

焙烧温度对 Mg-Zn 复合氧化物催化剂 结构与催化性能的影响

冯娟¹, 谢毅鹏², 石剑¹, 周永生¹, 黄泽恩¹, 曾桂凤¹, 王车礼^{1,2*}

(1.常州大学石油化工学院, 江苏常州 213164; 2.常州大学制药与生命科学学院, 江苏常州 213164)

摘要:采用共沉淀法制备 Mg-Zn 复合氧化物催化剂,着重考察了焙烧温度对催化剂结构和催化性能的影响,并将其用于催化大豆油甘油解合成单甘酯(MAG)。利用 XRD、BET、SEM 和 HRTEM 等分析手段对 Mg-Zn 复合氧化物催化剂进行表征。不同焙烧温度下, Mg-Zn 复合氧化物催化剂碱强度 H_{-} 在 15.0~17.2 范围时, 催化剂 MZ800 碱量最大, 碱强度是影响催化剂活性的主要因素。由 HRTEM 分析发现, 800℃ 时催化剂出现六边形结构, 这是由于 Zn-Mg-O 晶格的生成。且 Mg-Zn 复合氧化物催化剂中 ZnO(101) 处晶面间距(0.024 2 nm) 略小于标准卡片六方晶相 ZnO(101) 晶面间距(0.248 nm)。结果表明, 适宜的焙烧温度为 800℃, 此时大豆油转化率为 96.5%, MAG 收率为 53.4%。

关键词: Mg-Zn 复合氧化物; 催化剂制备; 焙烧温度; 单甘酯; Zn-Mg-O 晶格

中图分类号: TQ645.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)02-0167-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.02.035

Effect of calcination temperature on structure and catalytic properties of Mg-Zn mixed oxide catalyst

FENG Juan¹, XIE Yi-peng², SHI Jian¹, ZHOU Yong-sheng¹, HUANG Ze-en¹,
ZENG Gui-feng¹, WANG Che-li^{1,2*}

(1.School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;

2.School of Pharmaceutical Engineering & Life Science, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Mg-Zn mixed oxide catalyst is prepared by co-precipitation method. Study is focused on the effects of different calcination temperatures on the structure and catalytic performance of the catalyst. The catalyst is used to catalyze the synthesis of monoglyceride (MAG) from glycerol and soybean oil. It is characterized by XRD, BET, SEM and HRTEM. At different calcination temperatures, the basicity amount of MZ800 is the largest when the basic strength H_{-} of the Mg-Zn composite oxide catalyst is in the range of 15.0~17.2. Basic strength is the main factor affecting the activity of the catalyst. It is found through HRTEM analysis that the catalyst appears a hexagonal structure at 800℃, which may be contributed to the formation of Zn-Mg-O lattice. Moreover, the interplanar spacing (0.024 2 nm) at ZnO (101) in the Mg-Zn mixed oxide catalyst is slightly smaller than that hexagonal phase ZnO (101) plane spacing (0.248 nm) in the standard card. The results show that the suitable calcination temperature is at 800℃. Over the catalyst that has been calcined at 800℃, the conversion rate of soybean oil can reach 96.5% and MAG yield can reach 53.4%.

Key words: Mg-Zn mixed oxide; catalysts preparation; calcination temperature; monoglycerides; Zn-Mg-O lattice

单甘酯(monoglycerides, MAG)含1个亲油的长链烷基和2个亲水的羟基,是一种常见的表面活性剂,广泛应用于食品、化妆品、塑料及医药等领域^[1-2]。单甘酯主要通过酯交换反应得到,工业上多采用 KOH、NaOH 等均相催化剂。但使用此类催化剂,乳化现象严重, MAG 产率仅有 40%~60%,且催化剂与产物难以分离。因此研发出用于单甘酯工业化生产的固体碱催化剂,对于降低成本、保护环境具有重要意义。

MgO、CaO 等为常见的典型固体碱催化剂。与 CaO 比较,通过改变热处理条件更容易获得结构明确的、高比表面 MgO 样品^[12]。故氧化物中对 MgO 的研究较为广泛,但其易被空气中的 CO₂、H₂O 污染而失去活性。近年来,多采用非均相金属复合氧化物作为备选的固体碱催化剂,用于酯交换反应,如 Ca-Mg^[3]、Ca-La^[4-6]、Zn-Ca^[7]、Zn-La^[8-9]、Ca-Mg-Zn^[10]等。其中,含镧复合氧化物催化剂活性较高,董昌婷等^[11]以自制 La₂O₃/MgO 固体碱催化剂催化

