

文章编号:1671-6833(2005)02-0006-04

强酸性离子交换树脂催化水解油脂制备脂肪酸研究

张 雷, 赵俊廷

(河南工业大学化学化工学院, 河南 郑州 450052)

摘 要:以凝胶型强酸性苯乙烯阳离子交换树脂作为催化剂,水解大豆油制备脂肪酸.利用单因素分析法讨论了油水比、催化剂和乳化剂用量对油脂水解反应的影响;分析了水解率随反应时间的变化趋势;利用正交实验考察最佳反应条件.最佳反应条件为:大豆油 30g,水为 14g,离子交换树脂 1.5g,乳化剂 0.7g,反应时间为 8h.该条件下的水解率为 72.5%.

关键词:强酸性离子交换树脂;水解;油脂;脂肪酸

中图分类号:TQ 645.6 **文献标识码:**A

0 引言

脂肪酸是油脂化工领域最基础、使用最广泛的化工原料之一.以脂肪酸为原料,可以制备各种脂肪酸衍生物以及多种表面活性剂,广泛应用于洗涤、医药、化妆品、塑料、纺织、造纸等行业^[1].

脂肪酸的工业生产方法目前以天然油脂水解法为主,天然油脂水解法又可分为常压催化水解法、加压水解法及酶水解法^[2].加压水解法即在 0.6~6 MPa 下水解油脂,此法反应时间短,但耗能高、设备投资大.酶水解法即利用解脂酶作催化剂进行水解反应,反应条件温和、耗能低,但反应程度不完全、反应速度慢,工业应用价值不高.常压水解法(即 Twitchell 法)即常压下利用硫酸或磷酸等液体酸性催化剂,加水并通入水蒸汽进行蒸煮来水解油脂.该法具有设备投资少的优点,但水解时间长,能源消耗高,制品色泽深,催化剂对设备腐蚀性强,且水解后产生的甘油废水中所含硫

酸或磺酸需中和才可进入下游工序或排放,这无疑也增加了生产成本.本文作者采用凝胶型强酸性离子交换树脂作为催化剂^[4,5],在常压下水解油脂,从而解决了液体酸催化剂对设备的腐蚀问题,以及回收催化剂的问题,并免去了中和甘油废水的下游工序,而且相对于大孔型离子交换树脂耐磨性较好,价格较低.

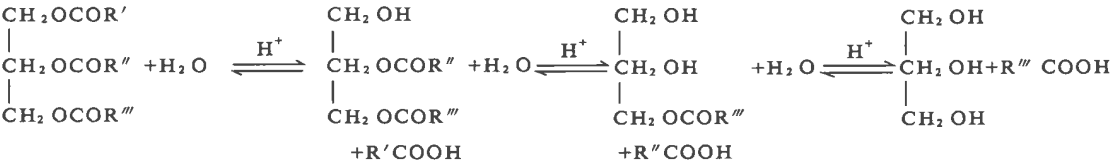
1 实验部分

1.1 试剂

精炼大豆油(青岛嘉里植物油有限公司);001×7(732)强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂(上海汇脂树脂厂).乙醇、乙醚、KOH、盐酸、浓硫酸、十二烷基苯磺酸钠、酚酞等均为分析纯.

1.2 反应过程

油脂水解是一个多步进行的可逆连串反应,其反应步骤如下:



油脂水解反应主要是溶于油相中的水与油脂的反应,而在低温下,水与油脂的溶解度很小,因此有必要提高水在油脂中的溶解度.由于反应温度升高也可使油水的互溶程度增大,而且油脂水

解反应是吸热反应,反应温度升高有利于提高反应程度和反应速率,因此油脂水解反应通常在较高温度下进行.为了增大水向油相的传质速率,加入十二烷基苯磺酸钠作为乳化剂^[3],以增大水与

收稿日期:2005-01-28;修订日期:2005-03-20

作者简介:张 雷(1971-),男,河南省郑州市人,河南工业大学讲师,硕士,主要从事精细化工方面的研究.

油的接触面积. 由于水解反应需要催化剂提供质子, 本文作者采用 001×7 强酸型阳离子交换树脂作为催化剂代替常用的硫酸或磷酸催化剂.

