

文章编号: 1008-1542(2007)03-0218-04

温度对混合不饱和脂肪酸氢化的影响

刘 真, 卢义和, 官素芝, 李春静, 詹 利, 韩振藏, 刘 佳

(河北科技大学化学与制药工程学院, 河北石家庄 050018)

摘 要:以含十八碳不饱和脂肪酸的混酸为原料, 以单元镍为催化剂, 研究了不同温度下, 混合不饱和脂肪酸氢化后产品性能的变化; 重点研究了在不同操作时间或压力下, 碘值、凝固点随操作温度的变化趋势, 确定操作压力为 0.4 MPa, 操作时间为 1.0 h, 得出了温度-碘值和温度-凝固点的回归曲线及公式, 计算得出最佳操作温度为 190 °C。

关键词:混合脂肪酸; 油酸; 碘值; 凝固点; 操作温度

中图分类号: TQ645.6 文献标识码: A

Influence of temperature on hydrogenation of mixed unsaturated fatty acid

LIU Zhen, LU Yi-he, GONG Su-zhi, LI Chun-jing, ZHAN Li, HAN Zhen-cang, LIU Jia

(College of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018, China)

Abstract: Mixed unsaturated fatty acid which mainly contains C₁₈ were hydrogenated with the Ni unitary as the catalyst under different temperature. The focus is laid on the trend of the iodine value and freezing point which change with the service temperature at various points of time or pressures. Then the adopted service pressure and time were found to be 0.4 MPa and 1.0 h. And the tropic and formula of iodine value-temperature and freezing point-temperature were obtained. The best service temperature was calculated to be 190 °C.

Key words: mixed fatty acid; oleic acid; iodine value; freezing point; service temperature

油酸是重要的油脂精细化工产品, 除广泛应用在化工、机械行业外, 在医药、日化等方面的应用也受到重视^[1-5]。随着医药工业的发展, 市场上对青霉素类增效剂克拉维酸的需求量逐年增加, 克拉维酸的生产需要纯度达 85% (质量分数) 以上的油酸作为基础原料^[6]。对于高纯油酸的生产, 以日本等国的高真空分离技术较为先进^[6,7], 但成本较高。工业油酸经过催化氢化处理可以得到纯度较高的油酸, 广泛应用于化工分析、有机合成和药物制备等方面^[8]。国外对加氢研究起步较早, 早在 1897 年以前就知道加氢作用, 催化加氢方法可追溯到 Sabatier 和 Senderens 的工作^[9], 但很长时间内该工艺仅限于油脂深加工及生产硬脂酸。实验证明, 工业油酸经过催化加氢可以将其中的亚油酸、亚麻酸部分转化为油酸, 提高其纯度。

1 实验部分

1.1 仪器及药品

GD-05 型高压反应釜; GDK-4 型控制仪; 氢瓶; ZKJ-1 型循环水真空泵等。

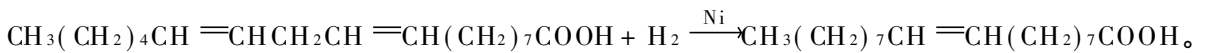
收稿日期: 2006-10-26; 修回日期: 2006-12-01; 责任编辑: 张士莹

作者简介: 刘 真(1989), 女, 河北石家庄人, 硕士研究生, 主要从事精细化学品合成方面的研究。

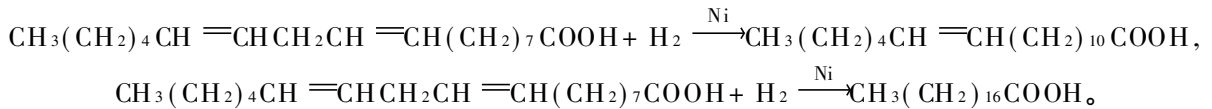
混酸(含亚油酸 40%, 油酸 40%, 亚麻酸 9%, 硬脂酸 5%, 其他脂肪酸 $\leq 6\%$, 水分 $\leq 0.05\%$, 均为质量分数); Y 型单元镍催化剂(以硅藻土为载体, 含镍量为 19% ~ 21% (质量分数), 外观呈黑色片状); 氢气(普纯); 一氯化碘, 硫代硫酸钠, 碘化钾等, 均为分析纯。

1.2 主反应及主要副反应

主反应式为



主要副反应的化学反应式为



1.3 实验流程

采取间歇式氢化工艺流程。首先, 将原料与催化剂加入高压釜, 排气 5 min 并抽真空, 将物料加热到反应温度。然后, 通入氢气保持釜内一定压力, 调节好反应温度, 进行加氢反应。反应到一定时间停止通氢, 通冷却水进行冷却, 冷却到 50 °C 左右卸压, 开釜取料, 抽滤。若反应物颜色较深则进行脱色, 最后对所得产物进行分析。

2 数据处理及讨论

原料油酸碘值(以 I₂ 计, 下同)为 121.56 mg/g, 酸值(以 KOH 计)为 193.5 mg/g, 凝固点为 6 °C。

2.1 温度与碘值、凝固点的关系

1) 固定反应时间为 1.0 h, w (催化剂)为 0.4%, 分别取反应压力为 0.2, 0.4, 0.6 MPa, 温度为 160~240 °C, 测定产品的主要性能数据, 见表 1。

