

生物柴油制备方法及应用现状

魏红明^{1,2}, 赵华¹

(1.辽宁石油化工大学石化学院, 辽宁抚顺113001; 2.中国石油抚顺石化公司, 辽宁抚顺113001)

摘要:对生物柴油的特性和制备方法进行了综述, 制备方法主要是工业上常用的酯交换法, 包括酸催化法、碱催化法、酶催化法和近年来发展起来的超临界法, 并对生物柴油的应用现状进行了简介。

全球范围内的能源需求不断增加、原油价格飙升及越发严格的环保要求, 开发可再生、环保的替代燃料已成为经济可持续发展最重要课题之一, 利用生物质资源生产燃料和石油化工产品的生物燃料技术应运而生。生物柴油作为可替代石化柴油的清洁生物燃料, 是一种生产成本和使用性能都与现用石化柴油基本相当且具有良好的环境特性和可生物降解性, 具有广阔的发展前景。

1生物柴油的性质

基于美国生物柴油协会定义, 生物柴油是指以植物、动物油脂等可再生生物资源生产的可用于压燃式发动机的清洁替代燃料。从化学成分来看, 生物柴油是一系列长链脂肪酸甲酯。天然油脂多由直链脂肪酸的甘油三酯组成, 经化学过程主要为酯交换后, 分子量降至与柴油相近, 且具有接近于柴油的性能, 是一种可以替代柴油使用的环境友好的环保燃料。

生物柴油与石化柴油具有相近的性能, 并具有显著的优越性:

(1)具有优良的环保特性。生物柴油中硫含量低, 不含芳香烃, 燃烧尾气对人体损害低于柴油, 生物柴油的生物降解性高。

(2)具有较好的润滑性能。在其加剂量仅为0.4%时, 生物柴油就显示出抗磨作用, 可以缓解由于推行清洁燃料硫含量降低而引起的车辆磨损问题, 增强车用柴油的抗磨性能。

(3)具有较好的安全性能。由于闪点较石化柴油高, 生物柴油不属于危险燃料, 在运输、储存、使用方面的优点显而易见的。

(4)具有良好的燃烧性能。其十六烷值高, 燃烧性好于柴油。燃烧残留物呈微酸性使催化剂和发动机机油的使用寿命延长。

(5)具有可再生性能。作为可再生能源, 其供应不会枯竭。

(6)使用生物柴油的系统投资少。原有的引擎、加油设备、储存设备和保养设备等基本不需改动。

(7)生物柴油以一定比例与石化柴油调和使用, 可以降低油耗、提高动力性, 降低尾气污染。

2生物柴油制备方法

目前, 生物柴油制备方法主要有直接混合法、微乳化法、高温裂解法和酯交换法。前两种方法属于物理方法, 虽简单易行, 能降低动植物的黏度, 但十六烷值不高, 燃烧中积炭及润滑油污染等问题难以解决。高温裂解法过程简单, 没有污染物产生, 缺点是在高温下进行, 需催化剂, 裂解设备昂贵, 反应程度难控制, 且高温裂解法主要产品是生物汽油, 生物柴油产量不高。

工业上生产生物柴油主要方法是酯交换法。在酯交换反应中, 油料主要成分三甘油酯与各种短链醇在催化剂作用下发生酯交换反应得到脂肪酸甲酯和甘油。可用于酯交换的醇包括甲醇、乙醇、丙醇、丁醇和戊醇, 其中最常用的是甲醇, 这是由于甲醇价格较低, 碳链短, 极性大, 能够很快与脂肪酸甘油酯发生反应, 且碱性催化剂易溶于甲醇。酯交换反应是可逆反应, 过量的醇可使平衡向生成产物的方向移动, 所以醇的实际用量远大于其化学计量比。反应所使用的催化剂可以是碱、酸或酶催化剂等, 它可加快反应速率以提高产率。酯交换反应是由一系列串联反应组成, 三甘油酯分步转变成二甘油酯、单甘油酯, 最后转变成甘油, 每一步反应均产生一个酯。酯交换法包括酸催化、碱催化、生

