

文章编号: 1005-0523(2015)03-0108-06

稀土固体超强酸  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  催化合成柠檬酸三丁酯

刘建平, 吴丽丽, 张俊俊, 徐培飞

(华东交通大学化学化工系, 江西 南昌 330013)

**摘要:**以柠檬酸和正丁醇为原料,在稀土超强酸  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  的催化下合成柠檬酸三丁酯。通过XRD和红外光谱确定了稀土元素La的掺量对催化剂结构的影响,用正交优化实验优化了催化剂用量、醇酸摩尔比、反应时间等对酯化率的影响。实验结果表明:La掺量为  $0.07 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  所得催化剂性能最佳,柠檬酸三丁酯最优催化合成条件为反应温度  $175^\circ\text{C}$ ,醇酸摩尔比 4.0:1,催化剂用量为柠檬酸质量的 2.0%,反应时间 180 min,酯化率可达 98.27%。催化剂可循环使用 5 次而不会明显降低活性。经折光率、红外光谱、核磁共振氢谱和碳谱测定,所合成产物为柠檬酸三丁酯。

**关键词:**柠檬酸三丁酯;稀土固体超强酸;  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ ; 酯化率

**中图分类号:** TQ225.2; TQ414

**文献标志码:** A

柠檬酸三丁酯(TBC)是一种在PVC及其共聚产品中大量使用的增塑剂,具有相溶性好、增塑效率高、无毒、不易挥发等优点。可用于食品包装材料、医疗卫生用品及家用产品等领域<sup>[1-4]</sup>。TBC的传统合成方法是以浓硫酸作催化剂,柠檬酸与正丁醇为原料合成的。此法的催化剂不仅会严重腐蚀设备,回收再利用也困难,产生的废酸会污染环境<sup>[5]</sup>。近些年来,研究人员将分子筛<sup>[6]</sup>、杂多酸<sup>[7]</sup>、固体酸<sup>[8]</sup>甚至离子液体<sup>[9]</sup>等新型催化剂不断用于TBC的合成中,取得了较好的产率。其中以  $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_2\text{O}_3$  为代表的固体超强酸催化剂具有回收容易、不腐蚀设备、对环境友好等优点,更具有开发前景<sup>[10-13]</sup>。如,于兵川<sup>[14]</sup>、乔艳辉<sup>[15]</sup>等分别报道以  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  和  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SnO}_2\text{-SiO}_2$  为催化剂合成TBC,取得了很好的催化效果。研究表明,添加稀土氧化物可以提高催化剂的催化性能,黄建团<sup>[16]</sup>发现稀土  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  的引入提高了  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$  的催化活性。杨春华发现Nd含量对固体酸催化剂  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  催化活性有明显影响<sup>[17]</sup>。得益于添加稀土氧化物的思路,实验探索了  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  为浸渍液,制备出稀土固体超强酸催化剂  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ ,分析不同La掺量下的催化剂结构。以柠檬酸和正丁醇反应制备柠檬酸三丁酯为探针反应,通过正交实验分析此催化反应的最佳催化条件,在此基础上进一步讨论催化剂的稳定性和重复使用性能,对于扩大TBC催化剂的选择性具有理论与实践意义。

## 1 实验

### 1.1 实验试剂与仪器

一水柠檬酸、正丁醇、乙酸酐、五水硝酸锆、氨水、过硫酸铵、氧化镧均为国产分析纯。

Spectrum One型红外光谱仪(美国PE公司),AV 400 MHz核磁共振仪(德国Bruker公司),国产WAY-2WJ型阿贝折射仪。

### 1.2 稀土固体超强酸催化剂的制备与表征

将  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  溶于去离子水中,配成  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$  溶液,缓慢滴加 28% 的氨水至 pH 值为 9~10 时停止。沉淀物在室温静置冷却 24 h 后抽滤,用去离子水洗涤至中性,在  $110^\circ\text{C}$  干燥 24 h,研磨至

