

固体超强酸 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 催化制备生物柴油

王志华¹ 孙小嫒¹ 孙桂芳² 刘国文²

(1. 北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029; 2. 北京飞燕石化科技发展有限公司, 北京 102500)

摘要: 用沉淀—浸渍法制备固体超强酸 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 催化剂, 通过 XRD 和 FTIR 对其结构进行表征。将该催化剂用于催化制备生物柴油并考察了反应条件对生物柴油产率的影响。结果表明, 当 Fe、Zr 和 La 的摩尔比为 1 0.42 0.075 时, 催化剂活性最高。其催化制备生物柴油的最佳工艺条件为, 催化剂用量为菜籽油质量的 2%, 醇和油的摩尔比为 12 1, 反应温度为 220℃, 反应时间为 10 h, 产率可达 90.3%。催化剂重复使用 5 次反应时间达 50 h, 产率仍达 83%。GC-MS 表征表明制得的生物柴油的纯度较高。

关键词: 固体超强酸; 生物柴油; 菜籽油; 酯交换反应

中图分类号: TQ517.2

引言

由于人类面临着巨大的环境压力, 所以寻找清洁的替代能源成为当前热点。生物柴油是典型的绿色可再生能源, 具有无毒、易生物降解、燃烧充分等优点^[1]。目前生物柴油的制备大多采用的是均相催化酯交换法, 此法虽然反应时间较短, 但存在后处理麻烦并且产生大量废液带来环境污染等很多缺点^[2]。碱催化剂还需要对原料严格脱水脱酸, 否则易发生副反应形成乳状物, 笔者曾对液体碱催化进行了研究并探讨原料中水含量的影响^[3]。固体催化剂则能减小分离带来的困难和环境污染。固体酸由于具有选择性高、耐高温、不怕水、不怕酸、分离容易、易活化再生、工艺流程简单、便于连续操作的优点, 作为制备生物柴油的一种较有前景的催化剂备受关注^[4]。

近年来对固体超强酸的研究比较多, 如复合型固体超强酸的制备以及添加稀土的固体超强酸等, 并已用于催化多种酯化反应^[5-8], 但用于催化酯交换反应制备生物柴油的研究报道还较少。Furuta 等^[9-10]制备了 $\text{WO}_3 / \text{ZrO}_2$ 、 $\text{SO}_4^{2-} / \text{ZrO}_2$ 、无定型氧化锆、 $\text{TiO}_2 / \text{ZrO}_2$ (Ti 的质量分数为 11%) 和 $\text{Al}_2\text{O}_3 /$

ZrO_2 (Al 的质量分数为 2.6%) 等固体催化剂并利用固定床催化制备生物柴油, 在 250℃ 反应 20 h 的条件下, $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{ZrO}_2$ (Al 的质量分数为 2.6%) 催化大豆油的转化率为 95%。Sreepersanth 等^[11]报道了利用铁锌双金属氰化物络合物 (DMC) 催化废油脂制备生物柴油, 研究表明该催化剂在催化有较高游离酸和水含量的废油脂时仍具有高活性。Kulkarni 等^[12]报道了分别用水合氧化锆、硅、氧化铝和活性炭做载体, 负载磷钨酸制备固体酸催化剂用于生物柴油的研究, 结果表明以水合氧化锆为载体的固体酸催化活性最高。固体超强酸催化剂的低成本和高活性是研究发展的方向, 所以本文以价格低廉和污染小的氯化铁为主要原料, 制备铁/锆复合型固体超强酸, 同时添加少量稀土氧化物 La_2O_3 , 研究了 La_2O_3 的添加量对铁/锆复合固体酸催化剂活性的影响, 制备成 3 组分固体超强酸 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$, 催化制备生物柴油, 并探索其最佳工艺条件。

