

# 蓖麻酸甲酯水解反应性能研究

周松<sup>1</sup>, 黄易安<sup>1</sup>, 张玉涛<sup>1,2</sup>

(1. 安顺学院 化学化工学院, 贵州 安顺 561000; 2. 安顺学院 贵州省科技厅土壤污染控制与修复工程技术中心, 贵州 安顺 561000)

**摘要:**以自制蓖麻酸甲酯为原料, 对其进行了水解反应性能的研究。采用单因素试验考察了反应温度、水与蓖麻酸甲酯体积比、酸碱性及反应时间对蓖麻酸甲酯水解率的影响。结果表明:按碱性、中性、酸性水解顺序蓖麻酸甲酯水解率依次减小;反应温度越低, 蓖麻酸甲酯水解率越小;水与蓖麻酸甲酯体积比越小, 蓖麻酸甲酯水解率越小;反应时间缩短, 蓖麻酸甲酯水解率减小;在酸性介质、水与蓖麻酸甲酯体积比 1:1、反应温度 25 ℃、反应时间 60 min 条件下, 蓖麻酸甲酯水解率为 4.2%。选择在酸性介质、较低温度、较少水量条件下对蓖麻酸甲酯进行快速水洗对降低其水解损失是有利的。

**关键词:**蓖麻酸甲酯; 水解反应; 酸碱性; 反应性能

中图分类号: TQ645; O657.7 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2018)04-0084-04

## Hydrolysis reaction performance of methyl ricinoleate

ZHOU Song<sup>1</sup>, HUANG Yi'an<sup>1</sup>, ZHANG Yutao<sup>1,2</sup>

(1. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Anshun University, Anshun 561000, Guizhou, China; 2. Engineering Technology Center of Control and Remediation of Soil Contamination of Provincial Science & Technology Bureau, Anshun University, Anshun 561000, Guizhou, China)

**Abstract:** With self-made methyl ricinoleate as raw material, the hydrolysis reaction properties of methyl ricinoleate were studied. The effects of reaction temperature, volume ratio of water to methyl ricinoleate, acidity and basicity and reaction time on the hydrolysis rate of methyl ricinoleate were investigated by single factor experiment. The results showed that the hydrolysis rate of methyl ricinoleate decreased in the order of alkaline, neutral and acidic hydrolysis. The lower the reaction temperature, the lower the hydrolysis rate of methyl ricinoleate. The smaller the volume ratio of water to methyl ricinoleate, the lower the hydrolysis rate of methyl ricinoleate. The hydrolysis rate of methyl ricinoleate decreased with the reaction time shortening. Under the conditions of acidic medium, volume ratio of water to methyl ricinoleate 1:1, reaction temperature 25 ℃ and reaction time 60 min, the hydrolysis rate of methyl ricinoleate was 4.2%. It was advantageous for the washing of methyl ricinoleate under conditions of acidic medium, lower temperature and less water to reduce its hydrolysis loss.

**Key words:** methyl ricinoleate; hydrolysis reaction; acidity and basicity; reaction performance

收稿日期: 2017-07-17; 修回日期: 2017-12-21

基金项目: 贵州省科技厅联合基金项目重点项目(黔科合 J 字 LKA[2012]03 号); 贵州省科技厅三方联合基金项目(黔科合 LH 字[2016]7278); 贵州省教育厅自科项目(黔教科(2011054)号); 安顺市科技创新平台建设计划项目(安市科平[2016]4 号)

作者简介: 周松(1965), 男, 副教授, 硕士, 研究方向为食品化学(E-mail)345777275@qq.com。

随着经济社会的发展, 能源消耗量急剧上升, 煤、石油、天然气等不可再生能源越来越少, 因此近年来寻找新能源、可再生能源已经成为各国共同关心的课题。其中, 生物柴油的研究一直是可再生能源开发的重点, 生物柴油主要是指由动植物油脂和醇在酸或碱催化剂作用下进行醇解得到的脂肪酸酯<sup>[1-7]</sup>, 常见的为脂肪酸甲酯。生物柴油合成反应结束后一般要进行水洗精制以除去副产物甘油、皂

