

生物柴油的制备方法及其发展前景

胡建修¹，刘志平³，郭丽²，李汝江³，王友生³

(1. 河北华油一机图博涂层有限公司，河北沧州062658；2华北石油第一机械厂涂层分厂，河北沧州062658；3. 河北华油钢管设计研究院有限公司，河北沧州062658)

摘要：综述了生物柴油的特性，重点介绍了生物柴油的制备方法，并讨论了生物柴油国内外的研究进展，最后展望了生物柴油在我国发展的前景。

柴油作为一种重要的石油产品，在各国燃料结构中占有较高的份额，已成为重要的动力燃料。随着世界范围内车辆柴油化趋势的加快，未来柴油的需求量会愈来愈大。而石油资源的日益枯竭和人们环保意识的提高，大大促进了世界各国加快柴油替代燃料的开发步伐，尤其是20世纪90年代，生物柴油以其优越的环保性能受到各国的重视。

生物柴油是清洁的可再生能源，是以大豆和油菜籽等油料作物、油棕和黄连木等油料林木果实、工程微藻等油料水生植物以及动物油脂、废餐饮油等为原料制成的液体燃料，是优质的石油柴油代用品。生物柴油是典型“绿色能源”，大力发展生物柴油对经济可持续发展、推进能源替代减轻环境压力，控制城市大气污染具有重要的战略意义。

1生物柴油的主要特性

- (1) 优良的环保特性。生物柴油中硫含量低，二氧化硫和硫化物的排放低，可减少约30%（有催化剂时为70%）；生物柴油中不含对环境造成污染的芳香族烷烃，因而废气对人体损害低于柴油。
- (2) 较好的润滑性。使喷油泵、发动机缸体和连杆的磨损率低，使用寿命长。
- (3) 较好的安全性。生物柴油闪点高，不属于危险品，运输、储存、使用安全。
- (4) 良好的燃料性。十六烷值高使生物柴油的燃烧性好于柴油。燃烧残留物呈微酸性，使催化剂和发动机机油的使用寿命加长。
- (5) 可再生。作为可再生能源，与石油一定的储量不同，供应量不会枯竭。
- (6) 无须改造柴油机，可直接添加使用，同时无需另添设加油设备、储存设备及人员的特殊技术训练。
- (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，并降低尾气污染。

2生物柴油的制备方法

2. 1催化合成法制备生物柴油

目前生物柴油主要是用化学法生产，即用动物和植物油脂与甲醇或乙醇等低碳醇在酸或者碱性催化剂和高温（230～250℃）下进行转酯化反应，生成相应的脂肪酸甲酯或乙酯，再经洗涤干燥即得生物柴油。甲醇或乙醇在生产过程中可循环使用，生产设备与一般制油设备相同，生产过程中可产生约10%的副产品甘油。

化学法合成生物柴油的缺点有：工艺复杂，醇必须过量，后续工艺必须有相应的醇回收装置，能耗高；由于脂肪中不饱和脂肪酸在高温下容易变质，色泽深；酯化产物难回收，成本高；生产过程有废碱液排放。

2. 2生物酶法制备生物柴油

为解决催化合成法的一些问题，人们开始研究用生物酶法合成生物柴油，用动物油脂和低碳醇通过脂肪酶进行转酯化反应，制备相应的脂肪酸甲酯及乙酯。相对于化学法制备生物柴油，酶法具有很多优点，酶法酯交换反应条件温和，能耗较低，受游离脂肪酸和水的影响较小，且脂肪酶也可以将废弃油脂中的脂肪酸转化合成生物柴油，无污染排放。目前用于催化合成生物柴油的脂肪酶主要有酵母脂肪酶、根霉脂肪酶、毛霉脂肪酶、猪胰脂肪酶等。

国内有很多大学用生物酶制备生物柴油取得了较好的效果,清华大学采用全新工艺生物酶法在常温常压下可将动植物油脂有效转化生成生物柴油,取得中试成功。由该校再生资源与生物能源实验室开发的生物酶法生物柴油新工艺,为生物柴油的工业化生产提供了理想的途径,采用新工艺在中试装置上生物柴油产率达90%以上。

目前主要问题是对甲醇及乙醇的转化率低,一般仅为40%~60%。目前脂肪酶对长链脂肪醇的酯化或转酯化有效,而对短链脂肪醇(如甲醇或乙醇等)转化率低,短链醇对酶有一定毒性,酶的使用寿命短。副产物甘油和水难于回收,不但对产物形成抑制,而且甘油对固定化酶有毒性,使固定化酶使用寿命短。

2. 3工程微藻法制备生物柴油

“工程微藻”生产柴油,为柴油生产开辟了一条新的技术途径。美国国家可更新实验室(NREL)通过现代生物技术建成“工程微藻”,即硅藻类的一种“工程小环藻”。在实验室条件下可使“工程微藻”中脂质含量增加到60%以上,户外生产也可增加到40%以上。而一般自然状态下微藻的脂质含量为5%~20%。“工程微藻”中脂质含量的提高主要由于乙酰辅酶A羧化酶(ACC)基因在微藻细胞中的高效表达,在控制脂质积

