

双咪唑磺酸型离子液体催化煎炸废弃油制备生物柴油

刘昕婷¹,周姚红¹,肖观秀¹,吴苏琴¹,黄建平²,熊万明²

(1. 江西农业大学理学院,南昌 330045; 2. 江西农业大学南昌市植物资源化学利用重点实验室,南昌 330045)

摘要:为高效环保地制备生物柴油,通过三步法合成了一系列 $\text{HSO}_4\text{HSO}_3 - \text{C}_3[\text{MIM}]\text{C}_n[\text{MIM}]\text{C}_3 - \text{HSO}_3\text{HSO}_4$ (简称为 C_nMSS , $n=2\sim6$) 双咪唑磺酸型离子液体,对其催化酯交换反应的性能进行了探究,并对离子活性最强的离子液体进行了核磁共振表征。以该离子液体为催化剂,通过单因素实验对三油酸甘油酯模型反应条件进行优化,并在此基础上采用正交实验优化煎炸废弃油制备生物柴油的工艺条件,同时对生物柴油产品进行了红外光谱和核磁共振表征。结果表明:离子液体 C_5MSS 的催化性能最强;在醇油摩尔比 18:1、反应时间 8 h、反应温度 100 °C、催化剂用量 8% (以三油酸甘油酯质量计) 条件下,油酸甲酯产率为 91.18%,且该离子液体重复使用 7 次油酸甲酯产率仍然能够达到 83% 以上。煎炸废弃油制备生物柴油的最优工艺条件为醇油摩尔比 18:1、反应温度 80 °C、反应时间 9 h、催化剂用量 10% (以煎炸废弃油质量计),在此条件下生物柴油的产率可达 98.60%。红外光谱和核磁共振表征结果表明反应生成了脂肪酸甲酯,且酯交换反应比较彻底。

关键词:废弃油;离子液体;双咪唑磺酸;生物柴油

中图分类号:TE667;TQ426

文献标识码:A

文章编号:1003-7969(2022)05-0035-06

Preparation of biodiesel from fried waste oil catalyzed by bisimidazole sulfonic acid type ionic liquid

LIU Xinting¹, ZHOU Yaohong¹, XIAO Guanxiu¹, WU Suqin¹, HUANG Jianping², XIONG Wanming²

(1. College of Science, Jiangxi Agricultural University, Nanchang 330045, China; 2. Nanchang Key Laboratory of Chemical Utilization of Plant Resources, Jiangxi Agricultural University, Nanchang 330045, China)

Abstract: In order to prepare biodiesel efficiently and environmentally, a series of $\text{HSO}_4\text{HSO}_3 - \text{C}_3[\text{MIM}]\text{C}_n[\text{MIM}]\text{C}_3 - \text{HSO}_3\text{HSO}_4$ (abbreviated as C_nMSS , $n=2-6$) bisimidazole sulfonic acid type ionic liquids were synthesized by a three-step method, and the catalytic performance on the transesterification reaction was explored. The ionic liquids with the strongest ionic activity were characterized by nuclear magnetic resonance. With the ionic liquid as catalyst, the reaction conditions of triolein model were optimized by single factor experiment, and on this basis, the process conditions for preparing biodiesel from fried waste oil were optimized by orthogonal experiment. The biodiesel was characterized by infrared spectroscopy and nuclear magnetic resonance. The results showed that C_5MSS showed the strongest catalytic performance. Under the conditions of molar ratio of methanol to oil 18:1, reaction time 8 h, reaction temperature 100 °C, and ionic liquid dosage 8% (based on the triolein mass), the yield of methyl oleate was 91.18%, and the yield of methyl oleate could still reach more than 83%

after the ionic liquid was reused for seven times.

