

响应面试验优化大豆油甲酯合成工艺

曹秀丽,王赛丹,李 肖,江振西,任保增

(郑州大学 化工与能源学院,河南 郑州 450001)

摘 要:以大豆油和甲醇为原料,KOH 为催化剂,采用响应面法对大豆油甲酯合成工艺进行优化。在单因素试验的基础上,以反应物醇油摩尔比、催化剂用量、反应温度、反应时间为影响因素,大豆油甲酯的产率为响应值,进行响应面分析。结果表明大豆油甲酯的最佳合成条件为:醇油摩尔比为 5.5:1,催化剂用量为大豆油质量的 1.08%,反应温度为 61.6℃,反应时间为 60 min。此条件下大豆油甲酯的产率为 94.02%,与模型预测值基本一致。大豆油甲酯的一些性能接近矿物油,以其部分或全部取代矿物油制备环保型大豆油墨具有极大的潜力。

关键词:大豆油;大豆油甲酯;响应面法;大豆油墨

中图分类号:TQ628.5;S565.1 **文献标识码:**A **DOI:**10.11861/j.issn.1000-9841.2017.01.0124

Optimal Synthesis of Soybean Oil Methyl Ester by Response Surface Methodology

CAO Xiu-li, WANG Sai-dan, LI Xiao, JIANG Zhen-xi, REN Bao-zeng

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The synthesis of soybean oil methyl ester, from soybean oil and methanol with KOH as catalyst, was optimized by response surface methodology (RSM). Based on the single-factor testing results, methanol to oil molar ratio, catalyst amount, reaction temperature, reaction time were optimized by RSM using methyl ester yield as the response variable. The results indicated that the optimum condition that provided the highest yield were determined as follows: Methanol to oil molar 5.5:1, catalyst amount 1.08%, reaction temperature 61.6℃, and reaction time 60 min. Under these conditions, the yield of methyl esters was 94.02%, consisted with the predicted value. Some of the properties of soybean oil methyl ester were close to mineral oil, which had great potential to produce environmentally and friendly soybean oil ink with some or all of the mineral oil.

Keywords: Soybean oil; Soybean oil methyl ester; Response surface methodology; Soybean oil ink

传统油墨中作为溶剂的石油系矿物油在油墨印刷干燥时会释放出大量的有机化合物,含强致癌物质,严重污染环境,并危害人体健康^[1]。随着人们对环保的日益重视,以植物油取代矿物油的环保型植物油系油墨被广泛研究^[2-3],其中常见的是大豆油墨。大豆油墨在国外的研究应用已经比较成熟,特别是美国和日本,但在我国还处于研究阶段,应用主要依靠进口。大豆油墨具有广阔的环保前景,但大豆油的粘度比矿物油的粘度大得多,固着干燥时间慢,使制造出来的油墨带来粘脏等一系列干燥不良问题,极大影响印刷效率。研究者通过树脂的选择、调整油墨配方、对大豆油热聚合改性等方法能够改善大豆油墨干燥不良,调节油墨性能^[4-6]。

将植物油与甲醇或乙醇反应可以制得植物油脂肪酸酯(生物柴油)。大豆油甲酯就是将大豆油与甲醇进行酯交换反应制得的脂肪酸酯混合物,其分子结构和性质接近矿物油^[7-8],且大豆油甲酯对树脂表现出很好的相容性,为油墨配方的调整提供了更多的弹性^[9]。植物油脂肪酸酯制备油墨仍处于研究阶段,Ananda 等^[10]研究了不同植物油甲酯

制备不含矿物油的植物油油墨,王鑫^[11]对大豆油进行了热聚合改性结合乙酯化制备了新闻胶印油墨,陈斌^[12]以大豆油甲酯取代大部分矿物油等,但油墨流变性能、干燥性能、纯绿色化等问题没有一并解决,也是环保型油墨需要进一步研究的方向。大豆油墨溶剂制备的第一步是大豆油甲酯的制备,大豆油甲酯制备的催化剂选择研究较多^[13-16],但由于成本等原因多处于理论研究阶段。通过比较,本文以 KOH 为催化剂,通过响应面分析法研究优化了工艺条件,对废碱液进行了绿色处理,为进一步高效和低成本生产提供参考,并对大豆油甲酯在环保型大豆油墨中应用的下一步研究进行了论述。

