

生物柴油催化剂 KF/Zn-Al 固体碱的制备及表征

靳福全

(太原工业学院化学与化工系 太原 030008)

摘 要 采用共沉淀、高温焙烧及 KF 掺杂 Zn-Al 类水滑石的方法制备了 KF/Zn-Al 固体碱催化剂。通过正交试验考察了制备条件对 KF/Zn-Al 固体碱催化活性的影响,得到的优化条件为:陈化温度 353 K、陈化时间 16 h、焙烧温度 823 K、焙烧时间 6 h 及 $m(\text{KF})/m(\text{Zn-Al}) = 1$ 。以优化条件下制备的 KF/Zn-Al 固体碱为催化剂,在 $n(\text{醇})/n(\text{油}) = 9$ 、 $m(\text{催化剂})/m(\text{油}) = 0.04$ 、反应温度 338 K、反应时间 0.5 h 的条件下,菜籽油转化率可达 97.75%。采用 TG-DTG、BET、XRD、SEM 技术及 Hammett 指示剂法对催化剂及其前驱体进行了表征。对催化剂结构及表面性质与其活性之间的关系进行了讨论。

关键词 类水滑石,复合氧化物,固体碱,催化剂,生物柴油

中图分类号:O614; TQ645

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2013)11-1319-07

DOI:10.3724/SP.J.1095.2013.30001

生物柴油一般是指由植物油脂、动物脂肪、微生物油脂、微藻、油脂加工下脚料、餐饮废油脂和甲醇在催化剂作用下,发生酯化或酯交换反应得到的长碳链($\text{C}_{14} \sim \text{C}_{20}$)脂肪酸甲酯。生物柴油制备过程中催化剂是关键的影响因素,近年来生物柴油催化剂的研究主要集中在固体酸、固体碱、酶和离子液体等绿色催化剂的制备及改性方面。其中固体碱中的水滑石焙烧产物、KF 改性金属氧化物和 KF 改性水滑石焙烧产物,因其在生物柴油制备过程中能明显提高反应速率、后续处理简单、不或很少排放酸和碱性废水,成为生物柴油研究者颇感兴趣的研发热点。

Jiang 等^[1]采用共沉淀、焙烧的方法,制备了 Zn/Al 水滑石焙烧产物催化剂,用于催化菜籽油合成生物柴油的反应,在次临界条件下反应 90 min,菜籽油转化率达到 84%,并发现该催化剂具有一定的抗酸、抗水的能力。钱卫卫等^[2]用等体积浸渍法制备了 KF/CaO 固体碱催化剂,用于催化大豆油与甲醇的酯交换反应,在超声波作用下反应 1 h,甲酯质量分数达到 99.6%。Liu 等^[3]将 CaO/KF 负载在粉煤灰微粒载体上制成生物柴油催化剂,用于大豆油和甲醇酯交换反应,反应 20 min,大豆油转化率为 99.9%。Wen 等^[4]采用浸渍法制备了纳米催化剂 KF/CaO,用于乌柏籽油的转酯化反应,反应 2.5 h,生物柴油产率达 96.8%。Hu 等^[5]采用共沉淀、浸渍的方法制备了纳米磁性催化剂 KF/CaO- Fe_3O_4 ,其中 Fe_3O_4 几乎不起催化作用,但利用其磁性可方便分离回收催化剂,将其用于乌柏籽油的转酯化反应,反应 3 h,脂肪酸甲酯产率超过 95%。Wang 等^[6]采用共沉淀、浸渍的方法,制备了介孔纳米催化剂 KF/CaO-MgO,该催化剂与 CaO 和 KF/CaO 相比,具有更高的活性和抗皂化、抗酸的能力,将其用于菜籽油的转酯化反应,反应 3 h,生物柴油产率超过 95%。Gao 等^[7]采用共沉淀、焙烧和混合研磨的方法,制备了 KF/Mg-Al 固体碱催化剂,将其用于棕榈油与甲醇的转酯化反应,反应 5 h,生物柴油产率达 92%。吴功德等^[8]采用共沉淀、焙烧和浸渍的方法,制备了氟改性的 Mg-Al 复合氧化物催化剂,将其用于大豆油和甲醇的酯交换反应,反应 6 h,大豆油转化率达到 97.3%。Xu 等^[9]通过在单个氧化物或混合氧化物载体上负载 KF 制备了一系列负载 KF 的非均相碱催化剂。实验表明,KF 在载体表面的沉积可产生 KM_xF_y 和 KOH,表面物种 KF、 KM_xF_y 对掺杂 KF 的催化剂活性有促进作用,生成的 KOH 被证明是活性相。

