

固体酸碱两步法催化麻疯籽油制备生物柴油反应过程的研究

刘倩, 丁敏, 陈云霞, 邓晔, 毕冬韵, 蔡筱玥, 曹栋

(江南大学食品学院, 江苏无锡 214122)

摘要:以麻疯籽油为原料,对固体酸 $\text{SiO}_2/\text{Zr}(\text{SO}_4)_2-\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 、固体碱 $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 两步法催化麻疯籽油制备生物柴油的反应过程进行研究,即第一步以固体酸为催化剂,催化麻疯籽油中的游离脂肪酸和甲醇预酯化,第二步以固体碱为催化剂,催化麻疯籽油与甲醇进行醇解反应。利用单因素实验及正交实验对固体酸碱两步法催化麻疯籽油制备生物柴油的反应过程进行优化。研究表明,固体酸催化预酯化的最佳条件为:催化剂用量2%,醇油摩尔比12:1,反应温度75℃,反应时间2h,在此条件下酸值由10.47 mg KOH/g降为0.70 mg KOH/g。碱催化醇解反应的最佳条件为:催化剂用量为2%,醇油摩尔比为12:1,反应温度为65℃,反应时间2h,醇解转化率稳定在95%左右。固体酸—碱两步法适用于催化麻疯籽油制备生物柴油,实验结果为实现麻疯籽油生物柴油的工业化生产奠定了一定的理论基础。

关键词:麻疯籽油;预酯化;醇解反应;生物柴油

中图分类号:TS 225.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1007-7561(2015)04-0044-06

Research on the preparation of biodiesel from jatropha oil by solid acid – base two – step catalyst process

LIU Qian, DING Min, CHEN Yun – xia, DENG Ye, BI Dong – yun,

CAI Xiao – yue, CAO Dong

(School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi Jiangsu 214122)

Abstract: Two – step catalyzed process was used to prepare biodiesel from jatropha oil. The first step was that the free fatty acid from jatropha oil and methanol was pre – esterified by the solid acid catalyst $\text{SiO}_2/\text{Zr}(\text{SO}_4)_2-\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$; The second step was that alcoholysis reaction within jatropha oil and methanol was catalyzed by base catalyst $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$. The reaction conditions were optimized by single factor test and orthogonal test. The results showed that the optimal esterification conditions were with catalyst amount of 2%, the molar ratio of methanol to oil 12:1, reaction temperature 75℃, reaction time 2 h, and the acid value reduced from 10.47 mg KOH/g to 0.70 mg KOH/g. The optimal alcoholysis reaction conditions were catalyst amount of 2%, molar ratio of methanol to oil 12:1, reaction temperature 65℃, reaction time 2 h, and the alcoholysis conversion rate was around 95%. Two – step catalytic method was suitable for preparing biodiesel from jatropha oil, and the results laid some theoretical foundation for the industrial production of biodiesel.

Key words: jatropha oil; pre – esterification; alcoholysis reaction; biodiesel

近年来,随着石化能源的减少、石化柴油燃烧所产生的环境污染问题日益严重、石化柴油价格上涨等问题的出现,以及人们环保意识的增强,生物柴油作为一种可再生能源得到了世界各国的普遍关

注^[1]。生物柴油是利用植物油、动物脂肪及废弃油脂等可再生资源制备的一种绿色能源,因其具有易分解、无毒、环境友好和可再生,且制备原料来源广泛等优点,已成为解决世界各国能源危机的良好替代能源^[2]。近年来,美国以转基因大豆油、欧洲以菜籽油、东南亚以棕榈油、日本以餐饮废油为原料来

收稿日期:2015-01-29

作者简介:刘倩,1994年出生,女,本科。

通讯作者:曹栋,1961年出生,男,教授,博士。

制备生物柴油^[3-5]。在我国粮食资源总体不富裕,餐饮废油的回收再利用也需要依靠法律法规的建立来完善。麻疯树作为一种禾本科油料植物广泛生长于我国西南地区,其具有油种仁含油率高、环境适应能力强、不可食用等特点,符合我国生物柴油“不与人争粮,不与粮争地”的发展路线^[6]。因此,麻疯树是一种良好的植物能源树种,具有很高的开发利用价值。

