

$K_2O/MgFe_2O_4$ 磁性固体碱催化剂的制备、表征 及催化酯交换制备碳酸甘油酯

张 昕, 张萍波, 范明明, 冷 炎, 蒋平平

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

摘要:为了解决生物柴油制备过程中副产物甘油过剩、碳酸甘油酯产率低和催化剂回收困难的问题,以聚乙二醇 600 (PEG-600) 为模板和分散剂,采用溶胶凝胶法制备镁铁氧体 ($MgFe_2O_4$),以其为载体, KNO_3 为活性组分前驱体,采用浸渍法制备 $K_2O/MgFe_2O_4$ 磁性固体碱催化剂。通过 X 射线衍射、X 射线光电子能谱、扫描电镜、 CO_2 程序升温脱附 (CO_2 -TPD) 和磁性分析对催化剂进行表征,并将催化剂用于甘油与碳酸二甲酯酯交换制备碳酸甘油酯的反应中,考察其催化性能。结果表明:制备的 $K_2O/MgFe_2O_4$ 形成了 K-Fe-Mg 键, $K_2O/MgFe_2O_4$ 表面呈霉菌状,具有较多的中强碱位点和强碱位点,且具有较好的磁性;在 PEG-600 加入量 10 g (硝酸镁 1.5 g、硝酸铁 4.71 g)、反应温度 105 °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 的条件下,甘油转化率可达到 99.53%,碳酸甘油酯产率可达到 96.36%,且制备的催化剂重复使用性能良好,在重复使用 5 次后,碳酸甘油酯产率仍可达 80.14%。综上,所制备的催化剂具有高甘油转化率、高碳酸甘油酯产率、重复使用性能高(通过外部磁场即可回收)等优点,有望实现工业化。

关键词:磁性; $K_2O/MgFe_2O_4$; 酯交换反应; 碳酸甘油酯

中图分类号: TQ426.6; O643.36 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2024)05-0071-07

Preparation, characterisation and catalytic transesterification for the preparation of glycerol carbonate of magnetic solid base catalyst $K_2O/MgFe_2O_4$

ZHANG Xin, 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 glycerol excess as a by-product in the production process of biodiesel, low yield of glycerol carbonate and difficult recovery of catalyst, with polyethylene glycol 600 (PEG-600) as template and dispersant, magnesium ferrite ($MgFe_2O_4$) was prepared by sol-gel method and magnetic solid base catalyst $K_2O/MgFe_2O_4$ was prepared by impregnation method using $MgFe_2O_4$ as the carrier and KNO_3 as the precursor of the active component. The catalyst was characterised by X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, scanning electron microscopy, CO_2 procedure temperature rise desorption and magneometer, and the catalytic performance was investigated by using the catalysts in

收稿日期: 2022-12-30; 修回日期: 2024-01-09

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) 2224320642@qq.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。

the reaction of transesterification of glycerol with dimethyl carbonate to produce glycerol carbonate. The results showed that the prepared $K_2O/MgFe_2O_4$ formed K-Fe-Mg bonds, the surface of $K_2O/MgFe_2O_4$ was mould-like with more medium-strong base sites and strong base sites, and it had good magnetic properties. Under the

conditions of PEG - 600 addition amount 10 g ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 1.5 g, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 4.71 g), reaction temperature 105 °C, reaction time 2 h, catalyst dosage 3%, and the molar ratio of glycerol to dimethyl carbonate 1:2, the conversion rate of glycerol could reach 99.53%, and the yield of glycerol carbonate could reach 96.36%. The prepared catalyst had good reusability, and the yield of glycerol carbonate was still as high as 80.14% after 5 times of reuse. In conclusion, the prepared catalyst has the advantages of high glycerol conversion, high glycerol carbonate yield, and high reusability (easier recovery through an external magnetic field), which is expected to achieve industrialisation.

Key words: magnetism; $\text{K}_2\text{O}/\text{MgFe}_2\text{O}_4$; transesterification reaction; glycerol carbonate

近年来生物柴油作为一种绿色能源得到了大规模的应用^[1],然而其制备过程中的副产物甘油则面临市场需求有限和产量过剩的问题,将甘油转化为其他高附加值的化学品来扩大需求是一种有效的方法。其中,以甘油为原料制备碳酸甘油酯引起了众多研究者的关注。碳酸甘油酯作为一种绿色生物基化学品,具有低蒸发率、低凝固点、低毒、与水互溶等特性,是一种绿色溶剂,广泛应用于半导体电解液、高分子涂料、农药及医学等相关领域^[2-3]。

