

新一代环保型增塑剂柠檬酸三丁酯绿色合成进展

徐永强¹, 高强^{1,2}, 王海燕³, 商红岩¹, 刘晨光¹

1. 中国石油大学(华东)重质油国家重点实验室, CNPC 催化重点实验室, 青岛 266555

2. 青海师范大学化学化工学院, 西宁 810008

3. 中国石油大学(华东)计算机与通信学院, 青岛 266555

摘要 柠檬酸三丁酯是一种无毒、绿色环保型的增塑剂, 是替代目前广泛使用的有毒增塑剂的新一代环保型增塑剂之一。概述了柠檬酸三丁酯的主要性质及主要合成方法, 对可用于制备柠檬酸三丁酯的固体酸催化剂进行了分类, 总结了其在酯化反应中的应用。分析认为, 有机固体酸催化剂是制备柠檬酸三丁酯的合适催化剂。

关键词 柠檬酸三丁酯; 增塑剂; 催化剂

增塑剂, 或称塑化剂、可塑剂, 是一种可以增加材料的柔软性或使材料液化的添加剂, 其作用原理主要是降低聚合物分子间的范德华力, 从而增加聚合物的可塑性, 使聚合物的硬度、软化温度下降。增塑剂的种类很多, 目前, 应用较为广泛的当以邻苯二甲酸酯为主, 占商品增塑剂市场的 88%。其中, 具代表性的是邻苯二甲酸二辛脂(DOP), 因其能够改善产品性能且价格低廉, 广泛应用于医药制品助剂、食品包装材料、儿童玩具等领域。但通过近年来的深入调查研究, 发现邻苯二甲酸酯类增塑剂可诱发致癌, 国外对其使用已严格控制, 对此中国也做出了相关规定, 使得 DOP 的市场份额大大降低。与此同时, 开发和研制高效、无害的环保增塑剂引起了人们的广泛关注, 成为塑胶制品行业发展的关键环节^[1-4]。

柠檬酸三丁酯(tributyl citrate, TBC)作为新一代环保型增塑剂之一, 已被世界各国所瞩目。美国食品和药品管理局(FDA)已批准将其用于医疗器具、食品包装材料、儿童玩具和个人卫生用品等方面^[5]。TBC 是一种生物可降解增塑剂, 具有相容性好, 挥发性小, 增塑效率高等优点。另外, 还具有优良的耐寒性、耐光性、耐水性和抗霉性^[6,7]。TBC 应用十分广泛, 在食品、药物及仪器包装方面, 由于 TBC 具有同聚氯乙烯(PVC)相容性好和增塑效率高的优点, 采用 TBC 增塑的 PVC 薄膜具有很好的透气性和透水性, 可使肉类保鲜, 延长蔬菜保鲜期; 在医药行业, 将 TBC 作为载体加入到药物中, 可使药剂外表面弹性强, 不易破碎, 而且它的存在可使药物在一定时间内按照一定的速率在体内缓慢释放, 保持药物在血液中的有效浓度, 达到有效治疗的目的;

收稿日期: 2019-05-20; 修回日期: 2019-06-10

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(21376267)

作者简介: 徐永强, 副教授, 研究方向为有机合成、固体有机酸催化剂、石油馏分加氢脱硫催化剂, 电子信箱: xuyq@upc.edu.cn

引用格式: 徐永强, 高强, 王海燕, 等. 新一代环保型增塑剂柠檬酸三丁酯绿色合成进展[J]. 科技导报, 2019, 37(12): 79-85; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2019.12.014

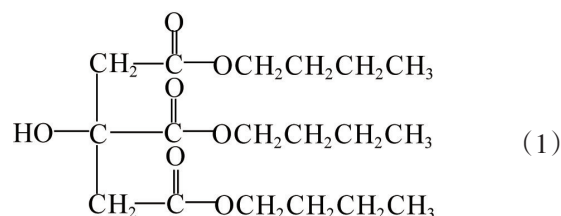
在生物降解方面,在降解高分子材料中加入适当的TBC可使聚合物由刚性链变为柔性链,并且赋予其可加工性。另外,TBC还可作为生产另一种环保增塑剂乙酰柠檬酸三丁酯(ATBC)的原料^[8-10]。TBC和邻苯二甲酸二辛酯的合成都是由酸和醇在催化剂的作用下发生酯化反应而得到,传统的酯化反应一般都采用浓硫酸作为催化剂^[11],其可与反应物充分接触,且催化活性高,成本也较低廉;但浓硫酸做催化剂存在很多缺点,如从产物中分离困难,副反应多,腐蚀设备和环境污染等^[12]。为此,研究开发新型的环境友好型催化剂成为人们关注的焦点。与液体酸催化剂相比,固体酸催化剂有其突出的优点^[13-14]:(1)反应后易与产物分离;(2)易再生,重复利用性好;(3)易实现连续化生产;(4)对设备无腐蚀;(5)易于储存和处理;(6)绿色无污染。基于以上优点,人们不断开发出新的固体酸催化剂和催化工艺以满足实验室和工业的需求,固体酸催化剂也得到了广泛的应用。

