

四丁基溴化铵催化合成环氧大豆油

蒲吉运, 杨小俊, 白航, 李富

(武汉工程大学 化工与制药学院, 绿色化工过程省部共建教育部重点实验室, 武汉 430205)

摘要: 在无溶剂无羧酸条件下, 以四丁基溴化铵为相转移催化剂, 用 65% 的叔丁基过氧化氢 (TBHP) 为氧源直接合成环氧大豆油。考察了反应温度、反应时间、催化剂用量及 TBHP 与碳碳双键摩尔比对环氧化反应的影响, 通过红外光谱对催化环氧化的机理进行了初步探究。结果表明: 在反应温度 65 °C、反应时间 3 h、催化剂用量 3.0 g (10.0 g 大豆油)、TBHP 与碳碳双键摩尔比 1.5:1 条件下, 催化环氧化效果最好, 环氧值、转化率和选择性分别达到 3.5%、53.9% 和 77.5%。此方法操作简单, 催化剂价格低, 简化了工艺流程, 降低了工艺成本, 同时克服了传统方法使用羧酸和溶剂等造成的弊端。

关键词: 无溶剂; 四丁基溴化铵; 叔丁基过氧化氢; 环氧大豆油

中图分类号: TQ645; TQ414 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-7969(2018)03-0110-04

Synthesis of epoxy soybean oil catalyzed by tetrabutylammonium bromide

PU Jiyun, YANG Xiaojun, BAI Hang, LI Fu

(Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China)

Abstract: In the absence of solvent and carboxylic acid, epoxy soybean oil was synthesized with tetrabutylammonium bromide as phase transfer catalyst and TBHP (65%) as oxygen source. The effects of reaction time, reaction temperature, dosage of catalyst and molar ratio of TBHP to carbon-carbon double bond on the epoxy reaction were investigated, and the reaction mechanism was analyzed by FTIR. The results showed that the optimal reaction conditions were obtained as follows: reaction temperature 65 °C, reaction time 3 h, dosage of catalyst 3.0 g (soybean oil mass 10.0 g), molar ratio of TBHP to carbon-carbon double bond 1.5:1. Under the optimal conditions, the catalytic epoxy result was the best, and the epoxy value of the product, conversion and selectivity could reach 3.5%, 53.9% and 77.5%, respectively. The method had the items of simply process, easy operation and low cost, and it overcame the drawbacks of the traditional methods of using carboxylic acids and solvents.

Key words: solvent free; tetrabutylammonium bromide; *tert*-butyl hydroperoxide; epoxy soybean oil

环氧大豆油是一种环境友好、性能优良的增塑剂, 在很多领域都有着广泛的应用前景, 也是一类重要的无毒有机合成中间体^[1-5]。目前, 生产环氧大豆油的方法主要为无溶剂法, 该方法是在催化剂作

用下, 在没有溶剂参与的情况下, 环氧化剂与大豆油中的碳碳双键反应得到环氧大豆油产品^[6-8], 其中催化剂是关键所在。

邓芳等^[9]以乙酸乙酯为溶剂、甲基三辛基硫酸氢铵为相转移催化剂, 用 30% (质量分数) 过氧化氢溶液合成环氧大豆油, 环氧值为 6.27%, 此方法虽有较高环氧值, 但催化剂价格贵, 也用了溶剂, 使分离工艺变得困难。邬凤娟等^[10]以 3,5-二叔丁基水杨醛、乙二胺、Cu(OAC)·2H₂O、乙醇混合回流制得 Cu-salen 配合物, Cu-salen 配合物作为环氧化反应催化剂, 以叔丁基过氧化氢 (TBHP) 为氧源,

收稿日期: 2017-05-10; 修回日期: 2017-12-25

基金项目: 湖北省自然科学基金重点类项目 (2016CFA079); 广东省公益研究与能力建设专项 (2015A010105018)

