

菜籽油制备生物柴油的经济可行性研究

张震宇¹, 方利国²

(1. 华南理工大学化工与能源学院, 广东 广州 510640;

2. 传热强化与过程节能教育部重点实验室, 广东 广州 510640)

摘要: 实验研究了以菜籽油为原料, 模拟间歇搅拌釜反应器来制备生物柴油。考察了醇/油摩尔比、催化剂用量、反应温度、反应时间等反应条件对菜籽油转化率和产品纯度的影响。研究表明制得的生物柴油其主要指标符合德国生物柴油标准要求, 并以最佳工艺条件为前提, 通过 VB 编程计算得到各基本参数单独变化时, 对生物柴油净成本的变化影响进行了简单的技术经济评价, 结果表明在目前的高油价情况下, 利用菜籽油制备生物柴油在经济上基本可行。

关键词: 生物柴油; 可行性研究; 生命周期评估

中图分类号: S565.4; TE626.24

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)04-0066-05

Research on economic feasibility of biodiesel production from rapeseed oil

ZHANG Zhen-yu¹, FANG Li-guo²

(1. Chemical & Energy Engineering College, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

2. The Key Lab of Enhanced Heat Transfer and Energy Conservation, Ministry of Education, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Biodiesel is prepared in laboratory by the transesterification from rapeseed oil in a simulative batch reactor. The influences of the mole ratio of methanol/oil, catalyst concentration, reaction temperature and time on the conversion rate of rapeseed oil and purity of products are also investigated. The research results indicate that the main performance parameters of biodiesel obtained under optimal conditions can accomplish the requirement of German biodiesel. In the paper, a simple technical-economic assessment of biodiesel cost is conducted by VB programming computation. The results show that the biodiesel production is feasible at the currently high oil price.

Key words: biodiesel; feasibility study; life cycle assessment

随着全球性日益严重的能源短缺与环境恶化, 开发可替代石油的燃料, 保护人类赖以生存的自然环境成了目前我们面临的严峻课题。被誉为“液体太阳能”的生物柴油, 其主要成分是脂肪酸甲酯^[1-6], 它是以可再生资源(如油菜籽油、大豆油、玉米油、棉籽油、花生油、葵花籽油、棕榈油、椰子油、回收烹饪油及动物油等)为原料经过酯交换反应而制成的^[7-14], 具有与普通柴油相似的性能, 可以直接应用于现有的柴油发动机, 而不需要对发动机做任何的改进。与传统的柴油相比较, 生物柴油是一种可再生的生物质能源, 具有闪点较高、润滑性能好、对环境友好等优点^[15], 已成为各国相继开发研究的热点。

目前生物柴油的制备方法主要有交酯化、生物酶法、微乳法、热解法等^[16], 也有专利文献报道采用超临界方法来制备。当然也可以将植物油直接和普通柴油混合使用, 但此举使得柴油黏度偏大, 燃烧不

完全等^[17]。利用酸、碱催化剂的交酯化生产生物柴油同其他方法相比, 具有工艺简单、费用较低、制得的产品性质稳定等优点^[18], 因此该方法的制备工艺成为人们研究的重点。

1 实验研究

1.1 实验原料、试剂及仪器

5 L 精制菜籽油(食品级); 甲醇、氢氧化钾、高碘酸钾、碘化钾、浓硫酸、硫代硫酸钠、重铬酸钾均为分析纯(AR); 可溶性淀粉为化学纯试剂(CP)。

实验所用的设备包括: 集热式磁力搅拌器、毛细管黏度计、开口式闪点测量装置、分析天平及各仪器的配套耗材。

1.2 实验过程

1.2.1 菜籽油分子质量测定

菜籽油分子质量的大小是保证反应过程中醇/油摩尔比的必要条件, 该研究利用植物油皂化值的

收稿日期: 2007-12-25

基金项目: 华南理工大学 SRP 资助项目(Y1070090)

作者简介: 张震宇(1981-), 男, 硕士生, phoppy@126.com; 方利国(1964-), 男, 博士, 副教授, 主要从事强化传热与节能元器件开发、绿色制冷技术及计算机化工应用技术和生物质能开发等方面的研究, lgfang@scut.edu.cn。

