

# $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> 的结构形貌与其催化合成季戊四醇正辛酸酯的构效关系研究

谭益凤<sup>1</sup>, 曹平<sup>1\*</sup>, 李莹<sup>2</sup>, 马楷<sup>3</sup>, 王雨恒<sup>1</sup>, 李金桐<sup>1</sup>

(1. 重庆理工大学 化学化工学院, 重庆 400054; 2. 贵州天威建材科技有限责任公司, 贵州 贵阳 550009;  
3. 中国石化润滑油有限公司 合成油脂分公司, 重庆 400039)

**摘要:** 通过溶胶-凝胶法制备一种用于季戊四醇 (PER) 和正辛酸 (OTA) 酯化合成季戊四醇正辛酸酯 (POE) 的  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> 催化剂. 采用 XRD、SEM、XPS 和 FTIR 分析手段对  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> 粉体进行了表征. 结果表明, 焙烧温度对  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> 的晶相结构、表面形貌及催化性能的影响显著. 当焙烧温度达到 450 °C 时, 催化剂为正交晶面结构 (021) 和 (110) 同时择优取向的  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>, 样品表面光洁平整、大小均匀、分散性好, 同时表现出较高的催化活性. 在适宜的反应条件下 ( $T=200$  °C,  $t=4$  h, 酸醇摩尔比  $n(\text{OTA}) : n(\text{PER})=4.0 : 1$ , 催化剂用量  $n(\alpha\text{-MoO}_3\text{-450}) : n(\text{PER})=0.005$ ), PER 转化率可达 98.8%, POE 的选择性可达 100%.

**关键词:**  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>; 溶胶-凝胶法; 焙烧温度; 结构形貌; 酯化反应

**中图分类号:** O643.36

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.16084/j.issn1001-3555.2024.02.007

润滑油是化学工业中的重要产品之一, 近年来一直受到国内外研究者的广泛关注<sup>[1-3]</sup>. 随着世界经济和社会的发展, 人们对环境保护的重视程度日益提高, 开发绿色环保的润滑油产品已成为当前润滑油领域研究的热点<sup>[4-7]</sup>. 季戊四醇酯类润滑油因其良好的热稳定性和氧化稳定性、低温粘度、生物降解性等特点而备受关注<sup>[8-12]</sup>. 其中, 高效催化剂的开发是制约季戊四醇酯类润滑油生产工业化的关键问题之一<sup>[13]</sup>. 研究表明<sup>[14-17]</sup>, 材料的晶相结构和形貌是影响其催化性能的主要因素.

MoO<sub>3</sub> 材料是一种环境友好的 n 型半导体金属氧化物, 由于组成 MoO<sub>3</sub> 的基本单元—MoO<sub>6</sub> 八面体 (Mo 位于中心, O 位于八面体 6 个顶角) 不同的排列结合方式导致 MoO<sub>3</sub> 存在不同的晶型, 主要以正交相 ( $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>)、单斜相 ( $\beta$ -MoO<sub>3</sub>) 以及六方相 ( $h$ -MoO<sub>3</sub>) 3 种物相存在. 其中  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> 因其独特的层状结构广泛应用于催化剂<sup>[18]</sup>、光致变色<sup>[19]</sup>、电化学<sup>[20]</sup>以及电容器<sup>[21]</sup>等多方面. 本课题组<sup>[22-23]</sup>在前期研究中发现,  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> 是一种高效的催化催化剂, 其在制

备季戊四醇酯类润滑油的过程中表现出优异的催化性能. 因此, 采用溶胶-凝胶法并结合程序控温合成  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>, 利用催化剂的结构形貌, 我们考查了不同的焙烧温度对催化活性的影响, 并探究了  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> 的结构形貌与催化合成季戊四醇正辛酸酯之间的构效关系.

## 1 实验部分

### 1.1 原料与试剂

四水合钼酸铵, (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O, AR, 成都市科龙化工试剂厂; 37% 浓盐酸, HCl, 重庆川江化学试剂厂; 季戊四醇, CP, 济南盛茉莉化工有限公司; 正辛酸, CP, 中国石化润滑油有限公司.

### 1.2 催化剂的制备

称取适量四水合钼酸铵 ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O) 溶于 180 mL 蒸馏水中, 电磁搅拌器搅拌至溶解, 然后滴加一定量的盐酸, 将 pH 值调至 4.5, 继续搅拌得到溶胶前驱体. 将溶胶置于微波炉, 辐射温度 100 °C 辐射 2 h, 将产物用蒸馏水和无水乙醇交替洗涤

收稿日期: 2023-11-10; 修回日期: 2024-01-12.

**基金项目:** 重庆市教育委员会基于新工科背景的绿色化学教育教学研究项目 (03335)(Green Chemistry Education and Teaching Research Project Based on New Engineering Background of Chongqing Education Commission(03335)).

**作者简介:** 谭益凤 (1998-), 女, 在读硕士研究生, 研究方向为绿色化学与工业催化. E-mail: 2692596612@qq.com(Tan Yi-feng(1998-), female, master degree candidate, mainly engaged in green chemistry and industry catalysis. E-mail: 2692596612@qq.com).

\* 通信联系人, E-mail: C.p-9@163.com.

3次, 过滤, 然后在 85 °C 下干燥 6 h. 自然冷却至室温, 研磨得到  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>-0 样品. 将催化剂粉末分别在 300、450 与 600 °C 下焙烧 5 h, 制得样品记为  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>-300、 $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>-450 与  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>-600, 研磨成粒度为 0.900~0.450 mm 备用.

