BaFe_2O_4 特征峰。 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ @AIOOH 与 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的 XRD 谱图对比,谱图无明显差异,表明了 AIOOH 的无定型结构。 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ @($\text{CaO}-\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$) 的 XRD 谱图中出现了与 2θ 值 32.199° 、 37.359° 、 53.859° 、 63.378° 相对应的 CaO 特征峰,且峰强度大,说明催化剂主体为 CaO 。谱图中出现了 $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ 特征峰,其 2θ 值为 34.159° (JCPD 25-0122),因其峰强度较低,说明其在催化剂中含量较小。

2.2 催化剂的磁性分析

图 2 为磁核 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 及 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ @($\text{CaO}-\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$) 的磁滞回线,给出了磁性固体碱催化剂在包裹氧化物前后的磁性强弱。

从图 2 可以看出, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 磁核有良好的磁性,饱和磁化量为 20 emu/g 。在包裹了活性组分($\text{CaO}-\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$)后磁性稍微有所降低但仍有较好的磁

性,饱和磁化量可达 15 emu/g ,能保证催化剂在磁场下实现很好的磁分离。

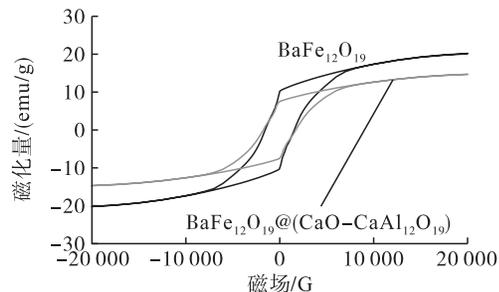


图 2 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 及 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ @($\text{CaO}-\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$) 的磁滞回线

2.3 催化剂的 CO_2 -TPD 分析(见图 3)

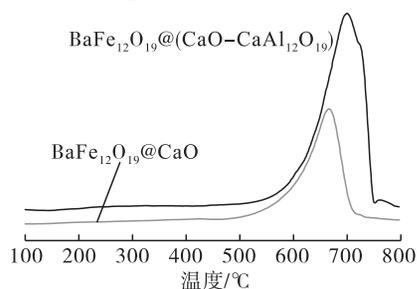


图 3 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ @CaO 及 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ @($\text{CaO}-\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$) 的 CO_2 -TPD 曲线

催化剂的碱强度和碱量由 CO_2 -TPD 进行测定, CO_2 脱附峰温度越高催化剂碱强度越大;脱附峰的峰面积越大,催化剂所含碱量越大。从图 3 可以看出, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ @CaO 在 $500 \sim 700^\circ\text{C}$ 有 1 个峰,表明 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ @CaO 有 1 个强碱位。 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ @($\text{CaO}-\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$) 在 $500 \sim 750^\circ\text{C}$ 有 1 个峰,比 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ @CaO 的脱附峰温度更高,并且峰面积更大,表明 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ @($\text{CaO}-\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$) 的碱性更强,碱量更多,因此 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ @($\text{CaO}-\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$) 比 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ @CaO 有更高的活性。 CO_2 -TPD 分析也证明了 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 浸渍 AIOOH 后掺杂的 $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ 与 CaO 有很好的协同效应,有力地提高了催化效果。

2.4 SEM 分析

图 4 为 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 、 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ @AIOOH 及 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ @($\text{CaO}-\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$) 的 SEM 图。

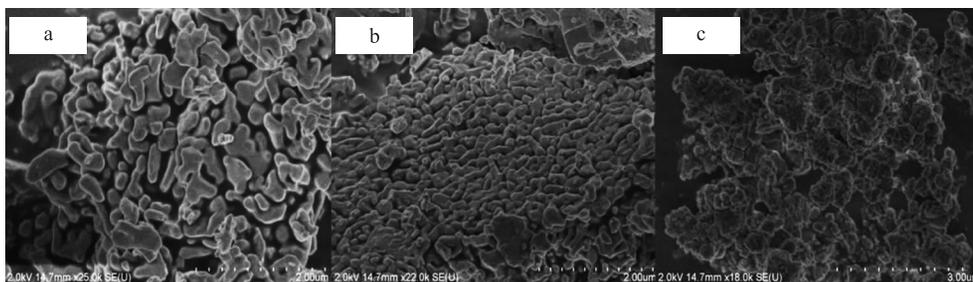


图 4 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (a)、 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ @AIOOH (b) 及 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ @($\text{CaO}-\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$) (c) 的 SEM 图

