

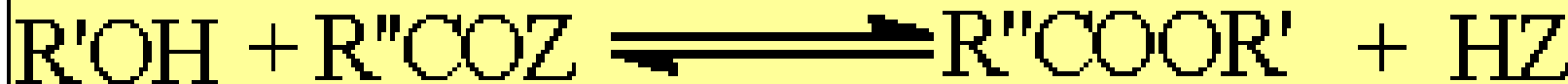


6-4 酯化反应

一. 酯化反应概述

n 酯化反应通常指醇或酚与含氧的酸类（包括有机酸和无机酸）作用生成酯和水的过程，也就是在醇或酚羟基的氧原子上引入酰基的过程，也称为O-酰化反应。

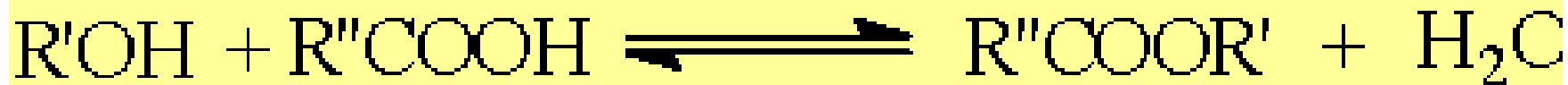
其通式如下：





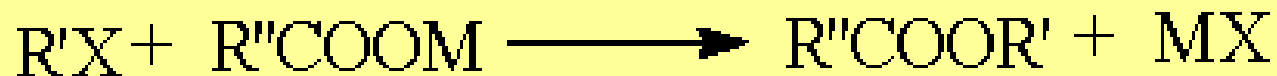
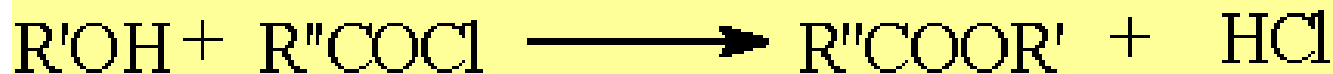
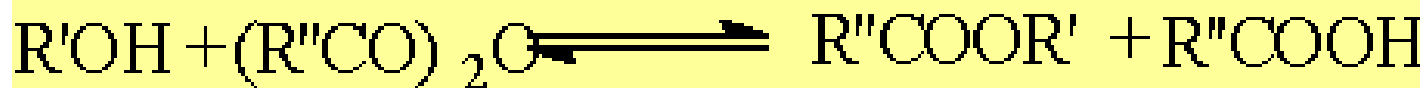
1. 酸和醇或酚直接酯化法

- n 酸和醇的直接酯化法是最常用的方法，具有原料易得的优点，这是一个可逆反应。



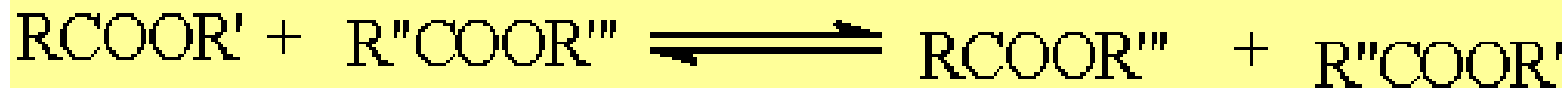
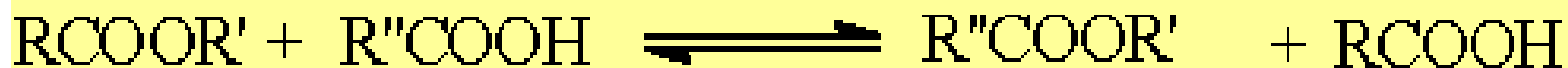
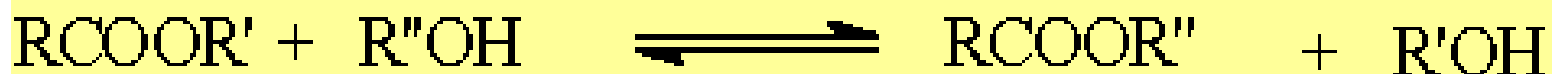
2. 酸的衍生物与醇的酯化

- n 酸的衍生物与醇的酯化主要包括醇与酰氯，醇与酸酐，醇与羧酸盐等的反应，方程式如下：



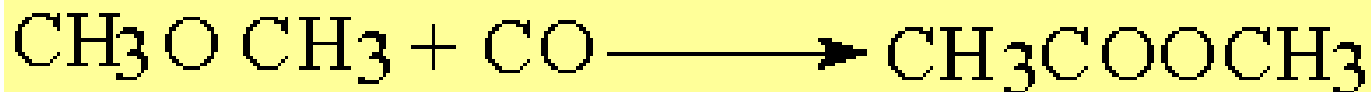
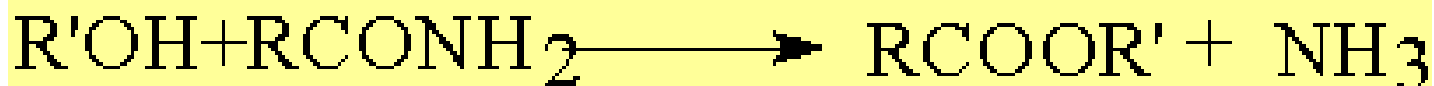
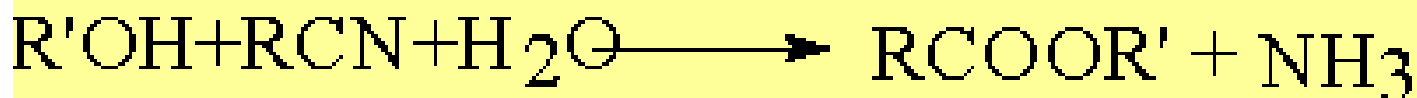
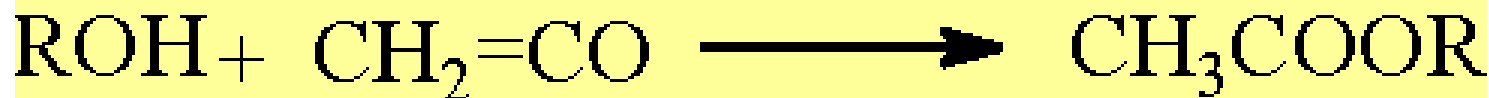
3. 酯交换反应

- n 酯交换反应主要包括酯与醇，酯与酸，酯与酯之间的交换反应，化学方程式如下：



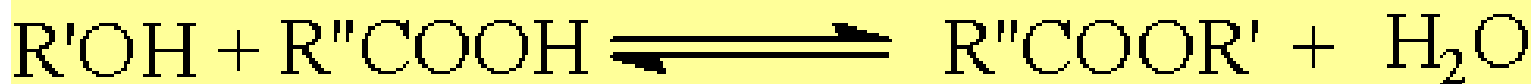
4. 其它

- n 酯化方法还包括烯酮与醇的酯化，腈的醇解，酰胺的醇解，醚与一氧化碳合成酯的反应。如：



二. 几种主要的酯化反应

n 1. 酸和醇或酚直接酯化法



n 上述反应的平衡点和酸、醇的性质有关。

$$K = \frac{[R''COOR'] [H_2O]}{[R''COOH] [R'OH]}$$



(1). 直接酯化法的影响因素:

n ①. 酸的结构

- n 脂肪族羧酸中烃基对酯基的影响，电子效应会影响羰基碳的亲电能力，空间位阻对反应速度也有很大的影响。
 - n 甲酸及其它直链羧酸与醇的酯化反应速度均较大，而具有侧链的羧酸酯化就很困难。
 - n 羧酸的脂肪链的取代基中有苯基时，酯化反应未受到明显影响；但苯基与烯键共轭时，则酯化反应受到抑制。
 - n 芳香族羧酸，一般比脂肪族羧酸酯化要困难得多，空间位阻的影响同样比电子效应大得多，而且更加明显。

