

硼钨杂多酸盐催化合成柠檬烯-1,2-环氧化物的工艺优化

李胜芮, 潘思轶*, 王可兴

(华中农业大学食品科学技术学院, 环境食品学教育部重点实验室, 湖北 武汉 430070)

摘要: 为提高柠檬烯-1,2-环氧化物收率, 采用正交试验法, 优选硼钨杂多酸盐的最佳制备工艺。通过单因素试验研究了催化剂制备工艺中稀硫酸-钨酸钠物质的量比、钨酸钠-硼酸物质的量比、十六烷基三甲基氯化铵(cetyl trimethyl ammonium chloride, CTMA)-钨酸钠物质的量比、合成温度及合成时间对柠檬烯-1,2-环氧化物收率的影响, 利用正交试验法优化最佳制备工艺条件。结果: 当稀硫酸-钨酸钠物质的量比1.5:1、钨酸钠-硼酸物质的量比3:1、CTMA-钨酸钠物质的量比1:3、合成温度80℃、合成时间1h时, 柠檬烯-1,2-环氧化物的收率可达4.3516%。对最优条件下制备的催化剂进行表征分析, 表明硼酸、季铵盐均已成功接枝到活性中心上, 并且硼钨杂多酸盐催化剂保持Keggin结构的基本骨架, 是一种微孔的晶体结构, 分子式为 $C_{19}H_{44}W_3BNO_{18}$ 。

关键词: 硼钨杂多酸盐; 柠檬烯; 柠檬烯-1,2-环氧化物; 催化氧化

Optimization of Preparation Process of Heteropolytungstoborate Catalyst Used for the Synthesis of Limonene-1,2-epoxide

LI Shengrui, PAN Siyi*, WANG Kexing

(Key Laboratory of Environment Correlative Dietology, Ministry of Education, College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

Abstract: The preparation of heteropolytungstoborate, a green and highly active catalyst for the synthesis of limonene-1,2-epoxide, by chemical reaction was optimized in order to obtain increased yield of limonene-1,2-epoxide. The effects of molar ratio of dilute sulphuric acid to sodium tungstate, molar ratio of sodium tungstate to boric acid, molar ratio of cetyl trimethyl ammonium chloride (CTMA) to sodium tungstate, reaction temperature and time on the yield of limonene-1,2-epoxide were investigated by one-factor-at-a-time method. Further, all process parameters except reaction time were optimized using an orthogonal array design. Results showed that when the synthesis of limonene-1,2-epoxide was carried out using the heteropolytungstoborate catalyst obtained after 1 h reaction at 80℃ with a molar ratio of dilute sulphuric acid to sodium tungstate, sodium tungstate to boric acid, and CTMA to sodium tungstate of 1.5:1, 3:1, and 1:3 respectively, the yield of product was as high as 4.3516%. These results suggested that the optimized process produced a catalyst that allowed a remarkable increase in product yield in the synthesis of limonene-1,2-epoxide.

Key words: heteropolytungstoborate; limonene; limonene-1,2-epoxide; catalytic oxidation

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201610011

中图分类号: TQ203.2; TQ463.3

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2016)10-0062-07

引文格式:

李胜芮, 潘思轶, 王可兴. 硼钨杂多酸盐催化合成柠檬烯-1,2-环氧化物的工艺优化[J]. 食品科学, 2016, 37(10): 62-68.

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201610011. <http://www.spkx.net.cn>

LI Shengrui, PAN Siyi, WANG Kexing. Optimization of preparation process of heteropolytungstoborate catalyst used for the synthesis of limonene-1,2-epoxide[J]. Food Science, 2016, 37(10): 62-68. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-201610011. <http://www.spkx.net.cn>

柠檬烯是广泛存在于天然植物精油中的单环萜烯类^[1-3], 在催化剂与氧化剂的作用下, 通过选择性环氧化, 能合

成柠檬烯-1,2-环氧化物^[4]。此环氧化物在有机合成上是重要的中间体, 它的分子结构中存在着十分活泼的环氧基

收稿日期: 2015-09-24

基金项目: 国家现代农业(柑橘)产业技术体系建设专项(CARS-27); 国家自然科学基金面上项目(31571847);

湖北省重大科技创新计划项目(2015ABA035)

