

分子筛催化酯化反应

区兆华 陈子涛

(南京大学化学系)

醇酸直接酯化是合成酯类的重要反应。但使用分子筛为酯化反应的催化剂,尚未被广泛研究和应用。本年代初難波征太郎等^[1]注意到合成沸石能催化皂化反应,并用电导法测定水解速度。王秋莹等^[2]应用分子筛催化丙烯酸和一缩二乙二醇酯化反应,从反应生成水量来求反应产率。本文采用合成沸石在液相中催化醇酸直接合成三十多种酯。本法可用于合成伯、仲、叔醇羧酸酯,产物纯度高,合成沸石可回收使用,可成为工业酯化的一种方法。

一、实验材料和步骤

1. 分子筛均为南京无机化工厂产品,处理方法按文献[3]。
2. 除己酸、己二酸为三级试剂外,其余醇酸均为二级试剂并经重蒸后使用。
3. 操作步骤: 在一装有搅拌器的三口瓶中,依次放入合成分子筛、有机酸、醇,需要时可在搅拌下加入甲苯 8 至 10 毫升。装好温度计和分水器。在分水器上再安上迴流冷凝器。用电热套加热,迴流到反应完毕。用布氏漏斗滤出分子筛。液层用水洗一次,再用饱和碳酸氢钠洗至碱性,再用水洗至中性后,用无水硫酸镁干燥,分馏收集产品馏分。

二、实验结果和讨论

1. 用 HY 型分子筛催化脂肪族酸或芳香酸和伯醇酯化时,反应能顺利进行。产率在 60—80% 之间,沸程为 2—3℃ 具体反应条件、产率及有关理化数据见表 1。

从表中可以看出,反应终点迴流温度能达到 120℃ 以上时,反应可达到用矿酸为催化剂时的产率。例如,用浓硫酸为催化剂时乙酸丁酯的产率为 75—85%^[4],和本法相近。对某些反应终点时迴流温度低的酯,可改为按文献[5]的气相反应装置,一般能提高反应产率。例如用 8—12 目分子筛在气相下催化合成乙酸丙酯的产率见表 2。

2. 分子筛催化羧酸和仲醇或叔醇酯化时,其产率见表 3。产率一般比用矿酸的为高。由于环己醇对矿酸较为敏感,用矿酸催化合成乙酸环己酯时,其产率为 54%^[6]。而叔醇用矿酸催化成酯时,产率一般在 1—10%^[4],远较分子筛法低。用分子筛催化戊醇-[3]酯化时,产率最低,可能是由于与羟基相连的碳上两个乙基的空间屏蔽作用,减弱了对羧基的进攻能力。在实验时,即使用过量的醇也无助于改进产率。

3. 羧酸和苄醇直接酯化的产率往往不高^[6],这是因为苄基有较大空间阻碍,酯化时生成的水不容易从体系中除去,回收苄醇时又容易使酯分解的缘故。以往要通过季胺盐热分解方法制备^[7]。采用分子筛却可以直接催化酯化,而产率又较矿酸催化的为佳。对矿酸极为敏感的

本文 1984 年 4 月 14 日收到。1984 年 7 月 10 日收到修改稿。

表1 分子筛催化伯醇羧酸酯产率

反 应 物				YH (克)	反应 时间 (小时)	反应温度 (°C)	产率 (%)	酯 折 光 率 (n_D^{20})	
酸	(摩)	(醇)	(摩)					实 测	文 献
乙酸	0.90	丙醇	0.50	0.50	18	102—108	60	1.3841	1.3842
乙酸	0.90	丁醇	0.55	0.50	11	103—120	82	1.3942	1.3941
乙酸	1.0	异丁醇	0.50	0.50	15	105—120	82	1.3900	1.3902
乙酸	0.80	戊醇	0.50	0.50	11	104—141	83	1.4028	1.4023
乙酸	0.90	异戊醇	0.50	0.50	12	105—130	83	1.4001	1.4003
乙酸	0.80	己醇	0.54	0.50	10.5	124—140	86	1.4101	1.4092
丁酸	0.60	丙醇	0.50	0.50	20	110—140	75	1.4001	1.4001
丁酸	0.60	丁醇	0.50	0.50	8	137—162	81	1.4070	1.4075
丁酸	0.60	异丁醇	0.50	0.50	12	132—160	73	1.4020	1.4032
丁酸	0.70	戊醇	0.50	1.0	5	144—164	82	1.4128	1.4123
丁酸	0.60	异戊醇	0.50	0.50	7.5	140—168	84	1.4105	1.4110
丁酸	0.60	己醇	0.50	0.50	5.5	156—157	81	1.4178	1.4160(15°)
己酸	0.60	丙醇	0.50	0.50	12	120—138	76	1.4134	1.4109(25°) 1.4107(25°)
己酸	0.60	丁醇	0.50	0.50	10	130—180	78	1.4148(25°)	1.4153(25°)
己酸	0.58	戊醇	0.50	1.0	6	154—189	84	1.4217	1.4202(25°)
己酸	0.61	己醇	0.50	1.0	5	162—200	83	1.4269(15°)	1.4264(15°)
苯甲酸	0.42	丙醇	0.40	1.0	18	124—186	78	1.5001	1.5000
苯甲酸	0.60	丁醇	0.50	1.0	12	136—210	72	1.4977	1.4940(25°)
苯甲酸	0.60	戊醇	0.50	1.0	8	148—210	75	1.4945	
苯甲酸	0.60	己醇	0.50	1.0	6	162—214	76	1.4935	

