

钙镁铝固体碱催化剂的制备及表征

周松¹, 张玉涛^{1,2}

(1. 安顺学院 化学化工学院, 贵州 安顺 561000; 2. 安顺学院 贵州省科技厅土壤污染控制与修复工程技术中心, 贵州 安顺 561000)

摘要:采用氢氧化钠、硝酸钙、硝酸镁制得钙镁氢氧化物沉淀, 采用氨水、乙酸铝制得氢氧化铝沉淀。两种沉淀依次经陈化、抽滤、洗涤、干燥后, 混合焙烧即得钙镁铝固体碱催化剂。以蓖麻油甲醇醇解反应为模型反应, 蓖麻油转化率为活性评价指标, 采用正交实验考察了催化剂制备条件对其催化活性的影响; 采用 Hammett 指示剂滴定法、TG、XRD、BET 及 SEM 技术对催化剂及其前驱体进行了表征。结果表明: 制备催化剂的优化条件为 $n(\text{Ca}):n(\text{Mg}):n(\text{Al}) = 1.5:1.5:1$ 、陈化时间 18 h、焙烧温度 400 °C、焙烧时间 6 h, 对应的蓖麻油转化率平均可达 88.3%, 且其催化活性较稳定; 催化剂前驱体在 300 ~ 400 °C 有 1 个明显的失重台阶, 在 800 °C 以后质量基本不随温度变化; 钙镁铝固体碱催化剂的碱强度在 7.2 ~ 15.0 之间, 总碱位量为 12.262 mmol/g, 主要由 CaO、MgO 两种晶体构成, 其比表面积为 83.83 m²/g、孔容为 0.173 2 cm³/g, 其颗粒大小在 2 ~ 20 μm 之间。

关键词:复合氧化物; 固体碱催化剂; 制备; 表征

中图分类号: O614; TQ645

文献标识码: A

文章编号: 1003 - 7969(2018)03 - 0113 - 05

Preparation and characterization of calcium magnesium aluminum solid base catalyst

ZHOU Song¹, ZHANG Yutao^{1,2}

(1. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Anshun University, Anshun 561000, Guizhou, China; 2. Engineering Technology Center of Control and Remediation of Soil Contamination of Provincial Science & Technology Bureau, Anshun University, Anshun 561000, Guizhou, China)

Abstract: Calcium magnesium hydroxide precipitate was prepared with sodium hydroxide, calcium nitrate and magnesium nitrate. Aluminum hydroxide precipitate was prepared with ammonia and aluminum acetate. Then calcium magnesium aluminum solid base catalyst was made by mixing and calcinating the two kinds of precipitates in turn by aging, suction filtration, washing and drying. The effects of catalyst preparation conditions on the catalytic activity were investigated by orthogonal experiment, with methanolysis reaction of castor oil as model reaction and castor oil conversion rate as the activity evaluation index. The catalyst and its precursor were characterized by Hammett indicator method, TG, XRD, BET and SEM. The results showed that the optimal preparation conditions of the catalyst were obtained as follows: $n(\text{Ca}):n(\text{Mg}):n(\text{Al}) = 1.5:1.5:1$, aging time 18 h, calcination temperature 400 °C and calcination time 6 h. Under these conditions, the corresponding castor oil conversion rate was up to 88.3% with stable catalytic activity. The catalyst precursor had a significant mass loss step at 300 - 400 °C, and the mass did not

change with temperature above 800 °C. The alkali strength of the solid base catalyst was 7.2 - 15.0, and the total alkali amount was 12.262 mmol/g. It was mainly composed of CaO and MgO crystals, and the specific surface area, pore volume and particle size were 83.83 m²/g, 0.173 2 cm³/g and 2 - 20 μm.

