

生物柴油开发现状及发展趋势

袁波,李秀敏 (中国石油安全环保技术研究院,北京 102206)

摘要 根据文献调研对生物柴油的原材料、主流的生产技术以及优缺点进行了阐述,并对当今国际社会生物柴油的发展趋势进行了分析。研究表明,生物柴油是一种清洁、高效、安全的生物燃料,尽管氮氧化物排放量和生产成本都偏高,但未来生物柴油持续扩张的趋势不可逆转。
关键词 生物柴油;石化柴油;清洁能源
中图分类号 S126 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2013)09-04023-03

Development Status and Trend of Biodiesel
YUAN Bo et al (CNPC Research Institute of Safety and Environment Technology, Beijing 102206)
Abstract Based on literature investigation, biodiesel raw materials, major production technologies, advantages and disadvantages of biodiesel were discussed. The current trends of international biodiesel were also analyzed. The results showed that biodiesel is much less polluting, more efficient and safer than petroleum diesel. Despite biodiesel produces more nitrogen oxides than petroleum diesel and the cost is higher, it will continue to develop in future.
Key words Biodiesel; Petroleum diesel; Clean fuels

近年来,我国石油进口量呈现出逐年上升的趋势,预计到2020年,我国原油对外依存度将达80%^[1]。我国原油需求对外依存度过高的局面严重影响了国家能源安全。从能源角度来说,寻找和发展替代能源是国家安全的迫切需要。生物柴油是指以动植物油脂、工程微藻油脂以及餐饮废油等为原料,与短链醇发生酯交换反应得到的脂肪酸甲酯或乙酯^[2],是利用植物油、动物油等可再生资源生产的替代传统石化柴油的新型清洁燃料。与传统石化柴油相比,生物柴油的二氧化硫、硫化物、空气毒性、排放粉尘、一氧化碳、二氧化碳等排放量都较少,是一种真正的“绿色能源”。大力发展生物柴油在推进能源替代、环境保护、保证油品供应等方面具有重要的现实意义。笔者从生物柴油的原材料、主流的生产技术以及优缺点等方面,对生物柴油的开发现状进行了研究。

1 生物柴油的原材料

原材料是发展生物柴油最为关键问题之一。研究发现,可用于生物柴油生产的原料极为丰富,主要包括草本植物、木本植物、水生植物等植物油,猪、牛、羊、鱼等动物油,以及餐饮、工业废油等。基于可再生性、地域局限性以及环境保护等方面考虑,植物油用于生产生物柴油具备较大的发展前景。在生物柴油生产过程中,原材料约占总生产成本的70%~80%。所以,高收率油料作物能够显著降低企业生产成本。在判断某种作物是否适用于制备生物柴油时,燃料产量是决定性的因素。由表1可知,棕榈油的产量远远高于其他油料作物,为5 000 kg/hm²,其他油料作物单位面积产油量较低。在各种非食用油料中,麻枫树产油量最高,其次是水黄皮和蓖麻。

2 生物柴油生产

目前,开发在性质和性能上与石化柴油碳氢化合物相近

表1 主要非食用植物油和食用植物油作物产油能力

油料类型	产油量		价格
	kg/hm ²	%	\$ //t
非食用油	麻枫树	1 590	种子: 35 ~40;核: 50 ~60
	橡胶籽	80 ~120	40 ~50
	蓖麻	1 188	53
	水黄皮	225 ~2 250	30 ~40
	海芒果	—	54
食用油	大豆	375	20
	棕榈树	5 000	20
	油菜籽	1 000	37 ~50

的植物油衍生品取得了较大的进展。用于替代石化柴油的甘油三酯主要存在以下3方面的问题:①粘度较高;②抗氧化性差,聚合反应不稳定;③挥发性较低,由于不完全燃烧会形成大量粉尘。利用直接混合法、微乳化法、热裂解和酯交换反应等方法,均能解决甘油三酯所导致的上述问题,实现石化柴油替代燃料——生物柴油的生产。