收稿日期:2019-04-23;修回日期:2019-12-17

基金项目:江苏前瞻性联合研究项目(BY2012091)

作者简介:冯娟(1992-),女,硕士研究生,研究方向为生物质转换,2532362774@qq.com;王车礼(1963-),男,博士,教授,研究方向为生物质绿色转化,通讯联系人,clwang@cczu.edu.cn。

大豆油甘油解合成单甘酯。在最优反应条件下, MAG 产率达到 70.53%。但镧为稀有金属, 价格昂贵且天然状态下有毒, 因此大大限制了其使用。此外, Schroth 等^[13]在 MgO 中引入离子半径略大于 Mg^{2+} (0.57 Å) 的金属离子, 可引起碱性增加。ZnO 作为两性氧化物, Zn^{2+} 半径 (0.60 Å) 略大于 Mg^{2+} ^[14]。Lee 等^[15]将 Zn^{2+} 引入 MgO 中, 由共沉淀法制得 MgO-ZnO 复合金属氧化物固体碱催化剂, 用于酯交换反应, 考察了 Mg/Zn 摩尔比对催化剂活性的影响, 主要与催化剂的碱性位数量有关。Pasupulety 等^[16]考察了不同制备方法对催化剂用于酯交换反应合成生物柴油 (FAME) 催化活性的影响。通过 HRTEM 表征发现, 由 CO_2 沉淀法制得的 Mg/Zn 摩尔比为 3 的 Mg-Zn 复合氧化物催化剂中, Mg^{2+} 进入 ZnO 晶胞中形成 Zn-Mg-O 晶格。而催化剂活性高的原因是由于 Zn-Mg-O 晶格的存在。

本课题组^[17]采用共沉淀法制备了 Mg-Zn 复合金属氧化物催化剂, 并将其用于催化大豆油甘油解合成单甘酯。通过影响催化剂的晶粒尺寸、比表面积等物性参数以及结构来影响催化剂的活性^[18]。Liberty 等^[19]研究了不同焙烧温度和 MgO 晶粒尺寸对二氧化钛负载纳米 MgO 催化大豆油酯交换反应催化剂结构和催化性能的影响。结果表明, 当焙烧温度由 500°C 升至 600°C 时, 反应 15 min 后大豆油转化率由 81% 增至 88%。继续升高温度, 大豆油转化率降低。在反应前 30 min, 酯交换反应速率随 MgO 晶粒尺寸的增大而减小。

但焙烧温度对 Mg-Zn 复合氧化物催化剂用于大豆油甘油解合成单甘酯体系催化性能的影响鲜有报道。故笔者在一定 Mg/Zn 摩尔比 (10:1) 下, 考察了焙烧温度对 Mg-Zn 复合氧化物催化剂结构和该催化剂催化甘油解合成单甘酯反应活性的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

大豆油, 益海嘉里 (上海) 有限公司生产; 甘油, $Mg(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 、 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、NaOH、NaCl, 国药集团有限公司生产; Na_2CO_3 , 强盛功能化学股份 (江苏) 有限公司生产; 正己烷、异丙醇 (色谱纯), 永华化学科技 (江苏) 有限公司生产。

马弗炉, SXL 1208 型, 精宏实验设备 (上海) 有限公司生产; Ex-1600 型高效液相色谱仪、RI 201H 型示差检测器, 上海伍丰科学仪器有限公司生产; D/MAX2500VB3+/PC 型 X-射线衍射仪 (XRD),

Rigaku 生产; ASAP 2460 系列多站扩展式表面分析仪, 麦克默瑞提克公司生产; SUPRA55 型场发射扫描电镜 (FESEM), 蔡司生产; JEOL 2100 型透射电镜 (HRTEM), Jeol 公司生产。

1.2 Mg-Zn 复合氧化物催化剂制备

实验所用催化剂参照文献^[17]中所述方法制备, 以焙烧温度命名, 如 800°C 焙烧得到的 Mg-Zn 复合氧化物催化剂记为 MZ800。

1.3 甘油解反应

在玻璃四口烧瓶中进行甘油解反应, 按醇油摩尔比 3:1 加入大豆油和甘油, 通 10 min N_2 排氧, 持续搅拌, 转速保持 300 r/min, 然后开始加热。升温至 230°C 时, 加入催化剂, 催化剂质量为大豆油质量的 0.6%。恒温反应 2 h, 然后趁热抽滤, 得到粗产品单甘酯, 倒入分液漏斗中静止分层。取一定质量的上层油脂混合物置于另一分液漏斗, 缓慢加入 2 倍质量的饱和食盐水, 除去油脂混合物中未反应的甘油, 重复 3 次, 取上层油脂产物离心, 留待分析。

