

杂多酸(盐)催化植物油环氧化反应

何沐光 王晓红 刘景福*
(东北师范大学化学系 长春 130024)

关键词 环氧化反应, 大豆油, 玉米油, 杂多化合物

环氧化植物油主要用作聚氯乙烯以及其它含卤素高聚物的增塑剂兼热稳定剂. 以硫酸、硫酸钠、三氟化硼为环氧化的催化剂国内外研究较多^[1,2], 以酸性离子交换树脂为催化剂制备环氧大豆油也有报道^[3]. 目前, 在环氧植物油生产上存在提高产品环氧值、降低酸值、改善色泽、提高产品质量等技术问题. 本实验采用非溶剂法, 以杂多酸(盐)为催化剂, 以甲酸和双氧水生成的过氧甲酸为环氧化试剂, 此法具有工艺过程简单、反应时间短、产品环氧值高、颜色浅、酸值低等优点.

大豆油和玉米油由榆树化工厂提供, 其碘值分别为 127 和 124 g/100 g. 30% 双氧水, 85% 甲酸, 化学纯. 催化剂 CPW ($[(C_5H_5)N(CH_2)_{15}CH_3]_3PW_{12}O_{40}$)、CPMo ($[(C_5H_5)N(CH_2)_{15}CH_3]_3PMo_{12}O_{40}$)、SiW₉Mn₃、ZnW₁₁Ti 及 ZrW₁₁Ti 按文献[4~7]合成.

在三颈瓶中加入 45 mL 经过处理的大豆油 37.8 g, 6 mL 甲酸(85%, 7.2 g). 水浴加热至 45 °C, 加入 0.15 g 催化剂, 搅拌下于 2 h 内滴加 24 mL H₂O₂(30%, 25.5 g), 继续恒温反应 1.5 h. 冷却, 放置分层, 除去水层. 油层用 3.3% NaOH 溶液碱洗, 再水洗至洗出液达中性. 过滤, 减压蒸馏, 得乳白色透明油状产品. 环氧玉米油按类似方法制备, 反应温度为 50 °C, 4.5 h, 甲酸及双氧水用量略有增加. 产品的环氧值、碘值、酸值及色泽分别按 GB1677-81、GB1676-81、GB1668-81 及 GB1664-81 方法测试.

结果与讨论

表 1 为不同杂多酸(盐)催化剂对产品环氧值的影响. 从中可见, CPW 的催化效果最好.

表 1 不同催化剂对产品环氧值的影响

催化剂	大豆油		玉米油	
	环氧值/ %	碘值/ g/ 100 g	环氧值/ %	碘值/ g/ 100 g
H ₂ SO ₄ ^a	6.0	8.7	5.9	10.2
CPMo ^b	6.5	4.5	6.1	8.12
CPW	6.6	4.4	6.4	5.3
(Bu ₄ N) ₄ H[SiW ₁₁ Mn(H ₂ O) ₃]	5.6	8.7	5.5	11.3
(Bu ₄ N) ₆ H ₄ [SiW ₉ Mn ₃ (H ₂ O) ₃ O ₃₇]	6.0	5.0	5.8	10.6
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	4.8	2.7		
H ₆ P ₂ W ₁₈ O ₆₂	5.9	5.4		
K ₅ H ₃ [ZnW ₁₁ TiO ₄₀]	5.3	9.2		
K ₅ H[ZrW ₁₁ TiO ₄₀]	5.9	5.3		

a. 反应时间 10 h, b. 植物油: H₂O₂(30%) : 甲酸(85%) = 100 : 67 : 18. 其它实验条件与实验方法相同.

从表 2 可见, 大豆油的最佳反应时间为 3.5 h, 玉米油为 4.5 h. 从表 3 可知, 大豆油的最佳反应温度为 45 °C, 玉米油为 50 °C.

表 2 反应时间对产品环氧值的影响(CPW 为催化剂)

反应时间/h	2	3	3.5	3.8	4	4.5	5
大豆油环氧值/ %	4.63	6.13	6.60	6.12	6.06	5.66	5.25
玉米油环氧值/ %	4.22	5.83	6.01	6.29	6.35	6.40	6.17

反应条件与实验方法中给出的条件相同.

表 3 反应温度对产品环氧值的影响(CPW 催化剂)

反应温度/℃	30	35	40	45	50	55
大豆油环氧值/ %	4.53	4.80	6.58	6.60	6.50	—
玉米油环氧值/ %	4.73	—	5.39	6.21	6.40	6.39

反应条件与表 2 相同.

催化剂 CPW 难溶于水, 过滤后可重复使用, 重复 5 次后, 产品环氧值不变, 且催化剂基本不损失. 本实验制备的环氧大豆油及环氧玉米油的质量如表 4.

表 4 制备的环氧植物油与国家标准的比较

项目	环氧大豆油 GB	环氧大豆油	环氧玉米油
外观	黄色油状液体	乳白色油状液体	乳白色油状液体
比色色号(Pt-Co 比色)	≤400	< 250	< 300
酸值/ mg · g ⁻¹	≤0.5	< 0.2	< 0.2
环氧值/ %	≥6.0	6.6	6.4
残碘值/ g/ 100 g	< 6	4.4	5.3
环氧值保留率/ %		99	99

酸值: 中和 1 g 增塑剂所需 KOH 的毫克数.

参 考 文 献

1 山西省化工研究所编. 塑料橡胶加工助剂. 北京: 化学工业出版社, 1983: 63

2 合成材料助剂手册编写组编. 合成材料助剂手册, 第 2 版. 北京: 化学工业出版社, 1985: 292

3 郭学阳, 刘晔. 吉林石油化工, 1991; 2: 12

4 石井康敬, 小川雅弥. 有机合成化学, 1989; 47: 889

5 Liu Jingfu, Ortega F, Pope M T *et al.* *J Chem Soc Dalton Trans*, 1992: 1901

6 Liu Jingfu, Wang Ying, Yang Qihua *et al.* *Polyhedron*, 1996; 15: 717

7 Liu Jingfu, Wang Fuquan, Wang Ying *et al.* *Trans Met Chem*, 1995; 20: 81

Epoxidation of Vegetable Oils Catalyzed by Heteropoly Acids

He Muguang, Wang Xiaohong, Liu Jingfu^{*}

(*Department of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024*)

Abstract Some heteropoly acids were used as catalyst for epoxidation of soybean oil and corn oil by hydrogen peroxide and formic acid. Among them the CPW, i. e. [(C₅H₅)N-(CH₂)₁₅CH₃]₃PW₁₂O₄₀ was found to be the most active one. The epoxidized soybean oil and corn oil have epoxy value of 6.6% and 6.4%, respectively, with iodine value less than 6 g (I₂)/100 g.

Keywords epoxidation, soybean oil, corn oil, heteropoly acid