

分类号：
学号：20232107008

密级：
单位代码：10759

石河子大学

硕士学位论文



可再生脂质酯交换法制备脂肪酸甲酯的固体碱 催化剂研究

学位申请人	顿苑
指导教师	王琴琴 副教授
申请学位门类级别	专业硕士
学科、专业名称	材料与化工
研究方向	工业催化
所在学院	化学化工学院

中国·新疆·石河子

2026年6月

**Study on Solid Base Catalysts for Methyl Esters from Renewable Lipids via
Transesterification**

A Dissertation Submitted to

Shihezi University

In Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Professional Master

By

Yuan Dun

(Materials and Chemical Engineering)

Dissertation Supervisor: **Associate Prof. Qinqin Wang**

June, 2026

石河子大学学位论文独创性声明及使用授权声明

学位论文独创性声明

本人所提交的学位论文是在我导师的指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含其他个人已经发表或撰写过的研究成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中作了明确的说明并表示谢意。

研究生签名： 栢苑

时间： 2026年 6月 1日

使用授权声明

本人完全了解石河子大学有关保留、使用学位论文的规定，学校有权保留学位论文并向国家主管部门或指定机构送交论文的电子版和纸质版。有权将学位论文在学校图书馆保存并允许被查阅。有权自行或许可他人将学位论文编入有关数据库提供检索服务。有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

研究生签名： 栢苑

时间： 2026年 6月 1日

导师签名： 2吟吟

时间： 2026年 6月 1日

摘要

脂肪酸甲酯作为绿色可再生能源的重要组成部分，因其优异的生物降解性、环境友好性以及与石油柴油相当的燃烧性能，被认为是缓解能源危机和环境污染的重要替代燃料。目前，工业上生产甲酯主要采用均相碱催化酯交换工艺，但该类催化剂存在难以分离、易发生皂化反应、产生大量碱性废水等问题。开发经济、高效、易分离、可重复使用的非均相固体碱催化剂，对降低生产成本、推动产业绿色发展具有重要意义。本文以可再生脂质为原料，围绕固体碱催化剂的设计与开发，从碱金属卤化物改性氧化镁、工业废渣资源化利用两个维度开展系统研究，旨在构建高性能催化体系并揭示其构效关系，主要包括以下内容：

(1) 浸渍法制备了由不同碱金属卤化物 (KF、NaF、LiF、KCl、KBr) 与氧化镁 (MgO) 复合的固体碱催化剂，将其应用于脂质的酯交换反应以制备甲酯。在所有催化剂中，KF-MgO 催化剂表现出优异的催化性能，在负载量 3%，65℃，4h，醇油摩尔比 18:1 条件下，脂肪酸甲酯收率为 92.4%。研究证实：MgO 中的氧负离子 (O^{2-}) 和镁离子 (Mg^{2+}) 与碱金属氟化物中的氟离子 (F^-) 之间存在电子相互作用，且电子由 O^{2-} 和 Mg^{2+} 向 F^- 发生转移。碱金属阳离子的碱性增强 ($Li^+ < Na^+ < K^+$)，会促进 F^- 从 O^{2-} 和 Mg^{2+} 的得电子能力，进而形成碱性更强的活性位点。催化剂的催化活性与总碱强度呈线性关系，证实了碱性在甲酯的生成过程中起到关键作用。这种强相互作用还能提升催化剂从甲醇中吸附氢离子 (H^+) 的能力，从而促进酯交换体系中甲氧基 (CH_3O^-) 的生成，最终提高甲酯的收率。

(2) 为了解决 KF 的流失问题，兼顾高活性与工业应用所需的长期稳定性，设计了一种基于 KF 改性钢渣的高效稳定固体碱催化剂，用于酯交换制备甲酯。在优化反应条件下，50% KF-SA 催化剂的甲酯收率达到 91.6%。 K^+/F^- 向 Ca/O^{2-} 的电子转移提高了 O^{2-} 的电子云密度，增加了表面碱性位点并促进 O^{2-} 生成。50% KF-SA 内部的强相互作用不仅促成了稳定中间相 $KCaF_3$ 的形成，该相不仅有效锚定了活性氧位点，还促进了甲醇活化。此外，催化剂多次循环使用后活性保持稳定，且未检测到金属浸出。