在碳酸甘油酯的常用制备方法中,光气法^[4]和氧化羰基化法^[5-6]容易对环境造成危害且生产成本较高,酯交换法^[7-8]因其绿色环保、经济友好得到广泛关注。但酯交换法制备碳酸甘油酯中,所使用的均相催化剂存在分离回收困难、腐蚀设备以及会造成二次污染等问题^[9],非均相催化剂虽具备可重复利用、环境污染小等优点,但依然存在催化剂无法与产物高效分离的问题。因此,寻找一种易于回收的高效催化剂是克服分离问题的关键。作为一种重要载体,尖晶石铁氧体(MFe_2O_4 , M为金属离子)具有强磁性,其受外部磁场作用能够轻易地从反应体系中分离。由于锰、锌、钴、铜、镍等铁氧体^[10]会对人体健康造成危害,因此低毒性的镁铁氧体(MgFe_2O_4)引起了人们的广泛关注^[11-13],其具有高表面积、低带隙、丰富的表面官能团等优势,有望成为负载高活性催化剂的潜在载体^[13-15]。聚乙二醇 600 (PEG - 600)是一种非离子表面活性剂,在催化剂制备中常用作模板剂。PEG - 600 分子链具有隔离作用,可以保持前驱体的距离不聚集,使煅烧后的磁性载体保持分散,从而增加活性位点的数量,进而提高催化剂的催化活性。

本文将 PEG - 600 引入 MgFe_2O_4 制备中,以 MgFe_2O_4 为载体, KNO_3 为活性组分前驱体,采用浸

渍法制备 $\text{K}_2\text{O}/\text{MgFe}_2\text{O}_4$ 磁性固体碱催化剂,将其用于催化甘油与碳酸二甲酯酯交换制备碳酸甘油酯中,并考察反应条件对其催化活性的影响,以期解决甘油过剩、碳酸甘油酯产率低和催化剂回收困难的问题。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

甘油、碳酸二甲酯,分析纯;碳酸甘油酯,优级纯。N,N - 二甲基甲酰胺(DMF)、六甲基二硅烷胺、三甲基氯硅烷、三缩四乙二醇、无水乙醇、九水合硝酸铁、PEG - 600、硝酸钾,分析纯;六水和硝酸镁(99%)。

1.1.2 仪器与设备

MFLXD321 - 12 型马弗炉,上海市沪析仪器有限公司; DGF - 4BS 型电热鼓风恒温干燥箱,常州恩培仪器制造有限公司; JA11003 型电子天平,力辰科技有限公司; CQ - 50A 型超声波清洗机,上海跃进医用光学器械厂; GC9720 型气相色谱仪,浙江福立分析仪器股份有限公司; D8 型 X 射线衍射仪,德国布鲁克 AXS 有限公司; S - 4800 型场发射电子扫描显微镜,日本日立株式会社; BELCAT - II 型全自动化学吸附仪,日本 MicrotracBEL 公司; 7400 型振动样品磁强计,美国 LakeShore 公司; Thermo Scientific K - Alpha X 射线光电子能谱仪,赛默飞世尔公司; Oxford Quorum SC7620 溅射镀膜仪。

1.2 实验方法

1.2.1 催化剂的制备

1.2.1.1 MgFe_2O_4 的制备

采用溶胶凝胶法,将 1.5 g 硝酸镁和 4.71 g 硝酸铁溶于 30 mL 去离子水中配成溶液 1,将一定量的 PEG - 600 和 3.369 g 柠檬酸溶于 20 mL 去离子水中配成溶液 2。将溶液 2 缓慢滴加到溶液 1 中,调节溶液 pH 为 8,在 80 °C 下搅拌 3 h,然后放入 100 °C 烘箱中干燥 12 h,随后升温至 180 °C,待其变为黑色

膨胀粉末后,放入马弗炉中以 $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 焙烧 3 h ,得到 MgFe_2O_4 。

1.2.1.2 磁性固体碱催化剂的制备

采用浸渍法,称取 $0.2\text{ g MgFe}_2\text{O}_4$ 和 0.1 g 硝酸钾放入烧瓶中,加入 10 mL 去离子水,在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下机械搅拌 2 h ,放入 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘箱中干燥 10 h 后,放入马弗炉中以 $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 焙烧 3 h ,得到磁性固体碱催化剂 $\text{K}_2\text{O}/\text{MgFe}_2\text{O}_4$ 。

1.2.2 催化剂的表征

1.2.2.1 X射线衍射(XRD)分析

采用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 $5^{\circ}\sim 70^{\circ}$,扫描速率 $5(^{\circ})/\text{min}$ 。

