

高活性固体碱 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 的合成与表征

刘守庆¹ 李雪梅¹ 和献武¹ 刘祥义^{*1} 郑志锋^{*2}

(¹西南林业大学理学院,昆明 650224)

(²西南林业大学材料工程学院,昆明 650224)

摘要: 过量 NaOH 易引起铝离子流失,造成以 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 为载体的催化剂性能不稳定,为此以 NH_3 为沉淀剂制备了 Mg-Al 共沉淀物,进而通过 Na_2CO_3 浸渍、老化、焙烧处置,制备了 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 催化剂,借助 XRD、SEM、SEM-EDS、TG-DSC、 N_2 吸附-脱附等手段对其结构及形貌进行表征,以蒜头果油甲酯化率对其活性进行评价,结果表明:采用共沉淀-浸渍的处理方法可以获得类水滑石片层结构的催化剂前驱体,该前驱体主要分解温度在 200~500 °C 之间,经高温煅烧处理后所得催化剂中有 Na-Al 及 Na-Mg-Al 氧化物形成。制备高活性 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 催化剂的条件为:镁铝离子比 $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}=3:1\sim 1:3$ 、老化时间 12 h、焙烧温度 550 °C、焙烧时间 5 h。以 $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}=1:1$ 时制备的催化剂进行验证实验发现,所得催化剂比表面积为 $30\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、平均孔径为 8.8 nm,是一种介孔催化剂,该催化剂在蒜头果油甲酯化实验中表现出高的催化活性,蒜头果油甲酯化率最高达到 96.4%。

关键词: 镁铝复合氧化物; 类水滑石; 制备; 蒜头果油; 甲酯化

中图分类号: O643.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2017)07-1153-08

DOI: 10.11862/CJIC.2017.141

Synthesis and Characterization of Solid Base Catalyst $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ with High Activity

LIU Shou-Qing¹ LI Xue-Mei¹ HE Xian-Wu¹ LIU Xiang-Yi^{*1} ZHENG Zhi-Feng^{*2}

(¹Faculty of Science, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China)

(²College of Materials Engineering, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China)

Abstract: The catalytic performance of catalyst supported on the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ was unstable due to the loss of aluminum ions caused by the excessive NaOH. In this study, a stable catalyst $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ was synthesized using the ammonia as precipitator to generate co-precipitate of Mg-Al which it subsequently underwent impregnation with Na_2CO_3 , aging process and calcination. In addition, the structure and morphology of the catalyst were characterized through XRD, SEM, SEM-EDS, TG-DSC, and N_2 adsorption-desorption, and the catalytic activity was evaluated by the methyl esterification rate of *malania oleifera* oil. The results showed that catalyst precursors with the hydrotalcite-like structure could be obtained by co-precipitation and impregnation method, which the decomposition temperature of it was in the range of 200~500 °C and there were Na-Al as well as Na-Mg-Al oxides in the catalyst after high temperature calcination. The preparation condition of $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ catalyst with high activity covered $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}$ as 3:1~1:3, the aging time as 12 hours, calcination temperature as 550°C and calcination time as 5 hours. The verification experiment of catalyst prepared with $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}$ as 1:1 was conducted and the result revealed that the catalyst was a mesoporous catalyst with specific surface area of $30\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ and the average pore size of 8.8 nm. Moreover, the catalyst processed high activity in the methyl esterification rate of *malania oleifera* oil and the conversion rate was up to 96.4%.

Keywords: magnesium-aluminum composite oxides; hydrotalcite-like compound; preparation; *malania oleifera* oil; methyl esterification

收稿日期:2016-10-07。收修改稿日期:2017-05-12。

云南省林业科学院森林植物培育与开发利用重点实验室开放基金(No.2016-03)、国家自然科学基金(No.31670599)和云南省可再生能源发展专项资金(No.[2015]86)资助项目。

*通信联系人。E-mail: zhengzhifeng666@163.com, 13577068220@126.com

由高温煅烧制备的镁铝双金属氧化物具有比表面积大、热稳定性好、机械强度高且同时具备酸碱活性中心等优点^[1-2],成为重要的催化剂载体。其中,以其为载体制备的固体碱经常用作甲酯化反应^[3]及 Baeyer-Villiger 氧化重排^[4]反应的催化剂。但镁铝双金属氧化物的制备过程需以 NaOH 与 Na₂CO₃ 配制的混合碱液^[5-6]为沉淀剂,该混合碱液的配比及用量会对载体的结构产生较大影响,因此严格控制混合碱液的配比及体系 pH 值是开发高活性催化剂的关键。另外,镁铝双金属氧化物前驱体的制备过程往往产生大量的废酸废碱,由此导致的环境污染问题严重,若从绿色化学的角度分析,可以发现该制备工艺并非理想的生产过程,为此本研究提出了以氨水为沉淀剂,辅以碳酸钠浸渍、老化再焙烧处置的固体碱 Na₂O/Al₂O₃-MgO 制备方法。为获得以该方法制备 Na₂O/Al₂O₃-MgO 的较佳工艺,本研究选取蒜头果油为研究对象,将不同条件下所得固体碱用于蒜头果油的甲酯化过程,通过其甲酯化率评价催化剂的活性,并借助 XRD、SEM、SEM-EDS、TG-DSC、N₂ 吸附-脱附等手段对其结构性能进行表征,最终获得了该固体碱的较佳制备工艺,从而为以镁铝双金属氧化物为载体的高效催化剂的开发及制备提供新的研究思路。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

