

Ce-Ca-Zn-Al-O 固体碱催化剂的制备研究

靳福全

(太原工业学院化学与化工系,山西太原 030008)

摘要:以铈、钙、锌、铝的硝酸盐为原料,尿素为沉淀剂,经沉淀、焙烧制得 Ce-Ca-Zn-Al-O 固体碱催化剂。通过单因素试验考察了催化剂制备条件对催化剂活性的影响,得到制备催化剂的优化工艺为: $n(\text{Ce}):n(\text{Ca}):n(\text{Zn}):n(\text{Al})=0.1:2:4:2$,反应温度为 125℃,焙烧温度为 750℃,焙烧时间为 6 h。将优化条件下制备的催化剂用于蓖麻油和甲醇的酯交换反应,在醇/油摩尔比为 9,催化剂/油质量比为 0.04,反应温度为 60℃,搅拌速率为 550 r/min 及反应时间为 4 h 的条件下,蓖麻油转化率可达 86%。采用 Hammett 指示剂法、TG、BET、XRD 及 SEM 对催化剂及其前驱体进行表征,结果表明:Ce-Ca-Zn-Al-O 固体碱的碱强度 H_{L} 在 7.2~11.2 之间;Ce-Ca-Zn-Al 类水滑石在 760℃ 后质量几乎为定值;Ce-Ca-Zn-Al-O 固体碱催化剂比表面积为 28.51 m²/g,孔容为 0.061 38 cm³/g,且主要由 CaO、ZnO 及 Al₂O₃ 3 种晶体组成。

关键词:复合氧化物;固体碱;催化剂;油脂;生物柴油

中图分类号:O614;TK6;TQ645

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)06-0078-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.06.019

Preparation of Ce-Ca-Zn-Al-O solid base catalyst

JIN Fu-quan

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008, China)

Abstract: A Ce-Ca-Zn-Al-O solid base catalyst is prepared by precipitation and roasting process, using cerium, calcium, zinc, aluminum nitrate as raw material, urea as precipitating agent. The influence of the catalyst preparation conditions on the activity of the catalyst is investigated by single factor test. The optimal preparation conditions are shown as follows: 0.1:2:4:2 of $n(\text{Ce}):n(\text{Ca}):n(\text{Zn}):n(\text{Al})$, 125℃ of the reaction temperature, 750℃ of the calcination temperature and 6 h of the calcination time. The catalyst prepared under optimal conditions is used to catalyse the ester exchange reaction of castor oil and methanol. The conversion rate of castor oil can reach 86% under the following conditions: 9 of the molar ratio of alcohol and oil, 0.04 of the mass ratio of catalyst and oil, 60℃ of the reaction temperature, 550 r/min of stirring speed and 4 h of reaction time. The catalyst and its precursor are characterized by Hammett indicator method, TG, BET, XRD and SEM. The results show that the base strength of Ce-Ca-Zn-Al-O solid base (H_{L}) is between 7.2~11.2. The mass of Ce-Ca-Zn-Al hydrotalcite-like solid base is almost constant after 760℃. The specific surface area and pore volume of the Ce-Ca-Zn-Al-O solid base catalyst is 28.51 m²/g and 0.061 38 cm³/g, respectively. This Ce-Ca-Zn-Al-O solid base catalyst is mainly composed of CaO, ZnO and Al₂O₃ crystals.

