

第二代生物柴油及其制备技术研究进展

亓荣彬, 朴香兰, 王玉军, 朱慎林

(清华大学化学工程联合国家重点实验室, 北京 100084)

摘要:以脂肪酸甲酯为代表组分的第一代生物柴油已经引起了人们广泛的兴趣, 基于炼油厂加氢过程的生物柴油合成路线则形成了第二代生物柴油制备技术的核心。对第二代生物柴油制备过程的反应原理、工艺方法和技术路线进行了综述和讨论。

关键词:生物柴油; 酯交换; 催化加氢

中图分类号: TQ033

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)03-0027-04

Advances in preparation technology for second generation of biodiesel

QI Rong-bin, PIAO Xiang-lan, WANG Yu-jun, ZHU Shen-lin

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The first generation of biodiesel mainly composed of mono-alkyl ester of fatty acids has attracted a great interest over the world, while the second generation of biodiesel, which is prepared through the hydrotreating processes, is under development at different levels. The principles, processing methods and technological routes for the preparation of the second generation of biodiesel are reviewed and discussed in this paper.

Key words: biodiesel; ester exchange; catalytic hydrogenation

生物柴油是一种由动植物油脂制得的柴油替代燃料, 是一种生物质能源。与石化柴油相比, 生物柴油具有优良的燃烧性能和环保性能, 主要与石化柴油调和后作为柴油发动机燃料, 目前在欧美市场有 B5 和 B20 两种牌号的成品油。

自 20 世纪 70 年代爆发第一次石油危机以来, 西方一些发达国家就开始了生物柴油的开发与应用研究^[1]。1983 年美国科学家 Graham Quick 首次将酯交换反应制备的亚麻油酸甲酯成功用于发动机, 并将可再生油脂经酯交换反应得到的脂肪酸单酯定义为生物柴油^[2]。其后, 人们围绕脂肪酸单酯的合成方法开展了大量研究工作, 并逐渐形成了以脂肪酸甲酯(FAME)为代表组分的第一代生物柴油产品。近年来, 国内外一些研究者提出了基于催化加氢过程的生物柴油合成技术路线, 动植物油脂通过加氢脱氧、异构化等反应得到类似柴油组分的直链烷烃, 形成了第二代生物柴油制备技术。本文在第一代生物柴油及其制备技术的基础上, 对第二代生物柴油制备过程的反应原理、工艺方法和技术路线进行了描述和分析, 提出了该技术发展过程所面临的问题和技术关键。

1 第一代生物柴油及其制备技术

动植物油脂的基本组分为甘油三酯, 可以通过酯交换反应与低碳醇进行反应合成长链脂肪酸酯。用于酯交换反应的醇类包括甲醇、乙醇、丙醇和丁醇等, 其中甲醇具有碳链短、极性強和价格便宜的特点, 得到了广泛使用。根据反应过程的特点, 酯交换法可分为酸或碱催化法、生物酶法和超临界甲醇法等。酸或碱催化法^[3-4]是指在酸或碱作为催化剂的条件下, 油脂与甲醇进行酯交换反应, 生成脂肪酸甲酯和甘油, 经分离精制后得到生物柴油产品。这种方法的工艺比较复杂, 酸催化法反应速度较慢, 碱催化法对原料的要求较高。生物酶法^[5-6]则是通过脂肪酶进行酯交换反应。该过程反应条件温和, 醇用量少, 无污染物排放, 但催化剂酶的稳定性较差。超临界法^[7-8]是利用超临界甲醇的溶解性能, 在近似均相的条件下进行酯交换反应的过程。超临界法反应速率大, 不使用催化剂, 不污染环境, 但反应条件较为苛刻。通过酯交换制备生物柴油, 对原料油品的要求较高, 而甘油副产品的存在进一步加大了产品分离与提纯难度, 增加了生产成本。

收稿日期: 2007-12-10

作者简介: 亓荣彬(1968-), 男, 博士后, 从事生物质能源技术开发工作; 王玉军(1972-), 男, 副教授, 研究方向为传质与分离工程, 通讯联系人, 010-62773017, wangyujun@tsinghua.edu.cn.

