

草酸二异辛酯合成新工艺的研究

韩焱杰, 沈国良*, 孟令慧, 周超, 温瑞阳, 霍悦
(沈阳工业大学石油化工学院, 辽宁 辽阳 111003)

摘要: 选用催化活性高、选择性好、后处理简单的有机锡作催化剂, 以草酸二甲酯和异辛醇为原料合成草酸二异辛酯。考察了反应温度、原料摩尔比、催化剂质量分数和反应时间等因素对酯交换反应的影响。结果表明, 最佳酯化反应工艺条件为: $n(\text{异辛醇}) : n(\text{草酸二甲酯}) = 3.8 : 1$ 、 $w(\text{催化剂})$ 为 2.0%、反应时间为 6.5 h, 在该反应条件下草酸二甲酯的转化率达到 93.08%, 收率为 86.79%。催化剂重复使用 5 次后, 草酸二甲酯的转化率仍可达到 92.02%, 收率为 81.84%。

关键词: 草酸二异辛酯; 草酸二甲酯; 异辛醇; 2-乙基己醇; 醇解; 酯交换

中图分类号: TQ225.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)09-0185-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.09.038

Research on a novel synthesis process of diisooctyl oxalate

HAN Yao-jie, SHEN Guo-liang*, MENG Ling-hui, ZHOU Chao, WEN Rui-yang, HUO Yue
(School of Petrochemical Engineering, Shenyang University of Technology, Liaoyang 111003, China)

Abstract: Diisooctyl oxalate is made from dimethyl oxalate and isooctanol over organic tin catalyst that has a high catalytic activity, a good selectivity, and is easily to be post-processed. The effects of reaction temperature, the molar ratio between raw materials, catalyst dosage, reaction time and other factors on the ester exchange reaction are determined, and the optimal esterification reaction process conditions are obtained as follows: $n(\text{isooctanol}) : n(\text{dimethyl oxalate})$ is 3.8 : 1, the dosage of catalyst is 2.0%, and the reaction time is 6.5 h. Under the optimal conditions, the conversion rate of dimethyl oxalate reaches 93.08%, and the yield of diisooctyl oxalate is 86.79%. The conversion rate of dimethyl oxalate can still reach 92.02% and the yield of diisooctyl oxalate reaches 81.84% after the catalyst has served for 5 times.

Key words: diisooctyl oxalate; dimethyl oxalate; isooctanol; 2-ethylhexanol; alcoholysis; ester exchange

柴油十六烷值(Cetane Number, CN)是衡量柴油燃烧的一项重要指标^[2], 柴油十六烷值越高, 柴油的燃烧性、抗爆性越好^[3], 十六烷值改进剂是改变柴油十六烷值的一个非常好的方法。常见的十六烷值改进剂有烷基硝酸酯^[4]、过氧化物、草酸酯等, 烷基硝酸酯类改进剂的效果非常好, 但其燃烧产生的氮氧化物污染环境^[5]; 过氧化物结构不稳定, 有爆炸性^[6]; 而草酸酯类改进剂既保护了环境又不易爆炸。草酸二异辛酯可以应用于十六烷值改进剂、PVC增塑剂^[7]等, 草酸二异辛酯自身结构稳定、不易爆炸, 且燃烧后产生的碳氧化物不会污染环境。除此之外, 草酸二异辛酯还具有增塑PVC的作用, 使塑料不易断裂^[8]。

过去草酸二异辛酯的合成方法仅有直接酯化方法, 该合成方法虽然简单, 但酯化法需要加入苯、甲苯等有机溶剂作为带水剂, 而带水剂污染环境^[9]。笔者采用酯交换工艺方法合成草酸二异辛酯, 该酯

交换法无需引入带水剂, 且转化率、收率高。

通常酯交换反应的催化剂有酸催化剂、碱催化剂、离子液体^[10]。有机锡类催化剂的催化活性高、选择性好、后处理简单且可多次重复使用, 有机锡类催化剂是一种 Lewis 酸催化剂^[10-11], 常见的有机锡催化剂有二丁基氧化锡、顺丁烯二酸二丁基锡等^[12-13]。笔者以草酸二甲酯为原料, 采用酯交换法及有机锡催化剂体系在草酸酯化反应过程中的应用尚未见报道。

