



现代生物质能源
技术丛书

XIANDAI SHENGWUZHI NENGYUAN JISHU CONGSHU

生物柴油 科学与技术

SCIENCE AND TECHNOLOGY OF BIODIESEL FUEL

舒庆 余长林 熊道陵 编著



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press



现代生物质能源
技术丛书

本书获江西理工大学优秀学术著作出版基金资助

生物柴油科学与技术

舒 庆 余长林 熊道陵 编著

北 京

冶 金 工 业 出 版 社

2012

内 容 简 介

本书对生物柴油的原料来源、物化特性、产品分析表征方法、催化制备方法、催化反应动力学、国内外工业化生产工艺发展现状、生产工艺强化技术手段、下游产品开发利用进行了介绍。

本书可供能源化工、生物质能源相关领域的科研人员 and 高等院校相关专业的师生参阅,也可供相关领域的管理人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

生物柴油科学与技术/舒庆,余长林,熊道陵编著. —北京:冶金工业出版社,2012.12

(现代生物质能源技术丛书)

ISBN 978-7-5024-6095-2

I. ①生… II. ①舒… ②余… ③熊… III. ①生物能源—无污染燃料—柴油—生产工艺 IV. ①TE626.24

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 271253 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 yjchs@cnmip.com.cn

责任编辑 张熙莹 美术编辑 彭子赫 版式设计 孙跃红

责任校对 石 静 责任印制 张祺鑫

ISBN 978-7-5024-6095-2

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;北京慧美印刷有限公司印刷

2012 年 12 月第 1 版,2012 年 12 月第 1 次印刷

169mm×239mm;12 印张;228 千字;180 页

38.00 元

冶金工业出版社投稿电话:(010)64027932 投稿邮箱:tougao@cnmip.com.cn

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100010) 电话:(010)65289081(兼传真)

(本书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

前 言

近年来,为了缓解石油短缺和环境保护带来的巨大压力,生物燃料已经引起了世界各国的广泛关注。生物燃料是指以生物质为原料,经物理或化学方法转化后得到的产品,可作为汽车或其他动力装置的燃料。其中,生物柴油在经济适用性方面具有极强的竞争力,且具有环境友好、可再生的优点,是一种很有发展潜力的生物燃料。大力发展生物柴油,有望在经济的可持续性发展、能源替代、减轻环境压力和控制大气污染等方面产生重要的战略意义。为了促进我国生物柴油产业的发展,在江西理工大学优秀学术著作出版基金的资助下,以作者多年来在生物柴油的物理性质预测、分析手段优化设计、新型碳基固体酸催化剂制备、催化活性及工艺参数优化、热力学和动力学分析、反应与分离耦合工艺开发、生物柴油及甘油的下游产品开发利用等方面所做的研究工作为基础,组织编著了本书。

本书对生物柴油的原料来源和类型、物理化学性质、产品分析表征方法、制备方法、催化反应动力学、国内外生物柴油工业化生产工艺、生物柴油及甘油的下游产品开发利用等方面进行了系统阐述。以期给广大从事生物柴油研发、生产和应用的科学研究工作者,以及相关领域的研究人员提供相应借鉴。

参加本书编写的有从事生物柴油科研、设计、生产方面的学者、专家和专业技术人员,他们是张彩霞(第1章),许宝泉(第2章),舒庆(第3章和第4章),熊道陵(第5章),余长林(第6章)。另外,江西理工大学冶金与化学工程学院、江西理工大学科学技术处的领导和专家给予了大力支持,在此一并表示衷心的感谢!

由于生物柴油的科学研究与应用仍处于不断迅速发展的阶段,限于编著者的水平和经验,书中不足之处,敬请同行专家和广大读者批评指正。

舒 庆

2012年7月于江西赣州

目 录

1 绪论	1
1.1 生物柴油的发展历史	2
1.2 生物柴油的原料来源和燃烧性能	4
1.3 生物柴油的国内外发展现状	10
1.3.1 国外生物柴油生产现状	10
1.3.2 我国生物柴油生产现状	13
1.4 基于油脂组分和物理性质选择生物柴油生产原料	15
1.5 中国生物柴油林木油脂原料开发潜力	21
2 生物柴油产品组成分析方法	23
2.1 气相色谱法	23
2.2 薄层色谱法	25
2.3 液相色谱法	26
2.4 红外光谱法	30
2.5 热重分析法	33
2.6 热重质谱联用法	37
2.7 核磁共振法	38
2.8 气质联用法	40
2.9 原料动植物油脂的物性分析	42
2.9.1 酸值测定	42
2.9.2 皂化值测定	43
2.9.3 碘值测定	43
2.9.4 原料油平均相对分子质量测定	44
2.10 副产品甘油的分析方法	44
2.10.1 高碘酸钠法	44
2.10.2 重铬酸钾法	45
2.10.3 分光光度法	46
3 生物柴油制备方法	47
3.1 直接混合法	47