累水平方面起到了重要作用。目前,正在研究选择合适的分子载体,使ACC基因在细菌、酵母和植物中充

分表达,还进一步将修饰的ACC基因引入微藻中以获得更高效表达。利用“工程微藻”生产柴油具有重要经济意义和生态意义,其优越性在于:微藻生产能力高、用海水作为天然培养基可节约农业资源;比陆生植物单产油脂高出几十倍;生产的生物柴油不含硫,燃烧时不排放有毒害气体,排入环境中也可被微生物降解,不污染环境。发展富含油质的微藻或者“工程微藻”是生产生物柴油的趋势之一。

2. 4超临界法制备生物柴油

Saka提出了超临界法所谓超临界状态,就是指当温度超过其临界温度时,气态和液态将无法区分,于是物质处于一种施加任何压力都不会凝聚的流动状态。超临界流体具有不同于气体或液体的性质,它的密度接近于液体,粘度接近于气体,而导热率和扩散系数则介于气体和液体之间。由于其粘度低、密度高且扩散能力高,所以能够并导致提取与反应同时进行。国外也有一些在超临界CO₂流体中进行酶催化法制备生物柴油的报道,实验表明用酶作催化剂在超临界CO₂中合成生物柴油的产率要小于在超临界甲醇中的产率。主要问题有:转化率低;由于酶的催化功能专一,对于组分复杂的天然油脂来说,要特别注意选择合适的酶;短链醇对酶有一定毒性,酶易失活,酶催化剂价格昂贵,应该研究如何延长酶的催化寿命;生产周期长。国内武汉工程大学湖北省新型反应器与绿色化学工艺重点实验室刘启栋和中国矿业大学的安文杰分别采用超临界法制备出了生物柴油。

3国内外生物柴油研究进展

3. 1国外生物柴油研究进展

20世纪70年代以来,生物柴油研究发展非常迅速,美国加拿大、巴西、日本、澳大利亚、印度等国都在积极发展这项产业,美国、法国、意大利等国相继成立了专门的生物柴油研究机构。在美国和欧洲各国,生物柴油已被核准为可替代型燃油,并有了较大范围的应用实践。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食用回收油作原料生产生物柴油。1998年,世界生物柴油总产量15亿升,其中欧洲为10亿升,美国为3.5亿升。欧盟已经确立了到2010年至少生产50亿升(占欧盟全部燃料的2%)的目标,并认为180亿升也是可能达到的。目前由于欧美多数企业使用纯净植物油为原料,以致生物柴油的成本价较高;从各国经验来看,发展生物柴油,离不开国家的大力扶持以及为了降低成本而予以的减免税收等优惠措施。美国是最早研究生物柴油的国家之一。1983年美国科学家Graham Quick首先将亚麻子油甲酯用于发动机,燃烧了1000h。1984年美国 and 德国等国的科学家研究了采用脂肪酸甲酯或乙酯代替柴油作燃料,即采用动物或植物的脂肪酸单酯代替柴油燃烧。在北美以过剩的豆油为原料生产生物柴油。1992年美国能源署(EPA)及环保署都提出用生物柴油作为燃料,1998年制定了相关的技术标准,美国能源部设立了研究开发项目,联邦政府和国会以及有关州政府先后发布和通过了政令和法案,支持生物柴油的生产和消费。2001年4月10日,美空军Scott基地宣布开始在所有柴油车上使用生物柴油,这是第一个使用生物柴油的空军基地。美国军方非常规生物柴油的运用,以保证战时油料供应,美国国防能源补给中心现已经将B20生物柴油输送到美军全国各个供应点,建立了完备的生物柴油供应网络。美国1999年只有3个主要的汽车运输公司使用生物柴油,而到2000年3月使用生物柴油的运输公司超过了40个。美国1992年通过的能源政策法规定,绝大多数的联邦、州和公共部门的汽车队都必须有一定比例的车辆使用替代燃油。

使用生物柴油最多的是欧洲。欧洲生产生物柴油的原料主要为菜籽油,与清油混合使用于柴油机。1982年前后,德国和奥地利首次在柴油机引擎中使用菜籽油甲酯。

1985年奥地利建立了以新工艺(常温、常压)生产菜籽油甲酯的中试装置,并从1990年起以菜籽油为原料生产生物柴油。2003年下半年,欧盟允许其成员国降低包括生物柴油在内的生物燃料消费税,进一步促进了欧洲生物柴油的使用。欧盟10个新成员国也在推进生物柴油生产。德国现有8家生物柴油生产厂,拥有300多个生物柴油加油站,年生产生物柴油25万吨/年,并制定了生物柴油标准D I N 51606,对生物柴油不收税。法国有7家生物柴油生产厂,总能力为40万吨/年,使用标准是在普通柴油中掺加5%生物柴油,对生物柴油的税率为零。

