

油脂醇解固体碱催化剂的制备及表征

陈汉林^{1,2}

(1. 重庆能源职业学院, 重庆 402260; 2. 重庆大学 城市建设与环境工程学院, 重庆 400030)

摘要:以硝酸钙、硝酸锌、乙酸镁、乙酸铝为原料, 碳酸钠为沉淀剂进行共沉淀反应, 先制得钙、镁、锌碳酸盐及氢氧化铝混合沉淀, 再经陈化、水洗、干燥、焙烧制得钙镁锌铝固体碱催化剂。将蓖麻油甲醇解反应中的蓖麻油转化率作为活性评价指标, 采用正交试验考察了制备条件对催化剂活性的影响, 得到制备催化剂的优化条件为: $n(\text{Ca}):n(\text{Mg}):n(\text{Zn}):n(\text{Al}) = 2:0.5:0.5:1$, 混合溶液 pH 8, 焙烧温度 850 °C, 焙烧时间 7 h。将优化条件下制备的固体碱催化剂用于催化蓖麻油甲醇解反应, 蓖麻油转化率达 93.2%。采用热重分析、X 射线衍射、 N_2 吸附-脱附、扫描电镜及 Hammett 指示剂滴定法对催化剂及其前驱体进行了表征。结果显示: 催化剂前驱体在 700 ~ 800 °C 温区有 1 个明显的失重台阶, 在 800 °C 以后质量基本不随温度变化; 固体碱催化剂主要由 CaO、ZnO 及 MgO 3 种晶体构成, 其比表面积为 44.08 m^2/g 、孔容为 0.062 65 cm^3/g , 特征为多孔连续型蜂窝状结构; 固体碱催化剂的碱强度在 7.2 ~ 15.0 之间, 总碱位量为 14.895 mmol/g。

关键词:金属氧化物; 固体碱; 催化剂; 制备; 表征; 生物柴油

中图分类号: O614; TQ645

文献标识码: A

文章编号: 1003 - 7969(2018)07 - 0046 - 06

Preparation and characterization of solid base catalyst for oil methanolysis

CHEN Hanlin^{1,2}

(1. Chongqing Energy College, Chongqing 402260, China; 2. College of Urban Construction and Environmental Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

Abstract: The precipitates of calcium, magnesium, zinc carbonate and aluminum hydroxide were prepared by coprecipitation with calcium nitrate, zinc nitrate, magnesium acetate and aluminum acetate as raw materials and sodium carbonate as precipitation agent, and then the calcium magnesium zinc aluminum solid base catalyst was prepared by the aging, washing, drying and calcination. The effects of preparation conditions on the catalytic activity were investigated by orthogonal experiment, with castor oil conversion rate in methanolysis reaction of castor oil as the activity evaluation index. The optimal conditions for the preparation of the catalyst were obtained as follows: $n(\text{Ca}):n(\text{Mg}):n(\text{Zn}):n(\text{Al}) = 2:0.5:0.5:1$, pH of the mixed solution 8, calcination temperature 850 °C, and calcination time 7 h. With the solid base obtained under these conditions as catalyst in methanolysis reaction of castor oil, the castor oil conversion rate was up to 93.2%. The catalyst and its precursor were characterized by thermogravimetric analysis, X-ray diffraction, N_2 adsorption-desorption, scanning electron microscopy and Hammett indicator method. The results showed that the catalyst precursor had a significant weight loss step in the temperature range of 700 - 800 °C, and the mass did not change with temperature above 800 °C. The solid base catalyst was mainly constituted of three kinds of crystals CaO, ZnO and MgO. The specific surface area

收稿日期: 2018 - 01 - 14; 修回日期: 2018 - 03 - 09

基金项目: 重庆市教委科学技术研究项目 (KJ1754491); 重庆市博士后基金项目 (Rc201355, Xm201318)

作者简介: 陈汉林 (1974), 男, 副教授, 博士, 研究方向为油气储运、油气开采、油气安全技术及生物质能开发 (E-mail: cjntll@163.com)。

and pore volume of the catalyst were 44.08 m^2/g and 0.062 65 cm^3/g respectively, and it was porous continuous honeycomb structure. The alkali strength of the solid base catalyst was between 7.2 and 15.0, and the total alkali amount was 14.895 mmol/g.

