

固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化合成季戊四醇正辛酸酯的研究

周甲丁¹, 贡肖¹, 王志德², 宋昌盛², 高琦³, 任庆功^{1*}

(1.常州大学石油化工学院, 江苏常州 213164; 2.太仓海关综合技术服务中心, 江苏太仓 215400;
3.江苏高科石化股份有限公司, 江苏宜兴 214200)

摘要:通过浸渍法在实验室条件下合成了 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化剂, 并通过 TG、XRD、FT-IR、Hammett 指示剂、SEM、TEM、BET 等对其进行表征。以 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 为催化剂催化合成季戊四醇正辛酸酯, 经过工艺优化后得到最佳反应条件: 反应温度为 200℃、正辛酸和季戊四醇的摩尔比为 4.2:1、催化剂质量为进料质量的 3%、反应时间 6 h, 反应结束后酯化率高于 98%。催化剂重复使用 5 次后酯化率仍达 96.30%。

关键词: 固体酸催化剂; 合成润滑油; 季戊四醇正辛酸酯; 催化作用; 酯化; 多相反应

中图分类号: TQ666

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)03-0183-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.03.037

Catalytic synthesis of pentaerythritol n-octanoate over solid super acid $\text{SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$

ZHOU Jia-ding¹, GONG Xiao¹, WANG Zhi-de², SONG Chang-sheng², GAO Qi³, REN Qing-gong^{1*}

(1.School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;

2.Comprehensive Technical Service Center of Taicang Customs House, Taicang 215400, China;

3.Jiangsu Gaoke Petrochemical Co., Ltd., Yixing 214200, China)

Abstract: $\text{SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ catalyst is synthesized by impregnation method in laboratory, and characterized by TG, XRD, FT-IR, Hammett indicator, SEM and TEM. Pentaerythritol n-octanoate ester is synthesized by using $\text{SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ as catalyst. The optimum reaction conditions are determined as follows: reaction temperature is at 200℃, the molar ratio of n-octanoate to pentaerythritol is 4.2:1, catalyst mass is 3% of feed mass, and the reaction lasts for 6 h. The esterification rate is higher than 98% after the reaction ends. The esterification rate still reaches 96.30% after the catalyst has been reused for 5 times.

Key words: solid acid catalyst; synthetic lubricant; pentaerythritol n-octanoate; catalysis; esterification; multiphase reaction

合成酯类润滑油基础油具有高黏度指数、低倾点、热稳定性高、可生物降解等优点^[1-4], 可满足矿物油不能满足的使用条件, 在技术领域被广泛应用。目前润滑油基础油的主要合成方法是直接酯化法, 其中催化剂起着非常重要的作用, 所使用的催化剂多为无机酸。作为一种均相催化剂, 无机酸具有良好的催化活性^[5], 但是无机酸催化剂的使用也会带来严重的环境污染, 同时在使用过程中不可避免地造成设备的腐蚀^[6-7], 不符合绿色化工理念。因此固体酸催化剂成为研究热点。 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型催化剂于 1979 年首次被报道, 其具有较强的酸性和良好的催化活性, 因此该类型催化剂被大量研发^[8-10]。 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型催化剂是在 M_xO_y 载体表面吸附 SO_4^{2-}

来进行制备的, 此类催化剂可以在较低的温度下活化共价键, 其酸性甚至可以达到化工生产中常用的无机酸催化剂硫酸的 10^4 倍^[11]。

笔者在实验室条件下合成了 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 固体酸, 并将其作为催化剂催化季戊四醇和正辛酸之间的酯化反应制备性能优异的四元醇酯。对催化剂制备工艺和基础油合成工艺进行了优化, 并对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 固体酸催化剂催化合成季戊四醇正辛酸酯的反应进行了动力学研究。

