$Na_2SiO_3/Ca(OH)_2$ 复合固体碱催化剂的构筑及其在生物柴油合成中的应用

范凤兰,于子轩,王 蕾*,刘少冕
(河北民族师范学院化学与化工学院,河北 承德 067000)

摘要:采用研磨-焙烧法制备新型固体碱 $Na_2SiO_3/Ca(OH)_2$ 催化剂,并考察其在生物柴油合成反应中多相催化产率的影响。通过X射线衍射(XRD)、热重(TG)、Hammett指示剂法和扫描电镜(SEM)等表征对催化剂结构进行了分析。结果表明:Na_2SiO_3 与 $Ca(OH)_2$ 之间发生了相互作用生成 Na_2CaSiO_4 晶相,催化剂的碱量显著提升。在催化剂用量为大豆油质量的4%、反应时间1 h、反应温度65℃、醇油摩尔比10∶1的条件下,500℃焙烧的催化剂生物柴油产率可达到98.5%,重复使用4次后,催化反应产率保持在90%以上。

关键词:研磨-焙烧法;$Na_2SiO_3/Ca(OH)_2$ 催化剂;Na_2CaSiO_4 晶相;生物柴油
中图分类号:TQ645;TQ426 **文献标志码**:A **文章编号**:0253-4320(2026)05-0144-05
DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.05.025

Construction of $Na_2SiO_3/Ca(OH)_2$ composite solid base catalyst and its application in biodiesel syntheis

FAN Feng-lan, YU Zi-xuan, WANG Lei, LIU Shao-mian*
(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hebei Minzu Normal University, Chengde 067000, China)

Abstract: A novel solid base catalyst $Na_2SiO_3/Ca(OH)_2$ was prepared via the grinding-roasting method, and its effect on the heterogeneous catalytic yield in the biodiesel synthesis reaction was investigated. The catalyst structure was analyzed by means of characterization techniques such as XRD, TG, Hammett indicator method, and SEM. The results show that an interaction occurred between Na_2SiO_3 and $Ca(OH)_2$ to generate the Na_2CaSiO_4 crystal phase, and the base amount of the catalyst was significantly increased. Under the conditions of a catalyst dosage of 4 wt% relative to soybean oil, a reaction time of 1 hour, a reaction temperature of 65℃, and a methanol-to-oil molar ratio of 10∶1, the biodiesel yield achieved with the catalyst calcined at 500℃ reached 98.5%. After being reused 4 times, the catalytic reaction yield remains above 90%.

Key words: grinding-roasting method; $Na_2SiO_3/Ca(OH)_2$ catalyst; Na_2CaSiO_4 crystal phase; biodiesel

随着全球石油资源的日益枯竭,燃料短缺问题持续加剧,推动人类加速探索多元化燃料路径,风能、太阳能和生物燃料等可再生能源的规模化应用已成为必然趋势[1-2]。生物柴油因与化石柴油物理性质相近,是替代日益匮乏的化石燃料的核心可再生能源之一[3-4]。传统生物柴油通过甘油三酯与甲醇在均相催化剂作用下发生酯交换反应制得,其主要成分为脂肪酸甲酯(FAMEs)混合物[5]。在可持续发展与绿色化学理念驱动下,多相催化剂逐步替代传统均相催化剂制备FAMEs的研究备受关注[6]。在各类多相催化剂中,固体碱催化剂凭借低腐蚀性、高催化活性、强稳定性、易分离回收、可重复利用、成本低廉及环境友好等显著优势,成为当前研究的热点方向。

固体碱催化剂中,Na_2SiO_3 和 $Ca(OH)_2$ 可提供丰富的碱性位点,是生物柴油合成的有效活性组分。如Guo等[7]采用煅烧制备的偏硅酸钠固体催化剂已成功用于由大豆油生产生物柴油,催化剂表现出较好的催化活性和使用寿命,基于分子DFT计算表明:硅氧四面体中Si与O原子间的p键改变了键极化率的致密性,使Si-O-Na中的 Na^+ 变得更加活跃,促进反应中间体的质子转移。此外,Na_2SiO_3 具有良好的化学稳定性和独特的网络结构[8],可在生物柴油多相催化合成反应中提供良好的稳定性。Ca基催化剂含有强碱性位点,具有廉价易得、绿色高效等优点,广泛应用于生物柴油制备、废水处理和焦油

