

文章编号: 1005-8893 (2004) 04-0027-03

甲烷磺酸铜催化合成丁酸苄酯的性能

史凯迎, 姜恒, 宫红, 吴功德

(辽宁石油化工大学 石油化工学院, 辽宁 抚顺 113001)

摘要: 以甲烷磺酸铜为催化剂合成丁酸苄酯, 考察了催化剂用量、反应时间、醇酸物质的量比对酯化率的影响。实验表明: 丁酸 0.167 mol, 醇酸物质的量比 1.2:1, 甲烷磺酸铜用量 0.125% (基于丁酸的摩尔分数), 反应时间 2.0~2.5 h, 环己烷 5 mL 作带水剂, 在回流温度下酯化率可达 96.9%; 与其它几种 Lewis 酸相比, 甲烷磺酸铜具有较高的催化活性, 反应后易与产物分离, 催化剂重复使用 8 次, 酯化率仍达到 94.5% 以上。

关键词: 甲烷磺酸铜; 丁酸; 苯甲醇; 丁酸苄酯; 酯化反应

中图分类号: O 643.32

文献标识码: A

丁酸苄酯主要用于食用香精和日化香精中^[1,2], 是香料工业中的重要化合物。在工业上合成丁酸苄酯的传统方法是采用硫酸催化酯化法来完成^[3]。硫酸虽然价廉易得, 但腐蚀性强, 易引起副反应并造成环境污染, 由此引起人们对催化剂改进的重视。目前有关于丁酸苄酯合成所用催化剂的报道很多, 如对甲苯磺酸^[4], 氯化铁^[5], 硫酸氢钠^[6]等。虽然对甲苯磺酸的活性高, 但反应后溶于反应体系, 易污染产品, 后处理困难。而氯化铁和硫酸氢钠的催化活性不高。采用甲烷磺酸铜为催化剂合成丁酸苄酯, 反应后甲烷磺酸铜经过简单的相分离就可重复使用, 无需再生, 具有不污染环境, 反应时间短, 转化率高等优点。因此甲烷磺酸铜对合成丁酸苄酯是一种优良的酯化反应催化剂。

1 实验

1.1 试剂和仪器

丁酸 (分析纯, 中国上海五联化工厂); 苯甲醇 (分析纯, 天津市天河化学试剂厂); 环己烷 (分析纯, 沈阳市东兴试剂厂); 甲烷磺酸铜自制, 合成与表征见文献 [7]; 其它试剂均为分析纯。Autosystem XL 型气相色谱仪 (PERKIN ELMER)。

1.2 酯化反应

在 100 mL 反应瓶中依次加入丁酸 0.167 mol, 一定量的苯甲醇, 催化剂以及 5 mL 带水剂, 搅拌均匀后测定体系的酸值。在反应瓶上装带分水器 (盛适量饱和食盐水) 的回流装置, 在磁力加热搅拌器上加热回流 1.0~3.0 h 反应停止后, 冷却至室温, 回收分水器中的有机相到反应体系中, 测定其酸值。按 GB/T1668-95 方法测定反应体系的酸值, 按下式计算丁酸的酯化率:

$$\text{酯化率} = \left(1 - \frac{\text{反应后体系酸值}}{\text{反应前体系酸值}}\right) \times 100\%$$

为确定在甲烷磺酸铜的催化下是否有副反应发生, 反应结束后产物用 Autosystem XL 型气相色谱仪 (Perkin-Elmer) 进行定性分析, 证明无任何副产品。与气相色谱分析结果相比, 采用滴定分析测定酯化率的方法误差不大于 1.0%。

2 结果与讨论

2.1 甲烷磺酸铜的用量对酯化率的影响

固定丁酸用量 0.167 mol, 醇酸物质的量比

收稿日期: 2004-09-29

基金项目: 辽宁省自然科学基金资助课题 (9810301302)

作者简介: 史凯迎 (1978-), 男, 辽宁锦州人, 硕士研究生, 主要从事绿色化学与催化的研究; 联系人: 姜恒。

1.2 : 1, 环己烷用量 5 mL, 改变催化剂的用量, 反应 2.5 h, 考察催化剂的用量对酯化率的影响, 结果见图 1。图 1 的实验结果表明: 在无催化剂存在时, 在回流温度下酯化反应也能进行, 但酯化率很低。用甲烷磺酸铜作催化剂, 随着催化剂用量的增加, 反应的酯化率随之升高, 催化剂用量为 0.125% (基于丁酸的摩尔分数, 下同) 时, 酯化率高达 96.9%。继续增大催化剂用量, 酯化率略有下降。从节约原料的角度考虑我们选择催化剂用量为 0.125%。

