

动植物油脂制备生物柴油的研究

Progress of Research and Application of Biodiesel from Animal and Vegetable Oil

武海棠/WU Hai-tang^{1,2}, 周玉杰/ZHOU Yu-jie², 张建安/ZHANG Jian-an², 刘建/LIU Jian¹

1. 长安大学环境科学与工程学院, 西安 710054

2. 清华大学核能与新能源技术研究院绿色化学与技术研究室, 北京 100084

1. Environmental Science and Engineering College, Changan University, Xi'an 710064, China

2. Division of Green Chemistry and Technology, Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China

[摘要] 阐述了由动植物油脂制备生物柴油对国民经济可持续发展的重要意义,介绍了生油柴油的特性和标准及国内外生物柴油的研究进展和应用状况;综述了生物柴油的制备方法:均相化学催化法、非均相化学催化法、生物催化法、超临界法;展望了我国生物柴油的发展前景。

[关键词] 动植物油脂;酯交换;生物柴油

[中图分类号] TK6

[文献标识码] A

[文章编号] 1000-7857(2006)09-0054-05

Abstract: The significance of producing biodiesel from animal and vegetable oil to the sustainable economy was stressed. The properties and standard as well as research advances and application of biodiesel in the world were introduced, and the methods for production of biodiesel by transesterification including homogeneous chemical catalysts, heterogeneous chemical catalysts, biocatalyst reaction and supercritical technology were reviewed. Moreover, the future prospects of biodiesel in China were pointed out.

Key Words: animal and vegetable oil; transesterification; biodiesel

CLC Number: TK6

Document Code: A

Article ID: 1000-7857(2006)09-0054-05

1 引言

随着日益严重的能源短缺与环境恶化,控制汽车尾气的排放,保护人类赖以生存的自然环境,成为人类急需解决的问题,这迫使人们将注意力转向新的环境友好型可再生能源。生物柴油作为生物能源的一种形式,主要成分是脂肪酸甲酯,它以可再生资源如大豆油、油菜籽等油料作物、桐油籽、麻疯果、餐饮废油、动物油脂、工程微藻等为原料,通过与低碳醇转酯化反应制备而成。生物柴油作为柴油的代用品是一种对环境友好的绿色清洁燃料,发展生物柴油对于保障石油安全、保护环境、促进国民经济的发展具有十分重要的意义。鉴于此,本文介绍了生物柴油的特性以及近年来生物柴油的技术进展、应用状况,以期对我国生物柴油的研制和应用提供一些有益的借鉴。

2 生物柴油的特性

生物柴油的主要成分是棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸等长链饱和与不饱和脂及酸同甲醇或乙醇等短链醇所形成的酯类化合物。与传统的石油柴油相比,生物柴油具有以下优点。

2.1 毒性低

毒性低、可降解,不含苯和其他芳香烃化合物、重金属、硫及卤素等有害物质,燃烧时燃烧产物悬浮微粒降低 30%,CO 降低 50%,黑烟降低 80%,醛类化合物降低 30%,SO_x 降低 100%,碳氢化合物降低 95%。

2.2 温室气体排放低

生物柴油在使用中 CO₂ 的排放量只有石化柴油的 15%,而在生物柴油原料生长过程中又吸收近 10%的 CO₂。使用生物柴油

可以改善由于 CO₂ 的排放而导致的全球变暖这一有害于人类的重大环境问题。

2.3 水中溶解度小

17°C时,生物柴油在淡水中溶解度为 14×10⁻⁶,在海水中溶解度为 7×10⁻⁶,而普通柴油因含芳烃在水中溶解度是生物柴油的数十倍。

2.4 具有优良的润滑性

影响生物柴油润滑性的主要因素是不饱和度,不饱和脂肪酸酯较饱和脂肪酸酯润滑性更为优良。使用生物柴油可缓解由于推行清洁燃料降硫而引起的喷油泵、发动机缸和连杆的磨损问题,增强车用柴油的抗磨性能,延长发动机寿命。

2.5 具有较好的发动机低温启动性能

不含石蜡,具有较好的发动机低温启动性能,无添加剂时冷凝点达 -20 °C,适用

收稿日期: 2006-03-29

基金项目: 国家“211工程”项目基金资助

作者简介: 武海棠,男,陕西省西安市长安大学环境科学与工程学院,硕士生,研究方向为生物质能源与环境化学;