与此同时,固体酸催化剂也存在一些不足之处:(1)固体酸的催化活性不及硫酸等液体酸催化剂;(2)固体酸的热稳定性较差,反应过程中易失活,使得催化寿命减短^[15];(3)对于某些特定反应,固体酸因其酸强度不一而无法满足不同需求^[16];(4)价格较高。例如,在强酸性阳离子交换树脂的使用过程中就遇到了上述的问题,一方面其催化活性不够高;另一方面是其耐热稳定性,使用温度限制在120℃以下^[17],高于此温度时催化剂容易塌陷,并且易失去起催化作用的磺酸基团,从而造成催化剂失活^[18]。这些不足使得固体酸催化剂在应用上受到了限制。为了充分利用固体酸无可比拟的优势,就要研制新方法、新路线,克服固体酸的缺点和不足,对其进行改进,以扩大其工业应用。

1 TBC合成进展

1.1 TBC的性质

柠檬酸三丁酯,常见的中文别名有:柠檬酸三正丁基酯、柠檬酸三正丁酯、2-羟基丙酸羧酸三丁酯、2-羟基丙三羧酸三丁酯、2-羟基-1,2,3-丙三羧酸三丁基酯等。物质识别号码(chemical abstracts service, CAS)为77-94-1,分子式为C₁₈H₃₂O₇,分子量为360.45,结构式为



主要性质^[19]:无色或淡黄色油状液体,不溶于水,密度1.042 g·mL⁻¹,熔点-20℃,沸点225℃,挥发性小,可与丙酮、CCl₄、醇及其溶剂相混溶,无毒无味,与乙烯基树脂、醋酸纤维素、乙基纤维素、苜基纤维素等相容性好,为增塑效能较好的增塑剂;其毒理学数据为大鼠经口半数致死量(LD₅₀) > 30 mL/kg,猫经口LD₅₀ > 50 mL/kg,使用含5%TBC的饲料喂养大鼠6周,对其生长无影响。且TBC在动物体内无法溶解而被排出体外,对人体安全不会产生影响。

1.2 TBC合成进展

TBC作为一种新型“绿色”的环保增塑剂,具有相容性好,增塑效率高、挥发性小、耐寒、耐光、耐水等优良特性^[6],将其加入到聚氯乙烯(PVC)中后,增塑效果与邻苯二甲酸二辛酯(DOP)和邻苯二甲酸二丁酯(DBP)等增塑剂相当。基于无毒、抗霉的特点,TBC已被推荐用于医疗卫生制品和食品包装塑料制品中。国外对于TBC生产已有30多年的历史,起初因生产成本低,加上DOP等的出现,使其没有得到发展。近年来,由于DOP存在毒性,以及TBC生物降解性优良的特点,TBC生产又得到了恢复和发展,研究报道也更加深入。如美国的Mobay公司、Pettibone公司先后开始对柠檬酸酯类增塑剂产品进行生产,从事柠檬酸酯生产多年的Pifser和morflex公司也在柠檬酸酯类新产品的开发研究方面做出不断的努力;中国在TBC的研究方面起步较晚,大部分处于实验室研究阶段,工业化研究机构主要有中国石化集团金陵石化公司研究院、湖南衡阳化工研究所及山东齐鲁石化公司等。合成研究报道大多针对不同的催化剂而展开^[20]。

传统的TBC生产工艺是以柠檬酸与正丁醇为原料,以浓硫酸为催化剂催化合成,该法所得TBC纯度不高,副反应多,且对设备腐蚀严重。鉴于浓硫酸催化酯化的各种弊端,开发新型催化剂,使得工艺简单、减少污染成为TBC合成技术的焦点。随着人们对研究工作的深入开展,发现多种催化剂对酯化反应具有良好的

