

第二代生物柴油的研究现状与展望

赵 檀¹, 张 丽², 冯成江³, 张国甲¹

- (1. 中国石油石油化工研究院大庆化工研究中心, 黑龙江 大庆 163714;
2. 辽宁省石油化工规划设计院大庆分院, 黑龙江 大庆 163316;
3. 大庆石化公司化工二厂丁辛醇车间, 黑龙江 大庆 163714)

摘要:分析了制备第二代生物柴油的反应机理,叙述了第二代生物柴油三种主要生产工艺,即油脂直接加氢脱氧工艺、加氢脱氧临氢再异构工艺和柴油掺炼工艺,归纳了3种工艺的优缺点,指出了第二代生物柴油发展面临的问题及解决方向,并对第三代生物柴油的发展现状与前景进行了综述与讨论。

关键词:生物柴油;油脂直接加氢脱氧工艺;加氢脱氧临氢再异构工艺;柴油掺炼工艺;研究进展

中图分类号:TQ516

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2011)05-0007-04

Research status and prospect of second-generation biodiesel

ZHAO Tan¹, ZHANG Li², FENG Cheng-jiang³, ZHANG Guo-jia¹

- (1. Daqing Research Center of Chemical Engineering, Petro China Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, Daqing 163714, China;
2. Daqing Branch of Liaoning Petroleum-Chemical Industry Planning & Designing Institute, Daqing 163316, China;
3. The Second Factory of Daqing Petrochemical Company, Daqing 163714, China)

Abstract: The preparation principles for second-generation biodiesel are analyzed. Three main production processes are reviewed as the direct hydrodeoxygenation of oils and fats, the hydrodeoxygenation followed by hydroisomerization and the refining blended with diesel fuel. The merits and shortcomings of three main production processes are summarized. The problems and countermeasures in the development are proposed. The present situation and prospects of third-generation biodiesel are also discussed in this paper.

Key words: biodiesel; production processes; direct hydrodeoxygenation of oils and fats; hydrodeoxygenation followed by hydroisomerization; refining blended with diesel fuel; research progress

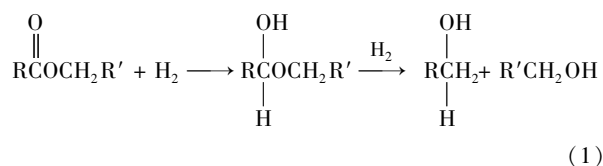
液体燃油是维持现代社会正常运转的基石之一,是最重要的动力燃料。随着世界经济的发展,全球性化石资源日益枯竭,液体燃油的供应形势日趋严峻,能源短缺已经成为制约世界各国经济发展的重要因素之一。20世纪80年代,美国科学家提出了生物柴油的概念,其后,人们对生物柴油展开了大量的研究工作,并逐渐形成了以脂肪酸甲酯为代表组分的第一代生物柴油^[1]。由于第一代生物柴油在使用过程中的弊端,研究者们通过对第一代生物柴油进行加氢脱氧、异构化等反应得到类似柴油组分的烷烃,形成了第二代生物柴油。第二代生物柴油不含氧和硫,具有较低的密度及黏度,并具有高的十六烷值和更低的浊点,同样质量单位的发热值更高^[2-3]。

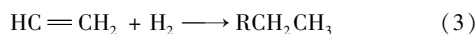
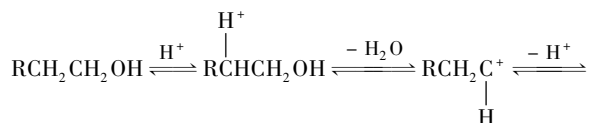
1 第二代生物柴油的机理分析及生产工艺

