

水冬瓜油的碱炼工艺研究

杨芳霞¹, 苏印泉¹, 李秀红¹, 张军华¹, 王 筠², 玉泉幸一郎³, 牟田信次⁴

(1 西北农林科技大学 林学院, 陕西 杨凌 712100; 2 陕西高科医疗信息股份有限公司, 陕西 西安 710075;

3 九州大学 812-8581, 日本国; 4 九州电力 849-0922, 日本国)

[摘要] 比较了 NaOH 和 Na₂CO₃ 对水冬瓜油(酸值 22 mg/g)的碱炼效果,并应用正交和单因子试验,分析了 Na₂CO₃ 溶液浓度、反应温度、反应搅拌强度和水洗温度 4 种因子对水冬瓜油碱炼降酸效果的影响,确定了碱炼降酸的最佳 Na₂CO₃ 用量和 Na₂CO₃ 碱炼水冬瓜油的最优工艺条件。结果表明,Na₂CO₃ 碱炼效果优于 NaOH;以碱炼油的得率和酸值为指标,Na₂CO₃ 碱炼水冬瓜油的最佳反应条件为:Na₂CO₃ 水溶液浓度为 170 g/L,反应温度为 75 ℃,搅拌速度为 100 r/min,水洗温度为 80 ℃,固体 Na₂CO₃ 用量为 105 g/kg;在此条件下,水冬瓜毛油的酸值可降至 1 mg/g 以下,可作为碱催化酯交换法制备生物柴油的原料。

[关键词] 水冬瓜油;碱炼;酸值;生物柴油

[中图分类号] TS224.8

[文献标识码] A

[文章编号] 1671-9387(2007)10-0203-05

The research on alkali-refining of *Idesia polycarpa* var. *vestita* Bites

YANG Fang-xia¹, SU Yir-quan¹, LI Xiu-hong¹, ZHANG Jun-hua¹, WANG Jun²,
GYO KUSEN Koichiro³, MUTA Shinji⁴

(1 College of Forestry, Northwest A & F University, Yangling, Shaanxi 712100, China; 2 Shaanxi Hi-Tech Medical Information C, Ltd, Xi'an, Shaanxi 710075, China; 3 Kyushu University 812-8581, Japan; 4 Kyushu Electric Power C, INC 849-0922, Japan)

Abstract: The alkali-refining effects of NaOH and Na₂CO₃ on shuidonggua oil (Acid value: 22 mg/g) were compared, and the influence of concentration of Na₂CO₃ solution, reaction temperature, stirring speed, washing temperature and amounts of solid Na₂CO₃ on alkali-refining were analyzed by orthogonal test and single factor experiments, and finally the optimal conditions of Na₂CO₃ alkali-refining shuidonggua oil were confirmed. The results showed that Na₂CO₃ was better than NaOH in the work of alkali-refining shuidonggua oil, the optimal conditions of Na₂CO₃ alkali-refining shuidonggua oil were reaction temperature 75 ℃, stirring speed 100 r/min, temperature of washing water 80 ℃, concentration of Na₂CO₃ solution 170 g/L, amount of solid Na₂CO₃ 105 g/kg (w/w, Na₂CO₃ to oil). Under this condition, the acid value of crude shuidonggua-oil could be reduced to less than 1 mg/g, and could be used as material to produce biodiesel fuel with alkaline catalyst through transesterification.

Key words: shuidonggua-oil; alkali-refining; acid value; biodiesel

水冬瓜 (*Idesia polycarpa* var. *vestita* Bites) 又称毛叶山桐子、椅桐、油葡萄, 分布于我国长江流域, 尤其在四川、陕西等地有大量的野生水冬瓜资

源。水冬瓜油是水冬瓜种子油、果肉油和全果油的统称, 其获取方法通常为压榨法, 但该方法获得的水冬瓜油杂质多、味苦涩、酸值高(为 22 mg/g), 尽管富

收稿日期] 2006-09-01

[基金项目] 中日合作项目(160101)

