

决策咨询系列



国家科学思想库

生物质炼油化工 产业分析报告

闵恩泽 张利雄 编著

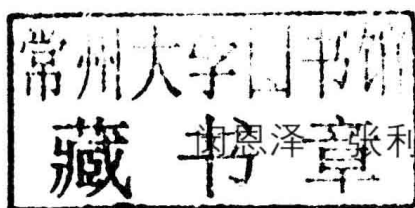


科学出版社



国家科学思想库

生物质炼油化工 产业分析报告



谢恩泽 张利雄 编著

科学出版社

北京

图书在版编目 (CIP) 数据

生物质炼油化工产业分析报告 / 闵恩泽, 张利雄编著. —北京: 科学出版社, 2013. 1

ISBN 978-7-03-036451-7

I. ①生… II. ①闵… ②张… III. ①生物材料-炼油工业-产业经济学-研究-中国 IV. ①F426. 22

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 008263 号

责任编辑: 侯俊琳 牛 玲 裴 璐 / 责任校对: 宋玲玲

责任印制: 赵德静 / 封面设计: 黄华斌

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2013 年 3 月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2013 年 3 月第一次印刷 印张: 10

字数: 143 000

定价: 48.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

序 言

能源，是支撑人类文明进步的基石，是保障国家经济发展的命脉。在化石能源日益枯竭的今天，改善能源结构、采用多元化的能源已成为各国解决能源问题的共识，其中，大规模地开发利用可再生生物质能源将逐渐成为未来世界各国能源战略中的重要组成部分。

中国作为世界上最大的发展中国家，面临着发展经济、调整机构、保护环境、改善民生等多重艰巨任务，在当前我国进入全面建成小康社会决定性阶段的背景下，大力发展科技含量高、环境污染少、经济效益好的可持续利用生物质能源已经成为国家层面的迫切需求。而该书，就将为我们开启一扇“碳水化合物”新能源的大门。

生物质能仅次于煤炭、石油和天然气，居于世界能源消耗总量的第四位，具有清洁性、普遍性、易取性、蕴藏量大、可循环利用等特点，且是唯一可以贮存与运输的可再生能源。因此，生物质能技术的研究与开发已经成为世界重大热门课题之一，受到各国政府与科学家的关注。许多国家都制订了相应的开发、研究计划，如日本的阳光计划、印度的绿色能源工程、美国的能源农场和巴西的酒精能源计划等，其中生物质能的开发利用占有相当大的比重。部分发达国家的生物质能技术和装置多已达到商业化应用程度，实现了规模化产业经营，以美国、瑞典和奥地利三国为例，其生物质转化为高品位能源利用已经具有相当可观的规模，分别占该国一次能源消耗量的4%、16%和10%。

利用生物质资源开发的能源主要包括燃料乙醇、丁醇、生物质汽油和生物柴油等，它们及其在生物质资源利用过程中产生的副产品和提取的化学物质，也可用做生产诸多化工产品的原料。因此，和利用石油建造炼油化工厂一样，利用生物质资源可以建造生物质炼油化工厂，在生产大量能源的同时，还可生产诸多化工产品原料，以满足人们对能量、燃料、化学品和材料的多重需求。这样，不仅可弥补因生物质原料相比石油成本过高

而效益有限的缺点，还可为社会提供大量的工作岗位，增加就业机会。为此，我国非常重视生物质资源的开发和利用。《国家中长期科学和技术发展规划纲要（2006—2020年）》中曾多次提到要发展生物质能等可再生新能源的开发利用技术，《国家“十二五”科学和技术发展规划》中明确提出了重点发展纤维素基液体燃料、农业废弃物气化裂解液体燃料、生物柴油、非粮作物燃料乙醇等关键技术和装备。

为了推进我国在生物质资源与利用方面的研究，摸清国内外相关研究工作的现状，为我国生物能源与化工产业的发展方向提出咨询意见和建议，2007年，中国科学院化学部积极响应国家能源战略需求，设立了“生物质炼油化工厂——迎接能源化工迈入‘碳水化合物’新时代”咨询项目。项目组通过近四年的细致调研和深入研讨，经过多次修改完善，终于使这本凝聚众多院士、专家等智慧和汗水的著作得以面世。