1 材料与方法

1.1 材料

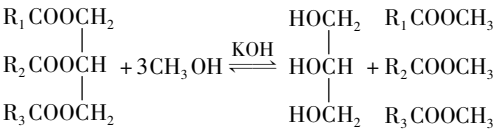
试剂:大豆油,食品级(金龙鱼牌,中粮食品营销有限公司);甲醇、KOH、无水硫酸钠均为分析纯(天津市科密欧化学试剂有限公司)。

仪器:三口烧瓶、电动搅拌器、冷凝管、恒温水浴锅、温度计、红外光谱仪、天平等。

收稿日期:2016-08-25
第一作者简介:曹秀丽(1989-),女,硕士,主要从事绿色化工与技术研究。E-mail:1556943766@qq.com。
通讯作者:任保增(1962-),男,博士,教授,主要从事绿色化工与技术研究。E-mail:renbz@zzu.edu.cn。

1.2 试验方法

1.2.1 大豆油甲酯的制备 将 80 g 大豆油加入到装有冷凝管的三口烧瓶(250 mL)中预热。将一定质量的 KOH 溶于一定质量的甲醇中,将该 KOH-甲醇溶液转移到预热至反应温度的大豆油中,并启动搅拌装置,开始计时。反应一定时间,用冰水冷却使反应迅速终止,蒸馏回收过量甲醇,将反应液转移至分液漏斗中静置分层。将下层甘油分出,上层的粗甲酯层用磷酸中和、水洗至中性,用无水硫酸钠干燥除水,得到大豆油甲酯。反应方程式为:



1.2.2 产率的计算 产率(%) = $\frac{m_p}{m_d} \times 100$, 其中, m_d 为大豆油甲酯的理论值, m_p 为大豆油甲酯的实际称量值。

1.2.3 单因素试验 对影响大豆油甲酯产率的催化剂用量、醇油摩尔比、反应时间、反应温度 4 个因素分别进行单因素试验。考察醇油摩尔比的影响时,固定催化剂用量为大豆油质量的 1.1%, 反应温度为 65℃, 反应时间为 60 min; 考察催化剂用量的影响时,固定醇油摩尔比为 6:1, 反应温度为 65℃, 反应时间为 60 min; 考察反应温度的影响时,固定醇油摩尔比为 6:1, 催化剂用量为大豆油质量的 1.1%, 反应时间为 60 min; 考察反应时间的影响时,固定醇油摩尔比为 6:1, 催化剂用量为大豆油质量的 1.1%, 反应温度为 65℃。

1.2.4 响应面试验 在研究影响大豆油甲酯的转化率的催化剂用量、醇油摩尔比、反应时间、反应温度 4 个单因素初步试验的基础上,利用数学分析软件 Design-Expert 8.05b 的 Box-Benhknen 试验设计,考察各因素间的交互作用对大豆油甲酯产率的影响,以大豆油甲酯的产率为响应值,设计四因素三水平的响应面试验。利用 Design-Expert 8.0.5b 软件对所得数据进行方差分析。

2 结果与分析

2.1 红外光谱分析

大豆油和制备的大豆油甲酯的红外光谱图如图 1 和图 2 所示。通过比较可以看出,大豆油和大豆油甲酯在 4 000 ~ 1 500 cm^{-1} 的官能团区的吸收峰基本一致,其中,3 007 cm^{-1} 处吸收峰为 C = CH 的碳氢伸缩振动,2 927,2 854 cm^{-1} 左右分别为亚甲基、甲基的碳氢单键伸缩和反伸缩振动吸收峰,1 741 cm^{-1} 为羰基吸收峰,1 468 cm^{-1} 为甲基碳氢单键的反伸缩面内弯曲振动,720 cm^{-1} 附近为亚甲基的平面振动吸收;图 2 中的 1 434 cm^{-1} 为甲氧基中碳氢键的反对称弯曲振动吸收峰,1 357 cm^{-1} 左右的甲基峰有所增强,1 195 和 1 173 cm^{-1} 双峰为脂肪酸甲酯的特征吸收峰,1 020,878 cm^{-1} 吸收峰分别为 - OCH₃ 基团的面外和面内弯曲振动特征峰^[17-18],而在大豆油中则无这些吸收峰。这些分析表明大豆油中的甘油部分被甲氧基所取代,生成了大豆油甲酯。

