

响应面法优化大豆油下脚料制备生物柴油工艺的研究

金波, 朱敏, 樊培, 赵俊屹, 余龙江

(华中科技大学生命科学与技术学院, 湖北 武汉 430074)

摘要:随着全球性能源的日益短缺与环境的逐渐恶化,生物柴油作为一种无毒、可生物降解和再生的替代燃料正受到越来越多的关注。研究了利用大豆油下脚料(油脚、皂脚混合物)制取生物柴油的工艺过程。先用乙醚室温下萃取下脚料,料液比1:2(g:mL),萃取时间2 h。离心后分为3层,上层有机相再经丙酮萃取分离出磷脂和中性油,磷脂作为高附加值副产品回收再利用以降低生物柴油的生产成本。分离出的皂相经酸化转化为混合脂肪酸,混合脂肪酸用于酸催化的酯化反应。利用响应面法对酯化反应工艺参数进行了优化,并得到回归方程。方差分析结果表明:在各影响因素中,醇酸摩尔比对转化率的影响最大,其次是反应温度和反应时间,醇酸摩尔比和反应温度的交互作用显著。酯化反应优化后的工艺条件为醇酸摩尔比为5:1,催化剂(H_2SO_4)添加量3%(wt%),反应温度为87°C,反应时间4.74 h,在此条件下转化率达到92.5%。

关键词:生物柴油;响应面法;油脚;皂脚;酯化反应

中图分类号:TQ641

文献标识码:A

文章编号:1000-9841(2008)03-0496-05

Response Surface Methodology to Optimize Production of Biodiesel from the Mixture of Soybean Oil Sediments and Soapstock

JIN Bo, ZHU Min, FAN Pei, ZHAO Jun-yi, YU Long-jiang

(College of Life Science and Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, Hubei, China)

Abstract: As the global fossil fuel deficiency and environmental degradation are becoming more and more serious, biodiesel is received increasing attention as an alternative, non-toxic, biodegradable and renewable diesel fuel. The production of biodiesel from the mixture of soybean oil sediments and soapstock was investigated in this work. In the first step, the mixture was extracted with ethyl ether and the mixture was divided into three phases. Ratio of the weight of mixture to the volume of solvent was 1:2(g : mL), and extracted at room temperature for 2 h. The organic top phase contained triglycerides and phosphatides was extracted with cooled acetone and the acetone insoluble (phosphatides), a fairly high value by-product, was obtained, which could reuse and reduce the cost of biodiesel production. The triglycerides were also separated. In the second step, soap phase was then acidified with sulfuric acid to yield fatty acid. The mixed fatty acid was efficiently converted to methyl esters by acid-catalyzed esterification. The response surface methodology was used to optimize the esterification reaction conditions of fatty acid. Results showed the factors influence the esterification reaction was the molar ratio of methanol to oil, reaction temperature and reaction time, orderly. The molar ratio of methanol to oil and the reaction temperature had significant interaction. The optimal reaction were 5:1 methanol/ fatty acid (mol/mol) with 3% H_2SO_4 (wt%) reacted at 87°C for 4.74 h, giving a maximum ester yield of 92.5%.

Key words: Biodiesel; Response surface methodology; Oil sediments; Soapstock; Esterification reaction

随着日益严重的全球性能源短缺与环境恶化,控制汽车尾气排放,保护人类赖以生存的自然环境成为目前人类急需解决的问题。世界各国的能源研究人员从环境保护和资源战略的角度出发,积极探索发展替代燃料及可再生能源。在这样的环境下,

生物燃料技术应运而生。生物柴油作为石油柴油的替代品,其主要成分是长链脂肪酸所形成的甲酯或乙酯等酯类物质,是从可再生的生物质资源中获得的一种性质近似于柴油的生物燃料。和石油柴油相比,生物柴油有与其相近的发火性能、热值和动力特

