

# Li 掺杂 CeO<sub>2</sub> 固体碱催化甘油酯交换合成碳酸甘油酯

陈一峰, 范明明, 冷 炎, 蒋平平, 张萍波

(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:**针对由甘油制备碳酸甘油酯的酯交换法中催化剂制备方法复杂、活性组分易流失等问题, 采用一锅法制备了 Li 掺杂 CeO<sub>2</sub> 固体碱催化剂。对催化剂进行了 X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、透射电镜 (TEM)、BET、X 射线光电子能谱 (XPS)、CO<sub>2</sub> 程序升温脱附 (CO<sub>2</sub>-TPD) 等表征。以甘油转化率和碳酸甘油酯产率为指标, 对催化剂进行了筛选, 并采用单因素实验对甘油酯交换合成碳酸甘油酯的工艺条件进行了优化, 同时考察了催化剂的重复使用性能。结果表明: Li 与 CeO<sub>2</sub> 之间能够产生协同作用, Li 的掺杂能够明显增加 CeO<sub>2</sub> 的中强碱活性位点; Li、Ce 与柠檬酸物质的量比为 0.3:1:1 时, 催化剂催化活性最好; 甘油酯交换合成碳酸甘油酯的最优反应条件为反应温度 100 °C、反应时间 2.0 h、催化剂用量为甘油质量的 1%、甘油与碳酸二甲酯物质的量比 1:2, 在此条件下甘油转化率为 90.16%, 碳酸甘油酯收率为 90.04%; 催化剂在重复使用 5 次后活性无明显下降。采用一锅法制备的 Li 掺杂 CeO<sub>2</sub> 固体碱催化剂具有良好的催化性能, 可用于催化甘油酯交换合成碳酸甘油酯。

**关键词:**甘油; 碳酸甘油酯; 酯交换; 固体碱; Li; CeO<sub>2</sub>

中图分类号: TQ42; TQ645.5 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2023)03-0071-07

## Synthesis of glycerol carbonate by transesterification of glycerol catalyzed by Li doped CeO<sub>2</sub> solid base

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

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

**Abstract:** Aiming at the problems of complex preparation method and easy loss of active components of catalyst in the transesterification method of preparing glycerol carbonate from glycerol, Li doped CeO<sub>2</sub> solid base catalyst was prepared by one pot method. The catalyst was characterized by XRD, SEM, TEM, BET, XPS and CO<sub>2</sub>-TPD. With conversion rate of glycerol and yield of glycerol carbonate as indexes, the catalyst was screened and the conditions of transesterification of glycerol to prepare glycerol carbonate were optimized by single factor experiment. The reusability of the catalyst was investigated. The results showed that there was a synergistic effect between Li and CeO<sub>2</sub>, and Li doping could significantly increase the medium and strong base sites of CeO<sub>2</sub>. When molar ratio of Li, Ce and citric acid was 0.3:1:1, the catalyst had the best activity. The optimal reaction conditions were obtained as follows: reaction temperature 100 °C, reaction time 2.0 h, catalyst dosage 1% of glycerol mass, and molar ratio of glycerol to dimethyl carbonate 1:2. Under these conditions, the conversion rate of glycerol was 90.16% and the yield of glycerol carbonate was 90.04%, and the activity of the catalyst did not decrease significantly after reused for five times. Li doped CeO<sub>2</sub> solid base catalyst prepared by one pot method has good catalytic performance, and can be used to catalyze synthesis of glyceryl carbonate by transesterification of glycerol.

**Key words:** glycerol; glycerol carbonate; transesterification; solid base; Li; CeO<sub>2</sub>

收稿日期: 2021-12-22; 修回日期: 2022-10-23

基金项目: 国家自然科学基金(21978112)

作者简介: 陈一峰(1998), 男, 硕士研究生, 研究方向为工业催化及油脂化工 (E-mail) 543348650@qq.com。

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

近年来由于生物柴油被视为化石燃料的替代

品<sup>[1-3]</sup>,其产业发展迅猛,造成副产物甘油的产量也在逐年增加<sup>[4]</sup>。将甘油转化成高附加值的产品是一项很有意义的工作<sup>[4-5]</sup>,近年来有研究将甘油转化成碳酸甘油酯<sup>[6]</sup>。碳酸甘油酯的高沸点、高闪点、低挥发性的特性,使其成为潜在的有机溶剂,而且因其含有羰基和羟基,可作为重要的化学中间体。

目前碳酸甘油酯的主要合成途径有酯交换法<sup>[7-9]</sup>、尿素醇解法<sup>[10-12]</sup>、氧化羰化法<sup>[13]</sup>、光气法<sup>[14]</sup>、环氧耦合法<sup>[15]</sup>及酶催化法<sup>[16]</sup>。酯交换法因为绿色、耗能低、转化率高等优点而备受关注。一般使用酸性或碱性催化剂催化碳酸二甲酯和甘油酯交换反应合成碳酸甘油酯,与酸性催化剂相比,碱性催化剂具有更高的甘油转化率及碳酸甘油酯收率<sup>[7]</sup>。固体碱催化剂因制备成本低,反应后易于分离,并且重复使用性能好等优点,近年来被学者们广泛研究<sup>[7]</sup>。

