

油脂加氢制备第二代生物柴油的研究进展

翟西平，殷长龙，刘晨光

(中国石油大学(华东)重质油国家重点实验室CNPC催化重点实验室，山东青岛266555)

[摘要]第二代生物柴油是动植物油脂催化加氢生产的非脂肪酸甲酯生物柴油，它是理想的优质柴油调合组分。结合近几年第二代生物柴油的研究发展状况，介绍了油脂加氢过程中发生的主要化学反应，以及油脂在不同催化剂及反应条件下的转化形式和产品属性；简述了第二代生物柴油的主要工业化工艺及其进展，指出了第二代生物柴油发展存在的问题和今后的方向。

1983年美国科学家CrahamQuick首先将亚麻籽油的甲酯用于发动机的燃料，并将可再生的脂肪酸甲酯定义为生物柴油^[1]

。今天看来，通过酯交换反应得到的脂肪酸酯类化合物属于第一代生物柴油，但其化学结构与柴油明显不同，含氧量高，热值相对较低，生产中还会产生大量含酸、碱和油脂的工业废水。由可再生资源(各种油脂)直接生产烃类液体燃料引起了人们的关注。与食品工业广泛应用的植物油加氢改性过程不同，该过程是油脂深度加氢过程，所得产品被称为第二代生物柴油或可再生柴油和绿色柴油。第二代生物柴油在化学结构上与柴油完全相同，具有与柴油相近的黏度和发热值、较低的密度和较高的十六烷值；它的硫含量及倾点较低，氧化安定性与柴油相当，可以较大的比例添加到柴油中。

本文对油脂深度加氢制备第二代生物柴油中的主要化学反应、催化剂和工业化工艺进行了综述。

1 主要化学反应

动植物油脂的主要成分是脂肪酸甘油酯。脂肪酸链长度一般为C12~24，以C16和C18为主，其中典型的脂肪酸有饱

[2]

。由各类油脂制备第二代生物柴油是在化石燃料催化加氢的基础上发展起来的，只是化石燃料氧含量较低，大多为0.1%~1.0%(w)^[3]，因此加氢脱氧并没有加氢脱硫等作用显著；但油脂基本不含硫，氧含量却可高达11%(w)(亚麻酸的氧含量为11.5%(w))。

在催化加氢条件下，脂肪酸三甘酯发生不饱和酸的加氢饱和反应，并进一步裂化生成包括二甘酯、单甘酯及羧酸在内的中间产物，再经过除氧反应等一系列过程最终得到烃类^[4]，同时副产丙烷、水、CO和CO₂等。

油脂转化为烃类柴油组分的过程包含多种化学反应^[5]

：双键饱和(加氢)、除氧(加氢脱氧、脱羧基和脱羰基)、脱除杂原子(硫、氮、磷和金属)、除氧过程中长链烷烃的异构化以及副反应(甘油三酯分子中脂肪酸链的加氢裂化、水煤气变换、甲烷化、环化和芳构化反应)。最主要的反应为除氧反应，油脂通过加氢脱氧、脱羧基或脱羰基反应可直接得到长链饱和脂肪烃(高十六烷值的柴油组分)，加氢脱氧可以得到相同碳数的长链脂肪烃

，脱羧基或脱羰基反应可得到少一个碳的长链脂肪烃^[6]

。上述3种反应路径所占比例主要取决于所用的催化剂，反应条件则会对副反应和异构化反应发生的程度产生较大影响。

2 催化剂

油脂加氢所用的催化剂主要有过渡金属和贵金属催化剂。传统的过渡金属催化剂在使用前需要预硫化，一些学者也进行了氧化态催化剂的研究。由于油脂在加氢过程中生成水，消耗大量氢气，为了降低氢耗，进行了油脂在中性载体负载的贵金属催化剂上的脱羧基和脱羰基反应的研究。