收稿日期:2025-07-18;**修回日期**:2026-03-09
基金项目:河北省高等学校科学研究项目资助(QN2024228);河北民族师范学院科研项目(PT2025002);河北民族师范学院校级基金项目(ZX2025001)
作者简介:范凤兰(1987-),女,博士,副教授,研究方向为工业催化,ffl619@163.com;王蕾(1986-),女,硕士,副教授,研究方向为材料合成,通讯联系人,fengqingxue12@sohu.com。

裂解重整等领域[9-10]。复合催化剂是多相催化中一种有效的研究策略,将不同功能组分进行协同组合,可突破单一活性组分催化剂的性能瓶颈,展现出显著的协同增效优势。本文将 Na_2SiO_3 和 $Ca(OH)_2$ 二者复合,经研磨后进行焙烧处理,促使硅酸钠与氢氧化钙发生相互作用,生成 Na_2CaSiO_4 新晶相,从而提升催化剂的活性。

1　材料与方法

1.1　原料与试剂

大豆油[中粮集团福临门,食用级(无处理)],甲醇(CH_3OH,分析纯,≥99.9%),氢氧化钙[$Ca(OH)_2$,分析纯,≥95%],九水合偏硅酸钠($Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$,分析纯,≥98%),实验所用其他试剂均为分析纯。

1.2　仪器与设备

电子天平(福州华志科学仪器有限公司);马弗炉(佳宁仪器有限公司);电热鼓风干燥箱(上海博迅实业有限公司);GC9800 型气相色谱仪(上海科创色谱仪器有限公司)。

1.3　催化剂的制备

将摩尔比为 1∶1的 Na_2SiO_3 和 $Ca(OH)_2$ 混合,在研钵中进行研磨至糊状后,放入烘箱 105℃ 干燥 6 h,随后在马弗炉中焙烧处理 2 h,即得催化剂。根据不同焙烧温度,催化剂标记为 $Na_2SiO_3/Ca(OH)_2$-T(T=400、450、500、550、600℃)。

1.4　催化剂表征

(1)样品的 X 射线衍射(XRD)图谱在 X 射线粉末衍射仪(PANalytica X'Pert PRO MPD)上测定,Cu Kα 靶、Ni 滤波器(40 kV,40 mA),扫描速度 18°/min,扫描范围 10~90°。

(2)Hammett 指示剂法测定碱强值,取新鲜的 50.0 mg 催化剂,加入 5.0 mL 环己烷,振荡 30 min。然后加入 2~3 滴 0.1%的指示剂的苯溶液,待吸附平衡后,观察催化剂表面的颜色变化,使用的指示剂如表 1 所示。

表 1　实验中使用 Hammett 指示剂

指示剂	酸性色	碱性色	pK_{BH^+}
溴酚蓝	黄色	蓝色	7.2
酚酞	无色	红色	9.8
2,4-二硝基苯胺	黄色	紫红色	15.0
4-硝基苯胺	黄色	橙色	18.2
4-氯苯胺	无色	粉红	26.5

(3)扫描电镜(SEM)图在发射扫描电子显微镜上拍摄(JSM-7001F,JEOL,Japan),扫描电子显微镜测试电压 20 kV,样品室真空度优于 10^{-4} Pa。

(4)热重(TG)曲线采用 TC-10 热重分析仪测定,测试温度范围 25~1 000℃,升温速率 20℃/min。

(5)傅里叶红外(FT-IR)光谱分析采用傅里叶变换红外光谱仪,扫描范围 400~4 000 cm^{-1},仪器分辨率为 4 cm^{-1},扫描 16 次。红外测试样品经 KBr 压片后制得,样品为 KBr 质量的 1/20。

