

分类号

密级

博 士 学 位 论 文

油脂环氧化反应化学与工艺学研究

Chemistry and Technology
of Epoxidation of Oils

研 究 生: 杭晓敏
专 业: 油脂与植物蛋白工程
研 究 方 向: 油脂化学与深加工
导 师: 刘复光 教 授
指导小组成员: 雕鸿荪 教 授
 裘爱泳 教 授
 华聘聘 工程师

无 锡 轻 工 业 学 院
地 址: 无锡市青山湾
一九九四年四月

摘 要

本论文以富含亚麻酸的蚕蛹油,富含亚油酸的大豆油和富含油酸的化学纯三油酸甘油酯为原料进行了油脂环氧化反应的化学与工艺学研究。主要研究结果如下:

1. 过氧醋酸溶液环氧化法和一步法相比,前者过程复杂,原料成本较高,操作安全性低;后者操作方便,成本降低,操作安全性高;特别是甲酸一步法不仅仅具有以上优点,而且克服了由于使用离子交换树脂而带来的种种问题;采用一步法制备的环氧蚕蛹油性质(碘价 3.20 左右,环氧值 6.40%左右)能够满足聚氯乙烯增塑剂的要求。

2. 通过薄层色谱,气相色谱,色质联用等分析技术,首次得到了油脂环氧化反应期间的脂肪酸环氧化反应规律:开始反应阶段,高含量不饱和脂肪酸反应速率高于低含量不饱和脂肪酸;环氧化反应期间,多不饱和脂肪酸首先生成单环氧脂肪酸,之后再逐渐生成二环氧脂肪酸,最后生成三环氧脂肪酸;富含亚麻酸的油脂环氧化反应时有更易于开环反应的趋向,其次是富含亚油酸的油脂,再次是富含油酸的油脂。

3. 研究了过氧醋酸溶液环氧化法和一步环氧化法的反应机理和动力学;结合实验结果和理论分析动力学模型,首次提出:在适当的反应条件下,油脂的一步环氧化反应动力学模型可以表示为过氧酸生成反应动力学模型;其实验动力学模型方程分别为:醋酸一步法, $r = k [H_2O_2]^{0.99} [HOAc]^{0.97}$, 其中 k 与催化剂用量有关;甲酸一步法, $r = k [H_2O_2]^{1.04} [HCOOH]^{0.95}$ 。

4. 研究了环氧蚕蛹油和环氧大豆油分别在醋酸,甲酸作用下的动力学性质,得到了开环反应动力学模型分别为:醋酸—环氧油, $r = k [HOAc]^{1.2} [Ep]$;甲酸—环氧油, $r = k [HCOOH]^2 [Ep]$;根据环氧油合成反应和开环反应的动力学和热力学性质,对环氧化反应操作条件的选择进行了系统的分析;依据醋酸—,甲酸—环氧油的开环反应实验动力学模型提出了环氧油开环反应模式,较好地描述了有机酸—环氧油开环反应过程。

5. 在实验室中研究了多釜串联连续环氧化反应工艺工业化生产的可行性;建立了多釜串联连续环氧化反应工艺的稳态过程数学模型;系统模型化对整体工艺的描述符合实验结果;模型化对工艺过程的精确控制,调节,操作参数的优化具有很高的实用价值,为实现工艺过程的自动化控制及工程放大提供了基础和研究方法。

关键词:油脂,蚕蛹油,大豆油,三油酸甘油酯,环氧化反应,开环反应,连续串联环氧化反应工艺。

Chemistry and Technology of Epoxidation of Oils

ABSTRACT

The chemistry and technology of epoxidation of oils from silkworm pupae oil rich in linolenic acids, soybean oil rich in linoleic acids and chemical reagent grade triolein rich in oleic acids were systematically analyzed and experimentally studied. The main experimental results demonstrate:

1. On comparing the results obtained by two epoxidation techniques, it was found that the in situ epoxidation was of simpler technological route, lower material cost and higher operating safety than the preformed peracetic acid solution epoxidation; Especially, in situ epoxidation with formic acid not only had the advantages of in situ technique above mentioned, but also eliminated various problems caused by cation—exchange resin catalyst used; The properties of epoxidized silkworm pupae oil (Iodine Value was about 3.20, Oxirane Oxygen about 6.40%) prepared by in situ epoxidation were capable of meeting the requirements of plasticizer for polyvinyl chloride (PVC).

2. With the help of thin layer chromatography (TLC), gas—liquid chromatography (GLC) and GLC linked with mass spectrography (MS), etc. analysis technologies, it was first observed that the epoxidation law of oils as follows: At the initial stage, the epoxidation rate of unsaturated fatty acids having high content was higher than one of those having low content; During the process of epoxidation, poly—unsaturated fatty acids was firstly converted to monoepoxide fatty acids, secondly to diepoxides, and finally to triepoxides; During the course of epoxidation, oil rich in linolenic acids was easiest to occur the cleavage of the oxirane ring, and oil rich in linoleic acids was easier to do than that rich in oleic acids.

3. A study was made of kinetics and mechanism of the epoxidation of

oils with preformed peracetic acid solution and in situ—formed peracids (peracetic and performic acid). The in situ epoxidation experiment results firstly indicated that the rate of oxidation of oils was independent of the concentration of unsaturated double bonds and depended on the rate of formation peracid which in turn depended on the concentration of acetic acid or formic acid, strength of acid catalyst and the oxygen source, hydrogen peroxide. In the region of reaction control, the rate equation of in—situ epoxidation was respectively found to be: With acetic acid, $r = k [\text{H}_2\text{O}_2]^{0.99} [\text{HOAc}]^{0.97}$, which k was related to the amount of cation—exchange resin used; With formic acid, $r = k [\text{H}_2\text{O}_2]^{1.04} [\text{HCOOH}]^{0.95}$.

