

# 地沟油对页岩油碱性氮化物的抑制性研究

安浩<sup>1</sup>, 石剑<sup>1</sup>, 王车礼<sup>1,2\*</sup>

(1. 常州大学石油化工学院, 江苏常州 213164; 2. 常州大学药学院, 江苏常州 213164)

**摘要:** 为了提高地沟油的有效再生利用率, 同时抑制页岩油中碱性氮化物在加工过程中对催化剂的毒害作用, 采用向页岩油中添加地沟油的方法, 使得碱性氮化物与地沟油中的高级脂肪酸结合形成中性络合物。通过正交实验考察了地沟油质量分数、反应温度和反应时间等因素对碱性氮化物抑制率和转化率的影响, 并采用电子顺磁共振(EPR)技术对结果进行验证。结果表明, 当地沟油质量分数为 40%、反应温度为 80℃、反应时间为 20 min 时, 抑制率及转化率达到最高, 分别为 74.06%、56.77%。添加地沟油能够有效降低页岩油中的氮自由基含量, 对碱性氮化物具有较好的抑制作用, 同时为地沟油制备液体燃料提供了新的方法。

**关键词:** 地沟油; 页岩油; 碱性氮化物; 抑制率; 转化率; 电子顺磁共振

**中图分类号:** TE621

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2023)01-0192-06

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.01.034

## Inhibition of waste catering oil on basic nitrides in shale oil

AN Hao<sup>1</sup>, SHI Jian<sup>1</sup>, WANG Che-li<sup>1,2\*</sup>

(1. School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;

2. School of Pharmacy, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** In order to improve the effective recycling rate of waste catering oil and inhibit the toxic effect of alkaline nitrides in shale oil on the catalyst during processing, waste catering oil is added into shale oil to make alkaline nitrides combine with higher fatty acids in waste catering oil to form neutral complexes. The effects of the mass fraction of waste catering oil, reaction temperature and reaction time on the inhibition rate and conversion rate of alkaline nitrides are investigated through orthogonal experiment, and the experimental results are verified by electron paramagnetic resonance (EPR) technology. The results show that both the inhibition rate and conversion rate reach the highest, 74.06% and 56.77%, respectively when the mass fraction of waste catering oil is 40%, the reaction temperature is 80℃, and the reaction time is 20 min. The addition of waste catering oil can effectively reduce the content of nitrogen free radicals in shale oil, having a good inhibition effect on alkaline nitrides. At the same time, it provides a new method for the preparation of liquid fuel from waste catering oil.

**Key words:** waste catering oil; shale oil; basic nitrides; inhibition rate; conversion rate; electron paramagnetic resonance

我国每年餐饮行业废弃食物中产生的地沟油量为 500 万 t 左右, 仅有不到 10% 的地沟油能够得到利用<sup>[1]</sup>。地沟油的低利用率一方面会造成环境污染问题; 另一方面会造成极大的资源浪费<sup>[2-4]</sup>。近年来, 随着生物质制备生物柴油技术的推广, 一些专家学者将目光聚集到地沟油上<sup>[5-6]</sup>。与传统的石油基碳氢燃料相比, 地沟油普遍呈酸性, 而且由于其含氧量较高, 催化裂化过程中易生成含氧前驱体而导致催化剂结焦失活, 并不适合用作催化裂化原料<sup>[7]</sup>。而页岩油中碱性氮化物含量也很高, 会在催化裂化过程中屏蔽掉催化剂上的酸性活性位点, 使得催化剂中毒失活, 严重制约了页岩油的深加工利

用性能, 因此也不适合将未处理的页岩油单独作为催化裂化原料<sup>[8-9]</sup>。

针对页岩油中氮化物含量过高的问题, 目前主要有加氢和非加氢 2 种脱氮方式, 近年来对页岩油全馏分加氢处理的研究较多, 唐勋等<sup>[9-11]</sup>利用分子筛催化剂对页岩油进行加氢脱氮精制, 碱性氮化物含量得到极大抑制, 虽然能够有效改善油品质量, 但设备要求高、氢气需求量大, 该工艺难以在中小型炼油厂中推广应用。非加氢脱氮主要包括溶剂精制、吸附脱氮、络合脱氮和氧化脱氮等方式, 李广欣等<sup>[12-14]</sup>用糠醛试剂、NMP 溶剂对页岩油进行脱氮处理, 油品的安定性及产出的轻质燃料油组成较为

