

一种以棕榈油为原料的相变材料的制备方法

管海凤¹ 胡涛¹ 董凯军¹ 任俊² 陈喜明²

(1. 中国科学院广州能源研究所, 广东 广州 510640; 2. 深圳市建筑科学研究院股份有限公司, 广东 深圳 518049)

摘要:以棕榈油为原料经酯交换反应制得饱和脂肪酸甲酯,再与十六醇按质量比 10:1 制成复合相变材料,其熔点 T_m 26.9 °C,相变潜热 212.5 J/g。该材料应用到建筑围护结构中,适用于南方地区,利用围护结构吸收和储存白天进入室内的太阳辐射热,夜间时释放能量,减少室内温度波动,提高室内热舒适性,降低采暖或制冷能耗,降低建筑能耗。

关键词:棕榈油;相变材料;建筑节能

中图分类号: TQ 2 文献标识码: B 文章编号: 1671-3206(2017)05-1024-03

DOI:10.16581/j.cnki.issn1671-3206.2017.05.046

Preparation of a phase change material using palm oil

GUAN Hai-feng¹ HU Tao¹ DONG Kai-jun¹ REN Jun² CHEN Xi-ming²

(1. Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences Guangzhou, Guangzhou 510640, China;

2. Shenzhen Institute of Building Research Co., Ltd., Shenzhen 518049, China)

Abstract: Using palm oil as raw material, prepared saturated fatty acid methyl esters by *trans*-esterification, then add cetyl alcohol into saturated fatty acid methyl esters (mass ratio 10:1). The complex phase change material's T_m is 26.9 °C, latent heat is 212.5 J/g. The material is applied to the building, suitable for southern area, absorb and store the sun's heat during the day, then release energy at night, reduce temperature fluctuations indoor, improve comfort indoor, reduce heating or cooling energy, to reduce building energy consumption.

Key words: palm oil; phase change materials; building energy efficiency

传统的建筑外墙大多数采用自保温技术为主,保温系统一般采用蒸压加气混凝土砌块为基层墙体材料^[1]。随着建筑节能行业的发展,国外已经将相变材料应用到建筑节能领域^[2]。欧美国家一些公司已经推出多种用于建筑节能的相变节能材料产品,其产品已被一些建筑节能研究机构和实验室使用,用于搭建零能耗建筑,并逐步应用于普通大众家庭^[3]。

国内建筑用相变材料的研究目前主要还是偏向于实验室阶段的材料制备、形态固化和传热强化上,相变材料在建筑围护结构中的实际应用推广还较少。传统相变材料产品主要成分是以石蜡为主,取自化石资源,不具可持续发展性,应用于建筑材料导致建筑围护结构产品生产成本低,极大地影响相变材料在建筑围护结构的规模化应用^[4]。

本文研究一种适用于南方地区使用的复合相变

墙体节能材料,该材料以生物质材料棕榈油为原料,经过酯交换法制得饱和脂肪酸甲酯,再与十六醇通过加热共熔法制成复合相变材料,应用到建筑围护结构中能大大降低建筑能耗。随着化石资源日益短缺,发展以生物质材料替代传统化石资源为原料的生物质相变墙体材料意义尤其重要^[5-6]。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

棕榈油 24 度食用级; 甲醇、乙醇、甲醇钠、石油醚、盐酸、氯化钠、无水硫酸钠、磷酸、尿素均为分析纯。

JB90-SH 电动搅拌器; SC-20B 恒温水浴锅; QP-01 真空泵; TDL-60B 离心分离机; DSC Q20 差示扫描量热仪。

1.2 复合相变材料的制备

1.2.1 酯交换反应^[7-8] 三口烧瓶中加入棕榈油和

收稿日期: 2016-07-11 修改稿日期: 2016-11-01

基金项目: 广东省自然科学基金项目(2015A030310408); 深圳市科技计划项目(20140903152243524)

作者简介: 管海凤(1979-),女,江苏如皋人,中国科学院广州能源研究所助理研究员,硕士,主要从事新型节能材料的研究和开发。电话: 13432010800, E-mail: guanhf@ms.giec.ac.cn

