

分级冷凝与电捕获器分离精制生物油研究

石文^{1,2}, 张长森^{1,2}, 徐兴敏^{1,2}, 任献涛^{1,2}, 马梅英^{1,2}, 张瑞芹^{1,2}

(1. 郑州大学环境科学研究院及化学系, 河南 郑州 450001; 2. 郑州大学化学系, 河南 郑州 450001)

摘要:利用分级冷凝系统及电捕获器分离收集生物油,共得到5种生物油。研究了5种生物油的产率分布及其含水量、热值、黏度、pH等理化特性,分析了生物油的化学组成,考察了化合物在5种生物油中的分布,同时对分级冷凝系统及电捕获器分离生物油的效率作了统计评价。研究表明,电捕获器提高了生物油25.9%的产率,通过分级冷凝系统可以有效地分离脱除生物油中的水分。分级冷凝系统及电捕获器可以完全分离大分子量的酚类、醛酮类物质,但对乙酸等小分子量的物质分离效果不显著。

关键词:生物油;分级冷凝;电捕获器;GC-MS;精制

中图分类号:TK6;S216

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)03-0051-03

Separation and refinement of bio-oil by fractional condensation and electrostatic precipitator

SHI Wen^{1,2}, ZHANG Chang-sen^{1,2}, XU Xing-min^{1,2}, REN Xian-tao^{1,2}, MA Mei-ying^{1,2},
ZHANG Rui-qin^{1,2}

(1. Research Institute of Environmental Science, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;

2. Department of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Five kinds of bio-oil are collected by fractional condensation and electrostatic precipitator. The yield distribution and physical-chemical properties of the bio-oil, such as water content, calorific value, viscosity, pH value, etc., are studied. The chemical composition of bio-oils is analyzed, and the distribution in five kinds of bio-oil is investigated. The separating capability of fractional condensation and electrostatic precipitator is statistically evaluated. The results indicate that electrostatic precipitator can increase the yield of bio-oil by 25.9%, and the fractional condensation effectively separates water from the bio-oil. The results also show that the fractional condensation and electrostatic precipitator can completely separate large phenols, aldehydes and ketones, but they cannot separate acetic acid and other small compounds very well.

Key words: bio-oil; fractional condensation; electrostatic precipitator; GC-MS; refinement

生物质快速热解制取生物油被认为是生物质热化学转化过程中最具有潜力的技术之一^[1]。由于生物油化学组成极其复杂,并且具有含水量大、热值低、黏度大、酸度高等特点限制了其规模化应用,需对其进行分离、精制^[2]。目前生物油的分离主要有蒸馏^[3]、分级冷凝^[4]、溶剂萃取^[5]、柱层析^[6]等方法,其中分级冷凝法可在不改变生物油特性的条件下将生物油分离,同时达到精制生物油的目的。分级冷凝法在生物油制备的源头上实现生物油的分离精制,经济性是最好的^[7]。笔者采用分级冷凝系统及电捕获器(ESP)分离收集生物油,探索了分级冷凝系统及电捕获器分离精制生物油的性能,特别是分离脱除水分的性能,同时也对分级冷凝系统及电

捕获器的分离效率进行了评价。

1 实验部分

1.1 生物质快速热解制备生物油

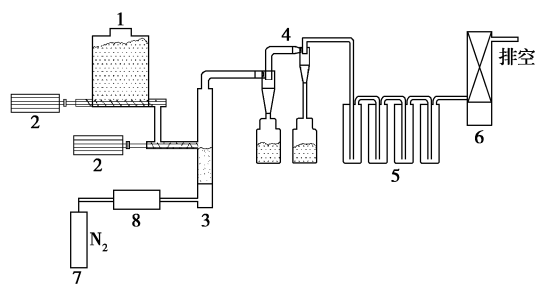
采用樟子松锯末为原料,粒径大小为30~80目、含水量为9.22%。反应器为实验室自制鼓泡流化床反应器,处理能力为2 kg/h。流化床流化介质为40~80目的河砂,流化气体为氮气,气体流速为3.6 m³/h,流化床反应器温度为500℃,停留时间小于1 s。分级冷凝系统共4级,冷却介质为冰-水-氯化钠混合体系,得到4种生物油。电捕焦油器为50 kV高压静电捕获装置,将其连接于分级冷凝系统后,得到1种生物油。该流化床反应器装置如图1

