

模板法制备 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 复合氧化物及其催化小桐子油合成生物柴油

孙驰贺 刘柳辰 文振中* 崔国民

(上海理工大学能源与动力工程学院 新能源科学与工程研究所 上海 200093)

摘 要 以桦木为模板制备了一系列 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 固体碱催化剂。采用 BET、XRD、XPS 和 SEM 等技术手段对其进行表征。结果表明,与浸渍法和共沉淀法制备的样品相比,所制得的复合氧化物具备桦木的生物形态,具有更高的比表面积、更小的晶粒尺寸、更大的孔径和孔容等特点。当 La/Zr 质量比为 10% 时,样品的碱性最高,催化性能最好。以所制复合氧化物为催化剂,考察小桐子油和甲醇的催化酯交换反应。结果表明,在醇油摩尔比 72:1,固体碱催化剂质量分数 8%,反应温度 200 °C,反应时间 6 h 的条件下,酯交换反应的甲酯转化率达 93.6%。该样品具有一定的抗酸和抗水性。相同反应条件下,样品循环使用 3 次生物柴油收率仍为 83% 左右。

关键词 生物模板, $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, 复合氧化物, 生物柴油, 酯交换反应

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2014)11-1323-07

DOI: 10.3724/SP.J.1095.2014.40030

随着石化能源需求量的增加和污染问题的严重,生物柴油以其独有的优势被广泛关注^[1]。生物柴油主要是由动植物油脂与短链醇在催化剂条件下进行酯交换反应得到的。工业生产中用较成熟的酯交换法化学法^[2]来制备生物柴油,酯交换化学法中催化剂选择以及制备是生产生物柴油的重点,现有对于催化剂的研究大多着眼于固体酸和均相碱^[3-4]。本文采用了非均相固体碱催化剂^[4],这类催化剂既具备了反应条件温和、可循环利用等优点,又可实现与产物的简单分离和无污染生产,是酯交换法催化剂的上佳选择。

金属复合氧化物 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 作为制备生物柴油的固体碱催化剂近年来得到了广泛的关注^[5]。 ZrO_2 是同时具有酸、碱性及氧化、还原性的金属氧化物,且其 P 型半导体结构易于产生空穴并与负载物中的活性组分发生相互作用,成为备受青睐的催化剂载体^[6]。稀土氧化物 La_2O_3 具有较强的碱性中心和碱性中心数目,且水热稳定性强,抗酸性强^[7-8]。Bancquart 等^[9]比较了 MgO 、 CeO_2 、 La_2O_3 、 ZnO 催化三酸甘油酯和甲醇酯交换反应制备生物柴油的催化性能,结果发现 La_2O_3 具有较好的催化性能。Russbuehdt 等^[10]研究了 La_2O_3 作为负载物可对酯交换反应中的催化剂性能有所改善。Fuertes 等^[11]通过机械化学法将 La^{3+} 离子掺入 ZrO_2 中,使其中的氧离子传输能力获得显著增加,并提高了体系中 ZrO_2 所形成的四方相在高温环境下的稳定性。Trunschke 等^[12]则研究了 La_2O_3 对催化剂 $\text{CrO}_x/\text{ZrO}_2$ 的改性作用,发现 La_2O_3 的加入可使该催化剂在极小的 CrO_x 负载量下也具有较高的比表面积。李雪等^[13]利用硝酸镧对钙镁锌催化剂进行了改性实验,结果表明,硝酸镧的加入可以降低钙镁锌催化剂的最适催化温度并减少催化剂的用量。

然而,上述研究对于 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 的制备方法却相对单一,主要有浸渍法和共沉淀法。近年来,制备催化剂的外模板途径,因其具有良好的操作性和可控性且模板的来源广泛,而体现出较为明显的优势^[14]。外模板法过程简单,成本较低,其关键在于模板的选择,常用的模板为多孔碳^[15]和 SiO_2 ^[16]。与

其它模板相比,植物纤维的成本更低廉,制作方法更简单易行。目前,以植物的多孔结构为模板的方法已被应用于制备高比表面积的单纯氧化物^[17-18]、合成具有生物形态的多孔陶瓷材料^[19-20]等领域,但将其应用于制备复合氧化物方面的研究报道较少^[21]。

本文利用桦木的孔道结构将外模板法制备的 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 复合氧化物与采用传统浸渍法和共沉淀法得到的 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 催化剂进行优劣比较。通过改变反应条件,获得模板法制备的 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 复合氧化物催化高酸值小桐子油和甲醇酯交换反应的最佳工艺参数。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