### 1.3 催化剂的表征

采用 X-射线衍射仪 (D8 Advance, 德国 Breker 公司) 测定催化剂的晶相. 样品的 X-射线衍射 (XRD) 模式记录在 D/max2500x 射线衍射测量仪上, 光源采用 Cu K $\alpha$  辐射 ( $\lambda = 0.154\ 056\ \text{nm}$ ), Ni 滤波, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描速率  $2(^{\circ}) \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $2\theta$  扫描范围  $10^{\circ} \sim 80^{\circ}$ ; 采用 Thermo Fisher 公司出产的 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 对催化剂表面化学元素组成进行测试分析. 非单色光 Al-K $\alpha$  的发射 (1 486.8 eV), 测试点直径为 500  $\mu\text{m}$ , 检测功率为 150 W, 峰值位置根据 C 1s 284.8 eV 进行校正; 采用 G5 扫描电子显微镜 (SEM) 测定催化剂的形貌, 加速电压为 15 kV. 采用 IS50 傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR) 对样品进行测试 (样品与 KBr 以体积比为 1 : 500 混合、压片), 测试波数范围  $4\ 000 \sim 400\ \text{cm}^{-1}$ , 室温记录.

### 1.4 催化剂活性评价

以正辛酸与季戊四醇 (PER) 合成季戊四醇正辛酸酯 (POE) 的反应为目标反应, 考察  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> 催化剂的催化活性: 按一定的酸醇摩尔比, 在接有冷凝管和分水器的 250 mL 三口烧瓶中加入季戊四醇和正辛酸, 待季戊四醇充分溶解后加入催化剂, 并在设定温度下持续搅拌, 待反应结束后, 自然冷却至室温, 过滤得到目标产物. 酯化反应季戊四醇 (PER) 的转化率  $X_{\text{PER}}(\%)$  按照公式  $X_{\text{PER}} = [1 - n(\text{PER})/n_0(\text{PER})] \times 100\%$  计算, 季戊四醇正辛酸 (POE) 的选择性  $S_{\text{POE}}(\%)$  按照公式  $S_{\text{POE}} = [n(\text{POE})/n_0(\text{POE})] \times 100\%$  计算. 式中  $n_0(\text{PER})$  为反应前体系的季戊四醇 (PER) 物质的量 (mol);  $n(\text{PER})$  为反应后体系的季戊四醇 (PER) 物质的量 (mol);  $n_0(\text{POE})$  为季戊四醇正辛酸酯 (POE) 物质的量理论值 (mol);  $n(\text{POE})$  为季戊四醇正辛酸酯 (POE) 物质的量实际值 (mol).

## 2 结果和讨论

### 2.1 XRD 表征

采用 XRD 技术对合成粉末样品的晶体结构进行了表征. 如图 1 所示, 样品的图谱与标准卡片 (JCPDS No.05-0508) 较好地保持一致. 没有明显的

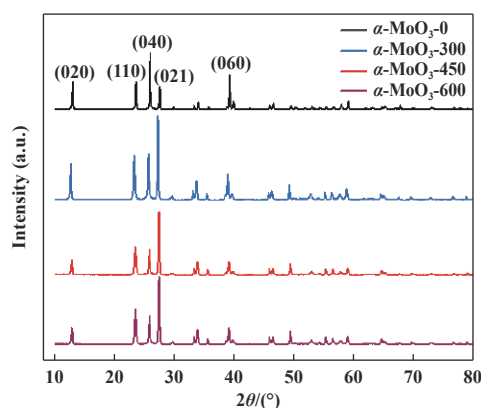


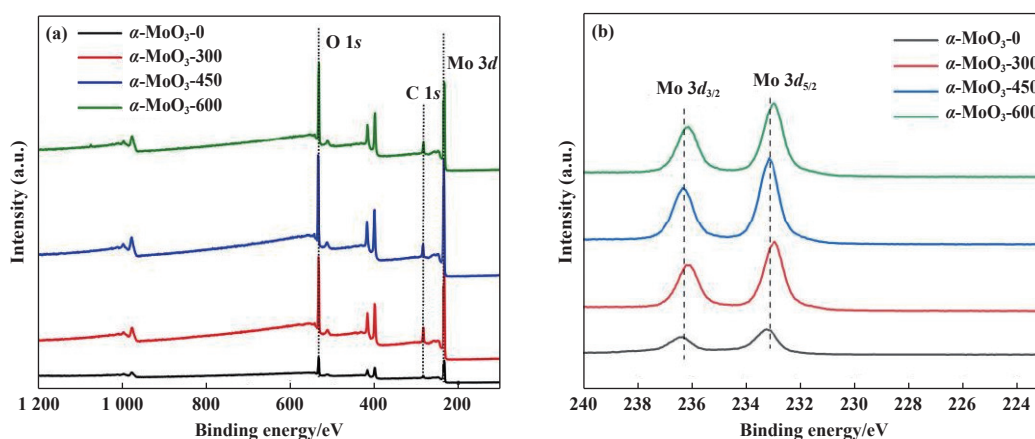
图 1 不同焙烧温度下  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> 的 XRD 谱图  
Fig.1 XRD patterns of  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> at different calcination temperatures

杂质峰出现表明  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> 样品的纯度很高. 此外, 所获得的尖锐且强烈的衍射峰表明合成的具有高结晶度. 可以观察到, 在不同焙烧温度下, 样品的晶面取向也有所变化. 焙烧后  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> 的衍射峰均明显增强, 表明焙烧温度有利于样品的结晶度提高. 在 450 °C 焙烧温度下,  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> 催化剂呈现出较强的衍射峰信号, 其中 (020)、(021)、(060) 衍射峰变化最为明显. 当焙烧温度升高至 600 °C 时,  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> 的衍射峰尖锐而长, 其强度仅次于  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>-450, 这表明焙烧温度过高会影响其衍射峰的强度. 在不同焙烧温度下,  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> 均呈正交相, 其特征衍射峰的位置不变, 而 (110)、(040) 和 (021) 衍射峰的强度表明  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> 在生长的过程中会择优长大的特点. 由此可知, 焙烧温度主要影响  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> 的晶相结构<sup>[24]</sup>.