1.4 分析方法

采用高效液相色谱法分析产物。使用 Inertsil ODS-3 色谱柱 (4.6 mm×250 mm×5 μm) 和示差折光检测器。柱温为 35°C, 检测器温度为 35°C, 以 $V(\text{正己烷}):V(\text{异丙醇})=97:3$ 为溶剂和流动相, 进样量为 20 μL, 流速为 1.0 mL/min, 采用等度洗脱。

1.5 催化剂表征

1.5.1 催化剂碱性测定

采用 Hammett 指示剂法对不同焙烧温度下的 Mg-Zn 复合氧化物固体碱催化剂的碱强度和碱量进行测定^[20-21]。测定碱强度和碱量所使用的指示剂如表 1 所示。

表 1 测定催化剂碱性的指示剂

指示剂	碱性色	酸性色	pKa
溴百里香酚蓝	绿色	黄色	7.2
酚酞	红色	无色	9.3
茜素黄 R	红色	黄色	11.2
2,4-二硝基苯胺	紫色	黄色	15.0
4-氯-2-硝基苯胺	橙色	黄色	17.2
对硝基苯胺	橙色	无色	18.4

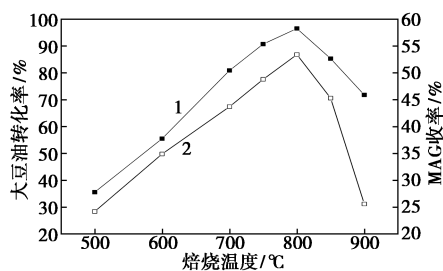
1.5.2 表征方法

利用 XRD、FESEM、HRTEM 等手段对催化剂进行表征。

2 结果与讨论

2.1 焙烧温度对催化剂性能的影响

Mg-Zn 复合氧化物催化剂的焙烧温度对大豆油转化率及 MAG 收率的影响如图 1 所示。从图 1 中可以看出,焙烧温度为 800℃ 时转化率最高,为 96.5%,MAG 收率为 53.4%。



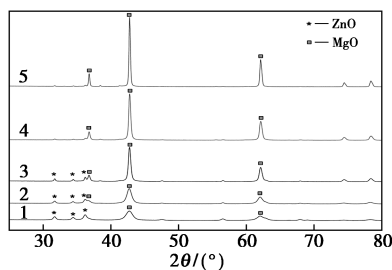
1—大豆油转化率;2—MAG 收率

图 1 焙烧温度对大豆油转化率、MAG 收率的影响

2.2 催化剂表征

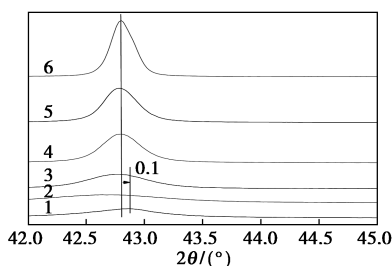
2.2.1 XRD 分析

不同焙烧温度下 Mg-Zn 复合氧化物催化剂的 XRD 谱图如图 2 所示。由图 2(a)可以看出,焙烧温度由 500℃ 升至 900℃ 时,Mg-Zn 复合氧化物催化剂中 MgO 特征峰强度逐渐增大,半峰宽减小且尖锐,表明其结晶度和晶粒尺寸变大。ZnO 特征峰强度减弱。从图 2(b)中可以发现,在不同焙烧温度下,



1—500℃;2—600℃;3—700℃;4—800℃;5—900℃

(a) 2θ 在 25~80° 范围



1—MgO;2—500℃;3—600℃;4—700℃;5—800℃;6—900℃

(b) MgO 晶格在 $2\theta = 42.8^\circ$ 处的 XRD 上的偏移

图 2 不同焙烧温度 Mg-Zn 复合氧化物催化剂的 XRD 图

Mg-Zn 复合氧化物催化剂在 $2\theta = 42.8^\circ$ MgO 特征峰即 MgO(200) 晶面相比 (ICSD29127) 标准卡片 MgO 晶体(200) 晶面 ($2\theta = 42.7^\circ$) 向其低角度偏移 0.1° 。这个偏移是由于离子半径较大的 Zn^{2+} 替代离子半径较小的 Mg^{2+} 造成的。 Zn^{2+} 渗入 MgO 晶格,形成新的 Mg-Zn-O 晶格,引起 MgO 晶格最强特征峰向低角度偏移。结果表明,经过高温焙烧后,Mg-Zn 复合氧化物催化剂与纯 MgO、ZnO 不同。这与 Kozlowski 等^[22] 研究结果不同,由共沉淀法制得的复合氧化物催化剂为纯氧化物晶体的混合。

