



专题论述

适应多种原料的生物航煤生产技术的开发

聂红*, 孟祥堃, 张哲民, 渠红亮

中国石化石油化工科学研究院, 北京 100083

*通讯作者, E-mail: niehong.ripp@sinopec.com

收稿日期: 2013-08-06; 接受日期: 2013-08-22; 网络版发表日期: 2013-11-05

doi: 10.1360/032013-259

摘要 为了减少温室气体排放, 扩大航煤的原料来源, 生物航煤制备技术的开发受到许多国家的重视. 中国石油化工股份有限公司(简称中国石化)开发出了适应多种原料的生物航煤制备技术, 该技术以多种生物质油脂为原料, 采用加氢法生产生物航煤. 针对不同的产品需求, 可有不同的产品方案, 如最大量生产生物航煤方案, 生物航煤兼顾生物柴油方案. 以动植物油脂为原料, 生物航煤质量收率为 35%~45%, 生物航煤的冰点可达 $-48\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下, 同时还有 7%~11%的柴油馏分和 23%~29%的石脑油馏分. 中国石化已在工业装置上生产出了符合 ASTM D7566-11 标准的生物航煤产品, 并成功进行了试飞.

关键词生物质
动植物油脂
加氢处理
降凝
生物航煤

1 引言

随着航空业的迅速发展, 航煤需求量越来越大, 航煤主要来源于石油, 而世界范围内石油资源总量正逐渐减少; 另一方面, 低碳环保在当今世界越来越受到人们的重视, 为了减少全球气候变化给人类生存环境带来的负面影响, 降低二氧化碳排放量已在人类社会达成共识. 为了减少温室气体排放, 生物航煤生产技术的开发已引起许多国家的高度重视^[1, 2]. 生物航煤是用可再生动植物油脂或生物质原料生产的航空燃料. 生产生物航煤的技术路线可分为动植物油脂加氢法、生物质气化/F-T 合成/加氢改质法、生物质热解/加氢法和生物丁醇法 4 类^[3-5]. 从生命周期角度考虑, 生物航煤原料在种植过程中吸收大气中的二氧化碳, 在燃烧过程中又向大气排放二氧化碳, 有相当比例的二氧化碳处于循环状态, 因此, 具有显著的碳减排特性. 此外, 生物航煤的硫含量低, 二氧化硫排放也极低, 而且其性质与石油基航煤有很好的调和性, 能够实现即加即用, 是高效、清洁的可持续

能源.

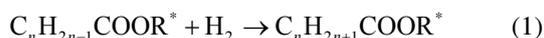
近年来, 国外许多公司均加紧了对生物航煤生产技术的开发^[1]. 例如, UOP 公司开发了 Ecofining 两段加氢工艺生产生物航煤的技术; 美国 Syntroleum 公司开发了 Bio-synfining 技术; 法国石油研究院(IFP)开发了制备生物航煤的 VEGAN 技术; 芬兰 Neste Oil 公司开发了 NExBTL 技术, 采用 NExBTL 技术生产生物航煤的装置于 2007 年已建成投产, 所生产的生物航煤已于 2011 年开始进行商业应用^[6-8].

中国石油化工股份有限公司(简称中国石化)在第二代生物柴油制备技术的基础上, 于 2009 年开展了加氢法制备生物航煤技术的研究, 开发出了适用于多种生物质原料的加氢处理催化剂和降凝催化剂, 并研究了各种因素对反应过程的影响规律, 优化了工艺路线和工艺条件, 成功开发出适用于多种原料的生物航煤成套制备技术. 2011 年, 中国石化在杭州炼油厂改造建成了亚洲第一套生物航煤生产装置, 以棕榈油为原料, 生产出了合格的生物航煤; 2012 年, 该装置又以餐饮废油为原料生产出合格的生物航煤.

2 主要化学反应

动植物油的主要成分是三脂肪酸甘油酯(简称甘油三酯), 在加氢处理过程中发生的主要反应有: 加氢饱和、加氢脱氧、加氢脱羧基和加氢脱羰基, 如反应式(1~4)所示. 加氢饱和反应是指动植物油分子中的脂肪酸碳链上饱和键的加氢饱和; 在加氢脱氧反应中, 氧以 H_2O 的形式脱除; 加氢脱羧基时, 氧以 CO_2 形式脱除; 加氢脱羰基时, 氧以 CO 和 H_2O 形式脱除. 加氢脱氧生成烷烃的碳数与反应物脂肪酸的碳数相等, 加氢脱羧、脱羰基反应生成的烷烃比反应物脂肪酸少 1 个碳原子. 上述 3 种脱氧反应, 因反应历程不同, 氢耗、液体产品收率和分布有所不同. 此外, 加氢处理中还伴有裂化、异构化和甲烷化等副反应^[9, 10].

