

科研与开发

生物质裂解油在柴油中乳化的研究

栗晓静, 张素平, 李其义, 许庆利, 颜涌捷

(华东理工大学生物质能研究中心, 上海 200237)

摘要:以乳化液稳定性为评价指标,研究了复配乳化剂、助乳化剂、助乳化剂与复配乳化剂质量比 $[m(C)/m(T)]$ 及生物质裂解油在乳化液中质量分数的选择,并考察了HLB值、乳化温度、乳化时间、乳化方式、搅拌方式对乳化液稳定性的影响。实验结果表明:采用质量分数1.7%的T-85和乳化剂A的复配乳化剂, $m(C)/m(T)$ 为0.05的正辛醇为助乳化剂,在HLB值为8、乳化温度为20~40℃的条件下,将质量分数5%的生物质裂解油在柴油中高速乳化5min,其中,乳化方式为T-85溶于生物质裂解油,乳化剂A溶于柴油,边搅拌柴油边加入生物质裂解油,再加入助乳化剂,乳化液的稳定性较好,稳定时间可达20d。

关键词:生物质裂解油;柴油;乳化液;乳化

中图分类号:TE667

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)09-0036-04

Emulsion of biomass pyrolysis oil in diesel oil

LI Xiao-jing, ZHANG Su-ping, LI Qi-yi, XU Qing-li, YAN Yong-jie

(Research Center for Biomass Energy, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: With emulsion stability as the evaluation index, the selections of combined surfactants, cosurfactants, the ratio of cosurfactants and combined surfactants, the mass fraction of biomass pyrolysis oil in emulsion are researched. The effects of HLB value, emulsifying temperature, emulsifying time, emulsifying method, and stirring method on the emulsion stability are investigated. The optimal reaction conditions are as follows: 1.7% of combined surfactants of T-85 and Surfactant A, n-octanol with $m(C)/m(T) = 0.05$ as cosurfactant, HLB value of 8, emulsifying temperature of 20~40℃, 5% of biomass pyrolysis oil added into diesel oil, 5 min of high-speed emulsification. Emulsifying method is that T-85 is dissolved in biomass pyrolysis oil and emulsifier A is dissolved in diesel oil, then biomass pyrolysis oil is added into diesel oil with stirring, finally the cosurfactant is added. At the optimal conditions, the stability time of emulsion can last for 20 days.

Key words: biomass pyrolysis oil; diesel oil; emulsion; emulsification

由于生物质裂解油具有高含水量和高含氧量、低热值、高点火温度、高黏度、强腐蚀性等特点,并且其组成与结构非常复杂,使得生物质裂解油的应用相当有限。生物质裂解油由于其组成和烃类燃油有差别,所以不能直接与烃类燃油混溶,但借助乳化剂可使生物质裂解油混溶于烃类燃油。Chiaromonti D等^[1]、Ikura M等^[2]通过实验发现,在相同条件下,乳浊液比纯生物质裂解油有更高的稳定性,腐蚀性减小及黏度增加缓慢。本实验目的是寻找合适的乳化剂,制备出稳定时间长的生物质裂解油-柴油乳液。由于生物质裂解油是一种复杂的有机物,采用单一乳化剂对生物质裂解油和柴油的混合液进行乳化,效果往往不好,需要采用由水溶性和油溶性乳化剂组成的复配乳化剂进行乳化才能满足使用要求。笔者对复配的乳化剂进行筛选,通过考察乳化液稳定性的方法对生物质裂解油和柴油混合制备乳液

技术进行研究。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

0#柴油,市售;T-85、T-80、S-80、S-85、油酸、OP,化学纯;乳化剂A(由聚甘油二油酸酯和单硬脂酸甘油酯两种乳化剂配制而成),化学纯;正辛醇,分析纯。上海大普仪器有限公司 PHS-25BS 数字酸度计;上海良晶玻璃仪器厂乌氏黏度计;德国 Elementar vario EL III 元素分析仪;奥林巴斯 CKX41 型显微镜。

1.2 实验原料

实验中所用生物质快速裂解油是用锯木屑经过快速裂解得到,将其经过离心(4 000 r/s, 10 min)后使用。表1为生物质裂解油离心上层液的主要化学成分及其相对质量分数。

收稿日期:2010-06-18

基金项目:国家“863”计划资助项目(2009AA05Z402)