Key words: complex oxide; solid base; catalyst; oil; bio-diesel

能源短缺、环境污染已经成为影响人类可持续发展的 2 大障碍,解决的主要办法是寻找可再生清洁能源,这样既可解决能源短缺问题,又可解决由于矿物能源燃烧带来的环境污染问题。生物柴油属可再生清洁能源,近年来受到世界各国的普遍重视。目前对生物柴油的研究主要集中在绿色催化剂的研发,其中固体碱是近年来的研究热点。学术界对负载型固体碱(CaO/载体^[1-5]、K₂CO₃/载体^[6-7]、Na₃PO₄/MgO^[8]、Na₂SiO₃/Fe₃O₄^[9]及 NaAlO₂/Al₂O₃^[10])、KF 掺杂型固体碱^[11-15]及复合氧化物型固体碱^[16-20]进行了广泛地研究。总的来看,前 2 类固体碱催化活性较高,但碱溶解流失较多,重复使用性能较差;后 1 类固体碱催化活性稍差,但碱溶解流失少,重复使

用性能较好。

针对复合氧化物型固体碱大都显现出综合催化性能好的优点,笔者尝试以铈、钙、锌、铝硝酸盐为原料,尿素为沉淀剂,采用均匀沉淀及高温焙烧的方法制备了 Ce-Ca-Zn-Al-O 复合氧化物固体碱。并将其用于催化蓖麻油和甲醇的酯交换反应,结果发现,其催化活性较高且碱溶解流失很少,是一种适宜推广应用的性能较好的生物柴油催化剂。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

蓖麻油,化学纯;尿素、无水甲醇、Zn(NO₃)₂·6H₂O,分析纯,天津市申泰化学试剂有限公司生产;

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司生产; $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 天津市光复精细化工研究所生产。

PF100 水热合成反应釜, 江苏滨海县正信仪器厂生产; DZF-6020 真空干燥箱, 上海齐欣科学仪器有限公司生产; SHZ-D(III) 循环水式真空泵, 巩义市予华仪器有限责任公司生产; 高温箱型电阻炉, 天津市中环电源设备厂生产; TGL20-B 高速离心机, 中国长沙凯达生产; WYA 阿贝尔折射仪, 常州国华电器有限公司生产。

1.2 Ce-Ca-Zn-Al-O 催化剂的制备及其性能评价

(1) 催化剂的制备: 按照 $n(\text{尿素})/n(\text{NO}_3^-) = 1.5$ 、 $m(\text{去离子水})/m(\text{混合硝酸盐} + \text{尿素}) = 2$ 及元素配比, 称取一定量的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、尿素及去离子水。在烧杯中溶解得均匀混合溶液, 将其倒入水热合成反应釜, 放入烘箱中, 在一定温度下反应 8.5 h。冷却到室温后进行减压抽滤并水洗至洗涤液的 pH = 7 为止。将滤饼置于真空干燥箱中, 在 70℃ 下干燥 10 h。装入坩埚中, 放入马弗炉内, 在一定温度下焙烧一定时间, 得到 Ce-Ca-Zn-Al-O 固体碱催化剂。

(2) 催化剂的活性评价: 将 4 g 固体碱催化剂、100 mL 蓖麻油及 38 mL 无水甲醇放入 250 mL 三口烧瓶中, 控制反应温度为 60℃, 搅拌器转速为 550 r/min 条件下反应 4 h。经离心分离去除催化剂, 常压蒸馏去除甲醇, 静置分层得生物柴油和甘油。取上层生物柴油样品测其折射率, 计算蓖麻油的转化率 x :

$$x = (n_0 - n)/(n_0 - n_\infty)$$

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。

(3) 催化剂的溶解流失评价: 准确称取 10 g 左右生物柴油样品于 250 mL 锥形瓶中, 加入 25 mL 无水乙醇使其溶解, 滴加 2 滴 0.5% 溴百里香酚蓝乙醇指示剂溶液。用 0.1 mol/L 的苯甲酸乙醇溶液滴定至蓝色刚消失(30 s 不褪色)为止, 记录消耗苯甲酸溶液的体积, 计算生物柴油样品的碱值 V_B :

$$V_B = cVM/m$$

式中, V_B 为生物柴油样品的碱值, mg(KOH)/g; c 为苯甲酸溶液浓度, mol/L; V 为苯甲酸溶液体积, mL; M 为 KOH 摩尔质量, g/mol; m 为生物柴油样品质量, g。

1.3 Ce-Ca-Zn-Al-O 催化剂及其前驱体的表征

催化剂的碱性表征按文献[5]中所述的方法进

(上接第 77 页)

[2] 申烨华, 秦振平, 李聪, 等. 利用扁桃壳制备糠醛和活性炭研究[J]. 食品科学, 2006(27): 307-310.

