

生物油的蒸馏特性及其应用

杨续来, 陆 强, 朱锡锋

(中国科技大学生物洁净能源重点实验室, 合肥 230026)

[摘要] 生物油常压馏分约占样品总量的 50%, 其余为结焦残余物, 说明生物油不易蒸发燃烧, 但可以雾化燃烧; 生物油成分复杂, 其中由木质素衍生的酚类含量较为丰富, 可采用减压蒸馏或蒸汽蒸馏进行分离提取; 蒸馏方法还可用于生物油的品质改良, 如增强油品的稳定性、提高热值和降低 pH 值等。

[关键词] 生物油; 蒸馏; 酚类; 品质改良

[中图分类号] TQ644.46 [文献标识码] A [文章编号] 1009-1742(2007)11-0110-05

1 概述

由于石油资源日益紧缺, 生物质热解油(以下简称生物油, bio-oil)作为一种石油替代品而备受关注。然而, 生物油的组分相当复杂, 且随原料、热解条件和产物收集等因素变化而变化, 其中有机物种类达数百种之多, 从属于数个化学类别, 几乎包括所有种类的含氧有机物, 目前还没有详尽的分析结果^[1~4]。表 1 给出了典型生物油的基本特性。

生物油的蒸发特性对其贮存、运输和使用均有很大影响, 目前国内外在这方面的研究还比较少, 且大多集中在生物油蒸馏和热重分析方面。文章根据国内外最新研究进展, 综述了生物油的蒸馏特性, 并与柴油的蒸馏特性进行了分析对比, 介绍了采用减压蒸馏和水蒸气蒸馏从生物油中分离提取酚类有机物、改良生物油品质的方法。

2 生物油的蒸馏特性

生物油中存在的大量水分不仅影响其稳定性、粘度和腐蚀性等, 而且由于水具有较大的蒸发潜热, 从而会降低燃烧温度, 进一步又会降低生物油的蒸发速度。早期研究^[5]认为, 将生物油与甲苯混合, 共沸蒸馏可以除去生物油中的水分。但此后的进一步

表 1 典型生物油的理化特性

Table 1 Characteristics of typical bio-oil

理化特性	典型数值
水分含量/%	25~30
热值/MJ·kg ⁻¹	16~17
粘度/ep	40~100
密度/g·cm ⁻³	1.1~1.2
pH	2~3
元素分析/%	
C	41.4
H	7.7
O	50.8
N	0.1
Ash	0.2

研究发现^[6], 此方法的弊端在于除水的同时也带走了部分水溶性的小分子物质, 使生物油的粘度增大。

Alan Shihadeh 等^[7]和荷兰 BTG^[8](big technology group, 技术集团) 均对生物油的馏程进行了研究, 其结果列于表 2, 从中可以看出, 生物油的 10% 馏出温度比柴油的要低, 轻质馏分含量较多, 但其中含有较多的水分; 而 50% 馏出温度和柴油的相当, 最后残余物约占 50%。生物油一般不存在 50% 以上的

[收稿日期] 2007-05-22

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目(50576091); 中国科学院方向性项目(KGCX2-YW-306-4); 安徽省科技攻关计划资助项目(06013109B)

[作者简介] 杨续来(1982-), 男, 安徽霍山县人, 中国科技大学博士研究生; 陆 强(1981-), 男, 江苏江阴市人, 中国科技大学博士研究生; 朱锡锋(1962-), 男, 安徽南陵县人, 博士, 中国科技大学教授, 博导, E-mail: xfzhu@ustc.edu.cn

馏出温度,这是因为生物油中含有较多的极性含氧分子,在蒸馏过程中发生聚合反应而无法蒸出甚至结焦的缘故。

表2 生物油与柴油的馏程比较

Table 2 Distillation range of bio-oil compared with diesel

对比参数	ENSYN	NREL	BTG [*]	柴油
含水量/%	26	25	25	0
热值/MJ·kg ⁻¹	16.3	17	17	42.5
10% 馏出温度/℃	147	147	157	157
20% 馏出温度/℃	—	—	193	—
40% 馏出温度/℃	—	—	219	—
50% 馏出温度/℃	267	267	—	267

* 根据美国 ASTM 减压蒸馏标准而得 (%)