物酶催化和超临界酯交换法等。

2.1 酸催化法

酸催化法用到的催化剂为酸性催化剂，主要有硫酸、盐酸和磷酸等。在酸催化法条件下，游离脂肪酸会发生酯化反应，且酯化反应速率要远快于酯交换速率，因此该法适用于游离脂肪酸和水分含量高的油脂制备生物柴油，其产率高，但反应温度和压力高，甲醇用量大，反应速度慢，反应设备需要不锈钢材料。工业上酸催化法受到关注程度远小于碱催化法。

2.2 碱催化法

碱催化法采用的催化剂为碱性催化剂，一般为NaOH、KOH、NaOMe、KOMe、有机胺等。在无水情况下，碱性催化剂酯交换活性通常比酸性催化剂高。传统的生产过程是采用在甲醇中溶解度较大的碱金属氢氧化物作为均相催化剂，它们的催化活性与其碱度相关。碱金属氢氧化物中，KOH比NaOH具有更高的活性。用KOH作催化剂进行酯交换反应典型的条件是：甲醇用量5%~21%，KOH用量0.1%~1%，反应温度25~60℃，而用NaOH作催化剂通常要在60℃下反应才能得到相应的反应速率。

碱催化法可在低温下获得较高产率，但它对原料中游离脂肪酸和水含量却有较高要求。

在反应过程中，游离脂肪酸会与碱发生皂化反应产生乳化现象，所含水分则能引起酯水解，进而发生皂化反应，同时它也能减弱催化剂活性，结果会使甘油相和甲酯相变得难以分离，从而使反应后处理过程变得繁杂。因此，以氢氧化钾、氢氧化钠、甲醇钾等碱催化剂时，常常要求油料酸价<1，水分<0.06%。然而几乎所有油料通常都含有较高量脂肪酸和水分，为此工业上一般要对原料进行脱水、脱酸处理，或预酯化处理，即经脱水，然后分别以酸和碱催化剂分两步完成反应，显然，工艺复杂性增加成了本和能量消耗。除了通常使用的无机碱作催化剂外，也有使用有机碱作催化剂的报道，常用的有机碱催化剂有有机胺类、胍类化合物。

传统酸碱催化法制备生物柴油时，油料转化率高，可以达到99%以上，但酸碱催化剂不容易与产物分离，产物中存在的酸碱催化剂必须进行中和和水洗，从而产生大量的污水，酸碱不能重复使用，带来较高的催化剂成本。同时，酸碱催化剂对设备有较强的腐蚀性。

为解决产物与催化剂分离问题，固载酸、碱催化剂也是近年来的重要研究方向。用于生物柴油生产的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。固载碱土金属是很好的催化剂体系，在醇中的溶解度较低，同时又具有相当的碱度。李为民等人用共沉淀法制备了水滑石，焙烧后得到Mg-Al复合氧化物，以此为催化剂进行菜籽油的酯交换反应，催化剂加入量为菜籽油质量的2%，生物柴油产率95.7%，得到的生物柴油主要性能指标符合0#柴油标准。固体酸催化剂也可用于生物柴油生产，已经工业使用的固体酸催化剂是阳离子树脂用于游离酸的酯化预处理过程，但用于酯交换反应尚处于研究阶段。

2.3 酶催化法

近年来，人们开始关注酶催化法制备生物柴油技术，即用脂肪酶催化动植物油脂与低碳醇间的酯化反应，生成相应的脂肪酸酯。脂肪酶来源广泛，具有选择性、底物与功能团专一性，在非水相中能发生催化水解、酯合成、转酯化等多种反应，且反应条件温和，无需辅助因子，利用脂肪酶还能进一步合成其他一些高价值的产品，包括可生物降解的润滑剂以及用于燃料和润滑剂的添加剂，这些优点使脂肪酶成为生物柴油生产中一种适宜催化剂。用于合成生物柴油脂肪酶主要是酵母脂肪酶、根霉脂肪酶、毛霉脂肪酶、猪胰脂肪酶等。酶法合成生物柴油的工艺包括间歇式酶催化酯交换和连续式酶催化酯交换。

