

两步法精制生物柴油工艺流程模拟

张旗,郝小红,索航,杜肃

(上海理工大学能源与动力工程学院,上海200093)

摘要:以油酸和三油酸甘油酯混合物(酸值(KOH)42.52 mg/g)为原料,利用两步法生产精制生物柴油。采用 Aspen Plus V10 软件对整个工艺流程进行模拟,先以超声辅助低共熔溶剂酶法制备粗生物柴油,再以乙醇、甘油等为携带剂精馏分离游离脂肪酸,并对精馏工艺进行优化。结果表明:制备粗生物柴油过程中油酸和三油酸甘油酯转化率分别为 88.19% 与 92.71%,粗生物柴油酸值(KOH)为 5.07 mg/g;最佳精馏工艺条件为压力 0.9 MPa、回流比 0.7、理论塔板数 31、粗生物柴油进料为第 14 块塔板、携带剂进料为第 2 块塔板,在此条件下精制生物柴油酸值(KOH)降至 0.36 mg/g,精馏得率为 95.27%。

关键词:生物柴油;流程模拟;精制;酶法工艺

中图分类号:TE667;TQ028

文献标识码:A

文章编号:1003-7969(2022)01-0075-07

Simulation of two-step process for refining biodiesel

ZHANG Qi, HAO Xiaohong, SUO Hang, DU Su

(School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: A two-step process was developed to refine biodiesel with oleic acid ($C_{18}H_{34}O_2$) and triolein ($C_{57}H_{104}O_6$) mixture (acid value 42.52 mgKOH/g). The whole process was simulated by Aspen Plus V10. Firstly, crude biodiesel was prepared by ultrasound-assisted deep eutectic solvent enzymatic method, and then free fatty acids were separated by distillation with ethanol and glycerol as carrier agent, and the distillation process was optimized. The results showed that the conversion rates of oleic acid and triolein were 88.19% and 92.71% respectively, and the acid value of crude biodiesel was 5.07 mgKOH/g. The optimal distillation process conditions were obtained as follows: pressure 0.9 MPa, reflux ratio 0.7, theoretical tray number 31, crude biodiesel feed from the 14th tray and carrier agent feed from the second tray. Under the optimal conditions, the acid value of refined biodiesel reduced to 0.36 mgKOH/g, and the yield of distillation was 95.27%.

Key words: biodiesel; process simulation; refining; enzymatic process

生物柴油是一种可替代化石柴油的液体燃料^[1],可以被广泛应用于当前日常生活和工业生产中,不仅可以缓解化石能源的紧缺问题,也可以减少环境污染^[2-4]。目前的酸碱催化制备生物柴油工艺存在对原料要求高、后期处理复杂、酸碱废液污染大、治污成本高等问题,限制了其进一步的发展

与应用。相比之下,酶法工艺以反应条件温和、能耗低、对环境友好、溶剂使用减少等优点被推广发展^[5-7]。

随着酶法工艺的研究与发展,近年来,超声、低共熔溶剂(DES)在酶法制备生物柴油工艺上的应用研究较多。Gupta等^[8]以市售印楝油和甲醇为原料,在工程变形杆菌脂肪酶(PVL)的催化下制备生物柴油,在超声功率 40 W、醇油摩尔比 5:1、超声频率 20 kHz 条件下,反应时间由 22~24 h 缩短为 30 min。Malani等^[9]利用非食用油和商用固定化脂肪酶(*Thermomyces lanuginosus*)进行超声辅助酶法制

收稿日期:2021-03-24;修回日期:2021-09-26

作者简介:张旗(1997),男,硕士研究生,研究方向为动力工程(E-mail)18842585817@163.com。

通信作者:郝小红,副教授(E-mail)haoxh@usst.edu.cn。

备生物柴油,甘油三酯转化率最高达到 90%。Merza 等^[10]以 DES(氯化胆碱与甘油摩尔比 1:2)替代离子液体对废弃油脂酶法制备生物柴油进行了研究,结果表明,生物柴油收率为 34%。Zhao 等^[11]以大豆油为原料,DES(氯化胆碱与甘油摩尔比 1:2)为助溶剂酶法制备生物柴油,结果表明,DES 的引入可以在 24 h 内实现 88% 的甘油三酯转换率。邢中鹏等^[12]采用工业油酸甲酯为原料,探讨高真空间歇精馏工艺条件对 C18 脂肪酸甲酯分离提纯的影响,最后用 Aspen 软件模拟高真空间歇精馏过程。结果表明:一次精馏可以富集得到油酸甲酯与亚油酸甲酯总含量超过 98% 的产品,其中油酸甲酯最高含量为 89.1%;在一次精馏的基础上进行二次精馏,塔顶可获得含量高达 94.7% 的油酸甲酯产品;Aspen 软件模拟结果与实验数据吻合良好。申勇刚等^[13]利用菜籽油在碱性催化剂作用下与甲醇进行酯交换制备生物柴油,在反应中引入共溶剂,可使菜籽油和甲醇两个不互溶的反应物在一个单相的反应环境中充分接触,从而缩短反应时间,提高转化效率,有效地降低成本。

