

综合实验改革：六水三氯化铝/氧化石墨烯 共催化合成乙酸乙酯^①

黄林玉, 全纹萱, 王凤琴,
饶淑容, 邹倩, 石开云, 任彦荣, 邹晓川

重庆第二师范学院 生物与化学工程学院, 重庆 400067

摘要: 有机化学实验在巩固理论知识、培养学生动手能力和提高学生创新性思维方面起到了重要作用。以六水三氯化铝($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)/氧化石墨烯(GO)为共催化剂催化合成乙酸乙酯, 建立起基于 GO 的合成、表征以及影响催化效率因素的综合教学实验。在教学过程中以学生为主体, 培养学生查阅文献、自主设计实验以及合作开发的能力。

关键词: 共催化剂; 乙酸乙酯; 综合化学实验; 本科教学

中图分类号: G642.423

文献标志码: A

文章编号: 1000-5471(2020)01-0142-07

乙酸乙酯是一种在工业上用途十分广泛的有机物, 被广泛用于醋酸纤维、人造革、乙基纤维素和人造纤维等产品中。合成乙酸乙酯的方法^[1]主要有乙酸酯化法^[2]、乙醛缩合法^[3]、乙烯加成法^[4]以及乙醇脱氢法^[5]等, 其中关键步骤都涉及催化剂的选择。目前, 合成乙酸乙酯的催化剂较多, 如质子酸、离子交换树脂、固体超强酸、杂多酸和路易斯酸等^[6]。当前, 在制备乙酸乙酯实验过程中, 无论中学还是大学实验教材均选用浓硫酸作为催化剂, 然而, 使用浓硫酸过程中存在不安全、反应温度不容易控制、反应时间较长、副反应较多、转化率较低和废液污染环境等缺陷; 离子交换树脂^[7]是强酸性类催化剂中的一类, 虽然这类催化剂具有强酸性、易分离、脱水性强、无炭化现象以及可循环使用等优点, 但该类催化剂存在化学稳定性和热稳定性差, 当长期使用时易发生溶胀, 进而破碎流失, 而且价格昂贵, 制备复杂。以路易斯酸^[8]为催化剂催化合成乙酸乙酯受到广泛的关注, 此类催化剂不但不会降低催化效率, 还具有环境友好、腐蚀性小、危险性小, 且能循环使用等优点, 符合绿色化学的要求。

近年来, 氧化石墨烯(GO)作为一种很有研究和发展前途的催化剂载体, 受到人们的极大关注^[9], 主要是因为其拥有独特的二维平面结构(有利于提高催化活性物种在其表面的分散性)、较高比表面积(有利于提高其与活性物种的作用力, 在一定程度上防止活性物种在反应过程中发生迁移和浸出)以及纳米尺寸效应(拥有较高的传质效率, 有利于提高催化反应速率)等特点。此外, GO 表面还含有大量的含氧活性基团^[9], 如羧基、羟基与环氧基等(图 1), 能与金属物种催化剂进行反应, 得到各种不同配位形式的负载型催

① 收稿日期: 2018-07-16

基金项目: 重庆市自然科学基金项目(cstc2018jcyjAX0110); 中国化学会化学教育委员会“十三五”规划重点课题(HJ2018-0006); 重庆高等教育教学改革研究项目(163142, 183119); 重庆市大学生创新创业训练计划项目(S201914388024)。

作者简介: 黄林玉(1998-), 女, 主要从事药物分析与检测研究。

通信作者: 邹晓川, 副教授。

化剂,广泛应用于有机催化中^[10].

考虑到路易斯催化剂(如 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)的优势^[11]以及 GO 的结构特点,本研究首次以 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{GO}$ 为共催化剂,用于催化乙酸乙酯的合成,并详细讨论了单一催化剂 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 用量、组合催化剂 GO 用量以及反应时间等因素对催化反应的影响.此外,还考察了组合催化剂的循环使用性能.

