

废弃植物油亚临界水解制取混合脂肪酸及其动力学研究

黄雪,尹国强,张步宁,冯光炷

(仲恺农业工程学院 化学化工学院,广东 广州 510225)

摘要:以废弃植物油为原料,用亚临界水解法制备混合脂肪酸,研究混合脂肪酸的制备条件及其反应动力学。结果表明,废弃植物油在亚临界水中的适宜反应条件为:反应温度 280 °C,反应时间 30 min,油水体积比为 1:3.5,转化率最高达 98.1%。废弃植物油在亚临界水中的水解反应平均反应级数为 $n = 1.12389$,活化能 $E_a = 70.87$ kJ/mol,频率因子 $A = 1.7706 \times 10^5$,动力学模型为 $-\frac{dc_A}{dt} = 1.7706 \times 10^5 e^{-\frac{70.87}{RT}} c_A^{1.12389}$ 。

关键词:废弃植物油;亚临界;混合脂肪酸;水解反应;反应动力学

中图分类号:TS 299 **文献标识码:**A **文章编号:**1007-7561(2015)04-0036-04

Study on preparation of fatty acid mixed from waste vegetable oil by hydrolysis in subcritical water and its kinetics

HUANG Xue, YIN Guo-qiang, ZHONG Bu-ning, FENG Guang-zhu

(College of Chemistry and Chemical, Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou Guangdong 510225)

Abstract: The fatty acid mixed was prepared by hydrolysis from waste vegetable oil in subcritical water in order to study the conditions and its kinetics. The results showed that the optimal hydrolysis conditions of waste vegetable oil in subcritical water were obtained as follows: reaction temperature 280 °C, volume ratio of waste vegetable oil to water 1:3.5 and reaction time 30 min. Under these conditions, the conversion rate of the waste vegetable oil reached 98.1%. The kinetics analysis results indicated that the average reaction order $n = 1.12389$, the activation energy $E_a = 70.87$ kJ/mol, frequency factor $A = 1.7706 \times 10^5$ and the reaction kinetics model were $-\frac{dc_A}{dt} = 1.7706 \times 10^5 e^{-\frac{70.87}{RT}} c_A^{1.12389}$, respectively.

Key words: waste vegetable oil; subcritical; fatty acid mixed; hydrolysis reaction; reaction kinetics

人口的快速增长、生活水平的不断提高以及城镇化进程的加快,我国食用油的消费需求在总量上呈持续刚性增长。国家粮油信息中心预测,到2020年中国居民人均年食用油消费量为20 kg,消费总量将达到2900万t,市场实际消费量在2013年就已经达到这一数值,年产废弃的植物油达到290万t。废弃的植物油既加重了环境的污染,也形成了巨大的浪费。将废弃的植物油合理转化为柴油的替代燃料^[1],或转化为精细化工产品的原料^[2-3],可有效解决废弃植物油对环境的污染问题,且生物柴油作为

绿色可再生能源和资源,也减少了对石油等不可再生能源的依赖^[4-5]。

亚临界水提取技术(Subcritical Water Extraction, SWE)是以亚临界水(100~374 °C, 15~25 MPa的液态水)为溶剂,通过控制温度和压力改变水的介电常数,达到提取极性或非极性溶质的新型技术^[6-8]。亚临界水作为绿色溶剂的同时,也可作为反应剂(如水解反应),具有较强的溶解和分解能力,能提取水溶性物质和水解产物^[9-10],因此在提取生物活性物质领域有着广泛的应用,受到国内外研究者的关注。近年也有亚临界水解油脂制备混合脂肪酸的报道^[11],具有反应速率快和反应转化率高的特性。

收稿日期:2015-05-10

基金项目:国家自然科学基金项目(31371880, 31401526)