表7-5-01 异丁醇与各种酸的酯化反应转化率、平衡常数（等摩尔配比，155°C）

序号	RCOOH	转化率/%		平衡常数
		1小时后	极限	
1	HCOOH	61.69	64.23	3.22
2	CH ₃ COOH	44.36	67.38	4.27
3	C ₂ H ₅ COOH	41.18	68.70	4.82
4	C ₃ H ₇ COOH	33.25	69.52	5.20
5	(CH ₃) ₂ CHCOOH	29.04	69.51	5.20
6	(CH ₃)C ₂ H ₅ CHCOOH	21.50	73.73	7.88
7	(CH ₃) ₃ CCOOH	8.28	72.65	7.06
8	(CH ₃) ₂ C ₂ H ₅ CCOOH	3.45	74.15	8.23
9	(C ₆ H ₅)CH ₂ COOH	48.82	73.87	7.99
10	(C ₆ H ₅)C ₂ H ₄ COOH	40.26	72.02	7.60
11	(C ₆ H ₅)CH=CHCOOH	11.55	74.61	8.63
12	C ₆ H ₅ COOH	8.62	72.57	7.00
13	p-(CH ₃)C ₆ H ₄ COOH	6.64	76.52	10.62



②醇或酚结构

- n 伯醇的酯化反应速度最快，仲醇较慢，叔醇最慢。
 - n 伯醇中又以**甲醇**最快。
 - n 丙烯醇虽也是伯醇，但因氧原子上的未共享电子与分子中的不饱和双键间存在着共轭效应，因而氧原子的亲核性有所减弱，所以其酯化速度就较碳原子数相同的饱和丙醇为慢。
- n 苯甲醇由于存在苯基，酯化速度受到影响。
- n **叔醇在反应中极易与质子作用发生消除反应脱水生成烯烃，而得不到酯。叔醇的酯化一般采用酸酐和酰氯。**

表7-5-02 乙酸与各种醇的酯化反应转化率、平衡常数

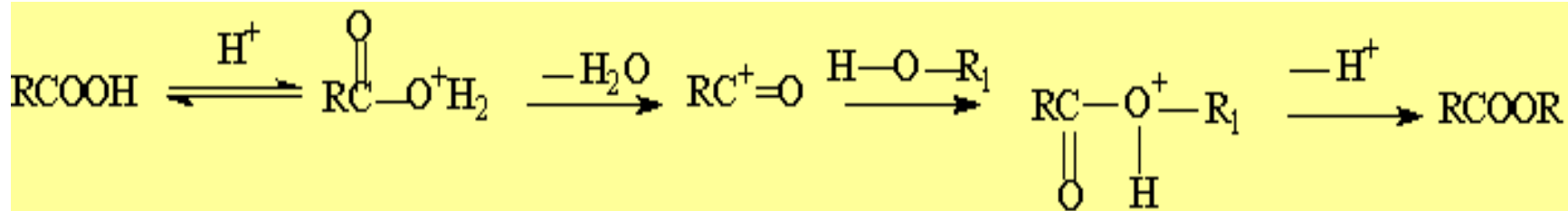
序号	ROH	转化率/%		平衡常数
		1小时后	极限	
1	CH ₃ OH	55.59	69.59	5.24
2	C ₂ H ₅ OH	46.95	66.57	3.96
3	C ₃ H ₇ OH	46.92	66.85	4.07
4	C ₄ H ₉ OH	46.85	67.30	4.24
5	CH ₂ =CHCH ₂ OH	35.72	59.41	2.18
6	C ₆ H ₅ CH ₂ OH	38.64	60.75	2.39
7	(CH ₃) ₂ CHOH	26.53	60.52	2.35
8	(CH ₃)(C ₂ H ₅)CHOH	22.59	59.28	2.12
9	(C ₂ H ₅) ₂ CHOH	16.93	58.66	2.01
10	(CH ₃)(C ₆ H ₁₃)CHOH	21.19	62.03	2.67
11	(CH ₂ =CHCH ₂) ₂ CHOH	10.31	50.12	1.01
12	(CH ₃) ₃ COH	1.43	6.59	0.0049

③ 催化剂

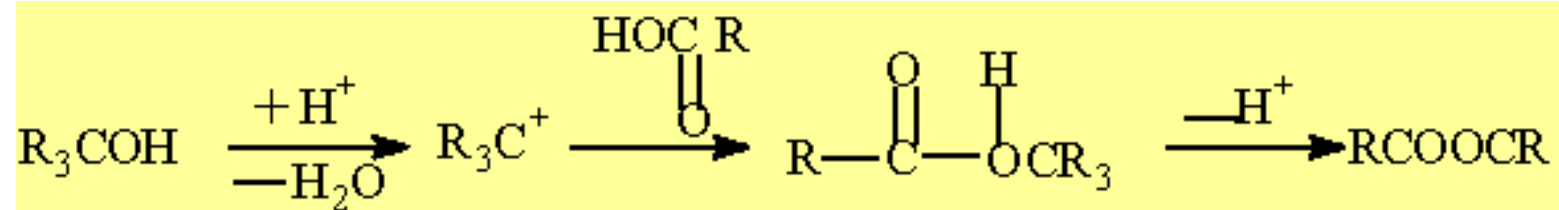
n 强酸催化剂可以降低反应的活化能从而加速反应的进行。

强酸催化剂存在下的酯化反应依醇的结构可有酰氧键断裂（伯、仲醇）和烷氧断裂（叔醇）两种机理。

n 酰氧键断裂机理



n 烷氧键断裂机理



n 浓硫酸催化剂

- n 酸性强，吸水性好，性质稳定，催化效果好等优点，
- n 缺点是具有氧化性，会导致磺化等副反应，一般温度低于100℃，用量约为羧酸量的1/3~1/5。碳链较长，分子量较大的羧酸和醇的酯化反应不宜用硫酸作催化剂。

n 干燥氯化氢

- n 酸性强，无氧化性和挥发易于除去的优点，
- n 缺点主要是腐蚀性强，操作复杂。
- n 适用于含羟基化合物的酯化，亦常用于氨基酸的酯化。

n 对甲苯磺酸

n 优点：无氧化性，碳化作用亦较浓硫酸弱，工艺较简单，惟独价格较高。可用于温度较高和浓硫酸不能使用的场合。

n 三氟乙酸酐适于空间位阻较大的羧酸和醇的酯化。

n 二环己基碳二亚胺（简称DCC）具有分离简单，可以回收利用，以及反应常在室温下进行的优点，是较新型的催化剂。

④平衡转化率

n 酸和醇的直接酯化法是可逆反应，其平衡常数K为：

$$K = \frac{[R''COOR'] [H_2O]}{[R''COOH] [R'OH]}$$

n 从K式可知，如果把水的浓度降低，则酯的浓度就会增高，酸和醇的浓度就会相应地降低来维持K为常数。因此酯化反应要把缩合所形成的水不断除去，以提高酯的产率。



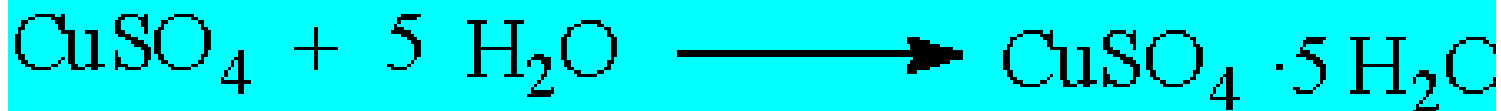
除去水的方法

- n (1) 物理方法。可用**恒沸蒸馏法**，即在反应系统（酸、醇、催化剂）中加入和水不相混溶的溶剂，如苯、甲苯、二甲苯、氯仿、四氯化碳等，进行蒸馏。
- n 例如，有乙醇参与的酯化反应，苯、乙醇和水可形成三组分最低共沸液，沸点为**64.8°C**，馏液分为两层，上层为苯-乙醇层，可使其回到反应器中，下层为水-乙醇层，可不断除去。蒸馏到不再有水生成，酯化即告结束。



n (2) 化学除水方法

n 可以用无水盐类，如硫酸铜，它能同水化合成水合晶体：



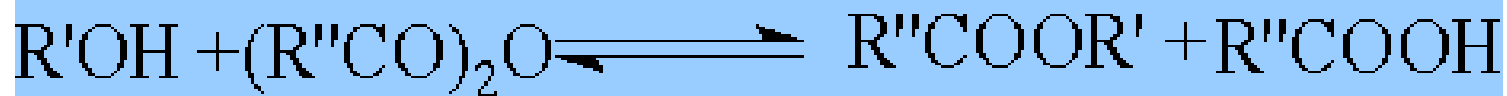
n 对于易挥发的酯，如甲酸甲酯、乙酸甲酯，甲酸乙酯等酯的沸点比反应所用的醇的沸点更低，因此可以全部从反应混合物中蒸出，而剩余的是醇和水。