### 2.2 XPS 表征

采用 XPS 进一步表征对  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> 的化学状态和组成, 并探索材料的表面特性<sup>[25-26]</sup>, 结果如图 2 所示. 从图 2(a) 可知, 不同温度下的  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> 在 232.9、296.1 和 518.7 eV 3 处都有非常明显的信号, 这与 Mo 3d、C 1s 和 O 1s 的元素能谱有关联. 表 1 是不同温度下  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> 材料的 O、C、Mo 含量. 从表中可以看出, 随着焙烧温度的变化, 元素的含量有所不同. 当温度达到 450 °C 时,  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> 材料中 Mo 和 O 的含量分别达到 21.11% 和 57.76%, 这可能是由于机械效应仅仅打破了钼酸铵分子链, 使溶液在有机酸环境下只能达到饱和状态. 因此, 钼酸铵可以均匀且充分溶解, 从而形成 Mo=O 择优晶面.

为了测定所制备的  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> 材料中钼的化学形态, 拟合了钼的光谱峰, 并分析了不同结合能对应的特定官能团. 从图 2(b) 可以看出, 在样品的 Mo 3d

图 2 不同温度下  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  材料的 XPS (a) 全谱和 (b) Mo 3d 谱图Fig.2 XPS full (a) and (b) Mo 3d spectra of  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  materials at different temperatures表 1 不同温度下  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  材料的元素组成Table 1 Elemental composition of  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  materials at different temperatures

| Catalyst                       | Atomic content/% |       |       |
|--------------------------------|------------------|-------|-------|
|                                | O                | C     | Mo    |
| $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ -0   | 38.19            | 45.72 | 16.08 |
| $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ -300 | 51.78            | 28.97 | 19.24 |
| $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ -450 | 57.76            | 21.14 | 21.11 |
| $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ -600 | 54.53            | 25.41 | 20.07 |

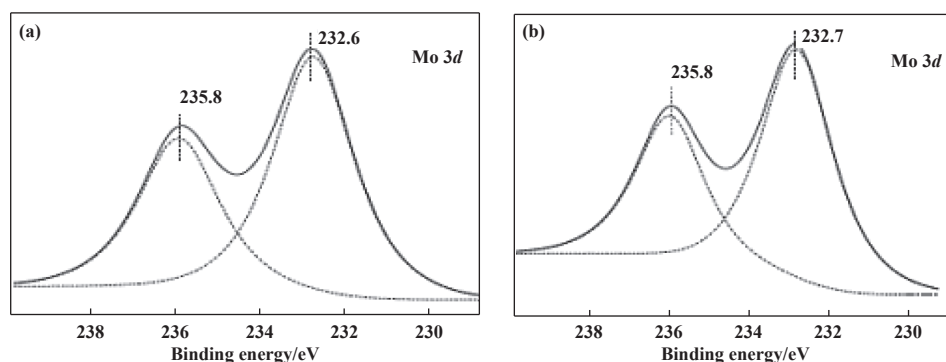
谱中, 232.9 和 236.1 eV 处的两个峰分别对应于 Mo  $3d_{5/2}$  和  $3d_{3/2}$ , 表明所制备的催化剂组成为  $\text{MoO}_3$ . 据图 1 中 XRD 图谱分析,  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  催化剂焙烧后没有产生新的衍射峰, 其正交体系的结构相对稳定, 说明  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  材料中的碳沉积是非晶态的, 体现了  $\text{MoO}_3$  的特殊形态的作用<sup>[27]</sup>. 同时, 在不同的焙烧温度下,  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  具有类似的 Mo 3d XPS 谱图, 说明它们的结构中均含有 6 价钼. 由于  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  的存在, Mo  $3d_{3/2}$  及  $3d_{5/2}$  的电子结合能保持不变, 表明碳沉积物并未与 Mo 发生作用, 而是直接附着于其表面,

从而加速反应的发生.

根据上述分析, 温度对样品的活性也有影响. 催化剂不能有效地活化反应物, 导致催化性能下降, 但含钼官能团能够极大地提高了材料的得电子能力, 在有机酸环境下形成择优晶面, 从而促进反应进行. 因此, 通过控制温度选择合适的  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  材料对季戊四醇正辛酸酯的合成具有较大的发展潜力. 分析认为:  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  材料的极限温度为 450~600 °C, 催化效果最好.

结合 XRD 结果可得, 在不同温度控制的  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  材料中钼和氧的协同效应改善了材料的晶面偏好, 这与以前的研究类似<sup>[28-29]</sup>. 从表 1 可以看出, 随着温度的升高, 钼和氧元素的比例显著增加. 当焙烧温度为 450 °C 时, 材料中钼和氧元素含量最大. 这可能与满足  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  中  $\text{Mo}=\text{O}$  结构的合适温度有关. 这有效地促进了有机催化剂在各个方面的应用和发展, 提高了有机酯化反应产物的产量, 使催化材料发挥更大的催化性能.

