

“非粮”木本生物柴油的研究热点与进展

张贇齐^{1,2}, 贾黎明^{1,2}, 白倩^{1,2}, 何攀³, 李超^{1,2}, 赵学明³, 苏淑钗^{1,2*}

- (1. 北京林业大学国家能源非粮生物质原料研发中心, 北京 100083;
2. 北京林业大学省部共建森林培育与保护教育部重点实验室, 北京 100083;
3. 水利部水土保持植物开发管理中心, 北京 100038)

摘要:“非粮”木本生物柴油作为生物能开发的一个重要方面,有着广阔的应用前景。但现阶段高成本已成为阻碍其市场化的障碍。为了降低成本和能耗,并减少对环境的影响,更多的研究聚焦于新油料资源筛选及燃油性能评估、生产工艺优化、生命周期评价。重点从这3个方面对近几年的研究进行梳理,以求较全面客观地反映现状,并从培育和生产的角度提出展望,未来生物柴油产业的可持续发展一定与节能减排、循环经济紧密相连,也将会推动应用学科和基础学科的协同发展。

关键词:“非粮”木本生物柴油;生物柴油特性;催化技术;工程技术;生命周期评价

中图分类号:TQ517.2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)05-0006-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2017.05.002

Research hotspots and progress of “non-food” woody biodiesel

ZHANG Yun-qi^{1,2}, JIA Li-ming^{1,2}, BAI Qian^{1,2}, HE Pan³, LI Chao^{1,2},
ZHAO Xue-ming³, SU Shu-chai^{1,2*}

- (1. National Energy R&D Center for Non-food Biomass Materials, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China;
2. The Key Laboratory for Silviculture and Conservation of the Ministry of Education, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China; 3. Soil and Water Conservation Centre, the Ministry of Water Resources, Beijing 100038, China)

Abstract: “Non-food” woody biodiesel is one of the important aspects in the development of bio-energy and has a broad application prospect, but the current high cost becomes an obstacle to its marketization. In order to reduce production cost, energy consumption and environmental impacts, more studies focus on three aspects: (1) screening new plant oil resources and evaluating biodiesel properties from different feedstocks; (2) optimization of technologies for biodiesel production; (3) life cycle assessment of biodiesel production. This paper mainly discusses recent years’ reports and articles in the field of “non-food” woody biodiesel upon the above three aspects, in an attempt to describe the status quo more comprehensively and objectively and then proposes the prospect of biodiesel raw material forest cultivation and deep-processing technologies that in the foreseeable future, the sustainable development of biodiesel industry must be closely connected with energy conservation, emission reduction and circular economy, and will promote the collaborative development of application disciplines and basic disciplines as well.

Key words: “non-food” woody biodiesel; properties of biodiesel; catalysis technology; engineering technology; life cycle assessment

能源是人类社会进步的推动力。传统的化石能源或因不可再生性,或因储量不够,或因环境污染,或因安全风险,或因价格波动等,且伴随能源消耗的日益增加,迫使各国致力于发展可再生能源。在众多的可再生能源中,生物能具有以下优点:来源广泛,储量大;区别于风、水、地热和潮汐能等,生物能受地理分布的影响较小;衍生产品多样,涵盖固、液、气三态;储运方便。木本生物质被认为是世界上最重要的可再生资源^[1]。

利用油料植物开发生物柴油作为生物能利用的

重要方面,得到了更多的关注,生物柴油几乎不含硫和芳香族化合物,燃烧产生的碳氢化合物和颗粒物等也很少,是石化燃油的优良替代品,燃油性能与原料油关系密切,且原料油成本占总成本的60%~80%^[2],筛选合适的原料尤为重要。开发“非粮”木本油料相比传统作物油料具有独特的优点,表现为更突出的生态意义(固碳能力强),更适合我国国情(食用油短缺、边际土地有待开发),产量高而轻管护等。目前,“非粮”木本生物柴油的研究主要集中在:新油料资源筛选及燃油性能评估、生产工艺优化

收稿日期:2016-12-02

基金项目:中央高校基本科研业务专项(2015ZCQ-LX-02);科技部国家国际科技合作专项(2014DFA31140)

作者简介:张贇齐(1985-),男,博士,从事“非粮”木本生物质能开发与应用方面研究,15011098373, zhyq1985@bjfu.edu.cn;苏淑钗(1965-),女,博导,教授,主要从事“非粮”木本生物质能开发与应用、生物质能产业化等方面研究,通讯联系人, sushuchai@sohu.com。

和生命周期评价3个方面。

1 “非粮”木本油料资源筛选及燃油特性评估

1.1 资源筛选

各国都提出了符合本国发展的生物能计划，“非粮”木本油料有着“不与民争粮，不与粮争地”的重要意义，已成为共识。目前，国内外筛选出的原料资源树种主要有：麻疯树 (*Jatropha curcas*)^[3]、水黄皮 (*Pongamia pinnata*)^[4]、铁力木 (*Mesua ferrea*)^[5]、印度苦楝 (*Azadirachta indica*)^[5]、辣木 (*Moringa oleifera*)^[6]、海杧果 (*Cerbera manghas*)^[7]、大果巴豆 (*Croton megalocarpus*)^[4]、吉贝 (*Ceiba pentandra*)^[8]、掌叶葶婆 (*Sterculia foetida*)^[8]、红厚壳 (*Calophyllum inophyllum*)^[6]、橡胶 (*Hevea brasiliensis*)^[9]、无患子 (*Sapindus mukorossi*)^[10]、油桐 (*Vernicia fordii*)^[11]等。