目前针对超声和 DES 相结合的研究较少,我们通过前期的实验研究发现,两者共同作用不仅提高了生物柴油的产率,也有效缩短了反应时间^[14]。为获得精制的生物柴油,本文在前期实验的基础上利用 Aspen Plus V10 软件建立两步法降酸精制生物柴油(脂肪酸乙酯)的工艺流程,主要针对粗制生物柴油精馏降酸工艺的关键参数进行了优化,以期生物柴油的精馏降酸提供理论依据。

1 材料与方法

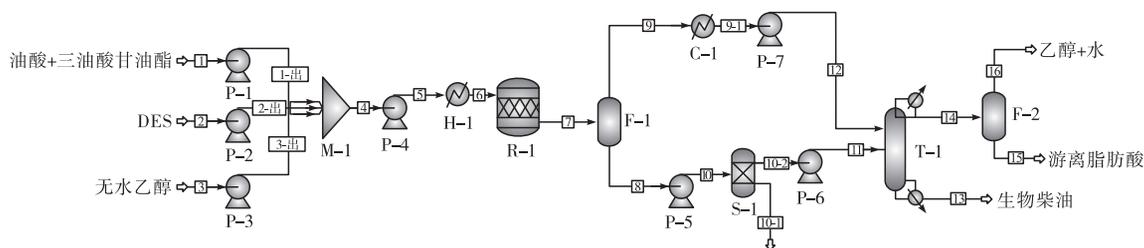
1.1 实验材料

油酸($C_{18}H_{34}O_2$),油酸甘油酯($C_{57}H_{104}O_6$),无水乙醇(C_2H_6O),DES(氯化胆碱与甘油摩尔比 1:2),Novozym[®] 435 脂肪酶。Aspen Plus V10 软件。

1.2 实验方法

1.2.1 生物柴油制备和精馏的工艺流程

原料废弃油脂以油酸和三油酸甘油酯的混合物



注:P-1、P-2、P-3、P-4、P-5、P-6、P-7 均为泵;M-1. 混合器;H-1. 换热器;R-1. 反应器;F-1. 闪蒸罐;C-1. 冷凝器;S-1. 分离器;T-1. 精馏塔;F-2. 闪蒸罐。

图 1 生物柴油制备和精馏工艺流程

代替(二者质量分数分别为 21.4%、78.6%,酸值(KOH)42.52 mg/g),反应醇为无水乙醇,DES(氯化胆碱与甘油摩尔比 1:2)假设为理想状态流体,不参与反应,仅作为助溶剂。酶法制备条件^[14]:Novozym[®]435 脂肪酶用量 6%,醇油比(醇的物质的量(mmol)与油的质量(g)之比)4:1,反应温度 60℃,超声功率 60 W,反应时间 90 min,DES 添加量为原料总质量的 50%。

设计原料负荷处理量为 5 000 kg/h,按酶催化反应醇油比 4:1 确定无水乙醇流量为 921.4 kg/h。第一步将油酸、三油酸甘油酯、DES、无水乙醇分别通过泵 P-1、P-2、P-3 泵入混合器 M-1 中混合得到物流 4,再经泵 P-4 和换热器 H-1 升压升温后送入反应器 R-1 中反应 90 min,得到粗制产物物流 7;随后物流 7 经闪蒸罐 F-1 将未反应完的乙醇和反应产生的水等闪蒸得到气相组分物流 9,然后经过冷凝器 C-1 冷凝液化,再通过泵 P-7 加压得到物流 12,送入精馏塔 T-1 中;而液相组分物流 8 经过泵 P-5、分离器 S-1 和泵 P-6 分离出甘油和 DES 等杂质,最终将获得的粗生物柴油物流 11 送入精馏塔 T-1。第二步调节精馏塔设计参数,将物流 11 和物流 12 汇总后在精馏塔中进一步精馏分离生物柴油中的游离脂肪酸(FFA)和其他杂质,最终目标获得酸值(KOH)为 0.5 mg/g 以下符合标准的精制生物柴油物流 13。最后将分离后的物流 14 送入闪蒸罐 F-2 闪蒸分离乙醇和游离脂肪酸,回收的乙醇可以重复利用。具体工艺流程如图 1 所示。酸值(V_A)按照下式进行计算。

$$V_A = \frac{n_{FFA} \times 56.11}{m_{FFA} + m_{FAEE}} \times 1\,000 \quad (1)$$

