

# CaO - CeO<sub>2</sub> 固体碱催化剂的制备 及催化酯交换反应研究

范传新, 张萍波, 范明明

(江南大学 化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214122)

**摘要:**采用共沉淀法以草酸钠为沉淀剂合成了一系列不同摩尔比的 CaO - CeO<sub>2</sub> 非均相碱性催化剂, 通过 XRD、ICP、BET、CO<sub>2</sub> - TPD 对催化剂进行表征, 考察了催化剂中加入 Ca/Ce 值对催化剂实际 Ca/Ce 值、比表面积以及碱性的影响, 并用于酯交换反应。结果表明: Ca 与 Ce 产生了良好的协同作用, 且相较于纯 CaO 有了更好的形貌结构; 在加入 Ca/Ce 值为 1、焙烧温度 700 °C、催化剂用量 3%、反应温度 65 °C、醇油摩尔比 12:1、反应时间 6 h 时, 反应收率达到了 97% 以上, 相较于纯 CaO 有更好的抗酸性与抗水性; 使用后的催化剂用乙醇洗净烘干后放入马弗炉中经过 700 °C、3 h 焙烧可以再生, 循环使用 4 次仍然保持较好的催化活性, 反应收率在 80% 以上。

**关键词:** CaO - CeO<sub>2</sub>; 共沉淀法; Ca/Ce 值; 棕榈油; 酯交换; 生物柴油

中图分类号: TQ51; O657

文献标识码: A

文章编号: 1003 - 7969(2018)03 - 0094 - 06

## Preparation of CaO - CeO<sub>2</sub> solid base catalyst and its catalysis in transesterification

FAN Chuanxin, ZHANG Pingbo, FAN Mingming

(School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

**Abstract:** With sodium oxalate as precipitant, a series of heterogeneous basic catalysts of CaO - CeO<sub>2</sub> with different molar ratios were synthesized by co-precipitation. The catalysts were characterized by XRD, ICP, BET and CO<sub>2</sub> - TPD, and the actual Ca/Ce ratio, specific surface area and basicity of these catalysts added with Ca and Ce were examined, also the catalysts were used in transesterification reaction. The results showed that Ca and Ce produced good synergistic effects and the better structures emerged compared with pure CaO. Under the conditions of Ca/Ce ratio 1, calcination temperature 700 °C, dosage of catalyst 3%, ratio of methanol to palm oil 12:1, reaction temperature 65 °C and reaction time 6 h, the yield exceeded 97%. The acid resistance and water resistance of the catalyst were excellent compared with pure CaO. Meanwhile, the used catalyst could be regenerated by ethanol washing and calcination at 700 °C for 3 h and it still had good catalysis activity after reused four cycles with yield above 80%.

**Key words:** CaO - CeO<sub>2</sub>; co-precipitation; Ca/Ce ratio; palm oil; transesterification; biodiesel

工业化和城市化进程中日益增长的能源需求导致了世界石油储备的枯竭和环境问题。因此, 寻找可再生能源替代石油燃料是一个巨大的挑战<sup>[1]</sup>。

生物质转化成可再生运输燃料越来越受到人们的重视。目前, 可供选择生产清洁可替代能源的主要方法有: 木质纤维素生物转化产氢<sup>[2]</sup>, 糖发酵产乙醇<sup>[3]</sup>以及动植物油脂酯交换转化为生物柴油。生物柴油是一种清洁可再生燃料, 可用于任何无需改装的压缩点火发动机, 非常适合作为替代燃料。同时, 超过 95% 的生物柴油的原料来自于可再生的植物油, 也符合可持续发展的预期<sup>[4]</sup>。

在适当的催化剂条件下, 油脂可以进行酯交换

收稿日期: 2017 - 07 - 24; 修回日期: 2017 - 12 - 26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21306063)