作者简介:栗晓静(1984-),女,硕士生,lixiaojing0219@163.com;张素平(1972-),女,博士,副教授,硕士生导师,主要从事生物质能的研究与开发,通讯联系人,021-64253283, supingzhangcn@yahoo.com.cn。

表1 生物质裂解油的主要化学成分及组成

化学成分	水	甲醇	乙酸甲酯	D-阿洛糖	羟基丙酮	甲基丙酮
质量分数/%	44.60	14.70	8.99	7.00	5.49	2.68
化学成分	2,5-二甲氧基四氢呋喃	三甲基硅醇	乙酸	2-羟基-3-甲基-2-环戊烯酮	邻甲氧基苯酚	丙酮
质量分数/%	2.44	2.40	2.40	0.94	0.94	0.85
化学成分	2-甲氧基对丙烯基苯酚	2-甲氧基对甲基苯酚	丙酸甲酯	2-甲氧基对乙基苯酚	环戊二酮	邻甲氧基四氢呋喃
质量分数/%	0.49	0.40	0.40	0.28	0.28	0.16

1.3 复配乳化剂的选择

从乳化剂的角度考虑:①要能形成紧密的界面膜;②表面活性要高;③能够以一定速度从体相迁移到油/水界面上使界面张力降低。从分子结构考虑,若分子亲水性太强,将完全进入水相;若憎水性太强又将完全进入油相。只有在亲水基团与憎水基团有适当平衡时,复配乳化剂活性最高,乳状液最稳定。

1.4 助乳化剂的选择

通常助乳化剂为醇类,因为醇有利于微乳柴油的形成^[3]。助乳化剂亲水的头基较小,插入乳化剂定向单层后,形成混和膜,使该混合界面的堆积参数变大,更有利于微乳液的形成。

2 结果与讨论

2.1 复配乳化剂选择结果

用不同复配乳化剂制备乳化液,复配乳化剂质量分数都为2%,HLB值为8,将质量分数5%的生物质裂解油与柴油乳化。本实验乳化剂选择Span类、Tween类、油酸、OP聚醚、乳化剂A,实验结果如表2。由表2可知,将不同类型的水溶性和油溶性乳化剂进行复配,得出T-85+乳化剂A复配效果最好,稳定时间较长,达35h,通过实验发现,其最少用量为1.7%。因此选择T-85+乳化剂A复配乳化剂进行研究。

表2 复配乳化剂选择实验结果

复配乳化剂	T-85+S-85	T-80+S-85	T-85+S-80	T-80+乳化剂A	OP+S-85	T-80+油酸
稳定时间/h	0.5	立即沉淀	10.0	0.1	立即沉淀	立即沉淀
复配乳化剂	OP+乳化剂A	T-85+乳化剂A	T-85+油酸	OP+S-80	OP+油酸	T-85+S-80
稳定时间/h	立即沉淀	35.0	立即沉淀	立即沉淀	立即沉淀	0.5

2.2 助乳化剂选择结果

采用质量分数1.7%的T-85+乳化剂A复配乳化剂,助乳化剂用量为 $m(C)/m(T) = 0.05$,HLB值为8(参考文献[4]),将质量分数5%的生物质裂解油与柴油乳化。本文中助乳化剂选择正辛醇、正丁醇、乙醇、聚乙二醇400,实验结果如表3。由表3可知,助乳化剂为正辛醇时,形成乳化液稳定时间最长,为480h,因此选择正辛醇为助乳化剂进行研究。

表3 助乳化剂选择实验结果

助乳化剂	正辛醇	正丁醇	乙醇	聚乙二醇400
稳定时间/h	480	30	25	44

2.3 $m(C)/m(T)$ 的选择

采用正辛醇为助乳化剂,质量分数1.7%的复配乳化剂,HLB值为8,将质量分数5%的生物质裂解油与柴油乳化,考察 $m(C)/m(T)$ (0、0.01、0.03、0.05、0.07、0.10、0.15、0.20、0.25)对乳化液稳定性及乳液状态的影响。实验结果如图1。由图1可知,随着 $m(C)/m(T)$ 增加,乳化液稳定时间总体呈