1 实验部分

1.1 原料和仪器

菜籽油, 市售食用级; 甲醇, 工业品; 氯化铁 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 分析纯, 北京化学试剂公司; 氧氯化锆 ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), 分析纯, 天津津科化学试剂公司; 三氯化镧 ($\text{LaCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), La_2O_3 含量 45%, 分析纯, 天津津科化学试剂公司; 氨水, 分析纯, 北京化学试剂公司; 过硫酸铵, 分析纯, 国药集团上海化学试剂

收稿日期: 2007-03-08

第一作者: 女, 1963 年生, 教授, 博士

E-mail: zhwang@mail.buct.edu.cn

公司。

GSHA-1 型高压釜,带有搅拌和温控装置,威海市区恒达化工仪表厂;pH/ Ion Analyzer, Schwerzenbach, Switzerland;D/ max2500VB2 + / PC 多功能多晶粉末 X-射线衍射仪,株式会社理学,Rigaku; Nicolet Avatar 370 MCT FTIR Spectrometer; 6809N/ 5973 气相色谱-质谱联用仪,Agilent。

1.2 催化剂的制备

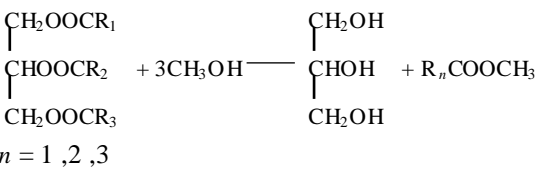
将三氯化铁、氧氯化锆和三氯化镧按一定比例(共取 80 g)混合,溶于 800 g 水中,用 28 % 的氨水作沉淀剂在搅拌状态下在冰水浴中滴定至 pH 为 9,室温静置过夜,用去离子水洗涤至无 Cl^- (用 0.05 mol/L AgNO_3 检验),抽滤,110 ° 干燥 24 h,研磨过 100 目筛,用 0.75 mol/L 过硫酸铵溶液浸泡 12 h,抽滤,洗涤滤饼至中性,110 ° 干燥 4 h,最后在 500 箱式电阻炉中焙烧 4 h,即得 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 固体超强酸催化剂。

1.3 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 催化剂的表征

将 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 固体超强酸催化剂用 X-射线衍射(XRD)和 FTIR 进行表征。XRD 测量中,CuK 辐射($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$),扫描范围是 $10^\circ \sim 90^\circ$ 。FTIR 分辨率 4 cm^{-1} ,KBr 压片法。催化剂焙烧温度 500 °。

1.4 酯交换反应制备生物柴油

根据醇油摩尔比将 200 g 菜籽油和一定量甲醇投入到高压釜中,加入催化剂,预设固定温度开始搅拌,保持反应一定时间后结束,将反应产物取出,滤出催化剂,产物常压蒸馏除去甲醇,倒入分液漏斗中静置分层,分出下层甘油,将上层溶液在真空度 0.1 MPa 下减压精制提纯,取 230 ~ 270 ° 的馏分,称重,得到生物柴油的质量,与生物柴油理论产量的比值即为产率。由于各个步骤有不可避免的沾壁等损耗,所以文中所得产率比实际产率略低。反应方程式如下:



1.5 产品表征

用气相色谱-质谱表征精制得到的生物柴油。HP5 色谱柱,柱温 230 °,柱流量 1.0 mL/min (氦气),发射电压 70 eV,最大质量数 500,离子源温

度 200 °。

2 结果与讨论

2.1 焙烧温度对 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 催化剂的影响

将在不同焙烧温度下制得的 $\text{SO}_4^{2-} / \text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 固体超强酸催化制备生物柴油的酯交换反应,评价催化剂焙烧温度对催化剂活性的影响。结果见表 1。从表 1 数据可知,当焙烧温度为 500 ° 时,生物柴油收率最高。焙烧温度继续升高,生物柴油收率有所下降,说明焙烧温度过高使得催化剂活性降低。

