

航空生物燃料制备技术及其应用研究进展

孙晓英¹, 刘祥¹, 赵雪冰², 杨明¹, 刘德华²

1 总后油料研究所, 北京 102300

2 清华大学化工系应用化学研究所, 北京 100084

孙晓英, 刘祥, 赵雪冰, 等. 航空生物燃料制备技术及其应用研究进展. 生物工程学报, 2013, 29(3): 285-298.

Sun XY, Liu X, Zhao XB, et al. Progress of synthesis technologies and application of aviation biofuels. Chin J Biotech, 2013, 29(3): 285-298.

摘要: 随着各国对温室气体排放要求的日益严格, 以及化石能源的日益枯竭, 近些年来航空生物燃料得到了快速发展。文中综述了航空生物燃料的发展背景、制备工艺、实际应用现状及存在的问题, 重点介绍了合成气经费托合成、生物质油经催化加氢和催化裂解制备航空生物燃料的工艺路线, 以及航空生物燃料的试飞和商业运营状况, 论述了航空生物燃料存在的问题, 并对发展航空生物燃料提出了建议。

关键词: 航空生物燃料, 制备工艺, 生物质, 生物燃料

Progress in synthesis technologies and application of aviation biofuels

Xiaoying Sun¹, Xiang Liu¹, Xuebing Zhao², Ming Yang¹, and Dehua Liu²

1 Institute of Petroleum, General Logistics Department, Beijing 102300, China

2 Institute of Applied Chemistry, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China

Abstract: Development of aviation biofuels has attracted great attention worldwide because that the shortage of fossil resources has become more and more serious. In the present paper, the development background, synthesis technologies, current application status and existing problems of aviation biofuels were reviewed. Several preparation routes of aviation biofuels were described, including Fischer-Tropsch process, catalytic hydrogenation and catalytic cracking of bio-oil. The status of flight tests and commercial operation were also introduced. Finally the problems for development and application of aviation biofuels were stated, and some accommodation were proposed.

Keywords: aviation biofuels, preparation route, biomass, biofuels

Received: October 10, 2012; **Accepted:** December 12, 2012

Supported by: International Cooperation Project of the Ministry of Science and Technology of China (No. 2010DFB40170), Project of the Ministry of Military Supplies and Oil of the General Logistics Department (No. BX211L106)..

Corresponding author: Xuebing Zhao. Tel/Fax: +86-10-62772130; E-mail: zhaoxb@mail.tsinghua.edu.cn

科技部国际合作项目 (No. 2010DFB40170), 总后军需物资油料部项目 (No. BX211L106) 资助。

随着航空发动机的不断发展和改进,航空燃料可分为适用于活塞发动机的航空汽油和适用于涡轮发动机的航空煤油,航空煤油又称为喷气燃料。航空燃料要求有较好的低温性、安定性、润滑性、挥发性以及无腐蚀性、不易起静电和着火危险性小等特点。其主要成分为 $C_{10}\sim C_{16}$ 的烷烃,还含有少量芳烃、烯烃和环烃等。

随着人类社会经济、交通等方面的迅速发展,近年来世界航空运输业在经济和军事领域中的地位、作用日益凸显,就民航业来说,人员空运和物资空运的数量增长速率分别为 4.9% 和 5.3%,全球航空运输业每年消耗 15~17 亿桶航空煤油,占整个石油产品产量的 8%^[1]。近年来,我国航空喷气燃料消耗呈增长趋势,自 2000 年至 2008 年平均增幅 7.2%,但由于产能发挥不充分及价格等原因,我国航空煤油大约有 40% 依赖进口,2009 年我国进口了 610 万 t 航空喷气燃料。2011 年国内航空喷气燃料实际消费 1 700 万 t,预计 2015 年和 2020 年航空喷气燃料需求量为别 2 800 万 t 和 4 000 万 t^[2]。这与世界能源短缺,石油等传统化石能源日益枯竭形成尖锐矛盾,难以支撑经济和社会可持续发展。

另一方面,传统的化石航空燃料成为航空业最大的排放源,使用化石能源所产生的温室气体对环境产生的危害巨大^[3]。据统计,2008 年全球航空运输业排放的 CO_2 虽然只占全球 CO_2 总排放量的 2%~3%,但航空喷气燃料在飞行器中燃烧产生的温室气体 CO_2 基本排放在大气的平流层,产生温室效应的能力及其危害远远大于其他行业,其影响不容忽视^[4]。由于航空运输业的国际性很强,减少 CO_2 的排放已经成为发达国家和

发展中国家共同面临的挑战。为减少航空排放对环境的影响,国际航空运输协会 (IATA) 承诺到 2050 年实现碳的净排放量比 2005 年减少 50%,但仅仅靠提高航空发动机技术和燃料的燃烧效率,基本无法实现这个目标。为解决能源和环境问题,同时为了实现航空业可持续发展,寻求和开发新能源成为研究热点。受技术和资源等因素限制,核能、风能、潮汐能以及太阳能等替代能源,目前无法替代石油等传统化石能源^[5]。而开发应用低碳排放量、原料可再生的航空生物燃料已经得到世界许多国家的普遍重视。

生物燃料源于可再生的生物质资源,同传统燃料相比,航空生物燃料具有在分子结构上和石油基喷气燃料相似,硫含量低、闪点高、燃烧后排放量低等特点,且具有不需要更换发动机和燃油系统的巨大优势,与其他替代能源相比更加受到青睐,成为航空业减排、实现绿色、可持续循环发展目标的重要途径^[6]。

