

负载型固体碱催化制备 3,4-二甲基呋咱的方法研究

李亚楠^{1,2}, 安 东², 徐冬梅^{1*}, 冯德鑫^{2*}

(1. 山东科技大学化学与环境工程学院, 山东 青岛 266590;

2. 中科院青岛生物能源与过程研究所, 山东 青岛 266101)

摘要:通过不同载体并采用浸渍法制备了 KOH/CaO、KOH/MgO 以及 K₂CO₃/CaO 3 种负载型固体碱催化剂,并应用于催化二甲基乙二肟脱水制备 3,4-二甲基呋咱反应。考察了催化剂质量分数、反应温度、反应时间对催化剂性能的影响。实验结果表明,在 3 种催化剂活性组分质量分数为 10%、反应温度为 160℃、反应时间为 60 min 的条件下,3,4-二甲基呋咱的收率依次为 92%、65% 和 63%。对 KOH/CaO 催化剂的催化条件进行了正交实验优化,结果表明,在催化剂质量分数为 8%、反应温度为 160℃、反应时间为 50 min 的最优条件下,3,4-二甲基呋咱的最高收率可达 92%。KOH/CaO 催化剂在重复使用 3 次后,仍有较高的催化活性。

关键词:脱水;呋咱化合物;负载型固体碱催化剂;正交实验

中图分类号:TQ2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)06-0144-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.06.033

Synthesis of 3,4-dimethylfurazan over supported solid basic catalysts

LI Ya-nan^{1,2}, AN Dong², XU Dong-mei^{1*}, FENG De-xin^{2*}

(1. College of Chemical and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China; 2. Qingdao Institute of Bioenergy and Bioprocess Technology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266101, China)

Abstract: Three kinds of solid basic catalysts including KOH/CaO, KOH/MgO and K₂CO₃/CaO are prepared by the impregnation method through different supporters and then are applied in the catalytic preparation of 3,4-dimethylfurazan by intramolecular dehydration of dimethylglyoxime. The influences of catalyst dosage, reaction temperature and time on the preparation of 3,4-dimethylfurazan from dehydration of dimethylglyoxime are investigated. The experimental results indicate that the yields of 3,4-dimethylfurazan are about 92%, 65% and 63%, respectively over KOH/CaO, KOH/MgO and K₂CO₃/CaO when the mass fraction of catalyst active ingredients is 10% and the reaction lasts for 1 h at 160℃. The catalytic conditions for the as-prepared KOH/CaO catalyst are optimized via orthogonal experiments. It is found that the highest yield of 3,4-dimethylfurazan can reach 92% under the optimal conditions of the catalyst dosage 8%, reaction temperature 160℃, and reaction time 50 min. More important, this KOH/CaO catalyst remains a high catalytic activity after three cycles of uses.

Key words: dehydration; furazan compound; supported solid base catalyst; orthogonal experiment

3,4-二甲基呋咱是最简单的单呋咱化合物之一,是合成呋咱类含能材料的重要前体化合物。目前,3,4-二甲基呋咱通常是丁二酮肟在 KOH 均相催化分子内脱水制备,但反应过程中,存在催化剂用量较大,反应温度高,碱液难回收,易产生“三废”等问题^[1-8]。陆国元等^[9]用乙酸酐或琥珀酸酐为溶剂直接进行脱水,无另外催化剂的加入,但是二甲基呋咱的收率仅有 51%;Mitchell 等^[4]用氯化亚砷脱水二甲基乙二肟制备二甲基呋咱,氯化亚砷毒性大,收率亦只有 52%。负载型固体碱由于具有催化活性高、产物易分离等优点,广泛应用于酯交换反应制备生物柴油领域^[10-11]。3,4-二甲基呋咱作为重要的单体呋咱化合物,其合成方法需要进一步的