蒜头果油,购自云南省富宁县,采用乙醚索氏提取法提取,其中亚油酸含量 1.9%、亚麻酸 1.5%、棕榈酸 0.8%、油酸 32.2%、花生一烯酸 2.5%、芥酸 14.8%、神经酸 46.2%。

Mg(NO₃)₂·6H₂O、Al(NO₃)₃·9H₂O、Na₂CO₃、氨水、甲醇、Na₂SO₄,以上试剂均为分析纯试剂;棕榈酸甲酯、油酸甲酯、亚油酸甲酯、亚麻酸甲酯、花生一烯酸甲酯、芥酸甲酯、神经酸甲酯、正庚烷,以上试剂均为色谱纯试剂。

7890A 型气相色谱仪(安捷伦科技有限公司)、D40 型电动搅拌机、电磁搅拌器、BS224S 电子天平、HH-S 型恒温水浴锅、DHG-9240A 鼓风干燥箱、KSW 马弗炉、Pyris 1TGA 热重分析仪(美国 Perkin-Elmer 公司)、ASAP 2020 物理吸附仪(美国 Micromeritics 公司)、KYKY-100B 扫描电子显微镜(美国 Tracor Northern 公司)、日本 D/max-2500X 型 X 射线衍射仪。

1.2 实验过程

1.2.1 固体碱 Na₂O/Al₂O₃-MgO 的制备

先将 Mg(NO₃)₂·6H₂O 和 Al(NO₃)₃·9H₂O 按一定物质的量之比配成溶液,然后滴加 1:5(V/V)的氨水至 pH 值为 9~10,静置 4 h,过滤,继而将沉淀浸入 15%的 Na₂CO₃ 水溶液中,经老化(60℃),过滤、烘干、焙烧制得催化剂。

1.2.2 催化剂表征

采用 X 射线衍射仪对催化剂进行 XRD 表征,辐射源 Cu Kα,波长 0.154 06 nm,2θ 扫描范围为 5°~90°,步长 0.02°,扫描速率为 6°·min⁻¹,管电流为 120 mA,管电压为 40 kV。采用扫描电子显微镜观察样品表面样貌,加速电压 10 kV,样品采用喷金处理。采用热重分析仪对样品进行 TG-DSC 测定,升温速率为 20 °C·min⁻¹,升温范围为 40~900 °C,N₂ 气氛,流速 20 mL·min⁻¹,参比物为 Al₂O₃。采用物理吸附仪进行 N₂ 吸附-脱附实验,样品先在 150 °C 下脱气 12 h,然后在 -195.8 °C 下进行测定,以 BET 法计算催化剂的比表面积。

1.2.3 催化剂活性评价

催化剂活性以蒜头果油甲酯化转化率高低进行评价。转化率计算公式为:

$$\eta = \frac{m_1}{m_s} \times 100\% \quad (1)$$

其中 m_1 为甲酯质量(g); m_s 为样品质量(g)。产物中脂肪酸甲酯含量采用外标法以气相色谱仪进行测定,准确称取 0.1 g 左右的甲酯化产物于 10 mL 容量瓶中,以正庚烷定容后进样,色谱条件为:色谱柱 HP-INOWAX,30 m×0.32 mm×0.25 μm;FID 检测器,检测器温度 300 °C;程序升温,初始温度 170 °C,保持 1 min,然后以 10 °C·min⁻¹ 升温到 230 °C,保持 1 min,再以 2 °C·min⁻¹ 升温至 250 °C,保持 10 min;H₂ 流量 40 mL·min⁻¹,空气流量 400 mL·min⁻¹,N₂ 流量 30 mL·min⁻¹;分流进样,分流比 10:1,进样量 1 μL。

1.2.4 甲酯化操作

按参考文献^[7]进行实验,其中醇油物质的量比为 10:1,催化剂用量为油质量的 2.5%,反应温度 65 °C,反应时间 4 h。

2 结果与讨论

2.1 镁铝离子物质的量之比对催化剂活性的影响

图 1 为不同镁铝离子物质的量之比(以下以 n_{Mg}/n_{Al} 表示)时所得催化剂对蒜头果油甲酯化的催

化效果。由图 1 可以看出,不同的 $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}$ 下所得催化剂的反应活性有较大差别,当 $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}$ 在 3:1~1:3 范围内,催化剂具有最高活性,此时蒜头果油甲酯转化率均超过了 90%。

