

油脂化工

微波辐射下活性炭负载磷钨酸催化合成 没食子酸正丁酯

黄美娟, 谢放华, 杨建明, 王吉祥, 彭 干

(湘潭大学 化工学院, 湖南 湘潭 411105)

摘要:采用微波辐射方法,以没食子酸和正丁醇为原料,活性炭负载磷钨酸为催化剂合成没食子酸正丁酯(BG),研究了不同磷钨酸负载量的催化剂的催化性能和催化剂的循环利用催化性能,并考察了微波辐射功率、催化剂用量、酸醇摩尔比、反应温度、反应时间对BG产率的影响。通过单因素实验及响应面法优化BG合成工艺条件,对产物进行了红外光谱表征。结果表明:负载量26.89%的催化剂催化性能较好,催化剂可多次重复使用;BG合成最佳工艺条件为没食子酸用量0.05 mol、微波辐射功率400 W、催化剂用量1.02 g(磷钨酸的负载量为26.89%)、酸醇摩尔比1:11、反应温度127℃、反应时间34 min,在此条件下BG产率可达89.96%;红外光谱表征结果表明所得产物为没食子酸正丁酯。

关键词:没食子酸;没食子酸正丁酯;微波;响应面法;活性炭负载磷钨酸

中图分类号:TQ426;O644

文献标识码:A

文章编号:1003-7969(2018)10-0088-06

Synthesis of *n*-butyl gallate catalyzed by activated carbon supported phosphotungstic acid under microwave irradiation

HUANG Meijuan, XIE Fanghua, YANG Jianming, WANG Jixiang, PENG Gan

(School of Chemical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, Hunan, China)

Abstract: The *n*-butyl gallate was prepared by microwave irradiation method with gallic acid and *n*-butyl alcohol as raw materials and activated carbon supported phosphotungstic acid as catalyst. The catalytic performance of catalysts with different loads of phosphotungstic acid and its reusability were studied. The effects of microwave irradiation power, dosage of catalyst, molar ratio of gallic acid to *n*-butyl alcohol, reaction temperature and reaction time on the yield of *n*-butyl gallate were investigated. The synthesis conditions of *n*-butyl gallate were optimized by single factor experiment and response surface methodology, and the product was characterized by infrared spectroscopy. The results showed that the catalytic performance of catalyst with 26.89% loads of phosphotungstic acid was good, and the catalyst could be re-used for many times. The optimal synthesis conditions were obtained as follows: dosage of gallic acid 0.05 mol, microwave irradiation power 400 W, dosage of catalyst 1.02 g (phosphotungstic acid load 26.89%), molar ratio of gallic acid to *n*-butyl alcohol 1:11, reaction temperature 127℃ and reaction time 34 min. Under these conditions, the yield of *n*-butyl gallate reached 89.96%. The product was characterized as *n*-butyl gallate by infrared spectroscopy.

Key words: gallic acid; *n*-butyl gallate; microwave; response surface methodology; activated carbon supported phosphotungstic acid

收稿日期:2018-03-04;修回日期:2018-07-08

基金项目:湖南省教育厅开放基金项目(15KZ/KZ02040)

作者简介:黄美娟(1990),女,硕士,研究方向为精细化学品的合成(E-mail)km01902014rgrgyie@163.com。

通信作者:谢放华,副教授(E-mail)xiefanghua@163.com。

没食子酸正丁酯(BG)是没食子酸烷基酯系列的重要衍生物之一^[1],可用作食品抗氧化剂、食品添加剂、抗菌剂以及新型感光材料的添加剂等。作为高效抗氧化剂,没食子酸正丁酯被广泛用于食用

油脂、油炸食品、干鱼制品^[2]等。目前对于没食子酸正丁酯的合成,主要是在常规加热条件下采用均相催化剂如浓硫酸、对甲苯磺酸等合成^[3],但此类催化剂不易分离和回收,难以重复使用,存在污染环境等问题^[4-5]。微波辐射技术作为一种新型加热源,以其加热迅速、均匀、高效节能和选择性加热等特点被广泛应用于基础研究中^[6-9]。因此,本文采用回流法制备活性炭负载磷钨酸体系的催化剂并用于微波辐射下合成没食子酸正丁酯^[10-13]。通过优化反应条件,使得产品有较高产率和纯度,催化剂可多次重复使用,耗能低且环保。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

