

KATALIZATORY WYKORZYSTYWANE W SYNTEZIE BIODIESLA

CATALYSTS USED IN BIODIESEL SYNTHESIS

**Kacper Pobłocki^{1,*}, Juliusz Walczak²,
Joanna Drzeżdżon¹, Dagmara Jacewicz¹**

¹*Wydział Chemii Uniwersytetu Gdańskiego, Katedra Technologii Środowiska,
ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk*

²*Wydział Chemiczny Politechniki Gdańskiej, Katedra Chemii Organicznej
ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk*

**e-mail: k.poblocki.316@studms.ug.edu.pl*

Abstract

Wykaz stosowanych skrótów

Wprowadzenie

1. Biodiesel – definicja, ogólna charakterystyka i metody otrzymywania
2. Katalizatory stosowane w syntezie biodiesla
 - 2.1. Katalizatory heterogeniczne
 - 2.2. Katalizatory homogeniczne
 - 2.3. Biokatalizatory
 - 2.4. Katalizatory na bazie materiałów porowatych

Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane

Lic. Kacper Pobłocki – pracę magisterską wykonuje w Katedrze Technologii Środowiska Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Jego tematyka badań dotyczy syntezy i charakterystyki fizykochemicznej nowych związków metaloorganicznych oraz wykorzystywaniem ich jako katalizatorów w reakcji polimeryzacji olefin.



<https://orcid.org/0000-0001-6428-1495>

Mgr inż. Juliusz M. Walczak – inżynier technologii chemicznej, specjalność: technologia organiczna (2019), magister chemii, specjalność: chemia biologiczna i medyczna (2020). Swój doktorat wykonuje w Katedrze Chemii Organicznej Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej pod opieką dr. hab. inż. Grzegorza Cholewińskiego. Jego badania skupiają się na syntezie nowych, amidowych pochodnych kwasu mykofenolowego o właściwościach antyproliferacyjnych, które mogą w przyszłości posłużyć jako potencjalne leki o właściwościach immunosupresyjnych (stosowane w profilaktyce odrzutu organów po przeszczepie lub chorobach autoimmunologicznych). Jego zainteresowania naukowe dotyczą szeroko pojętej optymalizacji syntezy organicznej z wyszczególnieniem reakcji otrzymywania amidów oraz chemii siarkoorganicznej, a także zagadnień dotyczących luminescencji.



<https://orcid.org/0000-0003-4226-6731>

Dr Joanna Drzeżdżon – jest pracownikiem Katedry Technologii Środowiska Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Ukończyła studia na kierunku Chemia na Wydziale Chemii UG w 2012 roku, tam również otrzymała w 2017 r. stopień doktora. Jej zainteresowania naukowe dotyczą badań nad syntezą oraz właściwościami fizykochemicznymi, katalitycznymi, antyoksydacyjnymi związków koordynacyjnych jonów metali przejściowych. Prowadzi badania naukowe nad katalizatorami polimeryzacji olefin, w tym zastosowaniem zasad „zielonej chemii”. Jest współautorką ponad 50 publikacji naukowych w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym, a także 2 patentów. Opiekun Koła Naukowego Biznesu Chemicznego funkcjonującego na Wydziale Chemii UG.



<https://orcid.org/0000-0002-9964-3027>

Dr hab. Dagmara Elżbieta Jacewicz, prof. nadzw. - UG urodziła się 30 września 1976 roku w Bolesławcu. Po ukończeniu szkoły podstawowej kontynuowała tamże edukację w I Liceum Ogólnokształcącym im. Władysława Broniewskiego. Studiowała na Wydziale Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu, gdzie w 2001 roku obroniła pracę magisterską. W tym samym roku rozpoczęła studia doktoranckie na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego (UG). Pracę doktorską obroniła w 2005 roku, za którą otrzymała nagrodę Oddziału Gdańskiego Polskiego Towarzystwa Chemicznego. W lipcu 2015 roku uzyskała stopień naukowy doktora habilitowanego na Wydziale Chemii UG. Od 2004 roku pracuje na Wydziale Chemii jako asystent, adiunkt i profesor nadzwyczajny (od 2016). Jej zainteresowania badawcze koncentrują się na chemii związków kompleksowych, kinetyce reakcji oraz na biosensorach molekularnych, a w szczególności na ich zastosowaniach do oznaczania tlenku azotu(IV) i tlenku węgla(IV) w materiale biologicznym. Jej dorobek naukowy obejmuje ponad 100 prac naukowych, z czego 96 to publikacje wydane w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym. Jest współautorką ponad 100 komunikatów naukowych na konferencjach krajowych i międzynarodowych.



<https://orcid.org/0000-0002-9964-3027>



ABSTRACT

Rising prices of electricity, conventional fuels and heating require decisive steps in the further development of technologies based on renewable energy sources. These include geothermal-; hydrothermal-; aerothermal-; and solar energy. Due to the fact that the petrochemical industry is one of the fastest growing branches of the economy, we would like to expand on the topic related to biofuels. Biodiesel is an alternative fuel similar to conventional diesel. It is usually made from animal fat, vegetable oil and waste cooking oil. Its biodegradability, non-toxicity and lack of sulfur and aroma content make it superior to conventional gasoline and diesel. During fuel consumption, it emits fewer air pollutants and greenhouse gases other than nitrogen oxides. In this literature review, we will discuss the latest trends in the world related to catalysts used in biodiesel synthesis.