4. The kinetics of oxirane ring cleavage in epoxidized silkworm pupae oil and epoxidized soybean oil have been studied respectively using glacial acetic acid and formic acid. It was shown that the reaction order with respect to the oxirane concentration was 1, to acetic acid concentration was 1.2, and to formic acid was 2; The effects of the concentration of acetic acid, formic acid and the temperature on the net yield of epoxides by peracetic acid solution epoxidation and in situ epoxidation were also studied on the basis of the known kinetic parameters of the reaction system; According to the kinetics of oxirane ring cleavage in epoxidized silkworm pupae oil and soybean oil with respectively acetic acid and formic acid, a mechanism for the cleavage of oxirane ring of oils with organic acids was proposed, which was used successfully to describe the course of cleavage—reaction.

5. A laboratory process has been developed for the continuous cascade epoxidation. The stable state course mathematic model was established to describe the process. The experiment results appeared to support the calculation by the whole system model; The model was necessary for precise operation control, process estimation and operating parameters optimization and regulation, and provided a theoretical foundation and research method for the automatic control and engineering scale—up of the process.

Key Words: Oil, Silkworm Pupae Oil, Soybean Oil, Triolein, Epoxidation, Cleavage—reaction, Continuous Cascade Epoxidation Process

目 录

第一章 绪论	(1)
一. 环氧酯以及环氧酯用途	(1)
1. 增塑剂和环氧酯增塑剂	(1)
2. 稳定剂和环氧酯稳定剂	(1)
二. 环氧化反应化学及环氧化反应方法	(1)
1. 环氧化反应方法	(3)
2. 环氧化反应机理的研究背景	(4)
3. 环氧化反应工艺的发展	(5)
三. 环氧酯的开发策略	(6)
四. 立题背景	(7)
五. 本论文的研究目的和内容	(8)
第二章 环氧蚕蛹油合成方法及其影响因素的研究	(9)
一. 引言	(9)
二. 实验材料和方法	(9)
三. 实验结果与讨论	(11)
1. 过氧醋酸溶液环氧化方法及其影响因素的研究	(11)
1) 概述	(11)
2) 过氧醋酸溶液环氧化方法工艺过程	(11)
3) 过氧醋酸溶液的制备	(11)
4) 影响环氧化反应的因素	(11)
2. 一步环氧化法及其影响因素的研究	(14)
1) 概述	(14)
2) 一步环氧化法合成环氧蚕蛹油的工艺过程	(14)
3) 醋酸作用下的一步环氧化反应影响因素的研究	(15)
4) 甲酸作用下的一步环氧化反应影响因素的研究	(19)
3. 环氧蚕蛹油合成方法评价	(20)
4. 环氧蚕蛹油性质评价	(21)
第三章 环氧油脂脂肪酸组成分析研究	(22)
一. 引言	(22)
二. 实验材料和方法	(22)
三. 实验结果与讨论	(23)
1. 薄层色谱分离环氧脂肪酸的研究	(23)

2. 色质联用仪定性环氧脂肪酸, 气相色谱分离环氧脂肪酸的研究	(24)
1) 概述	(24)
2) 色谱柱的选择	(24)
3) 色质联用仪定性环氧脂肪酸	(27)
4) 气相色谱测定环氧油脂的脂肪酸组成	(27)
第四章 环氧油合成反应机理和动力学研究	(31)
一. 引言	(31)
二. 实验材料和方法	(31)
三. 实验结果与讨论	(31)
1. 过氧醋酸溶液环氧化反应动力学和反应机理研究	(31)
1) 概述	(31)
2) 模型建立	(33)
3) 模型参数的求取	(33)
2. 一步合成反应机理和动力学研究	(35)
1) 概述	(35)
2) 理论分析	(36)
3) 一步环氧化反应动力学研究	(37)
(1) 实验设计与结果	(38)
①醋酸作用下的一步环氧化反应实验结果	(38)
②甲酸作用下的一步环氧化反应实验结果	(40)
(2) 反应温度对一步环氧化反应速率的影响	(41)
(3) 一步环氧化反应热力学性质	(41)
(4) 一步环氧化反应动力学模型理论分析探讨	(41)
四. 本章小结	(44)
附录 I	(44)
第五章 环氧油开环反应机理和动力学研究	(46)
一. 引言	(46)
二. 实验材料和方法	(46)
三. 实验结果与讨论	(46)
1. 概述	(46)
2. 醋酸-甲酸-环氧油开环反应动力学模型的建立	(48)
3. 醋酸-环氧油开环反应动力学研究	(48)
1) 环氧基团开环反应级数的确定	(48)
2) 醋酸开环反应级数的确定	(50)
3) 反应温度对开环反应速率的影响	(51)
4) 醋酸-环氧油开环反应热力学性质	(52)