收稿日期:2009-12-03

基金项目:河南省科技厅资助项目(74300510015)

作者简介:石文(1983-),男,硕士生;张瑞芹(1965-),女,教授,主要从事生物质可再生能源及环境化学方面的研究,通讯联系人,0371-67781163, rqzhang@zzu.edu.cn。

所示。



1—料箱;2—螺旋进料系统;3—鼓泡流化床反应器;
4—二级旋风分离器;5—一级冷凝系统;6—电捕获器;
7—流化载气;8—载气预热器

图 1 分级冷凝鼓泡流化床反应器装置图

1.2 各级生物油的分析

生物油的物理特性分析主要包括含水量(KF-II型微量水分测定仪)、热值(ZDHW-6000全自动量热仪)、黏度(TP525运动黏度仪)、闪点(TP512开口闪点仪)、pH(HI223型高精度pH仪)以及元素分析(Vario EL型元素分析仪)等。各级生物油的化学组成分析采用美国Agilent7890A/5975C型气质谱连用仪。

2 结果与讨论

2.1 各级生物油的产率分布

生物质裂解气中含有沸点高低不同、分子量大小不同的各种气体。当气体通过温度为110~120℃的一级冷凝器时,高沸点的物质被冷凝下来,记为一级油。未冷凝的气体进入温度为90~100℃的二级冷凝器,较高沸点的物质再次冷凝,记为二级油。未冷凝的气体再依次进入温度为50~60℃、30~40℃的三级、四级冷凝器,得到的生物油记为三级油、四级油。最后剩余的未冷凝气体进入高压电捕获器,在此收集到的生物油记为电捕油。以樟子松锯末为原料,通过分级冷凝及电捕获器得到的生物油总产率可以达到65%~70%。电捕油的产率最高为25.9%,其次是一级油20.9%,二级油(10.9%)、三级油(6.0%)及四级油的产率依次降低(2.4%)。

生物质热解气主要是由挥发性的有机物与难挥发性的低聚物组成^[8],另外还含有一定量的水。当350℃的热解气遇到110~120℃的一级冷凝器时,较高沸点的有机物及低聚物得到冷凝。随着高沸点组分的逐步冷凝,生物油的产率逐级减低,但电捕油的产率却突然升高,这表明生物油很难通过

冰-水-氯化钠冷凝体系得到完全的收集,可能是由于生物油形成了气溶胶状物质,因此必须辅以其他手段才能将其收集完全。实验表明电捕获器能很有效的收集生物油^[9-11]。本文得到的生物油产率分布与Boateng等^[11]报道的数据相比,有较大差别,可能是由于采用了不同的原料、不同的热解条件以及不同的冷凝介质等因素引起的,但各级生物油的产率分布趋势是相同的。

2.2 分级冷凝与电捕生物油的理化特性

表1显示,电捕油的含水量为10.87%,明显低于分级冷凝生物油的含水量,主要原因是生物油中的水分比较容易被分级冷凝系统分离。提高生物油的热值,改善点火特性,必须脱除生物油中的水分^[12],但目前尚无有效脱除生物油中水分的方法^[13-16]。而分级冷凝与电捕获器能简便有效地脱除水分,并且可以避免对生物油组分的破坏。

表 1 分级冷凝及电捕油的物理特性分析

物理性质	分级冷凝系统				电捕油
	一级油	二级油	三级油	四级油	
含水质量分数/%	24.05	29.45	62.07	51.42	10.87
热值/MJ·kg ⁻¹	16.64	13.45	—	—	19.88
40℃黏度/mm ² ·s ⁻¹	22.25	12.15	1.31	2.39	68.57
60℃黏度/mm ² ·s ⁻¹	8.37	5.26	1.01	1.53	19.99
闪点/℃	118	122	116	121	127
pH	2.34	2.28	2.12	2.98	2.77
密度/g·cm ⁻³	1.207	1.190	1.092	1.124	1.268
元素分析(质量分数)/%					
C	43.88	25.46	16.18	20.78	52.50
H	8.60	9.19	11.55	10.78	7.28
O	46.92	64.69	71.83	67.93	39.27
N	0.34	0.39	0.18	0.26	0.35
S	0.26	0.27	0.26	0.25	0.59