1.1 机理分析

催化加氢过程是石油化工行业常用的工艺过程,对于提高原油加工深度、合理利用石油资源、改

善产品质量、提高轻油收率等具有重要意义。第二代生物柴油利用催化加氢技术对动植物油脂进行加氢处理,从而得到类似柴油组分的烷烃,其制备过程包含了多种化学反应,主要有动植物油中不饱和脂肪酸的加氢饱和、加氢脱氧、加氢脱羧基、加氢脱羰基反应,还有临氢异构化反应等^[4-5]。动植物油脂的主要成分是脂肪酸三甘酯,其中脂肪酸链长度一般为C₁₂₋₂₄,以C₁₆和C₁₈居多,油脂中典型的脂肪酸包括饱和酸、一元不饱和酸及多元不饱和酸,其不饱和程度随油脂种类不同而有很大差别。在催化加氢条件下,甘油三酯将首先发生不饱和酸的加氢饱和和反应^[6-7],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,经加氢脱羧基、加氢脱羰基及加氢脱氧反应后,生成正构烷烃反应的最终产物主要是C₁₂₋₂₄正构烷烃,副产物包括丙烷、水和少量的CO、CO₂,其主要的反应式如下所示^[8]:





油脂加氢制备的生物柴油的十六烷值可达 90~100, 无硫和氧, 不含芳烃, 可作为高十六烷值组分与石化柴油以任何比例调和和使用。但是由于正构烷烃的熔

点较高, 使得所制备的生物柴油的浊点偏高低温流动性差, 可以通过临氢异构化反应将部分或全部正构烷烃转化为异构烷烃, 从而提高其低温使用性能^[9]。

1.2 主要生产工艺

第二代生物柴油的生产工艺是基于催化加氢的基础上发展起来的, 目前第二代生物柴油的生产工艺主要有加氢直接脱氧、加氢脱氧异构和柴油掺炼 3 种工艺^[10-13]。其反应条件及技术特点如表 1 所示。

表 1 第二代生物柴油主要生产工艺的比较

工艺	反应温度/℃	反应压力/MPa	催化剂	空速/h ⁻¹	技术特点
加氢直接脱氧	240~450	4~15	Co-Mo Ni-Mo	0.5~5.0	高温高压下油脂的深度加氢过程, 羧基中的氧原子和氢结合成水分子, 而自身还原成烃, 此项工艺简单, 同时产物具有高的十六烷值, 但得到的柴油组分中主要是长链的正构烷烃, 使得产品的浊点较高, 低温流动性差, 在高纬度地区受到抑制, 一般只能作为高十六烷值柴油添加剂
加氢脱氧异构	300~400	2~10	Co、Mo Ni、Pd Pt、分子筛	0.5~5.0	该工艺包括 2 个阶段, 第 1 阶段为加氢脱氧阶段与直接加氢脱氧的条件相近, 第 2 阶段为临氢异构阶段即将第一阶段得到的正构烷烃进行异构化, 异构化的产品具有较低的密度和黏度, 发热值更高, 不含多环芳烃和硫, 具有高的十六烷值和良好的低温流动性, 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
柴油掺炼	340~380	5~8	Ni-Mo/Al ₂ O ₃ Co-Mo/Al ₂ O ₃	0.5~2.0	掺炼动植物油脂, 改善了产品的十六烷值, 节省油脂加氢装置的投资, 简单而又经济。但由于油脂加氢是强放热反应以及加氢脱氧反应与石化柴油的加氢脱硫反应存在竞争因素, 这些可能会影响加氢装置对石化柴油的脱硫精制效果, 增加工艺装置操作难度和生产成本

由表 1 可以看出 3 种生产工艺中尤以加氢脱氧再临氢异构工艺在技术和生产成本上最为优化, 此工艺生产的生物柴油具有高的十六烷值, 与石化柴油相近的黏度和发热值, 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, 是一种理想的石化柴油替代燃料^[14-15]。

近年来, 第二代生物柴油发展迅速, 世界对生物柴油的需求量逐年增大。据 Global Data 发布的全球生物柴油市场报告, 全球生物柴油生产量从 2001 年的 9.59 亿 L 增长到 2009 年的 157.60 亿 L, 年均增长率为 41.9%, 全球领先的生物柴油生产商芬兰耐斯特石油公司(Neste Oil)近日表示, 2020 年全球可再生生物柴油年需求量, 将从当前的 1 000 万 t 大幅增加至 3 500 万 t^[16]。当前耐斯特石油公司在芬兰波尔沃已经拥有 2 套生物柴油装置, 合计产能为 38 万 t/a。此外该公司还投资了 5.5 亿欧元在新加坡新建 1 套 80 万 t/a 的可再生生物柴油装置, 同时还投资 6.7 亿欧元在荷兰鹿特丹新建了 1 套 80 万 t/a 的可再生生物柴油装置^[17-18]。

