

阳离子交换树脂催化酸性油脂酯化脱酸

石富华, 黎四芳, 王兆守

(厦门大学 化学化工学院 化学工程与生物工程系, 福建 厦门 361005)

摘要:采用阳离子交换树脂为催化剂研究了酸性油脂的酯化脱酸工艺。分别筛选了 001 ×4, 001 ×7, D113, HD-8, CD-55 等几种型号的树脂, 其中以 CD-552 催化效果最好。研究了反应时间、醇酸摩尔比和酸性油脂中催化剂质量分数对 CD-552 催化酯化脱酸效果的影响。在醇酸摩尔比 30:1, 反应温度 60 ℃, 树脂质量分数 5% 和反应时间 5 h 的工艺条件下, 酸性油脂经 CD-552 催化酯化脱酸后, 酸值从 10.97 mg/g 降低到 0.689 mg/g。反应后树脂易分离, 能够循环使用, 有效地解决了传统的脱酸催化剂不足, 对以酸性油脂为原料的生物柴油的生产具有应用前景。

关键词:生物柴油; 酯化; 脱酸; 阳离子交换树脂

中图分类号: TQ 645.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-9954(2009)06-0037-03

Removal of free fatty acids from acid oil by esterification with cation exchange resin

SHI Fu-hua, LI Si-fang, WANG Zhao-shou

(Department of Chemical and Biochemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, China)

Abstract: Using acidic cation exchange resins as a solid esterification catalyst, the removal of free fatty acids (FFA) from acid oil by esterification with methanol was researched. The resins such as 001 ×4, 001 ×7, D113, HD-8, CD-552 were selected for the experiments. The results show that the resin CD-552 is the best catalyst for FFA reduction. The effects of reaction time, mole ratio of alcohol to FFA and mass fraction of catalyst in acid oil on acid reduction by esterification with CD-552 were investigated. Under the reaction conditions: molar ratio of alcohol to FFA 30:1, reaction temperature 60 ℃, catalyst mass fraction 5% and reaction time 5 h, the acid number of the oil is reduced from 10.97 mg/g to 0.689 mg/g after removal of free fatty acids from acid oil by esterification with CD-552. It indicates that the resin is easy to be separated and recycled, which overcomes the deficiency of traditional FFA reduction catalyst, and has a good application prospects for producing biodiesel by using acid oil as raw material.

Key words: biodiesel; esterification; removal of FFA; cation exchange resin

在生物柴油的合成中, 强碱催化酯交换法因工艺简单、成本低而得到广泛应用, 但该法对原料要求较高, 而以精炼动植物油脂为原料则成本太高。一种比较经济的方法就是以回收废弃的高酸值植物油、精炼植物油的皂角等为原料, 但必须经过除杂、脱胶、脱水、脱酸等工艺步骤, 使其酸值降低到 2 mg/g 以下, 水的质量分数在 0.1% 以下, 达到强碱催化酯交换反应的要求。酸性油脂脱酸方法有碱炼法、酯化法^[1-4]、溶剂萃取法^[5-6]及溶剂膜法^[7]。其中碱炼法脱酸油的损失较大, 尤其不宜用于高酸价毛油; 以浓硫酸催化酯化脱酸存在分离难、环境污染的问题; 而溶剂萃取脱酸加工工序太长, 溶剂膜法

则技术不成熟, 尚未推广应用。

阳离子交换树脂作为固体酸催化剂, 可替代硫酸等均相催化剂, 已广泛应用于石油化工、精细化工和制药工业等领域, 诸如烯烃水合、醚类水解、酯化、醚化、缩合及芳烃烷基化等。树脂作为催化剂, 其特点是: 催化剂易与反应物分离; 产物纯度要比均相催化过程高; 能够连续进行操作; 对设备腐蚀性小。本文以阳离子交换树脂为催化剂进行酸性油脂的酯化脱酸研究。