3.2 微乳化法	48
3.3 高温热裂解法	48
3.4 生物酶催化法	49
3.5 超临界甲醇法	51
3.6 化学酸碱催化法	53
3.6.1 均相碱催化法	53
3.6.2 均相酸催化法	55
3.6.3 非均相碱催化法	57
3.6.4 非均相酸催化法	62
3.6.5 碳基固体酸催化剂	64
3.7 生物柴油生产方法比较	86
4 生物柴油制备动力学研究	88
4.1 酯化反应	88
4.1.1 实验原料	88
4.1.2 酯化反应实验	89
4.2 酯化反应结果与讨论	89
4.2.1 不同催化体系的酯化反应比较分析	89
4.2.2 酯化反应动力学模型	92
4.2.3 酯化反应动力学研究结论	95
4.3 碳基固体酸同时催化酯化与酯交换反应	95
4.3.1 无催化与催化反应过程比较分析	97
4.3.2 反应温度对催化效果的影响	98
4.3.3 催化剂添加量对催化效果的影响	100
4.3.4 醇油摩尔比对催化效果的影响	101
4.3.5 催化剂重复利用性研究	103
4.4 同时酯化与酯交换反应动力学研究	104
4.4.1 粒径与搅拌速度的影响	104
4.4.2 反应动力学模型	105
4.4.3 反应速率常数及活化能	107
4.4.4 动力学模型数学处理	107
4.4.5 动力学计算结果	107
4.4.6 同时催化酯化与酯交换反应动力学研究结论	110
5 生物柴油合成工艺比较分析	112
5.1 间歇式酯交换反应工艺	112



5.2 连续式酯交换反应工艺	114
5.2.1 常压连续式酯交换反应工艺	114
5.2.2 中压连续式酯交换反应工艺	116
5.2.3 高压连续式酯交换反应工艺	118
5.2.4 超临界酯交换反应	121
5.2.5 膜法制备生物柴油	123
5.3 生物柴油粗产品提纯处理过程	123
5.3.1 生物柴油的分离	123
5.3.2 生物柴油纯化	124
5.4 生物柴油副产品甘油的精制	127
5.5 动植物油脂加氢生产第二代生物柴油	130
6 生物柴油和甘油的下游产品开发与应用	134
6.1 生物柴油在表面活性剂领域的应用	136
6.1.1 脂肪酸甲酯磺酸盐	136
6.1.2 脂肪醇及相应衍生物	139
6.1.3 烷醇酰胺	146
6.1.4 脂肪酸蔗糖酯	149
6.1.5 脂肪酸甲酯乙氧基化物	150
6.1.6 生物柴油在其他领域的应用	152
6.2 副产品甘油的开发利用	160
6.2.1 制备1,2-丙二醇	163
6.2.2 制备1,3-丙二醇	164
6.2.3 制备二羟基丙酮	165
6.2.4 制备环氧氯丙烷	167
6.2.5 制备丙烯醛	169
6.2.6 生产乙二醇	169
6.2.7 制备碳酸甘油酯	170
6.2.8 甘油气化重整制氢	171
6.2.9 其他用途	172
参考文献	174

1 绪 论

能源是工农业生产的生命线。然而,化石能源属于不可再生能源,因为大量开采和使用已日渐枯竭。除此以外,化石能源在燃烧过程中排放了大量有害物质,已经对自然环境和人类健康带来了恶劣的影响。化石能源使用过程中产生的以上问题,已经迫使全世界的政府和科研机构积极地寻找一种可再生的清洁能源,并希望通过这种理想的清洁能源来代替常规化石能源,特别是基于石油的能源。

我国国民经济持续快速的发展,带动了能源消费长期高速增长。目前,我国石油供给已呈现出紧张局面。近几年来,我国石油产量约为 1.6 亿吨,而石油消费量却已超过 2.5 亿吨,使我国产生了石油供应严重不足的问题。中国自 1993 年成为石油净进口国以来,石油进口量逐年增加,2004 年,我国净进口石油突破 1 亿吨,接近需求总量的 40%。2007 年,我国石油消费总量为 3.4 亿吨,其中进口量为 1.63 亿吨,约为需求总量的 48%。从未来发展趋势看,预计到 2015 年,石油缺口将达到 1.8 亿~2 亿吨左右。我国正处于加速工业化发展阶段,伴随着人口和经济产值的高速增长,石油供应和消费总量将会一直持续增长,如果石油供应不足的问题不能顺利解决,那么将对我国的社会经济发展带来不利的影响。因此,在我国,能源短缺问题尤其值得重视。

