

相转移催化剂双子型磷钨酸季铵盐的制备、表征 及催化油酸裂解制备壬二酸

王 刚, 钮腾飞, 王晶晶, 倪邦庆

(江南大学 化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214122)

摘要:以溴代十八烷烃和四甲基乙二胺合成双子型表面活性剂, 并与磷钨酸采用共沉淀的方法制备双子型磷钨酸季铵盐 $[C_{42}H_{90}N_2]HPW_{12}O_{40}$ 。利用 1H NMR、 ^{13}C NMR、FT-IR、XRD、XPS对催化剂进行了表征, 并采用该催化剂催化油酸氧化裂解制备壬二酸。结果表明: 双子型磷钨酸季铵盐不仅保留了均相催化剂高效传质的优点, 而且还具有非均相催化剂易于回收的优势, 在回收率方面优于单双子型磷钨酸季铵盐。在油酸质量1 g、 $m(\text{氧化剂})/m(\text{油酸})$ 2.5、稳定剂(锡酸钠)用量为氧化剂(30% H_2O_2)质量的0.5%、催化剂用量为油酸质量的8%、反应温度90℃、反应时间4 h条件下, 壬二酸产率为85.1%, 壬酸产率为90.8%, 在此条件下催化剂重复使用4次, 壬二酸产率在82%以上。

关键词:磷钨酸季铵盐; 双子型表面活性剂; 季铵盐; 油酸; 壬二酸

中图分类号: TS426; TQ423

文献标识码: A

文章编号: 1003-7969(2021)08-0065-07

Preparation and characterization of phase transfer catalyst gemini phosphotungstic acid quaternary ammonium salt and its catalytic cracking of oleic acid to prepare azelaic acid

WANG Gang, NIU Tengfei, WANG Jingjing, NI Bangqing

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

Abstract: A gemini surfactant was synthesized with bromooctadecane and tetramethylethylenediamine, and the gemini phosphotungstic acid quaternary ammonium salt $[C_{42}H_{90}N_2]HPW_{12}O_{40}$ was prepared by co-precipitation with phosphotungstic acid. The catalyst was characterized by 1H NMR, ^{13}C NMR, FT-IR, XRD and XPS, and it was used for oxidative cracking of oleic acid to prepare azelaic acid. The results showed that gemini phosphotungstic acid quaternary ammonium salt not only retained the advantages of high efficiency mass transfer of homogeneous catalyst, but also had the advantage of easy recovery of non-heterogeneous catalyst, and was also superior to monoton phosphotungstic acid quaternary ammonium salt in terms of recovery rate. Under the conditions of the mass of oleic acid 1 g, mass ratio of oxidant to oleic acid 2.5, stabilizer (sodium stannate) dosage 0.5% of the oxidant (30% H_2O_2) mass, catalyst dosage 8% of oleic acid mass, reaction temperature 90℃ and reaction time 4 h, the yields of azelaic acid and pelargonic acid were 85.1% and 90.8% respectively. When the catalyst was reused for four times, the yields of azelaic acid were still above 82%.

Key words: phosphotungstic acid quaternary ammonium salt; gemini surfactant; quaternary ammonium salt; oleic acid; azelaic acid

收稿日期: 2020-09-08; 修回日期: 2021-04-27

作者简介: 王 刚(1993), 男, 在读硕士, 研究方向为油脂类精细化学品合成与应用(E-mail) 1627025765@qq.com。

通信作者: 倪邦庆, 教授, 硕士生导师(E-mail) nil221ni@126.com。

壬二酸($C_9H_{14}O_4$)又名杜鹃花酸, 是一种直链饱和二元酸, 广泛应用于食品(防腐)、日化品、医药、化工产品中间体等方面^[1-4]。壬二酸多以油酸等不饱和脂肪酸及其衍生物为原料, 在氧化剂、催化

剂的共同作用下氧化裂解得到。到目前为止,氧化剂以臭氧、高锰酸钾、过氧化氢为主^[5]。其中:臭氧具有一定毒性,且能耗高,对反应设备也有较高的要求;高锰酸钾选择性较差,在反应过程中会产生污染性物质;而低浓度(30%)过氧化氢氧化能力较强,安全高效且无污染,具有广泛的应用前景^[6]。

目前,以过氧化氢为氧化剂的催化体系主要以含钼、铁、钨的可溶性盐及配合物为催化剂,但是该反应体系需要加入相转移试剂提高传质效率。李平辉^[7]、宋河远^[8]等在过氧化氢和磷钨酸组成催化氧化体系中加入相转移试剂以提高传质效率,但催化剂的回收比较困难;而钼、铁、钨相应的氧化物为非均相催化剂,可以实现催化剂的回收。Li等^[9]以过氧化氢和三氧化钨组成催化氧化体系,反应结束后,经简单过滤即可回收催化剂,然而该反应体系所需反应温度较高,还需要加入有机溶剂提高传质效率才能实现较好的反应效果。