1 实验方法

1.1 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化剂的制备

将一定量的 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 溶于适量蒸馏

收稿日期: 2021-04-10; 修回日期: 2022-01-15

基金项目: 江苏省研究生科研与实践创新计划项目(KYCX20-2565); 宜兴市基础设施-重大企业研发机构项目(2018); 海关总署科研项目(2019HK073)

作者简介: 周甲丁(1996-), 男, 硕士研究生, 研究方向为工业催化, 498656757@qq.com; 任庆功(1978-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为生物可降解润滑油研究, 通讯联系人, qgren@cczu.edu.cn。

水中。称取计量的微球硅胶,将硝酸氧锆溶液倒入盛有硅胶的烧杯中,浸渍 24 h。抽滤后在 80、120、150℃下各烘 1 h,将所得到的固体用一定浓度的硫酸溶液浸泡,过滤后在 80℃下烘干 4 h 制得前驱体,在马弗炉中经过一定的时间焙烧制得 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 固体酸。

1.2 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化剂的制备工艺优化

为了确定 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化剂的最佳制备条件,进行了单因素实验,确定最佳硫酸氧锆的负载量(6%~22%)、浸渍的硫酸浓度(0.25~1 mol/L)、硫酸浸渍时间(12~30 h)、焙烧温度(300~700℃)以及焙烧时间(2~6 h)。

1.3 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化剂的表征

利用 Nicolet 460 型傅里叶变换红外光谱仪对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化剂进行红外分析;XRD 表征在 D/max 型 X 射线衍射仪上进行,测试范围为 5~80°;热重分析测试条件:空气氛围下,25~800℃,升温速率为 10℃/min;利用场发射扫描电子显微镜观察样品表面的形貌及样品颗粒的大小,拍摄样品前进行喷金处理;利用 JEM-2100 型透射电子显微镜观察催化剂表面形貌,取少许研磨样品,在无水乙醇中超声分散后将粉体沉积在铜网上进行观察;利用 Hammett 法进行催化剂的酸性测定^[12]。

1.4 季戊四醇正辛酸酯的合成

在配有水分器、冷凝管、温度计和磁力搅拌的烧瓶中加入计算量的季戊四醇和正辛酸,通入氮气,升温至 60℃,当原料完全溶解后维持 0.5 h。测定初始酸值,加入计算量的催化剂和次亚磷酸钠,将温度升高到指定温度开始反应。反应结束后测定终点酸值,通过过滤将催化剂分离出来。在产品中加入计算量的活性白土(已在 100℃下烘 6 h),在 90℃搅拌 40 min,后趁热减压抽滤得产品,即季戊四醇正辛酸酯。

2 实验结果与讨论

2.1 催化剂表征

通过优化实验确定了 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化剂的最佳工艺条件:硫酸氧锆的负载量为 15%,在 0.5 mol/L 的硫酸中浸渍 24 h,600℃下焙烧 4 h。在此条件下进行了催化剂的制备。

2.1.1 红外表征

$\text{SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化剂的红外分析谱图如图 1 所示。

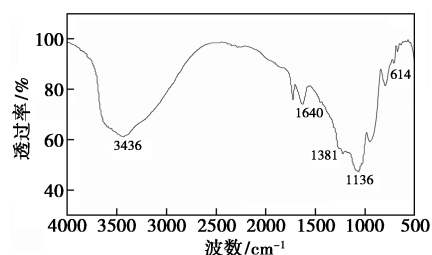


图 1 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 的红外谱图

从图 1 中可以看出,3 436 cm^{-1} 处较强的吸收峰是由催化剂表面羟基或水分子的—OH 伸缩振动引起;1 640 cm^{-1} 处的吸收峰是催化剂表面的金属原子吸附水的 O—H 变形振动峰;900~1 400 cm^{-1} 之间的吸收峰为 S=O 的伸缩振动引起;1 381 cm^{-1} 和 1 136 cm^{-1} 吸收峰是 S=O 的振动吸收峰;1 136 cm^{-1} 处属于 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体超强酸的红外特征峰^[13];在 1 400 cm^{-1} 处具备 SO_4^{2-} 的特征峰证明催化剂中超强酸位点的存在^[14]。

