

采用微波加热与共沸精馏分水联合方法合成松香丁酯

Synthesis of Butyl Ester Rosin by Method of Combining Microwave Heating and Water Separation from Azeotropic Rectification

韦藤幼 陀雄信

Wei Tengyou Tuo Xiongxin

(广西大学化学化工学院 南宁市大学路 100号 530004)

(Coll. of Chem. & Chemical Engi., Guangxi University, 100 Daxuelu, Nanning, Guangxi, 530004, China)

摘要 利用硫酸作催化剂,在微波加热与共沸精馏分水联合的新型酯化反应装置中合成松香丁酯。最佳反应条件为:正丁醇与松香的摩尔比为 6:1,催化剂用量为松香用量的 6%,反应时间为 120 min,微波功率为 607.5 W。粗产品酸值为 52 mgKOH/g,产率为 92%。

关键词 共沸精馏 微波 松香丁酯 酯化反应

中图法分类号 TQ655

Abstract A new esterification equipment of combining microwave heating and water separation from azeotropic rectification solves the problem of the reaction quickly under the condition of microwave but water separation slowly. This equipment can synthesize butyl ester rosin within 2 hours. The effect of the reaction substance's ratio, microwave power and the catalyzer dosage on the reaction process is discussed.

Key words azeotropic rectification, microwave, butyl ester rosin, esterification

松香酸与丁醇的酯化反应是一个较困难的酯化反应,文献 [1] 报道在硫酸铈催化下反应 12 h,松香的酸值从 170 mgKOH/g 左右只降到 68 mgKOH/g,酯化率约为 60%。微波辐射对提高酯化反应速度具有明显的促进作用^[2,3],但这种作用只有在及时分离出反应生成的水时才能体现,常用的高效分水法为吸附分水法。韦藤幼等^[4]提出了新的共沸精馏分水法,用于酯化过程分水取得了较好的效果^[5,6]。本文将共沸精馏分水法用于微波辐射酯化反应,合成松香丁酯,只需反应 2 h,酸值就下降到 52 mgKOH/g,产率达到 92%。

1 实验部分

1.1 松香丁酯合成原理^[1]

松香与丁醇的酯化反应式如下:



松香的主要成分为枞酸,由于其结构的阻位,酯化反应是比较困难的。采用微波辐射加热,可大大增

加吸收微波的 -OH 及 -COOH 基团活性,使反应速度大大加快。但反应是可逆的,必须及时排除反应产生的水才能使反应不受平衡限制,微波辐射加热的优点才能得到充分发挥。

1.2 实验装置

实验装置如图 1。此装置主要包括微波炉以及共沸精馏分水装置^[5],其中微波炉是用频率为 2450 MHz 的家用微波炉(型号 W P700L20)改装而成。反应烧瓶置于微波炉内,共沸精馏柱穿过微波炉顶部的开孔,并通过接头与微波炉内的反应烧瓶连接,开孔处用微波屏蔽材料密封好,以防微波泄漏。共沸精馏柱的外部冷却由超级恒温槽提供的水来完成。

1.3 主要试剂

松香:工业一级,酸值为 168,广西藤县太平松香厂生产。

正丁醇:分析纯

催化剂:浓硫酸,分析纯

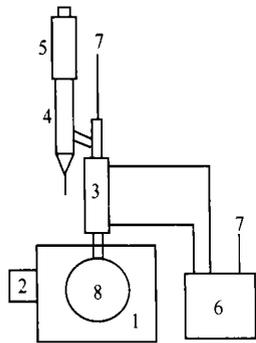


图 1 微波酯化反应装置

Fig. 1 The esterification equipment with microwave heating

1 微波炉腔; 2 微波发生器; 3 共沸精馏柱; 4 分水器; 5 冷凝器; 6 恒温槽; 7 温度计; 8 反应烧瓶

1: Microwave oven, 2 Microwave generation, 3 Rectification column with azeotropic rectification, 4 Water separator, 5 Condenser, 6 Super thermostatic, 7 Thermometer, 8 Distillation flask

