

微波辅助餐厨垃圾制备生物柴油

钟昌东, 梁 客, 李爱蓉*

(西南石油大学化学化工学院, 四川 成都 610500)

摘要:以餐厨垃圾为原料,在微波辅助下直接制备生物柴油,通过单因素实验优化生物柴油的制备条件,同时利用气相色谱-质谱联用分析产物的组成及含量。实验结果表明,在餐厨垃圾样品质量为5 g、反应时间为20 min、反应温度为55℃、浓硫酸质量为2.0 g、甲醇用量为55 mL、微波功率为700 W时,酯化反应的最高转化率为65.11%,且产物中脂肪酸甲酯质量分数达到97.03%。

关键词:餐厨垃圾;微波;生物柴油;转化率;酸值

中图分类号:TQ645.6

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)06-0144-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.06.030

Preparation of biodiesel from kitchen waste assisted by microwave

ZHONG Chang-dong, LIANG Ke, LI Ai-rong*

(College of Chemistry & Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

Abstract: Biodiesel is directly produced from kitchen wastes with assistance of microwave. Production parameters are optimized via single factor experiment analysis, and the composition and content of biodiesel are analyzed by gas chromatography-mass spectrometry. Experimental results show that the maximum conversion rate can reach 65.11% and the content of fatty acid methyl ester in biodiesel can reach 97.03% when the amount of kitchen wastes is 5 g, the reaction lasts for 20 min, the temperature is set at 55℃, the amount of sulfuric acid is 2.0 g, the dosage of methanol is 55 mL and microwave power is 700 W.

Key words: kitchen wastes; microwave; biodiesel; conversion rate; acid number

随着现代社会的不断发展,能源短缺问题越来越突出,不可再生化石能源的储量不断减少且开发利用难度也越来越大^[1-2]。同时,化石能源燃烧会排放大量一氧化碳、硫氧化物、碳氢化合物、芳香化合物、未燃碳氢化合物以及细颗粒物,严重污染自然环境,影响人类的日常生活^[3-4]。

而生物柴油是一种清洁可再生的新能源,是由动植物油、废弃油脂或微生物油脂与甲醇或乙醇等通过酯化及酯交换反应而生成的脂肪酸甲酯或乙酯等低碳酯类物质^[5-6]。生物柴油的结构与矿物柴油非常相似^[7],但却有着许多矿物柴油不能比拟的优点。首先,生物柴油的十六烷值较高(>50),具有良好的燃烧性能^[8-9],其闪点比矿物柴油高70℃左右,装卸、运输、储存都比较安全^[10]。其次,生物柴油燃烧产生的废气及细颗粒物都较低,对环境的危害较小,生物柴油本身也能自然降解,不会对环境造成危害^[11]。最后,生物柴油可由动植物油、废弃油脂等制备而成,是可再生资源^[12]。由我国国情限制,

生物柴油的主要原料是餐厨废弃油脂。

目前,餐厨废弃油脂制备生物柴油的生产技术主要有酸碱催化法、生物酶催化法、超临界法、离子液体法等,其中酸碱催化法是研究最为成熟的方法^[13-15]。酸碱催化法制备生物柴油的传统生产过程主要分为2个步骤:首先采用物理或化学法将餐厨垃圾中的废油脂提取出来;然后通过酯化及酯交换反应将废油脂转化为生物柴油。该工艺流程较长、能耗高,且生产效率低^[16]。因此,若将油脂提取与酯化反应耦合在一起不仅可以缩短工艺流程、减少能耗,也能提高生产效率^[17]。

笔者以餐厨垃圾为原料直接制备生物柴油,并在反应体系中引入微波作为辅助手段,利用微波加热迅速、均匀、有选择性等特点,强化反应体系中的传质过程,促进油脂的提取和转化,并考察反应时间、反应温度、催化剂用量、甲醇用量及微波功率等对餐厨垃圾直接制备生物柴油酯化反应转化率的影响,同时测定了产物的组成及含量。

收稿日期:2018-10-09;修回日期:2019-04-03

基金项目:四川省科技厅应用基础研究资助项目(2016JY0176)

