

# 邻苯二甲酰亚胺钾催化合成生物柴油

韩桂强, 杨 帅, 冯树波

(河北科技大学 化学与制药工程学院, 石家庄 050018)

**摘要:**针对酯交换法合成生物柴油中均相催化剂不容易分离和非均相催化剂易失活和用量大等问题,提出用邻苯二甲酰亚胺钾催化大豆油和甲醇合成生物柴油。通过单因素实验考察了催化剂邻苯二甲酰亚胺钾用量、醇油摩尔比、反应温度和反应时间对甘油三酯转化率的影响,并利用 Design-Expert 软件通过响应面实验对合成反应条件进行了优化。考察了邻苯二甲酰亚胺钾在甘油和甲醇中的溶解度和作为催化剂的重复使用性能。通过红外光谱和气相色谱-质谱对生物柴油的结构和组成进行了分析。结果表明:合成生物柴油的最佳反应条件为反应温度 60 °C、醇油摩尔比 7.15:1、反应时间 2.4 h、催化剂用量 1.2%,在此条件下甘油三酯转化率为 96.0%;催化剂在高温下溶于甲醇和甘油,在低温下可在甘油中析出;催化剂循环使用 4 次,甘油三酯转化率仍在 85% 以上;红外光谱和气相色谱-质谱分析表明,生物柴油被成功合成,棕榈酸甲酯、油酸甲酯、亚油酸甲酯和硬脂酸甲酯含量为 83.09%。综上,邻苯二甲酰亚胺钾作为合成生物柴油的催化剂,具有较高的催化性能和较好的重复使用性,可以实现均相酯交换反应和非均相分离。

**关键词:**生物柴油;邻苯二甲酰亚胺钾;甘油三酯;均相反应;非均相分离

中图分类号:TK6;TQ645

文献标识码:A

文章编号:1003-7969(2022)09-0102-06

## Synthesis of biodiesel catalyzed by potassium phthalimide

HAN Guiqiang, YANG Shuai, FENG Shubo

(College of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

**Abstract:** In order to solve the problems in biodiesel synthesis by transesterification, such as difficult separation of homogeneous catalysts, and easy deactivation and large dosage of heterogeneous catalysts, potassium phthalimide was proposed to catalyze the synthesis of biodiesel from soybean oil and methanol. The effects of catalyst dosage, molar ratio of methanol to oil, reaction temperature and reaction time on triglyceride conversion were investigated by single factor experiment, and then the response surface experiment was carried to optimize the synthesis conditions of biodiesel by Design-Expert software. The solubility of potassium phthalimide in glycerol and methanol and its reusability as a catalyst were investigated. The structure and composition of biodiesel synthesized were analyzed by infrared spectroscopy and gas chromatography-mass spectrometry. The results showed that the optimal reaction conditions for the synthesis of biodiesel were obtained as follows: reaction temperature 60 °C, molar ratio of methanol to oil 7.15:1, reaction time 2.4 h, and catalyst dosage 1.2%. Under these conditions, the triglyceride conversion was 96.0%. The catalyst potassium phthalimide was soluble in methanol and glycerol at high temperature, and could be precipitated in glycerol at low temperature. The catalyst was recycled four times and the triglyceride conversion was still above 85%. Infrared spectroscopy and gas chromatography-mass spectrometry analysis showed that biodiesel was successfully synthesized

收稿日期:2021-05-25;修回日期:2022-03-22

作者简介:韩桂强(1994),男,在读硕士,研究方向为生物柴油(E-mail)1322256077@qq.com。

通信作者:冯树波,研究员,教授(E-mail)fengsb@263.net。

with 83.09% of methyl palmitate, methyl oleate, methyl linoleate and methyl stearate. In conclusion, potassium phthalimide as a catalyst for the synthesis of biodiesel has high catalytic performance and good reusability, and can realize

homogeneous transesterification and heterogeneous separation.