探讨。

笔者利用浸渍法制备了 KOH/CaO、KOH/MgO 以及 K₂CO₃/CaO 3 种负载型固体碱催化剂,并用 X 射线衍射 (XRD) 分析探讨了催化剂催化活性与催化剂结构之间的关系,同时设计关于 KOH/CaO 催化剂催化制备 3,4-二甲基呋咱的正交实验,考察了 KOH/CaO 催化制备 3,4-二甲基呋咱的最优实验条件。

1 实验部分

1.1 材料和试剂

试剂:氧化钙、氧化镁、碳酸钾、氢氧化钾、六水合氯化镁、氯化钙、六水合氯化铁、尿素、活性炭、乙

收稿日期:2017-11-10;修回日期:2018-04-08

作者简介:李亚楠(1992-),女,硕士研究生,主要研究方向为含能材料的绿色合成,sarali9261@outlook.com;徐冬梅(1975-),女,博士后,副教授,主要研究方向为海水淡化系统的优化设计,通讯联系人,xudongmei.cn@163.com;冯德鑫(1979-),男,博士,研究员,主要研究方向为绿色转化和环保技术,通讯联系人,fengdx@qibebt.ac.cn。

二醇、乙醇,均为AR,国药集团化学试剂有限公司生产;二甲基乙二醇、二氯甲烷,均为AR,阿拉丁试剂公司生产。

仪器: XRD 测试在 X 射线衍射仪 (D8 Advance 型,德国 Bruker BioSpin International AG 生产) 上进行, Cu K α 射线源 ($\lambda = 0.150\ 64\ \text{nm}$), 管电压为 40 kV, 管电流为 30 mA。

1.2 催化剂的制备

催化剂的制备方法参考文献[12-14]。将载体 (CaO 或 MgO) 按照一定的比例浸渍于溶有活性组分 (KOH 或 K_2CO_3) 的溶液中, 充分搅拌并静置 24 h, 然后过滤干燥, 将固体在一定温度下焙烧得到固体粉末催化剂。3 种催化剂的焙烧条件如表 1 所示^[12-14]。

表 1 3 种催化剂的焙烧条件

催化剂	KOH/CaO	KOH/MgO	$\text{K}_2\text{CO}_3/\text{CaO}$
焙烧温度/°C	900	650	900
焙烧时间/h	6	8	6

1.3 催化反应

二甲基吡啉的合成步骤参考文献[15-18], 将催化剂和二甲基乙二醇按一定质量比加入到带有蒸馏装置的烧瓶中, 加入乙二醇 12 mL, 强力搅拌 10 min, 将烧瓶置于 100°C 油浴中 10 min, 然后升至一定温度, 反应 1 h 之后, 待无馏出物流出停止加热反应。冷却后, 向收集瓶中加入 5 mL 蒸馏水, 用 CH_2Cl_2 萃取 2 次, 取下层有机相, 用无水 Na_2SO_4 干燥, 过滤后, 旋蒸除去溶剂, 残余物于 45°C 下真空干燥 5 h, 得澄清液体产物。蒸馏剩余物加入丙酮离心分离, 固体催化剂用乙醇洗涤干燥回收。3,4-二甲基吡啉的产率通过测定离心分离上层有机相中丁二酮肟的质量而确定。因该反应无副产物, 丁二酮肟的转化率即为 3,4-二甲基吡啉的收率。

2 结果与讨论

2.1 催化剂活性评价

用不同的催化剂催化二甲基乙二醇脱水制备 3,4-二甲基吡啉反应, 利用二甲基吡啉的收率考察催化剂的催化活性, 实验结果如表 2 所示。从表 2 中可以看出, KOH/CaO、KOH/MgO 以及 $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{CaO}$ 3 种催化剂的催化活性存在差异, 其原因是催化剂不同的载体和活性组分之间产生作用形成的晶型强度等不同, 因此对焙烧之后的 3 种催化剂进行了 XRD 表征, 结果如图 1 所示。从图 1(a) 中可以

