

# 摘 要

糠酸又叫 $\alpha$ -呋喃甲酸，是很重要的有机合成原料，不仅是用来合成 $\alpha$ -呋喃甲酸酯类香料必不可少的原料，还可以用来合成四氢呋喃甲酸等。本文在文献报道的基础上，主要做了以下工作：

一、对糠醛氧化制备糠酸的反应条件进行了深入的研究。首次采用纳米氧化铜作催化剂制备糠酸，当纳米氧化铜采用水热晶化法制备时，磁力搅拌、在马弗炉中 500℃活化 3h 后自然冷却，其催化性能最好。同时得出了糠醛氧化制备糠酸的最佳工艺条件：当糠醛用量为 9.6g，氢氧化钠与糠醛的摩尔比为 1: 1 时，得出最佳反应条件为：反应温度 60℃，纳米氧化铜为 3g，碱的浓度为 40%，反应时间 10min。在反应器中预先加入 2.5%的氢氧化钠溶液，同时滴加糠醛和 40%的氢氧化钠溶液，滴加完毕大约 5min，收率可高达 92%。催化剂重复使用三次，其催化性能依然良好。

二、建立了用高效液相色谱法对制备糠酸的生产过程进行跟踪的方法，本文提出了反相高效液相色谱法（HPLC）同时测定糠酸、糠醇和糠醛的新方法，采用 C<sub>18</sub> 色谱柱，流动相为乙腈：水=50:50（体积比）；流速为 1.0mL/min；检测波长为 220nm；柱温为 25℃。在 4min 内可以将三种组分完全分离。该方法无需严格控制流动相的 pH，操作简单，保留时间短。采用外标法定量，并将其用于糠醛氧化制备糠酸的反应过程中，跟踪反应，效果良好。

三、首次采用氧化钙和碳酸钠作缚酸剂，无需另外加入催化剂，制备了糠酸糠酯。在缚酸剂（氧化钙与碳酸钠摩尔比为 14: 1）作用下，用 40ml 苯作溶剂，糠酰氯与糠醇的摩尔比为 1: 1.4 时，在 60℃水浴下加热回流 2h，糠酸糠酯的收率高达 81%。

关键词：糠酸；纳米氧化铜；糠酸糠酯；高效液相色谱法

# Abstract

Furoic acid is an important material of industry, such as synthetic resin, medicine and pesticide. It is necessary material flavor, which is not only used to synthesize alkyl esters of furoic acid as flavours, but also used to synthesize hydrogenation of  $\alpha$ -furoic acid and so on.

Based on the literature, works were done as follows:

Part one: Traditional technics of preparing furoic acid were mended. Nanocrystalline CuO was firstly used as a catalyst to prepare furoic acid. Nanocrystalline CuO was prepared by hydrothermal method, whisked by magnetic force, activated for 3h at 500°C in muffle, then refrigerated naturally, at this time, the catalysis of nanocrystalline CuO reached the best. At the same time, the optimal technics condition of the preparation of furoic acid was achieved. When the dosage of furfural is 9.6g, the molar ratio of furfural and sodium hydroxide is 1:1, the optimal condition was gained, that the temperature of reaction is 60°C, the dosage of nanocrystalline CuO is 3g, the concentration of alkali is 40%, the time of reaction is 10min. The solution of sodium hydroxide of 2.5% was added to reactor in advance, furfural and the solution of sodium hydroxide of 40% were dropped at the same time. The time of dropping is 5min. the yield of furoic acid is as high as 92%. After the catalyst was used three times, its catalysis is still very good.

Part two: The process of preparing furoic acid was tracked by reversed—phase high performance liquid chromatography. A new reversed phase high performance liquid chromatographic method was established for derermination of furoic acid and furfuryl alcohol and furfural, furoic acid and furfuryl alcohol and furfural were separated by C<sub>18</sub> with acetonitrile and water( the ratio of volume is 50: 50) as mobile phase at the flow rate of 1.0 mL/min.The column temperature was controlled at 25°C, and the wavelength of detector was set at 220nm. The component were separated in four minites. Under this method, the pH of mobile phase was not dominated, the operation is very simple, the time of saving is short. The method of adding standard was adopted in this method to fix quantify. This method was use to the process of preparing furoic acid to track

reaction, and the purpose is very good.

Part three: Furfuryl furoate was prepared by calcium oxide and sodium carbonate as a attaching acid solvent firstly. Catalyst was not required. With the effect of attaching acid solvent (the molar ratio of calcium oxide and sodium carbonate is 14:1), benzene was used as solvent, the molar ratio of pyromrcyl chloride and furyl alcohol is 1:1.4, it was heated by water bath at 60°C for two hours. The ratio of furfuryl furoate is as high as 81%.

**Key word:** furoic acid; nanocrystalline CuO; furfuryl furoate; reversed—phase high performance liquid chromatograph

# 前言

随着科学技术的不断进步，化工产业发展迅速，石油、天然气、煤等非再生资源因不断被消耗而日益短缺。因此，以粮油等天然的可再生资源为原料代替以化工产品为原料生产有机化工产品引起了人们的广泛关注。

由于糠醛分子结构中有一个呋喃环和一个醛基，呋喃环有两个双键和环醚键，可以发生氢化、氧化、氯化、硝化和缩合等反应。醛基易发生氧化还原反应，因而化学性质比较活泼，以它为基本原料通过不同的化学反应可得到多种产品，广泛用于食品、医药、合成树脂、有机合成等生产中。而糠醛是植物中的多缩戊糖经水解而成的，凡是含有多缩戊糖的植物原料均可用来生产糠醛，原料来源丰富。糠酸又叫 $\alpha$ -呋喃甲酸，主要由糠醛氧化制得，是合成树脂、药物、杀虫剂等的重要原料，也是用来合成 $\alpha$ -呋喃甲酸酯类香料必不可少的原料。常用作杀菌剂、防腐剂、硬化剂，油漆工业用它代替苯甲酸抛光。 $\alpha$ -呋喃甲酸还可以用来制备 $\alpha$ -四氢呋喃甲酸，而四氢呋喃甲酸是重要的医药中间体，可用于制备唑嗪类治疗高血压的药物如：阿夫唑嗪，特拉唑嗪；治疗前列腺癌的药物如：用来刺激科尔蒙释放的激素 LHRH 以及制备头孢抗生素的药物如：2-[(3s,4s)-4-特丁基二甲基硅氧甲基-2-氧-3-三苯甲基氮杂环丁烷-1-基]-3-氧-3-(s-四氢呋喃-2-基)壬酸(4-甲氧基苄基)酯等等。

近年来我国糠醛出口量有所降低，是因为更多企业出口的是糠醛的下游产品，以增加出口产品的附加值，其下游产品糠醇和呋喃树脂在国际上竞争力很强，对其研究也较多，但是对糠醛的下游产品糠酸以及糠酸的下游产品糠酸酯却研究较少。目前糠醛的价格大概是 8 千元每吨，而糠酸则高达 5 万元每吨，如果用糠醛制备糠酸，不仅解决了糠醛的深加工产品开发问题，又满足了国内市场对糠酸的需求，具有现实可行的意义。所以，糠醛氧化制备糠酸因糠醛的价廉易得且活性较高而显示了强大的优势，但是国内生产糠酸的厂家却很少，而且工艺陈旧落后，生产糠酸主要有三种路线，一种是 Cannizarro 法，一种是氧

氧化剂氧化法，还有一种是催化氧化法，Cannizarro 法在生产糠酸的同时，等量地生成副产物糠醇，而糠醇的回收需要大量的有机溶剂，污染环境，而且糠醇由糠醛直接催化加氢制得时，糠醇的收率几乎高达 100%，且无有害物质产生，因此，工业上一般不采用 Cannizarro 法制备糠酸；氧化剂氧化法由于氧化剂不能循环使用而导致生产成本过高，污染严重，工业一般也不采用此种方法；催化氧化法适合工业化生产，但是目前所用的催化剂大多是金属氧化物，反应需要在碱性条件下进行，在糠醛催化氧化制备糠酸的过程中，Cannizarro 反应是最主要的副反应，因此不可避免地存在大量的副产物糠醇，而且糠酸产率和催化剂的重复使用率都比较低，所以，研究一种高效、选择性高、重复使用率高的催化剂来催化氧化糠醛制备糠酸，以及糠酸生产工艺的改进已经成为当前糠酸生产工业的当务之急。

# 第一章 绪 论

## 第一节 糠酸的研究进展

### 1.1.1 糠酸的性质

糠酸又叫 $\alpha$ -呋喃甲酸，是白色或类白色结晶性粉末。熔点  $133\sim 134^{\circ}\text{C}$ ，沸点  $230\sim 232^{\circ}\text{C}$ ，闪点  $137^{\circ}\text{C}$ 。有升华性， $133\sim 134^{\circ}\text{C}$  ( $50\sim 60\text{mmHg}$ ) 升华，升华后呈针状结晶。在空气中较稳定，易溶于乙醇和乙醚， $1\text{g}$   $\alpha$ -呋喃甲酸可溶于  $26\text{ml}$  冷水或  $4\text{ml}$  沸水中<sup>[1]</sup>。

### 1.1.2 研究糠醛氧化制糠酸的意义

目前糠醛的价格大约  $8$  千元 / 吨，糠酸的价格高达  $5$  万元 / 吨。而糠醛主要来源于农林废弃物，原料来源丰富，且价格低廉。

#### 1.1.2.1 糠醛的结构和基本特征

羰基是糠醛的活性中心，羰基碳原子是  $\text{sp}^2$  杂化，它用其中一个杂化轨道和氧原子形成  $\sigma$  键（另外两个  $\text{sp}^2$  杂化轨道分别与其它两个原子形成两个  $\sigma$  键），未杂化的  $\text{p}$  轨道和氧原子的  $\text{p}$  轨道平行交盖形成  $\pi$  键，两者共同组成碳氧双键。与羰基碳原子直接相连的三个原子处于同一平面，平面构型对试剂进攻的阻碍较小，这是羰基具有较高反应活性的原因之一<sup>[2]</sup>。

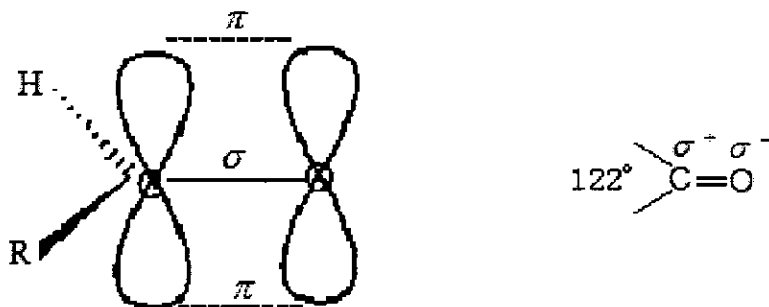


图 1.1 羰基的结构

图 1.1 羰基的结构

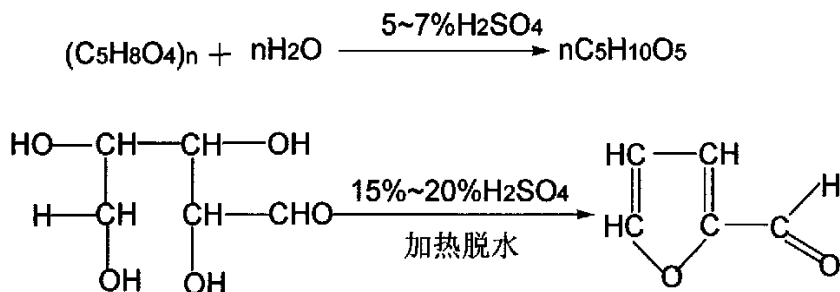
Fig1.1 The structure of carboxide

由于氧原子的电负性比碳原子大，成键电子特别是 $\pi$ 电子偏向氧原子一边，所以羰基具有较大的极性。氧原子带部分负电荷，羰基碳带部分正电荷，从而形成羰基的正电中心，如图 1.1 所示。羰基的极性是使它具有高化学活性的又一个重要原因。

由于糠醛分子结构中有一个呋喃环和一个醛基，呋喃环有两个双键和环醚键，可以发生氢化、氧化、氯化、硝化和缩合等反应。糠醛的活性中心是醛基，易于反生一系列的化学反应，因而糠醛可以用来制备大量衍生物产品。同时糠醛又是一种重要的有机化工原料，可以用来合成农药、医药、涂料和树脂等大量精细化工产品<sup>[3,4]</sup>。是合成糠酸、糠醇、呋喃类化合物的重要的原料来源。

### 1.1.2.2 原料来源丰富<sup>[5~11]</sup>

糠酸主要是由糠醛氧化而得，而糠醛是植物中的多缩戊糖经水解而成的，所以凡是含有多缩戊糖的植物原料均可用来生产糠醛，其反应方程式如下：



我国是一个农业大国，农副产品资源十分丰富，利用其下脚料如米糠、玉米杆、玉米芯、甘蔗渣、麦杆等，经硫酸处理，使其中所含的五碳糖脱水，制得糠醛，继而制得糠酸，使农副产品得到综合利用。

众多原料中，玉米芯是生产糠醛的较理想的原料，玉米芯含生产糠醛的有效成份——多缩戊糖，最高可达到 38%~47%。这是其它原料所不能及的。全世界玉米种植面积二十多亿亩，世界总产量约为 500Mt，美国是世界上第一生产玉米大国，年产量约 200Mt，我国是产玉米第二大国，年产量约 100Mt，玉米在我国有近 500 年的栽培历史，遍布全国，但比较集中的还是三北（东北、西北、华北）和云贵地区，约占全国总产量的五分之四。

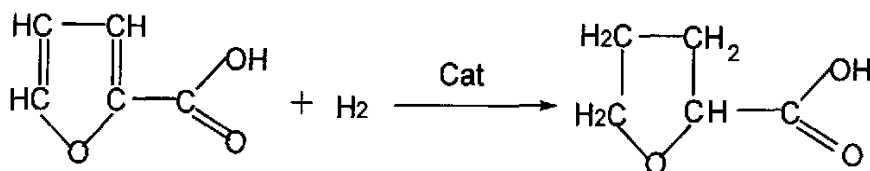
我国玉米种植面积约三亿亩，平均亩产超过 300kg 以上，通常玉米和玉米芯的比例约为 3:1，按比例计算，全国玉米芯的产量约在 30Mt 左右。仅次于玉米芯的大宗原料是甘蔗渣和稻壳。

近年来我国糠醛出口量有所降低，是因为更多企业出口的是糠醛的下游产品，以增加出口产品的附加值，其下游产品糠醇和呋喃树脂在国际上竞争力很强，对其研究也较多，但是对糠酸的研究却较少，国内仅有少数几家小厂生产糠酸，且收率低，产量小，不能满足国内市场需求，因此，研究糠酸的生产工艺具有很重要的现实意义。

### 1.1.2.3 糠酸的用途

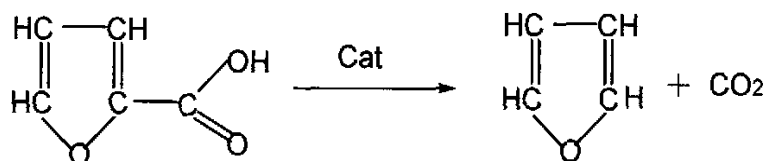
糠酸是合成四氢呋喃甲酸、糠酰胺、糠酸酯和糠酰氯等产品的重要原料，在塑料工业中可用于生产增塑剂、热固性树脂等；在食品工业中可用作防霉剂、防腐剂；以  $\alpha$ -呋喃甲酸为主要原料的改性醇酸树脂，漆膜附着力强、干燥快、综合性能较好。糠酸还可用作合成一种新的抗癌药物的中间体，是一种很重要的有机合成原料<sup>[12,13]</sup>，因而用途十分广泛。

