

王存文 等编著



生物柴油

制备技术及实例

SHENGWU CHAIYOU
ZHIBEI JISHU JI SHILI



化学工业出版社

王存文 等编著

生物柴油

制备技术及实例

SHENGWU CHAIYOU

ZHIBEI JISHU JI SHILI



化学工业出版社

· 北京 ·

本书介绍了生物柴油作为一种洁净、可再生的替代能源的基本性质、制备方法和产品质量标准。书中既从学术研究的角度,也从工程应用的角度较为全面地介绍了国内外研究与生产生物柴油的现状和发展趋势,并详细介绍了生物柴油工艺设计化工数据与基础理论、生物柴油生产工艺及应用实例、各种类型的生物柴油生产装置等,同时从生物柴油的投资价值、销售与利润等方面对生物柴油产业投资分析进行了概述,并作了实例经济分析与评价。

本书可作为科研人员、工程技术人员和相关专业大专院校师生的教学或参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

生物柴油制备技术及实例/王存文编著. —北京:化学工业出版社, 2009. 1
ISBN 978-7-122-04326-9

I. 生… II. 王… III. 生物能源-无污染燃料-柴油-生产工艺 IV. TE626.24

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 195264 号

责任编辑:曾照华
责任校对:宋 夏

文字编辑:孙思晨 丁建华
装帧设计:刘丽华

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
印 装:化学工业出版社印刷厂
787mm×1092mm 1/16 印张9¾ 字数240千字 2009年2月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:32.00 元

版权所有 违者必究

前 言

随着全球能源结构的变化,可再生能源的结构性与战略性地位已经确立。各国经济可持续发展的原动力主要来自于石化能源的合理化使用以及可替代能源产品的大力开发与有效利用。生物柴油作为一种洁净的、可再生的替代能源,在全球范围内受到高度重视。新方法、新技术、新工艺以及成套技术装备不断地被研究开发出来。生产生物柴油的企业也不断涌现。本书既从学术研究的角度,也从工程应用的角度较为全面地总结介绍了国内外研究与生产生物柴油的现状和发展趋势,并详细介绍了生物柴油工艺设计基础理论与化工数据、生物柴油生产工艺与工业应用实例、各种类型的生物柴油生产装置等,同时从生物柴油的投资价值、销售与利润等方面对生物柴油产业投资分析进行了概述,并作了实例经济分析与评价。

未来生物柴油产业的发展有赖于:技术的进步、设计的精心、投资决策的论证、高质量燃油产品和专业化质量管理以及国家政策的保证。目前,生物柴油生产工艺的发展方向是:生产工艺的连续化与规模化、生产装置的大型化与高效化、多种技术的耦合与集成化、生产工艺的洁净化与产品的绿色化。原料方面着眼于高蓄能油料的开发与原料综合利用率的提高。我们坚信生物柴油产业的发展之路会越来越宽,越走越实。

王存文负责全书的策划和统稿,任靓编写第1章,陈文编写第2章,王存文、赵安民编写第3章,王为国、王存文、赵安民编写第4章,张俊锋编写第5章。

衷心感谢国家基金委员会自然科学基金项目(20578105)和武汉市农业产学研结合专项计划项目(200721112434)以及湖北省教育厅科研项目计划重大项目(2004Z001)等相关项目的大力资助。武汉工程大学化工研究设计院肖月娥高工为第5章中投资分析计算付出了大量的心血,在此一并表示感谢。

王存文

2009年1月

目 录

第 1 章 概述	1
1.1 生物柴油的特性	1
1.1.1 生物柴油的定义	1
1.1.2 生物柴油的组成	1
1.1.3 生物柴油的优势	2
1.1.4 生物柴油的标准	3
1.2 生物柴油的制备方法	7
1.2.1 物理方法	7
1.2.2 化学方法	8
1.2.3 生物方法	12
1.2.4 研究趋势	13
1.3 生物柴油产业的发展现状	13
1.3.1 国外生物柴油产业发展现状	14
1.3.2 国内生物柴油产业发展现状	19
参考文献	26
第 2 章 生物柴油工艺设计化工数据与基础理论	30
2.1 生物柴油制备过程中各组分的物性常数	30
2.1.1 油脂组成、结构及热物理性质	30
2.1.2 油脂的制取与加工	33
2.1.3 脂肪酸组成、结构及热物理性质	34
2.1.4 脂肪酸甲酯的组成、结构及热物理性质	37
2.1.5 醇的组成、结构及热物理性质	38
2.2 生物柴油制备过程中的溶解与混合	43
2.2.1 常压下生物柴油制备过程中溶解度的测定	43
2.2.2 高压条件下醇在油脂中的溶解度	45
2.3 生物柴油工艺设计基础理论	45
2.3.1 酯交换反应机理	45
2.3.2 生物柴油反应动力学	55
参考文献	60
第 3 章 生物柴油生产工艺及实例	63
3.1 化学法生物柴油生产工艺	64
3.1.1 间歇生产工艺	64