油脂一步加氢反应得到的直链烷烃柴油组分的凝点和冷滤点较高，因此还开展了油脂在酸性载体负载的贵金属催化剂上加氢裂化异构化的研究。

2.1 过渡金属催化剂

2.1.1 硫化态催化剂

该类催化剂与传统的柴油加氢精制催化剂类似，一般采用双金属组分，油脂的除氧以加氢脱氧过程为主，羧基中的氧原子和氢原子结合成水分子，而自身还原成烃。

Simacek等^[7]以菜籽油为原料，采用硫化态NiMo/Al₂O₃催化剂，在310~360℃、7~15MPa、液态空速1h⁻¹的条件下进行加氢反应，有机液体收率可达83%(w)，其中柴油组分收率最高可达80%(w)以上，它的主要成分为C₁₄~20的饱和直链烷烃，十六烷值大于100，但柴油组分的低温流动性较差，甚至在低纬度地区使用也会受到限制。将所得高十六烷值产品与石化柴油混合，添加量为10%(w)时十六烷值由原来的52.1提高到56.7，表明该产品可作为优良的高十六烷值柴油添加组分。

此外，该反应还生成了11%(w)的水和少量的气体组分。

研究表明，NiW/Al₂O₃和NiMo/Al₂O₃催化剂的加氢脱氧活性和稳定性均好于CoMo/Al₂O₃催化剂^[8]，使用NiW/Al₂O₃催化剂会生成相对较多的脱羧基和脱羧基产品。单金属组分催化剂的活性较低^[9]，Ni/Al₂O₃，Mo/Al₂O₃，NiMo/Al₂O₃催化剂的活性高低顺序为：Ni/Al₂O₃ < Mo/Al₂O₃ < NiMo/Al₂O₃，且在Ni/Al₂O₃催化剂上几乎只进行脱羧基反应，在Mo/Al₂O₃催化剂上则进行加氢脱氧反应。

一种解释是由于NiS和MoS₂表面的电子特性不同，反应物分子在其表面以不同的方式吸附，或者导致羧基的C—C键断裂脱除CO₂，或者与吸附的氢原子反应脱除氧原子。另外，随着高活性非负载催化剂的出现，一些学者将非负载NiMo催化剂用于加氢脱氧反应^[10]，在Ni与(Ni+Mo)原子比为0.3时，催化剂对苯酚的脱氧性能最好。

在提高产品低温流动性方面，NiMoF/Al₂O₃催化剂由于F的酸性，可将产品冷滤点降低10~20℃^[11]。NiMo/B₂O₃-Al₂O₃催化剂^[8]和NiMo/SiO₂-Al₂O₃催化剂^[12]具有较好的异构化性能，但后者较高的裂化性能会降低柴油组分的收率。反应条件也会影响产品的性质^[13-15]。

高温会促进裂化反应，降低有机液体收率及对柴油组分的选择性，更有利于汽油组分的生产，同时还会促进异构化反应。

在420℃、18MPa下，产物中异构烃比例达79.4%，浊点可降至-11℃^[16]。升高压力和增大氢油比同样会促进裂化反应，降低柴油组分的选择性。

在催化剂失活方面，油脂中磷脂分解产生的磷酸会催化缩合反应导致积碳，碱或碱土金属离子沉积在催化剂表面堵塞孔道并使活性位中毒^[17]。

导致催化剂失活的主要原因则是硫流失引起的催化剂活性中心结构改变，在反应过程中可通过添加硫化剂来降低催化剂失活速率，其中H₂S的效果好于CS₂^[18]。

加氢反应过程中生成的水也对反应有影响，水会改变催化剂的表面结构并将部分Al₂O₃转化为γ-Al₂O₃。

反应体系中的水增加0.5%(w)，酯的转化率降低5%~10%，加入H₂S能弥补水对催化反应的抑制作用，使NiMo/Al₂O₃催化剂的活性恢复，甚至使CoMo/Al₂O₃催化剂的活性变得更高^[19]。