表 1 单因素实验 1 数据

Tab. 1 Data schedule of the first test of single factor

温度/°C	压力/MPa	碘值(以 I ₂ 计)/(mg·g ⁻¹)	凝固点/°C
160	0.2	116.54	7.0
180	0.2	112.98	8.0
200	0.2	108.04	9.0
220	0.2	105.86	11.5
240	0.2	103.74	14.0
160	0.4	110.83	8.5
180	0.4	105.20	9.5
200	0.4	100.03	10.0
220	0.4	97.32	12.0
240	0.4	95.98	14.5
160	0.6	107.12	9.0
180	0.6	99.98	11.0
200	0.6	97.37	12.0
220	0.6	95.25	13.5
240	0.6	94.97	16.5

由表 1 可以看出, 碘值随反应温度的升高呈减小趋势。其他条件相同时, 提高反应压力有利于降低碘值。0.2 MPa 时, 提高反应温度, 碘值呈降低的趋势, 当温度高于 200 °C 时碘值的下降趋势略缓。压力为 0.4 MPa 与 0.6 MPa, 温度在 160~200 °C 时碘值下降的趋势较明显, 当温度高于 200 °C 时碘值的下降趋势变缓。

由表 1 还可以看出, 凝固点随反应温度的升高而升高, 且大于 200 °C 时上升幅度基本上为增加的趋势。

与碘值的变化趋势相反,其原因可能是温度高于 200 °C 时,油酸、亚油酸的“鱼钩化”速度加快。随着操作压力的升高,凝固点增大,在 0.4 MPa 与 0.6 MPa 条件下产品碘值比较接近,凝固点取接近 8 °C 者为宜,故反应压力可取 0.4 MPa。

2) 固定反应压力为 0.4 MPa, w (催化剂) 为 0.4%, 分别取反应时间为 0.5, 1.0, 1.5 h, 温度在 160~240 °C 之间变化,测定产品的主要性能数据,见表 2。

表 2 单因素实验 2 数据

Tab. 2 Data schedule of the second test of single factor

温度/°C	反应时间/h	碘值(以 I ₂ 计)/(mg·g ⁻¹)	凝固点/°C
160	0.5	118.04	7.5
180	0.5	111.01	8.0
200	0.5	107.08	8.5
220	0.5	104.13	11.0
240	0.5	102.76	13.5
160	1.0	110.83	8.5
180	1.0	105.20	9.5
200	1.0	100.03	10.0
220	1.0	97.12	12.0
240	1.0	95.98	14.5
160	1.5	107.32	9.5
180	1.5	103.21	11.5
200	1.5	97.19	13.0
220	1.5	95.04	15.0
240	1.5	94.42	16.5

由表 2 可以看出,其他条件不变,碘值随操作时间的延长而减小。时间为 0.5 h 时,操作温度高于 180 °C 碘值的下降趋势变缓,但整体变缓趋势变动不大。操作时间为 1.0 h 和 1.5 h 时碘值较为接近,变化趋势也相似,均在大于 200 °C 时下降幅度变小。

延长反应时间凝固点升高,操作时间为 0.5 h 和 1.0 h 时凝固点的变化趋势相似。1.0 h 与 1.5 h 时,产品碘值相近,取凝固点接近 8 °C 者,反应时间可取 1.0 h。

2.2 单因素回归曲线及回归公式

固定反应温度为 180 °C,时间为 1.0 h, w (催化剂) 为 0.4%,取操作温度为 150~230 °C,测定产品的主要性能数据,绘制温度-碘值回归曲线和温度-凝固点回归曲线,见图 1 和图 2。

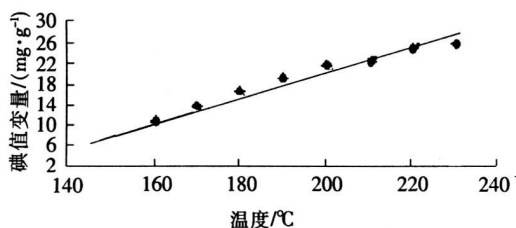


图 1 温度-碘值回归曲线

Fig. 1 Tropic of temperature iodine value

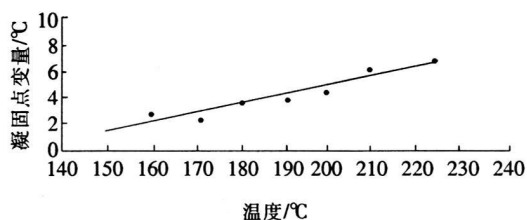


图 2 温度-凝固点回归曲线

Fig. 2 Tropic of temperature-freezing point

回归公式见式(1)和式(2)。

$$\Delta I_v = 0.245t - 29.030, \quad (1)$$

式中: ΔI_v 为碘值下降值; t 为操作温度, $150\text{ °C} \leq t \leq 230\text{ °C}$ 。

$$\Delta t' = 0.067t - 8.722, \quad (2)$$

式中: $\Delta t'$ 为凝固点上升值; t 为操作温度, $150\text{ }^{\circ}\text{C} \leq t \leq 230\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

