

# 生物柴油原料资源利用与开发

陈英明<sup>1,2</sup>, 陆继东<sup>1</sup>, 肖波<sup>3</sup>, 常杰<sup>2</sup>, 吕鹏梅<sup>2</sup>, 王铁军<sup>2</sup>

(1. 华中科技大学 能源与动力工程学院, 湖北 武汉 430074; 2. 中国科学院 广州能源研究所, 广东 广州 510640;

3. 华中科技大学 环境科学与工程学院, 湖北 武汉 430074)

**摘要:**发展生物柴油产业是解决我国石化能源短缺与环境污染问题的一个重要措施。在生物柴油产业发展过程中,原料不足成为规模化的瓶颈。我国现阶段油脂资源短缺,耕地资源匮乏,野生油料植物资源丰富,秸秆类农林废弃物资源量巨大。在结合我国国情基础上,分析现今我国生物柴油原料的来源,探讨建立生物柴油原料等级标准应重点考虑的指标,提出解决原料资源的四个措施。

**关键词:**生物柴油;原料资源;油料植物;产油微生物;废油脂

中图分类号:S216

文献标识码:A

文章编号:1004-3950(2007)01-0033-05

## Exploitation and utilization of material resource of biodiesel

CHEN Ying-ming<sup>1,2</sup>, LU Ji-dong<sup>1</sup>, XIAO Bo<sup>3</sup>, et al

(1. Institute of Energy & Power, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China;

2. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Science, Guangzhou 510640, China;

3. School of Environmental Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** Biodiesel is one of the important measures to solve the problems of energy shortage and environmental pollution. During developing, the shortage of raw materials is the bottleneck of scale. China is short of oil resource and arable land, but is abundant of oil plants, agricultural residues and other lignocellulosic biomass. On the basis of the national conditions of China, the source of biodiesel raw materials is analysed, the factors of classification standard of raw materials are studied, and four measures to solve the shortage of materials resource are proposed.

**Key words:** biodiesel; raw materials resources; oil plant; oleaginous microbe; waste oil

## 0 前言

能源是维系社会、经济和环境协调发展的基础,也是人类生存和发展的前提。人类对煤炭、石油和天然气等矿物能源的开发和利用,在推动社会文明进步和经济繁荣的同时,也带来了一系列诸如资源枯竭和环境污染等社会与生态问题。在此背景下,开发清洁的可再生能源已成为迫切需求,而利用可再生的生物质资源生产生物柴油是一个很好的选择。

生物柴油即采用动植物油脂等原料(主要成分为脂肪酸甘油酯)与短链醇(主要是甲醇和乙醇)在催化剂(酸、碱和酶)或超临界的条件下,经过酯化和酯交换反应生成的脂肪酸短链酯。生物

柴油的优点是原料丰富可再生,可生物降解,无毒,不含芳香烃,二氧化硫等污染物排放低,闪点高,运输储存安全。作为石化柴油的潜在替代能源,生物柴油因其独特的优越性和现实的需求越来越受到关注<sup>[1-3]</sup>。

利用现今的技术进行生物柴油的生产过程中,原料成本占总成本的70%以上<sup>[4]</sup>,原料已成为决定生物柴油价格的主要因素,成为生物柴油生产企业的利润制约点。目前世界各国纷纷根据本国国情选择合适的原料生产生物柴油。美国主要利用高产转基因大豆,发展以大豆油为原料的生物柴油产业;欧洲各国,尤其是德国,大规模种植油菜,采用菜籽油生产生物柴油;东南亚地区适合种植油棕,当地各国利用棕榈油作为生物柴油

收稿日期:2006-09-28

基金项目:广州市科技计划(2004J1-C0101)

作者简介:陈英明(1977-),男,湖北十堰人,博士,主要从事生物质能的资源开发与转化利用研究。

生产原料;日本主要采用餐饮废油来生产生物柴油。

中国油脂年产量约 1 440 万 t,人均年消费约为 8 kg,低于 18.6 kg 的世界水平,远低于国际标准 24 kg 的推荐量<sup>[5]</sup>。我国油脂产量尚不能满足食用油的市场需求,每年都需要从国外进口,因此不可能将油脂用于大规模生产生物柴油;而地沟油等餐饮废油又存在产量不稳定和地域性的缺点,无法达到有效利用,因此要对生物柴油的原料资源进行合理利用和开发。