测定方法确定实验所用菜籽油的分子质量。皂化值是指完全皂化 1 g 油脂(脂肪酸甘油酯与游离脂肪酸)所需的氢氧化钾质量(mg),根据皂化值的大小及酸值的大小,便可按式(1)计算植物油的相对平均分子质量。

$$\text{植物油相对平均分子质量} = \frac{56.1 \times 3 \times 1000}{SV - AV} \quad (1)$$

式中 SV 为皂化值(mg/g); AV 为酸值[mg/g]。

经测定,该实验使用的市售二级菜籽油的 $SV = 181.3 \text{ mg/g}$, $AV = 2.22 \text{ mg/g}$,按植物油平均分子质量计算得菜籽油的相对平均分子质量为 940。

1.2.2 生物柴油制备

由催化剂用量和甲醇与油脂的摩尔比分别计算反应所需 KOH 和甲醇的用量,在电子天平上快速称取一定量 KOH,并将其加入到已称量的甲醇中,为防止溶解热造成甲醇挥发,将装有甲醇的烧杯放入冷水浴中,并不断搅拌至 KOH 完全溶解,制成 KOH 的甲醇溶液。然后按一定的醇/油摩尔比,称取所需质量的菜籽油,将已配好的 KOH 的甲醇溶液倒入装有菜籽油的烧瓶中,并将磁力搅拌粒子放入烧瓶中,再将烧瓶放入集热式磁力搅拌器,设定一定的反应温度,开始加热并搅拌,待反应时间达到实验规定时间后停止加热及搅拌。将反应物倒入分液漏斗中,静置 8 h 后,反应物自然分层。下层深色的为甘油相,上层浅色的为生物柴油相,将其放入不同的烧瓶中用于分析。

1.2.3 生物柴油性能测定

利用毛细管黏度计测定生物柴油的黏度。生物柴油闪点采用开口法测定。将制得的生物柴油倒入开口式闪点测量装置中,并将数字式热电偶温度计的探头插入生物柴油中,注意探头不要和开口式闪点测量装置壁接触,否则会使测得的闪点温度偏高。当温度超过 100℃以后,每隔 1℃用点燃的竹签在生物柴油上面划过,若听到声响,此时所测温度则为生物柴油的闪点温度。反应所得的甘油及生物柴油的质量采用电子天平测量,甘油的含量采用高碘酸钾法进行测定。

2 实验数据及结果分析

2.1 实验参数与转化率之间的关系

2.1.1 醇/油摩尔比

选取反应温度为 30℃,催化剂用量为油脂质量的 1.7%,反应时间为 1 h,考察甲醇与油脂的摩尔比对醇解反应转化率的影响,其结果见图 1。

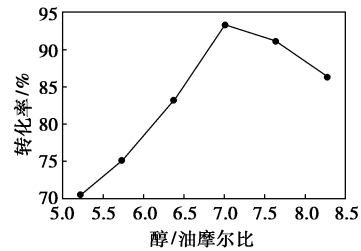


图 1 甲醇与油脂摩尔比对醇解反应的影响

由图 1 可看出,反应物甲醇和油脂的摩尔比对油脂的转化率有明显的影响。在甲醇与油脂摩尔比小于 7 时,油脂的转化率随醇/油摩尔比增大而增大;当醇/油摩尔比为 7 时,油脂的转化率达到最大值;当摩尔比大于 7 时,转化率反而有所下降。

2.1.2 催化剂用量

在醇/油摩尔比为 7:1,反应温度 30℃,反应时间为 1 h 的情况下,考察了催化剂用量对醇解反应的影响,实验结果如图 2 所示。

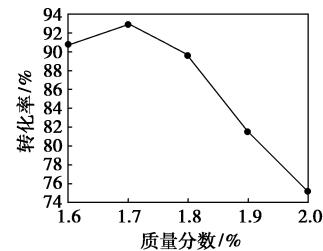


图 2 催化剂用量对醇解反应的影响

由图 2 可知,随着催化剂含量的增加,油脂的转化率先升后降。当催化剂质量分数小于 1.7% 时,油脂的转化率随催化剂含量的增大而增大;在催化剂质量分数达 1.7% 时,油脂的转化率达到最大值;当催化剂含量大于 1.7% 时,转化率反而有所下降。