甲醇(摩尔比 1:3.5),100 r/min 搅拌,65 °C 时加入催化剂 0.6% 甲醇钠溶液,反应 10 min 后取甲酯相进行第二次酯交换反应^[9],加入一定量的棕榈油和甲醇(摩尔比 1:2),100 r/min 搅拌,65 °C 下加入催化剂 0.3% 甲醇钠溶液^[10],反应 25 min 后加入一定量的磷酸溶液中和,缓慢搅拌 5 min,取甲酯相,去除多余甲醇后用饱和食盐水洗涤,无水硫酸钠干燥,得到精甲酯。

1.2.2 制备饱和脂肪酸甲酯^[11-12] 三口烧瓶中加入一定量的尿素和乙醇(尿素和 95% 乙醇的质量比为 1:2.7),加热搅拌,冷凝回流,尿素溶解后加入 50 °C 左右的精甲酯(尿素和精甲酯的质量比为 3.5:2),80 °C 左右回流 60 min。倒入烧杯中用塑料薄膜封口,5 °C 下放置 18 h,进行包合。包合完全后,抽滤,固相加入水,加热使尿包物分解。用盐酸溶液(6 mol/L)调 pH 值至 5~6,加入适量石油醚,萃取 2 次,无水硫酸钠干燥,即得饱和脂肪酸甲酯。

1.2.3 复合相变材料的制备 将上述制得的饱和脂肪酸甲酯与十六醇、十四醇、十二醇、十六酸和十八酸中的一种或者两种按比例通过加热共熔法制成复合相变材料^[13]。

2 结果与讨论

2.1 复合相变材料的性能

用差示量热扫描仪测试复合相变材料的相变温度、相变潜热^[14]、DSC 曲线,结果见表 1 及图 1~图 5。

表 1 复合相变材料的相变温度和相变潜热

Table 1 Phase transformation temperature and latent heat of the composite phase change materials

复合相变材料	质量比	$T_m / ^\circ\text{C}$	$H_m / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$
饱和脂肪酸甲酯:十六醇	5:1	26.6	206.4
饱和脂肪酸甲酯:十六醇	10:1	26.9	212.5
饱和脂肪酸甲酯:十四醇	5:1	24.4	224.7
饱和脂肪酸甲酯:十六酸	5:1	26.3	189.0
饱和脂肪酸甲酯:十八酸	5:1	26.4	209.2

