

微波辐射下乙酸正戊酯合成条件研究

Synthesis Conditions of Amyl Acetate under Microwave Radiation

兰翠玲, 贾丽燕, 黄阿琨

LAN Cui-ling, JIA Li-yan, HUANG A-kun

(广西右江民族师范高等专科学校化学系, 广西百色 533000)

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

摘要:在微波辐射下,以 $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CuSO}_4$ 固体超强酸为催化剂合成乙酸正戊酯。合成反应的最佳条件是:乙酸和正戊醇的物质的量比为 1:2.0, 催化剂用量为 1.50 g 无水 CuSO_4 和 1.25 g 无水 AlCl_3 的混合物,微波输出功率为 729 W, 反应时间为 16 min。在此反应条件下,乙酸的酯化率为 95.6%, 酯收率为 89.6%。

关键词:乙酸正戊酯 合成 微波辐射 $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CuSO}_4$ 固体超强酸

中图分类号: O623.624 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-9164(2006)02-0124-03

Abstract: The synthesis conditions of amyl acetate are studied in the presence of solid superacid $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CuSO}_4$ as catalyst under microwave radiation. The best conditions are as follows: the mole ratio of acetic acid and 1-Pentanol is 1:2.0 (mol/mol), the amount of catalyst is the complex of Copper(II) sulfate anhydrous 1.5 g and Aluminum chloride anhydrous 1.25 g, radiation power 729 W, reaction time 16 min. Under above conditions, 95.6% of acetic acid is converted, the yield chloroacetates is 89.6%.

Key words: amyl acetate, synthesis, microwave radiation, $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CuSO}_4$, solid superacid

乙酸正戊酯具有香蕉气味,可广泛用作溶纤剂、有机溶剂、喷漆溶剂,也可用于香料、化妆品、染料、粘合剂、胶卷、药物提取、火药、人造丝等方面^[1]。目前工业上常用浓硫酸做催化剂合成乙酸正戊酯。该方法存在严重腐蚀设备、副反应多、后处理繁琐、产率不高、易造成环境污染等缺点。为了克服上述缺点,牛梅菊^[2,3]用氯化亚锡作为催化剂合成乙酸正戊酯;王存德等^[4]用固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{La}^{3+}$ 催化合成乙酸正戊酯。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。而微波辐射对酯化反应具有均匀显著加速作用^[5~8]。本文采用微波辐射技术,用 $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CuSO}_4$ 固体超强酸作催化剂,探讨合成乙酸正戊酯的最优条件。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

乙酸、正戊醇、无水 AlCl_3 、无水 CuSO_4 均为分析纯。2 W 阿贝折光仪(新天精密仪器有限公司生产),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(四川省分析测试研究所生产),格兰仕微波炉(中国顺德市格兰仕电器实业有限公司生产,900 W,2450 MHz)。

1.2 $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CuSO}_4$ 固体超强酸的制备

将未经任何处理的无水 AlCl_3 和无水 CuSO_4 研细,按等物质的量比混合,装入干燥器中备用。

1.3 乙酸正戊酯的合成

在 70 ml 聚四氟乙烯反应罐中,加入规定量的乙酸和正戊醇,搅匀,取样测定其酸值,然后加入一定量的 $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CuSO}_4$ 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”^[9]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

收稿日期:2005-12-22

作者简介:兰翠玲(1965-),女,广西大化人,副教授,主要从事无机合成材料和配位化学研究。

计算反应的酯化率:

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

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 MgSO_4 干燥,通过蒸馏纯化,收集144~149℃馏分,即为乙酸正戊酯产品。

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) 正戊醇,1.50 g 无水 CuSO_4 和1.25 g 无水 AlCl_3 混合成的 $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CuSO}_4$ 催化剂,微波输出功率为729 W,不同反应时间的结果见表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(%) |
|----------------------------|-------------------------------------|
| 10 | 90.6 |
| 12 | 91.4 |
| 14 | 92.3 |
| 16 | 95.8 |
| 18 | 96.3 |

由表1可见,随着反应时间的增长,乙酸的酯化率逐渐升高,当达到16 min时,酯化率达到95.8%,再增大反应时间,酯化率增加已不明显,本实验反应时间选择为16 min。

2.2 酸醇物质的量比对酯化率的影响

取6.9 ml(0.12 mol) 乙酸,1.50 g 无水 CuSO_4 和1.25 g 无水 AlCl_3 混合成的 $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CuSO}_4$ 催化剂,微波输出功率为729 W,反应时间16 min,改变酸醇物质的量比进行实验的结果见表2。

表2 酸醇物质的量比对酯化率的影响

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

| 酸醇物质的量比 Mole ratio of acid to alcohol | 酯化率 Conversion of acetic acid(%) |
|--|-------------------------------------|
| 1:1.0 | 82.8 |
| 1:1.5 | 89.5 |
| 1:2.0 | 95.8 |
| 1:2.5 | 96.2 |
| 1:3.0 | 96.7 |

由表2可知,在酸醇物质的量比达到1:2.0之前,酯化率随着酸醇物质的量比的增大而提高,当酸醇物质的量比达到1:2.0后,酯化率提高不大,因此从节省原料考虑,本实验选择酸醇物质的量比为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)

正戊醇,微波输出功率为729 W,反应时间16 min,改变催化剂 $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CuSO}_4$ 固体超强酸的用量进行实验的结果见表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(%) |
|--|-------------------------------------|
| 0.5 g CuSO_4 + 0.42 g AlCl_3 | 87.1 |
| 1.0 g CuSO_4 + 0.84 g AlCl_3 | 90.0 |
| 1.5 g CuSO_4 + 1.25 g AlCl_3 | 95.8 |
| 2.0 g CuSO_4 + 1.68 g AlCl_3 | 95.9 |
| 2.5 g CuSO_4 + 2.10 g AlCl_3 | 95.6 |

