

乙酸苄酯在 H β 沸石上的催化合成

赵振华

(湖南师范大学化学系 长沙 410081)

关键词 乙酸苄酯, 酯化, 合成, H β 沸石

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2001)08-0673-02

H β 沸石是一种高硅大孔沸石^[1]. H β 沸石已用于催化某些有机反应, 例如芳醚的酰化^[2]、歧化反应^[3]等. 酯化反应通常用浓硫酸或 Lewis 酸作催化剂, 但传统的方法有催化剂易流失、反应产物难纯制、腐蚀性和有毒废物等缺点. 用 HZSM-5 等固体酸催化剂^[4-5]能显著克服这些. 本文报道用 H β 沸石作催化剂合成乙酸苄酯的结果.

所用的乙酸、苯甲醇和环己烷均为化学纯. 制备 H β 沸石 ($n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 25.1$): 将 Na β 沸石用 1.0 mol/L NH $_4$ Cl 水溶液进行离子交换, 固/液体积比为 1:10, 在 95 $^\circ\text{C}$ 下交换 4 次, 每次 1 h, 最后一次交换后用去离子水洗涤至无 Cl^- 离子, 滤饼在 110 $^\circ\text{C}$ 干燥 5 h, 再在 540 $^\circ\text{C}$ 焙烧 4 h, 即得 H β 沸石催化剂. 将带水剂环己烷、苯甲醇和乙酸加入圆底烧瓶中, 搅匀, 加入催化剂. 在给定温度下加热搅拌一定时间. 停止反应, 滤出催化剂, 用有机溶剂洗涤, 尽可能除去被吸附在分子筛表面的反应产物. 合并滤液和洗涤液, 用气相色谱法分析以测定酯的收率. 或将其在旋转蒸发器上蒸去有机溶剂后, 残液经减压蒸馏, 即得乙酸苄酯, 沸点为 215.5 $^\circ\text{C}$ (文献值为 216 $^\circ\text{C}$ ^[6]), 红外光谱用 Perkin-Elmer 783 傅立叶变换红外光谱仪测定.

结果与讨论

在 $m(\text{催化剂}) : V(\text{环己烷}) : n(\text{苯甲醇}) : n(\text{乙酸}) = 1.5 \text{ g} : 25 \text{ mL} : 1.2 \text{ mol} : 1 \text{ mol}$, 130~135 $^\circ\text{C}$ 和 2 h 的相同条件下, 分别在 H β 沸石 ($n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 25.1$)、HY 沸石 ($n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 6.3$) 和 HZSM-5 ($n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 25.5$) 上进行酯化反应. 结果显示 H β 的催化活性比 HY 的高. 因为沸石催化剂的酸中心强度和数目与它的硅铝比密切相关, 随着硅铝比增大, 酸中心强度增强, 但酸中心数目减少. 表明对该

酯化反应来说酸中心的强度比酸中心数目更重要. 而 H β 的催化活性又略高于 HZSM-5, 意味着沸石的孔径也对酯化反应有一定的影响. 表 1 为醇酸摩尔比对酯化反应的影响.

表 1 醇酸摩尔比对酯化反应的影响

Tab. 1 Effect of the molar ratio of benzyl alcohol to acetic acid on the esterification

$n(\text{Benzyl alcohol}) : n(\text{acetic acid})$	Yield of benzyl acetate / % (by GC)
1.0 : 1	55.0
1.05 : 1	62.5
1.1 : 1	64.0
1.2 : 1	65.4
1.3 : 1	66.0

Reaction conditions: $V(\text{cyclohexane}) : m(\text{H}\beta \text{ zeolite}) : n(\text{acetic acid}) = 25 \text{ mL} : 1.5 \text{ g} : 1.0 \text{ mol}$; 130~135 $^\circ\text{C}$; 2 h.

由表可见, 乙酸苄酯的收率随着苯甲醇与乙酸的摩尔比的增大而提高. 但当此摩尔比超过 1.2:1 时, 产品收率已趋于一定. 以下实验即选用醇酸摩尔比为 1.2:1.

表 2 为 H β 沸石用量对反应的影响.

