

分子筛催化合成乳酸异戊酯的研究*

Catalytic Synthesis of Isopentyl Lactate on Zeolites

李景林 李斌 黄智 苏涛
Li Jinglin Li Bin Huang Zhi Su Tao

(广西大学化学化工学院 南宁市西乡塘路10号 530004)
(College of Chem. & Chemical Engineering, Guangxi University,
10 Xixiangtanglu, Nanning, Guangxi, 530004, China)

摘要 用 HZSM-5 (38), Mo/HZSM-5 (38), Fe/HZSM-5 (38) 分子筛催化合成乳酸异戊酯。以 Mo/HZSM-5 (38) 分子筛的催化性能最好。当 Mo/HZSM-5 (38) 分子筛催化剂用量为 1 g/mol 乳酸, 乳酸与异戊醇的摩尔比为 1:1.2, 控制反应温度为 150°C 时, 乳酸异戊酯的产率可达 93.8%。催化剂可以回收连续多次使用, 在 6 h 内产率仍可保持在 93% 左右。

关键词 HZSM-5 (38), Mo/HZSM-5 (38), Fe/HZSM-5 (38) 催化酯化 乳酸异戊酯
中图法分类号 O 643.36

Abstract Isopentyl Lactate was catalytic synthesized over HZSM-5 (38), Mo/HZSM-5 (38), Fe/HZSM-5 (38) zeolites. The Mo/HZSM-5 (38) zeolite had the best catalytic performance. The isopentyl lactate had the yield of 93.8% when amount of Mo/HZSM-5 (38) zeolite was 1 g/mol Lactic acid, acid/alcohol molar ratio of reactant was 1:1.2 and reaction temperature was 150°C. The catalyst is reclaimable and utilizable repeatedly, the yield of the isopentyl lactate could maintain 93% within 6 hours over the reclaimed catalyst.

Key words HZSM-5 (38), Mo/HZSM-5 (38), Fe/HZSM-5 (38), catalytic esterification, isopentyl lactate

乳酸异戊酯是重要的香料及工业原料, 在食品、医药、塑料、涂料等方面有广泛的工业应用前景^[1]; 目前, 制备乳酸异戊酯在工业上多采用浓硫酸作为催化剂^[2], 此法对设备腐蚀严重, 副反应多, 难以提纯。最近有报道利用钛酸酯和锆酸酯进行催化^[3], 此法比浓硫酸有较大的进步。但催化剂价格昂贵且易在产品中引入烷氧基, 使乳酸酯纯度受到影响。本方法采用分子筛及金属负载的分子筛为催化剂, 通过乳酸与异戊醇的酯化反应生成乳酸异戊酯, 具有对设备无腐蚀, 不造成环境污染, 产品纯度高, 易于分离等优点, 具有较大的实用价值。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

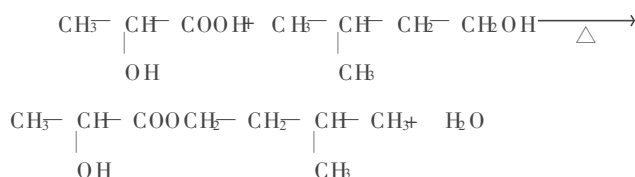
1.1.1 试剂

HZSM-5 (38) 外购原料再加工; Mo/HZSM-5 (38) 由外购原料合成; Fe/HZSM-5 (38) 由外购原料合成; 乳酸: 工业纯, 乳酸含量 86%, 比重 1.2 g/mL; 异戊醇: 从杂醇油中提取, 纯度 98%, 比重 0.817 g/mL。

1.1.2 仪器

XMT 数字显示温度调节器, 三颈烧瓶, 分水器, 电动搅拌器, 外加热套, 射流式真空泵

1.2 实验原理



1.3 实验方法

将一定比例的乳酸、异戊醇及催化剂装入三颈瓶中, 并在三个口上分别装上分水器、温度检测探头和电动搅拌器。加热, 开动电动搅拌器, 回流, 不断分离出反应水。当分水器中水量达到计算值时再反应一段时间至分水器中水不再增加, 取样检测酸量不再变化时则认为反应达到终点。冷却后常压下加热除去多余的异戊醇, 再减压蒸馏, 得到无色透明液体。对有机相及水相组分进行分析。

2 结果与讨论

2.1 HZSM-5 (38), Mo/HZSM-5 (38), Fe/HZSM-5 (38) 分子筛催化性能的比较

条件: 乳酸 1 mol, 异戊醇 1 mol, 酸醇摩尔比

1999-04-21 收稿, 1999-05-18 修回

* 国家自然科学基金资助 (29464011)

1: 1, 分子筛催化剂用量 1.0 g, 反应时间 6 h, 结果如表 1 所示:

表 1 HZSM-5 (38), Mo/HZSM-5 (38), Fe/HZSM-5 (38) 催化性能比较

Table 1 Comparison to catalytic performance of HZSM-5 (38), Mo/HZSM-5 (38), Fe/HZSM-5 (38)