1、糠酸催化加氢制四氢呋喃甲酸<sup>[14~20]</sup>，其反应方程式如下：



$\alpha$ -四氢呋喃甲酸是重要的医药中间体，可用于制备唑嗪类治疗高血压的药物如：阿夫唑嗪，特拉唑嗪；治疗前列腺癌的药物如：用来刺激科尔蒙释放的激素 LHRH 以及制备头孢抗生素的药物如：2-[(3s,4s)-4-特丁基二甲基硅氧甲基-2-氧-3-三苯甲基氮杂环丁烷-1-基]-3-氧-3-(s-四氢呋喃-2-基)壬酸(4-甲氧基苄基)酯等等<sup>[21]</sup>。

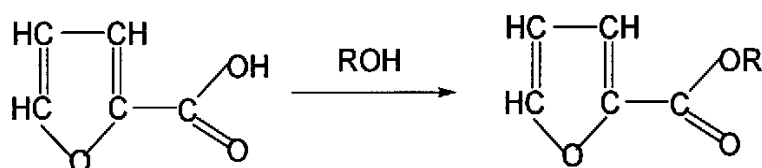
2、糠酸脱羧制呋喃<sup>[22]</sup>，其反应方程式如下：



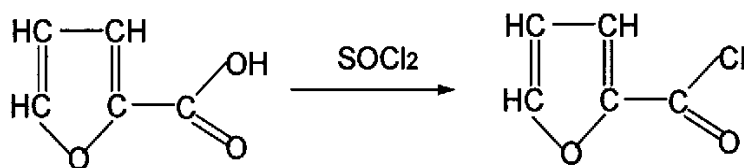


呋喃又名氧杂茂，无色透明液体，具有氯仿气味。主要用于生产聚四甲撑乙二醇醚和PU弹性纤维以及弹性体、PU人造革、油墨、脱漆剂以及萃取剂等，也可用于呋喃系列产品。呋喃还是一种有机合成原料，经过加氢可制四氢呋喃。四氢呋喃可以直接用于制备合成己二腈、己二酸、己二胺、丁二酸、丁二醇和 $\gamma$ -丁内酯等；在医药工业上，可用于生产咳必清、黄体酮、利复霉素和用作制药溶剂；还可用于涂料工业。目前大多不采用糠酸脱羧制备呋喃，而是采用糠醛直接脱羰基制备呋喃。

3、合成糠酸酯，其反应方程式如下：

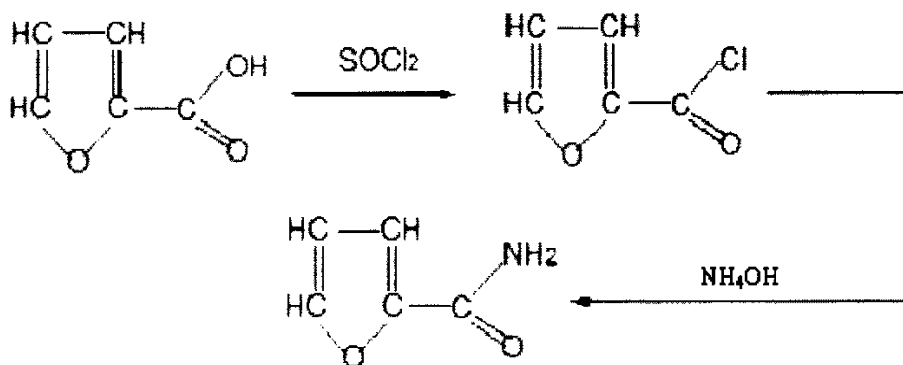


4、合成糠酰氯<sup>[23]</sup>，其反应方程式如下：



糠酰氯为无色或淡黄色液体，本品常用于合成在工业、农业、生物、医药和分析化学等方面有广泛应用的硫脲衍生物 N,N-二呋喃甲酰基硫脲等精细化学品。同时还可以用来合成糠酸糠酯。

5、合成糠酰胺，其反应方程式如下：



### 1.1.3 糠酸生产现状与存在的问题

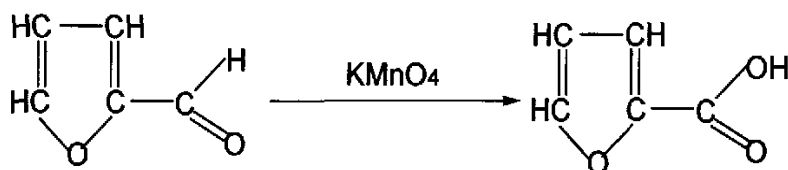
目前国内生产糠酸的厂家很少，仅少数几家，且产量较少，远远不能满足市场的需求。

糠酸生产中存在的问题主要就是生产规模小，厂家少，且工艺落后。

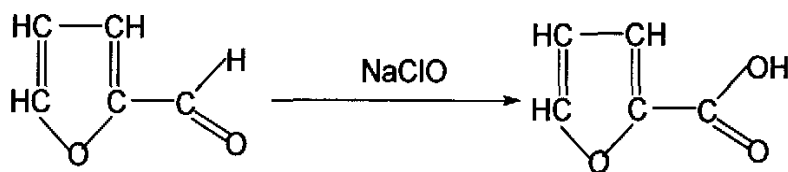
$\alpha$ -呋喃甲酸的合成，有多种合成路线，归纳起来主要有以下三种，氧化剂氧化法是直接将糠醛氧化为糠酸，而催化氧化法和 Cannizarro 法则是以  $\alpha$ -呋喃甲醛为原料。首先制备  $\alpha$ -呋喃甲酸的碱金属盐，然后再用无机酸酸化析出产品，以糠醛为原料，主要有以下几种工艺路线<sup>[23]</sup>：

① 氧化剂氧化法。

A 高锰酸钾氧化法，其反应方程式如下：

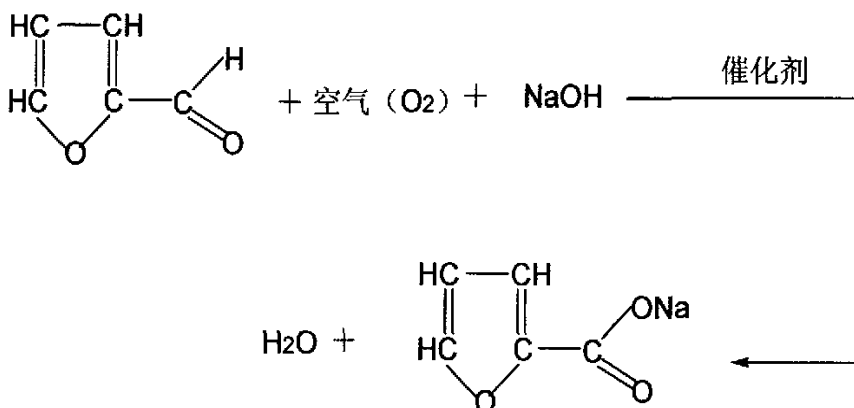


B 次氯酸钠氧化法，其反应方程式如下：

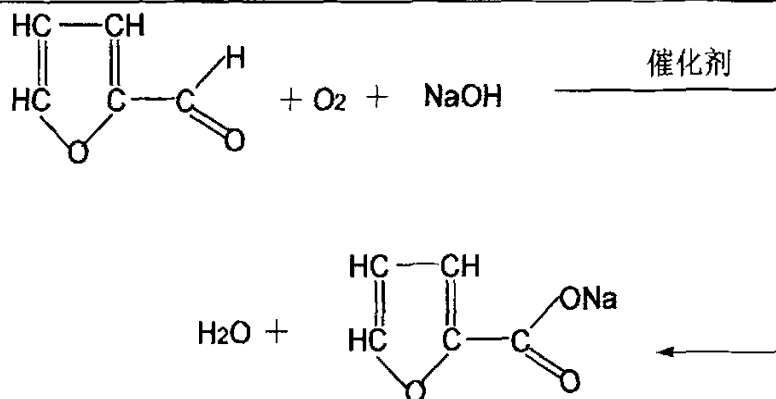


② 催化氧化法。

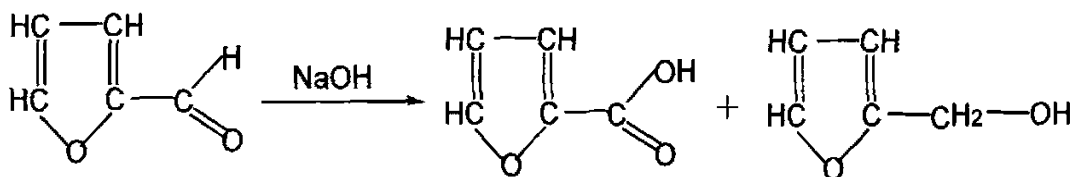
A 金属氧化物催化空气氧化法，催化剂可以为氧化铜、氧化银等。其反应方程式如下：



B 金属氧化物催化氧气氧化法，催化剂可以为氧化铜、氧化银等。其反应方程式如下：



③ Cannizarro 法<sup>[24]</sup>，其反应方程式如下：



制备 $\alpha$ -呋喃甲酸的方法有多种<sup>[36]</sup>，例如：电氧化法、Cannizarro 法、高锰酸钾法、次氯酸钠法、过氧化钠法、过氧尿素氧化法、氧气氧化法等。从以上几种方法看来，康尼查诺法在生产糠酸的同时，等量地生成糠醇，糠醇的回收需要大量的有机溶剂对其进行萃取，污染环境。而糠醇由糠醛直接加氢还原制得<sup>[25-35]</sup>，收率可高达 98%，因此，工业上制备糠酸一般不采用 Cannizarro 法制备；次氯酸钠法和高锰酸钾法反应较强烈；需耗用大量冷冻能量，否则温度会突然上升发生冲料，而且次氯酸钠和高锰酸钾不能回收再利用，因此，也不适合工业化生产；催化氧化法适用于工业化生产，<sup>[37-42]</sup>，但该方法需采用 Ag 或 Au、Pt、Pd 的氧化物作为催化剂<sup>[43]</sup>，或再加入 Cu 或 Ti、Ce、Th、Fe、Mn、Ca、Ni、Co、Bi、Sb 的氧化物作为助催化剂，反应产率和催化剂重复使用率都很低<sup>[44]</sup>。因此这些催化剂在工业上大规模使用就受到很大限制，其它方法所用的固态氧化剂价格均较贵，且生成大量副产品不易处理。因此，寻找一种高效的、选择性高的且重复使用率高的催化剂是当前糠酸工业生产的重点。

## 第二节 呋喃酯类香料的合成进展

$\alpha$ -吡喃杂环化合物几乎存在于所有的食品香味之中，是构成天然食品香气特征的重要的微量成份之一<sup>[45]</sup>。目前国外通过模拟天然食品香气成分的结构，已经研究开发出可用于多种食品的 $\alpha$ -吡喃类香料一百余种<sup>[46]</sup>。 $\alpha$ -吡喃香料起步于分析技术进步的20世纪60年代，发展于70年代末，是一类颇为重要的新型香料。到目前为止，世界各国已从各种植物中鉴定出200多种吡喃衍生物香气成分，合成出吡喃类香料100余种，获得美国食用香料和提取物制造者协会（FEMA）、国际组织欧洲理事会（COE）和香料工业国际组织（IOFI）批准使用的则有近百种，其中有13种是糠酸酯和糠醇酯类化合物<sup>[47]</sup>。他们具有典型的香气特征，可作为香料修饰剂和增香剂广泛应用于食品、饮料、化妆品等行业，是目前国内调香工业中急需的合成香料品种<sup>[48]</sup>。

### 1.2.1 吡喃环香料的特征

与传统的合成香料相比，吡喃环香料具有四大特征：①数量多，分布广；②香势强，阈值低。吡喃环香料大多具有特别强的香气强度，阈值一般为 $10^{-6}$ 或者 $10^{-9}$ ；③香气好，特征性强。大多数吡喃环香料具有咖啡香、水果香、谷物香或者烤肉香，香气特征突出，香味效果甚佳，许多是食用香料配方中不可缺少的关键性香料；④产量低，但价值高，每公斤几千元已属平常，每公斤几万元也不少见<sup>[49]</sup>。因此，作为精细化工品开发，吡喃环香料很有发展前途。

### 1.2.2 吡喃环香料的分类

吡喃环香料主要包括酯类化合物和含硫化合物两大类，也有酰基吡喃环化合物及其它品种。

#### 1.2.2.1 吡喃环酯类香料

吡喃环酯类香料包括吡喃甲酸酯、吡喃甲醇酯、吡喃丙烯酸酯等。其中糠酸酯类香料的研究最多。以研究机构而言，目前主要有两家：北京轻工业学院和辽宁大学化学系。据报道<sup>[50]</sup>，国外早已有13种糠酸酯和糠醇酯香料投入使用，而国内首次有人对他们进行系统研究的报道开始于1994年，并总结了他们的香气规律。

### 1.2.2.1.1 呋喃甲酸酯类香料

糠酸酯的合成方法很多,例如:硫酸法<sup>[50-53]</sup>、固体酸催化法<sup>[54]</sup>、浓硫酸和过氧化氢催化法<sup>[55]</sup>、氧化亚锡催化法<sup>[56]</sup>、对甲苯磺酸-过氧化氢催化法<sup>[57]</sup>等。近年来随着生活水平的提高,人们对食品、饮料的香味及口感的要求越来越高。这大大促进了食用香料行业的发展。

糠酸甲酯又称为焦粘酸甲酯。化学名称为 $\alpha$ -呋喃甲酸甲酯。它是一种极为重要的新型合成香料。倍受调味师的青睐,在合成香料家族中有重要位置。糠酸甲酯的香气价值较高,香气独特,可作为增香剂或香味修饰剂用于调配各种食品香精、烟用香精和化妆香精。近年来,随着香精香料工业的发展,对糠酸甲酯的需求增加,但国内外有关糠酸甲酯的报道却很少。糠酸甲酯在高浓度时成烧烤样焦香,并有烟味和浓郁的蘑菇样香气,在低浓度下则呈酸甜的水果香味,用途比其它烷基酯广泛<sup>[56]</sup>。糠酸乙酯具有果香蕉香,主要存在于咖啡、花生、葡萄以及猪肝中,可广泛用于食用香精、日用香精以及烟草香精的配制<sup>[58-60]</sup>。目前,在美国、日本等国家已有糠酸乙酯类香料问世<sup>[61]</sup>。

糠酸甲酯的合成方法主要有:用一水合对甲基苯磺酸和质量分数为30%的过氧化氢的催化,收率86.5%<sup>[62]</sup>;浓硫酸催化法,收率77.7%<sup>[63]</sup>;改性固体超强酸ZSM-5催化法,收率85.5%<sup>[64]</sup>;固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化合成糠酸甲酯,收率67.1%<sup>[65]</sup>。王朝阳等<sup>[62]</sup>报道了用廉价的浓盐酸作催化剂合成糠酸甲酯。虽然都得到了较高的收率,但仍各有缺点:过氧化氢价格较高,储存使用具有一定的危险性,浓硫酸易引起氧化、炭化等副反应,导致反应收率下降,而且对反应设备腐蚀严重;固体超强酸类催化剂本身制备困难,工艺复杂。

到目前为止,已经有多种糠酸酯和糠醇酯被合成<sup>[66]</sup>,但是糠酸糠酯的合成很少有人报道,王辉<sup>[67]</sup>用吡啶作催化剂首次合成了糠酸糠酯,受此启发,我们首次采用碳酸钠和氧化钙作缚酸剂,无需催化剂存在的情况下,合成了糠酸糠酯。

### 1.2.2.1.2 呋喃丙烯酸酯类香料

呋喃丙酸酯是一类新型香料,它阈值较低,香气浓郁,有着很大的开发潜力,引起了人们极大的兴趣。美国在70年代开始在糖果,软饮料等食品中使用呋喃丙烯酸丙酯作为食用香料<sup>[68]</sup>。这一类化合物中的呋喃丙酸异丁酯和呋喃丙酸异戊酯已经被美国食用香料及萃取物制造者协会(FEMA)批准可作为香料使用(FEMA No. 2198, 2945),现已广泛用于软饮料、糖果、冰制食品、烘烤食品中<sup>[69]</sup>。

### 1.2.2.1.3 呋喃甲醇酯类香料

糠醇酯在国内是一类新型的、用途较广的食用香料,最早在天然咖啡的香气中发现,是重要的咖啡香气成分之一。这类香料以其特别的烧烤香韵获得调香师和消费者的青睐,常作为修饰剂和增香剂应用于食品、饮料和化妆品行业<sup>[70]</sup>,是目前国内调香中急需的合成香料品种。

