

糠酸正丁酯的超声辅助 $\text{PMo}_{12}/\text{SnO}_2$ 催化合成及其动力学研究

熊利芝, 王家坚, 滕瑶, 何则强

(湖南省吉首大学生物资源与环境科学学院, 湖南吉首 416000)

摘要: 采用简单浸渍法制备了 SnO_2 负载的磷钼杂多酸 ($\text{PMo}_{12}/\text{SnO}_2$), 并采用 X-射线衍射和扫描电镜对其进行了表征。以 $\text{PMo}_{12}/\text{SnO}_2$ 为催化剂, 利用超声作用, 快速合成了糠酸正丁酯并研究了其反应动力学。通过单因素实验法研究了各因素对糠酸正丁酯产率的影响, 得出了最佳反应条件: 醇酸物质的量比为 3:1, 催化剂 0.50 g, 带水剂 5 mL, 超声作用时间 15 min, 超声波功率 200 W。在此条件下糠酸正丁酯的产率达到 97.5%。与文献报道的其他方法相比, 超声辅助 $\text{PMo}_{12}/\text{SnO}_2$ 催化合成糠酸正丁酯具有需时少、产率高、能耗低等特点。测定了 343 K、353 K 和 363 K 时催化反应的动力学参数, 结果表明糠酸正丁酯的超声辅助 $\text{PMo}_{12}/\text{SnO}_2$ 催化合成反应符合二级动力学方程, 其反应表观活化能为 27.85 kJ/mol。与单纯超声酯化法、 $\text{PMo}_{12}/\text{SnO}_2$ 催化酯化法、直接水浴加热酯化法相比, 由于超声处理与 $\text{PMo}_{12}/\text{SnO}_2$ 催化之间可能存在某种协同作用, 超声辅助 $\text{PMo}_{12}/\text{SnO}_2$ 催化合成法显著降低了酯化反应的表现活化能, 促进了反应的快速进行, 提高了糠酸正丁酯的产率。

关键词: 超声波; 糠酸正丁酯; $\text{PMo}_{12}/\text{SnO}_2$; 催化反应; 动力学

文章编号: 1673-9078(2014)12-126-132

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2014.12.021

Ultrasound-assisted Synthesis of *n*-Butyl Furoate Catalyzed by $\text{PMo}_{12}/\text{SnO}_2$ and Its Mechanistic and Kinetic Studies

XIONG Li-zhi, WANG Jia-jian, TENG Yao, HE Ze-qiang

(College of Biology and Environmental Science, Jishou University, Jishou 416000, China)

Abstract: SnO_2 -supported 12-molybdovanadophosphoric acid ($\text{PMo}_{12}/\text{SnO}_2$) was prepared by a simple impregnation method and characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). *n*-Butyl furoate was synthesized under ultrasound irradiation with $\text{PMo}_{12}/\text{SnO}_2$ as catalyst. Through single factor experiments, the effect of each factor on the yield of *n*-butyl furoate was investigated. The optimal reaction conditions were as follows: the molar ratio of butyl alcohol to furoic acid was 3:1; the amount of catalyst was 0.50 g; the volume of water-carrying agent was 5 mL; ultrasound irradiation time was 15 min; ultrasound irradiation power was 200 W. Under these conditions, the yield of *n*-butyl furoate reached 97.5%. Compared to other reported methods, this ultrasound-assisted synthesis of *n*-butyl furoate catalyzed by $\text{PMo}_{12}/\text{SnO}_2$ had advantages such as shorter reaction time, high yield, and low energy consumption. The kinetic parameters of the reaction at 343 K, 353 K, and 363 K were measured, and the results indicated that the ultrasound-assisted synthesis of *n*-butyl furoate catalyzed by $\text{PMo}_{12}/\text{SnO}_2$ followed second-order kinetics, with an apparent activation energy of 27.85 kJ/mol. Compared to simple ultrasound-assisted esterification, $\text{PMo}_{12}/\text{SnO}_2$ -catalyzed esterification, and direct esterification in a hot water bath, the ultrasound-assisted synthesis catalyzed by $\text{PMo}_{12}/\text{SnO}_2$ significantly decreased the apparent activation energy of esterification, accelerated the catalytic reaction, and improved the yield of *n*-butyl furoate, owing to the potential synergistic effect between ultrasonic treatment and the catalytic action of $\text{PMo}_{12}/\text{SnO}_2$.

