

# 固体碱催化棉籽油制备生物柴油

姜绍通, 徐连漪, 周勤丽, 潘丽军, 张福建, 张 轶

(合肥工业大学生物与食品工程学院, 安徽省农产品精深加工重点实验室, 合肥 230009)

**摘要:** 为研究采用固体碱催化剂催化制备生物柴油的相关技术, 以棉籽油为对象, 选用  $\text{Na}_3\text{PO}_4/\text{MgO}$  负载型固体碱为催化剂, 以棉籽油的生物柴油转换率为指标, 通过单因素和正交试验, 分析催化剂的最佳制备工艺, 并对催化剂进行 X 射线衍射、扫描电镜和热重表征分析。在此基础上对该催化剂催化棉籽油制备生物柴油的工艺进行探讨。研究结果表明, 催化剂的最佳制备工艺为:  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  负载量 32%, 焙烧温度  $600^\circ\text{C}$ , 焙烧时间 3 h, 共混温度  $70^\circ\text{C}$ ; 使用优选的催化剂制备生物柴油的工艺条件为: 反应时间 2.5 h, 反应温度  $70^\circ\text{C}$ , 醇油摩尔比 15 : 1, 催化剂用量 5%; 催化剂的活性与  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  晶相有关。

**关键词:** 棉籽油, 催化剂, 生物柴油, 固体碱, 酯交换

doi: 10.3969/j.issn.1002-6819.2011.03.048

中图分类号: S216.2

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2011)-03-0254-06

姜绍通, 徐连漪, 周勤丽, 等. 固体碱催化棉籽油制备生物柴油[J]. 农业工程学报, 2011, 27(3): 254—259.

Jiang Shaotong, Xu Lianyi, Zhou Qinli, et al. Preparation of biodiesel from cottonseed oil catalyzed by solid based catalyst[J].

Transactions of the CSAE, 2011, 27(3): 254—259. (in Chinese with English abstract)

## 0 引言

生物柴油是指以动植物油脂和工程微藻<sup>[1]</sup>等生物质为原料制成的可再生新型燃料。目前国内外应用最广泛的生物柴油生产方法是酯交换法, 有均相酸碱催化和非均相固体酸碱催化 2 种工艺。均相酸碱催化具有反应速度快、转化率高的优点, 其弊端在于催化剂难以回收重复利用, 产品的中和洗涤会产生大量的工业废水, 容易造成环境污染, 同时后处理复杂, 给副产物甘油的分离、精制造成困难<sup>[2]</sup>。非均相固体酸碱催化剂催化酯交换制备生物柴油具有反应条件温和、环境污染小、产物分离简单的优势, 成为近年开发研究的热点<sup>[3-8]</sup>。

中国是产棉大国, 棉籽油来源较为充足。随着人民生活水平的提高, 棉籽油作为食用油消费的比例不断下降。将部分棉籽油作为原料生产生物柴油具有一定的可行性。目前, 以固体酸、碱催化棉籽油制备生物柴油的研究较少<sup>[9-11]</sup>, 本文以棉籽油为原料,  $\text{Na}_3\text{PO}_4/\text{MgO}$  为催化剂, 开展了棉籽油固体碱催化制备生物柴油的研究。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与设备

毛棉籽油, 购自安徽大平油脂有限公司; 十七烷酸甲酯, Sigma 公司, 色谱纯; 正己烷, 天津市四友精细化学品有限公司, 色谱纯; 四水硫酸铝、氧化锌、邻苯二

甲酸氢钾、甲醇、硫酸肼、无水磷酸钠、氧化镁、95%乙醇, 均为国药化学试剂有限公司, 分析纯。

HH-2 型数显恒温水浴锅(国华电器有限公司); R-201 型旋转蒸发器(上海申胜生物技术有限公司); GC-2010 型气相色谱质谱联用仪(岛津公司); D/MAX2500VL/PC 型 X 射线衍射仪(理学电企仪器有限公司); JSM-6490LV 型扫描电镜(日本电子公司); SX2-5-12 型箱式电阻炉(上海跃进医疗器械厂); TG209F3 型热重分析仪(德国耐驰公司)。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 毛棉籽油预处理

毛棉籽油含有的磷脂会影响酯交换反应, 而游离脂肪酸会与碱性催化剂产生皂化, 降低催化剂性能, 因此需对原料进行预处理。毛棉籽油脱胶: 本试验采用水洗法脱磷除胶<sup>[12]</sup>; 降酸: 称取一定质量脱胶后的棉籽油于圆底烧瓶中, 加入 5% (质量比) 四水硫酸铝作为催化剂, 按 12 : 1 醇油摩尔比加入甲醇,  $60^\circ\text{C}$  下恒温水浴搅拌保持回流状态 2 h。反应完毕后离心回收催化剂, 棉籽油经旋转蒸发除去残留甲醇, 贮存。棉籽油预处理前后的理化指标见表 1。

