



酯交换法制备生物柴油的研究进展

杜东泉 张六一 韩彩芸 张严严 许思维 罗永明*

(昆明理工大学环境科学与工程学院 昆明 650093)

摘要 作为一种对环境友好的可再生燃料生物柴油,对解决日益枯竭的石油资源和由石化柴油燃烧带来的环境问题具有重要意义。综述了运用酯交换反应制备生物柴油的几种方法的研究进展,对其优、缺点和研究趋势进行了归纳总结和展望。

关键词 能源,生物柴油,酯交换法,催化剂

中图分类号:O621

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2011)07-0733-06

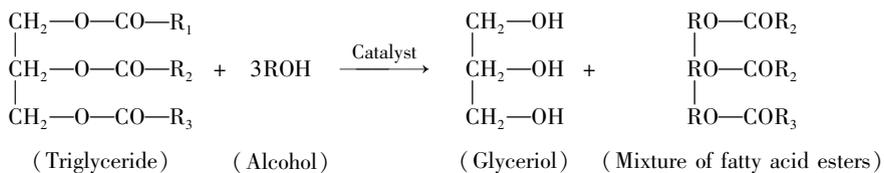
DOI:10.3724/SP.J.1095.2011.00475

随着社会经济的增长,人类社会对化石能源消耗与日剧增,人类正面临着化石能源的日益枯竭的危机。因此,开发可再生替代能源已成为当务之急。在此形势下,生物柴油“应运而生”。由于生产生物柴油的原料主要来自于动、植物油脂,因此生物柴油无疑是一种可再生的能源。由于生物柴油的理化性质与石化柴油相似,不仅可直接作为传统柴油机的燃料,而且还能减少48%的CO、67%的碳氢化合物(HC)和47%颗粒物(PM)排放,比石化柴油降低60%~90%的空气毒性及80%的诱变致癌率^[1]。因此生物柴油的开发应用在欧盟、美国、日本、巴西、印度及中国均得到了积极的推动。据《油世界》预测,2010年全球生物柴油产量增长约20%,达到约1920万吨,其中欧盟27国为960万吨,美国为210万吨,巴西为200万吨,阿根廷为160万吨。我国生物柴油的研究与开发起步较晚,2003年,生物柴油的发展被列入国家科技创新计划和产业发展计划;2005年,由石元春院士主持的国家专项农林生物质工程开始启动,规划在2010年生物柴油的年产量为20万吨,2020年的年产量为120万吨。

目前生物柴油的生产方法主要有直接混合法、微乳法、热裂解法和酯交换法等^[2]。直接混合法和微乳法是通过物理加工来降低动植物油的粘度直接用作内燃机的燃料,但内燃机会产生积炭和润滑油污染等问题;动植物油的热裂解法的原料利用率较低,主要产品是生物汽油。相对前2种方法,催化酯交换法应当是生产生物柴油的更好方法^[3]。因此,本文对酯交换法制备生物柴油所使用的催化剂,及其优、缺点进行了评述,并展望了发展前景。

1 酯交换反应制备生物柴油的几种方法与原理

酯交换制备生物柴油是指原料油脂中的甘油三酸酯与低碳醇在催化剂的作用下,生成长链脂肪酸单酯类物质^[4],如Scheme 1所示^[5],其中R₁、R₂和R₃是长链烃。根据催化剂的不同,可分为:均相法、多



Scheme 1 Transesterification equation

2010-08-13 收稿,2010-10-21 修回

国家自然科学基金项目(20867003,51068010),云南省学术技术带头人培养基金项目(2008py010),中国博士后科学基金(20100471686),昆明理工大学引进人才基金项目(KKZ3200822027),昆明理工大学分析测试基金(2009-062)

通讯联系人:罗永明,教授;Tel:0871-5170905; Fax:0871-5170906; E-mail:luoyongming@tsinghua.org.cn; 研究方向:先进环境功能材料制备和多相催化