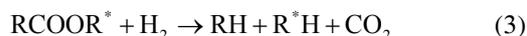
加氢饱和反应:



加氢脱氧反应:



加氢脱羧基反应:



加氢脱羰基反应:



式中, R^* 为甘油三酯中甘油端的烃基.

不同的反应过程氢耗不同, 以棕榈油加氢处理为例进行计算, 反应式(1~4)的化学氢耗分别为 0.47%, 2.80%, 0.70% 和 1.40%. 其中, 加氢脱氧反应氢耗最高, 加氢脱羧反应的氢耗最低, 包括加氢饱和和反应的加氢处理过程综合氢耗处于 1.17%~3.27% 之间.

动植物油加氢处理得到的精制油主要是正构烷烃, 其凝固点较高, 需要进一步降凝. 在其异构化过程中, 正构烷烃首先生成单支链异构体, 单支链异构体在扩散过程中进一步异构生成多支链异构体, 或者发生裂解反应生成裂解产物. 裂解产物包括正构烃和异构烃. 异构烃的生成可能有两个途径: 多支链异构产物的裂解和正构裂解产物的异构化. 随着转化率的提高, 多支链异构产物的裂解反应和正构裂解产物的异构化反应将更多地进行, 使得总产物中异构烃的含量增多^[11].

由农林废弃物经气化/F-T 合成得到的合成油中

主要含有正构烷烃, 合成油加氢改质生产航煤时, 主要发生裂化反应和异构化反应.

3 加氢法生产生物航煤

3.1 加氢法工艺流程

中国石化加氢法生产生物航煤的原则工艺流程如图 1 所示. 在以动植物油、微藻油、餐饮废油为原料时, 原料首先需进行预处理脱除其中的金属、氯等杂质, 以降低这些杂质对加氢催化剂和反应设备的危害, 然后进行加氢处理和降凝, 最后分离得到石脑油、生物航煤和生物柴油产品. 根据原料和目标产物的不同, 加氢法的催化剂级配和操作条件也有所不同.

动植物油加氢法制备生物航煤的技术难点主要包括: 动植物油中不饱和物质在高温下容易结焦; 原料中游离脂肪酸等会引起设备腐蚀; 动植物油加氢处理为高放热反应, 容易引起催化剂床层飞温; 加氢脱氧生成的水对催化剂有破坏作用; 加氢脱羧基生成的酸性气体增加了后处理的难度. 中国石化通过合理的催化剂级配装填、工艺流程和工艺条件优化、添加助剂等, 解决了原料高温下易结焦的问题, 有效控制了反应器温升和催化剂床层压降, 可实现催化剂长周期稳定运转, 成功开发出了适用于动植物油、微藻油、餐饮废油和 F-T 合成油等多种原料的加氢法生产生物航煤的工艺技术.

3.2 原料及预处理

中国石化在开发生物航煤生产技术时, 考虑到加氢法大规模工业化生产生物航煤的首要问题是原料供应. 因此, 选用原料既要考虑生物的多样性和作物的地区经济性, 还应考虑以非食用油作为首选. 植

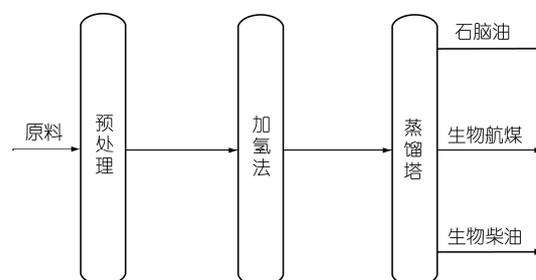


图1 中国石化动植物油加氢法生产生物航煤原则工艺流程

物油和动物油脂均可作为加氢法生产生物航煤的原料, 餐饮业废油和油脂加工过程中产生的油脚等也可采用加氢法生产生物航煤。

微藻油是一种可以选择的原料, 微藻不会占用土地和淡水, 只需阳光和海水即能生长, 甚至在废水和污水中也可生长; 微藻不仅生长迅速, 而且可通过光合作用吸收二氧化碳, 因此, 可利用微藻进行生物固碳。微藻油的生产主要有微藻培养、收集、脱水、萃取微藻油和微藻油精制 5 个步骤, 其中微藻培养和萃取微藻油为核心步骤, 也是工业生产的难点。2008 年, 中国石化与中国科学院针对微藻生物技术合作签署了合作协议, 中国科学院的 5 个研究所参与了此项研究计划。2010 年, 中国石化启动了“微藻生物柴油成套技术的研发”项目, 研发涵盖产业链各个环节。已在我国境内的许多地区采集了微藻藻种, 获得了大量高产油微藻藻种资源, 通过筛选和藻种基因改良, 获得了高产油藻种; 并进行了规模养殖技术、新型光生物反应器、微藻高效絮凝采收技术和含水微藻藻油提取技术的开发。开发了规模养殖病虫害防治技术与 CO₂ 利用技术, 建成并投用了微藻养殖试验基地, 并在中国石化石家庄炼化分公司建成了 500 m² 微藻烟气减排试验装置。