Key words: complex oxide; solid base catalyst; preparation; characterization

收稿日期: 2017 - 07 - 12; 修回日期: 2017 - 08 - 25

基金项目: 贵州省科技厅联合基金项目重点项目(黔科合 J 字 LKA[2012]03 号); 贵州省科技厅三方联合基金项目(黔科合 LH 字[2016]7278); 贵州省教育厅自科项目(黔教科(2011054)号); 安顺市科技创新平台建设计划项目(安市科平[2016]4 号)

作者简介: 周松(1965), 男, 副教授, 硕士, 研究方向为食品化学(E-mail)345777275@qq.com。

碱催化涉及的领域非常广泛,但液体碱催化存在着催化剂不能重复使用,后续处理麻烦、污染环境等弊端,因此近年来有不少学者致力于固体碱的开发研究。固体碱的开发研究中,尤以金属复合氧化物最具优势,其明显特点是催化活性较高、溶解流失很少、重复利用性能较好、后续处理简单。制备金属复合氧化物最常用的方法是先制备沉淀混合物再焙烧。如以双组分沉淀剂氢氧化钠、碳酸钠混合液与混合硝酸盐溶液作用生成水滑石再焙烧制得的 $\text{Mg}-\text{Al}-\text{O}^{[1-3]}$ 、 $\text{Ca}-\text{Mg}-\text{Al}-\text{O}^{[4]}$ 及 $\text{Zn}-\text{Mg}-\text{Al}-\text{O}^{[5]}$; 以均匀沉淀剂尿素与混合硝酸盐溶液作用生成水滑石沉淀再焙烧制得的 $\text{Mg}-\text{Al}-\text{O}^{[6]}$ 、 $\text{Ca}-\text{Al}-\text{O}^{[7]}$ 及 $\text{Zn}-\text{Mg}-\text{Al}-\text{O}^{[8]}$; 以单组分沉淀剂氢氧化钠与混合硝酸盐溶液作用生成混合氢氧化物沉淀再焙烧制得的 $\text{Ca}-\text{Mg}-\text{Al}-\text{O}^{[9-10]}$; 以单组分沉淀剂氢氧化钠与混合氯化物溶液作用生成混合氢氧化物沉淀再焙烧制得的 $\text{Ca}-\text{Al}-\text{O}^{[11]}$; 以单组分沉淀剂草酸铵溶液与混合硝酸盐溶液作用生成草酸盐沉淀再焙烧制得的 $\text{ZnO}-\text{La}_2\text{O}_3^{[12]}$ 。另一种方法是直接焙烧混合物的方法,如直接焙烧偏铝酸钠和氢氧化钙混合物可制得 $\text{Ca}-\text{Al}-\text{O}^{[13]}$, 焙烧偏钒酸铵和硝酸钙混合物可得到 $\text{CaO}/\text{V}_2\text{O}_5^{[14]}$ 。

考虑到单用氨水难以生成氢氧化钙沉淀,单用氢氧化钠生成的氢氧化铝沉淀又容易溶解,因此本文选择先分别制备沉淀、再混合焙烧的方法制备催化剂。即采用氢氧化钠溶液和硝酸钙、硝酸镁混合溶液制备氢氧化钙、氢氧化镁混合物沉淀,采用氨水和乙酸铝溶液制备氢氧化铝沉淀,将两者研磨混合后经焙烧制得钙镁铝固体碱催化剂。采用正交实验优化制备工艺,并对优化工艺下制备的钙镁铝固体碱进行了表征。

1 材料与方法

1.1 实验材料

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、溴百里香酚蓝、酚酞、2,4-二硝基苯胺:分析纯;蓖麻油:化学纯;氢氧化钠、苯甲酸、无水乙醇、氨水、无水甲醇、环己烷、茜素黄 R:分析纯。

调温型电加热套;JB300-D 型强力电动搅拌机;SHZ-D(III) 型循环水式真空泵;DZF-6020 型真空干燥箱;高温箱型电阻炉;TGL20-B 型高速离心机;WAY 型阿贝尔折射仪;HCT-3 型微机差热天平;TriStar3000 型全自动比表面积和孔隙度分析仪;Micromeritics 公司;TD-3000 型全自动 X 射线衍射仪;丹东通达仪器有限公司;KYKY-EM3800

