

酯交换反应釜高压水热状态与微藻生物柴油实验*

曹宁 王勇 杜畅 张贵芝 李坤

(中国石油大学(华东)机电工程学院, 青岛 266580)

摘要: 以间歇式酯交换反应釜为对象,探讨了本底压力和温度等参数对釜内水热平衡状态的影响。通过建立三维温度-压力场分析模型,确定了釜内高压水热状态控制方程并实现超临界状态反应条件优化。在此基础上进行了以规模化养殖微藻为原料制备生物柴油的实验研究和油品分析。结果表明,以小球藻为原料的生物柴油产出率明显高于其他藻种。超临界反应条件的引入可使直接酯交换反应生物柴油产率提高近一倍。油品具有与0号柴油几乎相同的碳氢质量比、热值和密度等理化性能。

关键词: 微藻 生物柴油 超临界 直接酯交换

中图分类号: TK6; TE667 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2013)02-0125-03

Transesterification Reactor High-pressure Hydrothermal State and Microalgae Biodiesel Experiment

Cao Ning Wang Yong Du Chang Zhang Guizhi Li Kun

(College of Mechanical and Electronic Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China)

Abstract: Taking intermittent high-pressure transesterification reactor as object, the influence of background pressure and temperature on thermal equilibrium state of the water were discussed. Through establishing 3-D temperature - pressure field analysis model, the high-pressure hydrothermal state control equation was determined and supercritical state reaction condition was optimized. On this basis, the experimental study on biodiesel prepared with large-scale aquaculture microalgae as raw materials was carried out and the oil quality was analyzed. The results indicated that the output rate of biodiesel prepared with chlorella was evidently higher than that of other types of algae. The introduction of supercritical state reaction condition almost doubled the output rate of biodiesel and the oil quality had nearly the same carbon/hydrogen mass ratio, calorific value and density with the 0# diesel.

Key words: Microalgae Biodiesel Supercritical Direct transesterification

引言

目前,微藻生物柴油的制备方法主要有:热解法^[1-2]、常压酸/碱催化酯化学法^[3-4]、生物酶催化法^[5]和超临界直接酯交换法^[6]。与其他方法相比,超临界直接酯交换法使反应物料处于兼具液体性质与气体性质的超临界流体状态下,从而呈现溶解性强,传质扩散性能好和易于控制的特点。该条件保证了酯交换反应的完全进行,可获得高产率的生物柴油制备。该方法十分符合微藻细小的

单细胞结构对于制备技术的要求,而运用该方法的关键则是对物料酯交换反应体系高压水热状态的精确调控。

本文通过分析本底压力和工作温度等控制参数对酯化反应釜内高压水热状态的影响,确定高压水热状态控制方程,实现对超临界直接酯交换反应条件的优化。在此基础上,以小球藻、螺旋藻和紫菜为原料,分别采用常压酸催化酯交换法和超临界直接酯交换法制备多种生物柴油,以期为微藻生物质的能源化利用提供实验依据。

收稿日期:2012-03-13 修回日期:2012-06-13

* 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(11CX04033A)和山东省博士后创新基金资助项目(201103085)

作者简介:曹宁,讲师,主要从事生物质能利用与装备研究,E-mail: caoning1982@gmail.com

1 材料和方法

1.1 实验材料与装置

小球藻和螺旋藻粉均购自滨州市无棣绿奇生物工程公司。普通市售紫菜研碎后备用。其他主要试剂有甲醇、正己烷、氯仿和蒸馏水等,均为分析纯,实验气体为高纯氮气。实验所用主体反应器为FCZ 0.3G-25/300型间歇式磁力酯交换反应釜(大连科贸实验设备有限公司),容量为300 mL,最高工作温度和压力分别为300℃和25 MPa。

1.2 酯交换反应釜调控实验

为了测定水介质物理状态规律,向釜内加入蒸馏水150 mL,严格密封后通入氮气来控制本底压力。以5℃/min的速率将釜内温度均匀升高至预定温度,测定不同参数条件下的最终釜内压力,记录多组数据。利用Origin 7.5软件构建本底压力、设定温度和最终釜内压力的三维分析模型。

1.3 生物柴油的制备与表征

常温酸催化酯交换法:准确称量15 g藻粉或紫菜于圆底烧瓶中,将60 mL正己烷、120 mL甲醇和60 mL浓硫酸依次缓慢倒入烧瓶中,搅拌均匀,缓慢加热至90℃时计时。反应5 h后取出反应产物。经过滤、洗脱、萃取、分液和蒸馏获得生物柴油产物。