**Key words:** biodiesel; potassium phthalimide; triglyceride; homogeneous reaction; heterogeneous separation

生物柴油(甲酯型)是长链脂肪酸甲酯(Fatty acid methyl esters, FAME)的混合物,是一种绿色和可再生能源,被认为是化石柴油的有前途的替代品。生物柴油的主要成分也可进一步生产塑料助剂、医药中间体、表面活性剂等<sup>[1]</sup>。欧盟要求2030年生物燃料消费量达到3 000万~4 000万t,并将生物柴油作为长期低碳能源<sup>[2]</sup>。

酯化(酯交换)法是制备生物柴油最为普遍的方法<sup>[3-5]</sup>,该法必须使用催化剂,目前用于该反应的催化剂有均相催化剂、非均相催化剂和酶<sup>[6-9]</sup>。均相碱催化剂一般有氢氧化钠、氢氧化钾、甲醇钠和甲醇钾,这些催化剂不能回收利用,不仅腐蚀设备,而且需要下游提纯精制,导致大量废水,但均相催化剂催化效果好,用量较少,工业化生产生物柴油使用最多<sup>[10]</sup>。非均相催化剂<sup>[11-12]</sup>具有易分离,无腐蚀性,可以重复使用的特点,但非均相催化剂催化效率低,用量偏多;酶催化剂催化效果好,但易失活,成本高。因此,寻找高效、低腐蚀和重复利用的催化体系仍然是研究的重点。

邻苯二甲酰亚胺钾不溶于乙醇、丙酮、油脂、脂肪酸甲酯,高温时溶于甲醇,可实现均相反应,反应后该催化剂低温下可析出,从而实现非均相分离。因此,本研究采用邻苯二甲酰亚胺改性制备邻苯二甲酰亚胺钾,用于催化大豆油和甲醇制备脂肪酸甲酯,再经过精馏、水洗等步骤制备生物柴油,实现了催化剂可以均相反应—非均相分离,开发出了邻苯二甲酰亚胺钾的新应用,为工业化生产生物柴油提供一定的参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

大豆油,益海嘉里食品营销有限公司;甲醇、乙醇,天津市大茂化学试剂厂;邻苯二甲酰亚胺,白龙化工股份有限公司;氢氧化钠、氢氧化钾、98%浓硫酸、高碘酸钠,天津市博迪化工有限公司;酚酞,天津市永大化学试剂有限公司。

称量天平(精度为0.1%),上海浦春计量仪器有限公司;MS-H-S10 BlueSpin 10 通道标准加热型磁力搅拌器,上海泱浩仪器有限公司;Nicolet6700型傅里叶变换红外光谱仪,美国 Thermo Fisher 公司;DSQII 气相色谱-质谱联用仪,美国

Thermo 公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 邻苯二甲酰亚胺钾的制备

将3g邻苯二甲酰亚胺和20mL无水乙醇加入250mL烧瓶中,室温下搅拌10min,同时缓慢滴加100mL饱和氢氧化钾乙醇溶液,搅拌3h,过滤,滤饼用无水乙醇洗至中性,于80℃烘箱中干燥1h,得到微黄色粉末,即为邻苯二甲酰亚胺钾。

#### 1.2.2 生物柴油的合成

取一定量的大豆油和甲醇混合倒入250mL三口烧瓶中,加入一定量的邻苯二甲酰亚胺钾,升温到一定温度,反应一定时间。反应结束后,将温度升高到65℃,将未反应的甲醇蒸出,用冷凝水冷凝甲醇蒸气,观察到冷凝管无液滴流出时,停止加热。冷却至室温,将液体转移到分液漏斗中,取上层液体即为生物柴油。下层黏稠液体置于0℃的冰箱中静置10h后,过滤,滤饼为催化剂邻苯二甲酰亚胺钾,滤液主要成分为甘油。

#### 1.2.3 催化剂溶解度测定

采用平衡法测定催化剂在甲醇和甘油中的溶解度。将一定量的邻苯二甲酰亚胺钾分别溶解于10g甲醇和10g甘油中,在一定温度下搅拌一定时间,静置后上层溶液中催化剂含量为该温度下的溶解度。

#### 1.2.4 产物分析及甘油三酯转化率计算

##### 1.2.4.1 红外光谱分析

KBr压片制样,分析条件:波数4 000~400 $\text{cm}^{-1}$ ,分辨率16 $\text{cm}^{-1}$ ,扫描次数32次。

##### 1.2.4.2 气相色谱-质谱分析

气相色谱条件:HP-5MS色谱柱(30m $\times$ 0.32mm $\times$ 0.25 $\mu\text{m}$ );汽化室温度265℃;升温程序为150℃保持1min,以5℃/min升到170℃,保持10min,再以10℃/min升到260℃,保持20min;分流比200:1;载气为纯氮气,流量1.2mL/min;进样量1mL。

