

$H_6P_2W_{18}O_{62} \cdot nH_2O/ZrO_2$ 催化合成乙酸辛酯

谢宝华^{1,2}, 袁小明¹, 曹小华^{1,2}, 严平¹, 徐常龙¹, 钟婵娟¹

(1. 九江学院化学化工学院, 江西九江 332005; 2. 鄱阳湖生态经济研究中心, 江西九江 332005)

摘要 以乙酸和辛醇为原料, $H_6P_2W_{18}O_{62} \cdot nH_2O/ZrO_2$ 为催化剂合成乙酸辛酯, 考察了催化剂用量、反应物物料配比、反应时间、温度等因素对反应的影响。结果表明, 当醇酸物质的量比为 1.0:1.2, w (催化剂) 为 1.54% (相对正辛醇质量), 反应时间 2.0 h, 温度 120 °C, 产物收率达 94.9%, 催化剂重复使用 4 次酯化率仍可达到 76.3%。

关键词 P_2W_{18}/ZrO_2 ; 乙酸辛酯; 催化合成

中图分类号 TQ225.24 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2009)32-15679-02

Catalytic Synthesis of n-Octyl Acetate with $H_6P_2W_{18}O_{62} \cdot nH_2O/ZrO_2$

XIE Bao-hua et al (College of Chemistry and Chemical Engineering, Jiujiang University, Jiujiang, Jiangxi 332005)

Abstract With acetic acid and n-octyl alcohol as raw material, $H_6P_2W_{18}O_{62} \cdot nH_2O/ZrO_2$ as catalyst, n-Octyl acetate was synthesized. Effects of catalyst dosage, ratio of reactants, time and temperature on reaction were studied. The results showed that when molar ratio of n-octyl alcohol to acetic acid was 1.0:1.2, w (catalyst) = 1.54% (relative to the dosage of n-octyl alcohol), the reaction temperature was 120 °C, the reaction time was 2.0 h, the yield of n-Octyl acetate could reach 94.9%. The catalyst could be used repeat for four times and the yield was still above 76.3%.

Key words P_2W_{18}/ZrO_2 ; n-octyl acetate; Catalytic synthesis

乙酸辛酯俗称柑橘香精, 天然存在于柑橘油、绿茶叶油和独活油等精油中, 为无色液体, 具有水果、橙花和茉莉花的气息, 主要用于配制花果香型香精, 也可用作溶剂, 同时它也是良好的内增塑剂^[1-2]。乙酸辛酯传统的合成方法是以硫酸为催化剂, 由于浓硫酸的氧化性和强脱水性易导致一系列副反应, 使酯化率降低, 并且严重腐蚀设备, 后处理过程中产生大量废液, 污染环境。为解决工业生产中的污染问题, 绿色合成乙酸辛酯已成为人们研究的重要课题^[3-6]。

杂多化合物(HPC)是一类性能优异的环境友好催化新材料, 可用作酸性、氧化性或双功能催化剂^[7-9]。与研究已相当深入的 Keggin 型 HPC 相比, Dawson 型 HPC 的氧化性及酸性更强^[7-11], 在有机合成中的应用也更加广泛。因此, 开发新型、高选择性系列 Dawson 结构 HPC 具有重要的研究价值。笔者研究了 $H_6P_2W_{18}O_{62} \cdot nH_2O/ZrO_2$ 催化辛醇和乙酸脱水制备乙酸辛酯, 以解决单独用杂多酸作为催化剂时存在的比表面积小, 催化剂易流失等缺点, 取得了良好的试验效果。

1 材料与实验方法

1.1 试剂及仪器 $H_6P_2W_{18}O_{62} \cdot nH_2O$ 自制; 冰醋酸、钨酸钠、磷酸、辛醇等均为分析纯试剂; 合成试验用中量磨口仪器(天津天玻仪器厂), SXHW 型电热套(巩义市杜甫仪器厂), MAGN-550 型 IR 仪(美国 Nicolet 公司产), HJ-5 型多功能搅拌器(常州国华电器有限公司); WAY 型阿贝折光仪(上海物理光学有限公司)。

