

疏水性介孔 TiO₂/碳质复合材料的制备及其 高效催化合成生物润滑油的研究

王婧莹, 毛辉麾*, 陈斐轲, 华玉婷, 张青, 左士祥
(常州大学石油化工学院, 江苏常州 213164)

摘要:以糠醛和羟乙基磺酸为碳源, 通过水热法将含有磺酸基团的碳质与介孔二氧化钛复合制备 TiO₂/C-SO₃H 固体酸催化剂; 利用 3-氨基丙基三乙氧基硅烷对其进行表面改性, 得到具有疏水性的 TiO₂/C-SO₃H-NH₂。利用 SEM、TEM、BET、XRD、FT-IR 等对 TiO₂/C-SO₃H-NH₂ 进行表征, 结果表明, TiO₂/C-SO₃H-NH₂ 保持了 TiO₂ 的介孔结构和富含磺酸基的碳质结构, 3-氨基丙基三乙氧基硅烷的改性带来疏水性和弱碱性。氨基与表面磺酸基形成稳定的内盐结构, 有效防止了磺酸基在反应过程中的流失, 同时降低了酯化产品的酸值, 增加了稳定性。通过正戊酸与三羟甲基丙烷酯化反应测试 TiO₂/C-SO₃H-NH₂ 的催化活性, 当反应温度为 180℃ 时, 三羟甲基丙烷的转化率达到 99.99%, 三羟甲基丙烷三戊酸酯的选择性为 93.56%。TiO₂/C-SO₃H-NH₂ 具有良好的重复使用性能。

关键词:介孔二氧化钛; 碳质; 生物润滑油; 酯化

中图分类号: TQ645.6

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)06-0122-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.06.023

Preparation of hydrophobic mesoporous TiO₂/carbonaceous composite and application in catalyzing synthesis of bio-lubricant oil

WANG Jing-ying, MAO Hui-hui*, CHEN Fei-ke, HUA Yu-ting, ZHANG Qing, ZUO Shi-xiang
(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Using furfural and hydroxyethyl sulfonic acid as carbon sources, TiO₂/C-SO₃H solid acid catalyst are prepared through hydrothermal synthesis method by compositing mesoporous titanium dioxide and carbon-containing sulfonic acid groups. Then, the surface of TiO₂/C-SO₃H solid acid catalyst is modified by 3-aminopropyltriethoxysilane to obtain hydrophobic TiO₂/C-SO₃H-NH₂, which is characterized by means of SEM, TEM, BET, XRD, and FT-IR. Results show that TiO₂/C-SO₃H-NH₂ retains the mesoporous structure of TiO₂ and the carbonaceous structure rich in sulfonic acid groups. The modification by 3-aminopropyltriethoxysilane results in hydrophobicity and weak alkalinity. A stable internal salt structure is formed between amino groups and surface sulfonic groups, effectively preventing sulfonic groups from losing during the reaction process, while reducing the acid value of the esterification product and increasing the stability. The catalytic activity of TiO₂/C-SO₃H-NH₂ is tested through esterification between n-valeric acid and trimethylolpropane. The conversion of trimethylolpropane reaches 99.99% and the selectivity of trimethylolpropane tri-valerate reaches 93.56% over TiO₂/C-SO₃H-NH₂ when the reaction temperature is 180℃. It is also found that TiO₂/C-SO₃H-NH₂ has an excellent reusability.

Key words: mesoporous titanium dioxide; carbonaceous; bio-lubricant oil; esterification

随着现代工业的快速发展和机械加工制造的普及, 全球润滑油消费量逐年增加^[1], 2021 年国内润滑油需求量达到 820 万 t, 增速在 3%。目前大多数润滑油都是以石油资源为基础, 而世界石油储量正在逐渐减少, 同时石油基润滑油的抗降解性导致严重的环境污染^[2]。因此, 高品质环境友好型润滑剂逐渐代替传统润滑剂受到更多关注^[3-4]。

生物润滑油是未来润滑工程中最有价值和最

前途的润滑剂之一^[5]。其中三羟甲基丙烷酯在具有不亚于传统润滑剂性能的同时还具有优异的生物降解能力, 是一种极具优势的环境友好型润滑剂^[6]。工业上合成多元醇酯的方法多为直接酯化法^[7], 其操作简单、反应速率快且可控, 但该方法中催化剂起着非常重要的作用。现有的酯化反应大都是由酸性均相或非均相催化剂催化, 这些催化剂在反应过程中充当羧酸的质子供体。浓硫酸等无机酸

收稿日期: 2022-07-06; 修回日期: 2023-04-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21401014); 江苏省自然科学基金资助项目(BK20140255)

作者简介: 王婧莹(1998-), 女, 硕士研究生, 研究方向为纳米功能材料, 2638649681@qq.com; 毛辉麾(1981-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为纳米功能材料, 通讯联系人, maohuihui_beijing@126.com。

催化剂由于自身具有强酸性,在酯化反应中表现出良好的催化活性。但其本身所具有的强氧化性带来的强腐蚀、副反应过多等问题也不容忽视。三羟甲基丙烷酯的生产需要一种新型环境友好型催化剂。