Keywords: catalyst, biodiesel, synthesis, biofuels, renewable energy

Słowa kluczowe: katalizator, biodiesel, synteza, biopaliwa, energia odnawialna



WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

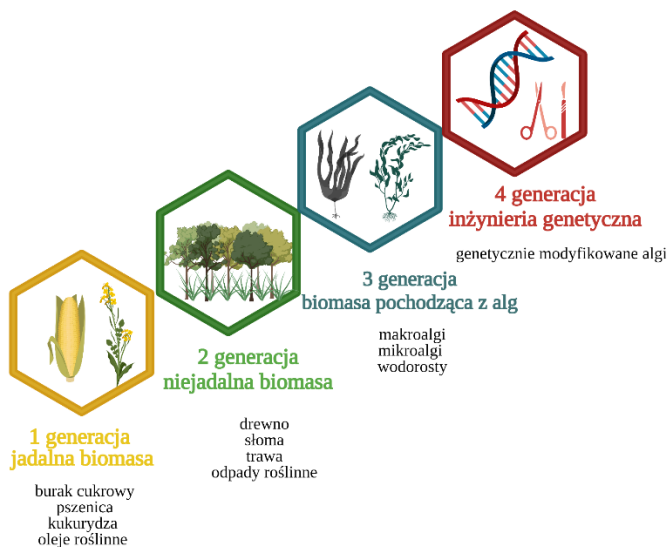
MOF	– (z ang. <i>metal organic frameworks</i>) Sieci metaloorganiczne
WWA	– Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne
MTBE	– Eter metylo-tert-butylowy
FFA	– (z ang. <i>free fatty acids</i>) Wolne kwasy tłuszczowe
FAME	– (z ang. <i>fatty acid methyl esters</i>) Estry metylowe kwasów tłuszczowych
DEA	– Dietanoloamina
DMAE	– Dimetyloaminoetanol
TMAH	– Wodorotlenek tetrametyloamoniowy
TAG	– Triacyloglicerol
Gua	– Guanidyna
HKUST	– (z ang. <i>Hong Kong University of Science and Technology</i>) Materiały z Uniwersytetu w Hongkongu
UiO	– (z ang. <i>The University of Oslo</i>) Materiały z Uniwersytetu w Oslo
ZiF	– (z ang. <i>Zeolitic Imidazolate Framework</i>) Zeolitowe szkielety imidazolowe
Lit	– Literatura
ZiF-90-Gua	– Związek typu ZIF składający się z klastra cynku(II), jonów aldehydu imidazo-2-karboksyaldehydowego oraz guanidyny
AIL	– (z ang. <i>acidic ionic liquid</i>) Kwasowa ciecz jonowa
HPMo	– Kwas fosfomolibdenowy
MIL	– (z ang. <i>Materials of Institut Lavoisier</i>) Materiały z Instytutu Lavoisier
AIL/HPMo/MIL-100(Fe)	– Związek typu MIL składający się z klastra Fe(III) i anionów benzenotrikarboksylanowych, modyfikowany kwasowymi cieczkami jonowymi na bazie fosfomolibdenu
ZrSiW	– Krzemowolframian cyrkonu(IV)
ZrSiW/UiO-66	– Nanohybryda typu UiO składający się z klastra Zr(IV), jonów kwasu tereftalowego i krzemowolframianu cyrkonu(IV)
Co-MOF	– Związek typu MOF składający się z klastra Co(II), jonów 1,2-di-(4-pirydylo)-etylenu i kwasu 5-nitroizoftalowego
UiO-66-100-1	– Materiał typu UiO składający z klastra Zr(IV), jonów kwasu tereftalowego. Syntezowany w temperaturze 100 °C i stosunku molowym ZrCl ₄ do kwasu tereftalowego 1:1.
Lipaza@ZIF-67	– Materiał typu ZIF składający się z klastra Co(II), jonów 2-metyloimidazolu i lipazy (<i>Candida rugos</i>)
RML	– Lipaza <i>Rhizomucor miehei</i>
RML@ZIF-8	– Materiał typu ZIF składający się z klastra Zn(II), jonów 2-metyloimidazolu i lipazy (<i>Rhizomucor miehei</i>)
Lipaza@Bio-MOF	– Materiał typu MOF składająca się z klastra Zn(II), jonów adeniny oraz lipazy (<i>Alcaligenes sp.</i>)
POM	– Polioksymetylen
IL	– (z ang. <i>ionic-liquid</i>) Ciecze jonowe



MIL-100	– Materiał typu MIL składający się z klastra Fe(III) oraz anionów benzenotrikarboksylianowych
BIM	– Benzimidazol
BIMAILs	– Kwasowe ciecze jonowe na bazie benzimidazolu [SO ₃ H-(CH ₂)-HBIM][HSO ₄]