天然植物油中所含的脂肪酸绝大部分为偶碳直链, 碳链长度为 C₂~C₃₀^[12]。中国石化在开发加氢法生产生物航煤技术中, 分别以棕榈油、大豆油、菜籽油、

乌柏油、椰子油、微藻油、餐饮废油、油脂加工厂的油脚等废弃油脂作为原料, 考察了各种原料的适应性。试验结果表明, 中国石化开发的生物航煤生产技术对各种原料均有良好的适应性, 采用不同原料均可制备出满足 ASTM D7566-11 标准要求的生物航煤。表 1 列出了试验所用几种植物油所含不同碳数脂肪酸的质量百分数, 几种试验原料的主要性质见表 2。

由表 1 可知, 所列的几种植物油的脂肪酸碳数分布范围为 C₈~C₂₆, 碳数均为偶数: 棕榈油、大豆油、菜籽油、乌柏油、微藻油主要含有 C₁₆ 和 C₁₈ 脂肪酸, 菜籽油还含有 C₂₀ 和 C₂₂ 脂肪酸, 微藻油含有较多的 C₂₂ 脂肪酸; 椰子油主要含有 C₁₂ 和 C₁₄ 脂肪酸。由于椰子油、棕榈油、乌柏油、微藻油以及餐饮废油中氧含量和饱和脂肪酸含量高, 所以其凝固点较高(表 2)。试验所用椰子油和棕榈油为精制油, 其硫、氮、氯和金属杂质含量和酸值较低; 所用棕榈油酸化油、地沟油、乌柏油、微藻油和餐饮废油的杂质含量高。原料植物油中的金属在加氢过程中容易沉积在催化剂表面, 造成堵孔或催化剂活性位中毒, 对加氢处理催化剂有毒害作用, 导致催化剂失活^[13]; 餐饮业废油中的氯离子对加氢处理设备具有腐蚀作用。因此, 原料预处理过程十分重要, 其关系到装置能否长期安全运转。中国石化开发了原料预处理技术, 可有效去除原料中的金属、氯等杂质, 以降低这些杂质对加氢催化剂和反应设备的危害, 实现加氢处理催化剂和

表 1 试验用几种植物油所含不同碳数脂肪酸的质量分数(%)

脂肪酸碳数分布 ^{a)}	椰子油	棕榈油	大豆油	菜籽油	乌柏油	微藻油
C8,0	7.8					
C10,0	6.7					
C12,0	47.5					
C14,0	18.1	1.1				4.8
C16,0	8.8	45.3	11.3	8.6	60.9	50.3
C16,1				0.1	0.3	
C18,0	2.6	3.4	3.4	3.1	1.3	1.7
C18,1	6.2	38.8	23.1	24.5	32.7	4.8
C18,2	1.6	9.8	55.8	44.2	3.0	10.2
C18,3			6.4	7.3	1.4	1.5
C20,0		1.6		0.3		
C20,1				3.4		
C22,0				0.1		
C22,1				7.9		
C22,5						5.4
C22,6						21.3

a) C_x,y: x 指脂肪酸碳链的碳数; y 指脂肪酸碳链上不饱和碳碳双键数

表2 试验用几种原料的主要性质

	椰子油	棕榈油	乌柏油	餐饮废油	微藻油	棕榈油酸化油	地沟油
密度(20 °C, kg/m ³)	921.2	915.1	908.8	918.6	926.9	883.0	878.5
凝固点(°C)	+22	+24	+45	+22	+32	0	-3
总酸值(mg KOH/g)	0.15	0.19	52.00	5.53	0.50	0.65	0.83
氧含量(质量分数, %)	14.4	11.4	11.7	12.0	11.3	11.4	11.3
硫含量(μg/g)	< 2.0	< 2.0	3.2	5.5	< 10.0	45.0	17.0
氮含量(μg/g)	< 2.0	< 2.0	27.0	59.0	35.0	17.0	7.6
氯含量(μg/g)	< 2.0	< 2.0	< 2.0	14.4	44.0	< 2.0	75.0
金属含量(μg/g)	< 2.0	< 2.0	19.0	12.0	5.0	< 2.0	< 2.0