收稿日期:2008-01-10

作者简介:金波(1975-),男,博士研究生,主要从事生物化工与生物能源方面的研究工作。

通讯作者:余龙江,教授,博士生导师。Tel/fax: +86-27-87792265;E-mail: yulongjiang@mail.hust.edu.cn。

性,并且还具有润滑性能好、燃烧充分、运输与使用安全等性能,具有良好的应用前景^[1-2]。

但是目前生物柴油的主要问题是成本较高,产品与石化柴油相比尚不具有竞争力。生物柴油制备成本的70%~95%是原料成本,因此采用廉价原料并提高转化率从而降低成本并解决生产过程中的污染问题是生物柴油实用化的关键。下脚料(油脚、皂脚)是油脂生产过程中的副产品,油脚为油脂脱胶下脚,其典型组成为:磷脂20%~30%,中性油和脂肪酸25%~30%,水分40%~50%,杂质等10%~15%。皂脚为油脂碱炼下脚,其组成随工艺、操作而异,大致为:皂含量30%~48%,中性油8%~27%,总脂肪酸40%~60%,其余为水分、少量类脂物及游离碱等。我国每年下脚料总量在100万t以上,长期以来没有得到充分利用,甚至废弃,这无疑造成了环境污染和自然资源的极大浪费。因此,采用价格低廉的下脚料为原料来制备生物柴油是降低生产成本的一条有效途径^[3-6]。研究目的是探讨一种有效的方法利用价格低廉的下脚料来制备生物柴油,同时获得高附加值的副产品,进一步降低成本,为工业化生产打下基础。

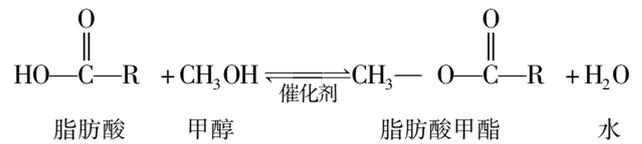
1 材料与方法

1.1 原料、试剂

新鲜大豆油下脚料(油脚、皂脚混合物),湖北省武汉市某油厂提供。十三酸甲酯、棕榈酸甲酯、硬脂酸甲酯、油酸甲酯、亚油酸甲酯、亚麻酸甲酯为色谱纯(Sigma公司),实验所用其他试剂均为国产分析纯。

1.2 实验原理

酯化反应:酸催化游离脂肪酸生成脂肪酸甲酯:



1.3 工艺流程

油脚、皂脚混合物含有大量的水分,和油脂形成乳化物很难除去,水分的存在会严重影响酯化和酯交换反应^[7-8]。因此,在设计工艺流程时必需考虑到原料成分的复杂性。试验所用原料含有45 wt.%水,28 wt.%皂,13 wt.%中性油,5 wt.%磷脂和9 wt.%的其他物质。所采用的工艺流程如图1所示:

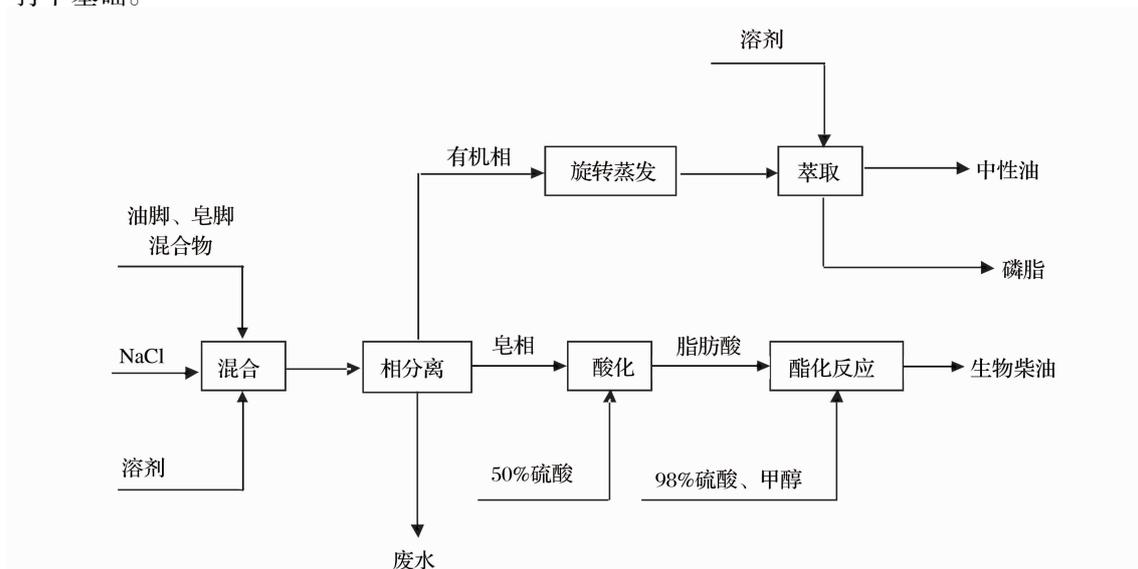


图1 生物柴油生产工艺流程

Fig. 1 Process flow diagram for biodiesel production

1.3.1 分离皂相 取新鲜下脚料100g,加入10mL饱和食盐水,混合均匀;然后加入一定体积乙醚,再混合均匀,离心后分为3层:上层为有机相,中间层为皂,下层为水相。

1.3.2 分离磷脂和中性油 取上层有机相蒸发回收有机溶剂,浓缩物用乙醚溶解,再加入一定体积的

丙酮,有浅黄色沉淀析出;然后抽滤,收集滤饼;滤饼于60℃条件下真空干燥,得淡黄色磷脂,滤液再蒸发回收丙酮,剩余部分为中性油;

1.3.3 生物柴油的制备(酯化反应) 取步骤1.3.1中得到的皂相,与一定量硫酸混合搅拌,加热进行水解反应,静置后分为两层,上层油相经水洗干燥后

得混合脂肪酸。将混合脂肪酸加入到带回流装置的反应器中,水浴加热至反应所需温度,再加入一定比例的甲醇和浓硫酸,将上述成分混合反应一定时间。反应结束后将反应混合物离心分层,取上层酯相,蒸发回收甲醇,剩余部分经水洗、干燥后即得生物柴油。

1.4 分析方法

1.4.1 酯化反应转化率的测定 气相色谱分析脂肪酸甲酯的含量。

转化率(%) =

$$\frac{\text{酯化反应获得的样品中脂肪酸甲酯含量}}{\text{油脂完全甲酯化后脂肪酸甲酯的含量}} \times 100\%$$

1.4.2 气相色谱条件 GC-9790 气相色谱仪(福立分析仪器有限公司),FFAP 毛细管柱(30 m × 0.32 mm × 0.5 μm),高纯氮做载气,二阶程序升温:柱温由 160°C 到 200°C,升温速率 8°C·min⁻¹;200°C 到 220°C,升温速率 2°C·min⁻¹。利用氢火焰离子检测器,检测器温度 240°C,气化室温度 240°C。溶剂为正己烷,进样量:1.0 μL。

2 结果与讨论

2.1 磷脂和中性油的分离

从油脚、皂脚混合物中分离磷脂和中性油包括两个步骤:首先从油脚、皂脚混合物中萃取磷脂和中性油;然后再从磷脂和中性油混合物中萃取出磷脂。在第一个步骤中为了获得最佳萃取效果,考察了几种有机溶剂,包括石油醚、乙醚、氯仿和己烷及不同溶剂相互之间不同配比,同时也考察了料液比、萃取时间、温度对萃取效果的影响。发现以乙醚为萃取剂,料液比 1:2,即皂脚:溶剂 = 1:2(g:mL),萃取时间 2 h,在室温下萃取时效果最好(数据未列出)。