1.2 催化剂的制备与表征 $H_6P_2W_{18}O_{62} \cdot nH_2O$ (以下简称 P_2W_{18}) 参照文献[10]合成。将杂多酸与载体(ZrO_2)按一定质量比加入圆底烧瓶中, 加入 15 ml 水, 在 160 °C 回流 4 h, 抽滤, 烘干, 在 550 °C 的马弗炉中煅烧 4 h, 制得负载量为 15.0% 的催化剂, 备用。

基金项目 江西省教育厅科技立项资助课题(GJJ09597); 九江学院科技资助课题(09KJ4, XJY09-20); 江西省教学改革立项资助课题(JXJG-08-17-44)。

作者简介 谢宝华(1964-), 男, 江西赣州人, 副教授, 从事精细化学品合成及钨资源研究。

收稿日期 2009-07-06

1.3 乙酸辛酯的合成 向 100 ml 三颈瓶中加入一定量催化剂和乙酸、辛醇、带水剂(苯), 油浴控制反应温度, 待出现第 1 滴回流液时开始计时。回流反应一定时间后, 将分水器中的水(水相中含有乙酸)放出, 乙酸通过恒压漏斗返回到三颈瓶中, 继续回流至反应结束、静止、冷却、倾出反应液, 将反应液依次用饱和食盐水、饱和碳酸钠溶液、饱和食盐水洗涤、最后用无水硫酸镁干燥。常压蒸馏收集 208 ~ 210 °C 的馏分, 即得无色透明具有较浓果香味的液体乙酸辛酯, 计算产品收率。

1.4 产物分析 按上述方法合成的产品为无色透明具有较浓果香味的液体, 折光率 $n_d^{20} = 1.4188$, 与文献值基本相符^[1]。产物经 IR(KBr 压片)测定, 主要吸收峰(max, cm^{-1}): 2856, 2927(甲基、亚甲基的 ν_{C-H} 伸缩振动); 1467, 1365(为甲基的 δ_{C-H} 弯曲振动); 1743 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$ 伸缩振动); 1237, 1040(ν_{C-O} 对称和反对称伸缩振动); 723.3(亚甲基 $n > 4$, 面内摇摆吸收峰), 与乙酸辛酯的标准谱图一致^[11]。证明产物为乙酸辛酯。

2 结果与分析

2.1 反应温度、物料比对反应的影响 固定辛醇用量为 0.10 mol, 醋酸的量为 0.11 mol, 催化剂用量为 0.10 g, 带水剂 10.0 ml, 反应时间为 1.0 h。由图 1 可见, 随着反应温度的升高, 收率提高。当反应达到一定的温度时, 继续升高温度, 收率反而下降。因此, 反应温度应控制在 120 °C 比较合适。固定辛醇用量为 0.10 mol, 催化剂用量为 0.10 g, 带水剂 10.0 ml, 改变乙酸用量, 控制温度 120 °C, 回流反应 1.0 h。由图 2 可知, 增大酸的量有利于反应向生成酯方向进行, 但酯收率提高到一定程度后反而有所下降。这是因为酸的用量增加在一定程度上降低了醇和催化剂的相对浓度, 因此酸醇摩尔比最佳为 1.0:1.2。

2.2 催化剂用量、反应时间对酯收率的影响 固定辛醇用量 0.10 mol, 乙酸用量 0.12 mol, 带水剂 10.0 ml, 反应温度 120 °C, 分别改变催化剂用量(反应时间为 1.0 h)、反应时间(催化

