

对甲苯磺酸催化合成季戊四醇异硬脂酸酯 工艺优化及其表征分析

刘小强, 范明明, 张萍波

(合成与生物胶体教育部重点实验室, 江南大学 化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214122)

摘要:为改善现有季戊四醇异硬脂酸酯生产工艺存在的反应时间长、反应温度高、效率低等问题, 研究采用对甲苯磺酸催化季戊四醇与异硬脂酸酯化合成季戊四醇异硬脂酸酯。以异硬脂酸酯化率为考察指标, 利用单因素实验和正交实验对酯化工艺条件进行优化, 对酯化粗产物进行除酸提纯处理, 并对粗产物进行红外光谱分析, 对除酸提纯产物进行质谱分析、热重分析及性能指标测定。结果表明: 最优的酯化反应工艺条件为反应时间 5 h、反应温度 140 °C、催化剂用量 1% (基于反应总投料质量)、异硬脂酸与季戊四醇物质的量比值 4.3, 在此条件下酯化率为 99.27%, 粗产物酸值 (KOH) 为 13.26 mg/g。红外光谱结果表明此酯化反应合成了季戊四醇异硬脂酸酯, 质谱鉴定结果显示主要合成产物为季戊四醇四异硬脂酸酯。经脱酸处理, 产物的酸值 (KOH) 降为 3.23 mg/g, 与市售产品接近, 热重分析及性能指标测定结果显示提纯产物具有优异的热稳定性, 良好的黏温性能、优异的低温流动性及良好的安全性。优化的对甲苯磺酸催化合成季戊四醇异硬脂酸酯工艺具有能耗低、产物品质高的优点。

关键词: 对甲苯磺酸; 酯化; 异硬脂酸; 季戊四醇异硬脂酸酯

中图分类号: TQ645; TQ426.94 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2023)09-0120-06

Synthesis process optimization and characterization of pentaerythritol isostearate catalyzed by *p*-toluenesulfonic acid

LIU Xiaoqiang, FAN Mingming, ZHANG Pingbo

(Key Laboratory of Synthetic and Biological Colloids of Ministry of Education, School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

Abstract: In order to improve the existing production process of pentaerythritol isostearate, which has the problems of long reaction time, high reaction temperature and low efficiency, the synthesis of pentaerythritol isostearate by esterification of pentaerythritol with isostearic acid catalyzed by *p*-toluenesulfonic acid was carried out. The esterification process conditions were optimized using single factor experiment and orthogonal experiment with esterification rate of isostearic acid as the index. The crude product of esterification was purified by deacidification, the crude product was analyzed by infrared spectroscopy, and the purified product was analyzed by mass spectrometry, thermogravimetric analysis, and its performance indexes were also determined. The results showed that the optimal process conditions were obtained as follows: reaction time 5 h, reaction temperature 140 °C, dosage of catalyst 1% (based on the total mass of substrates), and the molar ratio value of isostearic acid to pentaerythritol 4.3. Under these conditions, the esterification rate was 99.27% and the acid value of the crude product was 13.26 mgKOH/g.

收稿日期: 2022-06-25; 修回日期: 2023-07-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21978112)

作者简介: 刘小强 (1995), 男, 硕士研究生, 研究方向为油脂化工 (E-mail) 15255816273@163.com。

通信作者: 范明明, 教授, 博士 (E-mail) fanmm2000@126.com。

The infrared spectroscopy results indicated that the esterification reaction synthesized pentaerythritol isostearate, and mass spectrometry identification results showed that the main synthesized product was pentaerythritol tetraisostearate. After deacidification,

the acid value of the product was reduced to 3.23 mgKOH/g, which was close to that of the commercial product. The results of thermogravimetric analysis and the performance indexes showed that the purified product had excellent thermal stability, good viscosity-temperature properties, excellent low-temperature fluidity and good safety. The optimized process of synthesis of pentaerythritol isostearate catalyzed by *p*-toluenesulfonic acid had advantages of low energy consumption and high product quality.

