生物柴油(脂肪酸甲酯)化工利用技术进展

姚志龙[1]　闵恩泽[2](中国科学院院士、中国工程院院士)
1.北京石油化工学院　2.中国石化石油化工科学研究院

姚志龙等.生物柴油(脂肪酸甲酯)化工利用技术进展.天然气工业,2010,30(1):127-132.

摘　要　在生产生物柴油的同时,利用部分脂肪酸甲酯和联产甘油来生产高附加值化工产品,可大幅度提高生物柴油产业的利润,促进生物柴油产业健康发展。从脂肪酸甲酯的直接、间接利用两方面,重点介绍了以脂肪酸甲酯为原料采用精制加工和化学加工生产润滑剂、工业溶剂、表面活性剂、脂肪醇、脂肪酸甲酯磺酸盐等化工产品技术的进展。研究认为:利用脂肪酸甲酯合成大宗化工产品和精细化学品将越来越显示出其强劲的发展潜力,也适合我国国情,顺应世界化工行业发展的趋势。但利用脂肪酸甲酯和甘油来生产何种大宗化工产品,应从 3 个因素来考虑:①与石油原料对比,生物质原料价格越低越好;②利用生物质原料生产大宗化工产品的工艺比利用石油生产更具有优势,即工艺流程短、投资少、成本低、对环境更友好;③化工产品市场价格高,容易进入销售渠道。

关键词　生物柴油　脂肪酸甲酯　化工利用　润滑剂　工业溶剂　表面活性剂　脂肪醇　脂肪酸甲酯磺酸盐
DOI:10.3787/j.issn.1000-0976.2010.01.036

生物柴油是以动植物油脂、餐饮业废油或工程微藻等为原料制成的高级脂肪酸甲酯,具有可再生、可生物降解、安全、污染少等优点,是一种环保的绿色能源,得到了世界各国的重视[1-3]。但由于作为生产生物柴油原料的植物油价格居高不下,导致生物柴油的生产成本较高,单独生产生物柴油在经济上难以立足。为保障生物柴油产业的健康发展,一方面需要从植物育种、栽培开始,到收割、储存、榨油加工的每一步都要降低成本,力求取得低成本的原料油;另一方面,要用生物柴油(脂肪酸甲酯)和联产的甘油来生产高附加值的化工产品,以大幅度提高利润[4]。如,美国利用大豆油生产的脂肪酸甲酯,成功开发了工业溶剂、表面活性剂、润滑剂、增塑剂、黏结剂等可生物降解的化工产品[5]。本文主要介绍国内外利用脂肪酸甲酯为原料来生产高附加值化工产品的技术进展。

脂肪酸甲酯与油脂和脂肪酸相比有很多优点,如储存稳定性好、沸点低、分馏容易、腐蚀性小等。随着人们对脂肪酸甲酯的深入研究,其用途也在不断扩大,除直接作为柴油机燃料外,还被广泛应用于化工产品生产的原料[6]。脂肪酸甲酯的化工利用包括精制加工(refining processing)的直接利用和化学加工(chemical processing)的间接利用。

1　脂肪酸甲酯的直接利用

由于脂肪酸甲酯具有良好的润滑和溶解能力,可直接作为润滑剂和工业溶剂,主要包括石油柴油润滑性添加剂、铝箔扎制液、沥青释放剂、工业溶剂等。下面从利用脂肪酸甲酯来生产润滑剂和工业溶剂两个方面来介绍其应用和研究进展。

1.1　利用脂肪酸甲酯生产润滑剂

目前,脂肪酸甲酯的工业润滑剂产品生产、销售主要集中在美国和欧洲,原料多以大豆油和菜籽油为主[7]。在美国生产和销售以脂肪酸甲酯为原料生产润滑剂产品的公司众多,产品应用范围包括石油柴油润滑剂、食品机械润滑剂、日用除锈润滑剂等。表 1 给出了部分美国生产润滑剂产品的公司和产品牌号,但在美国主要以大豆油为原料生产石油柴油润滑添加剂。

