

利安隆是一家全球领先的生物化学平台型公司，公司秉承以创新驱动发展的经营理念，通过全球化布局实现生产与运营的高效协同，聚焦化学和生物领域前瞻、高效、成熟的新技术，为客户提供高品质的产品和服务，做细分行业的领导者。

为实现百年利安隆品牌的愿景，公司规划布局了第一生命曲线——高分子材料抗老化业务、第二生命曲线——润滑油添加剂业务、第三生命曲线——生命科学业务，基于三条业务曲线扎实的基本盘，公司持续扩展新业务的管理能力、实体经济运营能力和全球营销能力，我们又拓展布局了新兴业务——聚酰亚胺 (PI) 等新材料领域，持续推动公司高质量发展。

利安隆坚持以“客户至上、奋斗为本，创新驱动、追求卓越，简单高效、开放包容”的核心价值观，践行“用化学和生物创造多彩生活”的企业使命，力争成为客户信赖、员工自豪、社会尊重、可持续发展的世界一流企业。



天津汉沽基地 TIANJIN HANGU



宁夏中卫基地 NINGXIA ZHONGWEI



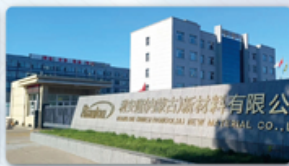
浙江常山基地 ZHEJIANG CHANGSHAN



河北衡水基地 HEBEI HENGSHUI



广东珠海基地 GUANGDONG ZHUHAI



内蒙古赤峰基地 NEIMENGGU CHIFENG



辽宁锦州基地 LIAONING JINZHOU

全球认证



全球客户

通过近三十年的积累和发展，公司客户遍及全球，几乎涵盖所有高分子材料及各个应用领域全球著名的高分子材料公司。



全球化工50强



TFS 57家



全球涂料10强

天津利安隆新材料股份有限公司

地址:天津华苑产业区开华道20号智慧山西塔20层 邮编:300384

电话:022-83718769

邮箱:market@rianlon.com

公司网址:www.rianlon.com



杂多酸基复合材料的制备及其催化应用研究进展

张秋云, 程劲松, 赵永婷, 张玉涛*

(安顺学院 化学化工学院 贵州省高等学校农业资源与环境研究重点实验室, 贵州 安顺 561000)

摘要: 在清洁生物燃料的研究开发中, 生物质的催化转化及生物柴油的合成是关键过程, 而催化剂的选择对清洁生物燃料的高效制备至关重要。与传统均相催化剂相比, 杂多酸具有稳定的结构、兼具强的 Brønsted (B) 酸性和氧化还原性, 且能在较低的催化剂用量和温度下高效催化反应, 近年来在催化、材料化学、光化学等领域备受关注。该文总结了杂多酸基催化剂在催化酯化、酯交换合成生物燃料方面的应用, 综述了其最新研究进展, 分析了纯杂多酸、掺杂型杂多酸 (使用反荷阳离子或离子液体功能化杂多酸) 及负载型杂多酸 (以硅基材料、金属氧化物、活性炭、金属有机框架等为载体) 三类杂多酸基催化剂的制备、物化特性及催化应用; 介绍了杂多酸基催化剂在光催化、催化脱硫等方面的新型应用; 最后, 对杂多酸基催化剂在催化领域的发展趋势进行了展望, 并提出两条发展建议, 一是大力发展绿色合成工艺, 通过跨学科技术对杂多酸基催化剂结构进行设计; 二是借助量子化学的方法阐释其催化机理与路径, 明确制备、结构与催化性能间的关联。

关键词: 杂多酸; 复合材料; 催化剂; 重复使用性; 生物燃料

中图分类号: O643.36; TB33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 08-1716-12

Research progress on preparation and catalytic application of heteropolyacid based composites

ZHANG Qiuyun, CHENG Jinsong, ZHAO Yongting, ZHANG Yutao*

(Key Laboratory of Agricultural Resources and Environment in High Education Institute of Guizhou Province, School of Chemistry and Chemical Engineering, Anshun University, Anshun 561000, Guizhou, China)

Abstract: In the research and development of clean biofuels, the catalytic conversion of biomass and the synthesis of biodiesel are key processes of which the selection of catalysts is crucial for the efficient biofuel synthesis. Compared with traditional homogeneous catalysts, heteropolyacids have attracted much attention in the fields of catalysis, material chemistry, and photochemistry due to their stable structures, strong Brønsted (B) acidity as well as redox properties, and high catalysis efficiency at lower catalyst dosage and temperatures. In this review, the recent advances in the development of heteropolyacid-based catalysts in catalyzing esterification and transesterification to synthesize biofuels, and the preparation, physicochemical properties, as well as catalytic applications of three types of heteropolyacid-based catalysts, including pure heteropolyacid, doped heteropolyacid (heteropolyacid functionalized with counter charged cations or ionic liquids), and supported heteropolyacid (silicon-based materials, metal oxides, activated carbon, metal-organic frameworks, etc., used as supports), were summarized. Meanwhile, new applications of heteropolyacid-based catalysts in photocatalysis and catalytic desulfurization were introduced. Finally, the development trend of heteropolyacid-based catalysts was discussed, with two development suggestions proposed: one to vigorously develop green synthesis technology and design the structure of heteropolyacid-based catalysts through interdisciplinary technology, while the other to investigate its catalytic mechanism and path by means of quantum chemistry, and to clarify the relationship between preparation, structure and

收稿日期: 2024-08-05; 定用日期: 2024-09-02; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240613

基金项目: 国家自然科学基金项目 (22262001); 贵州省高等学校多孔材料与绿色催化创新团队项目 (黔教技[2023]086); 贵州省高等学校农业资源与环境研究重点实验室项目 (黔教技[2023]025)

作者简介: 张秋云 (1989—), 男, 教授, E-mail: sci_qy Zhang@126.com。联系人: 张玉涛 (1979—), 男, 教授, E-mail: zyt0516@126.com。

catalytic performance.

Key words: heteropolyacid; composite materials; catalysts; reusability; biofuels

随着城市化和工业化的快速发展,人们的生活质量显著提高,对能源的需求也在不断地增大,特别是对化石燃料的需求;但是,化石燃料的过度使用会造成严重的环境问题,尤其是温室气体 CO₂ 的大量排放加速了全球气候的变化^[1-2]。在能源危机与环境污染的严峻形势下,寻找可再生、可持续的生物燃料代替传统的化石燃料迫在眉睫。研究开发清洁生物燃料及绿色催化工艺符合中国提出的“碳达峰、碳中和”目标,同时对转变国家能源结构、推进生态环境防治、推动社会经济发展具有重要的现实意义。

在清洁生物燃料的开发中,生物质的催化转化及生物柴油的合成是重要的过程^[3]。其中,油脂等原料与短链醇(如甲醇、乙醇、丙醇、正丁醇等)在酸碱催化剂的催化下进行酯化、酯交换反应生成酯类,是合成生物燃料最常用的技术工艺^[4]。其中,催化剂的选择对清洁生物燃料的高效制备至关重要。均相催化剂在温和反应条件下具有优异的活性,但存在一些缺点,如设备腐蚀、催化剂与产品难分离、产物清洗会产生大量废水及催化剂难以循环使用等^[5]。而非均相催化剂,如多金属氧酸盐、金属氧化物、沸石分子筛、离子液体、硅基催化剂、碳基催化剂等,具有结构稳定、易分离回收、腐蚀性小、可循环使用等优点^[6-7],在催化领域得到了广泛应用。其中,多金属氧酸盐(简称多酸)是一类由氧桥连接的多核配合物,根据组成不同,多酸可分为同多酸和杂多酸两大类。其中,杂多酸由两种或两种以上的含氧酸根缩合而成,通式为 $[X_xM_mO_y]^{q-}$ ($x < m$),式中, M 为配原子或同时含有两种以上的配原子, X 为杂原子,且每种杂原子又能以不同的价态存在于杂多酸中。自 BERZELIUS^[8]成功合成出杂多酸 12-磷钼酸铵 $[(NH_4)_3PMo_{12}O_{40} \cdot nH_2O]$ 后,杂多酸的研究热潮由此开启。根据杂多酸配原子、杂原子数目之比,杂多酸可分为 Keggin 型、Dawson 型、Anderson 型、Waugh 型、Lindqvist 型、Silverton 型等 6 种结构,以这些结构为基础,通过改变杂多酸中的原子配比和拓扑结构,可以设计合成出具有不同性能的杂多酸催化剂。与传统的均相催化剂相比,杂多酸具有稳定的结构、兼具强的 Brønsted (B) 酸性和氧化还原性,且能够在较低的催化剂浓度和温度下高效催化反应,近年来在催化、材料化学、光化学等领域备受关注。

本文将综述近年来杂多酸和杂多酸基材料在催化酯化、酯交换反应合成生物燃料方面的研究进

展;概述其在光催化、催化脱硫等方面的应用;最后,提出杂多酸基复合催化材料目前存在的问题,并对其应用前景进行分析与展望,以期工业上设计开发高活性、高稳定绿色非均相复合催化材料提供参考。

1 杂多酸基催化剂催化合成生物燃料方面的应用

杂多酸作为一类在分子尺度上具有可调结构的离散阴离子金属氧簇,其 B 酸性比传统无机酸(如硫酸和磷酸)更强,并具有较好的热稳定性及“假液相”行为,广泛用于酯化、酯交换、裂解、异构化、烷基化、聚合、水合和水解等石油化工领域的重要反应中。

1.1 纯杂多酸

MORIN 等^[9]使用 4 种具有 B 酸的 Keggin 型杂多酸 H₃PW₁₂O₄₀ (HPW)、H₄SiW₁₂O₄₀ (HSiW)、H₃PMo₁₂O₄₀ (HPMo)、H₄SiMo₁₂O₄₀ (HSiMo) 催化菜籽油与甲醇(或乙醇)的酯交换反应,具有优异的催化活性,获得高的生物柴油产率。VILANCULO 等^[10]室温下采用 H₄SiW₁₂O₄₀ 催化乙酰丙酸与短链醇的酯化反应,乙酰丙酸的转化率约 90%,乙酰丙酸烷基酯的选择性为 90%~97%。通过有效的液-液萃取过程,催化剂可高效循环使用 4 次。WANG 等^[11]结合纤维素的固有特性和杂多酸的“均相反应-非均相分离”特性,研究了 3 种 Keggin 型杂多酸在乙醇介质下催化纤维素合成乙酰丙酸乙酯的性能,结果表明,HSiW 具有合适的 B 酸和 Lewis (L) 酸酸性,实现了 95.25% 的纤维素转化率和 77.05% 的乙酰丙酸乙酯产率,且选择性高达 75.15%。动力学结果表明,杂多酸催化该过程可以有效地抑制腐殖质的产生。最近,纯杂多酸也被用于催化高酸值非粮油料的预酯化反应中。NAYAK 等^[12]报道了在微波辅助下使用 HSiW 催化高酸值库苏姆油(酸值 17.7 mg KOH/g)的酯化反应,在 n (甲醇): n (库苏姆油)=9:1、催化剂用量(以库苏姆油的质量计)3.6%、65 °C 条件下微波反应 13 min,酯化率达 92%。动力学和热力学研究显示,该体系的活化能为 38.82 kJ/mol,表观焓变(ΔH)为 36.06 kJ/mol、熵变(ΔS)为 -0.185 J/(mol·K)、吉布斯自由能(ΔG)为 98.89 kJ/mol。PRASERTPONG 等^[13]用 HSiW 催化乙酸与乙醇的酯化反应,在最佳条件下,乙酸转化率可达 90%,热值从原生物油的 17.6 kJ/g 增至酯化后生物油的 23.2 kJ/g,这可能会