Key words: *p*-toluenesulfonic acid; esterification; isostearic acid; pentaerythritol isostearate

脂肪酸酯是指由直链或带有支链结构的饱和脂肪酸或不饱和脂肪酸与醇类发生酯化反应得到的一类产物^[1],可应用于乳化剂、个人护理产品润肤剂以及机械加工添加剂等领域^[2-4]。季戊四醇异硬脂酸酯(Pentaerythritol isostearate, PT)作为脂肪酸酯类化合物的一种,具有较长的碳链,而且内部含有多个酯基形成立体空间结构^[5-8],具有良好的润滑性、耐高温性、生物可降解性,广泛应用于航空润滑油^[9]、日用护肤品^[10]等领域。

脂肪酸酯的合成方法包括直接酯化法、酯交换法、酰氯法等^[11]。直接酯化法不仅方便快捷,而且酯化率高,国内外已有学者开展了相关研究工作。Ding等^[12]采用直接酯化法合成季戊四醇四硬脂酸酯,利用种子结晶法制备介孔SnO- γ -Al₂O₃复合材料用作固体酸催化剂,反应过程中延缓了焦炭生成,显著提高了季戊四醇转化率和季戊四醇四硬脂酸酯选择性。张建雨等^[13]采用直接酯化法,利用柠檬酸和季戊四醇反应,使用硬脂酸作为封端剂,在催化剂存在条件下分两步反应合成柠檬酸硬脂酸季戊四醇三元共聚蜡状物,该蜡状物具有无毒、无污染、可生物降解等优点。万庆梅等^[6]采用固体酸催化合成季戊四醇四异硬脂酸酯,催化剂可以重复利用多次,且酯化率高达97%。但目前直接酯化法反应时间较长,反应温度较高,具有一定的高温危险性和较大的能源消耗。因此,探究一条低能耗且产品质量优良的PT工艺路线是必要的。

本文以环己烷为带水剂,对甲苯磺酸为催化剂,催化异硬脂酸与季戊四醇酯化合成PT,考察反应温度、反应时间、酸醇比和催化剂用量对异硬脂酸酯化率和产物酸值的影响,采用碱性溶液作为除酸剂对产物进行除酸提纯处理,采用红外光谱和质谱对产物进行表征,采用热重分析测定了产物的热稳定性并对自制PT产品和市售PT产品进行性能测定,以为PT的生产利用提供新的途径。

1 材料与方法

1.1 实验材料

市售PT,英国禾大公司;异硬脂酸,工业级;对

甲苯磺酸(AR),上海麦克林生化科技有限公司;季戊四醇(CP)、环己烷(AR)、氢氧化钠(AR)、邻苯二甲酸氢钾(基准试剂)、无水乙醇(AR)、碳酸氢钠(CP),国药集团试剂有限公司;酚酞,北京伊诺凯科技有限公司;去离子水,江南大学蒸馏水厂。

ZNHW(500 mL)型数显控温电热套,湖南力辰仪器科技有限公司;SHZ-D(III)循环水式多用真空泵,上海秋佐科学仪器有限公司;202-0AB型电热恒温干燥箱,天津市斯特仪器有限公司;F-030S超声清洗机,深圳福洋科技集团有限公司;R206D型旋转蒸发仪,上海申顺有限公司;WAY-2W型阿贝折射仪,上海仪电物理光学仪器有限公司;FALA2000型傅里叶红外光谱仪,Boman公司;TGA/DSC1/1100SF型热重分析仪,梅特勒-托利多国际贸易(上海)有限公司;MALDI SYNAPT MS型超高效液相色谱串联四极杆飞行时间质谱联用仪,美国沃特世公司。

