

## 科教融合：水合物熔盐促进作用下柠檬酸三丁酯的合成研究用于科研创新训练教学

王景华\*, 于延新, 任衍彪, 王业胜

枣庄学院化学化工与材料科学学院, 山东 枣庄 277160

**摘要:** 科研创新训练是理工科专业本科生的一门必修课, 是对所学专业知识在科学研究中的综合运用, 因而在培养学生理论联系实际、科研课题的设计、独立进行分析问题和解决问题的能力方面具有重要作用。本文将水合物熔盐中柠檬酸三丁酯的合成研究应用于科研创新训练教学中, 引导学生从研究背景、课题的提出、课题的设计、分析方法的建立、实验过程研究、结果分析等方面进行了课题的整体设计研究。通过本课题的研究工作, 学生综合运用能力、分析问题解决问题的能力以及独立进行科研的能力显著提高, 达到了预期目标, 获得了水合物熔盐中柠檬酸三丁酯的最佳工艺条件和促进作用机理, 为工业化生产奠定了理论基础, 是教学和科研相互融合相互促进、值得推广的一种科研创新训练教学方式。

**关键词:** 水合物熔盐; 柠檬酸三丁酯; 科研创新训练

**中图分类号:** G64; Q6

## Integration of Science and Education: Investigation of Tributyl Citrate Synthesis under the Promotion of Hydrate Molten Salts for Research and Innovation Training

Jinghua Wang\*, Yanxin Yu, Yanbiao Ren, Yesheng Wang

College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Zaozhuang University, Zaozhuang 277160, Shandong Province, China.

**Abstract:** Research and innovation training is a compulsory course for undergraduate students in science and engineering disciplines, offering a comprehensive application of theoretical knowledge in scientific research. It plays a crucial role in developing students' abilities to bridge theory and practice, design research projects, and independently analyze and solve problems. This study applies the synthesis of tributyl citrate in hydrate molten salts to research and innovation training, guiding students through the entire process of project design, including research background, project proposal, experimental methodology, and result analysis. By conducting this research, students have demonstrated significant improvements in their comprehensive application abilities, problem-solving skills, and independent research capabilities, achieving the desired objectives. Moreover, the study has identified the optimal process conditions and promotion mechanism of tributyl citrate in hydrate molten salts, establishing a theoretical foundation for industrial production. This integration of teaching and scientific research serves as a mutually beneficial approach and deserves wider adoption in research and innovation training.

**Key Words:** Hydrate molten salt; Tributyl citrate; Research and innovation training

收稿: 2024-02-26; 录用: 2024-04-26; 网络发表: 2024-05-14

\*通讯作者, Email: wangjh720422@126.com

基金资助: 山东省自然科学基金(ZR2023MB134)

2015年国务院下发了《国务院办公厅关于深化高等学校创新创业教育改革的实施意见》，该意见要求高校要不断加强创新创业教育，提高高等教育质量、促进学生全面发展、推动毕业生创业就业，为服务国家现代化建设发挥重要作用，该实施意见进一步明确了创新创业教育的重要性。科研创新训练是大学创新创业教育的课程之一，也是理工科类专业的必修课之一，在培养大学生科研创新能力方面具有举足轻重的作用，同时科研创新训练也是对本科阶段所学理论知识和专业知识的综合运用，能够培养学生运用所学理论知识和专业知识独立分析问题和解决问题的能力，因此科研创新训练是大学教育的重要一环，在培养应用型人才方面尤为重要。

枣庄学院是一所以培养应用型人才为目标的本科院校，更注重学生实践能力的培养，因而将“科研创新训练”这门课作为集中实践必修课，安排在大学本科三年级第二学期，课程实行“一生一导师，一生一项目”的培养模式，以课题论文与答辩相结合的方式进行考核，将科研创新训练课真正落到实处，旨在培养学生的科研创新思维，强化学生的科研技能。本文以水合物熔盐中柠檬酸三丁酯的合成研究为主线，将其贯穿于大学生科研创新训练教学中，从课题研究背景、课题的提出、课题的设计、分析方法的建立、实验过程研究、结果分析等方面引导学生进行科研课题的研究工作。目的在于培养学生科研课题的设计、综合运用能力和分析问题解决问题的能力，以及学生独立进行科研创新的能力。教学工作主要从以下几方面展开。

