

稀土固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{La}^{3+}$ 催化合成丁酸异戊酯

林进* 刘华亭 赵汝琪

(河北师范大学化学系, 石家庄 050016)

关键词: 稀土固体超强酸 丁酸异戊酯 催化 合成
分类号: O614.33*1 0614.41*1 TQ655

丁酸异戊酯是无色至淡黄色透明油状液体,有近似生梨和香蕉香甜气。天然品存在于椰子油、可可豆、苹果、香蕉、葡萄、草莓等中,是我国 GB2760-86 规定允许使用的食用香料,主要用以配制香蕉、菠萝、杏、樱桃和杂锦水果等型香精;也可用作提取天然香料的溶剂、乙酸纤维素的溶剂及增塑剂。通常它是在硫酸催化下由丁酸和异戊醇酯化反应而得^[1,2],反应时间长,副反应多,对设备腐蚀严重,废水排放量大,后处理工艺复杂。为此,本实验选用稀土固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{La}^{3+}$ 作为催化剂进行丁酸与异戊醇的酯化反应。

固体超强酸是比 100% 的硫酸更强的酸,即 $H_0 < -11.94$ 的酸^[3]。在某些有机催化反应中,固体超强酸显示出非常高的催化活性,具有不怕水、耐高温、制备方便、减少三废污染、简化产品分离程序等优点^[4]。近来发现如果在其制备过程中加入某些金属离子,可使它的催化性能更完善^[4,5]。本文合成了催化剂稀土固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{La}^{3+}$,着重考察了反应的催化条件,在最适宜的反应条件下,催化合成丁酸异戊酯的酯化率可达 99.0%。

1 实验部分

1.1 试剂、仪器

丁酸、异戊醇、甲苯、氨水等为分析纯;四氯化钛为化学纯; La_2O_3 纯度为 99.99%。GC-16A 气相色谱仪;WYA-1S 阿贝折射仪。

1.2 催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{La}^{3+}$ 稀土固体超强酸的制备

取一定量的四氯化钛溶液快速用质量分数为 12% 的稀氨水水解至溶液呈碱性,沉淀完全,静置 24h 后进行抽滤,并用蒸馏水不断洗涤沉淀至无氯离子,红外烘干后研磨至小于 100 目的 TiO_2 粉末(锐钛型)。

将一定量 La_2O_3 溶于 $1.85\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的稀硫酸液中,配成 $0.069\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{La}^{3+}$ 的溶液,再将 TiO_2 浸泡于其中 14h,然后抽滤、红外烘干,于 $450\sim 500^\circ\text{C}$ 温度下活化 3h^[5-6],置于干燥器中备用。其酸强度用 Hammett 指示剂 2, 4-二硝基甲苯 ($H_0 = -13.75$)、2, 4-二硝基氟苯 ($H_0 = -14.52$)、1, 3, 5-三硝基苯 ($H_0 = -16.02$) 变色反应测定^[7],测试结果表明该催化剂能使 2, 4-

收稿日期:2000-04-05。收修改稿日期:2000-06-10。

河北省自然科学基金资助项目(No. 295108),河北师范大学青年科研基金资助项目(No. 203002)。

* 通讯联系人。

第一作者:林进,男,36岁,硕士,讲师;研究方向:有机合成及催化。

二硝基甲苯指示剂显著变色,使 2, 4- 二硝基氟苯变色,但使 1, 3, 5- 三硝基苯变色不明显,所以,该催化剂的酸强度应为 $-16.02 < H_0 < -14.52$ 。

1.3 酯的合成

在装有分水器和温度计和回流冷凝器的四颈烧瓶中,加入一定量的丁酸、异戊醇、甲苯和稀土固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{La}^{3+}$ 催化剂,摇匀后,取样测定其酸值,然后加热回流分水,至几乎无水分出为止,稍冷后又取样测定其酸值。利用 GB1668-81 方法测定反应前后酸值的变化,计算酯化率:

$$\text{酯化率} = \left(\frac{\text{反应起始的酸值} - \text{反应结束时酸值}}{\text{反应起始的酸值}} \right) \times 100\%$$