市售小桐子油(酸值 $>10\text{ mg KOH/g}$),经烘干后密封保存,备用。 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 、 $(\text{NH}_3)_2\text{CO}_3$ 、无水乙醇、无水甲醇均为国药集团化学试剂有限公司购得,分析纯。市售桦木屑,洁净、干燥、研磨成粉末状。

GS 磁力驱动高压反应釜(威海化工机械有限公司);TGL-10C 型高速离心机(上海安亭科学仪器厂);GC2014C 型气相色谱仪(日本岛津有限公司);XPert Pro 型 X 射线衍射仪(荷兰 PANalytical 公司), $\text{CuK}\alpha$ 射线,工作电压 40 kV ,工作电流 30 mA ,扫描范围 $10^\circ \sim 80^\circ$,扫描步长 0.02° ;Micromeritics ASAP2020 型自动吸附测试仪,采用 BET 法计算样品的比表面积;PHI 5000C ESCA System X 光电子能谱仪(美国 PHI 公司),X 射线光源为 $\text{MgK}\alpha$;采用美国 RBD 公司的 RBD147 数据采集卡采集样品的 $0 \sim 1200\text{ eV}$ 的全扫描谱,并采用 AugerScan3.21 软件进行数据分析,以 $E_{\text{Clis}} = 284.6\text{ eV}$ 为基准进行结合能校正。S-4800 型场发射扫描电子显微镜(日本日立公司),工作电压 3000 V 。

1.2 实验方法

1.2.1 催化剂样品制备 称取相应质量的 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 分别溶于适量的去离子水中,充分搅拌后将两溶液混合。然后将桦木木屑与溶液混合,获得黏稠状催化剂前驱体。室温下陈化 12 h , 100°C 干燥除去水分后,用 $40\%\text{ O}_2/\text{N}_2$ 混合气于 700°C 焙烧 5 h ,即可制得催化剂 LZX(M)-700(其中,X 表示 La_2O_3 在 ZrO_2 上的质量负载量,M 表示模板法)。参考文献[5]方法采用共沉淀法和浸渍法制得催化剂 LZX(G)-700 和 LZX(J)-700(其中,G 表示共沉淀法,J 表示浸渍法)。

1.2.2 生物柴油制备 将小桐子油、甲醇与不同方法制备的 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 固体碱催化剂按一定配比放入反应釜中,反应一段时间后将生成物取出并离心分层,最终获得的混合液上层为甲酯化产物生物柴油与甲醇溶液,中间层为反应副产物甘油与未反应的原料油,最下层为催化剂残留物。充分蒸干上层混合液中的甲醇后得到生物柴油成品。

1.2.3 产品分析 采用气相色谱仪测试生物柴油成品中 $\text{C}_{12\sim 24}$ 脂肪酸甲酯的质量,通过下式计算生物柴油收率(Y)

$$Y = \frac{m_1}{M_{\text{FAME}}} \cdot \frac{M_{\text{RO}}}{3m_2} \times 100\%$$

式中, m_1 为生物柴油成品质量(g), m_2 为小桐子油质量(g), M_{FAME} 为 $\text{C}_{12\sim 24}$ 脂肪酸甲酯的平均摩尔质量(g/mol), M_{RO} 为小桐子油的平均摩尔质量,约为 871 g/mol 。

2 结果与分析

2.1 表征

2.1.1 BET 分析 表 1 给出了采用 3 种不同方法制备的样品结构参数。由表 1 可知,当 La/Zr 质量比为 10% 时,相较于采用传统的浸渍法和共沉淀法制备的样品,以桦木为模板所制备的样品在比表面积、孔径和孔容积等方面均具有明显的优势。高比表面、大孔径和大孔容均能较好使催化剂的活性中心与反应物充分接触,提高催化剂的活性。

表 1 不同制备方法所得样品的 BET 分析

Table 1 BET analysis for samples by different preparation methods

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})^a$	Pore size/nm ^b	Pore volume/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})^c$
LZ10% (J)	1.03	4.07	0.04
LZ10% (G)	6.19	3.71	0.02
LZ10% (M)	31.16	8.19	0.09

a. BET surface area; b. adsorption average pore width(4 V/A by BET) ; c. single point adsorption total pore volume of pores less than 41.11nm width at relative pressure of 0.95.

