

醇类与乙酸在固体酸催化剂上酯化反应的研究

郑荣辉 曾金龙

(厦门大学化工系物理化学研究所, 361005)

以大孔强酸性阳离子交换树脂作为催化剂进行了乙酸与一元醇的酯化反应, 结果表明 (1) 乙酸与直链烷基伯醇的酯化率随醇分子链长增大而提高, 选择性达 100%。(2) 异构醇的酯化反应能力顺序为伯醇 \gg 仲醇 $>$ 叔醇, 叔醇易产生醇分子内或分子间的脱水反应。(3) 一元醇 α 碳或 β 碳上的供电子取代基降低了醇的酯化活性

关键词: 阳离子交换树脂 酯化 一元醇 羧酸酯

羧酸酯是一类重要的化工产品, 广泛用于溶剂、增塑剂、香料和有机合成的中间体, 其来源多为羧酸和醇的直接酯化。为了克服硫酸法所带的设备严重腐蚀、处理工序繁琐和造成环境污染等问题, 近年来已出现了离子交换树脂^[1~2], 分子筛^[3~4]和固体超强酸^[5~6]等固体酸催化剂, 收到显著的效果

实际应用需要不同性质的羧酸酯, 即由不同的羧酸和醇类生成的各别的酯化产物。在一种催化剂上, 酯化反应进行的程度不但与反应条件(催化剂用量、醇酸摩尔比、反应温度和反应时间)有关, 在更大程度上更取决于羧酸和醇的性质。鉴于已有的报道较多局限于个别羧酸与个别醇类在某一固体酸催化剂上酯化反应的研究, 本文以大孔强酸性阳离子交换树脂为催化剂, 进行了乙酸与一系列不同链长和不同构型一元醇的反应, 以期得到醇分子的结构和性质影响酯化能力的一般规律。

1 实验部分

1.1 催化剂

大孔强酸性阳离子交换树脂为南开大学化工厂生产的 D001-cc 钠型树脂, 经 1:1 HCl 溶液酸化转为 H 型, 真空干燥后使用

1.2 酯化反应

在装有冷凝管、分水器和电磁搅拌器的夹套

反应器中, 加入计量的树脂、乙酸、醇和分水剂苯, 夹套通以恒温油浴(温度波动为 $\pm 0.2^\circ\text{C}$), 反应进行中定时抽取液相和气相样品自行分析。

1.3 分析方法

液相样品以酸碱中和滴定法测定反应体系中乙酸浓度(C_t)的变化, 酯化率(α)按下式计算:

$$\alpha = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\%$$

C_0 和 C_t 分别为乙酸起始浓度和 t 时浓度。液相和气相样品同时进行气相色谱分析, 以检测有否副产物烯烃或醚类产生

2 结果与讨论

2.1 反应温度和醇酸摩尔比对酯化率的影响

在正丁醇/乙酸摩尔比为 1:1 和催化剂用量 2.52 g/mol HAc 不变的情况下, 进行了不同温度的酯化反应, 见图 1

图 1 表明在实验温度范围内, 酯化率随反应温度提高而增大。特别在反应前阶段, $\alpha-t$ 曲线的陡度随温度提高而变大, 最终的酯化率也相应提高, 反应温度是影响酯化反应速度的重要因素, 在不出现副反应的前提下, 适当提高酯化温度是增加酯化率和缩短反应时间的有效手段。

在 105°C 和 2.52 g/mol HAc 的条件下, 改

收稿日期: 1996-08-16 修改稿收到日期: 1997-06-04

变醇 酸摩尔比得到表 1 结果

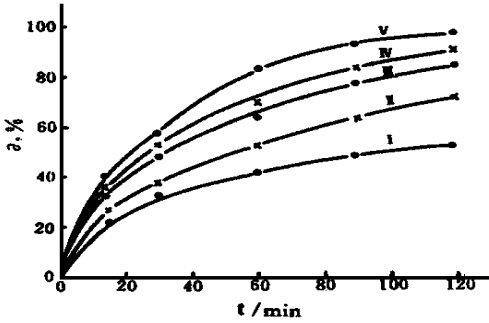


图 1 不同反应温度酯化率的经时变化

I . 90°C; II . 95°C; III. 100°C; IV . 105°C; V . 110°C

正丁醇和乙酸总体积为 60 mL

表 1 醇 酸摩尔比对酯化率的影响 (%)

