

中国生物柴油

ChinaBD

[双月刊]

2022年
第[4]期

China Biodiesel | www.chnbd.org

主办：中国化工信息中心 全国生物柴油行业协作组 协办：《中国化工信息》杂志社

唐山金利海生物柴油 股份有限公司

唐山金利海生物柴油股份有限公司始建于2006年，厂址位于唐山市滦南县城西工业区，占地123.38亩；公司现有生物柴油生产线三条，具有年产生物柴油16万吨生产能力；项目被列为河北省重点建设项目及省高新技术项目、节能减排项目、循环经济项目。

公司为国家循环经济标准化试点示范企业、国家高新技术企业、全国生物柴油行业龙头企业、全国生物柴油最具影响力企业、全国能源环保领军企业、河北省减排工作先进企业、全国生物柴油行业协会常务副理事长单位、全国生物柴油产业联盟主席单位等；生物柴油产品被评为河北省名牌产品、全国质量检验稳定合格产品；公司建有两个省级研发平台，现拥有专利69项，其中国际发明专利3项；获评国际先进成果1项，获省科技进步二等奖1项，主持或参与制定国家、地方、行业、团体标准多项。

公司先后通过ISO 9001认证、ISO 14001认证、OHSAS 18001认证、知识产权标准化认证、采用国际标准产品标志认证；率先通过欧盟ISCC认证、德

国NABISY认证、荷兰DDC认证，产品长期稳定出口欧盟BP、壳牌等世界500强企业；在京唐港建有海关监管的、国内北方唯一的生物柴油专业出口码头和储罐，开通了唐山市首条液化品散装运输欧洲航线，打通了唐山至欧洲的液化品海上通道。

金利海公司将以金子般纯洁的心灵、大海一样宽广的胸怀竭诚与您合作，互利共赢，谋求共同发展！

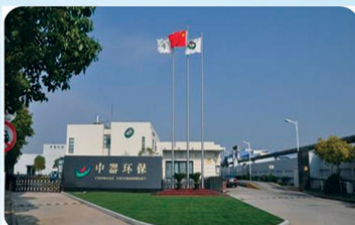
更多信息请联系

唐山金利海生物柴油股份有限公司
地址：唐山市滦南县扒齿港工业园区
电话：0315-5605666、5606008
传真：0315-5605666
网址：<http://www.jlhcn.cn>





上海中器环保科技有限公司



公司成立于2005年12月，位于上海市奉贤区星火开发区，注册资金2000万元人民币，是一家经上海市人民政府招标确定的专业化的餐厨废弃油脂（地沟油）生产生物柴油的环保科技企业。

公司已申请6件发明专利，13件实用新型专利，获授权专利10件。公司一期生产装置规模为年生产生物柴油3万吨。项目产品《废弃食用油脂-生物柴油》（项目编号：201001057）、《生物柴油调合燃料（B5）》（项目编号：201503177）分别获上海市高新技术成果。公司荣获中国可再生能源行业协会常务理事单位、全国生物柴油行业协作组常务副理事长单位、上海市市容环境卫生行业协会理事单位、上海市资源综合利用协会理事单位、上海市再生资源回收利用行业协会会员单位。

公司通过了ISO 9001:2008质量管理体系认证、ISO14001:2004环境体系认证、“AAA级”信用管理体系认证。公司通过了职业卫生管理标准化达标、通过了安全生产标准化达标、通过了上海市清洁生产验收。公司荣获荣获“上海市奉贤区财富百强企业”称号，产品生物柴油荣获“上海市节能产品”称号。

公司攻克了生物柴油氧化安定性差、低温流动性差的技术难题，成功将生物柴油提升为车用级生物柴油的质量标准，公司生产的生物柴油调合燃料（B5/B10）已成功应用于上海市巴士公交车辆上。

详细信息请浏览公司网址：www.zhongqihb.com





齐源环保-生物柴油行业污水处理专业合作伙伴

济南齐源环保工程有限公司是一家致力于污水处理技术开发、污水处理工程设计施工、污水处理设备销售的高新技术企业。公司具有污水处理工程设计乙级资质和环保工程施工三级资质，全面通过 ISO9001、ISO14001、OHSAS18001 认证，是一家资质齐全、管理规范、口碑良好的专业污水处理工程技术服务公司。

近年来，公司在生物柴油行业废水处理中投入大量的人力物力，进行了大量的技术探索和工程实践，工艺最优，性价比最高是我们一直以来为生物柴油行业污水处理服务的理念。齐源环保实施的十余项生物柴油行业污水处理工程，均稳定运行达标或显著优于业主要求的排放标准。

齐源环保愿与生物柴油行业共同发展，为行业发展助力，为节能环保事业发展添瓦！

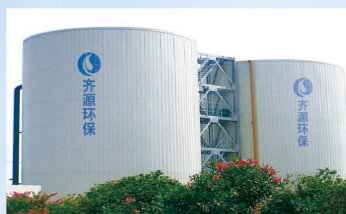
生物柴油行业典型业绩



中海油海南生物能源化工有限公司污水处理工程



江西东方巨龙化工有限公司污水处理工程



九江绿洲生物能源有限公司污水处理工程



四川蓝邦新能源有限公司污水处理工程



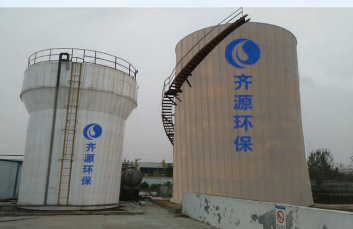
山东百奥能源科技有限公司



山东天融生物技术有限公司污水处理工程



天津承跃新能源有限公司污水处理工程



河南亚太新能源有限公司污水处理工程



山东华阳油业污水处理工程

联系人：冯本刚 总经理
电 话：0531—82687738 13864069829
邮 箱：jnqiyuan@163.com
网 址：www.qiyuanhb.com
地 址：济南市高新区中铁财智中心一号楼7层

Ttten: Feng Bengang general manager
Tel: 0531—82687738 13864069829
E-mail: jnqiyuan@163.com
Web: www.qiyuanhb.com
Add: Ji'nan city environmental protection hi
tech Zone International Business Center

中国生物柴油

(双月刊)

主办: 中国化工信息中心

全国生物柴油行业协作组

协办: 《中国化工信息》周刊

编委会

主 任: 揭玉斌

副主任: 刘 强 宁守俭

委 员: (按姓氏拼音顺序排列)

杜泽学 计建炳 金宜英

蔺建民 刘德华 马履一

史宣明 宋保安 谭天伟

王建昕 忻耀年 邢福武

张永光

主 编: 孙善林

责任编辑: 路元丽

地 址: 北京安外小关街 53 号中国化工信

息中心 B 座 6 层

邮 编: 100029

E-mail: sunsl@cncic.cn

电 话: 010-64436219

传 真: 010-64437118

目 次

■ 专论与综述

上半年我国生物柴油进出口数据分析…………… (1)

■ 科研与开发

生物多相纳米催化剂制备生物柴油的研究进展…………… (10)

■ 协作组动态

生物柴油最新行业标准发布…………… (21)

《中国生物柴油行业白皮书 2022》商务合作…………… (22)

■ 文献精选

专利选登…………… (23)

■ 综合信息

《科技支撑碳达峰碳中和实施方案 (2022-2030 年)》印发…………… (25)

财政部: 支持大力发展可再生能源…………… (25)

海南: 2030 年全岛全面禁止销售燃油汽车…………… (26)

7 月份生物柴油进出口量均有上涨…………… (26)

卓越新能 10 万吨生物柴油生产线将于四季度完工… (26)

生物柴油外销放量, 嘉澳环保上半年营收增 67.75%… (26)

国外科学家用咖啡渣提炼生物柴油…………… (27)

纳米颗粒有望改善大豆油基生物柴油的化学性能…………… (27)

美国或将宣布未来 3 年生物燃料混合规定…………… (28)

BS 将投资 1.8 亿雷亚尔建设生物柴油工厂…………… (28)

【专论与综述】

上半年我国生物柴油进出口数据分析

宁守俭

全国生物柴油行业协作组专家委员会

本文内容以反映生物柴油、工业级混合油出口数据为宗旨，而不是单纯的海关 3826、1518 出口数据排列；本文是编者根据个人经验及行业技术逻辑关系，收集海关公开数据进行整理，尽量将海关数据转换成生物柴油行业术语；本文将生物柴油与工业级混合油内容合并。

1 生物柴油出口总体数据

2022 年 1—6 月，我国生物柴油出口总量 815463.92 吨（2021 年 1—6 月出口总量 686778.26 吨）；其中 BD100 生物柴油出口 684819.59 吨（满足 EN 14214 标准），生物重油 9471.01 吨，烃基生物柴油 122130.06 吨（来自江苏、山东），生物柴油进口 93994.81 吨。根据以上数据及历史出口数据分析，预计 2022 全年 BD100 生物柴油出口数量将达到 150 万吨以上。

2 BD100 出口数据

2.1 各省出口数据

按照 BD100 生物柴油出口数量排序，依次是福建、海南、上海、河北、江苏、河南、广东、湖南、湖北、安徽等。值得注意的是，首先上海从以往的出口第一倒退至第三；其次是海南出口数量增长较大。详见表 1 和图 1。

表 1 2022 年 1—6 月 BD100 生物柴油各省出口数量和均价

省份	福建	海南	上海	河北	江苏	河南
数量/吨	225789.02	101830.83	98465.89	65214.17	50634.62	25199.56
均价/元·吨 ⁻¹	11423.83	11116.57	10695.45	10892.80	10861.51	10667.66
省份	广东	湖南	湖北	安徽	四川	北京
数量/吨	22080.40	19226.90	10908.19	9503.60	5470.17	2315.28
均价/元·吨 ⁻¹	11055.84	10264.53	11162.04	10059.18	10054.38	11385.85

作者简介：宁守俭，高级工程师，全国生物柴油行业协作组专家委员会常务副主任，《中国生物柴油》杂志编委。从1998年开始研究生物柴油合成技术，独立开发了适合废弃油脂的产业化生物柴油合成技术——完全酸催化法及最新的低压酸催化技术，亲自主持、参与了国内多家生物柴油企业的实际生产与技术改造。同时，在农药制剂、有机肥料、酯化反应、造纸制浆、柴油精制等领域也进行了多项研究开发和实践。