石油柴油在发动机中既作为燃料又作为输油泵和高压油泵的润滑剂,如果石油柴油的润滑性不好,就

作者简介:姚志龙,1971 年生,研究员,博士;现为北京石油化工学院恩泽生物质精细化工实验室副主任,主要从事生物质化工利用技术和石油化工技术研发工作;已发表论文 20 余篇,申请发明专利 20 多件。地址:(102617)北京市大兴清源北路 19 号北京石油化工学院恩泽生物质实验室。电话:(010)81292343。E-mail:yaozl@bipt.edu.cn

表 1 美国部分以脂肪酸甲酯为原料生产润滑剂的公司和产品牌号表

公司名称	产品牌号
Ag Environmental Products , L .L .C .	SoyGold
Archer Petroleum	Archer Soy Guard
Schaeffer Manufacturing Company	SoyShield
Archer Petroleum	Archer Soy T-Drip
Bi-O-Kleen Industries , Inc .	Soy Lube SL-100
CHS Lubricants	Cenex Biomax BPL
Desilube Technology , Inc .	Desigreen Penetrant
Environmental Lubricants Manufacturing , Inc .	Coolway 46 Slideway Lubricant Cotton Picker Spindle Gerase Multi-purpose Gear Lubricant…
Fluid Sciences , L .L .C .	Soy-20 Multilube
Gemtek	SL-Bar SL-Gear Lubes SL-Wire Rope Lubes…
Renewable Lubricants , Inc .	BIO-80W90 Gear Oil BIO-Air Compressor Fluid BIO-Food-Grade Gear Oil…
International Lubricants , Inc .…	Lubegard Bio Switch Lubricant…

无法为油泵提供可靠的润滑,会导致油泵磨损增加,降低油泵的使用寿命,严重时可能引起油泵漏油。润滑性的好坏是评价石油柴油品质的一个重要指标。但由于环保要求,采用加氢技术生产超低硫、低芳清洁柴油,在加氢过程中会把石油柴油中起润滑作用的微量含氮、氧的极性化合物,以及芳烃尤其是多环芳烃脱除,从而降低石油柴油的润滑性。为了提高石油柴油的润滑性能,目前较普遍的方法是加入润滑性添加剂。脂肪酸甲酯具有比较好的润滑性,其来源广泛,具有可生物降解性,是一种很好的石油柴油润滑性添加剂[8]。Anastopoulos 等[9]等将葵花籽油、橄榄油、玉米油和煎炸油的甲酯加入低硫柴油中,加入量低于 0 .15%(质量百分数,本文中未作特殊说明的均为质量百分数)时效果不明显,加入量在 0 .25% 以上时磨斑直径显著降低,但超过 1% 的加入量后,磨斑直径渐趋于常数(图 1)。

