

餐厨废油和醇/酮添加物共裂化制备生物基燃料油

纪 栋, 苏有勇, 徐天宇, 姚志松, 孙浩伟

(昆明理工大学 农业与食品学院, 昆明 650500)

摘要:以 HY、HZSM-5、MCM-41 分子筛为催化剂, 通过向餐厨废油中添加 5% 的乙醇或丙酮进行共裂化反应制备生物基燃料油, 对液体产物的品质指标进行了测定, 并对其成分进行了 GC-MS 分析。结果表明: 在 HY 和 MCM-41 催化条件下, 添加醇/酮后裂化反应优化效果明显, 液体产物密度、酸值、皂化值均降低, 产率升高, 催化剂结焦率和产气量均降低, 而在 HZSM-5 催化条件下, 优化效果不明显; GC-MS 分析表明, 在添加乙醇后液体产物中烷烃含量增加到 24.93%, 添加丙酮后液体产物中芳香烃含量增加到 70.27%, 含氧化合物含量降低至 2.38%。研究表明催化裂化时加入醇/酮可以在不同程度上改善生物基燃料油的产品品质, 并对生物基燃料油的成分种类起到很强的选择性。

关键词:餐厨废油; 催化剂; 醇/酮添加物; 共裂化; 燃料油

中图分类号: TQ517; TQ645

文献标识码: A

文章编号: 1003-7969(2021)02-0060-07

Preparation of bio-based fuel oil by co-cracking of waste cooking oil and ethanol or ketone

Ji Dong, SU Youyong, XU Tianyu, YAO Zhisong, SUN Haowei

(Faculty of Agriculture and Food, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

Abstract: HY, HZSM-5 and MCM-41 molecular sieve were used as catalysts to conduct co-cracking test for preparation of bio-based fuel oil by adding 5% ethanol or acetone in waste cooking oil, and the quality indexes and components of the liquid products were determined and analyzed by GC-MS, respectively. The results showed that under HY and MCM-41 catalytic conditions, the cracking reaction optimization effect after adding alcohol or ketone was obvious, the density, acid value, saponification value of the liquid products and coking rate of catalyst were reduced, the yield was increased, and the gas production was reduced, while under HZSM-5 catalytic conditions, the optimization effect was not obvious. GC-MS analysis result of the liquid products showed that the alkane content increased to 24.93% after the addition of ethanol, the aromatic hydrocarbon content increased to 70.27% and the oxygen-containing compound content decreased to 2.38% after the addition of acetone. The research showed that the addition of alcohol or ketone could improve the product quality of bio-based fuel oil in different degrees and had a strong selectivity to the composition of bio-based fuel oil.

Key words: waste cooking oil; catalyst; alcohol/ketone additive; co-cracking; fuel oil

随着对能源探索的深入, 人们开始对油脂进行催化裂化研究。据相关调查, 中国餐厨废油的年产

量高达 400 万 ~ 800 万 t^[1-2]。餐厨废油来源广泛且成本低廉, 将餐厨废油资源化利用不仅可以有效避免餐厨废油作为地沟油重上餐桌的可能, 同时也可以变废为宝, 将其进行资源化再生和二次利用, 一定程度上可减少传统能源的开采, 也降低对生态环境的破坏。

HY 作为催化剂的活性组元, 是人工合成的具有金刚石型面心立方晶格和硅酸盐晶体结构的八面

收稿日期: 2020-04-13; 修回日期: 2020-10-27

基金项目: 国家自然科学基金(51466004)

作者简介: 纪 栋(1997), 男, 硕士研究生, 研究方向为生物质能转换与利用(E-mail) 401897032@qq.com。

通信作者: 苏有勇, 教授(E-mail) youyongsu@gmail.com。

体结构分子筛^[3-4]。HZSM-5是酸性催化剂,存在可提供质子的B酸和能够接受电子对的L酸^[5],具有丰富的晶空隙,有利于反应物的吸附和脱附。MCM-41是M41S系列材料中重要的一种,具有规则的一维孔道,介孔孔道相互平行且单孔横截面为六方形,是具有蜂巢状多孔结构的介孔材料^[6]。

本文以餐厨废油为原料,在HY、HZSM-5、MCM-41分子筛催化剂的最佳催化条件下,通过添加5%的乙醇或丙酮进行共裂化试验,测定液体产物相关品质指标并对液体产物进行GC-MS分析,以期餐厨废油与醇/酮添加物共裂化制备生物基燃料油提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 原料与试剂