看出, KOH/CaO 催化剂在高温焙烧之前主要是 CaO 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 说明 KOH/CaO 催化剂在焙烧之前并没有新的晶相产生。从图 1(b) 中可以看出, 焙烧之后 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的衍射峰消失, 有新晶相出现。说明在高温焙烧的过程中, 活性组分 KOH 和载体 CaO 之间发生了相互作用, 产生了新的晶相^[19], 并且 CaO 的衍射峰强度大、峰形窄, 说明已经形成趋向于完整的晶型。从图 1(c) 中可以看出, 2θ 为 37.0、43.0° 以及 62.3° 对应的是 MgO 的典型特征衍射峰^[20-21], 且峰形明显。 2θ 为 38.44° 对应的是 K_2CO_3 单晶的吸收峰, K_2CO_3 的存在说明在焙烧的过程中 KOH 和 MgO 之间发生了某种作用。在 MgO 中的 Mg 和 K 的存在会弱化 MgO 中的 Mg—O 键, 导致 O^- 的迁移; 而在空气中的高温焙烧过程迁移的 O^- 会与 KOH 发生反应生成 K_2CO_3 ^[22]。由图 1(d) 可以看出, 在 2θ 为 47.0、63.0° 出现了 K_2O 晶相的衍射峰, 其原因是由于 K_2CO_3 分解, 同时还有部分 CaCO_3 分解不完全, 降低了催化剂的活性。

表 2 催化剂种类对 3,4-二甲基吡啉收率的影响

催化剂	MgO	CaO	KOH/CaO	KOH/MgO	$\text{K}_2\text{CO}_3/\text{CaO}$
3,4-二甲基吡啉	27	22	92	65	63
收率/%					

反应条件: 催化剂质量分数为 10%, 反应温度为 160°C, 反应时间为 60 min。

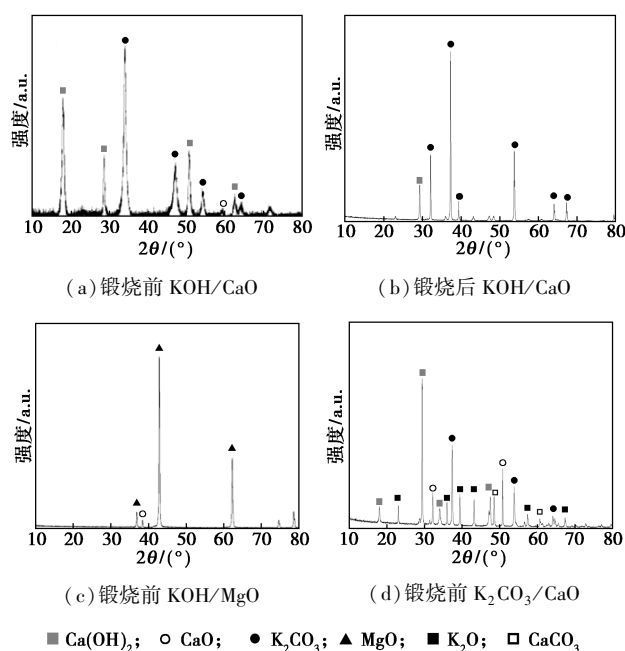


图 1 3 种催化剂的 XRD 谱图

2.2 KOH/CaO 催化剂最佳催化工艺条件的确定

采用 $L_{16}(4^4)$ 正交表, 从催化剂质量分数、反应

温度和反应时间 3 个因素考察制备 3,4-二甲基呋喃收率的最佳工艺条件,结果如表 3、表 4 所示。由表 3 和表 4 的分析可知,极差(R)越大,对 3,4-二甲基呋喃的转化率的影响就越大且越重要。催化剂质量分数(A)的极差为 6.725,反应温度(B)的极差为 10.250,反应时间(C)的极差为 2.275,所以 3 种因素对产物收率的影响主次顺序为 $B>A>C$,即整个实验过程中反应温度对产物的收率影响最为显著,催化剂用量次之,反应时间影响最小。综合上述分析得到最佳方案为 $A_2B_4C_3$,即催化剂质量分数为 8%,反应温度为 160℃,反应时间为 50 min 为最佳方案,此时,3,4-二甲基呋喃的收率为 89.7%。实验序号 4 对应产物转化率为 92%,对实验数据进行直观分析后,最佳方案却是 $A_2B_4C_3$,因此,并不是某次实验产物的收率最高,说明该次实验条件最好,原因是产物收率既会随着实验水平的变化而发生变化,也会受到实验过程中可能存在的误差的影响。