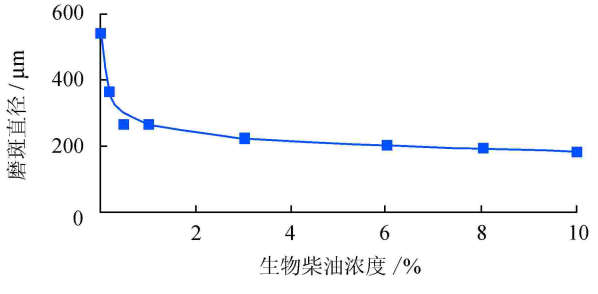

图 1 生物柴油含量对石油柴油润滑性的影响图

美国西南研究院和爱达荷州州立大学的Drown 等[10]研究了以大豆油、菜籽油、椰子油和蓖麻油为原料生产的生物柴油对低硫石油柴油润滑性的促进作用,结果表明,添加 0 .5% 以上的上述生物柴油,就能使硫含量为 0 .07% 的石油柴油满足润滑性能要求。实际上,脂肪酸甲酯作为石油柴油润滑添加剂的加入量一般都较高。在美国应用脂肪酸甲酯的地区集中在中部,应用最多的是含 2% 脂肪酸甲酯的石油柴油(即 B2),而东部和西部地区应用较多的是 B5、B10、B20(弗吉尼亚州主要用 B2)。在法国,销售的所有车用柴油燃料中都含 1% ～5% 的用菜籽油生产的脂肪酸甲酯,有些市内公交车用的柴油中脂肪酸甲酯含量高达 30%[7]。

以脂肪酸甲酯为原料生产的润滑剂产品功能并不单一,脂肪酸甲酯往往只是其中的一个组分。如,脂肪酸甲酯生产的石油柴油润滑性添加剂,不仅可以改善润滑性,还可以改进十六烷值、提高燃烧效率等。

1 .2 利用脂肪酸甲酯生产工业溶剂

脂肪酸甲酯具有相对较强的溶解能力,其贝壳松脂丁醇值(*KB*)一般在 47～66 之间[7]。*KB* 值越大说明溶剂的溶解能力越强。另外,脂肪酸甲酯具有挥发性有机物含量低、闪点高、无毒、可生物降解,是一种环境友好型溶剂。

脂肪酸甲酯用作工业溶剂的主要应用领域包括工业清洗和脱油脂,国外以脂肪酸甲酯生产清洗剂或脱

脂剂的公司有:Columbus Foods;Cognis Corporation;Lambent Technologies Corp.; Ag Environmental Products, L.L.C;Vertec BioSolvents, Inc.;Chemol Company, Inc.;Stepan Company 等[11]。

脂肪酸甲酯作为工业溶剂已开发的应用领域主要包括工业零件的清洗,如用在航空航天和电子工业的清洗上[12];用作树脂洗涤和脱除剂,如代替二氯甲烷用作脱漆剂,代替甲苯用作印刷油墨清洗剂,代替丙酮用作粘合剂脱除剂,代替矿物油精用作涂鸦清除剂等。美国 Cyto Culture International 开发了两种海岸线清洁剂,用大豆油甲酯收集海岸线上或内地水域中洒落的石油,被加利福尼亚州指定为唯一的海岸线清洁剂[13]。另外,脂肪酸甲酯可以用作涂料、防腐添加剂等的载体溶剂,还可以作为共溶剂的一个组分[14],如脂肪酸甲酯与乳酸乙酯组成的溶剂,在发挥各自的优点的同时弥补对方的缺点,是一种优秀的可再生环境友好溶剂,其市场正在迅速增加。

虽然脂肪酸甲酯的溶解能力比较强,但用作工业清洗剂时,通常不单独使用。这是因为脂肪酸甲酯挥发比较缓慢,当挥发完全后会在被清洗的表面形成一层膜。残留膜可以在一定程度上起到保护被清洗表面的作用,但是它会增加进一步加工的难度,这就要求被清洗表面要彻底清洗干净。大多数情况下,脂肪酸甲酯与其他溶剂或表面活性剂一起使用,以提高其性能来满足特殊的工业要求。国外已开发了多种产品,包括汽车清洗剂、重油清洗剂、指甲清洗剂、脱漆剂、印刷油墨清洗剂等[15-19]。

2　脂肪酸甲酯的间接利用

脂肪酸甲酯的间接利用主要是作为生产表面活性剂的中间体原料。目前,常用的表面活性剂主要来源于石油、天然气和煤等不可再生资源,不仅难以生物降解,而且易造成环境污染。因此,以天然可再生资源为原料生产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[20,21]。以脂肪酸甲酯为原料生产的表面活性剂产品种类很多,如通过加氢生产脂肪醇[22],通过磺化中和生产脂肪酸甲酯磺酸盐(MES)[23],与蔗糖反应生产蔗糖酯(SE)、蔗糖聚酯(SPE)[24-25],与环氧乙烷反应合成乙氧基化脂肪酸甲酯(FMEE)[26],经氨化加氢制备脂肪胺[27],与乙二醇胺热缩合反应生产烷醇酰胺[28]等。下面对一些以脂肪酸甲酯为原料生产的重要化工原料和产品的技术进展进行介绍。

