

## 纳米 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 的合成及其在酯交换反应中的催化性能

王会刚 张 琪 张继龙 于 峰\* 李瑞丰

(太原理工大学化学化工学院, 太原 030024)

**摘要:** 采用两步晶化-后浸渍法合成了纳米  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  固体酸催化剂, 并考察了其在植物油与甲醇酯交换反应中的催化性能。XRD、 $\text{N}_2$  吸附-脱附和 TEM 等结果表明, 经过 600 °C 焙烧, 催化剂仍保持单一四方相, 粒径大小为 5~10 nm, 比表面积为  $137 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 孔径为 3.6 nm。 $\text{NH}_3$ -TPD 结果表明, 随着焙烧温度升高, 催化剂表面的酸含量和酸强度逐渐增加, 超强酸含量的增加, 更有利于反应在温和条件下进行。在酯交换反应中, 当醇油物质的量之比为 20:1, 反应温度为 135 °C, 反应时间为 6 h, 600 °C 焙烧后催化剂用量为 5%(w/w) 时, 植物油能够完全转化为脂肪酸甲酯。与传统的  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  催化剂相比, 该催化剂在低温反应条件下具有更高的催化性能和良好的重复使用性。

**关键词:** 生物柴油; 纳米材料;  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ; 固体酸催化剂; 酯交换反应

中图分类号: TQ426.6

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2016)11-1959-06

DOI: 10.11862/CJIC.2016.264

## Nano Sulfated Zirconia Synthesis and Its Catalytic Properties in the Transesterification

WANG Hui-Gang ZHANG Qi ZHANG Ji-Long YU Feng\* LI Rui-Feng

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** Nano  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  solid acid catalysts were prepared by two-step crystallization-post impregnation method and their catalytic performance in the transesterification of vegetable oil with methanol was investigated. The results of XRD,  $\text{N}_2$  adsorption-desorption and TEM showed that the single tetragonal phase catalyst calcined at 600 °C was composed of nano crystals about 5~10 nm and had the specific surface area of  $137 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  and the pore size of 3.7 nm.  $\text{NH}_3$ -TPD data indicated that the calcination temperature could improve the content and intensity of the surface acid, and that more superacid content was favorable to effect the efficient conversion under general conditions. In the transesterification reaction, under the operating conditions of 5%(w/w) of catalyst calcined at 600 °C, the molar ratio of methanol to oil 20:1, at 135 °C and for 6 h, vegetable oil could be completely converted to fatty acid methyl esters. Compared with the traditional  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  catalyst, the nano  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  catalyst had a higher catalytic performance and good reuse at low reaction temperature.

**Keywords:** biodiesel; nano material;  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ; solid acid catalyst; transesterification

生物柴油是一种绿色、可生物降解的可再生资源, 具有部分替代化石燃料的潜力, 它可通过均相或非均相催化剂催化植物油或废食用油与甲醇的酯交换反应来生产<sup>[1]</sup>。传统的均相催化剂具有腐蚀

性, 对设备的要求高, 产品分离难度大。非均相催化剂(如固体酸和固体碱)因不腐蚀设备, 易于从产物中分离而被广泛使用。其中, 固体酸催化剂具有适应含游离酸原料, 优良的催化活性和高选择性且不

收稿日期: 2016-04-08。收修改稿日期: 2016-09-29。

国家自然科学基金(No.51172154)、山西省青年科学研究基金(No.2013021008-3)和教育部高等学校博士点专项研究基金(No.20121402120011)资助项目。