WPROWADZENIE

W przemyśle petrochemicznym coraz większy nacisk kładzie się na wprowadzanie innowacyjnych technologii, patentów oraz technik syntetycznych, które mają na celu poprawę jakości środowiska. Od kilku lat można zauważyć wzrastającą świadomość największych koncernów paliwowych na temat ekologii, których najnowsze projekty bazują na ideach związanych z zieloną chemią (z ang. *green chemistry*) [1]. Koncepcje opierające się na odnawialnych źródłach energii (np. biopaliwa) są gloryfikowane nie tylko ze względu na aspekty ekonomiczne i środowiskowe, ale również ze względu na znaczące ograniczenie czynników zagrażającym życiu ludzi. Możemy wyróżnić cztery generacje biopaliw w zależności od rodzaju użytego surowca. Biopaliwa pierwszej generacji wykorzystują jadalną biomasę np. kukurydzę, rzepak, soję czy słonecznik. W drugiej klasie wykorzystywana jest niejadalna biomasa np. odpady rolnicze, drzewa (topola, wierzba), oraz eukaliptus [2-4]. Biopaliwa trzeciej generacji wykorzystują mikroorganizmy takie jak algi jako surowiec [5], podczas gdy biopaliwo czwartej generacji określane jest jako przełomowa klasa, która koncentruje się na modyfikowaniu mikroorganizmów genetycznie (Rysunek 1). W tabeli 1 wymieniono wady i zalety czterech generacji biopaliw [6].



Rysunek 1. Cztery generacje biopaliw. Utworzone za pomocą Biorender.com

Figure 1. Four generations of biofuels. Created with Biorender.com

Tabela 1. Wady i zalety czterech generacji biopaliw [6]
 Table 1. Advantages and disadvantages of four generations of biofuels [6]

Generacja biopaliw	Wady	Zalety
Pierwsza generacja	Niska wydajność	Niska emisja gazów cieplarnianych
	Powoduje niedobór żywności	Łatwa i niedroga technologia konwersji
	Wykorzystywanie ziem gruntowych/rolniczych	
Druga generacja	Kosztowna obróbka wstępna surowca	Wykorzystywanie odpadów spożywczych jako surowców
	Wymóg posiadania technologii, która służy do przekształcania biomasy w biodiesla	Wykorzystywanie gruntów nierolniczych do uprawiania roślin
Trzecia generacja	Niski poziom lipidów (biomasy) w glonach	Prosta uprawa alg
	Większe zużycie zasobów na uprawy glonów	Możliwość wykorzystania wody morskiej i ścieków
Czwarta generacja	Wysoki koszt zakupu bioreaktora	Wysoka wydajność produktu
	Wczesne etapy badań wymagają dużego wkładu finansowego	Większa zdolność do eliminacji dwutlenku węgla

Produkcja biodiesla stała się alternatywnym źródłem czystej, odnawialnej energii w przeciwieństwie do paliw kopalnych. Skutkiem tego procesu jest zmniejszona emisja gazów cieplarnianych, niespalonych węglowodorów, wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) oraz tlenu węgla(IV) (Tabela 2) [7].

Tabela 2. Procentowy udział zanieczyszczeń podczas spalania biopaliwa w porównaniu z olejem napędowym [8]

Table 2. Percentage of pollutants during biofuel combustion compared to diesel [8]

Typ emisji	B100 (100% bioestrów)	B20 (20% bioestrów, 80% ON)
Węglowodory	-67%	-20%
Tlenek węgla(IV)	-48%	-12%
Cząstki stałe	-47%	-12%
NO _x	+10%	+2 do -2%
WWA	-80%	-13%

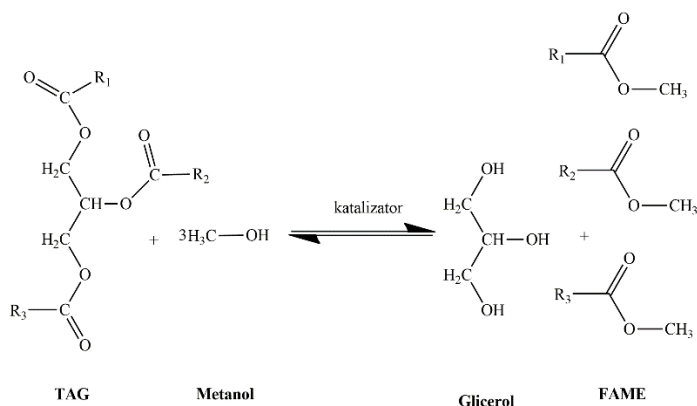
1. BIODIESEL – DEFINICJA, OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA I METODY OTRZYMYWANIA

Biodiesel zdefiniowany jest jako biopaliwo przeznaczone do użytku w silnikach wysokosprężynowych. Oleje i tłuszcze nie mogą być stosowane bezpośrednio w silnikach ze względu na ich wysoką lepkość, słabą atomizację oraz niższą lotność powodującą osady węglowe, a zatem muszą być przekształcone



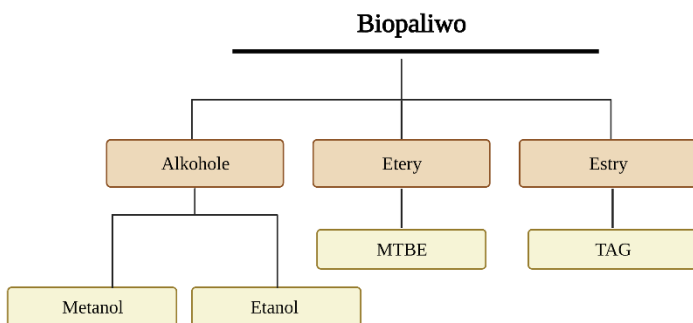
w formy, które rozwiążą te problemy. Proces transestryfikacji stanowi główną metodę syntezy biodiesla (Rysunek 2). Innymi metodami syntezy biopaliw są: piroliza, fermentacja oraz upłynnianie termochemiczne [9-11].