M. E. Boucher 等^[9]常压蒸馏软木树皮真空热解获得的生物油(含水量为 5.3%),结果发现蒸馏在 140℃ 停止,在 140℃ 之前收集的馏分中的有机物只占生物油总量的 11.7%; A. E. Putun 等^[10]和 Hasan Ferdi Gercel^[11]分别在氮气氛围下采用固定床热解榛果壳和向日葵油饼,依据 ASTM-D285-62 标准对所得生物油与现有燃料油进行对比,结果列于表 3,数据显示采用固定床热解含油脂生物质,其生物油产率不高,但油中几乎不含水分,氧含量较低,H/C 值介于轻油和重油之间;在 140~240℃,240~350℃ 两个温度段收集的馏分的蒸馏曲线分别类似于现有的煤油和柴油;350℃ 之前其馏分可达生物油总量的 75% 以上,有较好的蒸发性能,经过适当精制即可得到高品位的液体燃料。Sevgi Sensoz 等^[12]在固定床反应器中热解大豆油饼,生物油的热值高达 33.6 MJ/kg,其组成有纤维素热分解获得的含羰基和羧基的化合物,也有木质素热分解获得的酚类和甲氧基等含氧化合物以及一些烃类化合物,通过蒸馏可以从中分离出汽油或柴油,其馏分可直接或与常规化石燃料混合作为车用燃料使用。

表3 生物质热解油 ASTM-D285-62 蒸馏特性

Table 3 Distillation characteristics of bio-oil with ASTM-D285-62

对比参数	榛果壳	向日葵油饼	大豆油饼
产率/%	23.1	48.69	25.81
热值/MJ·kg ⁻¹	26.37	32.15	33.6
<140℃ 馏分/%	32.4	9	—
140~240℃ 馏分/%	30.1	38	—
240~350℃ 馏分/%	22.5	28	—
>350℃ 组分/%	15.0	25	—

Bakhshi^[13]分别测定了 ENSYN 制取的生物油在常压和减压(172 Pa)条件下的蒸馏特性,结果表明在 200℃ 以下的低沸点组分含量为 58% (其中 100℃ 以下有 8.6%, 108℃ 以下有 25.0%), 200~450℃ 之间的高沸点组分有 6%, 超过 450℃ 的不挥发组分有 36%。C. Douglas 等^[14]发现生物质热解油在 225℃ 之前有 44% 的馏分馏出, 225℃ 之后生物油就炭化形成海绵状焦体;经加氢处理后,馏程发生变化, 225℃ 以前馏分可高达 97%, 225~350℃ 之间的馏分一般小于 41%。可见催化加氢可有效提高生物油的蒸发性能和油的品质。

生物油液滴蒸发模型研究和热重分析被很多科学家用来揭示生物油的热行为,联合使用热重分析和 GC-MS,可以很好地获得生物油在各温度段丢失的组分和含量,以及生物油开始蒸发至完全燃烧各阶段所发生的变化^[15,16]。该方法易于控制,较蒸馏有很大的优点。

W. L. H. Hallett 等^[17]利用热力学理论研究多组分生物油液滴数学模型,发现生物油中的小分子酸和醛酮随着水分几乎同时蒸发出来,且沸点保持恒定,体系接近平衡蒸发状态,这是由于易挥发的小分子物质的蒸发温度和水的沸点非常接近,这也使得生物油在 100℃ 以下就开始沸腾;生物油中木质素衍生物分子量较大,在整个蒸发过程中减少得较少,以至于在小分子物质蒸发完后,体系温度急剧上升,这些大分子的木质素衍生组分就变成焦炭和气体。

Carmen Branca 等^[18]在研究生物油燃烧时,在石英管内加热生物油,结果表明:生物油的热行为可以分为两个阶段:一是生物油的蒸发、热解和二次焦炭的形成,二是二次焦炭的燃烧。在 27~177℃ 的范围内,生物油中的水和挥发性小分子物质受热挥发; 177~327℃ 的温度范围属于生物油的高温热解区,生物油粘度明显增加,油滴体积快速暴涨并逐渐趋于固化,二次焦炭逐渐形成。Tuya Ba 等^[19]对软木树皮热解的生物油中的水相部分和油相部分在氮气和空气下的热重特性进行了对比,发现在约 160℃ 之前,生物油在空气下的质量损失速率较快,随后到 350℃ 之前,生物油在氮气氛围下的质量损失速率较快,可见氧气对生物油的挥发特性有一定的影响。Tuya Ba 认为在较高的温度下,氧气和生物油反应生成一层氧化膜覆盖在液体表面,抑制了内部气体向外挥发,从而导致在 160℃ 之后生物油在空气下的质量损失速率明显减慢;350℃ 以后,油滴与氧气反