收稿日期: 2022-01-12; 修回日期: 2022-11-06

基金项目: 江苏省教育厅面上项目(BY2012091)

作者简介: 安浩(1996-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向是地沟油与页岩油的共催化裂化, anhao20220108@163.com; 王车礼(1963-), 男, 博士, 教授, 研究方向为非常规能源高效利用, 通讯联系人, clwang@cczu.edu.cn。

理想,但是溶剂精制的同时会使油品的一些烃类化合物减少,导致了油收率较低,限制了油品的发展。李少凯等<sup>[15-17]</sup>以硅胶、树脂等材料为吸附材料,对页岩油的模拟油进行吸附脱氮实验,碱性氮化物含量明显降低,但吸附剂所需量较大且重生条件较为困难,使得成本较高,不适合大规模推广应用。

王莹<sup>[18]</sup>用油酸作为焦化蜡油中碱性氮化物的抑制剂,焦化蜡油中的碱氮含量得到极大抑制。而地沟油所含的高级脂肪酸较多,加入地沟油不但对碱性氮化物起到一定的稀释作用,而且地沟油能将页岩油中的一些碱性氮化物转化为非碱性氮化物,同时可以将2种不适合单独作为催化裂化的原料混合后作为催化裂化原料,加之近年来共催化裂化受到广大研究学者的关注。山红红、Lindfors等<sup>[19-22]</sup>用地沟油或生物油与重油和焦化蜡油进行共催化裂化,结果发现共催化裂化能够减小催化剂的结焦量,并改善产品分布。因此,笔者采用地沟油作为抑制剂,使碱性氮化物与抑制剂结合形成络合物,探究地沟油质量分数、反应时间及反应温度对碱氮的抑制率及转化率的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

实验所用页岩油来自山东龙口矿业集团,地沟油来自江苏卡特新能源有限公司,运动黏度的测定参照 GB/T 265—1988;凝点的测定参照 GB/T 510—2018;产品燃点(闭口杯法)的测定参照 GB/T 27847—2011;地沟油酸值的测定参照 GB/T 5530—2005。龙口页岩油及地沟油基本性质如表1所示。

表1 龙口页岩油及地沟油基本性质

页岩油基础性质	参数
密度(20℃)/(g·cm <sup>-3</sup> )	0.9022
运动黏度(50℃)/(mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	12.616
凝点/℃	31
闪点(闭口)/℃	121
w(饱和分)/%	50.26
w(芳香分)/%	26.59
w(胶质+沥青质)/%	23.15
w(C)/%	82.14
w(H)/%	11.40
w(S)/%	0.97
w(N)/%	1.26
w(O)/%	4.23

地沟油基础性质	参数
密度(20℃)/(g·cm <sup>-3</sup> )	0.9272
运动黏度(50℃)/(mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	8.523
凝点/℃	-15
闪点(闭口)/℃	302
酸值/(mgKOH·g <sup>-1</sup> )	71.8
w(C)/%	69.35
w(H)/%	11.52
w(O)/%	18.69
w(N)/%	0.17
w(S)/%	0.27

### 1.2 药品与试剂

冰醋酸、苯、乙酸酐、高氯酸、邻苯二甲酸氢钾、甲基紫、正己烷、二氯甲烷,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产。

### 1.3 实验步骤

参照 SH/T 0162—92 中所述方法测定产品中的碱性氮含量,具体操作如下:在不同的实验条件下,将100 g制备好的不同质量分数的混油放置于250 mL烧杯中,待水浴锅预热到指定温度时将烧杯放入水浴锅中并加以搅拌,反应一段时间后静置10 min左右,用高氯酸-冰乙酸混合溶液进行滴定,测定分析反应后的碱性氮质量分数。以抑制率和转化率定义地沟油对碱性氮化物的影响,其计算式分别为:

$$\text{抑制率}/\% = [(N_0 - N_1)/N_0] \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{转化率}/\% = \{ (N_0 \times m_0) - [N_1 \times (m_0 + m_1)] \} / (N_0 \times m_0) \times 100\% \quad (2)$$