质谱条件:质量扫描范围( $m/z$ )55~550u,电离方式EI,电离电压70eV,离子源温度230℃,传输线温度280℃,溶剂延迟时间3min。

##### 1.2.4.3 甘油三酯转化率的计算

采用GB/T 13216—2008的方法测定1.2.2滤液中的甘油质量分数。平行测定结果的允许差为0.2%。

甘油三酯转化率( $Z$ )按式(1)计算。

$$Z = \frac{y_1}{y_2} \times 100\% = \frac{m \times C_1 \times 879}{m_0 \times 92} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $y_1$  为实际得到的甘油量,g; $y_2$  为理论甘油生成量,g; $m$  为 1.2.2 滤液质量,g; $C_1$  为 1.2.2 滤液中甘油的质量分数;879 为大豆油的相对分子质量; $m_0$  为原料大豆油的质量;92 为甘油的相对分子质量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 生物柴油合成单因素实验

#### 2.1.1 醇油摩尔比的影响

在反应时间 2 h、催化剂用量 1% (以大豆油质量计,下同)和反应温度 60℃ 条件下,研究了醇油摩尔比对大豆油甘油三酯转化率的影响,结果如图 1 所示。

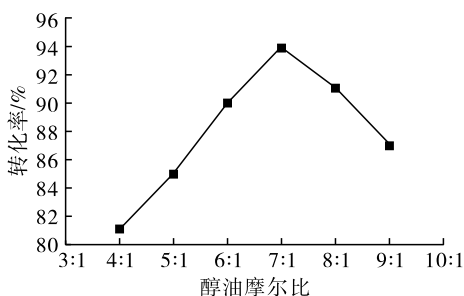


图 1 醇油摩尔比对甘油三酯转化率的影响

由图 1 可知,随着醇油摩尔比的增加,甘油三酯转化率先增加后减小。醇油摩尔比较低时,甲醇与油脂接触碰撞概率小,而且酯交换反应是可逆反应,热力学上低浓度甲醇不利于正反应进行,因此甘油三酯转化率低。当醇油摩尔比为 7:1 时,甘油三酯转化率达到 94%。当醇油摩尔比超过 7:1 时,甘油三酯转化率开始下降。这是因为大豆油浓度降低,甲醇参与反应的概率减小,且催化剂活性中心被甲醇淹没,进而减少了催化剂与油脂的作用机会。因此,最适宜的醇油摩尔比为 7:1。

#### 2.1.2 反应温度的影响

在醇油摩尔比 7:1、反应时间 2 h 和催化剂用量 1% 的条件下,研究了反应温度对甘油三酯转化率的影响,结果如图 2 所示。

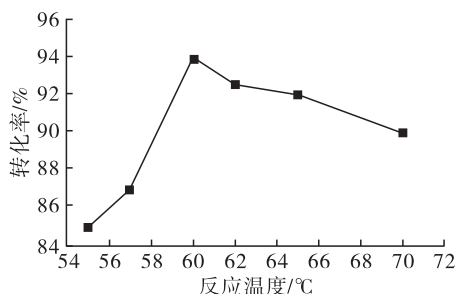


图 2 反应温度对甘油三酯转化率的影响

由图 2 可知,随着反应温度的升高,甘油三酯转化率先增加后下降。在反应温度为 60℃ 时,甘油三酯转化率达到 94%。酯交换反应是吸热反应,升高温度在动力学上对反应物快速转化有利,当反应温度高于甲醇沸点时,导致甲醇的蒸发,从而降低了甲醇的有效性,减少了甲醇与油脂的接触时间,不利于反应的进行。因此,最适宜的反应温度为 60℃。