硫化态的过渡金属催化剂是生产第二代生物柴油主要的工业用催化剂，在长期运转过程中还需解决一些问题：加氢脱氧会放出大量反应热，导致催化剂结焦，以致完全失活；油脂中的游离脂肪酸会逐渐降低催化剂的活性和柴油组分

的收率^[20]

，其含量过高时还可能腐蚀反应器。为解决上述两个问题，可利用部分加氢产物(C15 ~ 18烷烃)或其他烃类对原料进行稀释，既可减缓加氢反应的放热速率，又降低了原料中游离脂肪酸的浓度。但如何长时间维持催化剂的活性和稳定性还需长期深入的研究。

2.1.2 氧化态催化剂

一般传统的柴油加氢精制催化剂在氧化态时活性较低，加氢反应时需要将催化剂预硫化。之前有研究表明，硫流失导致NiMo/Al₂O₃和CoMo/Al₂O₃

催化剂逐渐失活的原因是：油脂中含有氧而基本不含硫，在加氢条件下，硫化态催化剂中的部分硫会生成硫酸盐，有一部分Mo⁴⁺氧化生成了Mo⁶⁺，催化剂中的金属由高加氢活性的硫化态转变为低活性的氧化态，使催化剂的加氢活性降低^[21 - 22]

。为了保障硫化态催化剂长时间运转，需要在原料中加入一定量硫化物，但添加硫化物会增加原料成本和额外的操作及设备费用。

Kr á r等^[23 - 24]研究发现，未经硫化的CoMo/Al₂O₃和NiMo/Al₂O₃

催化剂均对甘

油三酯加氢转化具有活性，

还具有较好的异构化选择性和温和的裂化性能，其中C

oMo/Al₂O₃催化剂的性能好于NiMo/Al₂O₃

催化剂。他们使用未经硫化的CoMo/Al₂O₃

催化剂对葵花籽油进行加氢，在最佳条件(380 °C、4 ~ 6MPa)下，有机液体收率可达83.4%(w)，其中柴油组分收率73.8% ()，且柴油组分的低温流动性提高，冷滤点低至1 ~ 4 °C，可按30%的比例将柴油组分与石化柴油混合而无需添加流动性改进剂。此外，反应生成9%(w)的水。

与硫化态催化剂相比，氧化态催化剂的转化性能稍有降低，最佳反应条件相对苛刻，但无需硫化使其仍具有一定优势。

2.2 贵金属催化剂

2.2.1 中性载体催化剂

由于生成大量水，使用过渡金属催

化剂氢耗很高，而使用中性载体(如活性炭^[25 - 28]、Al₂O₃和SiO₂^[29]

等)负载的贵金属催化剂可主要发生脱羰基和脱羧基反应，从而较好地解决这一问题。贵金属催化剂的活性高低顺序为：Pd > Pt > Rh > Ir > Ru > Os，负载到活性炭上的Pt和Pd催化剂的活性最高，Pt催化剂更利于发生脱羰基反应，而Pd催化剂更利于发生脱羧基反应^[30]。

Immer等^[26]

采用高压釜式反应器，以硬脂酸为原料，并加入适量溶剂，原料气为5%()H₂ - 95%()He的混合物，在Pd/C催化剂用量5%(w)、反应温度300 °C、压力1.5MPa的条件下，脱羧基选择性为95%，产物主要为C17烷烃和烯烃。他们同时还发现脱羧基和脱羰基两种路径之间存在相互转化，随氢气或生成的CO分压的增大，反应路径会由脱羧基明显地向脱羰基转移，脱羰基产生的烯烃加氢会增加氢耗。短期内通过减小氢气分压、提高吹扫速率及时带走反应生成的CO和减小原料加入速率等手段可最大限度地提高脱羧基反应的选择性。如果催化剂在脱羰基为主导的反应中长时间使用后，将不再具有脱羧基性能。