作者简介: 蒲吉运 (1992), 女, 在读硕士, 研究方向为化学工艺 (E-mail) 1726584593@qq.com。

通信作者: 杨小俊, 副教授 (E-mail) 1726584593@qq.com。

最适条件为:60℃下反应8 h,催化剂用量为大豆油质量的2%,产物转化率和选择性分别为52.5%和59.6%。程争^[11]以甲酸和硫酸为催化剂与原料混合,在65℃条件下滴加含有二乙三胺五乙酸三钠盐的双氧水,环氧值达6.00%。胡志国等^[12]研究了用一种新型催化剂制备环氧值大于6.8%的环氧大豆油新方法,确定了环氧大豆油最佳制备条件为:采用逐步加料,按 $m(\text{大豆油}):m(20\% \text{双氧水}):m(\text{催化剂})=100:(85 \sim 100):(0.5 \sim 1)$ 的比例加料,反应时间9 h,反应温度55℃。

本实验以TBHP为氧源,以无溶剂法为方向,四丁基溴化铵为催化剂合成环氧大豆油,详细考察了催化剂用量、反应时间、反应温度以及氧源含量对选择性和转化率的影响。此方法操作简单,催化剂价格低,简化了工艺流程,降低了工艺成本,同时克服了传统方法使用羧酸和溶剂造成的腐蚀设备,生产过程严重污染的弊端。

1 材料与方法

1.1 实验材料

大豆油,药用级,Aladdin公司;65%(质量分数)叔丁基过氧化氢(TBHP),化学纯;四丁基溴化铵,分析纯。

DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器,BYZ-810D单通道注射泵,PL1002E分析天平,RE-2000A旋转蒸发器,Nicolet 6700 FT-IR型傅里叶变换红外光谱仪(美国Thermo Fisher Scientific公司),岛津GC-MS-QP2010 SE气相色谱-质谱联用仪。

1.2 实验方法

1.2.1 催化合成环氧大豆油

在装有回流管、搅拌桨的100 mL三口烧瓶中,加入10.0 g大豆油、一定量四丁基溴化铵,将三口烧瓶置于恒温水浴中,用单通道注射泵注射一定量TBHP,1 h左右滴完,在一定温度下反应一段时间后停止反应,用二氯甲烷萃取3次,饱和食盐水除去水相,无水硫酸钠干燥,旋转蒸发器除去溶剂得到产物为淡黄色黏稠液体。

1.2.2 产物结构表征与性能测定

采用傅里叶变换红外光谱仪测定结构;通过GC-MS-QP2010 SE气相色谱-质谱联用仪对产物和中间体进行定性测定;按GB 1677-1981盐酸-丙酮法测定环氧值;按GB 1676-1981三溴化合物法测定碘值。转化率和选择性计算公式如下:

$$\text{转化率} = \frac{\text{原料碘值} - \text{产品碘值}}{\text{原料碘值}} \times 100\%$$

$$\text{选择性} = \frac{\frac{\text{产品环氧值}}{M(\text{氧原子}) \times 100}}{\frac{\text{原料碘值} - \text{产品碘值}}{M(\text{碘单质}) \times 100}} \times 100\%$$

式中: M 为相对分子质量。

2 结果与讨论

2.1 催化合成环氧大豆油单因素实验

2.1.1 催化剂用量对选择性和转化率的影响

称取大豆油10.0 g,在TBHP与碳碳双键摩尔比1:1、反应温度65℃、反应时间3 h条件下,考察催化剂用量对选择性和转化率的影响,结果如图1所示。

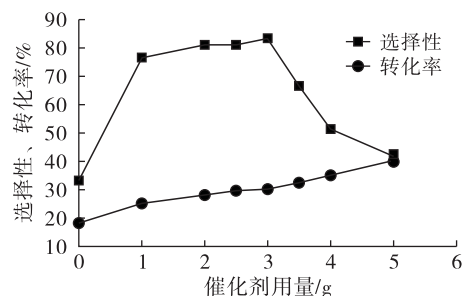


图1 催化剂用量对选择性和转化率的影响

从图1可以看出,在无催化剂时,大豆油转化率只有18%,选择性为33.2%,在催化剂用量为3.0 g时,转化率可达30.1%,选择性为83.26%;当催化剂用量超过3.0 g后,大豆油的转化率一直升高,但选择性降低。由此可推断随着催化剂用量增加,中间体数量也随之增加,会有更多的环氧键生成,但当催化剂用量达到一定程度后,副产物也会增多,不利于环氧键的稳定存在。因此,适合的催化剂用量为3.0 g。

