

$x\text{ZnO-CaO}$ 催化乙酸甲酯和丙二醇甲醚合成丙二醇甲醚醋酸酯

吴志鹏¹, 李宇斌¹, 刘相洋¹, 闫晓亮^{1,2}

(1. 太原理工大学 化学工程与技术学院, 山西 太原 030024;

2. 太原理工大学 省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室, 山西 太原 030024)

摘要: 调控碱性强度是提高 CaO 基催化剂酯交换反应催化性能的重要方法之一。采用等体积浸渍法制备了不同 ZnO 质量分数的 ZnO-CaO 催化剂 ($x\text{ZnO-CaO}$), 并应用于乙酸甲酯与丙二醇甲醚酯交换反应。通过 XRD 和 SEM 等表征了 $x\text{ZnO-CaO}$ 的物相组成和微观形貌等, 利用 CO_2 -TPD 研究了 ZnO 质量分数对 $x\text{ZnO-CaO}$ 碱性强度的影响, 采用单因素分析法优化了酯交换反应条件。结果表明, ZnO 质量分数为 5% 的 ZnO-CaO 催化剂 (5ZnO-CaO) 具有适宜的碱性强度并表现出较好的催化性能, 在 $V(\text{乙酸甲酯})/V(\text{丙二醇甲醚})$ 为 10、反应温度为 160 °C 和催化剂用量为 0.100 g 的条件下反应 2 h, 其丙二醇甲醚转化率和丙二醇甲醚醋酸酯选择性分别为 70.0% 和大于 98.0%。活性相 CaO 转化为非活性相 $\text{Ca}(\text{AC})_2$ 或 $\text{Ca}(\text{AC})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 是导致催化剂失活的主要原因。失活 5ZnO-CaO 可通过焙烧获得再生, 再生 5ZnO-CaO 在前述反应条件下的丙二醇甲醚转化率为 69.5%。

关键词: ZnO-CaO 催化剂; 酯交换反应; 丙二醇甲醚醋酸酯; 碱性强度; 催化剂再生

中图分类号: TQ203.2 文献标志码: A 文章编号: 2097-2547(2025)04-055-09

Synthesis of propylene glycol methyl ether acetate from methyl acetate and propylene glycol methyl ether catalyzed by $x\text{ZnO-CaO}$

WU Zhipeng¹, LI Yubin¹, LIU Xiangyang¹, YAN Xiaoliang^{1,2}

(1. College of Chemical Engineering and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China;

2. State Key Laboratory of Clean and Efficient Coal Utilization, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China)

Abstract: Adjusting alkaline strength is one of the important methods to improve the transesterification catalytic performances of CaO-based catalysts. ZnO-CaO catalysts with different ZnO mass fractions ($x\text{ZnO-CaO}$) were prepared by equal volume impregnation method and applied to transesterification of methyl acetate and propylene glycol methyl ether. The phase compositions and micro-morphologies of $x\text{ZnO-CaO}$ were characterized by XRD and SEM, etc., The effects of ZnO mass fractions on $x\text{ZnO-CaO}$'s alkaline strengths were studied by CO_2 -TPD. The transesterification conditions were optimized by single factor analysis method. The results show that the ZnO-CaO catalyst with ZnO mass fraction of 5% (5ZnO-CaO) has suitable alkaline strength and good catalytic performance. Under the conditions of $V(\text{methyl acetate})/V(\text{propylene glycol methyl ether})$ of 10, reaction temperature of 160 °C, catalyst dosage of 0.100 g and reaction time of 2 h, the propylene glycol methyl ether conversion rate and propylene glycol methyl ether acetate selectivity of 5ZnO-CaO are 70.0% and greater than 98.0%, respectively. The conversion of active phase CaO to inactive phase $\text{Ca}(\text{AC})_2$ or $\text{Ca}(\text{AC})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ is the main cause of catalyst deactivation. The deactivated 5ZnO-CaO can be regenerated by roasting, and propylene glycol methyl ether conversion rate of the regenerated 5ZnO-CaO is 69.5% under the above-mentioned reaction conditions.

Keywords: ZnO-CaO catalysts; transesterification; propylene glycol methyl ether acetate; alkaline strength; catalyst regeneration

丙二醇甲醚醋酸酯(PMA)是一种高沸点、双官能团、低毒且高效的有机溶剂,广泛应用于涂料、印刷

和农药等领域,近年来各行业的PMA需求量逐年上升^[1]。目前合成PMA的方法主要有环氧丙烷一步

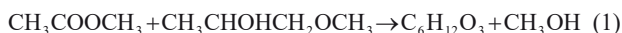
收稿日期: 2024-05-21; 修回日期: 2024-06-03。

基金项目: 国家自然科学基金(22278286); 中国石油化工集团有限公司项目(122027)。

第一作者: 吴志鹏(1997—), 硕士研究生, 研究方向为钙基催化剂, E-mail: 2657099471@qq.com。

通信作者: 闫晓亮(1985—), 博士, 教授, 研究方向为多相催化剂, E-mail: yanxiaoliang@tyut.edu.cn。

法、直接酯化法和酯交换法。相比于其他两种方法,基于乙酸甲酯(MAC)和丙二醇甲醚(PM)酯交换反应(式(1))的酯交换法具有产物易分离、副产物较少和目标产物选择性较高等优势,是目前主要采用的PMA合成方法。催化剂对于提高酯交换反应性能有重要作用,其选择至关重要,工业上采用甲醇钠作为酯交换反应催化剂,但该催化剂存在分离和回收较困难的问题。因此,绿色环保、可重复利用的非均相催化剂的开发成为近年来该领域的热点。其中,金属氧化物、离子交换树脂、水滑石和负载型有机碱等都已作为催化剂被成功应用于酯交换反应中,并取得了较好的催化效果^[2-4]。氧化钙(CaO)属于固体超强碱,具有来源较广、价格低廉、在有机物中溶解度较低以及易与产品分离等优点,因此受到了研究人员的广泛关注^[5-6]。然而CaO作为催化剂存在稳定性不足和使用寿命较短等缺点,并且CaO催化剂在反应过程中易出现活性位点浸出和活性相转变等现象,进而导致其失活^[7-10]。因此,提高CaO催化剂稳定性是实现其高效利用的关键。