2.1.2 XRD 表征

$\text{SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化剂的 XRD 分析图谱如图 2 所示。

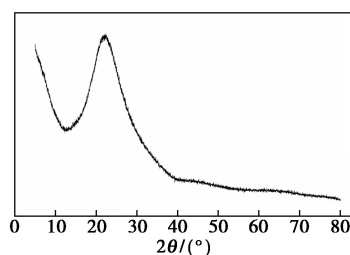


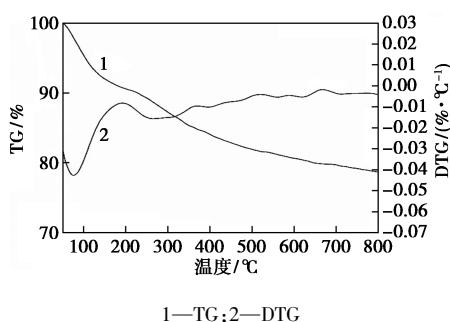
图 2 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 的 XRD 谱图

从图 2 中可以看出,硫酸氧锆负载后的 X 射线衍射曲线中未见二氧化锆的特征晶相峰,说明二氧化锆已经进入了 SiO_2 孔洞,且是以一种非晶相高度分散的形式存在,同时也说明自行合成的超强酸固体催化剂在较高的二氧化锆负载量情况下,表面并未产生二氧化锆堆积现象。相比晶态催化剂,非晶态催化剂的表面积更大,因而催化活性更高。因此,相比于晶相催化剂,自制的催化剂活性更高^[15]。

2.1.3 热重分析

$\text{SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化剂的热重分析结果如图 3 所示。

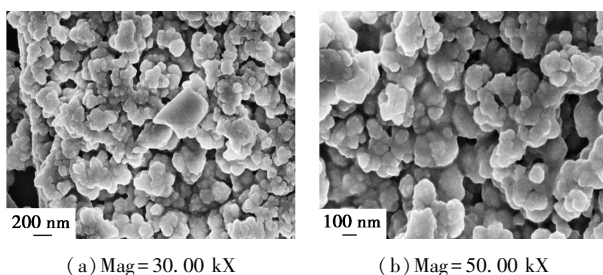
由图 3 中可以看出,热量损失主要分为 3 个阶段:第 1 阶段为 50~200℃,为迅速失重区,这部分主要是附着在催化剂表面的液态水以及游离的酸根离子;第 2 阶段为 210~400℃,为缓慢失重区,这部分主要是以化学吸附存在于催化剂中的水以及键合

图3 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 的 TG 曲线

硫;第3阶段450~700℃,此阶段失重的趋势相对有所减缓,减少的主要为 SO_4^{2-} 离子,与此同时晶形发生转变;在550℃左右对应的放热峰主要是因为 ZrO_2 四方晶相的形成所致^[16],失重过程中温度达到800℃时油品的损失只有20%左右,表明该固体酸热稳定性很好。

2.1.4 扫描电镜分析

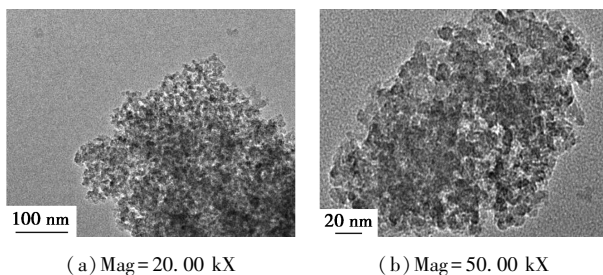
$\text{SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化剂 SEM 图如图4所示。

图4 电镜下的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化剂的表面形貌

由图4中可以看出,催化剂的表面疏松,具有堆积形成的孔洞结构。由于二氧化锆颗粒在反应过程中发生团聚,导致粒径大小不均,孔径分布比较宽,但是催化剂拥有很好的分散性,比表面积较高,为 $105 \text{ m}^2/\text{g}$,催化剂经过焙烧以后可以产生表面自由能,增加了酸性位,有利于增加反应活性以及降低反应活化能^[17]。

