

工业酶法和化学法酯交换在油脂改性应用中的比较

温小荣,周二晓,袁媛,段秀峰,梁椿松

(迈安德集团有限公司,江苏扬州 225127)

摘要:酯交换是重要的油脂改性技术之一,其改性过程中不产生反式脂肪酸。酯交换方法可采用工业酶法和化学法,这两种方法对原料油的含磷量、含水量和过氧化值都有很高的要求,生产出的产品性能较为相近。化学法酯交换通常采用批次式生产,过程中需要采用碱性催化剂。酶法酯交换反应器一般由多个固定化床串联,可以实现连续生产,但酶需要定期更换。酯交换方法的选择需要综合考虑投资费用、操作费用、操作稳定性等因素。

关键词:酶法酯交换;化学法酯交换;油脂改性;反式脂肪酸

中图分类号:TS201.4;TS228 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2020)05-0078-04

Application comparison of industrial enzymatic and chemical transesterification in oil modification

WEN Xiaorong, ZHOU Erxiao, YUAN Yuan, DUAN Xiufeng, LIANG Chunsong

(Myande Group Co., Ltd., Yangzhou 225127, Jiangsu, China)

Abstract: Transesterification (TE) was one of the important oil modification methods, and no *trans* fatty acid was produced during the modification process. There were two main transesterification methods, industrial enzymatic TE and chemical TE, both of them had high requirements for phosphorus content, water content and peroxide value of feed oil, and the oil produced by these two TE methods were quite similar. Normally, chemical TE were operated by batch with basic catalyst. Differently, Enzymatic IE could realize continuous production by several immobilized beds in series, but the enzyme needed to be replaced in a certain time. The method selection of chemical or enzymatic TE needed overall consideration of investment costs, operation costs and operation stability.

Key words: enzymatic transesterification; chemical transesterification; oil modification; *trans* fatty acid

工业上,油脂的重组和结构性改变(修饰)通常用来生产塑性脂肪、人造奶油、氢化油替代物和新型油脂,如代可可脂(CBS)。油脂的改性有氢化、酯交换等。改性油脂具有不同的口感、结构以及其他特性,如改变熔点和结晶形态、延长保质期等。此外,在某种程度上,油脂改性还对营养、成本和附加功能有贡献。近年来,部分氢化油一直饱受争议,由于其含有对人体健康有害的反式脂肪酸,目前在很多国家已经禁止使用部分氢化油^[1-2]。

酯交换是一种通过改变甘三酯中脂肪酸的分

布来改变油脂的性质,尤其是使油脂的结晶及熔化特征发生改变的方法^[3-4]。酯交换过程可形成不同的油脂组合和得到更好物理性能的油脂。酯交换通过混合高度饱和的硬脂(如棕榈油,棕榈硬脂和极度氢化植物油)和液态油来生产中间特征的油脂。酯交换改性过程中不会产生反式脂肪酸^[5-6],因此酯交换油更加受到生产厂商和消费者的青睐。酯交换油的生产主要有化学法和酶法催化两种。早期,工业生产酯交换油主要通过化学法,但随着低成本固定化酶的开发和应用,酶法应用越来越广泛。本文分析论述了化学法和酶法酯交换对原料要求、反应条件、工艺路线和成本之间的差异,期望对读者在理解和选择这两种酯交换方法时有一定帮助。

收稿日期:2019-07-02;修回日期:2020-03-02

作者简介:温小荣(1989),男,工程师,硕士,主要从事油脂制取及油脂化工工艺设计工作(E-mail)wxr@myande.cn。

1 对原料要求

表1为化学法和酶法酯交换对原料的要求。从表1可以看出,无论是化学法还是酶法,酯交换对原料的要求都很高,相对而言,酶法对原料的要求较为宽松。

表1 化学法和酶法酯交换对原料的要求

项目	化学法	酶法
游离脂肪酸/%	<0.05	<0.1
含磷量/(mg/kg)	<2	<3
过氧化值/(meq/kg)	<1	<2
茴香胺值	<10	<5
含水量/%	<0.01	<0.1

