

第二代生物柴油及其生物炼制关键技术

修志龙, 郭峰, 梁志霞, 滕虎, 孙亚琴

(大连理工大学生命科学与技术学院, 辽宁大连 116024)

摘要:化石燃料日益枯竭与可替代能源成本过高的矛盾日益突出, 可再生原料及其副产物的充分利用与高值化是实现生物质能源持续发展的必然要求。本文介绍了目前生物柴油的研发现状, 提出符合我国国情的第二代生物柴油的研发思路以及相关多产物联产的策略。以文冠果的综合利用为例, 阐述了第二代生物柴油生产过程中涉及的生物炼制关键技术。

随着石油资源的大量消耗和日趋短缺, 用可再生的生物质资源替代化石资源, 开发生物质能源和大宗化学品已经成为国内外研究开发的热点。2008年美国(以大豆油为主要原料)和欧盟(以菜籽油为主要原料)生物柴油的产量达到1800余万吨^[1-2]

, 预计到2010年生物柴油全球总产量将达到2400万吨/年, 由此消耗的油脂将占全球植物性油料(如大豆油、菜籽油等)的16%^[3]

, 必然引起人们对其“与人争油、与人争地”的疑虑和担心。由于我国独特的餐饮习惯, 食用油消耗量很大, 自产油料不能满足需求, 2008年从国

外进口油料折合食用油约1500万吨, 占食用油总量的60%^[4]

, 因此国内生物柴油生产迟迟未能大规模开展。另一方面目前生产的生物柴油都是油脂与甲醇反应制得的, 而甲醇由天然气(甲烷)化学制备, 天然气本身也存在资源日趋枯竭的问题, 因此第一代生物柴油并非完全可再生。

开发利用非食用油原料的真正可再生的第二代生物柴油将是生物柴油进一步发展的必然趋势, 也是我国大规模生产生物柴油的现实要求。近年来, 有学者认为将动植物油脂加氢得到的液态脂肪烃视作第二代生物柴油, 与第一代生物柴油类似, 其原料也不是完全可再生的, 因此并不是严格意义上的第二代生物柴油。只有在甲醇、乙醇或氢气完全实现生物质转化, 才能真正称作完全可再生燃料。在此, 我们将完全可再生的木质纤维素乙醇与油脂酯交换反应得到的脂肪酸乙酯称作第二代生物柴油。目前, 第二代生物柴油在生产成本上不占优势, 要实现其工业化, 需要综合开发生物质原料, 提高副产品附加值, 达到生物炼制的目标。

1 生物柴油研发现状

目前国内外生物柴油的研究与开发主要集中于下列三个方面。

1.1 原料的开发

菜籽油、大豆油、棕榈油、蓖麻油、玉米油等植物油以及猪油、牛油、鱼油等动物脂原料与石化甲醇酯交换得到的是第一代生物柴油。我国生物柴油企业使用的原料多为酸化油、地沟油、煎炸油等, 回收困难、来源不确定、产量有限。探索新的生物质能源资源成为当务之急, “工程微藻”是目前世界各国重点开发的对象, 我国则重点研发高产优质的能源植物, 如麻疯树、文冠果、黄连木、玉树等。

1.2 催化剂的研究

目前最常用的生物柴油制备方法包括生物法和化学法。生物法中的脂肪酶或全细胞催化具有原料适用性广、安全、无污染、能耗低等优点, 但存在

酶或细胞成本相对较高、易失活、反应时间长等问题^[5-7]

。因此获得半衰期长

、重复使用次数多、后处理工艺简单的酶

或细胞催化剂是生物法的关键问题^[7]

。目前在脂肪酶或全细胞的固定化、高效脂肪酶基因工程菌的构建以及发酵工艺优化等方面做了许多工作。

化学法主要包括均相及多相酸碱催化法。均相酸碱催化效率高, 是目前大规模生产普遍采用的催化剂。均相酸碱催化法可根据需要选择间歇生产或连续生产, 间歇生产多采用搅拌反应釜, 酸催化法腐蚀性强, 因此多用搪瓷反应釜; 而碱法工艺条件相对温和, 多用不锈钢式反应釜。间歇法虽然设备投资少, 但生产效率低、劳动强度大, 适合小型生物柴油企业。连续法生产能力强, 目前出现的连续生产装置主要有连续釜式反应器、连续管式反应器、塔式反应器和