与传统的液体均相酸性催化剂相比,具有“绿色”和可重复使用的固体多相催化剂广受关注^[8-10]。这种理想的非均相催化剂有足够的酸中心、稳定性高、成本低^[11]。目前用于酸催化反应的固体酸包括金属氧化物^[12-13]、分子筛^[12,14-15]、阳离子交换树脂^[9-10]和碳基固体酸^[16-17]等。其中碳基固体酸制备简单、成本低、稳定性高,其制备和催化性能的研究已成为人们的研究的热点,并广泛用于酯化、水解等反应过程^[18-21]。然而碳基固体酸的比表面积很小,酸性中心大多存在于催化剂表面,提高催化剂比表面积是增加酸性位数目进而提高酸催化活性的重要手段^[22]。

笔者通过水热法将-C-SO₃H基团负载在金属氧化物 TiO₂上,所合成材料包括了B酸和L酸中心,两者之间协同作用能够增强催化活性^[20],然后用硅烷偶联剂3-氨基丙基三乙氧基硅烷对合成的TiO₂/C-SO₃H材料进行表面改性。考察其在三羟甲基丙烷与正戊酸酯化反应中的催化活性。

1 实验部分

1.1 实验仪器

Nicolet iS50型傅里叶变换红外光谱仪,美国 Thermo Fisher 公司生产;SUPRA55型场发射扫描电镜,德国蔡司公司生产;AVANCE III 500M NMR型核磁共振波谱仪,瑞士布鲁克公司生产;ASAP2010C型表面孔径吸附仪,micromeritics公司生产;JEM-2100型高分辨透射电子显微镜,日本电子株式会社生产;APEX II DUO型X射线单晶衍射仪,Bruker公司生产;GC-7860 plus型气相色谱仪,上海宜友电子科技有限公司生产;labRAM HR Evolution型拉曼光谱仪,法国 HORIBA 公司生产。

1.2 实验试剂

钛酸四丁酯(TBOT),分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司生产;醋酸(CH₃COOH)、糠醛(C₅H₄O₂)、正戊酸(C₅H₁₀O₂)、3-氨基丙基三乙氧基硅烷3-氨基丙基三乙氧基硅烷(C₉H₂₃NO₃Si),均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;聚乙烯亚胺(PEI)、羟乙基磺酸(HOCH₂CH₂SO₃H)、三羟甲基丙烷(C₆H₁₄O₃),均为分析纯,上海阿拉丁生化科技有限公司生产。

1.3 实验步骤

1.3.1 样品制备

介孔 TiO₂ 材料的制备:将 0.45 g 聚乙烯亚胺、1 mL 醋酸和 1.7 g 钛酸四丁酯在研钵中手工研磨 5 min。聚乙烯亚胺是一种黏性液体,可与钛酸四丁酯和醋酸快速混合和反应,在室温下研磨 5 min 形成均匀的复合材料。所得到的复合材料最终在 450℃ 空气中热处理形成高度结晶的介孔 TiO₂。

TiO₂/C-SO₃H 材料的制备:取 2 g 制备的介孔 TiO₂、1.5 g 糠醛以及 0.9 g 羟乙基磺酸一起混合后加入至 60 mL 蒸馏水中,搅拌 1 h,随后将混合溶液转移至 100 mL 聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,于 180℃ 下水热反应 4 h。反应结束后将产物用蒸馏水洗 3 次、无水乙醇洗 3 次,固体产物于 80℃ 干燥若干小时后得到 TiO₂/C-SO₃H 产品。

3-氨基丙基三乙氧基硅烷改性 TiO₂/C-SO₃H 产品的制备:称取 0.6 g TiO₂/C-SO₃H 溶于 15 mL 乙醇-水[V(乙醇):V(水)=15:85]的混合溶液,超声分散 3 min。然后量取 0.3 mL 3-氨基丙基三乙氧基硅烷表面改性剂加入上述溶液,超声反应 2 h。反应结束后将产物用无水乙醇洗涤 3 次。将洗涤后的固体产物在 120℃ 下干燥,最终得到表面改性的 TiO₂/C-SO₃H 材料,命名为 TiO₂/C-SO₃H-NH₂。

1.3.2 样品表征

利用德国蔡司公司生产的 SUPRA55 型场发射扫描电镜分析样品的形态及元素分布。利用 micromeritics 公司生产的 ASAP2010C 型表面孔径吸附仪测试样品的比表面积及孔径分布。利用 Bruker 公司生产的 APEX II DUO 型 X 射线单晶衍射仪分析样品结构。利用美国 Thermo Fisher 公司生产的 Nicolet iS50 型傅里叶变换红外光谱仪分析样品结构。

1.3.3 催化性能实验

将三羟甲基丙烷(TMP)和正戊酸以摩尔比为 1:4 的进料配比加入到 100 mL 四口烧瓶中,安装好温度计、冷凝管等。首先将油浴温度提高至 60℃,当原料全部溶解反应液变得澄清透明后,将温度升温至 180℃,加入 0.5 g 催化剂,开启磁力搅拌,反应开始并计时,间隔 1 h 取样,达到反应所需时间后结束反应,用气相色谱仪(上海宜友电子科技 GC-7860 plus 型,SE-54(交联)色谱柱:30 m×0.32 mm×0.4 μm)以及核磁共振波谱仪(瑞士布鲁克公司 AVANCE III 500M NMR 型)对产物进行定性定量分析,计算酯化率、选择性,并绘制关系曲线。