表 1 棉籽油理化指标

Table 1 Properties of cottonseed oil

指标	酸价/ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	皂化价/ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	磷脂质量分数/ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	平均分子质量/ ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
棉籽油	0.93	196.19	27.5	861.95

#### 1.2.2 $\text{Na}_3\text{PO}_4/\text{MgO}$ 负载型固体碱催化剂的制备

制备一定浓度的磷酸钠溶液, 加入氧化镁, 充分均匀浸渍, 在一定温度下旋转蒸干, 置于  $80^\circ\text{C}$  烘箱静置 12 h 后研磨成均匀粉末, 置于马弗炉中焙烧, 控制焙烧温度、焙烧时间。

收稿日期: 2010-09-07 修订日期: 2010-11-05

基金项目: 国家科技支撑计划项目: 生物质液体燃料产业化关键技术研究 (2007BAD34B01)

作者简介: 姜绍通 (1954—), 男, 江苏阜宁人, 教授, 博士生导师, 主要从事农产品生物化工教学和科研工作。合肥 合肥工业大学生物与食品工程学院, 230009。Email: jiangshaotong@yahoo.com.cn

### 1.2.3 酯交换反应制备生物柴油

称取一定质量的棉籽油, 按一定比例加入催化剂、甲醇共同混合于圆底烧瓶中, 恒温水浴搅拌并保持回流状态, 反应一定时间。反应结束后除去催化剂, 滤液经旋转蒸发回收甲醇后静置分层, 上层为粗生物柴油, 下层为甘油、残余的棉籽油和甲醇的混合物。取上层液体进行气相色谱检测。

### 1.2.4 试验设计

#### 1) 催化剂制备的单因素试验

选取  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  负载量(质量分数)、焙烧温度、焙烧时间、共混温度 4 个因素为研究对象, 因素水平见表 2。催化剂活性评价以脂肪酸甲酯(即生物柴油)的转化率为指标, 采用的转酯化条件为: 醇油摩尔比 12:1, 催化剂用量 5%(棉籽油质量比, 下同), 反应温度 60℃, 反应时间 3 h。

表 2 单因素试验因素与水平表

Table 2 Factors and levels of single experiment

因素	水平								
$\text{Na}_3\text{PO}_4$ 负载量 质量分数/%	20	24	28	32	36	40	44		
焙烧温度/℃	300	400	500	600	700	800	900		
焙烧时间/h	1	2	3	4	5	6	7	8	9
共混温度/℃	50	60	70	80	90				

#### 2) 催化剂制备正交试验

在单因素试验基础上, 以负载量、焙烧温度、焙烧时间 3 个因素为研究对象, 以脂肪酸甲酯转化率为评价指标, 采用  $L_9(3^4)$  正交试验, 选择最佳工艺条件。因素水平表见表 3。

表 3 正交试验因素与水平表

Table 3 Factors and levels of orthogonal experiment

水平	因素		
	A 焙烧温度/℃	B 焙烧时间/h	C 负载量/%
1	500	2	28
2	600	3	24
3	700	4	32

#### 3) $\text{Na}_3\text{PO}_4/\text{MgO}$ 催化酯交换试验

用制备的  $\text{Na}_3\text{PO}_4/\text{MgO}$  碱催化剂催化棉籽油进行酯交换反应, 选取反应时间、反应温度、醇油摩尔比、催化剂用量 4 个因素研究酯交换制备生物柴油的工艺条件, 因素水平见表 4。

表 4 酯交换单因素试验因素与水平表

Table 4 Factors and levels of single experiment for transesterification

因素	水平							
反应时间/h	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	
反应温度/℃	50	55	60	65	70	75	80	
醇油摩尔比	6:1	9:1	12:1	15:1	18:1	21:1	24:1	
催化剂用量(质量分数)/%	3	4	5	6	7			

### 1.3 检测方法

#### 1.3.1 棉籽油理化指标测定

棉籽油理化指标测定: 酸价参考 GB/T 5530—1998; 皂化值参考 GB/T 5534—2008; 磷脂含量参考 GB/T 5537—1985。

#### 1.3.2 产物脂肪酸甲酯成分检测

采用气质联用(GC-MS)法对生物柴油中的脂肪酸甲酯含量进行测定。称取反应处理后的生物柴油 0.1 g(精确至 0.0001 g), 溶于 7 mL 正己烷中, 振荡均匀以备检测。GC 条件: 用 30 m×0.25 mm×0.25 μm 的 MXT 毛细管柱作为色谱柱, 进料温度 250℃, 柱温采用程序升温, 从 120℃起始, 以 5℃/min 升至 170℃, 然后 3℃/min 升至 200℃, 保持 10 min。载气为 He, 流速 30 mL/min, 分流比 10:1。

