

碱催化生物油脂制备高附加值生物柴油的实验研究与教学实践

朱 峰^{1*}, 姚 欣², 卜进硕¹, 林洁玲¹, 陈 忻¹

¹佛山科学技术学院环境与化学工程学院佛山市活性天然产物与功能化学品工程技术研究中心, 广东 佛山

²佛山科学技术学院食品科学与工程学院, 广东 佛山

Email: *zhufeng@fosu.edu.cn

收稿日期: 2020年9月25日; 录用日期: 2020年10月9日; 发布日期: 2020年10月16日

摘 要

为了保证新开实验课程《生物质化工技术实验》中新开实验项目“碱催化生物油脂制备生物柴油”的实验教学效果, 设计了以生物油脂(大豆油、鸡油和猪油)为原料制备生物柴油的实验教学方案, 并对该方案进行了实验验证, 同时对课堂实验教学进行了设计。生物油脂经预酯化后, 再发生酯交换反应, 得到生物柴油。气相色谱-质谱联用分析结果表明, 实验产品含有高含量的高级脂肪酸甲酯。将该实验方案应用于佛山科学技术学院2016级化学工程与工艺专业学生的实验教学, 取得了很好的实验教学效果。

关键词

生物油脂, 生物柴油, 预酯化, 酯交换, 气相色谱-质谱联用

Experimental Research and Teaching Practice on Preparation of High Value Added Biodiesel from Bio-Oil Catalyzed by Alkali

Feng Zhu^{1*}, Xin Yao², Jinshuo Bo¹, Jieliang Lin¹, Xin Chen¹

¹Foshan City Engineering & Technology Research Center for Bioactive Natural Products & Functional Chemicals, School of Environment & Chemical Engineering, Foshan University, Foshan Guangdong

²School of Food Science and Engineering, Foshan University, Foshan Guangdong

Email: *zhufeng@fosu.edu.cn

*通讯作者。

文章引用: 朱峰, 姚欣, 卜进硕, 林洁玲, 陈忻. 碱催化生物油脂制备高附加值生物柴油的实验研究与教学实践[J]. 创新教育研究, 2020, 8(5): 676-682. DOI: 10.12677/ces.2020.85110

Received: Sep. 25th, 2020; accepted: Oct. 9th, 2020; published: Oct. 16th, 2020

Abstract

In order to ensure the experimental teaching effect of the new experimental project "Preparation of Biodiesel from Bio-oil catalyzed by Alkali" in the new experimental course Biomass Chemical Technology Experiment, an experimental scheme for the preparation of biodiesel from bio-oils (soybean oil, chicken fat and lard) was designed and verified by experiments, and an classroom experiment teaching scheme was also designed. After preesterification, biodiesel was obtained by transesterification. The results of gas chromatography-mass spectrography (GC-MS) analysis showed that the product contained high content of advanced fatty acid methyl ester. The experimental scheme was applied to the experimental teaching of students majoring in Chemical Engineering and Technology of grade 2016 in Foshan University, and good experimental teaching results have been achieved.

Keywords

Bio-Oil, Biodiesel, Preesterification, Transesterification, GC-MS

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

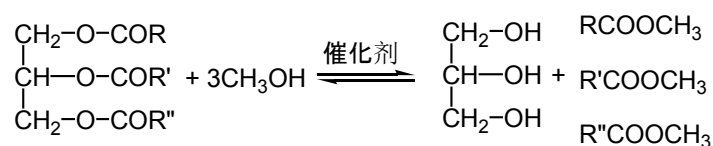
1. 引言

随着化石能源的日益枯竭,人们迫切需要开发新型替代能源。可再生生物柴油由于具有燃烧性能好和低排放等优点而备受人们青睐[1]。生物柴油是以可再生生物(动物、植物和微生物)油脂或餐饮废油为原料,在催化剂作用下跟短链醇(甲醇、乙醇等)发生酯交换反应而得到的高级脂肪酸甲酯或高级脂肪酸乙酯燃料[2]。近年来,世界各国均很重视生物柴油的发展和生产[1][2]。因此,为了配合粤港澳大湾区建设,结合佛山地区先进制造业特色培养学生的创新创业实践能力,让化工类专业学生掌握制备生物柴油的原理和技术极其重要。佛山科学技术学院在化学工程与工艺专业新开设课程《生物质化工技术实验》中,设置了“生物油脂的提取与精制”实验[3]。作为生物油脂的系列应用实验之一,在该课程继续设置了后续实验项目“碱催化生物油脂制备生物柴油”实验。为了保证该实验教学项目正常开出,在查阅文献的基础上,作者分别以大豆油[4][5][6][7]、鸡油[8][9][10][11][12]和猪油[13][14][15]为原料制备了生物柴油,采用气相色谱-质谱联用(GC-MS)技术[16][17]对产品成分进行了分析,并对课堂实验教学进行了设计。