2 结果与讨论

2.1 样品的表征

TiO_2 、 $\text{TiO}_2/\text{C}-\text{SO}_3\text{H}$ 和 $\text{TiO}_2/\text{C}-\text{SO}_3\text{H}/\text{NH}_2$ 的 SEM 图如图 1 所示。从图 1(a)、图 1(b) 中可以看出,无溶剂自组装法所制备的 TiO_2 呈现块状结构,分散良好。对比图 1(a)、图 1(c) 可以看出, $\text{TiO}_2/\text{C}-\text{SO}_3\text{H}$ 的表面包含了非常多的碳球,块状结构转变为球状结构,碳球粒径均匀分布在 $5\sim 6\ \mu\text{m}$ 之间,聚集形成了类似蓝莓状的结构,表面光滑。对比图 1(b)、图 1(d) 可以看出,碳球密集分散在块状 TiO_2 表面,表明了 $\text{C}-\text{SO}_3\text{H}$ 基团的成功负载。从图 1(e)、图 1(f) 中可以看出,改性并没有对材料的结构产生影响。

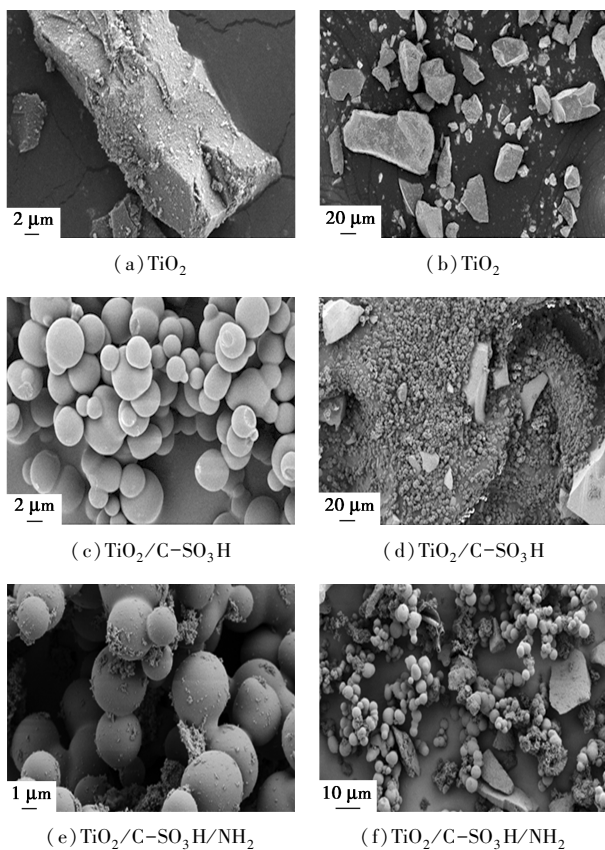


图 1 TiO_2 、 $\text{TiO}_2/\text{C}-\text{SO}_3\text{H}$ 和 $\text{TiO}_2/\text{C}-\text{SO}_3\text{H}/\text{NH}_2$ 的 SEM 图

$\text{TiO}_2/\text{C}-\text{SO}_3\text{H}$ 的 STEM-EDS mapping 图如图 2 所示。从图 2 中可以看出,大部分 Ti 元素所在位置都与 C、O 元素相重合,这进一步证明催化剂 $\text{TiO}_2/\text{C}-\text{SO}_3\text{H}$ 的成功合成,且各元素分布均匀。 $\text{TiO}_2/\text{C}-\text{SO}_3\text{H}/\text{NH}_2$ 的 C、N、O、S、Ti 元素 STEM-EDS mapping 图如图 3 所示。从图 3 中可以看出,改性引入的 N 元素密度分布非常均匀。同时,表面改性并没有影

