

文章编号:0254-0096(2017)01-0067-05

生物质杨木木屑液化油的选择性分离分析

李学琴¹, 李翔宇¹, 亓 伟², 时君友¹

(1. 吉林省木质材料科学与工程重点实验室(北华大学), 吉林 132013;
2. 中国科学院广州能源研究所, 中国科学院可再生能源重点实验室, 广州 510640)

摘 要: 以实验室自制的杨木木屑液化油为原料, 经过水分离与离心分离后得到水溶性和水不溶性杨木木屑液化油, 利用石油醚等多种极性不同的有机溶剂对两种液化油进行分级萃取, 同时考察不同种类双水相体系的分相能力; 利用 FT-IR 分析样品中所含物质官能团的变化。结果表明: 水溶性液化油中乙酸乙酯的萃取率最高可达 22.50%, 而水不溶性液化油中氯仿的相对萃取率最高可达 13.50%, 磷酸氢二钠与乙醇构成的双水相体系萃取率最高, 使液化油中水含量降低 71.80%, 达到较好的改性效果。FT-IR 分析结果表明: 杨木木屑液化原油经过水分离后, 大部分杂质及易老化的物质被除去, 可提高杨木木屑液化油的纯度和利用率。

关键词: 杨木木屑; 液化油; 萃取; 双水相体系

中图分类号: TK6

文献标识码: A

0 引 言

杨木木屑作为生物质能源的原料, 既是农业废弃物, 也属于工业废弃物, 一直未得到充分利用, 既浪费资源又污染环境。生物质转化利用方法很多^[1], 主要包括生物质固化技术^[2]、气化技术^[3]、生物质流化床技术^[4]、液化技术^[5]等。目前, 前 3 种技术已相当成熟, 而生物液化技术还处于研究、开发阶段^[6]。生物质液化技术主要有直接液化、快速热解等方法^[7-9], 生物物质的高温热解技术是目前国内外研究的热点之一, 也是使生物物质变成液化燃料的最主要途径之一。但和众多植物油的特点一样, 生物物质液化油的化学成分复杂, 生产成本往往高于化石能源的精制、含氧量高、pH 值呈酸性、不稳定、长时间储存会发生分离沉淀等老化现象^[8,9]。

目前有关生物质和生物油的研究报道偏重于开发清洁能源, 对热解机理或提取化学品的研究报道较少。不少学者通过各类手段将生物制液化油进行分离以达到燃料油的标准, 所以生物物质液化油的分离、分析成为关键。本研究以实验室自制的杨木木屑液化油为研究对象, 以获得标准燃料油为目

的, 通过水分离和离心分离对水溶性和水不溶性的杨木木屑液化油进行分离, 并用不同极性的溶剂对这两种液化油进行分级萃取, 探求其主要组分; 通过筛选不同的双水相体系, 对杨木木屑液化油进行萃取分离, 以获得高附加值的燃料油产品, 利用红外光谱分析物质结构的变化, 为生物油利用提供理论基础。

1 试 验

1.1 原料、试剂及设备

杨木木屑液化油, 由本实验室自行制备; 蒸馏水、石油醚、二硫化碳、四氯化碳、苯、氯仿、乙醚、乙酸乙酯、丙酮、乙醇、异丙醇、磷酸二氢钠、磷酸氢二钾、硫酸铵均为分析纯。所用到的主要仪器有: 800 型离心机(4000 r/min 低速离心机)、202F-00 电热干燥箱、RE-52AA 旋转蒸发器、HJ-4 磁力搅拌器、WQF 红外光谱仪。

经分析, 杨木木屑液化油中水分含量为 3.84%, 粘度为 980 mPa·s, 酸值为 2.3 mg/g, 羟值 862 mg/g。其成分十分复杂, 主要含有酚、酮、醛、酯、酸和烷

收稿日期: 2015-01-30

基金项目: 国家自然科学基金(21376241); 国家林业局 948 项目(2014-04-28); 国家林业公益性行业科研重大专项(201504502); 吉林省秸秆综合利用技术创新平台专项资金(吉高平合字[2014]C-1)