正丁醇 / 乙酸 (摩尔比)	反应时间 / min			
	30	60	90	120
1: 1	40.22	64.36	80.00	90.54
1.2: 1	43.96	65.40	84.82	93.57
1.4: 1	45.44	72.67	87.07	94.21
1.6: 1	47.44	73.11	88.38	94.87

注: 正丁醇和乙酸总体积约为 82 mL

酯化率随醇 酸摩尔比提高而增大,这是符合反应平衡原理的,提高作为反应物醇的浓度,有利于反应向成酯方向进行,但是,依赖于摩尔比来提高酯化率手段并不可取,因为,提高百分之几的酯化率是以残留百分之几十未反应的醇为代价的,增加了后处理工序的负担

2.2 不同碳数直链烷基伯醇与乙酸的酯化反应

低碳数直链烷基伯醇常用来合成羧酸酯,表

2为 C₂- C₅直链烷基伯醇与乙酸的酯化率。

表 2 直链烷基伯醇与乙酸的酯化

醇	反应温度 / °C	醇 酸 摩尔比	酯化率 / %
CH ₃ CH ₂ OH	95	1: 1	66.05
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	95	1: 1	82.07
	100	1: 1	87.09
CH ₃ (CH ₂) ₃ OH	100	1: 1	88.27
	120	1: 1	96.00
CH ₃ (CH ₂) ₄ OH	120	1: 1	97.12

注: 催化剂用量 2.52 g/mol HAc,反应时间 2h

比较表 2中反应温度分别为 90°C, 100°C和 120°C条件下, C₂H₅OH/C₂H₃OH, C₃H₇OH/C₃H₅OH和 C₄H₉OH/C₄H₇OH平行测试结果。可

以看出,随着 ROH中 R基碳数的增加,酯化率有所提高,这是由于具有斥电子能力的 - CH₃基离 α-碳越远,其斥电子能力对 α 碳及 OH基影响削弱,使得 O- H键较易断裂,从而提高了醇分子的酯化反应能力,提高反应温度是增大酯化率的有效方法,醇的沸点随 R基增长而提高,允许反应在较高温度下进行以增加酯化率。色谱分析的结果表明,直链烷基伯醇与乙酸的酯化反应不出现醇分子内或分子间脱水反应的副产物,选择性为 100%。

2.3 异构体醇与乙酸的酯化

进行了同碳数异构体醇与乙酸的酯化反应,发现它们的反应活性和成酯的选择性因分子构型不同而有很大差别,见表 3

表 3 异构体醇与乙酸的酯化

醇 类	醇 酸 摩尔比	反应温 度 / °C	酯化率 / %	副产物
CH ₃ (CH ₂) ₅ -OH	1: 1	110	95.53	-
CH ₃ -CH(CH ₃)-CH ₂ OH	1: 1	110	78.17	-
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -OH	1: 1	110	25.60	少量丁烯
	1.5: 1	110	28.20	和仲丁醚
CH ₃ -C(CH ₃)(OH)-CH ₃	1.5: 1	85	18.06	异丁烯 13.4%
				叔丁醚 0.54%
CH ₃ (CH ₂) ₄ -OH	1: 1	120	97.12	-
CH ₃ -CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ OH	1: 1	120	97.13	-

注: 催化剂用量 2.52 g/mol HAc,反应 2 h

其酯化能力的大小为伯醇>>仲醇>叔醇 仲丁醇和叔丁醇因为 α-碳上分别有一个和二个 CH₃基取代 H原子, - CH₃基的斥电子性质提高了 OH基团电子密度,导致 O- H键难以断裂而降低了酯化能力,即使提高醇 酸摩尔比也无济于事,相反地却提高了醇分子内和分子间脱水成烯和醚的趋势,叔丁醇在 85°C这样较低的反应温度下也大量产生分子内脱水产物异丁烯。异丁醇和异戊醇的碳链上虽然也有 - CH₃基取代 H原子,但取代位置不在 α 碳上,而是在 β-碳和 γ-碳上,因为诱导效应只在 1~ 2个碳链上起作用,所以异丁醇 β-碳上的二个 - CH₃基尚在一定程度上提高 OH基的电子云密度,酯化率比正丁醇降低了 18%,而异戊醇的二个 - CH₃在 γ-碳上,已对 OH基几乎不起作用,所以它的酯化能力与正戊