催化活性^[21-23],大致可分为以下4种:(1)有机酸,如氨基磺酸、对甲苯磺酸等;(2)无机酸及酸式盐,包括硫酸、硫酸氢钠等;(3)固体酸,如分子筛、固体超强酸等;(4)其他催化剂,如离子液体等。

魏亚魁等^[24]对无毒增塑剂TBC的性能、用途、合成原理和生产工艺流程进行了大致的介绍,并对近年来国内外催化合成TBC的研究进行了综述。合成过程中用到的催化剂包括浓硫酸、有机酸、固体超强酸、路易斯酸、杂多酸、离子液体等。通过比较分析得出,新型固体酸催化剂的开发研究将会促进TBC的合成研究和工业化进程,并对其发展前景进行了展望。

吴英华^[25]采用硫酸氢钠作催化剂用于合成TBC,最佳反应工艺条件为:以原料柠檬酸的量0.1 mol为基准,醇酸物质的量比4.1:1,催化剂加入量3.5 g,反应时间2 h,酯化率可达96.7%,证明硫酸氢钠是一种优良的催化剂,但其重复实用性不佳,使用两次后,TBC收率仅65.79%。

Xu等^[26]用酸功能离子液体做催化剂合成了TBC,在最佳反应条件下,柠檬酸转化率高达97%,并且经过简单分离后催化剂重复使用13次,柠檬酸的转化率不低于93%,显示出很好的催化活性和重复使用性;雍靛等^[27]也制备了多种离子液体应用于催化合成TBC的酯化反应中,通过对催化剂活性及稳定性进行考察,筛选出了两种酸功能化离子液体 $[\text{HSO}_3\text{-pmim}][\text{HSO}_4]$ 与 $[\text{HSO}_3\text{-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3][\text{HSO}_4]$,在最佳工艺条件下,柠檬酸的酯化率分别达到99.0%和98.7%。

周华锋等^[28]以硅酸钠作为硅源,选取十六烷基三甲基溴化铵为模板剂,采用溶胶-凝胶法合成了负载型硅钨酸/二氧化硅(STA/SiO₂)催化剂用于合成TBC,初次使用活性不高,反应300 min柠檬酸转化率达89.09%,但经重复使用6次,柠檬酸转化率仍可达到86.86%,催化剂重复使用性良好,说明该催化剂活性组分与载体的结合比较牢固,稳定性较好。张圆圆等^[29]采用3种含不同中心杂原子、氢离子数目的Keggin型杂多酸催化合成TBC,获得了合成TBC的最佳工艺条件。周喜等^[30]采用磷钨酸铵铝复合盐催化合成TBC,催化剂I重复使用2次,催化活性没有明显下降。

王少鹏^[31]以SBA-15分子筛为载体,采用多种方法,如水热分散法、浸渍法、原位合成法和添加扩孔剂原位合成法等,对负载型杂多酸催化剂进行了一系列的制备,并用于TBC的合成反应,催化剂的催化活性高,合

成TBC效果好,使用寿命长;同时该杂多酸催化剂还具有在均相催化反应中容易回收的特点。

Zheng等^[32]合成了介孔分子筛SO₄²⁻/Zr-MCM-41催化剂,并将其应用于合成TBC,催化剂显示出较高的催化活性。在合成反应最佳条件下,柠檬酸转化率高达95%;经过简单的产物分离,催化剂重复使用3次后,柠檬酸转化率不低于92%。

程骞等^[33]采用对甲苯磺酸为催化剂合成TBC,确定了最佳反应条件为:醇酸物质的量比5:1,反应时间为4 h,加热温度为140℃,催化剂加入量为柠檬酸质量的2%。反应完成后产物先经中和碱洗后再减压脱醇,合成的TBC外观色泽符合质量要求,酯化率高达98.9%。

Liao等^[34]采用生物质废弃胶原纤维为原料制成新型固体酸催化剂也用于合成TBC,并取得了中国国家自然科学基金委员会的认可。在最佳反应条件下,柠檬酸转化率高达96.5%,经过简单的产物分离后催化剂重复使用4次,转化率仍不低于92%。

陈平等^[35]利用一种大孔耐温强酸性阳离子交换树脂为催化剂应用于催化合成TBC反应。优化反应条件为:醇酸物质的量比5:1,反应温度150℃,反应时间4 h,催化剂加入量为柠檬酸质量的12%,产品的收率达90%以上,通过红外光谱分析及折光率对合成产物做了定性分析。并与常用酸性阳离子交换树脂进行对比实验,表现出较高的催化活性。

