

纳米二氧化硅固载钨硅杂多酸催化合成琥珀酸二乙酯

赵惠贞¹ 张福娟²

(1.许昌卫生学校,河南 许昌 461000;2.许昌学院化学化工学院,河南 许昌 461000)

摘要: 以纳米二氧化硅固载钨硅杂多酸为催化剂,琥珀酸和乙醇为原料,合成琥珀酸二乙酯。结果表明,纳米二氧化硅固载钨硅杂多酸是合成琥珀酸二乙酯的良好催化剂,适宜的工艺条件为:酸醇物质的量比为 1:6,催化剂用量为 5%,反应时间为 5 h,该条件下酯化率可达 91%。

关键词: 纳米二氧化硅固载钨硅杂多酸; 琥珀酸二乙酯; 催化合成

中图分类号:Q93-3;TS262.3;TS261.4

文献标识码:B

文章编号:1001-9286(2010)12-0035-02

Catalytic Synthesis of Diethyl Succinate by nano- $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$

ZHAO Hui-zhen¹ and ZHANG Fu-juan²

(1. Medical School of Xuchang, He'nan Xuchang, 461000; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xuchang University, Xuchang, He'nan 461000, China)

Abstract: Synthesis of diethyl succinate from succinic acid and ethyl alcohol with nanometer $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ as catalyst was carried out in the experiments. The results showed that nano- $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ was a good catalyst for synthesizing diethyl succinate and the optimum technical conditions were summed up as follows: molar ratio of succinic acid to ethyl alcohol was 1:6, the use level of catalyst was 5%, and the reaction time was 5 h. Under the above conditions, the yield of diethyl succinate was about 91%.

Key words: nano- $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$; diethyl succinate; catalytic synthesis

琥珀酸二乙酯,无色至淡黄色液体,具有淡而舒适的葡萄香气,天然品存在于苹果、可可豆等中,是重要的合成香料和有机溶剂,主要用于配制浆果类香精及作为水果型香精的溶剂^[1-3]。在冰葡萄酒中,琥珀酸二乙酯含量较高,是形成冰葡萄酒浓郁果香的重要香气成分^[4]。目前工业上大多采用硫酸催化琥珀酸或琥珀酸酐和乙醇酯化的方法来制备琥珀酸二乙酯,但是,硫酸催化对设备腐蚀性强,副反应多,后处理复杂,并且收率不高^[5],因此,探求新的催化合成方法,研究改进或完善工艺,提高产品质量,一直是研究者和生产者追求的目的。

近年来,固载杂多酸的研究受到广泛关注,并得到迅速的发展,在许多有机合成反应中显示了快速、低温、高效的非均相催化剂的特性。21 世纪,纳米催化技术的崛起,使得催化合成有了更多的选择。由于纳米材料具有独特的量子尺寸效应、表面效应和宏观隧道效应,具有大的比表面积和高的反应活性等^[6],因此实施绿色化学,倡导绿色合成,纳米催化剂的研究显得特别重要。本文采用溶胶-凝胶法制备纳米二氧化硅固载杂多酸,并以此为催化剂,以琥珀酸和无水乙醇为原料,催化合成琥珀酸二乙酯。

1 材料与方法

1.1 试剂和仪器

FTS-2100 型红外光谱仪(美国 Bio-Rad 公司),2WJ-型阿贝折光仪(上海光学仪器五厂);琥珀酸、无水乙醇、环己烷、苯、甲苯等均为分析纯,催化剂自制。

1.2 纳米固载杂多酸催化剂的制备^[7]

首先利用乙醚萃取法制备 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$,再采用溶胶-凝胶法制备纳米型 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ 。按照质量比硅酸乙酯:丁醇:水: $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ =10:5:4:3.5 的比例,将原料投入三颈瓶中,在一定温度下回流搅拌 2 h,使硅酸乙酯水解生成透明溶胶,将溶胶转入 PVC 模具中,一定温度下恒温水浴 2 h,得到透明凝胶,在 100℃ 烘干,研磨,即可得到纳米催化剂 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ (纳米粒子的直径为 50 nm 左右)。