1 试验部分

1.1 主要试剂及仪器

草酸二甲酯(工业级)、2-乙基己醇(分析纯)、有机锡催化剂(化学纯), 天津市大茂化学试剂厂生产。

气相色谱分析仪(3420A型), 北京北分瑞利分析仪器有限公司生产; 集热式恒温加热磁力搅

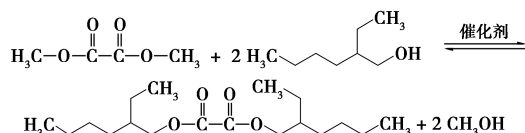
收稿日期: 2022-11-18; 修回日期: 2023-06-25

作者简介: 韩焱杰(1997-), 女, 硕士研究生, 研究方向为新型草酸酯的合成及性能研究, hanyaojie66@163.com; 沈国良(1960-), 男, 硕士, 教授, 研究方向为化学工程与技术、材料科学与工程等, 通讯联系人, shengl-shxy@sut.edu.cn。

拌器(DF-101S),予华仪器有限责任公司生产;精密电子天平(BS 124S),上海佑科仪器有限公司生产;傅里叶红外光谱仪(HP5890-GCQ),北京北分瑞利分析仪器有限公司生产;三口烧瓶、搅拌桨、温度计、冷凝管等。

1.2 反应原理

1 mol 的草酸二甲酯与 2 mol 的异辛醇在催化剂的作用下,草酸二甲酯的一端的甲氧基($-\text{O}-\text{CH}_3$)与 1 mol 异辛醇的氢原子(H)完全反应得到 1 mol 的草酸甲基异辛酯和 1 mol 甲醇(CH_3OH),然后草酸甲基异辛酯的甲氧基($-\text{O}-\text{CH}_3$)再与 1 mol 异辛醇的氢原子(H)完全反应得到 1 mol 的草酸二异辛酯和 1 mol 的甲醇(CH_3OH)^[14]。



1.3 实验方法

在 500 mL 三口烧瓶瓶口安装搅拌器、液相温度计、支管、气相温度计和冷凝管,冷凝管尾端接有尾管和小瓶,加热采用可控温电加热器。按物质的量比加入计量的草酸二甲酯和异辛醇。加热、搅拌,待反应液充分混合,继续加热并搅拌至液相温度为 60℃,称取计量的有机锡催化剂加入烧瓶中。随着反应的进行,反应液温度逐渐升高,记录第 1 滴馏出液流出的气相温度、液相温度、反应时间,继续搅拌加热直到不再有馏出液流出,停止反应。

1.4 分析方法

1.4.1 馏出液的气相色谱分析

馏出液的气相色谱分析结果如图 1 所示。

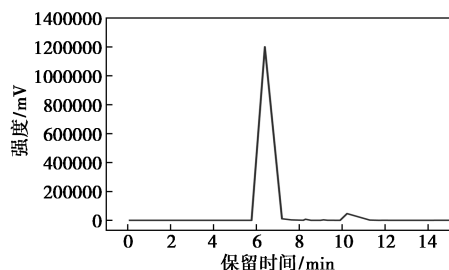


图 1 馏出液的气相色谱分析结果

从图 1 中可以看出,馏出液的组分有草酸二甲酯和异辛醇通过酯交换用反应得到的甲醇(CH_3OH)和未反应的异辛醇($\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$),依据馏出液的组分设定气相色谱的 3 个温度分别为 150、260、280℃。经过对比文献,检测时间为 6.395 min

时出现的峰是甲醇(CH_3OH),检测时间为 10.229 min 时出现的峰为异辛醇($\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$)组分。经过计算得到草酸二甲酯的转化率为 93.08%。

1.4.2 反应产物的气相色谱分析

反应液冷却后,将反应液抽滤得到无催化剂的反应液,然后进行减压蒸馏。将反应液倒入三口烧瓶,启动真空泵,真空度为 700 mmHg;启动可控电加热器,不断加热并搅拌,当液相温度为 120℃时,有馏出液流出,此时的液相温度为 108℃,继续加热并观察,当液相温度为 240℃时,馏出液不流出,停止加热,收集釜液和馏出液。对釜液进行气相色谱分析,结果如图 2 所示。

