

清 洁 燃 料 丛 书

生物柴油——绿色能源

李昌珠 蒋丽娟 程树棋 编



Chemical Industry Press



化学工业出版社

工业装备与信息工程出版中心

清洁燃料丛书

生 物 柴 油 ——绿色能源

李昌珠 蒋丽娟 程树棋 编

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

生物柴油——绿色能源/李昌珠, 蒋丽娟, 程树棋编.
北京: 化学工业出版社, 2004. 11
(清洁燃料丛书)
ISBN 7-5025-6246-X

I. 生… II. ①李…②蒋…③程… III. 无污染燃料-柴油 IV. TE626. 24

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 109841 号

清洁燃料丛书

生物柴油——绿色能源

李昌珠 蒋丽娟 程树棋 编

责任编辑: 辛 田

责任校对: 顾淑云 李 军

封面设计: 于剑凝

*

化 学 工 业 出 版 社 出版发行
工业装备与信息工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷厂印装

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 8 1/4 字数 218 千字

2005 年 1 月第 1 版 2005 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-6246-X/TK·14

定 价: 24.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

生物柴油 (Biodiesel) 因其环境污染物释放量少、对环境污染少 (相对矿物能源而言)、使用安全 (相对核能而言)、使用范围广 (相对风能、地热能而言) 以及可进行生物降解, 成为实施拯救地球环保系列技术的重要组成部分和当今国际上新能源开发的热点。

除上述优点外, 生物柴油还具有现实效益高的特点: ①原料来源广泛, 可利用各种动、植物油作原料; ②生物柴油作为柴油代用品使用时柴油机不需作任何改动; ③可得到经济价值较高的副产品甘油以供化工品、医药品等市场; ④相对于石化柴油, 生物柴油储存、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%), 原料可再生性 (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维持数十年的经济利用期)。

为了引导和服务于我国生物柴油生产, 推动我国生物柴油开发应用, 根据广大读者的要求, 我们在化学工业出版社的大力支持下, 编写了本书。本书力求通俗易懂、深入浅出, 是一部全面、系统介绍生物柴油的专著。

本书参照发达国家研究开发生物柴油所取得的成果, 结合课题研究取得阶段结果, 对生物柴油原料资源与原料选择, 生物柴油的生产工艺和原理, 生物柴油商业化应用前景与存在的主要问题, 中国生物柴油发展战略与规划等内容进行了系统阐述。同时, 结合中国国情首次对规模种植的草本油料作物和木本油料植物制取生物柴油原料成本和经济效益进行了分析比较, 提出了我国生物柴油商业化开发的基本发展思路。

湖南省林业科学院从 20 世纪 80 年代末期开始从事植物油能源

和能源植物研究工作，已有近 15 年的历史。我们由衷感谢程树祺先生、张康民先生和他领导下的课题组同志们，为今天植物油能源和能源植物奠定了良好基础。还感谢一直支持和关心植物油能源和能源植物科研工作的各级领导及同行专家。

除编著者外，在湖南省林业科学院从事植物油能源和能源植物科研工作的同志还有张康民、李党训、艾文胜、陈永忠、李飏、李培旺、张良波和肖志红等专家和科研工作者，张良波、李培旺、肖志红和李飏为本书的资料整理、编写做出了重要贡献，在此谨表示谢意。

真诚感谢北京金奥尔工程技术有限公司总经理忻耀年高级工程师，德国凯姆瑞亚·斯凯特有限公司项目经理 Mr. Bernd Emersleben 和工程师 Mr. Bernd Sondermann 为本书的编写提供了生物柴油最新资料。

本书编写获国家高技术研究发展计划《能源植物及液体燃料利用新技术研究示范》（项目编号 2001AA514090）、《生物柴油关键技术与对策研究》（项目编号 2003AA214061）；“九五”国家重点科研攻关课题《植物油能源利用技术》（合同号 96—A17—02—03—02）和国家林业局引进国外先进农业技术 948 项目——《能源树种绿玉树及其利用技术的引进》（1999～2002 年）资助。

编者深信，随着改革开放的不断深入，全球经济一体化的进程加快，中国生物柴油科研和生产水平将在近几年来一次大的飞跃。各行各业对新能源和绿色能源的需求将会大幅度增长，生物柴油将会形成巨大的产业。由于生物柴油尚属新生事物，我国在该领域研究起步晚，取得的具有自主知识产权成果不多。国外同类技术，特别是关键技术属专利保护之列，加之编者编写仓促，经验不足，不妥之处在所难免，诚请读者指正。

