

# 共沸精馏分水法合成乳酸乙酯

## Esterifying Synthesis of Ethyl Lactate by Water Separation in Azeotropic Rectification

陀雄信 韦藤幼

Tuo Xiongxin Wei Tengyou

(广西大学化学化工学院 南宁市大学路 530004)

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Daxuelu, Nanning, Guangxi, 530004, China)

**摘要** 使用带共沸精馏分水的酯化反应实验装置,在树脂酸催化剂的作用下合成乳酸乙酯,乳酸的转化率达到88%以上,最佳实验条件为乙醇与乳酸的物质的量比为4:1,催化剂用量为乳酸用量的13%,反应时间为270 min。在同等条件下,精馏法及传统分水法的乳酸转化率分别为82%和74%。

**关键词** 乳酸乙酯 酯化反应 共沸精馏 分水器

**中图法分类号** TQ655

**Abstract** The esterification set with a water separator in azeotropic rectification is developed to enhance the conversion of lactic acid and reduce the time of synthetic reaction of ethyl lactate under the condition of resin catalyst. The favor conditions for reaction are 4 to 1 of alcohol to lactic acid, catalyst accounting for 13% of lactic acid amount, and reaction time kept at 270 min. At the same conditions, the over 88% of the conversion rate of the lactic acid is obtained for the azeotropic rectification, while the 82% for the rectification, and 74% for the normal water separation.

**Key words** ethyl lactate, esterification, azeotropic rectification, water separator

乳酸乙酯可作溶剂<sup>[1]</sup>、添加剂<sup>[2]</sup>、制药中间体<sup>[3]</sup>、香味剂等等,用途十分广泛。目前生产厂很多,但生产水平都不是很高,乳酸的转化率都低于80%<sup>[4-6]</sup>,其主要原因之一是现有的酯化方法脱水不彻底,为此,本文采用共沸精馏分水法酯化合成乳酸乙酯的新方法。这一方法利用了具有高分离特性,并且易于生产控制和操作的新型共沸精馏柱,使水通过三元恒沸物稳定、快速地被分出来,乳酸的转化率达到88%。这一新方法及设备如果应用于工业生产,将具有十分可观的经济效益。

### 1 共沸精馏法合成乳酸乙酯的实验原理

乳酸乙酯的合成,是在催化剂的作用下进行的乳酸与乙醇直接酯化得到乳酸乙酯和水的反应。为了加快反应速度,反应生成的水要及时分离,但由于水与乙醇是互溶的,因而用精馏方法脱水必须加入带水

剂。常用的带水剂有苯或环己烷,由于苯的毒性较大,本文使用环己烷。传统的精馏分水方法,由于不能保证在水量随反应进行而不断减少的情况下,进入分水器的蒸气水含量达到共沸物组成,因而不能保证在共沸条件下分水,通常的操作只是尽量减少蒸发量,增加水的含量来接近共沸点。由于蒸发量不够,反应釜中的水分不彻底,反应较慢。

本文采用新的共沸精馏分水装置,在分水器 and 反应釜之间增加一段带夹套的精馏柱,在夹套中通入某个温度的恒温热水,反应时,由于釜中水含量较低,反应釜蒸发的蒸气温度较高,而精馏柱外面有热水冷却,蒸气部分被冷凝,上升的蒸气温度逐步下降,而水的含量则逐步上升,从而在较大的加热蒸发量下,上升的蒸气在到达分水器时的温度达到共沸点温度,这时进入分水器的蒸气温度最低,水含量最高,分水效果比较好。

2002-05-17收稿, 2002-08-08修回。

## 2 实验装置

实验装置见如图 1 图 1 中,三颈瓶上与分水器之间增加了一个共沸精馏柱,精馏柱用直型玻璃冷凝管改造,玻璃管内填充瓷环填料,夹套通入 59~ 63℃ 恒温热水,便能使进入分水器的蒸气冷凝温度控制在 62.1℃ 左右(由物理化学手册知环己烷、乙醇与水的三元共沸点为 62.1℃)

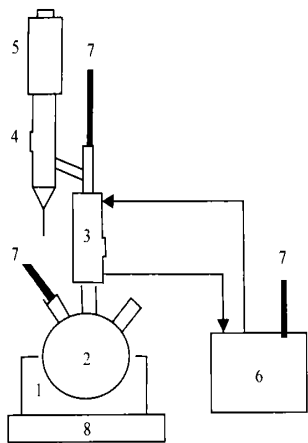


图 1 共沸精馏分水酯化实验装置

Fig. 1 The esterification set with a water separator by azeotropic rectification

1. 加热套, 2. 三颈瓶, 3. 部冷凝精馏柱, 4. 分水器, 5. 冷凝器, 6. 超级恒温槽, 7. 温度计, 8. 恒温磁力搅拌器
1. Heating mantle, 2. Three-neck distillation flask, 3. Partial condensation rectification column, 4. Water separator,
5. Condenser, 6. Super thermostatic, 7. Thermometer,
8. Magnetic stirrer