在石油的消费构成中,柴油已经成为了一个重要组成部分。目前,以柴油机为动力的农业机械,在世界各国所占的比例已经达到 90%。并且,越来越多的小轿车也开始使用柴油机,欧洲市场上的柴油小轿车比例已超过 45%。随着石油供求矛盾的不断激化,在我国也已经产生了严重的柴油供应问题。近年来,随着我国石油加工量的上升,汽油和煤油都拥有一定数量的出口余地,而柴油的供应缺口仍然较大。目前,生产的柴汽比约为 1.8,而市场消费的柴汽比均在 2.0 以上。在广西、云南、贵州等省区,消费的柴汽比甚至在 2.5 以上。现阶段,我国柴油缺口仍有 60 万~240 万吨。2010 年,柴油的需求量已突破 1000 万吨,至 2015 年市场需求量预计将会达到 1300 万吨。在未来较长的一段时间内,柴油供应不足都将会是一个制约我国石油市场发展的焦点问题。

近年来,为了缓解石油短缺和环境保护所带来的巨大压力,生物燃料已经引起了人们的广泛关注。生物燃料是指以生物质为原料而获得的燃料,它可用于汽车或其他动力装置。生物燃料主要有甲醇、乙醇、生物柴油三种。在这些替代燃料中,生物柴油在经济适用性方面具有极强的竞争力,且具有环境友好、可再生



的优点,是一种很有发展潜力的新能源。大力发展生物柴油,有望在经济的可持续发展、能源替代、减轻环境压力和控制大气污染等方面产生重要的战略意义。

1.1 生物柴油的发展历史

柴油机(diesel engine)由鲁道夫·迪塞尔(Rudolf Diesel)博士所发明,它是一种以柴油为燃料的内燃机。其工作原理为:柴油机在工作时,其汽缸内吸入的空气将会因为活塞的运动而受到较高度度的压缩,而达到 $500\sim 700^{\circ}\text{C}$ 的高温状态。燃油自油箱、进油管经输油泵进入柴油滤清器,过滤后进入喷油泵,然后由柱塞偶件压缩产生高压经出油阀、高压油管进入喷油器。喷油器把经过滤的燃油以雾状喷入燃烧室中与高温高压的空气混合立即自行着火燃烧,形成的高压推动活塞向下做功,推动曲轴旋转,完成做功行程。

迪塞尔当时主要以矿物柴油为燃料供其研制成的柴油机使用,除了以矿物柴油为燃料外,迪塞尔也开始研究以矿物柴油之外的能源为柴油机燃料。1893年8月10日,迪塞尔在德国的奥格斯堡第一次以花生油而不是矿物柴油为燃料,进行了柴油机的燃烧性能实验。为了纪念这一事件,8月10日被命名为“国际生物柴油日”。在1900年的法国巴黎世界博览会上,迪塞尔展出了以花生油为动力燃料的柴油机。1912年,在万众瞩目之下,迪塞尔作出了预言:“植物油作为引擎燃料,今天看来可能不值一提,但随着时间推移,它总有一天会和石油一样重要。”当迪塞尔以植物油为燃料进行柴油机实验时,为了防止高黏度的植物油阻塞柴油机的喷射器,他使用了大尺寸的喷射器。另外,由于当时所研制的柴油机均存在着体积笨重的缺陷,从而限制了它的使用范围,主要在一些大型军舰上使用。随着时间推移到20世纪20年代,技术上的革新使得柴油机逐渐朝小型化方向发展,这同样也要求在柴油机上使用低黏度的燃料。然而,在同一时期,随着石油的出现,以其炼制过程中得到的一些饱和碳氢化合物为柴油机的燃料时,发现其是一种价格相对低廉而且燃烧效率更高的一种燃料,也被认为是一种最适合的燃料来源。这也导致了以植物油为燃料的研究没有得到进一步的关注和进展。同样,还必须注意到这样一个实际情况:当今的柴油机已经无法以植物油为燃料了,这是由于植物油的高黏度将阻塞柴油机的喷射器,喷射系统中会大量积炭,其糟糕的低温流动性也是原因之一。例如,菜子油只能用于非直喷式压燃机,而当今已经很少生产和使用该类型的柴油机了。

当石油供应出现短缺时,在这种燃料紧缺的严峻形势下,直接以植物油或者是以植物油经物理化学作用转化后得到的衍生物为柴油机燃料的设想,也一度获得了全世界研究者的广泛关注和兴趣。自从20世纪30年代以来,多种基于以植物油为柴油机燃料的设想被提出来,如直接使用、与其他燃料混合使用、热裂解获得碳氢化合物、脂肪酸酯(生物柴油)。如当时的中国,通过热裂解桐子油得



到了一种主要成分为碳氢化合物的液体燃料。40 年代, 巴西直接以棕榈油、蓖麻子油和棉子油为内燃机的燃料, 或把以上油类经热裂解后得到的碳氢化合物作为内燃机的燃料。