先增加后减小的趋势。这是由于加入助乳化剂后,助乳化剂进一步降低了界面张力;增加界面膜的流动性。助乳化剂可进入界面膜中的乳化剂分子间,降低界面膜的刚性,增加流动性,减少形成微乳液所需的弯曲能,易形成微乳液。当界面的醇量增大到一定程度时,使得界面流动性过大,导致液滴间相互吸引在体系中起到主导作用,使得整个体系的胶束聚集数减少,微乳结构遭到破坏,从而引起溶液稳定性下降^[5]。

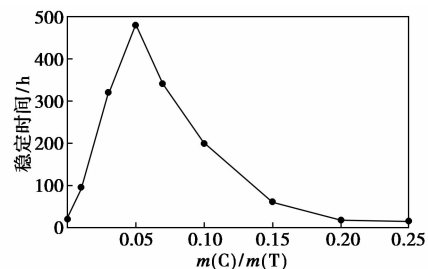


图1 $m(C)/m(T)$ 对乳化液稳定时间的影响

由此可得出,助乳化剂的加入量并不是越多越好,当 $m(C)/m(T) > 0.1$ 时会破坏乳化液的稳定

性。这与文献[6]所述相符合。从稳定时间及乳化剂成本考虑,选择 $m(C)/m(T) = 0.05$ 比较适合。

2.4 生物质裂解油在乳化液中质量分数的选择

在操作条件相同的情况下,分别选择生物质裂解油的质量分数为5%、10%、15%,考察不同质量分数的生物质裂解油形成稳定乳化液所需的最少乳化剂量,实验结果如表4。由表4可知,生物质裂解油的质量分数每提高5%,所需乳化剂最少用量增加趋势变大,即乳化剂成本增加速度增快,如果一味追求生物质裂解油比例,将会使成本增加过多,得不偿失。此外,生物质裂解油有一定的腐蚀性,因此生物油的加入量不宜过多。因此,选择生物质裂解油质量分数为5%较合适,即乳化剂质量分数为1.7%。

表4 不同质量分数的生物质裂解油所需乳化剂量 %

生物质裂解油的质量分数	5	10	15
乳化剂最少用量(质量分数)	1.7	3.7	6.8

2.5 HLB 值对乳化液稳定性的影响

用不同量的 T-85 和乳化剂 A 复配并辅以 $m(C)/m(T) = 0.05$ 的正辛醇作为乳化剂进行实验,考察不同 HLB 值对乳化液稳定性的影响。实验中,乳化剂质量分数为1.7%,生物质裂解油质量分数为5%,乳化温度为20℃,乳化时间为5 min。实验结果如表5。由表5可知,HLB 值从6提高到9,乳化液稳定时间呈先增加后急剧减小的趋势,并且乳化液先由混浊状变为表观均匀再变为混浊状。因此,要形成柴油-生物质裂解油稳定体系,应使 HLB 值保持在8。与文献[4]结论一致。

表5 不同 HLB 值乳化液稳定时间

复配乳化剂 HLB 值	6.0	6.5	7.0	7.5	7.8	8.0	8.2	8.5	9.0
稳定时间/h	1	4	17	40	300	480	280	80	3

2.6 乳化温度对乳化液稳定性的影响

在其他实验条件不变的情况下,改变乳化温度,用质量分数1.7%的 T-85 和乳化剂 A 复配并辅以 $m(C)/m(T) = 0.05$ 的正辛醇作为乳化剂,HLB 值为8,考察不同温度(10、20、30、40、50、60、70、80℃)对乳化液稳定性的影响。实验结果表明,随着乳化温度升高,乳化液稳定时间呈先上升后下降的趋势,在20~40℃稳定时间变化较小,并且在此温度下也易于贮存。其原因可能是,在较低温度下,乳化剂和生物质裂解油的黏度较大,不利于细小液滴的形成。

随着温度的升高,乳化剂和生物质裂解油的黏度下降,单位乳化时间内形成的分散相液滴直径减小,乳化液的稳定性随之也会提高。但当乳化温度升高到非离子乳化剂的浊点时,乳化剂由于溶解度降低而析出,从而降低了乳液的稳定性^[7]。这也与文献[4]中的结论一致。因此,可认为较好的乳化温度范围为20~40℃。

