

# 基于咔唑的碳基固体酸催化剂制备及催化合成柠檬酸三丁酯

张琪芳, 蒋平平\*, 高巍, 张萍波

(江南大学化学与材料工程学院, 生物质转化技术国际联合研究实验室, 江苏 无锡 214122)

**摘要:**以对苯二甲醛与咔唑共聚形成的微孔有机骨架为前驱体, 经高温水热碳化、氯磺酸磺化制备一种碳基固体酸催化剂。通过 FT-IR、SEM 等表征手段证明合成的催化剂为形貌规整、高酸密度、良好稳定性的球形。以该催化剂催化柠檬酸与正丁醇酯化合成环保增塑剂柠檬酸三丁酯作为探针反应, 最适宜的反应条件为: 酸醇摩尔比为 1:4、反应温度为 145℃、催化剂用量为 3 g/(mol 酸), 此时, 柠檬酸转化率高达 99.57%, 产物纯度为 99.30%。该催化剂具有较好的重复利用性, 循环使用 5 次后柠檬酸的转化率仍可达到 92.60%。

**关键词:**碳基固体酸; 酯化催化剂; 环保增塑剂; 柠檬酸三丁酯

中图分类号: TQ314

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)09-0162-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.09.034

## Preparation of carbon-based solid acid catalyst based on carbazole and its application in synthesis of tributyl citrate

ZHANG Qi-fang, JIANG Ping-ping\*, GAO Wei, ZHANG Ping-bo

(International Joint Research Laboratory for Biomass Conversion Technology, School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

**Abstract:** A carbon-based solid acid catalyst is prepared via hydrothermal at high temperature and chlorosulfonic acid sulfonation with a new microporous organic framework copolymerized between terephthalaldehyde and carbazole. Through characterization by Fourier transform infrared (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM) and other methods, the catalyst is verified to be a spherical catalyst with a regular morphology, high acid density and good stability. The esterification of citric acid with *n*-butanol over this catalyst is used as a probe reaction to synthesize environmental-friendly plasticizer tributyl citrate. The optimum conditions for the reaction are as follow: the molar ratio of citric acid and butanol is 1:4 and the adding mass of the catalyst is 3 g per mol citric acid and the esterification reaction temperature is controlled at 145℃. Under these conditions, the conversion rate of citric acid reaches 99.57% and the product purity reaches 99.30%. The catalyst shows an excellent reusability, the conversion rate of citric acid can still reach 92.60% after the catalyst has been reused for five cycles.

**Key words:** carbon-based solid acid; catalyst for esterification; environmental-friendly plasticizer; tributyl citrate

生物基高附加值的化学品在化工生产中越来越重要, 其中柠檬酸酯类在环保型增塑剂、食品包装材料、表面活性剂和化妆品等高端产品中应用前景广阔<sup>[1-3]</sup>。在 PVC 塑料制造业中, 邻苯二甲酸酯类增塑剂如邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯(DOP)产品的产量占国内外增塑剂的主导地位<sup>[4-7]</sup>, 广泛地应用于工业领域及其他行业<sup>[8]</sup>。但近年来的研究表明, 邻苯类增塑剂因含有邻苯二甲酯结构而致癌, 已在欧盟和发达国家及敏感产品中的工业应用受到限制<sup>[9-12]</sup>。因此, 开发无毒、环保的增塑剂已成为国内外的当务之急, 其中柠檬酸酯类是最为典型的非邻苯增塑剂的理想产品<sup>[13]</sup>。

工业上仍常采用均相催化剂浓硫酸或对甲苯磺酸进行柠檬酸与正丁醇的酯化反应, 其具有副反应较多、易腐蚀设备且催化剂难以重复利用等缺陷<sup>[14]</sup>, 因此探索和寻求绿色环保的高效催化剂代替传统的催化剂已成为当务之急。近年来, 固体酸催化剂因其可回收和环境友好而受到广泛关注, 其中碳基固体酸催化剂还具有良好的热稳定性和催化活性<sup>[15]</sup>, 有望成为具有应用前景的新型非均相催化剂<sup>[16]</sup>。Toda 等<sup>[17]</sup>最早研究了以蔗糖和 D-葡萄糖为碳前驱体制备碳基固体酸催化剂, 也有利用葡萄糖<sup>[18]</sup>、蔗糖、淀粉等原料进行催化反应的研究。随着研究的深入, 各种自然界中成分复杂、成本低廉的

收稿日期: 2018-11-30; 修回日期: 2019-07-06

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金(JUSRP51623A)

