

丁酸异戊酯的催化合成

陈丹云¹ 王东峰² 王超杰¹

1(河南大学化学化工学院, 开封, 475001) 2(河南省柘城县教育局, 柘城, 476200)

摘 要 以自制复合硫酸铁 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 为催化剂, 正丁酸与异戊醇为原料合成了丁酸异戊酯。最佳合成条件下酯收率达 88.55%。该催化剂具有价廉易得, 催化活性好, 后处理工艺简单, 无腐蚀, 重复使用性较好, 无环境污染等优点。

关键词 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 催化酯化, 丁酸异戊酯

丁酸异戊酯是无色液体, 有类似生梨和香蕉的香甜气味, 主要用于配制水果型香精, 可添加在冰淇淋、糖果、软饮料等多种食品中, 是我国允许使用的食用香精, 还可用于溶剂和有机合成。工业上以正丁酸和异戊醇为原料在浓硫酸作用下直接催化酯化而得, 存在设备腐蚀严重, 后处理复杂, 催化剂不能回收, 废液污染环境等问题。寻找可替代硫酸的酯化催化剂成为近年来酯类合成领域的研究热点。据报道^[1]采用硫酸铁和过硫酸铵制备的固体铁系超强酸作为酯化催化剂性能良好。文中以自制的复合硫酸铁 $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-K}_2\text{S}_2\text{O}_8]$ 为催化剂, 正丁酸与异戊醇为原料合成了丁酸异戊酯, 讨论了影响反应的诸因素, 确定了最佳条件。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

KDM 型磁力搅拌电热套, 上海 WZS-1 阿贝折光仪, 美国 Avatar360FT-IR 型红外光谱仪。

正丁酸为化学纯, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ 、异戊醇、无水乙醇均为分析纯。

1.2 催化剂的制备

将 6 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 与 24 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ 混匀研细, 加入适量无水乙醇, 搅拌下蒸去大部分溶剂后转移至表面皿, 80℃ 干燥至无溶剂残留, 研细, 得微黄色粉状复合硫酸铁催化剂

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 置于干燥器中待用。

1.3 酯的合成

在装有温度计、油水分离器及回流冷凝管的三口烧瓶中, 加入 0.2 mol 正丁酸以及一定量的异戊醇、催化剂, 开动电磁搅拌, 加热回流反应。至出现回流冷凝液时开始计时, 反应 30 min。冷却、分离出催化剂, 反应液直接进行减压蒸馏, 收集 88~90℃/0.098 MPa 真空度下的馏分为产品, 称重计算收率。

合成的丁酸异戊酯为无色透明液体, 具有浓郁的特殊香味。沸程 88~90℃ (真空度 0.098 MPa), 折光率 $n_D^{20} = 1.4108$, 与文献[5]相符; 红外谱图表明, 特征吸收峰为 (cm^{-1}): 2961.2 875、1 738、1 255、1 182, 与文献[5]相符。

2 结果与讨论

2.1 催化剂用量对收率的影响

正丁酸 0.2 mol, 醇酸摩尔值比为 1.2, 反应时间 30 min, 改变复合无机盐 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的加入量, 结果见表 1 所示。

表 1 催化剂用量对收率的影响

催化剂用量/g	收率/%
0.50	82.42
0.75	85.81
1.00	87.10
1.25	85.74

表 1 数据表明, 丁酸异戊酯的收率随催化

第一作者: 学士, 副教授。

收稿时间: 2004-03-15, 改回时间: 2004-06-22

剂用量的增加而增大,但催化剂用量过多,反应的选择性降低,导致蒸馏之后,烧瓶内残液和残渣量增加,使收率下降。反应条件下催化剂的适宜用量为 1.00 g。

2.2 醇酸摩尔比对收率的影响

正丁酸 0.2 mol, 催化剂 1.0 g, 反应时间 30 min, 改变异戊醇用量进行酯化反应, 见表 2。

表 2 醇酸摩尔比对收率的影响

醇酸摩尔比值	收率/%
1.1	86.93
1.2	87.10
1.3	88.55
1.4	83.81

表 2 数据表明, 试验中不需加苯等有害的带水剂, 稍过量的异戊醇便足以将反应生成的水带出反应体系, 但醇酸摩尔比值过高, 则蒸馏时前馏分带出的目的产物增多, 收率随之降低。而且醇酸摩尔比增大, 使反应液的后处理负荷增加, 故适宜的醇酸摩尔值比为 1.3。

2.3 反应时间对收率的影响

在适宜催化剂用量及醇酸摩尔比下进行试验, 在反应进行的前 20 min 之内, 出水速度很快, 之后出水量明显减少, 近 30 min 时, 几乎不出水, 因而最佳反应时间为 30min。

2.4 催化剂重复使用对收率的影响

在酯化反应过程中, 复合硫酸铁始终呈固体不溶于反应体系, 反应结束后经冷却、倾析法分离出反应液进行蒸馏, 催化剂留于瓶内不经任何处理作重复使用试验。采用正丁酸 0.2 mol, 醇酸摩尔值比值 1.3, 反应时间 30 min, 由表 3 可见该催化剂有较好的重复使用性。

表 3 反应时间对收率的影响

催化剂使用次数	收率/%
1	88.55
2	85.81
3	83.23
4	72.24

2.5 复合硫酸铁 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 与其他催化剂的比较

将近期合成丁酸异戊酯的各种催化剂相比较, 结果见表 4 所示。

表 4 复合硫酸铁与其它催化剂的比较

催化剂	$\text{TiSiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ [2]	$\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [3]	$\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [4]	对甲苯磺酸 [5]	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-K}_2\text{S}_2\text{O}_8$
反应时间/min	60	120	34	90	30
催化剂用量/g	1.5 ¹⁾	15 ¹⁾	0.8	0.4	1.0
收率/%	95.7 ²⁾	83.44	89.0	93~95	88.55