将最新的科研成果应用于本科经典实验的改革,可激发学生的科研热情,提高他们对专业学习

的积极性,增强学生的自豪感,启发他们将来为发展学科事业作出贡献.通过该实验的实施,有利于锻炼和提高学生文献检索、设计和操作实验、实验数据处理、实验结果分析、总结归纳以及协作团结的能力.

1 实施过程

课前:教师首先通过班级 QQ 发布此次实验项目的主题——传统合成乙酸乙酯方法的改进.要求学生以寝室为单位查阅资料设计合理的实验过程,并撰写预习报告.在预习报告上,要体现出本次所需物质的理化常数,提供相关危化品安全信息单(MSDS),要体现与传统方法的不同之处,做了什么样的改进,是否安全,是否符合原子经济性以及绿色环保等理念.其次,要求学生以寝室为单位,交换预习报告进行互评,并给出具体的意见反馈,课代表汇总相关建议,转呈给任课老师.实践证明:这种方式最大的好处在于学生实现了个性化的学习,学生可以根据自己的情况自主性的选择学习时间,且不受场所的约束.而老师能够在充分了解学生预习、学习的基础上,制定更加有针对性的课堂教学计划.在这个过程中,传统的“灌注式”“保姆式”实验教学模式被彻底翻转,实现了由“教师灌输—学生接受”向“学生自主学习—发现问题—教师引导解决问题”的自主转化^[12].

课中:教师根据学生的预习情况,有针对性地引导学生对实验变量进行讨论,以组为单位进行变量的考察,设置单一催化剂组、共催化剂组和反应时间组.此外,为了考察催化剂的循环使用性能,以大学生科研项目和教师科研为载体,充分利用学生的第三课堂完善实验体系.实验过程中,要求学生根据文献数据进行取量,不能擅自增减,遇到仪器损坏,实验失败,要诚信汇报.通过课前充分的预习,学生能够较快地搭建装置、取样顺序更加合理,极大地提高了学生动手实验的效率,遇到记忆模糊时候,只需要老师稍微点拨即可解决.而教师在这个过程中,将抽出更多的时间与学生讨论在实验过程中遇到的实际问题,具有代表性的问题有:①温度计水银球的位置对于实际蒸馏温度有无影响?②催化反应的机理是什么?③饱和溶液的作用有哪些?结果表明:在此模式下,学生的探究精神更强,良性的竞争意识更明显.

课后:由于各个小组之间使用的实验方法不同,采用的变量因数不同,因此建议学生共享实验数据,撰写实验报告,绘制产率—变量关系图,讨论产率与单一变量之间的线性关系,让学生明白催化剂种类、反应时间、用量等变量因数对实验结果的影响.对于实验报告,要求用三线表汇总本次所需要使用的仪器设备的相关信息,如厂家、参数和用途等,这样的好处有利于培养学生对公司进行提前知晓,在择业就业时,更有针对性,更有感情;对于实验过程,要求用流程图描述;对于结果,用图表的形式进行展示并分析取得的结果,切记使用大面积的文字.此外,如单一催化剂组,要求查阅文献,对于实验结果进行纵向比较,要求分析同样条件下,为何转化率会有一定差异的原因?引导学生从操作规范性、条件一致精准性等方面进行分析.

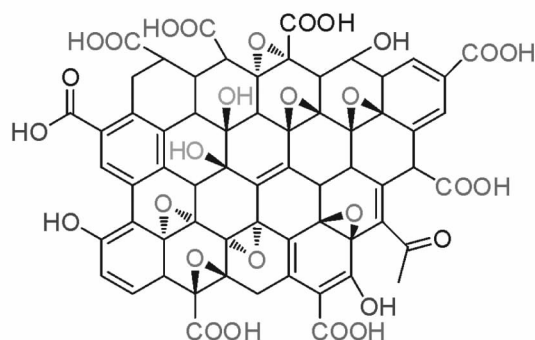


图1 GO 的结构

2 实验部分

2.1 试剂及仪器

2.1.1 试剂

石墨鳞片(325 目)(国药集团化学试剂有限公司)、GO(自制),其余试剂均为分析纯,市售.