该书旁征博引、深入浅出，用详实的数据、丰富的案例介绍了国内外生物质炼油化工厂的发展现状与趋势，详细分析了我国以木薯、秸秆、油脂、海藻等原料建设生物质炼油化工厂的现状及其相关工艺技术等科学问题，提出了我国发展生物质炼油化工厂的对策建议。该书的出版适逢其时，相信所有阅读该书的读者，不管是行家里手，还是兴趣使然，都能从书中得到指导和启发；更愿该书能激发一批青年投身到生物质能源与化工的研究与产业工作之中，推进我国可再生资源 and 能源化工从“碳氢化合物”迈向“碳水化合物”的新时代。

该书的编著集结了以闵恩泽院士为代表的我国石油化工、绿色化学领域的领军科学家，他们坚毅果敢、虚怀若谷，始终站在世界能源科技的最前沿，为我国的能源化工发展做出了巨大的贡献。老骥伏枥，志在千里，老一辈科学家以战略的眼光为我们指明了前进的方向，在中国未来发展新能源的漫漫长路上，吾辈更应上下而求索，以不负前辈厚望，不负国家所托！是为序。

2012年11月

前 言

2006 年 12 月，由闵恩泽院士倡导、策划和主持，陈家镛院士和何鸣元院士参与，南京工业大学张利雄教授、北京石油化工学院姚志龙教授、北京大学刘海超教授、中国科学院过程工程研究所毛在砂研究员和杨超研究员共同参加，向中国科学院申请了咨询评议项目，题为“生物质炼油化工厂——迎接能源化工进入‘碳水化合物’新时代”。该项目的预期目标是：通过对国内外生物质产业的发展现状与趋势的调研，结合我国国情，提出建设淀粉炼油化工厂、木质纤维素炼油化工厂、油料炼油化工厂的模型；提出建设不同原料类型生物质炼油化工厂需要开发的关键技术和开发方向；推动我国能源化工快速迈入利用可再生生物质资源的“碳水化合物”新时代；促进我国以人为本、全面协调可持续发展的科学发展观的全面贯彻实施。

2007 年 6 月，该项目获得中国科学院的批准。闵恩泽院士随即召集项目组成员举行了第一次会议，拟定了完成项目咨询报告的初步提纲，安排了资料收集分工工作；分别在 2007 年 11 月和 2008 年 3 月，举行了第二次和第三次会议，汇总了收集的资料，并决定开始调研国内相关产业发展情况。2009 年年底，项目组开始撰写报告，于 2010 年完成，上报中国科学院。中国科学院化学学部常委会对该报告进行了审议，认为该咨询报告总体上写得很好，建议对文字进一步润色、补充，图文并茂，作为科普读物公开出版。《生物质炼油化工产业分析报告》即是在该咨询报告的基础上，按照该审议意见修改补充而成。

众所周知，能源是当今社会赖以生存和发展的基础。石油、煤、天然气等传统化石资源是主要的能源供给体，不仅为社会经济发展提供了大量汽油、喷气燃料、柴油、润滑油等产品，同时也是生产聚乙烯、聚丙烯、顺丁橡胶和聚酯等大宗化工产品的原料。但化石资源在勘探、开采、储运、炼油、化工生产等过程中也给环境带来污水、废气、废渣等污染物。

化石资源是不可再生资源，终将枯竭。利用取之不尽、用之不竭、对环境友好的可再生的生物质资源，发展生物质炼油化工厂，是长远性、战略性、基础性的经济社会发展方向，是使我国由使用化石的碳氢化合物走向可再生的碳水化合物新时代的必由之路。

当前，国际原油价格一直在 60 ~80 美元/桶的价位运行，利用生物质为原料只生产燃料乙醇和生物柴油燃料在经济上尚不具有与石油相竞争的實力。发展生物质炼油化工厂，不仅要生产乙醇、生物柴油等运输燃料，同时也要生产大宗和精细有机化学品以增加经济效益。这是当前发展生物质炼油化工厂需要考虑的主要问题。