磷钨酸季铵盐因具有传质效率高和易于回收等优势,在油酸氧化制备壬二酸的研究中得到关注^[10-16],初步解决了磷钨酸和三氧化钨催化剂回收困难、传质效率差的问题。然而,研究表明磷钨酸季铵盐在反应过程中会发生部分分解,在后续回收过程中损失较多^[10],同时给壬二酸的提纯带来不利影响,所以提高磷钨酸季铵盐稳定性对于其应用至关重要。

本文采用溴代十八烷与四甲基乙二胺合成阳离子型双子表面活性剂,再与磷钨酸在乙醇溶液中共沉淀生成双子型磷钨酸季铵盐 $[C_{42}H_{90}N_2]HPW_{12}O_{40}$,基于阳离子型双子表面活性剂对磷钨酸根的吸附作用以期增加催化剂的稳定性和回收率,将其应用于过氧化氢氧化裂解油酸制备壬二酸的反应,并进一步优化反应条件,同时对双子型磷钨酸季铵盐进行表征。

1 材料与方法

1.1 实验材料

油酸(纯度91.7%);锡酸钠;三氟化硼甲醇溶液;30%过氧化氢、溴代十八烷、四甲基乙二胺、二氯甲烷、异辛烷、甲醇、无水乙醇,均为分析纯;磷钨酸。

DF-101Z 恒温水浴锅;Nexis GC-2030 气相色谱仪、GCMS-QP2010Ultra 气质联用仪,日本岛津公司;TG-16-WS 高速离心机;ME204E 电子分析天平,梅特勒-托利多仪器有限公司;D8-Advance X 射线衍射仪(XRD);AVANCE III HD 400 MHz 核磁共振谱仪,德国布鲁克有限公司;FALA2000104 傅

里叶红外光谱仪(FT-IR),Boman 公司;X 射线光电子能谱仪,英国 Kratos 公司;X 射线单晶衍射仪,德国布鲁克 AXS 有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 催化剂的制备

双子型表面活性剂 $[C_{42}H_{90}N_2]Br_2$ 的合成:取 30 mL 乙醇和 15 mL 丙酮混合均匀形成均一溶液,放入 250 mL 烧瓶中,之后加入溴代十八烷 18.3 g(0.055 mol)和四甲基乙二胺 2.9 g(0.025 mol)。在磁力搅拌下,80℃ 回流反应 40 h。随着反应进行,溶液由无色变为微黄色。反应停止后取出溶液,利用旋转蒸发仪除去溶剂,得到棕色固体。之后利用丙酮重结晶 3 次,每次丙酮用量为 100 mL,得到白色固体粉末,真空干燥后作为合成催化剂的原料。

$[C_{42}H_{90}N_2]HPW_{12}O_{40}$ 的制备:取 2.88 g(1 mmol)磷钨酸和 0.78 g(1 mmol)双子型表面活性剂 $[C_{42}H_{90}N_2]Br_2$ 分别溶于 20 mL 无水乙醇形成均匀的溶液,分别记为 A 溶液和 B 溶液。在磁力搅拌下将 B 溶液缓慢滴加入 A 溶液中,滴加完毕继续搅拌 30 min,之后室温陈化 60 min。离心除去上清液,沉淀用无水乙醇洗涤,再次离心除去上清液,重复洗涤 3 次,将沉淀真空干燥 12 h,得到催化剂 $[C_{42}H_{90}N_2]HPW_{12}O_{40}$,研磨备用。

单子型磷钨酸季铵盐 $[C_{16}H_{33}(CH_3)_3N]_3PW_{12}O_{40}$ 的制备: $[C_{16}H_{33}(CH_3)_3N]_3PW_{12}O_{40}$ 的制备方法与 $[C_{42}H_{90}N_2]HPW_{12}O_{40}$ 的制备方法相同,原料为十六烷基三甲基溴化铵与磷钨酸。

1.2.2 催化剂的表征

采用核磁共振谱仪(¹H NMR、¹³C NMR)检测样品烷基结构:室温下以四甲基硅烷(TMS)为内标物、氘代二甲基亚砷(DMSO)为溶剂,分别在 400 MHz 和 100 MHz 条件下获得¹H NMR 谱和¹³C NMR 谱。采用 X 射线单晶衍射仪(XRD)检测催化剂的成分:Cu K α 射线,波长 0.154 06 nm,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描速度 4(°)/min,扫描范围 5°~80°。采用 FALA2000104 傅里叶红外光谱仪(FT-IR)对催化剂结构进行表征:扫描范围 4 000~400 cm⁻¹,样品研磨,KBr 压片。采用 X 射线光电子能谱仪对催化剂元素含量进行分析:单色 Al K α 辐射(1 486.6 eV,225 W)作为 X 射线源,基本压力为 1.33 × 10⁻⁷ Pa。