式中: n_{FFA} 为混合物中游离脂肪酸的摩尔量,kmol/h; m_{FFA} 和 m_{FAEE} 分别为游离脂肪酸和生物柴油(脂肪酸乙酯)的总质量,kg/h;56.11 为 KOH 的摩尔质量。

1.2.2 粗生物柴油的精馏工艺条件优化

根据文献[15],由于酯化和酯交换反应是一个高度非理想体系且存在乙醇、甘油等极性化合物,因此选用活度系数模型(UNIQUAC)的热力学方法。利用 Aspen Plus V10 软件中二元交互作用分析模块对 $C_{18}H_{34}O_2$ - 油酸乙酯($C_{20}H_{38}O_2$) - C_2H_6O 两两之间二元交互作用参数进行拟合,对于缺少的二元交互作用参数利用 UNIFAC 进行估算预测,结果如表 1 所示。

表 1 $C_{18}H_{34}O_2$ - $C_{20}H_{38}O_2$ - C_2H_6O 体系在 UNIQUAC 热力学方法下的二元交互作用参数

组分		A_{ij}	A_{ji}	B_{ij}	B_{ji}
组分 i	组分 j				
$C_{18}H_{34}O_2$	C_2H_6O	0	0	-316.004 0	90.961 9
$C_{20}H_{38}O_2$	C_2H_6O	0	0	-419.137 0	49.825 4
$C_{18}H_{34}O_2$	$C_{20}H_{38}O_2$	0	0	83.260 6	-106.338 0

注: A_{ij} 、 A_{ji} 、 B_{ij} 、 B_{ji} 表示 UNIFAC 模型中的基团交互作用参数。

在表 1 的基础上,用 Aspen Plus V10 软件模拟跑通,然后通过改变单一因素条件对粗生物柴油精馏工艺条件进行优化。

2 结果与讨论

2.1 精馏工艺条件优化

2.1.1 精馏塔压力的影响

2.1.1.1 $C_{18}H_{34}O_2$ - $C_{20}H_{38}O_2$ 二元气液平衡相图

利用 Aspen Plus V10 软件中的 Analysis 对 $C_{18}H_{34}O_2$ - $C_{20}H_{38}O_2$ 在不同压力下的二元气、液平衡相图进行分析,结果如图 2 所示。图中曲线左端点(油酸的摩尔分数为 0)对应的温度为油酸乙酯的沸点;右端点(油酸的摩尔分数为 100%)对应油酸的沸点。

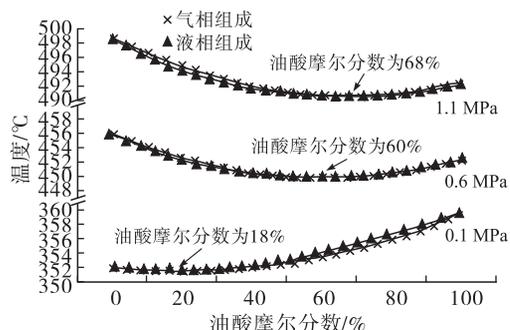


图 2 不同压力下 $C_{18}H_{34}O_2$ - $C_{20}H_{38}O_2$ 的二元气、液平衡相图

从图 2 可以看出, $C_{18}H_{34}O_2$ - $C_{20}H_{38}O_2$ 体系存在二元最小共沸点,此时 $C_{18}H_{34}O_2$ 的气相摩尔分数等于液相摩尔分数,达到气、液相平衡。随着压力的增加, $C_{18}H_{34}O_2$ - $C_{20}H_{38}O_2$ 的二元最小共沸点向右移动, $C_{18}H_{34}O_2$ 的气、液相摩尔分数随之增加。共沸温

度也随着压力的增加而升高,在 0.1、0.6、1.1 MPa 下,共沸温度分别为 351.46、449.89、490.51 °C。在压力为 0.1 MPa 时,油酸沸点高于油酸乙酯,油酸乙酯作为轻组分物质,随着压力的增加,油酸乙酯的沸点增幅更大,并且高于油酸的沸点,此时油酸作为轻组分物质。因此,增加压力更有利于将油酸乙酯中的油酸分离出来。

2.1.1.2 精馏塔压力的确定

通过将进料物流 11 和物流 12 送入精馏塔,利用精馏塔严格计算,研究精馏塔的压力变化对精馏的影响,初始参数:气相分率为 0,压力为自变量,总塔板数为 32,冷凝器采用全冷凝,塔顶馏出物质量流量为 600 kg/h,回流比为 2,其他默认采用缺省值。物流 11 的进料位置为第 21 块塔板,物流 12 的进料位置为第 5 块塔板,第 1 块塔板压力与进料物流压力一致,将精馏塔假设为理想塔,各级塔板之间压降为 0。当整个设计模块全部设置完毕,运行软件进行计算,改变进料物流的压力,最终塔底馏出物组分质量分数随精馏塔压力变化情况如图 3 所示,冷凝器与再沸器(精馏塔 T-1 中)热负荷随精馏塔压力的变化情况如图 4 所示。