1.2 实验方法

1.2.1 PT的合成

称取20 g异硬脂酸和一定量的季戊四醇于150 mL的三口烧瓶中,加入4 mL环己烷作为带水剂,再加入一定量对甲苯磺酸,安装好温度感应器和分水器等后进行氮气吹扫,吹扫完毕将体系密闭即可开启电加热套升温至反应温度,反应一定时间后停止加热与搅拌,冷却至室温后得到淡黄色PT粗产物。参照GB/T 5530-2005测定产物酸值,按下式^[11]计算异硬脂酸的酯化率(*Y*)。

$$Y = \left(1 - \frac{W_1 \times m_1}{W_2 \times m_2}\right) \times \frac{n_1}{n_2} \times 100\% \quad (1)$$

式中: W_1 为产物的酸值(KOH),mg/g; W_2 为原料酸的酸值(KOH),mg/g; m_1 为总投料质量,g; m_2 为原料酸的质量,g; n_1 为实际投料酸醇物质的量比值; n_2 为理论反应酸醇物质的量比值。

1.2.2 PT粗产物的除酸提纯

将1.2.1得到的PT粗产物与一定量质量分数为5%的Na₂CO₃溶液进行超声混合,混合均匀后用去离子水洗涤并加正己烷萃取,最后取上层

清液用旋转蒸发器除去溶剂即得精制 PT。

1.2.3 产品测定和性能检测

使用傅里叶红外光谱仪在 $400 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$ 范围内对原料和 PT 粗产物进行分析;利用质谱仪对精制 PT 进行鉴定;采用热重分析仪对精制 PT 和市售 PT 进行热稳定性考察,升温速率 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,温度范围为 $60 \sim 700 \text{ }^\circ\text{C}$ 。参照 GB/T 614—2006 测定折光指数,参照 GB/T 265—1988 测定运动黏度,黏度指数为外检机构反馈,参照 GB/T 3536—2008 测定开口闪点,参照 GB/T 3535—2006 测定倾点。

1.2.4 数据处理

单因素实验和正交实验所得数据均为 3 次平行实验的平均值,其相对偏差在 $\pm 1\%$ 之间。

2 结果与讨论

2.1 反应工艺参数优化

2.1.1 单因素实验

2.1.1.1 反应时间的影响

酯化反应作为可逆反应,反应一段时间后便会达到平衡状态,这会阻碍反应的完全进行,所以可通过添加少量环己烷除去反应产物中的水,达到破坏反应平衡状态、提高化学反应限度的目的。在反应温度 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 、酸醇比 4.1 (异硬脂酸与季戊四醇物质的量比值,下同)、对甲苯磺酸(基于反应总投料质量)用量 1% 的条件下,考察反应时间对异硬脂酸酯化率和产物酸值的影响,结果如图 1 所示。

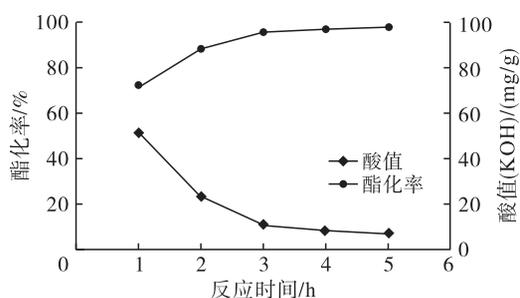


图 1 反应时间对异硬脂酸酯化率和产物酸值的影响

由图 1 可知,在选定的反应时间范围内,随着反应时间的延长,异硬脂酸酯化率不断增加,产物的酸值不断降低。当反应时间达到 4 h 时,异硬脂酸的酯化率达到较高水平,为 97.41%,进一步延长反应时间至 5 h 时,酯化率为 98.25%,此时异硬脂酸酯化率增速明显放缓,说明此时反应基本达到平衡状态,所以较优的反应时间为 4 h。

