

发展我国生物柴油产业的探讨

闵恩泽, 唐忠, 杜泽学, 吴巍

(中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院, 北京 100083)

[摘要] 生物柴油来源于动植物油脂等可再生资源。作为矿物柴油的替代燃料, 生物柴油具有空气污染物排放少、润滑性好、生物降解完全等优点, 但生物柴油的成本高是制约其发展的瓶颈。结合我国具体国情, 从原料(油料作物、油料林木果实、油藻和食用废油等)的综合利用, 生物柴油的加工技术(酸碱催化、酶催化、无催化和副产高品质甘油的酯交换工艺), 以及高附加值的后续产品(润滑添加剂、特种溶剂、表面活性剂等)的开发利用等方面, 阐述了生物柴油作为环境友好的替代燃料和大宗有机化工原料的可行性。指出必须开发符合我国国情的生物柴油专有技术, 才能使生物柴油产业成为真正具有竞争力的新兴产业。

[关键词] 生物柴油; 替代燃料; 加工技术

[中图分类号] TE6; TQ6 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2005)04-0001-04

1 前言

利用取之不尽、用之不竭的可再生资源生产燃料和大宗有机化工产品是绿色化学实现可持续发展的重要方向^[1]。从植物油生产的柴油称为生物柴油(Biodiesel), 它是一种长链脂肪酸的单烷基酯。天然油脂多由直链脂肪酸的甘油三酯组成, 与甲醇酯交换后, 分子量降至与柴油相近, 且具有接近于柴油的性能。从植物油生产的生物柴油不含硫和芳烃, 十六烷值高, 并且润滑性能好, 所以是一种优质清洁柴油^[2~4]。这些长链脂肪酸单烷基酯可生物降解, 闪点高, 无毒, 挥发性有机物(VOC)含量低, 具有优良的润滑性能和溶解性, 也是制造可生物降解的具有高附加值的精细化工产品原料^[5,6]。

2 国外生物柴油技术发展近况

2.1 欧盟生物柴油发展情况

鉴于植物生长过程吸收的CO₂大于生物柴油

燃烧排放的CO₂, 欧盟为了履行“京都议定书”中减轻地球温室效应的承诺, 大力发展生物柴油; 对生物柴油采取差别税收刺激、菜籽油原料生产补贴等措施, 提高了生物柴油对石油柴油价格上的竞争力。欧盟2003年生物柴油的产量达到了270×10⁴t, 并计划于2010年达到800×10⁴~1000×10⁴t, 使其在柴油市场中的份额达到5.75%, 计划在2020年达到20%。

欧盟开发的生物柴油生产技术有:

1) CIMBRIA SKET GmbH的生物柴油生产技术。最新建造的一套5×10⁴t/a生产装置已于2003年投产, 采用甲醇钠碱性催化剂进行连续脱甘油(CD Process)酯交换工艺^[7]。

2) Lurgi Life Science Technologies GmbH开发的工艺为采用液体碱催化剂的二段酯交换、分离工艺^[8]。1套年产3.7×10⁴t生物柴油, 副产4500t甘油的工厂在2004年投产。

3) Henkel GmbH开发的工艺包括以液体碱催化剂, 采用管式反应器—沉降槽的二段酯交换工

[收稿日期] 2004-09-08

[基金项目] 中国石油化工股份有限公司“生物柴油生产技术及调合性能研究”资助项目(104091)

[作者简介] 闵恩泽(1924-), 男, 四川成都市人, 中国科学院院士, 中国工程院院士, 中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院教授级高级工程师, 博士生导师

艺。至少有2套数万吨/a规模的工厂正在运转。

2.2 美国生物柴油发展情况

美国为了扩大大豆的销售和保护环境,十多年来一直致力于使用大豆油为原料发展生物柴油产业。2002年,美国参议院提出包括生物柴油在内的能源减税计划,生物柴油享受与乙醇燃料同样的减税政策;要求所有军队机构和联邦政府车队、州政府车队等以及一些城市公交车使用生物柴油。2002年生产能力达到 22×10^4 t,2011年计划生产 115×10^4 t,2016年到 330×10^4 t。美国同时以大豆油生产的生物柴油为原料,开发可降解的高附加值精细化工产品,如润滑剂、洗涤剂、溶剂等,已形成产业^[9]。

