

固体酸催化合成乳酸正丁酯

苏兆祥¹, 邓旭忠¹, 杨辉荣¹, 谢光炎²

(1. 广东工业大学 轻工化工学院; 2. 环境工程系, 广东 广州 510090)

摘要: 以焙烧的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 为催化剂, 实现了乳酸与正丁酸与正丁醇反应合成乳酸正丁酯. 最佳合成条件为: 以 0.085mol 乳酸为准, 乳酸与丁醇的摩尔比是 1:4, 催化剂用量为 2g, 反应时间为 150min, 产率达 87.4%. 该催化剂具有制备易, 可循环使用, 不污染环境等优点.

关键词: 硫酸铁; 乳酸正丁酯; 合成

中图分类号: O621.25⁺1; O621.3; O623.65⁺1 文献标识码: A

文章编号: 1007-7162(2000)04-0081-04

乳酸正丁酯类主要用作溶剂、增塑剂和香料的原料. 在食品、医药、涂料、电子等部门得到广泛应用. 通常工业上多采用硫酸催化法, 价格虽然低廉, 催化活性高等优点, 但也存在如下缺点: (1) 易使乳酸炭化氧化、甚至分解, 影响产品精制和原料回收. (2) 严重腐蚀设备, 增加固定资产投资和生产成本. (3) 三废处理麻烦, 污染环境. 因此人们寻求更优良的催化剂来代替硫酸, 已发现对甲苯磺酸^[1,2]、金属卤化物(三氯化铁^[3,5]、无水三氯化铝^[6]及其它盐^[7]、硫酸盐^[8]、稀土化合物^[9-11]和固体超强酸^[12-18]、树脂^[19,20]、氨基磺酸^[21]、十二水硫酸铁铵^[22]等均可作酯化反应的催化剂. 近年来, 凌冈等^[23]采用焙烧的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 为催化剂催化合成水杨酸戊酯, 效果良好. 通过对 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 进行焙烧, 制备简单, 合成乳酸正丁酯, 产率可达 87.4%, 多次重复使用后, 活性有所降低, 但将其用化学计量的 H_2SO_4 处理, 再焙烧即可. 整个反应体系无废酸生成, 不污染环境.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

(1) 仪器

阿贝尔折射仪: PERKIN-ELMER 1400 红外光谱仪

(2) 主要试剂

乳酸: 质量分数为 80% ~ 85% 的化学纯产品;

正丁醇: 分析纯;

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 焙烧后研碎过筛, 粒度为 100 目.

1.2 乳酸正丁酯的合成

将 9.0mL (0.085mol) 乳酸、2.0g 催化剂和 35mL (0.38mol) 醇加入装有温度计、分水器和冷凝管的三颈烧瓶中, 电热套加热回流, 至分水器中几乎无水分出. 冷却, 分离出催化剂. 先用水

收稿日期: 2000 04 05

作者简介: 苏兆祥(1973), 男, 98 级在职工程硕士研究生; 主要研究方向: 精细化学品的开发与研究.

洗,再用饱和碳酸钠溶液洗至中性,最后分别用饱和食盐水和水洗.蒸馏,先蒸出过量的正丁醇(可回收),然后收集沸程 160~ 196℃的馏分产品,后再将先蒸出的丁醇进行一次蒸馏,收集沸程 160~ 196℃的馏分,合并两次产品,得无色透明有香味的液体.称重,计算酯收率.

2 结果与讨论

2.1 酯化条件的选择

2.1.1 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的焙烧温度对产率的影响

实验条件: 9.0mL (0.085mol) 乳酸, 35mL (0.38mol) 正丁醇, 催化剂加入量 2g, 回流分水 2.5h, 结果见表 1.

表 1 催化剂的焙烧温度对产率的影响

催化剂的焙烧温度/℃	350	400	450	500	550
产率/%	70.1	79.8	85.5	87.4	85.0

硫酸盐类于 490℃时,存在晶型转变.由表可知 500℃时效果最好.这与文献[22] 报道一致.高温处理有利于晶型稳定.

2.1.2 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的焙烧时间对反应产率的影响

实验条件: 9.0mL (0.085mol) 乳酸, 35mL (0.38mol) 正丁醇, 采用 2.2.1 的最佳反应条件的催化剂, 催化剂加入量为 2g, 回流分水 2.5h, 结果见表 2.

表 2 催化剂的焙烧时间对产率的影响

催化剂的焙烧时间/h	2	3.5	4	4.5
产率/%	71.2	80.6	87.4	86.5

由表 2 可知,最佳焙烧时间为 4h,延长焙烧时间产率变化不大.

