

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2021.04.003



Zn-Mg-La 催化剂的制备及其用于 酯化合成单甘酯

石 剑¹, 杨 川¹, 冯 娟¹, 王车礼^{1,2}

(1. 常州大学 石油化工学院, 江苏 常州 213164; 2. 常州大学 药学院, 江苏 常州 213164)

摘要:采用共沉淀法制成非均相碱性催化剂 Zn-Mg-La 复合氧化物, 将其用于催化甘油和大豆油甘油酯解成单甘酯(MAG)反应, 考察不同的 La 添加量、焙烧温度、焙烧时间等对催化剂活性的影响。并考察了反应温度、醇油比、反应时间以及催化剂用量对单甘酯收率的影响。通过 XRD, SEM 等表征手段, 对材料的理化性质进行分析。结果表明, 最佳的反应条件为: $n(\text{Zn}):n(\text{Mg}):n(\text{La})=1:10:1$, 催化剂的焙烧时间 6 h, 焙烧温度 800 °C; $n(\text{甘油}):n(\text{大豆油})=3:1$, 反应温度 230 °C, 反应时间 2 h, 催化剂用量为大豆油质量的 0.6%, 单甘酯收率为 68.1%。

关键词:碱催化剂; 大豆油; 甘油; 单甘酯; 甘油酯解

中图分类号:O 623.67

文献标志码:A

文章编号:2095-0411(2021)04-0014-07

Preparation of Zn-Mg-La Catalyst and Its Application in Synthesis of Monoglyceride

SHI Jian¹, YANG Chuan¹, FENG Juan¹, WANG Cheli^{1,2}

(1. School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;
2. School of Pharmacy, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Co-precipitation method was utilized to prepare the heterogeneous catalyst Zn-Mg-La composite oxide, which was used to catalyze the hydrolysis of soybean oil and glycerol to produce monoglyceride (MAG). The effects of La addition amount, calcination temperature and calcination time on the activity of the catalyst and the effects of reaction temperature, alcohol-oil ratio, reaction time and catalyst dosage on the yield of monoglyceride were investigated. The physical and chemical properties of the materials were analyzed by XRD and SEM. The results showed that the optimum reaction condi-

收稿日期:2020-12-03。

基金项目:江苏省高校自然科学研究面上资助项目(19KJB480004)。

作者简介:石剑(1988—), 男, 辽宁抚顺人, 博士, 讲师。通信联系人:王车礼(1963—), E-mail: clwang@cczu.edu.cn

引用本文:石剑, 杨川, 冯娟, 等. Zn-Mg-La 催化剂的制备及其用于酯化合成单甘酯[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2021, 33(4): 14-20.

tions were $n(\text{Zn}) : n(\text{Mg}) : n(\text{La}) = 1 : 10 : 1$, the calcination time of catalyst was 6 h, the calcination temperature was 800 °C, $n(\text{glycerol}) : n(\text{soybean oil}) = 3 : 1$, the reaction temperature was 230 °C, the reaction time was 2 h, the amount of catalyst was 0.6%, and the yield of monoglyceride was 68.1%.

Key words: base catalyst; soybean oil; glycerol; monoglyceride; hydrolysis

单脂肪酸甘油酯(简称单甘酯, monoglyceride, MAG), 含一个亲油的长链烷基和两个亲水的羟基, 为一种多元醇非离子型表面活性剂, 存在两种构型, 即 1-MAG 和 2-MAG。其色泽淡黄, 一般为油状, 熔点为 54 °C, 室温下呈凝固态, 不溶于水与甘油。常用作食品添加剂, 起乳化、发泡、分散、消泡、抗淀粉老化等作用^[1-3]。单甘酯中亲水与亲油基团可有效削弱聚合物分子间的作用力, 使材料具有可塑性, 故而广泛应用于塑料领域^[4]。此外, 还可用作文具、玩具、纤维等生活制品中适宜的抗菌剂^[5], 在化妆品、医药方面^[6-7]也有广泛应用。