2.1.2 TBHP与碳碳双键摩尔比对选择性和转化率的影响

称取大豆油10.0 g,在催化剂用量3.0 g、反应温度65℃、反应时间3 h条件下,考察TBHP与碳碳双键摩尔比对选择性和转化率的影响,结果如图2所示。

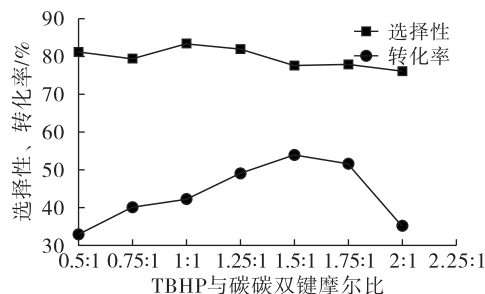


图2 TBHP与碳碳双键摩尔比对选择性和转化率的影响

从图2可以看出,当TBHP与碳碳双键摩尔比在1.5:1时,转化率可达53.9%,选择性达77.5%。转化率随TBHP与碳碳双键摩尔比增大先增大后降

低,选择性变化幅度不大,在转化率最高时,选择性并不是最大;在转化率开始下降时,选择性虽有下降趋势但不明显,可以初步推断并没有有开环反应发生,从假设机理初步推断,过量的 TBHP 并没参与环氧化反应,而是将体系中的 Br^- 氧化成 Br_2 ,这从反应过程中体系是红棕色也可进一步证明。因此,适合的 TBHP 与碳碳双键摩尔比为 1.5:1。

2.1.3 反应时间对选择性和转化率的影响

称取大豆油 10.0 g,在 TBHP 与碳碳双键摩尔比 1.5:1、催化剂用量 3.0 g、反应温度 65 °C 条件下,考察反应时间对选择性和转化率的影响,结果如图 3 所示。

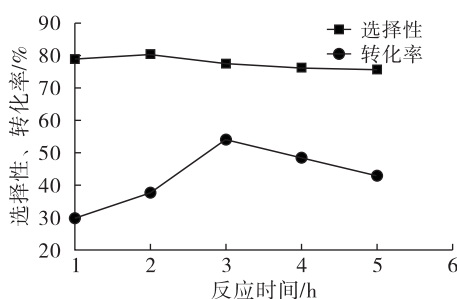


图3 反应时间对选择性和转化率的影响

从图 3 可以看出,转化率随反应时间延长先增大后下降,在 3 h 时达到最高值,为 53.9%,此时选择性达 77.5%。这可能是由于所用 TBHP 含有 35% 水分,随着反应时间的延长,体系中含水量逐渐增多,导致环氧键开环。因此,适合的反应时间为 3 h。

2.1.4 反应温度对选择性和转化率的影响

称取大豆油 10.0 g,在 TBHP 与碳碳双键摩尔比 1.5:1、催化剂用量 3.0 g、反应时间 3 h 条件下,考察反应温度对选择性和转化率的影响,结果如图 4 所示。

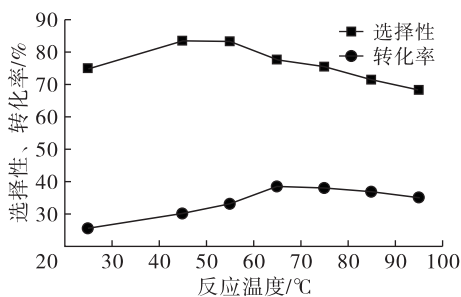


图4 反应温度对选择性和转化率的影响

从图 4 可以看出,当反应温度低于 65 °C 时,选择性随反应温度的升高先上升后下降,超过 65 °C 后,选择性和转化率几乎同时下降。可能是在 65 °C 内,随反应温度升高反应速率加快,反应更加迅速充分;当反应温度继续升高时,虽然能够进一步加快环氧化反应速率,但环氧化反应放出大量的热,反应过程难以

