

我国发展生物柴油产业的挑战与对策

闵恩泽(中国科学院、中国工程院院士) 姚志龙
(中国石化石油化工科学研究院)

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

摘要 从长远来看,矿物燃料(煤、石油、天然气)终将枯竭,而利用取之不尽、用之不竭的可再生资源生产能源必将兴起。生物柴油就是一种由可再生资源生产的优质清洁燃料,发展生物柴油不仅可以保护环境,减少温室气体排放量,而且可以缓解我国石油进口的压力,推动新农村建设。但由于植物油脂价格飙升,生物柴油产业发展也面临仅生产生物柴油燃料在经济上难以立足的挑战。对发展我国生物柴油的原料资源、生产技术以及生物柴油化工技术开发的现状与未来发展动态进行了分析,提出了促进我国生物柴油产业健康发展的对策:①如果以进口棕榈油等量大植物油为原料,则应采用连续化、大型化生产技术,并配套开发相应的生物柴油化工技术,形成生物柴油化工炼油厂;②如果采用廉价、量小的垃圾油等为原料,则应采用小型、多样化(固定或可移动)并与周边设施(如水、电、蒸气、污水排放等)相适应的技术。

主题词 中国 可再生资源 生物柴油 原料 工艺技术 对策

一、前言

天然油脂多由直链脂肪酸的甘油三酯组成,与低碳醇经过酯交换反应后生成 $C_{12} \sim C_{24}$ 的脂肪酸单烷基酯,分子量和性能与石化柴油接近,可用在柴油机中。因此,一般将 $C_{12} \sim C_{24}$ 的脂肪酸单烷基酯称为生物柴油。生物柴油可以代替石化柴油,其发展有利于减少石油进口量,在一定程度上缓解我国石油进口增长的压力。生物柴油不含硫和芳香烃,十六烷值高,而且润滑性能好,是一种优质清洁柴油,因而使用生物柴油可以减少汽车尾气排放对城市空气的污染。由于植物生长吸收的 CO_2 数量大于生物柴油燃烧产生的 CO_2 排放量,故使用生物柴油还有利于减少 CO_2 引起的温室效应。

发展生物柴油产业,可以促进农村生产结构的转变,推动新农村建设,增加城镇就业机会,增加农民收入,同时推动林区建设并增加林区工人收入。从长远发展战略来看,矿物燃料(煤、石油、天然气)终将枯竭,利用取之不尽、用之不竭的可再生资源生产能源终将兴起。发展生物柴油产业将是我国起步迈向生物质经济时代的开始,是贯彻以人为本、全面

协调可持续发展这一科学发展观的具体体现。

二、发展生物柴油的关键在于原料油的低价稳定供应

发展生物柴油,原料是关键。一般来说,植物油的价格占生物柴油成本的 70%~80%;植物油性质和组成决定加工流程与产品方案;油料亩产量影响生产装置规模(年产几千吨到 20×10^4 t);而油料收集、运输、物流半径和油品市场则影响厂址选择。世界各国都选择有自身优势的原料来发展生物柴油,例如美国生产生物柴油的原料主要是转基因大豆油,欧盟和加拿大等国家以双低菜籽油为原料,巴西以蓖麻油、转基因大豆油为主要原料,而马来西亚、印度尼西亚则以其盛产的棕榈油来发展生物柴油。我国发展生物柴油产业的原料,也应从国情来考虑。以下据国内资源和国外资源的情况分别来进行探讨。

1. 国内资源

从不与粮油争地的原则出发,我国发展生物柴油的近期原料主要是餐饮业废油、榨油厂下脚料、猪皮油等。但从中、长期看,应把“木本油料树种”和“微藻”作为发展我国生物柴油产业的战略资源。

作者简介 闵恩泽,1924年生,中国科学院、中国工程院院士,第三世界科学院院士,中国石化石油化工科学研究院高级顾问;1946年毕业于原中央大学化工系,1951年获美国俄亥俄州立大学博士学位;主要从事石油炼制催化剂制造技术领域的工作,是我国炼油催化应用科学的奠基者、石油化工技术自主创新的先行者、绿色化学的开拓者;先后获得国家科技奖8项(获2007年度国家最高科学技术奖),被评为“2007年度感动中国人物”。E-mail:yaozli@ripp-sinopec.com

(1) 木本油料树种^[1]

利用“木本油料树种”是我国发展生物柴油的特色和优势。据初步调查,全国野生木本油料植物含油量在 15% 以上的约有 1 000 种,其中含油量在 20% 以上的约 300 种。另外,我国山地资源丰富,据统计,山地、高原和丘陵约占国土总面积的 69%。由于山地土层薄、肥力差、缺水等因素,不宜农作物生长。而木本油料植物则具有野生性,耐寒、耐贫瘠,结合我国正在全面实施的林业六大生态工程(天然林资源保护工程、退耕还林工程、京津风沙源治理工程、三北及长江中下游地区等重点防护林工程、野生动植物保护及自然保护区建设工程、重点地区速生丰产用材林基地建设工程),大面积营造生物柴油原料林,可以变荒山劣势为原料产地。采集这些原料需要大量劳动力,而我国同样具有优势。