植物油含较多的不饱和脂肪酸呈液态，一般多

通过酯交换法生产生物柴油(脂肪酸烷基酯, Fatty Acid Alkyl Ester, FFAE), 详见图1。

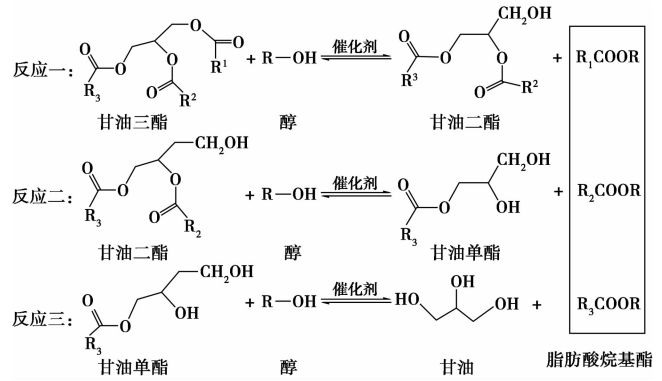


图1 酯交换法制取生物柴油

1.2 “非粮”木本生物柴油的性能评估

生物柴油的特性与原料油密切相关,不同原料制取的生物柴油性能有较大差异,详见表1。

表1 “非粮”木本生物柴油主要性能和主要脂肪酸组成^[12]

“非粮”木本生物柴油原料	密度 ^① / (kg·m ⁻³)	运动黏度 ^② / (mm ² ·s ⁻¹)	闪点/°C	冷滤点/ °C	热值/ (MJ·kg ⁻¹)	十六 烷值	氧化安 定性 ^③ /h	脂肪酸组分含量/(≥1.0%)
蓖麻	905.5±9.1	15.1±0.3	165.5±6.4	6.6±0.6	39.1±0.6	42.1	12.9±6.1	C16:0(1.1±0.1);C18:0(1.0±0.1);C18:1(3.4±0.4); C18:2(4.5±0.3);蓖麻酸(89.3±0.8)
麻疯树	873.8±12.6	4.6±0.3	158.8±20.7	0.1±0.9	40.0±0.7	55.0±3.1	3.2±1.1	C16:0(14.9±1.8);C18:0(7.0±1.7);C18:1(42.8± 2.1);C18:2(30.8±2.2)
希蒙得木	920.0	5.2	186.0	-10.0	42.2	55.0	—	C16:0(1.1);C18:1(7.2);C20:1(37.6);C22:1(11.2); C24:1(1.1);脂肪醇(41.0)
水黄皮	892.0±10.2	5.1±0.7	164.7±15.0	-7.0±0.0	40.8±3.7	55.9±1.3	2.5	C16:0(11.6±1.5);C18:0(8.6±1.7);C18:1(51.6± 4.0);C18:2(21.3±3.5);C18:3(3.0±0.7)
铁力木	898.0	6.2	112.0	—	42.2	54.0	—	C16:0(14.0±2.8);C18:0(11.3±1.6);C18:1(54.5± 5.0);C18:2(17.8±3.2)
印楝	879.3±7.2	5.1±0.3	162.5	11.0±0.0	39.8±0.0	56.6±2.1	7.1±0.0	C16:0(15.8±1.5);C18:0(15.5±1.6);C18:1(44.9± 1.4);C18:2(17.8±0.1);C20:0(1.4±0.2)
辣木	877.4±0.2	5.0±0.1	206.0	15.5±2.9	40.1±0.1	66.0±2.6	2.7±0.8	C16:0(6.5);C18:0(6.0);C18:1(72.2);C18:2(1.0); C20:0(4.0);C22:0(7.1)
海杧果	869.7±0.0	4.9±0.0	159.5±0.0	4.0	40.1±0.2	—	8.2±0.0	C16:0(30.3);C18:0(3.8);C18:1(48.1);C18:2(17.8)
榄仁树	873.0 ^④	4.3	—	—	37.0	57.1	0.4	C16:0(35.0);C18:0(5.0);C18:1(32.0);C18:2(28.0)
吉贝	871.2±9.6	4.4±0.3	161.4±6.1	1.0	40.5	58.4±1.6	4.3±0.1	C16:0(19.2);C18:0(2.6);C18:1(17.4);C18:2(39.7); C18:3(1.5);锦葵酸 ^⑤ (18.5)
大果巴豆	889.9	4.4±0.3	185.5±6.1	-4.0	39.5	50.6	1.1	C16:0(6.5);C18:0(3.8);C18:1(11.6);C18:2(72.7); C18:3(3.5)
掌叶葶婆	874.2±1.1	5.6±1.8	161.4±0.8	-2.5	40.1±0.1	54.8±1.4	3.4	C16:0(20.7±3.3);C18:0(7.9±0.4);C18:1(4.0± 0.0);C18:2(11.1±0.1);C20:0(2.3±0.0);锦葵酸 ^⑤ (10.7±0.6);葶婆酸 ^⑤ (44.2±0.1)
红厚壳	874.9±13.9	5.0±1.2	157.4±14.7	10.3±1.2	39.6±0.8	56.4±2.8	9.8±3.8	C16:0(14.2±2.2);C18:0(16.1±2.9);C18:1(37.7± 3.3);C18:2(30.1±5.5)
人心果	875.0	4.7	174.0	—	37.2	52.0	—	C16:0(13.3);C18:0(2.8);C18:1(64.1);C18:2(17.9); C18:3(1.9)
橡胶	875.2±9.2	5.2±1.0	147.1±14.0	-1.0	37.3±1.5	50.4	8.1±0.8	C16:0(10.1±0.3);C18:0(8.8±0.3);C18:1(24.6± 0.2);C18:2(39.4±0.6);C18:3(16.5±0.5)
梧桐	879.0 ^④	4.3	155.0	3.0	—	58.2	13.3	C16:0(19.8);C18:0(3.2);C18:1(28.1);C18:2(29.1); 葶婆酸 ^⑤ (15.8)