该类催化剂存在易失活的现象。原料油中的P，Ca²⁺，Mg²⁺等杂质会覆盖在催化剂表面，导致催化剂中毒和结焦[27]，反应前需对原料进行预处理。

使用该类催化剂

还存在一些问题：在管式固定床反应

器中，Pd和Pt催化剂会因气体产物CO和CO₂

中毒以及结焦而快速失活，用氢气活化不能恢复其活性^[28]

；而使用该类催化剂，采用间歇或半间歇式高压釜反应器在液相中进行反应不利于连续化生产。

2.2.2 酸性载体催化剂

酸性载体主要为各类分子筛如 H - Y^[31]，H - ZSM - 5^[32]，SAPO - 31^[33]等。在酸性载体负载的贵金属催化剂上，在较高温度和压力下主要为加氢裂化反应，载体的酸强度越高柴油收率越低；降低温度和压力，裂化程度降低，但同时油脂的转化率降低，催化剂需要进一步改性。

Sotelo - Boy s 等^[31]

采用高压釜反应，研究了菜籽油在 H - ZSM - 5 和 H - Y 分子筛负载的 2% (w)Pt 催化剂上的转化，并与硫化态 NiMo/Al₂O₃ 催化剂进行了对比，反应条件如下：温度 300 ~ 400 °C、初始氢气分压 11 MPa、反应时间 3h。由于载体的酸性，脂肪酸链的裂化反应和异构化反应加剧，H - ZSM - 5 和 H - Y 分子筛负载的 2% (w)Pt 催化剂上柴油组分收率远低于 NiMo/Al₂O₃ 催化剂，同时产物主要为异构烃，低温流动性较好。

在酸强度较大的 H - ZSM - 5 分子筛负载的 Pt 催化剂上，柴油收率小于汽油收率，更适用于生产绿色汽油产品，同时除氧过程以脱羧基和脱羰基反应为主。在酸强度相对较弱的 H - Y 分子筛负载的 Pt 催化剂上，柴油收率相对较高，同时除氧过程以加氢脱氧为主。为了得到高柴油收率，需要调节载体的酸性，同时严格限制反应条件。

在温和的反应条件下，碳链裂化程度降低，柴油收率较高，但催化剂的转化能力降低。Murata 等^[32]发现，改进的 Re - Pt/H - ZSM - 5 催化剂通过 Re 与 Pt 的协同作用，在高油剂比时对麻风果油的加氢转化率仍高达 80%，产品中 C18 烃含量为 70% ()。

3 工业化工艺

目前，工业化的第二代生物柴油生产工艺主要有掺炼和加氢脱氧再临氢异构(两步法)工艺，加氢脱氧过程所用催化剂均为硫化态的过渡金属催化剂。

3.1 掺炼

利用炼厂现有的柴油加氢精制装置，通过在柴油进料中加入部分油脂进行掺炼，既可以提高产品的十六烷值，又可以节省油脂加氢装置的投资。

Mikulec 等^[34]在常压瓦斯油中加入 6.5% () 植物油，使用硫化态商业 NiMo 加氢催化剂，在温度 320 ~ 360 °C、压力 3.5 ~ 5.5 MPa、液态空速 1.0 h⁻¹ 的条件下进行加氢精制，柴油的十六烷值由 53 增至 57，密度也有所降低。通过植物油与柴油的掺炼还可以改善产品的气体排放性能。

油脂与石化柴油掺炼的工艺也存在一些问题。加氢过程中产生的正构烷烃组分的低温流动性较差，可能会影响最终柴油产品的低温使用性能；另外，由于油脂加氢脱氧反应与石化柴油的加氢脱硫反应存在竞争，可能会影响加氢装置对石化柴油的脱硫精制效果。