E-mail: haitang345@sohu.com

张建安(通讯作者),男,清华大学核能与新能源技术研究院绿色化学与技术研究室,副教授,研究方向为生物化工与生物质能源; E-mail: zhangja@tsinghua.edu.cn

区域广。

2.6 安全性好

闪点高于 100°C, 储存、使用、运输都非常安全。

2.7 混合燃料状态稳定

混合燃料状态稳定, 使用时不需改装柴油机, 可与石化柴油以任意比例互溶。

2.8 燃烧性能优于普通柴油

生物柴油的十六烷值高, 燃烧性能优于普通柴油, 其十六烷值随着链长度的增长而增加, 随着不饱和程度和支链数的增加而降低。双键和羰基的位置也会影响十六烷值, 双键和羰基越靠近链中十六烷值越低^[1], 不同醇为原料制备的生物柴油对十六烷值的影响较小。

2.9 含氧量高

燃烧过程中所需的氧气量较石化柴油少, 点火性能优于石化柴油。

2.10 较高的运动黏度

其黏度随着碳链长度的增加、饱和度的增加而增加。在不影响燃油雾化的情况下, 生物柴油更容易在汽缸内壁形成一层油膜, 从而提高运动机件的润滑性, 降低机件磨损。

2.11 可再生性好

原料来源广泛易得, 可再生性好, 各种动植物油脂和烹饪后的废油均可作为生产原料, 可以从根本上摆脱对石油能源的依赖。

总之, 生物柴油不仅具备优良的燃料特性, 而且是一种环境友好的绿色燃料。其性质一方面取决于所用的原料, 如碳链长度、碳链的结构、原料中脂肪酸的不饱和度; 另一方面则与生产工艺有关, 如闪点受甲醇影响, 粘度则与甘油酯含量有很大关系。生物柴油优良的性能使得采用生物柴油的发动机废气排放指标不仅满足目前的欧洲 II 号标准, 甚至满足更加严格的欧洲 III 号排放标准。

3 生物柴油的标准

生物柴油的发展刺激着生物柴油标准的建立。自 1992 年奥地利制定了世界上第一个以菜籽油甲酯为基准的生物柴油标准以来, 德国、法国、捷克和美国也分别建立了各自的生物柴油标准。从表 1 看, 总体上, 欧洲国家的生物柴油标准要严于美国标准, 这主要与各国生物柴油的制备工艺、使用方式和生产原材料有关。

我国生物柴油的发展起步较晚, 到目前为止还没有生物柴油的国家标准和行业标准。不同的原料, 其组分不同, 得到生物柴油的指标如粘度和十六烷值等会有所差异, 而生物柴油原料的多样性使得很难规定统一的原料标准, 如从回收废油生产的生物柴油可得到馏分较宽的生物柴油组分, 需要通过切割分离进行控制。控制质量

表 1 世界一些国家生物柴油标准

Fig. 1 Some standards for biodiesel in different countries

标准	澳大利亚 ON C1191	捷克 CSN656507	法国 Journal Official	德国 DINE51606	意大利 UNI0635	瑞典 SSI55436	美国 ASTMPS 121-99
生效日期	1997-07	1998-09	1997-09	1997-09	1997-04	1996-11	1999-07
产品名称	FAME	RME	VOME	FAME	VOME	VOME	FAME
密度(15°C)(g·cm ⁻³)	0.85~0.89	0.87~0.90	0.87~0.90	0.88~0.90	0.86~0.90	0.87~0.90	—
黏度(40°C)(mm ² ·s ⁻¹)	3.5~5.0	3.5~5.0	3.5~5.0	3.5~5.0	3.5~5.0	3.5~5.0	1.9~6.0
馏程(95%) (°C)	—	—	<360	—	<360	—	—
闪点(°C)	>100	>110	>100	>110	>100	>100	>100
冷滤点(°C)	0/-15	-5	—	0/-10/-20	—	-5	—
硫含量(%)	<0.02	<0.02	—	<0.01	<0.01	<0.001	<0.05
焦化值 100%(CCR)(%)	<0.05	<0.05	—	<0.05	—	—	<0.05
灰分含量(硫酸盐)(%)	<0.02	<0.02	—	<0.03	—	—	<0.02
灰分含量(氧化物)(%)	—	—	—	—	<0.01	<0.01	—
水分含量(mg·kg ⁻¹)	—	<500	<200	<300	<700	<300	<500
总杂质含量(mg·kg ⁻¹)	—	<24	—	<20	—	<20	—
铜片腐蚀(50°C)3h	—	1	—	1	—	—	<3
十六烷值	>49	>48	>49	>49	—	>48	>40
酸价(mg KOH·g ⁻¹)	<0.8	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.6	<0.8
甲醇含量(%)	<0.20	—	<0.1	<0.3	<0.2	<0.2	—
甲酯含量(%)	—	—	>96.5	—	>98	>98	—
单甘酯(%)	—	—	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	—
二甘酯(%)	—	—	<0.2	<0.4	<0.2	<0.1	—
三甘酯(%)	—	—	<0.2	<0.4	<0.1	<0.1	—
游离甘油(%)	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.05	<0.02	<0.02
总甘油(%)	<0.24	<0.24	<0.25	<0.25	—	—	<0.24
碘值	<120	—	<115	<115	—	<125	—
碱含量(mg·kg ⁻¹)	—	<10	<5	<5	—	<10	—