作者简介:钟昌东(1994-),男,硕士研究生,研究方向为废油脂的提取及生物柴油的制备,1532616143@qq.com;李爱蓉(1980-),女,博士研究生,副教授,研究方向为天然气水合物开采及绿色化工清洁生产过程,通讯联系人,liairong@swpu.edu.cn。

1 实验部分

1.1 主要材料及设备

餐厨垃圾样品采集自西南石油大学二期学生食堂;甲醇(纯度 $\geq 99.5\%$)、浓硫酸(纯度 $\geq 98\%$)、正己烷(纯度 $\geq 97\%$)、95%乙醇(纯度 $\geq 95\%$)、KOH(纯度 $\geq 90\%$)、酚酞(纯度 $\geq 99\%$),成都市科隆化学有限公司生产。

电脑微波催化合成/萃取仪(XH-100A),北京祥鹤科技发展有限公司生产;傅里叶红外光谱仪(WQF520),北京瑞利分析仪器有限公司生产;气相色谱-质谱联用仪(7890A-5975C),美国安捷伦科技有限公司生产;旋转蒸发仪(R1001-VN),郑州长城科工贸有限公司生产;粉碎机(FW135),天津市泰斯特仪器有限公司生产;电热恒温干燥箱(DHG-9077A),上海精宏实验设备有限公司生产;电子天平(FA2004B),上海佑科仪器仪表有限公司生产。

1.2 样品采集及制备

1周7天每天午餐、晚餐时间在西南石油大学二期学生食堂采集餐厨垃圾样品,采集后用清水洗涤3~5次,然后将洗涤后的餐厨垃圾样品放入烘箱(60°C)干燥24 h。干燥完全后用粉碎机将样品粉碎,并通过金属分样筛筛选得到粒径为0.45~0.6 mm的餐厨垃圾粉末样品,保存备用。

1.3 微波辅助餐厨垃圾直接制备生物柴油

准确称取5 g餐厨垃圾粉末样品于100 mL三口烧瓶中,加入25 mL甲醇和0.5 g浓硫酸,混合均匀后放入微波催化合成/萃取仪中,连接冷凝装置,开启磁力搅拌,并设置微波功率、时间和温度后开始反应。反应结束后先过滤,并将过滤后的液相转移到250 mL单口烧瓶中,用旋转蒸发仪除去液相中的甲醇。旋蒸后先用30 mL正己烷分3~5次萃取液相中的生物柴油,得到含生物柴油的正己烷相,然后用纯水洗涤正己烷相至中性,最后用旋转蒸发仪除去正己烷,并用烘箱(60°C)干燥,得到生物柴油。同时做空白对照组实验。所有实验进行3次并计算平均值。

1.4 酸值测定及酯化反应转化率计算

称量装有生物柴油的单口烧瓶,记录其质量 m_2 (空单口烧瓶的质量为 m_1),接着用20 mL 95%乙醇多次溶解生物柴油并转移至150 mL锥形瓶中;在碱式滴定管中加入配置好的KOH标准溶液,记录初始值 V_1 ,并在锥形瓶中加入6~10滴酚酞指示剂,开始滴定,当溶液变为微红色且持续15 s不褪色时即为

滴定终点,记录滴定终值 V_2 。

生物柴油的酸值计算式为:

$$S = [(V_1 - V_2) \times C \times 56.1] / (m_2 - m_1)$$

其中: S 为酸值,mg/g; V_1 、 V_2 分别为滴定初始值和终点值,mL; C 为氢氧化钾标准溶液的浓度,mol/L;56.1为氢氧化钾的摩尔质量,g/mol; m_1 、 m_2 分别为空烧瓶及烧瓶加生物柴油的质量,g。

1.5 反应前后餐厨垃圾固相样品性质表征

利用傅里叶红外光谱仪(WQF520)测定反应前后餐厨垃圾样品中官能团的变化。分别将反应前后的固相餐厨垃圾以2%的质量比与溴化钾粉末混合,利用压片机压片后送入红外光谱仪进行分析测定,红外光谱仪扫描次数为16次,波长范围为 $4\ 400\sim 5\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 。