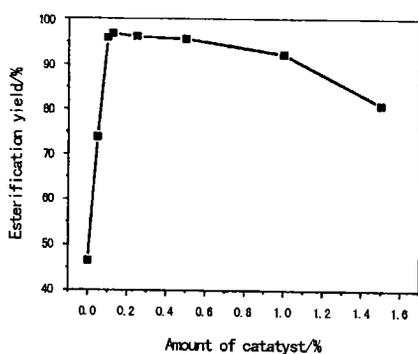


图 1 催化剂用量对酯化率的影响

Fig. 1 Effect of amount of catalyst on the esterification yield

2.2 醇酸物质的量比对酯化率的影响

固定丁酸用量 0.167 mol, 催化剂用量为 0.125%, 环己烷 5 mL, 加热回流 2.5 h。考察醇酸物质的量比对酯化率的影响, 结果见图 2。图 2 的实验结果表明: 增加苯甲醇的用量有利于酯化率的提高。这是因为: 酯化反应是可逆反应, 增加反

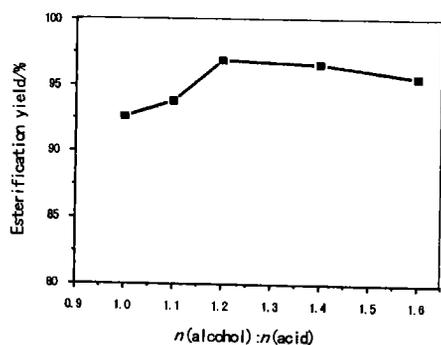


图 2 醇酸物质的量比对酯化率的影响

Fig. 2 Effect of molar ratio of benzyl alcohol to n-butyrac on the esterification yield

应物醇的用量, 有利于反应向生成酯的方向移动, 而且共沸脱水也需要消耗少量的苯甲醇, 因此苯甲醇的用量需大于理论用量。故当醇酸物质的量比为 1.0 : 1 时, 酯化率为 92.6%, 而当醇酸物质的量

比为 1.2 : 1 时, 酯化率高达 96.9%。

但是当醇用量过多时, 酯化率反而会下降, 这可能是醇用量过多时, 使丁酸和催化剂的相对浓度降低, 从而使反应速度下降。因此在该实验条件下, 较适宜的醇酸物质的量比为 1.2 : 1。

2.3 反应时间对酯化率的影响

在丁酸用量为 0.167 mol, 醇酸比为 1.2 : 1, 环己烷的量为 5 mL, 催化剂用量为 0.125% 的条件下考察酯化率和反应时间之间的关系, 结果见图 3。图 3 的实验结果表明: 随着反应时间的增加, 酯化率逐渐升高, 反应时间为 2.0 h 时酯化率已趋于 96.4%, 再延长反应时间, 酯化率则略有下降。在反应进行 2.5 h 后反应时间已不是影响酯化率的主要因素。故在上述反应条件下, 反应时间选择 2.0~2.5 h 较适宜。

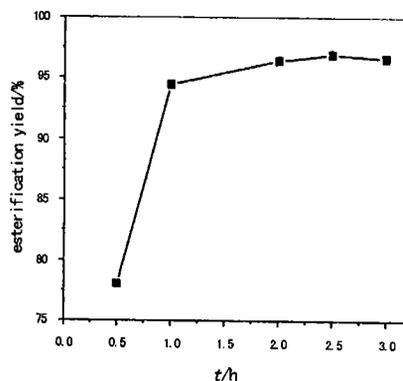


图 3 反应时间对酯化率的影响

Fig. 3 Effect of reaction time on the esterification yield

2.4 甲烷磺酸铜的重复使用性能

由于甲烷磺酸铜不溶于酯和带水剂, 微溶于酸和醇中, 但易溶于水, 反应初期因生成的水未能被及时带出, 甲烷磺酸铜溶于反应体系形成蓝色溶液, 随着反应温度趋于稳定和水被逐渐带出, 它将重新析出, 反应结束后呈白色颗粒沉降在反应器底部, 只需通过简单的相分离即可分离出催化剂。因此, 不需对反应后分离出的甲烷磺酸铜进行洗涤、净化、干燥等再生操作处理, 直接重复使用 8 次。反应条件如下: 丁酸用量 0.167 mol, 醇酸的物质的量比为 1.2 : 1, 甲烷磺酸铜用量 0.5%, 带水剂 (环己烷) 用量 5 mL, 反应时间 2.5 h。结果见图 4。图 4 的实验结果表明: 甲烷磺酸铜催化活性在重复使用的过程中基本保持不变, 没有出现明显的失活现象。所以, 在此实验中甲烷磺酸铜是一种具