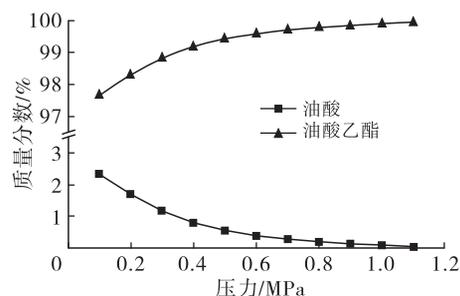


图 3 塔底馏出物组分质量分数随精馏塔压力的变化

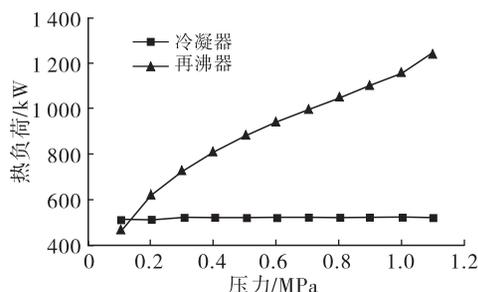


图 4 冷凝器与再沸器热负荷随精馏塔压力的变化

从图 3 可以看出,随着精馏塔压力的增加,油酸乙酯质量分数随之增加并且在塔底得到富集,塔底馏出物中油酸质量分数随着精馏塔压力的增加而减少,当精馏塔压力为 0.8 MPa 时,塔底馏出物中油酸乙酯质量分数为 99.8%,油酸质量分数为 0.2%,此时塔底产物酸值(KOH)降至 0.4 mg/g,这也进一步验证了之前从 $C_{18}H_{34}O_2$ - $C_{20}H_{38}O_2$ 的二元气、液平

衡相图得出增加压力更有利于分离油酸的结论。

从图4可以看出,冷凝器的热负荷随着精馏塔压力的增加总体变化不大,而再沸器热负荷随着精馏塔压力的增加而增加,热负荷的增加使得能耗增加。根据图3可以初步确定精馏塔压力在0.8~1 MPa之间,可得到理想的降酸值产物,在此基础上再综合考虑热负荷变化所带来的能耗增加,最终选定精馏塔压力为0.9 MPa,此时再沸器能耗增加较小,所得的产物酸值也符合要求。因此,精馏塔最佳压力选择0.9 MPa。

图5为精馏塔压力0.9 MPa、其他条件不变时,精馏塔内各级塔板之间的温度分布。

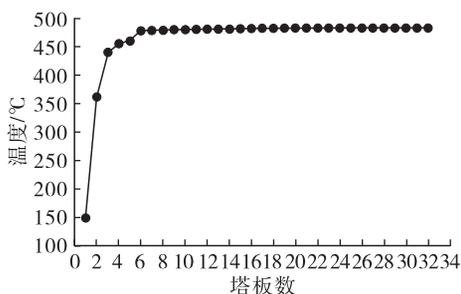


图5 塔内各级塔板之间的温度分布

从图5可以看出,温度在塔顶位置(第1~3块塔板处)变化较大,随后在第5~6块塔板处小幅度攀升,超过第7块塔板后温度基本保持不变。

图6为精馏塔压力0.9 MPa、其他条件不变时,气相在精馏塔内组分的摩尔分数分布,图7为液相在精馏塔内组分的质量分数分布。

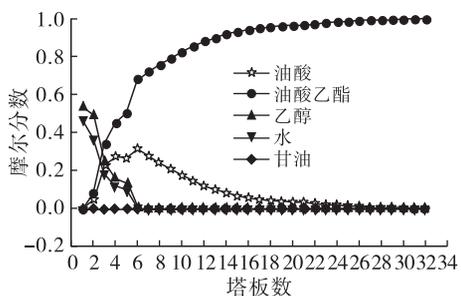


图6 气相在塔内组分的摩尔分数分布

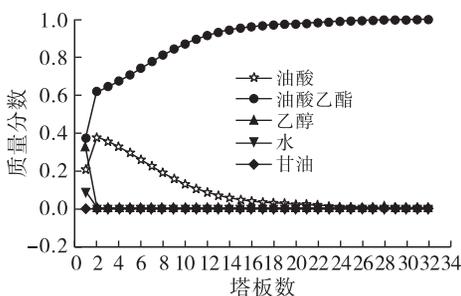


图7 液相在塔内组分的质量分数分布

从图6、图7可以看出,无论气相组分还是液相组分趋势走向基本相同,油酸乙酯均在塔底得到富

集,而乙醇、油酸及反应后的水和甘油在塔上部得到富集。由于物流12(携带剂乙醇)进精馏塔的位置为第5块塔板,在第5~6块塔板上气相组分中油酸摩尔分数达到最大,油酸乙酯的增幅相比其他位置也发生明显变化。分析温度和组分分布在第5~6块塔板上变化较明显的原因是乙醇的加入改善了体系的相溶性,使得油酸和油酸乙酯的精馏效果得到提高。