3.1.2	连续生产工艺	68
3.1.3	主要连续生产工艺的比较	77
3.1.4	化学法生物柴油工艺开发进展	77
3.2	生物法生物柴油生产工艺	82
3.2.1	间歇生产工艺	83
3.2.2	连续生产工艺	83
3.3	生物柴油现有技术转让情况	85
3.4	生物柴油生产过程的强化	85
3.4.1	高蓄能油料的开发	85
3.4.2	非常规化工技术的应用	87
3.4.3	高效率低能耗反应装置及工艺开发	91
3.5	环境治理	94
3.6	生物柴油产业链的扩展	94
3.6.1	甘油的回收及综合利用	94
3.6.2	第二代生物柴油工艺的研究	94
	参考文献	95
第4章	生物柴油生产装置	97
4.1	间歇反应装置	97
4.1.1	釜式反应器体积的计算	97
4.1.2	釜式反应器搅拌器的选择	99
4.1.3	搅拌器的功率计算与放大方法	102
4.2	连续生产装置	102
4.2.1	连续釜式反应器	102
4.2.2	连续管式反应器	103
4.2.3	塔式反应器	105
4.2.4	固定床反应器	106
4.2.5	其他类型反应器	110
	参考文献	113
第5章	生物柴油产业投资概述	115
5.1	国外生物柴油现状	115
5.2	中国生物质能源发展前景	116
5.2.1	中国能源结构的变化	116
5.2.2	中国生物质能源的主要发展方向	118
5.3	生物柴油产业投资分析	122
5.3.1	能源植物资源的经济效益	122
5.3.2	生物柴油产业的投资价值	123
5.3.3	生物柴油产业的销售和利润分析	123
	附表	126
1.	化学法连续反应制备生物柴油(以废油为原料)	126

附表 5-1	年总成本费用表	126
附表 5-2	流动资金估算表	127
附表 5-3	销售收入和销售税金估算表	128
附表 5-4	损益和利润分配表	128
附表 5-5	资金来源与运用表	129
附表 5-6	资产负债表	129
附表 5-7	项目财务现金流量表	130
附表 5-8	敏感性分析表	131
附表 5-9	投入总资金分年资金投入计划表	131
附表 5-10	财务评价主要指标表	132
2.	超临界法连续反应制备生物柴油（以废油为原料，采用反应、蒸馏工艺）	132
附表 5-11	固定资产折旧、无形与其他资产摊销费估算表	132
附表 5-12	年总成本费用表	134
附表 5-13	流动资金估算表	135
附表 5-14	销售收入和销售税金估算表	136
附表 5-15	损益和利润分配表	136
附表 5-16	资金来源与运用表	137
附表 5-17	资产负债表	138
附表 5-18	项目财务现金流量表	139
附表 5-19	敏感性分析表	140
附表 5-20	投入总资金分年资金投入计划表	140
附表 5-21	财务评价主要指标表	141
3.	超临界法连续反应制备生物柴油（以废油为原料，采用反应、闪蒸、蒸馏新工艺）	142
附表 5-22	固定资产折旧、无形与其他资产摊销费估算表	142
附表 5-23	年总成本费用表	143
附表 5-24	流动资金估算表	144
附表 5-25	销售收入和销售税金估算表	144
附表 5-26	损益和利润分配表	145
附表 5-27	资金来源与运用表	145
附表 5-28	资产负债表	146
附表 5-29	项目财务现金流量表	147
附表 5-30	敏感性分析表	147
附表 5-31	投入总资金分年资金投入计划表	148
附表 5-32	财务评价主要指标表	148
参考文献	参考文献	149

第 1 章 概 述

自 20 世纪 70 年代,尤其是 1991 年海湾战争以来,全球能源危机日益显现,其原因主要是:一方面,由于石油资源逐渐枯竭,石油价格不断上涨,全世界都面临着能源短缺的危机;另一方面,随着人们生活水平的提高和环境保护意识的增强,人们逐渐认识到石油作为燃料所造成的空气污染的严重性,特别是“光化学烟雾”的频繁出现,对人体健康造成极大的危害。因此,国际石油组织认为开发新的可再生、环保、替代性的能源来替代石油燃料已成为迫在眉睫的课题之一。生物柴油是一种可以替代石化柴油使用的环保燃油。

1.1 生物柴油的特性

1.1.1 生物柴油的定义

生物柴油研究始于 19 世纪末,1892 年,德国工程师鲁道夫发明了压缩点火式内燃机,用的燃料有煤油、花生油等,并于 1893 年提出生物柴油的概念。1895 年他又提出了利用各类动、植物油脂为原料,与甲醇或乙醇等醇类物质经过酯交换反应改性,使其最终变成可提供内燃机使用的燃料。1900 年在巴黎博览会上他展示了花生油作燃料的发动机。

生物柴油较系统的研究工作始于 20 世纪 50 年代末,70 年代的石油危机之后才得到了大力发展。1983 年 G. Quick 将亚麻油、棉籽油进行酯交换甲酯化反应后,在发动机上做了燃烧 1000h 的试验,此后由可再生的油脂原料经过合成而得到的长链脂肪酸甲酯 (FAME) 被称为生物柴油 (biodiesel)。

1.1.2 生物柴油的组成

巫森鑫等利用气相色谱测定了菜籽油生物柴油的组成,如图 1.1 所示,该气相色谱图中标出了主要脂肪酸甲酯的出峰顺序及保留时间。

由图 1.1 可知,菜籽油制备的生物柴油是由多种脂肪酸甲酯构成的混合物。在此基础上,巫森鑫等进一步分析了多种食用植物油为原料,采用碱催化酯交换法制备的生物柴油的组成,其结果见表 1.1。

