

稀土固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{La}^{3+}$ 催化合成异戊酸异戊酯*

成战胜 行春丽 王拥军

(焦作大学生化与环境工程系, 焦作, 454003)

摘要 在固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{La}^{3+}$ 的催化下, 异戊酸与异戊醇直接酯化, 再经过滤、蒸馏制得合格的异戊酸异戊酯, 其最佳工艺条件为: 催化剂添加量 0.9%, 异戊醇与异戊(酸)摩尔比 = 1.5 : 1.0, 反应温度 130 ℃, 反应时间 3 h, 异戊酸转化率为 98%, 催化剂易分离, 可重复使用。

关键词 异戊酸, 稀土固体超强酸, 异戊酸异戊酯

异戊酸异戊酯是 GB2760-1986 规定为允许使用的食用香料, 似熟苹果香气, 它是一种应用十分广泛的酯类化合物, 可微量用于化妆品、皂用香精中^[1~3]。我国目前工业中, 异戊酸异戊酯常用浓 H_2SO_4 作催化剂由异戊酸和异戊醇直接酯化制得, 用浓 H_2SO_4 作酯化反应的催化剂, 存在着腐蚀设备、污染环境、副反应多、产品后处理复杂、中和时容易皂化、色泽高等缺点。且产生的一些副产物发出的不良气息, 即使洗涤或精馏都难以除净, 这在合成香料工业是一个令人烦恼的问题^[4~6]。文中采用稀土固体超强酸作催化剂来合成异戊酸异戊酯, 比一般固体酸催化活性高, 并在此催化剂的作用下, 异戊酸与异戊醇发生酯化反应, 并利用过量的异戊醇和甲苯将酯反应生成的水不断带出, 使反应在一定温度下逐渐进行。并通过试验得到了酯化过程的最佳配料比、催化剂用量和反应时间。

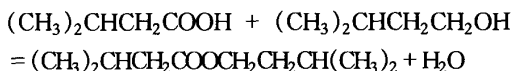
1 试剂与仪器

异戊酸, 异戊醇, 甲苯, 氨水等均为分析纯。

WAY-1S 阿贝折射仪, 北京荣兴达自动化测控技术有限公司; 580-B 型红外光谱仪, 美国 Perkin Elmer 公司。

2 试验方法

2.1 异戊酸异戊酯合成反应方程式



2.2 稀土固体超强酸的制备

取一定量的四氯化钛溶液, 快速用体积分数

12% 的稀氨水水解至溶液呈碱性, 沉淀完毕, 静置 24h。抽滤, 用蒸馏水不断洗涤沉淀至无氯离子, 用红外灯烘干后, 研磨成小于 100 目的 TiO_2 粉末(锐钛型)^[7]。

将一定量的 La_2O_3 溶于 1.85 mol/L 的稀 H_2SO_4 溶液中, 配成 0.069 mol/L La^{3+} 的溶液, 再将 TiO_2 浸泡于其中 14 h。抽滤, 用红外灯烘干, 于 450~500 ℃ 活化 3 h, 置干燥器中备用。

用 Hammett 指示剂 1, 3, 5-三硝基苯 ($H_0 = -16.02$) 的变色反应测定催化剂的酸强度 $H_0 > -16.02$ (变色不明显)。但 $< 2, 4$ -二硝基甲苯 ($H_0 = -13.75$) 的变色反应测定(变色显著), 可见该稀土固体酸超强酸催化剂的酸强度具有超强酸的特征。

2.3 异戊酸、异戊酯的制备

在装有搅拌、分水器、温度计、回流冷凝管的 250 mL 四颈烧瓶中, 加入一定量异戊酸、异戊醇和甲苯 30 mL、稀土固体酸催化剂, 加热回流分水, 过量的异戊醇和甲苯可将反应生成的水带出, 并在分水器中异戊醇和水分离, 待分水器中水量不再增加时, 反应即完成, 冷却后将催化剂分离, 回收催化剂。用 GB1668-1981 方法测定反应前后酸值的变化, 计算异戊酸的转化率:

$$\text{转化率}/\% = (1 - \text{反应液的酸值}/\text{反应的初始酸值}) \times 100$$

当反应液温度降至 70 ℃ 时, 过滤固体催化剂, 即得异戊酸异戊酯的粗制品。先在常压下蒸馏出甲苯, 然后进行减压蒸馏, 先蒸馏出异戊醇和其他低沸点物, 最后在高真空下蒸出异戊酸异戊酯。