其中: $N_0$ 为页岩油初始的碱氮质量分数,μg/g; $N_1$ 为混油反应后的碱氮质量分数,μg/g; $m_0$ 为混油中页岩油的质量,g; $m_1$ 为混油中地沟油的质量,g。

### 1.4 EPR 分析

EPR(Electron Paramagnetic Resonance)波谱技术是一种检测含有未成对电子物质的物理手段,在材料学、生命科学以及环境科学方面均有广泛应用。因此,利用EPR来检测油品中氮自由基浓度,仪器型号:Bruker EMX PLUS,测试条件:中心磁场为3 510.00 G;扫面宽度为100.00 G;微波功率为2 mW;微波频率为9.84 GHz;扫描时间为30 ms;调制频率为100 kHz;测试温度为室温。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 地沟油质量分数对抑制率及转化率的影响

在反应温度为60℃、反应时间为10 min的条件下

下反应后静置 10 min 左右,考察地沟油质量分数对页岩油中碱性氮化物的抑制率和转化率的影响,结果如图 1 所示。

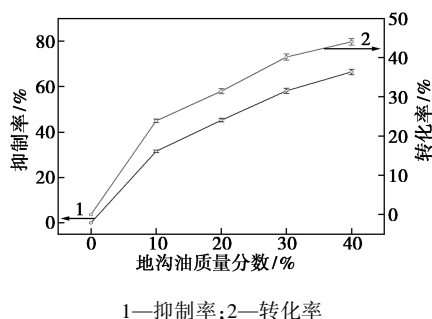


图 1 地沟油质量分数对碱性氮化物的抑制率、转化率的影响

由图 1 可知,随着地沟油质量分数的增加,抑制率及转化率均呈现明显的提高,这是由于地沟油对页岩油中胶质沥青质起到一定程度的分散作用,随着地沟油质量分数的增加,碱性氮化物与地沟油中的高级脂肪酸的接触面积更大、反应更彻底。当地沟油质量分数超过 20%,转化率增加速度趋于平缓,这是由于被地沟油分散的碱性氮化物达到反应平衡,而被包裹在深层的胶质沥青质中的碱性氮化物相对较难参与反应。从反应平衡的角度来看,由于碱性氮化物与非碱性氮化物可以相互转化,所以当反应达到平衡后,再加入地沟油,此时稀释效果大于反应转化效果。另外,由于地沟油调配页岩油不会造成油品损失,所以油收率会随着地沟油质量分数的增大而增大。

## 2.2 反应温度对抑制率及转化率的影响

在地沟油质量分数为 40%、反应时间为 10 min 的条件下反应结束后静置 10 min 左右,考察反应温度对页岩油中碱性氮化物的抑制率和转化率的影响,结果如图 2 所示。

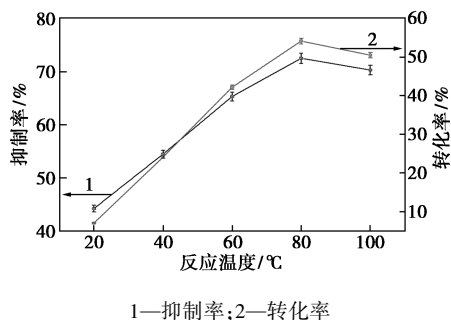


图 2 反应温度对抑制率及转化率的影响

由图 2 中可以看出,随着反应温度的增加,碱性氮化物的抑制率及转化率均先升高后降低,在 80°C

时达到最高值,这是因为温度较低时,该混合油品的流动性较差,页岩油中的碱性氮化物不能与地沟油中的高级脂肪酸充分混合,转化率较低。另外,该反应为可逆反应,反应过程中页岩油中的碱性氮化物与非碱性氮化物可以相互转化,当温度过高时,反应有利于向碱性氮化物生成的方向转化,所以,当温度持续升高时,抑制率和转化率会出现下降的趋势。考察反应温度对抑制率及转化率的影响时,由于地沟油质量分数不变,所以油的收率不变。