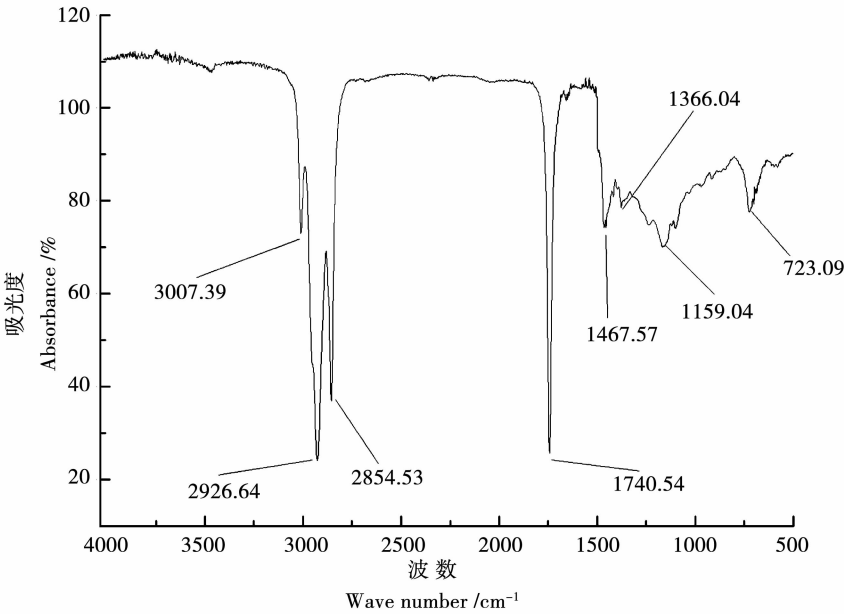


图 1 大豆油红外光谱图
Fig. 1 Analysis of soybean oil by IR

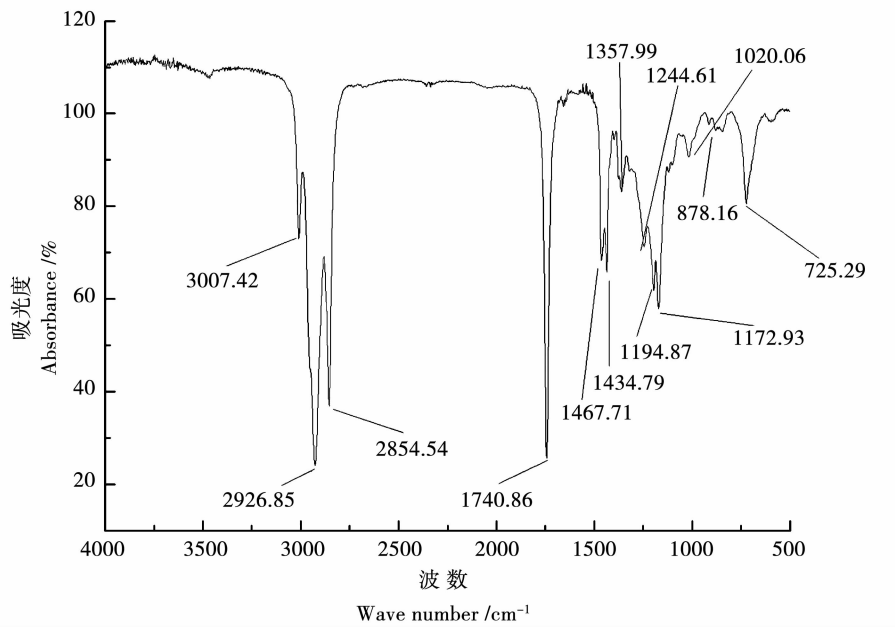


图 2 大豆甲酯红外光谱图

Fig. 2 Analysis of soybean oil methyl ester by IR

2.2 单因素试验结果

2.2.1 醇油摩尔比对大豆油甲酯产率的影响 按照前述试验条件考察醇油摩尔比对大豆油甲酯产率的影响,结果见图 3,醇油摩尔比对甲酯产率的影响较大,随着甲醇比例的增大,甲酯产率先增大后减小,在醇油比 6:1 左右达到最大。因为在一定范围内增加甲醇量促使反应正向进行,增大产率,但甲醇量过多时副产物甘油在甲醇中的溶解量会增大,过多的甘油溶解在溶液里导致平衡反应逆向进行^[19],大豆油甲酯产率降低。

