

# 高分散固体碱高效催化制备无甘油生物柴油

郑婧迪<sup>1</sup>, 陶爽<sup>1</sup>, 周瑞<sup>1</sup>, 王春辉<sup>2</sup>, 汤颖<sup>1,3</sup>

(1. 西安石油大学 陕西省绿色低碳能源材料与过程工程技术研究中心, 西安 710065; 2. 西安长庆同欣石油科技有限公司, 西安 710018; 3. 西安石油大学 西安市高碳资源低碳化利用重点实验室, 西安 710065)

**摘要:**为实现无甘油生物柴油的高效制备,以共沉淀法制备的镁铝水滑石为载体,  $K_2CO_3$  溶液为浸渍液,通过等体积浸渍法制备高分散负载型固体碱催化剂,考察水滑石制备过程中金属盐种类以及物质的量比对其催化三组分(菜籽油、乙酸甲酯和甲醇)制备无甘油生物柴油性能的影响,并利用 FTIR、XRD、TG、 $CO_2$ -TPD、BET、SEM 技术对催化剂进行表征。结果表明:以  $MgCl_2$  和  $AlCl_3$  为金属盐、镁铝物质的量比 3:1、 $K_2CO_3$  浓度 2.0 mol/L、焙烧温度 500 °C 条件下制备得到的固体碱为催化剂,在油酯醇物质的量比 1:1:10、催化剂用量 10%、反应温度 60 °C、反应时间 15 min 条件下,生物柴油的产率可达 98%,产品性能指标均符合欧盟标准。催化剂表征发现以氯盐为金属盐制备的水滑石比表面积大,孔道结构丰富,暴露的碱性中心位点数目多。综上,金属盐种类对水滑石结构会造成影响,以  $MgCl_2$  和  $AlCl_3$  为金属盐制备的高分散负载型固体碱催化剂可高效催化油脂酯交换反应制备无甘油生物柴油。

**关键词:**生物柴油;水滑石;共沉淀法;固体碱;无甘油;酯交换反应

中图分类号:TS222+.1;TE665 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2024)10-0118-07

## High efficient preparation of no-glycerol biodiesel catalyzed by high dispersion supported solid base

ZHENG Jingdi<sup>1</sup>, TAO Shuang<sup>1</sup>, ZHOU Rui<sup>1</sup>, WANG Chunhui<sup>2</sup>, TANG Ying<sup>1,3</sup>

(1. Shaanxi Engineering Research Center of Green Low-carbon Energy Materials and Processes, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China; 2. Xi'an Changqing Tongxin Petroleum Technology Co., Ltd., Xi'an 710018, China; 3. Xi'an Key Laboratory of Low-carbon Utilization for High-carbon Resources, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** In order to produce no-glycerol biodiesel efficiently, a high dispersion supported solid base catalyst was prepared by equal volume impregnation method using MgAl hydrotalcite prepared by co-precipitation method as the carrier and  $K_2CO_3$  solution as impregnating solution. The effects of type and molar ratio of metal salt on the catalytic performance of solid base in the preparation of no-glycerol biodiesel produced from tri-component (rapeseed oil, methyl acetate and methanol) were investigated. The catalysts were characterized by FTIR, XRD, TG,  $CO_2$ -TPD, BET and SEM. The results showed that the solid base catalyst was prepared under the conditions of  $MgCl_2$  and  $AlCl_3$  as metal salts, Mg/Al molar ratio 3:1,  $K_2CO_3$  concentration 2.0 mol/L, and calcining temperature 500 °C, and the yield of

biodiesel was up to 98% and the biodiesel performance indexes met with EU standard under the conditions of oil/ester/alcohol molar ratio 1:1:10, catalyst dosage 10%, reaction temperature 60 °C, and reaction time 15 min. It was found that the hydrotalcite prepared with chloride salt had large specific surface area and rich pore structure which provided more exposed

收稿日期:2023-12-19;修回日期:2024-06-06

基金项目:陕西省重点研发计划(2023-YBGY-052);陕西省教育厅科研计划项目(23JP133);西安石油大学研究生创新基金项目(YCS22213106)

作者简介:郑婧迪(2000),女,硕士研究生,研究方向为绿色催化(E-mail)1485506241@qq.com。

通信作者:汤颖,教授,博士(E-mail)tangying78@xsyu.edu.cn。

basic center sites. In conclusion, the type of metal salt has greatly effect to the structure of hydrotalcite and the high dispersion supported solid base prepared with  $\text{MgCl}_2$  and  $\text{AlCl}_3$  can efficiently catalyze oil transesterification to prepare no-glycerol biodiesel.

