

# 稀土固体超强酸催化合成乙酸苄酯的研究

张小曼

(昆明师范高等专科学校 化学系, 云南 昆明 650031)

**摘要:** 采用稀土元素  $\text{La}^{3+}$  对固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$  的改性, 制备出稀土固体超强酸催化剂  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{La}^{3+}$  催化剂, 应用于合成乙酸苄酯的反应中, 其最佳反应条件为: 醇酸摩尔比 1.8 (乙酸的用量为 0.2 mol), 催化剂用量为 1.2 g, 反应时间为 2.0 h, 乙酸苄酯的酯化率达 98.8%。

**关键词:** 稀土固体超强酸; 催化; 合成; 乙酸苄酯

中图分类号: O643.36 文献标识码: A 文章编号: 1007-855X(2003)05-0174-03

## Study on the Catalytic Synthesis of Rare Earth Solid Superacids into Benzyl Acetate

ZHANG Xiao-man

(Department of Chemistry, Kunming Teacher's College, Kunming 650031, China)

**Abstract:** The catalytic agent, rare earth solid superacids  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{La}^{3+}$ , is produced by chemically modifying solid superacids with lanthanum, which is used in the synthesis of Benzyl Acetate. The optimized reaction conditions are: while molar ratio of benzyl alcohol to acetic acid is 1.8 (when acetic acid is 0.2 mol), the amount of rare earth solid superacids is 1.2 g, and the reacting time is 2 h. The esterification rate is about 98.8%.

**Key words:** rare earth solid superacids; catalyst activity; synthesis; Benzyl Acetate

### 0 引言

乙酸苄酯是一种酯类香料, 具有浓郁的茉莉花香气, 是我国 GB2760-86 规定允许使用的食用香料, 主要用于配制茉莉花香型的香精和皂用香精, 也可用作树脂、喷漆、油墨的溶剂。通常工业上是用浓硫酸催化乙酸与苄醇的酯化反应制备而得。由于浓硫酸作为催化剂弊端较多, 故非硫酸催化酯化反应合成酯类化合物的研究日益受到人们的重视。据报道<sup>[1-3]</sup>, 固体超强酸催化剂是由金属氧化物为载体, 吸附强酸根(如:  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ), 经过高温处理而制得的一种固体表面酸强度很大的固体催化剂。它对烯烃双键异构化、水化、烯烷基化、酰化、酯化等有机合成反应有着很好的催化活性。相对液体强酸性催化剂, 它能以其不同寻常的酸强度( $H_0 < -12$ ), 使很多难以进行的反应在一般的条件下进行, 并有不怕水, 耐高温, 简化产品分离程序, 可以再生重复使用等优点。近来发现在其制备过程中添加某些贵金属或过渡金属组分, 可以改善其催化性能, 提高催化活性<sup>[4]</sup>。本文制备了稀土固体超强酸催化剂  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{La}^{3+}$ , 用于合成乙酸苄酯的酯化反应, 研究了稀土固体超强酸催化剂的制备和反应条件对酯化率的影响。实验表明: 在最适宜的反应条件下, 催化合成乙酸苄酯的酯化率可达 98.8%。

### 1 实验部分

#### 1.1 试剂和仪器

苄醇、乙酸、甲苯、 $\text{TiCl}_4$ 、氨水均为化学纯;  $\text{La}_2\text{O}_3$  纯度为 95%; Hammett 指示剂(2,4-二硝基甲苯)、SP-501N 气相色谱仪、WYA-1S 阿贝折射仪。

收稿日期: 2003-05-21.

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。

## 1.2 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{La}^{3+}$ 催化剂的制备

取一定量的四氯化钛用 14% 稀氨水水解, 调节  $\text{pH} = 9$ , 静置 1 d 后抽滤, 得到白色沉淀  $\text{TiO}_2$ 。用蒸馏水洗滌沉淀至滤液中无  $\text{Cl}^-$  离子(用 0.1 mol/L  $\text{AgNO}_3$  检验), 置于红外灯下将其烘干, 研磨得到  $\leq 100$  目的  $\text{TiO}_2$  粉末。

将一定量  $\text{La}_2\text{O}_3$  溶于 1.85 mol/L 的稀硫酸中, 配成 0.065 mol/L 的  $\text{La}^{3+}$  溶液, 再将  $\text{TiO}_2$  浸泡于其中 14 ~ 16 h, 然后抽滤, 红外灯烘干, 放置 500 °C 左右温度下焙烧 3 h, 制得  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{La}^{3+}$  放干燥器备用。其酸强度用 Hammett 指示剂测定明显变色  $\text{H}_0 < -13.75$ 。