MAG 的合成方法主要有直接酯化法、酯交换法、水解法等。目前, 商业食品级的 MAG 通常是通过脂肪或油脂化学甘油解法制备, 在此类反应中, 主要使用碱性催化剂反应合成。随着环保意识的加强、绿色发展观念的贯彻, 人们对环境友好的催化新工艺越来越重视, 液体碱催化剂将慢慢被固体碱催化剂所替代^[8-10]。MgO 碱土金属氧化物作为合成 MAG 的催化剂受到越来越多关注, 但反应时甘油大量过量, 且其易发生皂化反应, 易受空气中 CO₂, H₂O 污染, 使催化剂失活, 产物往往呈现深色, 副产物较多, 有难闻气味, 需要进一步提纯净化^[11]。

采用复合型氧化物可有效解决副产物过多的问题, 在固体碱性混合氧化物催化剂中, 加入另一组氧化物, 催化剂碱性会进行一定程度的改性^[12-13]。因此, 本实验室开展了一系列的前期研究, 考察了在 Mg-Zn 氧化物和 Mg-La 氧化物作为催化剂制备 MAG, 结果表明 Mg-Zn 氧化物有更好的结构稳定性, 但催化活性较差, La 的添加可以提高催化剂的催化活性, 但由于晶体结构易被破坏, 重复使用性能不高^[14]。采用共沉淀法制备 Zn-Mg-La 催化剂, 固定 $n(\text{Zn}) : n(\text{Mg})$ 为 1 : 10, 考察不同 La 添加量对催化制备 MAG 收率的影响, 并优化了反应工艺条件。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

实验用 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 大豆油, 浙江益海嘉里食品工业有限公司; 甘油, 分析纯, 上海申博化工有限公司。

1.2 仪器与设备

Ex 1600 高效液相色谱仪, 上海伍丰科学仪器有限公司; D/MAX 2500X-射线粉末衍射仪, 日本 Rigaku 公司; SUPRA55 场发射扫描电镜, 德国蔡司公司。

1.3 ZnO-MgO-La₂O₃ 复合氧化物的制备

采用共沉淀法制备固体碱 ZnO-MgO-La₂O₃ 复合氧化物。称取一定量的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 50 mL 去离子水中配成溶液 A; 将 4.0 g NaOH (1 mol/L) 和 2.65 g Na₂CO₃ 溶于 200 mL 去离子水中配成溶液 B; 将配好的溶液 B, 用恒速滴定管滴加到溶液 A 中 (1 滴/s), 调至溶液 pH 为 10; 持续搅拌 1 h 后抽滤, 去离子水洗至中性; 将滤饼于干燥箱 120 °C 过夜干燥,

再置于马弗炉中焙烧,焙烧温度由室温以 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 $700\sim 900\text{ }^{\circ}\text{C}$,在该温度下恒温焙烧 $4\sim 8\text{ h}$,即制得不同条件的固体碱 $\text{ZnO-MgO-La}_2\text{O}_3$ 复合氧化物。

1.4 $\text{ZnO-MgO-La}_2\text{O}_3$ 复合氧化物催化剂催化活性测试

将醇油按 $n(\text{甘油}):n(\text{大豆油})$ 为 $3:1$ 混合置于 50 mL 四口玻璃烧瓶中,并通氮气进行保护;反应过程中持续搅拌,转速 $300\text{ r}/\text{min}$;加热升温至 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,加入先前准备好的固体碱 $\text{ZnO-MgO-La}_2\text{O}_3$ 复合氧化物催化剂,催化剂的用量为大豆油质量的 0.6% 。反应在恒温下进行 2 h ,热过滤后得到粗产品甘油单酯,将其倒入分液漏斗中静置,待反应液静置分层。取适量油酯混合物的上层放置在另一个分液漏斗中,沿着分液漏斗的壁,缓慢加入 2 倍质量的饱和 NaCl 溶液,除去反应过程中未反应的甘油,重复上述步骤 3 遍,并将油酯产物离心后取上层产物分析。

1.5 MAG 定量分析方法

由于三甘酯(TAG),二甘酯(DAG)和 MAG 的极性小,因此通过高效液相色谱分析反应物和产物。流动相采用 $V(\text{正己烷}):V(\text{异丙醇})=97:3$ 作为溶剂,超声处理 20 min (以更均匀地混合溶液而没有气泡),然后将 $(0.020\pm 0.000\ 4)\text{ g}$ 样品移入 10 mL 容量瓶中,加入流动相(定容)并继续约 $2\sim 3\text{ min}$ 的超声处理,将溶剂与样品均匀混合。分析色谱柱采用 Inertsil ODS-3 色谱柱(内径 \times 柱长 \times 颗粒粒径分别为 $4.6\text{ mm}\times 250\text{ mm}\times 5\text{ }\mu\text{m}$)和示差折光检测器。柱温为 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$,检测器温度为 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$,采用的进样量为 $20\text{ }\mu\text{L}$,流速为 $1.0\text{ mL}/\text{min}$,等度洗脱。分析结果采用面积归一化法计算单甘酯的收率。

