

文章编号: 1001-3555(2023)06-0601-13

固体酸催化合成柠檬酸三丁酯的研究进展

雷双泰¹, 丁梦姣¹, 郭文婷¹, 刘海龙^{2*}, 宋河远^{1*}(1. 兰州交通大学 化学化工学院, 甘肃 兰州 730070; 2. 中国科学院兰州化学物理研究所
羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 柠檬酸三丁酯是一种新型绿色无毒环保型增塑剂, 被认为是传统非环保、有毒增塑剂—邻苯二甲酸酯的替代品, 已经被广泛应用在高分子材料和石油化工等行业. 我们综述了近年来固体酸催化合成柠檬酸三丁酯的研究进展, 涉及到的催化剂包括固体超强酸、酸性分子筛、固载化杂多酸、碳基固体酸、离子液体, 对它们的催化性能和催化机理进行了概述. 固体酸克服了传统液体酸腐蚀性强、分离困难、后处理复杂等缺陷. 并对固体酸催化剂的发展方向及前景进行了展望.

关键词: 柠檬酸三丁酯; 固体酸; 催化剂; 酯化; 催化机理

中图分类号: O643.36

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2023.06.008

增塑剂是在工业生产中广泛使用的高分子材料助剂, 以改善高分子材料的性能, 降低生产的成本, 提高生产效益为目的的一类产物^[1]. 众所周知, 目前工业上常用的增塑剂是邻苯二甲酸酯类, 已被用于各种聚合材料中, 但一些研究表明, 它们能诱发致癌, 对人类身体造成危害, 并且不容易生物降解. 此外, 在传统的邻苯二甲酸酐合成工艺中(萘或邻二甲苯的气相氧化)一些芳香族微量杂质可能残留在增塑剂中, 阻止其用于涉及可应用于与人体直接接触的产品中. 相比之下, 生物基增塑剂柠檬酸三丁酯(TBC)被不同的国际监管机构认可为安全(GRAS). 这一特性使 TBC 可适用于制药、化妆品、医疗器械、食品包装和玩具等的增塑剂领域^[2-3]. 它不仅具有生物可降解性、相容性好、挥发性小、增塑效率

高等优点, 还具有优良的耐寒性、耐光性、耐水性和抗霉性^[4-5], 因此它是一种新型绿色无毒环保型增塑剂, 也是邻苯二甲酸酯类增塑剂最好的替代产品. TBC 的合成是由柠檬酸(CA)和正丁醇在催化剂的作用下发生酯化反应而得到的, 如图 1 所示^[3]. 传统的酯化反应一般是以浓硫酸作为催化剂, 催化活性高. 但是浓硫酸作为均相催化剂时, 与产物分离困难, 副反应多, 腐蚀设备和环境污染等^[6-9]. 因此, 研究开发新型的环境友好的催化剂成为该反应的研究重点. 与液体酸催化剂相比, 固体酸催化剂具有很多优点: (1) 反应后易与产物分离; (2) 易再生, 能重复利用; (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) 绿色无污染等. 基于这些优点, 人们不断研究出各种新型的固体酸催化剂^[10-12]. 同

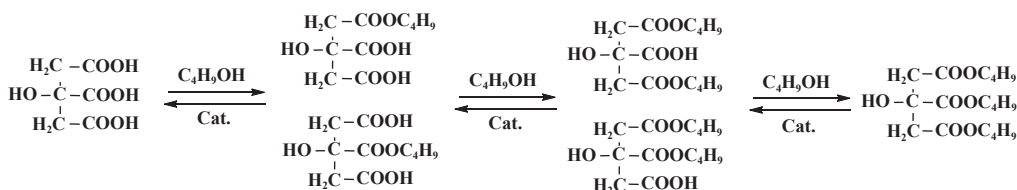


图 1 柠檬酸和正丁醇的酯化反应^[3]

Fig.1 Esterification of citric acid with 1-butanol^[3]

收稿日期: 2023-07-05; 修回日期: 2023-09-09.

基金项目: 甘肃省自然科学基金项目 (22JR5RA349); 甘肃省重点研发计划-工业类项目 (23YFGA0041, 22YF7FA152); 2022 年甘肃省高等学校创新基金项目 (2022A-034)(Natural Science Foundation of Gansu Province(No. 22JR5RA349); Key R&D Program of Gansu Province - Industrial Projects(Nos.23YFGA0041, 22YF7FA152); Project of Innovation Fund for Higher Education of Gansu Province in 2022(No. 2022A-034)).

作者简介: 雷双泰 (1997-), 男, 硕士研究生, 研究方向为固体酸催化材料的制备及应用研究. E-mail: 18394421328@163.com(Lei Shuang-tai (1997-), male, master degree candidate, engaged in preparation and application of solid acid catalytic materials. E-mail: 18394421328@163.com).

* 通信联系人, E-mail: hlliu@licp.cas.cn; heyuansong@mail.lzjtu.cn.

时固体酸催化剂也存在着一些不足,如催化活性不高、易失活、重复利用率不高等^[13-17].我们主要综述了固体酸催化剂在合成柠檬酸三丁酯反应中的研究进展.

1 催化剂研究进展

1.1 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体超强酸

固体超强酸是指酸性超过 100% 硫酸的酸,其强度用 Hammett 指示剂的酸度函数 H_0 表示,一般地 $H_0 = \text{PKa}$ (所用指示剂的 PKa 值).固体超强酸的 H_0 值小于 -11.93, 并且 H_0 值越小,说明这种固体超

强酸的酸强度越强 (其中 100% 硫酸的 H_0 值为 -11.93). 与液体酸相比,固体超强酸在反应中能够克服传统液体酸带来的诸多缺点,表现出优异的催化性能,因此固体超强酸成为了当前主流的研究方向.随着对固体超强酸催化剂研究的不断深入,大致可分为无机盐复合物、氟化物、复合金属氧化物及 $\text{SO}_4^{2-}(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})/\text{M}_x\text{O}_y$ 型超强酸 4 大类型^[8](表 1). 其中 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体超强酸一直以来备受研究人员的青睐,是研究最多也是应用最广泛的一类超强酸,它具有很多其他超强酸不具备的优势,因此对于实现绿色可持续催化有着很好的应用前景^[18-22].

表 1 固体超强酸的分类及特点

Table 1 The characteristics of solid super acids

Category	Characteristic	Case
Inorganic salt complex	The active component is prone to loss	$\text{AlCl}_3\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{AlCl}_3\text{-Ti}(\text{SO}_4)_2$, $\text{AlCl}_3\text{-CuSO}_4$
Fluoride	Raw material price is higher; Poor stability	$\text{SbF}_5\text{-TaF}_5$, $\text{SbF}_5\text{-Pt}$, $\text{SbF}_5\text{-HF-IF}_3$
Composite oxides	Relatively weak acidity; Relatively low activity	$\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$, WO_3/TiO_2 , $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$
$\text{SO}_4^{2-}(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})/\text{M}_x\text{O}_y$	High acidity, activity; Easy to separate, but instability	$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{TiO}_2$

固体超强酸的活性中心有两种,分别是 Brønsted 酸 (B 酸) 中心和 Lewis 酸 (L 酸) 中心. 在发生反应的过程中,其中的一种酸中心起主要作用,或者在两种酸的共同作用下催化反应,使得反应速率加快从而达到我们想要的效果.这种由金属氧化物和酸性离子结合形成的超强酸,如图 2 所示,主要有单配位、螯合式双配位、桥式双配位这 3 种配位方式^[23].

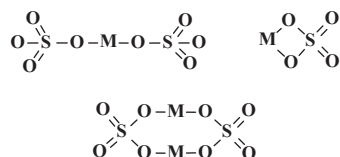


图 2 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体超强酸结构模型^[23]

Fig.2 The structure models of $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ solid super acids^[23]

在图 3 中,这 3 种结合方式都能够在固体酸中产生较强的 B 酸中心和 L 酸中心以达到催化反应的效果.对于硫酸化的金属氧化物 ($\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型) 固体超强酸来说, SO_4^{2-} 和金属离子在催化剂表面结合形成超强酸中心,是由于 SO_4^{2-} 中的 $\text{S}=\text{O}$ 键具有很强的吸电子效应,使得 $\text{M}-\text{O}$ 键上的电子发生偏移,在金属离子上产生了 L 酸中心.而 L 酸中心会吸引水分子中的电子,最后又产生了 B 酸中心.因此固体超强酸的 B 酸中心和 L 酸中心都是由 SO_4^{2-}

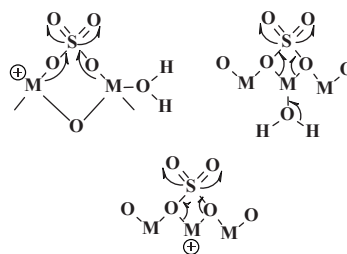


图 3 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体超强酸配位模型^[24-25]

Fig.3 The models of coordination of $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ solid super acids^[24-25]

的强吸电子效应引起的,以此产生了 B 酸中心和 L 酸中心^[24-25].

