

微波场中油酸正丁酯合成条件研究

Synthesis Conditions of Butyl Oleate under Microwave Field

李芳良 李月珍 韦汉昌

Li Fangliang Li Yuezhen Wei Hanchang

(南宁地区教育学院化学系 南宁市北湖路 530001)

(Department of Chemistry, Nanning Prefecture Education
College, Beihulu, Nanning, Guangxi, 530001, China)

摘要 研究在微波场中以 $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 作催化剂催化合成油酸正丁酯的反应条件。结果表明,反应最适宜的条件是:油酸 50 mmol,正丁醇 100 mmol,催化剂用量 0.6 g,微波输出功率 540 W,反应时间 8 min。在此反应条件下,油酸的酯化率为 93.5%,所得产品的质量符合工业产品的质量要求。

关键词 油酸丁酯 硫酸氢钠 微波场 合成

中图法分类号 O623.624

Abstract The synthesis conditions of butyl oleate are studied in the presence of sodium bisulfate monohydrate under microwave field. The appropriate conditions for synthesis are as follows: oleic acid 50 mmol, butanol 100 mmol, catalyst 0.6 g, microwave irradiation power 540 W, reaction time 8 min. Under above conditions, 93.5% of oleic acid is converted, and the production obtained meets the quality requirement of industrial productions.

Key words butyl oleate, $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, microwave field, synthesis

油酸丁酯是一种重要的有机化工产品,可用作乙基纤维素、氯丁橡胶的主增塑剂,亦可用作模型滑剂、织物润滑剂、防水剂、润滑油添加剂,还可用作活性染料、酸性染料及其它染料的防水剂。此化合物的传统合成方法是油酸和正丁醇在浓硫酸的催化作用下加热回流酯化而成。该法反应时间较长,工艺复杂,废水排放量大,污染环境,且硫酸对设备腐蚀大。文献[1]报道用 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2/\text{SiO}_2$ 催化合成油酸丁酯,该法催化剂活性好,酯化率高,但反应时间仍较长,且催化剂的制备较复杂。文献[2-4]报道,一水硫酸氢钠是一种价廉、易得,性质稳定的酸式无机盐,它不溶于有机酸和醇,易溶于水,具有催化酯化性能;而微波对酯化反应具有显著加速作用^[5]。本文采用微波辐射技术,用一水合硫酸氢钠催化合成油酸正丁酯,并探讨合成的最优条件。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

油酸、正丁醇、硫酸氢钠等均为分析纯试剂。

2W A 阿贝折射仪,550II 傅利叶红外光谱仪(美国 Nicolet 公司),Galanz WB900B 微波炉(改装),频率 2 450 MHz,功率 0~900 W 可调(顺德市格兰仕电器实业有限公司);三口连接管,回流冷凝管,分水器,烧瓶。

1.2 油酸正丁酯的合成

合成反应在微波炉中进行。首先在圆底烧瓶中,加入规定量的油酸和正丁醇,搅匀,取样测定其酸值,然后加入催化剂硫酸氢钠($\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)。将烧瓶置于微波炉腔中。烧瓶按图 1 所示与外界的搅拌及分水冷凝装置相连。微波辐射,当分水器中开始出现馏出液时记录时间并及时分水,反应至规定时间后停止辐射,结束反应。反应结束后,用“倾析法”倾出反应液,取样,用标准氢氧化钠溶液测定反应混合液的酸值(GB/T 1668-95),按下式计算反应的酯化率:

$$\text{酯化率}(\%) = (1 - \frac{\text{反应后酸值}}{\text{反应前酸值}}) \times 100\%$$

测定酸值后的反应混合液用适量水洗,用 MgSO_4 干燥,先蒸出未反应完的丁醇,然后减压蒸馏,收集(227~228) $^{\circ}\text{C}/2\text{kPa}$ 的馏分,即为产品。