相法、全细胞生物催化法、固定化酶法、超临界法和离子液体催化法等。

1.1 液体酸碱催化法

以液体酸或碱作为催化剂的酯交换反应生产生物柴油的方法(当碱为醇钠或酸为醇酯时即为均相反应)。

碱催化酯交换反应制备生物柴油具有反应活性高、条件温和、反应速率快、醇用量及能耗少等优点^[6]。常用催化剂有 NaOH、KOH、醇钠和醇钾等。Dias 等^[7]分别使用餐饮废油、葵花油和大豆油与甲醇以摩尔比 1:6 混合后,以甲醇钠作催化剂 60 °C 进行酯交换反应,反应 60 min。对以餐饮废油和大豆油为原料,甲醇钠的用量为 0.4% 时,生物柴油的产率达 90% 以上。以葵花油为原料,甲醇钠用量为 1.0% 时,生物柴油的产率约 90%。Naik 等^[8]研究发现,当原料中自由脂肪酸的浓度从 0.3% 增加至 5.3% 时,由于自由脂肪酸易与碱催化剂发生皂化反应而导致催化剂失活,所以生物柴油的产率由 97% 下降至 6%。另外,反应系统中水分的存在会导致油脂的水解,形成游离脂肪酸(FFA),进而加快催化剂失活。因此,以碱为催化剂的酯交换反应,反应前需对原料油脂进行脱水和去游离酸的预处理。

相对碱催化法,酸催化法的最大优点是不受原料中游离脂肪酸的限制,不存在皂化反应导致生物柴油产率降低的问题。但酸催化法需要更高的温度、更长的反应时间。酸催化法中常用的催化剂有硫酸、磷酸、磺酸和盐酸。Zheng 等^[9]用硫酸催化餐饮废油酯交换反应,在 $n(\text{油}):n(\text{甲醇}):n(\text{酸}) = 1:74:1.9$, 80 °C 反应温度,4 h 后生物柴油产率可达 97.4%, 400 min 后产率可达 99%。产物中只有少量甘油三酯,没有甘油二酯、甘油单酯和自由脂肪酸。虽然利用液体酸能以很高的产率生产生物柴油,但此法需使用过量的醇、较高的反应温度、较长的反应时间。

不论用液体酸或碱为催化剂,均存在反应结束后催化剂与产物的分离问题,因此会产生大量的污水,以及液体酸、碱对生产设备的腐蚀等缺陷。

1.2 固相催化法

固相催化法是指利用固体酸或碱代替液体酸或碱作为催化剂,以酯交换反应制备生物柴油的方法。目前,研究较多的是将金属氧化物负载到比表面大的固体上制成改性固体酸碱催化剂。与液体催化法相比,固相催化法的催化剂容易与产物分离,废弃催化剂容易处理。

1.2.1 固体碱催化法 能够接受质子或者给出电子对的固体谓之固体碱。由于负载型固体碱催化剂碱强度和机械强度高,所以目前研究的较多。负载固体碱催化剂的载体主要有 Al_2O_3 、ZrO、活性炭、分子筛等,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、硝酸盐和氨化物等。Liu 等^[10]用固体 CaO 催化大豆油与甲醇的酯交换反应,当醇与油摩尔比为 12:1、CaO 用量为 8%、反应温度为 65 °C、油脂中含水量为 2.03% 时,反应 1.5 h 后生物柴油的产率能达到 95%。水对生物柴油产率有很大影响。少量的水可促进反应速率;但是大量水会导致生物柴油产率降低。Granados 等^[11]的研究表明,CaO 对空气中的 CO_2 、水发生化学吸附作用后,在表面形成碳酸盐和羟基,而且多导致其活性位中毒。但 Kouzu 等^[12]指出,如果在 N_2 气保护下进行酯交换作用,CaO 的催化活性同样能达到 93%,但 CaO 自身微溶于醇,也会污染产品^[13]。

值得注意的是 Liu 等^[14]制备了一种磁性纳米固体碱催化剂 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (将煅烧 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 得到的 CaO 负载在 Fe_3O_4 上, $n(\text{Ca}^{2+}):n(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 7:1$) 用于催化麻风树油与甲醇的酯交换反应。80 min 内油脂转化率达 95%,反应 4 h 产率可达 99%。反应结束后,将反应物置于 2200 高斯磁场中, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的回收率可达 91.45%。当 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 使用 5 次后,油脂的酯交换转化率仍达 90%,使用 10 次后也有 70%,生产的生物柴油易提纯。