#### 1.3.3 催化剂结构表征

X 射线衍射分析条件为: 发射源 CuKα, 管压 40 kV, 管流 100 mA, 扫描速度 6°/min, X 射线波长 λ=1.5406, 扫描范围 10°~70°, DS 狭缝 1°, SS 狭缝 1°, 连续扫描方式。

对  $\text{Na}_3\text{PO}_4/\text{MgO}$  及 MgO 进行热重分析: 试样量为 4~6 mg, 扫描温度范围均为 0~1000℃, 升温速率均为 10 k/min。

对焙烧前后的  $\text{Na}_3\text{PO}_4/\text{MgO}$  固体碱催化剂进行扫描电镜分析: 试样量为 4~6 mg, 运行电压为 20 kV。

## 2 结果与分析

### 2.1 $\text{Na}_3\text{PO}_4/\text{MgO}$ 催化剂制备条件

#### 2.1.1 $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 负载量

在焙烧温度 600℃, 焙烧时间 3 h, 共混温度 70℃下,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  负载量对脂肪酸甲酯转化率的影响见图 1a。由图 1a 可以看出, 当活性组分  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  负载量小于 32% 时, 随着负载量的增加, 催化剂活性中心增多, 使催化剂活性提高。当负载量过高时,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  的聚结使催化剂孔道堵塞, 比表面积和孔体积降低, 从而导致转化率下降。因此,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  负载量以 32% 为最佳。

#### 2.1.2 焙烧温度

在  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  负载量 32%, 焙烧时间 3 h, 共混温度 70℃条件下, 研究焙烧温度对脂肪酸甲酯转化率的影响。由图 1b 可见, 转化率随焙烧温度的增高呈先增后减的趋势, 当焙烧温度为 600℃ 时, 转化率最大。结合 X 射线衍射分析推断原因可能是  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  在该温度下的晶型催化活性最高。此后增加焙烧温度, 转化率并没有明显变化, 当温度升至 900℃ 时, 可能导致载体和活性组分的烧结, 堵塞载体孔道, 造成催化剂的比表面积减少, 活性下降。因此选择 600℃ 为最佳焙烧温度。

#### 2.1.3 焙烧时间

在  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  负载量 32%、焙烧温度 600℃、共混温度 70℃条件下, 焙烧时间对脂肪酸甲酯转化率的影响如图 1c 所示。由图 1c 可以看出, 焙烧时间为 3 h 时催化反应即可获得较好的效果。此后随着焙烧时间的延长, 转化率并没有明显增加。这表明通过焙烧, 催化剂毒性成分<sup>[13]</sup>

的消除和活性组分的晶相转化可在较短的焙烧时间内完成, 这时催化活性较高, 脂肪酸甲酯的转化率达 88.1%。

2.1.4 共混温度

由图 1d 可以看出, 在  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  负载量 32%, 焙烧温度 600℃, 焙烧时间 3 h 的条件下, 共混温度对脂肪酸甲酯转

化率影响较小。当温度过高时, 水分蒸发速度快, 易产生气泡使溶液混合不均匀<sup>[5]</sup>, 导致催化剂活性略有下降。而温度较低时, 水分蒸发慢导致催化剂制备时间较长。当温度为 70℃时, 催化剂制备时间适中, 同时催化效果较好, 故 70℃为最佳的共混温度。