巴西石油(Petrobras)公司开发了一种动植物油脂与石化柴油(直馏柴油、裂化瓦斯油和来自 FCC 的轻循环油)混合掺炼的生产工艺——H - BIO 工艺^[35]，已成功引入炼厂。混合原料中油脂的掺炼比例为 1% ~ 75% (w)，在温度 320 ~ 400 °C、压力 4 ~ 10 MPa、液态空速 0.5 ~ 2.0 h⁻¹ 的条件下，利用 NiMo/Al₂O₃ 或 CoMo/Al₂O₃ 催化剂，使甘油三酯转化为烷烃，并产生少量丙烷和其他杂质。由油脂加氢脱氧得到的烷烃柴油具有较高的十六烷值

, 硫含量极低, 密度较小。

此外, 英国BP公司、美国康菲(COP)公司和日本石油公司均进行了掺炼的研究或工业化生产。在国内, 清华大学提出了通过集成加氢精制或加氢裂化过程制备生物柴油的工艺^[36]。

3.2加氢脱氧再临氢异构(两步法)工艺

加氢脱氧再临氢异构(两步法)工艺的具体过

程为: 油脂先在NiMo/Al₂O₃或CoMo/Al₂O₃

催化剂上加氢脱氧得到高收率长链正构烷烃产品, 再采用工业异构化Pt催化剂进行异构化反应, 提高其低温流动性能。该工艺同时保证了产品的产量和质量, 且可充分利用炼厂的加氢精制装置和异构化装置, 只是工艺路线相对复杂。

现今工业化的第二代生物柴油工艺很多采用该方法, 其中规模最大的为芬兰Neste石油公司的第二代生物柴油生产技术——NExBTL工艺^[37-38]。

该工艺以植物油、动物油或它们的混合物为原料, 通过两步法合成生物柴油: 第一步为加氢脱氧过程, 使用NiMo/Al₂O₃或CoMo/Al₂O₃

催化剂在200~500、2~15MPa的条件下, 除去原料分子中所含的氧、氮、磷和硫等, 双键同时被加氢饱和, 产品主要为C12~24的正构烷烃; 第二步为异构化过程,

在Pt/ZSM-22/Al₂O₃、Pt/ZSM-23/Al₂O₃、Pt/SAPO-11/Al₂O₃或Pt/SAPO-11/SiO₂

等异构化催化剂的作用下, 将得到的正构烷烃进行异构化制得异构烷烃, 从而提高产品的低温流动性能。

NExBTL工艺制得的第二代生物柴油的性质见表1^[39]。

表1 NExBTL工艺制得的第二代生物柴油与其他几种柴油的性质^[39]
Table 1 Properties of NExBTL second generation biodiesel and the other diesels^[39]

Item	NExBTL biodiesel	GTL diesel	FAME (RME)	EN590/2005
Density (15 °C) / (kg · m ⁻³)	775 - 785	770 - 785	≈885	≈835
Viscosity (40 °C) / (mm ² · s ⁻¹)	2.9 - 3.5	3.2 - 4.5	≈4.5	≈3.5
Cetane number	84 - 99	73 - 81	≈51	≈53
10% (φ) Distillation temperature/°C	260 - 270	≈260	≈340	≈200
90% (φ) Distillation temperature/°C	295 - 300	325 - 330	≈355	≈350
Cloud point/°C	-5 - -30	0 - -25	≈-5	≈-5
Lower heating value/ (MJ · kg ⁻¹)	≈44	≈43	≈38	≈43
Lower heating value/ (MJ · L ⁻¹)	≈34	≈34	≈34	≈36
w (Polyaromatics) , %	0	0	0	≈4
w (Oxygen) , %	0	0	≈11	0
Sulfur content/ (mg · kg ⁻¹)	≈0	<10	<10	<10

NExBTL: next generation biomass to liquid technology; GTL diesel: gas-to-liquid hydrocarbon fuels produced from synthesis gas through variations of Fischer-Tropsch process; FAME (RME): fatty acid methyl esters (rapeseed methyl ester); EN590: the standard which describes the physical properties that all automotive diesel fuel must meet if it is to be sold in the European Union, Iceland, Norway and Switzerland.