盐酸、没食子酸,杭州格林达化学有限公司;活性炭、AgNO₃、正丁醇、碳酸氢钠,天津市光复精细化工研究所;磷钨酸,国药集团化学试剂有限公司;4 Å 分子筛,大连丰盈分子筛制造有限公司;

1.1.2 仪器与设备

DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器;Bs-210s 型电子分析天平,德国 Sartorius 公司;电热恒温干燥箱;高通量微波化学合成反应器,意大利 Milestone 公司;旋转蒸发仪;傅里叶变换红外光谱仪,美国热电集团。

1.2 实验方法

1.2.1 催化剂的制备

取一定量的活性炭,用一定浓度的盐酸溶液在 80 °C 下充分洗涤,尽可能地除去活性炭表面的碱性灰分,后用去离子水充分洗涤至无 Cl⁻。干燥后准确称取 2 g 活性炭和定量磷钨酸,混合后加入 25 mL 去离子水,在 120 °C 下回流 6 h,后趁热过滤,多次洗涤,烘干得到活性炭负载磷钨酸。使用前经高温煅烧、活化。催化剂负载量 = 磷钨酸的量/载体的总质量 × 100%。

1.2.2 没食子酸正丁酯的合成

将准确称取的 0.05 mol (8.56 g) 没食子酸和一定量的正丁醇混于 250 mL 三口烧瓶中,加入适量催化剂和搅拌磁子,塞紧玻璃塞,充分混合后将烧瓶放入微波化学合成反应器中。连接好于管中填充活化的 4 Å 分子筛的空气连通管与冷凝装置。设置微波参数,开启微波反应器直至反应结束。分离出催化剂后减压蒸馏多余的正丁醇。将所得粗产品转移至 500 mL 烧杯中,加入蒸馏水并置于冰水浴静置,待晶体物质析出完全后,减压抽滤,洗涤,将所得产品移至培养皿于干燥箱中烘干,所得白色针状固体

即为没食子酸正丁酯,称重,计算产率。产率 = 没食子酸正丁酯的实际产量/没食子酸正丁酯的理论产量 × 100%。

1.2.3 产物的红外光谱表征

产物的红外光谱表征参照文献[14]。

2 结果与讨论

2.1 不同负载量催化剂的催化性能测试

固定微波辐射功率 400 W、酸醇摩尔比 1:7、反应温度 120 °C、反应时间 90 min、催化剂用量 1.0 g,考察不同负载量 (5.33%、13.04%、26.89%、37.56%、49.34%) 催化剂对 BG 产率的影响,结果见图 1。

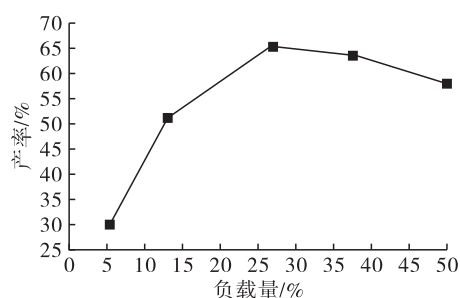


图1 不同负载量催化剂对 BG 产率的影响

由图 1 可知,随着催化剂负载量的增加,BG 产率先增大后减少。在催化剂负载量为 26.89% 条件下 BG 产率最大,为 67%,故而选择催化剂负载量为 26.89%。

2.2 催化剂的循环利用催化性能测试

固定微波辐射功率 400 W、酸醇摩尔比 1:7、反应温度 120 °C、反应时间 90 min、催化剂(负载量为 26.89%)用量 1.0 g,考察催化剂循环利用次数对 BG 产率的影响,结果见图 2。