综上所述可以看出,KF 掺杂改性能明显提高催化剂活性,且考虑到 Zn-Al 水滑石焙烧产物既能和

KF 反应产生 KOH 活性相,又能一定程度稳定 KOH 活性相,故以此为载体,通过 KF 掺杂改性制备了新型固体碱催化剂 KF/Zn-Al。将其用于催化菜籽油与甲醇的酯交换反应,表现出极佳的催化效果,仅需 0.5 h,菜籽油转化率就高达 97.75%。该固体碱催化剂及其在合成生物柴油中的应用目前尚鲜见报道。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

菜籽油(山西成信油脂有限公司),食品级;无水碳酸钠(北京华腾化工有限公司), $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (北京北化精细化学品有限责任公司),无水甲醇、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和氢氧化钠(天津市申泰化学试剂有限公司)均为分析纯试剂。

TG-DTG 在 HCT-1 型微机差热天平(北京恒久科学仪器厂)上进行,升温速率 10 K/min;比表面和孔隙测试在 TriStar3000 型全自动比表面积和孔隙度分析仪(美国)上进行,样品在 573 K 真空条件下预处理 3 h,在 76 K 温度下 N_2 气吸附,采用 BET、t-Plot 和 BJH 模型分别处理测试数据;XRD 在 TD-3000 型 X 射线衍射仪(丹东通达仪器有限公司)上进行,辐射源 $\text{CuK}\alpha$,管电压 30 kV,管电流 20 mA,扫描速率 $6^\circ/\text{min}$,扫描范围 $10^\circ \sim 90^\circ$;SEM 在 KYKY-EM3800 型扫描电子显微镜(北京中科科仪技术发展有限责任公司)上进行。

1.2 KF/Zn-Al 固体碱催化剂的制备及活性评价

按 $n(\text{Zn})/n(\text{Al}) = 3$,称取 17.8 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、7.5 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,用去离子水配成 100 mL 溶液,即为溶液 A;按 $n(\text{NaOH})/n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 3$,称取 12.0 g NaOH、10.6 g Na_2CO_3 ,用去离子水配成 100 mL 溶液,即为溶液 B。将 2 种溶液分别装入 2 个恒压滴液漏斗中,缓慢并流滴加至带搅拌的预先加入 50 mL 去离子水的四口烧瓶中,滴加过程以 600 r/min 的搅拌速率搅拌并维持溶液的 pH 值为 9.8 ~ 10.2,溶液滴完后在 60 °C 条件下搅拌晶化 6 h,在一定温度下陈化一定时间,陈化结束后,减压抽滤,滤饼用去离子水洗至 pH 值小于 8.0,在 80 °C 下干燥 10 h,即得 Zn-Al 类水滑石。Zn-Al 类水滑石在马福炉中一定温度下焙烧得到 Zn-Al 复合氧化物。将 $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 Zn-Al 复合氧化物一起研磨,并干燥制得 KF/Zn-Al 固体碱催化剂。

以菜籽油、甲醇酯交换反应为探针反应,恒定反应条件为: $n(\text{醇})/n(\text{油}) = 9$ 、 $m(\text{催化剂})/m(\text{油}) = 0.04$ 、反应温度 338 K、反应时间 0.5 h,以菜籽油转化率作为催化剂活性评价指标。

