

复合水滑石催化酯交换反应进展



陶爽^{1,2,*}, 李广涛³, 王小莉⁴, 王倩¹

¹西安石油大学陕西省绿色低碳能源材料与过程工程技术研究中心, 陕西西安 710065

²浙江奥首材料科技有限公司, 浙江衢州 324000

³西安石油大学佳润实业有限公司, 陕西西安 710018

⁴陕西延长新能源有限责任公司, 陕西西安 710068

摘要: 生物柴油是一种绿色环保型可再生能源, 是石化柴油类的首选替代品。以植物油、动物油或废食用油等为原料与醇类通过酯交换反应即可得生物柴油(脂肪酸甲酯)。文中调研了近年来以水滑石为载体负载固体碱, 制备得到水滑石类(LDHs)复合氧化物, 充分利用其比表面积大的特点, 并将其作为催化剂用于催化制备生物柴油的文献。致力于寻找低温高效催化剂, 实现生物柴油的“大丰收”。综述了水滑石的结构、不同制备方法和其在催化制备生物柴油中的作用进行了介绍, 简述了不同制备方法得到的水滑石及其作为载体在催化制备生物柴油上的研究进展, 发现共沉淀法和水热合成法因其制备简单, 结构可控, 反应条件不苛刻而深受研究者喜爱, 且研究所采用的水滑石中镁铝水滑石居多, 极少有研究者研究三元水滑石。除此, 文中对水滑石类复合氧化物的研究前景进行了展望, 应在负载型水滑石为催化剂催化制备生物柴油的研究上注重环保、绿色、节能等问题, 打造并实现工业环保节能型绿色催化剂的生产。

关键词: 水滑石; 催化; 生物柴油; 酯交换

DOI: [10.57237/j.cse.2023.03.002](https://doi.org/10.57237/j.cse.2023.03.002)

Progress in Transesterification Catalyzed by Composite Hydrotalcite

Tao Shuang^{1,2,*}, Li Guangtao³, Wang Xiaoli⁴, Wang Qian¹

¹Shaanxi Provincial Green Low Carbon Energy Materials and Processes Engineering Technology Research Center, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China

²Zhejiang Aufirst Material Technology Company Limited, Quzhou 324000, China

³Xi'an Petroleum University Jialun Industrial Company Limited, Xi'an 710018, China

⁴Shaanxi Yanchang New Energy Company Limited, Xi'an 710068, China

Abstract: Biodiesel is a green and environmentally friendly renewable energy source and is the preferred alternative to petrochemical diesel. Biodiesel (fatty acid methyl esters) can be obtained by transesterification of vegetable oils, animal oils or used cooking oils with alcohols. The complex oxides of Layered Double Hydroxides (LDHs) were prepared using hydrotalcite as a carrier and loaded with solid alkali, and used as catalysts for the catalytic preparation of biodiesel. The different preparation methods of hydrotalcite are reviewed, its applications are described, the progress of research on

基金项目: 陕西省重点研发计划“低温快速制备生物柴油和环保型多功能油品添加剂研究”(2019GY-136).

*通信作者: 陶爽, ts072100@163.com

收稿日期: 2023-06-04; 接受日期: 2023-07-14; 在线出版日期: 2023-07-24

<http://www.chemscieng.com>

hydrotalcite and its use as a carrier in the catalytic preparation of biodiesel is briefly described, and the research prospects of hydrotalcite-based composite oxides are also presented.

Keywords: Hydrotalcite; Catalysis; Biodiesel; Transesterification

1 引言

随着石油价格的增长和化石燃料燃烧造成的空气污染问题促进了寻找化石燃料的替代品[1]。生物柴油的制备方法中,动植物油脂与短链醇为原料进行酯交换法研究最为广泛[1]。目前,酯交换反应大多采用均相碱催化剂,工业上使用价格低廉的 KOH 和 Na_2CO_3 , 此类催化剂在温和的反应条件下表现出较高的催化活性。但均相碱催化剂在使用过程中对原料预处理要求苛刻,催化剂与目标产物分离困难,导致产物后续处理产生大量废酸/碱液,违背绿色能源无污染的宗旨。采用非均相碱催化剂可以克服均相碱催化剂在使用过程中的缺陷,并且具有选择性高、循环使用性好、有效减少环境的二次污染、降低生产成本等优点。利用水滑石类复合氧化物进行非均相催化酯交换反应制备生物柴油,反应条件温和,目标产物易于分离,污染小、而且催化效率较高[2]。