2.1　脂肪醇

脂肪醇是表面活性剂工业的重要原料,也是脂肪酸甲酯化工利用的主要途径之一。目前,国内 80% 的脂肪酸甲酯用于脂肪醇的生产。由脂肪醇可衍生出多种表面活性剂,如经硫酸化反应再中和生产脂肪醇硫酸盐(AS);与环氧乙烷加成制备非离子表面活性剂脂肪醇醚(AEO),并进一步可生产性能优良的温和型表面活性剂脂肪醇醚硫酸盐(AES)和脂肪醇醚羧酸盐(AEO);与葡萄糖糖苷反应制备性能温和的非离子表面活性剂烷基多糖苷(APG)等[29]。

目前脂肪酸甲酯催化加氢制脂肪醇工艺普遍采用铜铬催化剂,反应压力在 16～30 MPa,反应温度为 150～300 ℃,反应为气—液—固多相体系。在上述工艺条件下,脂肪酸、脂肪酸甲酯的转化率为 80% ～90% ,对脂肪醇的选择性也在 80% ～90% 之间,同时产物中含有 2% ～3% 由副反应生成的烷烃。另外,传统油脂加氢生产脂肪醇工艺中,油脂在催化剂表面形成的液膜较厚,氢气在油脂中溶解度较低,导致传质阻力大,使油脂加氢的宏观反应速率低。为提高油脂加氢反应速率和油脂转化率,抑制副反应的发生,国外已开展了在超临界条件下的油脂加氢制脂肪醇的研究。

美国国家农作物利用研究中心(National Center for Agricultural Utilization Research)[30-31]开展了以 CO_2 为超临界溶剂,在反应压力 25 MPa、反应温度 230 ℃的条件下,脂肪酸甲脂在铜铬催化剂的作用下制备脂肪醇的研究,研究结果表明:在以 CO_2 为溶剂的超临界反应条件下,不仅脂肪酸甲脂加氢制脂肪醇的反应速率提高,而且副反应明显减弱,在反应产物中没有发现烷烃;而瑞典 Chalmers 科技大学以 C_3H_8 为超临界介质[32-34],采用恩格哈德公司的 Cu-1985T 催化剂,在反应压力 15 MPa、反应温度 250 ℃的条件下,研究了脂肪酸甲脂加氢制脂肪醇,发现采用 C_3H_8 为溶剂的脂肪酸甲脂加氢超临界反应与传统反应相比,反应速率明显提高,产物中由副反应生成的烷烃由 2% ～3% 下降至 1% 以下,催化剂寿命延长。而且该技术目前已在瑞典完成了处理量为 10 kg/h 的中间试验,中间试验结果与实验室的研究结论相同。

中国石化石油化工科学研究院也开展了脂肪酸甲酯超临界加氢技术研究工作。通过对脂肪酸甲酯与溶剂体系相平衡研究,筛选出了一种新超临界溶剂,将脂肪酸甲酯超临界加氢反应压力降低至 10 MPa 以下,

与传统脂肪酸甲酯加氢工艺相比，氢气与脂肪酸甲酯的进料比下降了 92% ～98% ，脂肪酸甲酯转化率与对目标产品脂肪醇的选择性均在 99% 以上[35]。

2.2 脂肪酸甲酯磺酸盐

脂肪酸甲酯磺酸盐(MES)是由饱和脂肪酸甲酯经磺化、中和、漂白生产的，主要用于肥皂粉、钙皂分散剂、洗涤剂和乳化剂。在 MES 分子结构中，由于采用酯化的方法封闭了羧基，使其水溶解性较好，而相邻的磺酸基对羧酸酯基团具有保护作用，使其具有较强的水解稳定性[36]。因此，与烷基苯磺酸盐(LAS)相比，耐硬水性、增溶性、乳化性、无磷性好，对人体刺激性小，而且性能温和、无毒、可生物降解，是一种环保型绿色产品[23]。