1.5　催化剂性能测试

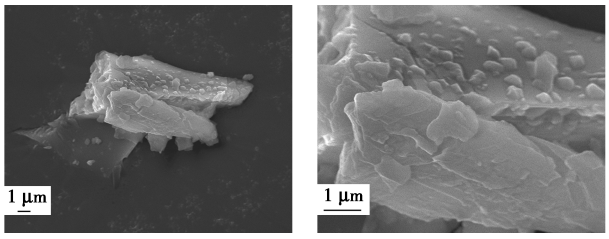
将 13.30 g(0.015 mol)大豆油置于 250 mL 三口圆底烧瓶中,置于加热套中,磁力搅拌并连接冷凝回流装置,待油相温度达到反应温度时,随之加入甲醇和催化剂。反应结束后离心分离,静置 12 h 以上后去除催化剂。将离心管中的上层液体转移到分液漏斗中静置,分离除去下层甘油。将表层的混合油层悬蒸,除去甲醇,得到生物柴油[11]。

2　结果与讨论

2.1　催化剂表征

2.1.1　SEM 分析

图 1 为 $Na_2SiO_3/Ca(OH)_2$-500 催化剂的 SEM 图。该样品呈 5 μm 左右、无规则块状颗粒[图 1(a)],有少量凸起的光滑外表面[图 1(b)]。$Na_2SiO_3/Ca(OH)_2$-500 催化剂表现出稳定的结构。



(a)低分辨 SEM 图　(b)高分辨 SEM 图

图 1　$Na_2SiO_3/Ca(OH)_2$-500 样品的 SEM 图

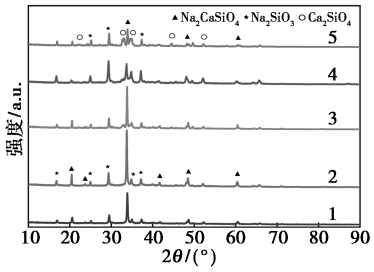
2.1.2　XRD 分析

图 2 为 $Na_2SiO_3/Ca(OH)_2$ 复合样品的 XRD 衍射谱。由图可知,相比 Na_2SiO_3 和 $Ca(OH)_2$,样品经 400~600℃ 的焙烧后,2θ 在 20.0、23.2、33.8、41.2、48.3、60.0、71.5° 处生成 Na_2CaSiO_4(JCPDS73—1726)新晶相。通过不同温度焙烧处理后,Na_2SiO_3 与 $Ca(OH)_2$ 发生强相互作用,如式(1)所示。

$$Na_2SiO_3 + Ca(OH)_2 \longrightarrow Na_2CaSiO_4 + H_2O \quad (1)$$

$Na_2SiO_3/Ca(OH)_2$-400 样品中,Na_2CaSiO_4 结晶度较低。$Na_2SiO_3/Ca(OH)_2$-500 样品中,Na_2CaSiO_4 晶相的结晶度较高。$Na_2SiO_3/Ca(OH)_2$-600 样品中,经高温焙烧后,2θ = 24.9、29.2、34.7、

37.1、48.0、51.9、65.7°出现了 Ca_2SiO_4 晶相(JCP-DS70—2450)的衍射峰。与 $Na_2SiO_3/Ca(OH)_2$-400 和 $Na_2SiO_3/Ca(OH)_2$-600 样品相比,$Na_2SiO_3/Ca(OH)_2$-500 样品中,Na_2CaSiO_4 的结晶度达到最高(72.41%)、最小晶粒度 28.34 nm(表 2)。结果表明,经过焙烧处理,Na_2SiO_3 与 $Ca(OH)_2$ 存在强相互作用,生成 Na_2CaSiO_4 晶相。



1—$Na_2SiO_3/Ca(OH)_2$-400;2—$Na_2SiO_3/Ca(OH)_2$-450;3—$Na_2SiO_3/Ca(OH)_2$-500;4—$Na_2SiO_3/Ca(OH)_2$-550;5—$Na_2SiO_3/Ca(OH)_2$-600