2010 年, Xu 等^[26] 制备了 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{TiO}_2$, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZrO}_2$, $\text{M-S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{TiO}_2$, $\text{M-S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZrO}_2$ 4 种固体超强酸催化剂^[3],在催化合成 TBC 的反应中,对比了这 4 种催化剂的催化效果,其中 $\text{M-S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZrO}_2$ 具有最高的催化活性,可重复使用.在催化剂用量为总投料量的 3%(质量分数),酸醇摩尔比为 1 : 6, 150 °C 下反应 3 h, CA 的转化率为 96%.催化剂重复使用 3 次后, CA 转化率不低于 93%.

2011 年,冯喜兰等^[27]以 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZnO-TiO}_2$ 作为催化剂, CA 和正丁醇为原料合成 TBC.通过对反应条件的考察,在酸醇摩尔比为 1 : 4,催化剂用量为 1%(质量分数), 130~140 °C 下反应 2.5 h,反应转化

率达到了 98%, 表明硫酸化的双金属复合氧化物对酯化反应具有良好的催化性能。

2014 年, 马惠琴等^[28]制备了 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 并加入 La 对催化剂进行了改性, 考察了催化合成 TBC 的反应性能, 实验表明在 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液浸渍浓度为 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 锆铝氧化物摩尔比为 1 : 1, 600°C 焙烧 4 h 后于 1% 的 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 溶液浸渍所得的催化剂活性较好, CA 的转化率可达 93.7%。因此 La 的引入可以提高催化剂对 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 的结合能力, 抑制活性组分的分解, 增加催化剂的酸强度和酸总量, 提高了催化剂的活性。

2019 年, Fan 等^[29]采用水热法和沉积沉淀法制备的 $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 纳米棒作为载体, 并通过两种不同的方法对其进行磺化。其中 $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ 纳米棒是通过在 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 表面引入三巯基丙基三乙氧基硅烷 (KH-580) 制备的, 因为其丰富的 -OH 容易与 KH-580 反应, 然后通过 H_2O_2 将生成的 -SH 氧化为 $-\text{SO}_3\text{H}$ 。 $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2@\text{SO}_4^{2-}$ 是将纳米棒浸渍在 H_2SO_4 溶液中, 然后在 500°C 下煅烧。制备过程如图 4 所示。通过磺酸化对 $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 双金属氧化物的改良, 达到了对催化剂性能、寿命和可再生性的极大提高^[29-34]。

$\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体超强酸催化剂^[34-36]因其负载的 S^{6+} 容易流失导致活性下降, 从而降低了催化性能、制约了其工业化应用, 因此如何减少 S^{6+} 的流失、提高催化活性以及催化剂的稳定性是研究的重点, 应该从这两方面入手, 深入的研究其酸位结构和催化机理, 以此来提高催化剂的活性和稳定性^[37-42]。Gardy 等^[43]合成了一种新型的固体酸纳米催化剂 $[\text{Ti}(\text{SO}_4)_2\text{O}]$, 通过 XRD 技术对合成的 $[\text{Ti}(\text{SO}_4)_2\text{O}]$ 进行表征, 首次证实了硫酸根基团是在晶体结构内, 而不是在二氧化钛纳米粒子的表面上。这种新的固体超强酸模型在很大程度上提高了催化剂的稳定性, 应该深入的对其研究, 解决稳定性的问题, 尽早实现固体超强酸在工业上的大规模使用。

近年来, $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 固体酸催化剂因其酸性强、

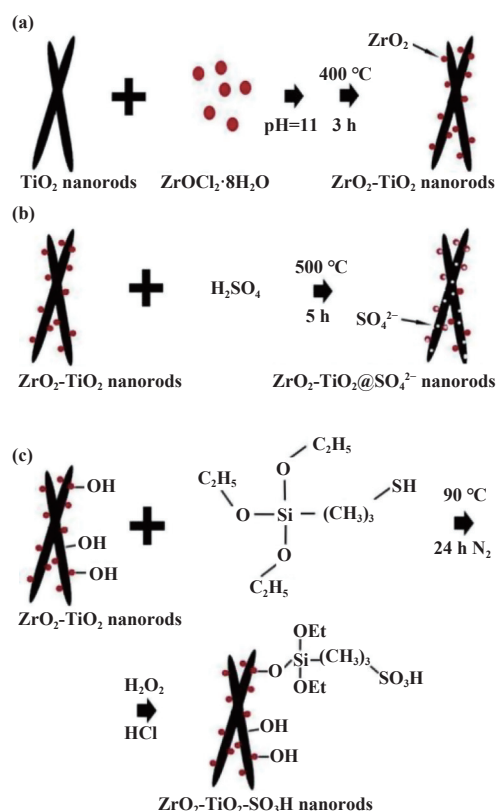


图 4 (a) $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 纳米棒; (b) $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2@\text{SO}_4^{2-}$ 纳米棒; (c) $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ 纳米棒的制备^[29]

Fig.4 (a) Preparation of $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ nanorods; (b) $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2@\text{SO}_4^{2-}$ nanorods; (c) $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ nanorods^[29]

催化活性高、易分离、废料产生量低、对环境影响小等特点而受到了人们的重视, 如表 2 所示, 在催化 CA 与正丁醇的酯化反应中表现出了很高的催化活性。其中, 硫酸化氧化锆 (SZ) 和硫酸化氧化钛 (ST) 因其在许多反应中具有良好的催化性能而受到广泛关注。ZS 和 ST 常用来作为羧酸酯化的催化剂, 如油酸、月桂酸、棕榈酸、肉豆蔻酸、硬脂酸、己酸等不同链长脂肪酸 ($\text{C}_4\text{-C}_{18}$)。与钛酸盐等传统催化剂相比, SZ 和 ST 在温和的条件下可以获得更高的酯化率 (通常在高于 150°C 的温度下进行钛酸盐反应)。然而, 传统的 SZ 和 ST 具有表面积小和孔径分布宽的缺点, 这可能会限制其潜在的应用。为了

表 2 固体超强酸的催化性能

Table 2 Catalytic properties of solid superacids

Catalytic	Acid-alcohol ratio	Temperature/ $^\circ\text{C}$	Time/ h	Conversion/ %
$\text{M-S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZrO}_2$	1 : 6	150	3	96.0
$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZnO-TiO}_2$	1 : 4	130~140	2.5	98.0
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	1 : 6	130	3	93.7

克服这些问题,许多研究小组通过在介孔材料上负载 SZ 和 ST,制备了 SZ 和 ST 介孔固体酸催化剂.此外,许多报道已经证明 SZ 和 ST 介孔固体酸催化剂具有高比表面积和窄孔径分布的优点,因此,它们表现出比常规 SZ 和 ST 更高的催化性能. SZ 已在活性炭、碳纳米管、HZSM-5 和 HMS 上进行负载并应用于酯化反应^[10].当 SZ 被负载在不同的沸石上时,观察到催化活性有显著增加,可重用性也有了很大的提高^[44-48].

1.2 酸性分子筛

分子筛是一种人工合成的具有筛选分子作用的水合硅铝酸盐或天然沸石.它具有规则且均匀的孔道结构、可调控的酸性、良好的热和水热稳定性,此外还具有优异的吸附性能、离子交换性能和催化性能,因此它是重要的催化材料之一,在催化方面有着十分广泛的应用^[49].

2011 年, Zheng 等^[50]以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为模板,水热法合成了 Zr-MCM-41 分子筛^[3].采用 H_2SO_4 溶液浸渍法制备了 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-MCM-41}$ 固体酸催化剂.并用于合成 TBC 催化反应中, CA 的转化率达到 95%.产物与固体酸催化剂易于分离,可重复使用 3 次.催化效果良好,反应过程无污染,能够实现绿色催化的需求,也是一种值得深入研究的催化剂.