续表

“非粮”木本生物柴油原料	密度 ^① / ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	运动黏度 ^② / ($\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	闪点/ $^{\circ}\text{C}$	冷滤点/ $^{\circ}\text{C}$	热值/ ($\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$)	十六 烷值	氧化安 定性 ^③ /h	脂肪酸组分含量/($\geq 1.0\%$)
紫荆木	863.8 \pm 12.9	4.7 \pm 0.6	150.6	6.0	36.9 \pm 0.1	56.7 \pm 0.2	2.1	C16:0(17.8);C18:0(14.0);C18:1(46.3);C18:2(17.9);C20:0(3.0)
油桐	903.0	7.6 \pm 0.4	176.0 \pm 12.7	-11.0	—	38.3 \pm 1.2	0.4 \pm 0.1	C16:0(2.1 \pm 0.3);C18:0(2.3 \pm 0.2);C18:1(5.5 \pm 0.2);C18:2(6.5 \pm 0.3);桐酸(82.3 \pm 0.1)
久树	856.5	4.3	136.5	-4.0	41.8	50.6	7.2	C16:0(7.8 \pm 0.2);C16:1(2.9 \pm 0.5);C18:0(5.5 \pm 0.4);C18:1(49.3 \pm 0.3);C18:2(5.3 \pm 0.3);C20:0(28.5 \pm 1.1)
无患子	877.0 \pm 1.4	4.8 \pm 0.2	158.5 \pm 26.2	6.0	40.0	57.0 \pm 1.4	1.0 \pm 0.3	C16:0(5.5);C18:0(2.3);C18:1(58.4);C18:2(5.4);C18:3(17.1);C20:0(7.5);C22:0(1.0)
乌柏	900.0	3.7	137.0	-10.5 \pm 0.7	—	40.2	0.7 \pm 0.1	C16:0(6.7 \pm 1.1);C16:1(3.7 \pm 0.0);C18:0(2.2 \pm 0.1);C18:1(14.2 \pm 0.6);C18:2(31.3 \pm 0.5);C18:3(40.5 \pm 1.4)

注:①测定温度为 15 $^{\circ}\text{C}$;②测定温度为 40 $^{\circ}\text{C}$;③测定温度为 110 $^{\circ}\text{C}$;④测定温度为 20 $^{\circ}\text{C}$;⑤环丙烷酯类。

衡量燃烧性能的指标主要有十六烷值和热值。美国、中国和欧盟对十六烷值设置的标准分别为不得低于 47、49 和 51。由表 1,辣木的十六烷值最高 66.0,吉贝和梧桐分别达到 58.4、58.2。桐油含大量桐酸(共轭三烯酸),乌柏含较多的多元不饱和酸,蓖麻含大量蓖麻酸(羟基取代酸),因此这三者的十六烷值较低,分别为 38.3、40.2 和 42.1。热值最高的是希蒙得木和铁力木(42.2 MJ/kg),榄仁树和紫荆木的热值较低,分别为 37.0、36.9 MJ/kg。

衡量流动性的指标主要有运动黏度和低温流动性。中美对运动黏度的标准限定范围为 1.9 ~ 6.0 mm^2/s ,欧盟为 3.5 ~ 5.0 mm^2/s 。桐油(7.6 mm^2/s)与蓖麻油(15.1 mm^2/s)的运动黏度均较高,桐酸的反式双键和蓖麻酸(C18:1-OH)含有的羟基结构^[4]对运动黏度影响较大。低温流动性常由冷滤点来反映,辣木、印楝、红厚壳、紫荆木、无患子的冷滤点高与含较多的长链饱和脂肪酸有关,低温性能不如水黄皮、希蒙得木、乌柏和油桐。为改善低温流动性,可通过:①利用支链醇代替直链醇,改变长链结构;②结晶分离,去除高熔点组分;③与石化柴油调和;④添加低温流动改良剂。

