

微波辐射下 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 催化合成乙酸诺卜酯



LUO Jin-yue

罗金岳, 刘传涛

(南京林业大学 化学工程学院, 江苏 南京 210037)

摘 要: 以自制诺卜醇和乙酸为原料, 固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 为催化剂, 甲苯为带水剂, 在微波辐射条件下合成乙酸诺卜酯, 考察了微波辐射条件和催化剂制备条件、催化剂用量等对乙酸诺卜酯得率的影响。结果表明, 微波辐射温度、时间及催化剂的制备条件和用量对乙酸诺卜酯得率有较大影响。优化的工艺条件为: 诺卜醇质量 20 g, 醇酸物质的量比 1:1.15, 微波辐射温度 105 $^{\circ}\text{C}$, 微波功率 650 W, 辐射时间 85 min, 催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ (Ti 与 Zr 质量之比为 6:1, 焙烧温度 450 $^{\circ}\text{C}$) 用量为诺卜醇质量的 2.5 %, 该条件下乙酸诺卜酯得率 81.3 %。此外, 催化剂可重复使用 4 次。与普通加热反应相比, 时间缩短, 产物得率提高。

关键词: 乙酸诺卜酯; $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$; 微波辐射; 催化合成

中图分类号: TQ351.472

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2008)06-0053-05

Synthesis of Nopyl Acetate Catalyzed by $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ under Microwave Irradiation

LUO Jin-yue, LIU Chuan-tao

(College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: Nopyl acetate was synthesized by nopol and acetic acid under microwave irradiation and catalyzed by solid superacid $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$. The influences of various reaction parameters, such as irradiation temperature, time, power, conditions for preparation of catalyst and catalyst dosage were investigated. Results show the proper technological conditions as follows: irradiation temperature 105 $^{\circ}\text{C}$, irradiation time 85 min, microwave power 650 W, catalyst type Ti:Zr 6:1, calcination temperature 450 $^{\circ}\text{C}$ and solid superacid dosage 2.5 % (based on nopol mass). Under this condition, the yield of nopyl acetate reached 81.3 %. Furthermore, the regenerated catalyst could be repeatedly used for 4 times.

Key words: nopyl acetate; $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$; microwave irradiation; catalytic synthesis

乙酸诺卜酯是一种重要的有机化合物, 不仅可作为有机合成原料, 而且是重要的精细化工产品, 广泛应用于香料、日化、食品、医药、橡胶、涂料等行业。乙酸诺卜酯具有清新松木香, 可作为乙酸芳樟酯的代用品^[1]。通常用来合成诺卜醇酯的方法有羧酸与诺卜醇在酸催化下直接酯化, 以及酸酐与诺卜醇反应^[2], 由于诺卜醇分子中含有一个环内双键(与 α -蒎烯类似), 在酸作用下会发生一些异构化作用, 致使诺卜醇酯的得率不高, 香气品质也受影响。该产品传统的合成方法是以液体酸为催化剂来制取, 该法副反应多、后处理工艺复杂、设备腐蚀严重、废酸排放污染环境^[3]。近年来国内外学者对羧酸酯的合成尤为重视, 在催化剂选择及反应工艺上都有所突破, 例如固体超强酸具有与反应物容易分离、不腐蚀设备、对环境污染小、酸强度高、再生容易以及可以重复使用等优点^[4], 微波加热下酯化反应产率高, 副反应少, 反应速率提高数百倍乃至上千倍, 大大缩短了化学反应时间^[5], 产品色泽也较好且操作方便。微波技术具有节能、环保等优点, 其作为实现绿色化工的手段之一, 倍受人们的关注^[6]。本研究以 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 固体超强酸作催化剂在微波辐射下对合成乙酸诺卜酯反应进行了探讨, 为今后固体超强酸进一步的研究与应用提供一定的理论基础和实践依据。

收稿日期: 2008-04-30

基金项目: 江苏省自然科学基金(BK2007218)