2.1.1.2 反应温度的影响

在反应时间 4 h、酸醇比 4.1、对甲苯磺酸用量

1% 的条件下,考察反应温度对异硬脂酸酯化率和产物酸值的影响,结果如图 2 所示。

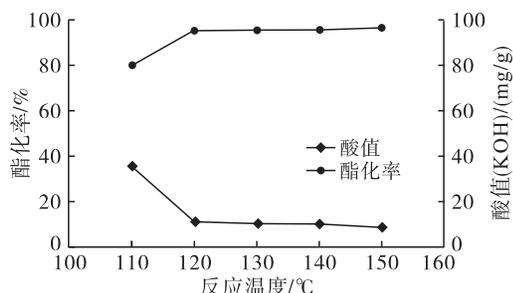


图 2 反应温度对异硬脂酸酯化率和产物酸值的影响

由图 2 可知,反应温度从 $110 \text{ }^\circ\text{C}$ 上升至 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,异硬脂酸的酯化率从 80.47% 上升至 95.81%,说明升高温度有利于反应向正反应方向进行,有助于目的产物的生成。继续升高反应温度至 $150 \text{ }^\circ\text{C}$,异硬脂酸酯化率增速趋于平缓,产物酸值基本不变,从能源消耗的角度应选择较低反应温度 ($120 \sim 130 \text{ }^\circ\text{C}$),但考虑到当反应温度低于 $130 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,产物出现一定浑浊现象,所以较优反应温度为 $140 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

2.1.1.3 催化剂用量的影响

在反应时间 4 h、反应温度 $140 \text{ }^\circ\text{C}$ 、酸醇比 4.1 的条件下,考察催化剂用量对异硬脂酸酯化率和产物酸值的影响,结果如图 3 所示。

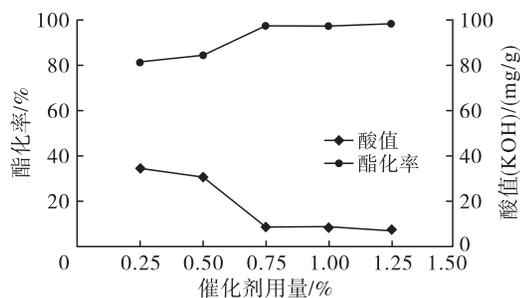


图 3 催化剂用量对异硬脂酸酯化率和产物酸值的影响

由图 3 可知,随着催化剂用量增加,异硬脂酸酯化率不断增大,产物酸值不断减小。在催化剂用量为 0.25% 时,异硬脂酸的酯化率已达到 81.35%,当催化剂用量增加到 0.75% 时,异硬脂酸的酯化率跃升至 97.35%,说明对甲苯磺酸对异硬脂酸与季戊四醇的酯化反应具有较高的催化活性。再进一步增加催化剂用量,异硬脂酸酯化率和产物酸值基本保持不变,所以较优的催化剂用量为 0.75%。

2.1.1.4 酸醇比的影响

在反应时间 4 h、反应温度 $140 \text{ }^\circ\text{C}$ 、催化剂用量 0.75% 的条件下,考察酸醇比对异硬脂酸酯化率和

产物酸值的影响,结果如图4所示。

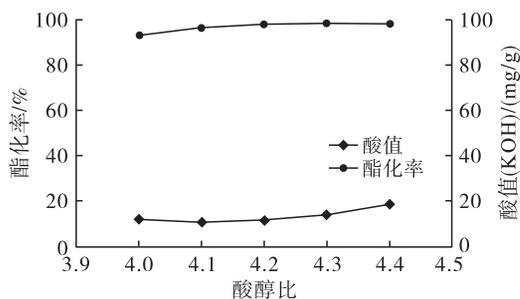


图4 酸醇比对异硬脂酸酯化率和产物酸值的影响

由图4可知,酸醇比由4.0升至4.3时,酯化率从93.25%上升至99.16%,产物酸值(KOH)则从11.61 mg/g增加至13.44 mg/g。继续提高酸醇比,异硬脂酸酯化率未有显著提高,而产物的酸值却进一步增加,可以看出,过高的酸醇比会影响产物的品质以及后期产品的提纯除酸工作,所以从成本控制和简化提纯方面考虑,酸醇比选择4.3较为合适。