注: RME——菜籽油甲酯; FAME——脂肪酸甲酯; VOME——植物油甲酯。本表标准摘自

www.biodiesel.org.au

最有效的方法是实现原料的大规模种植和标准化生产。

4 国内外生物柴油技术研究进展

生物柴油的制备主要有物理法和化学法, 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和酯交换法。物理法可降低动植物油的粘度, 但长期使用仍会发生积炭及润滑油稀释等问题。高温热裂解法的主要产品是汽油, 柴油是其副产品; 酯交换法是利用低碳醇在催化剂或无催化剂的作用下与动植物油脂中的脂肪酸甘油酯进行反应。酯交换反应方程式如下:



酯交换法是目前普遍采用的方法, 包括均相化学催化法、非均相化学催化法、生物催化法、超临界法。

4.1 均相化学催化法

均相化学催化法包括碱催化法和酸催化法。使用的催化剂包括碱(NaOH、KOH、NaOCH₃、KOCH₃、有机胺等)和酸(硫酸、磷酸、盐酸等)等。碱催化法在国外已被广泛应用, 传统的生产过程是采用在甲醇中溶

解度较大的碱金属氢氧化物作为均相催化剂, 它们的催化活性与其碱强度相关, KOH 比 NaOH 具有更高的活性。大量研究表明, 影响碱催化主要因素有醇油比、温度、催化剂用量和搅拌速率等。Gemma^[2]等在温度为 65°C 和 KOH 用量为油料质量 1% 的条件下, 经 3 h 反应后转化率达 90.1%。Damoko 等^[3]研究了棕榈油酯交换反应, 在醇油摩尔比 6:1、60°C、KOH 为催化剂条件下, 40 min 停留时间甲酯的收率为 58.8%, 60 min 甲酯的收率为 97.3%。碱法虽然在低温下可获得较高产率, 但它对原料中游离脂肪酸和水的含量却有较高的要求。因为在反应

过程中, 游离脂肪酸会与碱发生皂化反应产生乳化现象, 而所含水分则能引起酯水解, 进而发生皂化反应, 同时它也能减弱催化剂活性^[4]。所以游离脂肪酸、水和碱催化剂发生反应产生乳化使甘油相和甲酯相, 变得难以分离, 从而使反应后处理过程变得繁杂。以 CH₃ONa 和 CH₃OK 等为催化剂, 它们应具有更高的酯交换活性和较小的皂化反应倾向^[5]。但由于此类催化剂强烈的吸

水性能,与原料中存在的水发生反应,从而容易发生皂化反应。研究表明,应用氢氧化钾、氢氧化钠、甲醇钾等碱催化剂时,原料油酸价应小于1,水分低于0.06%。然而几乎所有油料通常都含有较高量脂肪酸和水分,为此,工业上一般要对原料先进行脱水、脱酸处理^[6]。如海南正和生物技术公司在处理回收废油时,使用了两段酯化的方法,酯交换前增设树脂催化预酯化脱酸,再用碱作催化剂进行酯交换,较好地解决了游离脂肪酸含量达9%~40%油脂原料的酯交换。为了提高酯交换反应的转化率,Lurgi公司还采用了两段反应沉降工艺,以过量的醇进行反应,分离甘油和皂后,再进行第二次酯交换,转化率达到90%以上。

以酸催化制备生物柴油适用于酸量较高的油料,尤其是餐饮业废油等。但工业上酸催化法受到关注程度却远小于碱催化法,这主要是因为酸催化法需要更长反应周期,耗用的甲醇量要比用碱催化耗用的甲醇量多。不过酸催化同样也需要对含水量加以限制,通常应小于0.5%,游离脂肪酸酯化反应过程中会产生水,也会使酸催化剂的催化作用下降^[7]。