(3) 基于上述电子调控理论和实现工业固废的高值化利用，制备了一系列二氧化铈-电石渣 (CeO_2 -CA) 复合固体碱催化剂。研究发现， CeO_2 与 $Ca(OH)_2$ 之间的协同作用促进了表面氧空位的形成，活化了甲醇分子。随着 CeO_2 掺杂量增加，氧空位浓度逐渐升高，当 CeO_2 掺杂量为 30 wt% 时，氧空位浓度达到最大值 76.6%，此时在优化反应条件下甲酯收率最高，达 90.8%。机理研究表明，氧空位可促进甲醇解离生成甲氧基物种 (CH_3O^-)，该物种在酯交换反应中作为亲核试剂参与反应。最优的 30%Ce-CA 催化剂表现出优异的稳定性，连续循环使用 5 次后仍保持较高活性。

关键词：脂肪酸甲酯；酯交换反应；甲醇；吸附

Abstract

Fatty acid methyl esters serve as a vital constituent of green and renewable diesel, is regarded as a promising alternative fuel for alleviating the energy crisis and environmental pollution due to its excellent biodegradability, environmental friendliness, and combustion performance comparable to petroleum diesel. At present, homogeneous base-catalyzed transesterification is the dominant industrial process for methyl ester production. However, such catalysts suffer from several drawbacks, including difficult separation, tendency to undergo saponification, and generation of large amounts of alkaline wastewater. Therefore, the development of cost-effective, highly efficient, easily separable, and reusable heterogeneous solid base catalysts is of great significance for reducing production costs and promoting the green development of the industry. In this work, renewable lipids was used as the feedstock, and systematic studies were carried out focusing on the design and development of solid base catalysts from two perspectives, alkali metal halide-modified magnesium oxide and resource utilization of industrial solid waste. The research aimed to construct high-performance catalytic systems and reveal their structure–activity relationships. The main contents are as follows:

(1) A series of solid base catalysts composed of different alkali metal halides (KF, NaF, LiF, KCl, KBr) and magnesium oxide (MgO) were designed and applied in the transesterification of lipid for methyl esters production. Among all catalysts, the KF-MgO catalyst exhibited outstanding catalytic performance, achieving a biodiesel yield of 92.4% under the conditions of 3% catalyst loading, 65 °C, 4 h and a methanol-to-oil molar ratio of 18:1. Research verified that electronic interactions occurred between O^{2-} and Mg^{2+} in MgO and F^- in alkali metal fluorides, with electron transfer from O^{2-} and Mg^{2+} to F^- . The increasing basicity of alkali metal cations ($Li^+ < Na^+ < K^+$) enhanced the electron-withdrawing ability of F^- from O^{2-} and Mg^{2+} , thereby forming stronger basic active sites. A linear relationship was observed between catalytic activity and total basic strength, confirming that basicity plays a crucial role in methyl esters formation. This strong interaction also enhanced the ability of the catalyst to adsorb H^+ from methanol, thus facilitating the formation of methoxy species (CH_3O^-) in the transesterification system and ultimately improving methyl esters yield.

(2) To address the issue of KF leaching and achieve a balance between high catalytic activity and long-term stability required for industrial application, a highly efficient and stable solid base catalyst derived from KF-modified steel slag was designed for the production of methyl ester via transesterification. Under the optimized reaction conditions, the methyl ester yield over the 50% KF-SA catalyst reached 91.6%. Electron transfer from K^+/F^- to Ca/O^{2-} increased the electron cloud density of O^{2-} , enriched the surface basic sites, and promoted the generation of O^{2-} active species. The strong internal interaction within 50% KF-SA

contributed to the formation of a stable KCaF_3 intermediate phase, which not only effectively anchored the active oxygen sites but also facilitated methanol activation. Moreover, the catalyst maintained stable activity after repeated recycling runs, and no metal leaching was detected.

(3) Based on the aforementioned electronic modulation theory and the objective of high-value utilization of industrial solid wastes, a series of CeO_2 -carbide slag (CeO_2 -CA) composite solid base catalysts were prepared. It was found that the synergistic effect between CeO_2 and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ contributed to the formation of surface oxygen vacancies and the activation of methanol molecules. With the increase in CeO_2 loading, the oxygen vacancy concentration increased gradually and reached a maximum of 76.6% at 30 wt% CeO_2 loading. Under the optimized reaction conditions, the highest methyl ester yield of 90.8% was obtained. Mechanistic studies indicated that oxygen vacancies promoted the dissociation of methanol to form methoxy species (CH_3O^-), which served as nucleophiles in the transesterification reaction. The optimal 30% Ce-CA catalyst exhibited excellent stability and retained high activity after five consecutive recycling runs.