20 世纪 70 ~ 80 年代, 美国的研究人员再次提出了使用生物燃料的想法。这是因为以下两个方面的原因: 一方面, 美国国家环保局 (EPA) 在 1970 年通过了清洁空气法, 通过该法的实行, 美国国家环保局可以更具体地控制污染物 (如二氧化硫、一氧化碳、臭氧以及氮氧化物) 的排放标准。这为清洁燃料的开发创造了条件, 也为燃料添加剂设定了标准。另一方面, 由于 1973 ~ 1974 年阿拉伯石油禁运和 1978 ~ 1979 年伊朗革命等事件的发生, 加上美国国内石油生产量减少, 导致了石油价格上涨。

1982 年 8 月, 在美国北达科他州的法戈, 第一次召开了基于植物油利用开发研究的国际会议。这次会议讨论了燃料的使用费用、植物油燃料对发动机燃烧性能和耐用性的影响以及燃料规范标准和添加剂等。同时, 油料作物的种植、植物油加工与提取方法, 也在这次大会上进行了讨论。尽管植物油一直被当作是一种重要的柴油机代用燃料, 但是, 其在作为燃料使用时, 存在着高黏度、低挥发性和糟糕的低温流动性等缺陷。这些不足都迫使研究者无法直接以植物油为燃料, 而只能以植物油为原料去开发其经物理化学作用后得到的下游产品为燃料的可行途径。

在以植物油为原料进行其下游产品燃料研发的工作中, 脂肪酸酯 (生物柴油) 的制备工作受到了最多的关注, 其可通过植物油与低碳醇的酯交换反应来制备。早在 1853 年, 当第一台柴油发动机还没有开始运转时, 科学家 Duffy 和 Patrick 已经进行了植物油的酯交换实验。由于甲醇来源广泛, 而且价格便宜, 因此, 通常选择甲醇与油脂进行酯交换反应来制备生物柴油。当选择甲醇与油脂反应时, 产品生物柴油的主要成分是脂肪酸甲酯 (fatty acid methyl esters, FAMES)。按化学成分进行分析, 一般为棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸等由 14 ~ 20 个碳原子的长链饱和或者不饱和脂肪酸同甲醇所形成的脂肪酸甲酯类化合物。生物柴油这个名称是 1992 年第一次由美国的大豆柴油发展委员会 (现在的名称是国家生物柴油委员会) 提出, 该委员会对生物柴油在美国的商业化发展起了重要的先驱者作用。

脂肪酸甲酯类化合物的特点: (1) 高十六烷值、较低的黏度值、高开口闪点值; (2) 燃烧该类燃料所产生的 CO_2 与其生产原料生长所吸收的 CO_2 接近, 不会加剧温室效应; (3) 可被生物降解、无毒、不含硫、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; (4) 无需对现有柴油机进行改造, 可直接或按任意比例与石化柴油调配后在柴油机上使用, 是替代石化柴油的理想燃料; (5) 从能量密度的角度来说, 生物柴油也是石化柴油的理想替



代物。例如，硬脂酸甲酯、棕榈酸甲酯和油酸甲酯的热值分别为 40.226MJ/kg、39.599MJ/kg 和 40.060MJ/kg，经比较可发现：以上这些甲酯组分的热值均与具有类似分子结构的石化柴油组分（长碳链脂肪烃）的热值接近。由于柴油机采用的是定体积供油方式，当燃用甲酯与石化柴油的热效率假定大致相等时，则每循环供油量的体积不需做多大变动，即可达到柴油机原工况的性能，这也是生物柴油可以在柴油机上直接使用的主要原因。从清洁的角度来说，生物柴油也是石化柴油的理想替代物。生物柴油是一种含氧燃料，一方面，在燃烧时可以为油束中心的富油区提供氧原子；另一方面，由于氧原子始终与碳原子相连，使得碳原子不会发生最终生成芳香烃和碳粒的副反应，因而可以抑制浓混合气区的炭烟生成，降低混合燃料中的芳香烃含量，减少炭烟的生成。同时，生物柴油中的硫含量低，也可降低硫酸盐微粒的排放。

