

酯交换反应在制备生物柴油上的应用

张怀渊, 宋元达

(中南大学生物科学与技术学院生物化学系, 长沙 410078)

[摘要] 生物柴油因其环境友好且可再生作为矿物柴油的替代燃料而备受关注,生物柴油主要通过均相酸碱催化、脂肪酶催化、超临界法和固体酸碱催化的酯交换反应制备得到,但各种制备方法各有优劣,均相酸碱催化法反应迅速,转化率高但存在后续处理复杂,污染严重等问题;脂肪酶催化法反应条件温和,对原料中的水和游离脂肪酸不敏感,不需要过量的甲醇参与反应,后续处理工序简单,但酶的成本过高,这是制约其商业化发展的最大阻碍;超临界法是制备生物柴油的新技术,反应迅速,不需要催化剂,油脂转化率非常高,但其反应需要高温高压且能耗很大;固体酸碱催化剂腐蚀性小可以重复使用,后续分离工序简单,对环境的冲击较弱。其中负载型固体碱催化剂催化油脂酯交换反应将成为制备生物柴油的一个主要发展方向。

[关键词] 生物柴油;酯交换反应;均相酸碱;固体酸碱;脂肪酶;超临界法

[中图分类号] TK6;TQ645.8 [文献标识码] A [文章编号] 1009-1742(2010)01-0024-06

1 前言

目前,人类面临着十分严峻的能源危机,美国能源信息署指出世界能源消耗 2030 年将比 2005 年的水平增加 50%^[1]。大量化石燃料燃烧排放的废气所引起的环境问题,如温室效应等已经成为全球性的环境难题。因此大力开发可再生能源已成为能源工程领域的重要课题之一。近年来,太阳能、风能、核能、生物质能发展迅速。生物柴油,作为生物质能的一种,因其与矿物柴油的物化性质的相似,又比矿物柴油具有更多的优越性,可作为矿物柴油的替代燃料而备受关注。

美国测试与材料协会(American Society for Testing and Materials, ASTM)将生物柴油定义为从可再生的油脂(如动植物油脂)中得到的长链脂肪酸单烷基酯,可以在一般的柴油机上使用^[2]。

作为矿物柴油替代性燃料,生物柴油有许多的优点:生物柴油与矿物柴油相比,具有更高的十六烷值和闪点,燃烧性能更优且使用更加安全,对发动机

的磨损也更少;生物柴油的环境优势更加明显,不会向大气中排放多余的 CO₂,进而加剧温室效应,它具有更高的氧含量,减少了颗粒物、氧化硫、一氧化碳和烟尘的排放^[1,3]。

早在 100 多年前,就有人尝试将植物油直接用于内燃机,但植物油的高黏度和低挥发性,会导致在贮存和燃烧过程中发生氧化和聚合产生发动机内沉积多、喷油嘴结焦、活塞环卡以及排放性能不理想等一系列问题^[4]。为了克服这些缺点,科学家们开发出一系列的技术工艺来改变植物油的理化性能,来适应内燃机的需要。其中微乳法虽然降低了植物油的黏度,但燃烧中积炭及润滑油污染等问题仍难解决;热裂解法产品黏度低十六烷值高,但产品的灰度、碳含量等都不能达到标准;而酯交换反应过程简单,操作容易^[5],所得的产品符合各项标准,是制备生物柴油的理想方法。

2 酯交换技术研究现状

酯交换反应是动植物油脂在催化剂存在或超临

[收稿日期] 2009-09-30

[基金项目] 湖南省科技计划资助项目(2008SK4057)

[作者简介] 宋元达(1964-),男,江苏南通市人,中南大学生物科学与技术学院教授,博士,主要从事脂代谢和生物质能的研究工作;
E-mail:yuanda_song@hotmail.com

界条件下,与低链醇类发生醇解反应生成脂肪酸单酯的反应过程。酯交换反应过程很多因素影响到生物柴油的生产工艺和生物柴油的质量,如原料脂肪酸的组成、脂肪酸的含量、催化剂的种类和用量、低链醇的类别和用量、原料中水含量、反应温度、反应时间、搅拌等。酯交换反应由于催化剂选择的不同主要有均相酸碱催化法、超临界法、脂肪酶催化法和非均相酸碱催化法。