1.6 生物柴油的组成及含量分析

利用气相色谱-质谱联用仪(7890A-5975C)测定生物柴油的组成及含量。将产物生物柴油与异辛烷按照15 mg/mL的比例混合,剧烈震荡30 s使其混合均匀,取样品液0.5 mL于2 mL样品瓶中,并加入1.0 mL异辛烷将其稀释,混合均匀后直接分析。

气相色谱-质谱联用仪测定条件:色谱柱(HP-5MS, $30\ \text{m} \times 250\ \mu\text{m} \times 0.25\ \mu\text{m}$),载气为氦气(99.99%),流速为1 mL/min,进口温度为 200°C ,分流比为10:1,升温时在柱温 50°C 停留1 min,随后按照 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升至 180°C ,再按照 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升至 300°C ,保持3 min。

2 结果与讨论

2.1 单因素优化实验

为研究餐厨垃圾直接制备生物柴油的最优条件,通过单因素实验分别考察了反应时间、反应温度、催化剂用量、甲醇用量、微波功率等对生物柴油酸值(生物柴油的酸值与酯化反应转化率成反比)的影响。

2.1.1 反应时间对生物柴油酸值的影响

反应时间对生物柴油酸值的影响如图1所示。

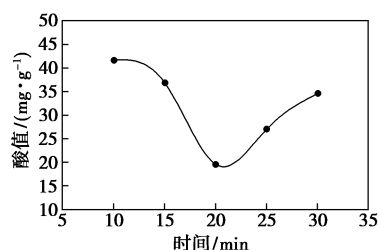


图1 反应时间对生物柴油酸值的影响

由图 1 可以看出,在反应时间为 10~30 min 时,生物柴油的酸值先降低后升高,当反应时间为 20 min 时,生物柴油的酸值最低。这是因为随着反应的进行,餐厨垃圾中油脂不断浸出,油脂中脂肪酸与甲醇在浓硫酸的催化下酯化生成生物柴油,因此反应初期生物柴油的酸值不断降低。但当反应时间超过 20 min 时,生物柴油的酸值又开始上升,这是因为随着反应的进行,酯化反应副产物水也在不断地生成,水质量分数的增加会遏制正向反应进行,同时水会降低浓硫酸催化剂的活性,从而阻碍正向反应的进行^[18]。因此,最佳反应时间为 20 min。

2.1.2 反应温度对生物柴油酸值的影响

反应温度对生物柴油酸值的影响如图 2 所示。

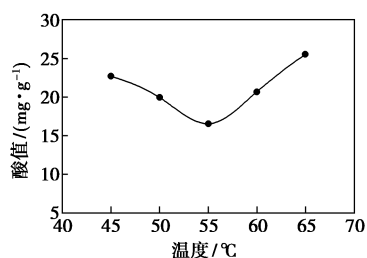


图 2 反应温度对生物柴油酸值的影响

由图 2 可以看出,在反应温度从 45°C 升高到 65°C 时,生物柴油的酸值先降低后升高,反应温度为 55°C 时,生物柴油的酸值达到最低。这是因为酯化反应本身为吸热反应,升高温度加速正向反应,同时也提高了体系中活化分子的数量,从而加快反应的进行,降低生物柴油酸值;当反应温度高于 60°C 后,体系中沸点为 64.7°C 的甲醇汽化量增大,甲醇蒸汽不能及时冷凝,导致反应不能充分进行,同时低浓度的甲醇也促进了逆反应的进行^[19]。因此,最佳反应温度为 55°C。

2.1.3 催化剂质量对生物柴油酸值的影响

催化剂质量对生物柴油酸值的影响如图 3 所示。

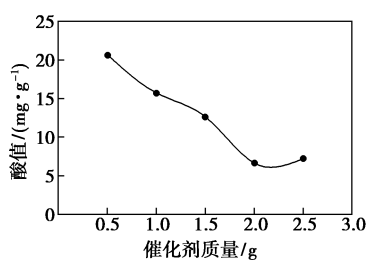


图 3 催化剂质量对生物柴油酸值的影响

由图 3 可以看出,催化剂质量对餐厨垃圾制备

生物柴油的影响非常显著。当浓硫酸质量从 0.5 g 增加到 2.0 g 时,反应体系中活性中心数目增多,反应速率加快,反应时间内会生成更多的生物柴油,因此生物柴油的酸值也逐渐下降。当浓硫酸质量为 2.0 g 时,生物柴油的酸值最低,酯化反应的转化率最高。当催化剂质量超过 2.0 g 时,生物柴油的酸值又开始上升,这是因为继续增加催化剂的质量对酯化反应促进作用减小,而过量的浓硫酸催化剂会与脂肪酸甲酯发生磺化副反应,从而阻碍正向反应的进行。因此最佳催化剂质量为 2.0 g。