大力发展推广乙醇汽油和生物柴油以替代一部分石油产品，可以缓解我国石油进口量的急剧增长。同时，乙醇汽油和生物柴油都是清洁能源，可以大大减轻汽车尾气排放引起的城市空气污染，缓解二氧化碳引起的温室效应。利用生物质原料可生产大量丙烯酸、多元醇等有机化工产品，也可生产不会引起白色污染的生物塑料和生物纤维，还可生产高附加值、可生物降解的表面活性剂、溶剂、润滑剂等精细化工产品。此外，开发生物质炼油化工厂，发展新兴产业，有利于增加就业机会和农民与林业工人的收入。因此，从长远发展战略来看，发展生物质炼油化工产业将是我国启动绿色循环经济，走上低碳经济，贯彻我国以人为本、全面实行可持续发展的科学发展观之路的关键一步。

目前，世界各国均在大力发展生物质炼油化工厂。许多国家将生物质能摆到重要位置，制订了相应的开发研究计划。例如，美国生物能源的发展目标是到 2020 年生物燃油取代全国燃油消耗量的 10%，生物质产品取代石化原料制品的 25%，碳排放量每个月减少 1 亿吨（相当于 7000 万辆汽车的排放量）；2009 年 5 月，美国总统奥巴马和能源部长朱棣文在白宫宣布投资 8 亿美元用于新生物能源研究。朱棣文表示：开发新一代生物燃料是减少对外国石油的依赖和应对气候危机的需要，同时可产生百万以上的就业。依靠美国投资和智慧，这些资源就在面前，将产生一个新的绿色能源经济。美国能源部于 2009 年宣布将投资 5 亿美元，设立 14 个开发项目，开发以纤维素和非食用农作物为原料大规模生产燃料和化学品。欧盟委员会提出到 2020 年运输燃料的 20% 将用燃料乙醇等生物燃料替代。日本制订了“阳

光计划”。印度制订了“绿色能源工程计划”。巴西制订了“乙醇能源计划”，等等。

我国也十分重视生物质炼油化工厂技术的研发、工厂建设和产品的推广使用。国家制定了《可再生能源中长期发展规划》，并制定了一系列财税优惠政策，大力地推动了我国生物质炼油化工产业的发展。含10%乙醇的乙醇汽油已在全国多个地区推广使用；与石油柴油混对含5%、10%生物柴油的产品即将在海南省销售；以木薯、秸秆为原料生产燃料乙醇的生物质炼油化工厂，以餐饮业废油、榨油厂下脚料、酸化油等为原料生产生物柴油的生物质炼油化工厂已具备雏形。

本书分七章介绍了国内外生物质炼油产业相关研究现状。第一章简单概述了生物质炼油化工厂的概念和分类；第二章介绍了国外生物质炼油化工厂发展现状及动向；第三、四、五、六章分别介绍了我国以木薯、秸秆、油脂、微藻为原料的生物质炼油化工厂发展现状；第七章对发展我国生物质炼油化工厂提出了建议，并对其发展前景进行了展望。

本书在前期项目申报、立项、后期管理等事项和出版事宜方面得到中国科学院院士工作局张恒、黄文艳等的大力帮助。参与本书文献收集、整理和其他事务的还有南京工业大学的研究生徐锦煌、施灵敏、许鹏飞、嵇磊等。对于他们在本书编著过程中付出的辛勤劳动，深表感谢。



2012年11月

目 录

序言	i
前言	iii
第一章 生物质炼油化工厂概述	1
第一节 生物质炼油化工厂的概念	1
第二节 生物质炼油化工厂的分类	5
参考文献	18
第二章 国外生物质炼油化工厂发展现状	19
第一节 世界主要国家生物质炼油化工厂的建设情况	19
第二节 国外木薯燃料乙醇产业发展现状	27
第三节 国外秸秆燃料乙醇发展现状	28
第四节 国外生物柴油发展现状	30
第五节 国外微藻生物柴油发展动向	43
第六节 生物质炼油化工厂生物质原料化工利用平台	44
第七节 世界主要国家生物质炼油化工厂发展现状与规划	73
参考文献	79
第三章 我国以木薯为原料的生物质炼油化工厂发展现状	83
第一节 我国开发木薯燃料乙醇的重要意义	83
第二节 木薯燃料乙醇涉及的科学与工程问题	85
第三节 我国木薯燃料乙醇的研究现状	91
第四节 国外木薯燃料乙醇产业发展对我国的启示	93
参考文献	93
第四章 我国以秸秆为原料的生物质炼油化工厂发展现状	94
第一节 开发秸秆燃料乙醇的重要意义	94
第二节 秸秆燃料乙醇涉及的科学与工程问题	95

