

酯化法合成乙酸乙酯：工艺优化

Jinai Ma*, Shengyu Wang, Yubing Duan, Chen Ding, Xun Wang

黄冈应急管理职业技术学院智能制造研究所 湖北黄冈

【摘要】浓硫酸作为催化剂，通过酯化法高效合成了乙酸乙酯。系统研究表明，醇醋物质的量比、催化剂用量、反应温度、反应物进料速率、洗涤次数等对产物的产率和纯度有关键作用。采用毛细管气相色谱法对合成的乙酸乙酯纯度进行了表征，结果表明仅用 5mL 浓硫酸，乙酸乙酯产率可达 71.05%。为获得较高的理论转化率，控制混合物的滴加速率为 1-3s/滴。酯化反应的最佳温度为 80-85℃。为了降低粗品中的乙醇含量，需要用饱和氯化钙至少洗涤 2 次粗品，以获得高纯度的乙酸乙酯产品。本文浓硫酸催化剂的用量远低于其他相关研究。

【关键词】乙酸乙酯；合成；酯化；工艺优化

【基金项目】黄冈应急管理职业技术学院科研重点项目（批准号：HBYJ2023206）

【收稿日期】2025 年 5 月 3 日

【出刊日期】2025 年 6 月 10 日

【DOI】10.12208/j.ocs.20250002

Synthesis of ethyl acetate by the esterification process: process optimization

Jinai Ma*, Shengyu Wang, Yubing Duan, Chen Ding, Xun Wang

Institute of Intelligent Manufacturing, Hubei Huanggang Polytechnic of Emergency Management, Huanggang, Hubei

【Abstract】 Ethyl acetate was efficiently synthesized by the esterification process, using concentrated sulfuric acid as a catalyst. Systematic studies showed that the molarity ratio of ethanol to acetic acid, dosage of catalyst, reaction temperature, feeding rate of reactants, and washing times played a key role in controlling the productivity and purity of the products. The purity of synthesized ethyl acetate was characterized by the capillary gas chromatograph. It found that with only 5mL of concentrated sulfuric acid the productivity of ethyl acetate reached up to 71.05%. It also revealed that the rate of the addition of the mixture was controlled as 1-3s per drop in order to get high theoretical conversion rates. The optimal temperature of the esterification reaction is 80-85℃. It demonstrated that to reduce the ethanol of the crude product, it is necessary to wash the crude product with saturated calcium chloride at least 2 times to obtain high purity ethyl acetate product. In the paper, the usage of a catalyst of concentrated sulfuric acid was much less than in the other relevant studies.

【Keywords】 Ethyl acetate; Synthesis; Esterification; Process optimization

1 简介

乙酸乙酯（EAC）是一种重要的化工原料，常用于医药、涂料、橡胶、油漆、纤维素、油墨、染料、有机酸和人工香料的生产^[1]。目前，乙酸乙酯的合成方法主要包括酯化反应^[2]、乙醛缩合反应、加成反应、乙醇脱氢反应和生物技术生产^[3]。据我们所知，酯化反应仍然是合成乙酸乙酯的经典方法。然而，该反

应通常是一个能源密集型且不环境友好的过程。

本文对乙酸乙酯合成工艺进行了技术优化，以最大程度地减少原料损失和助剂消耗，提高工艺经济性，减少污染物排放。乙酸（HAc）和乙醇（EA）混合物的加入速度与乙酸乙酯馏出液的蒸发速度大致相同，这显著提高了产品的收率。

2 实验步骤

*通讯作者：Jinai Ma

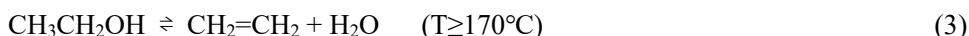
注：本文于 2023 年发表在 Engineering Advances 期刊 3 卷 6 期，为其授权翻译版本。

2.1 试剂与仪器

乙酸、乙醇、浓硫酸、碳酸钠、氯化钠、氯化钙、乙酸乙酯标准品、乙酸正丙酯标准品均购自国药集团化学试剂公司。所有试剂均为分析纯，未经进一步纯化即使用。电加热套购自河北菲斯福德仪器公司。合成样品采用浙江富力分析仪器有限公司生产的富力GC9720Plus系列气相色谱仪进行分析。

