

生物柴油生产及其理论和实践

邱明华

研究员, 博士生导师, 中国科学院昆明植物研究所, 昆明 650204

关键词 生物柴油 生产技术 质量标准 质量控制

石化柴油主要由 C14 ~ C16 的碳链组成, 而动植物油脂一般由 C10 ~ C18 碳链的脂肪酸组成, 是理想的可再生生物柴油的原料。本文简明扼要地讨论了植物中脂肪的形成、积累和代谢; 各种生物柴油的生产技术和方法; 生物柴油标准和质量控制等相关技术现状和发展趋势。同时阐述了我国在生物柴油产业化中具备的关键技术基础, 和发展生物柴油产业的可能性和深远意义。

1 前言

全球石油资源的过度开发利用, 使其面临资源衰竭的危险, 许多冲突多因石油资源而起; 而石化燃油的废气污染成为人类面临的巨大挑战。2006 年初美国总统布什提出: 要摆脱石油经济, 让依赖中东石油成为历史; 美国的目标是, 到 2025 年, 替代 75 % 的中东石油进口^[1]。我国作为飞速发展的大国, 同样不可避免地面临能源安全问题, 2005 年 2 月通过的《可再生能源法》已于 2006 年开始正式实施, 使我国的清洁能源开发步入快车道。生物柴油作为重要生物再生替代能源之一, 得到了全社会的极大关注, 我国政府也在引导和推进生物柴油产业发展上, 起着至关重要的作用。

众所周知, 石化柴油主要由 C14 ~ C16 的碳链组成, 而动植物油脂中一般由 C10 ~ C18 碳链的脂肪酸组成, 是十分理想的可再生生物柴油的原料。通过酯交换生产的脂肪酸甲酯混合物, 保持了柴油的优良特性, 还有更多的优点, 包括更好的环保性、低温启动性、润滑性、安全性、燃料性、可再生性等, 因而成为生物柴油的代名词^[2]。因限于本文篇幅, 主要讨论和分析脂肪酸甲酯类生物柴油的生产技术发展和柴油植物资源相关的一些问题, 以及我国生物柴油产业化的现状和意义。

2 植物中脂肪的形成、积累和代谢

植物中脂肪是处于还原态和无水的高度密集能量储存库, 因而更多的是储存在种子中, 以便种子萌发重新开始生命周期时, 代谢释放足够的能量, 满足叶绿体光合作用转化利用太阳能之前的全部生命活动的能量需求。脂

肪酸完全氧化可以释放 37.68 kJ/kg 的能量, 而糖或蛋白质大概是 16.75 kJ/kg; 1 g 无水脂肪比 1 g 水化糖原贮藏能量大约为 6 倍。这可能就是生物进化中选择脂肪作为主要能量贮库的要素之一^[3]。

植物种子油脂的形成和积累, 始于盛花期, 在果实、种子成熟期高速储存能量中完成。油脂形成和积累与植物物种遗传因素和环境条件关系密切, 油脂由不同的脂肪酸与甘油缩合而成。植物中乙酰辅酶 A, 可以由乙酸和辅酶 A 结合产生, 也可以由糖分解出的丙酮酸, 与辅酶 A 结合生成。乙酰辅酶 A 可以在 ATP、Mn⁺ 等催化下, 吸收 CO₂ 形成丙二酸单酰辅酶 A (malonyl-CoA), 再与一个乙酰辅酶 A 结合, 成为五碳产物, 在 NADPH₂ 的作用下, 形成丁酰辅酶 A (butyryl-CoA); 该产物再与丙二酸单酰辅酶 A, 被 NADPH₂ 脱去 CO₂ 和 H₂O, 形成己酰辅酶 A (caproyl-CoA); 如此循环往复, 每次增加 2 个碳原子, 生成各种长度的脂肪酸。而组成油脂的甘油则来源于单糖酵解后生产的二羟基丙酮磷酸酯, 还原形成丙三醇; 在脂肪酰基酶酶触下, 反应形成甘油单酯、双酯、三酯^[4]。

生物合成的机理研究, 也可算为生物柴油另辟蹊径, 美国在实验室条件下, 通过调控“工程微藻”(一种硅藻类) 中乙酰辅酶 A 羧化酶 (ACC) 基因在微藻细胞中高效表达, 可使脂质含量提高到 60 %, 户外培养也有脂质含量达 40 % 的高表达; 而自然状况下微藻中脂质含量一般在 5 % ~ 20 %。现在正在寻找合适的分子载体, 使 ACC 基因在细菌、酵母和植物中高效表达, 试图成为生物柴油生物生产的新途径, 如果成功, 则其意义非凡^[5-7]。