为改善CaO催化剂的稳定性,研究人员以碱土金属氧化物(如MgO)^[11-12]、过渡金属氧化物(如La₂O₃、ZnO)^[13-15]和其他金属氧化物(如Al₂O₃、SiO₂)^[16-17]等作为助剂,采用复合、掺杂等方式对CaO催化剂进行了改性。其中,ZnO的价格比较低廉、性能比较稳定,并且可以作为第二活性组分或载体^[18-20]。JOSHI等^[21]采用金属浸渍法制备了CaO催化剂,并使用金属氧化物对其进行了改性。结果表明,在麻风树和卡兰贾油醇解反应中,相比于CaO、CaO-MnO₂、CaO-Al₂O₃和CaO-Fe₂O₃催化剂,CaO-ZnO催化剂具有更高的催化活性,该催化剂在4次循环后仍具有较好的催化性能。ARANA等^[22]以ZnO和CaCO₃为原料,通过混合焙烧制备了ZnO-CaO催化剂,发现ZnO-CaO催化剂中ZnO和CaO之间存在相互作用,与ZnO和CaO直接混合所得催化剂相比,ZnO-CaO催化剂在酯交换反应中表现出较好的催化性能,具有较高的生物柴油产率。虽然ZnO-CaO催化剂在酯交换反应中表现出良好的催化性能,但其稳定性仍有待进一步优化,并且导致稳定性较差的原因也有待深入研究。

本文以易溶于水、可均匀分散于CaO表面的六水合硝酸锌(Zn(NO₃)₂·6H₂O)为锌源^[23-24],通过等体积浸渍法制备一系列ZnO-CaO催化剂(xZnO-CaO,x

为ZnO质量分数),并考察其对MAC和PM酯交换反应的催化性能,分析催化剂在酯交换反应中的失活原因及再生方法,以期为提高CaO基酯交换反应催化剂催化性能提供参考。

1 实验部分

1.1 实验试剂

MAC、PM和CaO,质量分数均为99%,均购自上海麦克林生化科技有限公司;Zn(NO₃)₂·6H₂O,质量分数为99%,购自国药集团化学试剂有限公司;去离子水,自制。

1.2 催化剂制备

将5.000 g CaO在空气气氛下以2 °C/min的升温速率升温至700 °C,焙烧3 h除去水分等杂质,所得样品为CaO催化剂,记作CaO-c。

首先称取0.037 g Zn(NO₃)₂·6H₂O加入10.0 mL坩埚中,接着加入2.0 mL去离子水,搅拌10 min使其完全溶解。向溶液中加入1.000 g CaO,继续搅拌1 h,得到白色糊状物质。在室温下静置、老化24 h后移入60 °C烘箱中干燥8 h。将干燥后的样品在空气气氛下以2 °C/min的升温速率升温至550 °C,焙烧12 h,所得样品为ZnO质量分数为1%的ZnO-CaO催化剂,记作1ZnO-CaO。改变Zn(NO₃)₂·6H₂O加入量(分别为0.075 g、0.193 g、0.408 g和0.648 g),经相同步骤处理分别得到ZnO质量分数为2%、5%、10%和15%的ZnO-CaO催化剂,依次记作2ZnO-CaO、5ZnO-CaO、10ZnO-CaO和15ZnO-CaO。

1.3 样品表征

采用D8 Advance型粉末X射线衍射仪(Bruker公司)表征催化剂的物相组成。辐射源为Cu K α ($\lambda = 0.154056 \text{ nm}$),管电压和管电流分别为40 kV和30 mA,扫描范围为5°~80°,扫描速率为5 (°)/min。

采用SETSYS TGA型热重分析仪(Setaram公司)表征样品的热稳定性。将0.010 g样品放入陶瓷坩埚中,在空气气氛下以10 °C/min的升温速率从室温升至1000 °C,记录样品的失重曲线。

采用JSM-7001F型扫描电子显微镜(JEOL公司)表征催化剂的微观形貌。采用Tecnai G2 F20 S-Twin型透射电子显微镜(FEI公司)表征催化剂的微观结构。

采用固定床反应器(N-REVE公司)与QGA型在线质谱联用仪(Hidden公司)对催化剂进行CO₂程序升温脱附测试,表征其碱性强度。将0.100 g催化剂置于固定床反应器中,在室温下通入CO₂(30 mL/min)

吸附 1 h, 然后切换为 Ar (30 mL/min) 吹扫 1 h, 随后以 10 °C/min 的升温速率升温至 800 °C, 并记录 CO₂ ($m/z = 44$) 变化曲线。

1.4 催化剂催化性能评价

MAC 和 PM 的酯交换反应在 100 mL 磁力搅拌反应釜(自制)中进行。首先取 0.100 g 催化剂加入反应釜内, 接着向反应釜中加入 10.0 mL MAC 和 1.0 mL PM。装好反应釜后通入 N₂ 检查装置气密性, 然后将磁力搅拌转速设置为 500 r/min, 以 3 °C/min 的升温速率从室温升温至 160 °C, 反应 2 h。反应结束后迅速将反应釜置于冷水中, 使反应体系快速脱离反应温度。水冷至室温后取出反应釜内物质并移入离心管中, 在 4000 r/min 的转速下离心 5 min, 取上层液相物质, 使用配备火焰离子检测器(FID)的 8860A 型气相色谱仪(Agilent 公司)进行定量分析, 分析方法为内标法(环己酮为内标物)。催化剂的 PM 转化率和 PMA 选择性计算方法分别见式(2)和式(3)。需要注意的是, 所用催化剂的 PMA 选择性均大于 98.0%, 而 PMA 产率为 PM 转化率与 PMA 选择性之积, 因此只以 PM 转化率和 PMA 选择性作为评价催化剂催化性能的指标, 不再分析 PMA 产率。

$$X_{\text{PM}, i} = \frac{n_{\text{PM}, i0} - n_{\text{PM}, i1}}{n_{\text{PM}, i0}} \times 100\% \quad (2)$$

$$S_{\text{PMA}, i} = \frac{n_{\text{PMA}, i}}{n_{\text{PM}, i0} - n_{\text{PM}, i1}} \times 100\% \quad (3)$$

式中, $X_{\text{PM}, i}$ 和 $S_{\text{PMA}, i}$ 分别表示第 i 次反应时催化剂的

PM 转化率和 PMA 选择性, %; $n_{\text{PM}, i0}$ 表示第 i 次反应前 PM 物质的量, mol; $n_{\text{PM}, i1}$ 表示第 i 次反应后 PM 物质的量, mol; $n_{\text{PMA}, i}$ 表示第 i 次反应中生成 PMA 物质的量, mol。

为分析催化剂在反应前后的质量变化, 引入了质量增大率作为评价指标, 其计算方法见式(4)。

$$Y_{\text{cat}, i} = \frac{m_i - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (4)$$

