



城市固废资源化利用系列丛书

# 废油脂制备生物柴油技术

陈广飞 冯向鹏 赵苗 李冀闽 主编

FEIYOUZHI ZHIBEI  
SHENGWU  
CHAIYOU JISHU



化学工业出版社



城市固废资源化利用系列丛书

# 废油脂制备生物 柴油技术

陈广飞 冯向鹏 赵苗 李冀闽 主编

FEIYOUZHI ZHIBEI  
SHENGWU  
CHAIYOU JISHU



化学工业出版社

· 北京 ·

本书首先从生物质能源行业现状入手,分析了国内外生物质能源的环境,随后对国内外生物柴油发展现状进行了阐述;第2章从理化特性方面对生物柴油及其制备原料——废油脂进行了分析;第3章阐述了废油脂脱水、脱胶、脱色的预处理工艺;第4章分析了酯化酯交换的反应机理,从原理上介绍了利用废油脂制备生物柴油的工艺技术,并重点介绍了常规酯化酯交换工艺、超临界酯交换工艺、酶催化酯交换工艺的技术特点;第5章重点阐述了生物柴油制备工艺,其中包括均相酸催化工艺、水解催化酯化工艺、气相甲醇酯化酯交换工艺、超临界工艺、鲁奇(Lurgi)工艺、CD酯化工艺、Connemann工艺、Henkel酯化工艺、BIOX工艺、BDI工艺、DSB工艺、Esterfip-H工艺等;第6章与第7章对利用废油脂制备生物柴油工艺过程产生的污水与臭气的处理工艺进行了介绍;第8章阐述了副产品甘油的理化特性及以甘油为原料制备的其他化工产品情况;最后对废油脂的危害性进行了介绍,并对生物柴油的市场需求量做了市场分析。

本书适用于污水处理领域、环境保护领域等相关专业人士参考学习,也可以作为大中专院校学生用书。

## 图书在版编目(CIP)数据

废油脂制备生物柴油技术/陈广飞,冯向鹏,赵苗,  
李冀闽主编. —北京:化学工业出版社,2015.8  
(城市固废资源化利用丛书)  
ISBN 978-7-122-24452-9

I. ①废… II. ①陈…②冯…③赵…④李… III.  
①化学废物-油脂-应用-生物燃料-柴油-制备 IV. ①TK6

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第141673号

责任编辑:张双进 廉 静  
责任校对:边 涛

文字编辑:孙凤英  
装帧设计:王晓宇

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 装:三河市延风印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张8 字数193千字 2015年10月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:39.00元

版权所有 违者必究

随着我国经济的高速发展,能源相对紧缺的局面日趋严重,而寻求新的可再生能源已经是必然趋势。生物柴油作为一种清洁的可再生能源,因其十六烷值高、无毒、无硫以及可生物降解等突出优势成为备受关注的研究热点课题。

而我国发展生物柴油,具有十分丰富的原料资源。其主要原料除各类油料作物外,也可作为厨房残余油脂,其中包括食品加工厂、餐馆、快餐连锁店及大型企事业单位食堂等产生的废油脂等。生物柴油制备技术现多采用化学酯化酯交换工艺,将废油脂或其他油脂转变为生物柴油。但现有酯化酯交换技术连续性较差,其他相关工艺技术不断发展,同时也取得了很大进展。生物柴油产业链的后续延伸区域多元化,在作为原料使用的同时,作为化工原料的市场日趋扩大。因此推动废油脂制备生物柴油产业的可持续发展,推进能源替代,减轻环境压力,控制城市大气污染具有重要的战略意义。

本书由陈广飞、冯向鹏、赵苗、李冀闽主编,北京科技大学冶金与生态工程学院刘晓明副教授、辽宁科技大学材料与冶金学院霍兆义博士、辽宁工程技术大学机械工程学院戴文智博士也参与了本书的编写,同时也得到了许晓杰、冯仕章、王浩海等业界相关人士的大力支持,在此一并表示感谢。

由于编者知识和水平有限,以及时间限制,本书的一些观点和见解仅供参考,若有不妥之处,敬请读者批评指正。

编者

2015年5月

## 1 概述

|                           |    |
|---------------------------|----|
| 1.1 国内外生物质能源利用现状 .....    | 1  |
| 1.1.1 国外生物质能源利用现状 .....   | 1  |
| 1.1.2 国内生物质能源利用现状 .....   | 2  |
| 1.2 生物柴油行业现状 .....        | 4  |
| 1.2.1 国外生物柴油发展现状 .....    | 5  |
| 1.2.2 国内生物柴油发展现状 .....    | 7  |
| 1.3 国内废油脂现状及利用情况 .....    | 9  |
| 1.4 废油脂与生物柴油的相关法律法规 ..... | 10 |

## 2 废油脂与生物柴油物理特性

|                        |    |
|------------------------|----|
| 2.1 废油脂的物理特性 .....     | 12 |
| 2.1.1 废油脂的组成 .....     | 12 |
| 2.1.2 甘油三酯物理特性 .....   | 12 |
| 2.1.3 脂肪酸物理特性 .....    | 13 |
| 2.2 生物柴油优点及其物理特性 ..... | 15 |
| 2.2.1 生物柴油优点 .....     | 15 |
| 2.2.2 生物柴油标准 .....     | 16 |

## 3 油脂的预处理

|                    |    |
|--------------------|----|
| 3.1 脱杂脱水 .....     | 21 |
| 3.1.1 脱杂 .....     | 21 |
| 3.1.2 脱水 .....     | 24 |
| 3.2 脱胶 .....       | 24 |
| 3.2.1 水化脱胶 .....   | 24 |
| 3.2.2 酸炼脱胶 .....   | 24 |
| 3.2.3 特种脱胶工艺 ..... | 25 |

|              |    |
|--------------|----|
| 3.2.4 完全脱胶工艺 | 25 |
| 3.3 脱色       | 26 |
| 3.3.1 吸附脱色法  | 26 |
| 3.3.2 化学脱色法  | 27 |
| 3.4 预处理实例方案  | 28 |
| 3.4.1 前处理工段  | 28 |
| 3.4.2 预处理工段  | 28 |
| 3.4.3 设备清单   | 28 |

