

餐饮废油脂亚临界水解反应及其动力学研究

李法香¹, 孔永平², 张环平²

(1. 郑州汇绿科技有限公司, 郑州 450000; 2. 河南隆正生物能源有限公司, 河南 济源 450009)

摘要:对餐饮废油脂在亚临界水中的水解反应及其动力学进行试验研究,探讨了水油体积比、反应温度和反应时间对水解反应的影响。结果表明,在水油体积比 3:1、反应温度 250 °C、反应时间 3 h 条件下,餐饮废油脂水解为脂肪酸的转化率高达 98.3%。根据二级动力学方程对本试验的动力学参数进行计算,得出餐饮废油脂在亚临界水中的反应活化能为 35.47 kJ/mol。

关键词:餐饮废油脂;亚临界水;水解;动力学;脂肪酸

中图分类号:TQ645.9;X792 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2018)11-0054-04

Hydrolysis reaction and kinetics of waste edible oil in subcritical water

LI Faxiang¹, KONG Yongping², ZHANG Huanping²

(1. Zhengzhou Huilü Technology Co., Ltd., Zhengzhou 450000, China; 2. Henan Longzheng Bioenergy Co., Ltd., Jiyuan 450009, Henan, China)

Abstract: The hydrolysis reaction and kinetics of waste edible oil in subcritical water were studied. The effects of volume ratio of water to oil, reaction temperature and reaction time on the hydrolysis reaction were investigated. The results showed that the conversion rate of waste edible oil was up to 98.3% under the conditions of volume ratio of water to oil 3:1, reaction temperature 250 °C and reaction time 3 h. The second-order kinetic equation was used to calculate the kinetic parameters of the hydrolysis reaction, and the activation energy of hydrolysis of waste edible oil in subcritical water was 35.47 kJ/mol.

Key words: waste edible oil; subcritical water; hydrolysis; kinetics; fatty acid

餐饮废油脂是指来自餐饮服务业、家庭厨房和食品加工的废弃食用油脂的混合物,这些废油脂并未得到合理的开发利用,既浪费资源又造成环境污染。因此,资源化、无害化处理废油脂显得尤为迫切^[1-3]。

废油脂水解制备脂肪酸的方法有酸催化水解、碱催化水解和酶催化水解。张世敏等^[4]在以十二烷基苯磺酸钠为乳化剂和酸催化的条件下,对废油脂水解制备脂肪酸进行了研究,但此方法所需的乳化剂和催化剂的用量大、反应时间长。彭元怀等^[5]对 Lipozyme TL 100L 脂肪酶水解地沟油制备脂肪酸

进行了研究,在酶用量 0.1 mL、pH 7.5、温度 58 °C、油水质量比 1:2.8、摇床速度 130 r/min、水解时间 9.5 h 的条件下,水解率达 71.91%。翦英红等^[6]对餐余地沟油制备脂肪酸进行了研究,在油水质量比 1:2(其中油 150 g,水 300 g)、NaOH 用量 25 g、反应时间 5 h、反应温度 65 °C 条件下,家庭餐余地沟油、学校食堂地沟油的水解率分别为 88.5%、83.2%。目前,酸催化和碱催化的水解方法存在耗能高及反应过程产生较多废水等问题,酶催化水解存在生产成本高、反应时间长、不易大规模推广利用的问题。

亚临界水是指温度介于 100 ~ 374 °C 之间的高温压缩液态水。在 275 °C 的饱和蒸气压下,水的自电离程度较高,生成大量的 $[H_3O]^+$ 和 $[OH]^-$,使得亚临界水具有酸、碱催化作用^[7-8]。亚临界水具有介电常数小、导热率高、扩散系数大、可与油脂类化合物完全互溶等优点,可显著提高油脂的水解速率和转化率^[9-10]。

收稿日期:2018-03-03;修回日期:2018-07-27

基金项目:河南省科技创新人才计划项目(豫科人组[2017]8号)

