

钙锌铝固体碱催化剂的制备及表征

吕剑薇^{1,2}

(1. 呼和浩特职业学院, 呼和浩特 010000; 2. 吉林大学 生命科学学院, 长春 130012)

摘要:以硝酸钙、硝酸锌及硝酸铝为原料, 碳酸钠为沉淀剂, 采用共沉淀法制备了碳酸钙、碳酸锌及氢氧化铝。经陈化、抽滤、洗涤、干燥及焙烧得到钙锌铝固体碱催化剂。以蓖麻油甲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、SEM 及 BET 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 $n(\text{Ca}):n(\text{Zn}):n(\text{Al}) = 2.5:0.5:1$ 、沉淀剂为碳酸钠、焙烧温度 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 、焙烧时间 8 h, 在优化条件下, 蓖麻油转化率可达 95.4%; 催化剂前驱体在 $700\sim 850\text{ }^\circ\text{C}$ 温区有 1 个明显的失重台阶, 在 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 以后质量基本不随温度变化; 固体碱催化剂的碱强度在 7.2~11.2 之间, 总碱位量为 9.740 mmol/g , 主要由 CaO、ZnO 两种晶体构成, 其形状为多孔的连续的不规则固体, 其比表面积为 $30.75\text{ m}^2/\text{g}$ 、孔容为 $0.05164\text{ cm}^3/\text{g}$ 。

关键词: 固体碱; 金属氧化物; 催化剂; 蓖麻油; 生物柴油

中图分类号: TQ645; TK63

文献标识码: A

文章编号: 1003-7969(2018)04-0079-05

Preparation and characterization of calcium – zinc – aluminum solid base catalyst

LÜ Jianwei^{1,2}

(1 Hohhot Vocational College, Hohhot 010000, China; 2. College of Life Science, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract: Calcium carbonate, zinc carbonate and aluminum hydroxide were prepared by coprecipitation method using calcium nitrate, zinc nitrate and aluminum nitrate as raw materials and sodium carbonate as precipitant, then calcium – zinc – aluminum solid base catalyst was obtained by aging, filtration, washing, drying and roasting. The effects of catalyst preparation conditions on the catalytic activity were investigated by orthogonal experiment with methanolysis reaction of castor seed oil as model reaction and castor seed oil conversion rate as the activity evaluation index. The catalyst and its precursor were characterized by Hammett indicator method, TG, XRD, SEM and BET. The results showed that the optimal conditions for the preparation of the catalyst were obtained as follows: $n(\text{Ca}):n(\text{Zn}):n(\text{Al}) = 2.5:0.5:1$, with sodium carbonate as precipitant, calcination temperature $800\text{ }^\circ\text{C}$ and calcination time 8 h. Under the optimal conditions, the castor seed oil conversion rate was up to 95.4%. The catalyst precursor had a significant weight loss step at $700\sim 850\text{ }^\circ\text{C}$, and the mass did not change with temperature higher than $850\text{ }^\circ\text{C}$. The alkali strength of the solid base catalyst was between 7.2 and 11.2, the total alkali amount was 9.740 mmol/g , mainly constituted by two kinds of crystals, CaO and ZnO. The shape of the solid base catalyst was porous continuous irregular solid, and the specific surface area was $30.75\text{ m}^2/\text{g}$, and the pore volume was $0.05164\text{ cm}^3/\text{g}$.

Key words: solid base; metal oxide; catalyst; castor seed oil; biodiesel

收稿日期: 2017-07-23; 修回日期: 2017-12-24

基金项目: 国家自然科学基金(31570531)

作者简介: 吕剑薇(1986), 女, 讲师, 硕士, 研究方向为生物化学与油脂化学(E-mail)ljwvvs@163.com。

为了解决化石能源燃烧带来的环境污染和能源短缺问题, 许多国家根据本国国情制定了相应的节能减排措施和能源发展战略, 并进行了大量的基础性研究工作, 如: 化石燃料脱硫^[1-3], 新能源利

