

文章编号:1674-7054(2010)03-0282-06

植物油脂制备生物柴油及综合开发

郝宗娣, 刘洋洋, 杨 勋, 续晓光, 刘平怀

(海南大学 材料与化工学院, 海南优势资源化工材料应用技术教育部重点实验室, 海南 海口 570228)

摘要: 综述了植物油脂制备生物柴油的进展及其综合开发利用, 发现了植物油脂在利用过程中出现的问题, 并针对问题提出了合理利用自然资源的建议。

关键词: 植物油脂; 生物柴油; 资源; 综合利用

中图分类号: Q 949.93; TQ 644.2

文献标志码: A

植物油脂是从植物种子、果肉、果核或其他部分提取所得油脂的统称。植物油脂在人们日常生活和生产中占有举足轻重的地位。植物油脂是重要的膳食来源及工业原料, 在食品、化妆品、印刷^[1]、油漆、润滑油^[2]、制革、橡胶、纺织、医药保健、肥皂、新能源等方面有着极为广泛的用途。按外观状态来区分, 可将植物油脂分为油和脂, 习惯上将常温下呈液体的称为油, 呈固体或半固体的称为脂。植物油脂含有丰富的维生素 E、矿物质、饱和及不饱和脂肪酸及中性脂肪(甘油三酯), 其中以甘油三酯的含量最高。不同种类的植物油其所含的各组分的含量是不同的, 如: 椰子油中中短链脂肪酸含量较高, 大豆油中维生素 E 及必需脂肪酸的含量较高^[3]。

近年来, 新能源因具有洁净、环保、可再生等优点而成为研究热点, 植物油脂作为新能源的一个重要来源亦颇受关注。植物油脂来源广泛, 具有多重用途, 本文综述了植物油脂制备生物柴油及其综合利用的情况, 发现了植物油脂在利用过程中出现的问题, 并针对问题提出了一些合理利用自然资源的建议。

1 生物柴油的来源及制备

生物柴油是指从可再生的生物资源中获得的可替代柴油的燃料。其化学本质是脂肪酸甲酯, 它的发展对于缓解能源危机、促进农副产品的开发利用及对生态环境的保护具有深远意义。目前, 生物柴油的来源有三大类: 动植物油脂、细菌及真菌油脂、废弃油脂。最广泛的来源是动植物油脂, 其中以植物油脂更为普及^[4-5]。玉米(corn)、大豆(soybean)、油菜(canola)、麻风树(jatropha)、椰子(coconut)、油棕(palm)、微藻(microalgae)等产油量高(表 1), 是植物油脂的良好来源。

使用最为广泛的生物柴油制备方法是酯交换法(图 1), 即在催化剂(包括酶)的存在下, 利用甲醇与天然油脂发生酯交换反应, 使甘油三酯转化为 3 个脂肪酸甲酯, 从而降低油料粘度, 改善油料的流动性, 达到作为机动燃料的使用要求。

表 1 油脂植物产油量比较^[6]

作物名称	产油量/(L·hm ⁻²)
玉米	172
大豆	446
油菜	1 190
麻风树	1 892
椰子	2 689
油棕	5 950
微藻	136 900

注: 微藻产油量以高产油微藻产油量为微藻干质量的 70% 计。

收稿日期: 2010-08-26

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划)前期研究专项课题(2010CB134409)

作者简介: 郝宗娣(1988-), 女, 河北南宫人, 海南大学材料与化工学院 2010 级硕士研究生。

通信作者: 刘平怀(1967-), 男, 湖南永兴人, 海南大学教授、药学研究员, 研究方向: 海洋生化工程。

E-mail: twlph@163.com

后,椰子油的转化率高达95%以上。

椰子油中富含中短链脂肪酸甘油三酯,容易被消化吸收,而不以脂肪的形式储藏在体内^[22]。除此之外,椰子油还具有较为显著的抗氧化、清除自由基、抗菌、抗血栓及降低血脂等保健功能^[23-25],Nevin等^[26]证实,椰子油的抗血栓作用明显高于其他油脂,饲喂椰子油的大鼠体内抗氧化维生素类水平比未饲喂椰子油的大鼠的水平明显得到较高,因此椰子油脂亦属品质较高的食用油,其中的活性成分具有较高的开发价值。