通信作者: 李翔宇(1977—), 女, 博士、副教授、硕士生导师, 从事生物质能源和生物质材料领域的科研和教学工作。lixvy@126.com

烃,大部分化合物含有 O 元素或含氧官能团(如羟基和甲氧基等)以及芳香族的酸和酯,出现上述物质的主要原因是杨木木屑中含有纤维素、木质素和半纤维素,造成液化产物的复杂性。

1.2 杨木木屑的液化

杨木木屑的液化方法^[10]:称取一定量的杨木木屑样品,以聚乙二醇、乙二醇、丙三醇的混合体积比例为 3:1:1 作为液化剂,固液比 1:5,催化剂量为液体总量的 3%,在反应时间 60 min,反应温度 160 ℃ 的条件下得到杨木木屑液化油得率为 93.8%,实验装置如图 1。利用此条件下所得的杨木木屑液化油进行选择分离、分析。

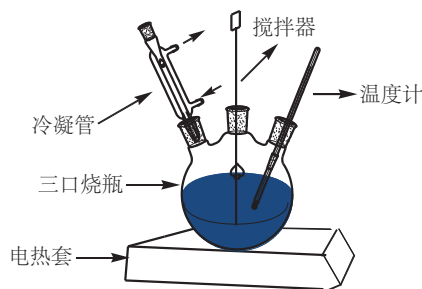


图 1 实验装置图

Fig. 1 Experimental apparatus figure

1.3 杨木木屑液化油的分离

1.3.1 试验流程图

本实验对杨木木屑液化油的分离如图 2 所示。

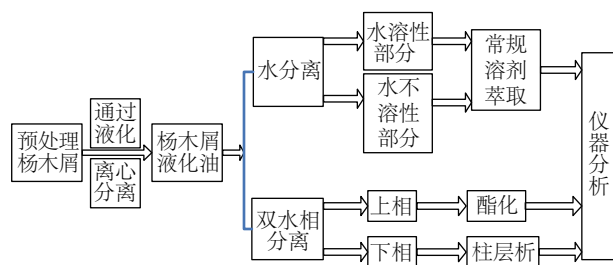


图 2 技术路线

Fig. 2 Technology route

1.3.2 试验方法

1) 水溶性杨木木屑液化油的分离:量取 200 mL 制备好的杨木木屑液化油和 100 mL 常规溶剂(石油醚、二硫化碳、四氯化碳、苯、氯仿、乙醚和乙酸乙酯)倒入 500 mL 分液漏斗中,充分震荡 5 min,静置,待溶液分层完全后移出溶剂;向分液漏斗中加入 100 mL 溶剂,重复上述操作直至溶剂相几乎无色。利用旋转蒸发器蒸出剩余溶剂,收集溶剂相,

萃取物移入已称重的干燥洁净小瓶中,再次称重,算出溶剂萃取率。

$$\text{溶剂萃取率} = \frac{\text{某溶剂中萃取物质量}}{\text{水溶性杨木木屑液化油质量}} \times 100\% \quad (1)$$

2) 水不溶性木屑液化油的分离:称取一定质量的水不溶性杨木木屑液化油和 50 mL 常规溶剂(石油醚、二硫化碳、四氯化碳、苯、氯仿、乙醚、乙酸乙酯、丙酮和甲醇)倒入锥形瓶中,将锥形瓶放入超声波发生器,震荡 15 min,取出锥形瓶,抽滤,收集滤液,重复多次上述步骤直至滤液几乎无色,换下一种溶剂继续萃取。利用旋转蒸发器蒸出剩余溶剂,萃取物移入已称重的干燥洁净的瓶中,再次称重,算出该溶剂的萃取率。

$$\text{溶剂萃取率} = \frac{\text{某溶剂中萃取物质量}}{\text{水不溶性杨木木屑液化油质量}} \times 100\% \quad (2)$$

3) 双水相分离:量取 20 mL 的水溶性杨木木屑液化油放入 50 mL 磨口比色管中,再加入 10 g 无机盐,加入 10 mL 有机溶剂(甲醇、乙醇、异丙醇、无机盐有磷酸氢二钠、磷酸二氢钾和硫酸铵等),震荡 2 min,放置片刻,观察溶液是否分相,分别记录其上下体积比。

$$\text{萃取率} = \frac{\text{上相体积}}{\text{上下相总体积}} \times 100\% \quad (3)$$

1.4 杨木木屑液化油的 FT-IR 分析

将样品与 KBr 按照质量比 1:100 的比例进行混合并用研钵粉碎,装入压片机压片,压强为 10 MPa,约 3 min,压片应呈完整透明状;在波数为 400~5000 cm^{-1} 范围内扫描,采集数据。

