

生物柴油技术进展与产业前景

冀星¹, 郝小林², 孔林河³, 李俊峰⁴, 李丽⁵

(1. 石油大学化工学院, 北京 102200; 2. 中国工程院研究室, 北京 100038;
3. 海南正和生物能源有限公司, 海口 570110; 4. 国家发展计划委员会能源研究所,
北京 100038; 5. 中国石油天然气总公司咨询中心, 北京 100724)

[摘要] 综述了世界各国生物柴油技术的研究、应用及产业发展状况, 分析了生物柴油制备、应用中存在的问题, 论述了发展生物柴油产业对我国石油安全、国民经济建设以及对农业产业结构调整的贡献和生物柴油对环境的作用及可能造成的冲击, 展望了该产业的发展前景, 对该产业的发展提出了建议。

[关键词] 生物柴油; 生物柴油制备; 生物柴油产业

[中图分类号] TK6; TE626.24 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2002)09-0086-08

传统能源的日益枯竭需要开发新的可再生能源, 环境保护与汽车工业的发展需要清洁油料。生物柴油是以植物或动物及其产物为原料制成的可再生能源, 可以作为优质的石油柴油代用品。发展生物柴油产业在我国具有的巨大潜力, 将对保障石油安全、保护环境生态、促进农业和制造业发展、提高农民收入, 产生相当重要的作用。

1 生物柴油

1.1 生物柴油及其应用历史

生物柴油是植物柴油与动物柴油的总称。它基本不含硫和芳烃, 十六烷值高达 52.9^①, 可被生物降解、无毒、对环境无害, 可以达到美国“清洁空气法”所规定的健康影响检测要求, 与使用石油柴油相比, 可以降低 90% 的空气毒性, 降低 94% 的致癌率, 它的开口闪点高, 储存、使用、运输都非常安全。在生产生物柴油的过程中, 每消耗 1 个单位的矿物能量就能获得 3.2 个单位的能量, 在所有的替代能源中它的单位热值最高。生物柴油的应用历史较长, 1900 年, 鲁道夫·迪兹尔在巴黎世界博览会上首次展览其发明的柴油引擎时使用的就是花生油。

1.2 制造方法与典型的工艺流程

由动植物油脂生产生物柴油的流程见图 1。

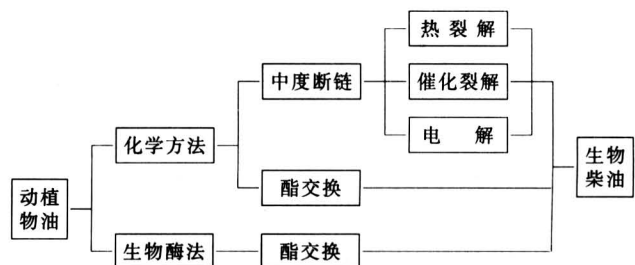


图 1 由动植物油脂生产生物柴油的流程

Fig.1 Methods of converting oil and fat to bio-diesel

其中由动植物油脂通过中度裂解与生物质热解得到的生物柴油主要成分是烃类化合物。其碳数分布及低温启动性能与石油柴油类似, 但是稳定性稍差; 由动植物油脂醇解或酶法醇解得到的生物柴油主要成分是十四~十八碳烯(烷)酸甲酯, 稳定性好, 但低温启动性能稍差。

在以上方法中, 化学法(酯交换)制造生物柴油使用酸或碱催化剂使植物油与甲醇进行酯交换反应。其优点是反应时间短, 成本较低。缺点是: a.

[收稿日期] 2002-03-27; 修回日期 2002-06-26

[作者简介] 冀星(1973-), 男, 河北内邱县人, 石油大学化工学院博士后

① 正和生物柴油项目简介(内部资料)

使用大量甲醇；b. 反应物中混有游离脂肪酸与水，对酯交换反应有妨害作用；c. 反应产物必须水洗，洗涤过程中产生含碱废液，如有残留碱，则柴油中生成皂，容易堵塞管道。此外，甘油甲醇废液也必须处理。生物酶法使用脂酶进行酯交换反应，优点是混在反应物中的游离脂肪酸和水对酶催化反应无影响。缺点是：a. 如不使用有机溶剂就达不到高酯交换率；b. 反应系统中如甲醇达到一定量，脂酶就会失活；c. 酶价格偏高；d. 反应时间较长^[1]。