2.1.5 投射电镜分析

$\text{SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化剂的 TEM 图如图5所示。

图5 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化剂的 TEM 图

由图5中可以看出,催化剂分布比较均匀,粒径

分布在80~200 nm 以内。

2.1.6 酸强度

超强酸是指酸性超出纯硫酸的酸,用哈密特酸强度函数 H_0 表示^[18]。超强酸的 H_0 的区间为-12~-20。

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 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 酸强度,结果如表1所示。由表1中可以看出,测试过程中发现2,4-二硝基甲苯和2,4-二硝基氟苯均发生变色,然而1,3,5-三硝基苯变色却不明显。因此, $\text{SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化剂的酸强度为-16.02~-14.52,具有很强的酸性。

表1 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 酸强度测试

指示剂	2,4-二硝基 甲苯	2,4-二硝基 氟苯	1,3,5-三硝 基苯
$\text{SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$	+	+	±

注:“+”表示指示剂变色,“±”表示指示剂变色不明显。

2.2 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化酯化反应的单因素考察

2.2.1 反应时间对酯化反应酯化率的影响

将酸醇摩尔比为4.2:1的正辛酸和季戊四醇加入装有搅拌器、温度计、冷凝管的烧瓶中,同时加入质量分数为3%的催化剂。预热至60℃,通氮气,并在60℃恒温反应一定时间,每隔1h取1次样,观察在反应时间为1~8h下各个产物的酯化率,结果如图6所示。

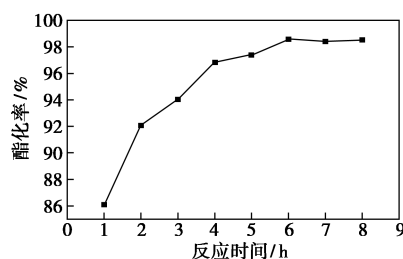


图6 反应时间对酯化率的影响

由图6中可以看出,反应时间在0~4h之间酯化率上升的很快,这是由于反应刚开始时,反应物浓度较大有利于反应的正向进行;随着反应时间的逐渐延长,酯化率增加趋势逐渐减小,当反应时间达到6~8h时,酯化率基本处于平衡的趋势,表明反应已经基本结束。所以,在季戊四醇和正辛酸的反应中,考虑到能耗等因素,最佳反应时间定为6h。

2.2.2 反应温度对酯化反应酯化率的影响

将酸醇摩尔比为4.2:1的正辛酸和季戊四醇放

入装有搅拌器、温度计、冷凝管的烧瓶中,同时加入质量分数为 3% 的催化剂。预热至 60℃,通氮气,并在 60℃ 恒温反应 30 min,反应时间为 6 h。考察在反应温度(160~220℃)对产物酯化率的影响,结果如图 7 所示。

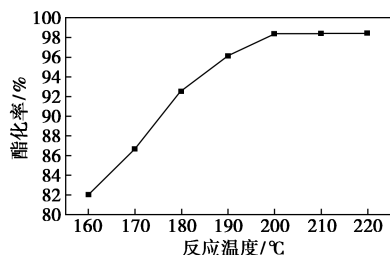


图 7 反应温度对酯化率的影响

由图 7 中可以看出,酯化率随着反应温度的升高而增大。160℃ 时,酯化率比较低,反应不彻底;继续提升温度时,酯化率增加,反应进行的较彻底,所以产物的酯化率比较高;当反应的温度上升到 210℃ 以上时,酯化率的增长速度很小,与此同时,反应温度过高会促使副反应发生。因此考虑到反应中资源能耗的增加,最佳反应温度为 200℃。