作者简介: 李胜芮(1990—), 女, 硕士研究生, 研究方向为农产品加工利用。E-mail: 258935593@qq.com

*通信作者: 潘思轶(1964—), 男, 教授, 博士, 研究方向为植物性农产品加工。E-mail: siyipan@aliyun.com

团,可以通过与多种亲核试剂的开环反应获得一系列重要的有机化合物,具有活跃的反应特性,因而广泛用于医药、香精香料^[5]等行业。

为提高柠檬烯-1,2-环氧化物的收率,国内外学者对影响柠檬烯环氧化反应的外因(氧化剂、催化剂等)进行了研究。氧化剂方面,现有工艺以分子氧、次氯酸盐、过氧叔丁醇或有机过氧酸为氧化剂^[6],但它们作为氧化剂存在废物难回收、使用危险的缺点。随着绿色化学的兴起,提倡使用无毒无害且副产物不污染环境的试剂,近期的研究^[7-9]显示,采用过氧化氢水溶液作为氧化剂具有活性氧含量高、无污染且副产物单一的优点。催化剂方面的研究^[10-14]表明,过渡金属或金属氧化物可催化柠檬烯的环氧化反应。曾蕾等^[15]采用双水杨醛缩乙二胺金属络合物作为催化剂,然而,过渡金属或金属氧化物颗粒大,不溶于两相,无法解决水油两相间的传质问题且无明显的专一性。为解决以上难题,本研究采用在醇类氧化方面表现出了优良特性的硼钨杂多酸盐作为催化剂^[16]。保持Keggin结构的硼钨杂多酸季铵盐,用固体弱酸性硼酸代替液体中强酸性磷酸,能减少对设备的腐蚀,简化制备工艺;用长碳链季铵盐替换分子筛作固载,可使催化剂处在水油中间界面,加快活性氧原子传递速率^[17]。

本研究结合绿色化学的理念,旨在无溶剂条件下,以过氧化氢水溶液为氧化剂,以高催化活性的硼钨杂多酸盐作为催化剂,以柠檬烯为原料,合成柠檬烯-1,2-环氧化物。通过对催化剂制备条件的研究,提高柠檬烯-1,2-环氧化物的收率,延长柠檬烯行业的产业链,变废为宝。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

二水钨酸钠、稀硫酸(质量分数30%)、过氧化氢(质量分数30%)、硼酸、十六烷基三甲基氯化铵(cetyl trimethyl ammonium chloride, CTMA)、正己烷等(均为化学纯) 国药集团化学试剂有限公司;柠檬烯(纯度95%) 阿拉丁试剂公司。

1.2 仪器与设备

Nexus470红外光谱仪 美国梅特勒公司;D/Max-III A粉末X射线衍射仪 日本Rigaku公司;TGA-20000热重分析仪 美国Preiser公司;AUTOSORB-1-C气体吸附仪 美国Quantachrome仪器公司;气相色谱-质谱联用仪(单重四极杆) 美国赛默飞公司;Anke TDL-5-A低速离心机 上海安亭科学仪器厂;DK-98-11A电热恒温水浴锅 天津市泰斯特仪器有限公司;HJ-5多功能搅拌机 常州国华电器有限公司。

1.3 方法

1.3.1 硼钨杂多酸盐催化剂的制备工艺

硼钨杂多酸盐催化剂的合成按照文献[18]方法:称取16.491 g二水钨酸钠,溶于100 mL蒸馏水中,搅拌均匀形成0.5 mol/L的钨酸钠溶液。取适量质量分数30%的稀硫酸于上述烧杯中,得到淡黄色的钨酸沉淀。向混浊淡黄色溶液中缓慢滴加适量质量分数30%的H₂O₂溶液,至沉淀恰好消失,得到澄清透明的淡黄色过氧钨酸溶液。称取适量硼酸固体,将其与过氧钨酸溶液转入三口烧瓶中,60 ℃反应0.5 h,得到过氧硼钨杂多酸溶液。再加入CTMA适量,一定温度条件下剧烈搅拌,反应一定时间,得到季铵化的硼钨杂多酸固体催化剂。反应结束后,冷却至室温,用布氏漏斗抽滤并用大量去离子水洗涤,得到淡黄色固体颗粒,在40 ℃烘箱干燥24 h,得到硼钨杂多酸盐催化剂。

1.3.2 催化剂制备条件的选择

1.3.2.1 稀硫酸-钨酸钠物质的量比对柠檬烯-1,2-环氧化物收率的影响

固定催化剂制备过程的钨酸钠物质的量0.05 mol、钨酸钠-硼酸物质的量比3:1、CTMA-钨酸钠物质的量比1:3、合成温度80 ℃、合成时间1 h,分别考察稀硫酸-钨酸钠物质的量比0.5:1、1:1、1.5:1、2:1、2.5:1条件下的制备过程,再用于柠檬烯环氧化反应,测定柠檬烯-1,2-环氧化物的收率,确定进行正交试验的水平。

1.3.2.2 钨酸钠-硼酸物质的量比对柠檬烯-1,2-环氧化物收率的影响

固定催化剂制备过程的钨酸钠物质的量0.05 mol、稀硫酸-钨酸钠物质的量比1:1、CTMA-钨酸钠物质的量比1:3、合成温度80 ℃、合成时间1 h,分别考察钨酸钠-硼酸物质的量比1:9、1:3、1:1、3:1、9:1条件下的制备过程,再用于柠檬烯环氧化反应,测定柠檬烯-1,2-环氧化物的收率,确定进行正交试验的水平。