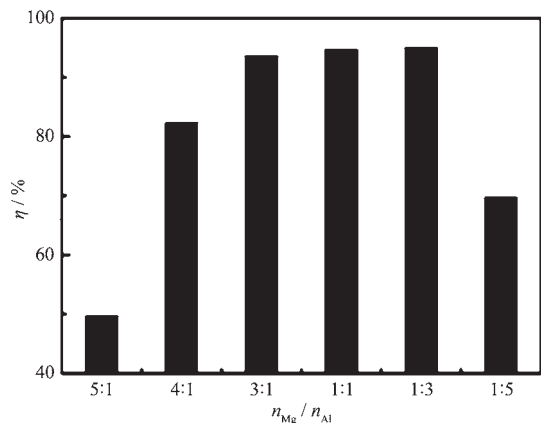
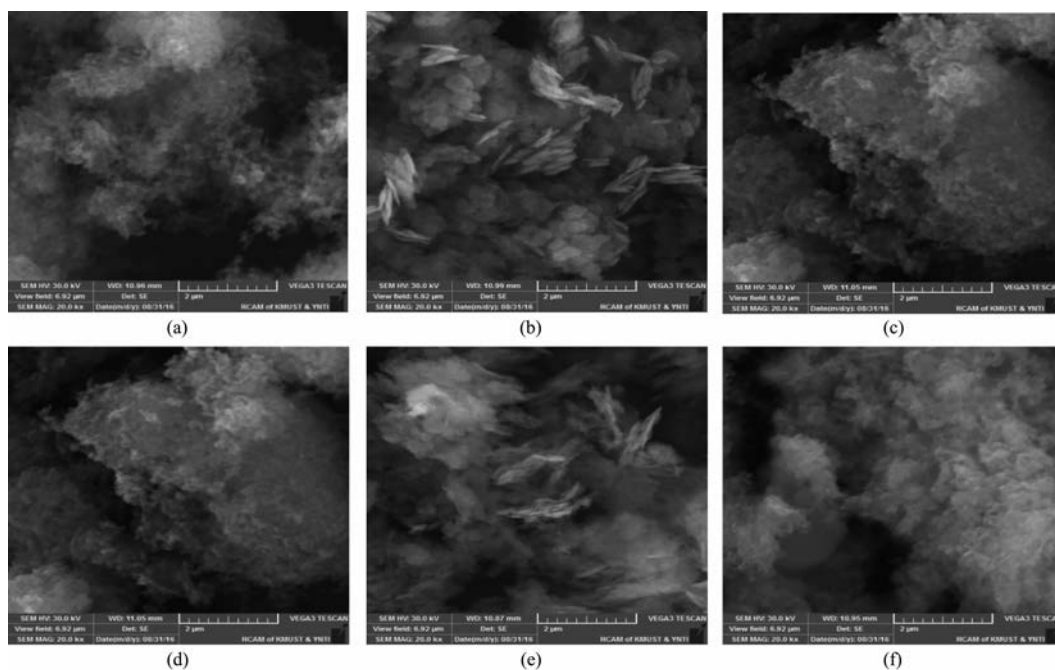


图 1 $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}$ 对催化剂活性的影响

Fig.1 Effect of $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}$ on catalytic activity

催化剂的活性与其活性中心含量及结构有直接关系。本研究所制催化剂是以氨水为沉淀剂先使 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 形成共沉淀,再以 Na_2CO_3 溶液进行浸渍、老化处理,最终借助高温焙烧制得。由于氨水为弱碱,因此不会因过量而导致 Al^{3+} 形成 AlO_2^- 流失,而以 Na_2CO_3 溶液进行浸渍、老化处理时,由于所得

