

焙烧态水铝钙石催化剂的制备及催化合成生物柴油

韦妹成, 唐书宏, 周 喜

(邵阳学院 食品与化学工程学院, 湖南 邵阳 422000)

摘要:分别采用共沉淀法、清洁法制备焙烧态水铝钙石, 通过低温 N_2 吸脱附法、 CO_2 -TPD、XRD、DTA 和 FT-IR 表征结构, 并将其作为大豆油与甲醇酯交换合成生物柴油的催化剂, 探讨制备方法对焙烧态水铝钙石催化合成生物柴油的影响。此外, 考察了 Ca/Al 摩尔比、焙烧温度、甲醇与大豆油摩尔比(醇油比)、催化剂用量和反应时间对酯交换合成生物柴油的影响。结果表明, 清洁法制备的焙烧态水铝钙石具有更高的比表面积, 强碱中心的表面碱量更大, 催化活性更高。当 Ca/Al 摩尔比为 2:1, 焙烧温度为 600 °C 时, 制备的 $Ca_2AlO-2-600$ 催化剂的催化活性最高, 在醇油比 8:1、催化剂用量 3%、反应温度 65 °C、反应时间 4 h 的条件下, 大豆油转化率达到 98.0%。催化剂经重复使用 3 次后仍保持较高催化活性。

关键词:水铝钙石; 催化剂; 生物柴油; 大豆油; 酯交换; 固体碱

中图分类号: TQ645; TK63

文献标识码: A

文章编号: 1003-7969(2020)04-0067-06

Preparation of calcined hydrocalumite and its catalytic effect on synthesis of biodiesel

WEI Meicheng, TANG Shuhong, ZHOU Xi

(College of Food and Chemical Engineering, Shaoyang University, Shaoyang 422000, Hunan, China)

Abstract: Calcined hydrocalumite was prepared by precipitation method and cleaning method respectively. The structure of calcined hydrocalumite was characterized by N_2 adsorption and desorption at low temperature, CO_2 -TPD, XRD, DTA and FT-IR. Then the catalytic activities of calcined hydrocalumites prepared by the two methods were evaluated by the transesterification of soybean oil with methanol to synthesize biodiesel. In addition, the effects of Ca/Al molar ratio, calcination temperature, molar ratio of methanol to soybean oil, amount of catalyst and reaction time on the transesterification synthesis of biodiesel were also investigated. The results showed that the calcined hydrocalumite prepared by cleaning method had higher specific surface area, surface alkali content in strong alkali center and catalytic activity. And $Ca_2AlO-2-600$ prepared under the conditions of Ca/Al molar ratio 2:1, calcination temperature 600 °C had the highest catalytic activity with the conversion rate of soybean oil 98.0% under the transesterification conditions of molar ratio of methanol to soybean oil 8:1, amount of $Ca_2AlO-2-600$ 3%, reaction temperature 65 °C and reaction time 4 h. The catalyst remained highly catalytic activity after three times of reuse.

Key words: hydrocalumite; catalyst; biodiesel; soybean oil; transesterification; solid base

收稿日期: 2019-07-28; 修回日期: 2019-11-25

基金项目: 湖南省自然科学基金(2018JJ3475); 邵阳学院研究生科研创新项目(CX2018SY042)

作者简介: 韦妹成(1993), 女, 硕士研究生, 研究方向为精细化学品的合成(E-mail) 1226837692@qq.com。

通信作者: 周 喜, 副教授, 博士(E-mail) z_zhouxi@163.com。

生物柴油具有无毒、可再生、可降解、高闪点、高十六烷值等优点, 是一种能有效替代化石能源的绿色可再生资源^[1]。目前, 生物柴油一般采用酯交换法制备, 即在催化剂的作用下, 将动植物油脂或餐饮废油与低碳链醇(如甲醇、乙醇)进行酯交换反应^[2-6]。高效催化剂的开发是此工艺的关键技术之一^[7]。