1.2 生物柴油的原料来源和燃烧性能

本节主要讨论生产生物柴油的原料油脂来源、种类、在世界各国的分布情况以及生物柴油的各项燃烧性能指标，并与石化柴油的燃烧性能进行比较。

多种可食用植物油、不可食用植物油、动物脂肪、废动植物油脂、可食用植物油精炼加工过程和日用生活品生产过程中产生的下脚料以及具有不同碳链长度和不饱和键个数的各种脂肪酸，均可作为原料来生产生物柴油，如棉子油、大豆油、花生油、玉米油、油菜子油、葵花子油、鱼油、猪油、泔水油和皂脚酸化油等。当前，全世界每年消费的柴油总量已经达到 10 亿吨，而可用于生产生物柴油的油脂原料的总量还达不到所消费的柴油总量的 12%。全球每年生产的油脂中，大约有 80% 用于供人类食用，20% 用于油脂化工业（其中，6% 为动物脂肪，14% 为植物油）。世界最大的植物油来源是棕榈油，占植物油总产量的 31.0%，另外，大豆油为 29.2%，菜子油为 14.6%，葵花子油为 8.5%。大约有 75% 的可食用油来自于含油种子胚乳的提取物，如大豆油等。另外 25% 的可食用油来自于含油种子果皮的提取物，如棕榈油、橄榄油等。当前，全世界对植物油的需求正以 600 万吨/年的速度增长。其中，作为食用油对植物油需求的增长速度为 400 万吨/年，生物燃料生产对植物油需求的增长速度为 200 万吨/年。

动植物油脂通常通过其与甲醇的酯交换反应（添加催化剂或无催化剂作用）来制备脂肪酸甲酯（生物柴油）。当以高酸值廉价油脂为原料制备生物柴油时，可同时通过脂肪酸与甲醇的酯化反应和甘油酯与甲醇的酯交换反应来制备生物柴油。与化石能源不同，世界上不同的国家与地区，分别拥有不同种类的可作为生物柴油生产原料的动植物油脂资源。目前，世界各国纷纷根据本国国情来选择合适的油脂原料生产生物柴油。表 1-1 为世界各国的主要植物油生产情况（2009 年）。



表 1-1 世界各国的主要植物油生产情况 (2009 年)

种 类	总产量/万吨	产量排名前三的生产国	占全世界总产量的百分比/%		
			第一名	第二名	第三名
菜子油	2038	欧盟, 中国, 印度	41.3	23.1	10.1
大豆油	3574	美国, 中国, 阿根廷	23.8	20.5	17.1
葵花子油	1183	俄罗斯, 乌克兰, 欧盟	21.6	22.2	20.0
棉子油	483	中国, 印度, 美国	33.1	21.3	6.2
花生油	500	中国, 印度	43.4	30.8	—
橄榄油	297	欧盟, 土耳其	75.8	5.7	—
棕榈仁油	517	马来西亚, 印度尼西亚	—	—	—
椰子油	355	菲律宾, 印度尼西亚, 印度	—	—	—

由表 1-1 可知, 美国的大豆油产量居世界第一位。因此, 其已大力发展了以大豆油为主要原料的生物柴油产业。东南亚国家属于热带雨林或热带季风气候, 全年高温, 但雨水丰富, 适于规模化种植油棕, 棕榈油现已成为当地发展生物柴油的重要原料。世界可再生能源生产大国巴西, 主要利用蓖麻子油生产生物柴油。欧洲和北美地区耕地资源丰富, 农业高度发达, 因此, 欧洲各国, 尤其是德国, 大规模种植油菜, 利用菜子油生产生物柴油, 并建立了相应的产品标准。而在日本, 由于其人口众多, 国土面积少, 土地资源缺乏, 植物油资源贫乏, 因此日本生物柴油的主要原料来源于废弃煎炸油 (地沟油)。如按照当前动植物油脂为原料生产生物柴油技术的总花费情况进行经济评估, 原料成本将占生产总成本的 70% ~ 90%。因此, 油脂原料的价格是决定生物柴油价格的最主要因素。

植物油将是我国今后十年或更长时间内最主要的生物柴油生产原料。我国不同地区植物油原料的种类变化较大, 主要有草本植物油 (菜子油、棉子油、大豆油) 和木本植物油 (黄连木子油、文冠果油、麻风果油)。从长远来看, 开发适宜于山地生长的、不可食用的各类植物油资源, 是解决我国产业化生产生物柴油原料需求的主要途径。我国植物油资源丰富, 美国科学院推荐的具有普遍适应性的 60 多种优良能源植物中, 几乎有一半原产于我国, 如广泛生长在四川、广东、广西、云南和海南等地的乌桕树、麻风树、黄连木树、光皮树等都可以产生丰富的植物油, 但现有的木本油料资源没有充分利用。我国应当依托生物柴油产业这一广阔的市场, 开发利用各种高产、经济性好的油料林木资源, 同时利用贫瘠土地种植油料树木, 如黄连木、文冠果、麻风树等。另外, 一些植物油 (如大豆油、菜子油等) 在精炼加工过程中, 会产生一些下脚料 (皂脚), 其中含磷脂、水、油脂及胶质, 因为水化磷脂容易腐败发臭, 所以一般均使用硫酸将其酸化, 使磷脂分解后分层得到酸化油。酸化油的主要成分是游离脂肪酸及中性油, 也可作为生产生物柴油的重要原料来源。

