

生物油的分离与乳化研究

阮仁祥, 张颖, 朱锡锋

(中国科学技术大学安徽省生物质洁净能源重点实验室, 安徽 合肥 230026)

摘要: 为了提高生物油品质,使其能够作为内燃机燃料使用,以辛醇为乳化剂,对生物油与柴油/汽油的乳化进行了研究。综合研究了乳化油的水分含量、酸度、运动黏度、燃烧热以及稳定性等参数。实验结果表明所得乳化油酸度低,含水率低,性质稳定,燃烧性能优良,有望替代柴油/汽油使用。与此同时,乳化实验实现了对生物油轻质组分与重质组分的有效分离:绝大部分轻质组分进入乳化液相,而大部分酸性组分及重质组分如木质素低聚物等则保留在水相。该方法操作简单,方便快捷,可以实现大规模应用,是生物油精制应用的一条新路径。

关键词: 生物油; 0#柴油; E93#汽油; 分离; 乳化; 1-辛醇

中图分类号: TE667; TK6

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)12-0037-03

Research on separation and emulsification of bio-oil

RUAN Ren-xiang, ZHANG Ying, ZHU Xi-feng

(Anhui Province Key Laboratory of Biomass Clean Energy, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: In order to improve the quality of bio-oil for its application in internal-combustion engine, a series of bio-oil emulsification experiments with 0# diesel fuel and E93# gasoline is carried out. 1-octanol is chosen as surfactant. The water content, acidity, viscosity, heat of combustion and stability of emulsified oil are explored. The results show that the emulsified oil exhibits low acidity, low water content, stability and good combustion property, which maybe expected to replace diesel fuel or gasoline. Otherwise, bio-oil could be separated effectually by the emulsification process: most light organic fractions of bio-oil enter the emulsion phase; meanwhile, most organic acids and heavy fractions of bio-oil such as pyrolytic lignin are retained in water phase. The process is a novel way for bio-oil refining due to its simplicity, convenience and possibility for the commercialized application of bio-oil.

Key words: bio-oil; 0# diesel oil; E93# gasoline; separation; emulsification; 1-octanol

生物质能是唯一能够获得液体、气体和固体燃料的可再生能源,发展和利用生物质能对人类社会的可持续发展意义重大。生物质快速热裂解技术^[1-3]能够快速高效地得到大量液体产物。但是生物油含氧高,热值低,腐蚀性强,含水量大^[4],不能直接用于内燃机^[5-6],需精炼处理才能进一步使用。目前,生物油精炼提质的方式主要有催化裂解^[7-8]、催化加氢^[9-10]、催化重整^[11]和乳化^[12-14]等。前几种精炼方法往往需要复杂的耐高温高压的设备,且催化剂容易失活,难以达到满意的效果。添加一定的乳化剂将生物油与汽柴油乳化是一条便捷高效的利用生物油的方法^[15]。Chiaromonti等^[16]将生物油与柴油的乳化油用于内燃机使用,得到了满意的结果。本课题组曾报道了在超临界乙醇条件下木质素的裂解^[17],成功地实现了将木质素低聚物降解为小分子化合物。笔者在前人研究基础上考察了1-辛醇作为乳化剂对生物油与0#柴油以及E93#汽油的

乳化作用,并研究了乳化油的水分含量、酸度、运动黏度、燃烧热以及稳定性等参数。

1 实验部分

1.1 主要原料

实验中使用的生物油来自中国科学技术大学可再生洁净能源实验室,以稻壳为原料经快速热解得到的生物油^[18];柴油为中国石油化工集团公司市售0#柴油;汽油为中国石油化工集团公司市售的乙醇汽油E93#汽油;1-辛醇,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 实验方法与乳化装置

按顺序精确称取一定量的生物油,1-辛醇和0#柴油(或93#乙醇汽油)于具塞密闭容器中,加入磁力搅拌子后在15℃下充分搅拌30 min,搅拌速度为1 000 r/s,静置分层后即得乳化产品。乳化体系分成2层,其中上层为柴油富集相,下层为黑色黏稠液