油脚、皂脚混合物经萃取后离心(5000 r·min⁻¹,10 min),混合物分为 3 层:上层为有机相,中间层为皂,下层为水相。取上层有机相蒸发回收溶剂,剩余浓缩物为磷脂和中性油混合物,浓缩物用乙醚溶解,再加入不同体积的丙酮,有浅黄色沉淀析出;然后抽滤,收集滤饼;滤饼于 60°C 条件下真空干燥,得淡黄色粗磷脂。考察溶剂料液比对磷脂收率的影响,结果如表 1 所示。结果表明磷脂和中性油混合物先用料液比 1:2 的乙醚溶解,再加入料液比 1:6 的丙酮析出磷脂时,磷脂收率最高。抽滤所得滤液再蒸发回收溶剂,剩余部分为中性油。

表 1 溶剂料液比对磷脂收率的影响

Table 1 Effect of solvent volumes on the yield of crude phosphatides (wt. %) isolated from the OS-SS mixture

乙醚体积 Ethyl ether volume	丙酮体积 Acetone volume			
	2.0	4.0	6.0	8.0
1.0	1.60 ± 0.18	1.74 ± 0.19	1.82 ± 0.18	1.93 ± 0.17
1.5	1.82 ± 0.15	2.65 ± 0.26	2.52 ± 0.17	2.45 ± 0.23
2.0	2.26 ± 0.17	2.87 ± 0.11	3.18 ± 0.14	3.17 ± 0.19
3.0	2.04 ± 0.13	2.65 ± 0.20	2.97 ± 0.25	3.11 ± 0.16

2.1 酯化反应的响应面分析方案与结果

离心分离所得到的皂相与 9% 硫酸(wt. %) 混合搅拌(硫酸稀释为 50% 加入),加热至 90 ~ 100°C 反应 1.0 ~ 1.5h,静置后分为两层,上层油相经水洗干燥后得混合脂肪酸,作为酸催化的酯化反应的原料。

在酯化反应中,原料为皂酸化后产生的混合脂肪酸,所以选用浓硫酸为催化剂催化酯化反应^[9-13]。但浓硫酸对有机物有碳化作用,如用量过大会使反应体系的颜色加深,影响后续分离及产品质量,经单因素试验考察,确定最适宜的催化剂用量为 3%(wt. %)。因此选择醇酸摩尔比、反应时间、反应温度 3 个因素的 3 个水平进行响应面试验设计优化工艺条件^[14]。因素与水平见表 2,分析方案及试验结果见表 3,各因素方差分析见表 3。

表 2 响应面设计因素与水平

Table 2 Analytical factors and levels for RSM

水平 Level	醇酸摩尔比 Methanol/fatty acid molar ratio X ₁	反应时间 Reaction time/h X ₂	反应温度 Reaction temperature/°C X ₃
	-1	3:1	2
0	4:1	4	75
+1	5:1	6	90

根据表 2 的数据,利用 Design-Expert 7.0 软件对响应值与各因素进行回归拟合后,可得到下列回归方程:

$$Y = 88.62 + 6.33X_1 + 2.38X_2 + 4.88X_3 + 1.12X_1X_2 + 4.56X_1X_3 + 0.21X_2X_3 - 4.73X_1^2 - 4.52X_2^2 - 5.38X_3^2$$

表3 响应面分析方案及试验结果

Table 3 Program and experimental results of RSM

序号 Number	X_1	X_2	X_3	转化率 Conversion/%
1	-1	-1	0	70.56
2	1	-1	0	83.68
3	-1	1	0	72.82
4	1	1	0	90.42
5	-1	0	-1	74.53
6	1	0	-1	75.36
7	-1	0	1	72.54
8	1	0	1	91.62
9	0	-1	-1	70.23
10	0	1	-1	74.82
11	0	-1	1	82.21
12	0	1	1	87.64
13	0	0	0	88.76
14	0	0	0	88.13
15	0	0	0	88.97