Key words: metal oxide; solid base; catalyst; preparation; characterization; biodiesel

氧化钙可用作生物柴油催化剂,但单独使用氧化钙时存在以下缺点:一是比表面积小,单位质量提供的碱位量少;二是氧化钙在反应液中容易形成浆状黏稠物,反应结束后难以分离回收。针对上述缺点,近年来学术界采取了多种改性方法,如表面改性^[1-6]、负载改性^[7-13]、掺杂改性^[14-20]对氧化钙催化剂进行了广泛研究,制备了一系列孔径适宜、比表面积较大、碱性较强、碱位量较多的改性氧化钙催化剂。这些新型催化剂在提高活性组分利用率、降低活性组分流失、提高催化剂重复使用性能方面明显优于氧化钙。

鉴于改性氧化钙表现出的优异催化性能,本文以硝酸钙、硝酸锌、乙酸镁、乙酸铝为原料,碳酸钠为沉淀剂,采用共沉淀及焙烧的方法制备了以氧化钙为主要成分的混合氧化物固体碱催化剂。采用正交试验考察制备条件对催化剂油脂醇解活性的影响,得到制备固体碱催化剂的优化工艺。采用热重分析(TG)、X射线衍射(XRD)、N₂吸附-脱附、扫描电镜(SEM)及Hammett指示剂滴定法对优化条件下制备的催化剂及其前驱体进行了表征。

1 材料与方法

1.1 试验材料

Ca(NO₃)₂·4H₂O、Na₂CO₃、无水甲醇、苯甲酸、无水乙醇、Mg(CH₃COO)₂·4H₂O、Al₂(CH₃COO)₃·2H₂O、Zn(NO₃)₂·6H₂O、溴百里香酚蓝、酚酞、2,4-二硝基苯胺、环己烷、茜素黄R,分析纯;蓖麻油,化学纯。

调温型电加热套;JB300-D型强力电动搅拌机;SHZ-D(Ⅲ)型循环水式真空泵;DZF-6020型真空干燥箱;高温箱型电阻炉;TGL20-B型高速离心机;WAY型阿贝尔折射仪;HCT-3型微机差热天平;Ultima IV型X射线衍射仪,日本理学;ASAP 2405N型物理吸附仪,Micromeritics公司;KYKY-EM3800型扫描电子显微镜。

1.2 试验方法

1.2.1 固体碱催化剂的制备及油脂醇解活性评价

按照正交试验确定的元素配比 $n(\text{Ca}):n(\text{Mg}):n(\text{Zn}):n(\text{Al})$ (2:0.5:0.5:1、2.5:0.25:0.25:1、1.5:0.75:0.75:1),称取总量为0.08 mol的Ca(NO₃)₂·4H₂O、Mg(CH₃COO)₂·4H₂O、Zn(NO₃)₂·6H₂O、Al(CH₃COO)₃·2H₂O,溶解在100 mL水中得溶液

A,称取19.08 g Na₂CO₃,溶解在100 mL水中得溶液B。将溶液A和溶液B分别装入两个恒压滴液漏斗中,将其分别装在三口烧瓶的两个侧口,中口插入搅拌器;开启搅拌器,打开两个恒压滴液漏斗的旋塞,缓慢滴加溶液,控制混合溶液在一定pH(8、9、10),待其中一种溶液滴完后,另一种溶液停止滴加,继续搅拌0.5 h。将反应得到的乳白色液浆倒入锥形瓶中,在75℃恒温水浴中陈化24 h,抽滤、水洗至滤液pH为7左右为止。取出滤饼置于坩埚中,放入85℃的真空干燥箱中干燥12 h,得到钙镁锌铝固体碱前驱体。将其放入马弗炉中,在一定焙烧温度(650、750、850℃),焙烧一定时间(6、7、8 h),得到不同条件下制备的固体碱催化剂。按照油脂醇解活性评价方法^[21]对其进行活性评价,以确定固体碱催化剂的优化制备条件。