1.2.2.2 X射线光电子能谱(XPS)分析

取适量样品压片后,贴于样品盘上,放进Thermo Scientific K-Alpha X射线光电子能谱仪样品室中,在样品室的压力小于 $2.0\times 10^{-5}\text{ Pa}$ 时,将样品送入分析室分析。分析条件:光斑大小 $400\text{ }\mu\text{m}$,工作电压 12 kV ,灯丝电流 6 mA ,全谱扫描通能 150 eV 、步长 1 eV ,窄谱扫描通能 50 eV 、步长 0.1 eV 。

1.2.2.3 扫描电镜(SEM)分析

取微量样品粘到导电胶上,并使用Oxford Quorum SC7620溅射镀膜仪喷金 45 s ,喷金电流 10 mA ;随后使用电子扫描显微镜拍摄样品形貌,拍摄时加速电压为 3 kV 。

1.2.2.4 CO_2 程序升温脱附($\text{CO}_2\text{-TPD}$)分析

采用全自动化学吸附仪测定催化剂的碱度。取 150 mg 催化剂于石英管中,在 Ar 气氛中以 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 30 min 进行干燥预处理,然后冷却至 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$,通入 CO_2/Ar 混合气吸附 1 h 至饱和。吸附饱和后,样品用 Ar 吹扫 1 h 去除其表面物理吸附的气体。最后在 $80\text{ mL}/\text{min}$ 的 Ar 气流中以 $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升温至 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 进行解吸,使用热导法气体分析(TCD)及质谱对脱出气体进行检测。

1.2.2.5 磁性(VSM)分析

采用振动样品磁强计测定催化剂的磁滞回线。

1.2.3 $\text{K}_2\text{O}/\text{MgFe}_2\text{O}_4$ 的催化活性评价

将一定量的甘油、碳酸二甲酯和催化剂加入 10 mL 单口烧瓶中,在一定温度下回流反应一定时间,待反应结束后,冷却至室温,通过外部磁场分离出催化剂,所得清液加入 0.5 mL 内标液三缩四乙二醇后,以 DMF 定容至 2 mL ,取 0.4 mL 加入 0.4 mL 六甲基二硅烷胺和 0.01 mL 三甲基氯硅烷混匀,待自

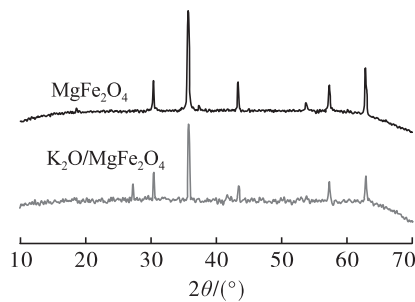
然沉降和氨气逸出后取上清液,按文献[16]的方法采用气相色谱对产物进行定量分析,计算甘油转化率与碳酸甘油酯产率。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 XRD分析

MgFe_2O_4 以及 $\text{K}_2\text{O}/\text{MgFe}_2\text{O}_4$ 的XRD图谱如图1所示。



注:PEG-600加入量 10 g

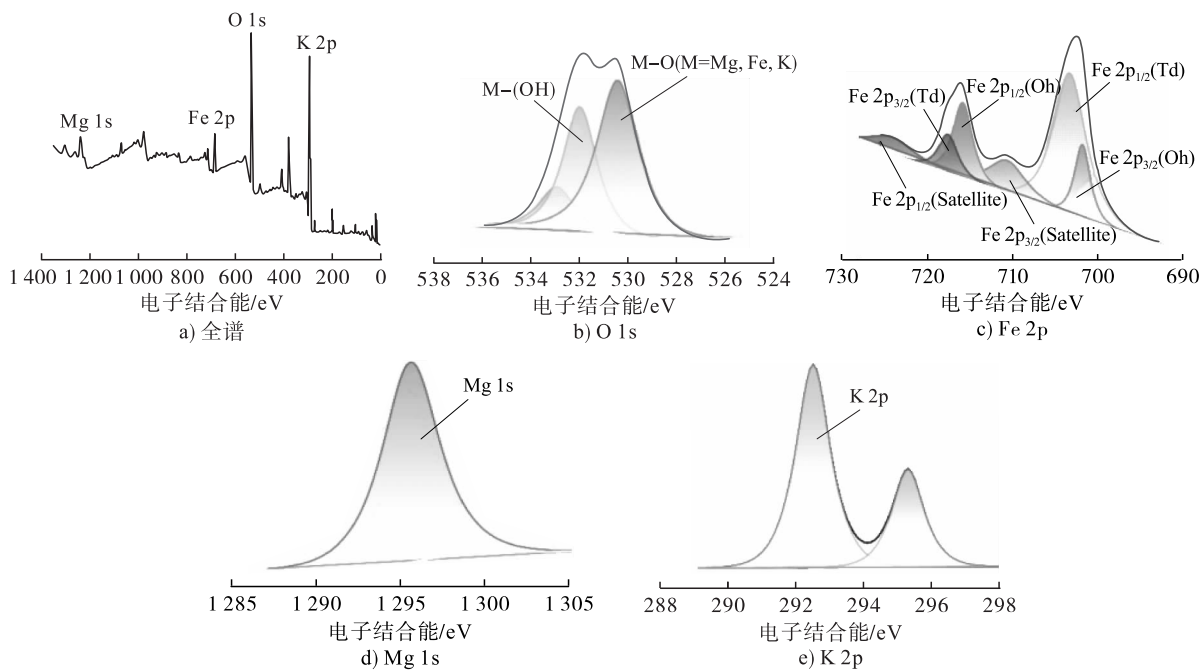
图1 MgFe_2O_4 和 $\text{K}_2\text{O}/\text{MgFe}_2\text{O}_4$ 的XRD图谱