[作者简介] 杨芳霞(1977-), 女, 甘肃镇原人, 讲师, 在读硕士, 主要从事植物资源开发利用研究。E-mail: yfx9721123@163.com

[通讯作者] 苏印泉(1954-), 男, 陕西白水人, 教授, 主要从事植物资源开发利用研究。E-mail: syq009@126.com

含不饱和脂肪酸,但因口感差而食用较少。利用水冬瓜油制备生物柴油,不但是水冬瓜油开发利用的新途径,而且可为生物柴油的生产提供廉价原料,降低生物柴油的原料成本。目前,工业上普遍采用碱催化法制备生物柴油,该法要求原料油的酸值应小于 $1 \text{ mg/g}^{[1-3]}$,因此水冬瓜油必须进行降酸处理,才有可能用于碱催化法制备生物柴油。从食用油的角度出发,用 Na_2CO_3 和 NaOH 作为降酸剂,对水冬瓜油进行碱炼降酸的研究已有报道^[4-6],但从制备生物柴油的角度出发,对水冬瓜油 Na_2CO_3 碱炼的最优工艺条件研究尚未见报道。为此,本试验对水冬瓜油的最优碱炼工艺条件进行了系统研究,以期为利用水冬瓜油制备生物柴油奠定基础。

1 材料与方法

1.1 材料

水冬瓜油由汉中某油脂厂提供,酸值 22 mg/g , $4 \sim 8$ 贮存; Na_2CO_3 和 NaOH 均为分析纯。真空恒温搅拌反应釜,由上海申生科技有限公司生产。

1.2 水冬瓜油碱炼的工艺过程

在反应釜中加入一定量的水冬瓜油,装好反应装置,调整搅拌速度,待水浴温度达到反应温度后加入一定量的碱液,恒温搅拌下反应 30 min 。将反应混合物在分液漏斗中静置分层,除去下层水皂层,上层油层进一步离心分离,除去残存的水皂液,收集油层,用蒸馏水洗至中性,无水硫酸钠干燥,称量,测酸值。

1.3 水冬瓜油和其碱炼产物油酸值的测定

参考 GB 5530 - 85 植物油脂酸价测定方法和刘伟伟等^[7]所用方法进行测定。

1.4 水冬瓜油碱炼所用碱的选择

参考杨守杰^[4]、杨琦^[6]的研究方法,对水冬瓜油进行碱炼,比较 NaOH 和 Na_2CO_3 对水冬瓜油的碱炼降酸效果,其中 Na_2CO_3 的用量根据下列公式^[6]

计算:

Na_2CO_3 用量 = $3.2 \times 10^{-3} \times \text{酸值} \times \text{油质量}$
 NaOH 的用量根据下面公式^[8]来计算:

$$G_{\text{NaOH}} = \frac{(7.13 \times 10^{-4} \times AV + B) \times G_{\text{油}}}{C}$$

式中: G_{NaOH} 表示固体氢氧化钠的总用量(单位: kg); AV 表示水冬瓜油的酸值(单位: mg/g 油); B 表示 NaOH 的超耗量,一般为水冬瓜油质量的 $0.05\% \sim 0.25\%$; $G_{\text{油}}$ 表示水冬瓜油的质量(单位: g); C 表示氢氧化钠溶液的质量百分比浓度。

1.5 水冬瓜油最优碱炼条件的确定

在加碱量一定的情况下,以搅拌速度(A)、反应温度(B)、 Na_2CO_3 水溶液质量浓度(C)和水洗温度(D)为因素,设计 $L_9(3^4)$ 正交试验,搅拌速度分别设为 $60, 100$ 和 140 r/min ; 反应温度分别设为 $75, 85$ 和 95 ; Na_2CO_3 水溶液质量浓度分别设为 $80, 130$ 和 180 g/L ; 水洗温度分别设为 $70, 80$ 和 90 。

根据正交试验结果,进一步通过单因素试验确定碱炼的最佳 Na_2CO_3 用量、 Na_2CO_3 水溶液浓度、反应温度和搅拌速度。

2 结果与分析

2.1 水冬瓜油碱炼碱的选择

结果表明,采用 NaOH 和 Na_2CO_3 作为碱炼试剂,尽管酸值均能降至 1 以下,但用 NaOH 碱炼时,水油不易分层,且得率低(表 1)。这主要是由于水冬瓜油酸值比较高且含有一定量的胶质, NaOH 为强碱,碱炼反应很剧烈,油极易产生乳化,导致杂质沉降缓慢,油皂分离不清。用 Na_2CO_3 进行碱炼,油皂分离效果好,精炼油得率较高(表 1),碱炼油水洗 2~3 次即可达中性。因此,本研究确定碱性温和、易于与游离脂肪酸中和而不易皂化中性油的 Na_2CO_3 为水冬瓜油的碱炼碱。

