

硫酸高铈催化合成异戊酸异戊酯的研究

张小曼¹, 阮群²

(1.昆明师范高等专科学校 化学系,云南昆明 650031; 2.昆明理工大学,云南昆明 650093)

摘要: 利用硫酸高铈作为催化剂合成了异戊酸异戊酯,其最佳反应条件为:催化剂用量1.0 g,醇酸物质的量比1.5:1.0,带水剂甲苯10 mL,反应时间1.5 h,酯化率可达95.3%。该催化剂易分离回收,可重复使用。

关键词: 硫酸高铈;催化;异戊酸异戊酯

中图分类号: 0643.36 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X(2005)01-0069-03

Catalytic Synthesis of Isoamyl Isovalerate with Ceric Sulfate

ZHANG Xiao-man¹, RUAN qun²

(1. Department of Chemistry, Kunming Teacher's College, Kunming 650031, China;
2. Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: Isoamyl isovalerate has been synthesized by using ceric sulfate as catalyst. The optimized conditions are as follows: the weight of catalyst is 1.0g, the mole ratio of alcohol to acid is 1.5:1.0, the reaction time is 1.5 h and the reagent (toluene) with water is 10 ml, and the esterification yield is 95.3%. The catalyst can be isolated from other substances and used repeatedly.

Key words: ceric sulfate; catalyst; isoamyl isovalerate.

0 引言

异戊酸异戊酯是一种常用的香料,无色透明液体,具有熟苹果香气。是调制苹果、香槟、葡萄等香精的原料,常用于制酒工业,微量用于化妆品、皂用香精中。工业上常用浓硫酸催化异戊酸和异戊醇的酯化反应而制得。由于浓硫酸的强腐蚀性和污染环境等缺点,许多取代浓硫酸的新型催化剂应运而生,如对甲苯磺酸、稀土固体超强酸、杂多酸等^[1-3]。这类催化剂选择性高,催化活性好,但制备过程复杂,成本高。本实验采用硫酸高铈作催化剂,合成异戊酸异戊酯,实验证明硫酸高铈对酯化反应具有良好的催化活性。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

WAY-1S 阿贝折射仪、SP-501N 气相色谱仪、异戊酸、异戊醇、硫酸高铈、甲苯均为化学纯。

1.2 酯化反应

在装有分水器和温度计和回流冷凝器的三口烧瓶中加入一定量的异戊醇、异戊酸、

硫酸高铈和带水剂甲苯,加热回流分水,一定时间后,静置,冷却,取样测定其酸值。用 GB1668-81 方法测定反应前后酸值的变化,计算酯化率:

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

收稿日期:2004-07-08.

第一作者简介:张小曼(1956~),女,讲师.主要研究方向:无机化学及精细化工品的合成. E-mail: ruanqun@sian.com.cn

反应结束后,倾出反应液,过滤分离催化剂.反应液先用5% Na_2CO_3 溶液洗,再用蒸馏水洗至中性.用无水硫酸钠干燥后转入蒸馏烧瓶中,蒸馏出带水剂和未反应的异戊醇,再收集191~194℃的馏分为产品.

1.3 产品分析

所得产品为无色透明液体,苹果香型.

用WAY-1S阿贝折射仪,其折光率与文献值相符^[4]($n_D^{20} = 1.411$),所得产品为异戊酸异戊酯.

用SP-501N型气相色谱仪对产品分析,其含量>98%.

2 结果与讨论

2.1 催化剂用量对酯化率的影响

用0.2 mol异戊酸,0.3 mol异戊醇,10 mL带水剂甲苯,加热回流进行酯化反应,反应时间为1.5 h,改变催化剂硫酸高铈的用量进行实验,结果见表1.

由表1可见,硫酸高铈对该酯化反应具有良好的催化活性,并随催化剂用量的增加,酯化率提高.当催化剂用量增加至1.0 g时,再增加催化剂用量酯化率提高不大,故在此反应条件下,催化剂最佳用量为1.0 g.

2.2 反应时间对酯化率的影响

反应物用量和上述实验相同,加1.0 g硫酸高铈催化剂,改变反应时间进行实验,结果见表2.

表1 催化剂用量对酯化率的影响

Tab.1 Effect of catalyst amount on yield

催化剂用量/g	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4
酯化率/%	82.5	92.0	95.3	95.5	95.4

表2 反应时间对酯化率的影响

Tab.2 Effect of reaction time on yield

反应时间/h	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
酯化率/%	78.1	87.6	95.3	95.0	91.4

由表2可见,在此实验条件下,酯化率随反应时间的增加而提高,当反应时间增到2.0 h,酯化率基本不变,再增加时间反而稍有下降,可能有付反应发生.因此该反应时间在1.5 h左右较为合适.

