

## 草酸二丁酯的制备 ——酯化反应的改进

孙佳斌, 湛天宇, 朱越, 宁静恒\*, 宋刘斌\*

长沙理工大学化学化工学院, 长沙 410114

**摘要:** 酯的制备在教材中多采用羧酸和醇在浓硫酸催化下脱水的方法, 本实验创新性地利用草酸的自催化而不需外加浓硫酸即实现酯化, 且反应条件温和、反应时间短、后处理简单、实验重现性好。相比教材中采用浓硫酸作催化剂, 本改进方案更为绿色、安全、经济, 有助于培养学生的绿色化学理念、安全环保意识和社会责任感。

**关键词:** 草酸; 正丁醇; 自催化酯化; 分水器; 带水剂

**中图分类号:** G64; O6

## Preparation of Dibutyl Oxalate: Improvement of Esterification Reaction

Jiabin Sun, Tianyu Zhan, Yue Zhu, Jingheng Ning\*, Liubin Song\*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China.

**Abstract:** The conventional approach to preparing esters, as described in textbooks, involves the dehydration of carboxylic acids and alcohols, typically catalyzed by concentrated sulfuric acid. In this study, we present an innovative method that capitalizes on the self-catalytic properties of oxalic acid, enabling esterification without the need for any additional catalyst, particularly concentrated sulfuric acid. This improved reaction shows numerous advantages, including milder reaction conditions, shorter reaction times, straightforward post-treatment, and excellent reproducibility. Compared to the use of concentrated sulfuric acid as a catalyst, as outlined in standard textbooks, this enhanced experiment promotes greener, safer, and more cost-effective practices, instilling in students the principles of green chemistry, safety consciousness, environmental responsibility, and social awareness.

**Key Words:** Oxalic acid; Normal butanol; Autocatalytic esterification; Water separator; Water-carrying agent

草酸二丁酯(乙二酸二丁酯), 无色油状液体, 略带芳香味, 常用作溶剂和有机合成原料, 与酮、烃、油互溶, 可作增塑剂和柴油十六烷值的改进剂<sup>[1]</sup>。柴油十六烷值是表征柴油抗爆性能好坏、评价柴油质量高低的一个重要指标, 十六烷值偏低的柴油使用时将出现爆震等现象<sup>[2]</sup>。草酸二丁酯可以改善柴油的十六烷值, 且原料来源广泛, 生产成本低, 因此研究其合成具有应用价值。

传统的草酸二丁酯的制备通常采用无机酸(如硫酸氢钠等)和固体酸等为催化剂<sup>[3,4]</sup>, 但由于无机酸具有强腐蚀性且后处理较为繁琐, 极易腐蚀设备, 使得生产成本大大增加, 因此不利于工业化生产。在教材中, 乙酸乙酯、乙酸异戊酯、苯甲酸乙酯和邻苯二甲酸二丁酯的制备实验都采用浓硫酸作催化剂, 存在诸多缺点: 浓硫酸操作不安全, 容易让实验人员受伤; 原料容易碳化, 后处理复杂;

收稿: 2023-04-18; 录用: 2023-07-28; 网络发表: 2023-08-11

\*通讯作者, Emails: ningjingheng@126.com (宁静恒); liubinsong1981@126.com (宋刘斌)

基金资助: 湖南省自然科学基金(2018JJ2424)

废液难处理,对环境危害大。而草酸酯的制备方法有:通过硫酸氢钾、六水三氯化铁、固载三氯化铝、五水四氯化锡、硫酸铜等的催化使草酸同醇发生酯化<sup>[5]</sup>;或者在 $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2$ 氧化还原催化体系中,一氧化碳、醇与氧气可通过氧化羰基化反应直接合成草酸二烷基酯来制备;或者用酯交换法制备草酸酯<sup>[6]</sup>。总之这些方法都不利于培养学生的绿色化学理念,但是在大学化学教学中渗透绿色化学思想是必要的<sup>[7]</sup>,用绿色化学思想来指导和规范化学实验教学具有重要的意义。