2 第二代生物柴油的制备原理

在石油炼制过程中,催化加氢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。目前炼厂采用的加氢过程主要包括加氢精制和加氢裂化两大类。加氢精制主要目的是除去油品中的硫、氮、氧杂原子及金属杂质,有时还对部分芳烃进行加氢,改善油品的使用性能。加氢裂化是在较高的压力下,使烃分子与氢气在催化剂表面进行裂解和加氢反应生成较小分子的转化过程。在催化加氢条件下,油品中的硫、氮、氧化合物将发生氢解反应^[9]。

动植物油脂的主要成分为脂肪酸三甘酯,其中脂肪酸链长度一般为 C_{12-24} ,以 C_{16} 和 C_{18} 居多。油脂中典型的脂肪酸包括饱和酸(棕榈酸、硬脂酸)、一元不饱和酸(油酸)及多元不饱和酸(亚油酸、亚麻酸),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,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^[10-11]。反应的最终产物主要是 C_{12-24} 正构烷烃,副产物包括丙烷、水和少量的 CO 、 CO_2 。油脂加氢制备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。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。

3 制备第二代生物柴油的技术进展

加拿大 Sakatchewan 研究委员会(SRC)和 Natural Resource Canada 等合作对不同植物油加氢过程的操作条件进行了研究,提出了植物油加氢脱氧制备生物柴油的工艺^[12-14]。研究者以葵花油、菜籽油、棕榈油等为原料,采用经硫化处理的负载型 Co-Mo 或 Ni-Mo 加氢催化剂,通过改变反应温度、压力和液时空速等主要操作参数,对反应产物的组成及分布、柴油馏分的性质等进行了分析。结果表明,在反应温度 350~450℃、压力 4.8~15.2 MPa、液时空速 $0.5 \sim 5.0 \text{ h}^{-1}$ 的条件下,反应的总液体收率可达 90% 以上,其中 210~343℃ 柴油馏分段的收率可达 80% 以上,反应同时产生少量的水和气体组分。通过实验得到了不同原料加氢制备生物柴油的适宜操

作条件,结果如表 1 所示。

表 1 不同植物油的最佳加氢反应条件

原料	最佳温度/ ℃	适宜温度 范围/℃	最佳压力/ MPa	适宜压力 范围/MPa
改良的菜籽油	370	350~450	4.8	4.8~13.8
葵花籽油	360	350~450	4.8	4.8~13.8
大豆油	360	350~450	4.8	4.8~13.8
菜籽油	390	380~450	8.2	8.2~15.2
妥尔油脂肪酸	390	380~450	4.8	4.8~13.8
棕榈油	370	360~450	4.8	4.8~13.8

注:催化剂为 Co-Mo。

油脂直接加氢制备生物柴油的方法工艺简单,但由于所得柴油产品中主要为长链正构烷烃,虽然具有很高的十六烷值,但其低温流动性较差,一般只能作为高十六烷值柴油添加组分使用。芬兰能源公司(Fortum OYJ)于 2003 年提出了通过脂肪酸加氢脱氧和临氢异构化制备生物柴油的方法^[15-16],该方法后来被称为 NExBTL (Next Generation Biomass to Liquid) 工艺。该工艺以植物油、动物油、鱼油或其混合物为原料,通过 2 步法合成生物柴油:第 1 步为加氢脱氧过程,即在温度 200~500℃、压力 2~15 MPa 及 NiMo/Al₂O₃ 或 CoMo/Al₂O₃ 催化剂存在的条件下,将原料分子中所含的氧、氮、磷和硫等除去,同时不饱和双键被加氢饱和。在这个过程中,原料中的脂肪酸及脂肪酸酯被加氢分解成 C_{6-24} 的烃类,通常为 C_{12-24} 的正构烷烃产品。研究还发现,在加氢脱氧阶段,利用部分加氢产品或其他烃类对原料油脂进行稀释,可以有效降低反应所需的温度,从而阻止或减弱脂肪酸之间形成大分子产物^[10,17]。Petri 等^[18]提出,在加氢反应之前,通过利用离子交换树脂或中强酸等对油脂进行处理,除去油脂中的部分碱金属杂质,可以减少其对反应过程的影响。第 2 步为异构化过程,即在 Pt/SAPO-11/Al₂O₃、Pt/ZSM-22/Al₂O₃、Pt/ZSM-23/Al₂O₃ 或 Pt/SAPO-11/SiO₂ 等异构化催化剂的作用下,将上述过程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使用性能。由此得到的生物柴油具有很高的十六烷值和较低的浊点,可以作为高质量的柴油发动机燃料的调和组分。与第一代生物柴油(FAME)相比,该产品可以大大减少发动机的结垢,噪音明显下降,且氮氧化物及颗粒物的排放量显著降低。表 2 对第二代生物柴油与其他柴油的主要特性进行了对比^[19]。可以看出,第二代生物柴油具有与石化柴油相近的黏度和

发热值,但具有较低的密度和高得多的十六烷值,是一种理想的石化柴油替代燃料。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%,而颗粒排放量也降低了30%左右。该工艺首座工业生产装置于2007年5月在芬兰南部建成投产^[20],其生产能力达到17万t/a,每年需要菜籽油、棕榈油、大豆油等植物油和动物脂肪20万t。