收稿日期:2010-07-02

基金项目:国家“973”重点基础研究发展计划(2007CB210205);中国科学院知识创新计划(KGCX2-YW-3306);高等学校博士学科点专项科研基金(200803581021)

作者简介:阮仁祥(1985-),男,硕士生;张颖(1977-),女,副教授,硕士生导师,主要从事能源化工方面的研究,通讯联系人,zhzying@ustc.edu.cn。

体。研究发现,上层柴油富集相(即乳化油)性质稳定,且具有良好的燃料性能;下层为木质素低聚物与水分,可以通过简单的水洗方法^[19]得到有价值的木质素低聚物和乙酸富集相。

1.3 产品表征

为考察乳化油的性能指标,测试了乳化油水分含量、40℃下的运动黏度、酸度以及燃烧热等参数。其中水分含量由 ZKF-1 型卡尔费休水分测试仪(上海超精科技贸易有限公司)测出;运动黏度由 SYD-265H 型石油产品运动黏度测定器(上海昌吉地质仪器有限公司)测出;酸度由 0.1 mol/L KOH 滴定得出;燃烧热由 XRY-1B 型微机氧弹量热计(上海昌吉地质仪器有限公司)测定。

2 结果与讨论

2.1 生物油与柴油的乳化分离

2.1.1 辛醇与柴油用量对生物油萃取量的影响

为了考察辛醇和柴油的用量对生物油萃取的效果,分别固定生物油和柴油(或辛醇)的用量来观察辛醇(或柴油)用量的影响,其结果见表 1。

表 1 辛醇和柴油质量对生物油萃取量的关系^①

样品	$m(\text{生物油}):m(1\text{-辛醇}):m(0^\# \text{柴油})$	$w^{\text{②}}/\%$
1	1:0.25:0.5	5.93
2	1:0.25:1	4.87
3	1:0.5:1	21.16
4	1:0.5:2	13.20
5	1:1:1	43.15
6	1:1:2	33.75
7	1:1:4	27.37
8	1:2:2	56.65

注:①所有数据都是 3 次实验平均的结果,下同;② $w = [\text{上层乳化油质量} - (1\text{-辛醇质量} + 0^\# \text{柴油质量})] / m(\text{生物油})$ 。

从第 2、3、5 组数据,以及 4、6、8 组数据可以发现,在生物油和 0[#]柴油质量相同的前提下,生物油进入乳化油的质量分数随着辛醇用量的增加而增加;同样的,从第 1、2、3、4 组以及 5、6、7 组数据可以发现,生物油进入乳化油的质量(即质量分数)随着辛醇用量的增加而增加,而随着柴油用量的增加而减少。考虑到三者的成本是辛醇 > 柴油 > 生物油,所以应尽量减少辛醇的用量,但从前 4 组数据可以看出,生物油与辛醇的质量比低于 1:1 时不能很好地实现生物油的分离与乳化。综合考虑上述 2 个因素,本文中主要探讨了 3、5、6、7 四组实验,以考察生

物油的分离与乳化效果。

2.1.2 乳化油的性质——水分与酸度

生物油是生物质热裂解产物,含有大量水分和含氧有机化合物。其中乙酸、丙酸等小分子酸类化合物导致生物油有一定腐蚀性从而影响其作为燃料使用;而水的存在则增加了点火难度,同时降低了生物油热值。因而,乳化油的水分和酸度的变化是研究重点之一,其结果见表 2。

表 2 生物油和乳化油的水分与酸度

$m(\text{生物油}):m(\text{辛醇}):m(\text{柴油})$	水质量分数/%	酸度/ $\text{mg}(\text{KOH}) \cdot \text{g}^{-1}$
1:0:0	19.70	85.54
1:0.5:1	1.12	16.28
1:1:1	2.76	20.33
1:1:2	0.95	12.36
1:1:4	0.53	6.55
1:2:2	1.77	8.20

从表 2 可以看出,与生物油相比,乳化油的水分与酸度均大幅下降。乳化油的水质量分数均在 3% 以内,酸度则降低到生物油的 1/4 甚至 1/10 以下。由表 2 可知,在辛醇用量相同的前提下,乳化油水分及酸度均随柴油用量的增加而降低;相反,在柴油用量相同的前提下,乳化油水分及酸度均随辛醇用量的增加而增加。这点与表 1 的结论相互印证,其原因应该是生物油进入乳化油的成分越多,相应的水分及酸类化合物就越多。