1) 催化剂用量占反应物总量的质量百分数, 下同; 2) 酯化率。

表 4 数据表明, $\text{TiSiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ 虽酯化率高, 但价昂且制备繁琐; $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 反应时间较长; $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 属均相催化剂, 后处理工艺复杂, 废液排放量大; 对甲苯磺酸活性较高, 但毒性较大。相比之下采用 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 催化合成丁酸异戊酯具有明显优势, 表现在催化活性高, 反应时间短, 价廉易得, 勿需进行固载化, 不加带水剂, 不产生洗涤废液, 无环境污染, 收率较高, 因而有良好的工业化前景。

3 结 语

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 是合成丁酸异戊酯的优良催化剂。适宜反应条件是: 正丁酸 0.2

mol, 醇酸摩尔比 1.3:1, 催化剂用量 1.0 g, 反应时间 30 min, 此条件下的酯收率达 88.55 %。

参 考 文 献

1 卢泽楷, 朱万仁. 固体铁系超强酸的制备及催化水杨酸异丙酯的合成[J]. 有机化学, 2002, 22(6): 450~451
2 杨水金, 陈露春, 梁永光. $\text{TiSiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ 催化合成丁酸异戊酯[J]. 应用化工, 2000, 29(4): 17~18
3 牛梅菊, 赵文献. 合成丁酸系列酯的新催化剂[J]. 天然气化工, 1999, 24(2): 39~41
4 平伟军, 俞善信, 张鲁西. 氯化铁催化合成羧酸异戊酯[J]. 湖南化工, 1998, 28(6): 26~27
5 赵汝琪. 对甲苯磺酸催化合成丁酸异戊酯[J]. 应用科技, 2000, 27(9): 26~27

Catalytic Synthesis of Isoamyl Butyrate

Chen Danyun¹ Wang Dongfeng² Wang Chaojie¹

1(Chemistry and Chemical Engineering College of Henan University, Kaifeng, 475001)

2(Zhecheng Bureau of Education, Zhecheng, 476200)

ABSTRACT By using $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ as the catalyst, butyric acid and isoamyl alcohol reacted to form isoamyl butyrate. The optimum conditions were as the follows: for 0.2mol butyric acid, the molar ratio of isoamyl alcohol to butyric acid being 1.3:1, the mass of catalyst was 1.0 g, reaction time was 30min. The yield of isoamyl butyrate reached 88.55%. Experimental results showed that the catalyst had many advantages, such as easy preparation and low cost, high activity, easy post-treatment process. It was also non-corrosive and produced no pollution to the environment.

Key words $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, catalytic esterification, isoamyl butyrate

新
书
讯

《功能食品研究与应用》 吴谋成主编, 2004年1月出版, 30元

被人们称为“21世纪的食品”的第三代功能食品(保健食品), 是食品营养与功能研究的热门课题, 是当今的研究前沿与方向。本书上篇对第三代功能食品的概念、发展方向、各类功能活性成分及其性质与结构的研究方法、功能评价、提取、分离纯化、制备进行了详细的阐述; 下篇对各生理阶段人群的营养及常见病, 各类功能食品进行了介绍。

《发酵工程实验技术》 陈坚、堵国成、李寅、华光哲编著, 2003年5月出版, 56元

该书是《生物实验室系列》丛书中的一本, 重点介绍了涉及各种生物反应器的微生物细胞、动物细胞和植物细胞培养技术, 包括发酵工程实验室的建立、实验室规模生物反应器的使用、菌种保藏、接种技术、无菌操作技术、发酵过程的检测与传感器、连续培养和补料分批培养操作技术等内容, 还详细讨论了发酵过程控制、建模和仿真等发酵工程领域的前沿技术。本书将国外最新实验技术、国内现有的实验材料以及作者自己的科研有机地结合起来, 前沿性、实践性和系统性构成了本书的特色。

《食品与农产品品质无损检测新技术》 陈斌、黄星实编著, 2004年3月出版, 25元

食品与农产品品质无损快速检测技术是20世纪后期发展起来的集物理学、化学、物料物性学、分析仪器、数据处理、信号分析和计算机应用等学科为一体的交叉型应用科学。本书从原理和应用两个方面, 介绍了利用食品与农产品的力学特性、电学特性、光学特性、外形特征和嗅觉特性等快速检测其品质的新技术。

《动物细胞培养技术与应用》 王捷主编, 2004年5月出版, 32元

该书作为《实用生物技术丛书》(共7册, 已出版5册)中的一册, 全面系统地介绍了动物细胞培养技术的最新理论和应用。内容包括: 动物细胞培养的基本过程和放大技术, 动物细胞在单克隆抗体制备、疫苗生产、基因重组蛋白药物生产、组织工程、SARS研究中的应用, 外源基因在动物细胞中的表达与产物纯化, 树突状细胞的制备技术。全书内容紧密结合实际, 具有较高的学术价值。

其他已出版的4册分别为: 《酶的生产与应用》(郭勇主编, 2003年10月出版, 35元); 《基因克隆技术在制药中的应用》(杨汝德主编, 2004年1月出版, 45元); 《细胞融合技术与应用》(罗立新主编, 2004年1月出版, 25元); 《植物细胞培养技术与应用》(郭勇 崔堂兵 谢秀祯主编, 2004年1月出版, 33元)。

以上各书均可在编辑部订购, 另加15%的邮费。