1.2.2 固体碱催化剂及其前驱体的表征

1.2.2.1 碱性表征

称取一定量溴百里香酚蓝($pK_a = 7.2$)、酚酞($pK_a = 9.3$)、茜素黄R($pK_a = 11.2$)及2,4-二硝基苯胺($pK_a = 15.0$),将其皆配成质量分数为0.5%的乙醇溶液,作为指示剂。

(1) 催化剂碱强度测定:取4个100 mL锥形瓶,在每个锥形瓶中加入0.1 g催化剂,15 mL环己烷,在4个锥形瓶中对应滴入4种指示剂溶液2~3滴。强烈摇动并观察催化剂表面颜色变化,如显示碱型色,说明催化剂碱强度大于该指示剂的 pK_a 值;如不显示碱型色,说明催化剂碱强度小于该指示剂的 pK_a 值。

(2) 催化剂碱位量测定:取3个250 mL锥形瓶,在每个瓶中加入0.100 0 g左右的催化剂,加入15 mL环己烷,在3个锥形瓶中对应滴入前3种指示剂溶液2~3滴。将每个锥形瓶置于磁力搅拌器上,边搅拌边用0.100 0 mol/L苯甲酸乙醇标准溶液进行滴定,滴定到瓶中催化剂的碱型色刚好消失且30 min不褪色时,即为滴定终点,记下滴定消耗的苯甲酸乙醇标准溶液的体积,按下式计算碱强度 > pK_a 的碱位量:

$$B = \frac{cV}{m}$$

式中: B 为碱位量,mmol/g; c 为苯甲酸乙醇标准溶液浓度,mol/L; V 为苯甲酸乙醇标准溶液体积,mL; m 为固体碱催化剂质量,g。

根据每个指示剂滴定计算出的碱位量,可以得到催化剂在不同碱强度区间的碱位量。

1.2.2.2 其他表征

采用 HCT-3 型微机差热天平对催化剂前驱体进行热重分析,氮气气氛,加热速率 10 °C/min;采用 Ultima IV 型 X 射线衍射仪对催化剂及其前驱体进行 X 射线衍射分析,管电压 30 kV,管电流 20 mA, Cu K α 射线,扫描速率 5 (°)/min,扫描范围 10° ~ 90°;采用 ASAP 2405N 型物理吸附仪测定催化剂及其前驱体的 N₂ 吸附-脱附等温线,计算其孔容及比

表面积,300 °C 真空预处理 3 h, -196 °C 吸附 N₂,应用 BJH 模型处理测试数据;采用 KYKY-EM3800 型扫描电子显微镜对催化剂及其前驱体进行扫描电镜分析。

2 结果与讨论

2.1 固体碱催化剂制备工艺的优化

在前期研究的基础上,采用四因素三水平正交试验寻找制备固体碱催化剂的优化条件。正交试验设计及结果见表 1。

表 1 正交试验设计及结果

试验号	$n(\text{Ca}):n(\text{Mg}):n(\text{Zn}):n(\text{Al})$	混合溶液 pH	焙烧温度/°C	焙烧时间/h	蓖麻油转化率/%
1	2:0.5:0.5:1	8	650	6	84.4
2	2:0.5:0.5:1	9	750	7	81.7
3	2:0.5:0.5:1	10	850	8	71.1
4	2.5:0.25:0.25:1	10	650	7	65.6
5	2.5:0.25:0.25:1	8	750	8	73.4
6	2.5:0.25:0.25:1	9	850	6	87.8
7	1.5:0.75:0.75:1	9	650	8	66.7
8	1.5:0.75:0.75:1	10	750	6	44.4
9	1.5:0.75:0.75:1	8	850	7	98.9
k_1	79.1	85.6	72.2	72.2	
k_2	75.6	78.7	66.5	82.1	
k_3	70.0	60.4	85.9	70.4	
R	9.1	25.2	19.4	11.7	