对于化学法酯交换,原料油中的一些成分和杂质,如游离脂肪酸(FFA)、过氧化物、水分、磷脂等会使催化剂失活。表2为化学法酯交换常用的催化剂钠、甲醇钠和氢氧化钠对水分、FFA和过氧化值的敏感程度。

表2 水分、FFA和过氧化值对催化剂的影响

导致催化剂失活物质	催化剂失活量/%		
	钠	甲醇钠	氢氧化钠
水分 0.01%	0.013	0.03	0
FFA 0.05%	0.004	0.01	0.007
过氧化值 1.0 meq/kg	0.002 3	0.005 4	0.004

由表2可以看出:0.01%的水分会消耗0.013%的钠,原因是钠与水会发生化学反应,1摩尔水分子将消耗1摩尔钠;甲醇钠同样会与水发生反应,生成氢氧化钠和甲醇,0.01%水分消耗0.03%的甲醇钠。因此,当使用钠或甲醇钠作为催化剂时,要严格控制原料油的水分,在催化剂加入之前,应先在绝对压力2 kPa以下、温度90℃以上的条件下进行干燥。FFA也会导致催化剂的失活,失活机理是发生酸碱中和反应,1摩尔的FFA需要消耗1摩尔的碱性催化剂,如0.05%的FFA导致0.01%的甲醇钠失活。正因为如此,酯交换的原料油至少是中和油(以大豆油为例)或物理精炼油(以棕榈油为例)。过氧化值也会导致催化剂的失活,降低催化剂的效率和增加成本。

酶法酯交换对原料油FFA含量要求在0.1%以下。若原料油中含磷量高,将堵塞固定化酶载体上的间隙,增加流体的阻力和降低酶催化效率。酯交换用酶为脂肪酶,除了能催化酯交换反应外,在有水分的情况下,还将发生水解反应,从而导致酯交换反应后油的酸价急剧升高。因此,酶法酯交换需控制含水量在0.1%以下。

2 化学法和酶法酯交换工艺流程

2.1 化学法酯交换工艺流程

化学法酯交换工艺流程图如图1所示。脱色或脱臭液油和硬脂在混和罐中充分混合后,加热至90~110℃后进入酯交换反应器,加热器通常以0.2~0.3 MPa饱和水蒸气作为热源。如果原料油的FFA含量超过0.05%,油需先利用氢氧化钠溶液中和后进入反应器,最大限度地消除FFA。

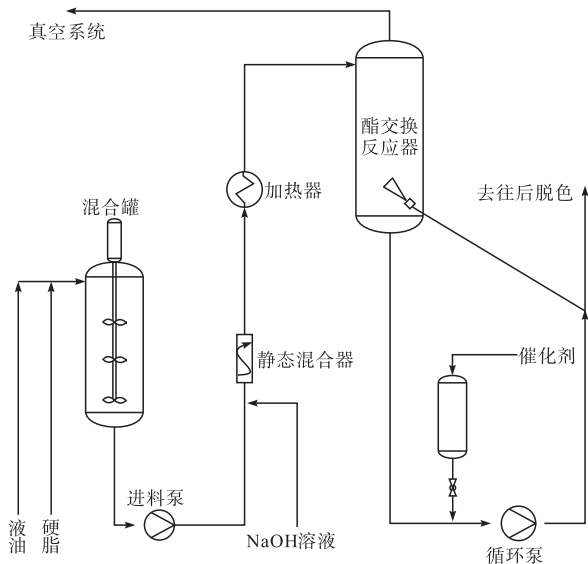


图1 化学法酯交换工艺流程图

反应器中的油充满至一批次的量之后,油开始利用循环泵在2 kPa的真空下干燥,脱除里面的空气和水分。为了减少催化剂的损耗和防止副反应的发生,干燥油含水量需降至0.01%以下。