## 3 实验部分

### 3.1 主要试剂和仪器

主要试剂: 80% 的乳酸(工业纯), 无水乙醇(分析纯), 环己烷(分析纯)

催化剂: X HS-102 功能有机硅强酸树脂, 厦门大学生产。

主要仪器: 加热器一台, 自制共沸精馏分水装置一套(含分水器、共沸精馏柱), 超级水浴恒温槽一台, 恒温磁力搅拌器一台。

### 3.2 实验方法

#### 3.2.1 配料

在装有温度计的 250 ml 的三颈瓶中加入 0.48 mol 乳酸及实验量的乙醇和催化剂, 并加入环己烷作带水剂。

#### 3.2.2 酯化脱水

先将恒温槽的水加热到 59~ 63℃, 打开循环泵, 使之在共沸精馏柱外作为部分冷凝介质, 然后将配好的材料按图 1 装好共沸精馏分水装置, 在恒温磁力搅

拌器上, 用电热套加热, 打开冷却水后开始加热并控制较大蒸发量, 但不要造成精馏柱液泛。反应过程记录釜中, 柱顶的温度及出水量的变化。随着反应液沸腾, 蒸气上升冷凝, 很快分水器里馏出液分层, 下水层液面(简称“水面”)缓慢上升, 只要水面未接近回流管管口, 就一直不放水, 全回流。从水面快接近回流管管口时开始缓慢放水。放水速度控制在维持水面基本不动, 即使上下浮动, 也是很小的, 并且柱顶温度保持在 62~ 63℃。

#### 3.2.3 乳酸的酯化转化率

反应结束后, 倾倒入反应液(催化剂比重较大, 沉于底中), 冷却, 为了使分析误差减小, 加入反应分出的水相, 以便使总量与反应前一样。本实验是用酸值法来表示酯化反应乳酸转化率, 其原理是通过测定反应体系前后的酸值变化来反映反应物的转化率。其表达式为:

$$\text{转化率} = \frac{\text{反应前的酸值} - \text{反应后的酸值}}{\text{反应前的酸值}} \times 100\%$$

## 4 结果与讨论

### 4.1 酸醇物质的量比对乳酸转化率的影响

采用 5 g 催化剂, 反应时间 270 min, 环己烷 15 ml, 只改变醇酸比(固定 0.48 mol 乳酸), 测定在固定时间内乳酸的转化率, 研究不同物质的量比对酯化反应的影响。实验结果见图 2, 从图 2 看出, 当催化剂一定, 反应时间一定, 带水剂一定, 随着醇用量的增加, 乳酸转化率逐渐增加, 但当酸醇物质的量比达到 1:4 时, 乳酸转化率变化不大, 当催化剂用量一定, 带水剂一定, 相应地增大反应物乙醇的浓度, 有利于反应向酯化反应的正方向移动, 但考虑到乙醇用量过多将引起后处理工序的困难, 而且成本也相应地增加, 况且酸醇比为 1:4 时已有较好的转化率, 故选用该比例。

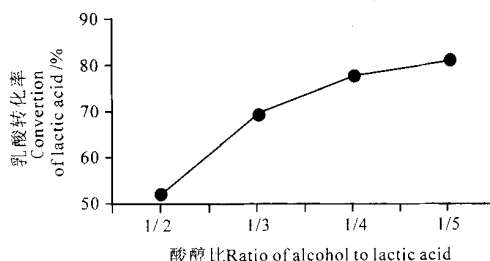


图 2 酸醇比对反应的影响

Fig. 2 The effect of the ratio of alcohol to lactic acid on the reaction

### 4.2 催化剂用量对乳酸转化率的影响

固定酸醇物质的量比为 1:4, 反应时间为 270 min, 环己烷 15 ml, 改变催化剂用量进行实验, 研究催化剂用量对乳酸乙酸转化率的影响, 实验结果见图 3, 从图 3 知道, 催化剂用量增加, 乳酸转化率增加, 但催化剂用量过多, 会使成本增加, 并且对反应的加速