从表 1 可看出,影响固体碱催化剂活性的因素从大到小的顺序依次为:混合溶液 pH、焙烧温度、焙烧时间及元素配比。混合溶液 pH 直接反映了混合溶液中碳酸钠浓度的大小,也就是碳酸钠过饱和程度的大小,影响到形成的沉淀晶粒大小,最终影响催化剂的活性。焙烧温度直接影响催化剂前驱体的分解程度,焙烧温度低分解不完全,催化活性低,焙烧温度太高又会引起催化剂烧结变形导致活性下降。焙烧时间及元素对比对催化剂活性影响不大,可能与焙烧时间、元素对比选择的 3 个水平接近有关。通过正交试验得到的制备固体碱催化剂的优化条件为:元素配比 $n(\text{Ca}):n(\text{Mg}):n(\text{Zn}):n(\text{Al}) = 2:0.5:0.5:1$,混合溶液 pH 8,焙烧温度 850 °C,焙烧时间 7 h。在优化条件下平行制备了 5 次催化剂,并用于蓖麻油甲醇解活性评价试验,蓖麻油转化率依次为 93.9%、90.5%、89.4%、95.6% 及 96.8%,平均为 93.2%。平行试验表明,得到的制备催化剂的优化工艺稳定可靠。

2.2 固体碱催化剂及其前驱体的表征

2.2.1 固体碱催化剂前驱体热重分析(见图 1)

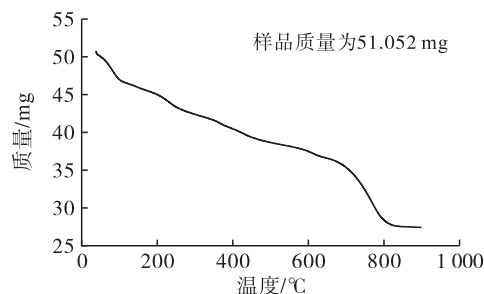


图 1 固体碱催化剂前驱体热重曲线

从图 1 可看出,在 25 ~ 700 °C 温区,固体碱催化剂前驱体质量随温度升高下降缓慢,属于物理吸附水、化学结晶水逸出及氢氧化铝分解(常压分解温度 300 °C)为氧化铝和水、碳酸锌分解(常压分解温度 300 °C)为氧化锌和二氧化碳及碳酸镁分解(常压分解温度 540 °C)为氧化镁和二氧化碳所致;在 700 ~ 800 °C 温区,质量随温度升高下降迅速,是碳酸钙分解(常压分解温度 870 °C)为氧化钙和二氧化碳所致;在 800 °C 以后质量几乎不随温度升高而变化,说明此时钙、镁、锌的碳酸盐及氢氧化铝混合沉淀已全部分解为稳定的混合氧化物。由于上述热重分析是在一定流速的氮气中进行的,分解生成的水蒸气、

二氧化碳被氮气及时带走使其分压降低,因此氢氧化物沉淀、碳酸盐沉淀的分解温度比常压分解温度低,低的程度取决于水蒸气、二氧化碳分压降低的程度,亦即取决于氮气流速的大小。

2.2.2 固体碱催化剂及其前驱体 X 射线衍射分析 (见图 2)

