

稀土复合固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ 催化合成食用香料乳酸乙酯的研究*邓 斌¹, 余瑞金², 陈六平², 俞 秋³

1(湘南学院化学与生命科学系, 湖南 郴州, 423000) 2(中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州, 520275)

3(华南理工大学基础化学实验中心, 广东 广州, 510640)

摘 要 研究了以稀土复合固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ 作催化剂, 乳酸和乙醇为原料合成食用香料乳酸乙酯。通过正交实验考察了影响酯化反应的主要因素, 确定的最佳合成条件为: 乳酸用量为 0.1 mol 时, 乙醇与乳酸物质的量之比为 3.0:1, 催化剂量为乳酸质量的 2.5%, 回流反应 3.0 h, 带水剂环己烷 20 mL/0.1 mol 乳酸条件下, 酯化率可达 90.3%。且该催化剂具有良好的重复性和再生性。

关键词 稀土复合固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$, 乳酸乙酯, 催化, 酯化反应

乳酸乙酯为无色透明的液体, 具有特殊的水果、奶油和朗姆酒香味, 是我国 GB2760—1986 规定允许使用的食用香料, 广泛用作食品、饮料、牛奶、奶油和酒类的调香剂; 具有无毒、溶解性好、不易挥发、可生物降解性等特点, 是一种极具开发价值和前景的“绿色溶剂”, 可用作硝化纤维、醋酸纤维和人造珍珠类的溶剂; 此外, 它还可用作制药工业中压制药片的润滑剂、药物心得静中间体和合成芳氧丙酸类除草剂的重要中间体等^[1]。目前, 乳酸乙酯的工业合成仍采用 H_2SO_4 酸催化法, 该方法存在反应时间长、产率低、副反应多、三废处理复杂以及对设备腐蚀严重等弊端^[2]。因此, 开发低成本、无污染的乳酸乙酯新工艺具有十分重要的现实和社会意义^[3~6]。固体超强酸(尤其是 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型)是一类目前备受关注的环境友好型酯化反应催化剂^[7]。本文在借鉴前人的工作基础上^[4,6~8]自制了一种含铈稀土固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ 催化剂, 通过正交实验重点考察了催化合成乳酸乙酯的影响条件。结果表明, 在适宜条件下, 反应的酯化率最高可达 90.3%, 并且催化剂可重复再生使用, 可望获得良好的经济效益。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

乳酸、无水乙醇、环己烷、无水硫酸镁、 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 等均为分析纯; 浓 H_2SO_4 、氨水等为化学纯。

WAY-1S 型阿贝折射仪(上海济成分析仪器有

限公司), 510p 型傅立叶变换红外光谱仪(美国尼高力公司), HP-4890 型气相色谱仪(美国惠普公司), JZ80-1 型磁力搅拌器(杭州通用电子仪表厂), SXI-3 型马弗炉(内蒙古自治区呼和浩特市实验电炉厂), SHB-III 型循环水真空泵(上海豫康科教仪器设备有限公司)及常规有机合成仪器。

1.2 稀土复合固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ 催化剂的制备^[8]

在室温下, 将 25 g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 1.75 g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 溶于 500 mL 水中, 配成混合溶液。滴加 0.5 mol/L 的氨水进行沉淀, 至 pH 8~9, 抽滤, 并用蒸馏水洗至无 NH_4^+ 、 Cl^- 。在 100℃ 下干燥 12.0 h 后, 置入马弗炉中于 600℃ 预焙烧 2.0 h, 冷却后研磨成粉末, 过 100 目筛, 用 0.5 mol/L 的稀 H_2SO_4 按 1.5 mL/g 的用量浸渍上述混合物 1.0 h, 过滤, 在 100℃ 下干燥 1.0 h, 而后在 600℃ 下继续焙烧 3.0 h 得相应的稀土复合固体超强酸催化剂—— $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ (CeO_2 的质量分数约 2.0%)。