## 2.3 反应时间对抑制率及转化率的影响

在地沟油质量分数为 40%、反应温度为 60°C 的条件下反应结束后静置 10 min 左右,考察反应时间对页岩油中碱性氮化物的抑制率和转化率的影响,结果如图 3 所示。

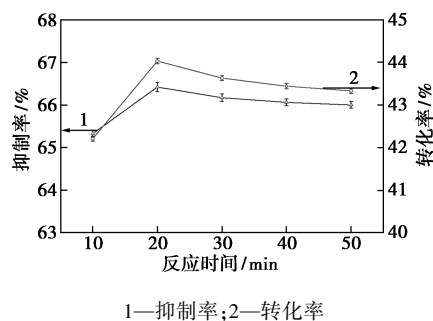


图 3 反应时间对抑制率及转化率的影响

由图 3 中可以看出,随着反应时间的增加,抑制率及转化率均略有提高,但变化较小,这是由于该反应为即时反应,油品混合的同时,油品中游离的酸碱反应大致平衡,即随着反应时间的增加,抑制率和转化率不会有较大的改变。所以反应时间对碱氮的抑制率和转化率影响较小。

## 2.4 正交实验

由单因素确定正交实验为 3 因素 3 水平,选正交表  $L_9(3^4)$  进行正交实验,因素水平表如表 2 所示,实验结果如表 3 所示。

表 2 正交实验因素水平表

水平	地沟油质量分数 (A)/%	反应时间 (B)/min	反应温度 (C)/°C
1	20	10	60
2	30	20	80
3	40	30	100

由表 3 中可以看出,3 个因素的抑制率极差从大到小依次为 A、C、B。说明地沟油的质量分数对碱性氮化物的抑制率影响最大,其次是反应温度,最

表 3 正交实验结果

	因素			抑制率/ %	转化率/ %
	A/%	B/min	C/°C		
1	20	10	60	45.15	31.43
2	20	20	80	45.26	31.58
3	20	30	100	49.96	37.45
4	30	10	80	62.13	45.90
5	30	20	100	61.95	45.64
6	30	30	60	56.58	37.97
7	40	10	100	70.31	50.52
8	40	20	60	66.42	44.03
9	40	30	80	73.99	56.65
$K_{y1}$	46.79	59.20	56.05		
$K_{y2}$	60.22	60.18	60.74		
$K_{y3}$	70.24	57.88	60.46		
$K_y$	23.45	2.30	4.69		
$K_{z1}$	33.49	42.62	37.81		
$K_{z2}$	43.17	44.02	44.71		
$K_{z3}$	50.40	40.42	44.54		
$K_z$	16.91	3.60	6.90		

注: $K_y$  为抑制率在各个参数下的平均值; $K_z$  为转化率在各个参数下的平均值。

后是反应时间。以抑制率最高为目标,3 因素的优化方案为 ACB。由于 A 因素  $k_3 > k_2 > k_1$ ; B 因素  $k_2 > k_3 > k_1$ ; C 因素  $k_2 > k_3 > k_1$ , 所以最佳因素水平组合为  $A_3C_2B_2$ 。而 3 个因素的转化率极差从大到小依次为 A、C、B。即对转化率影响的因素从大到小依次为地沟油质量分数、反应温度、反应时间。以转化率最高为目标,3 因素的优化方案为 ACB。由于 A 因素  $k_3 > k_2 > k_1$ ; B 因素  $k_2 > k_3 > k_1$ ; C 因素  $k_2 > k_3 > k_1$ , 所以最佳因素水平组合为  $A_3C_2B_2$ 。

综上所述,抑制率和转化率最高的组合为  $A_3C_2B_2$ , 即地沟油质量分数为 40%、反应时间为 20 min、反应温度为 80°C 时,抑制率与转化率达到最大值,实验测试此时的抑制率与转化率分别为 74.06% 和 56.77%。

抑制率和转化率的方差分析结果分别如表 4、表 5 所示。

表 4 抑制率方差分析结果

因素	平方和	自由度	均方	F 值	显著性
A	830.67	2	415.34	126.63	**
B	11.54	2	5.77	1.76	
C	41.53	2	20.77	6.33	
误差	6.56	2	3.28		