表2 不同柴油的主要特性对比

	NExBTL	GTL	FAME (RME)	EN590
密度(15℃)/kg·m ⁻³	775~785	770~785	885	835
黏度(40℃)/mm ² ·s ⁻¹	2.9~3.5	3.2~4.5	4.5	3.5
十六烷值	84~99	73~81	51	53
浊点/℃	-30~-5	-25~0	-5	-5
低发热值/MJ·kg ⁻¹	44	43	38	43
10%馏出温度/℃	260~270	260	340	200
90%馏出温度/℃	295~300	325~330	355	350
多环芳烃质量分数/%	0	0	0	0
含氧质量分数/%	0	0	11	0
硫含量/mg·kg ⁻¹	<10	<10	<10	<10

注: NexBTL 为第二代生物柴油; GTL 为天然气合成液体燃料; FAME 为脂肪酸甲酯; RME 为菜籽油甲酯; EN590 为欧洲夏季柴油; 10%和90%为体积分数。

利用现有的加氢装置,通过部分掺炼动植物油脂来提高柴油产品的收率和质量,也为第二代生物柴油的生产提供了经济可行的技术路线。巴西石油(Petrobras)公司开发了一种称为H-BIO的植物油与石化柴油混合掺炼的生产工艺^[21-22]。混合原料中植物油的掺炼比例(质量分数)为1%~75%,在温度320~400℃、压力4~10 MPa、液时空速0.5~2.0 h⁻¹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。由植物油加氢裂解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,从而提高了最终柴油产品的质量。目前该公司已在中型装置上对不同操作条件以及包括大豆油和蓖麻油在内的植物油进行了试验,并在加氢精制装置上进行了工业试验,验证了该技术的灵活性。新日本石油(Nippon Oil)公司与丰田汽车(Toyota Motor)公司合作开发了棕榈油与减压瓦斯油混合加氢工艺^[23]。该技术采用体积分数为20%的棕榈油与体积分数为80%的减压瓦斯油的混合原料,在氢气分压10 MPa、温度390~410℃条件下进行加氢裂化反应。与单纯的减

压瓦斯油加氢裂化过程相比,棕榈油的加入可以使柴油的收率提高35%~40%。

国内对第二代生物柴油的技术开发还刚刚起步,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^[24]。该工艺针对目前生物柴油的原料性质及产品要求,以生物油脂与石油馏分油(包括各种石化柴油、减压蜡油、焦化蜡油、裂化循环油及脱沥青油等)作为混合原料,在反应温度250~450℃、压力3~20 MPa条件下,利用不同催化剂通过加氢精制或加氢裂化反应制备生物柴油产品,实现了与催化加氢炼油过程的耦合。另外,该工艺对原料的适应性强,对游离脂肪酸、水等杂质的含量无严格要求。同时,过程中不需要酸碱催化剂,避免了化学法生产过程中存在的皂化效应以及所产生的甘油分离问题,大大简化了工艺过程。同时,所生产的生物柴油在结构与组成上与石化柴油类似,并具有更高的十六烷值和极低的硫含量,提高了柴油产品的质量,并可直接以柴油产品B5、B20等形式进入柴油销售网络。

美国环球油品(UOP)公司Holmgren等^[25]对生产第二代生物柴油的技术方案和工艺流程进行了研究。在油脂加氢脱氧制备生物柴油的过程中,油脂与石油馏分混合加氢及油脂单独加氢是2条可供选择的技术路线。前者的优势在于可以利用现有的加氢装置,从而降低设备投资费用。但研究发现,油脂与石油馏分混合加氢会面临诸多问题。为消除油脂中的杂质对加氢催化剂的影响,需要增加预处理器对原料进行处理,同时由于油脂加氢反应是强放热反应,因此反应器中需增加冷却设备。油脂加氢脱氧过程中产生的H₂O、CO₂、CO需要从循环气中分离出来,而所产生的正构烷烃由于低温流动性较差,可能会影响最终柴油产品的质量。另外,由于油脂的加氢脱氧反应与石油馏分的加氢脱硫反应存在竞争效应,可能会影响加氢装置的脱硫精制效果。因此,油脂加氢技术路线的选择需要考虑多方面因素的影响。

4 结语

生物柴油是当前备受关注的可再生能源,是石化柴油最有潜力的替代燃料。在由油脂经酯交换反应得到脂肪酸单酯制备第一代生物柴油之后,各种不同的基于催化加氢过程的生物柴油合成路线正处于不同的开发研究阶段。这些过程以生物油脂或生物油脂与石油馏分油的混合物为原料,在加氢