第三节 生物乙醇的化工利用..... 101

第四节 我国秸秆燃料乙醇的研究基础..... 103

第五节 国外秸秆燃料乙醇发展对我国的启示..... 106

参考文献..... 107

第五章 以油脂为原料的生物质炼油化工厂发展现状..... 109

第一节 我国发展生物柴油现状与政策..... 109

第二节 我国发展生物柴油的原料..... 111

第三节 我国生物柴油生产技术的进展..... 112

第四节 脂肪酸甲酯的化工应用..... 114

第五节 甘油的化工利用..... 121

第六节 国外生物柴油发展对我国的启示..... 125

参考文献..... 126

第六章 以微藻为原料的生物质炼油化工厂的发展现状..... 130

第一节 开发微藻生物柴油的重要意义..... 130

第二节 微藻生物柴油涉及的科学与工程问题..... 132

第三节 我国微藻生物柴油研究基础..... 136

第四节 利用微藻生产高附加值产品..... 141

第五节 小结..... 144

参考文献..... 144

第七章 发展我国生物质化工厂的建议与展望..... 146

第一章 生物质炼油化工厂概述

第一节 生物质炼油化工厂的概念

生物质炼油化工厂这一概念起源于 20 世纪 90 年代^①，是指以各种各样的生物质资源为原料，将生物质的转化处理过程机械化，最终联产燃料（主要是生物质燃料乙醇、生物丁醇、生物柴油）、动力（能量）和化学品的一个体系^[1]。生物质炼油化工厂与石油炼油厂一样，是一体化的联合工厂，可用各种原料生产燃料和大量产品（图 1-1）。

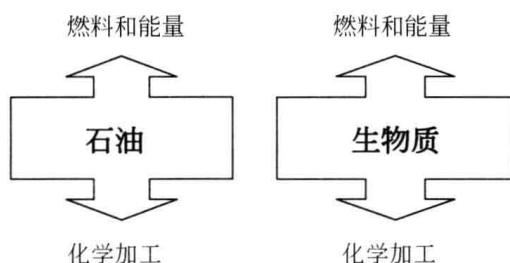


图 1-1 石油炼油化工厂和生物质炼油化工厂大体流程的比较

传统的石油化工企业以石脑油为原料，通过蒸汽裂解得到“三烯三苯”，它们作为基本原料再进一步被加工成塑料、化纤、橡胶、有机原料等产品。在这一高效的生产线上，已经形成了一个生产基础化学品、中间产

^① 参见：Lynd L R, Jin H, Michels J G, et al. Bioenergy: background, potential and policy. 2002. http://rmttools.org/ref/Lynd_et_al_2002.pdf [2009-4-24]。

品和复杂化学品的树状产品链。这条以石油为原料的炼油化工厂的产品链也同样适用于生物质炼油化工厂，这意味着，生物质炼油化工厂不仅可以用生物质原料生产运输燃料，还可以生产许多有用的化学品（图 1-2 和图 1-3）。更为优越的是，生物质炼油化工厂的原料是可再生资源，生产出的燃料乙醇、生物柴油等燃料和聚乳酸、聚麦芽三糖（普鲁兰）、聚氨酯等化学品对环境的污染更小。目前，工业化的生物质炼油化工厂已经被认为是创建生物基础经济的最理想的途径。

