

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.04.023

响应面法优化深共晶溶剂催化制备己二酸二异辛酯

徐世洁, 胡志泉, 沈国良, 郑荣荣, 温瑞阳, 刘岳雷

(沈阳工业大学石油化工学院, 辽宁辽阳 111003)

摘要: 深共晶溶剂作为新一代绿色溶剂, 因合成纯化工艺简单、原料成本低、可再生、生物相容性好等特点而受到科技界的广泛关注。以对甲苯磺酸-甜菜碱制备的深共晶溶剂作为反应溶剂兼催化剂, 催化合成增塑剂己二酸二异辛酯(DOA), 解决传统催化剂的循环使用问题。采用响应面法, 选取醇酸物质的量比、催化剂物质的量比和反应温度三个因素, 以酯化率为响应值, 利用 Box-Behnken 设计分析了各因素及其交互作用对酯化率的影响, 得到了多项式回归方程模型。结果表明, 最佳试验条件为醇酸物质的量比为 3.217、催化剂物质的量比为 2.310 和反应温度为 117.7 °C。在该条件下, 合成 DOA 的酯化率可以达到 88.21%, 与模型预测值(92.112%)接近。表明响应面法优化了深共晶溶剂催化合成 DOA 的工艺参数, 具有较高的准确性和有效性。此外, 该深共晶溶剂在循环测试 8 次后, 酯化率仍保持在 80% 左右。经傅里叶变换红外光谱仪和核磁共振氢谱仪进行结构表征分析确定产物为 DOA。

关键词: 深共晶溶剂; 催化剂; 酯类增塑剂; 酯化; 绿色合成; 响应面法

中图分类号: TQ225.24 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)04-0148-06

Optimization of deep eutectic solvent-catalyzed preparation of diisooctyl adipate by response surface methodology

XU Shijie, HU Zhiquan, SHEN Guoliang, ZHENG Rongrong, WEN Ruiyang, LIU Yuelei

(School of Petrochemical Engineering, Shenyang University of Technology, Liaoyang 111003, China)

Abstract : Deep eutectic solvents, as a new generation of green solvents, have attracted the attention of the scientific and technological community because of their unique properties, such as simple synthesis and purification process, low cost of raw materials, renewable, and good biocompatibility. Deep eutectic solvents were prepared from p-toluenesulfonic acid-betaine, which were used as reaction solvents cum catalysts to catalyze the synthesis of diisooctyl adipate (DOA) plasticizers, solving the recycling problem of conventional catalysts. Using response surface methodology, three factors, namely, molar ratio of alkyd, molar ratio of catalyst and reaction temperature were selected, and the effects of the factors and their interactions on the esterification rate were analyzed by using Box-Behnken design with the esterification rate as the response value, and a polynomial regression equation model was obtained. The experimental results show that the optimal experimental conditions are alkyd molar ratio of 3.217, catalyst molar ratio of 2.310, and reaction temperature of 117.7 °C. Under these conditions, the esterification rate of the synthesized DOA can reach 88.21 %, which is close to the model prediction (92.112%). It is shown that the response surface methodology optimizes the process parameters for the catalytic synthesis of DOA by deep eutectic solvent with high accuracy and effectiveness. In addition, the esterification rate of this deep eutectic solvent remain at 80% after 8 times of cyclic testing. The product was identified as DOA through Fourier transform infrared spectroscopy and nuclear magnetic resonance hydrogen spectrometry.

Keywords : deep eutectic solvent ; catalyst ; ester plasticizer ; esterification ; green synthesis ; response surface methodology

己二酸二异辛酯(DOA)是一种不易变色、抗水性好、可显著提高聚合物柔软性和耐冲击性的优良耐寒增塑剂, 比传统的邻苯类增塑剂具有更低的毒

性和更优的生物降解性^[1]。目前 DOA 的主要制备方法为直接酯化法, 该方法制备过程简单但需要加入甲苯等污染环境的带水剂, 且在 DOA 的制备过程

基金项目: 国家自然科学基金项目(52103225), 辽宁省教育厅一般项目(LJKZ0163), 辽宁省教育厅重点项目(LZGD2020005)

通信作者: 沈国良, 博士, 教授, 主要从事精细化工及绿色化工方面的研究

收稿日期: 2024-01-03

引用格式: 徐世洁, 胡志泉, 沈国良, 等. 响应面法优化深共晶溶剂催化制备己二酸二异辛酯[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(4): 148-153.

