

柠檬酸三丁酯的新合成方法

A New Synthesis Method of Tri (*n*-Butyl) Citrate

李月珍 李芳良
Li Yuezhen Li Fangliang

(南宁地区教育学院化学系 南宁市北湖路 530001)
(Department of Chemistry, Guangxi Nanning Prefecture
Education College, Beihulu, Nanning, Guangxi, 530001, China)

摘要 以十二水合硫酸铁铵为催化剂, 采用单纯型搜索法优化柠檬酸三丁酯的合成工艺条件, 产率达到 97.18%。该工艺具有反应时间短, 催化效率高, 方法简单, 不腐蚀, 无污染等优点。

关键词 柠檬酸三丁酯 单纯型搜索法 合成

中图法分类号 O 632

Abstract Tri (*n*-butyl) citrate was synthesized with ammonium ferric sulfate dodecahydrate as catalyst, and the technological condition for the esterification synthesis was optimized by the simplex search method. The synthetic method has the advantages of high catalytic activity, easier operation, lower corrosion and no pollution.

Key words Tri (*n*-butyl) citrate, simplex search method, synthesis

常用的塑料增塑剂: 邻苯二甲酸异戊酯和邻苯二甲酸二丁酯用于食品及血液包装材料、玩具等, 可诱发致癌, 在国外已严格控制使用, 我国也已作出相关规定^[1]。而柠檬酸三丁酯是一种无臭、无毒、耐光、耐寒性好, 而且具有抗菌性、抗霉性的高效增塑剂, 特别适用于医用的 PVC 制品和食品工业材料, 目前已在聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯及纤维制品中获得广泛应用。其传统的合成方法是以浓硫酸作催化剂, 由柠檬酸和正丁醇直接酯化制得。此法虽具有硫酸价廉易得的优点, 但存在酯化效率低、流程长, 且硫酸对设备腐蚀性强, 废酸污染环境。曾有文献报道采用杂多酸、固体超强酸、氯化高锡、氨基磺酸等代替硫酸制备柠檬酸三丁酯^[1-6]。作者以十二水合硫酸铁铵作催化剂, 采用具有突出优点的单纯型搜索法^[7]研究合成柠檬酸三丁酯的最佳合成工艺条件。结果表明, 十二水合硫酸铁铵具有极高的催化活性, 反应时间短, 酯化率达到 97.18%。

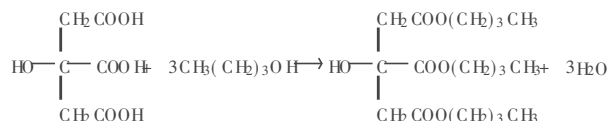
1 实验部分

1.1 试剂与仪器

柠檬酸、正丁醇、十二水合硫酸铁铵均为分析纯。三口瓶、回流冷凝管、分水器、温度计、2W A 型阿贝折射仪、IR-43 型红外光谱仪和 SP-6800A 型气

相色谱仪。

1.2 反应原理



1.3 合成方法

在装有温度计、回流冷凝管、分水器的三口瓶中, 按表 1 组合加入柠檬酸、正丁醇和十二水合硫酸铁铵, 缓慢加热, 待溶解后取反应液测初始酸值, 当体系开始回流时记录时间并及时分水, 维持回流温度 $110^\circ\text{C} \sim 160^\circ\text{C}$, 至规定时间后, 测定酸值 (酸值的测定参考 GB/T 1668-95), 反应完毕后冷却, 用“倾析法”倾出反应液, 减压蒸馏, 先蒸出过量的正丁醇, 然后收集 $221^\circ\text{C} / 1.33 \text{ kPa} \sim 222^\circ\text{C} / 1.33 \text{ kPa}$ 馏分即得产品。

1.4 酯化率的计算

脱醇后蒸馏母液的气相色谱分析表明反应体系中没有副产物存在, 故用酸的转化率表示酯化率。计算公式为:

$$\text{酯化率} = (1 - \text{测定酸值} / \text{初始酸值}) \times 100\%$$

1.5 最佳酯化条件的搜寻

根据单纯型搜索法基本原理, 结合初步实验结果以 0.1 mol 柠檬酸为基准, 选择正丁醇用量 (g)、催化剂用量 (g)、反应时间 (min) 为实验考察因素, 实验得出的酯化率为响应值, 单纯型基点设计的 4 个顶