The optimal process conditions for preparing biodiesel from fried waste oil were obtained as follows: molar ratio of methanol to oil 18:1, reaction temperature 80 °C, reaction time 9 h, and catalyst dosage 10% (based on the mass of fried waste oil). Under these conditions, the yield of biodiesel could reach 98.60%. The

收稿日期:2021-04-22;修回日期:2021-12-19

基金项目:国家自然科学基金项目(31760193);江西省自然科学基金项目(20202BABL205003);江西省教育厅重点科研项目(GJ190181);国家创新创业项目(202010410027)

作者简介:刘昕婷(2000),女,在读本科,专业为应用化学(E-mail)m15179486949@163.com。

通信作者:熊万明,副教授(E-mail)xiongwml0@163.com。

characterization results of infrared spectroscopy and nuclear magnetic resonance showed that fatty acid methyl esters were produced by the reaction, and the transesterification reaction was relatively thorough.

Key words: waste oil; ionic liquid; bisimidazole sulfonic acid; biodiesel

石油资源日益枯竭和生态环境日益恶化的双重问题大大推进了可再生、环境友好型替代能源的研究进程。生物柴油作为一种典型的绿色液体燃料是最具发展潜力的石化柴油替代品之一^[1]。20世纪90年代以来,世界各地都大力发展生物燃料,全球生物柴油产量高速增长^[2]。以油脂(如餐饮废弃油)为原料,通过酯交换反应制取的高级脂肪酸甲酯(生物柴油)具有可循环性和低排放性等优点^[3]。因此,以餐饮废弃油为原料制备生物柴油,不仅可以保障食品卫生安全,还可以实现餐饮垃圾的资源化利用,有效地缓解能源短缺的问题。

通过酯交换反应制备生物柴油常见的催化方法有酸碱催化和酶催化两大类。目前,固体酸碱催化法虽然解决了产物分离难的问题,但固体碱对原料要求比较苛刻且容易发生皂化反应^[4-5],而固体酸的催化活性又相对较差^[6-7]。酶催化法存在甲醇和甘油易导致酶失活,且反应时间过长,温度对酶的活性影响较大等关键难题^[8]。超临界酯交换法具有反应时间短,产物易分离且更加纯净以及后续处理简单等优势,但反应需在高温、高压下进行,对设备要求高,能耗大^[9]。离子液体作为一种新型的环境友好溶剂和液体酸碱催化剂,成为当今催化剂研究与应用的一个重点领域^[10-13]。复合碱性双咪唑型离子液体虽然解决了传统酸碱催化法中产物不易分离、后处理困难、设备易腐蚀等问题,但其反应温度较高,反应时间相对较长,从而使得能耗相对较大。普通离子液体催化酯交换反应产物与离子液体可分离,但对于水不稳定,因此对原料油的水分含量要求高^[14-15]。而磺酸型离子液体对水稳定,应用于酯交换反应具有较好的催化活性和环境效益。黄宝华等^[16]采用磺酸型离子液体催化制备生物柴油,结果发现磺酸型离子液体的酸性与硫酸的酸性接近,高于相应的非磺酸型离子液体,用于酯交换反应的催化活性明显高于相应的非磺酸型离子液体。磺酸型离子液体的体系在反应后均会自动分层,产物生物柴油与离子液体催化剂容易分离。双阳离子型离子液体催化剂的活性和稳定性更为理想^[17],双阳离子结构可以维持离子液体 Brønsted 酸的活性,使其有更高的催化效果,解决催化剂循环使用

问题^[18]。

本文通过三步法合成一系列双咪唑磺酸型离子液体,考察了双咪唑磺酸型离子液体催化三油酸甘油酯和甲醇酯交换反应制备油酸甲酯的工艺条件,并在此基础上对煎炸废弃油的酯交换反应条件进行了优化,以期为实现餐饮废弃油转化为生物柴油提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

煎炸废弃油(密度 0.90 g/cm^3 , 酸值(KOH) 4.49 mg/g , 皂化值(KOH) 201.20 mg/g), 收集于学校旁边小店。

咪唑、氯化钠、1,2-二溴乙烷、1,3-二溴丙烷、1,4-二溴丁烷、1,5-二溴戊烷、1,6-二溴己烷、1,3-丙磺酸内酯、乙腈、三油酸甘油酯、硬脂酸甲酯,均为分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;四氢呋喃、正己烷、甲醇、浓硫酸等,均为分析纯,西陇科学股份有限公司。