收稿日期: 2015-01-15

作者简介: 刘建平(1976—),男,副教授,博士,研究方向为精细与专用化学品研究。

100目以下的粉体。将 $\text{La}_2\text{O}_3$ 用浓 $\text{HNO}_3$ 溶解,与 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 配成溶液。加入 $\text{ZrO}_2$ 粉末,浸渍24 h后抽滤。在 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干,于 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 马弗炉中焙烧4 h,制得 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 稀土固体超强酸催化剂。

采用XRD衍射仪对稀土超强酸催化剂进行结构分析, $\text{Cu}, \text{K}\alpha$ 辐射源管电压40 kV,管电流40 mA,扫描速度 $3\text{ }^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ ,扫描范围为 $20^\circ\sim 80^\circ$ ;采用KBr压片法测定催化剂的红外光谱:扫描次数10次,分辨率 $4\text{ cm}^{-1}$ 。

### 1.3 TBC的合成与表征

按比例将柠檬酸、正丁醇、催化剂加入到带有温度计,搅拌器的三口烧瓶中,装上分水器,加热回流。当体系开始回流视为反应开始,每隔30 min取样,按GB1668-95测酸值,当体系酸值基本无变化并且分水器中水不再增加时,停止反应。冷却、过滤、抽滤回收催化剂,最后减压蒸馏得精制的柠檬酸三丁酯,必要时用活性炭进行脱色。记录总出水量和酸值,按文献[18]计算酯化率。

实验先以醇酸摩尔比4:1、反应时间180 min和催化剂用量2%为单因素实验的中心点,分别讨论催化剂用量、醇酸摩尔比以及反应时间对TBC酯化率的影响。然后通过正交实验法确定最优酯化反应条件。

折光率的测定:通循环冷凝水,控制温度在 $20\text{ }^\circ\text{C}$ ,测6次,取算术平均。

FT-IR光谱测定:用溴化钾液膜法。扫描次数10次,分辨率 $4\text{ cm}^{-1}$ 。

$^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 测定:以 $\text{CDCl}_3$ 为溶剂,TMS作内标。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{La}^{3+}$ 浓度对催化剂结构的影响

为明确稀土元素La在改进催化剂性能方面的作用,实验测定了含不同La掺量的固体超强酸的XRD和红外光谱,结果如图1和图2所示。

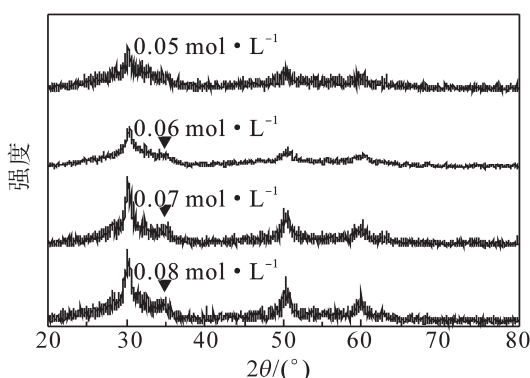


图1 不同 $\text{La}^{3+}$ 浸渍液浓度时 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 的XRD衍射图

Fig.1 XRD patterns of catalysts using different concentration of  $\text{La}_2\text{O}_3$

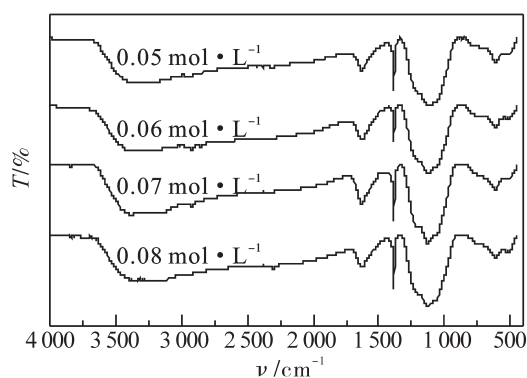


图2 不同 $\text{La}^{3+}$ 浓度时 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 的红外谱图

Fig.2 FT-IR spectrum of catalysts using different concentration of  $\text{La}_2\text{O}_3$