生物柴油的制备方法主要有物理法、化学催化法和酶催化法^[7]。目前,主要通过均相酸、碱(如浓硫酸、盐酸、氢氧化钠、甲醇钠等)催化酯交换反应制备生物柴油。研究表明,酸催化反应时间长、温度高,对反应设备也有特殊要求;碱催化反应速度快、效率高,但对原料酸值有要求,酸值过高会发生皂化反应等降低转化率。均相催化剂存在反应后难回收、产生大量废水、对设备腐蚀严重等问题^[8],因此,研究固体酸、碱催化制备生物柴油具有十分重要的意义。

高酸值原料可以采用一步酸催化或者先酸后碱两步催化法^[9]。一步酸化法具有反应时间长、效率不高等缺点,应用较少。先酸后碱法,即第一步以固体酸为催化剂,将原料油中的游离脂肪酸通过预酯化反应转化为脂肪酸甲酯,从而降低原料酸值使其满足碱催化的条件;第二步预酯化反应产物为原料,以固体碱为催化剂,催化麻疯籽油与甲醇进行醇解反应。该方法最大的优点是能够将脂肪酸转化为脂肪酸甲酯,从而提高原料利用率。本文以固体酸 $\text{SiO}_2/\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 - \text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 、固体碱 $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 为催化剂,对固体酸—碱两步法催化麻疯籽油制备生物柴油的反应过程进行了研究,为实现麻疯籽油制备生物柴油的工业化生产打下一定的基础。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 实验材料与试剂

麻疯籽油:麻疯籽购自江苏新泰种业批发有限公司,通过低温压榨制得麻疯籽油;甲醇、正己烷、乙醚、乙醇、氢氧化钾、酚酞:国药集团化学试剂有限公司,试剂均为分析纯;十七酸甲酯标准品:美国 Sigma 公司。

1.1.2 主要实验仪器

GYZ-Y2 型格亚螺杆榨油机:合肥格亚机械自动化有限公司;AB104-N 型电子分析天平:梅特勒-托利多仪器上海有限公司;GC-2014 型气相色谱仪:美国安捷伦公司;DF-101S 型集热式磁力加热搅拌器:常州迈科诺仪器有限公司;R201 型旋转蒸发器:上海申顺生物科技有限公司;TGL-16G 型台

式高速离心机:上海安亭科学仪器厂。

1.2 实验方法

1.2.1 麻疯籽毛油酸值的测定

具体测定方法及计算方法按照 GB/T 5530—2005 进行,平行测定三次,取平均值。

1.2.2 固体酸碱催化剂的制备

1.2.2.1 固体酸催化剂 $\text{SiO}_2/\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 - \text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 的制备

SiO_2 载体的制备采用溶胶—凝胶法^[10]。量取 300 mL 配制好的 5% 的 Na_2SiO_3 水溶液于三颈烧瓶中,在 55 °C 的水浴条件下不断搅拌同时缓慢滴加乙酸乙酯溶液。在碱性条件下,随乙酸乙酯水解反应的进行,硅酸盐发生聚合反应形成硅溶胶,并最终转化为硅凝胶。反应 5 h 后用 5 mol/L 的盐酸调节 pH 值至 4 左右停止反应,抽滤分离,用蒸馏水洗涤至滤液中无 Cl^- (采用 AgNO_3 溶液检验),60 °C 真空干燥得到超细 SiO_2 载体。

固体酸催化剂的制备采用浸渍法^[11]。取一定量的 SiO_2 载体在马弗炉中于 200 °C 活化 2 h,然后将活化后的超细 SiO_2 粉末置于一定比例的 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 和 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ 的混合水溶液中,室温浸渍 24 h,干燥,在马弗炉内于 300 °C 下焙烧 3 h 得到负载型复合固体酸催化剂。