1.2.3 催化剂的活性测定

将双子型磷钨酸季铵盐用于催化油酸在 30%

过氧化氢氧化下裂解为壬酸和壬二酸,根据壬二酸的产率来判断催化剂的催化活性。38 mL 耐压管为反应容器,将磁子和一定量油酸、30% 过氧化氢、锡酸钠(稳定剂)、催化剂加入到耐压管中。将耐压管置于油浴锅内,磁力搅拌下反应一定时间。反应结束后冷却至室温,取出反应液,离心分离,取液相用二氯甲烷萃取3次,取3次萃取有机相旋蒸得到无色透明液体产物。甲酯化后利用气相色谱测定壬二酸含量,面积归一化法定量^[17]。

1.2.4 壬二酸及壬酸产率的计算

壬二酸和壬酸产率根据下式计算^[17]。

$$X = \frac{\omega_{\text{ulc-FA}} - (\omega' - \omega_{\text{sic-FA}})}{\omega_{\text{ulc-FA}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$S = \frac{\omega}{\omega_{\text{ulc-FA}} - (\omega' - \omega_{\text{sic-FA}})} \times 100\% \quad (2)$$

$$Y = XS \quad (3)$$

式中: $\omega_{\text{ulc-FA}}$ 为油酸中不饱和脂肪酸的质量分

数,为95.4%(气相色谱测得); $\omega_{\text{sic-FA}}$ 为原料油酸中饱和脂肪酸的质量分数,为4.6%; ω' 为产物中除壬二酸和壬酸外饱和脂肪酸的质量分数; ω 为产物中壬二酸(除壬酸)或壬酸(除壬二酸)的质量分数; X 为油酸转化率; S 为壬二酸或壬酸选择性; Y 为壬二酸或壬酸产率。

1.2.5 催化剂的回收

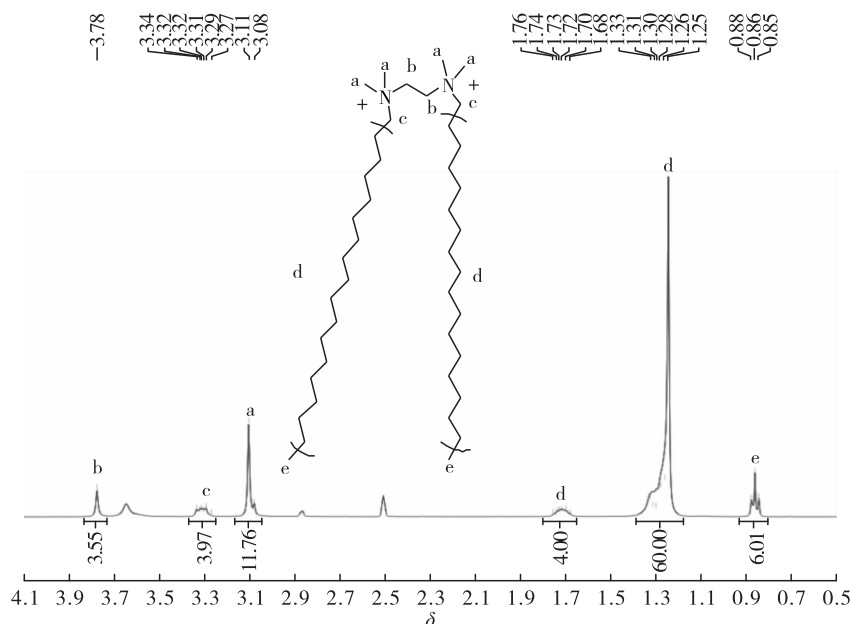
油酸氧化裂解反应结束后,离心分离出固体催化剂,利用无水乙醇洗涤并离心,重复3次(每次磁力搅拌洗涤30 min以除去催化剂上的附着物),之后在100℃下干燥12 h,备用。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的结构表征

2.1.1 核磁分析

采用¹H NMR对制备的双子型磷钨酸季铵盐的烷基结构进行表征,结果如图1所示。



注:a、b、c、d、e代表化合物中不同氢环境。

图1 $[\text{C}_{42}\text{H}_{90}\text{N}_2]\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ 的¹H NMR谱图

从图1可以看出,不同环境下的氢化学位移(δ)及数量为:¹H NMR(400 MHz, DMSO- d_6) δ 3.78(s, 4H), 3.34~3.27(m, 4H), 3.11(s, 12H), 1.72(dq, $J = 15.0, 8.0, 7.3$ Hz, 4H), 1.33~1.25(m, 60H), 0.86(t, $J = 6.7$ Hz, 6H)。

