

# MOR 的合成、表征及催化油酸异构化性能的研究

刘小强, 张 壮, 张萍波, 范明明\*

(合成与生物胶体教育部重点实验室, 江南大学化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214122)

**摘要:**在不添加有机模板剂的体系中, 利用晶种诱导法一步水热合成不规则菱形结构的高纯度丝光沸石 MOR。考察了晶化时间、晶化温度、投料硅铝摩尔比对沸石合成的影响, 并对其进行酸改性制备了油酸异构催化剂。通过 XRD、SEM、Py-IR、BET、TG 等对合成 MOR 沸石的晶体结构、元素分布、物化性质进行表征分析, 研究了不同改性煅烧温度对 HMOR 结构和酸性的影响。结果表明, 以油酸异构化反应为探针, HMOR-400 为催化剂, 在反应温度为 270℃、反应时间为 4 h、水添加质量分数为 4%、催化剂质量分数为 6% 的反应条件下, 油酸(OA)转化率为 93.20%, 主产物异硬脂酸(IA)产率达到 66.93%; 将催化剂回收重复利用 5 次, 异硬脂酸产率仍可以达到 49.34%。

**关键词:** MOR; 油酸; Brønsted 酸量; 煅烧温度; 异构化

**中图分类号:** TQ426; TQ645

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2023)12-0110-07

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.12.022

## Synthesis and characterization of MOR and study on its catalytic performance for oleic acid isomerization

LIU Xiao-qiang, ZHANG Zhuang, ZHANG Ping-bo, FAN Ming-ming\*

(Key Laboratory of Synthetic and Biological Colloids of the Ministry of Education, School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

**Abstract:** In the system without adding any organic templates, high purity mordenite (MOR) with irregular rhombic structure is synthesized through one-step hydrothermal synthesis using seed induced method. The effects of crystallization time, crystallization temperature and Si/Al ratio on the synthesis of zeolite are investigated. The obtained MOR is modified to prepare the catalyst for oleic acid isomerization. The crystal structure, element distribution and physicochemical properties of the synthesized MOR zeolite are characterized by means of XRD, SEM, Py-IR, BET, TG, etc. The effects of different modification-calcination temperature on the structure and acidity of HMOR are studied. It is shown that the conversion rate of oleic acid reaches 93.20% and the yield of iso-stearic acid reaches 66.93% when the oleic acid isomerization is taken as probe, HMOR-400 serves as catalyst with a dosage of 6%, the temperature is at 270℃, the dosage of water is 4%, and the reaction lasts for 4 h. The yield of iso-stearic acid can still reach 49.34% after the catalyst has been recycled for five times.

**Key words:** MOR; oleic acid; Brønsted acid amount; calcination temperature; isomerization

植物油或动物脂肪通过化学反应转化得到的天然脂肪酸是不饱和脂肪酸和饱和脂肪酸的混合物。其中不饱和脂肪酸由于含有双键, 在空气中稳定性较差、容易氧化, 因此应用范围较小。饱和脂肪酸又分为直链饱和脂肪酸和支链饱和脂肪酸, 支链饱和脂肪酸由于具有较低的熔点和较佳的低温流动性<sup>[1]</sup>, 相较于直链饱和脂肪酸更受到市场的青睐, 广泛应用于润滑、涂料、化妆品等领域<sup>[2-6]</sup>。

C<sub>18</sub>支链饱和脂肪酸因其支链烷基(一般为甲基)在脂肪酸的位置不固定, 可以被视为硬脂酸支链异构体的混合物, 常被称作异硬脂酸(Isostearic acid, IA)<sup>[7]</sup>。一般情况下, 支链异构体通常作为二

聚酸生产工艺的副产物, 该工艺以蒙脱土等黏土作为催化剂<sup>[8-9]</sup>, 二聚酸产率在 50% 左右。近年来, 研究人员发现了 2 条以支链饱和脂肪酸为主要产物的合成工艺路线: 线性饱和脂肪酸的异构化; 不饱和脂肪酸骨架异构化后再加氢。Kenneally 等<sup>[10]</sup>采用第 1 条路线, 利用 β 沸石催化硬脂酸的异构化, 但由于转化率和选择性不高, 最终其目标产物的产率较低。在第 2 条路线中, 支链饱和脂肪酸的产率较高, 相关文献[11-13]中进行了报道。而沸石由于具有合成方法简单、拥有一定的择形催化能力、催化剂再生性强等优点, 作为固体酸在不饱和脂肪酸异构化使用中具有较好的前景。

收稿日期: 2023-03-08; 修回日期: 2023-10-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(21978112)

作者简介: 刘小强(1995-), 男, 硕士生, 研究方向为油脂化工, 15255816273@163.com; 范明明(1978-), 男, 博士, 教授, 研究方向为油脂化工, 通讯联系人, fanmm2000@126.com。