羧酸糠醇酯的合成路线主要有三种:一是由糠醇和羧酸在路易斯酸催化下直接酯化,但含有呋喃环的化合物在酸的作用下易开环,形成树脂化的化合物,特别是当呋喃环上连接有致活基团羟基时,环变得更加不稳定,遇酸极易聚合成树脂,副反应加剧,收率低。二是通过糠醇与酸酐进行酯化,但酯化效果不够理想,收率不超过30%<sup>[62,71]</sup>。三是通过糠醇与酰氯进行酯化。该合成方法的关键是选择合适的缚酸剂。有机胺类化合物如吡啶、三乙胺等常用作缚酸剂,但多具有不愉快气味,对产品香气品质有不利影响。文献<sup>[66]</sup>用过量的吡啶作缚酸剂。但大量吡啶的使用势必会给产物的香气品质和环境造成不良的影响。文献<sup>[72]</sup>以碳酸钠为缚酸剂,吡啶为催化剂合成了丙酸糠醇酯,文献<sup>[73]</sup>以氧化钙做缚酸剂,在充分搅拌下,该缚酸剂能较好地分散于反应液中,可有效中和反应生成的酸,而水可由过量的氧化钙除去,使后处理更为方便,酯化效果较好。文献<sup>[74]</sup>报道了用廉价的氧化钙和碳酸钠做复合缚酸剂,无需催化剂的条件下,成功地合成了香料丁酸糠醇酯。缚酸剂的性能是合成糠醇酯类香料成败的关键。

### 1.2.2.2 呋喃环含硫香料

呋喃环含硫香料有呋喃环硫醇、硫醚、硫代缩醛以及硫代酯等。报道较多的是后两者。

但是, 呋喃环含硫香料作为一类新型香料, 目前的重视程度仍不够, 国内仅极少数单位如北京轻工业学院对他们的合成及性能等开始研究<sup>[75]</sup>, 目前呋喃含硫类香料的合成已是呋喃环香料的新热点, 特别是开发新的品种, 因为作为香料, 该产品兼有杂环香料与含硫香料的特点, 而二者都是目前香料界的重点方向<sup>[76]</sup>。

### 1.2.2.3 酰基呋喃环香料

近年来, 杨学本等用呋喃和乙酸酐作原料, 氧化锌作催化剂, 合成了一种食用香料 2-乙酰基呋喃<sup>[77]</sup>。

酰基呋喃类化合物也可以由多羰基化合物合成。朱洪友等<sup>[67]</sup>用电极法制得了四羰基化合物, 进而在酸性介质中环化, 合成了 2, 5-二甲基-3, 4-二乙酰基呋喃及其衍生物。

我国是农业大国, 糠醛是农产品加工的副产品, 有丰富的原料来源, 利用糠醛进行氧化制备糠酸, 进而开发下游产品—新型香料糠酸酯是一项非常有意义的工作。

## 第三节 糠酸生产的发展趋势

糠酸是一种很重要的有机合成中间体, 主要由糠醛氧化制得。目前主要通过玉米芯的水解来生产糠醛, 原料来源丰富且生产工艺成熟。我国是糠醛的产销大国, 从发展趋势看, 发达国家糠醛生产萎缩, 糠醛生产重心转入发展中国家。我国产能约为世界糠醛生产能力的 80%, 而且已逐渐成为糠醛及其加工产品的最大出口国。近年来我国糠醛出口量有所降低, 是因为更多企业出口的是糠醛的下游产品, 以增加出口产品的附加值。

糠醛的下游产品糠醇及呋喃树脂等在国际市场上竞争力很强, 这刺激了国内企业对糠醛的需求, 使生产总量有了进一步增加, 这种发展趋势将会继续保持; 而且糠醛的许多下游产品是石油化工产品, 由于国际市场原油价格上涨的影响, 由石油化工生产的部分有下降趋势, 这也是 2004 年糠醛及其下游产品出口量和出口价格增加的影响因素。糠酸常用作杀菌剂、防腐剂、硬化剂, 油漆工业用它代替苯甲酸抛光。还可用来制备  $\alpha$ -四氢呋喃

甲酸，而四氢呋喃甲酸是重要的医药中间体。石油是不可再生资源，糠醛则是由可再生资源所生产，从长远看来，由可再生资源生产的糠醛来生产糠酸等下游产品将是一种必然趋势。但是目前国内生产糠酸的厂家很少，远远不能满足市场的需求。据市场分析专家预测，未来十年内国际市场对糠酸仍将需求旺盛，同时国内市场也将具有较大的发展空间。因此，放眼未来市场发展，研究糠酸的生产工艺，提高生产效益，对于国内糠酸生产企业具有特殊重要的现实意义。

## 第四节 课题思路

糠酸是一种很重要的有机合成中间体，是合成四氢呋喃甲酸、糠酰胺、糠酸酯和糠酰氯等产品的重要原料，在塑料工业中可用于生产增塑剂、热固性树脂等；在食品工业中可用作防霉剂、防腐剂；以 $\alpha$ -呋喃甲酸为主要原料的改性醇酸树脂，漆膜附着力强、干燥快、综合性能较好。糠酸还可用作合成一种新的抗癌药物的中间体，糠酸也是一种很重要的有机合成原料，因而用途十分广泛。但是目前国内糠酸产业规模小，生产工艺落后且生产厂家少。由糠醛氧化制备糠酸，有三种工艺路线，一种是氧化剂氧化法，一种是催化氧化法，还有一种是 Cannizarro 法，这三种方法都需要在碱性条件下进行，在制备糠酸的同时都产生大量的副产物糠醇，糠醇的回收需要大量的有机溶剂，严重地污染了环境，而且由糠醛加氢还原制备糠醇的生产工艺非常成熟，产率高，污染小，无需通过糠醛的歧化反应来制备糠醇。这对糠酸工业是一个极大的挑战。因此，开发廉价高效、选择性高、重复使用率高的催化剂是当前糠酸工业面临的一大难题。新乡市有很多糠醛生产厂家，如果能研制出糠酸生产的最佳生产工艺，则可以为新乡市的糠醛厂家找到一个很好的出路。作者根据目前糠酸工业的发展现状，设计了用造价低廉、粒径小、比表面积大、催化性能好且重复使用率高的纳米氧化铜催化氧化糠醛制备糠酸作为研究课题，并进一步用糠酸制备糠酸酯。



## 第二章 由糠醛氧化制备糠酸的反应条件研究

### 第一节 部分仪器与试剂

#### 2.1.1 主要仪器

HP1100 型高效液相色谱仪	美国 Agilent 公司
KQ-5200B 型超声波清洗机	昆山式超声波仪器有限公司
BS224S 型电子天平	北京赛多利斯仪器系统有限公司
81-2 型恒温磁力搅拌器	上海司乐仪器有限公司
电热鼓风干燥箱	天津三水科学仪器有限公司
D8ADVANCE 型 X 射线粉末衍射仪	德国布鲁克公司
JEOL JEM-LOOS 型透射电镜	日本
DZKW-D-2 型电热恒温不锈钢水浴锅	北京市永光明医疗仪器厂
Sartorius 普及型 PH 计 (PB-10)	北京塞多利斯仪器系统有限公司
FST-40 型红外光谱仪(KBr 压片)	美国伯乐公司
RT4A 显微熔点控制仪	北京科仪电光仪器厂

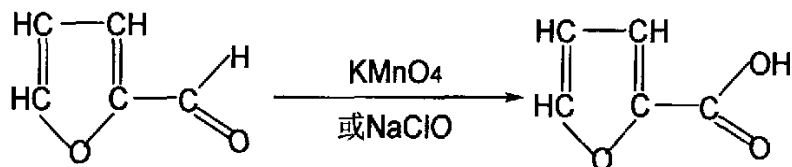
#### 2.1.2 主要试剂

氢氧化钠 (分析纯)	天津市科密欧化学试剂开发中心
二水氯化铜 (分析纯)	北京市红星化工厂
浓硫酸 (分析纯)	新乡市化学试剂厂
氧化铜 (分析纯)	上海绿源精细化工厂
乙腈 (色谱纯)	天津市科密欧化学试剂开发中心
糠醛 (工业品)	新乡市某化工厂
浓盐酸 (分析纯)	郑州市化学试剂厂

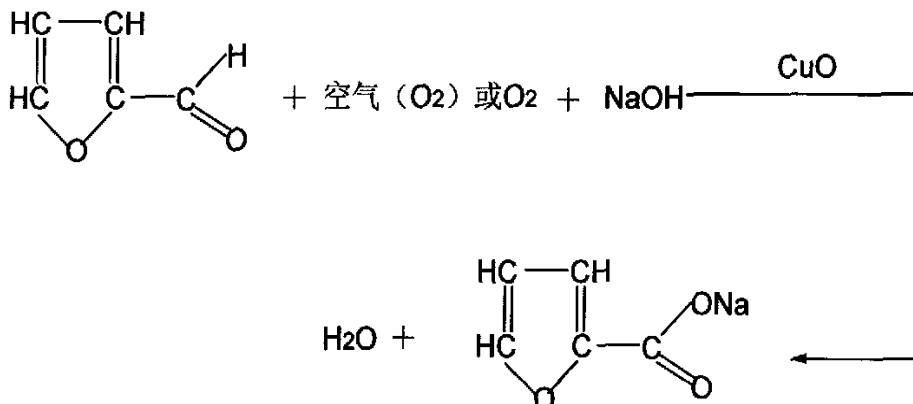
## 第二节 反应原理

$\alpha$ -呋喃甲酸的合成，有多种合成路线，归纳起来主要有以下三种，这三种方法都是以 $\alpha$ -呋喃甲醛为原料，氧化剂氧化法是直接氧化成糠酸，而催化剂催化氧化法和Cannizarro法是，首先制备 $\alpha$ -呋喃甲酸的碱金属盐，然后再用无机酸酸化析出产品<sup>[23]</sup>：

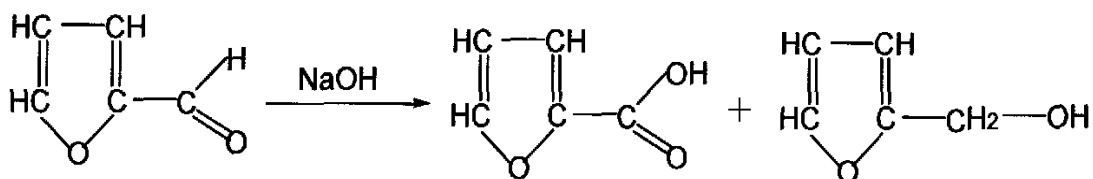
1、氧化剂氧化法。其反应方程式如下：



2、催化剂催化氧化法。催化剂可以是氧化铜、氧化银等。其反应方程式如下：



3、Cannizarro法<sup>[24]</sup>。其反应方程式如下：



康尼查诺法在生产糠酸的同时，等量地生成糠醇，因此，糠酸的产率非常低，工业上制备糠酸一般不采用此种方法；氧化剂氧化法由于氧化剂不能循环使用，导致生产成本过高，污染严重，工业一般也不采用此法；本文主要采用催化剂催化空气氧化法。

## 第三节 催化剂—纳米氧化铜的制备

### 2.3.1 选择纳米氧化铜作催化剂的意义

纳米粉体材料粒径小，比表面积大，表面原子多，表面原子的晶场环境和结合能与内部原子不同，由于配位不全而具有不饱和性质。另外，纳米晶粒存在许多点阵缺陷，成为高活性的反应中心。纳米材料作为燃料催化剂在固体推进剂中的应用研究已有文献报道<sup>[78-82]</sup>。纳米氧化铜可作为固体火箭推进剂的燃速催化剂，能提高燃速，降低压强指数<sup>[83]</sup>。张美英等<sup>[84]</sup>报道了纳米氧化铜用于温和条件下的异丙苯氧化研究，但是，目前还没有纳米氧化铜催化糠醛氧化制备糠酸的报道。由糠醛氧化制备糠酸，有三种工艺路线，一种是氧化剂氧化法，一种是催化氧化法，还有一种是 Cannizarro 法，氧化剂主要有高锰酸钾、次氯酸钾，催化剂主要是金属氧化物等，高锰酸钾和次氯酸钾在氧化糠醛的过程中被还原，不能够再生，所以不适合工业化生产；Cannizarro 法在生产糠醛的同时，等量地生成糠醇，糠醇的回收需要大量的有机溶剂，环境污染严重，而且目前糠醇由糠醛直接加氢还原制备的生产工艺非常成熟，反应收率几乎是 100%，因此，Cannizarro 反应也不适合工业化生产；金属氧化物催化氧化法适合工业化生产，但是这种方法也需要在碱性条件下进行，因此，不可避免地有副产物糠醇生成，目前用金属氧化物作催化剂制备糠酸的报道很多，但是产率普遍不高，而且催化剂重复使用率低。因此，选择一种高效、选择性高重复使用率高的催化剂已成为糠酸生产工业的当务之急。我们将纳米氧化铜用于糠醛氧化制糠酸，通过大量的实验，我们发现纳米氧化铜对糠醛的催化性能良好，催化剂无需进行任何处理，重复使用三次，其催化性能依然良好，重复第四次时，催化性能有所降低，此时，对纳米氧化铜进行再生处理，再生后的纳米氧化铜对糠醛氧化制备糠酸进行催化，其性能良好，糠酸收率基本与刚制备的纳米氧化铜等同，纳米氧化铜的重复使用率高，适合工业化生产。

### 2.3.2 催化剂的制备

#### 2.3.2.1 水热晶化法<sup>[84]</sup>

准确称取氢氧化钠 24.0g (0.6mol)、二水氯化铜 51.0g (0.3mol) 分别溶于 400ml、200ml 蒸馏水中，在磁力搅拌下向氢氧化钠溶液中慢慢滴加氯化铜溶液，滴完后继续搅拌 2h，然后转入电热恒温水浴锅中 60℃ 下水热晶化 24h。冷却、过滤、蒸馏水洗涤至中性。60℃ 下干燥得到灰褐色粉末。500℃ 马弗炉中高温灼烧 3h，自然冷却后放置待用。

### 2.3.2.2 固相研磨法<sup>[85]</sup>

准确称取氢氧化钠 24.0g (0.6mol)、二水氯化铜 51.0g (0.3mol) 与一研钵中，在室温下研磨，使固相反应充分，研磨的过程中，混合物的颜色逐渐变为黑色，待反应完全后，会放出大量的热，此时将混合物用蒸馏水洗涤至中性，抽干，然后 60℃ 下干燥，即得黑褐色的纳米氧化铜粉末。500℃ 马弗炉中高温灼烧 3h，自然冷却后放置待用。

### 2.3.2.3 快速液相沉淀法<sup>[86]</sup>

分别配制 0.50mol/L 氢氧化钠、0.50mol/L 二水氯化铜，室温下，将 120ml 氢氧化钠溶液迅速倒入 60ml 氯化铜水溶液中，同时磁力搅拌器搅拌，老化 2h，过滤、用蒸馏水洗涤至中性，60℃ 下干燥，即得黑褐色的纳米氧化铜粉末。500℃ 马弗炉中高温灼烧 3h，自然冷却后放置待用。

## 2.3.3 纳米氧化铜的表征

通过对 X 衍射图谱进行分析，经与 JCPDS 卡比较，可以确证这三种方法制备的纳米氧化铜均为单斜晶系，根据 Sherrer 公式，可以估算出 A、B、C 三种纳米氧化铜样品的平均粒径尺寸  $d_{XRD}$  依次为 17nm、22nm、36nm；由三种纳米氧化铜的电镜照片可以看出，水热晶化法制得的纳米氧化铜为针状，而固相研磨法和快速液相沉淀法制备的纳米氧化铜均为球形。见图 2.1 (A 是按照 2.3.2.1 水热晶化法制备的纳米氧化铜的透射电镜照片；B 是按照 2.3.2.2 固相研磨法制备的纳米氧化铜的透射电镜照片；C 是按照 2.3.2.3 快速液相沉淀法制备的透射电镜照片)：