1 实验部分

1.1 原料及仪器

酸性油脂, 南海油脂工业有限公司; 甲醇、乙醇、氢

作者简介: 石富华 (1978—), 男, 硕士, 主要从事精细化工方面的研究; 黎四芳, 副教授, 通讯联系人, E-mail: sfl@xmu.edu.cn

氧化钾、氢氧化钠均为分析纯;树脂 001 ×4 (731)、树脂 001 ×7 (732)、树脂 CD-552,树脂 D113,杭州市争光树脂厂;树脂 HD-8,上海华震科技有限公司。

DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器、旋转蒸发器、数控恒温浴锅、循环水式多用真空泵、玻璃仪器等。

1.2 催化剂的预处理

将处理好的树脂用去离子水泡洗,再用乙醇溶液泡洗一段时间(将溶去其中的有机物杂质),反复操作几次,然后用去离子水洗涤,最后以 3倍体积的浓度为 1 mol/L的 HCl溶液浸泡过夜,过滤,用去离子水洗涤树脂至中性,真空抽滤后浸泡在无水甲醇中待用。

1.3 酸性油脂酯化脱酸反应

将带有回流冷凝器和温度计的直三口烧瓶固定于集热式恒温加热磁力搅拌器的水浴中,加入计量的甲醇和树脂,开启搅拌,加入酸性油脂,在 60—65 °C下回流反应。每隔一定的时间取样,样品经过滤后,用旋转蒸发器减压蒸出甲醇,按 GB/T5530-2005测定酸值。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的选择

以不同的催化剂,在反应时间为 5 h,反应温度为 60 °C,醇酸摩尔比为 30 : 1的条件下进行反应,评价不同催化剂作用下反应前后酸值的变化。酸值的降低效果用脱酸率表示,脱酸率 = $1 - S / S_0$ (S 为终了酸值, S₀ 为初始酸值)。结果见表 1。原料油在不加催化剂的情况下,酯化反应几乎不发生,而 D113型树脂为催化剂,酯化反应的效果不明显;001 ×4和 001 ×7催化剂在反应条件下催化效果不好;HD-8催化效果比 001 ×4和 001 ×7好,但仍然不理想。只有 CD-552催化效果最好,酸值降低到 1 mg/g以下。

表 1 酸性油脂在不同催化剂作用下反应前后酸值的变化

	催化剂					
	无	D113	001 ×4	001 ×7	HD-8	CD-552
S / (mg · g ⁻¹)	30.100	30.100	12.330	12.330	12.330	10.970
S ₀ / (mg · g ⁻¹)	30.030	29.950	9.832	9.940	7.326	0.689
脱酸率 / %	0.233	0.498	20.260	19.384	40.584	97.719

上述几种树脂的物化特性见表 2。强酸性的树脂比弱酸性的树脂能提供更多的酸性位,因而对酯化反应催化活性较高。而 D113是弱酸性树脂,因此,D113的催化效果最差。CD-552和 HD-8是大孔

型的交换树脂,001 ×7,001 ×4是凝胶型的交换树脂。大孔型的交换树脂比凝胶型的交换树脂更能提供反应活性位,使酯化反应具有更多的反应中心,因此催化效果较好。HD-8虽然和 CD-552同属于大孔强酸性阳离子交换树脂,但是 CD-552催化效果比 HD-8要好,这是由于 CD-552和 HD-8本身的含水质量分数不一样,CD-552含水质量分数 1.0%,而 HD-8的含水质量分数在 55%—65%,作为脱酸酯化反应,生成的产物是水,树脂含水质量分数较小,有利于酯化反应的进行。

表 2 树脂的物化性能

Table 2 Physicochemical characteristics of resins

型号	分类形式	骨架	功能基因	含水质量分数 / %
001 ×7	凝胶型强酸性阳离子树脂	苯乙烯系	—SO ₃ ⁻	40—50
001 ×4	凝胶型强酸性阳离子树脂	苯乙烯系	—SO ₃ ⁻	56—68
D113	大孔型弱酸性阳离子树脂	丙烯酸系	—COO ⁻	45—52
HD-8	大孔型强酸性阳离子树脂	苯乙烯系	—SO ₃ ⁻	55—65
CD-552	大孔型强酸性阳离子树脂	苯乙烯系	—SO ₃ ⁻	1.0