XU Shijie, HU Zhiquan, SHEN Guoliang, et al. Optimization of deep eutectic solvent-catalyzed preparation of diisooctyl adipate by response surface methodology[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(4): 148-153.

中,催化剂的选择存在一系列问题,包括环境污染、回收困难和腐蚀等^[2]。深共晶溶剂(DESs)通常被认为是可再生的、廉价的和绿色的“设计”溶剂且由于其制备简单、操作方便、性质可调,且具有无毒、易生物降解的特性而备受关注^[3-6]。因此,笔者使用DESs作为反应溶剂和催化剂,通过直接酯化法,在不添加带水剂的情况下,催化合成DOA。该方法旨在提供一种可循环的、绿色环保的合成DOA的新方法。

1 实验部分

1.1 主要原材料

己二酸(AA)、异辛醇(2-EH)、甜菜碱(Betaine)、对甲苯磺酸(PTSA):分析纯,上海麦克林生化科技有限公司。

1.2 主要仪器及设备

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪: TENSOR II, 德国布鲁克科技有限公司;

核磁共振氢谱(¹H NMR)仪: AVANCE NEO-400 MHz, 德国布鲁克科技有限公司。

1.3 样品制备

1.3.1 DESs的制备

称取一定物质的量比的PTSA和Betaine于反应瓶内,在能控温的磁力搅拌器上持续升温到45℃,维持一段时间,待体系变成一种澄澈、无色的液体时,立刻停止加热,制得DESs。反应结束后,制备的DESs须在干燥环境中保存,方便后续使用。

1.3.2 DOA的合成

将一定物质的量比的AA、2-EH和DESs(DES含量为AA物质的量的20%)加入带有分水器和回流冷凝管的烧瓶中,在搅拌的条件下,使用油浴加热,使其在一定的温度下反应5 h,在反应过程中,生成的水通过分水器离开反应体系,当不再有水生成时,反应结束。待静置后溶液分层,下层为DESs层,上层为酯层。进行分液,DESs层在40℃下经真空干燥2 h后可重复使用,上层的酯层经过减压蒸馏得到纯净的DOA产品。

1.4 测试与表征

1.4.1 酸值的测定

根据出水量的变化,定期采样,按GB/T 1668-2008测定酸值。

1.4.2 FTIR表征

采用FTIR仪对催化剂及产品DOA的功能基团

进行检测,采用溴化钾压片法,波数测试范围为500~4 000 cm⁻¹。

1.4.3 ¹H NMR测试

通过¹H NMR对产品DOA进行测试,测试条件为,进样次数1次、共振频率为400 MHz、溶剂为氘代氯仿。

2 结果与讨论

2.1 响应面优化

2.1.1 响应面试验结果

在单因素试验结果的基础上,以酯化率为响应值,采用Box-Behnken设计方法取醇酸物质的量比 $n(2\text{-EH}):n(\text{AA})$ 为 A 、催化剂物质的量比 $n(\text{PTSA}):n(\text{Betaine})$ 为 B 和反应温度 C ,进行3因素3水平的试验设计^[7],结果见表1和表2。

表1 响应面分析要素与水平设计

Tab. 1 Elements of response surface analysis and horizontal design

Levels	A	B	$C/^{\circ}\text{C}$
-1	2	2	110
0	3	3	130
1	4	4	150

表2 响应面设计与结果

Tab. 2 Response surface design and results

Number	A	B	$C/^{\circ}\text{C}$	Esterification rate/%
1	2	2	130	64.75
2	2	3	150	65.52
3	3	2	110	88.97
4	3	3	130	82.49
5	3	3	130	85.32
6	4	2	130	81.49
7	4	4	130	36.90
8	3	4	110	54.13
9	3	3	130	82.62
10	3	2	150	89.62
11	3	3	130	86.23
12	3	3	130	81.62
13	2	3	110	55.95
14	2	4	130	53.14
15	4	3	110	68.84
16	4	3	150	47.30
17	3	4	150	64.64