目前最常用的是化学酯交换法，制备工序见图2。经过这些工序，天然油酯的平均分子质量由900降到300左右，平均分子质量与各种物化性能与石油柴油相近。

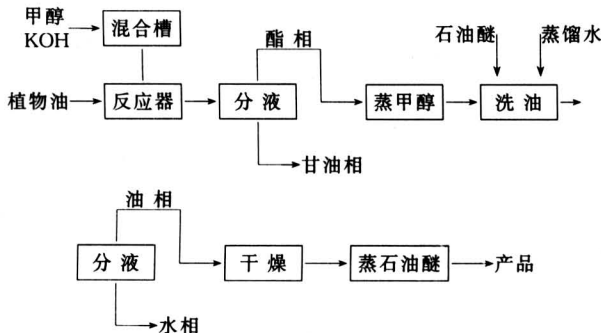


图2 动植物油脂的醇解制取生物柴油的典型工艺流程^[2]

Fig.2 Typical process to obtain bio-diesel from oil and fat by tran-esterification

2 生物柴油在世界各国的应用情况

2.1 美国

生物柴油在美国的商业应用始于20世纪90年代初，但是在最近两年才形成规模，并已成为该国产量增长最快的替代燃油。1996年生物柴油的产量为150 kt^[3]，主要用于具有集中加油站的大巴和卡车运输公司，1999年只有3个主要的汽车运输公司使用，而到2000年3月已超过40个，美国联邦政府是生物柴油的最大用户。在加利福尼亚州，一家环绕旧金山地区的运输公司的卡车100%使用生物柴油。绝大多数的运输公司使用B20生物柴油（生物柴油质量分数占20%，石油柴油占80%）。但是，由于生物柴油价格比石油柴油高出15%~30%，因此生物柴油尚未进入各个加油站^[4]。美国已经有多家生物柴油生产与供应商，如NOPEC（又名OceanAir Environmental Fuels and

Glycerine Operation）具有 $1\,000 \times 10^4$ gal（约 $3\,800 \times 10^4$ L）的设计生产能力。在夏威夷的太平洋生物柴油公司规模也很大^[5]。

美国在利用生物技术开发油料植物方面投入很大科研力量。美国可再生能源国家实验室（NREL）通过现代生物技术制成“工程微藻”，即硅藻类的一种“工程小环藻”，在实验室条件下可使脂质质量分数达60%以上，户外生产也可达40%以上。预计每英亩“工程微藻”每年可生产40~100桶（约6400~16000 L）柴油^[6]。

美国政府为促进生物燃料的发展，采取了有力的补贴措施。2001年11月份，美国农业部决定今后两年每年拿出1.5亿美元补贴乙醇生产厂家，用以增加乙醇和生物柴油等生物燃料的使用。至少有5个州正在考虑制订税收鼓励政策，以便进一步鼓励使用生物柴油。在上述政策的鼓励下，5个州的生物柴油的产量由1999年的 50×10^4 gal（约 190×10^4 L）猛增到2000年的 500×10^4 gal（约 $1\,900 \times 10^4$ L）。据估计，仅美国农业部制订的鼓励措施就可使生物柴油年产量再提高 $3\,650 \times 10^4$ gal（约 1.39×10^8 L）。

为了保证生物柴油产业的健康发展，打破行业垄断，美国在立法方面予以保证。1990年美国修正空气洁净法，禁止在有严重空气污染城市的公共运输车辆上使用石油柴油燃料。该政策为生物柴油这种优良的替代品进入市场提供了政策和法律保证。生物柴油是唯一能够通过空气洁净法211（b）条款规定的对人体健康测试标准的石油柴油替代品^[7]。美国1992年通过的能源政策法规规定，绝大多数联邦、州和公共部门的汽车队都必须有一定比例的车辆使用替代燃油。同时，为了保证生物柴油的质量，美国制定了生物柴油的标准（见表1）。

2.2 德国

2000年初德国生物柴油产量达 45×10^4 t，并有逐渐上升的趋势。奔驰、宝马、大众和奥迪汽车生产厂家生产的汽车均允许使用生物柴油而无需对发动机进行改装。德国对生物柴油实行免税政策，生物柴油的零售价格目前约为1.45马克/L，而石油柴油为1.60马克/L，其竞争力大于石油柴油。德国最大的生物柴油提炼厂2000年4月11日在德国东部勃兰登堡州的施瓦尔茨海德地区破土动工，设计生产能力为 10×10^4 t生物柴油和 3×10^4 t甘油^[8]，投资5000万马克，已于2001年1季度投

产。为了解决由于疯牛病危机大量屠宰动物而带来的动物油脂污染问题,德国萨利亚(Saria)公司最近成功地利用动物脂肪制造出生物柴油,并实现了工业化生产。该公司称,其在德国东部梅前州建设的提炼厂是目前世界上第一座利用动物脂肪制造生物柴油的工厂,年产 $1\,300 \times 10^4$ L生物柴油。