1.3 琥珀酸二乙酯的催化合成

在装有回流冷凝管、温度计和分水器的四颈瓶中,加入一定比例的琥珀酸、无水乙醇、带水剂和纳米固载杂多酸催化剂,然后启动搅拌器,电热套加热,控制反应温度,加热回流分水至一定时间,静置,冷却到一定温度后,倾出反应液,然后洗涤、干燥、抽滤,将粗产品进行减压蒸

基金项目 河南省教育厅自然科学基金研究(2007150037)。

收稿日期:2010-09-30

作者简介 赵惠贞(1968-),女,河南许昌市人,讲师,研究方向:催化合成。

馏,收集 90~91 °C/800 Pa 的馏分,即可得到无色透明有香味的液体琥珀酸二乙酯。

酯化率计算式为:酯化率=(1-反应后的酸值/反应前的酸值)×100 %。

2 结果与讨论

2.1 催化剂用量对酯化率的影响

实验采用 0.1 mol 的琥珀酸、0.6 mol 的无水乙醇、10 mL 的带水剂甲苯,反应时间为 3 h,改变催化剂的用量(催化剂占反应物总质量的百分数),实验结果见表 1。

表 1 催化剂用量对酯化率的影响

项目	催化剂的用量 (%)				
	3	4	5	6	7
酯化率 (%)	53	71	76	74	73

由表 1 可以看出,随着催化剂用量的不断提高,酯化率也不断提高。当催化剂用量超过总反应物料质量 5 % 后,酯化率有所下降,由此得出,催化剂的最佳用量为琥珀酸和无水乙醇总质量的 5 %。

2.2 酸醇物质的量比对酯化率的影响

实验中用 0.1 mol 琥珀酸、10 mL 带水剂、反应时间 3 h、催化剂用量为 5 %,改变醇的用量即酸醇物质的量比,结果见表 2。

表 2 酸醇物质的量比对酯化率的影响

项目	酸醇物质的量比				
	1:4	1:5	1:6	1:7	1:8
酯化率 (%)	69	70	76	72	71

由表 2 可知,在实验条件下,随着醇酸物质的量比的增大,酯化率也不断的提高,当酸醇物质的量比为 1:6 时,酯化率达到 76 %。如果继续增加醇的用量,酯化率反而逐渐下降。

2.3 反应时间对酯化率的影响

根据已经确定的酸醇物质的量比和催化剂用量,考察反应时间对酯化率的影响,实验结果见表 3。

表 3 反应时间对酯化率的影响

项目	反应时间 (h)			
	3	4	5	6
酯化率 (%)	76	83	86	85

由表 3 可知,随着反应时间的延长,酯化率逐渐升高,当反应时间为 5 h 时,酯化率达到最高。但反应时间超过 5 h 时,酯化率变化不大,所以确定最佳反应时间为 5 h。

2.4 带水剂的种类对酯化率的影响

根据已确定的酸醇物质的量比 1:6,催化剂用量为总反应物料的 5 %,以及反应时间 5 h,通过选择不同的带水剂研究其对酯化率的影响,结果见表 4。

表 4 不同带水剂对酯化率的影响

项目	带水剂种类		
	甲苯	环己烷	苯
酯化率 (%)	86	91	81

由表 4 可以看出,用环己烷作酯化反应的带水剂时,酯化率较高,可以达到 91 %,而用甲苯或苯作带水剂时,不仅酯化率较低,而且甲苯或苯毒性较大,严重影响产品质量。故采用环己烷作为此反应的带水剂。