2.1.2 主要实验仪器

Frontier 型 FT-IR 红外光谱仪(珀金埃尔默仪器(上海)有限公司); LabXRD-6100(日本岛津公司)XRD 确定晶相,扫描角度: $2^{\circ}\sim 80^{\circ}$, Cu 靶,扫描速度 $2^{\circ}/\text{min}$, 40 kV, 5 mA; JSM-7800F 热场发射扫描电镜(日本电子株式会社).

2.2 GO 的制备

GO 的制备采用 Hummer 法^[13],过程中会使用到浓硫酸、高锰酸钾以及双氧水等高危物品.在制备 GO 之前,首先结合东华大学 3 名研究生在制备氧化石墨烯过程中造成面部以及眼部大面积灼伤的案例进行安全教育,要求学生充分查阅相关危化品的 MSDS.以教师科研促进教学成果转化,学生在第三课堂时间开展 GO 的制备(图 2).具体过程如下:向 500 mL 的烧杯中加入 0.60 g 的 325 目鳞片石墨,再加入 1.0 g NaNO_3 ,将反应体系置于冰浴冷却至 0°C ,边搅拌边缓慢加入冷的浓 H_2SO_4 35 mL,反应温度不超过 5°C ,加完浓 H_2SO_4 后继续搅拌 1 h;称取 3.0 g KMnO_4 缓慢加入反应体系(加入 KMnO_4 时要注意体系温度,不高于 20°C ,且速度缓慢约 1 h 内加完),并在冰浴下充分搅拌 4 h.撤走冰浴后,水浴加热反应体系至 35°C ,并充分搅拌 30 min,得到褐色混合液.取 150 mL 蒸馏水缓慢滴至反应体系中,滴加结束后将体系温度升至 90°C ,稀释的混合液恒温下反应 15 min.停止搅拌加热后,将所得褐色混合液迅速倒入温度为 60°C 的去离子水中,边搅拌边向褐色混合液中加入 10 mL H_2O_2 溶液,得到亮黄色氧化石墨分散液,静置过夜.后处理:通过高速冷冻离心机进行离心分离、洗涤至上清液为中性,然后将其置于真空干燥箱中干燥,即得到产品.

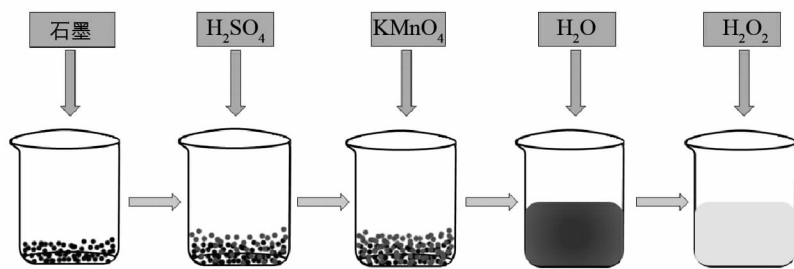


图 2 GO 的制备

2.3 乙酸乙酯的制备

在 50 mL 圆底烧瓶中加入乙醇、冰乙酸(酸醇物质的量比为 1 : 1.7, 乙酸 7 mL)、催化剂以及沸石,电热套加热进行冷凝回流,当有馏出液馏出时,计时冷凝回流,并控制反应温度 $80\sim 85^{\circ}\text{C}$,稍冷,改为蒸馏实验装置,加热,蒸馏直至无液体馏出为止.粗产物先用饱和 Na_2CO_3 溶液调至中性,然后上层酯层分别用饱和 NaCl 溶液和饱和 CaCl_2 溶液洗涤,最后称取适量无水 MgSO_4 干燥过夜.次日蒸馏,收集 $73\sim 78^{\circ}\text{C}$ 馏分,用阿贝折射仪测定折光率,并计算乙酸乙酯的转化率^[14].