我国是植物资源相对丰富而且分布广泛的国家,虽然可为生物柴油原料的选择提供巨大便利。但是,由于我国是人口大国,目前我国的食用油仍需要大量进口以及食用优先的限制,我国不可能利用大量的可食用植物油来生产生物柴油。因此,欧美生物柴油产业发展模式不符合中国的实际情况。与发达国家不同,我国近期生产生物柴油的原料主要是廉价废动植物油脂。我国是食用油消费大国,2007年的食用油消费总量约为1600万吨。其中,大约有10%的食用油在使用后被废弃,产生了160万吨废动植物油脂。虽然废动植物油脂存在收集困难、预处理复杂等缺点,但具有回收价格低,可降低生物柴油生产原料成本的优点,如加以回收利用,无疑是一个巨大的廉价生物柴油原料来源,而且可以减少环境污染。因此,利用地沟油生产生物柴油不但可以降低生产成本,还能变废为宝。可以预见我国存在巨大的油料植物资源开发潜力,可为生物柴油的产业化发展提供坚实的保障。表1-2为一些常见植物油的主要化学成分(其中, $m:n$ 表示构成甘油酯的脂肪酸分子结构中的碳原子个数为 m ,不饱和双键个数为 n)。

表 1-2 常见植物油的主要化学成分 (质量分数) (%)

成 分	$m : n$								
	16 : 0	18 : 0	20 : 0	22 : 0	24 : 0	18 : 1	22 : 1	18 : 2	18 : 3
玉米油	11.67	1.85	0.24	0.00	0.00	25.16	0.00	60.60	0.48
棉子油	28.33	0.89	0.00	0.00	0.00	13.27	0.00	57.51	0.00
海甘蓝油	2.07	0.70	2.09	0.80	1.12	18.86	58.51	9.00	6.85
大豆油	11.75	3.15	0.00	0.00	0.00	23.26	0.00	55.53	6.31
油菜子油	3.49	0.85	0.00	0.00	0.00	64.4	0.00	22.30	8.23
花生油	11.38	2.39	1.32	2.52	1.23	48.28	0.00	31.95	0.93
葵花子油	6.08	3.26	0.00	0.00	0.00	16.93	0.00	73.73	0.00

由表1-2中的不同植物油的组分情况可知:生物柴油不是一种纯化合物,而是一种由不同碳链长度和双键数量的脂肪酸甲酯组成的混合物。因而,其与纯化合物不同,没有固定的沸点,其沸点随气化率的增加而不断提高。生物柴油的沸点只能以某一温度范围表示,这一温度范围称为沸程或馏程。由于生物柴油中各种脂肪酸甲酯结构较为相似,沸点范围较窄,在325~350℃之间,接近0号柴油,可保证在柴油机汽缸中迅速气化和燃烧。

不同植物油的物理性质见表1-3,不同植物油制备而成的生物柴油的物理性质见表1-4。

表 1-3 不同植物油的物理性质

种 类	密度 /g · cm ⁻³	闪点/℃	运动黏度 (40℃)/mm ² · s ⁻¹	酸值 /mg KOH · g ⁻¹	热值 /MJ · kg ⁻¹
大豆油	0.91	254	32.9	0.2	39.6
油菜子油	0.91	246	35.1	2.92	39.7
葵花子油	0.92	274	32.6	3	39.6
棕榈油	0.92	267	39.6	0.1	36.0
花生油	0.90	271	22.72	3	39.8
玉米油	0.91	277	34.9	4	39.5
棉子油	0.91	234	18.2	0.56	39.5
南瓜子油	0.92	> 230	35.6	0.55	39.0
麻风树油	0.92	225	29.4	9.7	38.5

表 1-4 不同植物油制备而成的生物柴油的物理性质

种 类	十六烷值	运动黏度 (40℃)/mm ² · s ⁻¹	皂化值	酸值 /mg KOH · g ⁻¹	碘值	热值 /MJ · kg ⁻¹
大豆油	52	4.08	201	0.15	138.7	40
油菜子油	49 ~ 50	4.30 ~ 5.83		0.25 ~ 0.45		45
葵花子油	49	4.90	200	0.24	142.7	45.3
棕榈油	62	4.42	207	0.08	60.07	34
花生油	54	4.42	200		67.45	40.1
玉米油	58 ~ 59	3.39	202		120.3	45
棉子油	54	4.07	204	0.16	104.7	45
南瓜子油		4.41	202	0.48	115	38
麻风树油	61 ~ 63	4.78	202	0.496	108.4	40 ~ 42