2.1.2 XRD 分析 由图 1 可知,采用模板法制备的复合氧化物均未出现 La_2O_3 特征衍射峰,表明当 La_2O_3 负载量在 5% ~ 15% 范围内时,其高度均匀分散地填充于 ZrO_2 的晶格缺陷和孔道内,形成连续均相的 La_2O_3 - ZrO_2 固溶体^[22],起到了稳定其晶格结构的作用。同时,催化剂样品只存在四方氧化锆晶相衍射峰,表明 La^{3+} 离子有助于 ZrO_2 四方相的稳定,此结论与 Fuertes 等^[11]的研究结果相符。比较所得的不同 La_2O_3 负载量的催化剂 XRD 图谱可以发现,随着 La_2O_3 负载量的不断增加,催化剂半峰宽呈现出逐渐增大的趋势,晶粒尺寸逐渐降低。同时,由于 La_2O_3 的掺入使得 ZrO_2 晶格变形,导致其 (111) 晶面的特征衍射峰向低 θ 角位移。

2.1.3 XPS 分析 由 XPS 全谱分析结果(表 2)可知,使用模板法制备的 LZX (M) 系列催化剂表面主要含有 C、O 和 Zr 3 种元素,含有很微量的 La 元素,说明 La^{3+} 高度均匀地分散到 ZrO_2 的晶格中,而没有附着在其表面,与 XRD 的分析结果一致,形成了连续均相的 La_2O_3 - ZrO_2 固溶体。

金属氧化物固体碱表面晶格氧的碱性强弱与金属离子的性质密切相关:金属离子的给电子能力越强,氧的碱性越强^[23]。由表 2 可知,当 La/Zr 质量比在 5% ~ 10% 时, O_{1s} 结合能随着 La_2O_3 含量的增加而降低。造成这种变化的原因主要是由于 La^{3+} 的掺入使元素的电子环境发生了改变。当 La_2O_3 进入 ZrO_2 表面时,形成了 La-O-Zr 结构, La^{3+} 的给电子能力比 Zr^{4+} 强,使得晶格氧的电负性增强,表现为 O_{1s} 的结合能下降^[24],也说明了在 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 复合氧化物催化剂中,其表面强碱性可能来自晶格氧^[24]。当 La/Zr 质量比大于 10% 时,可以发现表面 La 元素含量明显增加,尽管 XRD 上并没有出现其特征衍射峰,但表面 La 元素大幅增加仍然使得 O_{1s} 的结合能出现了回升,导致碱性下降。综上所述,LZ10% (M) -700 具有更强的碱性。

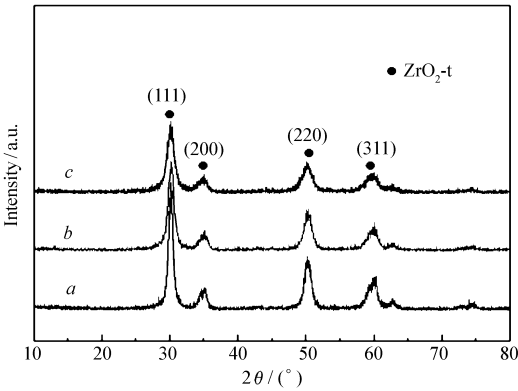


图 1 不同样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of as-prepared samples

a. LZ5% (M) -700; b. LZ10% (M) -700; c. LZ15% (M) -700

表 2 不同样品的元素含量与结合能

Table 2 Element content and Binding energy for different samples

Sample		C_{1s}	O_{1s}	Zr_{3d5}	La_{3d5}
LZ5% (M)	At/%	43.5	42.5	12.4	1.7
	E_b/eV	284.6	531.8	183.5	836.8
LZ10% (M)	At/%	50.8	37.5	10.0	1.6
	E_b/eV	284.6	531.2	183.6	836.6
LZ15% (M)	At/%	33.2	48.0	14.5	4.3
	E_b/eV	284.6	532.3	184.0	836.7

2.1.4 SEM 分析 由图 2 可知,以大小不一的片状桦木为外模板制备的 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 复合氧化物样品很好的复制了植物纤维的片状结构,催化剂样品表面出现了较多的沟壑状高低起伏的褶皱。桦木模板的使用对催化剂样品形貌的影响很大,可以得到具有桦木生物形态的复合氧化物样品。