1.6 催化剂的表征方法

采用 XRD 分析催化剂晶体结构,运用 MDI Jade 软件对固体碱 $\text{ZnO-MgO-La}_2\text{O}_3$ 复合氧化物催化剂关于物相及结构等方面加以分析, 2θ 角扫描范围 $10^{\circ}\sim 80^{\circ}$,步长为 0.02° 。使用扫描电子显微镜(SEM)对固体碱 $\text{ZnO-MgO-La}_2\text{O}_3$ 复合氧化物催化剂进行表征,对其微观特征等加以分析,其中加速电压为 2.0 kV 。

2 结果与讨论

选取反应工艺条件为:反应时间 2 h ,反应温度 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$,催化剂用量 0.6% ,醇油比为 $3:1$ 。考察不同催化剂制备条件对催化剂性能的影响。

2.1 La 的添加量对催化剂性能的影响

Zn-Mg-La 复合氧化物催化剂在 $n(\text{Zn}):n(\text{Mg})=1:10$ 的条件下添加不同含量的 La 对催化剂活性的影响如图 1 所示。由图 1 可以看出,在物质的量比为 $1:10:1$ 时,单甘酯的收率最高,达到了 68.1% 。但随着 La 含量的增加,催化剂活性逐渐降低,这说明 La 元素的加入能够有效地提高复合氧化物催化剂的活性,相比于 Zn-Mg 复合氧化物催化剂催化效果提高了 15% 左右,但添加 La 含量较多时会使得催化剂催化活性下降,这可能是形成的氧化物晶体结构的变化所导致。

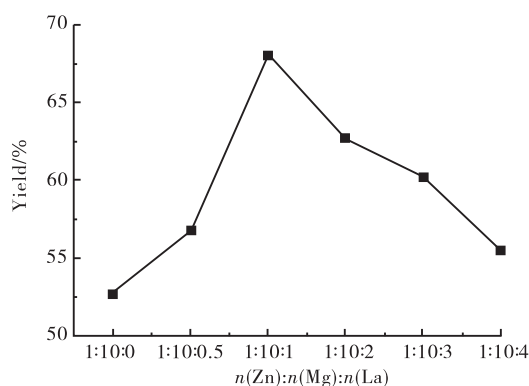


图 1 不同 La 添加量对催化性能的影响

Fig.1 Effect of La content on catalytic performance

2.2 焙烧温度对催化剂性能的影响

Zn-Mg-La 复合氧化物催化剂不同焙烧温度对单甘酯收率的影响如图 2 所示。由图可知,随着焙烧温度的上升,800 °C 时,单甘酯的产率达到了最高值 68.1%;接着随着焙烧温度的进一步升高,催化剂催化性能逐渐下降。催化剂焙烧是催化剂氧化物生成的关键因素,过程中产生金属氧化物晶格,温度太低导致晶格生成不完全,温度太高,晶格会出现塌陷,从而影响催化剂的催化性能。催化活性下降的原因可能是催化剂本身已经发生质的变化产生了新的物质,也可能是破坏了催化剂的结构等。综上所述,Zn-Mg-La 复合氧化物催化剂的适宜焙烧温度为 800 °C。该结果与前期研究 Zn-Mg 复合氧化物中焙烧温度对催化剂活性影响相同,说明焙烧过程中晶格的构建主要以 Zn-Mg 氧化物晶格为主。