反应设备的长周期稳定运转。

另外, 随着我国农林业生产的快速发展, 每年可供利用的农作物秸秆数量很大, 是生物质原料的重要资源来源. 以生物质为原料, 经气化/F-T 合成得到的合成油的性质与煤、天然气等经气化/F-T 合成的油相似, 杂质含量少、不需要预处理, 可直接采用加氢法生产航煤. 中国石化已建成投用了固定床和浆态床 F-T 合成示范装置, 目前正在进行 F-T 合成油生产航煤的工业试验. 中试采用的 F-T 合成油主要性质见表 3.

3.3 加氢处理

动植物油加氢处理主要发生加氢饱和、加氢脱氧、加氢脱羧基和加氢脱羰基等反应, 加氢处理可以使用还原态金属催化剂、贵金属催化剂和硫化态金属催化剂^[14]. 中国石化在植物油加氢处理催化剂的开发研究中, 对硫化态金属催化剂、还原态金属催化剂和贵金属催化剂进行了比较. 研究表明, 还原态金属催化剂和贵金属催化剂的动植物油加氢处理活性低于硫化态金属催化剂, 并且还原态金属催化剂和贵金属催化剂用于动植物油加氢处理时, 催化剂稳定性较差、失活速率快. 而且由于还原态 Ni, Pd 等金属具有较强的 CO 甲烷化活性, 使用还原态金属和贵金属催化剂时, 动植物油加氢脱羰基生成的 CO 继续与 H₂ 反应, 生成甲烷和水, 气态产物中含有大量的甲烷, 不仅氢气耗量高, 且液态烃产物收率低. 中国石化综合考虑动植物的分子结构和加氢处理反应特性, 通过大量试验研究, 筛选出了适宜的催化剂载体、活性组分和助剂组分, 考察了制备条件和活性组分含量对催化剂活性、选择性和稳定性的影响规律, 成功开发出了适用于多种动植物油加氢处理的硫化态金属催化剂. 该催化剂可在缓和的条件下对动植

物油进行加氢处理生成链正构烷烃, 而且耐水性良好、稳定性好.

中国石化采用自主开发的硫化态金属催化剂对棕榈油、大豆油、菜籽油、乌柏油、椰子油、微藻油、餐饮废油、F-T 合成油等多种原料进行了加氢处理, 反应尾气中除了未反应的氢气外主要包括丙烷、CO 和 CO₂, 所得精制油的收率和沸程见表 4. 棕榈油、大豆油、菜籽油、乌柏油、微藻油、餐饮废油加氢处理得到的精制油主要由 C₁₅~C₁₈ 的正构烷烃组成, 椰子油加氢处理得到的精制油主要由 C₁₁~C₁₄ 的正构烷烃组成.

为了深入认识植物油加氢处理反应的规律, 中国石化以 3 种有代表性的植物油(棕榈油、大豆油、椰子油)为原料, 研究了反应温度、压力、空速和氢油比等反应条件对植物油加氢处理反应过程和反应产物组成的影响规律, 优化了反应条件. 研究表明, 反应温度和反应压力对动植物油加氢处理反应有重要影响. 以棕榈油加氢处理为例, 用 $m(C_{15}+C_{17})/m(C_{16}+C_{18})$ 表示加氢脱羧基/脱羰基反应与加氢脱氧反应的比例, 其中 $m(C_{15}+C_{17})$ 代表 C₁₅ 和 C₁₇ 产物的收率, $m(C_{16}+C_{18})$ 代表 C₁₆ 和 C₁₈ 产物的收率. 试验结果如图 2 和 3 所示^[15].

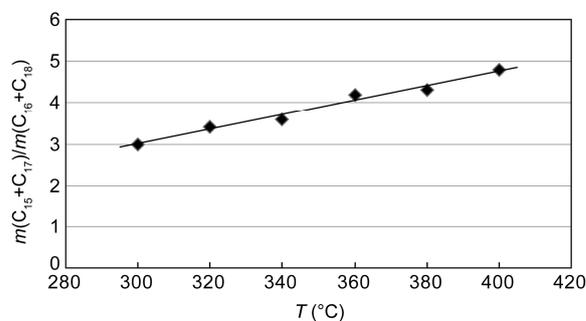


图2 反应温度对棕榈油加氢处理反应的影响

表 3 F-T 合成油的主要性质

	F-T 合成轻油	F-T 合成重油	F-T 合成蜡
密度(20 °C, kg/m ³)	741.1	798.9	839.5
凝固点(°C)	-2	38	> 50
氧含量(质量分数, %)	0.76	0.47	0.28
馏程(°C)	68~335	227~/	268~708