**Key words:** biodiesel; hydrotalcite; co-precipitation method; solid base; no-glycerol; transesterification reaction

生物柴油因可燃性好、环保、可再生、原料来源广泛等特点成为国内外学者的重点研究对象<sup>[1]</sup>。传统油脂-甲醇两组分生物柴油反应体系中甘油是主要副产物,但甘油难以与生物柴油共溶,因此需对其进行沉降和分离。该体系生物柴油制备过程中甘油产量约为生物柴油产量的10%,甘油精制部分投资约占生物柴油生产总投资的30%,但生产的精制甘油产品仅可以降低生物柴油成本7%左右<sup>[2-3]</sup>。针对这一问题,Goembira等<sup>[4]</sup>在超临界无催化剂条件下,以羧酸酯与油脂为反应物制备生物柴油和相应甘油酯,实现了无甘油生物柴油的制备新途径,但该反应条件苛刻,难以实现大规模工业化生产。Ochoa-Gómez等<sup>[5]</sup>发现在CaO催化下可以快速、高产率实现碳酸二甲酯与甘油的酯化反应,生成高附加值的碳酸甘油酯。本课题组在前期研究中发现,以 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 为活性组分,采用浸渍法将其负载于CaO载体表面得到的负载型固体碱 $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{CaO}$ 能够有效催化油脂-甲醇-碳酸二甲酯三组分反应,实现无甘油生物柴油的快速制备<sup>[6]</sup>。但CaO稳定性较差,循环使用后活性降低<sup>[5]</sup>。

水滑石是由带正电荷的主体层板和层间阴离子通过非共价键的相互作用组装而成的层状化合物,层板由镁八面体和铝氧八面体组成,具有较强的碱性。目前已有大量关于水滑石催化甲醇-油脂酯交换制备生物柴油的报道,但由于其孔道小,催化活性普遍不高,需要9 h才能达到67%的生物柴油转化率<sup>[7]</sup>。陈颖等<sup>[8]</sup>以Ca-Mg-Al类水滑石为载体,通过在其表面负载活性金属来改善催化剂的催化活性。此外,对于水滑石载体来说,采用不同种类金属盐合成时,其阴离子不可避免地会存在于水滑石层间,从而对水滑石层间距、化学环境和结晶度等产生影响。汤颖等<sup>[9]</sup>在CuZnAl水滑石衍生催化剂对甲醇水蒸气重整制氢性能的研究中发现,合成水滑石用金属盐对其催化剂结构以及性能具有显著影响。

以固体碱催化油脂-甲醇-乙酸甲酯三组分酯交换反应生产脂肪酸甲酯时得到的副产物单乙甘油酯属于一种燃料添加剂,无须分离,从而获得无甘油生物柴油,但该方面的研究鲜见报道。因此,本文

以共沉淀法制备的镁铝水滑石为载体,采用等体积浸渍法负载 $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,从而制备强碱性高分散负载型固体碱,并以其为催化剂催化菜籽油-甲醇-乙酸甲酯酯交换反应制备无甘油生物柴油,考察金属盐种类对水滑石结构以及酯交换反应的影响规律,以期建立固体碱催化的高效无甘油生物柴油制备体系。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,分析纯,山东西亚化学工业有限公司; $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,分析纯,天津市盛奥化学试剂有限公司; $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,均为分析纯,天津市大茂化学试剂厂;NaOH,分析纯,天津市天力化学试剂有限公司; $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,分析纯,天津市北联精细化学品开发有限公司;菜籽油〔密度 $0.91\text{ g/cm}^3$ 、酸值(KOH) $1.64\text{ mg/g}$ 、皂化值(KOH) $179.83\text{ mg/g}$ 、黏度 $69.95\text{ mm}^2/\text{s}$ 、平均相对分子质量 $944.50$ 〕,陕西建兴农业科技开发有限公司。

GC-7860型气相色谱仪,上海宜友电子科技有限公司;ChemiSorb2750型化学吸附仪、ASAP2010型物理吸附仪,Micromeritics公司;Nicolet670型傅里叶红外光谱仪,美国热电尼高力仪器公司;TG-SDTA851型热重分析仪,Mettler-Toledo公司;D8 Advance型X射线粉末衍射仪,Bruker公司;S24500型扫描电子显微镜,Hitachi公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 催化剂的制备

将 $15.3846\text{ g Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $7.5026\text{ g Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (镁铝物质的量比为3:1)、 $4.0660\text{ g MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $4.8286\text{ g AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $8.1320\text{ g MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $4.8286\text{ g AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $12.1980\text{ g MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $4.8286\text{ g AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $16.2640\text{ g MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $4.8286\text{ g AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $20.3300\text{ g MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $4.8286\text{ g AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (镁铝物质的量比1:1、2:1、3:1、4:1、5:1)分别溶解在50 mL蒸馏水中配成混合盐溶液;再分别将6.4、3.2、4.8、6.4、8.0、9.6 g NaOH(NaOH与Mg、Al总物质的量比2:1)和1.0599 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 与Al物质的

量比 1:2) 配成混合碱溶液; 常温下, 依次将混合盐溶液缓慢滴入以 800 r/min 搅拌速率搅拌的混合碱溶液中; 75 °C 下陈化 20 h 后, 经离心、蒸馏水洗至中性、烘干、研磨得到镁铝水滑石。在常温下, 用等体积浸渍法将镁铝水滑石浸渍于 2.0 mol/L  $K_2CO_3$  溶液中, 持续浸渍 24 h, 所得混合物经 70 °C 干燥, 500 °C 焙烧 4 h 后得到高分散负载型镁铝水滑石催化剂, 将以硝酸盐和氯盐制备的催化剂分别记为  $K_2CO_3/MgAl-NO_3$  LDO 和  $K_2CO_3/MgAl-Cl$  LDO。