日本对废食用油的再生利用一直十分重视。据报道,日本每年的食用油脂消耗约为200万吨,而废弃的食用油达40万吨,约占20%。从1993年起日本开始了对生物柴油的研究试验,并在1999年建立了用煎炸油为原料生产生物柴油的工业化实验装置,生产能力为259升/天。目前日本生物柴油年产量可达40万吨,日本的东京和长野建有4个厂,使用复循环烹饪油品售价低于石油基柴油。日本目前推行使用生物柴油的措施有:启用以生物柴油为燃料的社区公车;一部分的食品配送车使用生物柴油为燃料;麦当劳、肯德基快餐店利用废食用油制造生化柴油等。目前日本对利用废食用油作为原料的纯生物柴油免税。

3. 2国内生物柴油研究进展

为了解决石油资源短缺和由石油资源所带来的环境污染问题,我国政府制定了一些相应的政策和措施,也有一些学者和专家早已致力于生物柴油的研究开发和倡导工作。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;辽宁省能源研究所承担的中国—欧共体合作研究的项目也涉及到生物柴油;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。

我国生物柴油的系统研究始于中国科学院的“八五”重点科研项目——燃料油植物的研究与应用技术,该项目完成了金沙江流域燃料油植物资源的调查及栽培技术研究,建立了小桐子栽培示范片。自20世纪90年代初开始,长沙市新技术研究所与湖南省林业科学院对能源植物和生物柴油进行了长达10年的合作研究,“八五”期间完成了光皮树油制取甲酯燃料油的工艺及其燃烧特性的研究;“九五”期间完成了国家重点科研攻关项目“植物油能源利用技术”。1999~2002年,湖南省林业科学院承担并主持了国家林业局引进国外先进林业技术项目——能源树种绿玉树及其利用技术的引进,研制完成了绿玉树乳汁榨取设备,进行了绿玉树乳汁成份和燃料特性的研究,并取得了阶段性成果。

我国已成功研制利用菜籽油、大豆油、米糠下脚料和野生植物小桐籽油、工业猪油、牛油等为原料,经过甲醇预酯化再酯化生产生物柴油,不仅可以作为代用燃料直接使用,而且还可以作为柴油清洁燃料的添加剂。民营企业海南正和生物能源有限公司于2001年9月在河北邯郸建成年产近1万吨的生物柴油试验工厂,油品经石油化工科学研究院以及环境科学研究院测试,主要指标达到美国生物柴油标准,它成为我国生物柴油产业化的标志。2002年8月,四川古杉油脂化工公司成功开发出生物柴油,该公司以植物油下脚料为原料生产生物柴油,产品性能与0#柴油相当,燃烧后废物排放较普通柴油下降70%,经鉴定,主要性能指标达到德国D I N 51606标准。2002年9月福建省龙岩市也建成年产2万吨的生物柴油装置,这种利用动植物油脂生产生物柴油的新工艺在福建龙岩卓越新能源公司应用以来,截至2003年5月,已生产生物柴油5000多吨,产品经上海内燃机研究所试验测定其技术指标优于0#矿物油。中国科技大学、江苏石油学院、四川大学、北京化工大学等也已启动了生物柴油的研究。

4生物柴油的发展前景

目前,汽车柴油化已成为汽车工业的一个发展方向,据专家预测,到2010年,世界柴油需求量将从38%增加到45%,而柴油的供应量严重不足,这都为生物柴油提供了广阔的发展空间。如发展油料植物生产生物柴油,可以走出一条农林产品向工业品转化的富农强农之路,有利于调整农业结构,增加农民收入。

我国是菜籽油生产大国,为我国发展生物柴油提供了丰富的原料基础。中国农业科学院油料研究所所长、博士生导师王汉中研究员介绍说,经过多年的比较研究发现,油菜是我国发展生物柴油最理想的原料,具有独特优势,具备适应范围、化学组成与柴油很相近、不与主要粮食争地等特点。它不仅能兼顾国家能源安全和粮食安全的双重需要,并能促进农业和制造业发展、提高农民收入。

另外,我国有丰富的植物油脂及动物油脂资源,我国每年消耗植物油1200万吨,直接产生下脚酸化油250万吨,大中城市餐饮业的发展产生地沟油达500万吨。目前这些垃圾油都作为废物处理,还有一些经过地下作坊重新流入餐桌,直接造成污染。如果加以充分利用,有很大的市场潜力。从总体上降低生物柴油成本,使生物柴油向基地化和规模化方向发展,实行集约经营,形成产业化,走符合中国国情的生物柴油发展之路。使其在我国能源结构转变中发挥更大的作用。

近几年来，我国的炼化企业通过持续的技术改造，生产柴汽比不断提高，但仍不能满足消费的要求。目前，生产柴汽比约为1.8，而市场的消费柴汽比均在2.0以上，云南、广西、贵州等省区的消费柴汽比甚至在2.5以上。随着西部开发进程的加快，随着国民经济重大基础项目的相继启动，柴汽比的矛盾比以往更为突出。因此，开发生物柴油不仅与目前石化行业调整油品结构、提高柴汽比的方向相契合，而且意义深远。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/105054.html>