由表 1-3 可知, 不同种类植物油的密度值差别很小, 主要集中在 0.90 ~ 0.92g/cm³ 范围内; 闪点值差异不明显, 玉米油的闪点最高, 麻风树油的闪点最低; 在 40℃ 时的运动黏度值相差较大, 棉子油最低 (18.2mm²/s), 棕榈油最高 (39.6mm²/s); 酸值相差较大, 麻风树油最高 (9.7mg KOH/g), 棕榈油最低 (0.1mg KOH/g); 热值差别较小。

由表 1-4 可知, 以不同植物油为原料制备而成的生物柴油的密度相差不大, 一般在 0.86 ~ 0.90g/cm³ 之间, 而 0 号柴油的密度约为 0.83g/cm³, 2 号柴油的密度约为 0.85g/cm³。由此可见, 生物柴油的密度要比石化柴油高 2% ~ 7%。这是因为生物柴油中不同种类脂肪酸甲酯组分的碳链长度要普遍大于石化柴油中的各种碳氢化合物组分的碳链长度。由于油料密度的大小对燃料从喷嘴喷出的射程



和雾化质量有很大影响,与发动机的排放物也有重大影响,因此,降低油料的密度有助于提高其燃烧性能。

十六烷值是用以评定柴油抗爆性的一种性能指标,它是在规定的试验条件下,用标准单缸试验机测定柴油的着火性能,并与一定组成的标准燃料(由十六烷值定为100的十六烷和十六烷值定为0的 α -甲基萘组成的混合物)的着火性能相比,而得到的实际值。当试样的着火性能和同一条件下用来比较的标准燃料的着火性能相同时,则标准燃料中的十六烷值所占的体积分数,即为试样的十六烷值。柴油的十六烷值对整个燃烧过程都有影响,十六烷值低,将导致燃料着火困难,滞燃期长,容易使发动机在工作时爆震,加速机件磨损,甚至损坏连杆轴承。较高的十六烷值将有助于提高发动机的冷启动性能和减少炭烟的生成。值得注意的是:十六烷值也不可太高,过高的十六烷值将导致燃料着火后仍有相当多的燃料继续喷入燃烧室,致使燃料分子发生高温局部缺氧裂解,而降低发动机功率和增加耗油、冒黑烟等不良后果。为了保证发动机的优良运转效果,需要一个适宜的十六烷值,如在美国,规定了一种普通柴油的十六烷值最小为40。在美国的ASTM标准中,将B100的十六烷值的最小值定为47,这与美国国家度量衡委员会定义的“优良柴油”的设定值一致。由表1-4中不同植物油为原料制备而成的生物柴油的十六烷值分布情况可知,十六烷值均在49~63之间,均可满足“优良柴油”的要求。

酸值是一种评价油脂中脂肪酸含量的重要性质,通过比较酸值的大小,可以确定一种燃料是否由适合的生产工艺制备而成,以及是否发生了氧化作用而降低了燃料的品质。如果一种燃料的酸值大于0.5mg KOH/g,那么发动机中将有更多的固体残余物,从而降低发动机泵和过滤系统的使用寿命。

碘值是衡量生物柴油不饱和度大小的指标,甲酯分子中的双键越多,则其碘值也越大。通过测定碘值,可以计算出混合脂肪酸的平均双键数,而平均双键数的大小又与生物柴油的燃烧性能、运动黏度、冷滤点等有关。因此,碘值可在一定条件下判断生物柴油的性质。皂化值表示在规定条件下,中和并皂化1g油脂所消耗的KOH毫克数。皂化值的高低表示油脂中脂肪酸相对分子质量的大小,皂化值越高,说明脂肪酸相对分子质量越小,亲水性较强,失去油脂的特性;皂化值越低,则脂肪酸相对分子质量越大或含有较多的不皂化物。

动力黏度是指流体单位接触面积上的内摩擦力与垂直于运动方向上的流速变化率的比值。运动黏度是指动力黏度与同温同压下流体的密度的比值。它是衡量燃料流动性能及雾化性能的重要指标。运动黏度过高时,流动性差而使成油困难;同时,喷出的油滴直径过大,喷油的射程过长,油滴有效蒸发面积减少,蒸发速率减慢;另外,引起混合气组成不均,燃烧不完全,增大燃料消耗量。当运动黏度过低时,流动性能过高,燃料会从油泵的柱塞和泵筒之间的空隙流出,致

使喷入汽缸的燃料减少,降低发动机效率;同时,雾化后的油滴直径过小,喷油的射程短,不能与空气均匀混合,燃烧不完全。0号柴油的运动黏度值为 $2.7\text{mm}^2/\text{s}$ 。由表1-3中不同植物油的运动黏度分布情况可知,植物油的运动黏度值为0号柴油的10倍以上。另外,由表1-4中不同植物油为原料制备而成的生物柴油的运动黏度分布情况可知,生物柴油的运动黏度值在 $3\sim 5\text{mm}^2/\text{s}$ 之间。因此,植物油经酯交换反应转化为生物柴油后,运动黏度会显著降低,但还是要比石化柴油高一些,这同样也是由于生物柴油各组分的碳链长度大于石化柴油组分的碳链长度而造成。