Key words: fatty acid methyl esters; transesterification; CH_3OH ; adsorption

目录

摘要.....	I
Abstract.....	II
目录.....	IV
第 1 章 绪论.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 生物柴油概述.....	1
1.2.1 生物柴油发展现状.....	1
1.2.2 生物柴油的主要制备技术.....	2
1.2.3 脂肪酸甲酯的生产工艺.....	3
1.2.4 酯交换催化剂类型.....	3
1.3 固体碱催化生产脂肪酸甲酯研究现状.....	4
1.3.1 固体碱催化剂类型.....	4
1.3.2 复合型固体碱催化剂研究现状.....	5
1.3.3 氧化镁基固体碱研究现状.....	5
1.4 工业固体碱催化生产脂肪酸甲酯研究现状.....	6
1.5 本文主要研究内容.....	7
第 2 章 实验及表征.....	8
2.1 实验材料与设备.....	8
2.1.1 实验材料.....	8
2.1.2 实验设备.....	8
2.2 催化剂表征方法.....	9
2.3 产物分析.....	11
2.4 动力学计算.....	11
第 3 章 氧化镁基固体碱催化酯交换性能研究.....	13
3.1 引言.....	13
3.2 碱金属氟化物/MgO 催化酯交换的性能研究.....	14
3.2.1 催化剂制备方法.....	14
3.2.2 不同碱金属氟化物复合的 MgO 对催化活性的影响.....	14
3.2.3 酯交换反应性能参数优化.....	16

3.2.4	反应因素对催化活性的影响规律.....	17
3.2.5	催化剂表征分析.....	21
3.2.6	讨论.....	27
3.2.7	催化剂稳定性研究.....	29
3.3	本章小结.....	31
第 4 章	改性钢渣固体碱催化酯交换性能研究.....	32
4.1	引言.....	32
4.2	KF-SA 催化酯交换的性能研究.....	32
4.2.1	催化剂制备方法.....	32
4.2.2	催化活性评价.....	33
4.2.3	酯交换反应性能参数优化.....	34
4.2.4	反应因素对催化活性的影响规律.....	35
4.2.5	催化剂表征分析.....	40
4.2.6	讨论.....	49
4.3	本章小结.....	51
第 5 章	改性电石渣固体碱催化酯交换性能研究.....	52
5.1	引言.....	52
5.2	电石渣-CeO ₂ 催化酯交换的性能研究.....	53
5.2.1	催化剂制备方法.....	53
5.2.2	不同 CeO ₂ 掺杂量对 CeO ₂ -CA 催化活性的影响.....	53
5.2.3	酯交换反应性能参数优化.....	54
5.2.4	反应因素对催化活性的影响规律.....	55
5.2.5	催化剂表征分析.....	61
5.2.6	动力学计算.....	68
5.2.7	讨论.....	75
5.3	本章小结.....	75
第 6 章	全文总结及展望.....	77
6.1	全文总结.....	77
6.2	展望.....	77
参考文献	79
致谢	92
作者简介	93

第1章 绪论

1.1 研究背景

随着世界经济一体化深入推进与人口总量持续增长，全球能源需求急剧上升。化石能源的无节制开采与大量使用，进一步加剧了资源枯竭、环境污染及全球气候变暖等一系列突出的全球性问题。在此背景下，开发可再生、环境友好的替代能源已成为各国能源战略的重点方向。脂肪酸甲酯（FAME）作为绿色可再生柴油的重要组成部分，因其具有良好的生物降解性、高十六烷值、高闪点和优异的润滑性能，且燃烧排放的污染物远低于石油柴油，被认为是缓解能源危机和环境污染的重要替代品之一，在交通运输、工业燃料等领域展现出广阔的应用潜力。