## 4 核心反应机制研究与分析

|                      |    |
|----------------------|----|
| 4.1 酯化反应             | 30 |
| 4.2 酯交换反应            | 31 |
| 4.2.1 酸催化酯交换反应       | 31 |
| 4.2.2 碱催化酯交换反应       | 32 |
| 4.2.3 酯交换影响因素        | 34 |
| 4.2.4 酯交换反应动力学       | 35 |
| 4.3 超临界催化酯交换反应       | 37 |
| 4.3.1 超临界甲醇流体的特性     | 37 |
| 4.3.2 超临界甲醇酯交换反应基础理论 | 39 |
| 4.3.3 超临界甲醇酯交换影响因素   | 39 |
| 4.3.4 超临界酯交换反应动力学    | 40 |
| 4.4 酶催化酯交换           | 41 |
| 4.4.1 酶催化酯交换反应理论基础   | 41 |
| 4.4.2 酶催化酯交换影响因素     | 43 |
| 4.4.3 酶催化反应动力学       | 43 |

## 5 生物柴油制备应用工程方案

|                 |    |
|-----------------|----|
| 5.1 工程技术简介      | 46 |
| 5.2 均相酸催化工艺     | 47 |
| 5.2.1 工艺简介      | 47 |
| 5.2.2 工程实例      | 47 |
| 5.2.3 设备清单      | 49 |
| 5.3 水解催化酯化工艺    | 50 |
| 5.3.1 工艺简介      | 50 |
| 5.3.2 工艺实例方案    | 51 |
| 5.3.3 设备清单      | 52 |
| 5.4 气相甲醇酯化酯交换工艺 | 55 |

|        |               |    |
|--------|---------------|----|
| 5.4.1  | 工艺技术简介        | 55 |
| 5.4.2  | 工艺实例方案        | 55 |
| 5.4.3  | 设备清单          | 57 |
| 5.5    | 其他工艺          | 58 |
| 5.5.1  | 超临界工艺         | 58 |
| 5.5.2  | 鲁奇工艺          | 59 |
| 5.5.3  | CD 酯化工艺       | 60 |
| 5.5.4  | Connemann 工艺  | 61 |
| 5.5.5  | Henkel 酯化工艺   | 62 |
| 5.5.6  | BIOX 工艺       | 62 |
| 5.5.7  | BDI 工艺        | 63 |
| 5.5.8  | DSB 工艺        | 64 |
| 5.5.9  | Esterfip-H 工艺 | 64 |
| 5.5.10 | 主要连续生产工艺对比    | 65 |

## 6 除臭环保设施及方案

|       |             |    |
|-------|-------------|----|
| 6.1   | 设计除臭效果      | 66 |
| 6.2   | 常用除臭方法比较    | 66 |
| 6.3   | 生物-化学联合除臭设计 | 67 |
| 6.3.1 | 生物除臭法       | 67 |
| 6.3.2 | 化学洗涤法       | 68 |
| 6.3.3 | 工艺流程        | 69 |
| 6.4   | 除臭控制系统      | 69 |
| 6.5   | 活性炭除臭的设计    | 69 |
| 6.5.1 | 工艺流程        | 69 |
| 6.5.2 | 工艺特点        | 70 |

## 7 污水处理设施及方案

|       |          |    |
|-------|----------|----|
| 7.1   | 设计污水处理效果 | 71 |
| 7.2   | 污水处理常用工艺 | 71 |
| 7.2.1 | 厌氧法      | 71 |
| 7.2.2 | 接触氧化法    | 72 |
| 7.2.3 | 曝气生物滤池   | 72 |
| 7.2.4 | SBR 法    | 73 |
| 7.2.5 | MBR 工艺   | 73 |
| 7.3   | 污水处理工艺设计 | 74 |
| 7.3.1 | 工艺说明     | 75 |

7.3.2 厌氧反应器..... 75

7.3.3 外置式膜生化反应器..... 75

7.3.4 浓缩液处理系统..... 75

7.3.5 剩余污泥处理系统..... 75

7.4 设备清单 ..... 76

8 副产品甘油与植物沥青

8.1 甘油 ..... 78

8.2 甘油下游产品 ..... 79

8.2.1 制备 1,3-丙二醇 ..... 79

8.2.2 制备 1,2-丙二醇 ..... 80

8.2.3 乙二醇技术..... 81

8.2.4 合成环氧氯丙烷..... 81

8.2.5 制备二羟基丙酮..... 82

8.2.6 甘油制合成气..... 82

8.2.7 合成各类甘油酯..... 83

8.2.8 甘油制备其他衍生物..... 84

9 废油脂制备生物柴油产业效益分析

9.1 废油脂处理的必要性 ..... 85

9.1.1 废油脂对人类健康的危害..... 85

9.1.2 废油脂对环境的污染..... 86

9.2 生物柴油产业效益分析 ..... 86

9.2.1 生物柴油市场需求量分析..... 86

9.2.2 生物柴油的竞争力分析..... 87

9.3 生物柴油产业市场分析 ..... 88

9.3.1 2006~2010 年市场分析 ..... 88

9.3.2 2011~2015 年市场分析与预测 ..... 89

附件1 生物柴油蒸馏塔

附件2 国家及北京市废油脂处理与生物柴油的政策文件

参考文献

# 1 概述

能源是人类社会生存和发展的重要基础。纵观人类社会的发展历史,人类文明的每一次重大进步都伴随着能源的革命与升级。能源的开发利用极大地推进了世界经济和人类社会的发展。

第二次工业革命距今已 100 多年,在此期间,发达国家先后完成了工业化,消耗大量的自然资源以及能源。现在处于发展中的我国正在步入工业化阶段,因此能源的消费必将增加,这是社会发展的必然规律。