2.1.2 正交实验

在单因素实验基础上,采用 $L_9(3^4)$ 正交实验进一步考察反应时间(A)、反应温度(B)、酸醇比(C)、催化剂用量(D)对异硬脂酸酯化率的综合影响,正交实验设计及结果如表1所示。

表1 正交实验设计及结果

实验号	A 反应时间	B 反应温度	C 酸醇比	D 催化剂用量	酯化率/%
1	1(3 h)	1(130℃)	1(4.1)	1(0.50%)	94.28
2	1	2(140℃)	3	2(0.75%)	98.76
3	1	3(150℃)	2(4.2)	3(1.00%)	95.21
4	2(4 h)	1	3(4.3)	3	97.98
5	2	2	2	1	98.31
6	2	3	1	2	92.86
7	3(5 h)	1	2	2	97.49
8	3	2	1	3	97.70
9	3	3	3	1	97.34
K_1	288.25	289.75	284.84	289.93	
K_2	289.15	294.77	291.01	289.11	
K_3	292.53	285.41	294.08	290.89	
R	4.28	9.36	9.24	1.78	

由表1可知,4个因素的影响大小排序为B(反应温度)>C(酸醇比)>A(反应时间)>D(催化剂用量),最优组合为 $A_3B_2C_3D_3$,即反应时间5 h、反应温度140℃、酸醇比4.3、催化剂用量1%。

在最优组合下进行3次重复实验,考察催化剂的稳定性和反应条件的可靠性,结果见表2。

表2 重复性实验结果

项目	组1	组2	组3	平均值
异硬脂酸酯化率/%	99.03	99.83	98.94	99.27
产物酸值(KOH)/(mg/g)	13.64	12.36	13.79	13.26

由表2可知,在最优条件下异硬脂酸酯化率平均值为99.27%,产物酸值(KOH)的平均值为13.26 mg/g,这不仅说明催化剂具有稳定的催化活性,也证明正交实验确定的最优组合条件是可行的。

2.2 产物分析

2.2.1 红外分析

图5为异硬脂酸与PT粗产物的红外光谱图,表3为红外光谱图谱峰归属。

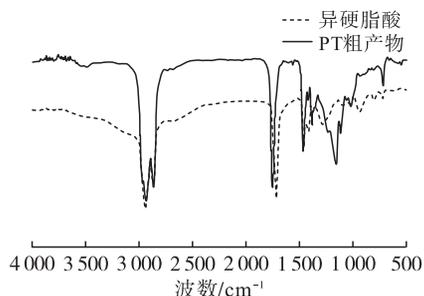


图5 异硬脂酸与PT粗产物的红外光谱图

表3 红外光谱谱峰归属

波数/cm ⁻¹	谱峰归属
3 466	O—H 伸缩振动
2 924, 2 853	C—H 伸缩振动
1 745	酯的 C=O 伸缩振动
1 465	CH ₂ 变形振动
1 154	C—O—C 伸缩振动
722	CH ₂ 变形振动(4个以上)

从图5和表3可知,PT粗产物出现了波数位于1 745 cm⁻¹的酯的C=O伸缩振动峰,在1 154 cm⁻¹处出现了C—O—C伸缩振动峰,也存在微弱的羟基峰,说明可能含有极少量羟基未与异硬脂酸结合,也从侧面证明大部分的产物为季戊四醇四异硬脂酸酯。

2.2.2 质谱分析

图6为酯化产物质谱图。由图6可知,在正离子轰击下,可以检测得到分子离子峰 $[M + NH_4]^+$, m/z 为1 219,与季戊四醇四异硬脂酸酯的分子质量(1 201.99)对应,证明了产物主要为季戊四醇四异硬脂酸酯。