低含水量的电捕油热值高于高含水量的分级冷凝生物油,并且电捕油的氧元素含量也最低,因此电捕油比较适宜于作为燃料使用。三级油、四级油由于含水量过高而不可燃,但是它们有较为适宜的 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{C})$ 比,更适合用于催化重整制氢。尽管含水量较低的电捕油与分级冷凝生物油相比黏度较大,但是60℃时电捕油的黏度已明显低于40℃时的黏度。通过各级生物油的pH发现,分级冷凝与电捕获器不能改善生物油的酸度。

2.3 分级冷凝系统与电捕获器分离生物油的性能评价

各级生物油和电捕油的GC-MS分析显示,二

级油、三级油及四级油的化学组成主要是保留时间在 16 min 之前的物质,并且组成相对简单。而一级油的化学组分主要是保留时间在 25 min 之后的物质,化学组成则十分复杂。电捕油与一级油的化学组成十分类似,由表 2 可见生物油的主要组分均为含氧有机物,这即是生物油高含氧量的主要原因。

表 2 电捕油与一级油的主要化学组成

编号	保留时间/min	化合物名称	相对面积/%	
			电捕油	一级油
1	15.461	乙酸	9.08	8.55
2	38.173	2-甲氧基-4-丙烯基苯酚	6.72	6.23
3	36.499	2,6-二甲氧基苯酚	5.41	5.28
4	48.239	2,6-二甲氧基-4-丙烯基苯酚	5.04	3.41
5	15.757	糠醛	4.54	3.82
6	26.814	2-甲氧基苯酚	4.48	5.40
7	10.615	1-羟基-2-丙酮	4.48	7.24
8	34.904	2-甲氧基-4-乙烯基苯酚	4.13	3.59
9	42.904	香草醛	3.43	2.89
10	29.225	4-甲基-2-甲氧基苯酚	3.14	3.71
11	25.992	3-甲基-2-甲氧基-2-环戊烯-1-酮	2.36	3.47
12	44.922	1-(4-羟基-3-甲氧基苯基)乙酮	2.26	1.78
13	34.185	3-烯丙基-6-甲氧基苯酚	2.13	2.33
14	42.33	2,6-二甲氧基-4-烯丙基苯酚	1.78	1.36
15	36.191	(E)4-丙烯基-2-甲氧基苯酚	1.39	1.49
16	24.506	1,2-环戊二酮	0.99	1.71
17	24.083	2(5H)-呋喃酮	1.19	1.58
18	31.001	4-乙基-2-甲氧基苯酚	1.19	1.56
19	43.242	1,2-二氢菲	3.74	0
20	38.33	3-羟基-4-甲氧基苯甲酸	0	2.26

对 GC-MS 检测到的每种物质进行了归类,然后对每类物质的相对峰面积进行累加,结果见表 3。除酸类物质平均分布外,其他各类的物质均主要分布在电捕油及一级油中,酚类物质最为显著。

表 3 化合物在各级生物油中的分布

	相对面积/%				
	电捕油	一级油	二级油	三级油	四级油
酸类	21.83	24.64	26.85	12.21	14.46
酚类	42.88	41.24	8.47	2.76	4.64
醛类	36.89	31.99	14.28	8.86	7.98
酮类	25.07	32.21	19.89	11.21	11.62
醚类	19.96	45.47	19.62	8.15	6.79
其他	34.97	32.17	17.79	7.66	7.41