### 1.2.2 菜籽油精制

取 200 g 菜籽油, 加入 50 g 1 mol/L 的 NaOH 溶液, 室温下搅拌 5 h, 离心除去游离脂肪酸; 将上层液体用热水洗涤至中性以除去过量 NaOH; 用环己烷作溶剂, 在配有分水器和回流管的装置中, 加热除去多余水分; 减压蒸馏除去环己烷, 得到的亮黄色液体即为精制菜籽油。

### 1.2.3 生物柴油的制备

在 60 °C 搅拌条件下将精制菜籽油、乙酸甲酯、无水甲醇按照物质的量比 1:1:10 加入三口烧瓶, 充分混合后加入 10% 的催化剂恒温搅拌, 间隔取样, 通过离心除去固体催化剂, 再减压蒸馏除去甲醇, 得到透明亮黄色的液体, 即为生物柴油。碱催化油脂 - 乙酸甲酯 - 甲醇酯交换反应示意图见图 1。

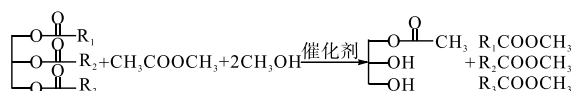


图 1 碱催化油脂 - 乙酸甲酯 - 甲醇酯交换反应示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the oil - methyl acetate - methanol transesterification reaction catalyzed by base

### 1.2.4 生物柴油产率的测定

采用气相色谱法对生物柴油组分进行分析。气相色谱条件: 载气为氮气, 流量 20 mL/min; FID 检测器; KB - Wax 毛细管色谱柱 (30 m × 0.32 mm × 0.25 μm); 进样器温度 250 °C; 检测器温度 280 °C; 柱升温程序为初始温度 100 °C, 保持 2 min, 以 20 °C/min 升至 200 °C, 保持 3 min, 以 10 °C/min 升至 220 °C, 保持 3 min, 以 10 °C/min 升至 240 °C, 保持 3 min; 氮气尾吹流量 30 mL/min; 进样量 1 μL。以十七酸甲酯为内标、环己烷为溶剂对产物进行定量分析。生物柴油产率 (Y) 按式 (1) 计算。

$$Y = \left( \frac{\sum A_{\text{总}} - A_{\text{内}}}{A_{\text{内}}} \right) \frac{C_{\text{内}} V_{\text{内}}}{m_{\text{净}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $\sum A_{\text{总}}$  为产物的峰面积;  $A_{\text{内}}$  为十七酸甲酯峰面积;  $C_{\text{内}}$  为十七酸甲酯质量浓度, mg/mL;  $V_{\text{内}}$  为十七酸甲酯体积, mL;  $m_{\text{净}}$  为反应后物质的总质量, mg。

### 1.2.5 生物柴油理化性质的测定

参照 GB/T 28769—2012 测定游离甘油含量; 参照 GB/T 1884—2000 测定密度; 参照 GB 5009.229—2016 测定酸值; 参照 GB/T 265—1988 测定黏度; 参照 GB/T 261—2008 测定闪点; 参照 GB/T 510—2018 测定凝点; 参照 SH/T 0248—2006 测定冷滤点; 参照 GB/T 6986—2014 测定浊点。

### 1.2.6 催化剂的表征

采用 Nicolet670 型傅里叶红外光谱仪对催化剂的官能团进行分析, 将催化剂与 KBr 按质量比 1:100 研磨混合均匀, 置于压片模具内压成薄片, 放于样品架测试, 测试范围为 500 ~ 4 000  $cm^{-1}$ ; 采用 ChemiSorb2750 型化学吸附仪测定催化剂的碱性位点及碱度, 实验前将催化剂在 500 °C 氩气气氛下预处理 2 h; 采用 TG - SDTA851 型热重分析仪对催化剂的热分解特性进行分析, 催化剂装量为 0.005 ~ 0.010 g, 设置温度为 25 ~ 800 °C, 升温速率 10 °C/min, 氮气流量 30 mL/min; 采用 D8 Advance 型 X 射线粉末衍射仪分析催化剂晶体结构, Cu - K $\alpha$  射线源 ( $\lambda = 0.154 06$  nm),  $2\theta$  范围为 10° ~ 80°; 采用 ASAP2010 型物理吸附仪测定样品的比表面积及孔径分布, 样品在 180 °C 真空条件下预处理 3 h, 采用 BET 模型处理数据; 采用 S24500 型扫描电子显微镜对催化剂进行形貌分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂制备及反应条件的优化

#### 2.1.1 金属盐种类对生物柴油产率的影响

金属盐种类对于层间离子大小以及层间距起到决定性作用, 从而影响水滑石结构<sup>[10]</sup>。在金属 (镁铝) 物质的量比 3:1 条件下制备催化剂, 考察了以氯盐、硝酸盐为原料制备的镁铝水滑石为载体制备的催化剂在催化三组分酯交换制备生物柴油反应中的催化性能, 结果见图 2。