通过NExBTL工艺得到的柴油组分不含硫、氧、氮和芳香族化合物, 具有与石化柴油相近的黏度和发热值、较低的密度和很高的十六

烷值, 同时具有良好的低温流

动性。此外, 测试结果表明, 第二代生物柴油的CO₂排放量仅为石化柴油的16%~40%, 颗粒排放量也降低30%左右。

2007年夏天, 投资约1亿欧元的世界上首套第二代生物柴油炼厂级生产装置在Neste石油公司的Porvoo炼厂投产, 生产能力170kt/a。2009年, 第二套规模相似的装置也在Porvoo炼厂建成投产。2010年11月16日, 投资5.5亿欧元在新加坡建设的800kt/a的规模最大的第二代生物柴油装置投产。2011年9月, 投资10亿美元在荷兰鹿特丹建设的800kt/a的生产装置投产, 这将使NExBTL第二代生物柴油的生产能力达到约2Mt/a。此外, 美国UOP公司与意大利Eni公司联合开发了Ecofining第二代生物柴油生产技术^[40-41]

, 除了可以生产低温流动性能很好的第二代生物柴油外, 还可以选择性裂化生产短链C10~14喷气燃料需要的石蜡基煤油。采用加氢脱氧再临氢异构(两步法)工艺生产第二代生物柴油的还有丹麦HaldorTopsoe公司、美国能源与环境研

究中心和美国Syn-troleum公司等。在国内,中国石油与UOP公司开展了合作,2009年11月5日两公司签署了合作谅解备忘录,将对现有生物燃料技术进行验证,并携手设计一种新的设备,使其利用中国生物原料生产第二代生物柴油和可再生航空燃料。

4结语

生物柴油作为柴油最有潜力的替代燃料,对它的研究一直没有止步。目前,第一代生物柴油的研究主要集中在开发绿色催化剂(固体酸、固体碱、离子液体和酶)和使用过程强化技术(超临界技术、水力空化技术、微波技术、超声波辐射技术和加入共/助溶剂技术)等以简化生产工艺、减少流程和操作成本。第二代生物柴油虽然有诸多优势,但在原料方面并没有明显进步。新的第三代生物柴油的研发主要是在原料的选择方面,以微生物(如绿球微藻)为油脂来源的研究正在蓬勃发展,我国也启动了首个微藻能源方向的国家重点基础研究发展计划项目。研究人员还研究了用生物质气化技术和费-托合成反应来生产直链烷烃。例如德国伍德公司在法国推进的生物质制油BioTfuel组合工艺,采用伍德公司专有的直接急冷法气化技术Prenflo - PDQ,基于生物质气化来生产富氢的合成气,通过费-托合成反应来生产生物柴油和生物煤油,预计2012年投运。该反应路径将使生物柴油的原料从动植物油脂拓展到高纤维素含量的非油脂类生物质,如木屑、农作物秸秆、固体废弃物和城市垃圾等,从而避免了燃料与食物之间的竞争,将极大地促进生物柴油的推广应用。