作者简介: 范传新(1991), 男, 硕士研究生, 研究方向为油脂化工(E-mail) fanchuanxin1@163.com。

通信作者: 范明明, 副教授, 博士(E-mail) fanmm2000@126.com。

反应以达到由甘油三酯到生物柴油的转化。以催化剂的存在形式可以分为均相催化剂与非均相催化剂<sup>[5]</sup>。均相催化剂( $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{NaOH}$  等)是最早使用的催化剂,大部分比较廉价易得,且催化效率理想,但是存在催化剂难以回收利用,增加废物处理工序。而非均相催化剂( $\text{CaO}$  等)因为容易回收的优点使其逐渐取代了均相催化剂。催化剂以酸碱性来区分,又可将其分为酸催化剂与碱催化剂<sup>[6]</sup>。酸催化剂有活性高的优点,但容易腐蚀反应设备且反应条件较碱催化剂苛刻。而碱催化剂虽然一般对于水与酸的耐受性比较差,但由于反应条件温和更符合节能的需求。

$\text{CaO}$  催化剂<sup>[7-8]</sup>是一种廉价的非均相碱性催化剂,可以在石灰石甚至动物骨骼<sup>[9]</sup>、外壳<sup>[10]</sup>中焙烧提取,在温和的反应条件下也具有优良的酯交换性能。然而,单纯的  $\text{CaO}$  稳定性不足,使用寿命略短。 $\text{CaO}$  的稳定性与活性可以通过与其他金属氧化物复配来提高,例如: $\text{CaO} - \text{MgO}$  催化剂<sup>[11-13]</sup>已被证实具有良好的酯交换性能与稳定性,且具有一定的抗水性。 $\text{CaO}$  复配  $\text{CeO}_2$ <sup>[14-15]</sup>也在酯交换反应中显示出了良好的活性。Thitsartarn 等<sup>[16]</sup>报道了使用氨水在恒定 pH 下将  $\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{Ce}^{4+}$  沉淀,形成白色凝胶状溶液,焙烧后形成  $\text{CaO} - \text{CeO}_2$  催化剂,然而这种方法制备过程耗时,需要复杂的准备工作。

本实验通过共沉淀法制备了一系列  $\text{CaO} - \text{CeO}_2$  双金属氧化物催化剂,通过 BET 比表面积测试、电感耦合等离子体(ICP)元素分析、X 射线衍射(XRD)、 $\text{CO}_2$  - 程序升温脱附法( $\text{CO}_2$  - TPD)等检测手段对催化剂进行了表征,并辅以相应的活性数据,考察了此种催化剂最优的焙烧条件与组分配比,优化了棕榈油与甲醇酯交换制备生物柴油的反应条件,同时对其抗水性与抗酸性进行了验证。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

#### 1.1.1 原料与试剂

$\text{CaCl}_2$ 、 $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  及可溶性淀粉均为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司; $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  为基准试剂,购于天津市化学试剂研究所;棕榈油为食品级,购于合肥万丰油脂有限公司。

#### 1.1.2 仪器与设备

ASAP2460 物理吸附仪器(美国麦克默瑞提克公司),Auto Chem II 2920 化学吸附仪器(美国麦克默瑞提克公司),ICP - OES730 元素分析仪(美国安捷伦仪器有限公司),D8 - Advance X 射线衍射仪

(德国布鲁克 AXS 有限公司),TGA/DSC1/1100SF 热重分析仪(瑞士梅特勒 - 托利多公司),GC9790II 气相色谱仪(福立分析仪器有限公司)。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 催化剂的制备

按比例称取一定量的  $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  溶于 100 mL 去离子水,配成双金属离子溶液,并加入 0.4 g 可溶性淀粉超声分散 1 h,记为溶液 A。称取与双金属盐相应摩尔量的  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  基准试剂溶于 100 mL 水,配成草酸钠溶液,80 °C 下搅拌 1 h,记为溶液 B。将溶液 A 置于三口烧瓶中 80 °C 搅拌,然后将溶液 B 在热搅拌的过程中缓慢滴加到溶液 A 中,滴加完毕后继续搅拌 1 h,将得到的沉淀用抽滤瓶抽滤,水洗 3 ~ 5 次,110 °C 干燥过夜后置于马弗炉中在一定温度下焙烧 3 h,催化剂记为  $x\text{Ca}y\text{Ce}$  ( $x/y$  为加入的  $\text{Ca}/\text{Ce}$  值)。