Oleje i tłuszcze są dobrymi źródłami trójglicerydów, które można przekształcić w estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME), potocznie zwane biodieslem. W większości przypadków stanowią substytut paliw kopalnych, należy jednak zwrócić uwagę, że mogą być z nimi mieszane [12].



Rysunek 2. Proces transestryfikacji. R_1, R_2, R_3 =łańcuch węglowy kwasu tłuszczowego
 Figure 2. Transesterification proces. R_1, R_2, R_3 =carbon chain of fatty acid

Wyodrębnione zostały trzy grupy związków chemicznych, które spełniają konieczne kryteria pozostawania biopaliwem (Rysunek 3):



Rysunek 3. Związki chemiczne używane do produkcji biopaliw. Utworzone za pomocą Biorender.com
 Figure 3. Chemical compounds used to produce biofuels. Created with Biorender.com



- alkohole** – najczęściej wykorzystywane do produkcji biopaliw są: metanol i etanol,
- etry** – najczęściej wykorzystywane jako dodatek do paliw konwencjonalnych, dodane do benzyny pełnią rolę utleniaczy, najpopularniejszym jest eter metylo-tert-butyłowy (MTBE) otrzymywany z metanolu i izobutyleny,
- estry** – jako biopaliwa ciekłe to przede wszystkim triacyloglicerole, będące estrami wyższych kwasów tłuszczowych i glicerolu, są one obecne we wszystkich olejach roślinnych, a w przypadku oleju rzepakowego stanowią 97% wagowych.

Jednak mylnym jest stwierdzenie, że stosowanie biodiesla przejawia się w samych superlatywach. W tabeli 3 porównano wady i zalety produkcji biodiesla.

Tabela 3. Wady i zalety produkcji biodiesla [13, 14]

Table 3. Advantages and disadvantages of biodiesel production [13, 14]

Wady	Zalety
Zwiększona skłonność do korozji w porównaniu do diesla	Zmniejszenie efektu globalnego ocieplenia dzięki niskiej emisji dwutlenku węgla
Węże gumowe w niektórych silnikach mogą ulec uszkodzeniu	Rozwój gospodarki poprzez mniejszy import ropy
Wysokie koszty produkcji	Bezpieczniejszy ze względu na mniej toksyczną naturę
Większa lepkość i zwiększenie zużycia paliwa w porównaniu do diesla	Zmniejszenie zapotrzebowanie na paliwa kopalne

2. KATALIZATORY STOSOWANE W SYNTEZIE BIODIESLA

2.1. KATALIZATORY HETEROGENICZNE

Katalizatory heterogeniczne są często stosowane w produkcji biodiesla ze względu na wysoką aktywność, selektywność oraz możliwość ponownego użycia (recykling) [15]. Dodatkowym aspektem zwiększającym ich atrakcyjność w procesach na szeroką skalę jest łatwość przechowywania, transportowania oraz ich niska toksyczność. Aktywność katalityczna jest zależna między innymi od właściwości kwasowo-zasadowych, czasu reakcji, stężenia, temperatury, stosunku molowego alkoholu do oleju, ilości katalizatora oraz prędkości mieszania dlatego te wszystkie aspekty powinny być brane pod uwagę w celu zoptymalizowania procesu na szeroką skalę. Kataliza heterogeniczna ma miejsce, gdy katalizator i reagenty znajdują się w różnych fazach [16, 17]. Fazy nie obejmują tylko terminów związanych z różnymi stanami skupienia tj. ciało stałe, ciecz i gaz, ale także niemieszające się ciecze np. olej i woda. Jednak w większości przypadków



katalizatory heterogeniczne są ciałami stałymi. W tabeli 4 zostały przedstawione najpopularniejsze katalizatory heterogeniczne stosowane do produkcji biodiesla [18, 19].

Tabela 4. Katalizatory heterogeniczne stosowane do produkcji biodiesla
Table 4. Heterogeneous catalysts used for the production of biodiesel

Katalizator	Oleje roślinne	Temperatura reakcji [°C]	Stosunek molowy metanolu do oleju	Procent wagowy katalizatora [wg %]	Czas reakcji [h]	Lit.
CaO	Olej sojowy	60	24:1	12	8	[20]
CaO	Olej kokosowy	60	6:1	15	2	[21]
Ca-MgO	Olej sojowy	70	12:1	1	2	[22]
Ca ₂ SiO ₄	Olej palmowy		9:1	7	4	[23]
K ₂ CO ₃ /CaO	Olej rzepakowy	65	9:1	3	8	[24]
Sr/MgO	Olej sojowy	65	12:1	5	0,5	[25]
Na ₂ ZrO ₃	Olej sojowy	65	-	3	3	[26]

2.2. KATALIZATORY HOMOGENICZNE

Kataliza homogeniczna ma miejsce, gdy katalizator i reagenty znajdują się w tych samych fazach. Koszt produkcji biodiesla z zastosowaniem katalizatorów homogenicznych jest wyższy w porównaniu z zastosowaniem katalizatorów heterogenicznych. Jedną z przyczyn jest trudność w ponownym zastosowaniu jednorodnego katalizatora, w związku z wysoką rozpuszczalnością w mieszaninie reakcyjnej. Wymagana jest zatem dodatkowa ilość energii do separacji i oczyszczania produktu. Ogólny podział jaki jest prezentowany w literaturze to rozdzielanie katalizatorów homogenicznych na: alkaliczne np. KOH, NaOH, CH₃ONa, C₂H₅ONa oraz kwasowe np. H₂SO₄ czy H₃PO₄ [27].