1.1.2 仪器与设备

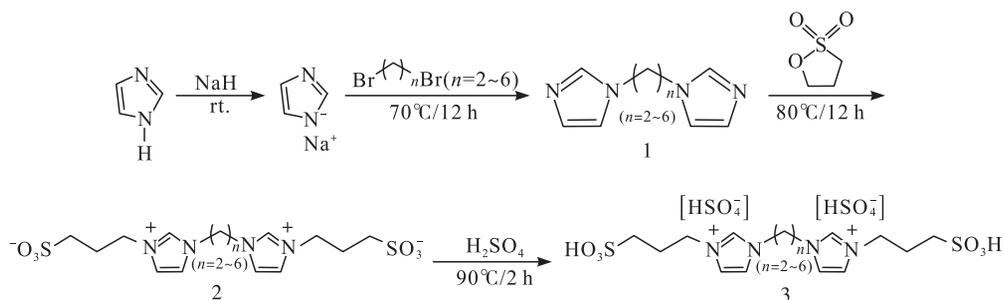
Agilent 7890B 型气相色谱仪, PerkinElmer Spectrum Two 型傅里叶变换红外光谱仪, Bruker Avance III 400 MHz 型核磁共振仪。

1.2 实验方法

1.2.1 双咪唑磺酸型离子液体的制备

双咪唑磺酸型离子液体 $\text{HSO}_4\text{HSO}_3 - \text{C}_3[\text{MIM}]\text{C}_n[\text{MIM}]\text{C}_3 - \text{HSO}_3\text{HSO}_4$ (简称为 C_nMSS) 合成路径见图 1。

以 1,5-二溴戊烷为反应物为例,在圆底烧瓶中加入 1.0 g NaH (41 mmol) 和 20 mL 无水四氢呋喃(THF),另取 1.84 g 咪唑 (27 mmol) 和 20 mL 无水 THF,待咪唑充分溶解后,将咪唑溶液滴加至上述 NaH 溶液中,搅拌至无气泡产生。为使咪唑过量,加入 2.76 g (12 mmol) 1,5-二溴戊烷,加入磁力搅拌子,于 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 下冷凝回流 12 h 。反应完成后,体系生成黄色沉淀,反应液呈淡黄色。过滤后取滤液,旋转蒸发除去 THF 后,用甲醇溶解,经正己烷洗涤 3 次后,旋转蒸发除去多余溶剂,可得黄色黏稠液体,为化合物 1。

图1 离子液体 C_n MSS 合成路径

在圆底烧瓶中加入 2.44 g 1,3-丙磺酸内酯 (20 mmol) 和 10 mL 乙腈, 取 2.04 g 中间体 1 (10 mmol) 溶于 10 mL 乙腈, 通过恒压滴液漏斗将中间体 1 乙腈溶液滴入 1,3-丙磺酸内酯乙腈溶液中, 在 80 °C 下冷凝回流 12 h 后, 得黄色黏稠液体, 用乙酸乙酯洗涤 3 次, 用旋转蒸发器蒸干, 即为化合物 2。

取 4.48 g 化合物 2 (10 mmol) 溶解于 30 mL 蒸馏水中, 取浓硫酸 (浓硫酸与化合物 2 摩尔比 2:1), 将浓硫酸逐滴滴加到化合物 2 溶液中, 于 90 °C 冷凝回流 2 h, 反应结束后除去水分, 得到黄色黏稠液体, 即为双咪唑磺酸型离子液体 3, 标记为 C_5 MSS。

其他系列双咪唑磺酸型离子液体合成方法与反应条件同上。

产率为产物的实际质量与理论质量的比值。

1.2.2 双咪唑磺酸型离子液体催化酯交换反应

取一定量三油酸甘油酯 (或煎炸废弃油) 于圆底烧瓶中, 加入一定量甲醇和适量催化剂, 加入磁石, 在一定温度下冷凝回流一定时间。待反应完后, 将混合物转移至分液漏斗, 静置, 混合物自动分为两层。取上层的粗产物加入蒸馏水洗涤 3 次得淡黄色液体 (生物柴油), 使用气相色谱仪对粗产物进行检测分析; 下层含离子液体、甘油和少量的甲醇, 通过旋蒸除去甲醇, 将残留的甘油和离子液体放入 100 °C 烘箱干燥 12 h, 对离子液体进行重复利用。