应产生一种可塑性液核,随着温度的升高,液核内蒸气压变大导致核的体积变大,液核外层的氧化作用使得核越变越硬,最终变成一种大孔径的焦炭残余物,大约到 420 °C 时,这些残余物便开始燃烧。颜涌捷等人^[20]认为,生物油的燃烧过程可分为三个阶段,第一阶段到 200 °C,是水和低分子化合物的挥发和氧化;第二阶段从 200 °C 到 400 °C,是较重的有机物的氧化区,裂解产生残余物焦炭,焦炭约占总油量的 40 %;第三个阶段是 400 °C 到 500 °C,残余物开始燃烧,500 °C 即可燃烧完全,燃烧时产生的灰量也很少。表 4 列出了部分生物油的热重分析数据,表明软木等热解油的轻质有机组分要少于硬木热解油的轻质有机组分,生物油的含水量影响其挥发速度。

表 4 生物油的热分析部分数据

Table 4 Some data of bio-oil thermal analysis

生物质原料	硬木屑	软木屑	软木树皮	锯末	橡树	松树
含水量/%	21.1	20.3	15.7	30	29	30
温度/°C ^①	180	177	107	200	200	200
重量损失/%	43.6	34	31.6	40~50	44	48
有机物含量/% ^②	22.5	13.7	15.9	10~20	15	18
残炭量/% ^③	—	—	—	13	17	12

①—DSC 曲线中放热段开始温度;②—失重组分中除去水分后易挥发有机物占生物油总量的百分比;③—N₂ 氛围下生物油热重分析残余物

此外,Evans^[21]采用分子束质谱(MBMS)研究发现,生物质热解蒸气中分子量超过 200 的分子很少,但是冷凝为生物油后,生物油的平均分子量超过 500,在生物油的冷凝过程中产生了大量不可蒸馏物质;此外,生物油在超过 80 °C 的加热温度下由于聚合反应的加剧,生成大量炭质物质,康氏残炭值(CCR)就是用来表征油品在规定加热条件下的残炭含量,Oasma^[5]指出一般源于木材的生物油的 CCR 值为 18 %~23 %,源于林业废弃物和秸秆的生物油的 CCR 值为 17 %~18 %,经过高温有机蒸气过滤的生物油的 CCR 值会比较小。因而生物油不易蒸发燃烧,但可以通过雾化实现完全燃烧,火焰温度可达 1400 °C 以上^[22]。

3 蒸馏提取酚类有机物

一般而言,生物油中的酚类可采用液-液萃取、液相色谱分离和蒸馏等方法进行提取,但在液-液萃取过程中存在有机相的沉淀问题^[23],液相色谱分离存在洗脱剂用量过多和循环再生困难等问题^[24]。

此外,由于生物油含有大量极性组分,受热易发生聚合反应,因而需要采用减压蒸馏对生物油中的有用组分进行分离与提纯,如采用真空泵降低蒸馏系统内的压力,从而降低生物油的沸点,以使部分在常压下未达到沸点即受热分解、氧化或聚合的物质得以顺利蒸馏^[25]。

Adjaye 等^[26]在 0.17 kPa,250 °C 下收集了白杨树热解油的馏分,发现各馏分均是混合物,且其中的酚含量随着馏出温度的不同而不同;Carlos Amen-Chen 等^[27]通过真空蒸馏木焦油得到轻油,再从轻油馏分中提取有用的化工原料如酚类等,此方法能够很好地分离各种沸点的酚如苯酚和苯邻二酚等;Pepper 等^[28]对氢化的木质素热解油在 0.2 kPa 下升温至 240 °C 进行蒸馏实验,发现在蒸馏过程中有持续的低沸点馏分出现,并且有水生成,残余物较粘稠,生物油在蒸馏过程中会发生结构上的变化。

饱和水蒸气可以降低生物油的粘度并加快易挥发组分的挥发速度,使其易于随水蒸气一起蒸出,因此,水蒸气蒸馏也可以用来有选择性地处理生物油^[29]。Nepo Jean 等^[30]将桦树真空热解油恒温在 130 °C 油浴下进行水蒸气蒸馏,水蒸气与生物油的质量比为 27 时,馏分占整个生物油的 14.9 %,经 GC-MS 分析得知其酚类化合物的含量为 21.3 %,并且热解油的成分没有太大的变化;而在 200 °C,10 kPa 时,生物油减压蒸馏的馏分占油品总量的 30.2 %,其中酚类含量为 9.8 %;Jean 等又对水蒸气蒸馏的馏分进行减压蒸馏操作,压力为 0.67 kPa,从 25 °C 到 135 °C 共收集到 16 种馏分,馏分总量占原水蒸气馏分的 93.1 %。此外,N. G. Wilson 和 P. T. William^[31]在 300 °C 时用硫酸钴催化松树热解油,结果表明催化后的生物油完全能溶于水,其中的酚类含量较原来的生物油要高,且这些酚类可以通过简单的蒸馏从催化后的热解液中提取出来。