水滑石类化合物,也称为层状双羟基复合氧化物(Layered Double Hydroxides, LDHs),它是一种新型的无机功能材料,具有由阳离子主层和阴离子填充层组成的层柱状结构[3]。生物柴油是一种可再生能源,具有广泛的应用前景。在生物柴油的制备过程中,催化剂是不可或缺的组成部分。水滑石类催化剂由于其良好的稳定性和高催化效率,已成为生物柴油制备中应用最为广泛的催化剂之一[4]。目前,有大量的研究工作探索了水滑石类催化制备生物柴油的各种方法。其中,最常用的方法是通过酯交换反应或转酯化反应将动植物油脂转化为生物柴油。此外,还有一些研究试图利用水滑石类催化剂直接催化油脂的氧化脱氢反应,从而制备生物柴油。本文详细阐述了水滑石的结构与性质和制备方法,以及其在生物柴油制备中的应用,并对今后 LDHs 在酯交换反应中的研究提供了一定的参考和借鉴。

酯交换反应是一种常见的制备生物柴油的方法,其可通过将甘油与长链脂肪酸的酯类进行加热反应,来合成生物柴油。在过去几十年间,许多研究已经针对生物柴油的制备方法进行了研究,其中酯交换反应

是一种非常有前景的方法。酯的可逆反应是酯交换反应的基础,该反应在酯溶液中少量的游离醇和酸的存在下容易发生。当醇与酸反应生成新的酯和醇时,酯交换反应就会出现。为了实现酯交换反应,必须满足以下两个条件中的一个:一,新生成的酯稳定性比之前高;二,新的醇在反应过程中可以不断蒸发掉。

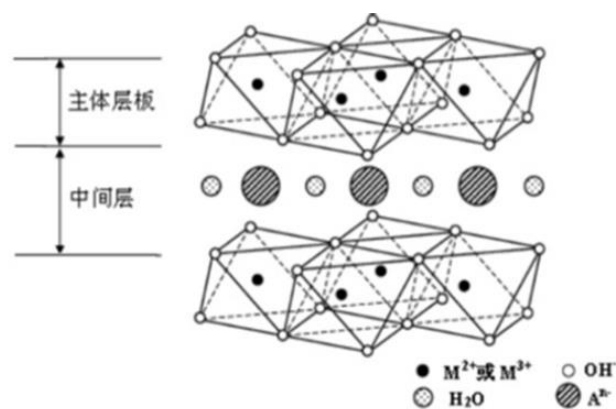


图1 水滑石及水滑石类化合物

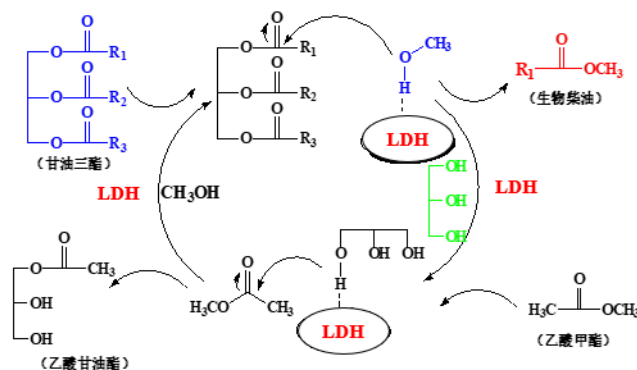


图2 碱催化油-酯-醇三组分酯交换反应机理

目前,在碱催化剂参与下的油-醇两组分酯交换反应会生成大量的甘油,其中,平均每 10 t 甲酯燃料中就有 1/10 的甘油,这对生物柴油自身的燃烧性能和低温流动性有着极大的影响,甚至会影响柴油发动机的运转。乙酸甲酯可与醇以任意比互溶,常用作乙酰化溶剂与甘油发生反应制备乙酸甘油酯,因此,在传统

油-醇两组分中, 加入甲酯化试剂既能够实现副产物甘油的在线原位转化, 又改善了甲酯燃料的相关性能参数。图 2 为碱催化下油-酯-醇三组分酯交换反应机理。

一般来说, 催化剂的类型、组成、电子结构以及孔隙结构都与其在酯交换中的催化行为有着密切的关系。现实应用中, 常有均相催化剂和非均相催化剂两大类。表 1 列举了生物柴油工艺中所需的不同类型的催化剂。选择非均相碱催化剂中的金属氧化钙有以下优势: 催化活性比一般酸性催化剂较好、投资成本少、甲酯或乙酯类产品分离容易、后期水洗成本低等。而