从图1可以看出,随着 $\text{La}^{3+}$ 浓度上升,衍射峰强度变化明显。这是因为 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZrO}_2$ 表面负载的 $\text{La}^{3+}$ 会改变催化剂表面原子的化学状态,增强金属离子吸电子能力,使催化剂表面Lewis酸中心密度增加。 $n(\text{La}^{3+}) = 0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,四方相 $\text{ZrO}_2$ 不明显,几乎没有四方晶相 $\text{La}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ 的生成。当 $\text{La}^{3+}$ 浓度由 $0.06\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 上升到 $0.08\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,出现四方晶相 $\text{La}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ ,衍射峰逐渐清晰并增强,半高度逐渐变窄,峰型变得尖锐。结合图2可以看出当 $\text{La}^{3+}$ 浓度为 $0.07\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,催化剂在 $1220\text{ cm}^{-1}$ 和 $1130\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰最强。 $\text{La}^{3+}$ 起着助催化作用,它可以使 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZrO}_2$ 酸性增加,而本身却无活性,用量过大反而会减少单位表面上 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 的数目,使酸中心减少,酸强度减弱,活性也会下降。因此,La掺量为 $0.07\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 较为适宜。

### 2.2 正交实验优化TBC的合成条件

为确定最佳实验条件,采用 $\text{L}_9(3^3)$ 正交试验,各因素水平的选取及正交结果见表1和表2。

表1 正交实验因素及水平表

Tab.1 Levels and factors of orthogonal experiments

| <i>A</i>   | <i>B</i>     | <i>C</i>   |
|------------|--------------|------------|
| 催化剂用量/%    | 醇酸摩尔比        | 反应时间/min   |
| $A_1(1.8)$ | $B_1(3.9:1)$ | $C_1(165)$ |
| $A_2(2)$   | $B_2(4.0:1)$ | $C_2(180)$ |
| $A_3(2.2)$ | $B_3(4.1:1)$ | $C_3(195)$ |

通过表2中的数据处理及极差分析,可知各因素对酯化率影响的大小顺序为 $B>A>C$ ,即醇酸摩尔比对酯化率的影响最明显,反应时间影响最小。这是因为正丁醇不仅是反应物又是带水剂,反应在一定的沸程下进行。其用量增加,提高了反应物浓度,同时还可以与生成物之一的水形成共沸物从而将水带出反应体系,使反应向正反应方向移动,提高了酯化率。综合其它因素确定了最优的酯化反应条件是 $A_2B_2C_2$ ,即催化剂用量2%、醇酸摩尔比4:1、反应时间180 min。

表2 正交实验结果及极差分析

Tab.2 Results and range analysis of orthogonal experiments

| 序号  | <i>A</i> | <i>B</i> | <i>C</i> | 酯化率/% |
|-----|----------|----------|----------|-------|
| 1   | $A_1$    | $B_1$    | $C_1$    | 93.34 |
| 2   | $A_1$    | $B_2$    | $C_2$    | 97.52 |
| 3   | $A_1$    | $B_3$    | $C_3$    | 93.28 |
| 4   | $A_2$    | $B_1$    | $C_2$    | 97.07 |
| 5   | $A_2$    | $B_2$    | $C_3$    | 97.78 |
| 6   | $A_2$    | $B_3$    | $C_1$    | 95.31 |
| 7   | $A_3$    | $B_1$    | $C_3$    | 93.76 |
| 8   | $A_3$    | $B_2$    | $C_1$    | 95.23 |
| 9   | $A_3$    | $B_3$    | $C_2$    | 94.76 |
| I   | 95.047   | 95.057   | 94.960   |       |
| II  | 96.720   | 96.843   | 96.450   |       |
| III | 94.583   | 94.450   | 94.940   |       |
| R   | 2.137    | 2.393    | 1.510    |       |

### 2.3 催化剂稳定性和循环使用性能

在上述最优条件下,重复6次平行实验,其酯化率分别为98.25%,98.27%,98.19%,98.23%,98.24%和98.27%。可以看出,酯化率基本不变,说明该催化剂具有很好的催化稳定性。

仍是在上述最优反应条件下,将每次反应结束后的催化剂过滤,用去离子水洗涤、干燥后直接用于下一批次的酯化反应,损失量由新制催化剂直接补充。如此循环7次,分别测定每次反应的酯化率,得图3所示的结果。