根据文献报道^[8-19],固体酸与固体碱催化剂均可用于催化合成生物柴油。固体酸催化剂应用于催化合成生物柴油时存在容易失活、可再生性差、活性组分和载体结合不牢固而容易流失等问题^[8]。与固体酸催化剂相比,固体碱催化剂因具有催化活性高、后处理简单、产物易分离、环保经济等优点而得到研究人员的高度关注^[9-13]。其中,焙烧态类水滑石催化剂具有碱强度较高、比表面积大和表面碱量高等优点,被广泛应用于酯交换合成生物柴油等碱催化反应。李为民等^[16]用焙烧态 Mg/Al 水滑石催化菜籽油的酯交换反应,在反应温度 65℃、醇油摩尔比 6:1、反应时间 3 h、催化剂用量为菜籽油质量 2% 的条件下,生物柴油产率为 95.7%。何国松等^[17]将焙烧态 Mg/Al 水滑石用于催化大豆油的酯交换反应,在反应温度 65℃、醇油摩尔比 9:1、反应时间 3 h、催化剂用量 4% 的条件下,生物柴油产率达到 96.25%。郑华艳等^[18]用焙烧态 Ca/Al 类水滑石催化菜籽油和甲醇的反应,在反应温度 65℃、醇油摩尔比 9:1、反应时间 9 h、催化剂用量 3% 的条件下,生物柴油产率为 95.9%。Dahdah 等^[19]将 600℃ 焙烧的 Ca/Mg/Al 类水滑石用于催化葵花籽油和甲醇的反应,在反应温度 60℃、醇油摩尔比 15:1、反应时间 6 h、催化剂用量 2.5% 的条件下,生物柴油转化率达到 95%。

尽管文献报道的焙烧态水滑石类固体碱催化剂具有较好的催化性能,但均以可溶性的盐(如氯化镁、氯化钙、硫酸铝等)和碱(氢氧化钠和碳酸钠)为原料,通过共沉淀法制备,制备过程会产生大量含盐(如氯化钠、硫酸钠)废水,造成环境污染,且其催化性能也有待于进一步提升。本文以氢氧化钙、氢氧化铝和碳酸钠为原料,清洁合成水铝钙石(原子利用率高,无含盐废水生成),经高温焙烧得到焙烧态水铝钙石固体碱,并将其应用于催化酯交换合成生物柴油。

1 材料与方法

1.1 实验材料

市售金龙鱼精炼一级大豆油;氢氧化钙(AR),偏铝酸钠(CP),氢氧化铝(AR),氢氧化钠(AR),无水碳酸钠(AR),无水氯化钙(AR),甲醇(AR)。

DF101S 集热式恒温加热磁力搅拌器;101-1AB 电热鼓风干燥箱;TG16K-II 离心机;SX-4-10 马弗炉;TP-5080 化学吸附仪;SHB-D(III)A 旋转蒸发仪;Xpert Pro X 射线粉末衍射仪;HCR-1 微机差热仪; Nicolet-iS5 红外光谱分析仪,赛默飞世尔;SSA-4200 型全自动比表面积和空隙分析仪,

彼奥德电子公司。

1.2 实验方法

1.2.1 催化剂的制备

共沉淀法制备焙烧态水铝钙石:称取 NaOH (0.06 mol, 2.5 g)、NaAlO₂ (0.04 mol, 5.16 g)、Na₂CO₃ (0.02 mol, 2.12 g) 加入 80 mL 蒸馏水配成碱液;称取 CaCl₂ (0.08 mol, 9.25 g) 加入 80 mL 蒸馏水配成盐液;将碱液与盐液通过蠕动泵匀速滴入预先升温至 78~80℃ 装有 40 mL 蒸馏水的三口烧瓶中,并开启搅拌。滴加完成后,再搅拌反应 1 h;停止搅拌,将混合液倒入晶化釜,在 80℃ 下继续反应 17 h,晶化结束后再经水洗至中性并干燥,粉碎,过 200 目筛,于马弗炉 600℃ 下焙烧 4 h 后放入干燥器中备用,即可得到焙烧态水铝钙石催化剂,命名为 Ca₂AlO-1-600。

清洁法制备焙烧态水铝钙石:按照 Ca/Al 摩尔比为 (1~5):1 的比例,称取 Ca(OH)₂、Al(OH)₃ (0.04 mol, 3.12 g) 和 Na₂CO₃ (0.02 mol, 2.12 g) 加入装有 200 mL 蒸馏水的三口烧瓶中,在 78~80℃ 下搅拌反应 2 h;停止搅拌,将混合液倒入晶化釜,在 80℃ 下继续反应 17 h,晶化结束后再经水洗至中性并干燥,粉碎,过 200 目筛,于马弗炉 400~800℃ 下焙烧 4 h 后放入干燥器中备用,即得到焙烧态水铝钙石催化剂,命名为 Ca_xAlO-2-T(x 为 Ca/Al 摩尔比,T 为焙烧温度)。