式中, $Y_{\text{cat}, i}$ 表示催化剂第 i 次反应后质量增大率, %; m_0 表示反应前催化剂质量, g; m_i 表示第 i 次反应后催化剂质量, g。

2 结果与讨论

2.1 CaO 组成与热稳定性分析

CaO 在储存、运输和使用过程中容易受环境中 H₂O 和 CO₂ 的影响而变质。对实验中所用 CaO 进行了 XRD 分析, 结果见图 1(a)。由图 1(a) 可知, 除 CaO 的特征衍射峰之外, 在 34.1° 和 29.4° 处还存在分别对应 Ca(OH)₂(011) 晶面和 CaCO₃(104) 晶面的特征衍射峰, 说明 CaO 中含有少量 Ca(OH)₂ 和 CaCO₃。在 $V(\text{MAC})/V(\text{PM})$ 为 10、催化剂用量为 0.100 g、反应温度为 160 °C 和反应时间为 2 h 的条件下, 分别研究了 CaCO₃ 和 Ca(OH)₂ 的酯交换反应催化性能, 结果见图 1(b)。由图 1(b) 可知, CaCO₃ 和 Ca(OH)₂ 基本不具有催化性能, 焙烧处理可将 CaCO₃ 和 Ca(OH)₂ 转化为 CaO, 从而恢复催化剂的活性位点数量。

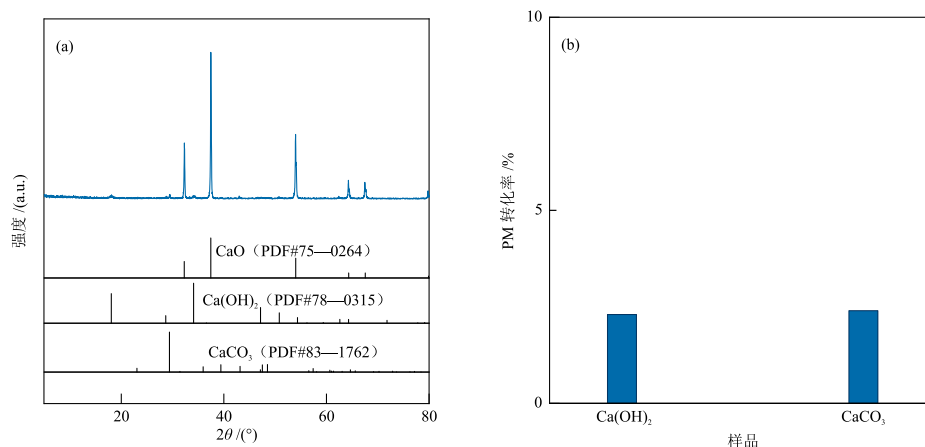


图1 实验所用 CaO 的 XRD 谱图(a)和 CaCO₃、Ca(OH)₂ 的酯交换反应催化性能(b)

Fig. 1 XRD pattern of CaO used in experiment (a) and transesterification catalytic performances of CaCO₃ and Ca(OH)₂ (b)

此外, 通过 TG 分析了实验所用 CaO 在焙烧过程中的热稳定性, 结果见图 2。由图 2 可知, 实验所用 CaO 的 TG 曲线中存在两个较明显的失重阶段, 其中在 362~425 °C 内的失重量为 1.07%, 该阶段为 Ca(OH)₂

的烧除; 在 560~704 °C 内的失重量为 1.57%, 该阶段为 CaCO₃ 的烧除。值得注意的是, 在 704 °C 之后无明显失重情况, 可认为样品中已不存在 Ca(OH)₂ 和 CaCO₃。因此, 选择 700 °C 作为实验所用 CaO 的焙烧温度。

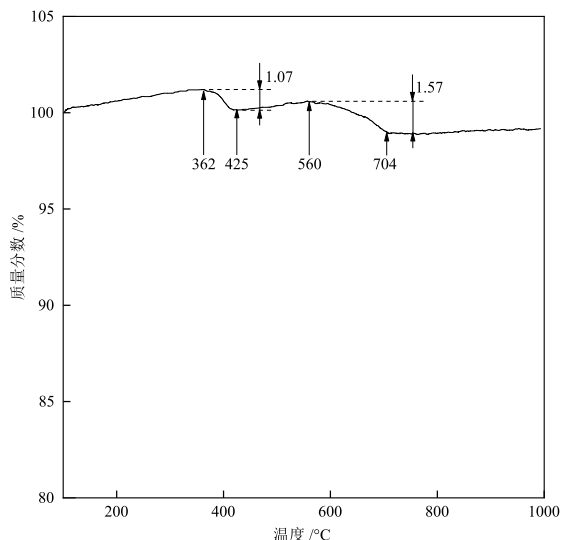


图2 CaO的TG曲线

Fig. 2 TG curve of CaO

2.2 酯交换反应条件优化

以5ZnO-CaO为例,固定其他反应条件,采用单因素分析法分别研究了 $V(\text{MAC})/V(\text{PM})$ 、反应时间、反应温度和催化剂用量对PM转化率和PMA选择性的影响,结果见图3。

在反应时间为2 h、反应温度为160 °C和催化剂

用量为0.100 g的条件下,研究了 $V(\text{MAC})/V(\text{PM})$ 对PM转化率和PMA选择性的影响,结果见图3(a)。当 $V(\text{MAC})/V(\text{PM})$ 从5增至10时,PM转化率增大了42.7%;当 $V(\text{MAC})/V(\text{PM})$ 继续增至20时,PM转化率增幅较小。综合考虑原料成本和后续分离便利性,选择 $V(\text{MAC})/V(\text{PM})$ 为10。

在 $V(\text{MAC})/V(\text{PM})$ 为10、反应温度为160 °C和催化剂用量为0.100 g的条件下,研究了反应时间对PM转化率和PMA选择性的影响,结果见图3(b)。当反应时间从1 h延长至2 h时,PM转化率增大了43.2%;当反应时间进一步延长至4 h时,由于反应到达平衡后会发生逆反应,此时的PM转化率反而较反应3 h时的PM转化率下降了6.4%。综合考虑实验效率,选择反应时间为2 h。

在 $V(\text{MAC})/V(\text{PM})$ 为10、反应时间为2 h和催化剂用量为0.100 g的条件下,研究了反应温度对PM转化率和PMA选择性的影响,结果见图3(c)。当反应温度从140 °C提高到160 °C时,PM转化率增大了46.9%;当反应温度进一步提高到180 °C时,PM转化率增幅较小。综合考虑生产成本,选择反应温度为160 °C。