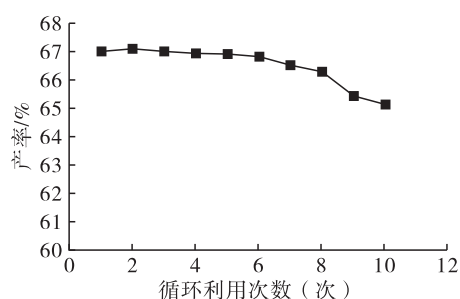


图2 催化剂循环利用次数对 BG 产率的影响

由图 2 可知,催化剂的多次重复利用都能保证较为稳定的产物收率,表明了该催化剂的催化性能及稳定性性能较为优越^[15]。

2.3 单因素实验

2.3.1 微波辐射功率对产率的影响

固定催化剂用量 0.8 g、酸醇摩尔比 1:7、反应温度 120 °C、反应时间 25 min,考察微波辐射功率对

BG 产率的影响,结果见图 3。

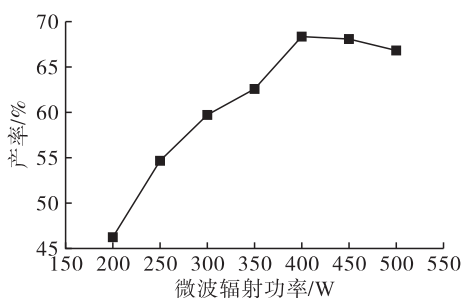


图 3 微波辐射功率对 BG 产率的影响

由图 3 可知, BG 产率随微波辐射功率的增大先增后降, 当微波辐射功率为 400 W 时产率达最大值。究其原因, 微波辐射功率增大使其穿透能力增强, 加速反应进行。但微波的穿透力过强会损坏反应原料的分子结构, 导致产率降低。

2.3.2 催化剂用量对产率的影响

固定微波辐射功率 400 W、酸醇摩尔比 1:7、反应温度 120 °C、反应时间 25 min, 考察催化剂用量对 BG 产率的影响, 结果见图 4。

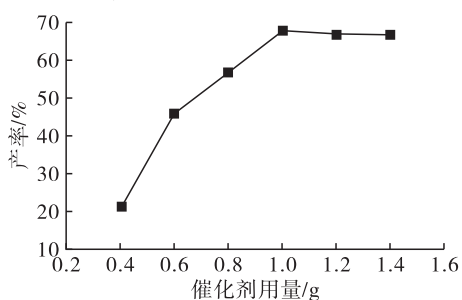


图 4 催化剂用量对 BG 产率的影响

由图 4 可知, BG 产率随催化剂用量的增多先增加后趋于平稳。催化剂用量过高会增大副反应的发生, 且产物的颜色变深, 难以后续纯化。故选择催化剂用量为 1.0 g。