基于此,我们对现有教材中酯的制备实验进行了改进<sup>[8-10]</sup>。首先,不用任何催化剂,仅采用原料草酸和正丁醇受热回流即可快速高效制备草酸二丁酯。其次,摒弃传统的浓硫酸催化剂,利用有机二元强酸草酸易解离出质子,可自催化其与正丁醇的酯化反应<sup>[11-13]</sup>,避免了浓硫酸带来的安全隐患和环境危害。最后,利用分水器和加入环己烷作为带水剂,极大促进了反应进行提高了产率。对反应条件进行优化考察,发现少量环己烷作为带水剂的条件下,醇酸摩尔比4.0并在115–125 °C下回流反应60 min,即可高产率制备草酸二丁酯。产品纯度和结构经气相色谱、红外光谱、核磁共振氢谱确认。该改进实验涉及酯化反应、自催化反应、平衡移动等多个重要的理论知识点,同时训练学生对分水器和回流、分液、干燥、过滤、蒸馏等基本有机实验的操作技能,还培养学生分析产品纯度和鉴定产品结构的能力,有助于培养学生的独立实验技能、绿色化学理念、安全环保意识和社会责任感。相比教材中采用浓硫酸催化的酯化反应,以上改进使该酯化反应具备安全、绿色、经济、高效等优点,更适用于高校基础实验教学。

改进的草酸二丁酯制备实验还有望应用于工业化生产。自催化酯化与外加浓硫酸的酯化反应相比,具有无外加物更经济、操作更简便更安全、设备腐蚀度下降、废物排放更少更无害等优点<sup>[14,15]</sup>。在无外加催化剂条件下,利用酸的自催化作用将酸既用作原料又用作催化剂,可通过改变反应温度和时间及进料中的醇酸比等参数来提高酯化产率;在引入带水剂的前提下,可将反应过程与共沸蒸馏过程在同一精馏塔中实现,从而节省一定的设备投资更适于工业生产。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原理