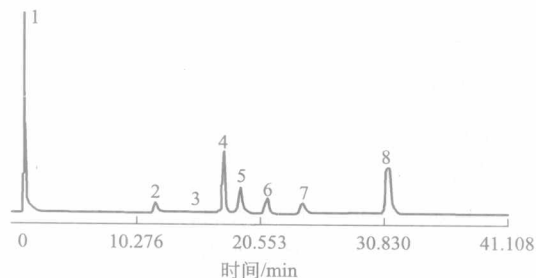


图 1.1 菜籽油生物柴油的气相色谱图

1—溶剂; 2—棕榈酸甲酯; 3—硬脂酸甲酯; 4—油酸甲酯;
5—亚油酸甲酯; 6—亚麻酸甲酯; 7—二十
碳酸甲酯; 8—芥酸甲酯

表 1.1 不同植物油生物柴油中脂肪酸甲酯相对含量/%

脂肪酸甲酯名称	花生油	棉籽油	葵花籽油	大豆油	芝麻油	玉米油	菜籽油	椰子油	棕榈油
月桂酸甲酯(12:0)								45.0	—
肉豆蔻酸甲酯(14:0)	—	0.4	—	—	—	—	—	13.4	1.0
棕榈酸甲酯(16:0)	10.9	20.4	5.8	10.5	8.1	11.8	3.1	7.5	40.1
硬脂酸甲酯(18:0)	2.7	1.4	3.7	3.6	4.0	1.3	1.0	1.0	4.1
花生酸甲酯(20:0) ^①	1.1	—	0.2	0.3	0.4	—	0.5	—	—
山萘酸甲酯(22:0)	1.7	—	0.4	0.2	—	—	0.3	—	—
二十四碳烷酸甲酯(24:0)	0.6	—	—	—	—	—	0.5	—	—
十六碳烯酸甲酯(16:0)	—	0.3	—	—	—	—	—	—	—
油酸甲酯(18:1)	46.3	15.1	23.8	23.5	40.4	30.9	32.3	8.2	43.0
二十碳烯酸甲酯(20:1)	0.7	—	0.2	0.2	0.2	—	6.8	—	—
芥酸甲酯(22:1)	0.3	—	0.2	—	—	—	32.8	—	—
亚油酸甲酯(18:2) ^②	35.4	62.4	65.5	54.7	46.7	55.2	14.5	8.6	11.0
二十碳二烯酸甲酯(20:2)	—	—	—	—	—	—	0.3	—	—
亚麻酸甲酯(18:3)	0.1	—	0.3	7.1	0.2	0.8	7.7	—	0.2
饱和脂肪酸甲酯	17.0	22.2	10.0	14.5	12.5	13.1	5.4	66.9	45.5
不饱和脂肪酸甲酯	83.0	77.9	90.0	85.5	87.5	86.9	94.6	33.1	54.3

① 20:0 表示花生酸甲酯中花生酸的碳原子个数为 20, C=C 双键个数为 0。

② 18:2 表示亚油酸甲酯中亚油酸的碳原子个数为 18, C=C 双键个数为 2, 其他类似。

由表 1.1 可知, 以不同植物油为原料制备的生物柴油组成有很大的区别, 表现在各种生物柴油所含的饱和脂肪酸甲酯和不饱和脂肪酸甲酯的含量。同时可知, 不同种类生物柴油主要成分一般都是棕榈酸甲酯、油酸甲酯、亚油酸甲酯; 构成生物柴油的脂肪酸碳原子个数主要集中在 $C_{16} \sim C_{18}$ 之间, 与构成石化柴油的碳原子个数 $C_{15} \sim C_{24}$ 基本一致。

1.1.3 生物柴油的优势

动、植物油脂的分子与柴油分子中碳数相近, 可以作为石化柴油的替代用品。它不含有或含有极低的芳香族化合物、硫化物等有害成分, 它的氧含量远高于石化柴油。这些本质上的特质决定了生物柴油能够比较完全地燃烧, 从而降低了排放, 对环境更为有利。因此, 以动、植物油脂作为原料生产的生物柴油与石化柴油相比, 具有下述优良的性能。

① 具有优良的环保性能。

由于生物柴油中硫含量低, 使得二氧化硫和硫化物的排放量远低于石化柴油, 可减少约 30%(有催化剂时为 70%) 的排放量; 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石化柴油。

② 具有可再生性能, 可作为石油产品的替代品。

生物柴油与石油、煤等矿物能源不同, 生物柴油的生产、加工、消费是一个碳的有机的循环过程。生物柴油的原料植物通过光合作用能把太阳能转化为生物能储存起来, 通过加工制成生物柴油, 生物柴油经过人的消费, 其中的碳以 CO_2 的形式回到大气中去, 作为下次光合作用的原料。生物柴油的可再生性可以解决一些石化能源枯竭而引起的能源危机, 保证

能源安全。

③ 具有较好的安全性能。

闪点是衡量生物柴油在运输、储存和使用过程中的安全性的重要指标。生物柴油的碳链的平均长度比石化柴油长，闪点一般在 100℃ 以上，比石化柴油高。由于闪点高，在运输、储存和使用过程中，不像石化柴油一样易燃易爆。

④ 生物柴油具有优良的燃料性能，可以一定比例与石化柴油调和使用。

十六烷值是衡量柴油点火性能、影响柴油燃烧特性的参数。生物柴油的十六烷值一般高于 45，其燃烧均匀，热功率高，可降低燃料消耗，燃烧性能优于石化柴油。按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。同时，燃烧残余物呈微酸性，使催化剂和发动机机油的使用寿命延长。

⑤ 具有较好的润滑性能，延长发动机的使用寿命。

发动机的寿命与油品的腐蚀性有很大的关系，油品的硫含量对发动机的寿命影响很大。硫醇等活性含硫物对金属直接腐蚀或其燃烧后产生的 SO_2 和 SO_3 等硫化物会严重腐蚀高温区的机体，对发动机的寿命影响很大。生物柴油的含硫量极微，使用生物柴油，柴油机的寿命会得到更好的保障。此外，生物柴油的优异润滑性能使喷油泵、发动机缸体和连杆的磨损率降低，延长使用寿命。