\*通信联系人。E-mail: yufeng@tyut.edu.cn

产生废液等优点,成为一种环境友好型催化剂<sup>[24]</sup>。

$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  是一种重要的多相固体酸催化剂,因其较高的酸性强度在酯化反应、酯交换反应、醚化反应、裂化反应和加氢裂解等化学反应中展现出良好的催化性能,尤其被广泛应用到废油制备生物柴油等领域<sup>[5-8]</sup>。传统方法制备的  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  材料比表面积很小,其内部孔结构不易控制,在低温的催化反应中不利于反应物和产物特别是大分子反应物和产物的扩散。通常,传统方法制备的  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  催化剂在酯交换反应中需要在高温(170~250 °C)和高压等条件下来实现较高的原料转化率<sup>[9-11]</sup>。为了降低反应能耗,实现更温和条件下的高效反应,我们选取了纳米  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  材料作为固体酸催化剂,并研究了其在植物油与甲醇酯交换反应中的催化性能。该催化剂的制备主要采用两步晶化法,通过控制氧化锆前驱体的水解速度,达到制备纳米氧化锆的目的。该方法操作过程简单且合成的  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  材料具有较高的比表面积和较大的孔径。

本论文重点研究了纳米介孔  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  材料的结构特性、表面酸性及在反应温度为 135 °C,醇油比为 20:1,反应时间为 6 h 时,植物油的转化效率。相对于传统的  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  材料而言,体现出了该材料在低温反应条件下大分子酯交换反应的优越性。同时,上述研究可为  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  在生物柴油领域的性能改进提供有价值的信息。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

合成纳米  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  的试剂除硝酸锆为工业级以外,其他均为分析纯。纳米  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  具体的合成步骤如下:以乙醇为溶剂,硝酸锆作为锆源,十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 作为模板剂,三乙醇胺 (TEAH) 作为配位剂,按  $n_{\text{Zr}}:n_{\text{CTAB}}:n_{\text{TEAH}}=5.6:1:1.1$ ,在 90 °C 预晶化 4 h,用氨水调节溶液 pH 值在 9~9.3,在 120 °C 晶化 48 h;然后,用 95%(w/w) 的乙醇洗涤、过滤烘干,在 300 °C 下焙烧 5 h 后,制得氧化锆粉末。最后,用 1 mol·L<sup>-1</sup> 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液以 15 mL·g<sup>-1</sup> 的比例浸渍,过滤烘干后,分别在 400、500、600 和 700 °C 焙烧 3 h 制得纳米  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ,记为 NSZ-400、NSZ-500、NSZ-600 和 NSZ-700。

传统  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  的制备依据文献<sup>[12]</sup>中的共沉淀法。步骤如下:在剧烈搅拌下,向一定浓度的  $\text{ZrOCl}_2$  溶液中滴加浓氨水,至 pH 值在 9~10,沉淀陈化后

经过滤、洗涤至无 Cl<sup>-</sup>被检出,110 °C 烘干,得无定形  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  沉淀。用 1 mol·L<sup>-1</sup> 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液按上述的比例浸渍,过滤烘干后,在 600 °C 焙烧 3 h 得到的  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ,记为 SZ-600。

### 1.2 催化剂的表征

样品的 XRD 晶体结构分析在日本岛津 XRD-6000 型 X 射线衍射仪上进行,Cu K $\alpha$  靶( $\lambda=0.154$  nm),管电压 40 kV,管电流 30 mA,扫描范围为 20°~70°,扫描速度 8°·min<sup>-1</sup>。孔结构采用美国 Quantachrome NOVA1200e 型吸附仪和 Micromeritics ASAP2020 型吸附仪进行测定(样品在 300 °C 真空状态下预处理 3 h)。氮程序升温脱附(NH<sub>3</sub>-TPD)曲线用 TP-5076 化学吸附仪测定;氢气条件下 400 °C 活化 1 h,120 °C 通入吸附气 30 min 后,氮气吹扫至基线平稳,以 10 °C·min<sup>-1</sup> 升到 600 °C,恒温 30 min;过程信号采用高灵敏度 TCD 检测。SEM 和 TEM 测试分别采用 HITACHI 公司生产的 S-4800 场发射扫描电子显微镜和日本 JEOL 公司生产的 JEM-2011 高分辨率透射电子显微镜工作电压分别为 1 kV 和 200 kV。硫元素含量采用 WDL-9 型自动定硫仪测定。