1.3.2.3 CTMA-钨酸钠物质的量比对柠檬烯-1,2-环氧化物收率的影响

固定催化剂制备过程的钨酸钠物质的量0.05 mol、稀硫酸-钨酸钠物质的量比1:1、钨酸钠-硼酸物质的量比3:1、合成温度80 ℃、合成时间1 h,分别考察CTMA-钨酸钠物质的量比1:9、1:3、1:1条件下的制备过程,再用于柠檬烯环氧化反应,测定柠檬烯-1,2-环氧化物的收率,确定进行正交试验的水平。

1.3.2.4 合成温度对柠檬烯-1,2-环氧化物收率的影响

固定催化剂制备过程的钨酸钠物质的量0.05 mol、稀硫酸-钨酸钠物质的量比1:1、钨酸钠-硼酸物质的量比3:1、CTMA-钨酸钠物质的量比1:3、合成时间1 h,分别考察合成温度60、70、80、90 ℃条件下的制备过程,再用于柠檬烯环氧化反应,测定柠檬烯-1,2-环氧化物的收率,确定进行正交试验的水平。

1.3.2.5 合成时间对柠檬烯-1,2-环氧化物收率的影响

固定催化剂制备过程的钨酸钠物质的量0.05 mol、稀硫酸-钨酸钠物质的量比1:1、钨酸钠-硼酸物质的量比3:1、CTMA-钨酸钠物质的量比1:3、合成温度80℃,分别考察了合成时间1、1.5、2、2.5 h条件下的制备过程,再用于柠檬烯环氧化反应,测定柠檬烯-1,2-环氧化物的收率,确定进行正交试验的水平。

1.3.3 催化剂制备条件的优化

在单因素试验基础上,以柠檬烯-1,2-环氧化物的收率为指标,选择有显著性影响的因素和水平进行正交试验优化,试验设计的因素及水平见表1。

表1 硼钨杂多酸盐制备工艺 $L_9(3^4)$ 正交试验因素水平
Table 1 Factors and levels used for $L_9(3^4)$ orthogonal array design

水平	因素			
	A稀硫酸-钨酸钠物质的量比	B钨酸钠-硼酸物质的量比	C CTMA-钨酸钠物质的量比	D合成温度/℃
1	1:1	1:1	1:9	70
2	1.5:1	3:1	1:3	80
3	2:1	9:1	1:1	90

1.3.4 柠檬烯选择性环氧化反应

在无溶剂存在条件下,将柠檬烯(95%)与过氧化氢水溶液(30%)按物质的量比1:2、催化剂与过氧化氢溶液按质量比0.05:1,依次加入三口烧瓶中,伴随剧烈的机械搅拌,40℃条件下反应6 h,反应结束所得反应液冷却后,通过4 000 r/min、10 min离心分离得到有机相。

1.3.5 催化剂的表征

1.3.5.1 红外光谱分析

催化剂的红外表征在傅里叶变换红外光谱仪上完成,光谱范围400~4 000 cm^{-1} ,取少量干燥的催化剂样品于干净的玛瑙研钵中,在红外灯下研磨,再加入少量干燥的KBr一起研磨至二者充分混合,样品与KBr的质量比一般为1:100。取适量混合样品于干净的压片模具中,在模具上分布均匀,用机械压力机在25 bar条件下加压约60 s,得到一透明薄片。小心取出待检测薄片,装载在磁性样品架上进行红外光谱检测。

1.3.5.2 热重分析

热重分析是指在程序控制温度条件下,实时检测样品剩余质量与温度或时间的关系,用于研究晶体性质的变化,如熔化、蒸发、升华和吸附等物理现象,以及脱水、解离、氧化、还原等化学现象,由此说明样品的稳定性。其工作条件是氮气保护下,以10℃/min速率从30℃升温至800℃。

1.3.5.3 比表面积分析

比表面积是指单位质量物质所具有的总面积,其大小与催化剂的催化活性正相关。本研究使用五点动态

法,采用氮气程序升温,通过吸附脱附测定催化剂的比表面积大小,其脱附温度为60℃。

1.3.5.4 粉末X射线衍射分析

粉末X射线衍射是指在一定角度上测定具有晶体结构的样品,了解样品的结晶情况。其工作条件是使用铜靶CuK α 作为辐射源,光管电压40 kV,光管电流40 mA,扫描速率10°/min,扫描范围2 θ =10°~80°。

1.3.6 产品分析

使用气相色谱-质谱联用仪对反应液中目标物进行定性定量分析,采用面积归一法,计算柠檬烯-1,2-环氧化物的收率,公式如下所示:

柠檬烯-1,2-环氧化物收率/%=(柠檬烯-1,2-环氧化物的峰面积/反应前柠檬烯的峰面积)×100

色谱条件:色谱柱DB-5;程序升温:40℃保持3 min,3℃/min升温至160℃,保持2 min,8℃/min升温至220℃,保持3 min;不分流进样,流速1.2 mL/min,进样口温度250℃,检测器温度250℃,扫描范围50~550 u。