采用¹³C NMR对制备的双子型磷钨酸季铵盐的烷基结构进行表征,结果如图2所示。

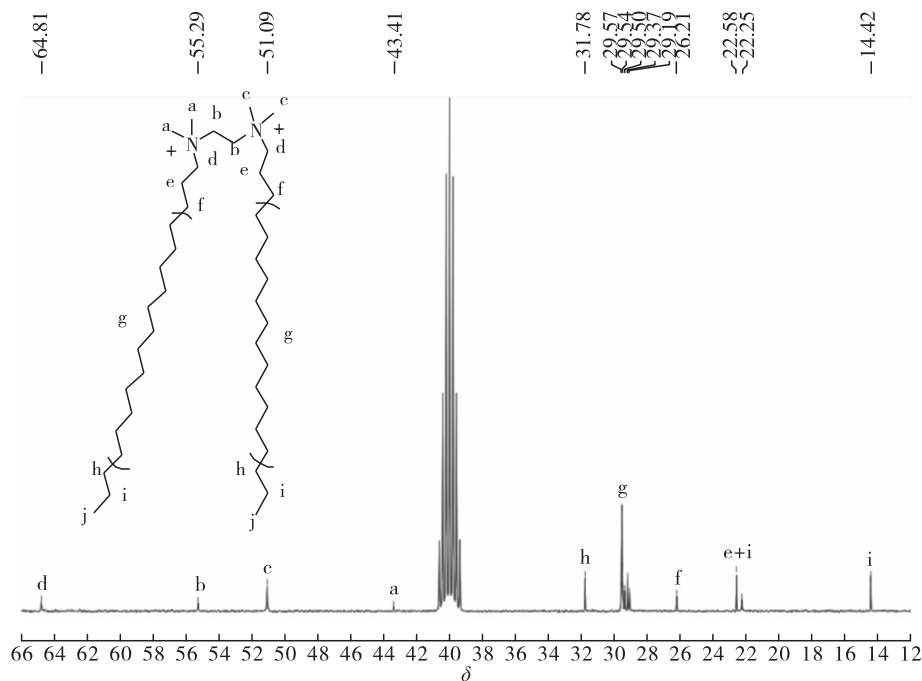
从图2可以看出,不同碳环境的化学位移(δ)为:¹³C NMR(101 MHz, DMSO) δ 64.81, 55.29, 51.09, 43.41, 31.78, 29.57, 29.54, 29.50, 29.37,

29.19, 29.07, 26.21, 22.58, 22.25, 14.42。

由氢个数及碳化学位移可以判断出季铵盐组成结构,表明制备的双子型磷钨酸季铵盐催化剂的烷基部分与设计结构一致,初步证明双子型磷钨酸季铵盐制备成功。

2.1.2 FT-IR 表征

为检测季铵盐催化剂中是否成功引入磷钨酸根,对磷钨酸($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$)和双子型磷钨酸季铵盐样品进行了红外光谱分析,结果如图3所示。



注:a、b、c、d、e、f、g、h、i、j代表化合物中不同碳环境。

图2 $[\text{C}_{42}\text{H}_{90}\text{N}_2]\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ 的 ^{13}C NMR谱图

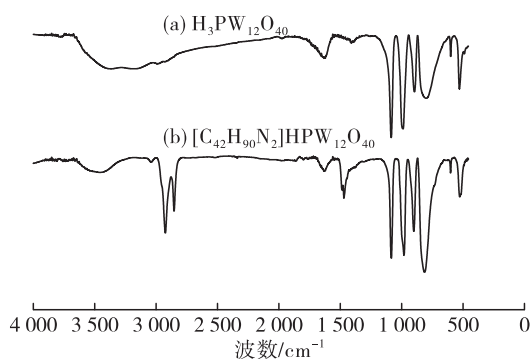


图3 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (a)和 $[\text{C}_{42}\text{H}_{90}\text{N}_2]\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ (b)的FT-IR谱图

从图3可以看出, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 的4个主要特征峰包括位于 1120 cm^{-1} 处的 PO_4 四面体中P—O的伸缩振动峰、 1000 cm^{-1} 处的 WO_6 八面体中W=O端氧振动峰以及 880 cm^{-1} 和 800 cm^{-1} 分别对应的W—O—W共角桥氧振动峰和共边桥氧振动峰^[18]。 $[\text{C}_{42}\text{H}_{90}\text{N}_2]\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ 保留了 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 特征峰的同时增加了 1483 cm^{-1} 处的亚甲基变形振动峰, 2926 cm^{-1} 和 2853 cm^{-1} 处的吸收峰为 R_2CH_2 结构中C—H的伸缩振动吸收峰, 1412 cm^{-1} 处的吸收峰为甲基对称变形振动峰。以上结果表明将磷钨酸与阳离子型双子表面活性剂共沉淀后得到的季铵盐依然保留完整的磷钨酸特征结构,成功制备了磷钨酸季铵盐。

2.1.3 X射线衍射分析

为检测制备的双子型磷钨酸季铵盐催化剂中磷钨酸根是否具有磷钨酸特征结构,对磷钨酸和双子

型磷钨酸季铵盐样品进行了X射线衍射分析,结果如图4所示。

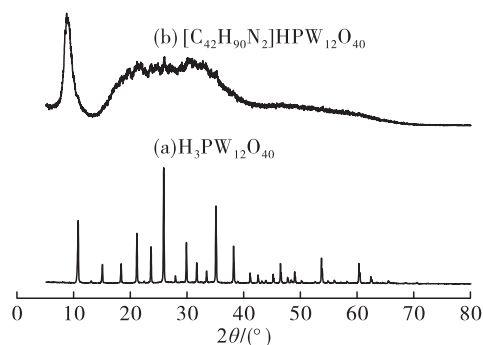


图4 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (a)和 $[\text{C}_{42}\text{H}_{90}\text{N}_2]\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ (b)的XRD谱图