此外,蒸馏还可用于生物油的改性,如通过适当的减压蒸馏可以除去生物油中的部分水分和有刺激性气味的小分子挥发性物质。Elliott^[32]通过减压蒸馏木材液化液得到 7 种馏分,结果表明这些馏分比生物油的稳定性要好得多,长时间置放其组成结构没有太大的变化;Anja Oasmaa 等^[33]在 2.66 kPa,45 ~55 °C 范围内对生物油进行减压蒸馏,除去了生物油部分水分和大量有刺激性气味的小分子酮和有机酸,然后用同等质量的甲醇来代替除去的轻质组分。经过这些处理,生物油的稳定性明显增强,热值提

高,酸性降低。

4 结论

1)生物油与柴油相比,其10%的馏出温度要低很多,50%的馏出温度相差不大;常压馏分总含量约占蒸馏样品总量的50%,馏分含水量很高,软木等热解油的轻质有机组分要少于硬木热解油的轻质有机组分;生物油常压蒸馏一般结焦严重,结焦残余物高达50%,残炭值较高。因此,生物油不易蒸发燃烧,但可以通过雾化实现完全燃烧,燃烧时产生的灰分很少,火焰温度可达1400℃以上。

2)生物油成分复杂,其中木质素衍生的酚类是含量较为丰富的化学类别,但由于生物油含有大量极性组分,受热易发生聚合反应。因此,可以采用减压蒸馏降低生物油组分沸点,或采用水蒸气蒸馏提高生物油挥发速度的方法从中提取粗酚,然后再用色谱或液-液萃取的方法对馏分进行分离提纯。

3)采用蒸馏方法可以除去生物油中的部分水分和大量有刺激性气味的小分子酮和有机酸,然后再用同等质量的甲醇来代替除去的轻质组分,可以有效提高生物油的品质,如稳定性明显增强、热值提高和酸性降低等。