2.5 麻风树油 麻风树(*Jatropha curcas*)又名麻疯树、小桐子、膏桐等,属于大戟科(Euphorbiaceae)麻风树属(*Jatropha*),原产于美洲,现拉丁美洲、亚洲及非洲均有种植^[27]。麻风树是一种耐旱、耐贫瘠的灌木,其果仁含油量55%~58%。麻风树油具抗菌消炎、抗腹泻药理作用^[28-29],但因含有毒性较强的佛波醇酯^[27],麻风树油较少作为食用油,而是广泛地应用于工业生产,如:制造肥料、农药、染料、肥皂、润滑油、油漆等。麻风树油碘值较低,属于半干性油,油色浅而清亮,加工生物柴油的转化率高^[30],Hawash等^[31]以麻风树油为原料,利用超临界甲醇法进行生物柴油制备工艺的优化,在温度为120℃,反应压强8.4 kPa, $n(\text{醇}):n(\text{油})=43:1$ 的条件下仅4 min就使转化率接近100%。Kumar Tiwari等^[32]对麻风树油酯基转移过程的反应条件进行了优化,在酸用量为 $w=1.43\%$, $V(\text{醇}):V(\text{油})=25:7$,反应温度60℃的条件下,反应24 min,可使转化率达到99%以上。利用麻风树油为原料,以酶催化法制备生物柴油也得到良好的效果,Tamalampudi S等^[33]利用产脂肪酶的菌催化麻风树油甲酯化过程,其产出率达80%。

2.6 菜籽油 油菜(*Brassica napus*)是我国五大油料作物之一,分布极其广泛。油菜种子含油率一般在40%以上,菜籽油也是我国居民常用的食用油之一。由于油菜分布广泛,不同地区的菜籽油成分差别很大^[34],其中芥酸、饱和脂肪酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、花生稀酸的含量范围分别为0.06%~26.39%,4.43%~7.68%,26.11%~74.24%,11.04%~28.91%,0.1%~18.5%,不饱和脂肪酸含量较高,具有卓越的降低胆固醇、减少心血管疾病和增强内皮功能的作用,是较为理想的食用油^[35-36]。Joshi等^[37]以菜籽油为原料,对 $n(\text{醇}):n(\text{油})=1:1$,催化剂为KOH的生物柴油制备工艺进行了优化,结果表明,在催化剂用量为 $w=1.15\%$,反应温度为25℃条件下,反应5 min可使转化率高达99%。菜籽油还广泛用于工业生产,如:制造润滑油替代品,热固性树脂,印刷用油等。通过环氧化反应,并加入一定量的添加剂的菜籽油,可达到常规润滑油的性能标准^[38]。在一定条件下,将菜籽油与甘油、马来酸酐和苯乙烯发生共聚合反应,可制备热固性树脂^[39]。

2.7 微藻油 微藻是一类在陆地、湖泊、海洋广泛分布,营养丰富,光合利用度高的微型低等植物。相对于高等植物来讲,微藻具有生长速率快,光合作用效率高和可工业化培养等特殊优势,尤其是培养条件要求低,不需占用土地,因此,微藻的开发与利用已经成为国际上诸多研究领域的热点。微藻细胞内油脂含量高,一般微藻油脂含量为10%~30%,在有机碳源存在及弱光条件下,微藻可进行异养代谢,此时其油脂含量通常在50%以上,利用激光、紫外光或化学诱变剂诱变后可使含油量高达70%以上,远远高于其他产油植物^[6, 40-41]。通过缺氮培养和某些金属离子的适量存在或其他特殊环境变化可使微藻中的油脂得到积累^[42]。微藻油脂的提取过程简单,不需过多的预处理,常用的方法是索氏提取法,即以有机溶剂进行回流抽提,之后旋蒸去除有机溶剂。利用微藻油脂制备生物柴油研究发展较为迅速, Li X等^[43]对利用脂肪酶催化法制备生物柴油,转化率高达98.15%。微藻生物技术作为生物柴油的主要解决途径之一,已得到国家的重视,因此,2010年度国家973计划将其列为关键科学技术问题之一,要求通过基因改造和核辐射诱变等手段选育高效能源微藻品种,构建种质资源库体系,揭示能源微藻光合作用、CO₂吸收、合成与积累油脂及色素等生物活性物质的代谢网络及其环境适应机制和共性规律,探究微藻生物质转化生物燃料过程的能量转化规律,解决微藻能源规模化转化生产的关键科学技术问题。

微藻的研究及开发不仅限于新能源方面,某些微藻的活性成分,如虾青素、EPA、DHA、色素^[44-45]等,可广泛用于食品、化妆品、保健食品及辅助医疗药品中,因此,微藻的活性成分可随着油脂一并进行开发。诸多新技术有望用于微藻研究领域,如细胞融合育种、基因改造等,这必然能够使微藻资源得到更深层次的开发。