从图 4a 可以看出, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 具有蠕虫状的形貌, 并稍有团聚。而浸渍勃姆石溶胶使 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 重新排列为较规整的平面结构(图 4b)。在 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ @ AlOOH 包裹活性位之后得到的 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ @ $(\text{CaO} - \text{CaAl}_2\text{O}_9)$ 催化剂具有类球状形貌, 有利于增加催化剂与反应物分子的有效碰撞, 提高产物收率。

2.5 催化剂的 TEM 分析(见图 5)

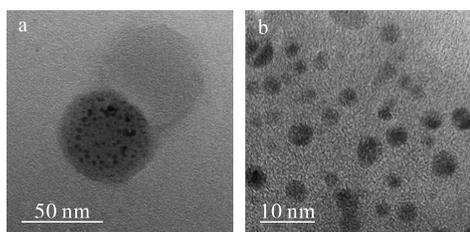


图 5 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ @ $(\text{CaO} - \text{CaAl}_2\text{O}_9)$ 的 TEM 图(b 为 a 的局部放大图)

从图 5a 可以看出, 催化剂具有类球状形貌并且催化剂粒径较小, 约为 50 nm, 有利其在反应体系的分散, 促进催化反应的进行。从图 5b 可以看出, 磁性固体碱催化剂的磁核微粒被活性物质紧紧包裹且分布均匀使得催化剂磁性较好, 有利于催化剂的分离回收。

2.6 催化剂的性能测试

2.6.1 不同钙核质量比对产物收率的影响

将钙核质量比为 3:1、4:1、5:1、6:1、7:1 所制得的催化剂用于甘油与 DMC 的酯交换反应中, 在反应温度 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间 2.5 h、催化剂用量 5%、甘油与 DMC 摩尔比 1:5 的条件下, 考察不同钙核质量比对产物收率的影响, 结果如图 6 所示。

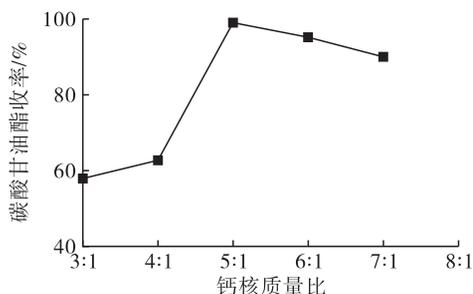


图 6 不同钙核质量比对产物收率的影响

从图 6 可以看出, 随着钙核质量比的增加, 碳酸甘油酯的收率呈现先增加后减小的趋势, 当钙核质量比为 5:1 时, 产物收率最高, 催化效果最好。当钙核质量比大于 5:1, CaO 含量增加, 少量的 CaO 与甘油反应生成甘油钙, 阻碍了反应的进行。因此, 最佳钙核质量比为 5:1。

2.6.2 不同反应温度对产物收率的影响

在钙核质量比 5:1、反应时间 2.5 h、催化剂用

量 5%、甘油与 DMC 摩尔比 1:5 的条件下, 考察不同反应温度对产物收率的影响, 结果如图 7 所示。

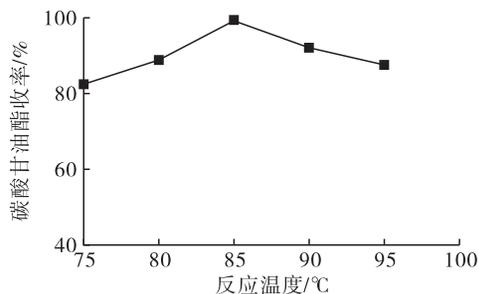


图 7 不同反应温度对产物收率的影响

从图 7 可以看出, $75 \sim 85\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 碳酸甘油酯的收率随着反应温度的升高而增加, 在 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 时达到最高收率 99.38%。随着反应温度进一步升高, 更多 DMC 汽化, 在一定程度上降低了反应体系中 DMC 的浓度, 不利于酯交换反应向正反应方向进行。因此, 最佳反应温度为 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 。

2.6.3 不同反应时间对产物收率的影响

在钙核质量比 5:1、反应温度 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 、催化剂用量 5%、甘油与 DMC 摩尔比 1:5 的条件下, 考察不同反应时间对产物收率的影响, 结果如图 8 所示。