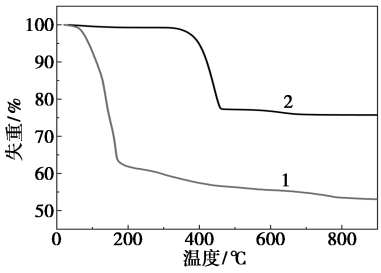
图 2　$Na_2SiO_3/Ca(OH)_2$ 样品的 XRD 衍射谱

表 2　不同温度焙烧下 $Na_2SiO_3/Ca(OH)_2$ 的物性参数

焙烧温度/℃	半峰宽	结晶度/%	晶粒度/nm
400	0.216	55.67	41.03
450	0.243	60.84	36.53
500	0.315	72.41	28.34
550	0.186	65.30	46.95
600	0.175	54.68	50.75

2.1.3　TG 分析

图 3 为 $Ca(OH)_2$ 和 Na_2SiO_3 的 TG 曲线。可以发现,Na_2SiO_3 在 30~200℃间存在明显的失重(约 40%),归因于 Na_2SiO_3 失水引起的失重。200~800℃间存在缓慢的失重现象,说明 Na_2SiO_3 经高温处理没有发生明显的结构变化。结合 $Ca(OH)_2$ 失重曲线,在 100~200℃间出现吸附水和结晶水的脱除,400℃左右氢氧化钙开始分解,500~800℃间基本维持稳定。结果表明,在 400~500℃时,$Ca(OH)_2$ 和 Na_2SiO_3 间易发生强相互作用。



1—Na_2SiO_3;2—$Ca(OH)_2$

图 3　$Ca(OH)_2$ 和 Na_2SiO_3 的 TG 曲线

2.1.4　碱强与碱量分析

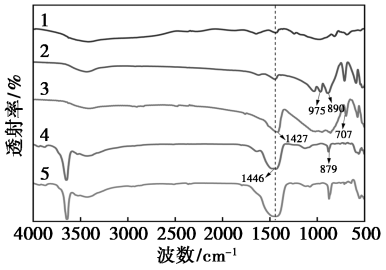
表 3 为 Hammett 指示剂法测定的 $Na_2SiO_3/Ca(OH)_2$ 复合样品的碱强度和碱量。结果发现,不同焙烧温度催化剂的碱强均为 $15.0<H_<18.4$,根据 Tanabe[12] 定义,$Na_2SiO_3/Ca(OH)_2$ 复合催化剂均属于强碱。$Na_2SiO_3/Ca(OH)_2$ 复合样品的碱强在不同焙烧温度下保持相对稳定。虽然碱强没有变化,但 $Na_2SiO_3/Ca(OH)_2$-400、$Na_2SiO_3/Ca(OH)_2$-500 和 $Na_2SiO_3/Ca(OH)_2$-600 样品的碱量有明显的变化。$Na_2SiO_3/Ca(OH)_2$-500 样品具有最高的碱量(12.64 mmol/g)。

表 3　不同焙烧温度下催化剂的碱强和碱量

样品	焙烧温度/℃	碱强/$H_$	碱量/(mmol·g^{-1})
$Na_2SiO_3/Ca(OH)_2$-400	400	15.0~18.4	11.93
$Na_2SiO_3/Ca(OH)_2$-450	450	15.0~18.4	12.38
$Na_2SiO_3/Ca(OH)_2$-500	500	15.0~18.4	12.64
$Na_2SiO_3/Ca(OH)_2$-550	550	15.0~18.4	11.81
$Na_2SiO_3/Ca(OH)_2$-600	600	15.0~18.4	9.47