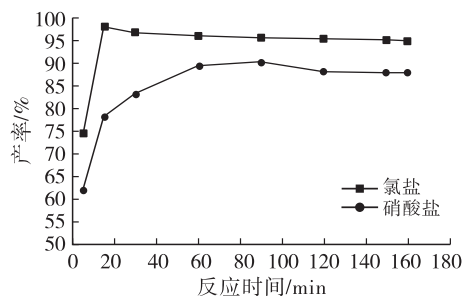


图 2 催化剂种类对生物柴油产率的影响

Fig. 2 Effect of catalyst types on biodiesel yield

从图 2 可以看出, 氯盐制备的水滑石作载体时, 在反应 15 min 时生物柴油产率可达 98%。硝酸盐制

备的水滑石作载体时,在反应 90 min 时生物柴油产率最高,仅为 90%。由此可以看出,离子半径越小,电荷密度越大的阴离子越容易进入水滑石层间,从而具有更强的离子交换能力<sup>[11]</sup>。本实验中更多的氯离子进入水滑石层间从而改变了水滑石层间距,得到孔道结构更为丰富的载体,进一步提高了催化剂活性<sup>[12]</sup>。

### 2.1.2 金属物质的量比对生物柴油产率的影响

水滑石制备过程中金属物质的量比决定了层板内金属与氧之间的作用强弱,从而影响层板能量和层板结构稳定性。以氯化物制备的 MgAl 水滑石为载体,考察了金属物质的量比分别为 1:1、2:1、3:1、4:1、5:1 时制备的催化剂催化酯交换反应的生物柴油产率,结果见图 3。

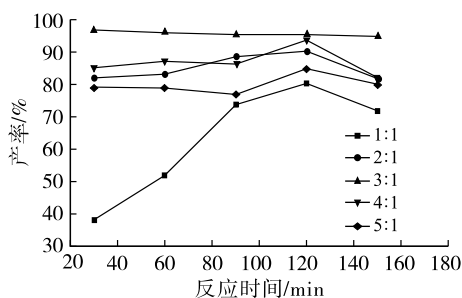


图3 金属物质的量比对生物柴油产率的影响

Fig. 3 Effect of molar ratio of metal on biodiesel yield

从图 3 可以看出,随着镁比例的增加,生物柴油产率呈现先增后降的趋势,当金属物质的量比为 3:1 时,生物柴油产率在反应 30 min 时就可达到 98% 以上,并且保持良好的稳定性。造成上述现象的原因可能是由于镁用量增加,能量低的 Mg—O 增加,从而得到层板更加稳定的水滑石,但当镁比例过高时,水滑石层板中的  $Mg^{2+}$  含量已达到饱和,过量的镁可能会导致水滑石结构受到一定程度的破坏<sup>[13-14]</sup>。因此,选择最佳的金属物质的量比为 3:1。

### 2.1.3 反应时间对生物柴油产率的影响

反应时间决定了反应进行的程度,在金属物质的量比 3:1、氯盐为原料制备催化剂条件下,考察了反应时间对生物柴油产率的影响,结果见图 4。

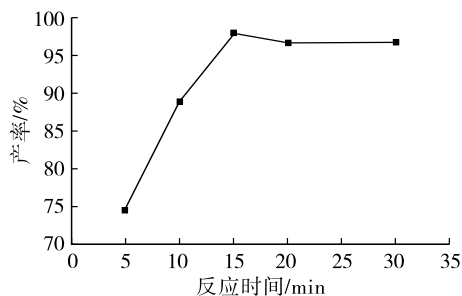


图4 反应时间对生物柴油产率的影响

Fig. 4 Effect of reaction time on biodiesel yield

从图 4 可以看出,生物柴油产率随着反应时间的延长而提高,反应 15 min 时生物柴油产率最高,可达 98%。继续延长反应时间生物柴油产率略有下降,这主要是由于延长反应时间有可能导致乳化等副反应的发生<sup>[15-16]</sup>。

### 2.2 催化剂的再生性能考察

将离心得到的固体催化剂(在金属盐物质的量比 3:1、氯盐为原料条件下制备的)用乙醇洗涤后进行烘干,并在 500 °C 下焙烧 4 h 得到再生后的催化剂,按 1.2.3 反应 15 min 制备生物柴油,对催化剂 ( $K_2CO_3/MgAl-Cl$  LDO) 的再生性能进行考察,结果如图 5 所示。

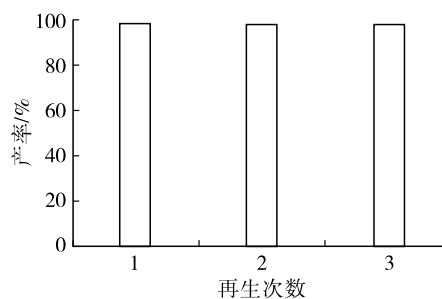


图5  $K_2CO_3/MgAl-Cl$  LDO 在酯交换反应中的再生性能

Fig. 5 Regeneration performance of  $K_2CO_3/MgAl-Cl$  LDO in transesterification reaction

由图 5 可知,该催化剂在酯交换反应中循环使用 1 ~ 3 次的生物柴油产率分别为 97.99%、97.81%、97.77%,表明催化剂具有较高的稳定性以及较好的再生性能。