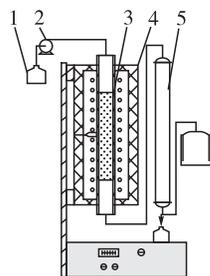
餐厨废油(酸值(KOH)4.17 mg/g,皂化值(KOH)183.26 mg/g,密度0.875 3 g/cm³)。餐厨废油收集处理方法为:将来自大学城普通学生餐厅的餐厨垃圾放入搅拌机搅匀,去除主要的固体物质,然后用中速滤纸进行过滤,水洗去除杂质后放入105℃电热鼓风干燥箱6~8 h去除水分,充分干燥即得餐厨废油。

HY(SiO₂与Al₂O₃比值5.4)、HZSM-5(SiO₂与Al₂O₃比值25)、MCM-41(全硅)分子筛催化剂,购于南开大学催化剂厂;乙醇和丙酮均为分析纯;拟薄水铝石、田菁粉、氢氧化钾、氢氧化钠、酚酞、无水乙醇、邻苯二甲酸氢钾、碳酸钠、稀硝酸、盐酸等。

1.1.2 仪器与设备

高温燃烧管式炉、电炉温度控制器、数显集热式磁力搅拌器、蠕动泵、电热鼓风干燥箱、电子天平、超纯水器、气相色谱质谱联用仪等。

餐厨废油与醇/酮添加物共裂化试验装置如图1所示,采用实验室自制的固定床反应器,其中高温反应釜的长度为500 mm,内径为25 mm,反应装置主体采用电加热方式。



注:1. 进料开关;2. 蠕动泵;3. 高温反应釜;4. 传感器;5. 冷凝装置。

图1 餐厨废油与醇/酮添加物共裂化试验装置

1.2 试验方法

1.2.1 催化剂成型

将粉末状的催化剂和拟薄水铝石以质量比3:2进行充分混合,然后加入少量的田菁粉,用质量分数为4%的稀硝酸进行调和,混合均匀后将其揉搓为直径大约3 mm的均匀球体,置于105℃电热鼓风干燥箱中干燥6~8 h,然后在马弗炉内以550℃焙烧6 h,完成催化剂成型并封装,备用。

1.2.2 共裂化反应

称取50 g餐厨废油(含5%乙醇或5%丙酮)于原料瓶,再将15 g催化剂置于反应装置管中,连接好收集装置后即安装完毕。启动高温反应釜,设定反应温度后加热一段时间,当反应釜达到设定温度时打开冷凝装置,用蠕动泵将餐厨废油缓缓导入高温反应釜中进行充分反应,裂化气体经冷凝装置冷凝为液体,分离去除水分后得液体产物,所产气体收集贮存于集气桶。

试验分别以HY、HZSM-5、MCM-41作为催化剂。HY最佳反应条件为温度475℃、质量空速6.99 h⁻¹^[7];HZSM-5最佳反应条件为温度475℃、质量空速5.23 h⁻¹^[8-9];MCM-41最佳反应条件为温度530℃、质量空速5.25 h⁻¹^[10]。

1.2.3 相关指标的测定与计算

密度采用密度计测定;酸值依据GB/T 5530—2005测定;皂化值依据GB/T 5534—2008测定;可燃气体质量分数采用气体分析仪测定。按式(1)计算液体产物产率,按式(2)计算催化剂结焦率,按式(3)计算产气量。

$$\sigma = m_1 / m_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中: σ 为液体产物产率; m_1 为液体产物的质量,g; m_0 为餐厨废油的质量,g。

$$\tau = \frac{\Delta m}{m_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: τ 为结焦率; Δm 为反应前后催化剂的质量差,g; m_0 为餐厨废油的质量,g。

$$\mu = G - g \quad (3)$$

式中: μ 为产气量,L; G 为反应后排水集气管的读数,L; g 为反应前排水集气管的读数,L。

1.2.4 液体产物分析

采用美国Finnigan质谱公司的Trace DSQ气相色谱质谱联用仪进行分析。分析条件:DB-17色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);升温程序为起始温度40℃,保持5 min,以5℃/min的速率升温到150℃,再以20℃/min的速率升温到280℃,保持1 min;载气(He)流量1.0 mL/min;进样口温度