### 1.3 催化剂的性能评价

催化剂的催化性能评价采用植物油(油酸甘油酯 70%,棕榈酸甘油酯 30%,w/w)和甲醇的酯交换反应,在 50 mL 的聚四氟乙烯内衬的反应釜内,加入定量(油质量的 5%)的催化剂,按照醇油物质的量之比(6~50):1 加入反应物,在 120~150 °C 温度下反应一段时间。反应后混合物经过滤,减压蒸馏,静置分离得到产物。产物采用外标分析法<sup>[13-14]</sup>通过高温气相色谱进行分析,色谱柱为 Agilent DB-5ht 毛细管柱,检测器为 FID。采用程序升温:以 15 °C·min<sup>-1</sup> 由 70 °C 升温至 190 °C,再以 7 °C·min<sup>-1</sup> 升至 260 °C,最后以 30 °C·min<sup>-1</sup> 升至 380 °C,恒温 10 min。气化室温度为 360 °C,检测器温度为 380 °C,过程中采用全自动程序控制自动进样(AS2000)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征

#### 2.1.1 XRD 表征

由图 1 可见,制备的样品经过 400 °C 焙烧后,出现了四方相氧化锆的特征峰(JCPDS card No.80-0784)。焙烧温度的升高,纳米  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  的四方相特征峰强度加强,且经 600 °C 焙烧后,样品仍保持单

一四方相,它的存在有利于强酸活性位的形成<sup>[6,8,15]</sup>。传统方法制备的 SZ-600 样品却有明显的单斜相(M- $\text{ZrO}_2$ )存在,说明制备的纳米  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  具有更高的热稳定性,这源自  $\text{SO}_4^{2-}$  与氧化锆表面的有效结合<sup>[12]</sup>,延缓了氧化锆晶型的转变温度,进而提高催化剂的热稳定性<sup>[16-17]</sup>。当焙烧温度达到 700 °C 时,样品则出现了氧化锆的单斜相。

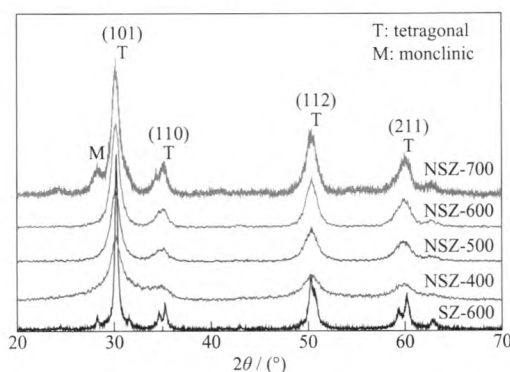


图 1 样品的 XRD 图

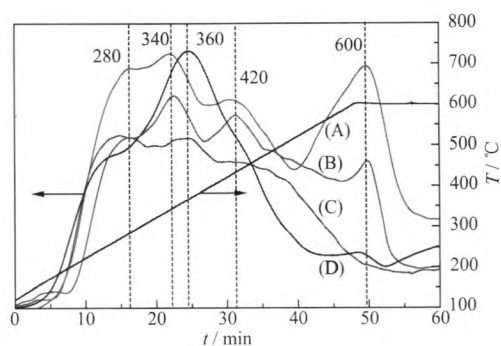
Fig.1 XRD patterns of the samples

### 2.1.2 孔结构表征

制备的  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  催化剂的比表面积、孔径、硫酸根含量和  $\text{SO}_4^{2-}$  密度分布见表 1。对于单一四方相的纳米  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ , 催化剂的比表面积和  $\text{SO}_4^{2-}$  含量都随着焙烧温度的升高而逐渐减小,但其孔径分布由 2.2 nm 增至 3.6 nm。经过 600 °C 焙烧后,纳米  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  的比表面积和孔径均优于传统方法制备的样品。当焙烧温度为 700 °C 时,氧化锆的颗粒出现团聚,比表面积和硫含量也均显著降低。