## 1 课题研究的必要性

对于一个新的课题，学生可能无从下手，不明白为什么要做这个课题，作为指导老师首先要引导学生从课题的研究背景开始。以柠檬酸三丁酯的合成研究为例，首先以“柠檬酸、酯、合成”等为关键词查阅国内外文献，了解国内外研究现状，找出柠檬酸三丁酯合成工艺存在的问题。文献调研结果如下：

柠檬酸三丁酯为无毒无味的“绿色”环保塑料增塑剂<sup>[1]</sup>，具有相容性好、增塑效率高、无毒、易生物降解、挥发性小等优点<sup>[2]</sup>，可替代有毒有害的传统增塑剂邻苯二甲酸酯，广泛用作聚乙烯，聚氯乙烯，聚丙烯和各种纤维素树脂的增塑剂<sup>[3]</sup>。目前，柠檬酸三丁酯(TBC)的制备，通常采用浓硫酸、钛酸盐等做催化剂<sup>[4]</sup>，合成过程中丁醇易发生分子间脱水反应，且易碳化，因而产品颜色发黄，同时硫酸是一种强质子酸，不仅会影响产品品质，而且存在腐蚀设备、副产物多、环境污染、难重复利用等缺陷。因此探索一种绿色环保高效的TCB的合成方法符合国家的环保政策。

## 2 采用什么方法、工艺开展课题的研究工作

指导学生根据传统工艺存在的缺陷，以“酯化反应”为关键词查阅相关文献，寻找新的研究思路。文献调研发现，水合物熔盐(MSH)是水 and 无机盐按照一定的比例配制而成的无机离子液体，该体系中水含量小于完全配位阳离子所需<sup>[5]</sup>，因而强化了离子-水之间相互作用<sup>[6]</sup>，MSH表现出强的吸水性和脱水性、固有的酸性和能够增强质子活性等特性<sup>[7]</sup>，而且可以自发分相，这些特性对柠檬酸三丁酯的合成和分离是有利的，因而MSH在TCB的制备方面具有潜在的优势，从而找到课题的切入点。

## 3 实验前的准备工作

确定课题后，引导学生进行课题的准备工作：首先进行预实验，分析实验方案的可行性，确定方案可行后，进行研究方案的撰写、实验设备、所用试剂的准备以及分析方法的建立和数据分析软件的使用等。

### 3.1 实验设备的选择及实验用试剂

预实验成功后，首先要确定一个初步的研究方案，根据研究方案，进行实验仪器和试剂的准备工作。

### 3.1.1 所用试剂

柠檬酸一水合物(CA, AR)、对甲苯磺酸一水合物(PTS, AR)、正丁醇(BuOH, AR)、无水氯化钙(AR)、氢氧化钠(AR)、酚酞(AR)、氯化锌(AR)、氯化锂(AR)、溴化锂(AR)等。

### 3.1.2 实验装置

酯化反应是在装有冷凝管、温度计和机械搅拌的三口烧瓶中进行, 采用可控温的加热套进行加热。每次实验时首先称取一定量的盐和水配制MSH, 然后加入CA、醇、催化剂升温进行酯化反应。

## 3.2 分析方法的建立

进行课题研究首先要建立原材料、中间产物和产物的分析方法, 这是科研的“眼睛”, 没有正确的分析方法, 就失去了对实验结果评价的标准。引导学生从柠檬酸和柠檬酸三丁酯含量的测定两个思路去建立分析方法, 经查阅文献, 本课题采用酸碱滴定法分析CA的转化率, 由于反应生成的酯在水溶液中可能发生水解反应, 因此采用氢氧化钠乙醇标准溶液分析酸的含量, 分析样品时亦采用乙醇作溶剂。确定采用滴定分析方法后, 引导学生结合所学的分析化学的专业知识进行标准溶液的配制标定、指示剂的选择和滴定终点的确定。

### 3.2.1 氢氧化钠溶液的配制及标定

0.05 mol·L<sup>-1</sup> NaOH乙醇溶液的配制: 2.0 g NaOH固体加少量的乙醇溶解, 然后定容至1000 mL, 待标定。

滴定终点的确定及指示剂的选择:

准确称取0.1 g柠檬酸溶解于10.0 mL乙醇溶液中, 在电动搅拌作用下, 用0.05 mol·L<sup>-1</sup>的NaOH乙醇溶液进行滴定, 以酸度计测定了其pH值变化(图1)。