230 °C; EI 离子源, 电子能量 70 eV, 离子源温度 200 °C。

2 结果与讨论

2.1 液体产物的物理指标

2.1.1 密度

共裂化反应后液体产物的密度变化如图 2 所示。从图 2 可以看出, 在 HY 和 MCM-41 催化条件下, 随着醇/酮的加入, 液体产物的密度均有所降低, 而在 HZSM-5 催化条件下, 液体产物的密度有所升高。相较于原料油, 液体产物的密度均有一定程度的降低, 这是由于原料油中甘油酯类物质含量较高且甘油酯类物质的相对分子质量较大, 经过分子筛的催化裂化反应后, 甘油酯类等含氧化合物的含量降低, 烃类物质含量显著增加, 故液体产物密度相较于原料油明显降低。在 HZSM-5 催化条件下, 随着醇/酮的添加, 液体产物的密度呈现上升的趋势, 这可能是由于醇酮类含氧化合物的增加, 导致氧原子进入反应合成了较高相对分子质量的含氧化合物。

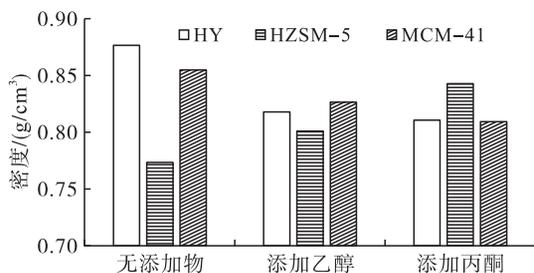


图 2 液体产物密度变化

2.1.2 产率与结焦率

液体产物产率变化如图 3 所示。

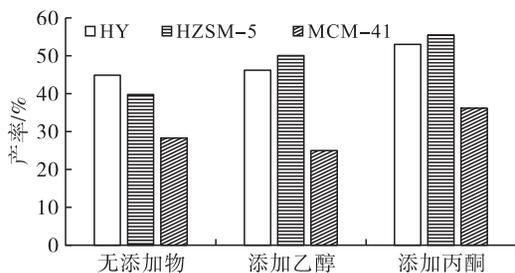


图 3 液体产物产率变化

从图 3 可以看出: 在 HY 催化条件下, 随着醇/酮的加入, 液体产物的产率最高增加到 53.76%; 在 HZSM-5 和 MCM-41 催化条件下, 添加醇/酮后产率最高提高到 55.50% 和 36.20%。说明加入醇/酮可以通过降低催化剂的内孔堵塞来大幅度提高共裂化效果, 进而提高产物产率。Madeira 等^[11]的研究表明, 甲醇和乙醇等脂肪醇在类似催化裂化的过程中表现出优越的反应活性, 因此有可能用于共裂化过程, 并且甲醇和乙醇都已成功地从可再生物质中生产出来。Mentzel 等^[12]的研究也发现, 在生物油

模型化合物的催化裂解过程中, 甲醇的引入可以延长催化剂的使用寿命, 提高反应活性。

共裂化反应后催化剂的结焦率变化如图 4 所示。从图 4 可以看出, 添加醇/酮, 催化剂的结焦率均呈降低趋势。在加入醇/酮后, 反应物油脂分子更多地被分子筛催化裂化为烃类物质, 并且以烷烃和芳香烃为主, 使得含氧化合物的含量大幅度降低, 而这更有利于阻止反应中的某些分子经过脱氢聚合形成高分子聚合物, 进而脱氢形成氢含量很低的焦类物质沉积在催化剂表面。这样在一定程度上增大催化剂的比表面积, 防止催化剂的孔道结构被堵塞, 进而增大分子筛催化剂的活性, 降低结焦率^[13]。另外, 乙醇和丙酮均为低沸点物质, 在共裂化反应的高温下极易挥发, 挥发出来的蒸气携带反应物原料油进入催化剂内部, 可以起到一定程度的润滑作用, 从而可以疏通孔径, 降低催化剂的结焦率。