由图4(a)可知,在 2θ 为 10.3° 、 14.6° 、 20.6° 、 23.1° 、 25.4° 、 29.4° 、 34.6° 处的特征衍射峰,对应磷钨酸的晶面衍射,证实磷钨酸晶体具有完整的Keggin结构^[19]。由图4(b)可知, $[\text{C}_{42}\text{H}_{90}\text{N}_2]\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ 的Keggin型磷钨酸的特征峰很弱,相应有一个强峰在 $5^\circ \sim 8^\circ$ 范围内出现,同时在 $15^\circ \sim 35^\circ$ 范围有多个较弱特征峰出现。这可能是由于Keggin型磷钨酸被长链双子表面活性剂包覆,以及磷钨酸根阴离子被双子型表面活性剂阳离子所影响,一起造成了 $[\text{C}_{42}\text{H}_{90}\text{N}_2]\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ 结晶度的降低,从而特征峰减弱。

2.1.4 X射线能谱分析

$[\text{C}_{42}\text{H}_{90}\text{N}_2]\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ 催化剂元素分析结果如表1所示。

表1 双子型磷钨酸季铵盐催化剂元素测定结果

C		W		N		P	
测定值	理论值	测定值	理论值	测定值	理论值	测定值	理论值
79.4	73.7	15.6	21.1	2.4	3.5	2.6	1.8

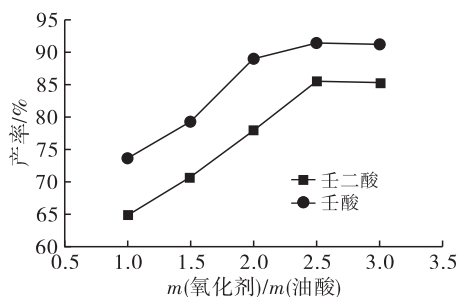
由表1可知, $[C_{42}H_{90}N_2]HPW_{12}O_{40}$ 主要元素含量理论值与测定值有一定差距,但基本可以看出双子型磷钨酸季铵盐的结构。

2.2 催化剂的活性及稳定性

2.2.1 单因素实验

2.2.1.1 $m(\text{氧化剂})/m(\text{油酸})$ 对壬二酸和壬酸产率的影响

氧化剂用量会决定反应进行的程度,氧化剂不足会让反应停留在中间产物,使壬二酸和壬酸产率下降。氧化剂过量不仅会造成氧化剂的浪费和生产成本增加,而且增加安全风险。在油酸质量 1 g、催化剂用量 10% (基于油酸质量,下同)、稳定剂用量为氧化剂质量的 1%、反应温度 85 °C、反应时间 4 h 条件下,研究 $m(\text{氧化剂})/m(\text{油酸})$ 对壬二酸和壬酸产率的影响,结果如图 5 所示。

图5 $m(\text{氧化剂})/m(\text{油酸})$ 对壬二酸和壬酸产率的影响

由图5可知, $m(\text{氧化剂})/m(\text{油酸})$ 从 1.0 增加到 2.5, 壬二酸产率和壬酸产率快速增加, 之后继续增加氧化剂用量对壬二酸和壬酸产率基本没有影响, 这是由于在 $m(\text{氧化剂})/m(\text{油酸})$ 达到 2.5 时, 油酸已经完全转化。因此, 选择 $m(\text{氧化剂})/m(\text{油酸})$ 为 2.5。

2.2.1.2 催化剂用量对壬二酸和壬酸产率的影响

在合适的范围内尽可能降低催化剂用量可以减少回收成本和生产成本。在油酸质量 1 g、 $m(\text{氧化剂})/m(\text{油酸})$ 2.5、稳定剂用量为氧化剂质量的 1%、反应温度 85 °C、反应时间 4 h 的条件下, 研究催化剂用量对壬二酸和壬酸产率的影响, 结果如图 6 所示。

由图6可知, 催化剂用量从 4% 增加到 8% 时, 壬二酸产率从 42.4% 增加到 85.3%, 壬酸产率从 46.9% 增加到 90.6%。当催化剂用量高于 8% 时, 随着催化剂用量的增加, 壬二酸和壬酸产率基本不