Li 作为碱金属可以通过掺杂的方式在催化剂表面增加碱性位点,提高催化活性。Song 等<sup>[17]</sup>用  $\text{LiNO}_3$  溶液浸渍 ZnO 后在 500 °C 下煅烧制备 Li/ZnO 催化剂,结果发现在 ZnO 中掺杂 Li 可以明显增加催化剂表面的碱性位点,高效催化甘油酯交换合成碳酸甘油酯。Li 等<sup>[18]</sup>用  $\text{LiNO}_3$  浸渍  $\text{La}_2\text{O}_3$  制备固体碱催化剂,用于催化甘油酯交换合成碳酸甘油酯,具有良好的催化效果。Zhang 等<sup>[19]</sup>用 Li 改性介孔沸石合成了一种相界面催化剂用于生物柴油的酯交换反应。但上述研究大多数是先合成载体,再通过浸渍的方法将 Li 负载到催化剂上,步骤相对比较烦琐。

本文用柠檬酸作为凝胶剂,采用一锅法合成了 Li 掺杂的  $\text{CeO}_2$  催化剂,并将其应用于甘油和碳酸二甲酯酯交换反应合成碳酸甘油酯体系中。采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、BET、X 射线光电子能谱(XPS)、 $\text{CO}_2$  程序升温脱附( $\text{CO}_2$ -TPD)等对催化剂进行表征。以甘油转化率和碳酸甘油酯收率为指标,考察 Li 掺杂  $\text{CeO}_2$  固体碱催化剂的活性,采用单因素实验优化甘油酯交换制备碳酸甘油酯的反应条件,并对催化剂的重复使用性能进行评价。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

六水合硝酸铈 [ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , AR]、甘油(99.0%)、碳酸二甲酯(DMC, 99.0%)、柠檬酸(AR)、三缩四乙二醇(AR),国药集团;硝酸锂( $\text{LiNO}_3$ , RG),Ademas 试剂有限公司;碳酸甘油酯(GC, RG),上海麦克林生化科技有限公司。

TGA/1100SF 热重分析仪,梅特勒-托利多国际贸易有限公司;D8 X 射线衍射仪,德国布鲁克 AXS 有限公司;S-4800 场发射电子扫描显微镜,日本日立株式会社;JEM-2100plus 透射式电子显微镜,日本电子株式会社;ASAP2020 MP 比表面积物理吸附仪,美国麦克仪器公司;Axis supra X 射线光电子能谱仪,英国 Kratos 公司;BELCAT-II 全自动化学吸附仪,日本 Microtracbel 公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 催化剂制备

在 250 mL 烧瓶中加入 50 mL 0.5 mol/L 的硝酸铈溶液,添加一定量的  $\text{LiNO}_3$ ,待固体完全溶解后,再加入 50 mL 柠檬酸乙醇溶液(0.5 mol/L),控制柠檬酸与铈原子等物质的量比。将溶液在 90 °C 加热蒸发溶剂,形成淡黄色凝胶,在 100 °C 烘箱中干燥过夜得到泡沫状物质。将得到的泡沫状物质研磨,放入坩埚中,以 1 °C/min 升温至 200 °C 加热 3 h,再以 5 °C/min 升温至 600 °C 煅烧 2 h,可得 Li 掺杂  $\text{CeO}_2$  催化剂,记为  $x\text{Li}-\text{CeO}_2$ ,其中  $x$  为 Li 与 Ce 物质的量比值。不添加  $\text{LiNO}_3$ ,采用同样的方法制备得到  $\text{CeO}_2$ 。

#### 1.2.2 碳酸甘油酯的催化合成

在 50 mL 单口烧瓶中按一定比例加入甘油和碳酸二甲酯,随后加入一定量的催化剂,在回流条件下,一定温度下加热一定时间,冷却至室温后,离心分离催化剂,取上层清液即为产物。

#### 1.2.3 催化剂表征

##### 1.2.3.1 X 射线衍射(XRD)分析

通过 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,扫描角度为 5°~90°,扫描速度为 4(°)/min。

##### 1.2.3.2 扫描电子显微镜(SEM)分析

通过场发射电子扫描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,喷金,将加速电压设置为 3 kV。

##### 1.2.3.3 透射电子显微镜(TEM)分析

使用透射式电子显微镜观察催化剂的微观形貌,得到 TEM 和高分辨 TEM(HRTEM)图。取少量催化剂置于 5 mL 离心管中,加入无水乙醇,超声 2 h,取一滴于双层铜网上,自然风干。