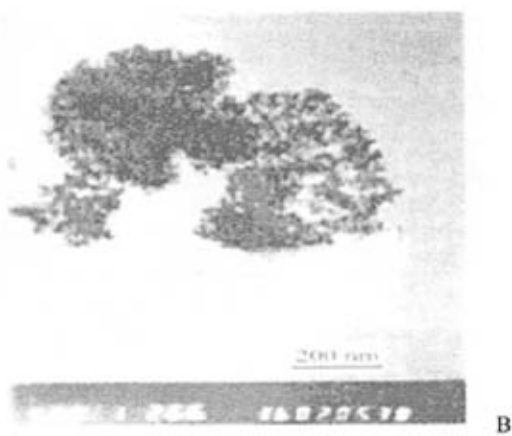
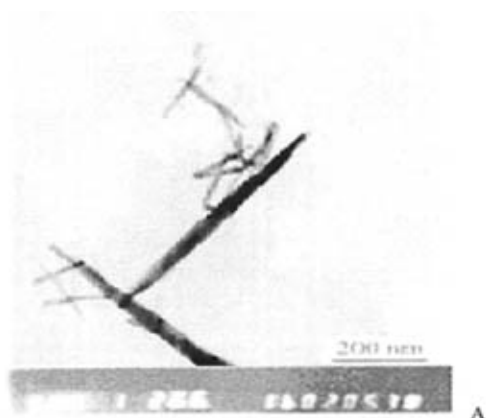


图 2.1 纳米氧化铜的透射电镜照片

Fig2.1 The photo of TEM of nanocrystalline CuO

## 2.3.4 结果与讨论

### 2.3.4.1 纳米氧化铜的制备方法对其催化性能的影响

按照实验操作 2.3.2, 取三种方式制备的纳米氧化铜 (按操作 2.3.2.1 制备的氧化铜编号为 A; 按操作 2.3.2.2 制备的编号为 B; 按操作 2.3.2.3 制备的编号为 C), 分别用于实验操作 2.4.1 检测其催化性能, 实验结果如表 2.1 所示:

表 2.1 制备方法对纳米氧化铜催化性能的影响

Table2.2 The effect of preparation method on catalyze of nanocrystalline CuO

实验序号	1	2	3
纳米氧化铜	A	B	C
糠酸收率 / %	92.0	25.9	30.2

由表 2.1 可以看出, 用水热晶化法制备的纳米氧化铜对糠醛的氧化有催化性能, 而用固相研磨法和快速液相沉淀法制备的纳米氧化铜基本没有催化性能, 但是由于糠醛在碱性条件下易发生 Cannizzano 反应, 因此生成一部分糠酸, 但是产率非常低, 因此, 我们选择水热晶化法制备纳米氧化铜。

### 2.3.4.2 纳米氧化铜的搅拌方式对其催化性能的影响

按操作 2.3.2.1 水热晶化法制备纳米氧化铜, 做磁力搅拌下和电动搅拌下的对比实验, 和有无高温活化的对比实验, 别的操作都不变, 实验结果如表 2.2 所示:

表 2.2 搅拌方式对纳米氧化铜催化性能的影响

Table2.2 The effect of milling method on catalyze of nanocrystalline CuO

实验序号	1	2	3	4
搅拌方式	磁力搅拌		电动搅拌	
有无活化	高温活化	不活化	高温活化	不活化
糠酸收率 / %	92.0	21.9	18.5	18.0

由表 2.2 可以看出: 磁力搅拌下制得的纳米氧化铜高温活化后有催化活性, 而电动搅

拌下制得的纳米氧化铜即使高温活化也没有催化活性，因为糠醛在碱性条件下可以发生 Cannizzano 反应，所以有部分糠酸生成，但是产率很低。纳米氧化铜在磁力搅拌下有催化活性，而在电动搅拌下无催化活性，原因尚不清楚，可能是磁场的磁化作用。因此，我们选择磁力搅拌下制备纳米氧化铜。

#### 2.3.4.3 活化温度对其催化性能的影响

按照实验操作 2.3.2.1，改变纳米氧化铜在马弗炉中的活化温度，别的操作都不变，将制得的纳米氧化铜用于实验操作 2.4.1，检测活化温度对纳米氧化铜性能的影响，结果如表 2.3 所示：

表 2.3 活化温度对纳米氧化铜催化性能的影响

Table2.3 The effect of activation temperature on catalyze of nanocrystalline CuO

实验序号	1	2	3	4
活化温度 / °C	300	400	500	600
糠酸收率 / %	64.20	73.13	92.00	92.00

由表 2.3 可以看出，当活化温度为 500°C 时，糠酸的收率最高，当活化温度继续升高时，糠酸收率不再提高，因此，我们选择纳米氧化铜的活化温度为 500°C。

#### 2.3.4.4 活化时间对其催化性能的影响

按照实验操作 2.3.2.1，改变纳米氧化铜在马弗炉中的活化时间，别的操作都不变，将制得的纳米氧化铜用于实验操作 2.4.1，检测活化时间对纳米氧化铜催化性能的影响，结果如表 2.4 所示：

表 2.4 活化时间对纳米氧化铜催化活性的影响

Table2.4 The effect of activation time on catalyze of nanocrystalline CuO

实验序号	1	2	3	4	5
活化时间 / h	不活化	1	2	3	4
糠酸收率 / %	21.9	64.1	71.6	92.00	92.00

由表 2.4 可以看出, 随着活化时间的加长, 糠酸收率逐渐提高, 当活化时间为 3h 时, 糠酸收率最高, 纳米氧化铜不活化时, 对糠醛起不到催化作用, 但是活化时间继续加长时, 糠酸收率不再提高, 因此, 我们选择纳米氧化铜的活化时间为 3h。

#### 2.3.4.5 活化后自然冷却和骤然冷却对其催化性能的影响

按照实验操作 2.3.2.1, 做活化后自然冷却和骤然冷却的对比实验, 重复三次, 通过实验操作 2.4.1, 检测纳米氧化铜的催化性能, 实验结果如表 2.5 所示:

表 2.5 活化后冷却方式对纳米氧化铜催化性能的影响

Table2.5 The effect on cooling mannor after activation on catalyze of nanocrystalline CuO

实验序号	1		2		3	
冷却方式	自然冷却	骤然冷却	自然冷却	骤然冷却	自然冷却	骤然冷却
糠酸收率 / %	92.00	81.31	91.85	78.59	92.15	79.58

由表 2.5 可以看出, 纳米氧化铜活化后直接从马弗炉中取出后再骤然冷却, 产率明显低于活化后在马弗炉中自然冷却, 因此, 我们选择纳米氧化铜高温活化后在马弗炉内自然冷却。

综上所述, 当纳米氧化铜采用水热晶化法制备时, 磁力搅拌、500℃在马弗炉中活化 3h 后自然冷却, 其催化性能最好。

## 第四节 糠酸的制备

### 2.4.1 糠酸的制备

在装有温度计、恒压滴液漏斗、导气管的 250ml 的四颈烧瓶中加入 3g 纳米氧化铜, 恒压滴液漏斗中分别装入 40% 的 NaOH 溶液和 9.6g 新蒸馏过的糠醛, 其中糠醛和氢氧化钠的摩尔比为 1: 1。四颈烧瓶中提前装有 2.5% 的 NaOH 溶液, 开启循环泵通空气。加热溶液至 60℃ 开始同时滴加糠醛和氢氧化钠 (滴完大约 5min), 使反应温度始终维持在 55~65℃, 滴完后继续通入空气 10min, 停止反应, 取样, 通过高效液相色谱法跟踪反应过程。



反应结束后立即将反应液过滤，滤液用活性炭煮沸脱色后，趁热过滤，冷却后向其中加入浓盐酸至 PH 在 2~3，此时有大量晶体产生，减压抽滤，蒸馏水洗涤、干燥后得到淡黄色糠酸粗品，反应后的纳米氧化铜直接用于下一次实验。将糠酸粗品用蒸馏水重结晶，活性炭煮沸脱色，减压抽滤后冷却结晶，得白色粉末状晶体。产品熔点为 132~133.5℃（文献值<sup>[87]</sup>：133~134℃）。糠酸产品及其标准品的红外图谱如图 2.2、图 2.3 所示：

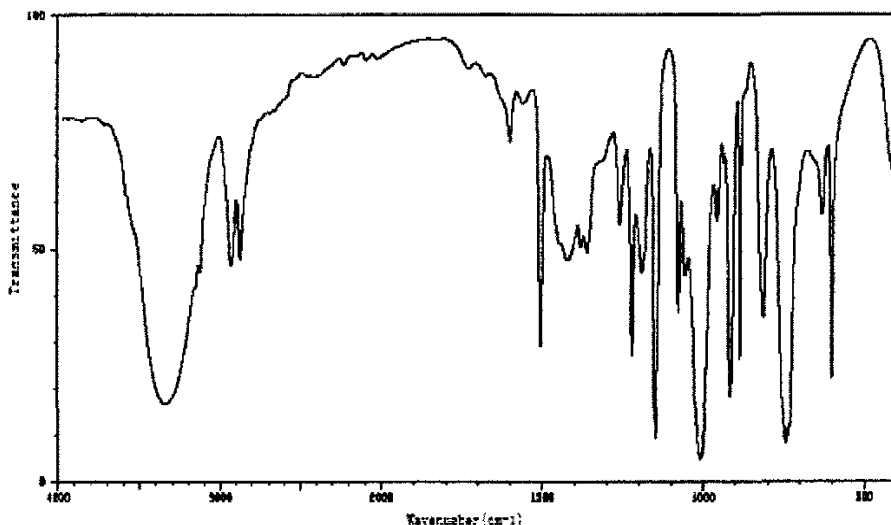


图 2.2 糠酸产品的红外图谱

Fig2.2 IR spectrum of product of furoic acid

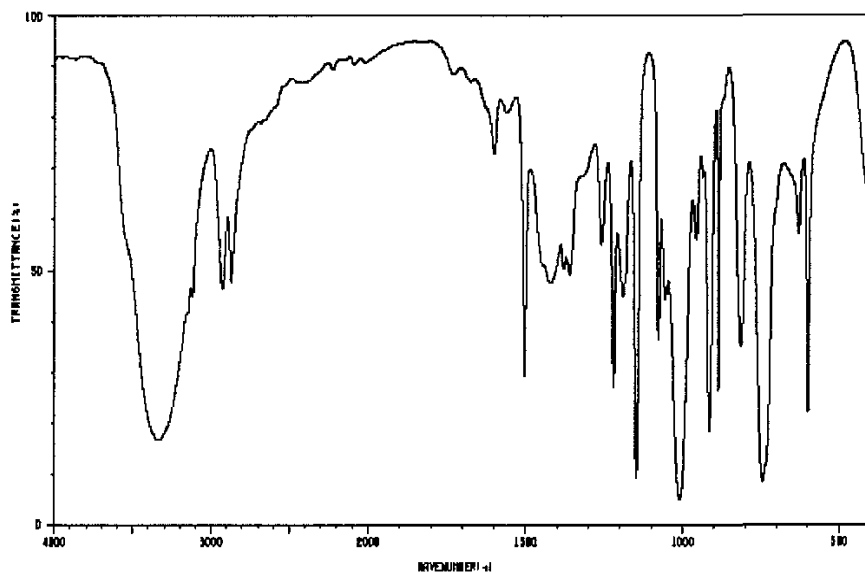


图 2.3 糠酸标准品的红外图谱

Fig2.3 IR spectrum of standard product of furoic acid

## 2.4.2 反应过程的跟踪

色谱柱为 Alltima C<sub>18</sub> (250nm×4.6mm i.d., 5 μm); 流动相为乙腈: 水 (体积比为 50: 50), 流速为 1.0ml/min; 检测波长为 220nm; 柱温为 25℃; 进样量为 10 μl。

准确称取糠酸、糠醇、糠醛标准品各 50mg, 分别用流动相溶解并定容至 50mL, 得 1g/L 的标准溶液, 分别取糠酸、糠醇、糠醛的标准溶液各 10ml, 分别用流动相定容至 50mL, 得到 200mg/L 的混合溶液, 稀释成不同质量浓度的系列标准溶液, 按上述色谱条件依次分析各标准溶液。并绘制标准曲线。然后提取糠醛氧化制备糠酸反应液, 经过  $1 \times 10^{-4}$  mol/l 硫酸酸化至中性后, 过 0.45 μm 的滤膜, 然后取 0.05ml 滤液用流动相稀释至 50ml, 供色谱测定。详细内容见第三章。

## 2.4.3 催化剂的再生

反应后的催化剂直接用于下次实验, 重复使用三次后, 催化剂的活性依然很好, 当重复使用第四次时, 反应活性有所降低, 这可能是因为: 纳米氧化铜氧化糠醛生成糠酸的同时, 本身被还原为氧化亚铜 (砖红色), 在重复使用的过程中, 催化剂的表面被反应中生成的黑色黏稠状物质覆盖, 使得砖红色的氧化亚铜不可能完全转变为氧化铜, 因此, 催化剂的反应活性降低, 催化剂的表面显示出砖红色。此时将催化剂过滤出以后, 用蒸馏水洗涤两次, 再用丙酮浸泡 1h, 然后过滤、蒸馏水洗涤至中性、60℃干燥, 干燥后用粉碎机粉碎, 于马弗炉中 500℃高温灼烧 3h, 再次循环使用。

## 2.4.4 糠酸粗品的纯化

在烧杯中, 加入 2g 的糠酸粗品, 加入少量蒸馏水, 搅拌下加热, 当温度达到 80℃左右时, 糠酸仍不能完全溶解, 则继续加入蒸馏水至糠酸粗品完全溶解, 大约需 10ml 蒸馏水, 用浓盐酸调节溶液的 PH 值为 2.5~3.0。待溶液温度达到 80℃左右时, 加入 0.3g 活性炭煮沸 2min, 趁热过滤。滤液先自然冷却, 再用冰盐水冷却, 使其结晶析出, 抽滤。用冰水洗涤 3 次, 烘干得到白色颗粒状晶体 1.8g, 产率为 90%。

## 第五节 结果与讨论

### 2.5.1 反应条件的优化

按照实验操作 2.4.1, 通过改变氢氧化钠的浓度、纳米氧化铜的用量以及反应温度, 别的操作均不改变。我们设计了正交试验方案, 正交试验结果如表 2.6 所示:

表 2.6 制备糠酸的正交试验及其结果

Table 2.6 The orthogonal and its result of preparing furoic acid

列号	氢氧化钠浓度	纳米氧化铜的	反应温度 / °C	糠酸收率 / %
试验号	/ %	用量 / g		
1	5	1	30	64.18
2	5	2	40	78.30
3	5	3	50	82.76
4	5	4	60	89.80
5	5	5	70	84.96
6	10	1	40	69.40
7	10	2	50	76.44
8	10	3	60	84.29
9	10	4	70	75.88
10	10	5	30	73.21
11	20	1	50	67.20
12	20	2	60	71.44
13	20	3	70	85.89
14	20	4	30	69.32
15	20	5	40	70.95
16	30	1	60	76.02
17	30	2	70	71.52
18	30	3	30	70.96
19	30	4	40	81.29
20	30	5	50	62.50

21	40	1	70	75.42
22	40	2	30	69.21
23	40	3	40	83.71
24	40	4	50	86.79
25	40	5	60	89.33
K <sub>1</sub>	4.000	3.5222	3.4688	
K <sub>2</sub>	3.7922	3.6691	3.8365	
K <sub>3</sub>	3.7480	4.0761	3.7569	
K <sub>4</sub>	3.6229	4.0308	4.1088	
K <sub>5</sub>	4.0446	3.8095	3.9367	
R	0.4217	0.5539	0.64	

由表 2.6 可以看出：极差  $R_C > R_B > R_A$ ，由此可知，反应温度是影响糠酸收率的重要因素，其次是纳米氧化铜的用量，然后是碱的浓度。再根据 K 值进行分析，K 值确定每个因素中哪个水平值为最好，最大值对应的水平值为最佳水平，各因素的最佳水平值得出各因素的最佳组合。因此，我们得出  $A_5B_3C_4$  为最佳反应条件，即反应温度为  $60^\circ\text{C}$ ，碱的浓度为 40%，纳米氧化铜的用量为 3g。我们对最佳条件进行了确证，得出反应在该条件下的收率高达 92%。