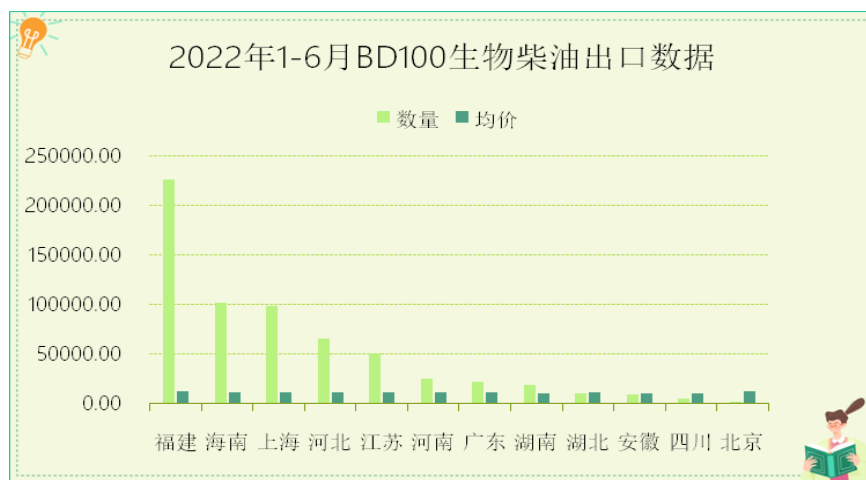


图1 2022年1-6月BD100生物柴油各省出口数量、均价

2.2 月度出口数据

2022年1—6月，我国BD100生物柴油出口数量略有波动，但是出口均价呈稳步上升趋势，详见表2和图2。

表2 2022年1—6月单月BD100生物柴油出口数据

月份	1月	2月	3月	4月	5月	6月
数量/吨	119696.63	77866.28	97267.85	129252.21	134937.05	125799.58
均价/元·吨 ⁻¹	10603.12	10471.25	10624.37	10906.09	11489.95	11782.87

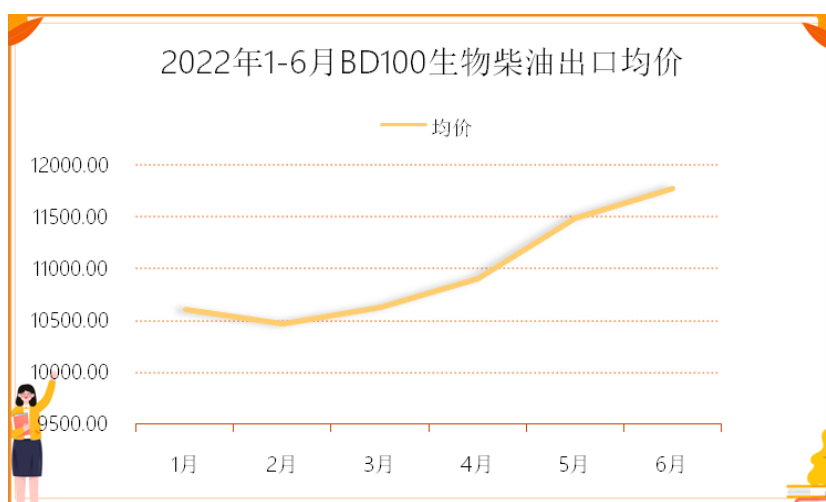


图2 2022年1—6月单月BD100生物柴油出口均价

2.3 各国采购 BD100 数据

按照采购我国 BD100 生物柴油数量排序, 依次是荷兰、比利时、马来西亚、西班牙和韩国, 详见表 3 和图 3。

表 3 2022 年 1—6 月各国采购我国 BD100 数量和均价

国家	荷兰	比利时	西班牙	马来西亚	英国	保加利亚
数量/吨	436356.18	144672.12	55220.05	33700.59	8906.35	5835.24
均价/元·吨 ⁻¹	11137.05	10800.15	10969.57	10938.94	11058.06	10884.38

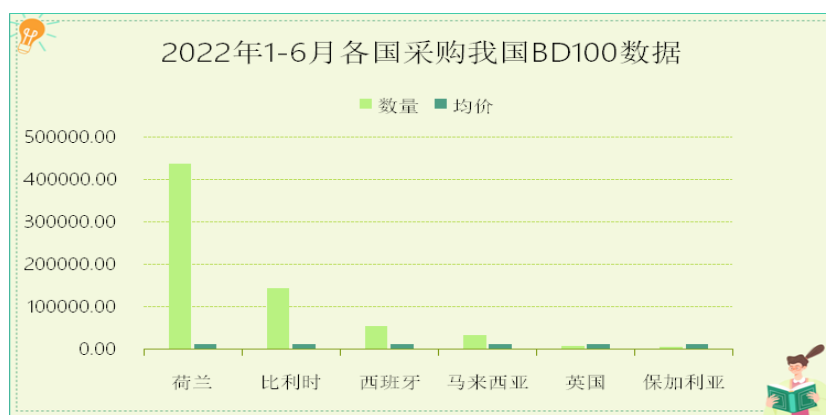


图 3 2022 年 1—6 月各国采购我国 BD100 数量和均价

3 烃基生物柴油出口

1—6 月, 我国烃基生物柴油共出口 122130.06 吨。数据显示, 江苏是我国烃基生物柴油出口的主要省份, 荷兰是我国烃基生物柴油的主要出口国家。详见表 4—表 6。

表 4 2022 年 1—6 月经基生物柴油月度出口数据

月份	1 月	2 月	3 月	4 月	5 月	6 月
数量/吨	33641.07	10754.04	20151.71	12949.42	20271.15	24358.80
均价/元·吨 ⁻¹	12983.16	12138.14	12581.10	11558.48	13329.78	13297.75

表 5 2022 年 1—6 月经基生物柴油各省出口数据

省份	江苏	山东	海南
数量/吨	84843.14	25861.39	11369.08
均价/元·吨 ⁻¹	13235.60	11949.81	11609.96

表 6 2022 年 1—6 月各国采购我国烃基生物柴油数据

国家	荷兰	比利时	西班牙	英国
数量/吨	77869.79	26196.31	16993.40	1014.11
均价/元·吨 ⁻¹	13009.34	13096.72	11444.66	13192.63

4 生物重油出口

1—6 月，我国生物重油出口合计 9471.01 吨。数据显示，韩国是我国生物重油的主要出口国，详见表 7—表 9。

表 7 2022 年 1—6 月生物重油出口数据

月份	1 月	2 月	3 月	4 月	5 月	6 月
数量/吨	1701.39	1287.35	1311.80	1572.75	1686.31	1911.41
均价/元·吨 ⁻¹	4807.18	4105.30	4358.69	4972.18	4358.44	5896.71

表 8 2022 年 1—6 月各省生物重油出口数据

省份	福建	浙江	广东	河北	上海	河南	江苏	上海
数量/吨	4491	2156	1619	422	360	201	121	360
均价/元·吨 ⁻¹	5043	3190	5512	5060	7545	5305	5736	7545

表 9 2022 年 1—6 月各国采购我国生物重油数据

国家	比利时	韩国	西班牙	马来西亚
数量/吨	382.67	8472.54	360.00	255.80
均价/元·吨 ⁻¹	3011.30	4789.01	7545.13	4607.71

5 生物柴油进口

这里所说的“生物柴油”是指海关 38260000 代码商品，1—6 月共进口 93994.81 吨，均价 10580.83 元/吨，详细数据见表 10 和表 11。

表 10 2022 年 1—6 月 38260000 进口数据

月份	1 月	2 月	3 月	4 月	5 月	6 月
数量/吨	25576.90	2046.19	3695.85	20477.35	14276.37	27922.16
均价/元·吨 ⁻¹	9284.09	10185.93	9466.60	10361.41	11199.84	11789.49

表 11 2022 年 1—6 月各省 38260000 进口数据

省份	海南	江苏	广东	河北	上海
数量/吨	56888.21	16354.96	15310.70	4999.74	441.20
均价/元·吨 ⁻¹	10805.85	9364.22	11447.50	9615.82	7519.20

6 工业级混合油出口

2022 年 1—6 月，我国工混出口 795234.54 吨，总量超过 BD100 生物柴油出口数量，平均交易价格 9021.77 元/吨。详见表 12—表 14 和图 4—图 7。

表 12 2022 年 1—6 月我国月度工混出口数据

月份	1 月	2 月	3 月	4 月	5 月	6 月
数量/吨	108691.69	70779.08	144643.12	151113.97	142082.24	177924.45
均价/元·吨 ⁻¹	8892.96	8726.72	8420.17	8624.48	9203.20	9899.46

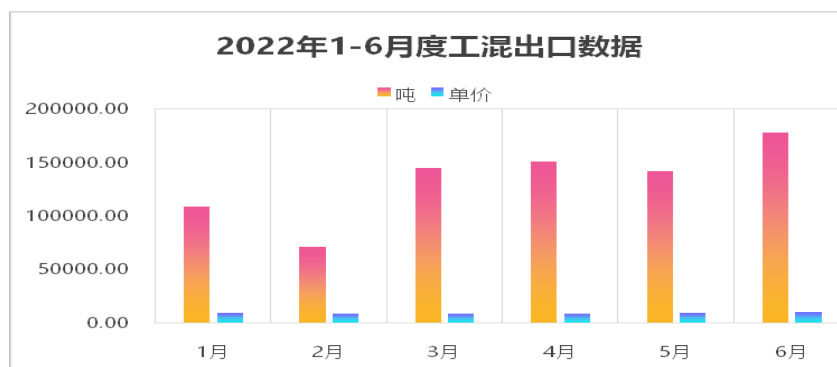


图 4 2022 年 1—6 月我国月度工混出口数据

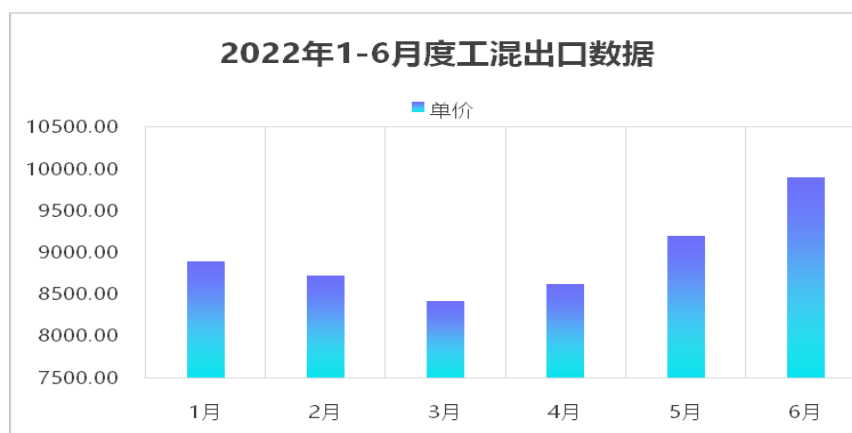


图 5 2022 年 1—6 月我国工混出口单价

表 13 2022 年 1—6 月我国各省工混出口数据

省份	上海	四川	江苏	广东	湖南	安徽	浙江	河北
数量/吨	299899	178107	126868	50003	45894	36758	17746	15750
均价/元·吨 ⁻¹	9156	9106	9073	9080	8791	8147	8212	8965