目前，生物柴油的工业化生产已形成较为成熟的工艺体系，能够实现脂肪酸甲酯的高收率制备。酯交换法是目前应用最广泛的生产工艺，但其核心催化技术仍存在诸多瓶颈。传统的均相催化剂反应过程中易发生皂化反应，设备腐蚀严重以及催化剂无法重复使用等问题，不仅增加了生产成本，还造成了环境污染，限制了甲酯的绿色可持续发展。得益于高催化活性、易分离回收、反应条件温和、重复使用性好以及环境相容性佳等特点，非均相固体碱催化剂已成为酯交换反应中极具应用潜力的催化体系，备受科研界重视。然而，催化剂的合成方法仍存在耗时且复杂的问题，部分催化剂还面临活性组分流失、稳定性不足等挑战。因此，开发兼具高活性、优异稳定性和低成本的新型固体碱催化体系具有重要意义。

1.2 生物柴油概述

1.2.1 生物柴油发展现状

生物柴油是指由植物油、动物油或废弃油脂与短链醇（主要为甲醇）通过酯交换反应制备的脂肪酸烷基酯（FAME）^[1]，其燃烧性能与传统石油柴油相当，且具有十六烷值高、闪点高、润滑性好、无毒、可生物降解等优点^[2,3]。研究表明，使用生物柴油可显著降低尾气中碳氢化合物、一氧化碳、硫氧化物和颗粒物的排放，对改善空气质量具有积极作用。近年来，生物柴油的研发与应用得到了全球各国的广泛关注，尤其是在能源结构转型与环境保护的双重驱动下，生物柴油产业实现了快速发展。欧美等发达国家已形成较为完善的生物柴油产业链，巴西、阿根廷等生物质资源丰富的国家也在积极推动生

物柴油的推广应用^[4]。我国生物柴油产业起步相对较晚，但发展势头迅速。随着国家能源战略的调整和环保政策的不断收紧，生物柴油作为可再生能源的重要组成部分^[5]，被纳入国家能源发展规划，得到了政策、资金等多方面的支持。目前，我国生物柴油的生产原料主要以废弃油脂（如餐饮废油）、植物油（如大豆油、菜籽油、葵花籽油）为主，生产工艺不断优化，产能持续提升^[6]。然而，与发达国家相比，我国生物柴油产业仍存在原料供应不稳定、催化技术落后、生产成本较高等问题，限制了产业的规模化、高质量发展。因此，开发高效、低成本的催化剂体系，优化生产工艺，降低生物柴油生产成本，对推动产业发展具有重要意义。

1.2.2 生物柴油的主要制备技术

生物柴油的制备方法主要包括超临界法、直接混合法、微乳液法、高温热解法和酯交换法^[7-11]。其中，酯交换法因反应条件温和、转化率高、产品质量稳定等优势，成为目前工业生产中应用最广泛的制备方法^[12]。酯交换反应是指甘油三酯与短链醇在催化剂的作用下，发生酯键断裂与重组，生成脂肪酸甲酯（生物柴油）和副产物甘油的反应^[13, 14]，根据催化剂类型的不同，可分为均相催化酯交换、非均相催化酯交换和酶催化酯交换三类。

除酯交换法外，超临界法是在超临界条件下利用甲醇或乙醇溶解油脂得到高纯度的生物柴油。该方法制备生物柴油不需要催化剂，传质限制低，反应速率快等优点，但反应条件苛刻（高温、高压），设备投资大，生产成本较高，目前仅在少数企业实现工业化应用^[15]。直接混合法是将植物油与石油柴油按一定比例直接混合使用，但植物油的高粘度会导致发动机积碳和喷嘴堵塞等问题^[16]。微乳液法是将油脂、短链醇与乳化剂混合形成微乳体系，实现油脂的乳化与酯交换反应，该方法无需高温高压，反应速率快，但乳化剂的加入会增加产物分离的难度，影响产品纯度^[17]。高温热裂解法是在无氧或限氧条件下将油脂直接加热裂解为小分子烃类，制备生物柴油，该方法无需催化剂，但反应温度高、能耗大，产物组分复杂且收率较低，难以控制产品质量，目前仍处于实验室研究阶段^[18, 19]。

酶催化酯交换法是利用脂肪酶作为催化剂，实现甘油三酯与短链醇的酯交换反应，具有反应条件温和、无皂化反应、产品纯度高、环境友好等优势，但脂肪酶价格昂贵、使用寿命短、易失活，且反应速率较慢，难以满足工业化大规模生产的需求，目前主要用于高端生物柴油的制备^[20, 21]。总体而言，非均相固体碱催化酯交换工艺凭借高活性、易分离、可重复利用及环境友好等特点，在生物柴油合成领域展现出巨大应用潜力，是未来工业化制备生物柴油的主流发展方向^[11]。