及催化剂<sup>[8-12]</sup>。但水洗过程中由于反应液中酸或碱的存在,可能会造成脂肪酸甲酯发生水解反应生成脂肪酸和甲醇,从而造成水洗过程中脂肪酸甲酯不同程度的水解损失。虽然有关生物柴油水洗精制的研究报道很多,但其大都把关注的重点集中在甘油、皂及催化剂的脱除方面<sup>[13-16]</sup>,很少研究生物柴油水洗过程中的水解损失<sup>[17]</sup>。

本文以蓖麻酸甲酯作为原料,研究了其水解反应性能,具体讨论了酸碱性和反应温度、水与蓖麻酸甲酯体积比、反应时间对蓖麻酸甲酯水解率的影响,对生物柴油水洗精制过程具有一定的指导意义。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

蓖麻油:化学纯;无水甲醇、无水乙醇、氢氧化钠、酚酞:分析纯。

DZKW-4型电子恒温水浴锅;JB300-D型强力电动搅拌机,上海标本模型厂;TGL20-B型高速离心机,湖南凯达科学仪器有限公司;RE-2000E旋转蒸发器;SHZ-D(Ⅲ)型循环水式真空泵,巩义市予华仪器有限责任公司;FA2104型电子天平,上海舜宇恒平科学仪器有限公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 蓖麻酸甲酯的制备

取0.8 g氢氧化钠放入干燥的250 mL三口烧瓶中,加入38 mL无水甲醇,适当加热并搅拌使氢氧化钠溶解,再加入100 mL蓖麻油,控制反应温度为65℃,搅拌器转速为400 r/min,反应时间为1.5 h。反应结束后,将反应液冷却至室温,倒入分液漏斗中,用一定浓度的稀盐酸溶液将其酸化至pH 3~4,后水洗至下层洗涤水呈中性为止。水洗后的液体进行离心分离,控制离心转速为8 000 r/min,离心时间为10 min。离心后的液体经旋转蒸发器减压脱水得到蓖麻酸甲酯(蓖麻酸甲酯摩尔分数约为90%的脂肪酸甲酯混合物)。

#### 1.2.2 蓖麻酸甲酯的水解反应

##### 1.2.2.1 碱性水解

在500 mL三口烧瓶中,先加入1.6 g氢氧化钠,再按照一定的水与蓖麻酸甲酯体积比加入水,搅拌使其溶解,最后加入90 mL蓖麻酸甲酯,控制一定的反应温度,搅拌转速为400 r/min。在反应时间为5、10、15、20、60、120、180 min时,停止搅拌。按照投料体积比,用移液管分别从两相共准确吸取试样10 mL,放入分液漏斗中,加入一定量一定浓度的稀盐酸溶液酸化至水相pH为3~4,得到碱性水解酸化液。

##### 1.2.2.2 中性水解

在500 mL三口烧瓶中,先按照一定的水与蓖麻酸甲酯体积比加入水,再加入90 mL蓖麻酸甲酯,控制一定的反应温度,搅拌转速为400 r/min。在反应时间为5、10、15、20、60、120、180 min时,停止搅拌。按照投料体积比,用移液管分别从两相共准确吸取试样10 mL,得到中性水解液。

##### 1.2.2.3 酸性水解

在500 mL三口烧瓶中,先加入30 mL 0.100 0 mol/L盐酸溶液,再按照一定的水与蓖麻酸甲酯体积比加入剩余量的水(扣除先加入的盐酸溶液30 mL),搅拌使其混合,最后加入90 mL蓖麻酸甲酯,控制一定的反应温度,搅拌转速为400 r/min。在反应时间为5、10、15、20、60、120、180 min时,停止搅拌。按照投料体积比,用移液管分别从两相共准确吸取试样10 mL,得到酸性水解液。