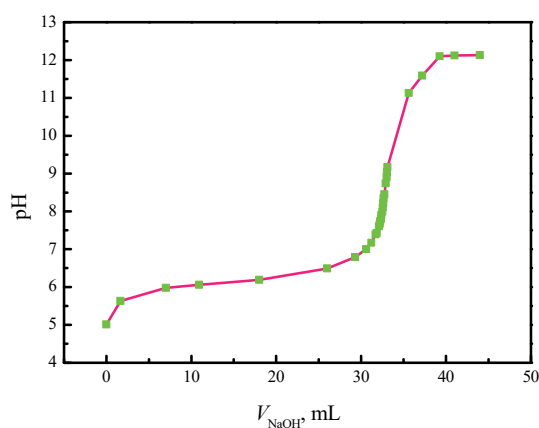


图1 CA溶液pH值随NaOH消耗量的变化

由图1可看出, CA乙醇溶液初始pH值约为5.0。随NaOH溶液的加入, pH值会逐渐升高, 但pH值在5.0–7.0范围内变化缓慢; 在pH值为7.0左右发生突跃, 并迅速升至9.0, pH值突跃范围为7.0–9.0, 酚酞的变色范围为pH = 8–10, 因此选用酚酞作为指示剂。

用分析天平准确称取0.5 g于105 °C烘干后的邻苯二甲酸氢钾基准试剂, 加入20 mL水溶解完全后, 滴加1–2滴酚酞指示剂, 用待标定的氢氧化钠溶液滴定至溶液变为浅粉色, 在30 s内不褪色, 即为终点, 同时做空白实验对比。

$$c_{\text{NaOH}} = \frac{m \times 1000}{204.22 \times (V_{\text{NaOH}} - V_{\text{空白}})} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

式中:  $m$  为邻苯二甲酸氢钾的质量, g;  $V_{\text{NaOH}}$  为消耗的NaOH溶液的体积, mL;  $V_{\text{空白}}$  为空白消耗的NaOH标准溶液的体积, mL。

### 3.2.2 相对酸度 $H_0$ 的测定

根据前期文献调研,水合物熔盐有促进质子化的作用,为进一步确定MSH的作用机理,引入了相对酸度作为表征手段。 $H_0$ 酸度测定:取10 mL容量瓶,加入1.0 mL 4-硝基苯胺溶液( $100 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ),然后用待测溶液定容<sup>[8]</sup>,紫外-可见分光光度计测定溶液吸光度 $A$ ,同时做空白(空白用去离子水定容),空白吸光度为 $A_0$ ,然后根据公式计算出相对酸度 $H_0$ 。

Hammett函数,  $H_0$ 使用以下等式计算:

$$H_0 = \text{p}K_{\text{a}}[\text{I}]_{\text{aq}} + \log \frac{[\text{I}]}{[\text{IH}^+]}$$

$$[\text{I}] = \frac{A}{A_0} \times 100$$

$$[\text{IH}^+] = 100 - [\text{I}]$$

其中  $\text{p}K_{\text{a}}[\text{I}]_{\text{aq}} = 0.99$ , 4-硝基苯胺浓度为  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

### 3.2.3 相关计算

酸的转化率( $X$ )和酯的产率( $Y$ )采用以下等式进行计算:

$$X = \frac{M_0 - M}{M_0} \times 100\%$$

$$Y = \frac{N}{N_0} \times 100\%$$

式中,  $M$ 和 $M_0$ 分别为某一时刻CA摩尔数和初始摩尔数;  $N$ 和 $N_0$ 分别为酯的实际生成摩尔数和理论生成摩尔数。

## 4 实验设计

为引导学生尽快制定出详细的实验方案,查阅参考类似的酯化反应的实验,进行实验设计。经学生与指导老师沟通,本实验确定从水合物熔盐的筛选、反应参数(温度、时间、自催化、催化剂的用量等)、反应的动力学、MSH的促进作用机理、催化剂和MSH重复使用、不同柠檬酸酯的合成等方面进行详细研究。

### 4.1 水合物熔盐的筛选

实验在CA 10.5 g和正丁醇14.8 g,  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 反应3 h,比较了不同的MSH· $3\text{H}_2\text{O}$ 中CA的转化情况(图2)。

