

茂金属催化乙酸与丁醇酯化反应

许 胜¹, 李洪彬², 林秋宁¹, 曾繁花¹, 沈 洁¹, 闫修维¹, 米普科¹

¹ 华东理工大学化学与分子工程学院化学系, 上海 200237;

² 上海交通大学化学与化工学院, 上海 200240

摘要: 以二茂铁、二茂钛、二茂锆和取代茂锆为催化剂用于催化酯化合成乙酸丁酯, 探讨了不同茂金属、反应时间和催化剂用量对反应性能的影响. 结果表明, 低含量的茂金属就可高效催化酯化反应. 当催化剂为二茂钛, 其含量为 0.049% (摩尔比) 时, 反应 30 min 产物乙酸丁酯的分离收率达到 90%, 纯度达到 98%. 以 400 目不同温度活化的硅胶为载体, 考察了负载二茂锆催化剂的性能. 当硅胶在 400 °C 焙烧 4.0 h, 负载二茂锆催化剂用量为 Zr/丁醇 = 0.487% (摩尔比), 反应后乙酸丁酯收率为 90.6%, TOF = 318 h⁻¹. 该反应的产物后处理不需要用水洗涤, 无废水排出, 催化剂易回收利用, 是一个绿色的反应过程.

关键词: 茂金属; 负载型催化剂; 乙酸; 丁醇; 酯化反应

中图分类号: O643 文献标识码: A

Esterification of Acetic Acid with *n*-Butanol Catalyzed by Metallocenes

XU Sheng^{1,*}, LI Hongbin², LIN Qiuning¹, ZENG Fanhua¹, SHEN Jie¹, YAN Xiuwei¹, MI Puke¹

¹ Department of Chemistry, School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;

² School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China

Abstract: Efficient esterification of acetic acid with *n*-butanol has been achieved using metallocenes as the catalyst, and the ester can be produced with a high yield. The effect of several factors such as reaction time, molar ratio of catalyst/alcohol, and different metallocenes on the yield has been investigated. The results of homogeneous catalytic reaction show that Cp₂Fe, Cp₂TiCl₂, Cp₂ZrCl₂, and [*o*-MeOC₆H₄C(Et)₂Cp]₂ZrCl₂ are effective catalysts for aliphatic acid esterification at a very low catalyst/alcohol molar ratio. When Cp₂TiCl₂ was used as the catalyst at a molar ratio of Ti/*n*-butanol equal to 0.049%, 90% yield was gained after 30 min. Silica gel (400 mesh) was used as the support to load metallocenes. The supported Cp₂ZrCl₂ catalyst exhibits high activity as that of Cp₂ZrCl₂ under optimum experimental conditions (calcination temperature = 400 °C, calcination time = 4.0 h, the molar ratio of Zr/butanol = 0.487%, reaction time = 45 min) with the ester yield of 90.6%. The use of supported metallocenes as the catalysts results in a cleaner process for esterification without wastewater produced. Moreover, the catalyst is easy to recycle.

Key words: metallocene; supported catalyst; acetic acid; *n*-butanol; esterification

近年来, 随着绿色化学的兴起, 无机酸作为酯化反应传统催化剂已经不能适应环保的要求, 发展新型替代催化剂显得尤为迫切. 而采用非均相催化合成工艺是一种有效的减排方法, 因而固体酸催化剂得到了快速的发展, 它与液体无机酸相比更为绿色环保: 对设备的腐蚀性大为降低, 产品与催化剂分离更加容易, 催化剂回收方便, 生产过程对环

境影响小. 然而, 目前绝大多数高效的固体酸催化剂是基于硫酸基的无机盐、金属氧化物、沸石以及离子交换树脂等^[1~4], 它们的制备过程仍然是不环保的.

近几十年来, 茂金属作为有效的烯烃聚合催化剂^[5,6]一直是研究的热点之一, 人们对茂金属在有机合成中的应用研究也在不断深入^[7,8], 如应用手性茂

收稿日期: 2008-11-21.

联系人: 许 胜. Tel: (021)67260465; E-mail: xusheng@ecust.edu.cn.