1.2.3 核磁共振及红外光谱表征

核磁共振表征: 将离子液体中间体、离子液体以及生物柴油送至尚华医药科技 (江西) 有限公司进行核磁共振表征。

红外光谱表征: 将溴化钾与产物样品以 100:1 的比例制成样品压片, 采用 PerkinElmer Spectrum Two 型傅里叶变换红外光谱仪在分辨率 4 cm^{-1} 、数据间隔 1 cm^{-1} 、累积量 16、扫描范围 $4\ 000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 条件下进行红外光谱分析。

1.2.4 生物柴油的成分分析及产率计算

使用 Agilent 7890B 型气相色谱仪配合氢火焰离子化检测器对生物柴油进行成分分析。

气相色谱条件: Agilent HP-5 毛细管色谱柱 (30 m × 0.32 mm × 0.25 μm); 进样口温度 270 °C; 检测器温度 300 °C; 柱箱升温程序为初始温度 80 °C, 以 20 °C/min 的速率升至 150 °C, 再以 4 °C/min 的速率升至 280 °C; 柱流量 3 mL/min; 空气流量 400 mL/min; 氢气流量 30 mL/min; 载气为氮气, 流量 25 mL/min; 分流比 50:1。生物柴油产率 (Y) 按下式计算。

$$Y = \sum \varphi \times M / M_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中: φ 为产物样品中脂肪酸甲酯组分的含量; M 为样品的质量; M_0 为脂肪酸甲酯的理论质量。

2 结果与分析

2.1 离子液体 C_5 MSS 合成过程中各阶段产物产率及核磁共振表征

对 C_5 MSS 合成过程中各阶段产物产率进行了计算, 并对各产物进行了核磁共振表征。结果表明: 化合物 1 产率为 82.5%, 氢谱数据 ($^1\text{H NMR}$, 400 MHz, DMSO) 为 $\delta 7.52$ (s, 2H)、 $\delta 7.06$ (d, 2H)、 $\delta 6.80$ (d, 2H)、 $\delta 3.85$ (t, 4H)、 $\delta 1.62$ (m, 4H)、 $\delta 1.07$ (m, 2H); 化合物 2 产率为 88.3%, 氢谱数据 ($^1\text{H NMR}$, 400 MHz, D_2O) 为 $\delta 18.70$ (s, 2H)、 $\delta 7.50$ (d, 4H)、 $\delta 4.33$ (t, 4H)、 $\delta 4.19$ (t, 4H)、 $\delta 2.88$ (t, 4H)、 $\delta 2.28$ (m, 4H)、 $\delta 1.89$ (m, 4H)、 $\delta 1.26$ (m, 2H); 离子液体 C_5 MSS 产率为 84.6%, 氢谱数据 ($^1\text{H NMR}$, 400 MHz, DMSO) 为 $\delta 9.22$ (s, 2H)、 $\delta 7.18$ (d, 4H)、 $\delta 5.0$ (m, 4H)、 $\delta 4.32$ (t, 4H)、 $\delta 4.30$ (t, 4H)、 $\delta 2.50$ (t, 4H)、 $\delta 2.13$ (m, 4H)、 $\delta 1.83$ (m, 4H)、 $\delta 1.15$ (m, 2H)。

以上氢谱数据与目标化合物结构一致。

2.2 系列双咪唑磺酸型离子液体的催化性能

以三油酸甘油酯为原料, 在反应温度 100 °C、醇油摩尔比 12:1、催化剂用量为三油酸甘油酯质量的 6%、反应时间 9 h 的条件下, 探究 5 种不同碳链长度的双咪唑磺酸型离子液体催化剂催化制备生物柴油的活性, 结果如图 2 所示。