### 2.5.2 不同催化剂催化下反应时间对收率的影响对比

按实验操作 2.4.1，反应温度为  $60^\circ\text{C}$ ，碱的浓度为 40%，分别取重质氧化铜、普通氧化铜、高温活化后的普通氧化铜、高温活化后的重质氧化铜（ $500^\circ\text{C}$  在马弗炉中灼烧 3h）以及活化后的纳米氧化铜各 3g，每 10min 取样一次，通过高效液相色谱进行检测，反应时间对糠酸收率的影响见表 2.7：

表 2.7 反应时间对糠酸收率的影响对比

Table 2.7 The contrast of effect of reaction time on the yields of furoic acid

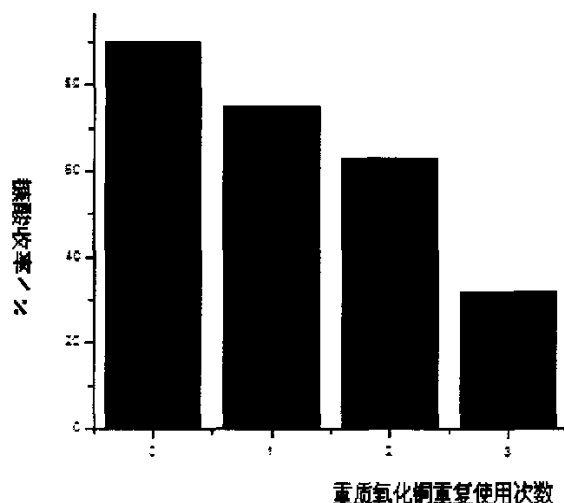
反应时间/min	加料完毕	10	20	30	40	50	60	70	80
糠酸收率(纳米氧化铜) /%	75.13	92.00	91.91	88.40	85.21	80.10	80.91	80.10	80.06
糠酸收率(轻质氧化铜) /%	10.11	13.26	13.90	13.80	14.20	12.01	12.36	12.01	12.85

铜) / %									
糠酸收率(重质氧化	74.29	89.80	89.80	86.51	84.12	80.10	78.23	78.51	78.56
铜) / %									
糠酸收率 / (活化后	69.81	85.90	85.00	85.50	73.00	70.00	70.60	70.55	70.61
的轻质氧化铜									
糠酸收率 / (活化后	73.53	90.00	90.00	88.11	85.52	83.80	75.65	75.60	75.05
的重质氧化铜)									

由表 2.7 可以看出, 纳米氧化铜、重质氧化铜、活化后的轻质氧化铜以及活化后的重质氧化铜反应只须 10min 便可完成, 而普通氧化铜则需要 40min, 糠酸收率才达到最高, 且糠酸收率太低, 基本上没有催化性能; 而重质氧化铜、纳米氧化铜以及活化后的轻质氧化铜、活化的重质氧化铜催化下糠酸的收率明显偏高。但活化后的重质氧化铜和重质氧化铜相比, 对糠醛的催化性能没有明显的提高, 因此排除了使用轻质氧化铜和活化后的重质氧化铜作催化剂。

### 2.5.3 催化剂重复使用次数对收率的影响对比

按照实验操作 2.4.1, 纳米氧化铜、重质氧化铜以及活化后的轻质氧化铜为催化剂, 反应后不经过任何处理, 直接进行重复使用实验, 结果见图 2.4:



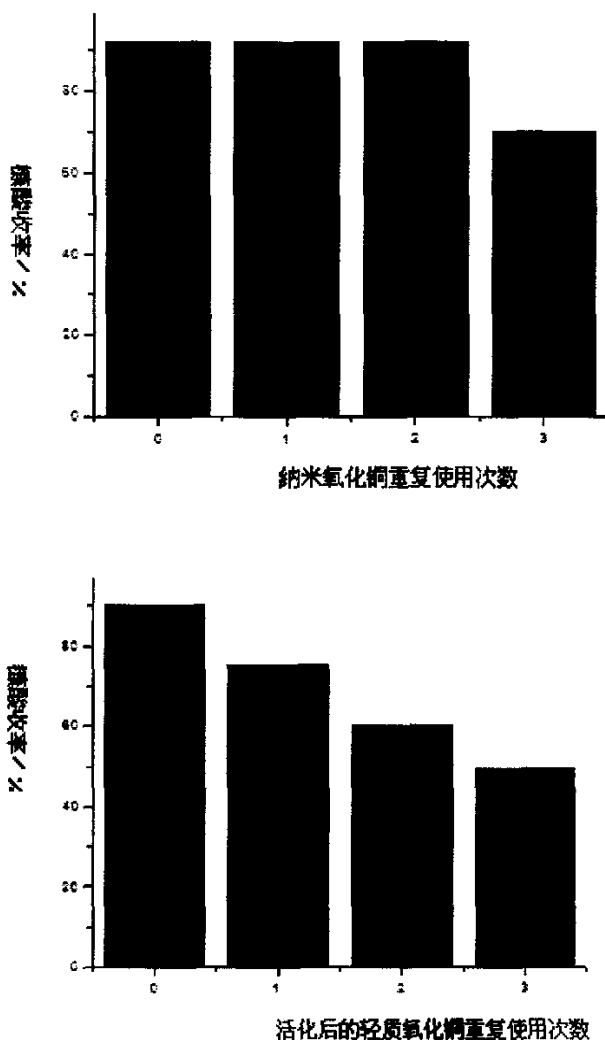


图 2.4 催化剂重复使用次数对糠酸收率的影响对比

Fig2.4 The contrast of effect of repetition time of catalyst on the yields of furoic acid

由图 2.4 可以看出，纳米氧化铜重复使用三次，对糠醛的氧化仍然具有很好的催化效果，重复四次时，其催化性能有所降低；而重质氧化铜和活化后的轻质氧化铜重复使用时，其对糠醛的催化效果明显降低。这可能是因为纳米氧化铜的颗粒较小、表面积较大，所以其重复使用时，催化活性比重质氧化铜和活化后的轻质氧化铜要高。将重复使用三次后的纳米氧化铜按照实验操作 2.4.3 进行再生处理，然后按照实验 2.4.1 进行实验，实验结果如图 2.5 所示：

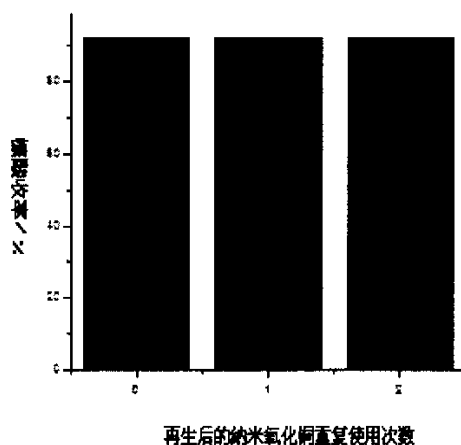


图 2.5 再生后的纳米氧化铜重复使用次数对糠酸收率的影响

Fig2.5 The effect of repetition time of nanocrystalline CuO after rebirth on the yields of furoic acid

由图 2.5 可以看出，再生后的纳米氧化铜对糠醛氧化制备糠酸依然具有很好的催化活性，重复使用三次，糠酸的收率仍然没有降低。因此，我们选择纳米氧化铜作催化剂，氧化糠醛制备糠酸。

### 2.5.4 反应液放置时间对脱色的影响

按照实验操作 2.4.1，改变反应液的放置时间，别的操作都不变，实验结果如表 2.9 所示：

表 2.9 反应液放置时间对脱色的影响

Table2.9 The effect of the time of placing of reaction fluid on the color of product

实验序号	1	2	3	4	5	6
放置时间 / min	0	10	20	30	60	100
产品颜色	白色	乳白色	淡黄色	黄色	深黄色	褐色

由表 2.9 可以看出，反应液放置时间越长，产品颜色越深。反应结束后立即进行脱色处理，产品颜色为白色。这可能是因为呋喃环在放置的过程中发生开环聚合，生成黑褐色的高聚物，造成脱色困难。因此，我们选择反应结束后立即进行脱色处理。

综上所述，糠醛氧化制糠酸的最佳工艺条件为：纳米氧化铜催化下，反应时间为 10min，反应温度 60℃，纳米氧化铜为 3g，碱的浓度为 40%，反应时间 10min。

## 2.5.5 反应物分散状态对反应的影响

在实际操作过程中反应物的分散状态是很难控制的，一旦反应物分散不均匀形成局部的过量，则导致反应温度的迅速升高，在高温下则生成大量的红棕色油状副产物，不仅产物收率降低；而且也增加了后处理过程的难度，反应过程中，反应混合物呈粘稠浆状物，快速搅拌也很难使反应物迅速分散均匀，实际上反应物的分散状态已成为实验过程中影响反应收率的关键因素。进一步分析可知，搅拌、反应混合物的粘稠程度、反应物滴加方式与速度是影响反应物分散程度的主要因素。

### 2.5.5.1 滴加方式对收率的影响

改变滴加方式，别的操作都不变，碱液的浓度均为质量百分比，滴加的碱液浓度均为40%，反应器中的碱液均为25ml，实验结果如表2.10所示：

表 2.10 滴加方式对收率的影响

Table 2.10 The effect of method of dropping on the yields of furoic acid

实验序号	1	2	3	4	5	6	7
滴加顺序	糠醛滴入碱液			同时滴加糠醛和碱液			
反应器中碱液的浓度 / %	—	0	1	2	2.5	3	4
收率 / %	60.0	38.1	75.1	82.9	92.0	92.0	91.1

由表 2.10 可以看出，当采用糠醛直接滴入碱液时，糠酸收率偏低，当采用同时滴加糠醛和碱液时，当反应器中加入的是蒸馏水时，糠酸收率只有 38.1%，随着反应器中的碱液的浓度增大，糠酸收率不断提高，当反应器中碱液的浓度为 2.5% 时，糠酸收率最高，继续增加反应器中碱液的浓度，糠酸的收率基本不再上升，因此，我们选择同时滴加糠醛和 40% 的氢氧化钠溶液，同时在反应器中预先加入 2.5% 的氢氧化钠溶液。

### 2.5.5.2 糠醛滴加速度对收率的影响

按照实验操作 2.4.1，改变糠醛滴加的速度，别的操作都不变，实验结果如表 2.11 所示：



表 2.11 糠醛滴加速度对糠酸收率的影响

Table 2.11 The effect of speed of adding furfural on the yields of furoic acid

实验序号	1	2	3	4	5
糠醛滴加完毕的时间 / min	2	4	5	10	20
糠酸收率 / %	70.01	79.89	92.00	85.12	80.37

由表 2.11 可以看出，糠醛滴加速度太快，来不及发生反应，反应不完全，产率较低；滴加速度太慢，由于呋喃环在高温下很容易开环聚合成黑色得高聚物，所以反应产率降低，因此，我们选择糠醛在 5min 内滴加完毕。

### 2.5.5.3 超声波对催化剂重复使用时糠酸收率的影响

按照实验操作 2.4.1，做有超声波和没有超声波的对比实验，实验结果如图 2.6(a 有超声波作用；b 无超声波作用)：

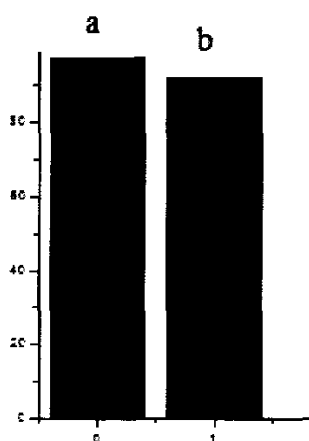


图 2.6 有无超声波作用下纳米氧化铜催化对糠酸收率的影响

Fig.2.6 The effect of nanocrystalline CuO on the yields of furoic acid by ultrasonic or not

由图 2.6 可以看出，超声波作用下糠酸的收率明显高于没有超声波作用时糠酸的收率，这可能是由于超声波的作用，使得纳米氧化铜分散得更好，降低了其团聚作用，因此，糠酸的收率增加。但是由于超声波作用下制备糠酸很难实现工业化，因此我们没有选择超声波。

综上所述，采用在反应器中预先加入 2.5% 的氢氧化钠溶液，然后同时滴加糠醛和 40

%的氢氧化钠的方法，糠醛滴加完毕大约需要 5min，反应物分散效果较好。

## 2.5.6 糠酸粗品的纯化

### 2.5.6.1 酸度对产品纯度及糠酸收率的影响

按照实验操作 2.4.4，改变加酸时的 pH，别的操作都不变，实验结果如表 2.12 所示：

表 2.12 PH 值对产品颜色的影响

Tabl2.12 The effect of pH on the color of product

实验序号	1	2	3	4	5	6	7
pH	7	5	4	3	2.5	2	1
产率 / %	69	73.0	79.1	90	90	89.5	89.7
晶体颜色	淡黄色	淡黄色	淡黄色	白色	白色	乳白色	黄褐色

由表 2.12 可以看出，当加酸时的 pH 大于 3 时，糠酸的产率过低，而且脱色困难，而当加酸时 pH 小于 2 时，虽然糠酸的产率也较高，但酸度过高，有大量的黑色焦油状物质生成，这可能是因为呋喃环上氧的孤对电子与酸中的氢离子结合，使氧原子上的孤对电子不能很好的与环上的双键共轭，从而使呋喃环上的芳香性遭到破坏，开环聚合生成了黑色焦油状物质。使其脱色困难，产品颜色为黄褐色，不符合工业要求。因此，我们选择酸化时的 pH 值为 2.5~3。当用硫酸做酸化剂时，由于硫酸钠的溶解度较小，很容易结晶，硫酸钠和糠酸的混合物很难分离，导致糠酸的纯度降低，因此，我们选择浓盐酸做酸化剂。

### 2.5.6.2 洗涤溶剂温度的影响

按照实验操作 2.4.4，改变洗涤溶剂的温度，别的操作都不变，实验结果如表 2.13 所示：

表 2.13 洗涤溶剂温度对糠酸收率的影响

Table2.13 The effect of temperature of washing solvent on the yields of furoic acid

实验序号	1	2	3	4	5
溶剂温度 / °C	0	5	10	20	25

糠酸收率 / %	90	89.3	80.1	71.3	50.7
----------	----	------	------	------	------

由表 2.13 可以看出, 洗涤溶剂的温度越低, 糠酸收率越高, 因此, 我们选择用冰盐水冷却溶液, 使其充分结晶析出, 再用冰水 (0℃) 洗涤, 从而使糠酸重结晶时的损失明显降低。

### 2.5.6.3 加热时间的影响

改变加热煮沸的时间, 别的操作都不变, 实验结果如表 2.14 所示:

表 2.14 煮沸时间对糠酸收率的影响

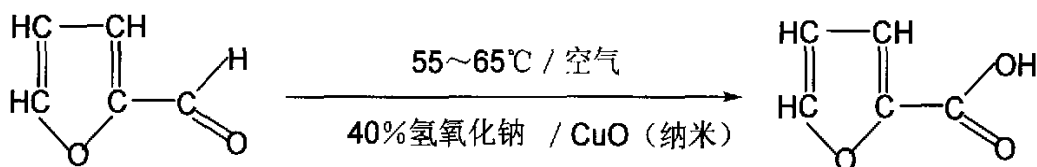
Table 2.14 The time of serv on the yields of furoic acid

实验序号	1	2	3	4	5
煮沸时间 / min	1	2	3	5	10
产品颜色	淡黄色	乳白色	白色	黄色	黄褐色
糠酸收率 / %	91	90.4	90	85.1	80.1

由表 2.14 可以看出, 重结晶时, 煮沸时间过短, 虽然糠酸收率比较高, 但是产品的颜色却较深, 煮沸时间过长, 不仅产品颜色加深, 而且产率也明显下降。这可能是因为较高的温度下, 呋喃环发生 Diels-Alder 环加成反应, 生成了黑色焦油状的聚合物。因此, 我们选择加热煮沸 3min。

