

镁碱沸石的改性及催化油酸异构化制备异硬脂酸

杨中路, 范明明, 张萍波

(江南大学 化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214122)

摘要:以钠型镁碱沸石为催化剂,经改性和表面修饰后催化油酸进行异构化反应,再通过加氢反应制备异硬脂酸。采用单因素实验考察了不同改性条件(改性方法、改性剂、煅烧温度和煅烧时间)对催化剂活性的影响,在此基础上探究了3种不同表面修饰剂对改性催化剂的修饰催化效果。结果表明,最佳的改性条件为:采用铵改性,以氯化铵为改性剂,煅烧温度500℃,煅烧时间3h。在最佳改性条件下,异硬脂酸产率达到74.81%。在最佳改性条件下制备的氢型镁碱沸石,用10%(基于催化剂质量)三苯基膦进行表面修饰后,用于催化油酸异构化制备异硬脂酸,异硬脂酸产率超过81%。

关键词:镁碱沸石;异硬脂酸;改性;表面修饰;异构化

中图分类号:TQ645.6;TQ426 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2021)09-0057-05

Modification of ferrierite and catalytic isomerization of oleic acid to prepare isostearic acid

YANG Zhonglu, FAN Mingming, ZHANG Pingbo

(School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

Abstract: Sodium ferrierite was used as catalyst after modification and surface modification to catalyze the isomerization reaction of oleic acid and then prepare isostearic acid through hydrogenation reaction. Through single factor experiment, the effects of different modification conditions, including modification method, modifier, calcination temperature and calcination time, on the catalyst activity were investigated. Then the modification effect of three different surface modifiers on zeolite were explored. The results showed that the optimal modification conditions were obtained as follows: using ammonium modification, ammonium chloride as modifier, calcination temperature 500℃, calcination time 3 h. Under the optimal conditions, the yield of isostearic acid was 74.81%. The surface of the hydrogen ferrierite prepared under the optimal modification conditions was modified with 10% (based on catalyst mass) triphenylphosphine and then catalyzed the isomerization of oleic acid to prepare isostearic acid, and the yield of isostearic acid was over 81%.

Key words: ferrierite; isostearic acid; modification; surface modification; isomerization

异硬脂酸(Isostearic acid)又称C₁₈饱和支链脂肪酸,是在不同的碳链位置具有甲基或乙基支链的一系列C₁₈饱和脂肪酸的总称,分子式与硬脂酸相同^[1]。异硬脂酸除了具有与硬脂酸相同的热稳定

性外,其低温流动性好、抗氧化能力较强,是一种性能优异的脂肪酸原料,是化工生产中重要的中间体,被广泛应用于化妆品^[2]、表面活性剂^[3]、促渗剂^[4]、润滑剂^[5]、增塑剂^[6]、聚合物^[7]、食品添加剂^[8]等领域。异硬脂酸的制备方法有羧基合成法、Koch 羰基化反应法、二聚酸副产物单酸分离提纯法以及沸石催化异构化法^[9]。其中,沸石催化油酸异构化制备异硬脂酸因转化率好、产率高等优点,得到了越来越多的关注,是当前研究的热点。

据报道,ZSM-5沸石、Beta沸石^[10]、丝光沸

收稿日期:2020-09-15;修回日期:2021-04-30

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21978112)

作者简介:杨中路(1995),男,硕士研究生,研究方向为工业催化及油脂化工(E-mail)21720801@qq.com。

通信作者:范明明,教授,博士(E-mail)fanmm2000@126.com。

石^[11]、镁碱沸石^[12]等均可作为催化剂用于催化油酸异构化反应,其中镁碱沸石的催化活性较佳。此外,镁碱沸石还被广泛应用于催化甲苯歧化及丁烯异构化等反应。因此,本文拟采用镁碱沸石催化油酸异构化制备异硬脂酸。考虑到初始合成的镁碱沸石为钠型镁碱沸石或钾型镁碱沸石,其自身无催化活性,需要进行改性使其具有催化活性,因此本文通过对改性方法、改性剂、煅烧温度和煅烧时间进行选择,同时对不同表面修饰剂及其加入量进行了探究,以期获得最佳的异构化反应工艺条件,为工业化应用提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