#### 1.1.1 草酸的自催化作用

草酸作为活泼的有机二元强酸,易解离出质子,作为原料与正丁醇反应,可以自催化酯化反应的进行,而不需使用其他催化剂,如图1所示。

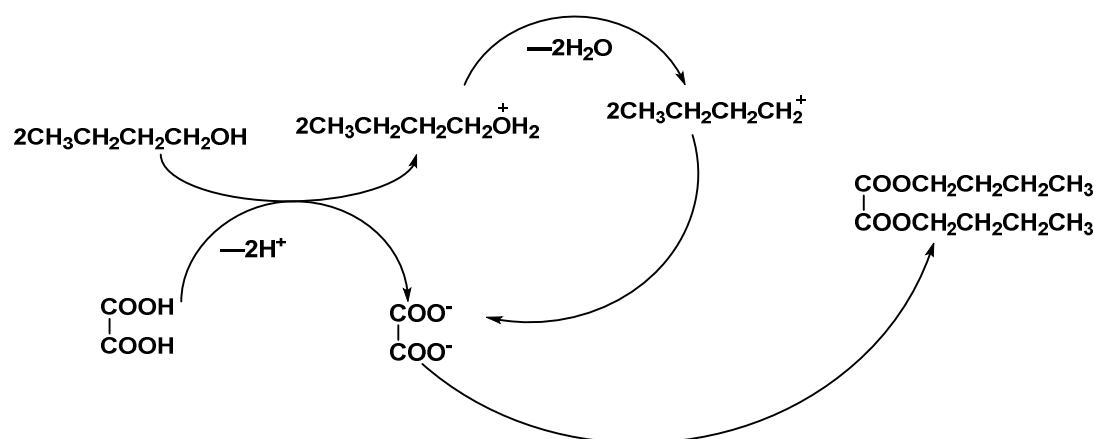


图1 草酸自催化与正丁醇脱水成酯的反应过程示意图

#### 1.1.2 草酸二丁酯的合成

反应方程式如图2所示。

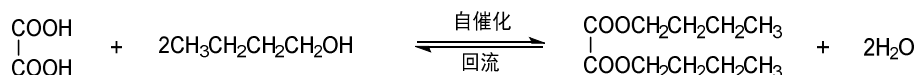


图2 草酸二丁酯的合成

## 1.2 主要试剂

主要试剂如表1所示。

表1 实验试剂

| 药品名称  | 相对分子质量  | 纯度 | 规格     | 价格/¥   | 厂家            |
|-------|---------|----|--------|--------|---------------|
| 正丁醇   | 74.12   | AR | 500 mL | 34.00  | 国药集团化学试剂有限公司  |
| 草酸    | 90.035  | AR | 500 g  | 154.00 | 上海麦克林生化科技有限公司 |
| 环己烷   | 84.162  | AR | 500 mL | 33.00  | 国药集团化学试剂有限公司  |
| 无水硫酸镁 | 120.368 | AR | 500 g  | 45.90  | 上海麦克林生化科技有限公司 |
| 浓硫酸   | 98      | AR | 500 mL | 19.00  | 南京化学试剂有限公司    |

## 1.3 主要仪器

三颈烧瓶1个(100 mL)、分水器1个、球形冷凝管1根、温度计1根(量程300 °C)、烧杯2个(250 mL)、蒸馏烧瓶1个(25 mL)、蒸馏头1个、尾接管1个、量筒2个(25 mL、10 mL)、分液漏斗1个(100 mL)、短颈漏斗1个、锥形瓶2个(25 mL)、空气冷凝管1根、空心塞5个。

可调式封闭电炉(北京市永光明医疗仪器有限公司)、电子天平(上海菁海仪器有限公司)、GC1120气相色谱仪(上海舜宇恒平科学仪器有限公司)、Nicolet IS20傅里叶转换红外光谱仪(Thermo Fisher Scientific公司, 美国)、Avance III 400MHz核磁共振仪(Bruker公司, 瑞士)。

## 1.4 实验步骤

**投料:** 在100 mL三颈瓶中依次加入4.50 g (0.05 mol)草酸、18.30 mL (0.20 mol)正丁醇和1.05 mL (0.01 mol)环己烷, 再加三颗沸石。用烧瓶夹将三颈瓶固定在铁架台及电炉之上, 在中间瓶口连接事先放出2.00 mL水的分水器及球形冷凝管, 在右侧瓶口插入温度计并使温度计水银球没入液面以下, 搭建如图3所示的装置。

**回流反应:** 加热, 固体逐渐溶解, 溶液变浑浊。继续升温至溶液沸腾并回流, 此时温度稳定在115 °C, 待分水器全部被水充满后继续回流30 min, 即可停止反应。

**后处理:** 移去热源, 待温度降至50 °C左右时将反应液缓慢转移至烧杯中, 边搅拌边加入饱和碳酸钠溶液直至无气体产生且pH为中性, 然后将溶液转移至分液漏斗中用10 mL水洗涤, 弃去下层废液并将上层油状液体转移至锥形瓶中, 用无水硫酸镁干燥20 min后用短颈漏斗快速滤入25 mL圆底烧瓶中。

**蒸馏:** 如图4所示, 连接蒸馏装置, 蒸馏收集240–244 °C的馏分。得无色透明油状液体, 称重并计算产率。产量4–5 g。

## 1.5 单因素实验设计

### 1.5.1 反应温度的影响

固定醇酸摩尔比为3.0、反应时间为50 min, 且不加任何带水剂, 通过控制反应温度分别为105、110、115、120、125 °C, 考察反应温度对酯收率的影响。

### 1.5.2 带水剂与酸摩尔比的影响

固定醇酸摩尔比为3.0、反应时间为50 min, 在上述优化温度下, 通过控制带水剂与酸摩尔比分别为0.00、0.10、0.20、0.40、0.80, 考察带水剂用量对酯收率的影响。