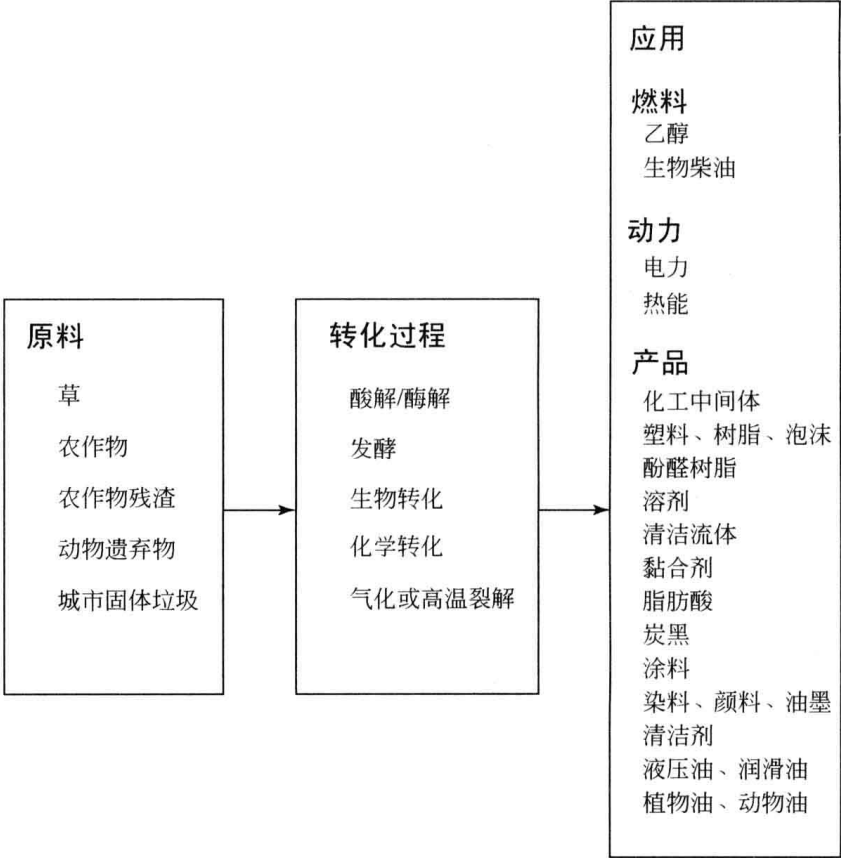
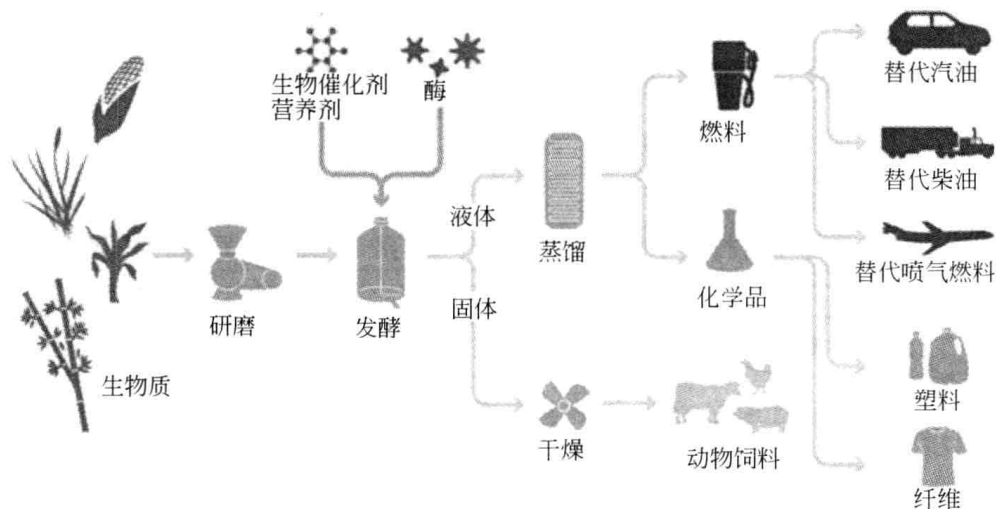


图 1-2 从生物质到产品的流程图^[4]

生物质炼油化工厂是以生物质为原料进行加工利用的工厂。在美国总统克林顿发表的《生物质产品和生物能源的发展与提高》报告中，对生物质这一概念进行了这样的定义：“任何建立在可再生或可循环的基础上的有机物（不包括老旧的木材），包括能源专用作物和林木、农作物和饲料作物残渣、水生植物、木头和木屑、动物废弃物和其他废材料。”^[2]

图 1-3 生物质炼油化工厂示意图^[3]