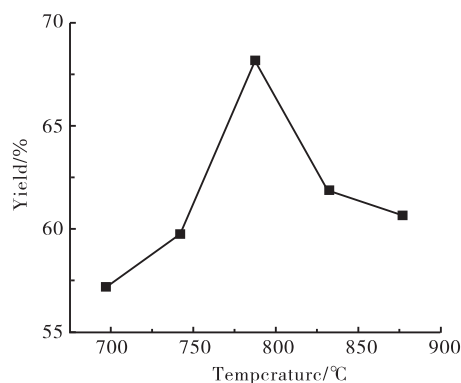


图 2 焙烧温度对催化剂催化性能的影响

Fig.2 Effect of roasting temperature on catalytic performance

2.3 焙烧时间对催化剂性能的影响

Zn-Mg-La 复合氧化物催化剂不同焙烧时间对单甘酯收率的影响如图 3 所示,其中 $n(\text{Zn}) : n(\text{Mg}) : n(\text{La}) = 1 : 10 : 1$,焙烧温度为 800 °C。由图可以清晰看出,随着焙烧时间的增加,单甘酯的收率先上升后下降。当焙烧时间为 6 h 时单甘酯的收率达到最高值。焙烧时间不足不利于催化剂骨架结构的生成,而焙烧时间过长则可能会使催化剂骨架结构坍塌,活性位点减少。综上所述,Zn-Mg-La 复合氧化物催化剂的适宜焙烧时间为 6 h。

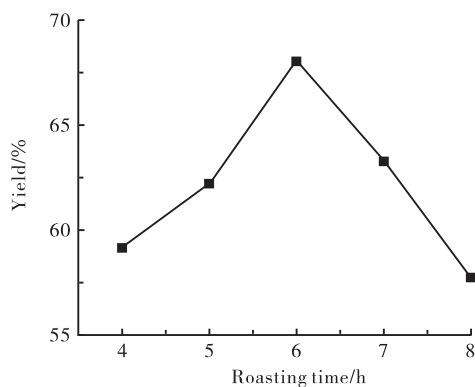


图 3 焙烧时间对催化性能的影响

Fig.3 Effect of roasting time on catalytic performance

2.4 反应温度对单甘酯收率的影响

为进一步探究以 Zn-Mg-La 复合氧化物为催化剂制备单甘酯的最佳化工工艺条件,采用单因素的方法考察反应温度,反应时间,催化剂用量和醇油比对单甘酯收率的影响。图 4 为 Zn-Mg-La 复合氧化物催化剂在不同反应温度下对单甘酯收率的影响。由图可知,随着反应温度的升高,单甘酯的收率先上升后下降,在 230 °C 时达到最高值。根据阿伦尼乌斯方程,在动力学反应系统中,温度的升高对反应向正反应方向进行有积极影响,且增加了甘油在油相中的溶解度。但温度继续升

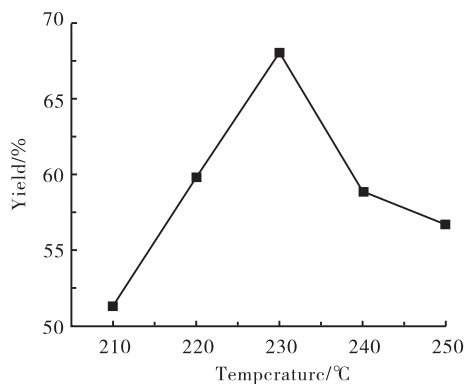


图 4 反应温度对单甘酯收率的影响

Fig.4 Effect of reaction temperature on the yield of MAG

高,皂化反应逐渐占优势,单甘酯收率降低。这表明采用 Zn-Mg-La 复合氧化物催化剂催化酯交换制备单甘酯的最佳反应温度为 230 ℃。

2.5 反应时间对单甘酯收率的影响

Zn-Mg-La 复合氧化物催化剂在不同反应时间下对单甘酯收率的影响如图 5 所示。随着反应时间的增加,单甘酯的收率先上升后下降,到 2 h 时收率达到最高值。由反应机理可知,单甘酯的生成的过程主要分为两个阶段:第一阶段是由 TAG 转化为 DAG;第二阶段是 DAG 继续转化为 MAG。随着反应时间的延长,催化剂的催化活性升高,但超过 2 h 时,由于皂化反应的影响,单甘酯的收率降低。同时在实验过程中也发现,反应时间过长会导致产物黏稠,无法通过抽滤分离催化剂与油酯混合物,经离心后下层也无明显分层的甘油相。综上可得,Zn-Mg-La 复合氧化物催化剂催化合成单甘酯的适宜反应时间为 2 h。