4. 甲酸—环氧油开环反应动力学研究	(52)
1) 实验设计与结果	(52)
2) 开环反应动力学模型的确定	(52)
3) 反应温度对开环反应速率的影响	(56)
4) 环氧油—甲酸开环反应热力学性质	(56)
5. 开环反应动力学及热力学对指导环氧油生产的意义	(56)
1) 环氧化反应操作条件优化的依据	(56)
2) 环氧油合成反应与开环反应动力学模型对环氧化反应操作条件优化的指导	(56)
6. 有机酸—环氧油开环反应机理探讨	(59)
第六章 多釜串联连续环氧化反应工艺及模型化研究	(61)
一. 引言	(61)
二. 实验材料和方法	(61)
三. 实验结果与讨论	(61)
1. 连续环氧化反应工艺可行性研究	(61)
1) 离子交换树脂柱连续催化环氧化反应工艺	(61)
2) 离子交换树脂柱与填料柱相结合的连续环氧化反应工艺	(62)
3) 多釜串联连续环氧化反应工艺	(64)
2. 多釜串联连续环氧化反应工艺过程的数学模型化	(67)
1) 全混釜式环氧化反应器的过程数学模型建立	(68)
2) 多釜串联连续环氧化反应工艺过程模型控制及拟合	(69)
3) 模型检验	(71)
3. 模型分析控制及其应用意义	(71)
1) 对工艺过程自动化精确控制的指导	(71)
2) 确定各釜的最佳反应体积比	(72)
四. 本章小结:工艺的总体评价	(73)
结论	(74)
参考文献	(77)
致谢	(82)

第一章 绪论

一. 环氧酯以及环氧酯用途

环氧酯是一类不饱和油脂中的双键转化为环氧键所得产物的总称,常以不饱和油脂为原料,经温和的,选择性能好的氧化剂环氧化反应制得。它包括以下三种类型:a. 环氧油(如环氧大豆油);b. 混合环氧脂肪酸酯(如环氧大豆油酸丁酯);c. 单一环氧脂肪酸酯(如环氧油酸酯,环氧硬脂酸酯等)[1]。该类产品主要用作聚氯乙烯(PVC)塑料的增塑剂和光,热稳定剂[2,3,4]。

1. 增塑剂和环氧酯增塑剂

增塑剂是一类能改变聚合物结构及相应性质的低分子物,低聚物及聚合物[2]。它能显著地提高聚氯乙烯的可塑性,降低流动温度,因而使塑料便于加工;降低聚氯乙烯的拉伸强度,玻璃化温度,弹性模量和介电性能等,使其制品易于成型;同时它还能赋予高聚物更多新的物性,如提高聚氯乙烯的冲击强度,极限伸长率,耐低温性能等,扩大制品的使用范围。其加入量不同,聚氯乙烯性能的改变程度也因此而异。聚氯乙烯至今在日新月异的塑料世界仍然保持重要的地位,是同增塑剂的作用和发展分不开的。在合成聚合物,特别是聚氯乙烯出现之后(本世纪三十年代),增塑剂的应用获得了空前的发展。

与国外相似,我国用于聚氯乙烯的增塑剂主要以邻苯二甲酸酯类为主,其用量占增塑剂总量的75%以上,其中性能优良的邻苯二甲酸二辛酯(DOP)约占40%。据美国统计数据表明[1]:在70年代由于植物油价格上涨,DOP的产量达到顶峰,近年来已有下降的趋势,而由植物油制造的增塑剂增长迅速,其重要性日益增加的一个主要原因是目前通用的增塑剂(DOP等)被认为是一种不良的环境污染物,而植物油基增塑剂却具有较好的生物降解性和较低的毒性。

目前环氧酯类增塑剂主要有环氧亚麻籽油,环氧大豆油和环氧硬脂酸丁酯等。环氧酯以其较好的稳定作用、理想的胶凝作用和增塑作用而被广泛地用于PVC塑料工业中。其增塑作用的基本原理是:由于环氧酯与聚合物分子之间的相互作用削弱了大分子之间的相互作用力,这就有利于在外力场作用下大分子链节的内旋转而相互重排,从而提高了聚合物的柔性。与其它PVC塑料增塑剂的要求一样,环氧酯必须首先与PVC具有很好的相溶性,才能改变聚合物的力学性能。天然油脂和环氧酯与聚氯乙烯溶解性能的差别,主要在于分子内是否存在环氧基团。环氧含量越高,与聚氯乙烯的相溶性越好,增塑性能越佳。

2. 稳定剂和环氧酯稳定剂

聚氯乙烯是由氯乙烯单体经自由基引发剂引发聚合的,在分链增长过程中,当自由基传递到分子链中间的H原子上就成为枝点,生成叔碳原子,而与叔碳原子相连之叔氯原子或叔氢原子因电子云分布密度下降而键能低,成为活泼原子,使相邻的H和Cl很易脱去HCl。见下列结构式:

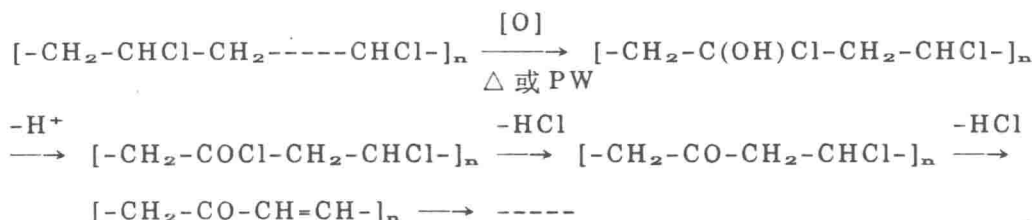
第一章 绪论



式中 C* 是叔碳原子。

无论采用何种方法聚合,这种结构始终存在。HCl 脱去就生成双键,而分解出来的 HCl 又进一步起催化降解的作用,因此很快地成为共轭双键结构,—[CH=CH-CH=CH-CH=CH]—。随着降解程度的加深,聚氯乙烯颜色逐渐变深:白色→淡黄→黄色→桔黄→桔红→红色→棕色→黑色(碳化)。与此同时,物理力学性能亦随之逐渐变坏,最后发生色裂而报废。

