

文章编号: 1005-8893 (2001) 01-0008-02

# SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化合成草酸二异戊酯<sup>\*</sup>

姚致远<sup>1</sup>, 马江权<sup>1</sup>, 黄荣荣<sup>1</sup>, 刘红霞<sup>2</sup>, 周 顺<sup>2</sup>

(1. 江苏石油化工学院 化学工程系, 江苏 常州 213016)

摘要: 以固体酸 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为催化剂, 草酸和异戊醇为原料, 采用三因素三水平进行正交实验, 筛选出合成草酸二异戊酯的最佳合成条件。

关键词: 固体酸; 酯化反应; 草酸二异戊酯

中图分类号: TQ 425. 23 文献标识码: A

草酸二异戊酯是一种新型的柴油十六烷值改进剂, 它可以采用经典的浓硫酸为催化剂酯化合成。为避免其腐蚀设备、后处理复杂及污染环境等弊端, 目前都在竞相寻求以新的催化剂来代替无机酸合成有机酸酯, 其中使用阳离子交换树脂为催化剂的已有报道<sup>[1]</sup>。但用 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固体酸为催化剂合成草酸二异戊酯尚未见文献报道。本文以固体酸 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为催化剂, 采用三因素三水平进行正交实验, 筛选出的合成条件, 草酸二异戊酯的单程收率达 96.5%。

## 1 实验部分

### 1.1 原料及仪器设备

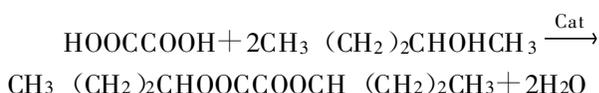
原料: 草酸 (C. P), 中国兴塔化工厂; 异戊醇 (C. P), 上海试剂一厂; 固体酸, 自制。

仪器与设备: 三口烧瓶 (100 mL); 分水; 回流冷凝管; 电动搅拌器; Nicolet 20 DXB 红外光谱仪。

### 1.2 实验原理

有机酸与醇进行酯化反应是常见的化工过程之

一, 也是一个典型的酸催化的可逆反应。其反应式如下:



### 1.3 催化剂的制备

将 26 g 硝酸铁溶于 200 mL 水, 滴加 28% 氨水至 pH=8~9。将所得氢氧化铁沉淀滤出, 用蒸馏水洗净, 干燥后得 5 g 氢氧化铁。将其浸入 20 mL 浓度为 0.5 mol/L 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中 15 min, 过滤, 固体放入电炉中在 500 °C 下焙烧 4 h, 即得催化剂。

### 1.4 实验方法

将原料草酸和异戊醇按比例装入反应器, 再加入相应量的催化剂。用加热套加热, 同时开动搅拌器, 反应产生的水冷凝后由分水不断分出并计量, 其它回流到反应器, 回流数小时后, 反应结束, 停止加热, 降温。反应液在 2×10<sup>3</sup> Pa 下减压蒸馏, 收集 (136~142) °C 馏分, 即为产品。

## 2 实验结果与讨论

\* 收稿日期: 2000-12-24

作者简介: 姚致远 (1965-), 男, 江苏吴江人, 讲师, 2-本院化学工程系 2000 届毕业生。

## 2.1 最佳反应条件的确定

为了寻找原料配比、反应时间和催化剂用量等因素共同作用时合成草酸二异戊酯的最佳条件,设计如表 1 及表 2 所示的三因素三水平正交实验方案,考察草酸二异戊酯的收率。

表 1 正交实验因素与水平表

水平	因素		
	反应时间/h	原料配比(酸/醇)	催化剂用量, %
1	3	1:2.0	2.0
2	4	1:3.2	1.0
3	5	1:4.4	1.5

表 2 正交实验方案、实验结果与极差(R)分析

实验号	因素			收率, %
	反应时间/h	原料配比(酸/醇)	催化剂用量, %	
1	1(3)	1(1:2.0)	1(2.0)	63.9
2	1(3)	2(1:3.2)	2(1.0)	94.5
3	1(3)	3(1:4.4)	3(1.5)	94.5
4	2(4)	1(1:2.0)	2(1.0)	64.6
5	2(4)	2(1:3.2)	3(1.5)	93.2
6	2(4)	3(1:4.4)	1(2.0)	95.5
7	3(5)	1(1:2.0)	3(1.5)	60.2
8	3(5)	2(1:3.2)	1(2.0)	90.7
9	3(5)	3(1:4.4)	2(1.0)	94.8
I	252.9	188.7	250.1	
II	253.3	278.4	253.9	
III	245.7	284.8	247.9	
R	8.2	96.1	6.0	

表 2 结果表明,影响酯化反应的主次因素依次是原料配比、反应时间和催化剂用量。反应时间 4 h, 原料配比(酸/醇物质的量比) 1:4.4, 催化剂用量 1.0%, 是合成草酸二异戊酯的最佳条件。

## 2.2 产品的定性分析

反应产物精制后进行红外光谱分析,分析结果如下:

红外光谱(Nicolet 20 DXB 红外光谱仪,液膜法)见图 1,谱图与草酸二异戊酯的标准红外谱图完全一致。

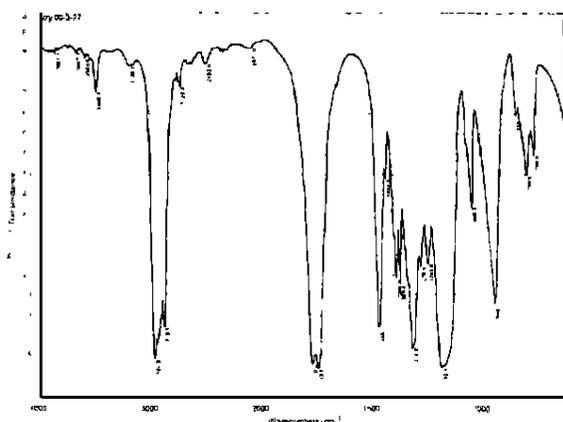


图 1 草酸二异戊酯红外谱图

## 2.3 产品收率

作者在最佳合成条件基础上,考察了产品的收率,其收率可达 96.5%,与实验预期相一致。

## 3 结论

(1) 本实验所采用的合成草酸二异戊酯的方法具有工艺流程短,对设备腐蚀轻微,无三废,产品质量高。它克服了传统硫酸法的对设备腐蚀严重、副产物多、碱洗工序对环境污染大等的缺点。(2) 以  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  为催化剂合成草酸二异戊酯的最佳合成条件为:原料配比为 1:4.4(酸/醇),反应时间为 4 h,催化剂用量为 1.0%。(3) 本实验的最大收率为 96.5%,产品纯度  $\geq 99\%$ 。

### 参考文献:

- [1] 郝红,熊国华.新型柴油十六烷值改进剂[J].石油化工,1998,27(5):341-344.

## Preparation of Diisopentyl Oxalate Using $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ as Catalyst

YAO Zhi-yuan<sup>1</sup>, MA Jiang-quan<sup>1</sup>, HUANG Rong-rong<sup>1</sup>, LIU Hong-xiao<sup>2</sup>, ZHOU Shun<sup>2</sup>

(1. Department of Chemical Engineering, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China)

**Abstract:** Diisopentyl oxalate is prepared by the oxalic acid and isopentyl alcohol, using  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  as catalyst. The optimum condition is found by orthogonal experiment, with three levels and three factors.

**Key words:** solid acid; esterification; diisopentyl oxalate