### 2.1.3 $\text{NH}_3$ -TPD 表征

图 2 为具有单一四方相的样品 NSZ-400, NSZ-500, NSZ-600 以及 SZ-600 的  $\text{NH}_3$  程序升温脱附曲线。从图 2 中看出,所有样品在 180~500 °C 范围内均有氨的脱附峰;280 °C 的峰为弱酸酸位,340~360



(A) NSZ-600; (B) NSZ-500; (C) NSZ-400; (D) SZ-600

图 2  $\text{NH}_3$ -TPD 谱图Fig.2  $\text{NH}_3$ -TPD spectra

°C 处的峰为  $\text{NH}_3$  在中强酸酸位上化学吸附,在 420 °C 处则表现出强酸酸性。随着焙烧温度的升高,纳米  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  的酸含量也随之增加,这与其  $\text{SO}_4^{2-}$  密度分布趋势相一致。此外,NSZ-500 和 NSZ-600 在 600 °C 处出现了明显的  $\text{NH}_3$  脱附峰,表明样品中含有超强酸酸位<sup>[8]</sup>,这一结果与文献<sup>[18]</sup>中描述的焙烧温度升高有利于增强酸强度和酸含量,并能够产生超强酸相一致。共沉淀法制备样品的酸强度主要表现为中强酸,在 600 °C 脱附峰处超强酸含量相对较少。

### 2.1.4 SEM 和 TEM 表征

图 3 为 NSZ 系列样品的 SEM 照片。由图可见,所有的催化剂都有类球状的形貌。400 °C 焙烧的样品中含有大量的小颗粒,随着焙烧温度的升高,NSZ-500 和 NSZ-600 样品中小颗粒团聚,这与氮吸附中比表面积的下落结果相一致。另外,400 °C 焙烧的样品的表面较为光滑,但随焙烧温度进一步升高,催化剂的表面变得粗糙,NSZ-600 更为明显,这可提供更多的酸中心,此现象与文献报道结果相一致<sup>[4]</sup>。

图 4 为 NSZ-600 样品的 TEM 照片。由图 D 和

表 1 催化剂的孔结构和硫酸根密度分布

Table 1 Pore parameters and sulfate density distribution of catalysts

| Catalysts  | BET surface area / ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) | Average pore size / nm | Sulfate content / % (w/w) | Sulfate density distribution / ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$ ) |
|------------|---------------------------------------------------------|------------------------|---------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| NSZ-400    | 281                                                     | 2.2                    | 4.8                       | $1.7 \times 10^{-6}$                                                |
| NSZ-500    | 192                                                     | 3.4                    | 4.5                       | $2.4 \times 10^{-6}$                                                |
| NSZ-600    | 137                                                     | 3.6                    | 3.6                       | $2.7 \times 10^{-6}$                                                |
| NSZ-700    | 43                                                      | 4.3                    | 1.9                       | —                                                                   |
| SZ-600     | 68                                                      | 2.3                    | 3.3                       | —                                                                   |
| NSZ-600(4) | 119                                                     | 4.0                    | 0.9                       | —                                                                   |