表 5 转化率方差分析结果

因素	平方和	自由度	均方	F 值	显著性
A	432.77	2	216.39	21.99	*
B	20.60	2	10.30	0.72	
C	93.78	2	46.89	3.26	
误差	28.77	2	14.39		

从表 4 和表 5 中可以看出,不同的工艺参数对抑制率和转化率的影响程度不同,因素 A 对抑制率是高度显著的,因素 B 及因素 C 都是不显著的,各因素对抑制率的影响从大到小依次为:  $A > C > B$ ; 对于转化率而言,因素 A 是显著的,因素 B 与因素 C 是不显著的,各因素对转化率的影响从大到小依次为:  $A > C > B$ , 抑制率和转化率方差分析结果验证了表 3 的极差分析结果。

综合分析,最优组合为  $A_3B_2C_2$ , 即在地沟油质量分数为 40%、反应时间为 20 min、反应温度为 80°C 时抑制率与转化率最高,此时的抑制率和转化率分别为 74.06% 和 56.77%, 而混合油品的酸值降至 3.5 mg(KOH)/g。

### 2.5 电子顺磁共振(EPR)分析

根据上述实验参数,测定了地沟油质量分数为 0~20% 的混油的氮自由基浓度,得到的 EPR 谱图如图 4 所示。

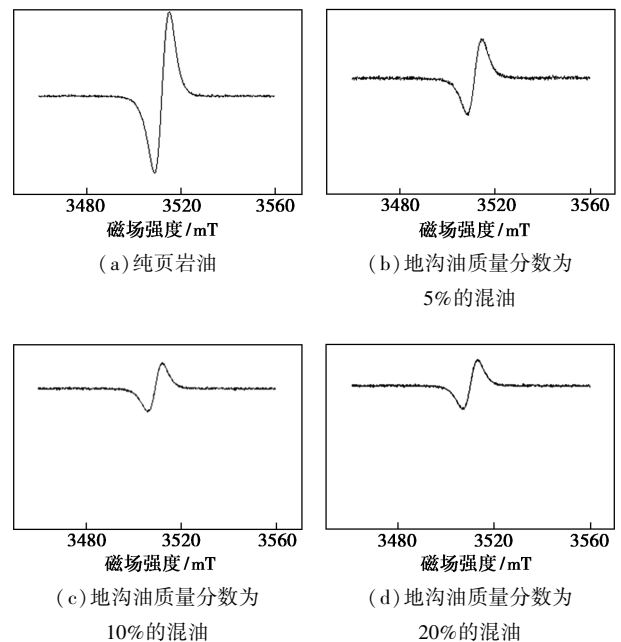


图 4 纯页岩油及不同质量分数地沟油的混油的 EPR 谱图

由图 4 中可以看出,该谱图是在  $g = 2.003$  下得

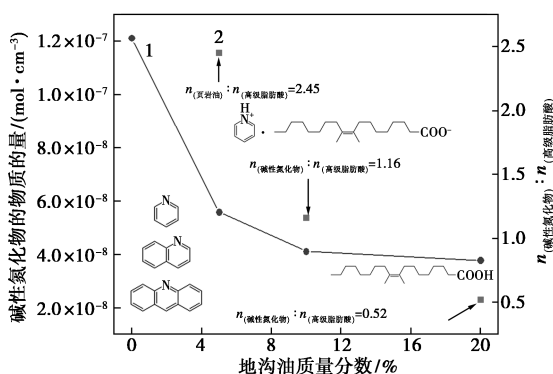
到的,由于地沟油是几乎不含氮化合物的碳基原料,因此地沟油的谱图无明显出峰,其余 4 种油品的谱图出峰时间大致相同,峰形相似。强度从大到小依次为纯页岩油、地沟油质量分数为 5% 的混油、地沟油质量分数为 10% 的混油、地沟油质量分数为 20% 的混油和纯地沟油,这是由于酸性抑制剂是电子对接受体,含孤对电子的碱性氮化物在抑制过程中与酸性抑制剂形成了络合物,从而掩蔽了碱氮上的孤对电子,使其碱性消失,所以添加地沟油能够有效降低了碱性氮化物的毒害作用。另外,由于地沟油质量分数为 10%、20% 的 2 种油品的 EPR 谱图几乎相同,可以认为地沟油质量分数在 10% 以上时,混油在该条件下达到饱和。