## 第六节 反应机理的探讨

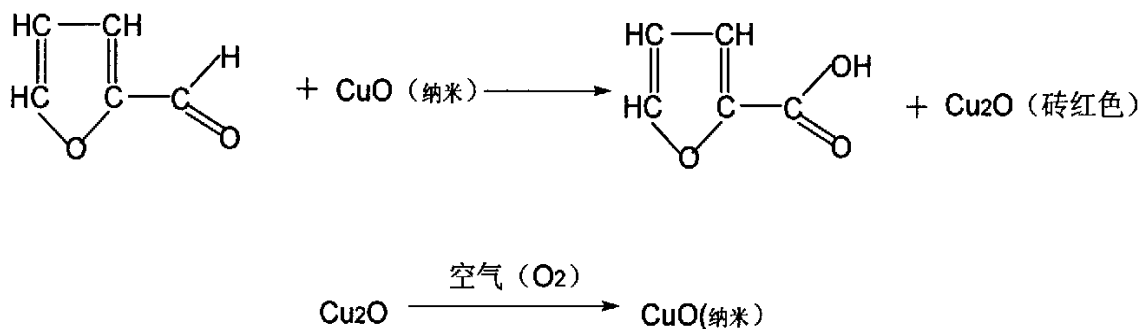
糠醛氧化制备糠酸的反应方程式为:



反应前的纳米氧化铜为灰褐色, 纳米氧化铜重复使用三次, 其催化活性依然很好, 当重复使用第四次时, 其反应活性有所降低, 抽滤将催化剂分离出来, 发现催化剂的表面显

示出砖红色。由此我们可以推断纳米氧化铜催化糠醛氧化制备糠酸的反应机理为：

- ① 氧化铜氧化糠醛生成糠酸的同时，自身被还原为氧化亚铜（砖红色）；
- ② 氧化亚铜被空气中的氧气氧化生成氧化铜；
- ③ 氧化铜继续与糠醛反应生成糠酸和氧化亚铜，循环使用。



## 第七节 小 结

首次采用纳米氧化铜作催化剂，用于糠醛氧化制备糠酸。本章主要研究了搅拌方式、活化温度、活化时间以及活化后冷却方式对纳米氧化铜催化性能的影响，实验结果表明：当采用水热晶化法制备纳米氧化铜，采用磁力搅拌、在 500℃活化 3h 后在马弗炉中自然冷却，其催化性能最好。纳米氧化铜重复使用三次，其催化性能依然良好。

通过试验，我们得出糠醛氧化制糠酸的最佳工艺条件为：当糠醛用量为 9.6g，氢氧化钠与糠醛的摩尔比为 1: 1 时，得出最佳反应条件为：，反应温度 60℃，纳米氧化铜为 3g，碱的浓度为 40%，反应时间 10min，在反应器中预先加入 2.5%的氢氧化钠溶液，同时滴加糠醛和 40%的氢氧化钠溶液，收率可高达 92%。用纳米氧化铜作催化剂，反应时间短，催化剂重复使用率高，适合工业化生产。

# 第三章 糠酸糠醛和糠醇含量的检测方法

## 第一节 仪器与试剂

### 3.1.1 主要仪器

HP1100 高效液相色谱系统（包括在线真空脱气机、四元泵、二极管阵列检测器、自动进样器以及液相色谱系统 HP 化学工作站） 美国 Agilent 公司

BS224S 型电子天平（精确至 0.0001g） 北京赛多里斯仪器有限公司

### 3.1.2 主要试剂

乙腈（色谱纯） 天津市科密欧化学试剂开发中心

糠醛（分析纯） 广东西陇化学试剂厂

糠酸（分析纯） 美国进口

糠醇（分析纯） 上海亭新化学试剂厂

硫酸（分析纯） 新乡市化学试剂厂

实验用水为超纯水。 自制

## 第二节 实验方法

### 3.2.1 检测的意义

糠酸是重要的有机化工原料,糠醛在工业上主要来源于玉米芯、甘蔗渣、棉籽壳、稻壳等农作物剩余物,价格低廉,因此工业上常用糠醛氧化制备糠酸。糠醛不含  $\alpha$ -H,在碱性条件下可以发生 Cannizarro 反应。因此,在糠醛氧化制备糠酸过程中,常伴随着大量副产品糠醇生成<sup>[11]</sup>。所以反应液中糠酸、糠醇和糠醛含量的准确测定,对于优化反应条件提高企业效益至关重要。姜聚慧等<sup>[88]</sup>曾报道用甲醇:水(pH为4)=20:80做流动相来

测定糠酸、糠醇、糠醛，但是该法受 pH 影响很大，需严格控制 pH。本文采用乙腈：水=50：50 作为流动相，无需严格控制 pH，操作简单，保留时间缩短，且糠醇和糠醛分离的更好。采用外标法定量，并将其用于糠醛氧化制备糠酸的反应过程中，跟踪反应，效果良好。

### 3.2.2 色谱条件

色谱柱为 Alltima C<sub>18</sub>(250nm×4.6nm i.d.,5 μm);流动相为乙腈：水(体积比为 50：50)，流速为 1.0mL/min；检测波长为 220nm；柱温为 25℃；进样量为 10 μL。

### 3.2.3 标准溶液的配制

准确称取糠酸、糠醇、糠醛各 50mg，分别用流动相溶解并定容至 50mL，得 1g/L 的标准溶液，分别取糠酸、糠醇、糠醛的标准溶液各 10ml，分别用流动相定容至 50mL，得到 200mg/L 的混合溶液，稀释成不同质量浓度的系列标准溶液，按上述色谱条件依次分析各标准溶液。

### 3.2.4 样品的处理

糠醛氧化制备糠酸的反应液，每隔 10min 取样一次，经过  $1 \times 10^{-4}$  mol/L 硫酸酸化至中性后，过 0.45 μm 的滤膜，然后取 0.05mL 用流动相稀释至 50mL。供色谱测定。

## 第三节 结果与讨论

### 3.3.1 实验结果

在最佳实验条件下，混合标准溶液中 3 种组分在 4min 内完全分离，其色谱图见图 3.1：  
(第一个峰为糠酸、第二个为糠醇、第三个为糠醛)

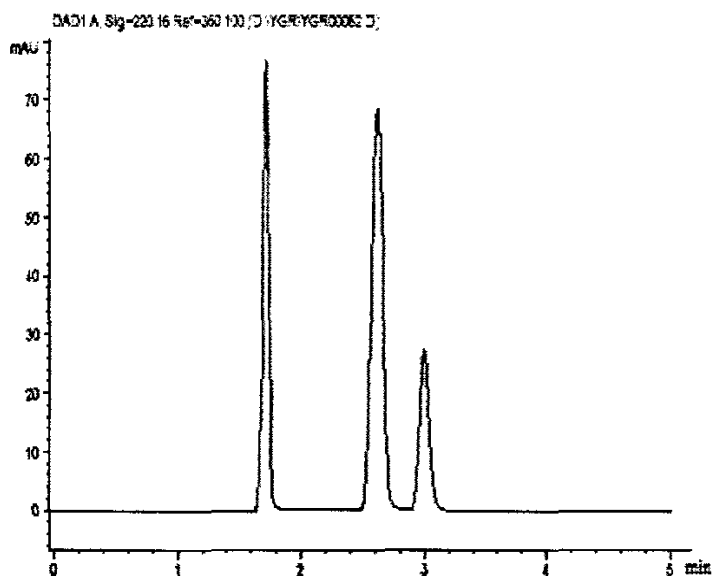


图 3.1 糠酸糠醇糠醛混合标准溶液的 HPLC 图谱

Fig 3.1 HPLC spectrum of the mixed standard solution of furoic acid  
and furfuryl alcohol and furfural

### 3.3.2 流动相的选择

分别试验了不同配比的甲醇-水体系和乙腈-水体系，经过试验，甲醇-水体系需严格控制 PH，稍有偏差则达不到分离目的，选乙腈-水体系为流动相可达到分离目的。流动相流速定为 1.0mL/min 时，改变流动相中乙腈与水的比例时发现，当乙腈与水的比例大于 50:50 时，糠醛和糠醇的峰部分重叠，分离效果不好，乙腈比例越大，重叠的越厉害；当乙腈与水的比例小于 50:50 时，三种物质能够完全分离，但是糠酸的峰形不好，当乙腈与水的比例等于 50:50 时，三种物质分离完全，而且糠酸的峰形较好。因此选择体积比为 50:50 乙腈与水体系作为流动相。

### 3.3.3 精密度和回收率实验

应用本法对同一个样品平行测定 9 次，其实验结果如表 3.1 所示：

表 3.1 精密度实验结果

Table 3.1 The experiment results of precision

实验 序号	测得值(mg/l)			平均值			RSD		
	糠酸	糠醇	糠醛	糠酸	糠醇	糠醛	糠酸	糠醇	糠醛
1	555.5	908.3	336.1	555.1	908.2	336.9	0.87%	0.66%	0.43%
2	555.9	908.3	337.2						
3	555.8	907.8	336.7						
4	555.6	907.6	336.9						
5	554.2	908.0	336.5						
6	554.6	908.2	337.5						
7	554.0	908.1	337						
8	556.1	908.0	337.2						
9	554.0	909.9	336.9						

由表 3.1 知道糠酸、糠醇和糠醛测定结果的相对标准偏差 (RSD) 分别为 0.87%；0.66%；0.43%，因此，高效液相色谱法测定糠酸、糠醇和糠醛含量具有很高的精密度。

用标准加入法进行回收率试验，分别向样品中加入 10mg、20mg、50mg 的糠酸、糠醇和糠醛的混合标准溶液，按第 3.2.4 步骤处理后进样检测，其实验结果如表 3.2 所示：

表 3.2 回收率实验结果

Table 3.2 The results of recovery test

实验序号		1	2	3	4	5
样品 (mg/l)	糠酸					
	糠醇	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5
	糠醛					
加入标准 (mg/l)	糠酸					
	糠醇	10	20	50	50	50
	糠醛					
测定值 (mg/l)	糠酸	20.65	30.86	61.5	61	61
	糠醇	20.36	30.5	59.75	59.75	59



	糠醛	20.03	29.7	58	58	58
回收率/%	糠酸	101.5	101.8	102	101	101
	糠醇	98.6	100	98.5	98.5	97
	糠醛	95.3	96	95	95	95

由表 3.2 知道糠酸平均回收率为 101.46%，糠醇平均回收率为 98.52%，糠醛平均回收率为 95.26%。

### 3.3.4 标准曲线和线性范围

分析按操作 3.2.3 配制的各标准溶液，以质量浓度 C (mg/L) 为横坐标，峰面积为纵坐标进行线性回归，糠醇、糠醛和糠酸的工作曲线分别如图 3.2、图 3.3 和图 3.4 所示：

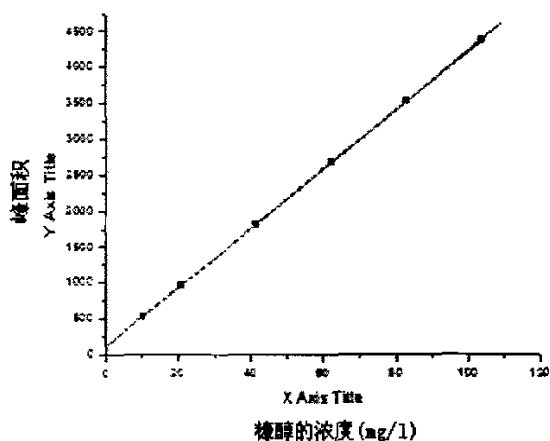


图 3.2 糠醇的工作曲线

Fig3.2 The pursuit curve of furfuryl alcohol

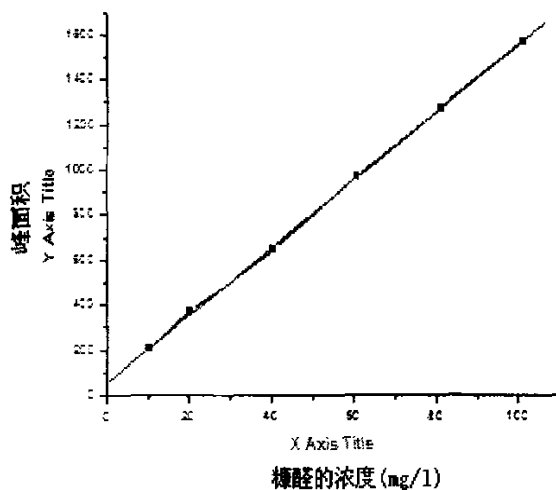


图 3.3 糠醛的工作曲线

Fig3.3 The pursuit curve of furfural

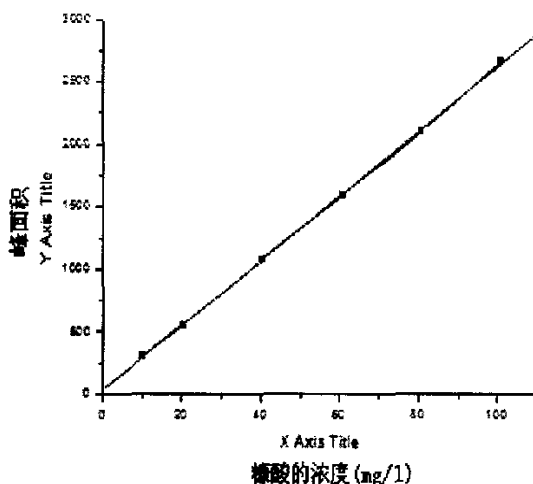


图 3.4 糠酸的工作曲线

Fig3.4 The pursuit curve of furoic acid

糠酸的线性回归方程为： $Y=30.62+25.98X$  ( $r=0.99989$ )；糠醇的线性回归方程为： $Y=97.89+41.23X$  ( $r=0.99999$ )；糠醛的线性回归方程： $Y=52.10+14.98X$  ( $r=0.99988$ )。糠酸、糠醇、糠醛的线性范围为  $0.4\sim 200\text{mg}$ 。检出限( $S/N=3$ )分别为： $0.101, 0.042, 0.406\text{mg/L}$ 。

### 3.3.5 样品分析

采用本法对糠醛氧化制备糠酸的反应过程进行分析，跟踪反应进程，优化反应条件，控制转化率，以便改进反应条件，提高糠酸收率。对按照操作 3.2.4 处理过的样品进行色谱分析，在同一反应条件下，反应时间对糠酸收率的影响色谱数据见表 3.3，部分样品的色谱图如图 3.5 所示：

表 3.3 反应时间对糠酸收率的影响

Table3.3 The effect of reaction time on the yields of furoic acid

实验序号	1	2	3	4	5	6
反应时间/min	加料完毕	10	20	30	40	50
糠酸收率 / %	51.0	79.0	78.0	76.1	73.3	69.8

由表 3.3 可以看出，10min 时糠醛已经反应完全，此时糠酸和糠醇的质量浓度分别为  $129.46$  和  $35.44\text{mg/L}$ 。本方法用于糠醛氧化制备糠酸工业生产过程的分析检测，效果良好。