2.1.2 回流比的影响

精馏技术的实质是利用回流操作将液体混合物通过气、液相平衡实现轻重组分高纯度分离的过程,因此回流比是影响精馏的一个重要因素^[16-17]。另外,再沸器热负荷是精馏能耗的重要组成部分,通过对再沸器热负荷与塔底精制生物柴油酸值的综合比较,确定回流比。在精馏塔压力0.9 MPa、其他条件同2.1.1.2下,考察回流比对产物酸值和再沸器热负荷的影响,结果见图8。

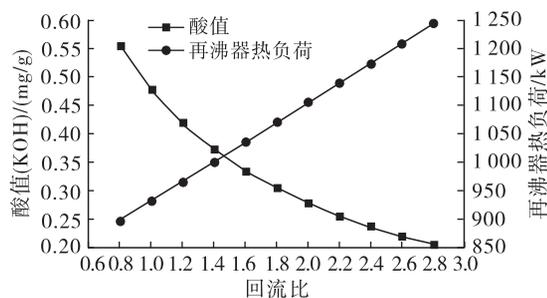


图8 回流比的影响

由图8可知,产物酸值随着回流比的增加而减少,而再沸器热负荷随回流比的增加而增加,当回流比为1.8时产物酸值(KOH)为0.31 mg/g,继续增加回流比,产物酸值下降变缓,但热负荷仍呈线性增加,能耗增大。综合考虑,回流比选择1.8。

2.1.3 理论塔板数的影响

在精馏塔压力0.9 MPa、塔顶馏出物质量流量600 kg/h、回流比1.8、粗生物柴油和携带剂分别从第21块塔板和第5块塔板处进料的条件下,借助 Aspen Plus V10 软件中的灵敏度分析模块对精馏塔的理论塔板数进行优化分析,结果如图9所示。

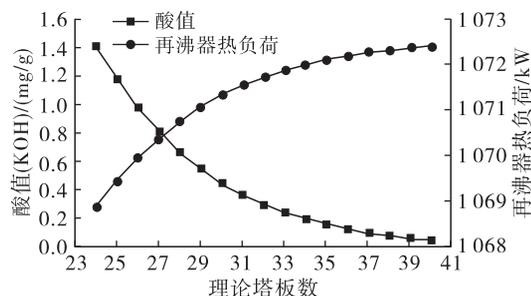


图9 理论塔板数的影响

从图9可以看出,当理论塔板数大于30后,继续增加理论塔板数,产物酸值下降变缓。结合之前暂定的进料位置为定值条件下的分析,综合考虑,最终确定精馏塔的最佳塔板数为31。

2.1.4 进料塔板数的影响

2.1.4.1 物流12进料板位置

在最佳理论塔板数31、其他条件同2.1.3,对物流12(携带剂)进料板位置进行优化分析,结果见图10。

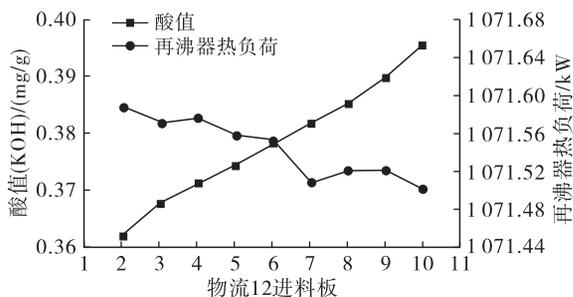


图10 物流12进料位置的影响

从图10可以看出,随着携带剂进料位置距离塔顶越远,降酸效果越差,产物酸值越高,而对再沸器热负荷影响较小,仅略有浮动。故携带剂进料位置越靠近塔顶效果越好,确定物流12的最佳进料位置为第2块塔板。