参考文献

- [1] 朱锡锋. 生物质热解原理与技术[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2006
- [2] 朱锡锋, 郑冀, 郭庆祥, 等. 生物质热解油的性质精制与利用[J]. 中国工程科学, 2005, 7(9): 83~88
- [3] Bridgwater A V. An overview of fast pyrolysis of biomass [J]. *Organic Geochemistry*, 1999, 30: 1479~1493
- [4] Czernik S, Bridgwater A V. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil[J]. *Energy and Fuels*, 2004, 18: 590~598
- [5] Anja Oasmaa. Physical characterization of biomass-based pyrolysis liquids: Application of standard fuel oil analyses [R]. VTT Publications, 1997
- [6] Anja Oasmaa, Dietrich Meier. Norms and standards for fast pyrolysis liquids: Round robin test[J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2005, 73: 323~334
- [7] Alan Shihadeh, Simone Hochgreb. Impact of biomass pyrolysis oil process conditions on ignition delay in compression ignition engines [J]. *Energy and Fuels*, 2002, 16: 552~561
- [8] Venderbosch Ir R H. Bio-oil application, BTG group report [OL]. <http://www.btgworld.com/>
- [9] Boucher M E. Bio-oils obtained by vacuum pyrolysis of softwood bark as a liquid fuel for gas turbines. Part I: Properties of bio-oil and its blends with methanol and a pyrolytic aqueous phase[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2000, 19: 337~350
- [10] Putun A E, Ouml A, Zcan, et al. Pyrolysis of hazelnut shells in a fixed-bed tubular reactor: yields and structural analysis of bio-oil[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1999, 52: 33~49
- [11] Hasan Ferdi Gerçel. The production and evaluation of bio-oils from the pyrolysis of sunflower-oil cake [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2002, 23: 307~314
- [12] Sevgi Sedsoz, Ilke Kaynar. Bio-oil production from soybean (*Glycine max* L): Fuel properties of bio-oil[J]. *Industrial Crops and Products*, 2006, 23: 99~105
- [13] Bakhshi N N, Adjaye J D. Properties and characteristics of ENSYN bio-oil[A]. *Biomass Pyrolysis Oil Properties and Combustion Meeting* [C]. Estes Park, Colorado, 1994
- [14] Douglas C. Liquid hydrocarbon fuels from biomass[J]. *Amer Chem Soc (Div Fuel, Chem Preprints)*, 1989, 34(4): 1160~1166
- [15] Judit Adam. Pyrolysis of biomass in the presence of Al-MCM-41 type catalysts[J]. *Fuel*, 2005, 84: 1494~1502
- [16] Paolo Ghatti. Thermal analysis of biomass and corresponding pyrolysis products[J]. *Fuel*, 1996, 75(5): 565~573
- [17] Hallett W L H. Model for the evaporation of biomass pyrolysis oil droplets[J]. *Fuel*, 2006, 85: 532~544
- [18] Carmen Branca. Devolatilization and heterogeneous combustion of wood fast pyrolysis Oils[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2005, 44: 799~810
- [19] Tuya B. Colloidal properties of bio-oils obtained by vacuum pyrolysis of softwood bark. Characterization of water-soluble and water-insoluble fractions[J]. *Energy and Fuels*, 2004, 18: 704~712
- [20] 颜涌捷, 张素萍. 生物质裂解焦油的热行为研究[A]. 中国太阳能学会 2001 年学术会议论文集[C]. 2001
- [21] EVANS R J. Molecular characterization of the pyrolysis of biomass I Fundamentals[J]. *Energy & Fuels*, 1987, 1: 123~137
- [22] 朱锡锋, 郭涛, 陆强, 等. 生物油雾化燃烧特性试验[J]. 中国科学技术大学学报, 2005, 35(6): 856~860
- [23] Zhang H G. Preparative separation of chemicals from wood vacuum pyrolysis oils by liquid chromatography[D]. Department of Chemical Engineering, Université Laval, Quebec, Canada, 1990
- [24] Faix O. Direct liquefaction of different lignocellulosics and their constituents[J]. *Fuel*, 1986, 65: 910
- [25] Bridgwater A V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2003, 91: 87~102
- [26] Adjaye J D, Bakhshi N N, Sharma R K. Characterization and stability analysis of wood-derived bio-oil[J]. *Fuel Process Technol*, 1992, 31: 241~256
- [27] Carlos Amen-Chen. Separation of phenols from eucalyptus wood tar [J]. *Biomass and Bioenergy*, 1997, 13: 25~37
- [28] Pepper J M, Fleming R W. Lignin and related compounds. V. The hydrogenolysis of aspen wood lignin using rhodium-on-charcoal as catalyst[J]. *Can J Chem*, 1978, 56: 896~898
- [29] Vasalosi I A, Samolad M C. Energy from biomass thermochemical conversion [A]. *The EC Contractors Meeting, Florence* [C]. 1992
- [30] Jean Nepo Murwanashyaka. Separation of syringol from birch wood-derived vacuum pyrolysis oil [J]. *Separation and Purification*

- [31] Natalie G Wilson, Paul T Williams. Investigation into the potential of a novel superacid catalyst for the catalytic upgrading of pyrolytic bio-oil[J]. *Int J Energy Res.*, 2003,27;131~143
- [32] Elliott D C. Analysis and comparison of products from wood

- [J]. Elsevier Applied Science, Essex, 1985; 1003~1018
- [33] Anja Oasmaa. Quality improvement of pyrolysis liquid; effect of light volatiles on the stability of pyrolysis liquids[J]. *Energy and Fuels*, 2005, 19;255~256

Distillation Characteristics of Bio-oil and Its Application

Yang Xulai, Lu Qiang, Zhu Xifeng

(*Key Laboratory for Biomass Clear Energy of Anhui Province, Hefei 230026, China*)

[**Abstract**] Distillate from atmospheric distillation of bio-oil accounts for about 50 % by weight. Bio-oil can't be applied for requiring complete evaporation before combustion, but can be employed for atomizing combustion. The composition of bio-oil is complicated, phenols derived from lignin can be extracted by vacuum distillation or/and steam distillation. And the distillation method can also be used to improve the overall fuel properties of bio-oil such as stability, heat value, the pH value and so on.

[**Key words**] bio-oil; distillation; phenols; up-grading of bio-oil

(上接第 102 页)

Analysis of Theory of Architecture

Gu Mengchao

(*Chinese Society of Architecture, Beijing 100835, China*)

[**Abstract**] Starting with the analysis of the definition and concept of the theory of architecture, the framework of architectural theory and the filling theory innovation, the author gives his understanding on the framework of architectural theory with Chinese characteristics.

[**Key words**] theory of architecture; framework of architectural theory; starting point and finishing point of architectural theory; innovation in architectural theory