##### 1.2.3.4 BET 分析

采用比表面积物理吸附仪对催化剂的微观结构进行测定,催化剂预先在 100 °C 下干燥 10 h。

##### 1.2.3.5 X 射线光电子能谱(XPS)分析

使用 X 射线光电子能谱仪得到催化剂的元素种类及价态信息,用 C 标对得到的 XPS 数据进行校

正, C 1s(污染碳)的标准值为 284.8 eV。

### 1.2.3.6 CO<sub>2</sub> 程序升温脱附(CO<sub>2</sub>-TPD)分析

使用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 °C/min 从室温升温至 400 °C 保持 30 min 对催化剂进行预处理,再冷却至 100 °C,随后通入 CO<sub>2</sub>/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 °C/min 的升温速率从 100 °C 升温至 800 °C 进行解吸,使用热传导检测器(TCD)及质谱对脱出气体进行检测。

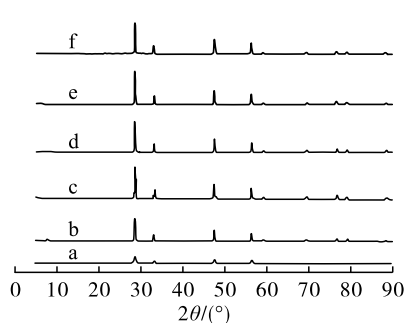
### 1.2.4 甘油转化率和碳酸甘油酯收率计算

取 1.2.2 产物加入三缩四乙二醇作为内标物,并进行硅烷化处理,再取上层清液按文献[20]的方法进行气相色谱分析,按式(1)和式(2)分别计算甘油转化率( $y_1$ )和碳酸甘油酯收率( $y_2$ )。

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

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

式中: $w_1$  为初始甘油的质量; $w'_1$  为反应后甘油的质量; $w_2$  为反应后碳酸甘油酯的质量。



a) 全角度(5°~90°)

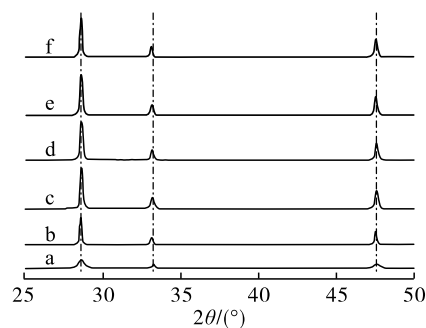
注: a. CeO<sub>2</sub>; b. 0.1Li-CeO<sub>2</sub>; c. 0.3Li-CeO<sub>2</sub>; d. 0.5Li-CeO<sub>2</sub>; e. 0.7Li-CeO<sub>2</sub>; f. 0.9Li-CeO<sub>2</sub>

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂表征

#### 2.1.1 XRD 分析(见图 1)

从图 1a 可以看出,谱图中出现了典型的 CeO<sub>2</sub> 特征峰,样品在 2θ 值为 28.549°、33.083°、47.486°、56.346°、59.093°、69.419°、76.706°、79.081°、88.436° 处的衍射峰归属于有立方萤石结构的 CeO<sub>2</sub> (JCPDS No.43-1002),这些衍射峰分别与 CeO<sub>2</sub> 的(111)、(200)、(220)、(311)、(222)、(400)、(331)、(420)、(422)晶面对应,说明成功制备了 CeO<sub>2</sub>。掺杂了一定的 Li 后,XRD 峰更加尖锐,说明 Li 的掺杂有助于 CeO<sub>2</sub> 更好地结晶。在 XRD 谱图中无法观察到 Li 相关的峰,这可能与 Li 在 CeO<sub>2</sub> 表面的高度分散有关。从图 1b 可以看出,与纯 CeO<sub>2</sub> 相比,掺杂 Li 后,衍射峰发生偏移,这可能与 Li 掺杂进入 CeO<sub>2</sub> 晶格中,Li 原子取代部分 Ce 原子有关。由于 Li<sub>2</sub>O 中的 Li<sup>+</sup> 的离子半径明显小于 CeO<sub>2</sub> 中的 Ce<sup>4+</sup> 的离子半径,Li<sup>+</sup> 可能代替部分 CeO<sub>2</sub> 晶格中的 Ce<sup>4+</sup>,形成 [Li<sup>+</sup>O<sup>-</sup>],产生强碱性阴离子空位<sup>[21-22]</sup>。后续以 0.3Li-CeO<sub>2</sub> 为例对掺杂 Li 的 CeO<sub>2</sub> 催化剂进行表征。



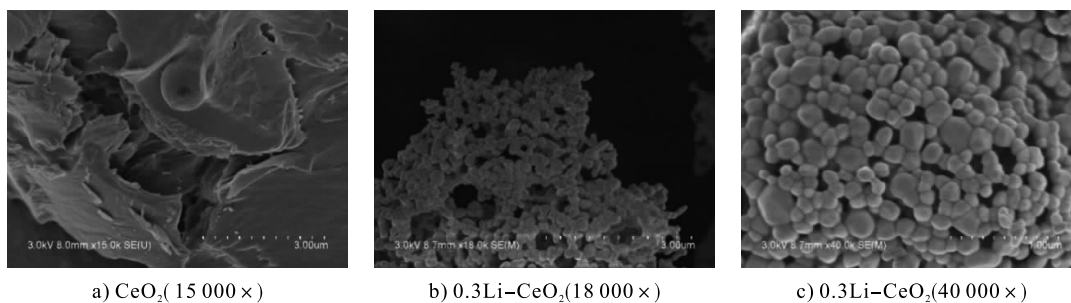
b) 部分角度(25°~50°)