生物质内部碳（C）、氢（H）、氧（O）、氮（N）4种元素的比例与石油不同。植物生物质往往由碳水化合物、木质素、蛋白质、脂肪和一系列不同结构的物质（如维生素、染料、香料、芳香族的香精等）组成^[4]。显然，开发生物质资源，主要的注意力应该集中在如何有效利用碳水化合物，以及将它们转化为大量的基础化学品（中间体）和相应的终端产品。

生物质炼油化工厂的主要目的是通过一系列单元操作生产价值高、体积小（HVLV）的化学品和体积大、价值低（LVHV）的化学品。这些单元操作要最大化地提取有用物质，同时将价值低的化工中间体转化为能量。

已建成的或规划中的生物质炼油化工厂的主要原料来源是淀粉、木质纤维素和油脂等，这几种物质的来源和转化过程见图 1-4。淀粉和纤维素都属于碳水化合物，通过生物法或化学法可以将它们转化为葡萄糖。葡萄糖作为关键的基础化学品，可以转化为各种环状或非环状的醇、醛、酮、酸、酯和醚，如乙醇、乳酸、醋酸和乙酰丙酸等。乙醇是很好的可替代汽油的燃料资源，乳酸、醋酸和乙酰丙酸是很理想的中间产物，能进入各种工业相关产品链。因此，将葡萄糖转化为大宗化学品的过程和将这些化学品转化为后续产品的过程结合起来，非常具有现实意义。这种转化过程可以考虑通过以下两种可能的策略实现：一是开发新的可生物降解的产品（乳酸和乙酰丙酸的后续产品），二是使它们作为中间体（丙烯酸、2,3-戊二酮）

进入传统的石化炼油化工厂的产品线。由于可以转化为葡萄糖的生物原料供应很充足，该转化过程一旦实现将可能产生很大的经济价值。

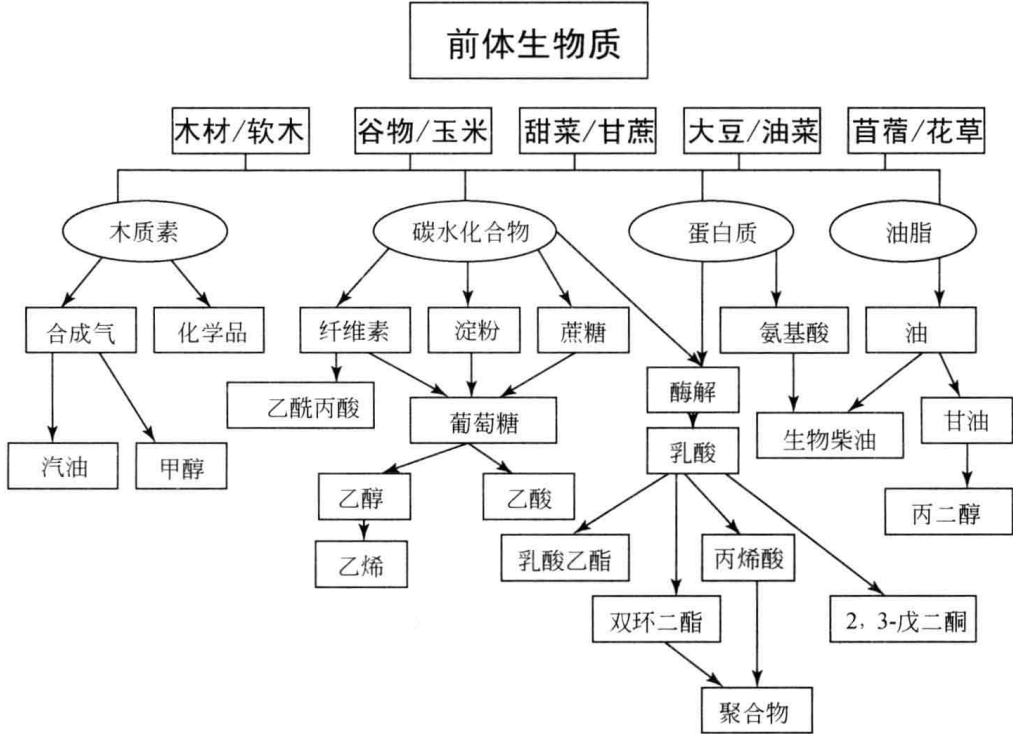


图 1-4 涵盖所有生物质炼油化工厂生产原理的流程示意图^[5]