2. 实验部分

2.1. 实验原理

制备生物柴油的化学反应式如下:



高级脂肪酸甘油酯是生物油脂的主要化学成分。一般选用价格低、碳链短、极性高、易反应的甲醇为酯交换的醇，而且碱性催化剂也易溶于甲醇。酸、碱或酶均可以作为酯交换反应的催化剂，其中碱性催化剂包括氢氧化钠、氢氧化钾、各种碳酸盐以及钠和钾的醇盐，酸性催化剂常用的是硫酸、磷酸或盐酸。化学法因其具有工艺简单、费用较低、制得的产品性能稳定等优点，在研究和生产中得到最为广泛应用。

本实验分别以大豆油、鸡油或猪油为原料，以氢氧化钠为碱性催化剂，跟甲醇发生酯交换反应制备生物柴油。

2.2. 仪器与试剂

仪器：HERATHERM 烘箱(美国赛默飞世尔科技公司)，DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器(上海力辰邦西仪器科技有限公司)，450 型气相色谱串联 320 型四级杆质谱仪(德国 Bruker)。

试剂：无水甲醇、氢氧化钠、氯化钠、浓硫酸和浓盐酸均为市售分析纯试剂。

2.3. 实验方法

2.3.1. 预酯化

称取 10 g 生物油脂(大豆油、鸡油或猪油)置于 250 mL 三口圆底烧瓶中，加入磁力搅拌子，将三口圆底烧瓶安装到数显恒温磁力搅拌器上。在三口圆底烧瓶一口插入温度计(温度计水银球插入液面下方)，一口安装球形冷凝管，一口安装滴液漏斗，实验装置图见图 1。称取 2 g 浓硫酸(20% 豆油质量)溶于 40 mL 甲醇(醇油摩尔比 4:1)后，加入滴液漏斗中。设置水浴锅加热温度为 60℃，接通冷凝水，启动搅拌，开始加热。当反应液温度达 60℃ 时，开始从滴液漏斗中滴加浓硫酸甲醇混合液，维持反应液温度 60℃ 不变。滴加完毕，继续在 60℃ 反应 60 min。

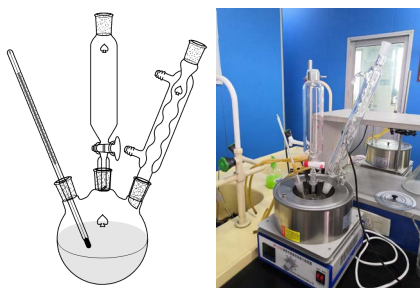


Figure 1. Experimental setup diagram

图 1. 实验装置图

2.3.2. 酯交换

计算出中和“2.3.1”所用浓硫酸所需氢氧化钠的量，再加上 1% 生物油脂质量的氢氧化钠催化剂用量，即为酯交换所需氢氧化钠的总量。将所称取氢氧化钠溶解于 20 mL 甲醇中，制成氢氧化钠甲醇溶液，加入“3.1”反应装置的滴液漏斗中。控制反应液温度为 60℃，在磁力搅拌下从滴液漏斗中滴加氢氧化钠甲醇混合液进入预酯化反应后的溶液。滴加完毕，维持反应液温度在 60℃ 继续搅拌反应 60 min，然后停止反应。

2.3.3. 产品精制

酯交换反应结束后，将全部物料转移至干燥的分液漏斗中，静置分层，上层为生物柴油和甲醇的混合物，下层为甘油和未反应的甘三酯。收集上层液体用浓盐酸调节至弱酸性后，再用温热的饱和食盐水