同时对催化剂进行了稳定性评价, 结果如图 3

图 3  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ -450 催化材料 (a) 未使用和 (b) 使用后的 XPS 光谱图Fig.3 XPS spectra of  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ -450 (a) fresh and (b) used catalyst materials

所示. 其中图 3(a) 为使用前  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>-450 催化剂 Mo 3d XPS 谱图, 图 3(b) 为使用 5 次后的  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>-450 催化剂 Mo 3d XPS 谱图. 由此可知, 催化剂在使用过程中晶体结构没有发生变化, 而且表面 Mo 原子的电子状态亦没有发生改变. 说明催化剂的结构稳定性比较好, 具有实用性.

### 2.3 SEM 表征

图 4 为不同焙烧温度下合成的  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> 粉体的扫描电镜照片. 由图可知, 未经焙烧的  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> 样品是纳米颗粒, 其分散性较差, 颗粒间距小; 当温度为 300 °C 时,  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> 呈不规则的棒状, 被簇包围, 颗粒间距很窄. 在 450 °C 温度下,  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> 粉末还在不断地生长, 并已全部转化块状, 样品的表面光滑、形貌均一, 具有良好的分散性, 并且有许多空隙, 其原因可能是在锻烧期间前驱体热解所致. 当温度为 600 °C 时,  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> 样品的颗粒尺寸较大, 并出现了一定程度的粘连.

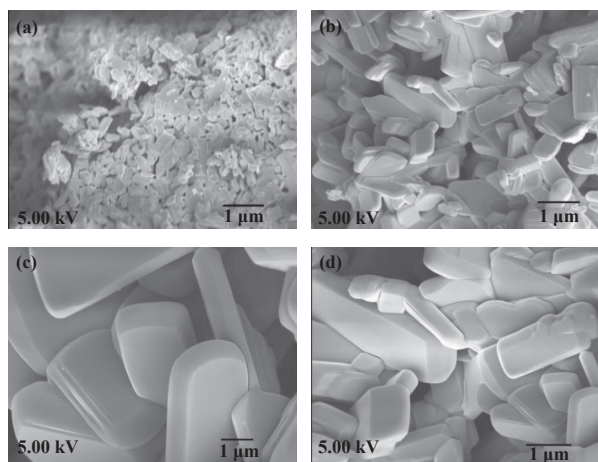


图 4 不同焙烧温度下合成的  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> 粉体的 SEM 照片

Fig.4 SEM pictures of  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> materials at different temperatures

(a) 0 °C; (b) 300 °C; (c) 450 °C; (d) 600 °C

根据表征结果, 发现样品的晶粒度和间距均随温度的提高而增大, 这表明了高温对块状结构的促进作用, 在很大程度上影响着  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> 催化剂的晶粒形貌.

### 2.4 FT-IR 表征

图 5 为不同温度下制备的  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> 样品红外光谱图.  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> 样品官能团分析通过 400~4 000 cm<sup>-1</sup> 波数范围内的 FTIR 光谱进一步得到证实. 由图 5 可知, 由于样品表面吸附的水分子的 H-OH 基团, 在 3 422 cm<sup>-1</sup> 处有 1 个小峰, 在 1 625 cm<sup>-1</sup> 处有 1

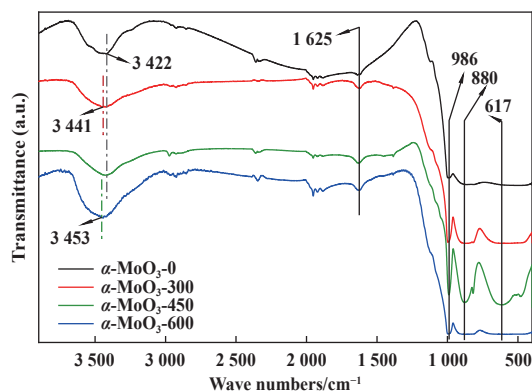


图 5 不同温度下  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> 材料的 FT-IR 谱图

Fig.5 FT-IR diagram of  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> materials at different temperatures

个尖锐的振动峰, 分别对应于拉伸和弯曲振动.  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> 样品在 986 cm<sup>-1</sup> 处的峰归因于末端 Mo=O 伸缩振动, 表明层状斜方 MoO<sub>3</sub> 相. 880 cm<sup>-1</sup> 处的强峰归属于  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> 结构中 O—Mo—O 单键的非对称伸缩振动, 在 617 和 549 cm<sup>-1</sup> 左右的峰分别为 O—Mo—O 单键的伸缩和弯曲振动吸收峰, 与文献 [30–32] 的结果基本吻合. 在不同温度下制备的  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> 样品的振动吸收峰在 986 和 3 422 cm<sup>-1</sup> 之间增大, 而 MoO<sub>3</sub> 的特征吸收峰减小, 表明催化剂的合成受温度的影响. 不同温度的合成条件能够改善  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> 材料的分散性同时保留  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> 材料中的钼元素和孔结构.

### 2.5 焙烧温度对 MoO<sub>3</sub> 催化剂性能的影响

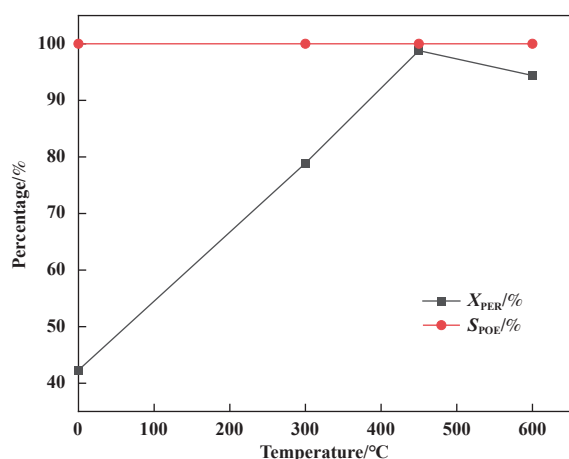
在不同焙烧温度下  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> 催化剂的活性评价结果如表 2 所示. 图 6 为不同温度下  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> 对季戊四醇正辛酸酯合成过程中的 PER 转化率、选择