2.1.4.2 物流11进料板位置

在理论塔板数31、物流12进料位置为第2块塔板、其他条件同2.1.3条件下,对物流11(粗生物柴油)进料板位置进行优化分析,结果见图11。

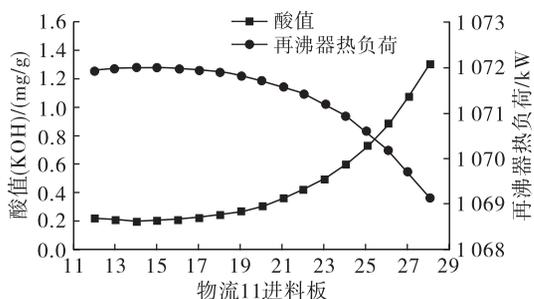


图11 物流11进料位置的影响

从图11可以看出,随着进料位置的不断下降,产物酸值先减小后增大,而再沸器热负荷则不断减小,当进料位置为第14块塔板时,产物酸值(KOH)降至最小(0.208 mg/g),若继续下降进料位置,产物酸值反而增加,当进料位置降至第22块塔板以下时,产物酸值将超标。这是因为粗生物柴油进料越靠近塔底,与携带剂的进料位置相距越远,使得两者之间的塔内循环接触减少,造成游离脂肪酸还没来得及

分离就在塔底聚集。另外,最初再沸器热负荷随进料位置的下降变化平缓,在满足酸值要求的前提下,物流11的进料位置对再沸器热负荷的影响可以忽略不计,因此最佳物流11的进料位置为第14块塔板。

2.1.5 回流比再优化分析

在理论塔板数31、物流12进料位置为第2块塔板、物流11的进料位置为第14块塔板、其他条件同2.1.3条件下,对精馏塔的回流比进行再次优化分析,结果如图12所示。

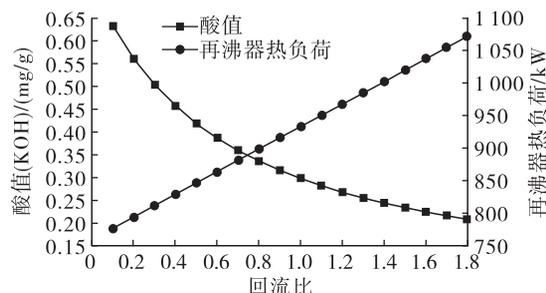


图12 回流比优化分析

从图12可以看出,塔底精制生物柴油的酸值随回流比增加而减小,再沸器热负荷随回流比的增加呈线性递增。再沸器热负荷越大,能耗成本越高。回流比是影响再沸器热负荷的一个最重要因素,其他因素的改变对再沸器热负荷的影响相对较小。当回流比大于等于0.4时,塔底精制生物柴油的酸值均符合规定,在回流比超过1.0后酸值下降变缓,继续增加回流比对产物降酸影响并不明显。总体来说,回流比的选择既要考虑降酸效果,又要兼顾经济性,因为回流比过大或者过小均具有局限性(过大经济性越差,过小降酸不达标),因此回流比选择范围在0.4~1.0之间最为适宜。降酸曲线的斜率随回流比的增加递减,在回流比为区间中值0.7时,产物酸值(KOH)为0.36 mg/g,回流比超过0.7时降酸能力有所下降,并且再沸器热负荷增加。因此,选择最优回流比为0.7。

与优化前的产物酸值和再沸器热负荷相比,优化后精制生物柴油酸值(KOH)由0.38 mg/g降至0.36 mg/g,再沸器热负荷降低了17.79%。

2.2 全流程物料平衡分析

在精馏塔优化工艺条件下(精馏塔压力0.9 MPa,回流比0.7,理论塔板数31,物流11进料为第14块塔板,携带剂进料为第2块塔板),对精制生物柴油工艺流程进行运行模拟,得到全流程物料平衡数据,具体如表2所示。