2.1.3 反应时间

在醇解反应温度为 30℃,醇/油摩尔比为 7:1,催化剂用量为油脂质量 1.7% 的条件下,考察反应时间对醇解反应转化率的影响,其结果见图 3。

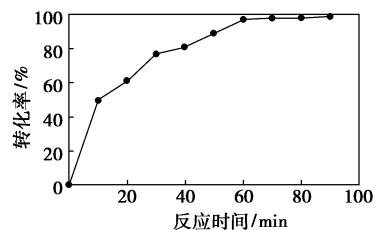


图 3 反应时间对醇解反应的影响

由图 3 可知,随反应时间的增加,反应转化率逐步提高,当反应时间为 60 min 时,转化率几乎达到最大值,此后反应转化率提高幅度非常微小。

2.1.4 反应温度

醇/油摩尔比为 7:1, 催化剂用量为油脂质量的 1.7%, 反应时间为 60 min 的条件下, 考察反应温度对醇解转化率的影响, 其结果见图 4。

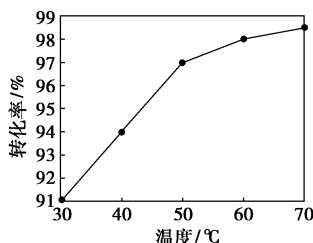


图 4 反应温度对醇解反应的影响

由图 4 可知, 随反应温度的升高, 油脂的转化率呈增加的趋势。在温度小于 50 °C 时, 其增加的速率较快; 当温度大于 50 °C 之后, 反应转化率的增加速度趋缓。温度转化率增加是因为随温度的升高, 分子热运动加快, 导致分子之间的碰撞率也随之增大。对于互不相溶的研究反应体系来说, 要使反应能够顺利进行, 这种分子之间的有效碰撞有利于反应的进行。但过高的反应温度会使反应体系中的甲醇处于剧烈的沸腾状态, 如不采取回流处理反而会影响反应转化率; 同时过高的温度也会增加生产成本, 因此需在综合考虑的前提下选择一个合理的反应温度。

2.2 结果与讨论

通过前面的实验研究, 笔者认为在搅拌式反应器中, 菜籽油制备生物柴油适宜的工艺条件是: 反应温度为 50 °C, 醇/油摩尔比 7:1, 催化剂用量为油脂质量的 1.7%, 反应时间 60 min, 在此反应条件下的转化率为 97.6%。

尽管通过实验得到了较适宜的反应条件, 但从反应的方程式来看, 理论适宜的醇/油摩尔比为 3:1, 然而当将醇/油摩尔配比为 3:1 并进行实验时, 反应转化率很低。为了提高反应转化率, 加入过量的醇是必要的。但过量的醇不仅使生产生物柴油的原料成本增加, 同时过量的醇会转入甘油体系中, 增加了后处理的难度和回收费用。

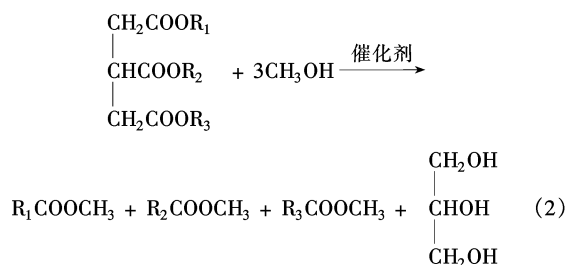
3 经济可行性分析

通过对该实验所制备的生物柴油的黏度和开口闪点 2 项主要指标的测量, 该指标均已符合德国生物柴油标准^[19], 可作为柴油替代品用于各种柴油发动机。

就目前的技术而言, 生物柴油生产已不成问题,

而生物柴油的性能也己能满足目前常规柴油发动机的性能要求。制约生物柴油大规模应用的“瓶颈”是其本身的价格及目前石化柴油的价格, 而影响其本身价格的关键因素是原料油脂的价格及生产规模^[20]。如果原料油脂的价格能够降低, 生产规模能够扩大, 使生物柴油的价格降低至目前石化柴油的价格, 甚至比其更低, 则生物柴油的竞争力就能大大提高, 否则想要推广生物柴油也是空谈。下面就以上几个主要因素对生物柴油的生产成本进行分析研究。

首先从物料衡算入手, 假设菜籽油和甲醇反应如式(2)进行:



根据前面测量得到菜籽油相对平均分子质量为 940, 可知 1 mol 菜籽油和 3 mol 的甲醇反应(相对分子质量之和为 96), 生成 3 mol 甲酯和 1 mol 甘油(相对分子质量为 92)。由反应前后分子质量守恒可知, 生成的 3 mol 甲酯的相对分子质量之和为 944, 这样, 理论上就可以计算每生产 1 t 生物柴油所需的菜籽油、甲醇的量, 以及附带得到的甘油产量及所需催化剂 KOH 的量。则每吨柴油理论上的净成本可由式(3)计算。

$$J = C_1 \frac{940}{944\alpha} + C_2 \frac{96}{944\alpha} + C_3 \frac{940}{944\alpha} \times 1.7\% + \frac{940}{944\alpha}\beta - C_4 \frac{92}{944} \quad (3)$$

其中 J 为每吨生物柴油的理论净成本(元/t), C_1 为每吨菜籽油成本价(元/t), C_2 为每吨甲醇成本价(元/t), C_3 为每吨氢氧化钾成本价(元/t), C_4 为每吨粗甘油售价(元/t), α 为反应转化率(%), β 为每处理 1 t 菜籽油所需的除原料成本之外的所有费用(元/t)。

为分析各单因子对生物柴油净成本的影响, 现将式(2)中的所有参数根据目前市场价位及基本操作情况, 设定如表 1 所示的参数。

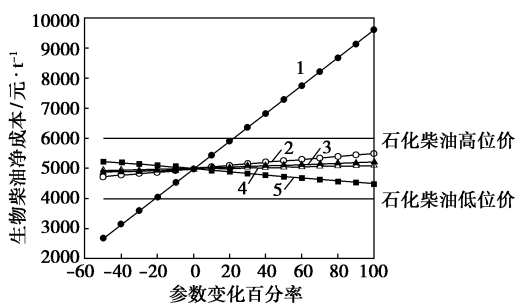
表 1 生物柴油净成本计算中基本参数表

$C_1/\text{元}\cdot\text{t}^{-1}$	$C_2/\text{元}\cdot\text{t}^{-1}$	$C_3/\text{元}\cdot\text{t}^{-1}$	$C_4/\text{元}\cdot\text{t}^{-1}$	$\alpha/\%$	$\beta/\text{元}\cdot\text{t}^{-1}$
4500	2200	6100	5000	97	400

利用上面的基本参数,笔者通过 VB 编程计算得到各基本参数单独变化时,生物柴油净成本的变化(数据见表 2),将表 2 中的数据导入 origin 软件,绘制成图 5。

表 2 参数变化时生物柴油净成本变化表

各参数基于基本值的变化率/%	生物柴油净成本/元·t ⁻¹				
	菜籽油价格变化时	甲醇价格变化时	氢氧化钾价格变化时	粗甘油价格变化时	除原料外综合加工费变化时
-50	2672.9	4867.3	4929.4	5226.3	4726
-40	3134.8	4890.4	4940	5177.5	4777.3
-30	3596.8	4913.4	4950.7	5128.8	4828.6
-20	4058.7	4936.5	4961.3	5080.1	4880
-10	4520.7	4959.5	4972	5031.3	4931.3
0	4982.6	4982.6	4982.6	4982.6	4982.6
10	5444.6	5005.7	4993.3	4933.9	5033.9
20	5906.5	5028.7	5003.9	4885.2	5085.3
30	6368.5	5051.8	5014.5	4836.4	5136.6
40	6830.4	5074.9	5025.2	4787.7	5187.9
50	7292.4	5097.9	5035.8	4739	5239.3
60	7754.3	5121	5046.5	4690.2	5290.6
70	8216.3	5144.1	5057.1	4641.5	5341.9
80	8678.2	5167.1	5067.8	4592.8	5393.2
90	9140.2	5190.2	5078.4	4544.1	5444.6
100	9602.1	5213.3	5089.1	4495.3	5495.9



各影响因素:1—菜籽油价格;2—除原料外综合加工费;
3—甲醇价格;4—KOH 价格;5—粗甘油价格

图 5 生物柴油净成本随各参数变化图

在图 5 中,除了表 2 的数据外,笔者还增加了 2 条水平线,该 2 条水平线表示目前石化柴油的高、低价。由图 5 可知,原料菜籽油价格的波动对生物柴油净成本的影响最大。当菜籽油价格超出目前价位约 20% 时,生物柴油的净成本会高于目前石化柴油的高位价,就失去了和石化柴油的竞争性。同时,即使菜籽油的价格低于目前价位的 20%,生物柴油的净成本与目前石化柴油的低位价持平。所以,从

