

磁性固体碱 $K_2O/LDO-\gamma-Fe_2O_3$ 催化甘油 合成碳酸甘油酯

张 昕, 陈一峰, 张萍波, 范明明, 冷 炎, 蒋平平

(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:为了解决甘油合成碳酸甘油酯产率较低及反应完成后催化剂的回收问题, 制备磁性水滑石 $LDH-Fe_3O_4$, 以 KNO_3 为活性组分前驱体对其改性制备磁性固体碱催化剂 $K_2O/LDO-\gamma-Fe_2O_3$, 对 KNO_3 的负载量进行考察, 对 $K_2O/LDO-\gamma-Fe_2O_3$ 进行 X 射线衍射、扫描电子显微镜、 CO_2 程序升温脱附、BET 及磁化强度表征, 采用单因素试验对 $K_2O/LDO-\gamma-Fe_2O_3$ 催化甘油酯交换合成碳酸甘油酯的工艺条件进行了优化, 并对 $K_2O/LDO-\gamma-Fe_2O_3$ 的重复使用性能进行了考察。结果表明: KNO_3 负载提供了大量的碱性位点, 有利于催化剂催化活性的提高, KNO_3 的最佳负载量为 10% (以 $LDH-Fe_3O_4$ 质量计), $K_2O/LDO-\gamma-Fe_2O_3$ 的饱和磁化强度为 10.47 emu/g; $K_2O/LDO-\gamma-Fe_2O_3$ 催化酯交换最佳反应条件为反应温度 100 °C、反应时间 2 h、催化剂用量 3% (以甘油质量计)、甘油与碳酸二甲酯物质的量比 1:2, 在此条件下碳酸甘油酯产率为 92.12%; 催化剂重复使用 5 次后碳酸甘油酯产率高达 89.35%, 相比镁铝水滑石, $K_2O/LDO-\gamma-Fe_2O_3$ 催化反应时间短, 反应试剂用量少。 $K_2O/LDO-\gamma-Fe_2O_3$ 催化剂具有磁性, 可在外加磁场作用下与反应体系分离, 并且在数次循环使用中保持较高的活性, 经济成本降低, 在工业生产碳酸甘油酯中有很好的应用前景。

关键词: $K_2O/LDO-\gamma-Fe_2O_3$; 磁性; 酯交换反应; 甘油; 碳酸甘油酯

中图分类号: TQ645; TS225

文献标识码: A

文章编号: 1003-7969(2023)09-0125-08

Synthesis of glycerol carbonate by transesterification of glycerol catalyzed with magnetic solid base $K_2O/LDO-\gamma-Fe_2O_3$

ZHANG Xin, CHEN Yifeng, ZHANG Pingbo, FAN Mingming,
LENG Yan, JIANG Pingping

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

Abstract: In order to solve the problems of the low yield of glycerol carbonate synthesized with glycerol and the recovery of the catalyst after the reaction, the magnetic hydroxide $LDH-Fe_3O_4$ was prepared and modified by KNO_3 as the active component precursor to prepare magnetic solid base catalyst $K_2O/LDO-\gamma-Fe_2O_3$. The KNO_3 loading amount of the catalyst was studied. The $K_2O/LDO-\gamma-Fe_2O_3$ was characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, CO_2 -TPD, BET and magnetization intensity. The process conditions of the $K_2O/LDO-\gamma-Fe_2O_3$ -catalyzed transesterification of glycerol for the synthesis of glycerol carbonate were optimized using single factor experiment. The reusability of $K_2O/LDO-\gamma-Fe_2O_3$ was investigated. The results showed that KNO_3 provided a large number of

收稿日期: 2022-07-22; 修回日期: 2023-04-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21978112)

作者简介: 张 昕(1999), 女, 硕士研究生, 研究方向为工业催化及油脂化工(E-mail) xinzhang1515@163.com。

通信作者: 张萍波, 副教授(E-mail) pingbozhang@126.com;

范明明, 教授(E-mail) fanmm2000@126.com。

alkaline sites, which facilitated the catalytic activity of the catalyst, and the optimal loading amount was 10% (based on the mass of $LDH-Fe_3O_4$). The saturation magnetization intensity of $K_2O/LDO-\gamma-Fe_2O_3$ was 10.47 emu/g. The optimal transesterification conditions were as

follows: reaction temperature 100 °C, reaction time 2 h, catalyst dosage 3% (based on the mass of glycerol), and molar ratio of glycerol to dimethyl carbonate 1:2. Under the optimal conditions, the glycerol carbonate yield was 92.12%. The yield of glycerol carbonate reached 89.35% after five repetitions of the catalyst. The $K_2O/LDO-\gamma-Fe_2O_3$ catalytic reaction time was shorter and the amount of reaction reagent was less than that of Mg-Al hydrotalcite. In conclusion, the magnetic catalyst prepared is magnetic and can be separated from the reaction system under the action of an applied magnetic field, and can maintain high activity in several cycles with reduced economic costs, and has a good application prospect in industrial production of glycerol carbonate.