除了通常使用的无机酸或碱作催化剂外,也有使用有机碱作催化剂的报道,常用的有机碱催化剂包括有机胺类、胍类化合物。最近某些金属配合物催化剂也被报道具有酯交换反应的催化活性,Abreu等^[8]发现Sn[3-羟基-2-甲基-4-吡喃酮]2·2H₂O、Pb[3-羟基-2-甲基-4-吡喃酮]2·2H₂O、Hg[3-羟基-2-甲基-4-吡喃酮]2·2H₂O和Zn[3-羟基-2-甲基-4-吡喃酮]2·2H₂O等都具有催化活性,其活性顺序是:Sn²⁺≥Zn²⁺>Pb²⁺≈Hg²⁺。

总体来说,使用均相酸碱催化剂时,油脂的转化率高。但均相酸碱催化剂的缺点是催化剂不容易与产物分离,合成产物中存在的酸碱催化剂必须在反应后进行中和水洗,从而产生大量的污水,不利于环境。另外,均相酸碱催化剂不能重复使用,带来较高的催化剂成本。同时,酸碱催化剂对设备腐蚀问题也是值得关注的问题。

4.2 非均相化学催化法

为了克服传统酸碱催化法带来的问题,近年来,许多学者致力于非均相催化研究。固体催化剂是近年来研究的重要方向,它可解决产物与催化剂分离的问题,使用固体酸、碱催化剂是环境友好过程。合适的固体催化剂不仅可以加快反应速率,而且还具有寿命长、比表面积大、不受皂化反应影响和易于从产物中分离、可重复使用等优点。

用于非均相化学催化法生产生物柴油的固体催化剂主要有树脂、黏土、分子筛、复合氧化物、硫酸盐、碳酸盐、负载碱金属

等。Kim等^[9]研究发现,负载钠碱催化剂NaOH/γ-Al₂O₃具有与均相NaOH相当的酯交换催化活性。但碱金属氢氧化物在醇溶液中溶解性较高,负载表面的催化活性部分很容易溶解到醇溶液导致催化剂失活。固载化碱土金属是很好的催化剂体系,在醇中的溶解度较低,同时又具有相当的碱度。Gryglewicz^[10]对镁、钙及钡等碱土金属系列氧化物、氢氧化物及甲氧基化合物在菜籽油甲醇酯交换反应过程的催化活性进行了研究,其中CaO、Ba(OH)₂、Ca(MeO)₂等都能在常压下、2 h左右转化率达到90%左右,活性顺序为:NaOH>Ba(OH)₂>Ca(MeO)₂>CaO。对于不溶解于醇的碳酸盐体系,则要在更高的温度下才有活性。Suppes等^[11]的实验表明,碳酸钙在反应温度200℃条件下对豆油甲醇酯交换具有催化活性,固定床中反应18 min基本完全转化,游离酸对反应活性几乎没有影响。该反应过程温度较高,与无催化剂的超临界酯交换过程有相似的反应特性。水滑石(Hydrotalcite)结构的Mg-Al-O层状化合物广泛应用于酯化反应,也同样被用作生物柴油酯交换过程的催化剂。日本专利最先报道采用水滑石和类水滑石这样的双金属氢氧化物催化剂催化油脂酯交换反应。吕亮^[12]报道了采用2%~4%的Mg-Al-O催化菜籽油甲酯化反应,酯化转化率可达98.5%。根据目前报道的实验数据和结果看,此类催化剂在制备和使用中还有很多问题值得研究,这种层状催化剂制备难度较高和重复性较差,对游离酸以及空气中的CO₂、水分比较敏感。到目前为止,还没有关于这类催化剂寿命方面的研究报道,在笔者的实验中,发现负载的钙系催化性能远远优于负载的镁系催化剂的性能。

固体酸催化剂也可用于生物柴油生产,已经工业使用的固体酸催化剂是阳离子树脂,可用于游离酸的酯化预处理过程,但用于酯交换反应尚处于研究阶段。Furuta^[13]报道了采用硫酸锡、氧化锆及钨酸锆等固体超强酸作催化剂在固定床中常压下进行酯交换反应,结果表明对于豆油酯交换反应,钨酸锆/氧化铝催化剂上200~300℃反应转化率达到了90%以上。