当前经济上来说,如果菜籽油的价格涨幅超过 20%,其生产过程将无利可图,企业会失去生产生物柴油的积极性。

除了菜籽油价格对生物柴油净成本影响外,另外 2 个有较大影响的是菜籽油的加工费用和粗甘油的价格。如果我们能扩大生产规模,合理组织生产,对粗甘油进行深加工,可能会较好地降低生物柴油的净成本,增加该产品的经济竞争能力。至于甲醇价格以及催化剂 KOH 价格的变动,对生物柴油的净成本影响不大,可以不做重点加以关注。

4 结论及展望

通过上述实验及理论证明生物柴油的制备在技术上是可行的,在经济上有一定的保障。但当主要原料菜籽油价格波动时,其经济竞争力大受影响。由于菜籽油的生产过程设计环节过长,需投入的人力、土地资源会日益紧缺,需要政府制定优惠政策加以控制。

另外,对生物柴油的评价,单纯采用经济指标还不够全面,如果能从生物柴油的全生命周期出发,从原料的种植到生物柴油使用全过程,以 CO₂ 排放量为评价目标,将更能体现生物柴油的优越性。以 CO₂ 排放量最小为目标^[21-24],对生物柴油生产的经济可行评估可以对比不同原料和不同生产工艺的可行性,分析影响生物柴油成本的主要因素,从而优化生物柴油的生产方案。目前国外已经有很多学者就此问题展开研究,国内关于生物柴油的 CO₂ 排放量的详细研究尚未展开,如果能组织力量对该问题进行研究探讨,力争获得世界同行的认可,这样不仅开辟了一条利用国外资金,开展节能和治理污染的新途径,而且使生物柴油的经济成本下降,从而提高其经济竞争力。

由于生产原料和所得产品的价格是随时变化的,所以由不同的原料生产生物柴油所得的相对成本并不是绝对的。生物柴油生产的经济可行性是十分复杂的,它除了与自身生产的原料、工艺、规模以及副产品直接相关外^[4],还受国家政策、石化柴油价格的影响,因而对于不同的国家和地区,生物柴油生产的经济可行性状况都存在着较大差别。分析表明,生物柴油生产在我国有较大的发展空间,不仅能够创造巨大的经济效益,而且还具有深远的环保和国防意义。我国政府及相关部门应制定有利于我国生物柴油生产的国家政策和行业标准,积极引导生物柴油产业的健康发展。