安全稳定性可通过闪点和氧化安定性来表征。中美对闪点标准值的限定不低于 130 $^{\circ}\text{C}$,欧盟不低于 120 $^{\circ}\text{C}$,大多数生物柴油均能符合标准,铁力木的闪点略低(112.0 $^{\circ}\text{C}$)。中国和欧盟对氧化安定性的限值要求为 110 $^{\circ}\text{C}$ 下不低于 6 h,由于生物柴油分子含大量不饱和键,稳定性较差。希蒙得木种油含特殊组分,蓖麻油含天然抗氧化成分而均有较好的稳定性。通过添加抗氧化剂,严控储存条件能有效提高安全稳定性。

2 “非粮”木本生物柴油的生产工艺优化

植物油较高的黏度会影响使用,通过酯交换法可得到品质优良的生物柴油,主要生产工艺如图 2 所示。

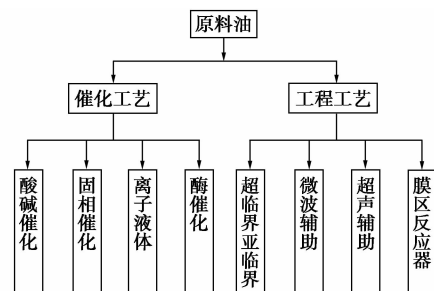


图 2 生物柴油主要生产工艺

2.1 催化工艺

2.1.1 均相酸碱催化

目前,工业化生产以均相催化(见图 3)为主,常以 NaOH 或 KOH 为催化剂,碱催化剂具有较高的敏感性,需前处理除去植物油中的 FFAs 和 H_2O ,以防止发生皂化反应和水解反应。近年来,一些学者^[13]研究了氨基碱性催化剂,其可消除皂类产物的干扰,产品分离纯化时能有效减少耗水量。甲醇盐^[14](CH_3ONa 、 CH_3OK)可避免与醇反应产生水,具有高

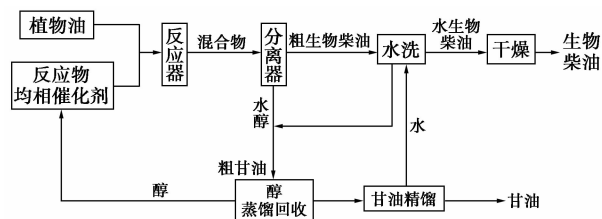


图 3 均相催化反应体系

转化率、时间短、用量低的优点,可成为传统碱性催化剂的替代品。

酸催化主要用于植物油的前处理或低质油脂(废弃油、动物油脂等)转化,不受原料中 FFAs 的影响。无机酸以硫酸的酯化效果较好,但无机酸类的极性较强,优先溶于醇中,传质受限会降低反应速率,一些学者开始关注有机酸^[15]能降低传质受限,显示出很强的催化能力,可作为优良的均相酸催化剂。

2.1.2 固相催化

均相催化工艺具有较高的转化率,但分离不易;非均相催化工艺(见图4)能有效分离体系物质,一些催化剂可实现多次利用,催化活性与自身特性关系密切。

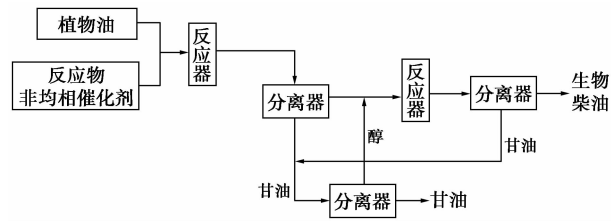


图4 非均相催化反应体系

近年来,陆续报道了金属氧化物或其复合材料^[16]、离子交换树脂^[17]、分子筛^[18]、磁性可分离固体催化剂^[19]、复合型纳米材料^[20]等在木本生物柴油生产方面的应用。为了降低催化成本,研究者将目光投向了原料丰富的氧化钙^[21]和碳基催化剂^[19]。酸性碳基催化剂能有效克服传统催化造成的腐蚀和后期耗水量大的缺点,具有催化活性高、热稳定性好等优点,通过添加磁性材料,可方便地实现重复利用。碱性碳基催化剂的研究较少,Villa等学者^[22]将氨基嫁接到多壁碳纳米管上,形成活性部位不同的碱性催化物质($C_4H_9N-CNTs$ 、 $EtNH_2-CNTs$ 、 $Et_3N-CNTs$), $Et_3N-CNTs$ 的碱性最强,催化活性最好,转酯化效率最高。

随着对硫酸化金属氧化物表面强酸性的持续研究,硫酸化的氧化锆(SO_4^{2-}/ZrO_2)被广泛用于催化转化,其催化稳定性因反应的进行和活性中心的减少而降低,添加钼和钨元素能有效稳定 $t-ZrO_2$ 的微晶结构,提高酸位点数量,所形成的SZMN($SO_4^{2-}/ZrO_2-MoO_3-Nd_2O_3$)具有更强的稳定性和酸性,通过SZMN/ SiO_2 催化酯化和酯交换反应,在温和条件下($65^\circ C$),麻疯树生物柴油的得率也可达70%以上^[23]。 SO_4^{2-}/ZrO_2 还可通过添加磁性材料实现分