表 1 NaOH 和 Na_2CO_3 对水冬瓜油碱炼降酸效果的比较

Table 1 Effect comparison of alkali-refine reducing acid of shuidonggua-oil between NaOH and Na_2CO_3

碱 Alkali	搅拌方式 Stirring mode	碱炼油色泽 Color of refined oil	皂脚量 Soap amounts	分层 Sediment	酸值/ $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ Acid value	得率 Yield
NaOH	变速 Changing speed	淡黄 Light yellow	多 More	出现慢 Appear slowly	0.526 4	40%左右 About 40%
Na_2CO_3	恒速 Constant speed	桔黄 Orange	少 Less	出现快而清楚 Appear quickly and clearly	0.393 9	75%左右 About 75%

2.2 水冬瓜油最佳碱炼条件的确定

由表 2 可以看出,碱炼水冬瓜油得率的影响因素依次为: Na_2CO_3 质量浓度 > 反应温度 > 水洗温度 > 搅拌速度,在本试验设定的因素条件下,最优碱炼条件为 $A_2B_1C_3D_2$,即搅拌速度 100 r/min 、反应温

度 75 、 Na_2CO_3 质量浓度为 180 g/L 、水洗温度为 80 。从碱炼水冬瓜油酸值最低角度出发,影响碱炼油酸值的因素依次为: Na_2CO_3 质量浓度 > 反应温度 > 搅拌速度 > 水洗温度,在本试验设定的因素条件下,使水冬瓜油酸值最低的碱炼条件为

A₂B₁C₂D₁, 即搅拌速率 100 r/min、反应温度 75 ℃、Na₂CO₃ 质量浓度为 130 g/L、水洗温度 70 ℃。水洗温度对水冬瓜油得率的影响较搅拌速率大,但对碱炼油酸值的影响较搅拌速率小,这可能是由于试验过程中对水洗温度控制不够准确所致。本试验还发现,洗涤时油水温差不宜太大,以水温稍高于油温洗涤效果较佳。

根据正交试验结果,无论是以酸值为基准还是

以碱炼油得率为基准,确定的水冬瓜油碱炼的最优工艺条件,其精炼油的酸值均较低 (< 0.6),可以满足工业上用碱催化法制备生物柴油的酸值要求^[1-3,7]。因此,从降低生产成本角度出发,在酸值 < 1 的范围内,应主要考虑精炼油得率的高低。故在固体 Na₂CO₃ 用量一定的条件下,水冬瓜油碱炼的最优条件可选为搅拌速度 100 r/min、反应温度为 75 ℃、Na₂CO₃ 质量浓度为 180 g/L、水洗温度为 80 ℃。

表 2 水冬瓜油碱炼的正交试验结果

Table 2 Results of orthogonal experiments

试验编号 Sample No.	搅拌速度/ (r · min ⁻¹) Stirring speed	反应温度/ Reaction temperature	Na ₂ CO ₃ 质量浓度/ (g · L ⁻¹) Na ₂ CO ₃ concentration	水洗温度/ Washing temperature	得率/ % Refined ratio	酸值/ (mg · g ⁻¹) Acid values
1	60(A ₁)	75(B ₁)	130(C ₂)	90(D ₃)	75	0.4375
2	60	85(B ₂)	80(C ₁)	70(D ₁)	54	0.5053
3	60	95(B ₃)	180(C ₃)	80(D ₂)	77	0.3844
4	100(A ₂)	75	80	80	67	0.2516
5	100	85	180	90	78	0.4201
6	100	95	130	70	76	0.2300
7	140(A ₃)	75	180	70	79	0.1491
8	140	85	130	80	76	0.2836
9	140	95	80	90	22	0.4997
得率/ % Refined ratio	K ₁	68.6	73.7	47.7	69.7	T = 201.3
	K ₂	73.7	69.3	75.6	73.3	
	K ₃	59.0	58.3	78.0	58.3	
	R	14.7	15.4	30.3	15	
酸值/ (mg · g ⁻¹) Acid values	K ₁	0.4424	0.2794	0.4189	0.2948	T = 1.0538
	K ₂	0.3006	0.4030	0.3170	0.3065	
	K ₃	0.3108	0.3714	0.3179	0.4524	
	R	0.1418	0.1236	0.1019	0.1576	