固体碱催化酯交换反应虽具有催化活性高、反应速率快、醇用量较少等优点。但同样存在催化剂活性遇水会降低、易与游离脂肪酸发生皂化反应导致催化剂失活等缺点。因此,开发对水和游离脂肪酸稳定的固体碱催化剂是今后研究重点。

1.2.2 固体酸催化法 固体酸是具有 Bronsted 酸和 Lewis 酸活性中心、能给予质子和接受电子的固体物质。由于固体酸不但可以催化酯交换反应,还可以催化酯化反应,所以固体酸多用于高酸值油脂的催化酯交换反应。Garcia 等^[15]利用无溶剂法制备了硫酸锆(SZ)催化剂,研究了其在生物柴油制备过程中

的催化作用。反应温度 120 °C、催化剂用量 5%、反应 1 h 后,甲醇酯化的生物柴油产率为 98.6%,乙醇酯化的生物柴油产率为 92%。但是反应体系中的水会使催化剂流失,系统中少量的水也会使催化剂迅速钝化,循环使用 2~4 次后,生物柴油产率分别下降为 59%、30% 和 14%。Qing 等^[16]将菜油沥清碳化作为载体负载 SO_4^{2-} ,制备出由一个灵活的炭基框架和带有磺酸基的高度分散的多环芳香烃化合物组成的固体酸催化剂,用于高 FFA 含量的原料油生物柴油制备,发现其催化活性很高。并且认为:高密度的酸位、碳骨架的疏水性组织中羟基的水合作用以及连接的疏水性官能团($-\text{SO}_3\text{H}$)让更多的甲醇和反应物中的质子化的羧基/羰基基团连接。当醇油摩尔比为 16.8、反应温度为 220 °C、反应时间为 4.5 h、催化剂质量分数为 0.2% 时,FFA 的转化率达 94.8%,但同样存在催化剂被水钝化的问题。

固体强酸催化剂虽然具有受原料水分和游离脂肪酸影响小的优点,但存在反应速率低、反应温度较高等缺点^[17]。虽然水对固体强酸催化剂的活性影响相对较小,但是存在固体酸在水中易流失钝化问题。因此,催化剂的循环使用率低,且溶解催化剂对产物存在污染。因此,应研究开发结构稳定不易流失钝化的固体酸催化剂。

1.3 固定化酶催化法

固定化酶催化剂(enzyme immobilization)是指将从细胞中提取的脂肪酶纯化后包埋或束缚、限制到有机或无机固体材料载体上的表面和微孔中,使其仍具有催化活性,并可回收及重复使用的酶催化剂^[18]。此法具备非水介质中酶催化的优势,可防止酶在反应过程中聚集,增大酶与底物的接触面积,提高酶的热稳定性及对甲醇等短链醇的耐受性,从而提高酯化反应效率。

Chen 等^[19]用比活度为 222.5 U/mg 的脂肪酶催化甲醇与餐饮废油的酯交换反应,当酶剂量为 25%、15% 的正己烷和水、反应温度 45 °C、反应物流量 1.2 mL/min 时,生物柴油的产率可达 98.5%。虽然用酶催化转化率很高,且不受体系中水分的影响,但是酶的价格较高,导致生物柴油的生产成本高而限制了其应用。Shah 等^[20]利用 3 种脂肪酶(*Chromobacterium viscosum*, *Candida rugosa*, *Porcinepancreas*) 在无溶剂系统中催化麻风树油生产生物柴油,只有 *C. viscosum* 脂肪酶能催化生成生物柴油。反应温度为 40 °C、反应时间 8 h 时生物柴油的产率为 71%;当反应体系中含 0.5% 水时,生物柴油产率由 73% 上升至 92%。可见,固定化酶在适当反应条件下可以高度提高生物柴油的产率。