Key words: $K_2O/LDO-\gamma-Fe_2O_3$; magnetic; transesterification; glycerol; glycerol carbonate

近年来,生物柴油工业的快速发展导致大量副产物甘油过剩,甘油价格下跌,作为废弃品的可能性增大,将其转化成更有价值的化学品迫在眉睫,其中碳酸甘油酯作为一种绿色生物基化学品引起了众多研究者的兴趣。碳酸甘油酯化学名为羧甲基二氧杂戊环酮,常温下为微黄色或者无色透明液体,具有低毒、低挥发性和低可燃性特点^[1],可用于高沸点溶剂^[2-5]、表面活性剂^[6-8]、锂离子电池的电解液载体^[9]等。

碳酸甘油酯的制备方法主要有光气法、氧化羰基化法、尿素醇解法、酯交换法等。光气法^[10]是利用乙二醇与光气合成碳酸甘油酯,但光气为剧毒化学品,容易造成严重的环境污染与人体毒害。氧化羰基化法^[11-12]是直接使用二氧化碳或一氧化碳和甘油为原料合成碳酸甘油酯,以二氧化碳和甘油为原料制备碳酸甘油酯产率较低,而以一氧化碳和甘油为原料产率可达到92%,但由于一氧化碳的毒性和不安全性,制约了该方法的工业发展。尿素醇解法^[13]原料廉价易得、反应条件温和、操作安全、产物产率高、副产物氨气可以再利用,但对设备的要求比较高。酯交换法是以链状碳酸酯或环状碳酸酯和甘油为原料在催化剂的催化下进行酯交换反应生成碳酸甘油酯和醇^[14-15],近年来应用广泛。

水滑石因其较大的比表面积和一定的碱性位点,可以用于催化酯交换反应^[16-18]。李晓红等^[19]以Ca、Zn、Al为金属离子合成水滑石前驱体,将其煅烧后用于酯交换反应中。Qi等^[20]在二氧化硅表面涂覆水滑石获得了LDH/SBA-15复合材料,在甘油的酯交换反应中发挥良好的催化活性。但目前的研究仍存在催化剂回收困难、反应时间较长等问题。

本研究尝试在不影响催化剂性能前提下,向Ca/Al LDH水滑石中添加磁性粒子,制备磁性水滑石LDH- Fe_3O_4 ,以 KNO_3 为活性组分前驱体对其进行改性,煅烧后制备磁性固体碱 $K_2O/LDO-\gamma-Fe_2O_3$,并用于催化甘油与碳酸二甲酯酯交换反应合

成碳酸甘油酯。考察了催化剂的组成、微观形貌、碱性、磁化强度等理化性质,并对其催化甘油酯交换制备碳酸甘油酯的反应条件进行了优化。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 原料与试剂

碳酸甘油酯,优级纯;甘油、碳酸二甲酯、N,N-二甲基甲酰胺、六甲基二硅烷胺、三甲基氯硅烷、三缩四乙二醇、无水乙醇、四水合硝酸钙、九水合硝酸铝、硝酸钾,分析纯;四氧化三铁(97%)。

1.1.2 仪器与设备

SX2 马弗炉,宜兴市精益电炉有限公司;DHG-9076A 电热恒温鼓风干燥箱,上海精宏实验设备有限公司;YP1002N 电子天平,上海天美天平仪器有限公司;CQ-50A 超声波清洗机,上海跃进医用光学器械厂;GC9720 气相色谱仪,浙江福立分析仪器股份有限公司;D8 X 射线衍射仪,德国布鲁克 AXS 有限公司;S-4800 场发射扫描电子显微镜,日本日立株式会社;BELCAT-II 全自动化学吸附仪,日本 MicrotracBEL 公司;7400 振动样品磁强计,美国 LakeShore 公司;ASAP2020 MP 比表面积物理吸附仪,美国麦克仪器公司。

1.2 试验方法

1.2.1 Ca/Al LDH 水滑石的制备

在常温下,将34 mL 去离子水和6 mL 甘油搅拌溶解,再加入8.9 g 四水合硝酸钙、4.7 g 九水合硝酸铝和20.3 g 尿素,搅拌2 h,转移至水热反应釜中,120 °C 反应12 h,直接在反应釜中自然冷却至70 °C 保持4 h。待冷却至室温后,抽滤,用去离子水洗涤至中性,再用无水乙醇洗涤3遍,50 °C 干燥过夜,得到Ca/Al LDH 水滑石。

1.2.2 磁性水滑石LDH- Fe_3O_4 的制备

在常温下,将34 mL 去离子水和6 mL 甘油搅拌溶解,再加入8.9 g 四水合硝酸钙、47 g 九水合硝酸

铝和 20.3 g 尿素搅拌 2 h, 转移至烧瓶, 加入 2 g Fe_3O_4 , 机械搅拌 2 h。其余操作同 1.2.1, 得到磁性水滑石 $\text{LDH}-\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。

1.2.3 固体碱催化剂 $\text{K}_2\text{O}/\text{LDO}$ 的制备

称取一定量的 KNO_3 超声溶解在 50 mL 去离子水中, 再加入 1 g Ca/Al LDH 水滑石, 超声分散 2 h。70 °C 旋蒸除去水, 在 100 °C 下干燥过夜。将干燥的样品放入马弗炉中, 600 °C 下煅烧 3 h, 得到固体碱催化剂 $\text{K}_2\text{O}/\text{LDO}$ 。

1.2.4 磁性固体碱催化剂 $\text{K}_2\text{O}/\text{LDO}-\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的制备

称取一定量的 KNO_3 超声溶解在 50 mL 去离子水中, 再加入 1 g 磁性水滑石 $\text{LDH}-\text{Fe}_3\text{O}_4$, 其余操作同 1.2.3, 得到磁性固体碱催化剂 $\text{K}_2\text{O}/\text{LDO}-\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。另外, 按上述方法制备不加 KNO_3 的磁性固体碱催化剂 $\text{LDO}-\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。

1.2.5 $\text{K}_2\text{O}/\text{LDO}-\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 催化酯交换合成碳酸甘油酯

在 50 mL 单口烧瓶中加入一定量甘油、碳酸二甲酯及催化剂, 在一定温度下加热回流反应一定时间后, 冷却至室温, 通过外加磁场分离催化剂, 上清液即为酯交换产物。以酯交换反应的甘油转化率与碳酸甘油酯产率评价催化剂活性。