从以上的文献分析可以看出,绿色环保型增塑剂TBC的合成关键还是在于寻找一种高效的、可重复利用的、环境友好的固体酸催化剂,因此,分析总结目前固体酸催化剂的类型及其在酯化反应中的应用变得非常必要。

2 固体酸催化剂及其在酯化反应的应用

表1列出了目前比较常见且已有应用的9类固体酸^[33-36]。其中应用较为广泛的有固体超强酸、分子筛、强酸性阳离子交换树脂等。

2.1 固体超强酸

在化工反应过程中,尽管不同反应对酸强度的需求有所不同,但大多都遵循反应速度与所用酸的强度成正比的规律,即所说的Bronsted规则。因此,如何提高固体酸的酸强度成为催化与化工领域的研究重点之一^[37]。固体超强酸就是在这种背景下诞生的^[13]。所谓

表1 固体酸催化剂的种类
Table 1 Kinds of solid acid catalysts

| 酸种类 | 举例 |
|---------|---|
| 分子筛 | 沸石分子筛: ZSM-5 沸石, β 沸石, X 沸石, Y 沸石, 丝光沸石; 非沸石分子筛: AIPO SAPO 系列 |
| 固体超强酸 | $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$, WO_3/ZrO_2 , $\text{B}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, $\text{Mo}_2\text{O}/\text{ZrO}_2$ |
| 阳离子交换树脂 | 苯乙烯-二乙烯基苯共聚物, Nafion-H |
| 杂多酸 | $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}$ |
| 负载液体酸 | HF/硅藻土, $\text{BF}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{AC}$, $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ |
| 氧化物 | SiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, $\text{Mo}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ |
| 硫化物 | TaS, ZnS, PbS |
| 金属盐 | ZnSO_4 , BPO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, CuSO_4 |
| 天然黏土矿 | 膨润土, 海泡石, 天然陶粒 |
| 负载型有机酸 | 负载型对甲基苯磺酸 |

超强酸,是指比 100%硫酸更强的酸,其研究在过去几十年里得到了迅猛的发展,结构、机理及应用都得到了深入的研究。固体超强酸催化的反应很多^[38],包括酯化反应、异构化反应、烷基化反应、脱水反应、环化反应等。刘桂荣等^[39]综述了固体超强酸催化剂的研究进展,对其分类、制备及应用进行了较为详细的阐述,并对其研究前景进行展望,认为在长期放置和多次使用后,活性会逐渐下降,使其不能得到工业化。因此,如何延长其使用寿命成为人们研究的重点。

2.2 分子筛

人们最早发现天然沸石是在 1756 年。分子筛的发展经历了 3 个阶段:传统沸石、中孔材料和复合分子筛。多孔分子筛催化剂在石油炼制工业应用最为广泛^[40]。美国 UOP 公司在 20 世纪 60 年代合成了 Y 沸石分子筛,并成功地用于石油催化裂化制汽油过程^[41]。传统的催化裂化工艺以无定型硅酸铝为催化剂,由于 Y 沸石分子筛具有高活性、高选择性,因此而设计的新反应工艺得到了很快的发展。同样,20 世纪 70 年代美国的 Mobil 公司发明了 ZSM-5 分子筛,也引发了石油化工的一场革命。已用 ZSM-5 沸石开发的著名工艺有:润滑油脱蜡工艺(MLDW)、催化重整工艺^[42]、汽油的选择性重整^[43]和 M-重整工艺、甲苯歧化工艺(MTDP)^[44]、二甲苯异构化工艺(MVPI)、甲醇制汽油工艺(MTG)^[45]等。另外,在催化酯化反应方面,分子筛也得到了较快进展。如章月等^[46]合成出 $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ 分子筛固体酸催化剂,并将其用于醋酸和正丁醇的酯化反应,该催化剂的活性和稳定性均较好。

Parangi 等^[47]以溶胶-凝胶法合成了介孔 MCM-41 固

体酸催化剂,并将其应用于酯化反应合成了乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯和乙酸苄酯,催化剂表现出高的热稳定性和再生重复使用性,酯化产物收率高、质量好。

2.3 杂多酸

杂多酸(HPA)是指由两种或者两种以上的无机含氧酸经缩合而成的复杂多元酸的总称。杂多酸化合物是一种新型的多功能催化剂,具有很高的催化活性,它在具有酸性的同时,还具有一定的氧化还原性。另外,杂多酸具有较好的稳定性,可用于均相或非均相反应,甚至可作为相转移催化剂,其不污染环境,是一类前景广阔的绿色环保型催化剂。因此,近几十年来,因杂多酸独特的酸性,使其在有机合成和石油化工领域受到研究者们广泛的重视^[48-49]。