2.1.3 乳化油的燃料性能——燃烧热与运动黏度

生物油与实验制备的乳化油的燃烧热以及 40℃ 下的运动黏度见表 3。

表 3 乳化油的燃烧热与运动黏度

$m(\text{生物油}):m(\text{辛醇}):m(\text{柴油})$	燃烧热/ $\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	运动黏度/ $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
1-辛醇 ^①	40.12	
生物油	16.20	18.39
0 [#] 柴油	43.36	3.31
1:1:1	38.29	5.99
1:1:2	40.78	4.64
1:1:4	42.62	3.48

注:①辛醇的运动黏度对乳化油的运动黏度也有重要影响,由于实验中辛醇的用量是相同的,因而没有测量。

从表 3 可以看出,作为燃料而言,乳化油的性能远远高于生物油:具有较高的燃烧热以及与柴油相

近的运动黏度。此外,乳化油的燃烧热与运动黏度均随着柴油比例的增加而逐渐趋向于柴油,这是由两方面原因共同作用的结果:一方面,辛醇比例相同的前提下生物油进入乳化油的量随着柴油的量增加而减少;另一方面,柴油在乳化油中比例随柴油用量的增加而增加。

通过生物油的分离与乳化,其中利于燃烧的轻质有机组分进入乳化油相,作为燃料得到了充分利用。此外,由于生物油含有一定量的氧,能够促进柴油充分燃烧^[12],因而生物油与柴油乳化是一个双赢的过程。

2.1.4 乳化油的稳定性

实验中制备的乳化油是以柴油为连续相,生物油为分散相的乳化体系。乳化油是热力学不稳定系统,静置一段时间后会发​​生破乳甚至分层现象,这是不愿意看到的。为了考察实验中制备的乳化油的稳定性,将制备好的几组乳化油分别置于65℃和80℃下各96 h(即4天),未发现分层现象,但乳化油颜色稍有加深。说明实验所得乳化油性质稳定、可靠,可以满足长时间及高温存放的需要。

2.2 生物油与汽油的乳化分离

为了考察1-辛醇作用下生物油与汽油的乳化效果,进行了类似实验,其操作过程与柴油乳化部分相同。生物油/汽油乳化实验所得结果见表4。需要说明的是,实验中使用的汽油为市售E93[#]汽油,由于添加了乙醇,其燃烧热低于普通93[#]汽油。与未添加乙醇的汽油相比,根据相似相溶原理,添加乙醇的汽油可能更有利于乳化,实验中会有更大比例的生物油组分进入乳化油相。由于实验中使用的是同一批E93[#]汽油,因而无需测定汽油中乙醇的实际含量。

表4 生物油与汽油的乳化分离研究

$m(\text{生物油}):m(\text{辛醇}):m(\text{汽油}^{\text{①}})$	$w^{\text{②}}/\%$	水质量 分数/%	酸度/ $\text{mg}(\text{KOH})\cdot\text{g}^{-1}$	燃烧热/ $\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$
生物油		19.70	85.54	16.20
1:0.5:1	23.99	2.04	22.92	38.18
1:1:1	46.94	2.78	23.70	36.97
1:1:2	37.68	1.90	16.41	39.80
1:1:4	28.14	1.33	10.56	41.42

注:①E93[#]汽油的燃烧热实验值为41.50 MJ/kg;② $w = [\text{上层乳化油质量} - (1 - \text{辛醇质量} + 0^{\#}\text{柴油质量})] / m(\text{生物柴油})$ 。

从表4可以看出,生物油进入乳化油中的比例(即萃取率)与柴油乳化实验的规律相同,即萃取率

随1-辛醇的比例增加而增加,随汽油比例的增加而减少;燃烧热随汽油比例的增加而增加。分别考察相同比例的生物油,辛醇和柴/汽油的萃取率,可以看出汽油乳化时更多的生物油组分进入乳化油相;相应的,汽油乳化油的水分、酸度均略高于柴油的乳化实验。

