

Beta@ZIF-67 复合材料的制备及对聚乳酸塑料的催化降解性能

王晨竹^{1#}, 高明坤^{1#}, 高艳静¹, 齐思贤¹, 于吉红^{1,2}

(1. 吉林大学化学学院, 无机合成与制备化学国家重点实验室, 2. 未来科学国际合作联合实验室, 长春 130012)

摘要 以聚乳酸(PLA)为代表的可降解塑料被认为是传统石油基塑料的合适替代品. 然而, PLA 自然降解的时间较长, 同时伴随着 CO₂ 的排放. 因此, 升级回收 PLA 更有利于实现可持续发展. 本文通过将沸石咪唑酯骨架(ZIF-67)生长在 Beta 沸石表面, 制备了一种 Beta@ZIF-67 复合材料. 该材料可以实现废弃 PLA 塑料的高效催化降解. 在 180 °C 下反应 4 h 即可将日常生活中所用 PLA 塑料完全转化为乳酸甲酯(产率高达 76.4%). 这种高催化效率得益于复合材料开放的孔道结构和较大的比表面积, 以及 ZIF-67(Lewis 酸/碱)与 Beta 分子筛(Brønsted 酸)所提供活性位点的协同作用. 本研究为沸石分子筛复合催化剂的设计合成及用于聚乳酸塑料催化降解提供了新的途径.

关键词 Beta 沸石; 沸石咪唑酯骨架; 聚乳酸; 催化降解

中图分类号 O614 文献标志码 A doi: 10.7503/cjcu20240221

Beta@ZIF-67 Composite for Catalytic Degradation of Polyactic Acid Plastics

WANG Chenzhu^{1#}, GAO Mingkun^{1#}, GAO Yanjing¹, QI Sixian¹, YU Jihong^{1,2*}

(1. State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, College of Chemistry,

2. International Center of Future Science, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract Biodegradable plastics, such as polylactic acid (PLA), are preferable to traditional petroleum-based plastics. However, the natural degradation of PLA takes a long time and releases CO₂. Therefore, upcycling PLA is a better option for achieving sustainable development. In this study, a Beta@ZIF-67 composite was developed for efficient catalytic degradation of waste PLA plastics, which was achieved by growing the zeolitic imidazolate framework-67 (ZIF-67) on the surface of Beta zeolite. As a result, the real-life PLA plastics were completely converted to methyl lactate in just 4 h at 180 °C with a yield up to 76.4%. The high catalytic efficiency was attributed to the composite's open pore structure, large specific surface area, and the synergistic effect of the active sites provided by ZIF-67 (Lewis acid/base) and Beta zeolite (Brønsted acid). Overall, this study provides a new way for designing and synthesizing zeolite-based composite catalysts, which show promising applications in the catalytic degradation of plastics.

Keywords Beta zeolite; Zeolitic imidazolate framework; Polyactic acid; Catalytic degradation

塑料在日常生活中几乎无处不在. 然而, 随着对塑料的使用越来越多, 塑料垃圾在环境中的积累

收稿日期: 2024-05-05. 网络首发日期: 2024-07-01.

联系人简介: 于吉红, 女, 博士, 教授, 中国科学院院士, 主要从事分子筛纳米孔材料的设计合成及在能源、环境和新兴领域的应用研究.

E-mail: jihong@jlu.edu.cn

基金项目: 国家重点研发计划项目(批准号: 2022YFA1503600)资助.

Supported by the National Key Research and Development Program of China(No.2022YFA1503600).

共同第一作者.

对人类构成了巨大的威胁。近年来,可降解塑料的设计和和应用展现出巨大的前景^[1-3]。聚乳酸(PLA)是一种生物可降解的聚酯,是替代传统石油基塑料的最佳候选者之一。虽然PLA本质上是可降解的,但在实际环境中降解过程非常缓慢。同时,PLA降解不可避免地带来CO₂排放以及碳资源的极大浪费^[4,5]。因此,将废弃PLA催化转化为有价值的附加产品更有利于实现可持续发展^[5,6]。

目前,水解和醇解是废弃PLA化学回收的主要工艺^[7,8]。其中,PLA醇解可以产生乳酸甲酯(MLA),这是一种环境友好的溶剂^[9,10],也可用于生产丙交酯^[11],随后通过开环聚合转化为PLA,从而实现循环经济^[12]。然而,由于PLA不溶于醇,在没有催化剂的情况下对PLA进行甲醇解聚需要更高的反应温度和压力。此外,通过高温直接裂解得到的产物选择性很差,会产生大量无用的固体产物、有毒有害气体等,不仅效率极低且对环境十分不友好^[13-15]。Luis等^[16-18]使用Zn基配合物虽然可以在温和的反应条件下实现高选择性和高收率,但是存在催化剂难以分离、纯化和回收以及高成本等问题。Hou等^[19]合成了硫酸盐的ZrO₂/SiO₂多相催化剂对PLA裂解转化为MLA有很高的产率,但催化过程要求高压条件,使得反应更复杂,成本也更高。因此,开发合成高效催化剂将有助于提升废弃塑料的回收利用。

沸石分子筛作为重要的非均相催化剂,由于其高比表面积、规则的孔道分布、优良的水热稳定性以及高度调节的活性中心而备受关注^[20-22],并被广泛应用于催化^[23]、分离与吸附^[24,25]、离子交换^[26,27]等领域。然而,常规的沸石分子筛材料在功能化方面存在局限,在催化反应中主要受限于催化剂活性位点与塑料底物的可及性和产物扩散传质的影响^[28,29],难以满足对PLA塑料催化反应中活性位点的需求^[30-32]。