1.2.2 生物柴油的合成

按预定配比将大豆油、甲醇、焙烧态水铝钙石催化剂加入带有搅拌和回流装置的反应器中,开启搅拌,升温至 65℃,反应一定时间后,冷却,离心 (8 000 r/min, 5 min) 分离回收下层催化剂,上层经旋转蒸发仪去除多余的甲醇后,倒入分液漏斗中静置分层,上层为生物柴油,下层为甘油。通过下式计算大豆油转化率作为催化剂活性评价指标^[18]。

$$\text{大豆油转化率} = \frac{\text{实际甘油生成量}}{\text{理论甘油生成量}} \times 100\%$$

1.2.3 催化剂表征

1.2.3.1 CO₂ 程序升温吸脱附 (CO₂-TPD) 测定

催化剂结构基团通过 CO₂ 程序升温脱附法 (CO₂-TPD) 表征。以 Ar 为吸附载气,先将样品 (100 mg) 在 Ar (0.2 MPa) 中于 200℃ 预处理 0.5 h,然后冷却至 50℃,通入 CO₂ (0.1 MPa) 0.5 h 后继续使用 Ar 吹扫 0.5 h 以除去物理吸附的 CO₂,以 10℃/min 程序升温至 800℃,尾气中脱附的 CO₂ 用 TCD 检测器检测,采用该仪器自带的分析系统计算 CO₂ 脱附峰面积。

1.2.3.2 比表面积测定

催化剂的比表面积测定在 SSA-4200 型全自动比表面积和空隙分析仪上采用低温 N₂ 吸脱附法表征,并用 BET 公式计算比表面积。

1.2.3.3 X 射线衍射

催化剂的晶体结构通过 X-射线衍射(XRD)进行表征。采用 Cu-K α 辐射($\lambda=0.154\,056\,\text{nm}$),连续扫描方式,扫描范围 2θ 为 $10^\circ\sim90^\circ$,扫描速度 $0.03^\circ/\text{s}$,管电压为 $40\,\text{kV}$,管电流为 $45\,\text{mA}$ 。

1.2.3.4 红外光谱表征

催化剂的物质结构基团通过傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)表征,采用 KBr 压片制样。称取 KBr 与催化剂的质量比为 100:1,用研钵进行研磨,充分混合均匀并干燥 0.5 h 后,压片,放入红外光谱仪进行检测,波数范围设置在 $4\,000\sim400\,\text{cm}^{-1}$ 之间。

1.2.3.5 差热分析

催化剂的耐热性能通过 DTA 进行表征。称取 Al₂O₃ 和 Ca₂AlO-2-600 各 0.02 g,分别放入两个坩埚中并放在加热炉中的吊盘内,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 程序升温至 800°C ,测试样品与参比物(Al₂O₃)的热流量随温度变化的情况。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

采用低温 N₂ 吸脱附法、CO₂-TPD、XRD、FT-IR 和 DTA 表征催化剂的结构,结果见表 1、图 1~图 5。

表 1 焙烧态水铝钙石催化剂的 BET 表征结果

催化剂	BET 比表面积/ (m ² /g)	总孔容/ (cm ³ /g)	孔径/ μm
Ca ₂ AlO-1-600	5.7	0.058	3.02
Ca ₂ AlO-2-600	9.3	0.027	0.69

由表 1 可知,清洁法制备的 Ca₂AlO-2-600 比表面积高于传统共沉淀法制备的 Ca₂AlO-1-600,而总孔容和孔径小于传统共沉淀法制备的。

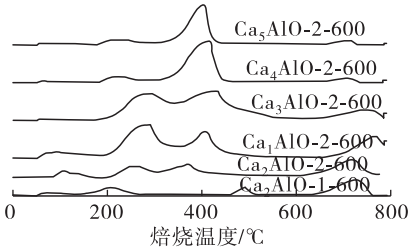


图 1 焙烧态水铝钙石的 CO₂-TPD 谱图

由图 1 可以看出,Ca₂AlO-1-600 和 Ca₂AlO-2-600 固体碱催化剂表面都存在弱碱中心($50\sim180^\circ\text{C}$)、中强碱中心($180\sim650^\circ\text{C}$)和强碱中心