1 航空生物燃料的发展背景

生物燃料通常指由废弃的生物质材料转化得到的固体、液体或气体燃料^[7-8]。被看作是最有前景的可再生能源,目前大部分动力系统都可采用生物燃料作为替代能源,不需要对发动机进行大量的机械构造改进。生物燃料共有 4 代:第一代生物燃料取自于淀粉、糖类、植物油和动物油脂^[9-10]。其主要问题在于“与人争粮”。此外,由于在生物质培育过程中森林砍伐过度、除草剂和杀虫剂的大量使用而引发对周围环境的影响,因而难以长期可持续发展^[7-8]。第二代生物燃料利用农业废弃的生物材料如秸秆、稻壳、木屑和

藻类等非粮作物以及废弃动植物油脂等^[11],采用微生物将原料中的粗纤维素分解为糖,然后再进一步发酵得到生物燃料。第二代生物燃料与第一代相比主要特点是对环境的影响较小^[12],且“不与人争粮,不与粮争地”,被认为是未来生物燃料的主要原料。第二代生物燃料主要包括非粮作物乙醇、纤维素乙醇和生物柴油等。第三代生物燃料不仅在生产工艺上有所改进,而且原料也更容易处理,研究者通过测定产油作物的基因可设计出新的原料。也有学者利用海藻作为原料来生产生物柴油,与陆地农作物相比,每平方米的生物质能量可提高 30 倍^[13]。第四代生物燃料的主要特点是通过捕捉大量的碳来合成生物柴油,理论称负碳生物燃料,但其薄弱环节是缺少碳的捕获和整合技术。

生物燃料技术路线的发展为航空生物燃料的合成和制备提供了技术支撑。在生物燃料技术的基础上,越来越多的国家和组织开始重视另外一种运输燃料——航空生物燃料的研究和开发。

由于传统航空燃料是不容忽视的碳排放源,因而为减少温室气体排放,欧盟决定从 2012 年起,将降落在欧盟区域内的民航班机温室气体排放总量限制在 2004 年~2006 年平均水平的 97%,计划 2013 年降至 95%。一旦超出限额,各航空公司就要支付巨额碳排放费用。第一年(2012 年)为碳排放买单就将使成本增加 24 亿欧元(占 21 世纪以来全球航空运输业唯一盈利的 2007 年利润总额的一半),此后还将随着市场扩大而逐年增加。为此,加速发展生物航空燃料产业已引起许多国家的高度重视,特别是各大航空公司的密切关注,各国都在采取多种措施,加快航空

生物燃料的研发速度和建设示范装置/工业装置的进程。以应对欧盟征收碳排放费用的挑战。

2 航空生物燃料的制备工艺

传统生物柴油制备过程主要是通过油脂的酯交换反应实现的,即油脂原料在催化剂作用或超临界体系中与短链醇反应生成生物柴油。主要的生产工艺包括化学法、生物酶法和超临界法等。而航空生物燃料对油质的要求更高,特别是在低温性能方面,航空生物燃料要求冰点不高于 -47°C ,而航空生物燃料中如存在大量的生物柴油时燃料冰点升高,会导致在航行时燃料固化;另外,生物柴油会对航空生物燃料的稳定性造成影响,一般含有生物柴油的航空燃料保质期为 6 个月。试验表明储存过久的燃料黏度有所增加,会产生浑浊和沉淀^[14]。同时航空燃料主要成分为烷烃和少量的芳烃、烯烃等,如 3 号喷气燃料的组成及理化性质见表 1。因而酯交换制备的生物柴油不能直接用于航空涡轮发动机。基于以上原因,国内外已经开发出多种航空生物燃料生产工艺路线,其研究思路主要是将生物质转化为中间产物(生物质油或合成气),再对中间产物(或天然油脂)进行改性制备航空生物燃料,主要工艺路线包括:天然油脂(或生物质油)加氢脱氧-加氢裂化/异构技术路线(加氢法);生物质液化(气化-费托合成)-加氢提质技术路线;生物质热裂解(TDP)和催化裂解(CDP)技术路线;生物异丁醇转化为航空燃料技术路线等^[15]。因此,与传统的生物柴油相比,航空生物燃料制备过程中需要对原料进行加氢脱氧处理,以得到与传统航空煤油相似的组分。

2.1 生物质经费托合成制备航空生物燃料
 生物质气化后得到合成气，合成气再经过催化剂作用转化为液态烃的方法是由德国科

学家 Frans Gischer 和 Hans Tropsch 发明的，称为 F-T (费托) 合成^[16]。其主要工艺路线如图 1 所示。

表 1 3 号喷气燃料组成及理化性质

Table 1 Composition and properties of No. 3 jet fuel

Property		No.3 jet fuel	Test method
Composition			
Acidity (total mg KOH/g)	Max	0.015	GB/T 12574
Aromatics (% V/V)	Max	20.0	GB/T 11132
Olefin (% V/V)	Max	5.0	GB/T 11132
Sulfur (% V/V)	Max	0.20	GB/T 380
Volatility distillation			
			GB/T 6536
Initial boiling point (°C)		report	
10% recovered (°C)	Max	205	
20% recovered (°C)		report	
50% recovered (°C)	Max	232	
90% recovered (°C)		report	
Final boiling point (°C)	Max	300	
Flash point (°C)	Min	38	GB/T 261
Density at 20 °C (kg/m ³)		775–830	GB/T 1884, GB/T 1885
Fluidity			
Freezing point (°C)	Max	-47	GB/T 2430
Viscosity (mm ² /s)			GB/T 265
20 °C	Min	1.25	
-20 °C	Min	8.0	

Note: the data in the table were quoted from the National Institute of Standards: the No. 3 jet fuel, standard No.: GB 6537-94.