3 讨论及展望

植物油脂应用广泛,近年来,由于新能源的开发,其又得到更为深度的发掘。生物柴油等新能源在一定程度上能够缓解石化燃料短缺所造成的能源危机,但它所带来的负面影响也日渐突出,如国际粮价上涨、能源利用率降低等。目前,生物柴油的主要来源为农作物或木本油料植物,需要占用大量耕地,并且生物柴油的生产过程需要消耗大量的化肥、农药、机械和能源,其能源净产出并非正值^[46]。作为新能源的主要来源,植物油脂的开发潜力是巨大的,但由于自然资源有限,同时植物油脂具有多重功能,注重自然资源的充分利用将有利于实现可持续发展。针对在植物油脂的开发过程中出现的问题,笔者提出以下几点建议:

1) 对各类植物油脂进行综合利用。如对不同来源的植物油脂进行适当的混合,也许能够得到更为适宜的生产原料油。文献[47]表明,麻风树油和棕油可以按照一定比例进行混合制备生物柴油,所得的生物柴油性能更佳,抗氧化能力更高。文献[48]表明,以菜籽油与氢化棉籽油适当混合可得到适宜于作为人工黄油、奶油等食品涂层剂的原料油。由此可见,依据各类油脂的不同特性,将不同来源的植物油脂进行适当比例的混合能够起到扬长避短的作用,在工业生产中更能体现出其优越性。

2) 充分利用油脂生产中的废弃资源。目前,油脂生产过程中产生的大量副产物及馏出物未得到回收及充分利用,但其开发利用价值较高,如利用废弃餐饮油和植物油脱臭馏出物加工生物柴油,在生物柴油副产物中提取甘油^[49]及生育酚^[14]等。常见油料作物尚不能满足国民的食用需求,因此应更加注意对其加工过程中产生的废弃物进行适当利用。对于副产物的有效利用不仅可以提升资源的利用度,还能够间接降低新能源及植物油脂开发成本,实现可持续生产。

3) 应大力挖掘适合我国国情的植物油脂来源。常见食用油料作物尚不能满足我国人民的食用需求,为此我国不宜利用常见食用油料进行生物柴油的转化。大型木本油料植物虽不会对耕地产生威胁,但它们种植的范围有限且油脂质量受气候影响明显^[50],因而开发受限。相比之下,微藻具有产油量高、不占用耕地、易于培养、用途广泛等优点。且我国幅员辽阔,具备大规模养殖微藻的条件。从长远来看,微藻无疑是最为理想的生物柴油来源,值得大力推广。因此,富油微藻的筛选以及微藻油脂的充分开发是今后生物能源开发的一个重要发展趋势。

随着国民生活水平的提高、国家对新能源开发及资源多元化利用研究的支持力度加大及相关技术的不断完善,综合利用各类自然资源必然会成为一种趋势。生物柴油、食品加工及工业生产等的相关技术可提高市场竞争力,同时以有限的资源取得更高的利用率、拓宽自然资源的利用范围也是一个重要的竞争点,这也将成为摆在科研工作者面前的重要课题。

参考文献:

- [1] 肖志红,胡静波,张玉军,等. 植物油基印刷油墨研究进展[J]. 中国油脂,2004, 29(10): 57-60.
- [2] ERHAN S Z, ASADAUSKAS S. Lubricant basestocks from vegetable oils[J]. *Industrial Crops and Products*,2000, 11(2/3): 277-282.
- [3] KUMAGAI R, ICHIKAWA K, YASUI T, et al. Adult Leigh syndrome; treatment with intravenous soybean oil for acute central respiratory failure[J]. *European Journal of Neurology*,1999, 6(5): 613-615.
- [4] BASHA S A, GOPAL K R, JEBARAJ S. A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*,2009, 13(6/7): 1628-1634.
- [5] 危文亮,金梦阳. 我国发展能源油料作物的策略分析[J]. 中国油料作物学报,2008, 30(2): 260-264.
- [6] CHISTI Y. Biodiesel from microalgae[J]. *Biotechnology Advances*,2007, 25(3): 294-306.
- [7] 黄忠水,纪威,姚亚光. 玉米油试制生物柴油研究[C]. 北京:中国农业机械学会,2003.
- [8] 胡震,袁财敏,贾静,等. 正交优化碘催化合成生物柴油[J]. 化学工程师,2009, 23(9): 12-14.
- [9] 周先汉,马宏峰,范婷婷. 玉米油降血脂作用的研究[J]. 安徽农业科学,2008, 36(4): 1337-1342.
- [10] MENDES M F, PESSOA F L P, ULLER A M C. An economic evaluation based on an experimental study of the vitamin E concentration present in deodorizer distillate of soybean oil using supercritical CO₂[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2002, 23(3): 257-265.

