

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 69/68

C07C 67/08



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02109429.2

[43] 公开日 2003 年 10 月 22 日

[11] 公开号 CN 1450046A

[22] 申请日 2002.4.5 [21] 申请号 02109429.2

[71] 申请人 中国科学院大连化学物理研究所

地址 116023 辽宁省大连市中山路 457 号

[72] 发明人 刘 菁 李德才 徐 杰

[74] 专利代理机构 沈阳科苑专利代理有限责任公
司

代理人 许宗富 周秀梅

权利要求书 1 页 说明书 4 页

[54] 发明名称 一种高收率、高光学纯度的 L-乳酸丁酯合成方法

[57] 摘要

一种高收率、高光学纯度的 L-乳酸丁酯的合成方法，以浓硫酸为催化剂，浓硫酸的加入量为乳酸质量的 1.5%，正丁醇和乳酸的摩尔比可以是 0.5-4，反应温度为 50-150℃，反应结束后直接加入固体无水醋酸钠、固体无水碳酸钠、固体无水碳酸氢钠或固体无水氢氧化钠，中和硫酸；然后过滤分离。该合成方法可使 L-乳酸丁酯的收率达 90% 以上，光学纯度达 99.5% 以上。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种高收率、高光学纯度的 L-乳酸丁酯合成方法，亦即以浓硫酸为催化剂，乳酸和正丁醇进行酯化反应，其特征在于酯化反应结束后直接在反应体系中加入固体无水醋酸钠、固体无水碳酸钠、固体无水碳酸氢钠或固体无水氢氧化钠，中和硫酸；然后过滤分离。

2. 如权利要求 1 所述的 L-乳酸丁酯合成方法，其特征在于所述的浓硫酸与固体无水碳酸钠的摩尔比为 1: 1.5-3。

3. 如权利要求 2 所述的 L-乳酸丁酯合成方法，其特征在于所述的浓硫酸与固体无水碳酸钠的摩尔比为 1: 1.5-2。

4. 如权利要求 1 所述的 L-乳酸丁酯合成方法，其特征在于所述浓硫酸的加入量为乳酸质量的 1.5%，正丁醇和乳酸的摩尔比是 0.5-4，反应温度为 50-150℃。

5. 如权利要求 4 所述的 L-乳酸丁酯合成方法，其特征在于所述正丁醇和乳酸的摩尔比为 1.5-2。

6. 如权利要求 4 所述的 L-乳酸丁酯合成方法，其特征在于所述反应温度为 80-120℃。

一种高收率、高光学纯度的 L-乳酸丁酯合成方法

技术领域

本发明是关于 L-乳酸丁酯的合成方法，尤其是指在合成 L-乳酸丁酯的过程中及后处理过程中，减少 L-乳酸丁酯的损失，避免消旋，提高 L-乳酸丁酯的光学纯度及收率。

背景技术

乳酸丁酯是一类重要的 α -羟基酯类化合物，它是一种无色稳定、气味温和、微溶于水的液体。同时又是一种性能优良、用途广泛的高沸点溶剂，主要用于天然树脂、合成树脂、油漆、印刷油墨、干洗液、粘结剂等。也是一种受人欢迎的食用合成香料。可用于一些软饮料、冰淇淋等食品中。特别是具有光学活性的 L-乳酸丁酯可用于绿色农药的中间体。目前工业上合成乳酸丁酯多以浓硫酸为催化剂，由乳酸和正丁醇直接酯化，反应结束后为除去多余的硫酸需经过中和与水洗处理。致使生产工序繁杂，产品损失大，并产生大量废水。随着环保法规对环境要求的不断提高，近十年来，国内外广泛开发了一系列新型的可取代硫酸的酯化反应催化剂。如稀土化合物（夏金红、梁福沛 稀土化合物对乳酸丁酯的催化合成、《广西化工》1997，26（1）21-23）、结晶三氯化铁（刘理中、俞善信、肖立信等，三氯化铁对乳酸丁酯的催化合成、《化学工程师》1993，（5）9-10），对甲苯磺酸（林敏、秦劲运、林静，乳酸丁酯的合成研究，《厦门大学学报》1997，36（4）581-584），固体超强酸（王存、牛山琴、于世龙，固体超强酸 T: O₂/SO₄-2

催化合成乳酸丁酯，《化学世界》1993（3）：311-313）等。这些催化剂反应完后虽然只需过滤，可简化生产工序，但成本较硫酸高（硫酸价格为 280 元/吨，对甲苯磺酸价格为 2800 元/吨，三氯化铁价格为 3500 元/吨）。

