

生物柴油的发展现状

白雯，张春波，张丽静

(盘锦北方沥青股份有限公司，辽宁124000)

摘要：生物柴油是一种来源广泛的可再生燃料资源，目前在世界各国正掀起开发利用生物柴油资源的热潮，它与矿物柴油相比，具有低含硫和低排放污染，可再生，优良的生物可降解性等特点，有广阔的发展前景。文章综述了国内外生物柴油发展及应用现状、生产技术进展以及我国应用和发展前景，并提出了将农作物秸秆作为原料合成生物柴油的思想。

生物柴油(Biodiesel)，又称脂肪酸甲酯(Fatty Acid Ester)是以植物果实、种子、植物导管乳汁或动物脂肪油、废弃的食用油等作原料，与醇类(甲醇、乙醇)经交酯化反应(Transesterification Reaction)获得。目前的生物柴油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。

以一定比例与石化柴油调和使用，可以降低油耗、降低尾气污染。花生、油菜籽等油料作物，以及动物油脂、废弃油渣等都可以用来炼制生物柴油。

它基本不含硫和芳烃，十六烷值高达52.9，可被生物降解、无毒、对环境无害，可以达到美国“清洁空气法”所规定的健康影响检测要求，与使用石油柴油相比，可以降低90%的空气毒性，降低94%的致癌率，它的开口闪点高，储存、使用、运输都非常安全。在生产生物柴油的过程中，每消耗1个单位的矿物能量就能获得3.2个单位的能量，在所有的替代能源中它的单位热值最高。

生物柴油具有许多优点：

原料来源广泛，可利用各种动、植物油作原料。

生物柴油的硫含量低，可减少约30%(有催化剂时为70%)的二氧化硫和硫化物的排放，10%(有催化剂时为95%)的一氧化碳排放以及50%的二氧化碳排放，且不含有对环境造成污染的芳烃，生物柴油可降低90%的空气毒性，采用生物柴油的发动机废气排放可以满足欧洲 号排放标准。

生物柴油作为柴油代用品使用时柴油机不需作任何改动或更换零件。

可得到经济价值较高的副产品甘油(Glycerine)以供化工品、医药品等市场。

相对于石化柴油，生物柴油贮存、运输和使用都很安全(不腐蚀容器，非易燃易爆)；热值高(一般可达石化燃料油的80%)；可再生性(一年生的能源作物可连年种植收获，多年生的木本植物可一年种并维持数十年的经济利用期)；现实效益高；可在自然状况下实现生物降解，减少对人类生存环境的污染。

生物柴油因其甲酯的运用性质与石化柴油类同，目前最常用的制取方法是将植物油脂与甲醇予以交酯化反应，并使用氢氧化钠(对油脂重量的1%)或甲醇钠(Sodium methoxide)做为触媒，大约混合搅拌反应2h，即可制得。

1 生物柴油的发展及应用现状

1.1 国外生物柴油的发展及应用现状

生物柴油于1988年诞生，由德国慕尔公司发明，它是以菜籽油为原料，提炼而成的洁净燃油。突出的环保性和可再生性，引起了世界发达国家，尤其是资源贫乏国家的高度重视。西方国家为发展生物柴油，在行业规范和政策鼓励下采取了一系列积极措施。为了便于推广使用，美德意等国都制定了生物柴油技术标准，如美国权威机构ASTM相继在1996年和2000年发布标准，完善生物柴油的产业化条件，并且政府实行积极鼓励的方式，在生物柴油的价格上给予一定的补贴。如德国农民种植为生物柴油作原料的油菜籽可获得1000马克/公顷补贴，并对制造生物柴油予以免税。

欧洲和北美利用过剩的菜籽油和豆油为原料生产生物柴油获得推广应用。目前生物柴油主要用化学法生产，采用植

物油与甲醇或乙醇在酸或碱性催化剂和230~250℃下进行酯化反应,生成相应的脂肪酸甲酯或乙酯生物柴油。现还在研究生物酶法合成生物柴油技术。与普通柴油相比,生物柴油更有利环保,使柴油车尾气中有毒有机物排放量仅为1/10,颗粒物为20%,CO₂

和CO排放量仅

为10%。按照京都议定书,欧盟

2008~2012年间要减少排放8%。就燃料对整个大气CO₂

影响的生命循环分析看,生物柴油排放的CO₂

比矿物柴油要少约50%。为此,欧盟最近发布了两项新的指令以推进生物燃料在汽车燃料市场上的应用,这将进一步推动欧洲生物柴油工业的发展。与常规柴油相比,生物柴油价格要贵一倍以上,为此新指令要求欧盟各国降低生物柴油税率,并对生物柴油在欧洲汽车燃料中的销售比例作出规定。