作者简介: 罗金岳(1964-), 男, 浙江余姚人, 副教授, 硕士, 主要从事林产化学加工; E-mail: luojinyue@njfu.com.cn。

1 实验部分

1.1 主要原料及仪器

诺卜醇,自制(经小型精馏塔减压分馏处理后色谱分析诺卜醇质量分数为91.6%);乙酸、甲苯、氨水(含 NH_3 25%~28%)、 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 TiCl_4 、硫酸(含 H_2SO_4 95%~98%)等均为分析纯。

主要仪器:MAS-I型微波反应仪,上海新仪仪器厂;气相色谱仪,日本岛津GC-14B;FT-IR红外光谱仪,美国NICOLET380;(GC-MS)-6890/5973N,美国安捷伦;傅立叶红外光谱仪,美国Nicolet公司的360型FT-IR。

1.2 实验操作

1.2.1 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 固体超强酸催化剂的制备^[7] 把 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 TiCl_4 溶于去离子水中,边搅拌边慢慢加入浓氨水使溶液沉淀,调节pH值9~10,再搅拌10 min左右,放置24 h陈化。然后进行多次倾析、抽滤、洗涤至无 Cl^- 存在为止(用 AgNO_3 溶液检测)。沉淀物在105℃下干燥24 h,然后粉碎至粒径0.01 mm以下,用1.0 mol/L的硫酸溶液浸渍3 h,过滤,除去过量的硫酸溶液,在105℃干燥24 h,分别置于一定的温度下焙烧2~3 h,得到 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化剂,冷却后置于干燥器内备用。

1.2.2 乙酸诺卜酯的合成 在500 mL单口烧瓶中加入一定量的诺卜醇、乙酸、催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 和带水剂甲苯,放入带有搅拌装置、回流冷凝管与分水器的微波反应器中,设置好微波辐射的温度、辐射时间、辐射功率,启动开关开始反应,结束后取样进行分析。

1.3 原料及产物的分析鉴定

1.3.1 产物处理 将混合物过滤回收催化剂,分别用适量的饱和碳酸钠水溶液洗涤,蒸馏水洗涤,再用无水硫酸镁干燥,即得松木香的液体,用于色谱含量测定;用于红外分析的样品经精密真空分馏后乙酸诺卜酯质量分数为98.3%。

1.3.2 原料及产物含量测定 气相色谱采用日本岛津GC-14B,毛细管柱DB-5(32 m×0.32 mm, 0.25 μm),载气 N_2 ,峰面积归一法定量。进样量0.2 μL,气化室温度240℃,氢火焰检测器,程序升温:90℃(2 min) $\xrightarrow{1^\circ\text{C}/\text{min}}$ 120℃ $\xrightarrow{6^\circ\text{C}/\text{min}}$ 260℃(2 min)

1.3.3 产物成分鉴定 采用美国安捷伦6890/5973N气相色谱-质谱(GC-MS)联用仪,面积归一法进行数据处理。分析条件为:固定液SE30,毛细管柱30 m×0.25 mm,0.25 μm;载气为He;检测器MS;进样口温度240℃;进样量0.2 μL;分流比200:1。升温条件:90℃ $\xrightarrow{1^\circ\text{C}/\text{min}}$ 140℃ $\xrightarrow{8^\circ\text{C}/\text{min}}$ 260℃。IR分析采用美国Nicolet公司的360型FT-IR仪。