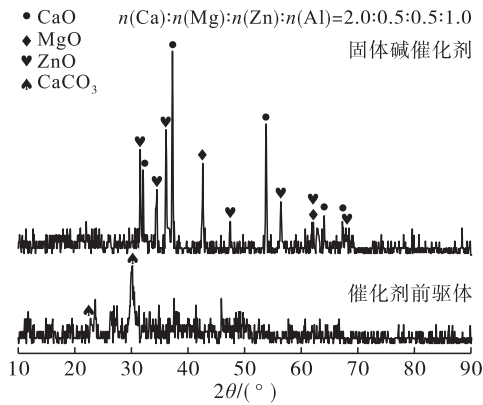


图 2 固体碱催化剂及其前驱体 X 射线衍射谱图

从图 2 可看出,两图基线都不是太平稳,锯齿形状较为明显,说明结晶度不是太高。固体碱催化剂前驱体主要由 CaCO_3 晶体构成,半峰宽较宽,表明晶粒较小。其中未显示 MgCO_3 、 ZnCO_3 及 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 晶体的特征峰,原因可能是量少或是以微晶或无定形的形式存在。固体碱催化剂主要由 CaO 、 ZnO 及 MgO 3 种晶体构成,半峰宽较窄,表明晶粒较大,其中未显示 Al_2O_3 晶体的特征峰,表明其可能以微晶或无定形的形式存在,或者铝元素替代其他元素参与了其他氧化物晶体的构成。