2 结果与讨论

2.1 不同溶剂对杨木木屑液化油萃取率的影响

2.1.1 水溶性杨木木屑液化油

由图 3 可知,各级溶剂对水溶性杨木木屑液化油的萃取顺序为:乙酸乙酯>三氯甲烷>乙醚>苯>二硫化碳>四氯化碳>石油醚。乙酸乙酯的萃取率最高可达 22.50%,说明水溶性木屑液化油中具有大量的乙酸乙酯可溶物。相对于乙酸乙酯较高的萃取率,石油醚和四氯化碳对水溶性杨木木屑液化油中有机组分的溶解能力较差,相对萃取率分别为 2.50%和 3.75%。说明木屑液化油中水溶性组分极性较大。

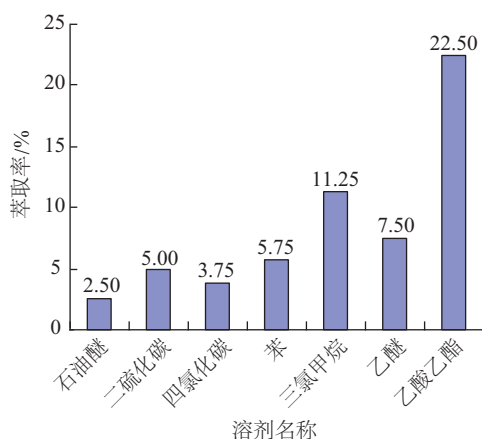


图3 水溶性液化油的萃取率

Fig. 3 Extraction of soluble liquefied oil

2.1.2 水不溶性木屑液化油

由图4可知,各级溶剂对水不溶性杨木木屑液化油的萃取顺序为:氯仿>乙酸乙酯>乙醚>甲醇>石油醚>四氯化碳>二硫化碳。氯仿的相对萃取率最高可达13.50%,说明水不溶性杨木木屑液化油中具有大量氯仿可溶物,其极性与氯仿相近。相对于氯仿的萃取率,四氯化碳和二硫化碳对非水溶性杨木木屑液化油中有机组分的溶解能力较差,萃取率分别为2.75%和2.00%,说明这两种溶剂的极性与木屑液化油的差别较大。

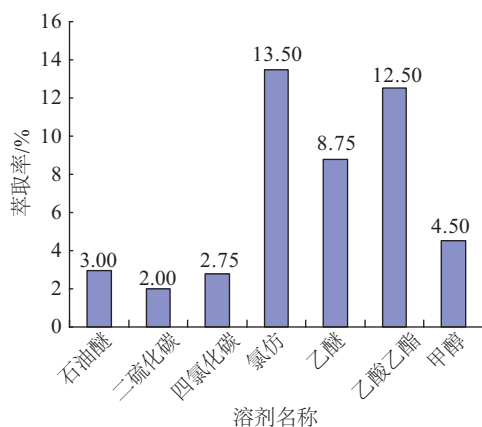


图4 水不溶性木屑液化油的萃取率

Fig. 4 Extraction of insoluble liquefied oil

综上所述,通过对杨木木屑液化油相对萃取率的比较可知,水不溶性与水溶性木屑液化油所含物质的主要成分不同,前者主要含有氯仿的可溶物,后者主要含有乙酸乙酯的可溶物。总体而言,生物油在氯仿、乙醚和乙酸乙酯中的萃取效果较其他溶剂的效果好。说明杨木木屑液化油中水溶性组分

的极性很大,用乙酸乙酯作为溶剂可获得杨木木屑液化油中大多数极性组分。

2.2 双水相分离

由图5可知,在无机盐固定的情况下,乙醇与无机盐体系萃取率最高,萃取效果最好;在有机溶剂固定的条件下,无机盐与乙醇形成的体系效果最好。总体来说,磷酸氢二钠与乙醇构成的双水相体系的萃取率最高,可达71.8%。