有优良稳定性的催化剂。

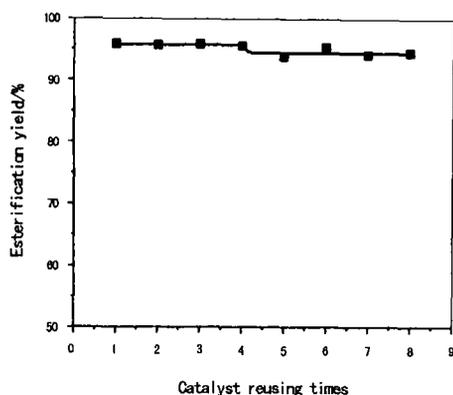


图4 甲烷磺酸铜重复使用对酯化率的影响

Fig. 4 Influences of copper methanesulfonate on the esterification yield

2.5 与其它 Lewis 酸的催化性能比较

在研究甲烷磺酸铜的催化性能的过程中, 试用了多种 Lewis 酸作催化剂, 并进行比较。反应条件如下: 丁酸用量 0.167 mol, 醇酸比为 1.2 : 1, 环己烷用量 5 mL, 催化剂用量 0.125%, 反应时间 2.5 h。实验结果见表 1。

表 1 不同 Lewis 酸催化苯甲醇和丁酸反应的催化活性比较

Table 1 Catalytic activity of different Lewis acids

Lewis 酸种类	酯化率/%	Lewis 酸种类	酯化率/%
—	46.5	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	97.5
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	48.3	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	92.2
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	48.4	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	89.5
$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	44.4	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	72.7
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	50.5	$\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	72.1

由表 1 可知, $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的催化活性较高 (酯化率在 90% 以上), $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 作催化剂虽然也能获得较高的酯化率,

但是它溶于反应体系, 反应结束后需通过蒸馏才能将其分离 (若用水洗, 它们会因水解而失活); $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的酯化率虽然达到了 98.5%, 但是用 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 作催化剂最终产物颜色变成深咖啡色, 这是由于发生了副反应, 影响了酯的纯度和色泽。因此从实验结果上看甲烷磺酸铜的酯化催化效果较好。这可能是因为甲烷磺酸铜对水稳定, 是一种耐水性 Lewis 酸, 其 Lewis 酸酸性强于其它几种无机盐。甲烷磺酸铜中铜离子的强路易斯酸性与作为 Lewis 碱的丁酸中的羰基形成配体, 同时醇羟基与 S=O 双键形成配体, 由于配体的形成, 在一定温度下, OH^- 与 H^+ 极易结合生成水离去, 最终被带水剂转移出反应体系。脱去羟基的酸和烷氧基结合生成酯。甲烷磺酸铜游离出来继续与其它醇、酸形成配体而产生下一轮的催化过程。

参考文献:

- [1] 许戈文, 李布青. 合成香料产品技术手册 [M]. 北京: 中国商业出版社, 1996. 233—285.
- [2] 文瑞明. 香料香精手册 [M]. 长沙: 湖南科学技术出版社, 2000. 254—283.
- [3] 济南市轻工业研究所. 合成食用香料手册 [M]. 济南市轻工业研究所, 译. 北京: 北京轻工业出版社, 1985. 496.
- [4] 李秀瑜. 对甲基苯磺酸催化合成丁酸苄酯的研究 [J]. 广东化工, 1999, (2): 10—11.
- [5] 俞善信, 张鲁西, 石菲菲. 氯化铁催化合成羧酸苄酯 [J]. 南都学坛 (自然科学版), 2001, 21 (3): 60—63.
- [6] 文瑞明, 游冲清, 俞善信. 硫酸氢钠催化合成羧酸苄酯 [J]. 广州化学, 2001, 26 (4): 31—34.
- [7] 王敏, 田建军, 刘立军, 等. 甲烷磺酸盐的合成、表征及其催化酯化反应的性能 [J]. 无机化学学报, 2003, 19 (7): 731—734.

Catalytic Activity of Copper Methanesulfonate in Synthesis of Benzyl Butyrate

SHI Kai-ying, JIANG Heng, GONG Hong, WU Gong-de

(College of Petroleum & Chemical Technology, Liaoning University of Petroleum & Chemical Technology, Fushun 113001, China)

Abstract: Copper methanesulfonate is used as catalyst in esterification of benzyl alcohol with butyric acid. The amount of catalyst, reaction time and the molar ratio of alcohol to acid have been investigated. The esterification yield reaches to 96.9% under the conditions of 0.167 mol butyric acid, 1.2 : 1 molar ratio of benzyl alcohol to butyric acid, 0.125% catalyst (based on the molar percent of butyric acid), 1.5—2.0 h reaction time, 5 mL cyclohexane as water-carrying agent and at refluxing temperature. Compared with other Lewis acids, copper methanesulfonate exhibits higher esterification yield. After being recycled 8 times, the esterification yield of copper methanesulfonate is still above 94.5%.

Key words: copper methanesulfonate; butyric acid; benzyl alcohol; benzyl butyrate; esterification