油酸(含量 90%),Alfa 公司;钠型镁碱沸石,自制;Ni/C 加氢催化剂;去离子水;氮气;氢气,纯度大于 99%;盐酸;硫酸;磷酸;甲醇、乙醇、正己烷、铝酸钠、氢氧化钠、氯化铵、硝酸铵、溴化钾、硫酸镁、三苯基磷(TPP)、吡啶(Py)、三苯胺(TPA)均为分析纯。

1.1.2 仪器与设备

FALA2000104 傅里叶红外光谱仪, Boman 公司;QP2010Ultra 气相色谱-质谱联用仪;Nexis GC-2030 气相色谱仪;FYXD 型磁力高压搅拌釜;FDK 高压控制器;ME54 精密电子分析天平;HH-S1 恒温水浴锅。

1.2 实验方法

1.2.1 催化剂的改性

1.2.1.1 铵改性

称取 20 g 钠型镁碱沸石于烧杯中,加入 200 mL 1 mol/L 的氯化铵(或硝酸铵),磁力搅拌均匀后倒入 250 mL 三口烧瓶中,在 80 °C 水浴中回流搅拌 2 h,抽滤,得到一次离子交换后的镁碱沸石。将一次离子交换后的镁碱沸石再加入 1 mol/L 的氯化铵(或硝酸铵)溶液中,采用相同的方法进行二次离子交换及三次离子交换。将三次离子交换后的镁碱沸石于 120 °C 下干燥 12 h,得到铵型镁碱沸石^[13],将其放入马弗炉中煅烧一定时间后,得到氢型镁碱沸石(H⁺-FER)。

1.2.1.2 酸改性

称取 30 g 钠型镁碱沸石于烧杯中,加入 250 mL 0.8 mol/L 的盐酸(或硫酸或磷酸)和 50 mL 去离子水,搅拌均匀后倒入 500 mL 三口烧瓶中,在 55 °C 水浴中回流搅拌 18 h,真空抽滤,并用去离子水洗至中性,最后将固体相放入 110 °C 的马弗炉中干燥 12 h,

即得到 H⁺-FER。

1.2.2 催化剂的表面修饰

取 5 g H⁺-FER,加入 50 mL 不同表面修饰剂的乙醇溶液中,60 °C 水浴中回流搅拌 2 h,真空抽滤,将固体相在 80 °C 烘箱中干燥过夜^[14],得到表面修饰后的镁碱沸石。

1.2.3 催化剂的红外光谱表征

使用 FALA2000104 傅里叶红外光谱仪进行催化剂表征。采用 KBr 压片法对催化剂进行光谱分析,样品与 KBr 质量比约为 1:50,使用前充分干燥,扫描波数范围为 500 ~ 4 000 cm⁻¹。

1.2.4 异硬脂酸的制备

油酸异构化:称取 50 g 油酸、2.5 g 催化剂、2 g 助剂水于 100 mL 高压反应釜中,密闭后检查其气密性,随后先用 1 MPa 的氮气吹扫 3 min,再用 0.4 MPa 的氮气吹扫 3 min,关闭进气阀和出气阀,保持釜内初压为 0.4 MPa,打开循环水,升温至 280 °C 反应 6 h,关闭加热,待温度降至 50 °C 左右时,泄压,用吸管吸出产品,然后进行抽滤,向滤液中加入无水硫酸镁干燥,抽滤后得到支链油酸。

加氢:取 45 g 支链油酸及 1% (基于支链油酸质量) Ni/C 加氢催化剂,加入到高压反应釜中,先用 1 MPa 的氮气吹扫 3 min,再用 1 MPa 的氢气吹扫 3 min,随后关闭出气阀,将氢气压力升至 4 MPa,升温至 220 °C 反应 4 h 后,停止加热,待温度降至 50 °C 左右时,取出样品,过滤得到异硬脂酸。

油酸转化率(y_1)、选择性(y_2)及异硬脂酸产率(y_3)按照以下公式计算,

$$y_1 = \frac{w_1 - (w_1' - w_2)}{w_1} \times 100\% \quad (1)$$

$$y_2 = \frac{w_o}{w_1 - (w_1' - w_2)} \times 100\% \quad (2)$$

$$y_3 = y_1 \times y_2 \quad (3)$$

式中: w_1 为原料中油酸的质量分数,90%; w_2 为原料中未参与反应的脂肪酸的质量分数,10%; w_1' 为产物中硬脂酸的质量分数, w_o 为产物中异硬脂酸的质量分数。