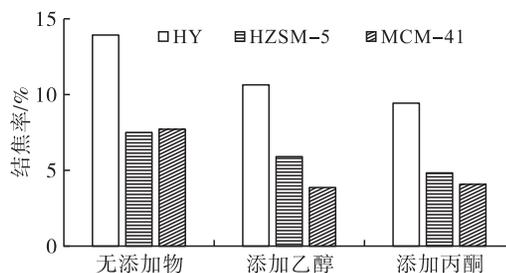


图 4 催化剂结焦率变化图

2.2 液体产物的化学指标

2.2.1 酸值

共裂化反应后液体产物的酸值变化如图 5 所示。

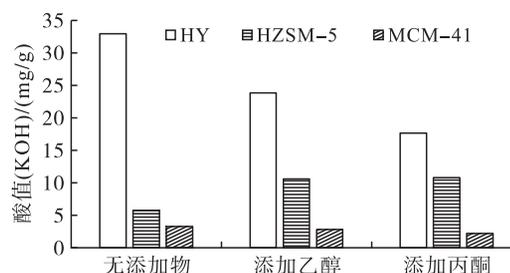


图 5 液体产物酸值的变化

从图 5 可以看出: 在 HY 催化条件下, 液体产物酸值 (KOH) 由无添加的 32.95 mg/g 降低为添加乙醇的 23.83 mg/g 和添加丙酮的 17.63 mg/g; 在 MCM-41 催化条件下, 液体产物酸值 (KOH) 由无添加的 3.28 mg/g 降低为添加乙醇的 2.79 mg/g 和添加丙酮的 2.20 mg/g; 在 HZSM-5 催化剂条件下, 液体产物酸值 (KOH) 由无添加的 5.70 mg/g 增加为添加乙醇的 10.60 mg/g 和添加丙酮的 10.80 mg/g。说明在 HY 和 MCM-41 催化条件下, 随着

醇/酮的加入,催化剂的活化效果增加,使碳正离子的活性增高^[14],从而使原料中脂肪酸的脱羧效果更加明显,液体产物的酸值能够明显下降。而在HZSM-5催化条件下,添加5%的醇/酮时,液体产物的酸值有所升高,说明醇/酮添加物可能在一定程度上影响了HZSM-5催化剂的活化程度。

在HY和MCM-41催化条件下,添加醇/酮后液体产物的酸值较无添加物时的酸值整体降低,此时醇/酮添加物有利于改善油品质量。而添加丙酮比添加乙醇的影响更强,这可能是由于乙醇和丙酮分子结构存在差异,乙醇是质子性溶剂,有活性氢,丙酮则是非质子性溶剂,极性更大且溶解能力也更强^[15-16]。

2.2.2 皂化值

共裂化反应后液体产物的皂化值变化如图6所示。从图6可以看出:在HY催化条件下,液体产物皂化值(KOH)由无添加的64.85 mg/g降低为添加乙醇的44.56 mg/g和添加丙酮的8.07 mg/g;在MCM-41催化条件下,液体产物皂化值(KOH)由无添加的40.48 mg/g降低为添加乙醇的30.63 mg/g和添加丙酮的7.09 mg/g;在HZSM-5催化条件下,液体产物皂化值(KOH)由无添加的18.47 mg/g增加为添加乙醇的34.23 mg/g和添加丙酮的36.32 mg/g。说明在HY和MCM-41催化条件下,随着醇/酮的加入,产物中含氧化合物的含量降低,从而使液体产物的皂化值明显下降。

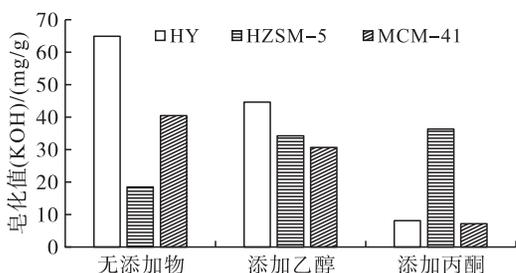


图6 液体产物皂化值的变化

通过分析可以发现,随着5%的醇/酮的加入,共裂化反应可以在一定程度上降低液体产物的酸值和皂化值,还可以通过降低催化剂的结焦率来提高催化剂的活性,催化剂的活性越好,碳正离子的活性越高,使得原料中脂肪酸的脱羧效果更加明显,从而降低生物基燃料油中游离脂肪酸的含量,不仅可以使生成的生物基燃料油中酸值和皂化值明显下降,还可以在在一定程度上提高液体产物的产率。

2.3 产气量

不同催化条件下,裂化反应过程中的产气量和可燃气体质量分数的测定结果如图7、图8所示。

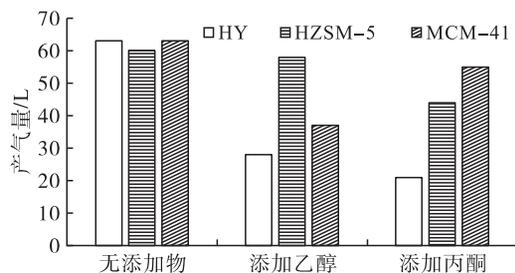


图7 产气量变化

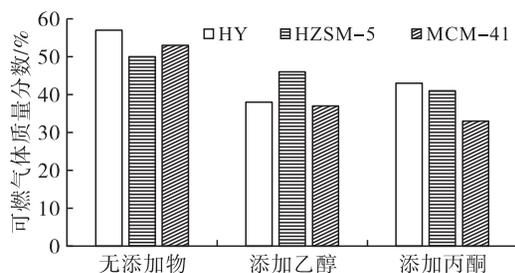


图8 可燃气体质量分数变化

从图7、图8可以看出:相较于无添加物,在3种催化条件下添加丙酮或乙醇,产气量均下降;可燃气体质量分数的变化趋势与产气量相同。总的来说,随着醇/酮的加入,特别是随着丙酮的加入,液体产物的产率明显增加,原料油更多的被转化为液体的生物基燃料油,利用率增高,从而使得产气量下降;而可燃气体质量分数的下降,则说明在添加醇/酮后,更多的原料被转换为高碳的烃类物质,低碳的可燃气体含量则显著减少。