我国目前可较大规模采集的木本油料植物不多,主要包括麻疯树、黄连木、油桐等若干种,原料产量有限,而且有的价格也并不便宜。为了促进以野生木本植物油为原料生产生物柴油在我国的发展,需在政府的支持和引导下,扩大野生木本油料植物的种植和生产规模,在 10 a 后才有望较大量地提供生物柴油原料。这必须长期坚持,才有收获之日。

(2) 微藻

微藻是指一些微观的单细胞群体,是最低等的、自养的放氧植物,是水生植物的一种。它是低等植物中种类繁多、分布极其广泛的一个类群,无论是在海洋、淡水湖泊等水域,还是潮湿的土壤、树干等处,几乎在有光和潮湿的任何地方,微藻都能生存。

微藻细胞的主要化学成分是脂类、纤维素、木质素和蛋白质等。根据微藻细胞这种特有的化学成分,利用高温高压液化技术或超临界 CO_2 萃取技术,可以获得细胞中的油脂,再通过酯交换技术转变为生物柴油^[2]。

早在 20 世纪 80 年代初,美国可再生能源国家实验室就开始了利用微藻制备生物柴油的研究^[3],并采用分子生物学和基因工程技术,改变微藻细胞的生理结构,从而制备出高产量、高含油量的工程微藻。在实验室研究的基础上,于美国加利福尼亚州、夏威夷州和新墨西哥州等地进行了中试放大的研究。除了美国可再生能源国家实验室外,美国圣地亚国家实验室也在进行利用分子生物学反应工程技术增加微藻细胞的含油量和产量的试验。美国 Green Fuel Technologies 与 Arizona Public Service (APS) 合作开发利用发电站排放的 CO_2 培养微藻

转化为生物柴油(或生物乙醇)的技术。在玻璃管中放置微藻,阳光直接照射并通入 CO_2 气泡,每亩每年可生产 200 t 微藻,计划 2008 年在 Aritone 进行工业示范。

我国清华大学等通过异养转化细胞工程技术获得了高脂含量的异养小球藻细胞,其脂类化合物含量高达细胞干重的 55%;采用酸催化酯交换技术获得生物柴油和副产物甘油^[4]。另外,中国科学院植物研究所和中国科学院水生生物研究所,通过基因工程在较短时间内也开发出了高产的油藻品种。青岛海洋大学通过十几年来对淡水及海水藻类物质的研究,也已积累了海洋藻类研究开发和产业化的经验^[5]。

微藻为生物柴油生产开辟了一条新的原料来源途径,是要大力开发的一种长远战略生物质资源。

2. 国外资源

生物能源作物在热带地区的单位面积产量远远超过温带,热带地区将成为未来世界生物能源产业最重要的原料产地。目前在热带地区发展生物柴油原料种植的主要品种是蓖麻、油棕和膏桐(小桐子、麻疯树)。油棕是单产最高的油料作物($4 \text{ t}/10^4 \text{ m}^2$),是油菜的 4 倍和大豆的 10 倍),通过提高单产和扩大种植面积,世界棕榈油产量仍有可能大幅度提高。因此,棕榈油最有可能成为未来生物柴油的主要原料。小桐子等新兴非食用油料作物是利用我国境内低质土地发展生物柴油的主要潜在品种。通过 5~10 a 的系统研究,小桐子有可能在我国国内大面积低质土地上获得较高产量。即使如此,小桐子在境外热带土地上的产量也将大大超过在境内低质土地上的产量。蓖麻在我国新疆、内蒙古等地大面积种植,产油量为 $1.5 \sim 3 \text{ t}/10^4 \text{ m}^2$,是品种、种植技术较为成熟的油料作物,而在老挝等东南亚国家干湿季节分明的热带气候条件下的产油量预计可以达到 $3 \text{ t}/10^4 \text{ m}^2$ 。我国与东盟国家有着良好的政治、经济关系且有运输便利的优势,从东盟国家进口棕榈油、蓖麻油等植物油原料是一条途径。另外,我国周边的老挝、缅甸、柬埔寨等中南半岛腹地国家拥有大量未利用的热带土地,可以与这些国家进行合作,建设生物柴油原料基地,在促进上述国家经济社会发展的同时开辟另一条原料供应途径。

三、我国从劣质原料出发开发的生物柴油生产工艺

各国生物柴油生产技术的开发与原料来源、榨

油产业结构、产品要求等有关。欧盟、美国等生产生物柴油是利用其丰富的、已深度精制的双低菜籽油、大豆油等原料,因此开发的生产技术为液碱催化的常温、常压多段酯交换工艺。这也是目前世界上使用最广泛的生物柴油生产技术。