丝光沸石 (Mordenite, MOR) 是一类重要的沸石和最常见的可开采天然沸石之一<sup>[14]</sup>。MOR 是一种典型的微孔材料, 由平行的 12 元环 (0.65 nm × 0.70 nm) 组成, 沿 *c* 轴延伸, 有 8 个 MR 侧囊 (0.26 nm × 0.57 nm)。作为铝硅酸盐沸石, 其显示出良好的耐化学性、高热稳定性, 还含有丰富的 Brønsted 和 Lewis 酸位、高比表面积<sup>[15]</sup>。因此, 丝光沸石被用于许多工业过程, 如甲胺合成、反式烷基化和异构化等<sup>[16-19]</sup>。在过去 10 年中, 丝光沸石的可控合成主要集中在沸石形貌、晶粒大小、孔结构等, 以调整酸位分布并提高传质效率。

笔者利用晶种诱导法一步水热合成丝光沸石, 考察了晶化时间、晶化温度、投料硅铝摩尔比 [ $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ ] 对沸石合成的影响。采用  $\text{NH}_4\text{Cl}$  对 MOR 进行酸改性得到具有 Brønsted 和 Lewis 酸位的催化剂。对改性前后的丝光沸石进行物理和化学性质分析, 并探究不同煅烧温度下丝光沸石对油酸骨架异构化的催化活性。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

油酸 ( $\geq 90\%$ ), 英国 Alfa-Aesar 公司生产;  $\text{SiO}_2$  溶胶 (AR), 青岛海湾化工公司生产; 氢氧化钠 (AR)、氯化铵 (AR)、无水甲醇 (AR)、硫酸 (AR)、正己烷 (AR)、无水硫酸镁 (AR), 国药集团生产; 铝酸钠 (AR), 泰坦科技公司生产; 氢气 ( $\geq 99.99\%$ )、氮气 ( $\geq 99.99\%$ ), 无锡鑫锡仪气体有限公司生产; Ni/C 催化剂, 山东海科创新研究院有限公司生产; 试验用水均采用去离子水。

Micro-reactor 反应釜 (250 mL), 岩征仪器 (上海) 公司生产; X 射线衍射仪 (D8-Advance 型)、吡啶红外光谱仪 (Tensor 27), 布鲁克 (bruker) 股份公司生产; 场发射型电子扫描显微镜 (Hitachi S-4800), 日本株式会社生产; 气相色谱仪 (GC-2030), 日本岛津公司生产; 热重分析仪 (TGA/DSC1/1100SF), 梅特勒-托利多国际贸易 (上海) 有限公司生产;  $\text{NH}_3\text{-TPD}$  (Auto Chem II 2920), 麦克默瑞提克 (上海) 仪器有限公司生产。

### 1.2 催化剂制备及改性

在不添加有机模板剂的情况下, 通过晶种导向法水热合成丝光沸石。具体操作过程如下: 称取一定量二氧化硅溶胶加入到盛有去离子水的 250 mL 烧杯中, 搅拌混合后加入少量氯化铵<sup>[20]</sup>, 然后称取一定量的铝酸钠粉末和片状氢氧化钠加入到上述溶

液, 匀速搅拌 30 min 后基于二氧化硅质量添加适量的丝光沸石晶种, 继续搅拌 10 min 使凝胶 [ $n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{H}_2\text{O}) = 9 : 1 : 40 : 1200$ ] 混合更加均匀。最后将上述合成凝胶转移到含有聚四氟乙烯内衬的水热反应釜中, 在一定温度下水热处理后取出产品, 将所得固体产物洗涤并干燥, 即得钠型丝光沸石 (NaMOR)。

称取 10 g 最佳工艺条件下制备的丝光沸石于圆底烧瓶中, 然后量取 100 mL 浓度为 1 mol/L 的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液进行搅拌, 均匀混合后将圆底烧瓶置于 70°C 水浴锅中搅拌回流 1 h, 重复交换 3 次。最后进行真空抽滤, 并用去离子水洗涤滤饼至中性, 滤饼在 100°C 下烘干, 然后置于马弗炉中以一定温度煅烧后, 即得氢型丝光沸石 (HMOR)。

### 1.3 催化剂性能评价

沸石催化油酸异构化实验在微型反应釜中进行。取 40 g 油酸、2.4 g HMOR、1.6 g 催化助剂水加入反应釜中, 密封后用  $\text{N}_2$  吹扫, 最后保持一定压力。反应釜设置反应温度为 270°C、搅拌速度为 500 r/min、反应时间为 4 h 后启动, 反应结束冷却反应液经抽滤和除水后得到油酸的支链异构体粗产品。取上述粗产品 35 g 和 0.35 g Ni/C 催化剂加入到微型反应釜<sup>[21]</sup>, 用氮气和氢气分别吹扫, 最后保持体系内氢压为 4 MPa, 升温至 220°C 保持反应 6 h, 反应结束, 冷却后经过滤可得到异硬脂酸粗产品。最后取异硬脂酸粗产品甲酯化后用岛津气相色谱仪进行成分检测。油酸的转化率、异硬脂酸的选择性和产率的计算式分别为:

$$\text{油酸转化率} = \{ [w_1 - (w_1' - w_2)] / w_1 \} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{异硬脂酸选择性} =$$

$$\{ w_{1A} / [w_1 - (w_1' - w_2)] \} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{异硬脂酸产率} = \text{油酸转化率} \times \text{异硬脂酸选择性} \quad (3)$$