2013 年, Pan 等^[51]通过在 MCM-41 上负载硫酸氧化铝(SA)制备了新型 SA/MCM-41 固体酸催化剂.研究了 SA 负载量对 SA/MCM-41 催化剂结构、表面性能和催化活性的影响.实验表明随着 SA 含量的增加,酸性位点的数量和硫含量增多.但高 SA 含量部分阻断了 MCM-41 的介孔,使 SA/MCM-41 样品的 BET 表面积和孔体积变小.在 MCM-41 上负载 SA 不仅提高了 SA 样品的催化活性,而且提高了其可重复使用性能.20% SA/MCM-41 催化剂即使在使用 6 次后仍具有很高的转化率.

2014 年, Yang 等^[52]在 HZSM-5、HMS 和 MCM-41 等一系列分子筛上负载硫酸锆(ZS)制备了固体酸催化剂,用于催化 CA 与正丁醇酯化生产 TBC.通过一系列表征,在不同载体上比较了 ZS 对 CA 与正丁醇的酯化反应,其中 ZS/HMS 表现出了良好的催化性能, TBC 的收率达到了 90% 以上.并研究了 ZS 负载催化剂上的酯化反应的机理,图 5 中提出了 ZS 负载催化剂催化的 CA 与正丁醇酯化的反应机制.在该机制中,羧基首先被 ZS 物种吸附

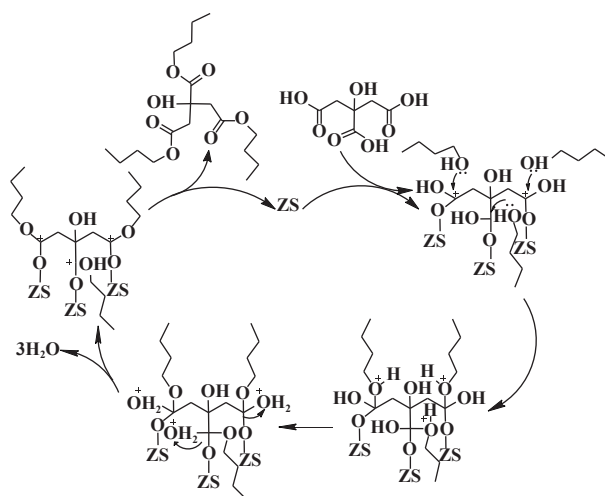


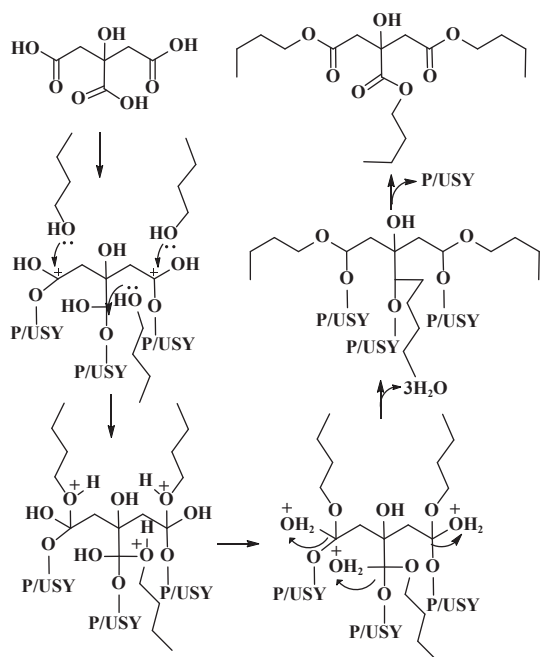
图 5 负载 ZS 催化剂上柠檬酸和正丁醇酯化反应机理^[52]

Fig.5 Mechanism for esterification of citric acid with *n*-butanol over supported ZS catalyst^[52]

和激活以形成碳离子,然后很容易与羟基结合.经过氢转移和脱水过程后,中间体形成并被载体上的 ZS 物质吸附.最后通过解吸过程获得产品.研究发现 ZS/HMS 或 ZS/MCM-41 与块状 ZS 相比,在 CA 和正丁醇酯化反应中表现出优异的催化性能.在低于 40%(质量分数)的负载下, ZS 活性物质以单层形式分散在 HMS 或 MCM-41 的表面上,但随着负载量增加到 50%(质量分数)时,块状 ZS 将开始积累. ZS 负载量和载体类型对负载型 ZS 催化剂的热稳定性有明显影响. 40%(质量分数) ZS/HMS 在 180 °C 煅烧,拥有最多的 Brönsted 和 Brönsted + Lewis 酸位点, CA 转化率最高, TBC 收率最高.

2015 年, Nandiwale 等^[53]将磷负载到 USY 分子筛上,制备了磷含量为 2% 的 P/USY 和 4% 的 P/USY 催化剂.研究了 P/USY 催化酯化反应机理(图 6).在该机理中,催化剂首先吸附反应物 CA 的羧基,并被 P/USY 催化剂表面的活性酸位点活化,从而产生碳正离子,碳正离子再与羟基结合,这遵循氢转移和脱水形成中间体,然后解吸形成产物 TBC,在 P/USY 催化剂表面再生酸性位点. 2% 的 P/USY 沸石表现出了最高的催化活性,在酸醇摩尔比为 1 : 10, 催化剂用量为 20%(质量分数), 140 °C 的条件下反应 4 h, CA 转化率为 100%, TBC 收率为 93%.催化剂可重复使用 5 次.在酯化反应中表现出优异的催化效果,具有良好的应用前景.

2018 年, 邹训重等^[54]用酸改性 HZSM-5 分子筛为催化剂合成 TBC,在酸浓度为 5 mol·L⁻¹ 的溶液

图 6 柠檬酸和正丁醇在 P/USY 催化剂上的反应机理^[53]Fig.6 Proposed catalytic mechanism for esterification of CA with *n*-butanol over P/USY catalyst^[53]

中改性 10 h 用于反应中。在酸醇比为 1 : 6, 催化剂用量为 CA 用量的 4%(质量分数), 130 °C 的条件下反应 3 h, 酯化率为 95.9%, 催化剂重复使用 2 次酯化率没有明显降低。酸改性分子筛催化剂在合成柠檬酸正丁酯的工艺中, 克服了传统液体酸存在的很多弊端, 实现了环境友好绿色可持续发展的理念, 在

以后的研究中将会越来越多的被使用, 是一种前景很好的催化剂。

沸石分子筛在酯化反应中具有优良的催化活性, 如表 3 所示。一个主要的原因是沸石分子筛属于耐水催化剂, 酯化反应过程产生的水不会影响到催化剂的活性, 它能够在水中保护自身的酸性位点不受吸附的水分子的影响, 因此在水生成的酯化反应中具有天然的优势。而沸石分子筛中疏水性的强弱可以通过调节 Si/Al 比来控制, 我们就可以根据反应的需求来控制它的疏水性来达到对催化反应活性的调控^[55]。在酯化反应中沸石分子筛也是一种很有发展前景的催化剂。

1.3 固载化杂多酸

杂多酸 (HPA) 是由杂原子和多原子通过配体氧原子桥联而成的一类含氧多酸, 也是一种多功能的新型催化剂, 可作均相和非均相反应。杂多酸稳定性好, 催化活性高, 对环境无污染, 是一类应用前景很好的绿色催化剂。它具有组成与结构多样、纳米尺度可调控, 而且在极性溶剂中溶解度高等优点, 在催化 CA 与正丁醇合成 TBC 的反应中具有很高的催化活性。但也正是因为这种特性, 使得反应后对催化剂的回收造成了一定的困难, 催化剂的重复利用受到了影响。为了改善这一状况, 将杂多酸负载到其它载体上可以很好的解决这个问题, 近几年来固载型杂多酸催化剂催化合成 TBC 已取得了一定的进展^[56-59]。

表 3 不同分子筛催化性能

Table 3 Catalytic performance of different molecular sieves

Catalysts	Acid-alcohol ratio	Temperature/ °C	Time/ h	Conversion/ %	Selectivity/ %
SO ₄ ²⁻ /Zr-MCM-41	1 : 6	140	3	95.0	—
ZS/HMS	1 : 4	120	2	93.0	92.0
P/USY	1 : 10	140	4	100.0	93.0
Acidic HZSM-5	1 : 6	130	3	95.9	—

杂多酸为质子酸, 其以多金属氧酸盐为阴离子, 金属氧八面体为基本结构单元。根据目前的研究, 杂多酸可分为凯金型 (Keggin)、道森型 (Dawson) 等。与其他类型的杂多酸相比, Keggin 型杂多酸由于具有独特的性质, 研究得更彻底, 更广为人知。杂多酸自身有着六方笼状结构, 由于这种结构中杂多阴离子之间存在一定的间隙, 因此一些较小的极性分子会进入杂多酸的主体相中形成“假液相”, 在反应中能够很好地溶解在反应液中表现出均相催化剂的特点。由于这种表面型和主体相 (假液相) 催化的存在,

杂多酸催化反应不仅可以在催化剂表面进行, 还可以在催化剂中起作用。因此, 杂多酸催化剂在反应中通常表现出较高的催化活性和选择性^[60]。

2017 年, 李丹娜^[61]报道了二氧化钛负载硅钨酸对 TBC 的合成有很好的催化活性, 在硅钨酸负载量为 40%, 催化剂加入量为 CA 质量的 5%(质量分数), 酸醇摩尔比 1 : 5, 甲苯加入量为正丁醇体积的 10% 的条件下回流 3 h, CA 的酯化率为 95.8%, 催化剂也能够多次重复使用。以二氧化钛为载体负载杂多酸催化剂在合成 TBC 的反应中, 催化效率高,

反应后易与产物分离,可循环使用,而且反应过程中对设备腐蚀小,环境友好,是一种应用前景广阔的催化剂^[61-63].