作者于湖南长沙

2004 年 8 月

目 录

第 1 章 综述	1
1.1 生物柴油的概述	1
1.1.1 生物柴油的发展历史	1
1.1.2 生物柴油制备方法	5
1.2 生物柴油研究和利用现状	9
1.2.1 生物柴油在美国	9
1.2.2 生物柴油在欧洲	13
1.2.3 生物柴油在其他国家的研究应用进展	15
1.2.4 我国生物柴油研究进展	18
1.3 生物柴油与国家能源安全	21
第 2 章 生物柴油原料资源与原料选择	23
2.1 生物柴油原料资源	23
2.1.1 能源植物资源	23
2.1.2 生物柴油原料资源种类	24
2.1.3 油脂的物理化学性质	25
2.1.4 生物柴油原料油种类	29
2.2 生物柴油原料选择	46
2.2.1 生物柴油原料选择原则	46
2.2.2 生物柴油原料的选择方法	47
2.2.3 几种生物柴油原料的选择	48
2.3 符合我国国情的生物柴油原料发展战略	51
第 3 章 生物柴油原料油加工	53
3.1 油料的储存与预处理	53
3.1.1 油料的储存	53
3.1.2 油料的清理	56

3.1.3	油料的脱绒、剥壳与脱皮	57
3.1.4	油料生坯的挤压膨化	62
3.2	原料植物油的制取	64
3.2.1	压榨法制取生物柴油原料油	64
3.2.2	浸出法制取生物柴油原料油	64
3.3	油脂的精炼	71
3.3.1	油脂精炼的方法	72
3.3.2	油脂精炼技术与过程设备	73
第4章	生物柴油生产的原理与工艺	140
4.1	酯交换原理及反应机理	141
4.1.1	酯交换原理简介	141
4.1.2	酯交换(醇解)的反应机理	142
4.2	酯交换动力学	144
4.3	制备生物柴油催化剂的选择	150
4.3.1	酸催化酯交换反应	151
4.3.2	碱催化酯交换反应	151
4.3.3	生物酶催化酯交换反应	152
4.4	酯交换生产生物柴油工艺流程	152
4.4.1	间歇式酯交换制备生物柴油工艺	153
4.4.2	连续酯交换制备生物柴油工艺	155
4.5	生物柴油制备的工艺条件的确定	156
4.5.1	甲醇浓度比对产率的影响	156
4.5.2	反应时间对生物柴油产率的影响	157
4.5.3	催化剂浓度对产率的影响	158
4.5.4	温度对反应产率的影响	159
4.5.5	搅拌强度对产率的影响	160
4.6	生物技术制取生物柴油	163
4.6.1	底物抑制作用	163
4.6.2	不同脂肪酶对反应的影响	164
4.6.3	水分和游离脂肪酸对脂肪酶催化酯交换反应的	

影响	165
4.6.4 底物摩尔比对反应的影响	165
4.6.5 酶的用量和纯度及固定化酶的使用寿命	165
4.7 生物柴油的副产品及其回收	167
4.7.1 甘油的理化性质与用途	167
4.7.2 粗甘油的制取	167
4.7.3 净化甘油废水的浓缩	174
4.7.4 粗甘油的精制	181
4.7.5 药用级甘油的连续蒸馏工艺简介	191
4.7.6 甘油质量标准	193
4.8 生物柴油生产过程中的消耗	194
4.8.1 预处理工段	194
4.8.2 酯交换反应过程中的消耗	194
4.8.3 计算每天和每年脂肪酸甲酯和甘油产品的 产量	195
4.8.4 工艺保证所需的基本消耗	196
第5章 生物柴油的理化性质及质量标准	197
5.1 生物柴油物理性质及其分析方法	199
5.1.1 燃烧性能	199
5.1.2 抗寒性能	202
5.1.3 馏程	202
5.1.4 沸点	203
5.1.5 运动黏度	205
5.1.6 酸度及酸值	208
5.1.7 闪点及燃点	209
5.1.8 密度	211
5.1.9 碘值	211
5.1.10 残炭	213
5.1.11 水分	214
5.2 生物柴油化学成分的分析	217