洗涤 2~3 次至下层水清澈透明, 然后置于一已称重的干燥烧杯中, 在 110℃烘干得透明淡黄色的产品即为生物柴油, 计算转化率。

2.3.4. 产品成分 GC-MS 分析

色谱条件: 色谱柱用 PEG-20M 柱 (30 m × 0.32 mm, 0.25 μm); 进样口温度 280℃; 恒定柱温 150℃, 保持 30 min; 载气为氦气; 恒定流速 1.0 mL/min; 进样量 0.2 μL, 分流比 1:100。定量分析采用峰面积归一法。质谱条件: EI 离子源; 电离源能量 70 eV; 离子源温度 200℃; 质量扫描范围 m/z 35~600。

3. 结果与讨论

3.1. 预酯化

生物油脂中常含有游离高级脂肪酸, 通过预酯化可以将游离高级脂肪酸转化为甲酯, 同时防止油脂因酸值过大在酯交换时产生严重的皂化现象。已知生物油脂预酯化主要受反应温度、催化剂用量、醇油摩尔比和反应时间等因素的影响。但在所查阅的以豆油[4] [5] [6] [7]和猪油[13] [14] [15]为原料制备生物柴油的文献中, 未见有预酯化步骤和预酯化实验条件, 可能是他们所用油脂原料酸值较小。鸡油预酯化研究[8] [9]得出的最佳反应条件是: 催化剂浓硫酸用量为鸡油质量的 20%, 醇油摩尔比为 4:1, 反应温度为 60℃, 反应时间为 60 min。本文将该条件分别应用于大豆油、鸡油和猪油的预酯化, 均取得了满意的实验结果。因此, 在不需要学生摸索预酯化最佳反应条件的前提下, 生物油脂预酯化步骤可采用此条件。

本实验预酯化步骤需要用到浓硫酸。浓硫酸属于易腐蚀强酸, 遇水放出大量热量, 因此取用时提醒学生严格按实验规范操作。另外, 外部水浴温度需要控制在 60℃, 温度过高的话, 滴加的浓硫酸在反应瓶中放热, 会使反应温度瞬间上升, 不易控制反应温度在 60℃。

3.2. 酯交换

在有些文献[8] [9]中, 油脂预酯化后需要分液以除去过量的甲醇和生成的水, 然后在 110℃烘干 1 h 进一步除去油中残余的水分, 以供下一步酯交换使用。但是, 这样操作, 实验比较耗时, 不利于课堂实验教学。实践中, 作者用计量的氢氧化钠将反应物料中的催化剂浓硫酸先中和掉, 直接进行下一步酯交换反应, 得到了良好的实验效果。因此, 称取催化剂氢氧化钠时, 要包含中和浓硫酸的用量。酯交换反应主要受醇油摩尔比、反应温度、催化剂用量和反应时间等因素的影响。综合分析已有研究, 发现报道的以豆油[4] [5] [6] [7]、鸡油[8] [9] [10] [11] [12]和猪油[13] [14] [15]为原料制备生物柴油的最佳反应条件略有差异, 但差异并不显著。根据文献[4]-[15]结合本文实践, 在不要求学生摸索最佳反应条件的前提下, 大豆油、鸡油和猪油酯交换反应均可以用以下条件: 催化剂氢氧化钠用量为生物油脂质量的 1% (不包括中和用量), 醇油摩尔比为 6 (含预酯化甲醇用量):1, 反应温度为 60℃, 反应时间为 60 min。

3.3. 产品精制

酯交换反应后, 上层甲酯层需要用酸调节至弱酸性, 防止水洗时发生皂化反应, 并且水洗时用温热的饱和食盐水, 可以防止产生乳化现象并减少甲酯在水洗时的损耗。生物油脂产率根据公式[14]计算: 产率 = 产品实际产量/产品理论产量 × 100%, 其中, 产品理论产量近似等于原料实际用量。据此计算得到, 以大豆油、鸡油和猪油为原料制备生物柴油的产率分别为: 92.56%、93.64%和 91.04%。

3.4. 产品成分分析

不同生物油脂的脂肪酸组成不一样, 酯交换反应后, 得到的生物柴油化学成分也不同。通过气相色谱、液相色谱、GC-MS 等方法可以方便地对生物柴油中的脂肪酸甲酯进行分析[16] [17]。根据张新民等