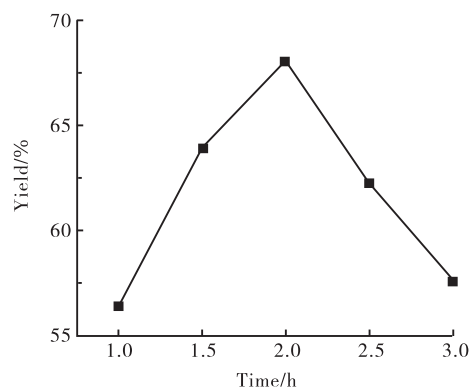


图 5 反应时间对单甘酯收率的影响

Fig.5 Effect of reaction time on the yield of MAG

2.6 催化剂用量对单甘酯收率的影响

在非均相反应条件下,反应发生在催化剂表面。因此,催化剂用量增加,反应接触活性位点增多,反应越完全。图 6 为 Zn-Mg-La 复合氧化物催化剂不同用量(占油相质量分数)时对单甘酯收率的影响。由图(6)可以得到,随着催化剂用量的提升,单甘酯的收率先上升后少量降低。最高值在催化剂用量为 0.6% 时达到了单甘酯收率的最大值为 68.1%;催化剂用量为 0.7% 时,单甘酯的产率下降到 65.7%。催化剂添加量过多,使得在此反应条件下部分催化剂在甘油相底部沉积,无法全部进入脂肪相界面,从而不能使原料充分反应,并且过多的催化剂用量会增加液体的黏稠度,增加物料进入催化剂孔道的难度,从而降低单甘酯的收率。综上,Zn-Mg-La 复合氧化物催化剂催化合成单甘酯的适宜催化剂用量为 0.6%。

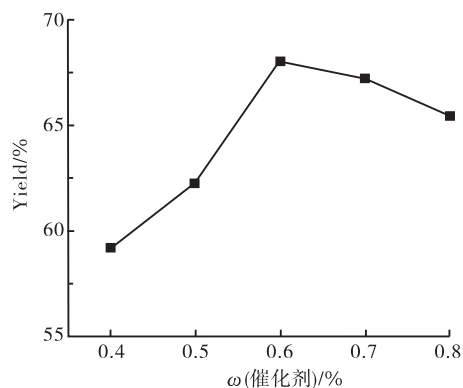


图 6 催化剂用量对单甘酯收率的影响

Fig.6 Effect of catalyst dosage on the yield of MAG

2.7 醇油比对单甘酯收率的影响

在 MAG 合成反应中,根据反应方程式,甘油与 TAG 化学计量比为 2 : 1。从热力学角度看,MAG 收率随 $n(\text{甘油})/n(\text{TAG})$ 增大(高于化学计量比)而增大。甘油过量可使反应朝正向进行,增大大豆油转化率。醇油物质的量比也可能会影响甘油在反应区的溶解度。图 7 为 Zn-Mg-La 复合氧化物催化剂在不同醇油比条件下对单甘酯收率的影响。醇油物质的量比在 3 : 1 时单甘酯收率的最大值为 68.1%,继续增加醇油比,MAG 收率降低,主要是由于在固体碱催化剂甘油解反应中,甘油相中几乎没不溶解酯,反应发生在脂肪相,而脂肪相与甘油几乎不溶。因此在较短的反应时间内,甘油会从亲水性较强的

$n(\text{甘油}):n(\text{大豆油})$	Yield/%
2:1	55.5
2.5:1	58.5
3:1	68.0
3.5:1	65.5
4:1	61.0

