

学校编码: 10384
学号: 20520081151737

分类号_____ 密级_____
UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

多相催化脂肪酸甲酯的环氧化

Heterogeneous catalyze epoxidation of FAME
(Fatty Acid Methyl Ester)

吴火星

指导教师姓名: 杨乐夫 副教授

专 业 名 称: 物理化学

论文提交日期: 2011 年 6 月

论文答辩时间: 2011 年 6 月

学位授予日期:

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2011 年 6 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

- () 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。
- () 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

| | |
|-----------------------------|-----|
| 摘 要 | I |
| Abstract..... | III |
| 第一章 前言..... | 1 |
| 1.1 环氧脂肪酸甲酯及其生产技术概述..... | 1 |
| 1.1.1 环氧脂肪酸甲酯的性能及用途..... | 1 |
| 1.1.2 环氧脂肪酸甲酯的生产方法..... | 2 |
| 1.2 杂多酸季铵盐催化环氧化的研究..... | 6 |
| 1.2.1 杂多酸季铵盐的性质..... | 6 |
| 1.2.2 杂多酸季铵盐的催化反应机理..... | 7 |
| 1.2.3 杂多酸季铵盐催化环氧化的研究..... | 8 |
| 1.3 负载型 Au-Pd 催化剂的概述..... | 11 |
| 1.3.1 负载型 Au-Pd 催化剂的特性..... | 11 |
| 1.3.2 负载型 Au-Pd 催化剂的制备..... | 13 |
| 1.3.3 负载型 Au-Pd 催化剂的应用..... | 13 |
| 1.4 论文选题及研究内容..... | 17 |
| 参考文献 | 19 |
| 第二章 实验部分..... | 25 |
| 2.1 主要实验试剂..... | 25 |
| 2.2 催化剂制备..... | 26 |
| 2.2.1 磷钨酸季铵盐的制备..... | 26 |
| 2.2.2 负载型 Au-Pd 催化剂的制备..... | 26 |
| 2.3 催化剂活性评价..... | 27 |
| 2.3.1 反应装置及操作步骤..... | 27 |
| 2.3.2 产物分析..... | 28 |
| 2.4 催化剂表征..... | 30 |

| | |
|---|-------------------|
| 2.4.1 XRD 测试 | 30 |
| 2.4.2 透射电镜 (TEM) | 30 |
| 2.4.3 O ₂ 程序升温氧化 (O ₂ -TPO) | 30 |
| 2.4.4 O ₂ 程序升温脱附 (O ₂ -TPD) | 30 |
| 2.4.5 H ₂ 程序升温还原 (H ₂ -TPR) | 30 |
| 第三章 磷钨酸季铵盐催化脂肪酸甲酯的环氧化 | 31 |
| 3.1 反应工艺参数对环氧化效率的影响 | 31 |
| 3.1.1 反应温度对体系的影响 | 31 |
| 3.1.2 过氧化氢用量对体系的影响 | 32 |
| 3.1.3 反应时间对体系的影响 | 33 |
| 3.1.4 催化剂用量对体系的影响 | 34 |
| 3.2 季铵盐碳链长度对环氧化效率的影响 | 35 |
| 3.3 催化剂回收及重复使用 | 37 |
| 3.3.1 催化剂的回收 | 37 |
| 3.3.2 催化剂的重复使用 | 38 |
| 3.4 小结 | 38 |
| 第四章 负载型 Au-Pd 催化剂催化脂肪酸甲酯的环氧化 | 40 |
| 4.1 纳米金催化剂的活性 | 40 |
| 4.2 催化剂中加入钼对反应的影响 | 40 |
| 4.2.1 载体对反应的影响 | 41 |
| 4.2.2 反应温度对反应的影响 | 42 |
| 4.2.3 反应时间对反应的影响 | 42 |
| 4.2.4 空气压力对反应的影响 | 43 |
| 4.2.5 催化剂用量对反应的影响 | 44 |
| 4.3 催化剂加入铈对反应的影响 | 错误! 未定义书签。 |
| 4.4 体系添加磷钨酸季铵盐对反应的影响 | 45 |
| 4.5 小结 | 45 |
| 第五章 负载型 Au-Pd 催化剂的表征 | 47 |
| 5.1 XRD 表征 | 47 |
| 5.2 TEM 表征 | 49 |

| | |
|----------------------------------|----|
| 5.3 O ₂ -TPO 表征 | 50 |
| 5.4 O ₂ -TPD 表征..... | 52 |
| 5.5 H ₂ -TPR 表征..... | 54 |
| 参考文献 | 57 |
| 第六章 结束语..... | 58 |
| 附录..... | 59 |
| 致谢..... | 60 |