表 3 KOH/CaO 催化制备 3,4-二甲基呋喃的正交实验数据

	催化剂质量分数 (A)/%	反应温度 (B)/℃	反应时间 (C)/min	产物 收率/%
1	10	130	30	77.1
2	10	140	40	71.5
3	10	150	50	90.5
4	10	160	60	92.0
5	8	130	40	86.4
6	8	140	30	89.6
7	8	150	60	89.6
8	8	160	50	89.7
9	6	130	50	76.2
10	6	140	60	83.1
11	6	150	30	87.7
12	6	160	40	90.6
13	4	130	60	77.9
14	4	140	50	87.1
15	4	150	40	85.9
16	4	160	30	89.0
Optimum	8	160	50	
K1	328.4	317.6	343.4	
K2	355.3	331.3	334.4	
K3	337.6	353.7	343.5	
K4	339.9	358.6	339.9	
R	6.725	10.25	2.275	

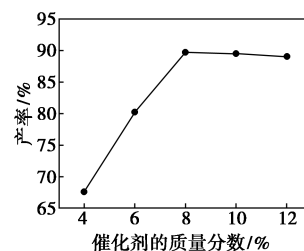
注: R 是最大总转化率与最小总转化率之差。

表 4 KOH/CaO 催化制备 3,4-二甲基呋喃的方差分析表

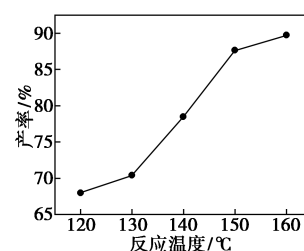
	偏差平方和	自由度	方差	F	F 临界值
催化剂用量	93.515	3	31.172	0.509	$F_{0.25}(3,9) = 1.63$
反应温度	277.685	3	92.562	1.511	
反应时间	13.705	3	4.568	0.075	
误差	551.010	9	61.223		

2.3 催化剂质量分数和反应时间的影响

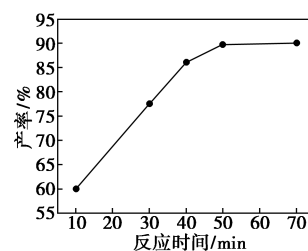
催化剂质量分数、反应温度和反应时间对制备 3,4-二甲基呋喃的影响如图 2 所示。从图 2(a)可以看出,催化剂质量分数为 4%时,3,4-二甲基呋喃的收率为 67.6%;催化剂质量分数在 6%~12%时,3,4-二甲基呋喃的收率均在 80%以上,且在催化剂质量分数为 8%时收率达到最大,为 89.7%。这是由于催化剂质量分数偏低时,催化剂和底物之间的传质速率偏低,反应不够完全,但是固体催化剂质量分数过多时,会增加产物在固体颗粒和颗粒之间的存留量,导致收率降低。



(a) 反应温度为 160℃,反应时间为 50 min



(b) 催化剂质量分数为 8%,反应时间为 50 min



(c) 催化剂质量分数为 8%,反应温度为 160℃

图 2 催化剂质量分数、反应温度和反应时间对制备 3,4-二甲基呋喃的影响

从图 2(b)可以看出,升高反应温度会促进反应

的进行。反应温度低于 120℃ 时,底物刚刚开始溶解,反应缓慢;当温度升至 130℃ 时开始快速反应,并且此反应为放热反应,产物收率迅速增加,但是限于反应体系的关系,常压下的反应温度不宜过高,故反应温度选为 160℃。