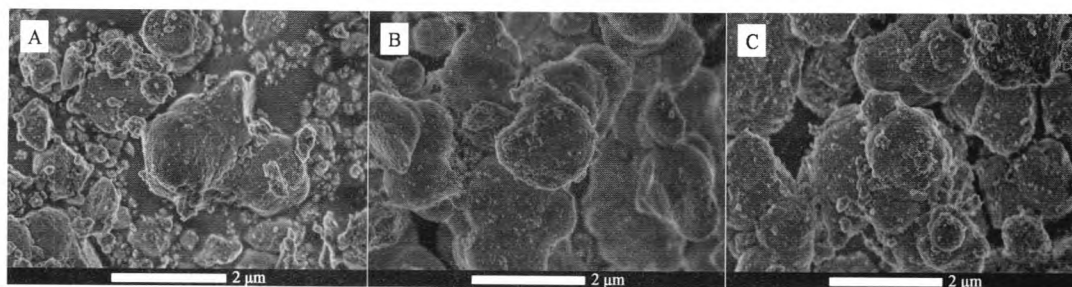


图 3 NSZ 系列样品的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of (A) NSZ-400 (B) NSZ-500 and (C) NSZ-600

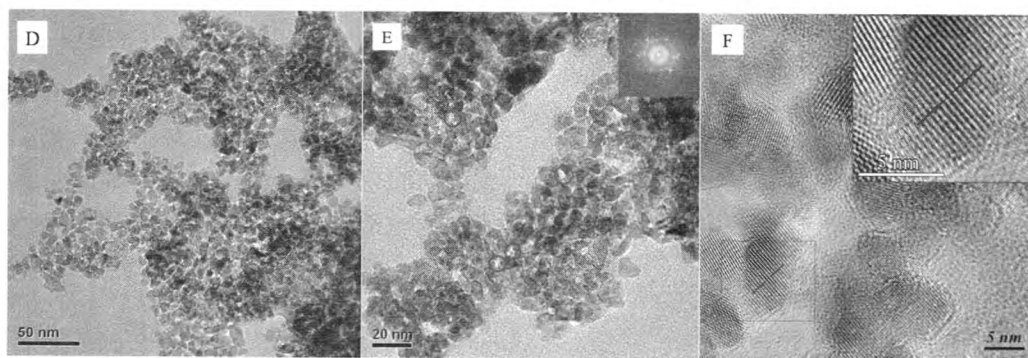


图 4 NSZ-600 的 TEM 照片

Fig.4 TEM images of NSZ-600

E 可看出催化剂是由 5~10 nm 左右的类圆球形小晶粒构成。催化剂所具有的介孔孔径是由大小不等的晶粒聚集体堆积而成(如图 E 中标注所示),孔径的大小与氮吸附所得的数据相符。图 E 中 SAED 衍射光斑证明了 NSZ-600 催化剂晶体结构的存在。从高倍的 TEM 图 F 看出,晶粒中清晰的晶格条纹,晶格间距为 0.296 nm,这一结果与 XRD 的(101)晶面间距 0.296 nm 相对应<sup>[19]</sup>。

## 2.2 催化剂的催化性能

### 2.2.1 不同催化剂的催化性能

制备的  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  催化剂在植物油与甲醇酯交换反应的催化性能见表 2。在相同反应条件下,空白

样品和 NSZ-400 的植物油的转化率分别为 10.6% 和 21.2%, 而 NSZ-500 样品的植物油转化率增至 89.1%, NSZ-600 催化剂则将植物油完全转化为脂肪酸甲酯(FAME)。具有单一四方相的氧化锆样品随着焙烧温度的升高,植物油的转化率和脂肪酸甲酯选择性均有所增加。结合  $\text{SO}_4^{2-}$  密度分布的结果和  $\text{NH}_3$ -TPD 的表征结果分析,催化剂的催化活性与其  $\text{SO}_4^{2-}$  密度分布和超强酸含量密切相关<sup>[20-21]</sup>,且超强酸越多,酯交换反应的转化率和甲酯收率越高。当焙烧温度达到 700 °C 时,样品的转化率降为 29.5%。这是因为硫含量的降低以及氧化锆单斜相的存在不利于超强酸的形成,从而降低反应活性。