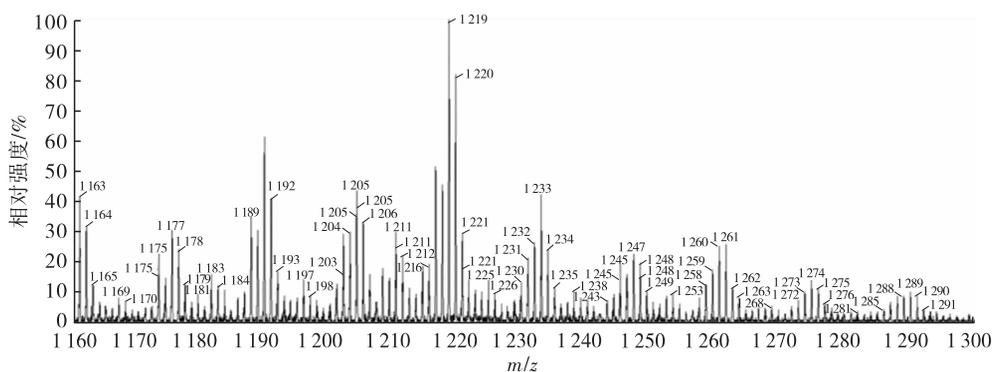


图6 酯化产物质谱图

2.2.3 热稳定性分析

精制 PT 和市售 PT 的热重曲线如图 7 所示。

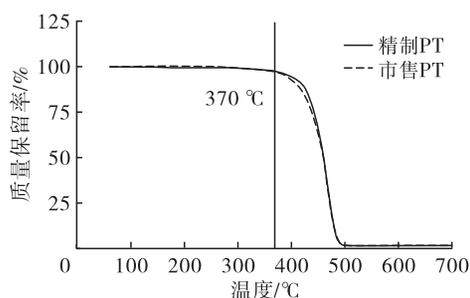


图7 精制 PT 和市售 PT 的热重曲线图

一般来说,热稳定性由明显质量损失的起始温度反映,起始温度越高,样品越稳定。由图 7 可知,精制 PT 与市售 PT 在 370 °C 以内均没有显著的因为热分解而导致的质量损失。另一个重要参数是 50% 失重点温度 ($T_{50\%}$),它反映了样品的整体热稳定性^[14],精制 PT 的 $T_{50\%}$ 为 460 °C,与市售 PT 的 ($T_{50\%} = 459$ °C) 相差极小。综上所述,精制 PT 具有优异的热稳定性能,可以满足相关领域的应用要求。

2.2.4 产品性能指标分析

精制 PT 和市售 PT 的性能指标如表 4 所示。

表4 精制 PT 和市售 PT 的性能指标

产品	酸值(KOH)/ (mg/g)	运动黏度/(mm ² /s)		黏度指数	折光指数(n^{20})	倾点/°C	开口闪点/°C
		40 °C	100 °C				
精制 PT	3.23	140.0	16.98	132	1.466 0	-31	292
市售 PT	2.53	92.71	13.34	144	1.468 2	-28	194

由表 4 可看出,精制 PT 的折光指数为 1.466 0,接近市售 PT 的(1.468 2)。精制 PT 酸值(KOH)为 3.23 mg/g,与市售 PT 接近,说明自制产品具有较高的精制程度。黏度指数表示温度变化时产品黏度的变化程度,精制 PT 与市售 PT 的黏度指数均高于 130,表明两者都具备良好的黏温性能。精制 PT 的倾点为 -31 °C,明显优于市售 PT 的(倾点 -28 °C),且其开口闪点高达 292 °C,体现了其优异的低温流动性与良好的安全性。

3 结论

(1) 本文以对甲苯磺酸作为催化剂,采用直接酯化法探究 PT 的合成工艺,以环己烷为带水剂促进反应产物生成,采用单因素实验考察反应时间、反应温度、酸醇比、催化剂用量对异硬脂酸酯化率及产物酸值的影响,并使用正交实验优化,得到最优反应条件为反应时间 5 h、反应温度 140 °C、酸醇比 4.3、催化剂用量 1%,在此条件下酯化率达到 99.27%,粗产物酸值(KOH)为 13.26 mg/g。