## 1.3 乙酸苄酯的合成

在装有温度计的三颈烧瓶中, 加入一定量苄醇、冰醋酸、带水剂甲苯和稀土固体超强酸催化剂, 加热回流分水反应一定时间后, 停止加热, 冷却过滤, 分离回收催化剂。用 GB1668-81 方法测定反应前后酸值的变化, 计算酯化率:

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

反应结束后, 反应液分别用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和蒸馏水洗至中性, 分出有机层, 用无水硫酸钠干燥后转入蒸馏烧瓶中, 先常压蒸馏出甲苯, 再减压蒸馏收集 93~94 °C/1.33 kPa 的馏分为产品。

## 1.4 产品分析

用 WYA-1S 阿贝折射仪对产品分析, 折光率与文献值相符( $n_D^{20} = 1.502$ )<sup>[5]</sup>。

用 SP-501N 型气相色谱仪对产品分析, 所得谱图与乙酸苄酯标准谱图一致, 其含量 > 98%。

## 2 结果与讨论

### 2.1 焙烧温度对酯化率的影响

取 0.36 mol 苄醇、0.2 mol 乙酸、15 mL 带水剂甲苯, 反应时间 2 h, 分别用 300 °C、400 °C、500 °C、600 °C 焙烧的  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{La}^{3+}$  催化剂 1.2 g 进行实验, 结果见表 1。

表 1 焙烧温度对酯化率的影响

焙烧温度/°C	300	400	500	600
酯化率/%	80.2	89.1	98.8	92.4

由表 1 可见, 焙烧温度对催化活性有明显的影响, 当焙烧温度低于 500 °C 时, 随焙烧温度升高, 乙酸苄酯的酯化率升高, 当焙烧温度超过 500 °C 时, 乙酸苄酯的酯化率开始下降, 得出该催化剂催化活性较好的温度为 500 °C。

### 2.2 催化剂用量对酯化率的影响

反应物用量和反应时间与上述实验相同, 选用 500 °C 温度下焙烧的  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{La}^{3+}$  作催化剂, 改变催化剂用量分别实验, 结果见表 2。

表 2 催化剂用量对酯化率的影响

催化剂用量/g	0.8	1.0	1.2	1.5	2.0
酯化率/%	82.5	94.3	98.8	98.7	98.8

由表 2 可见, 随催化剂的用量增加, 酯化率逐渐增加, 但用量超过 1.2 g 时, 酯化率增加不大, 因此, 催化剂的最佳用量为 1.2 g, 即为反应物总量的 2% 左右。

### 2.3 醇酸摩尔比对酯化率的影响

采用 0.2 mol 乙酸、1.2 g 催化剂, 反应时间 2 h, 改变醇酸摩尔比进行实验, 结果见表 3。

表 3 醇酸摩尔比对酯化率的影响

醇酸摩尔比	1.0	1.5	1.8	2.0	2.5
酯化率/%	78.2	85.9	98.8	92.3	86.7

由表 3 可见, 增加苄醇的用量有利于酯化率的提高。对于具有可逆性的酯化反应, 增加反应物苄醇的用量, 有利于反应向生成酯的方向移动而提高酯化率。但当醇酸的摩尔比大于 1.8 时, 酯化率反而下降, 这可能是醇的用量增加在一定程度上降低了酸和催化剂的相对浓度, 结果酯化率有所下降。因此在该条件下, 最佳醇酸摩尔比为 1.8。

### 2.4 反应时间对酯化率的影响

反应物用量和反应条件与上述实验相同, 催化剂用量 1.2 g, 改变反应时间, 实验结果见表 4。

由表 4 可见, 随反应时间的延长, 乙酸苄酯的产率随之增加, 但反应时间超过 2 h 后, 乙酸苄酯的酯化

率略微下降,这可能与酯化反应已达平衡,反应时间再延长,会出现付反应有关.因此,反应时间为2h较好.

## 2.5 催化剂的再生重复使用对酯化率的影响

为了考察催化剂的再生重复使用效果,酯化反应在最佳条件下进行,反应物、催化剂的用量与上述实验相同,每次实验后,分离出催化剂,置于500℃温度下焙烧3h,再生后重复使用,实验结果见表5.