固定化酶催化法能避免化学催化法能耗高、甘油不易回收、催化剂不易分离、水和 FFA 对反应影响大等问题。使用固定化酶催化法,多余的甘油可方便的回收,原料油中的 FFA 能完全转化为甲酯,反应废水不需要处理。可见,固定化酶催化酸交换法是一种环境友好的生物柴油生产法^[21]。但由于脂肪酶活性会受低碳醇影响,过多的醇会导致酶失活;另外,脂肪酶在纯化和固定化过程中也会丧失活性,这些工序增大了固定化酶成本^[22]。所以寻找到经济、耐醇的酶,以及改善纯化、固定化技术是固定化酶催化酯交换法制备生物柴油今后研究的主要课题。

1.4 全细胞生物催化法

该法是利用适当载体,将产脂肪酶的微生物细胞固定化,直接利用微生物细胞产生的酶催化酯交换反应制备生物柴油的方法。该法将细胞分批培养与固定化同步进行,省去了酶的分离纯化过程,降低了生产成本^[23],而且酶对乙醇的耐受性高,有利于反应后产物的分离及细胞的回用^[24]。

日本神户大学研究小组最早报道将该法用于生物柴油制备。Ban 等^[25]将聚根霉菌细胞固定在胺酯树脂上,分 3 次加入甲醇,当细胞含水率达到 15% 时,甲酯的产率可达 90%。Ban 等^[26]在填充床反应器(PBR)上进行了试验。当反应液流速为 25 L/h 时,生物柴油的产率可达 90%。固定化酶细胞重复使用 10 次后,生物柴油的产率仍能维持在 80% 左右。Li 等^[27]将实验室培养的 G63 假单胞菌作为脂肪酶的载体,用于催化乌柏油的酯交换反应。当醇油摩尔比 4:1、4.7% 脂肪酶细胞、反应温度为 41 °C 时,生物柴油的产率达 96.22%。Sun 等^[28]用戊二醛处理后的酒曲菌 *R. oryzae* IFO 4697 作为催化剂,催化大豆油和甲醇的酯交换反应,比不用戊二醛处理的 *R. oryzae* IFO 469 对甲醇具有更高的抗性。即使油醇摩尔比低至 3 时,仍表现很强催化活性。采用阶梯式甲醇投加法,可明显的缩短反应时间,经反应 24 h 后,生物柴油的产率达 94.1%。

与化学催化法比,生物催化法不仅能耗较低、对环境友好,而且反应产物无需经复杂的净化处理过

程^[19]。全细胞生物催化也存在细胞对甲醇的耐受性问题,因此,固定化全细胞催化剂的循环使用效率较低。提高细胞对醇的耐受性,是此法能否工业化的关键。

1.5 超临界法

超临界法是在超临界条件(甲醇超临界温度为 239.4 °C,压力为 8.09 MPa)下,油脂与醇进行酯交换反应生成生物柴油的方法。该法中的超临界甲醇既是反应物,又扮演催化剂的角色^[29],对油脂原料要求低,不需要预处理,反应速率高,无污染。但因超临界法要求的反应压力高、温度高和醇油比高,因而对设备要求高。

由于超临界法不需要催化剂,原料油中水和游离脂肪酸对整个反应影响小,在酯交换反应的同时游离脂肪酸被酯化^[30]。超临界法制备生物柴油最主要工艺参数是醇油比、反应时间、反应温度和原料的类型^[31]。为了将超临界法用于餐饮废油的酯交换反应,实现环保和能源利用双效益,Saka 等^[29]研究了反应温度为 350 °C、压力为 43 MPa、醇油摩尔比为 42 时原料油中 FFA 和水分对超临界法生产生物柴油的影响。研究表明,FFA 和水分对生物柴油的产率几乎没有影响,而且 FFA 可略提高生物柴油产率,油中含一定量水分有利于反应后甘油的分离。文中还报道了甲醇与废棕榈油(含有 61%的 FFA 和 20%的水分)在超临界条件下进行酯交换反应,生物柴油产率可达 95.8%。可见,超临界法适用于由餐饮废油生产生物柴油。Kasim 等^[31]研究超临界甲醇与米糠油进行酯交换反应发现:用脱蜡脱胶后的米糠油和超临界甲醇进行酯交换反应,当醇油摩尔比为 271:1、反应温度 30 °C、压力 30 MPa 时,反应 5 min,生物柴油产率就可达 94.84%。在同样条件下,用未处理的粗米糠油与甲醇的超临界酯交换反应,生物柴油产率只有 51.28%。由此可见,超临界甲醇酯交换反应法制备生物柴油,对反应原料油的质量要求较高。