1.2.2.2 固体碱催化剂 $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 的制备

采用并流共沉淀法合成负载 K_2CO_3 的复合型镁铝氧化物固体碱催化剂^[12]。按照 Mg/Al 摩尔比 3:1 配置 300 mL 的硝酸镁和硝酸铝混合溶液,以 28% 的氨水为沉淀剂,调节 pH 为 10 左右,在 65 °C 下沉淀,并持续搅拌 2 h,95 °C 晶化。冷却后抽滤,105 °C 烘干,并研磨至粉末状,然后以负载量为 25% 的 K_2CO_3 溶液室温浸渍 24 h,干燥后,于 550 °C 的马弗炉中焙烧 3 h。

1.2.3 固体酸碱两步法催化麻疯籽油制备生物柴油

1.2.3.1 生物柴油制备方法

固体酸预酯化过程:按照一定的比例将麻疯树籽油、甲醇和固体酸催化剂加入三颈烧瓶中,置于一定温度的集热式磁力加热搅拌器中,保持搅拌和回流状态进行预酯化反应。反应结束后,离心分离除去催化剂,所得液相旋蒸除去过量甲醇后静置待测。

固体碱催化醇解反应过程:按一定的比例将固体酸催化后所得产物、甲醇和固体碱催化剂加入三颈烧瓶中,置于一定温度的集热式磁力加热搅拌器中,保持搅拌和回流状态进行醇解反应。反应结束后,离心分离催化剂,所得液相旋蒸除去过量甲醇后静置分层,产物上层为脂肪酸甲酯,下层为甘油。

1.2.3.2 产物分析方法

(1) 酸值的测定按照 GB/T 5530—2005 进行, 平行测定三次, 取平均值。

(2) 醇解反应转化率的测定采用气相色谱法^[13], 平行测定两次取平均值。气相色谱条件: 色谱柱为 AT-FFAP (30 m × 0.32 mm × 0.50 μm); 氢火焰离子检测器, 检测器温度 250 °C, 进样口温度 250 °C; 载气为干燥的高纯氮气, 燃气为高纯氢气, 用压缩空气作为助燃气。色谱工作参数: 80 °C 恒温保持 3 min, 以 10 °C/min 的升温速率升温至 230 °C 后恒温保持 11 min, 进样量 1 μL。采用内标法(十七酸甲酯)定量醇解反应转化率, 计算公式为: $\varphi = \frac{A_s W_i}{W_s A_i} \times 100\%$, 其中, A_i 、 A_s 分别为内标物、样品峰面积; W_s 、 W_i 分别为样品、内标物质量, g。

1.3 实验设计

1.3.1 固体酸催化预酯化实验设计

以麻疯籽油为原料, 固体酸为催化剂, 研究反应温度、反应时间、催化剂用量及醇油摩尔比对预酯化反应的影响, 初步确定各影响因素的最佳反应条件, 并对最优条件下的预酯化反应进行验证。

1.3.2 固体碱催化酯交换实验设计

以预酯化产物为原料, 固体碱为催化剂, 考察催化剂用量、醇油摩尔比、反应温度及反应时间对醇解反应转化率的影响, 初步确定各影响因素的最佳反应条件; 在单因素实验的基础上, 通过正交实验对固体碱催化醇解反应的工艺条件进行优化。

2 结果与分析

2.1 麻疯籽毛油酸值

麻疯籽毛油酸值的测定结果为 10.47 mg KOH/g。据文献报道, 碱催化酯交换反应对原料的酸值要求比较高, 通常, 碱催化条件下要求酸值低于 1 mg KOH/g^[14]。为避免碱催化剂反应过程中的失活, 本实验采用固体酸碱两步法, 即固体酸预酯化—固体碱酯交换催化麻疯籽油制备生物柴油。