表 1 焙烧温度与生物柴油产率的关系

Table 1 Effect of catalyst calcination temperature on yield of biodiesel

T/	产率/ %	T/	产率/ %
400	78.0	600	83.2
500	85.5	700	77.6

2.2 催化剂的结构表征

图 1 为固体超强酸 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 的 XRD 谱图,由图 1 可以看出,催化剂没有出现明显的晶体衍射峰,说明主要以无定型形式存在,这样使得催化剂粒度细化,表现出较好的催化活性。

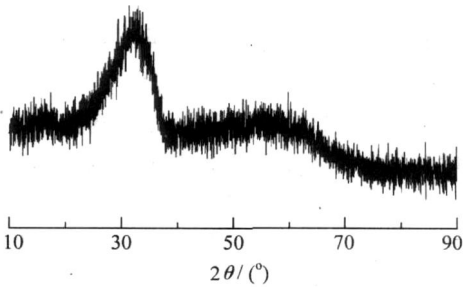
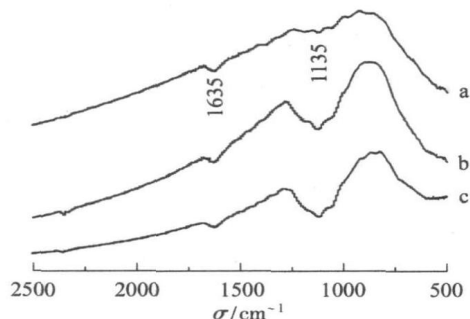


图 1 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD pattern of $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$

图 2 为 La_2O_3 含量由多至少制备得到的 3 种固体超强酸 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 的 FTIR 谱图,由图 2 可以看出,曲线 b 在 1220、1135 和 1047 cm^{-1} 处有较明显的固体超强酸特征吸收峰,曲线 a 的固体超强酸特征峰已不明显,一般认为,金属氧化物与 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 的结合方式有螯合双配位和桥式双配位 2 种, 1200 cm^{-1} 以上的是以螯合状双配位的反对称伸缩振动特征吸收峰,也是表面过硫酸根最高振动吸收峰位置^[13]。曲线 b 在 1222 cm^{-1} 处的吸收比曲线

a 和 c 的吸收强一些,表明其酸性比 a 和 c 要强,这也说明 La_2O_3 的引入要适量,引入的太少则不能使其酸性增加,而引入过多可能是由于过量的 La_2O_3 会覆盖活性位,使得酸性下降。



$n(\text{Fe})$ $n(\text{Zr})$ $n(\text{La})$ 为 a—1 0.4 0.15; b—1 0.42 0.075; c—1 0.42 0.038

图2 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 的 FTIR 谱图

Fig.2 FTIR spectra of $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$

2.3 不同固体超强酸催化剂的催化活性

制备了 La_2O_3 含量不同的多种 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 固体超强酸,将不同原料配比的催化剂,在催化剂用量为 2%,醇油摩尔比 12:1,220℃ 反应 8 h 的相同条件下催化制备生物柴油,比较不同催化剂的催化活性,实验结果如表 2。只有 Fe_2O_3 存在的情况下加入 La_2O_3 之后生物柴油产率没有明显提高,继续增加 La_2O_3 会使成本加大;而 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 固体超强酸催化制备生物柴油的产率较低,说明催化活性较低;在 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 中添加 La_2O_3 之后催化剂的活性则明显提高,生物柴油产率均有显著提高,但添加量对催化剂的活性有影响,当 Fe、Zr 和 La 的摩尔比为 1 0.42 0.075 时, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 催化活性最高,继续增加

表2 不同组分配比固体酸催化剂的催化活性比较

Table 2 Comparison of catalytic activities of different solid superacid catalysts

催化剂	$n(\text{Fe})$	$n(\text{Zr})$	$n(\text{La})$	产率/ %
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{Fe}_2\text{O}_3$	1	0	0	77.4
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{Fe}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$	1	0	0.038	78.6
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{Fe}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$	1	0	0.075	79.5
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	1	0.42	0	73.1
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ ()	1	0.42	0.038	78.2
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ ()	1	0.42	0.075	85.5
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ ()	1	0.42	0.15	81.7