($650\sim800^\circ\text{C}$),Ca₂AlO-2-600 的总表面碱量及强碱中心的表面碱量均高于 Ca₂AlO-1-600,此外 Ca₂AlO-2-600 强碱中心($650\sim800^\circ\text{C}$)的表面碱量高于 Ca₁AlO-2-600、Ca₃AlO-2-600、Ca₄AlO-2-600 和 Ca₅AlO-2-600。

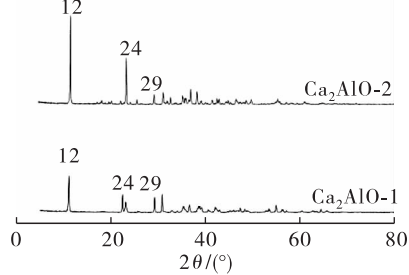


图 2 水铝钙石的 XRD 谱图

由图 2 可以看出,共沉淀法(Ca₂AlO-1)和清洁法(Ca₂AlO-2)制备的两种水铝钙石在 2θ 为 12° 、 24° 均具有特征衍射峰, 2θ 为 29° 处存在的衍射峰表明样品中含有少量 CaCO₃ 杂质。结合标准卡对比和文献[18,20]分析,Ca₂AlO-1 和 Ca₂AlO-2 均具有典型的水铝钙石结构,且 Ca₂AlO-2 的衍射峰强度相对 Ca₂AlO-1 更强,说明 Ca₂AlO-2 结晶性更好,晶相结构更完整。

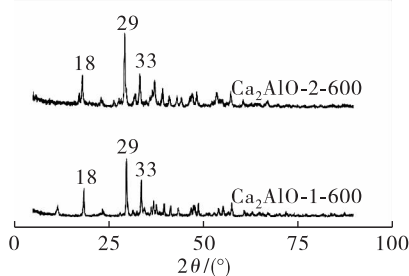


图 3 焙烧态水铝钙石的 XRD 谱图

由图 3 可以看出,经焙烧后 Ca₂AlO-1-600 和 Ca₂AlO-2-600 在 2θ 为 12° 和 24° 的特征衍射峰强度减弱甚至消失, 2θ 为 29° 的 CaO 特征衍射峰强度增强,出现 2θ 为 18° 和 33° 的特征衍射峰,说明高温可以使水铝钙石失去层间结晶水、碳酸根和氢氧根,破坏其层状结构,变成主要含有 CaO 的 Ca/Al 复合氧化物。Ca₂AlO-2-600 的衍射峰强度相对 Ca₂AlO-1-600 更强,说明 Ca₂AlO-2-600 结晶性更好,晶相结构更完整。

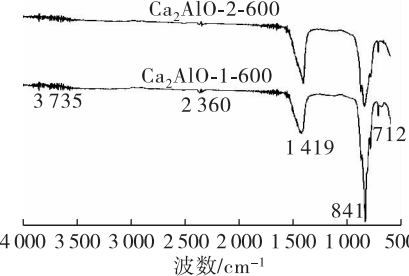


图 4 焙烧态水铝钙石的 FT-IR 谱图

由图4可知,两种方法制备的焙烧态水铝钙石的红外光谱峰位置相似,其中 $3\,735\text{ cm}^{-1}$ 左右的峰属于 —OH 的伸缩振动吸收峰, $2\,360\text{ cm}^{-1}$ 左右的峰属于 —OH 的弯曲振动吸收峰, $1\,419\text{ cm}^{-1}$ 左右的峰属于 CO_3^{2-} 的振动吸收峰, 841 cm^{-1} 和 712 cm^{-1} 左右的峰属于 Ca—O 、 Al—O 键的伸缩振动吸收峰。该红外谱图与文献[21]的谱图相吻合。

