

高酸值米糠油酯化脱酸成生物柴油原料

曾庆梅, 韩 抒, 张冬冬, 李志强, 司文攻

(合肥工业大学农产品生物化工教育部研究中心, 合肥 230009)

摘 要: 为充分利用高酸值米糠毛油, 将其脱酸成生物柴油原料。采用酯化脱酸方法, 通过对多种酯化脱酸催化剂的比较, 结果表明氧化锌具有较强的催化活性。氧化锌作为米糠油酯化脱酸的催化剂, 分别考察了甘油添加量、催化剂添加量、反应温度、反应时间对酯化脱酸的影响。得到了以下较优工艺参数: 真空度为 0.1 MPa, 甘油添加量为理论甘油量 1.044 g, 催化剂添加量为油质量的 0.1%, 反应温度 200℃, 反应时间 6 h。在此优化条件下, 米糠油的酸值从 38.14 mg/g 降至 5.17 mg/g, 满足了作为生物柴油生产原料的要求。

关键词: 酯化, 催化剂, 生物柴油, 米糠油, 氧化锌

doi: 10.3969/j.issn.1002-6819.2009.08.039

中图分类号: TQ64

文献标识码: A

文章编号: 1002-6819(2009)-8-0215-05

曾庆梅, 韩 抒, 张冬冬, 等. 高酸值米糠油酯化脱酸成生物柴油原料[J]. 农业工程学报, 2009, 25(8): 215—219.

Zeng Qingmei, Han Shu, Zhang Dongdong, et al. Deacidification of high-acid rice bran oil by esterification for the raw material of biodiesel[J]. Transactions of the CSAE, 2009, 25(8): 215—219. (in Chinese with English abstract)

0 引 言

米糠油是利用稻谷加工中的副产品米糠加工制取的油脂。中国是世界上最大的稻谷生产国, 年产量约 2 亿 t, 米糠含油率为 16%~22%, 中国年产量约 1 000 万 t, 是一种量大而广的可再生资源^[1]。然而长期以来, 大部分地区将米糠作为饲料喂养畜禽, 其具有的营养价值和资源效益未得到充分发挥, 用于米糠油加工还不到 15%, 造成米糠这一优势资源的极大浪费。

另一方面, 由于中国大量小型油脂生产企业对米糠油生产原料——米糠未及时进行解酯酶钝化处理、米糠贮藏时间过长或者贮藏温度高, 由于米糠中解酯酶的作用, 尤其在温度较高、酶活力强的夏天, 生产出来的米糠毛油酸值很高, 甚至达到 30~50 mg/g^[2]。目前, 全国米糠毛油产量超过 2 万 t, 其中超过 50% 的米糠毛油酸值高于 20 mg/g, 大大超过食用油脂的米糠毛油的国家标准, 无法用于生产食用油。生物柴油原料也需要脱去高酸值成分以提高脂肪酸甲酯(或脂肪酸乙酯)的转化效率。

传统的脱酸精炼方法——化学精炼和物理精炼法, 都不适合高酸值米糠油的精炼, 精炼率都较低, 碱炼脱酸还会产生大量的有机废水, 污染环境^[3-7]。Bhattacharyya^[8-9]和其他一些学者^[10-11]用工业单甘油酯和脂肪酶对高酸值米糠油进行了酶催化酯化脱酸的研究, 可有效减少油中游离脂肪酸的含量, 但酶的价格较高, 不适合工业化生产。化学酯化法用于米糠油脱酸的研究报道较少。根据化学原理, 常用的酸性催化剂或碱性酯

化催化剂包括: 苯磺酸、对甲苯磺酸、甲醇钠、 ZnCl_2 、 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 Mg 、 FeO 、 $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等^[12-13]。报道称, $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 在催化合成甘油单硬脂酸酯中表现出较好的催化活性^[14]。

本课题组根据米糠油中的游离脂肪酸在高温、真空及催化剂存在的条件下, 可与甘油反应生成甘三酯, 甘二酯与甘一酯的化学原理设计化学催化方法, 将米糠油中大量的游离脂肪酸再酯化生成中性油, 同时达到脱酸目的、消除皂脚对环境造成的污染。它不仅大大降低了附加损耗, 同时将上述化学碱炼及物理脱酸精炼必须除去的游离脂肪酸造成的必然损耗变成中性米糠油脂, 提高了油脂的精炼得率。采用酯化脱酸方法对米糠毛油进行精炼, 生产符合生物柴油生产要求的原料, 为中国的大宗高酸值米糠毛油寻找出路。