2.1.4 甲醇用量对生物柴油酸值的影响

甲醇用量对生物柴油酸值的影响如图 4 所示。

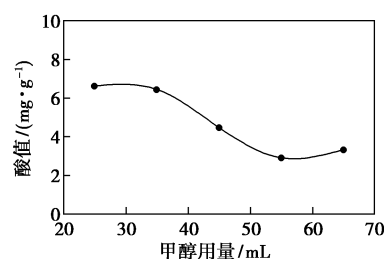


图 4 甲醇用量对生物柴油酸值的影响

由图 4 可以看出,随着甲醇用量的逐渐增加,生物柴油的酸值先下降后上升,当甲醇用量为 55 mL 时,生物柴油的酸值最低。这是因为增加甲醇用量可以推动反应朝着正反应方向进行,从而使酯化反应的转化率增高;但当甲醇用量超过 55 mL 后,继续增加甲醇用量对正向反应的推动作用会变小,且过多的甲醇会稀释浓硫酸催化剂和油脂的浓度,减少反应物分子在催化剂上相遇碰撞的机会,从而使生物柴油的酸值升高^[20]。因此最佳甲醇用量为 55 mL。

2.1.5 微波功率对生物柴油酸值的影响

微波功率对生物柴油酸值的影响如图 5 所示。

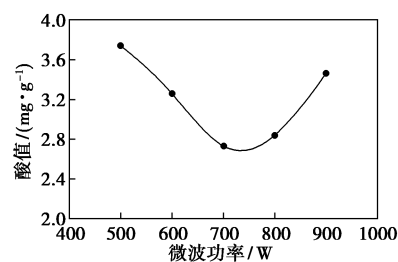


图 5 微波功率对生物柴油酸值的影响

由图 5 可以看出,生物柴油的酸值随着微波功率的升高先下降后上升,当微波功率为 700 W 左右时,生物柴油的酸值最低。当波功率在 700 W 以下

时,微波的热效应促进化学反应,使化学反应速率加快,反应时间内生成更多的产物,从而提高了酯化反应的转化率;但当微波功率大于 700 W 时,过高的功率导致反应温度在短时间内急剧升高,会破坏浓硫酸催化剂和反应物的内部结构,而且过高的微波功率也会导致甲醇在极短时间内发生暴沸产生大量甲醇蒸汽并脱离反应体系,促使逆向反应的进行。因此,最佳功率约为 700 W。

2.1.6 最优条件的实验验证

由单因素优化实验可知,微波辅助餐厨垃圾直接制备生物柴油的最优实验条件为:餐厨垃圾样品质量为 5 g,反应时间为 20 min,反应温度为 55℃,浓硫酸催化剂质量为 2.0 g,甲醇用量为 55 mL,微波功率为 700 W。在最优条件下进行 3 组验证实验,反应结束后测定生物柴油的酸值,并计算 3 次实验的平均值,数据如表 1 所示。

表 1 最优条件下生物柴油酸值

序号	酸值	平均值
1	2.58	
2	2.44	2.54
3	2.61	

实验结果表明,最优条件下生物柴油的酸值小于其他实验条件下得到的生物柴油的酸值,证明单因素实验所得的最优条件合理。

2.1.7 空白对照组实验

在最优条件下进行 3 组空白对照实验,空白对照实验中不加入浓硫酸催化剂,其余条件与实验步骤完全相同,反应结束后测定生物柴油的酸值,并计算 3 次实验的平均值,结果如表 2 所示。