- [11] MOSER B R, USDA A. Influence of Blending Canola, Palm, Soybean, and Sunflower Oil Methyl Esters on Fuel Properties of Biodiesel[J]. *Energy & fuels*, 2008, 22(6): 4301–4306.
- [12] ALLAWZI M, KANDAH M I. Parametric study of biodiesel production from used soybean oil[J]. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2008, 110(8): 760–767.
- [13] 孙龙江. 以大豆油脱臭馏出物为原料制备生物柴油的研究[D]. 天津:天津大学, 2006.
- [14] TORRES C F, TORRELO G, SENORANS F J, et al. A two steps enzymatic procedure to obtain sterol esters, tocopherols and fatty acid ethyl esters from soybean oil deodorizer distillate[J]. *Process Biochemistry*, 2007, 42(9): 1335–1341.
- [15] 冯美利, 曾鹏, 刘立云. 海南发展油棕概况与前景[J]. *广西热带农业*, 2006(4): 37–38.
- [16] KALAM M A, MASJUKI H H. Biodiesel from palmoil—an analysis of its properties and potential[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2002, 23(6): 471–479.
- [17] CRABBE E, NOLASCO-HIPOLITO C, KOBAYASHI G, et al. Biodiesel production from crude palm oil and evaluation of butanol extraction and fuel properties[J]. *Process Biochemistry*, 2001, 37(1): 65–71.
- [18] KANSEDO J, LEE K T, BHATIA S. Biodiesel production from palm oil via heterogeneous transesterification[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2009, 33(2): 271–276.
- [19] KALAM M A, MASJUKI H H. Effect of coconut oil-blended fuels on diesel engine wear and lubrication[J]. *Lubrication Science*, 2005, 17(4): 389–402.
- [20] 夏秋瑜, 李瑞, 陈华, 等. 椰子生物柴油的制备和应用[J]. *中国热带农业*, 2008(1): 40–41.
- [21] BENJAPORNKULAPHONG S, NGAMCHARUSSRIVICHAI C, BUNYAKIAT K. Al₂O₃-supported alkali and alkali earth metal oxides for transesterification of palm kernel oil and coconut oil[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 145(3): 468–474.
- [22] 邹建凯. 椰子油甘油三酯的高温气相色谱/质谱分析[J]. *分析化学*, 2002, 30(4): 428–431.
- [23] NAGARAJU A, BELUR L R. Rats fed blended oils containing coconut oil with groundnut oil or olive oil showed an enhanced activity of hepatic antioxidant enzymes and a reduction in LDL oxidation[J]. *Food Chemistry*, 2008, 108(3): 950–957.
- [24] NEVIN K G, RAJAMOCHAN T. Virgin coconut oil supplemented diet increases the antioxidant status in rats[J]. *Food Chemistry*, 2006, 99(2): 260–266.
- [25] MARINA A M, CHE MAN Y B, AMIN I. Virgin coconut oil: emerging functional food oil[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2009, 20(10): 481–487.
- [26] NEVIN K G, RAJAMOCHAN T. Influence of virgin coconut oil on blood coagulation factors, lipid levels and LDL oxidation in cholesterol fed Sprague-Dawley rats[J]. *e-SPEN, the Europeane-Journal of Clinical Nutrition and Metabolism*, 2008, 3(1): 1–8.
- [27] HAAS W, MITTELBAACH M. Detoxification experiments with the seed oil from *Jatropha curcas* L. [J]. *Industrial Crops and Products*, 2000, 12(2): 111–118.
- [28] MUJUMDAR A M, MISAR A V. Anti-inflammatory activity of *Jatropha curcas* roots in mice and rats[J]. *Journal of Ethnopharmacology*, 2004, 90(1): 11–15.
- [29] MUJUMDAR A M, UPADHYE A S, MISAR A V. Studies on antidiarrhoeal activity of *Jatropha curcas* root extract in albino mice[J]. *Journal of Ethnopharmacology*, 2000, 70(2): 183–187.
- [30] PATIL P D, DENG S. Optimization of biodiesel production from edible and non-edible vegetable oils[J]. *Fuel*, 2009, 88(7): 1302–1306.
- [31] HAWASH S, KAMAL N, ZAHER F, et al. Biodiesel fuel from *Jatropha* oil via non-catalytic supercritical methanol transesterification[J]. *Fuel*, 2009, 88(3): 579–582.
- [32] KUMAR TIWARI A, KUMAR A, RAHEMAN H. Biodiesel production from *jatropha* oil (*Jatropha curcas*) with high free fatty acids: An optimized process[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2007, 31(8): 569–575.
- [33] TAMALAMPUDI S, TALUKDER M R, HAMA S, et al. Enzymatic production of biodiesel from *Jatropha* oil: A comparative study of immobilized-whole cell and commercial lipases as a biocatalyst[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2008, 39(1): 185–189.
- [34] 谢立华, 李培武, 张文, 等. 我国甘蓝型油菜脂肪酸成分及其相关性分析[C]. 上海:中国作物学会, 2004.
- [35] STRICKER H, DUCHINI F, FACCHINI M, et al. Canola oil decreases cholesterol and improves endothelial function in patients with peripheral arterial occlusive disease – a pilot study[J]. *Artery Research*, 2008, 2(2): 67–73.
- [36] PSOTA T L, GEBAUER S K, KRIS-ETHERTON P. Dietary Omega-3 Fatty Acid Intake and Cardiovascular Risk[J]. *The*

