

第二代生物柴油的最新研究进展

张华涛¹, 殷福珊²

(1.中国洗涤用品工业协会, 北京100740; 2.江南大学化学与材料工程学院, 江苏无锡214036)

摘要:第一代生物柴油以脂肪酸甲酯为代表组分, 在应用过程中还存在一些问题。以深度加氢生成脂肪烃为核心的第二代生物柴油生产技术近年来发展迅速。对不同工艺生产第二代生物柴油的反应原理、工艺过程和技术路线进行了综述和探讨。

生物柴油是指由动植物油脂作为原料得到的石油基柴油的替代品。第一代生物柴油主要是脂肪酸低碳醇酯, 其中尤以甲酯为主。自从1990年首套万吨级菜籽油为原料的甲酯生产装置在奥地利投产以来。2007年全球生物柴油产量估计已经在700万t以上, 仅仅在欧洲, 产能已经达到了1300万t, 成为油脂化工中增长最快、产量最大的品种。

与来自石油的普通柴油相比, 脂肪酸甲酯有很多优点: 高的十六烷值, 良好的燃烧性能; 含硫量低, 污染小; 分子中含氧, 可帮助燃烧, 减少一氧化碳的排放; 闪点高, 使用安全; 使用可再生原料等。但是, 另一方面, 生物柴油在使用过程中也暴露出不少问题: 依据所用原料中碳链的饱和度不同, 倘如饱和度高, 如棕榈油、牛羊油等生产出来的甲酯其凝固点高, 在寒冷季节使用时容易析出并堵塞输送管路, 因此在冬季欧洲就不能用它作原料生产生物柴油; 倘如饱和度低, 例如用菜籽油、棉籽油等生产出来的甲酯, 因为不饱和键含量高, 容易氧化变质, 不易储存, 并影响使用性能。尽管近几年已经进行了许多研究和改进, 但是, 甲酯类生物柴油的分子结构没有本质的变化, 因而基本性能也无法改变。

于是, 人们将注意力转移到改变油脂的分子结构, 使其转变成脂肪烃类。这样, 和石油基柴油的分子结构更为接近, 使用也更为方便。在短短的几年中, 上述想法很快变成了现实, 并且已经开始并正在进行大规模的工业化, 成为第二代生物柴油。

1 第二代生物柴油及其生产工艺

鉴于脂肪酸甲酯在使用中存在的一些问题, 近几年, 以深度加氢生成脂肪烃为核心的新的油脂加工技术获得了迅速发展, 并且已经付诸工业化, 从而开辟了由可再生资源(各种油脂)生产烃类液体燃料的许多新工艺。这样生产出来的燃料被叫做可再生燃料, 也叫第二代生物燃料。显然, 在合成工艺以及产物结构方面, 这两类生物燃料有很大的差别。第二代生物燃料的主要成分是液态脂肪烃, 在结构和性能方面更接近石油基燃料, 加工和使用都比甲酯类燃料方便, 因此, 尤其受到石油炼制企业的欢迎。

动植物油脂加氢制备第二代生物柴油的研究始于20世纪80年代。油脂加氢过程中包含了多种化学反应, 主要有不饱和和脂肪酸的加氢饱和、加氢脱氧、加氢脱羧基和加氢脱羰基等反应, 另外, 还有临氢异构化反应等。油脂通过加氢饱和、加氢脱氧、脱羧或脱羰基等反应可以得到长链饱和烷烃, 但经过不同反应途径得到的产物有所不同, 加氢脱氧反应得到的是偶数碳烷烃, 而脱羧或脱羰基反应得到的是少于1个碳原子的奇数碳烷烃。

1.1 油脂直接加氢脱氧工艺

油脂直接加氢脱氧是指在高温高压下油脂的深度加氢过程。此时, 羧基中的氧原子和氢结合成水分子, 而自身还原成烃。例如, 采用经过硫化处理的负载型Co-Mo和Ni-Mo加氢催化剂, 使油脂在370

~ 450 °C、压力4MPa~15MPa、液时空速(LHSV) 0.5h⁻¹~5.0h⁻¹

的条件下进行加氢脱氧。反应完成后, 馏程在210 ~ 343 °C的柴油馏分收率可达80%以上, 同时生成少量的水和CO₂和CO等气体。图1为油脂加氢脱氧中试装置工艺流程示意图。