2. 酸的衍生物与醇的酯化

n 将酸转变为它们的衍生物再与醇缩合，这时除了酯外，放出的小分子不是水而是其它化合物。

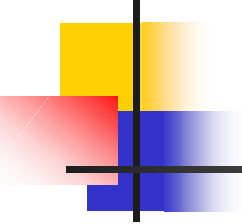
n 酸的衍生物主要是指酸酐、酰氯、羧酸的盐。

n (1) 酸酐与醇或酚的反应



n 酸酐为较强的酰化剂，适用于直接酯化法难以反应的酚羟基或空间位阻较大的羟基化合物。

n 常用的酸酐是乙酸酐，反应常加入少量酸性或碱性催化剂来加速反应，如硫酸、高氯酸、吡啶等。

- 
- n 强酸的催化作用可能是氢质子首先与酸酐生成酰化能力较强的酰基正离子:

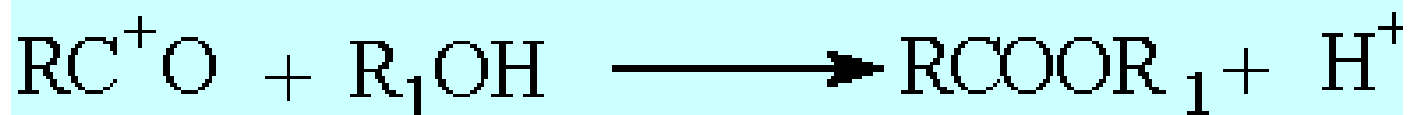


表7-5-03 乙酸酐与各种醇的酯化反应速度常数

ROH	反应速度常数	相对速度 (以CH ₃ OH为100)
CH ₃ OH	0.1053	100
CH ₃ CH ₂ OH	0.0505	47.9
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	0.0480	45.6
n-CH ₃ -(CH ₂) ₅ -CH ₂ OH	0.0393	37.3
n-CH ₃ -(CH ₂) ₁₆ -CHOH	0.0245	23.2
CH=CH-CH ₂ OH	0.0287	27.2
C ₆ H ₅ -CHOH	0.0280	26.6
(CH ₃) ₂ -CHOH	0.0148	14.1
(CH ₃) ₃ -COH	0.00091	0.8

伯醇>仲醇>叔醇

(2). 酰氯与醇或酚的反应

- n 酰氯与醇或酚的反应得到酯和氯化氢。



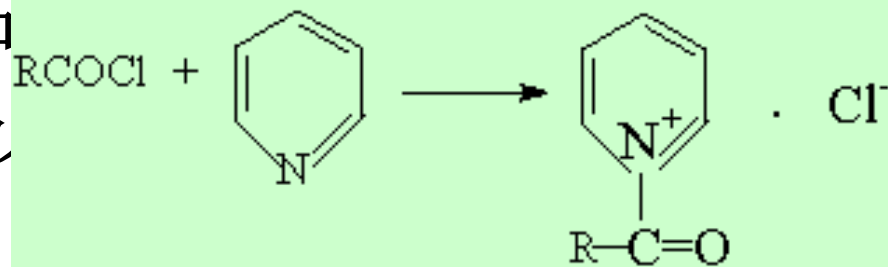
- n 这是一个不可逆反应，酰氯的酯化极易进行，其酰化能力大于酸酐；
- n 反应生成的氯化氢较易除去。

n 脂肪族酰氯活性较高,对水敏感,特别是低级脂肪酰氯,遇水极易分解,如用溶剂,可用非水溶剂,如苯、二氯甲烷等。

n 芳香族酰氯活泼性较次,对水不敏感。

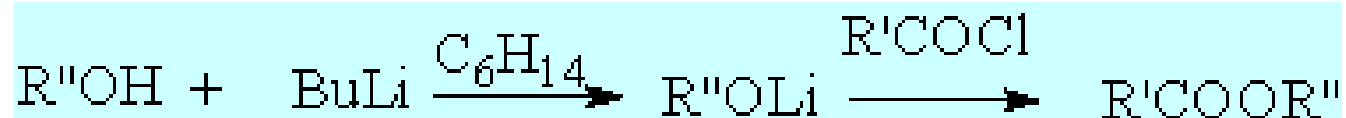
n (1)在碱的水溶液中进行,称为Schotten-Baumann reaction.

n (2)用吡啶代替碱的水溶液。生成的氯化氢,还可使酰氯活化



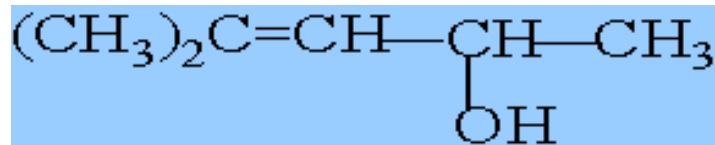
n 对于特别敏感的醇，还可将它转化为醇锂，再和酰氯反应，

如：



n 用适量的吡啶，而用己烷为溶剂，使形成的吡啶盐酸盐立即沉淀

（吡啶盐酸盐留在溶液中，能使



之类的醇失水成为双烯)

方法改进 (因为酰氯化反应生成腐蚀性的HCl和SO₂)

n ① 酰氯化DMF(二甲基甲酰胺)改进法

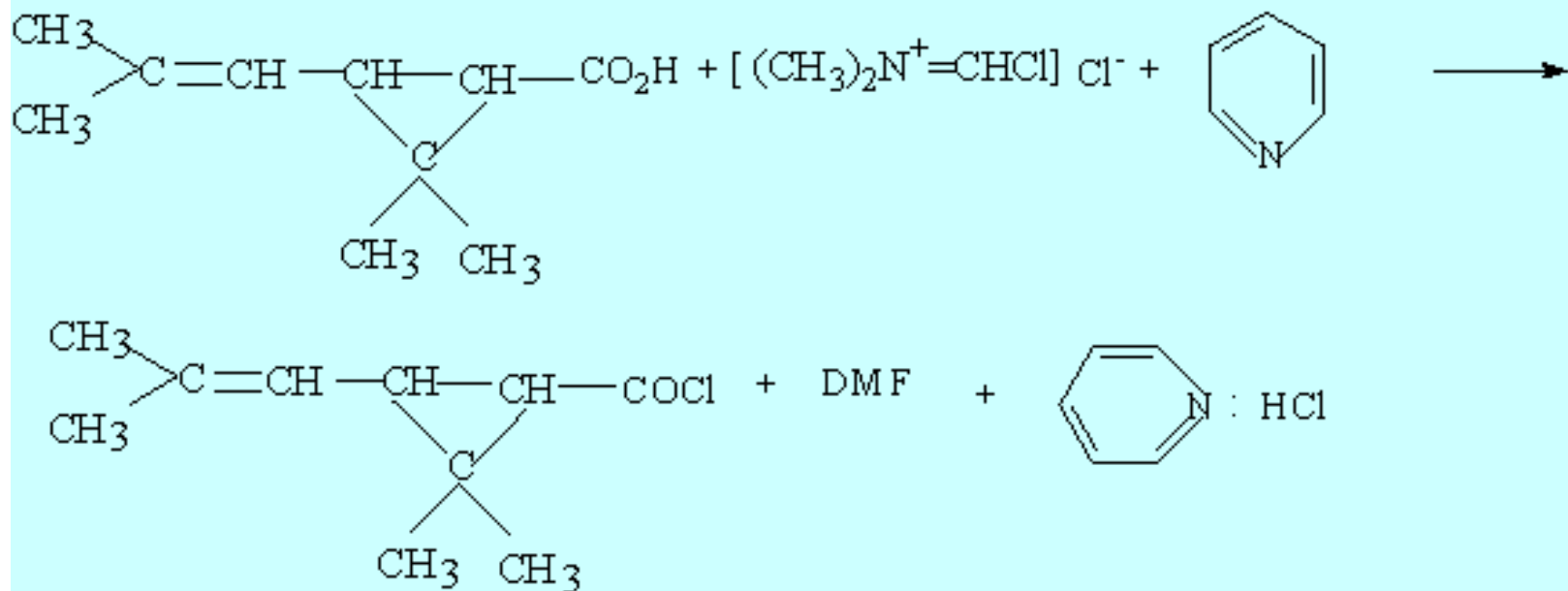
主要是以DMF吸收SO₂，反应中间体不必分离，生成的HCl和吡啶结合形成盐酸盐。反应在室温下进行，工艺简单、周期短、收率亦高。但DMF和吡啶的回收较困难。