由图1可知, MgFe_2O_4 在 2θ 为 30.16° 、 35.57° 、 43.19° 、 53.52° 、 57.01° 以及 62.69° 处显示出较强的衍射峰,对应为 MgFe_2O_4 的立方尖晶石结构,除此之外,谱图中的其他位置没有多余的峰,表明单相镁铁氧体材料的成功合成。对比 MgFe_2O_4 , $\text{K}_2\text{O}/\text{MgFe}_2\text{O}_4$ 在 2θ 为 26° 处出现了 K_2O 的特征峰,表明活性组分 K_2O 已成功负载至载体 MgFe_2O_4 上。

2.1.2 XPS分析

为进一步探寻 $\text{K}_2\text{O}/\text{MgFe}_2\text{O}_4$ 中的元素状态和键合关系,对催化剂进行XPS分析,结果如图2所示。

由图2a可知,XPS谱图中显示了 Mg 、 Fe 、 O 和 K 的存在。具体来说,如图2b所示, $\text{O } 1\text{ s}$ 的峰证实了 $\text{M}-\text{O}$ (M 为 Mg 、 Fe 、 K)键、 $\text{M}-\text{(OH)}$ 基团和吸附的 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 分子的存在。Xu等^[17]将制备的 Fe 基金属有机凝胶($\text{Fe}-\text{MOG}$)干凝胶用 KNO_3 溶液浸渍,然后进行 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥和热解,得到 K 促进的 Fe 基催化剂 $\text{K}_x-\text{Fe}-\text{MDC}$,由此可知 K_2O 可以和 Fe_2O_3 进行键合作用形成 $\text{K}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$, K 和 Fe 形成 $\text{K}-\text{Fe}$ 键。如图2c所示, $\text{Fe } 2\text{ p}$ 光谱在八面体(Oh)和四面体(Td)位上分别显示出2个主要的峰 $\text{Fe } 2\text{ p}_{1/2}$ (Oh)、 $\text{Fe } 2\text{ p}_{3/2}$ (Oh)和 $\text{Fe } 2\text{ p}_{3/2}$ (Td)、 $\text{Fe } 2\text{ p}_{1/2}$ (Td),以及2个振激卫星峰 $\text{Fe } 2\text{ p}_{1/2}$ (Satellite)、 $\text{Fe } 2\text{ p}_{3/2}$ (Satellite)。图2d、e说明了 Mg^{2+} 和 K^+ 的存在。结合XRD和XPS可知,此催化剂形成了 $\text{K}-\text{Fe}-\text{Mg}$ 键。

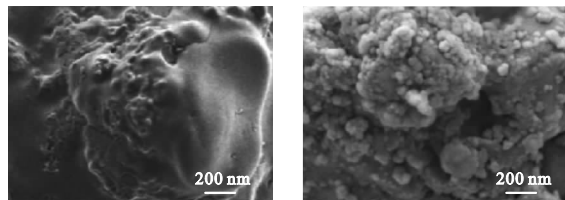


注: PEG-600 加入量 10 g

图 2 $K_2O/MgFe_2O_4$ 的 XPS 谱图

2.1.3 SEM 分析

图 3 为 $K_2O/MgFe_2O_4$ 的 SEM 图。



a) 未加入 PEG-600 b) 加入 10 g PEG-600

图 3 $K_2O/MgFe_2O_4$ 的 SEM 图

由图 3 可知,在无 PEG-600 加入时,催化剂表面相对光滑,比表面积小,不利于反应物与活性位点充分接触。加入 PEG-600 时,催化剂表面呈霉菌状,催化剂粉末样品的微观形态近似为球形的细颗粒,且颗粒大小相对均匀,说明 PEG-600 作为分散剂和空间填充模板的加入,使催化剂比表面积明显变大,能暴露出更多的 K_2O ,促进反应物与活性位点接触,提高催化剂的催化效率。