型扫描电子显微镜。

1.2 实验方法

1.2.1 钙镁铝固体碱的制备

按设定的元素配比 ($n(\text{Ca}):n(\text{Mg}):n(\text{Al})$), 称取总物质的量为 0.08 mol 的 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。将称取的 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及 100 mL 去离子水配成溶液 A,再取 5 g NaOH 及 100 mL 去离子水配成溶液 B。将溶液 A 和溶液 B 分别装入两个恒压滴液漏斗中,分别固定在三口烧瓶的两个侧口上,在快速电动搅拌下,缓慢打开两个恒压滴液漏斗上的旋塞,使漏斗中的液体滴入烧瓶中,约 30 min 滴加完后继续搅拌约 10 min 得到钙镁氢氧化物白色浆液,将其倒入锥形瓶中。将称取的 $\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及 100 mL 去离子水配成溶液 C;取 9 mL 浓氨水及 100 mL 去离子水配成溶液 D。按照上述操作步骤得到氢氧化铝白色浆液,将其倒入另一锥形瓶中。将装有两种沉淀浆液的两个锥形瓶均放入 80 °C 的水浴中陈化,再经抽滤,水洗,将沉淀取出放入坩埚内,在鼓风干燥箱中干燥 8 ~ 10 h,即得钙镁氢氧化物沉淀及氢氧化铝沉淀。将两种沉淀混合研磨均匀后放入马弗炉中,在一定温度下焙烧一段时间,得到钙镁铝固体碱催化剂。

1.2.2 钙镁铝固体碱的活性评价

量取 38 mL 无水甲醇放入 250 mL 三口烧瓶中,加入 4 g 催化剂,搅拌使其溶解后,加入 100 mL 蓖麻油。控制反应温度 65 °C,搅拌器转速 400 r/min 反应 3 h。冷却至室温的反应液离心分离出催化剂,控制离心转速为 10 000 r/min,离心时间为 10 min。将反应液倒入旋转蒸发器中,控制水浴温度 85 °C,蒸出过量甲醇。倒入分液漏斗中静置分层,上层为生物柴油,下层为甘油。取上层液体测折射率,按下式计算蓖麻油转化率 x 。

$$x = \frac{n_0 - n}{n_0 - n_\infty} \times 100\%$$

式中: n_0 为蓖麻油折射率; n 为生物柴油样品折射率; n_∞ 为生物柴油折射率。

1.2.3 催化剂的活化处理

用甲醇洗涤使用过的催化剂,以除去表面附着物,再在真空干燥箱中 100 °C 下干燥 5 h,最后在马弗炉中 300 °C 下焙烧 2 h 即得活化催化剂。

1.2.4 钙镁铝固体碱及其前驱体的表征

碱性表征按照文献[15]进行;TG 表征在 HCT-3 型微机差热天平上进行,氮气气氛,加热速率

10 °C/min; BET 表征在 TriStar3000 型全自动比表面积和孔隙度分析仪上进行, 试样在 573 K 真空条件下预处理 3 h, 76.5 K N₂ 吸附, 采用 BJH 模型处理测试数据; XRD 表征在 TD-3000 型全自动 X 射线衍射仪上进行, 辐射源 Cu K_α, 管电压 30 kV, 管电流 20 mA, 扫描速率 5 (°)/min, 扫描范围 10° ~ 90°; SEM 表征在 KYKY-EM3800 型扫描电子显微镜上进行。