1.2.6 催化剂的表征

1.2.6.1 X 射线衍射(XRD)分析

采用 D8 X 射线衍射仪分析催化剂的晶型。X 光管为陶瓷型, 使用铜靶对催化剂进行测试, 分析条件: 扫描范围 $5^\circ \sim 90^\circ$; 扫描速度 $4^\circ/\text{min}$ 。

1.2.6.2 扫描电子显微镜(SEM)分析

采用 S-4800 场发射扫描电子显微镜分析催化剂的微观形貌。取少量催化剂放置在贴有导电胶的扫描台上面, 喷金。测试时将加速电压设置为 3 kV。

1.2.6.3 CO_2 程序升温脱附(CO_2-TPD)分析

采用 BELCAT-II 全自动化学吸附仪测定催化剂的碱度和碱量。取 150 mg 催化剂于石英管中, 在 Ar 气氛中以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 从室温升温至 400 °C 并保持 30 min 进行干燥预处理, 然后冷却至 100 °C, 随后通入 CO_2/Ar 混合气吸附 1 h 至饱和。吸附饱和后, 样品在 Ar 中吹扫 1 h 去除其表面物理吸附的气体。最后在 80 mL/min 的 Ar 气流中以 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从 100 °C 升温至 900 °C 进行解吸, 使用热导检测器(TCD)及质谱对脱出气体进行检测。

1.2.6.4 BET 分析

采用 ASAP2020 MP 比表面积物理吸附仪对催化剂的比表面积、孔容、孔径分布进行测定。测定前催化剂预先在 100 °C 下干燥 10 h。

1.2.6.5 磁化强度分析

采用 7400 振动样品磁强计分析样品的饱和磁化强度。

1.2.7 甘油转化率与碳酸甘油酯产率计算

取一定量酯交换产物, 进行硅烷化处理, 以三缩四乙二醇作为内标物, 通过气相色谱对产物进行定量分析, 根据甘油与碳酸甘油酯的标准曲线, 计算得到甘油转化率与碳酸甘油酯产率^[21]。按式(1)和式(2)分别计算甘油转化率(y_1)和碳酸甘油酯产率(y_2)。

$$y_1 = \frac{w_1 - w'_1}{w_1} \times 100\% \quad (1)$$

$$y_2 = \frac{w_2/118}{w_1/92} \times 100\% \quad (2)$$

式中: w_1 为甘油的初始加入质量; w'_1 为酯交换反应后甘油的剩余质量; w_2 为酯交换反应后碳酸甘油酯的质量。

2 结果与讨论

2.1 KNO_3 负载量的选择

按 1.2.4 方法制备一系列不同 KNO_3 负载量(以 $\text{LDH}-\text{Fe}_3\text{O}_4$ 质量计)的催化剂 $\text{K}_2\text{O}/\text{LDO}-\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。按 1.2.5 方法应用在催化酯交换合成碳酸甘油酯的反应中, 反应条件为甘油与碳酸二甲酯物质的量比 1:2、催化剂用量 3% (以甘油质量计, 下同)、反应温度 100 °C、反应时间 2 h, 考察 KNO_3 负载量对催化剂催化活性的影响, 结果见图 1。

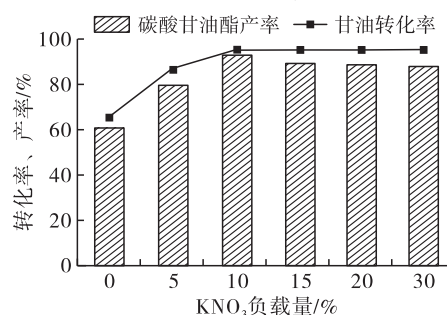


图 1 KNO_3 负载量对碳酸甘油酯产率和甘油转化率的影响

从图 1 可以看出, 随着 KNO_3 负载量的增加, 甘油转化率增加到一定程度后不再提高, 而碳酸甘油酯的产率先增加后降低, KNO_3 负载量为 10% 时, 甘油转化率和碳酸甘油酯产率最高, 分别达到 95.23% 和 93.11%。 KNO_3 负载量较少时, 催化剂的碱性位点较少, 不利于甘油的转化, 但是 KNO_3 负载量过大, 碱强度过高, 可能导致副反应的发生。因此, 选择 KNO_3 负载量为 10% 制备催化剂, 并应用于催化酯交换反应中。

2.2 催化剂的表征

2.2.1 XRD 分析

图 2 为 Ca/Al LDH、 $\text{K}_2\text{O}/\text{LDO}$ 以及 $\text{K}_2\text{O}/\text{LDO}-$

γ - Fe_2O_3 的 XRD 谱图。

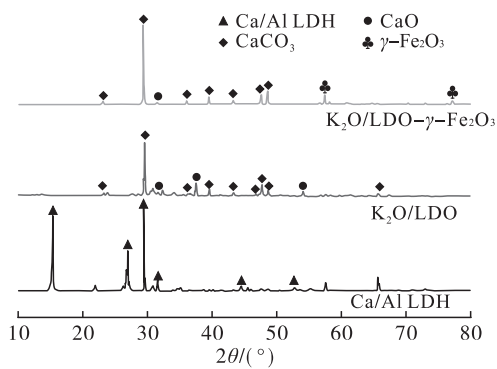


图2 Ca/Al LDH、 $\text{K}_2\text{O}/\text{LDO}$ 和 $\text{K}_2\text{O}/\text{LDO}-\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的 XRD 谱图

