

# 生物柴油的生产和应用

谭天伟<sup>1</sup> 王芳<sup>1</sup> 邓立<sup>1</sup> 徐家立<sup>1</sup> 王丽娟<sup>2</sup>

(1. 北京化工大学生物化工系, 北京 100029;

2. 中国石油化工股份有限公司科技开发部, 北京 100029)

**摘要:**综述了生物柴油的发展历史和西方主要国家对生物柴油的研究、生产现状及有关的政策。讨论了各种生物柴油的制备方法 & 生物柴油应用的主要问题, 对我国生物柴油的研究与开发提出了一些新的看法。

**关键词:**生物柴油; 柴油; 燃料

中图分类号: TF626.24

文献标识码: C

## Production and application of biodiesel

TAN Tian-wei<sup>1</sup>, WANG Fang<sup>1</sup>, DENG Li<sup>1</sup>, XU Jia-li<sup>1</sup>, WANG Li-juan<sup>2</sup>

(1. Department of Biochemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. Department of Development, China National Petroleum Corporation, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The development history of biodiesel and the present research and production status and related policies in main western countries were reviewed. Production methods and applications of biodiesel were discussed. Some suggestions for the research and development of biodiesel in China were also provided.

**Key words:** biodiesel; diesel; fuel

柴油是许多大型车辆(如卡车、内燃机车及发电机等)的主要动力燃料,具有动力大、价格便宜的优点。我国柴油需求量很大,2001 年的需求量约为 7 400 万 t,其需求增长率远高于汽油的需求增长率。预计 2002 年我国柴油的需求量将超过 8 000 万 t,但目前主要依靠进口。

柴油应用的主要问题是燃烧效率较低,对空气污染严重,如产生大量的颗粒粉尘,CO<sub>2</sub> 排放量高等<sup>[1]</sup>。据美国燃料学会报道,发动机燃料燃烧产生的污染已成为空气污染的主要问题,如氮氧化物和有毒碳氢化合物为其他工业部门排放量的一半,一氧化碳为其他工业排放量的 2/3。为解决柴油的尾气污染问题及日益恶化的环境压力,人们开始研究采用其他能源,如燃料酒精代替汽油,目前燃料酒精在北美洲(如美国及加拿大等)和南美(如巴西、阿根廷

等)已占有相当比例,装备有燃料酒精发动机的汽车已投放市场。燃料酒精的应用在我国已开始启动。但燃料酒精仅作为汽油的代替物,应用时需要更换发动机,而且对大多数需要柴油为燃料的大动力车辆及发动机而言,燃料酒精并不适合,因此,国外也开始研究可再生的生物柴油代替柴油。

## 1 生物柴油的优点

1980 年美国开始研究用豆油代替柴油作燃料,但普通的豆油和以石油为原料的柴油并不相容,而且普通动植物油脂中含有的三甘油酯中的甘油燃烧不完全,容易结焦,导致普通的柴油发动机不能用动植物油脂作燃料。

其实发动机的发明人 Rudolf Diesel 在 1895 年发明发动机时并没有计划用石油作燃料,如 1900 年巴

收稿日期: 2001-11-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目

作者简介: 谭天伟,男,1964 年生,博士,教授,系主任,长江学者,主要研究方向为生化工程酶工程。

黎博览会上第一次展示的发动机是用椰子油作燃料的。并在1912年美国密苏里工程大会报告中说,“用菜籽油作发动机燃料在今天看起来并没有太大意义,但将来会成为和石油及煤一样重要的燃料”。

20世纪70年代石油危机使人类对非石油类的能源及可再生能源的开发产生兴趣。1983年美国科学家Graham Quick首先将亚麻子油的甲酯用于发动机,燃烧了1000h。并将以可再生的脂肪酸单酯定义为生物柴油(Biodiesel)。

1984年美国 and 德国等国的科学家研究了采用脂肪酸甲酯或乙酯代替柴油作燃料,即采用来自动物或植物脂肪酸单酯(包括脂肪酸甲酯、脂肪酸乙酯及脂肪酸丙酯等)代替柴油燃烧。生物柴油和传统的石油系柴油相比,具有以下优点<sup>[2]</sup>:

(1)以可再生的动物及植物脂肪酸单酯为原料,可减少石油的需求量和进口量;

(2)环境友好,与普通柴油相比采用生物柴油车辆的尾气中有毒有机物的排放量仅为1/10,颗粒物为20%,CO<sub>2</sub>和CO排放量仅为10%,无SO<sub>2</sub>和铅及有毒物质的排放;混合生物柴油可将排放物中的含硫物质量分数从 $5 \times 10^{-4}$ 降低到 $5 \times 10^{-6}$ 。