作者简介: 张琪芳(1994-), 女, 硕士研究生, 研究方向为精细化学品合成与应用, 1549277905@qq.com; 蒋平平(1957-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为环保增塑剂的开发与研究, 通讯联系人, ppjiang@jiangnan.edu.cn。

原料甚至工农业废料均被用作生物质碳基固体酸催化剂的碳源,如竹子、棉花、玉米芯<sup>[19]</sup>、PET 废液<sup>[20]</sup>等。

笔者以对苯二甲醛与咪唑共聚得到的微孔有机骨架为碳前驱体,氯磺酸为磺化试剂,制备了一种碳基固体酸催化剂。并将其用于柠檬酸与正丁醇合成环保增塑剂柠檬酸三丁酯的反应中,表现出良好的催化活性。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

咪唑、1,4-二氧六环、四氢呋喃(THF)、二氯甲烷( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )、甲醇、氢氧化钾、乙醇、氯化钠、一水柠檬酸、正丁醇、盐酸(HCl)、碳酸氢钠( $\text{NaHCO}_3$ ),均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;对苯二甲醛为 Merger 试剂;氯磺酸( $\text{ClSO}_3\text{H}$ )为安耐吉试剂。

德国布鲁克生产的 D8-Advance X 射线衍射仪( $\text{CuK}_\alpha$ ,  $\lambda=0.15418\text{ nm}$ ,管电压为 40 kV,管电流为 40 mA,扫描角度为  $10\sim 90^\circ$ ,扫描速率为  $4(^\circ)/\text{min}$ ,扫描步长为  $0.02^\circ$ );德国 Bruker 公司生产的 VECTOR 22 型傅里叶红外光谱分析仪,试样制备采用 KBr 压片法;日本日立株式会社生产的 S-4800 型场发射扫描电子显微镜与能谱仪;美国麦克仪器公司生产的 ASAP2020 MP 全自动比表面积及微孔物理吸附仪;美国赛默飞世尔科技公司生产的 X 射线光电子能谱分析仪。

### 1.2 催化剂制备

#### 1.2.1 基于咪唑的载体 TC 制备<sup>[21]</sup>

将 1.34 g(0.01 mol)对苯二甲醛、3.45 g(0.02 mol)咪唑与 10 mL HCl 溶液(1 mol/L)加入到 50 mL 的 1,4-二氧六环溶液中,然后将上述溶液于  $100^\circ\text{C}$  的油浴锅中搅拌 24 h,溶液由亮黄色变为黑色。将黑色液体倒入 100 mL 的高温反应釜,  $220^\circ\text{C}$  下水热 48 h 得到黑褐色固体混合物。冷却至室温后,用 THF 多次洗涤混合物,去除未反应完全的原料。再将所得固体于  $50^\circ\text{C}$  下干燥 12 h,得到固体 TC。

#### 1.2.2 基于咪唑的催化剂 $\text{TC-SO}_3\text{H}$ 制备

取 0.4 g 载体 TC 与 50 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  于 250 mL 的烧瓶中,室温下搅拌 1 h。然后在冰水浴的条件下向烧瓶中缓慢地逐滴加入 5 mL  $\text{ClSO}_3\text{H}$ ,室温下搅拌 4 d。将烧瓶中的混合物离心,上层清液稀释处理,

下层固体用大量去离子水和甲醇过滤并洗涤至中性,最后在烘箱中  $80^\circ\text{C}$  干燥整晚,所得黑色固体为  $\text{TC-SO}_3\text{H}$ 。

碳基固体酸催化剂  $\text{TC-SO}_3\text{H}$  的制备过程如图 1 所示。

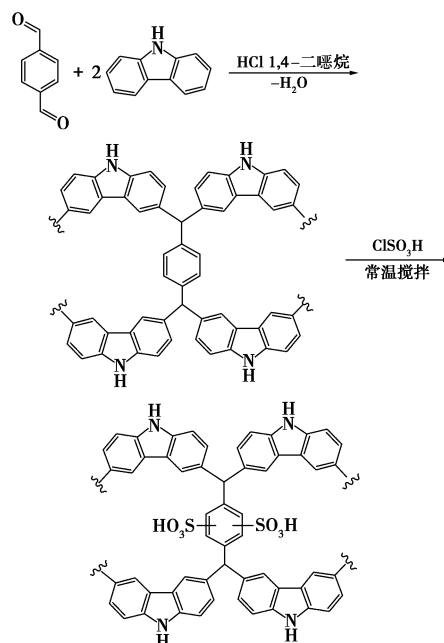
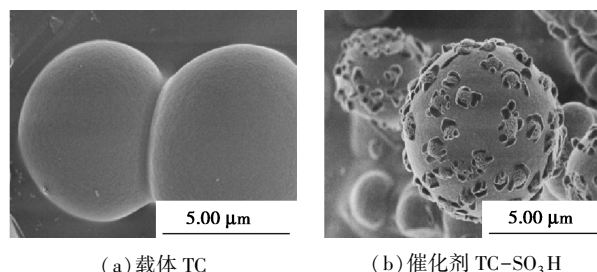