图2中 2θ 在 15.11° 、 26.80° 、 30.58° 、 31.59° 、 44.30° 和 52.67° 时,出现属于Ca/Al LDH水滑石(003)、(006)、(009)、(012)、(018)和(1010)晶面的衍射峰,并且峰型尖锐,说明合成的水滑石结晶度高,结构完整。而 $\text{K}_2\text{O}/\text{LDO}$ 与 $\text{K}_2\text{O}/\text{LDO}-\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 中未检测到载体Ca/Al LDH水滑石的特征峰,反而检测到 CaCO_3 晶体(2θ 为 23.05° 、 29.40° 、 36.27° 、 43.16° 、 47.11° 、 47.50° 、 48.50° 、 65.60°)和CaO晶体(2θ 为 32.20° 、 37.35° 、 53.85°)的特征衍射峰,这说明了钙铝水滑石在高温煅烧下会转化成金属复合氧化物,但检测不到氧化铝(2θ 为 37.27° 、 39.66° 、 46.26° 、 67.00°)的特征峰,这可能与煅烧温度有关。在 $\text{K}_2\text{O}/\text{LDO}$ 和 $\text{K}_2\text{O}/\text{LDO}-\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的XRD谱图中,没有检测到与钾的相关衍射峰,可能是因为钾的相对含量较低,且均匀分散到载体孔道的内表面所致。在 $\text{K}_2\text{O}/\text{LDO}-\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 中可以观察到 57.40° 、 77.81° 处 $\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的特征衍射峰。

2.2.2 SEM 分析

图3、图4分别为Ca/Al LDH、 $\text{K}_2\text{O}/\text{LDO}$ 和 $\text{K}_2\text{O}/\text{LDO}-\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的SEM图。

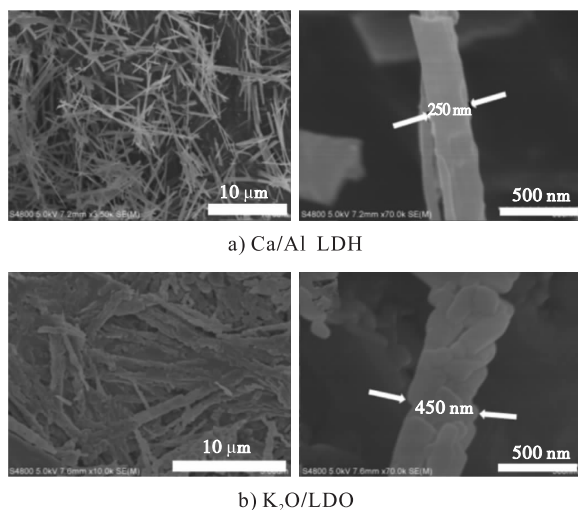


图3 Ca/Al LDH和 $\text{K}_2\text{O}/\text{LDO}$ 的SEM图

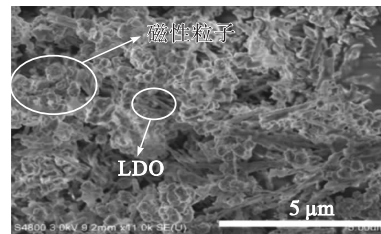


图4 $\text{K}_2\text{O}/\text{LDO}-\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的SEM图

从图3可以看出,Ca/Al LDH为条状,且宽度比较均匀,约为250 nm。负载 KNO_3 后煅烧得到的 $\text{K}_2\text{O}/\text{LDO}$ 大致还是呈条状,宽度为450 nm左右,并且没有出现团聚现象。水滑石具有一定的层状结构,活性中心能够负载在水滑石不同片层的上下表面,并且煅烧活化后形状基本保持不变, $\text{K}_2\text{O}/\text{LDO}$ 条状宽度的增大是活性组分负载在水滑石表面造成的。

从图4可以看出,与没有掺杂磁性粒子的 $\text{K}_2\text{O}/\text{LDO}$ 相比, $\text{K}_2\text{O}/\text{LDO}-\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 条状水滑石之间可以看到蜂巢状的磁性粒子分散在水滑石的层间与表面,未团聚在一起,表明磁性粒子分散均匀,而孔道内部的条状水滑石的结构依稀可见,水滑石的多孔结构有利于反应物分子的扩散,从而促进 $\text{K}_2\text{O}/\text{LDO}-\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 催化性能的提升。

2.2.3 CO_2 -TPD 分析

CO_2 -TPD是表征催化剂表面碱性的常用方法之一,考虑到添加磁性粒子不影响催化剂的碱度和碱量,因此仅对 KNO_3 活化前后Ca/Al LDH进行 CO_2 -TPD分析,结果见图5。

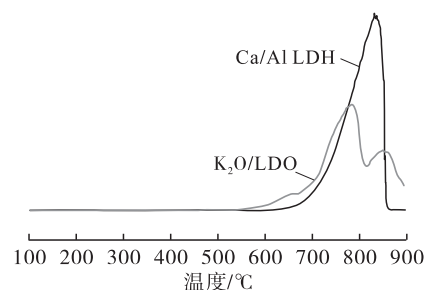
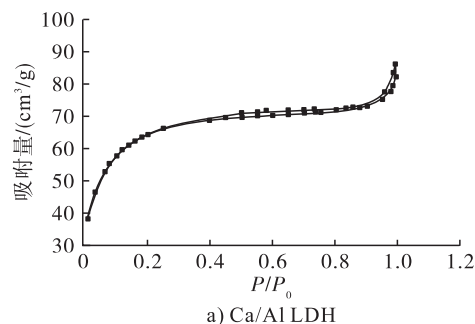