表 4 加氢处理得到的精制油质量收率和沸程

	棕榈油	大豆油	乌柏油	菜籽油	微藻油	椰子油	餐饮废油	F-T 合成油
质量收率(%)	85.2	86.1	87.2	89.8	84.0	77.2	80.9	99.8
沸程(°C)	65~376	80~452	269~323	91~391	233~521	20~317	195~459	24~652

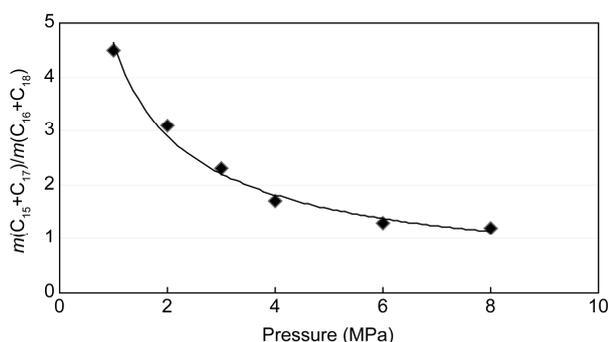


图 3 反应压力对棕榈油加氢处理反应的影响

由图 2 可知, 提高反应温度, 加氢脱羰/脱羧基产物与加氢脱氧产物的质量比增大, 较高的温度有利于加氢脱羰/脱羧基反应. 植物油加氢过程主要涉及碳碳双键的加氢饱和反应、加氢脱氧反应和加氢脱羰/脱羧基反应, 其中加氢饱和反应和加氢脱氧反应为强放热反应, 加氢脱羰/脱羧基反应是相对较弱的放热反应. 提高反应温度对加氢脱氧反应不利, 因此, 产物中 C₁₅ 和 C₁₇ 脂肪烃含量较高, 加氢脱羰/脱羧基产物与加氢脱氧产物的质量比值上升. 提高反应温度可以加快反应速率, 提高脂肪酸甘油酯转化为长链烷烃的转化率. 在反应温度过低时, 脂肪酸甘油酯转化不完全, 有高沸点的中间产物存在, 使液态烃产物中重组分量多, 而且可能存在游离脂肪酸, 导致产物的酸值高. 在过高的反应温度下, 发生裂化反应, 使植物油裂化成为石脑油组分甚至气态烃.

由图 3 可知, 提高反应压力, 加氢脱羰/脱羧基产物与加氢脱氧产物的质量比值降低, 较高的反应压力有利于加氢脱氧反应. 提高反应压力有利于植物油加氢处理反应的进行, 与加氢脱羰/脱羧基反应相比, 植物油加氢脱氧反应需要更多的氢气, 因此, 提

高反应压力可促进植物油加氢脱氧反应的发生. 另外, 提高反应空速, 加氢脱羰/脱羧基反应产物与加氢脱氧反应产物的质量比值逐步增加, 说明与加氢脱羰/脱羧基反应相比, 加氢脱氧反应需要更长的停留时间; 提高氢油体积比, 加氢脱羰/脱羧基反应产物与加氢脱氧反应产物的质量比值降低, 提高氢油体积比相当于增大了反应的氢分压, 对加氢脱氧反应更有利.

中国石化在中型固定床加氢反应装置上, 以棕榈油为原料考察了自主开发的硫化态金属催化剂的稳定性. 试验结果表明, 在连续 1900 h 的试验过程中, 催化剂活性未见明显降低, 表明催化剂可进行长周期的应用.

3.4 加氢处理精制油降凝

加氢法生产生物航煤时, 由于动植物油、F-T 合成油等加氢处理后得到的精制油主要由正构烷烃组成, 凝固点高、低温流动性差, 因此还需对精制油进行异构化, 以降低冰点. 正构烷烃的加氢异构降凝反应一般在由金属和酸性载体组成的双功能催化剂上进行, 其中, 金属提供加氢/脱氢功能, 分子筛等酸性载体提供异构化功能^[16, 17]. 降凝有两种方式: 以异构为主的异构降凝和以裂化为主的异构裂化. 方式不同, 采用的催化剂和工艺路线也不同, 获得的产品分布也有区别. 对异构降凝, 需采用贵金属催化剂, 航煤收率相对较高; 异构裂化既可采用贵金属, 也可采用非贵金属催化剂, 但航煤的收率相对较低.

