

文章编号: 1000-5013(2007)02-0162-04

$\text{SO}_4^{2-} / \text{ZrO}_2\text{-TiO}_2 / \text{La}^{3+}$ 催化合成己二酸二辛酯

刘 静, 陈均志

(陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

摘要: 以 La^{3+} 掺杂得到的固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-} / \text{ZrO}_2\text{-TiO}_2 / \text{La}^{3+}$ 为催化剂, 用单因素和正交实验分析诸因素对酯化率的影响, 优选合成己二酸二辛酯的工艺条件, 并用红外光谱进行表征. 结果表明, 在每 0.1 mol 己二酸中催化剂用量为 0.35 g, 酸醇的量比 $n(\text{酸}) : n(\text{醇})$ 为 1 : 3, 回流分水 2 h 的条件下, 酯化率可达 99.32%. 固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-} / \text{ZrO}_2\text{-TiO}_2 / \text{La}^{3+}$ 具有良好的催化活性高, 可重复使用.

关键词: 己二酸二辛酯; 固体超强酸; 催化; 酯化反应

中图分类号: S 633.22+3

文献标识码: A

己二酸二辛酯(DOA)是一种聚氯乙烯的耐寒性增塑剂, 广泛用于耐寒的农用薄膜、人造革冷冻食品的包装薄膜, 以及合成橡胶和树脂的增塑剂等^[1]. 通常情况下, 己二酸二辛酯可用浓硫酸作催化剂酯化而成^[2], 但其存在产品质量差、腐蚀设备严重、污染环境等缺点^[3]. 因此, 用新型催化剂来代替硫酸合成 DOA, 成为人们研究的热点^[4-7]. 高根之和张云怀等^[8,5] 分别用复合型固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ 和稀土复合型固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-} / \text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 作催化剂合成 DOA, 酯化率分别为 99.96% 和 97.60%, 但缺点是反应温度高, 达到 190 ℃左右. 本文将镧元素掺杂到 $\text{SO}_4^{2-} / \text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 中, 制得新型固体超强酸催化剂 $\text{SO}_4^{2-} / \text{ZrO}_2\text{-TiO}_2 / \text{La}^{3+}$, 并催化合成 DOA. 通过实验, 优化出合成己二酸二辛酯最佳工艺条件, 建立一种简便的合成方法, 方法具有催化活性高、用量少和反应温度低等优点..

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

(1) 试剂. 己二酸, 辛醇, TiCl_4 , ZrOCl_2 , KOH , La_2O_3 , 稀氨水, 环己烷等均为分析纯. (2) 仪器. WAY-1S 数字阿贝折射仪(上海精密科学仪器有限公司); 马弗炉(上海仪器仪表有限公司); 岛津 IR-408 型红外光谱仪(日本岛津公司).

1.2 催化剂 $\text{SO}_4^{2-} / \text{ZrO}_2\text{-TiO}_2 / \text{La}^{3+}$ 制备^[9-10]

称取一定量 ZrOCl_2 , 用无氯离子水溶解, 滴加稀氨水至 $\text{pH} = 10$, 制得溶液 A. 按 $n(\text{Zr}) : n(\text{Ti}) = 0.15 : 1$ 称取一定量的 TiCl_4 , 溶解于无水乙醇中, 再用稀氨水调至 $\text{pH} = 8$, 制得溶液 B. 将溶液 A, B 混合, 用氨水调 $\text{pH} = 10$, 陈化 24 h 后抽滤, 用水反复洗涤沉淀至无 Cl^- 检出, 于 100 ℃下烘干并研磨过 100 目筛, 得到固体 C. 将适量的 La_2O_3 溶于的硫酸, 配成 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液, 按每克固体加入 20 mL 液体的比例浸泡固体 C 计 12 h, 过滤, 风干. 在马弗炉中活化, 即制得催化剂 $\text{SO}_4^{2-} / \text{ZrO}_2\text{-TiO}_2 / \text{La}^{3+}$. 冷却后研磨, 置于干燥器中备用.

