

# 微波辐射下乙酸异戊酯合成条件研究

## Synthesis Conditions of Isopentyl Acetate under Microwave Irradiation

兰翠玲 杨汉雁 吴天元  
Lan Cuiling Yang Hanyan Wu Tianyuan

(广西右江民族师范高等专科学校化学系 广西百色 533000)

(Dept. of Chemistry, Guangxi Youjiang Teachers College for Nationalities, Baise, Guangxi, 533000, China)

**摘要** 在微波辐射下,以  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$  固体超强酸为催化剂合成乙酸异戊酯。最佳反应条件是:乙酸和异戊醇的摩尔比为 1:2.0, 催化剂用量为 1.5 g, 微波输出功率为 729 W, 反应时间为 12 min。在此反应条件下,乙酸的酯化率为 94.7%, 产品收率为 89.7%。

**关键词** 乙酸异戊酯 微波辐射  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$  固体超强酸 合成

中图法分类号 O623.624

**Abstract** The synthesis conditions of isopentyl acetate are studied in the presence of solid superacid  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$  as catalyst under microwave irradiation. The best conditions are as follows: the mole ratio of acetic acid and 3-Methyl-1-butanol is 1:2 (mol: mol), the amount of catalyst is 1.5 g, irradiation power is 729 W, the reaction time is 12 min. Under the above conditions, 94.7% of acetic acid is converted, the yield chloroacetates is 89.7%.

**Key words** isopentyl acetate, microwave irradiation, solid superacid  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ , synthesis

乙酸异戊酯具有香蕉和梨的香气,可广泛应用于食品、饮料、酒类等产品的调香和调味,也可用作无烟火药、喷漆、清漆和氯丁橡胶等的溶剂<sup>[1]</sup>。目前工业上合成乙酸异戊酯常用浓硫酸作催化剂。该法存在严重腐蚀设备、副反应多、后处理繁琐、产率不高、污染环境等缺点。为了克服上述缺点,牛梅菊<sup>[2,3]</sup>尝试用氯化亚锡作为催化剂合成乙酸异戊酯;王存德等<sup>[4]</sup>用固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{La}^{3+}$  催化合成乙酸异戊酯。固体酸催化酯化具有催化活性好、酯化率高、产品后处理容易等优点,但反应时间仍较长。微波辐射对酯化反应具有均匀的显著的加速作用<sup>[5-7]</sup>。本文采用微波辐射技术,用  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$  固体超强酸作催化剂合成乙酸异戊酯,并探讨合成的最优条件。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料与仪器

冰醋酸、浓硫酸、氨水均为分析纯;硫酸钛、异戊醇为化学纯;2 W 阿贝折光仪;红外光谱(KBr压片)使用德国 Nicolet 5DXB FI-IR 红外分光光度计;

聚四氟乙烯反应罐(中国,成都);格兰仕微波炉(中国顺德,900 W,2450 MHz)

### 1.2 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 固体超强酸的制备

将硫酸钛溶于水,加氨水使之沉淀完全,陈化 2 h,抽滤,滤饼置于烘箱中 110°C 下烘干,研细,每克沉淀用 15 ml 硫酸溶液(0.1 mol/L)浸泡 1 h,抽滤,烘干,在马福炉内于 500°C 下焙烧 3 h,制得  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$  催化剂。

### 1.3 乙酸异戊酯的合成

在 70 ml 聚四氟乙烯反应罐中,加入规定量的冰醋酸和异戊醇,搅匀,取样测定其酸值,然后加入  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$  固体超强酸催化剂,搅匀,扭紧灌盖,置于微波炉中,在规定微波功率下辐射至反应所规定的时间,取出冷却,用“倾析法”倾出反应液,取样,用标准氢氧化钠溶液测定反应混合液的酸值,按下式计算反应的酯化率。

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

测定酸值后的反应混合液依次用水、5% 碳酸氢钠、饱和食盐水进行洗涤,再用  $\text{MgSO}_4$  干燥,通过蒸

馏纯化, 收集 136~142°C 馏分, 即为产品

## 2 结果与分析

### 2.1 反应时间对酯化率的影响

取 6.9 ml (0.12 mol) 乙酸, 26.0 ml (0.24 mol) 异戊醇, 1.5 g 催化剂, 微波输出功率为 729 W, 改变反应时间。结果见表 1