2.4 液体产物的成分

试验选取了产物品质指标变化较显著的HY催化条件下的液体产物进行GC-MS分析,液体产物的成分含量分析如表1所示,总离子流图如图9~图11所示。

表1 HY催化餐厨废油和醇/酮添加物共裂化反应液体产物的成分及含量

项目	无添加物	添加乙醇	添加丙酮
种类	133	103	64
烷烃/%	18.56	24.93	14.44
烯烃/%	16.21	11.71	10.88
炔烃/%	0.05	-	2.06
芳香烃/%	55.23	56.30	70.27
脂肪酸/%	1.75	1.34	0.39
酯类/%	3.47	1.73	-
醛/%	0.80	-	-
酮/%	1.10	2.08	1.40
醇/%	2.79	0.16	0.59
含氧化合物总计/%	9.91	5.31	2.38
其他成分/%	0.01	0.68	0.02

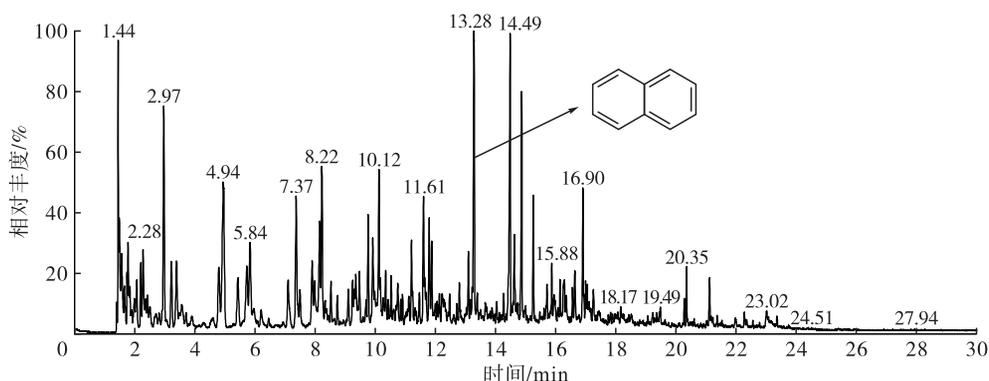


图9 无添加物时液体产物主要成分总离子流图

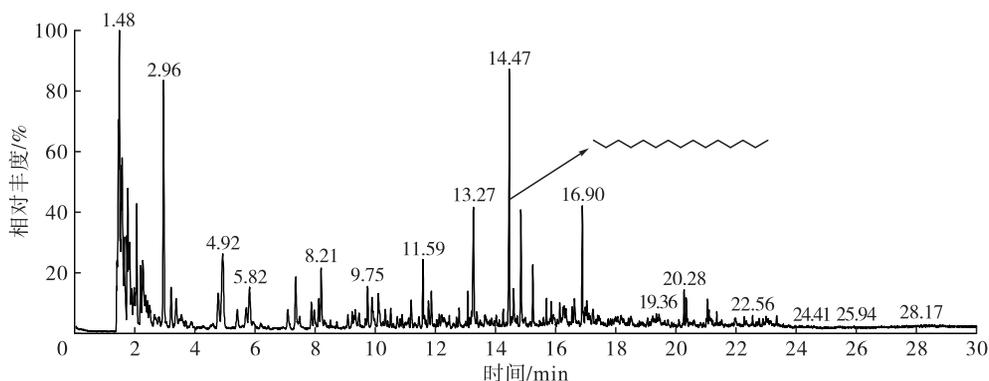


图10 添加乙醇时液体产物主要成分总离子流图

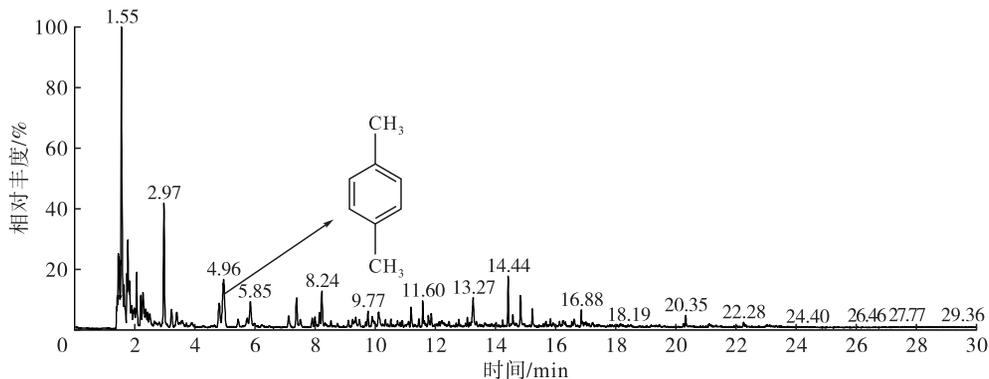


图11 添加丙酮时液体产物主要成分总离子流图

由表1可以看出:在未添加醇/酮时,经过HY分子筛催化的液体产物的成分种类达到133种,含量最高的物质是萘($C_{10}H_8$) (图9),达到6.07%;相较于未添加醇/酮时,在添加一定量乙醇进行共裂化反应后液体产物的成分种类减少到103种,共裂化的筛选性初步显现,其中烷烃含量增加到24.93%,烯烃含量减少到11.71%,芳香烃含量增加到56.30%,含氧化合物含量减少到5.31%,含量最高的物质是十五烷($C_{15}H_{32}$) (图10),达到9.10%;而在添加一定量丙酮进行共裂化反应后液体产物的成分种类减少到64种,共裂化的筛选性进一步显现,其中烷烃含量减少到14.44%,烯烃含量减少到10.88%,芳香烃含量增加到70.27%,含氧化合物含量减少到2.38%,含量最高的物质是对二甲苯

(C_8H_{10}) (图11),达到13.13%。结果说明醇/酮的加入对生物基燃料油的成分种类起到很强的选择性。

2.5 机理分析