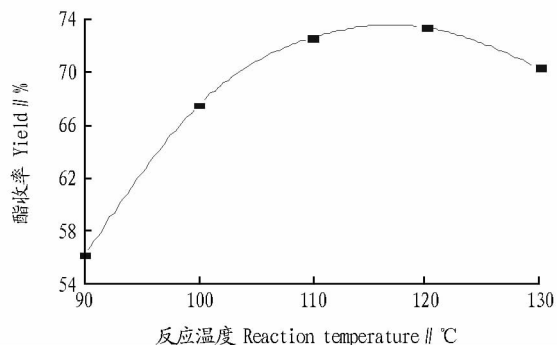


图1 反应温度对酯收率的影响

Fig.1 Effects of reaction temperature on the ester yield

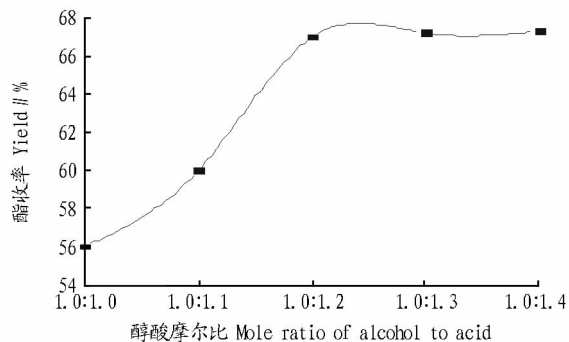


图2 醇酸摩尔比对酯收率的影响

Fig.2 Effects of mole ratio of alcohol to acid on the ester yield

剂用量为 0.10 g)。由图 3 可知, P_2W_{18}/ZrO_2 对乙酸和辛醇的酯化反应具有良好的催化效果, 酯收率随催化剂用量的增加而增大, 催化剂用量为 0.2 g 时酯收率达 85.0%, 继续增大催化剂用量, 酯收率有所下降。这是因为催化剂用量过少时, 体系酸性不够, 不能形成足够的催化活性中心; 用量过多时则酸性过强, 促进了副反应的发生。说明适宜的酸性才能提供最佳的催化活性, 因此催化剂的最佳用量为 0.20 g。

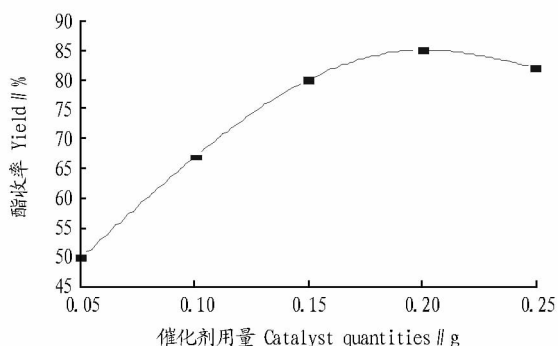


图3 催化剂用量对酯收率的影响

Fig.3 Effects of catalyst quantities on ester yield

由图 4 可知, 起初随着反应时间的延长, 酯收率不断提高; 当反应 2.0 h, 酯收率可达 89.4%, 继续延长反应时间酯收率变化不大, 且随着反应时间的延长, 反应液颜色加深, 表明副反应增多。综合考虑能耗和酯收率及生产效率, 故适宜的反应时间为 2.0 h。

2.3 最优条件重复试验 在最优条件下, 即醇酸物质的量比 1.0:1.2; 催化剂用量 0.2 g/0.1 mol (辛醇), 反应时间 2.0 h, 温度 120 °C, 进行重复试验。由表 1 可知, 催化剂的性能稳定, 酯收率平均值可达 94.9%。

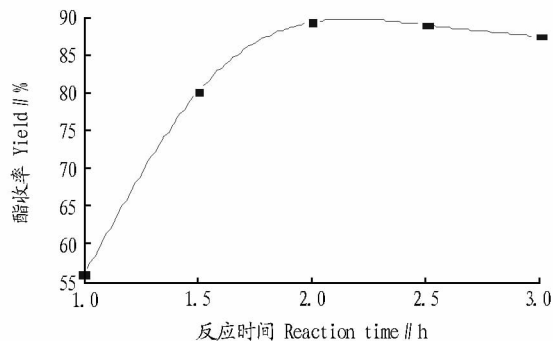


图4 反应时间对酯收率的影响

Fig.4 Effects of reaction time on the ester yield

表1 最优条件重复试验结果

Table 1 Repeated experiments results on the optimum technology parameters

编号 No.	酯收率 Ester yield//%
1	95.2
2	94.6
3	94.9
平均值 Mean	94.9

2.4 催化剂使用次数对反应的影响 考察催化剂的重复使用性能, 催化剂不经过任何处理, 直接作为催化剂, 继续在最优条件下进行酯化反应试验。由图 5 可知, 催化剂重复使用 4 次后, 酯收率仍可达到 76.0%, 说明催化剂的稳定性好, 具有良好的重复使用性能。由于催化剂活性组分流失, 每次收率都有所下降。可能存在的原因有: 反应生成的水分与杂多酸接触, 使催化剂表面的杂多酸流失; 在反应的过程中, 由于反应产物在催化剂表面上进行吸附、脱附反应, 使催化剂表面附着一些没有催化活性的物质; 在反应过程中, 催化剂可能部分中毒; 在反应回收的过程中, 有少量的杂多酸附着在反应器壁上而使催化剂的量减少。