2.1 均相酸碱催化法

均相催化主要有酸催化和碱催化,常用的酸碱催化剂有 H_2SO_4 , HCl 和 NaOH , KOH , CH_3ONa , CH_3OK 等。从化学角度来看,各种碱催化剂催化活性中心都是 CH_3O^- , CH_3O^- 可以由甲醇盐解离得到,也可以由 NaOH , KOH 等碱与甲醇反应得到, CH_3O^- 一旦形成,可以作为亲核试剂进攻甘油酯中的酰基部分生成甲酯。在碱催化系统中,各种碱催化剂的活性是有差别的。Vicente 等^[6]对几种常用的碱催化剂的活性进行了比较,发现他们活性顺序为 $\text{CH}_3\text{ONa} > \text{KOH} > \text{NaOH}$ 。在酯交换反应中, CH_3ONa 溶解于醇,形成 CH_3O^- 和 Na^+ 离子不会形成水分子,但是 KOH 和 NaOH 溶于醇时会形成水分子,进而又与 Na^+ 和 K^+ 反应形成皂化物,影响反应的进行。甲醇盐作催化剂时操作容易、活性高,反应时间短,催化剂用量少,但该类催化剂要求在绝对无水条件下操作,对原料要求较高,而 NaOH 和 KOH 由于其价格便宜,催化效率相对较高,是工业上常用的催化剂^[4]。

在碱催化系统中,酯交换反应可以较快进行且能得到较高的转化率,油脂的转化率基本都在 90% 以上,有些甚至接近理论值。Chung^[7]等利用 KOH 催化鸭油与甲醇的反应,最后在 3 h 内得到的脂肪酸甲酯的含量达到 97%。尽管碱催化系统是目前生物柴油商业化生产的主要途径,但碱催化工艺仍有明显的局限性,碱催化系统对于原料中的水和游离脂肪酸非常敏感,水的存在会导致酯在碱性条件下皂化,游离脂肪酸与碱性催化剂反应生成水和皂,皂化不仅能够消耗碱性催化剂,而且所产生的皂也能够导致形成乳化,乳化使得生物柴油的下游回收和提纯困难。含有小于 0.5wt% (质量分数) 游离脂肪酸的干燥植物油、干燥的碱性催化剂以及无水醇对于工业化碱催化系统是必需的。这对于使用废油脂作为低成本的原料生产生物柴油来说有一定的限制性。通常情况下,采用一个预处理步骤来减少

游离脂肪酸的含量,即在硫酸催化剂的存在下与甲醇进行酯化反应,使用甘油作为一种带水剂来提纯精炼油。

研究人员对酸催化工艺的研究十分有限,以酸催化制备生物柴油,游离脂肪酸会在该条件下发生酯化反应,酯化反应速率要远高于酯交换反应速率。酸催化系统特别适用于油料中游离脂肪酸含量较大情况,尤其是餐饮业废油等。尽管酸催化工艺的反应速率很慢,但其摆脱了原料中游离脂肪酸的限制,可以省掉预处理的过程,这时酸催化工艺的优势会比较明显。Zhang 等^[2]在催化剂为 14wt% 的 H_2SO_4 , 温度为 80 °C, 压力为 170 ~ 180 kPa, 醇油摩尔比为 50:1, 反应时间为 4 h 条件下,得到脂肪酸甲酯的得率大于 97%。酸催化系统也能得到较高的转化率和得率,但相比于碱催化系统,酸催化系统需要高温、高比例的甲醇来提高转化率,且反应时间较长,增加生产过程的能耗,后续工艺甲醇的分离更加困难,不利于商业化生产。酸催化剂对生产设备有一定的腐蚀性,对生产设备的 yêu求高,增加了生产成本,所以酸催化系统很少在商业生产中被采用。

2.2 生物酶催化法

生物柴油可以通过脂肪酶催化的酯交换反应来制备。由于生物酶催化反应条件温和、专一性好和效率高,因而生物酶催化酯交换反应在生物柴油生产技术研发受到高度重视。脂肪酶来源广泛,底物与功能团专一性,在非水相中能发生催化水解、酯合成、酯交换等多种反应,且反应条件温和,无需辅助因子^[8]。用脂肪酶为催化剂制备生物柴油,反应过程不受原料中水和游离脂肪酸影响,只需加入理论甲醇量就可使反应顺利进行,且催化剂也易与产物分离。根据使用脂肪酶的方法的不同,可以分为游离脂肪酶、固定化脂肪酶和全细胞脂肪酶催化。