图5 Ca/Al LDH和 $\text{K}_2\text{O}/\text{LDO}$ 的 CO_2 -TPD谱图

从图5可以看出,两个样品均可以检测到 CO_2 的脱附峰,这表明两个样品中都有不同强度的碱性位点。Ca/Al LDH在 $650 \sim 800^\circ\text{C}$ 有宽的 CO_2 脱附峰,这说明其具有强碱性位点。经过钾盐改性并高温煅烧后,水滑石会脱除部分层间羟基、水分子、碳酸根,转化成混合金属氧化物, KNO_3 也转化为活性物 K_2O ,在催化剂表面形成了新的碱性位点,因此 $\text{K}_2\text{O}/\text{LDO}$ 在 $550 \sim 900^\circ\text{C}$ 之间出现两个 CO_2 脱附

峰,包括强碱性位点和中强碱性位点。在酯交换反应中,催化剂同时存在中强碱性位点和强碱性位点更加有利于甘油的转化。



2.2.4 BET分析

Ca/Al LDH 和 K₂O/LDO 的 N₂ 吸附-脱附等温线如图 6 所示,二者的 BET 分析结果见表 1。

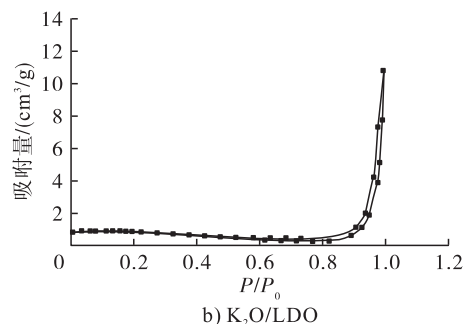


图 6 Ca/Al LDH 和 K₂O/LDO 的 N₂ 吸附-脱附等温线

表 1 Ca/Al LDH 和 K₂O/LDO 的 BET 分析结果

催化剂	比表面积/(m ² /g)	孔容/(cm ³ /g)	孔径/nm
Ca/Al LDH	185.14	0.063	3.99
K ₂ O/LDO	1.70	0.017	48.20

从图 6 可以看出,Ca/Al LDH 的 N₂ 吸附-脱附等温线是典型的 IV 型吸附等温曲线,属于介孔结构,并且带有 H4 型滞后环,这是水滑石层状结构堆积构成的狭缝孔,其比表面积为 185.14 m²/g (见表 1),这种较大的比表面积有利于水滑石对于钾盐的吸附。而使用 KNO₃ 活化后的 K₂O/LDO 催化剂是典型的 III 型吸附等温曲线,其比表面积为 1.70 m²/g,这是由 KNO₃ 负载造成的,且煅烧后的 K₂O/LDO 催化剂孔径为 48.20 nm,明显大于 Ca/Al LDH 的(3.99 nm),这有利于酯交换反应中的传质过程,反应物分子能够更快向催化剂扩散,进而促进反应活性。添加磁性粒子对催化剂的孔径和比表面积无影响,因此未进行磁性固体碱催化剂的 BET 分析。

2.2.5 磁化强度分析

饱和磁化强度是衡量磁性催化剂磁分离性能的重要参数。Fe₃O₄ 和 K₂O/LDO- γ -Fe₂O₃ 的磁滞回线谱图如图 7 所示。

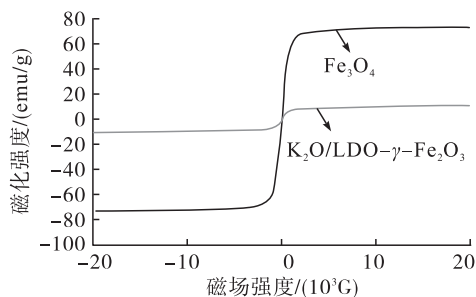


图 7 Fe₃O₄ 和 K₂O/LDO- γ -Fe₂O₃ 的磁滞回线谱图

从图 7 可看出,通过在水滑石制备过程中掺杂

Fe₃O₄,使得制备的催化剂具有良好的磁性。Fe₃O₄ 的饱和磁化强度为 72.87 emu/g,磁性良好。K₂O/LDO- γ -Fe₂O₃ 的饱和磁化强度为 10.47 emu/g,相比 Fe₃O₄ 饱和磁化强度大幅度降低,但其磁性足够使催化剂在外磁场作用下与反应体系分离,能够满足磁分离的要求^[22]。

2.3 催化酯交换合成碳酸甘油酯反应条件优化

2.3.1 反应温度的选择

在催化剂用量 3%、甘油与碳酸二甲酯物质的量比 1:2、反应时间 2 h 的条件下,考察反应温度对碳酸甘油酯产率和甘油转化率的影响,结果见图 8。

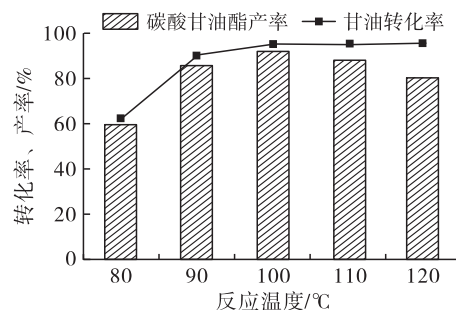


图 8 反应温度对碳酸甘油酯产率和甘油转化率的影响

从图 8 可以看出,随着反应温度的升高,甘油转化率先增加,在反应温度为 100 °C 时达到最高,然后趋于稳定,而碳酸甘油酯产率先增加,在 100 °C 时到达最高,然后呈下降的趋势。一定范围内反应温度的升高有利于酯交换反应的进行,但是反应温度过高时,会生成副产物缩水甘油,造成产率下降。因此,最佳反应温度选择 100 °C。