2.1.2 模型的建立及显著性检验

利用Design-Expert 12软件,对表2的结果进行分析^[8-12],得到酯化率 Y 与 A, B, C 之间的多项式模型为:

$$Y = 83.66 - 0.9787A - 14.91B - 0.0713C - 7.5AB - 7.78AC + 2.4BC - 19.42A^2 - 4.42B^2 - 4.84C^2.$$

表3为回归模型方程的方差分析。由表3的方差分析可知,酯化率的回归方程模型的失拟项 $p=0.0614>0.05$, $F=5.79$, $p<0.0001$,证明该多项式回

表3 回归模型方程的方差分析
Tab. 3 Analysis of variance for regression model equations

Source of variance	Sum of squares	Degree of freedom	Mean	F-number	p-value	Significance
Model	4 148.54	9	460.95	37.81	<0.000 1	very significant
<i>A</i>	7.66	1	7.66	0.628 6	0.453 9	
<i>B</i>	1 777.87	1	1 777.87	145.84	<0.000 1	very significant
<i>C</i>	0.040 6	1	0.040 6	0.003 3	0.955 6	
<i>AB</i>	224.70	1	224.70	18.43	0.003 6	Significant
<i>AC</i>	241.96	1	241.96	19.85	0.003 0	Significant
<i>BC</i>	23.14	1	23.14	1.90	0.210 8	
<i>A</i> ²	1 587.41	1	1 587.41	130.21	<0.000 1	very significant
<i>B</i> ²	82.23	1	82.23	6.75	0.035 6	Significant
<i>C</i> ²	98.50	1	98.50	8.08	0.025 0	Significant
Residuals	85.34	7	12.19			
Out-of-the-way items	69.36	3	23.12	5.79	0.061 4	
Pure error	15.97	4	3.99			
Total dispersion	4 233.88	16				
<i>R</i> ²	0.979 8					
<i>R</i> _{Adj} ²	0.953 9					

Note: $0.01 < p < 0.05$, Significant; $p < 0.01$, very significant; R^2 is the model's variance; R^2_{Adj} is the corrected variance value of the model.

归方程模型的拟合水平达到极显著^[13-14]。相关系数 $R^2=0.979\ 8$, 表明有超过 97% 的酯化率结果可以用该模型方程来进行描述, 试验误差小, 拟合程度高^[15]。由表 3 也可知, 催化剂物质的量比的一次项 *B*、醇酸物质的量比与催化剂物质的量比的交互作用 *AB*、醇酸物质的量比与反应温度的交互作用 *AC*、醇酸物质的量比的二次项 *A*²、催化剂物质的量比的二次项 *B*²、反应温度的二次项 *C*² 对酯化率的影响显著 ($p < 0.05$); 由 *p* 值可知, 各因素对酯化率影响的顺序为: $B > A > C$, 交互作用显著性顺序为 $AC > AB > BC$ 。

图 1 为响应面试验检验结果一览表。由图 1 可知, 残差的正态概率分布接近于一条直线。此外, 残差与预测值是分布分散, 并且没有明显的规律。更重要的是, 预测值与试验值非常接近。这表明, 模型的分析、预测和优化所得数据与实际试验结果高度吻合, 该模型优化得到的最佳合成条件是真实可靠的^[16]。

2.1.3 因素相互作用分析

图 2 为 *AB*、*AC*、*BC* 响应面图和等高线图。从响应面图和等高线的形状可以直观地判断所考察的 3 个因素对酯化率的影响程度^[17]。由图 2 可看出, 所考察的 3 个因素的交互作用对酯化率的影响, 其中 *AC* 的交互作用对酯化率的影响最为显著, *AB* 的交互作用对酯化率的影响次之 (其它影响不显著的图略)。