目前已经有多种脂肪酶被应用于合成生物柴油,这些脂肪酶大多来源于微生物。其中有较高活性的有 *Pseudomonas fluorescens* 脂肪酶, *Pseudomonas cepacia* 脂肪酶, *Rhizomucor miehei* 脂肪酶, *Rhizopus oryzae* 脂肪酶, *Candida rugosa* 脂肪酶, *Thermomyces lanuginosus* 脂肪酶, *Candida cylindracea* 脂肪酶等。Shieh 等^[9]利用 *Rhizomucor miehei* 脂肪酶 (Lipozyme IM-77) 催化大豆油和甲醇的酯交换反应,在最佳反应条件下,6.3 h 得到油的转化率为 92.2%。尽管游离脂肪酶具有一定的催化活性,但反应后产物分离困难,且游离脂肪酶不稳定,活力容易失去或降

低。目前有两种方法来改善脂肪酶的催化性能,即酶的固定化技术和全细胞催化技术。酶的固定化技术是用物理或化学方法处理水溶性的酶使之变成不溶于水或固定于固相载体的但仍具有酶活性的酶衍生物。将脂肪酶固定在各种载体上,可以提高酶的稳定性和利用效率,反应完成后分离回收工艺简单,可多次重复使用。Shimada 等^[10]将 *Candida antarctica* 脂肪酶 (Novozym 435) 固定在丙烯酸树脂上,最后油脂的转化率达到 95 % 且脂肪酶的活性能够保持 50 个循环。

游离脂肪酶和固定化脂肪酶都是将脂肪酶从细胞中提取并加以处理后利用,而脂肪酶的提取、纯化和固定化等工序会使大量酶丧失活性,且成本高,这些工序的成本占整个酶成本的 70 %^[11]。全细胞催化是直接使用含脂肪酶的细胞做催化剂来催化酯交换反应,这样可以省去酶的处理工序,可以有效地降低生产成本,因此成为生物柴油研究热点。Hama 等^[12]利用固定床式反应系统 (packed bed reactor system, PBRs) 将 *Rhizopus oryzae* 细胞固定在立方聚氨基甲酸酯泡沫胶生物载体颗粒上,并以此催化大豆油的酯交换反应,得到产物的甲酯含量为 90 %,并且在 10 个循环后产物甲酯含量还能保持 80 % 左右。为了解释全细胞催化的脂肪酶活性的原理, Hama 等^[13]利用 Western Blotting 分析了 *Rhizopus oryzae* 细胞的脂肪酶的定位,发现 *Rhizopus oryzae* 细胞主要产生两种类型的脂肪酶,分别为 ROL34 和 ROL31, ROL34 分子大小为 34 kDa,定位于细胞壁; ROL31 分子大小为 31 kDa,定位于细胞膜。当脂肪酶细胞悬浮培养时,脂肪酶被分泌出去,与细胞膜结合的脂肪酶大大减少,而脂肪酶细胞固定化后,真菌细胞的菌丝将细胞固定在 BSPs (Biomass Support Particles) 上,大量的脂肪酶保留在细胞内,细胞的固定化技术抑制了脂肪酶的分泌。Hama 等^[14]进一步的研究发现 ROL34 氨基端的 28 氨基酸残基 (N28) 在脂肪酶 ROL34 定位于细胞壁发挥关键作用,当细胞培养时加入橄榄油或油酸时定位于细胞膜的脂肪酶 ROL31 的量增加,研究显示可以通过提高 ROL31 的定位来提高酶的活性。

2.3 超临界方法

超临界法来制备生物柴油是近些年来发展的新技术,它是在甲醇处于超临界状态下进行的,所谓超临界状态,就是指当温度超过其临界温度时,气态和液态将无法区分,于是物质处于一种施加任何压力