2.1.4 CO_2 -TPD 分析

为了考察 PEG-600 加入量在催化剂中所起的作用,对 4 种不同 PEG-600 加入量的催化剂进行 CO_2 -TPD 表征,分析催化剂的碱性强度以及碱性位点的分布。已知弱碱位的脱附峰在 $100 \sim 300^\circ C$,中强碱位的脱附峰在 $300 \sim 700^\circ C$,强碱位对应的脱附峰在 $700^\circ C$ 以上,碱性位点的含量与脱附峰的面积呈正相关。不同 PEG-600 加入量 $K_2O/MgFe_2O_4$ 的 CO_2 -TPD 谱图如图 4 所示。

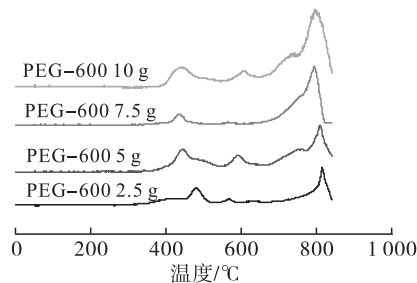


图 4 不同 PEG-600 加入量 $K_2O/MgFe_2O_4$ 的 CO_2 -TPD 谱图

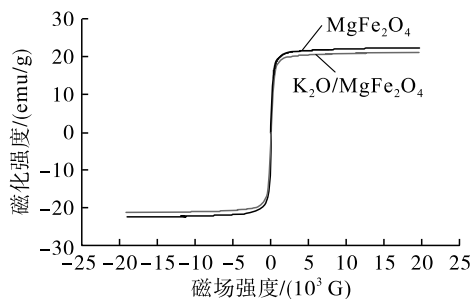
由图 4 可知,所有催化剂都有中强碱位点以及强碱位点,随着 PEG-600 加入量的增加,催化剂的碱性位点含量不断增加,其中在 PEG-600 加入量为 10 g 时,中强碱位点和强碱位点含量最高,暴露出更多的碱性位点,从而使催化剂的碱度达到最高。在酯交换反应中,强碱位点有利于甘油氧负离子的生成,中强碱位点有利于碳酸甘油酯的生成^[18],所以催化剂拥有中强碱位点和强碱位点可以同时提高转化率和产率,更有利于反应的进行。

2.1.5 VSM 分析

衡量催化剂是否易分离的标志为其饱和磁化强度。 $MgFe_2O_4$ 和 $K_2O/MgFe_2O_4$ 磁滞回线谱图如图 5 所示。

由图 5 可知,载体 $MgFe_2O_4$ 的饱和磁化强度为 22.44 emu/g ,磁性良好, $K_2O/MgFe_2O_4$ 的饱和磁化强度下降为 19.21 emu/g ,这是因为活性组分 K_2O 无磁性,负载在 $MgFe_2O_4$ 表面时引起磁性降低,但

是实验发现 $K_2O/MgFe_2O_4$ 的磁性能满足在磁场作用下使其与反应物、产物分离的要求。



注: PEG-600 加入量 10 g

图5 $MgFe_2O_4$ 和 $K_2O/MgFe_2O_4$ 磁滞回线谱图

2.2 催化剂活性的评价

2.2.1 影响因素分析

2.2.1.1 PEG-600 加入量对碳酸甘油酯产率和甘油转化率的影响

PEG-600 的加入量能改变催化剂形貌,使得颗粒更分散,比表面积增加,从而暴露出更多的活性物质 K_2O (图3),提高催化剂的催化效率。在反应温度 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 、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 的条件下,考察 PEG-600 加入量对碳酸甘油酯产率和甘油转化率的影响,结果如图6所示。

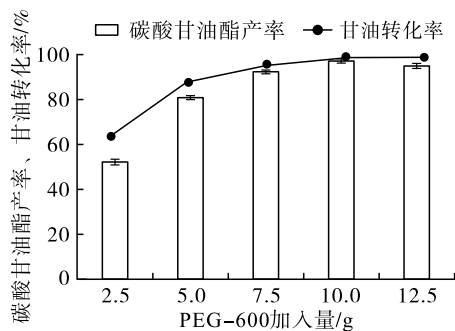


图6 PEG-600 加入量对碳酸甘油酯产率和甘油转化率的影响

由图6可知,随着 PEG-600 加入量的增加,甘油转化率和碳酸甘油酯产率均增加,当 PEG-600 加入量为 10 g 时催化活性达到最好,碳酸甘油酯产率为 96.36%。继续增加 PEG-600 加入量为 12.5 g 时,由于载体本身的磁性作用,PEG-600 起到的分散作用有限,催化剂的活性并没有较大的提高。因此,选择 PEG-600 加入量为 10 g。