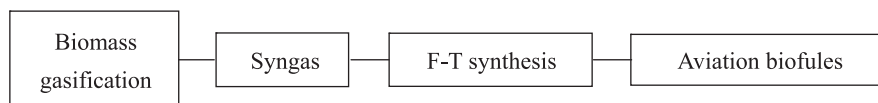


图 1 F-T 合成制备航空生物燃料

Fig. 1 F-T synthesis of aviation biofuels.

根据操作条件,费托合成可分为高温费托合成和低温费托合成。高温费托合成可得到性能较好的汽油、柴油、溶剂油和烯烃等产品,低温费托合成可得到性能稳定的煤油、柴油、润滑油基础油和石脑油馏分等产品。文献报道^[17-18]费托合成按照原料不同可分为3种,以煤炭为原料的煤制油工艺(GTL),以天然气为原料的天然气合成油工艺(GTL),以生物质为原料的生物质合成油工艺(BTL)。以煤和天然气为原料制备航空生物燃料,虽然能够利用未开采的能源,暂时解决能源危机和全球气候变化问题,但从长远目标出发,由煤和天然气等非可再生能源来制备航空生物燃料并不能使能源可持续发展。而以可再生的生物质为原料可以充分利用废弃的低品质生物质,使其转化为清洁能源,具有显著的环境效益。

费托合成最显著的特征是产物分布较宽($C_1\sim C_{200}$ 不同烷烃、烯烃的混合物),ASTM D7566规定了掺有费托合成航空生物燃料的组成及性质(见表2)。费托合成得到目标烃类的关键在于催化剂的选择性^[19]。催化剂的活性组分有Fe、Co和Ru,其活性顺序是 $Ru>Co>Fe$,链增长几率顺序为 $Ru>Co\approx Fe$ ^[20]。

用于费托合成的铁催化剂可通过沉淀、烧结或熔融氧化物混合而制得。研究最多的是熔铁。而熔铁催化剂多采用 Fe_3O_4 基催化剂^[21]。铁基催化剂中助剂对于调变活性和选择性发挥着重要的作用,研究较多的助剂为碱金属、碱土金属、Cu和其他过渡金属。文献^[22-23]报道了微球型 $Fe/Cu/K/SiO_2$ 催化剂中K的作用,认为添加K的

同时提高了费托合成反应和水气反应(WGS)的活性,研究发现碳氢化合物中 CH_4 及 C_{2-4} 烃的选择性随K含量的增加而下降,而 C_5^+ 烃选择性则随之增加,可达到84%左右。此外,在Fe基催化剂中加入Cu助剂,可促进Fe的还原,降低催化剂的还原温度。Zhang等^[24]的研究结果表明,在 $Fe-Mn-K/SiO_2$ 催化剂中加入Cu助剂显著缩短了催化剂的诱导期,但对活性影响不大。与不添加Cu的催化剂相比,产物分布向高碳烃移动。

与Fe催化剂相比,Co基催化剂具有较好的碳链增长能力,其高碳直链饱和烃选择性高,产物中含氧化合物少,具有在反应过程中不易积碳、WGS反应活性低等特点^[25]。陈建刚等^[26]研究了Co基费托合成催化剂上CO、 H_2 的吸附行为,试验表明:钨助剂显著改变了 $Co-SiO_2$ 费托合成催化剂与反应物的吸附行为,使CO吸附强度减弱,有利于重质烃的生成,同时钨助剂使吸附氢性质改变,因而使催化剂在表面 H_2/CO 比例较低时仍能维持较高的反应活性。山西煤碳化学研究所^[27]研制了钴催化剂的催化活性,研究表明,采用催化剂表面疏水改性、改进介孔材料结构等手段能够显著改善催化剂选择性,研究开发的I型钴基催化剂,具有高活性、低甲烷选择性(5%~6%)和高直链重质饱和烃选择性(90%)等特点,目前已实现工业化制备。此外,UOP LCC公司对费托合成航空生物燃料进行了较多的研究,由不同原料制备的航空生物燃料的组成和性质见表3^[28]。

表 2 费托合成组分组成和性质

Table 2 Composition and properties of Fischer-Tropsch hydroprocessed SPK

Property		FT-SPK	ASTM test method
Composition			
Acidity (total mgKOH/g)	Max		
Hydrocarbon composition			
Cycloparaffins (mass%)	Max	15	D2425
Aromatics (mass%)	Max	0.5	D2425
Paraffins (mass%)		Report	D2425
Carbon and hydrogen (mass%)	Min	99.5	D5291
Non-hydrocarbon composition			
Nitrogen (mg/kg)	Max	2	D4269
Water (mg/kg)	Max	75	D6304
Sulfur (mg/kg)	Max	15	D5453
Volatility distillation			
1. Physical distillation			D86
Distillation temperature (°C)			
10% recovered, temperature (T10)	Max	205	
50% recovered, temperature (T50)		Report	
90% recovered, temperature (T90)		Report	
Final boiling point, temperature	Max	300	
T90-T10 (°C)	Min	22	
Distillation residue (%)	Max	1.5	
Distillation loss (%)	Max	1.5	
2. Simulated distillation			D2887
Distillation temperature (°C)			
10% recovered, temperature (T10)		Report	
50% recovered, temperature (T50)		Report	
90% recovered, temperature (T90)		Report	
Final boiling point, temperature		Report	
Flash point (°C)	Min	38	D56 or D3828E
Density at 15 °C (kg/m ³)		730 to 770	D1298 or D4052
Fluidity			
Freezing point (°C)	Max	-40	D5972, D7153, D7154, or D2386

Note: the data in the table were quoted from the American ASTM standards, standard No.: ASTM D7566-11a.