我国是当今世界上最大的发展中国家,发展经济,摆脱贫困,是我国政府和我国人民在相当长一段时期内的主要任务。20 世纪 70 年代末以来,我国作为世界上发展最快的发展中国家,经济社会发展取得了举世瞩目的辉煌成就,成功地开辟了具有中国特色社会主义道路,为世界的发展和繁荣做出了重大贡献。

但我国的高速发展是以能源消耗为基础的,现在我国是世界上第二位能源生产国和消费国,仅次于美国。能源供应的持续增长是我国经济社会发展的重要支撑,同时能源消费的快速增长也成为我国经济赖以发展的根基,因此维护我国能源安全,甚至全球能源安全是非常重要的。

在传统化石能源日益紧缺的今天,西方国家以及阿拉伯国家可能通过“石油武器”对我国的经济造成严重后果,甚至达到一定的政治或军事目的,因此寻找可再生能源尤为重要,特别是大力发展生物质能源势在必行。

## 1.1 国内外生物质能源利用现状

### 1.1.1 国外生物质能源利用现状

生物质能源转化利用的产业化发展与其科学先进的能源转化利用研究是密不可分的。DG TREN 指出市场的自由化、跨境交易、清洁和可再生能源技术的应用以及发电站废弃物排放量的减少,提高了能源使用效率,并认为电力行业责任远远不止单纯地将电力供应给消费者。电力行业在未来的安全和再生能源战略中将会发挥越来越重要的作用。DeMeo 等学者希望同美国能源部和美国电力研究协会一起满足目前可再生能源发电的技术需求,提出了针对生物能、地热、太阳能等 12 种可再生能源的共识,为公共事业、电力计划、能源政策、技术等方面的发展提供支持。荷兰能源研究中心分别从可再生燃料模块、太阳能电子模块、风力电子模块、地热电子模块、生物质能电子模块、Landfill-Gas-to-Electricity 子模块等模块进行 2010 年度新能源展望。荷兰乌特列支大学的 Andre Faaij 教授指出新能源产业在未来将大放异彩,并且对现代生物质能转化技术做了深层次的理论和实践研究。Charles F. Manski 在其《社会互动的经济学分析》一文中研究和探讨了经济学家如何持续地对社会互动生物能源的实证分析做出贡献。美国环境法律研究所对 2002~2008 年间的美国政府能源补贴情况做了论述,并且能源信息管理局公布每月的电力使用情况。环境保护署对污染

物、环境保护等进行了广泛的研究,分析几种常见污染物,给出了2008年度氮氧化物的排放量、合规性以及市场数据,下发了1990~2008年美国的温室气体排放量的清单;2011年发布了解决发电厂和炼油厂的温室气体排放的和解协议和温室气体排放的清洁空气法案的最终规则。

生物燃气正成为推动低碳经济发展和能源结构改善的重要方向。生物质成型燃料在欧美等国已经基本进入产业化、规模化发展阶段,在北欧地区应用较多,主要用于家庭供暖。瑞典人口总数为900万,但年颗粒燃料使用量为150万吨,约25%的集中供热是生物质颗粒燃料完成的;丹麦人口总数是600万,年消费成型燃料70万吨。亚洲一些国家(泰国、印度、韩国、菲律宾等)对这项技术的研究与应用也相当重视,已建了不少生物质固化、碳化专业生产厂,并研制出相关的燃烧设备。生物液体燃料方面,近20年来利用甘蔗和玉米等糖和淀粉类原料制取燃料乙醇(例如巴西和美国)、利用动植物油脂制取生物柴油(例如欧盟和美国)的技术已经逐步实现商业化应用,目前正处于稳步发展阶段。近年来,为扩大原料来源、降低生产成本,国际上一些领先国家和企业开始探索利用纤维素生物质原料生产燃料乙醇和生物质合成燃料。

生物燃气和液体燃料的丰富研究成果为生物燃气和液体燃料的快速发展奠定了良好基础。A. Rentizelas、S. Karellas 等对生物能应用的运筹和气化作用的经济学分析做了比较研究。Antonio C. Caputo、Mario Palumbo 等学者对生物质能在燃烧学和气化厂的应用进行了经济分析,重点分析了逻辑变量的影响。HuajiangHuang、Shri Ramaswamy 等分析了生物质能种类和规模对纤维类乙醇生产的影响,并在此基础上进行了比较研究和经济分析。Carlo N. Hamelinck 等学者重点研究了木质纤维生物质乙醇,分别分析了其技术经济在短期、中期、长期的表现。Charles E. Wyman、C. Dobbins、L. Miller 等同样对木质纤维生物质乙醇进行了研究,他们所着重的方面是技术、经济和机会。

Ayla Uslu、Andre P. C. Faaij 等学者研究了预处理技术,并分析了此项技术对国际生物能源供应链的影响,在此基础上对干燥、快速热解和粒化进行了技术经济评估。V. Ya. Berger 和 A. A. Sukhotin 基于在 RAS 主席团会议上的一篇文章,分析了白海海洋生物资源的合理运用和发展潜力。A. A. Burgess、D. J. Brennan 等学者利用生命周期研究法对化工过程进行了研究,对产品的制造过程作出了改进。Suiran Yu、JingTao 等总结了基于经济、能源和环境的蒙特卡罗模拟,并对生物质能乙醇进行了生命周期评估和仿真。Jenny Sahlin 等学者分析了瑞典集中供热区的垃圾焚烧的影响。Martin C. Heller、Gregory A. Keoleian 等运用生命分析周期评价方法对柳稷生物质能作物生产系统的环保系统进行了分析评价。Go Ran Finnveden 等人指出生命周期评价是在从原料收购、生产、使用,直到废弃物管理整个生命周期阶段进行评估环境影响和资源使用的办法。R. Motta 等基于国家可再生能源实验室的研究成果分析了公共运输行业的可替代能源。Pollard 等学者认为生物能源再生阶段有着独特的物理和化学特性。Patwardhan 等从技术角度对快速热解进行了分析,阐述了对木质素的快速热解的理解。R. M. Swanson 等学者则基于气化的基本原理对生物质能液化进行了经济学分析。Tester 等学者分析了生物质能的当前状态和前景,并选择了可持续发展的能源。Van Zyl Wh 等研究了利用酿酒酵母进行乙醇生产的综合生物工艺。