依据页岩油中氮元素分析结果并结合武晓娇<sup>[23]</sup>对龙口页岩油中氮化物的组成分析以及地沟油中成分分布(参考文献[24]),关联碱性氮化物与地沟油的物质的量的比值,分析碱性氮化物与地沟油之间存在的络合行为,结果如图 5 所示。碱性氮化物与高级脂肪酸的物质的量的计算式分别为:

$$n_{\text{碱氮}} = (m_{\text{页岩}} \times 1.26\% \times j_1) / M_N \quad (3)$$

$$n_{\text{高级脂肪酸}} = [m_{\text{地沟油}} / (\sum \omega_i \times M_i)] \times j_2 \quad (4)$$

其中: $m_{\text{页岩}}$  为混合油品中页岩油的质量, g; 1.26 为页岩油中氮元素质量分数, %;  $j_1$  为碱性氮化物含量占总氮化物含量的比值;  $M_N$  为 N 的相对原子质量;  $m_{\text{地沟油}}$  为混合油品中地沟油的质量, g;  $\omega_i$  为地沟油中各元素的质量分数, %;  $M_i$  为地沟油中各元素的相对原子质量;  $j_2$  为地沟油中高级脂肪酸所占的比重。



1—碱性氮化物的物质的量; 2— $n_{\text{碱性氮化物}}/n_{\text{高级脂肪酸}}$

图 5 碱性氮化物络合行为与  $(n_{\text{碱性氮化物}}/n_{\text{高级脂肪酸}})$  关联

页岩油中的碱性氮化物主要为吡啶、喹啉、吲哚及其衍生物,这些碱性氮化物上均有共用电子对,能够与地沟油中的高级脂肪酸反应成盐,使得碱性氮

化物转化为非碱性氮化物。以吡啶为例,其转化过程如图 6 所示。

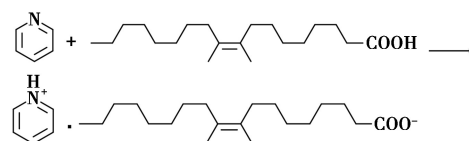


图 6 吡啶与脂肪酸的成盐反应

混合过程中对碱性氮化物的抑制作用主要分为两部分:一部分为反应成盐作用下碱性氮化物向非碱性氮化物的转化;另一部分为地沟油添加过程中对油品的稀释作用。当碱性氮化物的物质的量与高级脂肪酸的物质的量的比值大于 1 时,即地沟油质量分数在 10% 以下时,转化作用主要以反应占优;当碱性氮化物的物质的量与高级脂肪酸的物质的量的比值小于 1 时,抑制作用以稀释占优。理论上的平衡点的碱性氮化物与高级脂肪酸的物质的量比值为 1,但由于一些包裹在胶质沥青质中的碱性氮化物较难与高级脂肪酸完全反应,所以平衡点处的碱性氮化物与高级脂肪酸的物质的量的比值要略大于 1。基于上述分析,向页岩油中添加地沟油能够将一定量的碱性氮化物转化为非碱性氮化物,从而有效抑制碱性氮化物在加工过程中对催化剂的毒害作用,为地沟油和页岩油的加工利用提供了较为廉价且有效的解决方式。

### 3 结论

(1) 影响抑制率和转化率的最大因素为地沟油质量分数,其次是反应温度,最后是反应时间,最佳抑制率及转化率条件为:地沟油质量分数为 40%、反应温度为 80℃、反应时间为 20 min,此时,抑制率和转化率分别为 74.06%、56.77%,且酸值仅为地沟油酸值的 1/20。

(2) EPR 分析结果表明,含孤对电子的碱性氮化物在抑制过程中与酸性抑制剂形成了络合物,从而掩蔽了碱性氮化物上的孤对电子,使其碱性消失,因此氮自由基浓度降低,即掺入地沟油能够有效抑制碱性氮对催化剂的毒害作用。

(3) 页岩油与地沟油在混合过程中存在协同作用,地沟油中的酸性物质与页岩油中的碱性氮化物发生反应,相互抑制加工过程中的结焦作用,为地沟油与页岩油的加工利用提供了一种有效的方式。