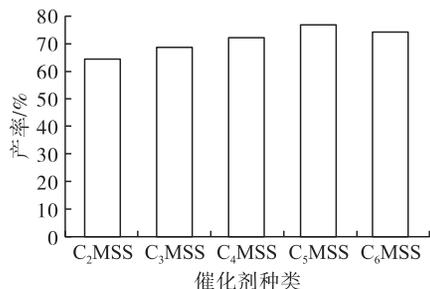


图2 系列双咪唑磺酸盐型离子液体催化剂对生物柴油产率的影响

由图2可知,C₅MSS的催化效果最佳,后续使用C₅MSS对催化酯交换反应条件进行探究。

2.3 单因素实验

以三油酸甘油酯为原料,C₅MSS为催化剂,进行酯交换反应制备油酸甲酯,对酯交换条件进行优化,并考察离子液体的重复使用性。

2.3.1 醇油摩尔比对酯交换反应的影响

在催化剂用量6% (以三油酸甘油酯质量计)、反应温度100℃、反应时间9h的条件下,考察醇油摩尔比对酯交换反应的影响,结果如图3所示。

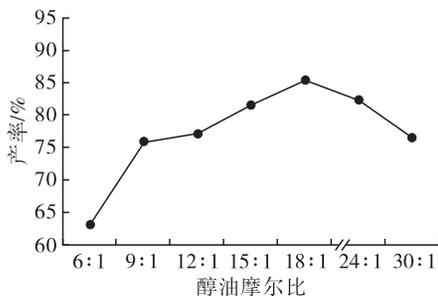


图3 醇油摩尔比对酯交换反应的影响

由图3可知,当醇油摩尔比由6:1增加到18:1时,油酸甲酯产率由63.17%增加到85.35%,继续增加醇油摩尔比,产率略有下降。醇油摩尔比的增加能够促使反应正向移动,但由于甲醇用量增加过多,导致体系中三油酸甘油酯和离子液体的浓度下降,降低了反应速率,反而对反应不利。因此,最佳醇油摩尔比为18:1。

2.3.2 反应时间对酯交换反应的影响

醇油摩尔比为18:1,其他条件同2.3.1,考察反应时间对酯交换反应的影响,结果如图4所示。

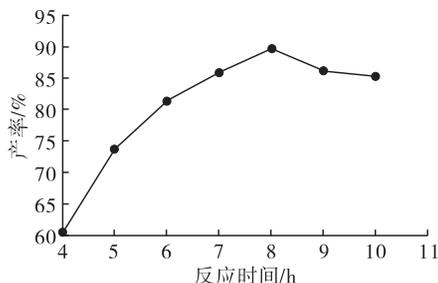


图4 反应时间对酯交换反应的影响

由图4可知,随着反应时间从4h延长到8h,油酸甲酯产率由60%左右增加至89.83%,反应时间超过8h后,油酸甲酯产率出现小幅下降。这可能是因为三油酸甘油酯存在很多活性基团,在高温和强酸环境下,反应时间越长,副反应(酯类聚合)越多,造成产率小幅下降。因此,最佳反应时间为8h。

2.3.3 反应温度对酯交换反应的影响

反应时间为8h,其他条件同2.3.2,考察反应温度对酯交换反应的影响,结果如图5所示。

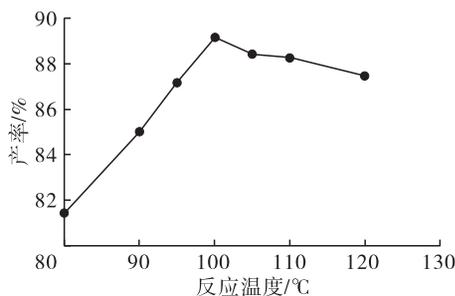


图5 反应温度对酯交换反应的影响

由图5可知,当反应温度为80℃时,油酸甲酯产率为81.47%,随着反应温度升高至100℃,油酸甲酯产率增大至89.19%,达到最高,之后随着反应温度的继续升高,产率微弱减小。原因可能是温度升高时,反应物之间相互碰撞的可能性增大,故反应速率增大,而温度过高时会导致甲醇汽化程度增大,使得体系中实际的甲醇含量降低,不利于反应向生成油酸甲酯的方向移动。因此,最佳反应温度为100℃。