厦门大学博硕士学位论文摘要库

| | |
|--|-----------|
| Abstract in Chinese | II |
| Abstract in English | IV |
| Chapter 1 Introduction | 1 |
| 1.1 An overview of epoxy FAME | 1 |
| 1.1.1 Application and features of epoxy FAME | 1 |
| 1.1.2 Preparation methods of epoxy FAME..... | 错误！未定义书签。 |
| 1.2 Epoxidation catalyzed by heteropolyacid hyamine | 6 |
| 1.2.1 Features of heteropolyacid hyamine | 6 |
| 1.2.2 Reaction mechanism of heteropolyacid hyamine | 7 |
| 1.2.3 Epoxidation catalyzed by heteropolyacid hyamine | 8 |
| 1.3 An overview of supported Au-Pd catalyst | 错误！未定义书签。 |
| 1.3.1 Features of supported Au-Pd catalyst | 错误！未定义书签。 |
| 1.3.2 Preparation methods of supported Au-Pd catalyst | 13 |
| 1.3.3 Application of supported Au-Pd catalyst | 13 |
| 1.4 The background and research contents | 17 |
| References | 19 |
| Chapter 2 Experiments | 25 |
| 2.1 Reagents | 25 |
| 2.2 Catalyst preparation | 26 |
| 2.2.1 Preparation of phosphotungstic acid hyamine | 26 |
| 2.2.2 Preparation of supported Au-Pd catalyst..... | 26 |
| 2.3 The evaluation of the catalyst performance | 27 |
| 2.3.1 Reaction device and experimental procedure | 27 |
| 2.3.2 Analysis of products..... | 28 |
| 2.4 Characterization of catalysts | 30 |
| 2.4.1 XRD | 30 |

| | |
|---|-----------|
| 2.4.2 TEM | 30 |
| 2.4.3 O ₂ -TPO | 30 |
| 2.4.4 O ₂ -TPD | 30 |
| 2.4.5 H ₂ -TPR..... | 30 |
| Chapter 3 Epoxidation of FAME catalyzed by phosphotungstic acid hyamine..... | 31 |
| 3.1 Optimization of operating parameters..... | 31 |
| 3.1.1 Effect of reaction temperature..... | 31 |
| 3.1.2 Effect of H ₂ O ₂ amount | 32 |
| 3.1.3 Effect of reaction time | 33 |
| 3.1.4 Effect of catalyst amount | 34 |
| 3.2 Selection of catalysts | 35 |
| 3.3 Retrieve and recycle of catalyst | 37 |
| 3.3.1 Retrieve of catalyst | 37 |
| 3.3.2 Recycle of catalyst..... | 38 |
| 3.4 Conclusions..... | 38 |
| Chapter 4 Epoxidation of FAME catalyzed by supported Au-Pd catalyst | 40 |
| 4.1 Catalytic activity of supported Au catalyst..... | 40 |
| 4.2 Effect of adding Pd to supported Au catalyst..... | 40 |
| 4.2.1 Effect of supporter | 41 |
| 4.2.2 Effect of reaction temperature..... | 42 |
| 4.2.3 Effect of reaction time | 42 |
| 4.2.4 Effect of air pressure | 43 |
| 4.2.5 Effect of catalyst amount | 44 |
| 4.3 Effect of adding Cs to supported Au-Pd catalyst..... | 44 |
| 4.4 Effect of adding phosphotungstic acid hyamine | 45 |
| 4.5 Conclusions..... | 45 |
| Chapter 5 Characterization of supported Au-Pd catalyst | 47 |

| | |
|--|-----------|
| 5.1 XRD characterization | 47 |
| 5.2 TEM characterization | 49 |
| 5.3 O₂-TPO characterization..... | 50 |
| 5.4 O₂-TPD characterization..... | 52 |
| 5.5 H₂-TPR characterization..... | 54 |
| References..... | 57 |
| Chapter 6 Conclusions..... | 58 |
| Appendix..... | 59 |
| Acknowledgments | 60 |

摘 要

随着塑料工业的飞速发展,对增塑剂的需求量越来越大,同时,人们环保意识的增强也对增塑剂提出了更高的卫生要求。环氧脂肪酸甲酯是新近开发成功的一种新型无毒环保的增塑剂,它由不饱和脂肪酸甲酯双键的环氧化得到。