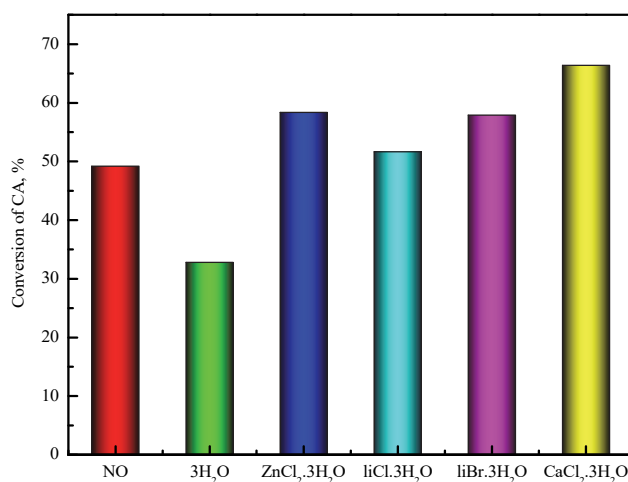


图2 水合物熔盐的筛选

反应条件: 10.5 g CA, 14.8 g BuOH, 在 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下与不同熔盐水合物反应3 h

从图2可看出：在无外加催化剂的情况下，CA与BuOH的酯化反应也可进行，反应具有自催化作用。水的加入降低了酸的转化率，溶剂MSH均不同程度地提高了CA的转化率，其顺序为： $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} > \text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} > \text{LiBr} \cdot 3\text{H}_2\text{O} > \text{LiCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，与水合物熔盐的酸度顺序基本一致<sup>[9]</sup>，这表明MSH自身的酸度对CA的酯化反应具有明显的促进作用。引导学生确定最佳MSH的原则：首先考虑酯化产率，其次考虑MSH的成本和稳定性。综合考虑以上因素， $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 中酸的转化率最高，达到了66.39%， $\text{CaCl}_2$ 廉价易得，腐蚀性较低，所以以下实验选择 $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 作为反应介质。

