



超声波辐射对酶法制备生物柴油的影响

胡爱军, 郑捷

(天津科技大学食品工程与生物技术学院, 天津市食品营养与安全重点实验室, 天津 300457)

摘要: 以玉米油、乙醇和 Novozym435 脂肪酶为主要原料, 研究了不同因素及超声辐射对酶法制备生物柴油的影响, 并与静态和摇床作用进行了比较. 结果表明, 随着乙醇量、反应温度及溶剂石油醚加入量的增大, 生物柴油的产率均先增大后降低, 随着酶添加量增大、反应时间的延长, 生物柴油产率相应增大. 适宜的反应条件: 玉米油与乙醇摩尔比 1:1、反应温度 50 °C、酶添加量 10%、溶剂加入量 (mL) 与玉米油质量 (g) 比为 1:1、声酶法合成反应时间 3h. 在相同反应温度下, 超声波辐射使生物柴油产率比静态条件下的产率提高了 27%~32%, 比摇床作用下的产率提高了 9%~12%. 超声波作用没有改变酶的最适反应温度.

关键词: 超声波; 生物柴油; 酶

中图分类号: TE626.24

文献标识码: A

文章编号: 1672-6510 (2007)01-0029-04

Effects of Ultrasound Radiation on Biodiesel Preparation by Enzyme

HU Ai-jun, ZHENG Jie

(College of Food Engineering and Biotechnology, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin Key Laboratory of Food Nutrition and Safety, Tianjin 300457, China)

Abstract: Effects of different factors and ultrasound radiation on biodiesel preparation by enzyme were studied in this article, with corn oil, ethanol and lipozyme Novozym435 as the major raw materials. Comparison between three biodiesel preparation methods was done, including shake bed method, with and without ultrasound. Results indicated that biodiesel yield first increased, then decreased with the increasing of ethanol dosage, reaction temperature or solvent petroleum dosage. And it continuously improved as the enzyme dosage went up or reaction time lengthened. The optimum reaction parameters were: molar ration of corn oil to ethanol 1:1, reaction temperature 50 °C, enzyme dosage 10%, ration of solvent usage (mL) to mass of corn oil (g) 1:1, enzymatic reaction time with ultrasound 3 h. At the same reaction temperature, the biodiesel yield was improved evidently with ultrasound. Compared with no ultrasound and the action of shake bed, it rose up by 27%~32% and 9%~12% respectively. However, the optimum reaction temperature was not changed by ultrasound.

Keywords: ultrasound wave; biodiesel; enzyme

生物柴油是利用动植物油脂等作为原料, 经反应改性生成的一种可再生能源, 可取代或者部分替代石油柴油. 与矿物柴油相比, 生物柴油有更好的环境优越性, 是一种环境友好的燃料, 而且生物柴油还具有无毒、可生物降解等优点, 是近年来在国内外引起人们特别关注的一种绿色油品^[1,2]. 我国有丰富的动植物油脂资源, 大力发展生物柴油对国民经济的可持续发展, 减轻环境压力, 控制由汽车尾气引起的大气污染具有重要的意义^[3]. 目前生物柴油主要是用化学法生产, 即用动物和植物油脂与甲醇或乙醇等低碳醇在酸或者

碱性催化剂和高温下进行转酯化反应, 生成相应的脂肪酸甲酯或乙酯, 再经洗涤干燥即得生物柴油. 但化学法合成生物柴油有以下缺点: 工艺复杂, 醇必须过量, 后续工艺必须有相应的醇回收装置, 能耗高, 色泽深, 脂肪中不饱和脂肪酸在高温下容易变质; 酯化产物难于回收, 成本高; 生产过程有废碱液排放. 为解决上述问题, 人们开始研究用生物酶法合成生物柴油^[4], 酶法合成生物柴油具有条件温和、醇用量小、无污染排放的优点, 但目前主要问题之一是: 对甲醇及乙醇的转化率^[5,6]. 本文以玉米油为原料, 以 Novozym435 脂肪酶

收稿日期: 2006-04-13; 修回日期: 2006-10-16

基金项目: 天津科技大学自然科学基金资助项目 (20040204)

作者简介: 胡爱军 (1968—), 男, 安徽铜陵人, 副教授, 博士, 硕士研究生导师, 研究方向: 食品科学与工程、声化学技术及其应用.