W literaturze pojawiają się również związki kompleksowe na bazie M(3-hydrokso-2-metylo-4-pyroniny)₂(H₂O)₂, gdzie M=Sn, Zn i Hg. Cynk i cyna wykazują najsilniejsze właściwości katalityczne, ponieważ przyspieszają reakcję o 3h (w porównaniu z reakcją przeprowadzaną bez użycia katalizatora) oraz przeciwdziałają tworzeniu emulsji. We wszystkich przypadkach stosując katalizatory postmetalocenowe zauważono podczas ekstrakcji, że warstwa glicerynowa była zabarwiona, co sugeruje, że znacząca ilość kompleksów metali została doprowadzona do tej fazy. Można więc stwierdzić, że im silniejszym kwasem Lewisa jest związek kompleksowy tym skuteczniejszy jest w katalitycznej transestryfikacji oleju roślinnego [28].



Można zwrócić również uwagę na katalizatory na bazie amin, które zostały użyte do reakcji transestryfikacji olei roślinnych. Należy wyróżnić: dietanoloaminę (DEA), dimetyloaminoetanol (DMAE) oraz wodorotlenek tetrametyloamoniowy (TMAH). Najlepszą (prawie 100%) wydajność uzyskał TMAH, przeprowadzając reakcje transestryfikacji w 90 minut w temperaturze 65°C. Katalizatory na bazie amin odgrywają również rolę rozpuszczalników [29].

Reasumując, ze względu na niską wrażliwość chemiczną katalizatorów homogenicznych kwasowych w stosunku do FFA są one bardziej preferowane aniżeli katalizatory alkaliczne. Jednak warto podkreślić, że katalizatory kwasowe są wrażliwe na wodę. Aby wydajność syntezy biodiesla wynosiła około 90%, ilość H₂O musi być utrzymywana poniżej 0,5% wagowego. Z drugiej strony, transestryfikacja katalizowana zasadą jest najbardziej skomercjalizowaną metodą na rynku, ponieważ jest około 4000 razy szybsza niż proces wykorzystujący katalizator kwasowy. W tabeli 5 zostały przedstawione najpopularniejsze katalizatory homogeniczne do produkcji biodiesla [29, 30].

Tabela 5. Katalizatory homogeniczne stosowane do produkcji biodiesla
Table 5. Homogeneous catalysts used for the production of biodiesel

Katalizator	Temperatura reakcji [°C]	Stosunek molowy alkoholu do oleju	Procent wagowy katalizatora [%]	Czas reakcji [h]	Lit.
KOH	60	6:1	1	0,25	[30]
KOH	65	6:1	1	0,75	[31]
H ₃ PO ₄	65	18:1	5	-	[32]
H ₂ SO ₄	95	16:1	4	8	[33]

2.3. BIOKATALIZATORY

Inna grupa, na którą warto zwrócić uwagę to katalizatory enzymatyczne. Tego typu katalizatory są atrakcyjne ze względu na prowadzenie reakcji w taki sposób, że w efekcie powstający produkt uboczny jakim jest glicerol jest łatwy do rozdzielnia od mieszaniny reakcyjnej. Ponadto, produktem końcowym jest związek nie zmydlający się oraz wysokiej czystości biodiesel. Koszty separacji są znacznie niższe niż w pozostałych grupach a oczyszczanie estrów metylenowych kwasów tłuszczowych jest łatwe do wykonania. Do przedstawicieli tej klasy należą głównie lipazy [34, 35]. Jest to grupa hydrolaz, szeroko stosowana do hydrolizy, alkoholizy, estryfikacji i transestryfikacji estrów karboksylowych. W wyborze odpowiednich biokatalizatorów powinno się kierować np. niestereospecyficznością lipaz aby tri-, di- i monoglicerydy mogły zostać przekształcone w biodiesla. Kolejnymi cechami,



którymi warto się sugerować są: odporność na temperaturę i alkohol oraz możliwość wielokrotnego użytku, a więc stabilność termiczna i mechaniczna. Tabela 6 zawiera zbiór najważniejszych lipaz stosowanych w syntezie biodiesla [35-40].

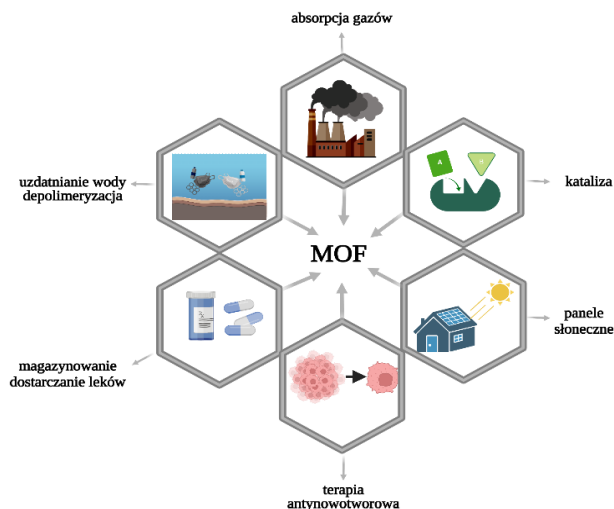
Tabela 6. Biokatalizatory stosowane do produkcji biodiesla
Table 6. Biocatalysts used in the production of biodiesel