本文制备了一种Beta@ZIF-67复合催化剂,该催化剂具有开放的孔道结构和较大的比表面积,同时ZIF-67中的金属中心Co(Lewis酸)和配体二甲基咪唑的N(Lewis碱)与Beta分子筛(Brønsted酸)协同作用^[33],实现了对废弃PLA塑料的高效催化降解。与常规沸石分子筛相比,Beta@ZIF-67复合催化剂在初始条件为空气的条件下,即可将实际生活中的PLA废料高效转化为乳酸甲酯(产率72.6%)。这项工作不仅为PLA废物回收提供了创新且可持续的解决方案,更为废弃塑料的循环利用开辟了绿色途径。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

六水合硝酸钴,上海麦克林生化科技有限公司;H-Beta分子筛,南开大学催化剂厂;聚乙烯吡咯烷酮(PVP),国药集团化学试剂有限公司;二甲基咪唑,天津市光复科技发展有限公司;四乙基氢氧化铵(TEAOH,40%),江西肯特化学有限公司;无水乙醇(质量分数99%)和无水甲醇(质量分数99%),天津市汇杭化工科技有限公司;去离子水由Millipore-Q超纯水系统(美国Millipore公司)制备;PLA塑料选用废弃奶茶吸管(使用前通过水/醇洗涤以去除杂质)。实验中所用试剂除特殊说明外均未经过提纯,直接使用。

Bruker D8 Advance型X射线衍射仪(XRD),德国Bruker公司;Hitach S-4800型扫描电子显微镜(SEM),日本日立公司;JEM 2100F型透射电子显微镜(TEM),日本电子株式会社;BSD-Chem C200型化学吸附仪,北京贝士德仪器公司(200 °C脱气8 h);Agilent ICPOES 730型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES),安捷伦科技有限公司;Thermo Fisher Trace ISQ型气相色谱-质谱联用仪(GC-MS),美国赛默飞公司;TENSOR 27型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),德国Bruker公司;ESCALAB 250型X射线光电子能谱仪(XPS),美国热电公司。

1.2 样品的制备

1.2.1 Beta@ZIF-67的制备 首先,称取0.1 g商业H-Beta分子筛分散到含有0.5 g PVP的10 mL甲醇溶液中,在室温下搅拌12 h,得到Beta分子筛分散液。之后,分别称取17.46 mg Co(NO₃)₂·6H₂O置于烧杯中,加入3 mL乙醇得到溶液A;称取0.328 g二甲基咪唑,加入5 mL甲醇得到溶液B。接下来,将0.4 mL Beta分子筛分散液与0.6 mL甲醇混合均匀,在搅拌下加入到溶液A中,超声1 min。随后将溶液

B缓慢加入到上述混合液中(溶液立刻变紫), 室温下反应 12 h. 所得溶液先后用去离子水和乙醇洗涤, 离心收集固体产物后, 放入 75 °C 烘箱中干燥约 12 h, 所得产物命名为 Beta@ZIF-67.

1.2.2 Beta-E_n@ZIF-67 的制备 为了提高分子筛酸中心的可及性, 在上述 Beta@ZIF-67 合成之前, 先对 H-Beta 分子筛进行刻蚀处理. 分别将 0.1, 0.2 g (*n*=1, 2) Beta 分子筛投入到 5 mL 40%TEAOH 与 10 mL H₂O 的混合溶液中, 搅拌至固体分散均匀, 将悬浊液转移至反应釜中, 在 75 °C 烘箱中刻蚀 12 h. 所得溶液用乙醇洗涤 2 次, 离心干燥得到固体产物. 采用刻蚀得到的 Beta 分子筛重复 Beta@ZIF-67 的合成步骤, 所得到的材料命名为 Beta-E_n@ZIF-67, 其中 E_n 代表刻蚀程度.

1.3 聚乳酸塑料的催化降解测试

以高压氢气作为氢源, 不仅能耗大而且具有危险性, 选用可替代的醇溶剂作为氢源和醇解溶剂, 则能够有效地避免产物被过度氢化, 在提高目标产物选择性的同时更加环保^[2]. 以甲醇为溶剂, 通过梯度稀释配制浓度为 0.1, 0.08, 0.06, 0.04, 0.02 mol/L 的乳酸甲酯标准样品, 分别进行气相色谱-质谱分析, 通过对不同浓度的乳酸甲酯标样的峰进行积分, 绘制乳酸甲酯的标准曲线(图 S1, 见本文支持信息), 以供后续催化测试的比对.

首先称取 0.02 g 催化剂和 0.04 g 聚乳酸塑料吸管置于 20 mL 耐压管中, 加入 4 mL 甲醇, 旋紧瓶塞后置于不同温度的沙浴之中, 分别反应 1, 2, 4, 6 h. 反应完毕后, 用针管吸取 0.5 mL 液体, 通过有机系滤头转移至气相色谱溶液瓶中, 对产物进行气相色谱分析. 产率(Yield, %)和转化率(Conversion, %)的计算公式如下:

$$\text{Yield} = \frac{M_{\text{MLA}} \times c \times V_{\text{CH}_3\text{OH}}}{1000 m_{\text{sample}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{Conversion} = \frac{m_{\text{sample}} - (m_{\text{res.}} - m_{\text{cat.}})}{m_{\text{sample}}} \times 100\% \quad (2)$$

式中: m_{sample} 为中聚乳酸吸管质量(0.04 g); $m_{\text{cat.}}$ 为催化剂投入质量(0.02 g); M_{MLA} 为乳酸甲酯相对分子质量(104.1); c (mol/L) 为产物中乳酸甲酯浓度; $V_{\text{CH}_3\text{OH}}$ 为甲醇体积(4 mL); $m_{\text{res.}}$ 为反应残余物的质量.