2 结果与分析

2.1 稀硫酸-钨酸钠物质的量比对柠檬烯-1,2-环氧化物收率的影响

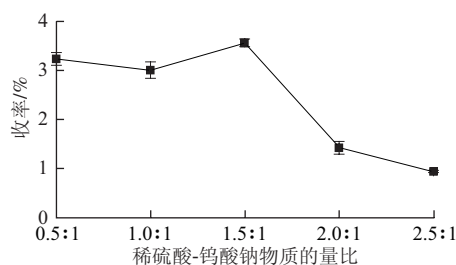


图1 稀硫酸-钨酸钠物质的量比对柠檬烯-1,2-环氧化物收率的影响
Fig. 1 Effect of molar ratio of H_2SO_4 to Na_2WO_4 on the yield of limonene-1,2-epoxide

由图1可见,柠檬烯-1,2-环氧化物的收率随着制备过程中稀硫酸使用物质的量的增加呈现先增加再减小的趋势。但稀硫酸-钨酸钠物质的量比0.5:1例外,反而比稀硫酸-钨酸钠物质的量比1:1收率高,与文献[18]中的报道一致,这可能是因为稀硫酸少量时,瞬间形成的钨酸沉淀会随着搅拌消失,溶液变得澄清,使催化剂不带酸性。非酸性条件下,柠檬烯-1,2-环氧化物的水解速率会降低,同时氧原子传递速率也会降低。选择稀硫酸-钨酸钠物质的量比1:1、1.5:1、2:1作为正交试验的3个水平。

2.2 钨酸钠-硼酸物质的量比对柠檬烯-1,2-环氧化物收率的影响

由图2可见,柠檬烯-1,2-环氧化物的收率随着制备过

程中硼酸使用物质的量的减少呈现规律性交替的先增加后减少趋势。以钨酸钠-硼酸物质的量比3:1时, 催化剂的催化活性最强, 这可能是因为钨酸钠与硼酸物质的量比为3:1时, 脱水缩合形成了有利于原料扩散靠近活性中心的空间结构的催化剂, 从而影响催化活性^[19-21]。因此, 选择钨酸钠-硼酸物质的量比1:1、3:1、9:1作为正交试验的3个水平。

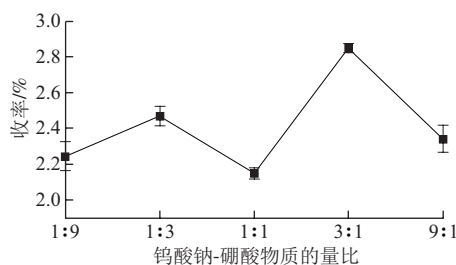


图2 钨酸钠-硼酸物质的量比对柠檬烯-1,2-环氧化物收率的影响

Fig. 2 Effect of molar ratio of Na_2WO_4 to H_3BO_3 on the yield of limonene-1,2-epoxide

2.3 CTMA-钨酸钠物质的量比对柠檬烯-1,2-环氧化物收率的影响

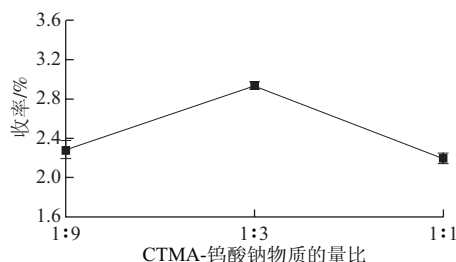


图3 CTMA-钨酸钠物质的量比对柠檬烯-1,2-环氧化物收率的影响

Fig. 3 Effect of molar ratio of CTMA to Na_2WO_4 on the yield of limonene-1,2-epoxide

由图3可见, 柠檬烯-1,2-环氧化物的收率随着制备过程中CTMA物质的量的增加呈现先增加再减小的趋势。季铵盐的作用在于使催化剂处于两相之间发挥其催化能力。季铵盐的使用物质的量不同会形成“单叶”、“双叶”以及“三叶”3种构型。当CTMA物质的量为钨酸钠的1/3时, 即过氧硼钨杂多酸空间结构上接枝一个CTMA, 构成“单叶”结构, 使催化剂在两相的溶解度均衡, 达到最佳的催化效果。根据方差分析可知, CTMA-钨酸钠物质的量比的改变对环氧化反应有显著性的影响, 因此, 选择CTMA-钨酸钠物质的量比1:9、3:1、9:1作为正交试验的3个水平。

2.4 合成温度对柠檬烯-1,2-环氧化物收率的影响

由图4可见, 合成温度为80℃时, 柠檬烯-1,2-环氧化物的收率最高。温度太低时, 季铵化反应不充分, 降低催化剂活性含量; 温度太高时, 季铵盐发生分解, 影响