2022年1-6月各省工混出口数据

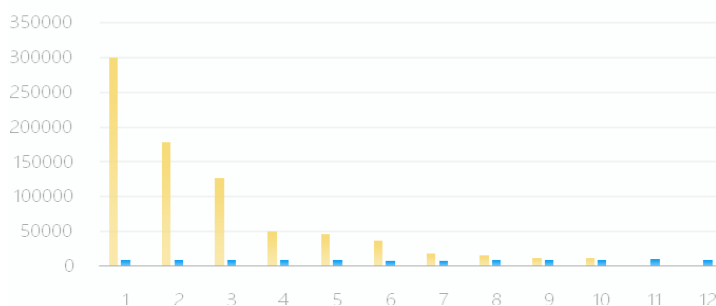


图 6 2022 年 1-6 月各省工混出口数据

各国采购我国工混数量，依次是荷兰、西班牙、新加坡、罗马尼亚、马来西亚、德国、意大利、韩国等。

2022年1-6月各国采购我国工混数据

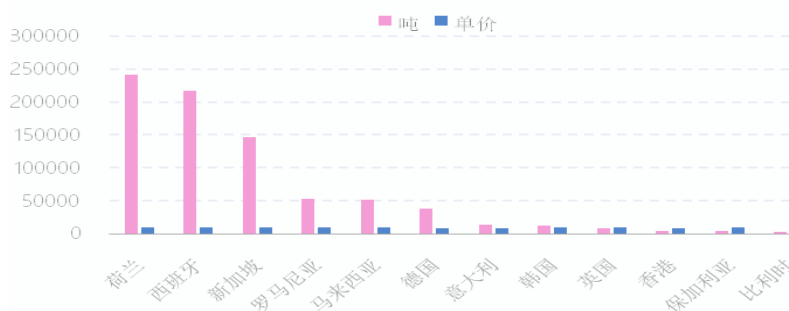


图 7 2022 年 1-6 月各国采购我国工混数量

表 14 2022 年 1—6 月各国采购我国工混数量

国家	荷兰	西班牙	新加坡	罗马尼亚	马来西亚	德国	意大利	韩国
数量/吨	242254	216851	146795	53039	52148	38670	14054	11665
均价/元·吨 ⁻¹	8914	8883	9347	9430	9214	8539	8570	9086

7 烃基生物柴油及生物重油出口

2022 年 1—6 月，我国烃基生物柴油出口 122126.19 吨，其中江苏出口量达到约 8.5 万吨，占全部出口量约 70%；同期生物重油出口 9471.01 吨，主要目的地是韩国，达到约 8500 吨，占全部出口量约 90%。详见表 15—表 20。

表 15 2022 年 1—6 月我国烃基生物柴油出口数据

月份	1 月	2 月	3 月	4 月	5 月	6 月
数量/吨	33641.07	10754.04	20151.71	12949.42	20271.15	24358.80
均价/元·吨 ⁻¹	12983.16	12138.14	12581.10	11558.48	13329.78	13297.75

表 16 2022 年 1—6 月各省烃基生物柴油出口数据

省份	江苏	山东	海南
数量/吨	84843.14	25861.39	11369.08
均价/元·吨 ⁻¹	13235.60	11949.81	11609.96

表 17 2022 年 1—6 月各国采购我国烃基生物柴油数据

国家	荷兰	比利时	西班牙	英国
数量/吨	77869.79	26196.31	16993.40	1014.11
均价/元·吨 ⁻¹	13009.34	13096.72	11444.66	13192.63

表 18 2022 年 1—6 月生物重油出口数据

月份	1 月	2 月	3 月	4 月	5 月	6 月
数量/吨	1701.39	1287.35	1311.80	1572.75	1686.31	1911.41
均价/元·吨 ⁻¹	4807.18	4105.30	4358.69	4972.18	4358.44	5896.71

表 19 2022 年 1—6 月各省生物重油出口数据

省份	福建	浙江	广东	河北	上海	河南	江苏	上海
数量/吨	4491	2156	1619	422	360	201	121	360
均价/元·吨 ⁻¹	5043	3190	5512	5060	7545	5305	5736	7545

表 20 2022 年 1—6 月各国采购我国生物重油数据

国家	比利时	韩国	西班牙	马来西亚
数量/吨	382.67	8472.54	360.00	255.80
均价/元·吨 ⁻¹	3011.30	4789.01	7545.13	4607.71

8 酸性油进口

2022 年 1—6 月我国酸性油共进口 353420.78 吨，平均交易价格 8438.50 元/吨；其中约 318847.90 吨是来自于印尼、马来西亚，而到港目的地主要是江苏总量约 11 万吨。值得注意的是，福建并不是酸性油的主要进口省份。目前还无法判断这些进口的酸性油有多少是用于生物柴油生产。

表 21 2022 年 1—6 月我国酸性油进口数据

月份	1 月	2 月	3 月	4 月	5 月	6 月
数量/吨	59884.86	65558.08	51563.92	50160.54	48373.89	77879.48
均价/元·吨 ⁻¹	8053.25	7830.11	7966.37	8042.27	8711.10	9645.33

表 22 2022 年 1—6 月各省酸性油进口数据

省份	江苏	海南	天津	浙江	广东	福建
数量/吨	110399	36320	31434	30574	29256	24812
均价/元·吨 ⁻¹	8573	8428	9339	8660	7685	8481
省份	新疆	山东	北京	上海	河南	河北
数量/吨	21801	19485	16380	13925	2850	2673
均价/元·吨 ⁻¹	8695	8124	8535	8249	8230	6392

2022年1-6月度酸性油进口数据

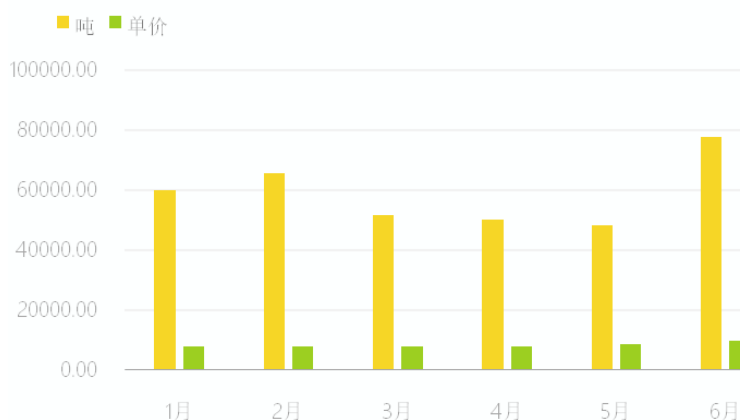


图 8 2022 年 1—6 月我国月度酸性油进口数据

2022年1-6月我国采购各国酸性油数据

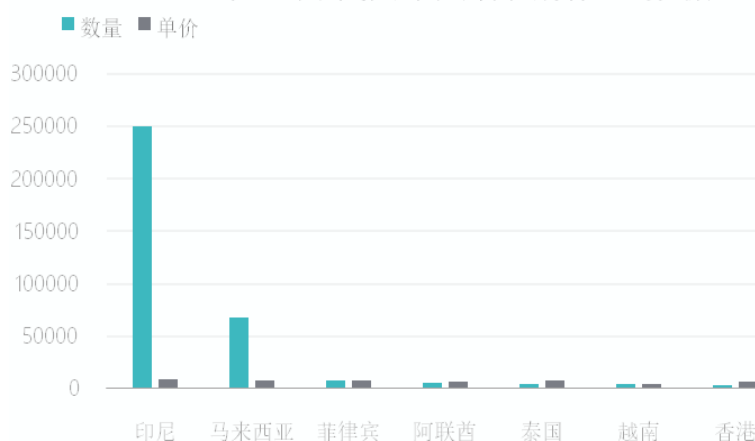


图 9 2022 年 1—6 月我国采购各国酸性油数据

表 23 2022 年 1—6 月我国采购各国酸性油数量

国家	印尼	马来西亚	菲律宾	阿联酋	泰国	越南	香港
数量/吨	250635	68213	8451	5649	4832	4576	3050

附：名词解释

1 生物柴油 (biodiesel)

以生物质为原料经过化学反应得到的适合于压燃式发动机使用及燃烧用途的生物液体燃料；包括酯基生物柴油和烃基生物柴油。

2 酯基生物柴油 (ester based biodiesel)

由动植物油脂与醇（例如甲醇或乙醇）反应制得的脂肪酸单烷基酯，最典型的为脂肪酸甲酯，称为酯基生物柴油（FAME），其中间馏分称为称为 BD100 生物柴油（满足 GB 25199 附录 C 或 EN 14214 标准要求），其高沸点部分称为生物重油（满足 NB/T 10770—2021 要求）。

3 烃基生物柴油 (hydrocarbon based biodiesel)

以动植物油脂、废弃动植物油脂或其衍生物以及其他生物质为原料直接加氢或经过费托合成反应制得的烷烃，适用于压燃式柴油发动机及燃烧用途的生物液体燃料（满足 NB/T 10897—2021 要求）。

4 HVO (Hydrogenated vegetable oils)

欧盟将“氢化植物油”（Hydrogenated vegetable oils）英文缩写用于烃基生物柴油，其组成是饱和脂肪酸甘油酯，与烃基生物柴油的化学组成完全不同，可以说“HVO”缩写用于烃基生物柴油是“临时”，我们建议大家使用“烃基生物柴油”概念。

5 工业级混合油 (industrial-grade mixed oil)

以废弃油脂为原料，经过加工得到的满足生物柴油或其他化工原料质量技术要求的混合油脂；简称为“工混”；由于种种原因，目前的工业级混合油与 UCO 概念混淆，这是因为税收政策与技术标准不和谐造成的，希望能尽快更正。

【科研与开发】

多相纳米催化剂制备生物柴油的研究进展

陈亚莉¹ 袁铭霞¹ 朱贤¹ 晏金灿¹ 韩生^{1*} 薛原^{1,2}

(1 上海应用技术大学化学与环境工程学院, 上海 201418; 2 上海理工大学材料科学与工程学院, 上海 200093)

摘要: 通过动植物油、废弃油脂或微生物油脂等与短链醇进行酯化反应得到的生物柴油, 作为一种碳中和的可再生燃料而备受关注。但常用的酯化催化剂存在分离困难、重复使用率低的问题, 因此, 研究新型催化剂对降低成本、提升产率、推动应用生物柴油具有重要意义。与传统催化剂相比, 多相纳米催化剂具备高催化性能、高重复使用率的优势, 被广泛用于生物柴油的生产过程。介绍了国内外多相纳米催化剂用于制备生物柴油的最新进展, 归纳总结了不同多相纳米催化剂的类型、优缺点及其催化制备生物柴油的研究现状, 分析了多相纳米催化剂催化制备生物柴油过程中存在的问题, 进而对其今后的研究方向和应用做出展望。

关键词: 多相纳米催化剂, 催化制备, 生物柴油, 酯交换

随着柴油等化石燃料的大规模开采和使用, 使得能源短缺和环境污染等问题日益严峻, 引起了世界各国的广泛关注^[1], 开发清洁、可再生的绿色能源成为亟待解决的全球性问题。生物柴油作为一种绿色环保的生物质能, 燃烧性能与柴油相近, 具有原料来源广泛、环境危害小、可生物降解等优点, 其推广和应用对于缓解能源危机、减轻环境污染和实现“碳中和”目标等方面具有重要意义。