从图3看出,催化剂连续使用5次,酯化率仍保持在95%以上,这表明催化剂具有较好的稳定性,可以重复循环使用。只是在连续使用第6次时,酯化率才降到94%以下。催化剂活性降低是因为多次反应后

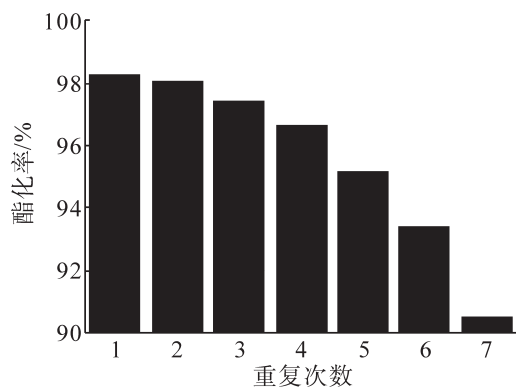


图3 催化剂的循环使用性能

Fig. 3 The reuse performance of the catalyst

的催化剂表面活性中心逐渐被杂质所覆盖,导致其数目减少。

## 2.4 TBC产品物性与谱图

### 2.4.1 折光率测定结果

所合成的TBC为浅黄色油状透明液体,其折光率 $n_D^{20}=1.444$ ,与文献值参考值 $n_D^{20}=1.44\sim 1.45$ 较好相符。

### 2.4.2 FT-IR检测结果

TBC的红外光谱见图4。 $3\,496\text{ cm}^{-1}$ 为羟基的伸缩振动; $2\,960, 2\,875, 1\,384\text{ cm}^{-1}$ 分别为甲基、亚甲基的不对称C-H伸缩振动和对称变形振动; $1\,740.54\text{ cm}^{-1}$ 为酯羰基的特征吸收峰; $1\,191.30, 1\,062.36\text{ cm}^{-1}$ 为酯的C-O-C的伸缩振动; $1\,118.82\text{ cm}^{-1}$ 为叔醇的C-O键伸缩振动,这些峰的位置与强度与TBC的标准谱图相符,可定性说明所合成产物即为柠檬酸三丁酯。

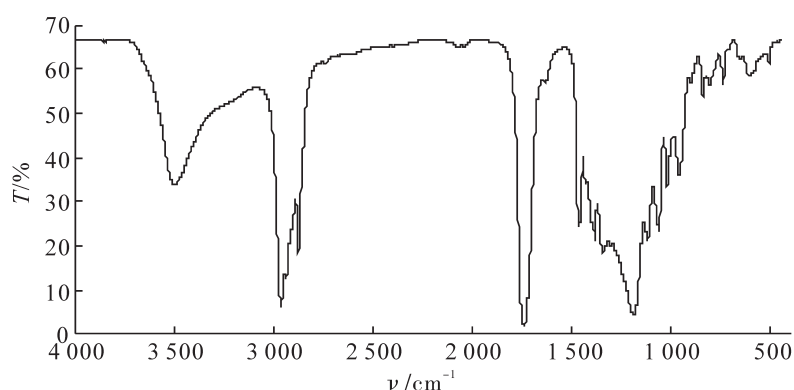


图4 柠檬酸三丁酯的红外光谱图

Fig.4 The FT-IR spectrum of TBC

### 2.4.3 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 检测结果

精制后TBC的 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 检测结果见图5。 $^1\text{H-NMR}$ 分析如下:化学位移 $\delta 4.194(\text{A}), 4.161(\text{B}), 4.177(\text{C}), 2.840(\text{D}), 2.781(\text{E}), 1.2\sim 1.7(\text{F}), 0.8\sim 0.9(\text{G})$ 。 $^{13}\text{C-NMR}$ 分析如下:化学位移 $\delta 173.47(1), 169.87(2), 73.17(3), 66.17(4), 64.86(5), 43.29(6), 30.47(7), 30.36(8), 19.02(9), 13.62(10)$ 。进一步表明所得产品为柠檬酸三丁酯。