植物油脂在各种植物类群中分布十分广泛。油脂植物种类繁多。仅在《中国油脂植物》一书中就收载了中国的 108 个科 397 个属 974 个种种子植物中油脂含量分析

结果,及其中 37 种脂肪酸的组成含量分析结果,成为该领域的权威手册^[8]。近来笔者所在研究组分析云南腾冲采集的香果树和元谋县采集小桐子种仁,其中油脂含量分别为 55 % ~ 58 % 和 55 % ~ 60 %;GC-MS 分析其脂肪酸组成为,香果树籽油:葵酸 33.3 %,月桂酸 58.5 %,肉豆蔻酸 1.61 %,棕榈酸 0.98 %;小桐子籽油:棕榈酸 2.71 %,硬脂酸 26.08 %,油酸 71.21 %。虽然脂肪酸组成差别巨大,但这些都是十分理想生物柴油原料。我国已经将云南等省作为小桐子生物柴油产业示范基地,在各地兴起开发小桐子的热潮,是很有理论和实践依据的。

3 生物柴油的生产方法

生物柴油研究始于 19 世纪末,1893 年德国工程师 Rudolf Diesel 提出该概念,1900 年在巴黎博览会上他展示了花生油作燃料的发动机。1983 年 G. Quick 将亚麻棉籽油进行酯交换甲酯化反应后,在发动机上做了燃烧 1 000 h 的试验,此后长链脂肪酸甲酯被称为生物柴油 (biodiesel)^[4]。生物柴油的生产方法根据其技术特点,主要有直接混合法、化学催化法、生物酶催化法、超临界催化法等合成方法;植物油脂用高温裂解法、超临界酶催化法等合成方法生产生物柴油,近期应用可能性不大。

直接混合法:该方法就是植物油脂和石化柴油按一定比例混合,作为燃料柴油使用。1983 年 Adams 等用大豆油与 2 号柴油以不同比例混合后,在喷射涡轮增压发动机上燃烧 600 h,1/2 的产品未发现凝胶和浑浊现象,燃料粘度降低^[10]。目前一些国家通常用 2 % ~ 20 % 的混合比,产品性能与石化柴油接近,我国也有小桐子油的混合产品技术。但直接混合法得到的柴油产品具有粘度高、会变质、燃烧难以完全等不足之处^[11],影响了推广应用。

化学催化法:就是用化学方法从植物脂肪油脂合成脂肪酸甲酯,是非常成熟的技术。美国、德国、日本、巴西、加拿大、法国等均已建立了规模化生产装置。其中的间歇法是以实验室技术为基础,在 333 ~ 343 K 下酯交换反应约 2 h,再分离得到粗甲酯、粗甘油等,进行精制处理后得到生物柴油产品。笔者所在的研究组从小桐子籽仁油、菜籽油、香果树种仁油等实验室制备相应生物柴油,就是采用该法。此法方便快捷,过程简单,转化率高;但操作烦琐,不宜工业化。连续法则以甲醇钠等为催化剂,进行酯交换反应,塔顶得到甲酯,底部产出甘油;再进行甲酯脱醇、洗涤,分离,得到精制甲酯类生物柴油。反应条件缓和,生产消耗成本低,但设备操作费用较高,对原料油脂的酸值要求较高。Bradshaw

Mealy 法则是以 NaOH 或 KOH 为催化剂,在甲醇蒸汽状态下,一步生产得到脂肪酸甲酯;该法对原料要求严格,反应油脂要呈中性、无水,需要密闭反应装置;但由于反应转化率高,流程简单,反应设备简易,是生物柴油生产中的常用工艺。

在均相化学催化合成脂肪酸甲酯生物柴油中,Boockcock 等用无水甲醇和脂肪油在 2 % 硫酸 323 ~ 338 K 条件下反应 45 min,再用 NaOH 中和后作为催化剂,反应 10 min,可以生成含 99 % 脂肪酸甲酯的生物柴油^[12]。该方法常被应用于回收动植物油生物柴油制备中。笔者所在的研究组也将酸催化应用到直接从香果树籽仁制备甲酯化生物柴油中,但产率只是接近 90 %,还需要探究原因。许多强碱如 NaOH、KOH、NaOCH₃、KOCH₃、NH₂Na 等,常被用于甲酯化生物柴油的制备中,效果也不错。Barnhorst 等用 0.07 % NaOCH₃ 或 KOCH₃ 催化植物油脂甲酯化反应,45 min 后再加 0.08 %,甲酯化产物收率达 98.5 % 以上^[13]。碱催化反应速度较快,但原料油脂不能含有游离酸和水。由于使用强酸强碱反应,会产生很多副反应,后处理困难,环境污染治理需要增加成本。因而许多国家的学者试图发现新型非均相催化剂,并做了大量的研究^[14]。