5.2.1	气相色谱法	217
5.2.2	高效液相色谱法	218
5.2.3	薄层层析	220
5.3	生物柴油产品质量标准	220
5.3.1	石化柴油产品质量标准	220
5.3.2	生物柴油产品质量标准	223
第 6 章	生物柴油的商业化应用	228
6.1	生物柴油与生态环境	228
6.2	生物柴油的储运	236
6.3	生物柴油作燃料油台架运行	237
6.4	生物柴油商业化应用经济评价	239
6.5	生物柴油应用存在的问题	241
6.6	生物柴油发展的前景展望	242
6.7	生物柴油发展战略	244
参考文献		247

第 1 章 综 述

1.1 生物柴油的概述

1.1.1 生物柴油的发展历史

1896 年, 德国热机工程师 Rudolph diesel 经 10 多年反复试验, 成功试制出压力点火内燃机——柴油机, 以花生油作为燃料并在 1900 年巴黎世界博览会上亮相。由于柴油机具有热效率高、输出扭矩大及耐久性的优势, 因此被广泛应用于机车、舰、船、载重车辆等大型动力机械装置, 以及工程机械、发电机组等固定动力装置上。柴油机的压缩比一般为 $16\sim 21$, 汽油机为 $7\sim 10$, 与同功率汽油机相比经济性和扭矩都要高出 $30\%\sim 40\%$ 。

随着科学技术的发展, 20 世纪 90 年代, 柴油机技术取得了长足的进步。柴油机在性能、废气排放、振动噪声等方面的技术得到改善, 如电子控制喷射装置的应用, 该装置以电子控制液压单元取代机械式调节装置, 用电位计控制踏板位置, 同时将曲轴角位置和转速等参数传送给控制器, 其功能主要包括: ①利用发动机特性曲线控制喷油时间和喷油量; ②确保喷油量、喷油时间与冷却介质温度、进气温度、燃油温度以及增压压力相匹配, 进而优化冷启动; ③实现精确地废气再循环调节; ④精确校正喷油量和喷油开始时间, 控制尾气排放。电子控制发动机管理系统 (ECM) 技术的应用, 可以通过各种传感器随时监测发动机载荷、冷却介质温度和再循环废气量, 计算机实时进行数据处理并控制喷油时间和废气再循环。涡轮增压技术的采用, 可以充分利用废气能量, 减少尾气排放中有害成分 NO_x 和微颗粒物, 提高柴油机经济性、动力性和轻量化, 而且还可以通过降低进气温度来增加进气量, 提高空气过量系数, 从而改善输出功率。使柴油机在中、低转速下扭矩高于汽油机, 体

积功率与汽油机相近。尾气处理技术中气化催化器的应用,可以使废气进行较为充分的再处理,以降低废气 HC、CO、和 NO_x 的浓度,分别减少 50%~80%、40%~70%、10%~20%,减少颗粒物排放 30%~40%。各种装置的应用及技术的改进大大提高了柴油机综合性能,使柴油机成为目前利用率最高、最节能的机型,全世界车辆也逐渐地柴油化。经过 100 多年的发展,现在年产已达 1000 万台以上,1991~2001 年,欧洲汽车市场上整个柴油轿车的销量增长了 2.5 倍,2001 年西欧 17 国柴油轿车的销量占总销量的 36%。表 1-1 为欧洲 7 国柴油机汽车市场占有率增长情况。2001 年,柴油轿车的销量首次超过了汽油轿车,市场占有率达到了 56.7%。在德国,柴油轿车的增长趋势惊人:与 1993 年相比增幅高达 105%。在日本,2001 年柴油轿车占新购轿车的比例约为 14%。在美国,由于燃油价格较低并不明显,新柴油轿车的比例约为 1%,但其发展呈上升趋势。

表 1-1 欧洲 7 国柴油机汽车市场占有率增长情况

国 家	1993 年市场占有率/%	2001 年调拨市场占有率/%	增幅/%	畅销车车型
法国	45.5	56.7	25	标致 206
德国	12.6	30	105	大众高尔夫 1.9Tdi
英国	19	17	-10.5 ^①	福特焦点
奥地利	31.5	61.5	95	
意大利	8.7	37	325 ^②	菲亚特潘托 JTD
葡萄牙	11.3	27	139	
西班牙	23.2	52.7	127	雪铁龙毕加索 Hdi

① 由于税收政策,使柴油价格高于汽油价格;

② 1997 年税收政策大幅度降低。

柴油机的发展同时也伴随着作为其动力燃料——柴油的消耗。Rudolph diesel 发明压力点火内燃机——柴油机在第一次亮相时所用的动力燃料是植物油,这是最初意义上的生物柴油。在 1912 年美国密苏里工程大会中他就预言:用植物油作为发动机驱动燃料将成为能源发展的一个重要方向,并一定会发展成为和石油一样重要