## 1 生物柴油原料来源

### 1.1 传统油料作物

油料作物在中国有悠久的栽培历史。中国原产的油菜、大豆、油桐、紫苏、油茶、漆树、山苍子、香桂等植物在古农书中均早有记载,有的栽培史在五千年以上,国外引进的花生、芝麻、亚麻、蓖麻、红花子、向日葵、椰子、油棕等,均为各地长期栽培作物。这些植物与人类的生存、生活及发展有着密切的关系,除了少量用于工业外,均为人类的食用油。这些食用油中,公认的优质油主要有大豆油、菜油、花生油、芝麻油、玉米油、橄榄油、向日葵油、核桃油、茶油等。除此之外,能作食用油的还有棉籽油、亚麻籽油、油棕油、油梨油、椰油、文冠果油、桂子油等<sup>[6]</sup>。

2004 年我国食用油进口量接近 700 万 t,成为全球最大的食用油进口国,在目前我国食用油需求缺口由进口油弥补的供求条件下,将生物柴油的原料定位于食用油栽培植物是不切实际的。在传统的油料作物中,除了食用油脂种类外,其他油料作物产生的油脂在人类生产和生活中具有特殊的作用,如油桐子油、亚麻油、苏子油、蓖麻油、红花子油、乌柏子油、生漆油、山苍子油、海棠子油等。这些油有的为工业上特用油,有的为药用油,价格昂贵且产量不高,以这些栽培油料作物作为生物柴油的生产原料也是不经济的。

### 1.2 野生油料植物

程树棋等<sup>[6]</sup>根据燃料油植物的分布状况、驯化程度及种的来源,将燃料油植物的资源分为四类:(1)天然形成的野生植物,如樟科木姜子、山胡椒属中的一些种;(2)野生栽培植物,如木兰科木兰属、大戟科续随子属中的一些种;(3)我国起源的栽培种,如大豆、大麻、油桐等;(4)外来引种

驯化的种,如花生、胡麻等。前两类即为部分或全部没有驯化的野生油料植物,后两类为经驯化用于生产栽培的油料作物。在调查统计的 1 554 种油料植物中,野生油料植物占总数的 82.1%,而油料作物数量只占 17.9%。这说明了野生油料植物在油料植物的组成中占有十分重要的地位,同时也表明了还没有开发利用的野生油料植物资源是十分丰富的,存在巨大的开发潜力,也为生物柴油原料资源的发掘和利用提供了广阔的天地。

在油料植物中,松科、柏科、樟科、大戟科、唇形科、蔷薇科、芸香科、茶科、八角科、肉豆蔻科、胡椒科、瑞香科、椴树科、梧桐科、锦葵科、榆科、冬青科、橄榄科、漆树科、姜科、百合科、棕榈科等其中的野生油料植物是研究、发掘的重点对象。木本油料植物由于具有多年生、营养枝叶生长发育良好、再生能力强、采收容易、可多年收获的特点,具有重要的开发价值。

### 1.3 产油微生物

很多微生物如细菌、霉菌、酵母菌及藻类等在一定条件下,可在菌体内产生大量油脂(有的干基菌体含油高达 70% 以上)。微生物油脂(microbial oils)又称单细胞油脂,它们与一般植物油脂有相似的脂肪酸组成,仍多以 C<sub>16</sub>、C<sub>18</sub> 脂肪酸为主。利用微生物生产油脂的研究,从 20 世纪 40 年代发现高产油脂的斯达凯依酵母(Lipomyces starkeyi)、粘红酵母、曲霉属及毛霉属等微生物开始。自 20 世纪 90 年代以后,相继从丝状真菌、细菌、酵母和微藻类中,寻找到能生产许多特种油脂的菌种,并取得突破<sup>[7-8]</sup>。

#### 1.3.1 产油藻类

含油藻类是潜在的油脂生产者。藻类光合作用转化效率可达 10% 以上,含油量可达 30% 以上<sup>[9]</sup>。利用微藻产油具有不与农业争地的明显优势,而且可用海水作为天然培养基进行大量繁殖。在各种藻类中,金藻纲、黄藻纲、硅藻纲、绿藻纲、隐藻纲和甲藻纲中的藻类都能产生大量饱和和脂肪酸。小球藻为绿藻门小球藻属(Chlorella)单细胞绿藻,生态分布广、易于培养、生长速度快、应用价值高。小球藻细胞除了可在自养条件下利用光能和二氧化碳进行正常的生长外,还可以在异养条件下利用有机碳源进行生长繁殖,生长速度比光照条件下快,类似于细菌的代谢生长,可以获得高达细胞干重 55% 的异养藻细胞<sup>[10]</sup>。