2.5 催化剂的重复使用对酯化率的影响

催化剂在使用 1 次后,不经任何处理,留在反应器中循环使用,实验结果见表 5。

表 5 催化剂使用次数对酯化率的影响

项目	催化剂使用次数			
	1	2	3	4
酯化率 (%)	91	90	88	64

由表 5 可知,纳米固载杂多酸作为酯化反应的催化剂可以连续使用 3~4 次。这样可以降低生产成本,提高经济效益。

2.6 优化条件的平行实验

根据上述优化条件,即琥珀酸用量为 0.1 mol,乙醇 0.6 mol,催化剂 5 %,环己烷 10 mL,反应时间 5 h,进行重复实验,结果见表 6。

表 6 最佳反应条件的平行实验

项目	实验次数		
	1	2	3
酯化率 (%)	91	91	90

由表 6 可知,优化条件下 3 次平行实验的酯化率相差不大,说明该工艺条件稳定可靠,该催化剂对于琥珀酸二乙酯的合成有良好的催化作用。

2.7 产品分析与鉴定

本方法制得的产品为无色透明液体,具有淡而舒适的葡萄香气,沸点为 217 °C,测得其折光率 n_D^{20} 为 1.4195,这与文献值^[8]相符。有关红外数据为:2983 cm^{-1} 、2937 cm^{-1} 为饱和 C-H 振动吸收峰,1738 cm^{-1} 为 C=O 振动吸收峰,1159 cm^{-1} 、1032 cm^{-1} 为 C-O-C 振动吸收峰,与琥珀酸二乙酯的标准图谱基本一致。

3 结论

采用溶胶-凝胶法制备纳米固载杂多酸非常有效,并且处理过程简单、时间短、效率高,所得催化剂为大约 50 nm 的粒子。该催化剂具有较高的催化活性,用量少,反应温度低,不污染环境,可以重复使用,为绿色催化剂。

用纳米二氧化硅固载钨硅酸催化合成琥珀酸二乙酯的优化条件:酸醇物质的量比 1:6,催化剂用量为反应物总质量的 5 %,反应时间为 5 h,酯化率可达 91 %。

(下转第 42 页)

表 3 不同厂家粉末活性炭不同用量试验理化分析结果

序号	炭用量(%)	总酸	总酯	己酸乙酯	乳酸乙酯	乙酸乙酯	丁酸乙酯	棕榈酸乙酯	亚油酸乙酯	油酸乙酯
空白	0	1.05	2.66	1.8934	0.6406	0.8737	0.0015	0.0610	0.0119	0.0038
A ₁	1	1.03	2.60	1.7310	0.6345	0.8010	0.2758	0.0289	0.0057	0.0015
A ₂	2	1.00	2.53	1.5655	0.6270	0.7271	0.2201	0.0151	0.0051	0.0011
A ₃	4	0.93	2.51	1.5230	0.6187	0.6550	0.2114	0.0005	0.0031	0.0007
C ₁	1	1.03	2.61	1.7987	0.6330	0.8169	0.2816	0.0489	0.0096	0.0026
C ₂	2	0.99	2.56	1.7040	0.6254	0.7515	0.2718	0.0245	0.0051	0.0021
C ₃	4	0.92	2.53	1.6968	0.6169	0.7052	0.2705	0.0062	0.0026	0.0012