本试验以酸值 38.14 mg/g 的米糠油为原料, 根据各类催化剂的性质及相关文献报道, 选择了 ZnCl_2 、 ZnO 、 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 Zn 、对甲苯磺酸 5 种催化剂进行比较, 从中选择效果最佳的催化剂进行探讨, 考察酯化脱酸的影响因素, 探索酯化前后油脂的酸值变化情况, 以确定米糠油酯化脱酸的最佳工艺条件。

1 材料与方法

1.1 材料

米糠毛油: 合肥金润米业有限公司提供, 酸值 38.14 mg/g; 已进行了酸化脱胶、脱色。甘油、 ZnCl_2 、 ZnO 、 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 Zn 、对甲苯磺酸购于汕头西陇化工厂, 均为分析纯。

1.2 主要仪器

SAB-111 型循环水式多用真空泵(郑州长城科工贸有限公司); DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器(巩义市予华仪器有限责任公司)。

收稿日期: 2008-10-17 修订日期: 2009-04-03

基金项目: 安徽省重点攻关项目(07010302117); 国家自然科学基金(30871739 和 30571304); 安徽省教育厅重点科研项目(KJ2007A099)

作者简介: 曾庆梅(1962—), 男, 教授, 博士, 研究方向: 食品科学与生物化工。安徽省合肥市屯溪路 193 号 合肥工业大学南区 134 信箱, 230009。Email: zengqingmei-1@163.com

1.3 米糠油酯化脱酸的方法

在真空度为 0.09 MPa 条件下, 将脱胶脱色油置于 50 mL 具塞三口瓶中, 进行 30 min 脱水除氧, 加热至预定温度, 加入一定量的甘油和催化剂进行酯化脱酸反应, 反应结束后测定酸值。

1.4 分析计算方法

1) 酸值的测定方法: 按 GB/T5530—1985 方法测定。

2) 理论甘油量的计算方法

$$m = (S \cdot m_0 \cdot M_1 \cdot 10^{-3}) / (3M_2)$$

式中: S ——脱胶脱色米糠油酸值, mg/g; m_0 ——反应油的质量, g; M_1 ——甘油的摩尔质量, g/mol; M_2 ——KOH 的摩尔质量, g/mol。

试验中使用的高酸值米糠油酸值为 38.14 mg/g, 反应油的质量为 50 g, 经计算后, 理论甘油量为 1.044 g。

3) 甘三酯、甘二酯和单甘酯的测定: 油样中的甘三酯、甘二酯和单甘酯含量用薄层色谱测定^[15]。

4) 游离脂肪酸测定: 采用氢氧化钾滴定法。

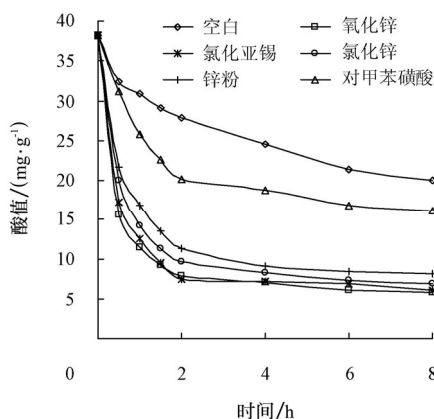
1.5 正交试验设计

为了考察各因素相互作用对酯化脱酸反应的影响, 本研究拟定了以甘油添加量、催化剂添加量、反应温度、反应时间为变量的四因素三水平正交试验, 通过分析其结果, 可得出最佳的高酸值米糠油酯化脱酸的工艺条件。

2 结果与分析

2.1 不同催化剂对酯化脱酸效果的影响

在 200℃、0.09 MPa 真空度、理论甘油添加量、0.2% 催化剂添加量条件下, 加入 $ZnCl_2$ 、 ZnO 、 $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 、 Zn 、对甲苯磺酸这 5 种催化剂, 米糠油的酸值随时间的变化如图 1 所示。