2.2.3 催化剂质量分数对酯化反应转化率的影响

将酸醇摩尔比为 4.2:1 的正辛酸和季戊四醇放入装有搅拌器、温度计、冷凝管的烧瓶中,通氮气,预热到 60℃,反应时间为 30 min,然后加热至反应温度为 200℃,反应时间为 6 h。考察 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 质量分数(1%~5%)对酯化产物各项性能的影响,结果如图 8 所示。

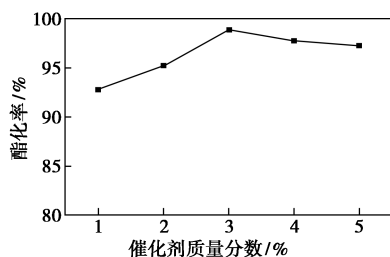


图 8 催化剂质量分数对酯化率的影响

由图 8 中可以看出,随着催化剂质量分数的增大,酯化率增加很明显,当催化剂质量分数增加到一定程度时,酯化率变化趋势趋于平衡。因此,在季戊四醇和正辛酸的反应中,考虑到能耗影响因素,最佳催化剂质量分数为 3%。

2.2.4 醇酸摩尔比对酯化反应转化率的影响

在催化剂质量分数为 3%、反应温度为 200℃、反应时间为 6 h 的条件下,考察酸醇摩尔比(4.1:1~4.5:1)对产物酯化率的影响,结果如图 9 所示。

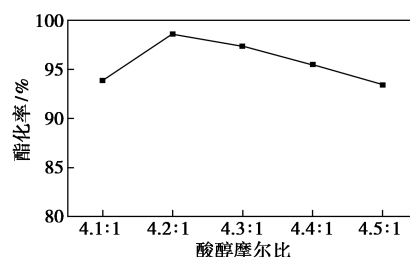


图 9 酸醇摩尔比对酯化率的影响

由图 9 中可以看出,随着进料醇酸摩尔比的增加,酯化率增大,这是由于正辛酸浓度的增加,增大了季戊四醇和正辛酸间的接触面积,酯化反应进行的比较彻底;当正辛酸和季戊四醇摩尔比为 4.2:1 时,酯化率最高,说明摩尔比为 4.2:1 时已完全反应;再增加酸醇摩尔比,会导致资源浪费。所以在季戊四醇和正辛酸的反应中,考虑资源能耗等因素,实验中选取 4.2:1 为最佳酸醇摩尔比。

2.2.5 催化剂的重复使用性能

催化剂重复使用测试结果如表 2 所示。由表 2 可知, $\text{SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化剂的催化性能很好,反复利用 5 次后,酯化率依然有 96.30%。由此可见,固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化正辛酸和季戊四醇制备润滑油基础油表现出很好的重复使用性以及稳定性。

表 2 催化剂重复使用测试

催化剂使用次数	1	2	3	4	5
酯化率/%	98.55	97.85	97.35	96.60	96.30

综上所述,反应最佳工艺条件为:酸醇摩尔比为 4.2:1、催化剂质量分数为 3%、反应温度为 200℃、反应时间为 6 h,此时,酯化率达到 98.55%,反复利用 5 次后酯化率依然很高,表明催化剂的重复使用性很好。

2.3 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化酯化反应的宏观动力学研究

2.3.1 动力学模型建立

试验中正辛酸过量,反应速率与正辛酸分子在固体酸催化剂表面吸附和活化的速率成正比,该反应可表示为:



式中:A 为正辛酸;B 为季戊四醇。

假设为二级反应,反应速率方程为:

$$(-r_A) = kC_A C_B \quad (2)$$

其中: C_A 为反应体系中正辛酸的浓度; C_B 为季戊四醇的浓度。

式(2)可改写为:

$$(-r_A) = -(dC_A/dt) = C_{A0} \times (dx_A/dt) = kC_{A0}(1-x_A)(C_{B0}-C_{A0}x_A) \quad (3)$$