MES 的研发历史长达半个多世纪，几十年来，几乎所有著名的洗涤剂公司都曾在 MES 上花费过不少心力。如美国 Stepan 公司、德国 Henkel 公司、日本洗涤剂株式会社、油脂株式会社、Lion 公司、法国 UGS 公司等，其中法国 UGS 公司于 1985 年以罐组式连续磺化，用脂肪酸甲酯生产 MES 皂基洗衣粉投放市场[37]。但由于关键技术未解决，工业生产中难以达到像产品色泽好且副产物少的要求，而未大力发展。直到 1989 年，日本 Lion 公司提出了解决工业化生产 MES 的技术措施[38]：①使用薄膜式等温(TO)反应器，以使磺化反应温和化；②应用新型漂白技术、改进色泽、抑制副反应产物(α-磺酸二钠盐)的产生；③在粒状洗涤剂生产过程中，通过与超浓缩型洗涤粉结合，抑制 MES 水解成 α-磺酸二钠盐。1991 年，日本 Lion 公司在上述技术措施的基础上建设了一套 1×10^4 t/a MES 生产装置，用于无磷浓缩洗衣粉的生产[37]。近年来，随着环保要求的日益严格，MES 作为一种绿色洗涤剂引起了各国的重视。休斯洗涤剂公司(Huish Detergents Inc.)在美国得克萨斯州休斯顿市的一套大规模脂肪酸甲酯磺化装置于 2002 年 5 月建成投产。该厂采用了德国鲁奇(Lurgi)公司的技术制造甲酯(ME)，采用美国凯密松(Chemithon)公司的降膜式反应器磺化技术进行甲酯的磺化。全厂总投资近 1 亿美元，MES 生产能力为 82 000 t/a[39]。

我国对 MES 的关注也已近 20 年，在“七·五”期间就有无锡轻工业学院，中国日用化学工业研究院等单位进行了合成工艺及其性能方面的研究，也有一些厂家如成都蓝风公司等希望通过引进技术来生产 MES。但长期以来，由于制备工艺不成熟及油脂价格偏高导致市场竞争力不强等方面的影响，MES 一直未在国内规模化生产。近几年来，由于石油价格猛涨，表面活性剂工业又把油脂基表面活性剂的发展作为主攻以满足市场需求，特别是有可能作为主表面活性剂的 MES 又被重新给予高度的关注，多家单位如中国日用化学工业研究院、中轻物产化工有限公司、浙江赞成化工公司等都在致力于 MES 的产品开发，以期在短期内形成规模化生产能力。由于 MES 制备工艺的复杂性及产品质量、生产工艺及安全等方面都有较多的问题，因此高质量 MES 产品的安全制备工艺的开发还有许多工作要做，但由于市场需求的推动，MES 有望在较短时期内发展起来[29]。

2.3 蔗糖聚酯

脂肪酸甲酯与蔗糖在催化剂作用下可生成蔗糖酯(Sucrose esters of fatty acids，SE)[24]。当蔗糖分子上有 6 个以上的羟基被脂肪酸基取代时，得到的产品为蔗糖聚酯(Sucrose polyesters，SPE)，其结构见图 2[40]。它是近年开发的具有广泛发展前途的“绿色”化工产品。蔗糖聚酯的应用范围包括低热量脂肪替代品、消除放射性污染(解毒)试剂和人类腹部磁性共振影象(MRI)的口腔对比试剂等。SPE 也是保健产品，可以用作低能量食品，不但可以满足人们日常对食品色、香、味的需要，而且可以减少脂肪摄入量，从而有效地预防和减轻高血脂、肥胖症等慢性疾病的困扰[41]。SPE 在我国仍处于刚刚起步阶段，市场潜力巨大。