2.4 组合催化剂的循环使用

在 50 mL 圆底烧瓶中加入一定量的乙醇和冰乙酸(酸醇物质的量比为 1 : 1.7, 乙酸 7 mL),以 2 g $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 5 mg GO 为共催化剂,进行回流反应,蒸馏实验.粗产品的收集、纯化等与 2.3 一致.收集 $73\sim 78^{\circ}\text{C}$ 馏分结束后,继续通过旋转蒸发,将混合溶液尽量蒸干,冷却至室温,依次加入初始比例原

料, 对催化剂循环使用性能进行考察, 后续操作同 2.3, 直至第 6 次循环。

3 结果与讨论

3.1 GO 红外光谱分析

通过红外光谱测定, 可以判定未知样品中存在哪些有机官能团, 这为最终确定未知物的化学结构奠定了基础。通过仪器分析课程的实施, 学生自己能顺利进行压片测试, 通过波谱分析课程的教授, 学生能解析谱图。GO 的红外谱图见图 3, 氧化石墨烯中含有大量的亲水基团, 如羟基、羧基和环氧基等。3 130 cm^{-1} 归属为羟基及其吸附的水分子的羟基振动吸收峰; 1 716 cm^{-1} 为羧基中羰基的伸缩振动; 环氧基的 C—O 对称伸缩振动在 1 050, 827 cm^{-1} 为环氧基的 C—O 非对称伸缩振动峰。而未被氧化的 sp^2 杂化的石墨烯骨架振动出现在 1 580 cm^{-1} 。红外光谱测定表明: 石墨在浓 H_2SO_4 和 KMnO_4 的作用下, 石墨烯片层结构中引入了含氧基团, 初步证实我们成功制备了 GO。

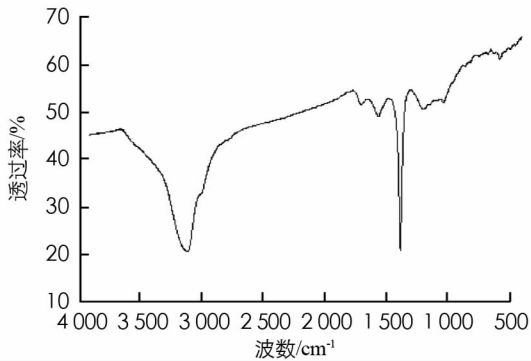


图 3 氧化石墨烯的红外谱图

3.2 GO 的表面形貌分析

为了直观地观察到氧化石墨烯的微观形貌, 将干燥得到的氧化石墨烯粉末分散在乙醇溶液中, 经过超声处理后进行扫描电镜分析。SEM 图显示相互重叠的皱褶卷曲的片层存在(图 4(a)), 主要是因为石墨经氧化后连接有大量含氧基团, 破坏了 C=C 双键, 加之氢键和范德华力的共同作用, 导致了片层产生卷曲折叠。EDS 图显示含有 C, O 两种元素(图 4(b))。扫描电镜分析结果进一步证明我们采用 Hummers 法已成功制备出 GO。