2 第三代生物柴油的发展现状

随着生物柴油需求量的不断上升, 第三代生物柴油的研究已经取得了一定的进展。与第二代生物柴油相比, 第三代生物柴油^[19]主要是原料选择范围比较广, 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物质和微生物油脂, 其后期的生产工艺和反应机理与第二代生物柴油相似。目前, 第三代生物柴油主要有 2 种技术^[20-21]: 一种是以微生物油脂生产柴油, 该技术的核心步骤是培养和萃取微生物油脂; 另一种是以生物质原料通过气化合成生产柴油, 重点是开发生物质气化技术, 采用生物质作为原料, 可以避免燃料与食物之间的竞争, 降低生产成本。

2.1 微生物油脂技术

微生物油脂是由酵母、霉菌、细菌和藻类等微生物在一定的条件下, 利用碳水化合物、碳氢化合物和普通油脂作为碳源, 在菌体内产生的大量油脂。随着工业生物技术的发展, 微生物油脂发酵从原料到过程都不断取得新进展, 美国国家可再生能源

实验室指出,微生物油脂发酵可能是生物柴油产业的重要研究方向^[22-23]。大部分微生物油脂的脂肪酸组成和一般植物油相近,以C₁₆和C₁₈系脂肪酸,如油酸、棕榈酸、亚油酸和硬脂酸为主。

微生物油脂大多包含在微生物细胞内,一般可用压榨方法和溶剂萃取法提取,在制取油脂时应对微生物菌体细胞进行必要的处理,以得到较高的提取率。菌体的处理目前有下列4种方法^[24-26]:①掺砂共磨法。②与稀盐酸共煮法。如将酵母与稀盐酸共煮,则细胞分解便得到油脂,效率很高。③自溶法。将酵母在50℃下恒温2~3天,自行消化后回收油脂。④菌体蛋白变性法。用乙醇或丙酮使结合蛋白变性。预处理后的微生物油脂在溶剂中进行浸提,用于油脂浸提的溶剂应该使全部油脂物质都能溶解而且要求有足够的极性使其破坏细胞膜、脂蛋白等连接键而得以提取。所用的溶剂主要有乙醚、异丙醚、氯仿、乙醚-乙醇、石油醚和氯仿-甲醇等。提取出的微生物油脂再经过水化脱胶、碱炼、活性白土脱色和蒸汽脱臭等工序进行精炼,可得到品质较高的微生物油脂^[27-28]。微生物油脂的性状及有关参数如表2所示^[29]。

表2 精制微生物油脂的性状及有关参数

项目	精制微生物油脂
一般性状	澄清
颜色	棕黄色
水分及挥发物质量分数/%	0.1
杂质质量分数/%	0.1
含皂质量分数/%	0.03
相对密度(20℃)	0.9152~0.9170
折光指数(20℃)	1.4685~1.4694
酸值/mg(KOH)·g ⁻¹	1.0

2.2 生物质气化技术

生物质气化是指生物质原料(薪柴、锯末、麦秸、稻草等压制成型或经简单的破碎加工处理后,在欠氧条件下,送入气化炉中进行气化裂解,得到可燃气体并进行净化处理而获得产品气的过程。其原理是在一定的热力学条件下,借助于部分空气(或氧气)、水蒸气的作用,使生物物质的高聚物发生热解、氧化、还原、重整反应,热解伴生的焦油进一步热裂化或催化裂化为小分子碳氢化合物,获得含CO、H₂和CH₄的气体^[30]。

生物质气化过程主要有四大系统,包括进料系

统、气化反应系统、气体净化系统和气体利用系统。气化工艺的不同会导致燃气组成和热值的不同。用空气作为气化剂时,各组分体积分数约为H₂ 10%, N₂ 50%, CO 20%, CO₂ 20%, 热为4~6 MJ/m³;采用水蒸气或氧气、混合介质作气化剂时,各组分体积分数约为H₂ 20%~26%, CO 28%~42%, CO₂ 16%~23%, CH₄ 10%~20%, C₂H₂ 2%~4%, C₂H₆ 1%, C₃以上组分为2%~3%, 热值为10~15 MJ/m³^[31-32]。