为了进一步研究分级冷凝系统及电捕获器对生

物油的分离效果,对相应的化学物质做了分类:第 1 类是完全分离,即这些组分在二级油、三级油及四级油中不存在或质量分数低于 5%,基本全部分布在电捕油与一级油中;第 2 类是富集分离,若一种物质在电捕油与一级油中的质量分数大于 70%,则归属为富集分离;第 3 类是平均分布,即一种物质分布在各级生物油中,并且在各级生物油中的质量分数都小于 70%。通过计算,最后得到各级生物油分离的统计分析结果:有 40.1% 的物质完全分离,这类物质主要是香草醛、1,2-环戊二酮、2-甲氧基-4-丙烯基苯酚、2,6-二甲氧基-4-丙烯基苯酚等酚类等化合物以及一些芳香族化合物。有 15.8% 的物质在电捕油及一级油中富集,主要包括 2-甲氧基苯酚、2,6-二甲氧基苯酚等。另外有 44.1% 的物质平均分配在各级生物油中,主要是乙酸、羟基丙酮、糠醛等。这表明分级冷凝系统及电捕获器对大分子质量的酚类、醛酮类物质可以实现完全分离,但是对分子质量较小的乙酸、羟基丙酮等物质则很难分离,这也是各级生物油酸度均较大的原因。

3 结语

以樟子松锯末为原料,在鼓泡流化床上进行了热解实验,采用分级冷凝系统及电捕获器收集生物油,共收集到 5 种生物油,其中电捕油的产率最高为 25.9%,其含水量较低(10.87%)。采用分级冷凝与电捕获器联合分离收集生物油,能简单有效地脱除水分,完全分离大分子质量的酚类、醛酮类物质,但对乙酸等小分子量的物质分离效果不显著。而稍微加热便可大幅度的降低生物油的黏度,增加其流动性。得到的各级生物油可根据各自特性用于不同用途,简化了生物油后续加工的难度。

参考文献

- [1] Bridgwater A V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass[J]. Chem Eng J,2003,91:87-102.
- [2] 李九如,齐国利. 稻壳热解和生物油精制的研究[J]. 现代化工,2009,29(1):39-42.
- [3] Czernik S, Bridgwater A V. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil[J]. Energy and Fuels,2004,18(2):590-598.
- [4] Sanding E, Walling G, Daugaard D E, et al. The prospect for integrating fast pyrolysis into biomass power systems[J]. Power Energy Systems,2004,24(3):228-238.
- [5] Murwanashyaka J N, Pakdel H, Roy C. Separation of syringol from birch wood-derived vacuum pyrolysis oil[J]. Separation and Purification Technology,2001,24(1/2):155-165.

(下转第 55 页)

母液,然后再将滤液冷冻干燥 48 h,即得发泡剂。

实验所用啤酒废酵母来自华润雪花啤酒(绵阳)有限责任公司;Ca(OH)₂、NaHSO₃、明胶、甲醇,均为分析纯;卡拉胶、黄原胶为食品级。

1.2 发泡剂性能测试与表征

采用高速搅拌法对发泡剂的半衰期、起泡高度以及稳定时间等性能进行测试,最后通过溶液表面张力和黏度对发泡剂性能进行机理研究。将以按一定比例混合的发泡剂和水溶液 100 mL 倒入 1 000 mL 带有刻度的烧杯中,在转速为 3 600 r/min 的搅拌速度下发泡 3 min,记下泡沫体积和高度后静置计时。发泡剂发泡完全后至发泡液析出 50 mL 所需时间为发泡剂的半衰期;当泡沫体积还剩下 100 mL 时,可认为此时泡沫基本消完,记录下时间即为发泡剂泡沫稳定时间。仪器包括芬兰 KSV 公司 Sigma 700 表面张力仪和美国 Brookfield 公司 LV-DV II 黏度计。

2 结果与讨论

2.1 发泡剂制备条件的优化

实验发现水解时间越长,水解程度越深,水溶液中的小分子也更多,但在发泡能力上有所增强,稳定时间却不甚理想;如果水解时间过短,一些蛋白质大分子无法溶于水中,导致起泡性很差。蛋白质水解是一个极不稳定的过程,除了水解时间外,水解温度和水解剂的选择也是影响蛋白质水解结果的重要因素,尤其是对于蛋白质中的一些较敏感的氨基酸更是如此。基于此,在单因素实验基础上以水解温度、Ca(OH)₂ 浓度(质量分数)、水解时间为 3 个因素,每个因素取 3 个水平,设计 L₉(3³) 正交实验,将发泡高度和稳定时间作为考察目标。正交实验结果