都不会凝聚的流动状态。甲醇的临界温度为 239.4 °C,临界压力为 8.09 MPa,通常情况下,甲醇和油脂是不溶的,但超临界甲醇却可以溶解油脂。超临界流体具有不同于气体或液体的性质,它的密度接近于液体,黏度接近于气体,而导热率和扩散系数则介于气体和液体之间,其黏度低、密度高且扩散能力强。在该条件下,由于甲醇具有疏水性,有较低介电常数,甘油三酯能完全溶于甲醇而形成单相体系,这样在很短时间内就可获得极高转化率,超临界法可使生物柴油后处理过程大为简化。Demirbas 等^[15]的实验结果也表明,榛子油与超临界甲醇按油摩尔比 41:1 反应,200 s 后脂肪酸甲酯产率可达到 90 % 以上。Bunyakiat 等^[16]以棕榈油和椰子油为原料利用超临界甲醇法制备生物柴油,在最佳条件醇油比 42:1,温度 350 °C,压力 19 MPa 的情况下反应 6~7 min 得到的转化率分别为 95 % 和 96 %。

超临界法能在很短的时间内完成反应,且能够得到非常高的转化率,一般都在 90 % 以上。超临界法不需要催化剂,工艺工程大大简化,后处理过程简单且能得到较高纯度的甘油副产品。超临界法对原料中水和游离脂肪酸不敏感,省去了碱催化反应中的与处理过程。

2.4 非均相酸碱催化法

传统均相催化法存在副反应多,乳液多,污染严重等问题。而非均相催化剂可以较好地解决催化剂与产物分离的问题,还可以减少废催化剂及水洗废液对环境的污染。非均相催化剂的研究因此成为近年来生物柴油研究的一个新方向,寻找性能优良的非均相催化剂更是研究的热点。目前用于生物柴油研究生产的非均相固体催化剂主要有树脂、黏土、分子筛、复合氧化物、硫酸盐、碳酸盐等,根据催化剂的酸碱性可以分为固体碱催化剂和固体酸催化剂。

固体酸催化剂相比于固体碱催化剂研究的较少。固体酸不但可以催化动植物油脂的酯交换反应,还可以催化油料中游离脂肪酸酯化反应。所以固体酸多用于高酸值的油脂的催化反应。硫酸盐和硫酸盐的负载型固体酸催化剂都具有较高的催化活性。Furuta 等^[17,18]制备了 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$, WO_3/SnO_2 , $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$, WO_3/ZrO_2 固体超强酸催化剂,并将该催化剂应用于催化大豆油与甲醇在 200~300 °C 的酯交换以及 n-辛酸与甲醇在 75~200 °C 的酯化反应。结果表明钨酸根处理的含锆氧化物具有高催化性能,

转化率达到 95 %。Kulkarni 等^[19]以负载型磷钨酸 (TPA/ZrO₂) 固体酸为催化剂,用含有 20% 游离脂肪酸的低质量棕榈油生产生物柴油。结果发现 TPA/ZrO₂ 具有良好的催化性能,在 200 °C,醇油摩尔比 9:1,催化剂用量 3wt % 时,生物柴油的得率达到 90 %,并且催化剂活性在循环使用时没有降低。固体酸催化剂在酯交换反应中,催化效率低,反应温度高,不利于商业化生产,但其催化游离脂肪酸的酯化反应的活性很高,在游离脂肪酸含量较高的油料作为生物柴油生产的原料时适合采用固体酸催化剂。

固体碱催化剂通常分为有机固体碱和无机固体碱,有机固体碱碱强度均一,但热稳定性差,很少用于生物柴油的酯交换反应的研究。无机碱催化剂因碱强度分布范围宽且可调,热稳定性好而倍受关注。固体碱催化剂可分为非负载型固体碱(主要包括金属氧化物、水合滑石类阴离子黏土)和负载型固体碱两类。一般来说,单一化合物固体碱催化油脂的酯交换反应的效率都很低,Leclereq 等^[20]研究了 MgO 催化菜籽油与甲醇的酯交换反应,温度为甲醇沸点,醇油比为 75:1,反应时间为 2 h,催化剂用量为 10wt % 条件下,脂肪酸甲酯的转化率仅为 64 %。金属离子的复配物和负载型的固体碱催化剂因其各种物质分子间的相互作用可以得到一些特定的结构或者超强碱。这些复合物比单一化合物固体碱具有更高的催化活性。Cantrell 等^[21]成功地利用水滑石在 60 °C 的温度下催化甘油三酯的酯交换反应,当水滑石中 Al/(Mg + Al) = 0.25 时有最高催化活性,比 MgO 的活性要高出 10 倍。Shumaker 等^[22]使用了 Li/Al 水滑石催化剂催化菜籽油的酯交换反应,在甲醇沸点,2~3wt % 的催化剂用量,2 h 就得到接近理论的转化率。