1.3 样品分析方法

在 298 K 下,用菜籽油和菜籽油酸甲酯(自制)准确配制一系列不同浓度的混合物,并分别测定其折射率和黏度,作出混合物折射率-浓度工作曲线和粘度-浓度工作曲线。取一定量的反应样品先离心分离去除催化剂,再用常压蒸馏去除过量甲醇,最后静置分层。放出下层甘油后,取上层液体在 298 K 下测定其折射率和黏度,分别从 2 条工作曲线查其组成,取其平均值作为样品中菜籽油酸甲酯的浓度,并按下式计算菜籽油的转化率(x)。

$$x = \left[1 - \frac{m_2 \times (1 - w_2)}{m_1 \times w_1} \right] \times 100\%$$

式中, m_1 为所取样品质量(g), w_1 为反应前系统中菜籽油的质量分数, m_2 为所取样品除去催化剂、甲醇及甘油后剩余的质量(g), w_2 为所取样品除去催化剂、甲醇及甘油后剩余液中菜籽油酸甲酯的质量分数。

1.4 Hammett 指示剂法测定 KF/Zn-Al 固体碱催化剂的碱强度及碱量分布

所用 Hammett 指示剂为溴百里香酚蓝($\text{pK}_a = 7.2$)、酚酞($\text{pK}_a = 9.3$)、茜素黄 R($\text{pK}_a = 11.2$)、4-硝基苯胺($\text{pK}_a = 18.4$),使用时均配成 0.5% (质量分数)的甲醇溶液。

1) Hammett 指示剂法测定 KF/Zn-Al 固体碱催化剂的碱强度

取 4 个干燥洁净的带塞的 100 mL 锥形瓶,加入少许新制备的催化剂,立刻加入 5 mL 无水环己烷保护,并分别滴加 2 ~ 3 滴各种指示剂,达到吸附平衡后观察催化剂表面的颜色变化。当指示剂颜色变为

碱型色时,即表示该催化剂的碱强度(H_-)大于对应指示剂的 pK_a 值;当指示剂颜色不能变为碱型色时,即表示该催化剂的碱强度(H_-)小于对应指示剂的 pK_a 值。

2)Hammett 指示剂法测定 KF/Zn-Al 固体碱催化剂的碱量分布

取 10 个 100 mL 干燥洁净的带塞锥形瓶,加入约 0.12 g 新鲜固体碱催化剂,分别加入 20 mL 无水环己烷保护,然后用微量滴定管依次滴加所设定体积的 0.08 mol/L 苯甲酸-甲醇溶液,盖紧瓶塞,在室温下搅拌 30 min,最后滴加 2 滴同种 pK_a 值的指示剂,达到吸附平衡后碱型色刚好消失的一瓶定为终点,依据加入苯甲酸溶液的体积来计算碱强度(H_-)大于指示剂 pK_a 值范围的碱量,根据不同 pK_a 值的指示剂测定对应范围的碱量,即可得碱量分布。碱量按下式计算:

$$B = V \times \frac{c}{m}$$

式中, B 为碱量(mmol/g), V 为中和碱催化剂消耗的苯甲酸溶液的体积(mL), c 为苯甲酸溶液的浓度(mol/L), m 为催化剂的质量(g)。

2 结果与讨论

2.1 KF/Zn-Al 固体碱催化剂的制备

采用正交试验优化 KF/Zn-Al 固体碱催化剂制备工艺。考察的五因素(四水平)依次确定为:陈化温度(323、333、343 和 353 K),陈化时间(0、8、16 和 24 h),焙烧温度(673、823、723 和 773 K),焙烧时间(4、8、10 和 6 h)及 $m(KF)/m(Zn-Al)$ (0.25、0.50、0.75 和 1.00)。正交试验安排及结果分析见表 1。