1.3 实验方法

在装有分水器、搅拌器、回流冷凝管的三颈瓶中, 分别加入己二酸、辛醇、催化剂及带水剂环己烷. 加热至回流状态下反应, 带水剂与生成的水共沸蒸出, 进入分水器至无水分出, 继续反应 20 min 为止. 稍

收稿日期: 2006-09-12

作者简介: 刘 静(1962-), 女, 博士研究生, 现为咸阳师范学院化学系(陕西 咸阳 712000)高级工程师, 主要从事有机化工产品的合成与应用的研究. E-mail: liujing163@163.com.

基金项目: 陕西省教委专项科研基金资助项目(06JK166); 咸阳师范学院科研基金重点资助项目(06XSYK107)

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

冷,滤去固体催化剂.常压下蒸出未反应完的辛醇,取一定量反应液测定其酸值,计算产品的酯化率并减压蒸馏,收集 210 ℃/667 Pa 的馏分^[11],即为产品,测定其折光率及经红外光谱确认.

2 结果与讨论

2.1 催化剂催化活性比较

近 10 年来,许多学者为了寻找催化性能好、污染小的酯化催化剂,通过改进催化剂性能,调节表面酸中心的强度和密度,开发了很多复

表 1 不同催化剂催化活性比较

Tab. 1 Catalytic activities comparison under various catalysts					
催化剂	反应条件			$E/(%)$	
	$n(\text{酸}):n(\text{醇})$	m/g	t/h		
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ ^[4]	1: 3.0	1.50	2.5	85.00	
$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ ^[5]	1: 2.8	0.75	3.0	97.60	
12 钨磷酸 ^[6]	1: 2.4	2.00	3.5	99.10	
$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 23\text{H}_2\text{O}$ ^[12]	1: 2.5	0.212	2.0	99.15	
$\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ ^[8]	1: 2.5	0.40	2.0	99.96	
$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2/\text{La}^{3+}$	1: 3.0	0.35	2.0	99.26	

合型固体酸,取得了较满意的效果.将 La^{3+} 掺杂得到的 $\text{SO}_4^{2-} / \text{ZrO}_2\text{-TiO}_2 / \text{La}^{3+}$ 作催化剂,合成己二酸二辛酯,并与其他催化剂的活性进行比较,如表 1 所示.表中, m 为催化剂用量, t 为反应时间, E 为酯化率, $n(\text{酸}):n(\text{醇})$ 为酸醇的量比,且固定己二酸为 0.1 mol.由表 1 可知, $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ 作催化剂得到酯化率最高, $\text{SO}_4^{2-} / \text{ZrO}_2\text{-TiO}_2 / \text{La}^{3+}$ 次之.可见,将 La^{3+} 掺杂得到复合型固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-} / \text{ZrO}_2\text{-TiO}_2 / \text{La}^{3+}$ 具有非常好的催化活性.这是因为镧元素会改变原子的电子结合能,改变固体酸催化剂表面原子的化学状态. ZrO_2 和 TiO_2 的相互协同作用,增强了催化剂的两个酸中心强度,因而催化剂具有很高的催化活性.

2.2 催化剂制备条件对合成己二酸二辛酯的影响

在制备催化剂时,浸泡固体超强酸的酸浓度(C)、焙烧温度(θ)、焙烧时间(t_p)对酸中心的形成、强度及比表面积、孔结构等性质都将产生重要的影响,进而影响超强酸的催化行为及己二酸二辛酯的收率.

表 2 催化剂制备条件对酯化率的影响

Tab. 2 Effect of the condition of preparing catalysts on yield					
$C/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$E/(%)$	$\theta/(^{\circ}\text{C})$	$E/(%)$	t_p/h	$E/(%)$
0.5	83.03	400	75.37	3	80.80
1.0	98.74	450	82.10	4	90.27
1.5	92.98	500	91.11	5	99.01
2.0	89.30	550	99.11	6	97.70
2.5	75.30	600	96.45		

表 2 列出催化剂制备条件对合成己二酸二辛酯的影响.在浸泡用的硫酸浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下焙烧 5 h,所制得催化剂的活性高、选择性好、酯化效果好.此条件下制得的超强酸 $\text{SO}_4^{2-} / \text{ZrO}_2\text{-TiO}_2 / \text{La}^{3+}$ 因稀土的加入形成络合物为胶体状,胶粒因同种电荷排斥不会形成致密固体.在 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 高温下焙烧 5 h,使 $\text{SO}_4^{2-} / \text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 分解,大量气体使新生的锆钛混合氧化物疏松多孔、比表面积大;而高于 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 或焙烧太长时间,含硫物种脱除及失水可能很明显,导致酸强度降低.经浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸浸泡处理后,表面上会负载更多的硫酸根离子,从而在相同催化剂用量下,酸强度会增加几个数量级,催化作用明显增强.