1.4 实验步骤

配料: 在反应烧瓶中加入适量的正丁醇和浓硫酸, 然后投入 40 g 碎松香, 并使其溶解。

反应: 将配好的料按图 1 装好实验装置, 先将恒温槽的水加热到 89~92°C, 打开循环泵及冷却水, 选择一定功率启动微波炉, 记录精馏柱顶部的温度及出水量的变化。

洗涤: 反应完成后, 将反应液倒入分液漏斗, 用适量氯化钠溶液洗涤反应液 3 次, 最后一次放出的水层的 pH 值为 6~7。

蒸馏: 将洗涤后的混合液倒入蒸馏烧瓶中, 减压蒸去低沸点物质, 得到松香丁酯粗产品。

1.5 酸值测定

准确称取粗产品 0.5 g, 加适量无水乙醇溶解, 加酚酞指示剂, 然后用 0.2 mol/L KOH 溶液滴定至微红色 30 s 不褪色为止。

酸值按下式计算:

$$\text{酸值} = \frac{V \times N \times 56.11}{W} \quad (\text{mg KOH/g}),$$

式中: V 为滴定时消耗氢氧化钾标液的体积 (ml); N 为氢氧化钾标液的当量浓度; W 为试样重 (g); 56.11 为氢氧化钾分子量。

2 结果与分析

2.1 反应时间的影响

图 2 是加入正丁醇 70 ml 和 1.3 ml 催化剂, 反应时间为 120 min 及微波功率为 607.5 W 时的反应过程出水量的变化情况, 并给出传统加热方式 (图 1 去掉微波炉换成电热炉加热) 实验进行对比。由图 2 可知, 采用微波辐射加热时, 开始时出水量几乎线性增加,

到 90 min 后出水量增加缓慢, 120 min 可认为反应已经完成, 总出水量达到 2.5 ml, 粗产品的酸值为 52 mg KOH/g, 以下实验反应时间均取 120 min 相比之下, 传统的加热方式反应较慢, 2 h 内仅出水 1.5 ml, 酸值是 96 mg KOH/g, 其反应速度比微波辐射加热明显要慢。

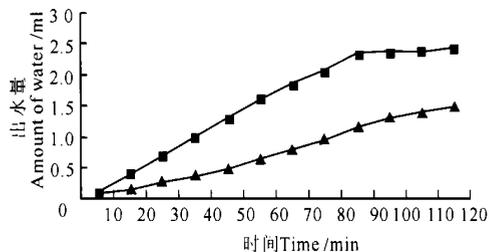


图 2 不同加热方式的出水量变化

Fig. 2 The profile of water of different heating pattern

■: 微波加热; ▲: 传统加热

■: Microwave heating; ▲: Traditional heating.

2.2 丁醇用量的影响

图 3 是 1.3 ml 催化剂、微波功率为 607.5 W 时不同丁醇用量对反应的影响。通常增加丁醇用量, 能增加松香的酯化转化率, 但丁醇用量增加到一定量后, 转化率增加减慢, 而另一方面由于微波的穿透能力有限, 反应容积的增加使物料接受微波的不均匀性增加, 影响微波的效能发挥, 导致转化率下降。最佳丁醇用量为 70 ml (即正丁醇与松香的摩尔比为 6:1) 时, 酸值为 52 mg KOH/g。

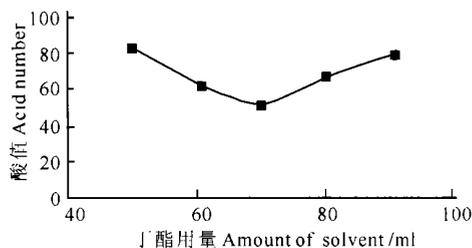


图 3 丁醇用量对酸值的影响

Fig. 3 The effect of the amount of solvent on acid number

2.3 微波功率的影响

图 4 是 70 ml 丁醇及 1.3 ml 催化剂下微波功率的影响。从图 4 可以看出, 微波功率对反应的影响是

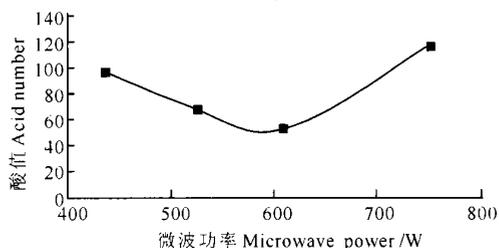


图 4 微波功率对酸值的影响

Fig. 4 The effect of microwave power on acid number

很大的,开始时产品酸值随着微波辐射功率的增大而下降,但是功率增加到一定程度时反应速率下降,酸值上升。微波辐射功率高,对反应有利,但加热强度太大,分水精馏设备产生液泛,使分水效率大大下降,反应程度下降。最佳微波功率为 607.5 W,这时酸值为 52 mgKOH/g