2.3 醇酸物质的量比对酯化率的影响

固定异戊酸的用量0.2 mol,加1.0 g硫酸高铈,10 mL甲苯,反应时间为1.5 h,改变醇酸摩尔比进行实验,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,但增加到一定程度后酯化率反而有所下降.这可能是由于异戊醇的用量增加降低了反应物和催化剂的相对浓度,从而使反应酯化率受到影响.因此在此反应条件下最佳醇酸物质的量比为1.5.

表3 醇酸物质的量比对酯化率的影响

Tab.3 Effect of the mole ratio of alcohol acid on yield

醇酸物质的量比	1.0	1.2	1.5	1.8	2.0
酯化率/%	81.5	88.7	95.3	94.1	89.6

表4 带水剂用量对酯化率的影响

Tab.4 Effect of quantity of water carrying agent on yield

带水剂用量/mL	5	10	15	20
酯化率/%	88.4	95.3	90.1	82.7

2.4 带水剂甲苯用量对酯化率的影响

采用0.2 mol异戊醇、0.3 mol异戊酸、1.0 g硫酸高铈,反应时间为1.5 h,改变带水剂甲苯的用量进行实验,结果见表4.

在反应体系中加入适量的带水剂甲苯,可以将反应中的水不断带出反应体系,促进平衡向生成酯的方向移动,提高异戊酸的酯化率.但是甲苯加入过多,超过10 mL会使反应物浓度降低,导致酯化率降低,因此甲苯的加入以10 mL为宜.

2.5 催化剂硫酸高铈重复使用对酯化率的影响

反应结束后, 将分离出的催化剂用乙醇洗涤两次, 抽滤, 干燥, 再次用于酯化反应. 实验在最佳条件下进行, 重复试验, 结果见表 5.

由表 5 可见, 硫酸高铈重复使用, 基本保持良好的催化活性. 同时说明异戊酸和异戊醇的酯化反应在最佳条件下进行酯化率重现度较好, 最佳反应条件为: 0.2 mol 异戊酸、0.3 mol 异戊醇、10 mL 甲苯、1.0 g 硫酸高铈、反应时间 1.5 h, 酯化率可达 93. % 以上.

2.6 硫酸高铈的催化机理

酯化反应是典型的酸催化反应过程. 一般认为, 首先是质子加成到羰基上, 羰基碳呈电正性而易受醇羟基进攻, 进而生成酯. 因此, 溶液中酸浓度或固体酸表面的酸强度和酸量与其酯化速度紧密相关^[5]. 硫酸高铈作催化剂时, 高铈离子的强路易斯酸性与作为路易斯碱的异戊酸羰基配位, 同时与羧酸羟基上的质子发生交换, 形成具有螯合结构的稳定配合物, 并放出质子. 这种新生态有机酸铈可以认为是异戊酸酯化过程中的一个中间过渡态, 铈与羰基的配位过程中, 羰基上的电子云将向铈转移, 使羰基碳的正电性增强, 有利于醇羟基进攻, 经过加成、消去过程而形成酯. 可以看出: 一是来源于高价铈离子的强路易斯酸性; 二是来源于铈与异戊酸配位而产生的游离酸(H^+), 使得硫酸高铈对酯化反应具有很好的催化活性.

3 结论

硫酸高铈对异戊酸异戊酯的合成反应有很好的催化活性, 其最佳反应条件为: 0.2 mol 异戊酸、0.3 mol 异戊醇、10 mL 甲苯、1.0 g 硫酸高铈、反应时间为 1.5 h, 酯化率可达 95.3%, 硫酸高铈可重复使用, 仍有较好的催化效果.

参考文献:

- [1] 丁盈红. 对甲苯磺酸催化合成水杨酸-2-乙酸己酯[J]. 化学世界, 2001, 8: 432~434.
- [2] 张小曼. 稀土超强酸催化合成异戊酸异戊酯的研究[J]. 陕西师范大学学报(自然科学版), 2003, 31(9): 33~35.
- [3] 董玉环, 孟庆朝. 难溶钨硅酸盐催化合成柠檬酸三丁酯[J]. 河北师范大学学报(自然科学版), 2002, 26(1): 56~58.
- [4] 中国化工产品大全(下卷)[M]. 北京: 化学工业出版社, 1996, 463.
- [5] 谷亨杰, 吴泳, 丁金昌. 有机化学[M]. 高等教育出版社, 2000. 263~264.

表 5 催化剂重复使用对酯化率的影响

Tab.5 Effect of the catalyst
used repeatedly on yield

重复实验次数	1	2	3	4	5
酯化率/%	95.3	95.0	94.8	94.2	93.3