

# 磁性聚合离子液体的制备及其催化合成酯反应研究

任庆功<sup>1,2\*</sup>, 陆宇涵<sup>1</sup>, 薛英豪<sup>1</sup>, 崔志健<sup>1</sup>, 叶彤<sup>1</sup>, 李为民<sup>1,2</sup>

(1.常州大学石油化工学院, 江苏常州 213164;

2.生物质高效炼制及高质化利用国家地方联合工程研究中心, 江苏常州 213164)

**摘要:**通过季铵化法合成一系列咪唑类离子液体并附着在表面硅烷化的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米颗粒上,用于催化季戊四醇/三羟甲基丙烷与油酸的酯化反应制备季戊四醇油酸酯和三羟甲基丙烷油酸酯。FT-IR、BET、XRD、VSM 等表征结果表明成功制备了磁性聚合离子液体。确定了合成季戊四醇油酸酯的最佳反应条件为:催化剂质量分数 5%、酸醇摩尔比 4:1、反应温度 190℃、反应时间 7 h,此时磁性聚合离子液体酯化率达到 94.43%;合成三羟甲基丙烷油酸酯的最佳反应条件为:催化剂质量分数 5%、酸醇摩尔比 3.5:1、反应温度 150℃、反应时间 7 h,此时磁性聚合离子液体酯化率达到 97.60%。在 2 种不同的酯化反应体系中,磁性聚合离子液体在重复使用多次后依旧保持较高的酯化率。同时对磁性聚合离子液体的 2 种酯化反应的催化动力学进行了研究,得出活化能  $E_{a1} = 26.27 \text{ kJ/mol}$ 、 $E_{a2} = 20.38 \text{ kJ/mol}$ 。

**关键词:**聚合离子液体;酯化;催化剂;动力学

中图分类号:TQ666

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)05-0159-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.05.031

## Preparation of magnetic polymeric ionic liquid and its uses in catalytic synthesis of esters

REN Qing-gong<sup>1,2\*</sup>, LU Yu-han<sup>1</sup>, XUE Ying-hao<sup>1</sup>, CUI Zhi-jian<sup>1</sup>, YE Tong<sup>1</sup>, LI Wei-min<sup>1,2</sup>

(1.School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2.National & Local Joint Engineering Research Center of Biomass Refining and High-quality Utilization, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** A series of imidazole-based ionic liquids are synthesized through quaternization method, attached to the surface-silanized  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanoparticles, and used to catalyze the esterification reaction of pentaerythritol/trimethylolpropane with oleic acid to prepare pentaerythritol oleate. By using FT-IR, BET, XRD, VSM and other characterization techniques, it is proved that magnetic polymeric ionic liquids are successfully prepared. A 5% of catalyst dosage, a 4:1 of molar ratio between oleic acid and pentaerythritol, a reaction temperature at 190℃, and 7 h of reaction time are determined as the optimal reaction conditions for the synthesis of pentaerythritol oleate. Under these conditions, the esterification rate over magnetic polymeric ionic liquid reaches 94.43%. The optimal reaction conditions for the synthesis of trimethylolpropane oleate are as follows: the catalyst dosage is 5wt.%, the molar ratio of oleic acid to trimethylolpropane is 3.5:1, the reaction temperature is at 150℃, and the reaction lasts for 7 h. Under these conditions, the esterification rate over magnetic polymeric ionic liquid reaches 97.60%. In these two different esterification reaction systems, the magnetic polymeric ionic liquid still maintains a high esterification rate after repeated uses for many times. The catalytic kinetics of magnetic polymeric ionic liquids in two esterification reactions are studied and it is found that the activation energies are  $26.27 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  and  $20.38 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , respectively.

**Key words:** polymeric ionic liquid; esterification; catalyst; kinetics

传统矿物基润滑油在自然环境中不易降解<sup>[1-2]</sup>,植物油热稳定性差、低温下容易结晶<sup>[3-4]</sup>。合成酯类润滑油不仅克服上述缺陷<sup>[5]</sup>,且具有较高的黏度指数和较低的倾点<sup>[6-7]</sup>。其中,新戊基多元醇的生物润滑油因其优异的性能而受到广泛的关注<sup>[8]</sup>。通常情况下,分子的支化度越高,倾点和水解稳定性越好<sup>[9]</sup>,所以多元醇酯具有良好的抗水性<sup>[10]</sup>。在这多元醇中,季戊四醇(PER)和三羟甲基

丙烷(TMP)价格便宜,被当作绿色润滑剂用于工业生产中。合成多元醇酯的酯化反应速率缓慢,在无催化剂的条件下基本不发生反应。目前常采用无机酸直接酯化,虽然这类均相催化剂具有较高的催化活性,但会带来设备腐蚀、废水污染和回收困难等问题<sup>[11-12]</sup>。因此,急需寻找一种新型的、环境友好的催化剂。离子液体(ILs)在较低温下不会结晶,是一种“绿色溶剂”。但在实际应用过程中仍发现了一