注: 温度 200℃, 理论甘油添加量 1.044 g, 催化剂添加量 0.2%

图 1 多种催化剂的酯化脱酸效果比较

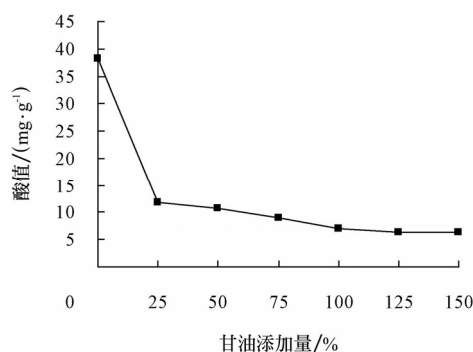
Fig.1 Influence of different catalysts on esterification and deacidification

由图 1 可以看出, 不加任何催化剂, 酯化反应进行得很缓慢, 酸值 38.14 mg/g 的米糠油经过 8 h 的反应, 酸值仍在 20 mg/g 以上。但添加了各类催化剂后, 酸值显著降低。除对甲苯磺酸外, 其他催化剂催化 2 h 后, 就能够将酸值从 38.14 mg/g 降低到 10 mg/g 以下。从结果可以看出, 对甲苯磺酸由于价格便宜, 催化效果好, 常被用做

化学工业酯化合成反应的催化剂, 但用于游离脂肪酸的酯化反应, 效果并不理想。氯化亚锡和 ZnO 都具有较强的催化能力, 但氯化亚锡缺点是价格高, 并且有一定的毒性。 ZnO 价格要比锡类化合物价格便宜很多, 毒性很低, 因此 ZnO 对米糠油来说是一种很好的酯化脱酸催化剂。

2.2 甘油添加量对酯化脱酸的影响

甘油添加量分别为甘油理论添加量 (1.044 g, 见 1.4 2) 节的 25%、50%、75%、100%、125%、150%, 其他条件为: ZnO 添加量 0.2%、温度 200℃、反应时间 4 h。按 1.3 节所述条件进行反应, 反应结束后测定酸值, 结果如图 2 所示。



注: ZnO 添加量 0.2%、温度 200℃、反应时间 4 h

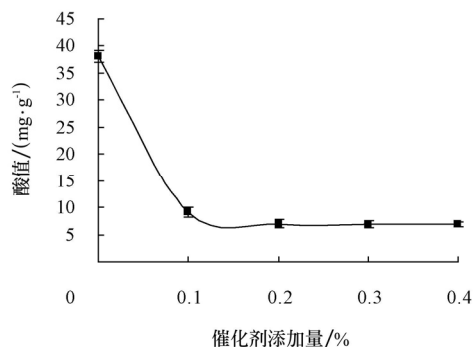
图 2 甘油添加量对酯化脱酸的影响

Fig.2 Influence of glycerol proportion on esterification and deacidification

由图 2 可知, 酯化脱酸的程度受甘油添加量影响很大。从 0~50% 理论甘油添加量之间, 酸值降低变化很大。当添加理论甘油量的甘油后, 酸值下降程度变慢, 基本趋于稳定。过量的甘油并没有使酸值进一步下降, 而过量的甘油不仅使生产成本有所增加, 也容易引起不必要的副反应。所以应把甘油添加量控制在理论添加量的 75%~125% 之间。

2.3 催化剂添加量对酯化脱酸的影响

ZnO 添加量为 0.1%、0.2%、0.3%、0.4%, 其他条件为: 理论甘油添加量、反应温度 200℃、反应时间 4 h。按 1.3 进行反应, 反应结束后测定酸值, 结果如图 3 所示。