#### 1.2.3 蓖麻酸甲酯水解率的测定

取1/10体积的碱性水解酸化液(中性水解液、酸性水解液)。具体操作:取1/10体积的油相、1/10体积的水相,均放入250 mL锥形瓶中,加入25 mL无水乙醇溶解并滴加2滴酚酞溶液,用0.100 0 mol/L氢氧化钠乙醇标准溶液滴定,边搅拌边滴定直到溶液由无色变为粉红色且30 s不褪色时,即为滴定终点。读取消耗的氢氧化钠乙醇标准溶液的体积,分别按式(1)、(2)及(3)计算碱性水解、中性水解、酸性水解蓖麻酸甲酯水解率。

$$y = \left( \frac{V_{\text{NaOH}}}{1\ 000} \times c_{\text{NaOH}} + \frac{1.6}{40} \times \frac{1}{V_{\text{系统}}} - \frac{V_{\text{盐酸}}}{10\ 000} \times c_{\text{盐酸}} \right) / \left( \frac{1}{V_{\text{系统}}} \times \frac{90 \times \rho_{\text{酯}}}{M_{\text{酯}}} \right) \times 100\% \quad (1)$$

$$y = \left( \frac{V_{\text{NaOH}}}{1\ 000} \times c_{\text{NaOH}} \right) / \left( \frac{1}{V_{\text{系统}}} \times \frac{90 \times \rho_{\text{酯}}}{M_{\text{酯}}} \right) \times 100\% \quad (2)$$

$$y = \left( \frac{V_{\text{NaOH}}}{1\ 000} \times c_{\text{NaOH}} - \frac{1}{V_{\text{系统}}} \times \frac{30}{1\ 000} \times c_{\text{盐酸}} \right) / \left( \frac{1}{V_{\text{系统}}} \times \frac{90 \times \rho_{\text{酯}}}{M_{\text{酯}}} \right) \times 100\% \quad (3)$$

式中: $y$ 为蓖麻酸甲酯水解率; $V_{\text{NaOH}}$ 为滴定碱性水解酸化液(中性水解液、酸性水解液)消耗的氢氧化钠乙醇标准溶液体积,mL; $c_{\text{NaOH}}$ 为氢氧化钠乙醇标准溶液的浓度,mol/L; $V_{\text{系统}}$ 为水解反应系统总体积,mL; $V_{\text{盐酸}}$ 为酸化碱性均匀混合试样消耗的盐酸体积,mL; $c_{\text{盐酸}}$ 为盐酸溶液的浓度,mol/L; $\rho_{\text{酯}}$ 为蓖麻酸甲酯的密度,0.92 g/cm<sup>3</sup>; $M_{\text{酯}}$ 为蓖麻酸甲酯摩尔质量,312 g/mol。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应温度、水与蓖麻酸甲酯体积比对水解率的影响

影响蓖麻酸甲酯水解率的因素有酸碱性、反应温度、水与蓖麻酸甲酯体积比及反应时间。分别对比在碱性介质、中性介质、酸性介质,不同反应温度、反应时间和水与蓖麻酸甲酯体积比条件下蓖麻酸甲酯水解情况。碱性介质条件下蓖麻酸甲酯水解情况见图1,中性介质条件下蓖麻酸甲酯水解情况见图2,酸性介质条件下蓖麻酸甲酯水解情况见图3。