目前, 水滑石催化法作为一种新颖的制备生物柴油的方法备受瞩目。相比于传统的酸性催化剂, 水滑石在醇解反应中具有更高的催化活性。一些研究表明, 当将水滑石用于生物柴油醇解反应时, 反应速率和转化率都比较高。水滑石在高温、高酸碱环境下有较好的稳定性, 可以重复使用。这也使得水滑石催化法成为一种经济、环保、高效的制备生物柴油的方法。水滑石的来源较为广泛, 可由天然白垩石或其他矿物中提取出来。因此, 制备水滑石催化剂的成本较为低廉, 易于推广应用。

表 1 生物柴油中所需的催化剂

催化剂类型	催化剂名称
酸催化剂	H ₂ SO ₄ , HCl, H ₃ PO ₄
碱催化剂	NaOH, KOH, CH ₃ ONa
离子液体	N(C ₂ H ₅) ₄ I, N(C ₂ H ₅) ₄ Br
金属氧化物	CaO, MgO, BaO, SrO
负载型固体碱	MgO/CaO, CaO/La ₂ O ₃ , MgO/La ₂ O ₃ , MgO/Al ₂ O ₃
类水滑石	Mg-Al 水滑石, Cu-Zn-Al 水滑石
离子交换树脂	Amberlite IRA-68, Amberlite IRA-400(OH)
酶催化	Novozym 435

2 水滑石的结构与性质

水滑石, 也被称为天然水硬石、天然铅板、蛇纹石等, 是一种属于辉石矿物家族的矿物。它的化学式为 H₄Mg₄Si₃O₁₂·4H₂O, 化学结构为 Mg₃(Si₆O₁₅)(OH)·6H₂O。它可以被用来用作酯交换和氧化还原催化剂以及催化剂载体[5]。水滑石常见于碱性或中性火成岩和变质岩中, 通常形成于高压和低温条件下。它的晶体结构为六角柱形, 具有良好的层状结构和脆性。水滑石的颜色多为白色、灰色、绿色、粉红色和棕色等, 外观有时呈现出斑点状和条纹状。水滑石类催化剂具有许多优点, 如较好的稳定性、高催

化效率、可重复利用等。同时, 它们还具有较广的适用范围, 可以用于不同类型的油脂。此外, 水滑石类催化剂的制备方法简单, 成本较低, 易于量产。然而, 水滑石类催化剂也存在一些缺点。例如, 它们的催化活性受到温度、催化剂浓度等因素的影响, 容易出现失活现象。尽管水滑石类催化剂存在一些缺点, 但其优点仍然使其成为生物柴油制备的主流催化剂之一。相信随着技术的不断进步, 这些催化剂的性能和稳定性将会得到进一步提高, 从而为生物柴油的大规模生产提供更好的工具。

水滑石具有良好的物理和化学性质, 其中包括:

表 2 水滑石的物理化学性质

性质	特点
硬度	水滑石的硬度较低, 仅为 1.5-2.5 Mohs
密度	水滑石的相对密度为 2.3-2.4
光学性质	水滑石具有单轴性质, 在偏光显微镜下显现出明显的双折射现象
化学稳定性	水滑石对酸和碱的稳定性较差, 容易被其腐蚀和溶解
热稳定性	水滑石在高温下具有较好的稳定性, 但当温度达到 800 °C 以上时, 会发生分解并释放出水分

应用领域: 水滑石在建筑材料、陶瓷、塑料和橡胶等领域有广泛的应用。例如, 水滑石可用于制作仿

大理石面板, 制造高级陶瓷制品, 作为纸品、化妆品和食品的填料等。

2.1 酸碱的双功能性

水滑石层状化合物的层板由镁八面体和铝氧八面体构成, 因此具有一定的弱碱性。不同 LDH 的碱性强弱与组成中的二价金属氢氧化物相一致, 但由于比表面积很小, 其表观碱性相对较低。仅在焙烧氧化物产物中, 其较强的碱性才会显现。LDH 焙烧产物具有较大的比表面积和三种不同强度的碱中心 (O^{2-} 、 O^- 和 OH^-), 确保活性位点的充分生成和暴露。因此, 焙烧产物的碱性和催化活性均高于 LDH [5]。此外, 不同 LDH 还呈现出酸性特征, 其强弱既与组成中的三价金属氢氧化物有关, 也与二价金属氢氧化物的碱性相关 [6-8]。