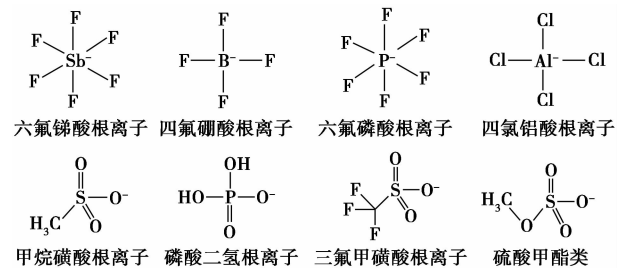
离回收,重复利用。双官能团催化剂(bi-functional catalyst)目前成为催化领域的焦点,通过合成工艺实现单一催化剂同时具备酸碱位点,同步催化酯化和酯交换反应,保证较高的转化率,在多次利用后仍保持高催化活性,能有效降低成本。

分子筛可用于催化和分离材料。微孔分子筛($<2\text{ nm}$)的酸性较强,水热稳定性较好;介孔分子筛($2\sim 50\text{ nm}$)具有特殊的中孔孔道结构,但催化活性和酸性较低;微-介孔分子筛兼具微孔和介孔分子筛的优点,通过高硅铝比(Si/Al)来增强分子筛疏水性以及提高二次介孔数量,可促进生物柴油的转化。

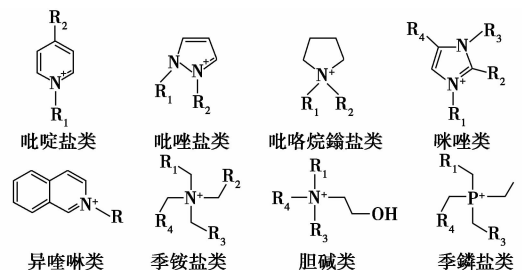
离子交换树脂也被用于生物柴油的研究,阳离子交换树脂作为一种有机固体酸催化剂,可用于高FFAs原料的转化,并能阻止皂化反应的发生。目前用于研究的主要为AmberlystTM系列和DowexTM的HCR-W2树脂,均含有磺基($-SO_3H$)。水的存在会影响树脂的催化活性,树脂表面积与催化活性正相关。碱性阴离子交换树脂也被用于催化反应,采用IRA-900^[17]树脂在微波辅助条件下对文冠果原料油的转化率可达96%。

2.1.3 离子液体催化

离子液体常指在室温下保持液态,熔点低于 $100^\circ C$,由无机或有机阴阳离子构成的液体有机盐,可与反应物相容,蒸汽压低,热稳定性好,易分离,可重复利用。离子液体的物化特性取决于阴、阳离子种类,可通过官能团的设计实现不同用途,常用于离子液体催化剂的阴阳离子如图5(a)、5(b)所示。



(a) 主要阴离子



(b) 主要阳离子

图5 离子液体催化剂主要离子类型

用于制取生物柴油的离子液体催化剂有 Brønsted 酸离子液体和碱离子液体催化剂,前者可用于较高 FFAs 含量的原料,含有金属氯化物的离子液体催化剂可提高 FFAs 的转化率,常见的金属离子有 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等。碱性离子液体催化剂常用于酸值较小的油料转化,新型的碱性胍盐离子液体催化剂作为双亲性催化剂,亲脂性的阳离子胍基与甘油三酯的羰基反应生成脂肪酸甲酯,亲水性的阴离子羟基与甲醇反应得到甲氧基,甲氧基再与甘油三酯的羰基反应形成甲酯,反应条件相对温和,转化率也较高^[24]。

离子液体催化剂的优点很多,但价格昂贵,合成方法繁琐,阻碍了其工业化应用,实现重复利用将有助于缩减成本,固定化离子液体的应用潜力巨大。

2.1.4 酶催化

酶催化的反应体系(见图 6)具有低能耗、工艺简明、产品分离容易、耗水量小等优点,不同酰基受体(甲醇、乙醇、2-丙醇、2-丁醇)会影响酶活,直链醇具有一定的毒性,支链醇的钝化效应较小。含水量也会影响酶催化反应:一定的含水量可激发酶活,高含水量会在酶的活性中心产生水簇,影响酶活,合适的含水量需要根据反应体系来确定。

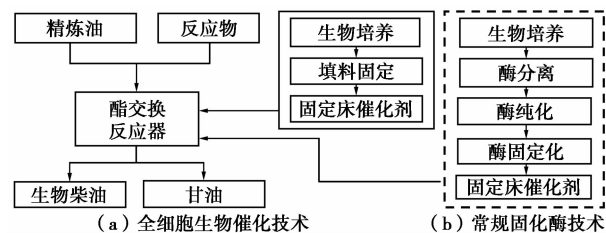


图 6 酶催化反应体系

为了克服拟均相催化反应体系(Pseudo-homogenous Reaction System)存在的产物污染、钝化效应和生产成本等问题,固定化酶技术(见图 6a)得到了更多的关注,能有效避免游离酶易流失的问题,降低成本并改善产品质量,各种微/纳米结构磁性材料作为载体的研究成为热点。使用无机或生物聚合物可优化磁性载体的物理特性并强化磁芯结构,能有效提高固定化酶的稳定性和重复利用性,如壳聚糖包衣 Fe_3O_4 纳米颗粒、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SBA-15}$ 复合材料等。