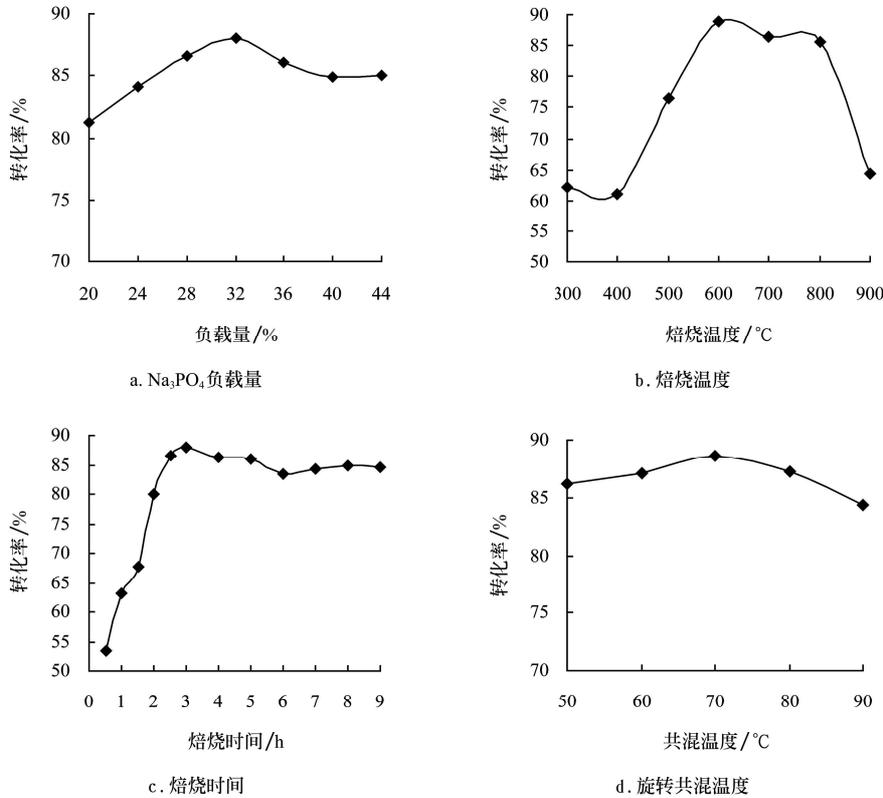


图 1  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  负载量、焙烧温度、焙烧时间和旋转共混温度对脂肪酸甲酯转化率的影响  
Fig.1 Effect of  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  loading, roasting temperature, roasting time and rotating temperature on conversion of fatty acid methyl esters

2.1.5 正交试验

采用  $L_9(3^4)$  正交试验设计, 以脂肪酸甲酯的转化率 (Y) 为试验指标, 正交试验的结果如表 5 所示。

表 5 正交试验结果及极差分析表

Table 5 Results of orthogonal experiment and range analysis

试验号	A 焙烧温度/℃	B 焙烧时间/h	C 负载量/%	转化率 Y/ %
1	1	1	1	80.18
2	1	2	2	83.61
3	1	3	3	87.53
4	2	1	2	82.70
5	2	2	3	89.92
6	2	3	1	88.13
7	3	1	3	82.87
8	3	2	1	85.79
9	3	3	2	83.02
$K_1/3$	83.77	81.92	84.70	84.37
$K_2/3$	86.92	86.44	83.11	84.87
$K_3/3$	83.89	86.23	86.77	85.34
R	3.15	4.52	3.66	0.97
因素主次	B→C→A			
最优组合条件	$\text{B}_2\text{C}_3\text{A}_2$			

从表 5 中直观分析来看, 5 号试验结果最高, 最优组合为  $\text{A}_2\text{B}_2\text{C}_3$ 。极差分析结果表明, 在所选择的试验范围内, 根据 R 值大小, 影响因素按主次顺序排列为: 焙烧时间 > 负载量 > 焙烧温度。

对正交试验结果进行方差分析, 如表 6 所示, 结果表明, 焙烧时间对转化率的影响显著, 其余两个因素对转化率的影响不显著。通过计算分析得出的最佳工艺条件为  $\text{A}_2\text{B}_2\text{C}_3$ , 这与正交表中的最优结果所得的工艺条件一致, 确定最优组合  $\text{A}_2\text{B}_2\text{C}_3$ 。对  $\text{A}_2\text{B}_2\text{C}_3$  工艺条件进行验证试验, 转化率达 89.93%。因此确定催化剂制备条

表 6 方差分析

Table 6 Variance analysis

方差来源	偏差平方和 S	自由度 f	均方差 V	F 值	显著性
A	19.04	2	9.52	13.60	
B	39.08	2	19.54	27.91	*
C	20.25	2	10.13	14.46	
误差	1.40	2	0.70		
总和	81.73	8			

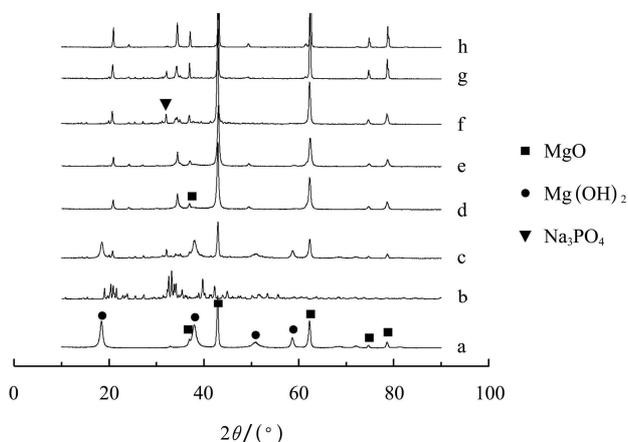
注:  $F_{0.10}(2,2)=9.00$ ,  $F_{0.05}(2,2)=19.00$ ,  $F_{0.01}(2,2)=99.00$ 。