(3)不用更换发动机,且对发动机有保护作用。

## 2 国外生物柴油的生产现状

美国是最早研究生物柴油的国家。目前已有4家生产厂[Interchem Environment、AgEnvirmental Products、Twin Rivers Technology (TRT)、NOPOC Corp.]生产,总生产能力30万t/a,在中西部(Midwest)有1万t/a装置;芝加哥(Chicago)3万t/a;在麻省Quincy 10万t/a;其他地方产量为1.6万t/a。美国在黄石公园进行的60万km的行车实验中,没有发现任何结焦现象,空气污染物排放量降低了80%以上。使用生物柴油和普通柴油相比,目前主要问题是成本较高。为降低成本,可在普通柴油中加入10%~20%的生物柴油,如美国B20是采用20%生物柴油的柴油,尾气污染物排放可降低50%以上。1992年美国能源署(EPA)及环保署都提出用生物柴油作为燃料,美国总统克林顿1999年专门签署了开发生物质的法令,其中生物柴油B20被列为重点发展的清洁能源之一,生物柴油的税率为零。

日本1995年开始研究生物柴油,在1999年建

立了259L/d用煎炸油为原料生产生物柴油的工业化实验装置,该装置可降低原料成本。目前日本生物柴油年产量可达40万t。

德国目前已拥有8个生产生物柴油的工厂,在杜塞尔多夫(Dusseldorf)和Leer建立生物柴油的工业化企业(Dusseldorf 6万t/a, Leer 8万t/a),在普劳恩(Plausen)有一个小型厂(2000t/a)。在1998年投产的生物柴油厂有3个[基尔(Kiel)1万t/a,巴比(Barby)5万t/a,菲林根(Thuringin)2000t/a]。德国2000年生物柴油产量达25万t,拥有300多个生物柴油加油站,并且制定了生物柴油的标准DIN V51606,对生物柴油不收税。

法国目前已拥有7个生产生物柴油的企业,在贡比涅(Compiègne)4万t/a, Boussens 7万t/a; Peronne 1万t/a; 凡尔登(Verdun)4万t/a; Rousen 12万t/a; Nogent-sur-Seine 12万t/a。法国CIRAD集团在雷诺汽车中进行了生物柴油的试验,通过10万km的燃烧试验证明,生物柴油是可以用于普通柴油发动机的。其使用的标准是在普通石油系柴油中添加5%的生物柴油。对生物柴油的税率为零。

意大利是目前欧洲生物柴油使用最广的国家,目前拥有9个生物柴油的生产厂:在利乌姆(Livorno)11.7万t/a, 卡斯特罗维拉里(Citta di Castello)6万t/a; 米兰(Milano)1.9万t/a; Solbiate 22.8万t/a; 拿破里(Napoli)11.8万t/a; 巴里(Bari)10万t/a; 安科拉(Ancona)4万t/a; 玻利西亚(Brescia)7万t/a。目前对生物柴油的税率为零。

奥地利目前拥有3个工业化生产厂:阿沙赫(Aschach)1万t/a; 布鲁克(Bruck)1.5万t/a, 匹谢尔多夫(Pischelsdorf)3万t/a。而且拥有2个中试生产线。产品已拥有标准(ONORMC 1190),税率为石油柴油的4.6%。

比利时目前拥有2个生物柴油的工厂:Feluy 20万t/a; Seneffe 4万t/a; 另有一个1000t/a生物柴油的中试厂。

丹麦在奥特阿普(Otterup)有一个3万t/a的工业化厂,另有2个1000t/a的小型生产厂。对生物柴油的税率为零。

匈牙利在杰尔(Gyor)拥有一个1.8万t/a的工厂,另有一个880t/a的小型工厂。

爱尔兰拥有一个5000t/a的生物柴油厂,对该

产品的税率为零。

西班牙在巴塞罗那拥有一个生物柴油生产厂(5 万 t/a),对生物柴油的税率为零。

### 3 生物柴油的生产方法

目前生物柴油主要是用化学法生产,即用动物和植物油脂和甲醇或乙醇等低碳醇在酸或者碱性催化剂和高温(230 ~ 250℃)下进行转酯化反应,生成相应的脂肪酸甲酯或乙酯,图 1 是生物柴油的生产工艺<sup>[3]</sup>。