超临界直接酯交换法:取15 g藻粉、60 mL正己烷和120 mL甲醇依次倒入反应釜内。参照实验测得的高压水热状态控制方程和甲醇超临界条件,在超临界条件下反应1 h。反应结束后通水冷却,并排放釜内残余气体。最终反应产物经过滤、洗脱、分液和蒸馏获得生物柴油产物。

根据国家标准GB/T 13377—2010,采用氧弹法分别测定分析生物柴油的密度和热值。采用CHNS/O元素分析仪(VARIOEL3型,德国Elemental公司)测定生物柴油的主要元素相对含量和碳氢质量比,计算产率为

$$R = \frac{m_1}{m_2} \times 100\% \quad (1)$$

式中 m_1 ——产物油质量 m_2 ——生物质干质量

2 结果与讨论

2.1 釜内水介质物理状态分析

根据酯交换反应釜调控数据建立了本底压力、设定温度和最终釜内压力三维分析模型(图1)。对图中所示曲线进行拟合,获得反映控制参数对釜内压力影响规律的数学方程

$$z = -140.78285 + 3.32487x + 1.05443y - 0.19513x^2 - 0.00198y^2 \quad (2)$$

式中 x ——本底压力 y ——设定温度
 z ——最终压力

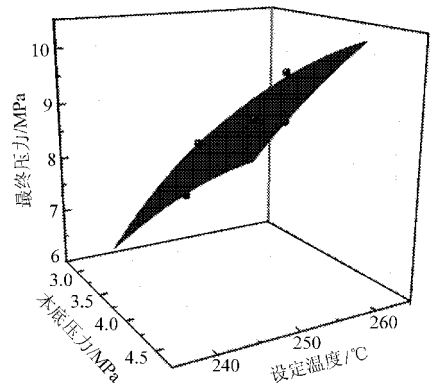


图1 设定不同本底压力和温度时最终压力的变化
Fig.1 Law of final pressure change according to background pressure and set temperature

对拟合方程中任意取6组 x 、 y 值,将计算所得最终压力与对应的实验结果进行比对,计算误差(表1)。结果表明,计算结果与实测数据误差控制在2%以内,基本符合实验需求。有研究表明^[7~8],甲醇的超临界温度为239.4℃、临界压力为8.09 MPa。在满足以上超临界条件的前提下,本文从节能和降低成本角度考虑,选定实验条件为:温度260℃、本底压力3.5 MPa,得到釜内最终反应压力8.6 MPa。

表1 拟合数据与实验实测结果对比与误差统计

Tab.1 Comparison and differences statistics of fitting data and experimental measured results

本底压力/MPa	设定温度/℃	最终压力/MPa	拟合压力/MPa	误差/%
3.0	250	7.1	7.1	0.54
3.5	260	8.6	8.6	0
3.6	250	8.5	8.4	1.60
4.1	250	9.1	9.3	1.90
4.5	240	9.1	9.1	0
4.5	250	10.0	9.9	0.70

2.2 微藻生物柴油制备方法对产率的影响

表2和表3分别为采用化学酸催化酯交换法和超临界直接酯交换法制备微藻生物柴油的产率。由表可知,超临界条件的引入显著提高了微藻生物柴油的产率,缩短了反应时间。就藻种而言,本文选用的3种规模化养殖的藻类生物质原料中,小球藻的生物柴油产出率明显高于其他几种。在超临界条件下,事先进行破壁处理的小球藻和未经破壁处理的小球藻对应的生物柴油产出率基本相同。说明对应超临界直接酯交换法制备生物柴油技术而言,在微藻的采收阶段无需加入微藻破壁工艺即可获得较为

理想的效果。即培养成熟的微藻在浓缩液状态下可直接作为原料参与酯交换反应过程。从全生命周期分析看,这一点超临界直接酯交换技术对促进微藻生物质高效节能利用具有重要应用价值。

表2 常温酸催化酯交换法制备微藻生物柴油产率

Tab.2 Productivity of acid-catalyzed transesterification prepared microalgae biodiesel at room temperature

藻粉种类	小球藻粉	螺旋藻粉	紫菜粉
粗生物柴油产率/%	5.889	4.656	0.8573

表3 超临界直接酯交换法制备微藻生物柴油产率

Tab.3 Productivity of supercritical direct transesterification prepared microalgae biodiesel