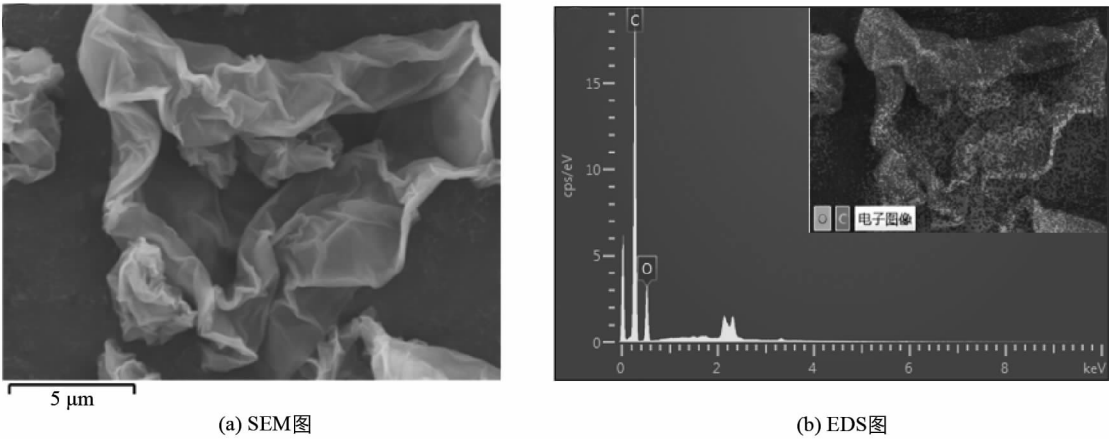


图 4 GO 的 SEM 图以及 EDS 图

3.3 GO 的 X 射线分析

X 射线分析(图 5)表明: 在 $2\theta=9^\circ\sim11^\circ$ 时可看到一个强度很高的衍射峰, 这是氧化石墨烯 GO(002) 晶面特征衍射峰, 在 $2\theta=15^\circ\sim26^\circ$ 出现了小的衍射峰, 这是由不同厚度的氧化石墨片层结晶叠合所致, 更进一步证明我们已成功制备出 GO。

3.4 催化反应

通过对单一催化剂 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 用量、组合催化剂中 GO 的含量、组合催化剂催化反应时间等进行单因素实验设计, 研究了催化反应的影响因素。通过该过程, 让学生们自己有计划的研究, 有意图性的对过

程要素进行改变与其效果观测,对这些结果进行统计分析以便确定变量与结果之间的关系,从而改变这过程.此外,通过考察组合催化剂的循环使用性能,使得学生构建催化剂在工业中是否具有推广的可能的概念.

3.4.1 单一催化剂 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 用量对催化反应的影响

酸醇物质的量比为 1 : 1.7,回流时间为 30 min,反应温度控制在 80 ~ 85 ℃,改变催化剂 ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)的用量,收集 73 ~ 78 ℃ 的馏分.由表 1 可知,乙酸乙酯的转化率随催化剂的用量的增大而增加,当催化剂量较少时,催化活性物种较少,转化率较低;随着催化剂用量的增多,催化效率升高,转化率也相应升高,催化剂为 1.048 g 时,转化率达 57.19%;当催化剂取 2.077 g 时,乙酸乙酯转化率为 64.98%;再继续增加催化剂的量,转化率不但没有明显的提高,反而下降.原因可能是: $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 用量较多时与反应生成的水大量反应,水解产生一种胶状物,阻止催化剂与反应物的进一步接触,降低了催化剂的催化作用.

表 1 单一催化剂的用量对催化反应的影响

序号	催化剂的用量/g	转化率/%	折光率
1	0.117	36.58	1.372 6
2	0.208	38.99	1.372 7
3	0.515	50.69	1.372 6
4	1.048	57.19	1.372 7
5	2.077	64.98	1.372 5
6	4.004	58.74	1.372 8

3.4.2 组合催化剂中 GO 的用量对催化反应的影响

当酸醇物质的量比为 1 : 1.7 时,在 80 ~ 85 ℃ 下反应,2 g 催化剂 ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 中加入不同质量的 GO 时,收集 73 ~ 78 ℃ 的馏分.其中反应前,需要对加入的 GO 进行超声分散 30 min.由表 2 可知, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中加入一定量的 GO 可以提高乙酸乙酯的转化率,结果表明:当加入 5 mg GO 时转化率最佳 (72.75%),优于单一催化剂 (64.98%),但是,随着 GO 用量的增加,催化效果有减小的趋势.对于转化率增加,可归因于 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{GO}$ 协同催化结果, Al^{3+} 分布在拥有较大比表面积的 GO 表面,增加了反应位点,此外,由于 GO 的纳米尺寸效应,有利于提高催化反应速率,且 GO 表面的酸性基团,在一定程度上起到质子酸的作用.然而,随着 GO 的用量的增加,GO 的含氧基团与 Al^{3+} 可能形成非催化活性的络合物,从而影响了催化效果.