2 结果与讨论

2.1 钙镁铝固体碱制备单因素实验

2.1.1 元素配比的影响

在陈化时间 24 h、焙烧温度 600 °C、焙烧时间 6 h 条件下, 考察元素对比对蓖麻油转化率的影响, 结果见图 1。

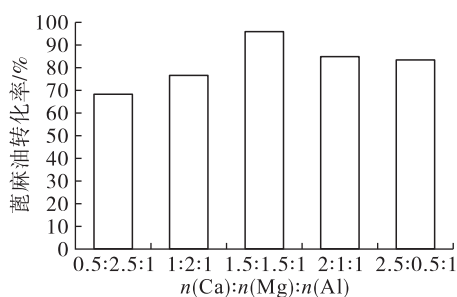


图1 元素对比对蓖麻油转化率的影响

从图 1 可看出, 元素配比 $n(\text{Ca}):n(\text{Mg}):n(\text{Al}) = 1.5:1.5:1$ 时, 蓖麻油转化率最高, 故确定元素配比为 1.5:1.5:1。

2.1.2 陈化时间的影响

在元素配比 1.5:1.5:1、焙烧温度 600 °C、焙烧时间 6 h 条件下, 考察陈化时间对蓖麻油转化率的影响, 结果见图 2。

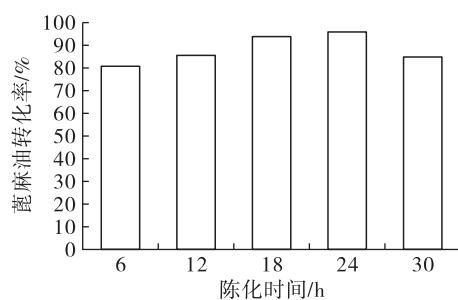


图2 陈化时间对蓖麻油转化率的影响

从图 2 可看出, 陈化时间为 24 h 时, 蓖麻油转化率最高, 故确定陈化时间为 24 h。

2.1.3 焙烧温度的影响

在元素配比 1.5:1.5:1、陈化时间 24 h、焙烧时间 6 h 条件下, 考察焙烧温度对蓖麻油转化率的影响, 结果见图 3。

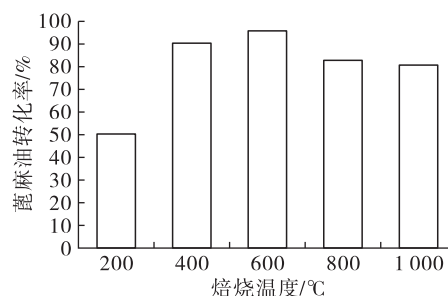


图3 焙烧温度对蓖麻油转化率的影响

从图 3 可看出, 焙烧温度为 600 °C 时, 蓖麻油转化率最高, 故确定焙烧温度为 600 °C。

2.1.4 焙烧时间的影响

在元素配比 1.5:1.5:1、陈化时间 24 h、焙烧温度 600 °C 条件下, 考察焙烧时间对蓖麻油转化率的影响, 结果见图 4。

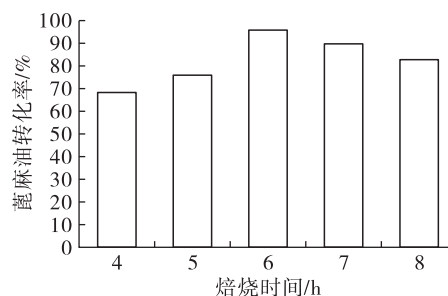


图4 焙烧时间对蓖麻油转化率的影响

从图 4 可看出, 焙烧时间为 6 h 时, 蓖麻油转化率最高, 故确定焙烧时间为 6 h。

从图 1 ~ 图 4 可看出, 元素配比、陈化时间、焙烧温度、焙烧时间分别对蓖麻油转化率影响较大的 3 个水平是: 1.5:1.5:1、2:1:1、2.5:0.5:1; 12、18、24 h; 400、600、800 °C; 6、7、8 h。