同样,德国也建立了生物柴油国家标准(见表2)。

表1 美国生物柴油标准

Table 1 ASTM for bio-diesel

| 项 目 | 要 求 | 实验方法 |
|--|-------------|-------|
| $t_{\text{闭口四点}}/^{\circ}\text{C}$ | ≥ 100 | D93 |
| $\varphi_{\text{水}}$ | ≤ 0.05 | D2709 |
| $\nu_{40^{\circ}\text{C}}/\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ | 1.9~6.0 | D445 |
| $w_{\text{灰分}}/\%$ | ≤ 0.02 | D874 |
| $w_{\text{硫}}/\%$ | ≤ 0.02 | D2622 |
| 铜片腐蚀 | 不大于3级 | D130 |
| 十六烷值 | ≥ 40 | D613 |
| $t_{\text{凝点}}/^{\circ}\text{C}$ | 实测 | D2500 |
| $w_{\text{残碳}}/\%$ | ≤ 0.05 | D4530 |
| 酸值/ $\text{mgKOH} \cdot \text{g}^{-1}$ | ≤ 0.8 | D664 |
| $w_{\text{游离甘油}}/\%$ | 0.02 | ASTM |
| $w_{\text{甘油总量}}/\%$ | 0.24 | ASTM |

2.3 其他国家生物柴油的生产应用情况

其他国家生物柴油的生产应用情况见表3。由表3可以看出,目前世界各国生物柴油的用量在 100×10^4 t以下,美国以大豆为原料、欧洲以油菜籽为原料,巴西以蓖麻籽为原料,日本与中国以废食用油为原料,不少国家对生物柴油都采取了免税或补贴政策,予以支持。

另据Frost & Sullivan企业咨询公司最新发表的“欧盟生物柴油市场”报告,为实现“京都协议”规定的目标(在2008~2012年期间,欧盟将减少二氧化碳排放量8%),欧盟即将出台鼓励开发和使用生物柴油的新规定,如对生物柴油免征增值税,规定机动车使用生物动力燃料占动力燃料营业总额的最低份额。报告分析指出,新规定的出台将有助于欧盟生物柴油市场的稳定,生物柴油产量将大幅上升。至2007年,欧盟生物柴油营业额将从2000年的5.035亿美元猛增至24亿美元,平均年增25%^①。

表2 德国生物柴油标准

Table 2 German standard for bio-diesel

| 名 称 | 标准值 | 检验方法 |
|--|-------------|--------------------------------------|
| $\rho_{15^{\circ}\text{C}}/\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ | 0.875~0.900 | DIN EN ISO 3675 |
| $\nu_{40^{\circ}\text{C}}/\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ | 3.5~5.0 | DIN EN ISO 3104 |
| $t_{\text{闭口四点}}/^{\circ}\text{C}$ | ≥ 110 | DIN EN ISO 22719 |
| 冷滤点(CFPP)/ $^{\circ}\text{C}$ | | DIN EN 116 |
| 4月15日~9月30日 | ≤ 0 | |
| 10月1日~11月5日 | ≤ -10 | |
| 11月16日~2月28日 | ≤ -20 | |
| 3月1日~4月14日 | ≤ -10 | |
| $w_{\text{硫}}/\%$ | ≤ 0.01 | DIN EN 2460 或 DIN EN ISO 14596 |
| $w_{\text{残碳}}/\%$ | ≤ 0.05 | DIN EN ISO 10370 |
| 十六烷值 | ≥ 49 | ISO/DIS 5165: 1996 或 DIN 51773 |
| $w_{\text{灰分}}/\%$ | ≤ 0.03 | DIN 51575 |
| $w_{\text{水}}/10^{-6}$ | ≤ 300 | ISO/DIS 12937: 1996 或 DIN 51777-1 |
| $w_{\text{总杂质}}/10^{-6}$ | ≤ 20 | DIN 51419 |
| 铜腐蚀试验(50 $^{\circ}\text{C}$, 3 h) | 1 | DIN EN ISO 2160 |
| $t_{\text{诱导期}}/\text{h}$ | - | IP 306 |
| 中和值/ $\text{mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$ | ≤ 0.5 | DIN 51558-1 |
| $w_{\text{甲醇}}/\%$ | ≤ 0.3 | E DIN 51608 |
| $w_{\text{单甘油}}/\%$ | ≤ 0.8 | E DIN 51609 |
| $w_{\text{二甘油}}/\%$ | ≤ 0.4 | |
| $w_{\text{三甘油}}/\%$ | ≤ 0.4 | |
| $w_{\text{游离甘油}}/\%$ | ≤ 0.02 | |
| $w_{\text{总甘油}}/\%$ | ≤ 0.25 | |
| 碘值 | ≤ 115 | DIN 53241-1 |
| $w_{\text{磷}}/10^{-6}$ | ≤ 10 | DIN 51440-1 |
| $w_{\text{碱}}(\text{Na}^+ + \text{K}^+)/10^{-6}$ | ≤ 5 | 依据 DIN 51797-3, 增加钾 |