参考文献

- [1] Demirbas M F, Balat Mustafa. Recent advances on the production and utilization trends of biofuels[J]. *Energy Conversion and Management*, 2006, 47: 2371 - 2381.
- [2] 张包钊, 郭风华. 低污染可再生生物柴油的商业化进展[J]. *能源工程*, 2002(1): 35 - 39.
- [3] Thmasd Durbin, Johnr Collins. Effect of biodiesel, biodiesel blends and a synthetic diesel on emissions from light heavy-duty diesel behicles[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000. 34(3): 349 - 355.
- [4] 朱建良, 张冠杰. 国内外生物柴油研究生产现状及发展趋势[J]. *化工时刊*, 2004, 18(1): 23 - 27.
- [5] 梁斌. 生物柴油的生产技术[J]. *化工进展*, 2005, 24(6): 577 - 585.
- [6] 闵恩泽. 发展我国生物柴油产业的探讨[J]. *当代石油石化*, 2005, 13(11): 8 - 11.
- [7] Gryglewicz S, Piechocki W, Gryglewicz G. Preparation of polyol esters based on vegetable and animal fats[J]. *Bioresource Technology*, 2003, 87: 35 - 39.
- [8] Encinar J M, Gonzalez J F. Biodiesel from used frying oil: Variable affecting the yields and characteristic of biodiesel[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2005, 44: 5491 - 5499.
- [9] Olivera S, Stamenkovića M L, Lazića, *et al.* The effect of agitation intensity on alkali-catalyzed methanolysis of sunflower oil[J]. *Bioresource Technology*, 2007, 98: 2688 - 2699.
- [10] 安文杰, 许德平, 田中坤. 超临界法制备生物柴油[J]. *天然气化工*, 2006, 31(2): 20 - 23.
- [11] 高阳, 裴开立. 大孔树脂固定化脂肪酶及在微水相中催化合成生物柴油的研究[J]. *生物工程学报*, 2006, 22(1): 114 - 118.
- [12] Hernando J, Matia M P. Biodiesel and FAME synthesis assisted by microwaves: Homogeneous batch and flow processes[J]. *Fuel*, 2007, 86: 1641 - 1644.
- [13] Veljkovic V B, Lakicevic S H. Biodiesel production from tobacco seed oil with a high content of free fatty acids[J]. *Fuel*, 2006, 85: 2671 - 2675.
- [14] Zheng S, Katesb M, Dube M A, *et al.* Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying oil[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2006, 30: 267 - 272.
- [15] Chang Sik Lee, Sung Wook Park, Sang Il Kwon. A experiment study on the atomization and combustion charateristical of biodiesel blended fuels [J]. *Energy & Fuels*, 2005, 19: 2201 - 2208.
- [16] Marchetti J M, Miguel V U, Errazu A F. Possible methods for biodiesel production[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2007, 11: 1300 - 1311.
- [17] Murrieta C M, Hess B W, Rule D C. Comparison of acidic and alkaline catalyst for preparation of fatty acid methyl from ovine and muscle with emphasis on conjugated linoleic acid[J]. *Meat Science*, 2003, 65: 523 - 529.
- [18] Fernando S. Development of a novel biofuel blend using ethanol-biodiesel-diesel microemulsions: EB-diesel[J]. *Energy & Fuels* 2004, 18: 1695 - 1703.
- [19] 黄小明, 谢文磊. 生物柴油的标准和质量控制[J]. *油脂开发*, 2005, 13(3): 41 - 43.
- [20] Ishikawa S, Hishinuma T, Morita S. Evaluation of a biogas plant from life cycle assessment (LCA)[J]. *International Congress Series*, 2006, 1293: 230 - 233.
- [21] Bona S, Mosca G, Vamerali T. Energy and CO₂ balance in biodiesel fuel production[J]. *Renewable Energy*, 1999, 16: 1053 - 1056.
- [22] Angelo Riva. Natural gas and the environmental results of life cycle assessment[J]. *Energy*, 2006, 31: 138 - 148.
- [23] Gasol C M, Gabarrell X. Life cycle assessment of a Brassica carinata bioenergy cropping system in southern Europe[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2007, 31: 543 - 555.
- [24] Sakamoto Y, Tonooka Y. Estimation of CO₂ emission for each process in the Japanese steel industry: A process analysis[J]. *Int J Energy Res*, 2000, 24: 625 - 632. ■

拜耳高新环保材料成功应用到奥运会主要场馆

德士模都®N脂肪族聚氨酯交联剂为“鸟巢”提供完美防护。国家体育场“鸟巢”作为北京奥运的标志性建筑,受到了全球的广泛关注,其独特的外部结构在博得掌声的同时,也给日后的维护带来了难题。这使得“鸟巢”在选择面漆解决方案的时候必须周全地考虑多种因素:面漆必须能给钢结构提供长久的保护,必须容易清洁,必须保证长久美观等。最终,拜耳材料科技的原材料德士模都®N脂肪族聚氨酯交联剂凭借其在最严苛的环境条件下仍能保持长久的防护性、卓越的抗性和极高性能的特点,被选中用于“鸟巢”的面漆。这些独特的性能使得“鸟巢”更易维护,从一个方面实现了“绿色奥运”的目标。

无溶剂及水性聚氨酯涂料系统使“水立方”更为环保。国家游泳中心“水立方”选择了拜耳公司的无溶剂以及水性聚氨酯体系高科技环保涂料用于泡泡吧的聚氨酯艺术地

坪。除提供原材料外,拜耳还将承担包括艺术地坪设计、地面基层以上全部涂层材料以及该艺术地坪涂层工程的施工和相关咨询指导。在设计之初,“水立方”就严格按绿色建筑标准设计,充分考虑了通过使用环保材料实现建筑节能。本次“水立方”所采用的高性能水性聚氨酯系统材料,即基于 Bayhydrol® 和 Bayhydur® 的水性聚氨酯系统不但具备同传统型产品一样的高性能,而且还大大地降低了有机溶剂的排放量,最终降低了涂料系统对环境的影响。同时,与其他涂料系统相比,基于拜耳原材料的聚氨酯涂料系统在保护地坪方面有着极强的优势。如优异的耐候性和柔韧性,在保证长期装饰性的同时,还给地面带来裂缝桥梁、耐磨、减低行走噪音等独特性能,从而对地面提供长期保护,给人们提供视觉的享受和舒适的脚感。(张静)