2.2 基于模板法的 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 复合氧化物酯交换活性比较

2.2.1 催化剂用量的影响 由图 3 可知,当催化剂用量较小时,催化剂的活性组分较少,生物柴油收率不高。随着催化剂用量的增加,催化剂所含活性中心数量增多,酯交换反应速率增大,生物柴油收率变大。当催化剂进一步增大时,过多的催化剂会与原料油中的游离脂肪酸发生皂化反应,导致产品乳化,不易分离。当催化剂占原料油达 10% 时,生物柴油收率略微下降。综上所述,当催化剂用量占原料油 8% 时较为适宜。

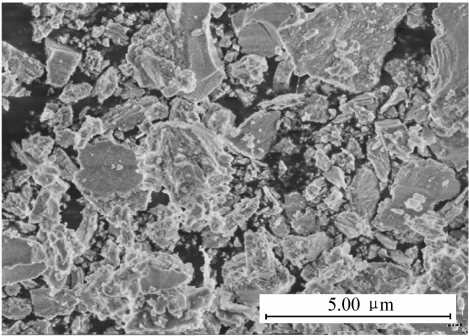


图 2 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 固体碱催化剂 SEM 图
Fig. 2 SEM image of $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ solid base catalysts

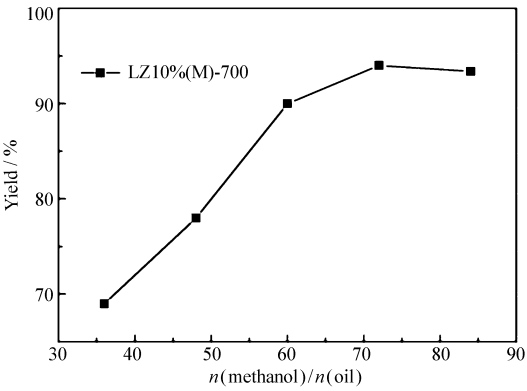
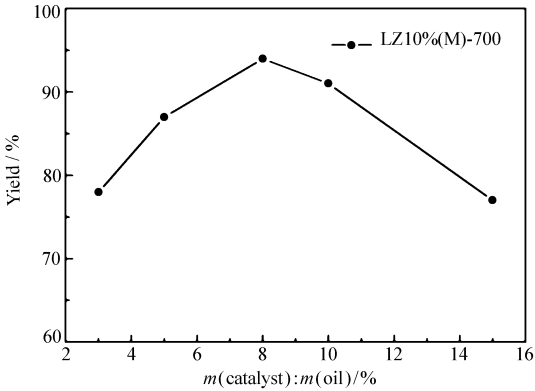


图 3 催化剂用量对生物柴油收率的影响
Fig. 3 The effect $m(\text{catalyst}):m(\text{oil})$ on the yield of biodiesel
Under the condition of methanol/oil molar ratio 72:1, reaction temperature 200 °C and reaction time 6 h

图 4 醇油摩尔比对生物柴油收率的影响
Fig. 4 The effect of $n(\text{methanol}):n(\text{oil})$ on the yield of biodiesel
Under the condition of catalyst/oil mass ration ratio 8%, reaction temperature 200 °C and reaction time 6 h

2.2.2 醇油摩尔比的影响 由图 4 可以看出,随着醇油摩尔比的增加,生物柴油收率逐渐增大。由于非均相催化的传质及反应物表面的吸附扩散过程相对困难,甲醇过量有利于反应向正反应的方向移动,增加酯交换反应速率,从而增加生物柴油收率。当甲醇的用量过高时会造成溶液的极性增大,不利于反应正向进行,导致生物柴油收率略微下降。综上所述,当醇油摩尔比位于 60:1 和 72:1 之间时较为适宜。

2.2.3 反应温度的影响 由图 5 可知,随着反应温度的增加,生物柴油收率逐渐增大最后趋于稳定。由于酯交换反应为吸热反应,增加反应温度有利于其向正反应方向进行,导致反应速率和反应收率均增大。综上所述,考虑到降低能耗等问题,当反应温度为 200 °C 时较为适宜。

2.2.4 反应时间的影响 由图 6 可知,无论是以模板法、浸渍法还是共沉淀法制备的 LZ10%-700 为催化剂,生物柴油收率均随着反应时间的增加而逐渐增大。反应 6 h 左右达到最高产率,之后略有降低。根据李玲艳等^[25]提出的酯交换反应阶段可知,在反应初期反应体系是固(催化剂)-液(油脂)-液(甲醇)三相,不利于传质过程,因而反应缓慢。但由于 LZ10%(M)-700 的活性更高,因此反应收率相对更高。进入反应中期,中间产物起到了一定的乳化作用,体系接近于均相,反应速率明显增大,其中