固定床式反应器等常规反应器。Cimbria Sket公司和Connemann公司开发的增刊修志龙等：第二代生物柴油及其生物炼制关键技术CD-Process是目前欧美大型生物柴油企业应用的主要工艺之一，ADM德国公司对该工艺做了改进，并以无水氢氧化钠为催化剂催化菜籽油与甲醇生产生物柴油，图1为ADM公司的CD-Process工艺流程，生物柴油产品质量达到EN14214标准。以木质纤维素乙醇与油脂进行酯交换反应生产第二代生物柴油，完全可以采用第一代生物柴油生产的工艺和设备。

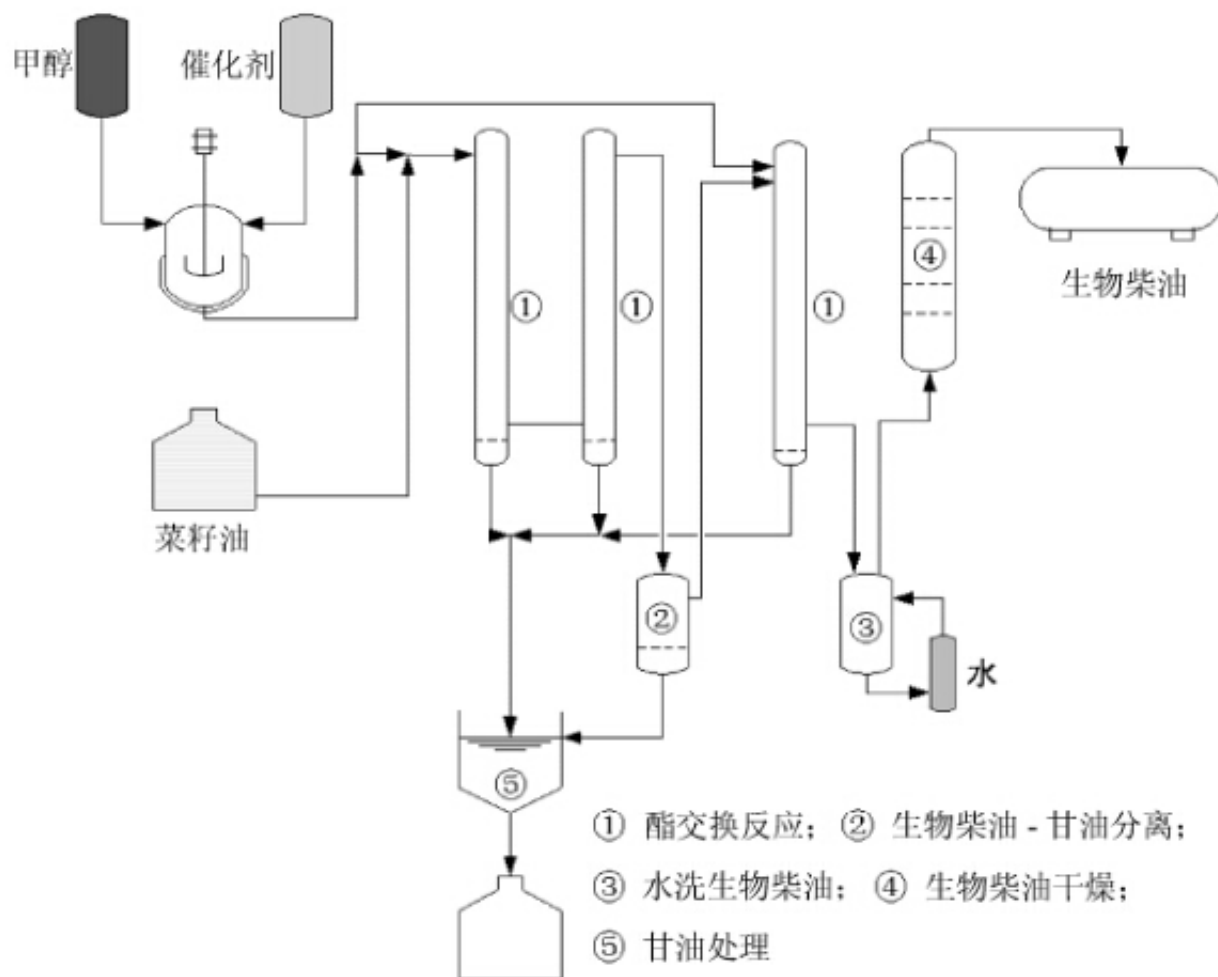


图1 ADM公司的CD-Process工艺^[8]