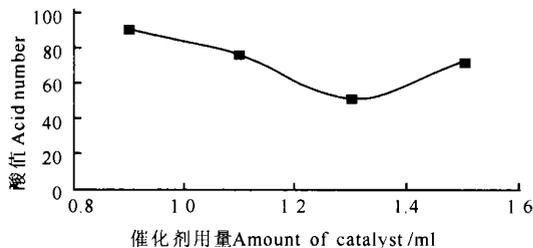


图 5 催化剂对酸值的影响

Fig. 5 The effect of catalyst on acid number

2.4 催化剂用量的影响

图 5 是 70 ml 丁醇及 607.5 W 微波功率时催化剂用量的影响。从图 5 知,浓硫酸用量太少时,催化能力不强,酸值偏高;但硫酸用量太多时,酸值反而有偏高。这是因为浓硫酸的氧化、脱水等作用,导致副反应加剧。最佳的催化剂用量为 1.3 ml (即为松香用量的 6%), 这时酸值为 52 mgKOH/g

3 小结

(1) 在相同的条件下,微波加热法合成松香丁

酯时的酸值为 52 mgKOH/g, 而用传统加热法的酸值仅为 96 mgKOH/g, 大部分松香没有反应

(2) 利用硫酸作催化剂, 在具有共沸精馏分水的微波酯化装置合成松香丁酯的最佳反应条件为: 正丁醇与松香的摩尔比为 6: 1 催化剂用量为松香用量的 6%、反应时间为 120 min, 微波功率为 607.5 W, 这时产率为 92%。

参考文献

- 1 黄雪红. 硫酸铈作为松香酯化催化剂的研究. 林产化学与工业, 1994, 14(1): 57~ 60.
- 2 范平, 葛春华, 刘葵, 等. 微波常压法合成水杨酸酯. 化学合成, 1998, 6(4): 342~ 344.
- 3 苑克国, 樊兴君, 李楠, 等. 微波诱导 PTSA 催化酯化合成没食子酸正丁酯. 精细化工, 1998, 15(5): 8~ 10.
- 4 韦藤幼, 童张法. 具有部分冷凝的共沸精馏分水方法及设备. 中国专利, CN 1382510A, 2002, 11.
- 5 陀雄信, 韦藤幼. 共沸精馏分水法合成乳酸乙酯. 广西科学, 2002, 9(4): 281~ 283.
- 6 韦藤幼, 陀雄信, 童张法. 共沸精馏分水酯化新装置合成乙酸异戊酯. 广西大学学报, 2003, 28(2): 91~ 94.

(责任编辑: 邓大玉)

(上接第 117 页 Continue from page 117)

排出,降低血中胆固醇的含量^[5]。桑叶作为功能保健食品的开发利用前景必将看好。

参考文献

- 1 邹盛勤, 陈武. 桑叶的化学成分、药理活性及应用研究进展. 林产化工通讯, 2003, 37(1): 22~ 25.
- 2 张传部. 桑叶及其保健饮料中总黄酮含量测定的研究. 食品科技, 2002, (2): 53.

- 3 张学杰, 李法曾, 程传格. 栲树种油中脂肪酸组成的气相色谱-质谱分析. 分析测试学报, 2000, 19(4): 46~ 47.
- 4 陈其秀, 吴宁远, 高建平. 枸杞籽油脂的提取及其成分测定. 中国油脂, 2000, 25(2): 53~ 54.
- 5 郑健仙. 功能性食品. 第 1 卷. 北京: 中国轻工业出版社, 1995. 178~ 180.

(责任编辑: 邓大玉)