通过表2物料平衡计算可以得到,超声辅助低共熔溶剂酶法粗制生物柴油的油酸转化率为88.19%,三油酸甘油酯转化率为92.71%,粗生物

柴油酸值(KOH)为5.07 mg/g,经过精馏获得的精制生物柴油酸值(KOH)为0.36 mg/g,精馏得率为95.27%。

表2 全流程物料平衡数据

物流	温度/℃	压力/MPa	流量/(kg/h)	质量分数						
				$C_{18}H_{34}O_2$	$C_{57}H_{104}O_6$	C_2H_6O	$C_{20}H_{38}O_2$	H_2O	$C_3H_8O_3$	DES
1	25	0.101 325	5 000	0.214	0.786	0	0	0	0	0
1-出	25.02	0.11	5 000	0.214	0.786	0	0	0	0	0
2	25	0.101 325	2 500	0	0	0	0	0	0	1
2-出	25.01	0.11	2 500	0	0	0	0	0	0	1
3	25	0.101 325	921.4	0	0	1	0	0	0	0
3-出	25.01	0.11	921.4	0	0	1	0	0	0	0
4	20.67	0.11	8 421.4	0.127	0.467	0.109	0	0	0	0.297
5	20.76	0.15	8 421.4	0.127	0.467	0.109	0	0	0	0.297
6	40	0.15	8 421.4	0.127	0.467	0.109	0	0	0	0.297
7	59	0.101 325	8 421.4	0.015	0.034	0.024	0.578	0.007	0.045	0.297
8	110	0.001 5	8 157.3	0.016	0.035	0.001	0.596	0.000	0.046	0.306
9	110	0.001 5	264.1	0	0	0.731	0.043	0.216	0.011	0
9-1	25	0.101 325	264.1	0	0	0.731	0.043	0.216	0.011	0
10	110.17	0.101 325	8 157.3	0.016	0.035	0.001	0.596	0.000	0.046	0.306
10-1	110.17	0.101 325	3 174.6	0	0.090	0.002	0.002	0.001	0.118	0.787
10-2	110.17	0.101 325	4 982.7	0.026	0	0	0.974	0	0	0
11	353.55	0.9	4 982.7	0.026	0	0	0.974	0	0	0
12	25.92	0.9	264.1	0	0	0.731	0.042	0.216	0.011	0
13	484.03	0.9	4 646.8	0.002	0	0	0.998	0	0	0
14	149.23	0.9	600.0	0.202	0	0.322	0.376	0.095	0.005	0
15	60	0.001 5	353.0	0.343	0	0.006	0.639	0.004	0.008	0
16	60	0.001 5	247.0	0	0	0.774	0.001	0.225	0	0

3 结论

本文通过对超声辅助低共熔溶剂酶法制备生物柴油工艺流程进行模拟,提出两步法降酸精制生物柴油,首先利用超声辅助低共熔溶剂酶催化油酸与三油酸甘油酯生成粗生物柴油,酸值(KOH)降至5.07 mg/g,随后以反应后分离的乙醇等物质为携带剂和粗生物柴油在精馏塔中进行精馏。得到最优精馏工艺条件:压力0.9 MPa,回流比0.7,理论塔板数31,粗生物柴油进料为第14块塔板,携带剂进料为第2块塔板。在最优条件下,精制生物柴油酸值(KOH)为0.36 mg/g,精馏得率为95.27%。

参考文献:

- [1] 丁传芹,陈胜利,杨朝合. 废弃油脂替代石油资源研究进展[J]. 中国油脂,2012,37(8):53-56.
- [2] ANDRADE T A, MARTÍN M, ERRICO M, et al. Biodiesel production catalyzed by liquid and immobilized enzymes: optimization and economic analysis[J]. Chem Eng Res Des, 2019, 141: 1-14.
- [3] ADEWALE P, VITHANAGE L N, CHRISTOPHER L. Optimization of enzyme-catalyzed biodiesel production

from crude tall oil using Taguchi method[J]. Energy Convers Manag, 2017, 154: 81-91.

- [4] 李丽萍,何金戈. 地沟油生物柴油在发动机上的应用现状和发展趋势[J]. 中国油脂,2014,39(8):52-56.
- [5] YING H, ZHANG L, WU D, et al. Ionic strength-response hyperbranched polyglycerol/polyacrylic acid hydrogel for the reversible immobilization of enzyme and the synthesis of biodiesel[J]. Energy Convers Manag, 2017, 144: 303-311.
- [6] MANAF I S A, EMBONG N H, KHAZAAI S N M, et al. A review for key challenges of the development of biodiesel industry[J]. Energy Convers Manag, 2019, 185: 508-517.
- [7] MOAZENI F, CHEN Y, ZHANG G. Enzymatic transesterification for biodiesel production from used cooking oil, a review[J]. J Clean Prod, 2019, 216: 117-128.
- [8] GUPTA S, SCOTT D, RATNA P C, et al. Biodiesel synthesis assisted by ultrasonication using engineered thermo-stable *Proteus vulgaris* lipase[J]. Fuel, 2017, 208: 430-438.

(下转第106页)