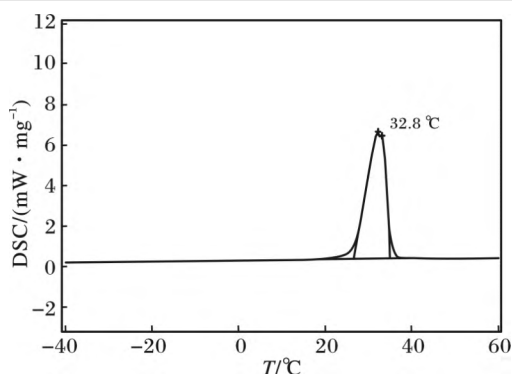


图 1 饱和脂肪酸甲酯-十六醇(5:1)相变材料 DSC 曲线
Fig. 1 DSC curves of phase change material

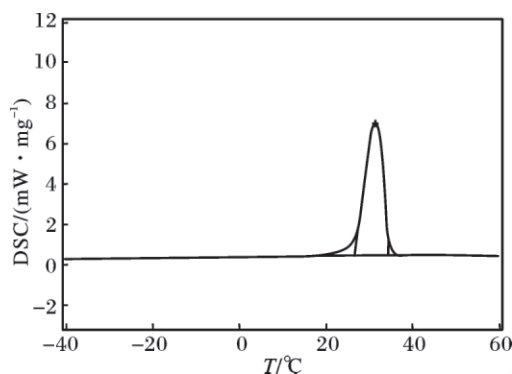


图 2 饱和脂肪酸甲酯-十六醇(10:1)相变材料 DSC 曲线
Fig. 2 DSC curves of phase change material

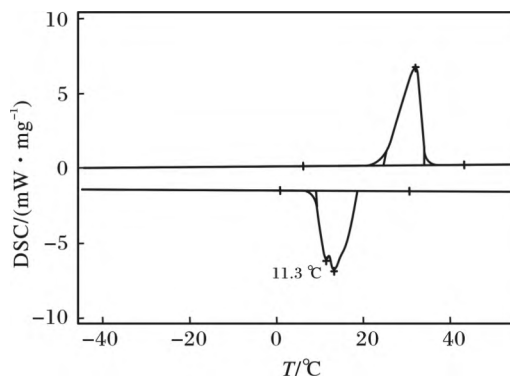


图 3 饱和脂肪酸甲酯-十四醇(5:1)相变材料 DSC 曲线
Fig. 3 DSC curves of phase change material

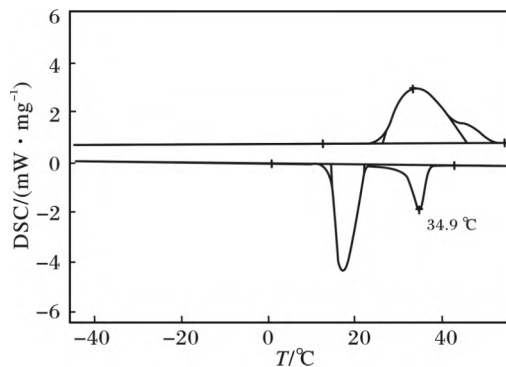


图 4 饱和脂肪酸甲酯-十六酸(5:1)相变材料 DSC 曲线
Fig. 4 DSC curves of phase change material

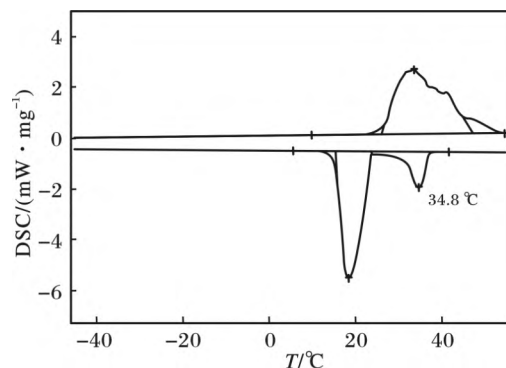


图 5 饱和脂肪酸甲酯-十八酸(5:1)相变材料 DSC 曲线
Fig. 5 DSC curves of phase change material

根据图中曲线,结合适用于南方地区的相变材料的温度要求^[15],最终选用饱和脂肪酸甲酯和十六醇质量比为 10:1 时, T_m 为 26.9 °C,相变潜热 212.5 J/g。

2.2 复合相变材料的应用

将饱和脂肪酸甲酯-十六醇复合相变材料与石膏板、混凝土等墙体材料复合^[16-17],制成墙体、屋顶和天花板等建筑围护结构,利用围护结构吸收和储存白天进入室内的太阳辐射热,可以大大增强围护结构的隔热能力,提高其热惰性,降低室内温度波动,提高室内热舒适性,降低采暖或制冷能耗,降低建筑能耗^[18]。具体优点包括:①降低建筑室内温度波动幅度,改善室内环境的热舒适性;②提高建筑围护结构的隔热能力,降低建筑室内热负荷,从而减少空调系统的投资、运行和维护费用;③对室外热量向室内的传递产生一定的延迟和衰减,因此可以利用低峰电力,削峰填谷,降低峰值电能消耗,缓解城市电力紧张状况,为建筑节能的发展开辟更大的空间^[19]。

在本文研究的基础上,需进一步借助数值模拟手段对应用了该相变材料的围护结构建筑进行能耗模拟^[20-21],分析该相变材料应用于建筑围护结构的节能效果。

3 结论

(1) 以棕榈油为原料制备的复合相变材料与建筑材料结合,不仅进一步推进相变材料在建筑节能领域的应用,还可以将棕榈油作为原料制成建筑材料,既能有效地实现低碳减排,又保护了生态环境,为社会产生多重价值。

(2) 以棕榈油为原料制备建筑围护结构用的相变材料,从根本上解决了传统相变材料来源于化石资源的不可持续性问题,棕榈油为生物质可持续发展材料,为建筑围护结构用相变材料的研究开辟一条可持续性发展的技术路线。

(3) 棕榈油酯化饱和脂肪酸甲酯与十六醇按质量比为 10:1 时, T_m 为 26.9 °C,相变潜热为 212.5 J/g,该材料适用于南方地区的建筑围护结构使用。

参考文献:

[1] Yuan Yanping, Zhang Nan, Tao Wenquan. Fatty acids as phase change materials [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2014, 29: 482-498.