在相同的反应条件下,用共沉淀法制备 SZ-600 催化剂的植物油转化率仅为 53.7%, 低于 NSZ-500 和 NSZ-600 的催化活性,这与  $\text{NH}_3$ -TPD 中超强酸含量的表征结果相一致。究其原因, 因为纳米  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  具有单一的氧化锆四方相和较高的比表面积,有利于形成更多的超强酸中心;同时,较大的孔的存在也有利于长链脂肪酸甘油酯(动力学直径为 3.7 nm 左右<sup>[14]</sup>)进入孔道内与超强酸活性位接触,从而提高反应效率。

### 2.2.2 最佳反应条件优化

制备的一系列纳米  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  催化剂中,以

表 2 催化剂的催化性能

Table 2 Catalytic performance of catalysts

| Catalysts | Conversion (oil) / % | Selectivity (FAME) / % |
|-----------|----------------------|------------------------|
| —         | 10.6                 | —                      |
| NSZ-400   | 21.2                 | 88.6                   |
| NSZ-500   | 89.1                 | 97.7                   |
| NSZ-600   | 99.9                 | 99.9                   |
| NSZ-700   | 29.5                 | 86.3                   |
| SZ-600    | 53.7                 | 63.4                   |

Reaction conditions: reaction temperature of 150 °C, reaction time of 6 h, molar ratio of methanol to oil of 20

NSZ-600 的催化性能最优。为此, 我们选择其来考察醇油比、反应温度和反应时间对植物油与甲醇酯交换反应的影响。在反应时间 6 h 和相同醇油物质的量之比条件下, 反应的转化率随着反应温度的升高而增加, 从图 5 可见在整个醇油比变化范围内, 120 °C 时反应的转化率不超过 50%; 随着反应温度升高, 传质阻力降低<sup>[2]</sup>, 反应物与活性位的接触增多进而提高反应速率, 在 135 °C 反应时, 植物油的转化率均在 80% 以上, 当醇油比为 20 时, 转化率达到 100%。进一步提高反应温度到 150 °C, 转化率提高不明显, 醇油比在 10~20 的范围内, 转化率都能达到 100%, 优于文献<sup>[9,11]</sup>中的反应温度。

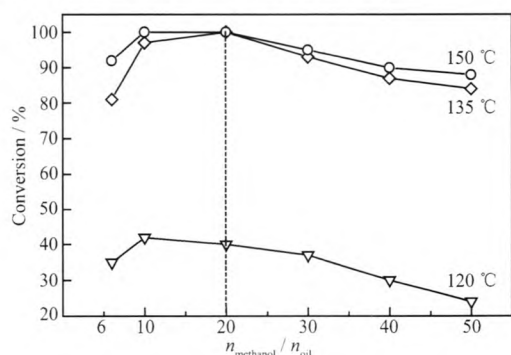


图 5 温度和醇油物质的量之比对转化率的影响

Fig.5 Effect of temperature and molar ratio of methanol to oil on the conversion

相同的反应温度下, 在醇油比为 6~20, 甲醇的增加有利于促进反应向脂肪酸甲酯方向进行。在醇油比为 20, 135 °C 的反应条件下, 植物油已完全转化为脂肪酸甲酯; 醇油比超过此范围, 反应转化率逐渐降低, 这是由于反应物在催化剂上竞争吸附引起的<sup>[18,22]</sup>, 甲醇加入量过多导致催化剂活性位上的三脂肪酸甘油酯分子数减少, 催化效率降低。因此, 最佳的醇油比应控制在 20, 反应温度 135 °C 为宜。

在醇油比 20 和 135 °C 的条件下, 考察了反应时间对植物油酯交换转化率的影响。图 6 测试结果表明, 随着反应时间的增加, 反应物充分与催化剂的酸活性位接触, 转化率逐渐升高, 当反应时间为 6 h 时, 植物油全部转化为脂肪酸甲酯。