2.3.2 反应时间的选择

在催化剂用量 3%、甘油与碳酸二甲酯物质的量比 1:2、反应温度 100 °C 的条件下,考察反应时间对碳酸甘油酯产率和甘油转化率的影响,结果见图 9。

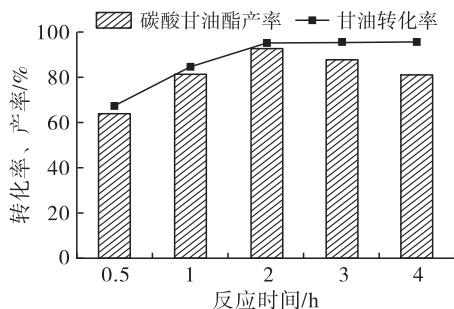


图9 反应时间对碳酸甘油酯产率和甘油转化率的影响

从图9可以看出,反应时间为0.5 h时,甘油转化率仅为67.25%,而当反应时间延长到2 h时,甘油转化率提升到了95.23%,此时碳酸甘油酯产率最高(92.12%),随后再延长反应时间,甘油转化率基本不变,而碳酸甘油酯产率降低。酯交换反应是可逆反应,当反应时间为2 h时,正反应和逆反应速率相等,此时产物产率最大,但反应时间大于平衡时间时,反应会向逆方向移动,并且过长的反应时间也会导致副产物的生成,从而降低了碳酸甘油酯产率。因此,最佳反应时间选择2 h。

2.3.3 催化剂用量的选择

在甘油与碳酸二甲酯物质的量比1:2、反应温度100℃、反应时间2 h的条件下,考察催化剂用量对碳酸甘油酯产率和甘油转化率的影响,结果见图10。

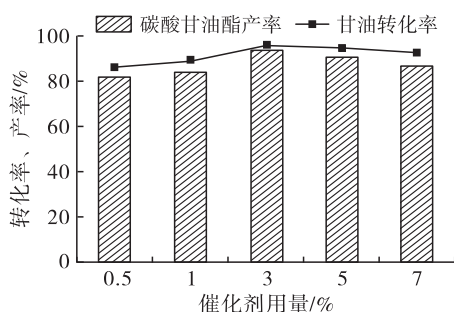


图10 催化剂用量对碳酸甘油酯产率和甘油转化率的影响

从图10可以看出,随催化剂用量的增加,碳酸甘油酯产率和甘油转化率均呈先增大后降低的趋势,当催化剂用量为3%时,甘油转化率以及碳酸甘油酯产率达到最大。催化剂用量过少,反应体系中的活性位点较少,甘油难以实现完全反应,碳酸甘油酯产率和甘油转化率较低;催化剂用量过大,可能会导致甘油和碳酸二甲酯分子有效碰撞概率降低,减少甘油转化率,而且过多的碱性位点也可能导致副产物缩水甘油的生成,进一步降低碳酸甘油酯产率。因此,最佳催化剂用量选择3%。

2.3.4 反应物物质的量比的选择

在反应温度100℃、反应时间2 h、催化剂用量3%条件下,考察反应物(甘油与碳酸二甲酯)物质

的量比对碳酸甘油酯产率和甘油转化率的影响,结果见图11。

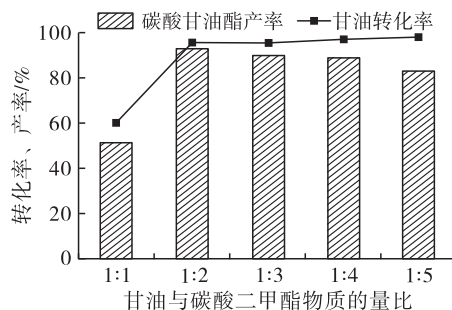


图11 反应物物质的量比对碳酸甘油酯产率和甘油转化率的影响

从图11可以看出,甘油与碳酸二甲酯物质的量比为1:1时,甘油转化率为61.72%,增加碳酸二甲酯的用量,甘油转化率增加并最终趋于平稳,碳酸甘油酯产率则先增加后减少。甘油与碳酸二甲酯的反应是等物质的量比的反应,由于反应物自身理化性质的差异,甘油很难与碳酸二甲酯充分混合,这不利于酯交换反应的进行,因此通过增加碳酸二甲酯的用量,可增加反应物分子的有效接触;但碳酸二甲酯过多会使反应体系中催化剂的浓度降低,使催化剂与反应物分子的有效接触降低。因此,最佳甘油与碳酸二甲酯物质的量比选择1:2。

综上,以 KNO_3 负载量为10%制备的 $\text{K}_2\text{O}/\text{LDO}-\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 催化甘油与碳酸二甲酯酯交换制备碳酸甘油酯的最佳条件为反应温度100℃、反应时间2 h、催化剂用量3%、甘油与碳酸二甲酯物质的量比1:2,此条件下碳酸甘油酯产率为92.12%。

2.4 催化剂重复使用性能

甘油和碳酸二甲酯反应结束后,将催化剂通过外加磁场从反应体系中分离出来,用甲醇洗涤数次后放入烘箱中干燥,将干燥的催化剂再次投入反应体系中,在2.3得到的最佳条件下反应,测定甘油转化率和碳酸甘油酯产率,考察其重复使用性能,结果见图12。