表 1 正交试验安排及结果分析

Table 1 Orthogonal experimental arrangement and analysis of results

Serial number	Aging temperature/K	Aging time/h	Calcination temperature/K	Calcination time/h	$m(KF)/m(Zn-Al)$	Rapeseed oil conversion/%
1	323	0	673	4	0.25	17.09
2	323	8	823	8	0.50	60.75
3	323	16	723	10	0.75	65.18
4	323	24	773	6	1	87.34
5	333	8	723	6	0.25	16.45
6	333	0	773	10	0.50	35.44
7	333	24	673	8	0.75	50.63
8	333	16	823	4	1	97.54
9	343	16	773	8	0.25	25.31
10	343	24	723	4	0.50	24.68
11	343	0	823	6	0.75	94.30
12	343	8	673	10	1	82.27
13	353	24	823	10	0.25	26.58
14	353	16	673	6	0.50	72.15
15	353	8	773	4	0.75	84.81
16	353	0	723	8	1	98.21
Average 1	57.59	61.26	55.54	56.03	21.36	
Average 2	50.02	61.07	69.79	58.73	48.26	
Average 3	56.64	65.05	51.13	52.37	73.73	
Average 4	70.44	47.31	58.23	67.56	91.34	
Range	20.42	17.74	18.66	15.19	69.98	

从表 1 可以看出,陈化温度、陈化时间、焙烧温度和焙烧时间的极差较为接近且均比较小,而 $m(KF)/m(Zn-Al)$ 的极差与其它因素相比要大得多。说明 $m(KF)/m(Zn-Al)$ 对催化剂活性的影响呈现出特殊性,是催化剂制备条件中最重要的影响因素,其它因素对催化剂活性的影响相对较小。由正交试验得到的优化条件为:陈化温度 353 K、陈化时间 16 h、焙烧温度 823 K、焙烧时间 6 h 及 $m(KF)/$

$m(\text{Zn-Al}) = 1$ 。按优化条件制备了 5 批次 KF/Zn-Al 固体碱催化剂,并用于催化 $n(\text{醇})/n(\text{油}) = 9$ 、 $m(\text{催化剂})/m(\text{油}) = 0.04$ 、反应温度 338 K、反应时间 0.5 h 条件下的菜籽油甲醇酯交换反应,菜籽油转化率依次为 98.62%、96.30%、98.23%、97.75% 及 97.86%,平均为 97.75%,且生物柴油和甘油静置分层快,制得的生物柴油颜色浅、黏度小,表明优化的 KF/Zn-Al 固体碱催化剂制备工艺可靠稳定。

2.2 催化剂及其前驱体的表征结果

Zn-Al 类水滑石 TG-DTG 表征结果见图 1。

从图 1 可以看出,在温度为 430、550 和 810 K 时,Zn-Al 类水滑石有 3 个明显的失重峰,430 和 550 K 对应的失重峰应为表面物理吸附水与层间化学结晶水失去所引起,810 K 对应的失重峰应为层上羟基脱除水,层间 CO_3^{2-} 脱除 CO_2 所致。当温度从 300 K 升至 600 K 时,失重率约为 29%,当温度从 600 K 升至 900 K 时,失重率约为 7%,总失重率在 36% 左右。当温度超过 900 K 时,重量变化很小。

优化条件下制备的 KF/Zn-Al 固体碱的 BET 表征结果见表 2。

表 2 KF/Zn-Al 固体碱的 BET 测试结果
Table 2 BET results of KF/Zn-Al solid base

$S_p^a/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{BET}}^b/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_M^c/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_p^d/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_M^e/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	d_p^f/nm
64.1	65.9	12.2	0.16	0.005 0	9.99

a . single point surface area at $p/p_0 = 0.20$; b . BET surface area; c . micropore area; d . single point adsorption total pore volume of pores less than 174.29 nm diameter at $p/p_0 = 0.99$; e . micropore volume; f . adsorption average pore diameter.