#### 2.1.3 反应时间的影响

在醇油摩尔比 7:1、反应温度 60℃ 和催化剂用量 1% 的条件下,研究了反应时间对甘油三酯转化率的影响,结果如图 3 所示。

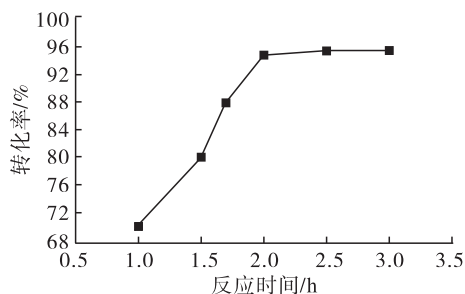


图 3 反应时间对甘油三酯转化率的影响

由图 3 可知,随着反应时间的延长,甘油三酯转化率呈先急剧增加后平缓的趋势。一开始大豆油和甲醇明显分层,大豆油在下层,甲醇在上层。随着反应的进行,1 h 时反应体系变为拟均相液体,在 1~2 h 甘油三酯转化率增加很快。当反应时间为 2 h 时,甘油三酯转化率达到 95%。之后,随反应时间的继续延长甘油三酯转化率增长缓慢。因此,最适宜的反应时间为 2 h。

#### 2.1.4 催化剂用量的影响

在醇油摩尔比 7:1、反应温度 60℃ 和反应时间 2 h 的条件下,研究了催化剂用量对甘油三酯转化率的影响,结果如图 4 所示。

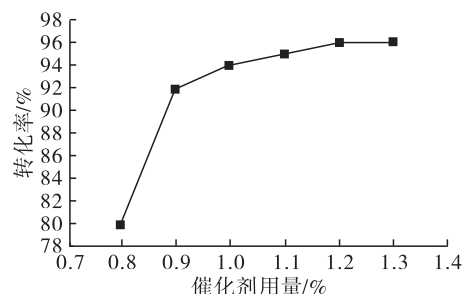


图 4 催化剂用量对甘油三酯转化率的影响

由图 4 可知,随着催化剂用量的增加,甘油三酯转化率呈先急剧增加后平缓的趋势。当催化剂用量为 1% 时,甘油三酯转化率达到 94%。当催化剂用量增加到 1.1% 时,甘油三酯转化率为 95%,增加幅度非常小。因此,较适宜的催化剂用量为 1%。

## 2.2 生物柴油合成响应面实验

### 2.2.1 响应面设计

在单因素实验基础上,自变量设定为醇油摩尔比( $A$ )、反应温度( $B$ )、反应时间( $C$ )和催化剂用量( $D$ ),甘油三酯转化率( $Z$ )为响应值,进行响应面实验,利用软件 Design - Expert 中 Box - Behnken 分析确定最佳的工艺参数。响应面实验因素水平见表1,响应面实验设计及结果见表2。

表1 响应面实验因素水平

水平	醇油摩尔比	反应温度/ ℃	反应时间/ min	催化剂用量/ %
-1	6.5:1	55	1.5	0.8
0	7.0:1	60	2.0	1.0
1	7.5:1	65	2.5	1.2

表2 响应面实验设计及结果

实验号	$A$	$B$	$C$	$D$	转化率/%
1	0	0	-1	-1	90.0
2	0	1	0	1	88.0
3	1	0	-1	0	87.0
4	1	0	0	1	91.0
5	0	-1	-1	0	82.0
6	1	1	0	0	86.0
7	0	-1	1	0	84.0
8	0	-1	0	1	87.0
9	1	0	1	0	91.0
10	0	0	-1	1	91.5
11	-1	0	0	1	92.0
12	-1	0	0	-1	84.0
13	0	0	0	0	94.0
14	0	0	0	0	94.5
15	-1	0	-1	0	84.0
16	-1	0	1	0	89.0
17	1	0	0	-1	85.0
18	0	0	1	1	96.0
19	0	0	0	0	93.0
20	0	1	-1	0	87.0
21	0	1	1	0	89.0
22	0	1	0	-1	83.0
23	0	0	1	-1	89.0
24	-1	-1	0	0	82.0
25	0	0	0	0	94.5
26	-1	1	0	0	80.0
27	0	-1	0	-1	84.0
28	0	0	0	0	95.2
29	1	-1	0	0	83.0