美国BIODIESEL INDUSTRIES, Inc. 开发成功移动组装的生物柴油生产装置。据称处理能力为 $1 \times 10^6 \sim 3 \times 10^6$ gal/a(约为3 000~10 000 t/a),可加工多种原料,而且生产所需的能源可以自给。

2.3 其它国家生物柴油发展情况

日本利用废弃食用油生产生物柴油的能力已达到 40×10^4 t/a,同时日本政府正在组织有关科研机构与能源公司合作开发超临界酯交换技术生产生物柴油。巴西2002年重新启动生物柴油计划,采用其丰产的蓖麻油为原料,建成了 2.4×10^4 t/a的生物柴油厂,并计划到2005年使生物柴油在矿物柴油中的掺和质量比达到5%,到2020年达到20%。韩国引进了德国生产技术,以进口菜籽油为原料于2002年建成 10×10^4 t/a的生物柴油生产装置,目前正再建一套 10×10^4 t/a的生产装置。菲律宾政府已宣布,与美国合作开发椰子油生产生物柴油的技术。

3 国内生物柴油的发展近况

我国“十五”纲要提出要发展各种石油替代品,将发展生物液体燃料确定为国家产业发展的方向。生物柴油作为一种优质的生物液体燃料,它的发展将对我国能源安全、环境保护以及农业产业结构调整等方面起重要作用。中国工程院组织了“我国生物柴油产业发展座谈会”和“生物柴油植物原料发展研讨会”^[10]。来自科技部、农业部、国家发改委和国资委等部门的相关负责人都表示,将努力贯彻国务院领导关于发展生物替代燃料的指示,大力支持发展生物柴油产业。中国工程院院长徐匡迪院士亲自出席讨论会,认真听取了与会人员的发

言,并对我国发展生物柴油提出了建议。2004年,科技部高新技术和产业化司正在启动“十五”国家科技攻关计划项目“生物燃料油技术开发”项目,其中也包括了生物柴油技术开发的内容。

在我国,生物柴油产业化首先在民营企业展开,海南正和生物能源公司、四川古杉油脂化工公司、福建卓越新能源发展公司等建成了 $1 \times 10^4 \sim 2 \times 10^4$ t/a生产装置,主要以餐饮业废油为原料,除生产生物柴油外,还生产一些高附加值的产品。利用餐饮业废油生产生物柴油,可以减少肮脏的、含过氧化基的脂类等致癌物质及其他污染物排入环境或重新进入食用油系统,对于大中城市的绿色化具有重要意义。另外,海南正和生物能源公司还以黄连木树果油为原料,并建有约6 667 hm²(10万亩)原料种植基地。北京市科委可持续发展科技促进中心正与石油大学合作,利用北京市餐饮业废油为原料来制造生物柴油。江西巨邦化学公司进口美国转基因大豆油和国产菜籽油生产生物柴油,正在建设 10×10^4 t/a生产装置。四川大学生命科学院正筹备以麻疯树果油为原料,计划建立 2×10^4 t/a的生产装置。

在科研开发方面,我国不仅重视生物柴油生产工艺技术的开发,而且也对生物柴油的资源发展进行了深入研究。这些研究单位有:中国林科院、中国农科院、中科院植物所、中科院水生植物所、中国科技大学、四川大学、石油大学、北京化工大学和中石化石油化工科学研究院等。研究的资源包括草本植物油,如菜籽油、大豆油、棉籽油等;木本植物油,如黄连木油、乌柏籽油和绿玉树油等;水生油料植物油,如工程海藻油。所研究的加工方法包括常规的液碱催化酯交换、固体碱催化酯交换以及酶催化酯交换和超临界酯交换等。

国内生物柴油产业虽然得到较快发展,但从形成具有国际竞争力和抗拒原料油价波动的风险来看,还需从下列几个方面继续努力:

1) 从原料看,我国几家民营生物柴油企业绝大多数是采用餐饮业废油来生产生物柴油,不回收甘油,只有一套使用进口大豆油和菜籽油装置正在建设。我国丰富的野生木本植物油和我国优良品种的菜籽油尚未大量用于生产生物柴油。

