

文章编号:1007-2853(2015)08-0040-03

三元固体超强酸催化乙酸乙酯合成工艺研究

薛俊礼¹, 刘海涛², 吉惠杰¹, 程振玉¹, 赵文卓¹

(1. 吉林化工学院 化学与制药工程学院, 吉林 吉林 132022; 2. 中国石油华北化工销售公司 临沂销售部, 山东 临沂 276000)

摘要: 建立 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 三元固体超强酸催化合成乙酸乙酯的工艺. 在考察醇酸摩尔比、催化剂用量和反应时间 3 个单因素对乙酸乙酯转化率影响的基础上, 采用正交实验对其工艺进行优化. 根据试验数据来分析和预测 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 三元固体超强酸催化合成乙酸乙酯的转化率. 通过实验得到 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 三元固体超强酸催化合成乙酸乙酯的最优化条件为: 醇酸摩尔比 1: 1.4、催化剂用量 0.55 g 和反应时间 3 h. 在此条件下, 乙酸的转化率达到 98.5%. 因此, 利用正交实验进行 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 三元固体超强酸催化合成乙酸乙酯的工艺参数的优化是可靠的, 可以较好地预测乙酸的转化率.

关键词: 乙酸乙酯; $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$; 三元固体超强酸; 工艺优化; 正交实验

中图分类号: O 643

文献标志码: A

DOI:10.16039/j.cnki.cn22-1249.2015.08.012

乙酸乙酯 (Ethyl Acetate, EA), 又名醋酸乙酯^[1-2], 结构简式 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOCCH}_3$, 分子量 88.10, 拥有水果香气、挥发性、易燃性的无色透明液体, 能与醇类、醚类、氯仿互溶^[3-4]. 乙酸乙酯由于具有低毒性、优异的快干性、低廉的价格、几乎能混溶所有有机溶剂以及天然存在许多水果中等特点, 是目前应用最广的脂肪酸酯之一, 其主要用途有^[5-6]: (1) 溶剂, 可用于生产涂料、乙醚纤维素、人造革、氯化橡胶、复印纸浆等. (2) 粘合剂, 可用于生产印刷油墨与人造珍珠. (3) 提取剂, 可在医药领域用于提炼抗生素、蛋白、有机酸、维生素等. (4) 香料原料, 可用于生产樱桃、葡萄等食用香精和香水、花露水的香精原料. (5) 清洗剂, 可在纺织工业中用作油漆、油墨清洗剂, 以及金属表面油垢清除剂.

目前国内主要采用乙酸与乙醇直接酯化法来制备乙酸乙酯, 该工艺过程中所使用的催化剂浓硫酸虽然具有催化效果好、价格低廉等优点, 但浓硫酸所带来的缺点也不容忽视^[7-8]. 浓硫酸在催化酯化的过程中副产物多, 产品选择性差, 纯度低, 设备腐蚀严重, 不能重复利用, 环境污染等问题. 随着当前人们环保意识的提高, 为响应环境友好和绿色化的宗旨, 开发一种新型可代替浓硫酸催化剂的无毒、无污染、催化活性高的绿色催化剂已经迫在眉睫^[9-10]. 所以, 近年来科学家都将目光聚焦于三元固体超强酸催化剂, 并旨在能成功的

应用于工业化乙酸乙酯的生产中^[11].

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

仪器: 直型冷凝管 (沈阳瑞丰精细化学品有限公司)、球型冷凝管 (沈阳瑞丰精细化学品有限公司)、圆底烧瓶 (沈阳瑞丰精细化学品有限公司)、温度计 (沈阳瑞丰精细化学品有限公司)、尾接管 (沈阳瑞丰精细化学品有限公司)、锥形瓶 (沈阳瑞丰精细化学品有限公司)、酒精灯 (沈阳瑞丰精细化学品有限公司)

试剂: 无水乙醇 (分析纯)、冰醋酸 (分析纯)、氢氧化钠 (分析纯)、酚酞 (分析纯)、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (自制)、蒸馏水 (自制)

1.2 三元固体超强酸催化合成乙酸乙酯的工艺流程

在 100 mL 圆底烧瓶中, 根据实验设计, 按照一定的醇酸摩尔比 (1:1.1, 1:1.2, 1:1.3, 1:1.4, 1:1.5) 加入冰醋酸和无水乙醇, 在振荡下缓慢加入一定量 (0.25 g, 0.40 g, 0.55 g, 0.70 g, 0.85 g) 的三元稀土固体超强酸催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 混合均匀后再加入几粒沸石, 装上回流冷凝管, 加热回流一定时间 (1.5 h, 2.0 h, 2.5 h, 3.0 h, 3.5 h). 稍冷后, 改为蒸馏装置, 加热蒸馏

收稿日期: 2015-08-10

作者简介: 薛俊礼 (1985-), 男, 吉林松原人, 吉林化工学院助教, 硕士, 主要从事固体超强酸方面的研究.