生物柴油是一种由动植物油、废弃油脂、微生物油脂等油脂与甲醇、乙醇等短链醇通过酯化反应得到的一类脂肪酸酯混合物^[2]。常用的生物柴油制备方法有物理法、化学法、生物酶法和工程微藻法等。化学法包括高温裂解法、酯化法和酯交换法等。其中, 酯化法是羧酸与醇反应脱去一分子水同时生成酯的反应。对于生物柴油的制备而言, 主要是甘油三酸酯和短链醇(甲醇/乙醇)

基金项目: 国家自然科学基金(22008155和22075183); 上海市晨光计划项目(19CG69)

作者简介: 陈亚莉(1998-), 女, 硕士研究生, 研究方向为石油化工、绿色能源化工、生物质能源制备和改性, Email: 18321236659@163.com。

通讯作者: 韩生, 教授, 博士, E-mail: hansheng654321@sina.com。

进行酯化，该反应关键在于催化剂的选择^[3]。当前生物柴油生产技术主要基于均相和非均相催化^[4]，均相催化剂与非均相催化剂各有优缺点。均相催化剂活性高、反应时间短，但存在不能重复使用、副反应多、提纯步骤复杂等缺点^[5]；而非均相催化剂反应条件温和、可重复利用、副反应少，但其合成步骤复杂，无法进行大规模生产。

多相纳米催化剂因其纳米颗粒独特的高表面积，在酯交换反应中的表现出较高的催化活性，避免产物提纯的复杂步骤^[6-7]，重复使用率高，被作为制备生物柴油的优势催化剂材料之一，引起研究人员的广泛关注。主要讨论了多相纳米催化剂制备生物柴油的最新研究进展，总结了不同多相纳米催化剂催化制备生物柴油过程中优缺点，并在此基础上对未来生物柴油催化剂的研究方向和应用作出展望。

1 常见的生物柴油催化剂

常见的制备生物柴油的催化剂主要包括均相酸、碱催化剂、非均相酸、碱催化剂、生物酶催化剂及新兴的纳米催化剂。均相碱催化剂是当前应用较多的催化剂，催化速率快，但面临易皂化、分离困难的问题；非均相酸催化剂易于分离，但要求较高温度和醇油比^[8]；生物酶催化剂对环境友好，反应条件温和，选择性高，但催化速率慢、催化剂易失活^[9]。其中多相纳米催化剂具有高比表面积、高重复利用率、高稳定性，以及在酯交换反应中具有良好的催化活性等优势^[10]。因此，开发高效的多相纳米催化剂对生产高纯度、低成本生物柴油十分重要。

纳米催化剂的催化性能受温度、载体、尺寸和化学组成等因素的影响。其中，载体、尺寸和化学组成是客观因素。纳米粒子的直径、形状、比表面积等参数对纳米催化剂的催化性能具有重要影响。具备小直径纳米粒子、高选择性、高比表面积、高回收率等特点是多相纳米催化剂发挥高效催化性能的前提。使用纳米技术控制纳米颗粒的大小和分子结构^[11]，可以提升纳米催化剂的比表面积和催化性能。对于不同的反应原料，纳米催化剂的粒径、形状、活性位点和反应条件对其催化效果有显著影响。因此，制备适用于不同原料的酯化反应的纳米催化剂对生产低成本、高纯度的生物柴油具有重要意义。

2 多相纳米催化剂制备生物柴油的最新进展

多相纳米催化剂具有高比表面积、高活性位点、高催化速率、抗皂化反应、可循环使用等优点，被广泛应用于生物柴油的制备过程。目前，研究人员已经开发了多种用于制备生物柴油的多相纳米催化剂：氧化锌基、氧化钙基、氧化锆基、二氧化钛基、磁性纳米催化剂和水滑石纳米催化剂等。

2.1 氧化锌基纳米催化剂

ZnO 及其复合物具有催化后恢复特性的能力, 通过掺杂元素能提高多相催化剂的催化活性^[12]; ZnO 纳米颗粒具有良好的光学, 电学和化学性质^[13-14]。因此研究人员对 ZnO 纳米颗粒及其复合物作为有效催化剂进行广泛研究。

Baskar 等^[15]合成一种新型的铜掺杂的氧化锌 (CZO) 纳米复合材料, 用于将食用油废料酯交换为生物柴油。合成的 CZO 纳米复合材料平均粒径为 80nm, 12% (wt, 质量分数, 下同) 的纳米催化剂浓度、8:1 (体积比) 的 M:O 比、55°C 的温度和 50min 的反应时间, 是实现最高生物柴油产率的最佳条件。Baskar^[16]通过共沉淀法制备的铁 (II) 掺杂的氧化锌纳米催化剂, 在甲醇对蓖麻油进行酯交换反应中显示出优异的催化活性。在 55°C 下、催化剂负载量为 14%、甲醇/油比为 12:1、50min 内获得的 91% 的生物柴油产率。结果表明, 铁 (II) 掺杂的 ZnO 纳米催化剂是在较温和的反应条件下生产生物柴油的优势催化剂之一。Nishanthini 等^[17]通过共沉淀法制备掺杂锰的氧化锌纳米催化剂, 在 600°C 下煅烧显示出最大的催化活性, 其粒径为 24.18nm, 为六角形结构。最佳工艺条件为 8% (w/v) 的催化剂浓度、1:7% (v/v) 的油与甲醇的比例、50min 的反应时间和 50°C 的反应温度, 获得 97% 的最大收率。Varun Saxena 等^[18]合成双金属铁 (III) 掺杂的 ZnO (FZO) 纳米颗粒 (NPs) 的多相催化剂, 用于大豆油和甲醇进行有效的酯交换反应。该生物柴油在 3h、65°C、醇油比为 10:1 的条件下生产出来, 并且发现富含 C18 甲基酯。FZO 非均相催化剂的回收率约为 (90±22.7) %。Borah 等^[19]通过共沉淀法合成掺杂钴的氧化锌纳米催化剂, 得到的最大生物柴油转化率为 98.03%, 反应条件为 60°C 下、反应 3h、催化剂负载量为 2.5%、油与甲醇的摩尔比为 1:9。结果表明, 合成的纳米催化剂具有良好的催化活性, 可通过进一步增强其稳定性, 用于墨苏阿油的大规模生产。Sharma^[20]等通过溶胶-凝胶法合成 ZnO 纳米催化剂, 用于乳制品废渣的酯交换反应。在优化的反应条件: 甲醇与油的摩尔比为 9:1、反应时间 40min、搅拌速度 300r/min、反应温度 65°C 下, ZnO 纳米催化剂负载量仅 0.8% 时, 生物柴油产率达到 94.8%。

2.2 氧化钙基纳米催化剂

CaO 可以从废料中提取、可再生、低成本、高活性, 是用于不同油脂进行酯交换反应中最常用的固体催化剂之一。通过将其制备成纳米形式来增加其比表面积, 可以显著提升其催化性能。

Manash^[21]利用湿浸渍法从废鸡蛋壳中合成一系列 Zn 掺杂的 CaO (浓度为

0.5%~2% Zn^{2+}) 的纳米催化剂, 将其用于废食用油的酯交换反应。在甲醇与油的摩尔比为 20:1、催化剂负载量为 5%、反应温度为 65℃和反应时长为 4h 的条件下, 生物柴油最大转化率为 96.74%。Bet-Moushou1^[22]通过浸渍法制备负载金纳米颗粒 (AuNPs) 的 CaO 基纳米催化剂并用于生物柴油的合成。观察到酯交换过程的最佳条件: 65℃、甲醇与油的摩尔比为 9:1、反应时间为 3h、催化剂负载量为 3%、油转化率在 90%~97% 范围内。与传统的 CaO 催化剂相比, 使用负载型 CaO 催化剂合成高质量的生物柴油, 可多次高活性重复使用。Kumar^[23]通过湿浸渍法制备一系列 Ni 负载的 Zn/CaO 混合氧化物, 研究表明, Ni/Zn/CaO 纳米催化剂即使在室温 (25℃) 下也能有效地使废棉籽油与甲醇完全酯交换。5% 的 Ni/Zn/CaO 催化剂的催化量显示出 98% 的生物柴油转化率, 循环使用两次后活性良好。Das^[24]通过共沉淀法从废蛋壳中获得改性的 CaO 纳米催化剂, 用于从生物质中提取的脂质转化为生物柴油。在 60℃下、催化剂负载量为 1.5% 时, 生物柴油的产率为 98%。Naveenkumar 等^[25]通过共沉淀法合成高催化活性的 Zn 掺杂的 CaO 纳米催化剂, 用于将红厚壳油转化为生物柴油。在 55℃下、80min 内、催化剂浓度为 6% (w/v)、甲醇:油摩尔比为 9:1 的最佳反应条件下, 最大生物柴油产率为 89.0%。Lani 等^[26]通过离子交换法从稻壳中提取 SiO₂, 再用浸渍法得到 SiO₂ 负载的 CaO 纳米催化剂。在反应温度为 60℃、反应 2h 下, 催化剂用量为 6%、甲醇与油的比例为 15:1 时, 获得最大的生物柴油收率 94%。与 CaO 催化剂相比, 负载型 CaO 纳米催化剂具有良好的催化活性, 能达到较高的生物柴油收率和重复使用率。

2.3 氧化锆基纳米催化剂

氧化锆 (ZrO₂) 纳米催化剂通过增加催化剂与底物的接触和结合、负载其他金属氧化物能显著提升催化效率和生物柴油的产率, 是用于合成生物柴油的高效催化剂。

Faria 等^[27]用溶胶-凝胶法制备高比表面积 (131.50 ± 14m²/g) 的纳米 SiO₂/ZrO₂ 催化剂, 用于大豆油的酯交换反应。该材料的颗粒均匀, 平均直径为 250nm, 对酯交换反应非常有效, 仅 3h 反应, 生物柴油的产率就达到 96.2%。回收的催化剂可以重复使用 6 次, 保持 84.1% 的催化效率。Patil^[28]通过共沉淀法制备粒径 58nm 的氧化锆/氧化镉纳米催化剂, 用于大豆油的酯交换反应。结果表明, 在 135℃下、催化剂负载量为 7%、油与甲醇的摩尔比为 1:40、反应 6h, 生物柴油的催化转化率达 97%。Vi jaya 等^[29]通过改进的湿浸渍法制备铁锰掺杂的硫酸锆 (Fe-MnSO₄/ZrO₂) 纳米催化剂, 提高从制革厂废物中提取的