以胺菊酯的合成为例：



n 二氧化硫吸收于过量的DMF中。

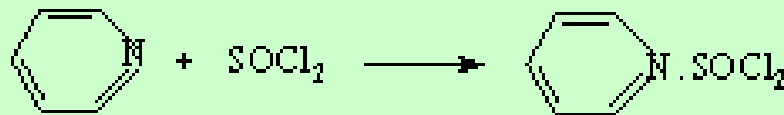
酰氯化反应:



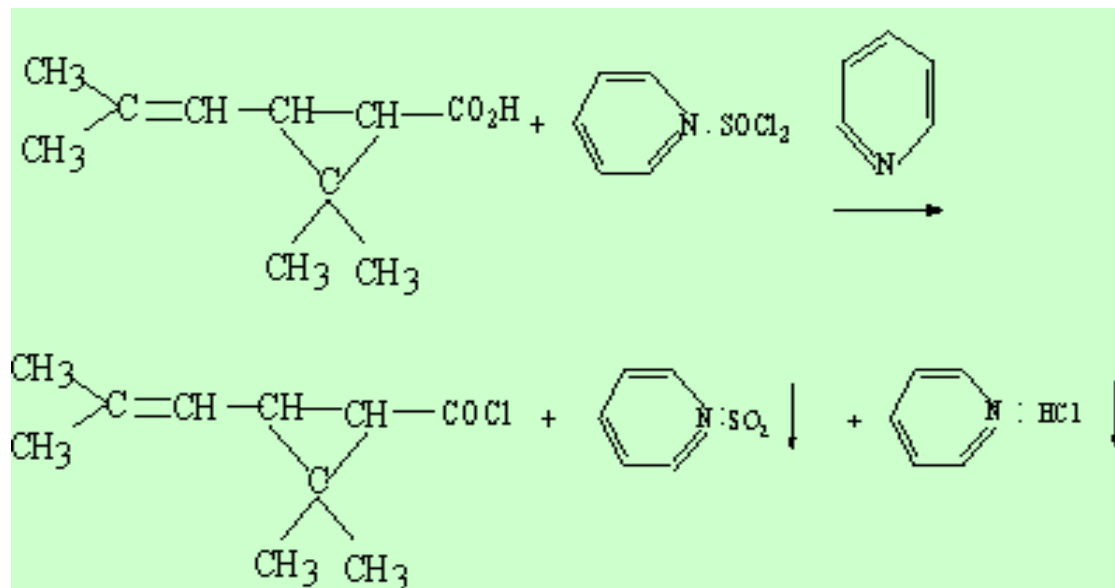
②酰氯化吡啶改进法

- n 反应首先是使用过量的吡啶与 SOCl_2 在低温下成盐，继而酰氯化，再成酯，以胺菊酯合成为例：

成盐反应：



酰氯化反应：



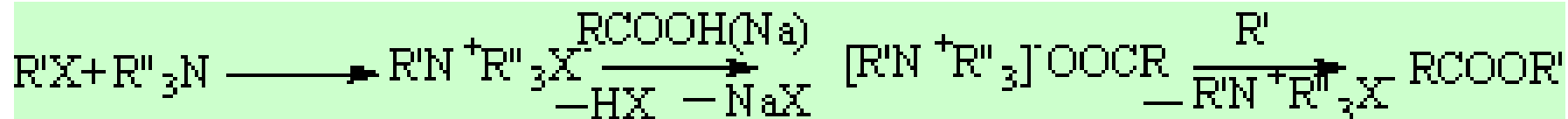
(3). 羧酸盐与卤化物酯化法

- n 羧酸盐（一般指钠盐或钾盐）可与活泼的氯化物（或苄卤）反应生成酯。



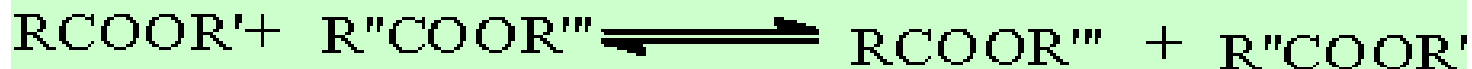
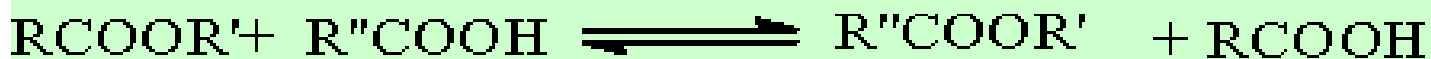
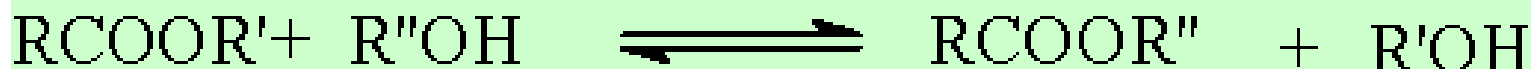
反应通常在乙醇、丙酮等有机溶剂中进行，为了使羧酸盐溶解，宜使用含水溶剂，有时也使用相转移催化剂，例如叔胺或季铵盐等。

其催化过程如下：

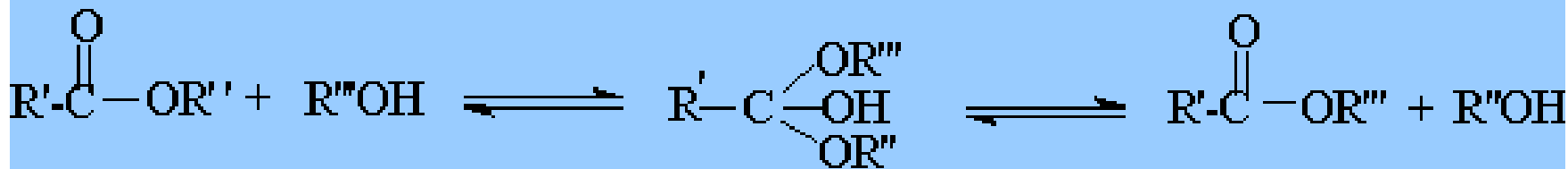


3. 酯交换反应

n 酯交换反应包括醇解、酸解、酯交换三种：



n 这三种类型**都是可逆反应**，其中酯互换反应并不常用，而醇解是应用最多的。其平衡反应式如下：

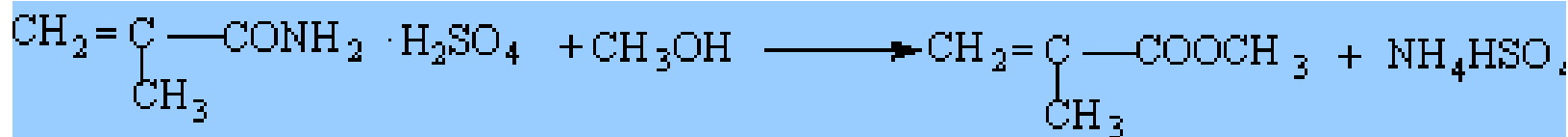
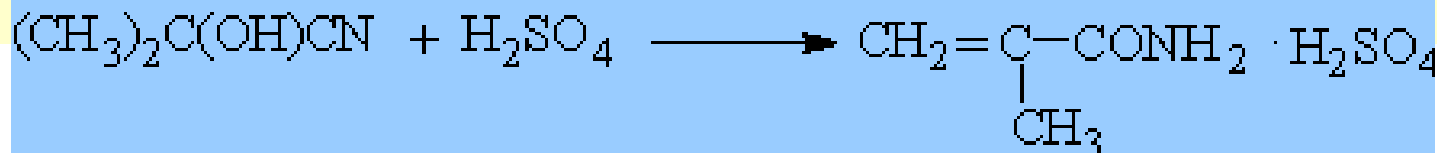