提高产品的燃料性能。

纤维素解聚的产物,如葡萄糖、乙酰丙酸酯、糖苷酯等,是重要的工业化学品。NAYAK 等^[14]使用杂多酸 HSiW、HPW 和 HPMo 催化 5 种不同的生物质原料(芒草、甘蔗叶、柳枝稷、葵花籽和竹叶)水解制备葡萄糖,其中 HPMo 显示出最优的活性,总还原糖产率可达 5.77%。MERYEMOGLU^[15]研究了 HPW 对生物质水解的催化活性,结果表明,生物质水解效率和总有机碳含量随着 HPW 用量的增加而增加,在反应温度 200 °C、HPW 用量 2%(以生物质原料的质量计)时,生物质水解效率为 51.11%,总有机碳含量为 3026 mg/L。

综上所述,纯杂多酸除表现出强酸性外,还具有传统催化剂所不具备的特征。但纯杂多酸的比表面积较小(<5 m²/g),致使一些反应物不能深入杂多酸的内部,只能在其表面进行反应;纯杂多酸在

极性溶剂中表现出高溶解性,而在非极性溶剂中存在易团聚现象,导致其回收、分离和再利用困难,不利于充分发挥杂多酸的催化活性。通过不同阳离子对杂多酸阴离子进行修饰和改性可制备不溶性杂多酸盐化合物,或将杂多酸负载到合适的载体上,以保持其结构完整性和本征催化活性。

1.2 掺杂型杂多酸

杂多酸因较强的酸性和氧化还原性而具有较好的催化能力,但实际应用中仍存在一些不足。为解决杂多酸易溶于极性溶剂等问题,通过引入抗衡离子(离子半径较大的单价阳离子和长链的有机阳离子)部分或全部替代原杂多酸的质子来调节杂多阴离子表面的电负性,从而调控其酸性,构建具有二者或多者的掺杂型杂多酸盐^[16-17],获得了良好回收性的掺杂型杂多酸催化剂。表 1 为用于催化酯化、酯交换反应的掺杂型杂多酸催化剂概况。

表 1 用于催化酯化、酯交换反应的掺杂型杂多酸催化剂的催化性能
Table 1 Catalytic performances of doped heteropolyacid catalysts in esterification/transesterification

| 原料配比 | 催化剂 | 反应条件 | | | Y ^② /% | X ^③ /% | 重复使用 | | 参考文献 |
|---------------------|--|------|-------|----------------------|-------------------|-------------------|------|---------|------|
| | | 时间/h | 温度/°C | 催化剂用量/% ^① | | | 次数 | Y 或 X/% | |
| n(米糠脂肪酸):n(甲醇)=1:14 | Cs ₁ H ₂ PW ₁₂ O ₄₀ | 2.92 | 65 | 0.041 ^a | — ^④ | 92.4 | 5 | X=75.4 | [18] |
| n(麻疯树原油):n(甲醇)=1:20 | Cs _{1.5} H _{1.5} PW ₁₂ O ₄₀ | 1 | 65 | 4 | 81.3 | — | 3 | Y=73.2 | [19] |
| n(劣质油):n(甲醇)=1:30 | Cs ₂ H ₄ PV ₃ MoW ₈ O ₄₀ | 8 | 140 | 5 | — | 92.2 | 5 | X=76.4 | [20] |
| n(酸化油):n(甲醇)=1:18 | Ce-HPW-F | 1.5 | 110 | 4 | 93.0 | — | 4 | Y>75 | [21] |
| n(植物油):n(乙醇)=1:12 | Sn _{1.2} H _{0.6} PW ₁₂ O ₄₀ | 8 | 90 | 2 | 100.0 | — | 3 | Y>90 | [22] |
| n(乙酸):n(甘油)=3:1 | Sn _{3/2} PW ₁₂ O ₄₀ | 3 | 60 | 0.1 | >90 | — | 4 | >90 | [23] |
| n(乙酰丙酸):n(乙醇)=1:51 | Zr _{0.75} TPA | 2 | 120 | 0.05 ^b | — | 91 | 4 | X=75 | [24] |
| n(乙酸):n(1-己烯)=1:1 | Zn _{0.5} H _{2.0} PW-I | 12 | 90 | 0.3 ^b | — | 90.6 | 4 | X>90 | [25] |
| n(油酸):n(甲醇)=1:5 | QBs-PW ^⑤ | 2 | 65 | 3 | — | 90 | 4 | X>80 | [26] |
| n(棕榈油):n(甲醇)=1:20 | [C ₁₆ N-PS]-HPMo-1 | 1.8 | 140 | 7 | 95.86 | — | 6 | Y=80.21 | [27] |
| n(棕榈酸):n(乙醇)=1:7.7 | [CPPI-SO ₃ H] _{2.0} H _{1.0} PW ₁₂ O ₄₀ ^⑥ | 2.5 | 90 | 4.4 | 97.2 | — | 6 | Y=94.7 | [28] |

①催化剂质量占原料油质量的百分数, a 的单位为 g/cm³, b 的单位为 g, 下同; ②产率; ③转化率; ④未报道; ⑤Q 为异喹啉, Bs 为 1,4-丁磺酸内酯; ⑥CP 为氯甲基化聚苯乙烯, PI 为咪唑。

SRILATHA 等^[18]通过离子交换法合成了 Cs⁺掺杂的 HPW, 表征结果显示, Cs⁺掺杂后 HPW 的 Keggin 型骨架结构得到较好的保留; 在催化米糠脂肪酸的酯化反应中, 最优条件下的转化率达 92.4%; 该反应一级动力学模型的活化能为 37.09 kJ/mol。BADDAY 等^[19]在 200 °C 下焙烧 3 h 制备了 Cs⁺掺杂的杂多酸催化剂, 研究了不同 Cs 掺杂量对杂多酸盐的影响。结果表明, Cs_{1.5}H_{1.5}PW₁₂O₄₀ 具有较高的比表面积(32.7 m²/g)和酸量(1760 μmol/g), 在最优条件下, 其催化麻疯树原油转化为生物柴油, 产率可达 81.3%。XIE 等^[20]制备了 V 取代的多金属氧酸盐, 随后通过 Cs⁺取代部分质子形成 Cs₂H₄PV₃MoW₈O₄₀ 多金属氧酸盐来进行均相 Keggin 型杂多酸的异质

化。研究表明, 该催化剂能够同时催化酯化、酯交换反应, 为劣质油生产生物柴油提供了有效的途径。WU 等^[21]通过引入 Ce³⁺和 F⁻合成了一系列 Ce-HPW-F 催化剂, 结果表明, Ce_(1/3)-HPW-F 表现出最佳的催化活性, 因为该催化剂中存在强的 B 酸和 L 酸, 其中 L 酸是由 Ce³⁺与 HPW 中的质子(H⁺)部分交换产生的, 强电负性 F⁻和 Ce³⁺之间形成的 Ce—F 键也加强了 Ce-HPW-F 的酸性。

其他阳离子, 如 Sn²⁺^[22-23,29-30]、Fe³⁺^[31]、Zr⁴⁺^[24,32]、Ag⁺^[33]、Al³⁺^[34]、Mn²⁺^[35]等掺杂杂多酸催化剂的制备及性能研究也被报道, 结果表明, 反荷阳离子的部分或全部替代将影响杂多酸的酸性、氧化还原性等物化特征。KOLEY 等^[36]制备了不同 Ru 离子交换

HPW 得到的磷钨酸盐催化剂, 发现其在催化乙酰丙酸 (LA) 转化为 γ -戊内酯的反应中展现出 100% 的选择性; 同时, 催化剂表征数据显示, Ru 的比表面积和催化剂中 B 酸和 L 酸对该反应体系的转化率和选择性具有显著的影响。铟 (In) 也被用于交换 HPW 中的质子, 以赋予杂多酸的 L 酸性^[37]; 其次, Zn 也被用于掺杂 HPW, 在乙酸与 1-己烯加成酯化反应中, 制备的杂多酸盐的主要活性中心是 B 酸, 而存在的 L 酸性位可提高催化剂对乙酸分子的吸附能力, 上述二者的协同催化在反应中表现出优异的活性及稳定性^[25]。

另外, 引入离子液体也是杂多酸功能化的途径之一^[26]。LI 等^[27]合成了一系列杂多酸基磺酸功能化离子液体 ($[C_xN-PS]-HPA-n$) 催化剂 (图 1), 其中, 在催化棕榈油与甲醇的酯交换反应中, 固态 $[C_{16}N-PS]-HPMo-1$ 会溶解在反应体系中, 从而实现高效的

均相催化; 同时, $[C_{16}N-PS]-HPMo-1$ 也易于沉淀并通过蒸发甲醇来回收循环使用; 此外, $[C_{16}N-PS]-HPMo-1$ 中的 C_{16} 链一方面可以促进甲醇在油相中的溶解, 进而增强了传质; 另一方面通过增强范德华相互作用促进了甘油三酯的富集, 从而获得优异的催化性能。HAN 等^[28]设计合成了具有超强的 B 酸、理想的自分离性能的磺酸离子液体改性杂多酸复合催化剂 $[CPPI-SO_3H]_{2.0}H_{1.0}PW_{12}O_{40}$, 将其用于催化棕榈酸与乙醇的酯化反应, 经响应面法优化工艺条件后, 棕榈酸乙酯产率可达 97.2%, 动力学结果表明, 反应体系的活化能为 14.80 kJ/mol。

综上所述, 反荷阳离子的掺杂或使用离子液体对杂多酸进行功能化, 可以有效调节杂多酸的物理化学特性, 在一定程度上改善了杂多酸易溶于有机溶剂的不足, 但仍存在比表面积小等缺点。未来还需进一步深入研究掺杂型杂多酸的设计和构效关系。