催化剂的作用下通过加氢精制或加氢裂化的方式制备生物柴油产品,从而将生物柴油的生产过程与炼油生产过程紧密结合起来,将大大降低生产成本。目前,开发适合不同动植物油脂加氢的高效抗老化催化剂,优化反应条件和反应器形式,实现该技术由实验室走向工业化的转变,将是该领域研究所需要解决的技术热点。国外关于此方面的研究尚处于起步阶段,国内还未见相关的研究报道,开展有关研究对生物柴油的工业化进程将具有有力的促进作用。

参考文献

- [1] 谭天伟,王芳,邓利,等.生物柴油的生产和应用[J].现代化工,2002,22(2):4-6.
- [2] 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(增1):225-230.
- [3] Mohamad I A, Ali O A. Experimental evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel [J]. *Bioresource Technology*, 2002, 85:253-256.
- [4] Gemma V, Mercedes M, Jose A. Integrated biodiesel production: A comparison of different homogeneous catalysts systems [J]. *Bioresource Technology*, 2004, 92:297-305.
- [5] Soumanou M M, Borscheuer U T. Improvement in lipase-catalyzed synthesis of fatty acid methyl esters from sunflower oil [J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2003, 33:97-103.
- [6] Ranganathan, S V, *et al.* An overview of enzymatic production of biodiesel [EB/OL]. *Bioresour Technol* 2007, doi: 10.1016/j.biortech.2007.04.060.
- [7] Demirbas A. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2005, 31:466-487.
- [8] He H, Wang T, Zhu S. Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using supercritical methanol process [J]. *Fuel*, 2007, 86(3):442-447.
- [9] 林世雄.石油炼制工程[M].北京:石油工业出版社,2000.
- [10] Neste Oil Oyj. Process for the manufacture of diesel range hydrocarbons: US, 20070010682A1 [P]. 2007-01-11.
- [11] 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.
- [12] Craig W K, Soveran D W. Production of hydrocarbons with a relatively high cetane number: US, 4992605 [P]. 1991-02-12.
- [13] Natural Resource Canada. Conversion of biomass feedstock to diesel fuel additive: US, 5705722 [P]. 1998-01-06.
- [14] Stumborg M, Wong A, Hogan E. Hydroprocessed vegetable oils for diesel fuel improvement [J]. *Bioresource Technology*, 1996, 56(1):13-18.
- [15] Fortum Oyj. Process for producing a hydrocarbon component of biological origin: US, 7232935 [P]. 2007-06-19.
- [16] 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.
- [17] Fortum Oyj. Method for the manufacture of hydrocarbons: US, 20060161032A1 [P]. 2006-07-20.
- [18] Petri J A, Marker T L. Production of diesel fuel from biorenewable feedstocks: US, 20060264684A1 [P]. 2006-11-23.
- [19] Lenna Rantana, Raimo Linnaila, Päivi Aakko, *et al.* NexBTL-Biodiesel fuel of the second generation [EB/OL]. <http://www.nesteoil.com/binary.asp?GUID=6D18F58B-6CBB-456E-B781-64DEB22DD54D>.
- [20] 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>.
- [21] Petrobras. Vegetable oil hydroconversion process: US, 20060186020A1 [P]. 2006-08-24.
- [22] Petrobras. New Petrobras technology for diesel production from vegetable oils [CP/OL]. http://www2.petrobras.com.br/ingles/ads/ads_Tecnologia.html.
- [23] Ondrey G. Adding palm oil boosts the yield of making petroleum-based diesel [J]. *Chemical Engineering*, 2006, 113(12):11.
- [24] 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.
- [25] Holmgren J, Gosling C, Marinangeli R, *et al.* New developments in renewable fuels offer more choices [J]. *Hydrocarbon Processing*, 2007, 86(9):67-72. ■

PPG 收购 NanoProducts 公司

——成为全球纳米技术领先者

美国 PPG 工业公司已于近日收购了位于美国科罗拉多州朗蒙特市(Longmont)的 NanoProducts 公司的资产及其知识产权。NanoProducts 是纳米材料的生产商及纳米技术的开发商。收购条款尚未披露。

该纳米粒子技术公司享有多项专利资产,并拥有多处研发和生产独特纳米粒子的试点机构。

“这次收购显著增强了 PPG 纳米技术实力,扩大了专利产品领域,使我们成为全球领先的纳米工程材料技

术的领导者。”PPG 全球科学与技术副总裁 James A. Trainham 先生指出,“掌握了这些新材料,PPG 可以为客户及研发合作伙伴提供独特的高价值解决方案。PPG 还将通过授权的方式经营其纳米技术,尤其是在本公司尚未涉及的领域内”。

PPG 的纳米技术包括一系列获得专利的创新成果,如薄膜光学透明纳米复合材料,既抗刮擦又可反射玻璃上的红外线和紫外线。(斯琴高娃)