生物柴油的生产技术

1、生物柴油的生产技术

生物柴油的生产方法可分为物理法和化学法两类。物理法包括直接混合法和微乳化法，化学法包括裂解法、酯化法和酯交换法。

1. 1直接混合法
又称稀释法。在生物柴油研究初期，人们曾设想将油脂与柴油、乙醇等混合以降低其粘度，提高挥发度，但长期使用后常发生植物油变质、聚合和燃烧不完全现象。Ziejew2ski将葵花籽油与柴油、红花油与柴油、大豆油与干洗溶剂油(48 石蜡和52 环烷)
分别混合，虽然粘度有所下降，但长期使用仍会使进气阀积碳，并附着气缸盖和钢环上。

1. 2微乳化法
将动植物油脂与溶剂等混合制成微乳液也是解决动植物油粘度高的一种方法。微乳状液可以包含石化柴油、植物油、醇、表面活性剂以及一种十六烷值改进剂。微乳液长期放置不分层，其成分的沸点低，能改善闪蒸时的雾化特性，只是其热值和十六烷值稍低；但粘度仍高于标准。长期使用微乳液后，喷油嘴和尾气阀上也会产生积碳。由上可见，物理混合法是做不成合格的生物柴油的。

1. 3裂解法
脂肪酸甘油三酯的热裂解产物主要是烷烃、烯烃、二烯烃、芳香烃和羧酸等。不同种类的植物油裂解产物差别极大。由于反应复杂，所以产物结构也复杂，通常认为反应是由自由基或正碳离子引发的边锁反应。裂解大豆油的十六烷值可由大豆油的37. 9 提高到43 ；38 ℃时的运动粘度可由32. 6 mm2 / s 下降到7. 5 mm2 / s
；硫含量、水分和铜腐蚀符合标准，但残碳、灰分和倾点则不令人满意。

1. 4酯化法
酯化法是使脂肪酸与甲醇或乙醇在酸催化下，发生酯化反应制成脂酸甲(乙) 酯。由于脂肪酸价格较高，一般不用，而用油脂加工过程中产生的酸化油为原料，其中既含有脂肪酸，又含有脂肪酸甘油酯。反应一般在甲醇的回流温度下进行，也可在加压反应器中进行，反应过程中生成的甲酯很容易与水和硫酸分离，但由于不能使三脂肪酸甘油酯同时转化，因此采用酸化油作为原料生产生物柴油时，一般还要继续进行酯交换反应。

1. 5酯交换(醇解) 法
酯交换法是采用动植物油脂与醇(特别是甲醇) 在无催化剂或在酸催化剂、碱催化剂或酶存在下进行酯交换反应，生产脂肪酸甲酯和甘油，其中碱催化最为普遍。碱催化的主要缺点之一是它对反应物的纯度要求较高，易受水分和游离脂肪酸的影响，所以，必须提前进行植物油预处理、催化剂干燥和甲醇脱水，这就限制了废油的使用，因为废餐饮油中游离脂肪酸含量往往超过2 %。酸催化的反应时间比碱催化长，产率低，因而研究得较少。Freedman[20]以1 %的硫酸催化大豆油和甲醇反应，当醇油摩尔比为30 :1 ，在65 ℃反应90 h ，甲酯的产率可以达到90 %。Canakci和Gerpen 的研究表明，随着醇油摩尔比、反应温度、催化剂用量和反应时间的增加而增加。酸催化的优点是受游离脂肪酸和水分的影响较小，当使用废餐饮油时，可以免去油脂的预处理步骤。

酶催化引起了越来越多的关注，酶催化和酸催化一样，受游离脂肪酸和水分影响少。酶在催化酯交换的同时还可以催化游离脂肪酸酯化生成甲酯。酶法的缺点在于高浓度的甲醇会使酶失活，酶的价格较贵且难以回收利用，针对这些缺点，Shimada 等。以固定化假丝酵母脂肪酶为催化剂，在反应过程中分段添加甲醇，转化率可达95 %
，酶使用100 d 仍不失活。酶法合成生物柴油具有条件温和、醇用量少，无污染物排放等优点，但由于低碳醇对酶有毒性，致使酶法转化率低(低于90 %) ，目前尚未工业化。

在这些方法中，酯交换方法是最适宜的，因为甘油副产品有极高的商业价值。酯交换反应是一种甘油三酸酯与醇在催化剂存在条件下转化为甘油一酸酯的化学反应，即甘油三酸酯通过反应转化为甘油二酸酯，接着甘油二酸酯再转化为甘油一酸酯。整个酯交换反应可用以下反应式表示:triglycerides + CH3OH →diglycerides + R1COOCH3 (1)diglycerides + CH3OH →monoglycerides + R2COOCH3 (2)monoglycerides + CH3OH →glycerine + R3COOCH3 (3)从化学计量式看，整个反应过程中，l mol 甘油三酸酯需3 mol 醇，但在实际操作中，为使反应平衡向右进行，甲醇应大大过量。虽然酯产物是整个反应所期望的，但同时也应考虑到甘油的回收。