1.2.3 脂肪酸甲酯的生产工艺

酯交换反应是生产脂肪酸甲酯的核心环节，根据反应体系的不同，可分为间歇式反应工艺和连续式反应工艺。间歇式反应工艺设备投资小、操作灵活，适合小规模生产，其流程为：将预处理后的油脂、短链醇与催化剂按一定比例加入均相反应器中，在一定温度、搅拌速率下进行反应，反应结束后静置分层，上层为粗甲酯相，下层为甘油相^[22]。连续式反应工艺具有反应效率高、产品质量稳定、适合大规模生产等优势，目前已成为工业主流工艺，其流程为：原料油脂与短链醇按比例混合后，连续通入固定床反应器，在连续反应条件下完成酯交换反应，产物经分离器实现甲酯与甘油的分离^[23]。

碱催化酯交换反应遵循三步连续可逆反应历程（图 1-1），每 1 摩尔甘油三酯可转化生成三摩尔脂肪酸甲酯（FAME）。在该反应机理中，甘油三酯与甲醇发生逐步酯交换反应，依次转化为二甘油酯、单甘油酯，最终生成甘油^[24,25]。每一步中间反应均伴随 1 摩尔脂肪酸甲酯的生成，在优化反应条件下，反应平衡会发生动态移动，直至实现甘油三酯的完全转化。

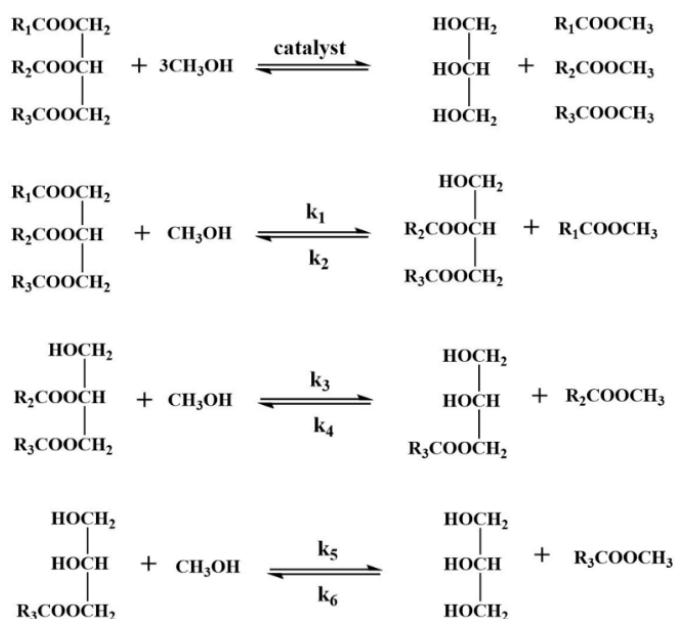


图 1-1 酯交换反应方程式

Fig. 1-1 Transesterification Reaction Equation

1.2.4 酯交换催化剂类型

根据催化剂类型的不同，酯交换反应的催化剂主要分为均相催化剂和非均相催化剂两大类。均相催化剂包括均相酸催化剂（浓硫酸、苯磺酸等）^[26-28]和均相碱催化剂（NaOH、KOH、CH₃ONa、CH₃OK 等）。均相酸催化剂虽能避免皂化反应的发生，适用于高游离脂肪酸含量的原料，但存在催化活性低、反应条件苛刻（高温、高压）、反应速率慢、设

备腐蚀严重等问题,应用范围有限^[29]。均相碱催化剂催化活性高、反应速率快、反应条件温和,是目前工业应用最广泛的催化剂^[30,31]。但这类催化剂反应过程中易与原料中的游离脂肪酸发生皂化反应,降低催化效率和产品收率,同时增加产物分离的难度^[32];其次催化剂难以从反应体系中分离回收,无法重复使用,增加了生产成本;且反应结束后需要大量清水洗涤产物,产生大量碱性废水,造成环境污染,且废水处理成本较高^[33]。