2.4 强酸性阳离子交换树脂

强酸性阳离子交换树脂的定义,指的是在交联结构高分子基体上带有磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)的离子交换树脂,可用 $\text{R-SO}_3\text{H}$ 表示。早在 20 世纪 60 年代,离子交换树脂就已被发现并广泛应用于工业催化反应中。起初,强酸性阳离子交换树脂是被用于水处理^[50],后来广泛应用于有机化工催化反应,包括酯化反应、醇(醚)的脱水、烯烃化合物的水合、芳烃的烷基化等^[51]。周晏旻等^[52]对大孔强酸性离子树脂的性质进行了综述,并且对其在烷基化、酯化、水合等合成催化反应上的应用进行了简要介绍。另外,在羧酸酯的合成中,强酸性阳离子树脂起着举足轻重的作用。廖安平等^[53]使用酸性阳离子交换树脂作为催化剂催化乙酸与有机一元醇酯化反应,得到了良好的催化活性,并且催化剂的重复使用性较好。在燃料添加剂方面,阳离子树脂催化剂也发挥着

重要的作用。Zhang等^[54]用酸性阳离子树脂做催化剂合成了柴油绿色添加剂聚甲氧基二甲醚,利用固定床反应考察了温度、空速等参数对反应的影响,并对其反应动力学进行了研究,得出了反应速率方程。张雷等^[55]采用强酸性阳离子树脂催化合成乙酸乙酯,获得较高的收率。

离子交换树脂的种类很多,其中以苯乙烯-二乙烯基苯共聚球体为基础的强酸性阳离子交换树脂^[56],是用途最广、用量最大的一种离子树脂,它具有丰富的孔结构,这可使大分子有机物在其中得到更好的渗透和扩散,为反应提供较大的活性接触面积。离子交换树脂催化的化学反应和传统的酸催化的反应机理一样。然而,树脂的催化活性不够高,耐热稳定性不强,据文献^[57]报道,其使用温度仅限120℃以下,高于此温度反应时易失去磺酸基团而失活,使得其在一些领域受到限制。

2.5 负载型酸催化剂

张宏^[58]和李冰等^[59]对氯磺酸磺化硅胶制备的条件进行探究,通过催化环己酮1,2-丙二醇缩酮和2-叔丁基对甲基苯酚的有机反应,考察磺酸硅胶催化剂的性能,实验结果表明这种催化剂的活性很高,重复使用性也较好,并且磺酸基团不容易流失。于领凤等^[60]使用活性炭固载磷酸催化剂,合成乙酸乙酯,获得较高产率。

负载型有机酸催化剂,试图在保有阳离子交换树脂优点的基础上,提高耐温性能和耐流失性能^[61-62]。盖帅,徐永强等^[63]通过使用 γ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧硅烷对硅胶表面改性,然后键合苯乙烯聚合物,再经浓硫酸磺化得到负载型有机磺酸催化剂。将其应用于邻苯二甲酸二丁酯的合成反应,发现其耐温性能明显优于商用阳离子交换树脂,催化活性剂稳定性很高。高强,徐永强等^[64]采用原位聚合法制备负载型聚苯乙烯磺酸催化剂。将苯乙烯及引发剂同时浸渍在载体硅胶上,加热原位聚合,磺化得到负载型聚苯乙烯磺酸催化剂,应用于邻苯二甲酸酐与正丁醇的酯化反应,催化剂制备简单,催化效果很好。

屈文等^[65]采用了价格比较便宜的一苯基三氯硅烷、氯丙基三氯硅烷两种硅烷试剂分别对硅胶进行了改性,用浓硫酸作磺化剂,在100℃下磺化2 h,制备出了两种不同的固体酸催化剂,一种为苯基磺酸型,另一种为丙基磺酸型,应用于乙酸乙酯的合成反应考察了两种催化剂的活性,最终实验表明苯基磺酸型固体酸的

稳定性要比丙基磺酸型固体酸更高。

3 结论

TBC是一种无毒,生物降解性好的绿色环保型增塑剂,它具有相容性好、增塑效率高、挥发性小、耐寒、耐光、耐水等优良特性,可替代目前广泛使用的有一定毒性的邻苯二甲酸酯类增塑剂,而用于医疗卫生制品和食品包装塑料制品中。TBC合成的关键是寻找一种高效的酸催化剂,固体酸克服了液体酸的诸多缺点,具有易分离、对设备无腐蚀、后处理简单、环境污染程度低、高选择性的特点,是今后研究的方向。有机固体酸催化剂,不仅催化选择性高、稳定性好,而且相比无机固体酸催化剂,其催化功能单纯、副反应少,是当前研究的热点和今后研究的重点方向。