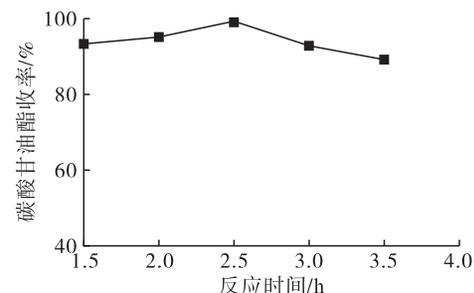


图 8 不同反应时间对产物收率的影响

从图 8 可以看出, 反应时间为 2.5 h 时, 反应完全, 达到收率最大值。当反应时间继续延长, 碳酸甘油酯向副产物缩水甘油转化, 降低了产物的收率。因此, 最佳反应时间为 2.5 h。

2.6.4 甘油与 DMC 摩尔比对产物收率的影响

在钙核质量比 5:1、反应温度 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间 2.5 h、催化剂用量 5% 条件下, 研究甘油与 DMC 摩尔比对产物收率的影响, 结果如图 9 所示。

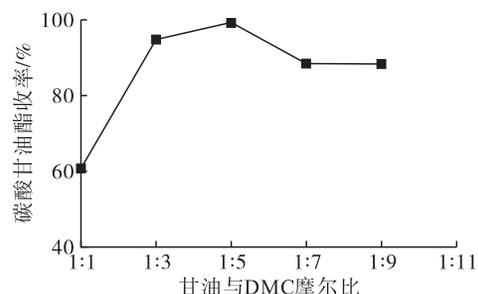


图 9 不同甘油与 DMC 摩尔比对产物收率的影响

从图 9 可以看出,甘油与 DMC 摩尔比超过 1:5 后,在一定程度上降低了甘油的反应浓度,不利于反应向正方向进行。因此,最佳甘油与 DMC 摩尔比为 1:5。

2.6.5 不同催化剂用量对产物收率的影响

在钙核质量比 5:1、反应温度 85 °C、反应时间 2.5 h、甘油与 DMC 摩尔比 1:5 的条件下,考察不同催化剂用量对产物收率的影响,结果如图 10 所示。

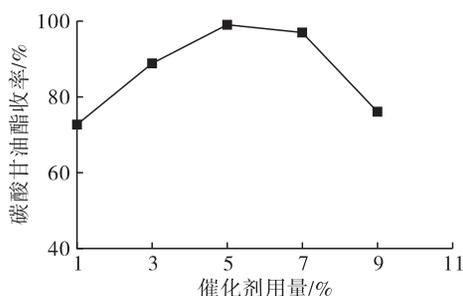


图 10 不同催化剂用量对产物收率的影响

从图 10 可以看出,当催化剂用量为 5% 时,产物收率达到最大,为 99.38%。催化剂用量进一步加大时,催化剂的主体成分 CaO 会与甘油反应生成甘油钙,减少了参与酯交换反应的甘油量,并且生成的甘油钙较黏稠,会阻碍反应物的扩散,进一步降低了碳酸甘油酯的收率。

3 结论

(1) 以 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 为磁核、 $\text{CaO} - \text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ 为活性位合成了 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} @ (\text{CaO} - \text{CaAl}_{12}\text{O}_{19})$ 磁性固体碱催化剂,催化剂易于分离并具有良好的球状形貌,有利于催化剂在反应体系中的分散。

(2) $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 浸渍勃姆石溶胶后掺入 $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$, 提高了催化剂的碱性和碱量,提高了催化剂的催化活性。

(3) 将所制备的催化剂用于甘油和 DMC 的酯交换反应并考察了影响产物收率的因素,得出最佳反应条件为: $m(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) : m(\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} @ \text{AlOOH}) = 5 : 1$, 反应温度 85 °C, 反应时间 2.5 h, $n(\text{甘油}) : n(\text{DMC}) = 1 : 5$, 催化剂用量 5%。在最佳反应条件下,碳酸甘油酯收率为 99.38%, 甘油转化率达到 99.43%。

参考文献:

[1] KHANDAY W A, OKOYE P U, HAMEED B H. Biodiesel byproduct glycerol upgrading to glycerol carbonate over lithium - oil palm ash zeolite [J]. *Energ Convers Manage*, 2017, 151: 472 - 480.

[2] ESTEBAN J, DOMÍNGUEZ E, LADERO M, et al. Kinetics of the production of glycerol carbonate by transesterification of glycerol with dimethyl and ethylene carbonate using potassium methoxide, a highly active catalyst [J].