本文研究工作分为两部分,第一部分是磷钨酸季铵盐催化脂肪酸甲酯环氧化的工艺改进,通过对工艺参数的优化以及催化剂中季铵盐种类的调变,找到了一种兼有较高反应活性及较高回收率的催化剂,在此过程中发现了季铵盐烷烃长链的不同对催化剂性能的影响规律,并且找到了一种有效的回收催化剂的方法,切实解决了该工艺催化剂回收率低的问题;第二部分是对以空气为氧化剂(气相氧化法),负载型Au-Pd催化脂肪酸甲酯环氧化的工艺探索,详细考察了载体、反应温度、反应时间、空气压力、催化剂用量、催化剂Cs掺杂等工艺参数对催化剂活性的影响,最终得出最佳工艺参数组合,并结合XRD、TEM、O₂-TPO、O₂-TPD、H₂-TPR等分析手段,考察了1Au-xPd/CeO₂系列催化剂和1Au-0.5Pd-xCs/CeO₂系列催化剂的晶型、表面形貌及氧化还原特性与反应活性之间的关系,揭示了催化剂的作用机理及表面活性物种。

本文主要结果归纳如下:

1. 磷钨酸季铵盐催化脂肪酸甲酯环氧化的工艺优化条件是:催化剂用量占原料质量的3%;过氧化氢的用量与原料双键的摩尔比为1;反应温度为40℃;反应时间为4h。
2. 通过对季铵盐种类的调变,我们发现催化剂磷钨酸-1-十六烷基-三甲基氯化铵兼具较高的反应活性及较高的催化剂回收率,使用以去离子水萃取的方法来回回收催化剂,萃取3次以上,催化剂回收率达到92%,将回收的催化剂重复使用5次,产物的环氧值与碘值几乎保持不变。
3. 负载型Au-Pd催化脂肪酸甲酯环氧化的工艺优化条件是:催化剂为1Au-0.5Pd/CeO₂,催化剂用量占原料质量的2.3%,反应温度为65℃,反应时间为8h,空气压力为3MPa。
4. 催化剂1Au-0.5Pd/CeO₂掺杂Cs对反应有很大的改善,掺入Cs的量达到载体质量的1%和1.5%时效果最为明显。磷钨酸季铵盐的加入加快了体系的传质速

度，使反应转化率大大提升，但产物环氧值几乎不变。

5. 综合各种表征结果，我们发现 CeO_2 表面上弱吸附的 Au_xO_y 和 $\text{Au}_x\text{Cs}_y\text{O}$ 是该反应重要的催化中心。

气相氧化法具有原子经济性，是最绿色的生产方法，也是脂肪酸甲酯环氧化的理想生产工艺，继续对该工艺的深入研究具有重要的意义。

关键词： 环氧化； 脂肪酸甲酯； 磷钨酸季铵盐； 负载型 Au-Pd 催化剂

Abstract

It's growing demand for plasticizers with the rapid development of the plastics industry, simultaneously, people have a higher hygiene requirements with awareness of environmental protection. Epoxy FAME comes from the epoxidation of double bonds of unsaturated FAME.

This study can be divided into two parts. The first part is the process improvement of FAME epoxidation catalyzed by phosphotungstic acid hyamine. We found the catalyst with higher catalytic activity and higher catalyst recovery by optimizing the process parameters and changing the quaternary ammonium salt of catalyst. In the process, we also discovered the laws of different long chain alkyls of quaternary ammonium salts on the catalyst performance and the effective method of catalyst recycling, which effectively solved the problem of low recovery rate for this technology.

The second part is process exploration of FAME epoxidation catalyzed by supported Au-Pd catalyst using air as oxidant (Gas phase oxidation). We got the optimum parameters finally by studying the influence of different supporters, reaction temperature, reaction time, air pressure, catalyst amount and Cs amount in the doped catalysts. With XRD, TEM, O₂-TPO, O₂-TPD and H₂-TPR, we investigated crystallographic phase, surface topography and redox features of 1Au-xPd/CeO₂ and 1Au-0.5Pd-xCs/CeO₂, explored the relation between these characteristics and reaction activity, and revealed the mechanism of the catalytic process and surface active species on the catalyst.

Main results are summarized as follows:

1. In the process of FAME epoxidation catalyzed by phosphotungstic acid hyamine, we found that the optimum technological parameters combination was: 3% (catalyst weight/oil weight), 1 {mol (H₂O₂)/mol (double bond)}, 4h, 40°C.
2. We found the catalyst phosphotungstic acid-1-cetyl-trimethyl ammonium

chloride with higher catalytic activity and higher catalyst recovery by changing of quaternary ammonium salt of catalyst. We used deionized water extraction method to recover the catalyst and the catalyst recovery was 92% with extraction of more than 3 times. Epoxy value and iodine value of products remained almost unchanged when the recovered catalyst was reused 5 times.