参考文献(References)

- [1] 张颖, 陈浩乾. 增塑剂的研究与发展[J]. 广州化工, 2009, 37(4): 49-51.
- [2] Marcilla A, García S, García- Quesada J C. Study of the migration of PVC plasticizers[J]. Journal of Analytical & Applied Pyrolysis, 2004, 71(2): 457-463.
- [3] 陶刚, 梁诚. 国内外增塑剂市场分析与发展趋势[J]. 塑料科技, 2008(6): 78-81.
- [4] Rahman M, Brazel C S. Ionic liquids: New generation stable plasticizers for poly (vinyl chloride)[J]. Polymer Degradation & Stability, 2006, 91(12): 3371-3382.
- [5] 石万聪. 增塑剂的毒性及相关限制法规[J]. 塑料助剂, 2010(3): 43-47.
- [6] 隆金桥, 陈华妮, 黎远成, 等. 绿色增塑剂柠檬酸三丁酯的催化合成[J]. 科技通报, 2012(11): 126-129.
- [7] 李耀仓, 马红霞, 邓飞雄. 环保增塑剂柠檬酸三丁酯的合成及应用[J]. 塑料工业, 2012(10): 24-27.
- [8] 谢春和. 柠檬酸三丁酯、乙酰柠檬酸三丁酯的催化合成研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2006.
- [9] 郭康斌. 柠檬酸三丁酯、乙酰柠檬酸三丁酯的合成工艺研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2012.
- [10] 杜晓晗. 柠檬酸三丁酯和乙酰柠檬酸三丁酯的合成与应用[D]. 无锡: 江南大学, 2007.
- [11] de Oliveira A H, Costa L R D S, de Oliveira P L H, et al. Microwave-assisted preparation of a new esterification catalyst from wasted flint kaolin[J]. Fuel, 2013, 103: 626-631.
- [12] do Nascimento L A S, Angélica R S, da Costa C E F, et al. Comparative study between catalysts for esterification pre-