2.2 层板同价金属离子可调控性

LDHs 基体层板的化学成分与层板的阳离子性质、层板的电荷密度和离子交换能力、层板的超分子插层结构等有很大的关系。从理论角度上分析, 离子半径与 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 接近的金属阳离子 M^{2+} 、 M^{3+} , 常常可以与这两种离子实现部分交换, 从而形成 LDH 类化合物 [5]。

2.3 记忆功能

当水滑石在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 以下进行焙烧时, 会生成一种金属复合氧化物, 而这种氧化物可以通过某些特定条件 (如 H_2O 和 CO_3^{2-}) 下的还原, 重新合成回原来的 LDH 层状结构。通过研究可发现, 该材料的记忆性能与其热分解温度密切相关, 随着焙烧温度的提高, 其相对结晶度和记忆性能均有所降低 [9]。当焙烧温度达到 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 可以完全将其恢复为纯 LDHs 相; 当达到 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 其形成的 LDHs 相中, 还存在少量的尖晶石相; 而当达到 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 基本上全部转化为不可恢复的尖晶石相 [2]。

3 水滑石的制备

水滑石的不同制备方法对其晶体的成核和生长过程有着显著差异, 从而对水滑石晶粒的尺寸和形貌产生影响。水滑石 (Mg-Al 层状双氢氧化物) 具有较高的层状结构、孔隙结构和碱性, 是一种优秀的催化剂。

由于其碱性和孔隙特性, 水滑石能够有效催化生物柴油的酯化反应, 从而提高催化效率和反应速率。此外, 水滑石还能够催化生物柴油的甲酯化反应和转化反应, 进一步提高反应产物的纯度和收率。目前常用的水滑石制备方法主要有共沉淀法、水热合成法、焙烧复原法、浸渍法、离子交换法等。

3.1 共沉淀法

共沉淀法是将镁盐和铝盐以一定的比例混合, 加入碱性沉淀剂, 使金属离子同时沉淀, 其形成的沉淀物即为水滑石 [5]。大致实验过程是, 采用一定的方式均匀混合盐溶液与碱溶液, 发生共沉淀反应得到胶体, 胶体步入晶化过程 (一定温度、时间等条件), 最终得到 LDHs [10]。

通过低过饱和共沉淀法和高过饱和共沉淀法 [11] 制备得到水滑石。何国松等 [12] 采用低过饱和共沉淀法制备水滑石, 并将其焙烧得到镁铝复合氧化物。邓欣等通过尿素分解-均匀共沉淀法得到高结晶度的 Mg-Al 类、Zn-Al 类、Ni-Al 类水滑石 [9]。袁冰等人 [13] 通过共沉淀法制备了 Mg-Al 类水滑石, 其中 Mg-Al 类水滑石粉具有不同的摩尔比例。何晗等 [14] 利用共沉淀法来制取 Zn-Mg-Al 类水滑石。李颖欣等人 [15] 利用共沉淀法合成了 La-Mg-Al 类水滑石, 并对其性能进行了研究。李为民等人 [16] 采用共沉淀法制备了 Mg-Al 复合氧化物, 并对其进行了焙烧, 获得了 Mg-Al 复合氧化物。陈颖等 [17] 采用原位共沉淀法, 以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体, 制备了 NiMgAl-LDHs/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 并将其进行了焙烧, 获得了 NiMg(Al)O/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。丁平亮等 [18] 通过过饱和共沉淀法合成了两种 Ca-Mg-Al 型水滑石, 并研究了它们在大豆油酯化反应中的应用。

共沉淀的过程可以因碱源的种类和加入方式不同而分为 pH 法 [10] 和尿素法 [19, 20]。尿素法是以尿素为沉淀剂, 将其加入到已搅拌均匀的盐类溶液中, 然后置于高温反应釜中进行反应, 尿素随着温度升高而缓慢分解并释放出 OH^- , 发生共沉淀与晶化过程进而得到晶型完整大尺寸的 LDHs 粒子。赵策等 [4] 用改良尿素法制备了 MgFe-LDH。黄炎等 [21] 采用改进尿素法制备了分布均匀、高结晶度的镁铁水滑石。

