

对甲苯磺酸钙催化合成乙酸异戊酯

刘 凡, 柳宇航, 古 昕, 彭望明

(江汉大学 化学与环境工程学院, 武汉 430056)

摘 要: 以乙酸和异戊醇为原料、对甲苯磺酸钙为酯化催化剂合成乙酸异戊酯, 研究影响酯化率的因素. 结果表明: 当催化剂用量为0.6g, 11.4 mL乙酸与23.8 mL异戊醇反应, 带水剂环己烷为15 mL, 回流温度下反应120 min, 此条件下反应酯化率可以达到96.9%.

关键词: 乙酸异戊酯; 催化; 合成; 乙酸; 异戊醇

中图分类号: O623.624; O643.32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-0143(2008)01-0038-03

0 引言

乙酸异戊酯是无色透明液体, 具有类似香蕉和梨的香味, 能与乙醇、乙醚、戊醇及乙酸乙酯等有机溶剂互溶, 几乎不溶于水. 它主要用于生产香料, 广泛用于食品、烟草、化妆品等, 也可用作有机合成的中间体和溶剂. 目前, 大多以硫酸为催化剂, 由乙酸和异戊醇酯化反应制得, 虽然反应时间较短, 但由于有氧化、碳化、磺化和异构化等副反应发生, 易造成环境污染, 而且硫酸对反应设备腐蚀严重. 因此近年来人们一直在积极寻求用环境友好的新型催化剂来代替硫酸. 现已发现杂多酸、固体超强酸、氨基磺酸、硫酸盐、过渡金属盐等对乙酸异戊酯的合成具有良好的催化效果, 但这些催化剂也存在一定缺陷, 某些催化剂酯化率较低, 后处理工艺复杂; 有的催化剂制备繁琐, 不易推广. 以磺酸盐为催化剂, 具有反应条件温和、用量少、活性高、无污染、可以重复使用等优点, 引起了广泛关注. 本文探讨用对甲苯磺酸钙作为催化剂合成乙酸异戊酯, 研究了催化剂种类及用量、反应时间、原料配比等因素对反应的影响. 实验结果表明: 对甲苯磺酸钙是合成乙酸异戊酯的良好催化剂.

1 实验部分

1.1 主要试剂及仪器

冰乙酸, 分析纯, 湖北大学化工厂; 异戊醇, 分析纯, 北京防化研究所化工厂; 环己烷, 分析

纯, 上海化学试剂中心化工厂; 碳酸钙, 分析纯, 湖北省襄樊化学试剂厂; 对甲苯磺酸, 分析纯, 天津市耀华化工厂; CP-3800 Satum2000 色质联用仪, 美国瓦里安公司, 阿贝折射仪, 上海精密科学仪器有限公司.

1.2 催化剂制备

碳酸钙与对甲苯磺酸按摩尔比为1:1在回流条件下进行反应, 反应液过滤后冷却结晶, 得到白色对甲苯磺酸钙晶体.

1.3 乙酸异戊酯合成

在装有搅拌器、分水器、回流冷凝管的100 mL 3颈烧瓶中, 加入一定量的乙酸、异戊醇、带水剂环己烷和催化剂. 加热回流, 直到分水器中无水分出为止. 将反应产物过滤, 滤液用饱和碳酸钠和蒸馏水各洗涤3次, 干燥后常压蒸馏, 收集138~143℃的馏分, 即得无色透明的产品. 分别以CP-3800 Satum 2000色质联用仪和阿贝折射仪测定产品的结构及折光率.

1.4 酯化率测定

根据GB1668-81的方法, 分别测定反应开始和反应到某一时间反应体系的酸值, 按下式计算酯化率:

$$\text{酯化率} = (1 - \text{反应后酸值} / \text{反应前酸值}) \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 催化剂对反应酯化率的影响

为研究不同催化剂对反应酯化率的影响, 合成了几种对甲苯磺酸盐作催化剂, 催化合成乙酸

异戊酯,结果如表1.