表 2 H β 沸石用量对反应的影响

Tab. 2 Effect of the amount of H β zeolite on the reaction

Amount of H β (g) per mol of acetic acid	Yield of benzyl acetate / % (by GC)
0.8	44.4
1.2	55.6
1.5	68.9
2.0	70.0

Reaction conditions: $V(\text{cyclohexane}) : n(\text{benzyl alcohol}) : n(\text{acetic acid}) = 25 \text{ mL} : 1.2 \text{ mol} : 1.0 \text{ mol}$; 130~135 $^\circ\text{C}$; 2 h.

表 2 结果表明, 至少量的 H β 沸石也能催化苯甲醇与乙酸的酯化反应给出收率可观的乙酸苄酯, 而且在相同反应条件下, 酯的收率随着 H β

沸石用量的增加而增大. 但当催化剂用量大于 1.5 g/mol 乙酸时, 酯的收率不再明显增加. 带水剂环己烷的加入能使酯收率提高. 以下的实验采用 $V(\text{环己烷}) : n(\text{乙酸}) = 25 \text{ mL} : 1.0 \text{ mol}$ 的反应条件.

温度对酯化反应的影响结果列于表 3. 表中可见, 酯的收率随反应温度的升高而增加. 反应温度为 130~ 135℃ 时收率最高, 在 140~ 145℃ 时, 酯收率又稍降低. 可能由于副产物的生成所致.

表 3 反应温度对酯化反应的影响

Tab. 3 Effect of reaction temperature on the esterification

$t / ^\circ\text{C}$	Yield of benzyl acetate/% (by GC)
110~ 115	43.8
120~ 125	50.0
130~ 135	65.5
140~ 145	62.5

Reaction conditions: $V(\text{cyclohexane}) : n(\text{H-U zeolite}) : n(\text{benzyl alcohol}) : n(\text{acetic acid}) = 25 \text{ mL} : 1.5 \text{ g} : 1.2 \text{ mol} : 1.0 \text{ mol}; 2 \text{ h}.$

又在 130~ 135℃ 下连续延长反应时间, 酯收率已无明显增加.

实验还表明, 将用过的 H-U 沸石于 540℃ 下

再生 4 h 后重新使用, 即使重复使用 5 次, 乙酸苄酯的收率仍与新鲜 H-U 沸石的几乎相同.

在合适条件下得到的酯化产物经 GC 和 IR 分析, 没有观测到醚类、醛类和烯烃等副产物. 这表明 H-U 沸石对于乙酸苄酯的合成具有极好的选择性.

参 考 文 献

1 von Ballmoos R, Meier W M. *Nature*, 1981, **289**: 782

2 Smith K, Zhao Z H, Hodgson Philip K G. *J Mol Catal*, 1998, **134**: 121

3 LI Tong-Lin (栗同林), LIU Xi-Yao (刘希尧), WANG Xiang-Sheng (王祥生). *Cuihua Xuebao* (催化学报), 1997, **18**(3): 221

4 ZHAO Zhen-Hua (赵振华), TANG La-Yue (唐腊月), WU Ruo-Shun (吴若顺). *Hunan Shifan Daxue Ziran Kexue Xuebao* (湖南师范大学自然科学学报), 1989, **12**(2): 143

5 ZHAO Zhen-Hua (赵振华), ZHANG Mian-Ji (张绵吉). *Cuihua Xuebao* (催化学报), 1991, **12**(4): 328

6 N. H 勃拉图斯. Translation (香料化学). Beijing (北京): Light Industry Press (轻工业出版社), 1979

Catalytic Synthesis of Benzyl Acetate over H-β Zeolite

ZHAO Zhen-Hua

(Department of Chemistry, Hunan Normal University, Changsha 410081)

Abstract The catalytic activities of some solid acid catalysts, H-U, HZSM-5 and HY zeolites, in the esterification of benzyl alcohol with acetic acid were investigated as functions of the molar ratio of benzyl alcohol to acetic acid, the feed amount of H-U zeolite, and reaction temperature and time. A maximum yield of benzyl acetate in 70% was obtained under certain reaction conditions. The H-U zeolite could be used repeatedly at least 5 times after regeneration.

Keywords benzyl acetate, esterification, synthesis, H-U zeolite