3 存在的技术问题及解决办法

3.1 酶的选择性、寿命及反应时间

在利用酶进行酯交换反应时,不使用有机溶剂就达不到高的酯交换率,反应系统中甲醇达到一定量时,酶就失活,反应时间较长。大阪市立工业研究所使用固定化酶连续生产生物柴油的技术初步解决了这一问题。分段添加甲醇进行反应,使用3个填充固定化脂酶反应柱,往第1柱注入油和1/3 mol 甲醇,从此柱下部流出的反应物静置后分离出生成的甘油;再添加1/3 mol 的甲醇,送入第2反应柱,反应、静置并分离出甘油,再在反应物中添

① 中国驻德国汉堡总领馆经商室提供

加 1/3 mol 的甲醇，在第 3 柱中进行反应，静置、 达 95%，酶连续使用 100 天^[1]。
分离出甘油与生物柴油。反应温度 30 ℃，转化率

表 3 其他国家生物柴油产业的生产应用情况

Table 3 Yield of bio-diesel in different countries

| 国 别 | 主要生产公司 | 生产能力 /10 ⁴ t·a ⁻¹ | 总生产能 力/10 ⁴ t·a ⁻¹ | 税 率 | 原 料 |
|---------|--------------------------|--|---|-----|---------|
| 日本 | 东京长野四家公司 | | 40 | | 废食用油 |
| 法国 | Compiègne | 4 | 40 | | 菜子油 |
| | Boussens | 4 | | | |
| | Peronne | 1 | | | |
| | Verdun | 4 | | | |
| | Rousen | 12 | | | |
| | Nogent-Sur-Seine | 12 | | | |
| 意大利 | Livomo | 11.7 | 75.2 | 0 | 菜子油 |
| | Citta Di Castello | 6 | | | |
| | Milano | 1.9 | | | |
| | Solbiate | 22.8 | | | |
| | Napoli | 11.8 | | | |
| | Bari | 01 | | | |
| | Ancona | 4 | | | |
| Brescia | 7 | | | | |
| 奥地利 | Aschach | 1 | 5.5 | | 菜子油 |
| | Bruck | 1.5 | | | |
| | Pischelsdorf | 3 | | | |
| | 另有 2 条中试生产线 | | | | |
| 比利时 | Feluy | 20 | 24 | | 菜子油 |
| | Seneffe | 4 | | | |
| | 中试生产线 | 0.1 | | | |
| 丹麦 | Otterup | 3 | 3 | 0 | 菜子油 |
| | 2 条中试生产线 | 0.1 | | | |
| 匈牙利 | Gyor | 1.8 | 1.8 | | 菜子油 |
| | 另一小厂 | 0.088 | | | |
| 爱尔兰 | | 0.5 | 5 | 0 | 菜子油 |
| 西班牙 | | 5 | | | 菜子油 |
| 巴西 | 塞阿拉联邦大学实验工厂 | 1.6~2.4 | | | 蓖麻油 |
| 中国 | 正和生物能源公司 | 2 | 2 | | 油脚与废食用油 |
| 美国 | Interchem Environment | | 45.6 | 0 | 豆油 |
| | AgEnvironmental Products | | | | |
| | Twin River Technology | | | | |
| | NOPOC Corp | 30 | | | |
| | Midwast | 1 | | | |
| | Chicago | 3 | | | |
| Quincy | 10 | | | | |
| 其它 | 1.6 | | | | |
| 德国 | Dusseldorf | 6 | 45 | 不收税 | 菜子油 |
| | Leer | 8 | | | |
| | Plausen | 0.2 | | | |
| | Kiel | 1 | | | |
| | Barby | 5 | | | |
| | Thuringin | 0.2 | | | |

3.2 生物柴油的倾点高,影响低温启动性

由于生物柴油的碳数分布集中在14~18,因此低温启动性差。目前,石油大学正在采取可控分段裂解的方法使生物柴油的碳数分布与石油柴油接近,从而改善生物柴油的低温启动性。

3.3 催化剂的研制

酯基转移反应所用的催化剂是关键技术。用于酯交换的催化剂有酸、碱以及分子筛,但各种催化剂均有优缺点。

使用NaOH为催化剂,在NaOH浓度过高时,会导致副反应的发生。NaOH与产物进行皂化反应,导致产率下降。同时,大量的强亲核试剂 OH^- 存在会导致较弱的亲核试剂 $\text{R}-\text{O}^-$ 进攻羰基 C^+-O^- 困难而降低反应产率。碱催化酯交换作用类似皂化反应是不可逆的,产率超过90%,可在室温下进行^[2]。