当前,国内外有许多科学家在探索新的藻种,并研制“工程微藻”,希望能实现规模化养殖,降低成本,为获取油脂资源提供一条可靠的途径。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”,实验室条件下脂质含量高达60%,户外生产也可达40%,而一般自然状态下微藻的脂质含量为5%~20%。预计每英亩“工程微藻”每年可生产40~100桶生物柴油<sup>[11]</sup>。“工程微藻”中脂质含量的提高主要由于乙酰辅酶A羧化酶(ACC)基因在微藻细胞中的高效表达,在控制脂质积累水平方面起到了重要作用。目前,研究主要集中在选择合适的分子载体,使ACC基因在细菌、酵母和植物中充分表达,并进一步将修饰的ACC基因引入微藻中以获得更高效表达。

### 1.3.2 产油菌类

用于产油的菌类主要为细菌和真菌类,由于细菌产量低,所以目前主要集中在真菌。真菌中常见的产油酵母有浅白色隐球酵母(*Cryptococcus albidus*)、弯隐球酵母(*Cryptococcus albidus*)、斯达氏油脂酵母(*Lipomyces*)、茁芽丝孢酵母(*Trichosporon pullulans*)、产油油脂酵母(*Lipomyces lipifer*)、胶粘红酵母(*Rhodotorula glutinis*)、类酵母红冬孢(*Rhodospiridium toruloides*)等。常见的产油霉菌有:土霉菌(*Aspergillus terreus*)、紫癜麦角菌(*Claviceps purpurea*)、高粱褶孢黑粉菌(*Tolyposporium*)、高山被孢霉(*Mortierella alpina*)、深黄被孢霉(*Mortierella isabellina*)等<sup>[12]</sup>。

一些产油酵母菌能高效利用木质纤维素水解得到各种碳水化合物,包括五碳糖和六碳糖,生产油脂并贮存在菌体内,油脂含量达到细胞干重的70%以上<sup>[9]</sup>。和当前乙醇发酵主要利用淀粉类和纤维素水解得到六碳糖相比,微生物油脂发酵具有较明显的原材料资源优势,对解决生物质经济中公认的世界难题之一——“全糖转化利用”很有价值。

秸秆等农林废弃物作为重要的生物质资源,主要由纤维素、半纤维素、木质素等组成。秸秆等通过预处理后,其中的纤维素和半纤维素在催化剂的作用下,水解生成糖液,成为可以被微生物发酵利用的碳源,再生成用作制取生物柴油原料的微生物油脂,从而实现秸秆资源高值化利用。

### 1.4 废油脂

为了降低生产成本,目前国内外一些企业利用油脂工业下脚料、餐饮业废油脂、废弃动物脂肪等生产生物柴油。由于我国油脂资源总量供应不足,废油脂的资源量也非常有限,对生物柴油产业的实际影响不大,但对减少环保压力十分有利,所以具有一定的发展空间。有关资料显示,2002年我国食品油加工能力约为4218万t,每年加工食用油724.5万t左右。加工过程有水化油脚、碱漂皂角、脱臭油酸等下脚油,占毛油8%~12%,每年就有100万t。目前都有专门回收加工成商品“酸化油”,其油脂含量92%以上。大中城市餐饮业排出的地沟油、剩饭菜中分离出泔水油、城市煎炸食品以及麦当劳、肯德基废弃的煎炸油每年约有300万t。除此以外,还有皮革行业的脱脂油、造纸行业的塔尔油、城市生活垃圾无害化回收油、污水厂回收油、战备的陈库油等<sup>[13]</sup>。

废油脂的利用可以促进生物柴油产业的发展,但其原料组成及性能变化大,需要进行预处理,还存在资源总量有限、供应不稳定的缺点,因此可以作为生物柴油产业发展的有益资源补充。

## 2 生物柴油原料分级

由于生物柴油产业的巨大前景,大量企业开始投资生物柴油的生产。然而,由于原料资源不足而导致价格的大幅上涨,让生物柴油生产企业倍感压力。2006年油料中上升最快的是泔水油,原来还不到1000元/t,但现在已涨到3000元/t以上,有些地方甚至出现缺货。即便是废弃猪油、鸡鸭油以及从国外进口的废棕榈油等,价格都上涨了千余元。

由于生物柴油的生产原料多样化,其成分存在差异、有效组分含量也大不相同,因此在原料收购过程中,没有统一的标准,价格存在混乱。对生物柴油的生产企业来说,原料没有标准就会导致产品质量以及生产成本不稳定,对产品利润造成影响,所以有必要建立对原料油的分级标准。

油脂中有效成分是多种脂肪酸的混合甘油酯(主要成分是甘油三酸酯)和少量的游离脂肪酸。迄今为止,已发现的脂肪酸有300多种,在植物油中常见的就有37种<sup>[14]</sup>。

