生物柴油的研究和生产

周爱萍

(平顶山教育学院，河南平顶山467000)

摘要：综述了生物柴油的特点、生产方法以及国内外的生产状况，介绍了掺和法、微乳法、热裂解和转酯法等四种生物柴油的制备方法及其研究进展，分析了生物柴油生产需要解决的问题。

燃料与一个国家的经济和安全密切相关，而液体燃料主要来源于石油资源。从目前探明的石油储量来看，世界石油的开采期乐观地讲，有100a左右，而悲观地讲，只有
30～50a左右[1]。世界大多国家，包括我国在内，能源问题相当严重。

同时，以石油为原料的液体燃料燃烧后排放的废气引起的环境污染也是人类面临的一大问题。因此，人类必须寻找可替代性的能源，同时可替代性
的能源又需具备可再生、高效、低消耗、安全等特点[2、3]
。正是在这一形势下，人们开始关注生物能源，如燃料乙醇、生物柴油、生物质气化及液化燃料、生物质氢等。生物柴油是将可再生的油脂原料经过酯交换反应所得到的脂肪酸单酯(FAME)，是一种可以替代普通柴油使用的环保燃油，可以和石油柴油以任意比例混
合使用，并且是环境友好的新型环保能源、绿色燃料[4]
。生产生物柴油的油脂原料可以是植物油脂(大豆油、玉米油、菜子油、葵花子油、棕榈油等)、动物油脂(动物脂肪)以及废食用油等。大量的研究集中在植物油脂方面，而动物油脂性能不及植物油，对其研究没有植物油广泛，也有利用藻类、细菌和真菌等微生物油的研究[5]。

1生物柴油的特点

生物柴油是一种高脂酸甲烷，它是通过以不饱和油酸C18为主要成分的甘油脂分解而获得的[6]。与石油柴油相比，生物柴油具有下述明显的优越性能[6、7]：

⑴生物柴油基本不含硫和芳烃，十六烷值高达52.9，燃烧性能优于普通柴油，可被生物降解、无毒、对环境友好。

⑵与石油柴油相比，生物柴油有较好的发动机低温启动性能，无添加剂时冷凝点达-20℃。

⑶有较好的润滑性能，可降低喷油泵、发动机缸和连杆的磨损率，延长其使用寿命。

⑷有较好的安全性能，闪点高，运输及储存安全。

⑸生物柴油具有可再生性，作为一种可再生能源，资源不会枯竭。

2生物柴油的生产方法

一些油脂不饱和脂肪酸含量高，在常温下呈液体状态，可以直接用作生物柴油使用但黏度高。动物油脂的饱和脂肪酸含量高，室温条件下呈固态。因此，二者都需要进一步加工才能作发动机燃油使用[8]。到目前为止，人们已开发出了4种制备生物柴油的生产方法：掺和法、微乳法、热裂解、转酯法[8～11]。

2.1掺和法

掺和法是将植物油与石油柴油按不同的比例直接混合后作为发动机燃料。植物油直接作为燃料使用的优点为：⑴液体状态；⑵高热值，其热值是石油柴油的80%；⑶直接使用；⑷可再生。其缺点为：⑴黏度高；⑵低挥发性；⑶不饱和脂肪酸发生反应[12]。

2.2微乳法

微乳法是将动植物油制成微乳液，为解决植物油的高黏度问题(植物油的黏度是2号柴油的10～20倍)，将其溶解于

有机溶剂中作为燃料使用的方法。常用的有机溶剂有甲醇、乙醇及1-丁醇等。

以上两种方法属物理方法，物理方法生产的生物柴油是一种分散的多相体系，存在稳定性问题，且物化性能指标难以控制，因此，在生物柴油产业中所占的比例较小。

2.3热裂解

热裂解是在加热或催化剂作用下，使植物或者动物油脂裂解生成一系列混合物，包括烷烃、烯烃、二烯烃、芳烃和羧酸等。因转化率低、能耗高、经济性差而淘汰。

2.4转酯法

也叫酯交换反应或醇解，其是在酸、碱或酶的催化下用另一种醇置换甘油三酯中的醇。其目的也是为了降低动植物油的黏度。使用的醇主要有甲醇、乙醇、丙醇、丁醇和戊醇。甲醇和乙醇使用较多，尤其是甲醇，因为其价格便宜，且其物化性能(极性短链醇)有利于反应的进行。但甲醇不仅是有毒化学品，而且通常由天然气制造；乙醇可由农产品生产，可再生，不污染环境。从这个角度看，乙醇较有优势。