反应结束后,冷却后放出水层,将反应液转入蒸馏烧瓶中进行蒸馏,先常压下蒸出未反应的异戊醇和带水剂甲苯,再减压蒸馏收集沸点 $56 \sim 58^\circ\text{C}/1333 \text{ Pa}$ 的馏分为产品。其含量 $\geq 98\%$ (气相色谱分析),折光率与文献值相符^[1]。

2 结果与讨论

2.1 反应时间对酯化率的影响

采用 0.2mol 丁酸, 0.36mol 异戊醇, 0.5g 稀土固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{La}^{3+}$ (催化剂), 15mL 甲苯为带水剂,加热回流,测定不同时间的酯化率,结果见表 1。

表 1 时间对反应的影响

Table 1 Effect of the Reaction Time on Yield

time/h	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
yield/%	84.5	93.6	97.2	99.0	99.2

随时间延长,酯化率逐渐提高,由表 1 可知,最适宜的反应时间为 2.0h。

2.2 催化剂用量对酯化率的影响

采用 0.2mol 丁酸, 0.36mol 异戊醇, 15mL 甲苯为带水剂,改变稀土固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{La}^{3+}$ 的用量进行实验,反应时间为 2.0h,结果见表 2。

表 2 催化剂用量对酯化率的影响

Table 2 Effect of this Catalyst Amount on Yield

catalyst/g	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6
yield/%	90.2	94.3	97.5	99.0	99.4

由表 2 可见,随着催化剂用量的增加,酯化率提高,而且催化剂用量少,就能起到较高催化作用,因为固体超强酸比表面积较大,表面酸浓度高。因此较理想的催化剂用量为 0.5g。

2.3 醇酸摩尔比对酯化率的影响

采用 0.2mol 丁酸, 0.5g 稀土固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{La}^{3+}$ (催化剂), 15mL 甲苯为带水剂,改变醇酸摩尔比进行实验,反应时间为 2.0h,结果见表 3。

由表 3 可见,增加异戊醇的用量有利于酯化率提高,这是因为:丁酸与异戊醇的酯化反应

表 3 醇酸摩尔比对酯化率的影响

Table 3 Effect of the Mole Ratio of Alcohol Acid on Yield

mole ratio of alcohol acid	1.0	1.4	1.6	1.8	2.0
yield/%	89.8	94.1	97.2	99.0	98.2

是平衡反应,增大异戊醇的用量,有利于反应向生成酯的方向移动而提高酯化率;异戊醇不仅是反应物而且还是溶剂,而且共沸脱水也要消耗少量的异戊醇,因此异戊醇的用量应大于理论的醇酸摩尔比(1:1)。但提高到一定程度后酯化率反而有所下降,这可能是醇用量的增加在一定程度上降低了酸和催化剂的相对浓度,结果酯化率得不到提高。因此在该实验条件下,最佳的醇酸摩尔比为 1.8。

2.4 带水剂用量对酯化率的影响

酯化反应是一个可逆的失水反应,加入带水剂会有利于酯化反应的进行。采用 0.2mol 丁酸,0.36mol 异戊醇,0.5g 稀土固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{La}^{3+}$ (催化剂),改变带水剂甲苯的用量进行实验,反应时间为 2.0h,结果见表 4。

表 4 带水剂用量对酯化率的影响

Table 4 Effect of the Taking Water Agent on Yield

taking water/mL	5	10	15	20
yield/%	92.4	96.3	99.0	97.6

加入带水剂可缩短反应时间,提高酯化率,但其用量要适宜,减少带水剂量或不加带水剂,可使酯化率降低;酯化反应温度也不易控制;但加入过多带水剂,不仅相对降低了醇和酸的浓度,还使反应温度降低。当酯化反应总速率由生成水排出速率控制转为酯化反应动力学控制后,继续增加带水剂量,也使酯化率降低。表 4 表明,在该反应条件下,带水剂甲苯的最佳用量为 15mL。