醇无异。

2.4 α -碳上有给电子性取代基的伯醇与乙酸的酯化

烷基伯醇具有很高的酯化反应能力,但是,当 α -碳或 β -碳上有取代基时,因取代基性质而异改变了醇的反应活性,取代基的负电性越小,醇的反应活性越低,表4的结果就表明了这一点。

表4 α -碳上的取代基对醇酯化活性的影响

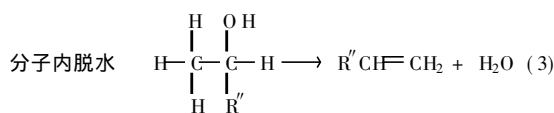
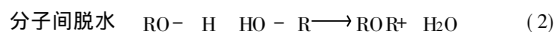
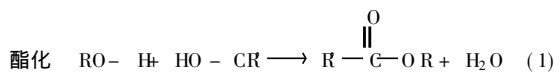
醇	醇酸 摩尔比	反应温度 /°C	酯化率 /%	副产物
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	1:1	95	66.05	-
$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	1:1	95	68.98	-
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	1:1	100	87.09	-
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$	1:1	100	79.81	丙烯醚
$\text{CH}=\text{CCH}_2\text{OH}$	1:1	100	60.46	丙炔醚
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CCH}_2\text{OH}$	1:1	110	49.76	苯甲醚

注:催化剂用量 2.52 g/mol HAc ,反应时间 2 h

$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 是 $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ 的 β 碳上一个H被Cl所取代,-Cl的电负性比-OH基大,所以电子传递是由-OH向-Cl方向的,这样就降低了O原子的电子云密度而有利于O-H键断裂,由于Cl是在 β 碳上取代,远不如 α 碳上取代影响大,故 $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 酯化活性只比 $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ 略大。醇分子的 α 碳上取代碳不饱和基团 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{CH}$ 和 $-\text{C}_6\text{H}_5$,由于它们的电负性都比-OH基小,所以都在不同程度提高了O的电子云密度而降低醇分子的酯化活性,而且这种倾向随取代基不饱和程度增大而提高, π 电子对 δ 电子所占比例越大,供电子的趋势也越

大,这不但降低了醇的酯化反应活性,而且诱发了醇的分子间脱水反应

醇分子的结构及其性质对酯化反应活性的影响是由酯化反应历程所决定的,在酸催化剂的存在下,经质子化的醇分子(ROH_2^+)可能进行如下反应:



酯化反应是 $\text{RO}-\text{H}$ 键的断裂反应,而醇分子内脱水是 $\text{R}-\text{OH}$ 键的断裂反应,醇分子间脱水则二者兼有,由于供电子基团在 α -碳或 β -碳上的取代,都在不同程度上提高OH基的电子云密度,使得 $\text{RO}-\text{H}$ 键的断裂变得困难,反应(1)进行缓慢,反之,OH基电子云密度的提高增大了 $\text{R}-\text{OH}$ 键极化度,使得反应(3)和(2)容易进行,特别是反应(3)更为明显。

参 考 文 献

- 1 冉瑞成等.应用化学,1985,2(1): 29~33
- 2 廖世军等.分子催化,1993,7(6): 475~478
- 3 张怀彬等.高等学校化学学报,1987,8(4): 347~350
- 4 张毓瑞等.石油化工,1987,16(1): 38~40
- 5 卢冠忠等.工业催化,1994,(2): 14~18
- 6 彭孝军等.精细石油化工,1996,(1): 14~16

STUDY ON ESTERIFICATION OF ALCOHOLS WITH ACETIC ACID ON SOLID ACID CATALYST

Zheng Ronghui and Zeng Jnlong

(Department Chemical Engineering, Institute of Physical Chemistry, Xiamen University)

Abstract

The esterification reactions of acetic acid with alcohols using macroporous strong acidic cationic exchange resin as catalyst were proceeded. The results showed that: (1) the esterification conversion increase with chain length of R group for the esterification reaction of straight chain alkyl alcohol with acetic acid and the selectivity is 100%. (2) the order of reactivity of isomeric alcohol is primary >> secondary > tertiary and the dehydration reaction take place in molecule or between molecule of tertiary alcohol easily. (3) the reactivity of alcohol decreased by donator substituent in α -C or β -C of alcohol molecule.

Keywords cationic exchange resin; esterification; alcohol; carboxylic ester