Key words: ultrasound; *n*-butyl furoate; $\text{PMo}_{12}/\text{SnO}_2$; catalytic reaction; kinetics

收稿日期: 2014-06-02

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51262008, 51202087, 51364009); 湖南省自然科学基金项目 (12JJ2005, 14JJ4048); 湖南省教育厅项目 (12A109, 13K094); 湖南省科技计划重点项目 (2012GK2017); 湖南省重点学科建设项目 (JSU0713)

作者简介: 熊利芝 (1974-), 女, 博士, 副教授, 主要从事功能材料和天然产物研究

通讯作者: 何则强 (1974-), 男, 博士, 教授, 主要从事功能材料研究

作为一种重要的化工原料和广泛应用的香料, 糠酸正丁酯的研究受到了人们的关注^[1-6]。糠酸正丁酯的传统合成方法是以硫酸等无机酸为催化剂, 以糠酸和正丁醇为基本原料, 通过水浴、油浴等直接加热的方式酯化反应而成, 如杨辉荣和张峻松等^[1-2]则以固体超强酸为催化剂或不采用催化剂, 直接加热或水浴加热的方式制备糠酸正丁酯, 实现了60~80%的产率; 而刘晓燕和姚福荣等^[3-4]以镍钼粉或改性镍钼粉为催化剂, 采用直接加热的方式制备了糠酸正丁酯, 实现了80~85%的产率; 最近张卫红等^[5]采用(3-磺酸丙基)-三苯基膦磷钼酸盐为催化剂, 以油浴加热方式制备糠酸正丁酯, 实现了高达96.9%的产率。从文献研究可知, 采用直接加热法合成有反应时间长(通常达3~4 h)、能耗大等缺点。而采用普通的无机酸催化剂(如硫酸)具有脱水和氧化作用, 酯化过程中容易有副反应, 影响产品质量和产率。同时由于无机酸的腐蚀作用, 对设备和环境不利。如何找到一种工艺简单、合成快速、产率高的糠酸正丁酯制备方法, 十分必要。最近植中强等^[6]报道了以对甲苯磺酸为催化剂, 采用微波法合成糠酸正丁酯, 实现了高产率和快速合成的目标。

超声法是现代合成、提取、分离纯化等研究领域倍受关注的新技术、新方法, 具有合成快速、高效等特点^[7-9]。超声法利用超声波辐射所产生的强烈空化效应、机械振动、扰动效应、高加速度、击碎和搅拌作用等多级效应, 增大物质分子运动功率和速度, 增加溶剂穿透力, 从而加速反应物之间的相互作用, 促进反应的进行^[10-11]。而杂多酸在有机合成反应特别是酯化反应中已经显示出其优异的催化活性和稳定的回收性能^[9, 12-15]。作者所在课题组也曾采用杂多酸为催化剂合成了不同的酯类化合物, 取得了良好的效果^[16-18]。本文采用自制的 $\text{PMo}_{12}/\text{SnO}_2$ 作催化剂, 尝试了超声辅助合成糠酸正丁酯。在对催化剂进行简单表征的基础上, 采用单因素实验法研究了反应时间、醇酸物质的量比、催化剂用量、超声作用功率、带水剂用量等对糠酸正丁酯产率的影响规律, 得出了最优的制备工艺, 并对其反应动力学进行了研究。

1 材料与方法

1.1 实验材料与仪器设备

实验材料: 钼酸钠、磷酸二氢钠、二氧化锡、糠酸、无水乙醇、正丁醇、苯、氢氧化钠等均为分析纯化学试剂, 购自上海化学试剂厂。

仪器设备: 数控超声波清洗器(KQ-250DE型), 昆山市超声波仪器有限公司; CMS-QP2010plus气相色谱

谱-质谱联用仪(AUY120型), 日本岛津公司; 阿贝折射仪(2WA-J型), 上海光学仪器五厂; X-射线物相分析仪(XRD, D/max-3C型), 日本理学公司; 扫描电子显微镜(SEM, JSM-5600LV型), JEOL公司。

1.2 实验方法

1.2.1 催化剂的制备与表征

将1.0 g的新制的磷钼杂多酸粉末, 溶于盛有200 mL无水乙醇的烧杯中, 将烧杯置于磁力加热搅拌器上, 强烈搅拌下缓慢加入10.0 g SnO_2 粉末, 持续搅拌至乙醇挥发完毕。再将所得固体粉末置于马沸炉中300~400 °C下活化2~4 h, 得到催化剂 $\text{PMo}_{12}/\text{SnO}_2$ 。本研究中 $\text{PMo}_{12}/\text{SnO}_2$ 的名义组成为每1.0 g SnO_2 固体粉末中含0.1 g杂多酸。

采用XRD对自制催化剂 $\text{PMo}_{12}/\text{SnO}_2$ 的物相结构进行表征, 采用SEM观察其表面形貌并估算其粒径尺寸。

1.2.2 糠酸正丁酯的合成与表征

在250 mL圆底烧瓶中加入一定量的催化剂 $\text{PMo}_{12}/\text{SnO}_2$ 后, 将正丁醇、糠酸、苯(带水剂)按照一定比例加入其中, 充分摇匀后置于带回流装置的超声反应器中, 控制超声作用功率和反应时间进行反应。待反应结束后, 过滤反应液、分离催化剂 $\text{PMo}_{12}/\text{SnO}_2$ 、常压蒸馏回收过量的正丁醇、减压蒸馏收集76~78 °C/333 Pa的馏分得糠酸正丁酯^[9]。本研究中各物质如正丁醇、糠酸、苯和催化剂的加入量均以加入0.1 mol纯糠酸(即8.5 mL)为参照。