4.3 生物催化法

生物催化法是利用脂肪酶催化转酯化制备生物柴油。脂肪酶主要包括细胞内脂肪酶和细胞外脂肪酶。脂肪酶来源广泛,具有选择性、底物与功能团专一性,在非水相中能发生催化水解、酯合成、转酯化等多种反应,且反应条件温和,这些优点使脂肪酶成为生物柴油生产中一种适宜催化剂。用于催化合成生物柴油的脂肪酶主要是酵母脂肪酶、根霉脂肪酶、毛霉脂肪酶、猪胰脂肪酶等。但由于脂肪酶价格昂贵、酶易流失而限制了其在工业生产中的应用。目前的

研究主要有以下几方面。①采用脂肪酶固定化技术,以提高脂肪酶稳定性和重复使用性,Iso等^[14]用高岭土负载的脂肪酶在1,4-dioxane溶剂中考察植物油脂与甲醇进行酯交换反应,油脂的转化率可以在数小时内达到90%以上。Shah等^[15]将Chromobacterium viscosum固载在Delite-545上,在40℃反应8 h后得率为71%。②将整个能产生脂肪酶的细胞作为生物催化剂,Fukuda等^[16]利用活的生物细胞作为酯交换反应的催化剂,通过利用某些生物物质颗粒作载体,酶可以在反应过程中不断生成。但利用活细胞作催化剂首先要解决细胞对甲醇的取向性问题。该类催化剂成本低、寿命长,具有工业化应用前景。③利用超临界CO₂体系进行脂肪酶的酯交换反应,Madras等^[17]的研究结果表明,超临界CO₂体系中,用脂肪酶为催化剂制备生物柴油,反应过程不受原料中水和游离酸影响,只需加入理论量甲醇就可使反应顺利进行,无需再回收过量甲醇,且催化剂也易与产物分离。但当反应体系中甲醇达到一定量时,脂肪酶就会失去活性,且反应产生的甘油也很容易堵塞固定脂肪酶孔径,严重影响酶的反应活性。如果把甲醇分批加入,并及时分离产生甘油,则可避免这个问题。刘德华等^[18]采用乙酸甲酯为酰基受体,固定化脂肪酶Novozym为催化剂,反应14 h,生物柴油的转化率达到了80%以上。该工艺连续运转了10个多月,近200个反应批次,酶反应活性未表现出任何下降的趋势,这样不仅延长了酶的使用寿命,而且降低了酶的使用成本,有望实现产业化。酶催化反应条件温和,是今后发展的方向,关键是要降低酶的成本、提高酶的寿命及酯交换反应的转化率。

4.4 超临界法

超临界反应是近年来备受关注的领域。生物柴油的超临界生产方法是在甲醇处于超临界状态(甲醇超临界温度为239.4℃,压力为8.09 MPa)下进行的。所谓超临界状态,就是指当温度超过其临界温度时,气态和液态将无法区分,于是物质处于一种施加任何压力都不会凝聚流动的状态。超临界流体具有不同于气体或液体的性质,它的密度接近于液体,粘度接近于气体,而导热率和扩散系数则介于气体和液体之间。由于其粘度低、密度高且扩散能力强,可使反应和提取同时进行。在该条件下,由于甲醇具有疏水性,有较低介电常数,所以不同于其他3种方法,甘油三酯能完全溶于甲醇而形成单相体系,这样在很短时间就可获得较高的转化率,同时该法大为简化了后处理过程。超临界法由Saka和Kusdiana^[19]提出,反应在一预热间歇反应器中进行,反应在温度为350~400℃、压力为45~65 Mpa、菜籽油与甲醇摩尔比为

1:42 的条件下进行。研究发现,经超临界处理,甲醇在无催化剂存在下能很好地与菜籽油发生酯交换反应,其产率高于碱催化过程。影响超临界法制备生物柴油的主要因素有温度、压力、醇油比和停留时间等。如果醇油比相同,则温度越高,反应速率越快,甲酯转化率也越高。但温度过高会引起甘油三酯分解和酯内部交换等副反应,且经过真空蒸馏后剩余物几乎成为固体状,所以通常反应温度不高于 400°C。如果要对物料循环使用,还需要进一步降低温度。油脂中所含的水和游离酸对催化剂来说通常是有害的,但在超临界反应条件下,它们并不会影响反应的进行。超临界状态下,如果体系有水存在,油脂首先是水解生成脂肪酸,再与甲醇反应生成脂肪酸甲酯。Warabi 等^[20]研究表明,300°C 下超临界醇介质中,酯交换反应与脂肪酸酯化反应相比,酯交换反应速率较慢。Kusdiana 等^[21]研究了游离酸和水含量对超临界情况下酯交换反应的影响,发现水对超临界条件下的酯交换反而有一定的促进作用。超临界法对原料要求低,时间大大缩短,工艺也大大简化,在经济上和成本上都有一定的竞争力。