超临界法虽然具有其它方法不具备的优势,但是由于反应条件苛刻、对反应设备要求高和生产容量小、能耗大等缺点。用于生物柴油的工业生产尚需时日。

1.6 离子液体法

离子液体是指由有机阳离子和无机或有机阴离子构成的、在室温或近室温下呈液态的盐类^[32]。离子液体不易挥发、不燃、不爆和对热稳定,对无机物、金属有机物和高分子聚合物具有良好的溶解性能。其中 B 酸离子液体作为新型的环境友好溶剂和液体酸催化剂,不仅具备液体酸的高密度反应活性位和固体酸的不挥发性等优点,而且其结构和酸性可调,与产物易分离,是真正意义上的绿色溶剂和催化剂。因此,采用 B 酸型离子液体作为酯交换法生产生物柴油的催化剂具有很好的产业化前景^[33]。

Liang 等^[34]用自制的 $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl}-\text{AlCl}_3(x(\text{AlCl}_3)=0.7\%)$ 离子液体作为催化剂,催化 5 g 大豆油和 2.33 g 甲醇的酯交换反应。在 70 °C 反应 9 h 后,生物柴油的产率为 98.5%。这种离子液体催化剂具有价廉、催化活性高、不产生皂化现象等优点。但重复使用催化活性会大大降低。Han 等^[35]用一种含有 SO_3H 官能团的 B 酸离子液体催化甲醇和餐饮废油的酯交换反应,当醇、油和离子液体摩尔比为 12:1:0.06、170 °C 反应 4 h 时,生物柴油的产率为 93.5%,循环使用 9 次后生物柴油产率仍很高。离子液体催化剂的缺点是制造成本高,约为 KOH 的 15 倍,所以降低成本是离子液体催化剂今后的研究课题。

2 展 望

评述了文献报道的 5 种酯交换反应制备生物柴油的催化剂及各自的优缺点。比如:均相法中的催化剂与产品的分离;固体催化剂失活、对原料要求高;生物酶法重复使用性不理想、成本高、反应时间长;超临界法条件苛刻等问题,正是这些缺点制约了生物柴油的大规模工业生产。值得注意的是新开发的催化剂中 B 酸离子液体催化酯交换法,因为 B 酸离子催化活性与硫酸相近,可重复使用,催化剂总成本不高于 KOH,对设备无腐蚀、环境友好,具有良好的工业应用前景。将离子液体和全细胞生物催化法结合起来制备生物柴油是一种值得深入研究的方法^[36]。

参 考 文 献

[1] Lotero E, Liu Y J, Lopez D E, et al. Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis[J]. *Ind Eng Chem*, 2005, 44(14): 5353-

5363.