非均相催化体系主要可分为固体酸、固体碱及生物酶催化剂三大类。固体酸催化剂不仅毒性较低、对装置腐蚀轻微,而且在反应中能够耐受游离脂肪酸与水分的负面影响,分离与再生过程简便,可实现多次重复使用^[34]。在脂肪酸甲酯的合成过程中,应用较为广泛的固体酸催化剂主要涵盖金属氧化物硫酸盐、杂多酸、磺化沸石、离子交换树脂、固体超强酸以及碳基固体酸等多种类型^[35]。但固体酸催化剂催化酯交换反应的效率较低,不仅需要较长的反应时长,还需在高温高压条件下进行,会导致整个反应过程能耗较高。与固体酸相比,固体碱催化剂因碱性强、反应速率快、催化活性高、易分离回收、可循环使用、腐蚀性低、反应条件温和、环境友好等优势成为近年来的研究热点^[36,37]。生物酶催化剂具有产品纯度高、反应条件温和、无皂化反应、对环境友好等优势,但存在价格昂贵、使用寿命短、易失活、反应速率慢等问题,难以实现工业化大规模应用^[21]。因此,开发高效、稳定、低成本的非均相固体碱催化剂,是解决当前脂肪酸甲酯生产中催化剂瓶颈的关键。

1.3 固体碱催化生产脂肪酸甲酯研究现状

1.3.1 固体碱催化剂类型

固体碱催化剂是指在反应过程中能提供碱性活性位点(表面 O^{2-} 、 OH^- 或碱金属离子),能够接受质子或提供电子对,促进酯交换反应进行的固体材料,根据其组成和结构的不同,主要分为金属氧化物型^[38]、负载型^[39,40]、复合金属氧化物型^[41]、水滑石型^[42]、碱性沸石^[43]型等几类。金属氧化物型固体碱是最基础的固体碱催化剂类型,主要包括碱土金属氧化物(如 CaO 、 MgO 、 BaO 、 SrO)和碱金属氧化物(如 Na_2O 、 K_2O)等,这类催化剂具有碱性强、原料成本低、制备简单等优势,但比表面积较低,活性位点有限。其中 CaO 、 MgO 因化学稳定性和结构稳定性优异,且不溶于反应体系,成为研究最广泛的金属氧化物型固体碱催化剂^[44-46]。负载型/复合金属氧化物型固体碱是指将碱金属、碱金属盐或碱金属氧化物(如 $NaAlO_2$ 、 K_2O 、 KNO_3 等)负载在载体上复合制备而成,利用不同金属氧化物之间的协同作用,可有效提高活性组分的分散度和调控催化剂的碱性位点密度、碱强度和比表面积,从而提升催化效率,其中载体的选择的和负载方式直接影响催化剂的催化性能^[47-49]。这类催化剂具有活性组分分散性好、碱性位点可控、易

分离回收等优势,是目前固体碱催化剂研究的重点方向。水滑石型固体碱催化剂是一种具有层状结构的阴离子黏土,其层间含有可交换的阴离子,经过焙烧后可转化为具有高比表面积和强碱性的复合金属氧化物,具有可调的酸碱性和较高的比表面积等优势,在酯交换反应中展现出良好的应用前景^[50]。碱性沸石型固体碱催化剂是通过沸石分子筛进行改性(如碱金属离子交换、负载碱性物质),赋予其碱性活性位点,这类催化剂具有规整的孔结构、高比表面积和良好的择形性,能促进反应物的吸附和活化,提升催化效率^[51]。

1.3.2 复合型固体碱催化剂研究现状

复合型固体碱因其活性组分分散性好、碱性位点可调、稳定性高、易分离回收等优势,已成为甲酯的酯交换反应中最具发展潜力的催化剂类型之一^[52-55]。常用的复合物主要包括金属氧化物(MgO、CaO)、氧化硅、分子筛、活性炭、工业废渣等。例如,K. Liu等人开发了碳掺杂CaO-MgO催化剂,在优化条件下脂肪酸甲酯收率达到91.1%^[56];L. Zhang等人通过浸渍法制备了新型碳基钙催化剂,在蓖麻油酯交换制备脂肪酸甲酯反应中催化活性达95.4%^[46]。研究表明,复合型固体碱催化剂的性能主要取决于载体的性质、活性组分的种类和负载量、制备方法等因素。例如,载体表面官能团可促进活性组分的分散,载体与活性组分之间的相互作用可影响催化剂的稳定性和碱性位点的性质^[57]。在酯交换制甲酯中,生物炭复合的碱金属氧化物表现出良好的催化活性和稳定性,这归因于炭载体表面含氧官能团对氧化物高度分散的促进作用^[58]。而常用的活性组分主要包括碱金属(如Na、K)、碱金属氧化物(如Na₂O、K₂O)、碱金属盐(如KF、K₂CO₃)等^[59-62]。H. Liu等人采用煤渣负载K₂CO₃催化剂,在酯交换反应中表现出99.5%的催化活性^[63];C. Xu等人制备了KF/Zn(Al)O催化剂,在植物油制备甲酯反应中转化率超过95%^[64]。