响原有的 S、Ti、O 等元素的分布情况。

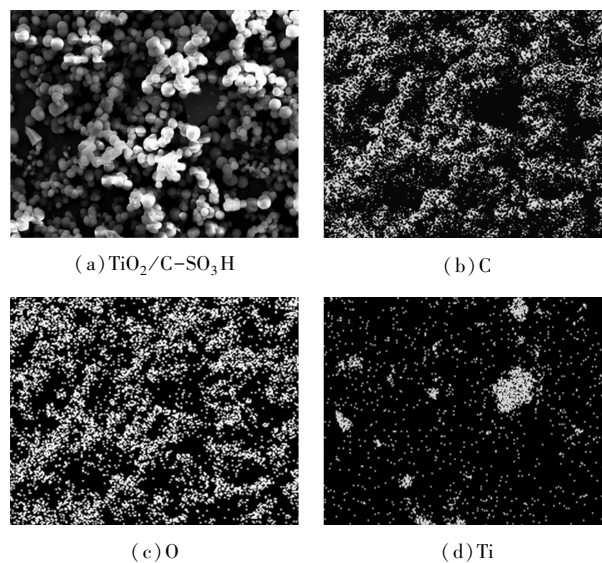


图 2 $\text{TiO}_2/\text{C}-\text{SO}_3\text{H}$ 的 C、O、Ti 元素的 STEM-EDS mapping 图

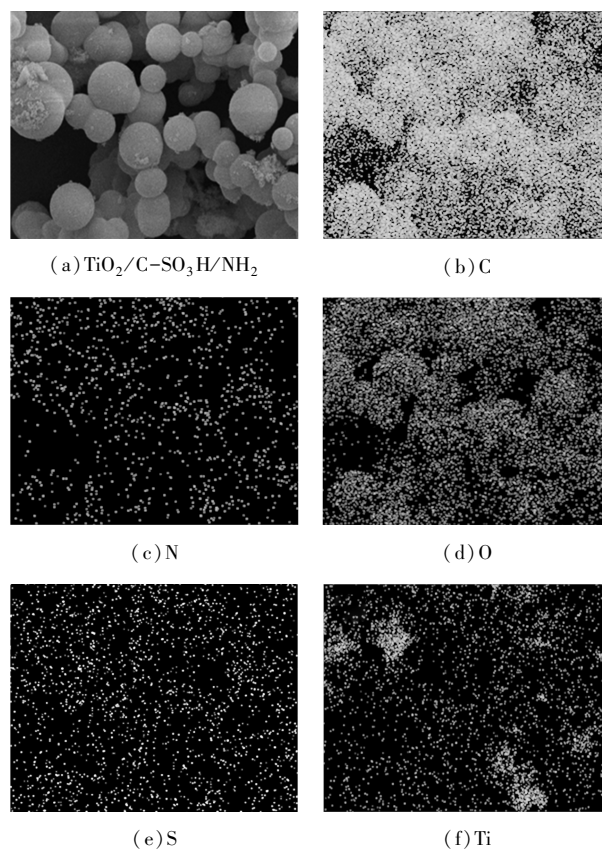


图 3 $\text{TiO}_2/\text{C}-\text{SO}_3\text{H}/\text{NH}_2$ 的 C、N、O、S、Ti 元素 STEM-EDS mapping 图

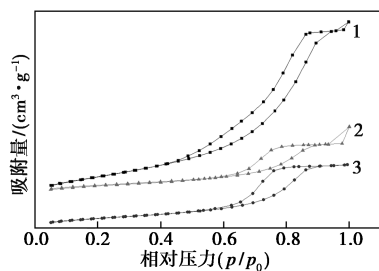
不同样品的孔结构参数如表 1 所示。从表 1 中可以看出, TiO_2 、 $\text{TiO}_2/\text{C}-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{TiO}_2/\text{C}-\text{SO}_3\text{H}/\text{NH}_2$ 的比表面积分别为 153.8 、 47.3 、 $56.3\ \text{m}^2/\text{g}$,对比初始材料 TiO_2 、 $\text{TiO}_2/\text{C}-\text{SO}_3\text{H}$ 和 $\text{TiO}_2/\text{C}-\text{SO}_3\text{H}/\text{NH}_2$

的比表面积都有一定程度的下降,归因于糠醛碳化对孔道的堵塞。而改性后TiO₂/C-SO₃H/NH₂相较于TiO₂/C-SO₃H材料的比表面积以及孔径没有下降还略有上升,证明表面改性增强了催化剂表面的粗糙程度,对多孔结构有一定的影响。

表1 不同样品的孔结构参数

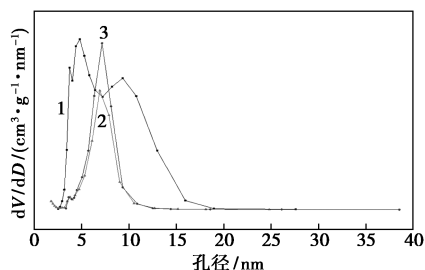
样品	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	介孔孔径/ nm	孔容量/ (cm ³ ·g ⁻¹)
TiO ₂	153.8	7.2	0.34
TiO ₂ /C-SO ₃ H	47.3	6.7	0.09
TiO ₂ /C-SO ₃ H/NH ₂	56.3	7.1	0.12

TiO₂、TiO₂/C-SO₃H以及TiO₂/C-SO₃H/NH₂材料的氮气吸附-脱附曲线如图4所示。从图4中可以看出,3个样品都显示了经典的IV类曲线,表明材料具备一定的规整介孔孔道结构,在 p/p_0 为0.5~0.9之间,发生毛细凝聚而出现明显的回滞环,证明了介孔结构的存在。TiO₂/C-SO₃H和TiO₂/C-SO₃H/NH₂在 p/p_0 为0.6~0.9之间出现H₂吸附回滞环,反映孔径分布较为均匀。TiO₂、TiO₂/C-SO₃H和TiO₂/C-SO₃H/NH₂的孔径分布如图5所示。从图5中可以看出,负载后的孔径更加均匀。TiO₂/C-SO₃H材料的平均孔径约为6.7 nm,表明材料有