藻粉种类	破壁小球藻粉	未破壁小球藻粉	螺旋藻粉	紫菜粉
粗生物柴油产率/%	10.884	10.982	6.414	5.063

研究表明,微藻干生物质直接制取与油脂提取-酯交换二步法制备生物柴油工艺相比,前者的生物柴油的产率较高^[9~10]。这主要由于前者为微藻生物质中的纤维素、蛋白和细胞膜磷脂转化为具有高热值的短链液态燃料提供了机会。

2.3 微藻生物柴油理化性能表征

采用 CHNS/O 元素分析仪测得的碳(C)质量分数 74.01%,氢(H)质量分数 10.37%,氮(N)质量分数 2.14%,氧(O)质量分数为 13.48%。为进一步研究利用微藻生物质直接转化为生物柴油作为传统柴油的替代产品的可行性,分析微藻生物柴油的

一些基本性质,并与 0 号柴油的特性稍作比较。主要测定理化指标对比如表 4 所示。结果表明,以规模化养殖的普通小球藻为原料,采用超临界直接酯交换制备的生物柴油具有与石化柴油十分接近的燃烧性能、密度和成分组成。

表4 超临界直接酯交换制备的微藻生物柴油与 0 号柴油主要理化指标对比

Tab.4 Main physical and chemical property comparisons of supercritical direct transesterification prepared microalgae biodiesel with 0# diesel

理化指标	小球藻生物柴油	0 号柴油
碳氢质量比	1.68	1.81
理论分子式	$\text{CH}_{1.68}\text{O}_{0.13}\text{N}_{0.02}$	
热值/ $\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$	39.258(高位热值) 36.260(低位热值)	40~50
密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	0.8594	0.84~0.86

3 结论

(1) 反应釜内水热状态基本符合拟合方程所确定的规律,实测结果对应性好,误差均小于 2%。在设定温度 260℃、本底压力 3.5 MPa 条件下,釜内最终反应压力为 8.6 MPa。不仅满足了反应物的超临界条件,而且具有较高的经济性。

(2) 与常温酸催化酯交换制备法相比,超临界直接酯交换制备微藻生物柴油技术具有产率高、反应时间短、上游原料采收工艺简单、产品质量可靠等优点。

参 考 文 献

- 常胜,赵增立,郑安庆,等. 生物油中热解木质素特性[J]. 农业机械学报, 2011, 42(11): 99~105.
Chang Sheng, Zhao Zengli, Zheng Anqing, et al. Properties of pyrolytic lignin from bio-oil[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2011, 42(11): 99~105. (in Chinese)
- 崔喜彬,李志合,李永军,等. 下降管式生物质快速热解实验装置设计与实验[J]. 农业机械学报, 2011, 42(1): 113~116.
Cui Xibin, Li Zhihe, Li Yongjun, et al. Design and experiments of a down-flow tube reactor for the pyrolysis of biomass[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2011, 42(1): 113~116. (in Chinese)
- Johnson M B, Wen Z Y. Production of biodiesel fuel from the microalga schizochytrium limacinum by direct transesterification of algal biomass [J]. Energy Fuels, 2009, 23(10): 5179~5183.
- 陈林,张维,刘天中,等. 两步法催化高酸价微藻油脂制备生物柴油[J]. 生物质化学工程, 2011, 45(3): 1~7.
Chen Lin, Zhang Wei, Liu Tianzhong, et al. Preparation of biodiesel from high acid value microalgae lipids by a two-step catalyzed process [J]. Biomass Chemical Engineering, 2011, 45(3): 1~7. (in Chinese)
- 尉芹,马希汉,毛鸿. 元宝枫油制取生物柴油的工艺优化[J]. 农业机械学报, 2008, 39(10): 119~123.
Wei Qin, Ma Xihan, Mao Hong. Technology optimization on making biodiesel from the seed oil of acer truncatum [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2008, 39(10): 119~123. (in Chinese)
- 于鹏浩,唐勇,张怡,等. 浅析生物柴油开发和应用前景[J]. 化工进展, 2010, 29(增刊1): 64~67.
- 高亮,宋宝安,杨松. 超临界流体制备生物柴油研究进展[J]. 广东化工, 2010, 37(5): 17~18.
- 李玉柱,于海业,牛序堂,等. 葵花籽生物柴油超临界甲醇法制备试验与优化[J]. 农业机械学报, 2008, 39(5): 74~76.
- Lee J Y, Chan Y, Jun S Y, et al. Comparison of several methods for effective lipid extraction from microalgae [J]. Bioresource Technology, 2010, 101(Supp. 1): 575~577.
- Maceiras R, Rodriguez M, Cancela A, et al. Macroalgae: raw material for biodiesel production[J]. Apply Energy, 2010, 88(10): 3318~3323.