1.3 实验过程

1.3.1 利用硫酸作催化剂进行水解反应

为了同离子交换树脂作为催化剂的水解反应作对比, 本实验也利用硫酸作催化剂进行水解反应. 反应物料配比为: $m(\text{精炼大豆油}) : m(\text{十二烷基苯磺酸钠}) : m(m(\text{H}_2\text{SO}_4=1\%) \text{水溶液}) = 50\% : 1\% : 49\%$, 共 150 g 加入 250 mL 三口圆底烧瓶中, 利用加热套加热进行反应. 在反应过程中通入水蒸气并加以搅拌, 在此过程中控制水蒸气的通入速率, 保持烧瓶内的物料量不变.

1.3.2 利用强酸型阳离子交换树脂作催化剂进行水解反应

由于市售的离子交换树脂为 Na 型的, 且含有一定量的杂质, 所以在反应前需要作预处理. 过程如下: 称取一定质量的催化剂, 在离子交换柱内装入强酸性树脂, 用蒸馏水从上到下淋洗至流出液为无色. 水洗后从上部注入 $m(\text{HCl}) = 5\%$ 水溶液, 以 1 mL/min 的速度进行淋洗, 交换转型, 直至下部流出液 $m(\text{HCl}) = 5\%$ 为止. 浸泡树脂一段时间后, 放出酸液, 用蒸馏水淋洗树脂至洗脱液 pH > 6. 停止淋洗, 滤干. 在 105 °C 烘箱中烘干水分, 存于干燥皿中备用.

按所需投料配比, 称取适量油脂、水、十二烷基苯磺酸钠配成混合液, 为防止催化剂的酸中心被溶液中的 OH^- 所毒害, 反应前用稀盐酸滴至中性, 然后与离子交换树脂一起加入 250 mL 三口圆底烧瓶中, 三口圆底烧瓶上接冷凝管, 利用加热套加热并加以搅拌进行反应.

1.3.3 分析方法

产物的酸值测定按 GB 9104.3—88, 油脂的皂化值按 GB 9104.2—88 进行, 油脂脂肪酸理论酸值 = 皂化值 $\times (1 + 41 \times \text{皂化值} / 168\,300)$, 油脂的水解率 = 实测水解油脂产物的酸值 / 油脂脂肪酸理论酸值 $\times 100\%$ ^[1]. 经分析, 测定实验中使用的精炼大豆油皂化值为 192.7 mg/g, 油脂脂肪酸理论酸值为 201.8 mg/g.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的选择

作为同以离子交换树脂作为催化剂水解反应的对比基准, 本实验也进行了利用硫酸作催化剂的水解反应. 在 1.3.1 中所列的条件下, 经 15 h 的

反应后, 水解率为 57%. 反应过程时间过长, 消耗了大量蒸汽, 且产物颜色偏深, 这是由于少量的油脂被硫酸化所造成的.

在利用 001×7 型离子交换树脂为催化剂的实验中所得产物的色泽明显浅于利用硫酸作催化剂得到的产物, 产品的品质得到了提高. 因此, 以下的实验皆以 001×7 型离子交换树脂为催化剂.

2.2 反应温度的选择

油脂水解反应是一个可逆吸热反应, 高温有利于反应平衡向水解方向进行, 但 001×7 型离子交换树脂的最高使用温度为 100 °C, 所以反应温度选择 100 °C.

2.3 反应时间 t 对油脂水解率的影响

在大豆油 30 g、蒸馏水 14 g、001×7 型离子交换树脂为 1.5 g、十二烷基苯磺酸钠 0.5 g, 反应温度为 100 °C 的条件下反应, 水解率随反应时间 t 的变化如图 1 所示.

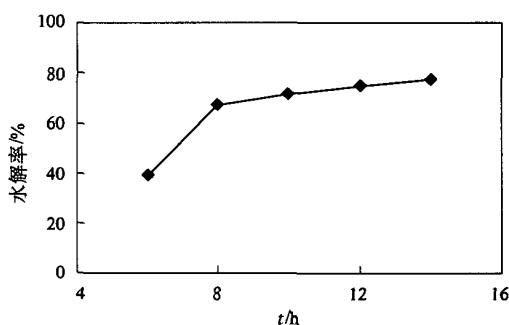


图 1 反应时间 t 对水解率的影响

Fig. 1 Effect of reaction time t on the degree of hydrolysis

从图 1 中可以看到, 油脂的水解率随反应时间的增大而增大, 但由于油脂的水解反应是一个可逆反应, 所以经过 8 h 后, 反应基本接近化学平衡, 水解率增长率随时间增长而变小. 因此, 反应时间控制在 8 h.

2.4 水量对水解率的影响

在大豆油 30 g、001×7 型离子交换树脂为 1.5 g、十二烷基苯磺酸钠 0.5 g, 反应温度为 100 °C, 反应时间为 8 h 的条件下反应, 研究不同的用水量对水解率的影响, 见图 2.