利用 MDI Jade 软件对不同焙烧温度下 Mg-Zn 复合氧化物催化剂的 XRD 数据处理得到 MgO 晶胞参数如表 2 所示。由图 2 可以看出,焙烧温度为 500~600℃ 时,晶面间距、键长接近一致。继续升高温度,晶面间距 d_{hkl} 和键长 d_{Mg-O} 降低且基本保持不变。晶格畸变率 $[\Delta a/a = (a-a_0)/a, a_0 = 4.213 \text{ \AA}]$ 随着温度的升高而降低,说明在不同焙烧温度下,Mg-Zn 复合氧化物催化剂中 MgO 晶格发生畸变,晶格畸变扭曲引起 Mg—O 键拉长,且使 O 原子的电子离域发生变化,从而使得催化剂碱性增加^[12]。

表 2 不同焙烧温度下催化剂 MgO 晶胞相关参数值

催化剂	晶面间距/Å					晶胞参数 a	晶格畸变率 $(\Delta a/a)$	键长 (d_{Mg-O})
	d_{111}	d_{200}	d_{220}	d_{311}	d_{222}			
MgO	2.4316	2.1056	1.4890	1.2698	1.2157	4.21300	0	1.7490
MZ500	2.4393	2.1125	1.4938	1.2739	1.2197	4.22603	0.3093	2.1127
MZ600	2.4395	2.1127	1.4938	1.2740	1.2198	4.22532	0.2924	2.1125
MZ700	2.4373	2.1108	1.4926	1.2729	1.2187	4.22054	0.1790	2.1108
MZ800	2.4371	2.1106	1.4924	1.2727	1.2185	4.22034	0.1764	2.1106
MZ900	2.4370	2.1105	1.4923	1.2727	1.2185	4.22026	0.1723	2.1105

通过对 XRD 数据进行处理得到 Mg-Zn 复合氧化物中 ZnO 结构参数,结果如表 3 所示。由表 3 可以看出,随着焙烧温度的升高,催化剂中 ZnO 晶胞参数 a 、 c 均减小,键长 d_{Zn-O} 减小。此外,由于 Zn^{2+} 在四配位时有效离子半径为 0.60 \AA , Mg^{2+} 半径为 0.57 \AA ,故晶胞参数 a 、 c 变化不大。因每个 Zn 或 O 原子都与相邻原子组成以其为中心的正四面体结构。 Mg^{2+} 部分替换 Zn^{2+} ,使得平均基底键角 (O_b-Zn-O_b) 由 500℃ 时的 111.81° 降至 900℃ 时的 110.51° ,底部-顶点平均键角 (O_a-Zn-O_b) 由 107.21° 增至 108.41° 。键长、键角发生变化引起四面体结构扭曲^[23]。这种扭曲归因于纤锌矿晶格中 2 个阳离子的电子排布发生变化,抑制了顺电相铁

电相相变^[24-25]。在焙烧温度为 800℃ 时,微观应力为 0.079;900℃ 时,微观应力为 0.06;微观应力由晶格畸变引起。

表 3 对 XRD 数据进行处理得到 Mg-Zn 复合氧化物中

催化剂	ZnO 结构参数					
	a=b	c	d _{Zn-O} /Å	O _a -Zn-O _b /°	O _b -Zn-O _b /°	微观应力
MZ500	3.25245	5.19745	1.9786	107.21	110.81	—
MZ600	3.24993	5.19666	1.9769	108.11	110.77	—
MZ700	3.24909	5.19394	1.9760	108.19	110.72	—
MZ800	3.23329	5.18697	1.9622	108.24	110.64	0.079
MZ900	3.19088	5.18422	1.9405	108.41	110.51	0.060