#### 4.2 反应参数对CA三丁酯产率的影响

实验进一步考察了有无 $\text{CaCl}_2$ 、有无催化剂、催化剂用量以及水合物熔盐结晶水量对TBC产率的影响(图3)。

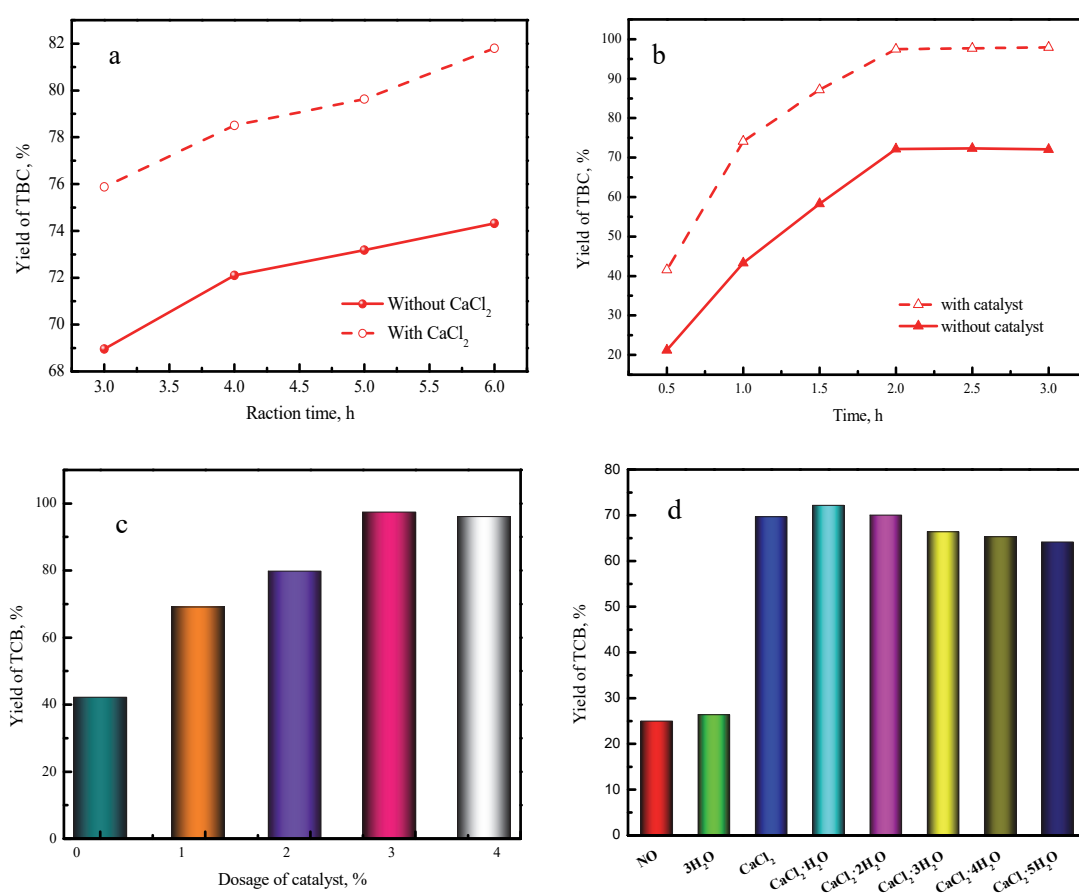


图3 反应参数对CA转化率的影响

反应条件：10.5 g CA, 14.8 g BuOH, (a)  $\text{CaCl}_2$  2.5 g, PTS 0.75 g, 80 °C; (b)  $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  2.5 g, PTS 0.75 g, 100 °C; (c)  $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  2.5 g, 100 °C, 3.0 h; (d) 2.5 g  $\text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  or water, 100 °C, 2.0 h

图3(a)可看出在催化剂对甲苯磺酸存在的条件下 $\text{CaCl}_2$ 的加入显著提高了TCB的产率，如反应进行到3.0 h时，TCB的产率由68.96%提高至75.88%。图3(b)表明催化剂对酯化反应有较大的促进作用，反应2.0 h时，催化剂的加入将TCB的产率从72.17%提高至97.44%，催化剂用量的研究表明，TCB的产率随催化剂用量的增加呈现先增后降的趋势，最佳用量为3.0% (图3(c))。

图3(d)的结果表明，尽管水的存在不利于酯化反应的正向进行，但是加入水的TCB产率要显著高于无水时，这是由于CA是固体，难以溶解于正丁醇中，水的加入不但可以溶解CA而且可以促进 $\text{H}^+$

的电离,从而有利于酯化反应的进行,MSH不但可以溶解CA,而且强的吸水性也促进了酯化反应的正向进行,随着结晶水量的增加,吸水性逐渐减弱,因而TCB的产率呈现先增后降的趋势,同时MSH的盐析效应使反应过程生成的酯快速分离也利于酯化反应的正向进行。

#### 4.3 不同温度下自酯化与水合物熔盐中催化酯化的比较

为了阐明PTS和MSH对酯化反应的促进作用,在有(无)催化剂+CaCl<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O情况下,实验比较了不同温度时TCB的产率随着反应时间的变化(图4)。

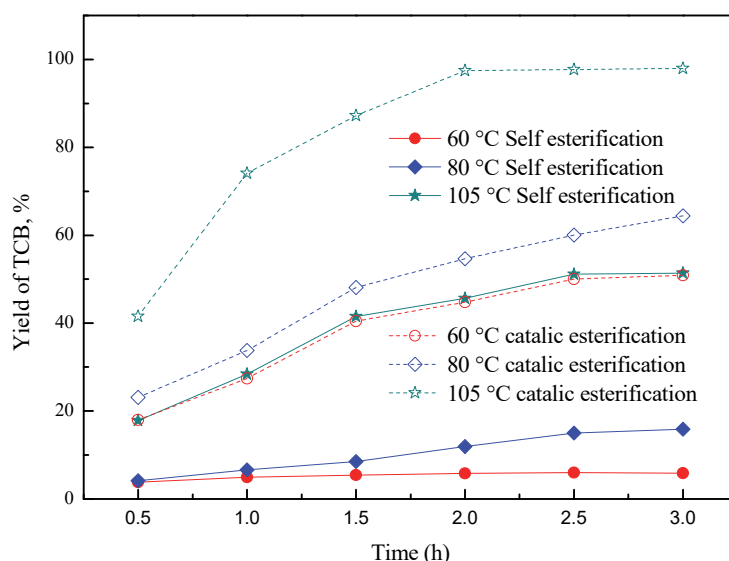


图4 不同温度下自催化与熔盐水合物中催化酯化的比较

反应条件: 10.5 g CA, 14.8 g BuOH, 2.5 g CaCl<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, 0.75 g PTS

从图4可看出,在没有外加催化剂和CaCl<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O的情况下,CA的酯化反应在60–105 °C的温度范围内非常缓慢,添加PTS和CaCl<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O以及提高反应温度都加快了反应速率,例如,TCB产率在60 °C时反应1.0 h仅为4.95%,而当温度升至105 °C时TCB产率提高至28.43%,加入PTS和CaCl<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O后进一步提高至74.12%。这些结果清楚地表明温度、催化剂和水合物熔盐在酯化反应中起着重要促进作用。以上结果足以证明MSH对酯化反应具有很强的促进作用,那么促进作用的机理是什么呢?引导学生以常规的酯化反应机理为立足点(水、吸水剂、增加体系酸值等)进行更深入的研究。