作者简介:黄雪,1982年出生,女,博士。

通信作者:冯光炷,1961年出生,男,博士,教授。

本实验以废弃植物油为原料,研究其在亚临界水中水解反应及其动力学,对拓展废弃植物油的应用及脂肪酸制取技术有一定意义。

1 材料与方 法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

废弃植物油:①收集于餐饮店下水道隔离池。②某品牌快餐店按企业规定淘汰的煎炸油。二者滤后按质量比1:1混合。

甘油、双氧水、过氧化苯甲酰、磷酸、氢氧化钾等均为分析纯。

1.1.2 仪器与设备

TFM 微型高压反应釜(容积100 mL,标准316 L 不锈钢):北京世纪森朗实验仪器有限公司;KQ - 250DE 数控超声波清洗器:昆山市超声仪器有限公司;ZDJ - 5 型酸值自动滴定仪;DZF - 6051 真空干燥箱:上海飞越实验仪器有限公司;FA2012N 电子天平:上海菁海仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 废弃植物油预处理

废弃植物油酸值较高,且含有较多杂质,须进行预处理。取废弃植物油100 g,过滤除杂后加入5%的双氧水和2%的过氧化苯甲酰在70℃下反应1 h进行脱色,离心后真空脱水1 h,抽滤得精炼废弃植物油^[12],并对其理化指标进行分析^[13]。

1.2.2 废弃植物油水解

将预处理后的废弃植物油和水按照一定的配比加入微型高压反应釜,充氮、排空、密封后对反应体系加热,当温度达到设定值时开始计时。反应结束后,得到水解产物(粗混合脂肪酸),用热蒸馏水多次清洗产物,洗除甘油后,在恒温干燥箱干燥数小时,得纯净的水解产物(精制脂肪酸)。

1.3 分析方法

参照国标GBT 5534—2008 测定废弃植物油的皂化值,由皂化值和式(1)计算出废弃植物油的理论酸值。

$$S_1 = A \left(1 + \frac{41 \times A}{56.1 \times 1000 \times 3} \right) \quad (1)$$

根据国标GB/T 5530—2005 测定废弃植物油水解产物的酸值。

$$S_2 = \frac{56.1 \times V \times c}{m} \quad (2)$$

由式(1)和(2)计算水解转化率。

$$\eta = \frac{S_2 - S_0}{S_1 - S_0} \times 100\% \quad (3)$$

式(1)、式(2)、式(3)中: S_1 、 S_2 、 S_0 分别为废弃植物油脂肪酸的理论酸值、水解产物的实际酸值和初始酸值, $\text{mg}(\text{KOH})/\text{g}$, 其中, $S_1 = 192.5 \text{ mg}(\text{KOH})/\text{g}$; A 为废弃植物油的皂化值, $\text{mg}(\text{KOH})/\text{g}$; V 为 KOH 标准溶液体积, mL ; c 为 KOH 标准溶液浓度, mol/L 。

2 结果与分析

2.1 反应温度对水解转化率的影响

废弃植物油与水的体积比1:4,反应时间10~60 min时,考察反应温度对植物油亚临界水解转化率的影响,结果见图1。

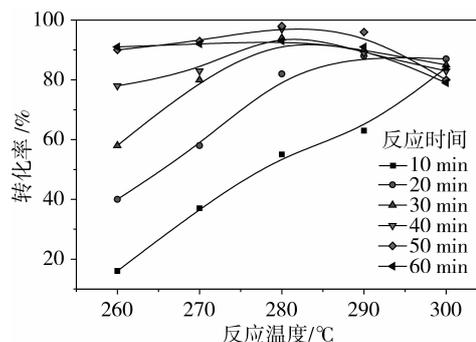


图1 反应温度对水解反应转化率的影响

由图1可见,随着温度升高,转化率迅速增加,但当温度超过280℃后,转化率增加趋于平缓,尤其是反应时间较长时,转化率反而有下降的趋势。这是因为在越高的反应温度下,反应时间越长,油脂越易发生裂解、聚合以及脂肪酸氧化等副反应。而反应时间为10 min和20 min时,随着反应温度的升高,转化率持续增加,这是因为反应时间较短,反应物浓度较大,随着反应温度的升高,反应速率快,促进正反应的快速进行。因此,将反应温度控制在280℃。