作者简介:李法香(1989),女,硕士研究生,主要从事新能源动力方面的研究工作(E-mail) lifaxiang0720@163.com。

通信作者:孔永平,高级工程师(E-mail) 393181499@qq.com。

鉴于亚临界水的优越性,本文以餐饮废油脂为原料,以亚临界水为反应介质,采用间歇式高温高压反应釜装置,研究餐饮废油脂在亚临界水条件下水解制备脂肪酸的水解特性,并得出反应速率和活化能参数。该方法相对于前人的研究,以亚临界水为反应介质,反应时间短,避免了催化剂等对环境的污染,同时提高了油脂水解的反应速率和转化率。

1 材料与方法

1.1 试验材料

餐饮废油脂,河南省郑州市高新区附近餐馆;去离子水,自制; N_2 (纯度 $\geq 99.99\%$)。

小型间歇式高温高压反应釜,大连科茂实验设备有限公司;导热油加热装置。

1.2 试验方法

1.2.1 餐饮废油脂的预处理

将固态的餐饮废油脂水浴加热液化,加入絮凝剂硫酸铝进行絮凝,沉淀分离,除去胶溶性杂质后,加入硅藻土,进一步除杂脱色得到预处理后的餐饮废油脂。

1.2.2 餐饮废油脂的水解

将预处理的餐饮废油脂与一定比例的去离子水加到间歇反应釜内,通入氮气2~3次以排尽空气并保持8 MPa的压力,密封、调节搅拌速度至500 r/min,将反应釜进行加热,当温度达到设定条件进行计时。反应结束后,将反应釜冷却至室温,取出反应产物并用热蒸馏水多次清洗、分离,清除甘油后,于恒温干燥箱中干燥,得到水解产物脂肪酸。

1.2.3 测定方法

酸值的测定:参照GB/T 5530—2005《动植物油脂 酸值和酸度测定》。皂化值的测定:参照GB/T 5534—2008《动植物油脂 皂化值的测定》。

油脂水解后产生甘油和脂肪酸,假设无其他副反应发生,且水解反应产物脂肪酸稳定,油脂的水解转化率可根据式(1)进行计算。

$$\text{转化率} = \frac{AV_1 - AV_0}{SV} \times 100\% \quad (1)$$

式中: AV_1 为水解产物油相的酸值,mg/g; AV_0 为水解前餐饮废油脂的酸值,mg/g; SV 为预处理后餐饮废油脂的皂化值,mg/g。

2 结果与讨论

2.1 水油体积比对水解反应的影响

在反应压力8 MPa、搅拌速度500 r/min、反应温度240℃和反应时间1~7 h的条件下,考察水油体积比对水解转化率的影响,结果如图1所示。

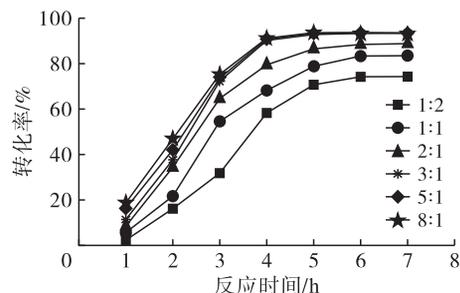


图1 水油体积比对水解转化率的影响

由图1可知,水油体积比对餐饮废油脂的亚临界水解影响显著。当水油体积比为1:2~3:1时,水解转化率随水油体积比的增大而增加显著;当水油比为3:1~8:1时,水解转化率随水油体积比的增大而趋于平缓。原因是油脂水解反应为可逆反应,且水直接参与反应,同时水可作为水解产物甘油的溶剂,增加水的浓度,有利于提高水解转化率。但进一步增加水的浓度,反应物油脂的浓度降低,水解转化率的变化趋于平缓。综合考虑生产成本和反应效率,餐饮废油脂亚临界水解时最佳水油体积比为3:1。

2.2 反应时间对水解反应的影响

在反应压力8 MPa、搅拌速度500 r/min、反应温度240℃和水油体积比3:1的条件下,考察反应时间对水解转化率的影响,结果如图2所示。

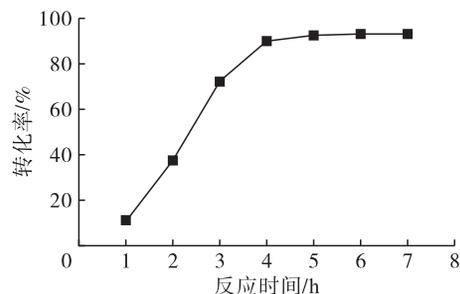


图2 反应时间对水解转化率的影响

由图2可知,在反应起始阶段,水解转化率随反应时间的延长迅速增大,继续延长反应时间,水解转化率的变化趋于平缓,反应达到动态平衡。如反应时间从1 h延长至4 h,油脂水解转化率从11.4%升高至90.2%,当反应时间由5 h延长至7 h,油脂水解转化率由92.8%升高至93.5%。