2.2 钙镁铝固体碱制备正交实验

在单因素实验基础上, 以元素配比、陈化时间、焙烧温度及焙烧时间为因素, 蓖麻油转化率为指标进行四因素三水平正交优化实验。正交实验安排及结果分析见表 1。

从表 1 可看出, 在催化剂制备过程中, 影响催化剂活性较大的因素是焙烧时间和焙烧温度, 较小的因素是元素配比和陈化时间。由正交实验得到的制备钙镁铝固体碱催化剂的优化条件为: 元素配比 $n(\text{Ca}):n(\text{Mg}):n(\text{Al}) = 1.5:1.5:1$, 陈化时间 18 h, 焙烧温度 400 °C, 焙烧时间 6 h。在优化条件下平行制备了 3 组钙镁铝固体碱催化剂, 并按照前述模型反应进行了催化剂的活性评价实验, 蓖麻油转化率依次为 91.4%、84.6% 及 88.9%, 平均转化率为 88.3%。

表1 正交实验安排及结果分析

实验号	元素配比	陈化时间/h	焙烧温度/℃	焙烧时间/h	蓖麻油转化率/%
1	2.5:0.5:1	12	400	6	85.1
2	2.5:0.5:1	18	600	7	75.5
3	2.5:0.5:1	24	800	8	61.0
4	2.0:1.0:1	24	400	7	76.3
5	2.0:1.0:1	12	600	8	65.5
6	2.0:1.0:1	18	800	6	82.8
7	1.5:1.5:1	18	400	8	93.5
8	1.5:1.5:1	24	600	6	95.3
9	1.5:1.5:1	12	800	7	68.8
k_1	73.9	73.1	85.0	87.7	
k_2	74.9	83.9	78.8	73.5	
k_3	85.9	77.5	70.9	73.3	
R	12.0	10.8	14.1	14.4	

2.3 重复性实验

将每次使用后的催化剂按 1.2.3 进行活化处理后再用于下一次油脂醇解活性评价实验。考察催化剂的催化活性,结果见图 5。

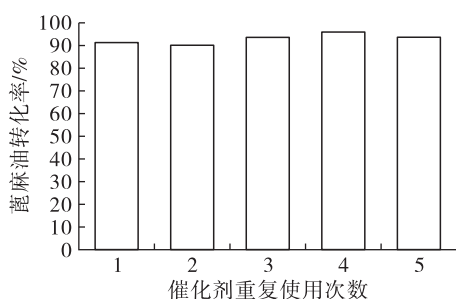


图5 蓖麻油转化率与催化剂重复使用次数的关系

从图 5 可看出,钙镁铝固体碱的重复使用性能很好,使用 5 次后,催化活性仍然很高。制备的催化剂表现出稳定的催化活性,可能与钙镁铝固体碱催化剂在反应体系中的溶解流失很少有关。

2.4 钙镁铝固体碱及其前驱体的表征

2.4.1 钙镁铝固体碱碱性表征

钙镁铝固体碱的碱强度在 7.2 ~ 15.0 之间。总碱位量为 12.262 mmol/g。其中,碱强度在 7.2 ~ 9.3 区间,碱位量为 8.786 mmol/g;碱强度在 9.3 ~ 11.2 区间,碱位量为 1.882 mmol/g;碱强度在 11.2 ~ 15.0 区间,碱位量为 1.594 mmol/g。

2.4.2 钙镁铝固体碱前驱体 TG 表征(见图 6)

从图 6 可看出,在 25 ~ 300 °C 温区,质量下降缓慢,是少量物理吸附水和化学结晶水逸出所致;在 300 ~ 400 °C 温区,质量下降迅速,是大量氢氧根以水的形式逸出所致,该温区氢氧化铝分解为氧化铝(常压分解温度 300 °C),氢氧化镁分解为氧化镁(常压分解温度 350 °C);在 400 ~ 700 °C 温区,质量

下降缓慢,是少量氢氧根以水的形式逸出所致,该温区氢氧化钙分解为氧化钙(常压分解温度 580 °C);在 800 °C 以后质量几乎不随温度变化,说明此时氢氧化物已全部分解为氧化物。