催化剂的稳定性, 因此, 选择70、80、90℃作为正交试验的3个水平。

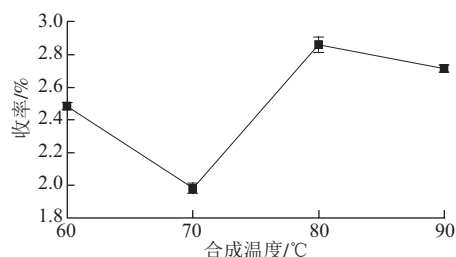


图4 合成温度对柠檬烯-1,2-环氧化物收率的影响

Fig. 4 Effect of synthesis temperature of heteropolytungstoborate on the yield of limonene-1,2-epoxide

2.5 合成时间对柠檬烯-1,2-环氧化物收率的影响

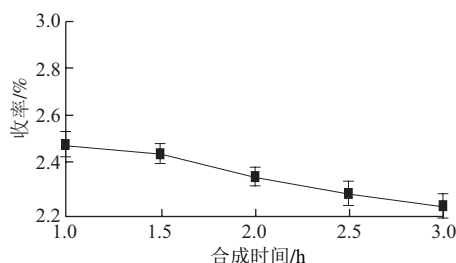


图5 合成时间对柠檬烯-1,2-环氧化物收率的影响

Fig. 5 Effect of synthesis time of heteropolytungstoborate on the yield of limonene-1,2-epoxide

由图5可见, 柠檬烯-1,2-环氧化物的收率随着制备过程中合成时间的增加呈现依次减小的趋势, 但是没有显著性差异, 说明合成时间的改变不会明显影响催化剂的活性, 因此, 选择收率最高的1h为最佳合成时间。

2.6 正交试验结果

根据单因素试验的结果, 选择对柠檬烯-1,2-环氧化物收率有显著性影响的因素和水平做正交试验, 对结果进行极差分析和方差分析, 以确定最佳的制备条件。采用 $L_9(3^4)$ 正交表, 以稀硫酸-钨酸钠物质的量比(A)、钨酸钠-硼酸物质的量比(B)、CTMA-钨酸钠物质的量比(C)、合成温度(D)作为4个考察因素, 各选取3个水平进行试验。正交试验设计与结果见表2。

通过表3方差分析可以看出, 4个因素对柠檬烯-1,2-环氧化物的收率都具有极显著性的影响。通过极差分析结果可以看出, 4个因素对柠檬烯-1,2-环氧化物收率的影响大小依次为: 钨酸钠-硼酸物质的量比>CTMA-钨酸钠物质的量比>稀硫酸-钨酸钠物质的量比>合成温度。通过比较同一因素不同水平的K值可以得出最佳制备条件为 $B_2C_2A_2D_2$, 即钨酸钠-硼酸物质的量比3:1、CTMA-钨酸钠物质的量比1:3、稀硫酸-钨酸钠物质的量比1.5:1、合成温度80℃。

表2 硼钨杂多酸盐制备工艺正交试验设计及结果
Table 2 $L_9(3^4)$ orthogonal array design with experimental results

试验号	A稀硫酸-钨酸钠物质的量比	B钨酸钠-硼酸物质的量比	C CTMA-钨酸钠物质的量比	D合成温度	收率/%
1	1	1	1	1	2.639 5
2	1	2	2	2	3.544 5
3	1	3	3	3	2.543 0
4	2	1	2	3	2.992 0
5	2	2	3	1	3.190 8
6	2	3	1	2	2.712 9
7	3	1	3	2	2.683 1
8	3	2	1	3	2.662 1
9	3	3	2	1	2.598 3
K_1	8.727 0	8.314 6	8.014 4	8.428 6	
K_2	8.895 7	9.397 4	9.134 8	8.940 5	
K_3	7.943 5	7.854 2	8.417 0	8.197 1	
k_1	2.909 0	2.771 5	2.671 5	2.809 5	
k_2	2.965 2	3.132 5	3.044 9	2.980 2	
k_3	2.647 8	2.618 1	2.805 7	2.732 4	
R	0.317 4	0.514 4	0.373 4	0.247 8	

表3 方差分析
Table 3 Variance analysis

方差来源	离均差平方和	自由度	方差	F值	显著性
A稀硫酸-钨酸钠物质的量比	0.516	2	0.258	17.604	**
B钨酸钠-硼酸物质的量比	1.255	2	0.628	42.799	**
C CTMA-钨酸钠物质的量比	0.644	2	0.322	21.962	**
D合成温度	0.289	2	0.145	9.869	**
误差	0.264	18	0.015		