2.3 反应温度对水解反应的影响

在反应压力8 MPa、搅拌速度500 r/min、水油体积比3:1的条件下,考察餐饮废油脂在200~260℃和0~7 h下水解反应的变化趋势,结果如图3所示。

由图3可知,在反应时间为1 h的条件下,随温度的升高,油脂水解转化率迅速增大,如200、230、

260℃的水解转化率分别为0.9%、3.9%、52.7%。主要原因有两方面:一是温度升高可提高水在油脂中的溶解度,促进反应的进行;二是油脂的水解反应是可逆的吸热反应,升高温度可增加反应物的活化分子数,同时使得分子的运动速度加快,促进水解离出更多的 $[H_3O]^+$ 和 $[OH]^-$,成为水解反应的催化剂,提高水解反应速率。

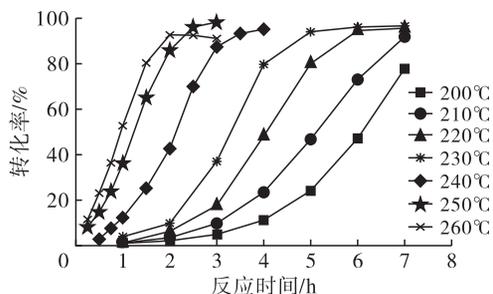


图3 反应温度对水解转化率的影响

由图3还可知,反应温度越高,水解反应达到平衡的时间越短,如反应温度为230、240、250、260℃时的反应平衡时间分别为6、4、3、2 h,此条件下的水解转化率分别为96.2%、95.2%、98.3%、92.7%。260℃时,水解反应进行2 h后转化率有下降趋势,原因可能是温度过高且长时间反应,油脂水解产物脂肪酸发生了热氧化、热聚合、裂解等副反应,导致水解转化率降低。

综合考虑,餐饮废油脂亚临界水解反应的最佳条件为:反应压力8 MPa,搅拌速度500 r/min,水油体积比3:1,反应温度250℃,反应时间3 h。在最佳条件下,水解转化率高达98.3%。

2.4 餐饮废油脂亚临界水解反应动力学研究

对反应压力8 MPa、搅拌速度500 r/min、水油体积比3:1、温度200~260℃的废油脂水解反应进行动力学研究。由图3可得温度对餐饮废油脂的亚临界水解转化率影响显著,水解反应动力学曲线呈S型,是一个自催化反应。水解反应产物脂肪酸对水解反应起促进作用,其反应式为: $A \rightarrow 3B + D$,其中,A为油脂,B为脂肪酸,D为甘油,该反应可用二级动力学方程来表示。

$$\frac{dC_A}{dt} = kC_A C_B \quad (2)$$

式中: C_A 和 C_B 分别为A和B的浓度。设 C_{A0} 和 C_{B0} 分别为A和B的起始浓度,设 X 为油脂的水解转化率,则 $C_A = C_{A0}(1 - X)$, $C_B = 3C_{A0}X + C_{B0}$,反应起始时 $C_{B0} \approx 0$,所以 $C_B = 3C_{A0}X$ 。将 C_A 和 C_B 带入二级动力学方程(2),经积分可得