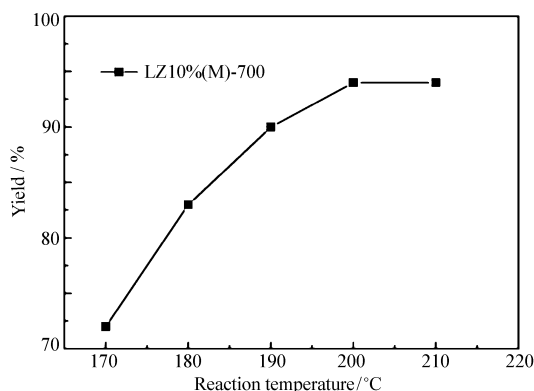


图 5 反应温度对生物柴油收率的影响

Fig. 5 The effect of reaction temperature on the yield of biodiesel

Under the condition of methanol/oil molar ratio 72:1, catalyst/oil mass ratio 8% and reaction time 6 h

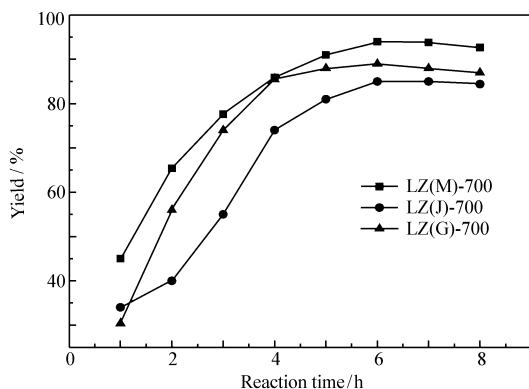


图 6 反应时间对生物柴油收率的影响

Fig. 6 The effect of reaction time on the yield of biodiesel

Under the condition of methanol/oil molar ratio 72:1, catalyst/oil mass ratio 8% and reaction temperature 200 °C

LZ10% (G)-700 更为突出。当进入反应完成期后,变化不大。综上所述,酯交换反应时间为 6 h 时较为适宜。将 LZ10% (M)-700 催化剂回收再利用,在相同反应条件下,该样品循环使用 3 次生物柴油收率仍为 83% 左右。

3 结 论

以桦木为外模板可以制备出具有生物形态、比表面积大、晶粒尺寸小、孔径和孔容积大、碱含量高的 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 复合氧化物材料。当 La_2O_3 负载量为 10% 时,样品的催化性能最佳。该制备方法简单易行,价格低廉,并且模板桦木是一种可再生的绿色资源,因而所制得的 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 复合氧化物有望成为一类低成本、环境友好的新型抗酸抗水性固体碱催化剂。

采用 8% 外模板法制备的 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 复合氧化物在醇油摩尔比 72:1,反应温度 200 °C,反应时间 6 h 的条件下,酯交换反应的甲酯转化率最高,达到 93.6%。相同反应条件下,该样品循环使用 3 次生物柴油收率仍为 83% 左右。

参 考 文 献

- [1] MIN Enze, YAO Zhilong. Challenges and Policies for the Development of Biodiesel Industry in China[J]. *Nat Gas Ind*, 2008, **28**(7):1-4 (in Chinese).
闵恩泽,姚志龙. 我国发展生物柴油产业的挑战与对策[J]. 天然气工业, 2008, **28**(7):1-4.
- [2] DU Dongquan, ZHANG Liuyi, HAN Caiyun, et al. Advance in the Production of Biodiesel by Using Transesterification[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2011, **28**(7):733-738 (in Chinese).
杜东泉,张六一,韩彩芸,等. 酯交换法制备生物柴油的研究进展[J]. 应用化学, 2011, **28**(7):733-738.
- [3] Melero J A, Iglesias J, Morales G. Heterogeneous Acid Catalysts for Biodiesel Production: Current Status and Future Challenges[J]. *Green Chem*, 2009, **11**(9):1285-1308.
- [4] Singh Chouhan A P, Sarma A K. Modern Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production: A Comprehensive Review[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2011, **15**(9):4378-4399.
- [5] Sun H, Ding Y Q, Duan J Z, et al. Transesterification of Sunflower Oil to Biodiesel on ZrO_2 Supported La_2O_3 Catalyst[J]. *Bioresour Technol*, 2010, **101**(3):953-958.
- [6] WANG Song, MAO Dongsan, WU Guisheng, et al. Progress in Preparation and Application of Zirconia-supported Copper Catalysts[J]. *Chem Ind Eng Prog*, 2008, **27**(6):837-847 (in Chinese).
王嵩,毛东森,吴贵升,等. 铜/氧化锆催化剂的制备及应用研究进展[J]. 化工进展, 2008, **27**(6):837-847.
- [7] ZHAO Leihong, ZHENG Xiaoming, FEI Jinhua. Surface Properties of Rare Earth Oxide Solid-Base Catalysts. I. Characterization of Surface Active Sites of Rare Earth Oxide Catalysts[J]. *Chinese J Catal*, 1996, **17**(3):227-231 (in Chinese).