2.3.3 酸醇摩尔比对产率的影响

固定微波辐射功率 400 W、催化剂用量 1.0 g、反应温度 120 °C、反应时间 25 min, 考察酸醇摩尔比对 BG 产率的影响, 结果见图 5。

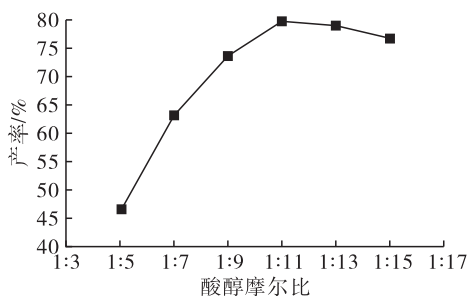


图 5 酸醇摩尔比对 BG 产率的影响

由图 5 可知, BG 产率随酸醇摩尔比的增大先急速增加后下降。究其原因, 过量的醇稀释反应物的

浓度、降低反应速率, 使产物收率降低。因此, 优选酸醇摩尔比为 1:11。

2.3.4 反应温度对产率的影响

固定微波辐射功率 400 W、催化剂用量 1.0 g、酸醇摩尔比 1:11、反应时间 25 min, 考察反应温度对 BG 产率的影响, 结果见图 6。

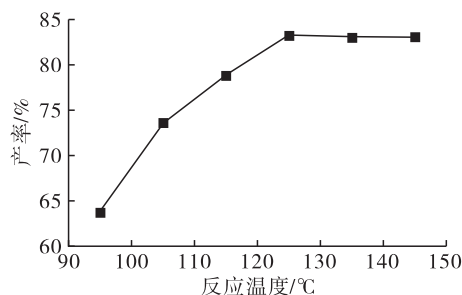


图 6 反应温度对 BG 产率的影响

由图 6 可知, 反应温度为 125 °C 时 BG 产率达到最大值。这是由于升温会加剧原料分子运动, 分子间的碰撞频率增加, 反应速率提高, 产率增大。当产率达最大值后继续升温使副反应增加、目标产物分解。故而选择 125 °C 较为适宜。

2.3.5 反应时间对产率的影响

固定微波辐射功率 400 W、催化剂用量 1.0 g、酸醇摩尔比 1:11、反应温度 125 °C, 考察反应时间对 BG 产率的影响, 结果见图 7。

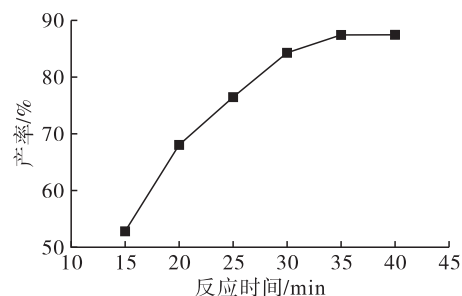


图 7 反应时间对 BG 产率的影响

由图 7 可知, BG 产率随反应时间的延长先大幅度增加, 后略有减少。可能的原因是反应时间过长, 副产物增多或目标产物分解。反应时间过长, 产率下降且能耗增加。故选择反应时间为 35 min。

2.4 响应面优化实验

2.4.1 响应面因素及水平的选取

在单因素实验的基础上, 固定微波辐射功率为 400 W, 以催化剂用量(A)、酸醇摩尔比(B)、反应温度(C)、反应时间(D)为响应变量, 设计四因素三水平编码表^[16], 见表 1。

利用 Design - Expert 8.05 软件的 Box - Behnken 设计进行响应面优化实验^[17], 响应面实验设计及结果见表 2。回归模型方差分析见表 3。

表1 响应面实验因素水平编码

水平	A 催化剂用量/g	B 酸醇摩尔比	C 反应温度/℃	D 反应时间/min
-1	0.8	1:9	120	30
0	1.0	1:11	125	35
1	1.2	1:13	130	40

表2 响应面实验设计及结果

实验号	A	B	C	D	Y 产率/%
1	1	0	-1	0	70.62
2	0	-1	-1	0	76.33
3	0	0	0	0	89.43
4	0	0	-1	1	79.04
5	1	1	0	0	83.21
6	0	0	0	0	89.06
7	1	-1	0	0	79.42
8	0	0	1	1	84.33
9	0	1	-1	0	81.28
10	0	0	-1	-1	79.81
11	0	1	1	0	84.06
12	0	0	0	0	89.16
13	0	0	0	0	89.72
14	-1	-1	0	0	71.19
15	-1	0	-1	0	70.83
16	0	-1	0	-1	76.88
17	-1	1	0	0	74.39
18	1	0	0	-1	76.16
19	0	0	1	-1	85.12
20	-1	0	0	1	71.54
21	0	1	0	-1	83.44
22	0	1	0	1	85.77
23	-1	0	0	-1	70.22
24	1	0	1	0	87.21
25	-1	0	1	0	82.17
26	0	0	0	0	89.12
27	0	-1	1	0	80.41
28	0	-1	0	1	80.26
29	1	0	0	1	85.72

由表2 实验结果拟合得二次多项回归方程: $Y = 89.30 + 3.5A + 2.3B + 3.78C + 1.25D + 0.15AB + 1.31AC + 2.06AD - 0.32BC - 0.26BD - 5.000E - 0.03CD - 8.46A^2 - 4.21B^2 - 3.64C^2 - 4.00D^2$ 。