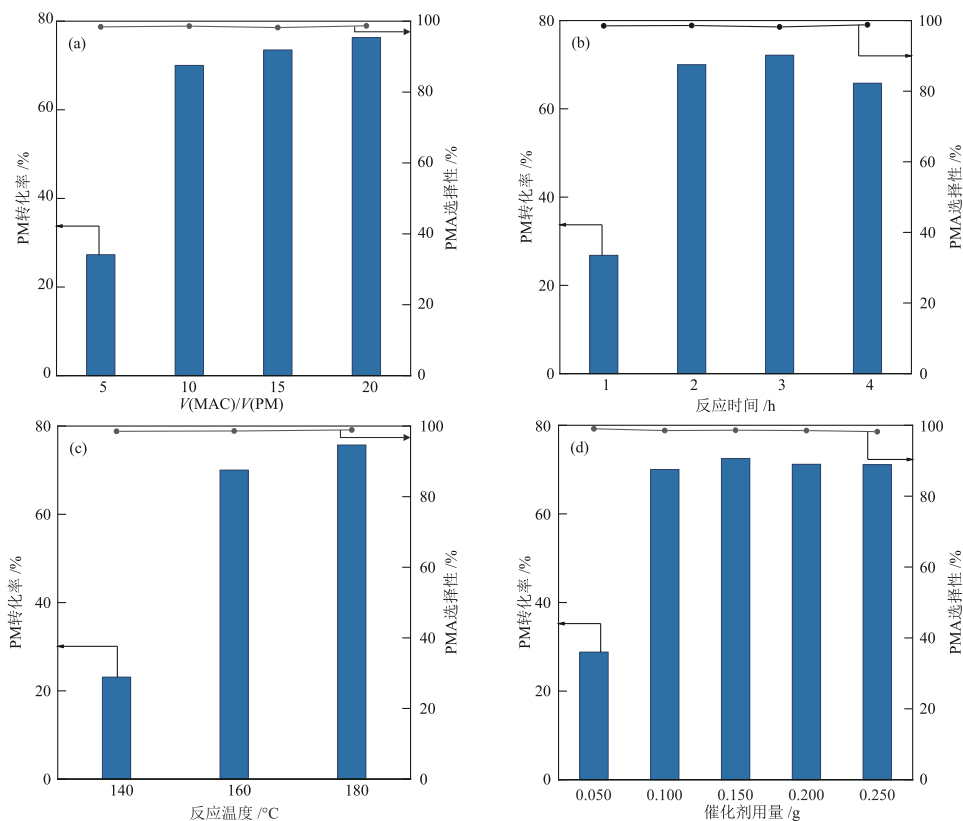
图3 $V(\text{MAC})/V(\text{PM})$ (a)、反应时间(b)、反应温度(c)和催化剂用量(d)对5ZnO-CaO酯交换反应催化性能的影响

Fig. 3 Effects of $V(\text{MAC})/V(\text{PM})$ (a), reaction time (b), reaction temperatures (c) and catalyst dosages (d) on transesterification catalytic performances of 5ZnO-CaO catalyst

在 $V(\text{MAC})/V(\text{PM})$ 为 10、反应时间为 2 h 和反应温度为 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下,研究了催化剂用量对 PM 转化率和 PMA 选择性的影响,结果见图 3(d)。当催化剂用量从 0.050 g 增至 0.100 g 时,PM 转化率增大了 41.2%;进一步增大催化剂用量,PM 转化率无明显变化。综合考虑,选择催化剂用量为 0.100 g。

综合以上分析,5ZnO-CaO 作用下酯交换反应的最优条件为: $V(\text{MAC})/V(\text{PM})$ 为 10、反应时间为 2 h、反应温度为 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 和催化剂用量为 0.100 g,此条件下 5ZnO-CaO 的 PM 转化率和 PMA 选择性分别为 70.0% 和 98.5%。

2.3 催化性能分析

在上述最优反应条件下,对比分析了不同催化剂反应 1 次和反应多次的催化性能,结果分别见图 4(a) 和图 4(b)。

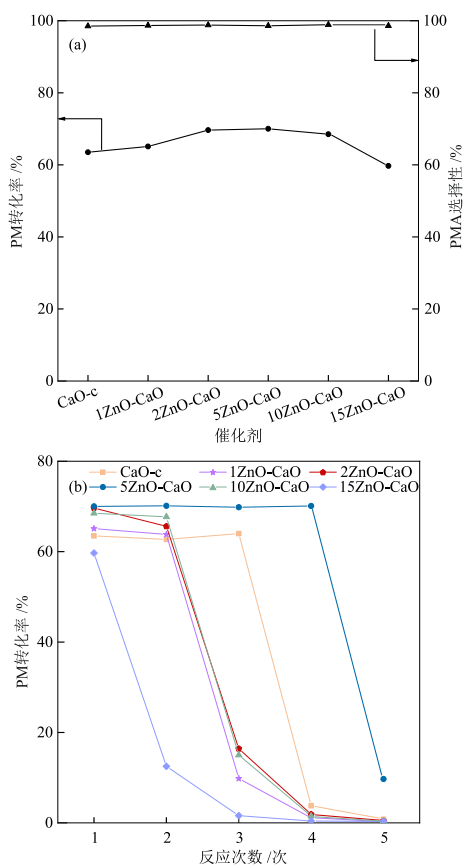


图4 不同催化剂反应1次(a)和反应多次(b)的催化性能

Fig. 4 Catalytic performances of different catalysts after reaction for once (a) and multiple times (b)

由图 4(a) 可知, CaO-c 的 PM 转化率为 63.5%; 对于 1ZnO-CaO、2ZnO-CaO 和 5ZnO-CaO, 其 PM 转化率随 ZnO 质量分数的增大逐渐提高, 5ZnO-CaO 的 PM 转化率为 70.0%, 表现出最高的催化活性; 对于 10ZnO-CaO 和 15ZnO-CaO, 其 PM 转化率随 ZnO 质

量分数的增大逐渐降低, 15ZnO-CaO 的 PM 转化率最低 (59.7%)。此外, 所有催化剂的 PMA 选择性均大于 98.0%, 且副产物均为 CH_3COOH 。