[3] 任素霞, 徐海燕, 雷廷富, 等. 稻壳水解制备糠醛的工艺条件研究[J]. 太阳能学报, 2012, 33(6): 893-898.

[4] 高礼芳, 徐红彬, 张懿, 等. 高温稀酸催化玉米芯水解生产糠醛工艺优化[J]. 过程工程学报, 2010, 10(2): 292-297.

[5] Molina S, Rodriguez R. Development of porosity in combined phosphoric acid carbon dioxide activation[J]. Carbon, 1996, 34(4): 457-462.

[6] Joes J P, JOS B PARRA, et al. Development of macro porosity inactivated carbons by effect of coal preoxidation and burn-off[J]. Fuel, 1998, 77(6): 625-630.

[7] 李梦青, 范壮军, 周亚平, 等. 椰壳炭制备高比表面积活性炭活化方法比较[J]. 天津大学学报: 自然科学版, 2000, 33(1): 44-47.

[8] 郭玉鹏, 杨少凤, 赵敬哲, 等. 由稻壳制备高比表面积活性炭[J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(3): 335-338.

[9] Andrey B, Angel M, Irina D, et al. Bituminous coal-based activated carbons modified with nitrogen as adsorbents of hydrogen sulfide[J]. Carbon, 2004, 42(3): 469-476.

[10] 杨常玲. 沥青焦制备高比表面积活性炭的正交法研究[J]. 太原理工大学学报, 2001, 32(4): 370-371.

[11] 刘洪波, 张红波, 伍恢河, 等. 竹节制备高比表面积活性炭的研究[J]. 林产化学与化工, 2001, 21(4): 11-15.

[12] Estevinho B N, Ribeiro E, Alves A, et al. Preliminary feasibility study for pentachlorophenol culum sorption by almond shell residues[J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 136(2/3): 188-194.

[13] Marcilla A, Conesa J A, Asensio M, et al. Thermal treatment and foaming of chars obtained from almond shells kinetic study[J]. Fuel, 2000, 79(7): 829-836.

[14] 陈丛瑾, 黎跃, 胡华宇, 等. 微波辐照毛竹梢制备活性炭[J]. 林产化学与工业, 2008, 28(3): 86-90.

[15] 吴春华, 赵黔榕, 张加研, 等. 微波辐照核桃壳氯化锌法制备活性炭的研究[J]. 生物质化学工程, 2007, 41(1): 25-27.

[16] 董桂杰, 邵海市, 陈芳, 等. 文冠果的化学成分研究进展[J]. 黑龙江医药, 2009, 22(6): 874-875.

[17] 侯元凯, 黄琳, 周忠惠. 文冠果果实性状相关性研究[J]. 林业科学研究, 2011, 24(3): 395-398.

[18] 迟天燕, 王力华, 纪雪飞, 等. 文冠果壳苷对侧脑室注射 $\text{A}\beta 1-42$ 致小鼠学习记忆障碍的改善作用[J]. 中国医科大学学报, 2009, 38(10): 734-736.