然而，均相酸碱催化

剂与产物分离困难，且产生大量废酸或废碱溶液，增加了后处理的负担^[7, 9]

。多相固体酸碱催化剂具有易分离、可多次重复使用、生产工艺简单、生产成本低、废液排放少、环境友好等优点，已成为目前研发的热点。国内外开发的代表性固体酸催化剂有硫酸盐、金属氧化物、负载磺酸、沸石、阳离子交换树脂、生物基炭质催化剂等^[9-13]

，固体碱催化剂

有碱土金属氧化物、水滑石类催

化剂、负载型碱金属、阴离子交换树脂、硅酸盐类等^[11, 14-16]

。进一步提高催化效率，增加循环使用次数是固体酸碱催化剂研究的关键。

1.3副产物甘油的高值化利用

将生物柴油副产的甘油加工成高附加值的产品是一个热点问题，如聚酯单体1,3-丙二醇、甘油单脂肪酸酯、乙二醇、丙烯醛、硝基胍等高附加值产品的开发应运而生。其中1,3-丙二醇（1,3-PD）是一种新型的化工原料，具有双功能

基团,能够合成聚酯、聚醚、聚氨酯等新型聚合物。此前多采用化学法生产(丙烯醛法和环氧乙烷法),设备投资要求较大,技术难度高,催化剂体系复杂,工艺要求苛刻。而微生物发酵法生产1,3-丙二醇条件温和,操作简单,副产物少,环境污染小,具有潜在的产业化应用开发前景^[17]。

。目前开发的生物柴油和1,3-丙二醇联产工艺无疑可以充分利用油脂资源,降低生产成本,增强绿色化工过程的市场竞争力^[18]。

2 第二代生物柴油及其多产物联产技术

木本能源植物不仅能够提供丰富的油脂,还蕴含大量的药用成分、功能性蛋白及可用作生产生物乙醇的木质纤维素,综合利用这些原料是我国发展生物柴油产业急需解决的关键问题。用木质纤维素生产乙醇,再与油脂反应制备脂肪酸乙酯。由于乙醇毒性较小且更加安全,生产出的脂肪酸乙酯燃烧品质更佳,有别于第一代生物柴油。

木本能源植物中的天然有效成分和蛋白可以开发成中药和功能食品。如麻疯树、文冠果等的树皮、枝叶及果实(包括榨油后的渣饼)中含有丰富的药用成分,分别具有驱虫、通便、止血、祛风湿和散瘀、止痛、去瘙痒等功效,是开发抗菌、抗病毒、抗HIVs、抗糖尿病、抗肿瘤的药用原料^[19-20]。