表 3 不同原料的合成航空生物燃料组成和性质

Table 3 Composition and properties of synthetic paraffinic kerosene

Property		SPK	Composition			ASEM test method
			<i>Jatropha</i>	<i>Coconut</i>	<i>Carbon/canola</i>	
Composition						
Hydrocarbon (vol %)	Min	99.8				D2425
Cycloparaffin (vol %)	Max	5				D2425
Paraffin (vol %)			99.3	99.5	99.5	
1. Aromatic (vol %)	Max	0.05	0	0	0	D1319
2. Aromatic (vol %)	Max	0.53	0	0	0	D6379
Sulfur (total mass %)	Max	0.015	0.00009	0.0003	0.001	D1266 or D2622 D4294 or D5453
Distillation						
1. Physical distillation						D86
Distillation temp (°C)						
10% recovered (T10)	Max	205	172	188	189	
50% recovered (T50)		Report	192	200	214	
90% recovered (T90)		Report	223	231	248	
Final boiling point (°C)	Max	300	243	263	261	
T90-T10 (°C)	Min	25	51	43	59	
Distillation residue (%)	Max	1.5	1.2	1.3	1.2	
Distillation loss (%)	Max	1.5	0.4	0.5	0.8	
2. Simulated distillation						D2877
Distillation temp (°C)						
10% recovered	Max	185	151.6	162	168	
50% recovered		Report	195	190.8	218.6	
90% recovered		Report	237.6	238	267.2	
Final boiling point (°C)	Max	304	273.8	299	284.4	
Flash point (°C)	Min	38	50	64	62	D56 or D3828
Density at 15 °C (kg/m ³)		751–840	751	755	763	D1298 or D4052
Fluidity						
Freezing point (°C)	Max	−47	−63	−56	−52	D5972 or D7513 D7154 or D2386

由表 3 可见,所添加的生物燃料组分具有较高的烷烃含量、低硫含量、低冰点等特点。混合后的燃料符合 GB 6537-94 3 号喷气燃料规格。

2.2 改性生物油制备航空生物燃料

生物油是生物质热解或液化的产物,是由木质素、纤维素和半纤维素通过热解聚得到的,其成分复杂而且对热不稳定^[29-30],但通过改性可以满足燃料油的要求。改性生物油制备航空生物燃料的工艺路线如图 2 所示。

2.2.1 生物油的制备

生物质转化为生物油主要经过热解和液化两种方法。主要原料包括秸秆、稻壳、木材、木屑和藻类等非粮食作物以及废弃动植物油脂资源等^[31-32]。

生物质热解是指生物质在无氧或缺氧条件下发生热降解反应,产物是生物油和其他副产物,生物油的产率取决于热裂解的工艺条件和温度,合适的反应条件下可获得原生物质 80% 以上的能量,生物油产率可达 60%~70% 左右^[33-34]。孙玉凤^[35]分析了热裂解过程影响生物油产率的因素,结果表明,载气流量大、停留时间短、升温速率高则有利于生物油的生成,反应温度对生物油产率的影响存在一个较佳值,所选取的生物质中,红松、白松、落叶松其值均为 600 °C 左右,而以秸秆为原料时其最佳值为 500 °C。过高的反

应温度将会使得生物油的二次裂化机率变大,从而降低生物油产率;相反,温度过低,则有可能导致生物质不完全热裂解现象的发生。王华^[36]以松木木屑为原料,采用流化床装置制备了生物质油,试验表明,对于同种热裂解原料,裂解温度对产油率有一定影响,在 500 °C 下生物油平均产率都大于 475 °C 和 550 °C 时的产率,并测定了生物油的储存安定性,发现生物油的水分和黏度随时间有所增加,原因是长期储存,生物油发生聚合反应,使分子量增大,从而使黏度增加,同时聚合反应有水生成,因此导致含水量增加。

生物质液化是将固体生物质转换为液体燃料的过程,是将生物质、溶剂和催化剂放在高压釜中,通入氢气或惰性气体,在适当的温度和压力下将生物质直接转化为液体燃料的技术。反应温度为 200 °C~400 °C,反应压力为 5 MPa~25 MPa,高压液化的优势在于原料来源广泛,设备简单,产品含氧量低、热值高等^[37]。高压液化可使纤维素、半纤维素和木质素解聚、脱氧得到低聚体,低聚体再脱羟基、脱羧基、脱水和脱氧后形成小分子化合物,小分子化合物再经过缩合、聚合和环化生成新的化合物。

生物质通过热裂解或液化得到的生物油与石油组成对比见表 4^[38-39]。

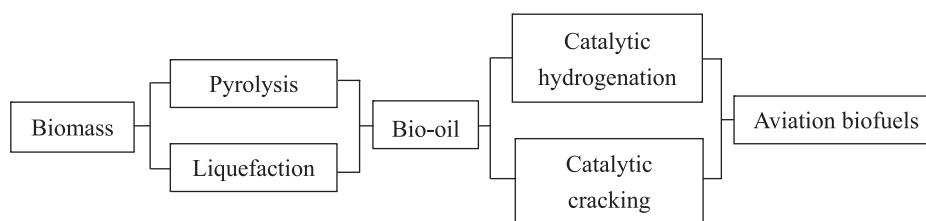


图 2 改性生物油制备航空生物燃料的途径

Fig. 2 Synthesis routes of aviation biofuels by bio-oil.