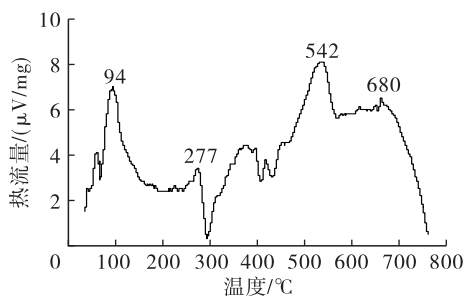


图5 $\text{Ca}_2\text{AlO}-2-600$ 的 DTA 曲线

由图5可知, $\text{Ca}_2\text{AlO}-2-600$ 的 DTA 谱图中主要为94、277、542℃左右3个峰,第一个峰为 $\text{Ca}_2\text{AlO}-2-600$ 失去表面吸附的水,第二个峰为 $\text{Ca}_2\text{AlO}-2-600$ 失去结晶水,第三个峰为 $\text{Ca}_2\text{AlO}-2-600$ 失去表面羟基^[14-15]。

2.2 生物柴油制备单因素实验

2.2.1 催化剂制备方法及 Ca/Al 摩尔比的影响

在甲醇与大豆油摩尔比(醇油比,下同)8:1、催化剂用量3%、反应温度65℃、反应时间4h的条件下,考察了催化剂制备方法及 Ca/Al 摩尔比对酯交换合成生物柴油的影响,结果见表2。

表2 催化剂对酯交换合成生物柴油的影响

催化剂	Ca/Al 摩尔比	转化率/%
$\text{Ca}_2\text{AlO}-1-600$	2:1	91.2
$\text{Ca}_2\text{AlO}-2-600$	2:1	98.0
$\text{Ca}_1\text{AlO}-2-600$	1:1	26.0
$\text{Ca}_3\text{AlO}-2-600$	3:1	89.7
$\text{Ca}_4\text{AlO}-2-600$	4:1	77.4
$\text{Ca}_5\text{AlO}-2-600$	5:1	38.0

由表2可知,采用清洁法制备的 $\text{Ca}_2\text{AlO}-2-600$ 的催化活性高于采用传统共沉淀法制备的 $\text{Ca}_2\text{AlO}-1-600$ 催化性能。可能是因为 $\text{Ca}_2\text{AlO}-2-600$ 的比表面积高于 $\text{Ca}_2\text{AlO}-1-600$ (见表1),比表面积越高,越有利于提高催化剂与反应原料的接触概率。也可能是因为 $\text{Ca}_2\text{AlO}-2-600$ 的总表面碱量及强碱中心的表面碱量均高于 $\text{Ca}_2\text{Al}-1-600$ (见图1)导致。根据 CO_2-TPD 表征结果(图1), $\text{Ca}_1\text{AlO}-2-600$ 、 $\text{Ca}_3\text{AlO}-2-600$ 、 $\text{Ca}_4\text{AlO}-2-600$ 、 $\text{Ca}_5\text{AlO}-2-600$ 的总表面碱量高于

$\text{Ca}_2\text{AlO}-2-600$,但是 $\text{Ca}_2\text{AlO}-2-600$ 的催化活性更高,这可能是因为 $\text{Ca}_2\text{AlO}-2-600$ 强碱中心(650~800℃)的表面碱量高于 $\text{Ca}_1\text{AlO}-2-600$ 、 $\text{Ca}_3\text{AlO}-2-600$ 、 $\text{Ca}_4\text{AlO}-2-600$ 和 $\text{Ca}_5\text{AlO}-2-600$ 。李晓红等^[21]研究发现,决定催化剂活性的主要因素可能是强碱中心的表面碱量,而不是总表面碱量,与本文研究结果一致。因此,本文选用清洁法制备催化剂,适宜的 Ca/Al 摩尔比为2:1。

2.2.2 催化剂焙烧温度的影响

在醇油比8:1、催化剂用量3%、反应温度65℃、反应时间4h的条件下,考察了催化剂焙烧温度对酯交换合成生物柴油的影响,结果如表3所示。

表3 催化剂焙烧温度对酯交换合成生物柴油的影响

催化剂	焙烧温度/℃	转化率/%
$\text{Ca}_2\text{AlO}-2-400$	400	34.9
$\text{Ca}_2\text{AlO}-2-500$	500	60.9
$\text{Ca}_2\text{AlO}-2-600$	600	98.0
$\text{Ca}_2\text{AlO}-2-700$	700	78.8
$\text{Ca}_2\text{AlO}-2-800$	800	22.9