2.5 催化剂再生重复使用对酯化率的影响

反应在最佳条件下进行。为了考查催化剂的重复使用效果,待第一次反应结束后,过滤,分离出催化剂,于 450~500℃ 温度下活化 3h,再加入同样摩尔比的反应物,按上述方法继续反应,其结果见表 5。

表 5 催化剂再生重复使用对酯化率的影响

Table 5 Effect of Using Repeatedly the Regenerated Catalyst on Yield

number of using repeatedly catalyst	2	4	6	8	10	12
yield/%	98.8	98.5	98.0	97.7	97.3	96.6

由表 5 可知,催化剂经再生后使用,对酯化率影响不大。所以催化剂经再生可重复使用。

3 结束语

(1) 稀土固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{La}^{3+}$ 是催化合成丁酸异戊酯的良好催化剂,酯化率可达 99.0% (以酸的转化率计算)。

(2) 通过实验确定稀土固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{La}^{3+}$ 催化合成丁酸异戊酯的最适宜的反应条件为:醇酸摩尔比为 1.8;催化剂用量为 0.5g (丁酸为 0.2mol 的情况下);带水剂甲苯的用量为 15mL;反应时间为 2.0h。

(3) 稀土固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{La}^{3+}$ 是一种良好的催化剂,催化酯化活性高,后处理方便,可重复使用,不产生三废污染,在工业上有一定的应用价值。

参 考 文 献

- [1] LING Guan-Ting(凌关庭), WANG Yi-Yun(王亦芸), TANG Shu-Chao(唐述潮) *Handbook of Food Additives*, Vol. 1(食品添加剂手册(上册)), Beijing: Chemical Industry Press, 1989, p180.
- [2] ZHANG Si-Gui(章思规) *Jingxi Youji Huaxuepin Jishu Shouce(精细有机化学品技术手册)*, Beijing: Science Press, 1992, p621.
- [3] JIANG Wen-Wei(蒋文伟) *Jingxi Huagong(Fine Chemicals)*, 1997, 14(1), 46.
- [4] WANG Cun-De(王存得), NIU Xiu-Qin(牛岫琴), QIAN Wen-Yuan(钱文元) et al *Xiangliao Xiangjing Huazhuangpin(Flavour Fragrance Cosmetic)*, 1991, (2), 8.
- [5] WANG Cun-De(王存得), FENG Xue-Bing(冯学兵) *Shiyou Huagong(Petrochemicals)*, 1994, 23(3), 166.
- [6] QU Ji-Fang(曲济方), GU Hong-Bang(顾宏邦), ZHANG Duan-Feng(张端凤) *Huaxue Shijie (Chemical World)*, 1995, (3), 140.
- [7] GAO Zi(高 滋), CHEN Jian-Min(陈建民), TANG Yi(唐 颐) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chinese Universities)*, 1992, 13(12), 1498.

The Catalytic Synthesis of Isoamyl Butyrate by $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{La}^{3+}$ Rare-earth Solid Superacid

LIN Jin LIU Hua-Ting ZHAO Ru-Qi

(Department of chemistry, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016)

The synthesis of isoamyl butyrate with isoamyl alcohol and butyric acid as reactants and rare-earth solid superacid $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{La}^{3+}$ as catalyst had been studied. The influent actors of reaction were investigated. The results showed that the appropriate conditions should be: Weight of catalyst was 0.5g (weight of butyric acid if 0.2mol); molar ratio of isoamyl alcohol to butyric acid was 1.8: 1; reaction time was 2.0 h; the taking water reagent (Toluene) was 15mL. The yield of isoamyl butyrate was about 99.0%.

Keywords: rare-earth solid superacid isoamyl butyrate catalysis synthesis