### 2.3 生物柴油的理化性质

以金属物质的量比 3:1 制备的  $K_2CO_3/MgAl-Cl$  LDO 为催化剂,按 1.2.3 反应 15 min 制备生物柴油,其理化性质如表 1 所示。

表1 生物柴油的理化性质

Table 1 Physicochemical properties of biodiesel

项目	本实验生物柴油	欧盟生物柴油标准 (EN 14214)
游离甘油/%	0.016	≤0.02
密度(15°C)/(g/mL)	0.87	0.86~0.90
酸值(KOH)/(mg/g)	0.35	<0.50
黏度(40°C)/(mm <sup>2</sup> /s)	4.01	3.50~5.0
闪点/°C	162	≥101
凝点/°C	-16.5	-
冷滤点/°C	-6.0	-
浊点/°C	0.5	-

从表 1 可以看出,本实验制备的生物柴油各项性能指标均符合欧盟标准,其中酸值和游离甘油含量明显低于欧盟标准,所制得的生物柴油中游离甘

油的含量仅为 0.016%。该结果进一步说明相较于传统的油脂-甲醇反应体系,向传统体系中加入乙酸甲酯可消除反应过程中的副产物甘油。

## 2.4 高分散负载型镁铝水滑石的表征

### 2.4.1 傅里叶红外光谱 (FTIR)

对金属物质的量比 3:1 条件下制备的催化剂  $K_2CO_3/MgAl-Cl LDO$  (下同) 表面官能团分布情况进行了 FTIR 测试,结果见图 6。

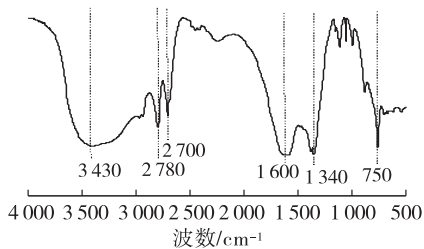


图 6 催化剂  $K_2CO_3/MgAl-Cl LDO$  的 FTIR

Fig. 6 FTIR of catalyst  $K_2CO_3/MgAl-Cl LDO$

如图 6 所示,3 430  $cm^{-1}$  处的宽特征吸收峰与 1 600  $cm^{-1}$  处的吸收峰为催化剂表面物理吸附水造成的羟基振动峰,2 780  $cm^{-1}$  和 2 700  $cm^{-1}$  处为催化剂表面吸附空气中二氧化碳形成的碳酸盐上 C—H 的伸缩振动峰,1 340  $cm^{-1}$  处是 C—O 的振动峰,750  $cm^{-1}$  处主要为 Mg—O 的伸缩振动峰,说明在催化剂的制备过程中不能避免受到水溶液以及空气中水和二氧化碳的侵蚀。图 6 中未见 Al—O 的特征峰,说明  $Al^{3+}$  很好地分散于 MgO 晶格中<sup>[17]</sup>。

### 2.4.2 X 射线衍射 (XRD)

图 7 为催化剂  $K_2CO_3/MgAl-Cl LDO$  的 XRD 谱图。

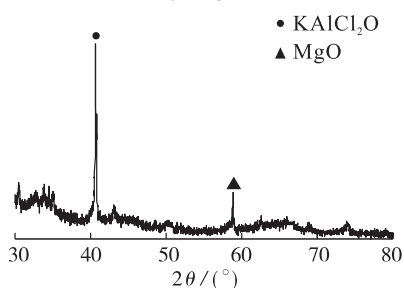


图 7 催化剂  $K_2CO_3/MgAl-Cl LDO$  的 XRD 谱图

Fig. 7 XRD pattern of catalyst  $K_2CO_3/MgAl-Cl LDO$

由图 7 可以看出,2θ 在 60° 附近出现 Mg—O 的特征衍射峰,该峰强度较大,说明 MgO 在制备过程中具有良好的结晶状态。没有出现 Al—O 的特征衍射峰,说明经过充分地反应以及焙烧后, $Al^{3+}$  能够很好地进入 MgO 晶格,在不破坏 MgO 晶格结构的条件下很好地分散于片层结构中<sup>[18]</sup>。2θ 在 43° 出现了  $KAlCl_2O$  的特征衍射峰,表明载体中 Al 与 KCl 发生作用生成了相应的氧化物,使催化剂具有较强

的碱性中心,从而具有良好的催化活性<sup>[19]</sup>。同时,也表明负载的  $K_2CO_3$  与载体镁铝水滑石之间存在较强的相互作用<sup>[20]</sup>。

根据布拉格公式 ( $n\lambda = 2d\sin\theta$ , 式中:λ 为波长; n 为衍射级数; d 为晶面间距; θ 为衍射角) 计算得到催化剂  $K_2CO_3/MgAl-Cl LDO$  的层间距为 1.253 nm,相对于易春健等<sup>[21]</sup> 报道的 MgAl 水滑石层间距 0.76 ~ 0.80 nm 有所增大,从而可促进反应物在体系中的扩散,提高反应的效率。