生物质气化是生物质转化过程最新的技术之一。生物质原料通常含有质量分数为70%~90%挥发分,这就意味着生物质受热后,在相对较低的温度下就有相当量的固态燃料转化为挥发分物质析出。由于生物质这种独特的性质,气化技术非常适用于生物质原料的转化。生物柴油就是生物质气化技术的产品,通过生物质气化系统把生物质原料转化为合成气,然后利用合成技术和催化剂把合成油转化为超清洁的合成油,最后用加氢处理技术把合成油转化为超清洁的生物柴油^[33]。

3 结语

生物柴油作为一种可再生与环境友好的清洁能源,将成为石油燃料的理想替代能源。经过第一代生物柴油快速发展之后,第二代生物柴油的生产工艺也已大规模投入生产并得到广泛应用,与此同时,以微生物油脂和生物质为代表原料的第三代生物柴油也取得更大的突破。产油微生物和生物物质的研究,对解决当今世界各国油脂原料供应问题、促进生物柴油的推广使用、解决环境问题和人类能源问题等都具有重要的意义。随着科技的不断发展,第三代生物柴油的生产技术也会逐渐成熟,实现工业化生产,以满足人们对生物柴油的迫切需求。

参考文献

- [1] 孟中磊,蒋剑春,李翔宇. 生物柴油的发展近况及趋势[J]. 农业工程学报, 2006, 22(S1): 225-230.
- [2] Naik S N, Vaibhav V Goud, Prasant K Rout, et al. Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2010, 14(2): 578-597.
- [3] 元荣彬,朴香兰,王玉军. 第二代生物柴油及其制备技术研究进展[J]. 现代化工, 2008, 28(3): 27-30.
- [4] 熊良军,李为民. 第二代生物柴油研究进展[J]. 化工进展, 2010, 29(5): 839-842.
- [5] Pavel Šimačeka, David Kubička, Gustav Eborá, et al. Hydroprocessed rapeseed oil as a source of hydrocarbon-based biodiesel[J]. Fuel, 2009, 88(3): 456-460.