考虑到不同原料加氢处理得到的精制油组成及分布有较大差别, 并且考虑到市场需求和经济性, 还需确定不同的产品方案. 经过载体酸性与金属活性组分的合理匹配, 中国石化开发出了适用于不同原

料加氢处理精制油降凝的系列专用催化剂.

对于椰子油等脂肪酸碳数较低的原料, 加氢处理精制油主要含有 $C_{11}\sim C_{14}$ 正构烷烃, 其碳数与航煤 ($C_9\sim C_{16}$) 基本接近, 但碳数分布不符合航煤的要求, 需进行异构化调整碳数分布和降低冰点; 对于棕榈油、大豆油、微藻油、餐饮废油等大多数动植物油原料, 加氢处理精制油主要含有 $C_{15}\sim C_{18}$ 正构烷烃, 其碳数比航煤多, 碳数分布更不符合航煤的要求, 需进行选择裂化、异构化降低碳数、调整碳数分布和降低冰点; 对于 F-T 合成轻质油原料, 加氢处理精制油的碳数和碳数分布与航煤基本接近, 只需异构化降低冰点; 对于 F-T 合成重质油和蜡油原料, 加氢处理精制油需裂化、异构化, 降低碳数、调整碳数分布和降低冰点.

当采用最大量生产生物航煤的加工方案时, 棕榈油、微藻油、餐饮废油等大多数动植物油加氢处理精制油需要选择性裂化和异构化, 生物航煤的产量最大, 但总液态烃收率低, 经济性较差; 当采用生物航煤兼顾生物柴油加工方案时, 棕榈油、微藻油、餐饮废油等加氢处理精制油只需异构化调整碳数分布、降低冰点和凝固点, 最后蒸馏分出生物航煤和生物柴油, 该方案总液态烃收率高、经济性较好.

中国石化采用自主开发的系列专用催化剂分别

对棕榈油、大豆油、菜籽油、乌柏油、微藻油、餐饮废油等原料加氢处理后的精制油进行降凝, 液态烃收率可达 90%~94%; 相对于初始原料油, 生物航煤质量收率可达 35%~45%, 同时产出 7%~11% 的柴油馏分和 23%~29% 的石脑油馏分. 采用专用异构化催化剂对椰子油加氢处理后的精制油进行降凝处理, 液态烃收率为 94.5%; 相对于初始原料椰子油, 生物航煤质量收率为 45.1%. 以餐饮废油、棕榈油、微藻油和椰子油为原料制备出的生物航煤的部分性质见表 5. 对 F-T 合成油加氢处理得到的精制油进行蒸馏分离, 分离出小于 320 °C 的精制馏分油和大于 320 °C 的精制馏分油, 采用专用催化剂分别对这两种精制馏分油进行降凝, 所得航煤的部分性质见表 6.

由表 5 和 6 可知, 采用中国石化开发的生物航煤制备技术, 无论是使用具有典型脂肪酸碳数的棕榈油、微藻油、餐饮废油等原料, 还是使用脂肪酸碳数低的椰子油原料, 以及碳数分布宽的 F-T 合成油原料, 均可制备出密度、闪点、冰点和沸程满足 ASTM D7566-11 标准要求的航煤.

4 加氢法生产生物航煤技术的工业应用

2011 年 12 月, 石油化工科学研究院开发的植物油加氢法生产生物航煤工艺技术通过了中国石化组

表 5 几种油脂加氢法制备的生物航煤性质

	餐饮废油	棕榈油	微藻油	椰子油	ASTM D7566-11 标准
闪点(闭口) (°C)	61.9	63.3	55.0	61.0	38 Min
密度(20 °C, kg/m ³)	765	766	736	745	730~770 (15 °C)
冰点(°C)	-50.4	-48.0	-45.9	-57.1	-40 Max
沸程(°C)					
IBP	172.9	184.2	174.2	179.8	
10%	200.4	202.9	197.9	188.4	205 Max
FBP	291.2	288.5	281.4	236.2	300 Max

表 6 F-T 合成油加氢法制备的航煤性质

	< 320 °C 精制馏分油	> 320 °C 精制馏分油	ASTM 7566-11 标准
闪点(闭口) (°C)	45	40	38 Min
密度(20 °C, kg/m ³)	739.2	742.8	730~770 (15 °C)
冰点(°C)	< -60	< -60	-40 Max
沸程(°C)			
IBP	147	137	
10%	157	160	205 Max
FBP	208	226	300 Max

