

乙酸苄酯绿色合成新工艺的研究^{*}

周蓓蕾, 方岩雄, 翟柱成, 邓运泉, 黄宝华, 劳锡寮
(广东工业大学轻工化工学院, 广东 广州 510006)

摘 要: 以新型离子液体 N -甲基吡咯烷酮硫酸氢盐 ($[\text{Hnmp}] \text{HSO}_4$) 为催化剂, 环己烷为带水剂, 对乙酸苄酯的酯化反应进行了研究, 重点考察了催化剂用量、反应温度、反应时间、酸醇摩尔比和带水剂等因素对乙酸苄酯产率的影响。实验结果表明, $[\text{Hnmp}] \text{HSO}_4$ 对合成乙酸苄酯有着良好的催化活性, 当催化剂用量 x (苯甲醇) 为 1%, 乙酸和苯甲醇的摩尔比为 1.4:1, 环己烷为 6 mL (与苯甲醇的摩尔比为 0.56), 油浴温度 110 °C 反应 1 h 后, 乙酸苄酯产率可达 98% 以上, 且催化剂重复使用 6 次仍保持较高活性。实验放大 10 倍酯的产率为 97.5%。腐蚀性实验表明, $[\text{Hnmp}] \text{HSO}_4$ 对不锈钢的腐蚀率为 $0.0152 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

关键词: 香料; 乙酸苄酯; 离子液体; 酯化反应

中图分类号: O621.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2009) 04-0066-04

Study on Novel Technology for Green Synthesis of Benzyl Acetate

ZHOU Beilei, FANG Yanxiong, ZHAI Zhucheng, DENG Yunquan, HUANG Baohua, LAO Xiliao
(Faculty of Chemical Engineering and Light Industry,
Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: The esterification of benzyl alcohol and acetic acid with N -methyl pyrrolidonium hydrogen sulfate ($[\text{Hnmp}] \text{HSO}_4$) as a catalyst and the cyclohexane as a water-carrying agent was studied. The effects of different factors such as the amount of catalyst, reaction temperature, reaction time, molar ratio of acid to alcohol and the water-carrying agent were investigated in detail. The results showed that $[\text{Hnmp}] \text{HSO}_4$ exhibited excellently catalytic activity. When the dosage of catalyst was 1% based on alcohol, the molar ratio of acetic acid to benzyl alcohols was 1.4:1, the dosage of cyclohexane was 6 mL (the molar ratio of cyclohexane /benzyl alcohols was 0.56), the reaction temperature was 110°C, the reaction time was 1h, the yield of benzyl acetate was over 98%. The yield of benzyl acetate was 97.5% when the experiment was 10 times magnification. The catalyst could be reused for six times without significant yield declining. The corrosive experiment showed that the corrosive ratio of stainless steel in $[\text{Hnmp}] \text{HSO}_4$ was $0.0152 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$.

Key words: perfume; benzyl acetate; ionic liquid; esterification

乙酸苄酯是一种无色油状透明挥发性液体, 具有水果香味和茉莉花香气, 是食品和化妆品工业中广泛应用的一种重要的合成香料, 也可以作为醋酸纤维素、染料、油脂和印刷油墨等的溶剂。此外,

其在纺织和染料行业的用途也很广泛^[1]。工业上多采用浓硫酸作催化剂合成乙酸苄酯, 但浓硫酸对设备腐蚀严重, 同时产生大量废液, 后处理工艺复杂。目前相转移催化技术已广泛应用于乙酸苄酯

^{*} 收稿日期: 2009-01-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20376015); 广东省科技计划资助项目 (2006B13801007); 广州市科技计划 (2004J1-C0151)

