

磺酸基功能化有机聚苯乙烯/无机磷酸氢锆催化环氧大豆油

邹晓川¹ 黄林玉¹ 全纹萱¹ 王 存¹ 王 跃¹ 赵 欣^{*2} 谭脂文³

(¹ 重庆第二师范学院生物与化学工程学院, 重庆 400067)

(² 重庆第二师范学院, 重庆市功能性食品协同创新中心, 重庆 400067)

(³ 重庆师范大学化学学院, 重庆 401331)

摘要: 首先制备了 2 种磺酸功能化的有机聚苯乙烯/无机磷酸氢锆非均相催化剂, 运用傅里叶红外光谱(FT-IR)、N₂ 吸附-脱附测试、X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)等测试技术对催化剂进行了表征, 提出了催化剂可能的模型。其次, 考察了非均相催化剂催化合成环氧化大豆油的催化性能。结果表明: 以叔丁基过氧化氢(TBHP)为氧化剂, 固体催化剂对大豆油的环氧反应具有良好的催化性能, 相比于催化剂 **1**(磺酸化低聚苯乙烯基膦酸-磷酸氢锆), 在相同的条件下, 催化剂 **2**(磺酸化聚(苯乙烯-苯乙烯膦酸)-磷酸氢锆)表现出更高的催化活性(产率: 58.6% vs 53.3%), 这主要归因于催化剂 **2** 拥有更大的比表面积、孔容以及孔径, 为底物和催化剂的接触提供足够的催化场所。催化剂 **2** 重复使用 7 次后, 催化活性未见明显降低。第 8 次反应结束后, 将其置于 2 mol·L⁻¹ 稀盐酸中静置过夜后, 在进行第 9 和 10 次循环时, 催化活性又得以恢复。

关键词: 有机聚苯乙烯/无机磷酸氢锆; 磺酸功能化; 非均相催化; 氧化

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2019)08-1349-08

DOI: 10.11862/CJIC.2019.173

Sulfonic-Functionalized Organic Polystyrene/Inorganic Hydrogen Zirconium Phosphate Catalyzed Epoxidation of Soybean Oil

ZOU Xiao-Chuan¹ HUANG Lin-Yu¹ QUAN Wen-Xuan¹

WANG Cun¹ WANG Yue¹ ZHAO Xin^{*2} TAN Zhi-Wen³

(¹College of Biological & Chemical Engineering, Chongqing University of Education, Chongqing 400067, China)

(²Chongqing Collaborative Innovation Center for Functional Food, Chongqing University of Education, Chongqing 400067, China)

(³College of Chemistry, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China)

Abstract: Two kinds of sulfonic-fictionalized organic polystyrene/inorganic zirconium hydrogen phosphate heterogeneous catalysts were firstly prepared. The catalysts were characterized by Fourier infrared spectroscopy (FT-IR), N₂ adsorption-desorption test, X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). A possible model of the catalyst was proposed. Secondly, the catalytic performance of heterogeneous catalysts was investigated in the epoxidation of soybean oil. The results showed that the heterogeneous catalysts could effectively catalyze epoxidation of soybean oil with *tert*-butyl hydroperoxide (TBHP) as oxidant. Compared with catalyst **1** (sulfonic-functionalized zirconium oligo-polystyrenyl phosphonate-phosphate), catalyst **2** (sulfonic-functionalized zirconium poly(styrene-phenylvinylphosphonate)-phosphate) showed higher catalytic activity under the same conditions (Yield: 58.6% vs 53.3%). It is mainly attributed to the larger specific surface area, pore volume and pore size of catalyst **2**.

收稿日期: 2018-11-07。收修改稿日期: 2019-06-03。

重庆市基础与前沿研究项目(No.cstc2018jcyjAX0110)、重庆市教育委员会科学技术研究项目(No.KJQN201801607, KJQN201801602)、重庆高校创新团队建设计划资助项目(No.CXTDX201601040)、重庆第二师范学院绿色合成及分析检测重点实验室项目(No.2016kjpt08)以及重庆第二师范学院青年人才项目(No.160921zt)资助。

*通信联系人。E-mail: zhaoxin@cque.edu.cn

which provides sufficient catalytic sites for substrate and catalyst contact. Finally, after repeated use for 7 times of the catalyst **2**, there was no significant decrease in catalytic activity. Interestingly, after the end of the 8th reaction, the catalyst was allowed to stand in 2 mol·L⁻¹ dilute hydrochloric acid for overnight, and the catalytic activity was restored again at the 9th and 10th cycle.

Keywords: organic polystyrene/inorganic zirconium hydrogen phosphate; sulfonic-functionalized; heterogeneous catalysis; oxidation

0 引言

环氧大豆油(ESO)是一种性能良好的增塑剂兼稳定剂,具有相容性好、挥发性小以及无毒等特点。此外,ESO 可赋予制品良好的光稳定性、热稳定性、耐水性以及耐油性等性质,因此,被广泛应用于聚氯乙烯(PVC)塑料、涂料、橡胶以及新型高分子等材料的改性^[1]。通过双氧水和甲酸反应原位生成过甲酸对大豆油进行环氧化是目前获得环氧大豆油的最广泛方法^[2]。为加快反应速率,常需要加入质子酸催化剂,如硫酸^[3],但质子酸催化剂的存在容易导致环氧基发生开环从而生成较多的副产物,产物分离困难,产品色泽较深,后处理复杂,且无法再生利用等缺点。因此,选择合适的催化剂是获得大豆油高环氧值的关键之一^[4-8]。

近年来,含-SO₃H 基的功能化催化材料已有大量的报道^[9-10], -SO₃H 基功能化催化材料不仅可以替代液体酸催化各种反应,减少废水,而且其显著的择形催化性质也提高了反应选择性,减少了反应副产物。如对分子筛进行磺酸功能化后,在缩合、酯化及酰化等反应中表现出良好的活性和选择性^[11];对二氧化硅进行磺酸功能化后,在微波辐照下能够高效催化脲类化合物的贝克曼重排反应以及成功实现了对苯甲醛和乙二醇的缩合反应^[12]。此外,磺酸功能化的微球硅胶在催化合成环氧大豆油时显示了良好的活性,固体催化剂重复使用 6 次后活性未明显下降^[13]。然而,合成磺酸功能化的有机聚合物/无机磷酸氢锆固体并应用于大豆油的氧化催化还未见报道。

有机聚合物/无机磷酸氢锆固体材料在无交联剂存在的情况下既不溶于水也不溶于有机溶剂。无机磷酸氢锆盐部分具有一定的亲水性,且在水中能发生磷酸氢锆盐层板间的扩张这种类似于聚合物在有机溶剂中溶胀的现象。有机聚苯乙烯链段聚集部分具有疏水性,能够在有机溶剂中溶胀,且易于修饰功能化^[14-15]。本文对前期制备的有机聚苯乙烯/无机磷酸氢锆杂化载体 ZSPP(低聚苯乙烯基膦酸-磷

酸氢锆)^[16]和 ZPS-PVPA(聚(苯乙烯-苯乙烯膦酸)-磷酸氢锆)^[17-19]首先进行氯甲基化,再磺酸化,成功获得了 2 种磺酸功能化有机聚苯乙烯/无机磷酸氢锆催化剂,并将其应用于催化大豆油的环氧化,详细研究了不同催化剂、反应温度以及溶剂对催化大豆油环氧化的影响规律,考察了催化剂 **2** 的重复使用性能。

1 实验部分

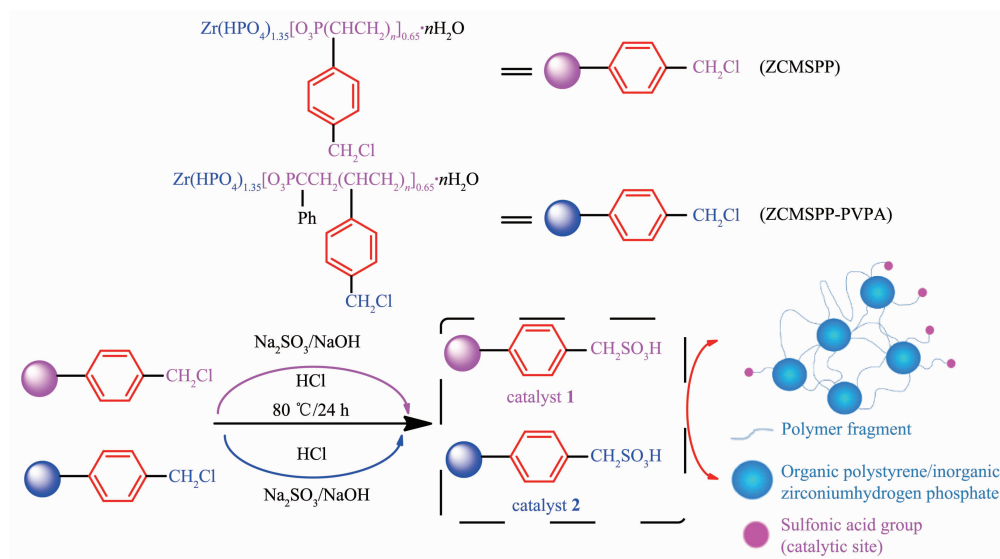
1.1 仪器和试剂

FT-IR 用美国 PE 公司傅里叶变换红外光谱仪测得, KBr 压片; 使用北京汇海宏 3H-2000I 全自动氮吸附比表面测试仪测定样品的 N₂ 吸附-脱附等温线,采用 BET 法计算比表面积;利用岛津 LabXRD-6100 多功能 X 射线衍射仪确定晶相, Cu K α 辐射, $\lambda=0.154\ 178\ \text{nm}$, 加速电压为 40 kV, 加速电流为 5 mA, 扫描范围为 2°~80°; 样品表面形貌采用日立 SU8010 型扫描电子显微镜(SEM),放大倍率为 20~10 000,加速电压为 15 kV。大豆油(金龙鱼,市售),叔丁基过氧化氢(TBHP, 65%(w/w))购自成都科龙化工试剂厂,氯甲醚(AR)购自阿法埃莎-(天津)化学有限公司。其他试剂和溶剂购自当地经销商,均为分析纯。实验室用水为蒸馏水。上述所有试剂使用之前不需进一步处理。

1.2 有机聚合物/无机磷酸氢锆的制备及其氯甲基化

低聚苯乙烯基膦酸-磷酸氢锆 (zirconium oligo-polystyrenyl phosphonate-phosphate, ZSPP)及聚(苯乙烯-苯乙烯膦酸)-磷酸氢锆 (zirconium poly(styrene-phenylvinylphosphonate)-phosphate, ZPS-PVPA) 的制备参见文献^[16-17]。

氯甲基化低聚苯乙烯基膦酸-磷酸氢锆 (chloromethyl-zirconium oligo-polystyrenyl phosphonate-phosphate, ZCMSPP)及氯甲基化聚(苯乙烯-苯乙烯膦酸)-磷酸氢锆 (chloromethyl-zirconium poly(styrene-phenylvinylphosphonate)-phosphate, ZCMSPP-PVPA) 的制备参见文献^[16-17]。具体过程如下: 8.55 mmol 有机聚



路线 1 固体催化剂的制备

Scheme 1 Preparation of solid catalyst

苯乙烯/无机磷酸氢锆加入 40 mL 三氯甲烷中,溶胀过夜。次日加入 14.18 mmol 无水氯化锆和 118 mmol 氯甲醚,于 45 °C 搅拌反应 10 h。反应完毕后,将冷却的反应液倒入 100 mL 甲醇中,溶液搅拌 10 min 后静置。过滤,用大量水洗涤滤饼至滤液 pH 为中性,依次用甲醇、乙醇洗涤滤饼后置于 60 °C 真空干燥得到白色有机聚苯乙烯/无机磷酸氢锆氯甲基体。收率为 95.0%~96.8%。

1.3 磺酸功能化有机聚合物/无机磷酸氢锆催化剂的制备

向三口烧瓶中加入氯甲基体(1.6 mmol,以滴定的 Cl 为标准),用蒸馏水溶胀 2 h 后,加入 4.8 mmol 亚硫酸钠,滴加 1.0 mol·L⁻¹ 氢氧化钠水溶液调至 pH=9,机械搅拌升温至 80 °C,24 h 后停止反应,滴加 2 mol·L⁻¹ 稀盐酸调至溶液 pH=3,静置过夜,抽滤,依次用蒸馏水、甲醇、乙醇洗涤,真空烘干得白色固体,收率为 89.0%~93.2%。磺酸化低聚苯乙烯基磷酸-磷酸氢锆记为催化剂 1,磺酸化聚(苯乙烯-苯乙烯磷酸)-磷酸氢锆记为催化剂 2。

1.4 催化制备环氧大豆油

将 5 mL 溶剂与一定物质的量 TBHP 混合,振荡、静置分层,分离有机相、水相,有机相经无水硫酸钠干燥后,与 10 g 大豆油和催化剂加入到 50 mL 圆底烧瓶中(10 g 大豆油约 50.43 mmol(以双键计), $n_{\text{double bond}}:n_{\text{TBHP}}=1:1$,催化剂的用量为大豆油的 10%(w/w)(1 g)),保持 80 °C 反应 1~16 h。反应结束后离心分离催化剂,蒸除溶剂。产物按 GB/T1676-2008《增塑

剂碘值的测定》、GB/T1677-2008《增塑剂环氧值的测定》、GB/T1668-2008《增塑剂酸值及酸度的测定》标准测定碘值及环氧值,并通过公式(1~3)计算转化率(R_c)、选择性(S)及产率(Yield)。

$$R_c = [(I_{\text{material}} - I_{\text{product}}) / I_{\text{material}}] \times 100\% \quad (1)$$

$$S = [(E_{\text{product}} / (M_0 \times 100)) / ((I_{\text{material}} - I_{\text{product}}) / (M_{I_2} \times 100))] \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{Yield} = R_c \times S \times 100\% \quad (3)$$

式中: I_{material} 代表原料碘值, I_{product} 代表产品碘值, E_{product} 代表产品环氧值, M_0 和 M_{I_2} 分别为 O 原子的相对原子量(16)、 I_2 的分子量(254)。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的酸量测定

ZCMSPP 和 ZCMSPP-PVPA 的酸度主要归因于固体成分中无机磷酸氢锆含有的羟基基团^[20]。当 ZCMSPP 和 ZCMSPP-PVPA 的氯甲基经磺酸功能化后,酸度均大幅度增加,分别增加至 311.9 和 452.2 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$,证明在苯环上成功引入了磺酸基团。催化剂 2 的酸度大于催化剂 1,源于 ZCMSPP-PVPA 含有

表 1 固体材料及催化剂的表面酸度

Table 1 Surface acidity of solid materials and catalysts

Sample	Acidity / ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)
ZCMSPP	4.5
ZCMSPP-PVPA	8.5
Catalyst 1	311.9
Catalyst 2	452.2

更多的-CH₂Cl, 磺酸化程度更高。

2.2 红外图谱分析

图 1 为固体催化剂的红外谱图, 催化剂 **1** 和催化剂 **2** 的红外谱图具有高度的相似性, 在 3 500~3 000 cm⁻¹ 处宽而钝的吸收峰归因于催化剂中残余磷酸基, 以及生成的磺酸基的羟基缔合引起, 1 050 cm⁻¹ 附近处为 P-O 键伸缩振动吸收峰, 而 S=O 对称伸缩振动峰也在此处, 两者重叠。550 cm⁻¹ 附近吸收峰主要归因于 Zr-O 键的变形振动。700 cm⁻¹ 附近吸收峰归属于 C-Cl (-CH₂Cl), 说明还有少许残留的 -CH₂Cl 未被取代。相比催化剂 **1**, 催化剂 **2** 在 700 cm⁻¹ 附近吸收峰更弱, 说明被磺酸基团取代更多, 表面酸度滴定结果与此相吻合。红外谱图初步说明在 ZCMSPP-PVPA 及 ZCMSPP 的苯氯位置成功引入了 -SO₃H。

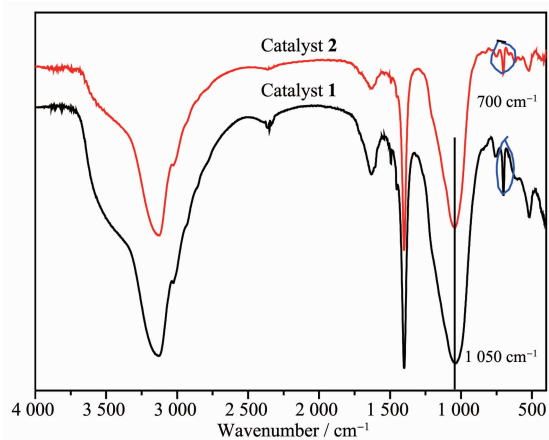


图 1 催化剂的 FT-IR 图谱

Fig.1 FT-IR spectra of the catalyst

2.3 N₂ 吸附-脱附分析

在形成 ZSPP^[16] 以及 ZSPP-PVPA^[17] 过程中, 聚合物膦酸与锆盐反生反应, 聚合物部分发生交叉缠绕, 无机磷酸锆部分在沉淀、陈化、烘干、脱水等过程是产生大小和形状各异的通道、孔洞和空腔的主要原因。表 2 表明 ZCMSPP-PVPA 比 ZCMSPP 拥有更大

的比表面积、孔容、及平均孔径。与低聚苯乙烯基膦酸相比, 聚(苯乙烯-苯乙烯)膦酸在与锆生成沉淀的过程中, 聚(苯乙烯-苯乙烯)比聚苯乙烯数量更多, 且体积更大。这样, 一旦当很多 -PO₃H₂ 基团聚集在一起时, 共聚物中的聚苯乙烯有机链段可以聚集、联结而形成不同孔径大小和形状通道、孔洞和空腔。当对 ZCMSPP-PVPA 和 ZCMSPP 进行磺酸化后, 比表面积、孔容、及平均孔径均呈现减小趋势, 进一步证明有机磺酸官能团成功引入孔洞中。

2.4 X 射线分析

图 2 的 XRD 图表明固体催化剂总体上呈无定形态, 故具有较大的比表面积, 是理想的催化剂之一。当有机聚合物/无机磷酸氢锆发生磺酸化反应后, 磺酸化后催化剂的孔容孔径均呈现一定程度的减小, 说明 -SO₃H 基团有可能分散在固体材料的内表面或者空洞的空隙。图中存在的细小衍射峰表明有微晶的形态物质存在, 归因于磷酸锆盐的特殊结构。理论上, 每一个复合锆盐微粒由若干层状复合锆盐微晶组成, 各复合锆盐微晶基平面的排列任意杂乱, 因此, 催化剂有可能呈现出一种“短程有序、长程无序”的形态。

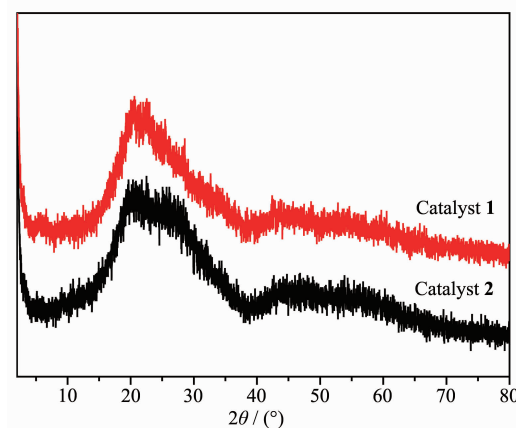


图 2 催化剂的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of the catalyst

表 2 有机聚苯乙烯/无机磷酸氢锆及催化剂的比表面积、孔容和孔径

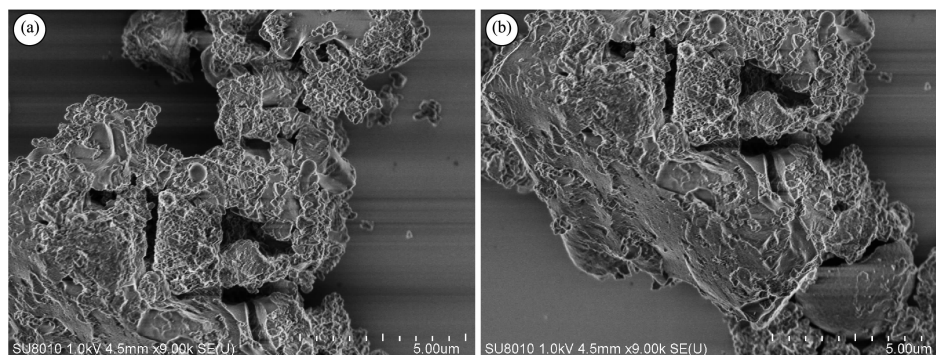
Table 2 Specific surface area, pore volume and pore size of organic polystyrene/inorganic zirconium hydrogen phosphate and catalyst

Sample	Specific surface area / (m ² ·g ⁻¹)	Pore volume / (cm ³ ·g ⁻¹)	Average pore size / nm
ZCMSPP	108	1.6	23.6
Catalyst 1	94	1.2	20.2
ZCMSPP-PVPA	120	2.7	38.1
Catalyst 2	108	2.1	33.8

2.5 形貌分析

图 3 的 SEM 图表明催化剂由粒径为几纳米左右的小颗粒组成。催化剂结构疏松,呈微团状,拥有的大量通道,孔洞也依稀可见。这些孔洞和空腔是由大小不等的有机聚合物-无机磷酸锆的层状微晶杂乱排列所致。此外,催化剂表面较致密,这可能是因

为在磺酸化过程中, $-\text{SO}_3\text{H}$ 基团的插入导致了颗粒间相互作用的增大。当发生催化反应时,这些大小不同和形状各异的孔洞、空腔和通道可以为催化反应提供足够的反应场所,使底物能够较容易地接近反应活性中心。



(a) catalyst 1; (b) catalyst 2

图 3 催化剂的 SEM 图

Fig.3 SEM images of catalyst

2.6 催化剂的结构推测

磺酸化有机聚苯乙烯/无机磷酸氢锆催化剂主要由疏水性的聚苯乙烯片段和有一定亲水性的磷酸锆以及磺酸基团构成(图 4)。其中,低聚苯乙烯磷酸或者聚(苯乙烯-苯乙烯)磷酸首先与无机磷酸和锆离子一起形成有机聚苯乙烯/无机磷酸氢锆。而聚合物部分易发生交叉缠绕(图 4a),附着在无机磷酸锆层的内表面或外表面,在无机磷酸锆部分沉淀、陈化、烘干、脱水等过程中,层板、微晶、微粒和颗粒之

间也会逐渐形成大小和形状各异的各种通道、孔洞和空腔。当对有机聚苯乙烯/无机磷酸氢锆的苯环进行磺酸功能化时, $-\text{SO}_3\text{H}$ 分布在有机聚苯乙烯/无机磷酸氢锆的磷酸锆层的内表面或者外表面(图 4b)。此外,有机聚苯乙烯/无机磷酸氢锆中无机部分具有一定的亲水性,聚苯乙烯链段部分具有疏水性,这种双重作用导致在不同的水/有机溶剂中催化剂的空腔、孔洞和通道显示不同程度的扩张变化,有助于大豆油底物进入微环境,从而调节其催化性能。

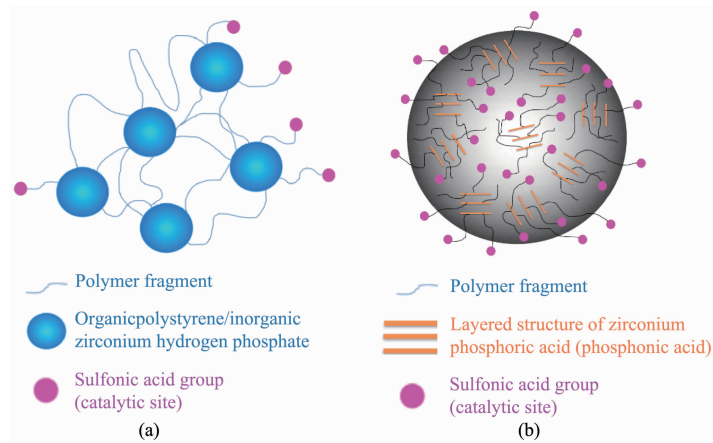


图 4 催化剂可能的结构

Fig.4 Possible structure of catalysts

2.7 催化反应

2.7.1 催化剂的性能评价

以 TBHP 为氧化剂,在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 催化大豆油的环氧

化反应,主要考察了 2 种固体催化剂对反应结果的影响,结果见图 5。研究表明:有机聚苯乙烯/无机磷酸氢锆经磺酸基功能化后均表现出优良的催化活

性,反应 4 h 后,转化率均超过 60%,达到甚至超过以希夫碱钼(VI)配合物^[21]、Cu(salen)配合物^[22]为代表的催化剂的催化效率。催化活性的增加主要归因于固体催化剂特殊的结构,这些催化剂微粒有利于自组装为多个微反应器,即 1 个催化剂的粒子由数以百计的固体催化剂微晶无规则的堆积而成,催化活性中心通常在固体的层间、层面上或微晶之间的二级通道内。当催化剂在 TBHP 氧化体系中时,催化剂颗粒层间扩张、层间距拉大并部分分解,这样就形成了更多的二级通道(SEM 可以明显观察到)。如此一来就会有更多原被包埋的催化活性中心暴露在反应的溶液中,同时二级通道的形成除了有利于底物的扩散外还增加了载体的限阈效应从而提高了催化剂的催化活性。催化剂随着反应时间延长,转化率逐渐提高,但是选择性会相应降低,由此可推断随着时间的延长,中间体数量也随之增加,会有更多的环氧键生成,副产物也会增多,不利于环氧键的稳定存在。相比于催化剂 **1**,在相同的时间催化剂 **2** 体现出更高的产率(58.6% vs 53.3%),主要归因于有机聚合物/无机磷酸氢锆的载体效应,与低聚苯乙烯基膦酸相比,聚(苯乙烯-苯乙烯)膦酸在与锆生成沉淀的过程中,聚(苯乙烯-苯乙烯)比聚苯乙烯数量更多,且体积更大。这样,一旦当很多-PO₃H₂基团聚集在一起时,共聚物中的聚苯乙烯有机链段可以聚集、联结而形成不同孔径大小和形状的通道、孔洞和空腔。相应的,对有机聚合物/无机磷酸氢锆进行磺酸化后,催化剂 **2** 拥有更大的比表面积、孔容、孔径,能够为底物和催化剂接触提供足够的催化场所,在催化过程中,催化剂表面、孔洞或者层中的某些特殊结构对于催化和传质过程有很大的影响^[23-24]。此外,ZCMSPP-PVPA 中含有更多的苯环,相应的,被磺酸化的苯环

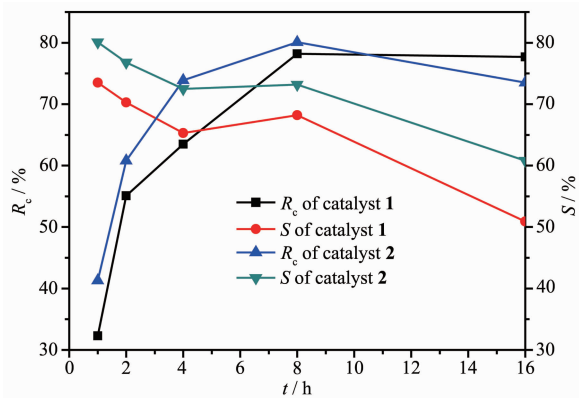


图 5 固体催化剂催化大豆油环氧化反应

Fig.5 Solid catalyst catalyzed epoxidation of soybean oil

更多,能提供更多的催化位点,更有利于提高催化反应效率。

2.7.2 温度对大豆油环氧化反应的影响

实验结果表明,温度对于该反应体系至关重要(图 6)。在 80 °C 之前,催化剂 **2** 催化大豆油环氧化反应进行的非常顺利,转化率和选择性均随着温度的升高而增加,当高于 80 °C 时,转化率和选择性均呈现下降的趋势,主要归因于 TBHP 在较高温度下会缓慢的分解,且更容易发生开环等副反应,生成副产物邻二醇。因此,选择 80 °C 为该体系的反应温度。

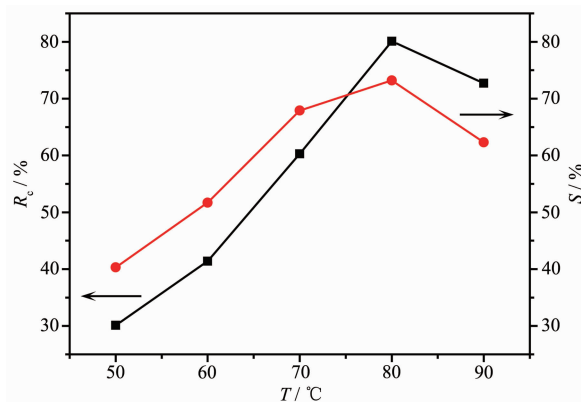


图 6 反应温度对大豆油环氧化反应的影响

Fig.6 Effect of reaction temperature on epoxidation of soybean oil

2.7.3 溶剂对大豆油环氧化反应的影响

表 3 考察了固体催化剂 **2** 分别在甲醇、叔丁醇、正己烷、1,2-二氯乙烷、乙酸乙酯、乙腈等溶剂中对大豆油环氧化反应(反应 8 h)的影响。从表可以看出,1,2-二氯乙烷是最佳溶剂,这是由于多卤代烷对双键环氧化的副反应有抑制作用^[25]。此外,固体催化剂在 1,2-二氯乙烷中具有较好的溶胀性也可能是一个主要的原因。当使用质子化溶剂甲醇及叔丁醇为溶剂时,环氧化效果较差,其原因在于当使用 2 种质子化溶剂时,环氧化效果较差,这是由于质子化溶剂会与 TBHP 竞争金属中心,导致反应速率降低。而

表 3 溶剂对大豆油环氧化反应的影响

Table 3 Effect of solvent on epoxidation of soybean oil

Solvent	R _c / %	S / %
Methanol	43.6	40.8
<i>tert</i> -butanol	37.9	41.2
<i>n</i> -hexane	60.6	58.6
1,2-dichloroethane	80.1	73.2
Ethyl acetate	20.3	6.5
Acetonitrile	50.4	35.1

乙酸乙酯则是最不适合该反应体系的溶剂。

2.7.4 催化剂的循环使用性能

固体催化剂的重复使用性能是衡量催化活性中心是否有效、稳定地固着于载体上的一个重要依据,因此选择催化剂 **2** 继续考察其对大豆油环氧化的重复使用性能,反应结束后过滤,且未对催化剂做任何处理,仅按照初始投料比进行连续反应(图 7)。催化剂重复使用 7 次后,转化率变化不明显,但是选择性逐渐下降。分析认为,催化剂 **2** 拥有不同尺寸大小的孔径、空洞以及二级通道一起构成的微环境,是固体催化剂表现出如此优异的循环性能的主要原因。但随着循环次数的再次增加,催化性能急剧下降,有可能是催化剂自身具有的通道、孔洞和空腔的空间结构在反应过程中受到不同程度的破坏,或者二级孔道和微孔被堵塞,从而使催化剂活性中心的微环境受到影响,进而影响到催化剂最终的催化性能。但在第 8 次反应结束后,将固体催化剂置于 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 稀盐酸静置过夜后,催化剂在第 9 和 10 次循环时催化活性又得以恢复。归因于催化剂结构中无机磷酸铝部分具有的纳米层状自组装功能,催化剂可能具有一定的“记忆功能”,能够大致恢复到最初的形貌^[26]。

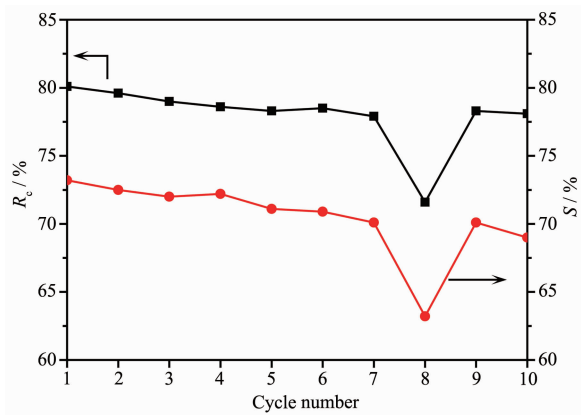


图 7 催化剂 **2** 的循环使用性能

Fig.7 Recycling performance of catalyst **2**

3 结 论

本文为催化环氧化大豆油提供了一种新的固体酸催化剂。该催化剂对大豆油的环氧反应具有良好的催化性能,相比于催化剂 **1**,在相同的条件下,催化剂 **2** 表现出更高的催化活性(产率:58.6% vs 53.3%);催化剂重复使用 7 次后,催化活性未见明显降低。且在第 8 次反应结束后,将固体催化剂置于 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 稀盐酸静置过夜后,催化剂的催化活性又得以恢复,但是该活性恢复的机理还有待进一步深

入研究。

参考文献:

- [1] Zhang H R, Yang H J, Guo H J, et al. *Appl. Clay Sci.*, **2014**, **90**:175-180
- [2] Rosa T, Rosa V, Vincenzo R, et al. *Green Process. Synth.*, **2013**,**2**:427-434
- [3] Chiara V, Damiano P, Alessandra L, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2018**,**57**:11517-11525
- [4] Martino D S, Vincenzo R, Elio S, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2017**,**56**:12963-12971
- [5] Kim J R, Sharma S. *Ind. Crops Prod.*, **2012**,**36**(1):485-499
- [6] Petrovic Z S, Zlatanovic A, Lava C C, et al. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **2002**,**104**(5):293-299
- [7] PENG Yuan-Huai(彭元怀), WEI Lu-Jing(韦禄菁), LING Yong(凌泳). *China Oils and Fats*(中国油脂), **2012**,**37**(3):63-65
- [8] Rosa T, Chiara P, Martino D S, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2017**,**56**:7930-7936
- [9] Varyambath A, Kim M R, Kim I. *New J. Chem.*, **2018**,**42**:12745-12753
- [10] Chang J M, Guan X Y, Pan S Y. *New J. Chem.*, **2018**,**42**:13074-13080
- [11] SHEN Xiao-Yan(沈晓燕), GAO Jian-Rong(高建荣), HAN Liang(韩亮), et al. *Journal of Zhejiang University of Technology*(浙江工业大学学报), **2011**,**39**(6):605-608
- [12] Li Z, Ding R B, Lu Z, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**, **250**(1/2):100-103
- [13] LUAN Ling(栾灵), SHAN Yu-Huan(单玉华), SI Kun-Kun(司坤坤), et al. *Speciality Petrochemicals*(精细石油化工), **2015**,**32**(4):18-23
- [14] Ma X B, Fu X K. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2004**,**208**:129-133
- [15] Sui Y, Fu X K, Zeng R Q, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2004**,**217**:133-138
- [16] Bai R F, Fu X K, Bao H B, et al. *Catal. Commun.*, **2008**,**9**:1588-1594
- [17] Zou X C, Fu X K, Li Y D, et al. *Adv. Synth. Catal.*, **2010**, **352**:163-170
- [18] Zou X C, Wang C, Wang Y, et al. *Polymers*, **2017**,**9**:108-121
- [19] ZOU Xiao-Chuan(邹晓川), SHI Kai-Yun(石开云), LI Jun(李俊), et al. *Chinese Journal of Organic Chemistry*(有机化学), **2016**,**36**(8):1765-1778
- [20] Alberti G, Casciola M, Palombari R. *Russ. J. Electrochem.*, **1993**,**29**(12):1257-1264

- [21]SUN Shi-Qi(孙士淇), YANG Fa-Cui(杨发翠), YI Yong-Jie(移永杰), et al. *Fine Chemicals*(精细化工), **2016**,**33**(7):792-796
- [22]WU Feng-Juan(邬凤娟), JIANG Ping-Ping(蒋平平), ZHANG Ping-Bo(张萍波), et al. *China Oils And Fats*(中国油脂), **2012**,**37**(5):56-60
- [23]Shi H M, Yu C G, He J. *J. Phys. Chem. C*, **2010**,**114**:17819-17828
- [24]AN Zhe(安哲), HE Jing(何静), DUAN Xuan(段雪). *Scientia Sinica: Chimica*(中国科学:化学), **2012**,**42**:390-405
- [25]Sheldon R A, Van D J A, Schram C. W. A, et al. *J. Catal.*, **1973**,**31**(3):438-443
- [26]Wu X J, Ma X B, Ji Y L, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2007**,**265**:316-322