2.2 乙酸乙酯的合成

装有磁子的三口烧瓶中混合一定量的乙醇和浓



为了精制合成的乙酸乙酯粗品，将5ml饱和碳酸钠溶液加入粗品中，直至酯层呈中性。然后，将混合物移入分液漏斗中。充分振摇使混合均匀后，静置分层，在分液漏斗中将水层与有机相分离。然后在分液漏斗中加入7ml饱和氯化钠溶液，再次将水层与有机相分离。最后，在分液漏斗中加入15ml饱和氯化钙溶液，将水层与有机相分离，如此重复两次。

将含有精制乙酸乙酯的酯层由分液漏斗转移至磨口锥形瓶中，加入2g无水硫酸镁，充分振摇后，静置15分钟，以除去乙酸乙酯中的水分。

将干燥后的乙酸乙酯经脱脂棉过滤，装入装有磁子的干馏烧瓶中。架设蒸馏装置，加热蒸馏烧瓶。收集72°C-80°C馏分，即得乙酸乙酯。记录产品的产量。

2.4 定量和定性分析

准确称取一定质量的乙酸乙酯合成产物于样品瓶中，加入一定质量的内标（乙酸正丙酯）制成样品溶液，采用富丽GC9720Plus系列气相色谱仪（GC）系统进行分析，该系统配备有极性RB-5PEG Restek 毛细管柱（30m×250um×0.25um，富丽，中国）和火焰离子化检测器（FID）。注入0.5uL液体样品，在200°C下汽化。以氮气为载气，在140°C下以0.5mL/min的流速、50：1的分流比在柱中进行分离，在200°C下以氢气：空气=30：300的FID进行鉴别。根据气相色谱仪上相应的峰面积计算乙酸乙酯及各杂质的含量。所有分析均重复进行三次，数据以平均值加标准差（±SD）表示^[4]。

硫酸进行。在滴液漏斗中加入适量的乙醇和15g乙酸，混合均匀。然后将一部分混合物倒入三口烧瓶中，在电加热套上加热到合适的温度。迅速将一定量的混合物加入三口烧瓶中，在合适的温度下保温反应20分钟。然后，将混合物缓慢地加入三口烧瓶中，调节滴速，使滴速大致等于乙酸乙酯馏出液的蒸发速度。直到烧瓶中不再馏出任何物质为止，停止加热。总反应和副反应可以用式1-3表示。

2.3 乙酸乙酯的精制

内标相对质量校正因子（ $f_{i/s}$ ）根据公式4计算如下

$$f_{i/s} = (A_s \cdot m_i) / (A_i \cdot m_s) \quad (4)$$

式中， A_i 为乙酸乙酯标准物质的峰面积， m_i 为乙酸乙酯标准物质的质量， A_s 为乙酸正丙酯标准物质的峰面积， m_s 为乙酸正丙酯标准物质的质量。最终结果为3次平行实验的平均值，按公式4计算。样品溶液中乙酸乙酯的含量（ W_i ）按公式5计算，如下所示：

$$W_i = (A_i \cdot m_s) / (A_s \cdot m) \cdot f_{i/s} \cdot 100\% \quad (5)$$

式中， A_i 为样品溶液中乙酸乙酯的峰面积， m 为样品溶液中精制乙酸乙酯的质量， A_s 为乙酸正丙酯标准物质的峰面积， m_s 为乙酸正丙酯标准物质的质量。最终结果以3次平行实验的平均值表示，如表2所示。乙酸乙酯精制收率按公式6计算：

$$Y_i = (m_{\text{EAC}} \cdot M_{\text{HAc}}) / (m_{\text{HAc}} \cdot M_{\text{EAC}}) \cdot W_i \quad (6)$$

式中， m_{EAC} 为精制乙酸乙酯的质量， M_{EAC} 为乙酸乙酯的相对分子质量88.11g/mol， m_{HAc} 为酯化反应中加入的乙酸的质量， M_{HAc} 为乙酸的相对分子质量60.05g/mol。

3. 结果与讨论

3.1 乙醇与乙酸质量比的影响

15g乙酸与5mL浓硫酸在85°C下反应，将滴液漏斗中的混合物以每滴1-3秒的速度加入，每滴约0.03mL。按公式7计算，改变三口烧瓶中加入的乙醇量，实验结果如表1所示。乙酸乙酯的产率随乙醇与乙酸的物质的量之比的增加而增加^[5]，当乙醇与乙