由图 2(c) 可以看出,由于该反应是非均相反应,传质速率缓慢,在反应初始阶段,丁二酮肟的转化率较低,随着反应时间的增加,在 10~40 min 内,产物收率迅速增加,在 50 min 后反应基本到达稳定状态,最高收率为 90.0%。

综上所述,制备 3,4-二甲基咪唑的最佳反应条件为:催化剂质量分数为 8%,反应温度为 160℃,反应时间为 50 min。

2.4 KOH/CaO 催化剂重复利用的催化效果

回收后的 KOH/CaO 催化剂再生后的催化效果如表 5 所示。从表 5 中可以看出,KOH/CaO 催化剂在第 2 次重复使用时,3,4-二甲基咪唑的收率为 62%,而 KOH/MgO 和 K₂CO₃/CaO 催化剂的产物收率降分别为 27% 和 25%,第 3 次重复使用后,KOH/MgO 和 K₂CO₃/CaO 催化剂的催化活性已经很低,其原因是载体 MgO 和活性组分 KOH 之间的作用不强,在催化剂的使用过程中,活性组分流失严重,而 K₂CO₃ 作为活性组分,在催化剂的制备过程中,同 KOH 相比和载体 CaO 之间的作用稍弱,导致催化活性不高,同时其碱性中心被 CO₂ 等酸性气体中和而失去活性。而 KOH/CaO 催化剂在重复 3 次使用后仍有 37% 的产物收率,说明载体 CaO 和活性组分 KOH 之间具有较强的相互作用,在催化剂的使用过程中活性组分流失较少,KOH/CaO 催化剂有较好的催化效果。

表 5 3 种催化剂的重复利用情况

循环次数	催化剂	产物收率/%	催化剂	产物收率/%	催化剂	产物收率/%
1	KOH/CaO	92	KOH/MgO	65	K ₂ CO ₃ /CaO	63
2	KOH/CaO	62	KOH/MgO	27	K ₂ CO ₃ /CaO	25
3	KOH/CaO	37	KOH/MgO	15	K ₂ CO ₃ /CaO	14

反应条件:催化剂质量分数为 8%,反应温度为 160℃,反应时间为 50 min。

3 结论

采用浸渍法合成了 KOH/CaO、KOH/MgO 和 K₂CO₃/CaO 3 种负载型固体碱催化剂,分别用来催化二甲基乙二肟脱水制备 3,4-二甲基咪唑。通过

XRD 表征发现,催化剂的催化活性与催化剂在高温焙烧的过程中活性组分和载体之间产生新晶相有关,同时对 KOH/CaO 催化剂催化制备 3,4-二甲基咪唑进行正交实验,结果表明,催化剂质量分数为 8%,反应温度为 160℃,反应时间为 50 min 为最优反应条件,并且反应温度是影响产物收率的关键因素。在催化剂的重复使用中,KOH/CaO 催化剂在重复使用 3 次后,仍具有较高的催化活性,可重复使用。