当油脂干燥结束后,添加0.5%~0.8%的催化剂,开始进行酯交换反应,反应时间为30~40 min。反应结束后,需要添加一定量的柠檬酸溶液进行催化剂的失活,柠檬酸的加入中和了加入的催化剂,并且使反应过程中生产的皂转化为FFA。当酸反应结束后,蒸发去除柠檬酸溶液带入的水。然后加入白土进行后脱色,在脱色罐中停留一定时间后,对酯交换油进行过滤,过滤机通常采用叶片式过滤机。经过过滤后的油再经过抛光过滤机后进入储罐或直接进入脱臭工段。

2.2 酶法酯交换工艺流程

近年来,随着固定化酶稳定性和效率的提高,酶使用成本的降低,以及酶法催化的优势不断被人们认识和接受,酶法酯交换得到了大规模的推广。应用最为广泛的为诺维信(Novozymes)公司推出的固定化脂肪酶TLIM,该脂肪酶来自于米黑根毛霉(*Humicola laguginosa*)^[7]。TLIM的固定化载体是硅胶,其固定化方法采用的是离子吸附^[8]。表3是TLIM

的相关性质。图 2 是酶法酯交换工艺流程图。

表 3 TLIM 的相关性质

酶活性/ (U/g)	粒径/ μm	容重/ (kg/m^3)	绝对密度/ (kg/m^3)	半衰 期/d
400	300 ~ 1 000	450	1 830	35

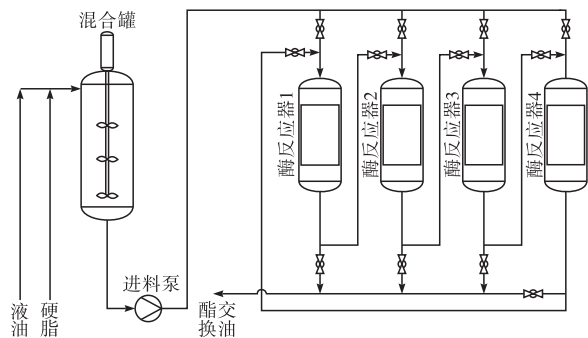


图 2 酶法酯交换工艺流程图

酶法酯交换反应器被称为即插即用反应器。反应器壳体一般采用 SS304 不锈钢,操作压力在绝对压力 5 kPa ~ 0.25 MPa 之间。酶反应器工作时,流体方向为从上至下,待酯交换油通过泵输送至反应器顶部,然后通过分布器均匀分布在酶上方。酶床层高度约 930 mm,酶床底部装有筛板,筛条宽度通常设计为 150 μm ,小于酶的粒径(300 ~ 1 000 μm)。

TLIM 催化酯交换反应的最适温度为 70 $^{\circ}\text{C}$,反应器带有夹套伴热,热源最好采用热水,便于控制。对于连续酯交换生产线,一般采用 4 个酶反应器串联使用(见图 2)。刚开机时,4 个反应器内部都填充新鲜的固定化酶,随着反应的进行,酶逐渐失活,第一个反应器的酶失活速度最快。如果只有 1 个或 2 个反应器,随着酶的失活,油的流量需要随之降低,但当有 4 个反应器时,第一个酶反应器酶失活乃至酶更换时,后面 3 个仍然能完成酯交换反应,产量不会受到太大的波动。对于 TLIM 反应器,通常 21 d 需要更换一个酶反应器中的酶,大约 3 个月整个反应链的酶将会依次被更换。

固定化酶的失活原因主要有以下 4 个方面:

①由于 TLIM 是通过离子吸附进行固定化的,属于物理吸附,在运行过程中,酶从载体上被冲刷下来,进入下游;②油中的颗粒杂质、皂、磷脂被吸附至载体,堵塞了载体表面间隙,导致酶无法与油接触,酶反应效率降低;③酶与油中的杂质直接发生反应,导致活性位点被修饰,丧失酶活;④酶本身属于蛋白质,在 70 $^{\circ}\text{C}$ 下长期使用,发生热失活。