由图 4(b) 可知, CaO-c 可以在 3 次反应中保持较高的 PM 转化率 (均在 60.0% 以上), 但在第 4 次反应时其 PM 转化率骤降至 3.8%; 1ZnO-CaO 和 2ZnO-CaO 在前两次反应中均可保持 60% 以上的 PM 转化率, 而在第 3 次反应中, 1ZnO-CaO 和 2ZnO-CaO 的 PM 转化率分别降至 9.8% 和 16.4%; 5ZnO-CaO 在第 4 次反应时, 其 PM 转化率未见明显降低, 仍保持在 70.0%; 对于 10ZnO-CaO, 其在两次反应中均具有 68% 左右的 PM 转化率, 然而在第 3 次反应时 PM 转化率降至 15.0%; 15ZnO-CaO 在第 1 次反应时 PM 转化率为 59.7%, 第 2 次反应时 PM 转化率骤降至 12.5%。

为研究催化剂中 ZnO 组分与催化剂催化性能之间的关系, 选取 CaO-c、5ZnO-CaO 和 10ZnO-CaO 为研究对象, 继续进行后续研究。

2.4 反应前催化剂表征分析

2.4.1 物相组成分析

采用 XRD 对反应前 CaO-c、5ZnO-CaO 和 10ZnO-CaO 的物相组成进行了分析, 结果见图 5。

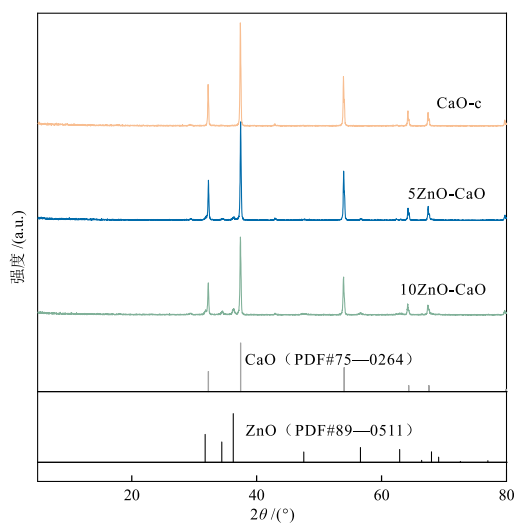


图5 反应前 CaO-c、5ZnO-CaO 和 10ZnO-CaO 的 XRD 谱图
Fig. 5 XRD patterns of CaO-c, 5ZnO-CaO and 10ZnO-CaO before reaction

由图 5 可知, 3 种催化剂在 $2\theta = 32.3^\circ$ 、 37.4° 、 54.0° 、 64.3° 和 67.6° 处均出现了归属于 CaO (PDF#75-0264) 的特征衍射峰, 这一系列特征衍射峰分别对应 CaO 的 (111)、(200)、(220)、(311) 和 (222) 晶面。此外, CaO-c 和 5ZnO-CaO 的 CaO 特征衍射峰强度无明显差别, 然而与 CaO 和 5ZnO-CaO 相比, 10ZnO-CaO 的 CaO 特征衍射峰强度明显降低, 说明该催化剂中 ZnO 覆

盖在部分CaO表面。同时,5ZnO-CaO和10ZnO-CaO在 $2\theta = 31.8^\circ$ 、 34.4° 和 36.3° 处均出现了归属于ZnO(PDF#89—0511)的特征衍射峰,这一系列特征衍射峰分别对应ZnO的(100)、(002)和(101)晶面,并且随着ZnO质量分数的增大,相应特征衍射峰强度逐渐增大。

2.4.2 微观形貌分析

采用SEM对反应前CaO-c、5ZnO-CaO和10ZnO-CaO的微观形貌进行了分析,结果见图6。

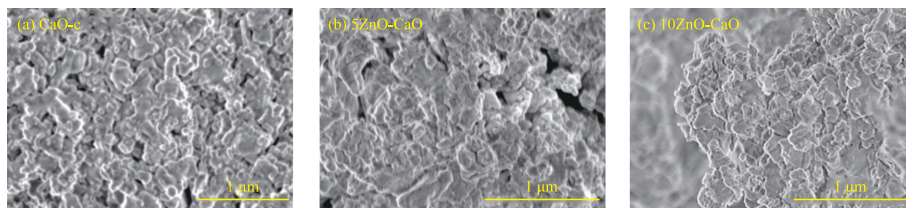


图6 反应前CaO-c (a)、5ZnO-CaO (b)和10ZnO-CaO (c)的SEM照片

Fig. 6 SEM images of CaO-c (a), 5ZnO-CaO (b) and 10ZnO-CaO (c) before reaction

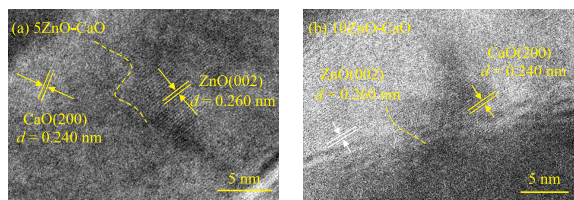


图7 反应前5ZnO-CaO (a)和10ZnO-CaO (b)的TEM照片

Fig. 7 TEM images of 5ZnO-CaO (a) and 10ZnO-CaO (b) before reaction

2.4.3 碱性强度分析

催化剂的碱性强度是影响其酯交换反应催化性能的关键因素之一^[25-26]。采用CO₂-TPD对反应前CaO-c、5ZnO-CaO和10ZnO-CaO的碱性强度进行了表征,结果见图8。由图8可知,3种催化剂均只在650℃以上时出现归属于强碱性位点的CO₂脱附峰^[27]。与CaO-c相比,随着ZnO质量分数的增加,5ZnO-CaO和10ZnO-CaO的CO₂脱附峰位置逐渐向更高温度偏移,CaO-c、5ZnO-CaO和10ZnO-CaO的CO₂脱附峰位置分别位于657℃、678℃和680℃处,这说明催化剂的碱性强度随ZnO质量分数的增大有所增强。值得注意的是,5ZnO-CaO的CO₂脱附峰面积略小于CaO-c的CO₂脱附峰面积,说明引入ZnO会覆盖部分CaO碱性位点,从而减少催化剂的CO₂吸附量。与其他两种催化剂相比,10ZnO-CaO的CO₂脱附峰面积最小,说明ZnO质量分数较大时,更多的CaO碱性位点被覆盖,由此导致暴露的CaO碱性位点数量明显减少,进而造成其CO₂吸附量最低。

由图6可知,3种催化剂具有相似的不规则块状形貌,表明引入ZnO未对催化剂微观形貌产生明显影响。采用TEM对5ZnO-CaO和10ZnO-CaO的微观结构进行了分析,结果见图7。由图7可知,两种催化剂均存在间距为0.260 nm和0.240 nm的晶格条纹,这两种晶格条纹分别对应ZnO的(002)晶面和CaO的(200)晶面。同时,两种晶面存在明显的接触界面,说明在5ZnO-CaO和10ZnO-CaO中ZnO与CaO之间存在相互作用,ZnO会覆盖在部分CaO活性位点上。