表2 不同温度下反应乙酸丙酯产率

酸 (摩)	醇 (摩)	反应温度 (°C)	接触时间 (秒)	产 率 (%)
乙酸(1.15)	丙醇(1.0)	250	10	41
乙酸(1.15)	丙醇(1.0)	280	10	60
乙酸(1.15)	丙醇(1.0)	320	10	84

表3 分子筛催化仲、叔醇酯的产率

反 应 物				YH (克)	反应 时间 (小时)	反应温度 (°C)	产率 (%)	酯 折 光 率 (n_D^{20})	
酸	(摩)	(醇)	摩					实 测	文 献
乙酸	0.80	丁醇[2]	0.50	0.50	20	100—102	58	1.3896	1.3886
乙酸	0.70	环己醇	0.50	0.50	18	120—140	61	1.4437	1.4401
丁酸	0.60	丁醇[2]	0.50	0.50	25	130—138	63	1.4039	1.4019
丁酸	1.60	戊醇[2]	1.0	1.0	20	129—139	31	1.4084	
丁酸	1.15	环己醇	0.70	1.5	6	166—170	82	1.4433	
丁酸	1.50	叔丁醇	1.0	0.50	15	110—156	44	1.3993	1.4007(17.5°)
己酸	0.80	丁醇[2]	0.50	0.50	15	120—158	55	1.4140	1.4108
己酸	0.80	戊醇[3]	1.0	1.0	9		18	1.4177	
己酸	0.80	戊醇[2]	0.5	1.0	6	155—162	62	1.4188	

表4 苄醇酯和烯丙醇酯的产率

反 应 物				YH (克)	反应时间 (小时)	反应温度 (°C)	产率 (%)	酯折光率 (n_D^{25})	
酸	(摩)	(醇)	摩					实 测	文 献
乙酸	0.82	苄 醇	0.50	1.0	10	114—123	83	1.5032	1.5032
乙酸	1.95	烯丙醇	0.95	2.0	25	104—109	71	1.4056	1.4049
丁酸	1.00	苄 醇	0.50	1.0	2.5	156—170	76	1.4956	1.4940
丁酸	2.00	烯丙醇	1.05	2.0	15	124—140	73	1.4166	1.4158
己酸	1.39	烯丙醇	1.00	2.0	15	122—177	80	1.4245	1.4243
苯甲酸	0.60	苄 醇	0.50	1.0	3.5	175—210	75	1.5679	1.5680

表5 各种沸石催化己二酸二苄酯产率

沸石类型	反应温度 (°C)	反应时间 (小时)	产物重量 (克)	产 率 (%)
HY	180—230	2	26.3	80
HZSM-5	190—220	1.5	29.6	91
FeY	170—200	1.5	29.0	89
NiY	170—190	1.5	29.4	91
CuY	180—210	2	24.5	75
CoY	180—210	2	24	73
毒化 NiY	180—210	2	19.5	60

烯丙醇,用本法酯化,产率也相当满意。

4. 合成沸石也可作为多元酸酯化反应的催化剂,能生成分子较大的酯。说明反应是在催化剂大孔径表面进行的。例如,用 0.1 摩己二酸、0.24 摩苄醇和 1 克分子筛回流,经碱洗、水洗、干燥得到熔点为 37.5—38.5°C 的己二酸二苄酯。用各种催化剂的产率见表 5。反应产率和反应酸强度有关,催化剂的取代离子对水极化能力越强,酸性愈强,产率也越高。二价铜离子在水化时酸性较弱,即使在较高温度下回流较长时间,产率仍然较低。HZSM-5 较 HY 有较高硅铝比,因而产率较高^[1]。

5. 催化剂可以反复使用多次。催化乙酸丁酯和己二酸二苄酯沸石重复四次,产率仍在 80% 以上。反应后的 FeY 的沸石晶体的 X 光衍射图谱和反应前晶体的图谱^[8] 完全相同,晶形仍完全无损。分子筛催化酯化活性对硫不敏感,每克催化剂经吸附达 10 毫克硫时,仍可使酯化反应有 60% 产率。

参 考 文 献

- [1] 藤波征太郎等,触媒,22(1980),229.
- [2] 王秋莹等,涂料工业,1983,2: 6.
- [3] 王秋莹等,科学通报,28(1983),14:858.
- [4] Mark, H. F. et al., *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chem. Tech.*, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, 9(1980), 292—298.
- [5] 南京大学有机化学教研室译,有机合成,第二集,科学出版社,1983,268.
- [6] Furniss, B. A. et al., *Vogel's Textbook of Practical Org. Chem.*, 4th ed., Longman, New York, 1978, 506, 843.
- [7] William, K., Halapern, B., *Synthesis*, 1974, 727.
- [8] 顾雨林等,催化学报,4(1983),192.