酸的物质的量之比为1.5：1时产率最高，相关文献中甚至有质量比为3：1的报道。本实验中，物质的量之比超过1.5：1后，乙酸乙酯的产率不再发生明显变化。

$$m_{EA}=(m_{HAc} * M_{EA}/M_{HAc}) * k_1 \quad (7)$$

式中， m_{EA} 为乙醇的质量， M_{EA} 为乙醇的相对分子质量46.07g/mol， m_{HAc} 为乙酸的质量， M_{HAc} 为乙酸的相对分子质量60.05g/mol， k_1 为乙醇与乙酸的质量比。

3.2 催化剂用量的影响

15g乙酸与17.25g乙醇在85℃下反应，将混合物置于滴液漏斗中，每滴以1-3秒的速度滴加。按公式8计算改变催化剂浓硫酸的用量，实验结果如表2所示。结果表明，产率随硫酸用量的增加而增加，当加入5mL浓硫酸时产率最高，但继续增加硫酸用量，产率反而降低。我们推测酯化反应中如果加入的脱水剂浓硫酸过少，体系中游离水分子过多，使合成反应逆向进行，产率较低；反之，如果硫酸用量过多，则可能造成原料乙醇或乙酸严重碳化，使可用原料量减少，最终导致产率降低。

$$V_{H_2SO_4} = (m_{HAc} * k_2)/\rho_{H_2SO_4} \quad (8)$$

式中， $V_{H_2SO_4}$ 为浓硫酸的体积， $\rho_{H_2SO_4}$ 为浓硫酸的密度（1.84g/mL）， m_{HAc} 为乙酸的质量， k_2 为浓硫

酸与乙酸的质量比。

3.3 温度的影响

15g乙酸、17.25g乙醇、5mL浓硫酸在滴液漏斗中反应，每滴以1-3秒滴加。改变酯化反应温度时的实验结果如表3所示。当反应温度低于乙酸乙酯的沸点77.1℃时，粗产品无法蒸出。随着酯化反应温度的升高，乙酸乙酯的收率降低，本研究中当反应温度保持在85℃时，收率达到最大值，低于其他相关文献报道的最佳反应温度。推测温度越高，副反应越严重。

3.4 反应物进料速率的影响

15g乙酸、17.25g乙醇和5mL浓硫酸在85℃下反应。改变反应物的加料速度，实验结果如表4所示。结果表明，当滴液漏斗中混合物以1秒/滴的速度加入时，乙酸乙酯的产率最高。混合物加料速度过慢，酯化反应时间过长，副反应严重；混合物加料速度过快，乙醇未反应充分就被蒸出，造成原料的浪费，降低乙酸乙酯的产率。通过有效控制混合物加料速度和反应温度，力求使混合物加料速度与乙酸乙酯粗品的蒸发速度保持一致，使乙酸乙酯合成可逆反应的反应方向始终朝着正向反应方向进行。通过这种动态平衡，使各种原料的转化率达到最大，产率也最高。

表1 乙醇与乙酸摩尔比对乙酸乙酯合成的影响

$k_1 = n_{EA} : \text{乙酸}$	甲基丙烯酸酯	伊马普尼	W_i (纯度)	Y_i (产量)
1.0:1	11.50克	3.28克	96.41%	14.37%
1.1:1	12.65克	6.69克	95.12%	28.91%
1.2:1	13.80克	8.88克	95.59%	38.57%
1.3:1	14.95克	13.62克	91.49%	56.62%
1.4: 1	16.10克	16.64克	87.90%	66.46%
1.5: 1	17.25克	17.82克	87.75%	71.05%
2.0: 1	23.00克	17.98克	85.23%	69.63%
2.5: 1	28.75克	17.16克	88.30%	68.85%
3.0: 1	34.50克	17.24克	83.31%	65.26%