2.4 产品主要质量指标检测

用 WAY-1S 阿贝折射仪对产品折光率进行测试, 采用 GB6778-1986 标准对产品其他指标进行检测。

第一作者: 学士, 副教授。

* 焦作市基金项目 (No. 9924260031)

收稿时间: 2004-11-30

2.5 产品检测

用 580-B 型红外光谱仪对产品进行 IR(红外)分析。

3 结果与讨论

3.1 催化剂用量对酯化率的影响

催化剂用量一般取反应物总质量的 0.5% ~ 1.2%, 异戊醇与异戊酸的摩尔比为 1.5:1, 催化剂对反应时间和异戊酸转化率的影响如表 1 所示。

表 1 催化剂用量对合成反应的影响

指 标	催化剂添加量/%				
	0.5	0.7	0.9	1.1	1.3
时间/h	6	4	3	3	3
转化率/%	92.7	98.2	98.8	98.4	95.8

由表 1 看出,随着催化剂用量增加,反应时间缩短,异戊酸转化率有所提高。但在催化剂达到一定量后,继续增加催化剂的量,异戊酸转化率反而略有下降。就转化率来看,较适宜催化剂用量为反应物总质量的 0.9%。

3.2 醇酸比对合成转化率的影响

醇酸比与转化率的关系见表 2。

表 2 醇酸比对酯化反应的影响

指 标	异戊醇与异戊酸摩尔比			
	1.3:1	1.5:1	1.7:1	1.9:1
转化率/%	97.1	98.8	97.8	95.6

物料的反应温度随着醇酸比的不同以及反应时间的不同而有所变化,这主要因为反应体系中在开始时,物料中异戊醇含量较大,回流平衡时反应温度较低;随着反应的进行,体系中异戊酸异戊酯含量逐渐增加,异戊醇量逐渐减少,反应温度开始逐渐升高,但温度过高,则产品色泽加深。反应温度宜控制在 130℃。由表 2 可知配料比应控制在异戊醇与异戊酸的摩尔比=1.5:1.0 时转化率较高。

3.3 反应时间对酯化转化率的影响

反应时间与转化率的关系如图 1 所示。由图 1 可见,反应初期,转化率随时间的增加而显著增加,这是因为开始反应物浓度较高,反应速度较快,当反应进行到一定程度后,转化率的增加随时间的变化逐渐变缓。当反应时间进行 3 h 后,继续延长反应时间,转化率反而降低,这主要是因为有副反应发生。从反应的后处理及酯化液的酸值来看,反应宜控制在 3 h 为宜。

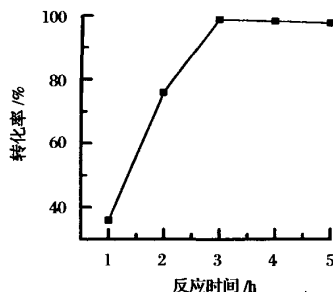


图 1 反应时间对转化率的影响

3.4 反应产物的检验

酯化反应是一个可逆的失水反应,加入带水剂会有利于酯化反应的进行。采用异戊醇与异戊酸的摩尔比=1.5:1,催化剂添加量 0.9%,反应时间为 3.0 h,改变带水剂甲苯的用量进行实验,结果见表 3。

表 3 挟水剂用量对酯化反应的影响

带水剂用量/mL	10	20	30	40
异戊酸转化率/%	97.5	98.2	98.8	98.1

由表 3 可知,加入带水剂甲苯可提高异戊酸转化率,但其用量要适宜。减少带水剂量或不加带水剂,可使酯化率降低,酯化反应温度也不易控制;加入过多带水剂,不仅相对降低了醇和酸的浓度,而且还使反应温度降低。表 3 表明,在该反应条件下,带水剂甲苯的最佳用量为 30 mL。

3.5 反应产物的检验

3.5.1 产品主要质量指标检测

产品主要质量指标检测见表 4。

表 4 产品主要质量指标比较

质量指标	酯含量 / %	折射率 (n_D^{20})	相对密度 (d_4^{25})	酸值/mg KOH/G
GB6778—1986		1.411 0~	0.852~	
标准	≥ 98.0	1.415 0	0.855	1.0
产品	≥ 98.5	1.413 0	0.853	0.8