2.3.4 催化剂用量对酯交换反应的影响

反应温度为100℃,其他条件同2.3.3,考察催化剂用量对酯交换反应的影响,结果如图6所示。

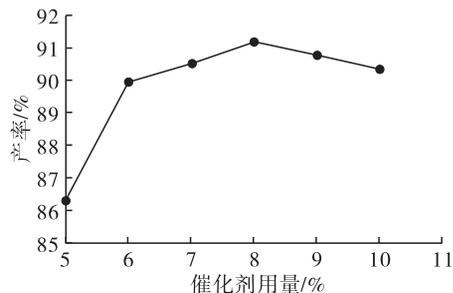


图6 催化剂用量对酯交换反应的影响

由图6可知,当催化剂用量从5%增加至8%时,油酸甲酯产率由86.30%增大至91.18%,继续增加催化剂用量,油酸甲酯产率略有下降。分析原因是催化剂用量增加时,反应体系中的活性中心增加,促进酯交换反应向生成油酸甲酯的方向移动,故

油酸甲酯产率增加,而过量的催化剂会增加反应体系的黏度,不利于传质,导致产率略有下降。因此,最佳催化剂用量为8%。

2.3.5 催化剂重复使用次数对酯交换反应的影响

使用离子液体 C_5MSS 作为催化剂,不仅是为了易于分离,提高产率,还可以增加催化剂使用次数,降低反应成本。在上述最优条件下,探究催化剂重复使用次数对酯交换反应的影响,结果如图7所示。

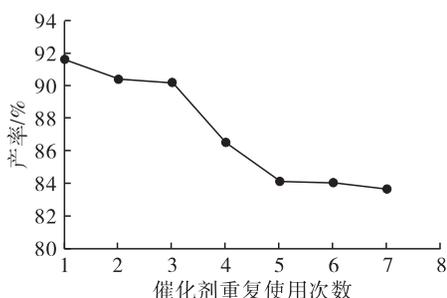


图7 催化剂重复使用次数对酯交换反应的影响

由图7可看出,随着催化剂重复使用次数的增多,离子液体中含有的部分甘油导致其活性稍有下降,油酸甲酯产率下降。离子液体重复使用3次时,油酸甲酯产率仍在90%以上,重复使用7次,油酸甲酯产率仍有83.68%。

2.4 正交实验

以煎炸废弃油为原料,离子液体 C_5MSS 为催化剂,进行酯交换反应制备生物柴油。在单因素实验的基础上,以生物柴油产率为指标,醇油摩尔比、反应温度、反应时间及催化剂用量(以煎炸废弃油质量计)为因素,设计四因素三水平正交实验,对工艺条件进行优化,正交实验因素与水平见表1,正交实验方案与结果见表2。

由表2可知,煎炸废弃油酯交换反应制备生物柴油的最优因素水平组合为 $A_2B_1C_3D_3$,即醇油摩尔比18:1、反应温度80℃、反应时间9h、催化剂用量10%,在此条件下生物柴油产率高达98.60%。这表明尽管反应时间稍长,但该酸性离子液体可以高效地将煎炸废弃油转化为生物柴油,且反应条件比较温和。

表1 正交实验因素与水平

水平	A 醇油摩尔比	B 反应温度/℃	C 反应时间/h	D 催化剂用量/%
1	12:1	80	7	6
2	18:1	100	8	8
3	24:1	120	9	10

表2 正交实验方案与结果

实验号	A	B	C	D	产率/%
1	1	1	1	1	95.6
2	1	2	2	2	95.6
3	1	3	3	3	95.6
4	2	1	2	3	98.4
5	2	2	3	1	98.6
6	2	3	1	2	93.2
7	3	1	3	2	98.2
8	3	2	1	3	94.2
9	3	3	2	1	91.6
k_1	95.60	97.40	94.33	95.27	
k_2	96.73	96.13	95.20	95.67	
k_3	94.67	93.47	97.47	96.07	
R	2.06	3.93	3.14	0.80	