- [6] Neste Oil Oyj. Process for the manufacture of diesel range hydrocarbons: US, 20070010682A1 [P]. 2007-01-11.
- [7] George W H, Paul O, Avelino C. Processing Biomass in Conventional Oil Refineries: Production of High Quality Diesel by Hydrotreating Vegetable Oils In Heavy Vacuum Oil Mixtures [J]. Applied Catalysis A, General, 2007; 329: 120-129.
- [8] 王少军, 凌凤香, 吴洪新. 植物油加氢制生物柴油组成及成因浅析 [J]. 石油与天然气化工, 2008, 37(4): 291-293.
- [9] 张华涛, 殷福珊. 第二代生物柴油的最新研究进展 [J]. 日用化学品科学, 2009, 32(2): 17-20.
- [10] Fortum Oyj. Process for producing a hydrocarbon component of biological: US, 7232935 [P]. 2007-06-19.
- [11] Petrobras. Vegetable oil hydroconversion process: US, 20060186020A1 [P]. 2006-08-24.
- [12] Gerhard Knothe. Biodiesel and renewable diesel: A comparison [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2010, 36: 364-373.
- [13] Lee D H. Algal biodiesel economy and competition among bio-fuels [J]. Bioresource Technology, 2011, 102: 43-49.
- [14] Gemma V, Mercedes M, Jose A. Integrated biodiesel production: A comparison of different homogeneous catalysts systems [J]. Bioresource Technology, 2004, 92(3): 297-305.
- [15] Rantana L, Linnaila R, Aakko P, et al. NexBTL-Biodiesel fuel of the second generation [EB/OL]. <http://www.nesteoil.com/>. 2005-01.
- [16] 唐绍红. 全球生物柴油需求将强劲增长 [EB/OL]. <http://www.sinopecnews.com.cn/news/content/2010-10/13/content-874107.htm>.
- [17] 洪韶. 全球生物柴油需求将出现快速增长 [EB/OL]. <http://www.ccin.com.cn/ccin/news/2010/06/14/130756.shtml>.
- [18] Neste Oil Corporation. Neste Oil inaugurates new diesel line and biodiesel plant at Porvoo, and celebrates 40 years of operations at its Technology Center [CP/OL]. <http://www.nesteoil.com/default.asp?path=1;41;540;1259;1260;7439;8400>.
- [19] Tyson K S, Bozell J, Wallace R, et al. Biomass oil analysis: research needs and recommendations [R]. National Renewable Energy Laboratory/TP-510-34796, 2004.
- [20] 赵宗保, 华艳艳, 刘波. 中国如何突破生物柴油产业的原料瓶颈 [J]. 中国生物工程杂志, 2005, 25(11): 1-6.
- [21] Anoop Singh, Poonam Singh Nigam, Jerry D. Murphy. Mechanism and challenges in commercialisation of algal biofuels [J]. Biore-source Technology, 2011, 102: 26-34.
- [22] Yang Jia, Xu Ming, Zhang Xuezi, et al. Life-cycle analysis on biodiesel production from microalgae: Water footprint and nutrients balance [J]. Bioresource Technology, 2011, 102: 159-165.
- [23] 杨建斌, 汤世华, 任佩峰, 等. 微生物柴油的研究 [J]. 武汉工业学院学报, 2007, 26(4): 24-28.
- [24] 颜治, 陈晶. 微生物油脂及其开发利用研究进展 [J]. 油脂工程, 2004(3): 43-45.
- [25] Manirakiza P, Covaci A, Schepens A. Comparative Study on Total Lipid Determination Using Soxhlet, Roese-Gottlieb, Bligh&Dyer, and Modified Bligh&Dyer Extraction Methods [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2001, 14: 93-100.
- [26] 薛飞燕, 张翔, 谭天伟. 微生物油脂的研究进展及展望 [J]. 生物加工过程, 2005, 3(1): 23-27.
- [27] 宋安东, 冯冲, 谢慧, 等. 微生物技术在生物柴油开发与应用中的作用 [J]. 食品与发酵工业, 2006, 32(10): 93-97.
- [28] Seraphim Papanikolaou, Michael Komaitis, George Aggelis. Single celloil (SCO) production by *Mortierella isabellina* grown on high-sugarcontent media [J]. Bioresource Technology, 2004, 95: 287-291.
- [29] 刘煜, 阴景喜, 闫开明, 等. 微生物油生理功能及制取新技术 [J]. 粮食与油脂, 2002, (1): 43-44.
- [30] 马隆龙, 吴创之, 孙立. 生物质气化技术及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [31] Chen G, Spliethoff H, Andries J. Catalytic pyrolysis of biomass for hydrogen-rich fuel gas production [J]. Energy Conversion and Management, 2003(44): 2289-2296.
- [32] 袁振宏, 吴创之, 马隆龙. 生物质能利用原理与技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [33] 陈冠益, 高文学, 颜蓓蓓, 等. 生物质气化技术研究现状与发展 [J]. 煤气与热力, 2006, 26(7): 20-26. ■

第二届化学反应工程大会即将在上海召开

中国化工信息中心在成功组织召开“2010 化学反应工程大会”的基础上, 决定联合清华大学化学工程系、华东理工大学联合化学反应工程研究所、浙江大学联合化学反应工程研究所、中国石油大学重质油国家重点实验室、武汉工程大学等单位召开“第二届化学反应工程大会”。本次大会由《现代化工》期刊社承办, 会议时间为 2011 年 7 月 20—22 日(20 日报到), 地点: 上海。本次大会为产学研结合的会议, 大会主题: 开发新型反应器和反应过程, 促进化

学反应工程可持续发展。大会将侧重自主创新技术在化学反应工业领域的应用、新型反应器的开发和放大、大型反应器的改造和优化、反应过程强化技术等, 会议将采取专家报告、技术交流、现场展示、论文征集、口头报告等多种形式的交流活动。欢迎国内外有关专家、技术科研人员以及相关化工生产企业的代表莅临。

会议网址: <http://www.xdhg.com.cn/crec/index.html>,

联系人: 童志勇, 010-64444125, tongzy@cheminfo.gov.cn。