⑥ 应用简便。

无须改动柴油机，可直接添加使用，同时无需另外添设加油设备。无需增加储存设备及对人员进行特殊技术训练。

⑦ 生物柴油可作为一种战略石油资源储备。

生物柴油是一种能够广泛应用于生活、生产、军事等领域的新兴能源，是石化柴油很好的替代品。其不受土地条件等的影响，可以因地制宜种植生物柴油原料植物，形成绿色农业储备库，加上生物柴油的生产也不受地理环境的影响，可免去了勘探、钻井、采矿及长途运输等环节，比石化柴油更容易普及和推广。因此，生物柴油的布局更合理，在能源上更加独立，一定程度上减少了对石油市场的依赖。

⑧ 促进农业发展，带动产业结构的调整。

生物柴油生产是以油料作物为主，因此适合油菜生长地区可大量种植油菜或其他农作物，适合种植树木果子的地区可大量种植这些能成为生物柴油生产原料的植物，由此提高土地使用效率、增加农民收入、创造新的就业机会。

⑨ 生物柴油生产过程中的各类副产品均可利用。

如甘油、卵磷脂和油酸等，是多种产品的生产原料，市场容量大，经济价值高。

1.1.4 生物柴油的标准

随着经济的发展，人们消费水平的提高，产品标准已成为用户、销售者鉴别产品质量和政府进行项目采购的依据。因此，发达国家和发展中国家纷纷将生物柴油替代石化柴油列为国家能源可持续发展的重要组成部分。为了保证生物柴油的产品质量，各国政府都制定了生物柴油标准。

1.1.4.1 生物柴油质量评价指标

生物柴油质量标准评价指标包括密度、硫含量、十六烷值、运动黏度、闪点、灰分、冷滤点、残炭、水分、机械杂质、甘油含量、氧化安定性等。其中，密度、硫含量、十六烷

值、闪点及冷滤点等是石化柴油也需测量的一般性指标，而甘油含量、甲醇含量及磷含量则是一类特殊的可以描述生物柴油化学组分及脂肪酸甲酯纯度的指标。

(1) 密度

油品密度的大小对燃料喷嘴的射程及油品雾化质量有很大的影响。燃油密度和黏度的变化会导致发动机功率的变化，最终导致燃油消耗和发动机排放物也发生变化。降低油品的密度可降低 NO_x 和颗粒物的排放。生物柴油密度比石化柴油稍大，欧盟标准规定生物柴油密度在 $0.86\sim 0.90\text{g/cm}^3$ 。

(2) 运动黏度

生物柴油分子较大、运动黏度较高，表现为其冷滤点比石化柴油高。运动黏度过高在使用时喷射效果不佳，同时雾化质量不高，油束在燃烧室内分布不均匀，导致燃烧不完全，耗油量增加，碳烟排放增加。提高生物柴油的应用程度，应尽量降低生物柴油的运动黏度，欧洲标准规定其值为 $3.5\sim 5.0\text{mm}^2/\text{s}(40^\circ\text{C})$ 。

(3) 硫含量

油品的腐蚀性主要与其硫含量有关。油品中的含硫化合物对发动机的寿命影响很大，其中的活性含硫化合物（如硫醇等）对金属有直接腐蚀作用，而且硫燃烧后形成 SO_2 、 SO_3 等硫氧化物，这些硫氧化物不仅会严重腐蚀高温区的零部件，而且还会与汽缸壁上的润滑油起反应，加速漆膜和积炭的形成。同时，硫或硫化物还存在使油品发生恶臭、着色、造成环境污染等危害。生物柴油一个主要的优点就是硫含量低，欧洲标准要求硫含量不大于 0.001% ，美国 D6751—02 要求硫含量不大于 0.05% ，D6751—03 要求硫含量不大于 0.0015% ，这远远低于我国轻柴油国家标准 GB 252—2000 的要求（硫含量不大于 0.2% ）。

(4) 十六烷值

十六烷值是衡量柴油点火性能、影响柴油燃烧特性的参数。十六烷值低，则燃料点火困难，滞燃期长，发动机工况粗暴；十六烷值高，则可以保证油品均匀燃烧，热功率高，耗油量小，发动机工作平稳。十六烷值又是关系到节能的一个指标，十六烷值低的燃油在燃烧过程中所发出的热量不均匀，增加了燃料的消耗；十六烷值高的燃油，燃烧均匀，热功率高，可降低燃料消耗。大部分国家规定十六烷值大于 45。

(5) 闪点

闪点不仅是衡量生物柴油在储存、运输和使用过程中安全程度的重要指标，还是表示其挥发性的一项指标。油品中馏分越轻，挥发性越大，其闪点就越低；反之，若馏分越重，挥发性越小，其闪点就越高。因此，生物柴油标准对闪点的限定在一定意义上来说是限制生物柴油中残留的甲醇的量。

(6) 低温流动性

燃油的低温流动性与柴油发动机燃料供给系统在低温下能否正常供油密切相关。生物柴油低温流动性能如倾点、凝点、冷滤点是其质量的重要指标。生物柴油低温流动性较石化柴油差，这在很大程度上限制了纯生物柴油在低温天气下的使用。通过生物柴油与石化柴油混合使用、加入添加剂的方法来改善生物柴油的低温流动性能。