表 4 生物油与石油组成成分对比

Table 4 Components contrast of bio-oil and petroleum

Metal elements content (%)	Petroleum	Bio-oil by liquefaction	Bio-oil by pyrolysis
C	85.2	74.8	45.3
H	12.8	8.0	7.5
H/C	1.8	1.3	2.0
S	1.8	<0.1	<0.1
N	0.1	<0.1	<0.1
O	0.1	16.6	46.9
Quality			
Water content (%)	0.1	5.1	15-30
Density (g/mL)	0.94	1.1	1.2
Calorific value (MJ/kg)	40.00	34.0	16-19

由表 4 可见,生物油含氧量和含水量都较高,容易会引起聚合反应,影响油品的稳定性。因此必须通过进一步精制降低含氧量,提高品质,以满足液体燃料的要求。

2.2.2 生物油改性制备航空生物燃料

目前生物油改性方法主要有催化加氢、催化裂解、分级精制等^[40]。

生物油含有大量不饱和键,同时含有大量的酚、醛、酮类物质,氧含量远远高于硫和氮含量,因而生物油加氢过程主要是加氢脱氧 (HDO)。加氢可以提高生物油的饱和度,通过与氢气反应造成碳氧键断裂,使氧元素以 H₂O 或 CO₂ 的形式脱出。从而提高生物油的稳定性和能量密度。文献^[41-42]分别报道了以镍基和 Co-Mo-P 为催化剂进行生物油催化加氢反应,将 Mo-10Ni/ γ -Al₂O₃ 用于生物油的催化加氢可使生物油 pH 值从 2.16 上升到 2.84,氢元素从 6.61% 上升到 6.93%,同时生物油的黏度也有一定程度的下降。而以 Co-Mo-P 为催化剂的试验表明,改性生物油的氧含量由改性前的 41.8% 降到 3%,热值也有所升高,更有利于运输和储存。

较为典型的催化加氢技术由美国 Honeywell UOP 公司开发的 UOPTM 工艺和美国 Syntroleum 公司开发的 Bio-SynfiningTM 工艺。UOPTM 工艺首先加氢脱出生物质油中的氧,然后再进行选择性裂解和异构化反应获得航空生物燃料的组分。Bio-SynfiningTM 工艺首先去除原料油中的杂质和水,通过催化加氢使生物质油转化为长碳链饱和烷烃,最后通过加氢裂化/异构化过程制备航空生物燃油组分。

催化裂解法是生物油在催化剂作用下,将高分子物质裂解成小分子的过程,主要催化裂解其中的 C-C 和 C-O 键,使氧以 H₂O、CO 或 CO₂ 的形式脱出,降低生物质油的黏度和氧含量。催化裂解常用的催化剂是分子筛催化剂 HZSM-5^[43],具有强酸性、高活性和高择形性等特点,不但可以促进生物质油进行脱水或者脱氧反应,使含氧油转化为碳氢化合物,还可促进生物油中酸性组分和醇类物质反应,从而降低油品的酸性和黏度。Vitolo 等^[44]对比研究了 HZSM-5 和 H-Y 两种催化剂催化裂解生物油的催化剂结焦率,发现 HZSM-5 催化剂与 H-Y 催化剂相比不易结焦失

活, 寿命更长。Adjaye 等^[45]的研究表明催化剂的酸性越强越有利于生物油的裂解转化。由于催化裂解制备生物油的设备要求没有催化加氢严格, 具有很大的发展前景, 进一步需要解决的问题是产率较低、结焦率高、催化剂容易失活等, 另外, 温度过高会使生物质油发生聚合反应, 因此开发低温下能够催化反应的催化剂是问题的关键所在。

3 航空生物燃料的实际应用

随着航空生物燃料制备技术的不断进步, 多家航空公司开始尝试使用航空生物燃料进行试飞。2008 年, 在英国维珍大西洋航空公司 G-VWOW 号波音 747-400 型客机进行了一次由生物燃料提供部分动力的飞行试验。飞行 1.5 h, 使用了由普通燃料和航空生物燃料组成的混和燃料 (航空生物燃料占 20%)。2010 年, 美国海军将亚麻荠航空生物燃料和 JP-8 传统航空燃料以 50 : 50 (体积) 的比例混合后, 成功应用在 F-18 超级大黄蜂飞机, 完成了试飞试验。在用上述混合航空燃料成功进行多次试飞的基础上。美国空军计划 2012 年所有飞机都将使用上述混合航空燃料进行飞行, 美国海军希望这种混合航空燃料在今后 10 年间能满足 50% 的飞行需求^[46]。2011 年, 中国石油、中国国航、中国航油、美国波音公司和 Honeywell UOP 公司在北京首都国际机场进行了中国首次可持续航空生物燃料的验证飞行, 使用传统航空喷气燃料与航空生物燃料按照 50 : 50 的比例调和而成的混合燃料, 试飞持续 58 min。结果表明, 航空生物燃料完全满足大型客机飞行高度、加速性能和发动机重新启动等各项性能要求。截至目前, 全球已进行了共 27 次航空生物燃料试验飞行 (见表 5)^[15]。在试

飞基础上, 2011 年德国汉莎航空公司还进行了航空生物燃料的商业运营, 使用加氢处理的生物质油与传统航空燃料以各占 50% 比例混合的燃料, 航空生物燃料原料来自麻风树、亚麻荠和动物脂肪。此外, 芬兰航空公司也开始了航空生物燃料的商业运营, 而美国国防部则订购了 45 万加仑的生物燃油用于海军航母战斗机的演习。可见, 航空生物燃料在各国的商业和军事领域的各型飞机上都得到了充分地试飞应用, 所有试飞结果表明, 作为化石能源的替代, 航空生物燃料在未来对减少碳排放, 维持能源可持续发展等方面都将起到举足轻重的作用。