收稿日期:2022-06-18;修回日期:2023-03-14

基金项目:江苏省研究生实践创新计划项目(SJCX21-1233)

作者简介: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。

些问题,如 IL 黏度过高、催化剂回收利用率低、难以工业化<sup>[13]</sup>。磁性聚合离子液体结合了离子液体单体和聚合物的双重优点,一般条件下以固态的形式存在,使得磁性聚合离子液体具有聚合物稳定性好、易于改性和易于分离的优点<sup>[14-16]</sup>。因此,笔者将带有双键的乙烯基离子液体和改性的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  进行聚合,制备易于分离且具有离子液体特性的磁性聚合离子液体催化剂(MPIL),并用于季戊四醇油酸酯(PETO)和三羟甲基丙烷油酸酯(TMPTO)的酯化反应,采用单因素实验方法找出最佳反应条件,探究合成的 MPIL 对不同酯化反应的影响。在实验基础上,考察了 MPIL 的重复使用性和反应所需的活化能大小。

## 1 试剂与仪器

### 1.1 试剂

三氟甲烷磺酸、1-乙烯基咪唑(99%)、1,4-丁磺酸内酯(99%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产;乙醇、聚乙二醇、乙醚,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,均为分析纯,北京化学试剂有限公司生产;偶氮二异丁腈(分析纯),上海凌峰化学试剂有限公司生产; $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基二甲氧基硅烷,工业级,常州润友商贸有限公司生产;季戊四醇、三羟甲基丙烷和油酸,均为工业级,江苏开磷瑞阳化工股份有限公司生产。

### 1.2 分析测试仪器

利用 FT-IR(Nicolet IS5 型,美国 Thermo Fisher Scientific 生产)分析 MPIL 的官能团;利用 TG(STA 409PC 型,德国 Netzsch 生产)分析 MPIL 的热稳定性;利用磁性磁导率测量仪(MPMS-3 型,美国 Quantum Design 生产)分析 MPIL 的磁性;利用 XRD(D8 Advance 型,德国 Bruker 生产)分析催化剂表面物相组成;利用 BET(ASAP 2020 型,美国 Micromeritics 生产)分析 MPIL 表面积大小;利用 SEM(SUPRA55 型,德国 Zeiss 生产)分析 MPIL 表面形貌;利用 TEM(Tecna F20 型,美国 FEI 生产)分析 MPIL 的结构。

## 2 实验方法

### 2.1 磁性聚合离子液体催化剂的制备

#### 2.1.1 改性 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 粒子的制备

室温下,向圆底烧瓶中加入  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (4.17 g, 0.015 mol)和  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (6.95 g, 0.02 mol),再向

瓶中加入含有 1 g 聚乙二醇的水溶液,待反应温度升高到  $50^\circ\text{C}$ ,采用滴液漏斗向反应液滴加 10 mL 的 30%  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,机械搅拌反应 4 h 后,溶液变黑。待反应结束后,将反应液静置冷却,用磁石吸附出生成的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子,用去离子水和乙醇分别洗涤 3 次。将制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子,在含有 0.05 g 的  $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基二甲氧基硅烷的 20 mL 的去离子水中超声震荡,加入 200 mL 的乙醇,在  $75^\circ\text{C}$  下反应 3 h,将反应物在  $60^\circ\text{C}$  下干燥 12 h,制得改性后的磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子。

#### 2.1.2 1-(4-磺酸基丁基)-3-丙烯基咪唑三氟甲烷磺酸盐(IL1)的制备

室温下,向圆底烧瓶中加入一定量的 1-丙烯基咪唑(10.7 g, 0.1 mol)和 1,4-丁磺酸内酯(12.2 g, 0.1 mol),机械搅拌 24 h,混合液中逐渐出现乳白色悬浮物,反应结束生产白色固体。将白色固体用乙醚洗涤 2~3 次, $60^\circ\text{C}$  真空干燥一夜,得到白色粉末中间体。将白色中间体(23.1 g, 0.1 mol)倒入到烧瓶中,加入适量的蒸馏水溶解即可。在  $0^\circ\text{C}$  条件下,用胶头滴管缓慢滴加等摩尔的三氟甲烷磺酸(15.0 g, 0.1 mol),滴加结束后升温至  $60^\circ\text{C}$  并搅拌反应 12 h。待反应结束后,将反应液旋蒸除水,于  $60^\circ\text{C}$  干燥一夜,制得离子液体 1-(4-磺酸基丁基)-3-丙烯基咪唑三氟甲烷磺酸盐(IL1)。