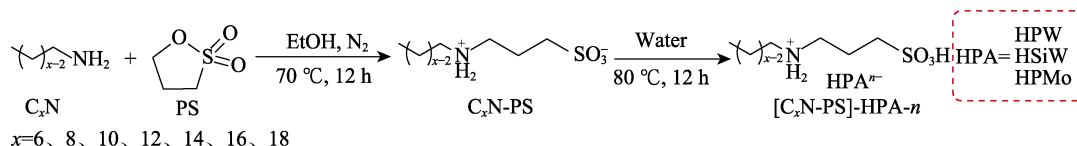


图 1 $[C_xN-PS]-HPA-n$ 合成示意图^[27]

Fig. 1 Schematic diagram of synthesis of $[C_xN-PS]-HPA-n$ ^[27]

1.3 负载型杂多酸

纯杂多酸比表面积较小、在非极性溶剂中易团聚, 降低了其催化反应后的分离、回收效率。使用载体对杂多酸负载既可以稳定和优化杂多酸, 还可以将均相的杂多酸固相化, 从而有效保持杂多酸的本征活性。通常, 负载型杂多酸的制备方法是将杂多酸负载在比表面积较大、机械稳定性高、热稳定性强的载体上, 这不仅提高了杂多酸催化剂的催化活性、热稳定性、比表面积, 还使均相催化非均相化。目前, 用于负载杂多酸的载体主要是中性或酸性材料, 如硅基材料、金属氧化物、活性炭、金属有机框架、蒙脱石、石墨烯等。

1.3.1 硅基材料负载杂多酸

硅基材料具有结构高度改变性、网络结构无定形性、官能团可嫁接性、良好的热稳定性等特性, 广泛用于催化、石油化工、煤化工等领域^[38-39]。SiO₂ 具有独特的孔道结构, 其孔道表面富含大量的羟基, 可有效吸附离子, 从而增强催化活性, 常被用作负载活性组分的载体。YU 等^[40]采用“一锅”共缩聚法, 在非盐酸溶液中成功合成了由 HPW 和丙基磺酸官能化的有序介孔 SiO₂ 复合催化剂 (HPW/OMS-SO₃H), 研究发现, HPW 和丙基磺酸基团之间的协同作用导致 HPW/OMS-SO₃H 在油酸与甲醇的酯化

反应中显示出优异的催化活性, 该反应体系的活化能为 22.46 kJ/mol。

SHU 等^[41]采用溶胶-凝胶法, 将羟基官能化的单壁碳纳米管 (SWCNTs-OH) 和 La 协同修饰 HPW, 获得同时具有 L 酸和 B 酸的固体酸催化剂 La-PW-SiO₂/SWCNTs, 其在催化酯化反应中展现出高的催化活性和稳定性, 反应机理示意图见图 2。La-PW-SiO₂/SWCNTs 具有高催化活性和稳定性的原因是, SiO₂ 在形成溶胶时, 生成了稳定的 (OH₂⁺Si)⁺ 键, (OH₂⁺Si)⁺ 易与带有羟基的 SWCNTs 结合, 当带有 La³⁺ 的 H₂PW₁₂O₄₀ 靠近 SWCNTs 表面时, La³⁺ 向碳管表面移动, 形成了 L 酸中心; 同时, 在 La³⁺ 的作用下, 会形成 (OH₂⁺Si)(H₂PW₁₂O₄₀) 复合物, 进一步增强了催化剂的酸性; 此外, 催化剂中 B 酸性位点的减少和 L 酸性位点的增加有效地延缓了催化剂的失活。

分子筛是具有立方晶格结构的硅铝酸盐类化合物, 其空穴结构的比表面积较大, 近年来被广泛用作催化剂或催化剂载体。然而, 分子筛的骨架网格几乎没有缺陷, 因此, 其单独作为催化剂的催化活性不高。将杂多酸负载在分子筛上, 可弥补分子筛的酸性不足, 提高其催化性能。常用作载体的分子筛有 HMS、SBA-15、MCM、Y 型分子筛等系列。表 2 为硅基材料负载杂多酸催化剂应用概况。

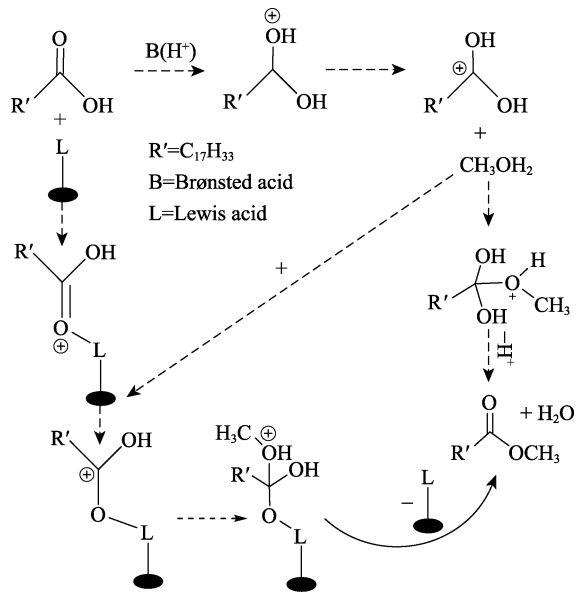


图 2 B 酸和 L 酸协同催化酯化反应机理示意图^[41]
 Fig. 2 Schematic diagram of esterification reaction mechanism of B acid and L acid^[41]

ZHANG 等^[43]采用后修饰法和浸渍法制备了具有介孔结构和优异顺磁性的固体酸 $Fe_3O_4@SBA-15-NH_2-HPW$, 其具有较高的比表面积 (290.517 m^2/g) 和适宜的孔径 (5.142 nm), 将其用于催化酯交换反应制备生物柴油, 生物柴油产率达 91%。DURAI 等^[44]采用浸渍法制备了 Al-SBA-15 (Al-SB) 分子筛

负载不同量 HPW 的 HPW/Al-SB, 其较好地保留了介孔结构, HPW 均匀分散在 Al-SB 的孔道中。当 HPW 负载量为 30% 时, HPW/Al-SB 在催化戊酸与乙醇酯化合成戊酸乙酯的反应中展现出最佳的催化活性及稳定性。PITHADIA 等^[46-47]使用 MCM-22 负载杂多酸, 得到了复合固体酸 $SiW_{12}-MCM-22$ 和 $PW_{12}/MCM-22$, 其在催化琥珀酸、乙酰丙酸与正丁醇的酯化反应中表现出最佳的催化活性及稳定性。GANESAN 等^[48]采用 Ce 改性的介孔 KIT-6 负载 Cs 掺杂的磷钨酸、硅钨酸, 制备了复合催化剂 Cs-TPA/Ce-KIT-6 和 Cs-STA/Ce-KIT-6, Ce、Cs-TPA、Cs-STA 等单元成功地嵌入 KIT-6 框架中。其中, Cs-TPA/Ce-KIT-6 在催化制备生物柴油中表现出最高的活性, 其催化油酸酯化反应中油酸的转化率达 98%, 而催化非食用油 (杏仁油和余甘油) 酯交换反应中转化率达 96%~98%。PAIVA 等^[49]通过 HPW 或 HSiW 对沸石 Y 进行改性, 得到 HPW/Y 和 HSiW/Y, 这两种催化剂的催化性能均优于单一沸石 Y 和杂多酸, 且具有分散性好、稳定性高及酸活性位点强等优点。

综上, 硅基材料负载杂多酸催化剂表现出令人满意的催化活性, 但硅基材料的孔径、粒径、形貌及结构还需精确调控, 其催化机理需要深入研究, 以期获得更适用于固载杂多酸的硅基载体材料。

表 2 用于催化酯化、酯交换反应的硅基材料负载杂多酸催化剂概况

Table 2 Recent advances in esterification/transesterification process using silicon-based materials supported heteropolyacid catalysts

| 原料 | 催化剂 | 反应条件 | | | Y/% | X/% | 重复使用 | | 参考文献 |
|----------------------|---|------|-------|-------------------|------|------|------|-------------------|------|
| | | 时间/h | 温度/°C | 催化剂用量/% | | | 次数 | Y 或 X/% | |
| V(油酸): V(甲醇)=1:3.83 | HPW/OMS-SO ₃ H | 10 | 120 | 0.01 ^b | 95.3 | — | 5 | Y>90 | [40] |
| n(油酸): n(甲醇)=1:15 | La-PW-SiO ₂ /SWCNTs ^① | 8 | 65 | 1.5 | — | 93.1 | 6 | X=88.7 | [41] |
| n(油酸): n(乙醇)=1:6 | HPW/MNP@SiO ₂ ^② | 1 | 100 | 10 | — | 98 | 4 | X=97 | [42] |
| n(棕榈油): n(甲醇)=1:20 | Fe ₃ O ₄ @SBA-15-NH ₂ -HPW | 5 | 150 | 4 | 91 | — | 6 | Y>80 | [43] |
| n(戊酸): n(乙醇)=1:6 | HPW/Al-SB | 3 | 100 | 0.1 ^b | — | 96 | 5 | X>80 | [44] |
| n(乙酰丙酸): n(乙醇)=1:5 | 10ZrPM(DS-E) | 5 | 70 | 2.5 | — | 69.2 | 3 | X=66.5 | [45] |
| n(琥珀酸): n(正丁醇)=1:3 | SiW ₁₂ -MCM-22 | 10 | 80 | 0.1 ^b | 97 | — | 3 | Y=93 | [46] |
| n(乙酰丙酸): n(正丁醇)=1:2 | PW ₁₂ /MCM-22 | 8 | 90 | 1.86 | — | 68 | 9 | X=38 | [47] |
| n(油酸): n(甲醇)=1:27 | Cs-TPA/Ce-KIT-6 | 8 | 150 | 6 | — | 98 | 5 | X=75 | [48] |
| n(油酸): n(正丁醇)=1:2 | HPW/Y ^③ | 1 | 100 | 0.2 ^b | — | 96 | 3 | X=91 | [49] |
| n(菜籽油): n(甲醇)=1:27.2 | HPW/MAS ^④ | 8 | 200 | 5.9 | 89 | — | — | — | [50] |
| n(乙酸): n(正丁醇)=1:2 | 40%HPW/Y | 1 | 100 | 10 | — | 77 | 3 | X=78 ^⑤ | [51] |
| n(油酸): n(甲醇)=1:12 | TPA/ITQ-2 ^⑥ | 1 | 60 | 10 | 83 | — | 3 | Y=75 | [52] |
| n(地沟油): n(甲醇)=1:8.86 | PMA/斜发沸石 | 4.1 | — | 3.02 | 96 | — | 5 | Y=83.4 | [53] |