[17]对生物柴油的 GC-MS 研究结果,选用极性色谱柱 PEG-20M 在恒定柱温 150℃时,可以很好地分离并鉴定生物柴油中的脂肪酸甲酯。本文在该条件下,通过 GC-MS 分别分析了以大豆油、鸡油和猪油为原料制得的生物柴油的主要化学成分,结果见表 1。

分析结果表明,以大豆油为原料制得的生物柴油,其主要成分为亚油酸甲酯、油酸甲酯、棕榈酸甲酯、亚麻酸甲酯和硬脂酸甲酯的混合物,而鸡油酯交换后得到的产物主要成分为油酸甲酯、棕榈酸甲酯、亚油酸甲酯、棕榈油酸甲酯、硬脂酸甲酯、亚麻酸甲酯和肉豆蔻酸甲酯,用猪油为原料制得的生物柴油则主要含油酸甲酯、棕榈酸甲酯、亚油酸甲酯、硬脂酸甲酯、棕榈油酸甲酯、肉豆蔻酸甲酯和亚麻酸甲酯。GC-MS 分析结果表明,所得三种生物柴油均含有高含量的高级脂肪酸甲酯的混合物,甲酯总含量分别为 96.14%、99.60%和 94.80%,区别在于高级脂肪酸组成和含量各不相同,这跟生物油脂原料本身的高级脂肪酸组成和含量不同有关。

Table 1. Main chemical constituents of three biodiesel
表 1. 三种生物柴油的主要化学成分

生物柴油	大豆油(%)	鸡油(%)	猪油(%)
肉豆蔻酸甲酯	-	0.60	1.25
棕榈酸甲酯	10.52	24.60	24.42
棕榈油酸甲酯	-	6.80	2.29
硬脂酸甲酯	4.40	5.85	13.30
油酸甲酯	22.24	39.35	39.49
亚油酸甲酯	52.58	21.10	13.34
亚麻酸甲酯	6.40	1.30	0.71
甲酯总含量	96.14	99.60	94.80

4. 课堂教学设计

4.1. 第一阶段

教师阐述实验原理并提出思考题:

- 1) 将生物油脂转化为生物柴油带来什么好处? 研究点在于启发学生学会对事物的评价和比较。
- 2) 酯交换原理, 研究点在于让学生认识反应时间、反应温度、催化剂用量、物料比等因素对生物柴油收率的影响。

4.2. 第二阶段

以前一实验“生物油脂的提取与精制”的实验产品大豆油为原料开展生物柴油的制备实验。

教师准备好相关器材, 将学生分组, 启发学生按照“3 实验步骤”进行实验。在实验中注意挖掘以下研究点: 分析影响生物柴油生产的关键因素; 如何提高生物柴油的产率; 如何提高生物柴油的品质。

4.3. 第三阶段

产品成分分析。教师提出问题: 生物柴油主要成分是什么结构? 怎么通过实验确定产品是生物柴油而不是生物油脂? 从而引入高效液相色谱、气相色谱和 GC-MS、LC-MS 等技术。

4.4. 第四阶段

重现性研究。教师提出问题: 如何优化实验工艺参数获得最佳生产工艺? 可建议, 采用单因素实验

法和正交实验法探索最佳工艺条件。

4.5. 实验拓展

教师可根据学生基础进行拓展。比如, 改变原料, 改变生产工艺, 改变催化剂, 等等。让学生思考, 如果改用餐饮废油(地沟油)为原料制备生物柴油, 原料需要做什么预处理? 为什么?