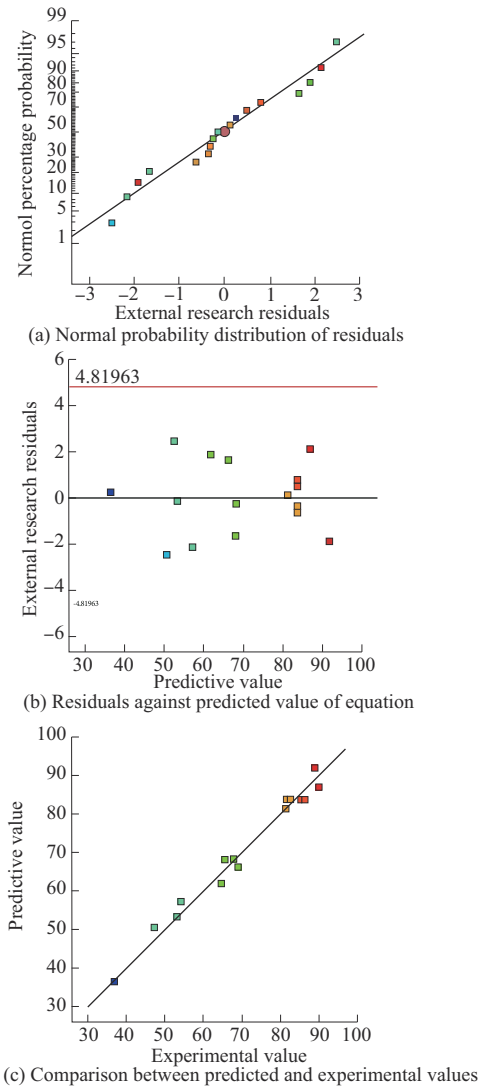


图 1 响应面试验检验结果一览表

Fig. 1 List of experimental test results of response surface

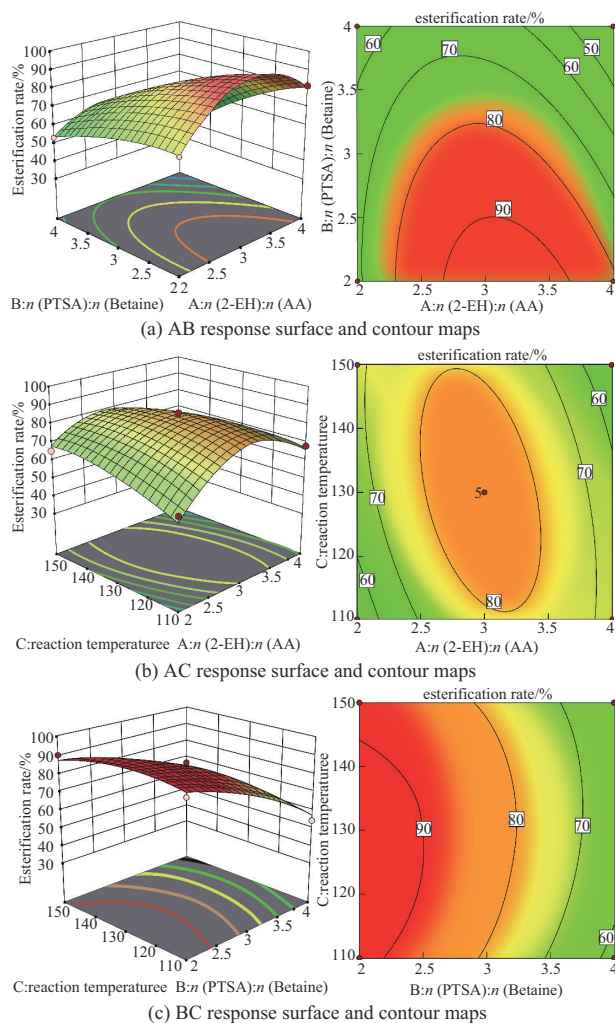


Fig. 2 Response surface and contour plots of AB, AC, BC

2.1.4 最佳合成条件的确定及试验验证

利用 Design Expert 软件,对 DESs 催化合成 DOA 的工艺进行分析,得到该反应的最佳工艺条件为^[18]: $n(2\text{-EH}):n(\text{AA})=3.217$, $n(\text{PTSA}):n(\text{Betaine})=2.310$,反应温度为 $117.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。在最佳的预测条件下,酯化率预测值为 92.112% 。在此条件下进行 3 次试验验证,得到的酯化率为 88.21% ,与预测值 (92.112%) 的相对误差 $<3.9\%$,说明响应面法优化了 DESs 催化合成 DOA 的工艺参数,该方法可行。