3.2 水热合成法

该方法是将氢氧化镁和氢氧化铝在一定的温度下进行水热反应, 生成纳米级水滑石。水热法制备水滑

石的优点是反应简单, 不需复杂的仪器设备, 同时反应时间短。水热法[22]也特别熟悉, 其反应原料为氧化物与氢氧化物, 其大致实验过程如下: 选择包含层板金属元素的氧化物或氢氧化物作为原材料, 对其进行高温高压的水热处理, 从而获得目标 LDHs 颗粒。该方法的合成也是分别经历了成核过程与晶化过程, 水热反应为前提, 高温下制备得到目标 LDHs 粒子。以尿素为沉淀剂, 高昆等运用水热合成法成功地制备了一种纳米片组装成的花状结构 ZnMgAl 水滑石[23]。同样, 黄智等[24]也使用尿素沉淀剂, 在 130 °C 水热环境下成功地合成出一种新型的棒状 MgAl 水滑石纳米颗粒, 包含四角柱形、圆柱形及管状结构, 其中四角柱、圆柱直径均约 1 μm , 长度 10~40 μm , 长径比为 10~40。

3.3 焙烧复原法

焙烧复原法[25]是一种利用 LDHs 的水合复原特性(即记忆效应)的处理方法, 通过对 LDHs 在一定温度下进行焙烧, 得到复合金属氧化物, 而在水性环境下则能够复原为具有层状结构的 LDHs。然而, 若焙烧的温度过高, 则 LDHs 的水合复原能力将不可逆转并受到破坏。为证明这一理论, 吴雁等[26]在实验中使用焙烧后的水滑石进行酯交换反应的催化合成生物柴油, 并发现随着焙烧温度的升高, 焙烧产物表面积、中强碱量和活性呈现先增加后下降的趋势。在 450 °C 的焙烧温度下, 生物柴油的转化率最佳。

3.4 浸渍法

为提高水滑石催化剂的催化效果, 将其浸泡于一定浓度的盐溶液中以得到碱性位点。田志茗等人[27]采用浸渍法合成了 KF/ZnAl 水滑石固体碱性催化剂, 成功应用于大豆油酯化合成生物柴油过程中。同时, 姜绍通等人[28]利用浸渍法合成了碳酸钾载体的水滑石基催化剂, 并在菜籽油的转化反应中获得了高达 96.9% 的转化率。

3.5 离子交换法

利用离子交换技术[29-32], 可以充分利用层状双氢氧化物材料的可调性, 将层间阴离子与目标阴离子实现交换, 以获取所需材料。该技术的成功实现基于不同层间阴离子的稳定性不同的特点, 利用这一特性可以顺利将稳定性低的阴离子顶替为稳定性高的阴离子。通过合理控制离子交换反应条件, 可以实现层间

阴离子的种类和数量的设计与重组, 同时又能保持材料的晶相结构。但要注意, 反应体系中的温度和 pH 值必须得到有效控制。在这个过程中, Cl^- 和 NO_3^- 等体积较小的离子成为了最常用的离子交换前体[33]。

4 水滑石类化合物在生物柴油制备中的应用

水滑石作为一种可重复利用的催化材料, 在生物柴油的制备过程中起到了重要的作用。水滑石的特殊结构和表面活性位点使其具有良好的催化性能, 能够有效地将油脂或油酸甲酯与醇反应生成生物柴油。在水滑石的催化下, 反应速率加快, 反应温度降低, 反应产物的选择性和收率也得到了优化。目前, 水滑石催化制备生物柴油的研究已经取得了一系列的进展。首先, 研究人员对水滑石的结构和表面性质进行了深入的研究。其次, 研究人员从反应条件、催化剂质量和类型等方面对生物柴油的制备进行了系统优化。最后, 研究人员将水滑石与其他催化剂进行了比较, 并探索了水滑石催化制备生物柴油的机理。

根据 Barakos 等人的研究[34], 他们利用 Mg-Al 水滑石催化剂, 在 200 °C, 醇油摩尔比为 6:1, 以及催化剂用量为 1% 的条件下, 成功地将酸性棉籽油(脂肪酸含量 9.5%) 和动物脂肪(水分含量 45%) 合成生物柴油。Wang 等[35]以 Mg-Al 水滑石/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为催化剂, 在醇油比 12:1, 反应温度 340 °C, 反应压力 2MPa, 转化率为 80%。靳福全等[36]高温焙烧 Mg/Al-LDHs 后制得 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 复合金属氧化物。利用正交实验确定了最优工艺条件: 催化剂焙烧温度为 550 °C, $n(\text{醇}) : n(\text{油}) = 9:1$, 催化剂用量 3%, 反应温度 65 °C, 反应时间 4h。该条件下生物柴油收率为 96.2%。

何晗制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgAl-LDO}$ 磁性固体碱, 具有较高的酯交换活性, 在微藻油制备生物柴油的反应中, 生物柴油产率达 90%; 以共沉淀法制备 Zn 改性的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnMgAl-LDHs}$ 新型固体碱催化剂, 催化制备生物柴油反应中, 微藻新型生物柴油的收率高达 94%, 在重复使用 7 次后, 生物柴油收率仍高于 82% [37]。