表1 催化剂种类对酯化率的影响

催化剂	对甲苯磺酸锰	对甲苯磺酸铁	对甲苯磺酸铜	对甲苯磺酸锌	对甲苯磺酸钙
酯化率/%	53.2	66.4	71.5	68.1	70.3

注:乙酸, 11.4 mL; 异戊醇, 23.8 mL; 环己烷, 15 mL; 时间, 60 min; 催化剂 0.2 g.

从表1可以看出,以对甲苯磺酸铜、对甲苯磺酸钙催化合成乙酸异戊酯的酯化率明显高于其他催化剂,这说明对甲苯磺酸铜、对甲苯磺酸钙是合成乙酸异戊酯的良好催化剂.由于对甲苯磺酸钙价廉易得,因此,选用对甲苯磺酸钙作催化剂.

2.2 乙酸与异戊醇摩尔比对酯化率的影响

固定乙酸的体积为 11.4 mL,改变异戊醇的物质的量,使乙酸与异戊醇摩尔比分别为 1:1、1:1.1、1:1.2、1:1.4、1:1.6 和 1:1.8 进行反应,结果见表2.

表2 乙酸与异戊醇摩尔比对酯化率的影响

醇酸摩尔比	1:1	1:1.1	1:1.2	1:1.4	1:1.6	1:1.8
酯化率/%	49.3	58.0	70.3	68.2	67.3	65.6

注:乙酸, 11.4 mL; 环己烷, 5 mL; 时间, 60 min; 催化剂 0.2 g.

从表2可以看出,当其他条件固定不变时,随着异戊醇的用量增加酯化率增加,当醇酸摩尔比为 1:1.2 时,反应酯化率最高.进一步增加异戊醇的量,酯化率反而有所下降,可能是由于醇用量的增加在一定程度上降低了酸和催化剂的相对浓度,同时也使分水剂的分水效率降低.

2.3 催化剂用量对酯化率的影响

其他条件不变,仅改变催化剂对甲苯磺酸钙的用量进行实验,结果见表3.

表3 催化剂用量对酯化率的影响

催化剂用量/g	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
酯化率/%	60.5	66.6	70.3	68.4	67.1

注:乙酸, 11.4 mL; 异戊醇, 23.8 mL; 环己烷, 5 mL; 时间, 60 min.

由表3可知,在其他条件不变的情况下,随着催化剂量增加,反应酯化率增加,当催化剂量为 0.6 g 时的效果最好.而进一步增加催化剂的用量,产品的收率反而会略有减小.主要是因为,当催化剂的用量较小时,反应速度慢,酯化率相对较低;随着催化剂量增加,反应速

度加快,反应的酯化率逐渐升高;当催化剂的量达到一定程度时,若继续增加,催化剂用量过大,导致副反应增加,而且催化剂还会吸附反应物使反应的酯化率有所下降,故催化剂用量以 0.6 g 为宜.

2.4 反应时间对酯化率的影响

为研究反应时间对酯化率的影响,在保持其他条件不变的情况下,分别以 30、60、90、120、150 min 进行实验,结果见表4.

表4 反应时间对乙酸异戊酯产率的影响

反应时间/min	30	60	90	120	150
酯化率/%	46.6	75.1	88.3	96.9	97.4

注:乙酸, 11.4 mL; 异戊醇, 23.8 mL; 环己烷, 5 mL; 催化剂 0.6 g.

从表4可以看出,随着反应时间的增加,酯化率逐渐提高.但反应进行一段时间以后,再延长反应时间,酯化率增加不大.说明在经过 120 min 后,反应基本到达了平衡.时间过长,反应体系颜色会变深,表明副反应增多.反应过程中可能会产生极少量的碳化物及氧化产物.因此确定适宜反应时间为 120 min.

2.5 带水剂用量对酯化率的影响

酯化反应为可逆反应,反应过程中生成的水如果能及时排出体系,会有利于平衡向生成酯的方向移动,从而提高反应酯化率.本文选用不同剂量的环己烷为带水剂,通过与水形成共沸体系,将反应过程中生成的水带出反应体系,实验结果见表5.