通过测定产品的沸点和折光率确定产品中糠酸正丁酯的存在, 采用气-质联用确定糠酸正丁酯的纯度。

1.2.3 糠酸正丁酯产率的测定

从盛有混合均匀后的反应物的圆底烧瓶中准确移取1.0 mL溶液测定其初始糠酸值, 然后将此圆底烧瓶置于指定温度(本研究除动力学研究时反应温度设置为343 K、353 K和363 K外, 其它反应温度均为室温)的恒温水浴中, 同时开启超声仪(记为0时刻), 每隔5 min按照文献[9]取样1.0 mL和测定糠酸正丁酯产率。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的物相和表面形貌

图1是 $\text{PMo}_{12}/\text{SnO}_2$ 的XRD谱。从图1可知, 催化剂样品除在6°~10°出现微弱的磷钼杂多酸的特征峰。而其他位置出现了标识 SnO_2 的吸收峰范围内衍射峰, 但这些峰较纯 SnO_2 的吸收峰有所宽化, 可能

是由于 PMo_{12} 在催化剂中为无定形态的缘故。图 1 中的插图为催化剂 $\text{PMo}_{12}/\text{SnO}_2$ 的 SEM 图。可见，催化剂具有比较规则的球形形貌，平均粒径为 300 nm 左右。较小的球形颗粒将具有较大的比表面积，从而导致催化剂活性位置较多，可望具有较好的催化活性。

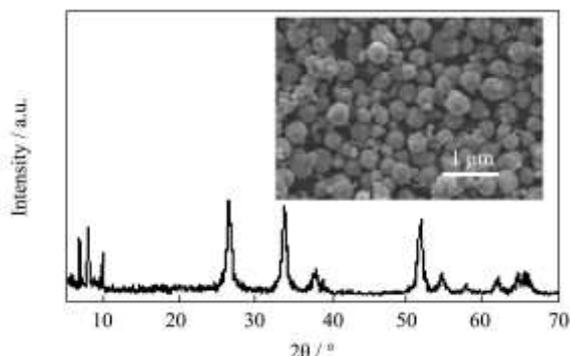


图 1 $\text{PMo}_{12}/\text{SnO}_2$ 的 X-射线衍射图

Fig.1 XRD pattern of $\text{PMo}_{12}/\text{SnO}_2$

为获得最优的制备工艺参数，本文考察各种因素对超声辅助 $\text{PMo}_{12}/\text{SnO}_2$ 催化合成糠酸正丁酯的影响规律。

2.2 超声作用时间对产率的影响

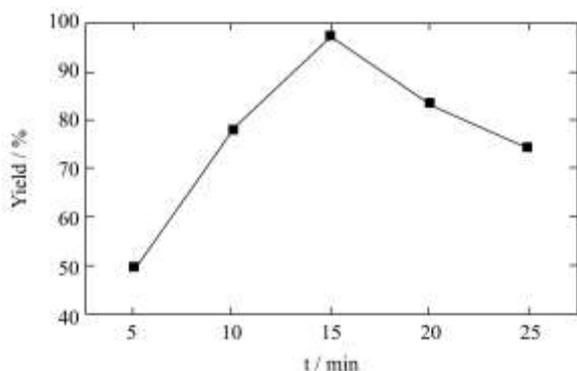


图 2 超声作用时间对产率的影响

Fig.2 Effect of ultrasonic irradiation time on the yield of *n*-butyl furoate

固定催化剂 $\text{PMo}_{12}/\text{SnO}_2$ 的用量为 0.50 g / (8.5 mL 糠酸)，按照醇酸物质的量比 $[n(\text{正丁醇}):n(\text{糠酸})]$ 为 3:1 分别准确量取正丁醇和糠酸的体积分别为 27.5 mL 和 8.5 mL，超声作用功率为 200 W，带水剂用量为 5 mL / (8.5 mL 糠酸)，考察了超声作用时间对糠酸正丁酯产率的影响，结果如图 2。由图 2 可知，随着超声作用时间的延长，糠酸正丁酯产率先增大后减小的趋势：当超声作用时间为 15 min 时，产率达到最高值 97.6%；但当时间超过 15 min 后，产率反而下降，当超声作用时间为 25 min 时，产率只有 74.2%。这是由于超声的“空化”作用将产生局部的高温，作用时间过长，过高的温度将造成酯部分挥发和碳化，降低糠酸正丁酯的产率。

因此，最佳的反应时间为 15 min。

2.3 醇酸物质的量比对产率的影响

研究表明，糠酸正丁酯的合成反应中醇酸比对反应产率的影响很大，一般而言，反应中醇要过量^[6]，因此本研究考察了醇酸比 1:1 至 5:1 时反应的产率。当催化剂用量为 0.50 g / (8.5 mL 糠酸)，超声作用时间为 15 min，超声作用功率为 200 W，带水剂用量为 5 mL / (8.5 mL 糠酸)，考察醇酸物质的量比对糠酸正丁酯产率的影响，结果如图 3。