由温度-碘值回归公式及温度-凝固点回归公式可知, 产品碘值应尽量低, 以接近分析纯油酸的碘值(85 mg/g, 以 I_2 计)为宜, 凝固点不应过高。将式(1)和式(2)组成方程组, 计算使 ΔI_v 最大, 同时使 $\Delta t'$ 最小的操作温度, 可得出最佳操作温度为 $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

3 结 论

1) 混合不饱和脂肪酸催化加氢, 升高反应温度, 产品碘值降低, 凝固点升高。

2) 比较不同操作时间下产品性能随反应温度的变化, 可得出操作时间在 1.0 h 左右时有利于碘值的降低, 同时还可避免凝固点过高。用同样的方法选取的操作压力宜为 0.4 MPa 。

3) 固定其他条件, 变化反应温度, 得出温度-碘值回归公式及温度-凝固点回归公式。产品碘值应尽量低, 以接近分析纯油酸的碘值为宜, 凝固点不应过高。根据温度-碘值回归公式和温度-凝固点回归公式, 可计算得出最佳操作温度为 $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

参考文献:

- [1] 刘 骥, 马洁薇. 油酸制品的应用[J]. 化学日用品科学, 1997, (5): 22-23.
- [2] 谢银宝, 杨绵宗, 张竹霞. 合成方法对 Span-80 产品的结构和组成的影响[J]. 精细化工, 1996, (2): 1-4.
- [3] 薛少安. 多不饱和脂肪酸的营养作用[J]. 中国油脂, 1990, (3): 26-28.
- [4] 郭诗玖, 董成代, 刘邦玲. 油酸多相脂质体(PL139)对亚性肿瘤疗效观察[J]. 肿瘤, 1989, (1): 35-37.
- [5] 谢振兵, 卢义和, 宫素芝, 等. 混合脂肪酸选择性加氢展望[J]. 河北工业科技, 2006, 23(3): 190-192.
- [6] 崔秀琴. 高纯油酸的制备和应用[J]. 南开大学学报, 1999, 32(2): 124-126.
- [7] HASTERT R C, BALDWIN A R. Proceeding of world conference on emerging technologies in the fats and oils industry[J]. Cham Paig, 1986, 26(8): 56-60.
- [8] LIU Xue-ming, WANG Li-shan. A one-pot synthesis of oleic acid end-capped temperature and pH-sensitive phiphilic polymers [J]. Biomaterials, 2004, 16(4): 29-36.
- [9] 孙廷武. 不饱和脂肪酸选择性加氢初探[J]. 中国油脂, 1997, 12(6): 34-35.

(上接第 208 页)

参考文献:

- [1] 王 涛, 韩士田. 磺化卟啉合成及其在痕量金属离子测定中的研究进展[J]. 河北工业科技, 2004, 21(4): 239-244.
- [2] 陈建荣, 金炳尧, 吴小华, 等. 四-(4-甲氧基-3-磺酸苯基)卟啉分光光度法测定微量铅[J]. 分析实验室, 1998, 17(4): 64-66.
- [3] 俞善辉, 蔡正艳, 彭志华, 等. meso-四(2,5-二氟苯基)卟啉的合成及其与铅()的显色反应[J]. 化学试剂, 2002, 24(4): 223-224.
- [4] 赵 晔, 张 力, 金贞淑, 等. β -CD 对新显色剂 p -Br-TPPS₄ 测铅的显色反应增敏作用的研究[J]. 理化检验-化学分册, 1996, 32(2): 101-102.
- [5] 汤福隆, 陈秀华, 万 林, 等. 水溶性卟啉试剂的合成及其在人发中痕量铜光度法测定中的应用[J]. 化学试剂, 1989, 11(3): 134-136.

(上接第 211 页)

参考文献:

- [1] 郭莉萍, 李正方, 孟令惠. 脂类与人体健康的关系[J]. 山西食品工业, 1999, (3): 3-6.
- [2] MARINI F, BALESTRIERI B, BUCCI R, et al. Supervised pattern recognition to discriminate the geographical origin of rice bran oils: A first study[J]. Microchemical Journal, 2003, (74): 239-248.
- [3] 严有兵. 脂肪酸的生理作用及其对其他营养成分的影响[J]. 粮食与饲料工业, 1999, (5): 41-42.
- [4] 韩 菊, 冯 冬, 何春林, 等. 低酚棉籽仁中脂肪酸成分的研究[J]. 分析测试学报, 1997, 16(2): 19-21.
- [5] 杨德崇. 气相色谱法测定油脂中的掺假物质[J]. 中国公共卫生, 1993, (1): 20-22.
- [6] 鲁红军, 刘小东, 朱 红. 介绍一种测定肉食品脂肪酸含量的快速方法[J]. 肉类研究, 1988, (2): 31-32.
- [7] 韩 菊, 王春芳, 徐荣旗. 转 Bt 基因棉籽仁中脂肪酸的分析[J]. 河北工业科技, 2000, 17(2): 27-29.