(7) 氧化安定性

欧洲标准 EN 14214 要求生物柴油要保持一定的氧化安定性。生物柴油比石化柴油更容易氧化，因为生物柴油中含有双键，多个双键共轭还会有协同作用，使之更容易氧化降解。

另外，水分、甘油及甲醇含量等也是非常重要的质量评价指标，它们关系到生物柴油的

燃烧性能及储存性能。水分会引起油品水解、微生物污染,导致生物柴油储存性能下降。甲醇会影响生物柴油的闪点。甘油会引起生物柴油运动黏度增加,影响生物柴油的雾化性能;甘油还会在生物柴油储存过程中吸收水分,致使生物柴油储存性能下降。因此,许多国家对生物柴油中甘油和甘油酯的含量有着严格的限制。

1.1.4.2 国外生物柴油的标准规格

生物柴油的产品质量标准的研究、制定始于 20 世纪 90 年代。由于原料不同、生产工艺不一致,目前国际上尚无统一的生物柴油产品质量标准。

奥地利是世界上第一个制订生物柴油标准的国家,其于 1992 年制订了以菜籽油甲酯为基准的生物柴油标准。1996 年美国颁布了生物柴油生产草案及测试方法 (ASTM 法),同年德国颁布了更为详细的生物柴油生产标准和测试方法。随后,法国、意大利、捷克以及澳大利亚也纷纷颁布和实行了本国生物柴油标准。目前,世界上最具代表性的标准为欧洲生物柴油标准和美国生物柴油标准。欧洲主要以菜籽油为原料生产生物柴油,其标准 EN14214 主要参照迄今为止最为系统的德国的 DIN 生物柴油系列标准制订。美国主要以大豆为原料生产生物柴油,为了保证其质量,于 1999 年制定了生物柴油临时标准 ASTM PS121—1999;2002 年增加了磷含量和 90% 馏程温度 2 个指标,并对闪点、十六烷值等技术指标修改后,

表 1.2 国外主要现行的生物柴油生产标准

项 目	欧盟 EN 14214	德国 DIN 51606	美国 ASTM D6751-2002	澳大利亚 ON C 1191	捷克 GSN 656507	法国 Tournal Official	意大利 UNI 10635	瑞典 SS 155436
生效日期	2005	1997-09	1999-07	1997-07	1998-09	1997-09	1997-04	1996-11
产品名称	FAME	FAAME	FAMAM	FAME	RME	VOME	VOME	VOME
密度(15℃)/(g/cm ³)	0.86~	0.875~	0.87~	0.85~	0.87~	0.87~	0.86~	0.87~
运动黏度(40℃)/(mm ² /s)	0.90	0.90	0.89	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90
馏程(95%)/℃	3.5~5.0	3.5~5.0	1.9~6.0	3.5~5.0	3.5~5.0	3.5~5.0	3.5~5.0	3.5~5.0
	—	—	90%	—	—	<306	<360	—
			360℃					
闪点/℃	>120	>110	>100	>100	>110	>100	>100	>100
冷滤点(CFPP)/℃	—	0/-10/-20	—	0/-15	-5	—	—	-5
硫含量/%	<0.01	<0.01	<0.015	<0.02	<0.02	—	<0.01	<0.01
焦化值/%	—	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	—	—	—
灰分含量(硫酸盐)/%	—	<0.03	<0.02	<0.02	<0.02	—	—	—
灰分含量(氧化物)/%	<0.3	—	—	—	—	—	<0.01	<0.01
水分含量/(mg/kg)	<500	<300	<500	—	<500	<200	<700	<300
总杂质含量/(mg/kg)	<24	<20	—	—	<24	—	—	<20
铜腐蚀效能(50℃ 3h)	1	1	3	—	1	—	—	—
十六烷值	>51	>49	>45	>49	>48	>49	—	>48
中和值(KOH)/(mg/kg)	<0.5	<0.5	<0.8	<0.8	<0.5	<0.5	<0.5	<0.6
甲醇含量/%	<0.20	<0.3	—	<0.20	—	<0.10	<0.20	<0.20
甲酯含量/%	>96.5	—	—	—	—	>96.5	>98.0	>98.0
甘油单酯/%	<0.8	<0.8	—	—	—	<0.8	<0.8	<0.8
甘油二酯/%	<0.2	<0.4	—	—	—	<0.2	<0.2	<0.1
甘油三酯/%	<0.2	<0.4	—	—	—	<0.2	<0.1	<0.1
游离甘油/%	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.05	<0.02
总甘油/%	<0.25	<0.25	<0.24	<0.24	<0.24	<0.25	—	—
碘值/%	<120	<115	—	<120	—	<115	—	<125
磷含量/(mg/kg)	<12	<10	<10	<20	<20	<10	<10	<10
碱含量(Na+K)/(mg/kg)	<10	<5	—	—	<10	<5	—	<10

推出正式的标准 ASTM D6751—2002；2003 年又对该标准进行修订，颁布了生物柴油标准 ASTM D6751—2003，作为调合石化柴油组分时使用的生物柴油的技术标准，将标准中硫含量降低到 0.0015%。国外主要现行的生物柴油生产标准的对比情况见表 1.2。

1.1.4.3 我国生物柴油的标准

由中国石油化工股份有限公司（中石化）提出，并由中石化石油化工科学研究院等单位起草的我国第一项生物柴油国家标准——《柴油机燃料调和用生物柴油（BD100）》（GB/T 20828—2007）（如表 1.3 所示），已由国家质量监督检验检疫总局（国家质检总局）批准自 2007 年 5 月 1 日起正式实施。这是自乙醇汽油国家标准实施后，我国发布的第二种生物质替代能源的国家标准。