### 1.1.2 国内生物质能源利用现状

我国生物质能源研究与开发虽然起步不是很晚,但是由于一些因素,导致我国生物质能源的研究与开发进展缓慢,直至近年来,能源紧缺的问题日益严峻,我国生物质能源的开发

与研究才开始有了发展。

在非粮生物质能源评价领域的发展,国内这方面早期的研究主要以介绍国外的技术、政策、现状等情况为主。江荷、彭祚登通过对国内外林业非粮生物质能源原料标准化现状分析,探究并提出了其标准体系构建的主要依据、原则和方法,初步构建了林业非粮生物质能源原料标准体系。张琪等学者阐述了藻类生物质能源的研究进展、产业化过程中遇到的关键问题及发展趋势。孙勇等分析了美国目前生物质能源资源分布状况,详细阐述了美国生物质能开发利用的政策框架、激励机制和资金投入,以期对全球生物质能高效开发和优化利用提供指导和借鉴。苏晋基于循环经济、公共经济学、规制经济学相关理论,借鉴国外生物质能产业发展的经验,分析了我国农业生物质能源及产业发展现状、产业化发展存在的问题,分析了市场机制、政府规制和农业生物质能产业发展的作用机理。李桢总结了目前生物质能源利用的现状,同时针对木质素在木质纤维乙醇发酵中的限制作用,综述了近年来植物木质素合成调控的研究进展。刘瑾对现代生物燃料的3种生产转化途径、相应产品及其在世界范围内的生产和应用情况作了介绍,分析了生物燃料的优、缺点和所面临的挑战,进而探讨了我国能源结构的现状以及发展利用生物燃料的前景。潘海英以荷兰生物燃料技术发展为个案,通过对该技术发展历程和主要影响事件的分析,设计了可再生能源技术创新动力系统的构成要素,并进一步分析了要素之间的作用机理。近几年,有些学者结合中国的情况提出我们发展生物质能的一些对策建议。

C. Z. Wu、H. Huang等学者对中国的生物质气化发电进行了经济学分析,综合考虑了这项技术在经济上的可行性和所遇到的障碍。吴创之等学者分析了我国生物质能源技术的现状、发展趋势和存在问题,提出了发展对策和建议。张雪研基于生物质能源梯级利用原则构建燃池-热水采暖系统,研究并探讨了燃料燃烧过程的主要影响因素,为使燃池由民间凭经验搭建向依据专业技术规程搭建转变提供参考依据。张鑫蕊等学者梳理了我国燃料乙醇领域的相关政策,并对相关企业的专利信息进行了数据提取和分析,为我国燃料乙醇领域的政策制定和企业发展提供了研究数据。张兵等采用成本-收益分析、货币价值折算及CDM(清洁发展机制)项目分析等方法,重点研究了江苏省生物质能源利用的经济、资源和环境效益。杜玲在生物质能源的视角下探索了适合中国国情的农业循环经济发展体系。多琳娜采用草谷比法、净价格法、替代价值法对农作物秸秆、牲畜粪便和能源作物等农业生物质的经济效益进行了分析,提出适合通辽地区发展农业生物质能源的措施建议。张忠河简述了生物质能源的发展状况,提出了“固-气-液”联产的生物质能源转换工艺的名称。针对在生产实践过程中出现的问题,提出了相应的解决办法和设想。

王久臣等在综合评价中国生物质能资源、产业发展和政策环境的基础上,分析了未来生物质能产业发展趋势,指出生物质能产业必将成为中国国民经济新的增长点。韩宗霖深入分析了生态流、技术流和经济流在循环农业运行模式中的流动特性以及三者的联系,建立了循环农业运行模式运行机制下的生物质生态、技术与经济效益模型。黄季焜等学者利用“中国农业可持续发展决策支持系统”分析了不同燃料乙醇发展政策可能对我国农产品价格、整体和各区域农业生产及净产值等的影响,指出,未来的重点应放在非粮作物以及第二代生物燃料乙醇技术上。汤兆平从可持续发展的环境保护、低碳生态、农业经济、市场竞争力和规模发展5个内涵方面入手,以生态系统论的视角,翔实地阐述了生物燃料发展过程中面临的认识误区和市场挑战,提出了我国持续发展洁净、低成本、高效益生物燃料产业的对策,为加快构建我国安全、绿色新能源提供参考。刘志雄指出我国需要制定长远发展规划,加强生物质能研发,进一步推进低碳经济发展。

孙培勤提出了 4×4 石油替代综合网络和 4×4 生物质替代综合网络,提出了生物质替代石油的技术指标和经济指标,介绍了生物燃料技术经济分析论证的方法。闫丽珍认为应该从能源政策与资金保障、建立并完善生物质资源市场、提高生物质能源转化技术等 3 个方面促进农村生物质能的开发利用。丁文斌分析了我国能源消费趋势,认为农作物秸秆作为生物质能源材料的一个重要组成部分,指出科技进步和农业结构调整有利于为生物质能源的发展提供更多原材料,有利于促进中国能源消费结构的优化。李梁杰介绍了生物质能直燃发电项目 and 环境影响经济损益分析的定义,环境影响经济损益分析的费用效益分析方法,最后指出在对生物质能直燃发电项目进行环境影响经济损益分析时应着重注意的事项。邓启明等深入分析、总结了我国农村能源及生物质能的发展现状及存在的问题,接着就循环经济理论的提出与内涵进行了简要的论述,并据此就如何创新我国农村能源及生物质能的发展战略进行了初步的探讨,提出了若干对策建议。

