

柠檬酸三丁酯的合成研究

罗 炜, 朱银邦, 王 丹, 蒋玉芝, 杨锦飞

(南京师范大学化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097)

[摘要] 以柠檬酸和正丁醇为原料, 对甲苯磺酸为催化剂合成无毒增塑剂柠檬酸三丁酯(TBC). 探讨了酸醇物质的量比、催化剂用量、反应时间、反应温度、带水剂等对反应的影响, 并对催化剂进行了重复利用研究, 产品经气相色谱和红外光谱分析. 确定的最佳工艺条件为: 酸醇物质的量比为 1:4 催化剂用量为柠檬酸质量的 3%, 反应时间 4 h 产率达 96.3%.

[关键词] 柠檬酸三丁酯(TBC), 酯化, 合成

[中图分类号] O621.3 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4616(2010)01-0059-04

Study on Synthesis of Tri-*n*-butyl Citrate

Luo Wei, Zhu Yinbang, Wang Dan, Jiang Yuzhi, Yang Jinfei

(School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

Abstract Tri-*n*-butyl citrate (TBC) was synthesized with citric acid and *n*-butyl alcohol as raw materials and *p*-toluene sulfuric acid as esterification catalyst. The effects of the ratio of reactants, quantity of catalyst, reaction time, reaction temperature and entraining agent of water on the product yield were investigated and the reuse of catalyst was studied. The product was confirmed by GC and IR. It was shown that the proper reaction conditions were: the molar ratio of citric acid to *n*-butyl alcohol was 1:4, the amount of catalyst was about 3% of the quality of citric acid, and reaction time was 4h. The yield of the ester could reach 96.3%.

Key words tri-*n*-butyl citrate (TBC), esterification, synthesis

邻苯二甲酸酯是塑料最常用的增塑剂, 因其可诱发致癌, 国外已严格控制使用, 我国也制定了相关法规, 将逐步淘汰其在食品包装材料、医药器具和儿童玩具中的使用^[1]. 柠檬酸三丁酯(TBC)是一种良好的无毒塑料增塑剂, 因具有相容性好、增塑效率高、无毒、不易挥发、耐光性、耐寒性、耐水性等特点而广受关注^[2], 成为首选替代邻苯二甲酸酯类的绿色环保产品. 美国食品和药品管理局(FDA)已经批准将 TBC 用于食品包装材料、医疗器具、儿童玩具和个人卫生用品等方面^[3].

目前工业上生产柠檬酸三丁酯大多采用浓硫酸作催化剂, 此法副反应多, 后处理工艺复杂, 消耗大, 环境污染大, 对设备腐蚀严重. TBC 酯化合成技术优劣主要取决于所选催化剂的差异, 近几年关于 TBC 的催化合成有许多报道, 其重点是筛选一种优质高效、腐蚀性小、易于分离、重复使用性好、成本低的催化剂, 报道使用的有氨基磺酸^[4], 但其用量大, 成本高; 壳聚糖硫酸盐^[5], 制备复杂且用量较大; 固体超强酸^[6,7], 其自身制备繁杂, 在工业应用时受到某些条件的限制; 杂多酸^[8], 其催化合成增加了产物后分离步骤而增加了工业成本; 其他还有一些比如无机盐催化剂^[9]等. 此外, 也有报道使用对甲苯磺酸作为催化剂的, 如微波辐射下以对甲苯磺酸为催化剂的合成^[10,11], 但微波辐射对于工业化生产还存在一定的问题; 再如以活性炭吸附的对甲苯磺酸为催化剂的合成^[10,12-16], 由于对甲苯磺酸极易脱附, 导致催化剂重复使用性较差. 此类文献^[9-13]中均未提及催化剂的回收利用问题.

本论文采用对甲苯磺酸作为催化剂满足了该酯化反应对催化剂的要求, 克服了浓硫酸作为催化剂的不足, 并且对催化剂进行了重复利用; 同时, 以实现工业化生产为目标, 探索了 TBC 酯化合成的最佳工艺

收稿日期: 2009-02-28

基金项目: 江苏省科技厅科技攻关项目(BE2007050).

通讯联系人: 杨锦飞, 教授, 研究方向: 阻燃剂及药物中间体的合成与应用. E-mail: yangjinfei@njnu.edu.cn

条件.

1 实验部分

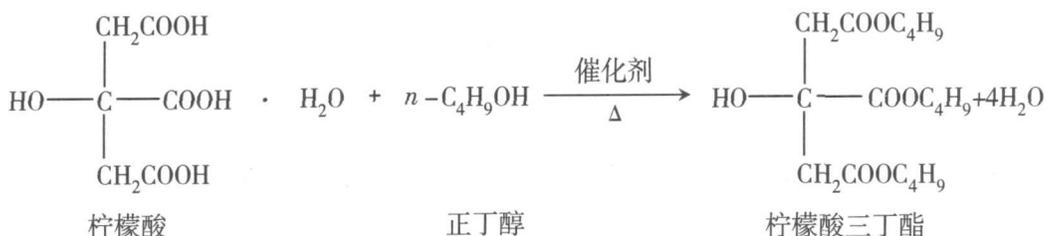
1.1 试剂和仪器

试剂: 柠檬酸 (AR, $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$), 国药集团化学试剂有限公司; 正丁醇 (AR, $C_4H_{10}O$), 上海凌峰化学试剂有限公司; 对甲苯磺酸 (AR, $C_7H_8SO_3$), 上海凌峰化学试剂有限公司; 碳酸钠 (AR, Na_2CO_3), 南京化学试剂一厂.

仪器: NEXUS670 型红外光谱仪, 美国高力公司; NDJ-1 型旋转粘度计, 上海精科公司; GC-7800 气相色谱仪, 鲁南分析仪器有限公司; WYA-2WAJ 阿贝折射仪, 上海易测仪器设备有限公司.

1.2 合成方法

1.2.1 反应原理^[1,3,5]



1.2.2 合成步骤

在装有分水器、回流冷凝管、搅拌器及温度计的 250 mL 四口烧瓶中, 加入柠檬酸 6.4 g (0.030 mol)、正丁醇 8.9 g (0.12 mol), 同时加入催化剂对甲苯磺酸 0.2 g (0.0012 mol) 和带水剂环己烷 10 g (0.12 mol), 加热溶解, 测其初始酸值. 在回流的状态下进行酯化反应, 从有水生成开始, 每隔一定时间测定一次酸值, 至酸值基本不发生变化为止. 反应结束, 冷却, 分别用 4% 的碳酸钠溶液在 90℃ 下洗 2 次, 分液, 进行减压脱醇, 测定醇含量和水分含量合格后, 加入一定量的活性炭吸附脱色, 减压过滤. 最终得到产品柠檬酸三丁酯 10.4 g 产率 96.3%. 滤液通过酸化、重结晶回收得到对甲苯磺酸 0.18 g 回收率 90%.

表 1 水平因素正交表 $L_9(3^4)$

Table 1 The level of orthogonal factors $L_9(3^4)$

因素	水平		
	1	2	3
酸醇物质的量比 (A)	1:3	1:4	1:5
催化剂用量 /g (B)	0.1	0.2	0.3
反应温度 /℃ (C)	100	120	140
反应时间 /h (D)	3	4	5

表 2 正交实验结果

Table 2 Experimental design and results for design

序号	A	B	C	D	产率 /%
1	A1	B1	C3	D2	87.0
2	A2	B1	C1	D1	88.0
3	A3	B1	C2	D3	94.5
4	A1	B2	C2	D1	86.1
5	A2	B2	C3	D3	95.4
6	A3	B2	C1	D2	88.9
7	A1	B3	C1	D3	84.2
8	A2	B3	C2	D2	96.3
9	A3	B3	C3	D1	93.5

表 3 反应温度对产率的影响

Table 3 Influence of reaction temperature on productivity

反应温度 /℃	100	110	120	130	140
产率 /%	88.9	92.6	96.3	95.4	93.5

2 结果与讨论

2.1 正交实验设计

对酸醇物质的量比、催化剂用量、反应温度和反应时间采用正交设计实验法进行探索. 实验中选择 4 因素 3 水平的 $L_9(3^4)$ 正交实验表, 其中各因素及各因素的水平见表 1.

2.2 正交实验结果

通过正交设计实验, 得到一系列数据, 见表 2

由表 2 可知, 最优条件组合为 A2B3C2D2, 即工艺参数为: 反应温度为 120℃, 酸醇物质的量之比为 1:4, 反应时间为 4 h, 催化剂用量为 0.3 g 最高产率可达到 96.3%.

2.3 工艺参数的优选

对正交实验得出的合成工艺参数进行实验验证并进一步优化.

2.3.1 反应温度对产率的影响

采用加入 6.4 g 柠檬酸, 0.3 g 催化剂, 酸醇物质的量比为 1:4 反应时间 4 h 不变, 改变反应温度进行实验, 实验结果见表 3.

由表 3 可知, 在温度较低时, 随着温度的升高, 产率也

升高;当温度超过 120℃,随着温度的升高,产率下降,颜色加深,可能为副产物随温度的升高而增加,同时部分物质发生了炭化.因此,最适宜的反应温度为 120℃.

2.3.2 酸醇物质的量比对产率的影响

柠檬酸与正丁醇的物质的量比理论上为 1:3 即可,但由于酯化反应为可逆反应,反应不易进行完全.根据化学平衡移动原理,要提高产率,使化学平衡向正反应方向移动,可以增加反应物浓度.本反应采用加入 6.4 g 柠檬酸,0.3 g 催化剂,反应温度 120℃和反应时间 4 h 不变,改变柠檬酸和正丁醇的物质的量比进行实验,实验结果见表 4

从表 4 可知,增加正丁醇的用量有利于提高反应的产率.当酸醇物质的量比大到一定程度时,产率基本不再增加,甚至会出现下降,这可能是由于随着醇的量的增加,催化剂浓度降低,催化活性也相应降低所致.加之若继续增加醇的用量,生产成本也会相应增加,后处理的量也会增大.因此,最适宜的醇酸比为 1:4

2.3.3 反应时间对产率的影响

采用加入 6.4 g 柠檬酸,0.3 g 催化剂,酸醇物质的量比为 1:4 反应温度 120℃,改变反应时间进行实验,实验结果见表 5

由上表 5 可知,当反应时间较短时,产率随时间增加而增大,当时间达到 4 h 时产率最大,超过 4 h 后,随时间增长产率基本不变,反而略有降低,这可能与反应时间长,反应温度升高,副产物增加和反应物挥发有关.而且反应时间越长,产品色度越深.因此,最适宜的反应时间为 4 h

2.3.4 催化剂用量对产率的影响

采用已确定的最佳酸醇物质的量比 (1:4),反应时间 4 h 温度控制在 120℃,改变催化剂的用量进行实验,结果见表 6

由表 6 可知,由于对甲苯磺酸为有机酸,与反应物相似相溶,所以只需少量的催化剂就能起到较高的催化效果.在此反应条件下,随着催化剂用量增大,产率增加,催化剂用量为 0.2 g 时,产率最高;但超过 0.2 g 后,随着催化剂用量增加,产率基本不变.因此,催化剂对甲苯磺酸的合适用量为 0.2 g

2.3.5 催化剂重复利用对产率的影响

采用已确定的最佳酸醇物质的量比 (1:4),催化剂用量 0.2 g (包括回收的催化剂 0.18 g 和后补充的催化剂 0.02 g 两部分),反应温度 120℃,反应时间 4 h 进行实验,结果见表 7

由表 7 可知,在最佳工艺条件下,随着催化剂重复使用次数的增加,TBC 的产率没有明显的变化.因此,催化剂的重复利用是可行的,对产率没有影响.

2.4 产品分析

合成的产品为无色或浅黄色油状液体,用 WYA-2WAJ 阿贝折射仪对产品折光率进行测试,结果为 1.4458 测得的折光率与文献值 (1.4460) 一致.

通过气相色谱分析,在谱图的相应位置上为单峰,与标准物的保留时间一致,说明产物是所希望得到的产品柠檬酸三丁酯 (TBC).分析条件^[17]: Rtx-5ms 交联弹性毛细管柱 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm.柱温采用程序升温,初始温度 80℃,保持 1 min,以 30℃/min 升至 250℃,保持温度 5 min.载气为高纯氢 (99.999%),流速 1.6 mL/min,进样口温度为 250℃,接口温度为 250℃.分流进样,分流比为 5:1,进样体积为 1 μL

产品在 NEXUS670 红外光谱仪上进行 IR 分析,红外光谱 (IR, KBr) 显示有下列主要吸收峰: 3 500 cm⁻¹ 处为非羧基的 -OH 的伸缩振动吸收峰,说明柠檬酸中的羧基基本反应完全; 2 963~2 925 cm⁻¹

表 4 反应物的摩尔比对产率的影响

Table 4 Influence of molar ratio of reactant on productivity

酸醇物质的量比 /	1:3	1:3.5	1:4	1:4.5	1:5.5
产率 /%	86.1	89.8	96.3	96.3	95.4

表 5 反应时间对产率的影响

Table 5 Influence of reaction time on productivity

反应时间 /h	3	3.5	4	4.5	5
产率 /%	93.5	94.5	96.3	96.3	95.4

表 6 催化剂用量对产率的影响

Table 6 Influence of catalyst quantity on productivity

催化剂用量 /g	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4
产率 /%	92.6	94.5	96.3	96.8	96.3

表 7 催化剂重复利用对产率的影响

Table 7 Influence of the reuse of catalyst on productivity

催化剂重复利用次数	产率 /%
1	96.3
2	95.4
3	96.3

区间为 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2$ 中的 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动吸收峰; 1740 cm^{-1} 处为酯基中强的 $\text{C}=\text{O}$ 键的伸缩振动吸收峰, 1190 、 1055 cm^{-1} 处为酯基中 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩振动, 以上数据与标准柠檬酸三丁酯的标准数据相符。

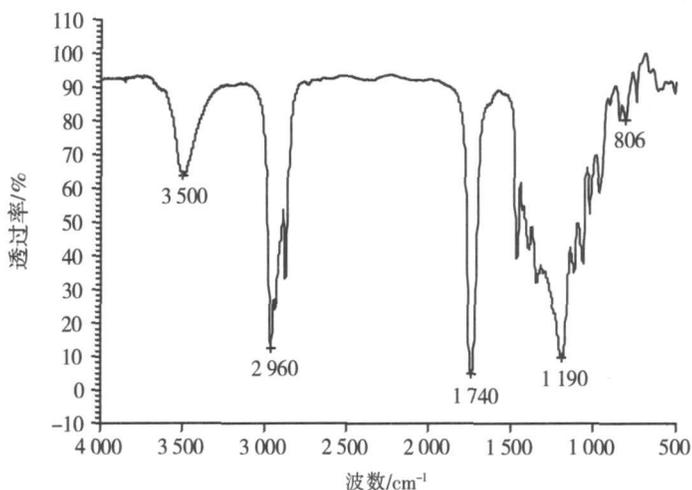


图 1 柠檬酸三丁酯的 IR 图谱

Fig.1 The infrared spectra for tri-n-butyl citrate

3 结论

(1) 以对甲苯磺酸为催化剂合成柠檬酸三丁酯的最佳反应条件为: 反应时间 4 h, 酸醇物质的量之比为 1:4, 催化剂用量为柠檬酸质量的 3%, 产率可达到 96.3%。

(2) 催化剂对甲苯磺酸可重复利用, 有利于降低成本, 减少污水排放和保护环境。

(3) 副反应少, 产率高, 产物易纯化分离, 产品质量好, 生产工艺简单, 易产业化。

[参考文献]

- [1] 马华宪, 毛炳辉, 赵健. 无毒增塑剂柠檬酸三丁酯的研制 [J]. 化学世界, 1996(4): 179-194.
- [2] 石万聪. 增塑剂 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1989. 325.
- [3] 彭炳华, 侯小娟, 吴英华, 等. 柠檬酸三丁酯的合成 [J]. 化工科技, 2007, 15(2): 39-41.
- [4] 毛立新, 陈献桃, 廖德仲, 等. 氨基磺酸均相催化合成柠檬酸三丁酯 [J]. 湖南理工学院学报, 2005, 18(2): 36-38.
- [5] 蒋挺大, 张春萍. 合成柠檬酸三丁酯的催化剂研究 [J]. 化学通报, 1997(6): 40-42.
- [6] 解从霞, 于世涛. 复合固体酸 $\text{SnO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化合成柠檬酸酯的研究 [J]. 精细石油化工进展, 2001, 2(7): 18-20.
- [7] 宗封琦, 袁兆蓉, 叶青, 等. 固体酸催化剂 AD_4 合成柠檬酸三丁酯的研究 [J]. 化工时刊, 2007, 21(3): 11-13.
- [8] 左阳芳. 用活性 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 微球负载杂多酸催化合成柠檬酸三丁酯 [J]. 精细化工中间体, 2001, 31(1): 34-35.
- [9] 李秀瑜. 氯化铁催化合成柠檬酸三丁酯 [J]. 化学世界, 1999(8): 400-402.
- [10] 施新宇, 施磊, 吴东辉. 微波辐射下活性炭固载对甲苯磺酸催化合成柠檬酸三丁酯 [J]. 精细石油化工进展, 2004, 5(8): 9-11.
- [11] 沙耀武, 申亮, 武吉力, 等. 微波辐射对甲苯磺酸催化合成柠檬酸三丁酯 [J]. 湖南化工, 2000, 30(3): 18-19.
- [12] 黄红生, 陆建辉, 顾建荣. 活性炭固载对甲苯磺酸催化合成柠檬酸三丁酯 [J]. 塑料助剂, 2004(3): 10-12.
- [13] 孟平蕊, 李良波, 杨春霞, 等. 对甲苯磺酸催化合成柠檬酸三丁酯 [J]. 合成树脂及塑料, 2002, 19(2): 16-18.
- [14] 李成尊, 徐红丽. 对甲苯磺酸催化合成柠檬酸三丁酯 [J]. 山东化工, 2002, 31(2): 9-10.
- [15] 侯小娟, 彭炳华, 吴英华, 等. 柠檬酸三丁酯的合成研究 [J]. 辽宁化工, 2007, 30(4): 230-231.
- [16] 韩运华, 杨晶, 丁斌, 等. 柠檬酸三丁酯合成工艺研究 [J]. 吉林化工学院学报, 2003, 20(3): 4-5.
- [17] 姚李, 吴纓. 气相色谱-质谱法对柠檬酸三丁酯的检测研究 [J]. 合肥学院学报, 2008, 18(1): 49-51.

[责任编辑: 顾晓天]