#### 2.1.3 磁性聚合离子液体催化剂的制备

取等质量的 IL1 离子液体单体(3 g)和改性后的磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子(3 g)置于烧瓶中,加入 100 mL 乙醇,采用超声仪震荡使得反应物充分分散在乙醇溶剂中,加入一定量的 AIBN(离子液体摩尔分数为 5%)。通入  $\text{N}_2$ ,在  $80^\circ\text{C}$  下反应 10 h。聚合物用去离子水和乙醇分别洗涤 3 次,烘干后制得磁性聚合离子液体催化剂(MPIL)。

### 2.2 酯化反应的工艺优化

为了确定合成 PETO 和 TMPTO 的最佳制备条件,采用单因素实验法考察在催化剂 MPIL 催化下制备 PETO 的最佳酯化条件:催化剂质量分数为 2%~6%、反应温度为  $160 \sim 200^\circ\text{C}$ 、OA/PER 摩尔比为 3.5:1~4.5:1、反应时间为 3~8 h;考察制备 TMPTO 的最佳酯化条件:催化剂质量分数为 2%~6%、反应温度为  $120 \sim 160^\circ\text{C}$ 、OA/PER 摩尔比为 2:1~4:1、反应时间为 3~8 h。

### 2.3 季戊四醇油酸酯的合成

在  $\text{N}_2$  氛围下,将一定量的季戊四醇(PER)和

油酸(OA)加入到三口烧瓶中,采用机械搅拌并升温至60℃,当PER与OA完全混溶,混合液呈现乳白色,测定起始酸值。温度升到指定范围后,加入催化剂并开始计时,调节真空度在0.04 MPa,反应到规定时间后,停止加热,采用酸碱滴定法测定酸值,并计算酯化率:

$$Y = (1 - AV/AV_0) \times 100\% \quad (1)$$

式中:AV为t时刻酸值,mg(KOH)/g;AV<sub>0</sub>为起始酸值,mg(KOH)/g。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 磁性聚合离子液体的 FT-IR 表征

MPIL的FT-IR光谱如图1所示。由图1中可以看出,570 cm<sup>-1</sup>为Fe—O键的特征峰,1 100 cm<sup>-1</sup>处为Si—OH键的特征峰。以上特征峰说明二甲氧基硅烷成功包裹了磁性颗粒。1 260 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰是咪唑环上C—N的特征峰,表明离子液体成功负载到磁性颗粒上。同时,在1 600 cm<sup>-1</sup>处为C=C双键的特征峰,这归因于有少量双键未发生聚合。FT-IR谱图解析表明合成的产品是MPIL。

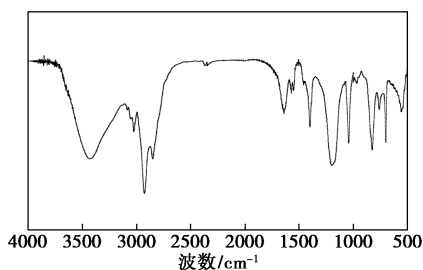


图1 MPIL的红外光谱图

#### 3.2 磁性聚合离子液体的 TG 表征

MPIL的TG曲线如图2所示。由图2中可以看出,MPIL的热分解温度在300℃左右,其热分解主要分为3部分:第1阶段为丙烯基硅烷以及未聚合的离子液体单体的质量损失;第2阶段为磁性离子液体聚合物主体的分解,主要为聚合物骨架和酸

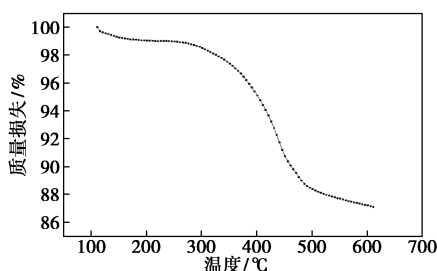
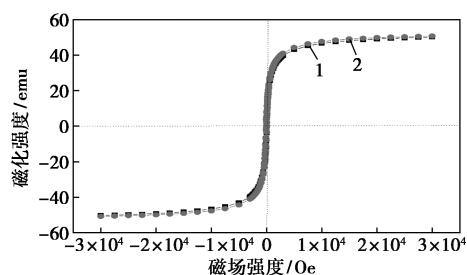


图2 磁性聚合离子液体的TG图

性基团的损失;第3阶段为聚合物的进一步分解和碳化,剩下的物质主要是Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,其中Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>占磁性聚合离子液体总质量的87%。综上,证明了聚合物具有优异的热稳定性,完全可满足酯化反应所需的高温反应条件。