2.2.1.2 反应温度对碳酸甘油酯产率和甘油转化率的影响

在反应时间 2 h、催化剂用量 3%、甘油与碳酸二甲酯物质的量比 1:2、PEG-600 加入量 10 g 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,结果如图7所示。

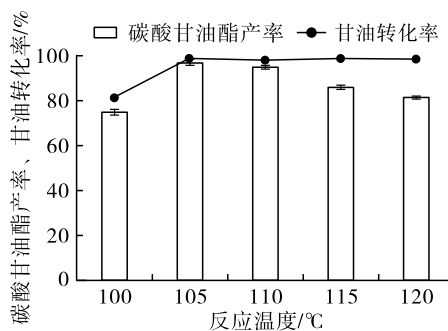


图7 反应温度对碳酸甘油酯产率和甘油转化率的影响

由图7可知:甘油转化率随着反应温度的升高而增加,在反应温度为 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 时达到最高,继续升高反应温度至 $120\text{ }^\circ\text{C}$,甘油转化率没有明显的增加;碳酸甘油酯产率则随着反应温度的升高呈现先增加后降低的趋势。在酯交换反应中,一定范围内温度的升高能起到正向作用,但当温度过高时会导致副产物缩水甘油的生成,进而造成碳酸甘油酯产率下降。因此,选择反应温度为 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 。

2.2.1.3 反应时间对碳酸甘油酯产率和甘油转化率的影响

在反应温度 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 、催化剂用量 3%、甘油与碳酸二甲酯物质的量比 1:2、PEG-600 加入量 10 g 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,结果如图8所示。

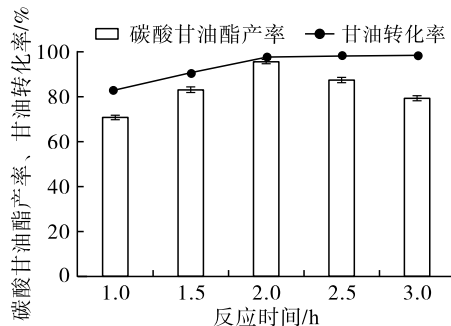


图8 反应时间对碳酸甘油酯产率和甘油转化率的影响

由图8可知:甘油转化率随着反应时间的延长而增加,并在反应时间为 2 h 时达到最高,反应时间继续增加至 3 h,甘油转化率没有明显的增加;碳酸甘油酯产率则随着反应时间的延长呈现先增加后下降的趋势,这是因为酯交换反应是可逆反应,当反应达到平衡时产率最高,当反应时间超过平衡时间时,反应向逆反应方向进行,降低了碳酸甘油酯产率。因此,选择反应时间为 2 h。

2.2.1.4 催化剂用量对碳酸甘油酯产率和甘油转化率的影响

在反应温度 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间 2 h、甘油与碳酸

二甲酯物质的量比 1:2、PEG-600 加入量 10 g 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,结果如图 9 所示。

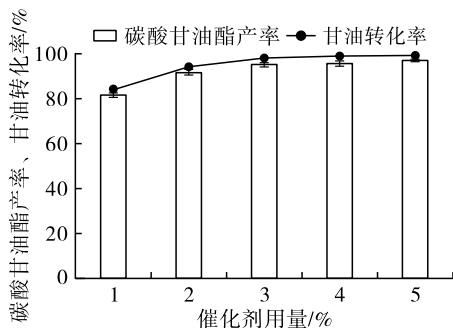


图 9 催化剂用量对碳酸甘油酯产率和甘油转化率的影响

由图 9 可知,甘油转化率和碳酸甘油酯产率随着催化剂用量的增加先增加,并在催化剂用量大于 3% 时,二者均无明显增加。虽然催化剂用量增加,会使体系中的活性位点增加,从而导致更多的甘油被转化,但因为过量碱性位点会使副产物缩水甘油产率增加,并且过量催化剂使得甘油和碳酸二甲酯有效接触降低。因此,选择催化剂用量为 3%。

2.2.1.5 底物物质的量比对碳酸甘油酯产率和甘油转化率的影响

在反应温度 105 °C、反应时间 2 h、催化剂用量 3%、PEG-600 加入量 10 g 的条件下,考察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,结果如图 10 所示。