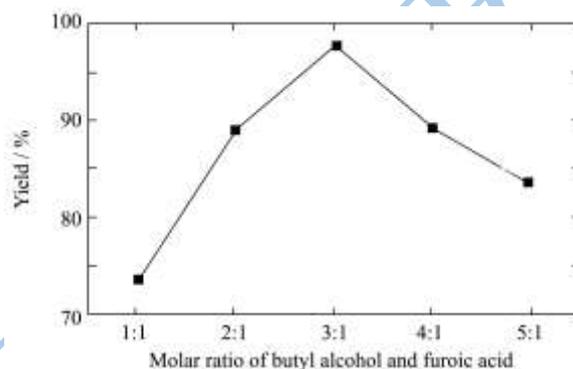


图 3 醇酸比对产率的影响

Fig.3 Effect of molar ratio of butyl alcohol and furoic acid on the yield of *n*-butyl furoate

由图 3 可知，当醇酸物质的量比从 1:1 增加到 3:1 时，糠酸正丁酯的产率有急剧提高，表明在糠酸正丁酯的合成反应中，适量增加正丁醇的物质的量，有利于酯化反应的顺利进行。但当醇酸物质的量比大于 3:1 时，由于过量的正丁醇稀释了反应体系中糠酸的浓度，不利于酯化反应，导致产率下降。故本研究确定最佳的醇酸物质的量比为 3:1。

2.4 催化剂用量对产率的影响

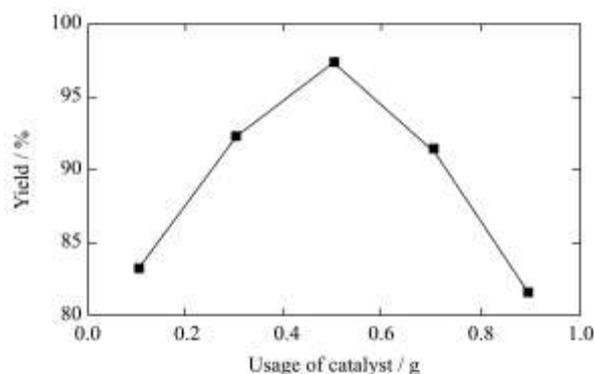


图 4 催化剂用量对产率的影响

Fig.4 Effect of amount of catalyst on the yield of *n*-butyl furoate

固定醇酸物质的量比为 3:1，带水剂用量为 5 mL / (8.5 mL 糠酸)，超声作用时间为 15 min，超声作用功率为 200 W，考察催化剂用量对糠酸正丁酯产率的变化

情况,结果见图4。由图4可知,当催化剂用量低于0.5 g/(8.5 mL糠酸)时,催化剂用量越大,酯产率越高,表明适量增加催化剂将促进酯化反应的进行;但当催化剂用量超过0.50 g/(8.5 mL糠酸)时,产率反而下降,可能是因为此时副反应增多的缘故。故本研究将催化剂用量定为0.50 g/(8.5 mL糠酸)。

2.5 超声作用功率对产率的影响

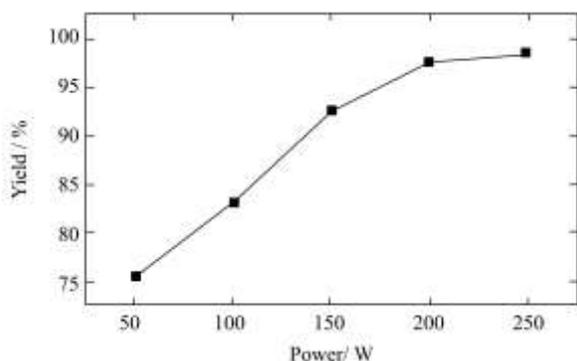


图5 超声作用功率对转化率的影响

Fig.5 Effect of ultrasonic power on the yield of *n*-butyl furoate

固定催化剂用量为0.50 g/(8.5 mL糠酸),醇酸物质的量比为3:1,超声作用时间为15 min,带水剂用量为5 mL/(8.5 mL糠酸),改变超声作用功率,考察超声作用功率对产率的影响规律,结果见图5。由图5可知,超声作用功率越大,糠酸正丁酯产率越高,表明超声作用功率对产率有较大的影响。当超声作用功率为200 W和250 W时,产率分别达到97.6%和98.4%,说明进一步提高超声作用功率,糠酸正丁酯的产率增加缓慢,可能是由于此时由于超声空化产生的局部高温高压,导致逆反应(酯分解反应)同样加速而降低了酯产率的缘故。

2.6 带水剂用量对产率的影响

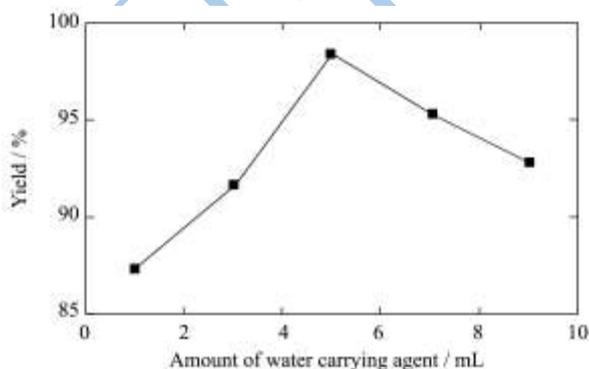


图6 带水剂加入量对产率的影响

Fig.6 Effect of amount of water-carrying agent on the yield of *n*-butyl furoate

固定醇酸物质的量比为3:1,超声作用时间为1:5 min,超声作用功率为250 W,催化剂用量为0.50 g/(8.5 mL糠酸),考察带水剂用量对产率的影响规律,结果见图6。由图6可知,随着带水剂用量的增加,产率先增大后降低。当带水剂用量为5 mL/(8.5 mL糠酸)时,产率达到最大值98.4%,这是因为:适量的带水剂可及时带走反应生成的水,促进酯化反应正向进行;而过多的带水剂将降低反应物浓度,不利酯化反应的进行。