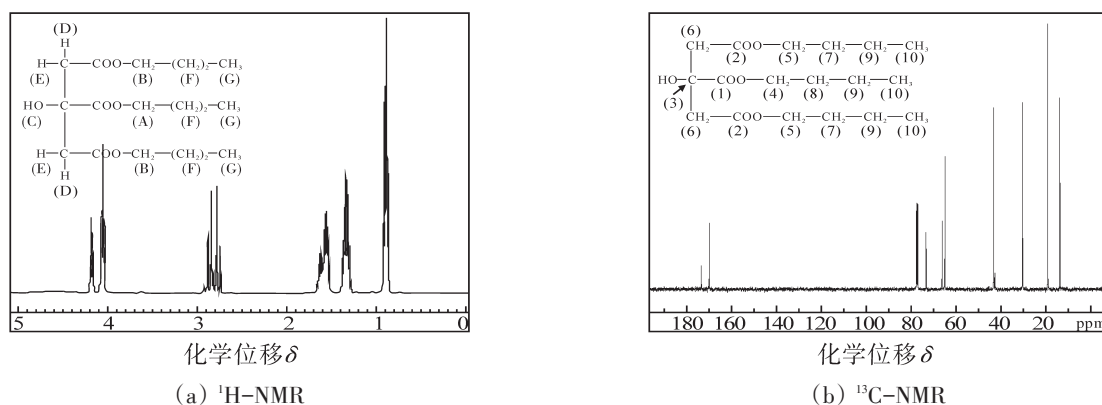


图5 柠檬酸三丁酯的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图(a)和 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图(b)

Fig.5  $^1\text{H-NMR}$  (a) and  $^{13}\text{C-NMR}$  (b) spectrum of TBC

## 3 结论

稀土固体超强酸 $S_2O_8^{2-}/ZrO_2-La_2O_3$ 可高活性地催化柠檬酸和正丁醇的酯化反应,酯化率可达98.27%,

产品各项指标均符合要求。此催化剂稳定性好,可重复使用5次而不明显降低催化活性。该研究为柠檬酸三丁酯的绿色生产提供新的实验基础。

### 参考文献:

- [1] FANKHAUSER NOTI A, GROB K. Migration of plasticizers from PVC gaskets of lids for glass jars into oily foods: a mount of gas-ket material in food contact, proportion of plasticizer migration into food and compliance testing by simulation[J].Trends in Food Science and Technology, 2006,17(3):105-112.
- [2] NADIA LJUNGBERG, BENGT WESSLEN. Tributyl citrate oligomers as plasticizers for poly(lacticacid): thermo-mechanical film properties and aging[J].Polymer, 2003,44(25):7679-7688.
- [3] LIN SHANYANG, CHEN KOSHAO, LIANG RUNCHU. Organic esters of plasticizer affecting the water absorption, adhesive property, glass transition temperature and plasticizer permanence of Eudragit acrylic films[J]. Journal of Controlled Release, 2000, 68(3):343-350.
- [4] 张丽.柠檬酸酯类增塑剂的市场现状及前景[J]. 塑料助剂, 2008(1):10-11,21.
- [5] 梅允福, 李刚.快速发展无毒柠檬酸三丁酯的生产和应用[J]. 塑料工业, 2006,34(4):5-7.
- [6] 何锡凤, 赵冰. 钨掺杂介孔分子筛 MCM-41 催化合成柠檬酸三丁酯[J]. 化工时刊, 2012,26(1):1-3.
- [7] 李洪超, 齐平, 张启俭. 磷钨杂多酸催化合成柠檬酸三丁酯[J]. 辽宁化工, 2012,41(2):112-114.
- [8] XU J, JIANG J, WEI L V, et al. Synthesis of tributyl citrate using solid acid as a catalyst[J]. Chemical Engineering Communications. 2011,198(4):474-482.
- [9] XU JUNMING, JIANG JIANCHUN, ZUO ZHIYUE, et al. Synthesis of tributyl citrate using acid ionic liquid as catalyst[J].Process Safety and Environmental Protection, 2010,88(1):28-30.
- [10] 郭锡坤, 孙长勇, 林绮纯. 固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$  在柠檬酸与正丁醇酯化反应中的催化性能研究[J]. 分子催化, 2002,16(1): 65-68.
- [11] 林谦, 翁启池. 复合固体超强酸催化合成柠檬酸三辛酯的研究[J]. 应用化工, 2009,38(8):1142-1145.
- [12] 张萍, 许保恩, 魏青, 等. 用  $\text{SiO}_2$  负载纳米级  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$  固体超强酸催化合成柠檬酸三正丁酯[J]. 化学试剂, 2008,30(2):132-134.
- [13] 吴燕妮, 郭海福, 朱正峰. 催化剂  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2\text{-CeO}_2$  催化合成柠檬酸三丁酯的研究[J]. 肇庆学院学报, 2008,29(2):43-45.
- [14] 于兵川, 吴洪特. 复合固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  催化合成柠檬酸三丁酯[J]. 化学与生物工程, 2010,27(11):10-12.
- [15] 乔艳辉, 滕俊江, 张庆, 等. 固体超强酸  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SnO}_2\text{-SiO}_2$  催化合成增塑剂柠檬酸三丁酯[J]. 化学试剂, 2010,32(11):1027-1029.
- [16] 黄建团, 郭海福, 闫鹏, 等. 共沸除氯工艺制备稀土固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$  及其表征[J]. 化学研究与应用, 2013,25(2): 146-151.
- [17] 杨春华, 陈刚. 稀土钨改性的三元固体酸制备及催化合成乙酸异戊酯的应用研究[J]. 东北电力大学学报, 2014,34(5):83-86.
- [18] 冯喜兰, 田孟超, 赵旭娜, 等. 固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZnO-TiO}_2$  催化合成柠檬酸三丁酯[J]. 化学研究与应用, 2011,23(2):213-216.