由表3 可知,该模型 P 小于 0.000 1,说明此模型极显著。方差失拟项 ($P = 0.132 1 > 0.05$) 不显著, R^2 为 0.945,说明 BG 产率的实验值与预测值间有良好的一致性,校正系数 R^2_{Adj} 为 0.869 4,表明该模型能反映 86.94% 响应值的变化,实验值与预测值相接近,实验结果可靠,此模型可用于对 BG 产率

进行分析和预测^[18]。回归模型方差分析结果表明实验因素 C 、 A^2 对 BG 产率的影响极显著, A 、 CD 、 B^2 、 C^2 、 D^2 对 BG 产率的影响高度显著, B 对 BG 产率的影响显著。可以发现,各实验因素对 BG 产率的影响并不是简单的线性关系。对 BG 产率影响的大小顺序为:反应温度 > 催化剂用量 > 酸醇摩尔比 > 反应时间。

表3 回归模型方差分析

方差来源	平方和	自由度	均方	P
模型	975.78	14	69.70	0.000 3 ***
A	147.00	1	147.00	0.001 3 **
B	63.76	1	63.76	0.019 9 *
C	171.69	1	171.69	0.000 7 ***
D	18.83	1	18.83	0.175 5
AB	0.087	1	0.09	0.924 1
AC	6.89	1	6.89	0.402 5
AD	16.97	1	16.97	0.196 9
BC	0.42	1	0.42	0.833 8
BD	0.28	1	0.28	0.865 4
CD	0.01	1	0.01	0.009 4 **
A^2	463.82	1	463.82	<0.000 1 ***
B^2	115.03	1	115.03	0.003 3 **
C^2	85.94	1	85.94	0.008 7 **
D^2	104.03	1	104.03	0.004 7 **
残差	129.44	14	9.25	
失拟项	129.14	10	12.91	0.132 1
纯误差	0.30	4	0.007 6	
总和	1 105.22	28		

注: * 差异显著 ($P < 0.05$); ** 差异高度显著 ($P < 0.01$); *** 差异极显著 ($P < 0.001$)。

2.4.2 响应面分析 (见图 8)

从图 8(f) 可以看出,响应面高度扭曲,表明因素 C 与 D 交互作用对 BG 产率影响显著。从图 8 (b)、(c)、(d) 看出响应面的走势较图 8(f) 更为缓和,各因素间的交互作用较图 8(f) 更弱。响应面图很好地反映了各实验因素水平间的组合对 BG 产率的影响。由表 3 可知,因素 C 和 D 之间的交互作用高度显著。各因素间交互作用显著顺序依次为: $CD > AD > AC > BC > BD > AB$ 。响应面分析结果与回归模型分析结果基本一致^[19]。

2.5 最佳工艺条件的确定及验证性实验

响应面实验优化所得合成 BG 最佳工艺条件为催化剂用量 1.02 g、酸醇摩尔比 1:11.06、反应温度 127.1℃、反应时间 34.2 min,在此条件下 BG 产率的预测值为 90.33%。为验证响应面法优化结果的可靠性,固定微波辐射功率为 400 W,最佳工艺参数修正为催化剂用量 1.02 g、酸醇摩尔比 1:11、反应