[19] 迟天燕, 王力华, 纪雪飞, 等. 文冠果壳苷对侧脑室注射 $\text{A}\beta 1-42$ 致痴呆模型小鼠学习记忆障碍的改善作用[J]. 沈阳药科大学学报, 2010, 27(4): 314-319. ■

行;TG 表征在北京恒久科学仪器厂生产 HCT-3 型微机差热天平上进行,氮气气氛,加热速率为 20℃/min; BET 表征在 Micromeritics 公司生产的 TriStar 3000 型全自动比表面积和孔隙度分析仪上进行,试样在 573 K 真空条件下预处理 3 h, 76.5 K N₂ 吸附,采用 BET 及 BJH 模型分别处理测试数据; XRD 表征在丹东通达仪器有限公司生产的 TD-3000 型全自动 X 射线衍射仪上进行,辐射源为 Cu K_α,管电压为 30 kV,管电流为 20 mA,扫描速率为 6°/min,扫描范围为 10~80°;SEM 表征在北京中科科仪技术发展有限责任公司生产的 KYKY-EM3800 型扫描电子显微镜上进行。

2 结果与讨论

2.1 Ce-Ca-Zn-Al-O 催化剂制备研究

2.1.1 元素摩尔比对催化剂活性的影响

恒定反应温度为 120℃,焙烧温度为 800℃ 及焙烧时间为 7 h。改变元素摩尔比制备固体碱催化剂并用于催化剂活性评价实验,结果如表 1 所示。

表 1 元素比对对催化剂活性的影响

$n(\text{Ce}):n(\text{Ca}):n(\text{Zn}):n(\text{Al})$	蓖麻油转化率/%	$V(\text{析出甘油})/\text{mL}$
0.1:2:1:1	74.71	0
0.1:2:2:1	80.59	1.5
0.1:2:2:2	77.65	0
0.2:3:3:2	80.59	0
0.1:2:4:2	87.65	0
0.5:3.5:2:2	76.47	2.6
0.2:5:1.8:2	78.24	0

从表 1 可看出,当元素摩尔比为 0.1:2:4:2 时,蓖麻油转化率最大,由此确定最佳元素摩尔比为 0.1:2:4:2。甘油析出量本应随蓖麻油转化率增加而增加,但表 1 中未显示出该规律。原因是生成的甘油部分溶解于生物柴油中,或是生成了甘油金属化合物,导致析出的甘油量减少。

2.1.2 焙烧温度对催化剂活性的影响

恒定元素摩尔比为 0.1:2:4:2,反应温度为 120℃,焙烧时间为 7 h。改变焙烧温度制备固体碱催化剂并用于催化剂活性评价实验,结果如表 2 所示。

由表 2 可看出,随着焙烧温度的升高,蓖麻油转化率先升高后下降,在 750℃ 时达到最大值。当焙烧温度低于 750℃ 时,Ce-Ca-Zn-Al 类水滑石尚未

表 2 焙烧温度对催化剂活性的影响

焙烧温度/ ℃	蓖麻油转化率/ %	生物柴油样品碱值/ [mg(KOH)·g]
650	8.824	0
700	30.000	0
750	95.290	2.8100
800	87.650	0.3529
850	44.710	0.1668

完全转变为 Ce-Ca-Zn-Al-O 复合氧化物固体碱,碱性较弱,催化活性较差,蓖麻油转化率较低;当焙烧温度高于 750℃ 时,Ce-Ca-Zn-Al-O 复合氧化物固体碱则因高温烧结体相结构发生变化,导致催化活性变差,蓖麻油转化率变低。以蓖麻油转化率作为主要考察指标,选择焙烧温度为 750℃。

2.1.3 焙烧时间对催化剂活性的影响

恒定元素摩尔比为 0.1:2:4:2,反应温度为 120℃ 及焙烧温度为 750℃,改变焙烧时间制备固体碱催化剂并用于催化剂活性评价实验,结果如表 3 所示。

表 3 焙烧时间对催化剂活性的影响

焙烧 时间/h	蓖麻油 转化率/%	生物柴油样品碱值/ [mg(KOH)·g ⁻¹]	$V(\text{析出甘油})/mL$
5	38.82	0.8390	0
6	87.06	1.7960	3.7
7	78.24	1.3420	0