图 1 催化剂  $\text{TC-SO}_3\text{H}$  的合成反应式

## 2 结果与讨论

### 2.1 SEM、EDS 分析

载体和催化剂的 SEM 图如图 2 所示。由图 2(a)可以看出,经高温水热法制备的载体为形貌规整、表面光滑的球形结构。由图 2(b)可以看出,经氯磺酸磺化负载磺酸基团后,催化剂  $\text{TC-SO}_3\text{H}$  仍保持了规整的球形结构,但球体表面均匀分布了较多的凸起的负载物。



(a) 载体 TC

(b) 催化剂  $\text{TC-SO}_3\text{H}$

图 2 载体和催化剂的 SEM 图

通过 EDS 表征初步分析微区样品的元素种类及含量。催化剂  $\text{TC-SO}_3\text{H}$  的 C 元素、N 元素、O 元素、S 元素的 EDS 图如图 3 所示。由图 3 可以看出, C、O 与 S 这 3 种元素分布较均匀且含量相对较多,

而 N 元素的含量则相对较少,证明 $-\text{SO}_3\text{H}$ 已成功负载在载体上。

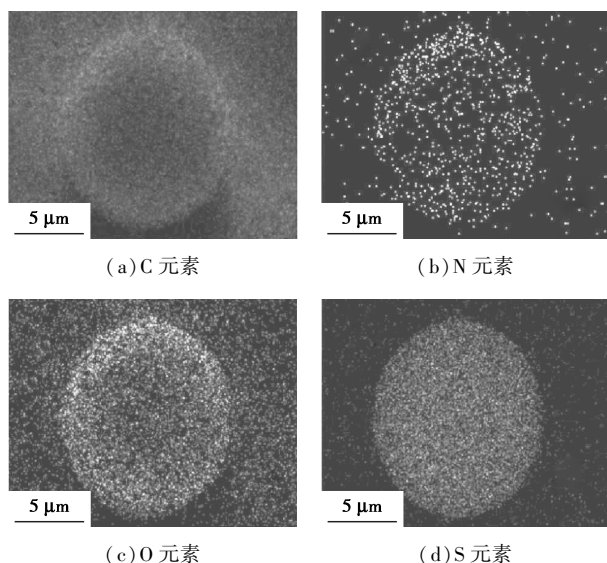


图 3 催化剂  $\text{TC-SO}_3\text{H}$  的 C、N、O、S 元素 EDS 图

### 2.2 XRD 分析

载体 TC 和催化剂  $\text{TC-SO}_3\text{H}$  的 XRD 谱图如图 4 所示。由图 4 可以看出,TC 和  $\text{TC-SO}_3\text{H}$  的  $2\theta$  在  $10\sim 30^\circ$  ( $002$ ) 处出现了 1 个宽峰,表明样品为无序多环芳香碳层组成的无定形碳<sup>[22]</sup>。催化剂  $\text{TC-SO}_3\text{H}$  与载体 TC 的出峰位置相近,但峰强度较载体 TC 有所减弱,这是由于负载的活性中心 $-\text{SO}_3\text{H}$  均匀地分布于碳材料表面,在载体上占据了一定的空间<sup>[23]</sup>,载体的质量分数减少,从而导致峰强度有所减弱,但没有出现明显偏移或杂峰。

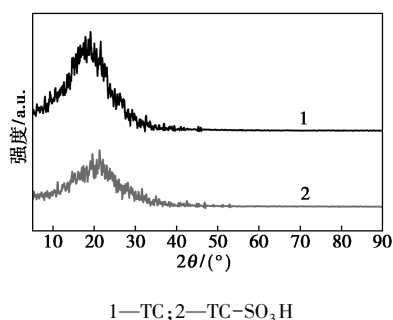


图 4 载体 TC 和催化剂  $\text{TC-SO}_3\text{H}$  的 XRD 图

### 2.3 FT-IR 分析

载体 TC 和催化剂  $\text{TC-SO}_3\text{H}$  的 FT-IR 分析结果如图 5 所示。由图 5 可以看出, $3416\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰为 $-\text{NH}-$ 的伸缩振动峰, $3028\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰为苯环上的 $=\text{C}-\text{H}$  的伸缩振动峰, $1597\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰为苯环上的  $\text{C}=\text{C}$  骨架伸缩振动峰。与载体 TC 相比,碳基固体酸催化剂  $\text{TC-SO}_3\text{H}$  出现了 3