温度 127 °C、反应时间 34 min,在此条件下进行 3 组平行实验,得 BG 的平均产率为 89.96%,与预测产

率 90.33% 相接近,验证了实验结果的可靠性。

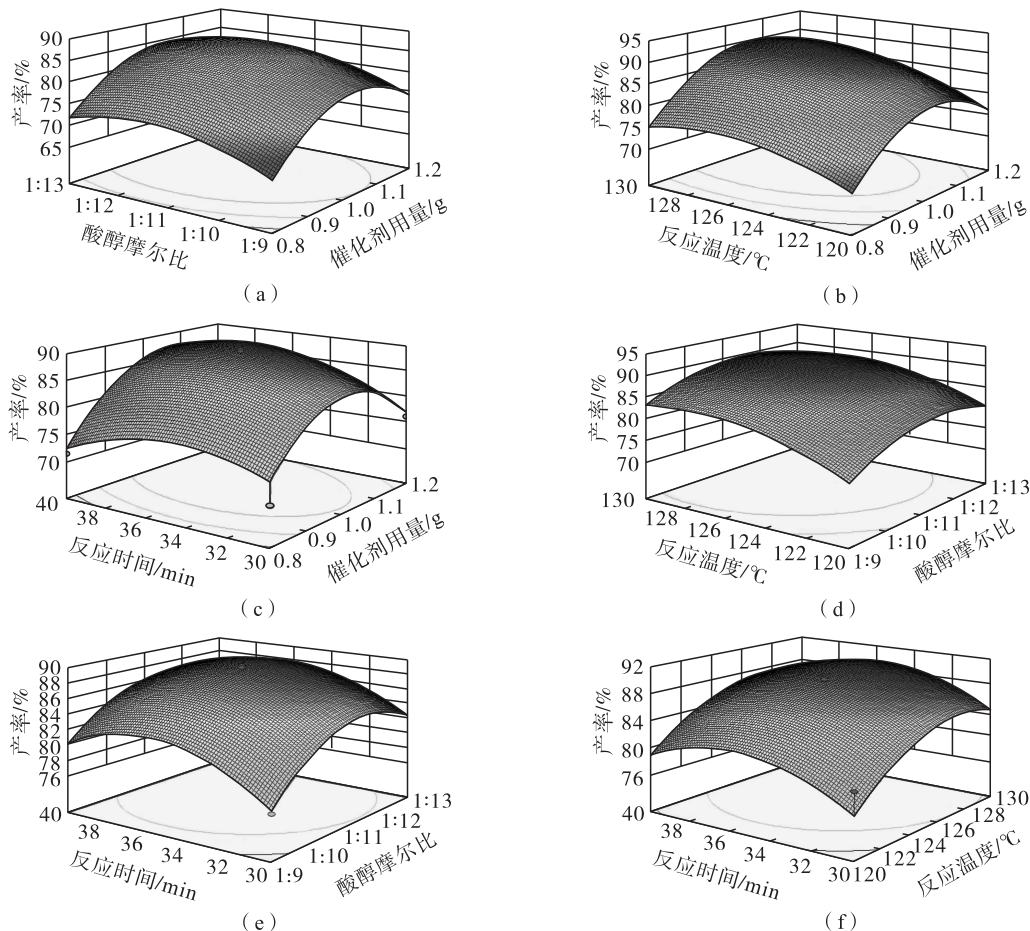


图 8 两因素的交互作用对 BG 产率的影响

2.6 产物的红外光谱表征

采用傅里叶红外光谱仪表征没食子酸正丁酯的结构,结果见图 9。

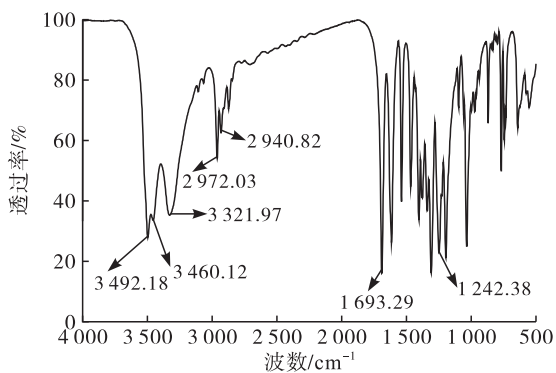


图 9 BG 红外光谱图

由图 9 可以看出,在 3492.18、3460.12 cm^{-1} 和 3321.97 cm^{-1} 出现酚羟基伸缩振动吸收峰,在 2972.03 cm^{-1} 处出现 $-\text{CH}_3$ 基团的反对称伸缩振动吸收峰,在 2940.82 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_2$ 基团的强吸收峰,在 1693.29 cm^{-1} 和 1242.38 cm^{-1} 处出现强的羰基和酯基伸缩振动特征吸收峰^[20],与标准没食子