从表 2 可以看出,KF/Zn-Al 固体碱其微孔表面积相对总表面积、微孔孔容相对总孔容均比较小,考虑到反应物油脂分子较大,进入微孔比较困难,因此推测反应活性位主要由大孔及外表面提供,微孔的贡献很小。

在正交试验($1^\# \sim 16^\#$)及优化条件($17^\#$)下制得的 KF/Zn-Al 固体碱催化剂的 XRD 表征结果如图 2 所示。

从图 2 可以看出,17 条谱线均表现出六方氧化锌晶体的特征谱峰,六方氧化锌晶体的衍射角 2θ 依次为 32° 、 35° 、 36° 、 48° 、 57° 、 63° 、 68° 和 69° ,但谱峰均出现了宽化,这是较大 $n(\text{Zn})/n(\text{Al})$ 比的 Zn-Al 复合氧化物的典型谱图^[1],图中未出现 Al_2O_3 的特征衍射峰,表明 Zn-Al 复合氧化物主要由 ZnO 晶相构成,其中可能是 Al 原子高度分散、渗透进入 ZnO 晶格中,未形成单纯 Al_2O_3 晶体,也可能是 Al_2O_3 和 KF 反应生成了 K_3AlF_6 和 KOH。尽管 $n(\text{Zn})/n(\text{Al})$ 比较大,但 Zn 主要以 ZnO 晶体形式存在,说明 ZnO 和 KF 反应生成 KZnF_3 和 KOH 的量很小,图 2 中的谱线也证明了这点。谱线 h 、 k 的固体碱出现了明显的 KF 晶体的特征谱线,这可能与 KF 的加入量偏大而研磨程度不够有关,KF 晶体的衍射角 2θ 依次为 29° 、 34° 、 49° 、 57° 、 60° 及 71° ;谱线 b 、 c 、 d 、 g 、 h 、 l 、 o 、 q

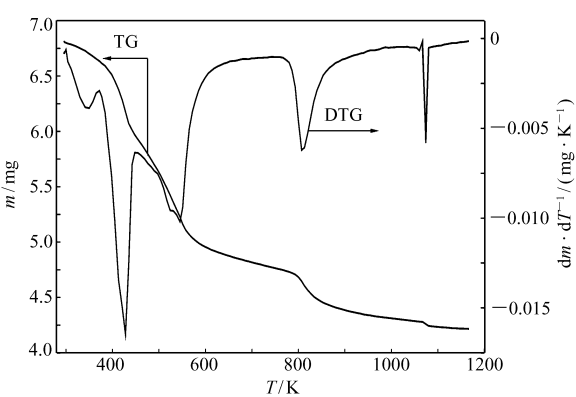


图 1 Zn-Al 类水滑石 TG-DTG 曲线
Fig. 1 TG-DTG curves of Zn-Al hydrotalcite-like compound

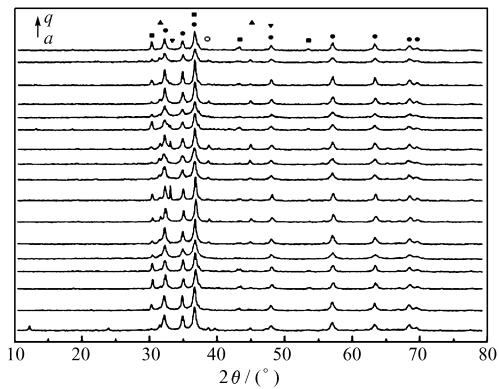
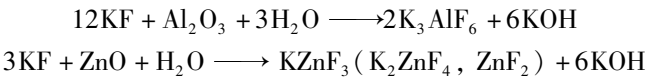


图 2 正交试验及优化条件下制得的 KF/Zn-Al 固体碱的 XRD 图
Fig. 2 XRD patterns of KF/Zn-Al solid bases prepared at the orthogonal experiments and optimized conditions
● ZnO; ▼ KF; ■ K_3AlF_6 ; ▲ KZnF_3 ; ○ ZnF_2

