

# 生物柴油

麦瑞·哈列力  
18307090214

## 一、技术原理

### \*生物柴油的简介

生物柴油是典型的“绿色能源”，具有环保性能好、发动机启动性能好、燃料性能好，原料来源广泛、可再生等特性。近年来许多研究证实，无论是小型、轻型柴油机还是大型、重型柴油机或是拖拉机，燃烧生物柴油后碳氢化合物都减少 55%~60%，颗粒物减少 20%~50%，CO 减少 45%以上，多环芳烃减少 75%~85%。生物柴油是指植物油（如菜籽油、大豆油、花生油、玉米油、棉籽油等）、动物油（如鱼油、猪油、牛油、羊油等）、废弃油脂或微生物油脂与甲醇或乙醇经酯转化而形成的脂肪酸甲酯或乙酯。具有某种结构符号的脂肪酸甘油酯（即甘油三酸酯）的植物油和动物脂肪通常被作为生物柴油的原料。

### \*生产方法有物理合成与化学合成两种方法

#### 1、生物柴油的化学合成方法：

化学合成法是用低碳醇（主要是甲醇或乙醇）与天然油脂进行酯交换，酯交换后得到长链脂肪酸的低碳醇酯，相对分子质量便降到 300 左右，接近柴油的相对分子质量，理化性质接近于柴油，燃油性能同柴油无多大差别。在温和的条件下，催化剂的作用对酯交换反应时很重要的。

在无水的条件下，碱性催化剂酯交换活性通常比酸催化剂高。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度相关。用 KOH 作催化剂进行酯交换反应典型的条件是：甲醇用量是 8%~21%，KOH 用量是 0.3%~1%，反应温度 35~60℃，而用 NaOH 作催化剂时通常要在 60℃ 下反应才能得到相应的反应速率。

碱催化剂不能使用在游离酸较高的情况，游离酸的存在会使催化剂中毒。油脂中含有游离脂肪酸时，游离脂肪酸与甲醇发生酯化反应生成脂肪酸甲酯，

即  $R-COOH \rightarrow R-COOCH_3 + H_2O$  该反应适应于酸作催化剂，以碱作催化剂时游离脂肪酸易于碱反应生成皂，即  $R-COOH + NaOH (KOH) \rightarrow R-COOHa (K) + H_2O$  其结果使反应体系变得更加复杂，皂在反应体系中起到乳化剂的作用，产品甘油可能与脂肪酸甲酯发生乳化而无法分离，水常常也是碱催化剂的毒物，水的存在还会促使油脂水解而与碱生成皂。因此，以 KOH、NaOH 或甲醇钠（钾）等碱作催化剂时，常常要求原料油的酸值低于 1mgKOH/g，水分低于 0.06%。对于含水或含自由脂肪酸的油脂，可以进行两次酯化。

对于含游离脂肪酸较高的油脂，如回收的废弃油脂（地沟油等），可以直接使用酸作催化剂。用酸作催化剂同样需要对含水量加以限制，通常在小于 0.5%，由于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。

甲醇或乙醇在生产过程中可以循环使用，生产设备与一般的生产油

脂设备基本相似，生产过程中可产生 5%~10%左右的副产品甘油。

## 2、生物柴油的物理生产方法：

物理法包括直接混合法和微乳化法。其原理均是将植物油与石化柴油及改良剂等按比例混合，但长期使用会导致气阀积碳等不良效应，因此物理法生产的柴油不能称之为合格的生物柴油。

（参考书本《生物柴油生产及应用技术》）

### \*生物柴油的燃料特性

生物柴油的燃料性能与石油基柴油较为接近，且具有无法比拟的性能。

（1）点火性能佳。十六烷值是衡量燃料在压燃式发动机中燃料性能好坏的质量指标，生物柴油十六烷值较高，大于 45（石化柴油为 45），点火性能优于石化柴油。 [1]

（2）燃料更充分。生物柴油含氧量高于石化柴油，可达 11%，在燃烧过程中所需的氧气量较石化柴油少，燃烧比石化柴油更充分。 [1]

（3）适用性广。除了做公交车、卡车等柴油机的替代燃料外，生物柴油又可以做海洋运输、水域动力设备、地质矿业设备、燃料发电厂等非道路用柴油机之替代燃料。 [1]

（4）保护动力设备。生物柴油较柴油的运动黏度稍高，在不影响燃油雾化的情况下，更容易在气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。 [1]

（5）通用性好。无需改动柴油机，可直接添加使用，同时无需另添设加油设备、储运设备及人员的特殊技术训练（通常其他替代燃料有可能需修改引擎才能使用）。 [1]

（6）安全可靠。生物柴油的闪点较石化柴油高，有利于安全储运和使用。 [1]

（7）节能降耗。生物柴油本身即为燃料，以一定比例与石化柴油混合使用可以降低油耗，提高动力性能。 [1]

（8）气候适应性强。生物柴油由于不含石蜡，低温流动性佳，适用区域广泛。 [1]

（9）功用多。生物柴油不仅可作燃油又可作为添加剂促进燃烧效果，从而具有双重功能。 [1]