2) 国内民营企业生物柴油生产装置规模为 $1 \times 10^4 \sim 2 \times 10^4$ t/a,尚未形成 $10 \times 10^4 \sim 20 \times 10^4$ t/a的经济规模。

3) 从技术水平看, 国内民营企业普遍采用的是液碱催化或固体碱催化酯交换工艺。国外正在开发的是酶催化酯交换和超临界酯交换技术。

4) 从产品看, 目前一些民营企业虽已订有企业规格标准, 但没有100%生物柴油以及不同比例的生物柴油和矿物柴油调配的清洁柴油(如相当国外B-2, B-20等)产品的国家规格标准。

5) 与生物柴油配套使用的添加剂, 如抗氧化剂、低温流动改进剂等尚未开发使用。

6) 利用生物柴油为原料, 开发高附加值精细化工产品的研究还需加强。

4 发展生物柴油产业的探讨

4.1 发展生物柴油的关键是原料资源的供应

发展生物柴油产业可以增加一条由可再生资源生产清洁柴油的渠道。但其关键在于资源的供应, 尤其原料价格是影响生物柴油成本的主要因素, 比投资、操作费用、能耗都重要。

我国发展生物柴油的原料资源优势和特点是利用草本和木本油料植物^[11,12]。作为木本油料资源的黄连木、乌桕、油桐、麻疯树等十分丰富, 但现有的资源没有充分开发利用。它们具有野生性, 耐旱、耐贫瘠, 不与粮食生产争地, 在占我国国土总面积约69%的山地、高原和丘陵等地域都能很好地生长, 而且其采集需要大量劳动力, 合乎我国国情。结合我国西部退耕还林生态工程, 大面积营造生物柴油资源林, 提供廉价的生物柴油原料, 既可变荒山劣势为优势, 同时又为我国农民、林业工人增收, 这将是发展生物柴油的重要特色。我国也有丰富的草本油料作物资源, 如大豆、棉花、油菜等, 它们的单位面积产油比野生木本植物的高, 更利于大量提供生物柴油原料。但是这类原料价格高, 必须综合利用以降低生产成本, 同时还要与粮食生产结合, 不与粮食争地。如甘肃、四川的一些地区, 可以种植一季油菜以增加土壤肥力使粮食增产, 同时也为生物柴油提供原料。以菜籽油为原料发展生物柴油为例, 要采用优质品种, 如低芥酸、低硫甙、高油收率的品种, 提供优质生物柴油原料和动物饲料蛋白; 要通过与农作物生产结合, 组织起油菜种植、加工一体化生物柴油生产基地来实现。我国油菜育种研究处于世界领先行列。浙江省农业科学院原子能所运用基因工程新技术, 育出的“超油2号”的含油量高达52.82%, 是目前世界

上含油量最高的甘蓝型油菜, 已获得中国、美国、加拿大、德国、澳大利亚等多国专利。此外, 以大豆油为原料, 还有吉林省农科院开发了世界首个杂交大豆品种, “杂交豆1号”单产达到国际领先水平。所以, 以油料作物为原料生产生物柴油, 油菜和大豆品种有优势, 关键是不与粮食争地。

除国内资源外, 也可以从国外进口大豆油、菜籽油、棕榈油等为原料替代部分原油、柴油的进口, 关键是原料和成品价格能否与石油竞争。2004年, 美国芝加哥期货市场的大豆价格(以人民币计)由一季度的3750元/t降至目前的2958元/t, 与今年原油价格一路攀升相比, 呈现一种相反的发展趋势。所以, 从国外进口原料生产生物柴油也是值得探讨的。国内已经有江西巨邦化学公司进口美国转基因大豆为原料来生产生物柴油。

可再生资源是低密度能源, 要大面积种植才能提供一定数量的原料, 同时还有收集和运输成本问题。因此, 目前的生物柴油装置规模一般为 $2 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4$ t/a, 最大才 20×10^4 t/a, 而且原料供应还有季节性。从中近期看, 生物柴油只能占柴油消费的一小部分, 作为矿物柴油的补充。但是, 正是由于其规模小, 加工流程比较简单, 投资小, 发展快, 所以可以因地制宜, 根据各地区的原料情况来发展。