Chinese).

赵雷洪,郑小明,费金华. 稀土氧化物固体碱催化剂的表面性质-稀土氧化物表面活性中心的表征[J]. 催化学报, 1996, **17**(3):227-231.

- [8] ZHU Yuexiang, ZHUANG Wei, JIANG Deen, *et al.* The Basicity and Dispersion State of Alkaline Earth Metal Compounds on the Surface of ZrO_2 [J]. *Chinese J Catal*, 2000, **21**(1):52-54 (in Chinese).
- 朱月香, 庄伟, 江德恩, 等. 碱土金属化合物在氧化锆上的分散与碱性[J]. 催化学报, 2000, **21**(1):52-54.
- [9] Russbueltd B M E, Hoelderieh W F. New Rare Earth Oxide Catalysts for the Transesterification of Trigly Cerides with Methanol Resulting in Biodiesel and Pure Glycerol[J]. *J Catal*, 2010, **271**:290-304.
- [10] Banequart S, Vanbove C, Pouilloux Y, *et al.* Glycerol Transesterification with Methyl Stearate over Solid Basic Catalysts: I Relationship between Activity and Basicity[J]. *Appl Catal*, 2001, **218**:1-11.
- [11] Fuertes M C, Salgueiro W, Somoza A, *et al.* Thermal Evolution of $\text{La}^{3+}/\text{ZrO}_2$ Solid Solutions Obtained by Mechanochemical Activation[J]. *Scripta Materialia*, 2004, **50**:301-305.
- [12] Trunschke A, Hoang D L, Radnik J, *et al.* Influence of Lanthana on the Nature of Surface Chromium Species in La_2O_3 -Modified $\text{CrO}_x/\text{ZrO}_2$ Catalysts[J]. *J Catal*, 2000, **191**:456-466.
- [13] LI Xue, ZHOU Ziyuan, TANG Yong, *et al.* Synthesis of Biodiesel by Addition of Lanthanum Nitrate into CaK₂Zn Mixed Oxide Complex Catalyst[J]. *Chem Ind Eng Prog*, 2012, **31**:95-99 (in Chinese).
- 李雪, 周自园, 唐勇, 等. 硝酸镧改性钙镁锌催化剂制备生物柴油[J]. 化工进展, 2012, **31**(增刊):95-99.
- [14] Li W C, Lu A H, Weidenthaler Claudia, *et al.* Hard-Templating Pathway to Create Mesoporous Magnesium Oxide[J]. *Chem Mater*, 2004, **16**:5676-5681.
- [15] Schwickardi M, Johann T, Schmidt W, *et al.* High-Surface-Area Oxides Obtained by an Activated Carbon Route[J]. *Chem Mater*, 2002, **14**:3913-3919.
- [16] Lee J, Han S, Hyeon T. Synthesis of New Nanoporous Carbon Materials Using Nanostructured Silica Materials as Templates [J]. *J Mater Chem*, 2004, **14**:478-486.
- [17] SUN Ruiqin, ZHOU Xu, SUN Linbing, *et al.* Synthesis of High Specific Surface Area Solid Strong Base MgO with Pinewood as Exotemplate[J]. *Chem J Chinese Univ*, 2007, **28**(12):2333-2337 (in Chinese).
- 孙瑞琴, 周徐, 孙林兵, 等. 以松木为模板研制高比表面积 MgO 固体强碱[J]. 高等学校化学学报, 2007, **28**(12):2333-2337.
- [18] MA Li, JIANG Ping, SUN Ruiqin, *et al.* Preparation of High Specific Surface Area MgO by a Gel-Templating Route[J]. *Chinese J Catal*, 2009, **30**(7):631-636 (in Chinese).
- 马丽, 蒋平, 孙瑞琴, 等. 凝胶-模板法制备高比表面积氧化镁[J]. 催化学报, 2009, **30**(7):631-636.
- [19] Qian J M, Wang J P, Jin Z H. Preparation and Properties of Porous Microcellular SiC Ceramics by Reactive Infiltration of Si Vapor into Carbonized Basswood[J]. *Mater Chem Phys*, 2003, **82**:648-653.
- [20] Popovska N, Almeida Streiwieser D, Xu C, *et al.* Paper derived Biomorphic Porous Titanium Carbide and Titanium Oxide Ceramics Produced by Chemical Vapor Infiltration and Reaction (CVI-R) [J]. *Eur Ceram Soc*, 2005, **25**:829-836.
- [21] LAN Dongxue, LIN Dan, ZHAO Huimin, *et al.* Preparation of Al_2O_3 -MgO Acid/Base Bifunctional Material with High Specific Surface Area Using Degreasing Cotton as Exotemplate [J]. *Chinese J Catal*, 2011, **32**(7):1214-1219 (in Chinese).
- 蓝冬雪, 林丹, 赵会民, 等. 以脱脂棉为模板制备高比表面积 Al_2O_3 -MgO 固体强碱双功能材料[J]. 催化学报, 2011, **32**(7):1214-1219.
- [22] Inoue H, Stato S, Takahashi R, *et al.* Dehydration of 1,4-Butanediol over Supported Rare Earth Oxide Catalysts[J]. *Appl Catal A:General*, 2009, **352**(1/2):66-73.
- [23] Zecchina A, Lamberti C, Bordiga S. Surface Acidity and Basicity:General Concepts[J]. *Catal Today*, 1998, **41**:169-177.
- [24] WANG Hui, LIU Shuigang, ZHANG Wenyu, *et al.* Characterization and Catalytic Properties of Highly Stable CaO-ZrO₂ Catalysts[J]. *Acta Chim Sin*, 2006, **64**(24):2409-2413 (in Chinese).
- 王慧, 刘水刚, 张文郁, 等. 高稳定性 CaO-ZrO₂ 固体碱催化剂的表征和催化性能[J]. 化学学报, 2006, **64**(24):2409-2413.
- [25] LI Lingyan, ZHANG Jian, HUANG Zhiyong, *et al.* Study on Reaction Kinetics of Transesterification Preparation for Biodiesel[J]. *Appl Chem Ind*, 2012, **41**(10):1799-1802 (in Chinese).
- 李玲艳, 张剑, 黄智勇, 等. 酯交换法制备生物柴油的反应动力学研究进展[J]. 应用化工, 2012, **41**(10):1799-1802.