## 1.2 生物柴油行业现状

生物柴油(biodiesel)是指以油料作物、野生油料植物和工程微藻等水生植物油脂以及动物油脂、餐饮垃圾油等为原料油通过酯交换工艺制成的可代替石化柴油的再生性柴油燃料。生物柴油是生物质能源的一种,它是生物质利用热裂解等技术得到的一种长链脂肪酸的单烷基酯。生物柴油是含氧量极高的复杂有机成分的混合物,这些混合物主要是一些分子量大的有机物,几乎包括所有种类的含氧有机物,如:醚、酯、醛、酮、酚、有机酸、醇等。

生物柴油是清洁的可再生能源,它以大豆和油菜籽等油料作物、油棕和黄连木等油料林木果实、工程微藻等油料水生植物以及动物油脂、废餐饮油等为原料制成液体燃料,是优质的石油柴油代用品。生物柴油是典型“绿色能源”,大力发展生物柴油对经济可持续发展,推进能源替代,减轻环境压力,控制城市大气污染具有重要战略意义。

纵观国际上的发达国家(如美国、德国、日本),到次发达的南非、巴西、韩国,再到发展中的印度、泰国等,均为发展石油替代产业的国际政策制度、技术完善、装置建设和车辆制造等方面提供了良好的借鉴,为我国走中国特色石油替代之路铺平了道路。特别是巴西经验更具实际意义。

生物柴油在中国是一个新兴的行业,表现出新兴行业在产业化初期所共有的许多市场特征。许多企业被绿色能源和支农产业双重“概念”凸现的商机所吸引,纷纷进入该行业,有人以“雨后春笋”形容生物柴油目前的状态。截止于 2007 年,中国有大小生物柴油生产厂 2000 多家,而且,各地相同项目的立项、审批还在继续,然而更大的威胁来自于国外。一些外国公司资金实力雄厚,生产技术成熟,产业化程度高,可以借规模经济效应获取成本优势,抢占原料基地和市场份额的综合能力更强。

从未来的发展看,生物柴油的购买商主要有石油的炼油厂、发电厂、轮船航运公司以及流通领域的中间商。生物柴油的需求量在不断增加。需求与产量的反差,将会是形成产品供不应求的局面。当人们更多地了解生物柴油优良的性能后,接受的程度会更大,市场需求也会不断提高。强大的市场需求与有限的生产能力,使购买者的议价能力降低。同时,也对生物柴油生产企业提出了更高的要求,应加大对技术创新的投入,不断提高油品的质量,以保持生物柴油良好的品质形象。

随着改革开放的不断深入,在全球经济一体化的进程中,中国的经济水平将进一步提高,对能源的需求会有增无减,只要把关于生物柴油的研究成果转化为生产力,形成产业

化, 则其在柴油引擎、柴油发电厂、空调设备和农村燃料等方面的应用前景是非常广阔的。

### 1.2.1 国外生物柴油发展现状

对于全球能源日益紧张的局面, 生物燃料以其突出的环保性和可再生性, 已成为世界各国能源研究的热点, 并已被越来越多国家所应用, 这客观上有力推动了各国发展生物柴油。

(1) 美国 美国是研究、生产和应用生物柴油最早的国家之一, 早在 20 世纪 70 年代就开始了生物柴油的研究工作, 并在 90 年代初开始商业应用, 到 21 世纪初形成规模, 生物柴油是美国发展最快的替代燃油。美国生物柴油专业组织 biodiesel board 的数据显示, 在 2003 年, 美国生物柴油的产量约为 2000 万加仑 ( $1\text{gal}=158.987\text{dm}^3$ ), 到 2004 年产量上升到 2500 万加仑。该组织估计, 美国目前生物柴油的直接生产能力可以达到每年 11000 万加仑, 并且完全有可能在特定情况下在 12 个月内翻一番甚至达到 3 倍的产量。截至 2005 年 4 月, 包括筹建的工厂在内, 美国共有生物柴油工厂 60 家, 大部分分布在美国东部地区, 有 Ag Environmental Products、Imperial western Products、West Central Soy、Grain Growers Cooperative、Minnesota soybean processors 和 Soymor 等公司。

在美国, 主要使用的是 B20 (20% 生物柴油的混合燃料油) 生物柴油, 拥有集中加油站的大巴和卡车运输公司使用较多。美国军方也非常重视生物柴油的使用, 国防能源补给中心现已经将 B20 生物柴油运输到美军全国各个供应点, 建立了完备生物柴油供应网络。2001 年 4 月 10 日, 空军 Scoot 基地成为第一个使用生物柴油的美军基地。美国联邦政府是生物柴油的最大用户, 绝大多数的联邦、州和公共部门的汽车队都有一定比例的车辆在使用生物柴油。地区上, 除加州外, 田纳西州东部的 Chattanooga、Gatlinburg、Maryville 和 Alcoa 也已经使用生物柴油, 目前, 全美有大约 450 家加油站在供应生物柴油。生物柴油在美国的零售价格从 1.06 美元/L 压降到 0.33~0.59 美元/L, 已达到和石化柴油价格相当的水平。