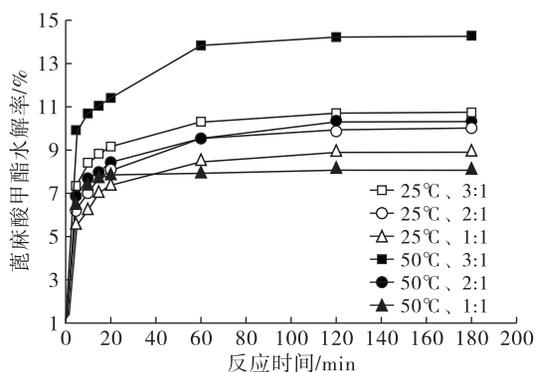


图1 碱性介质条件下蓖麻酸甲酯水解情况

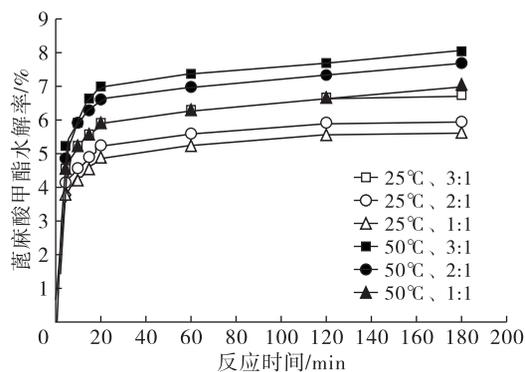


图2 中性介质条件下蓖麻酸甲酯水解情况

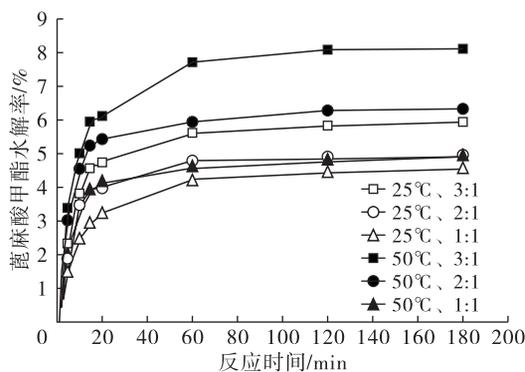


图3 酸性介质条件下蓖麻酸甲酯水解情况

由图1~图3可以看出,不管是在碱性介质、中性介质,还是酸性介质中水解,共同特点是:①反应初期水解速率均比较快,反应后期水解速率均比较慢,当反应超过一定时间后,水解趋于平衡,蓖麻酸甲酯水解率几乎为定值。②总体趋势为水与蓖麻酸

甲酯体积比一定时,反应温度越低,水解率越小。因为反应温度越低,水解速率越慢,水解反应属吸热反应,反应温度越低,平衡常数越小,所以水解率越小。③总体趋势为反应温度一定时,水与蓖麻酸甲酯体积比越小,水解率越小。另外,对于在碱性介质和酸性介质中的水解反应,加入的碱或酸的量是一定的,水与蓖麻酸甲酯体积比变化,就意味着体系碱性或酸性变化,酸碱性的变化会影响水解率的变化。