①SWCNTs 为单壁碳纳米管; ②MNP 为磁铁矿; ③Y 为沸石 Y; ④MAS 为介孔硅铝酸盐; ⑤平均转化率; ⑥TPA 为磷钨酸; ITQ-2 为二维 (2D) 沸石。下同。

1.3.2 金属氧化物负载杂多酸

金属氧化物, 如 ZrO₂、TiO₂、Al₂O₃、SnO₂、WO₃、Nb₂O₅、MoO₃ 等, 具有良好的热稳定性, 并

表现出对环境友好等优点, 常作为载体用于负载型杂多酸的设计制备过程中^[54-56]。表 3 为金属氧化物负载杂多酸催化剂的应用概况。

表 3 用于催化酯化、酯交换反应的金属氧化物负载杂多酸催化剂概况

Table 3 Recent advances in esterification/transesterification process using metal oxide supported heteropolyacid catalysts

| 原料 | 催化剂 | 反应条件 | | | Y/% | X/% | 重复使用 | | 参考文献 |
|---|--|------|-------|-------------------|------|-----|------|---------|------|
| | | 时间/h | 温度/°C | 催化剂用量/% | | | 次数 | Y 或 X/% | |
| $n(\text{棕榈酸}) : n(\text{甲醇}) = 1 : 95$ | HPW/ZrO ₂ | 6 | 60 | 0.3 ^b | — | 95 | 5 | X=62 | [57] |
| $n(\text{乙酰丙酸}) : n(\text{乙醇}) = 1 : 17$ | 20-HPW/Zr | 3 | 150 | 1.0 ^b | 97.3 | — | 5 | Y>75 | [58] |
| $n(\text{地沟油}) : n(\text{甲醇}) = 1 : 9$ | 20-K/TPA/Al ₂ O ₃ | 1.25 | 65 | 10 | 97 | — | 4 | Y>60 | [59] |
| $n(\text{海藻脂质}) : n(\text{乙醇}) = 1 : 120$ | H ₃ PMo/Al ₂ O ₃ | 6 | 200 | 15 | 96.5 | — | — | — | [60] |
| $n(\text{乙酰丙酸}) : n(\text{乙醇}) = 1 : 5$ | Sn ₂ STA-Ta ₂ O ₅ | 3 | 70 | 0.05 ^b | 78 | — | 4 | Y=68 | [61] |
| $n(\text{刺槐籽油}) : n(\text{甲醇}) = 1 : 6$ | MoO ₃ -HPW/Ga-KIT-6 | 3 | 100 | 0.2 ^b | 100 | — | 5 | Y=96 | [62] |
| $n(\text{橄榄油}) : n(\text{甲醇}) = 1 : 21$ | TPA/Cr-Al | 5 | 80 | 4 | 93 | — | 5 | Y>70 | [63] |

ALCAÑIZ-MONGE 等^[57]采用溶胶-凝胶法和水热法, 在温和的条件下制备了 HPW/ZrO₂ 催化剂, 并将其应用于催化棕榈酸与甲醇制备生物柴油的酯化反应中。HPW 负载量为 30% 的 HPW/ZrO₂ 具有最大的比表面积 (365 m²/g) 和最好的催化活性, 棕榈酸的转化率达 95%。但 HPW/ZrO₂ 重复使用性较差, 重复使用 5 次后, 棕榈酸的转化率从 95% 降为 62%, 这可能是由于重复使用 5 次后催化剂质量损失了 21%。RAMLI 等^[58]采用简单浸渍法, 制备了不同 HPW 负载量 (15%、20%、25%) 的 HPW/Zr 复合催化剂, HPW 负载量为 20% 的 20-HPW/Zr 复合催化剂拥有较高的酸量 (9.5 μmol/g), 在催化乙酰丙酸与乙醇的酯化反应中, 乙酰丙酸的最高产率能达 97.3%, 其酯化反应乙酰丙酸乙酯的机理示意图见图 3。

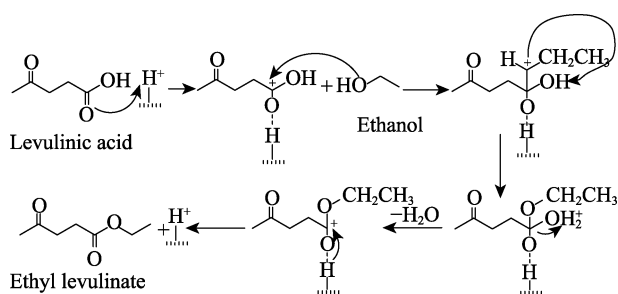


图 3 HPW/Zr 催化乙酰丙酸与乙醇酯化反应机理示意图^[58]
Fig. 3 Schematic diagram of reaction mechanism of levulinic acid esterification with ethanol by HPW/Zr^[58]

Al₂O₃ 是高分散度的两性氧化物, 具有良好的化学稳定性、丰富的多孔结构、较大的比表面积, 也可作为载体负载杂多酸^[59-60]。SINGH 等^[59]制备了 K/TPA/Al₂O₃ 复合固体酸催化剂, 由于 K/TPA/Al₂O₃ 中存在氧化钾和磷钨酸, 因此, 其表面同时存在碱性和酸性位点, 能更有效地催化地沟油与甲醇的酯化、酯交换反应, 制备的生物柴油产品符合 EN 14214—2008 标准。另外, Ta₂O₅^[61]、MoO₃^[62] 负载杂多酸的催化剂也表现出良好的催化性能。

通常情况下, 由两种或两种以上金属氧化物复

合而成的混合金属氧化物比单一金属氧化物具有更好的催化性能, 如更好的稳定性、更高的催化活性及更优异的耐高温性等特点。基于此, UL ISLAM 等^[63]将 TPA 负载在 Cr-Al 混合氧化物上制备了催化剂 TPA/Cr-Al, 将其用于催化野生橄榄油制备生物柴油。研究显示, TPA 负载量为 20% 的 TPA/Cr-Al 表现最优异的催化活性, 生物柴油产率为 93%。

综上所述, 金属氧化物负载杂多酸可有效改善杂多酸的催化活性、热稳定性及比表面积等。但也存在一些问题, 如部分金属氧化物负载杂多酸催化剂重复使用次数较少, 循环使用过程中活性下降较快; 杂多酸与载体间的相互作用弱, 导致杂多酸在反应体系中容易浸出等。因此, 如何精确地构筑更为合适负载杂多酸结构的金属氧化物载体材料, 改善杂多酸与载体间的相互作用, 可能是今后该类杂多酸基催化剂的一个重要研究方向。

1.3.3 活性炭 (AC) 负载杂多酸

活性炭具有比表面积大、孔道结构丰富等特点, 也常被用作杂多酸催化剂的载体^[64-65]。目前, 活性炭负载杂多酸的制备方法主要有浸渍法和吸附法, 活性炭的比表面积与孔分布、表面含氧基团类型等显著影响负载后的复合催化剂性能。NING 等^[66]采用浸渍法将 HPW 负载在竹活性炭上, 并通过磷酸的活化得到大比表面积 (576 m²/g) 和高酸性 (2.02 mmol/g) 的复合固体酸 PWA/BAC, 其在催化油酸与甲醇的酯化反应中表现出优异的性能, 油酸最大转化率达 96%, 制得的产品燃料特性符合国际 ASTM D6751—2007 生物柴油标准。GUO 等^[67]使用不同的金属离子 (Cs⁺、K⁺、Ag⁺) 改性商用活性炭后用于 H₆PV₃MoW₈O₄₀ 杂多酸的固载, 合成了一系列复合催化剂, 其制备过程示意图见图 4。结果发现, Ag⁺ 的引入有助于 H₆PV₃MoW₈O₄₀ 在活性炭上的分散, 并增强了杂多酸与活性炭的相互作用, 从而提升了催化剂 H₆PV₃MoW₈O₄₀/AC-Ag 的催化活性及稳定性, H₆PV₃MoW₈O₄₀/AC-Ag 在催化大豆油

与甲醇的酯交换反应中表现出最佳的催化活性，大豆油的转化率达到 91.3%。

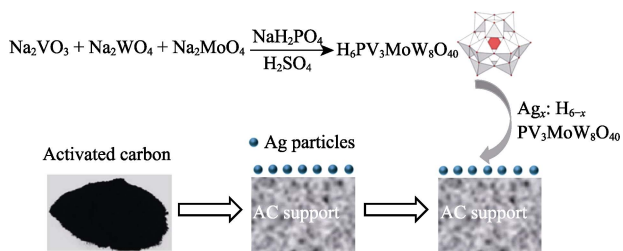


图 4 $H_6PV_3MoW_8O_{40}/AC-Ag$ 催化剂制备过程示意图^[67]
Fig. 4 Schematic diagram of synthesis process of $H_6PV_3MoW_8O_{40}/AC-Ag$ catalyst^[67]

活性炭负载酸性多酸复合催化剂也常应用于催化木质纤维素生物质的水解反应。HOMBACH 等^[68]采用平衡浸渍法，将磷钨酸固定在活性炭上，制备了 PTA/AC 复合固体酸，发现载体的氧官能团能够增强活性炭的极性，加强杂多酸和活性炭表面之间的相互作用，有效改善复合固体酸的稳定性。在催化半纤维素木聚糖水解制备木糖的反应中，木糖产

率达 74%，PTA/AC 重复循环使用 20 次，木糖产率仍>45%。活性炭负载的杂多酸催化剂表现出良好的催化性能，未来可通过物理、化学改性方法进一步精准调控其表面结构、优化制备条件参数，以获得更适用于负载杂多酸的表界面结构。

1.3.4 金属有机框架 (MOFs) 负载杂多酸

MOFs 又称多孔配位聚合物，是由含氧、氮、硫等元素的多齿有机配体（如芳香多羧酸、含吡啶基或咪唑基的有机物等）与节点金属离子或团簇（如碱金属、过渡金属或镧系元素的离子等）桥联的配位聚合物，具有比表面积大、结构可调、孔隙多、易于改性与复合等特性。MOFs 及复合物广泛用于多相催化、气体储存与分离、荧光传感等领域。MOFs 最早的研究可追溯到 MOF-5 及后续报道的类沸石咪唑骨架 (ZIF) 系列，此为后续 MOFs 的制备与应用奠定了坚实的基础。近年来，针对 MOFs 作为载体材料的负载杂多酸复合催化剂的制备开展了大量的研究^[69-70]，表 4 为 MOFs 负载杂多酸催化剂的性能。