植物的主要成分是木质素、纤维素和半纤维素，其中纤维素和半纤维素是碳水化合物，能分解为葡萄糖等糖类物质。木质素是由 4 种醇单体形成的一种复杂酚类聚合物，分为紫丁香基木质素、愈创木基木质素和对-羟基苯基木质素 3 种^[5]。木质素在自然界中的储量仅次于纤维素（生物圈中估计有 3×10^{11} 吨，每年生物合成速率为 2×10^{10} 吨），并且可再生、可自然降解。木质素成本较低，高温裂解后可以转化为合成气，可作为燃料使用，也可以转化为各种化学品。木质素及其衍生物还具有多种功能性，可用做生产分散剂、吸附剂/解吸剂、石油回收助剂、沥青乳化剂等，应用前景十分广阔。

以油脂为原料生产的脂肪酸甲酯，俗称为生物柴油。生产生物柴油是生物质炼油化工厂的另一个重要项目。生产生物柴油的原料可以是各种植物油（大豆油、菜籽油、棕榈油、棉籽油等）、动物油和各种废油脂，其主要成分都是甘油三酯。甘油三酯经醇解反应后可生成脂肪酸甲酯和甘油

(图 1-5)，两者均是高附加值的化工产品。

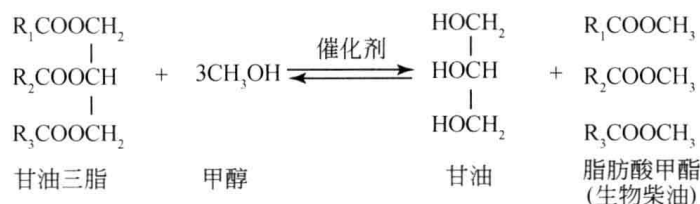


图 1-5 油脂转化为生物柴油的反应式

脂肪酸甲酯可作为燃料使用，能满足机动车欧Ⅲ排放标准，可按任意比例与石油柴油调配。此外，它还可用作性能优异的工业溶剂，以及作为制造高附加值的表面活性剂、农业化学品、润滑剂、黏合剂、增塑剂、生物塑料等的原料。甘油可以精制成医药级甘油，也可以作为原料用于制备丙二醇、二羟丙酮、丁二酸、聚甘油、多元酯等。

第二节 生物质炼油化工厂的分类

石油炼油厂是从石油中生产出多种燃料和化学品，生物质炼油化工厂类似于今天的石油炼油厂。生物质炼油化工厂是生物质转化、加工及设备的集合，它利用自然界中的各种生物质资源，将其转化为燃料、能源和化学品。其组成包含初级生物质炼油化工厂、次级热化学生物质炼油化工厂、次级生物化学生物质炼油化工厂三个层次^①。

(1) 初级生物质炼油化工厂研究和开发的主要任务是分析生物质原料中各种原材料的规格（如灰分、可发酵糖、木质素的含量），同时提取高附加值成分，由此建立一个有效的生物质预处理体系。其内容包括原料与产物的标准与表征方法的制订，以及一个有效合理的生产、收集、表征、储存、预处理活性和原料的进口与运输的基础设施的建设，开发出一些经济上可行的、

^① 参见：National Renewable Energy Laboratory. Conceptual biorefinery. <http://www.nrel.gov/biomass/biorefinery.html> [2005-08-01] .

可商业化的生物质原料。采用一些复杂的加工处理策略，将自然界中可利用的生物质原料用于生产各类传统产品，如燃料、电、热和化学品等。初级生物质炼油化工厂要在经济上可行必须做到以下两点：一是要开发出一种高吞吐量体系的分离、分馏技术，从而获得高附加值的产品；二是要使各种处理原料的通用溶剂在整个生产过程直接使用或循环使用，无废料排放。

(2) 次级热化学生物质炼油化工厂由预处理（如原料干燥、尺寸缩减）、进料、转化（如气化、高温裂解）、产物收集及清扫和产物最终用途等单元操作组成。在这些单元操作中，气化是最为重要的一步。气化是指在有氧条件下将生物质转变为二氧化碳和氢气（即合成气）。高温裂解则是将生物质转化为裂解油。合成气可通过多种化学转化过程合成出汽柴油或常见的石化产品。