其中: C_{A0} 为正辛酸的初始浓度; C_{B0} 为季戊四醇的初始浓度。反应中正辛酸和季戊四醇初始浓度比 $M=4.2:1$,式(3)可变为:

$$C_{A0} \times (dx_A/dt) = kC_{A0}^2(1-x_A)[M-(b/a)x_A] \quad (4)$$

式中: x_A 为正辛酸转化率。

对式(4)进行积分,得到:

$$k(C_{B0}-C_{A0})t = \ln[(C_B C_{A0})/(C_A C_{B0})] = \ln[C_B/(MC_A)] = \ln\{[M-(b/a)x_A]/[M(1-x_A)]\} \quad (5)$$

式中: $a=4, b=1$,先通过以下方法计算物料初始浓度:

正辛酸 $m_{A0}=90.85 \text{ g}$, 季戊四醇 $m_{B0}=20.42 \text{ g}$;
 $M_A=144.21, M_B=136.15$; $\rho_a=0.9105 \text{ g/mL}$, $\rho_b=1.399 \text{ g/mL}$ 。

正辛酸:初始摩尔数 $n_{A0}=m_{A0}/M_A=0.6299 \text{ mol}$,
初始体积 $V_{A0}=m_{A0}/\rho_a=99.78 \text{ mL}$ 。

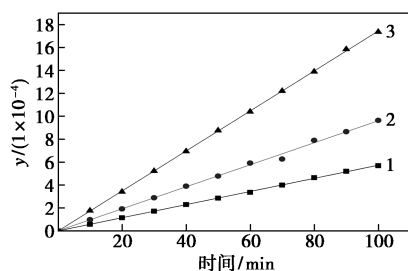
季戊四醇:初始摩尔数 $n_{B0}=m_{B0}/M_B=0.15 \text{ mol}$,
初始体积 $V_{B0}=m_{B0}/\rho_b=14.5961 \text{ mL}$ 。

初始理论总体积 $V=V_{A0}+V_{B0}=114.376 \text{ mL}$ 。

由于试验中季戊四醇为固体粉末,固体和液体的体积不能直接相加,因为分子中有间隙,所以将计算量的正辛酸和季戊四醇放入量筒中减半均匀后测得实际总体积为 110.126 mL 。

计算得到 $C_{A0}=n_{A0}/V=5.72 \text{ mol/L}$; $C_{B0}=n_{B0}/V=1.36 \text{ mol/L}$ 。

固体酸催化剂质量分数为 3% ,正辛酸和季戊四醇投料摩尔比为 $4.2:1$,本试验中,温度为 $180\sim 200^\circ\text{C}$,反应过程中每 10 min 取样测酸值,并计算得到酯化率。通过前面得出的公式(5),利用 origin 软件进行线性拟合,得到 $y = \ln\{[M-(b/a)x_A]/[M(1-x_A)]\}/(C_{B0}-C_{A0})$ 与时间 t 之间的关系,结果如图 10 所示。



1— 180°C ; 2— 190°C ; 3— 200°C

图 10 反应时间与 y 的关系

由图 10 中可以看出,拟合曲线中直线的斜率,

即为该温度下反应速率常数 k ,经 origin 曲线拟合得到到试验温度范围内的反应速率常数 k 及相关性 R ,如表 3 所示。

表 3 不同温度下的反应速率常数及相关性数据

温度/ $^\circ\text{C}$	180	190	200
反应速率常数 k	5.11×10^{-6}	8.67×10^{-6}	1.56×10^{-5}
相关性系数 R	0.99961	0.99688	0.99985

由表 3 可知,不同反应温度下正辛酸和季戊四醇酯化反应的各组相关线性系数 R 均大于 0.99 ,说明建立的动力学模型成立,该反应符合二级反应规律。

2.3.2 活化能 E_a 的计算

由 Arrhenius 方程:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (6)$$

式中: k 为速率常数, min^{-1} ; A 为频率因子, min^{-1} ; E_a 为表观活化能, J/mol ; R 为气体常数, $R=8.314 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$ 。