。此类植物集生物农药、医药、燃料、肥料及化工原料、油料于一身,具有经济、社会、生态多重效益,具有广阔的开发前景。

这里以我国特有的木本油料作物文冠果为例,对以木本油料作物为原料的第二代生物柴油的开发以及多产物联产的关键技术加以说明,多产物联产的工艺流程如图2所示。

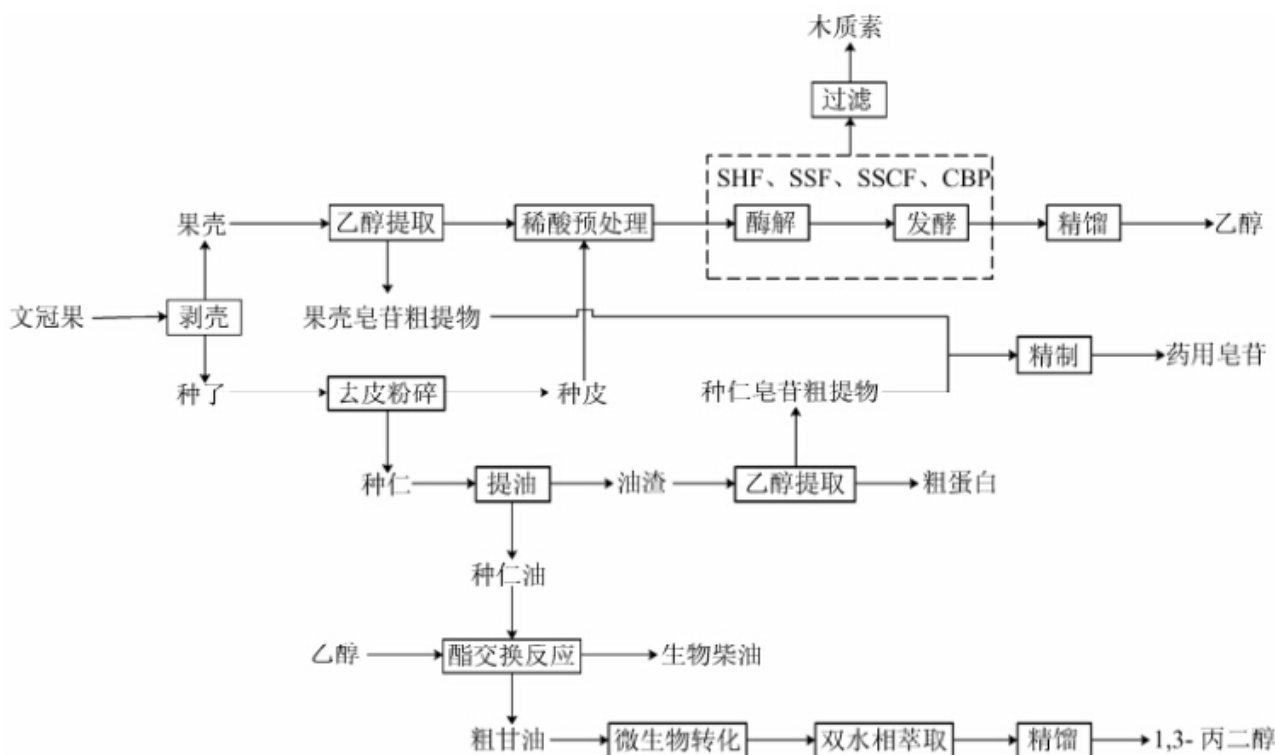


图2 以文冠果为原料多产物联产的综合利用工艺流程图^[21]

2.1 药用成分的提取分离

含油植物的种仁、果壳及根茎叶中往往含有大量的中药成分。文冠果的果壳、种仁中都含有皂苷活性成分,对防治脑老化和脑血管疾病都有显著的效果^[22]。

。麻疯树籽中含有皂苷和甾体等生物活性成分^[23]。

，黄连木籽中含有多酚等活性成分^[24]。

。水提醇沉法是应用最广的提取中药成分的方法,虽然它经济易行,但也存在有效成分损失、成品稳定性差、损耗大及生产周期长的缺点^[25]。

。如果分步提取上述种仁中的油脂和药用成分,很难保证两种成分都能得到较高的收率。因此,可以在传统的提取方

法基础上，结合油脂的利用开发新型的提取分离工艺，如：超临界流体萃取、超声波、微波辅助提取、高速逆流色谱提取技术、双水相萃取技术、酶法提取等。尤其超声或微波结合三相甚至四相萃取技术，是经济可行的方法之一。Gupta等^[26]

利用三相分离技术从麻疯树种子中提取油脂，三相体系为种仁浆、正己烷（1：1，体积比）和硫酸铵（30%，质量浓度），萃取两个小时油脂提取率达

到97%。而液液萃取也是中药提取中常用的方法^[27]

，如果在上述体系中再加入一定比例的乙醇，会形成四相体系，此时油脂溶解于正己烷，而大部分皂苷、甾体及多酚等成分位于乙醇相，这样便可简捷地将油脂与药用成分达到较好的分离。