#### 1.2.2 催化剂的表征

使用  $\text{N}_2$  物理吸附法作为 BET 比表面积的表征手法,脱气条件为 200 °C, 3 h。X 射线衍射(XRD)使用  $\text{CuK}\alpha$  射线, $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ ,管电流 40 mA,管电压 40 kV,扫描速度 4 (°)/min,扫描范围 25° ~ 60°,步长 0.02°。采用  $\text{CO}_2$  - 程序升温脱附法( $\text{CO}_2$  - TPD)对催化剂的碱性进行检测,以流量 30 mL/min 的高纯 He 为载气,200 mg 样品先在 700 °C 下用载气吹扫 30 min,然后冷却降温到 150 °C,吸附 10%  $\text{CO}_2/\text{He}$  气体 120 min 至饱和,用载气高纯 He 吹扫 60 min 直到基线稳定,以 10 °C/min 的升温速率升温至 900 °C,脱附的  $\text{NH}_3$  浓度由热导池检测器测定。采用电感耦合等离子体(ICP)发射光谱仪对催化剂中的 Ca 元素与 Ce 元素含量进行分析,得出实际  $\text{Ca}/\text{Ce}$  值。使用热重分析仪对催化剂的前驱体进行热重分析(TGA),选定温度范围为 40 ~ 900 °C,升温速率为 20 °C/min,根据失重温度并结合实际酯交换反应收率来确定最佳焙烧温度。

#### 1.2.3 活性评价

按一定比例分别往 50 mL 圆底烧瓶内加入棕榈油、无水甲醇及催化剂,安装球形冷凝管并保证体系敞开,在一定的温度下搅拌反应一定时间,每组实验至少平行反应 3 次,冷却离心分离出催化剂备用,此时液体分为上下两层,上层为生物柴油与未反应的棕榈油,下层为甘油与甲醇混合液,取一定量上层液用定量的正己烷溶解后采用气相色谱内标法对酯交换反应收率进行分析,内标物为水杨酸甲酯,色谱柱为 SE - 54 (30 m × 0.32 mm × 0.5 μm),载气为  $\text{N}_2$ ,

$N_2$  柱前压 0.1 MPa,  $H_2$  柱前压 0.1 MPa, 空气柱前压 0.1 MPa, 进样口温度 280 °C, 检测器温度 300 °C; 柱温初始温度 150 °C, 以 7 °C/min 速率上升至 270 °C 并保持 5 min; 分流进样, 分流比 1:50, 进样量 0.4  $\mu$ L。将平行实验 3 次最接近的反应收率数据取平均值作为反应待测组分的最终收率。

## 2 结果与分析

### 2.1 ICP 元素分析

对 CaO - CeO<sub>2</sub> 系列催化剂进行 ICP 元素分析以确定催化剂中 Ca、Ce 两种元素的实际比值, 结果如表 1 所示。由表 1 可知, 几种催化剂的实际 Ca/Ce 值均小于 1, 主要原因是沉淀环境为中性, 而在中性条件下, 使 Ca<sup>2+</sup> 与 Ce<sup>3+</sup> 沉淀的主要阴离子为 (C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>, 而 Ce<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 的沉淀平衡常数  $K_{sp}$  小于 CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的沉淀平衡常数  $K_{sp}$  ( $K_{sp}$  越小越难溶), 因而 Ce 元素相比于 Ca 元素更易沉淀, 导致 Ca/Ce 值小于 1。

将催化剂在焙烧温度 700 °C、反应温度 65 °C、反应时间 6 h、醇油摩尔比 12:1、催化剂用量 3% 的条件下进行反应, 计算反应收率(见表 1)。由表 1 可知, 当加入 Ca/Ce 值大于 1 时, 反应收率随着 Ca/Ce 值的减小而增加到 97.64%, 当加入 Ca/Ce 值为 1, 即实际 Ca/Ce 值为 0.295 2 时, 反应效果最好, 反应收率明显优于市售 CaO, 而加入 Ca/Ce 值小于 1 时, 反应收率随着 Ca/Ce 值的减小急剧降低。由此可以说明, CaO - CeO<sub>2</sub> 催化剂催化酯交换反应的实际 Ca/Ce 值有一个临界值, 实际 Ca/Ce 值低于此临界值(0.29) 时, 反应收率急剧下降, 在实际 Ca/Ce 值为 0.171 7 时降至 19.81%。故在制备催化剂时, 要保证加入 Ca/Ce 值大于等于 1。