2002-04-23 收稿, 2002-07-17 修回。

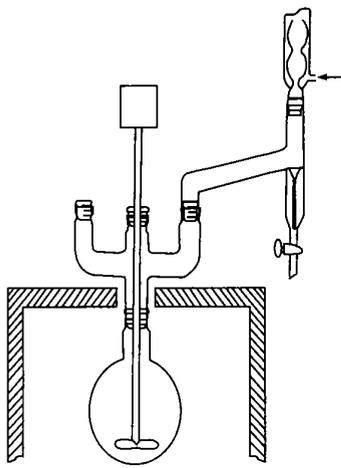


图 1 反应装置

Fig. 1 Reaction installation

2 结果与讨论

2.1 反应时间对酯化率的影响

采用 15.8 ml (50 mmol) 油酸, 9.15 ml (100 mmol) 正丁醇, 0.6 g 硫酸氢钠 (催化剂), 微波输出功率 540 W, 改变反应时间, 结果见表 1

表 1 反应时间对酯化率的影响

Table 1 Effect of reaction time on conversion of oleic acid

反应时间 Reaction time (min)	酯化率 Conversion of oleic acid (%)
2	50.6
4	81.0
6	87.2
8	92.0
10	92.8

由表 1 结果看出, 随着反应时间的增长, 油酸的酯化率逐渐升高, 当达到 8 min 时, 酯化率已达到 92.0%, 再增大反应时间, 酯化率增加已不明显, 因此反应时间以 8 min 较合适。

2.2 催化剂用量对酯化率的影响

采用 15.8 ml (50 mmol) 油酸, 9.15 ml (100 mmol) 正丁醇, 微波输出功率 540 W, 反应时间 8 min, 改变催化剂硫酸氢钠的用量进行实验, 结果见表 2。由表 2 结果看出, 硫酸氢钠对油酸丁酯的合成反应具有较明显的催化活性, 较少的催化剂就能起较高的催化作用。酯化率随着催化剂用量的增加而提高, 只是提高的幅度不一样, 催化剂用量在达到 0.6 g 前, 酯化率提高的幅度较大, 而达到 0.6 g 之后, 再

增加用量, 酯化率虽有所增加, 但增加幅度不大, 因此, 每 50 mmol 油酸合适的催化剂用量为 0.6 g

表 2 催化剂用量对酯化率的影响

Table 2 Effect of catalyst amount on conversion of oleic acid

催化剂用量 Catalyst amount (g)	酯化率 Conversion of oleic acid (%)
0.2	60.8
0.4	89.9
0.6	92.0
0.8	92.4
1.0	92.3

2.3 酸醇摩尔比对酯化率的影响

采用 15.8 ml (50 mmol) 油酸, 0.6 g 硫酸氢钠 (催化剂), 微波输出功率 540 W, 反应时间 8 min, 改变醇酸摩尔比进行实验, 结果见表 3

表 3 酸醇摩尔比对酯化率的影响

Table 3 Effect of the mole ratio of acid alcohol on conversion of oleic acid

酸醇摩尔比 Molar ratio of acid to alcohol	酯化率 Conversion of oleic acid (%)
1: 1.0	86.4
1: 1.5	91.6
1: 2.0	92.0
1: 2.5	91.3
1: 3.0	91.5

由表 3 结果看出, 在酸醇摩尔比达到 1: 2.0 之前, 酯化率随着酸醇摩尔比的增大而提高, 当酸醇摩尔比达到 1: 2.0 时酯化率达到最高, 之后, 再增大酸醇摩尔比, 酯化率不仅不再增加, 反而下降, 这可能是因为醇用量增加在一定程度上降低了酸和催化剂的相对浓度缘故。因此, 在上述实验条件下合适的酸醇摩尔比为 1: 2.0

2.4 微波输出功率对酯化率的影响

采用 15.8 ml (50 mmol) 油酸, 9.15 ml (100 mmol) 正丁醇, 0.6 g 硫酸氢钠 (催化剂), 反应时间 8 min, 改变微波输出功率进行实验, 结果见表 4

由表 4 结果看出, 酯化率随着微波输出功率的增大而增大, 当微波输出功率达到 540 W 后, 酯化率增幅不大, 且在实验中发现, 当微波输出功率大于 540 W 时, 产品颜色变深, 因此, 微波输出功率以 540 W 较合适