式中:  $w_1$  为原料中油酸的质量分数, %;  $w_2$  为原料中未参与反应的脂肪酸的质量分数, %;  $w_1'$  为产物中硬脂酸的质量分数, %;  $w_{1A}$  为产物中异硬脂酸的质量分数, %。

## 2 结果与讨论

### 2.1 沸石合成条件优化

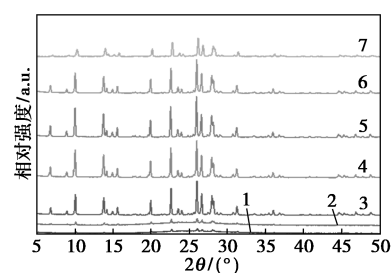
#### 2.1.1 XRD 表征分析

在晶化温度为 180°C、Si/Al 固定摩尔比为 20、晶种质量分数 (基于原料  $\text{SiO}_2$  投入量) 为 6% 的条件下, 考察不同晶化时间下丝光沸石的 XRD 谱图变化规律, 结果如图 1(a) 所示。由图 1(a) 可知, 晶化

时间在 1~3 h, 体系中的凝胶出现了微弱的丝光沸石的特征衍射峰, 大部分的凝胶依然处于无定形状态; 当晶化时间进一步增加到 6 h 时, 丝光沸石在  $2\theta$  为 6.7、9.9、13.7、19.8、22.5、25.9、26.5、27.9、31.2° 的特征衍射峰强度都已相当显著, 说明体系中的凝胶在此晶化时间下大部分已经形成丝光沸石, 这意味着丝光沸石的结晶是一个渐变的过程, 存在非晶态转向晶态的阶段<sup>[22]</sup>; 当晶化时间达到 12 h 后, 丝光沸石的衍射峰强度达到最强, 表明此时丝光沸石的结晶度也达到最高; 但当晶化时间达到 16 h 甚至更长时, 衍射峰的强度基本不变甚至略有减弱, 这是由于合成体系中的碱性较高, 使得部分晶化的丝光沸石略有溶解。因此, 丝光沸石晶化时间 12 h 是催化剂制备的较优选择。

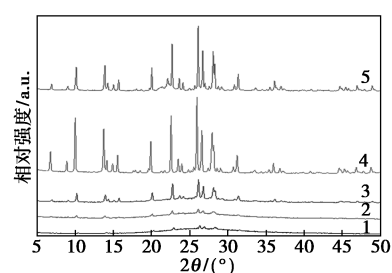
Jin 等<sup>[23]</sup>指出, 晶化温度显著影响沸石成核过程和晶体生长过程。在固定晶化时间为 12 h、Si/Al 摩尔比为 20、晶种质量分数为 6% 的情况下, 考察晶化温度对沸石合成的影响, 结果如图 1(b) 所示。由图 1(b) 可知, 在 120°C 和 140°C 时丝光沸石的特征衍射峰低而宽, 说明此时大部分样品为非晶态, 凝胶中的硅铝酸根离子由于温度较低, 无法完成凝胶的溶解到硅铝酸根离子的聚合这一过程, 直到 160°C 时才出现部分较为强烈可识别的丝光沸石特征衍射峰; 当晶化温度达到 180°C 时, 出现了典型且强烈的丝光沸石衍射峰, 衍射峰较宽、强度和锐度较高, 表明该温度下凝胶在晶种的诱导作用下开始快速转化形成丝光沸石晶体; 继续升温至 210°C 时, 在  $2\theta = 22.1^\circ$  处出现了微弱的方沸石杂峰, 这是由于合成温度较高导致少量的杂晶生成。综上所述, 较佳的晶化合成温度选择在 180°C。

在晶化温度为 180°C、晶化时间为 12 h、晶种质量分数为 6% 的条件下, 考察投料硅铝摩尔比对丝光沸石合成的影响, 结果如图 1(c) 所示。从图 1(c) 中可以看出, SAR 为 5 时, 出现了较为微弱的丝光沸石特征衍射峰, 说明部分硅铝凝胶开始转化形成丝光沸石, 但结晶度明显较低; 当 SAR 为 10、20 和 40 时, 丝光沸石的特征衍射峰清晰可见且无杂峰出现; 随着合成丝光沸石的投料 SAR 增加至 80 时, 在 XRD 谱图上可以看到部分较为明显的丝光特征衍射峰, 但大部分的衍射峰强度依然比较微弱, 表明此时产物的结晶度较低。综上所述, 此合成体系可以在投料 SAR 为 10~20 时制备纯度较高的丝光沸石。