西方国家生物柴油产业发展迅速。近年来,西方国家加大生物柴油商业化投资力度,使生物柴油的投资规模增大,开工项目增多。美国、加拿大、巴西、印度等国都在积极发展这项产业。目前,美国有4家生物柴油生产厂,总能力为30万吨/年。欧盟国家主要以油菜为原料,2001年生物柴油产量已超过100万吨。2000年德国的生物柴油已达45万吨,德国还于2001年在海德地区投资5000万马克,兴建年产10万吨的生物柴油装置。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。意大利有9个生物柴油生产厂,总能力33万吨/年,对生物柴油的税率为零。奥地利有3个生物柴油生产厂,总能力5.5万吨/年,税率为石油柴油的4.6%。比利时有2个生物柴油生产厂,总能力24万吨/年。

在亚洲,日本早在1995年开始研究用饭店剩余的煎炸油生产生物柴油,1999年建立了日产259L用煎炸油为原料生产生物柴油的工业化实验装置。目前日本生物柴油年

产量可达 4×10^5

t。新加坡从今年下半年开始,为柴油动力汽车提供由用过的食用油制成的生物柴油燃料。这种生物柴油的原料就是从众多餐馆收集到的用过的食用油。虽然美国和欧洲目前已经在使用生物柴油,但是通常都要与普通柴油混合使用,而新加坡研发的生物柴油完全不含硫,无需与任何矿物柴油混合就可使用。

目前,国际有十几个国家地区生产销售生物柴油。生产国有美国、欧洲成员国、阿根廷、马来西亚、南联盟、印度、日本等。

1.2国内生物柴油的发展及应用现状

在刚刚闭幕的第24届东盟能源部长会议上,东盟各国强调,应通过加强对再生能源系统的有效扶持,提高再生能源的生产和使用水平;增加投资以加强各种再生能源的研发活动;采取有效政策鼓励私人部门参与再生能源生产;重视提高能源的有效利用,增加再生能源的供应比例,以实现未来能源的可持续发展。

我国政府为解决能源节约、替代和绿色环保问题制定了一些政策和措施,早有一些学者和专家已致力于生物柴油的研究、倡导工作。我国生物柴油的研究与开发虽起步较晚,但发展速度很快,一部分科研成果已达到国际先进水平。研究内容涉及到油脂植物的分布、选择、培育、遗传改良及其加工工艺和设备。目前各方面的研究都取得了阶段性成果,这无疑将有助于我国生物柴油的进一步研究与开发。可以预计,在2~3年内,我国在该领域的研究将会有突破性进展并达到实用水平。

著名学者闵恩泽院士在《绿色化学与化工》一书中首先明确提出发展清洁燃料生物柴油的课题:原机械工业部和原中国石化总公司在上世纪80年代就拨出专款立项,由上海内燃机研究所和山地农机所承担课题,联合研究长达10年之久,并邀请中国石化科学院的专家詹永厚做了大量基础试验探索;中国农业工程研究设计院的施德路先生也曾于1985年进行了生物柴油的试验工作;辽宁省能源研究所承担的中国——欧共体合作研究项目也涉及到生物柴油;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。

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”,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30公顷的小桐子栽培示范片。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脂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(948项目)-《能源树种绿玉树及其利用技术的引进》,从南非、美国和巴西引进了能源树种绿玉树优良无性系;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;绿玉树乳汁催化裂解研究有阶段性成果。但此时,与国外相比,我国在发展

生物柴油方面还有相当大的差距，长期徘徊在初级研究阶段，未能形成生物柴油的产业化：政府尚未针对生物柴油提出一套扶植、优惠和鼓励的政策办法，更没有制定生物柴油统一的标准和实施产业化发展战略。

目前我国生物柴油技术已取得重大成果：海南正和生物能源公司、四川古杉油脂化工公司、河北连山生物能源有限公司、河北省石家庄市同进生化有限公司和福建卓越新能源发展公司等众多公司已开发出拥有自主知识产权的技术，相继建成了规模超过万吨的生产厂，且生物柴油原料提供商、生物柴油设备提供商、生物柴油合作商更是举不胜举，这标志着生物柴油这一高新技术产业已在中国大地上诞生。