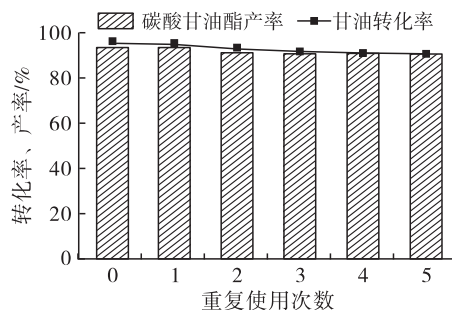


图12 催化剂的重复使用性能

从图12可以看出,催化剂在重复使用5次后,

碳酸甘油酯产率为 89.35%，催化剂的催化活性没有明显下降，说明制备的 $K_2O/LDO-\gamma-Fe_2O_3$ 催化剂稳定性较好。

2.5 本催化剂体系和其他水滑石催化体系对比

本文将镁铝水滑石和本试验制备的 $K_2O/LDO-$

$\gamma-Fe_2O_3$ 催化剂的催化效果进行对比，结果见表 2。从表 2 可看出，相比于已有研究，本研究制备的 $K_2O/LDO-\gamma-Fe_2O_3$ 催化酯交换反应试剂（碳酸二甲酯）用量少，反应时间短，且催化剂方便回收再利用，能降低工业成本。

表 2 本催化剂体系和其他水滑石体系活性对比

催化剂	温度/°C	时间/h	甘油与碳酸二甲酯物质的量比	产率/%	参考文献
镁铝水滑石	70	3	1:3	66.90	[23]
镁铝水滑石	100	9	1:5	98.00	[24]
含氟镁铝水滑石	110	3	1:3	95.30	[25]
$K_2O/LDO-\gamma-Fe_2O_3$	100	2	1:2	92.10	本体系

3 结论

采用水热法合成了具有磁性的水滑石材料，并使用浸渍法用钾盐对水滑石进行改性，高温煅烧后制备得到了磁性固体碱 $K_2O/LDO-\gamma-Fe_2O_3$ 。钾盐改性后催化剂表面产生了更多利于催化的中强碱性位点和强碱性位点，更有利于酯交换反应与甘油的转化。催化剂的磁性较好，磁饱和强度为 10.47 emu/g，能够在外加磁场作用下分离。用单因素试验优化法得到的最佳反应条件为反应温度 100 °C、反应时间 2 h、催化剂用量 3%、甘油与碳酸二甲酯物质的量比 1:2，在此条件下碳酸甘油酯产率达到 92.12%。该催化剂重复使用 5 次后，碳酸甘油酯产率达到 89.35%，与镁铝水滑石比较，反应时间短，反应试剂用量少。该催化剂具有磁性且重复性好，有利于回收再利用，可降低工业成本，有望实现工业化应用。

参考文献：

- [1] SONNATI M O, AMIGONI S, GIVENCHY E, et al. Glycerol carbonate as a versatile building block for tomorrow: synthesis, reactivity, properties and applications [J]. *Green Chem*, 2013, 15(1): 283–306.
- [2] BENJAMIN S, FRIEDERIKE S, SERGEY P V, et al. Organic carbonates as solvents in synthesis and catalysis [J]. *Chem Rev*, 2010, 110(8): 4554–4581.
- [3] OU G, HE B, YUAN Y. Design of biosolvents through hydroxyl functionalization of compounds with high dielectric constant [J]. *Appl Biochem Biotechnol*, 2012, 166(6): 1472–1479.
- [4] OU G, HE B, YUAN Y. Lipases are soluble and active in glycerol carbonate as a novel biosolvent [J]. *Enzyme Microb Technol*, 2011, 49(2): 167–170.
- [5] LAMEIRAS P, BOUESOCQUE L, MOULOUNGUI Z, et al. Glycerol and glycerol carbonate as ultraviscous solvents for mixture analysis by NMR [J]. *J Magn Reson*, 2011, 212(1): 161–168.
- [6] GHANDI M, MOSTASHARI A, KAREGAR M, et al. Efficient synthesis of α -monoglycerides via solventless condensation of fatty acids with glycerol carbonate [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2007, 84(7): 681–685.
- [7] MOULOUNGUI Z, PELET S. Study of the acyl transfer reaction: structure and properties of glycerol carbonate esters [J]. *Eur J Lipid Sci Tech*, 2001, 103(4): 216–222.
- [8] PLASMAN V, CAULIER T, BOULOS N. Polyglycerol esters demonstrate superior antifogging properties for films [J]. *Plast, Addit Compound*, 2005, 7(2): 30–33.
- [9] 孟心宇, 徐杰, 万杰, 等. 碳酸甘油酯的合成研究及产业化进展 [J]. *化工进展*, 2020, 39(9): 3739–3749.
- [10] PROCOPIO D, DI GIOIA M L. An overview of the latest advances in the catalytic synthesis of glycerol carbonate [J]. *Catalysts*, 2022, 12(1): 106–114.
- [11] ARESTA M, DIBENEDETTO A, NOCITO F, et al. A study on the carboxylation of glycerol to glycerol carbonate with carbon dioxide: the role of the catalyst, solvent and reaction conditions [J]. *J Mol Catal A - Chem*, 2006, 257(1/2): 149–153.
- [12] HU J, LI J, GU Y, et al. Oxidative carbonylation of glycerol to glycerol carbonate catalyzed by $PdCl_2(phen)/KI$ [J]. *Appl Catal A - Gen*, 2010, 386(1/2): 188–193.
- [13] MARCOS F R, CASILDA V C, BANARES M A, et al. Novel hierarchical Co_3O_4/ZnO mixtures by dry nanodispersion and their catalytic application in the carbonylation of glycerol [J]. *J Catal*, 2010, 275(2): 288–293.
- [14] CHO H J, KWON H M, THARUN J, et al. Synthesis of glycerol carbonate from ethylene carbonate and glycerol using immobilized ionic liquid catalysts [J]. *J Ind Eng Chem*, 2010, 16(5): 679–683.
- [15] BAI R, WANG Y, WANG S, et al. Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate catalyzed by $NaOH/\gamma-Al_2O_3$ [J]. *Fuel Process Technol*, 2013, 106: 209–214.