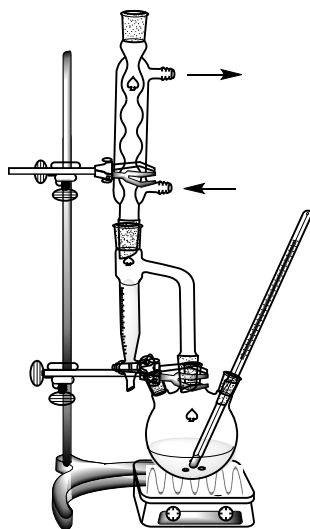


图3 酯化反应装置

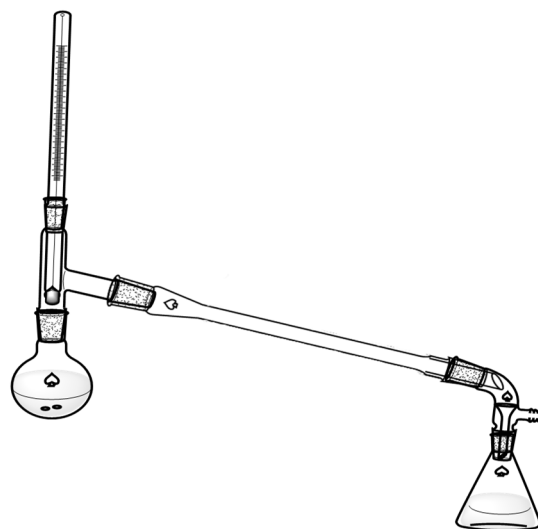


图4 蒸馏装置

### 1.5.3 反应时间的影响

固定醇酸摩尔比为3.0,在上述优化反应温度和最佳带水剂用量下,通过控制反应时间分别为30、40、50、60、70 min,考察反应时间对酯收率的影响。

### 1.5.4 醇酸摩尔比的影响

在上述优化的反应温度、最佳带水剂用量和最佳反应时间条件下,通过改变醇酸摩尔比分别为1.0、2.0、3.0、4.0、5.0,考察醇酸摩尔比对酯收率的影响。

## 1.6 产物的鉴定

### 1.6.1 产物的气相色谱测定

采用气相色谱对样品中组分进行分析。气相色谱条件:采用分流进样,柱前压为0.1 MPa,流速为 $1.2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,色谱柱温为 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,进样器温度为 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,检测器温度为 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,气相色谱的进样量为 $0.2\text{ }\mu\text{L}$ 。

### 1.6.2 产物的红外光谱测定

采用衰减全反射(ATR)附件测试产物的红外光谱。将液态草酸二丁酯涂抹在干燥洁净的样品台,确保样品完全覆盖透光区,然后在 $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ 间进行样品数据采集,得到纯产物的红外光谱图。

### 1.6.3 产物的核磁共振氢谱测定

取2–5 mg待测样品,以氘代氯仿( $\text{CDCl}_3$ )为溶剂进行溶解,在常温下进行 $^1\text{H}$  NMR测试,数据用MestRenova软件进行分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应温度对酯收率的影响

在 $n(\text{正丁醇}):n(\text{草酸})=3.0$ 、反应时间为50 min条件下,考察了反应温度对酯收率的影响,其结果如图5所示。反应温度从低到高对应的酯收率分别为17.01%、22.67%、29.90%、29.85%、30.25%。可以看出,当反应温度较低时收率偏低,这是因为此时草酸自催化活性不够,不利于反应的进行;而将反应温度控制在较高的 $115\text{--}125\text{ }^{\circ}\text{C}$ 内,酯收率可显著提升。若反应温度继续升高,酯收率却开始下降,同时产物的颜色加深。这是因为当反应温度过高时,副反应产物将增多,产品质量下降。

### 2.2 带水剂用量对酯收率的影响

在 $n(\text{正丁醇}):n(\text{草酸})=3.0$ 、反应时间为50 min、反应温度 $115\text{--}125\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内,考察了带水剂用

量对酯收率的影响,其结果如图6所示。酯收率分别为29.90%、31.68%、41.96%、32.42%、30.21%。酯收率先随着带水剂用量的增加而增加,当带水剂与草酸摩尔比为0.20时,酯收率最高。随后,酯收率不再随带水剂的用量增加而上升,反而有所下降。这是因为带水剂的作用是带出反应体系中的水分,一般带水剂适量够用即可,带水剂过多不但不能带出更多的水,反而会稀释体系中的原料浓度和降低反应体系的回流温度,从而使酯收率下降。