[2] 陆沈磊, 张雄. 相变材料应用于建筑围护结构保温的国外研究进展综述 [C]//中国建筑学会. 第一届全国墙体保温材料及应用技术交流会. 北京: 全国墙体保温材料及应用技术交流会, 2006: 302-306.

[3] Mario A Medina, Jennifer B King, Zhang Meng. On the heat transfer rate reduction of structural insulated panels (SIPs) outfitted with phase change materials (PCMs) [J]. *Energy* 2008, 33: 667-678.

[4] 王志强, 曹明礼, 龚安华, 等. 相变储热材料的种类、应用与展望 [J]. *安徽化工* 2005, 34(2): 8-10.

[5] 张超, 聂红, 高晓冬, 等. 棕榈油加氢脱氧反应的规律 [J]. *石油学报* 2014, 30(4): 587-594.

[6] 刘淑娟, 蔡樱英, 江映翔, 等. 棕榈油制备生物柴油的实验 [J]. *化工进展* 2010, 29: 158-161.

[7] 张怀渊, 宋元达. 酯交换反应在制备生物柴油上的应用 [J]. *中国工程科学* 2010, 12(1): 24-29.

[8] 张萍波, 韩秋菊, 范明明, 等. 酯交换法制备生物柴油反应机理的研究进展 [J]. *石油化工* 2012, 41(9): 1081-1086.

[9] 陈苗, 马美湖, 杨湄, 等. 棕榈油甲酯的制备及饱和与不饱和脂肪酸甲酯的分离研究 [C]//中国生物化学与分子生物学会. 第八届中国蛋白科技大会论文集. 重庆: 中国蛋白科技大会, 2015: 32-36.

[10] 赵华, 李会鹏. 甲醇钠催化地沟油催化生物柴油研究 [J]. *化工科技* 2011, 19(6): 19-22.

[11] 王车礼, 田刚, 李为民, 等. 尿素包和法分离生物柴油中不饱和脂肪酸甲酯 [J]. *精细石油化工* 2009, 26(1): 68-70.

[12] 陈苗, 马美湖, 杨湄, 等. 尿素包合法分离棕榈油甲酯产物中 C16 和 C18 脂肪酸甲酯 [J]. *化工进展* 2010, 29(3): 526-531.

[13] 张东, 康华, 李凯丽. 复合相变材料研究进展 [J]. *功能材料* 2007, 38(12): 1936-1940.

[14] 刘程, 袁艳平, 张楠, 等. 脂肪酸三元低共熔混合物相变温度和潜热的理论预测 [J]. *材料导报* 2014, 28(1): 165-168.

[15] 张慧玲. 建筑节能气候适应性的时域划分研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2009: 73-75.

[16] Hawes D W, Feldman D. Absorption of phase change materials in concrete [J]. *Solar Energy Material and Solar Cells* 1992, 27(2): 91-101.

[17] 张泽平, 李珠, 董彦莉. 建筑保温节能墙体的发展现状与展望 [J]. *工程力学* 2007, 24: 121-128.

[18] 闫全英, 王威, 于丹. 相变储能材料应用于建筑围护结构中的研究 [J]. *材料导报* 2005, 19(8): 102-105.

[19] 张寅平, 胡汉平, 孔祥东. 相变储能: 理论和应用 [M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1996: 345.

[20] Udagawa M, Maki N, Roh H et al. Study on the heat storage type of air conditioning system using floor slab thermal mass for office building [C]//In: Ochifuji K, Nagano K, eds. *Proceedings of the 7th International Conference on Thermal Energy Storage*. Amsterdam: Elsevier Science Publisher, 1997: 175-180.

[21] Ryu Y. A study on environmental characteristics of the air conditioning system with floor thermal storage [C]//In: Ochifuji K, Nagano K, eds. *Proceedings of the 7th International Conference on Thermal Energy Storage*. Amsterdam: Elsevier Science Publisher, 1997: 361-366.