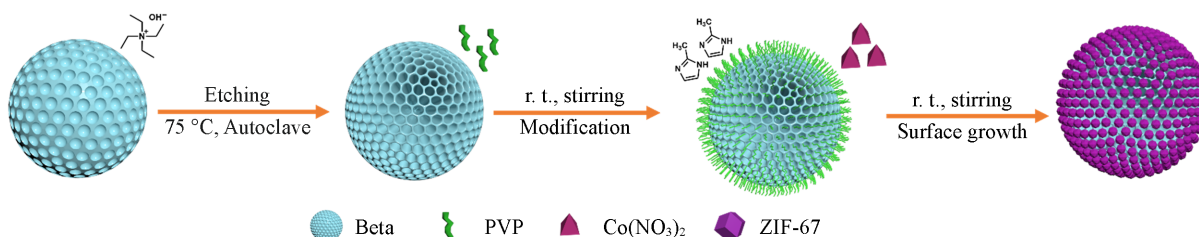
1.4 催化剂循环实验

称取 0.02 g 催化剂和 0.20 g 聚乳酸塑料吸管置于 20 mL 耐压管中, 加入 4 mL 甲醇, 旋紧瓶塞后置于 180 °C 的沙浴中, 反应 4 h 作为一次循环. 反应结束后抽滤、干燥剩余固体, 称量质量并补加塑料吸管至总质量与反应最初固体质量(0.22 g)相等, 进行循环反应测试.

2 结果与讨论

2.1 Beta@ZIF-67 复合材料的表征

本研究通过两步法合成 Beta-E_n@ZIF-67 复合材料, 其合成过程如 Scheme 1 所示. 首先, 以商业 H-Beta 分子筛为核, 用 TEOAH 对分子筛进行刻蚀处理后通过 PVP 对其修饰, 而后以六水合硝酸钴为金属中心, 二甲基咪唑为配体, 在醇溶液中室温反应 12 h 合成了分散良好的 Beta-E_n@ZIF-67 复合材料. 在合成过程中, 通过 TEOAH 刻蚀可实现对 Beta 分子筛酸性位点可及性的调控. 根据电感耦合等离子体发射光谱数据可知, Beta@ZIF-67、Beta-E₁@ZIF-67 和 Beta-E₂@ZIF-67 复合材料的 Si/Al/Co 摩尔比分别为 10:1.1:17.8, 10.1:1.1:16.0 和 9.4:1.1:20.2, 与投料中的摩尔比基本一致.



Scheme 1 Scheme of preparation steps for Beta-E_n@ZIF-67

由 SEM 照片可以发现 Beta@ZIF-67, Beta-E₁@ZIF-67 和 Beta-E₂@ZIF-67 [图 1(A)~(C)] 均是由分散的 ZIF-67 生长在 Beta 分子筛的外表面构成. 但仅通过 SEM 照片无法区分不同程度的刻蚀对于分子筛复合材料形貌的影响, TEM 照片可以更清楚地区分不同刻蚀程度对于复合材料形貌的影响. 如图 1(D)~(F) 所示, ZIF-67 的尺寸小于 100 nm, Beta 分子筛的尺寸在 200~500 nm 之间.

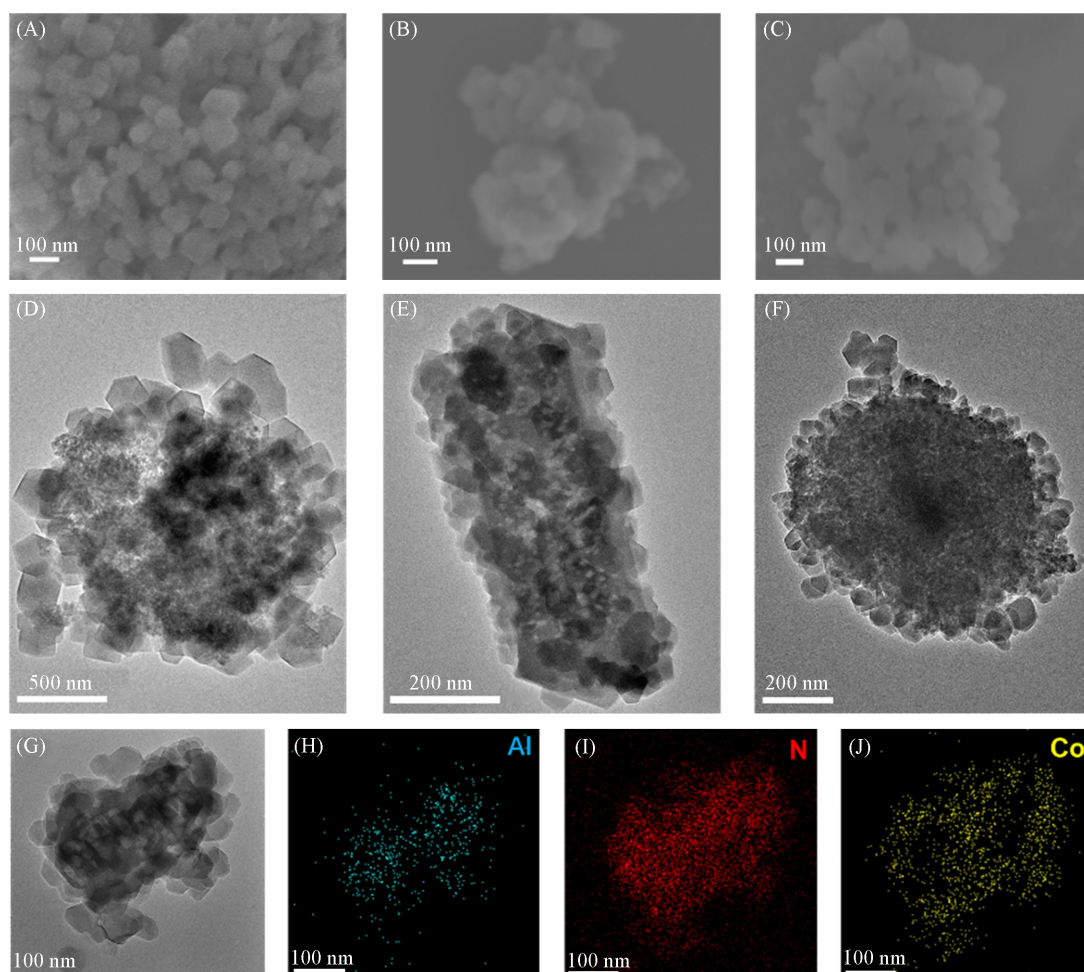


Fig. 1 SEM images(A—C), TEM images(D—F) of Beta@ZIF-67(A, D), Beta-E₁@ZIF-67(B, E), Beta-E₂@ZIF-67(C, F), and mapping images of Beta-E₁@ZIF-67(G—J)