2.1.3 催化剂用量对反应产率的影响

实验条件: 9.0mL (0.085mol) 乳酸, 35mL (0.38mol) 正丁醇, 采用 2.2.2 的最佳反应条件的催化剂, 改变催化剂加入量, 回流分水 2.5h, 结果见表 3.

表 3 催化剂加入量对产率的影响

催化剂加入量/g	0.5	1	1.5	2	2.5
产率/%	65.2	70.3	77.8	87.4	83.9

表 3 数据表明,随着催化剂用量的增加,酯产率逐渐增加.但当用量过多时,催化剂会带走部分产品而影响产率.

2.1.4 醇酸比对反应产率的影响

实验条件: 采用 2.2.2 的最佳反应条件的催化剂 2g, 改变固醇酸比, 回流分水 2.5h, 结果见表 4.

表 4 不同醇酸比对产率的影响

酸醇(摩尔比)	1: 3.5	1: 4	1: 4.5	1: 5
产率/%	71.7	83.5	87.4	85.0

表 4 数据表明,酸醇摩尔比对产率影响较大.增大酸醇摩尔比,酯产率提高.但再进一步增大酸醇摩尔比,酯产率反而降低.最佳酸醇摩尔比为 1: 4.5, 即 9.0mL (0.085mol) 乳酸, 35mL (0.38mol) 正丁醇.

2.1.5 反应时间对产率的影响

实验条件: 9.0mL (0.085mol) 乳酸, 35mL (0.38mol) 正丁醇, 采用 2.2.2 的最佳反应条件的催化剂 2g, 改变反应时间, 结果见表 5.

表 5 反应时间对产率的影响

反应时间/h	1.5	2	2.5	3
产率/%	75.7	85.1	87.4	87.0

2.1.6 焙烧后的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的再生

根据实验,焙烧后的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 使用一次后,酯化效率有所下降,可再生而反复使用.依据文献报道的方法,即: 于 500℃下,将反应后的催化剂焙烧 4~ 6h,可回复原活性.根据实验,反复使用后,可在浓度为 0.5mol/L 的硫酸中浸泡 8h,活化即可.

2.1.7 与其它催化剂的比较

由表6可见,以焙烧

表6 不同催化剂的产率

的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 为催化剂,	催化剂	三氯化铁 ^[3,5]	$\text{SO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ^[18]	十二水硫酸铁 铵 ^[22]	无水 硫酸铁	焙烧的 硫酸铁
比其它催化剂活性也较大,其产率也稍高一点.	产率/ %	80.6	92.7 [*]	84.6	78.3	87.4

此外,三氯化铁、十二水

* 文献[18]值为酯化率.

硫酸铁铵、无水硫酸铁等催化剂,在酯化反应后,全部生成红色氧化铁而紧贴瓶底,难于回收.

2.2 产品测试

本法合成的乳酸正丁酯是无色透明的液体,具有特殊的芳香味, $n_D^{20} = 1.4210$,沸程为 $160 \sim 196^\circ\text{C}$ (常压),IR 表明,在 $1133, 1739, 2962, 3460\text{cm}^{-1}$ 处出现乳酸正丁酯的 $\text{C}-\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{O}-\text{H}$ (缔合)、 $-\text{O}-\text{H}$ (游离) 特征吸收峰. 符合产品质量指标,与文献相符^[2,7]. 所得乳酸酯一般为无色透明液体,测定其折光率、红外光谱(IR, 液膜),符合文献值^[4,14].

3 结论

通过研究表明,以焙烧的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 为催化剂,对乳酸正丁酯的酯化反应具有良好的催化作用. 据文献[23]所述,其酸强度与固体超强酸相差不多,本实验也证实这一点. 乳酸正丁酯的合成条件是: 酸醇摩尔比 1: 4.5, 回流反应时间 150min, 催化剂量为 2g. 在此条件下酯产率达 87.4%.

参考文献:

- [1] 俞善信,彭晓钟,彭绍勇. 对甲苯磺酸催化合成乳酸正丁酯[J]. 湖南化工, 1995, 25(1): 34-35.
- [2] 林敏,秦敬云,林静. 乳酸酯的合成研究[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 1997, 36(4): 581-584
- [3] 刘理中,俞善信,肖立新. 三氯化铁对乳酸正丁酯的催化合成[J]. 化学工程师, 1993, (5): 9-10.
- [4] 俞善信,余伟发,李善古. 氯化铁催化乳酸的酯化作用[J]. 化学试剂, 1998, 20(2): 96-98.
- [5] 布添恒,谢思娟,黄小青,等. 合成增香剂乳酸乙酯的新方法(II)[J]. 广州化工, 1998, 26(2): 33-35.
- [6] 郝素娥,金婵,王进福,等. 乳酸乙酯合成的研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 1999, 31(1): 47-50
- [7] 李汝珍,苏涛. 乳酸酯化催化剂比较[J]. 广西化工, 1999, 28(3): 35-37.
- [8] 俞善信. 硫酸铜的催化酯化作用[J]. 精细化工, 1995, 12(3): 45-47.
- [9] 梁福沛,吴彦瑜. 稀土化合物催化合成乳酸乙酯的研究[J]. 广西化工, 1995, 24(4): 21-23
- [10] 夏金虹,梁福沛. 稀土化合物对乳酸丁酯的催化合成[J]. 广西化工, 1997, 26(1): 21-23.
- [11] 夏金虹,梁福沛,潘恩霆. 稀土硫酸盐催化合成乳酸正丁酯[J]. 化学世界, 1998, 27(4): 199-201.
- [12] 王存德,牛岫琴,于世龙. 固体超强酸 $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ 催化合成乳酸正丁酯[J]. 化学世界, 1993, 34(7): 311-313.
- [13] 杨辉荣,黎碧娜,方岩雄,等. 羧酸酯催化合成的新方法[J]. 精细化工, 1995, 12(1): 33-36
- [14] 魏荣宝,梁娅,吕金魁,等. 非酸催化合成乳酸酯[J]. 精细化工, 1995, 12(2): 36-40.
- [15] 王雅静,朱一民,庞常健,等. 改性固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2$ 分子筛催化合成乳酸酯的研究[J]. 广西大学学报(自然科学版), 1999, (1): 30-33.
- [16] 李斌,李景林,梁宇宁,等. $\text{Mo}/\text{HZSM}5$ 分子筛的表征和液相催化酯化活性[J]. 广西化工, 1999, 28(1): 6-8.
- [17] 杨良准,曹娟,倪华英,等. 同多阴离子柱撑水滑石催化合成乳酸正丁酯[J]. 中南民族学院学报(自然科学版), 1999, 18(2): 68-71.
- [18] 刘榕芳,肖秀峰,翁宝宝,等. 固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 催化合成乳酸正丁酯[J]. 化学试剂, 2000, 22(1): 52-

- [19] 鲁富贵, 张深松. 关于乳酸乙酯合成的研究[J]. 河南师范大学学报(自然科学版), 1987, (1): 106-108.
- [20] 李永光, 王警民. 强酸性阳离子交换树脂催化乳酸的酯化反应[J]. 太原工业大学学报, 1990, 21(4): 43-46.
- [21] 邓旭忠, 杨辉荣, 关燕琼. 氨基磺酸催化合成乳酸正丁酯[J]. 精细化工, 2000, 17(2): 91-93.
- [22] 邓旭忠, 杨辉荣, 关燕琼, 等. 十二水硫酸铁铵催化合成乳酸酯[J]. 化学工程师, 2000, (2): 5-6.
- [23] 凌冈, 周树喜. 固体酸催化合成水杨酸戊酯[J]. 化学工程师, 1998, (4): 12-13.

Synthesis of *n*-Butyl Lactate Catalyzed by Solid Acid

SU Zhaoxiang¹, DENG Xu-zhong¹, YANG Huirong¹, XIE Guang-yan²

(1. Faculty of Chemical Engineering and Light Industry;

2. Dept. of Environmental Engineering, GDUT, Guangzhou 510090, China)

Abstract: In the presence of roasted ferric sulfate as catalyst, lactic acid can react with *n*-butyl alcohol to form *n*-butyl lactate. The optimum conditions are follows: molar ratio of lactic acid to *n*-butyl alcohol= 1: 4.5, reaction temperature time= 150min, weight of catalyst= 2g. The yield under the optimum conditions was up to 87.4%. The catalyst has many advantages, such as being able to manufacture very easy, use repeatedly and less pollution to the environment.

Key words: Roasted ferric sulfate; *n*-Butyl lactate; Synthesis

(上接第 80 页)

Study on Electrode Active Materials for all Vanadium Redox Flow Battery

ZHANG Huarrhua¹, XIAO Churmin¹, ZHANG Pingmin²

(1. Faculty of Chemical Engineering and Light Industry, GDUT, Guangzhou, 510090, China;

2. Dept. of Chemistry, CSUT, Changsha, 410083, China)

Abstract: Electrolytic method to prepare positive and negative active materials from VOSO₄ sulphuric acid solution for all vanadium redox flow battery is described. V(V) salt is obtained in anode area and V(II) salt is in cathode area. The electrochemical behaviour of the two series salt on graphite electrode have also been studied by cyclic voltammetry. The results showed that the redox reactions of V(V)/V(IV) and V(III)/V(II) couples in sulfuric acid, which are used for anolyte and catholyte in a redox flow battery, is quasi-reversible.

Key words: all vanadium redox battery; electrolysis; active material; cyclic voltammetry