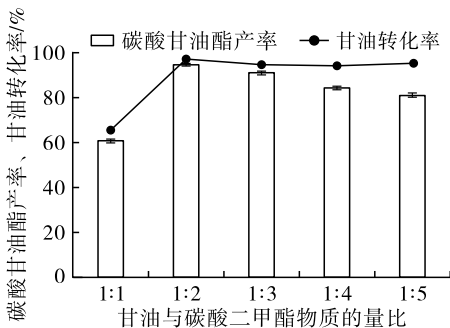


图 10 底物物质的量比对碳酸甘油酯产率和甘油转化率的影响

由图 10 可知:当甘油与碳酸二甲酯物质的量比由 1:1 降低至 1:2 时,甘油转化率和碳酸甘油酯产率增加;继续降低甘油与碳酸二甲酯物质的量比,碳酸甘油酯产率和甘油转化率均降低。由于甘油和碳酸二甲酯不互溶,反应时不能充分接触,导致酯交换效率低下,而增加碳酸二甲酯的量可以促进甘油与碳酸二甲酯的接触,从而提高碳酸甘油酯产率。但当碳酸二甲酯加入量过大时,体系中催化剂浓度降低,从而降低活性物质与反应物之间的接触,导致碳

酸甘油酯产率降低。因此,选择甘油与碳酸二甲酯物质的量比为 1:2。

综上,优化的反应条件为反应温度 105 °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、PEG-600 加入量 10 g,在此条件下甘油转化率达到 99.53%,碳酸甘油酯产率达到 96.36%。

2.2.2 催化剂重复使用性能的测试

在上述优化的条件下进行催化酯交换反应,反应结束后,通过外部磁场吸引分离出催化剂,用甲醇洗涤 3 次后置于 60 °C 烘箱中干燥 10 h,将干燥后的催化剂再次投入反应体系中测试其重复使用性能,结果如图 11 所示。

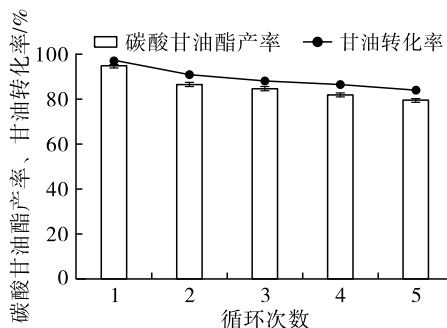


图 11 催化剂的重复使用性能

由图 11 可知,催化剂在重复使用 5 次后,碳酸甘油酯产率为 80.14%,说明制备的 $K_2O/MgFe_2O_4$ 催化剂稳定性较好。这是由于催化剂制备过程中形成新的物种 $K_2Fe_2O_4$,K 作为活性物质可以牢牢固定在载体 $MgFe_2O_4$ 上,从而提高了催化剂的重复使用性能。

3 结论

本文采用金属盐和 PEG-600,通过简单的溶胶凝胶法和浸渍法制备得到磁性固体碱催化剂 $K_2O/MgFe_2O_4$,并用于甘油与碳酸二甲酯酯交换制备碳酸甘油酯。结果表明:PEG-600 的加入能增大催化剂比表面积和增加其碱性位点;在 PEG-600 加入量 10 g(硝酸镁 1.5 g、硝酸铁 4.71 g)、反应温度 105 °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 的条件下,甘油转化率达到 99.53%,碳酸甘油酯产率达到 96.36%,且制备的催化剂重复使用性能良好,在重复使用 5 次后,碳酸甘油酯产率仍高达 80.14%。该催化剂制备方法简单,具有磁性且重复使用性能高,有利于回收利用,可降低经济成本,有望实现工业化应用。

参考文献:

[1] 林宏伟,刘正虎. 酯交换法制备生物柴油的研究[J].