2.2 反应时间对水解转化率的影响

废弃植物油与水的体积比1:4,反应温度260~300℃时,考察反应时间对废弃植物油亚临界水解转化率的影响。结果见图2。

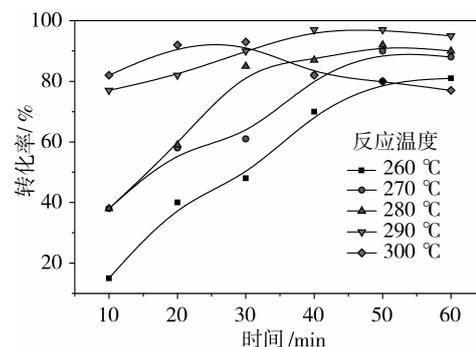


图2 反应时间对水解反应转化率的影响

由图2可知,反应时间越长,转化率越高,之后趋缓。反应时间50 min后转化率反而呈减小的趋势。300℃反应温度时,反应10 min时转化率为82.0%,20 min时转化率达95.5%,30 min后转化率开始减少,这是因为油脂及其脂肪酸长时间处于高温下加速了热氧化过程,而含有不饱和脂肪酸的油脂在高温和氧的作用下发生聚合和氧化聚合反应,形成副产物,降低转化率。因此,适宜的反应时间应控制在30 min。

2.3 油与水体积比对水解转化率的影响

反应温度280℃,反应时间30 min时,废弃植物油与水体积比对亚临界水解转化率的影响见图3。

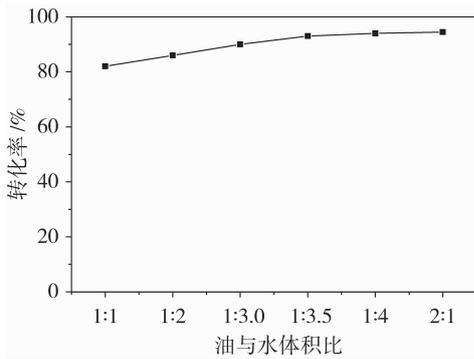


图3 油与水体积比对水解反应转化率的影响

由图3可见,废弃植物油与水体积比为1:3.5时,转化率达到最大值,水量继续增加转化率略有上升。这是因为植物油和水的理论摩尔比是1:3,水解反应为可逆反应,在反应实际中,为使反应按正方向水解反应进行,水必须过量。废弃植物油与水体积比为1:3.5时水已经过量,再增加水量,对水解反应转化率的影响微弱。因此,适宜的油与水的体积比控制在1:3.5。

综上所述,废弃植物油亚临界水解反应适宜的条件为:反应温度280℃,废弃植物油与水体积比1:3.5,反应时间30 min,在此条件下转化率达98.1%。

2.4 水解反应的动力学分析

根据上述实验研究,进一步研究废弃植物油在不同温度下水解反应的反应级数、反应速率常数、活化能等动力学模型参数,进而确定废弃植物油的水解反应动力学模型^[11, 14-15]。

2.4.1 反应级数、反应速率方程的确定

根据废弃植物油水解反应的化学反应式可得到油脂水解宏观反应速率方程为:

$$r_A = kc_A^\alpha c_B^\beta \quad (4)$$

式中: r 为反应速率; α 、 β 为反应级数; c_A 为废弃植物油的体积浓度, mol/L; c_B 为水的体积浓度, mol/L; k 为反应速率常数, L/(mol·min)。

实际反应中,因水大大过量,所以 kc_B^β 为常数,方程(4)简化为:

$$r_A = k_1 c_A^n \quad (5)$$

其中 $k_1 kc_B^\beta$, $n = \alpha$

假设废弃植物油在亚临界水中水解反应的转化率为 x ,油和水的体积比为1:3.5,即废弃植物油在反应体系中的初始浓度 $c_{A0} = 0.2194$ mol/L,其他任一时刻 t 反应体系中废弃植物油浓度为 c_A ,则有:

$$c_A = c_{A0} (1 - x) \quad (6)$$

可得:

$$r_A = -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{d[c_{A0}(1-x)]}{dt} = c_{A0} \frac{dx}{dt} = k_1 c_A^n \quad (7)$$

联立式(6)和(7)得:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1}{c_{A0}} [c_{A0}(1-x)]^n = k_2 [c_{A0}(1-x)]^n \quad (8)$$