2.1.5　FT-IR 分析

图 4 为 $Na_2SiO_3/Ca(OH)_2$ 复合样品的 FT-IR 光谱图。结果表明,没经过焙烧的 Na_2SiO_3 样品的曲线较平缓。焙烧后 Na_2SiO_3 样品中,975 cm^{-1} 和 890 cm^{-1} 特征峰归属为 Si—O 键的伸缩振动峰[13],1 380~1 450 cm^{-1} 归属为 M—O(M 表示过渡金属)键振动特征,1 446 cm^{-1} 归属于 Na—O 键振动峰。$Ca(OH)_2$ 样品光谱图中,在 3 600 cm^{-1} 和 879 cm^{-1} 分别属于 $Ca(OH)_2$ 的 O—H 键的伸缩振动和 Ca—O 键伸缩振动峰,1 446 cm^{-1} 归属于 Ca—O 键振动峰。与焙烧后的 $Ca(OH)_2$ 和 Na_2SiO_3 红外光谱对比,



1—Na_2SiO_3;2—Na_2SiO_3-500;3—$Na_2SiO_3/Ca(OH)_2$-500;4—$Ca(OH)_2$;5—$Ca(OH)_2$-500

图 4　$Na_2SiO_3/Ca(OH)_2$ 复合样品的红外光谱图

$Na_2SiO_3/Ca(OH)_2$-500 样品的 O—H 键(3 600 cm^{-1} 处)伸缩振动特征峰和 Ca—O 键(879 cm^{-1}处)特征峰消失,1 446 cm^{-1}处的特征峰发生红移(~1 427 cm^{-1}),可能是因为电子效应 Ca—O—Na 键所致。结合 XRD 结果,$Ca(OH)_2$ 和 Na_2SiO_3 发生了相互作用,生成新物质 Na_2CaSiO_4。

2.2　催化剂焙烧温度对性能影响

图 5 为 $Na_2SiO_3/Ca(OH)_2$ 复合催化剂多相催化性能图。在醇油摩尔比 10∶1、催化剂与大豆油质量比为 4∶100、反应温度 65℃、反应时间 1 h 的条件下,对 $Na_2SiO_3/Ca(OH)_2$ 复合催化剂合成生物柴油反应性能测试。随催化剂焙烧温度的升高,生物柴油的产率呈火山状趋势变化,$Na_2SiO_3/Ca(OH)_2$-500 催化剂生物柴油产率可达 98.5%。结合 XRD 和碱量表征结果,该样品中具有最高结晶度的 Na_2CaSiO_4 晶相和碱量(12.64 mmol/g),可以推断 Na_2CaSiO_4 晶相物质对于生物柴油反应有显著的促进作用。当焙烧温度升高至 600℃时,催化剂晶粒度增大,同时形成了 Ca_2SiO_4 晶相,生物柴油产率下降。进一步验证了 Na_2CaSiO_4 晶相为生物柴油合成反应的活性组分。

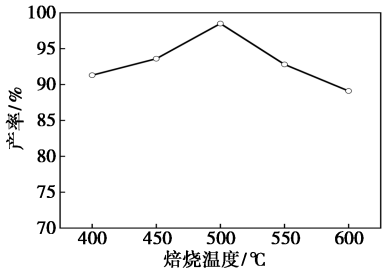


图 5　$Na_2SiO_3/Ca(OH)_2$ 复合催化剂性能图

2.3　酯交换反应条件优化

2.3.1　反应时间对生物柴油产率的影响

采用 $Na_2SiO_3/Ca(OH)_2$-500 催化剂考察了反应条件对生物柴油产率的影响。图 6 为反应时间对生物柴油产率的影响。当反应时间由 0.5 h 增加至 1 h 时,生物柴油产率由 80%达到了 98.5%,随着反应时间由 1 h 增加到 1.5 h,生物柴油产率没有明显变化,反应达到化学反应平衡。