4 航空生物燃料存在的问题

目前航空生物燃料的发展还存在生产工艺尚需改进、生产成本较高和原料供给不稳定等问题。目前较成熟的工艺之一是原料油进行加氢脱氧和异构化, 然而为避免深度加氢所造成的芳烃含量过低, 燃料中残存少量的脂肪酸酯类等非烃类化合物, 这些化合物可使航空燃料冰点升高, 运输和储存稳定性变差, 是影响航空生物燃料性能的重要因素之一。文献^[14]表明为不影响航空生物燃料的储存稳定性, 脂肪酸甲酯的含量应控制在 20% 以内, 否则所得到的航空生物燃料无法满足要求。

作为传统航空煤油的替代油品, 费托合成的航空生物燃料虽然在组成、物理化学性质等方面与传统石油基航空煤油相似, 但是由于几乎不含硫以及芳烃, 使得燃料润滑性能较差。同时, 航空生物燃料的热值较低, 如 Jet A-1 要求热值最小为 48 MJ/kg, 3 号喷气燃料要求热值最小为 42.8 MJ/kg, 而生物燃料的热值只有 37.5 MJ/kg^[47]。

表 5 全球航空生物燃料试飞统计

Table 5 Flight test of aviation biofuels

Date	Operator	Platform	Biofuel
Feb. 2008	Virgin Atlantic	Boeing 747	Coconut and Babassu
Dec. 2008	Air New Zealand	Boeing 747	Jatropha
Jan. 2009	Continental Airlines	Boeing 737	Algae and jatropha
Jan. 2009	Japan Airlines	Boeing 747	Camelina, jatropha and algae
Apr. 2010	US Navy	F/A-18	Camelina
Mar. 2010	US Air Force	A-10	Waste cooking oil
Jun. 2010	Dutch Military	Ah-64 Apache Helicopter	Waste cooking oil
Jun. 2010	EADS	Diamond D42	Algae
Nov. 2010	US Navy	MH-60S Seahawk	Camelina
Nov. 2010	TAM	Airbus 320	Jatropha
Jun. 2011	Boeing	Boeing 747-8F	Camelina
Aug. 2011	US Navy	T-45	Camelina
Sep. 2011	US Navy	AV-8B	Camelina
Oct. 2011	Air China	Boeing 747-400	Jatropha
Jan. 2012	Etihad Airways	Boeing 777-300ER	vegetable cooking oil
Jun. 2011	KLM	Boeing 737-800	Used cooking oil
Jul. 2011	Lufthansa	Airbus A321	Jatropha, camelina plants and animal fats
Jul. 2011	Finnair	Airbus A319	Used cooking oil
Jul. 2011	Interjet	Airbus A320	Jatropha
Aug. 2011	AeroMexico	Boeing 777-200	Jatropha
Oct. 2011	Thomson Airways	Boeing 757-200	Used cooking oil
Nov. 2011	Continental Airlines	Boeing 737-800	Algae

此外, 温度对航空生物燃料稳定性的影响不可忽视。文献^[48-49]研究发现: 随着储存温度的升高, 生物燃料的热稳定性明显减弱, 同时, 对发动机系统的金属材料的腐蚀性增强。Sarin 等^[50]考察了金属元素含量对生物燃料的稳定性影响, 结果表明金属元素对燃料的稳定性影响十分严重, 其中 Cu 元素表现最为突出。Jain 等^[51]利用 TGA 系统研究了 Cu、Fe、Co、Ni、Mn 等金属

元素对生物燃料的热稳定性的影响, 结果表明随着金属浓度的增加, 燃料热稳定性降低。因此, 航空生物燃料的品质还需进一步改善。

5 结语

发展航空生物燃料是解决化石能源枯竭、应对减排挑战和实现可持续发展的根本途径, 目前, 航空生物燃料制备工艺以及实际应用都取得

了长足的进步, 但仍然存在一些问题亟待解决, 主要表现在: 一是要保障航空生物燃料原料的充足和稳定供应; 二是需要将现有的制备工艺加以改进和放大以降低成本; 三是要提高航空生物燃料的热稳定性和储存稳定性; 四是扩大航空生物燃料的生产规模和推广应用, 同时加快制定航空生物燃料相关标准的步伐, 以规范航空生物燃料的制备、工业化生产和实际应用。此外, 与生物柴油等生物燃料的发展类似, 航空生物燃料的发展亦需要相关的政策支持。