从单因素实验可以发现,最优的酯化反应条件为超声作用时间为15 min、超声作用功率200 W、醇酸物质的量比为3:1、催化剂用量为0.50 g/(8.5 mL糠酸)和带水剂用量5 mL/(8.5 mL糠酸)。

在最优反应条件下进行重复实验,考察催化剂重复使用效果,结果如图7所示。由图7可知,最佳反应条件下做的重复实验重现性很好,超声辅助 $\text{PMo}_{12}/\text{SnO}_2$ 催化合成糠酸正丁酯的最终平均产率可达到97.5%以上。从图上可以知道,随着重复次数的增加,反应产率有所降低,表明催化剂活性下降,这可能是因为催化剂在回收过程中有少量损失或者是因为催化活性中心在反应过程中被微量的毒物覆盖所致^[5]。

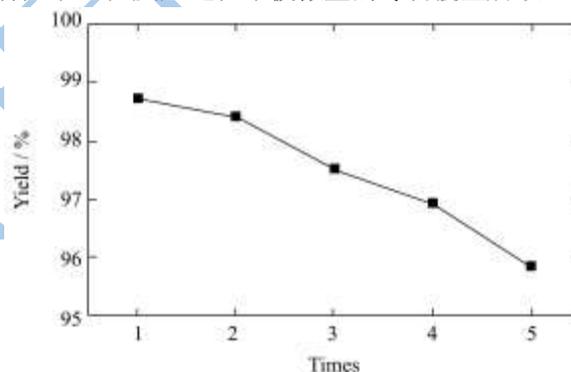


图7 最优条件下不同重复次数时的产率

Fig.7 Yields of *n*-butyl furoate with repeated catalyst use under the optimal conditions

2.7 不同方法合成糠酸正丁酯的比较

表1从催化剂、反应时间、加热方式和产率等角度对超声辅助 $\text{PMo}_{12}/\text{SnO}_2$ 催化合成法与文献合成方法制备糠酸正丁酯进行了比较。由表1可知,文献合成方法中反应时间最短的是植中强^[6]等报道的微波法,需时10 min;产率最高的则是张卫红^[5]等报道的杂多酸盐催化油浴加热合成法,产率达到96.9%。而超声辅助 $\text{PMo}_{12}/\text{SnO}_2$ 催化合成糠酸正丁酯只需15 min的反应时间,就已经达到最高产率97.5%,比6种文献合成方法的最高产率都提高了0.6%。可见,超声辅助 $\text{PMo}_{12}/\text{SnO}_2$ 催化合成糠酸正丁酯具有需时少、产率高、能耗低等特点,

是一种具有发展前景的方法。

表1 本研究与文献合成法的比较

Table 1 Comparison with synthetic methods reported in literature

催化剂	反应时间/min	加热方式	产率	参考文献
PMo ₁₂ /SnO ₂	15	超声波	97.5	本研究
固体超强酸	240	直接加热	66.5	文献[1]
-	120	水浴加热	78.9	文献[2]
改性镍钨粉	210	直接加热	85.9	文献[3]
钨镍	210	直接加热	80.9	文献[4]
(3-磺酸丙基)三苯基膦钨酸盐	180	油浴加热	96.9	文献[5]
对甲苯磺酸	10	微波	95.0	文献[6]

2.8 糠酸正丁酯的表征

对反应产物的沸点、折光率的测定结果发现：产品的沸点为233℃，折光率为 n_D^{20} 1.4737，与文献值^[6, 19]基本相符。气相色谱-质谱联用仪分析表明产品纯度高达99.5%，而质谱检测也证实产物为糠酸正丁酯。

2.9 糠酸正丁酯酯化反应动力学研究

为说明超声辅助PMo₁₂/SnO₂催化合成法合成糠酸正丁酯的反应特征，本文对反应的动力学进行了研究。通常一元酸与醇之间进行的酯化反应都属于可逆二级反应^[20]。但由于本研究中反应过程中产生的水被带水剂及时带走，导致反应体系中的水很少，含量基本不随时间变化，因此可以认为糠酸正丁酯的酯化反应为不可逆反应，其动力学方程可用如下公式描述：

$$-\frac{dC_a}{dt} = kC_aC_b \quad (1)$$

公式(1)中 $C_a=C_{a0}-x$ ， $C_b=C_{b0}-x$ ； C_{a0} 和 C_a 分别为糠酸在0时刻和t时刻的浓度，mol/L； C_{b0} 和 C_b 分别为正丁醇在0时刻和t时刻的浓度，mol/L；x为经时间t后被反应的糠酸浓度，mol/L，而k为反应速率常数，L/(mol·s)。由于本研究中最优反应条件的醇酸比为3:1，因此有 $C_{b0}=3C_{a0}$ ， $C_b=C_a+2C_{a0}$ ，公式(1)变为：

$$-\frac{dC_a}{dt} = kC_a(C_a + 2C_{a0}) \quad (2)$$

对公式(2)积分：

$$\frac{1}{2C_{a0}} \left[\ln\left(\frac{2C_{a0}}{C_a} + 1\right) \right] = kt + B \quad (3)$$