1.3 乳酸乙酯的合成

反应在三颈烧瓶、分水器、回流冷凝管组成的反应装置中进行, 磁力搅拌, 油浴加热, 依次加入一定量的催化剂、带水剂、乙醇、乳酸, 然后搅拌、加热, 待出现第一滴回流液时开始计时。回流温度下进行反应。反应结束后, 待反应体系冷至室温, 分离催化剂与反应混合液。过滤所得反应液用 10% Na_2CO_3 溶液中和, 并用饱和 NaCl 水溶液洗涤至中性。分出水层, 无水 MgSO_4 干燥有机相, 过滤后再将有机相转移到圆底烧瓶中, 先常压下蒸馏出环己烷和未反应的乙醇, 并分别回收。最后再减压蒸馏, 收集 61~63℃/2.5 kPa 馏分, 得精制的乳酸乙酯产品, 对其进

第一作者: 博士, 副教授。

* 湖南省教育厅优秀青年科研基金项目(06B089)

收稿日期: 2007-11-16, 改回日期: 2008-03-31

行常规的理化数据测定,以作结构鉴定。

1.4 酯化率的计算

在酯化反应过程中,定时取样用标准 NaOH 乙醇溶液滴定,并按 GB1668—1981 方法计算出酯化率:

酯化率/%=(1- $\frac{\text{反应某时刻酸值}}{\text{反应初始酸值}}$)×100
=(1- $\frac{V_t}{V_0}$)×100

式中:V₀、V_t 分别表示反应初始时和反应 t 时刻取样滴定所消耗标准 NaOH 溶液的体积(mL)。

2 结果与讨论

2.1 酯化反应条件的优化

为获得最优的合成条件,根据前期大量单因素实验的结果,以酯化率为考察目标,固定乳酸用量为 0.1 mol,带水剂环己烷 20 mL,在回流温度下,选取醇酸物质的量比、催化剂用量以及反应时间为考察因素,用三因素三水平正交表 L₉(3⁴) 进行正交实验。各因素水平的选取及正交实验结果分别见表 1 和表 2 所示。

表 1 正交实验因素及水平

(A) [n (醇): n (酸)]	(B) 催化剂用量/%	(C) 反应时间/h
A ₁ (2:1)	B ₁ (2.0)	C ₁ (2.0)
A ₂ (3:1)	B ₂ (2.5)	C ₂ (3.0)
A ₃ (4:1)	B ₃ (3.0)	C ₃ (4.0)

注:催化剂用量为乳酸的质量百分比。

表 2 正交实验及实验结果

序号	A	B	C	酯化率/%
1	A ₁	B ₁	C ₁	75.4
2	A ₁	B ₂	C ₂	80.1
3	A ₁	B ₃	C ₃	79.2
4	A ₂	B ₁	C ₃	80.7
5	A ₂	B ₂	C ₁	90.3
6	A ₂	B ₃	C ₂	90.6
7	A ₃	B ₁	C ₂	84.2
8	A ₃	B ₂	C ₃	89.1
9	A ₃	B ₃	C ₁	83.0
I	234.7	240.3	248.7	
II	261.6	259.5	254.9	
III	256.3	252.8	249.0	
R	26.9	19.2	6.2	

根据正交实验结果的分析^[9]知,合成乳酸乙酯的适宜条件是 A₂B₂C₂。但由于 B、C 2 因素的极差 R_B、R_C 小于 A 因素的极差 R_A,所以 B、C 2 因素对实验结果影响不是十分显著。因此,选定的最佳工艺条件为 A₂B₂C₂,即醇酸物质的量比为 3:1,催化剂用量为乳酸质量的 2.5%,反应时间为 3.0 h。在此条件下进行 6 次平行实验,以验证最优合成条件的合理