1.2.5 产物分析

通过气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)确定产物成分,采用气相色谱仪确定产物中各成分含量。

甲酯化:取 0.5 g 样品于耐压管中,加入 6 mL 甲醇和 4 滴浓硫酸,密闭后于 80 °C 水浴反应 2 h。反应完成后,加入 2 mL 正己烷和 10 mL 水,猛烈振荡 15 s 后静置 5 min。取上层油相并加入无水硫酸镁以除去其中残留的水分,得到脂肪酸甲酯化产物,

待分析。

GC-MS 条件:QP2010Ultra 气相色谱-质谱联用仪;检测器温度 320℃;升温程序为起始柱温 150℃,以 15℃/min 升至 270℃,保持 10 min,以 20℃/min 升至 320℃,保持 20 min;离子源温度 230℃,四级杆温度 150℃,电子能量 70.1 eV。

GC 条件:Nexis GC-2030 气相色谱仪,配有 FID 检测器;Inertcap5 弱极性色谱柱(0.32 mm × 30 m × 0.5 μm);进样口温度 380℃;分流比 30:1,氦气为载气;H₂ 流量 32 mL/min,空气流量 200 mL/min, N₂ 流量 24 mL/min,色谱柱流量 2.52 mL/min;检测

器温度 380℃;升温程序为起始柱温 150℃,以 15℃/min 升至 270℃,保持 10 min,以 20℃/min 升至 340℃,保持 20 min。采用峰面积归一化法定量。

2 结果与讨论

2.1 催化剂改性方法和改性剂的选择

分别以氯化铵、硝酸铵为铵改性剂,盐酸、硫酸和磷酸为酸改性剂,分别按 1.2.1.1 和 1.2.1.2 方法进行钠型镁碱沸石的改性,并按照 1.2.4 方法将其用于催化油酸异构化制备异硬脂酸,分析产物组成并计算油酸转化率、异硬脂酸产率及选择性,考察不同改性剂下催化剂的反应性能,结果见表 1。

表 1 不同改性剂下 H⁺-FER 的反应性能

改性剂	产物组成及含量/%				油酸转化率/%	选择性/%	异硬脂酸产率/%
	异硬脂酸	硬脂酸	二聚酸	其他组分			
NH ₄ Cl	67.32	11.17	15.78	5.73	98.70	75.79	74.81
NH ₄ NO ₃	66.40	11.30	16.24	6.06	98.55	74.86	73.77
HCl	66.80	11.99	16.59	4.62	97.78	75.91	74.22
H ₂ SO ₄	61.40	17.92	13.88	6.80	91.20	74.80	68.22
H ₃ PO ₄	53.06	25.35	11.39	10.20	82.94	71.08	58.96

注:铵改性的煅烧温度 500℃、煅烧时间 3 h。

由表 1 可知:经过氯化铵、硝酸铵、盐酸改性的镁碱沸石催化活性较高,异硬脂酸产率达到 74% 左右;而经过磷酸改性的镁碱沸石活性明显低于其他几种,异硬脂酸产率仅为 58.96%。盐酸和硫酸均为无机强酸,具有强腐蚀性和刺激性,此外硫酸还具有强氧化性和脱水性,对人体危害较大,在工业应用中受到限制;而钠型镁碱沸石经过氯化铵交换后,会得到氯化钠溶液,无毒性,且易于处理。因此,选择氯化铵作为改性剂进行催化剂的铵改性。

2.2 煅烧温度和煅烧时间的影响

以氯化铵为改性剂,按照 1.2.1.1 的方法进行

钠型镁碱沸石的改性。在马弗炉中经过不同温度和时间煅烧后,铵型镁碱沸石转变成 H⁺-FER, H⁺-FER 骨架中含有 Bronsted 酸性位点,能够催化油酸发生 C⁺ 离子重排,生成带有支链的脂肪酸;但在高温条件下,两分子的 Bronsted 酸又会脱水形成 Lewis 酸(见图 1), Lewis 酸无催化油酸异构化的性能,故应控制合适的煅烧温度和煅烧时间以提高 Bronsted 酸与 Lewis 酸的比例。