基金来源: 中国石油天然气公司资助项目(06-04A-02-01-02).

铁配体的不对称催化^[9]、锡烷脱氢偶联^[10]、芳基偶联^[11]、烯烃异构化^[12]和 S_N1 类型的黄烷乙酯化^[13]等。2006年,牛红英等^[14]首次报道了使用茂金属催化碳酸二甲酯与苯酚的酯交换反应.而茂金属用于催化羧酸和醇进行酯化反应的研究尚未见文献报道.本文采用二茂铁、二茂钛和二茂锆等茂金属作为酯化催化剂,分别研究了在均相和非均相条件下合成乙酸丁酯,考察了影响反应的几种因素.

1 实验部分

1.1 茂金属及硅胶负载茂金属催化剂的制备

茂金属 Cp_2Fe , Cp_2TiCl_2 , Cp_2ZrCl_2 以及 $[o-MeOC_6H_4C(Et)_2Cp]_2ZrCl_2$ 根据文献合成^[15]. 取 400 目硅胶(购自国药集团上海化学试剂商店)分别在 400, 600 和 800 °C 焙烧 4.0 h 后,放进充满氩气的干燥器中冷却至室温保存.使用 Micromeritics ASAP 2000 型比表面积孔体积测定仪对不同温度焙烧的硅胶进行表征.在氩气保护下称取硅胶质量 5% 的 Cp_2ZrCl_2 溶解在四氢呋喃(国药集团上海化学试剂商店,使用前用金属钠回流)中,在 35 °C 加入预处理的硅胶并浸渍搅拌 4.0 h,过滤除去液体后再用四氢呋喃洗涤 3 次,减压除去溶剂,得到硅胶负载 Cp_2ZrCl_2 催化剂 Cp_2ZrCl_2-Si .用硝酸和高氯酸消解负载催化剂,在 4~5 mol/L 的 HCl/乙醇溶液中与显色剂偶氮胂 III 发生显色反应,利用分光光度法测量负载催化剂中 Zr 的含量.

1.2 催化酯化反应

在装有分水器的干燥的圆底烧瓶中依次加入准确称量的茂金属或负载茂金属催化剂、乙酸和丁醇(分析纯,使用前经重新蒸馏),加热回流至一定时间停止,合并分水器中的有机相,用无水硫酸镁干燥后蒸馏收集 125~127 °C 馏分产物(若多相反应,过滤得到液相产物).称量后以乙酸乙酯为内标在 GC-112A 型气相色谱仪(上海精密科学仪器有限公司)上对产物进行分析,氢气为载气, TCD 为检测器.产物的红外吸收光谱(IR)由 Nicolet Magna-IR 550, Nicolet 5 SXC 光谱仪涂膜测定.对于负载催化剂,完成一次反应后过滤除去液体产物,向留有固体的圆底烧瓶中重新加入乙酸和丁醇,进行下一次反应以考察催化剂的重复使用性能.

2 结果与讨论

2.1 均相催化反应

2.1.1 催化剂用量的影响

本文分别采用 Cp_2Fe , Cp_2TiCl_2 , Cp_2ZrCl_2 和 $[o-MeOC_6H_4C(Et)_2Cp]_2ZrCl_2$ 作为均相酯化反应催化剂,考察了催化剂的用量对乙酸丁酯收率的影响,结果见图 1.由图可见,二茂钛、二茂锆和取代茂锆都是高性能的酯化反应催化剂,在用量非常低的条件下就可以高收率得到乙酸丁酯.当催化剂为 Cp_2TiCl_2 , 用量为原料的 0.0484% (摩尔比) 时,乙酸丁酯收率达到 80.4%, 达到甚至超过同等条件下硫酸基 ZrO ^[16-21] 的活性.从图 1 还可发现,催化剂用量存在最优值,超过此值产物收率增幅变缓.与二茂钛和二茂锆相比,二茂铁的活性较低.含大位阻取代基的取代茂锆 Cp^*ZrCl_2 的催化性能明显低于 Cp_2ZrCl_2 , 可能是由于茂环上大位阻取代基部分屏蔽了作为 L 酸的中心金属离子,从而降低了它的催化效率.随着 Cp^*ZrCl_2 用量的增加,反应体系中锆浓度也缓慢增加,导致催化活性增大.另外, Cp_2TiCl_2 和 Cp_2ZrCl_2 不同于其他茂金属,当其用量达到原料的 0.05% 左右时,乙酸丁酯收率达最大值,继续增加茂金属用量,酯化收率反而迅速降低,然后趋于平稳.我们推测,在反应条件下 Cp_2TiCl_2 和 Cp_2ZrCl_2 可能存在一个失活反应平衡,当茂金属单