- n 一般是把酯分子中的伯醇基由另一高沸点的伯醇基所替代，甚至可以由仲醇基所替代。
 - n 伯醇最易反应，仲醇次之。
- n 反应的平衡是通过不断的将生成的醇蒸出而实现的。
- n 反应在酸或碱催化作用下均可进行，而以碱用的较多。
 - n 由于酯交换的醇解在酸性或碱性条件下均易发生，因此，其它醇的酯，不宜在乙醇中重结晶，或用乙醇为溶剂进行反应如氢化等，特别是用骨架镍催化剂的氢化，因为骨架镍催化剂中可能有微量的碱。

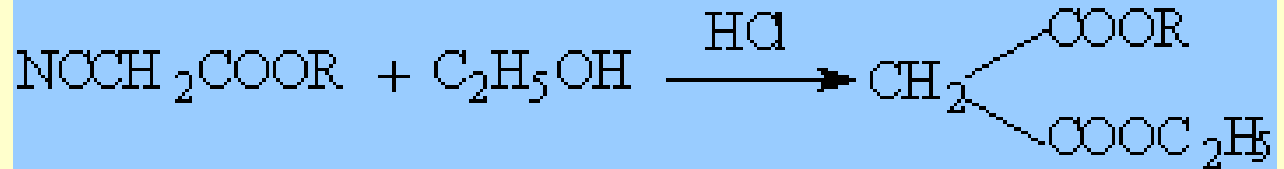
n 在硫酸或氯化氢的作用下，腈与醇也可发生醇解。

n 优点：腈可以**直接转变为酯**，而不必先制成羧酸。工业上利用此法大量生产甲基丙烯酸甲酯，供制备有机玻璃用。

n 丙酮与氰化钠反应生成丙酮氰醇，再在100℃下用浓硫酸反应，生成相应的甲基丙烯酰胺硫酸盐，然后在90℃与甲醇反应生成相应的甲基丙烯酸甲酯：

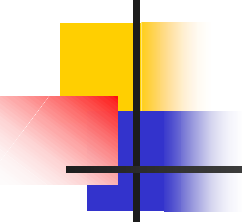


n 腈的醇解还经常用于合成**多官能团的酯**，例如丙二酸酯、氨基酸酯、酮酸酯等，都可通过相应的腈经醇解来制取，如用 α -氰乙酸酯合成丙二酸酯：



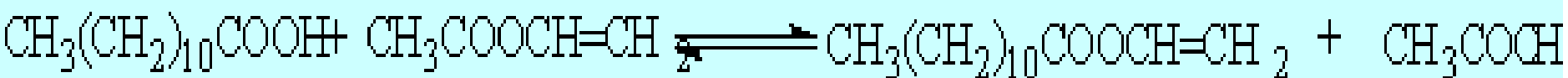
n **酸解**：是通过酯与羧酸的交换反应合成另一种酯，虽然其反应不如醇解普遍，但这种方法特别适用于**合成二元酸单酯及羧酸乙烯酯等**。

n 酸解反应与其它可逆反应相似，为了获得较高的转化率，必须使一种原料超过理论量，或者使反应生成物不断地分离出来。



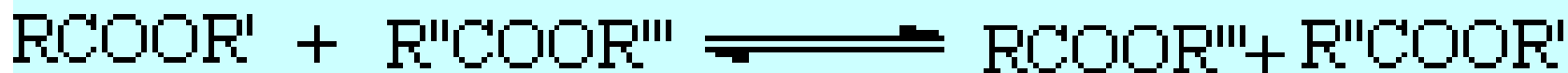
n 乙酸乙烯酯及乙酸丙烯酯都是容易得到的原料，通过酸解反应，可以合成多种羧酸乙烯酯或羧酸丙烯酯。

n 例如在催化剂乙酸汞及浓硫酸存在下，乙酸乙烯酯与十二酸加热回流，即酸解成十二酸乙烯酯：



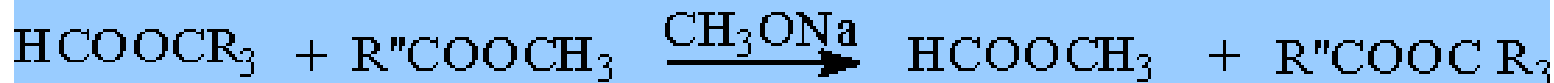
酯交换法

- n 酯交换法的应用较少，是通过两种不同的酯之间进行交换反应，生成两种新酯的反应，该法成本较高。当有些酯不能采用直接酯化法或其它酰化方法来制备时，可采用此法：



- n 此反应完成的先决条件是在反应生成的酯中至少有一种酯的沸点要比另一种酯的沸点低得多，这样在反应过程中，就能不断蒸出沸点较低的生成的酯，同时获得另一种生成的酯。

- n 例如对于其它方法不易制得的叔醇的酯，可先制成甲酸的叔醇酯，再和指定羧酸的甲酯进行反应：



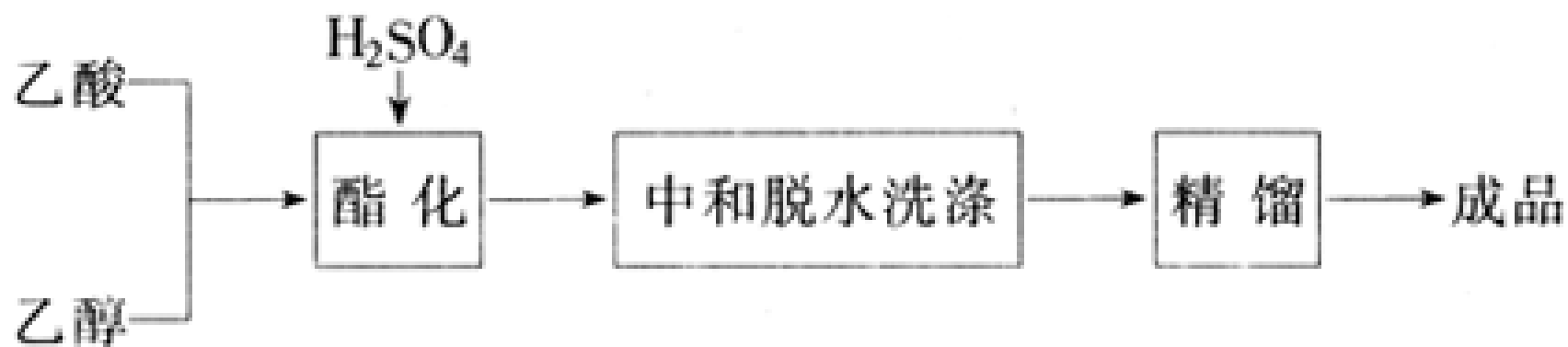


三. 酯化反应工艺——连续酯化工艺

n 乙酸乙酯的生产

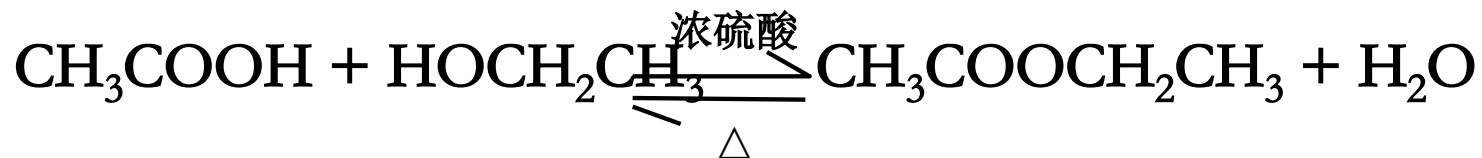
- n 用途：是重要的**香料添加剂**，可用作调香的组分，还可用作特殊改性酒精的香味萃取剂。
- n 工业溶剂，可用于硝酸纤维、乙基纤维、氯化橡胶和乙烯基树脂、乙酸纤维素酯、纤维素乙酯丁酯和合成橡胶，也可用于复印机用液体硝基纤维墨水。可用作粘接剂的溶剂，喷漆的稀释剂等。