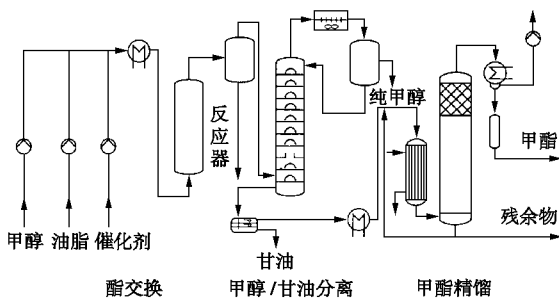


图 1 生物柴油化学法生产工艺

目前生物柴油的主要问题是成本高,据统计,生物柴油制备成本的 75% 是原料成本。因此采用廉价原料及提高转化率从而降低成本是生物柴油能否实用化的关键。美国已开始通过基因工程方法研究高油含量的植物。日本采用工业废油和废煎炸油。欧洲是在不适合种植粮食的土地上种植富含油脂的农作物。

但化学法合成生物柴油有以下缺点<sup>[3]</sup>:工艺复杂,醇必须过量,后续工艺必须有相应的醇回收装置,能耗高;色泽深,由于脂肪中不饱和脂肪酸在高温下容易变质;酯化产物难于回收,成本高;生成过程有废碱液排放。

为解决上述问题,人们开始研究用生物酶法合成生物柴油,即用动植物油脂和低碳醇通过脂肪酶进行转酯化反应,制备相应的脂肪酸甲酯及乙酯。酶法合成生物柴油具有条件温和,醇用量小、无污染物排放等优点<sup>[4]</sup>。但目前主要问题有:①对甲醇及乙醇的转化率低,一般仅为 40% ~ 60%,由于目前脂肪酶对长链脂肪醇的酯化或转酯化有效,而对短链脂肪醇如甲醇或乙醇等转化率低。而且短链醇对酶有一定毒性,酶的使用寿命短。②副产物甘油和水难于回收,不但对产物形成抑制,而且甘油对固定

化酶有毒性,使固定化酶使用寿命短。

我们经过试验证明,低碳醇对酶产生毒性,而且在反应过程中必须及时除去反应生成的甘油,否则产生的甘油很容易堵塞颗粒状固定化酶的孔径,使固定化酶寿命大大降低。因此很有必要开发新型脂肪酶固定化方法及酯化工艺,以制备高品质、低成本的生物柴油。

### 4 结论和建议

生物柴油是一种以可再生脂肪酸为原料的脂肪酸单酯,具有许多优点,如环境友好,不用更换发动机等。国外主要发达国家都对生物柴油给予了很高重视,但目前主要问题是成本高。化学法制备生物柴油有一定不足,生物酶法合成生物柴油已显示出很多优点。如何开发价廉低成本的植物油脂及新型的脂肪酸单酯制备新工艺对降低生物柴油的成本有重要意义。

我国目前采用柴油为燃料的动力设备较多,对柴油的需求增长较快。我国有丰富的植物油脂及动物油脂资源,我国每年豆油产量达 6 000 万 t,而且饭店产生大量的煎炸油,如果加以很好利用,有很大的市场潜力。而且从能源战略的角度看,也很有必要进行生物柴油的研究和开发。因为生物柴油的生产对我国农业结构产生重要影响,如可以鼓励农民种植高油含量的油菜籽,调整农业结构。最近我国农业部已提出能源农业的设想,如可以利用南方冬季闲散地种植转基因油菜,为生物柴油提供原料等。我国目前生物柴油的研究刚刚起步,与西方发达国家相比差距很大。我国有必要对生物柴油的税收制定一定优惠政策,这样对我国生物柴油的发展可以起一定的促进作用。

### 参考文献

- [1] Tom Kranwcyk Biodise[J]. INFORM, 1996, 7(8): 801 ~ 803
- [2] Gerhard Knothe, Dunn R O, Bagby M O. Technical aspects of biodiesel standards[J]. INFORM, 1996, 7(8): 827 ~ 829
- [3] Alcantara R, Amorea J, Canoira L, et al. Catalytic production of biodiesel from soy-bean oil used frying oil and tallow[J]. Biomass and Bioenergy, 2000, 15: 515 ~ 527
- [4] Yomi Watanabe, Yuji Shimada, Akio Sugihara, et al. Continuous Production of biodiesel fuel from vegetable oil using immobilized *candida antarctica* lipase[J]. JAOCS, 2000, 7(4): 355 ~ 358