从理论上讲, 增加水量可以提高反应物水分在体系中的浓度, 稀释生成物的浓度, 有利于提高水解率. 但实验结果表明, 在利用离子交换树脂作催化剂时, 随加入水量的变化, 存在着水解率最高点.

2.5 乳化剂量对水解率的影响

在大豆油 30 g、蒸馏水 14 g、001×7 型离子交换树脂各为 1.5 g、反应温度为 100 °C, 反应时间为 8 h 的条件下反应, 研究不同的十二烷基苯磺

酸钠用量对水解率的影响,见图 3.

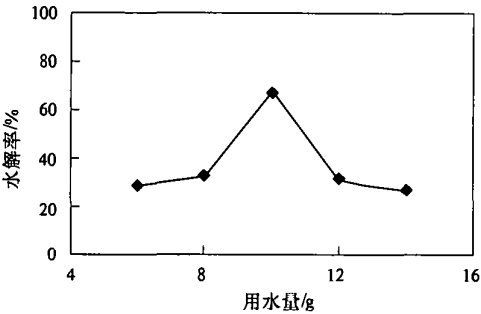


图 2 用水量对水解率的影响

Fig. 2 Effect of amount of water on the degree of hydrolysis

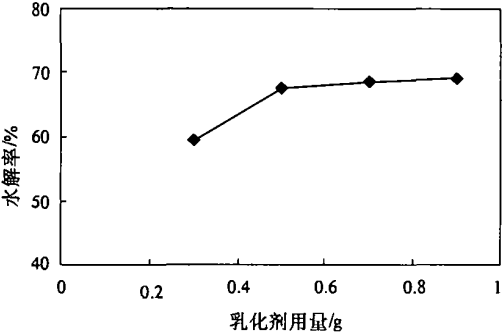


图 3 乳化剂用量对水解率的影响

Fig. 3 Effect of amount of emulsion on the degree of hydrolysis

由图 3 可以看出,水解率随乳化剂的用量增大而增大,这主要是由于乳化剂的存在可以增大油水接触面积,提高传质速率.但从图 3 也可以看出,乳化剂用量超过 0.5g 后,乳化剂的用量对水解率的影响并不明显,而且乳化剂用量过多,也会增加后续的分选难度.

2.6 催化剂用量对油脂水解率的影响

在大豆油 30g、蒸馏水 14g、十二烷基苯磺酸钠 0.5g,反应温度为 100℃的条件下,改变 001×7 型树脂催化剂用量进行反应,结果如图 4 所示.

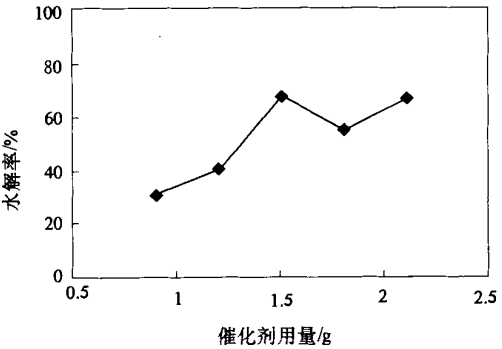


图 4 催化剂用量对水解率的影响

Fig. 4 Effect of amount of catalyst on the degree of hydrolysis

由图 4 可知,随催化剂用量的增加,油脂的水解率也不断地增加,但增至油重量的 5%以后,水解率的增加就不是很明显了.

2.7 催化剂的再生使用

每次反应中,树脂催化剂在吸附十二烷基苯磺酸钠水解后形成的 Na^+ ,以及油脂中的杂质造成了酸中心的损失,因此树脂没有经过再生是不能再次使用的.为了提高催化剂的经济性,对树脂进行了再生处理,方法如下:每次反应结束后,利用蒸馏水洗涤,再用 3~5 倍于树脂体积含 5%的盐酸溶液洗涤,之后用蒸馏水洗涤树脂至洗涤水呈中性.

在大豆油 30g、001×7 型树脂用蒸馏水 14g、十二烷基苯磺酸钠 0.5g,反应温度为 100℃、两种离子交换树脂各为 1.5g 的条件下,不补充催化剂,利用再生后的树脂进行反应.利用再生后的树脂作催化剂的水解率见表 1.