图 1 CeO<sub>2</sub>和 xLi-CeO<sub>2</sub>的 XRD 图

#### 2.1.2 SEM 分析(见图 2)

从图 2a 可以看出,制备的 CeO<sub>2</sub> 表面呈片层结构,没有规则的形貌。由图 2b 和图 2c 可看出,Li-CeO<sub>2</sub> 表面形貌呈小球状,颗粒大小和形状比较均匀,这与 XRD 分析中掺杂了一定的 Li 后峰形更加尖

锐,有助于 CeO<sub>2</sub> 更好地结晶相对应。Li 的掺杂对 CeO<sub>2</sub> 的表面形貌有很大影响,这可能是因为 Li 原子和 Ce 原子之间发生了电子交换。催化剂表面这种规则的小球状形貌也说明了活性中心的均匀分布,这有利于反应物与催化剂充分接触,进而提高催化活性。



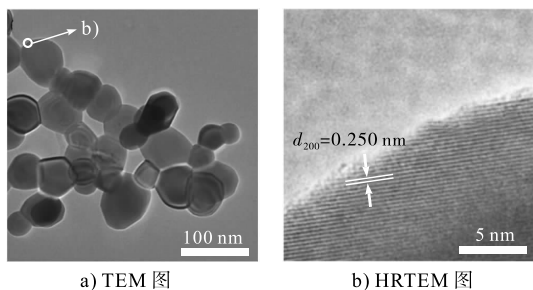
a) CeO<sub>2</sub>(15 000 ×)

b) 0.3Li-CeO<sub>2</sub>(18 000 ×)

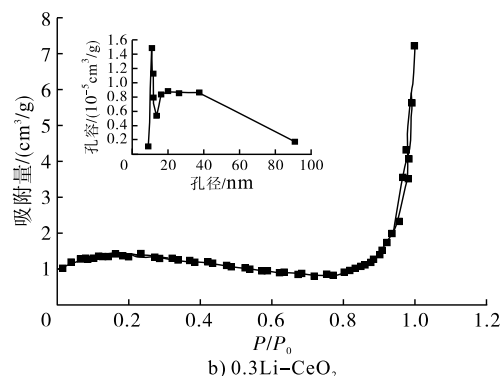
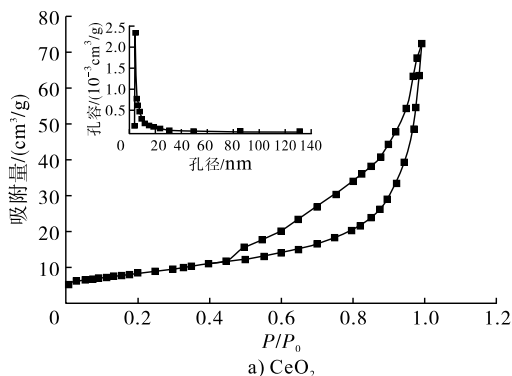
c) 0.3Li-CeO<sub>2</sub>(40 000 ×)

图 2 CeO<sub>2</sub>和 0.3Li-CeO<sub>2</sub>的 SEM 图

## 2.1.3 TEM 分析(见图 3)

图 3 0.3Li-CeO<sub>2</sub>的 TEM 及 HRTEM 图

由图 3a 可知,催化剂呈现聚集小球形状,600 °C

图 4 CeO<sub>2</sub>和 0.3Li-CeO<sub>2</sub>的 N<sub>2</sub>物理吸附曲线及孔径分布表 1 CeO<sub>2</sub>和 0.3Li-CeO<sub>2</sub>的比表面积、孔容和孔径

催化剂	比表面积/ (m <sup>2</sup> /g)	孔容/ (cm <sup>3</sup> /g)	孔径/ nm
CeO <sub>2</sub>	30.707 6	0.113 207	9.868 1
0.3Li-CeO <sub>2</sub>	3.782 5	0.010 867	41.722 6

由图 4 可知,CeO<sub>2</sub>呈现很明显的 H3 型回滞环。由表 1 可知,CeO<sub>2</sub>孔径为 9.868 1 nm,0.3Li-CeO<sub>2</sub>孔径为 41.722 6 nm,都具有介孔结构。掺杂 Li 之