朱葛通过共沉淀法先制备钙镁铝类水滑石化合物, 以其为前驱体经高温煅烧后制得钙镁铝复合金属氧化物催化剂, 并将其用于生产生物柴油, 生物柴油的转化率达到最高 93% [38]。杜昌俊等[39]通过共沉淀法合成了 Mg-Al 水滑石, 并采用原位氧化沉淀法将纳米

Fe₃O₄ 负载于水滑石上, 制备出了磁性水滑石复合材料。Ying Chen 等[40]通过共沉淀法合成 ZnMgAl-LDHs, 并将磁性 Fe₃O₄ 负载在水滑石上, 经焙烧制备 Fe₃O₄/ZnMg(Al)O 固体碱催化剂。通过共沉淀法, 王豪等人[41]成功合成了镁铝水滑石, 并将其用作载体并负载了 25% 的 K₂CO₃ 作为催化剂。他们利用该催化剂进行菜籽油酯交换反应, 从而成功地制得生物柴油。

研究人员吴功德等人[42]利用“记忆效应”的方法, 将氟离子嵌入到镁-铝水滑石中的层间。这种镁-铝复合材料是通过高温焙烧氟化前驱体得到的。该复合材料具有催化大豆油和甲醇酯交换反应制备生物柴油的潜力。Ana C. F. Coriolano 等[43]采用 KI 的 Mg/Al=1 改性的 LDH 催化剂可以有效地将植物油转化为生物柴油, 其转化率高于 99%。Sun [44]等以 Al-Ca 水滑石为载体, 以 K₂CO₃ 为负载, 制备了一种新型非均相固体碱催化剂。在醇油比为 13:1, 反应温度为 65 °C, 催化剂用量 2%, 反应时间 2h, 生物柴油产率为 87.4%。Ariel 等[45]研究了 MgCaAl 负载 KF 对麻疯树油酯交换反应制备生物柴油的影响。当 Ma/Ca=1, KF 负载量 30% 时, 生物柴油转化率达到 90%。

Renata 等[46]在恒定 pH 下 (pH=10), 采用共沉淀法合成水滑石-HT、羟基磷灰石-HAp 和水滑石-羟基磷灰石-HT-HAp 三种材料, 在焙烧温度 700 °C, 醇油比 45:1, 反应温度 70 °C, 催化剂用量 5%, 反应时间 6h, 生物柴油产率 98%。Hájek 等[47]通过共沉淀法制备了不同 Mg/Al 摩尔比 (1.8~7.2) 的 Mg/Al-LDH, 450 °C 焙烧后用于菜籽油与甲醇的酯交换反应, 研究了 Mg/Al 摩尔比对 Mg/Al-LDHs 的微观结构及催化性能的影响。实验结果表明, 随着 Mg/Al 摩尔比的增加, LDHs 的比表面积呈线性增长、碱性位总数减少, LDHs 的微晶尺寸和生物柴油产量非线性增加; 当 n(Mg):n(Al)=7.2 时, LDHs 的比表面积达到 211m²/g、晶粒尺寸为 6.5nm, 催化效果最好。

5 总结

水滑石类复合氧化物因其独特的层状结构、酸碱可调性及热稳定性使其在酯交换法制备生物柴油中展示出的较高催化活性、易于与产品分离, 回收利用率高等优良性能, 具有良好的应用前景。作为一种高效、可重复利用的催化材料, 水滑石在生物柴油的制备中具有广阔的应用前景。未来, 水滑石催化制备生物柴油的研究将进一步探索其催化性能和反应机制, 并优

化生产工艺, 以实现规模化生产和产业化应用。大量具有新主体组成的层状水滑石复合氧化物正在逐渐应用于酯交换反应领域, 因此, 随着研究的深入, 满足其水滑石类复合氧化物工业化的生产需求必将成为未来的研究重点。