相比于化学法酯交换,酶法酯交换过程中副反应发生少,甾醇的保留率高,且油的颜色基本不会加深,因此不需要后脱色。但由于在少量水分存在的

条件下,脂肪酶仍然会催化油发生水解反应,酯交换反应结束后油的酸价会升高,通常 0.05% 的水分会产生 0.75% 的脂肪酸,这些脂肪酸需要在脱臭工段中脱除。

2.3 工业酶法和化学法酯交换经济性分析

表 4 为 140 t/d 的化学酯交换工厂和 100 t/d 的酶法酯交换工厂的投资和操作费用对比^[9]。从每吨油投资金额角度看,酶法酯交换高于化学法酯交换,表中数据只是两个工厂之间的对比,但实际上跟这两个工厂的设备材料配置和自动化控制程度密切相关。因为化学法酯交换涉及到带搅拌的反应器、脱色罐、过滤系统和真空系统,实际上很多工厂投资会比酶法酯交换大。

表 4 工业酶法和化学法酯交换经济性分析

项目	化学法酯交换 (含后脱色)	酶法酯 交换
工厂规模/(t/d)	140	100
年运行时间/d	345	345
投资资金/美元		
设备	1 100 000	1 000 000
结构	500 000	450 000
安装	700 000	600 000
合计	2 300 000	2 050 000
总投资费用/(美元/(t·d))	16 428	20 500
操作工人数/(人/d)	1	1
生产消耗		
蒸汽/(kg/t)	150	12
电/(kW·h/t)	15	4
甲醇钠催化剂/(kg/t)	1	-
酶/(kg/t)	-	0.4
柠檬酸/(kg/t)	2	-
脱色白土/(kg/t)	5	-
油损耗/(kg/t)	18	0.6
操作费用/(美元/t)		
人工	1.86	2.61
蒸汽	4.50	0.36
电	2.25	0.60
甲醇钠催化剂	2.50	-
酶	-	22.00
柠檬酸	3.56	-
脱色白土	3.25	-
油损耗	15.30	0.51
其他	2.00	2.00
合计	35.22	28.08

注:人工费全年按每人 90 000 美元,蒸汽 0.03 美元/kg,电 0.15 美元/(kW·h),甲醇钠催化剂 2.5 美元/kg,酶 55 美元/kg,柠檬酸 1.78 美元/kg,脱色白土 0.65 美元/kg,油损 0.85 美元/kg。

从操作费用角度看,化学法每吨油每天的操作费用是35.22美元,略高于酶法酯交换的28.08美元。化学法酯交换费用高的原因是生产过程中消耗的蒸汽、电比酶法酯交换的高,以及过程中需要用到柠檬酸和脱色白土。更重要的是化学法酯交换高油损耗带来的费用,因为甲醇钠催化剂的加入会导致一系列的副反应,如酯化产生甲酯,皂化产生皂类。酶法酯交换78%的操作费用来自于酶的购买。当然,表中计算的酶法酯交换的费用是理想状态下的,由于酶是蛋白质,容易失活和被磷脂和皂类堵塞,若储存温度和方式不当或者生产过程中原料油指标控制不好,酶很容易失效。再加上酶法酯交换生产过程中需要定期更换酶,需要的人工理应比化学法的人工多,废弃的酶势必会吸附一定的油,这部分损失也需要考虑。此外,酶法酯交换生产过程中酶活力是不断降低的,需要根据酯交换的效果控制油的流量,操作和控制复杂程度上比化学法的高。但在产品性能上,酶法酯交换和化学法酯交换是非常相近的^[10]。

3 结论

与化学法酯交换相比,酶法酯交换具有更少的副反应发生,增加甾醇的保留率,色泽好,更少的后精炼花费等优势,这些优势也使酶法酯交换近年被越来越多的客户选择。但实际上,酶法酯交换被广泛应用最重要原因是由于其具有更少的油损耗,并不是因为其具有更好的油产品性能,因为酶法酯交换产品油的固脂溶解曲线与化学法是相近的,两者并没有明显区别。因此,酯交换方法的选择需要综

合考虑投资费用、操作费用、产品要求、生产情况等多种因素。

参考文献:

- [1] PULIGUNDLA P, VARIYA P S, KO S. Emerging trends in modification of dietary oils and fats, and health implications—a review[J]. *Sains Malays*, 2012, 41(7): 871–877.
- [2] 余张萍,陈伟. 反式脂肪酸,最好为0[J]. *大众医学*, 2018(9): 42–43.
- [3] 仪凯,彭元怀,李建国. 我国食用油脂改性技术的应用与发展[J]. *粮食与油脂*, 2017, 44(2): 1–3.
- [4] 唐传核,彭志英. 酯交换技术及其在油脂工业中的应用[J]. *中国油脂*, 2002, 27(2): 59–62.
- [5] 王辉,唐年初,赵晨伟. 棉籽油与棕榈硬脂化学酯交换法制备零反式脂肪酸起酥油的研究[J]. *中国油脂*, 2014, 39(9): 36–39.
- [6] 陈洪建,李进伟,刘元法. 猪油与棕榈硬脂酶法酯交换制备零反式脂肪酸起酥油的性质研究[J]. *中国油脂*, 2013, 38(10): 27–30.
- [7] FERNANDEZ – LAFUENTE R. Lipase from *Thermomyces lanuginosus*: uses and prospects as an industrial biocatalyst[J]. *J Mol Catal B Enzym*, 2010, 62(3/4): 197–212.
- [8] PENG L, XU X, MU H, et al. Production of structured phospholipids by lipase – catalyzed acidolysis: optimization using response surface methodology[J]. *Enzyme Microb Technol*, 2002, 31(4): 523–532.
- [9] HAMM W. *Edible oil processing*[M]. 2nd ed. UK: A John Wiley & Sons, Ltd., Publication, 2013: 193–194.
- [10] 杨博,杨继国,李行方,等. 棕榈油硬脂和大豆油酶法酯交换的研究[J]. *中国油脂*, 2006, 31(1): 27–29.
- [11] LU X, ZHANG L X, SUN Q, et al. Extraction, identification and structure – activity relationship of antioxidant peptides from sesame (*Sesamum indicum* L.) protein hydrolysate[J]. *Food Res Int*, 2019, 116: 707–716.
- [12] 袁东振,张国治,黄纪念,等. 用亚临界芝麻粕制备芝麻蛋白的工艺研究[J]. *河南工业大学学报(自然科学版)*, 2014, 35(6): 49–55.
- [13] 周存山,秦晓佩,余筱洁,等. 绿鳍马面鲈鱼皮蛋白抗氧化肽模拟胃肠消化制备[J]. *农业机械学报*, 2015, 46(8): 211–216.
- [14] MINEKUS M, ALMINGER M, ALVITO P, et al. A standardised static in vitro digestion method suitable for food—an international consensus[J]. *Food Funct*, 2014, 5: 1113–1124.
- [15] GOLDBERG D M, WORMSLEY K G. The interrelationships of pancreatic enzymes in human duodenal aspirate[J]. *Gut*, 1970, 11: 859–866.
- [16] 芦鑫,姜梦楠,张丽霞,等. 制备芝麻抗氧化肽的蛋白酶筛选[J]. *中国油脂*, 2018, 43(11): 28–33.
- [17] 余冰宾. *生物化学实验指导*[M]. 2版. 北京:清华大学出版社, 2010: 151–157.
- [18] 芦鑫,孙强,张丽霞,等. 亚临界水水解脱脂高温芝麻饼粕中蛋白与糖类研究[J]. *中国粮油学报*, 2016, 31(10): 66–72.
- [19] 朱尚彬,聂少平,朱盼,等. 黑灵芝不同溶剂提取物抗氧化活性比较研究[J]. *食品科学*, 2009, 30(17): 98–101.
- [20] KEIL B. *Specificity of proteolysis* [M]. New York: Springer – Verlag Berlin Heidelberg, 1992: 335.
- [21] ACHOURI A, NAIL V, BOYE J I. Sesame protein isolate, fractionation, secondary structure and functional properties[J]. *Food Res Int*, 2012, 46: 360–369.
- [22] SARMADI B H, ISMAIL A. Antioxidative peptides from food proteins; a review[J]. *Peptides*, 2010, 31: 1949–1956.

(上接第66页)