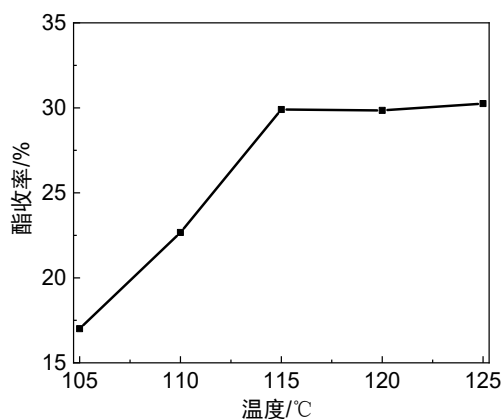


图5 反应温度对酯收率的影响

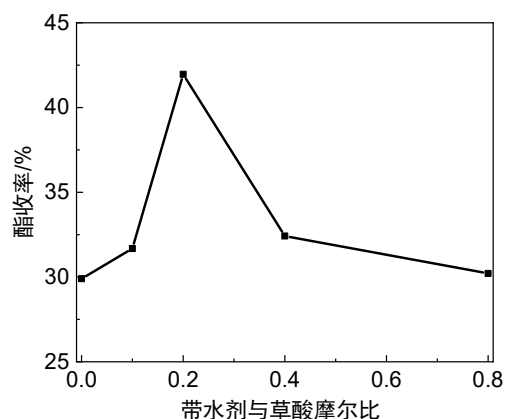


图6 带水剂用量对酯收率的影响

### 2.3 反应时间对酯收率的影响

在 $n(\text{正丁醇}):n(\text{草酸})=3.0$ 、反应温度115–125 °C、 $n(\text{环己烷}):n(\text{草酸})=0.20:1.0$ 下,考察了反应时间对酯收率的影响,其结果如图7所示。酯收率分别为28.27%、35.08%、42.07%、45.02%、31.65%。反应开始后的60 min内,收率有明显的上升,但随后曲线缓慢下降。其主要原因可能是由于随着反应时间的延长,不但使已生成的产物分解,也使副反应加剧,副产物变多,从而导致酯收率下降。因此应适当控制反应时间,较理想的反应时间为60 min。

### 2.4 醇酸摩尔比对酯收率的影响

醇酸摩尔比是影响酯收率的一个重要因素。从酯化反应方程式来看 $n(\text{正丁醇}):n(\text{草酸})$ 应为2.0,若要提高酯的转化率,正丁醇需过量。但正丁醇过量太多会增加后面分离的难度,同时也不能提高转化率。在温度为115–125 °C、 $n(\text{环己烷}):n(\text{草酸})=0.20:1.0$ 、反应时间为60 min条件下,考察了醇酸摩尔比对酯收率的影响,其结果如图8所示。

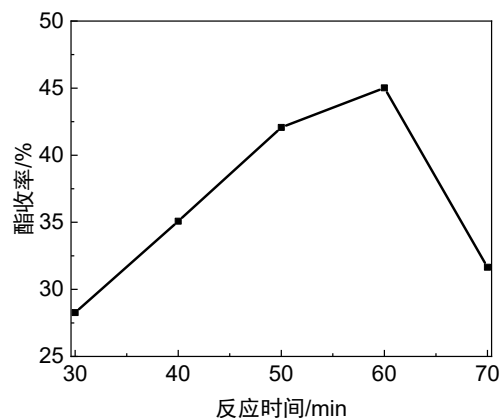


图7 反应时间对酯收率的影响

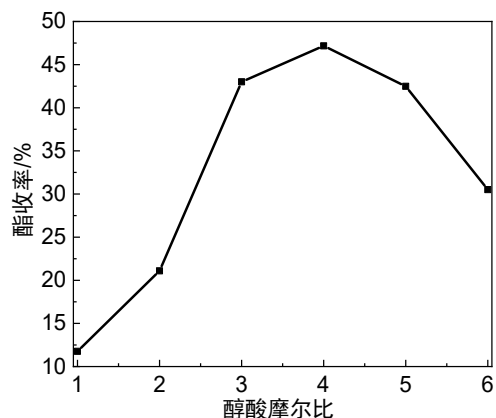


图8 醇酸摩尔比对酯收率的影响

当醇酸摩尔比从1.0到6.0时,酯收率分别为11.77%、21.09%、43.01%、47.17%、42.49%、30.51%。当醇酸摩尔比为2.0时,反应不完全,酯收率较低。随着醇酸摩尔比的增加,化学平衡向正方向进行,反应转化率不断升高。当醇酸摩尔比在4.0左右时,酯收率达到最高。随着醇酸摩尔比的继续增加,酯收率反而下降。这是由于当正丁醇过量太多时,草酸作自催化的含量下降,副反应增加。