作者简介: 周蓓蕾 (1967年生), 女, 实验师; 通讯作者: 方岩雄; E-mail: fangyx@gdut.edu.cn

的合成, 绝大多数相转移催化反应在液-液两相中进行, 但这种方法存在产物分离困难及产品易被催化剂污染等缺点^[2-3]。近年来, 离子液体作为“绿色”溶剂^[4-5]和催化剂的报道^[6-11]越来越多。作者用自制的离子液体 *N*-甲基吡咯烷酮硫酸氢盐^[14]作为催化剂在乙酸过量的情况下催化合成乙酸苄酯。优点是腐蚀性远低于浓硫酸, 与一些文献报道^[11-13]相比, 离子液体用量少, 反应时间短, 催化效果却能与浓硫酸媲美, 产物和催化剂容易分离, 并且不会造成产品的污染。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

乙酸、苯甲醇、环己烷、浓 H_2SO_4 、乙酸乙酯、无水硫酸镁, 均为市售分析纯试剂; *N*-甲基-2-吡咯烷酮, $w \geq 99\%$, 德国 ABCR 试剂公司。DF-101S 型集热式磁力搅拌器, 江苏省金坛市正基仪器有限公司; WAY 阿贝折光仪, 上海分析仪器厂; GC-9800 型气相色谱仪, 上海科创色谱仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 *N*-甲基吡咯烷酮硫酸氢盐合成 称取一定量的 *N*-甲基-2-吡咯烷酮于圆底烧瓶中, 以 1:1 物质的量比称取浓 H_2SO_4 , 用滴液漏斗慢慢滴加, 加料完毕后, 逐步升至 $80\text{ }^\circ\text{C}$, 反应 2 h。冷却后将产物用乙酸乙酯洗涤 3 次, 经真空干燥, 得产品 *N*-甲基吡咯烷酮硫酸氢盐 ($[\text{Hnmp}]\text{HSO}_4$), 并将其与浓 H_2SO_4 做腐蚀性对比实验。

1.2.2 乙酸苄酯的合成 在 100 mL 三口烧瓶中, 按一定物质的量比对苯甲醇与乙酸取料, 加入一定量的 1.2.1 所制催化剂, 通过油浴加热的方式在一定温度下回流反应, 一定时间后停止加热, 冷却分离出酯层, 称量。根据国标 GB/T 14457.5-93 采用皂化实验计算酯产率, 同时用内标法进行气相色谱分析, 并对产品进行折光率测定。

2 结果与讨论

2.1 单因素实验

固定苯甲醇的用量为 0.1 mol, 在不使用带水剂的前提下, 改变一个因素条件, 而其他因素条件不改变的情况下作催化剂用量, 时间, 温度实验, 结果见表 1~表 3。在催化剂用量, 时间, 温度优化条件固定的条件下, 加入带水剂, 考察酸醇比, 带水剂用量以及催化剂的重复性实验, 结果见表 4~表 6。

2.1.1 催化剂用量对酯产率的影响 改变 $[\text{Hnmp}]\text{HSO}_4$ 的用量 (占苯甲醇的摩尔分数, 下同), 从表 1 可知, 酯产率随催化剂用量的增加而增加, 说明 $[\text{Hnmp}]\text{HSO}_4$ 对此反应有良好的催化作用。催化剂用量增加到 1% 之后, 酯产率没有太大的变化。催化剂用量以 1% 为佳。

表 1 催化剂用量对酯产率的影响

Table 1 Effect of dosage of catalyst on yield of esterification

x (催化剂) /%	0.1	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	5
酯产率/%	53.2	60.5	62.8	63.0	63.3	63.5	63.8

2.1.2 反应时间对酯产率的影响 改变反应时间, 从表 2 可知, 反应时间越长, 酯产率越高。但反应涉及到能耗, 从高效节能, 控制生产成本来考虑, 最佳反应时间应该是选择 1 h。