2.2 木质纤维素乙醇的制备技术

淀粉、糖类、纤维素等是发酵生产乙醇的主要原料，不同国家根据当地资源发展不同的原料。美国以玉米木薯等淀粉类原料为主，巴西以甘蔗为糖类原料。我国用淀粉和糖质原料生产乙醇有相当悠久的历史，但原料短缺是限制此类原料生产燃料乙醇的主要因素，因此开发纤维素生物质是当务之急。上述几种原料制备燃料乙醇的原理类似，都是多糖水解、单糖发酵，由于原料组成不同预

处理方式也不同，Gnansounou等^[28]提出了生物质生产乙醇的工艺流程，其中忽略和合并了一些步骤，如图3所示。

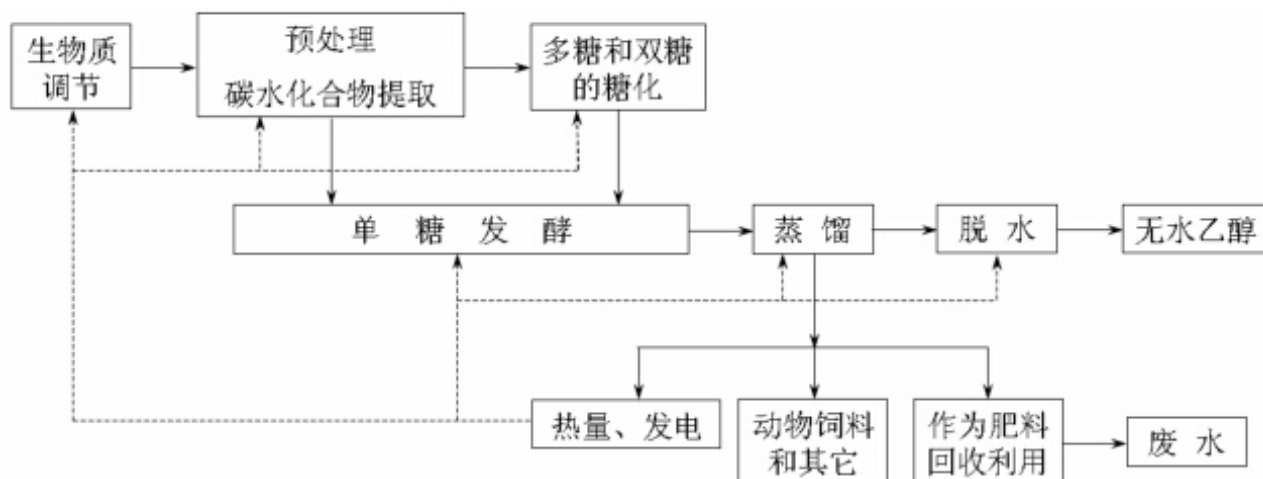


图3 生物质生产燃料乙醇示意图

国内外科研工作者在应用木质纤维素原料制取燃料乙醇方面积累了一些经验。首先需要将木质纤维素进行预处理，主要包括物理法（机械粉碎、微波辐射和超声波预处理等）、物理化学法（包括蒸汽爆破、氨纤维爆破等）、化学法（采用酸、碱、次氯酸钠、臭氧等）和生物法^[29]

。预处理产

物还需要进一步水解以

除去木质素，水解方法包括稀硫酸、浓硫酸、

浓盐酸和酶水解法四大类^[30]

。但酸水解法存在着工艺复杂、能耗高、产品色泽深以及污染环境等负面问题，稀酸（2%~5%）水解过程需要高温高压，浓酸（10%~30%）水解虽然所需温度和压力较低，但严重腐蚀设备。同酸法水解相比，酶增刊修志龙等：第

[31]

。但大多数天然纤维素存在结晶，这严重阻碍了酶解纤维素工艺技术的经济应用。因此需要将酸水解法和酶解法相结合，先除去纤维素中的木质素，破坏其致密结构，以利于酶解反应的进行。图4给出了木质纤维素生产燃料乙醇的工艺流程图^[32]。木质纤维素原料在预水解后产生的半纤维素进一步水解得到五碳糖，可进行戊糖发酵生产乙醇；而纤维素可通过直接发酵、间接发酵、混合菌种发酵、连续糖化发酵（SSP）或固定化细胞发酵等方法发酵生产乙醇^[33]。