美国能源署及环保署在 1992 年提出了使用生物柴油作为燃料, 并在同年通过的《能源政策法》中规定, 到 2000 年使用非石油燃料代替 10% 的发动机燃料, 到 2010 年提高到 30%。1999 年, 美国环保局在《清洁空气法》的 211 (b) 部分确认了美国生物柴油标准采用国际标准 AsTMD6751。1998 年美国能源部设立了研究开发项目, 联邦政府和国会及有关州政府先后发布和通过了政令和法案, 支持生物柴油的生产和消费。1999 年, 美国前总统克林顿专门签署了开发生物质能的法令, 生物柴油 B20 被列为重点发展的清洁能源之一。2002 年, 美国参议院提出包括生物柴油在内的减税计划, 生物柴油享有和乙醇燃料同样的减税政策。2004 年 10 月下旬, 美国总统布什签署了联邦公司税赋法案, 其中生物燃料法案规定: 在常规柴油中每混合 1 个百分点的生物柴油, 燃油消费税就可降低 1%, 混入量最高可达总量的 20%, 以此降低生物柴油的使用成本。这是美国政府首次将生物柴油燃料的应用和公司税优惠法案挂钩, 这一法案的实施有利于进一步推广和普及生物柴油的使用。在财政上, 自 2000 年, 美国议会每年都向生物质和生物质产品启动计划 (BBI) 提供财政资助。2001 年 10 月起两年, 美国农业部每年拿出 1.5 亿美元补贴生物柴油等生物燃料的使用。生物能源研究协会建议财政对生物量和生物精炼厂体系的研发 (能源供给和保护) 的全部拨款为 8800 万美元, 以支持生物质能源的研发和使用。

美国生物柴油的生产原料主要有大豆油、黄脂膏和牛油脂等, 其中大豆油是主要生产原料, 美国为了扩大本国过剩大豆的销售, 十多年来一直致力于使用大豆油作为原料发展生物柴油产业。目前, 大豆油为原料生产的生物柴油在美国生物柴油市场上占有率达 88.5%。另外, biodiesel board 估计美国人造黄油产业中蕴涵着至少 11000 万加仑的生物柴油生产潜

力。美国国家可更新实验室 (NREL) 通过现代生物技术培育的“工程微藻”是一种新的生物柴油生产原料,“工程微藻”在实验室条件下油脂含量可以增加到 60% 以上,在户外也可以达到 40%,藻类制生物柴油的规模可以达到数千万吨。

(2) 欧盟 欧洲是世界上生物柴油产量最大和使用最广的地区。目前,欧盟的生物柴油的生产和使用主要集中在三个成员国:德国、法国和意大利。欧盟国家的生物柴油生产及应用现状介绍如下。

欧洲之所以成为生物柴油产量最大和使用最广的地区同欧盟执行的一系列政策有着紧密关系。首先是欧盟共同农业政策的变化,1992 年,欧盟的共同农业政策制定了一个土地闲置计划:农民必须闲置部分种植食品作物或者饲料作物的耕地,但是可以将闲置的耕地转向种植用于工业用途的油菜籽、葵花籽和大豆,并且由政府提供适当的经济补贴。其中,德国每年向种植用于生产生物柴油的油菜籽的农民提供 1000 马克/hm<sup>2</sup> 的补贴。在 1993 年,欧盟生产的生物柴油就出现了增长的势头。此外,欧盟已经批准了有关废气排放和环境保护的《东京议定书》。2003 年 5 月 14 日欧盟当局发布了供各成员国转化为本国法律的指示性指标:到 2005 年,生物燃料应占汽车燃料的 2%,到 2010 年比例要提高到 5.75%。同时明确要求欧盟各成员国降低生物柴油税率,对生物柴油免征增值税;对生物柴油在欧洲汽车燃料中销售比例做出规定:从 2009 年开始,强制性将生物燃料调入车用燃料中,调和量最少 1%。2005 年,欧盟当局向九个尚未制定替代能源发展计划的成员国提出警告,要求其加紧制定替代能源发展战略。

2004 年德国生物柴油产能 109.7 万吨,是最大的生产消费国,年增产量 40%~50%。主要利用原料为动物脂肪、油菜籽。主要厂家为:梅前州萨莉亚公司,1300 万升/年,主要原料为动物脂肪;壳牌公司 2005 年于德国北部投资 4 亿欧元,产能 2 亿升/年,Lurgi 公司正在为德国 Neckermann 可再生公司建造世界最大的生物柴油生产装置,20 万吨/年。在税率方面的优惠政策主要是:生物柴油生产销售企业减免税收,并为其新产品开发提供资金;零售生物柴油燃料税为零,按比例的免费政策也延伸到 B5;制定了迄今为止最为详细系统的生物柴油标准——DIN 生物柴油系列标准,包括以油菜籽和纯粹以蔬菜籽为原来的生物柴油 DIN E51606 标准和以蔬菜油脂和动物脂肪为混合原料的生物柴油 DIN V51606 标准。B100 生物柴油,已拥有 1717 家加油站,主要交通要道上只允许销售生物柴油。大运输公司和出租车公司是德国生物柴油的最大用户,私人用户处于快速增长阶段。零售价格目前约为 1.45 马克/L。

2003 年法国生物柴油产能达到 50 万吨,主要原料为动物脂肪与油菜籽。最大的生产商为鲁昂附近的 Diester 公司,年产量为 25 万吨。在税收优惠政策方面主要是:燃油税和营业税税率为零,有最高额度,每立升生物柴油提供政府补贴 0.33 欧元;执行标准为 EN14241 生物柴油燃料标准。主要使用 B5 生物柴油,在严格控制排放的地区,B30 生物柴油也作为公共交通燃料使用。

2003 年意大利生物柴油产能为 42 万吨,主要原料为动物脂肪与油菜籽,目前国内拥有 9 家生物柴油生产厂,最大的生物柴油生产商为 Novaol 公司。在税收优惠政策方面主要是:燃油税和营业税税率为零,有最高额度,每立升生物柴油提供政府补贴 0.4 欧元;执行标准为 EN14241 生物柴油燃料标准。基本使用 B100 生物柴油,主要用于柴油车辆和农业机械方面。

2003 年英国生物柴油产能 3 万吨,奥地利生物柴油产能 5 万吨,丹麦生物柴油产能 6 万吨,瑞典生物柴油产能 3 万吨,主要原料为动物脂肪与油菜籽;主要生产商为苏格兰