根据油脂的特点,结合生物柴油的检验标准,对原料油进行分级,从以下几个方面进行。

## 2.1 皂化值

皂化值是指皂化 1 g 油脂所需的氢氧化钾毫克数。

皂化值的大小反映了样品油中能转化为脂肪酸甲酯的三甘酯和脂肪酸的总量,是原料油中的有效成分含量指标。

## 2.2 酸值

酸值指中和 1 g 油脂中所含游离脂肪酸需要的氢氧化钾毫克数。

酸值的高低,反映了油脂中游离脂肪酸含量的多少,它是鉴别油脂质量好坏的重要指标。在原料油酸值高的情况下,反应过程中会生成大量水,降低反应物浓度,减缓反应速度,伴随有皂化反应发生。为此就要在碱催化酯交换之前进行酸催化酯化反应脱掉游离脂肪酸,从而增加了生产工序,提高了生产成本。

## 2.3 甘油酯中脂肪酸的组成

油脂的主要组分是甘油三酯,这些甘油三酯含的脂肪酸主要是 8~24 个碳的链式脂肪酸,大部分是 16~18 个碳的脂肪酸。这些脂肪酸有些是饱和的(如月桂酸、棕榈酸、硬脂酸等),有些含一个双键(如油酸等),还有一些是多元不饱和的(如亚油酸、亚麻酸、廿碳二烯二酸等)。生物柴油中脂肪酸的碳链数和不饱和度对产品的十六烷值、低温性、氧化安定性及 NO<sub>x</sub> 排放都存在影响。

## 2.4 碘值

碘值指每 100 g 油脂吸收碘的克数。

碘值的高低反映了油脂的不饱和程度,通过碘值的测定,可以计算出油脂中混合脂肪酸的平均双键数。

## 3 生物柴油原料开发策略

目前我国已提出了开发生物柴油的能源战略,但是原料短缺和成本高的现状制约着生物柴油发展的规模化和产业化。因此要从我国国情出发,深入分析我国自然资源条件,从多方面着手油脂资源的开发和利用,保障我国未来生物柴油原料资源供应。

### 3.1 利用转基因等生物技术改良传统油料作物

转基因等生物技术的出现,使得传统油料作物的产量和出油率得到了极大提高。据报道<sup>[15]</sup>中国农业科学院油料作物研究所培育成功的“中油—0361”高蓄能油菜新品系种籽含油率高达

54.72%,是国际上含油量最高的甘蓝型油菜新品系。这种新品系的种籽含油量较长江中下游大面积推广的一般油菜品种提高 25% 以上,亩产达到 180 kg,亩产油量可达 98 kg,并具有双低品质优异、早熟、抗病等优良性状,且有非转基因的优势。

由于在转基因食品是否对人类健康存在威胁问题上存在争议,转基因食用油并没有得到广泛的使用,但是可以作为工业生产生物柴油的原料。据估计,在不与粮争地的前提下,我国有 2 670 万 hm<sup>2</sup> 耕地可用于发展能源油菜,按当前平均菜籽产量 1.6t/hm<sup>2</sup>,含油率 40% 计,每年通过能源油菜种植提供原料可生产 1 700 万 t 生物柴油。同时可合理利用非耕地或利用农闲地种植高产量的大豆、油菜、花生、蓖麻等油料作物,协调我国粮食安全与能源安全的矛盾,为生物柴油的生产提供原料。

### 3.2 大力发展木本油料植物

我国拥有丰富的油料植物资源,其中木本油料树种有 400 多种,含油量在 15%~60% 的有 200 多种,含油量在 50%~60% 的有 50 多种。目前开发利用的仅 10 多种。在自然界中还有大量的野生资源有待发掘和进一步地开发利用。木本油料植物抗逆性强,管理粗放,不与粮食争地,而且栽种一次,收获多年,采集时需要大量的劳动力,这些特点合乎我国国情。占我国国土面积约 69% 的山地、高原、丘陵地区甚至沙地可以用来种植木本油料植物,不仅可以为生物柴油产业提供丰富的可再生原料,改善生态环境,还有利于农村产业结构调整,增加农民收入。

在已经得到初步开发的木本油料植物中,主要集中在大戟科的麻疯树(*Jatropha curcas*)、漆树科的黄连木(*Pistac chinensis*)、山茱萸科的光皮树(*Comus wilsoniana*)、无患子科的文冠果(*Xanthoceras sorbifolia*)、山茶科的油茶(*Camellia oleifera*)等,含油率都在 40% 以上,油中 C<sub>16</sub>、C<sub>18</sub> 的脂肪酸组成含量高。随着对油料植物资源的深入研究,更多的优良木本油料植物资源将得到开发利用。