影响酯交换反应的主要因素有：醇油比、催化剂种类、反应温度和压力、反应时间、搅拌速度、油中脂肪酸和水的含量等。反应的测定标准是酯化率和纯度。

2.4.1脂肪酶催化的转酯反应 [8，13～16]

常用方法是用固定化脂肪酶或产生脂肪酶的微生物细胞作为催化剂使用。低碳醇可对酶产生毒性，而且在反应过程中必须及时除去生成的甘油，否则甘油很容易堵塞颗粒状固定化酶的孔径，缩短固定化酶的寿命。全细胞催化剂的整个细胞即是脂肪酶的固定化载体。日本在这方面作了大量和深入的研究。虽然脂肪酶催化转酯化反应较酸碱催化具有很多优势，如醇用量小，产品易于分离和提取，避免酸碱的污染，但是反应时间要长很多，且脂肪酶产量有限，价格昂贵，阻碍了其用于生物柴油的工业化生产。目前，还停留在实验室研究的规模和水平上。

2.4.2酸催化的转酯反应

此反应过程中使用较多的酸是硫酸。在相同的反应时间和酯化率的条件下，使用酸催化比碱催化需要投入更多的醇，醇油比高达30～40：1甚至更高，而碱催化只需6：1左右。酸催化的研究报道也很少，没见到应用酸催化剂进行实际生产的报道。

2.4.3碱催化的转酯反应

目前生物柴油的生产主要用碱(NaOH、KOH等)催化法生产。醇钠在已知碱催化剂中催化效率最高，其次是NaOH。

考虑到成本问题，常用后者。反应条件如下：醇油比约6：1、NaOH用量约是油的1%、约60℃、1～8h左右。在最优反应条件下，醇化率一般在90%以上。

生物柴油四种生产方法的比较见表1。

表 1　生物柴油的生产方法比较

生产方法	原料	优缺点
掺和法	植物油	优点:液态、轻便;可再生;热值高 缺点:高粘度、易质变、不完全燃烧
微乳法	植物油	有助于充分燃烧,可和其他方法结合使用
热裂解	植/动物油	高温下进行,需要常规的化学催化剂,反应产物控制,设备昂贵
酯交换反应 碱催化	植/动物油、醇	高附加值副产物甘油,反应速率比碱催化但剩余碱时有皂生成,堵塞管道,需进行后处理
酸催化	同上	油脂中游离脂肪酸和水的含量高时催化效果比碱好
脂肪酶催化	同上	游离脂肪酸和水的含量对反应无影响,相对清洁;但酶偏高,且易失活,反应时间较长

2.4.4超临界流体技术制备生物柴油 [17～20]

超临界流体技术是使用动植物油脂与超临界甲醇反应生产脂肪酸的新工艺。与传统的催化反应技术相比，其反应时间由1～8h缩短至2～4min。反应不需催化剂，简化了产品提纯过程，提高了产率，并对环境友好，具体比较情况见表2。但超临界流体技术需要的最佳反应温度在400℃左右，醇油比约40：1，所需成本较高，较少用于工业生产。所见文献只有日本住友化学公司将大豆或菜籽油与超临界甲醇反应生产生物柴油报道。

3生产生物柴油的工艺流程 [11，21]

原料油经过预处理除去杂质、酸和水分，在酸、碱或催化剂作用下与醇产生酯交换反应，反应液分层，下层是甘油，上层为粗制甲酯，精制后得到脂肪酸甲酯，即生物柴油。酯交换法制备生物柴油的工艺流程如图1所示。

4生物柴油的产业现状[22～26]

美国是最早研究生物柴油的国家。1999年，估计其产量10万t。目前已有4家生产厂生产，总生产能力30万t/a。

生物柴油使用最多的是欧洲，份额已占到成品油市场的5%。目前在欧洲用于生产生物柴油的原料主要为菜籽油。欧洲现生产生物柴油70万t/a，目标是2010年达830万t/a。日本1995年开始研究生物柴油，在1999年建立了259L/d用煎炸油为原料生产生物柴油的工业化实验装置，该装置可降低原料成本。目前日本生物柴油年产量可达40万t。