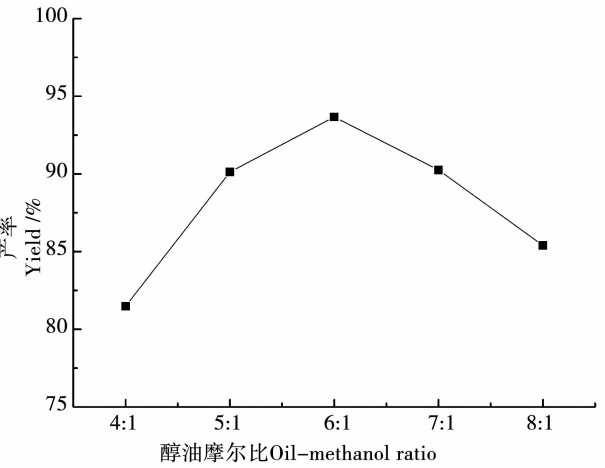


图 3 醇油摩尔比对大豆油甲酯产率的影响

Fig. 3 Effect of methanol to oil molar ratio on methyl ester yield

2.2.2 催化剂用量对大豆油甲酯产率的影响 催化剂用量对大豆油甲酯产率影响的试验结果见图 4, KOH 含量为 0.6% ~ 1.1% 时,随着催化剂用量的增多,催化活性中心随之增多,大豆油甲酯产率增大,超

过 1.1% 后,反应体系对活性中心的需求已饱和,过多的 KOH 反而会促使副反应皂化反应的发生,且会使体系乳化,造成产物难分离,降低甲酯产率^[20]。

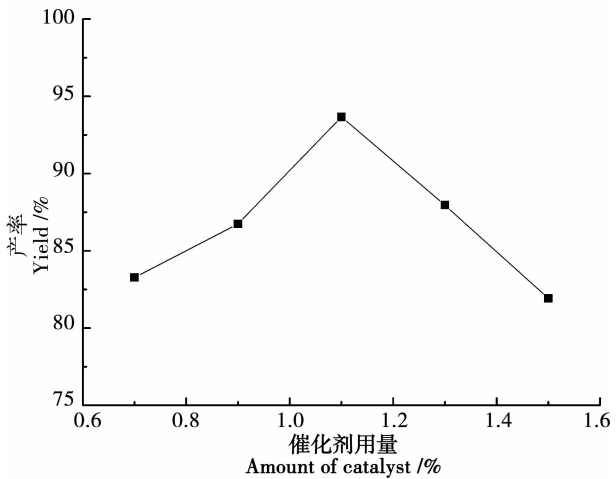


图 4 催化剂用量对大豆油甲酯产率的影响

Fig. 4 Effect of catalyst amount on methyl ester yield

2.2.3 反应温度对大豆油甲酯产率的影响 反应温度对大豆油甲酯产率影响的试验结果见图 5, 65℃之前随温度的升高大豆油甲酯产率有所增加, 65℃之后产率下降。适当升高温度会加速反应的进行,但甲醇的沸点为 64.7℃,温度高于此温度时甲醇会部分汽化脱离反应体系,不利于反应的正向进行,产率降低。

2.2.4 反应时间对大豆油甲酯产率的影响 反应时间对大豆油甲酯产率影响的试验结果如图 6 所示,大豆油甲酯的产率先随反应时间的增加而增加, 60 min 后基本保持不变。原因是 60 min 左右反应基