变。因此, 选择催化剂用量为 8%。

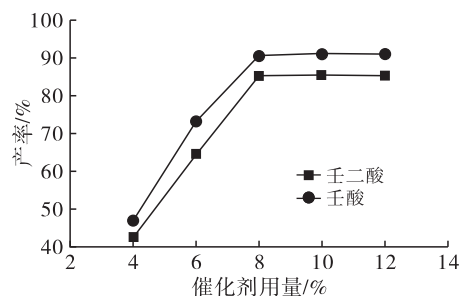


图6 催化剂用量对壬二酸和壬酸产率的影响

2.2.1.3 反应温度对壬二酸和壬酸产率的影响

温度不仅影响反应进行的快慢和选择性, 而且还决定过氧化氢自身分解速度, 从而影响过氧化氢利用率、生产成本和生产安全性。在油酸质量 1 g、 $m(\text{氧化剂})/m(\text{油酸})$ 2.5、稳定剂用量为氧化剂质量的 1%、催化剂用量 8%、反应时间 4 h 条件下, 研究反应温度对壬二酸和壬酸产率的影响, 结果如图 7 所示。

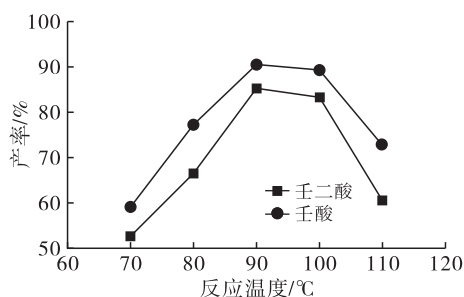


图7 反应温度对壬二酸和壬酸产率的影响

从图7可以看出, 在 70 ~ 90 °C 之间, 壬二酸和壬酸产率随反应温度升高而显著增加, 90 ~ 110 °C, 壬二酸和壬酸产率随反应温度升高而下降, 这是因为在反应温度低于 90 °C 时, 壬二酸和壬酸选择性随反应温度升高而增加, 当反应温度高于 90 °C 时, 过氧化氢的分解加快, 油酸不能被完全氧化, 导致壬二酸和壬酸产率降低。因此, 选择反应温度为 90 °C。

2.2.1.4 反应时间对壬二酸和壬酸产率的影响

在油酸质量 1 g、 $m(\text{氧化剂})/m(\text{油酸})$ 2.5、稳定剂用量为氧化剂质量的 1%、催化剂用量 8%、反应温度 90 °C 条件下, 研究反应时间对壬二酸和壬酸产率的影响, 结果如图 8 所示。

从图8可知, 反应时间从 3 h 延长到 4 h, 壬二

酸产率从 77.3% 增加到 85.3%, 壬酸产率从 83.8% 增加到 91.4%。之后再延长反应时间对二者影响不大, 在反应时间 4 h 内, 油酸基本反应完全, 且氧化彻底。因此, 选择反应时间为 4 h。

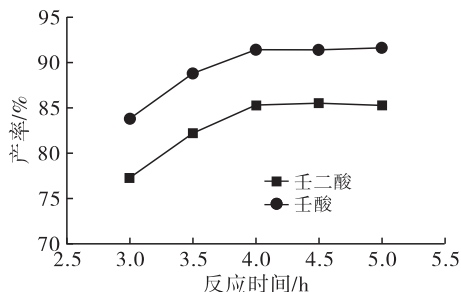


图 8 反应时间对壬二酸和壬酸产率的影响

2.2.1.5 稳定剂用量对壬二酸和壬酸产率的影响

稳定剂可以减缓过氧化氢分解, 从而有效提高过氧化氢利用率。在油酸质量 1 g、 $m(\text{氧化剂})/m(\text{油酸})$ 2.5、催化剂用量 8%、反应温度 90℃、反应时间 4 h 条件下, 研究稳定剂用量对壬二酸和壬酸产率的影响, 结果如图 9 所示。

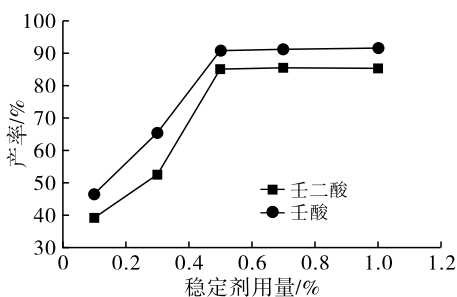


图 9 稳定剂用量对壬二酸和壬酸产率的影响

从图 9 可知, 稳定剂用量从 0.1% 增加到 0.5%, 壬二酸产率从 39.2% 增加到 85.1%, 壬酸产率从 46.5% 增加到 90.8%。表明在此过程中稳定剂用量不足以维持全部过氧化氢的稳定, 当稳定剂用量高于 0.5% 时, 稳定剂已足够维持过氧化氢稳定, 使其尽可能用于油酸氧化裂解, 所以壬二酸和壬酸产率不再随稳定剂用量增加而增加。因此, 选择稳定剂用量为氧化剂质量的 0.5%。

2.2.2 催化剂的稳定性

在油酸质量 10 g、 $m(\text{氧化剂})/m(\text{油酸})$ 2.5、稳定剂用量为氧化剂质量的 0.5%、催化剂用量 8%、反应温度 90℃、反应时间 8 h 条件下, 研究催化剂的重复使用次数对壬二酸、壬酸产率的影响, 结果如图 10 所示。