2.2 CD-552催化酯化脱酸工艺研究

2.2.1 反应时间对酸值变化的影响

以 CD-552树脂为催化剂,在反应温度 60 °C、醇酸摩尔比 30 : 1和酸性油脂中催化剂质量分数 5%的条件下,改变反应时间进行实验,结果见图 1和图 2。由图可见,随着反应时间的延长,酸值降低,脱酸率上升。反应 5 h,原料的酸值从 10.97 mg/g降低到 0.689 mg/g, 5 h以后,酸值降低幅度变小。因此,适宜的反应时间为 5 h。

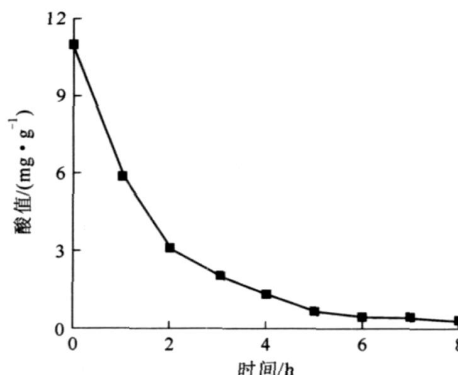


图 1 使用 CD-552时反应时间对酸值的影响

Fig 1 Effect of reaction time on acid number by using CD-552

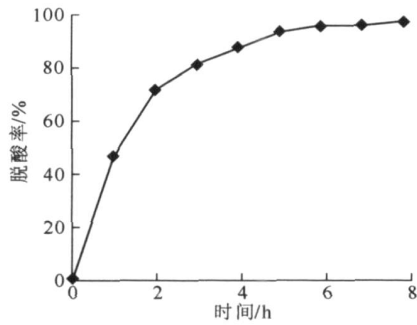


图2 使用 CD-552 时反应时间对脱酸率的影响

Fig. 2 Effect of reaction time on deacidification rate by using CD-552

2.2.2 醇酸摩尔比对酸值的影响

以 CD-552 树脂为催化剂,在反应时间 5 h,反应温度 60 和催化剂质量分数 5% 的条件下进行反应,评价不同的醇酸摩尔比对反应的影响,结果如图 3 和图 4 所示。由图可见,随着醇酸摩尔比从 10:1 提高到 40:1,酸值逐渐降低,脱酸率逐渐上升。但当醇酸摩尔比从 40:1 进一步提高到 50:1 时,酸值没有进一步降低。当醇酸摩尔比为 40:1 时,酸值最低,脱酸率最高。但低的醇酸摩尔比可节省甲醇用量,综合考虑合适的醇酸摩尔比为 30:1。

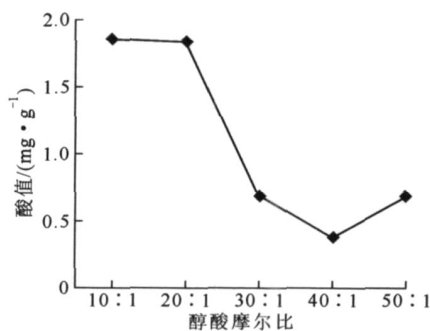


图3 使用 CD-552 时醇酸摩尔比对酸值的影响

Fig. 3 Effect of mole ratio of alcohol to FFA on acid number by using CD-552

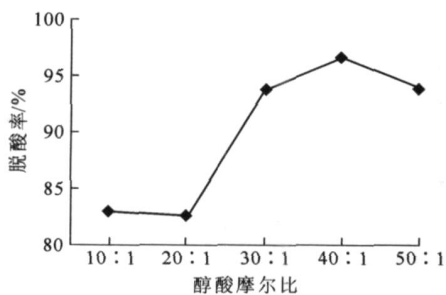


图4 使用 CD-552 时醇酸摩尔比对脱酸率的影响

Fig. 4 Effect of mole ratio of alcohol to FFA on deacidification rate by using CD-552