注: K₁、K₂ 和 K₃ 分别表示 4 个因子参加 3 次试验各测定值的算术平均数; T = K₁ + K₂ + K₃, 用来检验 K 值。

Note: K₁, K₂ and K₃ denote average values of each group in L₉(3⁴) orthogonal experiments. T = K₁ + K₂ + K₃, T is used to test the K values

2.3 Na₂CO₃ 用量对水冬瓜油碱炼效果的影响

通常碱的用量对碱炼效果影响较大。碱用量太少,油中的游离脂肪酸中和不完全,生成的皂粒细而不能很好地分离,致使最终碱炼油的得率低;碱用量太多,中性油被皂化,从而使碱炼油的炼耗增大^[8-9]。本试验在搅拌速度为 100 r/min、反应温度为 75 ℃、Na₂CO₃ 质量浓度为 180 g/L、水洗温度为 80 ℃的条件下,分析了 Na₂CO₃ 用量对碱炼水冬瓜油酸值和得率的影响,结果见图 1。图 1 显示,当 Na₂CO₃ 的用量为 36 ~ 78 g/kg,碱炼油的得率迅速提高;当 Na₂CO₃ 用量 > 78 g/kg 时,碱炼油的得率逐渐降低,但降低的幅度比较小,Na₂CO₃ 用量从 78 g/kg 增加到 170 g/kg 时,碱炼油得率仅降低了 1.5%,这主要是因为 Na₂CO₃ 的弱碱性不易皂化中性油。Na₂CO₃ 用量为 36 ~ 170 g/kg 时,碱炼油的酸值均小于 1,当 Na₂CO₃ 用量 > 71 g/kg 时,碱炼油的酸值小于 0.4 mg/g,且 Na₂CO₃ 的用量从 71 ~ 170

g/kg,水冬瓜油酸值仅降低了 0.13,降幅很小。另外,本试验结果还发现,当 Na₂CO₃ 用量 > 98 g/kg 时,所得碱炼水冬瓜油的颜色比较浅。故综合考虑碱炼油的得率和酸值 2 个主要指标及所得碱炼油的色度,Na₂CO₃ 的最佳用量为 105 g/kg。

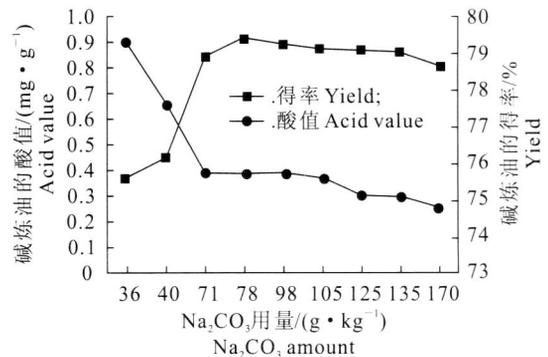


图 1 Na₂CO₃ 用量对水冬瓜油碱炼油酸值和得率的影响
Fig. 1 Effect of Na₂CO₃ doses on acid value and yield of shuidonggua alkali-refining oil