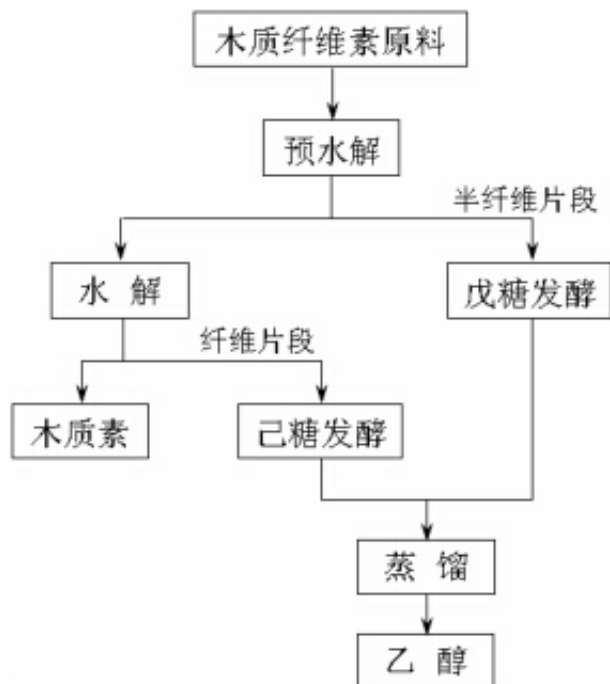


图4 木质纤维素型生物质生产乙醇过程示意图

木质纤维素是未来能够现实推广和应用的生物乙醇原料。目前已经试产的生物质能源企业有美国的Masada、Arkeno I等公司及加拿大的Iogen公司，产量在千万升以上，原料多为甘蔗残渣或农作物秸秆。但我国能够用于生物燃料乙醇的淀粉或糖类原料有限，因此木质纤维素才是解决原料危机的主要途径。华东理工大学颜涌捷教授开发的“纤维素废弃物制取乙醇技术”，以废木屑为原料经过酸、酶水解等工艺，已经成功应用于工厂生产。木本油料作物中蕴藏着丰富的木质纤维素，如文冠果果壳、种皮中含70%以上木质纤维素，其它如麻疯果的果壳、棕榈的空果串等，都可以作为生产纤维素乙醇的原料进行综合利用。木本油料作物的木质纤维素结构有别于玉米秸秆等纤维素，应在现有纤维素乙醇研究基础上，加强预处理、酶解、菌种诱变、发酵工艺等研发。尤其是选育高活力的纤维素酶发酵菌株，并提高纤维素降解酶的重复利用能力，降低酶法水解工艺的成本，以尽快实现生物乙醇的工业化生产。

2.3第二代生物柴油的制备技术

以木质纤维素乙醇与油脂进行酯交换反应生产第二代生物柴油，完全可以采用第一代生物柴油生产的工艺和设备。但工艺参数与第一代生物柴油相比稍有不同，以催化酯交换反应的常用催化剂NaOH或KOH为例，反应需要更高的醇油比、反应温度以及更长的反应时间，如以油重1%的KOH为催化剂催化文冠果油与纤维素乙醇发生酯交换反应，醇油摩尔比为12:1，在75℃反应1.5~2h，生物柴油得率可达85%以上。反应结束后乙醇容易与生物柴油、副产物甘油发生乳化现象，形成比较稳定的乳化液，使生物柴油的后续分离较为困难，这些问题需要有针对性地加以研究解决。此外，应开发可重复利用和再生的绿色固体酸碱催化剂替代液体催化剂，采取反应床式反应器，不仅能简化工艺、降低成本，还能简化生物柴油和甘油的精制工艺。

2.4副产物甘油生物转化为1,3-丙二醇

以生物柴油的副产物粗甘油为原料，通过微生物发酵法生产1,3-丙二醇，不仅解决了粗甘油的出路问题，也降低了生物柴油和1,3-丙二醇的生产成本，具有很好的市场应用前景。以碱催化得到的文冠果生物柴油的副产物甘油纯度约为75%，可直接作为微生物发酵的碳源生产1,3-丙二醇^[18]。但甘油浓度因生物柴油制备方法不同而不同，且甘油中杂质因催化方法不同也会对发酵法生产1,3-丙二醇产生不同的影响。适应不同原料需求的高产菌种筛选诱变、适宜的发酵方式、有效的1,3-丙二醇分离方法等都是需要研究的关键问题。