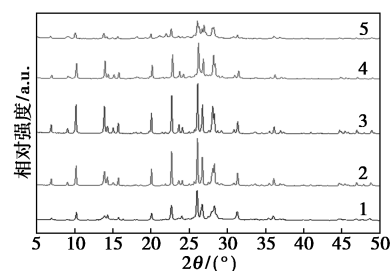
1—1 h; 2—3 h; 3—6 h; 4—9 h; 5—12 h; 6—16 h; 7—24 h

(a) 晶化时间



1—120°C; 2—140°C; 3—160°C; 4—180°C; 5—210°C

(b) 晶化温度



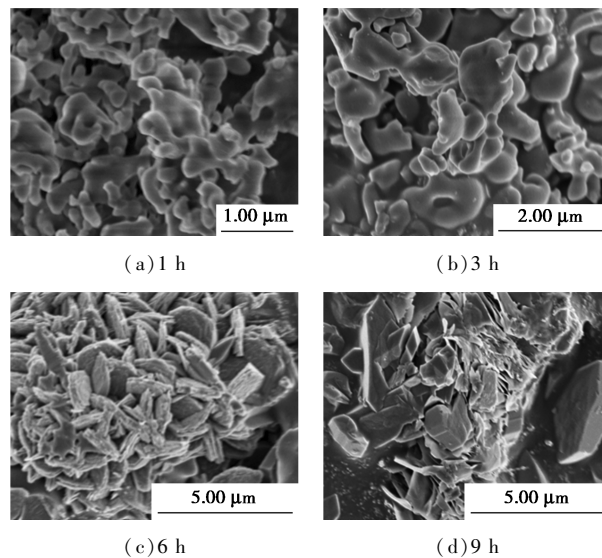
1—5; 2—10; 3—20; 4—40; 5—80

(c) SAR (Si/Al 摩尔比)

图 1 不同合成条件所制备的丝光沸石的 XRD 谱图

### 2.1.2 SEM 表征分析

自制丝光沸石在不同晶化时间下 SEM 表面形貌图如图 2 所示。



(c) 6 h

(d) 9 h

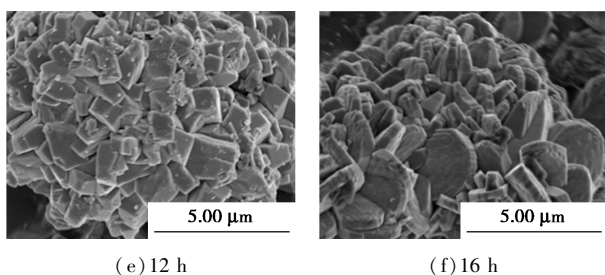


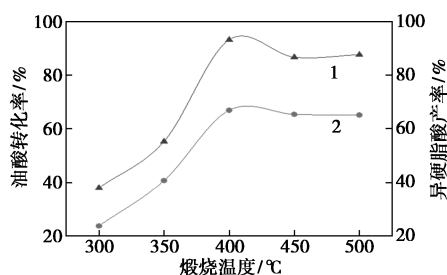
图 2 不同晶化时间下的丝光沸石 SEM 图

从图 2 中可以看出,晶化时间为 1 h 和 3 h 时,材料表现出不规则的小颗粒形态,这是无定形  $\text{SiO}_2$  的典型特征,参照文献[24]中对于丝光沸石结晶过程的划分,1~3 h 处于非晶态阶段;当晶化时间为 3~12 h 时,材料由不规则的片层状堆叠转变为不规则块状棱形结构,此时即为丝光沸石的结晶快速发展阶段;晶化时间为 16 h 时,可以看到沸石颗粒有部分增大的现象,且表面附着的小颗粒消失,最终出现一些较大粒径的丝光沸石颗粒,12~16 h 即为沸石的缓慢生长阶段。结合 XRD 谱图观测丝光沸石结晶过程,证明该沸石合成方法可以快速高效地制备高结晶度的丝光沸石。

## 2.2 改性后煅烧温度的影响

### 2.2.1 不同煅烧温度下丝光沸石的活性考察

固定煅烧时间 4 h,不同煅烧温度下催化剂催化油酸的活性如图 3 所示。



1—油酸转化率;2—异硬脂酸产率

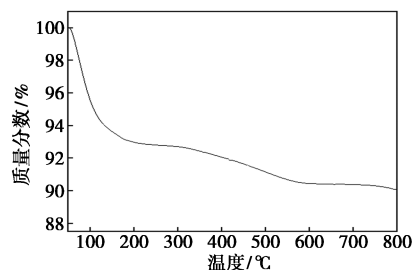
图 3 不同煅烧温度下催化剂的活性考察

从图 3 中可以看出,当煅烧温度为 300°C 时,油酸的转化率和异硬脂酸产率分别为 37.94% 和 23.76%,均处在较低的水平;当煅烧温度提高至 400°C 时,油酸的转化率和异硬脂酸产率达到最大值,油酸转化率为 93.20%,主产物异硬脂酸产率达到 66.93%;此后进一步提升煅烧温度,油酸的转化率和异硬脂酸产率略有下降并趋于稳定,HMOR-500(500°C 煅烧温度下制备的 HMOR) 的油酸转化率和异硬脂酸产率最终为 87.66% 和 65.17%,所以, $\text{NH}_4$ -MOR 改性煅烧为 HMOR 的适宜温度