2021 年,王晓红等^[64]以 3-丙基三甲氧基硅烷(MEMO)改性的 SBA-15 为载体,负载了含不同 H^+ 离子的杂多酸 $H_nXW_{12}O_{40}$ ($X=P^{5+}, Si^{4+}, B^{3+}; n=3, 4, 5$), 制备了一系列介孔分子筛/硅烷偶联剂@杂多酸复合催化剂 SBA-15/MEMO@ $H_nXW_{12}O_{40}$ ($X=P^{5+}, Si^{4+}, B^{3+}; n=3, 4, 5$). 通过对 3 种催化剂催化酯化反应合成 TBC 活性的比较,得出 SBA-15/MEMO@ $H_4SiW_{12}O_{40}$ 具有良好的催化性能. 在催化剂用量为 3.8%(质量分数), 酸醇摩尔比为 1 : 4, 140 °C 下反应 6 h, CA 的酯化率最高可达 97.6%; 重复使用 7 次, 酯化率仍可达到 62.7%.

杂多酸具有明确而稳定的结构,对于在分子和原子水平上设计和合成新的催化剂非常有用. 由于其酸度和氧化性能,也可用作酸催化、氧化催化剂或双功能催化剂. 杂多酸具有高催化活性和选择性,可以达到其它类型催化剂难以具有的优势. 但是,这一领域仍有大量问题需要解决. 杂多酸和改性材料通常通过吸附或静电相互作用而不是化学键合,这意味着催化活性位点杂多酸在多次再利用后可能会从催化剂中逸出. 要解决这些问题,还需要对杂多酸进行更进一步的研究,以达到更加广泛地使用和更加高效绿色地合成我们需要的产物^[5].

1.4 碳基固体酸

均相液体酸催化剂由于其低成本和高效率的优势,通常用于酯化反应. 然而,这些催化剂存在很多问题,例如催化剂分离和回收困难,设备腐蚀严重以及废液的环境污染等. 使用固体酸催化剂催化酯化反应是解决上述问题的有效方法. 在这些催化剂中,以生物质为原料的碳基固体酸催化剂由于原料来源广泛、表面官能团丰富等特点,引起了人们的广泛关注. 目前,制备碳基固体酸催化剂的方法有两种. 最常见的是两步法,生物质首先被热解产生生物炭,然后通过磺化反应制备催化剂. 为了简化制备过程,一些学者开发了一步法制备碳基固体酸催化剂的方法,该方法制备的催化剂也表现出了很高的催化酯化活性^[65]. 值得注意的是,随着连续催化酯化循环次数的增加,碳基固体酸催化剂的催化效率将显著降低^[66-68]. 活性煤或碳水化合物是碳作为催化剂或催化剂载体的最广为人知的形式^[18,69]. 活性炭是一种无定形碳,它由弯曲的碎片组成,包括六边形和其他

一些不规则形状的碎片. 这样的结构可以解释碳的微孔隙率及其许多其它性质. 经过加工使其具有极高的多孔性,因此具有非常大的表面积,可用于吸附或化学反应.

通过直接磺化制备的磺化活性炭是这些材料中研究最广泛的类型之一^[70-72], 可从不同的碳源(如糖、多环芳族化合物、聚苯乙烯树脂、活性炭、生物炭和木质素)制备,制备方法是基于 Hara 小组^[73]开发的方案(图 7). 研究人员广泛研究了磺化剂、磺化时间和碳前驱体等不同参数对此类催化剂活性的影响. 研究人员还证明,磺化活性炭含有 $Ph-OH$ 、 $-COOH$ 和 $-SO_3H$ 等基团,它们的存在增加了催化剂整体的酸密度和酸性位点,因此在酯化反应中表现出更加优异的催化性能^[71,74-78].

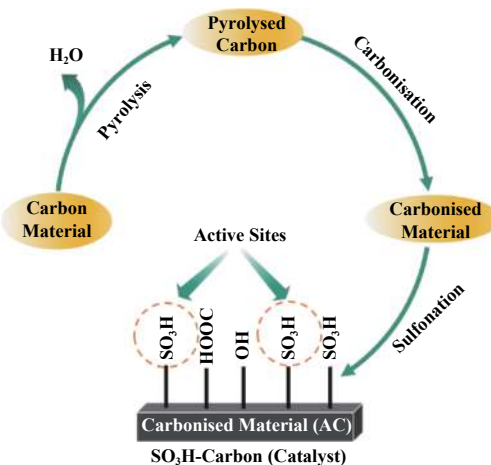


图 7 磺化碳的制备过程^[73]

Fig.7 Preparation of SO_3H -carbon^[73]

2019 年,路文娟等^[79]制备了粉煤灰负载型固体酸,用于催化合成 TBC. 在酸醇摩尔比为 1 : 4.5, 催化剂用量为 7%(质量分数)的条件下反应 4 h, TBC 收率达到了 91.7%. 粉煤灰负载固体酸催化剂不仅具有固体酸的各种优势,如对环境友好,容易分离重复利用等. 而且也实现了粉煤灰的综合利用,具有广阔的应用前景.

2019 年, Wang 等^[80]制备了具有高活性、高稳定性的负载型 PTA/PANI 催化剂,并将其用于 CA 和正丁醇反应,开发了可持续的、环保的催化工艺. 在酸醇摩尔比为 1 : 4, 170 °C 反应 3.5 h, 20% PTA/PANI 催化剂具有较高的转化率和选择性, TBC 的选择性达到了 95% 以上. 催化剂具有良好的连续循环催化性能,在酯化反应中也是一种很有前途的绿色优质催化剂.

1.5 离子液体

离子液体(IL)是一类由离子组成的液态熔盐,因具有化学稳定性、热稳定性、低蒸气压和高离子电导率等特点,在化学和工业领域备受关注^[81-82]。特别是酸性离子液体,在催化反应中的应用越来越广泛,被认为是能够克服传统液体催化剂和一些固体催化剂在反应中的缺点的一种绿色催化剂^[83-88]。离子液体虽然是液体酸,但是它同时具有液体酸和固体酸的诸多优点,如酸性强、能和原料充分的接触、易与产物分离、能够重复利用等。由于离子液体具有固体酸的一些优良特点,因此可以与固体酸归于同一类去研究概述。

2008年,Leng等^[89]制备了3种杂多酸盐离子液体[MIMPS]₃PW₁₂O₄₀、[PyPS]₃PW₁₂O₄₀和[TEAPS]₃PW₁₂O₄₀,其结构如图8所示。将这3种离子液体用于催化合成TBC,在酸醇比为1:5,130℃的条件下反应3h,[MIMPS]₃PW₁₂O₄₀作为催化剂时的转化率高于其他2种催化剂,达到了95.4%。由于杂多酸基离子液体催化剂在多羧酸或多元醇中的良好溶解度、与酯产物的不相容性以及高熔点导致了从均相催化到多相催化的转变,这使得这类催化剂的回收和再利用非常方便。

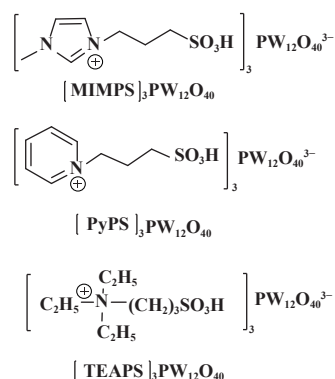


图8 离子液体的结构^[87]

Fig.8 Structure of three ionic liquids^[87]