此外,生物柴油的生产还有一些其他方法。Matsumura^[22]提出了利用臭氧在 40~80°C 对废食用油进行预处理,再用活性高岭土或活性炭对用臭氧处理过的油进行处理,可得到优质的生物柴油。在酯交换反应制备生物柴油中,过程强化也是近年的研究热点,Noureddini 等^[23]应用高速剪切分散的方法,改善传质,使反应速率大大提高,在 80°C、0.17 MPa 条件下,数分钟内转化率高达 97%。为了强化管式反应器中的传质效率,Harvey 等^[24]采用振动孔板加强反应,结果发现,可降低管式流动反应器的停留时间,提高产品质量。近年来很多新的强化手段也不断被用于酯交换反应。Gryglewicz^[10]通过用超声波强化反应,发现 Ba(OH)₂ 与 Ca(OMe)₂ 的催化活性几乎接近于 NaOH 的催化活性,说明超声波作用下传质过程被极大地强化。同时发现,加入共溶剂四氢呋喃,体系共溶性增强,反应速率提高。也有人曾研究微波强化酯交换反应,发现微波在强化作用下,酯交换反应的速率大大提高,最快的可以在 2 min 内完成反应。

5 国内外生物柴油的应用状况

目前,生物柴油因其突出的环保性和可再生性已引起世界各国的高度重视。

欧盟为了履行《京都议定书》中减轻地球温室效应的承诺,大力发展生物柴油,对生物柴油采取差别税收刺激、菜籽油原料生产补贴等措施,提高了生物柴油对石化柴油价格上的竞争力。欧盟 2003 年生物柴油的产量达到了 270×10⁴ t,并计划于 2010

年达到 800×10⁴~1 000×10⁴ t,使其在柴油市场中的份额达到 5.75%,计划在 2020 年达到 20%。近几年,德国生物柴油发展之迅速远远超出人们的预测,1998 年生物柴油生产能力只有 5 万 t,2004 年达到了 109.7 万 t,占整个欧盟 15 国总生产能力一半以上。德国成为世界最大的生物柴油生产国和消费国。法国 2005 年底于塞特建成 16 万 t/a 脂肪酸甲酯的新生产装置,该工艺首次采用多相催化剂——2 种非贵金属的尖晶石混合氧化物,应用 2 个串联的固定床反应段来分离丙三醇以改变平衡。每一反应器后的过量甲醇通过部分闪蒸除去,酯类和丙三醇再在沉降器中分离。生物柴油在甲醇回收后通过减压蒸发予以回收,然后提纯去除微量丙三醇。甲酯纯度超过 99%,产率接近 100%。美国为了扩大大豆的销售和保护环境,十多年来一直致力于使用大豆油为原料发展生物柴油产业。2002 年生产能力达到 22×10⁴ t,2011 年计划生产 115×10⁴ t,2016 年达到 330×10⁴ t^[25]。近年来,美国国家可再生实验室(NREL)通过现代生物技术培育出“工程微藻”,实验室条件下可使脂质含量达到 60%以上,户外生产也达到 40%以上^[26]。日本利用废弃食用油生产生物柴油的能力已达到 40×10⁴ t/a,日本政府正在组织有关科研机构与能源公司合作开发超临界酯交换技术生产生物柴油。巴西 2002 年重新启动生物柴油计划,采用其丰产的蓖麻油为原料,建成了 2.4×10⁴ t/a 的生物柴油厂。韩国引进了德国生产技术,以进口菜籽油为原料,于 2002 年建成 10×10⁴ t/a 的生物柴油生产装置,目前正在建设一套 10×10⁴ t/a 的生产装置。菲律宾政府与美国合作,开发用椰子油生产生物柴油的技术。

我国生物柴油的研发和生产起步较晚。2002 年 8 月,四川古杉油脂化学公司成功开发出生物柴油,经检定主要性能指标达到德国 DIN 51606 标准。2002 年 9 月,福建省卓越新能源公司于龙岩市利用废动植物油作为原料建成 2 万 t/a 生物柴油生产装置,标志着我国生物柴油生产实现了产业化,产品经上海内燃机研究所试验测定,其技术性能指标优于 0# 矿物柴油。目前,我国不仅重视生物柴油生产工艺技术的开发,而且也对制备生物柴油的油料资源开展了广泛的研究,包括草本植物油,如菜籽油、大豆油、棉籽油等;木本植物油,如黄连木油、乌桕籽油和绿玉树油等;水生油料植物油,如工程海藻油等。但总体来看,目前生物柴油产业在我国虽然发展较快,但与国外相比,差距仍然较大。