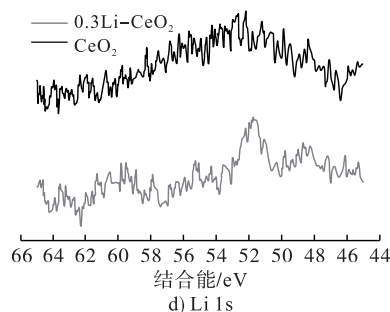
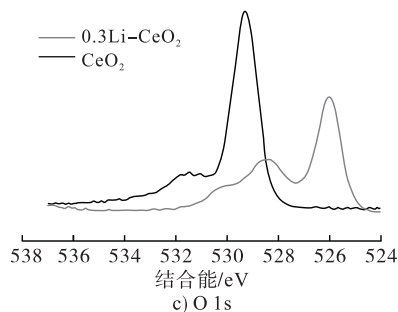
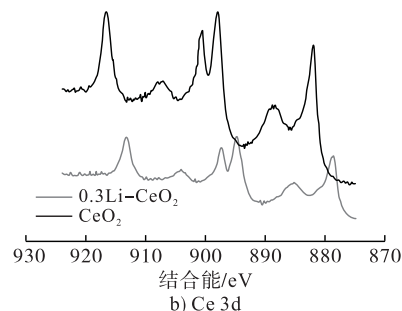
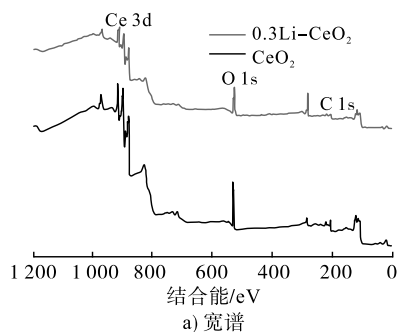
下煅烧的 Li 掺杂的 CeO<sub>2</sub>微粒粒径在 (90 ± 20) nm。HRTEM 图中可以观察到归属于 CeO<sub>2</sub>(200) 晶面的晶格(见图 3b),进一步证明了 CeO<sub>2</sub>晶体的存在。说明 Li 的掺杂对 CeO<sub>2</sub>晶格结构没有太大影响,催化剂表现出很好的晶型结构。

## 2.1.4 BET 分析

CeO<sub>2</sub>和 0.3Li-CeO<sub>2</sub>的 N<sub>2</sub>物理吸附曲线及孔径分布见图 4,表 1 为由 N<sub>2</sub>物理吸附曲线测得 CeO<sub>2</sub>和 0.3Li-CeO<sub>2</sub>的比表面积、孔容和孔径。

后,催化剂的孔径发生了很大的变化,这可能与 0.3Li-CeO<sub>2</sub>出现了堆积孔有关,从 TEM 图中也可以很明显地看出,小球之间堆积形成了明显的堆积孔(见图 3a)。这种堆积孔的出现,使得催化剂可以使较大的反应物分子通过孔道,反应物的扩散率增快,从而加快反应效率。

## 2.1.5 XPS 分析(见图 5)

图 5 CeO<sub>2</sub>和 0.3Li-CeO<sub>2</sub>的 XPS 谱图

由图 5a 可以看出,催化剂表面由 Ce、C、O 等元素组成。Li 1s 峰只能在放大的光谱图中看到(见图 5d),但不是很明显,这可能与 Li 进入了 CeO<sub>2</sub> 的晶格中有关,而且 Li 的相对质量很低。

对 Ce 3d、O 1s 区域的 XPS 峰(见图 5b、图 5c)进行拟合可知,Ce 的峰是由 Ce<sup>4+</sup> (3d<sub>5/2</sub>) 和 Ce<sup>3+</sup> (3d<sub>3/2</sub>) 两个离子态组成的。CeO<sub>2</sub> 每个峰的结合能与文献[20]中的数据基本一致。0.3Li - CeO<sub>2</sub> 在 528.38 eV 处的强峰被认为是与 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 有关<sup>[21]</sup>。而且相对于 CeO<sub>2</sub>,0.3Li - CeO<sub>2</sub> 的 O 1s 的结合能由 529.25 eV 移动到 528.38 eV,531.30 eV 移动到 530.30 eV,结合能的改变与 Li 掺杂进入 CeO<sub>2</sub> 的晶格中有关。在掺杂 Li 之后,0.3Li - CeO<sub>2</sub> 在 526.00 eV 处出现了新的峰,这个峰可能与 [Li<sup>+</sup>O<sup>-</sup>] 有关<sup>[18]</sup>,[Li<sup>+</sup>O<sup>-</sup>] 是催化剂表面碱性活性位点的来源<sup>[18,21-22]</sup>,这种金属间电子作用产生的碱性位点较稳定。

#### 2.1.6 CO<sub>2</sub>-TPD 分析(见图 6)

CO<sub>2</sub>-TPD 谱图中,一般 CO<sub>2</sub> 的脱附峰温度越高,它的碱强度也越大,而碱量与 CO<sub>2</sub> 的脱附峰面积成正比。从图 6 可以看出,CeO<sub>2</sub> 在 100~400 °C 处有两个 CO<sub>2</sub> 脱附峰,说明 CeO<sub>2</sub> 表面的碱位为弱碱位。而随着 Li 的掺杂,Li - CeO<sub>2</sub> 在 500~700 °C 出现新的 CO<sub>2</sub> 脱附峰,这代表催化剂表面有中强碱位的分布,这种中强碱位点是由于在 CeO<sub>2</sub> 表面形成了 [Li<sup>+</sup>O<sup>-</sup>]<sup>[18]</sup>,这与 XPS 结果相吻合(见图 5)。这种中强碱位的出现有利于甘油和碳酸二甲酯交换反应的进行。