参考文献

- [1] Oboh, G, Ademosun, A. O, Ogunsuyi, O. B, et al. Antioxidant, cholinesterase inhibitory, and antidepressant-like effects of hydroethanolic extract of water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) [J]. *Journal of Dietary Supplements*, 2020, 17 (6), 750-766.
- [2] 陈颖, 苗双, 乔腾飞, 等. 水滑石类复合氧化物催化制备生物柴油的研究进展 [J]. *硅酸盐通报*, 2016, 35 (1): 174-178+191.
- [3] He X W, Fang X, Chang J, et al. The genus *Achyranthes*: A review on traditional uses, phytochemistry, and pharmacological activities [J]. *Journal of Ethnopharmacology: An Interdisciplinary Journal Devoted to Bioscientific Research on Indigenous Drugs*; 2017, 203: 102-115.
- [4] 赵策, 曾虹燕, 黄炎, 等. 镁铁水滑石的制备及其对小球藻油脂合成生物柴油的催化性能 [J]. *燃料化学学报*, 2012, 40 (3): 337-344.
- [5] 邓欣, 方真, 张帆, 等. 纳米水滑石的制备、特性及应用 [J]. *材料导报*, 2010, 24 (S2): 35-39.
- [6] 邓欣, 曾虹燕, 冯波. 固定脂肪酶催化制备生物柴油条件优化 [J]. *天然产物研究与开发*, 2008, 20 (1): 113.
- [7] Oboh, G, Olasehinde, T A, Ademosun, A O, et al. Antioxidant and cholinesterase inhibitory properties of *Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms [J]. *Journal of Taibah University Medical Sciences*, 2019, 14 (1): 94-100.
- [8] Kong D, Ding Y, Liu R, et al. *Eichhornia crassipes* extract ameliorates cognitive dysfunction induced by lipopolysaccharide in rats [J]. *Biomedicine & pharmacotherapy*, 2018, 106, 721-728.
- [9] 邓欣, 曾虹燕, 冯震, 等. 纳米晶镁铝水滑石结晶动力学 [J]. *功能材料*, 2008, (2): 341-345.
- [10] 杨阳. 基于 MgAl-LDHs 的多级结构制备及其性能 [D]. 北京化工大学, 2013.
- [11] 邓欣. 纳米晶镁铝水滑石超微结构可控制备及应用 [D]. 湘潭大学, 2007.
- [12] 何国松, 王君, 陈明强, 等. LDO 催化大豆油制备生物柴油的研究 [J]. *安徽理工大学学报(自然科学版)*, 2011, 31 (1): 71-74.