Motherwell 地区 Argent Energy 建造的首家大型生物柴油厂, 2005 年投产, 英国东海岸附近提赛德一座年产 25 万吨生物柴油厂 2005 年底投产, 英国经营加油站的超市巨头 Tesco 公司将涉足生物柴油生产领域。沃尔沃附近由芬兰能源公司富腾公司投资 1 亿欧元兴建世界第一座专门以动物脂肪为原料的生物柴油加工厂。在税收优惠政策方面主要是: 奥地利生物柴油的税率为石油柴油的 4.6%, 丹麦、爱尔兰、西班牙税率为零, 西班牙为每立升生物柴油提供政府补贴 0.29 欧元; 奥地利制定了世界第一个生物柴油标准 ONORMC1191, 其他国家执行 EN14241 生物柴油燃料标准; 奥地利使用的生物柴油为 B100, 英国为 B5, 瑞典为 B2~B100。

(3) 日本 日本从 1995 年开始研究生物柴油, 主要以废弃食用油为原料, 在 1999 年建立了 259L/d 用煎炸油生产生物柴油的工业化实验装置。目前日本生物柴油年产量可达 40 万吨, 在东京和长野有 4 个厂, 使用循环烹饪油为原料。日本的生物柴油主要在社区公交车和食品配送车上使用, 售价低于石化柴油。

(4) 巴西和马来西亚 除了发达国家之外, 发展中国家也在积极的发展生物柴油产业, 其中比较有代表性的两个国家是巴西和马来西亚。巴西具有多年发展乙醇燃料的技术基础和经验, 马来西亚是世界棕榈油的主产国和主要输出国, 具有得天独厚的原料优势。

巴西被誉为“乙醇沙特”, 在乙醇燃料的生产和利用方面均处于世界领先地位, 具有开发和利用生物质能雄厚的技术基础和丰富的经验。2003 年, 当时新总统卢拉颁布了大力发展生物柴油的法令, 使生物柴油上升到同乙醇燃料同等重要的地位。2004 年 12 月 6 日, 巴西政府再次颁布了实施生物柴油的临时法令, 宣布从 2007 年开始, 必须在矿物油中掺加 2% 的生物柴油, 到 2012 年增加到 5%。此外, 巴西政府还专门组建了一个跨部级委员会, 专门负责研究和制定生物柴油生产和推广的政策和措施。2005 年 3 月, 巴西的第一家生物柴油在米纳斯吉拉斯州诞生, 设计生产能力为 1200 万升/年。同时有三家铁路公司正在试用生物柴油, 以推广生物柴油的使用。拉美物流公司已削减了 1/4 的汽油燃料, 而使用 B20 生物柴油, 预计每年将使用 3500 万升生物柴油。

同时, 巴西还具有发展生物柴油产业丰富的资源, 如蓖麻、大豆、棕榈、棉籽、向日葵和玉米等, 蓖麻籽的年产量可达 200 多万吨, 大豆的产量更是高达 5010 万吨, 占世界总产量的 26%。

马来西亚是世界棕榈油的主产国和主要输出国, 得天独厚的资源优势, 吸引了世界上众多国家的目光。韩国与马来西亚联合投资在沙巴州兴建世界首个生产能力达到 30 万吨生物柴油生产厂, 产品主要出口韩国。马来西亚的最大棕榈油买家中国也计划投资 7 亿美元在马来西亚建造 4 家生物柴油生产厂, 德国和中国香港地区和马来西亚也有合作项目。目前, 马来西亚计划通过生物柴油立法, 在 2007 年在全国范围内使用 B5 生物柴油。但马来西亚不是生物柴油消费大国, 生物柴油产品主要用于出口, 世界生物柴油在 2007 年后需求达到 1050 万吨, 马来西亚约占据 10% 的份额。

## 1.2.2 国内生物柴油发展现状

生物柴油实质上就是脂肪酸的低碳醇酯(以甲酯为主), 生产甲酯的工艺比较成熟, 投资也少。在 21 世纪初, 一些企业已经建起了万吨级的甲酯生产装置, 以价格低廉的废油脂(煎炸废油、餐饮废油、油脚和肉食加工副产物等)为原料, 生产出的甲酯一般以低于 0# 柴油 500 元/t 左右的价格出售。

自 2004 年以来, 国际市场原油价格飙升, 使生物柴油成为能源工业中的热点之一。当

时，尽管中国政府部门尚无规划，生物柴油项目建设却已经呈现遍地开花之势。2008 年国际油价波动较大，致使一批生物柴油企业倒闭，近年由于国家相关政策的出台，生物柴油项目纷纷上马。2008 年以前建成的企业见表 1-1。国内部分生物柴油生产厂采用的生产技术见表 1-2。

表 1-1 2008 年前国内生物柴油装置情况

| 生产厂            | 规模                | 地点             | 原料            | 投产时间        |
|----------------|-------------------|----------------|---------------|-------------|
| 海南正和生物能源公司     | 3 万吨/年            | 河北武安市          | 废油脂、榨油废渣、林木油果 | 2001 年 9 月  |
| 古杉集团           | 17 万吨/年<br>(4 条线) | 四川绵阳、河北邯郸、福建福州 | 植物油下脚料、餐饮废油   | 2001 年      |
| 福建龙岩卓越新能源公司    | 4 万吨/年            | 福建龙岩市新罗区铁山工业区  | 废动植物油及废油脂     | 2002 年 9 月  |
| 无锡华宏生物燃料有限公司   | 10 万吨/年           | 无锡新区坊前镇工业区     | 废油脂、废动植物油     | 2005 年 10 月 |
| 湖南天源生物清洁能源有限公司 | 2 万吨/年            | 湖南常德汉寿县        | 植物油及其下脚料、餐饮废油 | 2005 年 9 月  |
| 四川长江造林局与四川大学等  | 200t              | 四川邛崃           | 麻风果油          | 2006 年 8 月  |
| 柳州明惠生物燃料有限公司   | 10 万吨/年           | 柳州高新区官塘创业园区    | 废动植物油和地沟油或植物油 | 2006 年 12 月 |
| 四川大学、晨光化工研究院   | 5000t             | 四川资阳           | 菜籽油           | 2006 年 12 月 |

