

# 固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化合成 十二烷二酸二异辛酯

郑爱华, 李为民\*, 任庆功, 纪飞, 徐庆瑞, 陈龙, 潘晶晶  
(常州大学石油化工学院, 江苏常州 213164)

**摘要:**采用沉淀-浸渍法制备了固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  催化剂, 经 FT-IR、XRD 对制备的固体超强酸进行表征。以十二烷二酸、异辛醇为原料, 采用  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  固体酸催化剂合成十二烷二酸二异辛酯。考察了反应温度、反应时间、原料配比、催化剂的质量分数等对合成反应的影响。使用该催化剂合成十二烷二酸二异辛酯的最佳反应条件为: 反应温度为 130℃, 醇酸物质的量比为 4:1, 反应时间为 5 h, 催化剂质量为酸的质量的 1.5%, 酯化率为 98.4%。催化剂不经处理可循环使用, 使用 5 次以后酯化率为 95.3%。

**关键词:** 固体酸; 沉淀-浸渍法;  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ; 十二烷二酸二异辛酯

中图分类号: TQ645

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)04-0099-04

## Synthesis of diisooctyl dodecanedioate catalyzed by solid superacid catalyst $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$

ZHENG Ai-hua, LI Wei-min\*, REN Qing-gong, JI Fei, XU Qing-ru, CHEN Long, PAN Jing-jing

(College of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** The solid superacid catalyst  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  is prepared by precipitation and impregnation, and their structure are characterized by FT-IR and X-RD. Diisooctyl dodecanedioate is synthesized from dodecanedioic acid and *iso*-octyl alcohol with  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  solid acid as catalyst. The influence factors of the reaction, such as reaction temperature, reaction time, mole ratio and amount of catalysts are investigated. The optimum conditions for synthesis of diisooctyl dodecanedioate are shown as follows: 130℃ of reaction temperature, 4:1 of *n* (*iso*-octyl alcohol): *n* (dodecanedioic acid), 5 hours of reaction time and 1.5% (based on the of acid mass) catalyst. Under the optimal condition, the yield of esterification reaches 98.4%. The catalyst can be reused without treatment. The yield of esterification reaches 95.3% when the catalyst is reused for 5 times.

**Key words:** solid acid; impregnation;  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ; diisooctyl dodecanedioate

十二烷二酸二异辛酯又称十二烷二(2-乙基己基)酯, 可作为塑料与橡胶等高分子材料的耐寒性增塑剂, 同时由于其诸多的优越性能也可作为飞机涡轮发动机的润滑油基础油<sup>[1]</sup>。传统合成十二烷二酸二异辛酯的方法是用硫酸或对甲苯磺酸作为催化剂, 以十二烷二酸和异辛醇直接酯化。采用硫酸作为催化剂可以使酯化反应进行的完全, 但是, 产品颜色较深且会有副反应, 同时对管道和设备的腐蚀较大且污染环境<sup>[2-3]</sup>。而用对甲苯磺酸作为催化剂温度稍高就会对油品的色泽产生影响, 同时用对甲苯磺酸作催化剂对酯的安定性也会有一定的影响。

近些年也有固体酸催化剂用于催化 10 个碳以下二元酸合成酯的报道<sup>[4-5]</sup>, 但是, 固体酸催化剂应

用于 10 个碳以上的二元酸合成的酯类基础油却较少见。笔者采用固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  催化合成十二烷二酸二异辛酯, 在适宜的条件下酯化率可达到 98.4%, 该催化剂具有催化活性好、不腐蚀设备、无环境污染等特点。并对制得的润滑油基础油进行 FT-IR 分析和 TG-DSC 分析, 产品的结构和性能都符合现有的指标。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

十二烷二酸为工业品; 异辛醇, AR, 上海凌峰化学试剂有限公司生产; 无水乙醇、苯、氢氧化钠、氢氧化钾、邻苯二甲酸氢钾、氧氯化锆、氨水、浓硫酸, AR, 国药集团化学试剂有限公司生产。

收稿日期: 2013-11-14

基金项目: 江苏省科技支撑计划 (BE2012822)

作者简介: 郑爱华 (1988-), 男, 硕士生, zhengaihua1016@163.com; 李为民 (1962-), 男, 博士, 教授, 研究方向为工业催化及石油加工的研究, 通讯联系人, liweimin@jpu.edu.cn。