个新的吸收峰,在  $701.9$ 、 $1164\text{ cm}^{-1}$  和  $1030\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰分别为  $\text{C}-\text{S}$  伸缩振动峰、 $-\text{SO}_3\text{H}$  的伸缩振动峰及  $\text{S}=\text{O}$  伸缩振动峰<sup>[24]</sup>,表明 $-\text{SO}_3\text{H}$  成功地负载到碳球 TC 上。

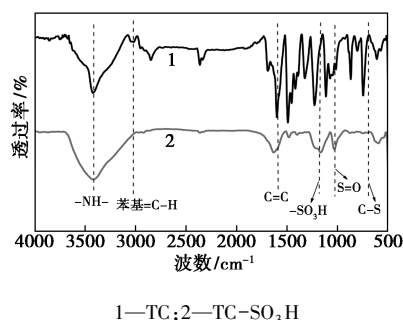
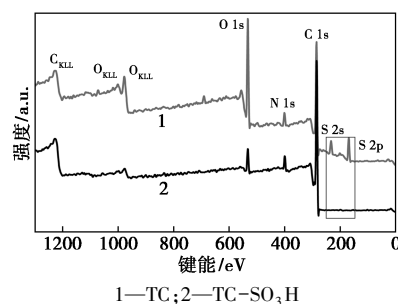


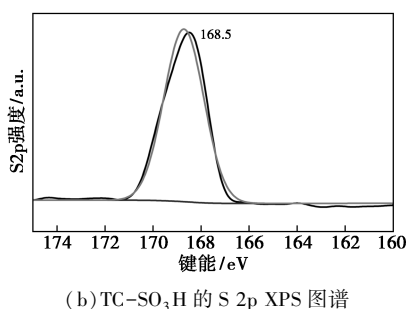
图 5 载体 TC 和催化剂  $\text{TC-SO}_3\text{H}$  的 FT-IR 图

### 2.4 XPS 表征

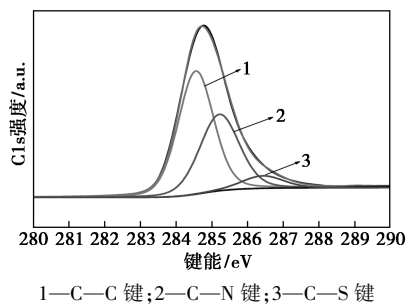
TC 与  $\text{TC-SO}_3\text{H}$  的 XPS 图谱如图 6 所示。从图 6(a) 中可以看出,与载体相比,催化剂的  $\text{C}_{\text{KLL}}$ 、 $\text{O}_{\text{KLL}}$  俄歇峰并未变化,但出现较明显的  $\text{S } 2s$  与  $\text{S } 2p$



(a) TC 与  $\text{TC-SO}_3\text{H}$  的全元素扫描 XPS 图谱



(b)  $\text{TC-SO}_3\text{H}$  的  $\text{S } 2p$  XPS 图谱



(c)  $\text{TC-SO}_3\text{H}$  的  $\text{C } 1s$  XPS 图谱

图 6 TC 与  $\text{TC-SO}_3\text{H}$  的 XPS 图谱

峰<sup>[25]</sup>。从图 6(b)中可以看出,结合能为 168.5 eV 处的峰属于硫的氧化物( $\text{—C—SO}_x\text{—}$ )<sup>[26]</sup>。从图 6(c)中可以看出,C 1s 的宽峰可以拟合分解为 3 个峰值(284.5、285.2、286.4 eV),分别属于催化剂骨架中的 C—C、C—N、C—S 键<sup>[27]</sup>,说明 $\text{—SO}_3\text{H}$  成功地负载于碳载体上,进一步证明图 2(b)上的负载物为磺酸基团。