2.2 固体酸催化麻疯籽油预酯化实验结果

2.2.1 固体酸催化麻疯籽油预酯化反应条件的优化

2.2.1.1 反应温度对固体酸催化预酯化实验结果的影响

在固体酸催化剂用量为 2.0%、醇油摩尔比 12:1、反应时间为 2 h 的条件下, 考察反应温度 (60、65、70、75、80、85、90 °C) 对固体酸催化麻疯籽油预酯化的影响。

反应温度对预酯化反应效果影响较大, 若反应温度过低, 则会导致预酯化反应不完全, 而反应温度过高, 则会增加反应的成本。由图 1 可知, 随着反应

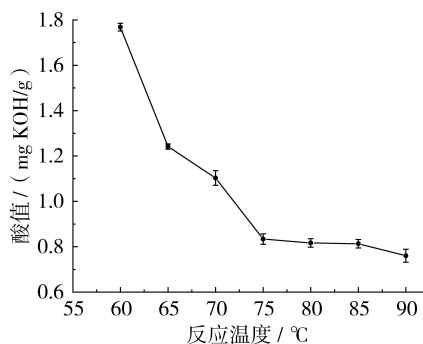


图1 反应温度对预酯化效果的影响

温度的升高酸值呈现下降趋势, 且在反应温度为 60 ~ 75 °C 之间时下降趋势明显, 酸值由 1.72 mg KOH/g 降到 0.82 mg KOH/g, 能够满足碱催化条件下对酸值的要求, 且 75 °C 之后酸值无明显降低。综合考虑, 选取最佳预酯化反应温度为 75 °C。

2.2.1.2 反应时间对固体酸催化预酯化实验结果的影响

在催化剂用量为 2.0%、醇油摩尔比为 12:1、反应温度为 75 °C 的条件下, 考察反应时间 (0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5 h) 对固体酸催化麻疯籽油预酯化的影响。

由图 2 可知, 当反应时间少于 2.0 h 时, 随着反应时间的延长, 预酯化产物酸值迅速下降。反应时间由 0.5 h 延长至 1 h 时, 反应体系的酸值迅速从 5.61 mg KOH/g 降至 1.66 mg KOH/g; 反应 1.0 ~ 2.0 h 内, 反应体系中的酸值下降趋势减缓。当反应时间超过 2.0 h 后, 随着时间的继续延长, 酸值变化不明显, 曲线趋于水平。这是因为反应刚开始时, 酯化反应充分, 脂肪酸含量下降, 从而使得酸值下降明显。随着反应时间的延长, 酯化反应趋于完全, 所以酸值变化不明显。因此, 反应时间选择 2.0 h 为宜。

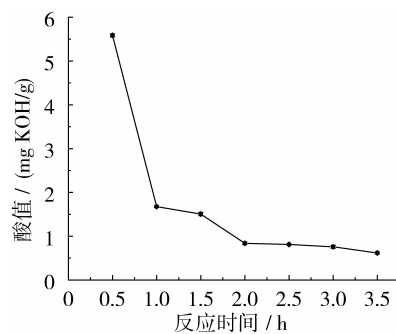


图2 反应时间对预酯化效果的影响

2.2.1.3 催化剂用量对固体酸催化预酯化实验结果的影响

在醇油摩尔比为 12:1、温度为 75 °C、反应时间为 2 h 的条件下, 考察催化剂用量 (0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、2.5%、3.0%、3.5%) 对固体酸催化预

酯化的影响。

由图3可知,当催化剂用量为0.5%时,预酯化反应微弱;当催化剂用量增加为1.0%时,酸值迅速下降到1.54 mg KOH/g;催化剂用量为1.0%~2.0%时,体系的酸值继续降低,但速度减缓;催化剂用量超过2.0%后,体系酸值变化不大,反应基本达到平衡。由实验结果可知,催化剂的用量对预酯化反应效果影响较大,催化剂用量增加能够促使反应底物与催化剂具有较多的接触,从而提高预酯化反应效率;当催化剂用量达到一定限度后继续增加其用量对实验结果无明显影响。综上所述,最佳催化剂用量选为2.0%。