### 2.2.2 响应面模型

#### 2.2.2.1 模型建立和方差分析

对表2数据进行回归拟合得到甘油三酯转化率

与醇油摩尔比、反应时间、反应温度和催化剂用量的二次多项式回归模型: $Z = 94.24 + 1.00A + 0.92B + 1.38C + 2.54D + 1.25AB - 0.25AC - 0.50AD + 0.50BD + 1.37CD - 4.72A^2 - 7.10B^2 - 1.54C^2 - 1.41D^2$ 。对模型进行方差分析,结果见表3。

表3 甘油三酯转化率方差分析

方差来源	平方和	自由度	均方	$F$	$p$
模型	544.24	14	38.87	15.17	<0.000 1 **
$A$	12.00	1	12.00	4.68	0.048 3 *
$B$	10.08	1	10.08	3.93	0.067 3
$C$	22.69	1	22.69	8.85	0.010 0 *
$D$	77.52	1	77.52	30.25	<0.000 1 **
$AB$	6.25	1	6.25	2.44	0.140 7
$AC$	0.25	1	0.25	0.10	0.759 4
$AD$	1.00	1	1.00	0.39	0.542 3
$BC$	$1.14 \times 10^{-13}$	1	$1.14 \times 10^{-13}$	$4.44 \times 10^{-14}$	1.000 0
$BD$	1.00	1	1.00	0.39	0.542 3
$CD$	7.56	1	7.56	2.95	0.107 9
$A^2$	144.76	1	144.76	56.48	<0.000 1 **
$B^2$	326.91	1	326.91	127.55	<0.000 1 **
$C^2$	15.32	1	15.32	5.98	0.028 3 *
$D^2$	12.93	1	12.93	5.04	0.041 4 *
残差	35.88	14	2.56		
失拟项	33.23	10	3.32	5.01	0.067 1
误差项	2.65	4	0.66		
总和	580.12	28			

注:\*表示显著, $p < 0.05$ ;\*\*表示极显著, $p < 0.01$

由表3可知,模型 $p$ 值小于0.000 1,极显著,而失拟项 $p$ 值为0.067 1,不显著,说明该回归模型达到了极显著水平,可用此模型对实验数据进行预测。此外,一次项 $D$ 的影响极显著, $A$ 和 $C$ 的影响显著,二次项 $A^2$ 和 $B^2$ 的影响极显著, $C^2$ 和 $D^2$ 的影响显著,各交互影响不显著,说明各因素对甘油三酯转化率的影响比较复杂,不是简单的线性关系。

#### 2.2.2.2 最优条件的确定

利用 Design - Expert 的岭回归分析,确定最佳反应条件为醇油摩尔比7.15:1、反应温度59.75℃、反应时间2.41 h、催化剂用量1.167%,此条件下甘油三酯转化率理论值为96.0%。考虑实际操作的方便性,将最佳反应条件修正为醇油摩尔比7.15:1、反应温度60℃、反应时间2.4 h、催化剂用量1.2%。在修正条件下进行验证实验,得到甘油三酯转化率为96.0%。

## 2.3 催化剂的溶解度、回收及重复使用

### 2.3.1 催化剂的溶解度

结合实验中的最优反应温度60℃,甲醇沸点

64.7℃,本实验考察了60℃以下邻苯二甲酰亚胺钾在甲醇和甘油中的溶解度,结果分别如图5和图6所示。

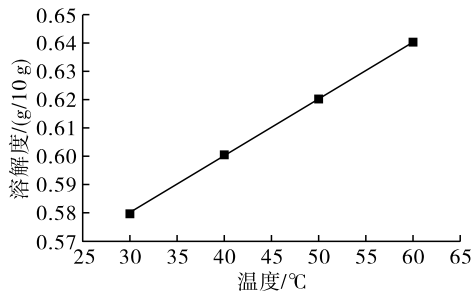


图5 不同温度下邻苯二甲酰亚胺钾在甲醇中的溶解度

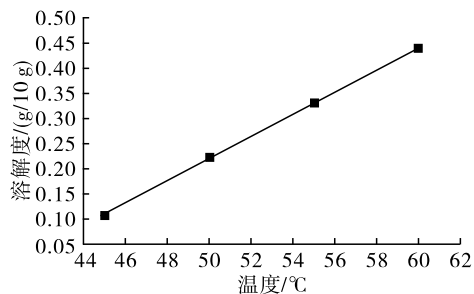


图6 不同温度下邻苯二甲酰亚胺钾在甘油中的溶解度

从图5、图6可以看出:邻苯二甲酰亚胺钾可很好地溶解在甲醇中,温度越高,溶解度越大,但溶解度随温度的变化不太敏感,每升高10℃,10g甲醇多溶解0.02g催化剂;相比之下,邻苯二甲酰亚胺钾在甘油中的溶解度对温度的敏感程度较大。该结果说明邻苯二甲酰亚胺钾在较高温度下溶于甲醇和甘油,低温时从甘油中析出,可实现均相催化甲醇与大豆油酯交换反应,提高反应效率,缩短反应时间,并可在非均相条件下分离。

