

热解生物油中酚类化合物的萃取

吕东灿, 刘运权*, 王 夺

(厦门大学能源研究院, 福建 厦门 361102)

摘要: 以松木快速热解生物油为原料, 对蒸馏得到的富含酚类馏分进行了萃取-反萃取提取酚类化合物的研究, 考察了不同有机溶剂如二氯甲烷、乙酸乙酯、乙酸丁酯、正己烷、环己烷等对酚类的萃取效果. 结果表明: 乙酸乙酯能够有效地萃取碱化后生物油中的非酚有机物, 使水相中酚类物质含量提高; 而在反萃取过程中, 乙酸丁酯、正己烷和石油醚对酚类的萃取选择性比其他几种萃取剂要好, 其中以乙酸丁酯对酚类的萃取率最高. 若采用乙酸乙酯为萃取剂, 乙酸丁酯为反萃取剂, 则本方法从新鲜生物油中萃取酚类的总萃取率可达 59.1%.

关键词: 生物油; 生物质; 热解; 萃取; 酚类

中图分类号: TK 6

文献标志码: A

文章编号: 0438-0479(2013)01-0063-05

生物油是生物质经快速热解得到的液体产物^[1]. 但其性质与重油等化石油不同, 存在酸度高、含氧和含水量大、热值低等缺点(见表 1), 导致其直接利用受到限制. 通过催化加氢^[2]、催化裂解^[3]、催化酯化^[4]等精制手段, 可以改善生物油的性质, 从而替代化石燃料, 比如汽、柴油等的使用; 但目前这些精制过程成本过高. 作者认为从生物油中分离提取高附加值化学品不仅能提高生物油的附加值, 促进生物油产业化的实现, 而且也是目前生物油转化利用方式中较有发展潜力的一种^[5], 为此, 本文对热解生物油中酚类化合物的萃取进行了研究, 以期今后的产业化应用提供一定的理论基础.

生物油是由数百种物质组成的复杂混合物, 除含有水(约占生物油质量的 25%)外, 还含有羧酸、酯类、呋喃、醛类和酚类等. 本实验室前期工作已就生物质原料品种、热解温度、停留时间和进料颗粒大小等对生物油产率的影响进行了研究^[6], 表 2 是采用松木制得的生物油的典型化学组成, 由表可见, 酚、羧酸、呋喃、醛

等几类化合物的含量较高, 因此, 可以考虑分离提取这些物质, 比如左旋葡聚糖^[7]、乙酸^[8]、酚类^[9-10]等, 以扩大生物油的使用范围或提高其附加值. 常用的分离方法主要有蒸馏、萃取、柱层析、色谱分离、膜分离、超临界萃取等^[11-12]. 由于溶剂萃取过程一般无需额外的能量供给, 且设备相对简单、操作方便, 故本工作选择萃取的方法分离提取高附加值化学品.

酚类在生物油中含量较高, 且用途广泛, 因此, 本文以酚类为对象进行分离提取. 首先采用蒸馏的方法对生物油进行预处理, 以消除一些杂质对酚类萃取的干扰; 然后采用萃取的方法提取酚类化合物; 实验主要考察了不同有机溶剂对酚类的萃取效果, 以期寻找到一种最佳的萃取剂或萃取工艺.

1 实验部分

1.1 生物油的蒸馏预处理

萃取用生物油来自于本实验室自制的 1 kg/h 鼓泡

表 1 典型生物油和重油的理化性质比较^[1]

Tab. 1 Comparison of physicochemical properties for typical bio-oil and heavy oil^[1]

种类	含水量/ %	pH 值	密度/ (g·cm ⁻³)	元素组成/%				灰分/ %	高位热值/ (MJ·kg ⁻¹)	50 °C 黏度/ cP	颗粒物含量/ %	蒸馏残渣/ %
				C	H	O	N					
生物油	15~30	2.5	1.2	54~58	5.5~7.0	35~40	0~0.2	0~0.2	16~19	40~100	0.2~1.0	>50
重油	0.1	—	0.94	85	11	1.0	0.3	0.1	40	180	1.0	1.0

收稿日期: 2012-06-12

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2012AA051801)

