

双酸位 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 固载离子液体催化剂的构筑及性能

倪邦庆 刘 慧 范明明* 张萍波*

(江南大学化学与材料工程学院, 食品胶体与生物技术教育部重点实验室, 无锡 214122)

摘要: 采用一步共缩合-水热法合成酸性载体 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$, 化学法接枝酸性离子液体磺酸功能化咪唑硫酸氢盐([Ps-im] HSO_4), 构筑拥有 Brönsted 与 Lewis 双酸位的离子液体固载型催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-IL}$ 。采用 X 射线衍射、傅里叶红外、 N_2 吸附-脱附、X 射线光电子能谱、热重以及透射电镜对催化剂的结构进行表征, 结果表明: 锆原子和酸性结构 SO_4^{2-} 被成功引入纯硅材料, 所合成的载体具有一定酸性; 离子液体成功固载于酸性介孔材料 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$, 且固载后的催化剂保持其介孔结构。以大豆油和甲醇的酯交换反应为探针, 考察了 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-IL}$ 催化剂的催化性能。在反应温度为 150 °C、反应时间为 4 h、催化剂量 5%(w/w)、醇油物质的量之比为 24:1 的反应条件下, 生物柴油的收率超过 92%, 且回收利用 5 次后, 生物柴油的收率仍达 86%。

关键词: 双酸位; 生物柴油; 酸性介孔材料; 离子液体; 固载

中图分类号: O611.65 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2017)01-0097-09

DOI: 10.11862/CJIC.2017.009

Construction and Properties of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ Immobilized Ionic Liquid Catalysts with Double-Acid Active Sites

NI Bang-Qing LIU Hui FAN Ming-Ming* ZHANG Ping-Bo*

(School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Key Laboratory of Food Colloids and Biotechnology, Ministry of Education, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

Abstract: The immobilized catalyst $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-IL}$ with double-acid active sites, namely Brönsted and Lewis acid sites, was synthesized by immobilization of acid ionic liquid sulfonic acid functionalized imidazolium hydrogen sulfate ([Ps-im] HSO_4) onto the surface of the acidic mesoporous material $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ which was prepared by a one-step co-condensation technique combined with hydrothermal treatment. The structure of the catalyst was characterized by XRD, FT-IR, N_2 absorption-desorption measurement, XPS, thermogravimetric analysis and TEM. The results showed that zirconium and acid structure (SO_4^{2-}) were incorporated into the framework of pure silicon, bringing a certain acidity; and it also demonstrated that the ionic liquid was successfully immobilized onto the acidic mesoporous materials $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ and the structure of the catalyst remained intact. The activity of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-IL}$ was investigated by the transesterification of soybean oil with methanol for biodiesel production as the probe reaction. The yield of biodiesel was more than 92% when the reaction was carried out under the following condition: reaction temperature, 150 °C; reaction time, 4 h; amount of catalyst, 5%(w/w); methanol to soybean oil, 24:1. And the catalyst still yielded about 86% after five cycles.

Keywords: double-acid active sites; biodiesel; acidic mesoporous material; ionic liquid; immobilize

收稿日期: 2016-08-09。收修改稿日期: 2016-11-01。

国家自然科学基金(No.21306063)资助项目。

*通信联系人。E-mail: fanmm2000@126.com, pingbozhang@126.com

当今世界,石油资源的日趋短缺及其消耗所带来的环境问题,使得找到一种可替代石油质(如柴油、汽油等)的清洁、可再生能源成为当务之急^[1-3]。生物柴油由于具有石化柴油相似的性质,且环境友好、可再生,因而为世人所关注。

生物柴油的化学成分为高级脂肪酸单酯,一般由动植物油脂(如大豆油、葵花籽油、棕榈油等)与短链醇(如甲醇、乙醇)通过酸或碱催化酯交换制得^[4-7]。碱催化酯交换反应,反应速度快且条件温和,但碱催化剂对水和游离脂肪酸敏感,易发生皂化反应,不仅消耗催化剂,而且会降低生物柴油的产率。工业上为降低生物柴油的成本,所用原料通常是廉价的,含较高含量的游离脂肪酸和水分,使用碱催化剂催化酯交换反应时,需对原料进行预处理,这会导致生产成本的提高,从而不经济。液态质子酸和固体酸催化剂广泛用于生物柴油的合成,但液态质子酸催化剂(如:硫酸、磷酸、磺酸和盐酸等)对设备的腐蚀大、催化剂与产物不易分离,且产物需中和、水洗,会造成大量的污染;而固体酸催化剂(如:金属氧化物、杂多酸、沸石分子筛等)能消除液态质子酸催化剂引起的许多技术和环境问题。因此,近年来,生物柴油的研究着重于开发新型、高效的固体酸催化剂。

离子液体(Ionic Liquids, ILs)由于具有许多优良的特性,如优良的导电性、较宽的液体范围、可调的物理化学性质及较高的催化活性^[8-11],被广泛用作溶剂和催化剂等。但离子液体的价格贵、消耗量大且在使用过程中难以分离和重复利用,因而离工业化应用有一定距离。为了解决以上难题,早日使离子液体得到工业化应用,科学家们开始探索合成固载型离子液体(SILs),即将离子液体以物理或化学的方法负载在固体载体上,使其既保留离子液体特性的同时也具备固相易分离以及重复利用等优点。目前,固载型离子液体所用载体主要有硅胶^[12]、聚合物^[13]、金属氧化物^[9]等。

纯硅介孔材料如 SBA-15、MCM-41 等具有规整的孔道结构、优异的表面物理化学性质及良好的热和水热稳定性等优点,被用作各类催化剂载体,但纯硅介孔材料自身酸量和酸强度弱,因而催化活性较低。为了提高纯硅介孔材料的酸强度,学者们试图加入各种金属杂原子(如 Fe、Al、Ti、Zn、Cu 等)来对介孔硅材料进行改性^[14-18],但这些改性材料的酸强度还是较弱。超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 本身具有优于液体酸的高酸强度,但存在孔隙率差、比表面积小以及活性组分

SO_4^{2-} 易流失等缺点,对于大分子参加的有机反应有一定的局限性。将纯硅介孔材料的结构优势和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 的强酸性优点结合起来,可得到酸强度较高的介孔材料即 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 。将离子液体以化学的方法固载在这种酸性较强的介孔材料,即可得到拥有介孔型的固体酸催化剂,经检索,与之相关内容尚未见报道。

本文以一步合成法得到的酸位介孔材料 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 为载体,将酸性离子液体[Ps-im]HSO₄ 经化学键合,固载于该载体上,得到拥有双酸位的离子液体固载型催化剂,即离子液体所提供的 Brönsted 酸及载体所提供的 Brönsted 酸和 Lewis 酸。对所制备的催化剂进行结构的表征,并探究其应用于大豆油与甲醇酯交换合成生物柴油的催化活性。

1 实验部分

1.1 实验试剂

Pluronic F127($\text{EO}_{106}\text{PO}_{60}\text{EO}_{106}$, $M_w=12\ 600$, 其中 $\text{EO}=-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, $\text{PO}=-\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CHO}-$, Sigma-Aldrich); 正丁醇锆($\text{Zr}(n\text{-BuO})_4$, 80%溶解于正丁醇中, Macklin); 大豆油 (CP, Macklin); 1,3-丙烷磺内酯($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3\text{S}$, Macklin); 正硅酸四乙酯(简写 TEOS, AR, 国药集团化学试剂有限公司); 无水甲醇(CH_3OH , AR, 国药集团化学试剂有限公司); 盐酸(GR, 国药集团化学试剂有限公司); 硫酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 国药集团化学试剂有限公司); 咪唑 ($\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$, 国药集团化学试剂有限公司); 三乙氧基氯硅烷($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{ClO}_3\text{Si}$, 98%, 国药集团化学试剂有限公司); 甲苯(C_7H_8 , AR, 国药集团化学试剂有限公司); 1,3,5-三甲苯(C_9H_{12} , AR, 国药集团化学试剂有限公司); 二氯甲烷(CH_2Cl_2 , AR, 国药集团化学试剂有限公司); 无水乙醚($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, AR, 国药集团化学试剂有限公司); 硫酸(H_2SO_4 , 98%, AR, 国药集团化学试剂有限公司)。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 介孔材料 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 的合成

采用一步溶胶凝胶共缩合法,合成介孔结构杂化材料^[19-20]: 1 g F127 加入 58 mL $2\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液中, 40 °C 搅拌 1 h, 然后将 4.6 mL 1,3,5-三甲苯(TMB)加入上述溶液中,继续恒温搅拌 2 h。向上述反应混合物中依次加入 TEOS、 $\text{Zr}(n\text{-BuO})_4$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的水溶液,其中硅和锆的物质的量之比为 1:1,硫和锆的物质的量之比为 1.2:1。所得到的溶胶于 40 °C 下继续搅拌 24 h,所得混合液于 100 °C 下晶化 24 h,

得到白色凝胶。将所得到的白色凝胶经过滤、水洗、干燥后,于 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温焙烧 5 h 即得最终产物,并用 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 来表示所合成的杂化介孔材料。

1.2.2 固载化离子液体 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-IL}$ 的合成

离子液体的固载分 4 步完成^[21],制备路线如图式 1 所示。具体的制备过程如下:

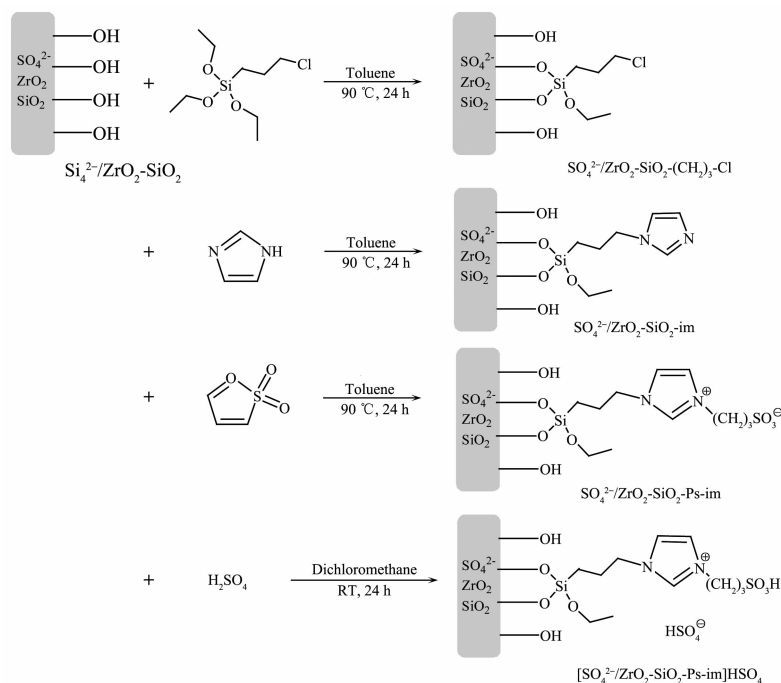
第一步,介孔材料 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 的修饰:在单口烧瓶中,依次加入 15 mL 甲苯、 1 g 介孔材料 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 和 0.6 g 3-氯丙基三乙氧基硅烷, $90\text{ }^\circ\text{C}$ 磁力搅拌 24 h ,反应完成后,抽滤,洗涤,然后将固体与一定量的甲苯混合旋干至粉末,即得产物 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-(CH}_2)_3\text{Cl}$ 。

第二步,咪唑基离子液体固载化: 15 mL 甲苯置于单口烧瓶中,将第一步所得产物和 0.17 g 咪唑加

入其中, $90\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 24 h ,后续处理与第一步相同,得到产物 $[\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-im}]$ 。

第三步,固载化咪唑基离子液体的阳离子酸性功能化:将第二步所得的产物全部加入含 15 mL 甲苯的单口烧瓶内,并将 0.305 g 1,3-丙磺酸内酯缓慢滴加至烧瓶内,于 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 下磁力搅拌 24 h 。待反应完成后,对其进行与第一步相同的处理,得到磺酸功能化固载化离子液体 $[\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ps-im}]$ 。

第四步,固载化咪唑基离子液体的阴离子酸性功能化:以 15 mL 二氯甲烷为溶剂,在单口烧瓶内加入第三步所得产物,冰浴下逐滴加入 0.25 g 浓 H_2SO_4 ,常温下反应 24 h 。然后再抽滤、洗涤,并于 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥过夜,得目的产物 $[\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ps-im}]\text{HSO}_4$ 即 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-IL}$ 。



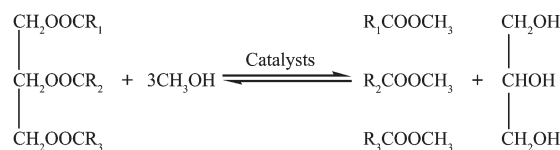
图式 1 固载化离子液体 $[\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ps-im}]\text{HSO}_4$ 的合成路线

Scheme 1 Preparation route of immobilized ionic liquids $[\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ps-im}]\text{HSO}_4$

1.3 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-IL}$ 的催化活性测定

以大豆油与甲醇的酯交换反应为探针反应,探究该催化剂的催化活性。以 50 mL 的水热反应釜为反应容器,依次向其加入一定量大豆油、甲醇和催化剂,密封反应釜并置于同时带有磁力搅拌和温度控制的油浴锅中,于一定温度下反应一定时间,反应结束后,拿出反应釜,冷却至室温后,离心反应液分离出催化剂,而反应混合物分为 2 层,上层主要为生物柴油和未反应的大豆油,下层主要为甘油和剩余的甲醇。生物柴油的收率采用气相色谱法测定^[22]。反应

方程式如图式 2 所示:



图式 2 酯交换法制备生物柴油

Scheme 2 Synthesis route of biodiesel by transesterification

1.4 测试与表征

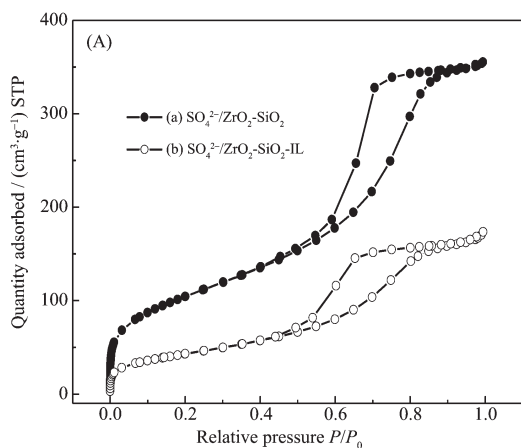
采用德国布鲁克 D8-Advance X-射线衍射仪,

室温下测试样品的晶型, Cu $K\alpha$ 辐射 ($\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$), 管电压为 40 kV, 管电流为 40 mA, 扫描步长为 0.02° , 扫描范围 2θ 为 $10^\circ\sim 80^\circ$, 扫描速度为 $4^\circ\cdot\text{min}^{-1}$; 采用美国麦克 ASAP2020 MP 型自动物理吸附仪对样品的孔径、孔容和比表面积进行分析, 样品首先在真空状态下 $200\ ^\circ\text{C}$ 脱气 3 h, 然后在 $77\ \text{K}$ 下、以高纯氮气作为吸附介质和回填气进行测定, 材料比表面积和孔径分布分别由 BET 和 BJH 方程计算, 在相对压强 $P/P_0=0.99$ 处计算得到材料的孔体积; 采用美国 FEI 公司的 Tecnai G2 F20 型透射电镜来表征样品的外部形貌, 加速电压为 200 kV; 采用美国赛默飞 Nicolet iS50 型傅里叶变换红外, 扫描波长范围为 $4\ 000\sim 400\ \text{cm}^{-1}$, KBr 压片; 采用梅特勒-托利多 TGA/1100SF 型热重分析仪, 分析材料的热稳定性, 平衡气(N_2)为 $50\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 炉内气氛(N_2)为 $20\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 升温范围为 $50\sim 800\ ^\circ\text{C}$, 升温速率为 $10\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; 采用 Perkin Elmer 公司生产的 PH15300/ESCA 型 X 射线光电子能谱仪对样品表面所含元素化学结构相关的信息进行表征, 测试时以 Al $K\alpha$ 射线为激发源, 碳的结合能 $\text{C}1s=284.6\ \text{eV}$ 为基准进行结合能的校正; 催化剂的 Brönsted 酸容量通过酸碱滴定法测定: 将 $0.06\ \text{g}$ 和 $15\ \text{mL}$ 的去离子水加入 $50\ \text{mL}$ 单口烧瓶中, 密封后于 $30\ ^\circ\text{C}$ 下搅拌 24 h, 搅拌完成后, 过滤水洗, 然后用邻苯二甲酸氢钾标定后的 $5\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠水溶液进行滴定。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 X 射线衍射分析(XRD)



样品 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ (a), $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (b) 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-IL}$ (c) 的广角 XRD 如图 1 所示。一般而言, ZrO_2 的晶型会随着温度的升高发生四方相向单斜晶相的转变^[23], $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 中存在 ZrO_2 四方相衍射峰和少量的单斜晶相衍射峰, 且衍射峰较小, 说明晶体的结晶度低, 结晶不完整; 而 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 只出现四方相衍射峰, 且衍射峰尖锐, 说明 Si 的加入可以抑制 ZrO_2 晶型在高温焙烧中的转变, 使其晶型完善。虽固载离子液体后所得催化剂仍保存完整的 ZrO_2 四方相衍射峰, 但离子液体固载在 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 后, 载体的结晶度会降低, 从而导致其衍射峰的强度明显弱于纯载体的衍射峰强度, 表明离子液体已固载于介孔材料 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 上。

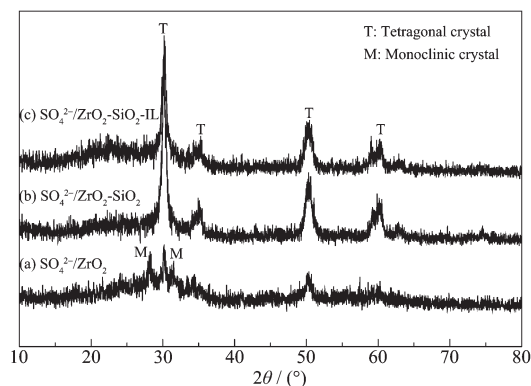


图 1 样品 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ (a)、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (b) 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-IL}$ (c) 的广角 XRD 图

Fig.1 Wide-angle XRD patterns of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ (a), $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (b), and $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-IL}$ (c)

2.1.2 N_2 吸附-脱附分析

如图 2(A)所示, 2 个样品的氮气吸附-脱附等温

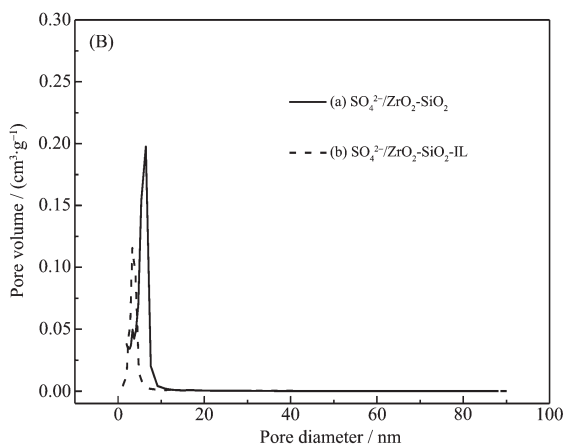


图 2 样品 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (a) 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-IL}$ (b) 的 N_2 吸附-脱附等温曲线 (A) 和孔径分布 (B)

Fig.2 N_2 adsorption-desorption isotherms (A) and pore size distributions (B) of the samples:

$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (a), and $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-IL}$ (b)

曲线是典型的朗格缪尔 IV 型等温曲线,伴有 H_1 型滞后环,表明样品的孔道结构属于典型的介孔类型,其孔为两端开口的圆筒型孔。当相对分压 P/P_0 在 0.5~0.9 范围内,吸附量急剧增加,先后出现 2 个明显的拐点,这是由氮气分子在介孔孔道内的毛细凝聚引起的。该拐点对应于介孔的分布范围,且毛细凝聚的陡峭程度与介孔分布的均一性有关^[24]。与 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 相比, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-IL}$ 的氮气吸附-脱附等温曲线毛细凝聚的陡峭程度有关及高度显著减弱,说明孔尺寸分布的均一性有所降低。图 2(B) 的孔尺寸分布图可以直接说明这一现象。离子液体的固载对载体 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 的比表面积和孔径分布有所影响。与 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 的比表面积($384 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)、孔体积($0.63 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)和平均孔径(6.6 nm)相比, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-IL}$ 的比表面积和孔体积明显降低,分别为 $156 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.27 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,而平均孔径稍有增加,为 7.6 nm 。出现这一现象的原因在于,载体本身孔径较小,在离子液体的固载过程中,将更为细小的孔道堵塞了,从而导致孔径较大的孔道所占比例上升,因而平均孔径增加,材料的比表面积减少,这些变化可说明离子液体已经成功固载到载体孔道的内表面。

2.1.3 傅里叶红外光谱分析(FT-IR)

图 3 是 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ (a)、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (b)、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-IL}$ (c) 和酸性离子液体([Ps-mim]HSO₄) (d) 的红外光谱图。从图中可看出, $3\,440$ 、 $1\,630$ 、 $1\,092$ 、 800 和 464 cm^{-1} 是介孔材料 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 特有的吸收峰,其中 $3\,440$ 和 $1\,630 \text{ cm}^{-1}$ 是 Si-OH 及物理吸附水伸缩振动峰以及表面水质子的羟基吸收峰; $1\,092 \text{ cm}^{-1}$ 为 Zr-O-Si 的伸缩振动峰; 800 cm^{-1} 为 Si-O 的弯曲振动峰; 464 cm^{-1} 为 Zr-O 伸缩振动峰。 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 在 519 cm^{-1} 处的峰为 Zr-O-Zr 的伸缩振动峰,此峰没有在 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 中出现,说明 Zr-O-Zr 被破坏,成功构建为 Zr-O-Si 结构,且两者都在 $1\,200\sim 900 \text{ cm}^{-1}$ 出现一组吸收峰,这组吸收峰说明了含硫物种的存在。而 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-IL}$ 的红外谱图中,由于离子液体的固载,其磺酸根和硫酸氢根使得 $1\,092 \text{ cm}^{-1}$ 处峰显著增强,且 $3\,152$ 、 $2\,962$ 、 $2\,878$ 和 $1\,453 \text{ cm}^{-1}$ 处出现咪唑环的特征峰,此外, $3\,440 \text{ cm}^{-1}$ 处 Si-OH 和物理吸附水的伸缩振动峰以及 $1\,630 \text{ cm}^{-1}$ 处表面水质子的羟基振动吸收峰,峰强度较载体而言明显减弱,这是因为固载离子液体后,载体表面的硅羟基数减少、表面疏水性增强。由此可推断,离子液体被成功固载在介孔材料 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 上。

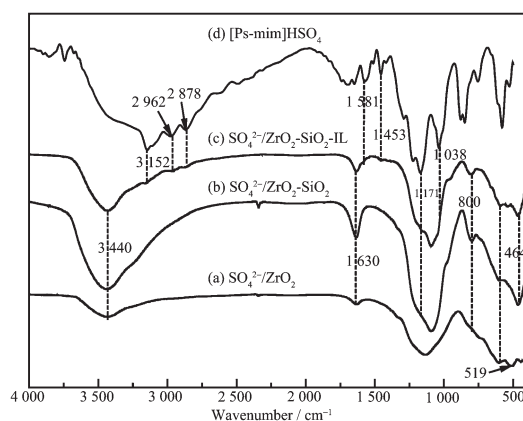


图 3 样品 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ (a)、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (b)、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-IL}$ (c) 以及 [Ps-mim]HSO₄ (d) 的红外光谱图

Fig.3 FT-IR spectra of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ (a), $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (b), $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-IL}$ (c) and [Ps-mim]HSO₄ (d)

吡啶红外是一种确定催化剂酸性活性位类型的有效方法^[25-26]。 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ (a)、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (b)、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-IL}$ (c) 以及重复利用 5 次后的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-IL}$ (d) 4 种物质吡啶吸收后的红外光谱图如图 4 所示,从图中可发现, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 的酸位点相似,都在 $1\,544$ 、 $1\,490$ 和 $1\,447 \text{ cm}^{-1}$ 处出现吸收峰,分别为杂原子 Zr 提供的 Brönsted、Lewis+Brönsted 及 Lewis 酸性位,其中 Brönsted 酸性位强度大于 Lewis 酸性位强度,这是由于 SO_4^{2-} 结构单元与杂化材料表面的 Zr-OH 通过 Zr-O-S 键配位, SO_4^{2-} 中未发生键合的 S=O 对邻近的 Zr 产生极化作用,促进 Zr-OH 表面羟基质子的释放,从而表现出较强的

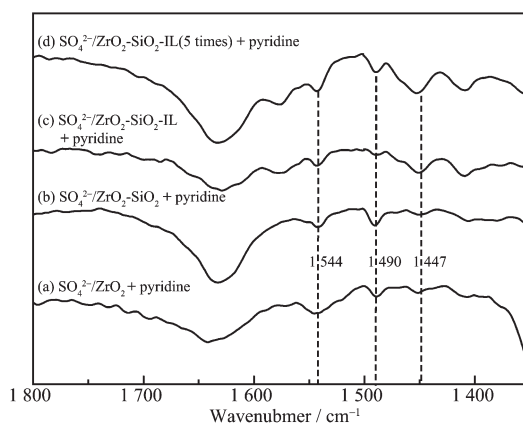


图 4 样品 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ (a)、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (b)、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-IL}$ (c) 以及 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-IL}$ (循环使用 5 次后) (d) 的吡啶红外光谱图

Fig.4 FT-IR spectra of absorbed pyridine of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ (a), $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (b), $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-IL}$ (c) and $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-IL}$ (used 5 times) (d)

Brönsted 酸性位;此外,酸根离子的电负性强,使得邻近锆原子上的电子逐渐向硫酸根离子上转移,从而锆原子周围形成电子缺陷,形成强的 Lewis 酸位点,但暴露的 Lewis 酸位点易于环境中的水结合转化为弱的 Brönsted 酸位点。但 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 的 Brönsted 酸强度比 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 大,主要原因是 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 中 SO_4^{2-} 周围锆原子较多,因而能形成更多的 Brönsted 酸位点。 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-IL}$ 与 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 相比, Lewis 酸位点相对较强,因为有机官能团的接枝会导致载体表面疏水性增强,从而载体上暴露的 Lewis 酸位点只有少量转化为弱的 Brönsted 酸位点;此外,催化剂的 Brönsted 酸位也比载体强,其原因是固载离子液体后,虽消耗了载体上面部分 Zr-OH ,导致 SO_4^{2-} 中未发生键合的 S=O 对邻近的 Zr 产生了极化作用而表面羟基质子可释放的量减少,造成载体所贡献的 Brönsted 酸位减少,但离子液体的固载为催化剂新增了 Brönsted 酸位来源。固载型离子液体催化剂重复利用 5 次后,与新鲜催化剂相比,其表面 Brönsted 酸位和 Lewis 酸位量无明显变化,说明该催

化剂在催化反应过程中,基本上无表面酸量的流失。

2.1.4 X 射线光电子能谱分析(XPS)

元素的电子结合能会受所结合原子或原子团的影响,结合样品表面元素的峰的结合能以及化学位移,对元素周围的化学环境进行分析,可得到样品表面所含元素化学结构相关的信息。图 5 为 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-IL}$ 的 X 射线光电子能谱图。由图 5(A)的 $\text{Zr}3d$ 的能谱图可看出,与 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 相比,含硅介孔材料 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 的 $\text{Zr}3d_{5/2}$ 和 $\text{Zr}3d_{3/2}$ 峰均向高结合能处移动,说明硅的加入使 Zr 周围的化学环境发生了变化,其原因在于正硅酸乙酯(TEOs)和正丁醇锆($\text{Zr}(n\text{-BuO})_4$)在酸性条件下,发生水解并共缩合形成 Zr-O-Si 键。对这两个样品表面氧元素的 $\text{O}1s$ 的 XPS 能谱进行分峰拟合,并对其进行分析,可得到相似的结论。如图 5(B)所示, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 的 $\text{O}1s$ 在 530.4 eV 和 532.0 eV 处出现 2 个信号峰,定义为 $\text{O}1s(1)$ 和 $\text{O}1s(2)$,其分别来自于 Zr-O-Zr 和 Zr-O-S 键中氧的贡献。当硅引入 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 的骨架结构中, Zr-O-Zr 和 Zr-O-S 的信号峰均

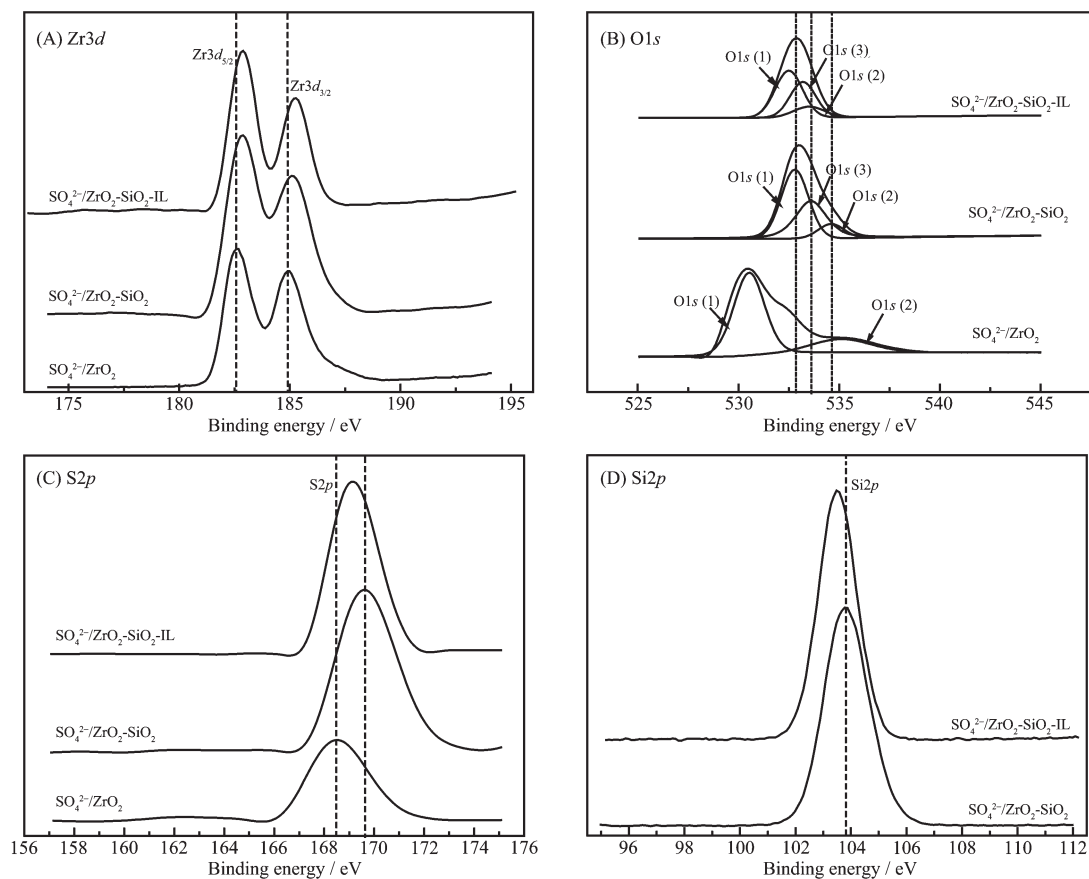


图 5 样品 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-IL}$ 的 XPS 谱图

Fig.5 XPS spectra of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ and $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-IL}$

向高结合能处进行位移,且含硅介孔材料 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 在 533.5 eV 处出现一个新的峰,定义为 $\text{O}1s(3)$,来自于 Zr-O-Si 键中氧的贡献。介孔材料中 $\text{O}1s$ 结合能的变化可能是由于 Si 、 Zr 电负性的不同导致的(Si 的电负性大于 Zr),也证明了杂化介孔材料中 Zr-O-Si 键的生成。从图 5(C)的 $\text{S}2p$ 能谱图中可看出, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 的 $\text{S}2p$ 在 168.5 eV 处出现一个单峰,说明硫原子在 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 中为 +6 价(S^{6+})^[27]。而 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 的 $\text{S}2p$ 峰结合能增加,为 169.6 eV,说明无机硅源的引入对 S 的环境造成了一定的影响。此外,介孔材料 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 在 104.0 eV 处的信号峰出现 $\text{Si}2p$ 光电子能谱,如图 2-2(d)所示,该信号峰主要来自于 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 骨架中引入硅源后,所形成 Si-O 键上硅原子的贡献,说明硅元素存在于杂化介孔材料的网络结构中。由以上分析结果可得,杂化介孔材料 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 成功合成,其中无机硅配入 ZrO_2 的网络结构中,以 Zr-O-Si 键的形式进行结合;活性组分 SO_4^{2-} 与杂化介孔材料表面的 Zr-OH 进行配位形成 Zr-O-S 键。

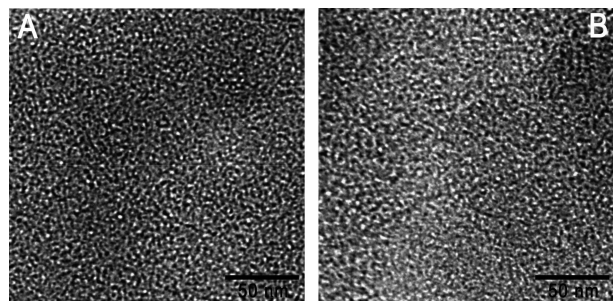


图 6 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (A)和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-IL}$ (B)的 TEM

Fig.6 TEM images of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (A)和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-IL}$ (B)

与载体 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 相比,固载离子液体后所得催化剂,其 $\text{Zr}3d$ 的能谱图中 $\text{Zr}3d_{5/2}$ 和 $\text{Zr}3d_{3/2}$ 峰的位置几乎无变化,而 $\text{O}1s$ 的 XPS 能谱拟合的 3 个分峰、 $\text{S}2p$ 峰以及 $\text{Si}2p$ 的信号峰均有不同程度的向低结合能方向移动,说明离子液体接枝到杂化介孔材料上,且接枝后对 Zr 周围的化学环境影响较小,但对 O 、 S 以及 Si 周围的化学环境有较小的影响。

2.1.5 透射电镜分析(TEM)

图 6 为 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-IL}$ 的透射电镜图。从图 6(A)中可以看出, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 具有孔道交错的三维交联介孔结构,且孔径均匀。图 6 (B)为负载离子液体后 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-IL}$ 的透射电镜,其孔道结构基本没什么变化,说明化学接枝离子

液体对载体的孔道主体结构影响较少,这与 N_2 吸附-脱附的分析结果一致。

2.1.6 热重分析

图 7 为 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (a)和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-IL}$ (b)的热重分析。如图 7 所示, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 的热重曲线可以分为 3 段:第一段是 50~120 $^{\circ}\text{C}$,为低温失重区,为样品表面吸附的少量水;第二段是 120~670 $^{\circ}\text{C}$,为相对恒重区;第三段是 670~800 $^{\circ}\text{C}$,为快速失重区,主要为与 ZrO_2 结合形成酸性结构 SO_4^{2-} 的失去,酸性结构被破坏。故 670 $^{\circ}\text{C}$ 是硫与锆成键断裂的临界温度,温度过高,则材料的酸结构将被破坏,因此该酸性材料的焙烧温度不宜超过 670 $^{\circ}\text{C}$ 。从 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-IL}$ 的热重曲线可看出,共价接枝有机物的分解发生在 220~670 $^{\circ}\text{C}$ 这个温度区间,有机物的量占 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-IL}$ 的比例为 18.3%,其中有机物的分解主要发生在 350~670 $^{\circ}\text{C}$,说明该固载化离子液体催化剂具有良好的热稳定性。

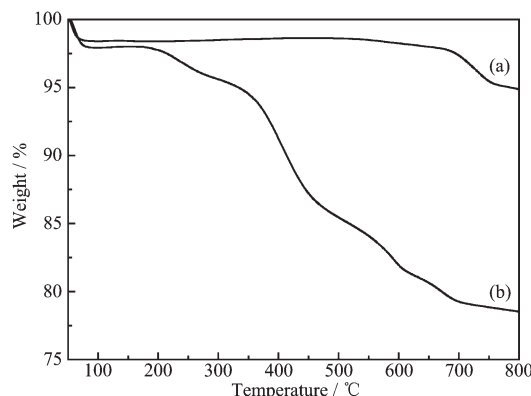


图 7 样品 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (a)和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-IL}$ (b)的热重分析图

Fig.7 TGA curves of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (a), and $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-IL}$ (b)

2.2 催化活性的评价

2.2.1 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-IL}$ 对大豆油酯交换反应的催化活性

为了评估 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-IL}$ 催化大豆油与甲醇酯交换反应的活性,将其与其它不同的酸性催化剂进行对比,其结果如表 1 所示。从表中可看出,不加任何催化剂时,大豆油与甲醇基本不反应。传统均相催化剂 H_2SO_4 的 Brönsted 酸量较高,但催化酯交换反应所得生物柴油的收率只有 76.44%。4 号纯硅材料 SBA-15 的 Brönsted 酸量很低,基本检测不到,且对酯交换反应几乎没有催化活性,说明 SBA-15 的 Brönsted 和 Lewis 酸量都很低,而 5 号 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-}$

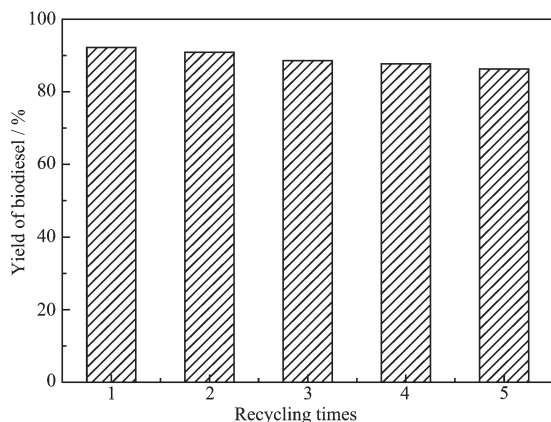
表 1 不同催化剂的催化活性的比较

Table 1 Comparison of catalytic activity for different catalysts

Entry	Catalyst	Acidity / (mmol H^+ ·g $^{-1}$)	Temperature / $^{\circ}\text{C}$	Time / h	Yield / %
1	Black	—	150	4	7.72
2	H $_2$ SO $_4$	20.31	150	4	76.44
3	[Ps-im]HSO $_4$	2.45	150	4	81.69
4	SBA-15	—	150	4	8.37
5	SO $_4^{2-}$ /ZrO $_2$ -SiO $_2$	0.19	150	4	42.38
6	SBA-15-IL	0.91	150	4	83.33
7	SO $_4^{2-}$ /ZrO $_2$ -SiO $_2$ -IL	1.09	150	4	92.19

Conditions: $n_{\text{methanol}}/n_{\text{soybean oil}}=24$, catalyst amount: 5% (w/w) to oil.

SiO $_2$ 的 Brönsted 酸量虽然较低, 但催化酯交换反应所得生物柴油收率仍达到 42.38%, 说明 SO $_4^{2-}$ /ZrO $_2$ -SiO $_2$ 具有一定的 Lewis 酸量, 这与吡啶红外的分析结果是一致的; 固载等量酸性离子液体后, SBA-15-IL(6 号)和 SO $_4^{2-}$ /ZrO $_2$ -SiO $_2$ -IL(7 号)的 Brönsted 酸量接近 (固载离子液体后 7 号的载体所提供的 Brönsted 酸量较少, 与吡啶红外的分析结果吻合), 但二者的催化活性存在明显差别, 这是由于载体 SO $_4^{2-}$ /ZrO $_2$ -SiO $_2$ 中存在的 Lewis 酸位导致的。3 号催化剂为纯离子液体[Ps-im]HSO $_4$, 与 7 号固载型催化剂相比, 其离子液体净含量高于后者, 但其生物柴油收率仅为 81.69%, 明显低于 7 号催化剂 SO $_4^{2-}$ /ZrO $_2$ -SiO $_2$ -IL 的 92.19%, 其原因在于 SO $_4^{2-}$ /ZrO $_2$ -SiO $_2$ -IL 具有较大的 BET 比表面积及有序的孔道结构, 从而有利于反应物和生成物的传质过程, 提高了反应效率。此外, 更为重要的是, SO $_4^{2-}$ /ZrO $_2$ -SiO $_2$ -IL 催化剂所具有的 Brönsted 与 Lewis 双酸位特性也极大的促进了其催化活性的提高。



Reaction condition: $n_{\text{methanol}}/n_{\text{soybean oil}}=24$, catalyst dosage: 5% (w/w), 150 $^{\circ}\text{C}$, 4 h

图 8 催化剂重复利用次数对生物柴油收率的影响

Fig.8 Effect of reuse times of catalyst on biodiesel yield

2.2.2 催化剂的循环利用

为了考察催化剂 SO $_4^{2-}$ /ZrO $_2$ -SiO $_2$ -IL 的稳定性, 将使用过的催化剂回收后进行 5 次催化反应, 具体过程如下: 反应结束后, 离心分离出催化剂 SO $_4^{2-}$ /ZrO $_2$ -SiO $_2$ -IL, 并用正己烷反复洗去表面吸附的物质, 80 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥 12 h, 为下次循环使用做准备。实验结果(图 8)表明, 重复使用 5 次后催化剂的收率仍达 86.24%, 表现出良好的重复利用性。催化剂活性缓慢降低的主要原因, 可能是由于载体 SO $_4^{2-}$ /ZrO $_2$ -SiO $_2$ 具有亲水性, 对甘油有较强的吸附作用^[9], 随着重复利用次数的增加所吸附甘油的量逐渐增加, 造成载体所暴露的酸性位点逐渐减少, 因此催化剂整体活性随着反应次数的增加而逐渐减弱。

3 结 论

本研究通过化学接枝的方法将离子液体[Ps-im]HSO $_4$ 固载在酸性载体 SO $_4^{2-}$ /ZrO $_2$ -SiO $_2$ 上, 构建了一种双酸位的离子液体固载型催化剂 SO $_4^{2-}$ /ZrO $_2$ -SiO $_2$ -IL。该催化剂在大豆油与甲醇的酯交换反应中, 表现出较高的催化活性, 其原因主要归结于该催化剂的大 BET 比表面积、有序孔道结构以及独特的双酸位。在 150 $^{\circ}\text{C}$ 、醇油物质的量之比为 24:1 以及催化剂用量 5%(w/w)的条件下反应 4 h, 生物柴油的收率在 92% 以上。SO $_4^{2-}$ /ZrO $_2$ -SiO $_2$ -IL 具有良好的稳定性, 重复利用 5 次后, 生物柴油的收率仍达 86%。为了进一步增强催化剂的稳定性, 后续研究工作将致力于改善载体 SO $_4^{2-}$ /ZrO $_2$ -SiO $_2$ 的疏水性, 以降低甘油吸附对催化剂造成的不利影响。

参考文献:

- [1] Han B Y, Zhang W D, Chen Y B, et al. *Adv. Mater. Res.*, **2013**, *773*:181-187

- [2] Fan M M, Zhou J J, Han Q J, et al. *Chin. Chem. Lett.*, **2012**, **23**(10):1107-1110
- [3] Dasilveiraneto B, Alves M, Lapis A, et al. *J. Catal.*, **2007**, **249**(2):154-161
- [4] Liang X. *Energy*, **2013**, **63**:103-108
- [5] Wu Q, Chen H, Han M, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2007**, **46**(24):7955-7960
- [6] Han M, Yi W, Wu Q, et al. *Bioresource Technol.*, **2009**, **100**(7):2308-2310
- [7] WU Qin(吴芹), CHEN He(陈和), HAN Ming-Han(韩明汉), et al. *Chin. J. Catal.*(催化学报), **2006**, **27**(4):294-296
- [8] Wu Z, Li Z, Wu G, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014**, **53**(8):3040-3046
- [9] Liang X, Xiao H, Qi C. *Fuel Process. Technol.*, **2013**, **110**:109-113
- [10] Liu Y, Wang M, Li Z, et al. *Langmuir*, **2005**, **21**(4):1618-1622
- [11] LI Ying(李颖), HU Shuang-Lan(胡双岚), CHEN Jian-Hua(程建华), et al. *Chin. J. Catal.*(催化学报), **2014**, **35**(3):396-406
- [12] Zhen B, Jiao Q, Wu Q, et al. *J. Energy Chem.*, **2014**, **23**(1):97-104
- [13] Liang X. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2013**, **455**:206-210
- [14] ZHANG Ming-Jin(张铭金), YAO Rui-Ping(姚瑞平), ZHAO Hui-Zhong(赵惠忠), et al. *J. Wuhan Univ. Sci. Technol.: Nat. Sci. Ed.*(武汉科技大学学报:自然科学版), **2005**, **28**(2):154-157
- [15] ZHOU Hua-Feng(周华锋), YANG Yong-Jin(杨永进), ZHANG Jin-Song(张劲松). *Chin. J. Mater. Res.*(材料研究学报), **2009**, **22**(2):199-204
- [16] Méndez F J, Bastardo-González E, Betancourt P, et al. *Catal. Lett.*, **2012**, **143**(1):93-100
- [17] Gregori M, Benito P, Fornasari G, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2014**, **190**:1-9
- [18] Liu Y, Li J, Wang M, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2005**, **5**(4):1643-1649
- [19] Li W, Ma F, Su F, et al. *ChemSusChem*, **2011**, **4**(6):744-756
- [20] Su F, Ma L, Guo Y, et al. *Catal. Sci. Technol.*, **2012**, **2**(11):2367
- [21] Yang J, Zhou L, Guo X, et al. *Chem. Eng. J.*, **2015**, **280**:147-157
- [22] FANG Ming-Ming(范明明), MAO Wei-Tao(毛炜陶), YANG Jing(杨静), et al. *Chem. Ind. Eng. Prog.*(化工进展), **2012**, **31**(6):1373-1378
- [23] HOU Lin-Chun(侯琳熙), YIN Xi-Jun(尹锡俊), LONG Neng-Bing(龙能兵), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**, **28**(2):239-244
- [24] SHEN Jia-Chun(沈加春), GUO Jian-Ping(郭建平), SUN Yan-Mei(孙艳美), et al. *Chin. J. Catal.*(催化学报), **2010**, **31**(7):827-832
- [25] NI Bang-Qing(倪邦庆), HUAN Jiang-Lei(黄江磊), ZHANG Ping-Bo(张萍波), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**, **31**(5):961-967
- [26] He L, Qin S, Chang T, et al. *Catal. Sci. Technol.*, **2013**, **3**(4):1102-1107
- [27] ZHANG Yue(章月). *Thesis for the Master of Jiangnan University*(江南大学硕士论文). **2013**.