为 400°C。

### 2.2.2 $\text{NH}_4$ -MOR 的 TG 分析

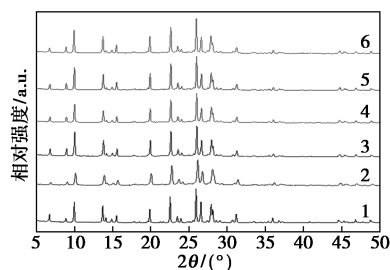
氯化铵改性后的丝光沸石热重曲线如图 4 所示。

图 4  $\text{NH}_4$ -MOR 的热重分析图

从图 4 中可以看出,热重曲线分为 3 个阶段<sup>[25]</sup>:50~225°C 升温阶段,沸石损失了 7.14% 的质量,可归因于丝光沸石表面的物理吸附水和主要通道中的“自由”水的脱除;285~592°C 升温阶段,失重质量下降为 2.29%,此时主要是温度升高导致  $\text{NH}_3$  的逸出以及  $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$  或  $\text{H}^+$  周围水分子的释放<sup>[26]</sup>;最后位于 700~800°C 时,此时沸石的失重并不明显,仅为 0.32%,这是由于 700°C 下也存在脱水现象,高温引起一小部分 OH 基团的脱羟基,并形成 Lewis 电子受体位点<sup>[27]</sup>。通常情况下,沸石煅烧温度越高, $\text{Si}-\text{OH}-\text{Al}$  基团的脱羟基程度越高,Lewis 电子受体位点的形成越明显。而对于骨架异构化反应,沸石的催化活性主要取决于其 Brønsted 酸位<sup>[28]</sup>,所以不同的煅烧温度会改变沸石中 Brønsted 酸和 Lewis 酸的含量分布,从而影响沸石在催化油酸异构化反应中的活性。

### 2.2.3 XRD 分析

NaMOR 和不同煅烧温度处理后形成的 HMOR 的 XRD 图如图 5 所示。



1—NaMOR;2—HMOR-300;3—HMOR-350;4—HMOR-400;5—HMOR-450;6—HMOR-500

图 5 煅烧前后丝光沸石的 XRD 图

从图 5 中可以看出,NaMOR 与 300~500°C 范围内煅烧后形成的质子态沸石 HMOR 样品的结晶度

没有明显的区别,说明高温不会改变沸石样品的骨架结构。

### 2.2.4 SEM 分析

NaMOR 与溶液改性后经不同温度煅烧形成的 HMOR 的 SEM 图如图 6 所示。

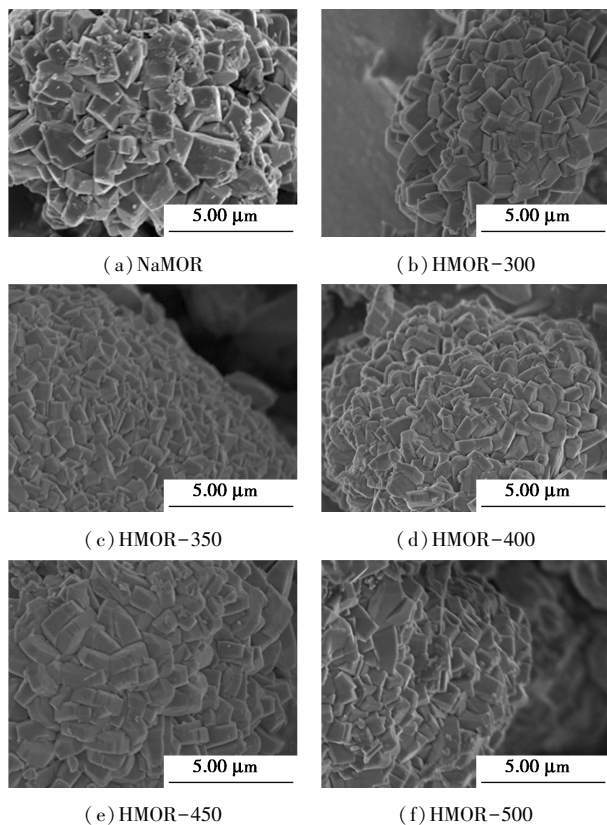
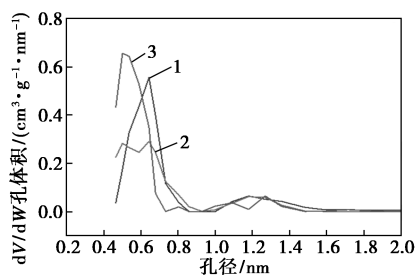