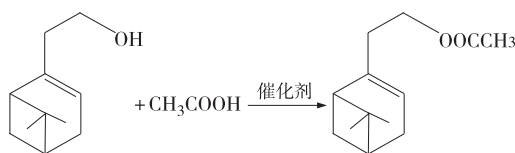
1.4 酯化得率计算

诺卜醇与乙酸反应得到乙酸诺卜酯,反应见右式。

因是等物质的量反应,反应中因为乙酸过量,选取诺卜醇为基准,乙酸诺卜酯得率公式如下:

$$y = M_1 \times m_2 \times C_1 / (M_2 \times m_1 \times C_2) \times 100\%$$

式中:y—乙酸诺卜酯得率,%; M_1 —诺卜醇相对分子质量,166; M_2 —乙酸诺卜酯相对分子质量,208; m_1 —诺卜醇原料质量,g; m_2 —产物质量,g; C_1 —产物中乙酸诺卜酯含量,%; C_2 —原料中诺卜醇含量,%。



2 结果与讨论

2.1 催化剂的影响

2.1.1 Ti、Zr 对比对反应的影响 Ti与Zr的配比不同,对催化剂的催化性能有很大影响,诺卜醇得率差异非常大。从表1 No.1~5实验可见,在相同的反应条件下(诺卜醇与乙酸的物质的量比1:1.15,辐射功率600 W,辐射时间1.5 h,辐射温度100℃,以下同),催化剂的Ti、Zr配比不同,对反应产物的结果有影响。当Ti、Zr物质的量之比为6:1时,实验效果最好。

2.1.2 催化剂的焙烧温度 固体超强酸的酸性强弱和催化活性高低与催化剂的焙烧温度有很大关系。改变焙烧温度,结果见表 1 No. 6~10 实验。催化剂焙烧温度对乙酸诺卜酯得率影响很大,当焙烧温度为 450 ℃ 时,乙酸诺卜酯得率最好。

因此,适宜的催化剂制备工艺: $n(\text{Ti}):n(\text{Zr})$ 为 6:1,450 ℃ 焙烧。以下实验所用催化剂均为此工艺下制取的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 。

2.1.3 催化剂用量对反应的影响 在反应温度 100 ℃,反应时间 1.5 h,比较 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 的用量对乙酸诺卜酯得率的影响。从表 1 No. 11~15 实验可知,乙酸诺卜酯得率随催化剂用量的增加而提高,当催化剂用量 3 % (以诺卜醇质量计,下同)时效果最好。催化剂用量再增加得率反而会下降,其原因可能是催化剂用量增加使主反应的选择性降低。

2.1.4 催化剂放置时间对反应的影响 将制备的催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 分别在干燥器中放置 7、14 和 21 d 后,再与新鲜催化剂在相同反应条件(反应温度 100 ℃,反应时间 1.5 h,催化剂用量 3 %)下进行对照实验,结果见表 1 No. 16~19。可以看出,新鲜催化剂比放置过的催化剂得率要高;放置 7 d 的得率下降缓慢,而放置 14 和 21 d 的得率已经很低,因此,催化剂最好放置时间不超过 7 d,尤其以用新鲜催化剂为佳。其原因是该催化剂吸收空气中水分后,活性迅速降低。

表 1 催化剂对乙酸诺卜酯得率的影响

Table 1 Effect of catalyst on yield of nopyl acetate

试验号 ¹⁾ test No.	$n(\text{钛}):n(\text{锆})$ $n(\text{Ti}):n(\text{Zr})$	焙烧温度/℃ calcination temp.	催化剂用量/% catalysts amounts	放置时间/d storage time	产品得率/% product yields
1	1:1	450	3	新鲜 fresh	69.1
2	2:1	450	3	新鲜 fresh	72.5
3	4:1	450	3	新鲜 fresh	77.0
4	6:1	450	3	新鲜 fresh	79.1
5	8:1	450	3	新鲜 fresh	77.1
6	6:1	350	3	新鲜 fresh	69.2
7	6:1	400	3	新鲜 fresh	75.5
8	6:1	450	3	新鲜 fresh	79.1
9	6:1	500	3	新鲜 fresh	76.5
10	6:1	550	3	新鲜 fresh	72.1
11	6:1	450	1	新鲜 fresh	66.0
12	6:1	450	2	新鲜 fresh	76.5
13	6:1	450	3	新鲜 fresh	79.1
14	6:1	450	4	新鲜 fresh	77.1
15	6:1	450	5	新鲜 fresh	74.4
16	6:1	450	3	新鲜 fresh	79.1
17	6:1	450	3	7	77.0
18	6:1	450	3	14	68.1
19	6:1	450	3	21	66.2