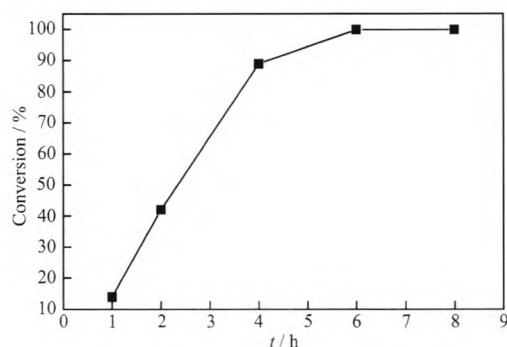


图 6 反应时间对植物油转化率的影响

Fig.6 Effect of the reaction time on the conversion of oil

### 2.2.3 催化性能比较

表 3 列出了不同催化剂在最优反应条件下的转化率比较结果。从表中结果看出, 本文在更低的反应温度的条件下获得了最好的转化率。尽管本文中甲醇用量高于文献, 但多余的甲醇在后续的处理过程中可以回收再利用。此外, 在醇油比为 10, 在同样的反应温度下(135 °C), 本文制备的催化剂仍有高于 95% 的转化率, 优于文献中催化剂的催化活性。

### 2.2.4 催化剂的重复使用性

在最优反应条件下, 我们考察了 NSZ-600 催化剂的重复使用性。将滤出的催化剂洗涤、干燥, 在 600 °C 焙烧 3 h 再生使用。结果表明, 经 3 次重复使用后, 该催化剂仍有 70.6% 的植物油转化率和 95.3% 的脂肪酸甲酯选择性, 优于共沉淀法制备的 SZ-600 催化剂, 表明该催化剂具有良好的重复使用性能。同时, 对第四次再生的催化剂结构和硫含量

表 3 不同催化剂在最优反应条件下的转化率比较

Table 3 Comparisons of conversion obtained over different catalysts with the optimum reaction conditions

| Catalysts                                                                                           | Feedstock             | $n_{\text{methanol}} / n_{\text{oil}}$ | Temperature / °C | Catalyst loading / % (w/w) | Conversion / % | Ref.       |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|----------------------------------------|------------------|----------------------------|----------------|------------|
| $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$                                                                     | Cottonseed oil        | 12                                     | 230              | 2                          | 90             | [9]        |
| $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$                                                                     | Crude palm kernel oil | 6                                      | 200              | 3                          | 95.8           | [10]       |
| $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$                                                                     | Waste cooking oil     | 9                                      | 160              | 3                          | 94             | [23]       |
| $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ , $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ | Soybean oil           | 40                                     | 200~300          | 6.7                        | 90             | [24]       |
| La/zeolite beta                                                                                     | Soybean oil           | 15                                     | 160              | 2                          | 48.9           | [25]       |
| NSZ-600                                                                                             | Soybean oil           | 20                                     | 135              | 5                          | 100            | This study |



表 4 NSZ-600 的重复使用性及甲酯选择性  
Table 4 Reusability and selectivity of FAME of NSZ-600

| No.            | Conversion (oil) / % | Selectivity (FAME) / % |
|----------------|----------------------|------------------------|
| 1              | 99.9                 | 99.9                   |
| 2              | 87.2                 | 97.4                   |
| 3              | 70.6                 | 95.3                   |
| 4              | 31.2                 | —                      |
| 2 <sup>a</sup> | 24.5                 | —                      |

<sup>a</sup>SZ-600 catalyst after two runs.

Reaction conditions: reaction temperature of 135 °C, reaction time of 6 h, molar ratio of methanol to oil of 20.