由表 3 可以看出,随着焙烧时间的延长,蓖麻油转化率先增加后下降。焙烧时间为 6 h 时,蓖麻油转化率最高,由此确定催化剂最佳焙烧时间为 6 h。甘油析出量与蓖麻油转化率未显示出一致性的关系。

2.1.4 反应温度对催化剂活性的影响

恒定元素摩尔比为 0.1:2:4:2,焙烧温度为 750℃ 及焙烧时间为 6 h。改变反应温度制备固体碱催化剂并用于催化剂活性评价实验,结果如表 4 所示。

从表 4 可以看出,不同反应温度下,蓖麻油转化率相差不大,但在 125℃ 时,生物柴油碱值最低,为了同时兼顾蓖麻油转化率和生物柴油碱值,选择反应温度为 125℃ 为宜。甘油析出量与蓖麻油转化率之间的关系仍然不一致。

表4 反应温度对催化剂活性的影响

反应温度/℃	蓖麻油转化率/%	生物柴油样品碱值/[mg(KOH)·g ⁻¹]	V(析出甘油)/mL
115	88.24	1.1240	0
120	87.06	1.7960	1.2
125	85.88	0.4247	0
130	84.12	1.4750	0

通过单因素试验得到的制备 Ce-Ca-Zn-Al-O 催化剂的优化条件为: $n(\text{Ce}):n(\text{Ca}):n(\text{Zn}):n(\text{Al}) = 0.1:2:4:2$,焙烧温度为 750℃,焙烧时间 6 h 及反应温度为 125℃。将优化条件下制备的催化剂用于蓖麻油和甲醇的酯交换反应,在醇/油摩尔比为 9,催化剂/油质量比为 0.04,反应温度为 60℃,搅拌速率为 550 r/min 及反应时间为 4 h 的条件下,蓖麻油转化率可达 86%,制得的生物柴油样品碱值仅为 0.424 7 mg(KOH)/g,表明催化剂碱溶解流失较少。

2.2 催化剂及其前驱体的表征结果

2.2.1 Ce-Ca-Zn-Al-O 催化剂的碱性表征结果

在优化条件下制备的 Ce-Ca-Zn-Al-O 催化剂的碱强度 H_{-} 在 7.2 ~ 11.2。碱量分布为:碱强度 H_{-} 为 7.2 < H_{-} < 9.3,碱量为 1.029 8 mmol/g;碱强度 H_{-} 为 9.3 < H_{-} < 11.2,碱量为 0.388 8 mmol/g。

2.2.2 Ce-Ca-Zn-Al 水滑石 TG 表征结果

Ce-Ca-Zn-Al 水滑石 TG 表征结果如图 1 所示。

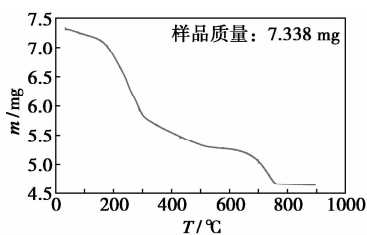


图1 Ce-Ca-Zn-Al 水滑石 TG 曲线

从图 1 可以看出,在温度由 25℃ 上升至 760℃ 的过程中,样品质量一直在下降。Ce-Ca-Zn-Al 水滑石依次失去物理吸附水、化学结晶水、层上氢氧根及层间碳酸根。从图 1 还可以看出,温度高于 760℃ 时,催化剂质量不再随温度升高而下降,说明在 760℃ 时,Ce-Ca-Zn-Al 类水滑石已完全转变成了 Ce-Ca-Zn-Al-O 固体碱催化剂,这与优化的焙烧温度为 750℃ 基本吻合。