生物酶催化法:利用脂肪酶,主要是酵母脂肪酶、毛霉脂肪酶、根霉脂肪酶等,进行植物油脂的酯交换反应,生成脂肪酸甲酯生物柴油。由于反应条件温和、醇用量少、污染较小,该法成为生物柴油生产技术研究热点之一。目前存在着甲酯转化率不高,仅有 40 % ~ 60 %,短链醇(甲醇、乙醇)对脂肪酶毒性较大,酶寿命缩短;生成的甘油对酯交换反应产生副作用,短期内要实现生物酶法生产生物柴油,还是比较困难。逐步不断加入甲醇,保持短链醇反应浓度较低,是工艺中实现脂肪酶中毒的方法之一。徐圆圆等从甲醇/大豆油 = 1/1 开始进行酶促反应,基本反应完全后,依次再加甲醇,追加到 4/1 时,脂肪酸甲酯转化率可达 95 %^[15]。从生产工艺上改进也能在转化率上有大提高。脂肪酶固定化和固定化酶膜反应器方法已经大量应用到生物柴油生产关键技术研究。

超临界催化法:是最为高效便捷安全的酯交换反应,超临界可以是反应介质,也可以是生物酶。超临界催化利用反应原料甲醇超临界态下的特性,不再用酸碱催化剂,对环境无污染。由于设备成本较高,反应压力温度也高,一定程度上影响了该技术的工业化,但超临界方法是最为简捷,前景明朗的技术,我国石油部早些年已经摸索了生产工艺,作为技术储备是先进的。Kusdiana 等用超临界甲醇进行油菜籽油酯交换反应,发现

在温度 623 K, 压力 30 MPa, 醇油比为 42 : 1 时, 反应 4 min, 就可以使转化率达到 95 % 以上^[16]。Demirbas 则在高压釜中用超临界方法进行甲醇与榛子油酯交换, 在温度 450 ~ 523 K, 压力 45 ~ 65 MPa, 醇油比为 41 : 1 时, 反应 200 s, 就可以使榛子油转化率达到 90 % 以上^[17]。在温度和压力提高后, 反应时间可以更短, 但连续生产实现工业化将更加困难。而该技术诱人之处在于后处理方便, 不再有酸碱污染。但是由于反应时间短暂, 反应混合物中物质十分复杂, 除甘油副产品之外, 可能混有甘油单酯、双酯等等, 因而笔者所在的研究组也在尝试在较低温度和压力下, 实现较高的转化率, 需要通过固相催化剂或延长一些反应时间, 也是有价值的。

4 生物柴油的标准和质量控制

生物柴油作为商品进入市场, 需要有与石化柴油相匹配的标准。1992 年奥地利制订了菜籽油生物柴油标准, 德法美和捷克等也相继建立了各自的生物柴油标准体系。与石化柴油相比, 植物油酯生物柴油的质量标准有与其重叠的部分, 如密度、粘度、冷滤点、闪点、热值和十六烷值等, 而与生产工艺过程相关的甲醇、甘油酯、游离脂肪酸等残留成分。在网络在线文献《柴油标准/生物柴油——八个国家和地区的生物柴油标准对比》^[18] 可看到八个国家和地区的生物柴油标准的异同。我国目前尚无生物柴油的标准, 根据我国原料特点尽快制订生物柴油的标准, 对企业和产业发展都将起到积极的作用。

笔者所在的研究组利用化学法制备的小桐子籽油和香果树籽油生物柴油, 已经基本达到德国 DIN V51606 标准, 十六烷值分别为 55 和 57, 优于石化柴油。从与普通石化柴油的标准比较, 生物柴油的几大优点显而易见, 因而生物柴油标准和质量控制, 更应该重视腐蚀性、灰份、水分、游离酸、游离甘油和残留甘单酯、双酯, 不饱和度(I 值); 高度不饱和脂肪酸甲酯在燃烧室会有热聚合, 需要在一定程度上限制其含量。奥地利的标准中已经考虑到这一问题, 做了相应限制规定。生物柴油的稳定性和储存、运输的条件, 都有必要列入标准, 由于生物柴油属于含有双键的甲酯类物质, 空气中氧、热、金属、光照等, 都将影响其稳定性, 会发生氧化降解、产生过氧化物等。生物柴油应存储在不锈钢密闭容器, 在温度较低的避光热的地方更适合, 而产品中适当加入抗氧化剂, 抑制微生物生长都应该成为考虑因素。