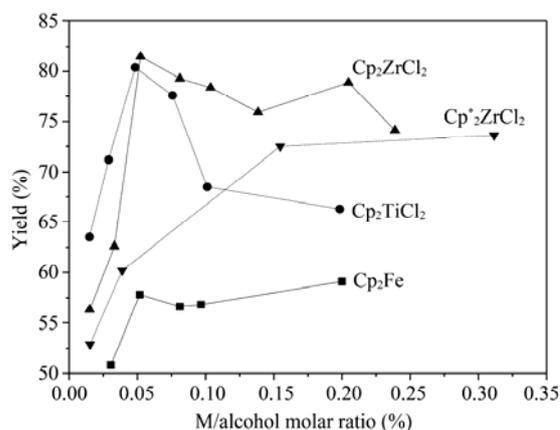


图 1 茂金属催化剂用量对乙酸酯化收率的影响

Fig. 1. Effect of the molar ratio of the catalyst (M) to alcohol on the yield of butyl acetate for the esterification of acetic acid and *n*-butanol catalyzed by metallocenes. Reaction conditions: acetic acid = 0.1 mol, *n*-butanol = 0.1 mol, reaction time = 40 min. $Cp^*ZrCl_2 = [o-MeOC_6H_4(C_2H_5)_2CC_5H_4]_2ZrCl_2$.

体浓度超过临界数值时,失活反应迅速启动,导致催化活性快速下降,继续增加催化剂浓度,失活反应逐渐达到平衡,酯化收率又开始缓慢上升.相关反应机理还在研究中.

2.1.2 反应时间的影响

在保持茂金属催化剂用量不变的条件下,考察了反应时间对酯化反应的影响,结果见表1.由表可见,反应时间存在最佳值,少于或者超过此值都会导致乙酸丁酯收率下降. Cp_2TiCl_2 仅用30 min产物收率就达到最高, Cp_2ZrCl_2 为40 min,而 Cp_2Fe 则需要50 min.我们认为,最佳反应时间与在反应条件下催化剂能够稳定存在时间的长短有关. Cp_2Fe 到

达最高收率所需时间最长,其原因在于酸性条件下 Cp_2Fe 很容易被分子氧氧化为单电子氧化产物 Fc^+ ($[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$, ferrocenium)^[22].与其他该类型过渡茂金属氧化产物不同, Fc^+ 在空气中相当稳定,可用作温和的有机氧化试剂^[23],很明显,单电子的 Fc^+ 的酸性比 Cp_2Fe 中铁的酸性强,因此 Cp_2Fe 催化体系中真正有效的成分可能是 Fc^+ ,而形成 Fc^+ 需要一定的时间,因而该催化体系需要更长时间才达到最高收率.对反应物的IR分析结果表明,随着反应时间延长,茂金属特征吸收峰逐渐变弱,说明茂金属结构被破坏,其催化酯化活性降低,由此导致酯收率随时间延长而下降.