由表5可见,催化剂的再生重复使用对酯化反应影响不大,其催化活性基本不变,可以重复使用.

## 2.6 几种不同固体超强酸催化剂的催化活性比较

用0.36mol苯醇,0.2mol乙酸,分别加入浓 $H_2SO_4$ , $SO_4^{2-}/TiO_2$ , $SO_4^{2-}/TiO_2/La^{3+}$ ,作催化剂合成乙酸苯酯,实验结果如下.

由表6可见,传统催化剂浓 $H_2SO_4$ 的催化活性不如固体超强酸 $SO_4^{2-}/TiO_2$ ,而添加了 $La^{3+}$ 对 $SO_4^{2-}/TiO_2$ 进行改性,可以提高其对酯化反应的催化活性.

## 2.7 催化剂的表面组成特征及催化机理探讨

在酸的催化下,酯化反应一般是按酰氧键断裂的反应历程进行.乙酸在强酸的催化下,首先与 $H^+$ 形成锌盐,使羰基中的碳原子带正电荷而易和醇氧原子结合成键生成酯<sup>[6]</sup>.

固体超强酸催化剂其活性中心就是质子酸和路易斯酸.对不同的有机合成过程,有时是质子酸起作用,有时是路易斯酸起作用,有时是两者协同作用.固体超强酸按其化学本质而言,就是质子酸和路易斯酸按某种方式复合作用而形成的一种新酸.如 $SO_4^{2-}/TiO_2$ 固体超强酸中心的形成主要是源于 $SO_4^{2-}$ 在表面配位吸附,使Ti-O键上电子云强烈偏移,强化了路易斯酸中心,同时更易使 $H_2O$ 发生解离吸附而产生质子酸中心.对于稀土固体超强酸 $SO_4^{2-}/TiO_2/La^{3+}$ 来说,其基本组成 $SO_4^{2-}/TiO_2$ ,掺杂了一定的 $La^{3+}$ ,可以看作是对 $SO_4^{2-}/TiO_2$ 的改性,即 $SO_4^{2-}/TiO_2$ 表面吸附了 $SO_4^{2-}$ 又吸附了一定的 $La^{3+}$ . $La^{3+}$ 本身就是路易斯酸,通过 $SO_4^{2-}$ 的吸附,不但增加了 $La^{3+}$ 的路易斯酸强度,又使得该催化剂比 $SO_4^{2-}/TiO_2$ 多了一部分路易斯酸中心,正是由此稀土固体超强酸 $SO_4^{2-}/TiO_2/La^{3+}$ 比固体超强酸 $SO_4^{2-}/TiO_2$ 具有更高的酸强度,从而导致其催化活性也较高.

## 3 结论

- 1) 稀土固体超强酸 $SO_4^{2-}/TiO_2/La^{3+}$ 是催化合成乙酸苯酯的良好催化剂,催化活性高,酯化产率可达98.8%,催化后处理方便,能重复使用,有很好的应用价值.
- 2) 制备 $SO_4^{2-}/TiO_2/La^{3+}$ 的最佳条件,用含一定量 $La^{3+}$ 的1.85mol/L  $H_2SO_4$ 溶液浸泡<100目的 $TiO_2$ ,焙烧温度500℃,焙烧时间3h.
- 3) 催化合成乙酸苯酯的最佳反应条件,醇酸摩尔比1.8,催化剂用量约为总量的2%,反应时间为2h.

## 参考文献:

- [1] 扬树. 复合固体超强酸催化合成乳酸正丁酯的研究[J]. 化学试剂, 2001, 23(5): 269~270.
- [2] 尹显洪. 固体超强酸催化合成乙酸橙花酯和乙酸香叶酯[J]. 精细化工, 2001, 18(11): 641~644.
- [3] 黄卫, 栗洪道.  $SO_4^{2-}/Fe_2O_3$ 型固体超强酸的制备及酯化催化活性的研究[J]. 石油化工高等学校学报, 2002, 15(1): 11~14.
- [4] 蒋平平, 卢冠忠. 固体超强酸催化剂改性研究进展[J]. 现代化工, 2002, 22(7): 13~17.
- [5] 中国化工产品大全(下卷)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000. 430.
- [6] 谷享杰, 吴泳, 丁金昌. 有机化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2000. 263~264.