全细胞生物催化剂(whole-cell biocatalyst)是另一种酶催化途径(见图 6b),酶蛋白可在胞外产生,直接用于反应体系。随着基因工程技术的发展,通过基因克隆和转导技术,能构建出高活性和稳定性的酶催化剂。Adachi 等学者^[25]构建的米曲霉全细

胞生物催化剂具有较高的催化活性,能有效降低反应时间。Yan 等学者^[26]构建了一种毕赤酵母,其胞外能协同产生 2 种脂肪酶(*Candida antarctica* lipase B 和 *Thermomyces lanuginosus* lipase),显示出高转化率和稳定性。

酶催化工艺有很多优点,但成本过高,降低成本的有效途径有:①筛选或开发超级脂肪酶;②优化生产工艺,延长脂肪酶使用期;③固化技术实现重复利用;④利用生物废弃物发酵提取脂肪酶。

2.2 工程工艺

2.2.1 亚临界-超临界工艺

超临界流体介于气体和液体之间,具有独特的传导性能(溶解性强,扩散性好)。在超临界条件下,氢键结合力大幅降低,醇分子成游离态可直接与甘油三酯的羰基发生反应,消除传质受限的影响,反应速率迅速提高,短时间内完成反应。超临界醇不仅作为反应物,还起着酸催化的作用,体系中的 H_2O 和 FFAs 不影响反应进行,酯化和酯交换反应同步发生,能避免皂化反应,通过调节温度和压力更容易实现产物分离纯化。超临界工艺有诸多优点,也存在高能耗和高成本的困扰,在高温高压下,还会导致不饱和脂肪酸发生顺反异构和热解效应,从而影响生物柴油产量。采用螺旋反应器实现热能循环能有效降低能耗,采用共溶剂或亚临界方法也能降低严苛的反应条件和醇用量。

2.2.2 微波辅助工艺

微波辐射为非电离的电磁辐射,通过诱发分子扰动(偶极旋转或离子传导),引起分子摩擦和撞击,产生热能,相比传统加热,能有效避免受热不均和加热时间较长的缺陷,能效更高,反应时间更短,并能降低醇的用量,节省成本。Zhang 等^[27]学者对文冠果原料油采用微波辅助工艺,结果显示微波辅助工艺能大大缩短反应时间,生物柴油得率可达 96%。

使用微波辐射辅助法可提供更高的反应活化能,提高生物柴油产量,但实现工业化生产仍面临以下技术突破:克服反应体系介质的介电性质差异;需要考虑安全健康因素。

2.2.3 超声波辅助工艺

超声波(18~20 kHz)可通过交替压缩和伸展分子的空间,形成缩胀循环。当大的负压作用于流体,超出流体分子的临界距离,就会出现破碎化,产生空腔和气泡。在较高的超声波强度下,小空腔由于惯性迅速生长,气泡经历迅猛的膨胀又猛烈的崩溃,打破了稳定的界面,产生搅拌混合的效果,体现

了超声工艺的物理效应,其化学效应表现在瞬间崩溃的空腔气泡产生自由基(如 $H\cdot$ 、 $HO\cdot$ 、 $OH_2\cdot$),加速了发生在松散介质中的化学反应。学者们的研究^[28]显示,采用超声辅助工艺能有效缩短反应时间,提高反应效率,减少反应物料用量,提高转化率,发展潜力巨大。

2.2.4 膜工艺

传统的生物柴油生产中,反应与分离过程相对独立,纯化繁琐。近年来,反应-分离一体化得到了较多的关注,能有效克服反应平衡的限制。膜工艺在提取、反应、分离和纯化等方面的应用很广,具有低投入、低能耗、稳定性好、控制简单等优势,由于膜的孔隙大于分子而小于油滴,使得醇/生物柴油/甘油分子能穿透膜,而油滴被阻碍,实现反应体系的物质分离,膜的多孔性还能有效增大比表面积,增强反应传质。膜分离技术与非均相催化技术的组合工艺显示出高效的生产潜力,蜂窝陶瓷是常用的整装固体催化剂载体之一,适用于生物柴油的生产。

膜技术更经济、更环保,但目前成功应用于生物柴油工业化生产的案例不足,需要完善优化一系列技艺参数(反应流速、跨膜压力和膜厚与孔径等)。

3 “非粮”木本生物柴油的生命周期评价

对不同原料的生物柴油特性进行研究可以更好地开发和利用资源,对整个生命周期进行分析能更好地评估和优化工艺流程。生命周期评价(LCA)正是通过对整个生命周期各阶段的能耗、排放和价值做清单分析来评估能值效益、环境影响和经济收益,是清洁生产和可持续发展的重要理论之一。

目前,生物柴油的LCA评价以作物和微藻柴油居多,“非粮”木本生物柴油的研究较少,且由于评估标准、前提假设、系统界定等的不同,评估结果不一而论,更适于本地区产业,对其他地区类似工艺水平的产业可起参考作用。

产量的稳定对“非粮”木本生物柴油产业而言意义重大,高产模式下,排放量有下降的趋势,净能效率增加^[29];加强综合利用也能提升净能效率和潜在收益,果皮枝梗等废弃物通过热电联产后,可有效降低能耗,更节能,而通过气化后催化加氢产F-T柴油则污染物排放大大减少,更环保^[30]。