发明内容

本发明的目的在于提供一种采用浓硫酸为催化剂，但改进了处理硫酸的工序的工艺方法，从而得到高收率的合成高光学纯度的 L-乳酸丁酯。

本发明的技术方案即 L-乳酸丁酯的合成是以浓硫酸为催化剂，浓硫酸的加入量为 1.5%（以乳酸质量为基准），正丁醇和乳酸的摩尔比可以是 0.5-4，最佳摩尔比为 1.5-2，反应温度为 50-150℃，最佳反应温度为 80-120℃；其主要特征是酯化反应结束后直接在反应体系中加入固体无水醋酸钠、固体无水碳酸钠、固体无水碳酸氢钠或固体无水氢氧化钠，中和硫酸；然后过滤分离，分离液体可直接用于蒸馏，优选加入固体无水碳酸钠。

上述的浓硫酸与固体无水碳酸钠的摩尔比为 1：1.5-3，最好 1：1.5-2。

本发明摒弃了传统的碳酸钠溶液中和，水洗工艺，避免了大量废水的产生和易溶于水的乳酸丁酯的损失，尤其是碳酸钠溶液中和硫酸后即使通过水洗也容易使体系稍微呈碱性，在合成光学活性的乳酸丁酯的蒸馏过程中，易使乳酸丁酯消旋。改进后合成乳酸丁酯的收率提高到 90%以上，光学活性（e.e.%）也达到 99.5%以上。

具体实施方式

实例 1：

480g 乳酸、348g 苯、640g 正丁醇和 7.36g 浓硫酸加入装有分水器和回流冷凝管的 2000ml 反应瓶中，80-100℃回流 17 小时，分水 156ml。反应结

束后直接加入 11.93g 固体无水碳酸钠中和硫酸，固体无水碳酸钠与浓硫酸的摩尔比为 1.5: 1，然后过滤。L-乳酸丁酯的收率为 90%，光学纯度为 99.5%。

实例 2:

480g 乳酸、348g 苯、505g 正丁醇和 7.36g 浓硫酸加入装有分水器和回流冷凝管的 2000ml 反应瓶中，80-100℃回流 17 小时，分水 156ml。反应结束后直接加入 14.32g 固体无水碳酸钠中和硫酸，固体无水碳酸钠与浓硫酸的摩尔比为 1.8: 1，然后过滤。L-乳酸丁酯的收率为 90%，光学纯度为 99.7%。

实例 3:

480g 乳酸、348g 苯、370g 正丁醇和 7.36g 浓硫酸加入装有分水器和回流冷凝管的 2000ml 反应瓶中，80-100℃回流 17 小时，分水 156ml。反应结束后直接加入 15.91g 固体无水碳酸钠中和硫酸，固体无水碳酸钠与浓硫酸的摩尔比为 2: 1，然后过滤。L-乳酸丁酯的收率为 91%，光学纯度为 99.8%。

实例 4:

480g 乳酸、348g 苯、1010g 正丁醇和 7.36g 浓硫酸加入装有分水器和回流冷凝管的 2000ml 反应瓶中，50-150℃回流 17 小时，分水 156ml。反应结束后直接加入 23.88g 固体无水碳酸钠中和硫酸，固体无水碳酸钠与浓硫酸的摩尔比为 3: 1，然后过滤。L-乳酸丁酯的收率为 91%，光学纯度为 99.8%。

比较例 1:

480g 乳酸、348g 苯、640g 正丁醇和 7.36g 浓硫酸加入装有分水器和回流冷凝管的 2000ml 反应瓶中，80-120℃回流 17 小时，分水 156ml。反应结束后用 600ml 饱和醋酸钠溶液中和硫酸，然后用 1200ml 饱和氯化钠洗二次，

最后用无水硫酸镁干燥、过滤。L-乳酸丁酯的收率为 60%，光学纯度为 94%。

比较例 2:

480g 乳酸、348g 苯、640g 正丁醇和 7.36g 浓硫酸加入装有分水器和回流冷凝管的 2000ml 反应瓶中，80-120℃回流 17 小时，分水 156ml。反应结束后用 600ml 饱和碳酸钠溶液中和硫酸，然后用 1200ml 饱和氯化钠洗三次，最后用无水硫酸镁干燥、过滤。L-乳酸丁酯的收率为 56%，光学纯度为 90%。

比较例 3:

480g 乳酸、348g 苯、640g 正丁醇和 7.36g 浓硫酸加入装有分水器和回流冷凝管的 2000ml 反应瓶中，80-120℃回流 17 小时，分水 156ml。反应结束后用 600ml 5% 氢氧化钠溶液中和硫酸，然后用 2000ml 饱和氯化钠洗四次，最后用无水硫酸镁干燥、过滤。L-乳酸丁酯的收率为 73%，光学纯度为 87%。