表 1.3 我国《柴油机燃料调和用生物柴油（BD100）》国家标准

项 目	质 量 指 标		试 验 方 法
	S500	S50	
密度(20℃)/(g/cm ³)	820~900		GB/T 2540
运动黏度(40℃)/(mm ² /s)	1.9~6.0		GB/T 265
闪点/℃	不低于 130		GB/T 261
凝固点/℃	报告		SH/T 0248
硫含量/%	不大于 0.05	不大于 0.005	SH/T 0689
10%蒸余物残炭/%	不大于 0.3		GB/T 17144
硫酸盐灰分/%	不大于 0.020		GB/T 2433
水分含量/%	不大于 0.05		SH/T 0246
机械杂质	无		GB/T 511
铜腐蚀效能(50℃,3h)	不大于 1		GB/T 5096
十六烷值	不小于 49		GB/T 386
氧化安定性(50℃,3h)	不大于 6.0		EN 14112
酸值/(mgKOH/g)	不大于 0.80		GB/T 264
游离甘油/%	不大于 0.020		ASTM D 6584
总甘油/%	不大于 0.240		ASTM D 6584
90%回收温度/℃	不高于 360		GB/T 6536

由表 1.3 可以看出，我国柴油机燃料调合用生物柴油（BD100）的技术要求按照硫含量分为 S500 和 S50 两个牌号，前者是指硫含量不大于 0.05%，后者是指硫含量不大于 0.005%。生物柴油的性质取决于原料性质和加工工艺，与原料性质有关的指标有密度、运动黏度、十六烷值、铜片腐蚀、冷滤点、硫含量、氧化安定性等；与加工工艺有关的指标有闪点、硫酸盐灰分、水含量、酸值、游离甘油含量、总甘油含量等。

此外，国家目前正在组织制定 B5（生物柴油与石化柴油比例为 5：95）和 B10 生物柴油的柴油机燃料国家标准。另外，还有两个石化行业标准《生物柴油中游离甘油和总甘油的测定》和《生物柴油氧化安定性的测定》已完成起草进入报批程序；两个分析方法标准《柴油机燃料中生物柴油含量的测定》和《生物柴油中酯含量的测定》也正在制定之中，预计这些标准和测定方法以后会陆续颁布。

由于在商务部颁发的《成品油市场管理办法》中，乙醇汽油、生物柴油等替代燃料首次被纳入了成品油市场管理范畴，将实行统筹管理。同时，生物柴油国家标准是一项相对技术要求较高的标准。因此，业内人士认为，此次国标实施可能使投资者对生物柴油产业的发展有了更清晰的参考。此外，还有些专家认为，原料差异是造成我国生物柴油质量参差不齐的主要原因，新国标可能会对利用餐饮废油、废弃动物油等为原料的生产企业造成影响。

1.2 生物柴油的制备方法

生物柴油的制备有物理方法、化学方法和生物方法三种。如图 1.2 所示,物理法包括直接混合法和微乳液法。化学法包括高温热裂解法、酯交换法和无催化的超临界法。生物法包括酶催化酯交换法。其中酯交换法具有工艺简单、操作费用较低、制得的产品性质稳定等优点,因此工业应用最为广泛。

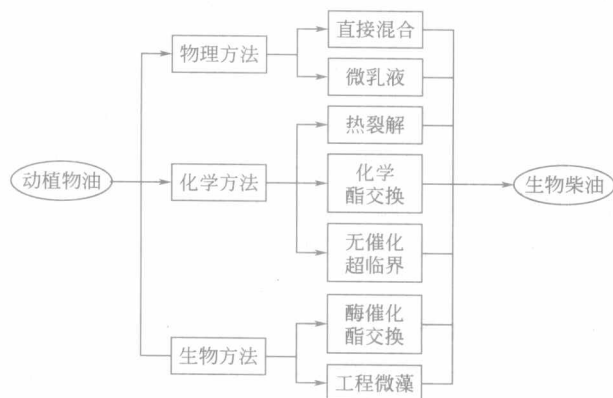


图 1.2 植物油制备生物柴油工艺流程

1.2.1 物理方法

物理法主要包括直接混合法和微乳液法。

1.2.1.1 直接混合法

将植物油与石化柴油按不同的比例直接混合后作为发动机燃料,其动力性能和超负荷性能好,热效率高,但其结果不令人满意。植物油的高黏度、所含的酸性组分、游离脂肪酸以及在贮存和燃烧过程中,因氧化和聚合而形成的凝胶、炭沉积和润滑油黏度增大等都是不可避免的严重问题。

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。这方面最早的应用是在南非,当时由于禁止石油进口,1980 年, Caterpillar Brazil 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。

直接混合法工艺简单,但制备出来的生物柴油质量不高,不能从根本上改变植物油的高黏度性能,植物油依然不能长期使用在柴油机上。

1.2.1.2 微乳液法

将动植物油与甲醇或乙醇以及特定的表面活性剂以一定比例混合而形成微乳液。植物油经乳化处理后,黏度降低,雾化性能得以改善,有助于燃烧。但乳化液的热值和十六烷值降低了,同样存在积炭、结焦及润滑油稀释等问题。

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

较低之外,其他性质均与 2# 柴油相似。1984 年, Ziejewski 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,但仍出现了积炭和使润滑油黏度增加等问题。