(下转第 152 页)

以实现液位和油温的自动计量,减少人为干预。

(2) 针对舱容误差较大现象,租用船舶其所附舱容表须经船舶设计部门正规缮制或由权威检定部门签发合格证书并在有效期内,事先应仔细核查。如果该油轮发生重大短少或舱容严重虚高,应将其列入“黑名单”。买方也可以要求船方指定国内航运公司运输,提高“国油国运”比例,防范欺诈风险。

(3) 针对密度误差较大现象,在签订贸易合同时,买卖双方可申请都认可的第三方检验机构进行密度检测,并把密度指标写进合同条款规定的一个范围,以此密度计算提单量、船舱总量和分割量。

(4) 针对方法误差较大现象,买方要对船龄、船况、人员、混舱分卸比例分割、卸货吹扫管理等作出一定要求,严格按操作规程计量。各卸货码头应积极沟通、相互配合,及时通报检验鉴定情况,可酌情互相派员登油轮全程跟踪船方船舱计量、分割计量和空舱鉴定,力求各卸货码头混舱分卸比例分割做到方法科学、遵守规则、精准控制、合理分配。

(5) 针对环境影响较大现象,遇恶劣天气,如六级以上强风、雷电、大雨、大雪等应暂停测量。船舱计量前,要停止排放或泵进压载水、停止加载淡水、停止加载燃料油等船用备料,停止移动船上吊杆等设备,以避免因船用备料发生变化和吊杆移动导致的液面晃动和船舶纵、横倾变化,从而影响计量。

(6) 针对船舱卸货不净和油泵作业影响现象,进口商应选择与进口油品性能相适应的油轮,特别对于熔点高、黏度大的油品应选择船龄小,加温设施、泵浦性能好的油轮,保证扫线效果,尽量避免租赁单底单壳结构的老龄油轮。改进吹扫工艺,及时派人员入舱推扫,同时改进卸油作业技术,采用吸油泵将舱底残油尽量抽出,减少舱内残油量。

参考文献:

- [1] 刘扬睿,汤宏兵. 进出口商品鉴定专业基础[M]. 北京: 中国标准出版社,2007:189-234.
- [2] 张烁,刘伟. 岸罐与船舱油品交接误差分析[C]//全国进出口商品基础鉴定工作研究论文集. 北京:中国标准出版社,2007:140-142.
- [3] 梁树琛. 进口印度尼西亚 24℃ 棕榈油短重原因及建议 [C]//全国进出口商品基础鉴定工作研究论文集. 北京:中国标准出版社,2007:152-154.
- [4] 芮耀明. 容器计重的误差[C]//全国进出口商品基础鉴定工作研究论文集. 北京:中国标准出版社,2007:136-139.
- [5] 吴坚. 船舱计重中的时间因素[C]//全国进出口商品基础鉴定工作研究论文集. 北京:中国标准出版社,2007:129-131.
- [6] 刘燕波. 进口 BENCHMAS 原油短量成因例析及对策 [C]//全国进出口商品基础鉴定工作研究论文集. 北京:中国标准出版社,2007:41-45.
- [7] 李德鑫,赵士涛,秦志勇. 油船卸货技能探讨[J]. 航海技术,2018(6):32-35.
- [8] 柳利花,范明明,张萍波,等. 甘油制备碳酸甘油酯产物气相色谱分析[J]. 分析试验室,2015,34(11):1339-1342.
- [9] SALAMI M, GHARAHSHIRAN V S, FAZLIKHANI F, et al. Structural, morphological and magnetic properties investigation of magnetically separable mesoporous carbon [J/OL]. Mater Chem Phys, 2021, 257: 123694[2022-07-22]. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123694>.
- [10] ZHENG L P, XIA S X, HOU Z T, et al. Transesterification of glycerol with dimethyl carbonate over Mg-Al hydrotalcites[J]. Chinese J Catal, 2014, 35(3): 310-318.
- [11] TAKAGAKI A, IWATANI K, NISHIMURA S, et al. Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dialkyl carbonates using hydrotalcite as a reusable heterogeneous base catalyst [J]. Green Chem, 2010, 12(4): 578-581.
- [12] ZHANG X L, WANG D F, MA J, et al. Fluorinated Mg-Al hydrotalcites derived basic catalysts for transesterification of glycerol with dimethyl carbonate[J]. Catal Lett, 2017, 147(5): 1181-1196.
- [13] 张云,王静,陈久岭. 镁铝复合氧化物负载醋酸钾催化大豆油酯交换反应制备生物柴油[J]. 中国油脂, 2007, 32(12): 48-52.
- [14] ZHAO Y, JIA X, CHEN G, et al. Ultrafine NiO nanosheets stabilized by TiO₂ from monolayer NiTi-LDH precursors: an active water oxidation electrocatalyst[J]. J Am Chem Soc, 2016, 138(20): 6517-6524.
- [15] LIN Y, FANG Q, CHEN B. Metal composition of layered double hydroxides (LDHs) regulating ClO₄⁻ adsorption to calcined LDHs via the memory effect and hydrogen bonding[J]. J Environ Sci, 2014, 26(3): 493-501.
- [16] 李晓红,杨云峰. Ca-Zn-Al-O 固体碱的制备、表征及其油脂醇解催化活性[J]. 中国油脂, 2016, 41(12): 65-68.
- [17] QI M S, WEI J H, AMIN T K, et al. Layered double hydroxide uniformly coated on mesoporous silica with tunable morphologies for catalytic transesterification of glycerol with dimethyl carbonate[J/OL]. Appl Clay Sci, 2021, 210: 106135[2022-07-22]. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106135>.

(上接第 131 页)