酸正丁酯结构相符,表明所得产物为没食子酸正丁酯。

3 结论

本文采用微波辐射方法,活性炭负载磷钨酸为催化剂成功合成没食子酸正丁酯。实验结果表明,负载量为 26.89% 的催化剂催化性能较好,催化剂可多次重复使用。在单因素实验基础上应用响应面法优化所得最优工艺条件为没食子酸用量 0.05 mol、微波辐射功率 400 W、催化剂用量 1.02 g、酸醇摩尔比 1:11、反应温度 127 °C、反应时间 34 min,在此条件下没食子酸正丁酯产率可达 89.96%。红外光谱表征结果表明所得产物为没食子酸正丁酯。

参考文献:

- [1] 李付丽, 吴鑫颖, 邱树毅, 等. 没食子酸烷基酯的研究现状[J]. 酿酒, 2013(6):21-24.
- [2] 凌关庭. 天然抗氧化剂及其消除氧自由基的进展[J]. 食品工业, 2000(3):19-22.
- [3] 陈琳, 伍贤, 陈翔. 没食子酸正(异)丁酯的制备及性能研究[J]. 精细化工, 1997(3):3-6.
- [4] 李敏谊, 陈琳, 伍焜贤. 没食子酸(异)丙酯合成方法改进及性能研究[J]. 化学世界, 2001, 42(6):313-