暴露在室外的聚氯乙烯制品在受热,光,空气氧化(尤其是臭氧)等条件下,PVC 迅速出现降解,交联而渐之老化。其过程是:因游离基的产生和它的分解作用下,PVC 分子脱氢,氧化,交联,断裂,脱去氯化氢,产生共轭双键及羰基结构,使 PVC 分子结构的极性发生变化,造成一系列连锁反应直之老化:



为此需加入某些化合物以阻止聚氯乙烯及其共聚物发生光,热降解。对聚氯乙烯能起抑制降解作用的化合物统称为稳定剂[3]。根据其作用不同分为热稳定剂,紫外线吸收剂和抗氧化剂等等。理想的稳定剂应该满足两方面的要求:首先必须具有能抑制或防止聚氯乙烯降解的作用;其次其本身应该具有适宜的耐热性,耐寒性,并且要透明,不易析出,不变色,无臭,无毒,用量少和价格低廉。据实践证明环氧化物是很好的光,热稳定剂。

环氧化物化合物能通过加成,还原,氧化,或自由基等途径中止不饱和双键的增长。目前,对环氧化物化合物在聚氯乙烯制品中的作用说法并不完全一致,但对于 PVC 制品中存在着高反应活性的环氧基,就能在室温和加工温度下有效地吸收 HCl,参与活性较大的原子的反应,阻止 HCl 的脱出,终止氧化和游离基引起的进一步分解,抑制 PVC 降解,保持 PVC 制品的物理性能是一致认同的[4]。

环氧化物中的环氧含量和碘价是决定其性能的关键指标,当环氧含量达到 9% 时,环氧化物可以任意比例与聚氯乙烯互溶,作为极优良的主增塑剂;环氧含量在 6% 左右时,可作为良好的增塑剂;而当环氧含量在 3~5% 之间时,可用作稳定剂,与钡,镉,锌等金属稳定剂混合作用有较好的协同效果。一般用量为 10~15% (wt.),有时可高达 30%,由于环氧化物的添加,大大降低了金属盐稳定剂的使用量[1,2,3,5]。

除此之外,环氧化物还有如下性能[5]:

- a. 无毒性,可用于食品包装薄膜;
- b. 能与多种聚合物混溶;如聚氯乙烯,聚偏二氯乙烯,脲甲醛树脂,醇酸树脂,乙酸纤维素,乙酸-丁酸纤维素,氯丁橡胶,酚醛树脂,改性三聚氰胺树脂,腈橡胶及硝化纤维素等

c. 可用于涂料和清漆工业中, 作为硝基纤维漆和氯丁二烯清漆的热和色泽稳定剂。

二. 环氧化反应化学及环氧化反应方法

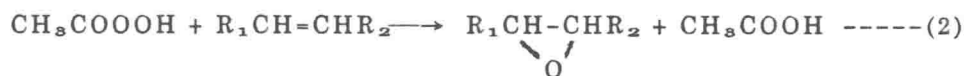
环氧化反应是烯烃与有机过氧酸形成环氧化合物的反应[6,7]。自从1909年Prilreschajew[6]首次利用过氧苯甲酸合成环氧化合物以来, 许多研究人员相继对环氧化反应技术进行了探索, 但直到1945年Swern和其同事[8]研究采用过氧醋酸作为氧化剂进行环氧化反应才使其由实验室走向工厂跨出了可喜的一步, 到四十至五十年代已经发展成为从不饱和脂肪酸酯和类似原料制造环氧酯的主要方法[9~16]。

一般说来, 工业化生产中主要采用2~4个碳原子的有机过氧酸, 如: 过氧醋酸, 过氧丙酸, 过氧丁酸等作为环氧化反应中的氧化剂, 而过氧甲酸却很少采用, 主要因为其容易分解, 易引起爆炸! 芳香族过氧酸是很好的环氧化剂, 但由于其价格昂贵, 很少采用。过氧醋酸是最常用的环氧化试剂。从某种意义上讲不饱和油脂的环氧化方法主要取决于用哪一种过氧酸以及过氧酸的制备技术, 故不同来源的过氧酸就有不同的环氧化反应方法。

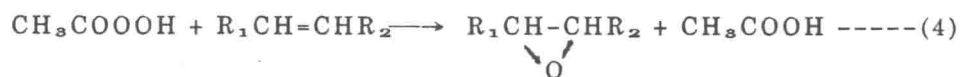
1. 环氧化反应方法

1) 两步环氧化方法: 过氧醋酸制备与环氧化反应分两步完成。

(1) 过氧醋酸溶液环氧化法: 1945年Swern等人[8]首次发明成功。其原理为: 过氧化氢和醋酸在无机酸催化作用下制备含有过氧化氢, 醋酸和水的过氧醋酸溶液, 再与不饱和油脂作用实现环氧化[17,18]。化学反应见式(1)和(2)。



(2) 无水过氧醋酸法: 1955年, Philips[19]提出了以空气(或氧气)作为氧给予体与乙醛作用合成无水过氧醋酸, 同时进行不饱和化合物的环氧化。其化学反应见式(3)和(4)。