* 通信作者: yq_liu@xmu.edu.cn

表 2 自制生物油的典型化学组成

Tab. 2 Typical composition of bio-oil made in our lab

类别	质量分数/%	主要组分
酸	10.32	甲酸, 乙酸
酯	3.12	乙酸甲酯, 乙酸丁酯
醇	3.56	环丙基甲醇, 乙二醇, 2-糠醛
酮	4.69	1-羟基-2-丁酮, 2(5H)呋喃酮
醛	7.61	甲醛, 乙醛, 丁二醛
呋喃	7.88	糠醛, 羟甲基糠醛
酚	15.50	苯酚, 2-甲氧基苯酚, 4-甲基-2-甲氧基苯酚
其他	20.68	2,2-二乙基-3-甲基-恶唑烷, 2-氨基-1-丙醇

流化床热解反应器, 采用松木作为原料进行快速热解制得. 每次实验先称取 65 g 的新鲜生物油置于 250 mL 烧瓶中, 用油浴加热进行常压蒸馏, 加热速率控制在 5~10 °C/min. 由于常压条件下生物油在过高温度下会导致其成分发生化学变化, 而温度过低又不利于酚类的蒸出, 故为了维持生物油的稳定性以利于其进一步精制, 同时尽可能分离出酚类, 我们选择 160 °C 作为蒸馏温度. 蒸馏过程中当温度达到 160 °C 保持蒸馏约 1 h, 待蒸馏剩余物和馏分冷却后进行称量, 并由此计算出蒸馏产率. 同时, 采用气相色谱-质谱(GC-MS)对新鲜生物油和蒸馏馏分的组成进行分析, 可计算出酚类回收率.

1.2 酚类的萃取

取上述馏分 20 g 加入 2.5 mol/L 氢氧化钠的水溶液进行碱化, 充分混合并调 pH 至 ~12. 然后取 2 g 碱化溶液分别用 2 g 有机溶剂萃取 3 次; 形成的水相加入 2.5 mol/L 盐酸进行酸化, 调 pH 至弱酸性 (pH = 5.5~6.0), 再加入 2 g 反萃取剂和 2 g 2.5 mol/L 的氯化钠水溶液. 这时, 反萃取形成的有机相中即含有大量的酚类化合物, 有机相经旋转蒸发分离出其中的有机弱酸和反萃取剂后即获得粗酚. 整个萃取过程的

工艺路线见图 1.

1.3 样品的 GC-MS 分析

萃取过程的中间产物和最终产品均采用日本岛津公司 GC-MS(型号为 QP2010 SE)进行分析. GC 操作条件为: Wax-5MS 毛细管柱, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm; 载气: 氮气, 纯度 99.999 9%, 流量 1.2 mL/min. 柱箱程序升温初始温度 50 °C, 保持 5 min, 以 10 °C/min 的升温速率加热到 250 °C, 保持 5 min, 分流比 30:1, 进样量 1 μL. MS 操作条件为: EI 源, 电子能量 70 eV, 扫描范围 30~550 u, 离子源温度 200 °C, 接口温度 280 °C, 溶剂延迟时间 2 min. 各检测组均用丙酮稀释至质量分数为 4%, 0.45 μm PTFE 微孔滤膜过滤后进样. 各物质的质量分数以其峰面积所占检测物质总峰面积百分比来表示.

2 结果与讨论

2.1 新鲜生物油与生物油馏分的比较

外观上, 新鲜生物油为棕黑色不透明粘稠液体, 而馏分则呈透明的柠檬黄色. 65 g 新鲜生物油蒸馏后可收集得到 33.8 g 馏分和 22.7 g 蒸馏残余物质, 此外, 蒸馏过程中还有一部分未来得及冷凝的物质以气体形式损失掉(约 8.5 g); 故蒸馏的产率只有 52%. 馏分中主要含苯酚、2-甲基苯酚、4-甲基苯酚、2-甲氧基苯酚、2-甲氧基-4-甲基苯酚等. 由 GC-MS 分析可知, 新鲜生物油中酚类含量约 10.1 g, 馏分中酚类含量约 7.2 g, 故蒸馏步骤酚类的回收率只有约 71.3%. 对生物油进行蒸馏的目的是: 1) 除去可能影响后续酚类萃取过程的干扰物质; 2) 对酚类物质进行富集.