由图 10 可知, 催化剂重复使用 4 次, 壬二酸和壬酸产率都在 80% 以上。表明催化剂的稳定性良好, 回收率较高。

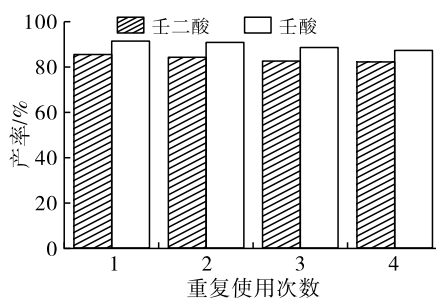


图 10 催化剂重复使用性能

2.2.3 季铵盐稳定性比较

在相同反应和回收条件下比较了两种季铵盐催化剂的重复使用稳定性, 结果如图 11 所示。

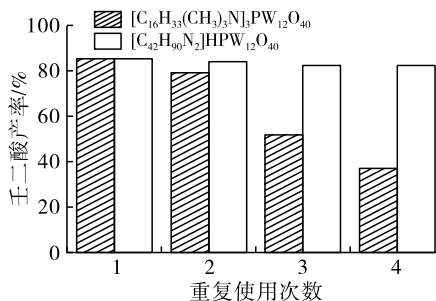


图 11 催化剂重复使用性能对比

由图 11 可知, 两种季铵盐催化活性相差不大, 使用 1 次壬二酸产率都在 85.1% 以上, 但是在不添加新的催化剂的情况下经过 4 次重复使用后双子型磷钨酸季铵盐的壬二酸产率依然在 82% 以上, 而单子型磷钨酸季铵盐的壬二酸产率降低到了 40% 以下。因此, 双子型磷钨酸季铵盐具有更高的稳定性。

3 结论

以溴代十八烷和四甲基乙二胺为原料合成了双子型表面活性剂, 并与磷钨酸以共沉淀的方法合成了双子型磷钨酸季铵盐。核磁分析表明催化剂的链长与设计的季铵盐一致; XRD 表征表明催化剂仍然保留了磷钨酸的特征结构; 红外光谱则证明了磷钨酸根成功固定于季铵盐中。双子型磷钨酸季铵盐催化油酸氧化裂解制备壬二酸的最佳条件为: $m(\text{氧化剂})/m(\text{油酸})$ 2.5, 稳定剂(锡酸钠)用量为氧化剂质量的 0.5%, 催化剂用量为油酸质量的 8%、反应温度 90℃, 反应时间 4 h。在最佳条件下, 壬二酸产率为 85.1%, 壬酸产率为 90.8%。在最佳条件下放大反应(由于釜式反应器传质的限制, 需要延长反应时间至 8 h), 催化剂可以重复使用 4 次, 壬二酸产率在 82% 以上。

参考文献:

- [1] 李学兵, 林崑, 于培. 一种制备壬酸和壬二酸的方法: CN109180462A[P]. 2018-09-06.