5 我国生物柴油产业化及其意义

据资源专家估计, 地球上储藏的煤资源将在 200 年

左右耗尽, 而石油大概只有 30 ~ 40 年, 天然气只够使用 60 年。这些数据是根据总储藏量和开采发展速率(储采比)预测的, 随着中国、印度这样一些发展中国家经济的快速增长, 对能源的需求增长增幅更大, 能源危机成为人类社会重大隐患和瓶颈问题。前几年我国年消耗柴油在 6 000 ~ 7 000 万吨, 其中三分之一依赖进口, 而 2005 年达 1 亿多吨, 进口量达 3 000 多万吨。“十五”末期我国开展了建设社会主义新农村的计划, 农村在中央“三农”政策的推进下, 出现了前所未有的快速发展, 对柴油的需求增长率增幅更大。这也给生物柴油产业在我国发展提供了十分广阔的新增市场和发展空间。同时对退耕还林, 保护生态也起到积极的作用, 是一石几鸟的妙招。

对小桐子等油料植物推广种植, 始于 20 世纪 60 ~ 70 年代, 中国科学院昆明植物所的油料植物研究组, 就在云南干热河谷推广种植过小桐子, 至今元谋县野生的小桐子种子产量在 15 000 ~ 20 000 之间, 但当时没有进行制备生物柴油及相关产品的资源评估研究; “八五”期间, 中国科学院的重点项目“燃油油植物的研究与应用技术”, 在金沙江流域种植了 30 hm² 小桐子示范基地。近 20 年来, 湖南农科院、四川大学、上海内燃机所、中国石科院等一直在进行燃油植物和替代能源技术的一些基础研究; 近几年, 特别是在 2005 年 2 月我国《可再生能源法》通过之后, 生物柴油产业化技术研究成为华夏大地的一个强音, 各地省区的生物柴油生产技术如雨后春笋, 生机勃勃。海南、四川、福建、辽宁等地有大公司建设年产万吨以上的生物柴油规模化生产装置; 云南省在国家列入小桐子生物柴油示范基地计划后, 许多企业在设计建设规模化现代化的生产线, 一些国际跨国公司也闻风而动, 试图分割我国政府推进生物能源产业巨大投入和广阔市场带来的经济利益, 极大推动了这一产业的快速发展。小桐子的研究全方位展开, 所有生物技术的新方法, 都将其列入研究对象, 各个部门也立项支持这些课题。小桐子、香果树、油菜等种子油脂生产生物柴油的技术, 得到了发展, 生产出符合国际各国生物柴油标准的生物柴油产品, 取得了拥有自主知识产权的技术诀窍。

我国的油脂植物资源丰富, 大戟科、樟科、漆树科、萝藦科、豆科、山茱萸科等生物柴油原料植物的种类和储量巨大, 有 400 多种产油量高的植物为不同地域、气候、地理和生态条件推广应用, 奠定了坚实的基础^[8]。我国分布广泛, 种类丰富的乌桕植物的果实种子是具有巨大潜在价值的生物柴油资源植物^[7]。

6 展 望

资料表明:我国的石油储量有限,开采成本远高于中东地区;现在已经成为一个进口原油的大国,对我们的能源安全造成了迫在眉睫的威胁。根据专家预测,2010年我国的柴油需求将突破1亿吨,比2005年增长24%,但实际上2005年柴油消费超过了1亿吨,足见我国社会经济高速发展的重要一斑。成品油生产的柴油汽油比为1.8:1,而市场消费柴气比为2:1,云贵、广西的消费柴气比在2.5:1以上,缺口较大。在西部大开发,重建西部秀美山川战略发展中,西部地区发展会比原来发展更快,柴油的缺口矛盾会更加突出。中央政府绝对在西部地区快速推进发展生物柴油产业,对我国的能源安全和能源结构调整、农业产业结构调整 and 农民增收致富、退耕还林保护生态环境和改善全球人居环境,都有重大的战略意义。