## 2.5 催化剂的总酸量与比表面积的测定

催化剂的总酸量与比表面积的测定结果如表 1 所示。采用间接滴定的方法测定催化剂的总酸量<sup>[28]</sup>。测定过程如下:在 0.1 mol/L 的 20 mL NaCl 溶液中加入 0.15 g 催化剂,常温下搅拌 24 h,过滤后得到滤液。然后用 0.01 mol/L 的 NaOH 溶液将滤液滴定至中性,记录 NaOH 溶液消耗的体积。通过计算得到碳基固体酸催化剂的总酸量。测定得到催化剂 TC- $\text{SO}_3\text{H}$  的总酸量为 2.66 mmolH<sup>+</sup>/g。由表 1 可以看出,载体 TC 的比表面积为 599.90 m<sup>2</sup>/g,经氯磺酸磺化、负载活性中心磺酸基团后,催化剂 TC- $\text{SO}_3\text{H}$  的比表面积为 78.20 m<sup>2</sup>/g,这是由于 $\text{—SO}_3\text{H}$  基团负载于碳材料上堵塞了载体的孔隙<sup>[23]</sup>,导致催化剂的比表面积急剧减小。

表 1 TC 和 TC- $\text{SO}_3\text{H}$  的总酸量与比表面积测定结果

催化剂	总酸量/ (mmol·g <sup>-1</sup> )	比表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	孔径/ nm	孔容/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )
TC	—	599.90	4.80	0.36
TC- $\text{SO}_3\text{H}$	2.66	78.20	3.10	0.22

## 2.6 催化剂的评价

在装有磁力搅拌、温度计、回流冷凝管、分水器的 100 mL 三口圆底烧瓶的酯化反应系统中,加入一定量的柠檬酸、正丁醇,加热至 70℃,待柠檬酸完全溶解后,加入一定量的催化剂,然后取反应液测定初始酸值<sup>[29]</sup>。升温并回流搅拌,当产生第 1 滴液体时记录反应时间。反应中产生的水与正丁醇形成共沸物流进分水器,因其密度不同,水在分水器底部,正丁醇回流进入烧瓶中,实现反应的正向移动。在反应过程中,每隔 1 h 取样测定酸值,直至体系酸值不再变化。在反应结束并冷却至室温后,离心分离催化剂,减压蒸馏回收反应中过量的正丁醇,然后用饱和 NaHCO<sub>3</sub> 溶液洗涤至中性以除去未反应完的柠檬酸,再用饱和 NaCl 溶液洗涤多次,静置分层,无水氯化钙干燥得到柠檬酸三丁酯。

酸值的计算方法见 GB/T 5530—2005<sup>[30]</sup>。柠檬酸转化率的计算式:

$$\text{Con\%} = (1 - \text{反应后溶液的酸值} / \text{反应前溶液的初始酸值}) \times 100\% \quad (1)$$

## 2.7 催化剂的活性测试

为寻求最适宜的反应条件,对反应温度、催化剂质量、酸醇摩尔比等因素进行探究。因为体系是通过反应液的酸值变化及出水量来确定反应终点,所以反应时间不作为考察因素。

### 2.7.1 反应温度对柠檬酸转化率的影响

反应温度(125、130、135、140、145、150℃)对催化剂性能的影响如表 2 所示。从表 2 中可以看出,当反应温度为 125℃时,柠檬酸的转化率低于 90%,说明酯化还不完全。因为酯化反应是一个吸热反应,随着反应温度的升高,柠檬酸的转化率也会逐渐升高。当温度继续升高至 145℃时,柠檬酸的转化率达到最大,为 99.57%,酯化基本完全。再继续升高温度,转化率有所下降,这是因为温度过高加大了副反应。因此,反应的最佳温度为 145℃。

表 2 反应温度对柠檬酸转化率的影响

反应温度/℃	125	130	135	140	145	150
柠檬酸转化率/%	85.35	92.83	96.03	98.06	99.57	98.21

### 2.7.2 酸醇摩尔比对柠檬酸转化率的影响

酸醇摩尔比(1:3、1:3.5、1:4、1:4.5、1:5)对催化剂性能的影响如表 3 所示。由表 3 可以看出,柠檬酸与正丁醇反应的理论摩尔比为 1:3,但酯化反应为可逆反应,且正丁醇作为带水剂会存在少量的损失,因此按照理论的摩尔比反应是不完全的。当酸醇摩尔比为 1:3 时,柠檬酸的转化率仅为 84.43%。因此,通过提高正丁醇的物质的量来促进反应的正向移动。当酸醇摩尔比为 1:4 时,柠檬酸的转化率上升至 99.57%。但当酸醇摩尔比进一步增加时,柠檬酸的转化率略有下降,1:5 时为 96.13%。这是由于当酸醇摩尔比为 1:4 时,反应已趋于平衡,再进一步增加正丁醇物质的量会降低催化剂和反应物的浓度,且增大逆反应速率,导致柠檬酸的转化率下降。故反应的最佳酸醇摩尔比为 1:4,此时,既能够保证柠檬酸转化率高又不会浪费原料。