2.2 FTIR 和 ^1H NMR 表征

对催化剂 DESs 进行了 FTIR 表征如图 3 所示,与 PTSA 的 FTIR 相比,形成 DESs 后磺酸基上氢的谱峰强度大幅度增加且向低波数移动 ($3\ 386\text{ cm}^{-1}$),同时,谱带变宽,基团的吸收频率降低,证明 DESs 中存在分子间氢键的相互作用。

图 4 和图 5 分别为产品 DOA 的 FTIR 和 ^1H

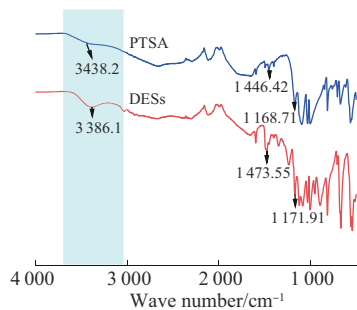


图 3 催化剂 DESs 的 FTIR 曲线

Fig. 3 FTIR curves of catalyst DESs

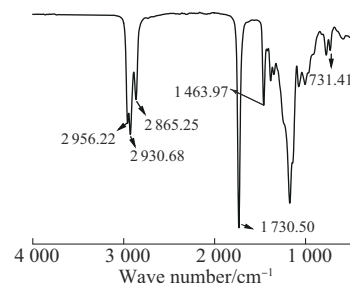
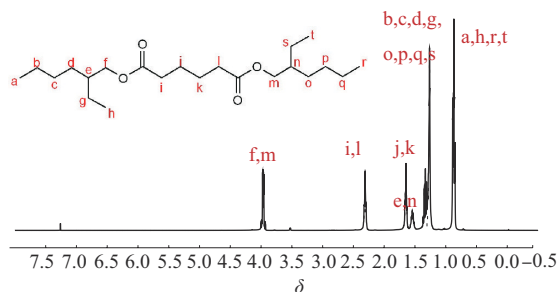


图 4 DOA 的 FTIR 曲线

Fig. 4 FTIR curve of DOA

图 5 DOA 的 ^1H NMR 谱图Fig. 5 ^1H NMR of DOA

NMR 表征结果。由图 4 可见, $1\ 730\text{ cm}^{-1}$ 表示 $\text{C}=\text{O}$ 和 $-\text{COOC}-$ 的伸缩振动峰, $2\ 956\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\ 930\text{ cm}^{-1}$ 分别对应 $\text{C}-\text{H}$ 键的不对称伸缩振动峰, $2\ 865\text{ cm}^{-1}$ 对应 $\text{C}-\text{H}$ 键的对称伸缩振动峰, $1\ 463\text{ cm}^{-1}$ 为 $\text{C}-\text{H}$ 键的变形振动峰。图 4 中所有吸收峰中没有羟基峰,也没有其他物质的峰,表明产品中不含有多余的醇、酸和水等杂质。因此,可以得出结论,本方法制备的产品具有较高的纯度^[19]。

由图 5 可见,谱图中 3.97 处出现 $-\text{O}-\text{CH}_2-$ 峰,裂分峰形 dd 峰, J 值分别为 5.9 Hz 和 2.6 Hz ,说明该分子为对称分子,2 个亚甲基连着氧原子和叔碳 $-\text{CH}-$,在 2.31 处存在很明显的三重峰裂分,为羰基邻位亚甲基出峰 $-\text{CH}_2-\text{CO}-$,证明了分子中存在两个内酯结构。 δ 为 1.65 的五重峰裂分为 $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 特征基团; δ 为 1.54 处五重峰裂分为

叔氢特征峰,受3个亚甲基影响裂分为五重峰。 δ 为1.21~1.37处谱峰变宽,并出现多重峰裂分为8个亚甲基—CH₂—峰;在0.86~0.89处的特征峰变宽,并出现4个单重峰,证明了分子中4个甲基的存在。由¹H NMR分析,进一步确定所合成的产物为DOA。