使用酸为催化剂时,需要较高的温度,酸催化酯交换反应是可逆的,耗能多且收率较低。利用多相催化剂作用于酯基转移反应将会提高生物柴油的收率^[5]。

使用分子筛催化剂时,由于反应的温度较低,分子筛催化剂的活性低,若提高反应温度,则甲醇会呈蒸气状态,不利于反应的进行。

3.4 反应的接触界面问题

甲醇和动植物油脂互溶性差,反应体系呈两相,酯基转移反应只在界面进行,反应速率低。采用超临界流体等技术增加界面面积以及提高催化剂的有效浓度是一种有效的方法。最好的工艺流程是首先用甲醇将催化剂溶解,然后与过滤后的油反应。反应物适当的摩尔比率为甲醇:甘油三酯等于6:1,以1%的碱液作为催化剂^[5]。

3.5 甘油皂对油品质量的影响

甘油皂容易堵塞输油管道和喷油嘴。甘油皂可从反应器底部排出,生物柴油中残留的甘油皂可用孔径为10 μm 的过滤器进行过滤除去^[5]。

3.6 燃烧残留物的微酸性问题

生物柴油的燃烧残留物呈微酸性,对汽缸的腐蚀作用很小,加上生物柴油本身的润滑作用,总体效果使发动机的使用寿命加长,对用于尾气净化的催化剂没有影响^[9]。

3.7 甲醇的聚合问题

甲醇浓度过高导致甲醇之间的缩合反应,降低了甲醇的有效浓度,导致产率降低。实验证实油醇

摩尔比为1:6时,其产率可以达到85%,为最佳比例,当油醇摩尔比上升或者下降时,其产率都会明显地降低。在摩尔比为1:6以下时,随着反应物浓度的增加,推动化学平衡向正反应方向进行,反应产率提高。

3.8 残留甲醇与甘油的腐蚀性问题

生物柴油中所含的微量甲醇与甘油,会使与之接触的橡胶零件如橡胶膜、密封圈、燃油管(即燃油泵中的各种橡胶配件)等逐渐降解。对这些零件的材料可以用聚四氟乙烯进行替换或者采用常规橡胶与四氟乙烯共聚的材料。在欧洲,有7家领头的发动机制造厂商如Volkswagen、Mercedes Benz、Volvo等提供可使用生物柴油的发动机,易磨损的橡胶零件已由聚四氟乙烯零件代替^[5]。

4 发展生物柴油的意义

4.1 生物柴油对我国石油安全的贡献

目前,原油和石油产品在我国一次能源生产和终端能源消费中都占到20%以上,而且近年来一直呈上升趋势。2001年原油需求总量已超过 $2.6 \times 10^8 \text{ t}$,其中进口量占40%,这对石油安全是严重的挑战。柴油是石油消费的重要组成部分,1995~2000年期间,我国柴油消费已从 $4360 \times 10^4 \text{ t}$ 增加到 $6700 \times 10^4 \text{ t}$ ^[9],预计2005年的柴油消费量将在 $8500 \times 10^4 \text{ t}$ 左右。发展生物柴油可以部分缓解我国柴油供应紧张的状况并有助于部分替代进口产品,节省外汇。如果发展顺利,2005年我国生物柴油的产量可以达到 $500 \times 10^4 \text{ t}$,按每吨柴油价格为250美元(目前国际市场价格水平), $500 \times 10^4 \text{ t}$ 生物柴油可节省外汇12.5亿美元。如果到2010年各种生物能源资源得到大规模开发和利用,生物柴油产量可望达到千万吨级,将对国家能源安全做出重大贡献。

4.2 生物柴油对农业产业结构调整的贡献

由于近几年粮食的丰收以及世界范围内粮价激烈竞争,降低了农民收入,农村经济发展缓慢。美国通过发展生物柴油产业,创造了大量的就业机会,为国民经济增长和税收增加做出了重要贡献,经济效益大大超过国家为扶植产业发展所提供的财政补贴。通过发展生物柴油产业增加农民收入,提高农村居民的生活水平,带动农村及周边地区的经济社会发展,为振兴日益衰败的美国农业发挥了重要作用。欧盟为保证农产品价格,对用于农产品生