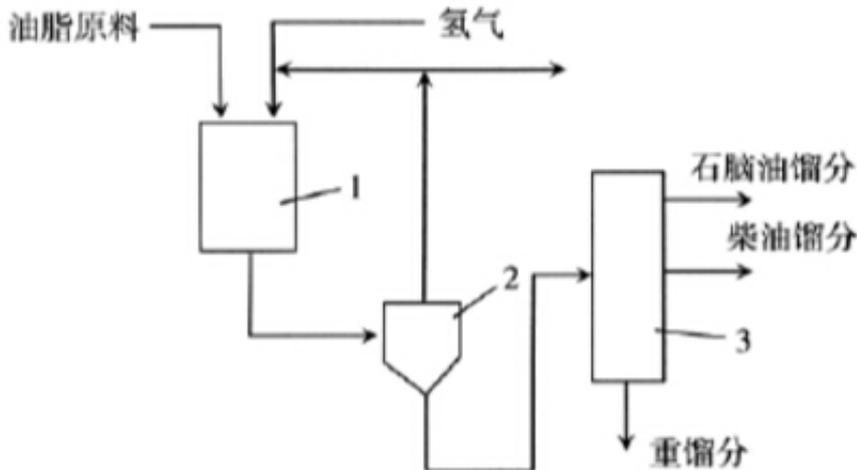


图 1 油脂加氢脱氧工艺流程示意图

Fig.1 Flow sheet of oil hydrogenation process

注：1) 催化反应器；2) 气液分离器；3) 精馏塔

在该工艺中，不锈钢管式反应器长度为174cm，内径2.28cm，油脂原料和氢气从顶部通过一个导流装置进入到反应器，整个过程模拟喷淋床反应器。反应器中离中心位置约12.7cm处安放催化剂，用六点电热偶测试催化剂床的温度，反应器外面用环绕加热器加热。加氢产物从反应器底部流出，通过管道流入气液分离器。分离出的气体或者作为部分氢气进料循环利用，或者作为加热器的燃料，分离出的液体组分经管道进入分馏柱，分馏成为3部分：石脑油、柴油和残余馏分。残余馏分从分馏柱底部流出，可作为加热器的燃料。

加氢反应制备出的柴油馏分中，C15~C18的饱和直链烷烃含量可达到95%，其十六烷值为100甚至更高，密度和黏度都能够达到柴油的质量标准，可以作为高十六烷值柴油添加组分与石化柴油进行调配，加入比例可以为5%~30%。调和物的十六烷值增量与烷烃组分加入量呈线性关系，随着加入量的增加而增加。

油脂直接加氢脱氧工艺简单，得到的柴油组分中主要是长链的正构烷烃，虽然具有很高的十六烷值，但因其浊点较高，低温流动性差，实际使用中会受到一定的限制，尤其是在高纬度地区。因此，这种以正构烷烃为主的生物柴油在石化柴油中的添加量将根据地域和气候的不同受到一定的限制。

1.2 油脂加氢脱氧再临氢异构工艺

该工艺实际上是上述工艺的改进，目的是增加柴油中支链烷烃的含量，从而进一步提高其性能。该工艺包括两个阶段，故又称为两步法。第1阶段为加氢脱氧阶段，即在氧化硅或氧化铝负载的Co-Mo和Ni-Mo等加氢催化剂存在的条件下，反应温度300~400、压力5MPa~10MPa，油脂原料和氢气顺流或逆流通过催化剂床，将油脂分子中所含的氧、氮、磷和硫等元素脱去，同时将不饱和双键加氢饱和。在这个阶段，油脂中的脂肪酸及脂肪酸酯被加氢分解成C6~C24的烃类，主要为C12~C24的正构烷烃。加氢脱氧开始之前，可以在相对温和的条件下对油脂进行预氢化，从而避免双键发生副反应。预氢化反应是在温度150~250、压力1MPa~10MPa的条件下，选用负载的Pd、Pt催化剂来完成的。加氢脱氧后得到的产物去除杂质后，流入第2阶段，即临氢异构阶段。异构化反应开始前，可以对物料进行反萃取操作，用水蒸汽或气态烷烃、氮气和氢气等作为反萃取剂，采用逆流操作，对加氢后的物料进一步纯化。异构化反应催化剂选择Pd、Pt和Ni等金属元素和分子筛SAPO-11、SAPO-41、ZSM-22或ZSM-23或镁碱沸石等，以Al₂O₃或SiO₂为载体，反应温度300~400，压力2MPa~10MPa，氢气和脱氧后的物料采用逆流操作方式，将第一阶段得到的正构烷烃进行异构化，得到高十六烷值的异构烷烃。