Fuel Process Technol, 2015, 138: 243 - 251.

- [3] 王帅,李洋,刘海超. 镁铝复合氧化物负载铜催化剂上甘油选择性氢解合成丙二醇[J]. *化学学报*, 2012, 70: 1897 - 1903.
- [4] TUDORACHE M, NEGOI A, PARVULESCU V I. Enhancement of the valorization of renewable glycerol: the effects of the surfactant - enzyme interaction on the biocatalytic synthesis of glycerol carbonate [J]. *Catal Today*, 2017, 279: 71 - 76.
- [5] VARKOLU M, BURRI D R, KAMARAJ S R R, et al. Transesterification of glycerol with dimethyl carbonate over nanocrystalline ordered mesoporous $\text{MgO} - \text{ZrO}_2$ solid base catalyst [J]. *J Porous Mat*, 2016, 23: 185 - 193.
- [6] SONG X H, WU Y F, CAI F F, et al. High - efficiency and low - cost Li/ZnO catalysts for synthesis of glycerol carbonate from glycerol transesterification: the role of Li and ZnO interaction [J]. *Appl Catal A*, 2017, 532: 77 - 85.
- [7] JAGADEESWARAIAH K, KUMAR C R, PRASAD P S S, et al. Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and urea over tin - tungsten mixed oxide catalysts [J]. *Appl Catal A*, 2014, 469: 165 - 172.
- [8] SONNATI M O, AMIGONI S, GIVENCHY E P T, et al. Glycerol carbonate as a versatile building block for tomorrow: synthesis, reactivity, properties and applications [J]. *Green Chem*, 2013, 15: 283.
- [9] 马爽,阮文定,钞继业,等. CO_2 和丙三醇直接合成碳酸甘油酯的新方法[J]. *合成化学*, 2016, 24(8): 720 - 723.
- [10] SIMANJUNTAK F S H, KIM T K, LEE S D, et al. CaO - catalyzed synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate: isolation and characterization of an active Ca species [J]. *Appl Catal A*, 2011, 401: 220 - 225.
- [11] LARI G M, MOURA A B L, WEIMANN L. Design of a technical Mg - Al mixed oxide catalyst for the continuous manufacture of glycerol carbonate [J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 16200 - 16211.
- [12] ISHAK Z I, SAIRI N A, ALIAS Y, et al. A review of ionic liquids as catalysts for transesterification reactions of biodiesel and glycerol carbonate production [J]. *Catal Rev*, 2017, 59: 44 - 93.
- [13] ROKICKI G, RAKOCZY P, PARZUCHOWSKI P, et al. Hyperbranched aliphatic polyethers obtained from environmentally benign monomer: glycerol carbonate [J]. *Green Chem*, 2005, 7: 529 - 539.
- [14] OCHOA - GÓMEZ J, GÓMEZ - JIMÉNEZ - ABERASTURI O, MAESTRO - MADURGA B, et al. Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate by transesterification: catalyst screening and reaction optimization [J]. *Appl Catal A*, 2009, 366: 315 - 324.

(下转第 65 页)

甘酯的 $[M + Na]^+$ 峰。结合红外光谱和质谱表征结果,可初步判断该方法可以用于其他脂肪酸单甘酯的合成。

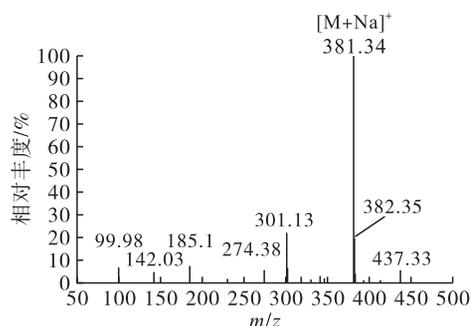


图8 硬脂酸单甘酯的一级电喷雾电离质谱图

3 结论

本文以实验室自制的月桂酸缩水甘油酯为原料,非贵金属无机盐作催化剂,乙腈作溶剂,开环水解制得月桂酸单甘酯,采用溶剂冷却结晶的方法进行纯化,获得了高纯度的月桂酸单甘酯产品。通过单因素实验优化开环反应的条件为:乙腈作溶剂,氯化铜为催化剂,催化剂用量为月桂酸缩水甘油酯摩尔量的8%,反应时间24 h。产物经傅里叶变换红外光谱和电喷雾电离质谱进行表征,确证合成的产品为月桂酸单甘酯,同时将该方法应用于其他脂肪酸单甘酯的合成,并对产物进行了表征,验证了该方法的普适性,为高纯度脂肪酸单甘酯的制备提供了一种高效的合成方法。

参考文献:

[1] 尹红娜,吕微.非均相催化合成高纯度乳化剂单硬脂酸甘油酯[J].食品工业,2014,35(1):111-113.
 [2] PETRA S, VERA K, IVA H, et al. Formation, antibacterial activity, and cytotoxicity of 1-monoacylglycerol microemulsions[J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2014, 116(4):

448-457.