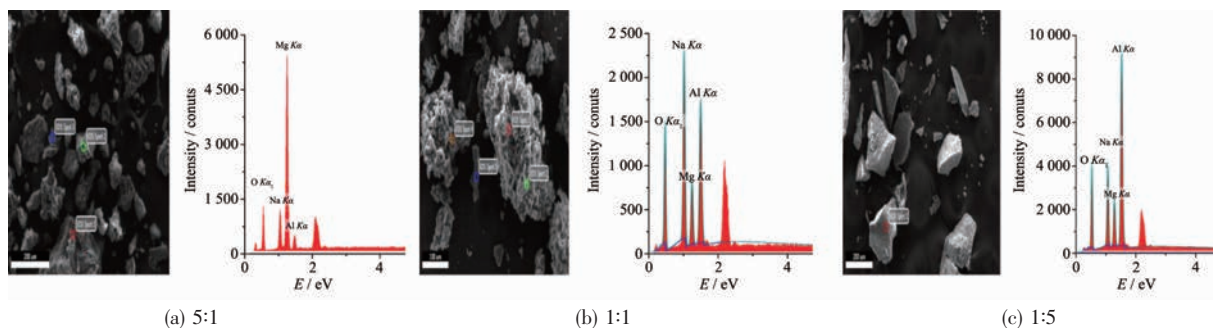
Mg-Al 共沉淀为凝胶状细小颗粒,有利于 CO_3^{2-} 在溶解-沉淀的动态平衡下逐渐进入 Mg-Al 共沉淀的内部,根据邓欣等^[8,10]对纳米晶镁铝水滑石形成机制的研究可以认为,当 CO_3^{2-} 进入 Mg-Al 共沉淀的内部时,其将发挥柱撑离子的作用,使 Mg-Al 共沉淀形成类水滑石片层结构,而作为活性中心的 Na^+ 会作为电荷平衡离子被留存于前驱体中。恰当的 $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}$ 可有助于类水滑石片层结构的形成,根据 Leont'eva 等^[11]的研究,当 $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}=4:1\sim 2:1$ 时,可形成类水滑石的片层结构,而 Paul 等^[12]则在 $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}=1:1$ 、 $1:3$ 时,制备了镁铝水滑石,本研究亦选取了 $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}=5:1$ 、 $1:1$ 、 $1:5$ 的催化剂及其前驱体进行了 SEM 表征,结果见图 2。由图 2(a)~(c)可以看出,当 $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}=1:1$ 时,催化剂前驱体的确形成了较完美的片层结构,而其它 2 种离子比时,所得前驱体的形貌均为絮状结构;而图 2(d)~(f)为对应离子比下所得催化剂的 SEM 图,与图 2(a)~(c)比较可以发现,催化剂的基本形貌特征并未因焙烧处理而发生根本性变化,只是 $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}=1:1$ 的前驱体在经焙烧处理后,其原有较紧密的片层结构变的相对疏松,这主要是由于柱撑离子 CO_3^{2-} 、层板羟基 OH^- 在焙烧处理过程中会转变为 CO_2 及水并从前驱体中逸出,导致原有紧密片层结构发生一定的崩解造成的。因此结合图 1 可以认为,采用



Predecessor: (a) 5:1, (b) 1:1, (c) 1:5; Catalyst: (d) 5:1, (e) 1:1, (f) 1:5

图 2 不同 $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}$ 时所得催化剂及前驱体的 SEM 图

Fig.2 SEM images of precursor and catalyst at different $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}$

图 3 不同 $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}$ 的催化剂 SEM-EDS 图Fig.3 SEM-EDS images of the samples with different $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}$ 表 1 不同 $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}$ 时所得催化剂的元素含量Table 1 Element content of catalysts prepared with different $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}$

$n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}$	Element content / %			
	O	Na	Mg	Al
5:1	26.2	11.0	40.9	15.1
1:1	36.2	30.6	13.7	19.5
1:5	33.0	18.7	9.7	38.6

本研究所用方法制备 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 催化剂时, $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}$ 在 1:3~3:1 之间形成了类水滑石片层结构。

催化剂的微观结构会导致催化剂活性中心数量的变化,图 3 为不同 $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}$ 下所得催化剂的 SEM-EDS 测定结果,而各元素的质量含量见表 1。由图 3 及表 1 可以看出,当 $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}$ 为 5:1 时,所得催化剂 Na 含量最低,仅有 11.0%,而增大 Al^{3+} 用量至 $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}=1:1$ 时,所得催化剂 Na 含量达到 30.6%,继续增大 Al^{3+} 用量,催化剂中 Na 含量又出现下降。在催化剂 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 中, Na_2O 主要发挥活性中心的作用,Na 含量的变化反映了催化剂活性中心的多少,当催化剂 $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}=1:1$ 时,催化剂活性中心最多,因此其催化活性最强。

另外, $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}$ 的变化还会引起催化剂物相组成的改变,进而影响到催化剂的活性。为对此进行验证,本研究选取 $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}$ 为 5:1、1:1、1:5 的催化剂进行了 XRD 分析,结果见图 4。由图 4 可以看出,当 $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}$ 为 5:1 时,该物系主要存在 MgO 、 Al_2O_3 的衍射峰,而当 $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}$ 为 1:1 时,其 XRD 图除了存在明显的 MgO 、 Al_2O_3 衍射峰外,还存在 NaAlO_2 、 $\text{Na}_2\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 及 Na_2CO_3 衍射峰,继续增加铝离子用量至 $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}$ 为 1:5,其 XRD 图中除存在 NaAlO_2 、 $\text{Na}_2\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 及 Na_2CO_3 衍射峰外,还新形成了尖晶石相 MgAl_2O_7 ,但 MgO 衍射峰消失。根据朱建华等^[13]对负载型固体碱的研究发现, $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 及 $\text{K}_2\text{CO}_3/$