将加氢并异构化后得到的生物柴油组分与第一代生物柴油和欧洲目前夏季柴油的各项特性进行对比，见表1。

表 1 不同柴油主要特性对比
Tab.1 Properties of different diesels

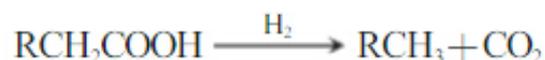
柴油性质	第二代生物柴油 (异构化)	第一代生物柴油	欧洲夏季柴油
密度 (15 °C) /kg·m ⁻³	775 ~ 785	885	835
黏度 (40 °C) /mm ² ·s ⁻¹	2.9 ~ 3.5	4.5	3.5
十六烷值	84 ~ 99	51	53
10%馏分馏出温度 T/°C	260 ~ 270	340	200
90%馏分馏出温度 T _d /°C	295~300	355	350
浊点 /°C	-30 ~ -5	-5	-5
低发热值 MJ·kg ⁻¹	44	38	43
低发热值 MJ·L ⁻¹	34	34	36
多环芳烃质量分数 w/%	0	0	4
含氧质量分数 w/%	0	11	0
含硫量 w/%	0	<10	<10

由表1可以看出，与第一代生物柴油相比，第二代生物柴油具有较低的密度和黏度，同样重量单位的发热值更高，不含氧和硫；与欧洲目前的夏季柴油相比，密度较低，黏度和发热值相近，不含多环芳烃和硫。第二代生物柴油更为突出的特点是，具有高得多的十六烷值和更低的浊点。

与直接加氢脱氧制得的正构烷烃生物柴油相比，临氢异构化得到的异构烷烃生物柴油不但保留了较高的十六烷值，而且具有较低的浊点，从而具有良好的低温流动性，可以在低温环境中与石化柴油以任意比例进行调配，使用范围得到进一步拓宽。

1.3 油脂加氢脱羧工艺

油脂加氢脱氧反应中，羧基中的氧原子和氢结合成水分子，因此需要消耗较多的氢气。倘若油脂或其衍生物脂肪酸、脂肪酸酯等能在适当的条件下脱去羧基，就可以避免消耗大量的氢气，但这样得到的脂肪烃将减少一个碳原子。反应式如下：



在适当的催化剂存在下，上述脱羧反应是可以实现的。例如，JJScheibel和RTReilman在最近的专利中指出，在酸性

催化剂如ZSM-4、ZSM-12和ZSM-20等类型分子筛作用下，反应温度300℃，压力2.07MPa，硬脂酸可以在1h~2h内转化成正十七烷烃，也可以在流动床反应器中实现脱羧反应，接触时间2min~5min。如果用氧化钨处理过的分子筛作催化剂，同样反应条件下得到的产物主要是正十七烷烃。

DYMurzin和IKubickova等也对该反应工艺进行了研究，并申请了专利。根据该专利的描述，脱羧或脱羰基反应是在液相中进行的。该工艺也分为两个阶段，第1阶段为脱羧或脱羰基反应，第2阶段为异构化阶段。第1阶段反应条件为250~350℃、压力0.1MPa~5MPa；原料为油脂和可循环使用的溶剂（沸点范围150~350℃，如直链烷烃、异构烷烃、环烷烃和芳香烃等）的混合物，以及氢气和惰性气体（如氮气、氩气或氙气等，可以用以除去反应中生成的气体产物）的混合物，氢气进料量占总进料量体积分数的2%~15%，从而保持催化剂的活性以及防止不饱和产物的形成；催化剂在150~250℃下用氢气进行过预处理的活性炭、Al₂O₃或SiO₂负载的Pd、Pt等族金属，金属负载量为2%~8%。第二阶段反应是在280~400℃，压力3MPa~10MPa下进行的，异构催化剂选择以Al₂O₃或SiO₂为载体的Pd、Pt和Ni等族金属元素和分子筛SAPO-11、SAPO-41、ZSM-22及ZSM-23，得到的支链烷烃混合物沸点为180~350℃，与石化柴油沸点范围相同。整个反应为间歇式、半间歇式或连续式反应，反应器可选择喷淋床、连续管式反应器或连续搅拌釜。