表 4 用于催化酯化、酯交换反应的 MOFs 负载杂多酸催化剂性能

Table 4 Properties of MOFs supported heteropolyacid catalysts in esterification/transesterification process

| 原料 | 催化剂 | 反应条件 | | | Y/% | X/% | 重复使用 | | 参考文献 |
|--|---|------|-------|-------------------|-------|-------|------|---------|------|
| | | 时间/h | 温度/°C | 催化剂用量 /% | | | 次数 | Y 或 X/% | |
| $n(\text{油酸}) : n(\text{乙醇}) = 1 : 16$ | PTA@MIL-53(Fe) | 0.25 | 80 | 0.15 ^b | 96 | — | 7 | Y>70 | [70] |
| $n(\text{油酸}) : n(\text{甲醇}) = 1 : 16$ | PMA@MIL-53(Fe) | 0.33 | — | 30 | — | 97 | 5 | X=90 | [71] |
| $n(\text{乙酰丙酸}) : V(\text{乙醇}) = 0.5 \text{ mmol} : 10 \text{ mL}$ | [Cu-BTC][HPM] | 4 | 120 | 0.04 ^b | 92.4 | — | 3 | Y=89.5 | [72] |
| $n(\text{油酸}) : n(\text{甲醇}) = 1 : 20$ | K-PW ₁₂ @UIO-66(Zr) | 4 | 75 | 5 | — | 90 | 10 | X=80 | [73] |
| $n(\text{海藻脂质}) : n(\text{甲醇}) = 1 : 20$ | HPW/ZIF-67 | 1.5 | 200 | 1 | — | 98.5 | 6 | X=91.3 | [74] |
| $n(\text{棕榈油}) : n(\text{甲醇}) = 1 : 18$ | TPA/SnO ₂ @Co-ZIF | 3 | 100 | 5 | 94.05 | — | 8 | Y>30 | [75] |
| $n(\text{棕榈油}) : n(\text{甲醇}) = 1 : 18$ | TPA/SnO ₂ @Mn-ZIF | 3 | 100 | 6 | 91.5 | — | 8 | Y>30 | [76] |
| $n(\text{昆虫油脂}) : n(\text{甲醇}) = 1 : 9$ | Arg ₂ PTA/ZIF-8 | 4 | 60 | 3 | — | 94.15 | 4 | X>70 | [77] |
| $n(\text{酸化油}) : n(\text{甲醇}) = 1 : 35$ | SnPW@ZIF-8 | 10 | 140 | 6 | — | 92.8 | 5 | X=84.5 | [78] |
| $n(\text{油酸}) : n(\text{甲醇}) = 1 : 8$ | PVMo ₂ W ₉ @ [Cu ₆ O(TZI) ₃ (H ₂ O) ₆] ₄ •nH ₂ O ^① | 8 | 70 | 8 | — | 97 | 7 | X=86 | [79] |
| $n(\text{油酸}) : n(\text{甲醇}) = 1 : 8$ | H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ @EB-COF | 8 | 70 | 7 | — | 95 | 6 | X=86 | [80] |
| $n(\text{油酸}) : n(\text{甲醇}) = 1 : 20$ | HPW/Sn(II)-BDC | 4 | 120 | 5 | — | 91.7 | 3 | X=87.4 | [81] |
| $n(\text{油酸}) : n(\text{甲醇}) = 1 : 20$ | HPW/(Zr/Ce)UiO-66-NO ₂ | 3 | 110 | 5 | — | 91.6 | 4 | X=75 | [82] |

①H₃TZI 为 5-(1H-四唑-5-基)间苯二甲酸。

PARAK 等^[71]将磷钼酸 (PMA) 引入 MIL-53(Fe) 上，制备了具有高酸性 (8.5 mmol/g) 的复合催化剂 PMA@MIL-53(Fe)，其催化油酸与甲醇的酯化反应，获得了 97% 的油酸转化率。GUO 等^[72]采用一步法，在室温下将磷钼酸封装于具有丰富孔道结构的铜-金属有机骨架 (Cu-BTC) 中，制备的 [Cu-BTC][HPM] 用于催化乙酰丙酸和乙醇的酯化反应，在 120 °C 下反应 6 h，乙酰丙酸乙酯的产率达 100%。[Cu-BTC]

[HPM] 具有良好的催化活性和稳定性，一是 Cu-BTC 具有高度有序和尺寸合适的孔结构；另外，磷钼酸和 Cu-BTC 之间存在的强化学相互作用使磷钼酸稳定地存在于 Cu-BTC 骨架中。

CHENG 等^[74]使用 HPW 修饰 ZIF-67，制备了 HPW/ZIF-67，结果发现，HPW 的引入会导致催化剂中 Co—N 键的断裂，促进生成不饱和的 Co 阳离子和咪唑配体末端 N⁻，而后与 HPW 形成 W—O—N 共

价键,增加了催化剂中 L 酸与 B 酸性位点,增强了 HPW/ZIF-67 的催化活性及稳定性。SAHAR 等^[75-76]制备了核-壳结构的 SnO₂@Co-ZIF、SnO₂@Mn-ZIF,将其作为载体用于磷钨酸的负载。结果发现,磷钨酸很好地分散在核-壳结构的载体表面,且表现出较高的酸性,在催化酯交换反应制备生物柴油的反应中,显示出良好的催化活性,但重复使用 5 次后,其催化活性明显下降。FENG 等^[77]采用 3 种溶剂[甲醇、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、去离子水]分别制备出不同晶体结构的 ZIF-8 框架材料,将其用于负载氨基酸功能化的杂多酸(Arg₂PTA)。研究发现,负载 Arg₂PTA 后的催化剂对酯交换反应的转化率有显著的影响;同时,3 种结构的复合催化剂均展现出良好的活性及稳定性。XIE 等^[78]用 Sn 对 HPW 进行改性,随后将其嵌入 ZIF-8 骨架上制备了 SnPW@ZIF-8 催化剂,结果表明,SnPW 均匀分散在 ZIF-8 载体上,SnPW@ZIF-8 具有大的比表面积,并同时拥有 L 酸与 B 酸性位点,可以高效催化低品位酸化油“一锅法”制备生物柴油。

近期,本课题组^[81]以水为绿色溶剂,通过两步法合成了不同 HPW 负载量的 HPW@Sn(II)-BDC 复合材料。HPW 负载量为 60% 的 HPW@Sn(II)-BDC

具有可用的孔隙结构、大量的酸性位点(含 L 酸及 B 酸)、良好的稳定性。HPW 和 Sn(II)-BDC 之间存在协同催化作用,在催化油酸与甲醇的酯化反应中表现出好的活性,油酸的转化率最高可达 91.7%。随后,本课题组^[82]又尝试合成不同有机配体功能化的(Zr/Ce)UiO-66-X [X=H、NO₂、(OH)₂、NH₂],并采用简单浸渍法对 HPW 进行负载。结果发现,各 HPW/(Zr/Ce)UiO-66-X 复合材料结构形貌各异,在酯化反应中展现了不同的催化活性。表明引入不同的有机配体对 HPW/(Zr/Ce)UiO-66-X 复合材料的结构及性能有明显的影晌。

综上所述,MOFs 负载杂多酸复合物的催化位点能均匀地分散在整个骨架上,有助于催化活性位点的高效利用,但目前 MOFs 的合成还存在产量低、成本高、条件苛刻等问题,限制了其作为载体的使用。未来应优化制备方法,促进 MOFs 的大规模制备。

1.3.5 其他载体负载杂多酸

其他一些具有大比表面积、大孔结构及高热稳定性的载体材料(如瓜环、聚合物、石墨烯、蒙脱土等)也被用于杂多酸的负载。表 5 为其他载体负载杂多酸催化剂的应用概况。

表 5 用于催化酯化、酯交换反应的其他载体负载杂多酸催化剂概况

Table 5 Recent advances in esterification/transesterification process using other supporters supported heteropolyacid catalysts

| 原料 | 催化剂 | 反应条件 | | | Y/% | X/% | 重复使用 | | 参考文献 |
|--------------------------|-----------------------------------|------|-------|-------------------|------|------|------|---------|------|
| | | 时间/h | 温度/°C | 催化剂用量/% | | | 次数 | Y 或 X/% | |
| n(地沟油):n(甲醇)=1:11 | CsPW-CB[7] ^① | 2.5 | 70 | 2 | — | 95.1 | 7 | X=82.2 | [83] |
| n(对羟基苯甲酸):n(正丁醇)=1:6 | Q[6]-STA ^② | 3 | 118 | 0.08 ^b | 95.8 | — | 5 | Y=95.9 | [84] |
| n(油酸):n(甲醇)=1:6 | Cat-8C ^③ | 4 | 65 | 4 | 99.9 | — | 7 | Y=98.27 | [85] |
| n(乙酸):n(正丁醇)=1:1.5 | HPW@H-MPNs ^④ | 4 | 110 | 0.9 | — | 94 | 15 | X>85 | [86] |
| n(月桂酸):n(甲醇)=1:50 | PW ₁₂ @GF ^⑤ | 6 | 60 | 17 | — | 97 | 5 | X>85 | [87] |
| n(地沟油):n(甲醇)=1:9 | K/TPA/GO | 1.5 | 65 | 10 | 98.5 | — | 6 | Y=91 | [88] |
| n(衣康酸):n(正丁醇)=1:20 | Rb-Cs-DTP/MCF ^⑥ | 5 | 118 | 0.05 ^c | — | 99 | 4 | X>90 | [89] |
| n(乙酰丙酸):n(5-羟甲基糠醛)=1:0.2 | Sn ₁ DTP/K-10 | 2 | 80 | 0.2 ^b | — | 90 | 4 | X=82.37 | [90] |
| n(石榴籽油):n(甲醇)=1:6 | HPA/壳聚糖 | 1.23 | 65 | 1.25 | 95 | — | 6 | Y=71 | [91] |

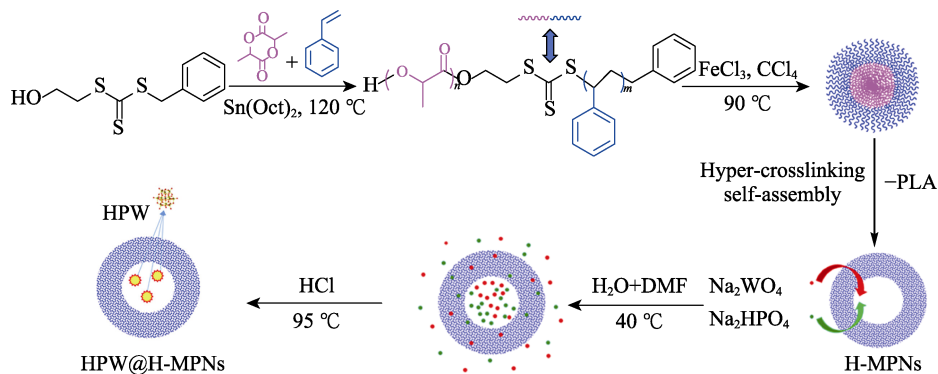
①CB[7]为葫芦[7]脲;②Q[6]为葫芦[6]脲;③Cat-8C 为 1,8-二氨基辛烷;④H-MPNs 为中空微孔聚合物纳米球;⑤GF 为石墨烯泡沫;⑥MCF 为介孔结构泡沫;c 的单位为 g/mL。