思路

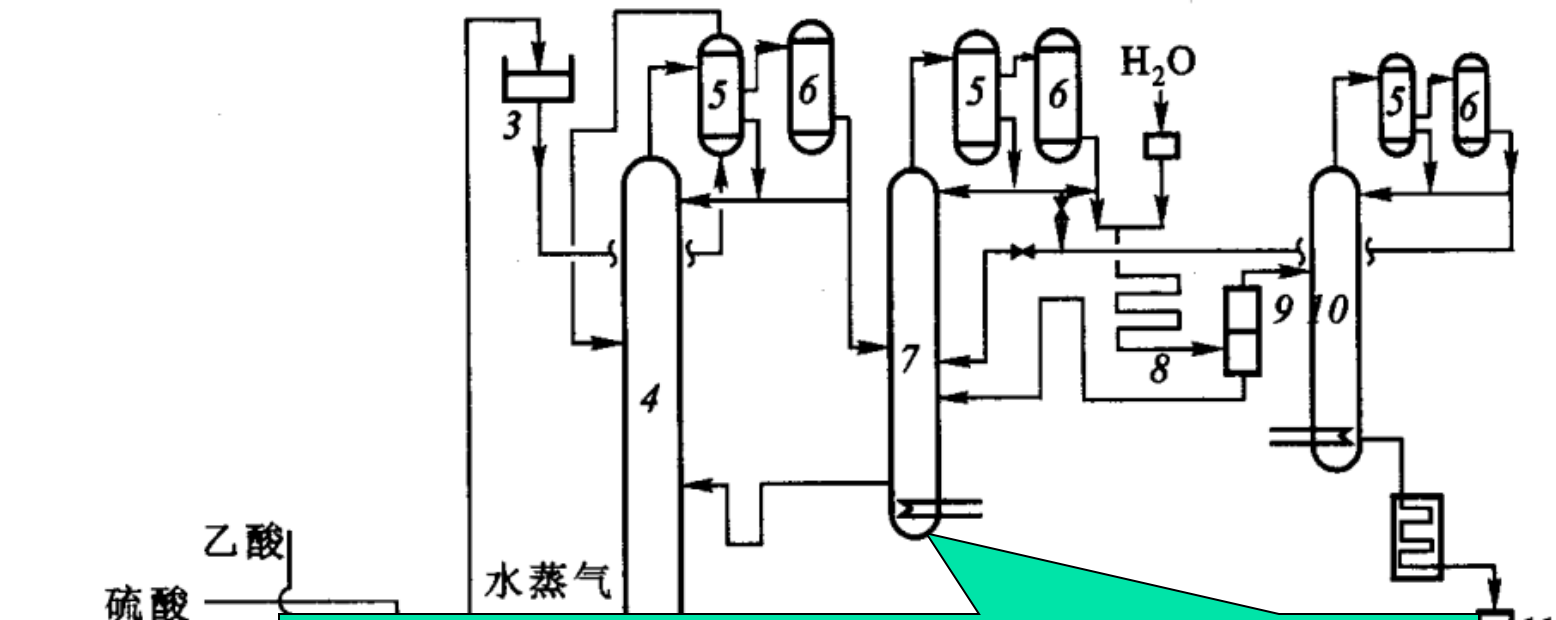
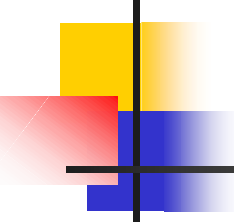


原理

在浓硫酸催化下，乙酸和乙醇生成乙酸乙酯：



该反应经历了加成-消去的过程。质子活化的羰基被亲核的醇进攻发生加成，在酸作用下脱水成酯。酯化反应是可逆反应，为了提高酯的产量，为使平衡向生成酯的方向移动，常常使反应物之一过量，或将生成物从反应体系中及时分离出去（将乙酸乙酯及时蒸出或将水吸收）。



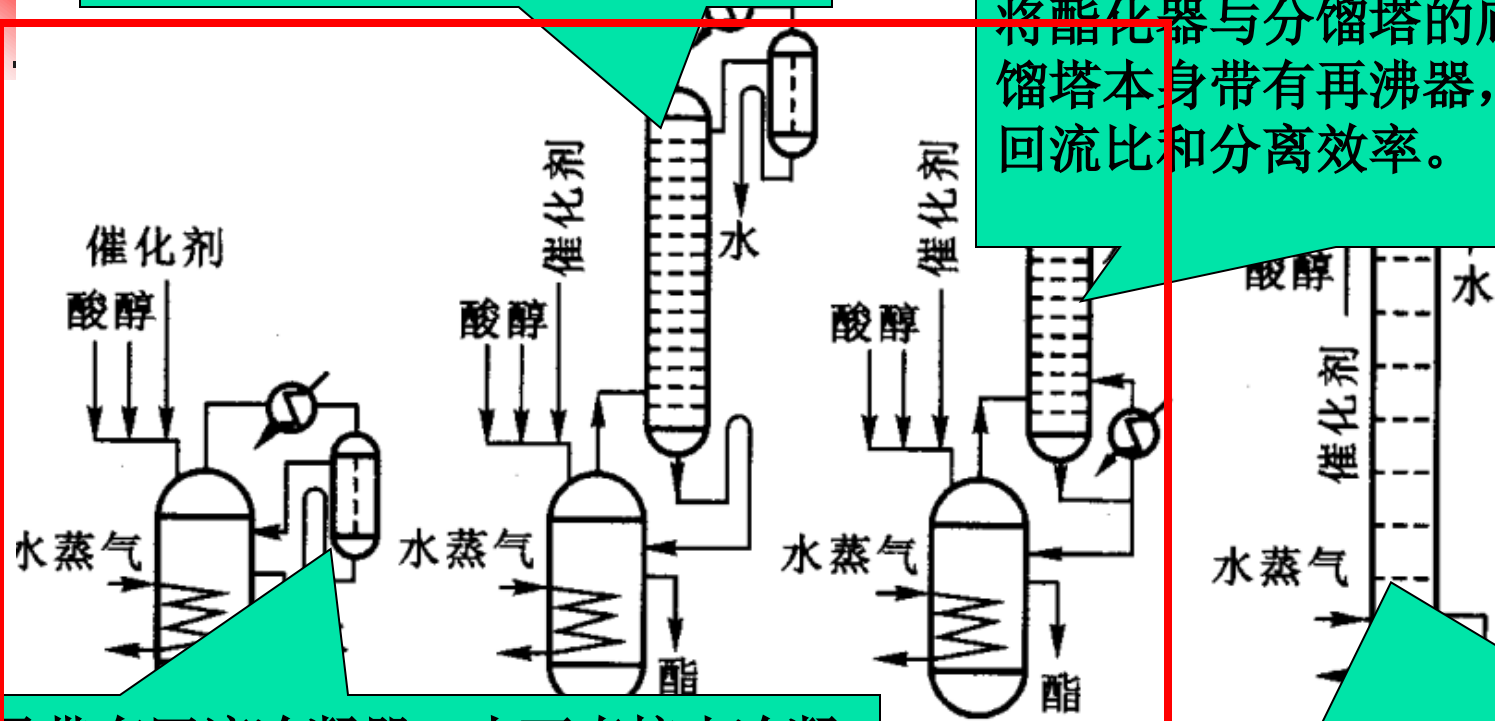
塔顶逸出的蒸气通过分凝器，部分凝液回流入酯化反应塔，其余的凝液与全凝器凝液合并后进入酯蒸出塔，此塔底部间接加热，塔顶蒸出的是含酯83%、醇9%及水8%的三元共沸物，顶温为70℃。