表 1 反应时间对酯化率的影响

Table 1 Effect of reaction time on conversion of acetic acid

反应时间 Reaction time (min)	酯化率 Conversion of acetic acid (%)	酯收率 Ester (%)
6	84.3	75.5
8	88.2	81.8
10	90.8	85.1
12	93.7	89.7
14	94.1	90.2

由表 1 可见, 随着反应时间的增长, 乙酸的酯化率逐渐升高, 产品收率增大, 当达到 12 min 时, 酯化率已达到 93.7%, 产品收率为 89.7%, 再增加反应时间, 酯化率、产品收率增加已不明显, 因此, 反应时间以 12 min 较适合。

### 2.2 酸醇摩尔比对酯化率的影响

取 6.9 ml (0.12 mol) 乙酸, 1.5 g 催化剂, 微波输出功率为 729 W, 反应时间 12 min, 改变酸醇摩尔比进行实验。结果见表 2

表 2 酸醇摩尔比对酯化率的影响

Table 2 Effect of the molar ratio of acid alcohol on conversion of acetic acid

酸醇摩尔比 Molar ratio of acid to alcohol	酯化率 Conversion of acetic acid (%)	酯收率 Ester (%)
1: 1.0	78.1	71.3
1: 1.5	89.8	82.2
1: 2.0	93.7	89.7
1: 2.5	93.8	89.6
1: 3.0	93.8	89.5

由表 2 可见, 在酸醇摩尔比达到 1:2.0 之前, 酯化率、酯收率随着酸醇摩尔比的增大而提高, 当酸醇摩尔比达到 1:2.0 时, 酯化率、酯收率基本保持不变, 因此, 最适合的酸醇摩尔比为 1:2.0

### 2.3 催化剂用量对酯化率的影响

取 6.9 ml (0.12 mol) 乙酸, 26.0 ml (0.24 mol) 异戊醇, 微波输出功率为 729 W, 反应时间 12 min, 改变催化剂  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$  固体超强酸的用量进行实验。结果见表 3

表 3 催化剂用量对酯化率的影响

Table 3 Effect of catalyst amount on conversion of acetic acid

催化剂用量 Catalyst amount (g)	酯化率 Conversion of acetic acid (%)	酯收率 Ester (%)
0.5	86.4	71.5
1.0	88.5	74.4
1.5	93.7	89.7
2.0	92.8	88.8
2.5	92.2	88.3

由表 3 可知,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$  固体超强酸对乙酸异戊酯的合成反应具有明显的催化活性, 较少的催化剂就能起较好的催化作用。随着催化剂用量增加, 酯化率、酯收率增加, 但当催化剂用量增加到 2.0g 后, 酯化率、酯收率变化甚微, 因此, 该反应合适的催化剂用量为 1.5 g

### 2.4 微波输出功率对酯化率的影响

取 6.9 ml (0.12 mol) 乙酸, 26.0 ml (0.24 mol) 异戊醇, 1.5 g 催化剂, 反应时间 12 min, 改变微波输出功率进行实验。结果见表 4

表 4 微波输出功率对酯化率的影响

Table 4 Effect of microwave irradiation power on conversion of acetic acid

输出功率 Irradiation power (W)	酯化率 Conversion of acetic acid (%)	酯收率 Ester (%)
162	61.4	55.2
324	88.7	83.3
522	91.2	87.2
729	93.7	89.7
900	94.1	89.8

由表 4 可知, 酯化率、酯收率随着微波输出功率的增大而增大, 当微波输出功率达到 729 W 后, 酯化率、酯收率增加幅度不大, 且在实验中发现, 当微波输出功率大于 729 W 时, 产品颜色变深, 因此, 微波输出功率以 729 W 较合适

### 2.5 催化剂的重复使用对酯化率的影响

取 6.9 ml (0.12 mol) 乙酸, 26.0 ml (0.24 mol) 异戊醇, 1.5 g 催化剂, 微波输出功率为 729 W, 反应时间 12 min, 待酯化反应结束, 将催化剂不经任何处理, 重复进行酯化反应实验。催化剂重复使用的结果见表 5

由表 5 可知,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$  固体超强酸重复使用 6 次的酯化率仍大于 90%, 产品收率仍大于 85%。说明  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$  固体超强酸在连续多次重复使用过程