件为焙烧温度 600℃，焙烧时间 3 h，负载量 32%。对各因素选取最优方案下的水平进行验证试验，得到转化率 89.9%。

## 2.2 催化剂结构表征

### 2.2.1 X 射线衍射分析

由 XRD 图谱 (图 2) 可以看出，载体主要成分为 MgO 和 Mg(OH)<sub>2</sub>，后者是由于表层的 MgO 吸收空气中的水分所致，而深层的 MgO 不和空气接触还保持着 MgO 的特征衍射峰。高温焙烧后，Mg(OH)<sub>2</sub> 的特征峰消失，而 MgO 的特征峰始终存在，这说明焙烧后 Mg(OH)<sub>2</sub> 已完全转化为 MgO，MgO 作为载体能够承受较高温度且结构未遭到破坏。



注：a 为 MgO；b 为 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>；c 为未焙烧 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/MgO；  
d 为 300℃焙烧；e 为 400℃焙烧；f 为 600℃焙烧；  
g 为 800℃焙烧；h 为 900℃焙烧

图 2 XRD 图谱  
Fig.2 X-ray images

由 MDI Jade 5.0 软件分析可知，未焙烧的 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 主要为单斜晶系，Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/MgO 经焙烧后在 21.4°和 34.4°有衍射峰出现，推断焙烧过程中可能形成 NaMgPO<sub>4</sub> 结构。试验结果表明，较低温度焙烧得到的催化剂活性较低，焙烧温度达到 600℃时，催化活性明显增强。比较不同温度焙烧下 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/MgO 的 XRD 图谱发现，600℃和 800℃焙烧得到的催化剂在 32.1°处出现了 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 正交晶系的强衍射峰，而 300℃、400℃焙烧时未出现，当温度高达 900℃时，该处的特征峰消失，催化活性也随之降低。这说明，催化剂的活性与 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的晶相变化有关<sup>[14]</sup>，其中正交晶系 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的活性较强。

### 2.2.2 热重分析

分别对载体 MgO 与催化剂 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/MgO 进行热重分析，结果如图 3 所示。随着预处理温度升高，水分和二氧化碳从表面脱去。由图可以看到载体 MgO 与催化剂 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/MgO 在 320℃左右失重明显，这是由于在该温度下 Mg(OH)<sub>2</sub> 分解造成的，同时焙烧温度达到 600℃后，Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/MgO 催化剂失重基本稳定，所以 600℃为催化剂最佳焙烧温度。

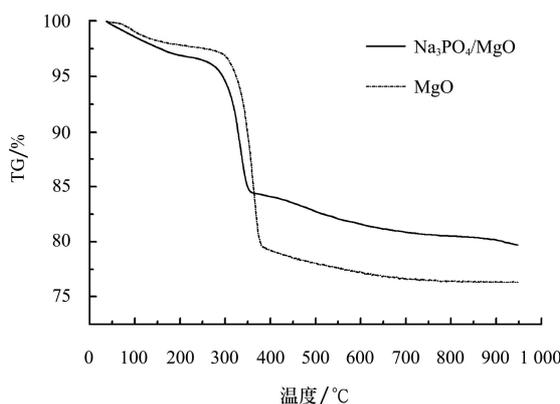


图 3 MgO 与 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/MgO 的热重分析图谱  
Fig.3 TG images of MgO and Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/MgO

### 2.2.3 扫描电镜分析

图 4 为 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/MgO 催化剂在 600℃焙烧前后的扫描电镜 (SEM) 图，观察可得焙烧前后未发现明显变化，说明活性成分未见团聚现象，分散较好。