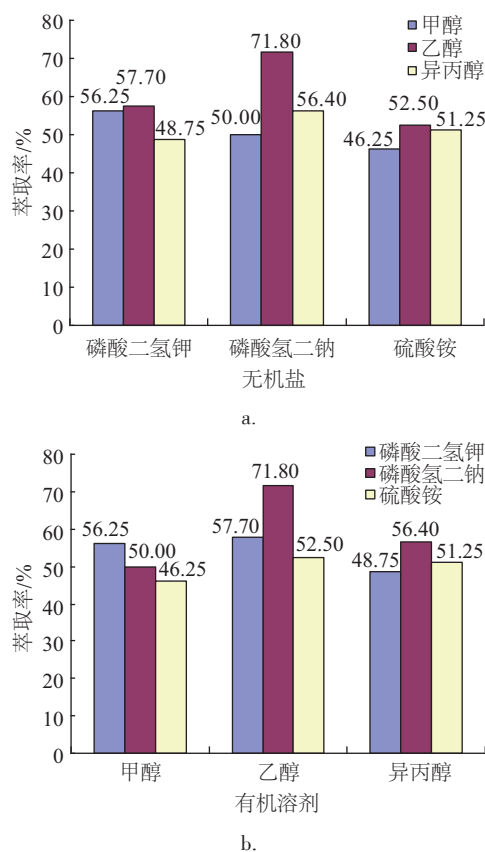


图5 双水相体系萃取率对比分析图

Fig. 5 Aqueous two phase system extraction rate of contrast analysis diagram

2.3 红外光谱分析

杨木木屑液化原油、水溶性及水不溶性组分的红外光谱分析结果由图6可知。杨木木屑液化原油组分在 2500 cm^{-1} 及 3500 cm^{-1} 处的伸缩振动较强,表明杨木木屑液化原油中O—H较多,而水不溶性液化油在此处的伸缩振动明显减弱,说明经过水分离后O—H明显减少;3种组分在 2900 cm^{-1} 处芳香族C—H键的伸缩振动大致相当,无明显变化;杨木木屑液化原油在 $1400\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ 处芳香族化合物

的伸缩振动强烈,说明杨木木屑液化原油的芳香族化合物较多,水溶性和水不溶性杨木木屑液化油在此处的伸缩振动较弱,说明经过水分离后芳香族化合物含量减少;杨木木屑液化原油在 $700\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 处有两个明显的吸收峰,说明存在 Si—O 基团。

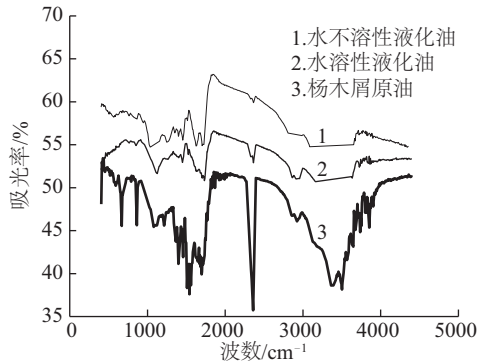


图6 杨木木屑液化油不同组分的红外光谱分析
Fig. 6 FTIR analysis of different components from sawdust liquefied oil

3 结 论

1)利用不同的有机溶剂对两种杨木木屑液化油进行分级萃取,由萃取率可知乙酸乙酯(萃取率 22.50%)对水溶性杨木木屑液化油萃取效果最好;氯仿(萃取率 13.50%)对水不溶性杨木木屑液化油萃取效果最好,为以后生物质液化油的分离提供了一个基础性的参考数据。

2)由双水相体系的分相能力可知,磷酸氢二钠与乙醇构成的双水相体系的萃取率最高可达 71.80%;对于有机溶剂来说,甲醇的效果较差,原因可能是一CH 基团是疏水基团,而甲醇只含有一个憎水基团;对于无机盐来说,效果最差的是硫酸铵,可能是因为液化油一般都呈酸性。

3)通过红外分析可知,经水分离后杨木木屑液化油中大多数组分减少,说明大部分杂质及非芳香族化合物被除去,提高了杨木木屑液化油的纯度,有利于进一步利用杨木木屑液化油制取燃料油和化学品,提高了杨木木屑液化油的利用率。

[参考文献]