2.7 乳化时间对乳化液稳定性的影响

考察乳化时间2.5~25.0 min 对乳化液稳定性的影响。实验结果表明,当乳化时间增至5.0 min 时,其稳定时间增加到20 d;当乳化时间增加到7.5 min 时,与乳化时间为5.0 min 相比,乳化液稳定时间增加了1 d,乳化时间增加到10.0~20.0 min 时,其稳定时间没有发生变化,当乳化时间增加到25.0 min 时,稳定时间呈下降趋势。通过不同乳化时间下形成乳化液稳定时间对比,可以知道延长乳化时间,并不能使生物质裂解油颗粒粒径更加细小,相反乳化时间过长,可能乳化液分散相会重新凝聚使乳化液不稳定。因此,乳化时间并不是越长越好。综合考虑成本等因素,适合的乳化时间为5.0 min 左右。

2.8 乳化方式对乳化液稳定性的影响

对由 T-85 和乳化剂 A 复配并辅以正辛醇作为乳化剂所形成的乳化液体系,采用不同的乳化方式进行了乳化液稳定性对比实验。实验结果如表6。从表6可知,第E种乳化方式优于其他几种乳化方式。

表6 乳化方式对乳化液稳定性的影响

乳化方式	A	B	C	D	E	F
稳定时间/d	15	15	15	18	20	15

注:油相为柴油,水相为生物质裂解油。A—复配乳化剂、助乳化剂溶于油相,水相缓慢加入到油相中;B—复配乳化剂、助乳化剂、水相全加入油相中,再搅拌;C—复配乳化剂、助乳化剂溶于油相,水相一次加入到油相中;D—T-85 溶于水相,乳化剂 A 和助乳化剂溶于油相,边搅拌边在油相中加入水相;E—T-85 溶于水相,乳化剂 A 溶于油相,边搅拌边在油相中加入水相,最后加入助乳化剂;F—复配乳化剂先加入到油相中,边搅拌边在油相中加入水相,再加入助乳化剂。

2.9 搅拌方式对乳化液稳定性的影响

在其他条件不变的情况下,采用几种不同的搅拌方式进行了乳化液稳定性对比实验。实验结果如表7。由表7可知,低速乳化的乳化液稳定时间稍短些,可能是转速较低,不利于乳化剂和柴油及生物质裂解油的分散。

表7 搅拌方式对乳化液稳定性的影响

搅拌方式	A	B	C	D	E	F
稳定时间/d	15	20	18	18	18	18

注:A—低速(转速 = 100 r/min)乳化 5 min; B—高速(转速 = 1 300 r/min)乳化 5 min; C—高速乳化 2.5 min, 停 10 min, 低速乳化 2.5 min; D—高速乳化 2.5 min, 再低速乳化 2.5 min; E—低速乳化 2.5 min, 停 10 min, 高速乳化 2.5 min; F—低速乳化 2.5 min, 高速乳化 2.5 min。

2.10 乳化液理化性质

实验中形成的稳定的乳化液所用乳化剂为质量分数 1.7% 的 T-85 和乳化剂 A 复配及 $m(C)/m(T) = 0.05$ 正辛醇为助乳化剂形成的, HLB 值为 8, 乳化时间 5 min, 乳化温度 30℃。由表 8 中乳化液的主要理化性质可知, 除 pH 外, 乳化液的其他性质与生物质裂解油相比都有较大改善。

生物质裂解油和柴油形成稳定乳化液为棕黑色不透明液体。本实验将质量分数 5% 的生物质裂解油与柴油乳化形成乳化液, 通过奥林巴斯显微镜放大 400 倍观察, 可知颗粒分散较均匀且细微。

表8 生物质裂解油、柴油及其乳化液的理化性质和元素组成

参数	柴油	生物质裂解油	乳化液
密度/ $g \cdot mL^{-1}$	0.83	1.12	0.85
热值/ $MJ \cdot kg^{-1}$	46.74	18.56	44.18
运动黏度(25℃)/ $mm^2 \cdot s^{-1}$	3.195	15.410	4.810
pH	—	3.22	4.73
C 质量分数/%	85.58	47.97	83.23
H 质量分数/%	14.25	6.89	13.93
O 质量分数/%	—	44.98	2.51
N 质量分数/%	0.12	0.10	0.13
S 质量分数/%	0.120	0.060	0.123