表1 茂金属催化剂催化酯化反应收率和转化频率(TOF)随反应时间的变化
Table 1 Changes in yield and TOF with reaction time over the metallocene catalysts

Catalyst	M/alcohol molar ratio (%)	Reaction time (min)	Isolated yield (%)	TOF (h^{-1})
Cp_2Fe	0.0511	20	53.9	7143
	0.0511	30	52.3 ^a	4621
	0.0518	40	57.8 ^a	3777
	0.0505	45	60.9 ^a	3206
	0.0514	50	65.8 ^a	3917
	0.0511	60	53.0 ^a	2341
Cp_2TiCl_2	0.0472	20	75.4	12677
	0.0492	30	90.0	9675
	0.0484	40	80.4	6590
	0.0496	50	72.8	4657
	0.0516	60	65.4	3350
Cp_2ZrCl_2	0.0510	20	75.9	6167
	0.0527	30	77.1	4035
	0.0524	40	81.5	3224
	0.0531	50	69.2	2162
	0.0527	60	65.3	1711

Reaction conditions: acetic acid = 0.1 mol (^a0.3 mol), *n*-butanol = 0.1 mol (^a*n*-butanol = 0.3 mol).

2.2 硅胶负载 Cp_2ZrCl_2 催化酯化反应

2.2.1 硅胶焙烧温度的影响

考察了不同焙烧温度对硅胶性质、 $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-Si}$ 催化剂中Zr含量以及酯化反应性能的影响,结果见表2.由表可见,随着焙烧温度升高,硅胶颗粒发生

破碎,导致比表面积和孔容增大,Zr负载量也随之增大.从表中还可以看出,随着硅胶焙烧温度的升高和 $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-Si}$ 催化剂中 Cp_2ZrCl_2 负载量的增大, $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-Si}$ 的催化效率也逐渐提高,当硅胶焙烧温度为800 °C时,负载催化剂的TOF最高,达912 h^{-1} .

表2 硅胶焙烧温度对硅胶性质、 $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-Si}$ 催化剂中Zr含量以及酯化反应性能的影响

Table 2 Effect of calcination temperature on silica gel properties, Zr content, and catalytic activity of the $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-Si}$ catalyst

Calcination temperature (°C)	Surface area (m^2/g)	Pore volume (cm^3/g)	Zr content (%)	Zr/ <i>n</i> -butanol molar ratio (%)	Yield (%)	TOF (h^{-1})
400	201	1.37	4.37	0.0829	43.9	840
600	213	1.42	6.35	0.0799	49.7	890
800	228	1.53	8.42	0.0819	45.9	912

Reaction conditions: acetic acid = 0.1623 mol, *n*-butanol = 0.1084 mol, time = 45 min.

2.2.2 催化剂用量的影响

表 3 给出了负载催化剂用量对酯化反应的影响。由表可见, 负载催化剂用量直接影响催化剂的酯化效率, 金属锆含量增加有利于提高酯化收率和催化剂的 TOF 以及选择性。当 Zr/醇比为 0.108 1% 时, 催化剂的 TOF 达到最大值 $1\,321\text{ h}^{-1}$ 。进一步提高催化剂用量, 酯化产率逐渐趋于平稳, 从而导致催化剂 TOF 逐步降低。

表 3 $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-Si}$ 催化剂用量对催化酯化反应的影响

Table 3 Effect of Zr/*n*-butanol molar ratio on the esterification over $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-Si}$

Zr/ <i>n</i> -butanol molar ratio (%)	Yield (%)	TOF (h^{-1})	<i>n</i> -Butanol selectivity (%)
0.0566	37.9	1092	88.6
0.0616	44.5	1223	87.9
0.0768	48.8	1078	86.5
0.0829	53.9	1104	88.8
0.0909	67.8	1265	90.9
0.1081	84.1	1321	93.2
0.1233	86.9	1197	92.8
0.1560	89.8	979	94.2
0.4870	90.6	318	92.3

Reaction conditions: silica gel calcination temperature = $400\text{ }^\circ\text{C}$, acetic acid = 0.1623 mol, *n*-butanol = 0.1084 mol, time = 45 min.