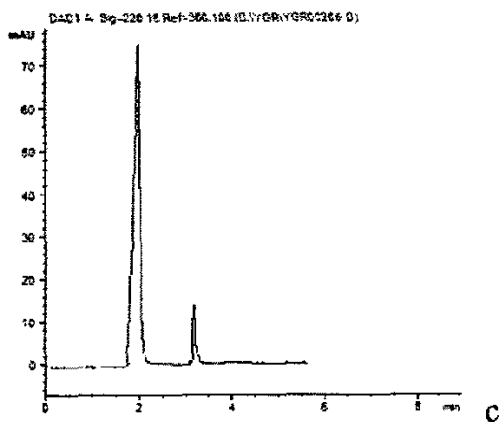
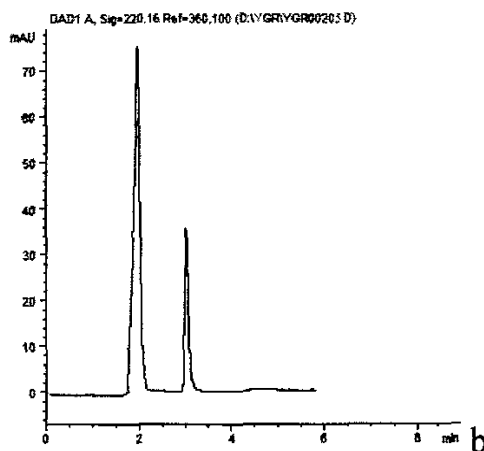
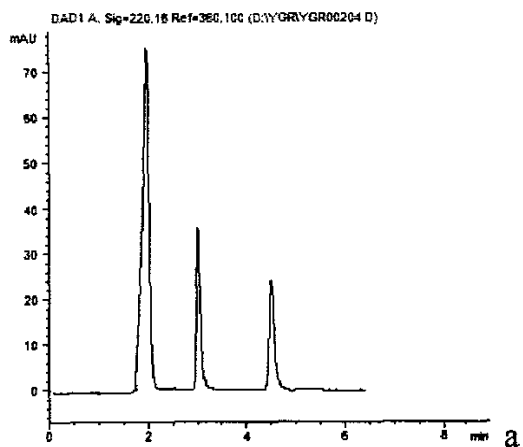


图 3.5 样品的高效液相色谱图

Table3.5 HPLC spectrums of the sample

(a 为糠醛刚滴加完毕时的样品色谱图 b 为反应 10min 时的色谱图 c 为最佳条件下的色谱图

第一个峰为糠酸，第二个峰为糠醇)

## 第四节 小 结

本文提出了反相高效液相色谱法 (HPLC) 同时测定糠酸、糠醇和糠醛的新方法, 采用 C<sub>18</sub> 色谱柱, 流动相为乙腈: 水=50:50 (体积比); 流速为 1.0mL/min; 检测波长为 220nm; 柱温为 25℃。在 4min 内可以将三种组分完全分离。糠酸、糠醇、糠醛检出限 (S/N=3) 分别为: 0.101、0.042、0.406mg/L。平均回收率分别为 101.46%、98.52%、95.26%。相对标准偏差 (RSD) 分别为 0.87%、0.66%、0.43%。

## 第四章 糠酸糠酯的合成

### 第一节 主要仪器和试剂

#### 4.1.1 主要仪器

FST-40 型红外光谱仪(KBr 压片)	美国伯乐公司
Bruker-AV-400 型核磁共振仪(内标为 TMS)	美国 Aligent 公司
2W 型阿贝折光仪	上海光学仪器厂

#### 4.1.2 主要试剂

糠酸	自制
糠醇(化学纯)	上海亭新化学试剂厂
二氯亚砷	无锡市展望化工试剂有限公司
缚酸剂(氧化钙和碳酸钠)	自制
碳酸钠	北京金欧亚科技发展有限公司
氯化钠	开封化学试剂总厂
无水硫酸钠	开封化学试剂总厂
苯	青岛邦尼化工有限公司

### 第二节 糠酸糠酯的合成

#### 4.2.1 糠酰氯的制备<sup>[89.90]</sup>

向配有回流冷凝管、温度计的 250ml 的三颈烧瓶中,加入 25g(0.22mol)2-呋喃甲酸和 65g(0.55mol)氯化亚砷的混合物,回流冷凝管的上部连接装有氯化钙的球形干燥管,球形干燥管与气体吸收装置相连,将三颈瓶放入 90℃ 的恒温水浴锅中加热回流 1h,此时,不再有气体放出,停止反应,改蒸馏装置,先蒸出过量的二氯亚砷,再收集 173~174℃ 的馏分,

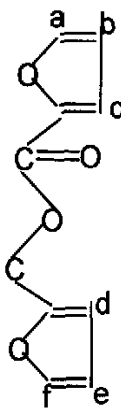
即得到无色透明的呋喃甲酰氯，即糠酰氯产品。阿贝折光仪测得其折光率为： $n_D^{20}=1.5310$ 。

### 4.2.2 糠酸糠酯的制备

在干燥的装有温度计、滴液漏斗、回流冷凝管（管口连接有装有无水氯化钙的干燥管）和电动搅拌器的 250ml 的四颈烧瓶中，依次加入研细的 0.14 mol 氧化钙、40ml 苯、0.14 mol 糠醇和 0.01 mol 碳酸钠，60℃水浴加热，在充分搅拌下慢慢滴入 0.1 mol 用上述方法制备的糠酰氯，滴完大约 30min，温度保持在 60℃回流 2h。冷却后过滤去固体物，并用少量苯浸取固体，将滤液倾入 100ml 冰水中，分出苯层后，水层用 60ml 苯分三次萃取，合并有机层，依次用 10%（质量分数）的碳酸钠溶液、饱和食盐水溶液洗涤至中性，无水硫酸钠干燥，蒸出苯后，收集 164~165℃的馏分，得无色透明清亮液体，产率为 81%。其红外光谱以及核磁共振氢谱数据如表 4.1 所示：

表 4.1 糠酸糠酯的红外及核磁数据

Table4.1 The spectrum data of furfuryl furoate

化合物名称	化合物结构	IR $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$	$^1\text{HNMR}, \delta/\text{ppm}$
糠酸糠酯		3144, 3126. $\nu\text{C-H}$ 1720, $\nu\text{C=O}$ 1603, 1580, 1570, 1502, 1474, 1397. $\nu\text{C=C}$ 1295, 1231, 1178, 1152, 1110, 1076, 1015. $\nu\text{C-O-C}$	5.28 (s,2H,CH <sub>2</sub> ); 6.36 (q,1H,H <sub>c</sub> ); 6.47 (m,2H,H <sub>b</sub> ,H <sub>d</sub> ); 7.18 (d,1H,H <sub>e</sub> ); 7.42 (d,1H,H <sub>f</sub> ); 7.55 (d,1H,H <sub>a</sub> ).

## 第三节 结果与讨论

### 4.3.1 缚酸剂用量的选择

按照实验操作 4.2.2，改变缚酸剂中氧化钙和碳酸钠的摩尔比（用 A 表示），别的操作

都不变, 实验结果如表 4.2 所示:

表 4.2 氧化钙和碳酸钠的摩尔比对收率的影响

Table4.2 The effect of the molar ratio of calcium oxide and sodium carbonate on the yields of furfuryl

实验序号	furoate					
	1	2	3	4	5	6
氧化钙和碳酸钠的摩尔比	1: 10	1: 1	10: 1	14: 1	20: 1	30: 1
糠酸糠酯收率 / %	46.7	50.0	53.8	81.0	76.9	54.2

由表 4.2 可以看出, 碳酸钠的用量过高, 糠酸糠酯的收率太低; 当氧化钙与碳酸钠的摩尔比为 14: 1 时, 糠酸糠酯的收率最高, 氧化钙的含量继续提高, 糠酸糠酯的收率反而下降。这可能是因为加入的碳酸钠太多, 不仅中和了反应生成的盐酸, 同时也中和了反应物糠酰氯。因此, 我们选择氧化钙和碳酸钠的摩尔比为 14: 1。

### 4.3.2 反应时间对收率的影响

按照实验操作 4.2.2, 改变反应时间, 别的操作都不变, 实验结果如表 4.3 所示:

表 4.3 反应时间对糠酸糠酯收率的影响

Table4.3 The effect of reaction time on the yields of furfuryl furoate

实验序号	1	2	3	4	5
反应时间/h	1	2	3	4	5
收率 / %	64.5	81.0	82.3	80.5	74.0

由表 4.3 可以看出, 随着反应时间的增加, 糠酸糠酯的收率不断提高, 当反应到一定时间后, 糠酸糠酯的收率变化不再明显, 甚至有所下降。这可能是因为反应时间加成, 糠醇的树脂化反应也随着增多, 从而使产率有所下降。因此, 我们选择反应时间为 2h。

### 4.3.3 反应温度对收率的影响

按照实验操作 4.2.2, 改变反应温度, 别的操作都不变, 实验结果如表 4.4 所示:

表 4.4 反应温度对收率的影响

Table4.4 The effect of reaction temperature on the yields of furfuryl furoate

实验序号	1	2	3	4	5
反应温度 / °C	40	50	60	70	80
收率 / %	62.5	70.8	81.0	75.4	54.8

由表 4.4 可以看出, 反应温度提高, 糠酸收率增加, 当反应温度为 60°C 时, 糠酸糠酯的收率最高, 反应温度继续增加, 糠酸糠酯的收率反而下降, 而且反应液的颜色明显加深, 这可能是因为在较高的温度下, 糠醇的树脂化程度加大。因此, 我们选择反应温度为 60 °C。

#### 4.3.4 糠酰氯与糠醇的摩尔比对收率的影响

按照实验操作 4.2.2, 改变糠酰氯与糠醇的摩尔比, 别的操作都不变, 实验结果如表

4.5 所示:

表 4.5 糠酰氯与糠醇的摩尔比对收率的影响

Table4.5 The effect of the molar ratio of  $\alpha$ -Furoyl chloride and furfuryl alcohol on the yields of furfuryl

	furoate					
实验序号	1	2	3	4	5	6
摩尔比	1: 1	1: 1.3	1: 1.4	1: 1.5	1: 2	1: 3
收率 / %	68.1	76.9	81.0	81.0	80.5	77.2

由表 4.5 可以看出, 当糠酰氯与糠醇的摩尔比增大时, 糠酸糠酯的收率提高, 当糠酰氯与糠醇的摩尔比为 1: 1.4 时, 糠酸糠酯收率最高, 继续增大糠酰氯和糠醇的摩尔比, 反应收率不再提高, 甚至有所下降。因此, 我们选择糠酰氯与糠醇的摩尔比为 1: 1.4。

#### 4.3.5 溶剂用量对收率的影响

按照实验操作 4.2.2, 改变溶剂苯的容量, 别的操作都不变, 实验结果如表 4.6 所示:

表 4.6 溶剂用量对收率的影响

Table4.6 The effect of the dosage of solvent on the yields of furfuryl furoate



实验序号	1	2	3	4	5
溶剂用量 / ml	20	30	40	50	60
收率 / %	56.6	70.9	81.0	78.9	61.2

由表 4.6 可以看出, 当溶剂苯的用量增加时, 糠酸糠酯的收率明显提高, 当苯的用量为 40ml 时, 糠酸糠酯的收率最大, 再增大溶剂苯的用量, 糠酸糠酯的收率反而会下降, 这可能是因为, 溶剂的量太小, 反应物不能充分接触, 反应收率低; 溶剂量太大, 反应物的浓度降低, 反应不完全。因此, 我们选择溶剂苯的用量为 40ml。

#### 4.3.6 糠酰氯滴加速度对收率的影响

按照实验操作 4.2.2, 改变糠酰氯的滴加速度, 别的操作都不变, 以时间为横坐标, 以糠酸糠酯的收率为纵坐标作图, 结果如图 4.1 所示:

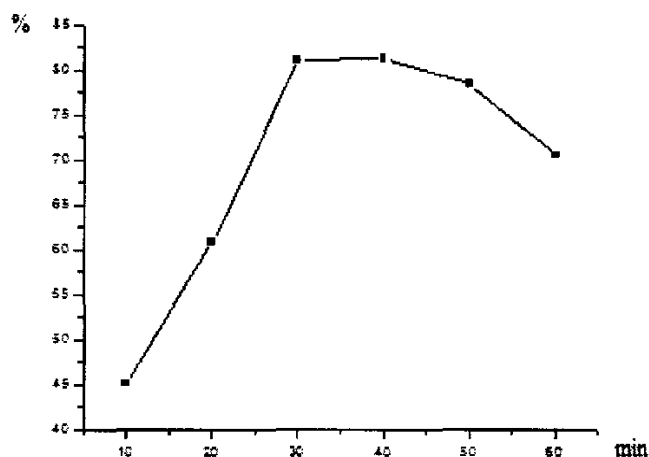


图 4.1 糠酰氯的滴加速度对糠酸糠酯收率的影响

Fig4.1 The effect of speed of adding  $\alpha$ -Furoyl chloride on the yields of furfuryl furoate

由图 4.1 可以看出, 糠酰氯滴加的越快, 糠酸糠酯的收率越低, 当糠酰氯在 30min 内滴加完毕时, 糠酸糠酯的收率最高, 滴加速度减慢, 糠酸糠酯的收率不再增加, 甚至有下降的趋势, 这可能是因为糠酰氯滴加太快, 使溶液的酸性太强, 而糠醇中含有呋喃环, 呋喃环不稳定, 在酸性条件下极易开环聚合成为树脂, 所以糠酸糠酯的收率很低, 但是滴

加速度太慢时，溶液中的糠醇在高温下易氧化使糠酸糠酯的收率降低，因此，我们选择糠酰氯在 30min 内滴加完毕。

## 第四节 小结

本文主要首次采用氧化钙和碳酸钠作缚酸剂，制备糠酸糠酯，该方法无需加入催化剂，通过实验得出了制备糠酸糠酯的最佳工艺条件：在缚酸剂（氧化钙与碳酸钠摩尔比为 14:1）作用下，用 40ml 苯作溶剂，糠酰氯与糠醇的摩尔比为 1: 1.4 时，在 60℃水浴下加热回流 2h，糠酸糠酯的收率高达 81%。

## 第五章 结论

1 对糠醛氧化制备糠酸的反应条件进行了深入的研究。首次采用纳米氧化铜作催化剂制备糠酸，当纳米氧化铜采用水热晶化法制备时，磁力搅拌、在马弗炉中 500℃活化 3h 后自然冷却，其催化性能最好。同时得出了糠醛氧化制备糠酸的最佳工艺条件：当糠醛用量为 9.6g，氢氧化钠与糠醛的摩尔比为 1:1 时，得出最佳反应条件为：反应温度 60℃，纳米氧化铜为 3g，碱的浓度为 40%，反应时间 10min。在反应器中预先加入 2.5%的氢氧化钠溶液，同时滴加糠醛和 40%的氢氧化钠溶液，滴加完毕大约 5min，收率可高达 92%。催化剂重复使用三次，其催化性能依然良好。

2 本文提出了反相高效液相色谱法 (HPLC) 同时测定糠酸、糠醇和糠醛的新方法，采用 C<sub>18</sub> 色谱柱，流动相为乙腈:水=50:50 (体积比)；流速为 1.0mL/min；检测波长为 220nm；柱温为 25℃。在 4min 内可以将三种组分完全分离。糠酸、糠醇、糠醛检出限 (S/N=3) 分别为：0.101、0.042、0.406mg/L。平均回收率分别为 101.46%、98.52%、95.26%。相对标准偏差 (RSD) 分别为 0.87%、0.66%、0.43%。该方法用于糠醛氧化制备糠酸的生产过程中，跟踪反应，效果良好。

3 首次采用氧化钙和碳酸钠作缚酸剂，制备了糠酸糠酯。该方法无需加入催化剂，通过实验得出了制备糠酸糠酯的最佳工艺条件：在缚酸剂 (氧化钙与碳酸钠摩尔比为 14:1) 作用下，用 40ml 苯作溶剂，糠酰氯与糠醇的摩尔比为 1:1.4 时，在 60℃水浴下加热回流 2h，糠酸糠酯的收率高达 81%。

## 参考文献

- [1] 荣耕. 糠醛系列产品的开发. 精细化工原料及中间体. 2003, (12): 20~26.
- [2] 王积涛, 胡青眉, 张宝申等. 有机化学. 天津: 南开大学出版社. 1993, 336.375.622.
- [3] 徐克勋主编. 精细有机化工原料及中间体手册. 北京: 化学工业出版社. 1998, 4-1, 4-7.
- [4] 章思规主编. 实用精细化学品手册(有机卷)下. 北京: 化学工业出版社. 1998, 1392.
- [5] Morrison, Boyd. 贺孝雍译. 有机化学. 北京: 晓园出版社出版. 1983, 1553.
- [6] 刑其毅, 徐瑞秋, 周政等. 基础有机化学(下册). 北京: 高等教育出版社(第二版), 871.
- [7] 颜廷良, 王德龙. 糠醛的生产及应用, 辽宁化工, 2002, 31(1): 36~37.
- [8] 陈军. 糠醛生产技术进展. 贵州化工. 2005, 30(2): 6~8.
- [9] 任鸿均. 我国糠醛工业的未来. 化工科技市场. 2001, (11): 12~15.
- [10] 雷依庆等. 糠醛生产的现状和发展趋势. 山西化工. 1992(2): 19~23.
- [11] 陈敏为, 甘礼雅. 有机杂环化合物. 北京: 高等教育出版社. 1990, 25.
- [12] 王箴. 化工辞典(第二版). 北京: 化学工业出版社. 1979, 746.
- [13] 袁开基, 夏鹏. 有机杂环化学. 北京: 人民卫生出版社. 1984: 26~28.
- [14] Funk Kenneth W, Lundell Edwin O, Miller Robert B et al. Process and intermediates for the synthesis of LHRH antagonists. [P]. US: 5710246. 1998.
- [15] Funk Kenneth W, Lundell Edwin O, Miller Robert B et al. Process and intermediates for the synthesis of LHRH antagonists. [p].US: 5710247. 1998.
- [16] Manoury PM. 4-Amino-6,7-dimethoxyquinazol-2-yl-alkylenediamine.[p]. US: 4315007. 1982.