REFERENCES

- [1] Nygren E, Aleklett K, Höök M. Aviation fuel and future oil production scenarios. *Energy Policy*, 2009, 37(10): 4003–4010.
- [2] Luo YL, Zhu HL, Cheng L. Current situation analysis and trend forecast of China's aviation kerosene market. *Int Petroleum Econ*, 2009, 17(7): 15–18 (in Chinese).
罗艳丽, 朱海龙, 程俐. 中国航空煤油市场现状分析与趋势预测. *国际石油经济*, 2009, 17(7): 15–18.
- [3] Kerr RA. Global warming is changing the world. *Science*, 2007, 316(5822): 188–190.
- [4] BP statistical review of world energy[EB/OL]. [2012-09-04]. [http://eugbc.net/files/13_47_749294_BPStatistical Review of World Energy-Brussels, September 2008.pdf](http://eugbc.net/files/13_47_749294_BPStatistical%20Review%20of%20World%20Energy-Brussels,%20September%202008.pdf).
- [5] Huang YM, Wang WL, Li YG, et al. Strategies for research and development and commercial production of microalgae bioenergy. *Chin J Biotech*, 2010, 26(7): 907–913 (in Chinese).
黄英明, 王伟良, 李元广, 等. 微藻能源技术开发和产业化发展思路与策略. *生物工程学报*, 2010, 26(7): 907–913.
- [6] Kalscheuer R, Stölting T, Steinbüchel A. Microdiesel: *Escherichia coli* engineered for fuel production. *Microbiology*, 2006, 152(9): 2529–2536.
- [7] Demirbas A. Present and future transportation fuels. *Energy Sources, Part A*, 2008, 30(16): 1473–1483.
- [8] Demirbas A. Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections. *Energy Convers Manage*, 2008, 49(8): 2106–2116.
- [9] Charles MB, Barnes P. Sustainability and the airport city//Wankel C, Stoner JAF, ed. *Global Sustainability Initiatives: New Models and New Approaches*, Information Age Publishers, Charlotte, NC, 2008: 138–158.
- [10] Charles MB, Ryan R, Ryan N, et al. Public policy and biofuels: the way forward? *Energy Policy*, 2007, 35(11): 5737–5746.
- [11] Caniëls MCJ, Romijn HA. Actor networks in strategic niche management: insights from social network theory. *Futures*, 2008, 40 (7): 613–629.
- [12] Kunkes EL, Simonetti DA, West RM, et al. Catalytic conversion of biomass to monofunctional hydrocarbons and targeted liquid-fuel classes. *Science*, 2008, 322 (5900): 417–421.
- [13] Kivits R, Charles MB, Ryan N. A post-carbon aviation future: airports and the transition to a cleaner aviation sector. *Futures*, 2010, 42(3): 199–211.
- [14] Daggett D, Hadaller O, Hendricks R, et al. Alternative fuels and their potential impact on aviation. The 25th Congress of the International Council of the Aeronautical Sciences (ICAS) hosted by the German Society for Aeronautics and Astronautics Hamburg, Germany, September 3-8, 2006.
- [15] Hu XT, Qi PL, Fu XG, et al. Technology development background and application status on aviation biofuels. *Chem Ind Eng Prog*, 2012, 31(8): 1625–1630 (in Chinese).
胡徐腾, 齐泮仑, 付兴国, 等. 航空生物燃料技术发展背景与应用现状. *化工进展*, 2012, 31(8): 1625–1630.
- [16] Shi Y. Recent advances in reactor of fischer-tropsch synthesis. *Technol Dev Chem*

- Ind, 2008, 37(5): 31–37 (in Chinese).
石勇. 费托合成反应器的进展. 化工技术与开发, 2008, 37(5): 31–37.
- [17] Adesina AA. Hydrocarbon synthesis via Fischer-Tropsch reaction: travails and triumphs. Appl Catal, A: General, 1996, 138(2): 345–367.
- [18] Zheng ZF, Huang YB, Pan J, et al. Research progress in co-pyrolysis-liquefaction of coal and biomass. Biomass Chem Eng, 2009, 43(5): 55–60 (in Chinese).
郑志锋, 黄元波, 潘晶, 等. 煤与生物质的共热解液化研究进展. 生物质化学工程, 2009, 43(5): 55–60.
- [19] Chen JG, Xiang HW, Li YW, et al. Advance in key techniques of Fisher-Tropsch synthesis for liquid fuel production. J Chem Ind Eng, 2003, 54(4): 516–523 (in Chinese).
陈建刚, 相宏伟, 李永旺, 等. 费托法合成液体燃料关键技术研究进展. 化工进展, 2003, 54(4): 516–523.
- [20] Schulz H. Short history and present trends of Fischer-Tropsch synthesis. Appl Catal A, 1999, 186(1): 3–12.
- [21] Leach BE. Applied Industrial Catalysis, Vol 2. Zhu HF trans. Beijing: Chin Petrochem Press, 1992 (in Chinese).
利奇. 工业应用催化 (第 2 卷). 朱洪法译. 北京: 中国石化出版社, 1992.
- [22] Liu FX, Hao QL, Wang H, et al. Effect of potassium promoter on reaction performance of iron-based catalyst for Fischer-Tropsch synthesis in slurry reaction. Chin J Catal, 2004, 25(11): 878–886 (in Chinese).
刘福霞, 郝庆兰, 王洪, 等. 钾助剂对 F-T 合成铁基催化剂浆态床反应性能的影响. 催化学报, 2004, 25(11): 878–886.
- [23] Hou WJ, Wu BS, An X, et al. Effect of K on slurry Fischer-Tropsch synthesis over Fe-Cu-K-SiO₂ catalysts. J Fuel Chem Technol, 2008, 36(2): 186–191 (in Chinese).
侯文娟, 吴宝山, 安霞, 等. 浆态床 F-T 合成 Fe/Cu/K/SiO₂ 催化剂中 K 助剂作用的研究. 燃料化学学报, 2008, 36(2): 186–191.
- [24] Zhang CH, Yang Y, Teng BT, et al. Study of an iron-manganese Fischer-Tropsch synthesis catalyst promoted with copper. J Catal, 2006, 237(2): 405–415.
- [25] Wang Y, Kang JC, Zhang QH. Research advances in catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. Petrochem Technol, 2009, 38(12): 1225–1263 (in Chinese).
王野, 康金灿, 张庆红. 费托合成催化剂的研究进展. 石油化工, 2009, 38(12): 1255–1263.
- [26] Chen JG, Xiang HW, Dong QN, et al. H₂ or CO chemisorption on Co-based catalysts for F-T synthesis. Acta Physico-Chim Sin, 2001, 17(2): 161–164 (in Chinese).
陈建刚, 相宏伟, 董庆年, 等. 钴基费-托合成催化剂上 CO、H₂ 的吸附行为. 物理化学学报, 2001, 17(2): 161–164.
- [27] Sun YH, Chen JG, Wang JG, et al. The development of Cobalt-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. Chin J Catal, 2010, 31(8): 919–927 (in Chinese).
孙予罕, 陈建刚, 王俊刚, 等. 费托合成钴催化剂的研究进展. 催化学报, 2010, 31(8): 919–927.
- [28] Holmgren J. Creating alternative fuel options for aviation industry: role of biofuels. Aviation and Alternative Fuels (ICAO), ICAO, Montreal, Canada, 2009.
- [29] Balat M. Mechanisms of thermochemical biomass conversion processes. Part 3: Reactions of Liquefaction. Energy Sources, Part A, 2008, 30(7): 649–659.
- [30] Balat M. Mechanisms of thermochemical biomass conversion processes. Part 1: Reactions of pyrolysis. Energy Sources, Part A, 2008, 30(7): 620–635.
- [31] Li XY, Jiang JC, Wang K, et al. Analysis on mechanism and impact factors of transesterification for biodiesel production. Biomass Chem Eng, 2010, 44(3): 1–5 (in Chinese).
李翔宇, 蒋剑春, 王奎, 等. 生物柴油酯交换反应机理和影响因素分析. 生物质化学工程, 2010, 44(3): 1–5.