表 3 酸醇摩尔比对柠檬酸转化率的影响

酸醇摩尔比	1:3	1:3.5	1:4	1:4.5	1:5
柠檬酸转化率/%	84.43	95.11	99.57	97.37	96.13

### 2.7.3 催化剂的质量对柠檬酸转化率的影响

为提高柠檬酸的转化率,进一步考察了催化剂质量对反应的影响,结果如表 4 所示。由表 4 可以看出,当催化剂质量由 0.09 g 增加至 0.18 g 时,柠檬酸的转化率也由 92.73% 升至 99.57%。这是由于随着催化剂质量的增加,提供的酸活性位点数量增多,催化活性提高明显。而当催化剂质量进一步增加至 0.21 g 时,柠檬酸的转化率有所下降,为 98.71%,这是由于加大了副反应的程度且催化剂对产物和反应物有一定的吸附。故最佳的催化剂质量为 0.18 g。

表 4 催化剂的用量对柠檬酸转化率的影响

催化剂质量/g	0.09	0.12	0.15	0.18	0.21	0.24
柠檬酸转化率/%	92.73	94.99	97.73	99.57	98.71	96.34

### 2.7.4 催化剂的重复利用性

催化剂的重复利用性也是影响催化剂性能的重要因素。对催化剂 TC-SO<sub>3</sub>H 的稳定性进行测试,实验条件为上述探究的最佳反应条件。在反应结束后,将催化剂离心并用无水乙醇洗涤多次,在 80℃ 的烘箱中干燥过夜,用于下次相同的最佳条件的催化反应。催化剂的循环使用次数对柠檬酸转化率的影响如表 5 所示。由表 5 可以看出,在重复使用 5 次后,柠檬酸的转化率仍可达到 90% 以上,说明催化剂有较好的催化效果及重复使用性。测定第 5 次重复使用的催化剂的表面酸量为 1.79 mmolH<sup>+</sup>/g,这是由于在多次实验及洗涤过程中,活性中心—SO<sub>3</sub>H 有部分脱落,导致催化剂活性有所降低。从整体上看,该催化剂具有良好的重复使用性。

表 5 催化剂的循环使用次数对柠檬酸转化率的影响

重复使用次数	1	2	3	4	5
柠檬酸转化率/%	99.57	95.87	94.79	93.49	92.60

## 2.8 产品的纯度分析

利用 GC9790 II 型气相色谱仪对产品的纯度进行测定。进样温度为 260℃,检测器温度为 260℃;柱温为程序升温,初始温度为 150℃,保持 1 min,升温速率为 20℃/min,终点温度为 260℃,保持 5 min。在此条件下,柠檬酸三丁酯的保留时间为 11.649 min 左右,产品纯度为 99.30%。

## 3 结论

(1) 以对苯二甲醛与咪唑共聚合形成的一种微

孔有机骨架为新的碳源,经高温水热碳化及氯磺酸磺化,制备碳基固体酸催化剂;该催化剂是一种形貌相对规整的球体,活性中心磺酸基团均匀地分散于载体表面,具有较高的总酸量(2.66 mmolH<sup>+</sup>/g)及良好的稳定性。

(2) 将碳基固体酸催化剂 TC-SO<sub>3</sub>H 用于柠檬酸与正丁醇的酯化反应。最适宜的实验条件为:柠檬酸:正丁醇摩尔比为 1:4、反应温度为 145℃、催化剂质量为 0.18 g,此时,柠檬酸的转化率最高可达 99.57%,产品纯度为 99.30%。催化剂在循环利用第 5 次时,柠檬酸的转化率仍可达到 92.60%。