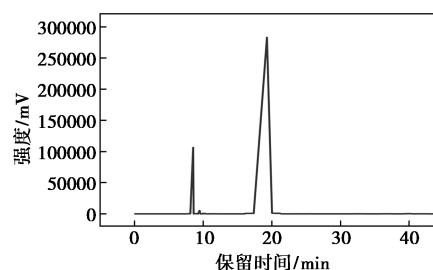


图 2 反应产物的气相色谱分析结果

从图 2 中可以看出,减压蒸馏得到的釜液中含有草酸二甲酯和异辛酯通过酯交换反应得到的草酸二异辛酯和未反应的异辛醇($\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$)。设定气相色谱的 3 个温度分别为 250、300、300℃,检测时间为 8.535 min 时出现的峰为异辛醇($\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$),检测时间为 19.28 min 时出现的峰为草酸二异辛酯组分。经过计算得到草酸二甲酯的收率为 86.79%。

2 结果和讨论

2.1 催化剂的确定

考虑到酯交换反应选用的催化剂应具备催化活性高、选择性好、后处理简单且可多次重复使用的特点^[16],因此选用有机锡类催化剂二丁基氧化锡、顺丁烯二酸二丁基氧化锡^[17]。

2.2 催化剂质量分数的影响

在 $n(\text{异辛醇}) : n(\text{草酸}) = 3.8 : 1$ 、反应时间为 6.5 h 时,催化剂质量分数对酯交换反应的影响如表 1 所示。由表 1 可见,随着催化剂质量分数的增加,草酸二甲酯的转化率增大,当催化剂质量分数达 2.0% 后,继续增加催化剂质量分数,转化率增大缓慢。因此,适宜的催化剂质量分数为 2.0%。

表1 催化剂质量分数对酯交换反应的影响

催化剂 质量分 数/%	第1段反应		第2段反应		转化 率/%	产品 收率/ %	产品 纯度/ %
	温度/ ℃	时间/ h	温度/ ℃	时间/ h			
0.5	106	2	131	4.5	80.92	74.55	93.97
1.0	104	2	130	4.5	82.92	75.04	96.05
2.0	100	2	128	4.5	93.08	86.79	98.33
3.0	102	2	129	4.5	82.34	75.10	96.40
4.0	104	2	130	4.5	82.70	75.03	96.03

2.3 草酸二甲酯和2-乙基己醇摩尔比的影响

在催化剂质量分数为2.0%、酯交换反应时间为6.5 h时,异辛醇与草酸二甲酯的摩尔比对酯交换反应的影响如表2所示。由表2可见,随着异辛醇与草酸二甲酯摩尔比的增加,草酸二甲酯的转化率增大,当摩尔比达到3.8:1后,转化率不再随摩尔比的增加而继续增大。因此,适宜的异辛醇与草酸的摩尔比为3.8:1。

表2 反应物摩尔配比的影响结果

$n(2\text{-乙基己醇}):n(\text{草酸二甲酯})$	第1段反应		第2段反应		转化 率/%	产品 收率/ %	产品 纯度/ %
	温度/ ℃	时间/ h	温度/ ℃	时间/ h			
2.0	100	2	132	4.5	51.69	45.81	90.02
2.6	101	2	131	4.5	76.82	69.02	93.53
3.2	102	2	132	4.5	86.64	79.56	97.00
3.8	100	2	130	4.5	93.08	86.79	98.33
4.4	102	2	130	4.5	92.82	86.04	94.44

2.4 反应温度的影响

在草酸二异辛酯合成过程中,草酸二甲酯与异辛醇进行酯交换反应,草酸二甲酯一端的甲氧基与异辛醇完全反应后生成草酸甲基异辛酯^[18],草酸甲基异辛酯再与异辛醇反应。由于草酸二甲酯与草酸甲基异辛酯的结构特性不同^[19],所以其与异辛醇的反应温度也有差别。因此,在合成草酸二甲酯的过程中有两段反应温度: $n(\text{草酸二甲酯}):n(\text{异辛醇})=1:3.8$ 、催化剂质量为醇酯总质量的2.0%、反应时间为6.5 h、反应温度为100℃(第1段温度)时,第1滴甲醇流出;继续升温至118℃时甲醇不流出;当温度升至130℃(第2段温度)时又有甲醇流出,继续升温至180℃无甲醇流出,停止实验。