图 2 为固定煅烧时间 3 h,不同煅烧温度下 H⁺-FER 的红外光谱图。

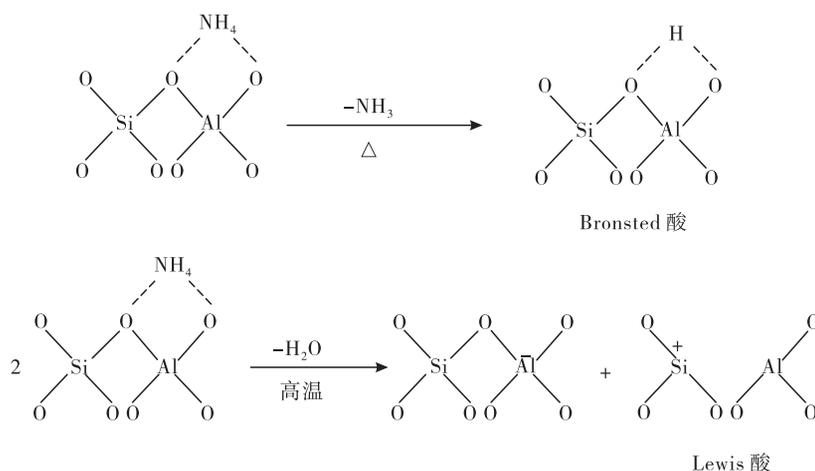


图 1 铵型镁碱沸石煅烧机理^[15]

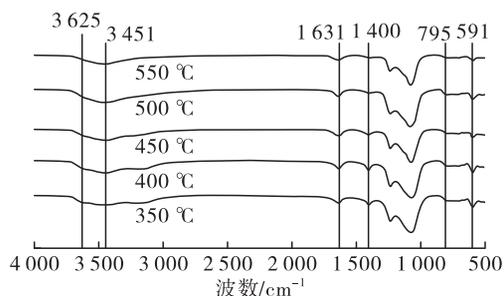


图2 不同煅烧温度下 $H^+ - FER$ 的红外光谱图

由图2可知,固定煅烧时间为3 h,不同煅烧温度下 $H^+ - FER$ 红外光谱图基本一致,结构基本没有发生改变。3 625、3 451 cm^{-1} 和1 631 cm^{-1} 处的吸收峰为 $H^+ - FER$ 水的弯曲振动及表面硅羟基的振动吸收峰;795 cm^{-1} 处的吸收峰为 $Al - O/Si - O$ 的内部四面体对称振动吸收峰;591 cm^{-1} 处则为 $H^+ - FER$ 五元环结构相关振动引起的^[16]。此外,在5条红外光谱图中,在1 400 cm^{-1} 处都出现了1个弱吸收峰,在350 °C时该峰强度较高,进一步提高煅烧温度至400 °C时,峰强度有所降低,当煅烧温度达到500 °C时,该处的峰基本消失,因此推测可能是由于氯化铵改性过程中残留的铵引起的^[17]。

图3为固定煅烧时间3 h,不同煅烧温度下 $H^+ - FER$ 催化油酸异构化制备异硬脂酸的油酸转化率及异硬脂酸产率。

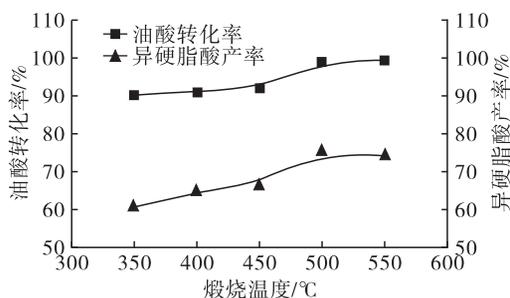


图3 煅烧温度对油酸异构化反应的影响

由图3可知,当煅烧温度为350 °C时,异硬脂酸产率仅为60.78%,说明在该温度下虽然已经产生了酸位点,但酸位点数量仍偏少。随着煅烧温度进一步提高,油酸转化率和异硬脂酸产率均逐步上升,说明在该过程中有大量的Bronsted酸位点形成。在煅烧温度为500 °C时,异硬脂酸产率为74.81%,达到最高。当进一步提升煅烧温度至550 °C时,异硬脂酸产率反而略有下降,可能是因为在高温条件下产生了Lewis酸,因此较优的煅烧温度为500 °C。