## 参考文献

- [1] Johnson J W. Final report on the safety assessment of acetyl triethyl citrate, acetyl tributyl citrate, acetyl trihexyl citrate, and acetyl trioctyl citrate[J]. International Journal of Toxicology, 2002, 21: 1-17.
- [2] Rasmussen L M, Sen N, Liu X, et al. Effects of oral exposure to the phthalate substitute acetyl tributyl citrate on female reproduction in mice[J]. Journal of Applied Toxicology, 2017, 37(6): 668-675.
- [3] Santaella M A, Suaza A, Berdugo C E, et al. Phase equilibrium behavior in mixtures containing tributyl citrate, citric acid, butan-1-ol, and water[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2018, 63(9): 3252-3262.
- [4] Chen J, Liu Z, Jiang J, et al. A novel biobased plasticizer of epoxidized cardanol glycidyl ether: Synthesis and application in soft poly(vinyl chloride) films[J]. Rsc Advances, 2015, 5(69): 56171-56180.
- [5] Kalkan-Sevinc Z, Ling M T K. Blending optimization of non-dioctyl phthalate plasticized poly(vinyl chloride) formulations[J]. Journal of Macromolecular Science, Part B, 2018, 57(1): 44-55.
- [6] Salazar-Beltrán D, Hinojosa-Reyes L, Ruiz-Ruiz E, et al. Phthalates in beverages and plastic bottles: Sample preparation and determination[J]. Food Analytical Methods, 2018, 11(1): 48-61.
- [7] Liu J, Lv Y, Luo Z, et al. Molecular chain model construction, thermo-stability, and thermo-oxidative degradation mechanism of poly(vinyl chloride)[J]. RSC Advances, 2016, 6(38): 31898-31905.
- [8] 蒋平平. 环保增塑剂[M]. 北京: 国防工业出版社, 2009: 1-3.
- [9] Greco A, Brunetti D, Renna G, et al. Plasticizer for poly(vinyl chloride) from cardanol as a renewable resource material[J]. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95(11): 2169-2174.
- [10] Nihul P G, Mhaske S T, Shertukde V V. Epoxidized rice bran oil (ERBO) as a plasticizer for poly(vinyl chloride) (PVC)[J]. Iranian Polymer Journal, 2014, 23(8): 599-608.
- [11] Wang W L, Wu Q Y, Wang C, et al. Health risk assessment of phthalate esters (PAEs) in drinking water sources of China[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22(5):