#### 3.3 磁性聚合离子液体的 VSM 表征

MPIL的VSM曲线如图3所示。由图3中可以看出,包硅改性后的Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>和MPIL的磁滞回线呈现“S”型且2个样品的剩磁和矫顽力趋于0,证明其具有一定的超顺磁性。经过一系列操作制得的MPIL的磁性也只是略微降低,说明该催化剂在外部磁力作用下能够被很好地磁化,具有较强磁性,有利于实现与反应体系的分离。

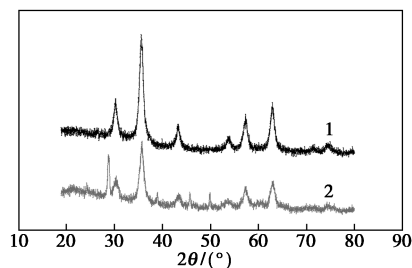


1—包硅改性后的Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>;2—MPIL

图3 包硅改性后的Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>和MPIL的VSM曲线

#### 3.4 磁性聚合离子液体的 XRD 表征

MPIL的XRD曲线如图4所示。由图4中可以看出,制备的Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>在30、35、37、43、53、57、62°处出现衍射强峰,与标准卡片(JCPDS82-1522)曲线一致且分别对应Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的220、311、222、400、422、511和440晶面的衍射,说明成功制备了Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>磁性粒子,属于反立方晶石型。此外,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>经过聚合离子液体的负载和酸性基团交换后,只是峰的强度和宽度发生变化,其依旧保持着原先的晶型结构,其中20°处出现的宽弱衍射峰归因于酸性基团的存在,表明酸性基团被很好地保留在Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>中。此外,在29°



1—Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>;2—MPIL

图4 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>和MPIL的XRD图

处出现的衍射峰是在制备 MPIL 的过程中有少量 IL 发生了自聚造成的。

### 3.5 磁性聚合离子液体的 BET 表征

MPIL 的氮气吸附/脱附等温曲线及孔径分布如图 5 所示。由图 5 可知,吸附和脱附曲线之间存在毛细凝聚现象(IV 型吸附等温线)。样品在  $p/p_0$  为 0.7~1 之间出现偏差,出现 1 个明显的 H1 型滞后环,表明 MPIL 存在一定的孔道结构且孔的类型为介孔。由图 5(b) 可以看出,孔径主要分布在 2~18 nm 之间且分布相对集中。

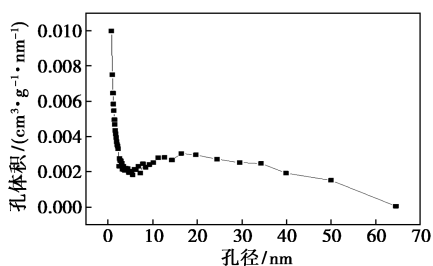
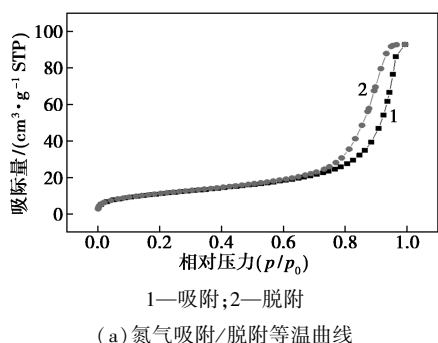
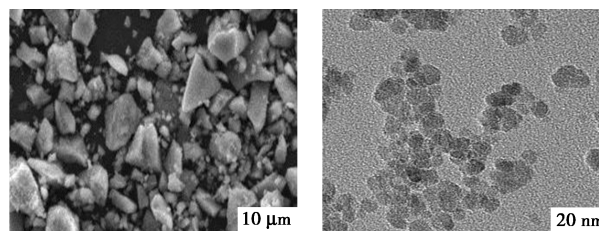


图 5 MPIL 氮气吸附/脱附等温线及孔径分布曲线

### 3.6 磁性聚合离子液体的 SEM 表征

MPIL 的 SEM 图如图 6(a) 所示。由图 6(a) 可以看出,样品呈块状分布,这有助于更多孔道的形成且增加了表面积。其中出现较大块状物是由于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  之间的磁引力相互作用造成团聚或是附着在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面的硅胶,在聚合反应过程中发生了交黏。含双键基团的硅胶在制备 MPIL 过程中附着在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的表面,通过加入引发剂与含双键的离子液体单体发生共聚,包裹的硅胶能在一定程度上防止颗粒之间的过分团聚。MPIL 的 TEM 图如图 6(b) 所示。从图 6(b) 中可以看出,MPIL 呈圆形颗粒分布,其表面灰色部分为聚合物。虽然经过包硅以及负载聚合物,但 MPIL 依旧保持纳米结构,大小约为 5~12 nm。由于样品含有磁性,有部分样品发生团聚现象,这是由于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  在聚合过程中分散不均导