由表3可知,将催化剂的焙烧温度由400℃升高至600℃,大豆油转化率由34.9%快速提高至98.0%,继续升高焙烧温度至800℃,大豆油转化率反而下降至22.9%。不同焙烧温度的 $\text{CaAlO}_2-2-T\text{CO}_2-\text{TPD}$ 表征结果显示 $\text{Ca}_2\text{AlO}-2-600$ 强碱中心(650~800℃)的表面碱量明显高于其他催化剂(见图6),这可能是其催化活性相对较高的原因。此外,由于焙烧温度过高, $\text{Ca}_2\text{AlO}-2-800$ 的强碱中心几乎消失,导致其催化活性最低,再次表明焙烧态水铝钙石催化剂强碱中心的表面碱量是影响其催化酯交换合成生物柴油活性的主要原因。因此,适宜的催化剂焙烧温度为600℃。以下实验选择 $\text{Ca}_2\text{AlO}-2-600$ 为催化剂。

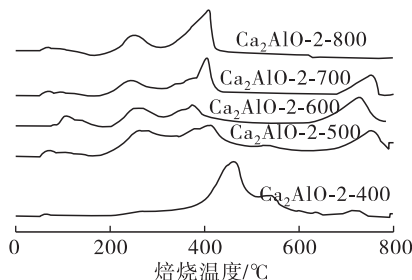


图6 不同焙烧温度的 $\text{Ca}_2\text{AlO}-2-T\text{CO}_2-\text{TPD}$ 谱图

2.2.3 醇油比的影响

以 $\text{Ca}_2\text{AlO}-2-600$ 为催化剂,在催化剂用量3%、反应温度65℃、反应时间4h的条件下,考察

醇油比对酯交换合成生物柴油的影响,结果如表 4 所示。

表 4 醇油比对酯交换合成生物柴油的影响

醇油比	6:1	7:1	8:1	9:1	10:1
转化率/%	83.5	94.8	98.0	92.1	88.0

由表 4 可知:当醇油比由 6:1 增加至 8:1 时,大豆油转化率由 83.5% 升高至 98.0%;继续增加醇油比至 10:1,大豆油转化率反而下降至 88.0%。这可能是因为过多的甲醇会稀释大豆油和催化剂,反应物和催化剂接触概率降低,导致转化率降低。此外,甲醇添加量过多会导致甘油分离困难,既浪费甲醇又增加回收费用。因此,适宜的醇油比为 8:1。

2.2.4 催化剂用量的影响

在醇油比 8:1、反应温度 65℃、反应时间 4 h 的条件下,考察 Ca₂AlO-2-600 催化剂用量对酯交换合成生物柴油的影响,结果见表 5。

表 5 催化剂用量对酯交换合成生物柴油的影响

催化剂用量/%	1	3	5	6	8
转化率/%	45.7	98.0	93.9	83.1	67.3

由表 5 可知:当催化剂用量由 1% 增加至 3% 时,大豆油转化率由 45.7% 快速升高至 98.0%;进一步增加催化剂用量至 8%,大豆油转化率反而下降至 67.3%。这表明适当增加催化剂用量有利于酯交换反应的进行,但催化剂过多会导致催化剂、大豆油和甲醇之间的传质阻力增加,且催化剂表面容易吸附产物,影响甘油的分离^[13,15,22]。因此,适宜的催化剂用量为 3%。

2.2.5 反应时间的影响

在醇油比 8:1、催化剂用量 3%、反应温度 65℃ 的条件下,考察了反应时间对酯交换合成生物柴油的影响,结果如表 6 所示。

表 6 反应时间对酯交换合成生物柴油的影响

反应时间/h	3	4	5	6	7
转化率/%	97.0	98.0	95.4	93.2	92.6

由表 6 可知,当反应时间为 3 h 时,大豆油转化率达 97.0%,表明 Ca₂AlO-2-600 对酯交换合成生物柴油具有很高的催化活性。延长反应时间至 4 h,大豆油转化率略微增加至 98.0%;继续延长反应时间至 7 h,大豆油转化率反而下降至 92.6%。因此,适宜的反应时间为 4 h。

2.3 催化剂的重复使用性能

将 1.2.2 中离心回收的 Ca₂AlO-2-600 催化

剂用甲醇少量多次洗涤其表面附着物后在 80℃ 下干燥 2 h,然后置于 600℃ 的马弗炉中焙烧 4 h 活化备用。在醇油比 8:1、催化剂用量 3%、反应温度 65℃、反应时间 4 h 条件下,考察催化剂的重复使用性能,结果如表 7 所示。