- [2] Ranganathan S V, Narasimhan S L, Muthukumar K. An Overview of Enzymatic Production of Biodiesel[J]. *Bioresour Technol*, 2008, **99**(10):3975-3981.
- [3] ZHANG liang, LIU Wenyong, HAN Zhibo, *et al.* The Research Progress of Supercritical Methanol for Biodiesel Producing [J]. *Ind Catal*, 2005, **14**(supplement):80-82 (in Chinese).
张亮, 刘文勇, 韩志波, 等. 超临界甲醇法制备生物柴油技术的研究进展[J]. *工业催化*, 2005, **14**(增刊):80-82.
- [4] Singh S P, Singh D. Biodiesel Production Through the Use of Different Sources and Characterization[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2010, **149**(1):200-216.
- [5] Leung D Y C, Wu X, Leung M K H. A Review on Biodiesel Production Using Catalyzed Transesterification[J]. *Appl Energy*, 2010, **87**(4):1083-1095.
- [6] YU Denghua. The Research Process of the Catalyst and Technics for Synthesis of Biodiesel[J]. *Ind Catal*, 2006, **14**:76-79 (in Chinese).
余灯华. 生物柴油合成催化剂及工艺的研究进展[J]. *工业催化*, 2006, **14**:76-79.
- [7] Dias J, Alvim F M C M, Almeida M F. Comparison of the Performance of Different Homogeneous Alkali Catalysts During Transesterification of Waste and Virgin Oils and Evaluation of Biodiesel Quality[J]. *Fuel*, 2008, **87**(17/18):3572-3578.
- [8] Naik M, Meher L C, Naik S N, *et al.* Production of Biodiesel from High Free Fatty Acid Karanja (*Pongamia pinnata*) Oil [J]. *Biomass Bioenergy*, 2008, **32**(4):354-357.
- [9] Zheng, Kates M, Dube M A, *et al.* Acid-catalyzed Production of Biodiesel from Waste Frying Oil[J]. *Biomass Bioenergy*, 2006, **30**(3):267-272.
- [10] Liu X J, He H Y, Yu J W, *et al.* Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel Using CaO as a Solid Base Catalyst[J]. *Fuel*, 2008, **87**:216-221.
- [11] Granads M L, Poves M D Z, Alonso D M, *et al.* Transesterification Calcium Oxide as a Solid Base Catalyst for Transesterification of Soybean Oil and Its Application to Biodiesel Production[J]. *Appl Catal, B*, 2007, **73**:317-326.
- [12] Kouzu M, Kasuno T, Tajika M, *et al.* Biodiesel from Sunflower Oil by Using Activated Calcium Oxide[J]. *Fuel*, 2008, **87**(12):2798-2806.
- [13] Lam M K, Lee K T, Mohamed A. Mohamed Abdul Rahman. Homogeneous, Heterogeneous and Enzymatic Catalysis for Transesterification of High Free Fatty Acid Oil (Waste Cooking Oil) to Biodiesel: A Review[J]. *Biotechnol Adv*, 2010, **28**(4):500-518.
- [14] Liu C, Lv P, Yuan Z, *et al.* Transesterification the Nanometer Magnetic Solid Base Catalyst for Production of Biodiesel[J]. *Renew Energy*, 2010, **35**(7):1531-1536.
- [15] Garcia C M, Teixeira S, Marciniuk L, *et al.* Transesterification of Soybean Oil Catalyzed by Sulfated Zirconia[J]. *Bioresour Technol*, 2008, **99**(14):6608-6613.
- [16] Qing S, Ji X G. Synthesis of Biodiesel from Waste Vegetable Oil with Large Amounts of Free Fatty Acids Using a Carbon-based Solid Acid Catalyst[J]. *Appl Energy*, 2010, **87**(8):2589-2596.
- [17] Furuta S, Matsubashi H, Arata K. Biodiesel Fuel Production with Solid Amorphous-zirconia Catalysis in Fixed Bed Reactor [J]. *Biomass Bioenergy*, 2006, **30**(10):870-873.
- [18] LI Zhilin, LI Xun, WANG Fei, *et al.* [J]. *Chem Ind Fore Prod*, 2009, **29**(1):18-22 (in Chinese).
李治林, 李迅, 王飞, 等. 全细胞生物催化制备生物柴油研究——固定化细胞的制备及其催化性能[J]. *林产化学与工业*, 2009, **29**(1):18-22.
- [19] Chen Y M, Xiao B, Chang J, *et al.* Synthesis of Biodiesel from Waste Cooking Oil Using Immobilized Lipase in Fixed Bed Reactor[J]. *Energy Convers Manage*, 2009, (3):668-673.
- [20] Shah, Sharma S, Gupta M N. Biodiesel Preparation by Lipase-Catalyzed Transesterification of Jatropha Oil[J]. *Energy Fuels*, 2004, **18**(1):154-159.
- [21] Wang Y, Zhan L H. Ectoine Improves Yield of Biodiesel Catalyzed by Immobilized Lipase[J]. *J Mol Catal B:Enzym*, 2010, **62**(1):91-96.
- [22] Li W, Du W, Liu D H. Rhizopus Oryzae Whole-Cell-Catalyzed Biodiesel Production from Oleic Acid in *tert*-Butanol Medium[J]. *Energy Fuels*, 2008, **22**(1):155-158.
- [23] Li Shunben. Immobilization of Biocatalysts[J]. *J Mol Catal*, 1987, **1**:120-130.