2.4 Na_2CO_3 水溶液质量浓度对水冬瓜油碱炼效果的影响

在 Na_2CO_3 用量一定的情况下, Na_2CO_3 水溶液的质量浓度对碱炼效果的影响较大。通常 Na_2CO_3 水溶液质量浓度过小, 油皂分层不好, 皂粒小难以分离, 碱炼油酸值高且得率低; Na_2CO_3 水溶液质量浓度过大, 油皂虽容易分离, 但水洗次数增加, 碱炼油的得率下降^[5-6,8-9]。在搅拌速度为 100 r/min、反应温度为 75 °C、 Na_2CO_3 用量为 105 g/kg、水洗温度 80 °C 的条件下, Na_2CO_3 水溶液质量浓度对碱炼油酸值和得率的影响见图 2。图 2 表明, 当 Na_2CO_3 水溶液质量浓度大于 170 g/L 时, 碱炼油的得率逐渐降低, 且降低幅度较大。这可能是由于 Na_2CO_3 水溶液浓度过高时部分中性油被皂化, 且皂粒与中性油易形成胶溶物的缘故。碱炼油的酸值随 Na_2CO_3 水溶液质量浓度的增大而逐渐降低, 且均小于 1, 当 Na_2CO_3 水溶液质量浓度大于 150 g/L 时, 碱炼油的酸值虽在降低, 但降低幅度很小, 从 150 ~ 250 g/L 仅降低 0.048 6。故结合正交试验结果可确定合适的 Na_2CO_3 水溶液浓度应为 170 g/L。

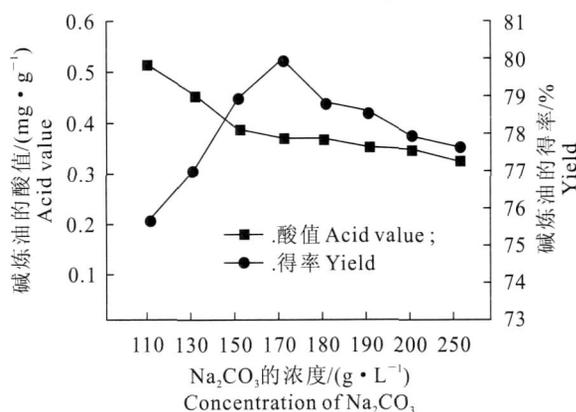


图 2 Na_2CO_3 水溶液质量浓度对水冬瓜油碱炼油酸值和得率的影响

Fig. 1 Effect of concentration of Na_2CO_3 on acid value and yield of shuidonggua alkali-refining oil

2.5 反应温度对水冬瓜油碱炼效果的影响

碱炼温度也是影响碱炼效果的重要因素之一, 在搅拌速度为 100 r/min、 Na_2CO_3 用量为 105 g/kg、 Na_2CO_3 质量浓度为 170 g/L、水洗温度为 80 °C 的条件下, 反应温度对水冬瓜油碱炼效果的影响见图 3。由图 3 可知, 反应温度为 75 °C 时, 碱炼油的得率为 80.81%, 高于 65 和 85 °C 时的得率, 这可能主要是因为, 在其他条件相同的情况下, 随碱炼温度的升高, 碱炼油的得率增大, 但温度过高时, 会使未反应的中性油被皂化的概率增加, 从而导致碱炼

油的得率反而降低。由图 3 还可以看出, 不同温度下, 碱炼油的酸值均小于 1。故综合考虑碱炼油的酸值和得率, 本试验确定 Na_2CO_3 碱炼水冬瓜油的最优反应温度应为 75 °C。

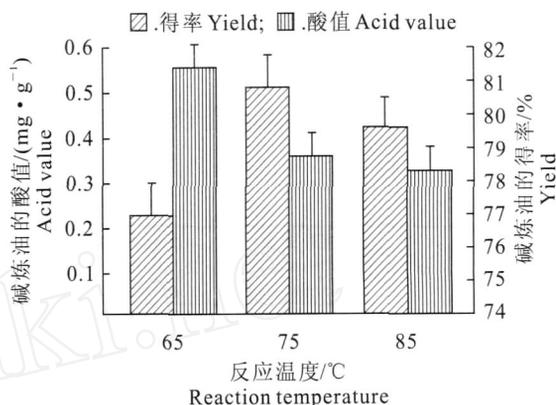


图 3 反应温度对水冬瓜碱炼油酸值和得率的影响
Fig. 3 Effect of reaction temperature on acid value and yield of shuidonggua alkali-refining oil

2.6 搅拌速度对水冬瓜油碱炼效果的影响

碱炼时一般采用变速搅拌过程, 因为碱炼过程主要包括 3 个阶段 (混合阶段、中和阶段和沉淀絮凝阶段), 3 阶段的搅拌速度应逐渐减小。本研究预试验结果表明, 从降低酸值和提高精炼油得率方面比较, 变速搅拌和恒速搅拌的碱炼效果基本相当, 故本研究中采用恒速搅拌, 以简化操作。表 3 为 Na_2CO_3 用量为 105 g/kg、反应温度为 75 °C、 Na_2CO_3 的质量浓度为 170 g/L、水洗温度为 80 °C 的条件下, 不同搅拌速度对水冬瓜油碱炼效果的影响。