致的。该样品是由聚合物负载到  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面上制得,其表面积较大,使得催化剂上的活性位点易于与反应物接触,从而表现出了较高的催化活性。



(a) MPIL 的 SEM (b) MPIL 的 TEM 图

图 6 磁性聚合离子液体 MPIL 的 SEM 和 TEM 图

### 3.7 酯化反应的工艺优化

采用单因素实验法,在催化剂 MPIL 催化下考察制备 PETO 和 TMPTO 的最佳反应条件。

#### 3.7.1 催化剂质量分数对酯化反应的影响

催化剂质量分数对酯化反应的影响如图 7 所示。由图 7 可知,PETO 和 TMPTO 的酯化率随着催化剂质量分数的增加而逐渐增大,这是因为催化剂质量分数增加会提供更多的活性位点,有助于反应的正相平衡。在催化剂质量分数为 2%~4% 时酯化率变化趋势很大,4%~5% 时变化逐渐放缓,5% 之后变化趋于平缓,基本上没有变化,甚至还有小幅度降低,这是因为磁性聚合物增加,位阻变多,导致活性位点与反应物碰撞变少。因此合成 PETO 的最佳催化剂质量分数为 5%,合成 TMPTO 的最佳催化剂质量分数为 4%。

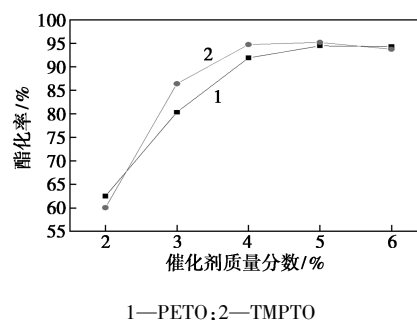


图 7 催化剂质量分数对酯化率的影响

#### 3.7.2 温度对酯化反应的影响

温度对酯化反应的影响如图 8 所示。由图 8 可知,PETO 和 TMPTO 的酯化率随着温度升高而逐渐升高,这是因为温度的升高可以增强分子间的碰撞,进而提高酯化率。当温度为 150℃ 和 190℃ 时,PETO 和 TMPTO 的酯化率达到最佳,此时反应进行最彻底。当温度继续升高,酯化率会略微下降,这是由于过高温会有副反应发生。因此合成 PETO 的

最佳反应温度为 190℃,合成 TMPTO 的最佳反应温度为 150℃。

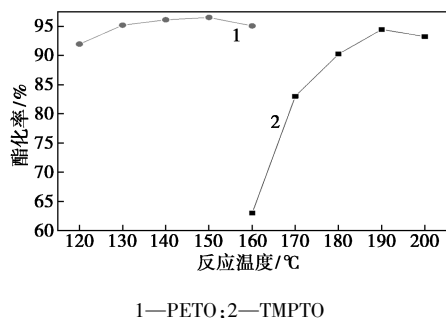


图 8 反应温度对酯化率的影响

### 3.7.3 酸醇摩尔比对酯化反应的影响

酸醇摩尔比对酯化反应的影响如图 9 所示。从图 9 可知,OA/PER 摩尔比低于 4:1 时,酯化率较低,所获得的 PETO 较少无法满足要求。OA/PER 摩尔比高于 4:1 时,OA 加入过多,反应酯化率也会降低。对产品的后处理提出了更高的要求,同时,随着 OA/PER 摩尔比的逐渐增加(3.6:1~3.8:1),酯化率增加明显,变化趋势较大。酯化率在 OA/PER 摩尔比为 4:1 时达到最大值,因此,确定最佳进料摩尔比为 4:1。合成 TMPTO 的最佳摩尔比为 3:1。