本达到平衡,再增加反应时间可能会导致皂化反应和资源浪费。综合考虑,最适反应时间为 60 min。

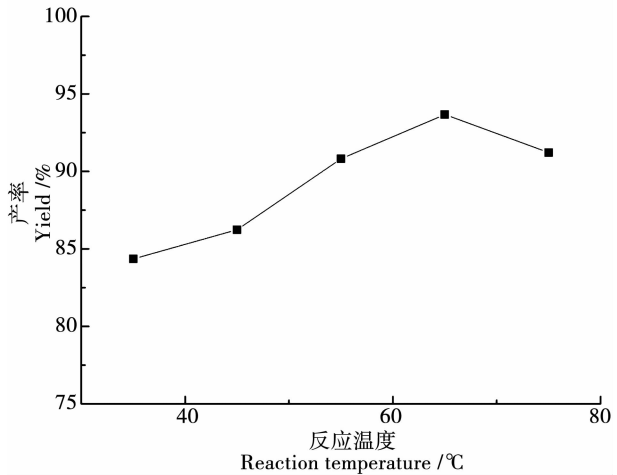


图 5 反应温度对大豆油甲酯产率的影响
Fig. 5 Effect of reaction temperature on methyl ester yield

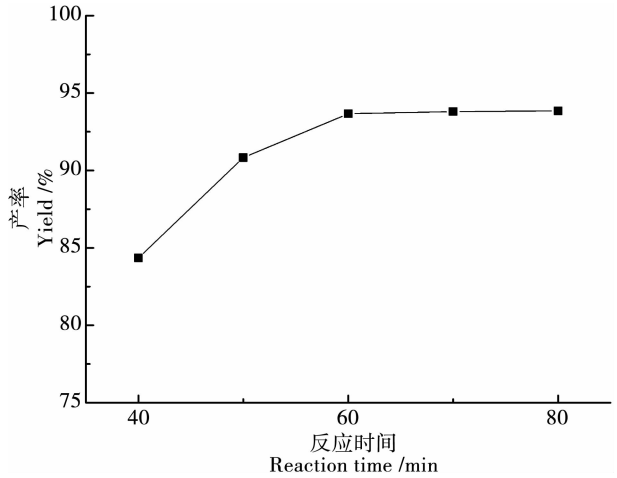


图 6 反应时间对大豆油甲酯产率的影响
Fig. 6 Effect of reaction time on methyl ester yield

2.3 响应面因素试验

根据单因素试验结果,设定响应面试验因素水平(表 1)。

表 1 响应面试验因素与水平表

因素 Factor	水平 Level		
	-1	0	1
A 醇油摩尔比 Methanol to oil molar ratio	5:1	6:1	7:1
B 催化剂用量 Catalyst amount/%	0.9	1.1	1.3
C 反应温度 Reaction temperature/°C	55	65	75
D 反应时间 Reaction time/min	50	60	70

Table 1 Variables and levels used in Box-Benhknen design

2.4 响应面试验结果

2.4.1 试验结果与方差分析 在单因素试验的基础上,分析反应温度、反应时间、催化剂用量、醇油比各因素的交互作用对产率的影响(表 2)。其中试验号 1,5,20,24,27 为中心试验,以估计试验误差,其余 24 个为分析试验。对所得数据进行方差分析

(表 3),4 因素经过拟合得到大豆油甲酯产率 Y 的二次多元回归方程为: $Y = 93.46 - 2.16A - 0.65B - 0.55C - 0.28D + 1.28AB + 0.53AC - 1.16AD - 0.26BC + BD + 0.85CD - 2.29A^2 - 6.88B^2 - 1.2C^2 - 5.2D^2$

表 2 中心组合设计及结果

试验号 Exp. No.	醇油摩尔比 Methanol to oil molar ratio	催化剂用量 Catalyst mount/%	反应温度 Reaction temperature/°C	反应时间 Reaction time/min	产率 Methyl ester yield/%
1	0	0	0	0	93.67
2	1	0	1	0	87.79
3	0	0	1	-1	85.64
4	0	1	0	-1	80.24
5	0	0	0	0	93.81
6	0	1	1	0	83.67
7	-1	0	1	0	90.87
8	-1	0	-1	0	92.58
9	0	-1	0	1	79.89
10	1	0	0	1	82.29
11	0	0	1	1	88.06
12	1	1	0	0	82.75

Table 2 Central composite design and results of response surface

续表 2

试验号 Exp. No.	醇油摩尔比 Methanol to oil molar ratio	催化剂用量 Catalyst mount/%	反应温度 Reaction temperature/℃	反应时间 Reaction time/min	产率 Methyl ester yield/%
13	1	0	0	- 1	85.57
14	0	- 1	1	0	85.46
15	- 1	0	0	- 1	87.11
16	0	1	0	1	80.79
17	0	0	- 1	- 1	88.61
18	0	1	- 1	0	85.60
19	1	0	- 1	0	87.36
20	0	0	0	0	92.72
21	0	- 1	- 1	0	86.34
22	- 1	0	0	1	88.49
23	0	0	- 1	1	87.63
24	0	0	0	0	93.62
25	0	- 1	0	- 1	83.34
26	- 1	1	0	0	85.13
27	0	0	0	0	93.48
28	- 1	- 1	0	0	89.23
29	1	- 1	0	0	81.72