1—TiO₂; 2—TiO₂/C-SO₃H; 3—TiO₂/C-SO₃H/NH₂

图4 TiO₂、TiO₂/C-SO₃H和TiO₂/C-SO₃H/NH₂的氮气吸附脱附曲线

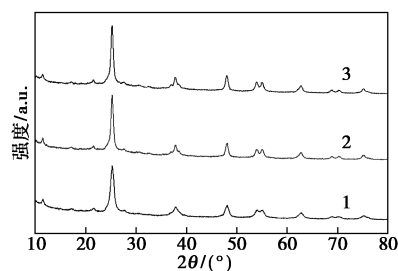


1—TiO₂; 2—TiO₂/C-SO₃H; 3—TiO₂/C-SO₃H/NH₂

图5 TiO₂、TiO₂/C-SO₃H和TiO₂/C-SO₃H/NH₂的孔径分布

规整的孔道结构。3-氨基丙基三乙氧基硅烷改性后TiO₂/C-SO₃H材料的平均孔径为7.2 nm,同样保持在介孔结构内,确保了催化剂的良好传质过程。

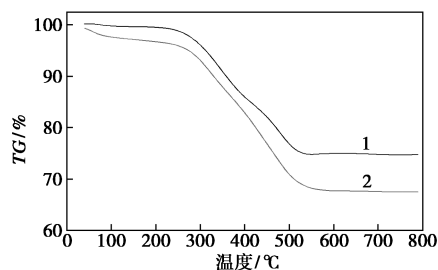
介孔TiO₂以及TiO₂/C-SO₃H和TiO₂/C-SO₃H/NH₂的广角XRD衍射谱图如图6所示。从图6中可以看出,介孔TiO₂在 2θ 为25.3、37.8、48.0、53.9°等处出现明显特征峰,分别对应TiO₂在(101)、(004)、(200)、(105)等晶面的衍射峰,与标准卡片PDF#73-1764的峰吻合,可以确定生成了介孔TiO₂。同时介孔TiO₂的衍射峰较强,说明样品有较好的结晶度。而TiO₂/C-SO₃H及TiO₂/C-SO₃H/NH₂在 2θ 为25.3、37.8、48.0、53.9°等处表现出与介孔TiO₂相同的衍射峰,晶相并没有明显变化,说明负载以及改性并没有改变材料的原有晶型结构。在 $2\theta=21^\circ$ 处的弱衍射峰归因于无定形碳,证明通过水热法合成无定形碳。同时观察到TiO₂/C-SO₃H/NH₂材料无定形碳的衍射峰没有改变位置,表明此复合材料碳质很稳定。



1—TiO₂; 2—TiO₂/C-SO₃H; 3—TiO₂/C-SO₃H/NH₂

图6 TiO₂、TiO₂/C-SO₃H和TiO₂/C-SO₃H/NH₂的广角XRD谱图

TiO₂/C-SO₃H以及TiO₂/C-SO₃H/NH₂的热重曲线如图7所示。从图7中可以看出,2种材料在240℃前都无明显失重现象,材料保持稳定。TiO₂/C-SO₃H在240~600℃失重25.22%,TiO₂/C-SO₃H/NH₂在240~600℃失重31.83%,这归因于负载在TiO₂表面的碳质以及有机基团的分解。



1—TiO₂/C-SO₃H; 2—TiO₂/C-SO₃H/NH₂

图7 TiO₂/C-SO₃H和TiO₂/C-SO₃H/NH₂的TG曲线

样品的典型拉曼光谱如图 8 所示。从图 8 中可以看出,在 1361 cm^{-1} (D 带)、 1650 cm^{-1} (G 带) 左右有 2 条宽重叠带, G 带是六方晶格中碳 sp^2 键伸缩振动的特征峰,而 D 带是无定形碳网络中具有悬空键的碳原子振动的特征峰。D 带与 G 带的积分强度比(I_D/I_G)反映了每个样品的石墨化程度。材料 $\text{TiO}_2/\text{C}-\text{SO}_3\text{H}$ 和 $\text{TiO}_2/\text{C}-\text{SO}_3\text{H}/\text{NH}_2$ 的 I_D/I_G 值表明样品的石墨化程度较低,为非晶态碳质结构。

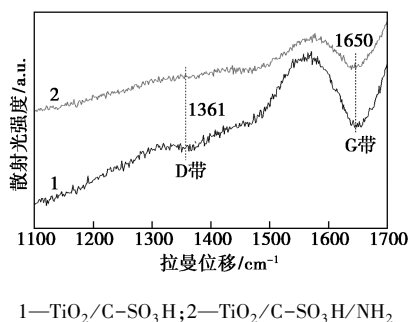
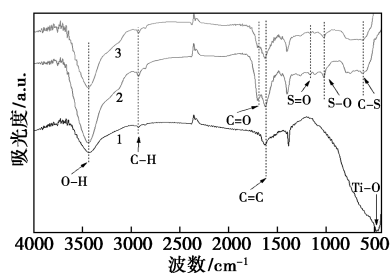


图 8 $\text{TiO}_2/\text{C}-\text{SO}_3\text{H}$ 和 $\text{TiO}_2/\text{C}-\text{SO}_3\text{H}/\text{NH}_2$ 的拉曼光谱图

利用红外光谱仪测定材料的有机特征官能团,结果如图 9 所示。从图 9 中可以看出,在 1190 、 1018 cm^{-1} 和 620 cm^{-1} 处的特征峰分别归属于 $\text{S}=\text{O}$ 双键、 $\text{S}-\text{O}$ 单键、 $\text{C}-\text{S}$ 键的伸缩振动,证明了一 SO_3H 基团的存在, $\text{C}-\text{S}$ 键特征吸收峰表明磺酸基团被成功接枝到碳点表面。此外, 2930 cm^{-1} 处的吸收峰为饱和 $\text{C}-\text{H}$ 键的伸缩振动峰; 1621 cm^{-1} 处的振动峰对应 $\text{C}=\text{C}$ 双键的伸缩振动峰; 3450 cm^{-1} 处的峰归属于 $\text{O}-\text{H}$ 键的伸缩振动; 1708 cm^{-1} 处的峰归属于 $\text{C}=\text{O}$ 双键。



1— TiO_2 ; 2— $\text{TiO}_2/\text{C}-\text{SO}_3\text{H}$; 3— $\text{TiO}_2/\text{C}-\text{SO}_3\text{H}/\text{NH}_2$

图 9 TiO_2 、 $\text{TiO}_2/\text{C}-\text{SO}_3\text{H}$ 和 $\text{TiO}_2/\text{C}-\text{SO}_3\text{H}/\text{NH}_2$ 的红外光谱图