2.1 直接混合法 直接混合法是指将植物油与传统石化柴油按照不同的体积比直接混合后用作发动机燃料。应用直接混合法能够大幅降低燃料的着火点,减少积碳量,混合燃料的燃烧性能得到一定程度的改善。植物油与石化柴油混合后用作发动机燃料在实验室中多有成功案例,最早在1980年,巴西卡特彼勒公司将含有10%植物油的混合燃料成功用于柴油发动机。Pramanik^[3]研究发现,含有50%麻枫树油的混合燃料可直接用于柴油发动机,使用混合燃料发动机的长期耐久性还有待进一步考察。同时,研究发现植物油或者混合柴油不宜直接用于柴油发动机,因为其高粘度、酸组分、游离脂肪酸、形成的氧化胶质在存储和燃烧过程中会发生聚合反应、积碳、润滑油增厚等现象。

2.2 微乳化法 微乳化法是通过添加微乳剂将植物油或动物油分塞在黏度较低的溶剂中制成微乳状液,使得植物油、动物油微乳化,从而解决植物油、动物油黏度高的问题,达到改善燃料物化性能的目的。微乳状液是热力学稳定的分散

基金项目 中国石油低碳策略标准与战略研究。
作者简介 袁波(1980-),男,四川绵阳人,工程师,硕士,从事低碳策略标准与战略研究,E-mail:wengyb1985@hotmail.com。
收稿日期 2013-03-22

体系,其热值、沸点和十六烷值均较低,长期使用会发生积碳现象。Wellert 等^[4]研究了微乳液的相行为,利用小角度中子散射仪(SANS)和冷冻断裂电子显微镜(FFEM)识别出双连续相,同时对结构参数上助表面活性剂的影响也进行了研究。Jesus 等^[5]应用微乳液方法,利用生物柴油油包水乳化过程测定了以大豆、蓖麻、向日葵等植物为原料的生物柴油中的钠和钾含量。

2.3 热裂解(热解) 热裂解是在高温下将一种有机物转化为另一种有机物。利用热裂解方法进行生物柴油的生产工艺过程较为简单、环保,但是高温高压条件对生产设备性能提出了较高的要求,并且反应控制困难、燃料产量低^[6]。热裂解的原料一般为植物油、动物脂肪、脂肪酸或者脂肪酸甲酯。高温分解脂肪有 100 多年的研究历史,尤其是在缺乏油藏的地区,许多研究人员进行了甘油三酯的热裂解用于柴油发动机的研究。甘油三酯的热解产物主要有烷烃、烯烃、芳香烃和羧酸。从裂解产物性能上看,它更适宜作为生物汽油。

2.4 酯交换反应 酯交换法制取生物柴油是指在催化剂作用下动植物油脂与低碳链醇发生酯交换反应生成脂肪酸单酯的过程。反应原料主要是各种天然的植物油、动物油以及工业、食品废油。用于酯交换反应的醇主要有甲醇和乙醇,丙醇、丁醇和戊醇也可用于反应^[7]。由于甲醇价格较低、碳链短、极性较强,且碱性催化剂极易与之相溶,用于酯交换反应最为广泛。通过酯交换反应,能够将天然动植物油脂的分子量大约降低 2/3,黏度降低到与石化柴油相近,同时可改善燃料的流动性能,提高挥发度^[8]。利用碱性催化剂生产生物柴油时,常用催化剂为钠和钾的氢氧化物,反应温度为 25~125℃。酸性催化剂条件下,生物柴油生产过程与碱性酯交换反应过程类似,反应温度为 55~80℃。其他类型酯交换反应是利用水解、醇解、酸解反应中的酶,优点在于便于产品分离。不同酯交换反应的比较见表 2。另外,Damoko 等^[9]进行了批处理反应堆中棕榈油酯交换反应的动力学研究。研究表明,虽然酯交换整个过程并没有随着温度的改变而改变,然而随着温度升高,质量传递所需时间有所减少,酯交换反应速度有所增加。通过比较甘油三酯转换为双甘脂、单甘脂和醇脂的单项反应速率常数,在酯交换反应中甘油三酯转换为双甘脂最慢。