表 3 回归方程方差分析表
Table 3 Analysis of variance for quadratic regression model

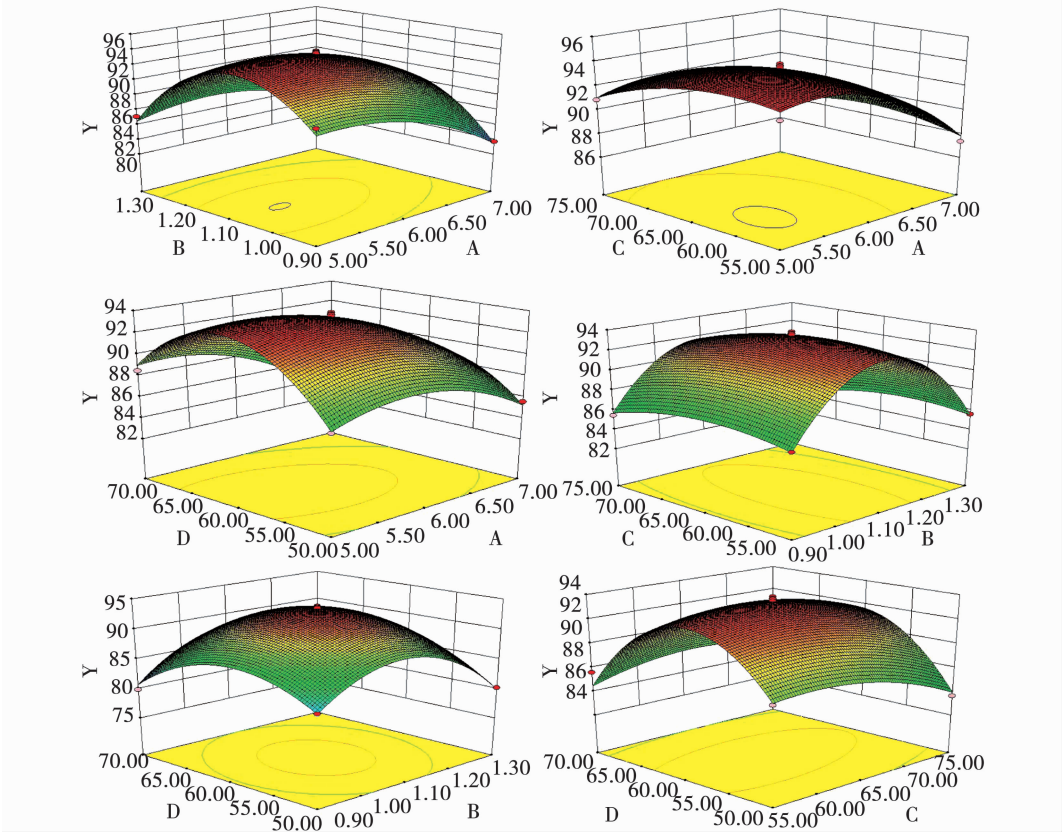
方差来源 Source	平方和 Sum of squares	自由度 DF	均方 Mean square	F	P	显著性 Significant
模型 Model	500.46	14	35.75	74.75	<0.0001	**
A	56.03	1	56.03	117.16	<0.0001	**
B	5.07	1	5.07	10.6	0.0057	**
C	3.66	1	3.66	7.66	0.0151	*
D	0.94	1	0.94	1.97	0.1825	
AB	6.58	1	6.558	13.76	0.0023	**
AC	1.14	1	1.14	2.39	0.1441	
AD	5.43	1	5.43	11.35	0.0046	**
BC	0.28	1	0.28	0.58	0.4603	
BD	4.00	1	4.00	8.36	0.0118	*
CD	2.89	1	2.89	6.04	0.0276	*
A ²	34.08	1	34.08	71.26	<0.0001	**
B ²	307.33	1	307.33	642.63	<0.0001	**
C ²	9.37	1	9.37	19.60	0.0006	**
D ²	175.11	1	175.11	366.16	<0.0001	**
残差 Residual	6.70	14	0.48			
失拟项 Lack of fit	5.96	10	0.60	3.22	0.1356	
纯误差 Pure error	0.74	4	0.19			
总离差 Cor Total	507.16	28				

A:醇油摩尔比;B:催化剂用量;C:反应温度;D:反应时间。 ** 表示极显著水平($P<0.01$); * 表示显著水平($P<0.05$)。
A:Methanol to oil molar ratio; B:Catalyst mount/% ; C:Reaction temperature; D:Reaction time. ** means significance at 1% level; * means significance at 5% level.