Neuma 等以表面活性剂、助表面活性剂、水、石化柴油和大豆油为原料,开发了可替代石化柴油的新的微乳状液体系,其中组成为石化柴油 3.160g、大豆油 0.790g、水 0.050g、异戊醇 0.338g、十二烷基碳酸钠 0.676g 的微乳状液体系的性质与柴油最为接近。微乳液法虽然从一定程度上改善了植物油的燃烧性能,短期使用没有大的不良后果,但乳化后植物油的黏度仍然很高,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。

1.2.2 化学方法

化学法是将动植物油脂进行化学转化,改变其分子结构,使油脂(甘油三酯)转化成为分子量约为其三分之一的单链脂肪酸酯,从根本上改善其流动性和黏度,转化后其特性类似于石化柴油的动力特性和燃烧特性,因此,可直接作为柴油内燃机的燃料。目前,生物柴油的工业生产基本都采用化学法。化学法包括高温热裂解法、化学酯交换法和超临界法。

1.2.2.1 热裂解法

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下降为普通大豆油黏度的 1/3,但是该黏度值还是远高于石化柴油。在十六烷值和热值等方面,大豆油裂解产物与石化柴油相近。

1993 年, Pioch 等对植物油经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℃ 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,该生物柴油与石化柴油的性质非常相近。

高温热裂解法的优点在于操作简单,对原料的要求不高,且利用充分。但是,由于裂解产物中高价值的成分所占比例极低,生产工艺复杂,设备昂贵,产物中不饱和烃含量较高,并且热解后氧以二氧化碳的形式损失掉(生产过程需要消耗大量的能量)。

1.2.2.2 化学酯交换法

传统的制备方法是动植物油和醇在催化剂作用下进行酯交换反应,生成脂肪酸酯和甘油。因为酯交换反应是可逆反应,过量的醇可使平衡向生成产物的方向移动,所以醇的实际用量远大于其化学计量比。反应所使用的催化剂可以是碱或酸,它可加快反应速率。酯交换反应是由一系列串联的可逆反应组成的。甘油三酯分步转变成甘油二酯、甘油单酯,最后转变成甘油,每一步反应均产生一个脂肪酸酯。化学酯交换法主要有以下几类。

(1) 碱催化法

在工业生产中,碱催化法使用较多。碱催化酯交换反应的速率比酸催化要快得多,因此,商业化生产中以碱性催化剂为主。醇油的化学计量比是 3:1,但是在实际生产中为使反应平衡向产物方向移动,醇通常是过量的。碱催化酯交换法常用的催化剂有无机碱和有机碱两大类。

① 无机碱催化酯交换过程。常用无机碱催化剂有甲醇钠、氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠和碳酸钾等。

甲醇钠在用于制备生物柴油的碱催化剂中活性相对较高。Alcantara 等在用甲醇钠作催

化剂制备生物柴油过程中发现,在 60℃ 时,醇油摩尔比(简称醇油比)为 7.5:1,加入质量分数为 1% 的甲醇钠,转速 600r/min,3 种油脂基本完全转化。然而,油脂中若含有水,甲醇钠活性则大大降低。

由于氢氧化钠和氢氧化钾相对于甲醇钠的价格要便宜些,传统的酯交换工艺中多用 NaOH 作催化剂。Ma F 等在温度为 65℃ 和 KOH 用量为油料质量 1% 的条件下,经 3h 反应后所得产物转化率达 90.1%。Damoko 等研究了棕榈油酯交换反应,在醇油摩尔比 6:1,温度为 60℃,KOH 为催化剂条件下,停留时间 40min,甲酯的收率为 58.8%,60min 甲酯的收率为 97.3%。

② 有机碱催化酯交换过程。含氮类的有机碱作为催化剂进行酯交换,分离简单清洁,不易产生皂化物和乳状液。

Schuchardt 等对 1,5,7-三氮杂二环 [4,4,0]-5-癸一烯 (TBD)、1,3-二环己基-2-*n*-辛基胍 (PCOG)、1,1,2,3,3-五甲基胍 (PMG)、2-*n*-辛-1,1,3,3-四甲基胍 (TMOG)、1,1,3,3-四甲基胍 (TMG) 和胍 (G) 等一系列胍类有机碱,催化油菜籽油与甲醇酯交换进行了研究。结果表明,TBD 催化活性最高:70℃ 的温度条件下,1% (摩尔分数) 的 TBD 催化 3h 后,产物的产率能达到 90.0%。此外,他们还将 TBD 和 NaOH 以及 K₂CO₃ 的催化活性进行了对比。结果发现 TBD 活性比 NaOH 稍差一些,但在反应过程中无皂化物生成,且 TBD 活性比 K₂CO₃ 要高一些。

③ 多相碱催化酯交换过程。为了消除均相碱催化法存在废液多、副反应多和乳化现象严重等问题,多相碱催化剂研究与应用不断深入。

该类催化剂主要包括金属盐类、金属氧化物及其负载型催化剂、强碱阴离子交换树脂、水滑石类阴离子型层状材料催化剂和沸石催化剂等,如 CaO、ZnO、CaCO₃、(C₁₂H₂₇Sn)₂O、CHCOOBa、Na/NaOH/γ-Al₂O₃、KF/CaO、K₂O/Al₂O₃ 等,一种合适的非均相催化剂不仅可加快反应速率,还具有寿命长、比表面积大、不受皂化反应影响和易于从产物中分离等优点。然而非均相催化剂通常需要较高反应条件,且脂肪酸甲酯产量也不高,由于多相催化剂的存在,反应混合物形成油-甲醇-催化剂三相,因而反应速率相对较慢。