2.2.3 Ce-Ca-Mg-Al-O 催化剂的 BET 表征结果

Ce-Ca-Mg-Al-O 催化剂的 BET 表征结果如

图 2 所示。

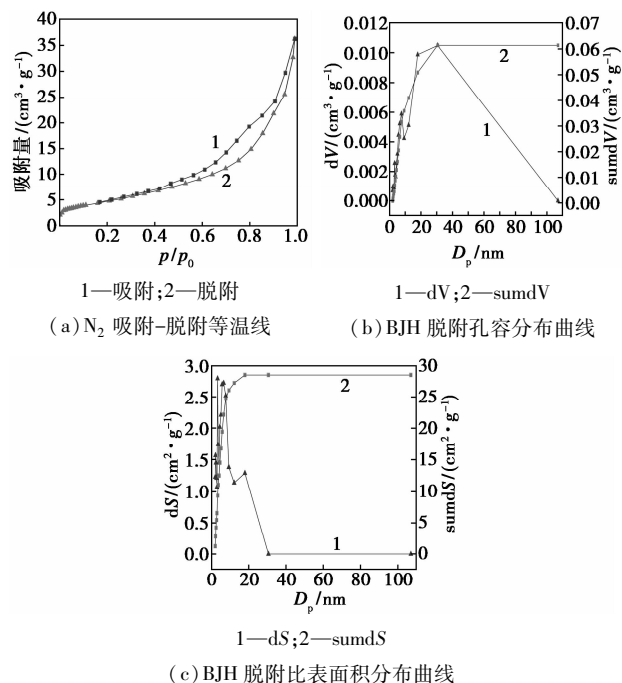
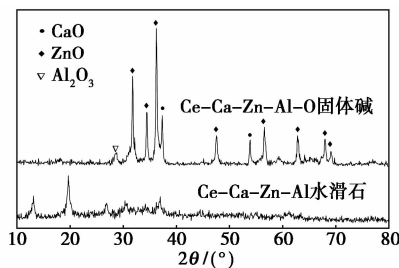


图2 Ce-Ca-Mg-Al-O 催化剂的 BET 表征结果

由图 2(a) 可看出,该吸附-脱附等温线是典型的介孔固体上气体的物理吸附线。由图 2(b) 可看出,孔直径在 2 ~ 10 nm 范围,累积孔容约占总孔容的 61%;孔直径在 10 ~ 30 nm,累积孔容约占总孔容的 39%;BJH 脱附累积孔容为 0.061 38 cm³/g。由图 2(c) 可看出,孔直径在 2 ~ 10 nm,累积比表面积约占总比表面积的 90%;孔直径在 10 ~ 20 nm 范围,累积比表面积约占总比表面积的 10%;BJH 脱附累积比表面积为 28.51 m²/g。

2.2.4 催化剂及其前驱体的 XRD 表征结果

Ce-Ca-Zn-Al 水滑石及 Ce-Ca-Zn-Al-O 固体碱的 XRD 光谱如图 3 所示。



1—Ce-Ca-Zn-Al 水滑石;2—Ce-Ca-Zn-Al-O 固体碱

图3 Ce-Ca-Zn-Al 水滑石及

Ce-Ca-Zn-Al-O 固体碱的 XRD 谱图

从图 3 可以看出,焙烧后得到的 Ce-Ca-Zn-Al-O 固体碱实际为 CaO、ZnO 及 Al₂O₃ 3 种晶体的混合物。从 $n(\text{Ce}):n(\text{Ca}):n(\text{Zn}):n(\text{Al}) = 0.1:2:$

4:2 来看,若全部沉淀,则生成的摩尔比应为 $n(\text{CaO}):n(\text{ZnO}):n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2:4:1$ 。考虑到溶度积的差异,谱图中 CaO 、 ZnO 、 Al_2O_3 3 种晶体的相对含量一般不会与这个比例一致。

2.2.5 催化剂及其前驱体的 SEM 表征结果

$\text{Ce}-\text{Ca}-\text{Zn}-\text{Al}$ 类水滑石和 $\text{Ce}-\text{Ca}-\text{Zn}-\text{Al}-\text{O}$ 固体碱的 SEM 照片分别如图 4、图 5 所示。

