

· 基础理论研究 ·

# 固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化合成乙酸苄酯

高复兴

(信阳师范学院 化学系, 河南 信阳 464000)

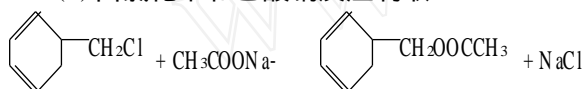
**摘要:** 以固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$  为催化剂, 乙酸和苄醇为原料合成乙酸苄酯, 并考察了影响反应的因素. 结果表明: 醇酸比为 1.8 : 1, 催化剂用量为 1.5 g, 带水剂环己烷用量 15 ml, 反应时间为 2.5 h 是最适宜的反应条件, 酯化率达 86.0%.

**关键词:** 固体超强酸; 乙酸苄酯; 合成

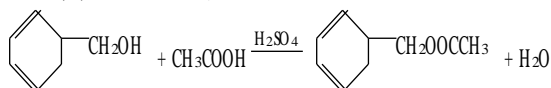
**中图分类号:** O 643.322 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-0972(2001)03-0283-03

乙酸苄酯是无色液体, 具有强烈的茉莉香和兰花香, 广泛用以配制食用水果香精. 其主要来源有<sup>[1]</sup>:

- (1) 从橙花油、依兰油中分离提纯.
- (2) 由氯化苄和乙酸钠反应制取.



- (3) 由苯甲醇、乙酸经硫酸催化酯化合成.



上述几种方法工艺复杂, 副反应多, 收率低, 设备腐蚀严重, 污染环境.

近年来, 固体超强酸作为一种新型催化剂材料, 在有机合成中越来越受到人们的重视<sup>[2]</sup>. 在酯化反应中, 固体超强酸显示出非常高的催化活性, 具有不怕水、不污染环境、不腐蚀设备、副反应少、工艺简便等优点, 显示出良好的应用前景<sup>[3]</sup>. 本文以固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$  为催化剂, 合成了乙酸苄酯, 确定了最佳反应条件, 产物酯化率达到 86.0%.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及试剂

乙酸、苄醇、环己烷、氨水等为分析纯; 四氯化钛为化学纯; 含量分析用日本岛津 GC-14B 气相色谱仪测定, 折光率用上海光学仪器厂 2W AJ 折光

率仪测定.

### 1.2 催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的制备

取适量的  $\text{TiCl}_4$  溶液加入 14% 氨水水解, 至经检验溶液呈碱性, 得白色沉淀, 陈化 4 h 后进行抽滤, 并用蒸馏水洗涤沉淀至无  $\text{Cl}^-$  存在, 置红外灯下干燥 24 h, 充分研细, 得到粉末状  $\text{TiO}_2$ . 将所得  $\text{TiO}_2$  用 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液以 15 mL/g 比例浸泡 15 h, 抽滤后用红外灯烘干, 在马福炉内于 450 ~ 500 °C 活化 3 h, 即得催化剂  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ , 置于干燥器中备用.

### 1.3 乙酸苄酯的合成

在装有分水器、回流冷凝管的三口瓶中, 加入一定量的乙酸、苄醇、环己烷和固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$  催化剂, 摇匀, 取样测定其酸值. 然后加热回流分水反应, 直至无水生成为止, 再取样测定反应酸值. 计算酯化率如下:

$$\text{酯化率} = \frac{\text{反应起始酸值} - \text{反应结束酸值}}{\text{反应起始酸值}} \times 100\%$$

反应结束, 将有机层转入蒸馏烧瓶中, 先在常压下蒸出未反应的原料和带水剂, 再减压蒸馏收集沸点 130 ~ 135 °C / 0.01 MPa 的馏分, 含量 98%, 折光指数  $n = 1.5015$  (文献值  $n = 1.5020$ ).

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应时间对酯化率的影响

向反应瓶中加入 0.2 mol 乙酸, 0.36 mol 苯甲

收稿日期: 2000-03-30

作者简介: 高复兴(1963-), 男, 河南信阳人, 讲师, 硕士, 主要从事有机合成.

醇, 1.5 g 固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TIO}_2$ , 15 mL 环己烷, 回流反应, 分析不同时间反应液的酸值. 其酯化率见图 1.