作为催化剂,研究了超声波辐射对酶法制备生物柴油的影响,以为生物柴油制备新技术的建立和发展提供一定的思路和实验依据。

1 材料及方法

1.1 材料

玉米油($M_r=884$),北京易初莲花连锁超市有限公司;乙醇、氢氧化钠,天津市北方天医化学试剂厂;石油醚(沸程 60~90 °C),天津市北方化玻购销中心;Novozym435 脂肪酶,北京诺维信酶制剂有限公司。

1.2 主要仪器

HZS-H 水浴振荡器,哈尔滨东联电子技术开发有限公司;KQ5200DB 型数控超声波清洗器,昆山市超声波仪器有限公司。

1.3 制备方法

将一定量的玉米油置于锥形瓶中,再按具体实验所要求比例分别加入乙醇(需分3次流加)、石油醚、以及所需脂肪酶。将以上各种物质在锥形瓶中混合均匀并塞上瓶塞,在一定温度下,置于水浴摇床及超声波清洗器中进行一定时间反应(根据实验需要确定反应时间以及反应温度)。反应结束后将反应体系进行过滤、分液、蒸馏(分离乙醇)、萃取、分液、干燥、蒸馏,所得产品即为生物柴油^[6]。

1.4 计算方法^[6]

$$\text{生物柴油产率} = \frac{\text{生物柴油质量}}{\text{玉米油质量}} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 油醇比对生物柴油产率的影响

在反应器中加入玉米油 30 g、石油醚 30 mL、脂肪酶 3 g,反应的油醇摩尔比(每次流加乙醇的量)分别为 2:1、3:2、1:1、2:3、1:2,反应时间为 3 h(每次流加间隔时间为 1 h,流加 3 次)、反应温度为 50 °C。分别在转速为 160 r/min 的水浴摇床、功率为 80 W 的超声波辐射和静态(无超声波和摇床作用)条件下进行反应。实验结果见图 1。图 1 表明,随着乙醇量的增大,三种条件下生物柴油的产率均呈现先增大后降低的趋势。在油醇比相同的情况下,超声波辐射比静态条件下生物柴油的产率明显提高,且高于 160 r/min 水浴摇床作用下生物柴油的产率。由此可见,超声波辐射促进了酶催化,加速了酶反应进程。

在利用不同油醇摩尔比进行反应时,如果乙醇量不足,会使反应不完全,造成产率不高,但当乙醇过量

时,对脂肪酶的催化转酯化反应有明显的抑制作用,原因可能是过量的乙醇使酶的活性降低。由图 1 可以发现,当油醇摩尔比为 1:1 时,三种条件下生物柴油的产率均达到最高。这表明最佳油醇摩尔比为 1:1。

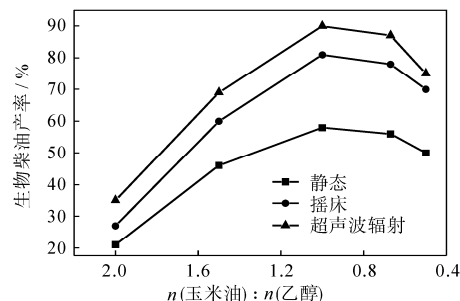


图 1 玉米油和乙醇摩尔比对生物柴油产率的影响

Fig.1 Effect of ratio of oil to ethanol on biodiesel

2.2 反应时间对生物柴油产率的影响

在反应器中加入玉米油 30 g、石油醚 30 mL、脂肪酶 3 g(玉米油质量的 10%)、乙醇分 3 次等时间间隔流加,每次添加量按油醇摩尔比 1:1 确定。反应温度为 50 °C。分别在静态、160 r/min 的水浴摇床和超声波辐射三种条件下进行反应。实验结果见图 2。

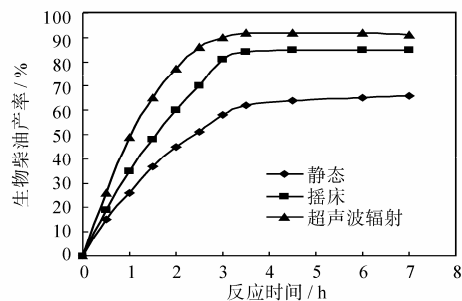


图 2 反应时间对生物柴油产率的影响

Fig.2 Effect of reaction time on biodiesel yield

图 2 表明,随着反应时间的延长,三种条件下生物柴油的产率均提高,前 3 h 内,产品产率随反应时间的增加而大幅度提高,之后,160 r/min 水浴摇床作用和超声波作用下的产品产率几乎不再上升,而静态条件下的产品产率仍呈上升趋势,到 3.5 h 后这种上升趋势变得缓慢。因此,水浴摇床作用和超声波作用下,适宜的反应时间为 3 h,静态条件下的反应时间为 3.5 h。

对比三种条件下的产品产率随反应时间的关系还发现:在反应时间相同的情况下,超声波辐射比静态条件下生物柴油的产率明显提高,且高于 160 r/min 水浴摇床作用下生物柴油的产率。由此可见,超声波辐射

不仅能缩短反应时间,而且提高了产品产率.