表 2 空白对照组油品酸值

实验序号	酸值	平均值
1	7.07	
2	7.49	7.28
3	7.28	

酯化反应转化率计算式为:

$$Y = [(S_1 - S) / S_1] \times 100\%$$

其中:Y 为转化率,%;S₁ 为空白组产品酸值,mg/g;S 为最优条件下产品酸值,mg/g。

由空白对照组酸值平均值和最优实验条件下得到的酸值平均值可计算得到最优条件下酯化反应的

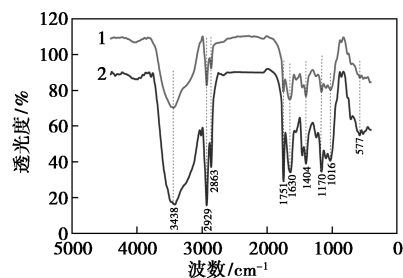
转化率为:

$$Y = [(S_1 - S) / S_1] \times 100\% = [(7.28 - 2.54) / 7.28] \times 100\% = 65.11\%$$

在最优实验条件下,餐厨垃圾直接制备生物柴油酯化反应的转化率可达到 65.11%。

2.2 餐厨垃圾固体样品性质表征

将反应前后的固体餐厨垃圾样品进行傅里叶红外分析,结果如图 6 所示。



1—反应后样品;2—反应前样品

图 6 餐厨垃圾粉末样品红外光谱分析

由图 6 可以看出,反应前后样品出峰类型基本一致,但部分峰的强度出现变化。在约 3 438 cm⁻¹处,样品反应前后均出现羟基中 O—H 的分子间氢键的伸缩震动吸收峰,但反应后 O—H 含量明显减少,同时在 2 929、2 863 cm⁻¹处为甲基中 C—H 键伸缩震动峰,在 1 700、1 016 cm⁻¹处为 C—O 伸缩震动峰,在 1 751 cm⁻¹处为强的 C=O 伸缩震动吸收峰,反应后含量均有减少,表明酯化反应已经充分进行。

2.3 生物柴油组成及含量分析

对最优实验条件制备得到的产物进行气相色谱-质谱联用分析,结果如图 7 所示。

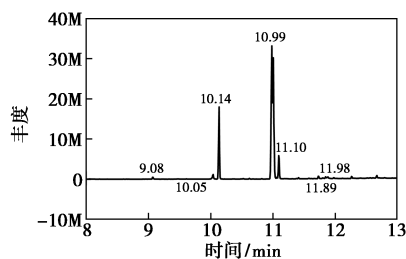


图 7 生物柴油气相色谱-质谱联用分析

由图 7 气相色谱-质谱分析可以得到生物柴油中脂肪酸甲酯的种类及质量分数,结果如表 3 所示。

由表 3 可以看出,生物柴油中脂肪酸甲酯总质量分数为 97.03%,符合欧盟标准中规定的脂肪酸甲酯质量分数 ≥ 96.50%。其中质量分数最高的为亚油酸甲酯(C₁₉H₃₄O₂),占生物柴油总量的 71.22%;

表 3 脂肪酸甲酯的种类及质量分数

保留时间/min	脂肪酸甲酯	质量分数/%
9.08	C13:0	0.60
10.05	C16:1	1.55
10.14	C16:0	16.50
10.99	C18:2	71.22
11.10	C18:0	6.32
11.89	C20:1	0.62
11.98	C20:0	0.22
	Others	2.97
	Total	100

其次为软脂酸甲酯(C₁₇H₃₄O₂),占生物柴油总质量的 16.50%;其余 5 种脂肪酸甲酯质量分数较少,约为生物柴油总质量的 9.31%。

3 结论

通过微波辅助餐厨垃圾直接制备生物柴油的实验研究可以得到如下结论:

(1)在微波辅助下直接用含油餐厨垃圾制备生物柴油是可行的,可以有效地缩短生物柴油制备工艺流程,减少生产时间,降低能耗,提高生产效率。

(2)当餐厨垃圾样品质量为 5 g,反应时间为 20 min,反应温度为 55℃,浓硫酸催化剂质量为 2.0 g,甲醇用量为 55 mL,微波功率为 700 W 时,转化率最高可达到 65.11%。