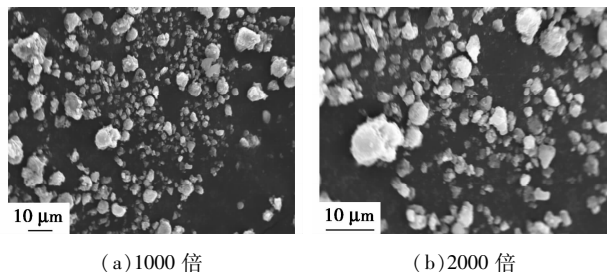


图 4 $\text{Ce}-\text{Ca}-\text{Zn}-\text{Al}$ 类水滑石的 SEM 照片

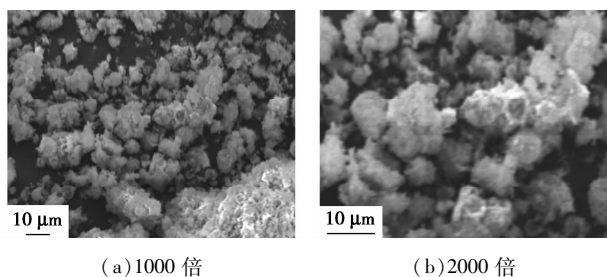


图 5 $\text{Ce}-\text{Ca}-\text{Zn}-\text{Al}-\text{O}$ 固体碱的 SEM 照片

由图 4 及图 5 可看出, $\text{Ce}-\text{Ca}-\text{Zn}-\text{Al}$ 类水滑石颗粒尺寸大都在 $10\ \mu\text{m}$ 左右;经焙烧后得到的 $\text{Ce}-\text{Ca}-\text{Zn}-\text{Al}-\text{O}$ 固体碱颗粒明显增大,尺寸大都大于 $10\ \mu\text{m}$ 。

3 结论

(1) $\text{Ce}-\text{Ca}-\text{Zn}-\text{Al}-\text{O}$ 固体碱催化剂的最佳制备条件为:元素摩尔比 $n(\text{Ce}):n(\text{Ca}):n(\text{Zn}):n(\text{Al}) = 0.1:2:4:2$,反应温度为 125°C ,焙烧温度为 750°C ,焙烧时间为 6 h。

(2) 将优化条件下制备的 $\text{Ce}-\text{Ca}-\text{Zn}-\text{Al}-\text{O}$ 固体碱用于催化蓖麻油和甲醇的酯交换反应,在醇/油摩尔比为 9,催化剂/油质量比为 0.04,搅拌速率为 $550\ \text{r}/\text{min}$,反应温度为 60°C ,反应时间为 4 h 的条件下,蓖麻油转化率可达 86%,制得的生物柴油碱值为 $0.4247\ \text{mg}(\text{KOH})/\text{g}$ 。

(3) $\text{Ce}-\text{Ca}-\text{Zn}-\text{Al}-\text{O}$ 固体碱催化剂的碱强度在 $7.2 < H_- < 11.2$ 范围; $\text{Ce}-\text{Ca}-\text{Zn}-\text{Al}$ 类水滑石在温度超过 760°C 后质量几乎为定值;催化剂 BJH 脱附累积比表面积为 $28.51\ \text{m}^2/\text{g}$,BJH 脱附累积孔容为