乙醇(C_2H_5OH)含有1个羟基($-OH$),羟基是典型的极性基团,容易发生取代反应,即将分子中的氧原子脱去进而形成饱和烃基,因而添加5%乙醇的共裂化反应更容易生成烷烃,正如GC-MS分析显示,烷烃含量增大到24.93%,而含量最高的物质为十五烷,说明在添加乙醇后的共裂化作用下,更容易形成长链的烃类物质;而丙酮(CH_3COCH_3)中含有1个羰基($C=O$),羰基中含有1个碳氧双键,羰基化合物易发生亲核加成反应,在反应中亲核碳进攻亲电的羰基碳,双键充分打开,从而使新的

C—C键形成,所以亲核反应的作用之一是增长碳链^[17-18],但试验结果表明在添加丙酮共裂化反应后,反应产物的碳链不是趋向于直链式,而是趋向于环状碳链,这可能是由于羰基的碳氧双键打开后,未发生取代反应形成烃基,而是形成了介于单键与双键之间的特殊键,这些特殊的碳氢键成环状闭合后即形成了芳香烃化合物,故添加丙酮后的共裂化反应产物成分绝大多数为芳香烃,说明醇/酮添加物对产物的筛选作用主要是由醇/酮添加物的官能团作用所致。

添加乙醇进行共裂化反应后,反应物油脂的大分子碳碳双键充分打开,从而使得烯烃的含量减少,碳正离子持续不断地进行链接,并形成更稳定的单键与氢离子,故产物中形成了更多的烷烃^[19],其中十五烷(C₁₅H₃₂)含量最高,达到了9.10%,说明在乙醇的共裂化作用下更有利于长链烷烃的形成,从而减少了碳正离子的结合,使得芳香烃的含量未有显著的改变,添加乙醇后脱羧效果明显,含氧化合物含量降低到了5.31%。

通过醇/酮的添加,餐厨废油首先在高温反应釜中的非催化剂区域内发生碳键的断裂,然后在催化剂区域中的强酸位点上发生了脱羧反应,使得含氧自由基与碳正离子和氢离子生成水、一氧化碳和二氧化碳等气态小分子,在反应中碳正离子不断地两两结合,使得产物中生成了较多的芳香烃化合物,添加丙酮后脱羧效果更加明显,含氧化合物含量降低到2.38%,这充分说明添加适量的乙醇进行共裂化更有利于烷烃的形成,而添加适量的丙酮进行共裂化则更有利于芳香烃的形成,大量的芳香烃若存在于燃料油中则可以提高燃料油的辛烷值^[20-21]。另外,含氧化合物的存在使得油品质量降低,会腐蚀设备并给后续加工带来困难,而乙醇和丙酮的添加都对共裂化反应的脱羧效果产生了较大的影响,均可以使液体产物中含氧化合物的含量明显降低,在一定程度上提高了油品中烃类的含量。