1988年德国聂尔公司生产菜籽油为原料的“油菜籽甲酯(RME)”,从此成为生物柴油应用标杆;2002年底产量达到100万吨,德国有8家公司生产生物柴油,平均年产量25万吨;法国、意大利、比利时各有7个、9个、2个厂家,总生产能力分别为40、33、24万吨/年;欧盟的目标是2010应用生物柴油达到830万吨。美国生物柴油厂家有4个,总产量可达30万吨/年,2006年初布什总统提出20年要替代75%的中东石油进口,可以预见美国生物柴油产业将会有一个快速发展期。

我国目前没有龙头企业的生物柴油产品进入市场,造成产品企业标准和国家标准的未完成,影响了我国新兴的生物柴油的推广应用,也影响了这一产业在我国的发展。

致谢 中国科学院昆明植物研究所资源植物化学研究组的颜健、邱颀、张重权为本文完成提供了大量的文献资料。

(2006年8月29日收到)

- 1 Bush pushes fix for oil "addiction" [N]. CNN, 2006-02-01.
- 2 汪多仁主编. 农副化学品清洁生产工艺[M]. 北京:化学工业出版社, 2005:399.
- 3 STRYER L. 生物化学[M]. 唐有祺,等译. 北京大学出版社, 1990:292.
- 4 周荣汉. 药用植物化学分类学[M]. 上海科学技术出版社, 1998:166-167.
- 5 李玉芹,曾宏燕. 生物柴油生产应用现状[J]. 四川化工, 2005, 8(4):23-27.
- 6 OECD. Biomass and Agriculture: Sustainability, Markets and Policies [M/OL]. Paris: OECD Publisher. <http://www1.oecd.org/publications/e-book/5104011E.PDF>.
- 7 HUBER G W, IBORRA S, CORRA A. Synthesis of transpor-

tation fuel from biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering[J]. Chemical Reviews, 2006, 106(8).

- 8 贾良智,周俊主编,中国油脂植物[M]. 北京:科学出版社, 1987:1-640.
- 9 生物柴油研究进展[EB/OL]. [2006-02]. <http://www.ceiceo.cn/ceisearch/NewsInfo.asp?NewId=6113>.
- 10 ADAMS C, PETER J F, RAND M C, et al, Investigation of soybean oil as a diesel fuel extender[J]. J AOCS, 1983, 60:1574.
- 11 FANGRUI M, MILFORD A H. Biodiesel production: a review[J]. Bioresource Technology, 1999, 70(1):1.
- 12 BOOCOCK, BROOKE D G. Single-phase process for production of fatty acid methyl esters from mixtures of triglycerides and fatty acids: US, 6642399[P]. 2003.
- 13 BARNHORST, JEFFREY A, DEAN A et al, Transesterification process: US, 6489496[P]. 2002.
- 14 THEO K J, DUONG L V, FROST R L. A review of the synthesis and characterisation of pillared clays and related porous materials for cracking of vegetable oils to produce biofuels[J]. Environ Geol, 2005, 47:967-981.
- 15 徐圆圆,杜伟,刘德华. 一种制备生物柴油的方法: CN, 1436834A[P]. 2003.
- 16 KUSDIANA D, SAKA S. Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol[J]. Fuel, 2001, 80:693.
- 17 DEMIRBAS A. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterification and other method: A survey[J]. Energy and Management, 2003, 44(13):2093.
- 18 王静波,生物柴油——八个国家和地区的生物柴油标准对比[EB/OL]. [2005-09-09]. <http://www.biofuelsystems.com/specification.htm>.

Progress in the Theories and Technologies about Biodiesel Industry

QIU Ming-hua

Professor, Supervisor of Ph. D., Kunming Institute of Botany, CAS, Kunming 650204

Abstract Biodiesel is a good replacement diesel that is manufactured from vegetable oils, recycled cooking oils, and so on. FAME (fatty acid methyl ester)-biodiesel from vegetable oils is a perfect substitute fuel, because the raw material can be produced from sunlight and renewable. In the paper, the progress in manufacturing and development of FAME-biodiesel were discussed, including biosynthesis, storage and metabolism of vegetable oils, acid-catalyzed, base-catalyzed and supercritical catalytic manufacturing procedure, and standardization of biodiesel quality control. Meanwhile, the possibility and profound significance of growing biodiesel industry in China were enucleated.

Key words biodiesel, manufacturing technique, quality standard, quality control

(责任编辑:丁嘉羽)