产的土地进行种植限制。每放弃 1 hm² 农田的粮食种植, 可由欧盟获得 1 000 马克的补贴。此政策虽然保证了欧盟的农产品价格稳定, 但使得许多欧盟农民无所事事, 收入减少。而生物柴油的兴起, 使得欧盟农民在获得补贴的同时生产出用于工业目的的菜籽, 增加了个人收入, 同时又为生物柴油提供了菜籽原料。目前每公顷土地可生产约 3 t 菜籽(含油量约 40%)。1999 年在欧盟 3.5 × 10⁴ hm² 土地上生产的约 100 × 10⁴ t 菜籽中, 有 33.2 × 10⁴ t 被用于生产生物柴油, 约占菜籽产量的 1/3^[10]。

近年来, 占我国人口近 2/3 的几亿农村居民的收入增长速度明显低于城镇居民, 特别是种粮农民收入增长缓慢, 已经成为制约我国居民消费和国民经济发展的重要因素之一。调整农业产业结构、提高农民收入已经成为热门话题。而种植油料作物, 发展生物柴油, 可以改变单一的“农产品—加工—食品”模式, 开辟“农产品—加工—工业品”的发展新模式。所得油品可以减轻我国需要大量进口油品的压力, 也可缓解农民“卖粮难”“卖果难”的问题。随着汽车产业的发展和石油资源的日益枯竭, 对生物柴油的需求量会越来越大, 不会存在产品没有销路的问题。

4.3 生物柴油对国防安全的贡献

与常规石油生产相比, 生物柴油的生产工艺简单、开工周期短、易于隐蔽且可以采取分散式布局, 因此生物柴油备受军方的欢迎。美国军方非常重视生物柴油, 以保证战时油料供应。据美军国防能源补给中心 (DESC) 的刊物《燃料补给线》介绍, 美空军 Scott 基地 2001 年 4 月 10 日宣布开始在所有柴油车上使用生物柴油, 而且已经建立了完备的生物柴油供应网络。国防能源补给中心将 B20 输送到全美各个供应点供军队使用^[11]。南斯拉夫吸取了集中电网被轰炸的教训, 最近很重视发展分散式生产的生物柴油。我国军队也应该发展生物柴油, 将其作为战时油料供应的一种备选方案。

4.4 生物柴油对环境的作用

生物柴油是以生物质为原料生产的可再生能源, 它对环境生态的保护作用体现在生产过程、燃烧过程的各个层面。主要有以下 6 个方面:

- 1) 生物柴油对于解决废食用油的污染以及避免废食用油重新进入饮食系统方面有重要作用;
- 2) 生物柴油不含硫, 其碳循环是动态的, 每两年即可完成“CO₂ + 光合作用—生物质—生物柴

油—CO₂ + 光合作用……”的闭合循环链, 因此, 对于保护自然环境、维护生态平衡而言, 生物柴油是一种可再生的绿色环保型新能源^[12];

3) 发展生物柴油, 种植油料作物可以绿化海滩, 改善中国西北地区的水土流失, 使用生物柴油是一种比增加森林资源以吸收二氧化碳更为有效的策略;

4) 生物柴油的燃烧过程比石油柴油更清洁, 采用生物柴油的发动机废气排放指标不仅能满足目前的欧洲 2 号标准, 甚至能满足即将在欧洲颁布实施的更加严格的欧洲 3 号排放标准^[10]; 与石油柴油相比, 生物柴油的污染物排放见表 4。

表 4 生物柴油与石油柴油污染物排放比较^[13]

Table 4 Comparison between bio-diesel and petro-diesel in emission

| | B100 比石油柴油减少的比例 | B20 比石油柴油减少的比例 |
|--------------------|-----------------|----------------|
| 碳氢化合物/% | 36.73 | 7.35 |
| CO/% | 46.23 | 9.25 |
| 颗粒物/% | 68.07 | 13.61 |
| SO _x /% | 100 | 20 |
| 多环芳烃/% | 80 | 13 |
| 含氮杂环化合物/% | 90 | 50 |

5) 生物柴油的生物分解性高, 有利于环境保护, 生物柴油可以用于处理丁基以及腈类橡胶, 尤其在废轮胎的处理方面有独到的作用;

6) 生物柴油是对人类以及车辆友好的燃料。

值得注意的是, 发展生物柴油, 种植油料作物, 可能会与农业用地发生冲突, 可能会对生物多样性产生不利影响, 可能与更长期的重新造林需要冲突, 在水土流失和用水成为大问题的干旱地区尤其如此^[14]。同时, 油料植物在森林中所占的比例过高, 对森林防火提出了严重挑战。澳大利亚的森林大火很大程度上由于桉树(一种油料植物)汁液以及果实的易燃性而加剧。炼油废物的处理问题也是一个大问题。