通过元素分析可以直观地看出复合材料中不同元素的分布, 它们分别代表 Beta 分子筛和 ZIF-67 两部分, 且在醇解聚乳酸的过程中均起到催化的作用. 通过元素分析能够获得样品的复合信息. 由图 1(G)~(J) 可以看出, Beta 分子外部覆盖着一层 ZIF-67, 其中 Al 集中分布在材料的内部, N 和 Co 则均匀地分散在其周围, 证实了两种材料的成功复合.

图 2(A) 为所合成分子筛复合材料 Beta-E₁@ZIF-67 以及 ZIF-67 和商业 Beta 分子筛的 PXRD 谱图. 可以看出, Beta-E₁@ZIF-67 样品的 XRD 峰是 Beta 分子筛与 ZIF-67^[34] 的 XRD 峰的叠加, 说明该样品中含有这两种晶体. 并且刻蚀并未使复合材料中 Beta 的特征峰消失, 证明这种刻蚀处理不会导致分子筛骨架的塌缩, 但是峰强度有所降低, 可能是分子筛的结晶度减小所致. 采用 FTIR 对样品的官能团进行分析. 由图 2(B) 可以观察到 Beta-E₁@ZIF-67 在 1300~1400 cm⁻¹ 的特征吸收峰与 Beta 分子筛和 ZIF-67 相吻合, 3400 和 2900 cm⁻¹ 附近明显的吸收峰分别对应 ZIF-67 中的二甲基咪唑配体的 N—H 和 C—H 伸缩振动^[34]. 以上表征进一步证明了 Beta-E₁@ZIF-67 复合材料的成功制备.

采用氮气吸附-脱附等温线分析了样品的孔道结构, 由图 3(A) 可见, 当 $p/p_0 < 0.1$ 时, 氮气的吸附量急剧上升, 这是典型的微孔特征; 在 $0.8 < p/p_0 < 0.99$ 时出现的迟滞环归因于样品中存在堆积孔, 不同样

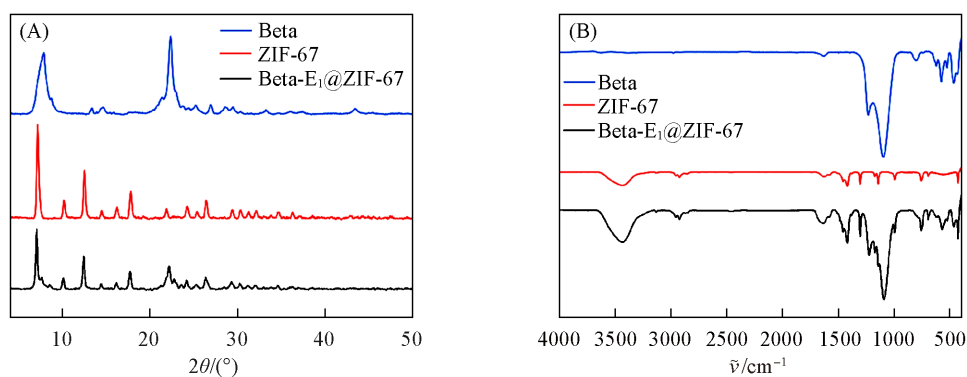


Fig. 2 PXRD patterns(A) and FTIR spectra(B) of Beta, ZIF-67 and Beta-E₁@ZIF-67

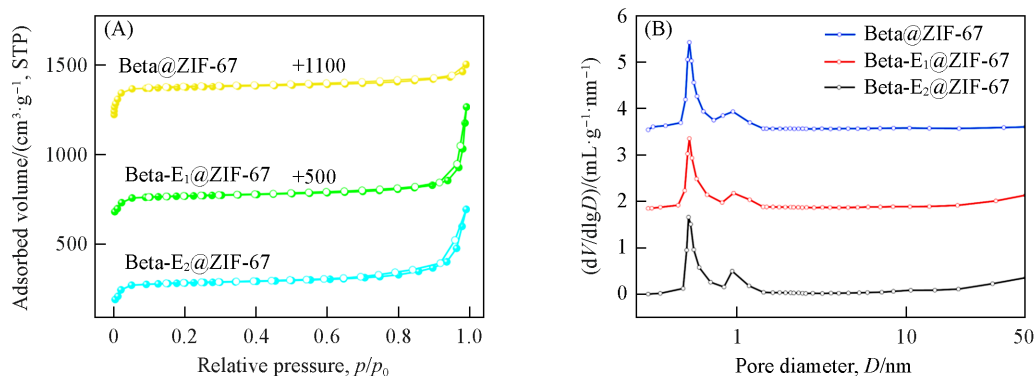


Fig. 3 N₂ adsorption-desorption isotherms(A) and non-localized DFT pore size distributions(B) of Beta@ZIF-67, Beta-E₁@ZIF-67 and Beta-E₂@ZIF-67

品的粒径分布如图3(B)所示,可以确认其中微孔的孔径,同时结合具体的BET比表面积(S_{BET})、孔体积和比表面积数据(表1)可知,相较于由未刻蚀的H-Beta制备的样品Beta@ZIF-67,由刻蚀后的H-Beta制备的样品Beta-E₁@ZIF-67和Beta-E₂@ZIF-67具有更大的外比表面积,提高了酸性位点可及性以及反应底物传质扩散能力。

采用XPS进一步研究了Beta-E₁@ZIF-67的电子结构和化学价态(图4)。XPS全谱(图S2,见本文支

Table 1 Texture properties of Beta@ZIF-67, Beta-E₁@ZIF-67 and Beta-E₂@ZIF-67*

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{micro}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{ext}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{micro}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
Beta@ZIF-67	1306	1230	75	0.46
Beta-E ₁ @ZIF-67	852	757	95	0.35
Beta-E ₂ @ZIF-67	1111	1011	99	0.39

* S_{BET} was calculated by the BET formula; S_{micro} , S_{ext} , V_{micro} were calculated by the t -plot formula.