3. In the process of FAME epoxidation catalyzed by supported Au-Pd catalyst, we found that the optimum technological parameters combination was: 1Au-0.5Pd/CeO₂, 2.3% (catalyst weight/oil weight), 3MPa (air pressure), 8h, 65°C.

4. Cs doped catalyst 1Au-0.5Pd/CeO₂ greatly improved the reaction. The catalyst had the most obvious effect when the Cs doped amount reached 1% or 1.5% (occupy supporter weight). The adding of phosphotungstic acid hyamine accelerated the rate of mass transfer system and improved the conversion rate, but epoxy value of products remained almost unchanged.

5. Accounting for all the characterization results, we conclude that Au_xO_y and Au_xCs_yO adsorbed weakly on the CeO₂ surface were the important catalytic active sites.

Gas phase method is the ideal production process with atom economy. It has an important meaning to go deep into the research on this method.

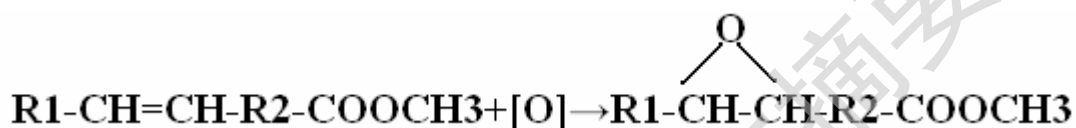
Key words: Epoxidation, FAME, Phosphotungstic acid hyamine, Supported Au-Pd catalyst

第一章 前言

1.1 环氧脂肪酸甲酯及其生产技术概述

1.1.1 环氧脂肪酸甲酯的性能及用途

环氧脂肪酸甲酯在常温下为浅黄色液体，它是由不饱和脂肪酸甲酯中双键的环氧化得到，反应方程式如下：



环氧脂肪酸甲酯成品的某些性能指标如表 1.1。

表 1.1 环氧脂肪酸甲酯的指标

Table 1.1 Indexes of epoxy FAME

| 指标名称 | 一级品 |
|--|-------------|
| 环氧值, % \geq | 3.5 |
| 色泽, (Pt-Co) 号 \leq | 150 |
| 密度 (20 $^{\circ}$ C) g/cm ³ | 0.915~0.925 |
| 碘值, % \leq | 8.0 |
| 酸值, mgKOH/g \leq | 0.5 |
| 加热减量, % \leq | 0.5 |
| 闪点 (克利夫兰德开口杯法), $^{\circ}$ C \geq | 170 |

环氧脂肪酸甲酯同 PVC 的相容性极好，能很快地分散在 PVC 体系内，从而削弱 PVC 大分子间的作用力，增大分子间的活动性，所以，在 PVC 加工成型过程中，只要使用少量环氧脂肪酸甲酯便会降低加工能耗，提高加工速率，改善操作条件，提高制品表面质量，对降低成本、提高经济效益起到积极的作用^[1]。由于环氧脂肪酸甲酯含有的环氧基团能捕捉 PVC 降解分离出的自由基 Cl \cdot ，从而使聚氯乙烯链上的活泼氯原子得到稳定，减缓了降解速度，显著提高 PVC 制品的耐光性、耐热性和耐油性。环氧脂肪酸甲酯与镉锌等金属盐类稳定剂并用时还有着良好的协同效应，能适当减少其他增塑剂、稳定剂及润滑剂的用量。

环氧脂肪酸甲酯由于具有良好的耐热性、耐光性、互渗性和低温柔韧性，且

挥发度低，没有毒性，因而广泛应用于 PVC 的加工，其适用于聚氯乙烯制品、食品包装材料、医用制品、密封条、冷冻设备和机动车辆所用的垫片、人造革、地板革、塑料壁纸、电线电缆材料及其他日用塑料制品，还可用于特种油墨，液体复合稳定剂等。其中，户外使用的塑料制品、防水卷材、塑料门窗、贴墙纸、塑料膜等必须使用环氧脂肪酸甲酯，保证制品无毒、透明、耐热、耐低温、增韧和抗老化等。此外，由于环氧脂肪酸甲酯的无毒性决定其适合作为食品药物的包装材料、玩具及家庭装饰材料的助剂等。