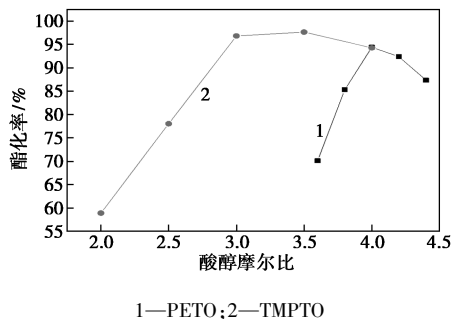


图 9 酸醇摩尔比对酯化率的影响

### 3.7.4 反应时间对酯化反应的影响

反应时间对酯化反应的影响如图 10 所示。由图 10 可知,反应时间在 3~7 h,酯化率随着反应时间的增加而逐渐上升;当反应时间为 6~8 h,酯化率

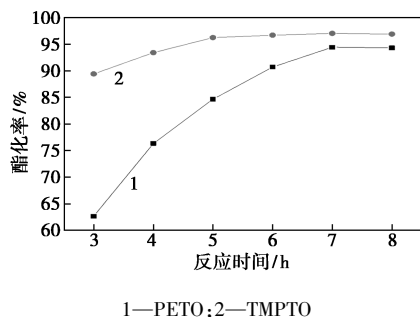


图 10 反应时间对酯化率的影响

无明显变化。考虑能耗以及产物色泽,最佳反应时间为 7 h。合成 PETO 和 TMPTO 的最佳反应时间均为 7 h。

综合上述单因素实验结果,得到合成 PETO 的最佳的反应条件为:催化剂质量分数为 5%、酸醇摩尔比为 4:1、反应时间为 7 h、反应温度为 190℃,在此条件下,酯化率达到 94.43%。同时合成 TMPTO 的最佳的反应条件为:催化剂质量分数为 5%、反应温度为 150℃、反应时间为 7 h、酸醇摩尔比为 3.5:1。在此条件下,酯化率达到 97.60%。

### 3.8 催化剂的重复使用性

催化剂的重复使用性如表 1 所示。

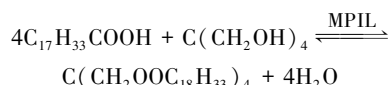
表 1 催化剂重复使用性

重复次数	酯化率/%	
	PETO	TMPTO
1	94.43	97.53
2	94.10	97.10
3	93.71	95.83
4	93.67	95.10
5	92.83	94.53

由表 1 可知,MPIL 在 PETO 和 TMPTO 的酯化反应中,酯化率依旧保持在 90% 以上。因此,MPIL 催化剂在多元醇润滑油酯化反应中有很好的稳定性,适用于工业的生产。

### 3.9 酯化反应动力学研究

动力学模型的建立以 PER 与 OA 酯化反应生成 PETO 为例,其反应方程式为:



由于反应过程中生成的水是从反应体系中不断脱离出去的,因此 PER 和 OA 的反应如下:



式中:A 表示油酸;B 表示季戊四醇。

假设传质阻力被忽略且反应被认为是二级反应,则反应速率方程如下:

$$(-r_A) = kC_A C_B \quad (3)$$

假设 OA 在 t 时刻的转化率为  $x_A$ ,则  $C_A$  和  $C_B$  可以改写为:

$$C_A = C_{A0}(1 - x_A) \quad (4)$$

$$C_B = C_{B0} - (1/4)x_A C_{A0} \quad (5)$$

其中: $C_A$  为反应体系中油酸的浓度; $C_B$  为季戊四醇的浓度。

式(3)可以改写为:

$$(-r_A) = -dC_A/dt = C_{A0}(dx_A/dt) = kC_{A0}(1-x_A)[C_{B0} - (1/4)x_A C_{A0}] \quad (6)$$

反应中 OA 和 PER 的初始浓度比  $M=4:1$ , 则式

(6)可改写为:

$$(-r_A) = C_{A0}(dx_A/dt) = kC_{A0}^2(1-x_A)[4 - (1/4)x_A] \quad (7)$$

对式(7)左右两边进行积分可以得到:

$$k(C_{A0} - C_{B0})t = \ln(C_B C_{A0}/C_A C_{B0}) = \ln(4 - 0.25x_A)/[4(1 - x_A)] \quad (8)$$

实验中加入量: 油酸  $m_{A0} = 112.99 \text{ g}(0.4 \text{ mol})$ , 季戊四醇  $m_{B0} = 13.62 \text{ g}(0.1 \text{ mol})$ 。

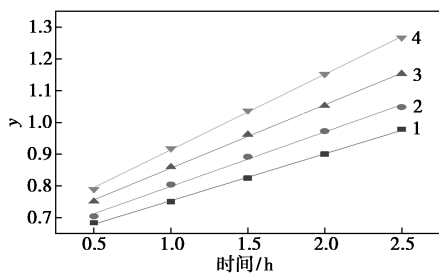
将 OA 和 PER 放入量筒中搅拌均匀后, 测得实际总体积为 134.55 mL。

计算得到  $C_{A0} = n_{A0}/V = 2.97 \text{ mol/L}$ ;  $C_{B0} = n_{B0}/V = 0.74 \text{ mol/L}$ 。

将式(8)改写为:

$$y = \{\ln[4 - (1/4)x_A]/[4(1 - x_A)]\}/(C_{A0} - C_{B0}) \quad (9)$$

反应在催化剂质量分数为 6%、酸醇摩尔比为 4:1 条件下进行, 分别在 150~190℃ 4 个温度下, 每隔 30 min 取 1 次样来测定酯化率。采用线性拟合法得到  $y$  与  $t$  的关系如图 11 所示, 其对应的反应速率常数( $K$ )和线性相关系数( $R$ )如表 2 所示。