负载型固体碱催化剂由于比表面积比较大,碱强度高,机械强度高,在油脂的酯交换反应制备生物柴油的应用上备受关注。负载型固体碱催化剂的载体主要有 Al₂O₃, ZrO₂, 分子筛,活性炭等,而负载的前驱体主要有碱金属或碱土金属及其氢氧化物、碳酸盐、氟化物、硝酸盐、醋酸盐、氨化物等。崔士贞等^[23]以 Al₂O₃ 为载体, KNO₃ 和 CsOOCCH₃ 作前驱体,焙烧制得 K₂O/Al₂O₃ 和 Cs₂O/Al₂O₃ 负载型固体碱催化剂,碱强度分别达到 27H- 和 37H-,应用于大豆油酯交换制备生物柴油,在催化剂用量为 3.0wt %,醇油比为 12:1,反应温度 70 °C,反应时间

3 h,催化大豆油转化率分别达到 95.83 % 和 97.46 %。Trakarnpruk^[24]等以 Mg/Al 水滑石为载体负载 1.5wt % 的醋酸钾,催化棕榈油与甲醇的酯交换反应,最后脂肪酸甲酯的得率为 86.6 %。

固体碱催化剂容易发生酸中毒,当暴露在空气中,催化剂的活性中心易被 CO₂ 和 H₂O 覆盖而失活,但经过高温处理,催化剂的活性中心会得到恢复,所以在使用固体碱催化剂之前最好预先干燥处理,相应的油料也需要去酸去水处理,以保证得到最高的转化率。Di Serio M 等^[25]研究了动植物油脂和醇中水含量对酯交换反应的影响,结果显示,在一定量水(浓度为百万分之一万)的存在下,催化剂 MgO 和焙烧水滑石的催化活性不受影响,这个发现可能对生物柴油的商业化生产具有重大意义。

固体碱催化剂具有活性较高,产物易于分离,可循环使用,对设备腐蚀性小等优点,已开始用于生物柴油的商业化生产。法国石油研究院开发出 Esterfip-H 工艺来生产生物柴油。Esterfip-H 工艺用尖晶石结构的固体碱做催化剂,采用多相催化反应来制备生物柴油。新工艺中不使用酸碱中和步骤和洗涤步骤,废水和废渣排放较少。同时副产品甘油纯度超过 98 %,而均相催化反应得到的甘油纯度只有 80 % 左右。最后得到生物柴油的纯度超过 99 %,油酯转化率接近 100 %,法国 Diester Industrie 公司正利用这项技术建设一套 16 × 10⁴ t/年的生产装置。

3 生物柴油制备技术评价及发展趋势

当前生物柴油主要是通过动植物油脂与甲醇等低链醇的酯交换反应制备的,酯交换法主要有均相酸碱催化法、固体酸碱催化法、酶催化法和超临界法,各种方法都有自己的优势也有其缺点。均相酸碱催化法反应迅速,转化率高,但均相催化剂为液体,后续的分选过程复杂,需要去除催化剂、醇、副产品甘油等一系列的杂质,杂质的去除工艺十分复杂且会产生大量的废酸、废碱,引起严重的环境污染。在后续过程中需要采用多步水洗的方法来提纯生物柴油产品,水的用量十分巨大。脂肪酶催化法反应条件温和,对原料中的水和游离脂肪酸不敏感,不需要过量的甲醇参与反应,后续处理工序简单,反应体系中甲醇达到一定量后,脂肪酶的活性会受到抑制。副产品甘油也很容易堵塞固定脂肪酶孔径,严重影响酶的活性。酶的高成本依然是脂肪酶催化法发展