参考文献

- [1]李昌珠,蒋丽娟,程树棋.生物柴油——绿色能源[M].北京:化学工业出版社,2005:2-3.
- [2]毕艳兰.油脂化学[M].北京:化学工业出版社,2005:235-249.
- [3]梁文杰,阙国和,刘晨光,等.石油化学[M].东营:中国石油大学出版社,2009:52-57.
- [4]Huber G W, O' Connor P, Corma A.Processing Biomass in Con-ventional Oil Refineries:Production of High Quality Diesel by Hydrotreating Vegetable Oils in Heavy Vacuum Oil Mixtures[J].Appl Catal, A, 2007, 329(1):120-129.
- [5]Donnis B, Egeberg R G, Blom P, et al.Hydroprocessing of Bio-Oils and Oxygenates to Hydrocarbons:Understanding the Reaction Routes[J].Top Catal, 2009, 52(3):229-240.
- [6]赵阳,吴佳,王宣,等.植物油加氢制备高十六烷值柴油组分研究进展[J].化工进展,2007,26(10):1391-1394.
- [7]Simacek P, Kubicka D, Sebor G, et al.Fuel Properties of Hydro-processed Rapeseed Oil[J].Fuel, 2010, 89(3):611-615.
- [8]Tobaa M, Abea Y, Kuramochi H, et al.Hydrodeoxygenation of Waste Vegetable Oil over Sulfide Catalysts[J].Catal Today, 2011, 164(1):533-537.
- [9]Kubicka D, Kaluza L.Deoxygenation of Vegetable Oils over Sulfided Ni, Mo and NiMo Catalysts[J].Appl Catal, A, 2010, 372(2):199-208.
- [10]Yoosuk B, Tumnantong D, Prasassarakich P.Amorphous Unsupported Ni-Mo Sulfide Prepared by one Step Hydrothermal Method for Phenol Hydrodeoxygenation[J].Fuel, 2011, doi:10.1016/j.fuel.2011.08.001.
- [11]Kovácsa S, Kasza T, Therneszb A, et al.Fuel Production by Hydrotreating of Triglycerides on NiMo/Al₂O₃/F Catalyst[J]. Chem Eng J, 2011, doi:10.1016/j.cej.2011.05.110.
- [12]Liu Yanyong, Sotelo-Boya S R, Murata K, et al.Hydrotreatment of Jatropha Oil to Produce Green Diesel over Trifunctional Ni-Mo/SiO₂-Al₂O₃ Catalyst[J].Chem Lett, 2009, 38(6):552-553.
- [13]Bezergianni S, Dimitriadis A, Kalogianni A, et al.Hydrotreating of Waste Cooking Oil for Biodiesel Production: Part .Effect of Temperature on Product Yields and Heteroatom Removal[J].Bioresour Technol, 2010, 101(17):6651-6656.
- [14]Bezergianni S, Dimitriadis A, Sfetsas T, et al.Hydrotreating of Waste Cooking Oil for Biodiesel Production: Part .Effect

of Temperature on Hydrocarbon Composition[J].Bioresour Technol, 2010, 101(19):7658-7660.

[15]Bezergianni S, Dimitriadis A, Kalogianni A, et al. Toward Hydrotreating of Waste Cooking Oil for Biodiesel Production: Effect of Pressure, H₂/Oil Ratio, and Liquid Hourly Space Velocity[J]. Ind Eng Chem Res, 2011, 50(7):3874-3879.

[16]Simacek P, Kubicka D, Kubickova I, et al. Premium Quality Renewable Diesel Fuel by Hydroprocessing of Sunflower Oil[J]. Fuel, 2011, 90(7):2473-2479.

[17]Kubicka D, Horacek J. Deactivation of HDS Catalysts in Deoxygenation of Vegetable Oils[J]. Appl Catal, A, 2011, 394(1/2):9-17.

[18]Senol O I, Viljava T R, Krause A O I. Effect of Sulphiding Agents on the Hydrodeoxygenation of Aliphatic Esters on Sulphided Catalysts[J]. Appl Catal, A, 2007, 326(2):236-244.

[19]Senol O I, Viljava T R, Krause A O I. Hydrodeoxygenation of Aliphatic Esters on Sulphided NiMo/Al₂O₃ and CoMo/Al₂O₃ Catalyst: The Effect of Water[J]. Catal Today, 2005, 106(1/4):186-189.

[20]Nesta Oil Oyj. Process for the Manufacture of Diesel Range

Hydrocarbons:US, 20070010682 A1[P]. 2007-01-11.

[21]Ledoux M J, Djellouli B. Comparative Hydrodenitrogenation Activity of Molybdenum, Co-Mo and Ni-Mo Alumina-Supported Catalysts[J]. Appl Catal, 1990, 67(1):81-91.

[22]Yoshimura Y, Shimada H, Sato T, et al. Initial Catalyst Deactivation in the Hydrotreatment of Coal Liquid over Ni-Mo and Co-Mo/Al₂O₃ Catalysts[J]. Appl Catal, 1987, 29(1):125-140.