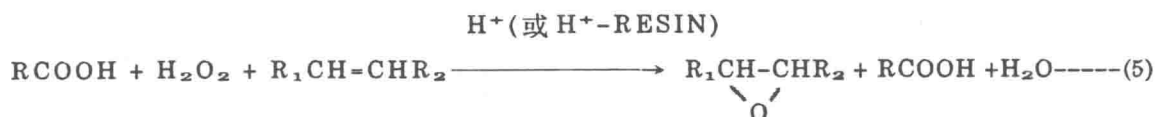


2) 一步环氧化方法, 又称原位环氧化法。Niederhauser[20]和Gall等人[15,16]在Swern工艺的基础上发明了这种合成方法(In-Situ Epoxidation), 即过氧醋酸的生成与不饱和化合物的环氧化在同一体系内进行, 在生成过氧醋酸的同时, 实现环氧化。

在过氧醋酸溶液环氧化法及一步环氧化法中常使用硫酸作为催化剂, 硫酸催化反应效率高, 而且价廉易得; 但硫酸能使不饱和化合物发生磺化或聚合反应, 并有导致环氧化合物开环或聚合的倾向。这一点对制备高环氧含量的环氧酯是最为头疼的难题。之后人们采用聚苯乙烯磺酸树脂作为制备过氧醋酸的催化剂[21,22], 取代前人以硫酸等无机酸作为环氧化反应催化剂的历史, 该创举可谓环氧化技术中的一次革命。使用阳离子交换树脂作催化剂时, 选择性好, 副反应少。但要求树脂要具有一定的耐氧化性

第一章 绪论

能,使用前必须处理好才能达到一定的催化效果。Schmitz[14]经研究证实聚苯乙烯磺酸树脂是制备过氧醋酸的有效催化剂,采用该改革不仅实现了一步环氧化,简化了反应工艺,而且也提高了环氧产品的得率。其化学反应见式(5)。



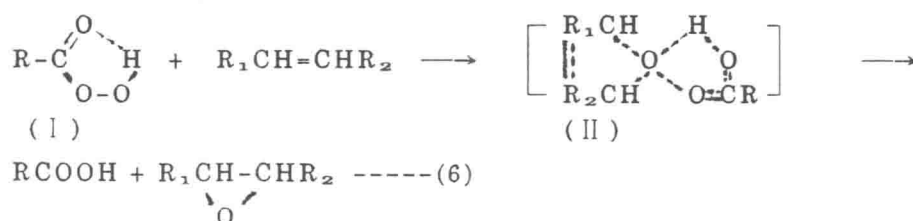
在以上环氧化合物合成方法中,过氧醋酸溶液法和一步法均是由过氧化氢提供活性氧源,有机酸作为活性氧载体,在水-油两相反应系统内完成环氧化反应,有机过氧酸与不饱和化合物在水-油界面反应,或由于搅拌反应在有机相内完成[23,24,25]。据界面反应或相转移规律知环氧化反应速率较低,为此要求反应混合物剧烈搅拌,以增加相接触面积,提高或保持一定的反应速率,但同时伴随着副反应的产生,反应选择性逐渐下降。无水过氧醋酸法则是通过乙醛氧化合成无水过氧醋酸,与不饱和化合物在单一有机相内实现环氧化。该方法的一个显著特点是环氧化反应速率快,但由于乙醛氧化反应过程中不仅生成过氧醋酸而且生成了醋酸,不可避免地引起环氧化合物的迅速开环,反应的选择性仍无多大改观;另外由于不管是在气相还是在液相中,由乙醛氧化制备过氧醋酸,均需耐压,耐高温设备,因此工艺成本高,操作安全性低,该工艺在油脂化工界并没有得到推广应用。

2. 环氧化反应机理的研究背景

与烯烃一样,油脂的环氧化反应是双键生成环氧键的反应。因此一般认为烯烃的环氧化反应机理适用于油脂的环氧化[26,29]。在前人的反应机理研究工作中,大多数的是对含有单一双键的烯烃作为研究对象进行讨论,著名的几种学术观点如下:

1) Bartlett的1,1-加成反应机理[30~34]

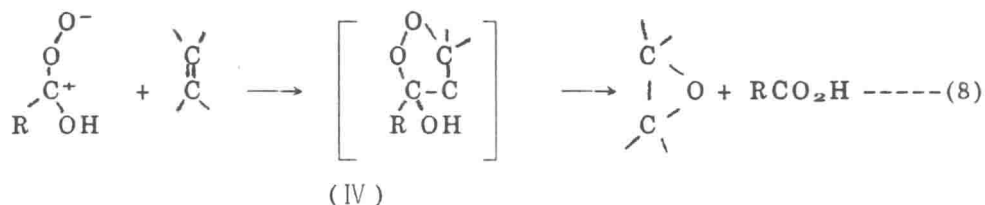
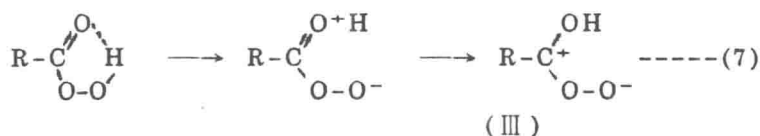
1950年Bartlett[30,31]以及Lynch,Pausaker[32,33]第一次提出了过氧酸亲电加成反应机理如式(6)。该机理认为过氧酸在惰性溶剂中是以氢键形式存在的(见I),与不饱和双键发生亲电加成时,首先生成过渡态化合物(II),而后形成环氧化合物。因此在碱性溶剂中,过氧酸的分子内氢键被分子间氢键取代,使用于环氧化反应的有效过氧醋酸浓度降低,反应速率下降。另一方面不饱和双键的电子云密度的增加或降低(主要受 R_1, R_2 基团的影响)也会导致反应速率的改变。