注: 理论甘油添加量、反应温度 200℃、反应时间 4 h

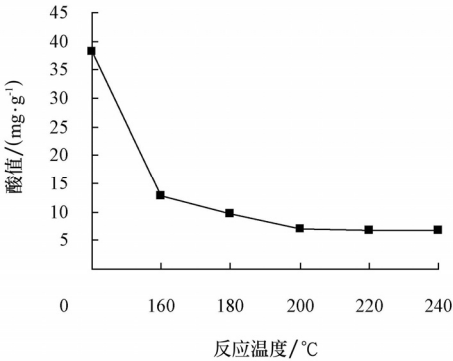
图 3 催化剂添加量对酯化脱酸的影响

Fig.3 Influence of catalyst dosage on esterification and deacidification

由图 3 可以看出，添加了 0.1%的催化剂就能使酸值从 38.14 mg/g 下降到 9.13 mg/g，0.2%的催化剂添加量效果最好，超过 0.2%的催化剂添加量，酸值并没有进一步明显降低，反而略有回升。考虑到生产成本，催化剂添加量应控制在 0.1%~0.3%之间。

2.4 反应温度对酯化脱酸的影响

反应温度分别为 160、180、200、220、240℃，其他条件为：理论甘油添加量、ZnO 添加量 0.2%、反应时间 4 h。按 1.3 进行反应，反应结束后测定酸值，结果如图 4 所示。



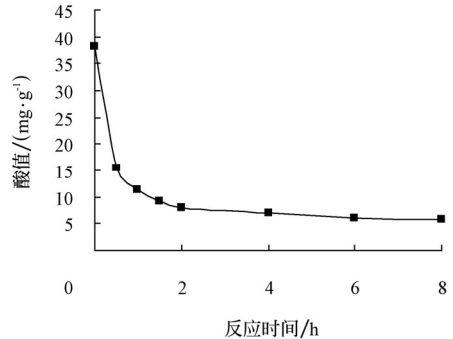
注：理论甘油添加量、ZnO 添加量 0.2%、反应时间 4 h

图 4 反应温度对酯化脱酸的影响
Fig.4 Influence of reaction temperature on esterification and deacidification

由图 4 可知，酸值随着温度的升高而降低，太低的温度不利于酯化反应的进行，高温反应使酸值降低至较低的水平，但温度过高并不能使酸值进一步降低，反而略有升高。并且过高的温度不仅浪费能源，而且会使油脂色泽加深。因此，反应温度应控制在 180~200℃之间。

2.5 反应时间对酯化脱酸的影响

反应时间分别为 0、2、4、6、8 h，其他条件为：理论甘油添加量、0.2%催化剂、反应温度为 200℃。按 1.3 进行反应，反应结束后测定酸值，结果如图 5 所示。



注：理论甘油添加量、0.2%催化剂、反应温度为 200℃

图 5 反应时间对酯化脱酸的影响
Fig.5 Influence of reaction time on esterification and deacidification

由图 5 可以看出，2 h 内酸值下降很快，2 h 时酸值就从 38.14 mg/g 降低到 9.70 mg/g，4 h 后酸值下降缓慢。

反应时间过长并不能明显降低酸值，不仅浪费了能源，还使成品油脂色泽加深，不利于产品品质的控制。所以时间应在 2~6 h 为好。

2.6 米糠油酯化脱酸最佳工艺条件的确定

根据以上试验研究，为了考察各因素相互作用对酯化脱酸反应的影响，本研究拟定了以甘油添加量、催化剂添加量、反应温度、反应时间为变量的四因素三水平正交试验，其结果如表 1 所示。

表 1 米糠油酯化条件优化试验结果

Table 1 Orthogonal experiment for optimal esterification conditions

试验号	A 甘油添加量 /%	B 催化剂 添加量/%	C 反应温度 /℃	D 反应时间 /h	酸值 /(mg·g ⁻¹)
1	1(75)	1(0.1)	1(180)	1(2)	16.98
2	1	2(0.2)	2(200)	2(4)	9.02
3	1	3(0.3)	3(220)	3(6)	8.72
4	2(100)	1	2	3	5.32
5	2	2	3	1	8.24
6	2	3	1	2	7.39
7	3(125)	1	3	2	5.77
8	3	2	1	3	6.60
9	3	3	2	1	9.66
K ₁	34.72	28.07	30.97	34.88	
K ₂	20.95	23.86	24.00	22.18	
K ₃	22.03	25.77	22.73	20.64	
\bar{K}_1	11.57	9.36	10.32	11.63	
\bar{K}_2	6.98	7.95	8.00	7.39	
\bar{K}_3	7.34	8.59	7.58	6.88	
R	4.59	1.41	2.67	4.75	