作用也不明显。从图 3 可以看出当催化剂用量为 6.0 g 时,转化率反而下降了少少。这可能是副反应增多而致。因此,催化剂以 5.5 g 为宜。

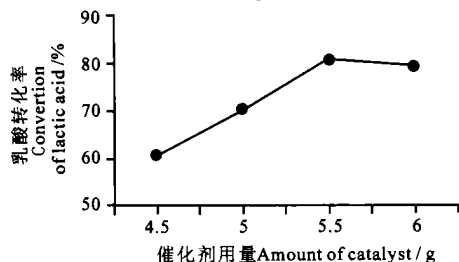


图 3 催化剂用量对乳酸转化率的影响

Fig. 3 The effect of the amount of catalyst on the conversion of lactic acid

### 4.3 带水剂用量对乳酸转化率的影响

固定酸醇物质的量比为 1:4 反应时间为 270 min,催化剂为 5.5 g,改变带水剂用量进行实验,实验结果见图 4 从图 4 知道,当带水剂用量为 25 ml 以上时,由于反应体系中带水剂含量增大,反应温度有所下降,另外反应物浓度也下降,使反应速度变慢,乳酸转化率变小。因此,选择 25 ml 环己烷作带水剂。

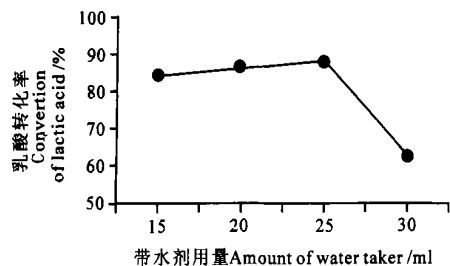


图 4 带水剂用量对乳酸转化率的影响

Fig. 4 The effect of the amount of water bringer on the conversion of lactic acid

### 4.4 反应时间对乳酸转化率的影响

固定酸醇比为 1:4,5.5 g 催化剂,环己烷 25 ml,只改变反应时间,测定在不同时间的乳酸的转化率,结果如图 5 实验结果表明,随着时间的延长,乳酸的转化率也随着增大,反应 4.5 h 后,转化率的增长趋势已不明显,并且考虑到反应后期,反应体系的温度过高,反应的副反应也会加剧。因此,反应时间以 4.5 h 为宜。

### 4.5 回流分水方法的影响

按醇酸物质量比 4:1,5.5 g 催化剂,反应时间为 270 min,进行共沸精馏分水(图 1 精馏柱 3 中不通循环水)及传统分水(图 1 去掉精馏柱 3)进行对比实验,考虑到普通分水加热量不宜过大,其加热量只为共沸精馏分水的 60%~70%。实验结果见图 6

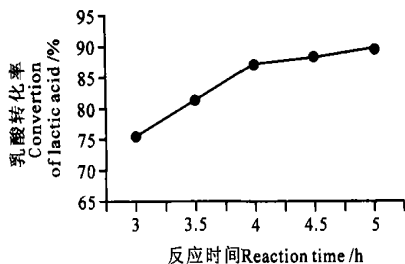


图 5 反应时间对乳酸转化率的影响

Fig. 5 The effect of the time on the conversion of lactic acid

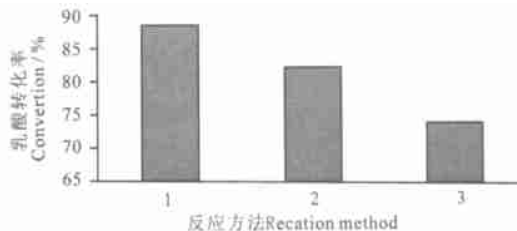


图 6 不同分水方法的乳酸转化率

Fig. 6 The effect of the three different water separator sets on the conversion of lactic acid

1. 共沸精馏 Azeotropic rectification;
2. 精馏法 Rectification;
3. 传统分水法 Normal water separation

从图 6 可知,同样的条件,共沸精馏法可使乳酸转化率达 88% 以上,而精馏法仅 82%,传统分水法是 74%。

## 5 小结

在合成乳酸乙酯的实验中,具有共沸精馏部分冷凝分水器的酯化实验装置与普通分水的酯化实验装置相比,具有反应速度快,乳酸反应转化率高及过程易于控制等优点,具有广泛的应用前景。

利用有机硅强酸树脂催化,在具有共沸精馏分水的酯化装置中合成乳酸乙酯,其最佳反应条件为乙醇与乳酸的物质的量比为 4:1,催化剂用量为乳酸用量的 13%、反应时间为 270 min,此时乙酸转化率可达 88% 以上。

### 参考文献

- 1 孔蕙琨等.工业溶剂手册(1).北京:化学工业出版社,1984.613.
- 2 济南市轻工研究所.合成食用香料手册.北京:轻工业出版社,1985.579.
- 3 黄玉玲.乳酸在化学工业中的应用.广西化工,1994,(2):24-25.
- 4 郝素娥,金婵,王进福等.乳酸乙酯合成的研究.哈尔滨工业大学学报,1999,31(1):47-50.
- 5 文瑞明,游沛清,俞善信.硫酸氢钠催化合成乳酸酯.合成化学,2001,9(4):375-378.
- 6 王刚,沙钝,潘秋萍.乳酸乙酯合成新方法的研究.哈尔滨师范大学自然科学学报,1997,13(6):63-66.

(责任编辑:蒋汉明)