[23]Krar M, Kasza T, Kovacs S, et al. Bio Gas Oils with Improved Low Temperature Properties[J]. Fuel Process Technol, 2011, 92(5):886-892.

[24]Krar M, Kovacs S, Kalló D, et al. Fuel Purpose Hydrotreating of Sunflower Oil on CoMo/Al₂O₃ Catalyst[J]. Bioresour Technol, 2010, 101(23):9287-9293.

[25]Bernas H, Eranen K, Simakova I, et al. Deoxygenation of Dodecanoic Acid Under Inert Atmosphere[J]. Fuel, 2010, 89(8):2033-2039.

[26]Immer J G, Lamb H H. Fed-Batch Catalytic Deoxygenation of Free Fatty Acids[J]. Energy Fuels, 2010, 24(10):5291-5299.

[27]Simakova I, Simakova O, Maki-Arvela P, et al. Decarboxylation of Fatty Acids over Pd Supported on Mesoporous Carbon[J]. Catal Today, 2010, 150(1/2):28-31.

[28]Maki-Arvela P, Snare M, Eranen K, et al. Continuous Decarboxylation of Lauric Acid over Pd/C Catalyst[J]. Fuel, 2008, 87(17/18):3543-3549.

[29]Chiappero M, Do P T M, Crossley S, et al. Direct Conversion of Triglycerides to Olefins and Paraffins over Noble Metal Supported Catalysts[J]. Fuel, 2011, 90(3):1155-1165.

[30]Snare M, Kubickova I, Maki-Arvela P, et al. Heterogeneous Catalytic Deoxygenation of Stearic Acid for Production of Biodiesel[J]. Ind Eng Chem Res, 2006, 45(16):5708-5715.

[31]Sotelo-Boyas R, Liu Y, Minowa T, et al. Renewable Diesel Production from the Hydrotreating of Rapeseed Oil with Pt/Zelite and NiMo/Al₂O₃ Catalysts[J]. Ind Eng Chem Res, 2011, 50(5):2791-2799.

- [32]Murata K , Liu Y , Inaba M , et al.Production of Synthetic Diesel by Hydrotreatment of Jatropha Oils Using Pt-Re/H-ZSM-5 Catalyst[J].Energy Fuels , 2010 , 24(4):2404-2409 .
- [33]Kikhityanin O V , Rubanov A E , Ayupov A B , et al.Hydrocon-version of Sunflower Oil on Pd/SAPO-31 Catalyst[J].Fuel , 2010 , 89(10):3085-3092 .
- [34]Mikulec J , Cvengros J , Jorikova L , et al.Second Generation Diesel Fuel from Renewable Sources[J].J Clean Prod , 2010 , 18(9):917-926 .
- [35]GOMES J R.Vegetable Oil Hydroconversion Process: US , 20060186020[P].2006-08-24 .
- [36]清华大学.一种集成加氢制备生物柴油的方法:中国 , 101029245[P].2007-09-05 .
- [37]Fortum Oyj.Process for Producing a Hydrocarbon Component of Biological Origin:US , 7232935[P].2007-06-19 .
- [38]耐思特石油公司.通过脂肪酸加氢和分解制得的含有给予生物原料的组分的柴油组合物:中国 , 1688673[P].2005-10-26 .
- [39]Neste Oil Corporation.NExBTL-Biodiesel Fuel of the Second Generation[EB/OL].[2011-08-08].http://www.nest-eoil.com/binary.asp? GUID = 078E0ADC-A60B-461A-93DE-7772EBF0E471 .
- [40]Fortum OYJ.Production of Diesel Fuel from Biorenewable Feedstocks:US , 20060264684[P].2006-11-23 .
- [41]UOP LLC.Production of Diesel Fuel from Biorenewable Feed-stocks:EP , 1728844[P].2006-12-06 .

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/100031.html>