$$\frac{1}{3C_{A0}} \ln\left(\frac{X}{1-X}\right) = kt + m \quad (3)$$

式中: k 为水解速率常数, t 为反应时间, m 为常数。

$$\ln y = \frac{1}{3C_{A0}} \ln\left(\frac{X}{1-X}\right) \quad (4)$$

将不同温度和不同时间下所得的 y 值进行拟合,可得到各个温度点下的水解反应速率常数 k ,如图4所示。由图4可知,油脂的水解反应速率常数随温度的升高而增加。

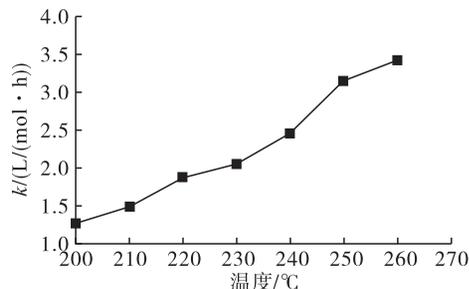


图4 不同温度下的速率常数

将 Arrhenius 方程 $k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$ 两边取对数可得 $\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$ ^[11-12]。以 $\ln k$ 对 $1000/T$ 作图,如图5所示。由图5直线斜率求得餐饮废油脂亚临界水解反应的活化能 E_a 为 35.47 kJ/mol。

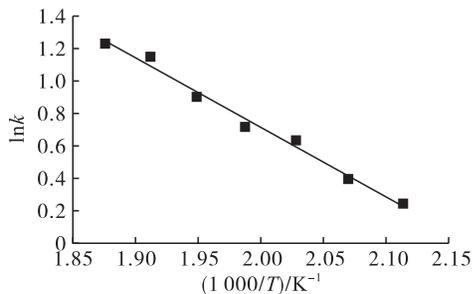


图5 餐饮废油脂亚临界水解反应的 Arrhenius 关联

3 结论

(1) 餐饮废油脂亚临界水解反应生成脂肪酸和甘油,反应产物脂肪酸对水解反应起自催化作用,该水解反应的最佳条件为反应压力8 MPa、搅拌速度500 r/min、水油体积比3:1、反应温度250℃、反应时间3 h,此条件下水解转化率高达98.3%。

(2) 采用二级动力学模型对试验数据进行拟合,得到餐饮废油脂的亚临界水解反应活化能为35.47 kJ/mol。

参考文献:

- [1] 李慧韞. 废油脂的综合利用[D]. 天津:天津科技大学,2004.
- [2] MARCHETTI J M, MIGUEL V U, ERRAZU A F. Possible methods for biodiesel production[J]. Renew Sustaina Energy Rev,2007,11(6):1300-1311.

(下转第85页)

其他的为负值。香榧油、红松籽油和核桃油的综合评价指数相近,主要由第3主成分决定,主要取决于棕榈烯酸、硬脂酸、角鲨烯和 β -谷甾醇这4个品质指标。

3 结论

本研究发现,7种木本油料油脂品质各不相同,其中茶叶籽油棕榈酸含量最高,为16.22%,油茶籽油的油酸含量最高,为80.55%,亚油酸含量最高的为核桃油,达到59.13%。国内橄榄油和进口橄榄油的脂肪酸组成非常相似,此外油茶籽油和橄榄油的脂肪酸组成也很相似。国内橄榄油、进口橄榄油和油茶籽油的饱和脂肪酸、单不饱和脂肪酸、多不饱和脂肪酸比例相近,接近营养学家提出的最佳脂肪酸比例。橄榄油的角鲨烯含量比其他样品高,红松籽油和香榧油未检测到角鲨烯。 β -谷甾醇在所有品种中均检测到,且红松籽油、核桃油以及香榧油含量较高。除了核桃油,其他油料油脂中均检测到 α -生育酚,茶叶籽油的含量最高,为38.39 mg/100 g。聚类分析和多维尺度分析得出国内橄榄油和进口橄榄油品质几乎没有差异,油茶籽油和国内橄榄油以及进口橄榄油品质比较相似,由于橄榄油价格较昂贵,在国内可以考虑大力发展油茶籽油,弥补高品质油脂市场的空缺。另外通过主成分分析,提取4种主成分,建立7种木本油料油脂品质综合评价指数,对7种油脂品质进行排序:进口橄榄油>国内橄榄油>油茶籽油>茶叶籽油>香榧油>红松籽油>核桃油。

参考文献:

- [1] 王瑞元. 中国食用植物油消费现状[J]. 黑龙江粮食, 2017(5): 11-13.
- [2] 王兴国, 金青哲, 常明. 木本油料油脂的营养与健康[J]. 粮食与食品工业, 2017, 24(1): 8-12.
- [3] 陈喜忠. 木本油料热产业发展中的冷思考[J]. 防护林

科技, 2017(4): 103-105.