傅里叶红外光谱仪, PROTEGE460 型, 美国 Nicolet 公司生产; X-射线衍射仪, D/max-2500 型, 日本理学生产; 热重分析仪 NETZSCH, TG209F3 型, 德国耐驰公司生产; SYD-265H 石油产品运动黏度测定仪及专用标准毛细管乌氏黏度计, 上海第四石油机械厂生产; SYD-510F 多功能低温试验器, 上海彭浦制冷器厂生产。

## 1.2 实验步骤

### 1.2.1 催化剂的制备

将计算量的  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  溶于一定量的蒸馏水中, 以氨水为沉淀剂。搅拌下进行沉淀反应, 调节 pH 在 9~10 之间将得到  $Zr(OH)_4$  白色沉淀。将沉淀浸渍 12 h, 洗涤沉淀直至无氯离子, 沉淀抽滤后在 110℃ 下干燥 24 h 得无定形的  $ZrO_2$ 。将所得的固体用 0.5 mol/L 硫酸溶液浸泡 24 h, 过滤后在 110℃ 下干燥 12 h, 得到  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  催化剂前驱体, 之后在 550℃ 下焙烧 3 h 即制得固体超强酸  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  催化剂。

### 1.2.2 酯化反应

在装有搅拌器、温度计、油水分离器及回流冷凝管的四口烧瓶中加入一定量的十二烷二酸、异辛醇及自制的固体酸催化剂。开动搅拌器并加热, 待十二烷二酸完全溶解之后, 将加热套调到指定的温度。在回流状态下进行酯化反应, 反应终了测其酸值。酸值的测定根据 GB 1668—1981 方法进行。以体系的酸值计算酯化率: 酯化率 =  $[(1 - \text{反应结束的酸值}) / \text{反应液初始的酸值}] \times 100\%$ 。反应结束后过滤分离出催化剂, 用质量分数为 2.5% 的氢氧化钠溶液对反应液进行中和, 之后对生成物进行减压蒸馏, 首先减压蒸馏出未反应的异辛醇和少量的水。之后收集的产品即为十二烷二酸二异辛酯。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $SO_4^{2-}/ZrO_2$ 催化剂的表征

#### 2.1.1 FT-IR 分析

由  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  催化剂的 FT-IR 谱图可知, 3 421  $cm^{-1}$  附近出现较强且宽的峰, 是表面羟基或对水分子的—OH 的伸缩振动峰。波数在 1 630  $cm^{-1}$  处的峰是表面金属原子吸附水的 O—H 变形振动峰<sup>[6]</sup>。在 900~1 400  $cm^{-1}$  之间的吸收峰为 S=O 的伸缩振动吸收峰。1 381、1 136  $cm^{-1}$  附近出现吸收峰为 S=O 的振动吸收峰。且波数在 1 136  $cm^{-1}$  处的峰属于  $SO_4^{2-}/M_xO_y$  型固体超强酸的红外特

征峰<sup>[7]</sup>。

#### 2.1.2 XRD 分析

由  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  催化剂的 XRD 谱图可知, 在 500℃ 的温度下焙烧已经出现了完整的晶相, 谱图中也出现了四方晶相  $ZrO_2(T)$  的衍射峰, 因为四方晶相  $ZrO_2$  的存在是  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  形成超强酸和具有较高催化剂活性的必要条件<sup>[8-9]</sup>。 $SO_4^{2-}/ZrO_2$  具有较强的酸性也可以通过 Hammett 指示剂得以验证。

#### 2.1.3 Hammett 指示剂测试酸强度

超强酸是指酸性超过 100% 的硫酸的酸类, 用哈密特酸强度函数  $H_0$  表示<sup>[10]</sup>。超强酸的  $H_0$  的区间为 -12 ~ -20。催化剂的酸性测试如表 1 所示, 选用 2,4-二硝基甲苯 ( $H_0 = -13.75$ )、2,4-二硝基氟苯 ( $H_0 = -14.52$ )、1,3,5-三硝基苯 ( $H_0 = -16.02$ ) 3 种指示剂测试  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  酸强度。由于催化剂都能使 2,4-二硝基甲苯和 2,4-二硝基氟苯变色且变色明显, 但是 1,3,5-三硝基苯变色不是很明显。所以, 固体超强酸  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  的酸强度为 -16.02 ~ -14.52。具有很强的酸性。