用^[4-5],可再生能源开发^[6-7]等。生物柴油是可再生资源的重要组成部分,过去生物柴油的制备常采用液体碱氢氧化钠或甲醇钠作催化剂,由于液体碱催化存在后处理复杂、有废液排放,不能重复使用等缺点,因此近年来业界广泛开展了各种类型的固体碱催化剂的研究开发^[8-9]。其中金属复合氧化物由于制备方法简单、活性较高、溶解流失较少、重复使用性能较好备受青睐。有关各类金属复合氧化物催化剂的制备及其应用已经有不少学者进行过研究^[10-17],取得了一些具有推广价值的研究成果。

本文以钙、锌、铝的硝酸盐为原料,碳酸钠、碳酸铵为沉淀剂,采用正交实验考察了制备条件元素配比、沉淀剂种类、焙烧温度及焙烧时间对催化剂活性的影响,确定了制备钙锌铝固体碱催化剂的优化条件。对优化条件下制备的催化剂及其前驱体进行了碱强度、碱位量, TG(热重), XRD(X射线衍射), SEM(扫描电镜)及 BET(孔容及比表面积)表征。

1 材料与方法

1.1 实验材料

Ca(NO₃)₂ · 4H₂O、Zn(NO₃)₂ · 6H₂O、Al(NO₃)₃ · 9H₂O、Na₂CO₃、(NH₄)₂CO₃、环己烷、溴百里香酚蓝、酚酞、茜素黄 R、苯甲酸、无水乙醇、无水甲醇:分析纯;蓖麻油:化学纯。

KDM-B型数显恒温电加热套;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;高温煅烧炉;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,北京恒久科学仪器厂;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,北京中科科仪技术发展有限责任公司;TriStar3000型全自动比表面积和孔隙度分析仪, Micromeritics 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 钙锌铝固体碱的制备及其活性评价

(1) 钙锌铝固体碱的制备:按实验设定的 $n(\text{Ca}):n(\text{Zn}):n(\text{Al})$,称量总物质的量为 0.08 mol 的 Ca(NO₃)₂ · 4H₂O、Zn(NO₃)₂ · 6H₂O、Al(NO₃)₃ · 9H₂O,用 100 mL 去离子水溶解得混合盐溶液 A,称量总物质的量为 0.09 mol CO₃²⁻ 的沉淀剂,用 100 mL 去离子水溶解得沉淀剂溶液 B。将溶液 A 和溶液 B 分别装入两个恒压滴液漏斗中,同时滴入盛有 50 mL 蒸馏水的三口烧瓶中,缓慢滴加,用磁力搅拌器快速搅拌使溶液充分混合反应得到乳白色液浆。将反应得到的溶液倒入锥形瓶中,在 80 °C 恒温水浴

中陈化 24 h,抽滤、洗涤沉淀至滤液 pH 为 7 左右,取出滤饼置于坩埚中,放入 80 °C 的真空干燥箱中干燥 12 h,再将其放入马弗炉中在一定温度下焙烧一定时间,制得钙锌铝固体碱催化剂。

(2) 催化剂的活性评价:量取 38 mL 无水甲醇于 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 550 r/min,反应时间 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 8 000 r/min,离心时间为 8 min。将分出催化剂的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^[18]计算蓖麻油转化率(x)。

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

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。

1.2.2 钙锌铝固体碱及其前驱体的表征

参考文献[18]进行钙锌铝固体碱及其前驱体的碱性、TG、XRD、SEM 及 BET 表征。

2 结果与讨论

2.1 钙锌铝催化剂制备条件优化

根据前期单因素探索实验和钙锌铝固体碱前驱体的热重测试结果,拟定考察的 4 因素(3 水平)依次为 $n(\text{Ca}):n(\text{Zn}):n(\text{Al})$ (2:1:1、2.5:0.5:1、1.5:1.5:1)、沉淀剂(Na₂CO₃、(NH₄)₂CO₃、Na₂CO₃ · (NH₄)₂CO₃)、焙烧温度(800、750、850 °C)及焙烧时间(7、6、8 h),采用正交实验优化钙锌铝固体碱催化剂的制备条件。正交实验安排及结果分析见表 1。