表4 回归分析表

Table 4 Results of regression analysis

方差来源 Source	平方和 SS	自由度 df	均方 MS	F值 F value	P-value Prob > F
模型 Model	874.70	9	97.19	16.77	0.0032
X_1	320.42	1	320.42	55.28	0.0007
X_2	45.22	1	45.22	7.80	0.0383
X_3	190.81	1	190.81	32.92	0.0023
X_1X_2	5.02	1	5.02	0.87	0.3947
X_1X_3	83.27	1	83.27	14.37	0.0128
X_2X_3	0.18	1	0.18	0.030	0.8683
X_1^2	82.65	1	82.65	14.26	0.0129
X_2^2	75.39	1	75.39	13.01	0.0154
X_3^2	106.72	1	106.72	18.41	0.0078
残差 Residule	28.98	5	5.80		
失拟项 Lack of fit	28.60	3	9.53	49.88	0.0197
纯误差 Pure error	0.38	2	0.19		
总离差 Cor total	903.68	14			

表4方差分析结果表明,该模型“Prob > F”为0.0032,远小于0.05,说明整个模型的回归效果是显著的。一般认为,相关系数 R^2 大于0.9,表明预测值能与试验值具有高度相关度。试验中, $R^2 = 0.9679$,说明预测值与试验值之间具有很好的拟合度。其校正决定系数 $R^2_{adj} = 0.9102$,表明约有9%的转化率(Y)变异不能由该模型进行解释。从方差分析表中还可以看出, X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_1X_3 、 X_1^2 、 X_2^2 、 X_3^2 为显著影响因素。在各影响因素中,醇酸摩尔比对转化率的影响最大,其次是反应温度和反应时间,醇酸摩尔比和反应温度的交互作用显著,而其他两两交互作用皆不显著。因素间交互作用对酯化反应转化

率的影响如回归响应曲面图2~图4所示。

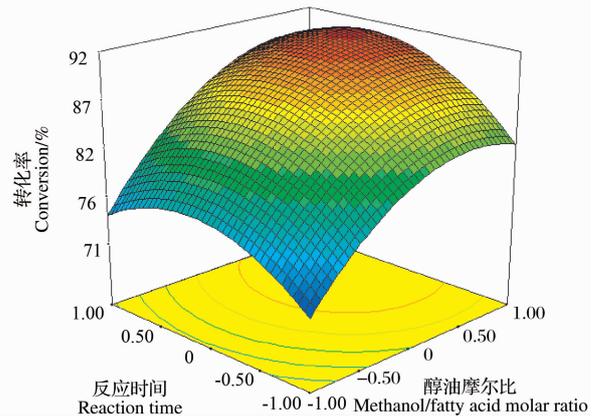


图2 转化率与反应时间和醇酸摩尔比的关系

Fig. 2 The relationship on conversion with reaction time and methanol /fatty acid molar ratio

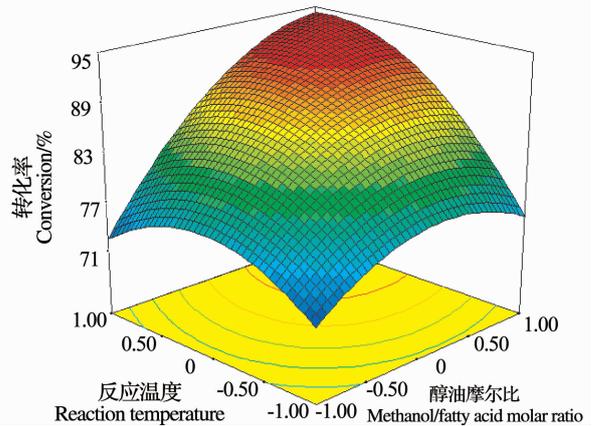


图3 转化率与反应温度和醇酸摩尔比的关系

Fig. 3 The relationship on conversion with reaction temperature and methanol/fatty acid molar ratio