4.2 作为清洁石油柴油的调合组分和生产满足欧Ⅲ标准的清洁柴油来开发

与矿物柴油比较, 生物柴油具有十六烷值高(>56), 硫质量分数低($<10 \mu\text{g/g}$), 不含芳烃, 闪点高($>100^\circ\text{C}$), 润滑性能好, 生物降解快等优点。其产品有: a. 100%生物柴油, 该产品可满足欧Ⅲ排放要求, 但对原料有严格要求, 如德国采用低介酸、低硫甙的菜籽油为原料。b. 5%、10%、20%生物柴油, 分别与矿物柴油的调合油。该产品具有冷滤点高, 减少喷嘴的堵塞; 减少油路的溶胀; 减少 NO_x 排放等优点。c. 家庭加热炉燃料。所以生物柴油可作为炼油厂和石油销售公司矿物柴油的调合组分, 提高十六烷值, 降低硫含量, 特别是改善润滑性能。对炼厂深度加氢生产的低硫、低芳烃柴油采用加入质量分数为2%~5%生物柴油即可改进润滑性能, 比采用润滑添加剂经济合理, 这是将来我国炼厂生产满足欧Ⅲ排放要求的低硫、低芳柴油必需的调合组分。

4.3 利用生物柴油所含的脂肪酸甲酯来制造可生

物降解的高附加值精细化工品以增加利润

美国利用大豆油生产的脂肪酸甲酯, 开发成功5类可生物降解精细化工产品并推广应用, 已形成了有近300家企业的新兴产业。这5类产品是涂料与印刷墨、粘结剂、润滑剂、塑料及其制品、精细化工品, 包括溶剂、表面活性剂和杀虫剂等。

在我国, 目前植物油原料价格在3 000~5 000元/t, 矿物柴油在3 000~4 000元/t的形势下, 单独生产生物柴油的装置经济上难以立足, 所以一些民营企业生产了一些高附加值产品以提高利润, 如福建卓越新能源公司生产的油酸甲酯, 棕榈酸甲酯等。对于 10×10^4 t/a的生物柴油装置, 还应回收和综合利用甘油。因此, 开发的生物柴油生产装置的流程和加工技术必须充分考虑综合利用, 以适应生产生物柴油—甘油回收利用—精细化工产品生产的要求。

4.4 开发独特先进的生物柴油的生产技术

把生物柴油的生产建立在科学的基础上, 就要象石油炼制一样, 针对不同类型原料进行原料评价, 根据产品要求制订加工流程, 开发加工新工艺, 对产品进行评定和制订规格标准。因此, 生物柴油技术开发应包括:

1) 生物柴油原料的评价与筛选。包括建立评价方法, 对不同地域, 不同气候以及不同中间处理过程的各种可能的原料油进行评价, 取得原料油的特性数据及供应规模, 用来指导制定加工方案, 生产相适应的产品。

2) 根据原料、规模、产品种类确定加工流程。包括选定有无催化剂, 间歇或连续等多种加工方案等。

3) 开发先进的加工工艺。开发固体酸、固体碱催化剂代替液体酸、碱, 减少对环境的污染; 开发酶催化或无催化醇解反应技术, 降低醇/油比, 节省能耗, 简化工艺流程; 开发甲酯化、酯交换反应—分离一体化新工艺, 回收高品质甘油; 可生物降解的精细化工产品的研发工作等。

4) 生物柴油配方的研制与评定。包括与矿物柴油调配, 生产优质、环境友好的柴油; 对不同调配比(2%、5%、20%)的产品进行规格分析、模拟评定; 对确定配方的生物柴油新产品进行喷嘴烧结与润滑性能的模拟试验, 台架试验, 行车试验等; 制定相应生物柴油品种的规格标准等。