表 7 工业示范装置生产的生物航煤的主要性质

	生物航煤		ASTM D7566-11 (HEFA-SPK)
	棕榈油原料	餐饮废油原料	
总酸值(mg KOH/g)	0.0007	0.0006	0.015 Max
闪点(°C)	55.0	49.0	38 Min
密度(15 °C, kg/m ³)	767.3	767.7	730~770
冰点(°C)	-55.2	-59.3	-40 Max
实际胶质(mg/100 mL)	2	1	7 Max
FAME (mg/kg)	< 4.5	< 4.5	5 Max
热稳定性(控制温度下 2.5 h)			
温度(°C)	325	325	325 Min
过滤器压力降(kPa)	0	0	3.3 Max
加热管沉积物评级	< 0	< 0	< 3
烃类组成(质量分数, %)			
环烷烃	1.5	2.8	15 Max
芳烃	0	0	0.5 Max
碳和氢	99.97	99.87	99.5 Min
金属			
(Al, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Pd, Pt, Sn, Sr, Ti, V, Zn) (mg/kg)	< 0.1 (每种金属)	< 0.1 (每种金属)	0.1 Max (每种金属)
卤素(mg/kg)	< 0.5	< 0.5	1 Max

织的技术评议。中国石化将杭州炼油厂的一套工业加氢装置改造为生物航煤工业示范生产装置。2011~2012 年, 采用中国石化杭州炼油厂工业示范装置, 先后以棕榈油和餐饮废油为原料生产出生物航煤。工业示范生产使用原料的主要性质见表 2, 原料棕榈油的沸程为 534~638 °C, 餐饮废油的沸程为 362~638 °C。生产出的生物航煤的主要性质见表 7。

从棕榈油和餐饮废油两种原料的性质(表 2)可以看出, 相对于棕榈油, 餐饮废油的酸值较高, 而且含有较多的杂原子。从表 7 的数据可以看出, 通过中国石化的加氢技术, 由两种不同原料生产的生物航煤全部满足 ASTM D7566-11 国际标准的要求。

5 生物航煤的适航审定和试飞

生物航煤从工业示范到商业应用, 需要经过工业化产品理化性能评定、特定性能使用试验、发动机台架试验、试飞和批准使用等环节, 每个环节均需经过严格审查和评定后, 才能进入下一阶段。根据 ASTM D7566-11 含合成烃类的航空涡轮燃料的规格标准, 合成烃类最大的调和比例为 50%。中国石化工业示范装置生产的生物航煤按照 50%最大调和的生物航煤产品命名为中国石化 1 号生物航煤。

2011 年 12 月, 中国石化向中国民航局提交了 1

号生物航煤的适航审定申请。2012 年 2 月, 中国民航局正式受理了适航审定申请。生物航煤产品按照民航局审定程序, 经过实验室产品理化性能评定、特定使用性能研究及国外权威机构的评定, 完全达到了最新的国际 ASTM D7566-11 标准要求。根据民航局适航审定程序要求, 中国石化与东方航空公司合作, 进行了 1 号生物航煤的发动机台架试验。试验结果表明, 1 号生物航煤的主要参数在指标要求范围内, 部分指标优于常规 3 号航煤, 对航空发动机无不良影响。

2013 年 4 月 24 日, 中国民航局确认了中国石化 1 号生物航煤产品的质量, 并对东方航空飞行准备工作进行检查后, 颁发了特许飞行许可。飞行机组驾驶着加注了中国石化 1 号生物航煤的空客 320 型飞机, 由上海虹桥机场起飞, 在批准空域进行了 85 min 的技术飞行测试后平稳降落。试飞结果表明, 使用 1 号生物航煤的发动机, 动力、燃油消耗量等指标表现优异, 飞行过程中动力强劲, 与使用传统航空燃料没有区别。标志着中国自主研发生产的生物航煤在商业客机首次试飞取得圆满成功, 中国石化由此成为国内首家拥有生物航煤自主研发生产技术的企业。

6 结论

中国石化开发出了适应多种原料的生物航煤制

备技术, 该技术以动植物油、微藻油或餐饮业废油为原料, 采用加氢法生产生物航煤和生物柴油. 相对于初始原料油, 生物航煤质量收率可达 35%~45%, 副产 23%~29%的石脑油馏分和 7%~11%的柴油馏分.

生物航煤的冰点可达 $-48\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下. 中国石化在工业装置上生产出符合 ASTM D7566-11 标准要求的生物航煤产品, 以 50%的比例和石油基航煤组分调和的中国石化生物 1 号航煤试飞获得圆满成功.