表 2 不同焙烧温度下所得产品的催化活性

Table 2 Catalytic activity of the product at different calcination

| Catalyst sample                 | temperature         |                     |
|---------------------------------|---------------------|---------------------|
|                                 | $X_{\text{PER}}/\%$ | $S_{\text{POE}}/\%$ |
| $\alpha$ -MoO <sub>3</sub> -0   | 42.3                | 100                 |
| $\alpha$ -MoO <sub>3</sub> -300 | 78.9                | 100                 |
| $\alpha$ -MoO <sub>3</sub> -450 | 98.8                | 100                 |
| $\alpha$ -MoO <sub>3</sub> -600 | 94.4                | 100                 |

性和催化性能的分析结果. 由图 6 可知, 随着焙烧温度的升高,  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> 催化剂的催化活性逐渐提高, 其中, 在 450 °C 下制备的  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> 的催化活性最佳, 酯化率可达 98.8%, 稳定性良好, 选择性可达 100%. 然而, 当焙烧温度为 600 °C 时  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> 催化剂的活性有所下降.

图 6 不同温度下  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> 材料的催化性能Fig.6 Catalytic performance of  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> materials at different temperatures

研究发现,在程序升温控制过程中, $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> 特殊的多晶格氧结构构成了一个化学界面,有效地调节了  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> 表面钼基团的分布,进一步改变了酸的密度.这不仅减少了外笼附近碳沉积物的形成,还利用  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> 中的许多活性中心降低了失活率<sup>[33-35]</sup>.

在  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> 上所存在的氧空位、羟基和水分子增强了其吸附作用,并利用其结构特征和弱钼氧键端的范德华力构成孔系统,有效地改善了分子扩散,降低了碳沉积的形成速率.因此,焙烧温度是影响  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> 催化剂性能的重要因素,在焙烧温度为 450 °C 时,  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> 特殊结构和晶体形貌构成的活性中心有效地提高了催化活性,有利于酯化反应.

综上所述,在这 4 个催化剂中,  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>-450 具有最好的催化效果,是本反应的理想催化剂.我们将以  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>-450 为催化剂,进一步考察反应条件对季戊四醇与正辛酸酯化反应的影响.

## 2.6 反应条件对酯化反应的影响

### 2.6.1 催化剂用量

在温度为 200 °C,反应时间 4.0 h,酸醇摩尔比为 4 : 1 的条件下,考察催化剂用量对反应酯化率的影响,结果见表 3.从表中可以看出,酯化率随着催化剂用量的升高而增大.当  $n(\alpha\text{-MoO}_3\text{-450}) : n(\text{PER}) \geq 0.005$ ,酯化率的变化趋于平衡.因此考虑到能耗问题,最佳催化剂用量为  $n(\alpha\text{-MoO}_3\text{-450}) : n(\text{PER}) = 0.005$ .

### 2.6.2 反应温度

在  $n(\alpha\text{-MoO}_3\text{-450}) : n(\text{PER}) = 0.005$ ,酸醇摩尔比为 4 : 1,反应时间 4.0 h 的条件下,对反应温度进行

表 3 催化剂用量对酯化率的影响

Table 3 Effect of catalyst amount on conversion

| $n(\alpha\text{-MoO}_3\text{-450}) : n(\text{PER})$ | $X_{PER}/\%$ | $S_{POE}/\%$ |
|-----------------------------------------------------|--------------|--------------|
| 0.001                                               | 61.7         | 100          |
| 0.002                                               | 77.9         | 100          |
| 0.003                                               | 89.2         | 100          |
| 0.004                                               | 94.1         | 100          |
| 0.005                                               | 98.8         | 100          |
| 0.006                                               | 98.8         | 100          |

了考察,结果见表 4.由表中可以看出,当  $T=160$  °C 时,酯化率比较低,反应不彻底.随着反应温度的升高,酯化率逐渐增大,这说明提高反应温度有利于季戊四醇正辛酸酯的生成.当  $T \geq 200$  °C 时,酯化率趋于平衡,与此同时,反应温度过高会促使副反应发生,还会加深产品的颜色,因此最佳反应温度为 200 °C.

表 4 反应温度对酯化率的影响

Table 4 Effect of temperature on conversion

| $T/^\circ\text{C}$ | $X_{PER}/\%$ | $S_{POE}/\%$ |
|--------------------|--------------|--------------|
| 160                | 82.4         | 100          |
| 170                | 87.9         | 100          |
| 180                | 93.5         | 100          |
| 190                | 96.3         | 100          |
| 200                | 98.8         | 100          |
| 210                | 98.8         | 100          |
| 220                | 98.8         | 100          |

### 2.6.3 反应时间

在  $n(\alpha\text{-MoO}_3\text{-450}) : n(\text{PER}) = 0.005$ ,酸醇摩尔比为 4 : 1,反应温度 200 °C 的条件下,对反应时间进行了考察,结果见表 5.由表中可以看出,当  $t < 4$  h 时,随着反应时间的延长,酯化率逐渐升高;当  $t \geq 4$  h 时,酯化率基本处于平衡的趋势,表明反应已经基本结束,继续增加反应时间,对酯化率贡献不大,反而

表 5 反应时间对酯化率的影响

Table 5 Effect of reaction time on conversion

| $t/\text{h}$ | $X_{PER}/\%$ | $S_{POE}/\%$ |
|--------------|--------------|--------------|
| 1            | 80.6         | 100          |
| 2            | 91.5         | 100          |
| 3            | 94.3         | 100          |
| 4            | 98.8         | 100          |
| 5            | 98.9         | 100          |
| 6            | 98.9         | 100          |

会增加能耗和影响产品的颜色, 所以, 最佳反应时间定为 4 h.