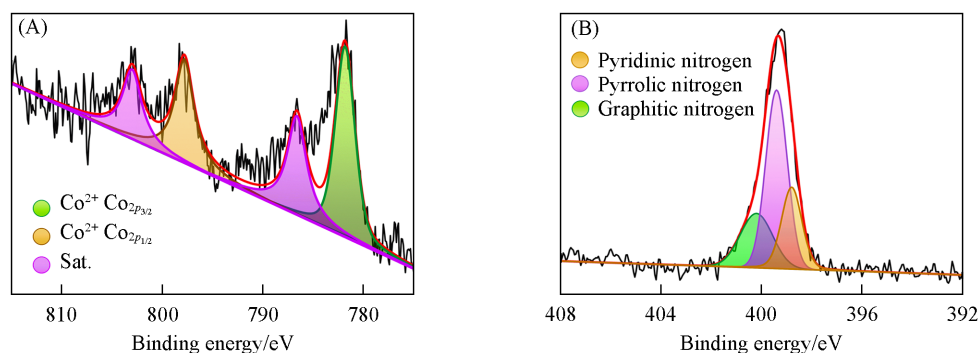


Fig. 4 Co_{2p}(A) and N_{1s}(B) XPS spectra of Beta-E₁@ZIF-67

持信息)中在72.2, 285.9, 400.2, 533.2和781.7 eV处出现了信号峰, 确认了复合材料中Al, C, N, O, Co的存在^[35]. 对其中的特定元素Co和N进行分析, 发现Beta-E₁@ZIF-67的Co_{2p}谱图中出现2个主要的峰, 对应的结合能分别为781.7和797.8 eV, 分别归属于Co²⁺的2p_{3/2}和2p_{1/2}, 紫色部分则对应其卫星峰^[35,36]; N元素的3个峰则分别出现在398.8、399.4和400.2 eV, 依次对应吡啶-N、吡咯-N以及石墨-N. 这与文献^[37,38]报道相一致, Co和N共同作为催化剂的活性中心.

2.2 Beta@ZIF-67对聚乳酸的催化降解性能

2.2.1 反应时间的影响 反应时间是影响催化反应的重要因素, 反应时间过短将导致反应不完全, 进而影响其转化率. 首先, 选用甲醇作为溶剂, 在催化剂用量为0.02 g、聚乳酸塑料用量为0.04 g, 180 °C条件下研究了反应时间对聚乳酸催化降解的影响. 结果如图5(A)所示. 随着反应时间的延长, 聚乳酸塑料转化率和乳酸甲酯的产率均有所提高, 转化率在1~2 h之间迅速提高, 这是由于开放性结构的扩散传质提升了底物与催化活性位点的可及性. 2 h后, 反应速率逐渐减缓, 最终在4 h时产率达到了最大值. 因此, 在随后的实验中, 选择4 h作为最佳催化反应时间. 通过对比可发现, Beta-E_n@ZIF-67催化裂解聚乳酸转化为乳酸甲酯的效率要高于Beta@ZIF-67[图5(B)], 这可能是由于刻蚀过程提升了分子筛酸性位点的可及性, 从而提高了催化反应的效率. 此外, 通过上述3种催化剂所得到的乳酸甲酯产物选择性均为100%, 没有副产物出现, 因此, 本研究接下来选用其中性能最好的Beta-E₁@ZIF-67来研究不同实验条件对聚乳酸催化降解的影响.

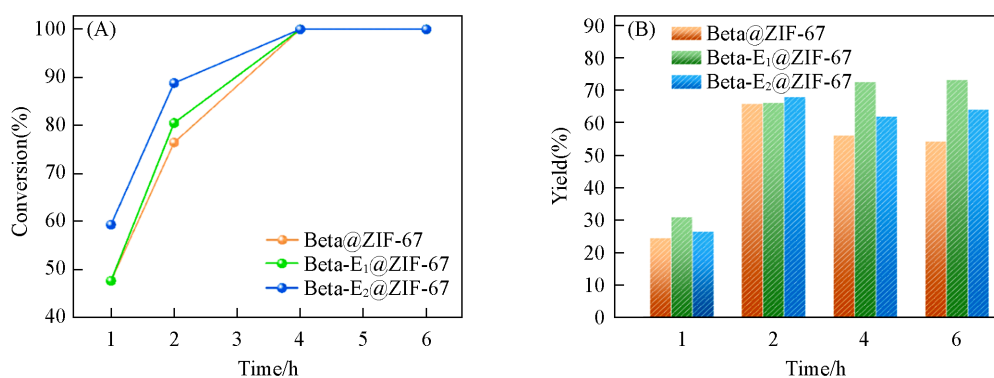


Fig. 5 Conversion(A) and MLA yield(B) of PLA straw at 180 °C

2.2.2 反应温度的影响 反应温度对于催化反应的速率和选择性也是非常重要的, 当反应温度过低时, 部分反应物分子未达到其活化能, 反应速率较慢, 甚至反应无法有效地进行; 温度过高时, 则会导致一些副反应的发生, 如产物的过度裂解等, 并且还会造成能源的浪费. 因此, 选择适宜温度可以使催化反应更高效地进行. 由图6(A)可以看出, 温度的升高会显著地提高催化反应的速率, 其中180 °C时乳酸甲酯产率明显高于160 °C和140 °C条件下的, 因此, 在接下来的催化条件优化实验中, 将以180 °C为反应温度, 催化反应4 h来测试聚乳酸的转化率和乳酸甲酯的产率.