2) Kwart和Hoffman的1,3-偶极加成反应机理[35]

1966年Kwart和Hoffman[35]提出了一种与含羟基羧基氧的1,3-偶极化合物(III)有关的加成反应机理。1,3-偶极化合物是从含分子内氢键的过氧酸衍变而成的亲烯烃的偶极化合物,通过中间产物(IV)与烯烃发生1,3-偶极加成反应,生成环氧化合物和羧酸。

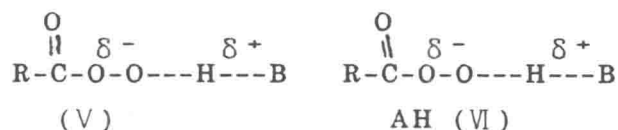
第一章 绪论



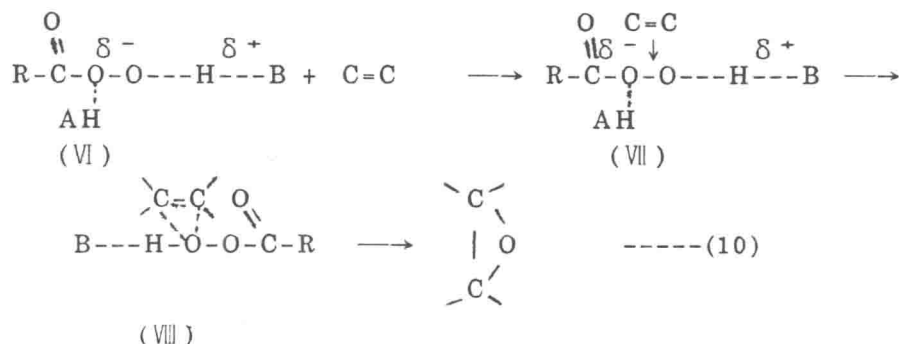
1969年, Andrej Azman等人[36]采用分子轨道理论进行研究后认为:1,1-加成机理适用于在非极性介质中的环氧化反应,而1,3-偶极加成机理则适用于在极性介质中的环氧化反应。

3) Dryuk的给予-接受过渡态化合物反应机理[37]

Bartlett的1,1-加成反应机理在被公众接受的同时也逐渐发现其存在某种局限性,它只考虑了过氧酸分子在无溶剂作用影响下的情况。1976年,Dryuk[37]进行了在具有接受质子的多种介质中环氧化反应过程的研究。结果表明:①在接受质子的介质B中,过氧酸首先形成如(V)的化合物,这也就是环氧化在碱性溶剂(接受质子的介质)中反应速率低于惰性溶剂中的原因。因为(V)的生成,过氧酸分子的自由度降低,环氧化反应速率下降。另外,一般过氧酸溶液中均含有起始原料羧酸(HA),因此质子和阴离子接受体(B和HA)将都被包含在转化状态之中,如(VI)。



②烯烃能与过酸形成一定浓度的,比起始反应物更易变的化合物(VII),通常称为电子-给予-接受化合物(EDAC),然后通过过渡态(VIII)生成环氧产物。整个环氧化反应的限速步骤就是EDAC达到平衡浓度的过程。



对文献检索资料进行了研究后认为:迄今为止,Dryuk机理能够比较全面地解释环氧化反应过程。

3. 环氧化反应工艺的发展

环氧化反应工艺是随着环氧化反应机理的研究和环氧化反应方法的发展而发展的,

在环氧酯的合成工业中,同时还受环氧酯的市场需求所制约[1,38,39]。

国外的发展状况:

在四、五十年代,一般均采用间歇工艺生产;

1958年Chadmick等人[13]首次提出了多釜连续串联环氧化反应工艺;

1960年Latourrette等人[40]在实验室发明了连续逆流环氧化反应工艺。其基本原理是:过氧化氢以非连续相的方式从填料柱式反应器顶端滴加,与从反应器旁边流入的含硫酸的醋酸溶液混合同时生成过氧醋酸,再与从反应器底部以连续相逆流上升的不饱和油脂进行环氧化反应。该工艺一个最大不足之处在于:一次循环反应环氧产品得率很低。

1976年Henkel公司[41]依据同样的原位连续逆流环氧化反应工艺原理,提出了另一种形式的逆流工艺,不饱和油脂从柱式反应器顶部引入,与由反应器内原位生成的气相过氧甲酸逆流而行进行环氧化反应。该工艺有一个明显的缺陷,形成的气相过氧甲酸不稳定,容易引起爆炸!