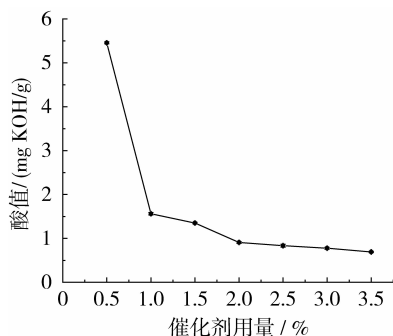


图3 催化剂用量对预酯化效果的影响

2.2.1.4 醇油摩尔比对固体酸催化预酯化实验结果的影响

在反应温度为75℃、催化剂用量2.0%、反应时间为2h的条件下,考察醇油摩尔比(3:1、6:1、9:1、12:1、15:1、18:1)对固体酸催化预酯化的影响。

由图4可知,酸值随着醇油摩尔比的增加呈现下降趋势,摩尔比从3:1增至6:1时反应体系的酸值由5.98 mg KOH/g迅速下降到1.71 mg KOH/g;甲醇用量继续增加时,体系的酸值继续下降;当达到9:1后继续增加甲醇用量,酸值变化幅度减小,当醇油摩尔比超过12:1后,酸值趋于稳定。这是由于酯化反应是可逆反应,增加反应物甲醇的量有助于促进脂肪酸甲酯的生成,但当甲醇增加到一定量后,这种效果不再明显^[15]。因此,醇油摩尔比选12:1为宜。

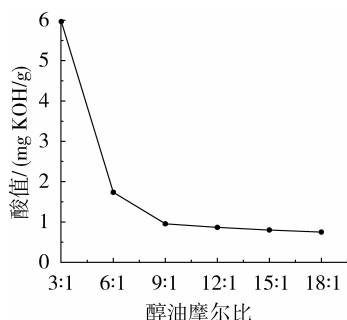


图4 醇油摩尔比对预酯化效果的影响

2.2.2 固体酸催化麻疯籽油预酯化反应验证实验

在温度为75℃、固体酸催化剂用量2.0%、醇油摩尔比12:1、反应时间为2h的条件下进行验证实验,结果见表1。从实验结果可知,固体酸 $\text{SiO}_2/\text{Zr}(\text{SO}_4)_2-\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 具有较好的酯化催化效果,在上述条件下酸值降为0.70 mg KOH/g,催化效果稳定。固体酸催化麻疯籽油预酯化反应条件温和,操作简单,且产物能够完全满足碱催化的条件,因此具有较好的应用前景。

表1 固体酸催化麻疯籽油预酯化反应验证实验

实验次数	1	2	3	平均值
酸值/(mg KOH/g)	0.72	0.68	0.71	0.70

2.3 固体碱催化麻疯籽油酯交换反应

2.3.1 固体碱催化麻疯籽油酯交换反应单因素实验

2.3.1.1 催化剂用量对醇解转化率的影响

在温度为65℃、醇油摩尔比12:1的条件下反应2h,考察催化剂用量(0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、2.5%)对醇解转化率的影响。

由图5可知,醇解转化率随着催化剂用量的增加呈现明显上升趋势。其中在催化剂用量由0.5%增至1.5%时醇解转化率上升幅度明显,用量为2.0%时转化率达到最大(95.3%),继续增加催化剂用量时转化率出现轻微下降。这可能是因为催化剂用量过多时,反应体系中出现皂化等副反应,导致转化率下降,这也与Dorado^[16]等人的研究结果相一致。