2.2.3 催化剂质量分数对酸值的影响

以 CD-552 树脂为催化剂,在反应时间 5 h,反应温度 60,醇酸摩尔比 30:1 的条件下进行反应,评价不同的催化剂质量分数对反应的影响,结果如图 5,6 所示。由图可见,随着催化剂质量分数的增加,酸值降低,脱酸率上升。特别是当催化剂质量分数从 1% 增加到 3% 时,酸值急剧降低,而当催化剂质量分数从 3% 增加到 9% 时,变化趋于平缓,酸值降低幅度较小。并且随着催化剂质量分数的增多,催化剂的磨损也随之增加。当催化剂质量分数为 3% 以下时,树脂几乎没有磨损;质量分数为 5% 时树脂有少量磨损;到 7% 以上时,树脂的磨损比较严重。因此从以上的综合考虑,比较适宜的催化剂质量分数为 5%。

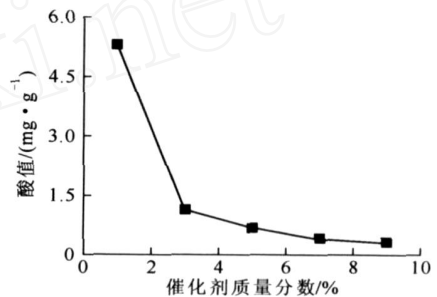


图5 树脂 CD-552 质量分数对酸值的影响

Fig. 5 Effect of resin CD-552 mass fraction on acid number

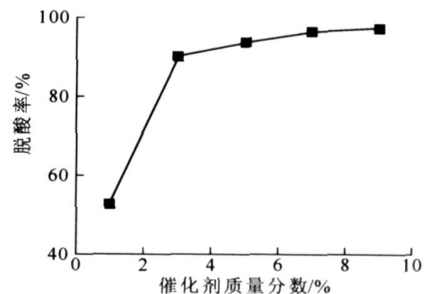


图6 树脂 CD-552 质量分数对脱酸率的影响

Fig. 6 Effect of resin CD-552 mass fraction on deacidification rate

3 结论

大孔型强酸性阳离子树脂 CD-552 因优良的催化性能而适合用作酸性油脂酯化脱酸反应的催化剂,其适宜的工艺条件为醇酸摩尔比 30:1,反应时间 5 h,反应温度 60 及催化剂质量分数 5%。

参考文献:

- [1] RAMADHAS A S, JAYARAJ S, MURALEEDHARAN C. Biodiesel production from high FFA rubber seed oil[J]. Fuel, 2005, 84 (4): 335-340.

【下转第 58 页】

3 结论

(1)当发酵温度为 32 时最适于 *Candida glycerinogenes* 发酵生产甘油,甘油产量、得率和产率分别达到 120.3 g/L, 0.523 g/g, 1.43 g/(L·h)。

(2)根据细胞生长动力学参数,得到 28—36 *Candida glycerinogenes* 产甘油分批发酵过程中细胞质量浓度同温度及发酵时间的关系式,经验证表明,该模型在 28—36 可用于预测不同温度下的细胞生长情况。

参考文献:

- [1] OVERKAMP K M, BAKKER B M, KOTTER P, et al Metabolic engineering of glycerol production in *Saccharomyces cerevisiae* [J]. Appl Environ Microbiol, 2002, 68 (6): 2814-2821.
- [2] LU Yongqiang, LU Dehua Kinetic study on glycerol

production by repeated-batch fermentation using free *Candida knusei*[J]. Process Biochem, 2004, 39: 1507-1510.

- [3] XIE Dongning, LU Dehua, ZHANG Jianan Temperature optimization for glycerol production by batch fermentation with *Candida knusei*[J]. J Chem Tech Biotechnol, 2001, 76: 1057-1069.
- [4] XIE Dongning, LU Dehua, ZHU Haili, et al Model-based optimization of temperature and feed control strategies for glycerol production by fed-batch culture of osmophilic yeast *Candida knusei*[J]. Biochem Eng J, 2002, 11: 111-121.
- [5] ZHUGE Jian, FANG Huiying, WANG Zhenxiang Glycerol production by a novel osmotolerant yeast *Candida glycerinogenes*[J]. Appl Microbiol Biotechnol, 2001, 55: 686-692.
- [6] 谢涛,方慧英,诸葛健.磷源对产甘油假丝酵母产甘油发酵的影响及动力学分析[J].化工学报, 2005, 56 (12): 2404-2409.