### 2.4.3 热重/微商热重 (TG/DTG)

为进一步探讨催化剂的热稳定性,对催化剂  $K_2CO_3/MgAl-Cl LDO$  进行热重分析,结果见图 8。

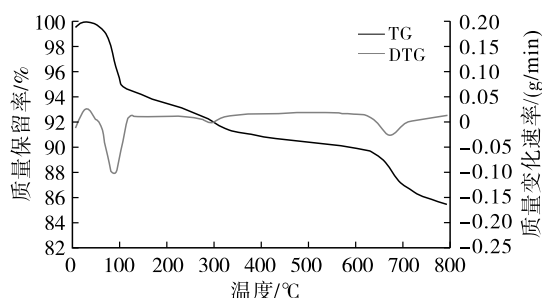


图 8 催化剂  $K_2CO_3/MgAl-Cl LDO$  的 TG/DTG 曲线

Fig. 8 TG/DTG curve of catalyst  $K_2CO_3/MgAl-Cl LDO$

由图 8 可以看出,催化剂的失重分为 3 个阶段:第一个阶段为 0 ~ 250 °C,对应于催化剂表面的物理吸附水以及分子层间的化学结晶水的去除;第二阶段为 250 ~ 410 °C,主要与层板间—OH 和  $CO_3^{2-}$  的去除有关;第三阶段为 410 ~ 800 °C,其主要原因为水滑石主体中的金属氧化物受热分解为相应氧化物造成的失重<sup>[22]</sup>。3 个吸热峰表明了上述 3 个失重阶段所对应的晶体变化均为吸热过程<sup>[23]</sup>。相对于已报道的以硝酸盐为金属来源制备的 MgAl 水滑石,其各部分失重温度均向高温方向移动<sup>[24]</sup>,说明本研究制备的高分散负载型 MgAl 水滑石催化剂的热稳定性较好。

### 2.4.4 二氧化碳-程序升温脱附 ( $CO_2-TPD$ )

图 9 为催化剂  $K_2CO_3/MgAl-Cl LDO$  的  $CO_2-TPD$  谱图。

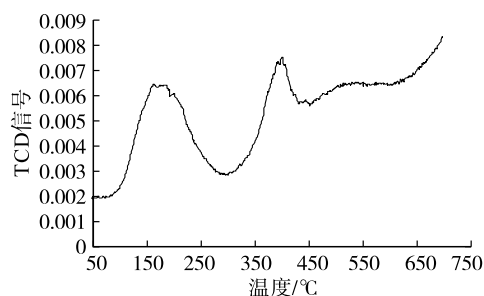
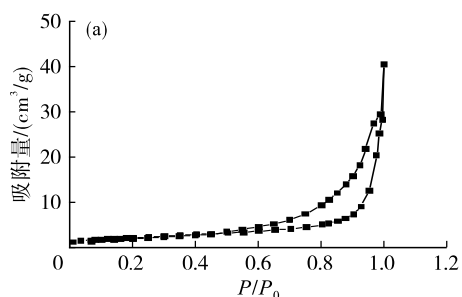


图 9 催化剂  $K_2CO_3/MgAl-Cl LDO$  的  $CO_2-TPD$  谱图

Fig. 9  $CO_2-TPD$  diagram of catalyst  $K_2CO_3/MgAl-Cl LDO$



由图9可知,催化剂  $K_2CO_3/MgAl-Cl$  LDO 的  $CO_2-TPD$  谱图出现3处脱附峰,其中位于  $150\text{ }^\circ\text{C}$  处的对应于弱碱性位点,而位于  $410\text{ }^\circ\text{C}$  处的则是在水滑石焙烧过程中所形成的中强碱位 ( $Mg^{2+}-O^{2-}$ ),位于  $550\text{ }^\circ\text{C}$  范围的则对应于该催化剂表面的强碱性位点。结合 XRD 图谱可以推断,该催化剂表现出来



的强碱性位点主要是由于新物质  $KAlCl_2O$  的生成,此促进了三组分耦合双酯交换反应的进行,明显改善了生物柴油的产率。

#### 2.4.5 比表面积(BET)

图10为催化剂  $K_2CO_3/MgAl-Cl$  LDO 的孔径分布曲线图和  $N_2$ -吸脱附曲线图。

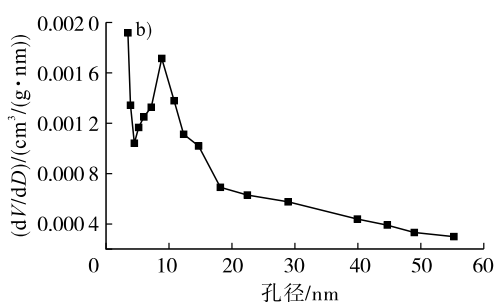


图10 催化剂  $K_2CO_3/MgAl-Cl$  LDO 的孔径分布和  $N_2$ -吸脱附曲线图

Fig. 10 Pore size distribution and nitrogen adsorption and desorption curves of catalyst  $K_2CO_3/MgAl-Cl$  LDO