1) 为了便于分析,试验号 4,8,13,16 是同一次试验 Nos. 4,8,13,16 are the same test listed for comparison

2.2 合成条件的影响

2.2.1 反应温度 为了探求适宜的反应温度,采用固定其他条件而改变温度的办法进行实验,实验选择催化剂用量 3 %、反应时间 1.5 h。反应温度对产物的影响结果见图 1(a),可以看出诺卜醇的得率随着反应温度的增加,先增加而后又下降。其原因可能是温度太低催化剂活性不高,而温度过高易造成反应物的挥发,也可能发生一些副反应,从而导致得率降低。所以反应温度在 100 ℃ 时较好。

2.2.2 反应时间 异构化反应达到平衡需要一定的时间,适宜的反应时间有利于产物的生成。实验选择反应温度 100 ℃、催化剂用量 3 % 的条件下,反应时间对反应结果的影响见图 1(b)。微波加热是一种体内加热,微波可均匀辐射到反应体系的各个部分增加有效碰撞,在极短的时间内达到活化状态。但反应时间太短,可能使反应不完全;当超过 1.5 h 后,趋于平缓,从利用设备及能源角度讲,辐射时间 1.5 h 比较适宜。

2.2.3 微波辐射功率 诺卜醇与乙酸的物质的量比 1:1.15,辐射时间 1.5 h,辐射温度为 100 ℃,催化

剂用量 3 % ,考察微波辐射功率对乙酸诺卜酯得率的影响,结果见图 1(c)。

由图中可以看出,产品得率随着辐射功率的增加而增加,但是当功率超过 600 W 后得率明显下降,有可能是功率高导致反应物的挥发,也可能是发生一些副反应,导致酯化率的下降。

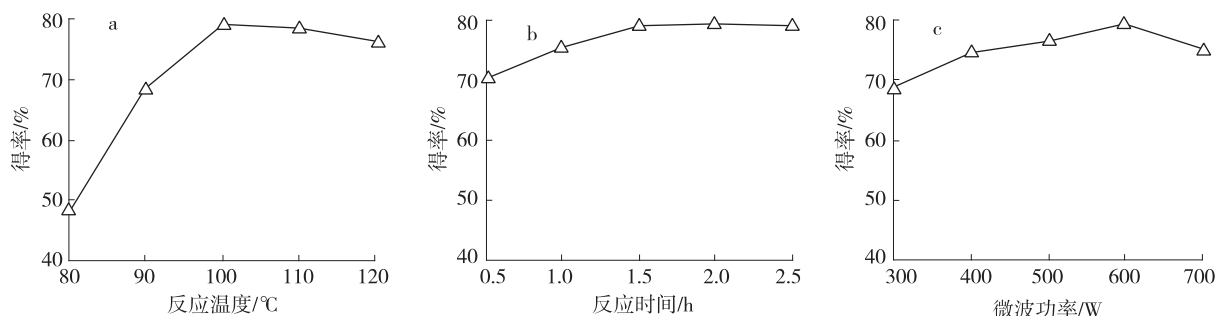


图 1 反应温度(a)、反应时间(b)及微波功率(c)与反应结果的关系

Fig.1 Relations of temperature(a) , time(b) and microwave power(c) to yield of product