表 1-2 国内部分生物柴油生产厂采用的生产技术

| 序号 | 厂 家               | 生产路线                               |
|----|-------------------|------------------------------------|
| 1  | 海南正和生物能源公司        | 化学法连续式,采用树脂催化剂进行预酯化                |
| 2  | 古杉集团              | 自主研发的中压连续催化酯化工艺和高压连续催化酯化工艺         |
| 3  | 福建卓越新能源发展有限公司     | 化学法连续式(在废油的分离纯化、催化等方面进行了自主研发)      |
| 4  | 无锡华宏生物燃料有限公司      | 引进日本 HAVE 制造工艺并自主研发                |
| 5  | 丹东市精细化工厂          | 使用自主研发的高效催化剂                       |
| 6  | 福建源华能源科技有限公司      | 引进福建龙岩卓越公司的技术                      |
| 7  | 闽仁德环保能源有限公司       | 使用欧洲生物柴油设备供应商的核心技术和成套设备            |
| 8  | 威海碧路生物能源有限公司      | 使用欧洲生物柴油设备供应商的核心技术和成套设备            |
| 9  | 湖南天源生物清洁能源有限公司    | 使用自主研发的生产技术                        |
| 10 | 湖南海纳百川生物工程有限公司    | 使用清华大学研发的有机介质中脂肪酶转化可再生油脂合成生物柴油的新工艺 |
| 11 | 荣利(香港)新能源有限公司     | 采用德国鲁奇公司两级连续醇解工艺技术                 |
| 12 | 江苏永林油脂化工有限公司      | 气相连续酯化法                            |
| 13 | 河南星火生物能源有限公司      | 裂解法                                |
| 13 | 青岛福瑞斯生物能源科技开发有限公司 | 酸碱两步法,半连续式                         |
| 14 | 江苏恒顺达生物能源有限公司     | 酸碱联合催化+高压醇解法                       |
| 15 | 上海中器环保科技有限公司      | 气相酯化法                              |
| 16 | 中谷天科(天津)生物工程有限公司  | 连续酸碱催化工艺                           |

现在我国生物柴油生产技术比较多元化,各有利弊,因此还需要对制备生物柴油的技术进行研发。国内大部分厂家所采用的工艺均不相同,很多厂家均是在自主研发技术的基础上进行工业化生产的。

现以废油脂作为生物柴油的原料存在一个重大问题,即生物柴油厂家无法保证其原料的稳定供应,存在废油脂重回餐桌的产业链,致使原料价格过高,生物柴油厂不能稳定运行。

### 1.3 国内废油脂现状及利用情况

我国每年的动、植物油消费总量大约是 2250 万吨,废油脂产量约为动、植物油消费总量的 15%,约 300 万吨,北京年产生餐厨废弃油脂为 9 万吨。由于这些废油脂不能正当处理而污染环境,甚至被不法商贩进行简单的加工后重新流入餐桌,直接威胁到人们的食品安全。以废油脂为原料生产生物柴油,可使废油脂变成一种有用的工业资源,这打开了废油脂回收再利用的“瓶颈”,为切断其重新流入食用领域的途径做出了贡献,同时,也可使城市环境大为改善。

据不完全统计,我国现有生物柴油生产企业 30 家左右,规划设计能力近 300 万吨/年,现有能力 150 万吨/年,年产量 40 万吨左右。在建项目 30 多万吨/年。但业内专家表示,由于废油收购等问题,原料非常紧张,很多工厂都倒闭了,并且部分厂家技术不过关,生产成本高致使企业无法盈利运行。

现我国对废油脂的综合利用主要有 3 种方式:一是对废油脂进行简单加工提纯,制取低档的工业油酸、硬脂酸和工业油脂等;二是利用废油脂制备无磷洗衣粉;三是将废油脂醇解制取生物柴油(脂肪酸甲酯)。

**(1) 制取工业油酸、硬脂酸和工业油脂** 对废油脂进行水解可分离出各种脂肪酸(主要为硬脂酸、油酸)。脂肪酸是油脂化工的基础原料,以脂肪酸为原料衍生的下游产品广泛用于纺织、食品、医药、日用化工、石油化工、橡塑、采矿、交通运输、铸造、金属加工、油墨、涂料等各种行业。

油脂水解的方式大致分为常压下皂化分离和高压酸化分离这两种类型。混合脂肪酸的分离方式大致包括:冷冻压榨法、表面活性剂法、精馏法等。

**(2) 制取洗衣粉** 废油脂的上游产品是天然油脂,是动物油脂和植物油脂的混合物,其主要成分是甘油三酯。它用碱皂化可以生成甘油及洗涤用的表面活性剂碱皂(如钠皂、钾皂等)。因此,废油脂是用来直接皂化生产肥皂和洗衣粉不可多得的价廉质优的原料。

**(3) 制取生物柴油** 废油脂成分主要是甘油三酯,其特性与石化柴油相近,可完全代替石化柴油,故称之为生物柴油。纵观国内外废油脂制备生物柴油的发展,在现代科学领域,以酯交换反应为基础利用废油脂制备生物柴油的方法很多,其中多数工艺是以废油脂与甲醇为底物制取生物柴油的,其不同的只是所采用的催化剂和反应条件各异。

在生产化工产品过程中,存在工艺复杂、附加值低和废油脂利用量少等问题,因此面对废油脂日益增多的情况,越来越多的国家竞相发展生物柴油工业,回收并利用废油脂生产生物柴油,使废油脂成为一种可再生能源。

国内各地利用废油脂制备生物柴油的情况主要介绍如下。

**(1) 香港废油脂的利用情况** 在我国香港,九龙巴士公司在 1999 年与香港大学等合作,由香港大学教授研究从餐饮业收集烧猪时滴出的废油脂,提炼成生物柴油作燃料添加剂供九龙巴士公司测试。