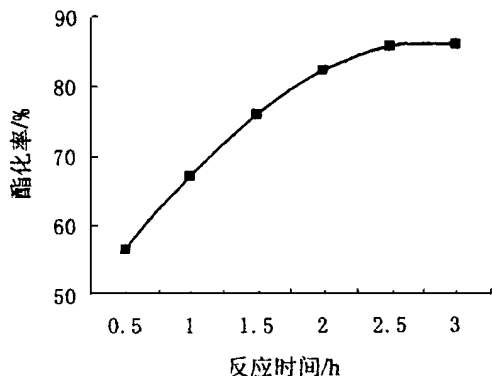


图 1 反应时间对酯化率的影响

由图 1 可见, 反应时间短, 酯化不完全, 随着时间的延长, 酯化率不断增加, 当反应时间为 2.5 h 时, 酯化率达到最大(85.7%), 再延长反应时间, 对酯化率提高不大. 所以适宜的反应时间为 2.5 h.

## 2.2 醇酸摩尔比对酯化率的影响

向反应瓶中加入 0.2 mol 乙酸、1.5 g 固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TIO}_2$ , 15 mL 环己烷为带水剂, 分别用不同量的苯醇进行实验, 反应时间为 2.5 h. 结果见图 2.

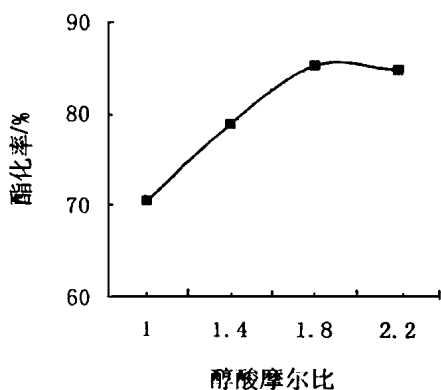


图 2 醇酸摩尔比对酯化率的影响

从图 2 数据可见, 苯甲醇用量增加有利于酯化率的提高, 其原因是: 酯化反应是可逆反应, 增加反应物之一醇的用量, 促使反应向生成酯的方向移动, 提高了酸的利用率和酯化率. 但当进一步提高醇酸摩尔比后, 反应酯化率反而有所下降, 这可能是由于醇量的增加, 在一定程度上降低了酸与催化剂之间相对浓度所致. 因此, 本实验醇酸摩尔比应控制在 1.8 为宜.

## 2.3 催化剂用量及带水剂用量对酯化率影响

向三口瓶中加入 0.2 mol 乙酸、0.36 mol 苯醇, 反应时间 2.5 h, 仅改变催化剂用量(带水剂环

己烷用量为 15 mL), 回流反应. 实验结束测酯化率, 结果见图 3. 与上述实验方法相同, 仅改变带水剂环己烷用量(催化剂  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TIO}_2$  为 1.5 g), 实验结果见图 4.