2008年,资炎等^[90]制备了几种酸性功能化离子液体,用于催化合成TBC,在CA与正丁醇摩尔比为1:4,催化剂用量为20%,反应4h的条件下;考察了不同离子液体对催化合成TBC的影响,如表4所示,[MM-PS][HSO₄]和[TEA-PS][HSO₄]催化剂都表现出了良好的催化效果,酯化率达到了99%以上。其中对[TEA-PS][HSO₄]催化剂反应条件进行探索,在最佳反应条件下,催化剂重复使用8次,酯化率仍然高达98%以上,且催化剂分离容易,为TBC的合成提供了一种绿色可持续的方法。

表4 不同离子液体催化合成TBC的活性考察^[88]

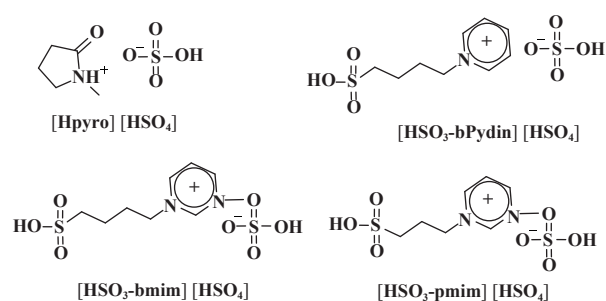
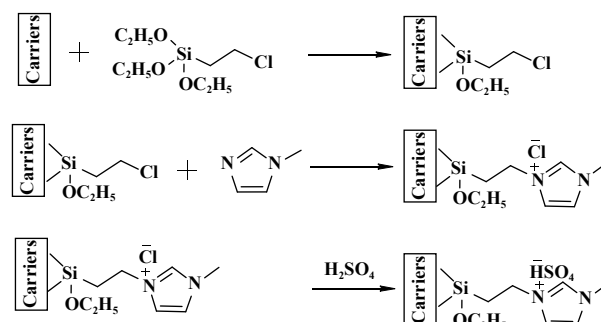
Table 4 Preparation of tributyl citrate using different ionic liquids^[88]

Number	ILs	Dosage/ %	Reaction time/ h	Esterification rate/ %
1	Blank	0	6	43.2
2	H ₂ SO ₄	20	4	99.4
3	[BMM][BF ₄]	20	4	—
4	[BMM][PF ₆]	20	4	—
5	[MM-PS][CH ₃ SO ₃]	20	4	87.3
6	[MM-PS][HSO ₄]	20	4	99.2
7	[MM-PS][PTSA]	20	4	91.8
8	[TEA-PS][HSO ₄]	20	4	—
9	[Py-PS][HSO ₄]	20	4	91.2
10	[TEA-PS][HSO ₄]	20	4	99.1

2010年Xu等^[91]利用两步法合成磺酸功能化的离子液体,制备了[Hpyro][HSO₄]、[HSO₃-bPydin][HSO₄]、[HSO₃-pmim][HSO₄]和[HSO₃-bmim][HSO₄]4种离子液体催化剂,如图9所示。将这4种离子液体在相同条件下用于催化酯化合成TBC,在酸醇摩尔比为1:5,催化剂用量为15%的条件下反应3h,

CA的转化率为97%。其中[HSO₃-pmim][HSO₄]在重复使用13次后,CA的转化率仍高达93%。对于TBC的合成,酸性离子液体([HSO₃-pmim][HSO₄])显示出比其他离子液体更好的催化活性和再利用性能。同时也为TBC的合成提供了一种绿色的方法。

2022年向珏贻等^[92]采用键合法将酸性离子液

图 9 离子液体的结构^[89]Fig.9 Structure of four ionic liquids^[89]图 10 负载型酸性离子液体催化剂制备过程^[92]Fig.10 Preparation of acid ionic liquids catalyst^[92]

体负载到堇青石、蒙脱土等载体上制备了几种催化剂. 制备过程如图 10 所示, 采用 3 步合成法制备了 N-甲基-3-丙基咪唑硫酸氢盐/(堇青石、蒙脱土、活性炭和二氧化硅) 催化剂. 并应用于催化 CA 和正丁醇反应合成 TBC, 通过对实验条件的考察, 表明以堇青石为载体负载的 N-甲基-3-丙基咪唑硫酸氢 (MImHSO₄/JQS) 催化剂在合成 TBC 的反应中效果最好. 在 145 ℃, 酸醇摩尔比为 1 : 3.5, 催化剂用量为 6% 的条件下反应 4 h, 酯化率达到了 91.1%, 催化剂在循环使用 7 次后, 仍具有良好的催化效果.

酸性离子液体在催化反应过程中表现出了均相和非均相催化剂的优点, 因此酸性离子液体不仅表现出了良好的催化活性, 而且反应后易于分离并重复使用. 在合成 TBC 的反应中, 酸性离子液体也有巨大的优势和广阔的应用前景.

表 5 总结了这几种催化剂的优缺点, 在酯化反应过程中, 固体酸催化剂还存在着催化剂失活的问题, 它的失活机理主要包括 3 个方面. 首先是催化剂流失, 如果固体催化剂的机械强度不够高, 在催化反应过程中, 会产生相对较小的颗粒, 这很容易造成催化剂的流失. 第二种是活性成分的浸出, 过量醇的加入将加速催化剂表面极性基团的流失, 例如多环芳烃和磺酸; 催化剂暴露于热液体中也会导致大多数酸性基团的浸出. 三是催化剂活性位点数量的减少, 酯化产生的柠檬酸三丁酯可能会堵塞催化剂表面的孔隙, 最终导致催化效率降低. 此外, 醇类可能与催化剂表面的酸基反应形成酯, 这又会大大减少催化剂活性位点的数量^[15,78]. 催化剂的稳定性是固体酸的研究热点之一, 尽快解决固体酸催化剂的失活问题, 实现其更加高效绿色的使用.

表 5 催化剂的性质

Table 5 Performance of the catalyst

Catalysts	Advantages	Disadvantages
Solid superacid	Strong acid, high catalytic activity	The loaded S ⁶⁺ is easily lost and affects the catalytic performance
Acidic molecular sieves	Large specific surface area, flexible and adjustable acid properties, good hydrothermal stability	The mechanical strength of the catalyst is not very high, resulting in the catalyst loss
Solidified heteropolyacids	Composition and structural diversity, regulable nanoscale, and high solubility in polar solvents	The catalytic active site may escape from the catalyst with the increase of cycle times, and the recycling is not used
Carbon-based solid acid	Wide raw material source and abundant surface functional groups	The addition of excess alcohol will accelerate the loss of polar groups, resulting in a decrease in catalytic activity
Ionic liquid	Strong acid, fully contact with raw materials, good catalytic activity	The synthesis process is complicated, production cost is high, easily soluble in water or polar solvent, and the loss is serious in the recovery process

2 展望

在 TBC 的合成过程中报道了很多种类的催化剂, 各种催化剂也都有着各自的优缺点. 但是对于传

统的液体酸催化剂, 如浓硫酸、磷酸等均相催化剂, 它们的发展与当前绿色可持续发展的理念相违背. 随着社会经济的发展以及环境保护的要求, 液体酸

催化剂慢慢的被淘汰。与之相反, 固体酸催化剂以自身极大的优势逐渐进入了人们的视线, 而且越来越得到国内外研究人员的青睐。对于 CA 与正丁醇的酯化反应, 最关键的是寻找一种绿色高效可循环使用的酸性催化剂。固体酸催化剂有着液体酸不具有的很多优势, 如具有催化活性好、污染小、易与产物分离以及能够重复使用等特点, 成为了当前研究的主要方向之一。

我们针对 CA 和正丁醇的酯化反应, 综述了 5 种不同的固体酸催化剂, 包括固体超强酸、酸性分子筛、固载化杂多酸、碳基固体酸和离子液体。这些催化剂不同程度的表现出了催化活性好、选择性强、产品易分离、重复利用效果好等优势, 是目前催化领域研究的热点和重点。但同时也还有许多亟待解决的问题, 如在酯化反应的过程中, 催化剂存在酸性位点减少、活性成分浸出、表面堵塞等造成催化剂失活的问题。因此, 未来固体酸在催化领域的研究重点将集中在根据催化剂的失活机理对催化剂进行更加深入的研究来抑制其失活, 通过对反应机理的研究更好的控制酸位点的稳定性, 并提高重复利用率。随着研究人员对固体酸催化反应研究的不断深入, 已经有了很多新的研究进展, 但是想要实现绿色可持续的工业化需求, 我们还要进行更加深入的探索和研究。

参考文献:

- [1] Finkelstein M, Gold H. Toxicology of the citric acid esters: Tributyl citrate, acetyl tributyl citrate, triethyl citrate and acetyl triethyl citrate[J]. *Toxicol Appl Pharm*, 1959, **1**(3): 283–298.
- [2] Zhou Xi(周喜), Li Ze-xian(李泽贤), Zhang Chao(张超). Synthesis of tributyl citrate catalyzed by mixed salt of ammonium and aluminum phosphotungstate(磷钨酸铵铝复合盐催化合成柠檬酸三丁酯)[J]. *Fine Chem(精细化工)*, 2019, **36**(5): 919–923+934.
- [3] Kolah A K, Asthana N S, Vu D T, *et al.* Reaction kinetics of the catalytic esterification of citric acid with ethanol[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2007, **46**(10): 3180–3187.
- [4] Yang Bin(杨彬), Gao Fang-yun(高云方), Shen Xiao-ning(沈小宁). Development and application of new kinds of environmental friendly plasticizers(新型绿色环保增塑剂的开发与应用)[J]. *Poly Chlor(聚氯乙烯)*, 2021, **49**(4): 1–7+35.
- [5] Kim H, Choi M S, Ji Y S, *et al.* Pharmacokinetic properties of acetyl tributyl citrate, a pharmaceutical excipient[J]. *Pharm*, 2018, **10**(4): 177.
- [6] a. Lu Y, Xu S, Zhao F. Synthesis of tributyl citrate using preyssler acid as catalyst[Z]. *AIP Conf Proc*, 2017. 10.1063/1.4971953
b. Liu Meng-li(刘梦力), Zeng Bo(曾波), Hu Bo(胡波), *et al.* Influence of electronic and steric factors of phosphine ligands upon palladium-catalyzed alkoxycarbonylation(膦配体电子和空间效应对钯催化羧化酯化反应的影响)[J]. *J Mol Catal(China)(分子催化)*, 2022, **36**(3): 253–273.
- [7] Jadhav S V, Jinka K M, Bajaj H C. Synthesis of nopol via Prins condensation of β -pinene and paraformaldehyde catalyzed by sulfated zirconia[J]. *Appl Catal A Gen*, 2010, **390**(1/2): 158–165.
- [8] Pereira C S, Pinho S P, Silva V M, *et al.* Thermodynamic equilibrium and reaction kinetics for the esterification of lactic acid with ethanol catalyzed by acid ion-exchange resin[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2008, **47**(5): 1453–1463.
- [9] Wang H, Lu Y, Liu H, *et al.* Preparation and application of magnetic nano-solid acid catalyst Fe_3O_4 -PDA- SO_3H [J]. *Energies*, 2020, **13**(6): 1484.
- [10] Amoozadeh A, Hosseiniy S F, Rahmani S. Nano titania-supported sulfonic acid (*n*-TSA) as an efficient, inexpensive, and reusable catalyst for one-pot synthesis of 1,8-dioxo-octahydroxanthene and tetrahydrobenzo [*b*] pyran derivatives[J]. *Res Chem Inter*, 2018, **44**: 991–1011.
- [11] Jing H, Wang X, Liu Y, *et al.* Preparation of magnetic nanocomposites of solid acid catalysts and their applicability in esterification[J]. *Chin J Catal*, 2015, **36**(2): 244–251.
- [12] Gupta P, Paul S. Solid acids: Green alternatives for acid catalysis[J]. *Catal Today*, 2014, **236**: 153–170.
- [13] Sirsam R, Hansora D, Usmani G A. A mini-review on solid acid catalysts for esterification reactions[J]. *J Inst Eng India Ser E*, 2016, **97**(2): 167–181.
- [14] Osorio-pascuas O M, Santaella M A, Rodriguez G, *et al.* Esterification kinetics of tributyl citrate production using homogeneous and heterogeneous catalysts[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2015, **54**(50): 12534–12542.
- [15] Liu S, Zhu M, Iqbal M. Research progress on stability of solid acid catalysts[J]. *Catal Surv Asia*, 2020, **24**(3): 196–206.
- [16] Kawabata T, Mizugaki T, Ebitani K, *et al.* Highly effi-

- cient esterification of carboxylic acids with alcohols by montmorillonite-enwrapped titanium as a heterogeneous acid catalyst[J]. *Tetrahedron Lett*, 2003, **44**(51): 9205–9208.
- [17] Tanabe K, Hölderich W F. Industrial application of solid acid–base catalysts[J]. *Appl Catal A Gen*, 1999, **181**(2): 399–434.
- [18] Yuan A, Liang H, Huang Z, *et al*. Synthesis and kinetics of tributyl citrate using aluminum dihydrogen tripolyphosphate supported on modified activated carbon as catalyst[J]. *Science Asia*, 2021, **47**(2): 187–194.
- [19] Vasić K, Hojnik Podrepšek G, Knez Ž, *et al*. Biodiesel production using solid acid catalysts based on metal oxides[J]. *Catalysts*, 2020, **10**(2): 237.
- [20] Marakatti V S, Shanbhag G V, Halgeri A B. Sulfated zirconia; an efficient and reusable acid catalyst for the selective synthesis of 4-phenyl-1,3-dioxane by Prins cyclization of styrene[J]. *Appl Catal A Gen*, 2013, **451**: 71–78.
- [21] Zhu Jian-liang(朱建良), Fu Wen-ya(付文雅), Liang Jin-hua(梁金花), *et al*. Research development on SO_4^{2-} /oxide solid superacid catalyst for esterification reaction(酯化反应中 SO_4^{2-} /氧化物固体超强酸催化剂的研究进展)[J]. *J Nanjing Technol Univer(Nat Sci Edit)*(南京工业大学学报(自然科学版)), 2018, **40**(6): 117–123.
- [22] Xiao Ming(肖 铭). Research progress of synthesis technology of plasticszter tributyl citrate(增塑剂柠檬酸三丁酯合成技术研究进展)[J]. *Fine Spe Chem*(精细与专用化学品), 2021, **29**(03): 34–36.
- [23] Jiang Ping-ping(蒋平平), Lu Guan-zhong(卢冠忠). Advances in modification of solid superacid catalysts(固体超强酸催化剂改性研究进展)[J]. *Mod Chem Ind*(现代化工), 2002, **22**(7): 13–17+21.
- [24] Jin T, Yamaguchi T, Tanabe K. Mechanism of acidity generation on sulfur-promoted metal oxides[J]. *J Phys Chem*, 1986, **90**(20): 4794–4796.
- [25] Marczewski M, Kamińska E, Marczevska H. Decomposition of styrene dimers: The influence of the acid strength of the catalyst[J]. *React Kinet Mech Catal*, 2013, **108**(1): 59–68.
- [26] Xu J, Jiang J, Wei L V, *et al*. Synthesis of tributyl citrate using solid acid as a catalyst[J]. *Chem Eng Commun*, 2010, **198**(4): 474–482.
- [27] Feng Xi-lan(冯喜兰), Tian Meng-chao(田孟超), Zhao Xu-na(赵旭娜). Catalytic synthesis of TBC by solid superacid SO_4^{2-} /ZnO-TiO₂(固体超强酸 SO_4^{2-} /ZnO-TiO₂催化合成柠檬酸三丁酯)[J]. *Chem Res Appl*(化学研究与应用), 2011, **23**(2): 213–216.
- [28] Ma Hui-qin(马惠琴), Wang Wei(王 卫), Ma Yuan-yuan(马媛媛). Preparation and catalytic properties study of solid superacid catalyst $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ /ZrO₂-Al₂O₃ modified by lanthanum(La改性固体超强酸 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ /ZrO₂-Al₂O₃的制备及催化性能研究)[J]. *Mater Rev*(材料导报), 2014, **28**(6): 48–52+64.
- [29] Fan M, Si Z, Sun W, *et al*. Sulfonated ZrO₂-TiO₂ nanorods as efficient solid acid catalysts for heterogeneous esterification of palmitic acid[J]. *Fuel*, 2019, **252**: 254–261.
- [30] Wang Y, You J, Liu B. Preparation of mesoporous silica supported sulfonic acid and evaluation of the catalyst in esterification reactions[J]. *React Kinet Mech Catal*, 2019, **128**(1): 493–505.
- [31] Wang X, Zhao J, Hou X, *et al*. Preparation and properties of zirconia nanotube-supported zirconium sulfate catalyst[J]. *React Kinet Mech Catal*, 2011, **104**(1): 227–234.
- [32] Roperro-vega J L, Aldana-pérez A, Gómez R, *et al*. Sulfated titania [$\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$]: A very active solid acid catalyst for the esterification of free fatty acids with ethanol[J]. *Appl Catal A Gen*, 2010, **379**(1/2): 24–29.
- [33] Li Z, Wnetrzak R, Kwapiński W, *et al*. Synthesis and characterization of sulfated TiO₂ nanorods and ZrO₂/TiO₂ nanocomposites for the esterification of biobased organic acid[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2012, **4**(9): 4499–4505.
- [34] Lin C H, Chien S H, Chao J H, *et al*. The synthesis of sulfated titanium oxide nanotubes[J]. *Catal Lett*, 2002, **80**(3): 153–159.
- [35] Vaishnavi B J, Sujith S, Rajashekhar Vaibhava K M, *et al*. Selective synthesis of furfuryl acetate over solid acid catalysts and active site exploration using density functional theory[J]. *Catal Sci Technol*, 2022, **12**(13): 4298–4311.
- [36] Guo H F, Yan P, Hao X Y, *et al*. Influences of introducing Al on the solid super acid SO_4^{2-} /SnO₂[J]. *Mater Chem Phys*, 2008, **112**(3): 1065–1068.
- [37] Shirini F, Abedini M, Abroon Kiaroudi S. Introduction of titania sulfonic acid (TiO₂-SO₃H) as a new, efficient and reusable heterogeneous solid acid catalyst for the synthesis of biscoumarins[J]. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat Elem*, 2014, **189**(9): 1279–1288.
- [38] Shagufta, Ahmad I, Dhar R. Sulfonic acid-functionalized solid acid catalyst in esterification and transesterification