在生物柴油的生产中直接使用脂肪酶催化，也存在着一些问题。脂肪酶在有机溶剂中易聚集，因而催化效率较低。目前，脂肪酶对短链脂肪醇的转化率较低，不如对长链脂肪醇的酯化或转酯化有效，而且短链醇对酶有一定的毒性，使酶的使用寿命缩短。脂肪酶的价格昂贵，生产成本较高，限制了其在工业规模生产生物柴油中的应用。为解决上述问题，可采用两种方法，一是采用脂肪酶固定化技术，以提高脂肪酶的稳定性并使其能重复利用。陈志峰等人进行固定化脂肪酶Novozym435催化高酸废油脂与乙酸甲酯酯交换生产生物柴油。研究认为可望形成简便、高效、低生产成本和可用于生物柴油生产的新工艺。二是将整个能产生脂肪酶的细胞作为生物催化剂。

2.4 超临界酯交换法

超临界酯交换法是近年来才发展起来的制备生物柴油方法。在超临界流体参与下进行酯交换反应。在反应中，超临界流体既可作为反应介质，也可直接参加反应。超临界效应能影响反应混合物在超临界流体中的溶解度、传质和反应动力学，从而提供了一种控制产率、选择性和反应产物回收的方法。若把超临界流体用作反应介质时，它的物理化学性质，如密度、粘度、扩散系数、介电常数以及化学平衡和反应速率常数等，常能用改变操作条件而得以调节。充分运用超临界流体的特点，常使传统的气相或液相反应转变成一种全新的化学过程，而大大提高其效率。

超临界法酯交换法合成生物柴油由Saka和Kusdiana提出。反应在间歇反应器中进行，温度为350~400℃，压力为45~65MPa，菜籽油与甲醇摩尔比为1:42。研究发现，经超临界处理甲醇在无催化剂存在下能很好与菜籽油发生酯交换反应，其产率高于普通碱催化过程。

Ayhan利用间歇式反应器进行了超临界甲醇与榛子油反应制备生物柴油的研究。结果表明，在超临界甲醇中，油脂与甲醇的反应速率非常快，而在亚临界甲醇状态下，油脂与甲醇的反应速率较慢。

Warabi等人研究了超临界状态下游离脂肪酸的酯化反应和油脂的酯交换反应，原料采用甲醇、乙醇、1-丙醇、1-丁醇和1-辛醇。结果表明，不饱和脂肪酸酯化速度比饱和脂肪酸要快。而甘油三酸酯的酯交换速率要比脂肪酸酯慢一些。

影响超临界法制备生物柴油主要因素有：温度、压力、醇油比和停留时间等。孙世尧等人研究了超临界甲醇法制备生物柴油中反应条件对甲酯生成率的影响。结果表明，醇油摩尔比越大，大豆油转化率越高；升温有助于提高反应速率；当压力高于13.5MPa时，压力对反应的影响不明显；原料油中，不同脂肪酸酯甲酯化的速率不同，按亚油酸酯、油酸酯、棕榈酸酯、硬脂酸酯的顺序依次降低。

超临界制备法和传统催化法的反应机理大致相同，传统方法是在低温下使用催化剂进行催化，而超临界制备法是在高温高压下反应无需催化剂。传统方法的反应时间为1~8h，而超临界制备法只需2~4min，大大缩短了反应时间，可以进行连续操作。传统方法生产过程中有皂化产物生成，而超临界制备法则不会有皂化产物，从而简化了产品的后续处理过程，降低了生产成本。比起传统方法，超临界制备法工艺流程简单，产品收率高。可见，超临界制备法和传统方法相比具有很大的优势。但是由于超临界制备生物柴油的方法需要在高温高压条件下进行，导致较高的生产费用和能量消耗，使得工业化困难，需要进一步研发。