- [32] Zhang GZ, Wang Y, Cao N, et al. Preparation of biodiesel from microalgae by direct transesterification under supercritical methanol conditions. *Biomass Chem Eng*, 2012, 46(1): 6–10 (in Chinese).
张贵芝, 王勇, 曹宁, 等. 微藻超临界甲醇直接酯交换法制备生物柴油. *生物质化学工程*, 2012, 46(1): 6–10.
- [33] Maschio G, Koufopoulos C, Lucchesi A. Pyrolysis, a promising route for biomass utilization. *Bioresour Technol*, 1992, 42(3): 219–231.
- [34] Bridgwater AV, Peacocke GVC. Fast pyrolysis processes for biomass. *Renewable Sustainable Energy Rev*, 2000, 4(1): 1–73.
- [35] Sun YF. Study of biomass pyrolysis for bio-oil [D]. Shenyang: Shenyang Institute of Technology, 2010 (in Chinese).
孙玉凤. 生物质热裂解制取生物油的研究[D]. 沈阳: 沈阳理工大学, 2010.
- [36] Wang H. Analysis of the characteristics of the bio-oil [D]. Shenyang: Shenyang Agricultural University, 2005 (in Chinese).
王华. 生物油特性的分析[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2005.
- [37] Jiang HT, Li HQ, Zhang Y. Progress in liquefaction of biomass to bio-crude. *Chem Ind Eng Prog*, 2006, 25(1): 8–13 (in Chinese).
姜洪涛, 李会泉, 张懿. 生物质高压液化制生物原油进展. *化工进展*, 2006, 25(1): 8–13.
- [38] Wang YL. Research on Hydrodeoxygenation catalyst of synthetic oil [D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2008 (in Chinese).
王玉林. 合成油品加氢脱氧催化剂研究[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2008.
- [39] Czernik S, Bridgwater AV. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. *Energy Fuels*, 2004, 18(2): 590–598.
- [40] Wang Y, Zou XW, Qin TF. Research progress on technologies of biomass conversion and upgrading of bio-oil. *Chem Bioeng*, 2010, 27(9): 1–5 (in Chinese).
王勇, 邹献武, 秦特夫. 生物质转化及生物柴油精制的研究进展. *化学与生物工程*, 2010, 27(9): 1–5.
- [41] Zhang S, Yan Y, Li TC, et al. Upgrading of liquid fuel from the pyrolysis of biomass. *Bioresour Technol*, 2005, 96(5): 545–550.
- [42] Zhao C, Kou Y, Lemonidou A A, et al. Highly selective catalytic conversion of phenolic bio-oil to Alkanes. *Angewandte Chemie*, 2009, 121(22): 4047–4050.
- [43] Peng J, Chen P, Lou H, et al. Catalytic upgrading of bio-oil by HZSM-5 in sub-and super-critical Ethanol. *Bioresour Technol*, 2009, 100(13): 3415–3418.
- [44] Vitolo S, Seggiani M, Frediani P, et al. Catalytic upgrading of pyrolytic oils to fuel over different Zeolites. *Fuel*, 1999, 78(10): 1147–1159.
- [45] Adjaye JD, Katikaneni SPR, Bakhshi NN. Catalytic conversion of a biofuel to hydrocarbons: effect of mixtures of HZSM-5 and silica-alumina catalysts on product distribution. *Fuel Process Technol*, 1996, 48(2): 115–143.
- [46] Ondrey G. A process that makes ‘green jet fuel’ is slated for commercialization. [2012-09-04]. http://www.che.com/processing_and_handling/thermal_and_energy_mgmt/fuels/A-process-that-makes-green-jet-fuel-is-slated-for-commercialization_5623.html.
- [47] Appadoo R. Insights into jet fuel specifications. *Aviation and Alternative Fuels (ICAO)*, ICAO, Montreal, Canada, 2009.
- [48] Leung DY, Koo BCP, Guo Y. Degradation of biodiesel under different storage conditions. *Bioresour Technol*, 2006, 97(2): 250–256.
- [49] Fazal MA, Haseeb ASMA, Masjuki HH. Effect of temperature on the corrosion behavior of mild steel upon exposure to palm biodiesel. *Energy*, 2011, 36(5): 3328–3334.
- [50] Sarin A, Arora R, Singh NP, et al. Influence of metal contaminants on oxidation stability of Jatropha biodiesel. *Energy*, 2009, 34(9): 1271–1275.
- [51] Jain S, Sharma MP. Oxidation stability of blends of Jatropha biodiesel with diesel. *Fuel*, 2011, 90(10): 3014–3020.

(本文责编 郝丽芳)