### 参考文献

[1] Li B, Li J W, Zhou H, et al. Pyrolysis characteristics and kinetic a-

- analysis of waste cooking oil [J]. *Bulgarian Chemical Communications*, 2017, 49: 71-76.
- [2] Wang Y, Cao Y, Li J, *et al.* Preparation of biofuels with waste cooking oil by fluid catalytic cracking: The effect of catalyst performance on the products [J]. *Renewable Energy*, 2018, 124 (c): 34-39.
- [3] Li J, Cui N X, Liu J H. Catering wasting oil: An overview of Chinese food safety issues and policies [J]. *Global Health Promotion*, 2017, 24 (3): 75-78.
- [4] 苗榕宸, 田玉霞, 韩少威. 废弃油脂的危害防范及现状 [J]. *中国油脂*, 2015, 40 (7): 73-75.
- [5] Liu S, Wang Z, Yu S, *et al.* Transesterification of waste oil to biodiesel using Brønsted acid ionic liquid as catalyst [J]. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, 2013, 27 (2): 289-294.
- [6] 薛原, 常伟, 连俊, 等. 多功能一体化装置区域化制备地沟油生物柴油 [J]. *中国油脂*, 2018, 43 (9): 57-61.
- [7] Zhang L J, Hu X, Li C, *et al.* Fates of heavy organics of bio-oil in hydrotreatment: The key challenge in the way from biomass to biofuel [J]. *Science of The Total Environment*, 2021, 3: 146321.
- [8] Cui D, Qing W, Wang Z C, *et al.* Compositional analysis of heteroatom compounds in huadian shale oil using various analytical techniques [J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33 (2): 946-956.
- [9] Gao S R, Fang S F, Song R Z, *et al.* Extractive denitrogenation of shale oil using imidazolium ionic liquids [J]. *Green Energy & Environment*, 2020, 5 (2): 173-182.
- [10] 王建俊, 李刚, 王格格, 等. 脱水污泥热解制备煤焦油及加氢精制 [J]. *石油化工*, 2016, 24 (6): 26-29.
- [11] 万素娟, 于廷云, 周美玲, 等. W/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂对高黏度润滑油基础油的加氢精制 [J]. *工业催化*, 2011, 19 (1): 53-55.
- [12] 李广欣, 韩冬云, 曹祖宾, 等. 抚顺页岩油新型加工工艺研究 [J]. *现代化工*, 2011, (2): 74-76.
- [13] 李文深, 曹祖宾, 刘洁. 助剂在 NMP 溶剂精制中对脱氮率及酸度的影响 [J]. *辽宁石油化工大学学报*, 2005, (3): 10-12.
- [14] Hou D D, Dan Dong L I, Shi W W, *et al.* Stability improvement of the huadian shale diesel by composite solvent [J]. *Chemistry and Adhesion*, 2011, 33 (6): 57-59.
- [15] 李少凯, 李琳璐, 沈健, 等. USY 吸附脱除页岩柴油中的碱性氮 [J]. *辽宁石油化工大学学报*, 2013, 33 (1): 22-24.
- [16] 孙敬军, 修彭浩, 丛日明, 等. 焦化蜡油活化树脂吸附脱氮及反应性能的研究 [J]. *石油与天然气化工*, 2014, 43 (3): 234-240.
- [17] 王云芳, 迟志明. 介孔分子筛 Al-MCM-41 的吸附脱氮性能研究 [J]. *石化技术与应用*, 2014, 32 (2): 113-117.
- [18] 王莹. 焦化蜡油碱性氮化物处理方法的研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2010.
- [19] 山虹红, 刘熠斌, 陈小博, 等. 废弃油脂与减压蜡油共催化裂化技术开发及工业实验 [J]. *石油学报(石油加工)*, 2015, 31 (2): 460-467.
- [20] Lindfors C, Paasikallio V, Kuoppala E, *et al.* Co-processing of dry bio-oil, catalytic pyrolysis oil, and hydrotreated bio-oil in a micro activity test unit [J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29 (6): 3707-3714.
- [21] 王乃鑫, 汪曼卿, 刘泽龙, 等. 生物重油与减压蜡油共催化裂化生产高辛烷值汽油的研究 [J]. *石油炼制与化工*, 2016, 47: 27-31.
- [22] Shi M, Zhao X, Wang Q, *et al.* Comparative life cycle assessment of co-processing of bio-oil and vacuum gas oil in an existing refinery [J]. *Processes*, 2021, 9 (2): 187.
- [23] 武晓娇. 神木煤热解动力学及其产物含硫含氮化合物组成分析研究 [D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2011.
- [24] 杨晓琴, 黄元波, 郑云武, 等. 离子交换树脂催化地沟油合成绿色增塑剂的研究 [J]. *中国油脂*, 2017, 42 (5): 74-91. ■
- ethylene [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 329: 45-55.
- [20] 牛晓坡, 徐爽, 李晓雪, 等. 中空 Pt/ZSM-5 催化剂用于愈创木酚加氢脱氧合成环烷烃 [J]. *化工学报*, 2021, 72 (5): 2616-2625.
- [21] Nie P, Liu X, Zhang P, *et al.* Quaternary ammonium cellulose promoted synthesis of hollow nano-sized ZSM-5 zeolite as stable catalyst for benzene alkylation with ethanol [J]. *Journal of Materials Science*, 2021, 56 (14): 8461-8478.
- [22] Zhu P, Zhang Y, Liu C, *et al.* Simple and facile one-step synthesis of bowl-like hollow ZSM-5 zeolites [J]. *CrystEngComm*, 2021, 23 (39): 6892-6898.
- [23] 孙林平. 纳米 HZSM-5 分子筛上焦化苯烷基化合成乙苯的研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2010.
- [24] 焦峰. ZSM-5 沸石催化焦化苯与乙醇烷基化合成乙苯的研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2009.
- [25] 徐耀东. 无模板合成的 ZSM-5 改性及其应用于甲苯-乙醇烷基化制备对甲乙苯 [D]. 大连: 大连理工大学, 2021.
- [26] Yang F, Zhong J, Liu X, *et al.* A novel catalytic alkylation process of syngas with benzene over the cerium modified platinum supported on HZSM-5 zeolite [J]. *Applied Energy*, 2018, 226: 22-30.
- [27] Triantafillidis C S, Vlessidis A G, Nalbandian L, *et al.* Effect of the degree and type of the dealumination method on the structural, compositional and acidic characteristics of H-ZSM-5 zeolites [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, 47 (2-3): 369-388. ■