的燃料。但由于植物油的分子量大、碳链长，直接作为燃料黏度高、低温性差、不易雾化、易炭化结焦、堵塞油喷嘴易导致发动机故障等缺点，再加上成本高，使得植物油作为柴油机驱动燃料在当时没有得到推广。随后，廉价的液体能源——石油，替换了煤成为了重要的能源，引起了能源结构的重大变革，大大促进了工业化进程。石油工业得到迅速的发展。

但随着石化柴油大量的使用带了许多问题，如石化柴油含有许多有害物质，通过燃烧后直接排入大气，这严重危害人类生存环境；石化能源是不可再生的，总有一天会被开采尽而面临着能源枯竭等问题。因此，全世界对可再生和清洁的能源越来越关注，各国开始寻找清洁、安全、可再生可代替石化柴油的能源。

生物柴油及其生产技术的研究，始于 20 世纪 50 年代末 60 年代初，发展于 20 世纪 70 年代，20 世纪 80 年代以后迅速发展。1980 年美国开始研究用豆油代替柴油作燃料，但普通的豆油和以石油为原料制备的柴油并不相容，而且普通动植物油脂中含有的甘油三酸酯中的甘油燃烧不完全，易结焦，导致普通柴油机不能动植物油脂作为燃料。位于伊利诺州农业研究服务组织的科学家发现从油料种子（如高含油的大豆）可以提取水压液体，在压力作用下这种液体能传递作用力，可用于汽车、推土机、拖拉机以及用来建造公路和建筑的多数大型装置上，并且以它为燃料的发动机每升燃料所传递的转力矩、功率和公里数均与石油发动机相类似。但是它不能耐低温，并且非常昂贵，后来他们发现油酸含量高的原料更好，比如向日葵、红花和某些大豆的油。1983 年美国科学家 Craham Quick 首先将亚麻子油的甲酯用于发动机，燃烧了 1000 h，并将以可再生的脂肪酸甲酯定义为生物柴油“Biodiesel”，这就是狭义上所说的生物柴油。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。这就形成了生物柴油更为广义的定义：生物柴油是指以油料作物、野生油料植物和工程微藻等水生植物油脂，以及动物油脂、废餐饮油等为原料油通过酯交换工艺制成的甲酯或乙酯燃料，这种燃料可供内燃机使用。目前，由于

价格等多方面的原因，纯生物柴油的应用比较少，大多是以一定的比例与石化柴油相混合，形成生物柴油混合物。国外，这种混合物大都是以“BXX”表示，其中“XX”代表生物柴油所占的比例（如 B20 表示包含 20% 的生物柴油）。

20 世纪 80 年代中后期，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，投入大量的人力物力，进行生物柴油的研究；政府也通过政策优惠手段，鼓励生物柴油的研究、生产和应用。生物柴油迅速成为新经济产业的亮点。其主要表现如下。①美国能源部门把发展生物柴油意义提高到战略高度对待。美国将其 21 世纪的能源战略定为“安全、清洁、高效”。由于生物柴油的优异性能，OFD（燃料发展办公室）在《可再生能源发展战略》中，把生物柴油列为主要发展目标之一。通过政策法规要求联邦、州和公共部门的汽车都必须有一定比例的车辆使用替代燃油，在美国生物柴油已成为替代燃料增长最快的产品。美国联邦率先成为生物柴油的最大用户。②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。③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。④目前，美、意、法等国已相继建成生物柴油生产装置数十座，规模最大的年产量达 57 万吨；德国也于 2001 年投资 5000 万马克，兴建年产 10 万吨的生物柴油装置，2000 年德国的生物柴油已达 45 万吨。

可以说生物柴油发展到今天技术已经基本成熟，大规模的生产工厂已经出现，由于其对生态环境友好，生物柴油正在被逐渐应用到各个生产领域。可以预见生物柴油在将来，必将向着进一步提高生物柴油的性质，降低其生产成本，扩大其应用领域等方面发展。美国堪萨斯州（Kansas）大学能源专家预计，在未来 50 年左右液体燃料能源 80% 将来源于可再生资源如木本植物、草本植物、棕榈油、藻类和废弃的动植物油脂。