目前,我国生物柴油LCA评价领域的研究正在深入,对比“三代”生物柴油(作物柴油、“非粮”木本柴油、微藻柴油),作物的农业管理投入最高,引发的环境效应更大^[31];微藻柴油净能收益和净经济收

益水平低,温室气体排放大于固定量^[32];其他低质油脂(废弃动物油脂、餐饮用油)的开发具有较大的生态毒性。考虑到我国水、耕地资源的有限以及木本植物强大的固碳能力,发展“非粮”木本生物柴油更符合我国国情,适合优先发展。

纵比国内外生物柴油生命周期的净能效率和污染排放情况,我国的净能效率偏低、排放量偏大,原因有:能源结构长期以煤炭为主;农业生产中,施肥过量;工业生产中,能耗过高;未充分利用副产品。生命周期各阶段面临优化:①在育种阶段,选育抗性品种或优良品系进行无性快繁,提高种苗质量;②在种植阶段减少农化产品的施用,推行生态防治病虫害,加强水肥管理;③在生产阶段,优化工艺提高转化率;④合理利用副产品,提升附加值;⑤实现多联产降低能耗。基于循环经济和节能减排能更好地保障生物柴油产业的可持续发展。

4 展望

能源战略关系国计民生,我国的能源安全状况仍有待改善:能源结构不合理;对外依存度高,战略储备不够;供需失衡;能源资源分布与区域经济发展不匹配,人均占有量低;能耗大,利用率低。随着对环境和全球气候变化的日益重视以及清洁生产和可持续发展理念的兴起,低碳经济将成为我国未来经济发展的新助力。利用木本植物的固碳效应,发展基于“非粮”木本油料转化的生物柴油更适合我国现阶段发展需要。目前,生物柴油的市场化还存在瓶颈,需要提高培育阶段管理水平和生产阶段工艺水平以实现高效率、低成本。培育阶段的基础研究仍较为薄弱,迫切需要解决“良种”和“良法”的问题,保障高产稳产,缓解原料短缺。生产阶段的研究仍聚焦在:①催化技术,包括非均相催化材料的设计与合成、基因工程实现脂肪酶的高效表达等;②工程技术,包括生产-分离一体化技术和辅助工艺技术的工业化应用;③副产品的综合加工与循环利用,如粗甘油转化为甲醇可实现原料的循环利用^[33]。

生物能的开发利用与生-物、生-化和材料等应用科学密切相关,也会推动林学、农学、环境等基础科学的发展,在可预见的未来,生物能在能源结构中的比例将越来越大,而“非粮”木本生物能也将迎来春天。