表 4 微波输出功率对酯化率的影响

Table 4 Effect of microwave irradiation power on conversion of oleic acid

输出功率 Irradiation power(W)	酯化率 Conversion of oleic acid(%)
270	82.4
360	90.1
450	90.8
540	92.0
630	92.3

2.5 优化条件重复实验

根据以上试验结果,可知反应的优化条件是:酸醇摩尔比 1:2.0,催化剂硫酸氢钠的用量为 0.6 g,微波输出功率为 540 W,反应时间为 8 min。在优化条件下考察实验结果的重复性,油酸取 50 nmol,5次平行试验的结果见表 5

表 5 优化条件的重复试验

Table 5 Repeat experiment of optimum condition

实验序号 No. experiments	酯化率 Conversion of oleic acid(%)	酯收率 Ester (%)
1	93.6	86.9
2	93.8	87.2
3	93.4	86.5
4	93.5	87.1
5	93.6	86.7

由表 5 实验结果可知,实验的重复性好,实验结果稳定,酯化率均 93.5% 左右,酯收率在 87% 左右,说明实验所得的优化条件是可靠的。

2.6 产品分析

将所得的产品进行分析。测其折光率为 1.4510 (文献 [6] 值为 1.4480),其 IR 谱图在下列波数有明显吸收: $\nu_{\max}, \text{cm}^{-1}$: 2980, 2935, 2895, 2855, 1737, 1652, 1460, 1170, 符合其结构。检测产品的几项主要质量指标。结果如表 6 所示,由表 6 结果可知,本试验所得产品质量符合工业产品的质量要求。

表 6 产品质量检测

Table 6 Examination of production quality

性状 Character	酸值 Acid value(KOH mg ^o g ⁻¹)	皂化值 Saponification value(mg KOH ^o g ⁻¹)	酯值 Ester number ^o (KOH mg ^o g ⁻¹)
文献值 From references ^[7,8]	淡黄色油状体 Canary oil	≤ 5	152~174
实测值 Observation	淡黄色油状液体 Canary oily liquid	3.65	171.01

* 酯值 = 皂化值 - 酸值 Ester number = Saponification value - acid value.

3 结论

微波场中用硫酸氢钠作催化剂催化合成油酸正丁酯的较适宜的反应条件为:酸醇摩尔比为 1:2;催化剂用量为 0.6 g(油酸为 50 mmol 的情况下);微波输出功率为 540 W;反应时间为 8 min。在此条件下油酸的酯化率在 93.5% 左右,酯收率约为 87%。此法的酯化率和酯收率虽没有文献 [1] 报道的高,但此法反应时间短,操作简便,催化剂价廉易得,易回收处理和重新利用,成本低,具有较高的应用价值。

参考文献

- 1 廖德仲,何节玉,何先明等. Ti(SO₄)₂/SiO₂ 催化合成油酸丁酯. 化学世界, 2002, (1): 40~42.
- 2 李毅群. 一水合硫酸氢钠的催化酯化作用. 现代化工, 1999, 19(4): 32~33.
- 3 龙立平,钟桐生,文瑞明等. 硫酸氢钠催化合成对羟基苯甲酸异丁酯. 合成化学, 2002, 10(1): 68~70.
- 4 张丽君,林进. 硫酸氢钠催化合成己酸异戊丁酯的研究. 化学研究与应用, 2002, 14(1): 114~115.
- 5 金汉钦主编. 微波化学. 北京: 科学技术出版社, 1999. 126.
- 6 中国医药公司上海化学试剂采购供应站编. 试剂手册. 第 2 版. 上海: 上海科学技术出版社, 1984. 240.
- 7 <http://www.run-hua.com/pvc-7.htm>.
- 8 王福海,陈溥,潘熊祥等. 脂肪酸及脂肪酸衍生物生产工艺. 北京: 中国轻工业出版社, 1993. 258.

(责任编辑: 邓大玉)