表 2 反应时间对酯产率的影响

Table 2 Effect of reaction time on yield of esterification

t/h	0.5	1.0	2.0	4.0	5.0	7.0
酯产率/%	60.3	62.0	62.2	64.0	64.1	65.0

2.1.3 反应油浴温度对酯产率的影响 从表 3 可知, 随着油浴温度的升高, 酯产率也随着增加, 当升高至 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 时酯产率达到最高, 继续温度升高, 酯产率反而下降, 可能是温度过高导致部分乙酸气化, 反应体系中乙酸的浓度减少, 因此, 反应油浴温度应控制在 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 为佳。

表 3 反应油浴温度对酯产率的影响

Table 3 Effect of reaction temperature on yield of esterification

$\theta/^\circ\text{C}$	80	95	110	125	140
酯产率/%	58.7	61.1	62.9	62.0	60.4

2.1.4 带水剂种类的选择 酯化反应是可逆平衡反应, 加入带水剂可使平衡反应向生成酯的方向移动, 缩短反应时间, 提高酯的收率。由实验得到, 使用甲苯, 对二甲苯, 环己烷^[15-16]作为带水剂所得酯的产率分别为 31.6%, 75.5%, 84.4%, 使用环己烷作带水剂时, 酯的产率最大, 同时回流温度 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 也比对二甲苯 $125\text{ }^\circ\text{C}$ 要低, 因此选择环己烷作为带水剂。

2.1.5 酸醇比对酯产率的影响 使用分水器, 加入 10 mL 的环己烷作为带水剂。从表 4 可知, 乙酸

过量比苯甲醇过量更有利, 乙酸过量有利于酯化反应的正向进行。主要原因是反应的温度接近乙酸的沸点, 乙酸和水形成共沸时其沸点温度更低, 部分乙酸会随着带水剂和水分被带出, 使其在反应体系的量减少。反应最佳条件是 $n(\text{乙酸}):n(\text{苯甲醇})=1.4:1$ 。

表 4 有带水剂时酸醇摩尔比对酯产率的影响
Table 4 Effect of molar ratio of benzyl alcohols to acetic on yield of esterification

$n(\text{酸}):n(\text{醇})$	1.0:1	1.1:1	1.2:1	1.3:1	1.4:1	1.5:1
酯产率/%	83.4	90.6	93.4	96.3	98.6	98.1

2.1.6 环己烷用量对酯产率的影响 使用分水器的, 当带水剂用量不足时不能有效地把水及时带出, 带水剂用量过多, 在带水速度增快的同时也降低了反应物的浓度, 导致产物收率降低。从表 5 可知, 环己烷的用量在 6~10 mL 之间, 环己烷的用量并没有大到足以影响反应速率, 带水速度和反应浓度降低达到一个相对的平衡, 而从成本上考虑 6 mL 更有利。因此, 环己烷的用量最佳选择应为 6 mL (与苯甲醇的摩尔比为 0.56)。

表 5 环己烷用量对酯产率的影响
Table 5 Effect of dosage of water-carrying agent on yield of esterification

$V(\text{环己烷})/\text{mL}$	2	4	6	8	10
酯产率/%	73.9	93.5	98.2	98.0	98.5

2.1.7 催化剂的重复使用效果 在实验所得较佳条件下进行反应, 将催化剂重复使用 6 次考察其使用寿命, 产率分别为 98.2%, 98.0%, 97.9%, 97.8%, 97.5%, 97.6%。结果显示, 重复使用 6 次未见催化效果明显降低, 说明 $[\text{Hnmp}]\text{HSO}_4$ 离子液体具有良好的重复使用性。

2.1.8 放大 10 倍试验 在 500 mL 的三口烧瓶中, 按 1:1.4 摩尔比例加入 1 mol 苯甲醇与 1.4 mol 乙酸, 加入 $x=1\%$ $[\text{Hnmp}]\text{HSO}_4$ (以苯甲醇的量计算) 催化剂以及带水剂环己烷 (摩尔比为苯甲醇的 0.56), 在回流下反应 1 h, 然后停止加热, 冷却后, 分离出酯层, 称量, 进行皂化实验, 根据酯化率计算酯的产率, 其产率为 97.5%。