- [24] Sun T, Du W, Zeng J, *et al.* Exploring the Effects of Oil Inducer on Whole Cell-mediated Methanolysis for Biodiesel Production[J]. *Process Biochem*(Amsterdam, Netherlands), 2010, **45**(4):514-518.
- [25] Ban K, Kaieda M, Matsumoto T, *et al.* Whole Cell Biocatalyst for Biodiesel Fuel Production Utilizing *Rhizopus Oryzae* Cells Immobilized within Biomass Support Particles[J]. *Biochem Eng J*[J], 2001, **18**(1):39-43.
- [26] Ban K, Hama S, Nishizuka K, *et al.* Repeated Use of Whole-cell Biocatalysts Immobilized within Biomass Support Particles for Biodiesel Fuel Production[J]. *J Mol Catal B; Enzym*, 2002, **17**(3/5):157-165.
- [27] Li Q, Yan Y J. Production of Biodiesel Catalyzed by Immobilized *Pseudomonas Cepacia* Lipase from *Sapium Sebiferum* Oil in Micro-aqueous Phase[J]. *Appl Energy*, 2010, **87**(10):3148-3154.
- [28] Sun T, Du W, Liu D H, *et al.* Improved Catalytic Performance of GA Cross-linking Treated *Rhizopus Oryzae* IFO4697 Whole Cell for Biodiesel Production[J]. *Process Biochem*, 2010, **45**(7):1192-1195.
- [29] Kusdiana D, Saka S. Effects of Water on Biodiesel Fuel Production by Supercritical Methanol Treatment[J]. *Bioresour Technol*, 2004, **91**(3):289-295.
- [30] Demirbas A. Biodiesel from Waste Cooking Oil *via* Base-catalytic and Supercritical Methanol Transesterification[J]. *Energy Convers Manage*, 2009, **50**(4):923-927.
- [31] Kasim N S, Tsai T, Gunawan S, *et al.* Biodiesel Production from Rice Bran Oil and Supercritical Methanol[J]. *Bioresour Technol*, 2009, **100**(8):2399-2403.
- [32] Seddon K R. Ionic Liquids for Clean Technology[J]. *J Chem Technol Biotechnol*, 1997, **68**(4):351-356.
- [33] LI Jin, LIN Jinqing. Progress in Research of Catalyst for Biodiesel[J]. *Chem Eng Equ*, 2009, **1**(102):286-289 (in Chinese).
林晶, 林金清. 生物柴油及其催化合成技术研究进展[J]. *化学工程与装备*, 2009, **1**(102):286-289.
- [34] Liang X Z, Gong G Z, Wu H H, *et al.* Highly Efficient Procedure for the Synthesis of Biodiesel from Soybean Oil Using Chloroaluminate Ionic Liquid as Catalyst[J]. *Fuel*, 2009, **88**(4):613-616.
- [35] Han M H, Yi W L, Wu Q, *et al.* Preparation of Biodiesel from Waste Oils Catalyzed by a Brønsted Acidic Ionic Liquid[J]. *Bioresour Technol*, 2009, **100**(7):2308-2310.
- [36] Arai S, Nakashima K, Tanino T, *et al.* Production of Biodiesel Fuel from Soybean Oil Catalyzed by Fungus Whole-cell Biocatalysts in Ionic Liquids[J]. *Enzyme Microb Technol*, 2010, **46**(1):51-55.

Advances in the Production of Biodiesel by Using Transesterification

DU Dongquan, ZHANG Liuyi, HAN Caiyun, ZHANG Yanyan, XU Siwei, LUO Yongming*
(*Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University
of Science and Technology, Kunming 650093*)

Abstract Biodiesel, an environment-friendly fuel, has attracted considerable attention due to the fact that it can be used as an alternative fuel for fossil diesel, which is in favor of resolving the depletion of fossil fuel, and reducing some environmental problems caused by the combustion of fossil fuel. In this article, the methods used to produce biodiesel with transesterification are reviewed. Both the advantages and disadvantages of methods are discussed in detail. Furthermore, the developing trends and corresponding advances in catalytic transesterification for biodiesel production in the future are summarized.

Keywords energy, biodiesel, transesterification, catalysts