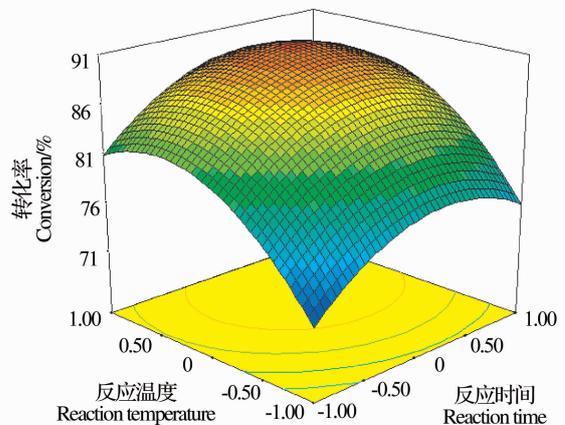


图4 转化率与反应温度和反应时间的关系

Fig. 4 The relationship on conversion with reaction temperature and reaction time

2.2 酯化反应最佳工艺条件确定

由于该回归方程是高度显著的,可以较好地描述各因素与响应值之间的真实关系,因此可以利用该回归方程确定酯化反应的最佳工艺条件。对回归方程取一阶偏导数等于零,整理可得三元一次方程组:

$$6.33 + 1.12X_2 + 4.56X_3 - 10.46X_1 = 0$$

$$2.38 + 1.12X_1 + 0.21X_3 - 10.04X_2 = 0$$

$$4.88 + 4.56X_1 + 0.21X_2 - 11.76X_3 = 0$$

解得 $X_1 = 0.99$; $X_2 = 0.37$; $X_3 = 0.80$ 。即酯化反应的最佳工艺条件为醇酸摩尔比为 5:1,反应时间 4.74 h,反应温度为 87℃,由回归方程预测酯化

反应转化率可达到 93.8%。根据响应面试验分析结果,选取工艺条件醇酸摩尔比 5:1,催化剂 (H_2SO_4) 添加量 3% (wt. %),反应时间 4.74 h,反应温度 87℃ 进行验证,得到酯化反应转化率为 92.5% 与理论预测值相差不显著。因此,利用响应面法得到的优化结果具有很好的实践指导意义。

2.3 生物柴油性质分析

从表 5 可以看出,试验所制取的生物柴油基本可以满足德国国家标准和澳大利亚国家标准,而且与 2# 柴油的差距不是太大,完全可以取代 2# 柴油。因此,制取的生物柴油是可以用作柴油的替代燃料的。

表 5 生物柴油性质分析及比较

Table 5 Properties of biodiesel synthesized from soybean oil SO-SS mixture, No. 2 diesel fuel, American and German biodiesel standard

参数 Properties	试验产品 Biodiesel (soybean oil sediments and soapstock)	2#柴油 No. 2 diesel fuel	澳大利亚标准 Australian biodiesel standard	德国标准 German (DIN)
密度 Density at 15℃/g·cm ⁻³	0.89	0.83-0.86	0.875-0.900	0.875-0.900
粘度 Kinematic viscosity at 40℃/Cst	5.2	3.0-8.0	6.5-8.0	3.5-5.0
闪点 Flash point/℃	113	>55	>100	>110
热值 Calorific value/KJ·g ⁻¹	34.6	35.3-36.3	-	-
酸值 Acid value/mg KOH·g ⁻¹	0.38	-	<0.50	<0.50

3 结论

目前生物柴油的所面临的最大问题是成本较高。利用廉价的大豆油下脚料为原料生产生物柴油:原料经萃取分离出磷脂、中性油和皂,中性油可回收再利用,磷脂作为高附加值副产品以降低生物柴油的生产成本,皂经过酸化和酯化反应生成生物柴油。利用响应面法对酯化反应工艺参数进行了优化,并得到回归方程。方差分析结果表明,在各影响因素中,醇酸摩尔比对转化率的影响最大,其次是反应温度和反应时间,醇酸摩尔比和反应温度的交互作用显著。由回归方程解得其最佳点为: $X_1 = 0.99$; $X_2 = 0.37$; $X_3 = 0.80$ 。即酯化反应的最佳工艺条件为醇酸摩尔比为 5:1,反应时间 4.74 h,反应温度为 87℃,由回归方程预测酯化反应转化率可达到 93.8%。经过验证,预测值与实际值之间相对误差小于 2%。由此可见,采用响应面分析法对酯化反应工艺进行优化,可快速准确的评价每个因子及其交互作用对反应产物的影响,并对最佳工艺条件做出有效的预测。同时对产物的性质进行了分析,

