

纳米复合杂多酸催化合成月桂酸丁酯

张福捐, 盛淑玲

(河南许昌学院化学系, 河南 许昌 461000)

摘要: 以纳米型复合杂多酸 $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$ 为催化剂, 月桂酸和丁醇为原料, 合成月桂酸丁酯。实验结果表明, 纳米复合磷钨酸是合成月桂酸丁酯的良好催化剂, 适宜的工艺条件为: 酸醇物质的量比为 1.5, 催化剂用量占酸质量的 4%, 回流反应时间为 2 h, 酯化率可达 99.0%。

关键词: 纳米复合杂多酸; 月桂酸丁酯; 催化合成

中图分类号: TQ225.24; TQ032 文献标识码: A 文章编号: 1001-9286(2006)12-0027-02

Catalytic Synthesis of Butyl Laurate by Nanometer Composite Heteropoly Acid

ZHANG Fu-juan and SHENG Shu-ling

(Department of Chemistry, Xuchang College, Xuchang, Henan 461000, China)

Abstract: The synthesis of butyl laurate by lauric acid and butyl alcohol as raw materials and nanometer $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$ as catalyst was studied. The results showed that nanometer $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$ was a good catalyst for the synthesis of butyl laurate and the optimal technical conditions were as follows: quantity relative ratio of lauric acid to butyl alcohol was 1.5, the use level of catalyst was 4% of acid quantity, the reaction time was 2 h, and esterification rate reached about 99.0%. (Tran. by YUE Yang)

Key words: nanometer composite heteropoly acid; butyl laurate; catalytic synthesis

月桂酸丁酯为无色油状液体, 具有特有的花香、花生香、蜡香以及发酵过的奶油香。天然品存在于威士忌酒、新鲜苹果、麦芽、南非醋栗之中, FEMA 编号为 2206, FDA172.515, 通常用于科涅克酒、威士忌酒等酒用香精^[1,2]。

月桂酸丁酯作为酒用香精, 不仅能够提高产品的质量档次, 赋予酒体自然感, 而且更加适合现代消费者的口味和消费时尚, 增强市场竞争力。然而关于月桂酸丁酯的合成, 国内一直未见有研究报道。鉴于酒用酯类香料传统生产工艺中浓硫酸催化酯化的严重缺陷, 以及 21 世纪绿色化学发展的要求, 我们将催化剂新秀——杂多酸^[3]和第四代催化剂——纳米材料^[4]组装在一起, 得到纳米型复合杂多酸催化剂, 用于月桂酸丁酯的催化合成, 取得了理想的效果。

1 材料与方 法

1.1 试剂及仪器

FT-IR2100 型红外光谱仪, 美国 Bio-Rad 公司; GC122 气相色谱仪, 上海精密科学仪器有限公司; 2WA

型阿贝折射仪, 上海精密仪器有限公司; 月桂酸、丁醇、无水乙醚、钨酸钠、磷酸氢二钠等均为分析纯, 硅酸乙酯为化学纯。

1.2 纳米型复合杂多酸催化剂 $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$ 的制备^[5]
首先利用乙醚萃取法制备 $H_3PW_{12}O_{40}$, 然后用溶胶-凝胶法制备纳米型复合磷钨酸。按照硅酸乙酯/丁醇/水 $H_3PW_{12}O_{40}$ 的质量比为 10.5/4.3/5 的比例, 将原料投入三颈瓶中, 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, 恒温水浴 2 h, 得到透明凝胶, 在 100℃ 烘干, 研磨, 即可得到纳米型 $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$ (纳米粒子的直径为 50 nm 左右)。

1.3 月桂酸丁酯的合成

酯化反应在装有搅拌器、温度计的 100 mL 四颈瓶中进行, 反应时加入一定量的月桂酸、丁醇和纳米复合杂多酸 $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$, 丁醇兼作带水剂。在一定温度下加热搅拌回流, 反应结束后, 冷却至室温, 把粗产品用饱和 $NaHCO_3$ 溶液中和, 然后用饱和 $NaCl$ 溶液洗涤, 无水 $MgSO_4$ 干燥后, 减压蒸馏, 收集 153 ~ 155℃ /0.6 kPa 的

基金项目: 河南省科技厅自然科学基金 (0511020500)、河南省教育厅自然科学基金 (200510480008)。

收稿日期: 2006-09-04

作者简介: 张福捐(1956-), 男, 河南鄱陵人, 教授, 主要从事应用化学及纳米催化合成研究。

馏分(温度计未经校正),得无色透明的油状液体月桂酸丁酯。

酯化率按下式计算:

$$\text{酯化率} = \frac{1 - \text{反应结束时的酸值}}{\text{反应起始时的酸值}} \times 100\%$$

2 结果与分析

2.1 酸醇物质的量比对酯化率的影响

丁醇既是反应物又是溶剂,因此本实验采用丁醇过量法。固定月桂酸用量 0.05 mol, 纳米型复合杂多酸用量 4%(占月桂酸用量的质量分数), 自带水剂丁醇 10 mL, 控制温度, 回流反应 2 h, 改变丁醇的用量, 考察物料比对酯化率的影响, 实验结果见表 1。

