

H₄SiW₁₂O₄₀/SiO₂ 催化合成庚酸乙酯

崔变香 任跃红 董金龙^① 薛华
(太原师范学院化学系 太原市黄陵路 19 号 030031)

摘要 以 H₄SiW₁₂O₄₀/SiO₂ 为催化剂, 庚酸和无水乙醇为原料, 合成酒用香料庚酸乙酯。结果表明, 复合硅钨杂多酸是合成庚酸乙酯的良好催化剂, 适宜的工艺条件为: 酸醇物质的量比为 1:2, 催化剂用量 3%, 甲苯做带水剂 8mL, 反应时间 2.5h, 在此条件下产率可达 49.5%。

关键词 复合杂多酸; 溶胶-凝胶法; 庚酸乙酯; 催化合成

中图分类号: T S261.4; O 657.33 文献标识码: A 文章编号: 1004-8138(2009)03-0749-03

1 前言

庚酸乙酯俗名人造康乃克油, 天然存在于苹果、草莓、花生、红桔皮、豌豆、葡萄汁、啤酒、威士忌中, 具有果香、清香、康乃克酒香, 广泛应用在白兰地、香槟、老姆酒等酒用香精和杏、樱桃、菠萝、葡萄、香蕉、干酪等食品香精中^[1]。庚酸乙酯传统的合成方法是在无机酸催化下进行酯化的, 但此法容易使有机物碳化、设备腐蚀严重、废水污染环境^[2]。负载型杂多酸是一种酸性与氧化还原性兼具的双功能型催化剂, 对于新催化过程的研究具有重要意义。本文采用溶胶-凝胶法制备 H₄SiW₁₂O₄₀/SiO₂ 催化合成庚酸乙酯, 催化活性良好, 反应时间短, 产率高, 后处理简单, 对环境友好, 因而具有较高的工业应用价值。

2 实验部分

2.1 主要试剂与仪器

试剂: 硅酸乙酯, 钨酸钠, 硅酸钠, 正庚酸, 无水乙醇, 甲苯, 均为分析纯试剂。

仪器: WQF-300 傅里叶变换红外光谱仪(北京第二光学仪器厂), WAY 阿贝折光仪(上海光学仪器厂)。实验用水: 蒸馏水。

2.2 催化剂的制备

2.2.1 H₄SiW₁₂O₄₀ · xH₂O (HPA) 的制备^[3]

在烧杯中加入 50g Na₂WO₄ · 2H₂O 溶于水后, 搅拌下加入 4g Na₂SiO₃ · 9H₂O 水浴加热至 90—95℃, 用恒压滴液漏斗滴加浓盐酸 25mL, 调节 pH 至 1—2, 停止加热后趁热过滤, 冷却至室温, 移入分液漏斗, 加入 25—30mL 乙醚, 逐滴向其中加入 1:1 H₂SO₄ 10—15mL, 充分振荡, 静置分层, 将下层油状物分出烧杯中放置 1—2d, 析出 H₄SiW₁₂O₄₀ · xH₂O 晶体, 于 80℃ 下干燥 2h 备用。

① 联系人, 电话: (0351) 2275121; E-mail: dongjinlong7576@yahoo.com.cn

作者简介: 崔变香(1984—), 女, 太原市人, 在校学生, 化学专业。

收稿日期: 2009-04-22; 接受日期: 2009-05-04

2.2.2 HPA/SiO₂ 的制备^[4]

采用溶胶-凝胶法制备纳米型 H₄SiW₁₂O₄₀/SiO₂, 按照质量比硅酸乙酯:丁醇:水:H₄SiW₁₂O₄₀ = 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 2h, 使硅酸乙酯水解生成透明溶胶, 将溶胶转入烧杯中, 70℃恒温水浴 2h, 得到透明凝胶, 在 100℃烘干, 研磨, 即可得到粉末 H₄SiW₁₂O₄₀/SiO₂。

2.3 庚酸乙酯的制备^[5]

在装有温度计、分水器和回流冷凝管的三颈瓶中, 加入一定量的庚酸、乙醇、甲苯和制得的催化剂, 启动搅拌器, 加热回流, 待出现第一滴回流液时开始计时, 反应 2.5h 后停止加热。静置冷却后倾出反应液, 将有机相依次经水、饱和碳酸氢钠、水洗涤后, 再加入适量的无水硫酸镁干燥, 然后常压蒸馏, 收取 186—189℃的馏分, 得到无色透明液体, 称重, 计算产率。

3 结果与分析

3.1 催化剂用量对产率的影响

固定庚酸用量为 0.20mol, 乙醇的用量为 0.40mol, 加入 8mL 的甲苯作为带水剂, 改变催化剂用量, 控制反应温度, 反应 2.5h, 结果见表 1。

表 1 催化剂用量对产率的影响

项目	催化剂用量(%)				
	1	2	3	4	5
产率(%)	33.2	44.9	49.5	49.1	48.2

注: 催化剂用量是指催化剂占反应物总质量的质量百分数。

由表 1 可知, H₄SiW₁₂O₄₀/SiO₂ 对庚酸和乙醇的酯化反应有良好的催化活性, 但随着催化剂用量的增加, 产率并不呈持续上升状态, 当催化剂用量为 3% 时, 产率为 49.5%。持续增加催化剂用量, 产率反而有下降趋势, 故较合适的催化剂用量为 3%。