- 3620-3630.
- [12] Gardner S T, Wood A T, Lester R, *et al.* Assessing differences in toxicity and teratogenicity of three phthalates, Diethyl phthalate, Di-*n*-propyl phthalate, and Di-*n*-butyl phthalate, using *Xenopus laevis* embryos[J]. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, 2016, 79(2): 71-82.
- [13] Erickson B E. Pressure on plasticizers[J]. *Chem Eng News*, 2015, 93(25): 11-15.
- [14] Xu J M, Jiang J C, Zuo Z Y, *et al.* Synthesis of tributyl citrate using acid ionic liquid as catalyst[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2010, 88(1): 28-30.
- [15] Hara M, Yoshida T, Takagaki A, *et al.* A carbon material as a strong protonic acid[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 43(22): 2955-2958.
- [16] Okamura M, Takagaki A, Toda M, *et al.* Acid-catalyzed reactions on flexible polycyclic aromatic carbon in amorphous carbon[J]. *Chemistry of Materials*, 2006, 18(13): 3039-3045.
- [17] Toda M, Takagaki A, Okamura M, *et al.* Green chemistry: Biodiesel made with sugar catalyst[J]. *Nature*, 2005, 438(7065): 178.
- [18] Fraile J M, García-Bordejé E, Roldán L. Deactivation of sulfonated hydrothermal carbons in the presence of alcohols: Evidences for sulfonic esters formation[J]. *Journal of catalysis*, 2012, 289: 73-79.
- [19] Arancon R A, Barros Jr H R, Balu A M, *et al.* Valorisation of corncob residues to functionalised porous carbonaceous materials for the simultaneous esterification/transesterification of waste oils[J]. *Green Chemistry*, 2011, 13(11): 3162-3167.
- [20] Fadhil A B, Aziz A M, Al-Tamer M H. Biodiesel production from *Silybum marianum* L. seed oil with high FFA content using sulfonated carbon catalyst for esterification and base catalyst for transesterification[J]. *Energy conversion and management*, 2016, 108: 255-265.
- [21] Katsoulidis A P, Dyar S M, Carmieli R, *et al.* Copolymerization of terephthalaldehyde with pyrrole, indole and carbazole gives microporous POFs functionalized with unpaired electrons[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(35): 10465-10473.
- [22] Puthiaraj P, Ahn W S. Facile synthesis of microporous carbonaceous materials derived from a covalent triazine polymer for CO<sub>2</sub> capture[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2017, 26(5): 965-971.
- [23] 李梦天, 蒋平平, 张萍波, 等. 碳基固体酸催化剂的制备及其催化油酸甲酯合成[J]. *精细化工*, 2018, 35(4): 638-644.
- [24] Jia R, Ren J, Liu X, *et al.* Design and synthesis of sulfonated carbons with amphiphilic properties[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(29): 11195-11201.
- [25] 李梦天. 磺酸基碳基固体酸催化剂的制备及其催化酯化研究[D]. 无锡: 江南大学, 2018.
- [26] Upare P P, Yoon J W, Kim M Y, *et al.* Chemical conversion of biomass-derived hexose sugars to levulinic acid over sulfonic acid-functionalized graphene oxide catalysts[J]. *Green Chemistry*, 2013, 15(10): 2935-2943.
- [27] Liu F, Li B, Liu C, *et al.* Template-free synthesis of porous carbonaceous solid acids with controllable acid sites and their excellent activity for catalyzing the synthesis of biofuels and fine chemicals[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6(9): 2995-3007.
- [28] Wang J, Zhang Z, Jin S, *et al.* Efficient conversion of carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural and 5-ethoxymethylfurfural over sulfonic acid-functionalized mesoporous carbon catalyst[J]. *Fuel*, 2017, 192: 102-107.
- [29] 王吉林, 王璐璐, 刘小静, 等. 吗啡咪碱性离子液体催化合成油酸甲酯[J]. *燃料化学学报*, 2013, 41(1): 85-90.
- [30] Yu H, Niu S, Lu C, *et al.* Sulfonated coal-based solid acid catalyst synthesis and esterification intensification under ultrasound irradiation[J]. *Fuel*, 2017, 208: 101-110. ■
- .....
- (上接第 161 页)
- [7] 鲜芳燕. 氰基及酯基改性聚羧酸减水剂的合成研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2015.
- [8] 裴继凯, 郭国龙, 王自为, 等. 超长侧链星形聚羧酸减水剂的合成及应用[J]. *现代化工*, 2018, 38(10): 166-170.
- [9] 马振珠, 岳汉威. 聚羧酸系高性能减水剂的作用机理及分子结构[J]. *中国建材科技*, 2009, 31(2): 17-19.
- [10] Kiran K K, Pierre L, Jhansi R S, *et al.* Synthesis and performance evaluation of linear polycarboxylate dispersant of glacial acrylic acid-maleic acid-sodium methallyl disulfonate for ceramics[J]. *Journal of the Korean Ceramic Society*, 2018, 55(2): 126-134.
- [11] 赖华珍, 赖广兴, 方云辉, 等. 低敏感型聚羧酸减水剂的制备及性能评价[J]. *新型建筑材料*, 2017, 8: 34-36.
- [12] 向顺成, 史才军, 吴林妹, 等. 不同长度侧链的梳状结构聚羧酸盐的合成及其对新拌水泥浆体性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2015, 43(5): 570-578.
- [13] Feng W, Xu J X, Chen P, *et al.* Influence of polycarboxylate superplasticizer on chloride binding in cement paste[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, (158): 847-854.
- [14] Li Y W, Yang C L, Zhang Y F, *et al.* Study on dispersion, adsorption and flow retaining behaviors of cement mortars with TPEG-type polyether kind polycarboxylate superplasticizers[J]. *Construction and Building Materials*, 2014, 64: 324-332.
- [15] 陈宝璠. 聚羧酸高效陶瓷减水剂的合成及性能[J]. *精细化工*, 2013, 30(12): 1435-1440.
- [16] 杨锦杰. 非氯型两性聚羧酸减水剂的合成及其性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2016.
- [17] 高瑞军. 聚羧酸系减水剂的合成及其结构与性能相关性研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2012.
- [18] 蒋亚清. 掺梳形减水剂水泥浆体早期水化产物形貌研究[J]. *中国工程科学*, 2011, 11(9): 69-74.
- [19] Beatriz A R, Marina D N, Antonio E M, *et al.* Synthesis of cobalt(II)-a-diimines complexes and their activity as mediators in organometallic mediated radical polymerization of vinyl acetate[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2018, 471(2): 620-629.
- [20] Wu C H, Lin J T, Lin K Y. Magnetic cobaltic nanoparticle-anchored carbon nanocomposite derived from cobalt-dipicolinic acid coordination polymer: An enhanced catalyst for environmental oxidative and reductive reactions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 517(5): 124-133.
- [21] 李迪, 李春春, 钟国清, 等. 室温固相法合成 2-吡啶甲酸钴、镍配合物[J]. *精细化工*, 2013, 30(3): 320-323. ■