3 结论

(1)在HY分子筛催化条件下,添加5%的醇/酮后的优化效果明显,其中添加5%丙酮的优化效果最好,此条件下液体产物密度降低到0.8226 g/cm³,产率增加到53.76%,结焦率降低到8.80%,酸值(KOH)和皂化值(KOH)分别降低到17.63 mg/g和8.07 mg/g,产气量降低。

(2)在MCM-41分子筛催化条件下,添加5%的醇/酮后的优化效果明显,其中添加5%丙酮的优化效果最好,此条件下液体产物密度降低到0.8185

g/cm³,产率增加到36.20%,结焦率降低到3.60%,酸值(KOH)和皂化值(KOH)分别降低到2.20 mg/g和7.09 mg/g,产气量降低。

(3)GC-MS结果表明加入5%的醇/酮后,液体产物中烷烃和芳香烃的含量增加,烯烃和含氧化合物的含量减少。添加乙醇后可以使烷烃含量增加到24.93%,添加丙酮后可以使芳香烃含量增加到70.27%,丙酮的添加还可使含氧化合物含量降到2.38%。

(4)在HY和MCM-41催化条件下,共裂化时适量醇/酮添加物的引入可以增加生物基燃料油的产率,改善油品品质,并对生物基燃料油的成分种类起到很强的选择性。

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] DU Z, TANG Z, WANG H, et al. Research and development of a sub-critical methanol alcoholysis process for producing biodiesel using waste oils and fats[J]. Chin J Catal, 2013, 34(1): 101-115.
- [3] KIRUMAKKI S R, NAGARAJU N, NARAYANAN S. A comparative esterification of benzyl alcohol with acetic acid over zeolites H β , HY and HZSM5 [J]. Appl Catal A General, 2004, 273(1/2): 1-9.
- [4] SATO K, NISHIMURA Y, MATSUBAYASHI N, et al. Structural changes of Y zeolites during ion exchange treatment: effects of Si/Al ratio of the starting NaY [J]. Micropor Mesopor Mat, 2003, 59(2): 133-146.
- [5] LI X, DONG L, ZHANG J, et al. In-situ catalytic upgrading of biomass-derived vapors using HZSM-5 and MCM-41: effects of mixing ratios on bio-oil preparation [J]. J Energy Inst, 2017, 92(2): 136-143.
- [6] CAKIRYILMAZ N, ARBAG H, OKTAR N, et al. Catalytic performances of Ni and Cu impregnated MCM-41 and Zr-MCM-41 for hydrogen production through steam reforming of acetic acid [J]. Catal Today, 2019, 323(2): 191-199.
- [7] 崔君君,苏有勇,王朝玮,等. 小桐子油气相催化裂化制备生物基燃料油的试验研究[J]. 中国油脂, 2018, 43(11): 45-48.
- [8] 陈艳红,韩东敏,崔红霞,等. 多级孔ZSM-5沸石分子筛的制备研究进展[J]. 无机盐工业, 2017, 49(7): 3-6.
- [9] 徐天宇,苏有勇,崔君君,等. 分子筛催化油酸裂化液体产物指标分析和机理研究[J]. 中国油脂, 2019, 44(6): 70-74.
- [10] 王朝玮,苏有勇,王巧燕,等. MCM分子筛催化裂化小桐子油制备燃料油的研究[J]. 中国油脂, 2019, 44