(2) 经过 5% Na_2CO_3 溶液除酸提纯后,测得精制 PT 的酸值(KOH)为 3.23 mg/g,黏度指数为 132,折光指数(n^{20})为 1.466 0,倾点为 -31 °C,开口闪点为 292 °C。

综上,相较于现有 PT 生产工艺,本工艺反应时间短,明显提高了生产效率,且反应温度较低,可以在实际生产中节约能源,有效地降低生产成本,同时相比于市售产品,本工艺精制产物也具有一定的优势。研究结果为 PT 的生产利用提供了新的途径。

参考文献:

- [1] 常致成. 脂肪酸酯的技术与市场发展动向[J]. 日用化学产品科学, 2002, 25(2): 17-20.
- [2] STRIVASTAVA A K, MANOHAR R, SHUKLA J P. Refractive indices, order parameter and principal polarizability of cholesteric liquid crystals and their mixtures[J]. Mol Cryst Liq Cryst, 2006, 454(1): 225-234.
- [3] BUNJES H, THOMAS R. Thermotropic liquid crystalline drugs[J]. J Pharm Pharmacol, 2005, 57: 807-816.

(下转第 143 页)

- 性成分及品质的影响[J]. 中国粮油学报, 2015, 30(4): 61-66.
- [4] 李梓铭, 庾庐山, 黄军, 等. 不同加工方式茶籽油挥发性风味成分聚类分析[J]. 食品工业科技, 2019, 40(17): 276-279.
- [5] 贺连香. 食用植物油中溶剂残留检测的意义及方法优化[J]. 食品安全导刊, 2015(9): 72-73.
- [6] 汪海峰, 鞠兴荣, 杨晓蓉, 等. 食用植物油中残留溶剂的高温顶空气相色谱分离与测定[J]. 食品科学, 2006, 27(2): 235-238.
- [7] 李学青. 食用植物油中溶剂残留测定方法研究[J]. 现代食品, 2021(4): 199-204.
- [8] 陈同强, 李灿, 邓鸣, 等. 压榨植物油溶剂残留量超标问题研究[J]. 中国油脂, 2018, 43(10): 104-106, 111.
- [9] 林茂铨, 李武超, 陈伙德. 顶空气相色谱法测定司坦唑醇原料药中溶剂残留量[J]. 沈阳药科大学学报, 2021(1): 40-44.
- [10] 杨晓燕, 沈红娅, 姜倩, 等. 顶空气相色谱法测定舒尼铂中5种有机溶剂残留量[J]. 贵金属, 2020, 41(4): 68-71.
- [11] 杨锋波, 马伟娟, 周圣翔. 顶空气相色谱法测定皮革及其制品中9种有机溶剂的残留量[J]. 西部皮革, 2017, 39(15): 24-28.
- [12] 王成云, 廖宇安, 薛海峰, 等. 超声萃取-气相色谱法同时测定皮革及其制品中21种有害有机溶剂的残留量[J]. 皮革与化工, 2015, 32(5): 6-13.
- [13] 黄建, 武佩, 刘倩倩. 顶空气相色谱法测定玉米粕中的六号溶剂残留量[J]. 中国粮油学报, 2020, 35(9): 134-138.
- [14] 周玮婧, 江小明. 顶空气相色谱法测定不同品种食用植物油中的溶剂残留量[J]. 湖北农业科学, 2017, 56(2): 334-338.
- [15] 李荧. 食品中溶剂残留检测方法[J]. 中国食品, 2021(11): 63.
- [16] 杨梅, 王欣, 张居舟. 气相色谱法测定菜籽油中溶剂残留的不确定度评定[J]. 现代食品, 2021(3): 181-184, 191.
- [17] 食品安全国家标准 食品中溶剂残留量的测定: GB 5009.262—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [18] 张风梅, 郭晓霖. 压榨食用植物油溶剂残留量超标分析[J]. 农产品加工, 2011(12): 73-74.
- [19] STOPPACHER N, KLUGER B, ZEILINGER S, et al. Identification and profiling of volatile metabolites of the biocontrol fungus *Trichoderma atroviride* by HS-SPME-GC-MS[J]. J Microbiol Meth, 2010, 81(2): 187-193.
- [20] 宋恭帅, 赵巧灵, 朱勤超, 等. 基于激光辅助顶空固相微萃取技术分析甲鱼油挥发性成分[J]. 中国食品学报, 2020, 20(12): 277-285.
- [21] 王晓晴, 王倩, 许恒哲, 等. 气相色谱-质谱联用法测定合成革中5种酰胺类有机溶剂残留[J]. 分析仪器, 2021(1): 141-145.
- [22] 周春红, 唐璎, 张志龙, 等. 基于HS-GC-MS/MS法测定食品烘焙用纸中9种有机溶剂[J]. 包装工程, 2020, 41(21): 38-44.
- [23] FERRACES-CASAI S P, LAGE-YUSTY M A, LOPEZ-HERNANDEZ J. Rapid identification of volatile compounds in fresh seaweed[J]. Talanta, 2013, 115(10): 798-800.
- [24] 杨柳, 吴翠蓉, 朱杰丽, 等. 顶空-气质联用法鉴别油茶籽油真伪[J]. 中国粮油学报, 2012, 27(11): 105-109.
- [25] 杨柳, 方崇荣, 张建, 等. 气质联用鉴别降香黄檀与越南香枝的研究[J]. 南京林业大学学报(自然科学版), 2016, 40(1): 97-103.