- American Journal of Cardiology. 2006, 98(4/Supplement 1): 3 – 18.
- [37] JOSHI H, TOLER J, MOSER B R, et al. Biodiesel from canola oil using a 1:1 molar mixture of methanol and ethanol[J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2009, 111(5): 464 – 473.
- [38] 张强, 李文林, 郑畅, 等. 菜籽油环氧化新工艺制备润滑油基础油的研究[J]. 可再生能源, 2009, 27(2): 20 – 23.
- [39] 高冠斌, 胡洋, 蒋雷, 等. 菜籽油基热固性树脂的制备研究[J]. 塑料工业, 2009, 37(9): 5 – 8, 21.
- [40] XU H, MIAO X, WU Q. High quality biodiesel production from a microalga *Chlorella protothecoides* by heterotrophic growth in fermenters[J]. Journal of Biotechnology, 2006, 126(4): 499 – 507.
- [41] HUANG G, CHEN F, WEI D, et al. Biodiesel production by microalgal biotechnology[J]. Applied Energy, 2010, 87(1): 38 – 46.
- [42] 刘志媛, 王广策. 铁促进海水小球藻油脂积累的动态过程[J]. 海洋科学, 2008, 32(11): 56 – 59, 73.
- [43] LI X, XU H, WU Q. Large-scale biodiesel production from microalga *Chlorella protothecoides* through heterotrophic cultivation in bioreactors[J]. Biotechnology and Bioengineering, 2007, 98(4): 764 – 771.
- [44] GUSCHINA I A, HARWOOD J L. Lipids and lipid metabolism in eukaryotic algae[J]. Progress in Lipid Research, 2006, 45(2): 160 – 186.
- [45] HASEGAWA T, KUMAMOTO S, NOMOTO K, et al. Host defensive and pharmacological study of *Chlorella vulgaris* strain CK[J]. Studies in Natural Products Chemistry. 2005, 30: 761 – 795.
- [46] D Pimentel, T W Patzek. Ethanol production using corn, switch grass, and wood; biodiesel production using soybean and sunflower[J]. Natural Resources Research, 2005, 14(1): 65 – 76.
- [47] SARIN R, SHARMA M, SINHARAY S, et al. Jatropha-Palm biodiesel blends: An optimum mix for Asia[J]. Fuel, 2007, 86(10/11): 1365 – 1371.
- [48] RIBEIRO A P B, BASSO R C, GRIMALDI R, et al. Effect of chemical interesterification on physicochemical properties and industrial applications of canola oil and fully hydrogenated cottonseed oil blends[J]. Journal of Food Lipids, 2009, 16(3): 362 – 381.
- [49] 计建炳, 杨运财, 陆向红. 生物柴油副产物制备高纯度甘油的研究[J]. 中国粮油学报, 2008(1): 88 – 92.
- [50] EEVERA T, RAJENDRAN K, SARADHA S. Biodiesel production process optimization and characterization to assess the suitability of the product for varied environmental conditions[J]. Renewable Energy, 2009, 34(3): 762 – 765.

Biodiesel Preparation and Comprehensive Exploitation of Plant Lipids

HAO Zong-di, LIU Yang-yang, YANG Xun, XU Xiao-guang, LIU Ping-huai

(Key Laboratory of Application Technology of Hainan Superior Resources Chemical Materials,
Ministry of Education, Hainan University, Haikou 570228, China)

Abstract: In the paper, the progress of biodiesel preparation and comprehensive exploitation of plant lipids were reviewed. Some problems about the use of plant lipids were discussed, and the suggestions on natural resources utilization were proposed.

Key words: biodiesel; plant lipids; resources; comprehensive development