- [17] Patrice CB, Haydn WR Williams. Synthesis of optically active 2-tetrahydrofuran derivatives. Can J Chem. 1983,61:1383~1386.
- [18] 张永志. 盐酸阿夫唑嗪的合成. 中国医药工业杂志. 2001, 32 (7): 289~291.
- [19] 马玉卓, 刘鹰翔, 张斯英. 抗高血压和良性前列腺肥大药盐酸特拉唑嗪的合成. 中国药物化学杂志. 1998, 8 (4): 296~298.
- [20] 李浙齐, 丁云杰, 姜文凤. Pd-Ni / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上  $\alpha$ -呋喃甲酸加氢反应研究. 分子催化. 2005, 19 (2): 131~135.
- [21] 熬志勇. 负载型催化剂上  $\alpha$ -呋喃甲酸加氢反应研究. 大连理工大学硕士学位论文. 2005, 2~3.
- [22] 张美. 糠醛临氢脱羰制呋喃催化反应研究. 大连理工大学硕士学位论文. 2002, 2.
- [23] 徐克勋主编. 精细有机化工原料及中间体手册. 北京: 化学工业出版社. 1998. 4-9.
- [24] 兰州大学, 复旦大学化学系有机化学教研室编. 有机化学实验. 北京: 高等教育出版社. 212~213.
- [25] 陈霄榕, 王爱菊, 卢学英等. Cu-Zn-Al 催化剂上糠醛气相加氢制糠醇的研究. 化工进展. 2001, (5): 40~42.
- [26] 柴伟梅, 骆红山, 李和兴. 不同溶剂体系制备的 Co-B 催化剂应用于糠醛选择性加氢制备糠醇. 上海师范大学学报 (自然科学版). 2005, 34 (2): 87~90.
- [27] 骆红山, 庄莉, 李和兴. 超细 Ni-B 非晶态合金催化糠醛液相加氢制备糠醇. 分子催化. 2002, 16 (1): 49~53.
- [28] 张竞. 国内糠醛催化加氢制糠醇催化剂研究进展. 河北化工. 2002 (2): 1~3.
- [29] 乐治平, 黄艳秋, 代丽丽. 海泡石负载 Cu 催化糠醛气相加氢制糠醇反应. 分子催化. 2005, 19 (1): 69~71.

- [30] 王坤院, 吴静, 刘锐等. 糠醛常压气相加氢制糠醇反应动力学. 沈阳化工学院学报. 2004, 18 (3): 185~188.
- [31] 王爱菊, 陈霄榕, 康慧敏. 糠醛加氢制糠醇催化剂研究进展. 化工时刊. 2000 (5): 6~8.
- [32] 王爱菊, 陈霄榕, 雷翠月等. 糠醛气相加氢制糠醇催化剂的研制. 工业催化, 2000, 8 (5): 25~28.
- [33] 张丽荣, 张明慧, 李伟等. 糠醛气相加氢制糠醇新型催化剂. 石油化工. 2003, 32 (4): 329~332.
- [34] 周红军, 赵修波, 蒋新. 糠醛液相加氢生产糠醇催化剂的失活研究. 工业催化. 2004, 12 (10): 18~21.
- [35] 王美涵, 周焕文, 徐杰等. 新型 Cu 催化剂在糠醛加氢制糠醇反应中的研究. 辽宁师范大学学报 (自然科学版) 2001, 24 (4): 383~385.
- [36] 沈静茹, 雷灼霖, 陆俭洁等. 新型  $\beta$ -环糊精衍生物催化糠醛制糠酸. 化学研究与应用. 1998, 10 (5): 543~546.
- [37] 胡惟孝, 杨忠愚. 有机化学制备手册. 天津: 天津科技翻译出版公司, 1994, 448-451.
- [38] 王远正. 2-呋喃甲醛的合成方法. 化学世界, 1984, (11): 408.
- [39] 廖松, 张红, 杨辉荣. 相转移催化糠醛歧化反应的研究. 华南师范大学学报 (自然科学版). 1999, (1): 79~83.
- [40] 陈小原\*, 方红云, 方学理等.  $\alpha$ -呋喃甲酸制备方法的改进. 2000, (1): 21~23.
- [41] 郭也平, 钱崇杰. 糠醛间接电氧化制糠酸. 上海科技大学学报. 1993, 16 (1): 107~111.
- [42] 孙道兴, 高华. 制备 2 呋喃甲酸的新方法. 青岛大学学报. 2001, 16 (3): 60~61.

- [43] 兰州大学、复旦大学化学系有机化学教研室. 有机化学实验. 北京: 人民教育出版社, 1979, 251~252.
- [44] 魏缙志, 赵春禄. 新的糠酸工业合成法的研究. 山西大学学报, 1985, (3): 102~103.
- [45] 黄小凤, 李晓东, 李中林. 杂环类香料的现状与展望. 化学通报. 1995, (8): 1~16.
- [46] 李和, 李佩文, 余振华编译. 食品香料化学. 北京: 中国轻工业出版社. 1992, 4~14.
- [47] 李美松, 马文展. 以糠醛为原料的精细化工产品开发与应用前景. 湖北化工. 1996 (6): 6.
- [48] 何坚主编. 香料化学与工艺学. 北京: 化学工业出版社. 1995, 479.
- [49] 王学松, 纪延光. 糠酸乙酯合成的初步探讨. 淮海工学院学报. 2002, 11 (1): 42~44.
- [50] 黄小俊, 唐建. 糠酸甲酯的合成研究. 化工技术与开发. 2003, 32 (1): 7~9.
- [51] 李洪仁, 刘军. 呋喃甲酸异戊酯的合成及研究. 辽宁化工. 1998, 27 (3): 156~157.
- [52] 孙宝国, 张显卫. 糠酸酯类香料合成的研究. 北京轻工业学院学报. 1993, 11 (1): 34~36.
- [53] 杨辉荣, 张静, 张红. 食用香料糠酸酯的催化合成研究. 广东化工. 1999, (2): 46~47.
- [54] 李洪仁, 赵玉芬. 浓硫酸过氧化氢催化合成糠酸甲酯. 沈阳化工. 1997, 26 (3): 35~36.
- [55] 陈小原, 方红云, 方学理等. 氧化亚锡催化合成呋喃甲酸正丙酯. 吉首大学学报 (自然科学版). 2001, 22 (1): 69~70.
- [56] 姚立红, 苏长安, 陈新等.  $\alpha$ -呋喃甲酸烷基酯类香料的合成. 精细化工. 1997,

- 14 (6): 29~32.
- [57] 汪朝阳. 国内呋喃环香料合成研究. 广州化工. 2001, 29 (1): 13~16.
- [58] 李和. 食品香料化学—杂环化合物. 北京: 中国轻工业出版社. 1992.
- [59] 夏诤南, 王文君. 香料和香精. 上海: 上海科技出版社. 1998.
- [60] 陈煜强, 刘幼君. 香料产品开发与应用. 上海: 上海科技出版社. 1994.
- [61] 徐翠莲, 宁爱民, 罗伟等. 糠酸乙酯合成的初步研究. 河南农业大学学报. 2000, 34 (2): 154~156.
- [62] 汪朝阳, 王瑞香, 梁陈生等. 香料糠酸甲酯的新法合成与表征. 精细化工. 2002, 19 (4): 198~200.
- [63] 魏荣宝, 梁娅, 周为民等. ZSM-5 催化合成糠酸酯的研究. 精细石油化工. 1995, (1): 38~39.
- [64] 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. 精细化工. 1999, 16 (2): 19~21.
- [65] 高鸿宾主编. 有机化学. 北京: 高等教育出版社. 2003, 471~473.
- [66] 张维成, 孙宝国, 徐理阮. 糠酸和糠醇酯类香料的研究. 精细化工. 1994, 11 (6): 19~22.
- [67] 王辉, 陈孝云, 何惠慧. 糠酸糠酯的合成研究. 化学试剂. 2005, 27 (8): 477~478.
- [68] 刘利国, 杨景林.  $\alpha$ -呋喃丙烯酸系列酯类香料的合成. 黑龙江大学自然科学学报. 2002, 19 (2): 87~90.
- [69] 济南市轻工研究所编译. 合成食用香料手册. 北京: 中国轻工业出版社, 1986, 460~431.
- [70] 沈建平, 姚方迪. 新型香料—丙酸糠醇酯的合成. 食品工业. 1992, (5): 35.
- [71] 姚立红, 苏长安, 邓敏, 等.  $\alpha$ -呋喃甲醇羧酸酯的合成研究. 精细化工, 1999,



- 16 (1) : 16—19.
- [72] 厉连斌, 刘秀娟, 王歌云等. 丙酸糠醇酯的合成研究. 江西教育学院学报 (自然科学版) 2002, 23 (3) : 39~31.
- [73] 刘秀娟, 王歌云, 厉连斌. 羧酸糠醇酯的合成研究. 化学世界. 2003, 44 (8) : 419~421.
- [74] 王歌云, 刘秀娟, 厉连斌. 香料丁酸糠醇酯的合成与表征. 精细化工, 2004, 21 (8) : 589~590
- [75] 黄小凤, 李晓东. 杂环类香料的现状与展望. 化学通报. 1995, 8: 1~16.
- [76] 杨学本, 薛静. 食用香料 2-乙酰基呋喃的合成. 天津化工. 1998, 2: 40~41.
- [77] 朱洪友, 袁谨. 2, 5-二甲基-3, 4-二乙酰基呋喃及其衍生物的合成. 云南化工. 1997, 2: 28~29.
- [78] 陈福泰, 罗运军, 多英全等. 纳米级碳酸铅在 NEPE 推进剂中的应用. 推进技术. 2000, 21 (1):
- [79] 陈沛, 赵凤起, 杨栋等. 纳米级金属粉对 GAP 热分解特性的影响. 推进技术. 2000, 21 (5):
- [80] 马凤国, 季树田, 吴文辉等. 纳米氧化铅为燃速推进剂的应用研究. 火炸药学报. 2000, 23 (2):
- [81] 邓鹏图, 田德余, 赵恂等. 超细  $\text{CaCO}_3$  对丁羟复合固体推进剂燃烧及工艺性能的影响. 推进技术. 1998, 19 (1):
- [82] 张汝冰, 李凤生. 复合纳米材料研究制备 (I). 火炸药学报. 1999, 22 (1):
- [83] 李上文, 赵凤起. 铜化合物作燃烧催化剂的固体推进剂的探索. 火炸药学报 (原兵工学报, 火化工分册) 1986, (1).
- [84] 张美英 纪红兵 王乐夫等. 纳米氧化铜用于温和条件下的异丙苯氧化研究. 化学通报. 2004, (1): 71~74.

- [85] 洪伟良, 刘剑洪, 陈沛等. 纳米 CuO 的制备及其对 RDX 热分解特性的影响. 推进技术. 2001, 22 (3): 254~257.
- [86] 罗元香, 路陆德, 刘孝恒等. 纳米 CuO 的制备及对  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  热分解的催化性能. 无机化学学报. 2002, 18 (12): 1211~1214.
- [87] 北京大学化学习有机化学教研室. 有机化学实验. 北京: 北京大学出版社. 1990, 32.
- [88] 姜聚慧, 石起增, 陈华军. 色谱, 2005, 23 (1): 110
- [89] 徐克勋主编. 精细有机化工原料及中间体手册. 北京: 化学化工出版社. 4-12.
- [90] 樊能延. 有机合成事典. 北京: 北京理工大学出版社. 1992, 85~86.

## 致 谢

本论文是在我的导师石起增副教授的精心设计和悉心指导下完成的。三年来，导师严谨的治学态度、灵敏开阔的思路、务实的科研作风将使我受益终生；导师在学业、科研和生活上给予我的关怀、指导和帮助，令我终生难忘。在我的心目中，导师不仅是治学严谨、博学多才的老师，更是我生活道路上正直、热心的领路人。在此，我衷心地向我的导师表示最诚挚的感谢和深深的祝福！在实验过程中环境教研室的周庆祥老师和姜聚慧老师也给予了我悉心指导和帮助，使我懂得了一些高效液相色谱方面的知识 with 操作技能，在此向他们表示诚挚的谢意和深深的祝福。

在论文的完成过程中，有机教研室的渠桂荣、李建平、王玉炉、李伟、胡志国、刘锦贵、时蕃、李公安等老师也给予了我热心的帮助，还得到了分析测试中心、资料室、仪器室、药品室的老师们以及辉县市泉西化工厂提供的支持和帮助。此外，我的同学、师姐和师弟也为我的论文提出了好的建议，在此一并向他们表示衷心的感谢！

同时，我也要感谢我的家人，三年硕士生活中，他们在生活上、精神上给予了我大力的支持和鼓励，使我有这样的机会和信心面对学习和生活的挑战。感谢所有曾经帮助过我的亲人和朋友！

杨光瑞

2006年5月

## 硕士期间发表及完成的论文

1. 石起增, 杨光瑞, 刘巧茹。木质素在人造板胶粘剂中的应用,《化工进展》, 2005, 24 (5): 502~505
2. 石起增, 杨光瑞, 刘巧茹。从头孢噻肟钠生产废渣中回收 2-巯基苯骈噻唑和三苯基氧磷,《化工环保》, 2005, 25 (6): 469~471。
3. 石起增, 杨光瑞, 刘巧茹。四对甲苯磺酸肌醇酯的合成,《河南师范大学学报》(自然科学版), 2005, 33(4): 87~89。。
4. 石起增, 杨光瑞, 刘巧茹。反相高效液相色谱法测定糠酸糠醇和糠醛,《分析试验室》, 2006, 24 (6): 22~23.
5. 石起增, 杨光瑞, 刘巧茹等。诺氟沙星生产中溴的循环使用研究,《环境科学与技术》录用
6. 石起增, 杨光瑞, 雷军峰。纳米氧化铜催化糠醛氧化制备糠酸, 审理中
7. 刘巧茹, 石起增, 董文举, 杨光瑞。由菲汀制取植酸钠及植酸的生产工艺研究,《河南师范大学学报》(自然科学版), 2004, 32 (4): 130-132
8. 刘巧茹, 董文举, 石起增, 杨光瑞。抑制型离子色谱法检测植物样品中的植酸根及磷酸根的含量,《色谱》, 2005, 23 (3): 302-304
9. 刘巧茹, 石起增, 董文举, 杨光瑞。高效离子色谱法检测植酸钠的水解率,《化学世界》, 2005, 46 (9): 519~520
10. 刘巧茹, 石起增, 董文举, 杨光瑞, 高效离子色谱法测定水杨酸,《分析科学学报》2006, 22 (3): 360~361

## 独创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得河南师范大学或其他教育机构的学位或证书所使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

签名：杨光瑞 日期：2006.06.24

## 关于论文使用授权的说明

本人完全了解河南师范大学有关保留、使用学位论文的规定，即：有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权河南师范大学可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。（保密的学位论文在解密后适用本授权书）

签名：杨光瑞 导师签名：[Signature] 日期：2006.06.24