## Synthesis of Tributyl Citrate Catalyzed by Rare Earth Solid Superacid $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$

Liu Jianping, Wu Lili, Zhang Junjun, Xu Peifei

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

**Abstract:** Tributyl citrate(TBC) was synthesized by reaction of citric acid with n-butanol using rare earth solid superacid  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  as the catalyst. Effects of La content on the catalyst structures were determined by using XRD and FT-IR. Effects of catalyst dosage, molar ratio of n-butanol to citric acid, reaction time on the esterification rates were explored by orthogonal experiment. Results show that the catalyst can present the best behavior under concentration of the La content of  $0.07 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . The optimum synthesis condition of TBC adds 4 times of n-butanol to citric acid, under the condition of temperature  $175^\circ\text{C}$  for 180 min using 2.0 wt% catalyst, with the yield of ester reaching 98.27%. The catalyst can be reused for 5 times without significant decline in its behavior. The structure of the product was qualitatively analyzed by refractive index, FT-IR,  $^1\text{H-NMR}$ , and  $^{13}\text{C-NMR}$ .

**Key words:** tributyl citrate; rare earth solid superacid;  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ ; esterification rate

(责任编辑 刘棉玲)

(上接第15页)

- [11] 邹国辉,敬忠良,胡洪涛.基于优化组合重采样的粒子滤波算法[J].上海交通大学学报,2006,40(7):1135-1139.
- [12] 王龙,夏厚培.改进粒子滤波算法及其在目标跟踪中的应用[J].信息技术,2013(2):121-123.
- [13] 孔博,修建娟,修建华.基于 Singer模型的机动目标无源定位跟踪方法研究[J].电光与控制,2011(5):14-18.

## Maglev Train Position Detection Based on Information Fusion of Particle Filter Algorithm

Xiong Chunhong, Li Xiaolong, Han Jingru

(Institute of Railway and Urban Rail Transit, Tongji University, Shanghai 201804, China)

**Abstract:** In order to improve the operation safety and efficiency of the maglev train, multi-sensor information fusion technology is adopted in low-speed maglev trains speed positioning. The relative positioning is realized by the radar and cross induction coil, and the absolute positioning is conducted by the balise. Particle filter algorithm is used to analyze the low-speed maglev train speed positioning accuracy and reliability, and MATLAB simulation is then adopted to verify the results. It maintains that the fusion structure and fusion algorithm effectively improve the positioning accuracy of the train by exploring the error effect caused by random noise.

**Key words:** information fusion; speed and position detection; particle filter; balise

(责任编辑 姜红贵)