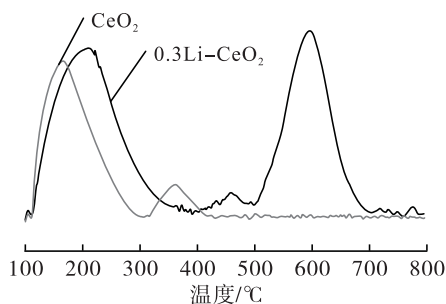


图 6 CeO<sub>2</sub> 和 0.3Li - CeO<sub>2</sub> 的 CO<sub>2</sub> - TPD 谱图

#### 2.2 催化剂的筛选

在反应时间 2.0 h、反应温度 100 °C、催化剂用量 1% (以甘油质量计) 及甘油与碳酸二甲酯物质的量比 1:2 的条件下,考察 Li 与 Ce 物质的量比对催化活性的影响,结果见图 7。

由图 7 可知,Li 与 Ce 物质的量比为 0.3:1 时表现出较好的催化活性。Li 与 Ce 物质的量比为 0.1:1 时,催化剂活性较差,这可能是由于 Li 掺杂量较少,

导致催化剂表面的碱性位点较少。随着 Li 掺杂量的增加,甘油转化率和碳酸甘油酯收率增加。但当 Li 的掺杂量进一步增加时,过多的 Li 可能覆盖了催化剂表面的碱性位点,导致甘油转化率和碳酸甘油酯收率降低。因此,选择最优 Li 与 Ce 物质的量比为 0.3:1。

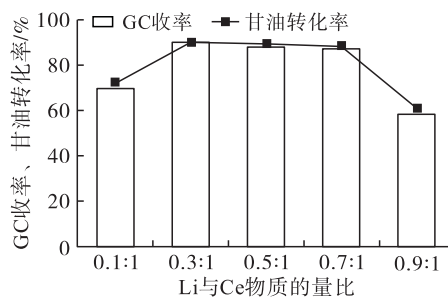


图 7 Li 与 Ce 物质的量比对催化活性的影响

#### 2.3 碳酸甘油酯合成的反应条件优化

##### 2.3.1 反应温度优化

选择 0.3Li - CeO<sub>2</sub> 催化剂,在甘油与碳酸二甲酯物质的量比 1:2、反应时间 2.0 h、催化剂用量 1% 的条件下,考察反应温度对催化活性的影响,结果见图 8。

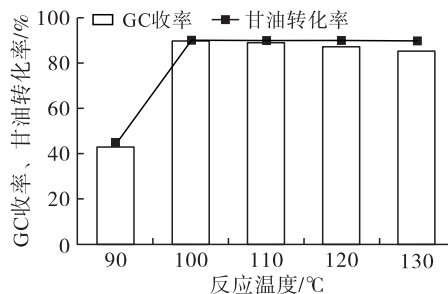


图 8 反应温度对催化活性的影响

过低的反应温度会导致能量达不到反应进行所需的能垒,因此 80 °C 下甘油几乎没有转化。由图 8 可知,随着反应温度的升高,酯交换反应的化学平衡向碳酸甘油酯生成的方向移动,甘油转化率和碳酸甘油酯收率逐渐增大,在 100 °C 时碳酸甘油酯收率达到最大(90.04%)。反应温度继续升高,甘油转化率几乎不变,而碳酸甘油酯收率稍有降低,可能是过高的温度造成了副产物缩水甘油的产生。因此,选择最优反应温度为 100 °C。

##### 2.3.2 反应时间优化

选择 0.3Li - CeO<sub>2</sub> 催化剂,在反应温度 100 °C、甘油与碳酸二甲酯物质的量比 1:2、催化剂用量 1% 的条件下,考察反应时间对催化活性的影响,结果见图 9。

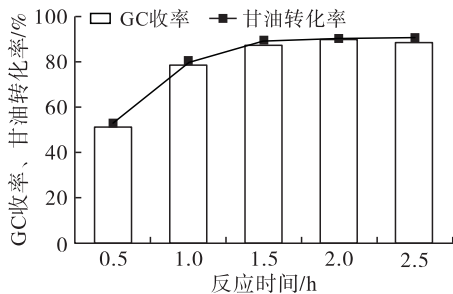


图9 反应时间对催化活性的影响

由图9可知,反应时间为0.5 h时,甘油转化率及碳酸甘油酯收率都相对较低。这是因为在反应时间较短时,甘油还不能反应完全,有大量的甘油剩余,所以甘油转化率较低,碳酸甘油酯的收率也较低。随着反应时间的延长,甘油转化率及碳酸甘油酯收率逐渐增加。反应时间为2.0 h时,碳酸甘油酯收率最高。当反应时间继续延长时,碳酸甘油酯在催化剂的作用下开始向副产物缩水甘油转化,碳酸甘油酯收率略微下降。因此,选择最优反应时间为2.0 h。