表 2 催化剂中 GO 的用量对催化反应的影响

序号	GO 的用量/g	转化率/%	折光率
1	0.005	72.75	1.372 1
2	0.01	71.54	1.371 8
3	0.02	70.85	1.372 4

3.4.3 回流时间对共催化反应的影响

酸醇物质的量比为 1 : 1.7 时,在 80 ~ 85 ℃ 下反应,2 g 催化剂 ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 中混 5 mg GO 时,改变回流时间,收集 73 ~ 78 ℃ 的馏分.反应前,需要对加入的 GO 进行超声分散 30 min.由表 3 可知,催化剂 ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 中混入 5 mg GO 时,随着回流反应时间的延长,转化率出现增大的趋势,回流时间在 30 min,乙酸乙酯的转化率也为最好且高于单一催化剂效果;当回流时间延长为 2 h,乙酸乙酯转化率也

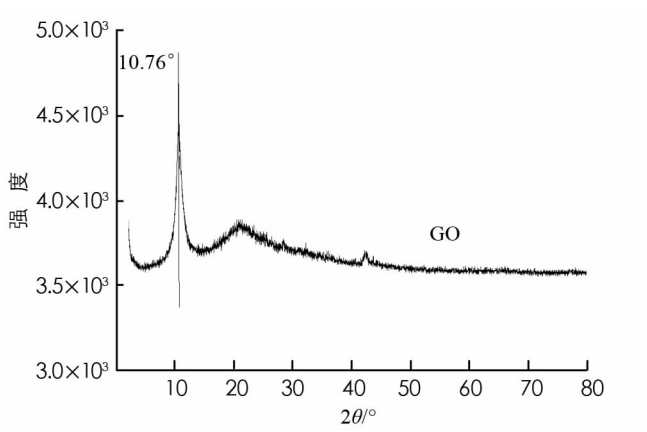


图 5 GO 的 X 射线衍射图

明显下降.

表 3 回流时间对共催化反应的影响

序号	GO 的用量/g	回流时间/min	转化率/%	折光率
1	0.005	20	66.10	1.372 6
2	0.005	30	73.39	1.372 5
3	0.005	60	61.77	1.372 5
4	0.005	120	55.92	1.372 7

3.4.4 组合催化剂的重复使用性

酸醇物质的量比为 1 : 1.7 时, 在 80~85℃下反应, 不改变乙酸与乙醇物质的量比、催化剂的用量、温度, 观察混 GO 的组合催化剂反复使用时转化率的影响, 收集 73~78 ℃的馏分. 需要对加入的 GO 进行超声分散 30 min. 由表 4 可知组合催化剂的重复使用 6 次以后, 转化率仍未明显下降, 转化率依然达到 70.74%, 仅比新鲜催化剂催化效率低 1.93%. 但循环使用到第 3 次和第 6 次时, 相比上次催化活性略微上升, 推测原因可能是 GO 中的羧基暴露更充分, 催化活性位点更多致使催化反应转化率略微上升.

表 4 组合催化剂的重复使用次数

序号	重复使用次数	转化率/%	折光率
1	1	72.67	1.372 1
2	2	71.72	1.372 3
3	3	72.34	1.372 1
4	4	71.68	1.372 5
5	5	70.56	1.372 6
6	6	70.74	1.372 8

4 结 论

本次实验改革所得到的合成乙酸乙酯最佳条件为: 2 g AlCl₃ · 6H₂O 中混入 5 mg GO 为共催化剂, 酸醇物质的量比为 1 : 1.7, 回流时间为 30 min, 反应温度 80~85 ℃, 收集 73~78 ℃的馏分, 反应转化率可达 73.39%, 与单一路易斯催化剂相比, 组合催化剂有利于转化率的提高, 且组合催化剂能够重复使用 6 次, 催化效率没有明显降低. 对于协同催化机理, 可归因于 Al³⁺ 分布在拥有较大比表面积的 GO 表面, 增加了反应位点, 此外, 由于 GO 的纳米尺寸效应, 有利于提高催化反应速率, 且 GO 表面的酸性基团, 在一定程度上起到质子酸的作用. 然而, 随着 GO 的用量的增加, GO 的含氧基团与 Al³⁺ 可能形成非催化活性的络合物, 从而影响了催化效果, 具体的机理还在研究中.