[1] 唐卫军,肖波,杨家宽,等.生物质转化利用技术研究进展[J].再生资源研究,2003,4(4):30—32.
[1] Tang Weijun, Xiao Bo, Yang Jiakuan, et al. Research development of biomass conversion technology

[J]. Renewable Resources Research, 2003, 4(4): 30—32.
[2] 刘石彩,蒋剑春,陶渊博,等.生物质固化制造成型炭技术研究[J].林产化工通讯,2002,36(2):3—5.
[2] Liu Shicai, Jiang Jianchun, Tao Yuanbo, et al. Study on the molding charcoal from solidified biomass [J]. Forest Chemical Communication, 2002, 36(2): 3—5.
[3] 张齐生,马中青,周建斌.生物质气化技术的再认识[J].南京林业大学学报:自然科学版,2013,37(1):1—10.
[3] Zhang Qisheng, Ma Zhongqing, Zhou Jianbin. History, challenge and solution of biomass gasification: A review [J]. Journal of Nanjing Forestry University: Natural Science, 2013, 37(1): 1—10.
[4] 张长森.生物质流化床气化及热解实验研究[D].郑州:郑州大学,2006.
[4] Zhang Changsen. Biomass the research of fluidized bed gasification and pyrolysis experiment [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2006.
[5] 常杰.生物质液化技术的研究进展[J].现代化工,2003,23(9):13—16+18.
[5] Chang Jie. Research progress in liquefaction technologies of biomass [J]. Journal of Modern Chemical Industry, 2003, 23(9): 13—16+18.
[6] 许妍,吴文彪,丘克强.核桃壳真空热解制备生物油[J].中南大学学报:自然科学版,2013,44(4):1326.
[6] Xu Yan, Wu Wenbiao, Qiu Keqiang. Vacuum pyrolysis of walnut shell for preparation of bio-oil [J]. Journal of Central South University: Natural Science Edition, 2013, 44(4): 1326—1331.
[7] Demirbas A. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals [J]. Energy Conversion and Management, 2001, 42(11): 1357—1378.
[8] 柏雪源,易维明,王丽红,等.玉米秸秆在等离子体加热流化床上的快速热解液化研究[J].农业工程学报,2006,21(12):127—130.
[8] Bai Xueyuan, Yi Weiming, Wang Lihong, et al. Fast pyrolysis of biomass for bio-oil in a plasma heated fluidized bed [J]. Transactions of the CSAE, 2005, 21(12): 127—130.
[9] Yaman S. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks [J]. Energy Conversion and Management, 2004, 45(5): 651—671.
[10] 李学琴,李翔宇,亓伟,等.杨木木屑多组分溶剂

- 液化工艺的研究[J]. 太阳能学报, 2015, 36(4): 971—975.
- [10] Li Xueqin, Li Xiangyu, Qi Wei, et al. The research of multicomponent solvent of wood chips liquefaction technology[J]. Acta Energiae Solaris Sinica, 2015, 36(4): 971—975.

SELECTIVE SEPARATION AND ANALYSIS OF BIOMASS WOOD CHIPS LIQUEFIED OIL

Li Xueqin¹, Li Xiangyu¹, Qi Wei², Shi Junyou¹

(1. Jilin Provincial Key Laboratory of Wooden Materials Science and Engineering (Beihua University), Jilin 132013, China;
2. Guangzhou Institute of Energy Conversion, CAS; CAS Key Laboratory of Renewable Energy, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Using wood liquefaction oil of laboratory self-made as raw material, wood liquefaction oil of water soluble and water insoluble was obtained after water separation; the factional extraction on two kinds of wood liquefaction oil by different solvent was used for the studying of the occurrence modes after water, while studying different kinds of aqueous two-phase system ability to split phase. The results showed that the highest extraction rate is achieved 22.50% by ethyl acetate in the water soluble wood liquefaction oil, and in the water insoluble wood liquefaction, the highest relative extraction rate is achieved 13.50% by chloroform, the highest extraction rate of double water phase system which is composed of disodium hydrogen phosphate and ethanol can reach 71.80%, this achieved a good modification effect. FT-IR analysis results showed that the most components of wood liquefaction oil after water separation is reduced and most of the impurities and easy aging material are removed, these improve the purity and utilized ratio of wood chips liquefaction oil.

Keywords: wood chips; liquefied oil; extraction; aqueous two-phase system