催化剂中 La_2O_3 的含量,生物柴油的产率则有所降低,这和 FTIR 表征结果基本一致,适量 La_2O_3 的引入可以提高催化剂的活性, ZrO_2 的协同作用使催化活性增强。

2.4 固体超强酸催化菜籽油制备生物柴油的优化工艺

为了选择 $\text{SO}_4^{2-} / \text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ () 催化生物柴油制备的最佳工艺,设计了以下一组正交试验。

在预实验基础上,将催化剂用量、醇油摩尔比、反应温度、反应时间作为影响酯交换反应的 4 个因素,每个因素的 3 个不同的状态作为水平,正交试验选 $L_9(3^4)$ 表,考察指标是生物柴油产率,试验结果见表 3。

表3 制备生物柴油的正交试验表

Table 3 Table of orthogonal test results

实验号	因素				产率/ %
	A	B	C	D	
1	1 (1)	1 (9:1)	1 (200)	1 (6)	51.5
2	1 (1)	2 (12:1)	2 (220)	2 (8)	77.3
3	1 (1)	3 (15:1)	3 (240)	3 (10)	84.9
4	2 (2)	1 (9:1)	2 (220)	3 (10)	78.9
5	2 (2)	2 (12:1)	3 (240)	1 (6)	76.8
6	2 (2)	3 (15:1)	1 (200)	2 (8)	68.0
7	3 (3)	1 (9:1)	3 (240)	2 (8)	71.2
8	3 (3)	2 (12:1)	1 (200)	3 (10)	74.9
9	3 (3)	3 (15:1)	2 (220)	1 (6)	80.4
K_1	213	201	194	209	
K_2	223	229	237	217	
K_3	226	233	233	239	
$k_1 = K_1/3$	71.2	7.2	64.8	69.6	
$k_2 = K_2/3$	74.6	76.3	78.9	72.2	
$k_3 = K_3/3$	75.5	77.8	77.6	79.6	
R	4.30	10.6	14.1	10.0	
S_j	30.1	197	364	161	
自由 f_j	2	2	2	2	
S_j/f_j	15.1	98.6	182	80.8	
$F_j = S_j/S(\text{误})$	1.00	6.53	12.1	5.35	

A—w 催化剂, %; B—n 醇: n 油; C—T, °C; D—t, h

从表 3 方差分析看出,催化剂质量分数列的数据变动很小,这可以归为误差的变动。从极差 R 和方差 S 分析均得出反应温度对生物柴油产率影响显著。而醇油摩尔比和反应时间对生物柴油的产率影响次之。

虽然随着反应温度提高,加快了菜籽油与甲醇

酯交换反应的速率,使得生物柴油产率增加,但是温度太高也会增大副反应的可能性,同时温度过高,会使得体系内压力过大,给操作带来不便,过高温度也对催化剂的活性和寿命有影响,经反复实验,反应温度以 220 为宜。由于催化剂的活性较高,所以加入少量的催化剂即可得到较高产率,催化剂用量过多会造成催化剂分离回收麻烦,所以选择催化剂的质量为原料油的 2% 为宜。根据化学计量关系,醇油摩尔比的理论值为 3:1,甲醇过量有利于提高生物柴油产率,这是因为增大醇油摩尔比有利于酯交换反应平衡向产物方向移动,甲醇的量增加到一定程度,生物柴油产率增加的幅度变小。考虑到甲醇过量太多时,回收甲醇费时耗能,且生物柴油分离时的损失会使产率增加缓慢或甚至降低,所以醇油摩尔比为 12:1 为最佳。在液固 2 相反应中,开始阶段反应物不能达到有效混合,反应速度较慢,随着反应时间的延长,中间产物甘油单酯和甘油二酯的生成,在体系中起到乳化剂的作用,所以后期反应速度加快,生物柴油产率提高,反应时间以 10 h 为最佳。综合考虑各方面的因素后,正交试验选择的优化制备生物柴油的工艺条件为催化剂用量 2.0%、醇油摩尔比 12:1、反应温度 220、反应时间 10 h。