（10）具有优良的环保特性。生物柴油中硫含量低，使得 SO<sub>2</sub> 和硫化物的排放低，可减少约 30%（有催化剂时可减少 70%）；生物柴油中不含对环境会造成污染的芳香烃，因而产生的废气对人体损害低。

## 二、技术应用

生物柴油主要是脂肪酸甲酯，它既可以作为燃料，也可以用作化工产品的原料或中间体，比如用作工业溶剂，或用来制备表面活性剂等。

### 1. 燃料

生物柴油的主要用途是作为清洁石油柴油的调和组分和生产满足欧III标准的清洁柴油。与石油柴油比较，生物柴油具有十六烷值高、硫含量低、不含芳烃、闪点高、润滑性能好、生物降解快等优点。在国外，生物柴油作为燃料的主要品种及用途包括：

(1) 100%生物柴油。这对原料与产品均有严格要求，如德国采用低芥酸、低硫式的菜籽油生产，产品可满足欧III排放要求。欧洲多个国家和美国都有 100%生物柴油的标准。

(2) 生物柴油与石油柴油调配使用。国外常用的生物柴油调配量是 2%、5%、10%、20%、30%等，分别称为 B2, B5, B10, B20 和 B30 柴油。在 B2 柴油中生物柴油的作用是提高柴油的润滑性。较高含量的生物柴油有利于降低有害气体的排放，保护环境。目前，国外没有为这种调配的柴油单独制定标准，只要 100%生物柴油符合相应的标准即可，比如美国就规定生物柴油必须达到 ASTM D6751 的标准才能作为柴油调和组分使用。

(3) 家庭加热炉燃料。在国内，生物柴油很少用做燃料，其中的一个主要原因是国家还没有颁布相关标准，目前石油化工科学研究院正在制定中。另外，各个生物柴油生产厂家一般都有自己的企业标准，如福建卓越新能源发展公司制定的标准 QLYZY01-2002。

## 2. 化工产品或化工中间体

### 1) 低硫低芳柴油润滑添加剂

由于深度加氢精制而导致柴油的润滑性下降，使用润滑性差的柴油会增加泵的磨损，容易发生事故。为了改善柴油的润滑性，需要加入柴油润滑添加剂，现在工业上常用的润滑添加剂主要以一些胺类、酯类、酸类或其混合组份为主。生物柴油具有比较好的润滑性，美国已有用生物柴油作为柴油润滑添加剂的专利 (US 5730029 和 US 5891203)，同时国外在生物柴 3 的润滑促进性方面也进行了大量的工作。在美国用的 B2 柴油中，生物柴油实际就是作为柴油的润滑添加剂加入。

### 2) 工业溶剂

工业溶剂在各个工业领域中都发挥了越来越大的作用，同时，它对环境的污染也日益成为人们关注的焦点。随着制造商与消费者环境意识的加强以及对自身保护意识的提高，环保型溶剂成为工业溶剂发展的主要方向。环保型工业溶剂要求溶剂有高的闪点和燃点、低的毒性、低含量的可挥发性有机物、低气味、易降解等。由植物油衍生的脂肪酸甲酯就符合这些特点。脂肪酸甲酯具有可再生性、挥发性有机物含量低、闪点高、易降解、无毒、溶解能力较强等特点，在国外已被用作工业溶剂。目前，脂肪酸甲酯作为工业溶剂在美国的应用较多。美国把大豆油甲酯应用在以下领域：工业零件及金属表面的清洗；用作树脂洗涤和脱除剂；用来收集洒落的石油；除此之外，生物柴油类型的脂肪酸酯还可用作钻井泥浆的载体流体，德国汉高公司在美国申请了多个这方面专利。

### (3) 表面活性剂

石油基表面活性剂来源于不可再生资源，同时难以生物降解，容易污染环境，与社会的发展趋势不相适应，因此由天然可再生资源制备的易生物降解、对人体和环境安全、多功能高效的表面活性剂已经成为近年来表面活性剂工业的主要发展方向。脂肪酸甲酯是用途广泛的表面活性剂的原料，从脂肪酸甲酯出发可生产多种表面活性剂，例如通过磺化中和生产脂肪酸甲酯磺酸盐，通过加氢生产脂肪醇等。全世界的天然脂肪醇大部分是由脂肪酸甲酯经催化加氢生产的。脂肪醇经乙氧基化生产醇醚、醇醚经磺化中和生产醇醚硫酸盐。也可将脂肪醇经磺化、中和生产伯烷基硫酸盐。因此，脂肪酸甲酯是脂肪酸甲酯磺酸盐、醇醚、醇醚硫酸盐和伯烷基硫酸盐等表面活性剂的原料

和中间体。

#### 4) 工业化学品

脂肪酸酯在工业化学品中有广泛的应用，这些应用通常是基于脂肪酸的各种化学结构，这包括脂肪酸羟基化、环氧化、硫酸化磺化等，对应着羟基脂肪酸酯、环氧化脂肪酸酯、脂肪酸酯硫酸盐/磺基脂肪酸酯。这些衍生物不是生物柴油工厂的直接产品，但它们的生产可以与生物柴油的生产相结合，从而提高生物柴油厂的整体经济效益。这些生物柴油脂肪酸酯及其衍生物用途很多，比如用在医药和化妆品，各种精细化学品，印刷油墨，磁性记录介质上等。