2.3 带水剂对酯化率的影响

用固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-} / \text{ZrO}_2\text{-TiO}_2 / \text{La}^{3+}$ 作催化剂,采用实验所确定的最佳反应条件,考察带水剂对合成己二酸二辛酯的影响,结果如图 1 所示.酯化反应是一个可逆的失水反应,加入带水剂有利于提高酯化率、缩短反应时间,且易控制反应温度.由图 1 可得,环己烷是本实验良好的带水剂.

2.4 催化剂用量对酯化率的影响

以 $\text{SO}_4^{2-} / \text{ZrO}_2\text{-TiO}_2 / \text{La}^{3+}$ 作催化剂,己二酸和辛醇的量比为 1:3,按照实验方法回流 2 h,只改变

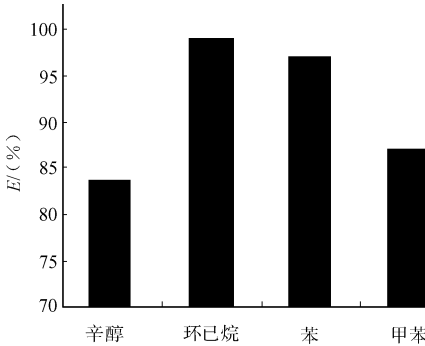


图 1 带水剂对酯化率的影响
Fig. 1 Effect of the water removing reagent on yield

催化剂用量进行反应, 结果如表 3 所示. 由表 3 知, 酯化率随催化剂用量的增加而增大, 且少量的催化剂就能达到明显的催化效果. 可见, $\text{SO}_4^{2-} / \text{ZrO}_2\text{-TiO}_2 / \text{La}^{3+}$ 是催化 DOA 的良好催化剂. 当每 0.1 mol 己二酸中催化剂用量 (m) 达到 0.35 g, 酯化率增加非常缓慢. 考虑成本, 选择催化剂用量为 0.35 g 为宜.

2.5 酸醇的量比对酯化率的影响

固定己二酸的用量为 0.1 mol, $\text{SO}_4^{2-} / \text{ZrO}_2\text{-TiO}_2 / \text{La}^{3+}$ 用量为 0.35 g, 回流状态下只改变辛醇用量进行反应, 考察酸醇的量比 $n(\text{酸}) : n(\text{醇})$ 对酯化率的影响, 如表 3 所示. 由于酯化反应是个可逆反应, 增大反应物的用量, 有利于反应向生成酯的方向移动; 但醇过量, 则成本高, 不切合实际, 同时导致反应温度有所下降影响酯化反应进行. 己二酸是二元酸, 当酸醇的量比不够大时, 酯化不完全, 有相当一部分仍停留在单酯阶段, 影响产品的产量. 因此, 选择合适的酸醇的量比是很重要的. 由表 3 可以看出, 随着辛醇的用量增加, 酯化率也随之提高. 最佳的酸醇的量比为 1 : 3.

2.6 反应时间对酯化率的影响

在已确定的条件下, 考察不同反应时间对酯化率的影响, 如表 3 所示. 由表 3 可见, 随着反应时间 (t) 的延长, 酯化率增大. 反应时间为 2 h 时, 酯化率最高, 再延长反应时间, 酯化率变化不大, 既带来副产品又消耗能源, 故最佳的反应时间选择为 2 h. 从单因素可知, 影响酯化率的因素主要有催化剂用量、酸醇的量比、反应时间. 本文以 $\text{SO}_4^{2-} / \text{ZrO}_2\text{-TiO}_2 / \text{La}^{3+}$ 作催化剂, 采用正交试验 $L_9(3^3)$, 考察了 3 因素对合成己二酸二辛酯的影响. 通过正交实验分析表明, 催化剂用量是影响酯化率的最主要因素, 酸醇的量比次之. 本实验最佳工艺条件为: 酸醇的量比为 1 : 3, 每 0.1 mol 己二酸固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-} / \text{ZrO}_2\text{-TiO}_2 / \text{La}^{3+}$ 的用量为 0.35 g, 回流 2 h. 在此条件下, 所得到的酯化率为 99.32%.