#### 4.4 水合物熔盐中柠檬酸酯化反应机理分析

为分析MSH对CA与正丁醇酯化反应的促进作用,实验进一步比较了CA与正丁醇的自酯化、催化酯化、吸水剂氯化钙的促进作用、CaCl<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O中的酯化反应和CaCl<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O中催化酯化(图5)。

从图5可看出,在没有催化剂和CaCl<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O的情况下,反应2.0 h,TCB产率仅为8.6%,说明CA与BuOH的自催化酯化反应很慢;催化剂的加入虽然加快了反应速率,但对平衡转化率的影响不大,反应2.0 h时也只有19.9%的TCB产率;CaCl<sub>2</sub>的加入显著提高了TCB产率至40.2%;有趣的是,尽管存在大量水,CA与BuOH在CaCl<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O中酯化获得了42.2%的TCB产率,在CaCl<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O+PTS的体系中,TCB产率进一步提高至54.6%。这些结果表明CaCl<sub>2</sub>、CaCl<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O和催化剂可以促进CA与BuOH的酯化反应。一个可能的原因是水的存在促进了CA电离释放出H<sup>+</sup>,CaCl<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O吸水 and 分相促进了酯化反应平衡正向移动。

为了进一步验证CaCl<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O对酯化的促进作用,实验测定了反应体系中CA的酸度、PTS酸度、CaCl<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O酸度以及CaCl<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O对体系相对酸度的影响(表1)。

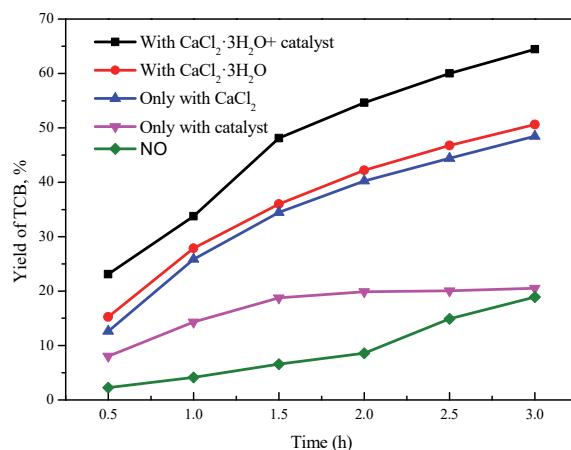


图5 不同条件下的酯化反应

反应条件: 10.5 g CA, 14.8 g BuOH, 2.5g CaCl<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, 0.75 g PTS, 80 °C反应

表1 柠檬酸和PTS在CaCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O相对酸度H<sub>0</sub>

编号	介质	A <sub>380nm</sub>	[I]	[IH <sup>+</sup> ]	H <sub>0</sub>
1	Control	0.964	100	0	-
2	CaCl <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	0.996	-	-	-
3	CA+ H <sub>2</sub> O (60 mmol·L <sup>-1</sup> )	0.926	96.06	3.94	2.38
4	PTS+H <sub>2</sub> O (60 mmol·L <sup>-1</sup> )	0.23	24.86	76.14	0.50
5	CA (60 mmol·L <sup>-1</sup> ) + CaCl <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	0.37	38.38	61.62	0.78
6	PTS (60 mmol·L <sup>-1</sup> ) + CaCl <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	0.0025	0.26	99.74	-1.60

由于CaCl<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O在室温下的粘度较高, 为方便实验采用CaCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O对体系酸度的影响来推测CaCl<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O的影响。从表1可看出, CaCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O不能提供酸性质子, CA的酸度相对较低, PTS的相对酸度为0.50, 然而, 当CA、PTS分别与CaCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O共存时, 相对酸度降低至0.78和-1.60。这些结果清楚地表明, 尽管CaCl<sub>2</sub>水合物熔盐本身几乎不提供质子, 但CaCl<sub>2</sub>水合物能够促进CA和PTS的质子化, 提高反应体系的酸度, 而酸度的提高利于酯化反应的进行, 因此在CaCl<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O介质中CA酯化反应速率显著加快, 催化剂PTS存在下体系的酸度进一步增加。那么MSH中柠檬酸三丁酯的酯化反应是否具有广泛的适用性呢?