注:a、b、c 为晶胞参数;d_{Zn-O} 为 Zn—O 平均键长,Å;O—Zn—O 为平均键角,(°)。

2.2.2 BET 分析

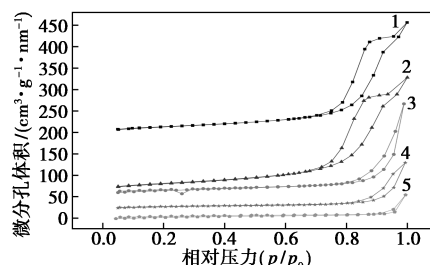
不同焙烧温度下 Mg-Zn 复合氧化物催化剂的 BET 分析结果如表 4 所示。由表 4 可以看出,焙烧温度从 500℃ 升至 900℃,催化剂比表面积和孔容先增大后减小。600℃ 时表面积最大,为 94.9 m²,孔容为 0.363 3 cm³/g。这主要是由于 MgO 晶体相的聚集^[26]。继续升高温度(700~900℃),Mg²⁺ 和 Zn²⁺ 相互协同作用使催化剂呈现多孔结构,ZnO 簇在 Mg-Zn 复合氧化物周围堆积并填补催化剂表面的孔,导致比表面积和孔容减小^[20]。另外,700~900℃ 时催化剂的平均孔径明显高于 500~600℃ 时的平均孔径。由 Material Studio (MS) 对反应物和产物进行模拟,得到大豆油中亚油酸甘油三酯、甘油、亚油酸甘油二酯和亚油酸单甘酯的动力学直径分别为 2.73、0.88、2.50 nm 和 2.41 nm。孔径增大有利于反应物分子进入催化剂孔道,与催化剂活性位充分接触,加快反应。依据 XRD 数据可计算出上述各催化剂中 MgO、ZnO 的晶粒尺寸。因此,焙烧温度升高,MgO、ZnO 晶粒尺寸增大,比表面积减小。

表 4 不同焙烧温度下 Mg-Zn 复合氧化物理化性质

焙烧温度/℃	比表面积 S _{BET} /(m ² ·g ⁻¹)	孔容 V _p /(cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径 d _p /nm	MgO 晶粒尺寸 XS/nm	ZnO 晶粒尺寸 XS/nm
500	83.1	0.3616	12.2	7.9	15.7
600	94.9	0.3633	14.5	11.1	18.3
700	42.6	0.3283	25.6	23.0	29.4
800	27.1	0.1688	20.2	38.1	32.5
900	18.6	0.0833	18.3	45.9	43.7

不同焙烧温度下 Mg-Zn 氧化混合物催化剂的 N₂ 吸附-脱附等温线如图 3 所示。由图 3 可以看

出,500~900℃ 下均显示 IV 型吸附-脱附等温线,并伴有明显的滞后环,说明样品在焙烧过程中形成了较好的介孔结构。



1—MZ500;2—MZ-600;3—MZ700;4—MZ800;5—MZ900

图 3 N₂ 吸附-脱附曲线

2.2.3 碱强度及碱量测定

采用 Hammett 指示剂法对不同焙烧温度的 Mg-Zn 复合氧化物催化剂的碱强度和碱量进行测定,结果如表 5 所示。MZ900 碱强度最高,与 MgO 一致。碱量为碱强度 H₊ 下不同碱性位的数目。明显看出,催化剂碱强度 H₊ 在 15.0<H₊<17.2 时,MZ800 催化剂碱量最大,为 0.12 mmol/g,催化剂活性最高。MZ700 催化剂总碱量最大,为 1.580 mmol/g,然而大豆油转化率为 80.9%,MAG 收率为 43.7%。故焙烧温度对 Mg-Zn 复合氧化物催化剂甘油解反应活性的影响主要与催化剂的碱强度有关。

表 5 不同焙烧温度催化剂的碱强度和碱量测定

催化剂	碱量 (mmol·g ⁻¹)					总碱量 (mmol·g ⁻¹)
	7.2<H ₊ <9.3	9.3<H ₊ <11.2	11.2<H ₊ <15.0	15.0<H ₊ <17.2	17.2<H ₊ <18.4	
MZ500	0.025	0.020	0.690	0.000	0.000	0.735
MZ600	0.060	0.040	0.440	0.000	0.000	0.540
MZ700	0.120	0.260	1.200	0.000	0.000	1.580
MZ800	0.045	0.005	0.450	0.120	0.000	0.620
MZ900	0.120	0.280	0.180	0.040	0.020	0.640

2.2.4 SEM 和 HRTEM 分析

MZ700、MZ800、MZ900 的 SEM 图和 HETEM 图如图 4 所示。由图 4(a)~图 4(f) 可知,在 700℃ 时,催化剂主要为一些薄平晶体。主要为棒状的 ZnO 和血小板型 MgO 颗粒。且晶体颗粒密集,使得比表面积增大,这与 BET 测试结果一致。随着焙烧温度升高至 800℃,催化剂呈蜂窝状,由不规则形状的大孔和小颗粒组成。900℃ 时的颗粒与 800℃ 时相比明显增大。故焙烧温度升高,有利于晶粒生长。且由 HRTEM 图可明显看出,焙烧温度越高,催化剂中块状颗粒越多且越来越规则。900℃ 几乎全部为血