- [2] TURNWALD S E, LORIER M A, WRIGHT L J, et al. Oleic acid oxidation using hydrogen peroxide in conjunction with transition metal catalysis[J]. *J Mater Sci* 1998, 17(15): 1305 - 1307.
- [3] 崔杨棣. 壬二酸性质、制备与应用[J]. *粮食与油脂*, 2004(9): 3 - 6.
- [4] JOHNSON S A. *Candida (Monilia) albicans*: effect of amino acids, glucose, pH, chlortetracycline (aureomycin), dibasic sodium and calcium phosphates, and anaerobic and aerobic conditions on its growth[J]. *AMA Arch Dermatol Syphilol*, 1954, 70(1): 49 - 60.
- [5] 朱琬莹, 曾建立, 杜泽学. 壬二酸生产工艺进展[J]. *石油化工*, 2019, 48(4): 411 - 418.
- [6] LU M, PENG L, XIE Q, et al. Solvent - free oxidative cleavage of epoxy fatty acid methyl esters by a "release and capture" catalytic system[J]. *Green Chem*, 2019, 21(3): 560 - 566.
- [7] 李平辉, 刘跃进. 相转移催化氧化法合成壬二酸的研究[J]. *石油炼制与化工*, 2009, 40(6): 21 - 25.
- [8] 宋河远, 陈静, 童进. 油酸相转移催化氧化制备壬二酸的研究[J]. *化学试剂*, 2005, 27(2): 65 - 67, 108.
- [9] LI X, SYONG J C P, ZHANG Y. Sodium stannate promoted double bond cleavage of oleic acid by hydrogen peroxide over a heterogeneous WO_3 catalyst [J]. *Green Chem*, 2018, 20(15): 3619 - 3624.
- [10] 郑敏睿, 张猛, 胡立红, 等. 磷钨酸季铵盐催化制备环氧化桐油甲酯及其性能研究[J]. *林产化学与工业*, 2017, 37(3): 61 - 66.
- [11] 高伟琳, 朱凯. 过氧磷酸季铵盐催化合成环氧柏木烷[J]. *日用化学工业*, 2019, 49(2): 108 - 112.
- [12] 徐常龙, 曹小华, 周德志, 等. 磷钨酸季铵盐的制备、表征及催化合成己二酸[J]. *华中师范大学学报(自然科学版)*, 2015, 49(3): 402 - 405.
- [13] 朱超, 雷梦, 冯波, 等. 磷钨杂多酸季铵盐催化合成环氧大豆油的研究[J]. *粘接*, 2016(8): 39 - 42.
- [14] ANTONELLI E, D'ALOISIO R, GAMBARO M, et al. Efficient oxidative cleavage of olefins to carboxylic acids with hydrogen peroxide catalyzed by methyltrioctylammonium tetrakis (oxodiperoxotungsto) phosphate (3 -) under two - phase conditions. Synthetic aspects and investigation of the reaction course[J]. *J Org Chem*, 1998, 63(21): 7190 - 7206.
- [15] 冯树波, 杨华, 郑二丽, 等. 磷钨杂多酸季铵盐催化脂肪酸甲酯环氧化[J]. *分子催化*, 2010, 24(3): 222 - 227.
- [16] KHLEBNIKOVA T B, PAI Z P, FEDOSEEVA L A, et al. Catalytic oxidation of fatty acids. II. Epoxidation and oxidative cleavage of unsaturated fatty acid esters containing additional functional groups [J]. *React Kinet Catal L*, 2009, 98(1): 9 - 17.
- [17] 赵杰, 安腾奇, 王明明, 等. 异硬脂酸制备工艺的研究[J]. *中国油脂*, 2016, 41(9): 74 - 78.
- [18] PIZZIO L, ROMANELLI G, VAZQUEZ P, et al. Keggin heteropolyacid - based catalysts for the preparation of substituted ethyl β - arylaminocrotonates, intermediates in the synthesis of 4 - quinolones [J]. *Appl Catal A - Gen* 2006, 308: 153 - 160.
- [19] LOPEZ - SALINAS E, HERNANDEZ - CORTEZ J G, SCHIFTER I, et al. Thermal stability of 12 - tungstophosphoric acid supported on zirconia [J]. *Appl Catal A - Gen*, 2000, 193(1/2): 215 - 225.
- (上接第 55 页)
- [28] 翟文婷, 朱献标, 李艳丽, 等. 牡丹籽油对小鼠急性肝损伤的保护作用[J]. *中国油脂*, 2013, 38(11): 43 - 45.
- [29] 彭安芳, 郭慧鹏, 冯秀宽, 等. 牡丹籽油对环磷酰胺致小鼠遗传毒性和肝损伤的保护作用[J]. *中国油脂*, 2018, 43(10): 74 - 76.
- [30] 中国成人血脂异常防治指南(2016年修订版)[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2017.
- [31] 王芸. 牡丹籽油营养成分及功能作用的研究[D]. 济南: 山东大学, 2012.
- [32] 原海忠, 杨建业, 冯国宝, 等. 牡丹籽油治疗高血压合并高脂血症的临床效果及对血脂水平的改善作用[J]. *光明中医*, 2019, 34(17): 2602 - 2605.
- [33] 苏建辉. 牡丹籽油及其复方降血糖、降血脂活性及机理研究[D]. 江苏 无锡: 江南大学, 2016.
- [34] 董振兴, 彭代银, 宣自华, 等. 牡丹籽油降血脂、降血糖作用的实验研究[J]. *安徽医药*, 2013, 17(8): 1286 - 1289.
- [35] 朱宗磊. 牡丹籽油软胶囊稳定性及功能研究[D]. 济南: 山东大学, 2014.
- [36] 孙燕, 李成忠, 左伟勇. 牡丹籽油对小鼠免疫功能的影响[J]. *上海农业学报*, 2018, 34(6): 65 - 68.
- [37] 高婷婷. 牡丹籽油成分分析及储藏条件研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2012.
- [38] 邹佳文, 罗依, AKAN O D, 等. 牡丹籽油抑制结肠癌细胞 HCT116 的体外增殖和调控细胞周期的作用研究[J]. *现代食品科技*, 2020, 36(5): 1 - 8.
- [39] XIAO T, GUO S, ZHANG S S, et al. Chemical characterization of main bioactive constituents in *Paeonia ostii* seed meal and GC - MS analysis of seed oil [J/OL]. *J Food Biochem*, 2020, 44: e13088 [2020 - 05 - 30]. <https://doi.org/10.1111/jfbc.13088>.
- [40] 陈伟, 叶知全, 张照英, 等. 牡丹籽油对大鼠烫伤模型的治疗作用[J]. *中成药*, 2017, 39(8): 1709 - 1712.
- [41] 原海忠, 杨建业, 冯国宝, 等. 牡丹籽油治疗中老年便秘的临床观察[J]. *中国民间疗法*, 2019, 27(17): 39 - 40.