#### 2.6.4 酸醇摩尔比

在  $n(\alpha\text{-MoO}_3\text{-450}) : n(\text{PER})=0.005$ , 反应温度 200 °C, 反应时间 4 h 的条件下, 对醇酸摩尔比进行了考察, 结果见表 6. 由表中可以看出, 随着进料醇酸摩尔比的增加, 酯化率增大. 当正辛酸和季戊四醇摩尔比为 4.0 : 1 时, 酯化率最高, 说明摩尔比为 4.0 : 1 时已完全反应, 再增加酸醇摩尔比, 体系中酸量过大, 使得反应体系中催化剂浓度下降. 因此, 选择 4.2 : 1 为最佳酸醇摩尔比.

表 6 酸醇摩尔比对酯化率的影响

Table 6 Effect of molar ratio of pentaerythritol and *n*-octanoate acid on conversion

| $n(\text{OTA}) : n(\text{PER})$ | $X_{\text{PER}} / \%$ | $S_{\text{POE}} / \%$ |
|---------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| 3.8 : 1                         | 87.4                  | 100                   |
| 3.9 : 1                         | 92.9                  | 100                   |
| 4.0 : 1                         | 98.8                  | 100                   |
| 4.1 : 1                         | 98.8                  | 100                   |
| 4.2 : 1                         | 98.6                  | 100                   |
| 4.3 : 1                         | 98.5                  | 100                   |

#### 2.6.5 催化剂稳定性分析

季戊四醇酯化反应结束后, 静置, 过滤分离出催化剂及产物, 催化剂于烘箱中干燥, 在最佳工艺条件下重新进行酯化反应实验, 重复次数, 结果见表 7.  $\alpha\text{-MoO}_3$  催化剂经 5 次使用后, 酯化率仍维持在 96.0% 以上, 可见  $\alpha\text{-MoO}_3$  催化剂在酯化反应中保持了良好的催化活性和稳定性.

表 7 催化剂循环使用对催化剂活性的影响

Table 7 Effect of catalyst recycle on the catalytic activity

| Recycle times | $X_{\text{PER}} / \%$ | $S_{\text{POE}} / \%$ |
|---------------|-----------------------|-----------------------|
| Fresh         | 98.8                  | 100                   |
| 1             | 98.4                  | 100                   |
| 2             | 97.5                  | 100                   |
| 3             | 96.8                  | 100                   |
| 4             | 96.3                  | 100                   |

### 3 结论

以四水合钼酸铵为原料, 采用溶胶-凝胶法结合煅烧制备了不同形貌结构的  $\alpha\text{-MoO}_3$  催化剂, 并对其进行了表征和酯化催化性能评价. 研究  $\alpha\text{-MoO}_3$

的结构形貌与催化活性的关联性, 研究结论如下: 将合成的  $\alpha\text{-MoO}_3$  催化剂用于季戊四醇 (PER) 和正辛酸 (OTA) 的酯化反应, 经工艺优化得到其适宜的焙烧温度为 450 °C, 在适宜的反应条件 ( $T=200$  °C,  $n(\text{OTA}) : n(\text{PER})=1 : 4$ ,  $n(\alpha\text{-MoO}_3) : n(\text{PER})=0.005$ ) 下, PER 转化率可达 98.8%, 季戊四醇正辛酸酯的选择性可达 100%. 我们合成的  $\alpha\text{-MoO}_3$  催化剂使用 XRD、SEM、XPS 和 FTIR 表征手段进行结构形貌的观察, 表征结果表明, 煅烧温度的变化对  $\alpha\text{-MoO}_3$  催化剂的形貌结构和催化性能有显著的影响. 将样品放置马弗炉、空气气氛中分别于 300、450、600 °C 下煅烧 5 h 都可以形成较完整的  $\alpha\text{-MoO}_3$  晶型. 未煅烧的  $\alpha\text{-MoO}_3$  催化剂呈颗粒状, 在 300 °C 下制备的  $\alpha\text{-MoO}_3$  催化剂呈棒状, 随着煅烧温度的增大, 在 450 和 600 °C 下  $\alpha\text{-MoO}_3$  催化剂呈均匀片块状. 研究表明:  $\alpha\text{-MoO}_3$  催化剂的晶相结构对酯化反应有明显的影 响. 通过改变 Mo=O 末端分布,  $\alpha\text{-MoO}_3$  催化剂的结构形貌有着不同程度的变化. 经 450、600 °C 焙烧后的催化剂晶体表面积较大, 增大了接触面积, 从而提高了酯化率. 通过对催化剂结构形貌对酯化反应的影响进行研究, 不仅为开发 MoO<sub>3</sub> 催化剂创造了更多的可能性, 还提高了季戊四醇正辛酸酯的合成效率, 为开发环保型绿色润滑油提供了更多可能性, 具有重要的意义.