表 2 不同酯交换反应比较

反应类型	生物柴油收率	优点	缺点
酸催化-酯交换反应	反应 4 h 收率 达 99%	高产率	酸性催化剂
碱催化-酯交换反应	反应 2 h 收率 达 99%	产量高,反应快	反应初始阶段有泡沫产生
酯酶-酯交换反应	反应 105 h 收率 达 95%	室温下反应	反应速度慢

3 生物柴油的优势

3.1 适用性强 生物柴油是唯一的可替代燃料,存储条件与石化柴油相似,可以利用大豆、菜籽和向日葵等油料作物进行生产,并且生物柴油的处理、运输和存储风险远远低于

石化柴油。由于具有优良的生物降解性能,闪点较高,生物柴油处理、运输过程更为安全。生物柴油可以单独使用,在较低浓度下与石化燃料混合可直接用于常规发动机,也可以以任何比率与石化柴油进行混合使用。一般而言,含有 20% 生物柴油的混合燃料最为常见,欧洲商业生物柴油标准中最高混合体积比则为 5.75%。

3.2 低排放 生物柴油主要排放物为一氧化碳、二氧化碳、氮氧化物、硫化物和颗粒物。柴油机尾气中的一氧化碳主要是因为燃料的不完全燃烧产生的,由于生物柴油含氧量较高,使用生物柴油或者生物柴油与石化柴油的混合燃料,可以使得一氧化碳的排放量最大降低 50% 左右,同时碳氧化物和多环芳烃的排放量大幅减少。由于生物柴油相对较高的含氧量、相对较低的芳香烃含量以及不饱和脂肪酸的存在,燃用生物柴油能大幅降低尾气中的碳烟含量。据统计,全世界仅仅燃烧生物柴油这一项,即可减少 90% 以上的未燃烧碳氧化物的排放,减少 75%~90% 多环芳烃排放^[10]。

3.3 生物降解性能高 生物柴油含氧量较高且无毒性,其生物降解性能是传统石化柴油的 4 倍。据报道,植物油甲基酯无毒性,在水生环境中可轻松被生物降解。21 d 内 98% 的菜籽油甲基酯被生物降解,同等条件下,只有 60% 的石化柴油被分解,生物柴油的生物降解性能完全达到国际标准(21 d 内降解率超过 90%)。Pasqualino 等^[11]研究发现,纯生物柴油 28 d 后降解率超过 98%,而柴油和汽油则分别为 50% 和 56%;在室温下,含有 5% 生物柴油的混合燃料达到 50% 降解率需要的时间从 28 d 降至 22 d,含有 20% 生物柴油的混合燃料达到 50% 降解率需要的时间则从 28 d 降至 16 d。通过加入生物柴油,混合燃料的生物降解性能得到显著提高。

3.4 具有优良的润滑性能 生物柴油包含质量分数约为 11% 的氧气,并且不含硫,比石化柴油尤其是低硫柴油具有更优良的润滑性能。良好的润滑性能显著降低了发动机和燃料喷射系统的磨损。Demirbas^[12]研究发现,生物柴油的高含氧量促进了燃料燃烧过程,并且降低了氧化电位。由于在燃烧过程中增加了氧气与燃料的同质性,燃料的结构性氧含量有助于改善燃烧效率。因此,生物柴油的燃烧效率高于石化柴油的。因为生物柴油的润滑性能比石化柴油更优异,使用生物柴油可以延长柴油发动机的使用寿命。