1.1.2 生物柴油制备方法

由于植物油的碳链比较长、含不饱和的双键多或含支链多等原因,使得其黏度过高,如果直接使用会带来许多问题,以操作性和持久性问题最为突出。操作性主要是指燃烧特性:即存在失火、低温启动性能差及点火延迟现象。持久性主要是指燃烧不完全现象:即炭沉积、燃油喷嘴堵塞、润滑油稀释或变质。因此,各国对如何降低植物油的黏度、解决操作性与持久性问题做了大量的研究。目前,生物柴油的制备方法有五种:稀释、微乳化、热解、酯交换及生物技术方法。稀释是利用石化柴油来稀释植物油,从而降低植物油的黏度和密度,该方法工艺简单,但制备出来的生物柴油质量不高,长期使用易出现喷嘴堵塞和结焦现象;微乳化法是利用乳化剂将植物油分散到黏度较低的溶剂中,以降低植物油的黏度,来满足生物燃料油的要求,此方法与环境有很大的关系,因环境的变化易出现破乳的现象;热解法是通过高温将高分子有机化合物变成简单的碳氢化合物,此方法工艺复杂,成本过高;酯交换是利用甲醇、乙醇等醇类物质,将植物油中的甘油三酸酯中的甘油取代下来,形成长链的脂肪酸甲酯,从而降低碳链的长度,增加流动性和降低黏度,此方法是一种比较常用的方法;生物技术方法主要是利用脂肪酶来将长链的高分子降解成短链的碳氢化合物。目前有关生物柴油制取方面的研究主要是在以下几个方面:①对柴油乳化液、柴油的微乳化及乳化剂的研究;②热解法生产工艺的改进;③酯交换法催化剂的研制、反应的接触界面问题、甲醇的聚合问题、多余甲醇的回收及利用、催化剂重复利用、副产品的回收利用、反应条件、反应动力学、反应机理;④生物技术法高效脂肪酶的选择、固定化酶技术等研究。具体研究如下。

(1) 直接混合法或稀释

20 世纪 80 年代初对于植物油作为生物柴油进行了大量的研讨,研究人员设想将天然油脂与柴油、溶剂或醇类混合,降低其黏度,提高挥发度。这方面最早期的应用是在南非,当时由于禁止石油进口,Caterpillar Brazil 1980 年将 10%、20% 的向日葵油与柴油

混合使用获得了成功。1983 年 Amans 等将脱胶的大豆油与 2# 柴油分别以 1:1 和 1:2 的比例混合,在直接喷射涡轮增压发动机上进行 600h 的试验。当两种油品以 1:1 混合时,会出现润滑油变浑以及凝胶化现象,而 1:2 混合的比例不会出现这样的现象,可以作为农用机械的替代燃料。Ziejewshki 等人将葵花籽油与柴油以 1:3 的体积比混合,测得该混合物在 40℃ 下的运动黏度为 $4.88 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$,而美国材料试验标准 (ASTM) 规定的最高运动黏度应低于 $4.0 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$,因此该混合燃料不适合在直喷柴油发动机中长时间使用,而对红花油与柴油的混合物进行试验则得到了令人满意的结果,但是在长期的使用过程中该混合物仍会导致润滑油变浑。

(2) 微乳液法

为了解决动植物油的高黏度,进行了将动植物油与甲醇、乙醇等溶剂混合成微乳状液的研究,这一方法解决动植物油高黏度问题。微乳状液是一种透明的、热力学稳定的胶体分散系,是由两种互不相溶的液体与离子或非离子的两性分子混合而形成的直径在 1~150nm 的胶质平衡体系。1982 年 Georing 等用乙醇水溶液与大豆油制成微乳状液,这种微乳状液除了十六烷值较低外,其他性质均与 2# 柴油相似。1984 年 Ziejewshki 等以 53.3% 的冬化葵花籽油、13.3% 的甲醇以及 33.4% 的 1-丁醇制成乳状液,在 200h 的实验室耐久性测试中没有严重的恶化现象,但仍出现了积炭和润滑油黏度增加等问题。

Neuma 等使用表面活性剂 (主要成分为豆油皂质、十二烷基磺酸钠及脂肪酸乙醇胺)、助表面活性剂 (成分为乙基、丙基和异戊基醇)、水、炼制柴油和大豆油为原料,开发了可替代柴油的新的微乳状液体系,其中组成为柴油 3.160g,大豆油 0.790g,水 0.050g,异戊醇 0.338g,十二烷基磺酸钠 0.676g 的微乳状液体系的性质与柴油最为接近。