图 6 丝光沸石的 SEM 图

从图 6 中可以看出,NaMOR 与不同煅烧条件下得到的沸石依然呈现出不规则的块状棱形结构,其表面形貌和结构基本没有遭到破坏,说明合成沸石 HMOR 具有较高的热稳定性。

### 2.2.5 N<sub>2</sub> 吸附和脱附分析

不同煅烧温度下沸石的孔径分布如图 7 所示。不同煅烧温度制备的丝光沸石的孔结构参数如表 1 所示。



1—HMOR-300;2—HMOR-400;3—HMOR-500

图 7 HMOR-300、HMOR-400 和 HMOR-500 的 N<sub>2</sub> 孔径分布曲线

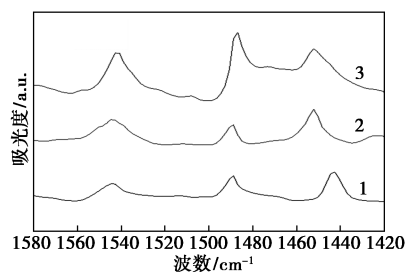
表 1 不同煅烧温度制备的丝光沸石的孔结构参数

样品	总比表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	微孔表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	总孔体积/ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	平均孔径/ nm
HMOR-300	391	382	0.166	1.69
HMOR-400	218	209	0.138	2.52
HMOR-500	286	258	0.155	2.50

由图 7 可知, HMOR-300、HMOR-400 和 HMOR-500 的主要孔径均分布于 0.4~0.9 nm,说明改性后经不同温度煅烧得到的丝光沸石均以微孔孔道为主。由表 1 可知, HMOR-300 和 HMOR-500 的比表面积与孔容也高于 HMOR-400。再结合图 5 可知,在 300~500℃ 的范围内煅烧的样品没有表现出显著的结晶度差异,意味着 HMOR-300 和 HMOR-500 催化剂的相对低活性不是由于沸石结构破坏所致。

### 2.2.6 Py-IR 分析

HMOR-300、HMOR-400 和 HMOR-500 吡啶吸附的红外光谱图如图 8 所示。HMOR-300、HMOR-400 和 HMOR-500 的酸位点质量摩尔浓度和比例如表 2 所示。



1—HMOR-300;2—HMOR-400;3—HMOR-500

图 8 HMOR-300、HMOR-400 和 HMOR-500 的 Py-IR 谱图

表 2 HMOR-300、HMOR-400 和 HMOR-500 的酸位点含量和比例

样品	Brønsted 酸质量摩尔浓度/(μmol·g <sup>-1</sup> )	Lewis 酸质量摩尔浓度/(μmol·g <sup>-1</sup> )	B/L
HMOR-300	25.94	18.70	1.39
HMOR-400	40.08	23.66	1.69
HMOR-500	36.68	12.40	2.96

吡啶是评估沸石酸性的常用探针分子<sup>[29-30]</sup>,因为吡啶分子尺寸(0.325 nm×0.625 nm×0.65 nm)较小,所以其可以进入丝光沸石孔道内部,同时对沸石表面和孔道内的酸性位点进行检测。从表 2 中可以

看出,3 种煅烧温度制备的沸石均以 Brønsted 酸位为主,随着煅烧温度的升高,丝光沸石整体 Brønsted 酸量在 400℃ 煅烧条件下达到最大值,为 40.08  $\mu\text{mol/g}$ 。研究表明<sup>[11,31]</sup>,不饱和脂肪酸骨架异构化反应属于 Brønsted 酸催化碳正离子重排机制,这也是具有较高 Brønsted 酸量的 HMOR-400 在催化油酸异构化反应中表现出较强催化活性的原因。

### 2.3 丝光沸石的重复利用性

在 1.3 的反应条件下,考察丝光沸石催化剂的重复利用性能,结果如表 3 所示。

表 3 丝光沸石催化剂的重复利用性

催化剂使用次数	转化率/%	选择性/%	产率/%
1	93.20	71.81	66.93
2	83.62	77.79	65.04
3	78.93	74.88	59.10
4	73.22	69.10	50.60
5	69.31	71.20	49.34

从表 3 中可以看出,丝光沸石第 1 次使用时,油酸转化率为 93.20%,异硬脂酸产率为 66.93%,随后其催化活性随使用次数的增加有所下降。丝光沸石第 5 次使用时,油酸转化率和异硬脂酸产率分别为 69.31% 和 49.34%。

## 3 结论

(1) 该体系较佳合成条件为:晶化时间为 12 h、晶化温度为 180℃、投料 SAR=20。该制备方法不仅绿色环保,不会产生有害气体和有机废液,而且晶化时间相较于以往报道的方法明显缩短。