- pared from kaolins[J]. *Applied Clay Science*, 2010, 51(3): 267-273.
- [13] Gupta P, Paul S. Solid acids: Green alternatives for acid catalysis[J]. *Catalysis Today*, 2014(236): 153-170.
- [14] 周海峰. 固体酸催化酯化反应的研究进展[J]. *精细与专用化学品*, 2004, 12(23): 1-6
- [15] 孙富安, 郭一, 何明阳, 等. 聚环卤代苯乙烯-二乙烯苯强酸性阳离子交换树脂的热稳定性[J]. *离子交换与吸附*, 2008(3): 267-274.
- [16] 周丽娜. 固体酸在一些液相催化反应中的应用研究[D]. 上海: 复旦大学, 2008.
- [17] Svitoková M, Daučík P, Balog K. Sedimentation of ion exchange resin particles in bitumen matrices[J]. *Petroleum and Coal*, 2010, 52(2): 99-106.
- [18] 侯信, 黄文强, 何炳林. 强酸性阳离子交换树脂的热稳定性[J]. *离子交换与吸附*, 1995, 11(5): 465-472
- [19] 聂颖, 燕丰. 我国柠檬酸三丁酯合成催化剂的研究开发进展[J]. *精细化工原料及中间体*, 2010(9): 20-22, 27.
- [20] 崔小明. 绿色增塑剂柠檬酸三丁酯的生产技术进展[J]. *化工文摘*, 2009(1): 19-21.
- [21] 游沛清, 文瑞明, 俞善信. 固体酸催化合成柠檬酸三丁酯的研究进展[J]. *精细石油化工进展*, 2009(1): 35-40.
- [22] 李丹娜, 张慧俐, 张普玉. 合成柠檬酸三丁酯的催化体系的研究进展[J]. *中州大学学报*, 2005(2): 119-122.
- [23] Li Y, Hu S L, Cheng J H, et al. Acidic ionic liquid-catalyzed esterification of oleic acid for biodiesel synthesis[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2014, 35(3): 396-406.
- [24] 魏亚魁, 韩相恩, 魏贤勇, 等. 新型环保型增塑剂柠檬酸三丁酯合成的研究进展[J]. *化工新型材料*, 2011(2): 23-25.
- [25] 吴英华. 硫酸氢钠催化合成柠檬酸三丁酯[J]. *山西化工*, 2007(3): 10-12.
- [26] 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.
- [27] 雍靛, 解从霞, 杨凯, 等. 酸功能化离子液体催化合成柠檬酸三丁酯[J]. *分子催化*, 2008(2): 105-110.
- [28] 周华锋, 李文泽, 张丽清. 多孔二氧化硅负载硅钨酸催化合成柠檬酸三丁酯[J]. *化学研究与应用*, 2014(1): 125-129.
- [29] 张圆圆, 刘哲林, 吴克, 等. Keggin型杂多酸 $H_nXW_{12}O_{40}$ ($X=P^{5+}, Si^{4+}, B^{3+}; n=3, 4, 5$)催化合成柠檬酸三丁酯[J]. *分子科学学报*, 2019, 35(2): 115-120.
- [30] 周喜, 李泽贤, 张超. 磷酸铵铝复合盐催化合成柠檬酸三丁酯[J]. *精细化工*, 2019, 36(5): 919-922.
- [31] 王少鹏. 分子筛SBA-15负载杂多酸催化剂的制备及其催化合成柠檬酸三丁酯的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2007.
- [32] Zheng Z F, Xu J M, Jiang J C, et al. Synthesis of tributyl citrate using SO_4^{2-}/Zr -MCM-41 as catalyst[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, 2011, 25: 147-150.
- [33] 程骞, 党亚固, 董文文, 等. 柠檬酸三丁酯的合成研究[J]. *云南化工*, 2012(6): 13-17.
- [34] Liao Y, Peng M, Tong P J, et al. Synthesis of tributyl citrate using a novel solid acid catalyst prepared by the biomass waste[R]. Chengdu: China Academic Journal Electronic Publishing House, 2011: 924-927
- [35] 陈平, 邓威, 张晓丽. 耐温强酸性阳离子交换树脂合成柠檬酸三丁酯[J]. *抚顺石油学院学报*, 2003(4): 24-26, 37.
- [36] 刘庆辉, 詹宏昌, 汤敏肇. 固体酸催化剂的分类以及研究近况[J]. *广州化工*, 2008(2): 14-17.
- [37] Jiang T S, Zhao Q, Li M, et al. Preparation of mesoporous titania solid superacid and its catalytic property[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 159(2): 204-209.
- [38] 张昭, 沈俊, 张明俊, 等. 介孔二氧化钛及其 SO_4^{2-}/TiO_2 固体超强酸制备方法: CN1807259[P]. 2006-07-26.
- [39] 刘桂荣, 王洪章. 固体超强酸催化剂的研究进展[J]. *江西化工*, 2005(3): 23-27, 60.
- [40] Yu F W, Ji D X, Nie Y, et al. Study on the pyrolysis of cellulose for bio-oil with mesoporous molecular sieve catalysts[J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2012, 168(1): 174-182.
- [41] Fan Y, Shi G, Liu H Y, et al. Morphology tuning of supported MoS_2 slabs for selectivity enhancement of fluid catalytic cracking gasoline hydrodesulfurization catalysts[J]. *Applied Catalysis B, Environmental*, 2009, 91(1): 73-82.
- [42] 张世方. 催化重整工艺技术发展[J]. *中外能源*, 2012(6): 60-65.
- [43] 赵云, 刘春燕, 贺宁, 等. 组合纳米ZSM-5沸石上全馏分FCC汽油的选择性裂解[C]//第十七届全国分子筛学术会议论文集. 北京: 中国化学会分子筛专业委员会, 2013: 2.
- [44] 李凯. ZSM-5催化剂成型技术及其甲苯歧化性能[D]. 南京: 南京工业大学, 2006.
- [45] 庞小文, 孟凡会, 卢建军, 等. 甲醇制汽油工艺及催化剂制备的研究进展[J]. *化工进展*, 2013(5): 1014-1019.
- [46] 章月, 蒋平平, 董玉明, 等. 新型纳米 SO_4^{2-}/TiO_2 催化剂制备及催化合成醋酸丁酯[J]. *工业催化*, 2012(12): 63-66.
- [47] Parangi T F, Patel R M, Chudasama U V. Synthesis and characterization of mesoporous Si-MCM-41 materials and their application as solid acid catalysts in some esterification reactions[J]. *Bulletin of Materials Science*, 2014, 37(3): 609-615.
- [48] Molchanov V V, Maksimov G M, Maksimovskaya R I, et al. Synthesis of heteropoly acids and their salts using mechanochemical activation[J]. *Inorganic Materials*, 2003, 39(7): 687-693.
- [49] 赵忠奎, 李宗石, 王桂茹, 等. 杂多酸催化剂及其在精细化学品合成中的应用[J]. *化学进展*, 2004(4): 620-630.
- [50] 严义芳, 曹为民, 陈福北. 强酸性阳离子交换树脂在模拟含镍废水处理中的应用研究[J]. *化工技术与开发*, 2011(4): 47-