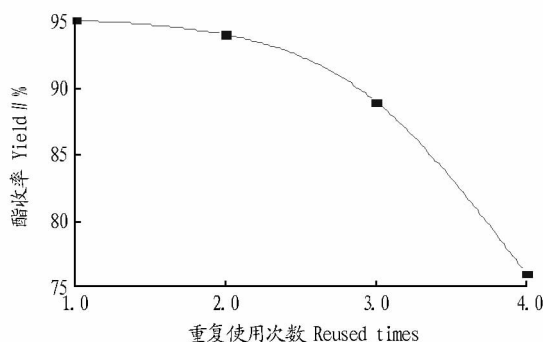


图5 催化剂重复使用次数对酯收率的影响

Fig.5 Effects of catalyst reused times on ester yield

3 结论

(1) $P_2W_{18}O_{62} \cdot nH_2O/ZrO_2$ 可较好地催化合成乙酸辛酯。当反应物摩尔比为辛醇:乙酸 = 1.0:1.2; 催化剂用量 0.2 g/0.1 mol (辛醇), 120 °C 反应 2.0 h, 产物收率达 94.9%, 催化剂重复使用 4 次酯收率仍可达到 76.3%。

(2) 该方法具有催化效率高, 操作简单易控制, 催化剂重复使用率高, 污染小等优点, 是一条典型的绿色合成途径。

(下转第 15691 页)

表 4 木子树根系抗拉试验结果

Table 4 The roots' tensile test result of *S. sebiferum*

直径 <i>D</i> Diameter//mm	F_{max} //kg	p //N/mm ²	δ //%
0.9	14.1	221.8	9.26
1.0	15.0	191.1	8.83
1.3	15.2	114.6	8.56
1.8	16.9	66.4	8.15
2.0	18.3	58.3	8.01
2.6	19.1	36.0	7.78
3.1	20.0	26.5	7.53
3.6	26.5	26.0	7.14
3.8	28.5	25.1	6.80
4.0	30.8	24.5	6.51
平均值 Mean	20.44	79.03	7.86

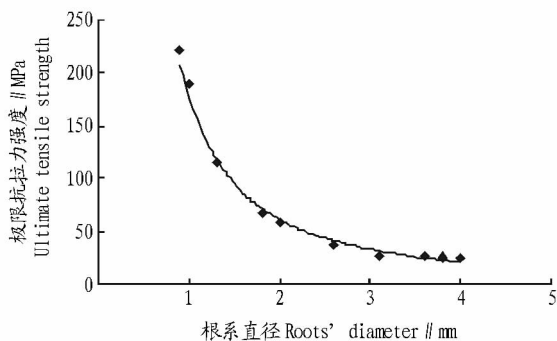


图 10 木子树根系极限抗拉强度与直径关系

Fig. 11 The relationship between roots' ultimate tensile strength and diameter of *S. sebiferum*

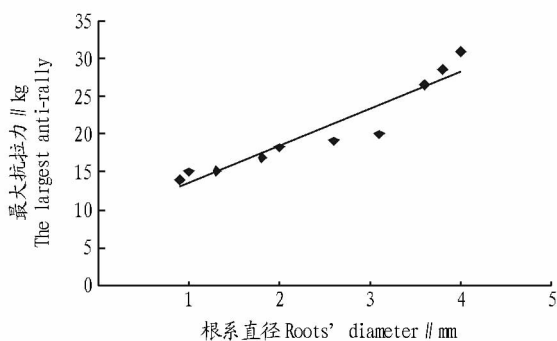


图 11 木子树根系最大抗拉力与直径关系

Fig. 11 The relationship between roots' largest anti-rally and diameter of *S. sebiferum*

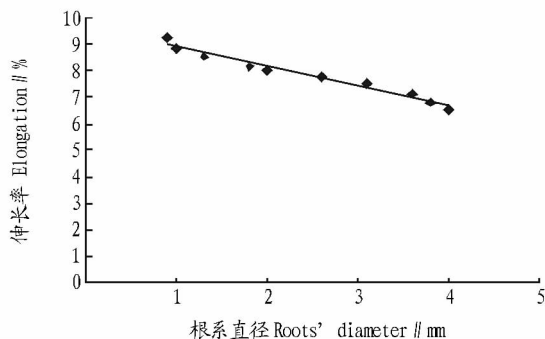


图 12 木子树根系伸长率与直径关系

Fig. 12 The relationship between roots' elongation and diameter of *S. sebiferum*