参考文献

- [1] Wang B, Wen Y, Huang W. The dehydration of methanol to dimethyl ether over a novel solid acid-base catalyst [J]. *Energy Source Part A*, 2013, 35(17): 1590-1596.
- [2] Dalinger I L, Suponitsey K Y, Pivkina A N, et al. Novel melt-castable energetic pyrazole: A pyrazolyl-furazan framework bearing five nitro groups [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2016, 41(5): 789-92.
- [3] Shaker S A. Preparation and spectral properties of mixed-ligand complexes of VO(IV), Ni(II), Zn(II), Pd(II), Cd(II) and Pb(II) with dimethylglyoxime and *n*-acetylglucine [J]. *E-Journal of Chemistry*, 2010, 7(s1): S580-S6.
- [4] Mitchell W R. Thermal fragmentation of 1,2,5- and 1,2,4-oxadiazoles [J]. *Arkivoc Online Journal of Organic Chemistry*, 2010, 2009(14): 200-216.
- [5] Boulton A J, Mathur S S. Furazans and furazan oxides. III. Acenaphtho[1,2-c] furazan [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1973, 38(5).
- [6] Andrianov V G, Ereemeev A V, Sheremet Y B. Rearrangements of 5-trifluoromethyl-1,2,4-oxadiazoles by action of ammonia and amines [J]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 1988, 24(6): 707-707.
- [7] Gunasekaran A, Jayachandran T, Boyer J H, et al. Cheminform abstract: A convenient synthesis of diaminyglyoxime and diamino-furazan: Useful precursors for the synthesis of high density energetic materials [J]. *ChemInform*, 1995, 32(51): 1405-1407.
- [8] Liu P, Cao D, Wang J, et al. Progress of synthesis of 3,4-diamino-furazan and high energy density derivatives [J]. *Chemical Industry & Engineering Progress*, 2015, 34(5): 1357-1364.
- [9] 陆国元, 陆晓峰. 咪唑衍生物的合成 [J]. *江苏化工*, 2005, 33: 144-146.
- [10] 邹瑜, 刘勇军, 李志峰. 制备生物柴油负载型固体催化剂的研究进展 [J]. *化工新型材料*, 2015, 24: 23-26.
- [11] 李永荣, 辛忠, 刘群, 等. 负载型固体碱催化棕榈油酯交换制备生物柴油 [J]. *石油化工*, 2009, 38: 795-800.
- [12] 肖丽凤, 王巧妍, 钟南京. 制备生物柴油的 KOH/MgO 固体碱的研制 [J]. *粮食与油脂*, 2017, 30: 75-77.
- [13] 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: 50-5.
- [14] 黄仕钧, 陈英, 谢颖, 等. 钙基固体碱催化酯交换反应制备生物柴油研究进展 [J]. *中国油脂*, 2010, 35: 46-50.

(下转第 149 页)

1.2 催化剂的制备

根据文献[14]中所述的方法合成 500 nm 单分散 PS 微球,取 3 g PS 微球超声分散 1 h,制得 PS 球乙醇分散液。

制备介孔/大孔 HPW/TiO₂ 催化剂:将 $n(\text{Ti}(\text{OBU})_4) : n(\text{EtOH}) : n(\text{HAc}) : n(\text{HCl}) : n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{HPW})$ 为 2:24:1:17:5: x 的混合物剧烈搅拌制成透明溶胶,取 2.548 g CTAB 溶解在 20 mL 乙醇中配成溶液 A。0.5 g PS 分散在 68 mL 乙醇中配成溶液 B,在室温磁力搅拌下将 A 液加入溶液 B 中,再加入二氧化钛前驱液搅拌 5 h。然后将溶液倒入培养皿中,在 60℃ 下真空干燥。产物在 450℃ 空气中煅烧 10 h(升温速率为 1℃/min)。

1.3 结构分析

利用 Hitachi S-4800 扫描电镜(SEM)对样品进行结构分析,加速电压为 15 kV;利用 Bruker D8 Advance 型转靶 X 射线粉末衍射仪对粉体进行 X 射线衍射(XRD)测试($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$),管电压为 40 kV,管电流为 50 mA;利用 Quantachrome Autosorb-1 吸附仪进行 N₂ 吸附/脱附等温线测试,测试温度为 77 K,比表面积采用 Barrett-Emmett-Teller(BET)方法计算,介孔孔径分布以等温线吸附分支采用 Barrett-Joyner-Halanda(BJH)方法计算;利用 Digilab-FTS60 型光谱仪进行红外光谱(FT-IR)分析,样品采用 KBr 压片。利用 PE Lambda 35 型紫外漫反射仪进行紫外漫反射光谱(UV-Vis/DRS)分析,采用 BaSO₄ 压片。利用 Perkin-Elmer 3300DV 原子发射光谱仪对样品中 HPW 的含量进行分析。