【上接第 39 页】

- [2] TWARIA K, KUMAR A, RAHEMAN H Biodiesel production from *jatropha oil* (*jatropha curcas*) with high free fatty acids: an optimized process[J]. Biomass and Bioenergy, 2007, 31 (8): 569-575.
- [3] JEROM N L, PEUKERT E Process for the pre-esterification of free fatty acids in fats and oils US, 4698186 [P]. 1987-10-06
- [4] HAMMOND E G Method of converting free fatty acid to

fatty acid esters with small excess of methanol: US, 6965044 [P]. 2005-11-15.

- [5] 肖志红,刘汝宽,李昌珠,等.光皮树油溶剂萃取脱酸工艺研究[J].粮油加工, 2006, 31 (11): 45-47.
- [6] 刘大川,余珠花,刘金波,等.麻疯树籽油溶剂萃取脱酸工艺的研究[J].中国油脂, 2005, 30 (6): 26-28
- [7] 张国栋,陈宝琳,袁永俊,等.菜子油溶剂膜法脱酸的研究[J].中国油脂, 2005, 30 (4): 18-20.

【上接第 54 页】

符号说明:

A_{ij}, B_{ij}, C_{ij} 模拟计算中关联参数

F 模拟计算目标函数

P_i^0, P 组成的饱和蒸汽压及平衡汽相总压, N/m^2

x_{ij} 汽液平衡时液相组成的实验值 $i=1, 2, 3, \dots, n$,

$j=1, 2, 3, \dots, n$

y_{ij}, y_{ij}^* 汽液平衡时汽相组成的实验值和计算值

γ_{ij} 活度系数和无限稀释活度系数, $i=1, 2, 3, \dots, n, j=1, 2, 3, \dots, n$

θ_{ij} 平衡方程中模型参数, $i=1, 2, 3, \dots, n, j=1, 2, 3, \dots, n$

参考文献:

- [1] DAV D A, GERRY M N. Synthesis of crystallization-distillation hybrid separation process[J]. AIChEJ, 1997, 43 (7): 1751-1762
- [2] 叶青,王车礼,裘兆蓉,等.减压精馏-熔融结晶耦合装置提纯人造麝香的研究[J].现代化工, 2001, 21 (1): 32-35
- [3] WYNN N P. Separate organics by melt crystallization [J]. Chem Eng Prog, 1992, 88: 52-60.
- [4] ULRICH J, BIERWIRTH J, HENNING S Solid layer melt crystallization [J]. Separation and Purification

Methods, 1996, 25 (1): 1-45.

- [5] RADHAKRISHNAN K B, BALAKRISHNAN A R. Kinetics of melt crystallization in falling films [J]. Chem Eng Comm, 1999, 171: 29-51.
- [6] 李群生,王宝华,宋春颖,等.精馏-结晶联合分离法分离挥发度相近物系[J].化工进展, 2002, 21 (6): 402-403
- [7] HATTORI T, TATSUHIKE, ITO Naokazu Selective preparation of *p*-dichlorobenzene: JP, 90-180843 [P]. 1990-07-01.
- [8] 顾正桂.复合萃取分离乙酸乙酯-乙醇-水混合液的研究[D].南京:南京工业大学, 2005.
- [9] 顾正桂.一种新型单级汽液平衡釜: CN, ZL200520069455 5 [P]. 2005-01-20
- [10] 顾正桂,郑英娥,赵开鹏.用色谱法筛选苯和噻吩萃取精馏分离的溶剂[J].高校化学工程学报, 1991, 5 (1): 79-83.
- [11] ALESSI P. Infinite relative activity coefficients of *n*-hexane in *n*-hexadecane [J]. J Chem Eng Data, 1982, 27 (4): 445-461.
- [12] 斯坦利 M 瓦拉斯.化工相平衡 [M]. 韩世钧译.北京:中国石化出版社, 1991.
- [13] ECKERT C A, NEWMAN B A, NICOLA DES G L, et al Measurement and application of limiting activity coefficients [J]. AIChEJ, 1981, 27 (4): 33-40.