由表3可知, $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CuSO}_4$ 固体超强酸对乙酸正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到较好的催化作用。随着催化剂用量增加,酯化率增加,但当催化剂用量增加到一定程度后,酯化率增加甚微,因此,本实验的催化剂用量选择为1.5 g CuSO_4 加1.25 g AlCl_3 混合而成的固体超强酸。

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) 正戊醇,1.50 g 无水 CuSO_4 和1.25 g 无水 AlCl_3 混合成的 $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CuSO}_4$ 催化剂,反应时间16 min,改变微波输出功率进行实验的结果见表4。

表4 微波输出功率对酯化率的影响

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

| 输出功率 Radiation power(W) | 酯化率 Conversion of acetic acid(%) |
|----------------------------|-------------------------------------|
| 162 | 84.4 |
| 324 | 88.2 |
| 522 | 90.6 |
| 729 | 95.8 |
| 900 | 88.4 |

由表4可知,酯化率随着微波输出功率的增大而增大,但当微波输出功率达到729 W后,酯化率反而降低,且在实验中发现,当微波输出功率大于729 W时,催化剂板结严重,这对催化剂的重复使用不利,因此,本实验选择微波输出功率为729 W。

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) 正戊醇,1.50 g 无水 CuSO_4 和1.25 g 无水 AlCl_3 混合成的 $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CuSO}_4$ 催化剂,微波输出功率为729 W,反应时间16 min,待酯化反应结束,将反应体系冷却至室温,用“倾析法”倾出反应液,而催化剂不用经过任何处理,重复进行酯化反应实验。催化剂重复使用的

结果见表5。

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(%) |
|---|-------------------------------------|
| 1 | 95.9 |
| 2 | 93.6 |
| 3 | 92.1 |
| 4 | 90.6 |
| 5 | 89.9 |
| 6 | 88.3 |

由表5可知, $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CuSO}_4$ 固体超强酸在使用过程中是稳定的, 重复使用性能良好, 重复使用6次其酯化率仍大于88%。由此可见, $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CuSO}_4$ 固体超强酸在连续多次重复使用后, 仍具有很高的催化活性, 是一种对乙酸正戊酯合成有效的催化剂。

2.6 优化条件重复实验

根据以上实验结果, 反应的优化条件是: 醇物质的量比为1:2.0, 催化剂的用量为1.50 g 无水 CuSO_4 和1.25 g 无水 AlCl_3 混合物, 微波输出功率为729 W, 反应时间为16 min。在优化条件下考察实验结果的重复性, 取6.9 ml (0.12 mol) 乙酸, 26.0 ml (0.24 mol) 正戊醇, 进行5次平行试验的结果见表6。

表6 优化条件重复实验结果

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 | 95.4 | 89.5 |
| 2 | 95.9 | 89.7 |
| 3 | 95.6 | 89.6 |
| 4 | 95.5 | 89.5 |
| 5 | 95.8 | 89.7 |

由表6可知, 实验的重复性好, 实验结果稳定, 平均酯化率为95.6%, 平均酯收率为89.6%, 说明实验所得的优化条件是可靠的。

2.7 产品分析

本方法合成的乙酸正戊酯为无色有香蕉香味的挥发性液体, 沸点为144~149°C, 折光率为 $n_D^{25} = 1.4025$ (文献[10]值为1.4030), 其红外光谱图(IR)在下列波数有明显吸收: $\nu_{\max}, \text{cm}^{-1}$: 2985, 2935, 2872, 2855, 1745, 1255, 1060, 在红外光谱图中无羟基的特

征吸收峰。此化合物的氢谱图($^1\text{H NMR}$)有如下数据: $\delta 2.18(3\text{H}, \text{s})$, $\delta 4.03(2\text{H}, \text{s})$, $\delta 1.39(6\text{H}, \text{s})$, $\delta 1.08(3\text{H}, \text{s})$ 。以上数据说明, 所合成的化合物为乙酸正戊酯。

3 结论

微波辐射下以 $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CuSO}_4$ 固体超强酸为催化剂合成乙酸正戊酯的最佳反应条件是: 醇物质的量比为1:2.0, $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CuSO}_4$ 催化剂的用量为1.50 g 无水 CuSO_4 和1.25 g 无水 AlCl_3 混合物, 微波输出功率为729 W, 反应时间为16 min。在此条件下乙酸的平均酯化率为95.6%, 平均酯收率为89.6%。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, 制备容易, 易回收处理和重复使用。该法是快速合成乙酸正戊酯的有效方法。

参考文献:

- [1] 安家驹, 王伯英. 实用精细化工辞典[M]. 北京: 轻工业出版社, 1988.
- [2] 牛梅菊. 氯化亚锡催化剂在酯化反应中的应用[J]. 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正戊酯[J]. 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[J]. 精细石油化工, 1994, 23(3): 166-169.
- [5] 金汉钦. 微波化学[M]. 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[J]. 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[J]. 广西科学, 2002, 9(4): 273-275.
- [8] 兰翠玲, 杨汉雁, 吴天元. 微波辐射下乙酸异戊酯合成条件研究[J]. 广西科学, 2004, 11(3): 230-232.
- [9] 北京师范大学无机化学教研室. 无机化学实验[M]. 北京: 高等教育出版社, 1983: 55.
- [10] 北京化学试剂公司. 化学试剂: 精细化学品手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 663.

(责任编辑: 韦廷宗 邓大玉)