Źródło lipazy	Źródło oleju	Temperatura reakcji [°C]	Stosunek mólów alkoholu do oleju	Czas reakcji [h]	Lit.
<i>Burkholderia cenocepacia</i>	Olej sojowy	40	4:1	8	[41]
<i>Thermomyces lanuginosus</i>	Olej tłoczony	25	6:1	24	[42]
<i>Pseudomonas cepacia</i>	Olej z jatrofy	50	-	8	[43]
<i>Candida sp. 99-125</i>	Olej sojowy, kukurydza olej palmowy	40	3:1	30	[44]
<i>Candida cylindracea</i>	Ziemia bieląca	25	3,5:1	12	[45]

2.4. KATALIZATORY NA BAZIE MATERIAŁÓW POROWATYCH

Sieci metaloorganiczne mają szerokie zastosowanie w absorpcji gazów, fotowoltaice, terapii fotodynamicznej oraz dostarczaniu leków [46, 47] (Rysunek 4). Materiały typu MOF charakteryzują się dużą porowatością. Kolejną, niewątpliwą zaletą tej grupy związków jest możliwość kontroli wielkości porów i struktury topologicznej w zależności od wymagań reakcji katalitycznej. Przemysłowa produkcja biodiesla wymaga katalizatorów o wysokiej aktywności, selektywności i stabilności. Pomimo dużej powierzchni i porowatego charakteru, większość MOF nie wykazują aktywności katalitycznej, przez co nie nadają się do bezpośredniego stosowania w rafineriach biodiesla [48, 49]. Wymagane jest zatem tworzenie komponentów np. POM-IL@MIL-100 [50], Fe₃O₄@MIL-100 [51], BIMAILs@MIL-100 [52]. Tabela 7 zawiera zbiór najważniejszych materiałów porowatych stosowanych w syntezie biodiesla.





Rysunek 4. Zastosowanie MOF. Utworzone za pomocą Biorender.com

Figure 4. Application of MOFs. Created with Biorender.com

Tabela 7. Materiały porowate stosowane do produkcji biodiesla

Table 7. Porous materials used in the production of biodiesel

Katalizator	Źródło oleju	Temperatura reakcji [°C]	Stosunek molarowy alkoholu do oleju	Procent wagowy katalizatora [%]	Czas reakcji [h]	Lit.
ZIF-90-Gua	Olej sojowy	65	15:1	1	6	[53,54]
AIL/HPMo/MIL-100(Fe)	Kwasowy olej	120	30:1	9	6	[55]
ZrSiW/UiO-66	Kwaśny olej	150	20:1	8	4	[56]
Co-MOF	Olejek z erytryny meksykańskiej	60	200:1	2,5	12	[57]
UiO-66-100-1	Olej sojowy	140	40:1	11	5	[58]
Lipaza@ZIF-67 (lipaza- <i>Candida rugosa</i>)	Olej sojowy	45	6:1	20	60	[59]
RML@ZIF-8 (lipaza- <i>Rhizomucor miehei</i>)	Olej sojowy	45	4:1	8	24	[60]
Lipaza@Bio-MOF (lipaza- <i>Alcaligenes sp.</i>)	Olej słonecznikowy	50	15:1	±10	4	[61]

MOF okazały się doskonałymi nośnikami enzymów ze względu na dużą powierzchnię właściwą, biokompatybilność i wysoką stabilność katalityczną. Proces produkcji biodiesla z enzymem opartym na MOF wymaga niewysokiej temperatury (około 45 °C) i mniejszej ilości metanolu w porównaniu z innymi

kompozytami. Wadą zastosowania takiego katalizatora jest jednak długi czas trwania reakcji powstawania biodiesla [62-66].

UWAGI KOŃCOWE

Niniejsza praca przeglądowa pokazuje, że obecne metody produkcji biodiesla w pierwszej i drugiej generacji wkrótce nie zaspokoją rosnącego popytu na biopaliwa. Dlatego wysiłki rozwojowe powinny być skoncentrowane na trzeciej i czwartej generacji. W przypadku przyszłej industrializacji można zastosować lipazy pochodzące z rodzaju *Candida* ze względu na wysoką stabilność termiczną i aktywność chemiczną. Dodatkowo badania nad nowymi katalizatorami do produkcji biodiesla powinny skupić się na syntezie porowatych materiałów typu MOF w połączeniu z lipazami, ze względu na łatwą modyfikację wielkości porów sieci metaloorganicznych. Atrakcyjne wydaje się również zgłębianie wiedzy na temat syntezy nowych katalizatorów heterogenicznych np. związków kompleksowych, których stosowanie zapewniłoby stabilność chemiczną, wysoką aktywność oraz zmniejszyłoby koszty produkcji. Poza tym należy przetestować nowe rozwiązania technologiczne intensyfikacji procesów, mające na celu zwiększenie wydajności produktu, skrócenie czasu reakcji oraz zmniejszenie ilości alkoholu i katalizatora używanych do syntez, co przyczyni się do dalszego obniżenia kosztów operacyjnych i zużycia energii. Technologie te wykorzystują nowe typy reaktorów, które poprawiają przenoszenie masy oraz ciepła.