6 展望

生物柴油是环境友好型燃料,大力发展生物柴油对我国实现可持续发展具有十

分重要的意义。首先,发展生物柴油可部分缓解我国柴油供应的紧张状况,并有助于部分代替进口产品,节约外汇,将对保障国家的能源安全做出重大贡献。其次,发展生物柴油对于保护生态环境、进一步实现可持续发展具有重要的意义。种植油料作物生产生物柴油,有利于调整农业结构,增加农民收入,走出一条农林产品向工业品转化的富农、强农之路。随着人们对生物能源认识的不断加深、政府支持力度的加大以及研究的深入,生物柴油这一重要的生物能源将会在 21 世纪得到大力的发展。

参考文献(References)

- [1] KNOTHE G, MATHEAUS A C, RYAN III T W. Cetane numbers of branched and straight-chain fatty esters determined in an ignition quality tester [J]. Fuel, 2003, 82 (8):971-975.
- [2] MA F, HANNA M A. Biodiesel production: a review[J]. Bioresource Technology, 1999, 70(1):1-15.
- [3] DARNOKO D, CHERYAN M. Transesterification processes for vegetable oils [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2000, 77 (12):1269-1272.
- [4] VICENTE G, MARTINEZ M, ARACIL J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems [J]. Bioresource Technology, 2004, 92(3): 297-305.
- [5] BONDIOLI P. The preparation of fatty acid esters by means of catalytic reactions [J]. Catalysis, 2004, 27: 1-4.
- [6] RAMADHAS A S, JAYARAJ S, MURALEEDHARAN C. Biodiesel production from high FFA rubber seed oil [J]. Fuel, 2005, 84 (4): 335-340.
- [7] CANAKCI M, GERPAN V J. Biodiesel production: a review [J]. Transactions of the ASAE, 1999, 42 (5):1203-1210.
- [8] ABREU F R, LIMA D G, HAMU E H, et al. Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of Brazilian vegetable oils with different alcohols [J]. Journal of Molecular Catalysis. A: Chemical, 2004, 209 (1-2): 29-33.
- [9] KIM H J, KANG B S, KIM M J, et al. Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst [J]. Catalysis Today, 2004, 93-95:315-320.
- [10] GRYGLEWICZ S. Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts [J]. Bioresource Technology, 1999, 70 (3): 249-253.
- [11] SUPPES G L, DASARI M A, DOSKOCIL E J, et al. Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts [J]. Applied Catalysis A: General, 2004, 257 (2): 213-

- 223.
- [12] 吕亮. 菜油酯交换新进展 [J]. 中国油脂, 2000, 25(4): 20-21.
- [13] FURUTA S, MATSUHASHI H, ARATA K. Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure [J]. Catalysis Communications, 2004, 5(12): 721-723.
- [14] ISO M, CHEN B, EGUCHI M, et al. Production of biodiesel fuel from triglycerides and alcohol using immobilized lipase [J]. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 2001, 16 (1): 53-58.
- [15] SHAH S, SHARMA A, GUPTA M N. Preparation of cross-linked enzyme aggregates by using bovine serum albumin as a proteic feeder [J]. Analytical Biochemistry, 2006, 351 (2): 207-213.
- [16] HIDEKI F, AKIHIKO K, HIDEO N. Biodiesel fuel production by transesterification of oils [J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2001, 92 (5): 405-416.
- [17] MADRAS G, KOLLURU C, KUMAR R. Synthesis of biodiesel in supercritical fluids [J]. Fuel, 2004, 83 (14-15): 2029-2033.
- [18] 清华大学. 一种制备生物柴油的方法: 中国, 03119600.4 [P/OL]. 2003-08-20 [2006-02-03]. http://www.cnpat.com.cn/view_detail.asp?key=03119600&No=11&vol=03440451.
- [19] SAKA S, KUSDIANA D. Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol [J]. Fuel, 2001, 80 (2): 225-231.
- [20] WARABI Y, KUSDIANA D, SAKA S. Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols [J]. Bioresource Technology, 2004, 91 (3): 283-287.
- [21] KUSDIANA D, SAKA S. Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment [J]. Bioresource Technology, 2004, 91 (3): 289-295.
- [22] MATSUMURA M, MURAKAMI S. Refining virgin plant oil and/or waste vegetable oil into fuel, e.g. diesel fuel, comprises heating, mixing with water and/or ozone, agitating and/or dissipating ozone: America, US6364917-B1 [P/OL]. 2002-04-02 [2006-02-03]. <http://portal.isiknowledge.com/portal.cgi/diidx?SID=Hlbnlj-DalJ5h9OnEbj8>.
- [23] MUNIYAPPA P R, BRAMMER S C, NOUREDDINI H. Improved conversion of plant oils and animal fats into biodiesel and co-product [J]. Bioresource Technology, 1996, 56 (1): 19-24.
- [24] HARVEY A P, MACKLEY M R, SELIGER T. Process intensification of biodiesel production using a continuous oscillatory flow reactor [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2003, 78 (2-3): 338-341.
- [25] 李昌珠, 蒋丽娟, 程树棋. 生物柴油——绿色能源 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [26] 冀星, 郝小林, 孔林河, 等. 生物柴油技术进展与产业前景 [J]. 中国工程科学, 2002, 4(9): 86-93.