- [13] 袁冰, 张新, 袁莹, 等. Mg-Al 类水滑石催化大豆油酯交换制备生物柴油 [J]. 应用化工, 2010, 39 (11): 1649-1652.
- [14] 何晗, 李山珊, 王媛. Zn-Mg-Al 类水滑石催化剂催化制备生物柴油的研究 [J]. 化工设计通讯, 2019, 45 (7): 121+129.
- [15] 李颖欣, 黄振旭, 张红星, 等. La-Mg-Al 类水滑石催化大豆油酯交换制备生物柴油 [J]. 河南化工, 2019, 36 (9): 20-23.
- [16] 李为民, 郑晓林, 徐春明, 等. 固体碱法制备生物柴油及其性能 [J]. 化工学报, 2005, (4): 717-722.
- [17] 陈颖, 刘天聪, 高彦华, 等. 原位共沉淀法制备 NiMg(Al)O/ γ -Al₂O₃ 催化剂及其酯交换性能 [J]. 燃料化学学报, 2018, 46 (1): 59-66.
- [18] 丁平亮, 田志茗, 邓启刚. Ca-Mg-Al 类水滑石催化大豆油甲醇酯交换制备生物柴油 [J]. 工业催化, 2011, 19 (11): 84-87.
- [19] Zhang L, Li E. Helical nano coiled and micro coiled carbon fibers as effective catalyst supports for electrooxidation of methanol [J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55: 6695-6702.
- [20] Tanaka A, Yoon S, Mochida I. Formation of fine Fe-Ni particles for the non-supported catalytic synthesis of uniform carbon nanofibers [J]. *Carbon*, 2004, 42: 1291-1298.
- [21] 黄炎, 曾虹燕, 王亚举, 等. 尿素法合成镁铁水滑石的制备机理 [J]. 硅酸盐学报, 2011, 39 (2): 365-370.
- [22] Benito P, Guinea I, Labajos F M. Microwave-hydrothermally aged Zn/Al hydrotalcite-like Compounds: Influence of the composition and the irradiation conditions [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, 110: 292-302.
- [23] 高昆, 汪朝晖, 汪效祖. 水热法制备 Zn-Mg-Al 花状水滑石 [J]. 功能材料, 2013, 30 (2): 126-129.
- [24] 黄智, 廖其龙, 王素娟. 水热法制备棒状水滑石 [J]. 精细化工, 2008, 25 (12): 1168-1174.
- [25] Carlino S, Husain S w, Knowles J A. The reaction of molten phosphonic acid with a layered double hydroxide and its calcined oxides [J]. *Soli. State Ionic*, 1996, 84: 117-129.
- [26] 吴雁, 王豪, 钟婷. 水滑石负载钾盐催化酯交换反应合成生物柴油 [J]. 化学研究与应用, 2011, 23 (8): 1042-1047.
- [27] 田志茗, 常宝琪, 邓启刚. KF/铝水滑石的制备及其催化大豆油酯交换反应的性能 [J]. 石油化工, 2016, 45 (1): 47-51.
- [28] 姜绍通, 蔡静, 潘丽军, 等. 生物柴油的 K₂CO₃ 负载水滑石催化制备工艺 [J]. 农业机械学报, 2009, 40 (4): 102-106.
- [29] Carlino S, Hudson M J. Reaction of molten sebacic acid with a layered (Mg/Al) double hydroxide [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 1994, 4: 99-104.
- [30] Panda H S, Srivastava R, Bahadur D. Intercalation of Hexacyanoferrate (I) Ions in Layered Double Hydroxides: A novel Precursor to form ferri-antiferromagnetic exchange coupled oxides and monodispersed nanograined spinel ferrites [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113: 9560-9567.
- [31] Wei M, Pu M, Guo J. Intercalation of L-Dopa into layered double hydroxides: enhancement of both chemical and stereochemical stabilities of a drug through host-guest interactions [J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20: 5169-5180.
- [32] He Q, Yin S, Sato T. Synthesis and photochemical properties of zinc-aluminum layered double hydroxide/organic UV ray absorbing molecule/silica nanocomposites [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2004, 65: 395-402.
- [33] 李俊燕. 类水滑石化合物的合成及应用研究进展 [J]. 化工科技, 2015, 23 (3): 77-80.
- [34] Barakos N, Pasiadis, Papayannakos N. Transesterification of triglycerides in high and low quality oil feeds over an HT2 hydrotalcite catalysts [J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99 (11): 5037-5042.
- [35] Wang Y, Yan J, Gao L, et al. Mg-Al Hydrotalcite/ γ -Al₂O₃ as Fixed-Bed Catalyst in Biodiesel Production [J]. *Advanced Materials Research*, 2014, 953-954: 1053-1062.
- [36] 靳福全, 宋全胜, 李晓红, 等. 生物柴油催化剂-镁铝复合氧化物的制备及表征 [J]. 中国油脂, 2013, 42 (1): 56-59.
- [37] 何晗. 复合磁性 LDHs 的制备及其酯交换性能 [D]. 东北石油大学, 2017.
- [38] 朱葛. 钙基固体碱催化微藻油脂制备生物柴油 [D]. 东北石油大学, 2015.
- [39] 杜昌俊, 王光华, 李文兵, 等. 磁性镁铝水滑石的制备及非均相 Fenton 降解甲基橙 [J]. 工业安全与环保, 2020, 46 (10): 58-61+98.
- [40] Ying C, Liu T, Han He. Fe₃O₄/ZnMg(Al)O magnetic nanoparticles for efficient biodiesel production [J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2018, 32 (5): 1-10.
- [41] 王豪, 吴雁, 贾艳秋, 等. 负载型镁铝水滑石催化酯交换合成生物柴油 [J]. 石油与天然气化工, 2010, 39 (5): 406-410+367.
- [42] 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.
- [43] Ana C, Aline A, Renkel A, et al. Thermogravimetry study of the ester interchange of sunflower oil using Mg/Al layered double hydroxides (LDH) impregnated with potassium [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2017, 127 (3): 1863-1867.

- [44] Sun C, Qin F, Yang D, et al. Preparation of biodiesel from soybean oil catalyzed by Al-Ca hydrotalcite loaded with K_2CO_3 as heterogeneous solid base catalyst [J]. *Fuel Processing Technology*, 2014, 126: 383-391.
- [45] Ariel G, Teresa S, Enrique L, et al. Efficient KF loaded on MgCaAl hydrotalcite-like compounds in the transesterification of *Jatropha curcas* oil [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 643: S159-S164.
- [46] Renata N, Leonardo L, Lindoval D, et al. Study of the Use of Hydrotalcite-Hydroxyapatite as Heterogeneous Catalysts for Application in Biodiesel Using By-Product as Raw Material [J]. *Catalysis Letters*, 2020, 56: 150-161.
- [47] Hájek M, Kutálek P, Smoláková L. Transesterification of rapeseed oil by Mg-Al mixed oxides with various Mg/Al molar ratio [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 263: 160-167.