表 7 催化剂的重复使用性能

次数	1	2	3
转化率/%	98.0	91.3	80.4

由表 7 可知,催化剂重复使用 3 次仍有较高催化活性。

3 结 论

(1)与传统的共沉淀法相比,清洁法制备的焙烧态水铝钙石的比表面积更高,强碱中心的表面碱量更大,结晶性更好,晶相结构更完整,使其对酯交换合成生物柴油具有相对较高的催化活性。

(2)当 Ca/Al 摩尔比为 2:1,焙烧温度为 600℃ 时,制备的 Ca₂AlO-2-600 催化剂的催化活性最高。将其用于大豆油与甲醇酯交换反应中,在醇油比 8:1、催化剂用量 3%,反应温度 65℃、反应时间 4 h 的条件下,大豆油转化率达到 98.0%。催化剂重复使用 3 次仍有较高的催化性能。研究结果为开发适用于酯交换合成生物柴油等碱催化反应的高效固体碱催化剂提供了新的思路。

参考文献:

[1] LIN C S K, PFALTZGRAFF L A, HERRERO - DAVILA L, et al. Food waste as a valuable resource for the production of chemicals, materials and fuels. Current situation and global perspective[J]. Energy Environ Sci, 2013, 6 (2): 426 - 464.

[2] MEHER L C, VIDYA S D, NAIK S N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification: a review[J]. Renew Sust Energ Rev, 2006, 10(3): 248 - 268.

[3] 张剑,李舒艳,张博,等. 花椒籽油乙酯生物柴油的制备[J]. 中国油脂, 2019, 44(1): 119 - 122.

[4] PAPASANEE M, PAKAWADEE K. Combination of fatty acids extraction and enzymatic esterification for biodiesel production using sludge palm oil as a low - cost substrate [J]. Renew Energy, 2020, 146:901 - 906.

[5] AI TBELALE R, ABALA I, ALAOUI F E M et al. Characterization and determination of thermodynamic properties of waste cooking oil biodiesel: experimental, correlation and modeling density over a wide temperature range up to 393.15 and pressure up to 140 MPa[J]. Fluid Phase Equilib, 2019, 497:87 - 96.

[6] 郑梦祺. 餐饮废油酸催化一步法制备生物柴油研究[D]. 黑龙江 大庆:东北石油大学, 2018.