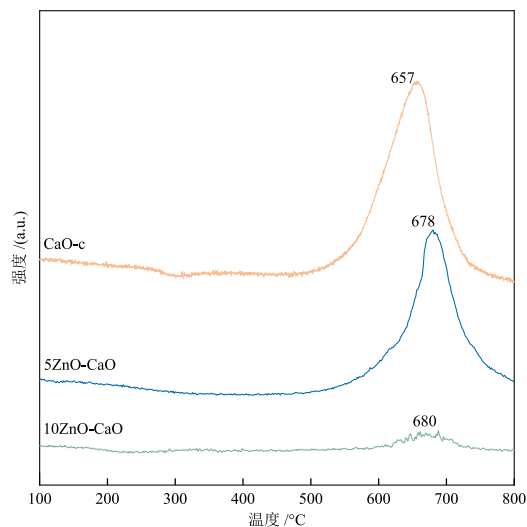


图8 反应前CaO-c、5ZnO-CaO和10ZnO-CaO的CO₂-TPD曲线

Fig. 8 CO₂-TPD curves of CaO-c, 5ZnO-CaO and 10ZnO-CaO before reaction

对于CaO-c,其碱性强度较弱,因此催化活性较低,但其较为充足的活性位点(CaO碱性位点)为其稳定性提供了保障;对于5ZnO-CaO,其碱性强度较CaO-c明显增强,同时适量的ZnO选择性覆盖了部分CaO碱性位点,降低了Ca(AC)₂·0.5H₂O生成量,进而可保留部分高活性位点继续参与酯交换反应,从而提高了催化剂稳定性;对于10ZnO-CaO,虽然其碱性强度最强,但过量的ZnO覆盖在大部分活性位点上,导致只有少数活性位点可参与酯交换反应,也更容易受副产物CH₃COOH的影响而失活,因此10ZnO-CaO的催化活性和稳定性均不及5ZnO-CaO。

2.5 反应后催化剂表征分析

2.5.1 物相组成分析

为分析催化剂的失活原因,分别对最优反应条件下反应5次后的CaO-c、5ZnO-CaO和10ZnO-CaO进行XRD表征,结果见图9。由图9可知,CaO-c在5.7°、9.2°和9.6°处出现了归属于Ca(AC)₂(PDF#19—0198)的特征衍射峰;5ZnO-CaO和10ZnO-CaO在5.3°、7.6°、10.3°和10.5°处均出现了归属于Ca(AC)₂·0.5H₂O(PDF#19—0199)的特征衍射峰。此外,5ZnO-CaO和10ZnO-CaO的CaO特征衍射峰均较CaO-c的相应特征衍射峰明显减弱,这说明CaO可能发生了向Ca(AC)₂或Ca(AC)₂·0.5H₂O的转变。

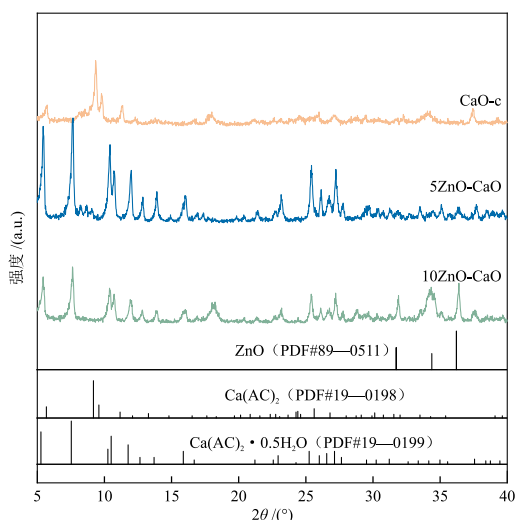


图9 反应5次后CaO-c、5ZnO-CaO和10ZnO-CaO的XRD谱图
Fig. 9 XRD patterns of CaO-c, 5ZnO-CaO and 10ZnO-CaO after reaction for five times

2.5.2 催化剂质量增大率分析

对最优反应条件下反应4次过程中CaO-c、5ZnO-CaO和10ZnO-CaO的质量增大率进行了分析,结果见图10。由图10可知,3种催化剂的质量增大率均随反应次数的增加而明显提高。在第4次

反应后,CaO-c的质量增大率为135.7%,5ZnO-CaO的质量增大率相对最低(110.5%),10ZnO-CaO的质量增加率为114.9%。这说明随着反应的进行,催化剂中Ca(AC)₂或Ca(AC)₂·0.5H₂O的质量分数逐渐增大。

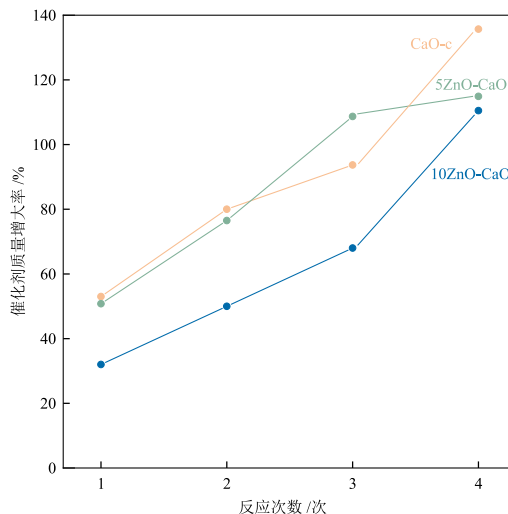


图10 反应1~4次后CaO-c、5ZnO-CaO和10ZnO-CaO的质量增大率

Fig. 10 Mass increase rates of CaO-c, 5ZnO-CaO and 10ZnO-CaO after reaction for once to four times

2.5.3 微观形貌分析

对最优条件下反应5次后的CaO-c、5ZnO-CaO和10ZnO-CaO进行了SEM表征,结果见图11。由图11可知,3种催化剂均具有棒状结构并且10ZnO-CaO的棒状结构相对最明显,结合图9的分析认为3种催化剂中的棒状结构物质为Ca(AC)₂或Ca(AC)₂·0.5H₂O。综合以上分析,3种催化剂失活的主要原因为活性相CaO转化为非活性相Ca(AC)₂或Ca(AC)₂·0.5H₂O,其失活路径为:(1)CaO与酯交换产物CH₃OH发生反应生成了H₂O(式(5));(2)MAC发生水解反应生成了副产物CH₃COOH(式(6));(3)CH₃COOH和CaO发生反应生成了Ca(AC)₂(式(7))。