(5) 农业化学品：这包括肥料、杀虫剂、除草剂的活性组分及其增效剂，不过脂肪酸酯不能用作杀虫剂或除草剂活性组分，而是用作它们的增效剂。除此之外，脂肪酸酯还具有其它用途，比如和其它物质一起用作谷物的干燥剂等。

#### (6) 润滑剂

润滑剂是一种组成复杂的混合物，基料 (base stock) 是润滑剂混合物的主要载体流体。现在用的大多数润滑剂基料都来自石油，这些石油基料润滑性和热稳定性等都较差，需要加入添加剂以提高其性能。脂肪酸酯的衍生物在汽车机油的添加剂中就有广泛的应用：环氧化的脂肪酸酯用作润滑剂的润滑促进剂；使用硫化的生物柴油类型的酯和石蜡可以提高润滑剂的高压润滑性等。除此之外，生物柴油类型的酯可以直接用作金属加工制备无缝容器过程的润滑剂，或用作高剪切高速度的金属轧制过程的润滑剂；氯代或硫代脂肪酸酯用作金属加工的水基润滑剂；脂肪酸酯用作工业润滑剂的降凝剂的一个成分等。

#### (7) 塑料和增塑剂

生物可降解塑料是塑料工业今后发展的一个重点。生产生物可降解塑料的一个方法是在聚合体的分子结构中引入能被微生物降解的含酯基结构的脂肪族聚酯。生物柴油类型的脂肪酸酯及其衍生物可作为聚合树脂单体生物柴油类型的脂肪酸酯的另一个用途是作高分子材料的增塑剂。增塑剂的作用是改善热塑性塑料的流动性能，是塑料助剂中使用量最大的一类助剂。目前，增塑剂的生产与消费以综合性能好、价格较低的邻苯二甲酸酯类为主，另外，脂肪酸酯也是一种重要的增塑剂化合物。比如用作汽车轮胎的增塑剂，弹性体稳定剂等。

(8) 粘合剂：生物柴油类型的脂肪酸酯在粘合剂上的应用并不多，国外专利也很少，比如作为制备粘合剂材料的反应物等。生物柴油在粘合剂中另一个令人感兴趣的应用是作为粘合剂脱除剂，比如用来脱除贴片或输送带上残留的粘合剂等。

(参考文献：百度百科

<https://wenku.baidu.com/view/81b6522c2379168884868762caaedd3383c4b5f4.html>)

### 三、技术优缺点

优点：

- ① 生物柴油与石油柴油性能相近，作为柴油机燃料时不需改造发动机，储存也与石油柴油一样；
- ② 生物柴油用作汽车燃料可降低尾气中 CO<sub>2</sub> 排放 80%，SO<sub>2</sub> 排放 100%，可降低未

燃烧的烃>90%，降低芳烃 75-90%，降低致癌物达 90%；

- ③ 生物柴油燃烧所产生的 CO<sub>2</sub>远低于植物整个生长过程中所吸收的 CO<sub>2</sub>，有利于缓解温室效应；
- ④ 生物柴油中含氧 11w%，基本不含硫，且具有非常好的润滑性，对燃料消耗、燃料点燃性、输出功率、引擎的力矩都不带来影响；
- ⑤ 由于原料为动植物油脂，因此生物柴油也具有可再生性；
- ⑥ 生物柴油具有环境友好性，不含苯或其它致癌的多环芳烃，挥发性有机物 (VOCs) 含量低；
- ⑦ 生物柴油具有高的安全性，它的闪点很高，比石油柴油高出 70℃左右，不必考虑为易燃物；
- ⑧ 生物柴油易于生物降解，其生物降解性比石油柴油快 4 倍，经过 28 天生物柴油在水中可降解 85-88%，与葡萄糖降解率相同，发生事故跑到土地上或水中不带来危害；
- ⑨ 生物柴油的毒性很低，急性口服毒性致死量>17.4g/kg 体重，是食盐毒性的十分之一；
- ⑩ 对皮肤的刺激性低，未稀释的生物柴油对人体皮肤的刺激性比 4%肥皂水的刺激性还小。

缺点：

- ① 生物柴油的热值比石油柴油略低；
- ② 生物柴油具有较高的溶解性，作燃料时易于溶胀发动机的橡塑部分，需要定期更换；
- ③ 生物柴油作汽车燃料时 NO<sub>2</sub>的排放量比石油柴油略有增加；
- ④ 原料对生物柴油的性质有很大影响，若原料中饱和脂肪酸，如棕榈酸或硬脂酸含量高，则生物柴油的低温流动性可能较差若多元不饱和脂肪酸，如亚油酸或亚麻酸含量高，则生物柴油的氧化安定性可能较差，这需要加入相应的添加剂来解决。

(参考文献：百度百科

<https://wenku.baidu.com/view/038286b44afe04a1b171de22.html>)