表 1  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  样品的酸强度

指示剂	2,4-二硝基甲苯	2,4-二硝基氟苯	1,3,5-三硝基苯
$SO_4^{2-}/ZrO_2$	+	+	±

注: “+”表示指示剂变色, “±”表示指示剂变色不明显。

### 2.2 催化剂的选择

固定醇酸摩尔比为 4:1, 反应时间为 5 h, 反应温度为 130℃, 催化剂的加入质量为十二烷二酸质量的 1.5%。比较了 4 种不同催化剂的催化反应酯化率, 如表 2 所示。由表 2 可知, 浓硫酸、对甲苯磺酸的催化效果接近, 且都会使产品有不同程度的着色, 同时还存在环境污染等问题。而自制的固体酸催化剂  $SO_4^{2-}/ZrO_2$ , 催化生成的产品色泽为澄清、透明、水白色, 催化剂难溶于反应体系, 易过滤, 后处理很简单。综合考虑,  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  作为合成十二烷二酸二异辛酯的催化剂是较合适的。

表 2 不同催化剂的酯化率

催化剂	浓硫酸	对甲苯磺酸	$SO_4^{2-}/ZrO_2$
酯化率/%	97.1	97.3	98.4
油的颜色	黄色	微黄	水白色

### 2.3 酯化反应的单因素考察

#### 2.3.1 醇酸摩尔比对酯化反应的影响

在酯化温度为 130℃, 酯化时间为 5 h, 催化剂

质量为十二烷二酸质量的 1.5%, 0.22 mol 十二烷二酸的条件下, 通过改变辛醇的用量考察了不同的原料比对酯化反应的影响, 结果如图 1 所示。由图 1 可知, 当醇酸摩尔比小于 4:1 时, 酯化反应的收率随着醇酸摩尔比的增加而增加。这是因为酯化反应为可逆反应, 伴随着醇酸摩尔比的增加, 可以使平衡向右进行。而醇酸摩尔比高于 4:1 时, 酯化反应的收率甚至下降。这是因为过量的 2-乙基己醇使得反应物的浓度降低, 从而不利于酯化率的提高。且反应过程和后处理能耗较大造成经济上的浪费。因此适宜的醇酸摩尔比是 4:1。

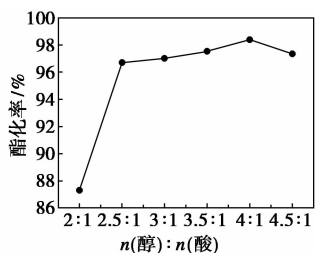


图 1 醇酸摩尔比对酯化反应的影响

### 2.3.2 反应温度对酯化反应的影响

在酯化时间为 5 h, 醇酸摩尔比为 4:1, 催化剂质量为十二烷二酸质量的 1.5% 时, 反应温度对酯化反应的影响如图 2 所示。由图 2 可知, 当反应温度为 130℃ 时, 酯化率最高, 为 98.38%, 说明该固体酸催化剂  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  在较低的温度下就有很强的催化活性。当温度继续升高, 产品的色泽会有轻微的加深同时酯化率也没有进一步的提高。综合考虑, 反应的适宜温度为 130℃。

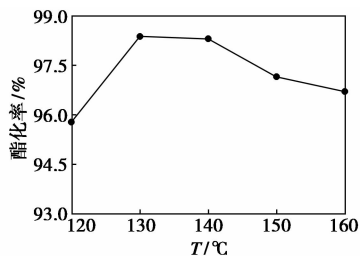


图 2 反应温度对酯化反应的影响

### 2.3.3 催化剂质量分数对酯化反应的影响

在酯化温度为 130℃, 酯化时间为 5 h, 醇酸摩尔比为 4:1 时, 催化剂质量分数对酯化反应的影响如图 3 所示。由图 3 可知, 随着催化剂的质量分数的增加酯化率逐渐增加, 这是因为催化剂用量不足, 无法提供反应体系中的  $\text{H}^+$ , 使反应不完全。当催化剂的质量为酸质量的 1.5% 时, 酯化率达到最高 98.4%, 继续增加催化剂的质量分数, 产品的收率不

仅没有增加反而有略微的下降, 这是因为过多的  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  会增加反应体系的酸度, 在反应过程中还会增加副反应, 从而导致转化率降低。因此, 最适宜的催化剂质量为十二烷二酸质量的 1.5%。