表 3 搅拌速度对水冬瓜油碱炼效果的影响

Table 3 Effects of stirring speed on shuidonggua oil alkali refining ($n=3$)

搅拌速度/(r·min ⁻¹) Stirring speed	碱炼油得率/% Yield	碱炼油酸值/(mg·g ⁻¹) Acid value
80	75.12 ± 0.45	0.385 ± 0.015
90	77.98 ± 0.56	0.397 ± 0.010
100	80.85 ± 0.85	0.320 ± 0.012
110	72.22 ± 0.72	0.324 ± 0.011

从表 3 可知, 在不同搅拌速度下, 所得碱炼油的酸值均小于 1, 但搅拌速度为 100 r/min 时, 碱炼油的得率最高, 故合适的搅拌速度应为 100 r/min。

3 讨论与结论

油脂碱炼时, 碱种类的选择主要与原料油有关, 原料油不同, 所用的碱也不尽相同。以往对不同来源油脂的碱炼降酸工艺的研究, 所用的碱以 NaOH 和 KOH 居多^[8,10-11]。对水冬瓜油碱炼降酸的工艺

研究虽曾有报道^[4-6],但关于水冬瓜油碱炼最优工艺条件的研究尚未见报道。本研究从用水冬瓜油制备生物柴油的角度出发,对水冬瓜油碱炼降酸工艺进行了较系统的研究,主要得出以下结论:

(1) Na_2CO_3 对高酸值水冬瓜油的碱炼效果比 NaOH 好,反应过程不需变速搅拌,酸值降低得比较彻底,且反应后纯化过程相对比较容易。

(2) 以碱炼油的得率和酸值为指标,水冬瓜油最佳的碱炼工艺条件为:反应时间 30 min、 Na_2CO_3 用量为 105 g/kg、 Na_2CO_3 质量浓度为 170 g/L、反应温度为 75 ℃、搅拌速度 100 r/min、水洗温度为 80 ℃。

(3) 酸值为 22 mg/g 的水冬瓜油经过 Na_2CO_3 碱炼脱酸,可明显降低其中游离脂肪酸的含量,在本试验最佳条件下酸值可降至 1 mg/g 以下,可作为目前工业上普遍采用的碱催化法制备生物柴油的生产原料。

[参考文献]

- [1] Ramadhas A S, Jayaraj S, Muraleedharan C. Biodiesel production from high FFA rubber seed oil [J]. *Fuel*, 2005, 84: 335-340.
- [2] Shashikant V G, Hifjur R. Biodiesel production from mahua (*Madhuca indica*) oil having high free fatty acids [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2005, 28: 601-605.
- [3] Shashikant V G, Hifjur R. Process optimization for biodiesel production from mahua (*Madhuca indica*) oil using response surface methodology [J]. *Bioresource Technology*, 2006, 97: 379-384.
- [4] 杨守洁. 水冬瓜油精炼新工艺介绍 [J]. *食品科技*, 1996, 6: 9.
- [5] 葛红光, 陈开勋. 水冬瓜油的碱炼研究 [J]. *西部粮油科技*, 1997, 22(3): 19-21.
- [6] 杨琦. 纯碱法精炼水冬瓜油的研究 [J]. *中国油脂*, 1996, 21(2): 27-29.
- [7] 刘伟伟, 苏有勇, 张无敌, 等. 橡胶籽油制备生物柴油的研究 [J]. *中国油脂*, 2005, 30(10): 63-66.
- [8] 何东平. 油脂精炼与加工工艺学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [9] 刘军海. 棉籽油碱炼过程中常见问题与对策 [J]. *中国油脂*, 1998, 23(3): 37-38.
- [10] Meher L C, Dharmagadda V S S, Naik S N. Optimization of alkali-catalyzed transesterification of *Pongamia pinnata* oil for production of biodiesel [J]. *Bioresource technology*, 2006, 97: 1392-1397.
- [11] Meher L C, Vidya S D, Naik S N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2006, 10: 248-268.