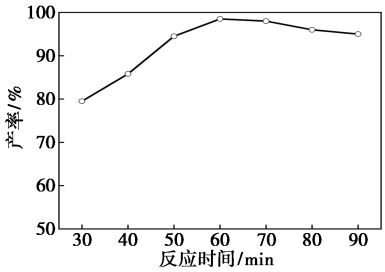


图 6　反应时间对产率的影响

2.3.2　醇油摩尔比对生物柴油产率的影响

图 7 为醇油摩尔比对产率的影响,在醇油摩尔比为 8∶1到 10∶1之间,生物柴油产率随醇油摩尔比的增加而增加;在醇油摩尔比为 10∶1到 12∶1之间,产率随醇油摩尔比的增加而缓慢减少。说明甲醇与大豆油的摩尔比对产率有着明显的影响。醇油摩尔比较小时,甲醇量较少,反应不完全导致产率较低;当醇油摩尔比较高时,甲醇量过多,催化剂活性位与反应物接触机会减少,产率也缓慢减少。当醇油摩尔比为 10∶1时,产率达到最高(98.5%)。

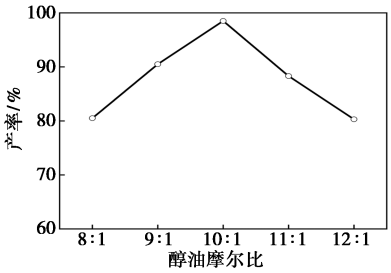


图 7　醇油摩尔比对产率的影响

2.3.3　反应温度对生物柴油产率的影响

图 8 为反应温度对生物柴油产率的影响。当温度由 50℃增加到 65℃时,生物柴油产率提高;但继续提高温度到 70℃,反应之后的产率随之下降。这可能是由于甲醇沸点 65℃,温度过高加剧甲醇挥发,不利于醇油在反应中充分接触。

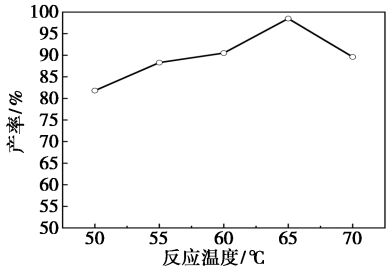


图 8　反应温度对产率的影响

2.3.4　催化剂的用量对生物柴油产率的影响

图 9 为催化剂的用量对生物柴油产率的影响,当催化剂的用量占大豆油质量的 2%~4%时,酯交换反应需要的活性中心较少,导致产率较低;当催化剂的用量为 4%时,催化剂产率达到最高值;当催化剂的用量高于 4%时,会使反应混合物粘度加大,直接影响传质[14],产率开始出现下降,因此,催化剂用量为 4%为宜。

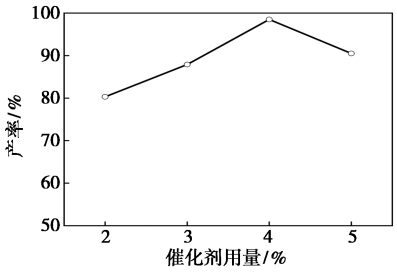


图 9　催化剂的用量对产率的影响

2.4　催化剂重复使用次数

在生物柴油合成多相催化反应中,固体碱催化剂的使用寿命是至关重要的因素。图 10 为 $Na_2SiO_3/Ca(OH)_2$-500 催化剂在醇油摩尔比 10∶1、催化剂用量为大豆油质量的 4%、反应温度 65℃、反应时间 1 h 的条件下的重复性能。在生物柴油合成反应结束后,通过离心将催化剂从反应体系中分离。重新按照反应初始条件,将分离的催化剂不做任何处理再次投入反应。重复使用 4 次后,生物柴油的产率依然保持在 90%以上,第 5 次产率降到 82%。结果表明,$Na_2SiO_3/Ca(OH)_2$-500 催化剂具有较好的稳定性和重复使用性能。

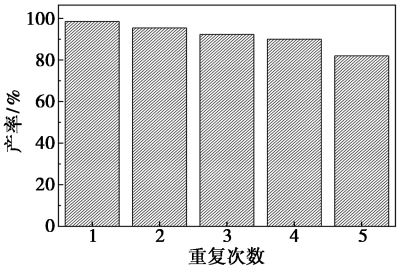


图 10　$Na_2SiO_3/Ca(OH)_2$-500 催化剂重复使用次数

3　结论

本文通过研磨-焙烧法成功制备了 $Na_2SiO_3/Ca(OH)_2$ 多相固体碱催化剂,通过 SEM、TG、XRD、Hammett、FT-IR 等表征对催化剂结构进行分析,并且通过大豆油与甲醇进行酯交换反应考察了催化剂合成生物柴油反应催化性能。