的瓶颈。超临界法是制备生物柴油的新技术,反应迅速,不需要催化剂,油脂转化率非常高,但超临界法是在高温高压的条件下完成反应的,对反应设备要求很高且能耗过大,增加了生产成本,这是超临界法工业化的最大障碍。固体酸碱催化反应产物后续分离工序简单,催化剂可以重复使用,节约了催化剂资源,对环境的冲击较小,目前在外国已开始用于工业化生产,但在国内还主要处于实验室研究阶段,没有广泛应用于生产。

目前生物柴油的生产主要是通过均相酸碱催化完成,但其一些诟病阻碍了生物产业的进一步的发展,脂肪酶催化法因其成本昂贵短期内无法应用于生产,超临界法对设备要求高,降低成本比较困难。固体酸碱催化是目前最具商业化前景的方法,主要是固体碱催化,而负载型催化剂比表面积相对较大,孔径分布均匀,碱强度高,机械强度高,在反应时不容易使混合物形成浆状物,适当地采用不同方法将活性组分负载到不同的载体上,不仅可以得到超强碱位、高比表面积的固体碱,而且制备方法简单,能多次使用,因而高效的负载型固体碱催化剂将是生物柴油制备技术得一个研究热点。

4 结语

能源危机和环境污染等已经严重影响到人类的生存,寻找合适的替代燃料已刻不容缓。生物柴油因为其环境友好且可再生作为替代燃料将是一个重要选择。生物柴油尽管已经用于商业化生产,但其与矿物柴油相比在生产成本上没有优势,缺乏市场竞争力。降低生物柴油的生产成本是目前研究的重点,生物柴油的成本主要来源于生产工艺成本和原料成本。生物柴油最主要的成本来源于原料,目前降低原料成本可以通过回收废弃油脂,或者可以建立像盐角草、麻枫树、光皮树以及海南岛油楠树等富油能源作物的产业林基地,长远的方法有高脂含量工程微藻、高脂含量微生物培养和植物纤维素转化。生产工艺主要为酯交换反应及其后续处理过程,尽快找到比表面积大、机械强度高、催化活性强的固体酸碱催化剂来取代均相酸碱来制备生物柴油,是生物柴油研究人员亟待解决得关键技术。总之,通过各种途径降低生物柴油的生产成本,使得生物柴油较矿物柴油具有一定的市场竞争力,大范围作为矿物柴油的替代品用于实际生产,将为缓解人类因能源危机和环境污染所带来的问题作出贡献。

参考文献

- [1] Energy Information Administration: International Energy Outlook 2008 [DB/OL]. <http://www.eia.doe.gov>
- [2] Zhang Y, Dubé M A, McLean D D, et al. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment [J]. *Bioresource Technology*, 2003, 89: 1 - 16
- [3] 建修, 刘志平. 生物柴油的制备方法及其发展前景 [J]. *化工中间体*, 2007, (12): 25 - 28
- [4] 黄斌. 生物柴油制备技术研究进展 [J]. *四川化工*, 2008, (3): 25 - 29
- [5] Sharma Y C, Singh B. Development of biodiesel: Current scenario [J]. *Renew Sustain Energy Rev* 2009, 13(6-7): 1646 - 1651
- [6] Vicente G, Martínez M, Aracil J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalyst systems [J]. *Bioresource Technology*, 2004, 92: 297 - 305
- [7] Kyong - Hwan Chung, Jin Kim, Ki - Young Lee. Biodiesel production by transesterification of duck tallow with methanol on alkali catalysts [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2009, 33: 155 - 158
- [8] 宋吉彬, 银建中, 张礼鸣. 生物柴油制备技术研究进展 [J]. *化工技术与开发*, 2007, 36(9): 22 - 27
- [9] Shieh C J, Liao H F, Lee C C. Optimization of lipase - catalyzed biodiesel by response surface methodology [J]. *Bioresource Technology*, 2003, 88: 103 - 106
- [10] Shimada Yuji, Watanabe Yomi, Samukawa Taichi, et al. Conversion of vegetable oil to biodiesel using immobilized *Candida antarctica* lipase [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1999, 77: 789 - 793
- [11] Wei Li, Wei Du, Dehua Liu. Rhizopus oryzae Whole - Cell - Catalyzed Biodiesel Production from Oleic Acid in tert - Butanol Medium [J]. *Energy & Fuels*, 2008, 22: 155 - 158
- [12] Shinji Hama, Hideki Yamaji, Takahiro Fukumizu. Biodiesel - fuel production in a packed - bed reactor using lipase - producing *Rhizopus oryzae* cells immobilized within biomass support particles [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2007, 34: 273 - 278
- [13] Fukuda H, Hama S, Tamalampudi S, et al. Whole - cell biocatalysts for biodiesel fuel production [J]. *Trends in Biotechnology*, 2008, 26(12): 668 - 673
- [14] Shinji Hama, Hideki Yamaji, Masaru Kaieda. Effect of fatty acid membrane composition on whole - cell biocatalysts for biodiesel - fuel production [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2004, 21: 155 - 160
- [15] Ayhan Demirbas. Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical Methanol [J]. *Energy Conversion and Management*, 2002, 43: 2349 - 2356
- [16] Bunyakiat K, Makmee S, Sawangkeaw R. Continuous Production of Biodiesel via transesterification from Vegetable Oils in Supercritical Methanol [J]. *Energy&Fuels*, 2006, 20: 812 - 817
- [17] Furuta Satoshi, Mat suhashi Hiromi, Arata Kazushi. Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure [J]. *Catalysis Communications*, 2005, 5(12): 721 - 723
- [18] Furuta Satoshi, Mat suhashi Hiromi, Arata Kazushi. Biodiesel