在上述方法的基础上，很多新的强化手段也不断被用于酯交换反应，主要包括超声波、微波和离子液体等反应过程强化手段。Gryglewicz等人通过超声波强化反应，发现Ba(OH)₂与Ca(OMe)₂的催化活性几乎接近于NaOH的催化活性，说明超声波作用下传质过程被极大的强化了，他们还发现加入共溶剂四氢呋喃，体系共溶性增强，反应速率提高。Breccia等人用微波强化酯交换反应，发现在微波强化作用下，酯交换反应的速率提高，最快的可以在2min内完成反应。吴芹等人利用离子液体催化棉籽油酯交换反应制备生物柴油。结果表明，离子液体具有很好的催化活性，离子液体容易同产物分离，具有很好的稳定性，可以循环使用，对环境友好，是制备生物柴油较理想的催化剂。

3 生物柴油应用现状和标准

20世纪90年代以来，生物柴油研究发展非常迅速，美国、欧洲各国、加拿大、巴西、日本等国都在积极发展这项产业。在美国和欧洲各国，生物柴油已被核准为可替代型燃料，并有了较大范围的应用实践，使生物柴油迅速成为新经济产业的亮点。目前，在发达国家生产生物柴油的原料主要有大豆(美国)、油菜籽(欧共体)、棕榈油(东南亚)，日本、爱尔兰等国用植物油下脚料及实用回收油作原料生产生物柴油。

美国是世界上最大的石油消耗国，也是最早研究生物柴油的国家。为了促进本国可再生能源应用，于1998制订了相应的生物柴油标准，严格规范生物柴油的使用和生产。2002年美国材料试验学会(ASTM)通过了生物柴油标准，同时制定了更加严格的石化柴油标准，将于2006年开始执行。美国计划于2012年使美国的生物柴油消费量增加到4.62亿升。

生物柴油使用最多的是欧洲，份额已占成品油市场的5%以上。2006年中期，欧盟生物柴油产量可超过400万吨。德国是生物柴油利用最广泛的国家，生产和消费生物柴油世界总生产量的1/3。2004年德国已有1800个加油站供应生物柴油，并已颁布了德国工业标准(EDIN51606)。法国生物柴油生产曾处于世界领先地位，但2001年以后被德国取代，为此法国将推出一项生物能源发展计划，目标是在2007年之前，将法国生物燃料的产量提高3倍，并最终超过德国，成为欧洲生物燃料生产的第一大国。具体内容是：在2007年以前，建设4个新一代生物能源的工厂，平均年生产能力要达到20万t。此外，在欧盟的国家中，如意大利、西班牙、奥地利、比利时、捷克、波兰、匈牙利等国目前也在积极发展生物柴油的项目。

我国发展生物柴油的课题首先由闵恩泽院士明确提出；1985年，中国农业工程研究设计院的施德路先生进行了生物柴油的试验探索。另外，中国科技大学、河南科学陆军化学所等单位也都对生物柴油作了不同程度的研究。

目前海南正和生物能源公司、四川古杉油脂化工公司和福建卓越新能源发展公司都已开发出拥有自主知识产权的技术，相继建成了一定规模的生产厂。其主要原料为野生油料、植物油下脚料、地沟油、泔水油等。近年来，我国政府对生物燃料非常重视，并制定了相关政策促进其发展：2004年科技部高新技术和产业化司启动了“十五”国家科技攻关计划“生物燃料油技术开发”项目，2005年2月28日，十届全国人大通过了可再生能源法，并由胡锦涛主席签署了此法律予以公布。但总的来说。

与国外相比，中国在发展生物柴油方面还有相当大的差距，未能形成生物柴油的大规模产业化。生物柴油标准的建立对促进和规范生物柴油产业的发展具有重要意义。自1992年奥地利制定了世界上第一个以菜籽油甲脂为基准的生物柴油标准以来，德国、法国、捷克和美国也分别建立了各自的生物柴油标准。

然而，由于生物柴油制备原料受产地、气候等影响和制备工艺的不同，目前国际上尚无统一的生产和使用标准。我国还没有相关国家标准，因此研究和制定适合我国的生物柴油标准对其产业化发展具有不可估量的意义。

4结语

生物柴油产业是新兴的高新科技产业，我国“十五发展纲要”已明确提出发展各种石油替代品，将发展生物液体燃料确定为新兴产业发展方向，为此加快我国生物柴油的研发和应用是新的发展机遇。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/100478.html>