参考文献

- 1 姚国欣. 加速发展我国生物航空燃料产业的思考. 中外能源, 2011, 16: 18-26
- 2 李毅, 张哲民, 渠红亮, 孟祥堃. 生物喷气燃料制备技术研究进展. 石油学报(石油加工), 2013, 29: 9-17
- 3 Choudhary TV, Phillips CB. Renewable fuel via catalytic hydrodeoxygenation. *Appl Catal A-Gen*, 2011, 397: 1-12
- 4 Bulushev DA, Ross JRH. Catalysis for conversion of biomass to fuels via pyrolysis and gasification: A review. *Catal Today*, 2011, 171: 1-13
- 5 Wright ME, Harvey BG, Quintana RL. Highly efficient zirconium-catalyzed batch conversion of 1-butene: A new route to jet fuels. *Energy Fuels*, 2008, 22: 3299-3302
- 6 Ondery G. A process that makes green jet fuel is slated for commercialization. *Chem Eng*, 2010, 117: 11-11
- 7 Wocken C, Aulich T, Pansgrau P. Renewable hydroprocessing technology and refinery integration options. In: *NPRA Annual Meeting*. Phoenix, 2010
- 8 Neste Oil Corporation. Lufthansa began regularly scheduled flights using Neste Oil's renewable aviation fuel. <http://nesteoil.com/default.asp?path=1,41,540,1259,1260,1646,17872>. 2011-07-15
- 9 Laurent E, Delmon B. Study of the hydrodeoxygenation of carbonyl, carboxylic and guaiacyl groups over sulfided CoMo/ γ - Al_2O_3 and Ni-Mo/ γ - Al_2O_3 catalysts. I. Catalytic reaction schemes. *Appl Catal A-Gen*, 1994, 109: 77-96
- 10 Laurent E, Delmon B. Study of the hydrodeoxygenation of carbonyl, carboxylic and guaiacyl groups over sulfided CoMo/ γ - Al_2O_3 and Ni-Mo/ γ - Al_2O_3 catalysts. II. Influence of water, ammonia and hydrogen sulfide. *Appl Catal A-Gen*, 1994, 109: 97-115
- 11 黄卫国, 李大东, 石亚华, 康小洪, 孟宪波, 王奎, 董维正, 聂红, 李灿. 分子筛催化剂上正十六烷的临氢异构化反应. 催化学报, 2003, 24: 651-657
- 12 毕艳兰. 油脂化学. 北京: 化学工业出版社, 2005
- 13 David K, Jan H. Deactivation of HDS catalysts in deoxygenation of vegetable oils. *Appl Catal A-Gen*, 2011, 394: 9-17
- 14 Veriansyah B, Han JY, Kim SK, Hong SA, Kim YJ, Lim JS, Shu YW, Oh SG, Kim J. Production of renewable diesel by hydroprocessing of soybean oil: Effect of catalysts. *Fuel*, 2012, 94: 578-585
- 15 赵阳, 孟祥堃, 王宣, 龙湘云, 闵恩泽. 棕榈油加氢制备高十六烷值柴油组分. 石油学报(石油加工), 2011, 27: 501-507
- 16 Mériaudeau P, Tuan VA, Nghiem VT, Sapaly G, Naccache C. Comparative evaluation of the catalytic properties of SAPO-31 and ZSM-48 for the hydroisomerization of *N*-octane: Effect of the acidity. *J Catal*, 1999, 185: 435-444
- 17 Claude MC, Martens JA. Monomethyl-branching of long *n*-alkanes in the range from decane to tetracosane on Pt/H-ZSM-22 bifunctional catalyst. *J Catal*, 2000, 190: 39-48

Development of technology for producing bio-jet fuel from several feedstocks

NIE Hong^{*}, MENG XiangKun, ZHANG ZheMin, QU HongLiang

Research Institute of Petroleum Processing, SINOPEC, Beijing 100083, China

*Corresponding author (email: niehong.ripp@sinopec.com)

Abstract: To reduce the emission of greenhouse gases and broaden the raw material sources of jet fuel, many countries have accelerated the development of bio-jet fuel. The technology for producing bio-jet fuel by hydrotreating vegetable oils or animal fat has been developed by SINOPEC, which contains different processing routes to produce bio-jet fuel and bio-diesel to meet the market demands, such as the route of producing bio-jet fuel maximally, and the route of producing bio-jet fuel and bio-diesel at one time. Relative to vegetable oil or animal fat, the final yield of bio-jet fuel with freezing point lower than $-48\text{ }^{\circ}\text{C}$ can reach to 35%–45%, the yield of diesel is 7%–11%, and the yield of naphtha is 23%–29%. The bio-jet fuel product fitting for the standard of ASTM D7566-11 has been produced by SINOPEC in an industrial unit, which was successful in the flight-test.

Keywords: biomass, vegetable oil and animal fat, hydrotreatment, hydrodewaxing, bio-jet fuel