TiO_2 的 NH_3 -TPD 曲线如图 10 所示。从图 10 中可以看出, $150 \sim 250^\circ\text{C}$ 对应物质的弱酸中心, $250 \sim 400^\circ\text{C}$ 对应物质的中强酸中心, 400°C 以上对应物质的强酸中心。合成的 TiO_2 在 200°C 左右产生较强的 Lewis 位点的氨解吸, 以及 700°C 峰对应的强酸

中心。通过与富含磺酸基团的碳质材料复合, 可以为 $\text{TiO}_2/\text{C}-\text{SO}_3\text{H}$ 材料引入 Bronsted 酸性位点, 使得材料同时具备 Lewis 和 Bronsted 酸性位, 二者协同作用增强了材料的酸催化效果。通过硅烷偶联剂 3-氨基丙基三乙氧基硅烷对合成的 $\text{TiO}_2/\text{C}-\text{SO}_3\text{H}$ 材料进行表面改性, 引入碱性氨基官能团, 并带来表面疏水性。在酯化反应中可以促进催化剂与油性的反应物料更好地分散均匀, 氨基与表面磺酸基形成稳定的内盐结构, 有效防止磺酸基在反应过程中的流失, 同时降低了酯化产品的酸值, 增加了产品的质量和稳定性。

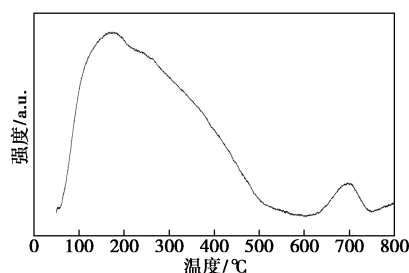
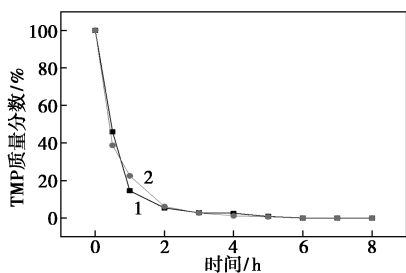


图 10 TiO_2 的 NH_3 -TPD 图

2.2 催化性能研究

通过三羟甲基丙烷 (TMP) 和正戊酸的酯化反应评价所合成的固体酸催化剂 $\text{TiO}_2/\text{C}-\text{SO}_3\text{H}$ 以及 $\text{TiO}_2/\text{C}-\text{SO}_3\text{H}/\text{NH}_2$ 材料的催化性能。达到 TMP 熔点后, 反应开始计时, 间隔 1 h 取样, 过滤, 用气相色谱对其进行分析。TMP 质量分数随反应时间变化情况如图 11 所示。从图 11 中可以看出, TMP 的质量分数迅速降低, 随着反应的进行, TMP 转化非常彻底。从图 11 曲线 1 中可以看出, 催化剂 $\text{TiO}_2/\text{C}-\text{SO}_3\text{H}$ 在 1 h 的 TMP 转化率即达 85.5%; 酯化反应 6 h 后, TMP 质量分数近乎为 0。从图 11 曲线 2 中可以看出, 催化剂改性后, $\text{TiO}_2/\text{C}-\text{SO}_3\text{H}/\text{NH}_2$ 材料表面负载了氨基基团, TMP 质量分数提前降为 0。通过对酯化产物进行 pH 测定, 使用催化剂 $\text{TiO}_2/\text{C}-\text{SO}_3\text{H}$ 获得的终产物, pH 为 5; 3-氨基丙基三乙氧基硅烷改性后 $\text{TiO}_2/\text{C}-\text{SO}_3\text{H}$ 材料催化酯化反应, 终产物 pH 为 7, 这是由于 $\text{TiO}_2/\text{C}-\text{SO}_3\text{H}$ 表面的磺酸基团脱落造成的。另外, $\text{TiO}_2/\text{C}-\text{SO}_3\text{H}/\text{NH}_2$ 表面氨基与表面磺酸基形成稳定的内盐结构, 有效防止了磺酸基在反应过程中的流失, 不仅降低了酯化产品的酸值, 增加了稳定性, 而且极大地提高了产物的质量。用 $\text{TiO}_2/\text{C}-\text{SO}_3\text{H}/\text{NH}_2$ 催化酯化反应, 在反应条件完全相同的情况下, 终产物颜色由深棕色转变为浅黄色, 可见改性催化剂有利于降低产品的酸值

以及改良油品的颜色。



1—TiO₂/C-SO₃H; 2—TiO₂/C-SO₃H/NH₂

图 11 三羟甲基丙烷质量分数随反应时间的变化情况

反应 7 h 后不同酯化产物的产率如表 2 所示。反应开始时, TMP 上的 1 个羟基迅速被取代生成单酯, 随后逐渐有双酯生成, 双酯的质量分数随着反应的进行先变高后变低, 这主要是因为当双酯的质量分数变高时, 一部分双酯进一步反应转化成了三酯。从表 2 中可以看出, 最终产物为大量三酯, 少量双酯, 几乎无单酯。使用固体酸催化剂 TiO₂/C-SO₃H, 其三酯(T-3E)在 7 h 后的产率达 91%; 使用 3-氨基丙基三乙氧基硅烷改性后的固体酸催化剂, 反应 7 h 后三酯产率高达 93.56%。