2.5 反应时间的影响

在催化剂质量分数为2.0%、 $n(\text{异辛醇}):n(\text{草酸})=3.8:1$ 时,反应时间对酯交换反应的影响如表3所示。由表3可见,增加反应时间,草酸二甲酯的转化率增大,反应时间为6.5 h时,转化率达最大值,随后继续增加反应时间转化率略有减小。因此,适宜的反应时间为6.5 h。

表3 反应时间的影响结果

反应时间/h	1.5	2.5	3.5	4.5
转化率/%	20.03	37.51	53.58	74.27
反应时间/h	5.5	6.5	7.5	8.5
转化率/%	85.32	92.82	92.80	92.79

2.6 催化剂重复使用试验

在最优的酯交换反应条件下,考察了催化剂的重复使用效果,结果如表4所示。由表4可见,随着催化剂使用次数的增加,催化活性有所降低,催化剂重复使用5次后,草酸二甲酯的转化率降到92.02%。

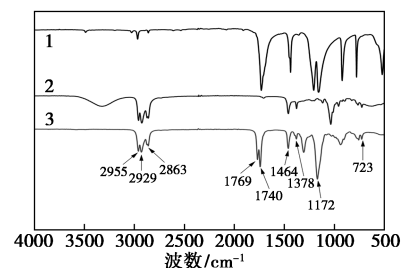
表4 催化剂重复使用次数的影响结果

重复 使用 次数	第1段反应		第2段反应		转化 率/%	产品 收率/ %	产品 纯度/ %
	温度/ ℃	时间/ h	温度/ ℃	时间/ h			
1	100	2	128	4.5	93.08	86.79	98.33
2	100	2	129	4.5	93.01	85.33	97.93
3	101	2	129	4.5	92.89	84.10	97.37
4	102	2	130	4.5	92.30	82.00	97.28
5	102	2	130	4.5	92.02	81.84	96.04

3 反应产物的分析表征结果

3.1 红外光谱表征结果

酯交换法合成草酸二异辛酯的原料、产品的红外光谱表征结果如图3所示。



1—草酸二甲酯;2—异辛醇;3—草酸二异辛酯

图3 草酸二异辛酯的红外光谱图

由图 3 可知,产品不含异辛醇的羟基峰,在波长为 2955 cm^{-1} 处为 CH_3 的伸缩振动峰, 2929 cm^{-1} 处为 CH_2 的伸缩振动峰, 2863 cm^{-1} 处为 CH_3 和 CH_2 的伸缩振动峰,在 1769 、 1740 cm^{-1} 有明显的 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰, 1464 cm^{-1} 处为 CH_2 的弯曲振动峰, 1378 cm^{-1} 处为 CH_3 的弯曲振动峰, 1172 cm^{-1} 处为 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动峰, 723 cm^{-1} 处为 $(\text{CH}_2)_n$ 且 $n \geq 4$ 的弯曲振动峰。表明所合成的产物为草酸二异辛酯。

3.2 质谱表征结果

合成的草酸二异辛酯的质谱表征结果如图 4 所示。

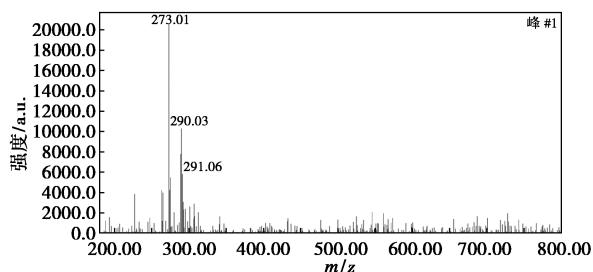


图 4 草酸二异辛酯的质谱图

从图 4 中可以看出,MS m/z : $291.06 \{ [M - \text{Na}]^+ \}$,进一步说明合成的产品为草酸二异辛酯,草酸二异辛酯的相对分子质量为 314。