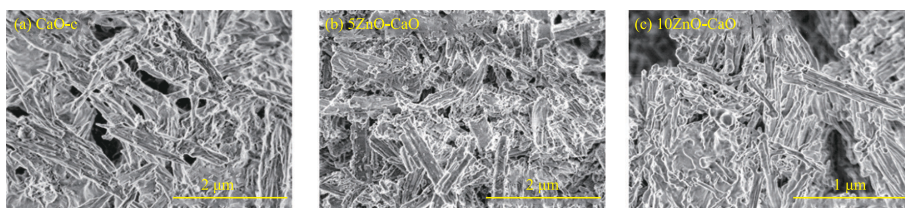
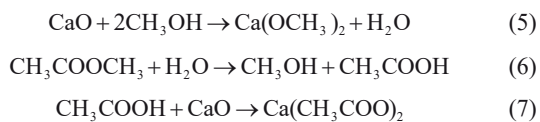


图11 反应5次后CaO-c (a)、5ZnO-CaO (b)和10ZnO-CaO (c)的SEM照片

Fig. 11 SEM images of CaO-c (a), 5ZnO-CaO (b) and 10ZnO-CaO (c) after reaction for five times



2.6 催化剂再生情况分析

将CaO和ZnO-CaO用于酯交换反应,反应生成的副产物CH₃COOH会导致活性相CaO转变为非活

性相 $\text{Ca}(\text{AC})_2$ 或 $\text{Ca}(\text{AC})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, 进而导致催化剂催化活性减弱。以 5ZnO-CaO 为例, 研究了通过焙烧将非活性相 $\text{Ca}(\text{AC})_2$ 或 $\text{Ca}(\text{AC})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 转化为活性相 CaO , 进而实现催化剂再生的可行性。在第5次反应中, 5ZnO-CaO 的 PM 转化率为 9.7%, 将此次反应后的 5ZnO-CaO (失活 5ZnO-CaO) 进行回收, 然后在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧 3 h, 利用 XRD 分析了再生 5ZnO-CaO 的物相组成, 结果见图 12。由图 12 可知, 再生 5ZnO-CaO 在 $2\theta = 32.3^\circ$ 、 37.4° 、 54.0° 、 64.3° 和 67.6° 处出现了 CaO 特征衍射峰, 并且 $\text{Ca}(\text{AC})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 特征衍射峰消失。采用 SEM 分析了再生催化剂的微观形貌, 结果见图 13。由图 13 可知, 失活 5ZnO-CaO 经焙烧处理后, 棒状结构消失, 其微观形貌恢复为无定形块状形貌。在最优反应条件下测试再生 5ZnO-CaO 的催化性能, 发现其催化性能实现了较大幅度的恢复, PM 转化率达到 69.5%, 这说明焙烧能有效实现失活催化剂再生。

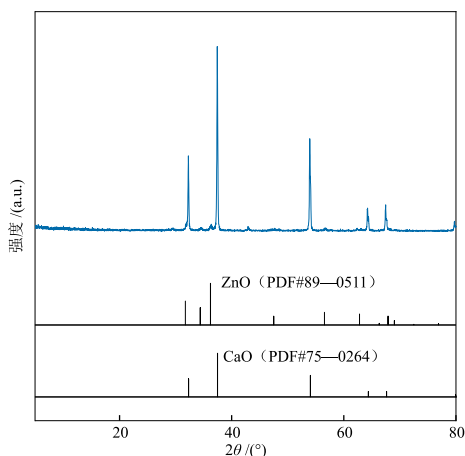


图 12 再生 5ZnO-CaO 的 XRD 谱图

Fig. 12 XRD pattern of regenerated 5ZnO-CaO

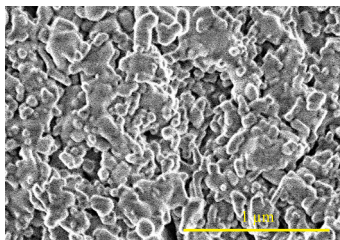


图 13 再生 5ZnO-CaO 的 SEM 照片

Fig. 13 SEM image of regenerated 5ZnO-CaO

3 结论

本文采用等体积浸渍法制备了不同 ZnO 质量分数的 ZnO-CaO 催化剂, 并对催化剂的 MAC 和 PM 酯交换反应催化性能和酯交换反应的最优反应条

件等进行了研究, 得出如下结论。

(1) 引入适量 ZnO 可提高催化剂的碱性强度, 其中 ZnO 质量分数为 5% 的 5ZnO-CaO 具有较好的催化性能, 在最优反应条件 ($V(\text{MAC})/V(\text{PM})$ 为 10、反应时间为 2 h、反应温度为 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 和催化剂用量为 0.100 g) 下, 5ZnO-CaO 的 PM 转化率为 70.0%, PMA 选择性大于 98.0%。

(2) 对于 5ZnO-CaO , 由于引入的适量 ZnO 选择性覆盖了部分活性位点, 其稳定性有所提高, 在最优反应条件下反应 4 次, 5ZnO-CaO 的 PM 转化率均维持在 70% 左右。

(3) 活性相 CaO 转变为非活性相 $\text{Ca}(\text{AC})_2$ 或 $\text{Ca}(\text{AC})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 是导致 CaO-c 和 $x\text{ZnO-CaO}$ 失活的主要原因。失活 5ZnO-CaO 通过焙烧实现再生, 在最优反应条件下再生 5ZnO-CaO 的 PM 转化率为 69.5%。