(3) 次级生物化学生物质炼油化工厂主要有三个基本工艺过程：①将生物质转化为糖或其他发酵原料；②通过生物催化将糖或发酵原料等发酵；③将发酵产品加工处理得到燃料级乙醇或其他燃料、化学品、热和电能等。其核心过程是发酵。

目前，通过发酵所能获得的产物很多，如用于食用和燃料的乙醇，用于食用和作为聚乳酸单体的乳酸，采用氨基酸、葡萄糖酸或柠檬酸制得的抗生素等。相对于传统的化学反应，发酵通常是一步合成，降低了投入成本。但是微生物控制的化学反应并未对高功能化合物化学合成的工艺现状提出挑战。要与传统的化学反应竞争，还必须要解决发酵过程中的一些问题，例如在总的过程中发酵过程所占费用高于化学法中相应的费用；在自然界中由微生物生产的产品数量是有限的；在发酵工艺中，小规模几条流股可能会给主体流股造成很大的负担。

一、生物质炼油化工厂的类型

按原料类型的不同，生物质炼油化工厂主要分为三种类型。

(1) 以木质纤维素类为原料的生物质炼油化工厂。

(2) 以谷物素类为原料的生物质炼油化工厂。

(3) 以草、苜蓿类绿色植物为原料的生物质炼油化工厂。

不同企业和地区根据自身的原料供应建设各具特色的生物质炼油化工厂。

(一) 以木质纤维素类为原料的生物质炼油化工厂

木质纤维素主要由半纤维素、纤维素和木质素三部分组成。在潜在的大规模工业化生物质炼油化工厂中，以木质纤维素为原料的生物质炼油化工厂最有可能获得成功。原因有两方面：一方面，其原料（如秸秆、芦苇、草、废纸、木材等）丰富且价格低廉；另一方面，转化出来的产品具有很大的市场前景和竞争力。

木质纤维素类型生物质炼油化工厂的工艺中可能发生的转化反应如图 1-6 所示，其工艺流程如图 1-7 所示，其潜在的产品如图 1-8 所示。

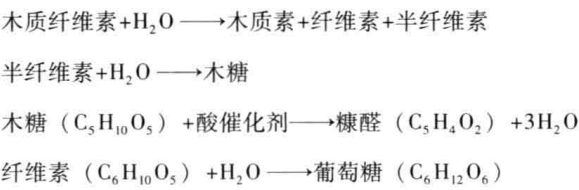


图 1-6 木质素类型生物质炼油化工厂可能发生的转化方程式^[7]

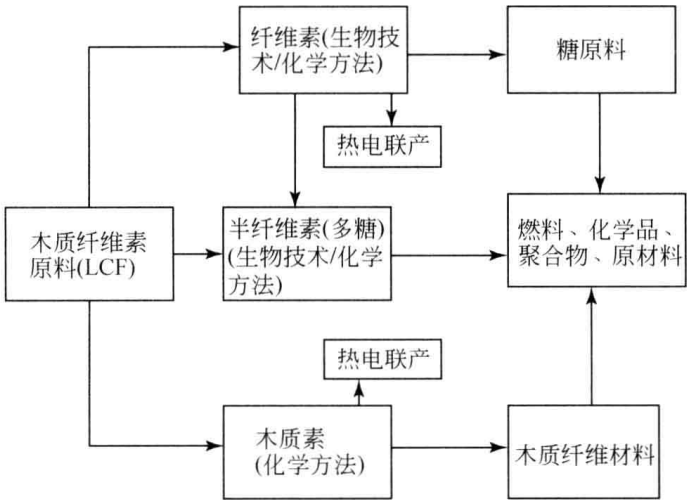


图 1-7 木质纤维素类型生物质炼油化工厂工艺流程^[7]

(二) 以谷物素类为原料的生物质炼油化工厂

谷物素类原料包括黑麦、小麦、黑小麦和玉米等。原料处理的第一步是将谷物和麦秆进行机械分离，谷物和麦秆分别占 10% 和 90%（质量比）。麦秆是糠、茎节、穗和叶子的混合物，是以谷物素类为原料的生物质炼油