小板型块状颗粒 MgO, 不存在棒状结构, 即焙烧温度过高, Mg-Zn 复合氧化物催化剂中几乎不存在 ZnO。

由图 4(e) 中可以看出, 800℃ 时, 催化剂出现块状及六边形结构, 主要是由于 Zn-Mg-O 晶格的存在^[35]。此外, 由图 4(g) 可以看到, Mg-Zn 复合氧化物催化剂中部分区域的晶面间距为 0.226 nm, 与 2 种氧化物标准卡片进行对比, 确定其为立方晶相 MgO 的 (200) 晶面, 且标准卡片 MgO 在 (200) 晶面处的间距为 0.211 nm, 小于 Mg-Zn 复合氧化物催化剂中 MgO (200) 晶面处的晶面间距。由布拉格公式可知, 晶面间距越大, 衍射角越小。故 MZ800 催化剂中 MgO (200) 晶面间距变大, 衍射角减小, 在 (200) 晶面 $2\theta=42.8$ 处 MgO 特征峰向低角度偏移, 与 XRD 结果一致。

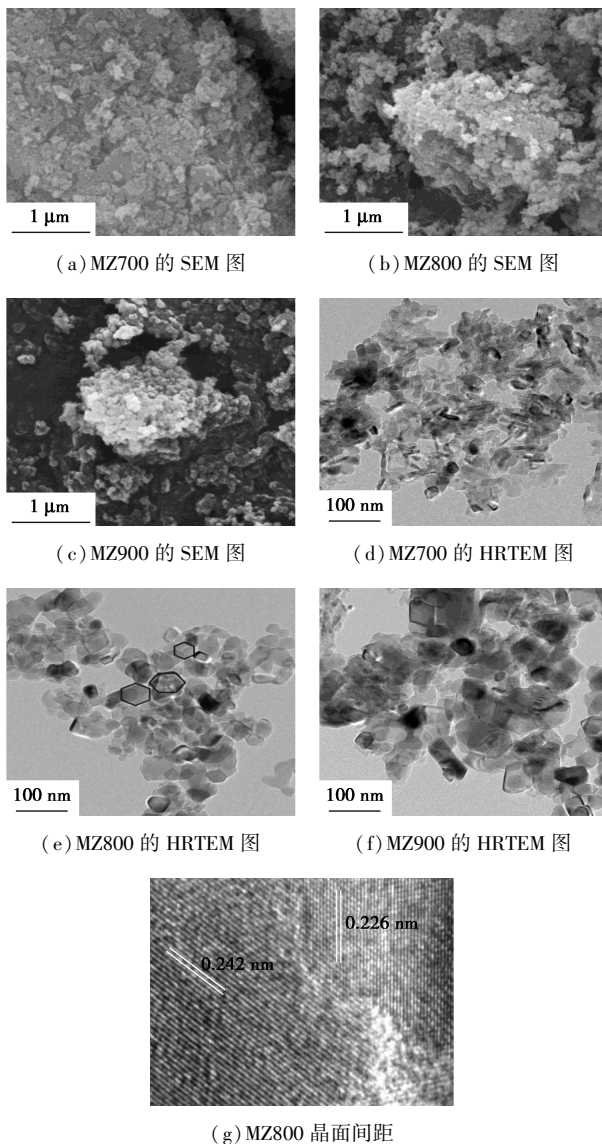


图 4 SEM 图

此外, 某些区域晶面间距为 0.242 nm。通过对比发现, 其晶面间距与标准卡片六方纤锌矿晶相 ZnO (101) 晶面间距接近 (0.248 nm)。这是由于 Mg^{2+} 渗入 ZnO 晶胞中替换部分 Zn^{2+} , 形成 Zn-Mg-O 晶格。而 MZ800 催化剂活性高的原因是由于 Zn-Mg-O 晶格碱性位强的缘故。

3 结论

通过不同焙烧温度下制备的催化剂催化大豆油甘油解反应, 结果表明, 适宜焙烧温度为 800℃, 此时, 大豆油转化率为 96.5%, MAG 收率为 53.4%。在此温度下 Zn-Mg-O 晶格的强碱性位是其反应活性高的主要原因。而通过表征可知其碱强变化是由于其晶格结构改变造成。