2.3 反应温度对生物柴油产率的影响

在反应器中加入玉米油30 g、石油醚30 mL、脂肪酶3 g、乙醇分3次等时间间隔流加,每次添加量按油醇摩尔比1:1确定.反应时间为3 h,反应温度分别为40 °C、45 °C、50 °C、55 °C、60 °C.在静态、160 r/min水浴摇床和超声波辐射三种条件下进行反应.实验结果见图3.

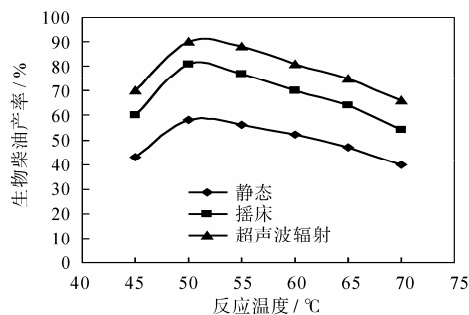


图 3 反应温度对生物柴油产率的影响

Fig.3 Reaction temperature on biodiesel yield

图 3 表明,当反应温度低于 50 °C 时,随着温度的升高,三种条件下生成的生物柴油的产率均增大.当反应温度为 50 °C,静态、160 r/min 的摇床作用以及超声波作用条件下,生物柴油的产率均达到最大值,分别为 58%、81%、90%.当反应温度高于 50 °C 时,继续升高反应温度,不利于生物柴油的生成,生物柴油产率呈现降低的趋势.由此说明,适宜的酶反应温度为 50 °C.另外,与静态条件下酶反应的产率相比,超声波辐射或摇床作用明显提高了生物柴油的产率,其中超声波辐射的效果最显著:在相同反应温度下,使生物柴油产率比静态条件下的产率提高了 27%~32%,比摇床作用的产率提高了 9%~12%.超声波作用没有改变酶的最适反应温度.

2.4 溶剂石油醚加入量对生物柴油产率的影响

在反应器中加入玉米油 30 g、脂肪酶 3 g、乙醇分 3 次等时间间隔流加,每次添加量按玉米油和乙醇摩尔比 1:1 确定.反应温度为 50 °C.反应时间为 3 h.石油醚的添加量分别为 0 mL、15 mL、30 mL、45 mL、60 mL.在静态、160 r/min 水浴摇床和超声波辐射三种条件下进行反应.实验结果见图 4.

图 4 表明,在无溶剂的情况下反应的产率很低,生物柴油的产率随溶剂量的增大而增大,当溶剂量增加到 30 mL,即溶剂体积与玉米油质量之比为 1:1 时,静态、摇床作用以及超声波作用下的生物柴油的产率均增大到最高点.若继续增加石油醚的量,生物柴油

产率将随着石油醚添加量的增大而减小.由此可见,过小或过大的溶剂量都不利于酶催化反应的进行,影响生物柴油产率.这可能是因为反应体系中加入适量溶剂,使底物的浓度降低,底物分子的活动空间加大,有利于与酶活性中心进行立体定位结合,加大了反应机率,从而促使反应产率升高,但当加入的溶剂体积过大时,底物被过分稀释,底物分子在反应体系中过于分散,反而不利于底物分子与酶活性中心的有效接触,从而使反应产率降低.

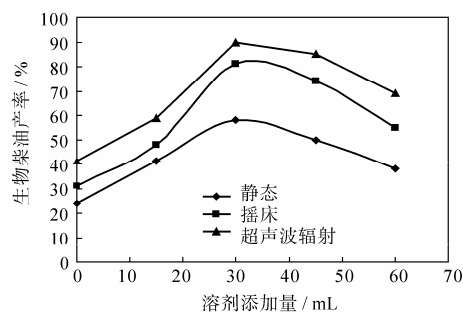


图 4 溶剂添加量对生物柴油产率的影响

Fig.4 Effect of solvent dosage on biodiesel yield

根据以上分析,选择石油醚的加入体积与玉米油的质量比为 1:1,即在本实验中加入石油醚 30 mL 对反应最为适宜.

2.5 酶添加量对生物柴油产率的影响

在反应器中加入玉米油 30 g、石油醚 30 mL、乙醇分 3 次等时间间隔流加,每次添加量按油醇摩尔比 1:1 确定.反应温度为 50 °C,反应时间为 3 h.酶的加入量(相对玉米油质量分数)分别为 5%、7%、10%、13%、15%.在静态、160 r/min 水浴摇床和超声波辐射三种条件下进行反应.实验结果见图 5.