固体碱出现了明显的 K_3AlF_6 晶体的特征谱线,这可能和 KF 的加入量偏大及研磨程度彻底有关, K_3AlF_6 晶体的衍射角 2θ 依次为 30° 、 36° 、 42° 、 53° 及 62° 。据此可推测,将 $KF\cdot 2H_2O$ 和 Zn-Al 复合氧化物一起研磨并干燥的过程中可能发生了下列反应^[9]:



上述各种固体碱的 XRD 谱图是否出现 KF 特征谱峰以及谱峰的强弱,并不完全与 $m(KF)/m(Zn-Al)$ 比的大小相一致,其原因可能还与 Zn-Al 复合氧化物的结构、加入 $KF\cdot H_2O$ 后的研磨程度以及随后的干燥条件有关。因 KF 和 K_3AlF_6 单独用作生物柴油催化剂时,催化效果很差^[9],推测 KF/Zn-Al 固体碱的催化活性主要来自生成的 KOH 活性相及 KF 和 K_3AlF_6 的协同效应。图 2 中未出现 KOH 晶体的特征衍射峰,推测其在载体表面可能以高度分散的非晶体形式存在。

优化条件下制备的 Zn-Al 类水滑石、KF/Zn-Al 固体碱催化剂的 SEM 表征结果见图 3。

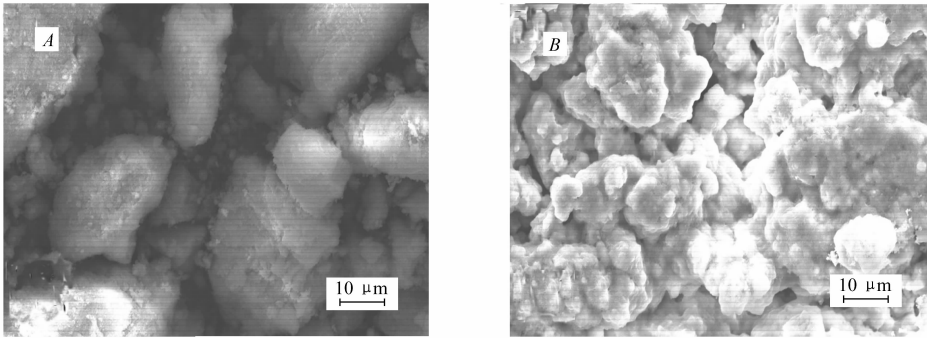


图 3 Zn-Al 类水滑石(A)和 KF/Zn-Al 固体碱催化剂(B)的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of Zn-Al hydrotalcite-like compound(A) and KF/Zn-Al solid base catalyst(B)

由图 3 可以看出,前驱体 Zn-Al 类水滑石为大小不等的微米级颗粒状物质,颗粒间的空隙较大;经焙烧得到的 Zn-Al 复合氧化物掺杂 KF 后制得的 KF/Zn-Al 固体碱和 Zn-Al 类水滑石相比,颗粒间的空

表 3 KF/Zn-Al 固体碱催化剂的碱强度(H₋)及碱量分布

Table 3 Basic strength(H₋) and basicity distribution for KF/Zn-Al solid base catalysts

Serial number *	Basicity/(mmol·g ⁻¹)				Rapeseed oil conversion/%
	7.2 < H ₋ < 9.3	9.3 < H ₋ < 11.2	11.2 < H ₋ < 18.4	7.2 < H ₋ < 18.4	
1	0.50	0.50	0.40	1.40	17.09
2	1.04	0.77	0.74	2.55	60.75
3	0.97	0.70	0.74	2.41	65.18
4	1.17	0.87	0.77	2.81	87.34
5	0.44	0.30	0.27	1.01	16.45
6	1.01	0.47	0.50	1.98	35.44
7	0.67	0.64	0.54	1.85	50.63
8	1.24	0.90	1.37	3.51	100.0
9	0.74	0.11	0.40	1.25	25.31
10	0.90	0.80	0.64	2.34	24.68
11	1.07	0.80	0.70	2.57	94.30
12	1.21	0.90	0.74	2.85	82.27
13	0.64	0.74	0.67	2.05	26.58
14	1.01	0.74	0.67	2.42	72.15
15	1.11	0.84	0.70	2.65	84.81
16	1.27	0.94	0.70	2.91	100.0
17	1.37	0.84	0.77	2.98	99.86