#### 4.5 柠檬酸与其他醇的酯化反应

为进一步确定MSH中CA酯化反应的适用性, 实验还研究了CA与其他醇的酯化反应(图6)。

从图6可以看出, 各种醇和CA在CaCl<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O中的酯化反应可以稳定进行。CA与甲醇、乙醇、正丁醇和正己醇的酯化反应速率随醇的碳链的增长而降低, 相应的CA转化率分别为甲醇中的66.4%、乙醇中的54.0%、正丁醇中的44.8%和正己醇中的28.2%, 这可能与醇的活性和空间位阻<sup>[10]</sup>有关, 随着醇的碳链的增长, 醇的活性降低, 空间位阻增加, 因而转化率逐渐降低。由此可确定MSH中的酯化反应可适用于柠檬酸与不同醇的酯化反应。

#### 4.6 体系循环使用次数

众所周知, 体系的循环使用是工业生产中比较关注的因素, 应引导学生从工业化的角度去分析问题。为了评估MSH的可重复使用性, 进行了水相的循环使用研究(图7)。第一次酯化反应, CA与正丁醇以1:4的摩尔比加入, 在接下来的几轮实验中, 根据各物质的消耗量来进行补加, 以保持反应系统中正丁醇/CA的摩尔比大约为4。每次酯化完毕后, 通过沉降分相分离出有机相, 然后将新鲜的CA和正丁醇加入到下层的MSH相中进行下一轮反应。

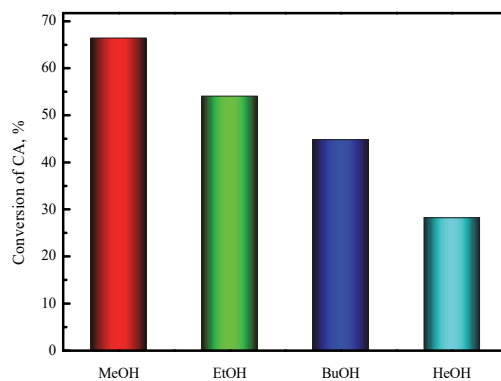


图6 柠檬酸与不同醇的酯化反应

反应条件: 10.5 g CA、0.2 mol醇、2.5 g  $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和PTS 0.75 g, 2 h, 80 °C

MeOH: 甲醇; EtOH: 乙醇; BuOH: 正丁醇; HeOH: 正己醇

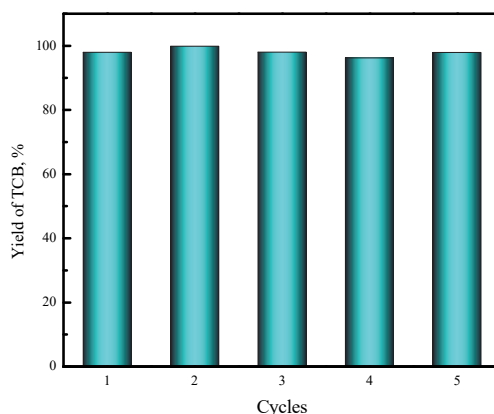


图7 循环次数对酯化产率的影响

反应条件: 10.5 g CA, 14.8 g BuOH, PTS 0.75 g,  $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  2.5 g, 105 °C, 2 h

从图7可看出,在第一轮酯化反应中,TCB产率达到了97.9%,第二轮循环中产率达到了99.8%,可能与第一轮中未反应的CA积累有关,但随着反应的进行,第四轮反应中TCB的产率降低至96.2%,这是由于反应体系中水的积累,降低了酯化反应的平衡转化率,因而TCB产率下降<sup>[11]</sup>。通过蒸发除去约10.0 g水后,在第五轮反应中TCB产率再次提高至97.9%。这些结果清楚地表明了经过脱水 $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 介质可重复使用,未反应的CA可以直接转入下一轮反应无需分离,既节省了资源又减除了后续处理。

## 5 实验教学特点及教学组织运行方式

### 5.1 科研创新训练教学特点

(1) 科研与教学相融合,科研促进了教学。将科研项目作为教学的内容应用于科研创新训练中,可以提高学生的科研实战能力。(2) 专业知识应用于实际科研中,可促进学生从学校向职业生涯的过程转化。本训练项目以指导学生进行完整的课题研究为主线,引导学生利用所学的专业知识,联系科研项目实际情况,强化了专业知识与实际应用的结合。进一步提高了学生分析问题和解决问题的能力以及科研课题的设计能力。