2.5 生物柴油的红外光谱表征(见图8)

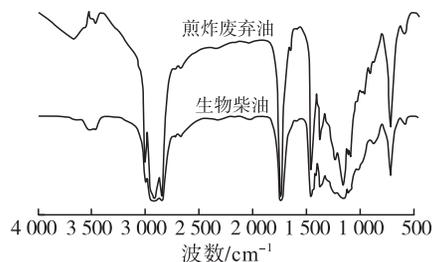


图8 煎炸废弃油和生物柴油的红外光谱图

由图8可知:煎炸废弃油及生物柴油在2923.10 cm^{-1} 以及1465.50 cm^{-1} 的吸收峰可以确定含有饱和烃结构;在1746.23 cm^{-1} 处有强烈的吸收峰,确定含有羰基,结合1165.10 cm^{-1} 的吸收峰可确定羰基是酯羰基;在722.48 cm^{-1} 处有吸收峰,说明分子中含有多于4个亚甲基直接相连,这些特征与油脂的性质完全吻合;图谱中没有出现明显的其他官能团的吸收峰,说明与煎炸废弃油相比,生物柴油的组成和结构没有明显的改变。

2.6 生物柴油的核磁共振表征

对煎炸废弃油和生物柴油进行核磁共振表征,以分析煎炸废弃油制备的生物柴油品质。煎炸废弃油和生物柴油的氢谱信息如表3所示。

从表3可以看出,两个油样的其他峰均比较吻合,但煎炸废弃油氢谱中的两个甘油基中的亚甲基氢原子峰($\delta = 4.15, \delta = 4.31$)和甘油基中的次甲基氢原子峰($\delta = 5.27$)在生物柴油氢谱中都消失了,相应地出现了一个明显的末端甲氧基上的氢原子峰($\delta = 3.66$),由此可以说明发生了酯交换反应。此外,生物柴油的氢谱图中几乎没有杂峰(图略),说明纯度较高,不存在甘油单酯和甘油二酯等副产物,因此该酯交换反应比较彻底。

表3 煎炸废弃油及生物柴油的氢谱信息

化学位移 (δ)	峰的归属	氢原子相对个数	
		煎炸 废弃油	生物 柴油
0.89	末端甲基氢原子峰	4.33	2.97
1.27 ~ 1.29	亚甲基氢原子峰	26.94	16.75
1.61 ~ 1.62	羰基 β 碳上的氢原子峰	3.26	2.01
2.04	烯基 α 碳上的氢原子峰	4.53	3.18
2.30 ~ 2.31	羰基 α 碳上的氢原子峰	3.03	2.05
2.79	两个双键之间的亚甲基 氢原子峰	1.38	1.13
3.66	末端甲氧基上的氢原子峰	无	2.91
4.15	甘油基中的亚甲基氢原子峰	0.51	无
4.31	甘油基中的亚甲基氢原子峰	1.00	无
5.27	甘油基中的次甲基氢原子峰	0.83	无
5.34 ~ 5.35	烯基上的氢原子峰	3.46	2.10

3 结 论

制备了一系列咪唑磺酸型离子液体,通过三油酸甘油酯模型反应确定 C₅MSS 的催化效果最佳,以 C₅MSS 为催化剂,在醇油摩尔比 18:1、反应温度 100 °C、反应时间 8 h、催化剂用量 8% 条件下,油酸甲酯的产率可达 91.18%,催化剂重复使用 7 次产率仍保持在 83% 以上。在上述基础上,采用正交实验得到煎炸废弃油制备生物柴油的最佳条件为醇油摩尔比 18:1、反应温度 80 °C、反应时间 9 h、催化剂用量 10%,在此条件下生物柴油产率可达 98.60%。红外光谱和核磁共振表征结果表明反应生成了脂肪酸甲酯,且酯交换反应比较彻底。

咪唑磺酸型离子液体由于特殊的阴阳结构,使油脂与甲醇之间更好地接触,表现出更高的催化活性,可将煎炸废弃油高效地转化为生物柴油,成功地实现了变废为宝。

参考文献:

[1] 王敏, 吴澎. 餐饮废油资源化利用现状及发展趋势[J]. 中国粮油学报, 2020, 35(8):177-185,195.