2.2.3 固体碱催化剂及其前驱体 N_2 吸附-脱附分析

催化剂前驱体及固体碱催化剂 N_2 吸附-脱附分析结果分别见图 3 及图 4。

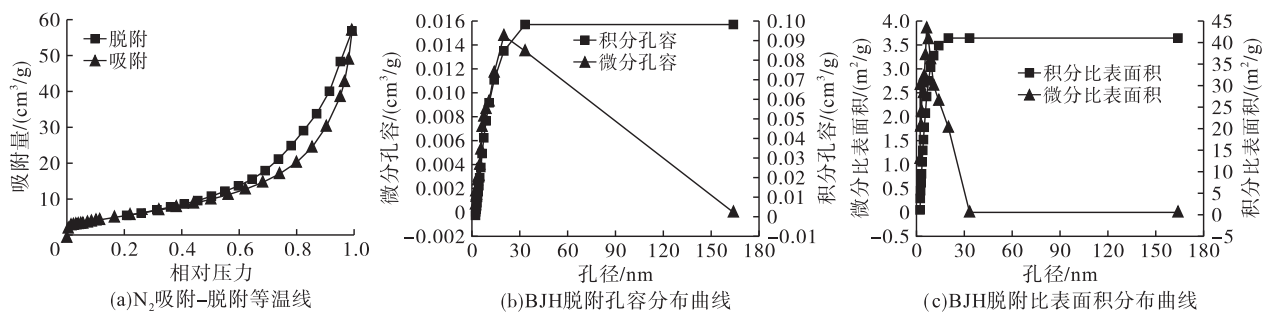


图 3 催化剂前驱体的 N_2 吸附-脱附分析结果

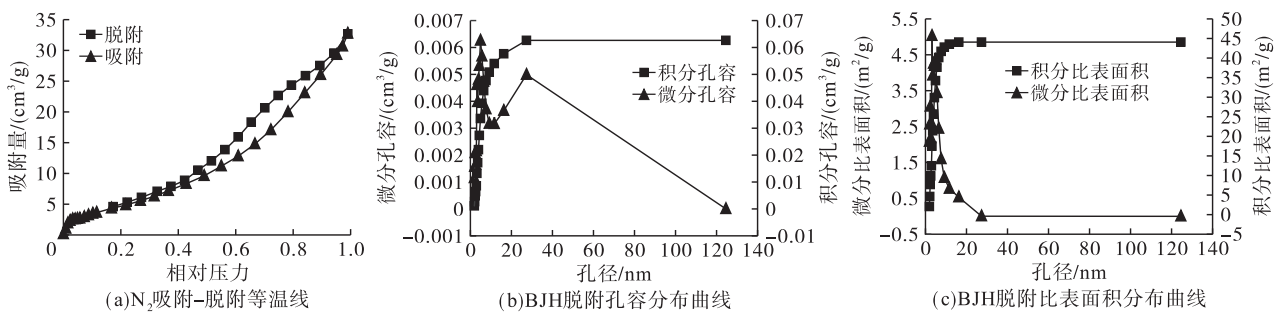


图 4 固体碱催化剂的 N_2 吸附-脱附分析结果

从图 3(a) 和图 4(a) 可看出,固体碱催化剂及其前驱体的吸附-脱附等温线均有明显的滞后环出现,属于典型的固体吸附剂中介孔吸附气体的物理吸附-脱附等温线,催化剂前驱体和固体碱催化剂的最大吸附量分别为 $58 \text{ cm}^3/\text{g}$ 和 $33 \text{ cm}^3/\text{g}$,说明催化剂前驱体焙烧后最大吸附量明显减少。从图 3(b) 和图 4(b) 可看出,催化剂前驱体和固体碱催化剂的 BJH 介孔、大孔脱附总孔容分别为 $0.09819 \text{ cm}^3/\text{g}$ 和 $0.06265 \text{ cm}^3/\text{g}$,说明催化剂前驱体焙烧后 BJH 介孔、大孔脱附总孔容明显减少。从图 3(c) 和

图 4(c) 可看出,催化剂前驱体和固体碱催化剂的 BJH 介孔、大孔脱附总比表面积分别为 $41.05 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $44.08 \text{ m}^2/\text{g}$,说明催化剂前驱体焙烧后 BJH 介孔、大孔脱附总比表面积略有增加但变化不大。从图 3(b)、(c) 和图 4(b)、(c) 可看出,催化剂前驱体和固体碱催化剂的共同特点是:孔容及比表面积均是由直径在 $2 \sim 30 \text{ nm}$ 范围的介孔提供的。考虑到油脂分子较大,只有较大孔径的孔提供的表面,反应物分子才容易接近,才可能成为油脂催化醇解反应的场所。

2.2.4 固体碱催化剂及其前驱体扫描电镜分析 (见图5)

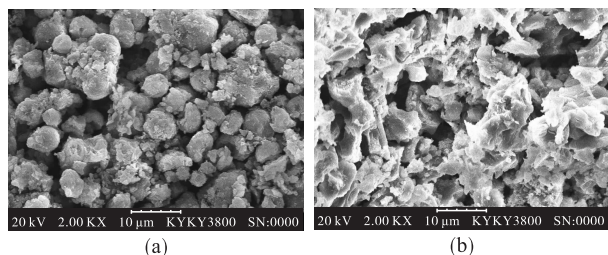


图5 催化剂前驱体(a)及固体碱催化剂(b)扫描电镜图

从图5可看出,催化剂前驱体主要是由直径在4~6 μm 范围的分散的固体颗粒构成,颗粒大小均匀规整。催化剂前驱体经高温焙烧后,几乎所有的分散颗粒都烧结连在了一起,形成了多孔连续型蜂窝状固态物质,具有丰富的空隙结构和比较大的比表面积。

2.2.5 固体碱催化剂碱性表征

在优化条件下制备的固体碱催化剂能使溴百里香酚蓝、酚酞、茜素黄 R 指示剂溶液由酸性色变成碱性色,不能使2,4-二硝基苯胺指示剂溶液由酸性色变成碱性色,所以固体碱催化剂的碱强度在7.2~15.0之间。分别用溴百里香酚蓝、酚酞及茜素黄 R 溶液作指示剂,用苯甲酸乙醇标准溶液滴定固体碱催化剂,测得其总碱位量为14.895 mmol/g。其中,碱强度在7.2~9.3范围,碱位量为6.171 mmol/g;碱强度在9.3~11.2范围,碱位量为6.204 mmol/g;碱强度在11.2~15.0范围,碱位量为2.520 mmol/g。在传质速率明显大于化学反应速率的情况下,反应物分子能够接触到的碱性位的强度和数量很可能与催化剂油脂醇解活性存在直接关系。

3 结论

(1)通过正交试验考察了元素配比、混合溶液 pH、焙烧温度、焙烧时间对固体碱催化剂油脂醇解催化活性的影响,得到的制备固体碱催化剂的优化条件为:元素配比 $n(\text{Ca}):n(\text{Mg}):n(\text{Zn}):n(\text{Al})=2:0.5:0.5:1$,混合溶液 pH 8,焙烧温度 850 $^{\circ}\text{C}$,焙烧时间 7 h。将优化条件下制备的固体碱催化剂用于催化蓖麻油甲醇解反应,蓖麻油转化率可达到93.2%。