动物脂肪生产生物柴油的能力。最佳条件为甲醇与脂肪的比例为 12:1 时、65℃ 下、搅拌速率为 450 r/min、300min 下催化负载率为 6%，最大生物柴油产率为 96.6%。Booramurthy 等^[30]通过改进的湿浸渍法制备铁锰掺杂的硫酸盐氧化锆纳米催化剂，用于从废羊脂生产生物柴油^[30]。在甲醇与油的摩尔比为 15:1、催化负载量为 8%、在 65℃ 下、进行 5h 的反应时间，得到的最大收率为 98.7%。催化剂重复使用 5 次后，最高收率超过 90%。

2.4 二氧化钛基纳米催化剂

TiO₂ 纳米催化剂具有高比表面积、高稳定性、低成本等优势，被广泛应用于太阳能电池、光催化剂等领域。目前将 TiO₂ 纳米催化剂用于制备生物柴油的酯化反应中，也表现出良好的催化性能。

Gurusamy 等^[31]采用共沉淀法成功合成粒径为 12nm 的 TiO₂-ZnO 纳米复合催化剂，从 *Ulva lactuca* 海藻中生产生物柴油。提高转化率的优化条件为 60℃ 下、反应 4h、甲醇与油的比例为 9:1、催化剂量为 4%，生物柴油的收率为 82.8%。此外，TiO₂-ZnO 多相催化体系易于回收，可以很好地替代均相催化反应。Madhuvilakku 等^[32]采用甘油-硝酸盐燃烧法成功合成 TiO₂-ZnO/ZnO 混合氧化物催化剂，表征发现锌晶格上 Ti⁴⁺ 的取代获得稳定的催化活性。在 60℃ 下催化剂负载量为 200mg、甲醇与油的摩尔比为 6:1、反应 5h 内，生物柴油转化率为 92.2%。同时观察到 TiO₂-ZnO 混合催化剂比 ZnO 催化剂表现出更好的催化性能，有望成为大规模生产生物柴油的候选催化剂。Khaligh^[33]利用 TiO₂ 纳米粒子用于从废橄榄油生产生物柴油。其纳米结构的球形晶粒尺寸约为 30nm，这表明制备的纳米颗粒中的一个颗粒大约包含 3 个晶体。在 120℃ 下、催化量为 200mg、4h 内，获得 91.2% 的转化率。研究证实，该催化剂具有优异的回收率和重复使用率。

2.5 磁性纳米催化剂

纳米磁性颗粒被广泛应用于水处理、生物催化、光催化等各个领域，但很少用于生物柴油生产领域。磁性纳米催化剂在酯化反应中不会溶解，反应后被磁铁吸引，可以降低纳米颗粒的损失，从而提升回收率和降低生产成本^[34]。

Dantas^[35]通过燃烧反应成功合成具有出色可重复性的 Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 的磁性

纳米粒子,可用于大豆油酯化和酯交换反应以获得生物柴油,有利于甲基途径的转化率高达 $(99.54 \pm 0.16)\%$,乙基途径的转化率高达 $(99.38 \pm 0.18)\%$ 。另外,重复使用 3 次后,具有良好的催化稳定性。Hu 等^[36]通过浸渍法制备氟化钾/氧化钙-硫酸铁纳米磁性催化剂,用于生产生物柴油。结果表明,该催化剂具有铁磁性,可通过磁分离回收;还具有独特的多孔结构,平均粒径约为 50nm。在 65℃下、甲醇/油的摩尔比为 12:1、催化剂量为 4%,3h 内生物柴油的收率超过 95%,该纳米磁性催化剂的回收率大于 90%。Salimi 等^[37]通过共沉淀法成功制备氧化锌/铁酸铋磁性纳米催化剂,其饱和磁化强度为 13.65 emu/g,可通过外部磁体进行回收再利用。最佳酯交换反应条件为甲醇/菜籽油的摩尔比为 15:1、反应温度为 65℃、催化剂量为 4%时,生物柴油收率为 95.43%。Ambat 等^[38]通过浸渍法制备钾负载的硫酸铁-氧化铈纳米催化剂,用于将菜籽油转化为生物柴油的反应中。最佳反应条件为 65℃下、甲醇与油的比例为 7:1、催化剂负载量为 4.5%、反应 2h,转化率为 96.13%。该催化剂循环使用 5 次后活性良好。催化剂形成高密度的小颗粒,其纹理表面松散地压实在一起,这使它们能在反应介质中重新分散,从而提高催化剂效率。Li 等^[39]使用浸渍法成功合成载有乙酸钠的 MIL-100 (Fe) 的 CaO 基磁性纳米催化剂。在 65℃下、反应 2h、甲醇与油的摩尔比 9:1、催化剂量为 4%的条件下,该催化剂表现出优异的催化活性,最大转化率达到 95.07%。它具有 112 emu/g 的饱和磁化强度,足以通过磁体轻松将 CAM750 与反应系统分离。

2.6 水滑石纳米催化剂

水滑石是一种多相碱催化剂,具有层状多孔结构,为酯交换反应提供良好的催化活性^[40]。以纳米颗粒形式制备水滑石催化剂,为提升酯交换反应速率、降低生物柴油成本开辟新道路。

姜邵通等^[41]采用浸渍法制备碳酸钾负载的水滑石纳米催化剂,用于催化菜籽油的酯化反应,得到最佳反应条件:温度 60℃、醇油比 12:1、反应 1h、催化剂负载量 4%,最高转化率达 96.9%。邓欣等^[42]通过共沉淀法合成 Mg/Al 摩尔比为 3:1 的纳米镁铝水滑石 (LDH)。酯化反应的最优条件为醇油摩尔比 6:1、反应温度 60℃、催化剂量 1.0%,麻风树油的转化率为 94.26%。Karthikeyan 等^[43]采用共沉淀法成功制备 Mg/Al 摩尔比为 3:1 的纳米水滑石催化剂,用于印度楝树油生产生物柴油的反应中。在油与甲醇的摩尔比为 10:1、温度为 65℃、催化剂量为 7.5mg、反应 4h,达到最大产率 84%。Manivannan 等^[44]通过常规共沉淀法合成 Zn-Mg-Al、Ni-Mg-Al 和 Cu-Mg-Al 纳米水滑石样品,通过比较

Zn、Ni、Cu 与 Mg-Al 水滑石结合，确定最佳催化效果，发现摩尔比为 3:3:1 的 Zn-Mg-Al 纳米水滑石对酯交换反应表现出最大的催化活性，在 65℃、反应时间为 4h、催化剂负载量为 7.5g、甲醇与油的摩尔比为 10:1 时，生物柴油转化率为 92.5%。

2.7 不同多相纳米催化剂的性能对比

上述纳米催化剂的类型、制备方法、适用原料和酯化反应操作参数如表 1 所示。碱金属氧化物纳米催化剂具备成本低、活性位点高、碱性强、对环境友好、催化速率快等优势；磁性纳米催化剂具备磁性强度、利用磁铁能轻松与产物分离、后处理步骤少、重复利用率高等优势；水滑石纳米催化剂具有比表面积高、碱性强、催化活性高等优势。相比传统催化剂，这几种新兴催化剂是制备生物柴油的最佳选择。

表 1 多相纳米催化剂的反应条件、油类、制备方法

纳米催化剂	制备方法	油类	粒径/nm	反应条件				产率/%
				温度/℃	时间	醇油比	催化剂量	
ZnO 型								
Mn-ZnO ^[6]	共沉淀法	麻化油	24.18	50	50 min	7:1	8%	97.00
Fe(III)-ZnO ^[6]	共沉淀法	大豆油	23.22	65	3 h	10:1	10%	98.00
Co-ZnO ^[6]	共沉淀法	墨苏阿油	27.8	60	3 h	9:1	2.5%	98.30
ZnO ^[6]	溶胶-凝胶法	乳制品废渣	83.12	65	40 min	9:1	0.8%	94.80
CaO 型								
Zn-CaO ^[14]	湿浸渍法	废食用油	30~42	65	4 h	20:1	5%	96.74
Ni/Zn/CaO ^[14]	湿浸渍法	废棉籽油	—	65	1.3 h	9:1	5%	>98.00
Co-CaO ^[14]	共沉淀法	藻类脂质	35	60	2.1 h	—	1.5%	98.00
ZrO₂ 型								
ZrO ₂ -CdO ^[14]	共沉淀法	大豆油	58	135	6 h	40:1	7%	97.00
Fe-Mn-硫酸盐氧化锆 ^[14]	湿浸渍法	废羊脂	—	65	5 h	15:1	8%	98.70
TiO₂ 型								
TiO ₂ -ZnO/ZnO ^[14]	燃烧法	棕榈油	34.2/28.4	60	5 h	6:1	200 mg	92.20
TiO ₂ 纳米粒子 ^[14]	燃烧法	废橄榄油	30	120	4 h	30:1	200 mg	91.20
磁性催化剂								
Ni _{0.5} Zn _{0.5} Fe ₂ O ₄ ^[14]	浸渍法	大豆油	31.1~42.6	180	1 h	12:1	2%	99.54
KF/CaO-Fe ₃ O ₄ ^[18]	共沉淀法	榨油	50	65	3 h	12:1	4%	>95.00
Fe ₃ O ₄ -CeO ₂ ^[14]	浸渍法	菜籽油	20~33.9	65	2 h	7:1	4.5%	96.13
基于 CaO ^[24]	浸渍法	棕榈油	2~30	65	2 h	9:1	4%	95.07

3 结论与展望

主要介绍了近年来金属纳米催化剂、金属氧化物纳米催化剂、磁性纳米催化剂和水滑石纳米催化剂的制备方法、适用对象、反应操作参数和催化效果等。目前,制备方法主要有共沉淀法、浸渍法、溶胶-凝胶法等,其中共沉淀法具备操作简单、便于控制、合成周期短的优势,被广泛应用于催化剂的制备过程中;采用的油类主要是动植物油(废弃油脂、动物脂肪、蓖麻油、大豆油、菜籽油、棕榈油)和微藻油脂等,其中废弃油脂具备成本低、方便易得的优势,被广泛应用到酯化反应中;将纳米催化剂用于生物柴油的合成时,酯化反应条件温和、反应时间短、产物收率高。由此可见,纳米催化剂具有制备简单、生产成本低、催化活性高的特点,是制备生物柴油的高效催化剂。

虽然纳米催化剂具有传统催化剂无法比拟的优势——高稳定性、高催化效率、高回收率和高重复利用率,但存在选择性低、制备成本高、无法大规模应用的问题。因此,未来纳米催化剂的研究应着重于以下三点:

(1) 开发、利用废弃生物质材料,避免使用贵金属,降低纳米催化剂的生产成本;

(2) 通过掺杂改性,提高纳米催化剂的选择性,避免酯化反应副产物的产生;