以皂脚为原料制备的生物柴油基本可以满足 2# 柴油标准、美国国家标准及德国国家标准,可以用作柴油的替代燃料。

参考文献

- [1] 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. (Han M H, Chen H, Wang J F, et al. Advance in research for preparation of biodiesel oil [J]. Petrochemical Technology, 2006, 35(12): 1119-1124.)
- [2] 马传国,司耀彬,侯华锋.皂脚制备生物柴油的研究[J].中国油脂,2006,31(4):59-61. (Ma C G, Si Y B, Hou H F. Preparation of biodiesel with soapstock [J]. China Oils and Fats, 2006, 31(4): 59-61.)
- [3] 郭宏珍,蒋惠亮,曾红舟.二步法催化高酸值大豆油制备生物柴油[J].大豆科学,2007,26(4):603-606. (Guo H Z, Jiang H L, Zeng H Z. Preparation of biodiesel from soybean oil with high acid value by two-step catalyzed process [J]. Soybean Science, 2007, 26(4): 603-606.)
- [4] Canakci M, Gerpen J V. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acid [J]. Transactions of the American Society of Agricultural Engineers, 2001, 44: 1429-1436.

(下转第 531 页)

- [13] 窦坦德,李宝筠,沈崇尧.快速检测大豆疫霉菌的酶联免疫吸附技术研究[J].植物检疫,1997,11(3):138-142.(Dou T D, Li B T, Shen C R. Research on rapidly detecting *Phytophthora sojae* by ELISA[J]. Plant Quarantine, 1997, 11(3):138-142.)
- [14] 文景芝,张晓玲,辛敏.用多克隆抗体检测纯培养和植物体内的大豆疫霉菌[J].东北农业大学学报,2002,33(3):209-212.(Wen J Z, Zhang X L, Xin M. Polyclonal antibody-based immunoassay for detection of *Phytophthora sojae* in pure culture and in inoculated soybean seedlings[J]. Journal of Northeast Agricultural University, 2002, 33(3):209-212.)
- [15] 周肇蕙,严进,苏彦纯,等.大豆疫病的检疫研究一病原菌的分离鉴定[J].植物检疫,1995,9(5):257-261.(Zhou Z H, Yan J, Su Y C, et al. Research on quarantine of *Phytophthora sojae*-isolation and identification of pathogen[J]. Plant Quarantine, 1995, 9(5):257-261.)
- [16] Nygaard S L, Elliott C K, Cannon S J, et al. Isozyme variability among isolates of *Phytophthora megasperma* [J]. Phytopathology, 1989, 79: 773-780.
- [17] 文景芝.大豆疫霉根腐病菌检测鉴定方法及病害传播途径研究[D].哈尔滨:东北林业大学林学院,2001:45.(Wen J Z. Detection and identification of *Phytophthora sojae* and transmission of *Phytophthora* root rot of soybean[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2001: 45.)
- [18] Li S, Hartman G L. Molecular detection of *Fusarium solani* f sp. *glycines* in soybean roots and soil[J]. Plant Pathology, 2003, 52: 74-83.
- [19] Kong P, Hong C, Jeffers S N, et al. A species-specific polymerase chain reaction assay for rapid detection of *Phytophthora nicotinae* in irrigation water[J]. The American Phytopathological Society, 2003, 93(7):822-831.
- [20] 陈宏宇,文景芝.大豆疫霉菌遗传多样性的 RAPD 分析[J].中国油料作物学报,2006,28(3):330-334.(Chen H Y, Wen J Z. Genetic diversity analysis of *Phytophthora sojae* by using RAPD [J]. Chinese Journal of Oil Crop Sciences, 2006, 28(3):330-334.)
- [21] 陈庆河,翁启勇,王源超,等.福建省大豆疫病病原鉴定及其核糖体 DNA-ITS 序列分析[J].植物病理学报,2004,34(2):112-116.(Chen Q H, Weng Q Y, Wang Y C, et al. Identification and sequencing of ribosomal DNA-ITS of *Phytophthora sojae* in Fujian [J]. Acta Phytopathologica Sinica, 2004, 34(2):112-116.)
- [22] 王立安,张文利,王源超,等.大豆疫霉的 ITS 分子检测[J].南京农业大学学报,2004,27(3):38-41.(Wang L A, Zhang W L, Wang Y C, et al. Molecular detection of *Phytophthora sojae* using ITS-based PCR assay[J]. Journal of Nanjing Agricultural University, 2004, 27(3):38-41.)
- [23] 陈长卿,康振生,王晓杰,等.大豆疫霉的分子检测[J].西北农林科技大学学报(自然科学版),2005,33(8):73-76.(Chen C Q, Kang Z S, Wang X J, et al. Molecular detection of *Phytophthora sojae*[J]. Journal of Northwest Sci-Tech University of Agriculture and Forestry, 2005, 33(8):73-76.)
- [24] 秦旭升.运用 PCR-RFLP 标记检测南瓜疫病病菌[D].哈尔滨:东北农业大学农学院,2001:4.(Qin X S. Use of PCR-RFLP marker to detect *P. capsici* in Squash [D]. Harbin: Agronomy College of Northeast Agricultural University, 2001: 4.)
- [25] 袁凤杰,徐金星,杨庆凯.大豆灰斑病菌生理小种的同工酶鉴定[J].大豆科学,1998,17(3):219-223.(Yuan F J, Xu J X, Yang Q K. Isozyme analysis of *Cercospora sojina* Hara [J]. Soybean Science, 1998, 17(3):219-223.)