### 3.3 重点开发微生物油脂转化技术

利用微藻类生产柴油具有重要经济意义和生态意义,其优越性在于微藻生产能力高、用海水作为天然培养基可节约农业资源;比陆生植物单产油脂高出几十倍;生产的生物柴油不含硫,燃烧时不排放有毒有害气体,排入环境中也可被微生物

降解,不污染环境。发展富含油质的微藻或者“工程微藻”是生产生物柴油的一大趋势。

菌类微生物利用碳水化合物生产油脂,理论转化率为32%,文献中实际报道的最高值为25%。废弃木质纤维素资源,以玉米秸秆为例,半纤维素和纤维素含量近70%。据估算,每7t作物秸秆可产1t菌油,表明利用木质纤维素生产微生物油脂具有很可观的潜在经济效益。我国农林废弃物资源丰富,仅农作物秸秆每年产量近10亿t,目前尚未得到充分利用。近年来生物技术的飞速发展使木质纤维素降解技术不断取得突破,为合理利用生物质资源奠定了良好的基础。

微生物基因工程改造技术不断进步,发酵成本不断下降,将加速微生物油脂规模化生产进程。微生物油脂技术的发展还将为芒萁类和高糖类植物,如甘薯、木薯和菊芋等能源作物提供新的下游转化支撑技术。

#### 3.4 合理利用废油脂资源

废油脂的资源总量有限,供应不稳定,原料组成及性能变化大,同时“地沟油”等废餐饮油有可能被不法商贩加工成劣质食用油重新进入流通。因此,政府部门应采取措施,实施优惠政策,对废油脂进行集中收购,合理分配利用。除了满足正常的化工、油脂行业的需求外,废弃油脂可作为生物柴油产业的有益补充资源,但要对废弃油脂进行合理分级,制定适当的收购价格。

## 4 结 论

发展生物柴油产业,使其替代部分石化柴油,是解决当今能源短缺的一个重要措施。在进行大规模生产时,原料问题成为阻碍其发展的瓶颈。本文结合我国国情,在分析现有原料资源基础上,提出开发利用我国生物柴油原料资源的四大措施:采用生物技术,提高油料作物产量;利用荒山林地,发展木本油料植物;以农林废弃物为原料,开发微生物油脂转化技术;集中收购,合理利用废油脂。原料资源的充足将为生物柴油产业的发展提供物

质保障,保证生物柴油产业的合理、健康发展。

#### 参考文献:

- [1] 忻耀年. 生物柴油的发展和前景[J]. 中国油脂, 2005, 30(3): 49-53.
- [2] 姜楠, 张正. 生物柴油的现状与发展前景[J]. 世界农业, 2005, 311(3): 50-52.
- [3] JON V G. Biodiesel processing and production[J]. Fuel Processing Technology, 2005, 86: 1097-1107.
- [4] GERPEN J V. Business management for biodiesel producers[R]. NREL Technical Report, NREL/SR-51036342, 2004.
- [5] 何东平. 中国植物油料油脂科技发展探讨[EB/OL]. [http://www.chinafeed.org.cn/cms/\\_code/Business/include/php/102775.htm](http://www.chinafeed.org.cn/cms/_code/Business/include/php/102775.htm). 2004-11-9.
- [6] 程树棋, 程传智. 燃料油植物选择与应用[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2005.
- [7] 倪培德. 油脂加工技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [8] 余华. 微生物油脂开发利用的研究[J]. 四川粮油科技, 2001(3): 44-45.
- [9] 赵宗保, 华艳艳, 刘波, 等. 中国如何突破生物柴油产业的原料瓶颈[J]. 中国生物工程, 2005, 25(11): 1-6.
- [10] 徐翰, 缪晓玲, 吴庆余. 利用淀粉水解液发酵生产工程小球藻制备生物柴油[C]. // 吴创之, 等. 2005年中国生物质能技术与可持续发展研讨会论文集. 淄博, 2005.
- [11] 宋玉春. 生物柴油亟待产业化[J]. 化工文摘, 2004(3): 17-19.
- [12] 蒲海燕. 微生物功能性油脂研究概况[J]. 粮食与油脂, 2003(11): 12-14.
- [13] 丁以钊, 叶活动, 刘五连. 废动植物油工业化生产生物柴油技术的研究[C]. // 吴创之, 等. 2005年中国生物质能技术与可持续发展研讨会论文集. 淄博, 2005.
- [14] 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.
- [15] 潘峰. 我国高蓄能油菜储油量再破世界记录[N]. 科学时报, 2006-8-29(A1).