## 2.5 产物的鉴定研究

图9为产物气相色谱分析图,从图中可以看出主要产物是草酸二丁酯,出峰时间为1.513 min。

对产物的结构进行红外光谱分析,结果如图10所示,2962  $\text{cm}^{-1}$ 为 $\text{CH}_3$ 的伸缩振动特征峰,2875  $\text{cm}^{-1}$ 为 $\text{CH}_2$ 的伸缩振动特征峰,1746  $\text{cm}^{-1}$ 为 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动特征峰,1466  $\text{cm}^{-1}$ 为 $\text{CH}_2$ 的反对称伸缩振动特征峰,1313  $\text{cm}^{-1}$ 处为 $\text{O}-\text{CH}_2$ 的弯曲振动特征峰,1173  $\text{cm}^{-1}$ 处为 $\text{O}=\text{C}-\text{O}$ 的反对称伸缩振动特征峰,932  $\text{cm}^{-1}$ 为丁酯特征峰,说明草酸自催化正丁醇发生酯化反应生成了草酸二丁酯。

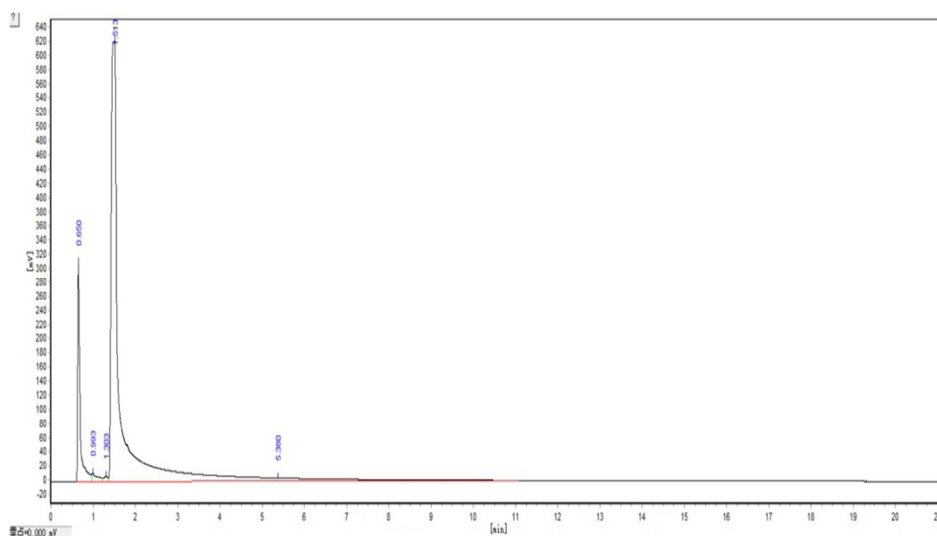


图9 草酸二丁酯气相色谱图

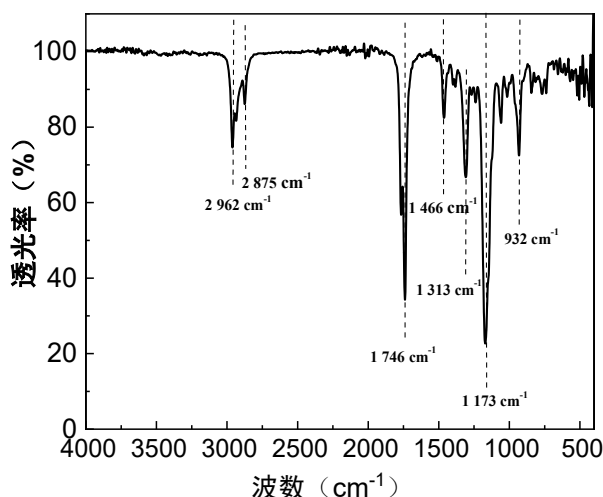


图10 草酸二丁酯红外吸收光谱图

图11为产物的核磁共振氢谱图。草酸二丁酯 $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  0.92 (t, 6H, H-1,2,3),  $\delta$  1.39 (m, 4H, H-4,5),  $\delta$  1.69 (m, 4H, H-6,7),  $\delta$  4.26 (t, 4H, H-8,9)。