表 1 水解率与催化剂重复使用次数关系

Tab. 1 Relationship between degree of hydrolysis and used times of catalyst				
树脂的使 用情况	新鲜	第 1 次 再生	第 2 次 再生	第 3 次 再生
水解率/%	67.7	62.4	53.2	40.6

从表 1 中可以看出,每次再生后的水解率都有所减少,这是由于反应中的机械损失,造成了树脂量的流失,以及吸附了一些油脂中的杂质造成了酸中心的永久中毒.

2.7 001×7 型树脂为催化剂的正交试验结果

以下以 001×7 型树脂为催化剂进行正交试验,寻找最佳工艺条件.

正交试验在大豆油 30g、反应温度为 100℃的条件下,以蒸馏水用量(A),001×7 型树脂用量(B)以及十二烷基苯磺酸钠用量(C)为考察因素,每个因素去 3 个水平,考察指标为水解率.其正交试验安排及结果见表 2.

表 2 正交试验结果

Tab. 2 Results of orthogonal experiment				
序号	A/g	B/g	C/g	水解率/%
1	10	0.3	0.9	53.1
2	10	0.5	1.2	55.7
3	10	0.7	1.5	57.9
4	14	0.3	1.2	53.3
5	14	0.5	1.5	67.4
6	14	0.7	0.9	55.3
7	18	0.3	1.5	45.5
8	18	0.5	0.9	39.0
9	18	0.7	1.2	61.2
K_1	166.7	151.8	147.5	$\Sigma 488.3$
K_2	175.9	162.1	170.1	
K_3	145.7	174.4	170.7	
k_1	54.5	50.6	49.2	
k_2	58.6	54.0	56.7	
k_3	48.6	58.2	56.9	
R	10	7.6	7.7	

由极差分析可知,影响因素的从大至小顺序为:水的用量、离子交换树脂用量、乳化剂用量.最佳的工艺条件为:水为 14g、离子交换树脂 1.5g、乳化剂 0.7g.最佳工艺条件下实验得到水解率为 72.5%.

3 结论

(1) 在油脂水解反应中,利用 001×7(732) 强酸型苯乙烯系阳离子交换树脂的水解率明显高于利用硫酸作催化剂的反应,在反应条件为在大豆油 30g、蒸馏水 14g,001×7 型离子交换树脂为 1.5g、十二烷基苯磺酸钠 0.5g,反应温度为 100℃的条件下反应,经 14h 的反应水解率可达 74.9%.

(2) 利用 001×7 型树脂作为催化剂时的产物色泽比用硫酸作催化剂时的浅.

(3) 实验表明,油脂的水解率随 001×7 型树脂用量和十二烷基苯磺酸钠的增大而提高,而水的用量为油重的 4.5%时,水解率较高.

(4) 使用过的 001×7 型树脂经再生后,催化活性稍有降低.

(5) 正交试验得到的最佳反应条件为:大豆油 30g、水为 14g、离子交换树脂 1.5g、乳化剂 0.7g,反应时间为 8h.最佳工艺条件下的水解率为 72.5%.

参考文献:

[1] 张金廷.脂肪酸及其深加工手册[M].北京:化学工业出版社,2002.

[2] 徐学兵.油脂化学[M].北京:中国商业出版社,1993.

[3] 刘玉兰.大豆油脚生产脂肪酸的工艺研究及经济效益评[J].中国粮油学报,2000,15(4):32~36.

[4] YOW C J, LIEW K Y. Hydrolysis of palm oil catalyzed by macroporous cation-exchanged resin[J]. JAOCS, 1999, 76(4):529~533.

[5] YOW C J, LIEW K Y. Hydrolysis of palm oil catalyzed by solid heteropolyacids[J]. JAOCS, 2002, 79(4):357~361

Preparation of Fatty Acid by Hydrolyzing Oil Catalyzed by Strong Acidic Cationic-exchanged Resin

ZHANG Lei, ZHAO Jun-ting

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450052, China)

Abstract : In this paper fatty acid is prepared by hydrolyzing soybean oil catalyzed by strong acidic styrene cationic-exchanged resin. Effects of ratio of oil and water, amount of catalyst and emulsification on reaction are studied by single factor analysis. The variation trend of the hydrolysis with reaction time is analyzed. The optimum reaction conditions was obtained by orthogonal experiment. The optimum reaction conditions are: the amount of soybean oil is 30g, of water is 14g, of cationic-exchanged resin is 1.5g, of emulsification is 0.7g and the reaction time is 8 h. Under the optimum condition, the degree of hydrolysis is 72.5%.

Key words : strong acidic cationic-exchanged resin; hydrolysis; oil; fatty acid