- rats[J]. J Food Sci, 2015, 80:1912 – 1917.
- [7] FU J, ZENG C, ZENG Z, et al. *Cinnamomum camphora* seed kernel oil ameliorates oxidative stress and inflammation in diet – induced obese rats[J]. J Food Sci, 2016, 81:H1295 – H1300.
- [8] FU J, ZENG C, ZENG Z, et al. *Cinnamomum camphora* seed kernel oil improves lipid metabolism and enhances *beta* 3 – adrenergic receptor expression in diet – induced obese rats[J]. Lipids, 2016, 51:693 – 702.
- [9] CLARK S B, HOLT P R. Inhibition of steady – state intestinal absorption of long – chain triglyceride by medium – chain triglyceride in the unanesthetized rat[J]. J Clin Invest, 1969, 48:2235 – 2243.
- [10] DE VOGEL – VAN DEN BOSCH J, VAN DEN BERG S A, BIJLAND S, et al. High – fat diets rich in medium – versus long – chain fatty acids induce distinct patterns of tissue specific insulin resistance[J]. J Nutr Biochem, 2011, 22:366 – 371.
- [11] WANG B, FU J, LI L, et al. Medium – chain fatty acid reduces lipid accumulation by regulating expression of lipid – sensing genes in human liver cells with steatosis[J]. Int J Food Sci Nutr, 2016, 67:288 – 297.
- [12] THOLSTRUP T, EHNHOLM C, JAUHAINEN M, et al. Effects of medium – chain fatty acids and oleic acid on blood lipids, lipoproteins, glucose, insulin, and lipid transfer protein activities[J]. Am J Clin Nutr, 2004, 79:564 – 569.
- [13] LEE D S, HASHIM S A, VAN ITALLIE T B. Effect of long chain triglyceride on chylous transport of medium chain fatty acids[J]. Am J Physiol, 1968, 214:294 – 299.
- [14] ELSHOUBAGY N A, MEYERS H V, ABDEL – MEGUID S S. Cholesterol: the good, the bad, and the ugly – therapeutic targets for the treatment of dyslipidemia[J]. Med Princ Pract, 2014, 23:99 – 111.
- [15] FERNANDEZ M L, WEBB D. The LDL to HDL cholesterol ratio as a valuable tool to evaluate coronary heart disease risk[J]. J Am Coll Nutr, 2008, 27:1 – 5.
- [16] LI H, LIU Y, ZHANG X, et al. Medium – chain fatty acids decrease serum cholesterol via reduction of intestinal bile acid reabsorption in C57BL/6J mice[J]. Nutr Metab (Lond), 2018, 15:37.
- [17] ROELS O A, HASHIM S A. Influence of fatty acids on serum cholesterol[J]. Fed Proc, 1962, 21(4):71 – 76.
- [18] TAKAHASHI Y I, UNDERWOOD B A. Effect of long and medium chain length lipids upon aqueous solubility of *alpha* – tocopherol[J]. Lipids, 1974, 9:855 – 859.
- [19] RONIS M J, BAUMGARDNER J N, SHARMA N, et al. Medium chain triglycerides dose – dependently prevent liver pathology in a rat model of non – alcoholic fatty liver disease[J]. Exp Biol Med (Maywood), 2013, 238:151 – 162.
-
- (上接第 71 页)
- [7] 李国平, 李聪, 白斌, 等. 新型催化剂制备生物柴油的动力学[J]. 化学工程, 2011, 39(6):20 – 23.
- [8] 刘星火, 李为民, 姚超. 固体酸在生物柴油生产中的应用[J]. 中国油脂, 2009, 34(3):38 – 42.
- [9] 常飞琴. 纳米固体碱催化制备生物柴油的研究[D]. 西安: 西安石油大学, 2017.
- [10] 黄振旭, 裴先茹, 孙海杰, 等. 大豆油制备生物柴油 KF/ZrO₂ 固体碱催化剂性能研究[J]. 现代化工, 2018, 38(2):95 – 97.
- [11] 吕剑薇. 钙锌铝固体碱催化剂的制备及表征[J]. 中国油脂, 2018, 43(4):79 – 83.
- [12] 陈汉林. 油脂醇解固体碱催化剂的制备及表征[J]. 中国油脂, 2018, 43(7):46 – 50.
- [13] 黄振旭, 孙海杰, 陈凌霞, 等. 固体碱催化剂 MgO@SBA – 15 催化大豆油制备生物柴油的研究[J]. 化工新型材料, 2019, 47(4):180 – 184.
- [14] 田志茗, 赵江山. KF/水滑石的合成及催化大豆油酯交换制备生物柴油[J]. 石油化工, 2013, 42(1):14 – 18.
- [15] 靳福全, 李晓红, 李东红, 等. CaO/Mg – Al – O 固体碱的制备、表征及其催化活性[J]. 石油化工, 2014, 43(11):1246 – 1252.
- [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] 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.
- [18] 郑华艳, 李茜茜, 崔丽萍, 等. Ca/Al 固体碱催化菜籽油制备生物柴油[J]. 燃料化学学报, 2012, 40(3):331 – 336.
- [19] DAHDAH E, ESTEPHANE J, HAYDAR R, et al. Biodiesel production from refined sunflower oil over Ca/Mg/Al catalysts: effect of the composition and the thermal treatment[J]. Renew Energy, 2020, 146:1242 – 1248.
- [20] 张凯, 蒋平平, 刘洪亮, 等. 碳酸根基水铝钙石的制备及其在 PVC 中的应用研究[J]. 中国塑料, 2016, 30(9):75 – 81.
- [21] 李晓红, 邵长涛, 芦鑫, 等. 金属复合氧化物催化制备生物柴油重复使用性能比较[J]. 中国油脂, 2017, 42(7):91 – 96.
- [22] 郑丽萍, 夏水鑫, 吕秀阳, 等. Ca – Al 催化剂上甘油与碳酸二甲酯酯交换合成碳酸甘油酯[J]. 催化学报, 2015, 36(10):1759 – 1765.