(3) 基于上述纳米催化剂,改善现有技术并开发生物柴油生产的新技术,进一步提升催化剂的活性位点、选择性和转化率,进而将纳米催化剂应用于大规模生产中。

参考文献

- [1] Qiu F X, Li Y H, Yang D Y, et al. Heterogeneous solid base nanocatalyst: Preparation, characterization and application in biodiesel production[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(5):4150-4156.
- [2] Talebian-Kiakalaieh A, Amin N A S, Mazaheri H. A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil[J]. Applied Energy, 2013, 104: 683-710.
- [3] 张雁玲,王家兴,郭世刚,等. 催化合成生物柴油技术综述[J]. 当代石油石化, 2019, 27(12): 39-45.
- [4] Stamenkovic, Olivera, S, et al. Application of nano CaO-based catalysts in biodiesel synthesis[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2017.
- [5] 王亭亭. 非均相酸催化剂制备生物柴油的研究进展[J]. 生物化工, 2020, 6(03): 170-172.
- [6] Banerjee, Sushmita. Enhanced removal of methylene blue dye from its aqueous solutions using humic acid-functionalized alumina nanoparticles[J]. Research

- on Chemical Intermediates, 2018.
- [7] 徐娟, 包桂蓉, 王华. 多相催化剂用于制备生物柴油的研究进展[J]. 工业加热, 2007(06):1-5.
- [8] 杜雪丽, 谷克仁, 马磊, 等. 非均相催化剂在制备生物柴油中应用[J]. 粮食与油脂, 2013, 26(07):1-5.
- [9] Atadashi I M, Aroua M K, Aziz A R A, et al. The effects of catalysts in biodiesel production: a review[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2013, 19(1):14-26.
- [10] Li, et al. Esterification of lactic acid over $TiO_2-Al_2O_3$ catalysts[J]. Applied Catalysis A General, 2011, 392(1-2):180-183.
- [11] Bensebaa, Farid. Nanoparticle Fundamentals[J]. Interface ence & Technology, 2013:1-84.
- [12] Lam M K, Lee K T, Mohamed A R. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review[J]. Biotechnology Advances, 2010, 28(4):500-518.
- [13] G. Baskar, I. Aberna Ebenezer Selvakumari, R. Aiswarya, Biodiesel production from castor oil using heterogeneous Ni doped ZnO nanocatalyst, Biores Technol 250 (2018) 793-798.
- [14] Y, Hu, Hung, Chang, Wen, The structural and optoelectronic properties of Ti-doped ZnO thin films prepared by introducing a Cr buffer layer and post-annealing, Appl. Surf. Sci. 258(24) (2012) 9891-9895.
- [15] Baskar G, Ravi A. Biodiesel production from waste cooking oil using copper doped zinc oxide nanocomposite as heterogeneous catalyst[J]. Bioresource Technology, 2015, 188:124-127.
- [16] Baskar G, Soumya S. Production of biodiesel from castor oil using iron (II) doped zinc oxide nanocatalyst[J]. Renewable Energy, 2016.
- [17] Nishanthini, T, Tamilarasan, et al. Optimization and kinetics of biodiesel production from Mahua oil using manganese doped zinc oxide nanocatalyst[J]. Renewable energy, 2017, 103(4):641-646.
- [18] Saxena V, Sharma S, Pandey L M. Fe(III) doped ZnO nano-assembly as a potential heterogeneous nano-catalyst for the production of biodiesel[J]. Materials Letters, 2018, 237.
- [19] Borah M J, Devi A, Borah R, et al. Synthesis and application of Co doped ZnO as heterogeneous nanocatalyst for biodiesel production from non-edible oil[J]. Renewable Energy, 2018, 133(APR.):512-519.
- [20] Sharma U, Muralidharan N G, Vijayalakshmi S, et al. Process Optimisation and Kinetics Study of Biodiesel Production from Dairy Waste Scum Using ZnO Heterogeneous Nanocatalyst[J]. IOP Conference Series: Materials Science and

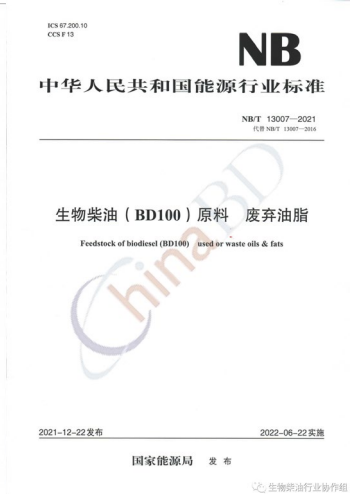
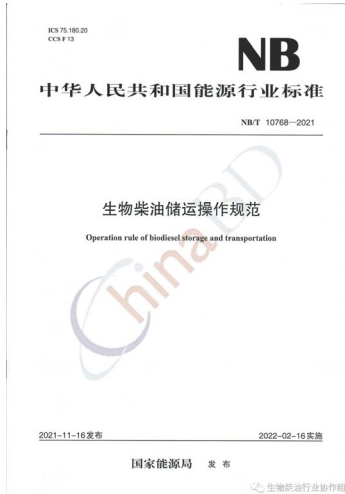
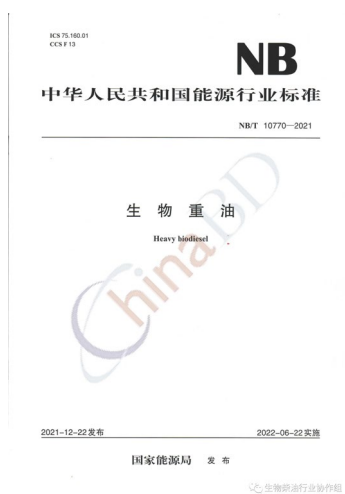
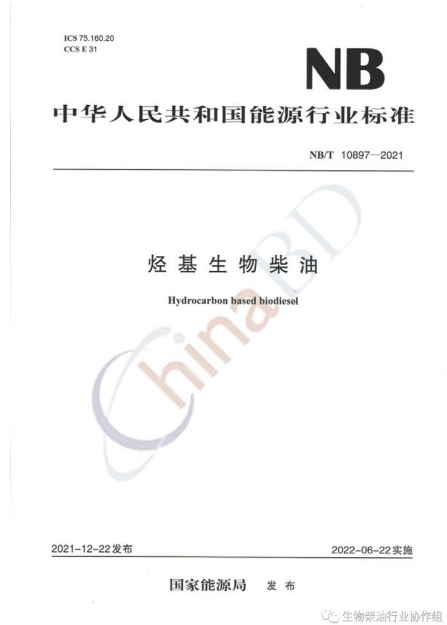
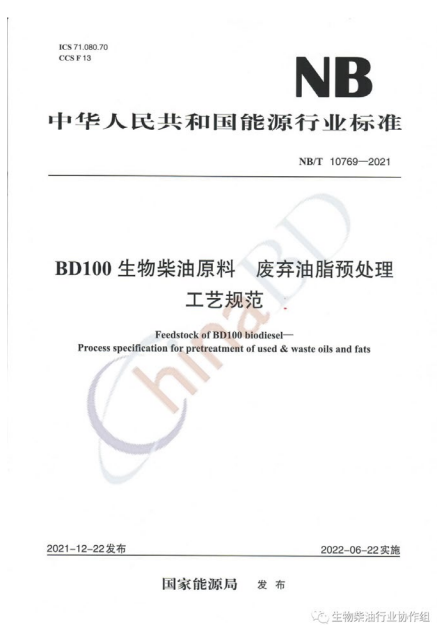
- Engineering, 2020, 923(1):012072 (9pp).
- [21] Manash Jyoti Borah, et al. Transesterification of waste cooking oil for biodiesel production catalyzed by Zn substituted waste egg shell derived CaO nanocatalyst[J]. Fuel, 2019.
- [22] Bet-Moushoul E, Farhadi K, Mansourpanah Y, et al. Application of CaO-based/Au nanoparticles as heterogeneous nanocatalysts in biodiesel production[J]. Fuel, 2016, 164(JAN.15):119 - 127.
- [23] Kumar S, Thakur N, Abida K, et al. Transesterification of triglyceride over Ni impregnated Zn/CaO nanocatalysts[J]. Materials today: proceedings, 2020.
- [24] Das V, Tripathi A M, Borah M J, et al. Cobalt-doped CaO catalyst synthesized and applied for algal biodiesel production[J]. Renewable Energy, 2020, 161: 1110-1119.
- [25] Naveenkumar, Baskar. Biodiesel production from Calophyllum inophyllum oil using zinc doped calcium oxide (Plaster of Paris) nanocatalyst. [J]. Bioresource technology, 2019.
- [26] Lani N S, Ngadi N, Inuwa I M. New route for the synthesis of silica-supported calcium oxide catalyst in biodiesel production[J]. Renewable Energy, 2020, 156.
- [27] Faria E A, J é ssica S. Marques, Dias I M , et al. Nanosized and Reusable SiO₂/ZrO₂ Catalyst for Highly Efficient Biodiesel Production by Soybean Transesterification[J]. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2009, 20(9).
- [28] Patil, Pramod, Amit Pratap. Preparation of Zirconia Supported Basic Nanocatalyst: A Physicochemical and Kinetic Study of Biodiesel Production from Soybean Oil[J]. Journal of oleo science vol. 2016, 331-7.
- [29] Vijaya K B, Ramesh K, Pandian S, et al. Biodiesel Production from Tannery Waste using a Nano Catalyst (Ferric-Manganese Doped Sulphated Zirconia) [C]// International Conference on Advances and Challenges for Sustainable Ecosystem. 2018.
- [30] Booramurthy V, Kasimani R, Pandian S, et al. Nano-sulfated zirconia catalyzed biodiesel production from tannery waste sheep fat[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020:1-8.
- [31] Gurusamy, Kulanthaisamy M R, Hari D G, et al. Environmental friendly synthesis of TiO₂-ZnO nanocomposite catalyst and silver nanomaterials for the enhanced production of biodiesel from Ulva lactuca seaweed and potential antimicrobial properties against the microbial pathogens[J]. Journal of photochemistry and photobiology. B, Biology, 2019.