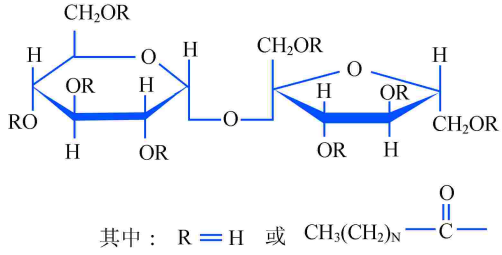

图 2 蔗糖聚酯结构图

工业上合成 SPE 一般用两步法[42]。P&G 公司已应用两步酯交换法生产取代度在 6 以上的 SPE。其工艺过程如下：在蔗糖—脂肪酸甲酯—皂化物混合物中，加入碱金属(如 K-Na 合金)或碱金属氢化物(如 NaH)，在 1.33～2 kPa、130～150 ℃下反应。反应分两步进行，第一阶段，在钾皂存在下，脂肪酸甲酯同蔗糖以摩尔比 3∶1 进行反应，生成主要含蔗糖低酯的熔融相；第二阶段，补加脂肪酸甲酯进一步反应以生成蔗

糖多酯,收率可高达 90%。另外,国内正研究利用相转移法催化合成 SPE,将蔗糖、脂肪酸甲酯、相转移催化剂溴化四丁基胺、碱性催化剂 K_2CO_3 一起混匀、搅拌,控制体系温度为 100 ℃左右,在较高的真空度下进行酯交换反应,SPE 的产出率达到 80%,平均酯化度 7.54[43]。

3　结束语

生物柴油是一种环境友好的替代能源,其发展受到了世界各国的重视。但由于植物油料价格居高不下,制约了生物柴油产业的发展。天然油脂与石油作为有机化学工业的主要碳元素来源各有所长,若利用部分生物柴油(脂肪酸甲酯)来生产高附加值的大宗化工产品和精细化学品,不仅可以提高生物柴油产业的经济效益,促进生物柴油这一新兴产业的健康发展,而且可以替代部分石油资源,生产可生物降解的绿色产品,回归自然。这对促进化学工业的可持续发展具有战略性意义。

目前,国外脂肪酸甲酯的化工利用技术的开发已取得一定进展,如美国利用脂肪酸甲酯优异的润滑性能和溶解性生产多种润滑剂和工业溶剂产品,并形成了产业集群。我国脂肪酸甲酯直接利用技术尚处在研发阶段,刚刚起步。在脂肪酸甲酯间接化工利用方面,油脂化工行业虽然具有一定的基础,但整体的技术水平较低[29]。

我国是脂肪醇等产品的消费大国,每年都需大量进口以弥补国内生产的缺口。脂肪酸甲酯作为一种可再生资源,环境友好。随着人们环境意识的不断增强,不可再生资源的日趋枯竭,利用脂肪酸甲酯合成大宗化工产品和精细化学品将越来越显示出其强劲的发展潜力,也适合我国国情,顺应世界化工行业发展的趋势。但从脂肪酸甲酯和甘油来生产何种大宗化工产品,要从 3 个因素来考虑:①与石油原料对比,生物质原料价格要低,越低越好;②从生物质来生产的工艺比从石油路线来生产更具有优势,即工艺流程短、投资少、成本低、对环境更友好;③化工产品市场价格高,容易进入销售渠道[44]。

参　考　文　献

[1] YONG WANG, SHIYI OU, PENGZHAN LIU, et al. Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two-step catalyzed process [J]. Energy Conversion & Management, 2007, 48(1): 184-188.