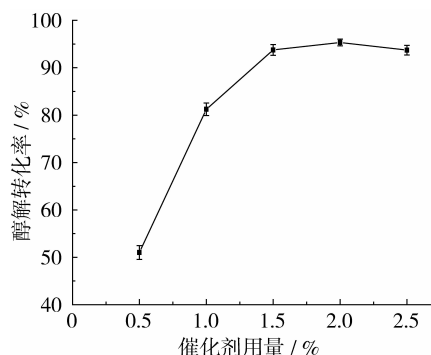


图5 催化剂用量对醇解转化率的影响

2.3.1.2 醇油摩尔比对醇解转化率的影响

在温度为65℃、催化剂用量2.0%的条件下反应2h,考察醇油摩尔比(6:1、9:1、12:1、15:1、18:1、21:1)对醇解转化率的影响。

由图6可知,醇解转化率随醇油摩尔比的增加呈现先上升后下降的趋势,且在12:1时转化率达到最大(95.8%),之后继续增加甲醇用量转化率变化

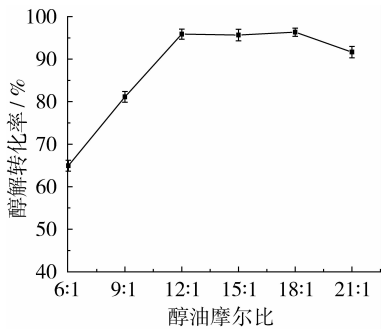


图 6 醇油摩尔比对醇解转化率的影响

不大,趋于缓和。醇油摩尔比为 18:1 后,继续增加醇油摩尔比醇解转化率有下降趋势。这是由于酯交换反应为可逆反应,甲醇增加到一定量后,降低了反应物的相对浓度,可能会促进反应向反方向进行^[17]。因此,最佳的醇油摩尔比为 12:1。

2.3.1.3 反应温度对醇解转化率的影响

在催化剂用量 2.0%、醇油摩尔比 12:1 的条件下反应 2 h,考察温度(50、55、60、65、79 ℃)对醇解转化率的影响。

由图 7 可知,转化率随着反应温度的增加呈现先增大后减小的趋势,65 ℃时转化率达到最大,当反应温度为 70 ℃时反应转化率出现一定程度的下降。这是由于温度较低时,反应速率过低,甲醇与原料中的脂肪酸不能充分反应,转化率较低,但当温度过高时,甲醇以气相的形式存在,减少了与麻疯籽油中脂肪酸的接触,从而转化率下降,这也与 Liu^[18]等人的报道相一致。因此,最佳的反应温度为 65 ℃。

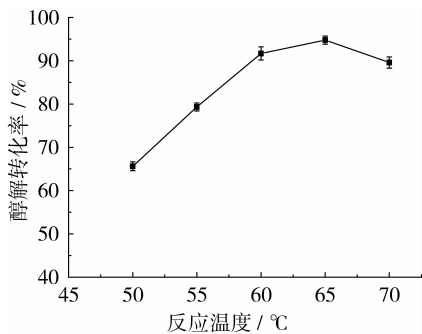


图 7 反应温度对醇解转化率的影响

2.3.1.4 反应时间对醇解转化率的影响

在温度为 65 ℃、催化剂用量 2.0%、醇油摩尔比为 12:1 的条件下,考察反应时间(0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 h)对醇解转化率的影响。

由图 8 可知,转化率随着反应时间的延长呈现升高的趋势,当时间达到 2.0 h 后继续延长反应时间转化率变化不大,这是由于随着反应时间的延长,体系中的物质充分反应,转化率升高;但当时间继续延长时,反应已基本趋于平衡,因此醇解转化效果增