从表 1 可看出,4 个因素对催化剂活性的影响由大到小的顺序为:沉淀剂 > 焙烧时间 > $n(\text{Ca}):n(\text{Zn}):n(\text{Al})$ > 焙烧温度。由正交实验得到的制备钙锌铝固体碱催化剂的优化条件为: $n(\text{Ca}):n(\text{Zn}):n(\text{Al})$ 2.5:0.5:1,沉淀剂 Na₂CO₃,焙烧温度 800 °C,焙烧时间 8 h。按优化条件平行制备了 3 批次的钙锌铝固体碱催化剂,并用于催化蓖麻油甲醇解反应,在 $n(\text{甲醇}):n(\text{蓖麻油}) = 9:1$ 、 $m(\text{催化剂}):m(\text{蓖麻油}) = 0.04:1$ 、搅拌转速 550 r/min、反应温度 65 °C、反应时间 3 h 的条件下,蓖麻油转化率依次为 94.8%、96.3% 及 95.0%,平均为 95.4%,表明优化的钙锌铝固体碱催化剂的制备条件稳定性较好,制备工艺容易掌握。

表1 正交实验安排及结果分析

实验号	$n(\text{Ca}):n(\text{Zn}):n(\text{Al})$	沉淀剂	焙烧温度/°C	焙烧时间/h	蓖麻油转化率/%
1	2:1:1	Na_2CO_3	800	7	91.8
2	2:1:1	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	750	6	87.0
3	2:1:1	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	850	8	91.0
4	2.5:0.5:1	Na_2CO_3	750	8	94.8
5	2.5:0.5:1	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	850	7	85.3
6	2.5:0.5:1	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	800	6	89.8
7	1.5:1.5:1	Na_2CO_3	850	6	90.5
8	1.5:1.5:1	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	800	8	86.9
9	1.5:1.5:1	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	750	7	85.8
k_1	89.90	92.37	89.50	87.63	
k_2	89.97	86.40	89.20	89.10	
k_3	87.73	88.87	88.93	90.90	
R	2.24	5.97	0.57	3.27	

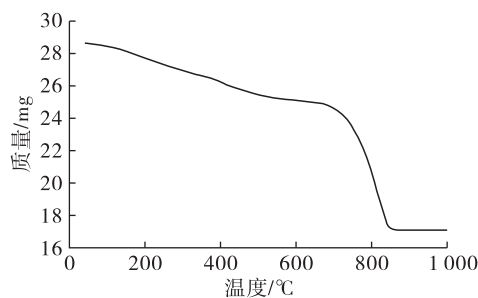
注: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 为1:1摩尔比的 Na_2CO_3 和 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 混合物。

2.2 钙锌铝固体碱及其前驱体的表征结果

2.2.1 钙锌铝固体碱碱性表征结果

在优化条件下制备的钙锌铝固体碱能使溴百里香酚蓝、酚酞指示剂溶液显碱型色,但不能使茜素黄R指示剂溶液显碱型色,因此钙锌铝固体碱的碱强度在7.2~11.2之间。分别用溴百里香酚蓝及酚酞溶液作指示剂,用苯甲酸标准溶液滴定钙锌铝固体碱,测得其总碱位量为9.740 mmol/g。其中,碱强度在7.2~9.3区间,碱位量为1.242 mmol/g;碱强度在9.3~11.2区间,碱位量为8.498 mmol/g。

2.2.2 钙锌铝固体碱前驱体TG表征结果(见图1)



注:样品初始质量28.753 mg。

图1 钙锌铝固体碱前驱体TG曲线

从图1可看出,在25~700°C温区,质量平稳缓慢下降,是物理吸附水、化学结晶水逸出及氢氧化铝分解为氧化铝和水(常压分解温度300°C)、碳酸锌分解为氧化锌及二氧化碳(常压分解温度300°C)所致。该温区质量下降不多,这和前驱体中所含氢氧化铝及碳酸锌的量较少是一致的。在700~850°C温区,质量快速下降,是碳酸钙分解为氧化钙及二氧化碳(常压分解温度870°C)所致。该温区质量下降较多,这和前驱体中所含碳酸钙的量较多是一致的。在850°C以后质量随温度的升高基本不变,说明此

时氢氧化铝、碳酸锌及碳酸钙已全部分解为稳定的混合氧化物。

2.2.3 钙锌铝固体碱及其前驱体的XRD表征结果(见图2)