1—160℃; 2—170℃; 3—180℃; 4—190℃

图 11  $y$  与时间  $t$  的关系

表 2 各温度下的反应速率常数和线性相关系数

温度/℃	反应速率常数 $K$	线性相关系数 $R$
160	0.1478	0.9987
170	0.1716	0.9958
180	0.1996	0.9988
190	0.2379	0.9992

从图 11 和表 2 可知,  $K$  随温度升高而增大且各反应温度下  $R$  都在 0.99 以上, 表明实验值和计算值具有很好的相关性, 证明 MPIL 催化合成 PETO 的反应可以看作是二级反应。

将阿伦尼乌斯方程两边取对数, 转化为:

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

式中:  $k$  为速率常数,  $\text{min}^{-1}$ ;  $A$  为频率因子,  $\text{min}^{-1}$ ;  $Ea$  为表观活化能,  $\text{J/mol}$ 。

以  $\ln k \sim 1/T$  作图得出一条直线, 斜率为  $-Ea/R$ , 直线在纵坐标上的截距为  $\ln A$ , 实验数据如图 12 所示。

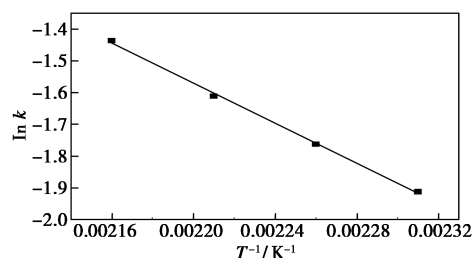


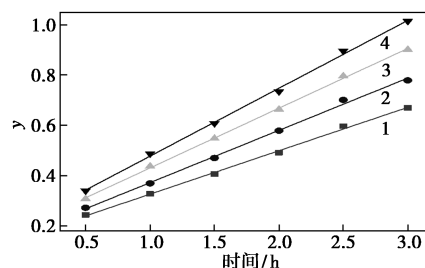
图 12  $\ln k$  与  $1/T$  的关系

从图 12 中可以看出,  $\ln k$  与  $T^{-1}$  均成反比, 表明聚合离子液体催化 OA 和 PER 的酯化反应遵循阿伦尼乌斯方程。通过图 12 得到如下线性拟合方程:

$$y = -3160x + 5.381$$

可以得到: 斜率  $-Ea/R = -3160$ ; 截距  $\ln A = 5.381$ 。求出  $Ea = 26.27 \text{ kJ/mol}$ ;  $A = 143.5 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{min})$ 。

因此, MPIL 催化合成 PETO 的活化能为 26.27 kJ/mol, 指前因子为 143.5 L/(mol·min)。同时, MPIL 催化合成 TMPETO 的活化能为 20.38 kJ/mol, 指前因子为 88.97 L/(mol·min), 其对应的反应速率常数( $k$ )和线性相关系数( $R$ )如图 13 所示,  $\ln k \sim 1/T$  的关系如图 14 所示。磁性聚合离子液体催化



1—120℃; 2—130℃; 3—140℃; 4—150℃

图 13  $y$  与时间  $t$  的关系

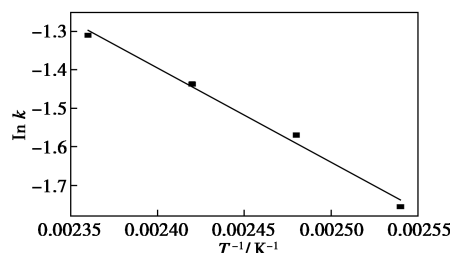


图 14  $\ln k$  与  $1/T$  的关系

剂相对其他酯化反应中的催化剂<sup>[17-20]</sup>, MPIL 均有效降低反应所需的能量。

#### 4 结论

(1) 采用沉降法成功合成一种具有磁性的酸性聚合离子液体催化剂, 合成 PETO 的最佳操作条件为: 催化剂质量分数为 5%、酸醇摩尔比 4:1、反应温度为 190℃、反应时间为 7 h, 此时催化剂的酯化率达到 94.43%; 合成 TMPTO 的最佳反应条件为: 催化剂质量分数为 5%、酸醇摩尔比 3.5:1、反应温度为 150℃、反应时间为 7 h, 此时磁性聚合离子液体酯化率达到 97.60%。

(2) MPIL 中的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的质量占绝大部分, 约为 87%, 节省了大量成本, 而较高成本的离子液体只是少量附着在磁珠表面, 因此极大地提高了离子液体的经济适用性。