表 1 催化剂的 ICP 分析

催化剂	加入 Ca/Ce 值	实际 Ca/Ce 值	反应收率/%
CaO	-	-	89.64
3Ca1Ce	3	0.611 7	93.65
2Ca1Ce	2	0.419 2	94.91
1Ca1Ce	1	0.295 2	97.64
1Ca2Ce	0.5	0.248 0	43.16
1Ca3Ce	0.33	0.197 2	22.64
1Ca4Ce	0.25	0.171 7	19.81

### 2.2 TGA 分析

对催化剂前驱体进行热重分析, 结果如图 1 所示。由图 1 可知, 催化剂前驱体在焙烧过程中主要经历了 3 个失重阶段, 第一阶段在 200 °C 之前, 此阶段是由于催化剂暴露在空气中时会受潮吸水, 200 °C 的温度会将催化剂中的水分烘干; 第二个失重阶段在 300 ~ 600 °C, 峰值在 450 °C 左右, 这个阶

段主要是催化剂中的 CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 热分解为 CaCO<sub>3</sub> 释放出 CO 与 Ce<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 热分解释放出 CO<sub>2</sub> 同时三价铈氧化最终变成 CeO<sub>2</sub> 所致, 钙铈元素复配提高了草酸铈的分解温度<sup>[17]</sup>; 第三个失重阶段在 700 °C 左右, 此阶段的失重是由于催化剂中的钙元素由碳酸钙转化为氧化钙所致。由此, 基本可以得出, 最佳的焙烧温度应该在 700 °C。

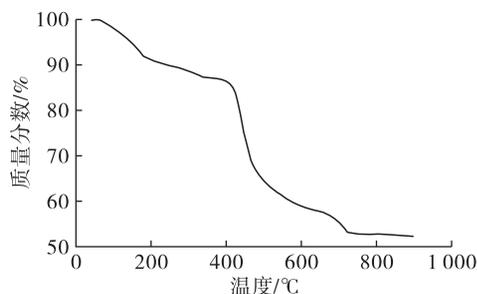


图 1 1Ca1Ce 催化剂热重分析图

### 2.3 CO<sub>2</sub> - TPD 分析

选取了 1Ca1Ce 催化剂与纯 CaO 进行了 CO<sub>2</sub> - TPD 检测, 实验结果如图 2 所示。

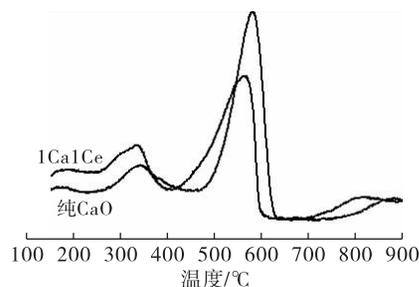


图 2 1Ca1Ce 与纯 CaO 的 CO<sub>2</sub> - TPD 谱图

由图 2 可知, 400 °C 之前, 1Ca1Ce 催化剂与 CaO 均表现出了弱碱中心峰, 根据吸附峰面积可知 1Ca1Ce 催化剂的弱碱性强度略强于 CaO, 同时在 450 ~ 650 °C 的中强碱中心峰, 根据此处峰面积可知, CaO 的强度略强于 1Ca1Ce 催化剂, 此处峰属于两种催化剂碱活性位 O<sup>2-</sup> 的 CO<sub>2</sub> 脱附峰, 是影响催化剂碱性强弱的主要脱附峰, 由此可知, 1Ca1Ce 的碱性是稍弱于纯 CaO 的。

### 2.4 BET 分析

在催化剂焙烧温度 700 °C、反应温度 65 °C、反应时间 6 h、醇油摩尔比 12:1、催化剂用量 3% 的条件下, 催化剂比表面积对反应收率的影响结果如表 2 所示。由表 2 可知, CaO - CeO<sub>2</sub> 双金属氧化物催化剂相较于纯 CaO, 有更大的比表面积, 这也是反应收率优于纯 CaO 的重要原因, 同时, 双金属催化剂的比表面积随着 Ca/Ce 值的减小而增加, 说明引入的铈元素使催化剂的比表面积增加。而 1Ca2Ce 催化剂的反应收率为 43.16%, 说明比表面积不是影响酯交换效果的唯一因素。

表2 催化剂的比表面积对反应率的影响

催化剂	比表面积/(m <sup>2</sup> /g)	反应率/%
纯CaO	1.2	89.64
2Ca1Ce	6.6	94.18
1Ca1Ce	7.5	97.64
1Ca2Ce	7.9	43.16