控制导致副反应出现,进而导致环氧值降低。因此,适合的反应温度为 65 °C,此时的环氧值为 3.5%。

综上,催化合成环氧大豆油最佳工艺条件为:TBHP 与碳碳双键摩尔比 1.5:1,反应温度 65 °C,反应时间 3 h,催化剂用量 3.0 g。

2.2 产物的红外光谱图

大豆油原料、大豆油 + TBHP 及最佳条件下合成的环氧大豆油产物的红外光谱图见图 5。大豆油 + TBHP 代表在反应温度 65 °C、反应时间 3 h、无催化剂、TBHP 与碳碳双键摩尔比 1.5:1 条件下的反应产物。

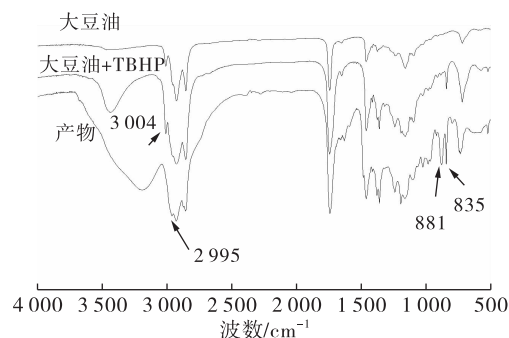


图5 环氧大豆油红外光谱图

由图 5 可见,大豆油原料在 3 004 cm^{-1} 处具有碳碳双键的吸收峰,但在 835 cm^{-1} 处无环氧键吸收峰。加入 TBHP 后的大豆油在 835 cm^{-1} 处有新峰生成,说明生成了环氧键,在 3 004 cm^{-1} 附近仍有碳碳双键的吸收峰,说明碳碳双键并未完全环氧化。加入催化剂后,在 835 cm^{-1} 处有环氧峰生成,在 3 004 cm^{-1} 附近仍有碳碳双键的吸收峰。根据上述工艺研究,大豆油转化率为 53.9%,并未完全转化,在 800 ~ 900 cm^{-1} 之间出现两个峰,881 cm^{-1} 处的吸收峰为四丁基溴化铵的一个特征峰,这说明四丁基溴化铵是催化剂,虽然反应会有中间体生成,但最后还是以四丁基溴化铵的形式存在。加入催化剂后,碳碳双键的吸收峰发生红移,从 3 004 cm^{-1} 偏移到 2 995 cm^{-1} ,说明反应过程中有中间体作用于碳碳双键,使碳碳双键的键力常数下降,从而发生红移。

3 结论

单因素实验表明,在反应温度 65 °C、反应时间 3 h、催化剂用量 3.0 g(10.0 g 大豆油)、TBHP 与碳碳双键摩尔比 1.5:1 的条件下,产物的环氧值为 3.5%,转化率可达 53.9%,选择性可达 77.5%。环氧值虽没有达到现有文献中的水平,但与其他研究相比具有操作简单、工艺流程简化、工艺成本降低,克服了传统方法使用羧酸和溶剂等造成的弊端等优势。

(下转第 140 页)