参考文献

- [1] 唐小磊, 钱小青, 吴鹏. 食品添加剂单甘酯的合成研究进展[J]. 化工管理, 2018, (17): 15-16.
- [2] 刘燕, 刘钟栋, 孙晓霞, 等. 单甘酯的研究进展[J]. 粮油加工, 2009, (3): 56-59.
- [3] Zhang P, Liu Y, Fan M, *et al.* Blocky shapes Ca-Mg mixed oxides as a water-resistant catalyst for effective synthesis of biodiesel by transesterification[J]. *Fuel Processing Technology*, 2016, 149: 163-168.
- [4] Yan S, Kim M, Mohan S, *et al.* Effects of preparative parameters on the structure and performance of Ca-La metal oxide catalysts for oil transesterification[J]. *Applied Catalysis A General*, 2010, 373(1): 104-111.
- [5] Kim M, Yan S, Salley S O, *et al.* Competitive transesterification of soybean oil with mixed methanol/ethanol over heterogeneous catalysts[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(12): 4409-4414.
- [6] Yan S, Kim M, Salley S O, *et al.* Oil transesterification over calcium oxides modified with lanthanum[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009, 360(2): 163-170.
- [7] Alba-Rubio A C, Santamaría-González J, Mérida-Roblesosefa J M, *et al.* Heterogeneous transesterification processes by using CaO supported on zinc oxide as basic catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2010, 149(3-4): 281-287.
- [8] Yan S, Mohan S, Dimaggio C, *et al.* Long term activity of modified ZnO nanoparticles for transesterification[J]. *Fuel*, 2010, 89(10): 2844-2852.
- [9] Yan S, Salley S O, Ng K Y S. Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO-La₂O₃ catalysts[J]. *Applied Catalysis A General*, 2009, 353(2): 203-212.
- [10] Limmanee S, Naree T, Bunyakiat K, *et al.* Mixed oxides of Ca, Mg and Zn as heterogeneous base catalysts for the synthesis of palm kernel oil methyl esters[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 225(3): 616-624.

(下转第 176 页)

耗的特点,加入到臭氧氧化体系后能明显提高污水 COD 去除率和臭氧利用率。ACFH-2 和 ACFH-3 的污水 COD 去除率分别为 76.8% 和 73.7%,明显高于单独臭氧氧化的 21.4% 和加入 ACCH、ACFH-1 后的 53.6%、66.7%;并且臭氧利用率较单独臭氧氧化提高了约 30%。

(2) 低空速和高臭氧投加量有利于提高污水 COD 去除率,在空速为 1.0 h^{-1} 、臭氧质量浓度为 200 mg/L 的条件下,ACFH-2 和 ACFH-3 出水 COD 值均小于 50 mg/L ,COD 去除率稳定在 76.7% 和 73.5%,稳定运行 150 h 活性没有明显降低,表现出良好的催化活性和稳定性。