- 50.
- [51] Jiang Y W, Lu J, Sun K A, et al. Esterification of oleic acid with ethanol catalyzed by sulfonated cation exchange resin: Experimental and kinetic studies[J]. *Energy Conversion and Management*, 2013, 76: 980–985.
- [52] 周晏旻, 陈真, 勾明雷, 等. 交换树脂催化剂在精细化工合成中的应用[C]//第一届全国精细化工催化会议论文集. 北京: 中国化学会, 2009: 3.
- [53] 廖安平, 蓝丽红, 蓝平, 等. 强酸性阳离子交换树脂负载金属离子改性催化合成乙酸丁酯[J]. *离子交换与吸附*, 2008(4): 368–373.
- [54] Zhang J Q, Shi M H, Fang D Y, et al. Reaction kinetics of the production of polyoxymethylene dimethyl ethers from methanol and formaldehyde with acid cation exchange resin catalyst[J]. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2014, 113(2): 459–470
- [55] 张雷, 唐大新, 唐桂芳, 等. 强酸性阳离子树脂催化合成乙酸乙酯研究[J]. *广西民族大学学报(自然科学版)*, 2008(1): 67–69, 74.
- [56] 姚能平, 梅德华, 陈建国, 等. 高交换量强酸苯乙烯系阳离子交换树脂的生产方法: CN103012687A[P]. 2013–04–03.
- [57] 孙胜男. 多酸基固体酸材料催化 FCC 汽油加氢改质研究[D]. 大连: 辽宁师范大学, 2013.
- [58] 张宏. 磺化硅胶催化合成环己酮 1,2-丙二醇缩酮[J]. *宁夏工程技术*, 2009, 8(4): 363–365
- [59] 李冰, 马峰, 李立强, 等. 磺化硅胶催化合成 2-叔丁基对甲基苯酚[J]. *精细石油化工*, 2008, 25(6): 15–17
- [60] 于领风. 活性炭固载磷酸催化合成乙酸乙酯[D]. 大连: 大连理工大学, 2013.
- [61] 张晓莉. 有机复合固体磺酸的制备及应用[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2013.
- [62] Mbaraka I K, Radu D R, Lin V C, et al. Organosulfonic acid-functionalized mesoporous silica for the esterification of fatty acid[J]. *Journal of Catalysis*, 2003, 219(2): 329–336.
- [63] 盖帅, 徐永强, 刘晨光. 硅胶键合有机磺酸催化剂的制备与表征[J]. *石油学报*, 2010(增刊 1): 131–135.
- [64] 高强, 徐永强, 商红岩, 等. 原位聚合法制备负载型聚苯乙烯磺酸催化剂[J]. *石油化工*, 2018, 47(8): 802–812.
- [65] 屈文, 苏继新, 潘齐, 等. 磺酸基键合硅胶的制备及其酸催化性能研究[J]. *山东大学学报(理学版)*, 2007, 42(11): 11–14.

Research progress of the synthesis of green plasticizer tributyl citrate catalyzed by solid acid

XU Yongqiang¹, GAO Qiang^{1,2}, WANG Haiyan³, SHANG Hongyan¹, LIU Chenguang¹

1. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, CNPC Key Laboratory of Catalysis, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266555, China
2. School of Chemical Engineering, Qinghai Normal University, Xining 810008, China
3. College of Computer & Communication Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266555, China

Abstract The tributyl citrate is a non-toxic, green and environmentally friendly plasticizer, one of the new generation plasticizers to replace the widely used toxic plasticizers, and has become a research hotspot. The main properties of the tributyl citrate are listed in detail, and the main synthesis methods of the tributyl citrate are reviewed. The solid acid catalysts for the synthesis of the tributyl citrate are classified and their applications in the esterification are summarized. It is concluded that the organic solid acid catalyst is a suitable catalyst for the preparation of the tributyl citrate.

Keywords tributyl citrate; plasticizer; catalyst ●



(责任编辑 刘志远)