## (上接第 191 页)

- [12] 焦峰, 罗国华, 徐新. 改性 HZSM-5 上焦化苯与乙醇烷基化制乙苯 [J]. *工业催化*, 2009, 17 (11): 58-61.
- [13] 高俊华, 胡津仙, 李文怀, 等. 改性 HZSM-5 催化剂上苯与乙醇烷基化反应的研究 [J]. *燃料化学学报*, 2010, 38 (2): 207-211.
- [14] Gao J, Zhang L, Hu J, *et al.* Effect of zinc salt on the synthesis of ZSM-5 for alkylation of benzene with ethanol [J]. *Catalysis Communications*, 2009, 10 (12): 1615-1619.
- [15] Wang D, Wang C, Yang G, *et al.* First-principles kinetic study on benzene alkylation with ethanol vs. ethylene in H-ZSM-5 [J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 374: 1-11.
- [16] Odedairo T, Al-Khattaf S. Comparative study of zeolite catalyzed alkylation of benzene with alcohols of different chain length: H-ZSM-5 versus mordenite [J]. *Catalysis Today*, 2013, 204: 73-84.
- [17] Eman A N, Chand S. Alkylation of benzene with ethanol over modified HZSM-5 zeolite catalysts [J]. *Applied Petrochemical Research*, 2015, 5 (2): 121-134.
- [18] 李建军, 甘玉花, 王伟明, 等. 碱处理法改性 ZSM-5 分子筛催化苯与乙醇烷基化制乙苯 [J]. *厦门大学学报(自然科学版)*, 2012, 51 (5): 882-887.
- [19] Rao S M, Saraçi E, Gläser R, *et al.* Surface barriers as dominant mechanism to transport limitations in hierarchically structured catalysts-Application to the zeolite-catalyzed alkylation of benzene with