生物柴油的各项燃烧性能指标与市场上普通的石化柴油的比较见表1-5。

表1-5 生物柴油与石化柴油各项燃烧性能指标比较

物 性	生物柴油	石化柴油
标 准	ASTM D6751	ASTM D975
20℃密度/ $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	0.88	0.85
闭口闪点/℃	>130	60
40℃运动黏度/ $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	2~6	2~4
氧含量(质量分数)/%	11	0
硫含量(质量分数)/%	0.005	0.05
热值/ $\text{MJ} \cdot \text{L}^{-1}$	30~40	35
燃烧功效/%	104	100

由表1-5中的数据可以看出,油脂经酯交换工艺转变为生物柴油后,其燃烧性能大为改善,主要表现在黏度大为降低。在相同的燃烧条件下,对生物柴油B100(100%生物柴油)和B20(20%生物柴油与80%石化柴油混合)分别进行了燃烧试验,并测量了以上两种燃料在燃烧过程中所生成的不同燃烧排放物的数量,然后与石化柴油在燃烧过程中所生成的燃烧排放物的数量进行了比较分析,排放量降低的具体程度情况见表1-6。

表1-6 B100和B20生物柴油与石化柴油在燃烧排放量降低程度上的比较(%)

排放物	B100	B20	排放物	B100	B20
CO	-44	-9	硫酸盐	-100	-20
颗粒物质	-40	-8	聚芳香烃化合物	-80	-13
NO_x	-6	-1	总未燃碳氢化合物	-68	-14

由表1-6可知,生物柴油B100燃烧时不排放二氧化硫,与石化柴油相比,排出的 NO_x 等有害气体和颗粒物也已经大幅减少。B20也可显著减少有害排放物质对环境的危害。从以上的比较分析中,可以得出一个结论:油脂经物理或化



学反应转化为生物柴油后,其雾化、燃烧和排放特性可以大为改善,燃料性能接近石化柴油,部分指标甚至还优于石化柴油。因此,使用生物柴油部分替代石化柴油,不仅可以缓解石化柴油的供求矛盾,而且能减少柴油机的有害排放物。可使用纯生物柴油(B100),或者将B100与石化柴油在任意配比下混合后作为柴油机的燃料。

然而,需要注意的是,与石化柴油相比,生物柴油具有不同的溶剂特性,这将对车辆的天然橡胶垫圈和软管的使用寿命带来不利的影响作用(主要是1992年以前制造的车辆)。一方面,这些作用可能来自于自然磨损;另一方面,由于氟橡胶不与生物柴油反应,这些部件的制造材料可使用氟橡胶来代替,而同样达到避免生物柴油溶解腐蚀作用的目的。除此以外,生物柴油也可以分解石化柴油使用过程中残留在燃油管线中的固体物质。最终,这将导致燃油过滤器被这些分裂的颗粒所堵塞。因此,当柴油机开始使用生物柴油为燃料时,需要改变发动机的燃油过滤器和加热器。

1.3 生物柴油的国内外发展现状

1.3.1 国外生物柴油生产现状

1.3.1.1 美国

美国是最早研究、生产和使用生物柴油的国家。美国政府采取了有力的补贴措施来促进生物柴油产业的发展。同时,在立法方面也提供了保证。1990年,美国修正《空气洁净法》规定,在有严重空气污染城市的公共运输车辆上禁止使用石化柴油燃料。1999年,克林顿政府专门签署了开发生物质能源的法令,并将生物柴油B20(20%生物柴油与80%石化柴油混合油)列为重点发展的清洁能源之一。2001年,美国能源部新建了国家生物质能中心,大力推广生物柴油的研究与应用。2003年,美国又通过了一项给予生物柴油以税收优惠政策的法案,在石化柴油中每添加1%的生物柴油可以免除燃油消费税1%,最高免税额为20%。为了保证生物柴油的质量,美国也已经制定了生物柴油的标准。美国生物柴油生产原料包括大豆油、黄脂膏和牛油脂等,其中以大豆油为主。2002年,美国生物柴油销售量为5万吨,2003年提高到8万吨,比2001年的1.6万吨提高了400%。截至2007年8月,美国已经有133家生物柴油生产厂,总生产能力为493万吨/年,其中生产能力10万吨/年以上的有19家。美国计划2016年达到生产生物柴油330万吨/年。由于考虑到生物柴油生产量的大幅提高将导致对油料作物需求量的不断增长,而将显著提高国际油料的价格。因此,美国在生产大豆生物柴油的同时,也在积极探索其他途径为原料来生产生物柴油。美国可再生资源国家实验室通过现代生物技术制成的“工程微藻”,在实验室中可使