* 1 ~ 16; the orthogonal experiments, 17; the experiment of optimal condition.

隙很小,并出现了颗粒间相互粘接的状况,这与KF的引入及其与Zn-Al复合氧化物的相互作用有关。

在正交试验及优化条件下,制备的KF/Zn-Al固体碱催化剂碱强度及碱量分布见表3。

将表3中KF/Zn-Al固体碱催化剂总碱量与菜籽油转化率作图,见图4。

在正交试验及优化条件下制备的KF/Zn-Al固体碱催化剂,均能使茜素黄R($pK_a = 11.2$)变为红色(碱型色),均不能使4-硝基苯胺($pK_a = 18.4$)变为橙色(碱型色),说明其最大碱位强度(H_-)均在11.2~18.4之间。从图4可看出,在KF/Zn-Al固体碱催化剂作用下,总趋势为菜籽油转化率随总碱量的增加而增加,这与文献^[10]的报道是一致的。

3 结 论

采用共沉淀法制备了Zn-Al类水滑石,再于高温焙烧制得Zn-Al复合氧化物,将 $KF \cdot 2H_2O$ 和Zn-Al复合氧化物一起研磨,并干燥制得KF/Zn-Al固体碱催化剂。正交试验优化的催化剂制备条件为:陈化温度353 K、陈化时间16 h、焙烧温度823 K、焙烧时间6 h及 $m(KF)/m(Zn-Al) = 1$ 。以KF/Zn-Al固体碱为催化剂,在 $n(\text{醇})/n(\text{油}) = 9$ 、 $m(\text{催化剂})/m(\text{油}) = 0.04$ 、反应温度338 K、反应时间0.5 h的条件下,菜籽油转化率可达97.75%,制得的生物柴油颜色浅、黏度小。Zn-Al类水滑石在430、550和810 K时,有3个明显的失重峰;KF/Zn-Al固体碱BET比表面积为65.86 m^2/g ,吸附平均孔直径为9.99 nm;KF/Zn-Al固体碱主要由ZnO、 K_3AlF_6 、KF 3种晶体构成,其碱强度(H_-)在7.2~18.4之间,催化活性可能与KOH的碱性及KF、 K_3AlF_6 的协同作用有关。