#### 参考文献:

- [1] a. Sun Y, Wang X, Wang D, *et al.* Absorption of isobutane in three linear chained pentaerythritol esters between 293.15 and 348.15 K[J]. *Int J Refrig*, 2017, **76**: 118–125.  
b. Li Zhi-qin(李志勤), Ren Xiao-xiong(任泉雄), Wang Yuan-zhe(王元哲), *et al.* Catalytic performance of UIO-66 pyrolysis ZrO<sub>2</sub> supported CoMoS for hydrodeoxygenation of 4-methylphenol(UIO-66 热解 ZrO<sub>2</sub> 负载 CoMoS 对 4-甲基酚的加氢脱氧性能)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2022, **36**(1): 42–50.
- [2] Zhu Jiang(朱江), Gao Xian-zhen(高显振), Zheng Wen-Jun(郑文君), *et al.* Research and application of synthetic ester air compressor oil(合成酯型空气压缩机油的研制与应用)[J]. *Compressor Technol* (压缩机技术), 2022, **2022**(3): 35–39.
- [3] Wang kai-ming(王凯明), Bai sheng-jun(白生军), Wang yan(王燕), *et al.* Development of refrigerator oil

- for R410A refrigeration(R410A 制冷剂用冷冻机油的研制)[J]. *Refig Air-Cond*(制冷与空调), 2020, **20**(10): 34–36+39.
- [4] Ortega J A, Biswas M A S, Rahman M D M, *et al.* Investigating the lubrication performance of vegetable oils reinforced with HNT and MMT nanoclays as green lubricant additives[J]. *Wear*, 2023, **523**: 204859.
- [5] Zhang Y, Song Y, Zou H. Transformation of pollution control and green development: evidence from China's chemical industry[J]. *J Environ Manag*, 2020, **275**: 111246.
- [6] Yang Xin(杨鑫), Zhou Wei-gui(周维贵), Xie Xi-ping(谢熙平), *et al.* Research progress in used lubricating oil regeneration technology by solvent extraction(废润滑油溶剂精制再生技术研究进展)[J]. *Lubr oil*(润滑油), 2022, **37**(4): 50–54.
- [7] Nor N M, Salih N, Salimon J. Optimization and lubrication properties of Malaysian crude palm oil fatty acids based neopentyl glycol diester green biolubricant[J]. *Renew Energ*, 2022, **200**: 942–956.
- [8] Xu Z, Lou W, Zhao G, *et al.* Pentaerythritol rosin ester as an environmentally friendly multifunctional additive in vegetable oil-based lubricant[J]. *J Tribol Int*, 2019, **135**: 213–218.
- [9] Fel Yi-wei(费逸伟), Peng Xian-cai(彭显才), Wu Nan(吴楠), *et al.* Study on evaluation method of thermal oxidation stability of ester aviation lubricating oils(酯类航空润滑油热氧化安定性评价方法研究)[J]. *Lubr Eng*(润滑与密封), 2018, **43**(2): 26–30.
- [10] Guan Shu-zhe(管述哲), Liu Xuan-chi(刘宣池), Yang Song(杨松), *et al.* Synthesis and lubricity properties of antioxidant-modified trimethylolpropane ester(抗氧化型三羟甲基丙烷混酸酯合成及润滑性能研究)[J]. *Shandong Chem Ind*(山东化工), 2022, **51**(9): 59–60+69.
- [11] Guo Shu-yi(郭淑怡), Du Xue-fei(杜雪飞), Zhou Hua(周华). Overview on synthesizing ester lubricants by enzymatic catalysis(酶催化合成酯类润滑油综述)[J]. *Synth Lubr*(合成润滑材料), 2021, **48**(4): 17–22.
- [12] Liu Jian-fang(刘建芳), Jin Yong-liang(金永亮), Xiang Ya-ling(向亚玲), *et al.* Thermal oxidative and hydrolytic stability of the synthetic ester base oils(酯类基础油的热氧化与水解稳定性研究)[J]. *Lubr Eng*(润滑与密封), 2014, **39**(5): 56–61.
- [13] Sun L, Zhu L, Xue W, *et al.* Kinetics of *p*-toluenesulfonic acid catalyzed direct esterification of pentaerythritol with acrylic acid for pentaerythritol diacrylate production[J]. *Chem Eng Commun*, 2020, **207**(3): 331–338.
- [14] Wang Y, Lou W, Wang X. A green way to synthesize lubricating ester oils: The esterification of pentaerythritol with fatty acids at stoichiometric ratio over  $[\text{BHSO}_3\text{M MIm}]^+[\text{HSO}_4]^-/\text{SiO}_2$ [J]. *Catal Commun*, 2018, **111**: 21–25.
- [15] Liu J, Zhou C, Yue W, *et al.* Facile and green template-free synthesis of morphology-controllable  $\text{Co}_3\text{O}_4$  catalysts for CO oxidation[J]. *Chem Phys Lett*, 2020, **756**: 137817.
- [16] Jian S, Yang Y, Ren W, *et al.* Kinetic analysis of morphologies and crystal planes of nanostructured  $\text{CeO}_2$  catalysts on soot oxidation[J]. *Chem Eng Sci*, 2020, **226**: 115891.
- [17] Cao J, Wang J, Ma Y, *et al.* Hydrogen production from formic acid over morphology-controllable molybdenum carbide catalysts[J]. *J Alloy Compd*, 2018, **735**: 1463–1471.
- [18] Ji P, Shang B, Peng Q, *et al.*  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  spheres as effective polysulfides adsorbent for high sulfur content cathode in lithium-sulfur batteries[J]. *J Power Sources*, 2018, **400**: 572–579.
- [19] Rathnasamy R, Alagan V. A facile synthesis and characterization of  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  nanoneedles and nanoplates for visible-light photocatalytic application[J]. *Physica E*, 2018, **102**: 146–152.
- [20] Huang L, Fang W, Yang Y, *et al.* Three-dimensional  $\text{MoO}_3$  nanoflowers assembled with nanosheets for rhodamine B degradation under visible light[J]. *Mater Res Bull*, 2018, **108**: 38–45.
- [21] Wang L, Gao L, Wang J, *et al.*  $\text{MoO}_3$  nanobelt for high-performance asymmetric supercapacitor[J]. *J Mater Sci*, 2019, **54**(21): 13685–13693.
- [22] Wang S, Zhang Y, Chen T, *et al.* Preparation and catalytic property of  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$  for disproportionation of methyl phenyl carbonate to diphenyl carbonate[J]. *J Mol Catal A-Chem*, 2015, **398**: 248–254.
- [23] Cao Ping(曹平), Tang Qian-yun(汤倩云), Ma Kai(马楷), *et al.* Pentaerythritol tetraheptanoate synthesis with molybdenum trioxide(三氧化钼催化合成季戊四醇四庚酸酯)[J]. *Acta Petrol Sin(Pet Process Section)* (石油学报(石油加工)), 2021, **37**(2): 298–303.
- [24] Pinto B F, Garcia M A S, Costa J C S, *et al.* Effect of calcination temperature on the application of molybdenum trioxide acid catalyst: Screening of substrates for biodiesel production[J]. *Fuel*, 2019, **239**: 290–296.
- [25] Roberts A J, Moffitt C E. Trends in XPS instrumenta-