4 结论

(1) 有机锡催化合成草酸二异辛酯的最佳工艺条件是: n (异辛醇): n (草酸)为 3.8:1、 w (催化剂)为 2.0%、反应时间为 6.5 h;在该条件下草酸二甲酯的转化率达到 93.08%、收率为 86.79%。催化剂重复使用 5 次后,草酸二甲酯的转化率仍可达到 92.02%、收率为 81.84%。最终产品的红外光谱表征结果表明,该产品为草酸二异辛酯。草酸二异辛酯对柴油的十六烷值改进效果良好,且燃烧无污染、结构稳定、运输安全。

(2) 选用廉价易得的草酸二甲酯和异辛醇为原料,以有机锡作为催化剂,通过酯交换合成草酸二异辛酯,酯交换的合成方法不需要加入带水剂,更符合绿色发展要求。

(3) 选用有机锡作为催化剂,其催化活性高、选择性好、后处理简单。

(4) 原料来源广泛,草酸二甲酯在工业上往往通过烟道气或煤的合成气加甲醇直接耦合制得,年

产量可达百万吨。

参考文献

- [1] 高杨.有机锡催化剂的应用[J].精细与专用化学品,2013,21(10):46-47.
- [2] 闫锋,魏毅,姜恒,等.十六烷值改进剂研究进展[J].抚顺石油学院学报,2001,(4):6-8.
- [3] 严文勋,项玉芝,夏道宏.柴油十六烷值改进剂研究新进展[J].石油与天然气化工,2005,(4):276-280.
- [4] 李敏.柴油主要组分的性质及其自由基反应机理研究[D].南京:南京理工大学,2012.
- [5] Taruna J G, Priyanka R G, Kauma K, et al. Outdoor physical activity in an air polluted environment and its effect on the cardiovascular system—A systematic review[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2022, 19(17):10547.
- [6] 平建峰.基于纳米功能材料的乳品安全和品质快速检测方法与仪器研究[D].杭州:浙江大学,2012.
- [7] 刘三荣,张会良,张贵宝,等.草酸二异辛酯的合成及增塑 PVC 性能研究[J].塑料助剂,2013,(2):21-24.
- [8] Liu T. Advanced molding and processing technology at home and abroad[C]. 2018 年先进电子材料、计算机与材料工程国际学术会议(AEMCME 2018),新加坡,2018:1717-1722.
- [9] 李雨名.化学科技英语翻译与写作[D].长春:东北师范大学,2007.
- [10] 朱天宏.丙烯酸油醇酯的合成及性能研究[D].沈阳:沈阳工业大学,2020.
- [11] 马荣莹,李继忠.四氯化锡催化合成草酸二丁酯的研究[J].化学工程师,2004,(11):7-8.
- [12] Muramatsu W, Yoshimatsu H. Regio- and stereochemical controlled koenigs-knorr-type monoglycosylation of secondary hydroxy groups in carbohydrates utilizing the high site recognition ability of organotin catalysts[J]. Advanced Synthesis & Catalysis, 2013, 355(13):2518-2524.
- [13] 傅滨,肖玉梅,覃兆海,等.有机催化剂在不对称合成中的应用[J].有机化学,2006,(7):899-905.
- [14] 姚美奇.非对称富马酸酯的合成及性能研究[D].沈阳:沈阳工业大学,2021.
- [15] 沈国良,刘佳鑫,朱天宏,等.环氧丙醇的合成与应用研究[J].精细石油化工进展,2020,21(1):32-38.
- [16] 李福伟,许传芝,夏春谷.锌离子液体体系高效催化合成环状碳酸酯[J].石油与天然气化工,2004,(S1):35-37.
- [17] 刘建平.含有机锡组分聚合型 PVC 热稳定剂的合成研究[D].大连:大连理工大学,2009.
- [18] 张怡平.新型柴油十六烷值改进剂的合成[D].大连:大连理工大学,2016.
- [19] 杨扬.酯交换法合成碳酸二苯酯催化剂筛选及动力学研究[D].北京:北京化工大学,2019.
- [20] 周涛.复配生物柴油性能改进研究[D].成都:成都理工大学,2014. ■