参考文献:

[1] 扈士海, 张志华. 酯化法生产乙酸乙酯中节能工艺的对比 [J]. 河北化工, 2009, 32(7): 65-67.

[2] 刘淑芝, 崔宝臣, 荆国林. 乙酸/乙烯酯化合成乙酸乙酯的化学平衡分析 [J]. 石油与天然气化工, 2002, 31(4): 175-177, 167.

[3] 赵金和, 零鑫攀. 乙醛缩合法生产乙酸乙酯的应用与展望 [J]. 当代化工, 2017, 46(4): 704-706.

[4] 程永高, 陈 宁. 乙酸乙酯合成方法的对比研究 [J]. 河北化工, 2012, 35(11): 28-30, 63.

[5] 李如珍. 乙醇脱氢法制备乙酸乙酯铜基催化剂研究 [D]. 天津: 天津大学, 2011.

[6] 曾 艳, 邹晓川. 再谈合成乙酸乙酯的催化剂选择 [J]. 化学教育, 2009(12): 69-70.

[7] 王连福. 酯化方法及催化酯化中催化剂应用的研究进展 [J]. 天津药学, 2014, 26(6): 64-66.

[8] 张熊禄, 张盛泉, 薛 君. 路易斯酸催化制乙酸乙酯的研究 [J]. 精细石油化工进展, 2001, 2(4): 13-15.

[9] 陈建丽. 氧化石墨烯的功能化及其衍生物、复合物的制备与性能研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2013.

[10] SHAO L D, HUANG X, TESCHNER D, et al. Gold Supported on Graphene Oxide: An Active and Selective Catalyst

for Phenylacetylene Hydrogenations at Low Temperatures [J]. ACS Catalysis, 2014, 4(7): 2369-2373.

[11] 刘华锋, 薛 涛. 氯化铝催化合成乙酸乙酯工艺研究 [J]. 应用化工, 2013, 42(1): 97-98.

[12] 邹晓川, 王 存, 石开云, 等. 基于 FC 模式的有机化学实验教学设计及应用研究 [J]. 西南师范大学学报(自然科学版), 2015, 40(9): 234-240.

[13] 邵桂林. 氧化石墨烯的制备与表征 [D]. 上海: 东华大学, 2012.

[14] 兰州大学. 有机化学实验 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2010.

Comprehensive Experiment Reformation: Co-Catalysis for Synthesizing Ethyl Acetate with Aluminum Chloride Hexahydrate/graphene Oxide

HUANG Lin-yu, QUAN Wen-xuan,
WANG Feng-qin, RAO Shu-rong, ZOU Qian,
SHI Kai-yun, REN Yan-rong, ZOU Xiao-chuan

College of Biological and Chemical Engineering, Chongqing University of Education, Chongqing 400067, China

Abstract: Organic chemistry experiments have played an important role in consolidating theoretical knowledge, in cultivating students' practical ability, and in improving students' innovative thinking. In this paper, the synthesis of ethyl acetate has been catalyzed by aluminum hexahydrate ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)/graphene oxide (GO) as a cocatalyst, and a comprehensive teaching experiment based on GO synthesis, characterization and factors affecting catalytic efficiency been established. In the teaching process, students are the main body, and students' ability to consult literature, independent design experiments and cooperative development is cultivated.

Key words: cocatalyst; ethyl acetate; comprehensive chemical experiment; undergraduate teaching

责任编辑 潘春燕