乙酸与硫酸及过量乙醇在混合器内搅拌均匀，用泵输送到高位槽

1. 酯化反应塔; 2. 回流分凝器; 3. 全凝器; 4. 酯蒸出塔; 5. 混合盘管; 6. 分离器; 7. 酯干燥塔; 8. 产品贮槽

带有蒸馏柱，可较好地由共沸混合物中分离出生成水

将酯化器与分馏塔的底部连接，分馏塔本身带有再沸器，大大提高了回流比和分离效率。



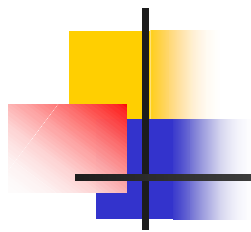
只带有回流冷凝器，水可直接在冷凝器底部分出，而与水不互溶的原料流入反应器中。

每一层塔盘可看作一个反应单元，催化剂及高沸点原料（一般是羧酸），由塔顶送入，另一种原料则严格地按原料的挥发度在尽可能高的塔层送入。液体及蒸气逆向流动。

(a)带回流冷凝器

(c)带分馏塔

沸点低、中、高的不同情况



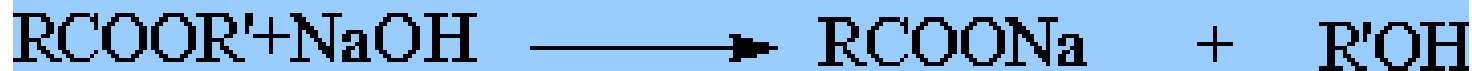
四. 酯化反应的分析

n 1. 定性分析

定性分析主要有两种：

(1). 皂化反应

n 酯类经碱性水解生成羧酸盐及醇（或酚），再分别检验此二产物就可推知原来酯的结构：





n (2). 异羟肟酸铁（酰胺铁）试验

酯基与羟胺作用生成羟肟酸，后者经酸化后与FeCl₃作用生成红色或紫色的可溶性络盐。如：



n 羧酸、酸酐、酰卤、酰胺均有干扰。此法一般可用作检验R-CO基之用。

2. 定量分析

n 定量分析主要有**化学分析法和仪器分析法**。

化学分析法指皂化当量的测定，用过量的0.1N或0.5N的KOH（或NaOH）溶液与样品 0.5~1.5克作用（回流约0.5小时），用酚酞，以标准酸滴定过剩的碱，可求出皂化当量：

$$\text{皂化当量} = m / [(V_B - V_S)c(\text{HCl})]$$

$$\text{皂化当量} \times \text{酯基数目} = \text{酯的分子量}$$

m——待测样品的重量

V_B ——滴定所用总的KOH(或NaOH)体积数(ml)

V_S ——滴定所用标准酸的体积数(ml)

NHCl——标准酸的浓度

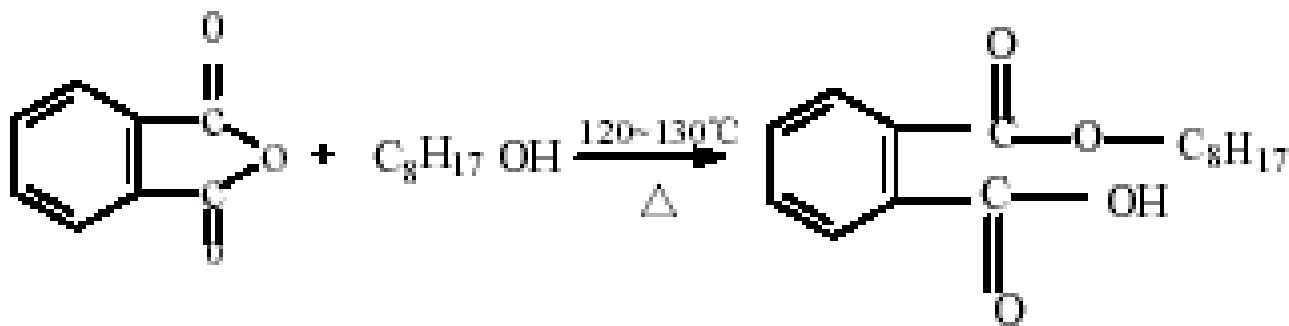
五. 酯化反应工业实例——非酸性催化剂生产DOP

n **DOP**（邻苯二甲酸二辛酯）是目前广泛应用的一类**主增塑剂**。

n 它具有色浅、低毒，多品种、电性能好，挥发性小，耐低温等特点，具有比较全面的性能，其生产量约占增塑剂总产量的80%左右。在我国DOP占增塑剂总量的45%。

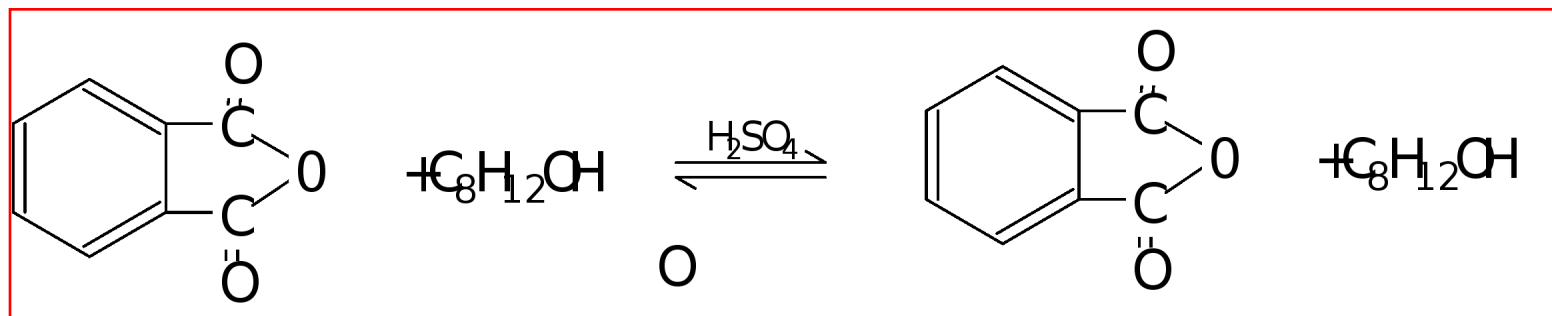
n **应用**：**PVC**，各种软质制品的加工，如薄膜、薄板、人造革、电缆和模塑制品等。由于一般软质**PVC**制品需加增塑30%~40%，增塑剂工业与聚氯乙烯工业是相互依存的，它们的发展是同步的。

n 第一步：苯酐和辛酯反应生成邻苯二甲酸单辛酯，以下式表示：



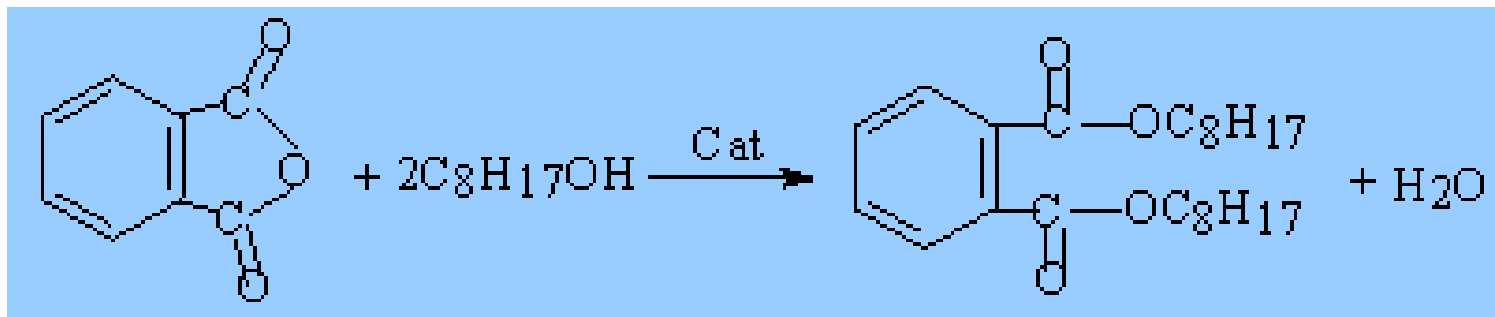
反应不需要在催化剂作用下即可进行，温度在 $120\sim 130^{\circ}C$ 时反应可以基本完成

- n 第二步：邻苯二甲酸单辛酯和辛醇反应生成邻苯二甲酸二辛酯和水以下式表示



此步反应需要在Cat 作用下进行，反应液温度在145~150℃在减压条件下，可以基本完成。

酯化反应的总反应式为：



此反应为一**可逆反应**，为使反应尽快向形成酯的方向进行必须将反应过程中生成的水迅速从反应体系中移出（移除水比移除酯来的容易，且有利于提高原料苯酐利用率）



催化剂选择

- n 酸性催化剂主要有浓硫酸、对苯磺酸等。
 - n 酸性催化剂对工业应用产生许多不利因素：如硫酸脱水、醚化等副反应。致使生产工艺复杂。原材料消耗增加。而且。设备腐蚀严重。产品质量不稳定。
- n 钛酸四丁酯或钛酸四异丙酯是目前应用较多的非酸催化剂

.