由表 3 可知,该回归方程模型极显著 ($P < 0.01$),可以很好地描述各个变量与响应值之间的变化关系;失拟项相对于绝对误差是不显著的 ($P > 0.05$),说明回归方程与试验结果拟合较好;相关系数 $R^2 = 0.986\ 8$,调整后 $R^2 = 0.973\ 6$,进一步说明大豆油甲酯产率的试验值与利用该方程得到的预测值之间拟合程度较高,可用该方程对试验中的大豆油甲酯产率进行初步分析和理论预测。从方差分析中还可以看出一次项 A、B 均达到极显著水平,4 个因素对产率的影响顺序为底物摩尔比 > 催化剂用量 > 反应温度 > 反应时间。各因素的交互作用

中醇油摩尔比和催化剂用量、醇油摩尔比和反应时间之间达到极显著水平。

2.4.2 各因素交互作用的响应面分析 三维响应面图是回归方程的直观描述,它能直观地反映各参数之间的相互作用及最大响应值。从图 5 也可以看出醇油摩尔比和催化剂用量、醇油摩尔比和反应时间的相互作用影响较大,表现为曲面较陡,底部等高线呈椭圆形^[21]。通过分析预测,当反应时间为 59.96 min,反应温度为 61.60℃,催化剂质量为大豆油的 1.08%,醇油摩尔比为 5.46:1 时,响应值达到最大值,为 94.163%。



A: 醇油摩尔比;B:催化剂用量;C:反应温度;D:反应时间。
A; Methanol to oil molar ratio; B; Catalyst amount; C; Reaction temperature; D; Reaction time.

图 7 两因素交互作用对大豆油甲酯产率的影响

Fig.7 The interactive effect of response surface plot and contour plot on methyl esters yield

2.5 验证试验

为了验证本拟合方程的可靠性及实际应用价值,采用上述最佳工艺条件进行 3 次平行验证试验,考虑到设备精度和操作方便,验证试验的最佳工艺条件修正为:醇油摩尔比为 5.5:1,催化剂用量为大豆油质量的 1.08%,反应温度为 61.6℃,反应时间为 60 min。3 次试验得到大豆油甲酯的平均产率为 94.024%,与理论预测值基本一致,表明采用响应面分析法优化得到的参数可靠,具有一定的实用价值。

3 结 论

以大豆油、甲醇为原料,KOH 为催化剂,应用响应面分析对工艺进行了优化,结果表明,4 个因素对产率的影响顺序为底物摩尔比 > 催化剂用量 > 反应温度 > 反应时间。各因素的交互作用中醇油摩尔比和催化剂用量、醇油摩尔比和反应时间之间达到极显著水平,确定大豆油甲酯的最佳合成条件为:醇油摩尔比为 5.5:1,催化剂用量为大豆油质量

的 1.08%, 反应温度为 61.6℃, 反应时间为 60 min。在此工艺条件下做验证试验, 大豆油甲酯得率为 94.02%, 与预测值基本一致。就制备工艺而言, 对碱废液进行了绿色化处理, 即将中和得到的磷酸二氢钾用作肥料, 不仅减少了废液的排放, 还可以带来一定的经济效益, 降低生产成本。

用旋转粘度计测得所制得的大豆油甲酯的粘度为约 6 mPa·s, 比反应前大豆油的粘度 38 mPa·s 大大降低, 较大豆油直接制备油墨干燥性大大改善, 且用其制得的连接料的正庚烷容纳度与矿物油接近, 表明大豆油甲酯有很好的树脂相溶性, 能满足油墨配方的要求。绿色环保、原料可再生是未来油墨发展的方向, 大豆油甲酯在大豆油墨中的充分应用有很好的前景。结合树脂的选择、干性调节剂的引入、凝胶剂的改善等的工艺优化来制备大豆油甲酯, 从而全部取代矿物油, 研制性能满足或高于传统油墨的环保型油墨为下一步研究的方向。

参考文献

[1] Erhan S Z, Nelsen T C. Comparisons of volatile organic chemical content of news, sheetfed, and heatset ink formulations[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2001, 78(4): 419-422.