- fication reactions[J]. *Catal Surv Asia*, 2017, **21**(2): 53–69.
- [39] Saravanan K, Tyagi B, Shukla R S, *et al.* Solvent free synthesis of methyl palmitate over sulfated zirconia solid acid catalyst[J]. *Fuel*, 2016, **165**: 298–305.
- [40] Saravanan K, Tyagi B, Bajaj H C. Sulfated zirconia: An efficient solid acid catalyst for esterification of myristic acid with short chain alcohols[J]. *Catal Sci Technol*, 2012, **2**: 2512–2520.
- [41] Reddy B M, Sreekanth P M, Lakshmanan P. Sulfated zirconia as an efficient catalyst for organic synthesis and transformation reactions[J]. *J Mol Catal A Chem*, 2005, **237**(1/2): 93–100.
- [42] Reddy B M, Patil M K. Organic syntheses and transformations catalyzed by sulfated zirconia[J]. *Chem Rev*, 2009, **109**(6): 2185–2208.
- [43] Gardy J, Hassanpour A, Lai X, *et al.* Synthesis of $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ solid acid nano-catalyst and its application for biodiesel production from used cooking oil[J]. *Appl Catal A Gen*, 2016, **527**: 81–95.
- [44] Nandiwale K Y, Borikar S P, Bokade V V. Synthesis of non-toxic triethyl citrate plasticizer by esterification of renewable citric acid using modified zeolite[J]. *Clean-Soil Air Water*, 2015, **43**(6): 927–931.
- [45] Jiang T, Zhao Q, Li M, *et al.* Preparation of mesoporous titania solid superacid and its catalytic property[J]. *J Hazard Mater*, 2008, **159**(2/3): 204–209.
- [46] Zhu Qing-jiao(朱庆娇), A Yan(阿艳), Li Yu-xiao(李雨潇), *et al.* Catalytic performance of Zr- β zeolite for the synthesis of tri-butyl citrate(Zr- β 分子筛催化合成柠檬酸三丁酯性能研究)[J]. *Shandong Chem Ind*(山东化工), 2018, **47**(24): 38–39+43.
- [47] Wang Shao-peng(王少鹏). Preparation of heteropoly acid supported on molecular sieve SBA-15 and study on catalysis of synthesis of tributyl citrate(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]. Taiyuan(太原): Taiyuan University of Technology(太原理工大学), 2007.
- [48] Bai Xue-ting(白雪婷). Study on preparation of supported tungstated zirconia mesoporous solid acid catalyst and performance for alkenylation(负载型钨锆介孔固体酸催化剂的制备及其烯基化性能研究)[D]. Dalian(大连): Dalian University of Technology(大连理工大学), 2021.
- [49] Liu Xin-fei(刘昕霏), Xiao Xia(肖霞), Wang Peng(王鹏), *et al.* Progress in the preparation and catalytic applications of two-dimensional zeolites(二维分子筛的制备及其催化应用研究进展)[J]. *Chem Bull* (化学通报), 2022, **85**(7): 802–809+844.
- [50] Zheng Z F, Xu J M, Jiang J C, *et al.* Synthesis of tributyl citrate using $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-MCM-41}$ as catalyst[J]. *Bull Chem Soc Ethiopia*, 2011, **25**(1): 147–150.
- [51] Pan H, Wang J, Chen L, *et al.* Preparation of sulfated alumina supported on mesoporous MCM-41 silica and its application in esterification[J]. *Catal Commun*, 2013, **35**: 27–31.
- [52] Yang H, Song H, Zhang H, *et al.* Esterification of citric acid with *n*-butanol over zirconium sulfate supported on molecular sieves[J]. *J Mol Catal A Chem*, 2014, **381**: 54–60.
- [53] Nandiwale K Y, Gogoi P, Bokade V V. Catalytic upgrading of citric acid to environmental friendly tributyl citrate plasticizer over ultra-stable phosphonated Y zeolite[J]. *Chem Eng Res Des*, 2015, **98**: 212–219.
- [54] Zou Xun-zhong(邹训重), Feng An-sheng(冯安生), Li Yu(黎彧), *et al.* Catalyzed synthesis of tri-*n*-butyl citrate by acid modified HZSM-5(酸改性HZSM-5分子筛催化合成柠檬酸正丁酯)[J]. *Eng Plast Appl*(工程塑料应用), 2018, **46**(11): 125–128.
- [55] Tanaka K, Yoshikawa R, Ying C, *et al.* Application of zeolite T membrane to vapor-permeation-aided esterification of lactic acid with ethanol[J]. *Chem Eng Sci*, 2002, **57**(9): 1577–1584.
- [56] Li J, Yang Z, Li S, *et al.* Review on oxidative desulfurization of fuel by supported heteropolyacid catalysts[J]. *J Ind Eng Chem*, 2020, **82**: 1–16.
- [57] Chang Yue(常玥), Liu Yan(刘彦), Tan Ding-ping(谭丁萍). Synthesis of tributyl citrate catalyzed by phosphotungstic acid supported on palygorskite(坡缕石负载磷钨酸催化合成柠檬酸三丁酯)[J]. *Ind Catal*(工业催化), 2008, (7): 66–70.
- [58] Wang Zhi-qiang(王志强), Zhang Yuan-yuan(张圆圆), Bao Ying(包英), *et al.* Synthesis of tributyl citrate catalyzed by SBA-15 supported silicotungstic acid (SBA-15固载硅钨酸催化合成柠檬酸三丁酯)[J]. *Chem Res Appl*(化学研究与应用), 2022, **34**(2): 417–423.
- [59] Zhou Jie(周杰), Zhu Bei-bei(朱蓓蓓), Sun De-fa(孙德发). Catalytic synthesis of tributyl citrate by active carbon supported phosphotungstic acid(活性炭负载12-磷钨酸催化合成柠檬酸三丁酯)[J]. *Chem Reagents* (化学试剂), 2016, **38**(10): 940–944.
- [60] Wu S, Wang J, Zhang W, *et al.* Preparation of keggins

