

二苄醚法合成乙酸苄酯

毛利民,邹晓虹,郭涛,周宇,李毅

(武汉有机实业有限公司,湖北 武汉 430035)

摘要:以二苄醚和醋酸酐为原料合成了乙酸苄酯,分别对催化剂种类与用量、原料配比、反应温度、反应时间、精制工艺和抗氧化剂等对产物的影响进行了研究,得到了合适的工艺条件:以对甲基苯磺酸为催化剂,在130~140℃下反应25~35 min,原料二苄醚与醋酐摩尔比为1:(1.1~1.2);得到的粗品先进行减压简单蒸馏脱去催化剂,然后在抗氧化剂和氮气的保护下精馏得到成品。产品纯度可达99.5%左右,总收率可达80%以上。同时进行了工艺放大实验。本法工艺生产条件温和,后处理简明,适宜工业化。

关键词:乙酸苄酯;二苄醚;对甲基苯磺酸

中图分类号:O614.3

文献标识码:A

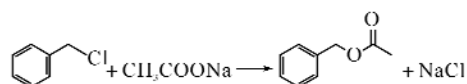
doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2010.09.008

0 引言

乙酸苄酯是一种无色透明液体,具有浓郁的茉莉花香气,并带有果香香调,存在于多种天然精油中,是风信子、茉莉、梔子等精油的主要成分。作为一种重要的精细有机化工产品,乙酸苄酯是一种成熟的、广泛使用的香料,主要用于配制茉莉花香型的香精;此外它还广泛用作树脂、染料、油脂、油墨等的溶剂。

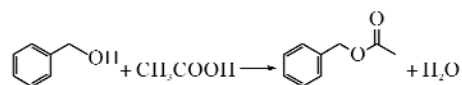
由于乙酸苄酯用途广泛,全球年需求量十分巨大,并呈逐年上升趋势。工业上合成乙酸苄酯的方法很多,常见的有以下三类:

(1)以氯化苄和醋酸钠为原料在相转移催化剂催化下合成^[1]。



该工艺的特点是原料价格低、产品成本低。但在生产中,由于原料氯化苄转化不完全,而使产品中残留有少量的氯化苄,严重影响了香气;此外原料中存在的二氯苄甲烷水解生成的苯甲醛也影响产品质量。因此,需要对产品进行精制处理(水解、多次精馏等),从而使产品的收率降低,一般只有70%左右。

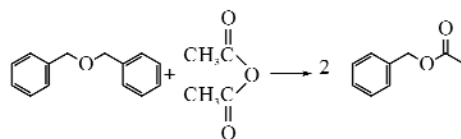
(2)以苄醇和醋酸为原料在强酸催化下合成^[2-5]。



该工艺以苄醇和醋酸为原料,以硫酸作催化剂,经加热回流得到乙酸苄酯粗品。用质量分数为15%的碳酸钠溶液和15%的氯化钠溶液洗涤后,减压精馏得到成品。该工艺的优点是产品质量好、香气纯。但原料成本高,工艺采用的原料苄醇和产品乙酸苄酯的价格几乎一样,故从经济角度考虑,不适于工业化生产。

而且作为催化剂的硫酸,具有很强的氧化性和腐蚀性,对设备腐蚀性大、维修费高,这将极大地提高生产成本,同时还会产生严重的“三废”污染。近年来,对该反应采用固体超强酸以及其它Lewis酸催化的研究较多,与采用无机酸催化相比较,该法不污染环境,不腐蚀设备,副反应少,收率较高,工艺简便。

(3)以二苄醚和醋酸酐为原料在固体酸催化下合成^[6]。



在上述三种方法中:前两种方法研究得最多,公开发表的文献较多,工艺也较成熟,在工业生产中应用较为普遍,目前国内外大多数生产厂家均采用前两种工艺生产乙酸苄酯。采用二苄醚为原料合成乙酸苄酯的方法研究是近几年才开始的。

在已公开的文献中报道用超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 作催化剂,二苄醚与醋酸酐于150~160℃温度下反应,产品收率最高可达83.7%。

在上述资料报道中的工艺其主要技术关键点在于超强酸催化剂^[7] ($\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$) 的制备及回收利用。超强酸催化剂的制备工艺包括:从 TiCl_4 水解、氨水中中和、陈化、洗涤、过滤干燥得到 H_4TiO_4 ,再用 H_2SO_4 溶液浸泡、过滤干燥、活化(于马弗炉中 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 3 h)得到 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 。催化剂的活性高低直接影响到产品的收率,故焙烧活化是制备催化剂操作中,最关键的步骤。

在实际工业化应用研究中,发现用 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化剂制备乙酸苄酯时,其工艺技术上存在如下难点:

a. 催化剂本身的制备所需要的设备比较多,甚至比生产乙酸苄酯的设备还要多,设备投资较大。

b. 催化剂制备的操作步骤多,生产中的不确定因素也多,质量不易控制。

c. 因催化剂材料钛金属比较昂贵,故需要回收重复利用,而催化剂再生后的活性效果不易保持稳定。

d. 工业规模化生产后,批量(如 $50\sim 100\text{ kg}$)制备催化剂时,焙烧活化操作所需的相应设备目前难以得到。

上述几点极大地限制了以二苄醚为原料合成乙酸苄酯工艺路线的工业应用。

我国国内生产苄醇的厂家都是采用氯化苄水解法生产苄醇,年产量较大。氯化苄水解法制备苄醇的主要副产物是二苄醚,其产量达到苄醇产量的 13% 。目前,二苄醚除少量用作溶剂外,大部分还没有得到充分利用,经济价值不高。如能找到合适利用二苄醚的方法,提高二苄醚的附加值,将极大地降低苄醇的生产成本。

本研究以二苄醚和醋酸酐为原料,对甲基苯磺酸为催化剂,结合本公司生产实际,开发出一条简捷、高效的合成乙酸苄酯的工艺路线,对各种反应参数进行了探讨与优化。将自身价值不高的二苄醚转变为价值相对较高的乙酸苄酯,不仅大大降低苄醇生产成本,而且还能变废为宝,提升产品附加值,对企业发展及资源综合利用具有重要意义。

1 实验部分

1.1 原料及仪器

二苄醚,工业粗品,质量分数 $90.0\%\sim 92.0\%$,本公司自产;醋酸酐,工业级,质量分数 99.0% ,武汉新楚化工有限公司生产;四氯化钛(TiCl_4),化学纯,天津市福晨化学试剂厂生产;对甲基苯磺酸,工业级,质量分数 99.0% ,潍坊舜福源化工有限公司生产。以上药品均直接使用,未经处理。

主要仪器:产品含量测定用 SP-9770 气相色谱仪配 FID;分离柱 DB-5 ($30\text{ m}\times 0.32\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$);汽化温度 $260\text{ }^\circ\text{C}$,检测温度 $260\text{ }^\circ\text{C}$;载气 N_2 (0.08 MPa), H_2 (0.1 MPa),空气 (0.03 MPa);面积归一法。IR 用 Brucker Equinox 型傅立叶变换红外/拉曼光谱仪进行表征结构。

1.2 实验原理

将计量好的二苄醚和醋酸酐分别在钛催化剂或对甲基苯磺酸的催化下,于 $130\sim 160\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下回流反应 $2\sim 6\text{ h}$,当反应物料中残留的二苄醚组分含量为 $0.05\%\sim 1.0\%$ (GC)时可停止反应。将所得产物产品经过预处理分离出催化剂后,再进行减压精馏得到乙酸苄酯成品。

上述工艺中醋酸酐与二苄醚的投料摩尔比为 $(1.1\sim 1.2):1$,催化剂用量为二苄醚质量的 $1.5\%\sim 7\%$ 。产物粗品经过预处理分离出催化剂是指将反应物料进行简单减压蒸馏以除去粗品中的催化剂和高沸点焦油物,或将反应物料经过过滤、碱液中和及水洗以除去粗品中的催化剂和醋酸酐、醋酸。

1.3 实验步骤

1.3.1 采用对甲基苯磺酸催化剂

在 $1\text{ }000\text{ mL}$ 三口烧瓶中分别加入 308 g (91.43% , 1.420 mol) 二苄醚、 176 g (99.0% , 1.706 mol) 醋酸酐和 7 g (2.27%) 固体酸催化剂对甲基苯磺酸。升温到 $130\sim 160\text{ }^\circ\text{C}$,反应 $0.5\sim 6\text{ h}$,反应结束后得到粗品约 483 g 。取样分析,乙酸苄酯含量 81.10% (GC,下同),醋酸酐含量 3.57% ,二苄醚含量 0.09% 。

1.3.2 采用钛类催化剂

在 $1\text{ }000\text{ mL}$ 的四口烧瓶中加入 300 g 蒸馏水,在 $0\sim 5\text{ }^\circ\text{C}$ 下缓慢滴加四氯化钛(TiCl_4 ,化学纯),静置 1 h ,用质量分数 5% 的 NH_3 水液调 pH 值至 9 ,室温下搅拌、陈化 24 h ,抽滤,用蒸馏水洗染到中性;在烘箱中于 $70\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 24 h ,得到灰白色粉末状物料 $\text{TiO}_2\text{ }94\text{ g}$ 。将上物料用 $300\text{ mL }0.5\text{ mol/L}$ H_2SO_4 浸泡 24 h ,于烘箱中 $70\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥,再在马弗炉中于 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧 3 h ,置于干燥瓶中备用。

在 500 mL 的三口烧瓶中分别加入 122 g 二苄醚质量分数 (97% , 0.6 mol)、 93 g 醋酸(化学纯,质量分数 99% , 0.9 mol)和 7.2 g 钛催化剂(质量分数 6% ,以二苄醚质量为准计),加温至 $130\sim 160\text{ }^\circ\text{C}$ 反应,每 1 h 取样分析。保温反应 $6\sim 8\text{ h}$ 止,终点料液含量 (GC) 83.1% (文献值: 83.7%);冷却至室温,过滤,得滤液 200 g ,滤渣 15 g 。将滤液进行减压精馏,得成品乙酸苄酯 133 g ,含量 (GC) 质量分数 99.3% ,单程收率 73.6% ,总收率 80.0% 。

1.3.3 工艺过程放大实验

在 50 L 的搪瓷反应釜中依次投入二苄醚 21 kg (工业粗品, 含量 91.5%, 97.045 mol)、12 kg 醋酸酐 (化学纯, 质量分数 99.0%, 116.470 mol) 和 450 g (2.14%) 固体酸催化剂对甲基苯磺酸。升温到 130 ~ 160 ℃, 反应 2 ~ 6 h, 反应结束后得到粗品约 32.7 kg。取样分析, 乙酸苄酯含量 80.32% (GC, 下同), 醋酸酐含量 3.65%, 二苄醚含量 0.07%。

1.3.4 后处理与精制

通常的处理是将反应后的粗品经过过滤、碱液中中和及水洗以除去粗品中的催化剂和醋酸酐、醋酸 (简称中和工艺)。另一种方法是将反应物料通过连续简单减压蒸馏除去催化剂和高沸点焦油物 (简称蒸馏工艺)。

a. 蒸馏工艺。将上述粗品在 N_2 保护下减压蒸馏 (塔板数约 1 块), 采用连续进出料蒸馏方式, 真空度为 -0.098 MPa。从料温升至 45 ℃ 开始出料, 直至料温升至约 220 ℃ 出料不明显时, 停止蒸馏。

将所得粗酯在 N_2 保护下进行减压精馏 (塔板数约 8 块), 控制回流比为 1:1。收集料温为 120 ~ 200 ℃, 塔顶温为 100 ~ 105 ℃ 的馏分。

b. 中和工艺。先将反应得到的粗品用 20% 的 Na_2CO_3 溶液中和至 pH 值为 7.0, 分离出盐水分层。然后将所得粗酯在 N_2 保护下进行减压精馏。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

乙酸苄酯 IR 图谱见图 1。

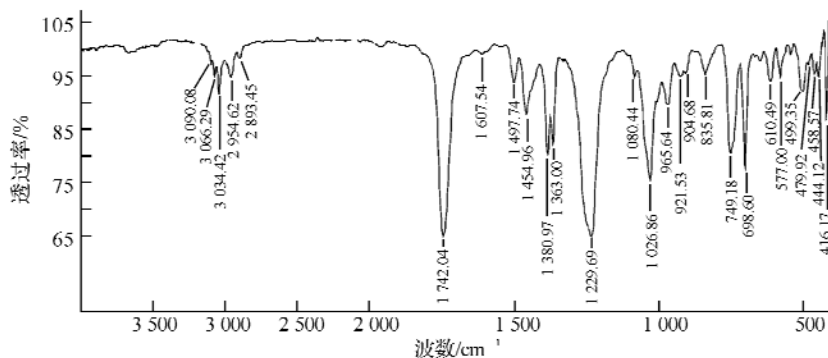


图 1 乙酸苄酯 IR 图谱

Fig. 1 The spectrum of benzyl acetate

由图 1 可知, ν_{\max}/cm^{-1} : 3034, 苯环上 H 的伸缩振动; 2954, CH_3 或 CH_2 伸缩振动; 1742, $C=O$ 伸缩振动; 1229, 饱和乙酸酯 $C-O-C$ 键伸缩振动; 1026, 苯环上 H (Ar-H) 的面内弯曲振动; 749 ~ 698, 苯环上 H 的面外弯曲振动。

2.2 催化剂的选择

根据资料报道, 如用钛催化剂 SO_4^{2-}/TiO_2 来

进行工业化, 其主要问题: 一是催化剂本身的催化活性不稳定; 二是它的制备较复杂, 大批量催化剂的高温 (550 ℃) 活化不易操作; 还有另一方面是因为催化剂原料较贵, 必须要进行回收处理再生, 这其中又会带来许多不确定的因素。

本研究所选用的催化剂是对甲基苯磺酸, 它是一种固体超强酸, 对酯化反应同样具有很高的催化活性。相对于 SO_4^{2-}/TiO_2 催化剂而言, 对甲基苯磺酸来源广泛、价格便宜, 购买后可以直接使用, 无须繁琐复杂的催化剂制备过程, 大大节省了工艺成本。根据实验结果可看出, 对甲基苯磺酸的催化活性及最后的产品收率均优于钛催化剂 SO_4^{2-}/TiO_2 ; 而且固体酸催化剂性能稳定, 本身价格相对便宜, 也不需要另外进行处理即可使用, 非常便于操作。

2.3 酐/醚摩尔比对收率的影响

固定二苄醚和催化剂的投入量及反应温度、时间, 通过改变醋酸酐的投入量来调节其摩尔比, 通过实验来考察酐/醚摩尔比对反应的影响, 实验结果见表 1。

表 1 酐/醚摩尔对乙酸苄酯收率的影响

Table 1 Effect of different molar ratio of acetic anhydride to dibenzyl ether on yield

酐/醚摩尔比	1.0	1.1	1.2	1.3	1.5
产品收率/%	47.03	60.09	71.25	78.03	80.46

从表 1 可知, 过量的醋酸酐能提高酯的产率, 但过量太多不仅增加中和用碱量, 而且增加三废处理负担及生产成本。因此, 合适的酐/醚的摩尔比为 (1.1 ~ 1.2): 1。

2.4 反应温度对收率的影响

反应温度是使反应顺利进行的一个重要因素。反应温度太低, 则反应不能正常进行。固定二苄醚、醋酸酐和催化剂的投入量及反应时间 30 min, 改变不同的反应温度, 通过实验来考察反应温度对反应的影响, 结果见表 2。

从表 2 可知, 反应温度高, 反应速率快, 收率增加。但如果温度过高则反应进行太快, 不易控制, 而且会生成高沸物, 从而使产率下降, 故较

适宜的反应温度为 130 ~ 140 ℃。

表 2 反应温度对乙酸苄酯收率的影响

Table 2 Effect of different reaction temperature on yield of benzyl acetate

温度/℃	110 ~ 120	120 ~ 130	130 ~ 140	140 ~ 150
产品收率/%	23.55	65.26	86.72	75.20

2.5 反应时间对收率的影响

固定二苄醚、醋酸酐和催化剂的投入量,控制反应温度在 130 ~ 140 ℃,间隔定时取样,通过实验来考察反应时间对反应的影响,结果见表 3.

表 3 反应时间对物料组成的影响(GC,质量比)

Table 3 Effect of different reacTiO_n time on yield of benzyl acetate

时间/min	15	30	45	60	75	90
乙苄含量/%	62.64	80.01	75.26	72.51	70.20	65.85

从表 3 可知,反应时间短,酐、醚反应不完全;反应时间过长,乙酸苄酯的收率反而下降,这主要是部分产物发生分解和转化成高沸物.故反应时间控制在 20 ~ 40 min 左右为宜.

2.6 催化剂用量对收率的影响

固定二苄醚、醋酸酐的投入量及反应温度和时间,通过改变不同的催化剂用量,通过实验来考察催化剂用量对反应的影响,结果见表 4.

表 4 催化剂用量对乙酸苄酯收率的影响

Table 4 Effect of different amount of catalyst on yield

用量/g	2	3	4	5	7	9
产品	10min 31.96	66.88	84.37	82.19	82.38	79.90
收率/%	20min 57.90	82.78	81.53	78.75	75.27	60.14

表 6 碱洗法产品收率

Table 6 Yield of benzyl acetate by alkali-washed method

粗品/g	碱洗余料/g	碱洗含量/%	碱洗收率/%	精馏出料/g	精馏含量/%	精馏收率/%	总收率/%
300	248	89.13	92.1	201	99.55	90.5	83.3
300	250	88.97	92.6	201	99.61	89.9	83.4
300	249	89.04	92.3	202	99.51	90.6	83.7

表 7 蒸馏法产品收率

Table 7 Yield of benzyl acetate by distilla TiO_n method

粗品/g	粗蒸出料/g	粗蒸含量/%	粗蒸收率/%	精馏出料/g	精馏含量/%	精馏收率/%	总收率/%
300	248	91.11	94.1	204	99.57	89.8	84.6
300	250	90.24	94.0	205	99.51	90.4	84.9
300	251	90.03	94.1	204	99.64	89.9	84.7

由表 6 和表 7 可知,蒸馏法比碱洗法收率略高.单纯从产品收率这个角度来看,二者并无明显优劣.但是碱洗法会产生大量的废水,处理起来比较困难.蒸馏法虽然也会产生一定量的高熔点固体下脚料,但是其本身仍然具有利用价值.从三废治理和生产操作控制两者的难易以及生产成本等诸因素综合考虑,优先选择后一种预处理分离方法——连续简单减压蒸馏.

2.8 抗氧剂对产物的影响

因本反应物料组分复杂,加上生成产物在高温下易发生解和缩聚,故在精馏时加入一定量的抗氧剂进行保护,对提高产品收率有好处.

加入 1% 抗氧剂,搅拌均匀,并在精馏时通入氮气可以明显降低副产物的增加.

从表 4 可知,随着催化剂用量的增加,反应进程明显加快;如果反应速率太快,反而进程不好控制,故催化剂用量为二苄醚质量的 1.1% ~ 1.3% (质量比)为宜.

2.7 精制工艺的选择

反应好的粗品物料在精馏提纯成商品时需预处理分离物料中的催化剂,否则在后面的精馏中高沸点产物会大大增加,最终导致产品收率大幅度下降.合成乙酸苄酯反应物料组成见表 5.

表 5 合成乙酸苄酯反应后物料组分分析(GC)

Table 5 Material composiTiO_n analysis of benzyl acetate by GC

醋酸及酐/%	乙酸苄酯/%	副产物/%
5 ~ 10	80 ~ 83	10 ~ 6

通常的处理是将反应后的粗品经过过滤、碱液中和及水洗以除去粗品中的催化剂和醋酸酐、醋酸.另一种方法是将反应物料通过连续简单减压蒸馏除去催化剂和高沸点焦油物.

相同纯度(80%)的粗品采用两种方法处理后的收率分别见表 6 和表 7.

表 8 抗氧剂及 N₂ 保护对收率的影响

Table 8 Effect of condition under antioxidant and N₂ on yield of benzyl acetate

1%抗氧剂	N ₂ 保护	投料/g	含量/%	收率/%	副产物增加/g
无	有	220	99.1	87.63	8.0
有	有	217	99.7	91.43	0.6

综上所述,精馏时加入 1% 抗氧剂并通入氮气,保持真空度 -0.99 MPa,升温至釜温 60 ℃,顶温 20 ℃ 时出头子,持续升温至釜温 120 ℃,顶温达到 100 ℃ 左右,并控制回流比为 1:1 时可以换瓶出料.继续升温至釜 250 ℃,顶温下降至 80 ℃ 出料完毕,所得乙酸苄酯质量最好,收率最佳,抑制副产物的量最好.

3 结 语

以二苄醚(粗品)和醋酸酐为原料合成了乙

酸苄酯,分别对催化剂种类与用量(对甲基苯磺酸和钛类)、反应参数条件(原料配比、反应温度、反应时间)、精制工艺和抗氧化剂等对产物的影响进行了研究,得到了合适的工艺条件:以对甲基苯磺酸为催化剂,在130~140℃下反应25~35 min,原料二苄醚与醋酐摩尔比为1:(1.1~1.2);得到的粗品先进行减压简单蒸馏脱去催化剂,然后在抗氧化剂和氮气的保护下精馏得到成品。产品纯度可达99.5%左右,总收率可达80%以上。

参考文献:

- [1] 李志松.利用相转移催化法合成乙酸苄酯[J].湖南化工,1995(2):54-55.
- [2] 訾俊峰,朱蕾.活性炭负载氯化铁催化合成乙酸苄酯[J].食品催化剂,2005(1):161-162.
- [3] 高复兴.乙酸苄酯合成工艺的研究[J].信阳师范学院学报(自然科学版),2001(3):283-285.
- [4] 崔秀兰.固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的制备及用于催化合成乙酸苄酯的研究[J].内蒙古工业大学学报,1995(4):42-45.
- [5] 张小曼. $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{S}_m^{3+}$ 催化合成乙酸苄酯的研究[J].昆明师范高等专科学校学报,2004,26(4):36-37.
- [6] 张国华,郑纯智.乙酸苄酯合成工艺的研究[J].化学工程师,2005(3):60-62.
- [7] 高远,徐安武.固体超强酸催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的制备及其光催化氧化性能[J].广东有色金属学报,2002(2):90-93.

Synthesis of benzyl acetate by dibenzyl ether

MAO Li-min, ZOU Xiao-hong, GUO Tao, ZHOU Yu, LI Yi

(Wuhan Youji Industrial Company Limited, Wuhan 430035, China)

Abstract: Benzyl acetate was synthesized from dibenzyl ether and acetic anhydride; the influencing factors of the reaction, such as catalyst, molar ratio of acetic anhydride to dibenzyl ether, reaction temperature, reaction time, and so on, were investigated. The optimal conditions were obtained as follows: using p-toluenesulfonic acid as a catalyst, molar ratio of acetic anhydride to dibenzyl ether was 1: (1.1—1.2), reaction temperature was 130—140℃, and reaction time was 25—35 min. After reaction, the catalyst was removed by vacuum distillation, and the product was obtained by distillation under antioxidant and N_2 . Yield of benzyl acetate could reach above 80%, and the purity could reach about 99.5%. Further, the scale-up test was carried out. The technology conditions are mild, simple post-processing, and suitable for industrialization.

Key words: benzyl acetate; dibenzyl ether; p-toluenesulfonic acid

本文编辑:张瑞

☆

(上接第16页)

Synthesis of oxetanil for the cationic curing monomer

LIU An-chang, XIA Qiang, ZHANG Liang, LI Gao-feng

(Hubei Key Laboratory of Novel Reactor and Green Chemical Technology, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: 3-hydroxymethyl-3-ethyloxetane, which was synthesized from trihydroxymethyl-eneopropane and diethyl carbonate reaction, reacted with methanesulfonylchloride in the presence of triethylamine under the temperature of -10—15℃ to give 3-ethyl-3-methanesulfonyloxymethyl-oxetane; followed by reaction with NaCl to give 3-chloromethyl-3-ethyloxetane; Then in the presence of Bu_4NBr as phase-transfer catalysts, 3-chloromethyl-3-ethyloxetane reacted with 3-hydroxymethyl-3-ethyloxetane to give bis(1-ethyl(3-oxetanil)methyl) ether. The structure of title compound was identified by IR and $^1\text{H-NMR}$ spectrum.

Key words: bis(1-ethyl(3-oxetanil)methyl) ether; 3-ethyl-3-hydroxymethyloxetane; synthesis

本文编辑:张瑞