直至不再有馏出物为止,得乙酸乙酯的粗产物.在振荡下缓慢向粗产物中加入饱和碳酸钠溶液,直至不再有二氧化碳气体逸出,有机相对 pH 试纸呈中性为止.将液体转入分液漏斗中,振摇后静置,分去水相,有机相用 15mL 饱和食盐水洗涤后,再次用 5mL 饱和氯化钙溶液洗涤两次.弃去下层液,酯层转入干燥的锥形瓶用无水硫酸镁干燥.将干燥后的粗乙酸乙酯滤入 25 mL 蒸馏瓶中,加热进行蒸馏收集 73 ~ 78 °C 馏分,得到乙酸乙酯.

1.3 酯化率的分析

在酯化反应过程中,定时取样用标准 NaOH 乙醇溶液滴定.根据 GB1668-1981 方法,按照下式分析其酯化率.

$$\text{酯化率}/\% = (1 - V_t/V_0) \times 100\%$$

式中: V_0 、 V_t 分别表示反应初始时和反应 t 时刻取样所消耗标准 NaOH 溶液的体积(mL).

1.4 三元固体超强酸催化合成乙酸乙酯的正交实验优化设计

在探索单因素酸醇摩尔比,催化剂用量和反应时间的基础之上,选用 $L_9(3^3)$ 正交表,对三元固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 催化合成乙酸乙酯的工艺参数进一步优化,确定其最佳工艺条件,具体因素与水平见表 1.

表 1 正交实验因素及水平

水平	因素		
	$n(\text{酸}):n(\text{醇})$	催化剂用量/g	反应时间/h
1	1:1.3	0.4	2.5
2	1:1.4	0.55	3
3	1:1.5	0.7	3.5

2 结果与讨论

2.1 三元固体超强酸催化合成乙酸乙酯的单因素实验结果

2.1.1 酸醇摩尔比的选择

酸醇摩尔比对乙酸乙酯酯化率的影响结果见表 2.

表 2 酸醇摩尔比对催化合成乙酸乙酯酯化率的影响

酸醇摩尔比	1:1.1	1:1.2	1:1.3	1:1.4	1:1.5
酯化率/%	69.6	82.8	90.7	96.7	91.6

表 1 数据表明,不同酸醇摩尔比对催化乙酸乙酯酯化率的影响有较大差异.在固定催化剂用量和反应时间的条件下,随着酸醇摩尔比中醇比

重的增加,催化合成乙酸乙酯的酯化率也逐渐增加,当酸醇摩尔比为 1:1.4 时,乙酸乙酯的酯化率达到峰值为 96.7%.之后再增加醇的比重,酯化率就会下降.所以,酸醇摩尔比的最佳比例应为 1:1.4.

2.1.2 催化剂用量对乙酸乙酯酯化率的影响

催化剂用量对乙酸乙酯酯化率的影响结果见表 3.

表 3 催化剂用量对催化合成乙酸乙酯酯化率的影响

催化剂用量/g	0.25	0.4	0.55	0.7	0.85
酯化率/%	78.4	89.2	96.8	94.1	87.5

表 2 数据表明,不同催化剂用量对催化乙酸乙酯酯化率的影响有较大差异.在固定酸醇摩尔比和反应时间的条件下,随着催化剂用量的增加,催化合成乙酸乙酯的酯化率也逐渐增加,当催化剂用量为 0.55 g 时,乙酸乙酯的酯化率达到峰值为 96.8%.之后再增加催化剂的用量,酯化率就会下降.所以,催化剂的最佳用量应为 0.55 g.

2.1.3 反应时间对乙酸乙酯酯化率的影响

反应时间对乙酸乙酯酯化率的影响结果见表 4.

表 4 反应时间对催化合成乙酸乙酯酯化率的影响

反应时间/h	1.5	2	2.5	3	3.5
酯化率/%	77.7	86.5	94.4	98.5	95.6

表 3 数据表明,不同反应时间对催化乙酸乙酯酯化率的影响有较大差异.在固定酸醇摩尔比和催化剂用量的条件下,随着反应时间的增长,催化合成乙酸乙酯的酯化率也逐渐增加,当反应时间为 3 h 时,乙酸乙酯的酯化率达到峰值为 98.5%.之后随着反应时间的增长,酯化率就会下降.所以,最佳的反应时间应为 3 h.

2.2 三元固体超强酸催化合成乙酸乙酯的正交试验结果分析

采用三元固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 作催化剂合成乙酸乙酯,正交试验分析结果见表 5.

表 5 数据表明,合成乙酸乙酯的最佳条件是 $\text{A}_2\text{B}_2\text{C}_2$.但是由于 B、C 两因素的极差 RB 、 RC 小于 A 因素的极差 RA ,所以 B、C 两因素对实验结果影响不是十分显著.因此选定的最佳工艺条件为 $\text{A}_2\text{B}_2\text{C}_2$,即酸醇摩尔比为 1:1.4,催化剂用量为 0.55 g,反应时间为 3 h.