图 2 是新鲜生物油(a)和馏分(b)的 GC-MS 总离子流图. 新鲜生物油成分复杂, 所含物质达数百种, 且它们的分子质量和沸点差异较大, 因此在 GC-MS 检测时分布较广, 其中最高的峰为热解过程中使用的冷却剂正十二烷. 相比之下, 馏分中物质种类明显减少, 主要含有酚类和其他低沸点物质如乙酸甲酯、丁二醛、

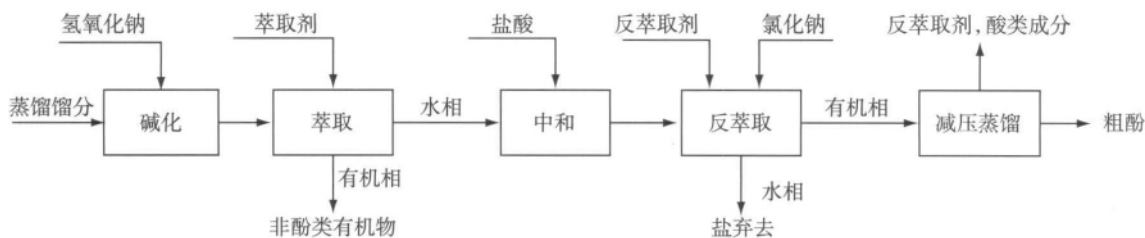


图 1 生物油馏分萃取酚类工艺路线

Fig. 1 Schematic diagram for extracting phenols from the distillate of bio-oil

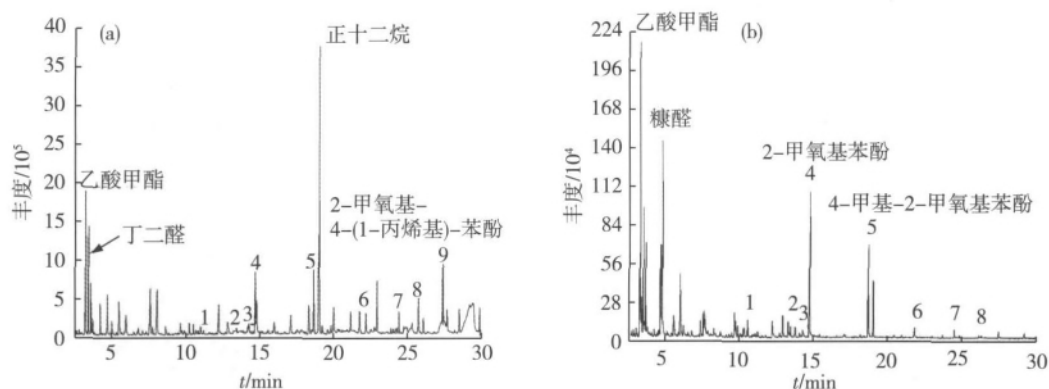


图 2 新鲜生物油(a)和馏分(b)的总离子流图

Fig. 2 Total ion chromatograms of fresh bio-oil (a) and the distillate (b)

2(5H)呋喃酮等,沸点均较低,不存在大分子的木质素类裂解产物如焦油等,故馏分一般呈透明液体状,为萃取和反萃取的相分离过程带来方便。

表 3 是新鲜生物油和馏分中主要酚类的质量分数。其中表 3 中的峰号与图 2 中的峰编号是一一对应的。显然,2-甲氧基苯酚和 4-甲基-2-甲氧基苯酚含量较高,它们在新鲜生物油中的质量分数分别为 4.23% 和 4.56%,在馏分中的质量分数分别为 9.96% 和 7.50%。

表 3 新鲜生物油和蒸馏馏分中主要酚类物质的质量分数比较
Tab. 3 Comparison of phenolic compounds in fresh bio-oil and the distillate