性,结果如表 3 所示。

表 3 最佳工艺条件下重复实验结果

次数	1	2	3	4	5	6
酯化率/%	90.2	90.3	90.1	90.1	90.3	90.2

由表 3 数据可见,在最优合成条件下进行的反应,不仅酯化率高,而且重现性好,酯化率均在 90.0% 以上,因此,通过正交实验确定的最佳合成条件是可靠的。

2.2 催化剂重复使用及再生实验

为了考查催化剂的重复使用效果,将每次反应结束后的溶液采用倾析法分出有机相,催化剂以固体状态留在反应瓶底部,再加入反应物料:乳酸 0.1 mol,乙醇 0.30 mol,20 mL 环己烷。按照 1.3 方法回流反应 3.0 h,考查催化剂使用次数对酯化率的影响,实验结果如表 4 所示。

表 4 催化剂的重复使用活性

重复次数	0	1	2	3	4	5	6	7
酯化率/%	90.3	90.0	89.6	89.1	88.3	87.7	87.0	86.2

由表 4 数据可见,催化剂经简单分离后,重复使用 7 次仍具有较强的催化活性,酯化率可保持在较高水平,但总体趋势是随着使用次数的增多酯化率随之下降。究其原因,一方面实验过程中发现,随着使用次数的增加,固体催化剂的颜色会逐渐加深,可能是催化剂表面中心被有机物覆盖,致使催化活性下降;另一方面,因实验采用的分离方法是直接倾析法,每次分离时不可避免地造成极少量催化剂的损失,加上磨损,都会造成催化剂活性的下降。事实上,若改用蒸馏法分离有机相,就可大大减少催化剂的损失,则重复使用效果会更好。

此外,将使用 7 次后的催化剂于 600℃ 下焙烧 3.0 h,其颜色可恢复为浅黄色,回收率为 93.5%。将其在上述最佳条件下重新用于乳酸乙酯的合成当中,酯化率仍可达 89.8%,这表明固体超强酸催化剂的比表面积有一定的下降,但 SO₄²⁻ 含量得到了恢复,故有着良好的再生性。

2.3 带水剂用量对酯化率的影响

控制乳酸加入量为 0.1 mol,醇酸物质的量比为 3.0:1,催化剂用量为乳酸质量的 2.5%,回流反应时间 3.0 h 条件下,加入不同量的环己烷作带水剂,分别进行反应,考察带水剂用量对酯化率的影响,实验结果如表 5 所示。

表5 带水剂用量的影响

带水剂用量/mL	10	15	20	25	30
酯化率/%	60.6	71.7	90.3	84.5	80.1

酯化反应是一个可逆的失水反应,在反应液里加入带水剂可将反应生成的水及时带出反应体系,使反应向生成产物的方向进行,加快反应进程,提高产品收率,同时有利于控制酯化反应温度。由表5结果可知,带水剂环己烷加入量太少时,由于不能及时将反应生成的水带出,使酯化率较低;而带水剂加入量太大,又因降低了反应物的浓度和回流温度,致使酯化率下降。因此,本实验带水剂环己烷的加入量以20 mL为宜。

2.4 产品分析

精制的乳酸乙酯经红外光谱仪鉴定,在 $1\,736\text{ cm}^{-1}$ 处有羰基的强特征吸收峰, $2\,984$ 、 $2\,891\text{ cm}^{-1}$ 处有C—H不对称伸缩振动吸收峰, $1\,138\text{ cm}^{-1}$ 处有C—O伸缩振动吸收峰, $2\,988\text{ cm}^{-1}$ 处有缔合—OH的特征吸收峰; $3\,454\text{ cm}^{-1}$ 处为游离—OH的特征吸收峰,此结果与乳酸乙酯标准谱图^[10]相符。其他物理性质经分析后列于表6所示。

表6 产品物理性质

类别	文献值 ^[10,11]	实测值
外观	无色透明液体,酒香气味	无色透明液体,酒香气味
含量(气相色谱分析)	$\geq 98\%$ (食品添加剂级)	$\geq 98\%$
沸点/℃	$154.5^\circ\text{C}/101.3\text{ kPa}$	$61\sim 63^\circ\text{C}/2.5\text{ kPa}$
折光率(n_D^{20})	1.412 5	1.412 6