图 7 醇油比对单甘酯收率的影响

Fig.7 Effect of n (glycerol) : n (soybean oil) on the yield of MAG

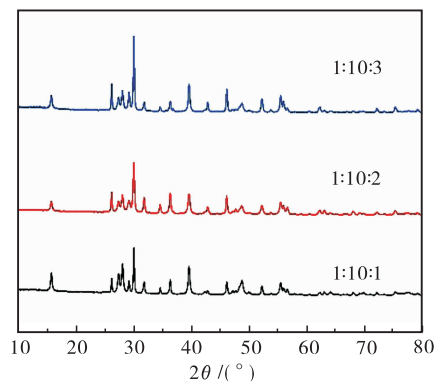


图 8 不同 La 添加量的催化剂 XRD 图

Fig.8 XRD spectrogram of catalysts with different La addition

(b) $n(\text{Zn}) : n(\text{Mg}) : n(\text{La}) = 1 : 10 : 1$

图 9 复合氧化物催化剂的 SEM 图

Fig.9 SEM of composite oxide catalysts

3 结 论

制备了 Zn-Mg-La 复合氧化物催化剂用于酯交换制备单甘酯。结果表明,当 $n(\text{Zn}) : n(\text{Mg}) : n(\text{La}) = 1 : 10 : 1$ 、焙烧温度 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、焙烧时间 6 h 时,催化剂的催化性能最佳。在反应时间 2 h 、反应温度 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、催化剂用量 0.6% 、醇油物质的量比 $3 : 1$ 时,单甘酯收率最高,为 68.1% 。采用 XRD 和 SEM 表征了催化剂的结晶结构和微观形态,结果表明,采用共沉淀法可以成功制备 Zn-Mg-La 复合氧化物催化剂,相比于 Zn-Mg 催化剂,La 元素的加入能够改变催化剂的微观结构,提高催化剂的催化活性。

参考文献:

- [1]杨菁,赵强忠,汪勇,等.单甘酯对酪蛋白乳浊液稳定性的影响[J].中国食品添加剂,2013(1):137-141.
- [2]刘晓艳,刘珊.单甘酯的功能特性及其在面制品中的应用[J].中国食品添加剂,2004(6):110-114.
- [3]赵正涛,李全阳,杨倩,等.单甘酯对牛乳体系稳定性影响机理的研究[J].食品科学,2009,30(23):123-126.
- [4]殷晶莉,杨占红.单甘酯的合成及在塑料工业中的应用[J].塑料助剂,2012(6):11-15.
- [5]戎红仁,赵斌,古宏晨,等.无机抗菌剂概述[J].化学世界,2000,41(7):339-342,372.
- [6]焦波,程艳娜,张世玲,等.单甘酯抗血栓形成作用研究[J].中国海洋药物,2006,25(4):26-29.
- [7]SAGALOWICZ L, LESER M E, WATZKE H J, et al. Monoglyceride self-assembly structures as delivery vehicles [J]. Trends in Food Science & Technology, 2006, 17(5): 204-214.
- [8]FERRETTI C A, SOLDANO A, APESTEGUÍA C R, et al. Monoglyceride synthesis by glycerolysis of methyl oleate on solid acid-base catalysts[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 161(3): 346-354.
- [9]WONG Y C, TAN Y P, TAUFIQ-YAP Y H, et al. Biodiesel production via transesterification of palm oil by using CaO-CeO_2 mixed oxide catalysts[J]. Fuel, 2015, 162: 288-293.
- [10]MORENO-PEREZ S, LUNA P, SENORANS J, et al. Enzymatic transesterification in a solvent-free system: synthesis of sn-2 docosahexaenoyl monoacylglycerol[J]. Biocatalysis and Biotransformation, 2018, 36(3): 265-270.
- [11]BANCQUART S, VANHOVE C, POUILLOUX Y, et al. Glycerol transesterification with methyl stearate over solid basic catalysts I. relationship between activity and basicity[J]. Applied Catalysis A: General, 2001, 218(1/2): 1-11.
- [12]FAN M M, LIU Y L, ZHANG P B, et al. Blocky shapes Ca-Mg mixed oxides as a water-resistant catalyst for effective synthesis of biodiesel by transesterification[J]. Fuel Processing Technology, 2016, 149: 163-168.
- [13]YAN S L, KIM M, MOHAN S, et al. Effects of preparative parameters on the structure and performance of Ca-La metal oxide catalysts for oil transesterification[J]. Applied Catalysis A: General, 2010, 373(1/2): 104-111.
- [14]董昌婷,曾桂凤,周永生,等.固体碱催化脂肪酸甲酯甘油解制备单甘酯[J].精细化工,2016,33(2):157-161.
- [15]GUO Z, XU X B. New opportunity for enzymatic modification of fats and oils with industrial potentials[J]. Organic & Biomolecular Chemistry, 2005, 3(14): 2615-2619.
- [16]KHARCHAFI G, JÉRÔME F, DOULIEZ J P, et al. Facile and regioselective mono-or diesterification of glycerol derivatives over recyclable phosphazene organocatalyst[J]. Green Chem, 2006, 8(8): 710-716.
- [17]MRÓZEK O, ECORCHARD P, VOMÁKA P, et al. Mg-Al-La LDH-MnFe₂O₄ hybrid material for facile removal of anionic dyes from aqueous solutions[J]. Applied Clay Science, 2019, 169(3): 1-9.

(责任编辑:谭晓荷)