## 2.5 XRD 分析

对CaO-CeO<sub>2</sub>系列催化剂进行X射线衍射,其衍射谱图如图3所示。

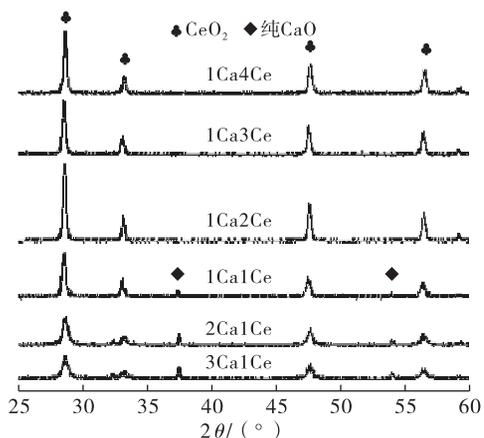


图3 催化剂的XRD谱图

由图3可知,2θ在37.3°、53.8°处为CaO立方晶体结构的特征衍射峰,2θ在28.6°、33.1°、47.5°、56.4°处为CeO<sub>2</sub>的萤石型立方结构特征衍射峰。说明CaO-CeO<sub>2</sub>催化剂在二元金属氧化物体系中分别以立方CaO和萤石型立方CeO<sub>2</sub>的晶型存在且整体分散性较好,这种结构可以通过相互替代空位来提高钙铈之间的相互协同作用。CeO<sub>2</sub>的特征衍射峰明显强于CaO的特征衍射峰,同时CaO的特征衍射峰随着Ca/Ce值的减小而减小,当加入Ca/Ce值小于0.5时,CaO的特征衍射峰基本消失,这可能是由于萤石立方结构相关的强反射,致使CeO<sub>2</sub>晶体有更强的特征衍射峰,同时根据ICP分析,各个催化剂内的Ce元素的量大于Ca元素的量,CaO在低Ca/Ce值下无法显示特征衍射峰。

## 2.6 酯交换反应率优化

### 2.6.1 催化剂焙烧温度对酯交换反应的影响

选择不同的焙烧温度500、600、700、800℃以及900℃考察催化剂的酯交换性能,催化剂为1Ca1Ce,催化剂用量为3%,反应温度65℃,反应时间6h,醇油摩尔比12:1,结果如图4所示。由图4可知,随着焙烧温度的提高,酯交换反应率迅速增加,在700℃时,反应率达到最大,而继续升高焙烧温度,反应率略有下降。主要原因是因为在低焙烧温度下,催化剂中的钙元素主要还是以CaCO<sub>3</sub>的形式存

在,当焙烧温度逐渐提高,催化剂中的CaCO<sub>3</sub>逐渐完全分解为CaO,致使反应率达到最大。而700℃之后反应率略有降低,可能的原因是催化剂烧结导致结构坍塌,降低了反应的接触面积。因此,应选择700℃作为此催化剂的焙烧温度,这也与热重分析结果相符合。

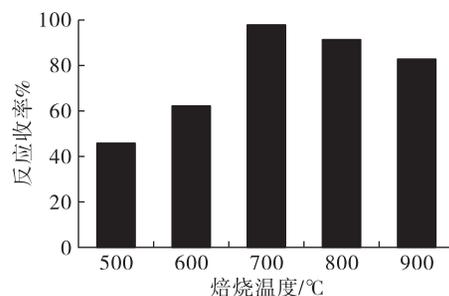


图4 催化剂焙烧温度对酯交换反应的影响

### 2.6.2 反应时间对酯交换反应的影响

实验选择了1、2、3、4、5、6h和7h作为考察反应时间条件,其他条件不变,实验结果如图5所示。

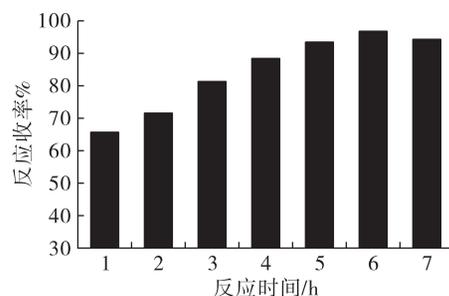


图5 反应时间对酯交换反应的影响

由图5可知,反应时间在6h之前,反应率逐步上升,反应5h的时候,反应率超过90%,当反应达到6h时,反应率达到最高点,之后继续延长反应时间,反应率略有下降,说明当反应达到平衡时,继续延长反应时间,会导致逆反应速率加快,导致反应率降低。因而,最佳的反应时间为6h。