然而,目前复合型固体碱催化剂仍存在一些问题,如活性组分易浸出、循环稳定性不佳、制备工艺复杂等^[65,66],限制了其工业化应用,需要进一步优化催化剂的制备工艺和改性方法。在制备方法方面,常用的方法包括浸渍法、共沉淀法、溶胶-凝胶法、焙烧法等,其中浸渍法因操作简单、成本低、活性组分分散均匀等优势,成为工业上制备固体碱催化剂的首选方法。

1.3.3 氧化镁基固体碱研究现状

氧化镁(MgO)作为一种典型的金属氧化物载体,具有化学稳定性高、结构稳定性好、不溶于反应体系、来源广泛、成本低廉等优势,同时其本身具有一定的碱性,能为酯交换反应提供碱性活性位点,因此成为固体碱催化剂的理想复合金属氧化物^[67]。然而,纯MgO催化剂在室温下的催化活性相对较低,通常需要升高反应温度并提高催化剂用

量才能达到理想的催化效果。为提升其催化性能，国内外学者通过引入活性组分对 MgO 进行改性，主要包括碱金属、碱金属盐、过渡金属氧化物等^[68, 69]。

研究表明，引入碱金属可增强氧化镁的碱性，进而调控其催化性能^[70, 71]。例如，Tantirungrotechai 等人的研究发现，锶掺杂的氧化镁能提高碱强度，在大豆油制备 FAME 的反应中实现了 93% 的收率^[72]；Teixeira 等人以纤蛇纹石为载体，通过氢氧化钾浸渍法制备的钾掺杂氧化镁固体碱催化剂，在大豆油转制甲酯的反应中收率超过 95%^[71]；Mahdavi 等人通过共沉淀法制备了氧化钙-氧化镁复合催化剂，发现钙离子 (Ca^{2+}) 的引入能提高碱性位点密度，在棉籽油制备甲酯的反应中实现了 97.6% 的收率^[73]。尽管氧化镁基催化剂在酯交换反应中展现出良好潜力，但其催化性能仍需进一步提升，特别是在温和反应条件下的活性和稳定性。通过引入特定助剂或与其他组分复合，有望实现对 MgO 电子结构和表面性质的调控，从而获得更优异的催化性能。

1.4 工业固体碱催化生产脂肪酸甲酯研究现状

工业废渣是工业生产过程中产生的固体废弃物，其排放量巨大，若处理不当，会对生态环境造成严重危害。钢渣和电石渣是我国排放量较大的两种工业废渣，其中钢渣是钢铁工业产生的体积最大的固体废弃物，年排放量达数亿吨，其矿物基质主要由 CaO (30-60 wt%)、 FeO_x 和 SiO_2 组成^[74, 75]；电石渣是聚氯乙烯 (PVC) 导向乙炔工业产生的典型废弃物^[76]，年排放量也达到数千万吨，其主要物相为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，碱性强、价格低廉且易获取。传统的钢渣和电石渣处理方式主要为堆存或填埋^[77]，不仅占用大量土地资源，还易引发土壤、水体污染等生态风险。例如，电石渣中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 易溶于水，会导致周边土壤盐碱化，污染地下水；钢渣中的重金属离子可能会渗透到土壤和水体中，危害生态环境和人类健康。随着循环经济理念的推广，工业废渣的高价值资源化利用已成为必然趋势^[78]。由于钢渣和电石渣中含有大量的钙基化合物 (CaO 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$)，而 CaO 是有效的固体碱，因此二者成为制备是制备固体碱催化剂的理想钙基前驱体^[77, 79, 80]。可将冶金、化工废弃物转化为高价值催化材料，既解决了工业废渣的处理难题，又降低了脂肪酸甲酯的生产成本，契合绿色可持续发展理念。