(2) 通过离子交换法将 NaMOR 改性制得  $\text{NH}_4\text{-MOR}$ ,然后通过一定温度煅烧得到 HMOR。研究发现 400℃ 煅烧的酸性丝光沸石具有相对较低的表面积,但具有较高的活性,Py-IR 检测发现, HMOR-400 具有相对较高的 Brønsted 酸量,这是其具有高活性的原因。

(3) 以油酸异构化反应为探针,对不同温度煅烧制备的酸性丝光沸石进行催化性能评价,在反应温度为 270℃、反应时间为 4 h、催化剂质量分数为 6%、助催化剂水添加质量分数为 4% 的反应条件下, HMOR-400 的催化活性最高,油酸转化率为 93.20%,异硬脂酸产率为 66.93%,而且 HMOR-400 具有较佳的催化稳定性,第 5 次使用时异硬脂酸产率仍达到 49.34%。

## 参考文献

- [1] Weitkamp A. The acidic constituents of degrass. A new method of structure elucidation [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1945, 67(3): 447-454.
- [2] Hamid H A, Yunus R, Rashid U, et al. Al-Muhtaseb A H. Synthesis of palm oil-based trimethylolpropane ester as potential biolubricant: Chemical kinetics modeling [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 200: 532-540.
- [3] Abd Maurad Z, Yeong S K, Idris Z, et al. Combined esterification and short-path distillation for high-purity pentaerythritol ester from palm kernel for biolubricants [J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2018, 95: 1421-1429.
- [4] Liang B, Zhao J, Li G, et al. Facile synthesis and characterization of novel multi-functional bio-based acrylate prepolymers derived from tung oil and its application in UV-curable coatings [J]. *Industrial Crops and Products*, 2019, 138: 111585.
- [5] Paraskar P M, Kulkarni R D. Synthesis of isostearic acid/dimer fatty acid-based polyesteramide polyol for the development of green polyurethane coatings [J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2021, 29: 54-70.
- [6] 胡德亮, 陈丽花, 黄恺. 食品乳化剂 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2011: 303-312.
- [7] Kerstens D, Praet S V, Verhoeven L, et al. Branched fatty acids: The potential of zeolite catalysis [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(15): 4807-4817.
- [8] Huang X, Yin Y Q, Zhang B N, et al. Effects of the structure and composition of montmorillonite on the dimerization of unsaturated fatty acids [J]. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2018, 29(7): 1516-1526.
- [9] Koster R M, Bogert M, Leeuw B D, et al. Active sites in the clay catalysed dimerisation of oleic acid [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1998, 134(1-3): 159-169.
- [10] Kenneally C J, Connor D S. Process for the branching of saturated and/or unsaturated fatty acids and/or alkyl esters thereof; US20010044550A1 [P]. 2002-09-24.
- [11] Bolshakov A, de Poll R V, Bergen-Brenkman T V, et al. Hierarchically porous FER zeolite obtained via FAU transformation for fatty acid isomerization [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2020, 263: 118356.
- [12] Ngo H. Improved zeolite regeneration processes for preparing saturated branched-chain fatty acids [J]. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2014, 116(5): 645-652.
- [13] Sarker M I, Moreau R A, Ngo H. Comparison of various phosphine additives in zeolite based catalytic isomerization of oleic acid [J]. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2018, 120(6): 1800070.
- [14] Gatta G D, Lotti P. Modified clay and zeolite nanocomposite materials [M]. Netherlands: Elsevier, 2019: 1-25.
- [15] Zhang L, Laak A N C V, Jongh P E D, et al. Synthesis of large mor-denite crystals with different aspect ratios [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, 126: 115-124.