- 实验科学与技术, 2006, 4(6): 4-6.
- [2] SONNATI M O, AMIGONI S, DE GIVENCHY E P T, et al. Glycerol carbonate as a versatile building block for tomorrow: Synthesis, reactivity, properties and applications [J]. *Green Chem*, 2013, 15(2): 283-306.
- [3] 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.
- [4] PROCOPIO D, DI GIOIA M L. An overview of the latest advances in the catalytic synthesis of glycerol carbonate[J/OL]. *Catalysts*, 2022, 12(1): 50 [2022-12-30]. <https://doi.org/10.3390/catal12010050>.
- [5] 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.
- [6] HU J, LI J, GU Y, et al. Oxidative carbonylation of glycerol to glycerol carbonate catalyzed by PdCl₂(phen)/KI [J]. *Appl Catal A - Gen*, 2010, 386(1/2): 188-193.
- [7] ROKICKI G, RAKOCZY P, PARZUCHOWSKI P, et al. Hyperbranched aliphatic polyethers obtained from environmentally benign monomer; Glycerol carbonate [J]. *Green Chem*, 2005, 7(7): 529-539.
- [8] OCHOA-GÓMEZ J R, GÓMEZ-JIMÉNEZ-ABERASTURI O, RAMÍREZ-LÓPEZ C, et al. A brief review on industrial alternatives for the manufacturing of glycerol carbonate, a green chemical [J]. *Org Process Res Dev*, 2012, 16(3): 389-399.
- [9] 杜雪丽, 谷克仁, 马磊, 等. 非均相催化剂在制备生物柴油中应用[J]. *粮食与油脂*, 2013, 26(7): 1-5.
- [10] NAIK M Z, RODRIGUES L, TORNEY P S, et al. In³⁺ doped magnesium ferrite an efficient magnetic catalyst for the synthesis of functionalized quinazolinone and Henry reaction[J/OL]. *J Chem Sci*, 2022, 134(1): 19 [2022-12-30]. <https://doi.org/10.1007/s12039-021-02011-3>.
- [11] LEVY D, DIELLA V, DAPIAGGI M, et al. Equation of state, structural behaviour and phase diagram of synthetic MgFe₂O₄, as a function of pressure and temperature [J]. *Phys Chem Miner*, 2004, 31(2): 122-129.
- [12] THANT A, SREEKANTAN S, KAUNG P, et al. Low temperature synthesis of MgFe₂O₄ soft ferrite nanocrystallites [J]. *J Aust Ceram Soc*, 2010, 46(1): 11-14.
- [13] INDRAN V P, HAJI SAUD A S, MANIAM G P, et al. Versatile boiler ash containing potassium silicate for the synthesis of organic carbonates [J]. *RSC Adv*, 2016, 6(41): 34877-34884.
- [14] PRADEEP A, PRIYADHARSINI P, CHANDRASEKARAN G. Sol-gel route of synthesis of nanoparticles of MgFe₂O₄ and XRD, FTIR and VSM study [J]. *J Magn Magn Mater*, 2008, 320(21): 2774-2779.
- [15] ARORA S, GOSU V, SUBBARAMAIAH V. One-pot synthesis of glycerol carbonate from glycerol using three-dimensional mesoporous silicates of K/TUD-1 under environmentally benign conditions [J/OL]. *Mol Catal*, 2020, 496: 111188 [2022-12-30]. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.111188>.
- [16] 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]. *分析实验室*, 2015, 34(11): 1339-1342.
- [17] XU W, LI R, MA J, et al. Characterization of K-Fe/silicalite catalyst prepared via SMAI [J]. *Catal Lett*, 1991, 11(2): 169-175.
- [18] ZHANG P B, CHEN Y F, ZHU M N, et al. Acidic-basic bifunctional magnetic mesoporous CoFe₂O₄@(CaO-ZnO) for the synthesis of glycerol carbonate [J]. *Catal Lett*, 2020, 150: 2863-2872.

(上接第24页)

- [6] 刘元法. 凹凸棒石油脂脱色机理及其对油脂品质的影响研究[D]. 江苏无锡: 江南大学, 2007.
- [7] 岑对对. 活性白土的制备及其对油溶性色素的吸附行为研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2016.
- [8] 刘勇刚. 木质活性炭的制备及其应用[D]. 长沙: 湖南大学, 2011.
- [9] 詹新妮. 稻壳制备活性炭联产X型分子筛的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2023.
- [10] 周灵群. 凹凸棒石油脂脱色行为及其机理[J]. *食品科学*, 2019, 40(3): 87-93.
- [11] 王未君, 黄凤洪, 刘昌盛, 等. 几种脱色剂对菜籽油脱色效果的研究[J]. *中国油脂*, 2020, 45(1): 17-21.
- [12] 董华, 高健, 李洁艳, 等. 食用大豆油叶绿素脱除研究 [J]. *现代食品*, 2021, 27(13): 66-68.
- [13] 张振山, 康媛解, 刘玉兰. 植物油脂脱色技术研究进展[J]. *河南工业大学学报(自然科学版)*, 2018, 39(1): 121-126.
- [14] SRASRA E, TRABELSI-AYEDI M. Textural properties of acid activated glauconite [J]. *Appl Clay Sci*, 2000, 17(1/2): 71-84.
- [15] TONG J M, WU Z S, SUN X F, et al. Adsorption kinetics of β -carotene and chlorophyll onto acid-activated bentonite in model oil [J]. *Chinese J Chem Eng*, 2008, 16(2): 270-276.