- tion for industrial surface analysis and materials characterisation[J]. *J Electron Spectrosc*, 2019, **231**: 68–74.
- [26] Wang J, Li C J. The Effect of molybdenum substrate oxidation on molybdenum splat formation[J]. *J Therm Spray Techn*, 2018, **27**: 14–24.
- [27] Li S W, Wang W, Zhao J S. Catalytic oxidation of DBT for ultra-deep desulfurization under MoO<sub>3</sub> modified magnetic catalyst: The comparison influence on various morphologies of MoO<sub>3</sub>[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2020, **602**: 117671.
- [28] Maheswari N, Muralidharan G. Controlled synthesis of nanostructured molybdenum oxide electrodes for high performance supercapacitor devices[J]. *Appl Surf Sci*, 2017, **416**: 461–469.
- [29] Kong H, Kwon H S, Kim H, *et al.* Reductive-annealing-induced changes in Mo valence states on the surfaces of MoO<sub>3</sub> single crystals and their high temperature transport[J]. *Curr Appl Phys*, 2019, **19**(12): 1379–1382.
- [30] Popov V V, Menushenkov A P, Yastrebtshev A A, *et al.* The synthesis and studies of crystal/local structures and morphology of hydrated molybdenum oxides[J]. *J Solid State Chem*, 2021, **301**: 122356.
- [31] Ding Q P, Huang H B, Duan J H, *et al.* Molybdenum trioxide nanostructures prepared by thermal oxidation of molybdenum[J]. *J Cryst Growth*, 2006, **294**(2): 304–308.
- [32] Zhu Y, Yao Y, Luo Z, *et al.* Nanostructured MoO<sub>3</sub> for efficient energy and environmental catalysis[J]. *Molecules*, 2019, **25**(1): 18.
- [33] Fei S, Xia K, Tian X, *et al.* Fabrication of ordered mesoporous MoO<sub>3</sub> for olefin catalytic hydrogenation[J]. *Int J Hydrogen Energ*, 2016, **41**(13): 5652–5660.
- [34] Deng Y, Cao Z, Wang L, *et al.* Ultrafast hydrogen-ion storage in MoO<sub>3</sub> nanoribbons[J]. *Solid State Ionics*, 2020, **353**: 115380.
- [35] Head A R, Tsyshkevsky R, Trotochaud L, *et al.* Adsorption of dimethyl methylphosphonate on MoO<sub>3</sub>: The role of oxygen vacancies[J]. *J Phys Chem C*, 2016, **120**(51): 29077–29088.

## The Structural Morphology of $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> and its Structure-activity Relationship for Catalytic Production of Pentaerythritol *n*-Octanoate Ester

TAN Yi-feng<sup>1</sup>, CAO Ping<sup>1\*</sup>, LI Ying<sup>2</sup>, MA Kai<sup>3</sup>, WANG Yu-heng<sup>1</sup>, LI Jin-tong<sup>1</sup>

(1. School of Chemical Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China; 2. Guizhou Tianwei Building Materials Technology Co. Ltd., Guiyang 550009, China; 3. Institutes of Synthetic Lubes, Lubricant Co. Ltd., SINOPEC, Chongqing 400039, China)

**Abstract:** Molybdenum trioxide (MoO<sub>3</sub>) catalyst, which was used for esterification of pentaerythritol (PER) and *n*-octanoate acid (OTA) to pentaerythritol *n*-octanoate ester (POE), was prepared by sol-gel method. The  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> catalyst was produced using the sol-gel technique and temperature control. The structure and morphology of the samples were characterized by XRD, SEM, XPS and FITR. The results showed that calcination temperature had significant influence on crystalline structure, apparent morphology and catalytic properties of  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>. When the calcination temperature is 450 °C,  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> with preferred orientation of (021) and (110) crystal planes. The  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> powder has smooth surface, uniform size and good dispersion and exhibits high catalytic activity. When esterification reaction was carried out at 200 °C, the molar ratio of *n*-octanoate to pentaerythritol (*n*(OTA)/*n*(PER)) of 4, reaction time of 4 h, and *n*( $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>-450)/*n*(PER) of 0.005, the conversion of PER can be 98.8%, and the selectivity of pentaerythritol *n*-octanoate ester is 100%.

**Key words:**  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>; sol-gel method; calcination temperature; microstructure and morphology; catalytic performance