此外，采用经济简便的分离手段从发酵液中提取1,3-丙二醇也是急需解决的问题。传统的分离方法如蒸发和精馏、膜分离、色谱分离及萃取等方法，存在耗能大、分离困难、收率低、成本高等问题，而且会造成发酵液中如乳酸、琥珀酸、乙酸、乙偶因等其它有机成分的损失，对于工业生产来说，无疑会造成极大浪费。而由亲水性醇类（甲醇、乙

醇、异丙醇、丁醇等）与无机盐（硫酸铵、磷酸盐等）组成的新型双水相体系具有以下优点：溶剂成本低，原料丰富廉价；溶剂粘度小，传质和分相速度快，无相乳化现象；溶剂挥发度大，可省去反萃步骤，降低操作费用；体系简单，易放大，溶剂回收容易等。新型双水相体系在二酯类产品分离中的成功应用^[34-36]，无疑为1,3-丙二醇的工业生产带来曙光。

2.5多产物联产的过程系统优化与控制

以木本油料作物为原料可以获取药用成分、功能性蛋白、纤维素乙醇、生物柴油、1,3-丙二醇等多种产物，整个系统远比已有的单一产品生产过程复杂，物流、热流的设计、优化、控制是降低成本、提高效益的关键。如在以文冠果为原料多产物联产的过程中，果壳和种皮生产的乙醇可在生物柴油生产、皂苷提取以及1,3-丙二醇双水相萃取等环节循环利用，同时存在能量集成的问题。

3展望

以木本油料作物为原料生产第二代生物柴油以及多产物联产过程是我国生物质能源和生物基化学品未来发展的必然趋势，是技术集成的必然结果，是生物炼制的必然要求。多产物联产不同于单一产物的生产，技术的集成化更高、系统的复杂性更强，需要在单一产物研发的基础上有重点地突破相关的关键技术，这样才能有力地推动我国生物柴油及其相关产业进入良性发展的轨道。

参考文献

[1]http://www.biodiesel.org/pdf_files/fuelfactsheets/Production_Graph_Slide.pdf.

[2]<http://www.ebb-eu.org/stats.php>.

[3]http://news.xinhuanet.com/auto/2007-08/16/content_6539822.htm.

[4]http://www.oilcn.com/article/2008/0925/article_1852.html.

[5]Fukuda H, Kondo A, Noda H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils[J]. Journal of Biosci Bioeng., 2001, 92 (5) : 405-416.

[6]Marchetti J M, Miguel V U, Errazu A F. Possible methods for biodiesel production[J]. Renew Sus Energ Rev., 2007, 11 (6) : 1300-1311.

[7]Ranganathan S V, Narasimhan S L, Muthukumar K. An overview of enzymatic production of biodiesel[J]. Bioresource Technol., 2008, 99 (10) : 3975-3981.

[8]<http://www.biodiesel.de/index.php3?hid=014101&spid=2>.

[9]Meher L C, Sagar D V, Naik S N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification-a review[J]. Renew Sus. Energ. Rev., 2006, 10 (3) : 248-268.

[10]Lotero E, Liu Y J, Lopez D E, et al. Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2005, 44 (14) : 5353-5363.

[11]Shibasaki-Kitakawa N, Honda H, Kuribayashi H, et al. Biodiesel production using anionic ion-exchange resin as heterogeneous catalyst[J]. Bioresource Technol., 2007, 98 (2) : 416-421.

[12]Masakazu T, Atsushi T, Mai O. Green chemistry : biodiesel made with sugar catalyst[J]. Nature, 2005, 438 : 178.

[13]郭峰, 乌日娜, 梁志霞, 等. 生物基炭质催化剂催化大豆油皂脚酸化油制备生物柴油[J]. 中国油脂, 2009, 34 (4) : 35-38.

[14]Lotero E, Goodwin J G, Bruce D A, et al. The Catalysis of Biodiesel Synthesis[J]. Catalysis, 2006, 19 : 41-83.