参考文献

- [1] 史冉冉,王宝辉,苑丹丹.难降解有机污水处理技术研究进展[J].工业催化,2014,22(9):665-670.
- [2] 蒋彬,王洪儒,袁绍春,等.印染污水深度处理工程实例[J].工业水处理,2018,38(11):96-99.
- [3] 徐红岩,王俊,张原洁,等.多相催化臭氧氧化技术处理染料污水生化出水[J].环境工程学报,2017,5:2819-2827.
- [4] 彭澍晗,吴德礼.催化臭氧氧化深度处理工业污水的研究与应用[J].工业水处理,2019,1:1-7.
- [5] 白小霞,杨庆,丁昀,等.催化臭氧氧化处理难降解石化污水技术的研究进展[J].化工进展,2016,35(1):263-268.
- [6] 朱秋实,陈进富,姜海洋,等.臭氧催化氧化机理及其技术研究进展[J].化工进展,2014,33(4):1010-1014.
- [7] 徐军,涂勇,武倩,等.臭氧、臭氧/双氧水催化氧化深度处理化工污水[J].工业水处理,2017,37(4):62-65.
- [8] 李根,朱雷,陈天翼,等.粒径与前驱体对活性炭催化臭氧氧化的影响[J].环境科学学报,2018,38(4):1494-1500.
- [9] 万彤.复合颗粒催化剂的制备及在印染污水氧化脱色中的应用[D].马鞍山:安徽工业大学,2013.
- [10] Wei K J, Cao X X, Gu W C, et al. Ni-induced C-Al₂O₃-framework (NiCAF) supported core-multishell catalysts for efficient catalytic ozonation: A structure-to-performance study[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(12): 6917-6926.
- [11] Rivera-Utilla J, Sánchez-Polo M. Ozonation of 1,3,6-naphthalene-trisulphonic acid catalysed by activated carbon in aqueous phase[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2002, 39(4): 319-329.
- [12] Stachelin J, Hoigné J. Decomposition of ozone in water: Rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide[J]. Environmental Science & Technology, 1982, 16(10): 676-681.
- [13] Legube B, Leitner N K V. Catalytic ozonation: A promising advanced oxidation technology for water treatment[J]. Catalysis Today, 1999, 53(1): 61-72.
- [14] 张蕊,葛滢.表面活性剂改性活性炭对阳离子染料的吸附[J].环境工程学报,2013,7(6):2233-2238.
- [15] 武倩,涂勇,徐军,等.改性活性炭催化臭氧深度氧化处理化工污水的研究[J].环境保护科学,2016,42(5):81-85.
- [16] 张蕊,葛滢.表面活性剂改性活性炭对阳离子染料的吸附[J].环境工程学报,2003,7(6):2233-2238.
- [17] 应洁,赵宇,顾洁凡,等.活性炭改性及对污水中苯酚的吸附研究[J].应用化工,2018,47(1):117-120.
- [18] 代欣欣,李汴生.水中臭氧溶解特性的研究[J].食品科技,2008,33(8):84-87. ■
- [19] Mguni L L, Mukenga M, Jalama K, et al. Effect of calcination temperature and MgO crystallite size on MgO/TiO₂ catalyst system for soybean oil transesterification[J]. Catalysis Communications, 2013, 34: 52-57.
- [20] Take J I, Kikuchi N, Yoneda Y. Base-strength distribution studies of solid-base surfaces[J]. Journal of Catalysis, 1971, 21(2): 164-170.
- [21] 靳福全. La/CaO/MgO/Al₂O₃ 固体碱催化剂的制备及表征[J]. 中国油脂, 2016, 41(11): 52-56.
- [22] Kozłowski J T, Aronson M T, Davis R J. Transesterification of tributyrin with methanol over basic Mg:Zr mixed oxide catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 96: 508-515.
- [23] Zein K, Heiba A, Mohamed B M. Effect of annealed and Mg-doped nano ZnO on physical properties of PVA[J]. Journal of Molecular Structure, 2019, 1181: 507-517.
- [24] Hagino S, Yoshio K, Yamazaki T, et al. Electronic ferroelectricity in ZnO[J]. Ferroelectrics, 2001, 264(1): 235-240.
- [25] Onodera A. Novel Ferroelectricity in II-VI Semiconductor ZnO[J]. Ferroelectrics, 2002, 267(1): 131-137.
- [26] Olutoye M A, Hameed B H. Transesterification of palm oil on KyMg_{1-x}Zn_{1+x}O₃ catalyst: Effect of Mg-Zn interaction[J]. Fuel Processing Technology, 2010, 91(6): 653-659. ■

(上接第 171 页)

- [11] 董昌婷,曾桂凤,周永生,等.固体碱催化脂肪酸甲酯甘油解制备单甘酯[J].精细化工,2016,33(2):157-161.
- [12] Yoshio O, Hideshi H. 固体碱催化[M].高滋,乐英红,华伟明,译.1版.上海:复旦大学出版社,2013:105-106.
- [13] Schroth W. Aspects and prospects of the chemistry of organic heterocycles (review). Part II[J]. Chemistry of Heterocyclic Compounds, 1985, 21(12): 1303-1334.
- [14] Jellison G E, Boatner L A. Optical functions of uniaxial ZnO determined by generalized ellipsometry [J]. Physical Review, B. Condensed Matter, 1998, 58(7): 3586-3589.
- [15] Hussein M Z, Lee H V, Yunus R, et al. Transesterification of jatropha oil with methanol over Mg-Zn mixed metal oxide catalysts [J]. Energy, 2013, 49: 12-18.
- [16] Pasupulety N, Rempel G L, Ng F T T. Studies on Mg-Zn mixed oxide catalyst for biodiesel production [J]. Applied Catalysis A: General, 2015, 489: 77-85.
- [17] 姜婉,周永生,李霞章,等. Zn-Mg 复合氧化物催化大豆油甘油解合成单甘酯[J].精细化工,2018,35(3):415-422,455.
- [18] 胡鹏,段钰锋,陈亚南,等.煅烧温度对 Mo-Mn/TiO₂ 催化剂脱硝脱汞活性的影响[J].化工进展,2018,37(1):119-127.