峰号	保留时间/ min	化合物名称	质量分数/%	
			新鲜生物油	馏分
1	10.49	苯酚	0.66	1.17
2	13.42	2-甲基苯酚	0.43	0.84
3	14.21	4-甲基苯酚	0.36	0.61
4	14.65	2-甲氧基苯酚	4.23	9.96
5	18.64	4-甲基-2-甲氧基苯酚	4.56	7.50
6	21.75	4-乙基-2-甲氧基苯酚	0.90	0.74
7	24.43	丁香酚	1.56	0.58
8	25.75	香草醛	1.77	0.01
9	27.50	2-甲氧基-4-(1-丙烯基)-苯酚	0.80	0
总酚			15.27	21.41

2.2 萃取剂对非酚类有机物的选择性

酚类物质苯环上连有一个羟基,因而呈酸性,能够

与强碱发生中和反应生成盐溶于水相中,且在水溶液中能电离成为带一个负电子的离子。根据此性质,萃取前对馏分进行碱化可以将酚保护起来(以盐的形式存在于水相中),从而在采用有机溶剂萃取时仅将其中能溶于萃取剂的非酚类有机杂质除去。

由图 3 可知,不同有机溶剂萃取后形成的水相和有机相对酚类的选择性相差很大。乙酸丁酯、正己烷、环己烷、正戊烷和石油醚在萃取非酚杂质的过程中也将大量酚类带入到有机相,导致水相中酚类含量较低,故该步对酚类的萃取率也较低。结果表明,效果最好的萃取剂为乙酸乙酯,其萃取后形成的水相对酚类的选择性较高,同时其萃取率可达 90.4%,其次为二氯甲烷和乙酸丁酯。因此,乙酸乙酯是第一步萃取非酚有机杂质的最佳萃取剂。

2.3 反萃取剂对酚类萃取效果的影响

经乙酸乙酯萃取后得到水相中富含酚类物质,在加入盐酸后,水相中的酚盐又重新以酚分子的形式存在。酚类易溶于有机溶剂,但也微溶于水,为此,进一步加入盐溶液使水相存在高浓度的离子,迫使酚盐与酚分子间的平衡向生成酚分子的方向进行;同时也使酚类顺利地转移到有机相中,促进下一步反萃取过程的实现。

实验选取了 10 种反萃取剂来考察它们对酸化后水相中酚类的萃取效果(即反萃取过程)。结果表明,正丁醇能够溶解水相中的大部分物质,形成的有机相与水相质量比为 4:1;而其他萃取剂的有机相质量均略小于水相;除三辛胺外,水相的 pH 值均在 2.5~3.0;而用三辛胺萃取形成的水相 pH 为 5.0,表明用三辛胺可以使绝大部分乙酸进入到有机相中,这也间接证实了三辛胺在萃取分离乙酸时的独特效果。

反萃取过程中有机相和水相中酚类的含量以及各

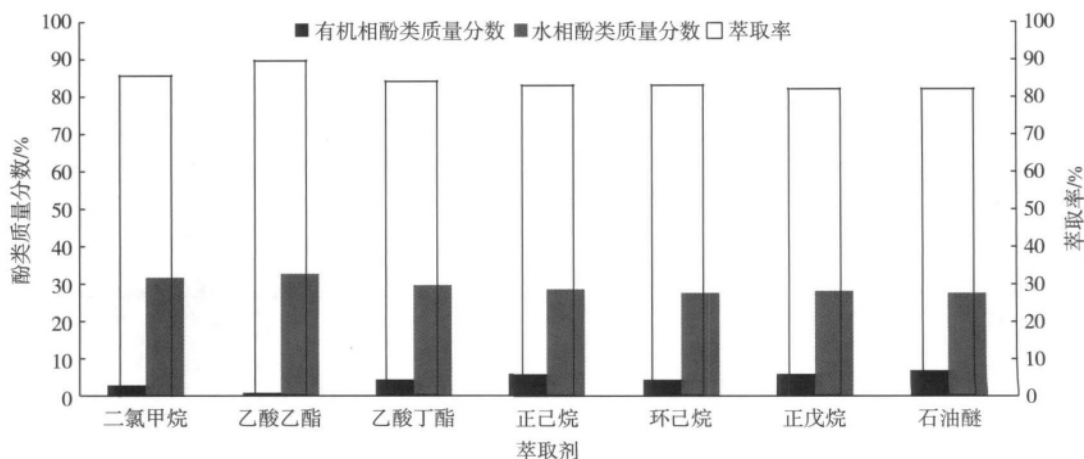


图 3 萃取剂对有机相和水相中酚类质量分数及对酚类萃取率的影响

Fig. 3 Effect of extractants on the mass percentage of phenols in organic and aqueous phase and extraction rates of phenols for different solvents