因为该工艺中，氢气主要是用来对催化剂进行预处理，因此整个反应氢耗较低，反应温度也相对较低，不会产生其他副产物，整个过程中裂化等副反应几乎可以忽略。

1.4 油脂与石化柴油掺炼工艺

大部分炼油厂都有柴油加氢精制装置，利用现有的装置，通过在柴油精制进料中加入部分动植物油脂进行掺炼，既可以改善产品的十六烷值，又可以节省油脂加氢装置的投资，是一种简单而又经济的选择。被掺入的油脂可以选择豆油、蓖麻油、棕榈油和花生油等，以蓖麻油为最好。反应催化剂选择Ni-Mo/Al₂O₃或Co-Mo/Al₂O₃（Co或Ni与Mo的比例为0.33~0.54），催化剂床温控制在340~380℃，催化剂床可以设成多层，每层间通入冷却的氮气，从而控制温度。反应压力5MPa~8MPa、液时空速0.8h⁻¹~1.2h⁻¹。得到的柴油产物比纯的石化柴油密度低，十六烷值更高。

油脂与石化柴油掺炼的工艺也存在一些问题。为消除油脂中的杂质对加氢催化剂的影响，需要增加对原料进行预处理的工艺；由于油脂加氢是强放热反应，因此反应器中需要增加冷却设备；油脂加氢脱氧过程中产生的水、CO₂和CO等也需要从循环气体中分离出来；另外加氢过程中产生的正构烷烃低温流动性较差，可能会影响最终柴油产品的使用性能；最后，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因素，因此，可能会影响加氢装置对石化柴油的脱硫精制效果。

2 发展现状及趋势

目前，国际上对第二代生物柴油的研究及投入非常活跃，各大能源公司相继建设大型工厂，预计未来几年内第二代生物柴油的产量会急剧上升。

2008年6月中旬，芬兰NesteOil公司宣布，计划投资10亿美元，在荷兰鹿特丹建设80万t/a的世界最大规模的第二代生物柴油生产装置。该装置以动植物油脂作为原料，采用植物油加氢脱氧再临氢异构化的生产工艺，预计2011年完成。2007年11月，该公司已经宣布在新加坡建设同样规模的装置，投资5亿欧元。该公司正在试验用NExBTL工艺生产的100%可再生柴油的使用性能。第1套NExBTL工艺生产装置已于2007年中期在芬兰Porroo投产。

UOP/ENI公司也正在开发这一工艺。利用植物油加氢脱氧脱羧，然后加氢异构化，生产可再生生物柴油，预计2009年在ENI的Livorno工厂投产运营。

美国明尼苏达大学开发出了Megyan工艺，在高温（300~450℃）、高压（20.7MPa）条件下，采用ZnO、TiO₂/Al₂O₃催化剂，裂解各种含油脂原料油，生产工艺快速连续，接触时间=5.4s。该工艺的特点为不消耗催化剂，不用大量水，无三废，无皂脚。

美国亚利桑那州DiversifiedEnergy公司宣布，该公司采用北卡罗里那大学于2006年开发的Centia工艺，以各种油脂为原料，生产出了与无铅汽油极为类似的产品，转化率大于90%。

美国德克萨斯州ConocoPhillips公司生产牛油基可再生柴油的装置，已于2007年12月18日投产，另一套在奥克拉荷马Guymon产能11355万L/a的装置也即将投产。上述装置采用油脂加氢热解工艺，得到C₁₅~C₁₈的液态烃、丙烷、CO₂和水。

另外，美国BP公司、巴西Petrobras公司均有类似生产装置，并已于2007年投产。

3结语

与脂肪酸甲酯生物柴油相比，第二代生物柴油具有较低的浊点，可以在高纬度地区使用，并且可以大大减少发动机的结垢，使噪音明显下降，且氮氧化物及颗粒物的排放量也显著降低。并且，第二代生物柴油具有与石化柴油相近的黏度和发热值，而密度更低，十六烷值更高，在目前阶段是一种理想的石化柴油替代燃料。

然而，科学的发展是永不停步的，新的第三代生物柴油的研发已经在进行中。与第二代生物柴油相比，第三代生物柴油主要是在原料的选用方面做文章，拓展了原料的选择范围。研究人员采用生物质气化技术和费-托反应来生产直链烷烃，使可选择的原料从棕榈油、豆油和菜籽油等油脂拓展到高纤维素含量的非油脂类生物质，如木屑、树木枝叶、农作物秸秆、泥炭、固体废弃物、工业废料和城市垃圾等。采用生物质作为原料，可以避免燃料与食物之间的竞争。

第三代生物柴油目前尚处于实验研究阶段，由于技术及工艺复杂，投资成本较高，预计2010年以后才有可能实现产业化。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/105386.html>