(2)采用热重分析、X 射线衍射、 N_2 吸附-脱附、扫描电镜及 Hammett 指示剂滴定法对优化条件下制备的固体碱催化剂及其前驱体进行了表征,结果显示:催化剂前驱体在700~800 $^{\circ}\text{C}$ 温区有1个明显的失重台阶,在800 $^{\circ}\text{C}$ 以后质量基本不随温度变

化,固体碱催化剂主要由 CaO、ZnO 及 MgO 3 种晶体构成,其比表面积为 44.08 m^2/g 、孔容为 0.062 65 cm^3/g ,其特征为多孔连续型蜂窝状结构;固体碱催化剂的碱强度在 7.2~15.0 之间,总碱位量为 14.895 mmol/g。

参考文献:

- [1] 汤颖,王姗姗,刘亚,等.改性氧化钙催化制备生物柴油性能研究[J].石油学报(石油加工),2014,30(5):810-816.
- [2] TANG Y, WANG S S, CHENG X T, et al. Efficient heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil over modified CaO[J]. Prog React Kinet Mec, 2014, 39(3):273-280.
- [3] 王姗姗,程栖桐,汤颖,等.表面改性氧化钙高效催化菜籽油制备生物柴油[J].中国油脂,2014,39(11):61-65.
- [4] XUE C H, WANG S S, ZHANG Z F, et al. Novel solid base catalyst for biodiesel production by surface modification CaO with ethyl bromide[J]. Res Chem Intermed, 2015, 41:2697-2707.
- [5] BET- MOUSHOUL E, FARHADI K, MANSOURPANAH Y, et al. Application of CaO-based/Au nanoparticles as heterogeneous nanocatalysts in biodiesel production[J]. Fuel, 2016, 164:119-127.
- [6] BANKOVIC-ILIC I B, MILADINOVIC M R, STAMENKOVIC O S, et al. Application of nano CaO-based catalysts in biodiesel synthesis[J]. Renew Sust Energ Rev, 2017, 72:746-760.
- [7] 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.
- [8] XIE W L, ZHAO L L. Heterogeneous CaO-MoO₃-SBA-15 catalysts for biodiesel production from soybean oil[J]. Energ Convers Manage, 2014, 79:34-42.
- [9] WITTOON T, BUMRUNGSALEE S, VATHAVANICHKUL P, et al. Biodiesel production from transesterification of palm oil with methanol over CaO supported on bimodal meso-macroporous silica catalyst[J]. Bioresour Technol, 2014, 156:329-334.
- [10] MIERCZYNSKI P, CIESIELSKI R, KEDZIORA A, et al. Biodiesel production on MgO, CaO, SrO and BaO oxides supported on (SrO)(Al₂O₃) mixed oxide[J]. Catal Lett, 2015, 145:1196-1205.
- [11] YAN B B, ZHANG Y, CHEN G Y, et al. The utilization of hydroxyapatite-supported CaO-CeO₂ catalyst for biodiesel production[J]. Energ Convers Manage, 2016, 130:156-164.

(下转第56页)

PEG400 均不利于酶的催化反应。相比油水体系,三液相体系反应更为快速和彻底的原因可能是酶被富集在中相,局部酶含量高,并且产物被分配至下相,解除了产物抑制。

参考文献:

- [1] GOSWAMI D, BASU J K, DE S. Lipase applications in oil hydrolysis with a case study on castor oil: a review [J]. Crit Rev Biotechnol, 2013, 33(1):81-96.
- [2] MURTY V R, BHAT J, MUNISWARAN P K A. Hydrolysis of oils by using immobilized lipase enzyme: a review [J]. Biotechnol Bioproc E, 2002,7(2):57-66.
- [3] 甘争艳. 无溶剂及微乳液体系中脂肪酶催化油脂水解反应研究[D]. 乌鲁木齐:新疆大学,2006.
- [4] PAN X X, XU L, ZHANG Y, et al. Efficient display of active *Geotrichum* sp. lipase on *Pichia pastoris* cell wall and its application as a whole-cell biocatalyst to enrich EPA and DHA in fish oil [J]. J Agric Food Chem, 2012, 60(38):9673-9679.
- [5] YANG F, RUSSELL A J. A comparison of lipase-catalyzed ester hydrolysis in reverse micelles, organic solvents, and biphasic systems [J]. Biotech Bioeng, 1995,47(1):60-70.
- [6] 臧佳辰,陶莎,薛颀怡,等. 大麻油脂脂肪酶水解条件的优化研究[J]. 中国油脂,2013,38(7):56-59.
- [7] LOPEZ F, CINELLI G, COLELLA M, et al. The role of microemulsions in lipase-catalyzed hydrolysis reactions [J]. Biotechnol Prog, 2014, 30(2):360-366.
- [8] AWADALLAK J A, VOLL F, RIBAS M C, et al. Enzymatic catalyzed palm oil hydrolysis under ultrasound irradiation: diacylglycerol synthesis [J]. Ultrason Sonochem, 2013, 20(4):1002-1007.
- [9] MULINARI J, VENTURIN B, SBARDELOTTO M, et al. Ultrasound-assisted hydrolysis of waste cooking oil catalyzed by homemade lipases [J]. Ultrason Sonochem, 2017, 35:313-318.
- [10] 曾朝喜. 天然低共熔溶剂理化性质及其在脂肪酶催化转化应用中的研究[D]. 广州:华南理工大学,2016.
- [11] ZAMAN M M, HAYASHI Y, TALUKDER M M R, et al. Activity of acetone-treated *Chromobacterium viscosum*, lipase in AOT reverse micelles in the presence of low molecular weight polyethylene glycol [J]. Biochem Eng J, 2006,29(2):46-54.
- [12] GANSKE F, BORNSCHEUER U T. Lipase-catalyzed glucose fatty acid ester synthesis in ionic liquids [J]. Org Lett, 2005, 7(14):3097-3098.
- [13] LIU B K, WU Q, XU J M, et al. *N*-methylimidazole significantly improves lipase-catalysed acylation of ribavirin [J]. Chem Commun, 2007(3):295-297.
- [14] LI Z G, BO J, ZHANG D, et al. Aqueous two-phase extraction of 1,3-propanediol from glycerol-based fermentation broths [J]. Sep Purif Technol, 2009,66(3):472-478.
- [15] HINDARSO H A, AYLIANAWATI A, SIANTO M E. Biodiesel production from the microalgae nannochloropsis by microwave using CaO and MgO catalysts [J]. Int J Renew Energ Dev, 2015, 4(1):72-76.
- [16] CHEN G Y, SHAN R, LI S Y, et al. A biomimetic silicification approach to synthesize CaO-SiO₂ catalyst for the transesterification of palm oil into biodiesel [J]. Fuel, 2015, 153:48-55.
- [17] KESIC Z, LUKIC I, ZDUJIC M, et al. Assessment of CaTiO₃, CaMnO₃, CaZrO₃ and Ca₂Fe₂O₅ perovskites as heterogeneous base catalysts for biodiesel synthesis [J]. Fuel Process Technol, 2016, 143:162-168.
- [18] OUANJI F, KHACHANI M, ARSALANE S, et al. Synthesis of biodiesel catalyst CaO·ZnO by thermal decomposition of calcium hydroxylzincate dehydrate CaZn₂(OH)₆·2H₂O: kinetic studies and mechanisms [J]. Monatsh Chem, 2016, 147:1693-1702.
- [19] ZHANG P B, SHI M, LIU Y L, et al. Sr doping magnetic CaO parcel ferrite improving catalytic activity on the synthesis of biodiesel by transesterification [J]. Fuel, 2016, 186:787-791.
- [20] ESKANDARI M, KIA A, AFRASIABI S, et al. Experimental study of biodiesel fuel production from Euphorbiaceae using a Ca-Al-CO₃ hydrotalcite catalyst [J]. Energ Sour Part A, 2017, 39(2):225-231.
- [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):88-91,96.

(上接第 50 页)