LI 等^[83]用制备的葫芦[7]脲为载体负载磷钨酸盐(Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀),得到了 CsPW-CB[7]复合催化剂,其在催化地沟油酯交换反应中,获得了 95.1% 的转化率,动力学结果表明,该反应体系的活化能为 36.0 kJ/mol,说明在 CsPW-CB[7]的催化下,该反应较容易进行。XIA 等^[84]使用普通六元瓜环(Q[6])与硅钨酸进行自组装,得到了 Q[6]-STA 催化剂,结果表明,在 Q[6]-STA 自组装体中,Q[6]和硅钨酸均保持了原有结构,与纯硅钨酸相比,Q[6]-STA 的比

表面积(55.41 m²/g)得到明显的增加,同时在酯化体系中展现良好的催化活性。

HE 等^[86]采用“瓶中造船”的策略,将 HPW 成功地封装在中空微孔聚合物纳米球(H-MPNs)中,得到了 HPW@H-MPNs 复合催化剂(图 5),其在酯化反应中表现较高的催化性能,原因在于:H-MPNs 稳定的孔通道能够有效防止 HPW 的浸出。

SINGH 等^[88]将 K⁺掺杂磷钨酸后负载在氧化石墨烯(GO)上,得到了多相催化剂 K/TPA/GO。

图 5 HPW@H-MPNs 催化剂的制备示意图^[86]Fig. 5 Schematic diagram of preparation of HPW@H-MPNs catalyst^[86]

研究发现, K/TPA/GO 中存在 K^+ 和磷钨酸, 其在高效催化地沟油的同时能够进行酯化、酯交换转化制备生物柴油, 动力学和热力学结果表明, 该反应体系是吸热和非自发性的。此外, 硅基介孔泡沫^[89]、蒙脱土 K-10^[90]、壳聚糖^[91]等载体也被应用于固载杂多酸, 制备的催化剂在催化酯化、酯交换反应中均表现出较好的活性。

2 杂多酸基催化剂光催化方面的应用

杂多酸丰富的体型结构几乎不存在电荷的定位, 因此其具有高的质子迁移率和快速的电子转移能力, 近年来在光催化领域表现出良好的光催化活性。JIANG 等^[92]采用溶剂热法和浸渍法, 制备了三元异质结光催化剂 $H_3PW_{12}O_{40}/Pt/UiO-66-NH_2$, 研究发现, 引入 $H_3PW_{12}O_{40}$ 为还原 Cr(VI) 提供结合 H^+ , 增强了对 Cr(VI) 的氧化能力; Pt 的引入可增强电荷分离以提供丰富的电子。在可见光下光照 30 min 后, $H_3PW_{12}O_{40}/Pt/UiO-66-NH_2$ 可将质量浓度 10 mg/L 的 Cr(VI) 完全催化还原为低毒性的 Cr(III)。郑琳娟等^[93]将 Dawson 型 $K_6[P_2W_{18}O_{62}] \cdot 14H_2O$ 与 Cu-BTC 进行配位, 得到了多酸基金属-有机框架 (POMOF), 并使其在棉织物原位生长, 制备了 POMOF 负载棉织物光催化剂。结果显示, 该催化剂在 135 min 内对质量浓度 10 mg/L 的罗丹明 B 溶液的降解率达 92.23%。ZHOU 等^[94]采用溶剂热法将 HPMo 负载在 WS_2 纳米片上, 制备了 HPMo/ WS_2 复合材料。研究发现, HPMo/ WS_2 能够选择性吸附孔雀石绿和亚甲基蓝, 其选择性因子高达 4.28; 但其对甲基橙的光催化效果优于孔雀石绿和亚甲基蓝, 光照 90 min 后对甲基橙的降解率达 98%。

以上结果表明, 将杂多酸锚定到合适的载体上, 得到杂多酸基复合催化剂不仅能提高杂多酸光催化性能, 也能够拓宽杂多酸的应用领域。

3 杂多酸基催化剂催化脱硫方面的应用

目前, 杂多酸基复合催化剂在催化氧化脱硫方

面也显示出优异的活性及稳定性。韩旭等^[95]采用水热合成法, 将不同过渡金属单取代的 Keggin 型磷钨酸盐 ($PW_{11}M$) 固载到 $Cu_3(BTC)_2$ 上, 制备了一系列用于燃料油深度脱硫的杂多酸基杂化物。研究发现, 该杂多酸基杂化物的氧化性优于经典饱和型多酸, 且 $Cu_3(BTC)_2$ 中苯环的疏水性能使杂化物在模拟油相中稳定存在并均匀分散。Mn 单取代制备的杂化物 $PW_{11}Mn@Cu_3(BTC)_2$ 催化氧化二苯并噻吩, 可以实现 99% 的二苯并噻吩转化率, 且重复使用 5 次仍能达到 98% 的二苯并噻吩转化率。HARUNA 等^[96]采用简单封装法, 制备了 $PW_{12}@MOF-808$ 和 $PW_{11}@MOF-808$ 杂多酸基复合催化剂, 杂多酸在 MOF-808 内均匀分散, 其负载显著降低了 MOF-808 框架的比表面积和总孔体积; $PW_{11}@MOF-808$ 在 30 min 内对二苯并噻吩的去除率达 99.32%, 优于 MOF-808 对二苯并噻吩的去除率 (85.86%)。

上述结果表明, 杂多酸基复合催化剂能够高效实现燃油深度脱硫, 具有较大的应用及推广价值。

4 结束语与展望

杂多酸兼具酸性和氧化还原性, 可作为一种性能优异的固体酸催化剂, 在催化领域应用广泛。本文详述了杂多酸基复合催化材料的最新研究进展, 分析了不同杂多酸基复合催化材料在催化酯化、酯交换反应中的催化特征, 同时, 概述了杂多酸基复合催化材料在光催化、催化脱硫等方面的应用。但杂多酸基复合催化材料仍存在一些弊端, 如部分杂多酸基催化材料的重复使用次数较少, 重复过程中催化活性下降较快; 掺杂型杂多酸较纯杂多酸比表面积没有得到较大的改善; 部分负载型杂多酸中杂多酸与载体间相互作用弱, 导致杂多酸在反应体系中容易发生组分和结构的变化。这都在一定程度上限制了杂多酸基复合催化材料在绿色催化领域中的应用。

未来杂多酸基复合催化材料应主要从以下两方面进行研发:

(1) 大力发展成本低廉、流程简单、规模化的绿色合成工艺, 并着力通过生物、物理、化学等手段对杂多酸基催化材料结构进行设计, 如精确构筑掺杂型杂多酸的结构、杂多酸与载体协同催化表(界)面结构、酸-碱双功能杂多酸基复合结构、有机-无机功能化杂多酸基复合结构等。

(2) 对杂多酸基复合催化材料产生高催化活性的微观机理进行深入研究, 借助量子化学的方法阐释其催化机理与路径, 将实验现象和理论计算相结合, 建立制备、结构与催化性能间的关联, 为工业设计开发高活性、高稳定性的绿色杂多酸基非均相复合催化材料提供参考。

参考文献:

- [1] LE T T, SHARMA P, LE H S, *et al.* Metal-organic frameworks as potential catalysts for biodiesel production and biomass conversion: Mechanism and characteristics[J]. *Industrial Crops & Products*, 2024, 211: 118232.
- [2] ZHANG Q Y (张秋云), LI W H (李伟华), ZHAO Y T (赵永婷), *et al.* Application progress of MOFs-based composite materials for biodiesel production[J]. *Petrochemical Technology (石油化工)*, 2024, 53(2): 240-250.
- [3] QIU B B, SHI J C, HU W, *et al.* Efficient and selective conversion of xylose to furfural over carbon-based solid acid catalyst in water- γ -valerolactone[J]. *Energy*, 2024, 294: 130774.
- [4] ZHANG Q Y, HU M M, CHEN F, *et al.* *In situ* impregnation of cobalt-doped tungstophosphoric acid on MOF-801 toward enhanced catalytic activity for esterification[J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2024, 38(6): e7504.
- [5] VARÃO L H R, SILVA T A L, ZAMORA H D Z, *et al.* Synthesis of methyl biodiesel by esterification using magnetic nanoparticles coated with sulfonated lignin[J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2023, 13: 12277-12290.
- [6] WEI Y J (魏永健), LI Y (李媛), SUN Y H (孙映晖), *et al.* Progress of metal oxide and zeolite in CO₂ cycloaddition reactions[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2024, 41(6): 1184-1194.
- [7] RHITHUPARNA D, NABANITA G, REXONA K, *et al.* Evaluating the commercial potential of *Cocos nucifera* derived biochar catalyst in biodiesel synthesis from Kanuga oil: Optimization, kinetics, thermodynamics, and process cost analysis[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2024, 183: 859-874.
- [8] BERZELIUS J J. Beitrag zur näheren Kenntniss des Molybdäns[J]. *Annalen der Physik*, 1826, 82(4): 369-392.
- [9] MORIN P, HAMAD B, SAPALY G, *et al.* Transesterification of rapeseed oil with ethanol: I. Catalysis with homogeneous Keggin heteropolyacids[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2007, 330: 69-76.
- [10] VILANCULO C B, DE ANDRADE L L C, DA SILVA M J. H₄SiW₁₂O₄₀-catalyzed levulinic acid esterification at room temperature for production of fuel bioadditives[J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2020, 11(5): 1895-1904.
- [11] WANG Y S, SHI J J, CHEN X S, *et al.* Ethyl levulinate production from cellulose conversion in ethanol medium over high-efficiency heteropoly acids[J]. *Fuel*, 2022, 324: 124642.
- [12] NAYAK S N, NAYAK M, BHASIN C P. Parametric, kinetic, and thermodynamic studies of microwave-assisted esterification of Kusum oil[J]. *Fuel Communications*, 2021, 8: 100018.
- [13] PRASERTPONG P, JAROENKHAEMMEESUK C, REGALBUTO J R, *et al.* Optimization of process variables for esterification of bio-oil model compounds by a heteropolyacid catalyst[J]. *Energy Reports*, 2020, 6: 1-9.
- [14] NAYAK A, PULIDINDI I N, RAO C S. Novel strategies for glucose production from biomass using heteropoly acid catalyst[J]. *Renewable Energy*, 2020, 159: 215-220.
- [15] MERYEMOGLU B. Biomass hydrolysis with phosphotungstic acid[J]. *Catalysis Communications*, 2021, 149: 106248.
- [16] MAO L P (毛丽萍), YU Y C (玉轶聪), SHI Y (史妍), *et al.* Keggin-type tin mono-substituted heteropolyacid salt catalyst in the synthesis of cyclohexanone[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2017, 34(3): 300-306.
- [17] BATALHA D C, FERREIRA S O, DA SILVA R C, *et al.* Cesium-exchanged lacunar Keggin heteropolyacid salts: Efficient solid catalysts for the green oxidation of terpenic alcohols with hydrogen peroxide[J]. *ChemistrySelect*, 2020, 5(6): 1976-1986.
- [18] SRILATHA K, SREE R, PRABHAVATHI D B L A, *et al.* Preparation of biodiesel from rice bran fatty acids catalyzed by heterogeneous cesium-exchanged 12-tungstophosphoric acids[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 116: 53-57.
- [19] BADDAY A S, ABDULLAH A Z, LEE K T. Ultrasound-assisted transesterification of crude Jatropha oil using cesium doped heteropolyacid catalyst: Interactions between process variables[J]. *Energy*, 2013, 60: 283-291.
- [20] XIE W L, GAO C L, WANG H Y. Biodiesel production from low-quality oils using heterogeneous cesium salts of vanadium-substituted polyoxometalate acid catalyst[J]. *Catalysts*, 2020, 10(9): 1060.
- [21] WU Q, SHU Q, GUO W, *et al.* Preparation of Brønsted-Lewis dual acidic catalyst Ce-HPW-F and its simultaneous catalytic esterification and transesterification of oleic acid and castor oil with methanol to synthesize biodiesel[J]. *Fuel*, 2024, 361: 130668.
- [22] DA SILVA M J, VILANCULO C B, TEIXEIRA M G, *et al.* Catalysis of vegetable oil transesterification by Sn(II)-exchanged Keggin heteropolyacids: Bifunctional solid acid catalysts[J]. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2017, 122(2): 1011-1030.
- [23] DA SILVA M J, JULIO A A, FERREIRA S O, *et al.* Tin(II) phosphotungstate heteropoly salt: An efficient solid catalyst to synthesize bioadditives ethers from glycerol[J]. *Fuel*, 2019, 254: 115607.
- [24] PASHA N, LINGAIAH N, SHIVA R. Zirconium exchanged phosphotungstic acid catalysts for esterification of levulinic acid to ethyl levulinate[J]. *Catalysis Letters*, 2019, 149(9): 2500-2507.
- [25] XUE X Y, SUN Y, SUN Q W, *et al.* Zinc-exchanged phosphotungstic acid as catalysts for the addition-esterification of 1-hexene[J]. *Fuel*, 2024, 365: 131151.
- [26] RAFIEE E, MIRNEZAMI F. Temperature regulated Brønsted acidic ionic liquid-catalyze esterification of oleic acid for biodiesel application[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2017, 1130: 296-302.
- [27] LI M T, LU P, YE C S, *et al.* Amphiphilic heteropolyacid-based sulfonic acid-functionalised ionic liquids as efficient catalysts for biodiesel production[J]. *Fuel*, 2023, 354: 129269.
- [28] HAN X X, JIANG S C, CHEN Z Y, *et al.* Highly active sulfonic ionic liquid modified heteropoly acid composite catalysts for efficient production of ethyl palmitate[J]. *Renewable Energy*, 2023, 215: 118918.
- [29] CHAVES D M, FERREIRA S O, DA SILVA R C, *et al.* Glycerol esterification over Sn(II)-exchanged Keggin heteropoly salt catalysts: Effect of thermal treatment temperature[J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(8): 7705-7716.
- [30] DA SILVA M J, TEIXEIRA M G, CHAVES D M, *et al.* An efficient process to synthesize solketal from glycerol over tin(II) silicotungstate catalyst[J]. *Fuel*, 2020, 281: 118724.
- [31] DA SILVA M J, RODRIGUES A A, TEIXEIRA M G. Iron(III) silicotungstate: An efficient and recyclable catalyst for converting glycerol to solketal[J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(8): 9664-9673.

- [32] MULIK N L, NIPHADKAR P S, PANDHARE K V, *et al.* $H_xZr_{3-x}PW_{12}O_{40}$ as an insoluble and reusable heteropolyacid for highly selective dehydration of fructose to 5-hydroxymethyl fufural in DMSO system[J]. *ChemistrySelect*, 2018, 3(2): 832-836.
- [33] ZHANG Y Y, LI C, DU Z T, *et al.* Dehydration of sorbitol into isosorbide over silver-exchanged phosphotungstic acid catalysts[J]. *Molecular Catalysis*, 2018, 458: 19-24.
- [34] TAO M L, LI Y, LI Y M, *et al.* Heterogenization of polyoxometalates as solid catalysts in aerobic oxidation of glycerol[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2020, 10: 3771-3781.
- [35] HU C, AN J F, XIE Y F, *et al.* Mn modified phosphotungstic acid, a highly selective catalyst for the synthesis of 9,9-bis(4-aminophenyl) fluorene[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2021, 626: 118358.
- [36] KOLEY P, RAO B S, SHIT S C, *et al.* One-pot conversion of levulinic acid into gamma-valerolactone over a stable Ru tungstosphosphoric acid catalyst[J]. *Fuel*, 2021, 289: 119900.
- [37] SHARATH B M, SRIVANI A, SRINIVASA R B, *et al.* Indium exchanged heteropoly tungstates: Efficient catalysts for the synthesis of glycerol carbonate from glycerol and urea[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2023, 556: 121655.
- [38] LIU Z H, ZHANG Z Z, ZHOU Y L, *et al.* Phosphotungstic acid supported on Zr-SBA-15 as an efficient catalyst for one-pot conversion of furfural to γ -valerolactone[J]. *Fuel*, 2024, 356: 129631.
- [39] PITHADIA D, PATEL A. Anchored silicotungstic acid: Study of the synthesis of biofuel additive from levulinic acid & effect of supports [J]. *Catalysis Today*, 2024, 433: 114666.
- [40] YU Z F, ZHANG Y B, DUAN J C, *et al.* One-pot synthesis of propyl-sulfonic phosphotungstic dual-acid functionalized mesoporous silica in non-hydrochloric acid solution: Reusable catalyst for efficient biodiesel production[J]. *ChemistrySelect*, 2020, 5(46): 14666-14669.
- [41] SHU Q, LIU X Y, HUO Y T, *et al.* Construction of a Brønsted-Lewis solid acid catalyst La-PW-SiO₂/SWCNTs based on electron withdrawing effect of La(III) on π bond of SWCNTs for biodiesel synthesis from esterification of oleic acid and methanol[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2022, 44: 351-362.
- [42] PAIVA M F, DIAB G A A, DE MENDONÇA E S D T, *et al.* Synthesis, characterization, and application of phosphotungstic acid supported on iron-based magnetic nanoparticles coated with silica[J]. *Catalysis Today*, 2022, 394/395/396: 425-433.
- [43] ZHANG P B, LIU P, FAN M M, *et al.* High-performance magnetite nanoparticles catalyst for biodiesel production: Immobilization of 12-tungstophosphoric acid on SBA-15 works effectively[J]. *Renewable Energy*, 2021, 175: 244-252.
- [44] DURAI M, KUMARAVEL S, MUKANNAN A, *et al.* Esterification of valeric acid over PTA supported mesoporous Al-SBA-15 as efficient solid acid catalysts[J]. *Journal of Porous Materials*, 2021, 28(6): 1907-1917.
- [45] SHESTAKOVA P, POPOVA M, SZEGEDI A, *et al.* Hybrid catalyst with combined Lewis and Brønsted acidity based on Zr (IV) substituted polyoxometalate grafted on mesoporous MCM-41 silica for esterification of renewable levulinic acid[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021, 323: 111203.
- [46] PITHADIA D, PATEL A. Conversion of bioplatfrom molecule, succinic acid to value-added products *via* esterification over 12-tungstosilicic acid anchored to MCM-22[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2021, 151: 106178.
- [47] PITHADIA D, PATEL A, HATIYA V. 12-Tungstophosphoric acid anchored to MCM-22, as a novel sustainable catalyst for the synthesis of potential biodiesel blend, levulinate ester[J]. *Renewable Energy*, 2022, 187: 933-943.
- [48] GANESAN S, MANIKANDAN V, ALBESH M F, *et al.* Utilizing Cs-TPA/Ce-KIT-6 solid-acid catalyst for enhanced biodiesel production from almond and amla oil feedstocks[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2024, 185: 256-266.
- [49] PAIVA M F, DE FREITAS E F, DE FRANÇA J O C, *et al.* Structural and acidity analysis of heteropolyacids supported on faujasite zeolite and its effect in the esterification of oleic acid and *n*-butanol[J]. *Molecular Catalysis*, 2022, 532: 112737.
- [50] ESMI F, DALAI A K, HU Y. Optimization and kinetic studies of 12-tungstophosphoric supported mesoporous aluminosilicate through response surface methodology for biodiesel production using green seed canola oil[J]. *Fuel*, 2023, 348: 128594.
- [51] FREITAS E F, PAIVA M F, DIAS S C L, *et al.* Generation and characterization of catalytically active sites of heteropolyacids on zeolite Y for liquid-phase esterification[J]. *Catalysis Today*, 2017, 289: 70-77.
- [52] PANG H, YANG G J, LI L, *et al.* Esterification of oleic acid to produce biodiesel over 12-tungstophosphoric acid anchored two-dimensional zeolite[J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2021, 37(5): 1072-1078.
- [53] HELMI M, TAHVILDARI K, HEMMATI A, *et al.* Converting waste cooking oil into biodiesel using phosphomolybdic acid/clinoptilolite as an innovative green catalyst *via* electrolysis procedure: Optimization by response surface methodology (RSM)[J]. *Fuel Processing Technology*, 2022, 225: 107062.
- [54] MIAO Y L (繆艳丽), XU C (徐超), DING Y X (丁雨茜), *et al.* Preparation of monoglyceride laurate catalyzed by silicotungstic acid supported on SnO₂[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(6): 1212-1219, 1232.
- [55] VISWANADHAM B, DASIREDDY V D B C, PUTRAKUMAR B. Synergetic role of copper-modified phosphotungstic acid supported on titania catalysts for the conversion of bio-glycerol to glycerol carbonate[J]. *New Journal of Chemistry*, 2023, 47: 16897-16906.
- [56] DESAI D S, YADAV G D. Synthesis of energy rich fuel additive from biomass derived levulinic acid and furfuryl alcohol using novel tin-exchanged heteropoly acid supported on titania nanotubes as catalyst[J]. *Fuel*, 2023, 331: 125700.
- [57] ALCAÑIZ-MONGE J, EL BAKKALI B, TRAUTWEIN G, *et al.* Zirconia-supported tungstophosphoric heteropolyacid as heterogeneous acid catalyst for biodiesel production[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 224: 194-203.
- [58] RAMLI N A S, SIVASUBRAMANIAM D, AMIN N A S. Esterification of levulinic acid using ZrO₂-supported phosphotungstic acid catalyst for ethyl levulinate production[J]. *BioEnergy Research*, 2017, 10(4): 1105-1116.
- [59] SINGH H, ALI A. Potassium and 12-tungstophosphoric acid loaded alumina as heterogeneous catalyst for the esterification as well as transesterification of waste cooking oil in a single pot[J]. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2021, 16(1): e2585.
- [60] BENTO H B S, REIS C E R, CUNHA P G, *et al.* One-pot fungal biomass-to-biodiesel process: Influence of the molar ratio and the concentration of acid heterogeneous catalyst on reaction yield and costs[J]. *Fuel*, 2021, 300: 120968.
- [61] GANJI P, ROY S. Conversion of levulinic acid to ethyl levulinate using tin modified silicotungstic acid supported on Ta₂O₅[J]. *Catalysis Communications*, 2020, 134: 105864.
- [62] GUNASEKARAN V, GURUSAMY H, RAVI G, *et al.* Sustainable synthesis of bio-diesel and jet-fuel range hydrocarbons from poisonous *Abrus Precatorius* seed oil over MoO₃-HPW/Ga-KIT-6[J]. *Renewable Energy*, 2024, 224: 120130.
- [63] UL ISLAM M G, JAN M T, FAROOQ M, *et al.* Biodiesel production from wild olive oil using TPA decorated Cr-Al acid heterogeneous catalyst[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2022, 178: 540-549.
- [64] LI X Y, LU X B, HU W X, *et al.* Phosphotungstic acid functionalized biochar for furfural production from corncob[J]. *Fuel Processing Technology*, 2022, 229: 107178.
- [65] CHHABRA T, ROHILLA J, KRISHNAN V. Nanoarchitectonics of