[2] 王常文, 崔方方, 宋宇. 生物柴油的研究现状及发展前景[J]. 中国油脂, 2014, 39(5):44-48.

[3] RAFIEE E, EAVANI S. A new organic-inorganic hybrid ionic liquid polyoxometalate for biodiesel production[J]. J Mol Liq, 2014, 199:96-101.

[4] 胡秀英, 马迪, 杨廷海, 等. 固体碱催化剂 K₂CO₃/Al₂O₃ 的制备及其催化餐饮废油制生物柴油的性能[J]. 燃料化学学报, 2014, 42(6):683-689.

[5] 侯谦奋, 张前前, 李铁, 等. 纳米 ZnO-La₂O₃ 固体碱的制备及其催化废弃煎炸油制备生物柴油[J]. 中国海

洋大学学报(自然科学版), 2014, 44(4):64-71.

[6] 方建华, 陈波水, 王九, 等. SO₄²⁻/TiO₂-ZrO₂ 固体酸催化剂催化废弃动植物油脂制备生物柴油[J]. 化学与生物工程, 2011, 28(10):25-27.

[7] 刘鹏, 范明明, 张萍波, 等. Zr-SBA-15-SO₃H 固体酸催化剂的制备、表征及催化酯交换制备生物柴油[J]. 中国油脂, 2020, 45(1):82-87.

[8] 庞晋丽, 张金玉, 张彦, 等. 固定化酶催化酯交换反应制备生物柴油的研究现状及展望[J]. 化工新型材料, 2014, 42(10):14-16.

[9] 黄慧, 陈金珠, 吴苏琴, 等. 地沟油制取生物柴油的研究进展[J]. 江西农业大学学报, 2013(6):1290-1295.

[10] PANCHAL B, CHANG T, QIN S, et al. Optimization of soybean oil transesterification using an ionic liquid and methanol for biodiesel synthesis[J]. Energy Rep, 2020(6):20-27.

[11] PAULINE M N, SIVARAMAKRISHNAN R, PUGAZHENDHI A, et al. Transesterification kinetics of waste cooking oil and its diesel engine[J/OL]. Fuel, 2021, 285:119108[2021-04-22]. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119108>.

[12] HAMID R S, MOHAMMAD R. An environmental friendly approach for the synthesis of highly substituted imidazoles using Brønsted acidic ionic liquid, N-methyl-2-pyrrolidonium hydrogen sulfate as reusable catalyst[J]. J Mol Liq, 2011, 160(1):40-49.

[13] 申志兵, 延晨政哲, 武秀丽, 等. Brønsted 酸性功能化离子液体催化合成大豆油生物柴油[J]. 中国油脂, 2017, 42(8):44-48.

[14] 汤晨洋, 彭效明, 李翠清, 等. 离子液体在天然产物提取中的应用进展[J]. 中医药导报, 2019, 25(11):67-71.

[15] PAN H, LI H, ZHANG H, et al. Acidic ionic liquid-functionalized mesoporous melamine-formaldehyde polymer as heterogeneous catalyst for biodiesel production[J]. Fuel, 2019, 239:886-895.

[16] 黄宝华, 黎子进, 汪艳飞, 等. Brønsted 酸性离子液体催化酯化反应研究[J]. 化学学报, 2008, 66(15):75-82.

[17] 王素欣, 张桂彦, 扈士海. 离子液体催化剂合成及其在酯化反应中的应用[J]. 乙醛醋酸化工, 2017(7):14-16.

[18] 何志成, 吴志民, 李勇飞, 等. 磺酸功能化双核离子液体催化合成双酚 F[J]. 分子催化, 2014, 28(6):535-543.