公式(3)为一直线方程，式中糠酸在0时刻的浓度 C_{a0} 为实验给定，通过实验测定t时刻糠酸的浓度 C_a ，以 $[\ln(1+2C_{a0}/C_a)]/2C_{a0}$ 为纵坐标，t为横坐标作图，经线

性拟合得到直线(见图8)，求出直线的斜率k，即可确定不同温度下反应速率常数(见表2)。

根据阿累尼乌斯公式(4)，以lnk为纵坐标，1/T为横坐标作图，经线性拟合得到直线(见图9)并根据其斜率(-E_a/R)和截距lnA求出酯化反应的活化能E_a和指前因子A(见表2)。

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (4)$$

公式(4)中E_a为活化能，kJ/mol；A为指前因子；R为气体常数，8.314 kJ·K/mol；T为热力学温度，K。

采用同样的研究方法，我们同时对直接水浴加热酯化、直接超声加热酯化和PMo₁₂/SnO₂催化酯化等合成方法的反应动力学进行了研究，结果列于表2。

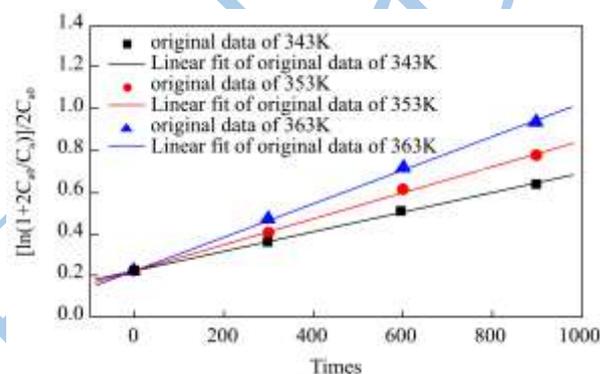


图8 $[\ln(1+2C_{a0}/C_a)]/2C_{a0} \sim t$ 关系及其线性拟合

Fig.8 Relationships of $[\ln(1+2C_{a0}/C_a)]/2C_{a0} \sim t$ and the results of their linear fit

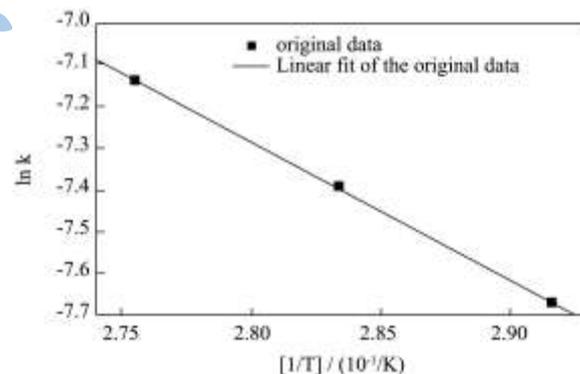


图9 $\ln k \sim [1/T]$ 关系及其线性拟合

Fig.9 Relationships of $\ln k \sim [1/T]$ and the results of their linear fit

从表2可以知道，合成方法对糠酸正丁酯的酯化反应的表现活化能和指前因子影响很大。与直接水浴加热酯化法相比，直接超声酯化法、PMo₁₂/SnO₂催化酯化法和超声辅助PMo₁₂/SnO₂催化酯化法都能明显降低反应的表现活化能，加速酯化法反应的进行。其中，超声辅助PMo₁₂/SnO₂催化酯化法降低反应表现活化能更显著，从直接水浴加热酯化法的48.66kJ/mol降低到27.85 kJ/mol，表现活化能降低达42.8%。从实验结果

来看, 超声辅助 $\text{PMo}_{12}/\text{SnO}_2$ 催化酯化法比单纯的直接超声酯化法或 $\text{PMo}_{12}/\text{SnO}_2$ 催化酯化法的反应表观活化能更低, 说明超声处理与 $\text{PMo}_{12}/\text{SnO}_2$ 催化之间可能存在某种协同作用, 有利于促进反应进行和提高反应的酯化率, 具体机理有待进一步深入研究。