进行了表征,从表 1 可以看出,经过多次使用和焙烧,催化剂的比表面积减少了 13%,但硫含量则降低了 75%。结合转化率的变化,可以看出催化剂的失活与硫含量紧密相关,这与文献<sup>[20]</sup>中的结论相一致。

### 3 结 论

采用两步晶化法合成氧化锆,再经过硫酸后浸渍法处理后成功制备了具有较高比表面积的纳米  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  固体酸催化剂。结果表明, $\text{SO}_4^{2-}$  的引入稳定了  $\text{ZrO}_2$  的四方相,同时提供了超强酸位,该酸位形成对酯交换反应起到了一定的促进作用。在植物油与甲醇酯交换反应中,当醇油物质的量之比为 20:1,反应温度为 135 °C,反应时间为 6 h,600 °C 焙烧后催化剂用量为 5%(w/w)时,植物油能够完全转化为脂肪酸甲酯。与传统共沉淀法  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  催化剂相比,NSZ-600 催化剂在低温反应条件下具有更高的催化性能和良好的重复使用性。

#### 参考文献:

- [1] Talebian-Kiakalaieh A, Amin N A S, Mazaheri H. *Appl. Energy*, **2013**,**104**(2):683-710
- [2] Helwani Z, Othman M R, Aziz N, et al. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2009**,**363**(1):1-10
- [3] Lam M K, Lee K T, Mohamed A R. *Biotechnol. Adv.*, **2010**,**28**(4):500-518
- [4] YU Hui(于荟), ZHU Yin-hua(朱银华), LIU Chang(刘畅), et al. *Chin. J. Catal.*(催化学报), **2009**,**30**(3):265-271
- [5] Reddy B M, Patil M K. *Chem. Rev.*, **2009**,**109**(6):2185-2208
- [6] Saravanan K, Tyagi B, Shukla R S, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2015**,**172-173**:108-115
- [7] Sharma Y C, Singh B, Korstad J. *Biofuel Bioprod. Biorefin.*, **2011**,**5**(1):69-92
- [8] Deshmane V G, Adewuyi Y G. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2013**,**462**:196-206
- [9] Chen H, Wang J F. *Chin. J. Process Eng.*, **2006**,**6**(4):571-575
- [10] Jitputti J, Kitiyanan B, Rangsunvigit P, et al. *Chem. Eng. J.*, **2006**,**116**(1):61-66
- [11] Rattanaphra D, Harvey A. *Top. Catal.*, **2010**,**53**(11/12):773-782
- [12] Garcia C M, Teixeira S, Marciniuk L L, et al. *Bioresour. Technol.*, **2008**,**99**(14):6608-6613
- [13] ZHANG Qi(张琪), ZHANG Ji-Long(张继龙), WANG Hui-Gang(王会刚), et al. *Mod. Chem. Ind.*(现代化工), **2013**,**33**(8):134-138
- [14] Zhang Q Q, Ming W X, Ma J H, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2014**,**2**(23):8712-8718
- [15] Cristian D M M, Alfonso E R S, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2015**,**398**:325-335
- [16] Boskovic G C, Zarubica A R, et al. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2008**,**91**:849-854
- [17] Patel A, Brahmkhatri V, Singh N. *Renewable Energ.*, **2013**,**51**:227-233
- [18] Liao Y, Huang X, Liao X P, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2011**,**347**(1):46-51
- [19] Yuan Q, Li L L, Lu S L, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**,**113**(10):4117-4124
- [20] Yue Z, Wong W T, Yung K F. *Appl. Energy*, **2014**,**116**(3):191-198
- [21] Ivanov V K, Baranchikov A Y, et al. *J. Solid State Chem.*, **2013**,**198**(2):496-505
- [22] Velasquez-Orta S B, Lee J G M, Harvey A P. *Biochem. Eng. J.*, **2013**,**76**:83-89
- [23] Fu B, Gao L, Lei N, et al. *Energy Fuels*, **2009**,**23**(1):569-572
- [24] Furuta S, Matsuhashi H, Arata K. *Catal. Commun.*, **2004**,**5**(12):721-723
- [25] Shu Q, Song Q, Yang B, et al. *Catal. Commun.*, **2007**,**8**(12):2159-2165
- [26] Suwannakarn K, Lotero E, Goodwin J G, et al. *J. Catal.*, **2008**,**255**(2):279-286