[2] MUDGE S M, PEREIRA G. Stimulating the biodegradation of crude oil with biodiesel preliminary results [J]. Spill Science & Technology Bulletin, 1999, 5(5/6): 353-355.

[3] VICENTE G, MARTINEZ M, ARACIL J. Integrated biodiesel production: A comparison of different homogeneous catalysts systems [J]. Bioresource Technology, 2004, 92(3): 297-305.

[4] 闵恩泽,姚志龙. 我国发展生物柴油产业的挑战与对策[J]. 天然气工业, 2008, 28(7): 1-4.

[5] PENG C Y, LAN C H, DAI Y T. Speciation and quantification of vapor phase in soy biodiesel and waste cooking oil biodiesel [J]. Chemosphere, 2006, 65(11): 2054-2062.

[6] EDER K. Gas chromatographic analysis of fatty acid methyl esters [J]. Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications, 1995, 671(1/2): 113-131.

[7] 闵恩泽,张利雄. 生物柴油产业链的开拓[M]. 中国石化出版社, 2006: 120-122.

[8] National Biodiesel Board. Non-fuel industrial uses of soybean oil-based esters [R]. Final report. [S.l.]: National Biodiesel Board, 1997.

[9] ANASTOPOULOS, LOIS E, SERDARI A, et al. Lubricating properties of low-sulfer diesel fuels in the presence of specific types of fatty acid derivatives [J]. Energy & Fuels, 2001, 15(1): 106-112.

[10] DROWN D C, HARPER K, FRAME E. Screening vegetable oil alcohol esters as fuel lubricity enhancers [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2001, 78(6): 579-584.

[11] HOWELL S. Promising industrial application for soybean oil in the US [R]. [S.l.]: American Soybean Association, 1998.

[12] 黄庆德,黄凤洪,郭萍梅. 生物柴油生产技术及其开发意义[J]. 粮食与油脂, 2002(9): 8-10.

[13] WILDES S. Methyl soyate: A new green alternative solvent [J]. Chemical Health and Safety, 2002, 9(3): 24-26.

[14] RANDALL VON WEDEL. Cytosol-cleaning oiled shorelines with a vegetable oil biosolvent [J]. Spill Science & Technology Bulletin, 2000, 6(5/6): 357-359.

[15] SWENSON R A, WILLIAM E WELCH. Non-toxic biodegradable emulsion compositions for use in automatic car washes: US, 5391325 [P]. 1995-02-21.

[16] VLASBLOM JT. Heavy oil remover: US, 5998352 [P]. 1999-12-7.

[17] DOUGLAS JAMES PICKERING, WILLIAM ALLEN AYRES. Nail polish remover: US, 6071865 [P]. 2000-6-6.

[18] Eugene P Bergemann, James E Opre, Mark Henneberry. Environmentally friendly solvent, US: 6096699 [P]. 2000-

8-1 .

[19] JAMES E OPRE . Environmentally friendly ink cleaning preparation , US : 6284720[P] . 2001-9-4 .

[20] MARTIN M , REMSCHMIDT C . Biodiesel : The comprehensive handbook[M] . Austria : Martin Mittelbach , 2004 : 272-273 .

[21] 谢文磊 . 粮油化工产品化学与工艺学[M] . 北京 : 科学出版社 , 1998 .

[22] JOSHI K S , JEELANI S A K , BLICKENSTORFER C , et al . Influence of fatty alcohol antifoam suspensions on foam stability [J] . Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects , 2005 , 263(1/3) : 239-249 .

[23] SHERRY A E , CHAPMAN B E , CREEDON M T . Process to improve alkyl ester sulfonate surfactant compositions , US : 542973[P] . 1995-06-04 .

[24] 汪多仁 . 蔗糖聚酯的开发与应用[J] . 淀粉与淀粉糖 , 2005 (4) : 15-19 , 26 .