5 经济效益、发展前景预测与中国的发展模式

5.1 经济效益

生物柴油价格可以采用 2 种方法计算, 一种是净生产端价格, 一种是考虑到消费端以及环境因素

的综合价格,同时兼顾不同能源的价格可比性。

以净生产端价格计算,欧美等国得到的生物柴油价格是石油柴油的数倍,没有竞争力^[3]。以南联盟为例,1 t 油菜籽可制取约 360 kg 生物柴油,同时可副产 16 kg 甘油。生物柴油根据等级和纯度的不同,价格在 250~750 美元/t,均价为 500 美元/t。这种价格与石油柴油相比没有竞争力。但是,纯度为 99.7% 的甘油价格为 2 000 美元/t。南联盟 1 hm² 油菜田大概可以生产 3 t 油菜子,每公顷地的生产总值为 336 美元,尚具有一定的经济竞争力。而我国海南正和生物能源公司以食用油厂的食用油废渣为原料,每 1.2 t 食用油废渣生产 1 t 生物柴油,同时获得 50~80 kg 甘油,蒸馏残液约 120 kg,食用油废渣的价格为 1 000 元/t,蒸馏残液价格为 700 元/t,所得生物柴油的售价为 2 300~2 500 元/t,每生产 1 t 生物柴油获利为 300~500 元,具有一定的市场竞争力。

考虑到环境因素以及设施投资计算的生物柴油综合价格,具有很大的竞争力。由于生物柴油的优良环保特性,目前在欧洲生产生物柴油可享受政府税收政策优惠,其零售价低于普通柴油。如德国对生物柴油实行免税政策,生物柴油在加油站的零售价格约 1.45 马克/L,而柴油为 1.60 马克/L,生物柴油竞争力大于普通柴油^[12]。

总之,对生物柴油价格的计算,不能只考虑生产端,同时应该考虑到消费端,如尾气排放低、一旦发生漏油事故对环境不会造成恶劣影响、可以减少发动机的大修次数等因素。以一种系统的观点来考虑其综合价格,则生物柴油比石油柴油价格低廉。另外,它与传统的柴油有很大的协调性,可以利用现有的油品储存与输运设施,而不像 CNG 或 LPG 需要有新建设施。综合考虑,发展生物柴油具有很大的商业竞争力^[15]。

5.2 发展前景预测

生物柴油的资源量可以分为 3 个层次,即分别以现有资源、适度种植油料作物和大规模发展工程藻类为基础预测发展前景。我国 2000 年的食用油量为 $1\ 200 \times 10^4$ t,测算到 2005 年我国人口将达到 13.3 亿~13.4 亿人,人均社会消费食用油 9.9 kg,社会需求总量为 $1\ 316.5 \times 10^4 \sim 1\ 325.5 \times 10^4$ t^[16]。按照日本废食用油量占食用油量的 20% 计算^[1],每年所产生的废油为 $240 \times 10^4 \sim 260 \times 10^4$ t。榨油过程中产生的油渣以食用油量 10%~15%

计算,则油渣量为 $130 \times 10^4 \sim 150 \times 10^4$ t。其他植物种子如漆树、黄连木、苹果、葡萄的资源量以油计算合 200×10^4 t,我国皮革产业每年处理的皮革以牛皮计合 $10\ 014 \times 10^4$ 张(1997 年),生产过程中产生的废油合 $4 \times 10^4 \sim 6 \times 10^4$ t,如果将这些原料的 50% 转化为生物柴油,则生物柴油的规模为 300×10^4 t;我国目前需要造林的面积达 9 亿亩(60×10^6 hm²),如果其中有 5% 种植黄连木树,每亩种植 222 棵,每棵树产籽以 20 kg 计算,产油率按照 20%~30% 计算,如其中有 50% 用来制取生物柴油,则 4 年后,以这些树木所产油料,可生产生物柴油 $2\ 000 \times 10^4$ t。如果以工程藻类为原料,则生物柴油的规模估计可以在 $3\ 000 \times 10^4$ t 以上。预测 2005 年,我国原油需求量为 2.5×10^8 t,产需缺口达 0.9×10^8 t。发展生物柴油可以填补缺口的 30%~40%。