2.1.9 与浓 H_2SO_4 的腐蚀性对比 不锈钢板 $F=28\text{ cm}^2$, 根据 GB/T 4334 腐蚀率公式 (1) 计算腐

蚀率

$$A = \frac{w-w_1}{t \cdot F} \quad (1)$$

式中, A 为腐蚀率, $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$; m 为酸洗前腐蚀试片质量, g ; m_1 为酸洗后腐蚀试片质量, g ; t 为酸洗总时间, h ; F 为试片总面积, m^2 。实验数据显示, 硫酸的腐蚀率是 $[\text{Hnmp}]\text{HSO}_4$ 的 400 倍以上, 离子液体 $[\text{Hnmp}]\text{HSO}_4$ 的腐蚀率无论在常温还是 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 均远小于浓 H_2SO_4 常温下对不锈钢的腐蚀率, 说明离子液体 $[\text{Hnmp}]\text{HSO}_4$ 的腐蚀性远远低于浓 H_2SO_4 , 这对于生产工艺设备是很有利的。

2.2 产品分析

2.2.1 产物气相色谱分析 制得的乙酸苄酯产品为无色透明液体, 折光率 n 为 1.502 1, 与文献值 n 为 1.501 0~1.503 0 基本一致。产物气相色谱图见图 1。由图 1 可知, 产物除了醇、酸、酯外没有其他副产物的产生, 且分离效果较好。

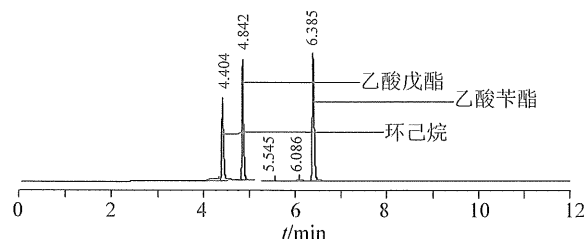


图 1 产物气相色谱分析

Fig. 1 GC spectrum of product

3 结 论

N -甲基-2-吡咯烷酮硫酸氢盐离子液体是催化合成乙酸苄酯的良好催化剂, 腐蚀性小, 稳定性好, 催化反应时间短且收率高, 是一种高效、对环境友好的绿色催化剂。该反应的较佳条件是酸醇比为 1.4:1, $[\text{Hnmp}]\text{HSO}_4$ 用量是 1%, 带水剂环己烷用量为 6 mL (与苯甲醇的摩尔比为 0.56), 油浴温度为 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 时反应 1 h 后, 酯产率达 98.2%。

参考文献:

- [1] GREENE P W, WUTS P G M. Protective groups in organic chemistry[M]. New York: Wiley, 1999.
- [2] 戚昌盛, 高保娇, 庄儒彬. 乙酸苄酯合成中接枝型三相转移催化剂的活性及催化反应动力学[J]. 化学研究与应用, 2008, 20(9): 1115-1120.