上述理化数据完全可以证明实验合成的产物确为乳酸乙酯纯品,因此所用方法是可行的,探索出的优化合成条件也是可靠的。

3 结 论

稀土复合固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ 催化合成乳酸乙酯的最佳合成条件是:醇酸物质的量比为3:1,催化剂用量为乳酸质量的2.5%,回流反应时间3.0 h,带水剂环己烷20 mL/0.1 mol 乳酸时,酯化率最高可达90.3%。该固体超强酸催化剂制备工艺简单、催化活性高、可重复再生使用多次、无腐蚀和环境污染,是一种极具有应用前景的环境友好型固体超强酸催化剂。

参 考 文 献

- 1 Kazu Hiro T, Ryuu Hei Y, Cui Y, et al. Application of zeolite T membrane to vapor-permeation-aided esterification of lactic acid with ethanol [J]. Chem Eng Sci, 2002, 57(9): 1 577~1 584
- 2 郝素娥, 金 蝉, 王进福, 等. 乳酸乙酯合成的研究 [J]. 哈尔滨工业大学学报, 1999, 39(1): 47~50
- 3 张洪起, 高 静, 周丽亚, 等. 由乳酸铵直接合成乳酸乙酯的研究 [J]. 化学研究与应用, 2006, 18(3): 112~115
- 4 周丽亚, 黄志红, 高 静. $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-SnO}_2/\text{La}^{3+}$ 催化合成乳酸乙酯 [J]. 兰州理工大学学报, 2005, 31(3): 68~71
- 5 高 静, 赵学明, 黄志红. $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 催化合成乳酸乙酯的研究 [J]. 四川大学学报(工程科学版), 2002, 34(5): 36~38
- 6 高 静, 周丽亚, 黄志红, 等. 负载稀土元素的固体超强酸催化合成乳酸乙酯 [J]. 化学研究与应用, 2004, 16(4): 505~507
- 7 Tautomy Y. Recent progress in solidsuperacid [J]. Applied Catalysis, 1990, 61(1): 1~25
- 8 李远志, 魏富智. 含锆固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ 的制备及对环己醇催化脱水制环己烯的研究 [J]. 精细化工, 2000, 17(2): 86~90
- 9 顾庆超. 化学实验技术讲座 [M]. 南京: 江苏科学技术出版社, 1984. 394
- 10 凌关庭, 唐述潮. 食品添加剂手册(第二版) [M]. 北京: 化学工业出版社, 1997. 372~373
- 11 济南市轻工业研究所编译. 合成食用香料手册 [M]. 北京: 轻工业出版社, 1985. 597

Study on the Catalytic Synthesis of Flavor Ethyl Lactate by Rare Earth Composite Solid Superacid $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$

Deng Bin¹, Yu Ruijin², Chen Liuping², Yu Qiu³

1(Department of Chemistry and Life Science, Xiangnan University, Chenzhou 423000, China)

2(School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

3(The Center of Basic Chemistry Experimentation, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

ABSTRACT The synthesis of flavor ethyl lactate with lactic acid and ethanol as reactants and rare earth composite solid superacid $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ as catalyst was studied. The effect of primary factors on esterification was investigated by orthogonal design experiment. The results showed that the optimum reaction conditions were: based on 0.1 mol lactic acid, molar ratio of ethanol to lactic acid was 3.0:1, catalyst amount was 2.5% of lactic acid mass, water-carrying agent (cyclohexane) was 20 mL/0.1 mol lactic acid, reaction time was 3.0 h at reflux temperature, the esterification yield was up to 90.3% under the optimum condition. And the catalyst was reused and regenerated.

Key words rare earth composite solid superacid $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$, ethyl lactate, catalysis, esterification