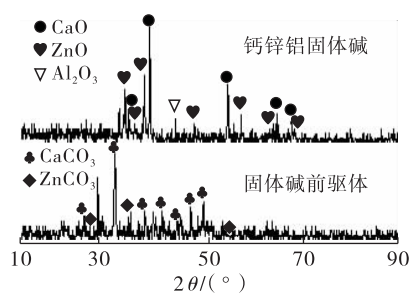


图2 钙锌铝固体碱及其前驱体的XRD谱图

从图2可看出,固体碱前驱体主要由 CaCO_3 及 ZnCO_3 2种晶体构成,半峰宽较宽,表明晶粒较小。其中未显示 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 晶体的特征峰,表明其可能以微晶或无定形的形式存在。钙锌铝固体碱由 CaO 、 ZnO 及 Al_2O_3 3种晶体构成,半峰宽较宽,表明晶粒也比较小。

2.2.4 钙锌铝固体碱及其前驱体的SEM表征结果(见图3)

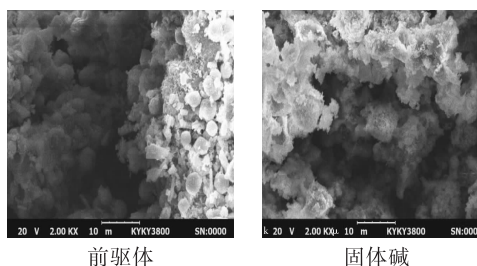


图3 钙锌铝固体碱及其前驱体SEM图

从图3可看出,钙锌铝固体碱及其前驱体均是由形状各异、大小不一的不规则颗粒聚集而成的,其

颗粒大小在 2 ~ 10 μm 之间。钙锌铝固体碱前驱体中颗粒迹象明显,颗粒表面光滑。钙锌铝固体碱中颗粒特征不甚明显,已烧结成具有不规则多孔的连续的较大颗粒固体,且表面较为粗糙。

2.2.5 钙锌铝固体碱及其前驱体的 BET 表征结果

钙锌铝固体碱前驱体的 BET 表征结果见图 4。钙锌铝固体碱 BET 表征结果见图 5。

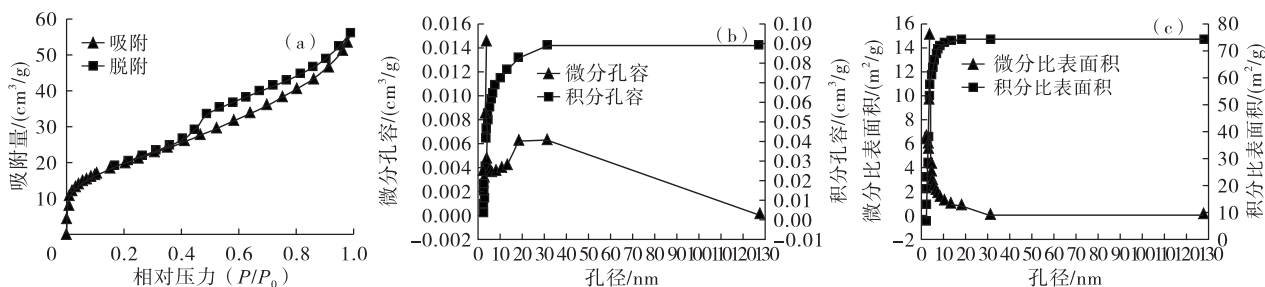


图 4 钙锌铝固体碱前驱体的 N_2 吸附-脱附等温线 (a)、BJH 脱附孔容分布曲线 (b) 及 BJH 脱附比表面积分布曲线 (c)