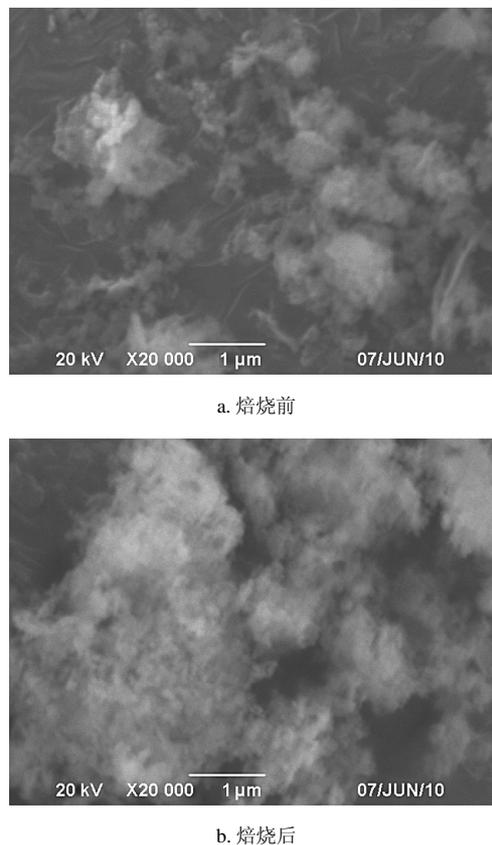


图 4 焙烧前和焙烧后的 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/MgO 的 SEM 图  
Fig.4 SEM image of Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/MgO before and after calcined

## 2.3 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/MgO 固体碱催化制备生物柴油

### 2.3.1 反应时间

在反应温度 65℃，醇油摩尔比 12 : 1，催化剂用量 5% 条件下，反应时间对转化率的影响如图 5a 所示。由图可知，前 2.5 h 内转化率随着反应时间的延长明显提高，反应 2.5 h 转化率达 88.3%。当反应时间超过 2.5 h 后，转化率没有明显增加，这与均相酯交换反应过程相似。因

此选择反应时间 2.5 h。

### 2.3.2 反应温度

由图 5b 可知,在反应时间 2.5 h,醇油摩尔比 12:1,催化剂用量 5%的条件下,脂肪酸甲酯的转化率随着温度的升高呈先增加后降低的趋势。反应温度从 50℃到 60℃时,转化率增加较缓,温度继续升至 70℃时,转化率增加幅度较大,达到 92.5%,这是由于随着温度的升高反应物活性增强,反应速率加快。而当温度为 80℃时,甲醇挥发严重使得体系中反应物接触减少,转化率下降。考虑到 75℃的转化率较 70℃时提高不大,故选择反应温度 70℃。

### 2.3.3 醇油摩尔比

在反应时间 2.5 h,催化剂用量 5%,反应温度 70℃下,醇油摩尔比对转化率的影响如图 5c 所示,由图可见,当醇油摩尔比为 6:1 时,酯交换反应不完全,转化率较低,仅为 66.8%;随着反应物浓度的增加,推动化学平衡

向正方向进行,转化率提高,当醇油摩尔比达到 15:1 时,转化率达到最高,达到 95.3%,之后随着醇油摩尔比的增加,反应趋于平衡。当醇油摩尔比达到 24:1 时,转化率仅升高至 95.6%。这是由于甲醇的增加可以降低反应体系的粘度,促进固液传质,而当甲醇投入量过多时,产生乳化现象<sup>[15]</sup>,也给副产物的分离带来困难,在增加成本的同时,蒸馏过程中甲醇的挥发也带来环境问题。因此,确定本试验最佳醇油摩尔比为 15:1。

### 2.3.4 催化剂用量

在反应时间 2.5 h,醇油摩尔比 15:1,反应温度 70℃下,催化剂用量对转化率的影响如图 5d 所示,由图可见,随着催化剂用量增加,转化率升高,当催化剂用量为 5% 时,转化率达到 95.3%,之后继续增加催化剂用量,转化率略有下降。可能的原因是催化剂过量使得反应体系粘度增加,会在反应物中形成乳化液,不利于反应。因此选择催化剂用量 5%。