图4为固定煅烧温度500 °C,不同煅烧时间下 $H^+ - FER$ 催化油酸异构化制备异硬脂酸的油酸转化率及异硬脂酸产率。

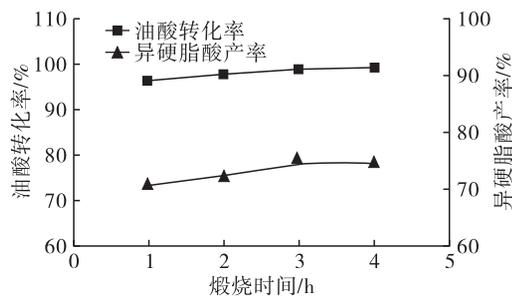


图4 煅烧时间对油酸异构化反应的影响

由图4可知,当煅烧时间为1 h时,油酸转化率已经达到较高水平,但异硬脂酸产率只有70.61%。随着煅烧时间的进一步延长,油酸转化率及异硬脂酸产率都逐渐提高,在煅烧时间为3 h时,异硬脂酸产率达到74.81%,进一步延长煅烧时间油酸转化率及异硬脂酸产率也无明显提高,反而增加生产成本。综合考虑,确定较佳的煅烧时间为3 h。

2.3 沸石分子筛表面重构

经氯化铵改性并煅烧后的催化剂在孔道内和孔道外均存在Bronsted酸位点用于催化油酸发生反应。在孔道内主要进行油酸的支链化反应,因为分子筛孔道体积足够大足以使油酸在孔道内进行异构化反应,同时分子筛孔道内尺寸小于二聚酸分子尺寸,能抑制孔道内发生二聚反应。但分子筛外表面空间位阻较小,容易使得两个油酸分子进行聚合,产生较多的二聚酸,降低异硬脂酸的产率。因此,需要对分子筛外表面进行表面重构,中和外部Bronsted酸位点,抑制二聚酸副产物的生成。

按照1.2.2的方法,选取三苯基膦(TPP)、三苯胺(TPA)和吡啶(Py)为表面修饰剂,取5%、10%、15%(基于 $H^+ - FER$ 质量)3个水平进行表面修饰后,按1.2.4方法进行油酸异构化及加氢反应,结果如表2所示。

由表2可知,对 $H^+ - FER$ 进行TPP表面修饰时,二聚酸副产物含量明显降低。TPP分子粒径(0.72 nm × 1.10 nm × 1.14 nm)大于镁碱沸石十元环(0.54 nm × 0.42 nm)和八元环(0.48 nm × 0.35 nm)形成的孔道直径,因此TPP不能进入分子的内部孔道,只与分子筛表面酸位点结合,从而抑制了在分子筛表面发生的聚合反应,显著提高了异硬脂酸的产率。TPA分子粒径(0.70 nm × 1.06 nm × 1.12 nm)与TPP分子粒径相当,但当加入TPA时,二聚酸副产物含量却无明显减少,对油酸转化率及异硬脂酸产率影响均较小,猜测可能由于TPA碱性较弱,其pKa为-5,与沸石外表面酸位点结合较差,难以对二聚反应起到抑制作用。而Py分子粒径足

够小(0.325 nm × 0.625 nm × 0.650 nm),可以进入沸石十元环(0.54 nm × 0.42 nm)孔道内,与孔道内部的 Bronsted 酸位点结合,使催化剂失活,显著降低了异硬脂酸产率。综上可知,当加入 10% TPP 时,

显著降低了二聚酸副产物的产生,同时提高了异硬脂酸产率,因此实验中选择 TPP 为表面修饰剂,添加量为 10%。

表 2 不同表面修饰剂对反应的影响

表面修饰剂 (添加量)	产物组成及含量/%				油酸 转化率/%	选择性/%	异硬脂酸 产率/%
	异硬脂酸	硬脂酸	二聚酸	其他成分			
无	67.32	11.17	15.78	5.73	98.70	75.79	74.81
TPP(5%)	67.55	12.41	13.45	6.59	97.32	77.12	75.06
TPP(10%)	72.92	14.80	4.58	7.70	94.66	85.59	81.02
TPP(15%)	69.88	17.46	3.67	8.99	91.71	84.66	77.64
Py(5%)	12.45	57.31	12.15	18.09	47.43	29.16	13.83
Py(10%)	5.28	63.41	9.85	21.46	40.65	14.44	5.87
Py(15%)	1.99	70.95	6.53	20.53	32.27	6.85	2.21
TPA(5%)	64.28	11.04	17.76	6.92	98.85	72.25	71.42
TPA(10%)	64.82	11.56	16.80	6.82	98.27	73.29	72.02
TPA(15%)	63.13	12.37	17.09	7.41	97.37	72.04	70.14