1984年Henkel公司[41]首创了一种新型的交叉-逆流环氧化技术,并申请了专利。其工艺特点是:采用一步环氧化方法,使用多级串联的环氧化反应釜和油-水两相分离釜,以达到油相与水相交叉逆流而行,从而完成环氧化反应的目的。该工艺虽可行,但还有许多问题尚需解决,如:反应各个工段设备的准确合理匹配,设备投资费用颇高等等。

到目前为止,连续环氧化反应工艺工业成功生产的实例尚不多见,但是与间歇工艺相比,连续环氧化反应工艺具有产品质量稳定;劳动生产率高;易于实现机械化和自动化等优点[43,44]。随着自动控制技术的发展[44,45]和环氧酯需求量的日益增加,不容怀疑连续化生产将势在必行。

国内的研究状况:

国内现有环氧酯合成均采用间歇工艺生产。最近十几年来,许多学者对油脂的环氧化反应研究比较活跃,如1984年金素文等人[46]的棉籽油环氧化研究;1987年蔡长荣[47]的环氧棉籽油增塑剂的合成;1990年温光源[48],以及郭学阳等人[49,50]的树脂催化法生产环氧大豆油的研究等等,大多是针对环氧化反应条件的优化作了研讨,但环氧化反应工艺仍无多大突破。尤其在对环氧化反应机理加以研究,并在此基础上,对实际环氧酯工业化生产工艺进行优化的研究尚未见报导。

三. 环氧酯的开发策略

我国地大物博,天然油脂资源非常丰富,但我国人口众多,目前而言仍是一个食油进口国家[51],因此最好不要采用可食油类制取环氧酯。在选择原料时可从以下几点来考虑:

- a. 碘价在100以上,或经处理后达到100以上者;
- b. 双键不是共轭的;
- c. 来源较广,资源较多的非食用性油脂。

按照这样的条件进行优选,亚麻仁油,苏籽油,大麻籽油,蚕蛹油是制备环氧增塑剂

第一章 绪论

的很好油源。我国是世界上最早发明养蚕,缫丝,织绸的国家,蚕丝产量居世界之首,而在制造生丝的同时,得到最大宗的副产品--蚕蛹。一般生产一吨生丝约可得到一吨干蛹[52]。蚕蛹含有丰富的蛋白质和脂肪等物质,其主要成分见表1[53]。蛹油中不饱和脂肪酸占70%以上,碘价在120左右,见表2,是“良好”的半干性油[54]。以蚕蛹制油可得蛹油1万吨/年,因其恶臭不能食用,亟待开发利用。

表1:蚕蛹的主要成分(wt.%)

成分名称	水分	粗蛋白	粗脂肪	糖	甲壳质	灰分	其它
干蛹	7.18	48.98	29.57	4.65	3.73	2.19	3.70
脱脂蛹	5.49	72.82	0.47	6.92	5.55	3.27	5.48

表2:蚕蛹油的典型脂肪酸组成(wt.%)

脂肪酸组成	C _{14:0}	C _{16:0}	C _{18:0}	C _{18:1}	C _{18:2}	C _{18:3}
	0.5	18.0	4.0	18.2	10.0	49.3

我国早在三十年代就将蛹油用于制皂工业,添加少量蛹油于油脂肥皂中,可增大肥皂的起泡能力[52]。在1921年到1954年期间,日本科学工作者在蚕蛹油利用方面做了大量的研究,主要开发产品有:人造石油,润滑油,切削油,黑油膏以及降低血液胆固醇药物,游离羟基的脂肪酸,壬二酸等[54]。八十年代杨瑞芳等人仿照硫酸化蓖麻油的方法从蛹油中制取太古油,产品的理化指标和质量规格均接近于硫酸化蓖麻油[52]。

由于蚕蛹的高营养价值,二十世纪一些专家学者纷纷开发蚕蛹资源的利用[55~61]。1989年刘复光等人利用脱脂-脱臭一次完成新技术制取优质蛹蛋白和色浅的蛹油,为蚕蛹的开发利用开拓了一个新的领域[61]。近年来,浙江桐乡蚕蛹化工厂利用蛹油制备环氧十八酸丁酯,用作聚氯乙烯塑料增塑剂。而以蚕蛹油为原料直接生产环氧蚕蛹油尚未见报导,因此在天然油脂增塑剂需求量日益增加的今天,开发蚕蛹油制备环氧酯很有现实意义。

四. 立题背景

当前,随着塑料品种的增多,加工技术的不断进步和用途日益扩大,塑料助剂的品种也日趋增加,成为一个品目十分繁杂的化工行业,其中用于聚氯乙烯的增塑剂是产量和消耗量最大的一类助剂[2,62]。

目前世界增塑剂已商品化的品种有数百种,其产量的90%均用于聚氯乙烯塑料,1980~1990年期间,世界增塑剂的消费量以3~5%的年平均增长率递增,而由天然油脂制造的增塑剂包括脂肪二元酸酯类,环氧酯类和聚酯类等等已占整个增塑剂产量的30%以上,由于环氧酯具有安全,无毒的特性,而且是以具有再生资源为原料,因此环氧酯的用途和市场比石油制品具有更大的发展潜力[38,39,63,64]。

我国的天然油脂增塑剂产量很小,只占总增塑剂用量的7~8%,环氧酯类仅为2%,品种少(主要以环氧大豆油为主),环氧化反应技术落后[48,62]。按我国目前聚氯乙烯中的环氧酯使用量计,年需环氧酯3万吨左右,然而我国目前的年总产量还不足5千吨,因此发展我国的环氧酯生产是国民经济建设的需要。

要迅速发展我国的环氧酯生产,作者认为:必须加快对环氧化反应的基础理论研究,并以此来指导我国环氧酯工业生产,以赶上国际水平。为此本课题意在以下几方面作研讨:

- a. 开发非食用性的,不饱和程度较高的天然环氧酯原料,如蚕蛹油;
- b. 研究环氧油合成反应及开环反应机理,针对当前环氧酯合成工艺条件的选择,提高产品质量等问题进行研讨;
- c. 开发适合我国国情的连续环氧化反应工艺,以改变环氧酯合成操作方式落后,一般均采用分批式全混釜反应器生产的现状,适应日益增加需求量的环氧酯市场。

五. 研究目的和内容:

天然油脂中大多存在油酸,亚油酸和亚麻酸,参于环氧化反应的主要是这类不饱和脂肪酸。本研究以富含亚麻酸的蚕蛹油,富含亚油酸的大豆油和富含油酸的化学纯三油酸甘油酯为原料进行环氧化反应的化学与工艺学研究;并对反应过程中脂肪酸组成的变化规律进行跟踪分析,对环氧酯合成反应和开环反应动力学和反应机理加以探讨,以实现环氧蚕蛹油合成以及连续环氧化反应为最终目的。

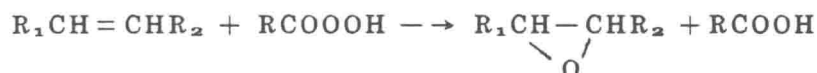
实验研究内容主要包括五部分:

- a. 环氧蚕蛹油合成方法及其影响因素的研究:采用过氧醋酸溶液环氧化法和一步环氧化法合成环氧蚕蛹油,并对影响合成反应的因素进行详细研究,同时评价这两种合成方法。
- b. 环氧油脂脂肪酸组成的分析研究:利用薄层色谱,色质联用,气相色谱等分析手段,分离,定性,定量环氧油脂的脂肪酸组成,并分析环氧化反应过程中不饱和脂肪酸和环氧脂肪酸的变化规律。
- c. 环氧油合成反应机理和动力学研究:研究过氧醋酸溶液合成法的动力学和热力学性质以及一步环氧化法的反应机理和动力学,热力学性质,同时进行两者动力学和热力学性质的评价。
- d. 环氧油开环反应机理和动力学研究:研究醋酸和甲酸作用下的环氧油开环反应机理和动力学,以探讨影响合成环氧酯选择性的主要原因。
- e. 连续环氧化反应工艺的研究:探讨几种连续环氧化反应工艺运行的可行性;提出切合我国国情的多釜串联连续环氧化工艺;并根据环氧油合成和开环反应动力学的研究成果建立连续工艺的数学模型,对实现自动控制进行理论指导。

第二章 环氧蚕蛹油合成方法及其影响因素的研究

一. 引言

在工业生产和实验室研究中, 环氧油合成方法很多, 但最重要和最普遍使用的是以有机过氧酸作为氧化剂与不饱和油脂环氧化合成环氧油脂的方法 [1,5,65,66]。其主要化学反应式如下:



根据所采用的有机过氧酸的来源不同, 又可分为一步法 (In-Situ Epoxidation), 过氧醋酸溶液法以及无水过氧醋酸法 [8~16], 后一种方法由于生产要求高, 发展缓慢, 尽管前两种方法在工业上已得到了广泛的应用, 但优胜劣汰, 尚没有一份资料进行过系统评说。

蚕蛹油是缫丝工业的副产品, 由于较高含量的亚麻酸, 蚕蛹油不耐贮存, 容易酸败; 并由于其具有特殊的异味, 不用作食用。故可以利用其不饱和脂肪酸的性质开发环氧油产品。但到现在为止尚未见有环氧蛹油合成的研究报导。本章主要研究内容包括: (1) 过氧醋酸溶液环氧化法及其影响因素研究; (2) 一步环氧化法及其影响因素研究; (3) 环氧蚕蛹油合成方法评价; (4) 环氧蚕蛹油性评价。

二. 实验材料和方法

1. 实验材料

1) 蚕蛹油 (SWO): AV 12.32mgKOH/g 蛹油采用浙江金华丝绸联合厂新鲜蚕蛹在实验室经过压榨、浸出、脱胶制成; AV 0.19mgKOH/g 蛹油: AV 12.32mgKOH/g 油在实验室经碱炼脱酸后制成。

2) 冰醋酸, 醋酸酐, 85% 甲酸, 分析纯, 宜兴化学试剂厂;

3) 30% 过氧化氢, 分析纯, 江阴化学试剂厂; 50~60% 过氧化氢为 30% 过氧化氢在实验室经过真空脱水制成。

4) 732 阳离子交换树脂, 上海化学试剂公司;

用作催化剂的 732 阳离子交换树脂必须先行预处理 [67,68], 其过程如下:

- ① 将离子交换树脂放在 250ml 烧杯中, 用蒸馏水浸泡 12hr., 或用 30~40℃ 蒸馏水浸泡 3~5hr., 使树脂充分膨胀, 用水冲洗至洗出的水无色澄清为止;
- ② 在玻璃柱中装 2/3 高的蒸馏水, 将湿树脂逐渐加入, 使其自然沉降, 不夹带气泡;
- ③ 用树脂体积 5 倍量的 4% 盐酸溶液流过树脂, 空速为 2~5ml/min.;
- ④ 用 2 倍量树脂体积的蒸馏水洗一次;
- ⑤ 用 5 倍量树脂体积的 6% 氯化钠溶液通过树脂柱, 空速为 2~5ml/min., 用蒸馏水洗一次;
- ⑥ 用 6~7 倍量的 4% 盐酸流过树脂, 使其转化为氢型, 空速为 4~6ml/min.;
- ⑦ 湿树脂低温干燥, 得环氧化反应用催化剂。

2. 实验方法: