

中空介孔二氧化硅负载磷钨酸催化剂的制备及其在生物柴油合成中的应用

聂志欣¹, 蒋平平¹, 赵汇行², 蒋国强³, 曹圣平³,

Phyu Thin Wai¹, 张萍波¹, 赵敏仲²

(1. 江南大学 化学与材料工程学院, 合成与生物胶体教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122; 2. 河北金谷再生资源开发有限公司, 石家庄 052360; 3. 江苏百川高科新材料股份有限公司, 江苏 江阴 214422)

摘要:以正硅酸乙酯为硅源, 使用改进后的 Stöber 法合成实心二氧化硅球 (SiO_2), 然后用 Na_2CO_3 和十六烷基三甲基溴化铵 (C_{16}TAB) 对其进行选择性地一步刻蚀, 得到中空介孔二氧化硅纳米球 (HMSN), 最后使用改进后的浸渍法引入磷钨酸作为活性中心, 由此得到中空介孔二氧化硅负载磷钨酸的纳米催化剂 (HPW/HMSN)。用 FTIR、XPS、XRD、BET、SEM、TEM、EDS、TGA 等对制备的催化剂进行表征, 并用间接滴定法测定其酸量。结果证明, 磷钨酸被成功引入载体表面, 所合成的催化剂具有中空介孔结构, 并且粒径均一、单分散性好, 催化剂比表面积高达 $481 \text{ m}^2/\text{g}$ 。酸量 (H^+) 高达 $340.4 \mu\text{mol}/\text{g}$ 。通过单因素试验确定催化剂对油酸和甲醇合成生物柴油的最佳反应条件为反应温度 80°C 、反应时间 2 h、醇油摩尔比 10:1 和催化剂用量为原料总质量的 3%, 在此条件下油酸转化率可达 98.7%。此外, 催化剂具有良好的可重复使用性, 在重复使用 5 次时仍保持了 85.2% 的油酸转化率。

关键词: 固体酸催化剂; 中空介孔纳米材料; 生物柴油; 酯化反应

中图分类号: TQ426; TQ51

文献标识码: A

文章编号: 1003-7969(2021)07-0048-09

Preparation of phosphotungstic acid supported on hollow mesoporous silica and its application in biodiesel synthesis

NIE Zhixin¹, JIANG Pingping¹, ZHAO Huihang², JIANG Guoqiang³,

CAO Shengping³, Phyu Thin Wai¹, ZHANG Pingbo¹, ZHAO Minzhong²

(1. Key Laboratory of Synthetic and Biological Colloids of Ministry of Education, School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China; 2. Hebei Jingu Renewable Resources Development Co., Ltd., Shijiazhuang 052360, China; 3. Jiangsu Baichuan High-Tech New Materials Co., Ltd., Jiangyin 214422, Jiangsu, China)

Abstract: Using ethyl orthosilicate as raw material, solid silica spheres (SiO_2) were synthesized by the improved Stöber method. Then Na_2CO_3 and C_{16}TAB were used for selective one-step etching to obtain hollow mesoporous silica nanospheres (HMSN). Finally, the modified impregnation method was applied to introduce phosphotungstic acid as the active centre, thus the nano-catalyst of phosphotungstic acid supported on hollow mesoporous silica (HPW/HMSN) was obtained. The prepared catalyst were

characterized with FTIR, XPS, XRD, BET, SEM, TEM, EDS, TGA, etc, and the acidity of the catalyst was determined. The results showed that phosphotungstic acid was successfully introduced into the surface of the carrier, and the synthesized catalyst had hollow mesoporous structure, uniform particle size and good

收稿日期: 2020-08-27; 修回日期: 2020-09-16

基金项目: 国际交流与合作项目 (BX 2019018)

作者简介: 聂志欣 (1994), 女, 在读硕士, 研究方向为介孔材料 (E-mail) niezx5852@163.com。

通信作者: 蒋平平, 教授, 博士生导师 (E-mail) ppjiang@jiangnan.edu.cn。

monodispersity, the specific surface area of the catalyst was up to $481 \text{ m}^2/\text{g}$, and the acid content (H^+) was up to $340.4 \text{ } \mu\text{mol}/\text{g}$. The optimal reaction conditions of synthesizing biodiesel from oleic acid and methanol with the catalyst were obtained by single factor experiment as follows: reaction temperature $80 \text{ }^\circ\text{C}$, reaction time 2 h, molar ratio of methanol to oil 10:1 and catalyst dosage 3% of total mass of materials. Under these conditions, the conversion rate of oleic acid could reach 98.7%. In addition, the catalyst had good reusability, and it maintained 85.2% conversion rate when reused for five times.

Key words: solid - acid catalyst; hollow mesoporous nanomaterials; biodiesel; esterification

生物柴油作为一种清洁、高效的新能源,可最大限度地减少对化石燃料的依赖,并且具有环保性、无毒性和生物降解性而受到人们的关注^[1]。生物柴油的传统生产方式是使用低成本原料如废弃食用油^[2]、麻疯树种子油^[3]、棕榈油脂肪酸^[4]等,与甲醇在酸性或碱性催化剂的作用下经酯化或酯交换工艺得到。这些廉价原料中若含有高水平的游离脂肪酸(FFA),使用碱性催化剂将会导致皂化问题,所以在工业制备生物柴油的过程中常常用到均相酸催化剂如 HCl 、 H_2SO_4 和 HNO_3 等。然而,这些均相酸催化剂具有不可循环利用、净化工艺复杂、腐蚀生产设备、污染环境、中和后的盐极难处理等缺点,严重制约了生物柴油的工业化生产。多相固体酸催化剂因其容易分离、可重复使用、不需要净化提纯、对环境无污染等优点,逐渐走进人们的视野^[5-7]。

在这些固体酸中,杂多酸(HPA)具有较大的应用前景^[8]。磷钨酸是通过氧原子配位桥联组成的一类含氧杂多酸,具有酸性强、低温活性高、选择性好、对环境腐蚀性小等优点,被广泛应用于各种催化反应中^[9]。但纯磷钨酸存在比表面积较小、易溶于极性溶剂、反应过程中容易流失和回收困难等缺点,限制了其在催化方面的应用^[10]。为解决这一难题,人们尝试将磷钨酸固载于不同载体上以实现磷钨酸在多相催化中的应用。Alcañiz - Monge 等^[11]将磷钨酸固载在氧化锆载体上,实现了对棕榈酸和甲醇的酯化反应,达到 95% 的转化率。Singh 等^[12]将 MCM - 48 作为负载磷钨酸的载体制备催化剂,在最优反应条件下催化油酸和甲醇的酯化反应可以实现 95% 的转化率。

中空介孔二氧化硅是一种多级孔材料,与只具有单一孔径的介孔二氧化硅相比,中空介孔二氧化硅结合了多种孔道结构,具有通透性更好、孔隙结构发达、比表面积更大的特点^[13],除此之外,该材料还具有容量大、体积密度小、形貌和结构可控、机械稳

定性能优异、低毒、生物相容性良好等优点^[14]。因此,本文通过阳离子表面活性剂辅助刻蚀的方法^[15],将合成的实心二氧化硅球缓慢刻蚀为具有蠕虫状孔道结构的中空介孔二氧化硅球,并以此作为载体,使用改进后的浸渍法将磷钨酸进行固载,制备了一种新型固体酸催化剂。使用 FTIR、XRD 等对合成的催化剂进行表征,研究其组成与结构,并成功将其应用于催化油酸和甲醇酯化反应中以制备生物柴油。

1 材料与方法

1.1 试验材料

正硅酸乙酯、氨水(质量分数 25% ~ 28%)、十六烷基三甲基溴化铵(C_{16}TAB)、磷钨酸($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$)、无水乙醇、无水碳酸钠、氯化钠、氢氧化钠、无水甲醇和油酸(酸值(KOH)为 196.0 ~ 204.0 mg/g),国药化学试剂有限公司(上海)。试验过程中所涉及的水均为去离子水。

GTCSX - 2014 振荡器, KQ218 超声波清洗器, TG1650 - WS 离心机, GZX - 9030MBE 电热恒温鼓风干燥箱, ZNCL - GS190 * 90 智能磁力搅拌器。

1.2 试验方法

1.2.1 催化剂的制备

1.2.1.1 实心二氧化硅球(SiO_2)的合成

采用改进后的经典 Stöber 法^[16]合成单分散实心二氧化硅球,并表示为 SiO_2 。具体操作:将 9 mL 氨水、16.25 mL 无水乙醇和 24.75 mL 去离子水加入 200 mL 圆底烧瓶中,在 1 000 r/min 的磁力搅拌下混合均匀。取 4.5 mL 正硅酸乙酯溶解于 45.5 mL 无水乙醇中,混合搅拌均匀,然后将此溶液快速加入上述圆底烧瓶中;在 1 000 r/min 转速下搅拌 2 min,使反应物混合均匀,然后调整转速至 400 r/min,并保持 2 h,得到白色的二氧化硅悬浊液。将悬浊液离心分离,用大量乙醇和去离子水洗涤沉淀,洗涤干净后将其存放于锥形瓶中并加入少量去离子水,测定其固含量,备用。

1.2.1.2 中空介孔二氧化硅纳米球的合成

利用选择性一步刻蚀法^[17]合成中空介孔二氧化硅纳米球。具体操作:取 0.5 g 1.2.1.1 制备的 SiO₂ 于 90 mL 去离子水中,超声分散 15 min,然后加入 10 mL 质量浓度为 12.5 mg/mL 的 C₁₆TAB 溶液,搅拌 30 min,使其混合均匀。向混合溶液中加入 2.12 g 无水碳酸钠,在 35 °C 的振荡器中反应 10 h,将振荡器温度升高到 50 °C 继续反应 20 h,反应结束后将悬浊液离心分离,并用大量水和乙醇洗涤沉淀,烘干后得到中空介孔二氧化硅纳米球,命名为 HMSN。

1.2.1.3 中空介孔二氧化硅负载磷钨酸(HPW/HMSN)催化剂的合成

将传统的浸渍法进行改进,利用改进后的浸渍法合成中空介孔二氧化硅负载磷钨酸固体酸催化剂。具体操作:取 1 g 1.2.1.2 制备的 HMSN 于 20 mL 去离子水中,超声 20 min 使其分散均匀。取 0.5 g 磷钨酸溶解于 5 mL 水中,并将此溶液加入到 HMSN 的水溶液中,在 60 °C、400 r/min 条件下搅拌 10 h,使磷钨酸在 HMSN 孔道中达到吸附饱和。搅拌结束后,将溶液进行离心分离,沉淀用去离子水洗涤去除多余的磷钨酸,只保留牢牢吸附在 HMSN 孔道中的磷钨酸,将得到的产物烘干,最终得到一定磷钨酸负载量的中空介孔固体酸催化剂。将浸渍前后的 HMSN 进行称重,经简单计算可知磷钨酸的负载量为 30%。

1.2.2 催化剂的表征

催化剂的形貌和结构通过 Hitachi S-4800 场发射扫描电子显微镜(SEM, 2 kV)和 JEM-2100plus 透射电子显微镜(TEM, 200 kV)分析;催化剂的孔结构、孔径和孔体积由 ASAP 2020 MP 全自动比表面积及微孔物理吸附仪(BET)进行测定,测试之前将样品在 200 °C 下脱气处理 5 h;催化剂的小角和广角 XRD 谱图由 D8 X 射线衍射仪(测定条件为 Cu-K α 靶($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), 40 kV, 100 mA)测量;材料表面元素组成和化学状态由 ESCALAB 250Xi X 射线光电子能谱仪(XPS, 200 W Al K α 检测光束)、Vario EL cube 元素分析仪(EDS)和 Nicolet 6700 全反射傅里叶红外光谱仪(FTIR)检测;催化剂的热稳定性由热重分析仪 TGA/DSC1/1100SF(TGA)检测;催化剂的酸量采用间接滴定法测定^[18],取待测样 100 mg 于 20 mL 0.1 mol/L 的 NaCl 标准溶液中,在常温下搅拌 24 h,过滤分离得到滤液,滤液用 0.01 mol/L NaOH 标准溶液滴定到中性,得到消耗的 NaOH 溶液的体积,通过计算得到待测样酸量,与此同时,取 0.1 g 磷钨酸重复上述操

作(不需过滤操作),测得磷钨酸的酸量作为对照。

1.2.3 催化剂的活性测试

以油酸和甲醇酯化制备生物柴油反应为探针反应,探索催化剂在催化酯化反应中的活性。具体操作:在圆底烧瓶中加入油酸、甲醇及一定量的催化剂,将烧瓶置于油浴锅中进行加热,使用传统的回流冷凝装置。在反应过程中,每隔一定时间取样测定反应物的酸值,利用酸值计算反应的转化率。反应前测得油酸的初始酸值(KOH)为 198.45 mg/g。

其中,酸值的计算方法见 GB 5009.229—2016。

1.2.4 催化剂的重复使用性

在探索出的油酸和甲醇酯化的最佳反应条件下考察催化剂的重复使用性。每次酯化反应结束后,将混合物在 5 000 r/min 条件下离心 5 min,分离得到催化剂,并用乙醇和去离子水洗涤 3~4 次,然后在 90 °C 的烘箱中干燥,干燥后称量所得催化剂的质量,再按最佳酯化条件进行下一个反应循环。

2 结果与分析

2.1 催化剂表征

2.1.1 FTIR 分析

图 1 为 SiO₂、HMSN 和 HPW/HMSN 的 FTIR 谱图。

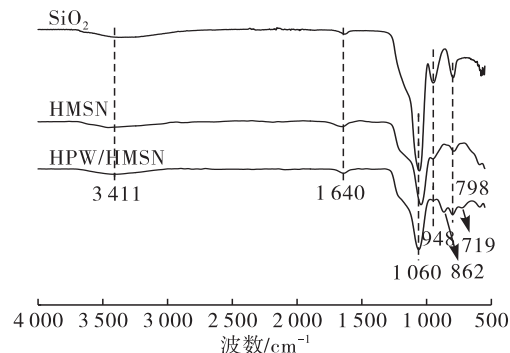


图 1 SiO₂、HMSN 和 HPW/HMSN 的 FTIR 谱图

由图 1 可知,所有的样品均在 798、948、1 060、1 640 cm⁻¹和 3 411 cm⁻¹处存在吸收峰。其中:798 cm⁻¹和 1 060 cm⁻¹处的吸收峰分别对应 Si—O—Si 的对称伸缩振动峰和不对称伸缩振动峰;1 640 cm⁻¹处的吸收峰为水分子的吸收峰,这是因为材料会吸收空气中的少量水分;3 411 cm⁻¹处的吸收峰为—OH 和 Si—OH 的弯曲振动峰;948 cm⁻¹处对应 Si—OH 的特征吸收峰。对比 HMSN 和 HPW/HMSN 的 FTIR 谱图可以发现,后者在 862 cm⁻¹和 719 cm⁻¹处出现新的吸收峰,分别归属于 W—O_b—W 键共角八面体间反对称伸缩振动和 W—O_c—W 键的共边八面体间反对称伸缩振动。在磷钨酸 Keggin 结构的 4 个特征吸收峰中,1 041 cm⁻¹和 941 cm⁻¹

归属于 $W-O_d$ 键及 $P-O_s$ 键的反对称伸缩振动,而在 HPW/HMSN 的谱图中这 2 个峰与 SiO_2 位于 1060 cm^{-1} 强而宽的 $Si-O-Si$ 不对称伸缩振动峰及 948 cm^{-1} 处 $Si-OH$ 的弯曲振动峰叠加,因而这 2 个峰被 SiO_2 的特征吸收峰所掩盖。FTIR 的分析结果表明磷钨酸被成功引入 HMSN 中。

2.1.2 XRD 分析

SiO_2 、HMSN 和 HPW/HMSN 的广角 XRD 谱图如图 2 所示。

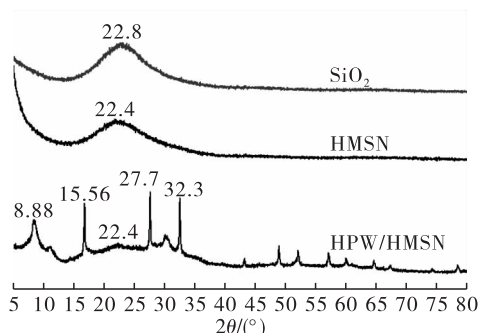


图 2 SiO_2 、HMSN 和 HPW/HMSN 的广角 XRD 谱图

由图 2 可知,3 组样品在 22° 左右处均有 1 个宽峰,这是 SiO_2 的特征峰,表明样品主体是 SiO_2 材料。对于 HPW/HMSN,除了 22° 左右处出峰外,在 8.88° 、 15.56° 、 27.7° 和 32.3° 处还出现了典型的磷钨酸 Keggin 结构 (PDF#50-0657) 的特征峰,说明磷钨酸被成功固载在载体 HMSN 上。

HMSN 和 HPW/HMSN 的小角 XRD 谱图如图 3 所示。

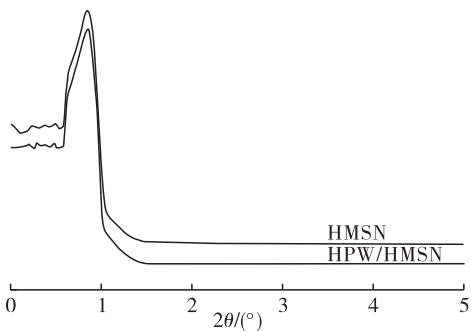


图 3 HMSN 和 HPW/HMSN 的小角 XRD 谱图

由图 3 可知,2 组样品在 $0.7^\circ \sim 1.2^\circ$ 处有 1 个明显的 (100) 晶面衍射峰,证明材料中有序介孔结构的存在。

2.1.3 比表面积和孔结构

图 4 是 SiO_2 、HMSN 和 HPW/HMSN 的 N_2 吸附脱附等温线。由图 4 可知, SiO_2 具有 II 型等温线和 H3 型回滞环,反映了材料的非孔性结构。HMSN 和 HPW/HMSN 均具有典型的 IV 型等温线,有 H4 型回滞环,表明材料具有介孔结构^[19]。

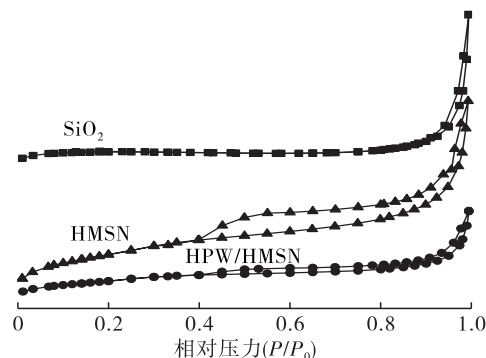


图 4 SiO_2 、HMSN 和 HPW/HMSN 的 N_2 吸附脱附等温线

图 5 是 SiO_2 、HMSN 和 HPW/HMSN 的孔径分布图。由图 5 可知, SiO_2 本身不具有孔道结构,将其刻蚀成中空球后,材料具备了介孔结构,且孔径范围为 $3 \sim 5\text{ nm}$ 。

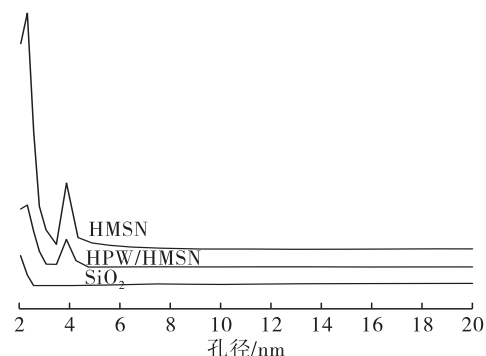


图 5 SiO_2 、HMSN 和 HPW/HMSN 的孔径分布

表 1 为 3 组样品的 BET 比表面积 (S_{BET})、BJH 孔体积 (V_p) 和 BJH 孔径 (D_p)。

表 1 样品的结构特性

样品	$S_{BET}/(\text{m}^2/\text{g})$	$V_p/(\text{cm}^3/\text{g})$	D_p/nm
SiO_2	60.5	0.06	46.8
HMSN	890	1.05	6.26
HPW/HMSN	481	0.63	7.84

由表 1 可知, SiO_2 的比表面积相对较小,为 $60.5\text{ m}^2/\text{g}$,而孔径很大,为 46.8 nm ,且这种大直径的孔为粒子之间的堆积孔。而将 SiO_2 刻蚀成中空结构后,HMSN 具有了很高的比表面积 ($890\text{ m}^2/\text{g}$) 和孔体积 ($1.05\text{ cm}^3/\text{g}$),这保证了其作为催化剂载体的优越性。负载活性中心后的催化剂 HPW/HMSN 的比表面积和孔体积均有所降低,这是因为活性中心吸附到了 HMSN 的孔道中,占据了介孔结构的部分空间,使得孔体积和比表面积降低。

2.1.4 形貌

用 SEM 和 TEM 对催化剂的形貌进行表征,结果见图 6。由图 6(a) 可知, SiO_2 单分散性良好、粒径均一,平均粒径在 420 nm 左右。由图 6(b) 可知,负载磷钨酸后的催化剂仍然保持了良好的球状结

构,但其表面因为磷钨酸的负载而变得粗糙,且从其中一个破裂的球可以观察到中空结构的成功合成。与此同时,对比 SiO_2 (图 6c) 和 HPW/HMSN (图 6d) 的 TEM 图,同样可以发现实心二氧化硅球成功转化成了空心球。由图 6(e) 可知,HPW/HMSN 的壳层在十六烷基三甲基溴化铵的作用下形成了蠕虫状的

孔道结构。为进一步观察活性中心在催化剂中的分布情况,采用高倍透射电镜进行表征,从图 6(f) 可以看到,HPW/HMSN 的壳层内存在散布均匀的小黑点,这些小黑点就是负载进入壳层孔道的活性中心磷钨酸,经测量可知活性中心的粒径在 3 nm 左右,且具有高分散性。

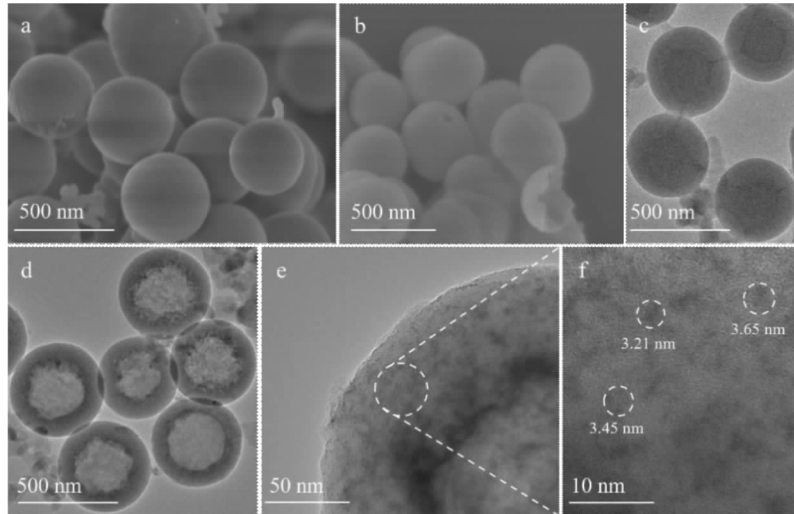


图 6 SiO_2 (a) 和 HPW/HMSN (b) 的 SEM 图; SiO_2 (c) 和 HPW/HMSN (d, e, f) 的 TEM 图

2.1.5 EDS 分析

HPW/HMSN 的 EDS 谱图如图 7 所示。由图 7 可知,组成催化剂的元素 O、Si、P 和 W 在催化剂中分布均匀,含量较高。EDS 谱图证实了活性中心

HPW 已经被成功负载在 HMSN 中,并且均匀分布在载体上。

HPW/HMSN 的元素含量分布见图 8。

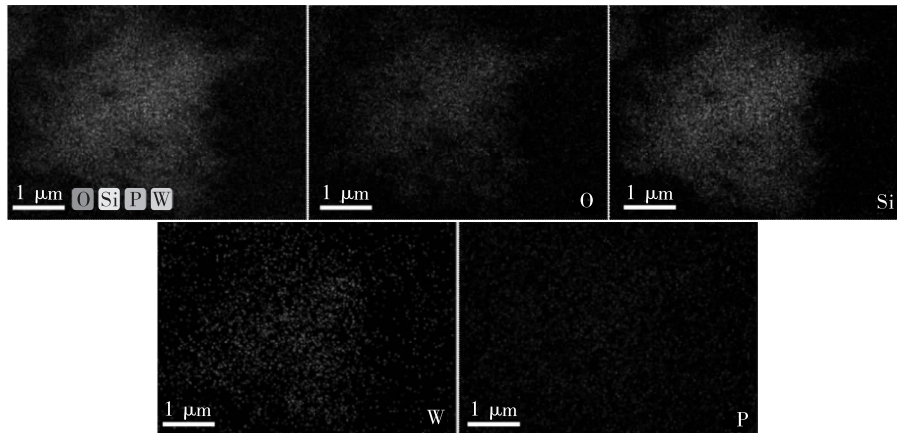


图 7 HPW/HMSN 的 EDS 谱图

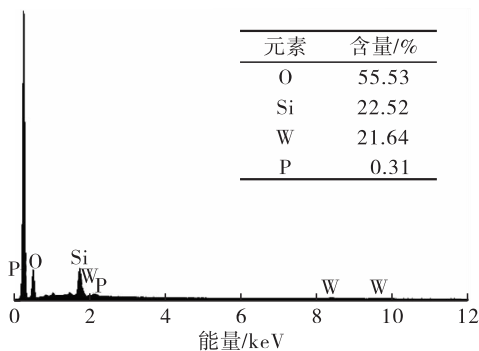


图 8 HPW/HMSN 的元素含量分布

图 8 数据表明,催化剂中的元素含量与试验中的投料值接近。其中 W/P 的比值与磷钨酸 ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) 中的 W/P 比值高度一致,这表明,无论是在催化剂的制备过程中,还是在催化反应中,催化剂负载的磷钨酸成分都未发生显著分解。

2.1.6 XPS 分析

利用 X 射线衍射仪对 HPW/HMSN 表面的元素组成进行探究,以 C 1s 峰 (284.8 eV) 作为参考结合能。图 9(a) 是催化剂的 XPS 谱图,从图中可以看到

催化剂主要由 Si、O、P 和 W 4 种元素组成,再次说明了磷钨酸成功引入到了载体 HMSN 中。图 9(b) 是 Si 2p 的高分辨谱图,在 103.7 eV 附近出现了很强的 Si—O—Si 的特征峰;图 9(c) 是 W 4f 的高分辨谱图,37.3 eV 和 35.9 eV 处的峰分别对应 W 4f_{5/2} 和 W 4f_{7/2} 的峰;图 9(d) 是 P 2p 的高分辨谱图,在 134.4 eV 有很强的衍射峰,此峰归属于磷钨酸中的

P 元素;图 9(e) 是 O 1s 的高分辨谱图,O 1s 的峰分成 533.0 eV 和 530.5 eV 处 2 个峰,前者归属于 SiO₂ 中的 O 元素,后者归属于磷钨酸中的 O 元素。催化剂 HPW/HMSN 的 XPS 分析结果表明催化剂的主体材料为二氧化硅,更重要的是证明了催化剂活性中心磷钨酸的成功引入。

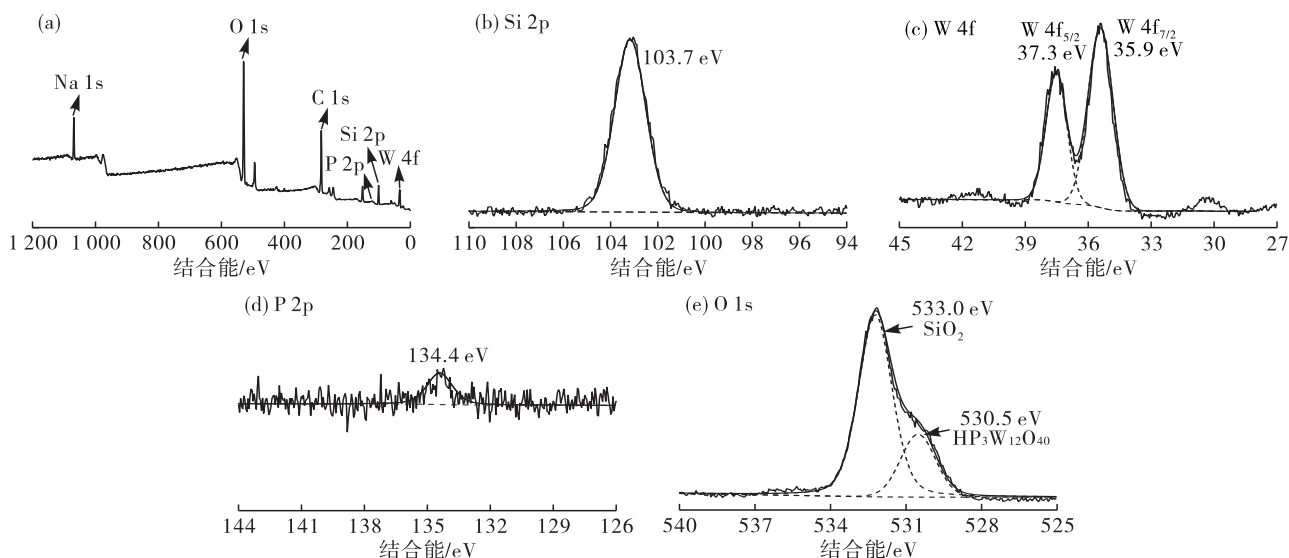


图 9 HPW/HMSN 的 XPS 谱图 (a) 和 Si (b)、W (c)、P (d)、O (e) 各元素的高分辨谱图

2.1.7 热稳定性

对 SiO₂、HMSN 和 HPW/HMSN 进行热稳定性分析,结果如图 10 所示。

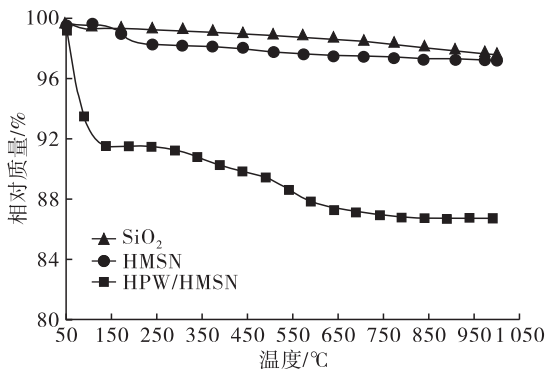


图 10 SiO₂、HMSN 和 HPW/HMSN 的热失重曲线

由图 10 可知, SiO₂ 和 HMSN 的热损失很小,在温度升至 1 000 °C 时,总质量损失小于 3%。催化剂 HPW/HMSN 的热分解经历了 2 个阶段,在 200 °C 之前的失重是其表面吸附的少量水分和内部结晶水的挥发导致,当温度继续升高,在 450 ~ 650 °C 范围内,催化剂活性中心磷钨酸的 Keggin 结构开始分解,分解为 WO₃ 和 P₂O₅,当温度达到 1 000 °C 时,催化剂的总质量损失为 13.3%。总之,催化剂在低于 450 °C 时具有十分稳定的热力学性质,此温度远远高于实际工业生产生物柴油所需的温度,可满足生产要求。

2.1.8 表面酸量

经测定,未负载磷钨酸的 SiO₂ 和 HMSN 的酸量为 0,负载磷钨酸之后的 HPW/HMSN 的酸量为 340.4 μmol/g,磷钨酸的酸量为 1 035.2 μmol/g。这表明磷钨酸的引入为催化剂的表面带来了数量可观的质子酸活性位点。将 HPW/HMSN 和纯的磷钨酸所具有的酸量进行对比发现,磷钨酸负载量约为 30% 的催化剂中所含酸量接近于 0.3 g 纯的磷钨酸所含的酸量,这一结果与理论计算值一致,表明磷钨酸在负载的过程中没有发生结构的变化和破坏。

2.2 催化剂的活性

2.2.1 反应时间对油酸转化率的影响

在反应温度 80 °C、醇油摩尔比(甲醇与油酸摩尔比)12:1、催化剂用量 5% (以原料总质量为基准)条件下,考察反应时间对 HPW/HMSN 催化酯化反应的影响,结果见图 11。由图 11 可知,从 0.25 h 反应至 1 h,油酸转化率迅速提高,达到 96.0%,证明催化剂能在较短时间内达到十分好的催化效果。随着反应时间进一步延长到 2 h,油酸转化率升高至 98.2%,但随着反应时间继续延长,油酸转化率基本不变,这是因为反应时间过长会使反应向逆向进行。因此,从节能考虑,选择 2 h 作为最佳反应时间。

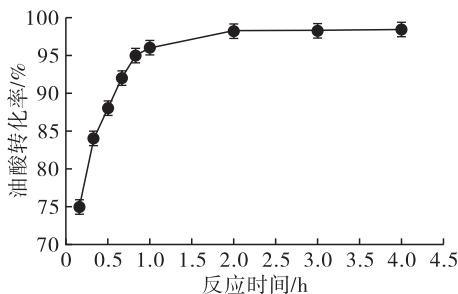


图 11 反应时间对油酸转化率的影响

2.2.2 反应温度对油酸转化率的影响

在反应时间 2 h、醇油摩尔比 12:1 和催化剂用量 5% 的条件下,探究反应温度对 HPW/HMSN 催化酯化反应的影响,结果见图 12。

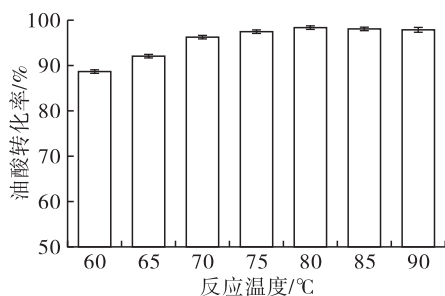


图 12 反应温度对油酸转化率的影响

由图 12 可知,随着反应温度的升高,油酸转化率逐渐提高,这是因为酯化反应是一个吸热反应,升高反应温度可以使反应平衡向右移动,使转化率提高。当反应温度在 80 °C 时,油酸转化率达到最高,为 98.4%。继续升高反应温度,油酸转化率下降,这是因为反应物甲醇的沸点较低,过高的反应温度使甲醇易从反应体系中挥发、流失,降低了醇油摩尔比,使反应的平衡终点左移,油酸转化率降低。同时,过高的反应温度会造成不必要的能量损失。因此,将 80 °C 作为最佳反应温度。

2.2.3 醇油摩尔比对油酸转化率的影响

在反应时间 2 h、反应温度 80 °C 和催化剂用量 5% 的条件下,探究醇油摩尔比对 HPW/HMSN 催化酯化反应的影响,结果见图 13。

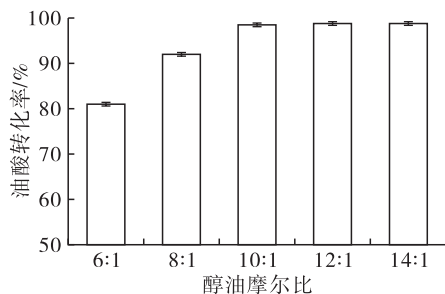


图 13 醇油摩尔比对油酸转化率的影响

由图 13 可知,当醇油摩尔比从 6:1 增加到 10:1 时,油酸转化率逐渐提高,这是由于增加反应

物甲醇的浓度,会使可逆反应向正反应方向移动,所以油酸转化率逐渐提高。当醇油摩尔比为 10:1 时,油酸转化率达到 98.5%。进一步增加醇油摩尔比,油酸转化率增加很少,几乎可以忽略不计。因此,最佳的醇油摩尔比为 10:1。

2.2.4 催化剂用量对油酸转化率的影响

在反应时间 2 h、反应温度 80 °C、醇油摩尔比 10:1 条件下,探究催化剂用量对 HPW/HMSN 催化酯化反应的影响,结果见图 14。

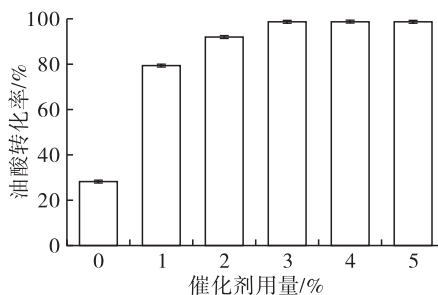
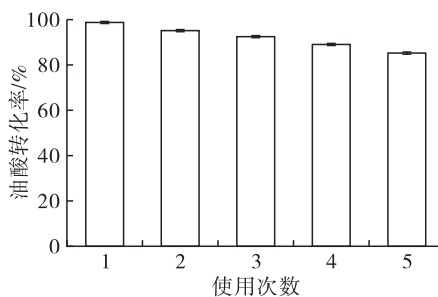


图 14 催化剂用量对油酸转化率的影响

由图 14 可知,当催化剂用量为 0 时,油酸转化率仅为 28.2%。当催化剂用量从 1% 增加到 3% 时,油酸转化率逐渐升高至 98.7%,这是由于随着催化剂用量的增加,催化活性位点数明显提高,能大大提高催化效率。随着催化剂用量的进一步加大,油酸转化率增加不明显,这可能是由于过量的催化剂容易在体系中分散不均匀,导致体系更易发生相分离,阻碍了反应的进行。因此,确定催化剂用量为 3% 时最佳。

2.2.5 催化剂的重复使用性(见图 15)



注:反应时间 2 h,反应温度 80 °C,醇油摩尔比 10:1,催化剂用量 3%。

图 15 催化剂重复使用次数对油酸转化率的影响

由图 15 可知,催化剂重复使用 5 次时,油酸转化率为 85.2%,展现出了良好的重复使用稳定性。随着重复使用次数的增加,油酸转化率逐渐降低,这可能是由于产物油酸甲酯会积累在催化剂壳层的孔道结构中,覆盖住催化剂的活性中心使其无法暴露而难以发挥作用;此外,这种失活也可能是由于负载在催化剂表面的磷钨酸在每次反应后的洗涤操作中

发生了部分脱落,致使活性中心位点数有所降低。

2.2.6 不同催化剂催化油酸与甲醇酯化反应的比较

将上述得到的结果与文献中不同催化剂的催化效果进行对比,结果如表2所示。

表2 油酸与甲醇在不同催化剂下的酯化反应

催化剂	反应时间/h	反应温度/℃	醇油摩尔比	催化剂用量/%	转化率/%	备注
x HPW/Z ^[11]	6	60	95:1	2.0	95	醇油摩尔比过高
TPA ₃ /MCM-48 ^[12]	8	60	20:1	3.5	95	醇油摩尔比过高,反应时间长
HPW/ZrO ₂ ^[20]	4	100	6:1	10.0	88	反应温度高,催化剂用量大
TPA ₃ /SBA-15 ^[21]	6	60	40:1	2.0	90	醇油摩尔比过高
TPA ₃ /H β ^[22]	6	60	20:1	3.5	84	醇油摩尔比过高
CS-SAC ^[23]	6	120	7:1	5.0	79	转化率低,反应温度高
SAC-SCB ^[24]	4	65	20:1	10.0	46.5	转化率低,催化剂用量大
Amberlyst-15 ^[25]	6	75	6:1	20.0	53	转化率低,催化剂用量大
300-Nb ₂ O ₅ /SO ₄ ²⁻ ^[26]	2	100	20:1	5.0	44	转化率低,醇油摩尔比高
HPW/HMSN	2	80	10:1	3.0	98.7	反应条件温和,转化率高

由表2可知:在磷钨酸负载型催化剂中, x HPW/Z、TPA₃/MCM-48具有较高的转化率,但是所需的醇油摩尔比过高,且TPA₃/MCM-48需要更长的反应时间,是本文所需时长的4倍;HPW/ZrO₂需要较高的反应温度;TPA₃/SBA-15和TPA₃/H β 所需的醇油摩尔比过高。在其他典型的固体酸催化剂中,生物质基固体酸催化剂CS-SAC的转化率低,反应温度高;SAC-SCB转化率低,催化剂用量大。离子交换树脂型固体酸催化剂Amberlyst-15不仅转化率低,且催化剂用量也较大。固体超强酸类催化剂300-Nb₂O₅/SO₄²⁻转化率极低,所需醇油摩尔比也很高。显然,本文制备的催化剂HPW/HMSN的催化性能可与以往报道的高效催化剂相媲美,甚至具有更好的催化活性。

3 结论

(1)对经典Stöber法合成的实心二氧化硅球进行选择一步刻蚀,制备了中空介孔二氧化硅纳米球(HMSN),并通过改进后的浸渍法引入磷钨酸作为活性中心,成功制备出中空介孔二氧化硅负载磷钨酸的纳米催化剂(HPW/HMSN)。合成的催化剂其中空结构及壳层较短的孔道结构有利于反应物和产物的传输,且催化剂蠕虫状的介孔结构,可使磷钨酸在孔道中高度分散,避免团聚。

(2)催化剂HPW/HMSN比表面积达481 m²/g,增加了活性位点和反应底物接触的概率,同时催化剂具有较高的酸位密度,将其应用于油酸和甲醇的酯化反应中,在最佳反应条件(甲醇和油酸摩尔比10:1,催化剂用量3%,反应时间2 h,反应温度80℃)下可以达到98.7%的油酸转化率。

(3)合成的HPW/HMSN在催化油酸和甲醇的

酯化反应中,第5次重复使用时仍具有85.2%的油酸转化率。说明改进后的浸渍法合成的HPW/HMSN催化剂具有良好的重复使用性。

参考文献:

- [1] GARDY J, OSATIASHTIANI A, CÉSPEDES O, et al. A magnetically separable SO₄²⁻/Fe-Al-TiO₂ solid acid catalyst for biodiesel production from waste cooking oil[J]. Appl Catal B-Environ, 2018, 234:268-278.
- [2] GUDE V G, GRANT G E. Biodiesel from waste cooking oils via direct sonication[J]. Appl Energ, 2013, 109:135-144.
- [3] SHUIT S H, LEE K T, KAMARUDDIN A H, et al. Reactive extraction and in situ esterification of *Jatropha curcas* L. seeds for the production of biodiesel[J]. Fuel, 2010, 89(2):527-530.
- [4] CHEN X, YUE C, ZHANG P, et al. (CaO-Y₂O₃)@LiFe₅O₈ magnetic catalyst by doping yttrium for improving stability: optimized by response surface methodology for biodiesel production[J]. J Chin Chem Soc, 2019, 67(5):789-804.
- [5] QUITAIN A T, SUMIGAWA Y, MISSION E G, et al. Graphene oxide and microwave synergism for efficient esterification of fatty acids[J]. Energ Fuel, 2018, 32(3):3599-3607.
- [6] SHU Q, TANG G, LESMANA H, et al. Preparation, characterization and application of a novel solid Brønsted acid catalyst SO₄²⁻/La³⁺/C for biodiesel production via esterification of oleic acid and methanol[J]. Renew Energ, 2018, 119:253-261.
- [7] 苗长林, 吕鹏梅, 罗文. 二氧化硅负载磷钨酸催化合成生物柴油[J]. 中国油脂, 2020, 45(4):56-60.
- [8] WU Y, YE X, YANG X, et al. heterogenization of heteropolyacids: a general discussion on the preparation of

- supported acid catalysts[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1996, 35(8):2546–2560.
- [9] MAGAR S, MOHANRAJ G T, JANA S K, et al. Synthesis and characterization of supported heteropoly acid: efficient solid acid catalyst for glycerol esterification to produce biofuel additives[J]. *Inorg Nano – Met Chem*, 2020, 50: 1157–1165.
- [10] 王红红, 刘丽君, 龚树文. 新型磷钨酸基固体酸催化油酸酯化合成生物柴油[J]. *燃料化学学报*, 2017, 45(3):303–310.
- [11] ALCAÑIZ – MONGE J, BAKKALI B E, TRAUTWEIN G, et al. Zirconia – supported tungstophosphoric heteropolyacid as heterogeneous acid catalyst for biodiesel production [J]. *Appl Catal B – Environ*, 2018, 224:194–203.
- [12] SINGH S, PATEL A. 12 – Tungstophosphoric acid supported on mesoporous molecular material: synthesis, characterization and performance in biodiesel production [J]. *J Clean Prod*, 2014, 72:46–56.
- [13] LI X, LUO F, HE G. Activation of the solid silica layer of aerosol – based C/SiO₂ particles for preparation of various functional multishelled hollow microspheres [J]. *Langmuir*, 2015, 31(18):5164–5173.
- [14] HAO N, JAYAWARDANA K W, CHEN X, et al. One – step synthesis of amine – functionalized hollow mesoporous silica nanoparticles as efficient antibacterial and anticancer materials[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2015, 7(2):1040–1045.
- [15] CHEN Y, CHEN H, GUO L, et al. Hollow/rattle – type mesoporous nanostructures by a structural difference – based selective etching strategy[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(1):529–539.
- [16] ZHANG T, ZHANG Q, GE J, et al. A self – templated route to hollow silica microspheres[J]. *J Phys Chem C*, 2009, 113(8):3168–3175.
- [17] FANG X, CHEN C, LIU Z, et al. A cationic surfactant assisted selective etching strategy to hollow mesoporous silica spheres[J]. *Nanoscale*, 2011, 3(4):1632–1639.
- [18] RUSSO P A, ANTUNES M M, NEVES P, et al. Mesoporous carbon – silica solid acid catalysts for producing useful bio – products within the sugar – platform of biorefineries[J]. *Green Chem*, 2014, 16(9):4292–4305.
- [19] YANG T, LIU J, ZHOU R, et al. N – doped mesoporous carbon spheres as the oxygen reduction reaction catalysts [J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2(42):18139–18146.
- [20] OLIVEIRA C F, DEZANETI L M, GARCIA F A C, et al. Esterification of oleic acid with ethanol by 12 – tungstophosphoric acid supported on zirconia [J]. *Appl Catal A – Gen*, 2010, 372(2):153–161.
- [21] BRAHMKHATRI V, PATEL A. 12 – Tungstophosphoric acid anchored to SBA – 15: an efficient, environmentally benign reusable catalysts for biodiesel production by esterification of free fatty acids[J]. *Appl Catal A – Gen*, 2011, 403(1/2):161–172.
- [22] OVALLES C, ROGEL E, MOIR M, et al. Characterization of heavy crude oils, their fractions, and hydrovisbroken products by the asphaltene solubility fraction method[J]. *Energ Fuel*, 2011, 26(1):549–556.
- [23] BUREROS G M A, TANJAY A A, CUIZON D E S, et al. Cacao shell – derived solid acid catalyst for esterification of oleic acid with methanol [J]. *Renew Energ*, 2019, 138:489–501.
- [24] 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 Energ*, 2019, 130:510–523.
- [25] HYKKERUD A, MARCHETTI J M. Esterification of oleic acid with ethanol in the presence of Amberlyst 15 [J]. *Biomass Bioenerg*, 2016, 95:340–343.
- [26] STURT N R M, VIEIRA S S, MOURA F C C. Catalytic activity of sulfated niobium oxide for oleic acid esterification[J/OL]. *J Environ Chem Eng*, 2019, 7(1): 102866 [2020 – 08 – 27]. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.102866>.

热烈庆祝中国共产党成立100周年!