注： $F_{0.01(2,18)}=8.27$ 。**. $P<0.01$ ，差异极显著。

2.7 验证实验

按最优条件进行3次平行实验，柠檬烯-1,2-环氧化物的收率为4.351 6%，高于表2中每一项试验结果，故 $B_2C_2A_2D_2$ 为最佳制备工艺条件。

2.8 催化剂的表征

2.8.1 红外光谱分析

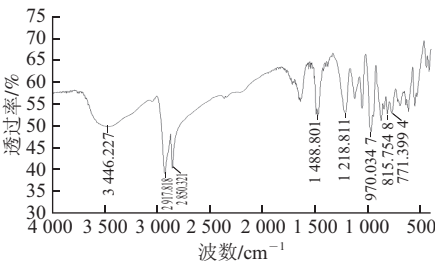


图6 催化剂的红外光谱图

Fig. 6 Infrared spectrum of the catalyst

图6是最优工艺得到硼钨杂多酸盐催化剂的红外光谱图，根据红外光谱分析^[22]， 3446.227 cm^{-1} 为羟基的特征峰，而 3300 cm^{-1} 左右没有出现峰形较宽的强吸收峰的B—OH特征峰，说明合成催化剂过程中B并不以B—OH成键方式存在； 2917.818 cm^{-1} 为一 $(\text{CH}_2)_n$ —的特征峰， 1488.801 cm^{-1} 为季铵盐的特征峰，说明CTMA有接枝

到活性中心； 1218.811 cm^{-1} 为B—Oa， 970.0347 cm^{-1} 为W—Od， 815.7548 cm^{-1} 为W—Ob， 771.3994 cm^{-1} 为W—Oc的指纹区特征峰，说明W、B、O原子是以B—O—W的形式相连。根据上述结果，可以简单的认为在催化剂合成制备过程中，钨酸钠、硼酸以及季铵盐不是简单的物理混合，而是发生了反应，以某种形式结合，得到了具有keggin结构的硼钨杂多酸季铵盐催化剂^[23]。

2.8.2 热重分析

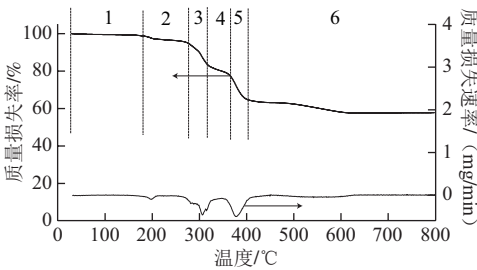


图7 催化剂的热重曲线

Fig. 7 TG curve of the catalyst

图7包含两条曲线，位于上方的为热重分析曲线，是催化剂剩余质量随温度变化的曲线；位于下方的为导数热重分析曲线，是催化剂剩余质量随温度变化曲线对温度的一阶求导的曲线。由图7可以看出，催化剂的热分解分为6个阶段，第1阶段是 $30\sim197.66\text{ }^\circ\text{C}$ ，物质质量损失率2.18%，为催化物失去表面吸附水阶段；第2阶段是 $197.66\sim279.94\text{ }^\circ\text{C}$ ，物质质量损失率5.41%，为催化剂失去结合水或结晶水阶段；第3~5阶段是 $279.94\sim417.75\text{ }^\circ\text{C}$ ，物质质量损失率36.15%，为催化剂失去质子化长碳链季铵盐阶段；第6阶段是 $417.75\sim800\text{ }^\circ\text{C}$ ，催化剂剩余质量基本保持不变，剩余固体为 WO_3 和 B_2O_3 。参考相关文献^[24-25]，根据催化剂制备过程中各原料用量比例、元素守恒以及质量守恒，可以推出硼钨杂多酸盐催化剂的分子式为 $\text{C}_{19}\text{H}_{44}\text{W}_3\text{BNO}_{18}$ 。按此分子式计算催化剂高温焙烧后剩余物质质量分数为64.27%，与热重分析得到的结果63.85%基本吻合，所以认为该催化剂的分子式为 $\text{C}_{19}\text{H}_{44}\text{W}_3\text{BNO}_{18}$ 。

2.8.3 比表面积分析

催化剂比表面积吸附等温方程为 $y=0.080\ 83x-0.005\ 16$ ，其中x为相对压力，y为吸附量， $R^2=0.999\ 32$ 。根据线性方程可以看出截距为负值，初步判断催化剂为微孔材料，通过五点动态比表面积法测试结果得出，催化剂的比表面积 $A=2.565\text{ m}^2/\text{g}$ ，高出文献[18]所制备的催化剂比表面积的2倍，说明本研究最佳制备条件下制备的催化剂更具催化活性。

2.8.4 X射线衍射分析

从图8可以看出，硼酸在 $2\theta=28.25\text{ }^\circ$ 时出现一个比较明显的衍射峰，二水钨酸钠在 $2\theta=13.01\text{ }^\circ$ 时出现一个比较

明显的衍射峰, CTMA在 $2\theta=20.63^\circ$ 时出现一个比较明显的衍射峰, 而合成的催化剂没有叠加前三者的衍射峰, 并且前三者的某些衍射峰在催化剂的X射线衍射图上消失, 由此说明催化剂的制备过程产生了新物质。催化剂在 $2\theta=9.60^\circ$ 时出现一个比较明显的晶型特征峰, 与Téze等^[20]的报道一致, 判断硼钨杂多酸盐催化剂是具有一定结晶相的晶体结构。