由表 1 可以看出，4 号试验是 9 次试验中酸值最低的，即 A₂B₁C₂D₃。通过对正交试验结果进行极差分析可得，影响酯化脱酸的因素主次顺序依次为：反应时间>甘油添加量>反应温度>催化剂添加量，理论酯化脱酸最优组合为 A₂B₂C₃D₃。对理论得出的最佳组合 A₂B₂C₃D₃和正交表最佳组合 A₂B₁C₂D₃进行验证，分别做 2 个平行，取其平均值，酸值分别为 5.09 和 5.17 mg/g。

表 2 为正交试验数据的方差分析结果，表明：在 4 个因素中，甘油添加量和酯化反应时间对酯化脱酸的脱酸效果影响显著；反应温度和催化剂添加量影响不显著。

表 2 正交试验方差分析结果

Table 2 Variance analysis of the orthogonal experiment

因素	偏差平方和	自由度	F 比	F 临界值	显著性
A	39.091	2	13.198	9.000	显著
B	2.962	2	1.000	9.000	不显著
C	13.121	2	4.430	9.000	不显著
D	40.715	2	13.746	9.000	显著
误差	2.96	2			

随后根据上述正交试验优化结果进行了验证试验，结果表明理论最佳组合与正交表最佳组合结果相当，前者稍微优于后者，但从经济学的角度考虑，温度过高不

仅增加成本,而且会使产品的色泽加深。添加 0.1%的催化剂,即可显著降低酸值,但进一步过量添加附加脱酸效果不明显,从成本考虑,催化剂添加量不宜过大。综合以上研究结果,最后选定酯化脱酸的较佳生产工艺为:理论甘油添加量,0.1%的催化剂添加量,反应温度为 200℃,反应时间为 6 h,米糠油酸值可从 38.14 mg/g 降至 5.17 mg/g。

2.7 酯化后米糠油中单甘酯、甘二酯、甘三酯含量

从表 3 中可以看出,酯化后样品中游离脂肪酸质量分数明显降低,从 19.10% 降低至 2.72%,单甘酯、甘二酯、甘三酯质量分数分别从原先的 2.40%、8.92%、66.47% 增加至 3.41%、14.10%、76.35%,说明酯化脱酸过程确实能够有效地减少游离脂肪酸质量分数,增加甘油酯质量分数。

表 3 酯化前后甘油酯含量的变化

Table 3 Variations of different glyceride contents before and after esterification %

	游离脂肪酸含量	单甘酯	甘二酯	甘三酯
米糠毛油	19.10	2.40	8.92	66.47
酯化后的米糠油	2.72	3.41	14.10	76.35

3 结 论

1) 通过对米糠油酯化脱酸反应中添加 ZnCl_2 、 ZnO 、 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 Zn 、对甲苯磺酸 5 种催化剂,从催化效果、经济性等方面进行考量,结果表明 ZnO 的酯化催化效果最佳。

2) 以 ZnO 为催化剂,分别对甘油添加量、酯化催化剂添加量、酯化温度和酯化时间 4 个因素进行考察,通过正交试验对酯化脱酸工艺条件进行优化,酯化脱酸的较佳生产工艺为:理论甘油添加量,0.1%的催化剂添加量,反应温度为 200℃,反应时间为 6 h,米糠油酸值从 38.14 mg/g 降低至 5.17 mg/g。

3) 酯化后单甘酯、甘二酯、甘三酯含量分别从原先的 2.40%、8.92%、66.47% 增加至 3.41%、14.10%、76.35%,说明酯化脱酸过程确实能够有效地减少游离脂肪酸含量,增加甘油酯含量。

[参 考 文 献]

[1] 吕莉. 米糠作为食品原料的品质分析与评价[J]. 食品科技, 2003, (11): 25—26.
 [2] 宋兴国. 米糠原油酸值指标的探讨[J]. 中国油脂, 2008, 33(2): 63.
 [3] Demirbas A. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and otermethods: a survey[J]. Energy Conversion and Managment, 2003, 44(13): 2093—2109.