(3)以餐厨垃圾为原料直接制备出的生物柴油中脂肪酸甲酯质量分数为 97.03%,其中质量分数最多的脂肪酸甲酯为亚油酸甲酯和软脂酸甲酯,分别占总质量的 71.22%和 16.50%。

参考文献

- [1] Baesso R M, Oliveira P A, Morais G C, *et al.* Using ultrasonic velocity for monitoring and analysing biodiesel production [J]. *Fuel*, 2018, 226: 389–399.
- [2] Sivaramakrishnan R, Incharoensakdi A. Microalgae as feedstock for biodiesel production under ultrasound treatment-A review [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 250: 877–887.
- [3] 方正, 吕德义. 微藻制备生物柴油的研究进展 [J]. *现代化工*, 2017, 37(9): 57–61.
- [4] Soto F, Alves M, Valdés J C, *et al.* The determination of the activation energy of diesel and biodiesel fuels and the analysis of engine performance and soot emissions [J]. *Fuel Processing Technology*, 2018, 174: 69–77.
- [5] Hanif M A, Nisar S, Akhtar M N, *et al.* Optimized production and advanced assessment of biodiesel: A review [J]. *International Journal of Energy Research*, 2018, (4): 2070–2083.
- [6] Zhao Z, Xue Y, Xu G, *et al.* Reaction conditions of ultrasound-assisted production of biodiesel: A review [J]. *International Journal of Energy Research*, 2016, 41(8): 1081–1095.
- [7] 郑万刚, 汪树军, 刘红研, 等. 生物柴油低温流动改进剂的制备及其降滤效果评价 [J]. *化工学报*, 2014, 65(4): 1481–1487.
- [8] Jiaqiang E, Pham M, Zhao D, *et al.* Effect of different technologies on combustion and emissions of the diesel engine fueled with biodiesel: A review [J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2017, 80: 620–647.
- [9] Varun, Singh P, Tiwari S K, *et al.* Modification in combustion chamber geometry of CI engines for suitability of biodiesel: A review [J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2017, 79: 1016–1033.
- [10] Carareto N D D, Kimura C Y C S, Oliveira E C, *et al.* Flash points of mixtures containing ethyl esters or ethylic biodiesel and ethanol [J]. *Fuel*, 2011, 90(7): 319–326.
- [11] Sharma Y C, Singh B, Upadhyay S N. Advancements in development and characterization of biodiesel: A review [J]. *Fuel*, 2008, 87(12): 2355–2373.
- [12] Jakeria M R, Fazal M A, Haseeb A S M A. Influence of different factors on the stability of biodiesel: A review [J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2014, 30(2): 154–163.
- [13] Aransiola E F, Ojumu T V, Oyekola O O, *et al.* A review of current technology for biodiesel production: State of the art [J]. *Biomass & Bioenergy*, 2014, 61(1): 276–297.
- [14] Kiss A A, Bildea C S. A review of biodiesel production by integrated reactive separation technologies [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2012, 87(7): 861–879.
- [15] 吴慧娟, 许世海, 张文田. 生物柴油研究与应用现状 [J]. *现代化工*, 2007, 27(s1): 20–23.
- [16] Asadi M, Lupton D W, Hooper J F. Biodiesel synthesis using integrated acid and base catalysis in continuous flow [J]. *Tetrahedron*, 2016, 72(26): 3729–3733.
- [17] Suh W I, Mishra S K, Kim T H, *et al.* Direct transesterification of wet microalgal biomass for preparation of biodiesel [J]. *Algal Research*, 2015, 12(C): 405–411.
- [18] 侯佳玲, 惠岚峰, 刘鹏涛. 磺化活性炭球在废油脂制生物柴油中催化性能的研究 [J]. *现代化工*, 2017, (1): 118–122.
- [19] Nasreen S, Liu H, Skala D, *et al.* Preparation of biodiesel from soybean oil using La/Mn oxide catalyst [J]. *Fuel Processing Technology*, 2015, 131: 290–296.
- [20] 黄振旭, 裴先茹, 孙海杰, 等. 大豆油制备生物柴油 KF/ZrO₂ 固体碱催化剂性能研究 [J]. *现代化工*, 2018, (2): 95–97. ■