(上接第 500 页)

- [5] Ghadge S V, Raheman H. Biodiesel production from mahua (*Madhuca indica*) oil having high free fatty acids[J]. Biomass and Bioenergy, 2005, 28: 601-605.
- [6] Meher L C, Sagar D V, Naik S N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification-a review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2006, 10: 248-268.
- [7] Hass M J. Improving the economics of biodiesel production through the use of low value lipids as feedstocks: vegetable oil soapstock [J]. Fuel Processing Technology, 2005, 86:1087-1096.
- [8] Freedman B, Pryde E H, Mounts T L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils[J]. Journal of the American Oil Chemists Society, 1984, 61:1638-1643.
- [9] Canakci M, Gerpen J V. Biodiesel production via acid catalysis[J]. Transactions of the American Society of agricultural engineers, 1999, 42:1203-1210.
- [10] Ma F, Hanna M A. Biodiesel production: a review[J]. Bioresource Technology, 1999, 70: 1-15.
- [11] Zullaikah S, Lai C C, Vali S R, et al. A two-step acid-catalyzed process for the production of biodiesel from rice bran oil[J]. Bioresource Technology, 2005, 96:1889-1896.
- [12] Haas M J, Bloomer S, Scott K. High-efficiency synthesis of fatty acid methyl esters from soapstock [J]. Journal of American Oil Chemists Society, 2000, 77: 373-379.
- [13] Haas M J, Michalski P J, Runyon S, et al. Production of FAME from acid oil, a byproduct of vegetable oil refining[J]. Journal of American Oil Chemists Society, 2003, 80: 97-102.
- [14] 徐桂转,刘会丽,张百良.响应面法优化酶催化酯交换反应研究[J].化学工程,2007,35(3):63-67.(Xu G Z, Liu H L, Zhang B L. Optimization of lipase-catalyzed transesterification by response surface methodolog [J]. Chemical Engineering, 2007, 35(3):63-67.)