- [32] Madhuvilakku R, Piraman S. Biodiesel synthesis by TiO_2 -ZnO mixed oxide nanocatalyst catalyzed palm oil transesterification process[J]. Bioresour Technol, 2013, 150(Complete):55-59.
- [33] Khaligh D N G. Application of TiO_2 nanoparticles for eco-friendly biodiesel production from waste olive oil[J]. International Journal of Green Energy, 2018.
- [34] Lu A H, Salabas E L, Sch ü th F. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2007, 46(8): 1222-1244.
- [35] Dantas J, Leal E, Cornejo D R, et al. Biodiesel production evaluating the use and reuse of magnetic nanocatalysts $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ [J]. Arabian J Chem, 2018.
- [36] Hu, Guan, Wang, et al. Nano-magnetic catalyst $KF/CaO-Fe_3O_4$ for biodiesel production[J]. Applied Energy, 2011, 88(8): 2685-2690.
- [37] Salimi Z, Hosseini S A. Study and optimization of conditions of biodiesel production from edible oils using $ZnO/BiFeO_3$ nano magnetic catalyst[J]. Fuel, 2019, 239: 1204-1212.
- [38] Ambat I, Srivastava V, Haapaniemi E, et al. Nano-magnetic potassium impregnated ceria as catalyst for the biodiesel production[J]. Renewable energy, 2019, 139: 1428-1436.
- [39] Li, Wang, Ma, et al. A novel magnetic CaO -based catalyst synthesis and characterization: enhancing the catalytic activity and stability of CaO for biodiesel production[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 391.
- [40] Kumar A. Heterogeneous Basic Catalysts for Transesterification of Vegetable Oils: A Review[J]. Sustainable Research & Innovation Proceedings, 2017, 4.
- [41] 姜绍通,蔡静,潘丽军,等. 生物柴油的 K_2CO_3 负载水滑石催化制备工艺[J]. 农业机械学报,2009,40(04):102-106.
- [42] Deng, Fang, Liu, et al. Production of biodiesel from Jatropha oil catalyzed by nanosized solid basic catalyst[J]. Energy, 2011, 36(2):777-784.
- [43] Manivannan R, Karthikeyan C. Synthesis of biodiesel from neem oil using $Mg-Al$ nano hydrotalcite[J]. Advanced Materials Research, 2013, 678:268-272.
- [44] Manivannan R. Synthesis and Catalytic Activity of NanoHydrotalcite with Different Cations (Zn, Ni, Cu) for Transesterification of Vegetable Oil Karthikeyan Chelladurai and Manivannan Rajamanickam[J]. International Journal of ChemTech Research, 2015, 8(7): 422-433.

【协作组动态】

生物柴油最新行业标准发布

6月22日，历时五年，由全国生物柴油协作组发起，相关生物柴油生产企业及产业专家联合支持，五项生物柴油行业标准正式实施。这五项标准分别为：NB/T 10769-2021《BD100 生物柴油原料 废弃油脂预处理工艺规范》、NB/T 10897-2021《烃基生物柴油》、NB/T 10770-2021《生物重油》、NB/T 10768-2021《生物柴油储运操作规范》、NB/T 13007-2021《生物柴油（BD100）原料 废弃油脂》代替原 NB/T 13007-2016。



《中国生物柴油行业白皮书 2022》商务合作

各位相关企业：

《中国生物柴油行业白皮书 2022》是全国生物柴油行业协作组发布的生物柴油行业权威性报告，该报告融汇了全国生物柴油行业协作组在生物柴油行业深耕十六年的积累，从中国生物柴油概览、全球生物柴油政策、中国生物柴油产业发展和中国生物柴油行业发展趋势四个部分深度分析了中国生物柴油行业的过去、现状及未来发展。

《中国生物柴油行业白皮书 2022》通过科学的分析，方法论的研究准确把握当前行业形势，掌握生物柴油政策、行业、市场发展变化的规律和趋势，为企业与投资人进行生物柴油行业决策提供客观、可靠的数据与资料支持，帮助企业与投资人确立精准的发展战略。

2022 年 7 月，全国生物柴油行业协作组白皮书编委会已顺利完成了《中国生物柴油行业白皮书 2022》的编写，现向各大企业征集合作意向。

请有意企业联系：全国生物柴油行业协作组秘书处

秘书：马腾

手机：15210232978（同微信）

E-mail: mateng@cncic.cn

【文献精选】

专利选登

一种加氢生产环保型生物柴油的方法

申请人：中化弘润石油化工有限公司

公开号：CN115011386A

本发明将废弃植物油预处理后，在第一催化剂的作用下发生酯交换反应，得到脂肪酸甲酯，进一步在第二催化剂的作用下发生加氢脱氧反应，得到的气液混合物在气液分离装置中分离成液相产物和气相产物，所述液相产物通过油水分离装置分离，得到环保型生物柴油。本发明制得的环保型生物柴油可替代柴油，具有高的十六烷值，低凝点等特点，节能环保，制备方法简单，反应条件温和，成本低，易于实现产业化。

一种生物柴油副产品粗甘油精制工艺及温控真空蒸馏装置

申请人：东至县康彩生物能源有限公司

公开号：CN115010579A

本发明通过设置稀释中和、离心分离、真空蒸馏和脱色去味，在对粗甘油精制过程中，预先将稀释剂与中和磷酸进行混合，制备中和稀释混合液。然后将粗甘油加入搅拌混合稀释中和，不仅优化了粗甘油精制工序，而且通过温控真空蒸馏装置，对离心分离后的中层液进行一次快速馏分，从而解决了现有生物柴油副产粗甘油精制过程中存在的工艺复杂和蒸馏效率低的问题。

一种磁性纳米颗粒复合载体固定化脂肪酶及其制备方法

申请人：上海中器环保科技有限公司

公开号：CN114990101A

本发明提供了一种磁性纳米颗粒复合载体固定化脂肪酶及其制备方法，制备方法包括：将壳聚糖溶解于乙酸溶液中，加入制备得到的 Fe₃O₄ 磁性纳米颗粒，得到经壳聚糖修饰的 Fe₃O₄ 磁性纳米颗粒；将脂肪酶溶于磷酸缓冲溶液中，加入明胶搅拌至完全溶解，于室温下震荡，将明胶分子包覆于所述脂肪酶表面；继续加入所述经壳聚糖修饰的 Fe₃O₄ 磁性纳米颗粒，加入交联剂，震荡反应，制备得到所述磁性纳米颗粒复合载体固定化脂肪酶。本发明的所述磁性纳米颗粒复合载体固定化脂肪酶的活性高，稳定性强，用于生物柴油制备时的催化活性好、反应产率高，便于回收和重复使用，重复利用仍能保持较强的催化活性，催化寿命长。

低酸价生物柴油及其制备方法

申请人：广东优酶生物制造研究院有限公司 华南理工大学

公开号：CN114561433A

本发明公开了一种低酸价生物柴油及其制备方法，其是反应前或反应过程中，在包括原料油、短链醇和固定化脂肪酶的反应体系中，加入甘油；反应结束后，过滤、减压蒸馏，即得。本发明的酶法制备生物柴油，在无溶剂体系下常压反应，反应条件温和，反应体系简单，产物容易分离，且回收的脂肪酶和甘油可以重复循环利用，其制得的生物柴油产率高、游离脂肪酸去除率高、酸价低。

一种离子液体及其制备方法和应用

申请人：河北科技大学

公开号：CN115028574A

本发明所述离子液体由 1-烯丙基-3-甲基氯化咪唑和金属氯化物制备而成。所述生物柴油的制备方法包括：以黄连木种子为原料，以所述离子液体和石油醚为提取溶剂，提取得到黄连木种子油；以提取的黄连木种子油和短链醇为原料，以所述离子液体为催化剂，经酯化反应制得生物柴油。本发明提供的本发明提供的离子液体不仅可以作为提取黄连木种子油的萃取剂，使黄连木种子油的收率达 40%~50%，还可以作为黄连木种子油与短链醇反应的催化剂，实现一锅法制备生物柴油，极大地简化了制备工艺，且生物柴油的收率可达到 93%~98.4%，具有极高的推广应用价值。

一种应用浆态床工艺加氢制备第二代生物柴油的方法

申请人：中国石油大学（华东）

公开号：CN114854462A

本发明公开一种应用浆态床工艺加氢制备第二代生物柴油的方法，属于化学工业技术领域。本发明所述制备方法是先将废弃油脂基油溶性催化剂、硫化剂和废弃油脂混合，配制成催化剂母液，然后对催化剂母液进行预硫化，再将预硫化的催化剂母液与废弃油脂混合，进行加氢脱氧反应，最终将废弃油脂催化转化为生物柴油。在本发明中，首先，废弃油脂基油溶性催化剂由废弃油脂原位制备，其在废弃油脂原料中的溶解与分散性能好，催化活性高，并能够很好适应浆态床加氢工艺，催化废弃油脂加氢转化为生物柴油；其次，将催化剂制备成催化剂母液，能够保证让废弃油脂基油溶性催化剂全部转化为硫化物活性相，从而提高催化剂的活性，提高生物柴油转化率。

【综合信息】**《科技支撑碳达峰碳中和实施方案（2022—2030 年）》印发**

科技部、国家发展改革委、工业和信息化部等 9 部门近日印发《科技支撑碳达峰碳中和实施方案(2022—2030 年)》(以下简称《实施方案》), 统筹提出支撑 2030 年前实现碳达峰目标的科技创新行动和保障举措, 并为 2060 年前实现碳中和目标做好技术研发储备。

《实施方案》提到, 构建适应碳达峰碳中和目标的能源科技创新体系, 加强基础性、原创性、颠覆性技术研究, 为煤炭清洁高效利用、新能源并网消纳、可再生能源高效利用以及煤制清洁燃料和大宗化学品等提供科技支撑。到 2030 年, 大幅提升能源技术自主创新能力, 带动化石能源有序替代, 推动能源绿色低碳安全高效转型。

《实施方案》提出, 加强可再生能源非电利用。研发太阳能采暖及供热技术、地热能综合利用技术, 探索干热岩开发与利用技术等。研发推广生物航空煤油、生物柴油、纤维素乙醇、生物天然气、生物质热解等生物燃料制备技术, 研发生物质基材料及高附加值化学品制备技术、低热值生物质燃料的高效燃烧关键技术。

值得关注的是, 我国将建立碳达峰碳中和科技创新中央财政科技经费支持机制, 引导地方、企业和社会资本联动投入, 支持关键核心技术研发项目和重大示范工程落地; 遴选、支持 500 家左右低碳科技创新企业, 培育一批低碳科技领军企业。

财政部：支持大力发展可再生能源

财政部网站 8 月 30 日发布《2022 年上半年中国财政政策执行情况报告》, 其中表示, 下半年, 将加强重大战略任务财力保障。坚持问题导向, 持续推动突破重点领域“卡脖子”关键核心技术, 支持企业加强技术研发攻关, 不断提升科技创新能力。支持统筹推进乡村发展、乡村建设、乡村治理重点任务, 牢牢守住保障国家粮食安全底线。落实好支持京津冀协同发展、粤港澳大湾区建设、黄河流域生态保护和高质量发展、海南自由贸易港建设等相关财税政策, 促进区域协调发展。支持大力发展可再生能源, 支持做好能源保供稳价工作。健全应急保障机制, 完善国家储备体系和市场调节机制。

海南：2030 年全岛全面禁止销售燃油汽车

海南省政府 8 月 22 日消息，其印发的《海南省碳达峰实施方案》指出，到 2030 年，全岛全面禁止销售燃油汽车。除特殊用途外，全省公共服务领域、社会运营领域车辆全面实现清洁能源化，私人用车领域新增和更换新能源汽车占比达 100%。这是我国第一个宣布禁止销售燃油汽车的省份。

7 月份生物柴油进出口量均有上涨

据海关数据显示，2022 年 7 月以税则号 38260000 出口的生物柴油总量为 197875.847 吨，相较于 6 月份的 128770.454 吨，环比上涨 53.66%；以税则号 27102000 出口生物柴油总量微乎其微，只有 0.688 吨。7 月份以税则号 38260000 生物柴油进口量为 36470.783 吨，相较于 6 月份 27922.155 吨的进口总量，环比上涨 30.62%；以税则号 27102000 进口生物柴油总量为 88.841 吨，较 6 月份的进口量 162.952 吨，环比下跌 45.48%。