3 结论

本研究考察了不同改性条件(改性剂、煅烧温度和煅烧时间)对 H^+ - FER 催化油酸异构化反应的影响,结果表明采用氯化铵为改性剂优于其他几种试剂;在一定的范围内,随着煅烧温度的升高和煅烧时间的延长,异硬脂酸产率明显提高,适宜的煅烧条件为煅烧温度 500 °C、煅烧时间 3 h。同时考察了几种不同表面修饰剂对沸石 Bronsted 酸位点的影响,结果发现,当添加 10% TPP 为表面修饰剂时,异硬脂酸选择性显著提高,产率超过 81%。

参考文献:

[1] NGO H L, NUÑEZ A, LIN W, et al. Zeolite - catalyzed isomerization of oleic acid to branched - chain isomers[J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2007, 109(3): 214 - 224.

[2] 徐步, 良平. 性能优异的化妆品新原料:异硬脂酸及其衍生物[J]. 中国化妆品, 2001(3): 68 - 70.

[3] 丁兆云. 新型表面活性剂的设计、合成与性能[D]. 济南:山东大学, 2007.

[4] 袁强. 抗艾滋病药物齐多夫定、司它夫定与功能分子异硬脂酸合成研究[D]. 济南:山东大学, 2007.

[5] NOWICKI J, STANCZYK D, DRABIK J, et al. Synthesis of fatty acid esters of selected higher polyols over homogeneous metallic catalysts[J]. J Am Oil Chem Soc, 2016, 93: 973 - 981.

[6] KINSMAN D V. Isostearic and other branched acids[J]. J Am Oil Chem Soc, 1979, 56(11Part2): 823A - 827A.

[7] 曹光明, 叶菁, 李冷. 对改性重质碳酸钙粉体在液体石蜡中分散机理的探讨[J]. 中国粉体技术, 2002, 18(2): 13 - 15.

[8] 林军. 聚甘油酯在食品中的应用研究[D]. 济南:山东大学, 2006.

[9] 黄水成, 郑辉东, 杨炜炜, 等. 由直链不饱和脂肪酸异构制备支链脂肪酸的研究进展[J]. 化工进展, 2012, 31(11): 2454 - 2459.

[10] HA L, MAO J B, ZHOU J X, et al. Isomerization of unsaturated fatty acids on *beta* zeolites: effects of calcination temperature and additives[J]. Appl Catal A Gen, 2009, 356(1): 52 - 56.

[11] TOMIFUJI T, ABE H, MATSUMURA Y. Process for the preparation of branched - chain fatty acids and alkyl esters[J]. Zeolites, 1997, 18(1): 90 - 91.

[12] NGO H L, DUNN R O, SHARMA B, et al. Synthesis and physical properties of isostearic acids and their esters[J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2011, 113(1): 180 - 188.

[13] CHU W F, CHEN F C, GUO C, et al. Synthesis of FER zeolite with piperidine as structure - directing agent and its catalytic application[J]. Chin J Catal, 2017, 38(11): 1880 - 1887.

[14] FAN M M, SI T F, ZHANG P B. Effect of surface modification of H^+ - mordenite on the isomerization of oleic acid into branched - chain isomers[J]. J Am Oil Chem Soc, 2018, 95(11): 1357 - 1365.

[15] VERBIEST J, VANSANT E F. Dehydration, deammoniation and thermal stability of ferrierite[J]. Bull Soc Chim Belges, 1986, 95(2): 75 - 81.

[16] MARTIN S H, STIAN S, FINN J, et al. Assessing the acid properties of desilicated ZSM - 5 by FTIR using CO and 2,4,6 - trimethylpyridine (collidine) as molecular probes[J]. Appl Catal A Gen, 2009, 365(1): 23 - 30.

[17] MARIA B, AIDA G, CARLO R, et al. An FTIR study of the accessibility of the protonic sites of H - mordenites[J]. Phys Chem Chem Phys, 2002, 4(18): 4575 - 4583.