参考文献

[1] Lauri P, Havlik P, Kindermann G, et al. Woody biomass energy po-

- tential in 2050[J]. *Energy Policy*, 2014, 66(3): 19–31.
- [2] Dennis Y C, Leung X W, Leung M K H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification [J]. *Applied Energy*, 2010, 87(4): 1083–1095.
- [3] Wang R, Hanna M A, Zhou W W, *et al.* Production and selected fuel properties of biodiesel from promising non-edible oils; *Euphorbia lathyris* L., *Sapium sebiferum* L. and *Jatropha curcas* L.[J]. *Biore-source Technology*, 2011, 102(2): 1194–1199.
- [4] Giakoumis E G. A statistical investigation of biodiesel physical and chemical properties, and their correlation with the degree of unsaturation[J]. *Renewable Energy*, 2013, 50(3): 858–878.
- [5] Atabani A E, Silitonga A S, Ong H C, *et al.* Non-edible vegetable oils: A critical evaluation of oil extraction, fatty acid compositions, biodiesel production, characteristics, engine performance and emissions production[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, 18(2): 211–245.
- [6] Atabani A E, Mofijur M, Masjuki H H, *et al.* Effect of *Croton megalocarpus*, *Calophyllum inophyllum*, *Moringa oleifera*, palm and coconut biodiesel-diesel blending on their physico-chemical properties [J]. *Industrial Crops and Products*, 2014, 60(4): 130–137.
- [7] Ong H C, Silitonga A S, Mahlia T M I, *et al.* Investigation of biodiesel production from *Cerbera manghas* biofuel sources [J]. *Energy Procedia*, 2014, 61: 436–439.
- [8] Ong H C, Silitonga A S, Masjuki H H, *et al.* Production and comparative fuel properties of biodiesel from non-edible oils; *Jatropha curcas*, *Sterculia foetida* and *Ceiba pentandra* [J]. *Energy Conversion and Management*, 2013, 73(5): 245–255.
- [9] Yang L Q, Takase M, Zhang M, *et al.* Potential non-edible oil feedstock for biodiesel production in Africa: A survey [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, 38(5): 461–477.
- [10] Chakraborty M, Baruah D C. Production and characterization of biodiesel obtained from *Sapindus mukorossi* kernel oil [J]. *Energy*, 2013, 60(4): 159–167.
- [11] Chen Y H, Chen J H, Chang C Y, *et al.* Biodiesel production from tung (*Vernicia montana*) oil and its blending properties in different fatty acid compositions [J]. *Biore-source Technology*, 2010, 101(24): 9521–9526.
- [12] 张赞齐, 贾黎明, 苏淑淑, 等. “非粮”木本生物柴油新资源开发及生物柴油特性的比较分析 [J]. *中国油脂*, 2016, 41(12): 1–8.
- [13] Karavalakis G, Anastopoulos G, Stournas S. Tetramethylguanidine as an efficient catalyst for transesterification of waste frying oils [J]. *Applied Energy*, 2011, 88(11): 3645–3650.
- [14] Bharathiraja B, Chakravarthy M, Kumar R R, *et al.* Biodiesel production using chemical and biological methods-A review of process, catalyst, acylacceptor, source and process variables [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, 38(5): 368–382.
- [15] Alegría A, Arriba Á L F D, Morán J R, *et al.* Biodiesel production using 4-dodecylbenzenesulfonic acid as catalyst [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 160–161(7): 743–756.
- [16] Chen G Y, Shan R, Li S Y, *et al.* A biomimetic silicification approach to synthesize CaO-SiO₂ catalyst for the transesterification of palm oil into biodiesel [J]. *Fuel*, 2015, 153: 48–55.
- [17] Li J, Fu Y J, Qu X J, *et al.* Biodiesel production from yellow horn (*Xanthoceras sorbifolia* Bunge.) seed oil using ion exchange resin as heterogeneous catalyst [J]. *Biore-source Technology*, 2012, 108: 112–118.
- [18] Chen S Y, Mochizuki T, Abe Y, *et al.* Carbonaceous Ti-incorporated SBA-15 with enhanced activity and durability for high-quality biodiesel production; Synthesis and utilization of the P123 template as carbon source [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 181: 800–809.
- [19] Liu Y L, Zhang P B, Fan M M, *et al.* Biodiesel production from soybean oil catalyzed by magnetic nanoparticle MgFe₂O₄@CaO [J]. *Fuel*, 2016, 164: 314–321.
- [20] Wang Y T, Fang Z, Zhang F, *et al.* One-step production of biodiesel from oils with high acid value by activated Mg-Al hydrotalcite nanoparticles [J]. *Biore-source Technology*, 2015, 193: 84–89.
- [21] Chen G Y, Shan R, Yan B B, *et al.* Remarkably enhancing the biodiesel yield from palm oil upon abalone shell-derived CaO catalysts treated by ethanol [J]. *Fuel Processing Technology*, 2016, 143: 110–117.
- [22] Villa A, Tessonnier J P, Majoulet O, *et al.* Amino-functionalized carbon nanotubes as solid basic catalysts for the transesterification of triglycerides [J]. *Chemical Communications*, 2009, 29(29): 4405–4407.
- [23] Li X Q, Tong D M, Hu C W. Efficient production of biodiesel from both esterification and transesterification over supported SO₄²⁻-MoO₃-ZrO₂-Nd₂O₃/SiO₂ catalysts [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2015, 24(4): 463–471.
- [24] Zhang P B, Liu Y L, Fan M M, *et al.* Catalytic performance of a novel amphiphilic alkaline ionic liquid for biodiesel production; Influence of basicity and conductivity [J]. *Renewable Energy*, 2016, 86: 99–105.
- [25] Adachi D, Hama S, Nakashima K, *et al.* Production of biodiesel from plant oil hydrolysates using an *Aspergillus oryzae* whole-cell biocatalyst highly expressing *Candida antarctica* lipase B [J]. *Biore-source Technology*, 2013, 135(2): 410–416.
- [26] Yan Y J, Xu L, Dai M. A synergetic whole-cell biocatalyst for biodiesel production [J]. *RSC Advances*, 2012, 2(15): 6170–6173.
- [27] Zhang D Y, Yao X H, Luo M, *et al.* Microwave assisted alkali-catalyzed transesterification of *Pongamia pinnata* seed oil for biodiesel production [J]. *Fuel*, 2016, 166(53): 67–72.
- [28] Zhang X L, Yan S, Tyagi R D, *et al.* Ultrasonication aided biodiesel production from one-step and two-step transesterification of sludge derived lipid [J]. *Energy*, 2016, 94: 401–408.
- [29] Almeida J, Moonen P, Soto I, *et al.* Effect of farming system and yield in the life cycle assessment of *Jatropha*-based bioenergy in Mali [J]. *Energy for Sustainable Development*, 2014, 23: 258–265.
- [30] Portugal-Pereira J, Nakatani J, Kurisu K, *et al.* Life cycle assessment of conventional and optimised *Jatropha* biodiesel fuels [J]. *Renewable Energy*, 2016, 86: 585–593.
- [31] Hou J, Zhang P D, Yuan X Z, *et al.* Life cycle assessment of biodiesel from soybean, *jatropha* and microalgae in China conditions [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, 15(9): 5081–5091.
- [32] Liang S, Xu M, Zhang T Z. Life cycle assessment of biodiesel production in China [J]. *Biore-source Technology*, 2013, 129(2): 72–77.
- [33] Haider M H, Dummer N F, Knight D W, *et al.* Efficient green methanol synthesis from glycerol [J]. *Nature Chemistry*, 2015, 7(12): 1028–1032. ■