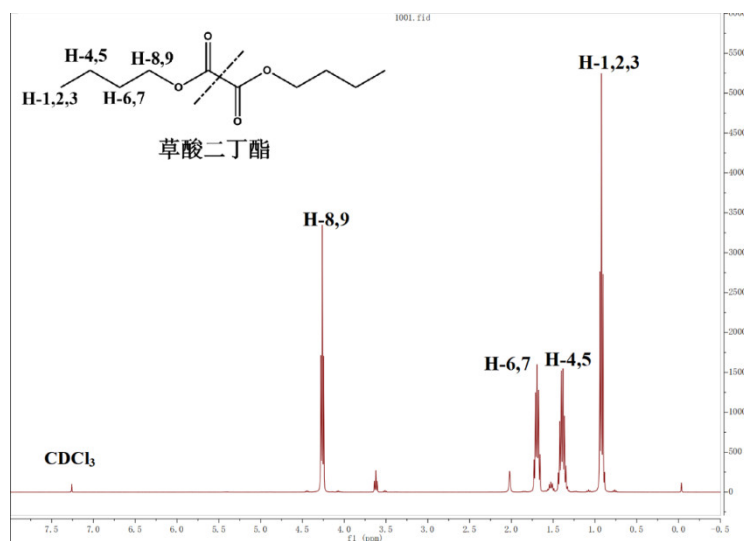


图11 草酸二丁酯核磁共振氢谱图

### 3 结语

以环己烷作带水剂并使用分水器,以草酸和正丁醇作原料,利用草酸的自催化作用来合成草酸二丁酯,得到了较优反应条件为:温度115–125 °C,  $n(\text{环己烷}):n(\text{草酸})=0.20$ ,回流反应60 min,正丁醇和草酸比值为4.0 (物质的量比),常压蒸馏,酯收率达47.17%。

### 4 创新性

- (1) 草酸自催化,不需要浓硫酸作催化剂,方案更为绿色、安全、经济;
- (2) 采用环己烷作为带水剂,分水器不断将水分出,产率明显提高;
- (3) 反应条件温和、反应时间短、后处理简单、实验重现性好。

**致谢:** 第三届全国大学生化学实验创新设计大赛“微瑞杯”华南赛区竞赛获奖作品。

### 参 考 文 献

- [1] 龚旌. 闽江学院学报, **2013**, 34 (5), 114.
- [2] 章爱华, 邓斌, 刘志雄, 李祥. 应用化工, **2009**, 38 (6), 792.
- [3] 刘文萍, 章爱华, 陈小原, 杨建平. 精细石油化工进展, **2009**, 10 (11), 28.
- [4] 蔡新安, 倪艳翔, 章慧芳, 黎康华, 李军, 杨晓波. 精细石油化工进展, **2008**, 9 (12), 27.
- [5] 章爱华, 邓斌, 刘文萍, 高柯. 应用化工, **2011**, 40 (3), 435.
- [6] 严超. 酯交换法制备草酸二丁酯[硕士学位论文]. 天津: 天津大学, 2018.
- [7] 汪朝阳, 李景宁. 大学化学, **2001**, 16 (2), 19.
- [8] 王文广. 应用化学基础实验. 北京: 文化发展出版社, 2014.
- [9] 陈志, 王敏, 葛淑萍, 林勇, 王胜. 工科基础化学实验汇编. 重庆: 重庆大学出版社, 2018.
- [10] 王清廉, 李瀛, 高坤, 许鹏飞, 曹小平. 有机化学实验. 北京: 高等教育出版社, 2017.
- [11] 李保芹. 石油化工设计, **2019**, 36 (4), 44.
- [12] Ashworth, I. W.; Bush, E.; Chan, L. C. *Org. Process Res. Dev.* **2012**, 16 (10), 1646.
- [13] Widell, R.; Karlsson, H. T. *Thermochim. Acta* **2006**, 447 (1), 57.
- [14] 俞善信, 文瑞明. 塑料助剂, **2014**, 5 (5), 11.
- [15] 梅允福, 班丽娜, 朱俊彪, 李煌斌. 广州化工, **2009**, 37 (8), 222.