### 2.3.3 甘油与碳酸二甲酯物质的量比优化

选择0.3Li-CeO<sub>2</sub>催化剂,在反应温度100℃、反应时间2.0 h、催化剂用量1%的条件下,考察甘油与碳酸二甲酯物质的量比对催化活性的影响,结果见图10。

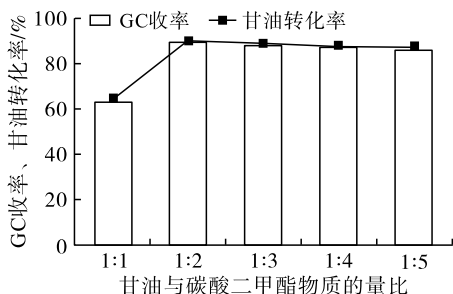


图10 甘油与碳酸二甲酯物质的量比对催化活性的影响

由图10可知,在甘油与碳酸二甲酯物质的量比为1:1时,甘油转化率及碳酸甘油酯收率均较低。这是由于甘油和碳酸二甲酯等物质的量时,甘油过大的黏度阻碍了催化剂与反应体系的充分接触。当增加碳酸二甲酯用量时,碳酸二甲酯既可以充当反应物也可以充当溶剂,使得催化剂可以与反应液充分接触,有利于反应的进行。但随着碳酸二甲酯用量进一步加大,体系内溶剂过多,降低了催化剂的浓度,从而使得碳酸甘油酯收率降低。甘油与碳酸二甲酯物质的量比为1:2时,碳酸甘油酯收率最高。因此,选择最优甘油与碳酸二甲酯物质的量比为1:2。

### 2.3.4 催化剂用量优化

选择0.3Li-CeO<sub>2</sub>催化剂,在反应温度100℃、

反应时间2.0 h、甘油与碳酸二甲酯物质的量比1:2条件下,考察催化剂用量对催化活性的影响,结果见图11。

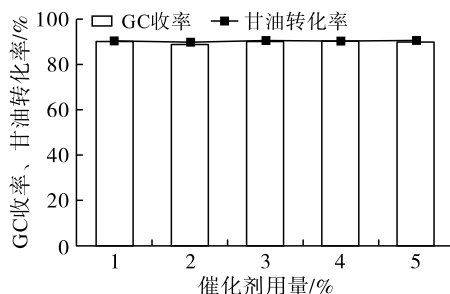


图11 催化剂用量对催化活性的影响

由图11可知,在催化剂用量为1%时,甘油转化率和碳酸甘油酯收率均较高,分别为90.16%和90.04%,进一步增加催化剂用量,甘油转化率和碳酸甘油酯收率变化不大,说明制备的催化剂有很好的催化活性,较少的催化剂就可以很好地催化该反应。因此,选择最优催化剂用量为1%。

综上,碳酸甘油酯合成最优条件为反应温度100℃,反应时间2.0 h,甘油与碳酸二甲酯物质的量比1:2,催化剂用量1%。

### 2.4 催化剂的重复使用性能

将使用后的0.3Li-CeO<sub>2</sub>用甲醇洗涤后,放入80℃烘箱中干燥10 h进行回收,在最优碳酸甘油酯合成条件下再利用,考察催化剂重复使用性能,结果见图12。

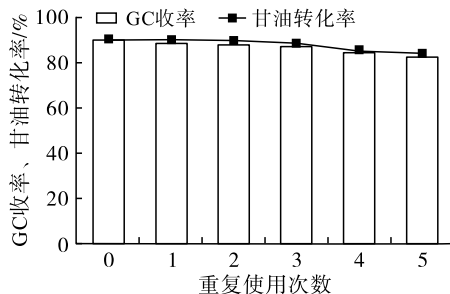


图12 催化剂的重复使用性能

由图12可知,0.3Li-CeO<sub>2</sub>展现出良好的重复使用性能,经过重复使用5次后,碳酸甘油酯收率仅下降7.98个百分点。这种良好的性能得益于催化剂的稳定性,说明催化剂0.3Li-CeO<sub>2</sub>的活性组分不易流失。

## 3 结论

以柠檬酸为凝胶剂,一锅法合成了不同Li掺杂量的Li-CeO<sub>2</sub>催化剂,将催化剂用于催化甘油酯交换合成碳酸甘油酯。通过对催化剂的一系列表征说明Li能够掺杂进入CeO<sub>2</sub>的晶格中,形成[Li<sup>+</sup>O<sup>-</sup>]