表 2 不同方法合成糠酸正丁酯的反应动力学参数

Table 2 Kinetic parameters of different methods to synthesize *n*-butyl furoate

酯化方法	温度/K	k /[L/(mol·s)]	E_a /(kJ/mol)	A /[L/(mol·s)]
超声辅助 $\text{PMo}_{12}/\text{SnO}_2$ 催化	343	4.6578×10^{-4}		
	353	6.1843×10^{-4}	27.85	8.13
	363	7.9593×10^{-4}		
$\text{PMo}_{12}/\text{SnO}_2$ 催化	343	3.3928×10^{-5}		
	353	4.8149×10^{-5}	35.24	7.90
	363	6.7027×10^{-5}		
直接超声加热	343	9.9549×10^{-6}		
	353	1.4787×10^{-5}	39.83	11.58
	363	2.1490×10^{-5}		
直接水浴加热	343	3.4178×10^{-7}		
	353	5.5421×10^{-7}	48.66	8.80
	363	8.7506×10^{-7}		

关于糠酸正丁酯的酯化反应的表现活化能迄今为止还未见文献报道, 因此对本研究方法的优越性无法客观评价。但文献已经对乙酸苜酯^[9]和乙酸正丁酯^[21]酯化反应的表现活化能(分别为59.12 kJ/mol和75.09 kJ/mol)进行了研究, 比较发现, 采用超声辅助 $\text{PMo}_{12}/\text{SnO}_2$ 催化合成糠酸正丁酯的活化能较文献报道其它酯化反应的表现活化能小, 可以间接说明由于超声波的辅助作用, 降低了酯化反应的表现活化能, 促进了反应的快速进行, 提高了酯化反应的产率。超声辅助 $\text{PMo}_{12}/\text{SnO}_2$ 催化合成糠酸正丁酯的反应动力学方程可以描述为:

$$-\frac{dC_a}{dt} = 8.13 \times e^{-\frac{27850}{RT}} C_a C_b$$

3 结论

3.1 经单因素实验得到了超声辅助 $\text{PMo}_{12}/\text{SnO}_2$ 催化合成糠酸正丁酯的最佳工艺条件为: 超声作用时间15 min, 超声作用功率200 W, 醇酸物质的量比3: 1, 催化剂用量0.50 g/(8.5 mL糠酸), 带水剂用量5 mL/(8.5 mL糠酸), 平均产率达97.5%以上。

3.2 和文献报道的合成法相比, 超声辅助 $\text{PMo}_{12}/\text{SnO}_2$ 催化合成法需时少、产率高; 与微波法相比尽管反应时间稍有延长, 但反应产率较高。采用 $\text{PMo}_{12}/\text{SnO}_2$ 为催化剂, 避免了强酸对设备的腐蚀作用, 环境友好。

3.3 动力学研究表明, 由于超声波的辅助作用, 降低了酯化反应的表现活化能, 促进了反应的快速进行, 提高了糠酸正丁酯的产率。通过测定343 K、353 K和363 K下的反应速率常数, 得到了超声辅助 $\text{PMo}_{12}/\text{SnO}_2$ 催化合成糠酸正丁酯的表现活化能为27.85 kJ/mol, 反应动力学方程可以描述为:

$$-\frac{dC_a}{dt} = 8.13 \times e^{-\frac{27850}{RT}} C_a C_b$$

参考文献

- [1] 杨辉荣, 张静, 张红, 等. 食用香料糠酸酯的催化合成研究[J]. 广东化工, 1999, (2): 46-47
Yang Hui-rong, Zhang Jing, Zhang Hong, et al. Catalytic synthesis of food perfumer furoate [J]. Guangdong Huagong, 1999, (2): 46-47
- [2] 张峻松, 毛多斌, 贾春晓. 糠酸酯的合成及香气研究[J]. 香料香精化妆品, 2001, 69(6): 7-8
ZHANG Jun-song, MAO Duo-bin, JIA Chung-xiao, et al. Synthesis and scent of furoic acid esters [J]. Flavour fragrance cosmetics, 2001, 69(6): 7-8
- [3] 刘晓燕, 邹贵田. 糠酸正丁酯类香料催化合成的新方法[J]. 贵阳金筑大学学报, 2001, 44(4): 129-130
LIU Xiao-yan, ZHOU Gui-tian. Synthesis of furoate perfumer by solid mo-ni [J]. Journal of jinzh university of Guiyang, 2001, 44(4): 129-130
- [4] 姚福荣, 邹贵田. 糠酸正丁酯香料催化合成的新方法[J]. 广西民族学院学报: 自然科学版, 2005, 11(3): 79-81
YAO Fu-rong, ZHOU Gui-tian. Catalytic synthesis of furoic acid-*n*-butyrate flavor [J]. Journal of guangxi university for nationalities (natural science edition), 2005, 11(3): 79-81
- [5] 张卫红, 刘萍, 王军. (3-磺酸丙基) 三苯基膦钨酸盐催化合成糠酸正丁酯[J]. 石油化工, 2011, 40(10): 1083-1088
ZHANG Wei-hong, LIU Ping, WANG Jun. Synthesis of *n*-butyl furoate catalyzed by (3-sulfopropyl) triphenyl-phosphine phosphotungstate [J]. Petrochemical technology, 2011, 40(10): 1083-1088
- [6] 植中强, 李红纓. 微波法快速合成香料糠酸正丁酯[J]. 食品工业科技, 2012, 33(9): 346-349
ZHI Zhong-qiang, LI Hong-ying. Synthesis of perfume butyl furoate accelerated with microwave irradiation [J]. Science and Technology of Food Industry, 2012, 33(9): 346-349
- [7] SANTOS FRANCISCO F P, MALVEIRA JACKSON Q, CRUZ MÁRCIA G A, et al. Production of biodiesel by ultrasound assisted esterification of *oreochromis niloticus* oil