[4] 侯飞, 秦卫国. 用稀碱碱炼法进行米糠油精炼[J]. 粮食与食品工业, 2006, 13(2): 4—6.
 Hou Fei, Qin Weiguo. Refining of crude rice bran oil by dilute alkali [J]. Cereal and Food Industry, 2006, 13(2): 4—6. (in Chinese with English abstract)
 [5] 刘雄, 陈宗道. 高酸值植物油脱酸工艺研究[J]. 中国油脂, 2002, 27(3): 24—26.
 Liu Xiong, Chen Zongdao. Discuss on technology of removing FFA from vegetable oil with high acid value[J]. China Oils and Fats, 2002, 27(3): 24—26. (in Chinese with English abstract)
 [6] 霍建聪. 米糠油特性及其精炼技术的研究进展[J]. 粮油加工与食品机械, 2005, (3): 45—47.
 Huo Jiancong. Study on features and development of refining technics of rice bran oil[J]. Machinery for Cereals Oil and Food Processing, 2005, (3): 45—47. (in Chinese with English abstract)
 [7] 陆银甫. 物理精炼工艺学[M]. 北京: 中国财政经济出版社, 1989.
 [8] Bhattacharrya S, Bhattacharrya D K. Biorefining of high acid rice bran oil[J]. J Am Oil Chem Soc, 1989, 66(12): 1809—1811.
 [9] de B K, Bhattacharyya D K. Deacidification of high-acid rice bran oil by reesterification with monoglyceride[J]. Jaocs, 1999, 76 (10): 1234—1246.
 [10] 杨博, 杨继国. 米糠油酶法酯化脱酸的研究[J]. 中国油脂, 2005, 30(7): 22—24.
 Yang Bo, Yang Jiguo. Enzymatic deacidification of rice bran oil by esterification[J]. China Oils and Fats, 2005, 30(7): 22—24. (in Chinese with English abstract)
 [11] 王恕. 油脂生物精炼和脂肪酸酶促酯化分提[J]. 中国油脂, 1994, 19(4): 33—34.
 [12] 董建林, 魏冰. 高酸值油脂助脱色与酯化脱酸工艺的研究[J]. 中国油脂, 2000, 25(6): 82—85
 [13] 李桂华, 徐广超. 高酸价米糠油酯化脱酸的研究[J]. 郑州工程学院学报, 2002, 23(1): 36—38.
 Li Guihua, Xu Guangchao. Study of the esterification of FFA in rice bran oil containing high acid value with glycerin[J]. Journal of Zhengzhou Grain College, 2002, 23(1): 36—38. (in Chinese with English abstract)
 [14] 罗根祥, 刘春生. $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 催化合成甘油单硬脂酸酯[J]. 抚顺石油学院学报, 2001, 21(2): 22—24.
 Luo Genxiang, Liu Chunsheng. A study on the catalytic activity of stannic chloride in glycerin monostearate esterification[J]. Journal of Fushun Petroleum Institute, 2001, 21(2): 22—24. (in Chinese with English abstract)
 [15] Paquot C. IUPAC Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives[M]. Great Britain: Pergammon Press, 1979.

Deacidification of high-acid rice bran oil by esterification for the raw material of biodiesel

Zeng Qingmei, Han Shu, Zhang Dongdong, Li Zhiqiang, Si Wengong

(Engineering Research Center of Bio-process, Ministry of Education, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: To take full advantage of the high-acid rice bran crude oil, the authors carried out experiments to deacidify high-acid rice bran crude oil by esterification for the raw material of biodiesel. In this paper, the esterifying catalytic activity of several catalysts and the influence of glycerol dosage, catalyst dosage, reaction temperature and reaction time on deacidification were investigated. The results showed that ZnO had a strong catalytic activity. The optimum conditions of esterification with ZnO were the theoretical amount of glycerol dosage(1.044 g), the 0.1% (m/m) ZnO dosage, the reaction temperature 200°C and the reaction time 6 h. The acid value of the rice bran oil after esterification drops from 38.14 mg/g to 5.17 mg/g under above optimum conditions. This low-acid rice bran oil is suitable as the raw material of biodiesel.

Key words: esterification, catalysts, biodiesel, rice bran oil, ZnO