式中:

$$k_2 = \frac{k_1}{c_{A0}} \quad (9)$$

对式(8)两边取对数得:

$$\ln \frac{dx}{dt} = n \ln [c_{A0}(1-x)] + \ln k_2 \quad (10)$$

由式(10)可知,与 $\ln [c_{A0}(1-x)]$ 呈斜率为 n 的线性关系,可计算不同反应级数下的相关系数。根据此结论对在280℃的反应温度下所得实验数据用Origin拟合,结果如式(11)所示:

$$x(t) = 1.94444 \times 10^{-5} t^3 - 5.5950 \times 10^{-3} t^2 + 4.1353 \times 10^{-2} t + 1 \quad (11)$$

对式(11)两边求导得:

$$\frac{dx}{dt} = 5.8332 \times 10^{-5} t^2 - 1.1190 \times 10^{-3} t + 4.1353 \times 10^{-2} \quad (12)$$

分别求出不同时间所对应的 $\ln [c_{A0}(1-x)]$ 和 $\ln \frac{dx}{dt}$ 值,作图4得直线方程(13)。

$$\ln \frac{dx}{dt} = 1.05062 \ln [c_{A0}(1-x)] - 1.71612 \quad (13)$$

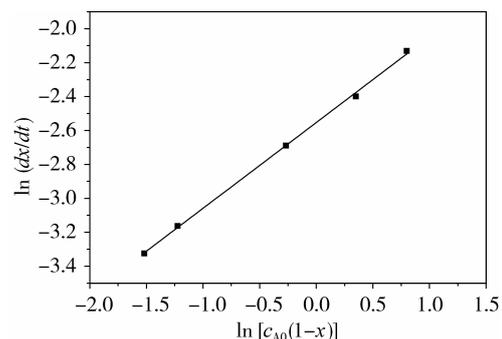


图4 280℃下 $\ln [c_{A0}(1-x)]$ 和 $\ln \frac{dx}{dt}$ 的关系图

根据式(10)和(13)可得反应级数 n 为 1.050 62, $k_2 = 0.1797 63$ 。由式(9)可以得到反应速率常数 $k_1 = c_{40} \times k_2 = 0.039 442$ 。同理,可得 260、270、290 和 300 °C 下的废弃植物油水解反应的 k_1 、 n 和相关系数 R , 结果见表 1。

表 1 不同温度下反应速率常数、反应级数和相关系数

温度/°C	反应速率常数 k_1	反应级数 n	相关系数 R
260	0.020 36	1.154 51	0.999 57
270	0.025 27	1.282 10	0.998 67
280	0.039 44	1.050 62	0.999 54
290	0.047 52	1.134 33	0.993 51
300	0.059 78	0.997 88	0.996 04

将表 1 中不同温度的反应级数求和取平均, 即得废弃植物油在亚临界水中水解反应的反应级数, 计算得 $n = 1.123 89$ 。

2.4.2 水解反应的动力学模型

由 Arrhenius 经验公式 $k = Ae^{\frac{E_a}{RT}}$ (k 为反应速率常数; A 为频率因子; E_a 为活化能, kJ/mol; R 为气体常数 8.315 J/(mol · K)) 两边取对数整理可知, 化学反应速率常数与反应温度的关系为:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (14)$$

从式(14)可知, 由 $\ln k$ 与 $1/T$ 直线方程的斜率 $-\frac{E_a}{R}$ 可以计算得到水解反应的活化能 E_a , 由截距 $\ln A$ 可以计算得到频率因子。对表 1 中反应温度和反应速率常数作图, 得到 $\ln k$ 和 $1/T$ 的关系图 5。

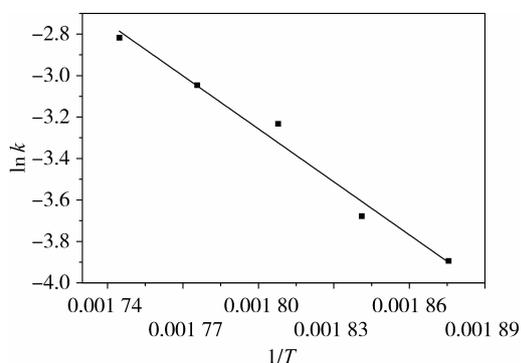


图 5 $\ln k$ 和 $1/T$ 的关系图

得到直线方程为:

$$\ln k_1 = -\frac{8.522 85 \times 10^3}{T} + 12.084 13 \quad (15)$$

根据式(15)可知, 斜率 $\frac{E_a}{R} = 8.522 85 \times 10^3$, 则活化能 $E_a = 8.522 85 \times 10^3 R = 8.522 85 \times 10^3 \times 8.315 = 70.87$ kJ/mol, 截距 $\ln A = 12.084 13$, 则频