(责任编辑 王 芷)

·封面文字说明·

国际天文学联合会正式界定“大行星”

8月24日,在国际天文学联合会(IAU)第26届大会上,424名与会的天文学家投票通过草案,改写了太阳系大行星的数量。太阳系的大行星从此由9颗减少为8颗,这也是天文学界首次对“大行星”下明确定义。

虽然“大行星”这一名词已经被广泛地使用,各种词典、百科全书也都将其收为词条,但实际上,自IAU在1919年成立以来,直到最近几年才真正考虑给它下一个定义。这是因为,近些年天文学家在冥王星的轨道之外接连发现体积巨大的天体,有一些直逼冥王星;去年宣布发现的2003 UB313的体积更是超过了冥王星。这使得人们对冥王星大行星地位的质疑持续升温,一部分天文学家也开始真正考虑究竟什么样的天体才能被称为大行星。

在本届IAU大会上,天文学家经过激烈的争论,最终取得了十分有限的共识。大会表决通过的草案规定大行星必须同时满足以下3个条件:①位于围绕太阳的轨道上;②有足够大的质量来克服固体应力以达到流体静力平衡的形状(近于球形);③已经清空了其轨道附近的区域。在太阳系中同时符合这3个条件的天体是水星、金星、地球、火星、木星、土星、天王星和海王星。

大会的决议中同时提出了一个新名词——“矮行星”(dwarf planet)。“矮行星”是一个具有如下性质的天体:①位于围绕太阳的轨道上;②有足够大的质量来克服固体应力以达到流体静力平衡的形状(近于球形);③还没有清空其轨道附近的区域;④不是一颗卫星。冥王星、小行星带中最大的小行星谷神星以及2003 UB313是目前被确定为矮行星的天体,还有其他哪些天体属于矮行星还有待进一步界定。IAU将建立一个程序对接近“矮行星”和其他分类边界的天体进行评估。

决议最后说,其他所有围绕太阳运动的天体被定义成“太阳

系小天体”。目前这些天体包括绝大多数的太阳系小行星(asteroid)、绝大多数的海外天体(TNO)、彗星和其他小天体。

IAU在修改草案的过程中几乎去掉了有可能引起广泛争论的所有要素,所以这次对大行星下定义仅仅只是一个开始,天文学家还有许多问题需要解决。比如,草案中最初提出冥王星最大的卫星卡戎也是大行星,卡戎和冥王星共同组成“双行星”。而最终的决议中冥王星是矮行星,却只字不提卡戎究竟是什么天体。卡戎也是矮行星吗?矮行星又该如何命名呢?等等这些问题都有待后续的研讨。

天文学家相信,在冥王星轨道之外的黑暗地带里,直径在100 km以上的柯伊伯带天体有10万颗,其中不乏尚未被发现的大个头天体。2003 UB313发现者猜测,那里可能有数百颗直径在400 km以上的矮行星等待人们去发现。

本期封面图片为太阳系天体的“全家福”。图中左上角是光芒万丈的太阳,从图片下方正中的球形天体开始,顺时针依次为:水星、金星、地球(以及月球)、火星、木星、土星、天王星、海王星、冥王星以及太阳系小天体。(本刊记者 黄永明)