2.3 循环使用性能分析

对DESs的循环使用性能进行了研究如图6所示。从图6可以看出,经过8次的循环使用后,己二酸的酯化率仍在80%左右,证明了该催化剂可重复使用,节约生产成本。

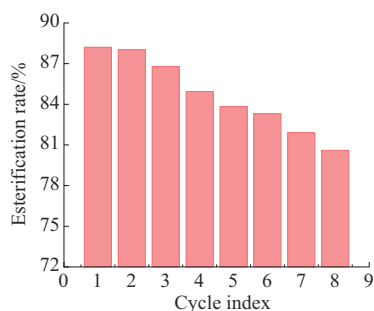


图6 DES循环使用性能研究

Fig. 6 DES recycling performance studies

3 结论

(1)采用PTSA-Betaine合成酸性DESs,DESs既是反应溶剂又是催化剂,催化酸与醇发生直接酯化反应合成DOA,提高了酯化反应效率;反应未加入带水剂,避免了使用甲苯等有毒溶剂;酯化反应条件温和,工艺简单,适合工业化生产。酯化后DESs可回收循环利用,绿色环保,对环境污染小,解决了液体催化剂难回收的问题。

(2)采用响应面法优化PTSA-Betaine的DESs催化合成DOA的反应。结果表明,在最优条件醇酸物质的量比 $n(2\text{-EH}):n(\text{AA})=3.217$ 、催化剂物质的量比 $n(\text{PTSA}):n(\text{Betaine})=2.310$ 、反应温度为117.7℃下,己二酸的酯化率可达88.21%。且由于DOA与DESs明显分层,DESs可循环使用,该方法环境友好且操作简便,在工业上具有广阔前景。

参考文献

[1] 梁松杰. 橡胶增塑剂己二酸二辛酯的制备方法:CN104592020A[P].2015-05-06.
LIANG Songjie. Preparation method of dioctyl adipate for rubber plasticizer:CN104592020A[P]. 2015-05-06.

[2] 蒋宇佳,于晓强,包明.深共融溶剂催化制备二酯类化合物[J].精细化工,2021,38(10):2150-2153,2160.
JIANG Yujia, YU Xiaoliang, BAO Ming. Deep eutectic solvents

catalyzed by two ester compounds[J]. Journal of Fine Chemical Industry, 2021, 38(10):2150-2153, 2160.

[3] SMITH E L, ABBOTT A P, RYDER K S. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications[J]. Chemical Reviews, 2014, 114(21): 11060-11082.

[4] HANSEN B B, SPITTLE S, CHEN B, et al. Deep eutectic solvents: A review of fundamentals and applications[J]. Chemical Reviews, 2020, 121(3):1232-1285.

[5] 李佳敏,寿飞艳,颜诗婷,等.低共熔溶剂催化油酸制备生物柴油的工艺优化及其动力学分析[J].中国粮油学报,2019,34(2):79-86.
LI Jiamin, SHOU Feiyan, YAN Shiting, et al. Process optimization of low eutectic solvent-catalyzed oleic acid preparation of biodiesel and its kinetic analysis[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2019, 34(2):79-86.

[6] 黄仕雄.低温共熔溶剂合成及其在酯化反应中的应用[D].武汉:湖北工业大学,2018.
HUANG Shixiong. Synthesis of low-temperature eutectic solvents and their application in esterification reaction[D]. Wuhan: Hubei University of Technology, 2018.

[7] 陈平清,李小明,王春晓.响应面优化固体超强酸催化合成丁二酸二丁酯的工艺研究[J].化工技术与开发,2020,49(7):5-9.
CHEN Pingqing, LI Xiaoyu, WANG Chunxiao. Response surface optimization of solid ultra-strong acid-catalyzed synthesis of dibutyl succinate[J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2020, 49(7):5-9.

[8] FANALI C, GALLO V, DELLA P S, et al. Choline chloride-lactic acid-based NADES as an extraction medium in a response surface methodology-optimized method for the extraction of phenolic compounds from hazelnut skin[J]. Molecules, 2021, 26(9). DOI: 10.3390/molecules26092652.