从图10a可以看出,催化剂的吸脱附曲线为IV型,并有一个  $H_2$  滞后环。此外,滞后环代表了  $N_2$  毛细管凝结和高相对压力,这是具有二维六方结构的介观结构特征<sup>[25]</sup>。当  $P/P_0$  小于0.5时,  $N_2$  吸附量逐渐增加,此时属于单分子层吸附,当  $P/P_0$  大于0.5时,催化剂表面开始发生多分子层吸附,  $N_2$  分子在催化剂孔道内因冷凝积聚而发生介孔填充,使得吸附量迅速上升,因此该催化剂属于狭缝型介孔材料。同时,从图10b可以看出,催化剂  $K_2CO_3/MgAl-Cl$  LDO 的孔径分布在  $5\sim 55\text{ nm}$  之间,除了有介孔存在外还存在大孔结构。经测定,催化剂  $K_2CO_3/MgAl-Cl$  LDO 的比表面积为  $57.99\text{ m}^2/\text{g}$ ,孔隙体积为  $0.0628\text{ cm}^3/\text{g}$ ,平均介孔直径为  $31.4224\text{ nm}$ 。因此,该催化剂具有比表面积大,孔道结构丰富的特点。

#### 2.4.6 扫描电子显微镜(SEM)

催化剂  $K_2CO_3/MgAl-Cl$  LDO 的 SEM 图如图11所示。

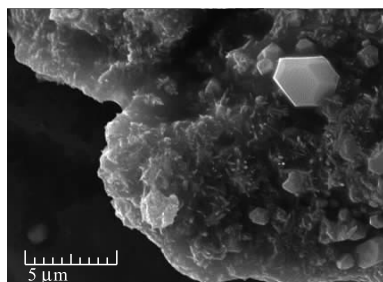


图11 催化剂  $K_2CO_3/MgAl-Cl$  LDO 的 SEM 图

Fig. 11 Scanning electron microscopy of catalyst  $K_2CO_3/MgAl-Cl$  LDO

从图11可以看出,催化剂经过焙烧后其表面仍

能看到水滑石的片状结构,说明该催化剂具有良好的热稳定性<sup>[26]</sup>,其丰富的表面积有利于暴露出更多的活性位点,从而促进非均相反应的进行<sup>[27]</sup>。

### 3 结论

本文采用共沉淀法制备的镁铝水滑石为载体,  $K_2CO_3$  溶液为浸渍液,制备了高分散负载型镁铝水滑石催化剂,该催化剂在菜籽油-甲醇-乙酸甲酯三组分酯交换反应制备无甘油生物柴油的反应中表现出良好的催化活性。实验发现水滑石制备中金属盐的种类会对催化剂结构带来影响,以  $MgCl_2$  和  $AlCl_3$  金属物质的量比  $3:1$ ,  $K_2CO_3$  浓度  $2.0\text{ mol/L}$ ,焙烧温度  $500\text{ }^\circ\text{C}$  制备的高分散负载型镁铝水滑石为催化剂,在反应温度  $60\text{ }^\circ\text{C}$ 、催化剂用量  $10\%$ 、油脂醇物质的量比  $1:1:10$ 、反应时间  $15\text{ min}$  条件下,生物柴油产率可达  $98\%$ ,产品各项性能指标均符合欧盟标准。对催化剂表征结果发现,该类高分散负载型镁铝水滑石催化剂  $K_2CO_3/MgAl-Cl$  LDO 具有大比表面积,较多的碱性位点,丰富的孔道结构,较强的催化活性,有利于非均相碱催化体系的进行,具有良好的应用前景。

#### 参考文献:

- [1] DAMANIK N, ONG H C, TONG C W, et al. A review on the engine performance and exhaust emission characteristics of diesel engines fueled with biodiesel blends[J]. Environ Sci Pollut Res Int, 2018, 25(16): 15307-15325.
- [2] ZHANG L P, SHENG B Y, XIN Z, et al. Kinetics of transesterification of palm oil and dimethyl carbonate for biodiesel production at the catalysis of heterogeneous base catalyst[J]. Bioresour Technol, 2010, 101(21): 8144-8150.