- 21 - 22.
- [3] ORRASHID M M, ODONGO N E, SUBEDI B, et al. Fatty acid composition of yak (*Bos grunniens*) cheese including conjugated linoleic acid and *trans*-18:1 fatty acids[J]. *J Agric Food Chem*, 2008, 56(5):1654 - 1660.
- [4] 薛璐,王昌禄,胡志和,等. 基于电子鼻对酥油贮藏期间质量变化规律的研究[J]. *食品科学*, 2012, 33(16): 221 - 224.
- [5] 熊华,郑为完. 西藏酥油茶粉生产技术研究[J]. *中国油脂*, 2003, 28(4):33 - 34.
- [6] 王秋玲,次顿,李颖,等. 不同包装及储藏条件对酥油微生物的影响[J]. *西藏科技*, 2015(4):8 - 11.
- [7] 洪蕾,杨丽杰,陈雪,等. 不同包装条件下精酥油的品质变化研究[J]. *食品工业科技*, 2012, 33(22):331 - 334.
- [8] 陆婉珍. 现代近红外光谱分析技术[M]. 北京:中国石化出版社, 2007.
- [9] 匡静云,管晓,刘静. 原料乳中蛋白质与脂肪的近红外光谱快速定量研究[J]. *分析科学学报*, 2015, 31(6): 783 - 786.
- [10] 孙雷. 利用近红外光谱法检测酸奶中蛋白质和脂肪含量[D]. 长春:吉林大学, 2008.
- [11] 王伟,张玉,王楠,等. 基于傅里叶变换近红外光谱的奶粉品质优劣鉴别[J]. *浙江农业科学*, 2015, 56(11): 1794 - 1795.
- [12] 邹强,方慧,张维,等. 近红外光谱技术在奶酪品质评价中的应用[J]. *光谱学与光谱分析*, 2011, 31(10): 2725 - 2729.
- [13] BASSBASI M, LUCA M D, IOELE G, et al. Prediction of the geographical origin of butters by partial least square discriminant analysis (PLS - DA) applied to infrared spectroscopy data[J]. *J Food Compos Anal*, 2014, 33(2):210 - 215.
- [14] 褚小立,袁洪福,陆婉珍. 近红外分析中光谱预处理及波长选择方法进展与应用[J]. *化学进展*, 2004, 16(4):528 - 542.
- [15] 张德涛,邹小波,石吉勇,等. 近红外光谱结合不同偏最小二乘法快速检测镇江香醋的浑浊度[J]. *中国酿造*, 2012, 31(1):169 - 172.
- [16] 杨琼,朱乾华,任鹏,等. 不同偏最小二乘法在化学需氧量近红外光谱特征波段选择中的应用[J]. *分析科学学报*, 2016, 32(4):485 - 489.
- [17] 王云,徐可欣,常敏. 近红外光谱技术检测牛奶中脂肪及蛋白质含量校正模型的建立[J]. *光学仪器*, 2006, 28(3):3 - 7.
- [18] 李卫华,田士玉,唐玉朝,等. 近红外光谱结合区间偏最小二乘法快速分析污泥中蛋白质含量[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(3):1819 - 1824.
- [19] 洗瑞仪,黄富荣,黎远鹏,等. 可见和近红外透射光谱结合区间偏最小二乘法(iPLS)用于橄榄油中掺杂煎炸老油的定量分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2016, 36(8):2462 - 2467.

(上接第 112 页)

参考文献:

- [1] AND G D Y, PUJARI A A. Epoxidation of styrene to styrene oxide: synergism of heteropoly acid and phase - transfer catalyst under ishii - venturello mechanism[J]. *Org Process Res Dev*, 2000, 4(4):88 - 93.
- [2] POLI E, CLACENS J M, BARRAULT J, et al. Solvent - free selective epoxidation of fatty esters over a tungsten - based catalyst[J]. *Catal Today*, 2009, 140(1/2): 19 - 22.
- [3] 李俊卿,张惠芳. 国内增塑剂现状及发展趋势[J]. *塑料加工*, 2006(6):7 - 10.
- [4] 李玉芳,伍小明. 环氧大豆油合成技术研究进展[J]. *精细与专用化学品*, 2015, 23(1):44 - 47.
- [5] ZENG R T, WU Y, LI Y D, et al. Curing behavior of epoxidized soybean oil with biobased dicarboxylic acids[J]. *Polym Test*, 2017, 57:281 - 287.
- [6] 张继昌,张艳维,朱心奇,等. 绿色增塑剂环氧大豆油的合成与表征[J]. *塑料科技*, 2012, 40(8): 93 - 95.
- [7] 李坤兰,高爽,奚祖威. 无酸法合成环氧大豆油的研究[J]. *化学世界*, 2008, 49(5):293 - 295.
- [8] 孙晓英,赵雪冰,杜伟,等. 微量硫酸催化环氧大豆油的合成[J]. *过程工程学报*, 2010, 10(4): 714 - 719.
- [9] 邓芳,魏俊发,石先莹. 无羧酸条件下清洁合成环氧大豆油[J]. *石油化工*, 2006, 35(3):281 - 283.
- [10] 邬凤娟,蒋平平,张萍波,等. Cu - salen 配合物催化大豆油环氧化合成环保塑化剂[J]. *中国油脂*, 2012, 37(5):56 - 60.
- [11] 程争. 无溶剂法合成环氧大豆油新工艺的研究[J]. *辽宁化工*, 1997(1):37 - 40.
- [12] 胡志国,杜二强. 高环氧值环氧大豆油制备工艺的研究[J]. *中国油脂*, 2008, 33(4):32 - 34.