- phosphomolybdic acid supported on activated charcoal for selective conversion of furfuryl alcohol and levulinic acid to alkyl levulinates [J]. *Molecular Catalysis*, 2022, 519: 112135.
- [66] NING Y L, NIU S L, HAN K H, *et al.* Catalytic capability of phosphotungstic acid supported on bamboo activated carbon in esterification for biodiesel production with density functional theory [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2020, 143: 105873.
- [67] GUO L H, XIE W L, GAO C L. Heterogeneous $H_6PV_3MoW_8O_{40}/AC-Ag$ catalyst for biodiesel production: Preparation, characterization and catalytic performance[J]. *Fuel*, 2022, 316: 123352.
- [68] HOMBACH L, HAUSEN N, MANJÓN A G, *et al.* Carbon supported polyoxometalates as recyclable solid acid catalysts in aqueous reactions[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2023, 666: 119392.
- [69] MUTLU B, UNAL B, UNLU D. A novel and clean technique for the one-pot production of green chemical γ -valerolactone from furfural using bifunctional $H_3PW_{12}O_{40}/UiO-66$ catalyst: Pervaporation membrane reactor[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12: 112665.
- [70] NIKSERESHT A, DANIALI A, ALI-MOHAMMADI M, *et al.* Ultrasound-assisted biodiesel production by a novel composite of Fe(III)-based MOF and phosphotungstic acid as efficient and reusable catalyst[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2017, 37: 203-207.
- [71] PARAK S, NIKSERESHT A, ALIKARAMI M, *et al.* RSM optimization of biodiesel production by a novel composite of Fe(III)-based MOF and phosphomolybdic acid[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2022, 48(9): 3773-3793.
- [72] GUO T M, QIU M, QI X H. Selective conversion of biomass-derived levulinic acid to ethyl levulinate catalyzed by metal organic framework (MOF)-supported polyoxometalates[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2019, 572: 168-175.
- [73] ZHU J Y, WANG Z, SONG X L, *et al.* Encapsulating Keggin- $H_3PW_{12}O_{40}$ into UiO-66(Zr) for manufacturing the biodiesel[J]. *Micro & Nano Letters*, 2021, 16(1): 90-96.
- [74] CHENG J, GUO H, YANG X, *et al.* Phosphotungstic acid-modified zeolite imidazolate framework (ZIF-67) as an acid-base bifunctional heterogeneous catalyst for biodiesel production from microalgal lipids[J]. *Energy Conversion and Management*, 2021, 232: 113872.
- [75] SAHAR J, FAROOQ M, RAMLI A, *et al.* Highly efficient heteropoly acid decorated $SnO_2@Co-ZIF$ nanocatalyst for sustainable biodiesel production from *Nannorrhops ritchiana* seeds oil[J]. *Renewable Energy*, 2022, 198: 306-318.
- [76] SAHAR J, FAROOQ M, RAMLI A, *et al.* Biodiesel production from Mazari palm (*Nannorrhops ritchiana*) seeds oil using tungstophosphoric acid decorated $SnO_2@Mn-ZIF$ bifunctional heterogeneous catalyst [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2022, 643: 118740.
- [77] FENG W L, TIE X L, DUAN X L, *et al.* Covalent immobilization of phosphotungstic acid and amino acid on metal-organic frameworks with different structures: Acid-base bifunctional heterogeneous catalyst for the production of biodiesel from insect lipid[J]. *Renewable Energy*, 2023, 210: 26-39.
- [78] XIE W L, WANG X X, GUO L H. Boosting biodiesel production from acidic oils using tin-doped tungstophosphoric acid embedded on ZIF-8 with Brønsted-Lewis acid sites as a reusable catalyst[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2024, 181: 107064.
- [79] MA L Q, WEI P P, LI J F, *et al.* Synthesis of nano-crystal $PVMo_2W_9@[Cu_6O(TZl)_3(H_2O)_6] \cdot nH_2O$ for catalytically biodiesel preparation[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2024, 329: 124434.
- [80] ZHAO Y L, LI G M. Construction of $H_3PMo_{12}O_{40}@EB-COF$ for biodiesel preparation by heterogeneous catalytic esterification of oleic acid and rapeseed oil[J/OL]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2023, DOI: 10.1007/s10904-023-02932-1.
- [81] ZHANG Q Y, HONG X Y, LEI J, *et al.* Environmentally-friendly preparation of Sn(II)-BDC supported heteropolyacid as a stable and highly efficient catalyst for esterification reaction[J]. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2024, 28: 101832.
- [82] ZHANG Q Y, WU Y P, HONG X Y, *et al.* Different ligand functionalized bimetallic (Zr/Ce)UiO-66 as a support for immobilization of phosphotungstic acid with enhanced activity for the esterification of fatty acids[J]. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 2024, 37: 101344.
- [83] LI L, ZOU C J, ZHOU L, *et al.* Cucurbituril-protected $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ for optimized biodiesel production from waste cooking oil[J]. *Renewable Energy*, 2017, 107: 14-22.
- [84] XIA W, NIE Y M, LEI N, *et al.* A recyclable cucurbit[6]uril-supported silicotungstic acid catalyst used in the esterification reaction[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2021, 523: 120418.
- [85] NEGM N A, BETIHA M A, ALHUMAIMESS M S, *et al.* Clean transesterification process for biodiesel production using heterogeneous polymer-heteropoly acid nanocatalyst[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 238: 117854.
- [86] HE Z W, WANG H Q, YU H T, *et al.* Encapsulation of heteropolyacids within hollow microporous polymer nanospheres for sustainable esterification reaction[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2021, 169: 105063.
- [87] JING X T, LI Z, LU B, *et al.* Assembly of polyoxometalate with graphene foam as a compressible monolithic catalyst for biodiesel production[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2020, 598: 117613.
- [88] SINGH H, ALI A. Esterification as well as transesterification of waste oil using potassium imbued tungstophosphoric acid supported graphene oxide as heterogeneous catalyst: Optimization and kinetic modeling[J]. *Renewable Energy*, 2023, 207: 422-435.
- [89] SINGH R G, YADAV G D. Highly selective esterification of bioderived itaconic acid to monobutyl itaconate: Kinetic analysis of a reusable 20% (w/w) $Rb_{0.5}Cs_{2.0}H_{0.5}PW_{12}O_{40}/MCF$ catalyst system[J]. *New Journal of Chemistry*, 2023, 47(40): 18577-18590.
- [90] TIWARI M S, WAGH D, DICKS J S, *et al.* Solvent free upgrading of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) with levulinic acid to HMF levulinate using tin exchanged tungstophosphoric acid supported on K-10 catalyst[J]. *ACS Organic & Inorganic Au*, 2023, 3(1): 27-34.
- [91] HELMI F, HELMI M, HEMMATI A. Phosphomolybdic acid/chitosan as acid solid catalyst using for biodiesel production from pomegranate seed oil via microwave heating system: RSM optimization and kinetic study[J]. *Renewable Energy*, 2022, 189: 881-898.
- [92] JIANG X, ZHAO D X, CHEN J L, *et al.* The synergistic photocatalytic effect of $H_3PW_{12}O_{40}$ and Pt nanoparticles comodified UiO-66-NH₂ on the reduction of aqueous Cr(VI) under original pH[J]. *Kinetics and Catalysis*, 2022, 63(5): 470-479.
- [93] ZHENG L J (郑琳娟), YU J (郁佳), YIN C (尹冲), *et al.* Preparation and photocatalytic properties of cotton fabrics loaded with polymetallic organic framework material[J]. *Journal of Textile Research (纺织学报)*, 2022, 43(10): 106-111.
- [94] ZHOU K S, YU H, LI Q, *et al.* Application of phosphomolybdate/tungsten disulfide composites in the adsorption and photocatalytic degradation of dyeing wastewater[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 330: 125431.
- [95] HAN X (韩旭), BAI X (白雪), ZHANG Z (张仲), *et al.* Synthesis and deep desulfurization activity of fuel oil of $PW_{11}M@Cu_3(BTC)_2$ hybrid[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2023, 44(4): 9-17.
- [96] HARUNA A, MERICAN Z M A, MUSA S G, *et al.* MOF-808(Zr)-supported with Keggin polyoxometalates as an efficient oxidative desulfurization catalyst[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2023, 147: 104919.