与国外相比，我国生物柴油的研究还处于刚刚起步阶段，大部分研究集中在对甲酯化材料及催化剂选择上。海南正和生物能源有限公司于2001年在河北邯郸建成年产1万t的生物柴油实验工厂，标志着我国生物柴油产业的诞生。其技术和产品已于2002年10月通过了国家经贸委新产品技术鉴定。四川古杉油脂化工公司和福建卓越新能源发展公司液开发出了拥有自主知识产权的技术，相继实现工业化，其生产规模超过万吨。

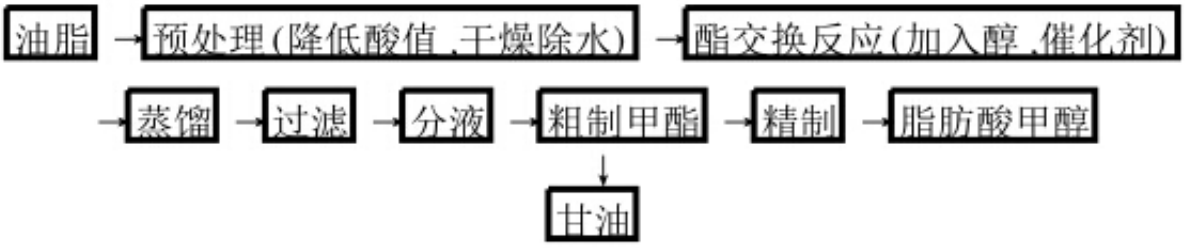

图 1　酯交换法生产生物柴油的工艺流程图

表 2　化学法与超临界法生产生物柴油的比较

	普通化学方法	超临界方法
反应时间	1～8h	2～4min
反应条件	0.1MPa、30～65 ℃	>8.09MPa、>239.4 ℃
催化剂	有	无
皂化产物	有	无
产品收率	一般	更高
分离物	甲醇、催化剂、皂化产物	甲醇
过程	复杂	简单

5生产生物柴油亟需解决的问题

5.1降低原料油的成本

原料油占生物柴油生产总费用的60%～75%，所以寻找开发廉价原料油是降低生物柴油价格的关键，如利用废油酯、在山区种植油料植物、培育和种植高产油量的转基因作物、选育高产油微生物等。美国国家可更新能源实验室(NREL)利用“工程微藻”生产柴油，这是生物柴油生产的新动向。“工程微藻”，这是一种通过基因工程技术建构的微藻，称为“工程小环藻”(Cyclotellacryptica)。在实验室条件下可使脂质含量增加到60%以上，户外生产能力液可增加到40%以上。“工程微藻”具有以下几个方面的优越性：一是生产能力高，称得上是一座“大化工厂”，又不与其它农业争地；二是海水作为天然培养基地，可进行大量养殖；三是用它生产油脂比陆生植物单产高出30倍[27]。

5.2研究开发低成本的生产方法

目前，国际上生产生物柴油主要采用化学法，即在一定温度及酸性或碱性催化剂催化条件下，将动物或植物油脂与甲醇发生酯交换反应，生成相应的脂肪酸甲酯。为了进一步降低操作费用，还要不断地进行技术革新和创新，主攻方向是：⑴开发新的多相催化反应，延长催化剂寿命，同时研究新的再生方法，降低成本，减轻环境污染；⑵采用新技术，如催化和分离耦合技术，降低醇/油比，以减少回收醇的能耗；⑶研究超临界下的酯交换反应以及其他拥有自主知识产权的生物柴油生产新工艺[17～20，27]。

5.3解决生产过程中产生的污染问题

解决污染最好的办法就是用脂肪酶催化生物柴油生产，但首先是完成脂肪酶的研发工作，降低脂肪酶生产成本，使其能用于生物柴油的工业化生产。

5.4需要国家建立相应的扶持政策

美国和欧盟为了促进生物柴油的生产和使用，都制定了政府补贴和税收优惠等相应扶持政策。而我国石油消费持续上升，2000年进口石油达到7.0×10^7t，消费柴油6.7×10^7t，因此发展生物柴油在一定程度上可缓解当前能源危机局面，为能源安全提供保障。借鉴国外经验，我国也应该制定相应的政府扶持政策，促进原料油的生产、增加研发投入

力度、减免税收及增加石油柴油税收等，以进一步引导和加强生物柴油的生产和使用。

参考文献

[1]谭天伟，王芳，邓利.能源生物技术[J].生物加工过程，2003(1)：32-36.