Al_2O_3 等催化剂之所以表现出强的碱性与 K-Al 氧化物的形成有直接关系,由此可以推断, $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}=1:1$ 的催化剂表现出较高催化活性的原因与形成 Na-Al 及 Na-Mg-Al 等氧化物有关。而 $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}=1:5$ 时,催化剂同样生成了 Na-Al 及 Na-Mg-Al 等氧化物,因此其反应活性明显高于 $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}=5:1$ 的催化剂,但由于此时还形成了尖晶石相 MgAl_2O_7 ,该物相结构紧密,会使催化剂的比表面积有所下降,因此其活性比 $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}=1:1$ 时所得催化剂活性降低。

综上所述,制备 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 催化剂的较

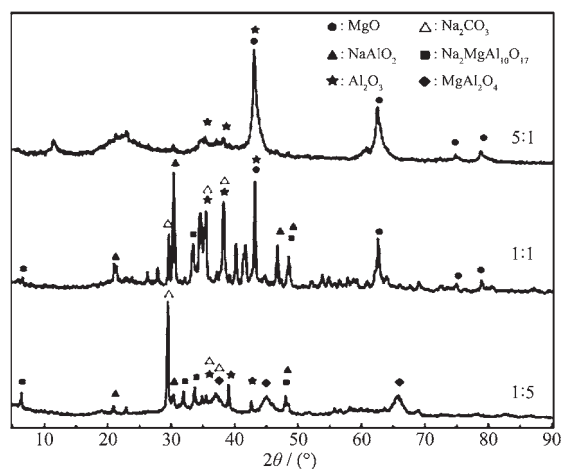


图 4 不同镁铝离子比催化剂 XRD 图

Fig.4 X-ray diffraction patterns of the catalysts with different $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}$

佳 $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}$ 为 3:1~1:3, 此条件下催化剂具有较高催化活性。

2.3.2 老化时间对催化剂活性的影响

将 Mg-Al 氢氧化物共沉淀浸渍于 Na_2CO_3 溶液中进行老化处理时, CO_3^{2-} 会以柱撑离子形式进入 Mg-Al 共沉淀中, 最终形成具有特定结构的前驱体, 因此老化处理对制备 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 催化剂至关重要。本研究以 $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}$ 为 1:1 的共沉淀为对象, 在 60 °C 老化温度下对其进行老化处理, 考察老化时间为 2、4、10、12、24 h 下所得催化剂的催化活性, 结果见图 5。由图 5 可以看出, 当老化时间小于 12 h 时, 催化剂活性随老化时间延长而迅速升高, 当达到 12 h 后, 继续延长老化时间, 催化剂的活性略有升高, 但升高幅度较小。

图 6 为老化时间分别为 2、4、12 h 时, $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}$ 为 1:1 的催化剂前驱体 SEM 图, 从图 6 可以看出, 老化 2h 时, Mg-Al 氢氧化物共沉淀的表面开始出现部

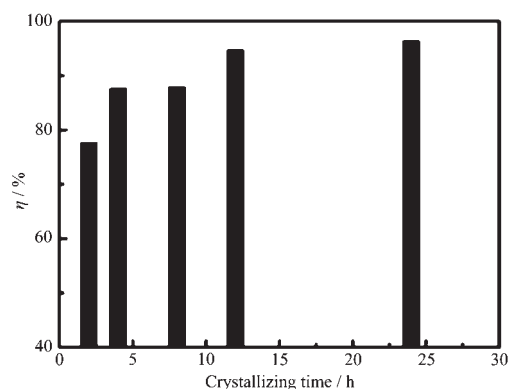


图 5 老化时间对催化剂活性的影响

Fig.5 Effect of crystallizing time on the activities of catalysts

分的片层化, 而随老化时间的延长, 其片层化程度会向内部延伸, 达到 12 h 后, 前驱体的片层化程度已较高, 结构亦较完美。综合图 5、图 6 可以得出, 较佳的老化时间为 12 h。