3.2 反应物比对产率的影响

固定庚酸的用量为 0.20mol, 乙醇过量, 催化剂用量为 3%, 甲苯 8mL, 反应 2.5h, 考察不同反应物比对产率的影响, 结果见表 2。

表 2 反应物比对产率的影响

项目	n(庚酸):n(无水乙醇)				
	1:1.5	1:1.8	1:2	1:2.3	1:2.5
产率(%)	32.7	41.7	49.5	42.2	38.1
溶液颜色	黄色	淡黄色	亮黄色	微黄色	微黄色

由表 2 可知, 乙醇的用量对反应产率有较大的影响。反应物配比大于 1:2 时, 增加乙醇的用量时, 产率随之提高, 但当反应物配比小于 1:2 时, 继续增加乙醇的用量, 产率反而有所降低, 故合适的酸醇物质的量比为 1:2。

3.3 优化工艺条件的平行实验

采用上述研究的最佳条件, 酸醇物质的量比为 1:2, 其中酸的用量为 0.2mol, 加入 8mL 甲苯做带水剂, 催化剂 3%, 反应时间 2.5h, 进行平行实验, 结果见表 3。

由表 3 可知, 在最佳条件下, 4 次平行实验的产率相差不多, 说明该工艺条件稳定、可靠, 再现性良好; 同时也说明了纳米复合杂多酸是一种性能良好的催化剂。

表 3 最佳条件的平行实验

项目	实验序号			
	1	2	3	4
产率 (%)	51.3	47.9	49.2	51.2

3.4 产品的分析鉴定

按本方法制得的庚酸乙酯为无色透明液体, 具有浓烈酒香, 沸点 $188-189^{\circ}\text{C}$, 折光率 $n_D^{20} = 1.4158$ (室温 21°C 时), 产品红外光谱数据 (见图 1) 指出, 1738cm^{-1} 为酯羰基 $\text{C}=\text{O}$ 的振动吸收峰, 1177cm^{-1} 为 $-\text{C}-\text{O}-$ 基团的振动吸收峰, $2959-2873\text{cm}^{-1}$ 为饱和的 $-\text{CH}_2-$ 基团的振动吸收峰, 这与庚酸乙酯的标准图谱相一致。

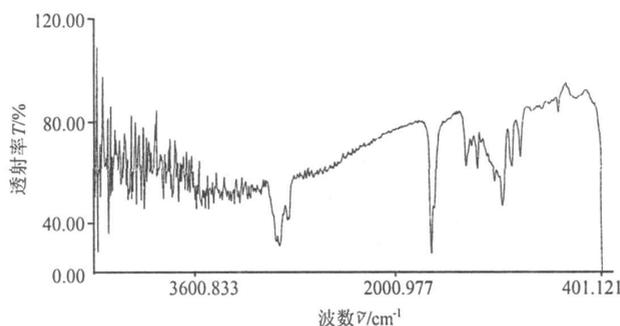


图 1 庚酸乙酯的 IR

参考文献

- [1] 孙保国, 刘玉平. 食用香料手册[M]. 北京: 中国石化出版社, 2004. 286—287.
- [2] 毛莹, 殷元骥. 杂多酸催化剂研究新进展[J]. 分子催化, 2000, 14(6): 483—489.
- [3] 武钊, 董金龙, 杨林春等. 固载型硅钨杂多酸催化剂的制备及性能研究[J]. 山西大学学报(自然科学版), 2005, 28(4): 392—395.
- [4] 张福捐, 盛淑玲. 纳米型 $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$ 催化合成人造康乃克油[J]. 酿酒科技, 2008, 8(总第 170 期): 38—39.
- [5] 高宏宙, 张红宇. 磷钨杂多酸催化合成己酸乙酯[J]. 许昌学院学报, 2007, 26(2): 112—114.

Catalytic Synthesis of Ethyl Heptanoate by Complex Heteropoly Acid

CUI Bian-Xiang REN Yue-Hong DONG Jin-Long XUE Hua

(Department of Chemistry, Taiyuan Normal University, Taiyuan, Shanxi 030031, P. R. China)

Abstract The synthesis of ethyl heptanoate from heptanoic acid and ethyl alcohol with $H_4SiW_{12}O_{40}/SiO_2$ as catalyst was studied and the results showed that $H_4SiW_{12}O_{40}/SiO_2$ was an ideal catalyst for the synthesis of ethyl heptanoate. The optimum technical conditions were summed up as follows: molar ratio of heptanoic acid to ethyl alcohol was 1 : 2, the use level of catalyst was 3%, the use level of water-carrier to luene was 8mL, the reaction time was 2.5h, and the yield was about 49.5%.

Key words Complex Heteropoly Acid; Sol-Gel; Ethyl Heptanoate; Catalytic Synthesis