(3) MPIL 具有磁性, 可以用磁石吸取回收, 大大降低了产品后期处理成本, 减少了催化剂的损失。且多次使用后依旧保持较高酯化率。因此, 该类磁性聚合离子液体在合成润滑油方面有着普遍的适用性, 具有极大的工业应用前景。

#### 参考文献

- [1] Hossain M A, Iqbal M A M, Julkapli N M, *et al.* Development of catalyst complexes for upgrading biomass into ester-based biolubricants for automotive applications: A review [J]. *RSC Advances*, 2018, 8(10): 5559-5577.
- [2] Willing A. Lubricants based on renewable resources-an environmentally compatible alternative to mineral oil products [J]. *Chemosphere*, 2001, 43(1): 89-98.
- [3] Alias N H, Yunus R, Idris A, *et al.* Effects of additives on oxidation characteristics of palm oil-based trimethylolpropane ester in hydraulics applications [J]. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2009, 111(4): 368-375.
- [4] Garcés R, Martínez-Force E, Salas J J. Vegetable oil basestocks for lubricants [J]. *Grasas y Aceites*, 2011, 62(1): 21-28.
- [5] Nagendramma P, Kaul S. Study of synthetic complex esters as automotive gear lubricants [J]. *Journal of Synthetic Lubrication*, 2008, 25(4): 131-136.
- [6] Nagendramma P, Kaul S, Bisht R P S. Study of synthesised eco-friendly and biodegradable esters: Fire resistance and lubricating properties [J]. *Lubrication Science*, 2010, 22(3): 103-110.
- [7] Da Silva J A C, Habert A C, Freire D M G. A potential biodegradable lubricant from castor biodiesel esters [J]. *Lubrication Science*, 2013, 25(1): 53-61.
- [8] Gryglewicz S, Piechocki W, Gryglewicz G. Preparation of polyol esters based on vegetable and animal fats [J]. *Bioresource Technology*, 2003, 87(1): 35-39.
- [9] Da Silva J A C, Habert A C, Freire D M G. A potential biodegradable lubricant from castor biodiesel esters [J]. *Lubrication Science*, 2013, 25(1): 53-61.
- [10] Bart J C J, Gucciardi E, Cavallaro S. Chemical transformations of renewable lubricant feedstocks [M]. *Biolubricants: Science and Technology*, 2013: 249-350.
- [11] Itsikson T M, Kagan L K, Zharova E Y, *et al.* Influence of catalyst on method of preparation and properties of pentaerythritol esters [J]. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 1975, 11(8): 594-596.
- [12] Qiao S, Shi Y, Wang X, *et al.* Synthesis of biolubricant trimethylolpropane trioleate and its lubricant base oil properties [J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(7): 7185-7190.
- [13] Sahoo S, Kumar P, Lefebvre F, *et al.* Oxidative kinetic resolution of alcohols using chiral Mn-salen complex immobilized onto ionic liquid modified silica [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009, 354(1-2): 17-25.
- [14] Zhang Y, Zhao Y W, Xia C G. Basic ionic liquids supported on hydroxyapatite-encapsulated gamma- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanocrystallites: An efficient magnetic and recyclable heterogeneous catalyst for aqueous Knoevenagel condensation [J]. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 2009, 306(1-2): 107-112.
- [15] Zhang Y, Xia C. Magnetic hydroxyapatite-encapsulated  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles functionalized with basic ionic liquids for aqueous Knoevenagel condensation [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009, 366(1): 141-147.
- [16] Taher A, Kim J B, Jung J Y, *et al.* Highly active and magnetically recoverable Pd-NHC catalyst immobilized on  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticle-ionic liquid matrix for Suzuki reaction in water [J]. *Synlett*, 2009, 2009(15): 2477-2482.
- [17] Patel A, Brahmkhatri V. Kinetic study of oleic acid esterification over 12-tungstophosphoric acid catalyst anchored to different mesoporous silica supports [J]. *Fuel Processing Technology*, 2013, 113: 141-149.
- [18] Cardoso A L, Neves S C G, Da Silva M J. Esterification of oleic acid for biodiesel production catalyzed by  $\text{SnCl}_2$ : A kinetic investigation [J]. *Energies*, 2008, 1(2): 79-92.
- [19] Shu Q, Zou W, He J, *et al.* Preparation of the  $\text{F}^-/\text{SO}_4^{2-}/\text{MWCNTs}$  catalyst and kinetic studies of the biodiesel production via esterification reaction of oleic acid and methanol [J]. *Renewable Energy*, 2019, 135: 836-845.
- [20] Mazubert A, Taylor C, Aubin J, *et al.* Key role of temperature monitoring in interpretation of microwave effect on transesterification and esterification reactions for biodiesel production [J]. *Bioresource Technology*, 2014, 161: 270-279. ■