- [J]. Fuel, 2009, 89(1): 275-279
- [8] ZHANG Ping, YANG Mei, LU Xiaoping, et al. The Preparation of ϵ -caprolactone in Airlift Loop Sonochemical Reactor [J]. Chemical Engineering Journal, 2006, 12(1): 59-63
- [9] 陈曦, 王俊, 韩越, 等. 超声辅助 $\text{SiW}_{12}/\text{SiO}_2$ 催化合成乙酸苯酯及动力学[J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2011, 33(4): 24-27
CHEN Xi, WANG Jun, HAN Yue, et al. Ultrasound assisted heteropoly acid catalyst $\text{SiW}_{12}/\text{SiO}_2$ for synthesis of benzyl acetate and kinetics [J]. Journal of nanjing university of technology (natural science edition), 2011, 33(4): 24-27
- [10] ANDRÉA B Martins, MIRELA F Schein, JOHN L R Friedrich, et al. Ultrasound-assisted butyl acetate synthesis catalyzed by Novozym 435: Enhanced Activity and Operational Stability [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2013, 20(5): 155-1160
- [11] YANG Hung-ming, CHU Wei-ming. esterification of sodium 4-hydroxybenzoate by ultrasound-assisted solid-liquid phase-transfer catalysis using dual-site phase-transfer catalyst [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2014, 21(1): 395-400
- [12] MIZUNO N, MISONO M. Heterogeneous catalysis [J]. Chem Rev, 1998, 98(1): 199-217
- [13] 王恩波, 胡长文, 许林. 多酸化学导论[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998
WANG En-bo, HU Chang-wen, XU Lin. DUO SUAN HUAXUE DAOLUN [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1998
- [14] SÉBASTIEN Paul, WEI Chu, MANZOOR Sultan, et al. Keggin-type $\text{H}_4\text{PVM}_{0.11}\text{O}_{40}$ -based catalysts for the isobutane selective oxidation [J]. Science China Chemistry, 2010, 53(9): 2039-2046
- [15] WEI Rui-ping, GUO Mai-ping, WANG Jun. Preparation, characterization and catalytic behavior of 12-molybdophosphoric acid encapsulated in the supercage of CS^+ -exchanged zeolite [J]. Chin. J. Chem. Eng., 2009, 17(1): 58-63
- [16] 何则强, 熊利芝, 肖卓炳, 等. P-V-Cr杂多酸盐催化合成呋喃丙烯酸丁酯[J]. 食品与发酵工业, 2005, 31(10): 51-53
He Ze-qiang, Xiong Li-zhi, Xiao Zhuo-bing, et al. Catalytic synthesis of butyl furanacrylate by heteropolychromovanado phosphate [J]. Food and fermentation industries, 2005, 31(10): 51-53
- [17] 麻明友, 何则强, 熊利芝, 等. Bi-capped Keggin型高钒杂多酸催化合成苯甲酸正丁酯[J]. 食品与发酵工业, 2006, 32(2): 7-1
MA Ming-you, HE Ze-qiang, XIONG Li-zhi, et al. Synthesis of n-butyl benzoate catalyzed by bi-capped kegginn heteropolyacid with high content of vanadium [J]. Food and fermentation industries, 2006, 32(2): 7-1
- [18] 何则强, 熊利芝, 梁凯. $\text{PW}_{12}/\text{SnO}_2$ 催化合成 α -亚麻酸植物甾醇酯[J]. 中国油脂, 2010, 35(2): 33-36
HE Ze-qiang, XIONG Li-zhi, LIANG Kai. Synthesis of phytosterol esters of α -linolenic acid by catalysis of $\text{PW}_{12}/\text{SnO}_2$ [J]. China oils and fats, 2010, 35(2): 33-36
- [19] 杨辉荣, 张静, 张红, 等. $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化合成糠酸酯类香料的研究[J]. 精细化工, 1999, 16(2): 19-22
YANG Hui-rong, ZHANG Jing, ZHANG Hong, et al. Synthesis of furoate perfumer by solid superacid $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. Fine chemicals, 1999, 16(2): 19-22
- [20] 朱开宏, 袁渭康. 化学反应工程分析[M]. 北京: 高等教育出版社, 2002
ZHU Kai-hong, YUAN Wei-kang. Analysis of chemical reaction engineering [M]. Beijing: China Higher Education Press, 2002
- [21] 邓斌, 章爱华, 徐安武. 纳米复合固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 催化酯化反应动力学研究[J]. 湘南学院学报, 2009, 30(2): 53-57
DENG Bin, ZHANG Ai-hua, XU An-wu. Study on the kinetics of catalytic synthesis of esterification using nano composite solid superacid $\text{SO}_4^{2-}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ [J]. Journal of Xiangnan University, 2009, 30(2): 53-57