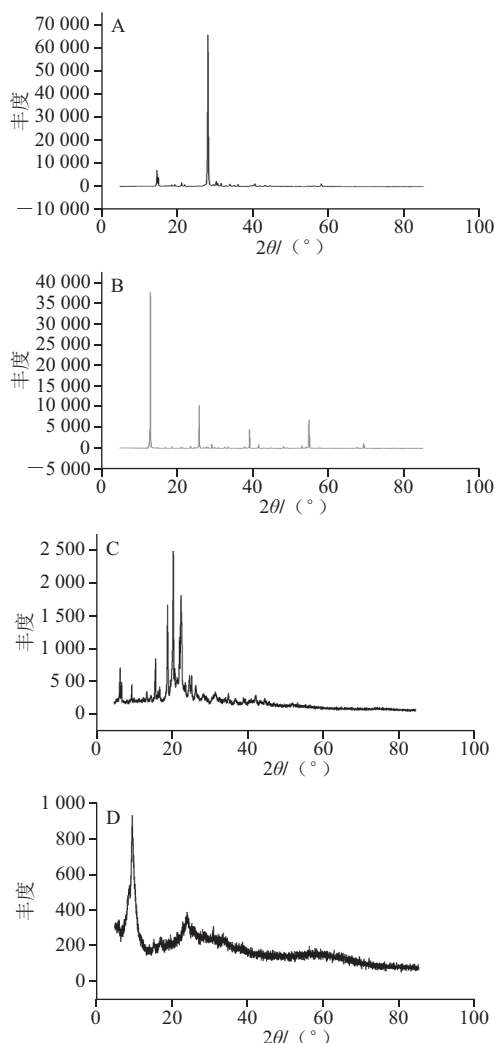


图8 硼酸(A)、二水钨酸钠(B)、CTMA(C)及催化剂(D)的X射线衍射图谱

Fig. 8 XRD spectra of H_3BO_3 , $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, CTMA and the catalyst

3 结论

本实验采用自制硼钨杂多酸盐作为催化剂催化合成柠檬烯-1,2-环氧化物, 通过单因素试验和正交试验对催化剂制备工艺进行优化, 得到最佳制备工艺条件: 钨酸钠-硼酸物质的量比3:1、CTMA-钨酸钠物质的量比1:3、稀硫酸-钨酸钠物质的量比1.5:1、合成温度 $80^\circ C$ 以及合成时间1 h。在此条件下, 柠檬烯-1,2-环氧化物

的收率为4.351 6%。本实验还对最优方案条件下制备的催化剂进行了红外光谱分析、热重分析、比表面积分析和粉末X射线衍射分析, 表明硼酸、季铵盐均已成功接枝到活性中心上, 并且硼钨杂多酸盐催化剂保持Keggin结构的基本骨架, 是一种微孔的晶体结构, 分子式为 $C_{19}H_{44}W_3BNO_{18}$ 。

由于反应体系是水油两相, 为增加互溶性, 现有文献多采用二氯乙烷作为溶剂, 以提高柠檬烯的转化率, 从而提高其收率。而本实验在无溶剂条件下进行, 创新地采用能处在水油中间界面的硼钨杂多酸季铵盐作为催化剂, 能在一定程度上提高柠檬烯-1,2-环氧化物的选择性, 但转化率低, 导致收率仍处于中等水平。但本实验结合绿色化学的理念, 旨在无溶剂条件下探索提高柠檬烯-1,2-环氧化物收率的方法, 有一定的可行性, 也为进一步研究提供了一定的依据和方向。

参考文献:

- [1] 徐宁, 谭兴和, 王锋, 等. 减压蒸馏分离柑桔皮精油中柠檬烯的研究[J]. 食品工业科技, 2014, 35(2): 222-225.
- [2] 郭润霞, 谭兴和, 蔡文, 等. 柑橘皮精油成分分析[J]. 粮油食品科技, 2011, 19(6): 25-30.
- [3] 李于善, 贺艳, 邓静, 等. 柑橘香精油的提取及提高其香气品质的研究[J]. 食品与发酵工业, 2004, 30(11): 51-54. DOI:10.3321/j.issn:0253-990X.2004.11.013.
- [4] 尹显洪, 杨仕平, 杨满芽, 等. 柠檬烯选择性环氧化的研究进展[J]. 化学试剂, 1998, 20(5): 267-269.
- [5] 蔡东方, 王黎, 徐静, 等. 双氧水环氧化柠檬烯的实验研究与模拟分析[J]. 计算机与应用化学, 2011, 28(9): 1185-1188. DOI:10.3969/j.issn.1001-4160.2011.09.019.
- [6] PENA A, VEIGA S, SAPELLI M, et al. Limonene oxidation by molecular oxygen under solvent-free conditions: the influence of peroxides and catalysts on the reaction rate[J]. Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis, 2012, 107(2): 263-275. DOI:10.1007/s11144-012-0485-6.
- [7] BONON A J, KOZLOV Y N, BAHU J O, et al. Limonene epoxidation with H_2O_2 promoted by Al_2O_3 : kinetic study, experimental design[J]. Journal of Catalysis, 2014, 319: 71-86. DOI:10.1016/j.jcat.2014.08.004.
- [8] 孟静. 烯烃环氧化反应研究[D]. 上海: 华东师范大学, 2009.
- [9] AIDA L V D P, FARLAN T A, CORREA C M D. Kinetics of limonene epoxidation by hydrogen peroxide on PW-Amberlite[J]. Journal of Molecular Catalysis A Chemical, 2002, 185(1/2): 269-277. DOI:10.1016/S1381-1169(02)00077-8.
- [10] MADADI M, RAHIMI R. Zeolite-immobilized Mn(III), Fe(III) and Co(III) complexes with 5, 10, 15, 20-tetra(4-methoxyphenyl)porphyrin as heterogeneous catalysts for the epoxidation of (R)-(+)-limonene: synthesis, characterization and catalytic activity[J]. Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis, 2012, 107(1): 215-229. DOI:10.1007/s11144-012-0464-y.
- [11] LIMA L F, CORRAZA M L, CARDOZO-FILHO L, et al. Oxidation of limonene catalyzed by Metal(Salen) complexes[J]. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 2006, 23(1): 83-92.
- [12] PINTO L D, DUPONT J, SOUZA R F D, et al. Catalytic asymmetric epoxidation of limonene using manganese Schiff-base complexes immobilized in ionic liquids[J]. Catalysis Communications, 2008, 9(1): 135-139. DOI:10.1016/j.catcom.2007.05.025.

- [13] BEATRIZ A, ANDREA D L, NATALIA B, et al. A clean process for the production of oxygenated limonene derivatives starting from orange oil[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2007, 82(6): 532-538. DOI:10.1002/jctb.1690.
- [14] NAROG D, SZCZEPANIK A, SOBKOWIAK A. Iron(II, III)-catalyzed oxidation of limonene by dioxygen[J]. *Catalysis Letters*, 2008, 120(3/4): 320-325. DOI:10.1007/s10562-007-9290-7.
- [15] 曾蕾, 周崇文, 汪德莲, 等. 双水杨醛缩乙二胺金属络合物对柠檬烯的催化氧化的条件分析[J]. *广东化工*, 2010, 37(1): 16-19. DOI:10.3969/j.issn.1007-1865.2010.01.008.
- [16] ZHAO W, ZHANG Y, MA B, et al. Oxidation of alcohols with hydrogen peroxide in water catalyzed by recyclable kegglin-type tungstoborate catalyst[J]. *Catalysis Communications*, 2010, 11(6): 527-531. DOI:10.1016/j.catcom.2009.12.010.
- [17] PRABHAKAR R, MUSAEV D G, HILL C L, et al. Insights into the mechanism of selective olefin epoxidation catalyzed by $[\gamma\text{-}(\text{SiO}_4)\text{W}_{10}\text{O}_{32}\text{H}_4]^+$. A computational study[J]. *Inorganic Chemistry*, 2006, 45(39): 5703-5709. DOI:10.1002/chin.200639017.
- [18] 胡红定. 硼钨杂多酸季铵盐催化环己烯双氧水环氧化研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2014.
- [19] 彭军, 王恩波, 郑汝骊. 电解酸化法制备钨硼酸[J]. *科学通报*, 1985(18): 1393-1396.
- [20] TEZE A, MICHELON M, HERVE G. Syntheses and structures of the tungstoborate anions[J]. *Inorganic Chemistry*, 1997, 36(4): 505-509.
- [21] REINOSO S, DICKMAN M H, MATEI M F, et al. 13-Tungstoborate stabilized by an organostannoxane hexamer[J]. *Inorganic Chemistry*, 2007, 38(33): 4383-4385. DOI:10.1002/chin.200733019.
- [22] 翁诗甫. 傅里叶变换红外光谱分析[M]. 2版. 北京: 化学工业, 2010.
- [23] 孙可可, 章亚东. 磷钨酸、磷钼酸季铵盐催化环己烯环氧化[J]. *石油化工*, 2009, 37(8): 821-826. DOI:10.3321/j.issn:1000-8144.2008.08.013.
- [24] 韩杰丽. 磷钨杂多酸盐催化剂的制备及性能的研究[D]. 太原: 山西大学, 2008.
- [25] 张妙葱, 杨长龙, 赵云鹏, 等. 负载型杂多酸催化剂的制备及其对催化合成乙酸异丙酯的性能研究[J]. *化工时刊*, 2013(2): 14-17.