2.2.3 酸醇比的影响

酯化反应是可逆反应, 适当增加酸醇比可以提高产物收率。考虑到过量的丁醇会与乙酸丁酯形成共沸物, 给产物分离带来困难, 因此本文采用 $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-Si}$ (硅胶焙烧温度为 $800\text{ }^\circ\text{C}$) 为催化剂, 考察了乙酸过量情况下酯化反应的收率, 结果见表 4。由表可见, 酯化收率和催化剂的 TOF 随着醇酸比的增大而增加, 当酸醇比超过 1.70 时, 酯化收率增幅变缓。由此可见, 适宜的酸醇比为 1.70, 此时 TOF 达 $1\,050\text{ h}^{-1}$ 。

表 4 酸醇比对酯化反应的影响

Table 4 Effect of acetic acid/*n*-butanol molar ratio on the esterification over $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-Si}$

Acid/alcohol molar ratio	Acetic acid amount (mol)	Yield (%)	TOF (h^{-1})
1.00	0.1082	37.9	764
1.25	0.1353	40.0	806
1.50	0.1623	45.9	912
1.70	0.1839	50.1	1050
2.00	0.2164	51.4	1079

Reaction conditions: $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-Si}$ = 0.95 g, molar ratio of Zr/*n*-butanol = 0.0808%, *n*-butanol = 0.1084 mol, time = 45 min.

2.2.4 反应时间的影响

以 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧的硅胶负载 Cp_2ZrCl_2 为催化剂, 在 Zr 和正丁醇的摩尔比为 0.0808%, 酸醇比为 1.70 条件下进行酯化反应, 考察了反应时间对酯化反应性能的影响, 结果见表 5。由表可见, 当反应时间少于 45 min 时, 酯化反应的收率很低, 催化剂效率也较低, 随着反应时间的延长, 酯化反应的收率逐渐增加。结果表明, 当用硅胶作为载体后, 乙酸和丁醇需要扩散到载体孔内表面才能接触到催化剂活性位, 与均相反应情况相比, 短时间内反应速率的下降很可能是由于反应物在载体孔中的扩散传质速率低于均相条件下扩散速率。但是随着反应时间延长, 酯化反应收率增幅变缓, 导致催化剂的 TOF 逐渐降低。

表 5 反应时间对酯化反应的影响

Table 5 Effect of reaction time on the esterification over $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-Si}$

Zr/ <i>n</i> -butanol molar ratio (%)	Time (min)	Yield (%)	TOF (h^{-1})
0.0962	35	27.2	593
0.0906	40	30.1	610
0.0909	45	69.8	1428
0.0963	50	75.2	1193
0.0963	60	76.9	1016
0.0928	90	78.8	690
0.0974	120	83.8	524
0.0887	240	87.1	299

Reaction conditions: *n*-butanol = 0.1084 mol, acetic acid = 0.1839 mol.

2.2.5 催化剂的重复使用实验

以 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧的硅胶负载 Cp_2ZrCl_2 为催化剂, 重复进行催化酯化实验, 结果如表 6 所示。由表可见, $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-Si}$ 经简单分离, 重复使用两次后酯化产物收率降低了 10%。这可能是由于反应体系中微量的水分破坏了茂金属的结构, 重复使用后导致负载催化剂中有效茂金属含量降低。

表 6 硅胶负载催化剂 $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-Si}$ 的重复使用结果

Table 6 Recycling of $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-Si}$ catalyst in the esterification of acetic acid with *n*-butanol

Cycle	Yield (%)	TOF (h^{-1})
1	43.1	870
2	37.2	782
3	33.5	702

Reaction conditions: $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-Si}$ = 0.95 g, Zr/*n*-butanol molar ratio = 0.0808%, *n*-butanol = 0.1084 mol, acetic acid = 0.1839 mol, time = 45 min.

2.3 Cp₂ZrCl₂催化其他脂肪酸的酯化反应

为了考察 Cp₂ZrCl₂ 催化其他脂肪酸酯化反应性能,选择丙酸、丁酸和己酸分别与丁醇进行了酯化反应.结果表明,当羧酸为 0.1 mol,丁醇为 0.1 mol, Zr/alcohol 摩尔比为 0.005,反应时间为 40 min 时,丙酸、丁酸和己酸的酯化收率分别为 88.6%, 83.4% 和 80.8%.由此可见, Cp₂ZrCl₂ 可以高效催化脂肪酸酯化,随着脂肪酸链长增加,酯化收率逐渐降低,这可能是空间效应的影响.