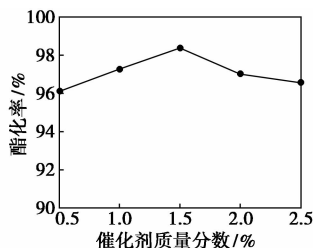


图 3 催化剂质量分数对酯化反应的影响

### 2.3.4 反应时间对酯化反应的影响

在酯化温度为 140℃, 醇酸摩尔比为 4:1, 催化剂质量为十二烷二酸质量的 1.5%, 反应时间对酯化反应的影响如图 4 所示。由图 4 可知, 在反应前 2 h, 随着反应时间的延长酯化率迅速增加, 反应时间至到 8 h 时酯化率最大, 达到 98.65%。但是随着反应时间的延长, 产物的色泽会有所加深。当反应时间为 6 h 时, 产品变为微黄色。综合考虑产物色泽、设备利用率以及能耗, 反应时间控制在 5 h。

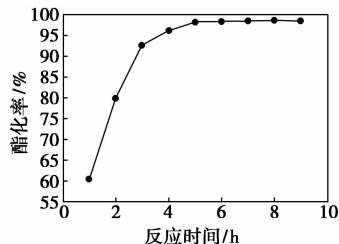


图 4 反应时间对酯化反应的影响

### 2.3.5 催化剂重复使用的催化性能

将用过的固体酸催化剂经离心、过滤、干燥后不作任何其他处理直接应用于下一次的反应。仍然应用上述的条件: 酯化温度为 130℃, 酯化时间为 5 h, 醇酸摩尔比为 4:1, 催化剂的质量为十二烷二酸质量的 1.5%, 重复 5 次实验, 结果如图 5 所示。催化剂重复使用 5 次以后, 仍然具有相对较高的活性, 酯化率为 95.3%。但是随着催化剂使用次数的

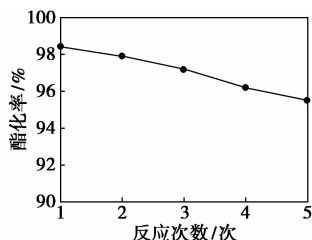


图 5 催化剂的使用次数对酯化反应的影响

增加,催化活性有所降低。因为催化剂在重复使用过程中,系统内的水与表面促进剂接触使得表面的 $\text{SO}_4^{2-}$ 流失,从而使催化剂表面的酸中心数减少,导致酸强度减弱<sup>[11]</sup>。而且,催化剂在重复使用的过程中不可避免的会有少量的损失,也会带来催化活性的降低。

### 3 产品的表征

#### 3.1 产品 IR 光谱表征

十二烷二酸二异辛酯的红外谱图分析结果表明,3 000 ~ 3 500  $\text{cm}^{-1}$ 为—OH 与—COOH 二聚体 OH 的伸缩振动峰,氢键导致很宽的吸收峰;2 900  $\text{cm}^{-1}$ 是—CH<sub>3</sub> 反对称伸缩振动峰;2 861  $\text{cm}^{-1}$ 为—CH<sub>2</sub> 对称伸缩振动峰;1 711  $\text{cm}^{-1}$ 为 C=O 伸缩振动峰;1 465  $\text{cm}^{-1}$ 是—CH<sub>3</sub> 反对称弯曲振动峰;1 461  $\text{cm}^{-1}$ 为—CH<sub>2</sub> 剪刀弯曲振动峰;1 408  $\text{cm}^{-1}$ 是—CH<sub>2</sub> 剪刀弯曲振动;1 378  $\text{cm}^{-1}$ 为—CH<sub>3</sub> 伞形振动峰。合成的双酯类产物的谱图中,3 460  $\text{cm}^{-1}$ 为—C=O 伸缩振动峰的倍频峰;3 000 ~ 3 500  $\text{cm}^{-1}$ 的吸收峰消失,2 928  $\text{cm}^{-1}$ 是—CH<sub>3</sub> 反对称伸缩振动峰;2 861  $\text{cm}^{-1}$ 为—CH<sub>2</sub> 对称伸缩振动峰;1 737  $\text{cm}^{-1}$ 为 C=O 伸缩振动峰;1 460 ~ 1 425  $\text{cm}^{-1}$ 为—CH<sub>3</sub> 和—CH<sub>2</sub> 的弯曲振动峰区域;1 241  $\text{cm}^{-1}$ 是—O—C(O)—C 伸缩振动峰。对比十二烷二酸和十二烷二酸二异辛酯的谱图可以看出,十二烷二酸二异辛酯没有—OH 与—COOH 二聚体 OH 的伸缩振动峰,酸中 1 711  $\text{cm}^{-1}$ 处的 C=O 伸缩振动峰在酯中往左偏移,1 378  $\text{cm}^{-1}$ 的 CH<sub>3</sub> 伞形振动峰在酯谱图的强度比在酸谱图中的强度大,说明酯产物中—CH<sub>3</sub> 基团增加,综合说明酯化反应进行的较彻底,且生成的十二烷二酸二异辛酯比较纯净。