表 2 不同酯化产物的产率

样品	产率/%		
	单酯	双酯	三酯
TiO ₂ /C-SO ₃ H	2.3	6.7	91.0
TiO ₂ /C-SO ₃ H/NH ₂	1.2	5.2	93.6

催化剂在酯化反应中的活性和稳定性十分重要。待反应液冷却后, 将催化剂通过过滤分离出来, 用无水乙醇反复洗涤 2 次, 干燥后进行重复实验, 反应条件不变。催化剂循环 5 次后三羟甲基丙烷三戊酸酯的产率如表 3 所示。从表 3 中可以看出, 经过 5 次循环利用后酯化率仍能达到 86.3%。说明制备的 TiO₂/C-SO₃H/NH₂ 固体酸催化剂具有良好的稳定性和重复利用性能。

表 3 TiO₂/C-SO₃H/NH₂ 重复使用测试

	循环次数				
	1	2	3	4	5
酯化率/%	95.6	92.8	90.3	88.6	86.3

利用红外光谱仪对产物结构进行表征, 结果如图 12 所示。从图 12 中可以看出, 1 739.61 cm⁻¹ 处的吸收峰是典型的酯羰基 C=O 伸缩振动吸收峰,

1 167.89 cm⁻¹ 的吸收峰是典型的酯 CO—C 单键伸缩振动吸收峰, 而 3 448.72 cm⁻¹ 附近羟基—OH 的特征吸收峰变得很小。产物的 ¹H NMR 光谱图如图 13 所示。从图 13 中可以看出, ¹H NMR (500 MHz, Chloroform-*d*), δ: 3.99 (s, 3H), 2.31 (dt, *J* = 18.9, 7.5 Hz, 4H), 1.63 ~ 1.52 (m, 4H), 1.46 (q, *J* = 7.6 Hz, 1H), 1.39 ~ 1.27 (m, 4H), 0.88 (h, *J* = 7.7, 7.2 Hz, 7H)。通过以上分析, 说明戊酸与三羟甲基丙烷确实发生酯化反应生成了目标产物三羟甲基丙烷三戊酸酯。

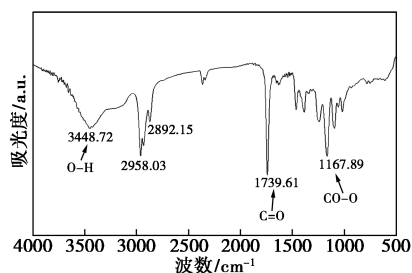


图 12 产物红外光谱图

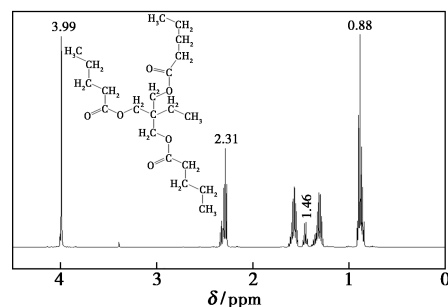


图 13 产物的 ¹H NMR 光谱图

3 结论

通过水热处理自组装和表面改性的方法制备了 TiO₂/C-SO₃H/NH₂ 催化剂。作为非均相催化剂, Lewis 酸性 TiO₂ 金属位点和 Bronsted 酸性—SO₃H 基团之间发生协同作用并创建了密集酸性活性位点。硅烷偶联剂 3-氨基丙基三乙氧基硅烷的改性不仅带来了疏水性和弱碱性, 在反应中可以促进催化剂与油性反应物料之间更好的分散, 表面氨基与磺酸基形成稳定的内盐结构, 有效防止了磺酸基在反应过程中的流失, 有效阻止了游离磺酸造成的过度氧化, 同时降低了酯化产品的酸值, 增加了稳定性, 有利于减低产品的酸值以及改良油品的色度。TiO₂/C-SO₃H/NH₂ 材料保持了介孔 TiO₂ 的孔道和晶体结构, 并同时兼具了弱碱性氨基活性位、Lewis 和 Bronsted 酸性活性位以及表面疏水性, 在催化正

戊酸与三羟甲基丙烷酯化反应中表现出优异的催化性能,具有极高的 TMP 转化率(99.99%)和三酯选择性(93.56%)。循环实验结果表明,该催化剂能够高效重复循环利用。