伸长率先随直径增加而增加,当根系直径超过 2 mm 后随直径增加而减小。不同植物类型根系极限抗拉强度与直径呈幂函数关系,最大抗拉力与直径呈正相关关系,紫穗槐、紫花苜蓿和木子树根系伸长率与直径呈负相关关系。从平均极限抗拉强度来看,紫穗槐 > 木子树 > 栾树 > 紫花苜蓿;从平均最大抗拉力来看,紫穗槐 > 木子树 > 栾树 > 紫花苜蓿;从平均伸长率来看,栾树 > 紫穗槐 > 木子树 > 紫花苜蓿。

参考文献

- [1] 周德培,张俊云. 植被防护工程技术[M]. 北京:人民交通出版社,2003: 76-78.
- [2] MARTIN DONAT. Bioengineering techniques for streambank restoration: a review of central european practices[C]. USA: Watershed Restoration Project Report, 1995: 4-9.
- [3] DITI HENGHAOVANI. A bioengineering and phytoremediation option for the new millennium. IVC2 Plenury papers[J]. Thailand, 2002(1): 1-5.
- [4] CHENG H, YANG X J, LIU A P, et al. A study on the performance and mechanism of soil-reinforcement by Herb root system[C]//Proceedings of the Third International Conference on Vetiver and Exhibition Vetiver and Water. An eco-technology for water quality improvement. Guangzhou, P. R. China: Land Stabilization and Environmental Enhancement, 2003: 403-410.
- [5] 程洪,颜传盛,李建庆. 草本植物根系网的固土机制模式与力学试验研究[J]. 山西建筑, 2006, 13(1): 62-65.
- [6] 孙保平. 荒漠化防治工程学[M]. 北京:中国林业出版社, 2000: 122-123.
- [7] 陈耀华. 园林苗圃与花圃[M]. 北京:中国林业出版社, 2002: 184, 192.

(上接第 15680 页)

参考文献

- [1] 刘树文. 合成香料技术手册[M]. 北京:中国轻工业出版社, 2000: 384-385.
- [2] 北京化学试剂公司. 精细化学品手册[M]. 北京:化学工业出版社, 2002: 857.
- [3] 舒华,郭海福,吴文胜. 新型稀土固体超强酸 $S_2O_8^{2-}/Sb_2O_3/La^{3+}$ 催化合成乙酸辛酯[J]. 食品科技, 2008(7): 151-154.
- [4] 汤晓君. Al- β 沸石催化合成乙酸辛酯[J]. 齐齐哈尔大学学报, 2008, 24(2): 37-39.
- [5] 杨义文,李蕾,陈慧宗. 稀土复合固体超强酸 $SO_4^{2-}/ZrO_2-2\% Sm_2O_3$ 催化合成乙酸辛酯[J]. 稀土, 2008, 29(3): 82-84.
- [6] 韩杰丽,李海峰,王自为,等. $[(C_6H_5)_2NH_2][PW_{12}O_{40}] \cdot 4H_2O$ 催化

- 合成乙酸辛酯的研究[J]. 山西大学学报:自然科学版, 2008, 31(2): 211-214.
- [7] LI G X, DING Y, WANG J M, et al. New progress of keggins and wells—clawson type polyoxometalates catalyze acid and oxidative reactions [J]. J mol Catal A: Chemical, 2007, 262: 67-76.
- [8] TIMOFEEVA M N. Acid catalysis by heteropoly acids[J]. Applied Catalysis A: General, 2003, 256(1/2): 19-35.
- [9] KOZHEVNIKOV I V. 精细化学品的合成: 多酸化合物及其催化[M]. 唐培,李祥高,王世荣,译. 北京:化学工业出版社, 2005.
- [10] 谢宝华,曹小华,田秀艳,等. Dawson 结构磷钨酸/多壁碳纳米管催化合成四氢呋喃[J]. 石油化工, 2008, 37(12): 1297-1301.
- [11] 谢晶曦. 红外光谱在有机化学和药物化学中的应用[M]. 北京:科学出版社, 1987: 64.