碱性位点。Li、Ce 与柠檬酸物质的量比为 0.3:1:1 时催化剂活性最好。甘油与碳酸二甲酯酯交换制备碳酸甘油酯的最优条件为反应温度 100 °C、反应时间 2.0 h、催化剂用量为甘油质量的 1%、甘油与碳酸二甲酯物质的量比 1:2,在此条件下甘油转化率为 90.16%,碳酸甘油酯收率为 90.04%。催化剂在重复使用 5 次后,碳酸甘油酯收率仅下降 7.98 百分点,说明活性组分不易流失。本研究结果可以为一锅法合成固体碱催化剂的研究提供理论参考,也可以为高活性和高稳定性的酯交换催化剂的设计提供新思路。

#### 参考文献:

- [1] ALDANSO D M, BOND J Q, DUMESIC J D. Catalytic conversion of biomass to biofuels[J]. *Green Chem*, 2010, 12(9): 1493–1513.
- [2] MATTHIEU O S, SONIA A, ELISABETH 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] 丁声俊. 国外生物柴油的发展状况、政策及趋势[J]. *中国油脂*, 2010, 35(7): 1–4.
- [4] ZHOU C H, JORGE N B, FAN Y X, et al. Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals[J]. *Chem Soc Rev*, 2008, 37(3): 527–549.
- [5] 何延青, 吴永强, 闻建平. 生物柴油生产及其副产物甘油的有效利用[J]. *中国油脂*, 2007, 32(5): 47–51.
- [6] 郑丽萍, 夏水鑫, 吕秀阳, 等. Ca–Al 催化剂上甘油与碳酸二甲酯酯交换合成碳酸甘油酯[J]. *催化学报*, 2015, 36(10): 1759–1765.
- [7] JOSE R O G, OLGA G J A, BELEN M M, 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.
- [8] LI J B, WANG T. Coupling reaction and azeotropic distillation for the synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate[J]. *Chem Eng Process*, 2009, 49(5): 530–535.
- [9] FIDELIS S H S, TAE K K, SANG D L, et al. CaO–catalyzed synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate: isolation and characterization of an active Ca species[J]. *Appl Catal A – Gen*, 2011, 401(1/2): 220–225.
- [10] JONG H P, JI S C, SOO K W, et al. Isolation and characterization of intermediate catalytic species in the Zn–catalyzed glycerolysis of urea[J]. *Appl Catal A – Gen*, 2012, 433/434: 35–40.
- [11] ZHANG P B, LIU L H, FAN M M, et al. The value-added utilization of glycerol for the synthesis of glycerol carbonate catalyzed with a novel porous ZnO catalyst[J]. *RSC Adv*, 2016, 6(80): 76223–76230.
- [12] LI Q B, ZHANG W Y, ZHAO N, et al. Synthesis of cyclic carbonates from urea and diols over metal oxides[J]. *Catal Today*, 2006, 115(1/2/3/4): 111–116.
- [13] TAKUMI M, TAKEO N, MASATOSHI M. Facile synthesis of glycerol carbonate from glycerol using selenium–catalyzed carbonylation with carbon monoxide[J]. *Heteroatom Chem*, 2010, 21(7): 541–545.
- [14] ROBERT M B, MICHEAL B R. A safe and efficient method for conversion of 1,2– and 1,3–diols to cyclic carbonates utilizing triphosgene[J]. *Tetrahedron Lett*, 1993, 34(3): 395–398.
- [15] TADATOMI N, ATSUSHI K, CHIKA M, et al. Soluble polymer–supported catalysts containing pendant quaternary onium salts for the addition reaction of oxiranes with carbon dioxide[J]. *Polym Chem*, 1995, 33(7): 1011–1017.
- [16] LEE Y, KIM S B, LEE T, et al. Efficient and simultaneous cleaner production of biodiesel and glycerol carbonate in solvent–free system via statistical optimization[J]. *J Clean Prod*, 2019, 218: 985–992.
- [17] SONG X H, WU Y F, CAI F F, et al. High–efficiency and low–cost Li/ZnO catalysts for synthesis of glycerol carbonate from glycerol transesterification: the role of Li and ZnO interaction[J]. *Appl Catal A – Gen*, 2017, 532: 77–85.
- [18] LI Y J, LIU J X, HE D H. Catalytic synthesis of glycerol carbonate from biomass–based glycerol and dimethyl carbonate over Li–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts[J]. *Appl Catal A – Gen*, 2018, 564: 234–246.
- [19] ZHANG P B, CHEN X, LENG Y, et al. Biodiesel production from palm oil and methanol via zeolite derived catalyst as a phase boundary catalyst: an optimization study by using response surface methodology [J/OL]. *Fuel*, 2020, 272: 117680[2021–12–22]. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117680>.
- [20] 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.
- [21] TEO S H, ISLAM A, NGAB F L, et al. Biodiesel synthesis from photoautotrophic cultivated oleaginous microalgae using a sand dollar catalyst[J]. *RSC Adv*, 2015, 5(58): 47140–47152.
- [22] ROBERT S W, ADAM F L, KAREN W. Li–CaO catalyzed tri–glycerides transesterification for biodiesel applications[J]. *Green Chem*, 2004, 6(7): 335–340.