我国目前生物柴油原料来源主要是餐饮业废油、榨油厂下脚料、猪皮油等劣质原料,其中含有大量游离脂肪酸、水等杂质。目前我国民营生物柴油企业的生产技术主要采用先以酸为催化剂催化游离脂肪酸进行甲酯化反应,然后采用液体碱为催化剂催化甘油三酸酯进行酯交换反应。在生产过程中会产生大量废水,需要采取措施治理环境污染。为此,国内正大力开发清洁生物柴油生产技术。其中进行了较大规模、较长周期运转的主要是近临界醇解工艺和酶催化酯交换工艺,现分别介绍如下。

1. 近临界醇解工艺

中国石化石油化工科学研究院与石家庄炼油化工股份有限公司合作开发了近临界醇解工艺,2 000 t/a 的中试装置(图 1)已经成功运转。采用菜籽油、棉籽油、棕榈油、垃圾油等多种原料进行了实验,证实该工艺具有原料适应性广、不需精制、不使用液碱催化剂、污水极少、副产(甘油)高等优点,属清洁生产工艺。该工艺的创新点是:发明诱导剂,大大降低了反应压力和温度,国外超临界工艺反应温度为 350 ℃,压力为 45~60 MPa,而上述工艺的反应温度为 200~280 ℃,压力为 8~9 MPa;超临界在线再生,保障装置长周期稳定运转。



图 1 近临界醇解工艺 2 000 t/a 中试装置图

2. 酶催化工艺

酶催化酯交换技术的优点是:甘油三酯的酯交换反应和游离脂肪酸的酯化反应同时进行,可加工高酸值原料;副产物甘油浓度高;催化剂可以重复利用。但酶催化剂容易失活,寿命长短是关键。北京化工大学开发了价格较低且寿命较长的酶催化剂,能够在较低的成本下生产生物柴油,在上海和秦皇岛分别建立了一套 1×10^4 t/a 装置,正在试运转。

清华大学的酶催化酯交换工艺在湖南益阳建成了 2×10^4 t/a 装置,已在运转。

上述工艺的原料适应性广,也能加工棕榈油、麻疯果油、蓖麻油等木本油料。

四、发展生物柴油面临的困境与对策

2007 年以来,国际国内植物油价飙升。如 24 度棕榈油进口价格已从 5 700~6 000 元/t 涨至 14 000 元/t,进口豆油已涨至 15 000 元/t;国内菜籽油价格也从 7 650~8 250 元/t 涨至 16 000 元/t。而目前国内生物柴油售价在 6 000 元/t 左右,原料油的价格比生物柴油的价格还高,这就是目前生物柴油产业的困境。虽然能靠国家政策来短期支持,但终究要按市场经济规律来办事,自力更生的对策在哪里?从生物柴油产业链来分析,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降低成本,力求取得低成本的原料油。然后就是采用投资少、成本低的清洁生物柴油生产工艺。大幅度提高利润的关键是要用生物柴油(脂肪酸甲酯)和甘油来生产高附加值的化工产品。

生物柴油生产装置的规模是决定开发何种化工产品的重要因素。生产规模为 $1\times 10^4\sim 2\times 10^4$ t/a 的生物柴油装置,主要应考虑脂肪酸甲酯和甘油的直接化工利用来生产精细化工产品;而生产规模在 $5\times 10^4\sim 20\times 10^4$ t/a 的生物柴油装置,适合选择规模经济和利润高的大宗化工产品来生产。

1. 用脂肪酸甲酯生产精细化工产品

利用脂肪酸甲酯生产生物可降解的精细化工产品是一种重要选择。主要是利用脂肪酸甲酯优异的润滑性能和溶解性来生产,比如生产工业溶剂、铝板轧制液、沥青脱模剂、合成调味剂等。这种直接利用加工,相对简单,投资较少。

2002 年美国大豆生物柴油深加工产品的生产情况见表 1(据美国大豆联合会)。

表 1 美国大豆生物柴油深加工产品的生产情况表

产 品	生产供应商 (家)	产 品	生产供应商 (家)
粘合剂	2	农业助剂	5
除尘剂	6	介电泳	2
液压油	5	工业清洁剂	29
工业润滑剂	13	金属加工液	13
除臭剂	2	脱漆剂	6
油墨	29	油墨溶剂	3

脂肪酸甲酯往往只是上述产品配方中的一个组分,产品的规格标准和使用性能的评定各异,产品销售还有艰巨的市场开拓任务。

2. 用脂肪酸甲酯和甘油生产大宗化工产品

利用脂肪酸甲酯和甘油来生产大宗化工产品具有广阔空间(如图2、3所示),可以从中慎加选择来研发。国外已开展了大量研发工作,如由脂肪酸甲酯制备脂肪醇、脂肪酸甲酯磺酸盐,由甘油催化转化为丙二醇、环氧氯丙烷等。其中由脂肪酸甲酯生产脂肪醇、甘油生产环氧氯丙烷已经或正在推向工业化。