3.5 发动机性能评估 十六烷值(CN)被广泛用作柴油燃料的质量参数,主要涉及点火延迟时间和燃烧质量,十六烷值越高,点火特性越好。脂肪酸碳的链越长,分子越饱和,十六烷值越高。生物柴油十六烷值依据不同的原料有所不同,不同原料生产的生物柴油,其十六烷值有所不同,葡萄生物柴油的较低(48),而棕榈生物柴油的较高(61)^[13]。以动物油脂为原料生产的生物柴油的十六烷值比植物油为原料生产的生物柴油高。生物柴油的十六烷值比石化柴油更高。

4 生物柴油的缺点

使用生物柴油,特别是棕榈油的主要问题在于低温流动性能较差。生物燃料用于航空领域时,低温性能是非常重要

的一个因素。另外,生物柴油成本高,粘度高,能值较低,氮氧化物(NO_x)排放量较高,会降低发动机的速度和动力,注射器易起焦,还会造成严重的发动机磨损。

另外,超过 95% 的生物柴油利用食用油生产,这有可能导致进一步的经济问题。大规模生产生物柴油的同时,可能导致全球食品市场供求失衡。从理论上分析,生物柴油的发展改变了传统食用油市场的供求关系;从需求方面分析,生物柴油产业的迅猛发展会推动全球范围内食用油价格的上扬;从供给方面分析,在有限的耕地资源条件下,食用油价格上涨推动食用油原料需求的增加,进而诱使更多的耕地种植能源作物,从而减少其他粮食供给,最终推动其他非能源作物价格上涨。同时,利用食用油生产生物柴油导致了森林过度砍伐和生态系统的破坏,由此而造成一系列的环境问题。此外,由于生物柴油油料种植抢占了粮食工业有限的种植土地,生物柴油逐渐作为替代燃料,可能会导致全球范围内食用油资源的枯竭。

5 结语

与传统石化柴油相比,生物柴油污染少,二氧化碳、硫化物、粉尘、一氧化碳、空气毒性物质和未燃烧的碳氢化合物等污染物排放量较低,在压燃式发动机上具备相当的应用潜力。然而,生物柴油的氮氧化物排放量确比传统柴油高 10%,并且价格比石化柴油更高,生物柴油并不能被市场完全接受^[14]。尽管生物柴油在发展过程中受到众多批评与质疑,但是在能源需求不断增加、石油价格总体上升、全球石油储量日趋减少、环保要求日益严格的大背景下,以动植物油为原料生产生物柴油替代能源的趋势还将延续。寻找经济适用的生物柴油原料,研究开发新的生产工艺及高附加值产品,对于提高生物柴油竞争力、推进传统能源替代、减轻环境

(上接第 4007 页)

3 结论

通过压榨固液分离水葫芦,对渣和汁分别进行批量厌氧发酵,研究了干发酵原料浓度对产气的影响和沼渣的营养成分,并对比研究了常温和中温发酵条件下水葫芦汁的发酵产气情况和 COD 降解率,得到以下结论:

(1) 水葫芦渣干发酵工艺中,适宜的原料发酵浓度为 $\text{TS} = 20\%$, TS 产气率可达 385 ml/g ,发酵残留物适宜开发成富含 K 的有机肥。

(2) 水葫芦汁的产气潜力为 2.2 ml/g , COD 的降解非常明显,降解率高达 91.27%, COD 产气率为 332 ml/g COD 。常温发酵时间较长,达 32 d,在工程上增加发酵罐容积,增加成本,所以进行中温发酵的试验研究。水葫芦汁经中温沼气发酵,其 COD 降解率为 86.43%, COD 产气率为 312 ml/g COD ;与常温发酵相比,发酵时间大大缩短,只需 25 d。