3 乳化机理分析

生物质裂解油含有酚类、酮类、醛类等多种化合物, 其中的亲水性基团(如羟基、羰基等)会与乳化剂中亲水的聚氧乙烯基相结合, 而乳化剂中憎水的碳氢链将朝向柴油^[8]。因此, 乳化剂分子会在界面上富集并形成整齐的定向排列, 形成薄膜, 将分散相生物质裂解油和连续相柴油分开, 从而使生物质裂解油的细小颗粒不易因互相碰撞、合并而发生破乳, 可形成相对稳定的乳化液, 因此加入乳化剂能使乳化液表面张力降低。由表 9 可知无乳化剂时乳化液表面张力比较大, 不能形成稳定的乳化液, 当加入单一乳化剂时, 乳化液表面张力明显降低也说明了以上内容。

而加入复配乳化剂时, 复配乳化剂(T-85 和乳

化剂 A) 吸附在界面上, 乳化剂分子间发生相互作用, 甚至形成配合物。由于乳化剂分子间强烈作用, 界面张力降低更多, 乳化剂在界面上的吸附量增大, 形成更紧密的排列, 界面膜强度增大, 液滴的稳定性增高^[9]。表 9 中加入复配乳化剂后乳化液表面张力更低的实验结果与之相符。加入助乳化剂形成混和膜, 使该混合界面的堆积参数变大, 更有利于乳化液的形成。

表9 不同情况下乳化液表面张力

项目	无乳化剂	单一乳化剂	复配乳化剂
表面张力/ $m \cdot Nm^{-1}$	11.0631	1.6191	0.6772

注: 表中表面张力测试方法参考文献[10]。

4 结论

质量分数 1.7% 的 T-85 和乳化剂 A 作为复配乳化剂, $m(C)/m(T) = 0.05$ 的正辛醇作为助乳化剂, 这两者形成的乳化剂乳化效果较好; 综合各个因素考虑, HLB 值为 8, 乳化时间为 5 min, 乳化温度为 20 ~ 40℃, 将质量分数 5% 的生物质裂解油乳化 5 min 形成的乳化液稳定性较好; 乳化方式为 T-85 溶于生物质裂解油, 乳化剂 A 溶于柴油, 边搅拌柴油边加入生物质裂解油, 再加入助乳化剂, 搅拌方式为高速乳化 5 min, 这时形成的乳化液稳定性较好; 在最优条件下所形成乳化液稳定时间可达 20 d。

参考文献

- [1] Chiaromonte D, Bonini M, Fratini E. Development of emulsions from biomass pyrolysis liquid and diesel and their use in engines-Part 2: Tests in diesel engines[J]. Biomass and Bioenergy, 2003, 25(1): 101 - 111.
- [2] Ikura M, Stanculescu M, Hogan E. Emulsification of pyrolysis derived bio-oil in diesel fuel[J]. Biomass and Bioenergy, 2003, 24(3): 221 - 232.
- [3] 傅和青, 张心亚, 黄洪, 等. 助乳化剂及其对细乳液聚合的影响[J]. 现代化工, 2004, 24(4): 62 - 64.
- [4] 张健, 杨续来, 陆强, 等. 复配乳化剂乳化生物油/柴油技术[J]. 农业机械学报, 2009, 40(2): 103 - 106.
- [5] 张健, 杨续来, 陆强, 等. 生物油乳化特性研究[C]//第二届全国研究生生物质能研讨会论文集. 广州: 中国科学院广州能源研究所, 2007, 12: 272 - 277.
- [6] 杨培志, 华冬梅, 赵德智, 等. 柴油微乳液研制及影响因素的考察[J]. 辽宁化工, 2006, 35(3): 134 - 136.
- [7] 董英, 林琳, 徐自明. 米糠油生物柴油: 水乳化油的稳定性及燃料性能[J]. 农业机械学报, 2008, 39(3): 32 - 36.
- [8] 梁伟, 王铁军, 张琦, 等. 生物质快速热解油水相溶液超声乳化特性[J]. 燃料化学学报, 2009, 37(6): 684 - 691.
- [9] 刘程, 米裕民. 表面活性剂性质理论与应用[M]. 北京: 北京工业大学出版社, 2003.
- [10] 朱步瑶, 赵国玺. 液体表(界)面张力的测定: 滴体积法介绍[J]. 化学通报, 1981(6): 21 - 26. ■