- [16] Mesa S, Arboleda J, Echavarría A, *et al.* Ferrierite zeolite passivation and its catalytic application in toluene disproportionation [J]. *Chemical Engineering Science*, 2019, 208: 115147.
- [17] Ngo H, Dunn R O, Hoh E. C<sub>18</sub>-unsaturated branched-chain fatty acid isomers; Characterization and physical properties [J]. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2013, 115(6): 676–683.
- [18] Graça I, Bacariza M C, Chadwick D. Glucose isomerisation into fructose over Mg-impregnated Na-zeolites; Influence of zeolite structure [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, 225: 130–139.
- [19] 陈春雨, 王卉, 于琴琴, 等. 低温等离子体与天然丝光沸石协同降解正己醛 [J]. *无机化学学报*, 2012, 28(5): 881–887.
- [20] Lu B W, Oumi Y, Itabashi K, *et al.* Effect of ammonium salts on hydrothermal synthesis of high-silica mordenite [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005, 81(1–3): 365–374.
- [21] 杨中路, 范明明, 张萍波. 镁碱沸石的改性及催化油酸异构化制备异硬脂酸 [J]. *中国油脂*, 2021, 46(9): 57–61.
- [22] Wang X S, Li R J, Yu C C, *et al.* Study on the reconstruction in the crystallization process of mordenite [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021, 311: 110665.
- [23] Jin Y J, Li Y D, Zhao S L, *et al.* Synthesis of mesoporous MOR materials by varying temperature crystallizations and combining ternary organic templates [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, 147(1): 259–266.
- [24] Wang X S, Li R J, Yu C C, *et al.* Study on the reconstruction in the crystallization process of mordenite [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021, 311: 110665.
- [25] Devautour S, Abdoulaye A, Giuntini J C, *et al.* Localization of water molecules and sodium ions in Na-mordenite, by thermally stimulated current measurement [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105(38): 9297–9301.
- [26] Zhukov Y M, Efimov A Y, Shelyapina M G, *et al.* Effect of preparation method on the valence state and encirclement of copper exchange ions in mordenites [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, 224: 415–419.
- [27] Qiu Y, Hou X, Liu G Z, *et al.* Fast recovery of Brønsted acid sites lost during high-temperature calcination in HZSM-5 [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, 243: 176–185.
- [28] Wiedemann S C C, Muñoz-Murillo A, Oord R, *et al.* Skeletal isomerisation of oleic acid over ferrierite; Influence of acid site number, accessibility and strength on activity and selectivity [J]. *Journal of Catalysis*, 2015, 329: 195–205.
- [29] Freitas C, Barrow N S, Zholobenko V. Accessibility and location of acid sites in zeolites as probed by FT-IR and MAS-NMR [J]. *Johnson Matthey Technology Review*, 2018, 62(3): 279–290.
- [30] Gould N S, Xu B. Quantification of acid site densities on zeolites in the presence of solvents via determination of extinction coefficients of adsorbed pyridine [J]. *Journal of Catalysis*, 2018, 358: 80–88.
- [31] Ha L, Mao J B, Zhou J X, *et al.* Skeletal isomerization of unsaturated fatty acids on Beta zeolites; Effects of calcination temperature and additives [J]. *Applied Catalysis A General*, 2009, 356: 52–56. ■
- [13] Maeyoshi Y, Ding D, Kubota M, *et al.* Long-term stable lithium metal anode in highly concentrated sulfolane-based electrolytes with ultrafine porous polyimide separator [J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2019, 11(29): 25833–25843.
- [14] Ryou M H, Lee Y M, Park J K, *et al.* Mussel-inspired polydopamine-treated polyethylene separators for high-power Li-ion batteries [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(27): 3066–3070.
- [15] Huo H, Li X, Chen Y, *et al.* Bifunctional composite separator with a solid-state-battery strategy for dendrite-free lithium metal batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 29: 361–366.
- [16] Shomura R, Tamate R, Matsuda S. Lithium-ion-conducting ceramics-coated separator for stable operation of lithium metal-based rechargeable batteries [J]. *Materials*, 2022, 15(1): 322.
- [17] Shi K, Xu Z, Zheng D, *et al.* Sandwich-like solid composite electrolytes employed as bifunctional separators for safe lithium metal batteries with excellent cycling performance [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(9): 4660–4670.
- [18] Liang T, Cao J H, Liang W H, *et al.* Asymmetrically coated LAGP/PP/PVDF-HFP composite separator film and its effect on the improvement of NCM battery performance [J]. *RSC Advances*, 2019, 9(70): 41151–41160.
- [19] Jung Y C, Kim S K, Kim M S, *et al.* Ceramic separators based on Li<sup>+</sup>-conducting inorganic electrolyte for high-performance lithium-ion batteries with enhanced safety [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 293: 675–683.
- [20] Shi J, Xia Y, Han S, *et al.* Lithium ion conductive Li<sub>1.5</sub>Al<sub>0.5</sub>Ge<sub>1.5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> based inorganic-organic composite separator with enhanced thermal stability and excellent electrochemical performances in 5 V lithium ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 273: 389–395.
- [21] Giarola M, Sanson A, Tietz F, *et al.* Structure and vibrational dynamics of NASICON-Type LiTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(7): 3697–3706.
- [22] Yan Z, Pan H, Wang J, *et al.* Suppressing transition metal dissolution and deposition in lithium-ion batteries using oxide solid electrolyte coated polymer separator [J]. *Chinese Physics B*, 2020, 29(8): 088201.
- [23] Li S, Lu J, Geng Z, *et al.* Solid polymer electrolyte reinforced with a Li<sub>1.3</sub>Al<sub>0.3</sub>Ti<sub>1.7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-coated separator for all-solid-state lithium batteries [J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2022, 14(1): 1195–1202.
- [24] Xu J, Li Y, Lu P, *et al.* Water-stable sulfide solid electrolyte membranes directly applicable in all-solid-state batteries enabled by superhydrophobic Li<sup>+</sup> conducting protection layer [J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 12(2): 2102348.
- [25] Liao C, Mu X, Han L, *et al.* A flame-retardant, high ionic conductivity and eco-friendly separator prepared by papermaking method for high-performance and superior safety lithium-ion batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 48: 123–132. ■

(上接第 109 页)