由于93[#]汽油极易挥发,因而未进行高温稳定性实验,但乳化油室温下密封静置60天未发现破乳分层现象,说明实验中制备的汽油乳化油的稳定性优良,能够满足长期存放的需要。

3 结语

通过添加辛醇作为乳化剂制备了生物油与柴油/汽油的乳化液,同时实现了生物油的分离,得到了乳化燃料和木质素低聚物与乙酸富集相。实验结果表明,实验中制备的乳化油含水率低、腐蚀性小、性质稳定、燃烧性能优良,有望替代柴油/汽油使用,从而使生物油大规模商业化应用成为可能。

参考文献

- [1] 朱锡锋,陆强. 生物质快速热解制备生物油[J]. 科技导报, 2007,25(21):69-75.
- [2] 王树荣,骆仲决,董良杰,等. 生物质闪速热裂解制备生物油的试验研究[J]. 太阳能学报,2002,23(1):4-10.
- [3] 姚福生,易维明,柏雪源,等. 生物质快速热解液化技术[J]. 中国工程科学,2006,3(4):63-67.
- [4] Vitolo S, Seggiani M, Frediani P, et al. Catalytic upgrading of pyrolytic oils to fuel over different zeolite[J]. Fuel, 2001, 80:17-26.
- [5] Oasmaa A, Czernik S. Fuel oil quality of biomass pyrolysis oils-state of the art for the end users[J]. Energy Fuels, 1999, 13:914-921.
- [6] 王树荣,骆仲决,谭洪. 生物质热裂解生物油特性的分析研究[J]. 工程热物理学报,2004,25(6):1049-1052.
- [7] Adjaye J D, Bakhshi N N. Production of hydrocarbons by catalytic upgrading of a fast pyrolysis bio-oil. Part II: Comparative catalytic performance and reaction pathways[J]. Fuel Process Technol, 1995, 45:185-202.
- [8] Adam J, Blazso M, Meszaros E, et al. Pyrolysis of biomass in the presence of Al-MCM-41 type catalysts[J]. Fuel, 2005, 84:1494-1502.
- [9] Love G D, Snape C E, Carr A D, et al. Release of covalently-bound alkane biomarkers in high yields from kerogen via catalytic hydropyrolysis[J]. Org Geochem, 1995, 23:981-986.
- [10] Zhang S P, Yan Y J, Li T C, et al. Upgrading liquid fuel from the pyrolysis of biomass[J]. Bioresource Technol, 2005, 96:545-550.
- [11] Takanabe K, Aika K-I, Seshan K, et al. Sustainable hydrogen from bio-oil: Steaming reforming of acetic acid as a oxygenate[J]. Journal of Catalysis, 2004, 227:101-108.

(下转第39页)

1.2.3 挥发油空白回收率的测定

取当归挥发油 1 mL, 置圆底烧瓶中, 加入蒸馏水 300 mL, 以水蒸气蒸馏法提取至油量不再增加, 用挥发油测定器测定挥发油量, 计算当归挥发油空白回收率为 82%。

1.2.4 挥发油包结率及包结物的产率的测定

按《中国药典》2005 年版 I 部附录挥发油测定法(甲法)^[2]进行。当归挥发油包结物置圆底烧瓶中, 加蒸馏水 300 mL, 连接挥发油测定器, 使沸腾 2 h 左右, 直至油量不再增加时停止加热, 放置至室温, 然后读取挥发油回收量 (mL), 计算挥发油包结率 (Y_1) 和包结物的产率 (Y_2), 见式(1)、式(2)。

$$Y_1 = \frac{\text{包结物中挥发油的量(mL)}}{\text{投油量(mL)} \times \text{挥发油空白回收率(\%)}} \times 100\% \quad (1)$$

$$Y_2 = \frac{\text{干燥后包结物重量(g)}}{\beta\text{-CDP 微球重量(g)} + \text{加入挥发油重量(g)}} \times 100\% \quad (2)$$