4.6. 总结分析

实验结束后, 要求学生打扫卫生整理实验台面, 仪器使用记录本签字。要求学生课后在预习报告的基础上, 对实验过程和结果进行分析, 撰写提交实验报告。

5. 结论

总的来说, 用三种不同的生物油脂为原料, 在上述相同的预酯化和酯交换实验条件下, 均可以有效制备得到生物柴油, 产率均大于 90%, 实验重现性好。GC-MS 分析表明, 产品含有高含量的高级脂肪酸甲酯。该实验项目在佛山科学技术学院 2016 级化学工程与工艺专业新开课程《生物质化工技术实验》首次开出, 取得了意想不到的实验教学效果, 非常受学生欢迎。通过本实验, 学生掌握了回流搅拌滴加反应实验装置、分液漏斗以及大型仪器设备 GC-MS 等的使用要点, 掌握了由生物油脂制备高附加值生物柴油的生产原理和方法, 接触到了将废弃生物质资源生物油脂二次开发成为新能源的较先进的化工理念和循环利用技术, 提高了学生的综合素质与能力。另外, 通过实验训练, 显著提高了学生的自学能力、文献检索能力、实验动手能力和分析解决实际问题的能力, 使学生的综合设计能力和创新创业能力得到进一步提高。该项目结合生产实践, 对培养学生创新创业思维和实践动手能力具有重要意义, 值得进一步在相关专业推广使用。从实验教学过程来看, 该实验约需 8 学时。

基金项目

本工作得到广东省高等教育教学改革项目(2019619)、佛山科学技术学院实验室开放创新基金重点项目(2020A01)和佛山科学技术学院学生学术基金项目(2020hh04)资助。

参考文献

- [1] 李艾军. 中国生物柴油生产技术与应用研究进展[J]. 精细与专用化学品, 2019, 27(11): 34-39.
- [2] 柳洋洋, 张振国. 碱催化法制备生物柴油研究进展[J]. 现代盐化工, 2019, 46(2): 6-7.
- [3] 朱峰, 赖悦腾, 宋照风, 等. “生物油脂的提取与精制”实验研究与实践[J]. 创新教育研究, 2019, 7(2): 189-193.
- [4] 李红, 汪洋, 李刚. 碱催化下大豆生物柴油的制备研究[J]. 大豆科学, 2010, 29(6): 1052-1055.
- [5] 曾红舟, 蒋惠亮, 郭宏珍. 强碱催化大豆油酯交换制备生物柴油[J]. 大豆科学, 2007, 26(4): 583-587.
- [6] 黄振旭, 孙海杰, 陈凌霞, 等. 固体碱催化剂 MgO@SBA-15 催化大豆油制备生物柴油的研究[J]. 化工新型材料, 2019, 47(4): 180-184.
- [7] 黄振旭, 高海荣, 陈凌霞, 等. $\text{CaO/La}_2\text{O}_3$ 固体碱催化剂制备及其催化大豆油酯交换反应性能[J]. 无机盐工业, 2019, 51(12): 89-93.
- [8] Alptekin, E. and Canakci, M. (2010) Optimization of Pretreatment Reaction for Methyl Ester Production from Chicken Fat. *Fuel*, **89**, 4035-4039. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.04.031>
- [9] Alptekin, E. and Canakci, M. (2011) Optimization of Transesterification for Methyl Ester Production from Chicken Fat. *Fuel*, **90**, 2630-2638. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.03.042>
- [10] 李德茂, 陈利梅, 叶乃好. 鸡油甲酯化制备生物柴油的研究[J]. 粮油加工, 2008(4): 64-66.
- [11] 张晓东, 孟祥梅, 陈雷, 等. 废鸡油脂制取生物柴油试验研究[J]. 农业工程学报, 2008(9): 184-187.
- [12] 丁灵, 王延臻, 刘晨光. 鸡油制备生物柴油的研究[J]. 中国粮油学报, 2007(4): 111-113.

- [13] 刘宝亮, 曹桂萍, 吴文杰. 固体碱催化猪油制备生物柴油[J]. 太阳能学报, 2012, 33(8): 1279-1282.
- [14] 吴闯. 碱催化猪油制备生物柴油的研究[J]. 科学技术与工程, 2012, 12(32): 8695-8698.
- [15] Marija, R.M., Ivan, J.S., Ana, V.V., Olivera, S.S., Ivana, B.B. and Vlada, B.V. (2019) Optimization and Kinetic Modeling of Waste Lard Methanolysis in a Continuous Reciprocating Plate Reactor. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 27, 2481-2490. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2019.02.019>
- [16] 于燕燕, 杨磊, 王娜, 等. 气相色谱法快速分析生物柴油中主要成分含量[J]. 精细石油化工, 2016, 33(1): 70-72.
- [17] 张新民, 方静, 毕良武. GC-MS 法分析生物柴油中脂肪酸甲酯成分的研究[J]. 生物质化学工程, 2008, 42(6): 23-25.