一般情况下，酯交换反应用的是短链的甲醇、乙醇、丙醇、丁醇，酯交换反应的转化率不取决于所用醇类型

，但甲醇因价格低廉而得到广泛应用。

2、生物柴油的技术进展

2.1国外生物柴油的技术进展

生物柴油的生产过程可以采用酸性催化剂或碱性催化剂,其中后者应用更为广泛,原因是碱性催化剂反应速度比较快,而且不会腐蚀设备。目前国外应用比较多的催化剂是均相碱性催化剂,如氢氧化钠、氢氧化钾和甲醇钠,其中又以甲醇钠应用最广泛,所占份额约为60 %。生物柴油生产工艺路线分间歇法和连续法,小型装置通常采用间歇法,大型采用连续法。连续法与间歇法相比,有以下优点:设备占地面积和体积小,能源和原材料消耗相对较低、产品稳定性提高、过程中所需库存减小,因此现在的技术发展趋势是连续化和大型化。此外,超临界、生物酶催化等技术均可用于生物柴油生产,但目前尚未实现工业化。

目前比较成熟的生物柴油生产工艺有鲁奇(Lurgi) 公司的两级连续醇解工艺、斯科特(Scott) 公司的连续脱甘油醇解工艺、汗高(Hen - kel) 公司的碱催化连续高压醇解工艺、美国生物柴油工业公司的模块化生产装置(MPU) 等。

法国石油研究院开发出Esterfip - H 工艺生产生物柴油。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。与以氢氧化钠或甲醇钠为催化剂的液相反应相比,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,副产品甘油纯度很高,超过98 % ,而均相催化反应得到的甘油纯度仅为80 %左右。在该工艺中,交换温度比均相反应高。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 Lndus2trie 公司正利用这项技术建设一套16 万tPa 的生产装置。

加拿大多伦多大学开发出BIOX 工艺。该工艺大大加快了反应速率,包含酸催化和碱催化两个过程,且原料适应性好,可以采用废弃动植物油和地沟油等。目前,加拿大BIOX公司已将该工艺推向工业化,投资2400 万美元,于2005 年投产一座5. 2 万tPa 的生物柴油工厂。最近,日本Yonemoto 科研组开发出的生物柴油生产工艺,可以避免使用碱性催化剂产生的难分离和废水处理问题。新工艺中,豆植物油脂与甲醇或乙醇混合,进入充填有阳离子交换树脂的流化床反应器,阳离子交换树脂作为使游离脂肪酸脂化的催化剂。产品用泵送至填充有阴离子交换树脂的第二流化床反应器,阴离子交换树脂使三甘油脂反酯化催化,酯交换在两台反应器中的一台进行,另一台反应器作为催化剂再生容器。被甘油污染的催化剂先用有机酸溶液、再用碱溶液清洗再生。目前,研究人员正在改进工艺过程和离子交换树脂的使用寿命,不久后该工艺有望工业化。

2.2国内生物柴油的技术进展

我国生物柴油产业刚刚起步,从技术工艺和装备来看,传统工艺的生产方法曾有过小试和中试,产量小、能耗高、产品转化率低,资源和能源浪费严重。有报道国内一些企业进行这方面工作,但未达到规模生产。我国主要采用化学方法生产生物柴油,用植物油与甲醇或乙醇在酸或碱性催化剂在高温常压下进行酯化反应,生成相应的脂肪酸甲酯或乙酯生物柴油。用此工艺生产的生物柴油相比,生物柴油的转换率低且成本高,因此我国极少实现生物柴油规模生产。国内的一些院校曾对生物酶法转化可再生油脂原料制备生物柴油新工艺进行研究,利用生物酶法合成生物柴油虽具有反应条件温和、醇用量小、无污染物排放等优点。但利用生物酶法制备生物柴油目前存在着一些亟待解决的问题,反应物甲醇容易导致酶失活、副产物甘油影响酶反应活性及稳定性、酶的使用寿命过短等,这些问题是生物酶法工业化生产生物柴油的主要瓶颈。

2002 年,福建龙岩卓越公司以废动植物油为原料生产生物柴油；2003 年,清华大学的杜伟、徐圆圆等人以蓖麻油、菜籽油、大豆油、鱼油等动植物油脂为原料生产生物柴油；2004 年,四川古杉公司利用植物油精练过程中产生的下脚料和废弃食用油为原料生产生物柴油；农科院油料作物研究所以高酸值动植物油脂为原料生产生物柴油的生产工艺；2005 年,北京化工大学以大豆油、蓖麻油、菜籽油、棕榈油、花生油、葵花籽油、废弃食用油为原料生产生物柴油的工艺。

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/baike/1551.html