[2] Pascale S, Bouchra B, Michel D. Offset printing inks based on rapeseed oil and sunflower oil. Part II: Varnish and ink formulation[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1997, 74(10): 1227-1233.

[3] Shang Y M, Ying C P, Su C H. Palm oil-base offset printing ink containing no mineral oil and preparation method thereof; China, 201110008292x[P]. 2011-01-14.

[4] Mello V M, Martins G B C, Montenegro M A, et al. Thermal processing of soybean oil to obtain bio-based polymers and bio-oil[J]. Industrial Crops and Products, 2015, 66: 255-261.

[5] 施一鸣. 环保型大豆油墨的研制[D]. 杭州: 浙江大学, 2005. (Shi Y M. R & D of environment friendly soya ink[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2005.)

[6] 颜国栋. 环保大豆油墨的研究[D]. 黑龙江: 东北农业大学, 2010. (Yan G D. Study on environmental protection soy ink[D]. Harbin: Northeast Agricultural University, 2010.)

[7] 陈超. 新型纯植物油型环保油墨的研制[D]. 杭州: 浙江大学, 2013. (Chen C. Preparation of new pure vegetable oil environment-friendly Ink[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2013.)

[8] Keera S T, Sabagh S M E, Taman A R. Transesterification of veg-

etable oil to biodiesel fuel using alkaline catalyst[J]. Fuel, 2011, 90: 42-47.

[9] Renner B. The future for solvent in three offset printing process[J]. Pigment & Resin Technology, 2000, 29(1): 235-251.

[10] Roy A S, Bhattacharjee M, Mondal R, et al. Development of mineral oil free offset printing ink using vegetable oil esters[J]. Journal of Oleo Science, 2007, 56(12): 623-628.

[11] 王鑫. 大豆油墨新闻胶印油墨的研制[D]. 天津: 天津科技大学, 2005. (Wang X. Study on preparation of environment friendly soy-based news printing ink[D]. Tianjin: Tianjin University of Science&Technology, 2005.)

[12] 陈斌. 环保型大豆油墨的制备[J]. 上海涂料, 2014, 52(10): 25-28. (Chen B. Preparation of environmental soy ink[J]. Shanghai Coatings, 2014, 52(10): 25-28.)

[13] Lotero E, Liu Y J, Lopez D E, et al. Synthesis of biodiesel via acid catalysis[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2005, 44(14): 5353-5363.

[14] 于海莲. 碘催化大豆油合成大豆油甲酯条件的优化[J]. 大豆科学, 2010, 29(5): 867-869. (Yu H L. Optimization on synthesis conditions of methyl soyate from soybean oil catalyzed by iodine[J]. Soybean Science, 2010, 29(5): 867-869.)

[15] 夏生飞. 钙锆固体碱催化大豆油制备生物柴油[D]. 上海: 上海应用技术学院, 2015. (Xia S F. Production of biodiesel from soybean oil over cao-zro2 solid base catalysts[D]. Shanghai: Shanghai Institution of Technology, 2015.)

[16] Zhang J H, Chen S X, Yang R, et al. Soybean oil transesterification over zinc oxide modified with alkali earth metals[J]. Fuel Processing Technology, 2007, 88(6): 631-638.

[17] 于修烛, 杜双奎, 王青林, 等. 傅里叶红外光谱法油脂定量分析研究进展[J]. 中国粮油学报, 2009, 24(1): 129-136. (Yu X Z, Du S K, Wang Q L, et al. Advance of reaserch on edible oil quantitative analysis using FTIR spectroscopy[J]. Journal of the Chinese and Oils Association, 2009, 24(1): 129-136.)

[18] Siatis N G, Kimbaris A C, Pappas P A, et al. Improvement of biodiesel production based on the application of ultrasound; Monitoring of the procedure by FTIR spectroscopy[J]. Journal of the American Oil Chemists Society, 2006, 83(1): 53-57.

[19] Refaat A A, Attia N K, Sibak H A, et al. Production optimization and quality assessment of biodiesel from waste vegetable oil[J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2008, 5(1): 75-82.

[20] 李美华. 植物油酯交换法合成脂肪酸甲酯[D]. 东营: 中国石油大学, 2007. (Li M H. Preparation of methyl esters from vegetable oil through transesterification[D]. Dongying: China University of Petroleum, 2007.)

[21] Montgomery D C. Design and analysis of experiments[M]. London: John Wiley and Sons Inc, 1991.