中是稳定的,重复使用性能良好,仍具有很高的催化活性,是一种对乙酸异戊酯合成有效的催化剂。

表 5 催化剂的重复使用对酯化率的影响

Table 5 Effect of repeat use of catalyst on conversion of acetic acid

催化剂重复使用次数 No. repeat use of catalyst	酯化率 Conversion of acetic acid (%)	酯收率 Ester (%)
1	94.7	90.2
2	93.7	89.7
3	92.6	89.2
4	91.4	88.4
5	91.2	87.1
6	90.8	85.2

## 2.6 优化条件重复实验

根据以上试验结果,反应的优化条件是:酸醇摩尔比为 1:2.0,催化剂的用量为 1.5 g,微波输出功率为 729 W,反应时间为 12 min 在此优化条件下,取 6.9 ml (0.12 mol) 乙酸, 26.0 ml (0.24 mol) 异戊醇, 5次平行试验的结果见表 6

表 6 优化条件的重复实验

Table 6 Repeat experiment of optimum condition

实验序号 No. experiments	酯化率 Conversion of acetic acid (%)	酯收率 Ester (%)
1	94.7	89.7
2	94.8	89.8
3	94.5	89.3
4	94.6	89.4
5	94.7	89.5

由表 6可知,实验的重复性好,实验结果稳定,酯化率均在 94.7%左右,酯收率在 89.7%左右,说明实验所得的优化条件是可靠的。

## 2.7 产品分析

本法合成的乙酸异戊酯为无色有香蕉香味的挥发性液体,沸点为 136~142°C,折光率为  $n_D^{21} = 1.401$  (文献 [9] 值为 1.400),其红外光谱图 (IR) 在下列波数有明显吸收峰:  $\nu_{\max}, \text{cm}^{-1}$ : 2985, 2935,

2872, 2855, 1745, 1255, 1060, 1385, 1375, 无羟基的特征吸收峰 此化合物的氢谱图 ( $^1\text{H NMR}$ ) 有如下数据:  $\delta$ 2.18 (3H, s),  $\delta$ 4.13 (2H, s),  $\delta$ 1.39 (2H, s),  $\delta$ 1.55 (1H, s),  $\delta$ 1.08 (6H, s), 以上数据说明,所合成的化合物为乙酸异戊酯

## 3 结论

微波辐射下以  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$  固体超强酸为催化剂合成乙酸异戊酯的最佳反应条件是:酸醇摩尔比为 1:2.0,催化剂用量为 1.5 g,微波输出功率为 729 W;反应时间为 12 min 在此条件下乙酸的酯化率均在 94.7%左右,酯收率约为 89.7%。该法与传统方法相比,不仅大大缩短了反应时间,而且操作简便,产品后处理过程大大简化,不污染环境,也不腐蚀设备,催化剂用量少,易回收处理和重复使用。因此,该法是快速合成乙酸异戊酯的有效方法

## 参考文献

- 1 马世昌,刘谦光,李锄非,等.有机化合物辞典.西安:陕西科学出版社,1990.
- 2 牛梅菊.氯化亚锡催化剂在酯化反应中的应用.化学与粘合,1997,(1): 35~37.
- 3 牛梅菊.氯化亚锡催化剂催化合成醋酸异戊酯.精细化工,1991,8(3): 47~49.
- 4 王存德,冯学兵.稀土固体超强酸催化合成酯的研究.精细石油化工,1994,23(3): 166~169.
- 5 金汉钦主编.微波化学.北京:科学技术出版社,1999.126.
- 6 夏立新,李坤兰,曹国英,等.微波辐射技术在淀粉水解制葡萄糖反应中的研究.化学世界,2000,(7): 352~355.
- 7 李芳良,李月珍,韦汉昌.微波场中油酸正丁酯合成条件研究.广西科学,2002,9(4): 273~275.
- 8 北京化学试剂公司编.化学试剂.精细化学品手册.北京:化学工业出版社,2002.663.
- 9 程永浩. $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$  固体超强酸催化合成苹果酯的研究.化学世界,2000,(7): 356~357.
- 10 于世涛,宋湛谦. $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$  固体超强酸催化合成乙酸松油酯的研究.化学世界,2000,(8): 408~411.

(责任编辑:邓大玉)