2.7 催化剂的重复对酯化率的影响

催化剂的稳定性是指每次反应完成后, 待反应液冷却分离出催化剂, 经过简单的水洗、硫酸洗涤浸泡烘干后, 在 550 °C 温度下活化 5 h 后重复使用的性能. 在已确定的实验条件下重复使用, 实验结果如图 2 所示. 图中, N 为使用次数. 由图 2 可知, 催化剂重复使用 5 次后, 酯化率基本不变. 酯化反应中二元酸在 $\text{SO}_4^{2-} / \text{ZrO}_2\text{-TiO}_2 / \text{La}^{3+}$ 超强酸表面的吸附, 而造成的失硫现象是催化剂活性下降的主要原因. 把使用后的催化剂用硫酸洗涤浸泡后, 可使脱落的硫部位再负载上硫酸根离子, 提高酸强度, 从而又恢复了其催化活性. 因此, $\text{SO}_4^{2-} / \text{ZrO}_2\text{-TiO}_2 / \text{La}^{3+}$ 稳定性能好, 可重复使用而酯化率基本不变.

2.8 产品分析鉴定

用固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-} / \text{ZrO}_2\text{-TiO}_2 / \text{La}^{3+}$ 作催化剂合成的己二酸二辛酯为无色透明油状液体, 其产品测得折光率为 $n_D^{20} = 1.447\ 3$, 与文[11]的结果 1.447 0 基本相符. 己二酸二辛酯的红外光谱 (IR, KBr) 特征吸收峰测定结果, 如图 3 所示. 由图 3 可以看出, 在

表 3 反应条件对酯化率的影响

Tab.3 Effect of the reaction condition on yield						
m/g	0	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40
$E/(\%)$	45.89	68.32	88.45	92.95	99.08	99.16
$n(\text{酸})/n(\text{醇})$	1:1	1:2	1:3	1:4	1:5	
$E/(\%)$	76.40	89.50	99.12	98.65	95.28	
t/h	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	
$E/(\%)$	87.56	95.00	99.15	98.78	98.50	

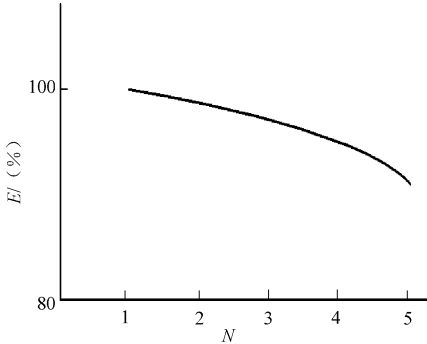


图 2 催化剂重复使用对酯化率的影响
Fig. 2 Effect of the repeating capacity use of catalyst on yield

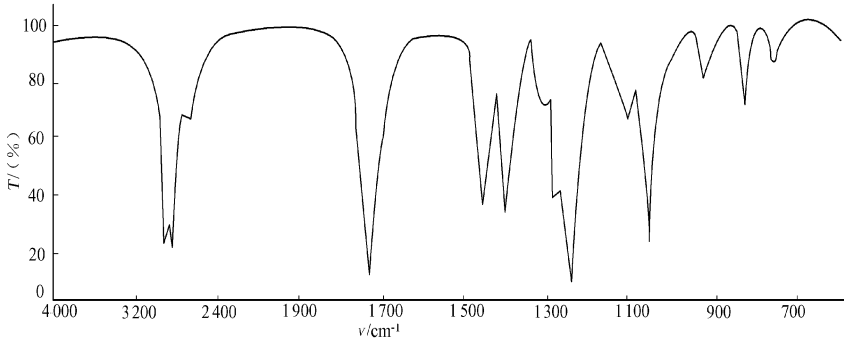


图 3 己二酸二辛酯的红外光谱图

Fig. 3 IR Spectrum of dioctyl adipate

波数 $\nu(\text{cm}^{-1})$ 分别为 2 960, 2 850 处出现饱和 C-H 的伸缩振动; 在 ν 为 $1\,740\text{ cm}^{-1}$ 左右出现羧酸 C=O 特征伸缩振动峰; 在 $\nu(\text{cm}^{-1})$ 分别为 1 380, 1 460 处出现 CH_3 和 CH_2 的伸缩振动; 而在 $\nu(\text{cm}^{-1})$ 分别为 1 250, 1 050 处出现酯 C-O 强伸缩振动. 这与标准红外谱图^[12] 一致.