种萃取剂对酚类的萃取率比较如图 4 所示. 这里萃取率是指有机相中酚类含量与 2.2 中乙酸乙酯萃取后得到的水相中酚类含量之比. 二氯甲烷、乙酸乙酯、正丁醇、苯和三辛胺反萃取得到的有机相中酚类含量较低, 反萃取效果不明显. 乙酸丁酯、正己烷、石油醚、环己烷和正戊烷有机相中酚类含量较高, 即对酚类的选择性较强. 其中正己烷中有机相酚类含量最高, 为 78.3%, 其他四者形成的水相中同时也存在较高含量的酚类. 其中二氯甲烷萃取效果最差, 萃取率仅为 60.1%. 三辛胺萃取率为 60.9%. 三辛胺是一种络合萃取剂, 需要加入助溶剂和稀释剂才能进行有效的萃取. 正丁醇在反萃取过程形成的有机相质量比例较大, 但其中的酚类含量却很低, 故萃取效果不明显. 正己烷、环己烷、

正戊烷和石油醚萃取率相近, 但乙酸丁酯的萃取率最高, 达 92.1%. 将各步最高萃取率相乘, 即得到从新鲜生物油中萃取酚类的总萃取率约为 59.1%. 对于反萃取后的有机相中可能含有的酸性分子如乙酸等, 因其沸点较低, 在对反萃取获得的有机相进行旋转蒸发或减压蒸馏时会连同反萃取剂一起被蒸馏出来, 故不会影响酚类的回收.

3 结 论

1) 对生物油进行蒸馏预处理, 可使酚类含量增加, 杂质减少, 该步骤酚类回收率约为 71.3%. 馏分中主要为乙酸、酚类和其他沸点较低的小分子物质, 酚类

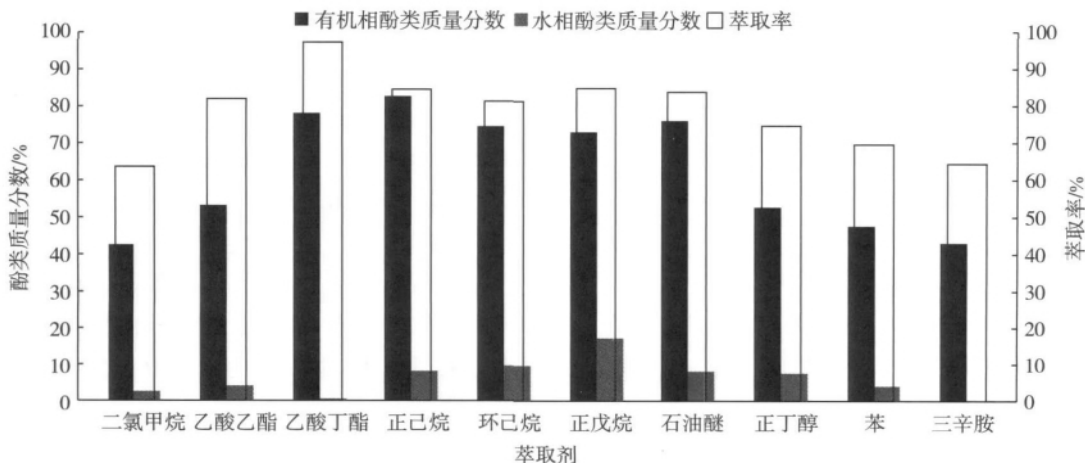


图 4 反萃取剂对萃取后有机相和水相酚类质量分数以及对酚类萃取率的影响

Fig. 4 Effect of mass percentage of phenols in organic and aqueous phase and extraction rates for different solvents after extraction

中以 2-甲氧基苯酚和 4-甲基-2-甲氧基苯酚的含量最高。

2) 对非酚类有机杂质进行萃取,结果表明:正己烷、环己烷、正戊烷和石油醚对碱化后馏分中非酚类有机杂质的萃取效果相对较差;但乙酸乙酯在萃取非酚类有机杂质后,能使水相中酚类含量明显提高,初步认为乙酸乙酯是碱性条件下移除非酚类有机杂质的最佳萃取剂,该步骤对酚类的萃取率可达 90.4%。