### 5.2 教学组织方式

本课题包含了项目的立项、分析方法的建立、研究方案、研究方法和结论等,涉及的内容多、

知识面广, 要教会学生怎样寻找课题, 如何分析课题存在的问题以及科学问题的凝练, 如何去解决科学问题。通过训练, 学生不但学会了文献的检索、作图软件的使用、数据的分析和实验操作能力等, 而且具备了一定的课题设计和论文撰写能力, 能力得到了全面提升。本课题将项目选题、课题研究、课题分析融为一体, 内容丰富, 知识面广, 是对所学专业知识的融会贯通和升华。该科研创新训练适合安排在大学本科三年级第二学期, 分6周完成, 时间安排如下: 课题的立项、文献的查阅、分析方法的建立和实验方案的撰写为1周; 课题的研究工作4周, 在研究过程中穿插进行实验数据的分析处理; 最后一周进行论文的撰写工作。每生一课题, 教师一对一指导, 保证了教学的质量。本教学项目以水合物熔盐中柠檬酸三丁酯的合成作为研究对象, 以学生自主设计为主, 教师引导为辅。

## 6 结语

本课题以科研创新训练的形式针对传统的柠檬酸三丁酯的合成工艺存在的三废处理困难、设备腐蚀严重、生产成本低、产率低等缺陷, 结合水合物熔盐的特性, 系统研究了水合物熔盐中柠檬酸的酯化反应, 得到以下主要结论。

(1) 反应温度和时间是影响酯化反应的关键因素之一, 随着反应温度的升高, 酯化产率快速上升, 在105 °C, 2 h, 酯化率可达98%。温度过高, 时间过长易发生副反应。

(2) 在MSH中催化剂PTS的加入显著提高了TCB产率, 产物通过分相和蒸馏分离即可获得, 催化剂以及未反应的柠檬酸留存于MSH中, 可循环使用, 无废水、废酸的生成。

(3) MSH中酯化反应机理研究表明, MSH促进作用主要来自以几方面: MSH中实现了柠檬酸液相酯化, 生成的酯自发分相、MSH吸水性均拉动了反应平衡的正向移动, MSH对柠檬酸和催化剂的促进质子化作用大大强化了反应体系的酸度, 从而加快了酯化反应的速率, 提高了酯化反应的平衡转化率。

与传统的工艺相比, 水合物熔盐中酯化反应不仅简化了工艺, 提高了反应速率、实现了酸的回用, 减少了废水、废酸的排放, 而且产品通过分相和简单的蒸馏分离即可获得, 显著降低了生产成本。本文提出的MSH中CA的酯化反应也适用与其他酸的酯化, 具有广泛的工业应用价值。

经过本课题的科研创新训练, 学生将所学理论和专业知识进行了综合运用和升华, 学生的分析问题解决问题的能力、科研课题的研究能力、论文的撰写能力等得到了显著的提升, 达到了课程预期的目标。

## 参 考 文 献

- [1] 宗封琦, 裘兆蓉, 叶青. 化工时刊, **2007**, 21 (3), 11.
- [2] 吴英华. 山西化工, **2007**, 27 (3), 10.
- [3] 张萍, 许保恩, 魏青. 化学试剂, **2008**, 30 (2), 132.
- [4] 郑根武, 宁立芹. 山西化工, **2002**, 22 (1), 25.
- [5] Fischer, S.; Thümmeler, K.; Brendler, E.; Peters, J. *Cellulose* **2003**, 10, 227.
- [6] Wang, J. H.; Cui, H. Y.; Wang, Y.; Zhao, R. R.; Xie, Y. J.; Wang, M.; Yi, W. M. *Green Chem.* **2020**, 22 (13), 4240.
- [7] Wang, J. H.; Wang, J. G.; Cui, H. Y.; Li, Z. H.; Wang, M.; Yi, W. M. *Fuel* **2022**, 321, 124077.
- [8] Wang, Y.; Gong, X.; Wang, Z.; Dai, L. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2010**, 322 (1-2), 7.
- [9] Figueiredo, K. C. S.; Borges, C. P. *Braz. J. Chem. Eng.* **2010**, 27, 609.
- [10] Srinivasa, B.; Krishna, R.; Lingaiah, L. *Catal. Today* **2018**, 309, 269.
- [11] Enumula, S. S.; Gurram, V. R. B.; Chada, R. R.; Burri, D. R.; Kamaraju, S. R. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2017**, 426, 30.