今年7月8日，福建卓越新能源发展有限公司成功的将“地沟油”变成生物柴油。有关主管部门组织的鉴定表明，福建卓越公司生产的生物柴油“具备了0号柴油内燃机燃料的性能要求，是一种清洁液体燃料产品，填补了国内空白。上海内燃机科研院所的专家也作了鉴定，指出这种生物柴油含硫数值比0号化石柴油低得多，16烷值比化石柴油更高，不含芳烃和重金属，含氧值11%能保证燃烧充分，几乎没有污染。

安徽国风集团年产60万吨生物柴油项目正在加紧赶工。按计划，今年8月份首条年产20万吨生物柴油生产线必须正式投产。今年以来，生物柴油在上海、福建、江苏、安徽、重庆、新疆、贵州等地陡然升温，民资、国资乃至外资加速进入该行业。而且，不同于前两年多带有试验性质的、年产1万吨的小规模投入，以国风集团耗资5亿元为代表，如今各地开始呈现大规模投入趋势。其中，仅江苏省，就有南京、张家港、无锡3个以民资投入为主的年产20万吨的生物柴油项目。有关人士透露，最近一段时间全国各地大大小小的生物柴油项目已近百个。加上近年来已初具规模的四川、河北、福建、云南等地生物柴油企业，可以说，2006年生物柴油不仅正式进入产业化生产的初级阶段，也迎来了投资高潮。

2生物柴油的生产技术及进展

2.1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。

2.1.1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。Ziejew-ski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。

2.1.2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的一种方法。微乳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。

2.1.3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32.6mm²/s下降到7.5mm²/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。

2.1.4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。

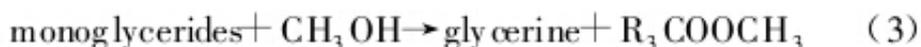
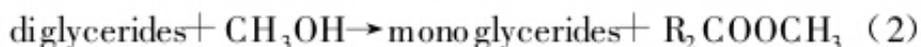
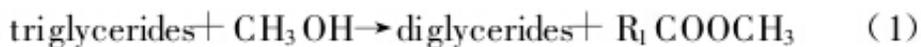
2.1.5 酯交换(醇解)法

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90h,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100d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:



从化学计量式看,整个反应过程中,1mol甘油三酸酯需3mol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。

2.2 生物柴油的技术进展

2.2.1 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Esterip-H工艺生产生物柴油。Esterip-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DiesterLndus-trie公司正利用这项技术建设一套16万t a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t a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酯化的催化剂。产品用泵送至充填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酯反酯化催化，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。

2.2.2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。

3我国生物柴油的发展前景

目前的生物柴油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，降低生物柴油的生产成本和进一步分析生物柴油发展对农业的影响已经是未来的一个重要研究课题。我国是一个农业大国，地大物博，这对我国发展生产生物柴油创造了得天独厚的条件。可是提起农作物秸秆，人们会因没有更好方法处理而头疼。日前，吉林省发改委原则上通过了靖宇县生物质资源再生燃油(草禾烃)工程可行性评估报告。

这个项目的总研发人姜国文领导的重大项目专家组历经十余年研发，终于取得了“阳光生物质草禾烃柴油、燃料油生产”系列专利技术。业内人士称，“草禾烃”专利技术的发明是世界能源技术的突破性进展。当前，国外开发生物燃油都是用大豆、菜子等为原料，需大量种植，不但占用土地，且资源量受到限制，导致成本高油价高，推广难度大。而“草禾烃”专利技术是利用废弃物，原料广泛。产品质量达到国家标准，吨原料出油率达60%。产出的生物燃油售价可达每吨3200元，利润500~1000元。这个技术是全封闭运行的，没有任何污染物产生。生产出的生物柴油比普通柴油环保、安全，二氧化碳和硫化物排放量可减少30%。

目前已在山西省、河南省建厂，油品符合国家标准。第三个建厂地点选在了吉林省，该工程由吉林白山市福源环保燃油有限公司与美国德瑞克森投资公司合作。总投资4.5亿元，年生产50~60万吨生物柴油和35万吨副产品有机炭，计划2007年建成投产。

4结语

在合成生物柴油所使用的原料过程中，以前的原料资源量受到限制，导致成本高油价高，推广难度大。而以农作物

秸秆(草禾烃)作为生产生物柴油的原料，不仅是废物的有效利用，并且原料来源广泛，从而大大降低了生物柴油的成本，很容易得到推广。因此，将农作物秸秆(草禾烃)运用于合成生物柴油的原料，有着广泛的发展前景。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/99783.html>