QI Changsheng, GAO Baojiao, ZHUANG Rubin. Catalyt-

- ic activity of tricatylst with graft-type and catalysis dynamics in synthesis of benzyl acetate[J]. Chemical Research and Application, 2008, 20(9): 1115 - 1120.
- [3] 张海军, 施磊. 相转移催化合成乙酸苄酯[J]. 贵州化工, 2007, 32(3): 7 - 8.
- ZHANG Haiun, SHI Lei. Synthesis of benzyl acetate by phase transfer catalysis[J]. Guizhou Chemical Industry, 2007, 32(3): 7 - 8.
- [4] 李吉青枫, 牟宗刚, 鲍猛, 等. 离子液体 [bmim]BF₄ 作溶剂合成金属酞菁[J]. 济南大学学报: 自然科学版, 2009, 23(2): 159 - 161.
- LI Jiqing, MU Zonggang, BAO Meng. Synthesis of metal phthalocyanines taking [Bmim] BF₄ as solvent[J]. J Jinan University: Science & Technology, 2009, 23(2): 159 - 161.
- [5] BISWAS A, SHOGREN R L, WILLETT J L. Ionic liquid as a solvent and catalyst for acylation of maltodextrin[J]. Industrial Crops and Products, 2009, 30(1): 172 - 175.
- [6] GUPTA N, KAD G L, SINGH J. Enhancing nucleophilicity in ionic liquid [bmim]HSO₄: A recyclable media and catalyst for the halogenation of alcohols[J]. J Molecular Catalysis A: Chemical, 2009, 302(1-2): 11 - 14.
- [7] JOSEPH T, SAHOO S, HALLIGUDI S B. Brønsted acidic ionic liquids: A green, efficient and reusable catalyst system and reaction medium for Fischer esterification[J]. J Molecular Catalysis A: Chemical, 2005, 234: 107 - 110.
- [8] DENG Youquan, SHI Feng, BENG Jiajian, et al. Ionic liquid as a green catalytic reaction medium for esterifications[J]. J Molecular Catalysis A: Chemical, 2001, 165: 33 - 36.
- [9] ZHOU Beilei, FANG Yanxiong, GU Hao, et al. Ionic liquid mediated esterification of alcohol with acetic acid[J]. Frontiers of Chemical Engineering in China, 2009, 3: 211 - 214.
- [10] RANU B C, BANERJEE S, DAS A. Catalysis by ionic liquids: cyclopropyl carbonyl rearrangements catalyzed by [pmim]Br under organic solvent free conditions[J]. Tetrahedron Letters, 2006, 47(6): 881 - 884.
- [11] 刘福生, 王晟, 魏曙光, 等. 混合离子液体中乙酸苄酯的合成[J]. 南京林业大学学报: 自然科学版, 2007, 31(4): 11 - 15.
- LIU Fusheng, WANG Sheng, WEI Shuguang, et al. Synthesis of benzyl acetate in mixed ionic liquid[J]. J Nanjing Forestry University: Natural Sciences Edition, 2007, 31(4): 11 - 15.
- [12] 金华峰, 李文戈. 纳米复合固体超强酸 S₂O₈²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ 的制备及其催化合成乙酸苄酯[J]. 化学世界, 2008, 49(3): 133 - 138.
- JIN Huafeng, LI Wenge. Preparation of nanosize superacid S₂O₈²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ and catalytic synthesis of benzyl acetate[J]. Chemical World, 2008, 49(3): 133 - 138.
- [13] 皆俊峰, 朱蕾. 活性炭固载氯化铁催化合成乙酸苄酯[J]. 食品添加剂, 2005, 26(1): 162 - 163.
- ZI Junfeng, ZHU Lei. Synthesis of benzyl acetate using active carbon supported ferric chloride as catalyst[J]. Science and Technology of Food Industry, 2005, 26(1): 162 - 163.
- [14] 方岩雄, 周蓓蕾, 顾浩, 等. 一种取代吡咯烷酮合成的离子液体及合成方法[P]. 中国专利 CN1880303, 2008-7-2.
- [15] 严楠, 涂媛鸿, 廖维林, 等. 硅胶负载硫酸铅催化合成苯乙醛缩乙二醇[J]. 精细石油化工, 2008, 25(4): 47 - 49.
- YAN Nan, TU Yuanhong, LIAO Weilin. Synthesis of phenylacetaldehyde ethyleneglycol acetal catalyzed by Zr(SO₄)₂/SiO₂[J]. Speciality Petrochemicals, 2008, 25(4): 47 - 49.
- [16] 章爱华, 邓斌, 陈六平, 等. 稀土复合固体超强酸催化合成食用香料乳酸正丁酯[J]. 中国酿造, 2008(4): 24 - 26.
- ZHANG Aihua, DENG Bin, CHEN Liuping, et al. Catalytic synthesis of flavor n-butyl lactate by rare earth composite solid superacid[J]. China Brewing, 2008(4): 24 - 26.