5 展望

从我国国情出发, 生物柴油可先在大中城市公交系统的柴油车中使用, 不仅能降低汽车尾气排放的污染, 使人口密集的大中城市的空气净化; 还可利用现有的储存和加油站点, 可避免在采用液化石油气(LPG)、压缩天然气(LNG)等其它类型的代用燃料时对储存、运输等销售系统的必须的改造, 以节约投资。2002年我国车用柴油消费量约 1.8×10^4 t, 预计到2020年车用柴油消费量将达 6.1×10^4 t。若按 $w=2\%$ 的比例加入到低硫、低芳清洁柴油中以改善其润滑性, 届时生物柴油需求量就达 122×10^4 t/a。因此, 应尽快开发具有自主知识产权的生产技术, 建立 10×10^4 t/a级的生产生物柴油、甘油和精细化工产品的生物柴油和化工示范基地。

参考文献

- [1] Klass D L. Biomass for Renewable Energy, Fuels and Chemicals[M]. New York: Academic Press, 1998
- [2] Ma F, Hanna M A. Biodiesel production: a review [J]. Bioresource Technology, 1999, 70:1~15
- [3] 郭卫军, 闵恩泽. 发展我国生物柴油产业的初探 [J]. 石油学报(石油加工), 2003, 19(2):1~6
- [4] Varese R, Varese M. Methyl ester biodiesel: opportunity or necessity[J]. Inform, 1996, (7): 816~824
- [5] Hui Y H. 贝雷: 油脂化学与工艺学[M]. 第5版, 第5卷. 徐生庚, 裘爱泳译. 北京: 中国轻工业出版社, 2001
- [6] G·迪克曼, H·J·海因茨. 工业油化学基础——天然油脂技术综论[M]. 顾季寅, 等译. 北京: 中国轻工业出版社. 1995
- [7] Connemann J F. Biodiesel in Europe 1998—biodiesel processing technologies[A]. The International Liquid Biofuels[C], Brazil, 1998
- [8] Lurgi to Build Biodiesel Plant in Germany [J]. Chemical Week, March 5, 2003, 15
- [9] United Soybean Board, The Soy Products Catalog[EB/OL]. <http://www.unitedsoybean.com>
- [10] 郝小林. 中国工程院召开生物柴油植物原料发展讨论会[N], 院士通讯, 2003, (4):24~26
- [11] 中国油脂植物编写委员会. 中国油脂植物[M]. 北京: 科学出版社, 1987
- [12] 谷克仁, 梁少华. 植物油料资源综合利用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2001

(下转第35页)

New Trend of Agricultural Development and Food Security in China

Lu Liangshu

(*Chinese academy of agriculture science, Beijing 100081, China*)

[**Abstract**] Since the founding of the People's Republic of China, especially since 1978, China has gained significant achievements in agricultural development. However, at present China is facing new challenges and must further push ahead the process of modernized agricultural construction. In 2003, While the per capita GDP exceeded 1 000 USD in for the first time in history, China was faced with the strategic opportunity of strengthening food and nutrition work. Food security involves quantity, quality, nutrition, resource of food as well as many aspects of work in food industry. It is essential to establish the thought of concerning the vital interests of the people and scientific development outlook, take the "Development Program of Food and Nutrition in China" as the guide, and assure the food security in China in the new era. The 14 years of development of Green Food Cause in China has made important contributions to food security. However, it is essential to do more solid work in green food development scale, technical support and management system, so as to promote even greater development of green food cause and make even greater contributions to food security in the new era and to building a well-off society in an all-round way.

[**Key words**] agricultural development; food security; green food

(cont. from p.4)

Perspective of Biodiesel Industry in China

Min Enze, Tang Zhong, Du Zexue, Wu Wei

(*Research Institute of Petroleum Processing, Sinopec, Beijing 100083, China*)

[**Abstract**] Biodiesel derives itself from renewable resources such as oils and fats. As an alternative fuel, biodiesel is attractive owing to its less exhaust emission, good lubricant performance, fully degradation ability, etc. However, its high cost is an obstacle to the development. This review aims to probe into the possibility of the manufacture of biodiesel in large scale as an alternative fuel and organic commodity chemicals, in which some factors including the feedstock of biodiesel production in China, the processing technology with china's own independent intellectual property and the development of high added-value derived products from biodiesel are discussed. It is emphasized that the advanced technology conforming with Chinese situation is essential to make this new industry competitive.

[**Key words**] biodiesel; alternative fuel; processing technology