(表略)显示,影响发泡剂泡沫体积因素的主次顺序为水解温度 > Ca(OH)₂ 浓度 > 水解时间,而影响其稳定时间的主次因素为 Ca(OH)₂ 浓度 > 水解时间 > 水解温度。考虑到降低实验成本,最终得出 2 个考察目标的最佳条件为:水解温度 80℃、Ca(OH)₂ 质量分数 1.5%、水解时间 3 h。以此最优方案制得发泡剂,对其基本性能进行测试,结果表明实验室自制蛋白质发泡剂与某国产动物蛋白发泡剂性能相近,基本达到预期目标。

2.2 表面张力对发泡剂性能的影响

依照上述正交实验最佳条件制备发泡剂,冷冻干燥后分别配制质量分数为 2%、3%、4%、5% 的发泡剂溶液,以及在 5% 发泡剂溶液中移入 0.1 mL 甲醇的混合溶液,通过测试溶液表面张力对发泡剂溶液的发泡性能进行研究。

图 1 为不同浓度发泡剂与发泡体积及泡沫稳定时间的关系曲线,可看出随着发泡剂浓度增加,其发泡性能也随之增加。这与图 2 中发泡剂浓度-溶液表面张力关系曲线产生了一定的关联:溶液表面张力的降低可以提升发泡剂的起泡能力,当溶液表面张力降至最低时,其发泡体积也达到了此阶段的最高值。当发泡液浓度较低(小于 2%)时,溶液中的水溶性蛋白质含量较低,其疏水性蛋白质含量少,不能充分地形成气-液界面,导致发泡剂泡沫体积较小;但随着发泡剂浓度的不断增大,溶液表面张力减小,体系表面能也随之减小,溶液起泡性增加。而 0.1 mL 甲醇的加入使溶液的表面活性基团吸附量增大,醇羟基一定程度地增强了溶液的水合作用,从而进一步降低了溶液表面张力,发泡剂起泡性能有所增加。但图 1 也显示,不同浓度发泡液的泡沫稳定时间并不是与其溶液表面张力变化呈完全对应的

(上接第 53 页)

[6] 李世光,徐绍平,路庆花,等.快速热解生物油柱层析分离与分析[J].太阳能学报,2005,26(4):549-555.
 [7] 武景丽,汪丛伟,阴秀丽,等.生物油分离方法的研究进展[J].石油化工,2008,37(1):95-99.
 [8] 陆强,朱锡锋,李文志,等.生物质快速热解产物在线催化提质研究[J].科学通报,2009,54(8):1139-1146.
 [9] Garcia-Perez M, Wang X S, Shen J, et al. Fast pyrolysis of oil mallee woody biomass: Effect of temperature on the yield and quality of pyrolysis products[J]. Ind Eng Chem Res, 2008, 47: 1846-1854.
 [10] Heo H S, Park H J, Park Y K, et al. Bio-oil production from fast pyrolysis of waste furniture sawdust in a fluidized bed[J]. Bioresource Technology, 2010, 101: S91-S96.
 [11] Boateng A A, Daugaard D E, Goldberg N M, et al. Bench-scale flu-

idized-bed pyrolysis of Switchgrass for bio-oil Production[J]. Ind Eng Chem Res, 2007, 46: 1891-1897.

[12] 刘荣厚,牛卫生,张大雷.生物质热化学转换技术[M].北京:化学工业出版社,2005.
 [13] 张琦,常杰,王铁军,等.固体酸改质生物油的研究[J].燃料化学学报,2006,34(6):680-684.
 [14] Chaala A, Ba T, Garcia-Perez M, et al. Colloidal properties of bio-oils obtained by vacuum pyrolysis of softwood bark: Aging and thermal stability[J]. Energy and Fuels, 2004, 18: 1535-1542.
 [15] 吴汉靓,刘荣厚,邓春健.木屑快速热裂解生物油特性及其红外光谱分析[J].农业工程学报,2009,25(6):219-223.
 [16] 郑志锋,蒋剑春,戴伟娣,等.生物质能源转化技术与应用:Ⅲ.生物质热解液体燃料油制备和精制技术[J].生物质化学工程,2007,41(5):67-77. ■