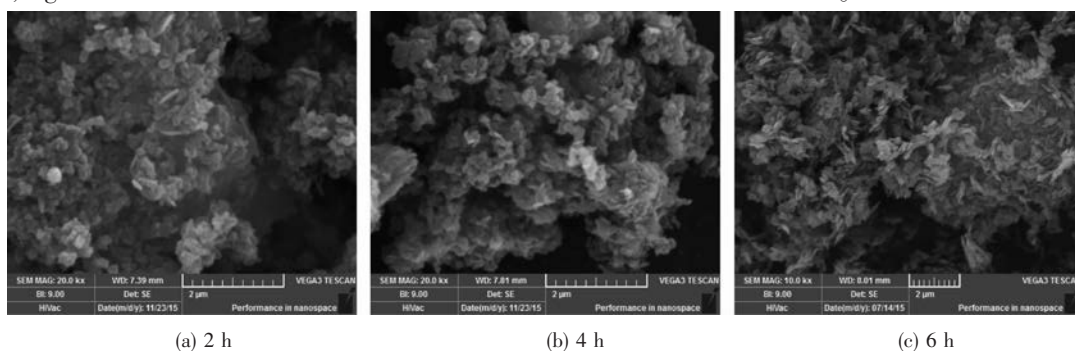


图 6 不同老化时间的催化剂前驱体的 SEM 图片

Fig.6 SEM images of precursor under different crystallizing time

2.3.3 焙烧温度对催化剂活性的影响

图 7 为不同焙烧温度下, $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}$ 为 1:1 时所得催化剂对蒜头果油甲酯化率的影响。由图 7 可以看出, 焙烧温度 $T < 550$ °C 时, 催化剂的活性随焙烧温度的升高迅速增加, 超过 550 °C 后, 继续升高温度, 催化剂的活性略有增加, 但升高幅度较小。

图 8 为 $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}=1:1$ 时催化剂前驱体的 TG-DSC 曲线。由图 8 TG 曲线可以看出, 该前驱体在 $T < 200$ °C 时, 失重速率较慢, 仅失重 6% 左右, 当温度在 200~500 °C 之间时, 失重较快, 失重率接近 35%, 继续升高温度, 失重曲线近似出现一平台, 催化剂分解完全。在 200 °C 以内, 前驱体的失重主要为表面残留的自由水、催化剂层间及内部的非结合水失去造成的; 而继续升高温度, 催化剂中 Mg-Al 氢氧化物、残留 NaNO_3 开始大量分解产生 H_2O 及 N_2O , 并

与层板羟基^[14]、柱撑离子 CO_3^{2-} 分解产生的 H_2O 、 CO_2 等一起以气态形式快速逸出, 造成质量迅速下降,

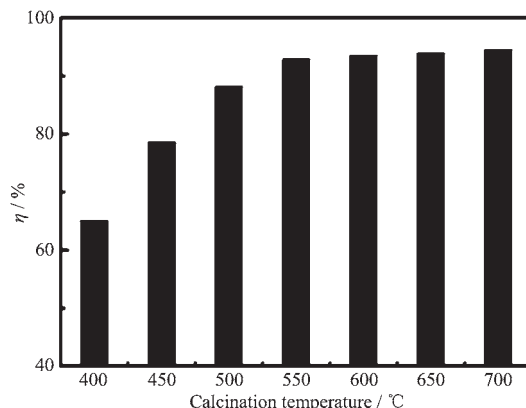


图 7 焙烧温度对催化剂活性的影响

Fig.7 Effect of calcination temperature on the catalyst activity

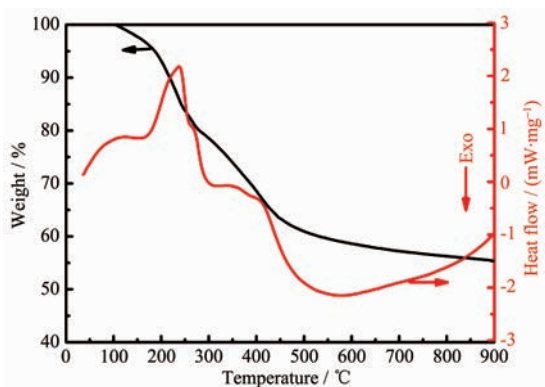


图 8 催化剂前驱体的 TG-DSC 曲线

Fig.8 TG-DSC curves of the catalyst precursor

失重率急剧升高;当超过 500 °C 后,催化剂中可分解成分已基本分解完毕,此时继续升温,催化剂失重率不再明显增加。而由图 8 DSC 曲线可以发现,在 237 °C 左右,存在强吸热峰,主要可能是 Mg-Al 氢氧化物、 NaNO_3 、柱撑 CO_3^{2-} 分解吸收热量所致,超过 550 °C 后,DSC 曲线存在较宽的放热峰并呈现向吸热方向的斜坡,可能与催化剂中 $\text{Na}_2\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 的形成有关。

焙烧温度会对催化剂的活性中心数目、物相组成、比表面积及结构等产生影响^[5],结合图 8 可以看出,焙烧温度过低,前驱体分解不完全,产生的活性中心不足,此时催化剂活性较低。而本研究仅对 400~700 °C 的焙烧温度进行了考察,之所以未超过 700 °C,一方面是考虑到焙烧温度越高,能源消耗越大,会引起生产成本增加,另一方面,由图 4 可知,催化剂中存在 Al_2O_3 ,而较高的焙烧温度会导致 Al_2O_3 由 γ 型向比表面积相对较小的 α 型或 β 型转变^[6],且过高的焙烧温度还会造成颗粒团聚、晶粒增大,反而不利于催化剂活性的提高。结合图 7 可以看出,当焙烧温度为 550~700 °C 时,催化剂具有较高的催化活性,表明此温度范围内,前驱体已能分解完全且尚未出现过度烧结,综合考虑催化剂的催化效率及能源节约两个方面,可以得出最佳的焙烧温度应控制在 550 °C 左右。