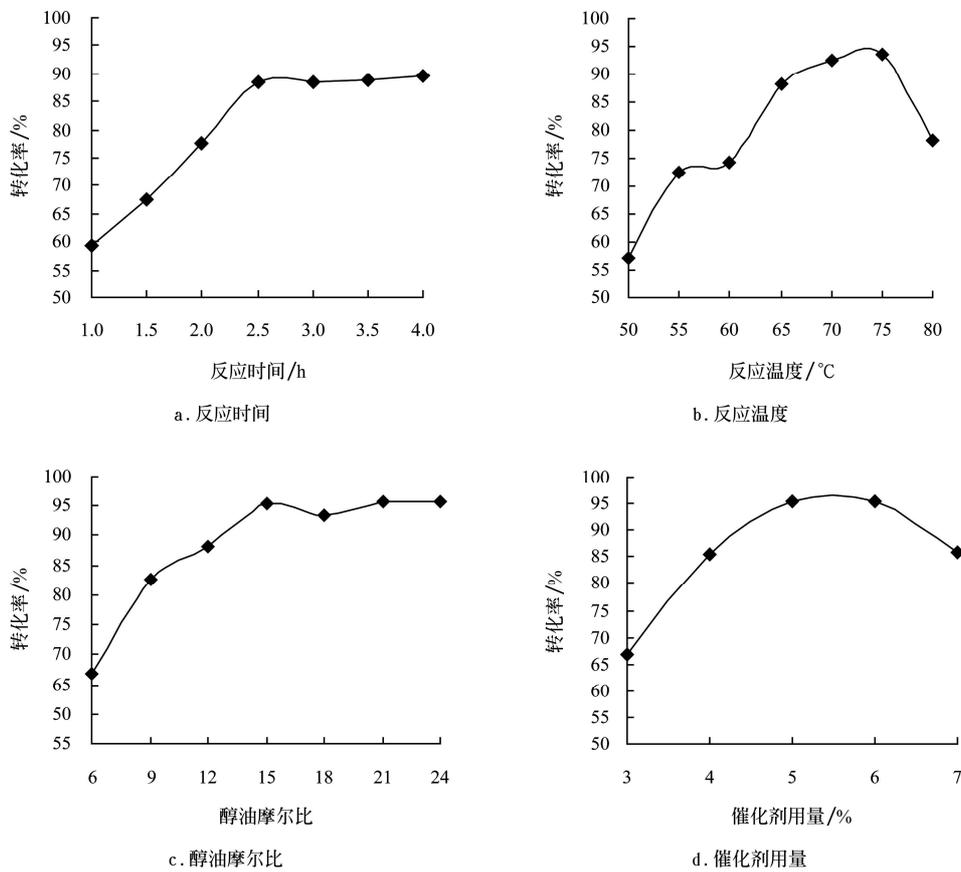


图 5 反应时间、反应温度、醇油摩尔比和催化剂用量对脂肪酸甲酯转化率的影响

Fig.5 Effect of reaction time, reaction temperature, ratios of methanol and catalyst to oil on conversion of fatty acid methyl esters

## 3 结论

制备了  $\text{Na}_3\text{PO}_4/\text{MgO}$  负载型固体碱催化剂,以催化反应转化率为考察指标,并采用 X 射线衍射、热重分析、扫描电镜对  $\text{Na}_3\text{PO}_4/\text{MgO}$  进行分析表征,结果表明催化剂的优化制备条件为:  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  负载量 32%,共混温度 70℃,焙烧温度 600℃,焙烧时间 3 h。催化剂具有很高的催化活性,表面负载均匀,分散度较好。

用上述条件制备的固体碱  $\text{Na}_3\text{PO}_4/\text{MgO}$  催化棉籽油制备生物柴油,通过单因素试验得到反应较优的工艺条件为:反应时间 2.5 h,反应温度 70℃,醇油摩尔比 15:1,催化剂用量 5%,此时的转化率达到 95.3%。

### [参考文献]

- [1] 宋东辉,侯李君,施定基.生物柴油原料资源高油脂海藻的开发利用[J].生物工程学报,2008,24(3):341-348.