Preparation of $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ Complex Oxides by a Templating Route for Synthesis of Biodiesel from Jatropha Oil

SUN Chihe, LIU Liuchen, WEN Zhenzhong*, CUI Guomin

(*Institute of New Energy Science and Engineering, School of Energy and Power Engineering, University Of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 20093, China*)

Abstract A series of $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ solid base catalysts has been prepared *via* templated pathway. The solid base catalysts were characterized by BET, XRD, XPS, and SEM. Compared with samples prepared by impregnation and co-precipitation method, the as-prepared mixed oxides catalysts replicated the biomorphic of birch and possessed high specific surface area, low grain size and high pore volume. The transesterification of jatropha oil with methanol was studied by using these mixed oxides catalysts. Alkaline and catalytic performance are optimal when the mass ratio of La_2O_3 is 10%. Under the condition of alcohol/oil molar ratio 72:1, catalyst/oil mass ratio 8%, reaction temperature 373 K and reaction time 6 h, jatropha oil conversion reaches 93.6%. This optimal catalyst exhibits significant degree of acid and water resistance. At the same reaction conditions, biodiesel production can still remain about 83% after three times recycle of the catalysis.

Keywords biological template, $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, mixed oxides, biodiesel, transesterification

Received 2014-01-24; Revised 2014-04-21; Accepted 2014-05-26

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 21206091)

Corresponding author: WEN Zhenzhong, lecturer; Tel: 021-55272320; Fax: 021-55272376; E-mail: wenzhenzhong@126.com; Research interests: biomass energy