2.2.3 聚乳酸和甲醇投料比的影响 为了探究催化剂与聚乳酸的不同投料比(质量比)对PLA降解性能的影响, 在保持催化剂用量为0.02 g的条件下, 改变聚乳酸的投入量分别为0.12, 0.20, 0.28, 0.36 g. 由图6(B)可以看出, 在一定范围内, 随着聚乳酸与催化剂投料比的增加, 聚乳酸初步裂解得到的低聚物在体系中的浓度增大, 催化剂的活性位点得以最大程度地利用, 产率有所提高; 而当聚乳酸过量时, 乳酸甲酯的产率逐渐降低. 这可能是由于随着聚乳酸浓度的升高, 部分初步裂解的低聚物重新聚合在一起, 阻碍了反应的进行. 根据结果可知, 在催化剂与聚乳酸的投料比为1:10(即聚乳酸的用量为0.20 g)时, 乳酸甲酯的产率最高(76.4%).

此外, 在保持催化剂与聚乳酸投料比为1:10的条件下, 考察了反应溶剂甲醇的用量(1, 2, 3, 4 mL)对聚乳酸降解转化的影响. 由图6(C)可以看出, 当甲醇用量由4 mL降至2 mL时, 乳酸甲酯产率有所提高, 这是因为减小溶剂的体积使催化剂和反应底物的浓度增加, 反应速率加快, 且产率在甲醇用量为2 mL时达到峰值; 当甲醇体积减小至1 mL时, 乳酸甲酯产率降低, 可能是甲醇过少导致反应所

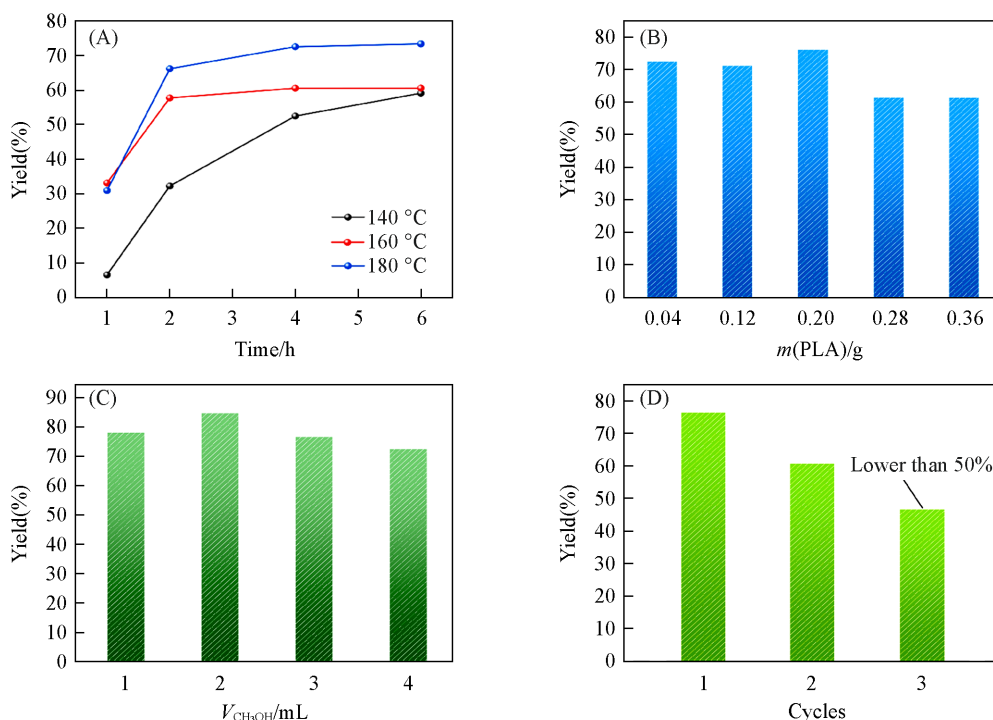


Fig. 6 Effects of reaction temperature(A), dosage of PLA(B) and methanol(C), and recycles(D) on degradation of PLA on Beta-E₁@ZIF-67

Reaction conditions: (A) 0.04 g PLA, 0.02 g Beta-E₁@ZIF-67, V_{CH₃OH}=4 mL, 4 h; (B) 0.02 g Beta-E₁@ZIF-67, V_{CH₃OH}=4 mL, 180 °C, 4 h; (C) 0.04 g PLA, 0.02 g Beta-E₁@ZIF-67, 180 °C, 4 h; (D) 0.20 g PLA, 0.02 g Beta-E₁@ZIF-67, V_{CH₃OH}=4 mL, 180 °C, 4 h.

需的醇解溶剂不足所致. 不同PLA及甲醇用量对应的聚乳酸的转化率见图S3(本文支持信息).

2.2.4 循环稳定性 为了探究样品的循环稳定性, 采用0.02 g催化剂和0.20 g底物, 在4 mL甲醇中进行放大实验(反应温度180 °C, 反应4 h). 当重复利用3次时, 乳酸甲酯的产率低于50%[图6(D)], 将催化后得到的剩余固体产物进行抽滤、干燥回收, 分别进行XRD和FTIR测试, 对比标准PDF卡片, 在PXRD谱图中发现有新的硅酸钴的峰出现, 结合反应后的催化剂中 $n(\text{Al})/n(\text{Si})/n(\text{Co})=1:1.7:20$ 可以判断有Si物种脱出. 在催化过程中ZIF-67部分分解, 浸出的Co离子与Beta分子筛缺陷处的Si发生反应, 生成硅酸钴, 进而使催化剂整体结构被部分破坏, 造成Brønsted酸以及Lewis酸/碱位点的损失, 降低催化活性和循环稳定性, 详细结果见图S4(本文支持信息). 该结果也印证了复合材料中分子筛基底所提供的酸性位点在协同催化过程中的作用.