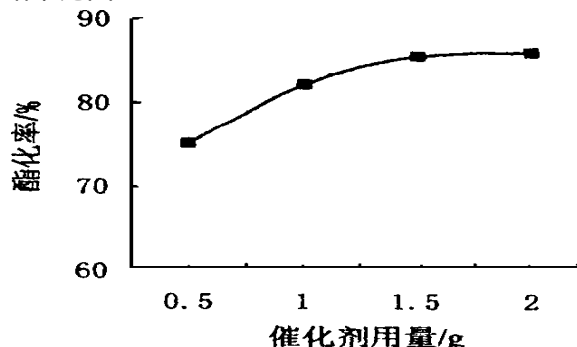


图 3 催化剂用量对酯化率的影响

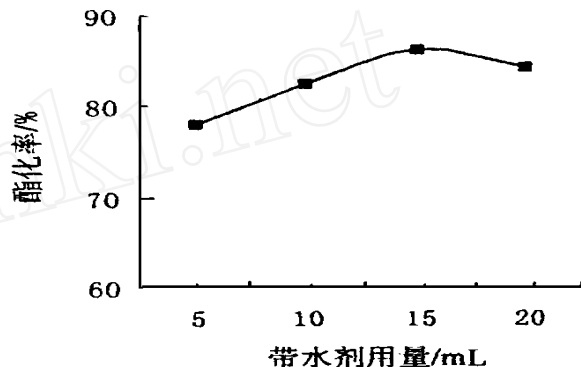


图 4 带水剂用量对酯化率的影响

从图 3 可看出, 较少的催化剂用量, 就能得到较高酯化率, 显示了固体超强酸由于具有比表面积大, 表面酸度强而具有极好的催化性能; 随着催化剂用量的增加, 酯化率明显提高, 当催化剂用量增加到某一值(1.5 g)时, 酯化率达到最大, 但当再继续增加其用量后, 则酯化率增幅不大. 因此, 在本实验条件下, 适宜的催化剂用量应是 1.5 g.

酯化反应中加入带水剂, 可使反应中生成的水即时得以分离, 有利于酯的生成, 缩短反应时间, 提高酯化率. 但是, 带水剂的量也不宜过多, 因为过多的带水剂会降低反应温度和醇酸浓度, 不利于酯化反应顺利进行. 从图 4 可以看出, 环己烷带水剂合理的用量应为 15 mL.

## 3 结论

3.1 固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TIO}_2$  对催化合成乙酸苯酯具有良好的催化活性, 酯化率达 86.0%.

3.2 用固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TIO}_2$  作催化剂, 催化合成乙酸苯酯的最佳反应条件是: 催化剂用量为 1.5 g, 醇酸摩尔比为 1.8, 带水剂环己烷用量为 15

mL, 反应时间为 2.5 h.

#### 参考文献:

- [1] 何 坚, 孙宝国. 香料化学与工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1995. 352.
- [2] 高 滋, 陈建民.  $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  超强酸体系形成过程的研究[J]. 高等学校化学学报, 1992, 13(3): 1498-1502.
- [3] 于世涛, 宋湛谦.  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Tl}_2\text{O}_2$  固体超强酸催化合成乙酸松油酯的研究[J]. 化学世界, 2000, 8: 408-411.

### Study on the synthesis of benzyl acetate catalyzed by $\text{SO}_4^{2-}/\text{Tl}_2\text{O}_2$ solid superacid

GAO Fu-xing

(Dept of Chem., Xinyang Teachers College, Xinyang 464000, China)

**Abstract** Benzyl acetate was synthesized with benzyl alcohol and acetic acid as raw material and solid superacid  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Tl}_2\text{O}_2$  as catalyst. The factors that have influence on the reaction were investigated. The results showed that the optimal conditions were 1.5 g catalyst and 15 mL cyclohexane (to remove water) with the molar ratio of benzyl alcohol/acetic acid being 1.8:1 and the reaction time being 2.5 h; The yield of benzyl acetate under such conditions was about 86.0%.

**Key words:** solid superacid; benzyl acetate; synthesis

责任编辑: 张建合

(上接第 276 页)

#### 参考文献:

- [1] CHASKOFFSKY L. Projective characters for finite Chevalley groups[J]. J Algebra, 1981, 69, 347-357.
- [2] MERTENS D. Zur Darstellungstheorie der endlichen Chevalley-Gruppen vom type  $G_2$ [M]. Diplomarbeit von Bonn Universität, 1985.
- [3] JANTZEN J C. Darstellung der Halbeinfachen Gruppen und ihrer Frobenius-Kerne[J]. J Reine Angew Math, 1980, 317, 157-199.

### Decomposition of the tensor product of the simple module for the simple algebraic group of type $G_2$

HU Yu-wang<sup>1</sup>, PENG Bang-qi<sup>2</sup>

(1. Dept of Math., Xinyang Teachers College, Xinyang 464000, China;

2. Shangcheng Teachers School, Shangcheng 465300, China)

**Abstract** Let  $G$  be the simple algebraic group of type  $G_2$  over the algebraically closed field in characteristic five. We compute firstly  $G$ -composition factors of some Weyl modules  $V(\lambda)$ ,  $\lambda \in X(T)_+$ , and then decompose the tensor products of simple  $G$  module needed in this note.

**Key words:** Jantzen's sum formula; simple algebraic group; tensor product

责任编辑: 郭红建