(上接第124页)

- [4] GINSBUR G S, ATKINSON D, SMALL D M. Physical properties of cholesteryl esters[J]. Prog Lipid Res, 1984, 23(3): 135-167.
- [5] 高兴邦, 杨舵, 高名扬, 等. 异硬脂酸季戊四醇酯的合成及其性能[J]. 精细石油化工进展, 2019, 20(4): 33-36.
- [6] 万庆梅, 金一丰, 王胜利, 等. $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化合成季戊四醇四异硬脂酸酯[J]. 日用化学工业, 2011, 41(3): 191-193.
- [7] NAGENDRAMMA P, KAUL S. Study of synthetic complex esters as automotive gearlubricants[J]. J Synth Lubr, 2010, 25(4): 131-136.
- [8] DUANGKAEWMANEE S, PETSON A. Synergistic and antagonistic effects on oxidation stability of antioxidants in a synthetic ester based oil[J]. Tribol Int, 2011, 44(3): 266-271.
- [9] 高根之, 李言信, 赵斌, 等. $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化合成脂肪酸季戊四醇酯的研究[J]. 工业催化, 2007(4): 45-47.
- [10] 叶建忠, 孟巨光. 季戊四醇四异硬脂酸酯的制备方法: CN101298417A[P]. 2008-11-05.
- [11] 夏青. 季戊四醇酯类润滑基础油的合成及其性能研究[D]. 山东 青岛: 中国石油大学(华东), 2018.
- [12] DING W, CUI M Y, WANG L Z. Mesoporous $\text{SnO}-\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ nanocomposite prepared by a seeding-crystallization method and its catalytic esterification performances[J]. New J Chem, 2021, 45: 14797-14802.
- [13] 张建雨, 陈洁. 柠檬酸硬脂酸季戊四醇三元共聚蜡状物的研制[J]. 广东化工, 2012, 39(1): 4-6.
- [14] ZHANG J W, NUNEZ A D, STRAHAN G. An advanced process for producing structurally selective dimer acids to meet new industrial uses[J/OL]. Ind Crop Prod, 2020, 146: 112132 [2022-02-01]. <https://doi.org/10.1016/j.cropro.2020.112132>.