[9] ALTUNAY N, UNAL Y, ELIK A. Towards green analysis of curcumin from tea, honey, and spices: Extraction by deep eutectic solvent assisted emulsification liquid-liquid microextraction method based on response surface design[J]. Food Additives & Contaminants: Part A, 2020, 37(6):869-881.

[10] YU P, LI Q, FENG Y, et al. Extraction and analysis of six effective components in glycyrrhiza uralensis fisch by deep eutectic solvents (DES) combined with quantitative analysis of multi-components by single marker (qams) method[J]. Molecules, 2021, 26(5). DOI:10.3390/molecules26051310.

[11] AO Y T, CHEN Y C, DING W H. Deep eutectic solvent-based ultrasound-assisted emulsification microextraction for the rapid determination of benzotriazole and benzothiazole derivatives in surface water samples[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 401. DOI:10.1016/j.jhazmat.2020.123383.

- [12] XING C, CUI W Q, ZHANG Y, et al. Ultrasound-assisted deep eutectic solvent extraction of glabridin and isoliquiritigenin from *Glycyrrhiza glabra*: Optimization, extraction mechanism and in vitro bioactivities[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2022, 83. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2022.105946.
- [13] 巢鑫雨, 强欣, 于寿畅, 等. 响应面法优化油酸单甘酯合成工艺及其理化性质研究[J]. *粮食与油脂*, 2022, 35(10):74–78.
CHAO Xinyu, QIANG Xin, YU Shouchang, et al. Optimization of oleic acid monoglyceride synthesis process and its physico-chemical properties by response surface methodology[J]. *Cereals & Oils*, 2022, 35(10):74–78.
- [14] 尚宪超, 谭家能, 杜咏梅, 等. 响应面法优化深共晶溶剂提取烟碱的工艺[J]. *烟草科技*, 2018, 51(5):55–62.
SHANG Xianchao, TAN Jianeng, DU Yongmei, et al. Optimization of deep eutectic solvent extraction of nicotine by response surface method[J]. *Tobacco Science & Technology*, 2018, 51(5):55–62.
- [15] 徐坤华, 王东铭, 葛赞, 等. 响应面优化脂肪酶催化合成三棕榈酸甘油酯[J]. *中国油脂*, 2018, 43(11):105–109.
XU Kunhua, WANG Dongming, GE Zan, et al. Response surface optimization of lipase-catalyzed synthesis of triglycerides of tripalmitate[J]. *China Oils and Fats*, 2018, 43(11):105–109.
- [16] 温瑞阳, 沈国良, 孟令慧, 等. 响应面法优化苯甲酸钛高效降解废旧PET[J]. *工程塑料应用*, 2023, 51(8):72–77.
WEN Ruiyang, SHEN Guoliang, MENG Linghui, et al. Response surface methodology optimization of titanium benzoate for efficient degradation of waste PET[J]. *Engineering Plastics Applications*, 2023, 51(8):72–77.
- [17] 王晓彤, 古碧, 黄丽婕, 等. 响应面法优化制备PLA/木薯厌氧渣复合材料[J]. *工程塑料应用*, 2017, 45(2):51–55.
WANG Xiaotong, GU Bi, HUANG Lijie, et al. Optimized preparation of PLA/cassava anaerobic residue composites by response surface method[J]. *Engineering Plastics Application*, 2017, 45(2):51–55.
- [18] ALTUNAY N, UNAL Y, ELIK A. Towards green analysis of curcumin from tea, honey, and spices: Extraction by deep eutectic solvent assisted emulsification liquid-liquid microextraction method based on response surface design[J]. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 2020, 37(6):869–881.
- [19] 田孟魁, 冯喜兰. 活性炭负载对甲苯磺酸催化合成己二酸二异辛酯[J]. *化学研究与应用*, 2008(8):1 087–1 089.
TIAN Mengkui, FENG Xilan. Activated carbon loaded p-toluenesulfonic acid catalyzed synthesis of diisooctyl adipate[J]. *Chemical Research and Application*, 2008(8):1 087–1 089.