由表 3 可知,产品主要质量指标符合 GB6778—1986 产品质量标准。

3.5.2 产物的红外光谱测定

异戊酸异戊酯红外谱图,如图 2 所示。

对产品进行红外光谱分析,在 2 980、1 375 cm^{-1} 处的吸收峰为 CH_3 特征吸收峰,1 730 cm^{-1} 处有 $\text{C}=\text{O}$ 特征吸收峰,1 460 cm^{-1} 处的吸收峰为 $\text{C}-\text{H}$ 弯曲振动吸收峰,1 250 cm^{-1} 为 $\text{C}-\text{C}$ 键振动吸收峰,

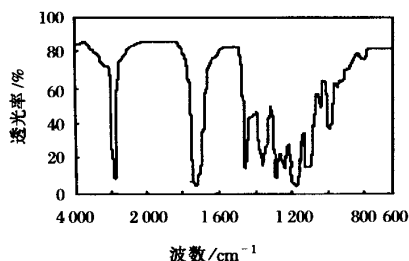
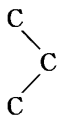


图2 异戊酸异戊酯红外谱图

1 170 cm^{-1} 处的吸收峰为伸



缩振动吸收峰,

1 140 cm^{-1} 处的吸收峰

为 C—O 振动吸收峰。测试结果表明,所得产物的红外谱图与异戊酸异戊酯的标准红外谱图一致。

3.6 催化剂的重复使用情况

为了考察催化剂的重复使用效果,酯化反应在最佳条件下进行,反应物、催化剂用量与上述实验相同,每次实验后,分离出催化剂,再生后继续重复使用,实验结果见表 5。

表5 催化剂再生重复使用对转化率的影响

指标	催化剂使用次数				
	1	2	3	4	5
转化率/%	98.2	97.7	97.4	96.8	96.2

由表 5 可见,催化剂经再生后使用对异戊酸转化率影响不大,其催化活性变化较小,可以重复使用;比一般固体超强酸催化剂的稳定性有了提高,这主要是稀土固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{La}^{3+}$ 催化剂具有较稳定的结构。 La^{3+} 的加入使酸转化率提高,这可能是

因为加入少量的稀土元素 La^{3+} 会改变原子表面的电子结合能,从而改变催化剂表面原子的化学状态, TiO_2 与 La_2O_3 相互协同作用结果。

4 结 论

稀土固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{La}^{3+}$ 催化剂是合成异戊酸异戊酯的良好催化剂,合成转化率高达 98%。催化剂重复使用性能、催化活性较好、和产品易于分离,降低了催化剂的使用成本。制备异戊酸异戊酯工艺的优化条件为:酯化反应在搅拌下进行,催化剂添加量为 0.9%,异戊醇与异戊酸的摩尔比 = 1.5 : 1.0,反应温度控制在 130 $^{\circ}\text{C}$,反应时间 3 h。

参 考 文 献

- 1 中国化工产品大全(下卷)[M]. 北京:化学工业出版社, 1996.786
- 2 济南市轻工研究所编译. 合成食用香料手册[M]. 北京:轻工业出版社, 1985.521
- 3 凌关庭. 食品添加剂手册(下册)[M]. 北京:化学工业出版社, 1995.579~586
- 4 王建平. 硅钨酸催化实用香料苹果酯- β 的合成研究[J]. 化学研究与应用, 2001, 13(2): 208~210
- 5 任立国,高文艺. $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 超强酸催化合成新型香料的研究[J]. 科技进展, 2003, 17(3): 31~32
- 6 周如金,彭华松,宁正祥. 固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化合成马来酸单樟脑酯的研究研究[J]. 精细石油化工, 2004, 19(3): 7
- 7 张密林,丁国立,刘文彬. 纳米固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2-\text{La}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 制备及催化反应研究[J]. 化工科技, 2004, 12(1): 44~46

Synthesis of Isamyl Isvalerate Catalyzed by $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{La}^{3+}$ Rare Earth Solid Superacid

Cheng Zhansheng Xing Chunli Wang Yongjun

(Department of Biological and Chemical and Environmental Engineering, Jiaozuo University, Jiaozuo, 454003, China)

ABSTRACT The solid superacid $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{La}^{3+}$ was used as the catalyst in the isamyl isvalerate reaction. The experimental results showed that the best esterification conditions are: the reaction temperature was 130 $^{\circ}\text{C}$, the reaction was time 3 h, isamyl to isvaleric acid was 1.5:1.0 (mol), and $w(\text{catalyzer}) = 0.9\%$ of the total initial materials. Conversion of isvaleric acid amounts to 98%. The catalyst could be separated from reaction materials easily, and could be reused.

Key words isvaleric acid, rare earth solid superacid, isamyl isvalerate