### 2.3.2 催化剂的回收及重复使用

以反应温度60℃、反应时间2.4h、大豆油60g和甲醇15.68g,催化剂0.72g为例,将酯交换反应后的催化剂经乙醇洗涤、干燥后(称量质量)进行循环使用,其回收结果和甘油三酯转化率如表4所示。

表4 催化剂循环次数对其回收率及甘油三酯转化率的影响

循环次数	催化剂质量/g	催化剂回收率/%	甘油三酯转化率/%
1	0.68	94.4	90.5
2	0.63	92.6	89.2
3	0.58	92.1	87.2
4	0.54	93.1	86.5

从表4可知,催化剂在循环使用4次后,其回收率为93.1%。这是因为在后处理过程中需要过滤、洗涤和干燥过程,会造成部分催化剂的损失。

由表4还可知,催化剂重复使用4次,还有良好

的催化活性,甘油三酯转化率为86.5%,每重复使用1次催化剂的催化效率略有下降。

## 2.4 产物分析

### 2.4.1 红外光谱分析

对最佳条件下合成的生物柴油(脂肪酸甲酯)、滤液(甘油)和原料大豆油进行红外光谱表征,结果见图7。

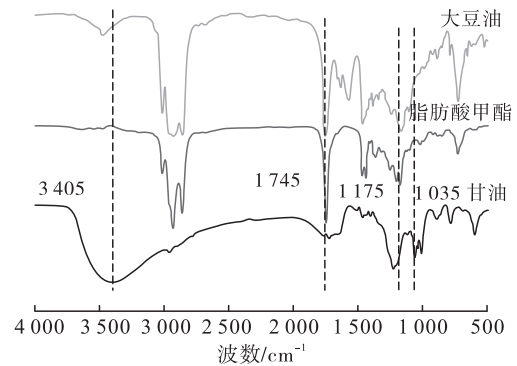


图7 甘油、大豆油和脂肪酸甲酯的红外光谱图

由图7可知,3405 cm<sup>-1</sup>为O—H伸缩振动的特征峰,1035 cm<sup>-1</sup>为C—O伸缩振动,为甘油的特征峰。1175 cm<sup>-1</sup>和1745 cm<sup>-1</sup>是大豆油和脂肪酸甲酯酯基中C—O—C伸缩振动峰和C=O的特征峰。

### 2.4.2 脂肪酸甲酯气相色谱-质谱分析

对最佳条件下合成的生物柴油进行气相色谱-质谱分析,结果如图8所示,其组成见表5。从表5可以看出,棕榈酸甲酯、油酸甲酯、亚油酸甲酯和硬脂酸甲酯的含量最多,分别为21.08%、31.36%、25.29%和5.36%,合计为83.09%。

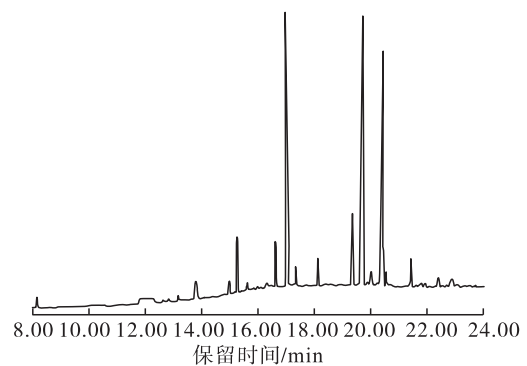


图8 脂肪酸甲酯的气相色谱-质谱图

表5 脂肪酸甲酯的组成

保留时间/min	化合物	含量/%
8.13	辛酸甲酯	0.38
13.16	柠檬醛	0.25
14.97	肉豆蔻酸甲酯	0.63
15.62	壬酸甲酯	0.37
16.34	壬二酸二甲酯	0.52