- [13] SUN X, LI P F, LIU X S, et al. Strategies for enhanced lipid production of *Desmodesmus* sp. mutated by atmospheric and room temperature plasma with a new efficient screening method [J/OL]. *J Cleaner Prod*, 2020, 250: 119509 [2021 - 03 - 22]. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119509>.
- [14] 王木兰, 姜玥璐. 微量元素锰对威氏海链藻生长及叶绿素荧光的影响[J]. *环境科学*, 2018, 39(12): 5514 - 5522.
- [15] 张丽彬, 王启山, 徐新惠, 等. 乙醇法测定浮游植物叶绿素 a 含量的讨论[J]. *中国环境监测*, 2008, 24(6): 9 - 10.
- [16] CHEN W, ZHANG C, SONG L, et al. A high throughput Nile red method for quantitative measurement of neutral lipids in microalgae [J]. *J Microbiol Meth*, 2009, 77(1): 41 - 47.
- [17] BLIGH E L G, DYER W J A. A rapid method of total lipid extraction and purification [J]. *Can J Biochem Physiol*, 1959, 37(8): 911 - 917.
- [18] NIELSEN S. Phenol - sulfuric acid method for total carbohydrates [M]//*Food Analysis Laboratory Manual*. Switzerland: Springer, 2010: 47 - 53.
- [19] BRADFORD M M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein - dye binding [J]. *Anal Biochem*, 1976, 72(1): 248 - 254.
- [20] 王洁. 碳离子辐照对绿藻光合系统的影响及诱变机理研究[D]. 兰州: 中国科学院研究生院(近代物理研究所), 2016.
- [21] OWENS T G. In vivo chlorophyll fluorescence as a probe of photosynthetic physiology [M]//*Plant Responses to the Gaseous Environment*. Switzerland: Springer Netherlands, 1994.
- [22] WANG J, LI R, LU D, et al. A quick isolation method for mutants with high lipid yield in oleaginous yeast [J]. *World J Microbiol Biotechnol*, 2009, 25(5): 921 - 925.
- [23] RANA M S, BHUSHAN S, SUDHAKAR R, et al. Effect of iron oxide nanoparticles on growth and biofuel potential of *Chlorella* spp. [J/OL]. *Algal Res*, 2020, 49: 101942 [2021 - 03 - 20]. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2211926420301375>.
- [24] CAO S, ZHOU X, JIN W, et al. Improving of lipid productivity of the oleaginous microalgae *Chlorella pyrenoidosa* via atmospheric and room temperature plasma (artp) [J]. *Bioresour Technol*, 2017, 244: 1400 - 1406.
- [25] LICHTENTHALER H K, BUSCHMANN C. Chlorophylls and carotenoids: measurement and characterization by UV - VIS spectroscopy [M]. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2001.
- [26] 周晓红, 王国祥, 杨飞. 两种富营养化水体对植物生长及光合荧光特性的影响[J]. *生态环境学报*, 2011, 20(2): 337 - 344.
- [27] 卫治金, 李晓, 王皓楠. 高产油小球藻的低温等离子体诱变育种 [J]. *中国油脂*, 2019, 44(7): 117 - 121, 127.
- [28] WAGNER H, JAKOB T, FANESI A, et al. Towards an understanding of the molecular regulation of carbon allocation in diatoms: the interaction of energy and carbon allocation [J/OL]. *Philosoph Trans Royal Soc London*, 2017, 372: 1728 [2021 - 03 - 20]. <http://europepmc.org/article/MED/28717020>.
- [29] WILLIAMS P J L B, LAURENS L M L. Microalgae as biodiesel & biomass feedstocks: review & analysis of the biochemistry, energetics & economics [J]. *Energy Environ Sci*, 2010, 3(5): 554 - 590.

(上接第 80 页)

- [9] MALANI R S, UMRIWAD S B, KUMAR K, et al. Ultrasound - assisted enzymatic biodiesel production using blended feedstock of non - edible oils: kinetic analysis [J]. *Energy Convers Manag*, 2019, 188: 142 - 150.
- [10] MERZA F, FAWZY A, ALNASHEF I, et al. Effectiveness of using deep eutectic solvents as an alternative to conventional solvents in enzymatic biodiesel production from waste oils [J]. *Energy Rep*, 2018, 4: 77 - 83.
- [11] ZHAO H, ZHANG C, CRITTLE T D. Choline - based deep eutectic solvents for enzymatic preparation of biodiesel from soybean oil [J]. *J Mol Catal B Enzym*, 2013, 85/86: 243 - 247.
- [12] 邢中鹏, 王宪琴, 李路军, 等. C18 脂肪酸甲酯的高真空间歇精馏工艺研究 [J]. *中国油脂*, 2018, 43(6): 71 - 75.
- [13] 申勇刚, 薛锦峰, 郭丰盛. 利用共溶剂生产生物柴油试验的初探 [J]. *中国油脂*, 2007, 32(4): 55 - 56.
- [14] HAO X H, SUO H, ZHANG G H, et al. Ultrasound - assisted enzymatic preparation of fatty acid ethyl ester in deep eutectic solvent [J]. *Renew Energy*, 2021, 164: 937 - 947.
- [15] 孙兰义. 化工过程模拟实训——Aspen Plus 教程 [M]. 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2017: 35 - 37.
- [16] 白尹, 白新伟. 浅析精馏技术的原理及在化工生产中的应用 [J]. *化工管理*, 2019, 33: 93 - 94.
- [17] 王俊, 黄秀辉, 崔国民. 碘硫循环制氢中 HI 浓缩精馏的模拟 [J]. *华东理工大学学报(自然科学版)*, 2020(1): 92 - 99.