### 2.2 酸碱性对蓖麻酸甲酯水解率的影响

分别对比了25°C和50°C,不同酸碱性条件下蓖麻酸甲酯水解情况。25°C条件下蓖麻酸甲酯水解情况见图4,50°C条件下蓖麻酸甲酯水解情况见图5。

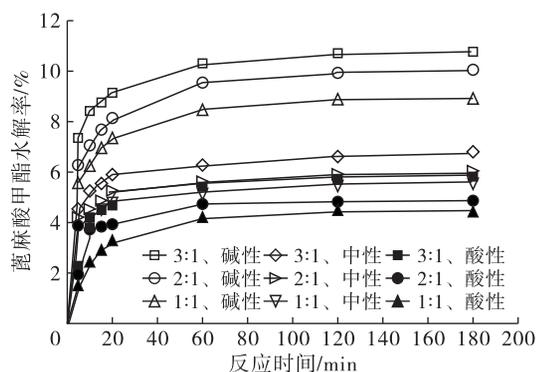


图4 25°C条件下蓖麻酸甲酯水解情况

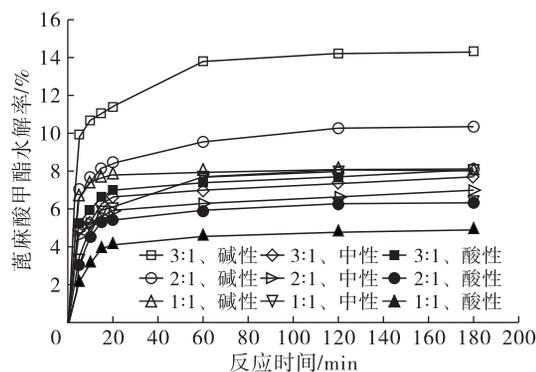


图5 50°C条件下蓖麻酸甲酯水解情况

从图4、图5可以看出,不管是在较低温度25°C,还是在稍高温度50°C条件下的水解反应,都反映出共同的规律。当水与蓖麻酸甲酯体积比一定时,总体趋势为:碱性水解率>中性水解率>酸性水解率;碱性水解率明显比中性、酸性水解率大,中性、酸性水解率较为接近。原因是碱性水解过程中,碱和水解生成的蓖麻酸作用,降低了蓖麻酸的浓度,使得水解平衡向右移动,导致水解率增大;中性水解不会改变蓖麻酸的浓度,因此不影响水解平衡移动;酸性水解过程中,加入的盐酸使得水解生成的蓖麻酸在水中的电离平衡左移,相当于增大了水解产物蓖麻酸的浓度,水解平衡左移导致水解率减小。酸性

水解平衡左移的程度不会太大,所以中性、酸性水解水解率较为接近。在酸性介质、水与蓖麻酸甲酯体积比 1:1、反应温度 25 ℃、反应时间 60 min 条件下,蓖麻酸甲酯水解率为 4.2%。

### 3 结论

蓖麻酸甲酯水解率和水解体系酸碱性、反应温度、水与蓖麻酸甲酯体积比及反应时间有关。按照碱性、中性、酸性水解顺序,蓖麻酸甲酯水解率依次减小;反应温度降低,蓖麻酸甲酯水解率减小;水与蓖麻酸甲酯体积比减小,蓖麻酸甲酯水解率减小;反应时间缩短,蓖麻酸甲酯水解率减小。在酸性介质、水与蓖麻酸甲酯体积比 1:1、反应温度 25 ℃、反应时间 60 min 条件下,蓖麻酸甲酯水解率为 4.2%。因此,选择在酸性介质、低温条件下,用少量的水快速洗涤蓖麻酸甲酯对降低蓖麻酸甲酯在水洗过程中的水解损失是有利的。

### 参考文献:

- [1] 杜高发,张俊浩,张登辉,等. 玉米淀粉残渣中油脂的亚临界流体提取与制备生物柴油的研究[J]. 中国油脂, 2017,42(9):112-116.
- [2] FERNANDES F A N, LOPES R M, MERCADO M P, et al. Production of soybean ethanol-based biodiesel using CaO heterogeneous catalysts promoted by Zn, K and Mg [J]. *Int J Green Energy*, 2016, 13(4):417-423.
- [3] 魏红明,赵华. 生物柴油制备方法及应用现状[J]. 当代化工, 2006, 34(4):246-249, 269.
- [4] BET- MOUSHOUL E, FARHADI K, MANSOURPANAH Y, et al. Application of CaO-based/Au nanoparticles as heterogeneous nanocatalysts in biodiesel production [J]. *Fuel*, 2016, 164:119-127.
- [5] 张雪辉,陈海生,豆斌林,等. 生物油制备、性质与应用的研究进展[J]. 化工进展, 2011,30(11):2404-2416.
- [6] BANKOVIC-ILIC I B, MILADINOVIC M R, STAMENK-

OVIC O S, et al. Application of nano CaO-based catalysts in biodiesel synthesis [J]. *Renew Sust Energ Rev*, 2017, 72:746-760.