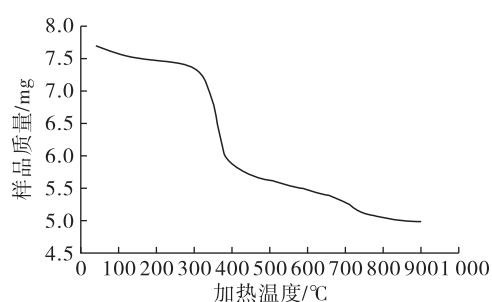


图6 钙镁铝固体碱前驱体 TG 曲线

2.4.3 钙镁铝固体碱及其前驱体的 XRD 表征(见图 7)

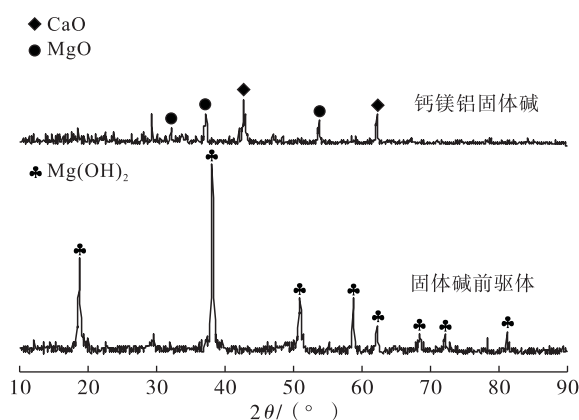


图7 钙镁铝固体碱及其前驱体的 XRD 谱图

从图 7 可看出,固体碱前驱体主要由 $Mg(OH)_2$ 晶体构成,半峰宽较宽,表明晶粒较小。其中未显示 $Ca(OH)_2$ 及 $Al(OH)_3$ 晶体的特征峰,表明两者均可能以无定形的形式存在。钙镁铝固体碱主要由

MgO 和 CaO 晶体构成,半峰宽较宽,表明晶粒也比较小,其中未显示 Al_2O_3 晶体的特征峰,表明其可能以无定形的形式存在。

2.4.4 钙镁铝固体碱及其前驱体的 BET 表征

钙镁铝固体碱前驱体介孔、大孔总孔容为 $0.1743\text{ cm}^3/\text{g}$,介孔、大孔总比表面积为 $101.88\text{ m}^2/\text{g}$ 。钙镁铝固体碱介孔、大孔总孔容为 $0.1732\text{ cm}^3/\text{g}$,介孔、大孔总比表面积为 $83.83\text{ m}^2/\text{g}$ 。前驱体焙烧后孔容几乎没变,但比表面积明显下降。

2.4.5 钙镁铝固体碱及其前驱体的 SEM 表征(见图 8)

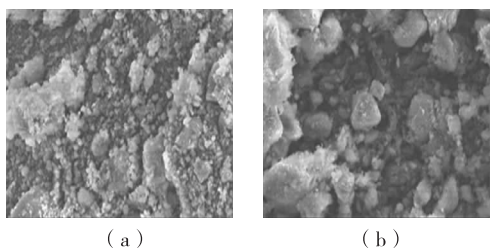


图 8 钙镁铝固体碱(a)及其前驱体(b)SEM 图

从图 8 可看出,钙镁铝固体碱及其前驱体均是由形状各异,大小不等的规则颗粒构成;其粒度范围接近,尺寸均在 $2\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ 之间。钙镁铝固体碱前驱体中大颗粒较多,小颗粒较少,颗粒表面较为密实光滑。钙镁铝固体碱中小颗粒较多,大颗粒较少,颗粒表面较为疏松粗糙。

3 结论

(1)通过正交实验考察了元素配比、陈化时间、焙烧温度、焙烧时间对钙镁铝固体碱催化剂油脂醇解催化活性的影响,得到制备钙镁铝固体碱催化剂的优化条件为:元素配比 $n(\text{Ca}):n(\text{Mg}):n(\text{Al})=1.5:1.5:1$,陈化时间 18 h,焙烧温度 $400\text{ }^\circ\text{C}$,焙烧时间 6 h。将优化条件下制备的钙镁铝固体碱用于催化蓖麻油甲醇醇解反应,蓖麻油转化率可达到 88.3%,且其催化活性较稳定。