率因子 $A = e^{12.084 13} = 1.770 6 \times 10^5$, 相关系数 $R = 0.999 95$ 。

根据反应级数、频率因子和活化能参数, 可得废弃植物油在亚临界水中的动力学模型为 $-\frac{dc_A}{dt} =$

$$1.770 6 \times 10^5 e^{-\frac{70.87}{RT}} c_A^{1.123 89}。$$

3 结论

试验得出废弃植物油在亚临界水中水解的适宜反应条件: 反应温度为 280 °C, 油水体积比为 1:3.5, 反应时间为 30 min, 转化率 98.1%。

动力学研究表明, 废弃植物油在亚临界水中水解反应平均反应级数为 $n = 1.1238 9$, 活化能 $E_a = 70.87$ kJ/mol, 频率因子 $A = 1.770 6 \times 10^5$, 动力学模型为 $-\frac{dc_A}{dt} = 1.770 6 \times 10^5 e^{-\frac{70.87}{RT}} c_A^{1.123 89}$ 。

参考文献:

- [1] 王延耀, 李里特, 小岛孝之, 等. 废弃植物油再生利用的研究[J]. 可再生能源, 2004(2): 20-22.
- [2] 陆鑫珠. 我国脂肪酸的生产和应用[J]. 精细与专用化学品, 2007(1): 24-28.
- [3] 冯光柱, 付黎敏, 崔英德, 等. 二聚脂肪酸应用研究进展[J]. 中国油脂, 2006(9): 37-41.
- [4] Zhang Y, Duke M A, Mclean D D, et al. Biodiesel production from waste cooking oil: 2. economic assessment and sensitivity analysis [J]. Bioresour Technol, 2003, 89(1): 1-16.
- [5] Marchetti J M, Miguel V U, Errazua A F. Possible methods for biodiesel production[J]. Renew Sustain Energy Rev, 2007, 11(6): 1300-1311.
- [6] 何李, 高彦祥. 亚临界水萃取植物酚类物质研究进展[J]. 天然产物研究与开发, 2010(4): 722-727.
- [7] 王荣春, 卢卫红, 马莺. 亚临界水的特性及其技术应用[J]. 食品工业科技, 2013(8): 373-377.
- [8] Chan I C, Seo Y Y, Min J K, et al. Extraction characteristics of subcritical water depending on the number of hydroxyl group in flavonols[J]. Food Chemistry, 2015, 168: 21-26.
- [9] Ravber M, Knez Z, Skerget M. Simultaneous extraction of oil - and water - soluble phase from sunflower seeds with subcritical water[J]. Food Chemistry, 2015, 166: 316-323.
- [10] 郑光耀, 薄采颖, 张景利. 亚临界水萃取技术在植物提取物领域的应用研究进展[J]. 林产化学与工业, 2010(5): 108-114.
- [11] 杜威, 李法社, 姜亚, 等. 棉籽油亚临界水解反应及其动力学研究[J]. 中国油脂, 2015, 40(3): 70-73.
- [12] 王超, 李小凤, 黄晓兰, 等. 化学精炼对湘菜类地沟油挥发性成分的影响[J]. 粮食与食品工业, 2015(2): 9-14.
- [13] 李法社, 李明, 包桂蓉, 等. 生物柴油原料油的理化性能指标分析[J]. 中国油脂, 2014(2): 94-97.
- [14] 陈纪岳. 关于反应级数的确定方法[J]. 大学化学, 2000(6): 49-50.
- [15] 王建, 王雷, 袁韦韦, 等. 地沟油超临界酯交换法制备生物柴油[J]. 节能, 2014(11): 59-62. 完