1.4 性能测试

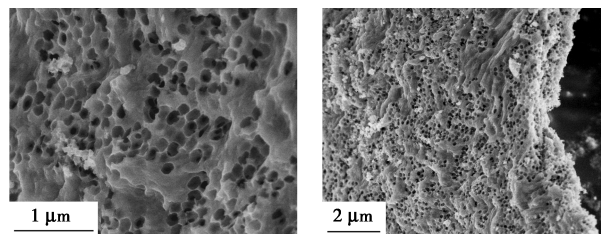
以石油醚为溶剂,分别加入一定量的 DBT、BT 或 4,6-DMDBT 配制成模拟燃油(硫质量浓度为 500 mg/L)。将 10 mL 模拟燃油和 10 mL 乙腈加入

到 50 mL 两口烧瓶中,恒温水浴中搅拌至反应温度,加入催化剂和双氧水后开始反应。反应过程中,在规定的时点取一定量的油相进行硫化物的含量测定。模拟燃油中硫化物的浓度采用高效液相色谱(HPLC)进行分析。HPLC 系统为日本岛津的 LC-20A,配备有 LC-20AT 的泵,SPD 20A 紫外检测器和 ODS-BP 色谱柱(4.6 mm×200 mm,5 μm)。回收的催化剂用甲醇洗涤 3 次,100℃ 干燥 4 h 后重复利用。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的结构

分级多孔 20% HPW/TiO₂ 样品的 SEM 分析结果如图 1 所示。由图 1(a)中可以看出,样品中存在许多无规则排列的球形大孔结构,其孔径约为 200 nm,小于 PS 微球的粒径(500 nm),这是由于焙烧过程中模板和凝胶共同收缩的结果^[13]。与此同时,分级多孔 20% HPW/TiO₂ 样品中部分大孔结构发生坍塌,主要原因是过量的 HPW 对 TiO₂ 大孔骨架的稳定性不利^[12]。由图 1(b)可以看出,分级多孔 20% HPW/TiO₂ 样品中大面积呈现出无序的球形大孔。



(a) 1 μm 标尺下扫描电镜图

(b) 2 μm 标尺下扫描电镜图

图 1 分级多孔 20% HPW/TiO₂ 的 SEM 图片

利用广角 XRD 分析催化剂的晶型及杂多酸的分散状态,结果如图 2 所示。由图 2 可以看出,介孔/

(上接第 147 页)

[15] Cai X H, Yang H J, Zhang G L. Synthesis of 2,4,5-trisubstituted oxazoles[J]. ChemInform, 2005, 36(46): 1569-1571.

[16] Sheremetev A B, Ivanova E A, Sizovi A Y, et al. Organometallic synthesis in the furazan series. part 2. furazanylethanes [J]. Russian Chemical Bulletin, 2003, 52(3): 679-688.

[17] Kusrurkar R S, Goswami S K, Talawar M B, et al. Microwave mediated fast synthesis of diaminoglyoxime and 3,4-diaminofurazan; Key syntheses for the synthesis of high energy density materials[J]. Journal of Chemical Research, 2005, 2005(4): 245-247.

[18] Martinez H, Zheng Z, Dolbier W R. Energetic materials containing fluorine. Design, synthesis and testing of furazan-containing energetic materials bearing a pentafluorosulfanyl group[J]. Chem-

Inform, 2013, 143(10): 112-122.

[19] 朱华平, 吴宗斌, 陈元雄, 等. 固体超强碱氧化钙催化制备生物柴油及其精制工艺[J]. 催化学报, 2006, 27: 391-396.

[20] Mutreja I, Singh S, Ali A. Biodiesel from mutton fat using KOH impregnated MgO as heterogeneous catalysts[J]. Renewable Energy, 2011, 36(8): 2253-2258.

[21] Ilgen O, Akin A N. Transesterification of canola oil to biodiesel using MgO loaded with KOH as a heterogeneous catalyst[J]. Energy Fuels, 2009, 23(4): 1786-1789.

[22] Zhong N, Deng X, Huang J, et al. Low-temperature chemical glycerolysis to produce diacylglycerols by heterogeneous base catalyst[J]. European Journal of Lipid Science & Technology, 2014, 116(4): 470-476. ■