#### 3.2 产物的 TG 分析

在空气气氛,流速为 20 mL/min,温度范围为 50 ~ 500℃,升温速率为 10℃/min 条件下,对十二烷二酸二异辛酯热稳定性分析表明,基础油从 147℃ 左右开始分解,147 ~ 180℃ 分解速率较小,分解量很少,主要是基础油中含有的少量未除尽异辛醇的分解;在 180 ~ 300℃ 的区间里,基础油快速分解,在 259℃ 时分解速率达到最大;300℃ 以后,双酯油的质量基本不变,说明完全分解。综合说明基础油具有良好的热稳定性能,可以满足航空润滑油基础油的工作要求。

## 4 结论

采用沉淀-浸渍法制备了固体酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  催化剂,用 0.5 mol/L 的硫酸浸渍,在 500℃ 下焙烧 3 h,将其应用于十二烷二酸二异辛酯的合成。实验表明,固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  在催化合成十二烷二酸二异辛酯中具有较高的催化活性。最佳反应条件如下:催化剂的量为十二烷二酸的 1.5%,醇酸摩尔比为 4:1,反应时间为 5 h,反应温度为 130℃,酯化率可达 98.4%。将反应产物经洗涤、减压蒸馏制得产品。 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  是一种非常典型的固体酸,因为其催化十二烷二酸二异辛酯的条件温和,反应过程中无废酸排出,对环境绿色环保,所以固体酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  应用于十二烷二酸二异辛酯的合成将具有良好的前景。

### 参考文献

- [1] 赵彦保,徐吉上,等.用固体超强酸催化合成十二烷二酸二异辛酯基础油的方法:中国,103274938 A[P].2013-09-04.
- [2] Satoshif,Hiromi M,Kazushi A. Catalytic action of sulfated tin oxide for etherification and esterification in comparison with sulphated zirconia[J]. Applied Catalysis A: General,2004,269:187-191.
- [3] Kazushi A,Hiromim,Makoto H, et al. Synthesis of solid superacids and their activities for reactions of alkanes[J]. Catalysis Today, 2003,81:17-30.
- [4] 毕韶丹. 固体超强酸催化剂在合成癸二酸二异辛酯反应中的研究[J]. 辽宁化工,2002,31(4):146-148.
- [5] 何祖慧,刘勇,成昕.  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2-\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  固体酸催化合成壬二酸二异辛酯[J]. 应用化工,2013,42(4):650-653.
- [6] 闫妮娜,卖尔瓦特·巴巴西,等. 固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  的制备与表征[J]. 石油化工应用,2013,32(3):86-89.
- [7] 莫晓兰,张昭,王优,等.  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  固体超强酸的制备及表征[J]. 钛工业进展,2011,28(2):14-18.
- [8] Huang Y,McCarthy T Y,Sachtler W M H. Preparation and catalytic testing of mesoporous sulfated zirconium dioxide with partially tetragonal wall structure[J]. Applied Catalysis A: General,1996,148(1):135-144.
- [9] Yang X,Jentoft F C,Jentoft R E, et al. sulfated zirconia with ordered mesopores as an active catalyst for nbutane isomerization[J]. Catalysis Letters,2002,81(1):25-31.
- [10] Wang J L,Meng S M,Guo Y, et al. Catalytic synthesis of cyclohexanone ethylene ketal with solid superacid  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  [J]. Science&Technology in Chemical Industry,2009,17(3):34-38.
- [11] 杨晓东,胡瑾. 固体酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{TiO}_2$  催化合癸二酸二辛酯[J]. 精细与专用化学品,2011,19(8):34-36. ■