Wenlei Xie 等报道了以 NaX 沸石催化剂负载 KOH 作为非均相催化剂,通过酯交换法制备大豆油甲酯的情况。当 NaX 沸石负载 10% KOH 时,在约 120℃ 下热处理 3h 效果最好。在约 65℃ 下进行甲醇回流,甲醇与大豆油摩尔比为 10:1,反应 8h,催化剂用量为 3% 时,大豆油的转化率可达 85.6%。

Schuchardt 等将胍类负载在有机聚合物如聚苯乙烯上,与均相催化相比,催化活性稍有下降,但经过较长时间后,也能达到同样高的转化率。多相催化虽解决了分离的问题,但反应时间太长,且有些催化剂如分子筛和固体碱制备成本比较高。此外,催化剂易中毒,需解决其寿命问题。

陈和等通过高温煅烧 Mg(OH)₂、CaCO₃ 及 Mg-Al 水滑石得到了相应的固体碱催化剂 MgO、CaO 及 MgO-Al₂O₃,并对催化剂活性进行评价。实验结果表明,CaO 及 MgO-Al₂O₃ 具有较高的酯交换反应活性:在 230℃,醇油摩尔比 12:1 及催化剂用量为棉籽油 2% 的条件下,反应 3h 后,甲酯的收率达到 90% 以上。

李为民等用共沉淀法制备了水滑石,焙烧后得到 Mg-Al 复合氧化物,以此为催化剂进行菜籽油的酯交换反应。正交实验表明,该酯交换反应的小试最佳工艺条件为:反应温度 65℃ 醇油摩尔比 6:1,反应时间为 3h,催化剂加入量为菜籽油质量的 2%,甘油三酯转化

率为 95.7%。

(2) 酸催化法

油脂中游离脂肪酸和水的含量较高时酸催化效果比碱好。酸催化包括均相酸催化和非均相酸催化。

① 均相酸催化酯交换反应过程。该法常用催化剂有无机液体酸（浓 H_2SO_4 、 H_3PO_4 和 HCl 等）、有机磺酸、酸性离子液体等。硫酸价格便宜，资源丰富，是最常用的一种均相酸催化剂。用酸催化时，耗用甲醇量要比碱催化时多，反应时间更长，通常要求含水量小于 0.5%。另外，游离脂肪酸（FFA）酯化产生水也会使催化剂活性下降。

吴芹等制备了 5 种对水稳定性好、带 $-\text{SO}_3\text{H}$ 官能团的 B 酸离子液体，并用它们催化棉籽油酯交换反应制备生物柴油。结果表明，磺酸类 B 酸离子液体具有很好的催化活性，其催化活性与阳离子中的含氮官能团和碳链长度有关，吡啶丁烷磺酸硫酸氢盐离子液体的催化活性最好，其活性接近于浓硫酸催化剂。并且，离子液体容易同产物分离，具有很好的稳定性，可以循环使用，对环境友好，是制备生物柴油的较理想催化剂。

Edgar Lotero 对酸催化合成柴油的情况进行了综述，尽管均相酸催化活性只是碱催化的 1/4000，但却不易受 FFA 的影响，且酸催化剂对酯化反应和酯交换反应有同等的催化能力。

② 多相酸催化酯交换反应过程。采用均相酸作为催化剂时，虽油脂转化率高，但催化剂由于均相而难以与产物分离，反应后需进行中和水洗才能除去，且产生大量含酸废液；同时，催化剂也会随产品流失，从而使催化剂消耗增加，生产成本升高。因此，多相酸催化逐渐成为研究热点。

Furuta 等采用固定床反应器在常压下，分别以 WO_3/ZrO_2 (WZA)、 SO_4/ZrO_2 (SZA) 和 SO_4/SnO_2 (STO) 为催化剂催化大豆油与甲醇酯交换反应。研究发现，在 250°C 时，20h 后生物柴油产率达到 90%，且该催化剂活性持续 100h 后未见降低。另外研究还发现，WZA、SZA 和 STO 在 250°C 时催化 FFA 酯化率为 100%，因此，该催化剂能同时催化酯化和酯交换反应，可用于生物柴油生产。

Abreu 等报道将锡复合物 $\text{Sn}(\text{3-羟基-2-甲基-4-吡喃酮})_2 (\text{H}_2\text{O})_2$ 负载到离子交换树脂上作为催化剂催化植物油与甲醇反应，结果发现在 60°C 时，3h 后脂肪酸甲酯产率可达 93%，但由于其在离子交换树脂上脱落而无法重复使用。另外，他们还发现将 Sn 复合物负载到有机树脂上后，其催化活性降低，而使用 SnO 时则表现出较高催化活性，且可重复使用。

(3) 酸碱联合催化法

酸碱催化酯交换反应制备生物柴油，具有工艺简单、成本相对低廉等优点。碱催化法由于转化率高，反应速率快等特点，在工业上已经成功地应用。但碱催化法对原料的品质要求较高，适合于以精炼油脂为原料制备生物柴油，对于高酸值的餐饮废油脂就不太适合。

Pedro Felizardo 等以废煎炸油和甲醇为原料，用 NaOH 为催化剂，研究了酯交换反应的最佳条件。发现碱法催化酯交换反应要求原料油的酸值应小于 1mg KOH/g ，所有的原材料必须无水（水分低于 0.3%）。而酸催化法则受原料水分和游离脂肪酸影响小，可以用来催化成本低廉但酸值很高的餐饮废油脂转化成脂肪酸，但反应速率相对较慢，设备要求较高。

日本以废弃油为原料，用两步法生产生物柴油，即先用液体酸催化酯化、中和、除水后再用液体碱催化进行酯交换，年产量达 40 万吨。我国海南正和生物技术公司在处理回收废