- [7] 刘士涛,刘玉环,阮榕生,等. 固体碱催化剂生产生物柴油的研究进展[J]. 现代化工, 2013,33(7):30-33,35.
- [8] 阎杰. 均相碱催化制备生物柴油中粗酯的精炼技术[J]. 中国油脂, 2011,36(7):50-54.
- [9] RAHAYU S S, MINDARYANI A. Optimization of biodiesel washing by water extraction [J]. *Lect Notes Eng Comput Sci*, 2007, 2167(1):103.
- [10] 黄彩霞,谢贵水,刘荣厚. 菜籽油生物柴油水洗去除游离甘油的工艺参数研究[J]. 农机化研究, 2008(11):149-151.
- [11] SANDRA G, DEJAN S. Design and optimization of purification procedure for biodiesel washing [J]. *Chem Ind Chem Eng Q*, 2009, 15(3):159-168.
- [12] GONZALO A, GARCÍA M, SÁNCHEZ J L, et al. Water cleaning of biodiesel. Effect of catalyst concentration, water amount, and washing temperature on biodiesel obtained from rapeseed oil and used oil [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2010, 49(9):4436-4443.
- [13] 孟庆华,李巍巍,王承明,等. 正交法优化生物柴油中甘油的脱除工艺[J]. 中国油脂, 2007,32(6):51-54.
- [14] 刘冰,王承明,高培均. 水洗脱除生物柴油中甘油的工艺研究[J]. 粮油加工, 2010(2):33-36.
- [15] 郭艳,陈福明,金涌. 生物柴油碱催化生产过程中水洗技术的研究[J]. 中国油脂, 2011,36(8):66-69.
- [16] MENDOW G, VEIZAGA N S, SÁNCHEZ B S, et al. Biodiesel production by two-stage transesterification with ethanol by washing with neutral water and water saturated with carbon dioxide [J]. *Bioresour Technol*, 2012, 118:598-602.
- [17] 王九,陈波水,方建华,等. 生物柴油作化工溶剂的水解性能研究[J]. 后勤工程学院学报, 2010, 26(3):21-24, 41.

(上接第 64 页)

- [6] SEBEDIO J L, BONPUNT A, GRANDGIRARD A, et al. Deep fat frying of frozen prefried french fries: influence of the amount of linolenic acid in the frying medium [J]. *J Agric Food Chem*, 1990, 38(9):1862-1867.
- [7] 刘文平,谭操,李平,等. 烤肉制品的油脂提取方法的研究及其过氧化值的测定[J]. 食品工业科技, 2014, 35(13):76-80.
- [8] 刘方波,刘元法,王兴国,等. 新型制油溶剂正戊烷浸出大豆油的研究[J]. 中国油脂, 2008, 33(8):11-13.
- [9] 刘复光,姚景凤. 大豆用工业己烷-乙醇混合溶剂进行浸出和脱腥味[J]. 中国油脂, 1984,9(s2):99-104.
- [10] 曹文明,薛斌,王文高,等. 高效体积排阻色谱测定油脂中氧化甘油三酯聚合物[J]. 中国油脂, 2011, 36

(10):57-59.

- [11] SCHOLFIELD C R, DUTTON H J. Components of 'soybean lecithin' [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1948, 25(10):368-372.
- [12] 曹文明. 三酰甘油氧化聚合物的检测、评价及应用 [D]. 江苏 无锡:江南大学, 2013.
- [13] 薛斌,王俊杰,包杰,等. 压榨芝麻油和精炼芝麻油的氧化甘油三酯聚合物含量差异研究[J]. 粮食与油脂, 2014,27(12):44-46.
- [14] 冯红霞,李杨,隋晓楠,等. 煎炸次数对大豆油及薯条脂质中极性组分的影响[J]. 农业工程学报, 2016,32(3):309-314.
- [15] 柳明,李晶,张彬,等. 食用油中甘油三酯聚合物含量测定[J]. 食品研究与开发, 2015,36(1):85-88.