表 1 酸醇物质的量比对酯化率的影响

项目	n _{月桂酸} : n _{丁醇}				
	1 : 3	1 : 4	1 : 5	1 : 6	1 : 7
酯化率(%)	95.7	97.2	99.0	96.8	94.9

由表 1 可知, 在酸醇物质的量比较小时, 酯化率较低, 随着丁醇用量的增加, 酯化率增大, 当酸醇物质的量比为 1 5 时, 酯化率达到 99.0%, 故适宜的酸醇物质的量比为 1 5。

2.2 催化剂用量对酯化率的影响

固定月桂酸用量为 0.05 mol, 异戊醇用量 0.25 mol, 自带水剂丁醇 10 mL, 控制相同的反应时间及温度, 改变催化剂用量, 实验结果见表 2。

表 2 催化剂用量对酯化率的影响

项目	催化剂用量(%)				
	2	3	4	5	6
酯化率(%)	88.8	92.9	99.0	99.1	98.7

由表 2 可知, 催化剂用量直接影响酯化率。并且酯化率随催化剂用量的增加而增大, 当催化剂用量为 4% 时, 酯化率相对较高, 从节约原料的角度出发, 确定适宜的催化剂用量为 4%。

2.3 反应时间对酯化率的影响

固定酸醇物质的量比为 1 5, 催化剂用量 4%, 自带水剂丁醇 10 mL, 控制相同的反应温度, 改变反应时间, 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)				
	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
酯化率(%)	86.7	94.8	99.0	98.1	97.2

由表 3 可知, 随着反应时间的延长, 酯化率不断增大, 当反应时间为 2 h 时, 酯化率达 99.0%, 继续延长反应时间, 酯化率有所下降, 故适宜的反应时间为 2 h。

2.4 优化条件的平行实验

固定月桂酸用量 0.05 mol, 丁醇用量为 0.25 mol, 纳米型复合杂多酸为 4%, 自带水剂丁醇 10 mL, 控制反应温度, 回流反应 2 h, 平行实验的结果见表 4。

表 4 优化条件的平行实验

项目	试验编号		
	1	2	3
酯化率(%)	99.2	99.0	98.8

由表 4 数据可知, 在优化工艺条件下, 3 次平行实验, 酯化率最低为 98.8%, 最高为 99.2%, 相差不大, 说明该工艺稳定、可靠, 同时也说明制备的纳米型复合杂多酸对于合成月桂酸丁酯是一种良好的催化剂。

2.5 产品分析与鉴定

所得产品为无色透明的油状液体, 测得折光率 $n_D^{20}=1.4363$, 这与文献[1]值基本相符; 不溶于水, 易溶于乙醇等有机溶剂, 含量 98%(气相色谱测定); 由产品红外谱图可知, 月桂酸丁酯的主要吸收峰为 2957 cm^{-1} , 2842 cm^{-1} 为饱和 C-H 振动吸收峰, 1739 cm^{-1} 为 C=O 吸收峰, 1174 cm^{-1} 为 C-O 吸收峰。以上各吸收峰与月桂酸丁酯各官能团的吸收相一致^[2,6], 可以确定该产品为月桂酸丁酯。

3 结论

采用纳米型复合杂多酸 $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$ 为催化剂, 月桂酸和丁醇为原料合成月桂酸丁酯的最佳反应条件为: 酸醇物质的量比为 1 5, 催化剂用量占月桂酸质量的 4%, 回流反应时间为 2 h, 酯化率可达 99.0%。

该法合成月桂酸丁酯, 原料易得, 价格便宜, 采用纳米型 $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$ 为催化剂, 工艺简单, 操作方便, 不腐蚀设备, 无三废污染, 是一种绿色合成工艺, 因而具有一定的工业应用价值。

参考文献:

- [1] 孙宝国, 刘玉平. 食用香料手册[M]. 北京: 中国石化出版社, 2004.
- [2] 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.
- [3] 张富捐, 张翔宇, 盛淑玲. 钨硅杂多酸催化合成丁酸异丁酯的研究[J]. 食品科技, 2004, (2): 61-62.
- [4] 张富捐. 纳米催化剂研究进展[J]. 许昌学院学报, 2004, 23(5): 38-42.
- [5] 张福捐, 盛淑玲. 纳米复合杂多酸催化合成己酸乙酯的研究[J]. 酿酒科技, 2006, (7): 78-79.
- [6] 常建华, 董绮功. 波谱原理及解析[M]. 北京: 科学出版社, 2001.