(2)采用 Hammett 指示剂滴定法, TG、XRD、BET 及 SEM 表征技术对优化条件下制备的钙镁铝固体碱及其前驱体进行了表征,结果显示:催化剂前驱体在 $300\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 有 1 个明显的失重台阶,在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 以后其质量基本不随温度变化。钙镁铝固体碱催化剂的碱强度在 $7.2\sim 15.0$ 之间,总碱位量为 12.262 mmol/g ,主要由 CaO、MgO 两种晶体构成,其比表面积为 $83.83\text{ m}^2/\text{g}$ 、孔容为 $0.1732\text{ cm}^3/\text{g}$,其颗粒大小在 $2\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ 之间。

参考文献:

- [1] 李为民,郑晓林,徐春明,等. 固体碱法制备生物柴油及其性能[J]. 化工学报, 2005, 56(4): 711-716.
- [2] REYERO I, VELASCO I, SANZ O, et al. Structured catalysts based on Mg-Al hydrotalcite for the synthesis of biodiesel[J]. Catal Today, 2013, 216:211-219.
- [3] MANIVANNAN R, KARTHIKEYAN C. Synthesis of biodiesel from neem oil using Mg-Al nano hydrotalcite[J]. Adv Mat Res, 2013, 678:268-272.
- [4] 陈颖,朱葛,孙羽佳. 钙镁铝复合金属氧化物催化微藻油脂制备生物柴油[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版), 2016, 37(3): 260-264.
- [5] 刘云,孙广东,翟龙霞,等. Zn-Mg-Al 类水滑石催化制备生物柴油的研究[J]. 中国粮油学报, 2009, 24(1): 75-79.
- [6] 孙广东,刘云,翟龙霞,等. 非均相固体碱催化剂制备生物柴油的工艺优化[J]. 农业工程学报, 2008, 24(5): 191-195.
- [7] 郑华艳,李茜茜,崔丽萍,等. Ca/Al 固体碱催化菜籽油制备生物柴油[J]. 燃料化学学报, 2012, 40(3): 331-336.
- [8] 邓欣,方真,张帆,等. 小桐子油超声波协同纳米催化剂制备生物柴油[J]. 农业工程学报, 2010, 26(2): 285-289.
- [9] 邓欣,方真,胡远飞,等. 微水相超声波协同纳米 Ca-Mg-Al 固体碱催化制备生物柴油[J]. 石油化工, 2009, 38(10): 1071-1075.
- [10] XU W, GAO L J, JIANG F, et al. In situ synthesis and characterization of Ca-Mg-Al hydrotalcite on ceramic membrane for biodiesel production[J]. Chin J Chem Eng, 2015, 23: 1035-1040.
- [11] ZHENG L P, XIA S X, LU X Y, et al. Transesterification of glycerol with dimethyl carbonate over calcined Ca-Al hydrocalumite[J]. Chin J Catal, 2015, 36(10): 1759-1765.
- [12] 侯谦奋,张前前,李铁,等. 纳米 $\text{ZnO-La}_2\text{O}_3$ 固体碱的制备及其催化废弃煎炸油制备生物柴油[J]. 中国海洋大学学报, 2014, 44(4): 64-71.
- [13] MENG Y L, WANG B Y, LI S F, et al. Effect of calcination temperature on the activity of solid Ca/Al composite oxide-based alkaline catalyst for biodiesel production[J]. Bioresour Technol, 2013, 128: 305-309.
- [14] 赵亮亮,谢文磊. 钙矾二元复合金属氧化物催化大豆油脂交换研究[J]. 粮食与油脂, 2012(3): 29-32.
- [15] 李晓红,邵长涛,芦鑫,等. 金属复合氧化物催化制备生物柴油重复使用性能比较[J]. 中国油脂, 2017, 42(7): 88-91, 96.