2.3 PLA催化降解机理分析

为了探究PLA催化降解过程中不同组分活性位点的催化机理, 对比了H-Beta, ZIF-67和Beta-E₁@ZIF-67的催化性能. 由图7可以看出, 在无催化剂条件下, PLA在甲醇溶液中转化率极低, 且没有乳酸甲酯生成; 单独的商业H-Beta分子筛对聚乳酸塑料的催化能力有限, 投入0.02 g催化剂、0.04 g聚乳酸塑料, 以4 mL甲醇为醇解溶剂, 在180 °C条件下反应4 h所得到的乳酸甲酯产率低于10%, 远达不到理想的催化所需的性能, 这可能是由于其孔径过小、Brønsted酸的活性不足以高效地催化酯交换反应的进行; 而含有Co金属的沸石咪唑酯骨架

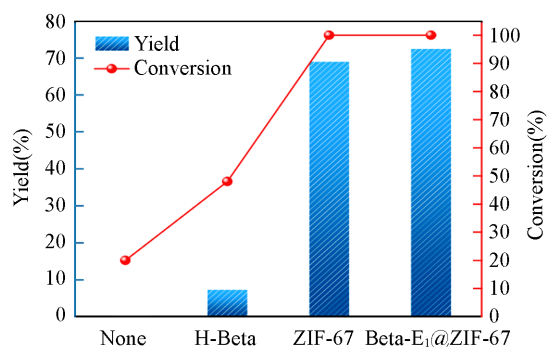
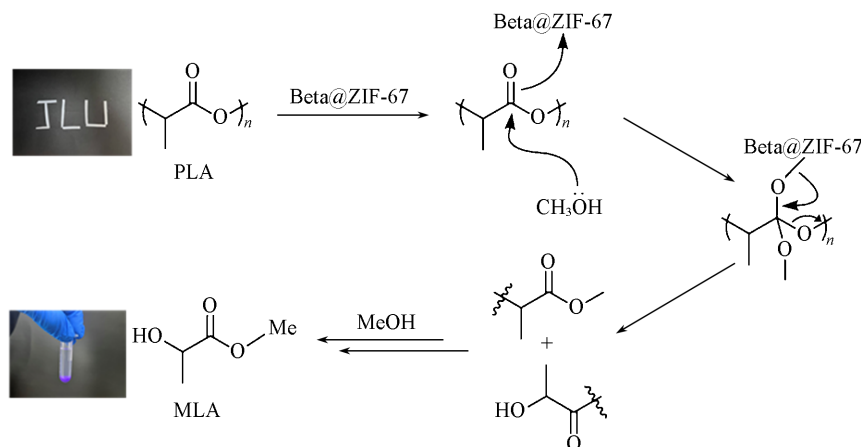


Fig. 7 Comparison of catalytic performance of Beta-E₁@ZIF-67 composite with that of single catalyst

Reaction conditions: 0.04 g PLA, 0.02 g catalyst, 180 °C, 4 h.

ZIF-67 也没有复合材料的产率高。由此可见,这两种单一组分的催化剂均存在各自的问题和优势,将它们进行复合便能达到互补的目的。相较于单一的 Beta 分子筛,以 Beta 分子筛为基底的 Beta@ZIF-67 复合材料可使产率和转化率有显著的提高,且这种复合策略可以使 ZIF-67 集中分布在 Beta 分子筛的周围,这也有效地增加了局部催化所需的活性位点的数量,结果也证明复合材料催化聚乳酸所得到的乳酸甲酯产率更高,优于单一的催化剂。

通过以上实验数据可以看出,在无催化剂和 180 °C 条件下,PLA 在甲醇溶液中转化率极低,且没有乳酸甲酯生成,说明 PLA 无法自身降解,需要在催化剂条件下进行降解反应。如 Scheme 2 所示,当选用 Beta@ZIF 作为催化剂时,PLA 首先会在催化剂表面进行反应,其中羰基氧被催化剂的 Lewis 酸和 Brønsted 酸所活化,更易与甲醇反应;Beta@ZIF 中的 Lewis 碱活化甲醇中羟基上的氧原子,增强其亲核性,更有利于进攻 PLA 中的酯基,以形成新的 C—O 键,原有的 C—O 键断裂,从而使 PLA 裂解生成短链低聚物,再通过进一步醇解反应得到最终目标产物 MLA^[7,39]。在该反应中,催化剂通过 Brønsted/Lewis 酸碱位点的协同作用完成催化转化过程,新生成的低聚物更容易与甲醇进一步反应生成乳酸甲酯,且该醇解反应的方法不会导致 PLA 被过度裂解,进而产生一些不必要的醇类副产物。



Scheme 2 Reaction mechanism of PLA alcoholysis catalyzed by Beta@ZIF-67 composite catalyst

3 结 论

以经过刻蚀处理的商业 H-Beta 分子筛为载体,通过表面活性剂聚乙烯吡咯烷酮对其表面进行修饰,使沸石咪唑酯骨架材料 ZIF-67 生长在其表面,得到了 Beta-E₁@ZIF-67 催化剂,其中 Beta 分子筛提供 Brønsted 活性位点,ZIF-67 提供 Lewis 酸/碱活性位点,基于酸碱协同作用,该催化剂在甲醇溶剂中对聚乳酸有良好的催化降解能力,可以高效地将其转化为乳酸甲酯。基于这种复合材料催化剂所得到的产物具有高选择性,并且在催化过程中避免了高压气体的使用,可望进一步拓展应用于更多类型聚合物催化转化的反应之中。