2.3.4 焙烧时间对催化剂活性的影响

图 9 为焙烧温度 550 °C 时,焙烧时间对催化剂活性的影响,由图 9 可以看出,焙烧时间超过 5 h 后,催化剂的活性基本不再随焙烧时间的延长而增加。催化剂中 Mg-Al 氢氧化物的分解及柱撑离子 CO_3^{2-} 等的失去需要时间,当焙烧时间少于 5 h 时,其分解并不完全,活性中心不足,而焙烧时间达到 5

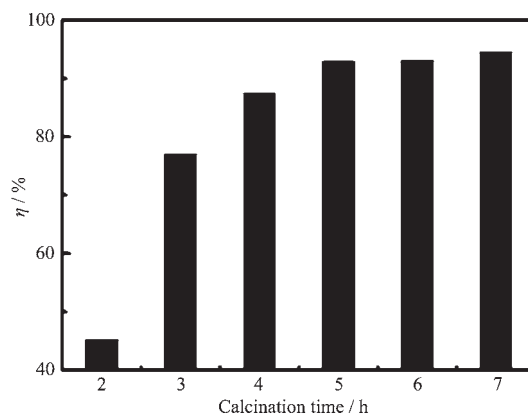


图 9 焙烧时间对催化剂活性的影响

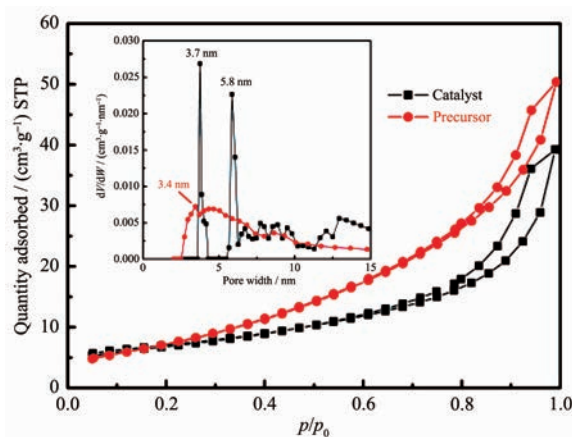
Fig.9 Effect of calcination time on the catalyst activity

h 后,催化剂中各成分已分解完全,继续延长焙烧时间,催化剂的活性不会出现较大幅度升高。由此可见,最佳的焙烧时间为 5 h。

2.3.5 验证实验

由上述单因素实验可以发现,采用氨水为沉淀剂并辅以 Na_2CO_3 浸渍,可以制备具有类水滑石结构的 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -MgO 催化剂。其较佳工艺条件为: $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}=3:1\sim 1:3$ 、60 °C 下老化 12 h、焙烧温度为 550 °C、焙烧 5 h。

本研究分别按较佳制备工艺制备了 $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}=3:1$ 、1:1、1:3 的催化剂及前驱体,并对其在 -195.8 °C 下进行了 N_2 的吸脱附等温线测定,所得性能参数见表 2,而 $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}=1:1$ 的等温线及孔径分布曲线见图 10。由表 2 可以看出,3 种离子比下所得催化剂前驱体经焙烧处理制成催化剂后,其比表面积及孔径均



Inset: Pore size distributions of the corresponding samples

图 10 催化剂及前驱体 N_2 吸附-脱附等温线Fig.10 N_2 adsorption-desorption isotherms of the precursor and the catalyst

表 2 催化剂及前驱体的比表面积、总孔容及平均孔径

Table 2 Specific surface area (S_{BET}), total pore volume (V_{T}) and average pore size (d) of catalyst and precursor

$n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}$		$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{T}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	d / nm
3:1	Precursor	20	0.044	8.8
	Catalyst	26	0.059	9.2
1:1	Precursor	29	0.060	8.3
	Catalyst	30	0.065	8.8
1:3	Precursor	35	0.080	9.2
	Catalyst	39	0.090	9.2

有所增大,而就孔径而言,除 $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}=1:3$ 时略有下降外,其余均有所增大,这可能与催化剂在焙烧处理时,OH⁻及柱撑离子 CO_3^{2-} 等转化为 CO_2 、 H_2O 并逸出,导致催化剂结构变得疏松,并形成不规则孔洞有关。由图 10 可以看出,前驱体及催化剂的吸脱附等温线在 p/p_0 相对较高的区域出现滞后环,表明此工艺所得催化剂及前驱体属于介孔类材料,对照 ICPAC 标准物理吸附等温线的分类可以发现,此滞后环与 H_3 型类似,因而可进一步证明该法所得催化剂及前驱体存在片层颗粒、片层间存在狭缝^[7]。催化剂前驱体经焙烧处理后比表面积、孔容、孔径的增大使得反应物料更容易在催化剂内部扩散并与更多活性中心接触,有利于提高催化剂的催化活性。以 $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}=1:1$ 时制备的催化剂进行蒜头果油甲酯化实验,重复 3 次,蒜头果油甲酯化率均超过 90%,最高达到 96.4%。