[25] ZHONGDONG L , HUIHUA L , PENG L , et al . Study on the synthesis and physicochemical properties of sucrose polyester[J] . Chinese Journal of Reactive Polymers , 2006 , 15(1) : 29-34 .

[26] HRECZUCH W , SZYMANOWSKI J . Synthesis of ethoxylated fatty acid methyl esters : Discussion of reaction pathway[J] . Comun . Jorn . Com . Esp . Deterg . , 2001 (31) : 167-178 .

[27] ANDRES R C , CHONG S P S . Fluorescence and IR characterization of epoxy cured with aliphatic amines[J] . Polymer , 2005 , 46(22) : 9378-9384 .

[28] ANSGAR B , UWE P , FRANK C . Method of preparing sulphated fatty-acid alkanol amides [P] . WO Patent : 010084 , 1993-05-27 .

[29] 李秋小 . 我国油脂深加工研发现状[J] . 日用化学品科学 , 2007 , 30(8) : 15-20 .

[30] BRAND D . S , POELS E K . Solvent-based fatty alcohol synthesis using supercritical butane : thermodynamic analysis[J] . Journal of the American Oil Chemists ´ Society , 2002 , 79(1) : 75-83 .

[31] BRAND D S , POELS E . K . Solvent-based fatty alcohol synthesis using supercritical butane : Flowsheet analysis and process design[J] . Journal of the American Oil Chemists´ Society , 2002 , 79(1) : 85-91 .

[32] SANDER VAN DEN HARK , MAGNUS HARROD . Fixed-bed hydrogenation at supercritical conditions to form fatty alcohols : The dramatic effects caused by phase transitions in the reactor[J] . Ind . Eng . Chem . Res . , 2001 , 40(23) : 5052-5057 .

[33] SANDER VAN DEN HARK , MAGNUS HARROD . Hydrogenation of oleochemicals at supercritical single-phase conditions : Influence of hydrogen and substrate concentrations on the process [J] . Applied Catalysis A : General 210 (2001) : 207-215 .

[34] Anon[J] . Chemical Engineering , 2003(4) : 33-34 .

[35] 姚志龙 . 脂肪酸甲酯超临界加氢制备脂肪醇新工艺研究[D] . 北京 : 中国石化石油化工科学研究院 , 2008 .

[36] 刘程 , 米裕民 . 表面活性剂性质理论与应用[M] . 北京 : 北京工业大学出版社 , 2003 : 58 .

[37] 郑延成 , 韩冬 , 杨普华 . 磺酸盐表面活性剂的研究进展[J] . 精细化工 , 2005 , 22(8) : 578-583 .

[38] KITANO K , NARASHINO , SEKIGUCHI S , et al . Process for the preparation of saturated /unsaturated mixed fatty acid ester sulfonates : US , 4816188[P] . 1989-03-28 .

[39] 诺曼福斯特 . 脂肪酸甲酯磺酸盐的产业化[J] . 日用化学品科学 , 2005 , 28(8) : 7-9 .

[40] ZHONGDONG L , HUIHUA L , PENG L , et al . Study on the synthesis and physicochemical properties of sucrose polyester[J] . Chinese Journal of Reactive Polymers . 2006 , 15(1) : 29-34 .

[41] 金英姿 , 庞彩霞 . 蔗糖脂肪酸酯的合成及应用[J] . 中国甜菜糖业 , 2005(3) : 28-31 .

[42] 侯信 , 张哲国 , 程男 . 蔗糖聚合物[J] . 高分子通报 , 2004 (3) : 93-98 .

[43] 谢德明 , 高大维 , 郑建仙 . 相转移催化合成蔗糖聚酯研究[J] . 中国油脂 , 1998 , 23(4) : 60-61 .

[44] 闵恩泽 , 姚志龙 . 近年生物柴油产业发展——特色、困境、对策[J] . 化学进展 , 2007 , 19(7) : 1050-1059 .

(收稿日期 2009-10-24 编辑 **罗冬梅**)