W przyszłych projektach naukowcy powinni skupić się nad optymalizacją warunków reakcji, aby wybrać takie, które zapewniają największą wydajność syntezy biodiesla. W celu wprowadzenia założeń projektu na szeroką skalę produkcji należy zdefiniować kinetykę reakcji poprzez stworzenie odpowiedniego modelu kinetycznego.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] N. Outili, H. Kerras, C. Nekkab, R. Merouani, A.H. Meniai. *Renew. Energy.*, 2020, **145**, 2575.
- [2] D.K. Westensee, K. Rumbold, K.G. Harding, C.M. Sheridan, L.D. van Dyk, G.S. Simate, F. Postma. *Sci. Total Environ.*, 2018, **637**, 132.
- [3] D. LeBauer, R. Kooper, P. Mulrooney, S. Rohde, D. Wang, S.P. Long, M.C. Dietze. *GCB Bioenergy.*, 2018, **10**, 61.
- [4] B. Abdullah, S.A.F.A.S. Muhammad, Z. Shokravi, S. Ismail, K.A. Kassim, A.N. Mahmood, M.M.A. Aziz. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2019, **107**, 37.
- [5] H.A. Alalwan, A.H. Alminshid, H.A. Aljaafari, H. A. Rene. *Energ. Foc.*, 2019, **28**, 127.
- [6] P. Vignesh, A.R.P. Kumar, N.S. Ganesh, V. Jayaseelan, K. Sudhakar. *Oil Gas Sci. Technol.*, 2021, **76**, 6
- [7] I. Ambat, V. Srivastava M. Sillanpää. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2018, **90**, 356.
- [8] W. Dabrowski, W. Bednarski. *Nauki inżynierskie i technologie.*, 2013, **3**, 10
- [9] Z. Chi, D. Pyle, Z. Wen, C. Frear, S. Chen. *Process Biochemistry.*, 2007, **42**, 1537.
- [10] V. Kachrimanidou, N. Kopsahelis, A. Chatzifragkou, S. Papanikolaou, S. Yanniotis, I. Kookos, A.A. Koutinas. *Waste Biomass Valorization.*, 2013, **4**, 529.
- [11] D. Yan, Y. Lu, Y. F. Chen, Q. Wu. *Bioresource technology.*, 2011, **102**, 6487.
- [12] J. Chlebicki, H. Matyschock. *Przemysł Chemiczny.*, 2005, **84**, 12.