表 2 催化剂用量对乙酸乙酯合成的影响

k ₂ =硫酸镁：醋酸	硫酸镁	硫酸钕	伊马替尼	W _i (纯度)	Y _i (产量)
5%	0.75 克	0.41 毫升	11.09 克	84.29%	42.47%
10%	1.50 克	0.82 毫升	11.34 克	84.64%	43.61%
20%	3.00 克	1.63 毫升	11.66 克	89.81%	47.58%
40%	6.00 克	3.26 毫升	14.50 克	89.20%	58.77%
60%	9.00 克	4.89 毫升	17.82 克	87.75%	71.05%
80%	12.00 克	6.52 毫升	11.53 克	91.01%	47.68%
100%	15.00 克	8.15 毫升	6.36 克	89.63%	25.90%

表 3 温度对乙酸乙酯合成的影响

T(温度)	伊马替尼	W _i (纯度)	Y _i (产量)
80-85℃	17.82 克	87.75%	71.05%
90-95℃	13.81 克	93.37%	58.59%
100-105℃	13.87 克	90.51%	57.04%
110-115℃	15.71 克	84.53%	60.34%

表 4 反应物投料速率对乙酸乙酯合成的影响

反应物进料速率	伊马替尼	W _i (纯度)	Y _i (产量)
一次性添加所有混合物	13.44 克	92.42%	56.44%
每滴 1 秒	17.82 克	87.75%	71.05%
每滴 3 秒	15.69 克	91.17%	64.99%
每滴 5 秒	8.04 克	90.05%	32.90%

3.5 洗涤方法的影响

15g乙酸、17.25g乙醇和5mL浓硫酸在85℃下反应，将混合物置于滴液漏斗中，以每滴1-3秒的速度滴加。在分液漏斗中加入5mL饱和碳酸钠洗涤溶液使混合物呈中性以除去粗产品中的乙酸杂质，用7mL饱和氯化钠洗涤溶液分离有机相中的碳酸氢根离子。改变饱和氯化钙洗涤溶液的用量，探索将乙酸乙酯粗产品中的乙醇完全除去的最佳用量。气相色谱分析发现，酯化反应中乙醇与乙酸的质量比小于1.5时，精制产品中乙醇杂质含量较低，用15mL饱和氯化钙溶液洗涤两次，精制产品中目标产物乙酸乙酯的含量较高。如果酯化反应中乙醇和乙酸的比例继续增加，粗产品中乙醇杂质含量也会大幅增加，

这就需要更饱和的氯化钙溶液来除去乙醇。然而，饱和氯化钙洗涤液过多，最终精制的乙酸乙酯产品纯度较高，但收率较低。15℃时，100g水中可溶解8.5g乙酸乙酯。洗涤液加入量越大，乙酸乙酯溶解在洗涤液中造成的损失越大，导致乙酸乙酯产量减少。

4 结论

采用浓硫酸作为催化剂，通过酯化法高效合成了乙酸乙酯。研究发现，乙醇与乙酸的摩尔比、催化剂用量、反应温度、反应物进料速率以及洗涤次数对产物的产率和纯度有关键性的影响。本文在较低的温度下，以较少的原料获得了产率和纯度更高的乙酸乙酯产品。这将有助于促进乙酸乙酯合成的工业化应用。

参考文献

- [1] Xu, Y., Zhao, J., Liu, X., Zhang, C., Zhao, Z., et al. (2022). Flavor mystery of Chinese traditional fermented baijiu: The great contribution of ester compounds. *Food Chem.* 369, 130920.
- [2] Bai, Y., Zeng, S., Bai, L., Gao, H., Zhou, Z., et al. (2020). Highly efficient dehydration of ethyl acetate using strong hydrophilic ionic liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.* 59, 16751-16761.
- [3] Zhang S., Guo F., Yan W., Dong W., Zhou J., et al. (2020). Perspectives for the microbial production of ethyl acetate. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 104, 7239-7245.
- [4] Yin X., Yoshizaki Y., Kurazono S., Sugimachi M., Takeuchi H., et al. (2020). Characterization of flavor compounds in rice-flavor baijiu, a traditional Chinese distilled liquor, compared with Japanese distilled liquors, awamori and Kome-shochu. *Food Sci. Technol. Res.* 26, 411-422.
- [5] Ahmed Z.N.S. & Al-Hassani H.M.H. (2010). Kinetic study of esterification reaction. *Al-Khwarizmi Eng. J.* 6, 33-42.

版权声明：©2025 作者与开放获取期刊研究中心（OAJRC）所有。本文章按照知识共享署名许可条款发表。

<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



OPEN ACCESS