催化剂 Catalyst	产率 Yield (%)	备注 Remark
HZSM-5 (38)	90.5	
Mo/HZSM-5 (38)	91.4	催化剂中 Mo 含量为 6% 6% Mo content in catalyst
Fe/HZSM-5 (38)	89.1	催化剂中 Fe 含量为 6% 6% Fe content in catalyst

以上 3 种催化剂都具有 B 酸及 L 酸中心^[4, 5]和较强的催化能力。相比之下, Mo/HZSM-5 (38) 的催化能力较强。

另外, 催化剂不溶于反应物和产物, 为产物的后处理带来了很大的方便。

2.2 反应物摩尔比对结果的影响

条件: 催化剂 Mo/HZSM-5 (38) 分子筛用量 1.0 g, 反应时间 6 h, 结果如表 2 所示:

表 2 反应物摩尔比对产率的影响

Table 2 Influence of reactant molar ratio on yield of ester

酸的用量 The amount of acid (mol)	醇的用量 The amount of alcohol (mol)	酸醇摩尔比 Acid/alcohol molar ratio (mol)	产率 Yield rate (%)
1.0	0.8	1:0.8	88.4
1.0	1.0	1:1	91.4
1.0	1.1	1:1.1	92.0
1.0	1.2	1:1.2	93.8
1.0	1.3	1:1.3	93.8
1.0	1.4	1:1.4	93.9

由表 2 可知, 当异戊醇的比例增大, 产率也随之升高。但当酸醇摩尔比大于 1:2 时, 再增大异戊醇的量对产率的影响不大。这主要是由于异戊醇与反应产物中的水形成共沸物, 将水从产物中带出, 有利于反应向产物方向进行。但乳酸除了与异戊醇反应生成酯外还会自身脱水形成丙交酯, 即便是加入更多的异戊醇也无法将产率进一步提高, 所以选择 1:1.2 为合适的摩尔比。

2.3 催化剂用量对反应结果的影响

条件: 酸醇摩尔比为 1:1.2, 反应时间 6h, 结果如表 3 所示:

由表 3 可知, 随着催化剂用量的增加, 产率有所增大。但增大到一定程度又有所下降。其原因是当催化剂增加, 反应速率加快, 有利于产物的生成。但催化剂用量增大后使催化剂中的 B 酸及 L 酸的总量增

大, 致使乳酸向生成丙交酯的方向进行, 从而降低了产率。因此合适的催化剂用量为 1.0 g/mol 乳酸。

表 3 催化剂用量对产率的影响

Table 3 Influence of amount of catalyst on yield of ester

催化剂 Catalyst (g)	产率 Yield (%)	催化剂 Catalyst (g)	产率 Yield (%)
0.5	60.2	1.2	93.6
0.8	89.4	1.5	93.0
1.0	93.8	2.0	90.4

2.4 酯化反应中温度的变化

以酸醇摩尔比为 1:1.2, Mo/HZSM-5 (38) 分子筛催化剂用量为 1.0 g/mol 乳酸为例。当反应开始时反应温度为 109°C, 物料开始沸腾。当反应完成时温度则为 150°C。虽然异戊醇的沸点为 132°C (101.325 kPa), 其与水形成共沸物的温度为 95.2°C, 但本体系开始反应时不仅仅存在水和异戊醇, 所以开始沸腾的温度高于 95.2°C。随着反应的进行, 酯含量的增加, 温度不断上升, 最后升至 150°C 时反应基本完成。若继续升高温度, 则有脱羧和聚合反应发生, 并产生烟雾, 此时产率会明显下降, 杂质增加, 后分离困难。所以控制反应温度为 150°C。

2.5 催化剂的再生

由于 Mo/HZSM-5 (38) 是一种具有耐热性的无机物, 将乳酸异戊酯蒸馏出后瓶底的催化剂用稀碱处理, 再经 600°C 灼烧后即可重复使用。本实验采用上述方法, 催化剂连续多次使用, 在 6 h 内产率仍可保持在 93% 左右。

3 结论

HZSM-5 (38), Mo/HZSM-5 (38), Fe/HZSM-5 (38) 三种分子筛催化剂, 以 Mo/HZSM-5 (38) 分子筛的催化性能最好, 当 Mo/HZSM-5 (38) 分子筛催化剂用量为 1 g/mol 乳酸, 乳酸与异戊醇的摩尔比为 1:1.2, 控制反应温度为 150°C 时, 乳酸异戊酯的产率可达 93.8%。

参考文献

- 1 济南轻工业研究所编译. 合成食品香精手册. 北京: 轻工业出版社, 1985.
- 2 Gerrard Ketal, J. Chem. Soc., 1937. 155.
- 3 魏荣宝, 梁娅等. 精细化工, 1995, (12) 2: 36-40.
- 4 徐如人, 庞文琴等. 沸石分子筛的结构与合成. 长春: 吉林大学出版社, 1987.
- 5 邓景发. 催化作用原理导论. 长春: 吉林科技出版社, 1984.

(责任编辑: 蒋汉明)