5.3 发展模式选择

生物柴油是一种可再生能源,所用的原料较为分散,因此规模不宜太大。同时,由于规模小、数目多,不便管理,国有大公司不宜过多介入,应以民营以及外资为主。在生产规模上,应走由小到大逐步发展的模式,因为这是一个新产业,需要逐步积累经验。生物柴油在中国的发展道路应该先以处理食用废油、没有食用价值的野生油料植物的果实、农作物下脚料如棉籽油以及失去食用价值的存粮如大豆等为原料,建立一些年生产能力在 $1 \times 10^4 \sim 10 \times 10^4$ t 的生物柴油小型工厂,以减少运输成本。第二步,结合农业产业结构调整、退耕还林以及西部开发中的生态建设,有计划地发展能源作物,如种植产油率高的转基因大豆和适宜于干旱地区生长的黄连木等树种。根据油料树木的产量建立生产能力在 $10 \times 10^4 \sim 100 \times 10^4$ t 的生物柴油工厂。在此问题上不鼓励将高产农田改种油料作物,我国人口众多,不像欧美国家,可以有大量的闲置土地,不要形成油料作物与粮食争地的局面。第三步,在浅海种植藻类,因藻类产量较高,可以建立生产能力在 $100 \times 10^4 \sim 1\ 000 \times 10^4$ 吨级的生物柴油工厂。总之,生物柴油应以民营企业以及外商为主,由小到大,逐步发展。发展前期,以提高农民收入为主,发展后期以生物技术支持的中型工厂为主。

6 政策建议

1) 发展生物柴油产业是利国利民的大好事。

我国政府应当将此作为保障国家石油安全、保护环境生态、促进经济和产业发展、增加农民收入的重大战略措施。

2) 尽快建立有关生物柴油的质量、生产流程、工艺设计以及安全生产方面的国家标准。

3) 由国家发展计划委员会以及国家经济贸易委员会协调生物柴油产业与中国石油天然气集团公司以及中国石油化工总公司的关系。

4) 尽快制定有关禁止废食用油进入下水道以及食用油系统的法律。

5) 合理分配审批权限, 避免假冒伪劣产品扰乱市场。

6) 实行政府引导、支持和市场机制结合的发展方针, 在税收与补贴方面予以适当的激励。

7) 选择合适的发展模式, “政府+企业+农户+银行+技术”五位一体的模式值得推广。

8) 在科研攻关以及产业创新方面予以支持, 要走科研部门与企业联合承担项目的道路。

9) 妥善解决油料作物与农产品争地的问题。

10) 充分考虑基因安全以及森林安全。

参考文献

- [1] 酶法生产生物柴油技术[N]. 化学工业时报(日), 第2394号:1
[2] 范 航, 张大年. 生物柴油试制研究[J]. 化学世界,

2000 增刊: 65~66

- [3] 燕 林. 国外开始规模生产生物柴油[J]. 炼油设计, 1999, 29(6): 16
[4] 朱 行. 植物油制成生物柴油[J]. 粮食与油脂, 2001, (5):50
[5] 本刊编译. 生物柴油[J]. 广西轻工业, 2000, (4):47~48
[6] 罗明典. 什么是生物柴油[N]. 科技日报, 2001-10-22()
[7] Chum L H, et al. 巨大的能源丰收[J]. 刘增义译. 能源, 1995, 10(6): 24~26
[8] 本报讯. 欧洲开放使用生物柴油[N]. 中国机电日报, 2001-8-8()
[9] 王庆一主编. 能源政策研究[M]. 2001年版. 北京: 能源政策研究编辑部, 2001. 75
[10] 忻耀年, Sondermann B, Emersleben B. 生物柴油的生产和应用[J]. 中国油脂, 2001, 26(5):72~77
[11] 许俊霞编译. 美军开始使用生物柴油[J]. 石油炼制与化工, 2001(32):68
[12] 王述洋, 谭文英. 生物质液化燃油的开发前景及可持续发展意义[J]. 科技导报, 2000, (6):52~55
[13] <http://www.oceanairenvironmental.com/>
[14] 新世纪的可再生能源[J]. 世界石油化工, 2001, (6):42~44
[15] <http://www.nopec.com>
[16] 褚绪轩. 国内外油料作物和食油产销现状及发展趋势[J]. 中国油脂, 2002, 27(1):14

Prospect and Technology Progress of Bio-diesel Industry

Ji Xing, Xi Xiaolin, Kong Linhe, Li Junfeng, Li Li

(1. Department of Chemical Engineering, Petroleum University, Beijing 102200, China; 2. Department of Policy Research, Chinese Academy of Engineering, Beijing 100038, China; 3. Hainan Zhenghe Bio-energy Co. Ltd., Haikou 570110, China; 4. Energy Research Institute, State Developing and Planning Commission, Beijing 100038, China; 5. Consultation Center, Chinese Natural Gas and Petroleum Company, Beijing 100724, China)

[Abstract] The current situation of research, application and development of bio-diesel industry all over the world is reviewed in this article, and the problem in the preparation and application of bio-diesel is analyzed. The importance of bio-diesel industry to the national petroleum supply, national economy and re-adjustment of agriculture industry is discussed. The prospect and development pattern of bio-diesel industry in China are pointed out as well.

[Key words] bio-diesel; bio-diesel preparation; bio-diesel industry