2.2.4 原料配比 以甲苯为带水剂,在 100 ℃ 下反应 1.5 h,催化剂的用量 2 % ,原料配比对酯化反应的影响见表 2。

由表 2 得到,诺卜醇和乙酸的配比(物质的量之比,简称醇酸比,下同)在 1:1~1:1.15 之间随着醇酸比的增大,得率逐渐增加,说明酯的得率增加,有利于酯化反应的进行。因为酯化反应是一个可逆反应,增加其中一种原料的浓度或降低生成物浓度,有利于反应向生成物的方向进行。当醇酸比增至 1:1.15 时,得率最大(76.5 %),继续增大醇酸比,得率反而下降。因此,适宜的醇酸比为 1:1.15。

表 2 诺卜醇与乙酸比对酯化反应结果的影响

Table 2 Effect of Nopol/acetic acid molar ratio on esterification results

$n(\text{诺卜醇}):n(\text{乙酸})$ $n(\text{nopol}):n(\text{acetic acid})$	得率/% yield
1:100	73.9
1:1.05	74.4
1:1.10	75.6
1:1.15	76.5
1:1.20	74.1

2.3 正交试验

在单因素试验的基础上进行正交试验,选取辐射功率(550、600 和 650 W),辐射温度(95、100 和 105 ℃),辐射时间(85、90 和 95 min),催化剂用量(2.5 %、3.0 % 和 3.5 %)3 水平 4 因素。正交试验结果(正交表略)得到微波辐射功率对反应的影响最大,其次是辐射时间,再次是辐射温度,最后是催化剂用量的影响。由正交试验结果确定由诺卜醇与乙酸合成乙酸诺卜酯适宜的工艺条件是:诺卜醇质量 20 g,醇酸比 1:1.5,辐射功率 650 W,辐射时间 85 min,辐射温度 105 ℃,催化剂用量为 2.5 % (以诺卜醇质量计);在此条件下乙酸诺卜酯得率可达 81.3 %。

2.4 验证实验

通过正交试验确定在辐射功率 650 W、辐射时间 85 min、辐射温度 105 ℃、催化剂用量为 2.5 % 的条件下实验结果较好。在此条件下,重复实验 3 次,得率分别为 81.0 %、81.4 % 和 81.1 %。可以看出反应结果的重现性良好,说明该反应的条件是合理的。

2.5 催化剂重复使用活性

本研究对催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 的重复使用活性作了初步探讨,将前一次使用后的催化剂经过滤烘干后,在 450 ℃ 焙烧后直接用于下一次反应。并在反应温度 105 ℃,催化剂用量 2.5 %,反应时间 85 min 的条件下进行实验。对同一批催化剂重复 5 次的实验结果分别为 80.5 %、79.6 %、79.3 %、77.4 % 和 72.6 %。可知催化剂在重复使用 4 次后,诺卜酯得率与使用新鲜催化剂得到的得率相比有所降低,但得率仍然可以达到 77.4 %,仍具有较高的催化活性,而 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 催化剂重复使用 5 次后仍有效果,但是得率下降明显,已不宜使用。

2.6 正常加热下诺卜醇合成乙酸诺卜酯实验对照

在单因素试验(具体略)的基础上进行正交试验,确定反应温度在回流(116 ℃)情况下,选取催化

剂用量(2%、3%、4%)、反应时间(4.5、5.0和5.5 h)、 $n(\text{诺卜醇}):n(\text{乙酸})$ (1:1.05, 1:1.10, 1:1.15)3水平3因素。其适宜工艺条件是:反应时间5.0 h, 催化剂用量3%, $n(\text{诺卜醇}):n(\text{乙酸})$ 1:1.15, 在此条件下乙酸诺卜酯得率为73.4%。由此可见微波反应比正常加热下反应合成乙酸诺卜酯不仅时间大大缩短,而且产物得率也有较大提高。