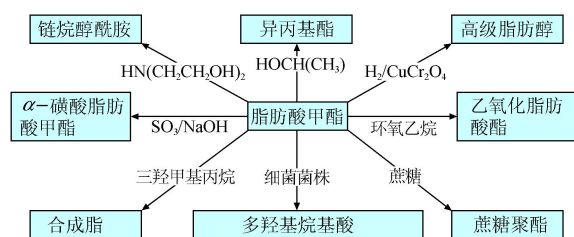


图2 脂肪酸甲酯的化学加工图^[6]

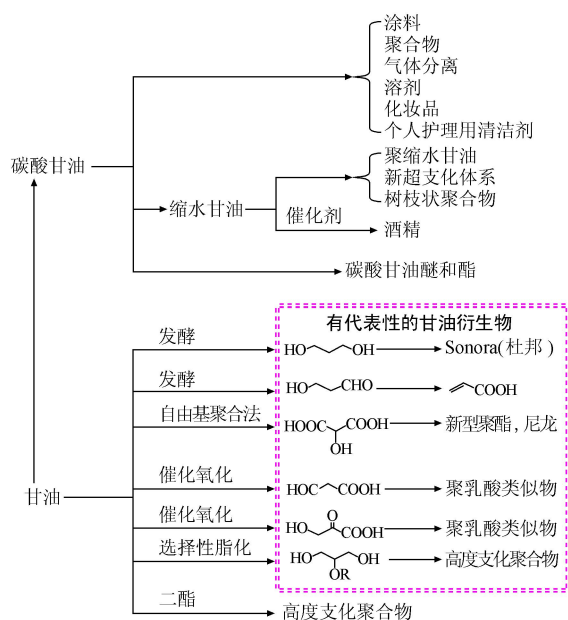


图3 甘油的化学加工图^[6]

目前国外生物柴油的生产及其后续大宗化工产品一般在不同的工厂生产。Uhde 公司与泰国油化学品公司和泰国脂肪醇公司已于 2005 年 11 月初签署协议,将为两家公司建设全球第一座以棕榈油为原料生产生物柴油和脂肪醇一体化工厂,其中生物

柴油的生产规模为 $20 \times 10^4 \text{ t/a}$,原计划在 2007 年 10 月投产;脂肪醇的生产规模为 $10 \times 10^4 \text{ t/a}$,原计划在 2008 年 1 月投产^[7]。

五、结束语

目前国家对生物柴油的发展规划是:“十一五”(2006~2010 年)工业示范,“十二五”工业推广,“十三五”大发展。生物柴油生产技术发展的两个方向是:①如果以进口棕榈油等大量植物油为原料,应采用连续化、大型化生产技术,并配套开发相应的生物柴油化工技术,形成生物柴油化工炼油厂;②如果采用廉价、量小的垃圾油等为原料,应采用小型、多样化(固定或可移动)并与周边设施(如水、电、蒸气、污水排放等)相适应的技术。

利用可再生油料资源发展生物柴油产业是 21 世纪极具发展潜力的朝阳产业。但是,发展生物柴油产业不仅要立足于国情,还要立足于市场竞争,在发展过程中需要政府、农业、林业、工业、科研等多部门通力协作。让我们共同努力,推动我国能源化工迈入“碳水化合物”新时代!

参考文献

- [1] 闵恩泽,张利雄.生物柴油产业链的开拓——生物柴油炼油化工厂[M].北京:中国石化出版社,2006:61-83.
- [2] ARESTA M, DIBENEDETTO A, CARONE M, et al. Production of biodiesel from macroalgae by supercritical CO_2 extraction and thermochemical liquefaction[J]. Environmental Chemistry Letters, 2005, 3(3):136-139.
- [3] <http://energy.datasunny.com/show.php?itemid=7858/page-1.htm>, 14th, Oct, 2006.
- [4] XIAOLING MIAO, QINGYU WU. Biodiesel production from heterotrophic microalgae oil[J]. Bioresource Technology, 2006, 97(6):841-846.
- [5] 郝小林.中国工程院召开生物柴油植物原料发展讨论会[EB/OL].<http://www.cae.cn/communi/content.jsp?id=1297>.
- [6] 闵恩泽.利用可再生农林生物质资源的炼油厂——推动化学工业迈入“碳水化合物”新时代[J].化学进展, 2006, 18(2/3):131-141.
- [7] Anon. Chemical Engineering, 2006, 12:13.

(收稿日期 2008-06-10 编辑 居维清 罗冬梅)