3 结论

提供了一种催化酯化反应新方法,考察了茂金属种类、茂金属负载催化剂用量、重复使用次数、醇酸比和反应时间等对乙酸正丁酯收率的影响.结果表明,茂金属无论是单体还是负载后都是有效的酯化反应催化剂.与传统无机酸催化酯化反应相比,负载茂金属催化剂分离简单,粗产品无需洗涤,简化了工艺,且催化剂用量少,减少了环境污染,对设备无腐蚀,同时负载型茂金属催化剂可以重复使用.

参 考 文 献

- 1 Harmer M A, Sun Q. *Appl Catal A*, 2001, **221**: 45
- 2 Jiang Y J, Juan J C, Meng X J, Cao W L, Yanmo MA, Zhang J Ch. *Chem Res Chin Univ*, 2007, **25**: 349
- 3 张敬畅, 孟秀娟, 曹维良. 催化学报(Zhang J Ch, Meng X J, Cao W L. *Chin J Catal*), 2006, **27**: 135
- 4 张琦, 常杰, 王铁军, 徐莹. 催化学报(Zhang Q, Chang J, Wang T J, Xu Y. *Chin J Catal*), 2006, **27**: 1033
- 5 黄吉玲, 许胜, 王红, 贾军纪, 李政. 催化学报(Huang J L, Xu Sh, Wang H, Jia J J, Li Zh. *Chin J Catal*), 2005, **26**: 203
- 6 Qian Y, Huang J, Bala M D, Lian B, Zhang H. *Chem Rev*, 2003, **103**: 2633
- 7 庄泽阳, 张维河, 贾学顺, 翟宏斌. 有机化学(Zhuang Z Y, Zhang W H, Jia X Sh, Zhai H B. *Chin J Org Chem*), 2006, **26**: 145
- 8 许胜, 陶晓春. 有机化学(Xu Sh, Tao X Ch. *Chin J Org Chem*), 2004, **24**: 250
- 9 Dai L X, Tu T, You S L, Deng W P, Hou X L. *Acc Chem Res*, 2003, **36**: 659
- 10 Braunstein P, Morise X. *Chem Rev*, 2000, **100**: 3541
- 11 Alberico D, Scott M E, Lautens M. *Chem Rev*, 2007, **107**: 174
- 12 Ohff A, Burlakov V V, Rosenthal U. *J Mol Catal A*, 1996, **105**: 103
- 13 Ohmori K, Hatakeyama K, Ohru H, Suzuki K. *Tetrahedron*, 2004, **60**: 1365
- 14 牛红英, 郭海明, 姚洁, 王越, 王公应. 化学学报(Niu H Y, Guo H M, Yao J, Wang Y, Wang G Y. *Acta Chim Sin*), 2006, **64**: 1269
- 15 许胜, 黄吉玲. 化学学报(Xu Sh, Huang J L. *Acta Chim Sin*), 2005, **63**: 1318
- 16 Wang J J, Ma H Z, Wang B. *J Hazard Mater*, 2008, **157**: 237
- 17 Garcia C M, Teixeira S, Marciniuk L L, Schuchardt U. *Bioresour Technol*, 2008, **99**: 6608
- 18 López D E, Goodwin J G Jr, Bruce D A, Fujuta S. *Appl Catal A*, 2008, **339**: 76
- 19 Sejidov F T, Mansoori Y, Goodarzi N. *J Mol Catal A*, 2005, **240**: 186
- 20 Kim H J, Kang B S, Kim M J, Kim D K, Lee J S, Lee KY. *Stud Surf Sci Catal*, 2004, **153**: 201
- 21 Yadav G D, Nair J J. *Microporous Mesoporous Mater*, 1999, **33**: 1
- 22 Fomin V M. *Russ J Gen Chem*, 2007, **77**: 954
- 23 Connelly N G, Geiger W E. *Chem Rev*, 1996, **96**: 877