1.2.5 包结工艺的正交优化实验

经初步实验, 选定当归挥发油和 β -CDP 微球油投料比 (A)、包结温度 (B)、包结时间 (C)、 β -CDP 微球与水之比 (D) 为影响因素, 每因素 3 水平, 见表 1, 进行正交优化实验。

表 1 包结工艺的因素水平表

因素水平	A/(mL:g)	B/°C	C/h	D/(g:mL)
1	1:4	30	3	1:10
2	1:6	45	4	1:15
3	1:8	60	5	1:20

2 结果与讨论

2.1 β -CDP 微球的 SEM 图

由图 1 中 SEM 图分析表明, β -CDP 微球表面比较圆整光滑, 成较好的圆球形。经激光粒度分布仪

测得的载药微球的中位径 (D_{50}) 为 98.72 μm , D_{97} 为 215.03 μm , 平均粒径为 112.69 μm , 跨距为 1.68。粒径越小包结效果越好, 过 40 目筛分。

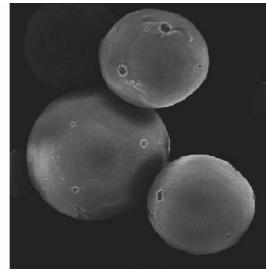
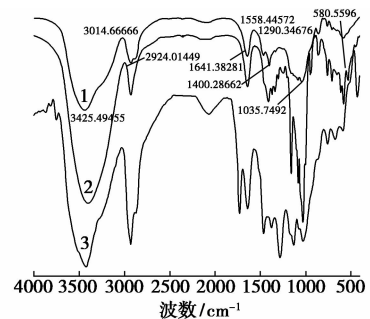


图 1 β -CDP 微球的扫描电镜图 ($\times 250$)

2.2 β -CD、 β -CDP 微球和当归挥发油 β -CDP 微球包结物的 IR 表征

图 2 中在 3 300 ~ 3 400 cm^{-1} 处都出现强的 —OH 伸缩振动吸收峰, 表明 β -CD 的多羟基官能团在聚合前后均存在, 但 β -CDP 微球中 —OH 峰较 β -CD 明显减弱。在 2 920 cm^{-1} 处都有 —CH₂— 的伸缩振动峰, 且 β -CDP 微球的峰较强, 是由于 β -CD 与交联剂交联后 —CH₂— 增多所致。1 300 ~ 1 000 cm^{-1} 处是醚键的特征峰, 聚合后的峰较宽较强,



1— β -CDP 微球; 2— β -CD;

3—当归挥发油 β -CDP 微球包结物

图 2 β -CD、 β -CDP 微球及当归挥发油 β -CDP 微球包结物的红外谱图

(上接第 41 页)

[12] Jiang Xiaoxiang, Ellis N. Upgrading bio-oil through emulsification with biodiesel: Mixture production [J]. Energy Fuels, 2010, 24: 1358 - 1364.

[13] Ikura M, Stanculescu M, Hogan E. Emulsification of pyrolysis derived bio-oil in diesel fuel [J]. Biomass and Bioenergy, 2003, 24: 221 - 232.

[14] Chiamonti D, Bonini M, Fratini E, et al. Development of emulsions from biomass pyrolysis liquid and diesel and their use in engines—Part 1: Emulsion production [J]. Biomass and Bioenergy, 2003, 25: 85 - 99.

[15] 张健, 李文志, 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): 102 - 106.

[16] Chiamonti D, Bonini M, Fratini E, et al. 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: 101 - 111.

[17] Tang Z, Zhang Y, Guo Qingxiang. Catalytic hydrocracking of pyrolytic lignin to liquid fuel in supercritical ethanol [J]. Ind Eng Chem Res, 2010, 49: 2040 - 2046.

[18] 刘承运, 陆强, 孙书生, 等. 稻壳生物油的燃烧及污染物排放特性研究 [J]. 燃料化学学报, 2008, 36(5): 577 - 582.

[19] Scholze B, Meier D. Characterization of the water-insoluble fraction from pyrolysis oil (Pyrolytic Lignin): Part I. PY-GC/MS, FTIR, and functional groups [J]. J Anal Appl Pyrolysis, 2001, 60(1): 41 - 54. ■