(3) 高温热裂解法

高温裂解是指在高温 (借助催化剂或无催化剂) 的条件下将一

种物质转化为另一种物质的过程。最早对植物油进行热裂解的目的是为了合成石油。第一次世界大战后许多研究工作者在将植物油通过热裂解合成燃料油方面做了大量的工作。1947年, Wan 和 Chang 开展了桐油裂解试验: 先将桐油与石灰混合皂化, 然后将混合物高温裂解合成原油, 将合成原油提炼得到了柴油和少量的汽油及煤油, 58kg 皂化的桐油大约合成 50L 原油。Schwab 等对大豆油热裂解的产物进行了分析, 发现烷烃和烯烃的含量很高, 占总质量的 60%。还发现裂解产物的黏度比普通大豆油下降了 30% 多, 但是该黏度值还是远高于普通柴油的黏度值。在十六烷值和热值等方面, 大豆油裂解产物与普通柴油相近。

1993 年, Pioch 等对植物油以催化裂解生产生物柴油进行了研究。将椰油和棕榈油以 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为催化剂, 在 450°C 裂解。裂解得到的产物分为气液固三相, 其中液相的成分为生物汽油和生物柴油。分析表明, 该生物柴油与普通柴油的性质非常相近。

(4) 酯交换法

目前工业生产生物柴油主要是应用酯交换法。各种天然的植物油和动物脂肪以及食品工业的废油, 都可以作为酯交换生产生物柴油的原料。可用于酯交换的醇包括甲醇、乙醇、丙醇、丁醇和戊醇。其中最为常用的是甲醇, 这是由于甲醇的价格低, 同时其碳链短、极性很强, 能够很快地与脂肪甘油酯发生反应, 且碱性催化剂易溶于甲醇。用于酯交换生产生物柴油的催化剂主要是酸和碱。

酯交换生产生物柴油根据原料的不同包括多种工艺, 不同的工艺生产出不同品牌的生物柴油。目前, 大部分工厂采用的是传统的两步法, 即反应和提纯两步。反应中最主要的影响因素是甲醇和催化剂用量, 甲醇用量越多, 产率越高, 但会给分离带来困难。目前大多数使用两步法的工厂的生产能力在 $500\sim 10\,000\text{t/a}$ 。使用两步法投资不大, 同时也能够达到一定的产量, 但该工艺生产的连续性和安全性等方面存在问题, 可通过现代控制技术给予解决。

以精炼油脂为原料的生产工艺是在 $60\sim 70^\circ\text{C}$ 、 0.1MPa 下, 由

碱性催化剂催化的间歇或连续反应，一般采用 6 : 1 醇油比。混合物经静置分上下两层，下层为甘油，上层是甲酯层。将上层的甲酯取出，洗去带出的甘油，再进一步反应得到最终产品。采用半精炼油脂为原料时，可采用连续的 Duplex 系统作业，在压力 1MPa 和 60~100℃ 下，将油脂、甲醇和氢氧化钠催化剂引入 1[#] 反应器中，转化率可达 91%，将甘油分离后，把反应混合物再转入 2[#] 反应器继续反应，再次分离甘油后获得生物柴油。如果原料油未经精炼，德国的 Henkel 采用高压工艺操作：将过量甲醇、未精炼油和催化剂预热至 240℃，送入压力为 9MPa 的反应器进行反应，将反应后的混合物甘油和甲酯分离。甘油相经过中和提纯后得到甘油，同时回收的甲醇可重新在酯交换过程中使用。甲酯相进行水洗，以除去残留的催化剂、溶解皂和甘油，然后再经过分离塔将其加以分离。随后再次以稀酸洗涤，使残留的皂从甲酯中分离出来。经过上述步骤后，产物还要进行蒸发，以除去醇和皂化物等，最后得到成品。

(5) 生物技术生产生物柴油

化学法合成生物柴油有以下缺点：工艺复杂、醇必须超过理论用量，后续工艺必须有相应的醇回收装置，能耗高；色泽深，由于脂肪中不饱和脂肪酸在高温下容易变质；酯化副产物难于回收，成本高；生产过程有废碱液排放。为解决上述问题，人们开始研究用生物酶法合成生物柴油，即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。脂肪酶是一种很好的催化醇与脂肪酸甘油酯进行酯交换反应的催化剂。酶作为一种生物催化剂，具有高的催化效率和经济性，酶法合成生物柴油具有条件温和、醇用量小、无污染排放的优点。但目前主要问题有：对甲醇及乙醇的转化率低，一般仅为 40%~60%；由于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；而且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，而且甘油也对固定化酶有毒性，使固定化酶使用寿命缩短。