### 2.6.3 催化剂用量对酯交换反应的影响

在其他条件不变的情况下,考察了催化剂用量对棕榈油酯交换反应的影响,结果如图6所示。

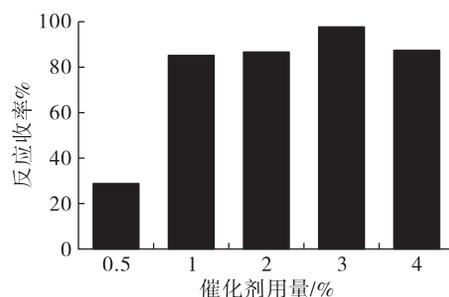


图6 催化剂用量对酯交换反应的影响

由图6可知,当催化剂用量较低时,催化剂在反应体系中的浓度较小,使得反应不完全,反应率较

低,随着催化剂用量的增加,反应收率逐渐升高,当催化剂用量为 3% 时,反应收率达到最高,为 97.64%。继续增大催化剂用量,反应收率开始降低,这是因为催化剂过量会导致发生副反应皂化反应,从而影响主反应酯交换导致反应收率降低。因此,最佳的催化剂用量为 3%。

#### 2.6.4 醇油摩尔比对酯交换反应的影响

在其他条件不变的情况下,考察了醇油摩尔比为 9:1、12:1、15:1、18:1、21:1 时生物柴油的反应收率,结果如图 7 所示。

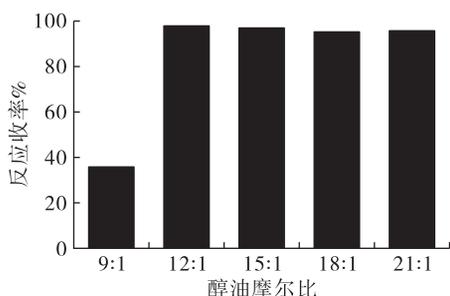


图 7 醇油摩尔比对酯交换反应的影响

由图 7 可知,当醇油摩尔比为 9:1 时,反应收率偏低,为 35.34%。而当醇油摩尔比提高至 12:1 时,反应收率迅速升至 97.64%,并在之后的醇油摩尔比中,收率不再提高,并有略微降低的趋势,但整体保持高收率。这是因为酯交换反应属于可逆反应,较低的甲醇量会使反应在低收率时达到反应平衡,导致反应无法继续进行,同时由于反应温度在甲醇沸点附近,有一部分甲醇处在蒸发与冷凝回流过程中,从而导致了反应体系中甲醇量比实际加入量低,因而需要较大的甲醇量来保持反应充分进行。而达到高收率继续增大醇油摩尔比反应收率略微降低的原因可能是过量的甲醇降低了催化剂与棕榈油的浓度。因此,最佳的醇油摩尔比选择 12:1。

#### 2.6.5 反应温度对酯交换反应的影响

实验选用反应温度 45、55、65、75、85 °C 进行了酯交换反应测试,其他条件不变,生物柴油反应收率结果如图 8 所示。

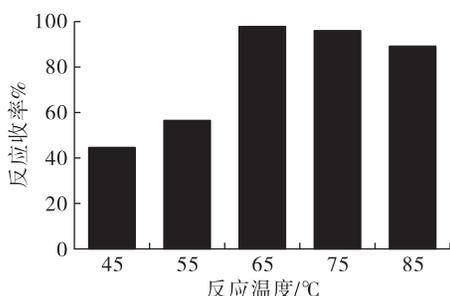


图 8 反应温度对酯交换反应的影响

由图 8 可知,通过比较不同反应温度下的反应收

率发现,在反应温度 55 °C 及之前反应收率较低,无法达到工业使用要求,当反应温度继续上升,生物柴油的产量也急剧上升,在反应温度 65 °C 时反应收率达到最大,为 97.64%,之后随反应温度上升,反应收率略有下降,但整体变化不大。因此,选用的反应温度为 65 °C。