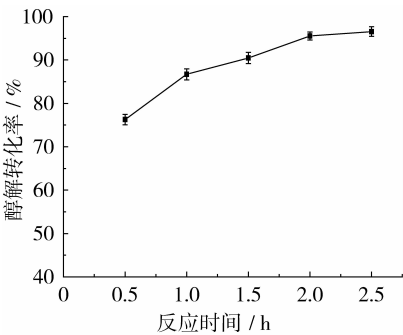


图 8 反应时间对醇解转化率的影响

加不明显。所以,最佳的反应时间为 2.0 h。

2.3.2 固体碱催化酯交换反应正交实验

根据单因素实验结果,选取催化剂用量、反应温度、醇油摩尔比及反应时间四个影响因素,以麻疯籽油醇解转化率为指标,采用 L₉(3⁴)进行正交实验,各因素水平见表 2。

表 2 正交实验因素水平

水平	因素			
	A 催化剂用量/%	B 醇油摩尔比	C 反应温度/℃	D 反应时间/h
1	1.5	9:1	60	1.5
2	2	12:1	65	2
3	2.5	15:1	70	2.5

对正交试验结果进行极差分析和方差分析,最终确定固体碱催化麻疯籽油醇解反应的最佳条件。按优化的工艺条件,重复三次实验,进行验证实验。

正交实验结果见表 3,方差分析见表 4。

表 3 正交实验结果

实验号	A	B	C	D	醇解转化率/%
1	1	1	1	1	86.21
2	1	2	2	2	95.76
3	1	3	3	3	83.35
4	2	1	2	3	91.36
5	2	2	3	1	87.82
6	2	3	1	2	93.85
7	3	1	3	2	82.60
8	3	2	1	3	91.22
9	3	3	2	1	95.23
k ₁	88.44	86.72	90.43	89.75	
k ₂	91.01	91.60	94.12	91.74	
k ₃	89.68	90.81	84.59	88.64	
R _j	2.57	4.88	9.53	2.09	

表 4 正交实验方差分析表

因素	偏差平方和	自由度	F 比	F _(α)	显著性
A	9.91	2	1.51	19.00	
B	41.11	2	6.25	19.00	
C	138.44	2	21.04	19.00	*
D	6.58	2	1.00	19.00	
误差	6.58	2			

注: * 表示显著, P < 0.05。

由表3的极差分析结果可知,影响醇解反应转化率的因素主次顺序为:反应温度>醇油比>催化剂用量>反应时间。表4的方差分析结果表明,反应温度对醇解反应结果具有显著性影响。醇解反应的最佳条件组合为 $A_2B_2C_2D_2$,即反应温度为65℃,醇油摩尔比为12:1,催化剂用量为2.0%,反应时间为2.0 h。在此条件下进行验证实验,得到醇解转化率稳定在95%左右。

2.4 产物气相色谱结果分析

对麻疯籽油催化反应后所得产物进行气相色谱分析,结果见图9。

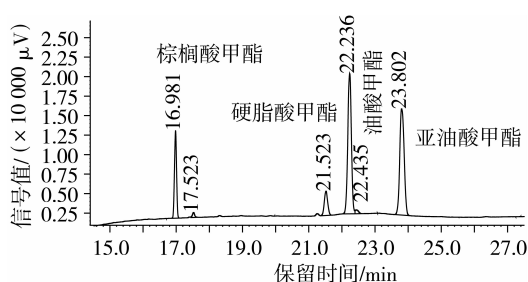


图9 产物气相色谱图

由图9可知,两步法催化麻疯籽油制备生物柴油反应后所得产物为各种脂肪酸甲酯的混合物,主要由棕榈酸甲酯、硬脂酸甲酯、油酸甲酯、亚油酸甲酯等组成,其中油酸甲酯和亚油酸甲酯的含量最多。从实验结果可以看出,反应产物中脂肪酸酯类的碳链长度主要为C16-18,与矿物柴油(C15-19)相近,这也表明麻疯籽油是制备生物柴油的良好原料。