2.7 酯化产品的分析

酯化产品的质谱分析及红外光谱分析分别见图2和图3。从图2质谱解析看出,产物为乙酸诺卜酯。

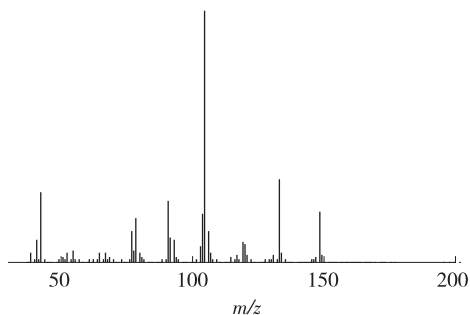


图2 乙酸诺卜酯的质谱图

Fig.2 Mass spectrum of nopyl acetate

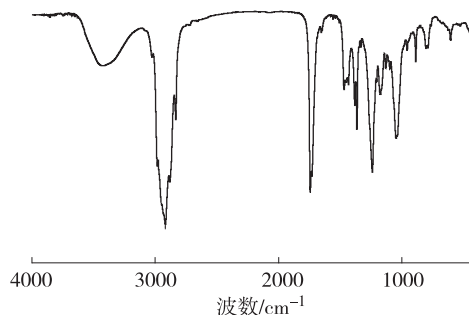


图3 乙酸诺卜酯的红外谱图

Fig.3 IR spectrum of nopyl acetate

从图3看出,在 1741 cm^{-1} 处有酯羰基吸收峰, 1238 cm^{-1} 处显示为乙酸酯吸收峰。 1174 、 1098 cm^{-1} 显示为酯基醚键 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动^[8]。由红外谱图分析和气质联用所得到的样品的质谱图,将其与谱图库中的标准谱图进行对比分析,可以确定产品为目标产物。虽然酯化产品在 3429 cm^{-1} 处显示为羟基伸缩振动吸收,其原因可能是酯化后乙酸诺卜酯的纯度不够,含有少量的诺卜醇,导致出现上述现象。

3 结论

3.1 催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 的催化性能与它的制备工艺有密切关系。其适宜的催化剂制备工艺是: Ti、Zr 物质质量之比 6:1, 焙烧温度 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 。

3.2 通过正交试验和影响因素探讨得出,在微波辐射条件下乙酸诺卜酯合成最佳工艺条件为:诺卜醇质量 20 g, 醇酸物质的量比 1:1.15, 辐射功率 650 W, 反应时间 85 min, 反应温度 $105\text{ }^\circ\text{C}$, 催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 用量为诺卜醇质量的 2.5%; 乙酸诺卜酯得率达到 81.3%。与普通加热反应相比时间缩短, 产物得率提高。

3.3 催化剂具有重复使用性能,使用 4 次后活性下降明显。

3.4 酯化后产物经气质联用和红外光谱分析,证实为乙酸诺卜酯。

参考文献:

- [1] GROZEVA E. Fragrant products from terpene hydrocarbons[J]. God Vissh Khim, 1983, 29(2): 285-288.
- [2] 王宗德, 肖转泉, 陈金珠. 诺卜醇及其衍生物的合成与表征[J]. 化学世界, 2002(2): 89-90.
- [3] 靳通收, 李彦韦. $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体超强酸在有机合成中的应用[J]. 有机化学, 2003, 23(3): 243-248.
- [4] 罗金岳, 杨云, 范一民, 等. 复合型固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 催化 α -萜烯异构反应研究[J]. 林产化学与工业, 2004, 24(2): 15-19.
- [5] 兰翠玲, 贾丽燕, 黄阿琨. 微波辐射下乙酸正戊酯合成条件研究[J]. 广西科学, 2006, 10(2): 124-126.
- [6] 陆模文, 胡文祥, 恽榴红. 有机微波化学研究进展[J]. 有机化学, 1995, 15: 561.
- [7] BENJARAM M, REDDY M, SREEKANTH Y Y, et al. Surface characterization of sulfate, molybdate, and tungstate promoted $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ solid acid catalysts by XPS and other techniques[J]. Applied Catalysis A, 2002(228): 269-278.
- [8] 赵瑶兴, 孙祥玉. 有机分子结构光谱鉴定[M]. 北京: 科学出版社, 2004.