在优化条件下进行反应制备生物柴油,产物精制处理后,生物柴油产率为 90.3%,这很好地验证了正交实验选择的最佳工艺条件。

2.5 催化剂的重复使用性能

在优化的酯交换反应条件下进行反应,待反应完毕后,用无灰滤纸抽滤回收 $S_2O_8^{2-}/Fe_2O_3-ZrO_2-La_2O_3$ 催化剂,用甲醇冲洗滤纸和器壁上残留催化剂,待甲醇蒸干后将催化剂直接投入下次使用,考察催化剂重复使用性能。生物柴油产率与催化剂使用次数及时间的关系见图 3。催化剂重复使用 5 次(反应 50 h),保持 83% 以上的生物柴油产率,表明催化剂可重复使用。

2.6 产品纯度

图 4 为产物生物柴油的色谱图,由质谱检测可知主要色谱峰 1~7 分别为十六酸甲酯、亚油酸甲酯、油酸甲酯、十八三烯酸甲酯、十八酸甲酯、二十烯酸甲酯、二十酸甲酯,以上组分均为 $C_{16} \sim C_{20}$ 脂肪酸甲酯,表明此法所制得生物柴油纯度较高。

3 结论

(1) 自制固体超强酸 $S_2O_8^{2-}/Fe_2O_3-ZrO_2-La_2O_3$,

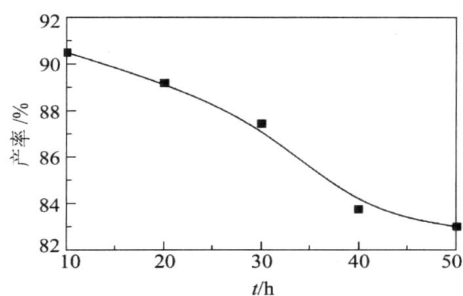


图 3 $S_2O_8^{2-}/Fe_2O_3-ZrO_2-La_2O_3$ 重复使用性能

Fig. 3 Yield of biodiesel when $S_2O_8^{2-}/Fe_2O_3-ZrO_2-La_2O_3$ catalyst is reused in five successive runs of 10 h each

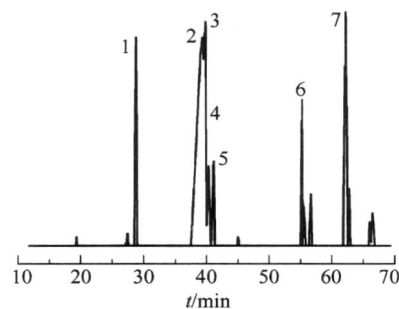


图 4 生物柴油产品气相色谱图

Fig. 4 Gas chromatograph of the biodiesel sample

其中 $n(Fe) : n(Zr) : n(La)$ 为 1:0.42:0.075 时,对制备生物柴油具有较高催化活性,生物柴油的产率较高。

(2) $S_2O_8^{2-}/Fe_2O_3-ZrO_2-La_2O_3$ 催化制备生物柴油的优化工艺为催化剂质量为原料油的 2%、醇油摩尔比 12:1、反应温度 220、反应时间 10 h、生物柴油的产率 90.3%。催化剂经重复时间达 50 h,所得生物柴油产率仍在 83% 以上。

(3) 固体超强酸 $S_2O_8^{2-}/Fe_2O_3-ZrO_2-La_2O_3$ 催化制备生物柴油,结果表明整个过程无 3 废污染,不腐蚀设备,便于生物柴油的连续生产。

参考文献:

- [1] MA F, HANNA M A. Biodiesel production: A review [J]. Bioresource Technology, 1999, 70(1): 1 - 15.
- [2] VICENTE G, MARTINEZ M, ARACIL J. Integrated biodiesel production: A comparison of different homogeneous catalysts systems [J]. Bioresource Technology, 2004, 92(3): 297 - 305.
- [3] 王志华, 孙小媛, 孙桂芳, 等. 碱催化法菜籽油制备生物柴油实验研究[J]. 现代化工, 2006, 26(2): 124 - 126.
- [4] GRYGLEWICZ S. Rapeseed oil methyl esters prepara-

- tion using heterogeneous catalysts[J]. *Bioresource Technology*, 1999, 70: 249 - 253.
- [5] 吴燕妮, 郭海福, 崔秀兰. 稀土固体超强酸催化剂 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{Zr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ 的制备[J]. *稀土*, 2006, 27 (2): 8 - 11.
- [6] 张小曼, 崔永春. 稀土固体超强酸催化合成乙酸乙酯的研究[J]. *化学工程师*, 2004, 110 (11): 12 - 13.
- [7] 张应军, 程海军, 白净. 复合固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-} / \text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ 催化合成乙酸辛酯[J]. *中国铝业*, 2006, 30 (1): 23 - 26.
- [8] 王知彩, 张红玲. $\text{SO}_4^{2-} / \text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 固体酸催化剂的制备条件对苯与 1-十二烷基化反应的影响[J]. *石油化工*, 2006, 35 (5): 483 - 487.
- [9] FURUTA S, MATSUHASHI H, ARATA K. Biodiesel fuel production with solid super acid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure[J]. *Catalysis Communications*, 2004, 5(12): 721 - 723.
- [10] FURUTA S, MATSUHASHI H, ARATA K. Biodiesel fuel production with solid amorphous-zirconia catalysis in fixed bed reactor[J]. *Biomass & Bioenergy*, 2006, 30 (10): 870 - 873.
- [11] SREEPRASANTH P S, SRIVASTAVA R, SRINIVAS D, et al. Hydrophobic, solid acid catalysts for production of biofuels and lubricants [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2006, 314 (2): 148 - 159.
- [12] KUL KARNI M G, GOPINATH R, METHER L C, et al. Solid acid catalyzed biodiesel production by simultaneous esterification and transesterification [J]. *Green Chemistry*, 2006, 8 (12): 1056 - 1062.
- [13] 赵黔榕, 吴春华, 毕韵梅, 等. 复合型固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-} / \text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ [J]. *化学研究与应用*, 2006, 18(5): 510 - 514.

Synthesis of biodiesel catalyzed by an $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ solid superacid

WANG ZhiHua¹ SUN XiaoMan¹ SUN GuiFang² LIU GuoWen²

(1. State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. Beijing Feiyan Petrochemical Environmental Protection Science and Technology Development Company Limited, Beijing 102500, China)

Abstract: Biodiesel has been synthesized from vegetable seed oil and methanol using an $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ solid superacid catalyst in a pressure kettle. The $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ solid superacid was prepared by a precipitation-impregnation method and was characterized by XRD and FTIR. The effects of catalyst synthesis and transesterification conditions on the yield of biodiesel were investigated. The results showed that the maximum biodiesel yield of 90.3 % was obtained when the Fe/Zr/La atom molar ratio in the catalyst was 1 0.42 0.075. The optimum transesterification reaction conditions were as follows: reaction temperature 220 °C, molar ratio of methanol to oil 12 1, reaction time 10 h and a catalyst quantity of 2.0 % relative to the vegetable seed oil. The biodiesel yield decreased from 90.3 % to 83.0 % after the catalysts were reused for five successive 10 h periods. GC-MS characterization of the biodiesel indicated that its purity was relatively high.

Key words: solid super acid; biodiesel; vegetable seed oil; transesterification