- [4] 尚文博, 陈列. 以种为本精心布局 科技创新促林木种业嬗变——《主要林木育种科技创新规划(2016—2025年)》解读[J]. 中南林业科技大学学报, 2017(4): 20-21.
- [5] 钟冬莲, 莫润宏, 沈丹玉, 等. 气相色谱-串联质谱法测定食用植物油中 β -谷甾醇含量[J]. 中国油脂, 2015, 40(2): 95-97.
- [6] 钟冬莲, 汤富彬, 沈丹玉, 等. 油茶籽油中角鲨烯含量的气相色谱法测定[J]. 分析试验室, 2011, 30(11): 104-106.
- [7] 温运启, 刘玉兰, 王璐阳, 等. 不同食用植物油中维生素E组分及含量研究[J]. 中国油脂, 2017, 42(3): 35-39.
- [8] 肖正春, 袁昌齐, 束成杰, 等. 三种木本植物肉类植物油的开发与利用[J]. 中国野生植物资源, 2017, 36(3): 7-9.
- [9] SIMOPOULOS A P. Essential fatty acids in health and chronic disease[J]. Am J Clin Nutr, 1999, 70(3): 560S-569S.
- [10] 潘盈伟, 于晏同, 刘增革, 等. 橄榄油活性成分的功能研究及加工技术的探讨[J]. 粮食与食品工业, 2013, 20(5): 13-16.
- [11] 郭咪咪, 王瑛瑶, 闫军, 等. 典型木本油料油脂的特性分析[J]. 中国粮油学报, 2017, 32(2): 74-79.
- [12] 肖义坡, 邓丹雯, 罗家星, 等. 茶叶籽油中角鲨烯的定性定量分析[J]. 中国粮油学报, 2016, 31(4): 108-112.
- [13] 任传义, 张延平, 汤富彬, 等. 油茶籽油、橄榄油、核桃油、香榧油中主要化学成分分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2015(12): 5011-5016.
- [14] 冯妹元, 韩军花, 刘成梅, 等. 常见精练油中植物甾醇测定方法的建立及含量分析[J]. 中国食品卫生杂志, 2006, 18(3): 197-201.
- [15] 牛丽影, 吴晓琴, 张英. 香榧籽油的脂肪酸及不皂化物组成分析[J]. 中国粮油学报, 2011, 26(6): 52-55.

(上接第56页)

- [3] 郑冀鲁, 孔永平. 肉质废物水热液化制备液体燃料[J]. 化工学报, 2014, 65(10): 4150-4156.
- [4] 张世敏, 查国君, 张无敌, 等. 废弃油脂常压水解制备混合脂肪酸的研究[J]. 现代农业科技, 2008(14): 298-300.
- [5] 彭元怀, 卢美莹, 李海雁. 脂肪酶水解地沟油制备脂肪酸的研究[J]. 粮食与油脂, 2017, 30(7): 69-72.
- [6] 翦英红, 范宁伟, 辛丙靖, 等. 餐厨地沟油制备混合脂肪酸的技术研究[J]. 科技创新, 2016(36): 48.
- [7] 袁赞, 胡小梅, 张永忠. 近临界水中废油脂无催化水解研究[J]. 中国油脂, 2012, 37(1): 41-43.
- [8] 孙辉. 近临界水对有机合成反应的影响研究[D]. 杭

州:浙江大学, 2007.

- [9] 孙辉, 吕秀阳, 陈良. 不同植物油脂在近临界水中水解反应动力学的比较[J]. 化工学报, 2007, 58(4): 925-929.
- [10] SABASTIÃO J, PINTO S, FERNANDO M L. Hydrolysis of corn oil using subcritical water[J]. Brazilian Chem Soc, 2006, 17(1): 85-89.
- [11] 杜威, 李法社, 姜平, 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] XIAO H J, LI Y Z, WANG H. A stochastic kinetic study of preparing fatty acid from rapeseed oil via subcritical hydrolysis[J]. Appl Energy, 2017, 204: 1084-1093.