3 结束语

(1) $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2/\text{La}^{3+}$ 对合成己二酸二辛酯有良好的催化作用, 其最佳工艺条件为每 0.1 mol 己二酸中催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2/\text{La}^{3+}$ 用量为 0.35 g, 酸醇的量比为 1:3, 回流 2 h, 此时, 酯化率为 99.32%. (2) 用 La^{3+} 掺杂到固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 得到的复合性固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2/\text{La}^{3+}$ 合成己二酸二辛酯, 催化活性高、用量少、污染少, 且可较好的重复利用. (3) $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2/\text{La}^{3+}$ 的最佳制备工艺为浸泡用的硫酸浓度为 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $550\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下焙烧 5 h. 所制得的催化剂的活性高、催化效果好, 适用于工业化生产.

参考文献:

- [1] 区英鸿. 塑料手册[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1971: 1 314.
- [2] 化学工业部科学技术情报研究所. 世界精细化工手册[M]. 北京: 化学工业部科学技术情报研究所出版社, 1982: 315 319.
- [3] 郭海福, 梁永福. 固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化合成水杨酸乙酯[J]. 精细石油化工, 1997, (3): 41-43.
- [4] 邢广恩. 固体超强酸 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_4^{2-}$ 催化合成己二酸二辛酯[J]. 衡水师专学报, 2001, 3(2): 37-38.
- [5] 张云怀. 稀土固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 催化剂催化合成己二酸二辛酯的研究[J]. 化学工程师, 1998, (5): 17-18.
- [6] 丁 斌, 张春祥. 杂多酸催化合成己二酸二辛酯的研究[J]. 吉林化工学院学报, 2001, 18(4): 1-3.
- [7] 张其瑞. 耐寒性增塑剂 DOA 制备方法的改进[J]. 内蒙古石油化工, 2001, 27: 66-67.
- [8] 高根之, 于世涛, 杨锦宗. $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ 催化剂的研制及其催化合成己二酸二辛酯[J]. 催化学报, 1996, 17(1): 84-86.
- [9] 彭 晨, 冯才旺, 舒万良, 等. 用固体超强酸催化合成柠檬酸三丁酯[J]. 现代化工, 1995, (12): 30-31.
- [10] 王春华, 纪春暖, 曲荣君, 等. 稀土 La^{3+} 掺杂固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化合成二芳基乙烷的研究[J]. 化学研究与应用, 2005, 17(1): 78-80.
- [11] 吕世光. 塑料助剂手册[M]. 北京: 轻工业出版社, 1986: 83-89.
- [12] 陈 新, 孙连云, 张继菜. 杂多酸催化合成己二酸二辛酯[J]. 辽宁化工, 1995, (3): 32-33.

Study on Catalytic Synthesis of Dioctyl Adipate

by $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2/\text{La}^{3+}$

LIU Jing, CHEN Jurr zhi

(School of Chemistry and Engineer, Shanxi University of Science and Technology, Xianyang 710021, China)

Abstract: In this paper, dioctyl adipate was synthesized in the presence of solid super acid $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2/\text{La}^{3+}$ doped La^{3+} acting as catalyst and characterized by IR, and also the influencing factors of reactions on the esterification yield are discussed by single factor analysis and orthogonal design experiment. The optimization is as follows: 0.35 g catalyst/0.1 mol adipic acid, the molar ratio of adipic acid to octanol is 1:3, the reflux time is 2 h. Under this circumstance, the yield of dioctyl adipate could reach 99.32% and the solid super acid $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2/\text{La}^{3+}$ exhibit sgood activation, which can be used repeatedly.

Keywords: dioctyl adipate; solid super acid; catalysis; esterification

(责任编辑: 黄仲一)