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20240221>。

参 考 文 献

- [1] Hubble D., Nordahl S., Zhu T., Baral N., Scown C. D., Liu G., *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2023**, *11*(22), 8208—8216
- [2] Sun B., Zhang J., Wang M., Yu S., Xu Y., Tian S., Gao Z., Xiao D., Liu G., Zhou W., Wang M., Ma D., *Nat. Sustain.*, **2023**, *6*(6), 712—719
- [3] Tian S., Jiao Y., Gao Z., Xu Y., Fu L., Fu H., Zhou W., Hu C., Liu G., Wang M., Ma D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, *143*(40), 16358—16363
- [4] Román-Ramírez L. A., Powders M., McKeown P., Jones M. D., Wood J., *J. Polym. Environ.*, **2020**, *28*(11), 2956—2964
- [5] Tang X., Chen E. Y. X., *Chem*, **2019**, *5*(2), 284—312
- [6] Lee K., Jing Y., Wang Y., Yan N., *Nat. Rev. Chem.*, **2022**, *6*(9), 635—652

- [7] Petrus R., Bykowski D., Sobota P., *ACS Catal.*, **2016**, 6(8), 5222—5235
- [8] Elsayy M. A., Kim K. H., Park J. W., Deep A., *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2017**, 79, 1346—1352
- [9] Bowmer C. T., Hooftman R. N., Hanstveit A. O., Venderbosch P. W. M., van der Hoeven N., *Chemosphere*, **1998**, 37(7), 1317—1333
- [10] Calvo-Flores F. G., Monteagudo-Arrebola M. J., Dobado J. A., Isac-García J., *Top. Curr. Chem.*, **2018**, 376(3), 18
- [11] De Clercq R., Dusselier M., Poleunis C., Debecker D. P., Giebelers L., Oswald S., Makshina E., Sels B. F., *ACS Catal.*, **2018**, 8(9), 8130—8139
- [12] Xie S., Sun Z., Liu T., Zhang J., Li T., Ouyang X., Qiu X., Luo S., Fan W., Lin H., *J. Catal.*, **2021**, 402, 61—71
- [13] Mishra R., Kumar A., Singh E., Kumar S., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2023**, 11(6), 2033—2049
- [14] Ghorbannezhad P., Park S., Onwudili J. A., *Waste Manage. (Oxford)*, **2020**, 102, 909—918
- [15] Wong S. L., Ngadi N., Abdullah T. A. T., Inuwa I. M., *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2015**, 50, 1167—1180
- [16] Román-Ramírez L. A., McKeown P., Jones M. D., Wood J., *ACS Catal.*, **2019**, 9(1), 409—416
- [17] Román-Ramírez L. A., McKeown P., Jones M. D., Wood J., *ACS Omega*, **2020**, 5(10), 5556—5564
- [18] Román-Ramírez L. A., McKeown P., Shah C., Abraham J., Jones M. D., Wood J., *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2020**, 59(24), 11149—11156
- [19] Ye B., Zhou R., Wang C., Wang Z., Zhong Z., Hou Z., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2023**, 649, 118936
- [20] Liang J., Liang Z., Zou R., Zhao Y., *Adv. Mater.*, **2017**, 29(30), 1701139
- [21] Corma A., *Chem. Rev.*, **1997**, 97(6), 2373—2420
- [22] Corma A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55(21), 6112—6113
- [23] Suib S. L., Přeč J., Szaniawska E., Čejka J., *Chem. Rev.*, **2023**, 123(3), 877—917
- [24] Li K., Valla J., Garcia-Martinez J., *ChemCatChem*, **2014**, 6(1), 46—66
- [25] Chai Y., Dai W., Wu G., Guan N., Li L., *Acc. Chem. Res.*, **2021**, 54(13), 2894—2904
- [26] Wang X., Ma Y., Wu Q., Wen Y., Xiao F. S., *Chem. Soc. Rev.*, **2022**, 51(7), 2431—2443
- [27] Rožek P., Król M., Mozgawa W., *J. Cleaner Prod.*, **2019**, 230, 557—579
- [28] Pérez-Ramírez J., Christensen C. H., Egeblad K., Christensen C. H., Groen J. C., *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37(11), 2530—2542
- [29] Schwieger W., Machoke A. G., Weissenberger T., Inayat A., Selvam T., Klumpp M., Inayat A., *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, 45(12), 3353—3376
- [30] Kim W. G., So J., Choi S. W., Liu Y., Dixit R. S., Sievers C., Sholl D. S., Nair S., Jones C. W., *Chem. Mater.*, **2017**, 29(17), 7213—7222
- [31] Luo H. Y., Bui L., Gunther W. R., Min E., Román-Leshkov Y., *ACS Catal.*, **2012**, 2(12), 2695—2699
- [32] Kreno L. E., Leong K., Farha O. K., Allendorf M., Van Duyne R. P., Hupp J. T., *Chem. Rev.*, **2012**, 112(2), 1105—1125
- [33] Gao M., Yang G., He G., Bai R., Li J., Liu Y., Zhang Q., Chen G., Mei D., Yu J., *CCS Chem.*, **2024**, 6(3), 652—662
- [34] Bai W., Chen J., Wang X., Zhu J., Fu Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **2024**, 146(1), 79—83
- [35] Li X. H., He P., Wang T., Zhang X. W., Chen W. L., Li Y. G., *ChemSusChem*, **2020**, 13(10), 2769—2778
- [36] Wang Y. J., He B., Ma D., Li R., Xie Y., Li J. R., *Chem. Eng. J.*, **2023**, 467, 143329
- [37] Dai F., Zhang M., Chen Q., Mi M., Li Z., Han J., Xing J., Feng S., Wang L., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2023**, 336, 122934
- [38] Wu D., He F., Dai Y., Xie Y., Ling Y., Liu L., Zhao J., Ye H., Hou Y., *Chem. Eng. J.*, **2022**, 446(4), 137003
- [39] Lambert F. M., Román-Ramírez L. A., Mckeown P., Jones M. D., Wood J., *Processes*, **2020**, 8(6), 738

(Ed.: N, K, M)