注: 序号 A₁~A₃和 C₁~C₃分别代表甲、乙两个厂家活性炭的不同用量。

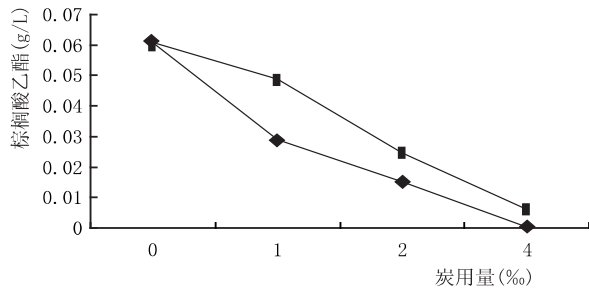


图 4 棕榈酸乙酯吸附变化量

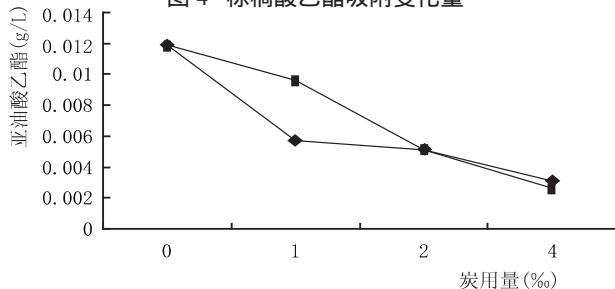


图 5 亚油酸乙酯吸附变化量

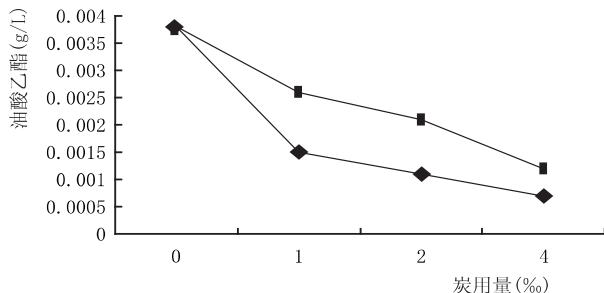


图 6 油酸乙酯吸附变化量

表 4 不同厂家粉末活性炭不同用量冷冻试验及感官鉴评结果

序号	炭用量(%)	抗冷冻试验(4℃)	感官评语	综合评分(分)
空白	0	浑浊	窖香浓郁、醇厚绵长、香味较协调、尾较净、味悠长	92
A ₁	1	失光	窖香浓郁、醇厚绵甜、香味协调、尾较净、味悠长	93
A ₂	2	清亮	窖香浓郁、醇厚丰满、香味协调、绵甜爽净、余味悠长	95
A ₃	4	清亮	窖香浓、醇和甜净、香味协调、味短	90
C ₁	1	失光	窖香浓郁、醇和绵柔、香味较协调、后尾欠净	91
C ₂	2	清亮	窖香浓郁、醇厚绵甜、香味协调、尾较净、回味长	93
C ₃	4	清亮	窖香浓、醇和、香味较协调、尾较净、味涩	87

注: 序号 A₁~A₃和 C₁~C₃分别代表甲、乙两个厂家活性炭的不同用量。冷冻观察温度为 4℃。

抗冷冻效果。

3.2 在相同的处理条件下,一般来说,随着活性炭用量的增加,酒体的抗冷冻效果越好;但若活性炭的用量过多,酒体中的微量香味物质的损失率就较大,酒体显得单薄,严重影响白酒的感官质量。因此,低度白酒后处理时,应根据酒体自身特性和外界因素,选择恰当的活性炭用量,才能达到最佳的处理效果。

参考文献:

- [1] 沈怡方.白酒生产技术大全[M].北京:中国轻工业出版社,1998.
- [2] GB/T 13803.2—1999,木质净水用活性炭[S].

3 结论

3.1 在浓香型低度白酒生产中,选用活性炭的基本要求是:除浊处理后白酒既能保持原酒的风味,又具有良好的

(上接第 36 页)

参考文献:

- [1] 孙宝国,何坚.香料化学与工艺学(第二版)[M].北京:化学工业出版社,2004.340-341.
- [2] 许戈文,李布青.合成香料产品技术手册[M].北京:中国商业出版社,1996.345.
- [3] 孙宝国,刘玉平.食用香料手册[M].北京:中国石化出版社,2004.344.
- [4] 王玉峰,杨华峰,孙传艳,等.赤霞珠冰葡萄酒香气成分分析[J].

酿酒科技,2010,(1):108-109.

- [5] 周家华,杨辉荣,黎碧娜,等.食品添加剂[M].北京:化学工业出版社,2001.481-483.
- [6] 张富捐.纳米催化剂研究进展[J].许昌学院学报,2004,23(5):38-42.
- [7] 张富捐,盛淑玲.纳米复合杂多酸催化合成曲酒香料的研究[J].酿酒科技,2006,(7):78-79.
- [8] 凌关庭,唐述潮,陶民强.食品添加剂手册(第三版)[M].北京:化学工业出版社,2003.287.