- Song Donghui, Hou Lijun, Shi Dingji. Exploitation and utilization of rich lipids-microalgae, as new lipids feedstock for biodiesel production—a review[J]. Chinese Journal of Biotechnology, 2008, 24(3): 341–348. (in Chinese with English abstract)
- [2] Vicente Gemma, Martinez Mercedes, Aracil Jose. Integrated biodiesel production: A comparison of different homogeneous catalysts systems[J]. Bioresource Technology, 2004, 92(3): 297–305.
- [3] Paolo De Filippis, Carlo Borgianni, Martino Paolucci. Rapeseed oil transesterification catalyzed by sodium phosphates[J]. Energy and Fuels, 2005, 19(6): 2225–2228.
- [4] Lukic I, Krstic J, Jovanovic D, et al. Alumina/silica supported  $K_2CO_3$  as a catalyst for biodiesel synthesis from sunflower oil[J]. Bioresource Technology, 2009, 100(20): 4690–4696.
- [5] 姜绍通, 蔡静, 潘丽军, 等. 生物柴油的  $K_2CO_3$  负载水滑石催化制备工艺[J]. 农业机械学报, 2009, 40(4): 102–106.
- Jiang Shaotong, Cai Jing, Pan Lijun, et al. Preparation technology of biodiesel using  $K_2CO_3$  loaded hydrotalcite catalyst[J]. Transactions of the CSAM, 2009, 40(4): 102–106. (in Chinese with English abstract)
- [6] 宋华民, 李继红, 徐桂转, 等. 负载型  $Cs_2O$  固体碱催化剂的制备及催化酯交换反应性能[J]. 农业工程学报, 2009, 25(3): 189–192.
- Song Huamin, Li Jihong, Xu Guizhuan, et al. Preparation of supported  $Cs_2O$  solid base catalysts and performance of catalyzing transesterification reaction[J]. Transactions of the CSAE, 2009, 25(3): 189–192. (in Chinese with English abstract)
- [7] Yan Shui, Lu Houfang, Liang Bin. Supported CaO catalyst used in the transesterification of rapeseed oil for the purpose of biodiesel production[J]. Energy and Fuels, 2008, 22(1): 646–651.
- [8] Wimonrat Trakarnpruk, Suriya Porntangjitlikit. Palm oil biodiesel synthesized with potassium loaded calcined hydrotalcite and effect of biodiesel blend on elastomer properties[J]. Renewable Energy, 2008, 33(3): 1558–1563.
- [9] 陈和, 王金福. 棉籽油酯交换制备生物柴油固体碱催化过程研究[J]. 高校化学工程学报, 2006, 20(4): 593–597.
- Chen He, Wang Jingfu. Biodiesel from transesterification of cotton seed oil by solid bases catalysis[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2006, 20(4): 593–597. (in Chinese with English abstract)
- [10] 陈和, 王金福. 固体酸催化棉籽油酯交换制备生物柴油[J]. 过程工程学报, 2006, 6(4): 571–575.
- Chen He, Wang Jingfu. Biodiesel preparation from transesterification of cotton seed oil by solid acid catalysis[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2006, 6(4): 571–575. (in Chinese with English abstract)
- [11] 黄永茂, 袁金磊, 杨学林, 等. 用于棉籽油制备生物柴油的固体酸催化剂研究[J]. 石油炼制与化工, 2009, 40(8): 31–35.
- Huang Yongma, Yuan Jinleil, Yang Xuelin, et al. Study on the solid acid catalyst for the preparation of biodiesel fuel from cottonseed oil[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2009, 40(8): 31–35. (in Chinese with English abstract)
- [12] 孙广东, 刘云, 吴谋成. 毛棉籽油制备生物柴油的前处理工艺[J]. 华中农业大学学报, 2007, 26(5): 719–721.
- Sun Gunagdong, Liu Yun, Wu Moucheng. Pretreatment of biodiesel production from raw cottonseed oil[J]. Journal of Huazhong Agricultural University, 2007, 26(5): 719–721. (in Chinese with English abstract)
- [13] 蔡帆, 张斌斌, 林静, 等. 酯交换制生物柴油的 CaO 固体碱催化剂[J]. 物理化学学报, 2008, 24(10): 1817–1823.
- Cai Fan, Zhang Bingbing, Lin Jing, et al. CaO as solid base catalyst for transesterification of soybean oil[J]. Acta Physico-Chemica Sinica, 2008, 24(10): 1817–1823. (in Chinese with English abstract)
- [14] Viviana M. Benitez, Javier M. Grau, Juan C. Yori, et al. Hydroisomerization of benzene-containing paraffinic feedstocks over Pt/ $WO_3$ - $ZrO_2$  catalysts[J]. Energy and Fuels, 2006, 20: 1791–1798.
- [15] Leung D Y C, Guo Y. Transesterification of neat and used frying oil: optimization for biodiesel production[J]. Fuel Process Technology, 2006, 87(10): 883–890.

## Preparation of biodiesel from cottonseed oil catalyzed by solid based catalyst

Jiang Shaotong, Xu Lianyi, Zhou Qinli, Pan Lijun, Zhang Fujian, Zhang Yi

(School of Biotechnology and Food Engineering, The Key Laboratory for Agricultural Products Processing of Anhui Province, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

**Abstract:** In order to study the related technology for preparing biodiesel by transesterification of cottonseed oil using solid based catalyst, with supported solid base  $Na_3PO_4/MgO$  as catalyst and biodiesel conversion rate as index, the optimum conditions for catalyst preparation were analyzed by single-factor and orthogonal experiments. The catalyst was characterized by methods of XRD, SEM and TG. Furthermore, the transesterification conditions from cottonseed oil to biodiesel were investigated using solid base catalyst. It was obtained that the optimum conditions for catalyst preparation were: 32% of  $Na_3PO_4$  dosage on  $MgO$ , 600°C of roasting temperature, 3 h of roasting time and 70°C of blending temperature. Catalytic activity was related to  $Na_3PO_4$  crystalline phase. The optimal conditions of transesterification with optimized catalyst were: 2.5 h of reaction time, 70°C of reaction temperature, 15:1 of mass ratio of methanol to oil, 5% of quality ratio of catalyst to oil.

**Key words:** cottonseed oil, catalysts, biodiesel, solid base, transesterification