#### 2.6.6 油脂酸性对酯交换反应的影响

为了验证 CaO - CeO<sub>2</sub> 催化剂的抗酸效果,将催化剂在最优条件(焙烧温度 700 °C,反应温度 65 °C,反应时间 6 h,醇油摩尔比 12:1,催化剂用量 3%)下进行酯交换反应,在棕榈油中分别加入 2%、4%、6% 与 8% 的高纯(纯度 90%)油酸调节酸值,测定其反应收率,实验结果如表 3 所示。

表 3 油脂酸性对酯交换反应的影响

样品	酸值(KOH)/ (mg/g)	反应收率/%	
		1Ca1Ce	纯 CaO
原棕榈油	0.558	97.64	89.64
加入 2% 油酸	4.652	94.52	63.55
加入 4% 油酸	8.761	90.47	21.76
加入 6% 油酸	12.497	40.16	13.16
加入 8% 油酸	16.742	23.28	4.77

由表 3 可知,在加入 2% 与 4% 的高纯油酸时,反应收率随着加酸量的增加略有下降,但仍保持在 90% 以上,而当向棕榈油中加入 6% 的高纯油酸且棕榈油酸值达到 12.497 时,反应收率急剧下降至 50% 以下,说明过量的油酸与催化剂结合发生了部分皂化,从而使催化剂活性降低。同时以纯 CaO 作为催化剂时,随着油酸的加入生物柴油的反应收率迅速降低。说明 CaO - CeO<sub>2</sub> 复合催化剂在酯交换反应中具有一定的抗酸性,但油料中的游离脂肪酸含量不能高于 4%。

#### 2.6.7 体系含水量对酯交换反应的影响

为了验证 CaO - CeO<sub>2</sub> 催化剂的抗水性,将原料油中分别加入 2%、4%、6% 与 8% 的水并在最优条件(焙烧温度 700 °C,反应温度 65 °C,反应时间 6 h,醇油摩尔比 12:1,催化剂用量 3%)下进行反应,实验结果如表 4 所示。

表 4 体系含水量对酯交换反应的影响

样品	反应收率/%	
	1Ca1Ce	纯 CaO
原棕榈油	97.64	89.64
加入 2% 水	89.12	75.14
加入 4% 水	76.57	55.26
加入 6% 水	59.75	29.31
加入 8% 水	34.41	12.09

由表 4 可知,随着加水量的增加,反应收率逐渐

降低,在加水量 2% 时,反应收率仍可达到 89.12%,同时,与市售活化后的 CaO 相比在含有一定水的情况下仍具有更好的活性。说明 CaO - CeO<sub>2</sub> 复合催化剂在酯交换反应中具有较优的抗水性。

### 2.6.8 重复利用性实验

将反应后催化剂用甲醇清洗后放入烘箱中 110℃ 烘干、在最优条件(反应温度 65℃,反应时间 6 h,醇油摩尔比 12:1,催化剂用量 3%)下进行重复利用性实验,实验结果不佳,主要原因是堵塞在催化剂孔道内的油脂难以用甲醇除去,影响催化剂的再次使用。将催化剂用乙醇洗净烘干后放入马弗炉中 700℃、3 h 焙烧重新活化,发现催化剂的酯交换性能恢复,活化后的实验结果如图 9 所示。

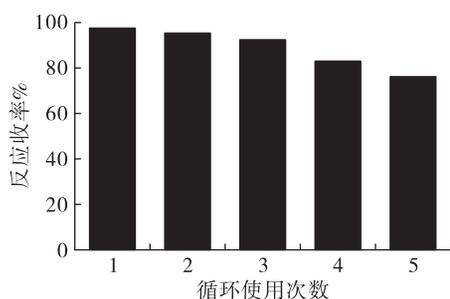


图 9 催化剂循环使用次数对酯交换反应的影响

由图 9 可知,经过重新焙烧活化后的催化剂孔道内的油脂受热分解,催化剂活性恢复,循环使用 4 次,反应收率仍在 80% 以上。

## 3 结论

(1) 采用共沉淀法以 Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 为沉淀剂制备的 CaO - CeO<sub>2</sub> 双金属氧化物催化剂,相较于 CaO 有着更优良的酯交换反应收率、抗酸性与抗水性。