- [15]修志龙, 郭峰, 彭振刚.一种硅酸盐催化制备生物柴油的方法: 中国, 200710011068.X[P].20070912.
- [16]郭峰, 修志龙, 张代佳.煅烧硅酸钠催化制备生物柴油: 中国, 200710159084.3[P].20080625.
- [17]Biebl H, Menzel K, Zeng A P, et al.Microbial production of 1, 3-propanediol[J].Appl Microbiol Biotechnol. , 1999, 52 (3) : 289-297.
- [18]Mu Y, Teng H, Zhang D J, et al.Microbial production of 1, 3-propanediol by *Klebsiella pneumoniae* using crude glycerol from biodiesel preparations[J].Biotechnol.Lett. , 2006, 28 (21) : 1755-1759.
- [19]G ü bitz G M, Mittelbach M, Trabi M.Exploitation of the tropical oil seed plant *Jatropha curcas* L[J].Bioresource Technol. , 1999, 67 (1) : 73-82.
- [20]Ma C M, Nakamura N, Hattori M, et al.Inhibitory Effects on HIV-1 Protease of Constituents from the Wood of *Xanthoceras sorbifolia*[J].J Nat Prod , 2000, 63 (2) : 238-242.
- [21]修志龙, 梁志霞, 滕虎, 等.一种以文冠果为原料多产物联产的方法: 中国, 200910012133.X[P].
- [22]Chan PK, Zhao M, Che CT, et al.Cytotoxic Acylated Triterpene Saponins from the Husks of *Xanthoceras sorbifolia*[J].J.Nat.Prod. , 2008, 71 (7) : 1247-1250.
- [23]Aderibigbea AO, Johnsona COLE, Makkara HPS, et al.Chemical composition and effect of heat on organic matter-and nitrogen-degradability and some antinutritional components of *Jatropha* meal[J].Anim.Feed.Sci.Tech. , 1997, 67 (2-3) : 223-243.
- [24]王如, 宿文斌, 王承明, 等.黄连木饼粕粗多酚提取的响应曲面优化研究[J].食品科学, 2008, 29 (7) : 160-165.
- [25]冯年平.中药提取分离技术原理与应用[M].北京: 中国医药科技出版社, 2005.37-51.
- [26]Shah S, Sharma A, Gupta M N.Extraction of oil from *Jatropha curcas* L.seed kernels by enzyme assisted three phase partitioning[J].Industrial Crops and Products, 2004, 20 (3) : 275-279.
- [27]陈玉昆.中药提取生产工艺学[M].沈阳: 沈阳出版社, 1992.143-150.
- [28]Ashok Pandey.Handbook of Plant-Based Biofuels[M].New York: CRC press.2009.57-72.
- [29]金慧, 王黎春, 杜风光, 刘钺.木质纤维素原料生产燃料乙醇预处理技术研究进展[J].酿酒科技, 2009, 181 (7) : 95-97.
- [30]尹天佑.生物质能源技术开发利用与产业化[M].吉林: 吉林大学出版社, 2005.92-101.
- [31]牟晓红.生物质转化燃料乙醇纤维素酶的研究[J].石油化工应用, 2009, 28 (3) : 16-19.
- [32]Ashok Pandey.Handbook of Plant-Based Biofuels[M].New York: CRC press.2009.121-140.
- [33]张建安, 刘德华.生物质能源利用技术[M].北京: 化学工业出版社, 2009.100-107.
- [34]Jiang Bo, Li Zhigang, Dai Jianying, et al.Aqueous two-phase extraction of 2, 3-butanediol from fermentation broths using an ethanol/phosphate system[J].Process Biochemistry, 2009, 44 (1) : 112-117.
- [35]Sun Lihui, Bo Jiang, Xiu Zhilong.Aqueous two-phase extraction of 2, 3-butanediol from fermentation broths by isopropanol/ammonium sulfate system[J].Biotechnology Letter, 2009, 31 (3) : 371-376.
- [36]Li Zhigang, Jiang Bo, Zhang Daijia, et al.Aqueous two-phase extraction of 1, 3-propanediol from glycerol-based fermentation broths[J].Separation and Purification Technology, 2009, 66 (3) : 472-478.

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/103193.html>