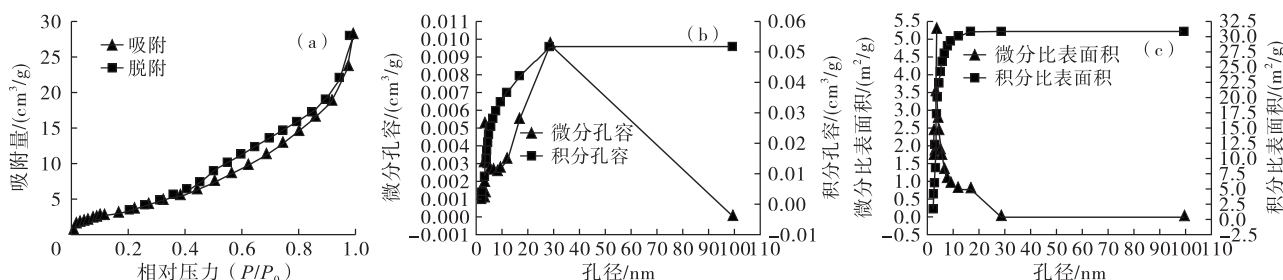


图 5 钙锌铝固体碱的 N_2 吸附-脱附等温线 (a)、BJH 脱附孔容分布曲线 (b) 及 BJH 脱附比表面积分布曲线 (c)

由图 4(a) 可看出,吸附-脱附等温线存在明显的滞后环,属于典型的介孔吸附气体的物理吸附-脱附等温线。由图 4(b) 可看出,积分孔容随孔径增加表现出 3 段变化趋势。孔径在 2 ~ 5 nm 范围,积分孔容约占总孔容的 63%;孔径在 5 ~ 30 nm 范围,积分孔容约占总孔容的 37%;孔径 > 30 nm 范围,积分孔容为定值;BJH 介孔、大孔脱附总孔容为 0.089 04 cm^3/g 。由图 4(c) 可看出,积分比表面积随孔径增加同样表现出 3 段变化趋势。孔径在 2 ~ 5 nm 范围,积分比表面积约占总比表面积的 86%;孔径在 5 ~ 30 nm 范围,积分比表面积约占总比表面积的 14%;孔径 > 30 nm 范围,积分比表面积为定值;BJH 介孔、大孔脱附总比表面积为 74.23 m^2/g 。

由图 5(a) 可看出,吸附-脱附等温线存在明显的滞后环,属于典型的介孔吸附气体的物理吸附-脱附等温线。由图 5(b) 可看出,积分孔容随孔径增加表现出 3 段变化趋势。孔径在 2 ~ 5 nm 范围,积分孔容约占总孔容的 44%;孔径在 5 ~ 30 nm 范围,积分孔容约占总孔容的 56%;孔径 > 30 nm 范围,积分孔容为定值;BJH 介孔、大孔脱附总孔容为 0.051 64 cm^3/g 。由图 5(c) 可看出,积分比表面积随孔径增加同样表现出 3 段变化趋势。孔径在 2 ~ 5 nm 范围,积分比表面积约占总比表面积的 80%;孔径在 5 ~ 30 nm 范围,积分比表面积约占总

比表面积的 20%;孔径 > 30 nm 范围,积分比表面积为定值;BJH 介孔、大孔脱附总比表面积为 30.75 m^2/g 。

3 结论

(1) 通过正交实验考察了元素配比、沉淀剂种类、焙烧温度、焙烧时间对制备的钙锌铝固体碱催化剂催化蓖麻油甲醇解反应的影响,确定制备钙锌铝固体碱催化剂的优化条件: $n(\text{Ca}) : n(\text{Zn}) : n(\text{Al})$ 2.5:0.5:1,沉淀剂 Na_2CO_3 ,焙烧温度 800 $^\circ\text{C}$,焙烧时间 8 h。将优化条件下制备的钙锌铝固体碱催化剂用于蓖麻油甲醇解反应,蓖麻油转化率可达到 95.4%。

(2) 采用 Hammett 指示剂滴定法、TG、XRD、SEM 及 BET 表征技术对优化条件下制备的钙锌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 700 ~ 850 $^\circ\text{C}$ 有 1 个明显的失重台阶,在 850 $^\circ\text{C}$ 以后质量基本不随温度变化。固体碱催化剂的碱强度在 7.2 ~ 11.2 之间,总碱位量为 9.740 mmol/g,主要由 CaO、ZnO 两种晶体构成,其比表面积为 30.75 m^2/g 、孔容为 0.051 64 cm^3/g 。

参考文献:

- [1] 齐国杰,王淑娟,高巨宝,等.氨水溶液同时吸收烟气中 SO_2 和 CO_2 的实验及模拟[J].清华大学学报(自然科学版),2016,56(8):885-892.
- [2] 康蕾,王海彦,关纵弛,等. Mn-Zn 复合氧化物的结