$0.06138\ \text{cm}^3/\text{g}$,且主要由 CaO 、 ZnO 及 Al_2O_3 3 种晶体组成。

参考文献

- [1] 王洪昌,黄伟,李荣,等. 固体碱催化制备生物柴油的研究[J]. 太原理工大学学报,2014,45(3):301-305.
- [2] Wu Haitang, Zhang Junhua, Wei Qin, et al. Transesterification of soybean oil to biodiesel using zeolite supported CaO as strong base catalysts[J]. Fuel Process Technol,2013,109:13-18.
- [3] Zhang Pingbo, Han Qiuju, Fan Mingming, et al. Magnetic solid base catalyst $\text{CaO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ for biodiesel production; Influence of basicity and wettability of the catalyst in catalytic performance[J]. Appl Surf Sci,2014,317:1125-1130.
- [4] 李晓红,靳福全. $\text{CaO}/(\text{Mg}-\text{Fe}-\text{O})$ 固体碱的制备及其酯交换催化活性研究[J]. 中国油脂,2015,40(7):55-59.
- [5] 李晓红,靳福全,李雪娜,等. 生物柴油催化剂- CaO/ZnO 固体碱的制备和表征[J]. 太阳能学报,2014,35(10):1823-1828.
- [6] Li Xianfa, Zuo Yong, Zhang Ying, et al. In situ preparation of K_2CO_3 supported kraft lignin activated carbon as solid base catalyst for biodiesel production[J]. Fuel,2013,113:435-442.
- [7] 张秋云,徐春,周开志,等. 柱层析硅胶固载 K_2CO_3 催化合成生物柴油的研究[J]. 燃料化学学报,2011,39(10):754-758.
- [8] 姜绍通,徐涟漪,周勤丽,等. 固体碱催化棉籽油制备生物柴油[J]. 农业工程学报,2011,27(3):254-259.
- [9] Guo Pingmei, Huang Fenghong, Zheng Mingming, et al. Magnetic solid base catalysts for the production of biodiesel[J]. J Am Oil Chem Soc,2012,89:925-933.
- [10] Shi Aiping, Zhu Jingming, Ma Qian. Biodiesel preparation with solid base catalyst under ultrasonic assistant[J]. Appl Mech Mater, 2014,548-549:158-163.
- [11] 田志茗,赵江山. 固体碱 $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的制备及其酯交换催化性能[J]. 石油化工,2012,41(12):1363-1367.
- [12] 靳福全. 生物柴油催化剂 $\text{KF}/\text{Zn}-\text{Al}$ 固体碱的制备及表征[J]. 应用化学,2013,30(11):1319-1325.
- [13] Sun Jian, Yang Jingyi, Li Shaoping, et al. Preparation and characterization of fluorine modified oxides for transesterification[J]. Catal Commun,2015,59:88-91.
- [14] 张秋云,吴祖志,王译婕,等. 固体碱 $\text{KF}/\text{CuAl}-\text{LDOs}$ 催化制备生物柴油工艺的研究[J]. 大豆科学,2011,30(5):861-864.
- [15] 郭祥峰,陈娟,刘聪,等. 氧化钙和氯化钾负载高岭土固体碱催化制备新型生物柴油[J]. 应用化学,2015,32(7):788-793.
- [16] 陈杰博,苏金为,祁建民,等. 纳米固体碱 $\text{CaO}-\text{ZrO}_2$ 催化红麻籽油制备生物柴油[J]. 应用化学,2011,28(3):267-271.
- [17] 侯谦奋,张前前,李铁,等. 纳米 $\text{ZnO}-\text{La}_2\text{O}_3$ 固体碱的制备及其催化废弃煎炸油制备生物柴油[J]. 中国海洋大学学报,2014,44(4):64-71.
- [18] 郑华艳,李茜茜,崔丽萍,等. Ca/Al 固体碱催化菜籽油制备生物柴油[J]. 燃料化学学报,2012,40(3):331-336.
- [19] Mutreja V, Singh S, Ali A. Potassium impregnated nanocrystalline mixed oxides of La and Mg as heterogeneous catalysts for transesterification[J]. Renewable Energy,2014,62:226-233.
- [20] 李晓红,靳福全,李东红,等. $\text{Ca}-\text{Mg}-\text{Zn}-\text{Al}-\text{O}$ 固体碱催化剂的制备及其催化性能[J]. 石油化工,2014,43(8):914-918. ■