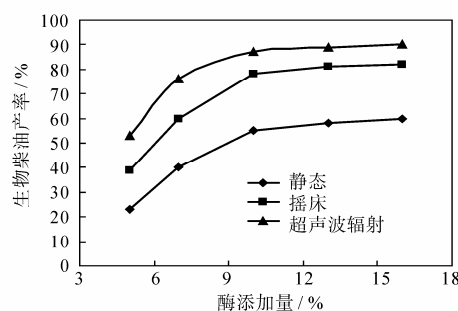


图 5 酶添加量对生物柴油产率的影响

Fig.5 Effect of enzyme dosage on biodiesel yield

图 5 表明,酶添加量对生物柴油产率有着相当大的影响.当在反应体系中加入少量酶(小于 10%)的情况下,随着酶添加量的增大,生物柴油产率逐渐增大,而且增大速度很快.当酶的添加量增大到 10% 时,继续

提高加酶量,生物柴油的产率增加非常缓慢.从反应产率和经济方面综合考虑,适宜的加酶量为玉米油质量的10%.另外,摇床和超声波作用加速了酶反应过程,提高了生物柴油的产率.在其他条件相同的情况下,功率为80 W的超声波作用优于160 r/min的摇床作用,获得的生物柴油产率高.

3 超声波提高生物柴油产率的机理

图1—图5的实验结果均表明,超声波作用加速了酶反应过程,显著提高了生物柴油产率.其可能原因是:超声波作用增加了底物的传质作用,增大了产物的释放速度,从而使酶催化效率提高.在适当的超声场条件下,由于超声波的空穴和高频振荡作用,反应溶液中的底物和产物分子在超声波的驱使下,以较高的频率振动,酶与底物和反应物的接触次数大大增加,同时产物释放也加快.超声作用或许使酶结构更加柔性,使酶的构象发生一定程度的改变,使其折叠得更合理,更容易与底物结合成中间产物,从而提高其催化活力.但超声波促进酶催化,提高生物柴油产率的机理还需要进一步的实验验证.

4 结 论

在超声波辐射、转速为160 r/min的水浴摇床或无超声波辐射的静态条件下酶法合成生物柴油,随着

乙醇量、反应温度或溶剂石油醚加入量的增大,生物柴油的产率均呈现先增大后降低的趋势,随着酶添加量增大、反应时间的延长,生物柴油产率也相应增大,当酶添加量或反应时间超过适当值后,进一步增大酶量或延长反应时间,生物柴油的产率增加甚微.适宜的反应条件:油醇摩尔比1:1、反应温度50℃、酶添加量10%、溶剂加入量(mL)与玉米油质量(g)比为1:1、声酶法合成反应时间3 h.超声波辐射显著提高了生物柴油的产率,在相同反应温度下,超声波辐射使生物柴油产率比静态条件下的产率提高了27%~32%,比摇床作用下的产率提高了9%~12%.超声波作用没有改变酶的最适反应温度.

参 考 文 献:

- [1] 汪 勇,欧仕益,温 勇,等.酶法催化合成生物柴油的研究进展[J].中国油脂,2006,31(1):65—68.
- [2] 高荫榆,陈文伟,阮榕生,等.生物柴油研究进展[J].可再生能源,2004(3):6—10.
- [3] 王一平,翟 怡,张金利,等.生物柴油制备方法研究进展[J].化工进展,2003,22(1):8—12.
- [4] 盛 梅,李为民,邬国英.生物柴油研究进展[J].中国油脂,2003,28(4):66—70.
- [5] 冀 星,孔林河,李俊峰,等.生物柴油技术进展与产业前景[J].中国工程科学,2002,4(9):86—93.
- [6] 范 航.生物柴油试制研究[D].上海:华东理工大学,2001:1—10,27—30

(上接第20页)

监视工具,还可以参与系统的控制,既减轻了现场运行和管理人员的工作量,还可以使钠离子浓度计发挥其更大的功能.

参 考 文 献:

- [1] IUPAC, Recommendations for nomenclature of ionselective electrodes [C]. Pure & Application Chemistry, 1976: 127.
- [2] Jarbasjr, Rowedder. A versatile multi-channel voltammetry

instrument[J]. Analyst, 1998, 123: 1641—1648.

- [3] 范世福.现代分析仪器发展的前沿技术和新思想[J].世界仪表与自动化,2000(4):10—15.
- [4] Philip J Smethurst. Soil solution and other soil analyses as indicators of nutrient supply [J]. Forest Ecology and Management, 2000, 138: 397—411.
- [5] 孙德敏,张 利.营养液电导的在线测量新方法[J].上海农业学报,1998,14(增刊):51—56.