[3] BERGSSON G, ARNFINNSSON J, STEINGRIMSSON O, et al. In vitro killing of *Candida albicans* by fatty acids and monoglycerides[J]. Antimicrob Agents Chem, 2001, 45(11):3209-3212.
 [4] 宋国胜,郭祀远,蔡妙颜,等.新型高效食品防腐剂——甘油单月桂酸酯[J].食品科技,2002(1):37-39.
 [5] 傅小伟.月桂酸甘油单酯微乳化防腐剂的研制[D].杭州:浙江大学,2003.
 [6] 张岩,仇宏伟,栾明川,等.单甘脂对马铃薯全粉品质的影响[J].莱阳农学院学报,2002,19(1):75-77.
 [7] 章朝晖,冯巧嫦.高纯度单脂肪酸甘油酯的制备[J].精细石油化工,2001(2):18-22.
 [8] HOLMBERG K, OSTERBERG E. Enzymatic preparation of monoglycerides in microemulsion[J]. J Am Oil Chem Soc, 1988, 65(9):1544-1548.
 [9] 张逸伟,卢世,周嘉玲,等.由硬脂酸钠和环氧氯丙烷合成单硬脂酸甘油酯[J].化学试剂,1997(1):45-50.
 [10] 路亦景,陶牧民.高浓度甘油单硬脂酸酯的合成[J].日用化学工业,1988(2):49-52.
 [11] 刘玉衡.环氧化物的开环反应研究[D].石家庄:河北师范大学,2009.
 [12] CAVDAR H, SARACOGLU N. Ring opening of epoxides with NaHSO_4 : isolation of β -hydroxy sulfate esters and an effective synthesis for *trans*-diols[J]. Tetrahedron, 2009, 65(5):985-989.
 [13] 蒙慧芹.有机化学中的溶剂化效应——溶剂对反应历程和立体化学的影响[J].赤峰学院学报(自然科学版),2011,27(6):7-9.
 [14] 周桂兰,曹淑英.薄层扫描法定量单硬脂酸甘油酯[J].分析化学,1987(8):748-750.
 [15] 冯凤琴,杨宏杰.气相色谱法测定月桂酸单甘酯含量的方法研究[J].中国食品学报,2005,5(1):59-63.

(上接第60页)

[15] ESTEBAN J, DOMÍNGUEZ E, LADERO M, et al. Kinetics of the production of glycerol carbonate by transesterification of glycerol with dimethyl and ethylene carbonate using potassium methoxide, a highly active catalyst[J]. Fuel Process Technol, 2015, 138: 243-251.
 [16] 黄仕钧,陈英,谢颖.钙基固体碱催化酯交换反应制备生物柴油研究进展[J].中国油脂,2010,35(3):46-50.
 [17] SHI M, ZHANG P B, FAN M M, et al. Influence of crystal of Fe_2O_3 in magnetism and activity of nanoparticle $\text{CaO}@ \text{Fe}_2\text{O}_3$ for biodiesel production [J]. Fuel, 2017, 197: 343-347.
 [18] 柳利花,张萍波,范明明,等. $(\text{CaO}-\text{MgO})@ \text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$

磁性固体碱催化甘油制备碳酸甘油酯[J].精细化工,2017,34(3):307-312.

[19] GAIROLA P, GAIROLA S P, KUMAR V, et al. Barium ferrite and graphite integrated with polyaniline as effective shield against electromagnetic interference [J]. Synthetic Met, 2016, 221: 326-331.
 [20] SHAO M F, NING F Y, ZHAO J W, et al. Preparation of $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@$ layered double hydroxide core-shell microspheres for magnetic separation of proteins [J]. J Am Oil Chem Soc, 2012, 134: 1071-1077.
 [21] 柳利花,范明明,张萍波,等.甘油制备碳酸甘油酯产物气相色谱分析[J].分析实验室,2015,34(11):1339-1342.