- 315,298.
- [5] 戴春燕,詹国锋,张志辉,等. 没食子酸丁酯的合成及其对聚丙烯的抗氧化作用的研究[J]. 合成材料老化与应用, 2015, 44(3):47-50.
- [6] 罗羽裳,周继承,游志敏,等. 微波作用于化学反应的研究进展[J]. 化学工程与技术, 2014, 4(4):45-62.
- [7] 金钦汉. 微波化学[M]. 北京:科学出版社, 2001.
- [8] 杨伯伦,贺拥军. 微波加热在化学反应中的应用进展[J]. 现代化工, 2001, 21(4):8-12.
- [9] 郝强. 几种典型无机胶凝矿物的常规与微波高温合成研究[D]. 武汉:武汉理工大学, 2012.
- [10] TIMOFEEVA M N. Acid catalysis by heteropoly acids [J]. Appl Catal A Gen, 2003, 256(1/2):19-35.
- [11] KOZHEVNIKOV I V, SINNEMA A, JANSEN R J J, et al. New acid catalyst comprising heteropoly acid on a mesoporous molecular sieve mcm-41 [J]. Catal Lett, 1994, 30(1/4):241-252.
- [12] YAKOUT S M, EL-DEEN G S. Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones[J]. Arab J Chem, 2011, 9(40): S1155-S1162.
- [13] 张晋芬,陈铜,安晓方,等. 杂多酸催化制备对羟基苯甲酸酯[J]. 精细石油化工, 1996(1):21-24.
- [14] 杨建明,谢放华,刘嘉慧,等. 微波作用下合成食品添加剂没食子酸丁酯[J]. 食品与发酵工业, 2017, 43(5):154-159.
- [15] KALEVARU V N, MADAAN N, MARTIN A. Synthesis, characterization and catalytic performance of titania supported VPO catalysts for the ammoxidation of 3-picoline [J]. Appl Catal A Gen, 2011, 391(1/2):52-62.
- [16] 张泽志,韩春亮,李成未. 响应面法在试验设计与优化中的应用[J]. 河南教育学院学报(自然科学版), 2011(4):34-37.
- [17] LU J, ZHOU C, RONG O, et al. Optimization of microwave-assisted extraction of flavonoids from *Cryptotaenia japonica* Hassk using response surface methodology [J]. Adv J Food Sci Technol, 2013, 5(3):310-317.
- [18] 陈仕学,郁建平,杨俊,等. 响应面法优化微波提取阳荷水溶性膳食纤维工艺[J]. 食品科学, 2014, 35(18):57-62.
- [19] SARFARAZI M. Extraction optimization of saffron nutraceuticals through response surface methodology [J]. Food Anal Method, 2015, 8(9):2273-2285.
- [20] 曾东. 当归及其提取物化学成分红外光谱法分析[J]. 中国现代药物应用, 2016(4):287-288.
-
- (上接第87页)
- Effects of canola and high-oleic-acid canola oils on abdominal fat mass in individuals with central obesity [J]. Obesity, 2016, 24(11):2261-2268.
- [8] PIERS L S, WALKER K, STONEY R M, et al. Substitution of saturated with monounsaturated fat in a 4-week diet affects body weight and composition of overweight and obese men [J]. Br J Nutr, 2003, 90:717-727.
- [9] ALVES R D M, MOREIRA A P B, MACEDO V S, et al. Regular intake of high-oleic peanuts improves fat oxidation and body composition in overweight/obese men pursuing a energy-restricted diet [J]. Obesity, 2014, 22(6):1422-1429.
- [10] KRISHNAN S, COOPER J A. Effect of dietary fatty acid composition on substrate utilization and body weight maintenance in humans [J]. Eur J Nutr, 2014, 53(3):691-710.
- [11] STEVENSON J L, PATON C M, COOPER J A. Hunger and satiety responses to high-fat meals after a high-polyunsaturated fat diet: a randomized trial [J]. Nutrition, 2017, 41:14-23.
- [12] MENNELLA I, SAVARESE M, FERRACANE R, et al. Oleic acid content of a meal promotes oleoylethanolamide response and reduces subsequent energy intake in humans [J]. Food Funct, 2015, 6(1):203-209.
- [13] KOH-BANERJEE P, CHU N F, SPIEGELMAN D, et al. Prospective study of the association of changes in dietary intake, physical activity, alcohol consumption, and smoking with 9-y gain in waist circumference among 16 587 US men [J]. Am J Clin Nutr, 2003, 78(4):719-727.
- [14] BHATHENA S J. Relationship between fatty acids and the endocrine and neuroendocrine system [J]. Nutr Neurosci, 2006(1/2):1-10.
- [15] MOZAFFARIAN D, DE OLIVEIRA OTTO M C, LEMAITRE R N, et al. *Trans*-palmitoleic acid, other dairy fat biomarkers, and incident diabetes: the multi-ethnic study of atherosclerosis (MESA) [J]. Am J Clin Nutr, 2013, 97(4):854-861.
- [16] MOZAFFARIAN D, CAO H, KING I B, et al. *Trans*-palmitoleic acid, metabolic risk factors, and new-onset Diabetes in US adults [J]. Ann Int Med, 2010, 153(12):790-799.
- [17] 尚海啸. 丁酸梭菌对于高脂膳食诱导的小鼠肥胖和结肠免疫紊乱的调节作用 [D]. 江苏无锡:江南大学, 2016.
- [18] 李通平,陈秋. 2型糖尿病易感基因与肥胖关系的研究进展 [J]. 西南军医, 2014(6):673-675.
- [19] KRATZ M, MARCOVINA S, NELSON J E, et al. Dairy fat intake is associated with glucose tolerance, hepatic and systemic insulin sensitivity, and liver fat but not β -cell function in humans [J]. Am J Clin Nutr, 2014, 99(6):1385-1396.
- [20] YANG Z H, TAKEO J, KATAYAMA M. Oral administration of *omega*-7 palmitoleic acid induces satiety and the release of appetite-related hormones in male rats [J]. Appetite, 2013, 65:1-7.
- [21] GREGOR M F, HOTAMISLIGIL G S. Inflammatory mechanisms in obesity [J]. Annu Rev Immunol, 2011, 29(1):415-445.
- [22] GUO X, LI G H, XU H, et al. Palmitoleate induces hepatic steatosis but suppresses liver inflammatory response in mice [J]. Plos One, 2012, 7(6):1-9.