(3) 该试验将水葫芦固液分离,水葫芦渣进行干发酵,水葫芦汁采用中温发酵,可有效避免水葫芦直接发酵导致的体

压力具有重要的战略意义。

参考文献

- [1] 巩利平. 论我国发展生物柴油的三重意义[J]. 太原大学学报, 2008, 9(2): 140–141.
- [2] 谭天伟, 王芳, 邓立, 等. 生物柴油的生产和应用[J]. 现代化工, 2002, 22(2): 4–6.
- [3] PRAMANIK K. Properties and use of *Jatropha curcas* oil and diesel fuel blends in compression ignition engine[J]. *Renew Energy*, 2003, 28: 239–248.
- [4] WELLERT S, KARG M, IMHOF H, et al. Structure of biodiesel based bi-continuous microemulsions for environmentally compatible decontamination: A small angle neutron scattering and freeze fracture electron microscopy study[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2008, 352: 250–258.
- [5] JESUS A D, SILVA M M, VALE M G R. The use of micro emulsion for determination of sodium and potassium in biodiesel by flame atomic absorption spectrometry[J]. *Talanta*, 2008, 74: 1378–1384.
- [6] STILOUKAL R, KOMERS K, MAEHEK J. Biodiesel fuel from rapeseed oil, methanol and KOH: Analytical methods in research and production[J]. *Lipid Sci Technol*, 2001, 103: 359–362.
- [7] LEUNG D Y C, KOO B C P, GUO Y. Degradation of biodiesel under different storage conditions[J]. *Bioresource Technology*, 2006, 97: 250–256.
- [8] DEMIRBAS A. Progress and recent trends in biodiesel fuels[J]. *Energy Conversion and Management*, 2009, 50: 14–34.
- [9] DARNOKO D, CHERYAN M. Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor[J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2000, 77: 1263–1267.
- [10] 宋建桐, 张春化, 杨恒. 燃用生物柴油增压柴油机的性能和排放[J]. 交通运输工程学报, 2008, 8(2): 18–22.
- [11] PASQUALINO J C, MONTANE D, SALVADO J. Synergic effects of biodiesel in the biodegradability of fossil-derived fuels[J]. *Biomass Bioenergy*, 2006, 30: 874–879.
- [12] DEMIRBAS A. Importance of biodiesel as transportation fuel[J]. *Energy Policy*, 2007, 35: 4661–4670.
- [13] RAMOS M R, FERNANDEZ C M, CASAS A, et al. Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties[J]. *Bioresour Technol*, 2009, 100: 261–268.
- [14] SUN H, DING Y, DUAN J, et al. Transesterification of sunflower oil to biodiesel on ZrO_2 supported La_2O_3 catalyst[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(3): 953–958.

积膨胀、容积大、出料困难,有效减少两相发酵消耗大量的水等问题;同时能源回收率高,发酵残留物便于制备有机钾肥。

参考文献

- [1] 段惠, 强胜, 吴海容, 等. 水葫芦[J]. 杂草科学, 2003(2): 39–40.
- [2] 谢民. 滇池——昆明的心灵之痛[J]. 科学大观园, 2007(6): 26–27.
- [3] 吴文庆. 水葫芦治理技术的初步研究[J]. 上海环境科学, 2003(S1): 146–149.
- [4] 江洪涛, 张红梅. 国内外水葫芦防治研究综述[J]. 中国农业科技导报, 2003, 3(5): 72–75.
- [5] 陈彬, 赵由才, 曹伟华. 水葫芦厌氧发酵工程化应用研究[J]. 环境污染与防治, 2007, 29(6): 455–458.
- [6] CHANAKYA H N, BORGAON KARS, RAJAN M G C, et al. Two-phase anaerobic digestion of water hyacinth or urban garbage[J]. *Bioresource Technology*, 1992, 42: 123–131.
- [7] 黄东风, 李清华, 陈超. 水葫芦有机肥料的研制与应用效果[J]. 中国土壤与肥料, 2007(5): 48–52.
- [8] 魏世清, 覃文能, 李金怀, 等. 水葫芦与猪粪混合厌氧发酵产沼气研究[J]. 广西林业科学, 2008, 37(2): 80–83.
- [9] 国家环境保护局. 水与废水检测分析方法[M]. 3版. 北京: 中国环境科学出版社, 1997.
- [10] 国家环境保护总局. 城镇污水处理厂污染物排放标准 GB 18918–2002[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2003.