- fuel production with solid amorphous zirconia catalysis in fixed bed reactor [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2006, 30(10): 870 – 873
- [19] Kulkarni Mangesh G, Gopinath Rajesh, Meher Lekha Charan, et al. Solid acid catalyzed biodiesel production by simultaneous esterification and transesterification [J]. *Green Chem*, 2006, 8(12): 1056 – 1062
- [20] Leclercq E, Finiels A, Moreau C. Transesterification of Rape-seed Oil in the Presence of Basic Zeolites and Related Solid Catalysts [J]. *J Amer Oil Chem Soc*, 2001, 78: 1161 – 1165
- [21] Cantrell D, Gillie G, Lee L J, et al. Structure – reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis [J]. *Appl Catal A*, 2005, 287: 1983 – 1990
- [22] Shumaker J L, Crofcheck C, Tackett S A. Biodiesel production from soybean oil using calcined Li – Al layered double hydroxide catalysts [J]. *Cat Lett*, 2007, 115: 56 – 61
- [23] 崔士贞, 刘纯山. 固体碱催化大豆油酯交换反应的研究 [J]. *工业催化*, 2005, (7): 32 – 35
- [24] 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: 1558 – 1563
- [25] Serio Di, Ledda M. Transesterification of soybean oil to biodiesel by using heterogeneous basic catalysts [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2006, 45: 3009 – 3014

Application of transesterification for the production of biodiesel

Zhang Huaiyuan, Song Yuanda

(Department of Biochemistry, School of Biological Science and Technology,
Central South University, Changsha 410078, China)

[**Abstract**] Biodiesel, an diesel alternative fuel. has attracted much attention because of its environmental benefits and renewability. Several transesterification methods can be used to produce biodiesel, such as, homogeneous acid/base catalysis, lipase-catalyzed reaction, supercritical method and solid acid/base catalysis. However each method has its advantages and disadvantages. Homogeneous acid/base catalysis is very fast and with high efficiency, but down-stream product is difficult to purify and with significant pollution; Lipase-catalyzed reaction can take place in mild conditions and do not need excess methanol. It is not sensitive to water and free fatty acids, and the down-stream process is easy. But Lipase is too expensive which blocks its commercial use. Supercritical method is a new technology that is fast, and do not need catalyst. It has high conversion efficiency, but it requires high temperature and high pressure, and so high energy consumption, therefore is not cost effective. Solid acid/base catalyst, which can be recycled, has less causticity and without pollution. The down-stream product is easy to separate, which has less impact on the environment. Supported solid base catalysis will be the main trend for biodiesel preparation by transesterification.

[**Key words**] biodiesel; transesterification; homogeneous acid/base; solid acid/base; lipase; supercritical method