参考文献

- [1] 陈晓波. 环氧丙烷下游产业链生产技术与市场分析[J]. 石油化工技术与经济, 2022, 38(5): 26-30+54.
CHEN X B. Production technology and market analysis of propylene oxide downstream industry chain [J]. Technology & Economics in Petrochemicals, 2022, 38(5): 26-30+54.
- [2] YU J L, WANG K, SHAO S B, et al. Effect of ionic radius and valence state of alkali and alkaline earth metals on promoting the catalytic performance of La_2O_3 catalysts for glycerol carbonate production [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 458: 141486.
- [3] GABRIEL R, DE CARVALHO S H V, DUARTE J L D, et al. Mixed metal oxides derived from layered double hydroxide as catalysts for biodiesel production [J]. Applied Catalysis A: General, 2022, 630: 118470.
- [4] ABIDIN S Z, MOHAMMED M L, SAHA B. Two-stage conversion of used cooking oil to biodiesel using ion exchange resins as catalysts [J]. Catalysts, 2023, 13(8): 1209.
- [5] KOUZU M, FUJIMORI A, FUKAKUSA R, et al. Continuous production of biodiesel by the CaO -catalyzed transesterification operated with continuously stirred tank reactor [J]. Fuel Processing Technology, 2018, 181: 311-317.
- [6] AMAL R, NADEEM R, INTISAR A, et al. An insight into the catalytic properties and process optimization of Fe, Ni doped eggshell derived CaO for a green biodiesel synthesis from waste chicken fat [J]. Catalysis Communications, 2024, 187: 106848.
- [7] DIAS A P S, PUNA J, GOMES J, et al. The role of alkali dopants on the oil methanolysis behavior of lime catalyst: Activity & stability [J]. Energy Sources Part A—Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2022, 44(1): 748-757.
- [8] HO W W S, NG H K, GAN S Y. Biodiesel synthesis from

- refined palm oil using a calcium oxide impregnated ash-based catalyst: Parametric, kinetics, and product characterization studies [J]. *Catalysts*, 2022, 12(7): 706.
- [9] LIU J N, ZHENG P, YAN Z Z, et al. Deactivation mechanism of CaO in a flow type dimethyl carbonate synthesis process [J]. *Resources Chemicals and Materials*, 2024, 3(1): 46-53.
- [10] LI H, WANG Y B, MA X L, et al. A novel magnetic CaO-based catalyst synthesis and characterization: Enhancing the catalytic activity and stability of CaO for biodiesel production [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 391: 123549.
- [11] SUDSAKORN K, SAIWUTTIKUL S, PALITSAKUN S, et al. Biodiesel production from *Jatropha curcas* oil using strontium-doped CaO/MgO catalyst [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5(3): 2845-2852.
- [12] FOROUTAN R, MOHAMMADI R, ESMAEILI H, et al. Transesterification of waste edible oils to biodiesel using calcium oxide@magnesium oxide nanocatalyst [J]. *Waste Management*, 2020, 105: 373-383.
- [13] NGAOSUWAN K, CHAIYARIYAKUL W, INTHONG O, et al. $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ catalyst derived from eggshells: Effects of preparation method and La content on textural properties and catalytic activity for transesterification [J]. *Catalysis Communications*, 2021, 149: 106247.
- [14] ARENAS-QUEVEDO M G, MANRÍQUEZ M E, WANG J A, et al. ZnO-doped CaO binary core-shell catalysts for biodiesel production via Mexican palm oil transesterification [J]. *Inorganics*, 2024, 12(2): 51.
- [15] 付希, 王宜涛, 张月, 等. CaO-ZnO 固体碱催化剂的制备及其催化大豆油酯交换反应的性能[J]. *石油化工*, 2017, 46(5): 552-557.
- FU X, WANG Y T, ZHANG Y, et al. Preparation of CaO-ZnO solid base catalysts and their catalytic performances for transesterification of soybean oil [J]. *Petrochemical Technology*, 2017, 46(5): 552-557.
- [16] CHANTHON N, MUNBUPPHACHART N, NGAOSUWAN K, et al. Metal loading on CaO/ Al_2O_3 pellet catalyst as a booster for transesterification in biodiesel production [J]. *Renewable Energy*, 2023, 218: 119336.
- [17] BOONPHAYAK P, KHANSUMLED S, YATONGCHAI C. Synthesis of CaO-SiO₂ catalyst from lime mud and kaolin residue for biodiesel production [J]. *Materials Letters*, 2021, 283: 128759.
- [18] DEMIR V, AKGÜN M. Investigation of *Jatropha* oil transesterification into methyl esters under supercritical methanol environment using advanced heterogeneous catalysts [J]. *Chemistryselect*, 2024, 9(7): e202304678.
- [19] 周向坤, 王明瑞, 王浩, 等. 不同形貌 ZnO 催化 CO₂ 加氢性能研究[J]. *低碳化学与化工*, 2023, 48(3): 41-48.
- ZHOU X K, WANG M R, WANG H, et al. Study on catalytic performance of ZnO with different morphologies for CO₂ hydrogenation [J]. *Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering*, 2023, 48(3): 41-48.
- [20] KAVALLI K, HEBBAR G S, SHUBHA J P, et al. Green synthesized ZnO nanoparticles as biodiesel blends and their effect on the performance and emission of greenhouse gases [J]. *Molecules*, 2022, 27(9): 2845.
- [21] JOSHI G, RAWAT D S, LAMBA B Y, et al. Transesterification of *Jatropha* and *Karanja* oils by using waste egg shell derived calcium based mixed metal oxides [J]. *Energy Conversion and Management*, 2015, 96: 258-267.
- [22] ARANA J T, TORRES J J, ACEVEDO D F, et al. One-Step synthesis of CaO-ZnO efficient catalyst for biodiesel production [J]. *International Journal of Chemical Engineering*, 2019, 2019: 1806017.
- [23] ELOUAHED S K, ASIKIN-MIJAN N, ALSULTAN A, et al. Optimization of the activity of Mo₇-Zn₃/CaO catalyst in the transesterification of waste cooking oil into sustainable biodiesel via response surface methodology [J]. *Energy Conversion and Management*, 2024, 303: 118185.
- [24] AZIZ H A, YUSOFF R, CHENG N G, et al. Production of N-methyldiethanolamine di-ester via heterogeneous transesterification of palm methyl ester over modified calcium oxide catalyst by metal oxides [J]. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2023, 26(4): 477-490.
- [25] TANG Y, XUE Y Y, LI Z Y, et al. Heterogeneous synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate catalyzed by LiCl/CaO [J]. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2019, 23(4): 494-502.
- [26] OLVERA D, RODRIGUEZ J A, PEREZ-SILVA I, et al. Catalytic evaluation of Li and K supported on CaO in the transesterification of triolein, tristearin, and tributyrin [J]. *Chemical Papers*, 2022, 76(10): 6287-6295.
- [27] 范明明, 刘延磊, 张萍波, 等. CaO-MgO@CoFe₂O₄ 磁性固体碱的制备及其大豆油酯交换反应催化性能[J]. *燃料化学学报*, 2016, 44(4): 422-427.
- FAN M M, LIU Y L, ZHANG P B, et al. Preparation of magnetic core-shell CaO-MgO@CoFe₂O₄ solid base and its catalytic performance in the transesterification of soybean oil to biodiesel [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2016, 44(4): 422-427.