随着塑料工业的飞速发展，对增塑剂的需求量越来越大。同时，近年来，随着人们环保意识的增强，对塑料助剂也提出了更高的卫生要求。由于常用的增塑剂邻苯二甲酸酯类具有潜在的致癌危险性，因此开发新型无毒环保的增塑剂成为时代的要求。环氧脂肪酸甲酯是新近开发成功的一种新型无毒环保的增塑剂，在塑料加工应用方面具有广泛的前景。

1.1.2 环氧脂肪酸甲酯的生产方法

环氧脂肪酸甲酯是由不饱和脂肪酸甲酯双键的环氧化得到，该反应的关键在于活性氧的来源，活性氧的传递以及传质问题。目前生产方法的特点可大体归纳为：以 H_2O_2 作为活性氧的来源，催化不同的氧载体承载 H_2O_2 中的活性氧与不饱和脂肪酸甲酯反应生成环氧脂肪酸甲酯。根据活性氧的传递方式分类，该反应可分为有机酸法，杂多酸法和相转移催化法。以下介绍几种具体的生产方法。

1.1.2.1 苯溶剂过氧甲酸氧化法

该工艺以苯为溶剂，甲酸为氧载体和双氧水在以硫酸做催化剂的条件下，生成过氧甲酸，再与脂肪酸甲酯进行环氧化反应，生成环氧脂肪酸甲酯，工艺流程见图 1.1。以苯做溶剂，溶解性好，反应快，温度低，但工艺生产流程长且复杂，产品质量不稳定，生产成本低，三废处理量大，最重要的是溶剂苯有一定的毒性。

1.1.2.2 无溶剂过氧羧酸氧化法

该工艺以甲酸或乙酸为氧载体与双氧水在催化剂硫酸的作用下反应生成过氧羧酸，在一定温度范围内将过氧羧酸滴加到脂肪酸甲酯中，生成环氧脂肪酸甲酯，反应完毕后经碱洗，水洗，减压蒸馏，得到最终产品，工艺流程见图 1.2。该法生产流程短，反应温度低，反应时间短，副产物少，产品质量高，目前已基本取代以苯为溶剂的生产工艺。由于甲酸的分子较乙酸小，过氧甲酸的氧化速率

大于过氧乙酸，目前多数生产企业采用甲酸作为环氧化的活性氧载体，但在使用中应注意部分甲酸分解生成一氧化碳的毒性。

郭学洋^[2]认为，由于体系中有酸的存在，故不需要再加入酸性物质作催化剂，只须加入稳定剂尿素就能产生过氧酸，缩短生产时间，提高产品质量，降低原料、能源消耗及成本，该技术已用于工业化生产。

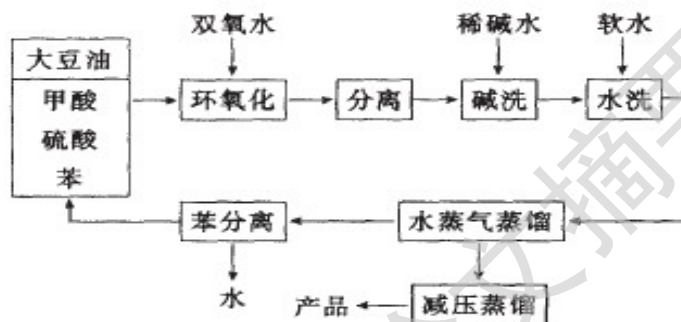


图 1.1 苯溶剂过氧甲酸氧化法合成环氧大豆油的工艺流程图

Fig.1.1 Flow sheet of synthesis for ESO which uses peroxyformic acid as oxidant and in solvent benzene

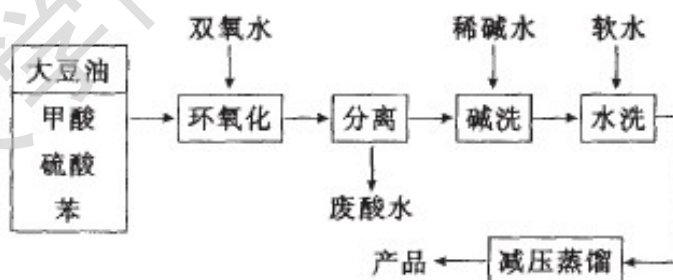


图 1.2 无溶剂过氧羧酸氧化法合成环氧大豆油的工艺流程图

Fig.1.2 Flow sheet of synthesis for ESO which uses carboxylic acid as oxidant and in free solvent

1.1.2.3 离子交换树脂催化法

该工艺用阳离子交换树脂为催化剂，催化甲酸或乙酸与 H_2O_2 反应生成过氧

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库