表5 正交实验结果

实验号	A	B/g	C/h	酯化率/%
1	1	1	1	78.5
2	1	2	2	80.2
3	1	3	3	76.5
4	2	1	2	88.3
5	2	2	3	98.4
6	2	3	1	87.7
7	3	1	3	77.1
8	3	2	1	88.6
9	3	3	2	94.4
K_1	235.2	243.9	254.8	
K_2	274.6	267.4	262.9	
K_3	260.1	258.6	252.2	
k_1	78.4	81.3	85.0	
k_2	91.5	89.1	87.6	
k_3	86.7	86.2	84.1	
极差(R)	13.1	7.8	3.5	
优水平	A_2	B_2	C_2	
主次顺序	A	> B	> C	
优组合	$A_2B_2C_2$			

2.3 最佳实验条件的验证

在酸醇摩尔比为1:1.4,催化剂用量为0.55 g,反应时间为3 h的条件下进行5次平行试验,验证其合理性.结果见表6.

表6 最佳工艺条件下重复实验结果

次数	1	2	3	4	5
酯化率/%	98.5	98.6	98.5	98.4	98.5

表6数据表明,在最优合成条件下进行的反应,不仅酯化率高,而且重现性好.平均酯化率为98.5%,明显高于表5中的最高酯化率,因此,通过正交实验确定的最佳合成条件是可靠的.

3 结 论

(1)最佳的乙酸乙酯合成工艺条件为:酸醇摩尔比为1:1.4,催化剂用量为0.55 g,反应时间为3 h.

(2)三元固体超强酸催化剂 $SO_4^{2-}/Nd_2O_3-ZrO_2-Fe_2O_3$ 催化乙酸乙酯合成反应的重复实验结果表明,该催化剂在重复5次平行实验时,酯化率均在98%以上.

参考文献:

- [1] 程永高,陈宁.乙酸乙酯合成方法的对比研究[J].河北化工,2012,35(11):28-31.
- [2] 崔小明.乙酸乙酯合成技术现状及其进展[J].精细化工原料及中间体,2009(7):5-10.
- [3] 曾小军,王航航,陈燕红,等.乙酸乙酯合成化验的绿色化改进[J].实验科学与技术,2013,11(6):30-31.
- [4] 中国医药集团上海化学试剂公司编著.试剂手册[M].上海:上海科学技术出版社,2002.
- [5] 王雅珍.乙酸乙酯合成工艺的优化[J].江苏技术师范学院学报,2010,16(3):18-20.
- [6] 韦毅,黄科林,王桂英,等.乙酸乙酯合成的研究进展[J].大众科技,2013,166(15):104-106.
- [7] 李玉芳,伍小明.乙酸乙酯生产技术与市场分析[J].化学工业,2010(28):15-19.
- [8] 刘明.乙酸乙酯的市场需求与生产方法[J].化学工业与工程技术,2004,25(5):54-57.
- [9] 宇晟.乙酸乙酯生产技术与进出口情况[J].医药化工,2008(17):17-20.
- [10] 李涛.乙酸乙酯的生产及市场[J].精细石油化工进展,2002(3):37-40.
- [11] 王军,刘文彬,谭淑媛.乙酸乙酯生产工艺现状及发展趋势[J].应用科技,2003,30(3):20-25.

Study on Synthesis Technology of Ethyl Acetate using the Catalyst of Ternary Solid Super Acid $SO_4^{2-}/Nd_2O_3-ZrO_2-Fe_2O_3$

XUE Jun-li¹, LIU Hai-tao², JI Hui-jie¹, CHENG Zhen-yu¹, ZHAO Wen-zhuo¹

(1. College of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin City 132022, China; 2. PetroChina Chemicals Marketing Company LinYi Sales Department, Linyi City, China, 276000)

Abstract: To establish the synthesis technology of ethyl acetate with the use of ternary solid super acid $SO_4^{2-}/Nd_2O_3-ZrO_2-Fe_2O_3$. On the basis of investigating three factors including alkyl mole ratio, catalyst dosage and reaction time, orthogonal tests were further used to optimize the technology parameters. Conversion rate of ethyl acetate using ternary solid super acid $SO_4^{2-}/Nd_2O_3-ZrO_2-Fe_2O_3$ as catalyst was analyzed and predicted based on experimental data. Results showed the optimum synthesis conditions were as follows: alkyl mole ratio of 1:1.4, catalyst amount of 0.55 g and reaction time is 3 h. Under these conditions, the conversion rate of acetic acid has reached 98.5%. Therefore, when $SO_4^{2-}/Nd_2O_3-ZrO_2-Fe_2O_3$ ternary solid super acid was selected as catalyst, orthogonal experiment used to optimize catalytic synthesis conditions of ethyl acetate is feasible and reliable, which can well predicted conversion rate of acetic acid.

Key words: ethyl acetate; $SO_4^{2-}/Nd_2O_3-ZrO_2-Fe_2O_3$; ternary solid superacid; process optimization; orthogonal