$Na_2SiO_3/Ca(OH)_2$-500 催化剂在研磨和焙烧处理过程中 $Ca(OH)_2$ 和 Na_2SiO_3 之间存在相互作用,生成 Na_2CaSiO_4 晶相。当酯交换反应中催化剂用量为 4%、醇油摩尔比为 10∶1 时,$Na_2SiO_3/Ca(OH)_2$-500 催化剂生物柴油产率达到 98.5%。催化剂重复使用 4 次,生物柴油产率维持在 90%以上,具有较好的稳定性和重复使用性能。研磨-焙烧法制备固体碱催化剂工艺简单、操作方便,无需复杂设备和昂贵试剂,且环境友好,符合绿色化学发展理念。

参考文献

[1] Adegoke K, Maxakato N. Porous metal oxide electrocatalytic nanomaterials for energy conversion: Oxygen defects and selection techniques [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2022, 457 (15): 214389.

[2] Abbasi K, Shahbaz M, Zhang J, *et al*. Analyze the environmental sustainability factors of China: The role of fossil fuel energy and renewable energy[J]. Renewable Energy, 2022, 187: 390-402.

[3] 杨翔,袁红.磺酸型固体酸催化油脂合成生物柴油的研究进展[J].粮食与油脂,2023,36(2):3-8.

[4] Mulyatun M, Prameswari J, Istadi I, *et al*. Production of non-food feedstock based biodiesel using acid base bifunctional heterogeneous catalysts: A review[J]. Fuel, 2022, 314: 122749.

[5] 陈冠益,夏晒歌,李婉晴,等.面向碳中和的生物柴油制备及应用研究进展[J].太阳能学报,2022,43(9):343-353.

[6] Gupta V, Pal S. The impact of heterogeneous catalyst on biodiesel production: A review[J]. Materials Today: Proceedings, 2023, 78: 364-371.

[7] Guo F, Wei N, Xiu Z, *et al*. Transesterification mechanism of soybean oil to biodiesel catalyzed by calcined sodium silicate[J]. Fuel, 2012, 93(3): 468-472.

[8] Long Y, Fang Z, Su T, *et al*. Co-production of biodiesel and hydrogen from rapeseed and Jatropha oils with sodium silicate and Ni catalysts[J]. Applied Energy, 2014, 113: 1819-1825.

[9] Li X, Jia Y, Chen D, *et al*. Study of bifunctional calcium-based catalysts for PCDD/F's removal in medical waste pyrolysis combustion process[J]. Chemical Engineering and Processing Process Intensification, 2023, 188: 109377.

[10] 涂玉明,邵高燕,陈健杰,等.钙基催化剂的设计合成及应用研究进展[J].化工学报,2023,74(7):2717-2734.

[11] Li Y, Qiu F, Yang D, *et al*. Preparation, characterization and application of heterogeneous solid base catalyst for biodiesel production from soybean oil[J]. Biomass Bioenergy, 2011, 35(7): 2787-2795.

[12] Zhu J, Chun Y, Wang Y, *et al*. Attempts to create new shape-selective solid strong base catalysts[J]. Catalysis Today, 1999, 51: 103-111.

[13] Guo F, Peng Z, Dai J, *et al*. Calcined sodium silicate as solid base catalyst for biodiesel production[J]. Fuel Processing Technology, 2010, (91): 322-328.

[14] Song R, Tong D, Tang J, *et al*. Effect of Composition on the structure and catalytic properties of KF/Mg-La solid base catalysts for biodiesel synthesis via transesterification of cottonseed oil[J]. Energy & Fuels, 2011, 25(6): 2679-2686.■