表5 带水剂用量对酯化率的影响

环己烷/mL	0	5	10	15	20	25
酯化率/%	58.3	70.3	72.5	75.1	73.6	69.2

注:乙酸, 11.4 mL; 异戊醇, 23.8 mL; 反应时间 60 min; 催化剂 0.6 g.

加入带水剂虽然能促使平衡向生成酯的方向移动,缩短反应时间,提高酯化率,但用量要适宜.当带水剂的量少或不加带水剂时,酯化反应中生成的水滞留在反应器中,不能及时排出体系,会使酯化率降低;而加入过多的带水剂,不仅相对降低了醇和酸的浓度,还会使反应体系温度降低,从而降低了反应速度及酯化率.从表4可以看出,带水剂环己烷的适宜用量为 15 mL.

2.6 催化剂重复使用次数对酯化率的影响

一种良好的催化剂,除了应具有反应条件温和、用量少、活性高、无污染的特点外,还应具有较高的稳定性.为研究催化剂对甲苯磺酸钙稳定性,将前一次合成的产物过滤,催化剂对甲苯磺酸钙不经处理,直接用于下一次合成,实验结果如表6所示.

表6 催化剂重复使用次数对酯化率的影响

重复使用次数/ <i>n</i>	1	2	3	4	5
酯化率/%	96.9	92.4	85.2	81.1	78.6

注:乙酸,11.4 mL;异戊醇,23.8 mL;反应时间120 min;对甲苯磺酸钙0.6 g;环己烷,15 mL.

表6结果说明,合成乙酸异戊酯时,重复使用催化剂对甲苯磺酸钙,虽然酯化率有一定下降,但重复使用5次后,酯化率仍然较高,表明催化剂具有很好的催化活性.

3 结论

以对甲苯磺酸钙为催化剂合成乙酸异戊酯,催化剂价廉易得,酯化时间短,后处理简单,酯化率高,是合成乙酸异戊酯的良好催化剂.

以对甲苯磺酸钙催化合成乙酸异戊酯的适宜工艺条件为:乙酸,11.4 mL;异戊醇,23.8 mL;反应时间120 min;对甲苯磺酸钙0.6 g;环己烷,15 mL;回流温度下进行反应,酯化率可达96.9%.

分别以CP-3800 Saturn 2000 色质联用仪和阿贝折射仪测定产品的质谱及折光率,所得质谱图与标准图谱一致,20℃时测得产品折光率为1.4003,与文献报道值1.4001相符,证明产品为乙酸异戊酯.

参考文献:

- [1] 宋小平,韩长日.香料与食品添加剂制造技术[M].北京:科学技术文献出版社,2000.
- [2] 杨水金,肖继. $\text{TiSiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ 催化合成乙酸异戊酯的研究[J].化学试剂,2002,24(2):107-108.
- [3] 隋长青,马玉环,柳利,等.混合固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化合成乙酸异戊酯[J].吉林师范大学学报:自然科学版,2003,24(3):76-77.
- [4] 廖德仲,许凌.氯化铁催化合成乙酸异戊酯工艺研究[J].精细石油化工,1996(5):43.
- [5] 张富捐,张翔宇,盛淑玲.硫酸氢钠催化合成乙酸异戊酯的研究[J].食品工业科技,2004,25(1):116-117.
- [6] 马杰,王学凯,姜恒,等.有机磺酸锌盐催化合成氯乙酸酯的研究[J].化工科技,2005,13(1):49-52.

Synthesis of Isoamyl Acetate Catalyzed by $\text{Ca}(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2$

LIU Fan, LIU Yu-hang, GU Xin, et al.

(School of Chemistry and Environmental Engineering, Jiangnan University, Wuhan 430056, China)

Abstract: Isoamyl acetate was synthesized with acetic acid and isopentyl alcohol by using $\text{Ca}(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2$ as catalyst. The results showed that the esterification efficiency was 96.9% when the mole ratio of isopentyl alcohol and acetic acid was 1.2 : 1, reaction time was 120 minutes, and the amount of catalyst was 0.6g in reflux temperature.

Key words: isoamyl acetate; catalysis; synthesis; acetate; isopentyl alcohol

(责任编辑:陈旷)