参 考 文 献

- [1] Jiang W, Lu H F, Qi T, *et al.* Preparation, Application, and Optimization of Zn/Al Complex Oxides for Biodiesel Production Under Sub-critical Conditions[J]. *Biotechnol Adv*, 2010, **28**:620-627.
- [2] QIAN Weiwei, HAN Pingfang, LV Xiaoping. KF/CaO as Solid Base Catalyst for Transesterification to Biodiesel by Ultrasound[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2010, **38**(1):52-56 (in Chinese).
钱卫卫,韩萍芳,吕效平. 超声作用下KF/CaO催化酯交换反应制备生物柴油[J]. *燃料化学学报*, 2010, **38**(1):52-56.
- [3] Liu H, Su L Y, Shao Y Z, *et al.* Biodiesel Production Catalyzed by Cinder Supported CaO/KF Particle Catalyst[J]. *Fuel*, 2012, **97**:651-657.
- [4] Wen L B, Wang Y, Lu D L, *et al.* Preparation of KF/CaO Nanocatalyst and Its Application in Biodiesel Production from Chinese Tallow Seed Oil[J]. *Fuel*, 2010, **89**:2267-2271.
- [5] Hu S Y, Guan Y P, Wang Y, *et al.* Nano-magnetic Catalyst KF/CaO- Fe_3O_4 for Biodiesel Production[J]. *Appl Energy*, 2011, **88**:2685-2690.
- [6] Wang Y, Hu S Y, Guan Y P, *et al.* Preparation of Mesoporous Nanosized KF/CaO-MgO Catalyst and Its Application for Biodiesel Production by Transesterification[J]. *Catal Lett*, 2009, **131**:574-578.
- [7] Gao L J, Xu B, Xiao G M, *et al.* Transesterification of Palm Oil with Methanol to Biodiesel over a KF/hydrotalcite Solid Catalyst[J]. *Energy Fuels*, 2008, **22**:3531-3535.
- [8] WU Gongde, WANG Xiaoli, WEI Wei, *et al.* Preparation of Biodiesel by Transesterification over Fluorine Modified Mg-Al Mixed Oxides[J]. *Acta Petrol Sin (Pet Process Sect)*, 2011, **27**(1):54-61 (in Chinese).
吴功德,王晓丽,魏伟,等. 氟改性的镁-铝复合氧化物催化酯交换反应制备生物柴油[J]. *石油学报(石油加工)*, 2011, **27**(1):54-61.

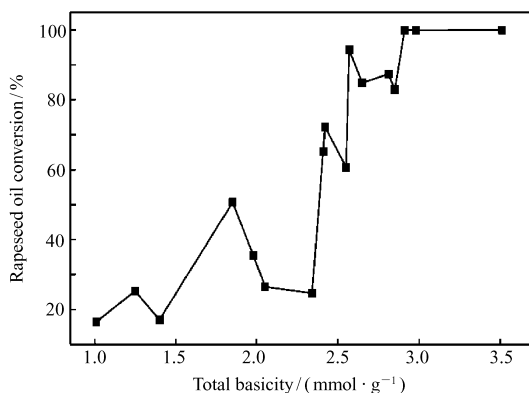


图4 KF/Zn-Al固体碱催化剂的总碱量对菜籽油转化率的影响

Fig. 4 Effect of total basicity of KF/Zn-Al solid base catalyst on rapeseed oil conversion

- [9] Xu C L, Liu Q. Catalytic Performance and Mechanism of KF-loaded Catalysts for Biodiesel[J]. *Catal Sci Technol*, 2011, **1**: 1072-1082.
- [10] Boz Nezahat, Degirmenbasi Nebahat, Kalyon Dilhan M. Conversion of Biomass to Fuel; Transesterification of Vegetable Oil to Biodiesel Using KF Loaded Nano- γ - Al_2O_3 as Catalyst[J]. *Appl Catal B*, 2009, **89**: 590-596.

Preparation and Characterization of KF/Zn-Al Solid Base Catalyst for Biodiesel

JIN Fuquan

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

Abstract KF/Zn-Al solid base catalyst was prepared by coprecipitation and calcination by doping KF on calcined Zn-Al hydrotalcite-like compounds. Effects of different preparation conditions on the catalytic activity of the KF/Zn-Al solid base were investigated through orthogonal experiments. The optimal condition was obtained at aging temperature of 353 K, aging time of 16 h, calcination temperature of 823 K, calcination time of 6 h and KF/Zn-Al mass ratio of 1. When the reaction was carried out at 338 K for 0.5 h with alcohol/oil molar ratio of 9, catalyst/oil mass ratio of 0.04, rapeseed oil conversion could reach 97.75% in the presence of the KF/Zn-Al catalyst prepared at optimal conditions. The catalyst and its precursor were characterized using TG-DTG, BET, XRD, SEM and Hammett indicator method. Relationship between the structure and the surface properties of the catalyst and its activity was discussed.

Keywords hydrotalcite-like compound, complex oxide, solid base, catalyst, biodiesel