将式(6)两边同时取对数,可得:

$$\ln k = \ln A - E_a/RT$$

以 $\ln k \sim 1/T$ 作图得出 1 条直线,斜率为 $-E_a/R$,直线在纵坐标上的截距为 $\ln A$ 。实验数据如表 4 所示。

表 4 不同温度下的实验数据

温度/ $^\circ\text{C}$	$1/T/\text{K}^{-1}$	$\ln k$
180	0.00221	-12.18
190	0.00216	-11.66
200	0.00211	-11.07

以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图,结果如图 11 所示。

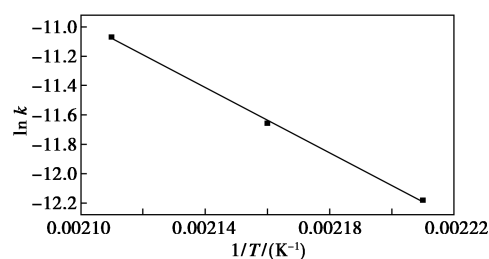


图 11 $\ln k$ 与 $1/T$ 的关系

由图 11 得到的线性拟合方程为:

$$y = 12.351 - 11100/T$$

得出,斜率 $-E_a/R = -11100$,截距 $\ln A = 12.351$ 。

进一步得到, $E_a = 11100 \times 8.314 = 92.285 \text{ kJ/mol}$,

$A = e^{12.351} = 2.31 \times 10^5 \text{ min}^{-1}$ 。

故: $E_a = 8.854 \times 10^3 \times 8.314 = 92.285 \text{ kJ/mol}$,
 $A = e^{12.351} = 2.31 \times 10^5 \text{ min}^{-1}$ 。在此反应下, 酯化反应的表观活化能为 92.285 kJ/mol 。

3 结论

(1) 在实验室条件下成功制备了 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 固体超强酸催化剂, 通过表征确定其结构, 并确定其酸值属于固体超强酸。

(2) 将合成的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化剂用于季戊四醇正辛酸酯的合成, 经工艺优化得到的最佳条件为: 醇酸摩尔比 4.2:1、催化剂质量分数为 3%、反应温度为 200°C 、反应时间为 6 h, 此时, 酯化率最高可达 98.55%。同时 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化剂具有良好的重复使用性。

(3) $\text{SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化季戊四醇正辛酸酯合成的动力学研究结果可得该酯化反应为二级反应, 表观活化能为 92.285 kJ/mol , 频率因子为 $2.31 \times 10^5 \text{ min}^{-1}$ 。