点采用平均水平法。

2 结果与分析

2.1 最佳酯化条件

实验条件与实验结果见表 1

表 1 实验条件和实验结果

Table 1 Experimental conditions and results

实验 次序 No. ex- periment	保留 顶点 Top- point	正丁醇用 量 Amount of (n-) butanol(g)	反应时间 Time of reaction (min)	催化剂用量 Amount of catalyst (g)	产率 Yield (%)
1		22.2	30	1.0	46.00
2		23.7	30	1.0	47.77
3		25.2	60	1.0	53.14
4		26.7	90	1.5	92.44
5	2 3 4	28.2	90	1.3	93.35
6	3 4 5	29.7	130	1.6	96.37
7	4 5 6	31.1	146	2.0	97.18

由表看出,单纯型搜索实验仅做到第 7 次时,酯化率已高达 97.18%,这与第 6 次实验的 96.37% 比较已满足收敛精度,即:

$$\left| \frac{96.37 - 97.18}{96.37} \right| \times 100\% = 0.84\% < 1\%$$

($\epsilon = 1\%$, 为给定值)。

故酯化优化条件为:在固定柠檬酸用量为 0.1 mol 条件下,正丁醇用量为 31.1 g (0.42 mol),催化剂用量为 2.0 g (0.0041 mol),反应时间为 146 min (约 2.5 h)。

表 2 效应分析

Table 2 Analysis of efficiency

相减的 顶点号 Two top points	水平值之差 Difference of averages			
	正丁醇用量 Amount of (n-) butanol (g)	时间 Time (min)	催化剂用量 Amount of catalyst (g)	酯化率之差 Difference of esterification percentage (%)
2-1	1.5	0	0.0	1.77
3-1	3.0	30	0.0	7.14
4-1	4.5	60	0.5	46.44

2.2 各因素的影响程度

根据表 2 结果,可进行效应分析,结果如表 2

表 2 结果可写成如下线性方程式:

$$\begin{cases} 1. 5a = 1.77, \\ 3. 0a + 30b = 7.14, \\ 4. 5a + 60b + 0.5c = 46.44, \end{cases}$$

解得:

$$\begin{cases} a \\ b \\ c \end{cases} = \begin{cases} 1.18 \\ 0.12 \\ 67.86 \end{cases}.$$

由此可以看出,催化剂用量对转化率影响最大,其次是乙酸用量,影响最小的是反应时间。

3 结论

研究结果表明:以十二水合硫酸铁铵作催化剂合成柠檬酸三丁酯时,具有反应时间短(约 2.5 h),催化效率高(97.18%),性质稳定,不溶于反应体系,后处理方便,不腐蚀设备,不污染环境,价廉易得等优点,是一种比较理想的催化剂。

参考文献

- 1 马华宪,毛炳辉,赵健.无毒增塑剂柠檬酸三丁酯的研究.化学世界,1996,37(4):191-194.
- 2 汪多仁.增塑剂化学品生产配方和合成工艺.北京:科学技术文献出版社,1999.256-261.
- 3 王炜,刘树铎.杂多酸催化合成柠檬酸三丁酯的研究.化学与粘合,1996,(4):191-193.
- 4 熊国宣,许文苑,吴文金.固体超强酸催化合成柠檬酸三丁酯.化学世界,1999,40(12):646-648.
- 5 张复兴.固体酸 $\text{SnCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{C}$ 催化合成柠檬酸三丁酯.化学试剂,2000,2(3):189.
- 6 邓旭忠,周家华,张焜等.无毒增塑剂乙酰柠檬酸三丁酯的合成.精细化工,2001,18(2):83-85.
- 7 邹长军,谭乃迪,王琨.简捷有效的实验设计方法——单纯型搜索法.化学世界,1999,40(4):218-220.

(责任编辑:邓大玉)

烟酒不分家害处大

美国科学家的最新研究表明,“烟酒不分家”并非人们的心理习惯,而是有着生理上的原因。

美国得克萨斯大学健康科学中心的科研人员在 7 月份出版的科学杂志《酒精中毒的临床实验研究》上撰文说,他们通过动物实验发现,香烟中的尼古丁明显地降低血液中的酒精浓度,因此,抽烟者比不抽烟者平均来说酒量要大。

科学家们指出,酗酒者追求的是一种“中毒”效果。由于尼古丁能降低血液中的酒精浓度,吸烟的酗酒者不能很快得到这种感觉,因此就要去喝更多的酒。而尼古丁虽能降低酒精浓度,但却不能同样地减少酒精分解时产生的乙醛,致使乙醛对大脑以及肝脏、心脏和其它器官产生更多的毒害。