- and preyssler heteropolyacid catalysts on amine-modified SBA-15 and their catalytic performances in esterification of *n*-butanol with acetic acid[J]. *Catal Lett*, 2008, **125**(3/4): 308–314.
- [61] Li Dan-na (李丹娜). Catalytic Synthesis of Tri-Butyl Citrate with $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ (二氧化钛负载硅钨酸催化合成柠檬酸三丁酯)[J]. *Guangdong Chem Ind* (广东化工), 2017, **44**(5): 83–84.
- [62] Zhou Hua-feng (周华锋), Li Wen-ze (李文泽), Zhang Li-qing (张丽清). Catalytic synthesis of tri-butyl citrate with $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ (多孔二氧化硅负载硅钨酸催化合成柠檬酸三丁酯)[J]. *Chem Res Appl* (化学研究与应用), 2014, **26**(1): 125–129.
- [63] Wang Shao-peng (王少鹏), Wang Hui-na (王会娜), Wang Yu-fei (王宇飞), *et al.* Catalytic synthesis of tributyl citrate by supported silicotungstic acid (负载型硅钨酸催化合成柠檬酸三丁酯)[J]. *Shanxi Chem Ind* (山西化工), 2017, **37**(2): 4–6+19.
- [64] Xiao Mei (小梅), Wang Xiao-hong (王晓红), Wang Zhi-qiang (王志强), *et al.* Synthesis of tributyl citrate catalyzed by silane coupling agent modified SBA-15 supported Keggin type heteropoly acid (硅烷偶联剂改性SBA-15固载Keggin型杂多酸催化合成柠檬酸三丁酯)[J]. *Chem Res Appl* (化学研究与应用), 2021, **33**(1): 137–144.
- [65] Yu H W, Niu S L, Lu C M, *et al.* Preparation and esterification performance of sulfonated coal-based heterogeneous acid catalyst for methyl oleate production[J]. *Energ Convers Manage*, 2016, **45**(19): 13–19.
- [66] Dehkhoda A M, Ellis N. Biochar-based catalyst for simultaneous reactions of esterification and transesterification[J]. *Catal Today*, 2013, **207**: 86–92.
- [67] Gauden P A, Wiśniewski M. Studies of the reactivity of carbon nanotubes towards selected alkali cations and chlorides based on the HSAB theory[J]. *Catal Today*, 2010, **150**(1/2): 147–150.
- [68] Fadhil A B, Aziz A M, Al-tamer M H. Biodiesel production from *Silybum marianum* L. seed oil with high FFA content using sulfonated carbon catalyst for esterification and base catalyst for transesterification[J]. *Energy Convers Manage*, 2016, **108**: 255–265.
- [69] Yuan A, Chen X, Liang H, *et al.* Synthesis of chemical bonding catalyst for aluminum dihydrogen triphosphate and oxide activated carbon[J]. *Integr Ferroelectr*, 2019, **200**(1): 1–15.
- [70] Yu H, Niu S, Lu C, *et al.* Preparation and esterification performance of sulfonated coal-based heterogeneous acid catalyst for methyl oleate production[J]. *Energ Convers Manage*, 2016, **126**: 488–496.
- [71] Pileidis F D, Tabassum M, Coutts S, *et al.* Esterification of levulinic acid into ethyl levulinate catalysed by sulfonated hydrothermal carbons[J]. *Chin J Catal*, 2014, **35**(6): 929–936.
- [72] Flores K P, Omega J L O, Cabatingan L K, *et al.* Simultaneously carbonized and sulfonated sugarcane bagasse as solid acid catalyst for the esterification of oleic acid with methanol[J]. *Renew Energy*, 2019, **130**: 510–523.
- [73] Hara M. Biomass conversion by a solid acid catalyst[J]. *Energ Environ Sci*, 2010, **3**(5): 601–607.
- [74] Nata I F, Putra M D, Irawan C, *et al.* Catalytic performance of sulfonated carbon-based solid acid catalyst on esterification of waste cooking oil for biodiesel production[J]. *J Environ Chem Eng*, 2017, **5**(3): 2171–2175.
- [75] Nguyen V C, Bui N Q, Mascunan P, *et al.* Esterification of aqueous lactic acid solutions with ethanol using carbon solid acid catalysts: Amberlyst 15, sulfonated pyrolyzed wood and graphene oxide[J]. *Appl Catal A Gen*, 2018, **552**: 184–191.
- [76] Mo X, Lotero E, Lu C, *et al.* A novel sulfonated carbon composite solid acid catalyst for biodiesel synthesis[J]. *Catal Lett*, 2008, **123**(1/2): 1–6.
- [77] Rocha P D, Oliveira L S, Franca A S. Sulfonated activated carbon from corn cobs as heterogeneous catalysts for biodiesel production using microwave-assisted transesterification[J]. *Renew Energy*, 2019, **143**: 1710–1716.
- [78] Cao X, Sun S, Sun R. Application of biochar-based catalysts in biomass upgrading: A review[J]. *RSC Adv*, 2017, **7**(77): 48793–48805.
- [79] Lu Wen-juan (路文娟), Xiao Xiao-jv (肖先举), Zheng Zhong-lan (郑中兰), *et al.* Catalytic synthesis of tributyl citrate with fly ash supported solid acid (粉煤灰负载固体酸催化合成柠檬酸三丁酯的研究)[J]. *Technol Dev Chem Ind* (化工技术与开发), 2019, **48**(8): 14–16.
- [80] Wang L, Ding B, Zhang M. Preparation supported heteropoly (acid)/polyaniline catalysts and catalytic synthesis of tributyl citrate[J]. *RSC Adv*, 2019, **9**(57): 33124–33129.
- [81] Kang Mei-rong (康美荣), Jin Fu-xiang (金福祥), Li Zhen (李臻), *et al.* Research and application of supported ionic liquids (离子液体固载化及应用研究)[J]. *Prog Chem* (化学进展), 2020, **32**(9): 1274–1293.

- [82] Song He-yuan(宋河远), Kang Mei-rong(康美荣), Jin Rong-hua(靳荣华), *et al.* Application of ionic liquids to the carbonylation reactions(离子液体在羰基化反应中的应用)[J]. *Prog Chem*(化学进展), 2016, **28**(9): 1313–1327.
- [83] Amarasekara A S. Acidic ionic liquids[J]. *Chem Rev*, 2016, **116**(10): 6133–6183.
- [84] Liu S, Tan S, Bian B, *et al.* Isobutane/2-butene alkylation catalyzed by Brønsted-Lewis acidic ionic liquids[J]. *RSC Adv*, 2018, **8**(35): 19551–19559.
- [85] Gui J, Cong X, Liu D, *et al.* Novel Brønsted acidic ionic liquid as efficient and reusable catalyst system for esterification[J]. *Catal Commun*, 2004, **5**(9): 473–477.
- [86] Liu L. Production of chemicals from marine biomass catalysed by acidic ionic liquids[J]. *Green Chem*, 2021, **23**(24): 9800–9814.
- [87] Yong Liang(雍 靓), Xie Cong-xia(解从霞), Yang Kai(杨凯), *et al.* Acid-functionalized ionic liquids catalyze the synthesis of tributyl citrate(酸功能化离子液体催化合成柠檬酸三丁酯)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2008, **22**(2): 105–110.
- [88] Xu Guo-rong(徐国荣), Liu Jian-hua(刘建华), Song Da-yong(宋大勇), *et al.* Sulfonic acid-functionalized ionic liquids catalyze methyl 3-hydroxypropionate esterification polymerization(磺酸功能化离子液体催化3-羟基丙酸甲酯酯交换聚合反应)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2012, **26**(4): 293–299.
- [89] Leng Y, Wang J, Zhu D, *et al.* Heteropolyanion-based ionic liquids: Reaction-induced self-separation catalysts for esterification[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2009, **48**(1): 168–171.
- [90] Zi Yan(资炎), Yu Dan(虞丹), Guo Hong-yun(郭红云). Synthesis of tri-butyl citrate using acid functionalized ionic liquid as catalyst(功能化离子液体催化合成柠檬酸三丁酯的研究)[J]. *Chem Res Appl*(化学研究与应用), 2008, **20**(8): 1090–1094.
- [91] Xu J M, Jiang J C, Zuo Z Y, *et al.* Synthesis of tributyl citrate using acid ionic liquid as catalyst[J]. *Process Saf Environ Prot*, 2010, **88**(1): 28–30.
- [92] Xiang Jue-yi(向珏贻), Liang Jin-hua(梁金花). Study on preparation of TBC catalyzed by supported ILs MIm- HSO_4 /JQS(负载型离子液体MIm HSO_4 /JQS催化合成柠檬酸三丁酯的研究)[J]. *New Chem Mater*(化工新型材料), 2022, **50**(8): 182–187.

Research Progress in the Synthesis of Tributyl Citrate Catalyzed by Solid Acids

LEI Shuang-tai¹, DING Meng-jiao¹, GUO Wen-ting¹, LIU Hai-long^{2*}, SONG He-yuan^{1*}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China;

2. State Key Laboratory of Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Tributyl citrate is a new, green, non-toxic and environmentally friendly plasticizer, which is considered as a substitute for the traditional non-environmentally friendly and toxic plasticizer - phthalate ester, and has been widely used in polymer materials and petrochemical industry. In this paper, the synthesis of tributyl citrate catalyzed by solid acid in recent years is reviewed. The involved acid catalysts include solid superacid, acidic molecular sieves, solidified heteropolyacids, carbon-based solid acid and ionic liquid, and their catalytic properties and catalytic mechanism are summarized. Solid acid overcomes the defects of traditional liquid acid, such as strong corrosion, difficult separation and complex post-treatment. The development direction and prospect of solid acid catalyst are also prospected.

Key words: tributyl citrate; solid acid; catalyst; esterification; catalytic mechanism