参考文献

- [1] Ponnekanti N, Savita K. Study of synthetic complex esters as automotive gear lubricants [J]. *Synthetic Lubrication*, 2008, 25: 131-136.
- [2] 张梅, 李久盛, 李建群. 利用 PDSC 考察环境友好润滑油基础油氧化安定性的研究 [J]. *润滑与密封*, 2006, (12): 152-154.
- [3] Ponnekanti N, Savita K. Study of synthesised ecofriendly and biodegradable esters: Fire resistance and lubricating properties [J]. *Lubrication Science*, 2010, 22: 103-110.
- [4] KoLwzan B, Gryglewicz S. Synthesis and biodegradability of some adipic and sebacic esters [J]. *Synthetic Lubrication*, 2003, 20: 99-107.
- [5] Kefas H M, Yunus R, Rashid U, *et al.* Modified sulfonation method for converting carbonized glucose into solid acid catalyst for the esterification of palm fatty acid distillate [J]. *Fuel*, 2018, 229: 68-78.
- [6] Wu Z, Chen C, Wang L, *et al.* Magnetic material grafted poly (phosphotungstate-based acidic ionic liquid) as efficient and recyclable catalyst for esterification of oleic acid [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(7): 1833-1842.
- [7] Marchetti J M, Errazu A F. Esterification of free fatty acids using sulfuric acid as catalyst in the presence of triglycerides [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2008, 32(9): 892-895.
- [8] Jitputti J, Kitiyanan B, Rangsunvigit P, *et al.* Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2006, 116(1): 61-66.
- [9] Junhua Z, Junke L, Lu L. Dehydration of sugar mixture to HMF and furfural over $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ catalyst [J]. *Bioresources*, 2014, 9(3): 4194-4204.
- [10] Kaur N, Ali A. Preparation and application of $\text{Ce}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ as solid catalyst for the esterification of fatty acids [J]. *Renewable Energy*, 2015, 81(11): 421-431.
- [11] Chen Y, Wang B H, Sun X, Li H. The effect of rare earth modification on the structure and catalytic performance of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ solid acid catalysts [J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 287-290: 1375-1378.
- [12] Wang J L, Meng S M, Guo Y. 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.
- [13] 郑爱华, 李为民, 任庆功, 等. 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 [J]. *现代化工*, 2014, 34(4): 99-102.
- [14] Fu B, Gao L, Niu L, *et al.* Biodiesel from waste cooking oil via heterogeneous superacid catalyst $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ [J]. *Energy & Fuels*, 2009, 23(1): 569-572.
- [15] 陈平, 高肖汉, 翟玉春. SiO_2 负载磷酸催化苯甲醚与乙酸酐反应 [J]. *石油化工高等学校学报*, 2011, 24(4): 29-33.
- [16] Yang H, Lu R, Zhao J Z. Sulfated binary oxide solid superacids [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, 80(1): 68-72.
- [17] Li F, Ding C M. Esterification over nano solid superacid $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 194: 2503-2506.
- [18] Gao H, Huang Y, Zhang X, *et al.* Catalytic performance and mechanism of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}$ catalyst for CO_2 desorption in CO_2 -loaded monoethanolamine solution [J]. *Applied Energy*, 2020, 259: 114179. ■
- [15] 饶艳春, 左军凤, 熊马建, 等. 胶塞中抗氧剂测定及其在药品中的迁移研究 [J]. *中国药物评价*, 2020, 37(5): 380-383.
- [16] 张成. 增粘树脂及其在橡胶中的作用机理 [J]. *轮胎工业*, 2013, 33(7): 387-395.
- [17] 周立华. 橡胶防老剂 4010NA 与 RD 的制备研究 [D]. 青岛: 中国石油大学 (华东), 2012.
- [18] 许双英, 陈思杭. 车门密封条的气味溯源及其整改建议 [J]. *汽车零部件*, 2019, (1): 56-60.
- [19] 王哲凯. 硫化促进剂 TBzTD 合成工艺研究 [J]. *橡胶科技*, 2019, 17(2): 102-105.
- [20] Yang S, Yang X, Licina D. Emissions of volatile organic compounds from interior materials of vehicles [J]. *Build Environ*, 2020, 170: 106599.
- [21] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 卫生部. GB/T 18883—2002 室内空气质量标准 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2003-03-01. ■

(上接第 182 页)

- [11] Asimakopoulos A G, Wang L, Thomaidis N S, *et al.* Benzotriazoles and benzothiazoles in human urine from several countries: A perspective on occurrence, biotransformation, and human exposure [J]. *Environ Inter*, 2013, 59: 274-281.
- [12] Wan Y, Xue J, Kannan K. Benzothiazoles in indoor air from Albany, New York, USA, and its implications for inhalation exposure [J]. *J Hazard Mater*, 2016, 311: 37-42.
- [13] Yang Kaixiong, Wang Chen, Xue Song, *et al.* The identification, health risks and olfactory effects assessment of VOCs released from the wastewater storage tank in a pesticide plant [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 184: 109665.
- [14] Nor H Kamarulzaman, Nhat Le-Minh, Ruth M Fisher, *et al.* Quantification of VOCs and the development of odour wheels for rubber processing [J]. *Science of The Total Environment*, 2019, 657: 154-168.