3 结论

本文以固体酸 $SiO_2/Zr(SO_4)_2-Ti(SO_4)_2$ 、固体碱 $K_2CO_3/MgO-Al_2O_3$ 为催化剂,研究酸碱两步法催化麻疯籽油制备生物柴油的反应过程,通过单因素实验及正交实验对酸碱两步法催化过程进行了优化。研究结果表明,酸催化预酯化的最佳条件为:催化剂用量2%、醇油摩尔比12:1、反应温度75℃、反应时间2.0 h,在此条件下酸值由10.47 mg KOH/g降为0.70 mg KOH/g。碱催化酯交换反应的最佳条件为:催化剂用量为2.0%、醇油摩尔比为12:1、反应温度为65℃、反应时间2.0 h,在此条件下醇解转化率稳定在95%左右。固体酸—碱两步法催化麻疯籽油制备生物柴油反应条件温和,转化率较高,

本研究为实现麻疯籽油生物柴油的工业化生产奠定了一定的理论基础。

参考文献:

- [1] 朱建良,张冠杰. 国内外生物柴油研究生产现状及发展趋势[J]. 化工时刊,2004,18(1):23-27.
- [2] 韩明汉,陈和,王金福,等. 生物柴油制备技术的研究进展[J]. 石油化工,2006,35(12):1119-1124.
- [3] 闵恩泽,姚志龙. 近年生物柴油产业的发展—特色,困境和对策[J]. 化学进展,2007,19(7):1050-1059.
- [4] 宋东辉,侯李君,施定基. 生物柴油原料资源高油脂微藻的开发利用[J]. 生物工程学报,2008,24(3):341-348.
- [5] 陈英明,陆继东,肖波,等. 生物柴油原料资源利用与开发[J]. 2007(1):33-37.
- [6] 吴伟光,黄季焜,邓祥征. 中国生物柴油原料树种麻疯树种植土地潜力分析[J]. 中国科学:D辑,2009,39(12):1672-1680.
- [7] 胡凯. 固体碱催化剂催化菜籽油酯交换反应制备生物柴油研究[D]. 杭州:浙江大学,2007.
- [8] 杨洪丽,李为民,姚建. 钙基负载型固体碱催化酯交换反应活性评价[J]. 燃料化学学报,2008,36(2):241-245.
- [9] 刘鹏展,欧仕益,汪勇,等. 两步法催化滴水油制备生物柴油的研究[J]. 中国油脂,2006,31(5):59-62.
- [10] 李中军,申小清. 水玻璃—乙酸乙酯体系的成胶特性及 SiO_2 凝胶粉末的制备[J]. 硅酸盐学报,2000,28(1):77-79.
- [11] 刘养春,钟宏,王帅,等. SiO_2 负载 $Ti(SO_4)_2-Zr(SO_4)_2$ 复合固体酸催化剂的制备及催化性能[J]. 石油炼制与化工,2013,44(8):23-28.
- [12] 王豪,吴雁,贾艳秋,等. 负载型镁铝水滑石催化酯交换合成生物柴油[J]. 石油与天然气化工,2010,39(5):406-410.
- [13] Li Y, Ye B, Shen J, et al. Optimization of biodiesel production process from soybean oil using the sodium potassium tartrate doped zirconia catalyst under Microwave Chemical Reactor[J]. Bioresource technology,2013,137:220-225.
- [14] Di Serio M, Ledda M, Cozzolino M, et al. Transesterification of soybean oil to biodiesel by using heterogeneous basic catalysts[J]. Industrial & engineering chemistry research,2006,45(9):3009-3014.
- [15] 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.
- [16] Dorado M P, Ballesteros E, López F J, et al. Optimization of alkali-catalyzed transesterification of Brassica C arinata oil for biodiesel production[J]. Energy & Fuels,2004,18(1):77-83.
- [17] 于荟,朱银华,刘畅,等. 新型介孔 SO_{42-}/TiO_2 固体酸的制备及其催化酯化性能[J]. 催化学报,2009,30(3):265-271.
- [18] Liu X, He H, Wang Y, et al. Transesterification of soybean oil to biodiesel using SrO as a solid base catalyst[J]. Catalysis Communications,2007,8(7):1107-1111.