然而，钢渣和电石渣直接作为催化剂使用时，存在诸多结构缺陷。电石/钢渣的比表面积通常低 $5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ，导致活性位点分散性差、可达性差。研究表明，将氧化铁引入电石渣中，所得催化剂在大豆油酯交换反应中稳定性提升且活性优异^[81]；通过高温煅烧改善废弃电石渣的比表面积和孔结构，可显著提高花生油制备甲酯的收率^[82]。其次是碱性位点稀疏，对甲醇和甘油三酯的吸附和活化能力有限，直接使用时甲酯收率较低（通常低于 60%）^[83]；另外催化剂稳定性不佳，在反应过程中易发生烧结、活性位点流失等问

题。因此，需要通过改性处理（如负载活性组分、焙烧、掺杂等），优化钢渣和电石渣的结构和性能，提升其催化活性和稳定性。

1.5 本文主要研究内容

基于上述研究背景和国内外研究现状，针对当前 FAME 生产中均相催化剂存在的缺陷，以及固体碱催化剂（尤其是复合金属氧化物型固体碱催化剂和工业废渣基催化剂）存在的活性、稳定性不足及催化机理不明确等问题，本文以葵花籽油作为生产甲酯的脂质原料，聚焦固体碱催化剂的制备、改性及催化酯交换性能研究，同时探索工业废渣的高价值资源化利用，主要研究内容如下：

（1）碱金属卤化物改性氧化镁催化剂的制备及性能研究

制备一系列由不同碱金属卤化物（KF、NaF、LiF、KCl、KBr）与 MgO 复合的催化剂，评价其在葵花籽油酯交换制备 FAME 反应中的催化性能。采用多种表征手段，探究甲酯生成过程中的电子耦合作用，并阐明酯交换反应的机理。结合响应面法（RSM）设计中心复合实验（CCD），探究关键反应参数对酯交换效率的影响。

（2）KF 改性钢渣催化剂的制备及性能研究

通过浸渍法制备 KF-SA 催化剂，评价其在葵花籽油酯交换制备 FAME 反应中的催化性能。结合多种表征手段，建立催化剂结构与催化活性之间的关联，阐明催化剂优异稳定性的核心机理。采用基于响应面法的中心复合设计评估关键反应参数对酯交换效率的影响，为催化剂的工业化应用提供理论支撑。

（3）电石渣掺杂 CeO₂ 复合催化剂的制备及性能研究

通过简单的浸渍法制备不同 CeO₂ 掺杂量的 CeO₂-CA 催化剂，评价其在葵花籽油酯交换制备 FAME 反应中的催化性能。通过调控 Ce/Ca 比例，系统调节表面氧空位密度，建立氧空位浓度与 FAME 收率之间的直接线性关系。结合多种表征及 DFT 计算，系统阐明氧空位对催化性能的具体贡献，揭示电石渣与 CeO₂ 之间的协同作用机理。

通过以上研究，旨在开发高活性、高稳定性的固体碱催化剂，为脂肪酸甲酯的绿色低成本生产以及工业废弃物的高价值资源化利用提供新的材料策略和理论基础。

第2章 实验及表征

2.1 实验材料与设备

2.1.1 实验材料

表 2-1 实验所用化学试剂和溶剂

Table 2-1 Chemical Reagents and Solvents Used in the Experiment

试剂	规格	分子式
葵花籽油	分析纯	
无水甲醇	分析纯	CH ₃ OH
正己烷	分析纯	C ₄ H ₁₄
纳米氧化镁	分析纯	MgO
无水氟化钾	分析纯	KF
六水合硝酸铈	分析纯	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O
十七酸甲酯	色谱纯	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
棕榈酸甲酯	色谱纯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂
硬脂酸甲酯	色谱纯	C ₁₉ H ₃₈ O ₂
油酸甲酯	色谱纯	C ₁₉ H ₃₆ O ₂
亚油酸甲酯	色谱纯	C ₁₉ H ₃₄ O ₂
亚麻酸甲酯	色谱纯	C ₁₉ H ₃₂ O ₂
电石渣粉末	工业废料	
钢渣粉末	工业废料	

2.1.2 实验设备

表 2-2 实验所用仪器设备

Table 2-2 Experimental Instruments and Equipment

仪器设备	型号	厂家
电子天平	BSA822	赛多利斯科学仪器有限公司
电热鼓风干燥箱	DHG-9035A	上海一恒科学仪器有限公司