(2) Ce 元素的引入,起到了催化协同与支撑作用,使得催化反应收率提高,比表面积增大,同时,通过 ICP 元素分析实际 Ca/Ce 值与不同比例催化剂的反应收率结合,得出钙铈复配的临界值为 0.29。

(3) 将催化剂运用到酯交换反应体系中,得出反应的最优条件为:加入 Ca/Ce 值为 1,焙烧温度 700℃,催化剂用量 3%,反应温度 65℃,醇油摩尔比 12:1,反应时间 6 h。最优条件下的反应收率超过 97%,催化剂循环使用 4 次仍然保持较好的催化活性,反应收率在 80% 以上。

### 参考文献:

[1] 魏宏典. 我国生物柴油行业发展综述[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2013(10):254.  
 [2] 王爱杰,曹广丽,徐诚蛟,等. 木质纤维素生物转化产氢技术现状与发展趋势[J]. 生物工程学报, 2010, 26(7): 931 - 941.  
 [3] 高文,田沈,张晶,等. 发酵五碳糖和六碳糖产乙醇染色

体整合大肠杆菌的构建[J]. 可再生能源, 2007, 25(2): 21 - 25.

- [4] TEO S H, RASHID U, YUN T Y. Heterogeneous catalysis of transesterification *Jatropha curcas* oil over calcium cerium bimetallic oxide catalyst[J]. Rsc Adv, 2014, 4(90): 48836 - 48847.  
 [5] 彭红,谢文磊,黄小明. 油脂酯交换催化剂研究进展[J]. 粮食与油脂, 2004(12):3 - 6.  
 [6] 祖艳红. 固体酸碱催化剂的制备及在酯交换法制备生物柴油反应中的应用[D]. 长春:吉林大学, 2011.  
 [7] ESIPOVICH A, DANOV S, BELOUSOV A, et al. Improving methods of CaO transesterification activity[J]. J Mol Catal A - Chem, 2014, 395:225 - 233.  
 [8] 蔡钊,张彬彬,林静,等. 酯交换制生物柴油的 CaO 固体碱催化剂[J]. 物理化学学报, 2008(10):1817 - 1823.  
 [9] SINGH V, SHARMA Y C. Low cost guinea fowl bone derived recyclable heterogeneous catalyst for microwave assisted transesterification of *Annona squamosa* L. seed oil[J]. Energ Convers Manage, 2017, 138:627 - 637.  
 [10] NIJU S, BEGUM K M M S, ANANTHARAMAN N. Enhancement of biodiesel synthesis over highly active CaO derived from natural white bivalve clam shell[J]. Arab J Chem, 2014, 9(5):633 - 639.  
 [11] FAN M, ZHANG P, MA Q. Enhancement of biodiesel synthesis from soybean oil by potassium fluoride modification of a calcium magnesium oxides catalyst[J]. Bioresour Technol, 2012, 104(104):447 - 450.  
 [12] FAN M, LIU Y, ZHANG P, et al. Blocky shapes Ca - Mg mixed oxides as a water - resistant catalyst for effective synthesis of biodiesel by transesterification [J]. Fuel Process Technol, 2016, 149:163 - 168.  
 [13] TEO S H, RASHID U, CHOONG S Y T, et al. Heterogeneous calcium - based bimetallic oxide catalyzed transesterification of *Elaeis guineensis*, derived triglycerides for biodiesel production[J]. Energ Convers Manage, 2017, 141:22 - 27.  
 [14] YU X H, WEN Z Z, LI H L, et al. Transesterification of *Pistacia chinensis* oil for biodiesel catalyzed by CaO - CeO<sub>2</sub> mixed oxides[J]. Fuel, 2011, 90(5):1868 - 1874.  
 [15] KIM M, DIMAGGIO C, YAN S, et al. The effect of support material on the transesterification activity of CaO - La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CaO - CeO<sub>2</sub> supported catalysts [J]. Green Chem, 2011, 13(2):334 - 339.  
 [16] THITSARTARN W, KAWI S. An active and stable CaO - CeO<sub>2</sub> catalyst for transesterification of oil to biodiesel[J]. Green Chem, 2011, 13(12):3423 - 3430.  
 [17] 邹华红,胡坤,桂柳成,等. 一水草酸钙热重 - 差热综合热分析的最优化表征方法[J]. 广西科学院学报, 2011, 27(1):17 - 21.