- (2):64-67.
- [11] MADEIRA F F, VEZIN H, GNEP N S, et al. Radical species detection and their nature evolution with catalyst deactivation in the ethanol-to-hydrocarbon reaction over HZSM-5 zeolite[J]. ACS Catal, 2011(1):417-424.
- [12] MENTZEL U V, HOLM M S. Utilization of biomass: conversion of model compounds to hydrocarbons over zeolite H-ZSM-5[J]. Appl Catal A, 2011, 396: 59-67.
- [13] 王玉如, 王玉龙, 于祺, 等. 费托合成油中含氧化合物脱除方法的研究进展[J]. 精细石油化工进展, 2019, 20(1):42-45.
- [14] LORENZO E L, GUTIERREZ A, PALOS R, et al. Co-cracking of high-density polyethylene (HDPE) and vacuum gas oil (VGO) under refinery conditions[J]. Chem Eng J, 2019, 382(2):122602.
- [15] WANG S, CAI Q, CHEN J, et al. Co-cracking of bio-oil model compound mixtures and ethanol over different metal oxide-modified HZSM-5 catalysts[J]. Fuel, 2015, 160(15):534-543.
- [16] VALLE B, GAYUBO A G, AGUAYO A T, et al. Selective production of aromatics by crude bio-oil valorization with a nickel-modified HZSM-5 zeolite catalyst[J]. Energy Fuels, 2010, 24: 2060-2070.
- [17] 付晨, 吴根华, 章超, 等. 醛酮之亲核加成理论知识的思维导图[J]. 广东化工, 2019, 46(11):225-226.
- [18] WANG S, CAI Q, GUO Z, et al. Renewable gasoline produced by co-cracking of methanol and ketones in bio-oil[J]. Bioresources, 2012(7):5019-5031.
- [19] YUAN B, LI J, DU W, et al. Study on co-cracking performance of different hydrocarbon mixture in a steam pyrolysis furnace[J]. Chin J Chem Eng, 2016, 24(9): 1252-1262.
- [20] 杨轶男, 任晔, 毛安国. 影响催化裂化装置汽油辛烷值变化的技术因素分析[J]. 炼油技术与工程, 2019, 49(6):32-35.
- [21] ERSHOV M, POTANIN D, GUESEVA A, et al. Novel strategy to develop the technology of high-octane alternative fuel based on low-octane gasoline Fischer-Tropsch process[J/OL]. Fuel, 2020, 261:116330[2020-04-13]. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236119316849>.
- (上接第54页)
- [26] DONG L L, HE L, TAO G H, et al. High yield of ethyl valerate from the esterification of renewable valeric acid catalyzed by amino acid ionic liquids[J]. RSC Adv, 2013, 3(14): 4806-4813.
- [27] 刘超, 胡智霞. 氨基酸离子液体在油酸甲酯合成中的应用研究[J]. 粮食与油脂, 2015, 28(11):50-53.
- [28] HAN X X, CHEN K K, YAN W, et al. Amino acid-functionalized heteropolyacids as efficient and recyclable catalysts for esterification of palmitic acid to biodiesel[J]. Fuel, 2016, 165: 115-122.
- [29] LI J B, GUO Z. Catalytic biodiesel production mediated by amino acid-based protic salts[J]. Chem Sus Chem, 2017, 10(8): 1792-1802.
- [30] 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.
- [31] ROMAN F F, RIBEIRO A E, QUEIROZ A, et al. Optimization and kinetic study of biodiesel production through esterification of oleic acid applying ionic liquids as catalysts[J]. Fuel, 2019, 239: 1231-1239.
- [32] FANG D W, LI M, GE R L, et al. Density estimated physicochemical properties of alanine-based ionic liquid [C₇mim][Ala] and its application in selective transesterification of soybean oil[J]. Sci China Chem, 2012, 55(8): 1677-1682.
- [33] ZHAO Q, WANG H, ZHENG H W, et al. Acid-base bifunctional HPA nanocatalysts promoting heterogeneous transesterification and esterification reactions[J]. Catal Sci Technol, 2013, 3(9): 2204-2209.
- [34] LI J B, GUO Z. Structure evolution of synthetic amino acids-derived basic ionic liquids for catalytic production of biodiesel[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2017, 5(1): 1237-1247.
- [35] 郑琳. 超声强化酸性离子液体催化鱼油脂肪酸甘油酯乙酯化研究[D]. 上海:华东理工大学, 2019.
- [36] YUE S, HAO X J, WANG P P, et al. Amino acid-based ionic liquids for CO₂ conversion to form cyclic carbonate under solvent-free conditions[J]. Mol Catal, 2017, 433: 420-429.
- [37] 姜小英, 张敏, 史慧珍, 等. 氨基酸离子液体催化合成乳酸乙酯乙酸酯[J]. 湖南师范大学自然科学学报, 2018, 41(2): 53-57.
- [38] 齐金龙, 高郁杰, 丁辉, 等. 离子液体催化制备生物柴油研究进展[J]. 化学工业与工程, 2017, 34(5): 25-34, 42.
- [39] AGHABARARI B, DOROSTKAR N, GHIACI M, et al. Esterification of fatty acids by new ionic liquids as acid catalysts[J]. J Taiwan Inst Chem E, 2014, 45(2): 431-435.
- [40] 杨阳阳, 陈树宾, 徐东芳, 等. 生物柴油的研究进展及发展方向[J]. 山东化工, 2019, 48(10):85-86, 88.