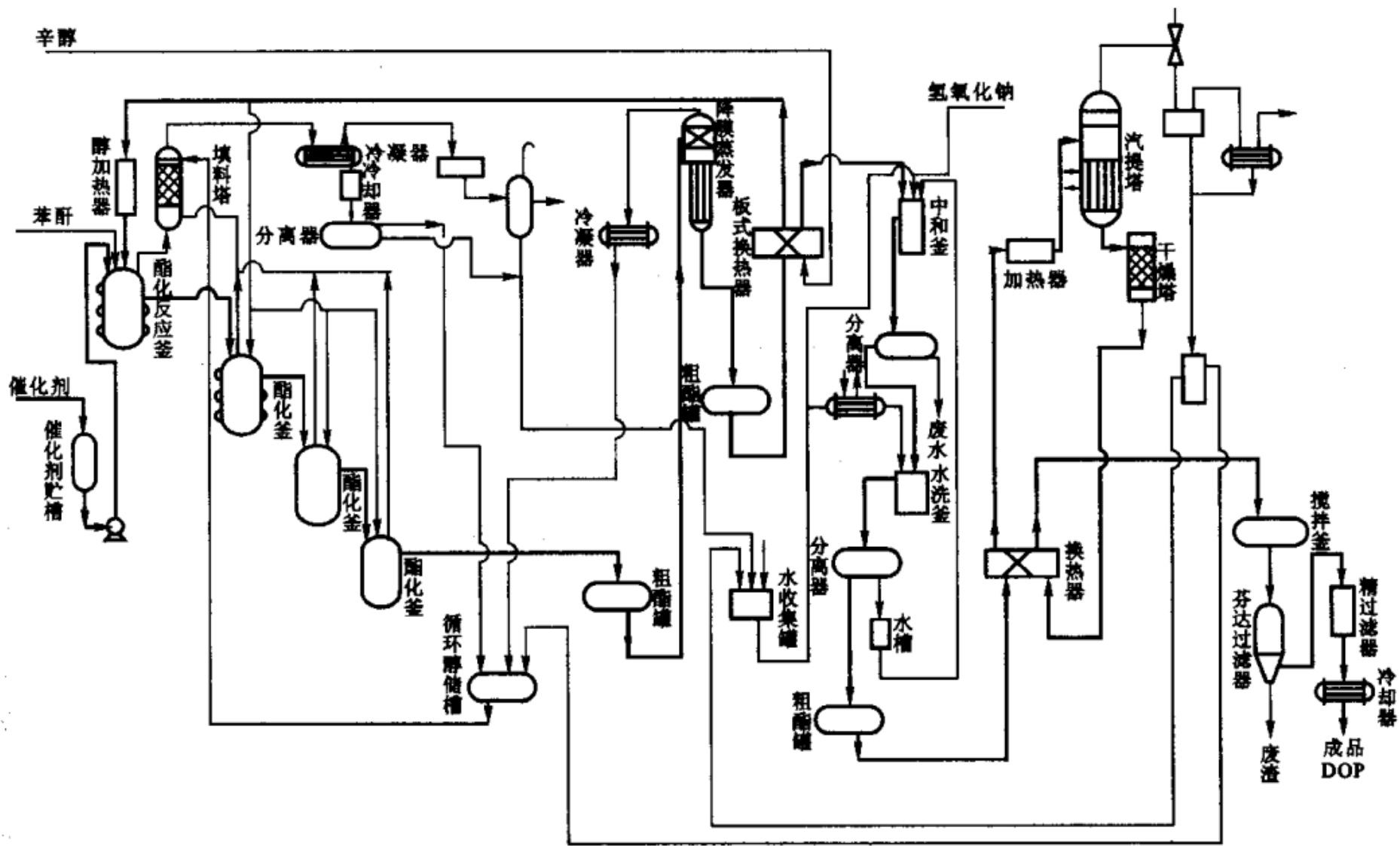


图 7-5-04 非酸性催化剂生产 DOP 生产流程图

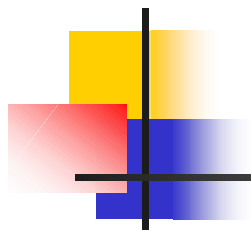
n 将苯酐自管外网送到酯化反应釜。辛醇经板式换热器与来自降膜蒸发器的粗酯换热，再经醇加热器被加热到稍低于沸点后进入酯化反应釜，存于催化剂槽的催化剂经计量泵进入酯化反应釜。从酯化反应釜中溢流出的物料依次进入另外三个酯化釜继续酯化。

各酯化釜中的水与醇形成共沸物，离开反应釜后一起进入填料塔，其中一部分醇流回酯化反应釜中，另一部分出塔经冷凝器及冷却器进入分离器。在分离器中醇水分离，水从底部去中和工艺的水收集罐，醇从上部溢流至循环醇储槽，经泵打回填料塔作回流液。

将粗酯罐的粗酯打入降膜蒸发器中，在真空条件下连续脱醇。醇从顶部排除、经冷凝后进入醇收集槽，重复使用；粗酯依次收集在粗酯罐中，送到板式换热器与来自原料罐区的辛醇进行换热，再去中和釜，与氢氧化钠水溶液中和，然后进入分离器中，分离出的废水由罐底排出送污水处理装置，分离出的有机相溢流至水洗釜，注入脱盐水进行水洗。混合液溢流至分离器中，分离出的水相进入水槽，酯相流到粗酯罐中。

将粗酯从罐用泵抽出经换热器、加热器加热后去汽提塔，进行真空汽提。从塔底流出经干燥塔在高真空下进一步提纯，经热交换后进入搅拌釜。在此与活性炭混合后，送到芬达过滤器进行粗过滤，滤液再进入精过滤器进行精过滤。滤液经冷却后送至产品罐。滤渣作为燃料烧掉。

该装置可根据原料醇的不同而切换生产DOP、DINP（邻苯二甲酸二异壬酯）、DIDP（邻苯二甲酸二异癸酯）。也可通过改变某些工艺操作条件而生产通用级、电气级、食品级和医药级DOP。





n

分馏过程分析液体开始沸腾时，大量混合物蒸气上升。在充有填料的分馏柱中（或有向内突出的阻隔物），蒸气发生冷凝，冷凝液滴下落；下落过程中与继续上升的蒸气接触并发生热交换，并在较低的温度下再度气化，此蒸气中低沸点组分含量多于冷凝液滴中。在分馏柱中这样的气化-冷凝反复进行，如蒸馏曲线所示，最后得到单一的低沸点组分。在分馏柱中，每一次完整的气化-冷凝过程视为具有一个理论塔板。塔板数越多，分馏柱的分离效果越好。

n 凡添加到聚合物体系中能使聚合物体系的塑性增加的物质都可以叫做增塑剂。

增塑剂的主要作用是削弱聚合物分子之间的次价键，即范德华力，从而增加了聚合物分子链的移动性，降低了聚合物分子链的结晶性，即增加了聚合物的塑性，表现为聚合物的硬度、模量、软化温度和脆化温度下降，而伸长率、曲挠性和柔韧性提高。

增塑剂按其作用方式可以分为两大类型，即内增塑剂和外增塑剂。

内增塑剂实际上是聚合物的一部分。一般内增塑剂是在聚合物的聚合过程中所引入的第二单体。由于第二单体共聚在聚合物的分子结构中，降低了聚合物分子链的有规度，即降低了聚合物分子链的结晶度。例如氯乙烯-醋酸乙烯共聚物比氯乙烯均聚物更加柔软。内增塑剂的使用温度范围比较窄，而且必须在聚合过程中加入，因此内增塑剂用的较少。

外增塑剂是一个低分子量的化合物或聚合物，把它添加在需要增塑的聚合物内，可增加聚合物的塑性。外增塑剂一般是一种高沸点的较难挥发的液体或低熔点的固体，而且绝大多数都是酯类有机化合物。通常它们不与聚合物起化学反应，和聚合物的相互作用主要是在升高温度时的溶胀作用，与聚合物形成一种固体溶液。外增塑剂性能比较全面且生产和使用方便，应用很广。现在人们一般说的增塑剂都是指外增塑剂。邻苯二甲酸二辛酯(DOP)和邻苯二甲酸二丁酯(DBP)都是外增塑剂。