[2]Chun，L.H.，Overend，R.P.Biomass and renewable fuels[J].Fuel bioprocess，2001(17)：187-195.

[3]Tunahan Cakir，K.YalcinArga，M.Mete Altintas，etal.Flux analysis of recombinant Saccharomyces cerevisiae YPB-G utilizing starch for optimal ethanol production[J].Process Biochemistry，2004(39)：2097-2108.

[4]Krawcyk，T.Biodiesel-Alternative fuel makes inroads but hurdles remain[J].Inform，1996(7)：801-829.

[5]Shay，E.G.Dieselfyel from vegetable oils：status and opportunities[J].Biomass and Bioenergy，1993(4)：227-242.

[6]忻耀年.生物柴油的生产和应用[J].中国油脂，2001(26)：73-74.

[7]韩德奇，袁旦，王尽涛等.生物柴油的现状与发展前景[J].石油化工技术经济，2002(18)：32-38.

[8]FangruiMa Miford A.Hanna.Biodiesel production：a review[J].Bioresource Technology，1999(70)：1-15.

[9]杨艳，卢滇楠，李春等.面向-1 世纪的生物能源[J].化工进展，2002(21)：299-302.

[10]朱建良，张冠杰.国内外生物柴油研究生产现状及发展趋势[J].化工时刊，2002(18)：23-27.

[11]孟凡清，王德民，张大年.生物柴油技术在国内的研究发展[J].上海化工，2003(12)：30-33.

[12]Pryde，E.H.Vegetable oils as diesel fuel：Overview[J].JAOCS，1983(60)：1557-1558.

[13]Kaieda M.，Samukawa T.，Matsumoto T.，et al.Biodiesel fuel productionfrom plantoil catalyzed by Rhizopusoryzae lipase in a wa-ter-containing systerm without an organic solvent[J].Bioscience，1998(8)：627-623.

[14]H.Noureddini，X.Gao，R.S.philkana.Immobilized Pseudomonas cepacia lipase for biodiesel fuel production form soybean oil[J].Bioresource Technology，2005(96)：769-777.

[15]P.Ellaiah，T.Prabhakar，B.Ramakrishna，et al.Production of lipase by immobilized cells of Aspergillus niger[J].Process Biochem-istry，2004(39)：525-528.

[16]Kazuhiro Ban，Masaru Kaieda，Takeshi Matsumoto，et al.Whole cell biocatalyst for biodiesel fuel production utilizing Rhizopu oryzae cells immobilized with biomasssupport particles[J].Biochemical EngineeringJournal，2001(8)：39-43.

[17]Ayhan Demirbas.Biodiesel fuelsfrom vegetable oils via catalytic and non-catalytic superitical alcohol transeseterificatios and other methods：asurvey[J].Energy Conversionand Management，2004(44)：2093-2109.

[18]Giridhar Madras，Chandana Kolluru，Rajnish Kumar.Sythesis of biodiesel in supercritical fluids[J].Fuel，2004(83)：2029-2033.

[19]Weiliang Cao，Hengwen Han，Jingchang Zhang.Preparation of biodiese form soybean oil using supercritical methanol and co-sol-vent[J].Fuel，2005(84)：347-351.

[20]郭璇，贺华阳，王涛等.超临界流体技术制备生物柴油[J].现代化工，2003(23)：15-18.

[21]Y.Zhang，M.A.Dube，D.D.Mclean，et al.biodiesel production from waste cooking oil：1.Process design and technological assess-ment[J].Bioresource Technology，2003(89)：1-16.

[22]谭天伟，王芳，邓利等.生物柴油的生产和应用[J].现代化工，2002(22)：4-6.

[23]W.Korbitz.Biodiesel production in Europe and North America，an encouraging prospect[J].Renewable Energy，1999(16)：1078-1083.

[24]Peter Clery.Liquid biofuelsin the UK[J].Refocus，2002(5)：16-18.

[25]翼星，郗小林.我国生物柴油产业发展展望[J].中国能源，2005(5)：16-18.

[26]蒋剑春，杨凯华，聂小安.生物柴油的研究与应用[J].能源研究与利用，2004(5)：22-25.

[27]郭卫军，闵恩泽.发展我国生物柴油的初探[J].石油学报（石油加工），2003(19)：1-6.

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/102816.html