出口方面：2022 年 7 月，前期生物柴油市场延续 6 月低迷走势，加之欧洲市场行情较为清淡，国内出口贸易多小单成交，加之出口海运费高企，业者观望心态较浓，国内厂家鲜有新订单生成。进入 7 月后期，生物柴油原料市场有所好转，欧洲市场行情也有所升温，故业者对我国生物柴油的采买积极性提升，国内出口贸易较为稳定。相较 6 月市场成交低迷的状况，7 月生物柴油出口量增加。

卓越新能 10 万吨生物柴油生产线将于四季度完工

近日，卓越新能披露，其年产 10 万吨烃基生物柴油和 5 万吨天然脂肪醇项目土地正在开展三通一平工作。在募投项目基础上追加投资新建的年产 10 万吨生物柴油生产线预计于今年四季度完成项目建设并进行试生产。

生物柴油外销放量，嘉澳环保上半年营收增 67.75%

嘉澳环保公布的半年报显示，在生物柴油产销放量增长的助力下，上半年其营业收入达到 12.13 亿元，同比增长 67.75%，归属于股东的净利润达到 5501.91 万元，同比增长 26%。

嘉澳环保是一家优质的废弃资源循环利用企业，通过回收地沟油等废弃油脂，生产出生物质能源及环保增塑剂产品。目前嘉澳环保旗下环保增塑剂及稳定剂业务与生物质能源业务并驾齐驱。分业务看，今年上半年环保增塑剂销售

收入为 53,159.41 万元，较 2021 年上半年同期下降 19.45%。生物质能源业务则增势喜人。生物柴油产品今年上半年产量为 72537.12 吨，同比增长 86.83%。上半年子公司生物柴油产品主要用于出口，合并自用后的生物柴油销售收入 61826.37 万元，同比增长 21.14 倍。

嘉澳环保生物柴油原本产能只有 10 万吨/年，由子公司东江能源负责生产。今年 5 月底，子公司嘉澳绿色新能源新建 20 万吨/年生物柴油项目正式投产，预计下半年生物质能源业务将会比上半年贡献更多营业收入和利润。

嘉澳环保的生物柴油产品已经取得全球最大的生物柴油消费区欧盟的 ISCC 和 DDC 认证，2021 年与石化巨头壳牌石油达成长期供货协议。

国外科学家用咖啡渣提炼生物柴油

美国内华达大学科学家的一项研究，咖啡渣也能用来提炼生物柴油。研究者在发表的文章上称，用咖啡渣制作柴油的技术并不困难，用化学溶剂就能提取。据美国农业部统计，全球每年有 160 多亿磅（1 磅约合 0.4536 千克）的咖啡产出，而咖啡残渣中含有 11%~20% 的生物油。因此，科学家估计，每年的咖啡残渣可以提供超过 3.4 亿加仑的生物柴油。

内华达大学工程学教授马诺·米斯拉、娜拉斯姆哈罗·孔达莫迪和苏三塔·莫哈帕特拉三人共同进行了这项研究。经研究发现，咖啡渣中生物油含量大约达到了 15%，虽比不上大豆、油菜籽和棕榈油，但咖啡油更加稳定，因为它含有更多的抗氧化成分。米斯拉博士说，整个过程耗费的能量并不多。他们估计，这样制作出来的生物柴油可以卖到每加仑约 1 美元的价钱。

不过米斯拉博士也表示，咖啡渣提炼生物柴油存在一个问题，就是不能高效率收集咖啡渣，因此大规模化生产有问题。几位研究员计划明年建立起一座小型试点咖啡循环系统，专门从星巴克咖啡店获取咖啡渣，再将它们送往生物柴油加工厂。然而，即使整个世界的咖啡渣都被用来生产生物柴油，其生物柴油产量也不及美国每年所耗费柴油量的 1%。

米斯拉博士说：“用咖啡渣生产柴油并不能取代汽油来解决世界能源问题，但热牛奶咖啡有一天会减少我们对环境的影响。而且，我们的目标是利用废弃材料，将其转化为有用的燃料。”况且，咖啡渣生产的生物柴油还有一个好处——用咖啡渣生产燃料，汽车尾气中都会含有咖啡的浓香。

纳米颗粒有望改善大豆油基生物柴油的化学性能

据外媒报道，印度安纳马莱大学等机构的研究人员探讨了不同的氧化钴纳

米颗粒比例对大豆油生物柴油的影响。这种生物柴油通常用于四冲程压缩点火发动机。为了获得所需的生物柴油组合，研究人员将大豆生物燃料与柴油以 20:80 的比例混合 (SD20)，开发出生物柴油。然后，将氧化钴纳米结构与所制备的 SD20 分别以 0 、 30×10^{-6} 、 60×10^{-6} 和 90×10^{-6} 的比例混合，从而得到纳米生物柴油 (Nano SD-20)。研究结果显示，与未改性的 SD20 生物柴油相比，在大豆生物柴油中添加 60×10^{-6} 的氧化钴纳米结构，可以将制动热效率 (BTE) 提高 40.25%。此外，在生物柴油中加入浓度为 90×10^{-6} 的氧化钴纳米复合材料，可将一氧化碳排放减少 68.57%。然而，在生物柴油中添加 30×10^{-6} 的氧化钴纳米颗粒，会增加一氧化二氮的排放。

这项研究表明，所制备的纳米颗粒生物柴油具有替代化石燃料的潜力，特别是用于内燃机。然而，添加到生物柴油中的纳米颗粒的浓度，对其性能至关重要，必须谨慎选择。纳米材料的表面体积比较大，点火速度快，并且具有出色的热性能和高导热系数。比起微尺度添加剂，能够更有效地减少生物柴油团聚，改善燃烧和气化性能。此外，在生物柴油中添加纳米材料，可以显著改善其化学性能，提高点火和雾化温度。

美国或将宣布未来 3 年生物燃料混合规定

有消息称，拜登政府预计将在今年宣布一项新规定，详细说明炼油业的每年生物燃料混合要求，为期 3 年。

《削减通胀法案》是一项大规模的气候立法协议，其中包括延长生物柴油的碳排额度，以及对减少航空业排放所需的永续航空燃料的激励措施。这两种燃料已有资格获得 RFS 下的碳排额度。

BS 将投资 1.8 亿雷亚尔建设生物柴油工厂

巴西《经济价值报》7 月 4 日消息，JBS 的子公司 JBS Biodiesel 宣布将投资 1.8 亿雷亚尔建设一个新的生物燃料生产厂。该工厂位于圣卡塔琳娜州马夫拉市，每年产量为 3.7 亿升，这将使公司的生物柴油生产能力增加一倍以上。

该公司在一份声明中表示：“随着新工厂的投产，JBS 的生物柴油总产能从每年 3.5 亿升跃升至约 7.2 亿升。”根据国家石油、天然气和生物燃料局 (ANP) 的数据，2021 年巴西生物柴油总产量为 67.6 亿升，该公司的产量相当于 2021 年巴西总产量的 10%。新工厂将使用大豆等谷物加工中获取的油料加工生物柴油，残渣生产饲料。



龙岩卓越新能源股份有限公司

龙岩卓越新能源股份有限公司创立于2001年11月，是从事利用废动植物油（地沟油、潲水油、酸性油脂）生产生物柴油和生物基新材料的国家级高新技术企业，福建省循环经济示范企业，福建省首批创新型企业。目前公司生物柴油生产基地有龙岩平林厂区、龙岩东宝山厂区、厦门同安厂区，三个生产基地合并年产生物柴油20万吨，年处置地沟油超过21万吨。公司延伸产业链和副产品深加工产品生物酯增塑剂、工业甘油产量达6万吨，公司是我国生物柴油行业产量最大、出口量最多、创新能力强劲的生物柴油龙头企业。

公司具有较强的技术人才队伍和科研设施，设立技术中心、生物柴油企业工程技术中心、生物质能重点实验室、博士后科研工作站，在利用废油脂生产生物柴油，副产品深加工，新材料产品开发等技术、工艺、装备方面，均取得多项关键性技术突破，拥有68项专利，各项技术在国内具有较强的竞争性和领先性，为公司持续健康发展提供强有力的支撑。



齐源环保-生物柴油行业污水处理专业合作伙伴

济南齐源环保工程有限公司是一家致力于污水处理技术开发、污水处理工程设计施工、污水处理设备销售的高新技术企业。公司具有污水处理工程设计乙级资质和环保工程施工三级资质，全面通过 ISO9001、ISO14001、OHSAS18001 认证，是一家资质齐全、管理规范、口碑良好的专业污水处理工程技术服务公司。

近年来，公司在生物柴油行业废水处理中投入大量的人力物力，进行了大量的技术探索和工程实践，工艺最优，性价比最高是我们一直以来为生物柴油行业污水处理服务的理念。齐源环保实施的十余项生物柴油行业污水处理工程，均稳定运行达标或显著优于业主要求的排放标准。

齐源环保愿与生物柴油行业共同发展，为行业发展助力，为节能环保事业发展添瓦！

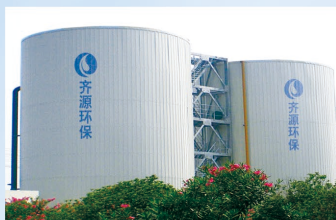
生物柴油行业典型业绩



中海油海南生物能源化工有限公司污水处理工程



江西东方巨龙化工有限公司污水处理工程



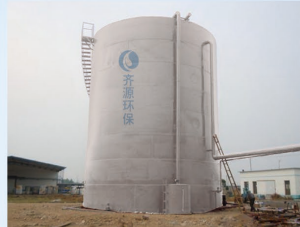
九江绿洲生物能源有限公司污水处理工程



四川蓝邦新能源有限公司污水处理工程



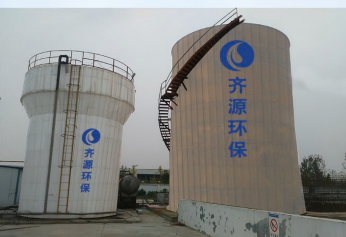
山东百奥能源科技有限公司



山东天融生物技术有限公司污水处理工程



天津承跃新能源有限公司污水处理工程



河南亚太新能源有限公司污水处理工程



山东华阳油业污水处理工程

联系人：冯本刚 总经理
 电话：0531—82687738 13864069829
 邮箱：jnqiyuan@163.com
 网址：www.qiyuanhb.com
 地址：济南市高新区中铁财智中心一号楼7层

Ttten: Feng Bengang general manager
 Tel: 0531—82687738 13864069829
 E-mail: jnqiyuan@163.com
 Web: www.qiyuanhb.com
 Add: Ji'nan city environmental protection hi
 tech Zone International Business Center