3 结 论

采用氨水沉淀,再以 Na_2CO_3 进行浸渍、老化处理,可以获得具有类水滑石结构的催化剂前驱体,对其进行焙烧处理可以获得具有疏松片层结构的 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 催化剂。通过 XRD、SEM-EDS 分析发现不同 $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}$ 会影响催化剂的物相组成及活性中心数量,具有较高催化活性的 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 催化剂中形成了 Na-Al 及 Na-Mg-Al 氧化物,通过 TG-DSC 分析可以发现,前驱体的分解主要发生在 200~500 °C 之间,其中在 237 °C 时出现较强吸热峰,主要为 Mg-Al 氢氧化物及 NaNO_3 大量分解、柱撑离子 CO_3^{2-} 失去造成的,而超过 550 °C 后,DSC 曲线出现较宽的放热峰,可能与 $\text{Na}_2\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 的形成有关。蒜头果油甲酯化的单因素实验表明,催化剂的较佳制备条件为: $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}=3:1\sim 1:3$ 、60 °C 下老化 12 h、焙烧温度为 550 °C、焙烧 5 h,此时催化剂具有较高的催化活性。选择 $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}=1:1$ 的催化剂进行验证实验,蒜头

果油的甲酯化率最高达到 96.4%。

Acknowledgements: It is grateful to large scale instrument and equipment sharing platform of Southwest Forestry University to provide us with Agilent 7890A gas chromatograph and Micromeritics ASAP2020 physical adsorption apparatus.

参 考 文 献:

- [1] Wang H, Duan W Z, Wu Y, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2014**, **418**:163-170
- [2] LI Yu-Qin(李玉芹), ZENG Hong-Yan(曾虹燕). *Ind. Catal.* (工业催化), **2005**,**13**(12):37-42
- [3] Wang Y T, Fang Z, Zhang F, et al. *Bioresour. Technol.*, **2015**,**193**:84-89
- [4] Jiménez-Sanchidrián C, Hidalgo J M, Llamas R, et al. *Appl. Catal., A*, **2006**,**312**(2/3):86-94
- [5] DONG Jin-Long(董金龙), REN Yue-Hong(任跃红), ZHANG Yue-Wen(张跃文). *Appl. Chem. Ind.*(应用化工), **2010**,**39**(7):1058-1059
- [6] CHENG Yue(程月), WANG Ze-Qing(王泽青), WANG Cheng-Xing(王程星), et al. *Appl. Chem. Ind.*(应用化工), **2011**,**40**(4):637-644
- [7] LIU Shou-Qing(刘守庆), LI Xue-Mei(李雪梅), ZHAO Lei-Xiu(赵雷修), et al. *China Oils Fats*(中国油脂), **2012**,**37**(7):59-62
- [8] WU Yu-Xiu(吴玉秀), LI Yong-Dan(李永丹), ZHANG Quan-Zhong(张全忠), et al. *Petrochem. Technol.*(石油化工), **2003**, **32**(9):800-804
- [9] DENG Xin(邓欣), ZENG Hong-Yan(曾虹燕), FENG Zhen(冯震). *J. Funct. Mater.*(功能材料), **2007**,**38**(6):965-967
- [10] YANG Piao-Ping(杨飘萍), SU Mei-Ping(宿美平), YANG Xu-Wei(杨胥微), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2003**,**19**(5):485-490
- [11] Leont'eva N N, Cherepanova S V, Drozdov V A. *J. Struct. Chem.*, **2014**,**55**(7):1326-1341
- [12] Paul M, Pal N, Mondal J, et al. *Chem. Eng. Sci.*, **2012**,**71**:

- 564-572
- [13]ZHU Jian-Hua(朱建华), WANG Ying(王英), CHUN Yuan(淳远), et al. *Chin. J. Chem. Phys.*(化学物理学报), **1998**(2): 178-183
- [14]WANG Hao(王豪), WU Yan(吴雁), JIA Yan-Qiu(贾艳秋), et al. *Chem. Eng. Oil Gas*(石油与天然气化工), **2010**,**39**(5): 406-410
- [15]LIAN Yi-Xin(连奕新), WANG Hui-Fang(王会芳), ZHANG Yuan-Hua(张元华), et al. *Petrochem. Technol.*(石油化工), **2009**,**38**(6):622-629
- [16]WU Yu-Cheng(吴玉程), SONG Zhen-Ya(宋振亚), YANG Ye(杨晔), et al. *Rare Met.*(稀有金属), **2004**,**28**(6):1043-1048
- [17]Othman M. *Chem. Eng. Sci.*, **2009**,**64**(5):925-929