参考文献

- [1] 周甲丁,贡肖,王志德,等.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[J].现代化工,2022,42(3):183-188.
- [2] Sastry M,Devi K D.Experimental investigations on performance of diesel engine with neem Oil,cow ghee and NFA blends with atomized diesel [J]. International Journal of Engineering Research, 2016,5(2):463-467.
- [3] Matthews N E,Cizauskas C A,Layton D S, et al.Collaborating constructively for sustainable biotechnology [J]. Scientific Reports, 2019,9:19033.
- [4] Hu C,Ai J,Ma L, et al.Ester oils prepared from fully renewable resources and their lubricant base oil properties [J]. ACS Omega, 2021,6(25):16343-16355.
- [5] Liu W M,Xu J,Feng D P, et al.The research status and prospect of synthetic lubricating oils [J].Tribology,2013,33(1):91-104.
- [6] Li W,Jiang C,Wang X, et al.Preparation and tribological of vegetable oil based lubricating oil additive [J]. Shiyou Xuebao, Shiyou Jiagong/Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2015,31(2):468-475.
- [7] Menutt J,He Q.Development of biolubricants from vegetable oils via chemical modification [J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry,2016,36:1-12.
- [8] Gupta P,Paul S.Solid acids:Green alternatives for acid catalysis [J].Catalysis Today,2014,236:153-170.
- [9] Iryanti,Fatyasari,Nata, et al. Carbon-based strong solid acid for cornstarch hydrolysis [J].Journal of Solid State Chemistry,2015,230:163-168.
- [10] Amirfirouzkouhi,Hamideh,Kharat, et al.Application of ionic liquids as recyclable green catalysts for selective alkylation of phenol [J]. Separation & Purification Technology,2018,196:132-139.
- [11] Fujian,Liu, Anmin Zheng, et al. Design and synthesis of hydrophobic and stable mesoporous polymeric solid acid with ultra strong acid strength and excellent catalytic activities for biomass transformation [J]. Applied Catalysis B Environmental An International Journal Devoted to Catalytic Science & Its Applications,2013 (136-137):193-201.
- [12] Onda A,Ochi T,Yanagisawa K.Selective hydrolysis of cellulose into glucose over solid acid catalysts [J]. Green Chemistry,2008,10(10):1033-1037.
- [13] Takagaki A,Tagusagawa C,Domen K.Glucose production from saccharides using layered transition metal oxide and exfoliated nanosheets as a water-tolerant solid acid catalyst [J]. Chemical Communications,2008,(42):5363-5365.
- [14] Dhepe P L,Sahu R A.solid-acid-based process for the conversion of hemicellulose [J].Green Chemistry,2010,12(12):2153-2156.
- [15] Geboers J, Van de Vyver S, et al.Efficient hydrolytic hydrogenation of cellulose in the presence of Ru-loaded zeolites and trace amounts of mineral acid [J]. Chemical Communications Royal Society of Chemistry,2011,47(19):5590-5592.
- [16] Tian J,Wang J,Zhao S, et al.Hydrolysis of cellulose by the heteropoly acid $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ [J].Cellulose,2010,17(3):587-594.
- [17] Palkovits R,Tajvidi K,Ruppert A M, et al.Heteropoly acids as efficient acid catalysts in the one-step conversion of cellulose to sugar alcohols [J].Chemical Communications,2010,47(1):576-578.
- [18] Toda M,Takagaki A,Okamura M, et al.Green chemistry: biodiesel made with sugar catalyst [J].Nature,2005,438(7065):178.
- [19] Jiang Y J,Li X T,Cao Q, et al.Acid functionalized, highly dispersed carbonaceous spheres: An effective solid acid for hydrolysis of polysaccharides [J].Journal of Nanoparticle Research,2011,13(2):463-469.
- [20] Wang F,Chen Z,Chen H, et al.Interplay of Lewis and Brønsted acid sites in Zr-based metal-organic frameworks for efficient esterification of biomass-derived levulinic acid [J].ACS Applied Materials & Interfaces,2019,11(35):32090-32096.
- [21] Jiang Y J,Li X T,Wang X C, et al.Effective saccharification of lignocellulosic biomass over hydrolysis residue derived solid acid under microwave irradiation [J].Green Chemistry,2012,14(8):2162-2167.
- [22] 王华瑜,张长斌,贺泓,等.磁性碳基磺酸化固体酸催化剂的制备及其催化水解纤维素 [J].物理化学学报,2010,26(7):1873-1878. ■
- [23] ethane dehydrogenation over a sol-gel synthesized Ni/ZrO₂-MgO nanocatalyst: Effects of MgO, ZrO₂, and NiO on the catalytic performance [J]. Particulate Science and Technology, 2018, 36(8): 1017-1028.
- [20] 任国庆,周童,李志倩,等.CaO/ZrO₂ 固体碱催化水解 CFC-12 的研究 [J].分子催化,2019,33(3):253-262.
- [21] 杨靖,李淋钰,李波,等.ZrO₂ 溶胶的稳定性及溶胶-凝胶材料转变的物相-化学结构分析 [J].膜科学与技术,2018,38(4):23-26,42.
- [22] Ciesielczyk F, Szczekocka W, Sivińska-Stefańska K, et al. Evaluation of the photocatalytic ability of a sol-gel-derived MgO-ZrO₂ oxide material [J]. Open Chemistry, 2017, 15(1): 7-18.
- [23] Sidhu G K, Kaushik A K, Rana S, et al. Photoluminescence quenching of Zirconia nanoparticle by surface modification [J]. Applied Surface Science, 2015, 334(15): 216-221. ■

(上接第 121 页)

- [15] An Z Y,Zhuo Y Q,Xu C, et al. Influence of the TiO₂ crystalline phase of MnO_x/TiO₂ catalysts for NO oxidation [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2014, 35(1): 120-126.
- [16] Berar A, Murean-pop M, Barbu-tudoran L, et al. High-temperature solid-state synthesis of Mg-doped ZrO₂: Structural, optical and morphological characterization [J]. Chemicals & Chemistry, 2020, 65(2): 221-232.
- [17] Gerald K. X-Ray diffraction powder pattern of metastable cubic ZrO₂ [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1971, 54(10): 531.
- [18] 谭小芳,李志倩,任国庆,等.固体碱 MgO/ZrO₂ 催化水解二氟一氯甲烷和二氟二氯甲烷 [J]. 云南大学学报(自然科学版), 2021, 43(6): 1192-1201.
- [19] Parastoo D K N, Mohammad H, Farhad R. CO₂/O₂-enhanced