- [13] A. Datta, A. S. L. A. M. Hossain, S. A. N. J. A. Y. Roy. 2019.
- [14] A. Bohlouli, L. Mahdavian, L. Biofuels, 2019, **1**.
- [15] Z.E. Tang, S. Lim, Y.L. Pang, H. C. Ong, K. T. Lee. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2018, **92**, 235.
- [16] J. Gupta, M. Agarwal, A. K. Dalai. *J. Ind. Eng. Chem.*, 2020, **88**, 58.
- [17] J.S.J. Ling, Y. H. Tan, N. M. Mubarak, J. Kannedo, A. Saptoro, C. Nolasco-Hipolito. *App. Sci.*, 2019, **1**, 1.
- [18] M. O. Faruque, S. A. Razzak, M. M. Hossain. *Catalysts.*, 2020, **10**, 1025.
- [19] X. Ma, F. Liu, Y. Helian, C. Li, Z. Wu, H. Li, S. Zhou, S. Energy *Convers. Manag.*, 2021, **229**, 113760.
- [20] R. Rezaei, M. Mohadesi, G. R. Moradi., *Fuel* 2013., **109**, 534.
- [21] P. Jaggernauth-Ali, E. John, P. Bridgemohan, *Fuel.*, 2015, **158**, 372.
- [22] M. Fan, Y. Liu, P. Zhang, P. Jiang, *Fuel Process. Technol.*, 2016, **149**, 163.
- [23] G-Y. Chen, R. Shan, J-F. Shi, B-B. Yan, *Fuel Process. Technol.*, 2015, **133**, 8.
- [24] N. Degirmenbasi, S. Coskun, N. Boz, D. M. Kalyon, *Fuel.*, 2015, **153**, 620.
- [25] J. Tantirunggrotechai, S. Thepwatee, B. Yoosuk, *Fuel.*, 2013, **106**, 279.
- [26] N. Santiago-Torres, I. C. Romero-Ibarra, H. Pfeiffer, *Fuel Process. Technol.*, 2014, **120**, 34.
- [27] T. Čerče, S. Peter, E. Weidner, E. *Ind. Eng. Chem.*, 2005, **44**, 9535.
- [28] K. Narasimharao, A. Lee, K. Wilson. *J. Biobased Mater Bioenergy.*, 2007, **1**, 19.
- [29] M. Mohadesi, B. Aghel, M. Maleki, M. A. Ansari, A. *Renew. Energ.*, 2019, **136**, 677.
- [30] L.F. Chuah, J.J. Klemeš, S. Yusup, A. Bokhari, M.M. Akbar, Z. K. Chong, Z. K. *J. Clean.*, 2017, **146**, 47.
- [31] P. Sivakumar, S. Sindhanaiselvan, N.N. Gandhi, S.S. Devi, S. Renganathan, *S. Fuel.*, 2013, **103**, 693.
- [32] K.S. Parthiban, M. Perumalsamy, *M. Fuel.*, 2016, **180**, 211.
- [33] Y. Wang, S. Ou, P. Liu. F. Xue, S. Fang *S. J. Mol. Catal. A.*, 2006, **252**, 107.
- [34] R. R. Monteiro, S. Arana-Pena, T. N. da Rocha, L. P. Miranda, A. Berenguer-Murcia, P.W. Tardioli, R. Fernandez-Lafuente. *Renewable Energ.*, 2021, **164**, 1566.
- [35] S. Hama, H. Noda, A. Kondo, A. *Curr. Opin. Biotechnol.*, 2018, **50**, 57.
- [36] E. Quayson, J. Amoah, S. Hama, A. Kondo, C. Ogino, C. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2020, **134**, 110355.
- [37] F. Toldrá-Reig, L. Mora, F. Toldrá, *F. App. Scie.*, 2020, **10**, 5085.
- [38] B. Thangaraj, P. R. Solomon, B. Muniyandi, S. Ranganathan, L. Lin, L. *Clean Energy.*, 2019, **3**, 2.
- [39] F. L. Almeida, B. M. Travália, I. S. Gonçalves, M. B. S. Forte. *Biofuel Bioprod Biorefin.*, 2021.
- [40] X. Fan, X. Niehus, G. Sandoval. *Methods Mol. Biol.*, 2012, **471**.
- [41] Y. Liu, T. Samukawa T. Matsumoto. *Energy Fuel.*, 2011, **25**, 1206.
- [42] Y. Yücel. *Bioresour Technol.*, 2011, **102**, 3977.
- [43] S. Shah, M.N. Gupta. *Process Biochem.*, 2007, **42**, 409.
- [44] T. Tan, K. Nie, F. Wang. *Appl Biochem Biotechnolm*, 2006, **128**, 109.
- [45] E.Y. Park, M. Sato, S. Kojima. *Bioresour Technol.*, 2008, **99**, 3130.
- [46] K. Pobłocki, J. Drzeżdżon, D. Jacewicz, D. *Wiad. Chem.*, 2021, **75**, 1041.
- [47] K. Pobłocki, J. Drzeżdżon, T. Kostrzewa, D. Jacewicz, D. *Int. J. Mol. Sci.*, 2021, **22**, 8052.
- [48] F. G. Cirujano, A. Dhakshinamoorthy, A. *Adv. Sustain. Syst.*, 2021, 2100101.
- [49] W.J. Cong, S. Nanda, H. Li, Z. Fang, A.K. Dalai, J.A. Kozinski, *Green Chem.* 2021, **23**, 2595.
- [50] H. Wan, C. Chen, Z. Wu, Y. Que, Y. Feng, W. Wang, X. Liu, X. *ChemCatChem*, 2015, **7**, 441.
- [51] W. Xie, M. Huang, M. *Catalysts*, 2019, **9**, 850.
- [52] H. Shi, Z. Gu, M. Han, C. Chen, Z. Chen, J. Ding, G. Guan, G. *Colloids Surf*, 2021, **608**, 125585.
- [53] W. Xie and W. Fei, *Energy Convers. Manage.*, 2019, **198**, 111922.



- [54] M. Iuliano, M. Sarno, S. De Pasquale, E. Ponticorvo, *Renewable Energy*, 2020, **162**, 124.
- [55] W. Xie, F. Wan. *Catal. Lett.*, 2019, **149**, 2916.
- [56] Q. Zhang, D. Lei, Q. Luo, J. Wang, T. Deng, Y. Zhang, P. Ma. *RSC Adv.*, 2020, **10**, 8766.
- [57] R. Peña-Rodríguez, E. Márquez-López, A. Guerrero, L. E. Chiñas, D. F. Hernández-González, J. M. Rivera. *Mater. Lett.*, 2018, **217**, 117.
- [58] F. Zhou, N. Lu, B. Fan, H. Wang, R. Li. *J. Energy Chem.*, 2016, **25**, 874.
- [59] S. Rafiei, S. Tangestaninejad, P. Horcajada, M. Moghadam, V. Mirkhani, I. Mohammadpoor-Baltork, R. Kardanpour, F. Zadehahmadi. *Chem. Eng. J.*, 2018, **334**, 1233.
- [60] M. Adnan, K. Li, L. Xu, Y. Yan. *Catalysts*, 2018, **8**, 96.
- [61] Q. Li, Y. Chen, S. Bai, X. Shao, L. Jiang, Q. Li. *Colloids Surf., B*, 2020, **188**, 110812.
- [62] R. Shomal, B. Ogubadejo, T. Shittu, E. Mahmoud, W. Du, S. Al-Zuhair, *S. Molecules.*, 2021, **26**, 3512.
- [63] S. X. Tan, S. Lim, H.C. Ong, Y. L. Pang, Y. L. Fuel., 2019, **235**, 886.
- [64] Q. Zhang, Y. Zhang, J. Cheng, H. Li, P. Ma. *Current Org. Chem.*, 2020, **24**, 1876.
- [65] O.S. Stamenković, K. Gautam, S.L. Singla-Pareek, O.P. Dhankher, I.G. Djalović, M.D, Kostić, V.B, Veljković. *Food Energy Secur*, 2021, **e340**.
- [66] S.N. Gebremariam, J.M. Marchetti, J. M. *Energy Convers*, 2018, **168**, 74.

Praca wpłynęła do Redakcji 16 stycznia 2022 r.