续表 5

保留时间/min	化合物	含量/%
17.06	棕榈酸甲酯	21.08
17.35	棕榈反油酸甲酯	0.71
19.37	硬脂酸甲酯	5.36
19.76	油酸甲酯	31.36
19.81	反式油酸甲酯	1.53
20.46	亚油酸甲酯	25.29
20.55	(Z,Z)-9,12-十八烯二酸甲酯	0.84
21.44	亚麻酸甲酯	1.61
22.44	花生酸甲酯	0.65
22.85	(Z,Z)-十八烯二酸甲酯	0.98
22.93	丙烯酸十八醇酯	0.74

### 3 结论

邻苯二甲酰亚胺钾催化大豆油和甲醇酯交换制备生物柴油,通过探索并优化不同的反应条件,得出如下结论:①在酯交换反应中邻苯二甲酰亚胺钾显示出较高的催化性能,在醇油摩尔比 7.15:1、反应温度 60℃、反应时间 2.4 h、催化剂用量 1.2% 条件下,甘油三酯转化率可达到 96.0%。该催化剂易于回收和重复使用,②根据邻苯二甲酰亚胺钾在甲醇和甘油中溶解度不同的特性,实现了转酯化的均相反应和催化剂非均相分离,有利于工业化实施。

#### 参考文献:

- [1] 许蓉, 谢晖. 生物柴油的深加工技术进展[J]. 中国油脂, 2007, 32(10): 55-59.
- [2] 蔺建民, 夏鑫, 陶志平. 欧洲生物柴油产品标准体系发展对我国的启示[J]. 现代化工, 2021, 41(8): 1-7.
- [3] 袁铭霞, 李欣, 蔺华林, 等. 非均相催化剂制备生物柴油的研究进展[J]. 现代化工, 2021, 41(8): 37-41.
- [4] 刘同慧, 刘宏乾, 褚格, 等. CaO/KIT-6 固体碱催化剂的制备及其在酯交换反应中的催化性能[J]. 燃料化学学

报, 2021, 49(3): 321-328.

- [5] 赵振兴, 汪文伟, 韩本勇, 等. L-天冬氨酸离子液体催化油酸酯化反应合成油酸甲酯的研究[J]. 中国油脂, 2020, 45(6): 50-53.
- [6] ZHOU Y X, LI K Y, SUN S D. Simultaneous esterification and transesterification of waste phoenix seed oil with a high free fatty acid content using a free lipase catalyst to prepare biodiesel[J/OL]. Biomass Bioenergy, 2021, 144: 105930 [2021-05-25]. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105930>.
- [7] GEBREMARIAM S N, MARCHETTI J M. Biodiesel production through sulfuric acid catalyzed transesterification of acidic oil: techno economic feasibility of different process alternatives[J]. Energ Conver Manag, 2018, 174(15): 639-648.
- [8] KASIRAJAN R. Biodiesel production by two step process from an energy source of *Chrysophyllum albidum* oil using homogeneous catalyst[J]. S Afr J Chem Eng, 2021, 37: 161-166.
- [9] BIN MOHIDDIN M N, TAN Y H, SEOW Y X, et al. Evaluation on feedstock, technologies, catalyst and reactor for sustainable biodiesel production: a review[J]. J Ind Eng Chem, 2021, 98: 60-81.
- [10] BOEY P L, MANIAM G P, HAMID S A. Performance of calcium oxide as a heterogeneous catalyst in biodiesel production: a review[J]. Chem Eng J, 2019, 168(1): 15-22.
- [11] ROCHA P D, OLIVEIRA L S, FRANCA A S. Sulfonated activated carbon from corn cobs as heterogeneous catalysts for biodiesel production using microwave-assisted transesterification[J]. Renew Energ, 2019, 143: 1710-1716.
- [12] 聂志欣, 蒋平平, 赵汇行, 等. 中空介孔二氧化硅负载磷钨酸催化剂的制备及其在生物柴油合成中的应用[J]. 中国油脂, 2021, 46(7): 48-56.

·公益广告·

适度加工, 营养更丰富!

《中国油脂》宣