3) 反萃取过程中,乙酸丁酯、正己烷、环己烷、正戊烷和石油醚对酚类物质的选择性比其他几种萃取剂选择性要好,其中以乙酸丁酯对酚类的萃取率最高,达 92.1%。综合以上各步(蒸馏预处理、萃取、反萃取),本方法对酚类的总萃取率约为 59.1%。

4) 本工作对如何获得较纯净的酚类化合物尚未做细致地研究;此外,关于溶液的酸碱度对萃取效果的影响也未进行探讨;后续工作将重点围绕这两方面开展深入研究。

参考文献:

- [1] Czernik S, Bridgwater A V. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil[J]. *Energy & Fuels*, 2004, 18(2):590-598.
- [2] Karimi E, Briens C, Berruti F, et al. Red mud as a catalyst for the upgrading of hemp-seed pyrolysis bio-oil[J]. *Energy & Fuels*, 2010, 24:6586-6600.
- [3] Tang Zhe, Zhang Ying, Guo Qingxiang. Catalytic hydro-

cracking of pyrolytic to liquid fuel in supercritical ethanol[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2010, 49(5):2040-2046.

- [4] Wang Jinjiang, Chang Jie, Fan Juan. Upgrading of bio-oil by catalytic esterification and determination of acid number for evaluating esterification degree[J]. *Energy & Fuels*, 2010, 24:3251-3255.
- [5] Wang Shurong, Gu Yueling, Liu Qian, et al. Separation of bio-oil by molecular distillation[J]. *Fuel Processing Technology*, 2009, 90:738-745.
- [6] 刘运权, 龙敏南. 几种不同生物质的快速热解[J]. *化工进展*, 2010, 29(S1):126-132.
- [7] Moens L. Isolation of levoglucosan from pyrolysis oil derived from cellulose; US 005371212A[P]. 1994-12-06.
- [8] Mahfud F H, van Geel F P, Venderbosch R H, et al. Acetic acid recovery from fast pyrolysis oil. An exploratory study on liquid-liquid reactive extraction using aliphatic tertiary amines[J]. *Separation Science and Technology*, 2008, 43(11/12):3056-3074.
- [9] Chen-Amen C, Pakdel H, Roy C. Separation of phenols from *Eucalyptus* wood tar[J]. *Biomass and Bioenergy*, 1997, 13(1/2):25-37.
- [10] Murwanashyaka N J, Pakdel H, Roy C. Separation of syringol from birch wood-derived vacuum pyrolysis oil[J]. *Separation and Purification Technology*, 2001, 24(1):155-165.
- [11] 孙培勤, 臧哲学, 孙绍晖, 等. 生物油的分离与分析研究进展[J]. *可再生能源*, 2008, 26(5):35-40.
- [12] 李允超, 王贤华, 杨海平, 等. 生物油分离精制技术的研究进展[J]. *生物质化学工程*, 2010, 44(6):46-51.

Study on Extracting Phenols from Biomass Fast Pyrolysis Oil

LÜ Dong-can, LIU Yun-quan*, WANG Duo

(School of Energy Research, Xiamen University, Xiamen 361102, China)

Abstract: The extraction of phenolic compounds from the pine bio-oil distillate was studied. The influence of different organic solvents such as dichloromethane, ethyl acetate, butyl acetate, *n*-hexane, cyclohexane on the extraction yield of phenols was investigated. It was found that most of non-phenolic organic compounds in bio-oil can be effectively extracted away by ethyl acetate after the distillate of bio-oil was alkalized with NaOH, which leads to the concentration increase of phenols in aqueous phase. While in the subsequent extraction of phenols from aqueous phase, butyl acetate, *n*-hexane, and petroleum ether exhibited better selectivity to phenols than other examined solvents. The overall extraction yield for phenols is the highest, reaching 59.1% when ethyl acetate is used as solvent for removing non-phenolic compounds while butyl acetate for phenols.

Key words: bio-oils; biomass; pyrolysis; extraction; phenols