- [3] WILSON K, LEE A F. Rational design of heterogeneous catalysts for biodiesel synthesis [J]. *Catal Sci Technol*, 2012, 2(5): 884–897.
- [4] GOEMBIRA F, MATSUURA K, SAKA S. Biodiesel production from rapeseed oil by various supercritical carboxylate esters[J]. *Fuel*, 2012, 97(1): 373–378.
- [5] OCHOA – GÓMEZ J R, GÓMEZ – JIMÉNEZ – ABERASTURI O, MAESTRO – MADURGA B, et al. Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate by transesterification: Catalyst screening and reaction optimization[J]. *Appl Catal A Gen*, 2009, 366(2): 315–324.
- [6] 周瑞, 程栖桐, 童源, 等. 超强钙基固体碱催化三组分体系高效制备无甘油生物柴油[J]. *中国油脂*, 2017, 42(2): 50–55.
- [7] XIE W, PENG H, CHEN L. Calcined Mg – Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil [J]. *J Mol Catal A Chem*, 2005, 246(1): 24–32.
- [8] 陈颖, 苗双, 姬生伦, 等. 锌改性 Ca – Mg/Al 类水滑石催化制备生物柴油[J]. *化工科技*, 2015, 23(6): 1–6.
- [9] 汤颖, 刘晔, 路勇, 等. CuZnAl 水滑石衍生催化剂上甲醇水蒸气重整制氢Ⅲ. 合成水滑石用金属盐的影响[J]. *催化学报*, 2007, 28(4): 321–326.
- [10] JUN Y, KIM T, KIM J H. Chloride – bearing characteristics of alkali – activated slag mixed with seawater; Effect of different salinity levels[J/OL]. *Cem Concr Compos*, 2020, 112: 103680 [2023 – 12 – 19]. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.103680>.
- [11] WANG X H, XU J X, TAN Q P. Effect of nitrite intercalated Mg – Al layered double hydroxides on mortar durability under  $\text{Cl}^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  coexisting environment [J]. *J Cent South Univ*, 2022, 29(2): 546–560.
- [12] KAMEDA T, UCHIDA H, KUMAGAI S, et al. Desorption of  $\text{Cl}^-$  from Mg – Al layered double hydroxide intercalated with  $\text{Cl}^-$  using  $\text{CO}_2$  gas and water[J]. *Chin J Chem Eng*, 2021, 29(1): 131–134.
- [13] WANG J, XING S, HUANG Y, et al. Highly stable gasified straw slag as a novel solid base catalyst for the effective synthesis of biodiesel: Characteristics and performance[J]. *Appl Energy*, 2017, 190: 703–712.
- [14] GRANADOS M L, POVES Z, ALONSO D M, et al. Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide[J]. *Appl Catal B Environ*, 2007, 73(3/4): 317–326.
- [15] SINGHANATKAISI N, KANDIAH M, ZHENG A L T, et al. Biodiesel production from used palm oil using magnetic solid base catalyst [J/OL]. *J Phys: Conf Ser*, 2022, 2175(1): 12025 [2023 – 12 – 19]. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2175/1/012025>.
- [16] ZHANG A, WANG Q, HE Y, et al. Preparation of biodiesel based on alkaline ionic liquid [bmim] OH catalyzed castor oil [J/OL]. *IPO Conf Ser Mater Sci Eng*, 2020, 729(1): 012048 [2023 – 12 – 19]. [https://doi.org.10.1088/1757-899X/729/1/012048](https://doi.org/10.1088/1757-899X/729/1/012048).
- [17] DAHDAH E, ESTEPHANE J, TALEB Y, et al. The role of rehydration in enhancing the basic properties of Mg – Al hydrotalcites for biodiesel production [J/OL]. *Sustain Chem Pharm*, 2021, 22: 100487 [2023 – 12 – 19]. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/729/1/012048>.
- [18] TRAKARNPRUK W, PORNTANGJITLIKIT S. Palm oil biodiesel synthesized with potassium loaded calcined hydrotalcite and effect of biodiesel blend on elastomer properties[J]. *Renew Energy*, 2008, 33(7): 1558–1563.
- [19] 周小伟, 刘桂英, 邢子龙, 等. 固体碱  $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Mg} - \text{Al} - \text{O}$  催化酯交换制备生物柴油[J]. *广东化工*, 2014, 41(3): 9–10.
- [20] HU S, GUAN Y, WANG Y, et al. Nano – magnetic catalyst  $\text{KF}/\text{CaO} - \text{Fe}_3\text{O}_4$  for biodiesel production [J]. *Appl Energy*, 2011, 88(8): 2685–2690.
- [21] 易春健, 刘淑贤, 黄宏, 等. 不同碱源对合成 MgAl – LDHs 的结构及除氯性能的影响[J]. *金属矿山*, 2023(11): 101–109.
- [22] ZHANG J, XU Y F, QIAN G, et al. Reinvestigation of dehydration and dehydroxylation of hydrotalcite – like compounds through combined TG – DTA – MS analyses [J]. *J Phys Chem C*, 2010, 114(24): 10768–10774.
- [23] 吴雁, 王豪, 钟婷, 等. 水滑石负载钾盐催化酯交换反应合成生物柴油[J]. *化学研究与应用*, 2011, 23(8): 1042–1047.
- [24] 靳福全, 宋全胜, 李晓红, 等. 生物柴油催化剂 – 镁铝复合氧化物的制备及表征[J]. *中国油脂*, 2013, 38(1): 56–59.
- [25] YADAV G D, KADAM A A. Selective engineering using Mg – Al calcined hydrotalcite and microwave irradiation in mono – transesterification of diethyl malonate with cyclohexanol[J]. *Chem Eng J*, 2013, 230: 547–557.
- [26] ZHANG C Y, SHAO W L, ZHOU W X, et al. Biodiesel production by esterification reaction on  $\text{K}^+$  modified MgAl – hydrotalcites catalysts [J/OL]. *Catalysts*, 2019, 9(9): 742 [2023 – 12 – 19]. <https://doi.org/10.3390/catal9090742>.
- [27] VALENTE J S, CANTÚ M S, CORTEZ J G H, et al. Preparation and characterization of sol – gel MgAl hydrotalcites with nanocapsular morphology [J]. *J Phys Chem C*, 2007, 111(2): 642–651.