

植物油脚的综合利用

王晓辉, 司南, 叶爱英, 姚成
(南京工业大学理学院, 江苏南京 210009)

摘要:根据国内外油脂化工产业的发展现状,在对植物油脚、植物沥青的成分进行分析研究的基础上提出了植物油脚深加工利用的新研究思路。采用作者所在课题组的研究路线,植物油脚经过综合利用,可得到甘油、二聚酸、异硬脂酸、生物柴油、植物甾醇和天然维生素 E 等重要化工原料和化学品,利用率可达 95% 以上。

关键词:植物油脚;植物沥青;综合利用

中图分类号: S216

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)11-0021-04

Comprehensive utilization of vegetable oil residue

WANG Xiao-hui, SI Nan, YE Ai-ying, YAO Cheng

(College of Science, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: According to the development status of oil chemical industry, the new thinking of research methods for deep processing and utilization of vegetable oil residue was put forward on the basis of analyzing the composition of vegetable oil residue and bitumen. It is possible to obtain some important chemical raw materials and products such as epichlorohydrin, dimer fatty acid, isostearic acid, biodiesel, plant sterol and natural vitamin E, etc. from oil residue by means of author's innovative technical process. The utilization ratio of oil residue could reach 95%.

Key words: vegetable oil residue; vegetable oil bitumen; comprehensive utilization

我国有丰富的油料资源,近年来,油脂工业发展迅猛,年精炼加工能力超过 1 460 万 t,但加工粗犷,技术相对落后,许多高档油脂化学品依赖进口。植物油脚是从毛油加工成精油过程中产生的下脚料,约占精油质量分数的 20%,在精炼加工过程中,年产生植物油脚近 300 万 t^[1]。目前植物油脚主要应用在以下 3 个方面:一是用于脱膜剂、防水沥青、人工饲料等粗产品的制备^[2-4];二是经过酸化、水解,生产不饱和脂肪酸(油酸和亚油酸等)和混合饱和脂肪酸^[5],但附加值低,同时副产大量植物沥青,约占植物油脚的 10%,主要作为重油燃烧处理,其中还含有 60%~70%的混合脂肪酸、5%~10%的植物甾醇及 5%左右的维生素 E 等,造成大量天然资源的浪费;三是随着生物柴油的发展,用于生产生物柴油的原料^[6]。纵观上述利用途径,均存在资源利用率低、资源价值未充分发挥的问题。

笔者所在课题组从废物资源综合利用、环境保护 2 个基本点出发,根据国内外油脂化工产业的发展现状和对植物油脚、植物沥青等的成分进行分析研究,提出了植物油脚深加工利用研究的课题,确定了研究工作思路,正在进行系统的研究。开展植物

油脚的深度加工符合国家的产业政策,全国油脂下脚料全部利用后,预期可年增加直接经济效益 60 亿元,具有巨大的经济效益和社会效益。

1 研究工作思路

具体思路框图如图 1 所示。

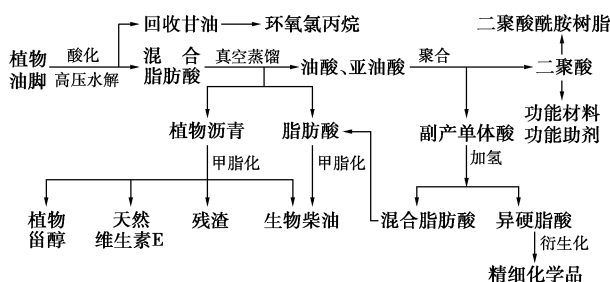


图 1 植物油脚的综合利用流程图

笔者所在课题组的研究工作思路是:植物油脚经酸化、高压水解生成混合脂肪酸和甜水,甜水中的甘油加以回收,用于生产环氧氯丙烷;混合脂肪酸真空蒸馏,得到油酸、亚油酸、精制混合脂肪酸和植物沥青;油酸和亚油酸经催化、高压聚合、多级分子蒸馏,得到二聚酸、单体酸和多聚体;单体酸经加氢后

收稿日期:2006-08-30

作者简介:王晓辉(1974-),男,博士生,wxh2116@163.com;姚成(1961-),男,博士,教授,博士生导师,目前主要从事精细有机合成、天然资源综合利用等方面的研究,通讯联系人,025-83587433, yaocheng@njut.edu.cn.

分离提取异硬脂酸和混合脂肪酸;植物沥青经甲酯化、蒸馏等过程,提取植物甾醇与天然维生素 E,残渣用作燃料;二聚酸和多聚体用于研究开发聚酰胺树脂、二聚酸尼龙、高档化纤油剂、功能表面活性剂、功能高分子材料等;精制混合脂肪酸用于生产生物柴油。

2 油脚的综合利用

2.1 甘油

植物油脚在水解过程中得到质量分数为 2% ~ 4% 的甘油甜水,采用膜分离、精制等技术得到工业甘油。甘油是重要的基础化工原料,但近年来随着生物柴油的逐步推广,副产品甘油的产量过剩,使其价格下跌,寻求甘油利用的新途径是目前油脂行业普遍关注的课题。比利时索尔维(Solvey)公司最近在法国 Tavaux 新建了甘油逆向生产环氧氯丙烷的工业化装置,预计 2007 年投入工业化生产。美国 Archer 公司最近计划采用先进技术实施甘油生产丙二醇项目,这些项目使甘油的大规模开发利用受到启发。笔者所在课题组也正在从事利用甘油逆向生产环氧氯丙烷的研究工作,采用两步法工艺,首先将甘油催化氯化、分离得到二氯丙醇,然后在碱性条件下脱去一分子氯化氢,环化生成环氧氯丙烷粗品,再经提纯等过程,得到质量分数在 99% 以上的环氧氯丙烷,母液循环利用。有关该研究的实验室工作已进入后期阶段。

2.2 油酸、亚油酸

笔者所在课题组开发的路线将油酸、亚油酸用于生产高纯度二聚酸,在催化剂作用下,利用油酸、亚油酸分子间发生氢质子迁移形成共轭双键,再与一分子油酸发生 1,2 加成反应,聚合成一分子二聚酸,同时发生碳骨架的裂解、重排及异构化,得到一分子异构脂肪酸^[7]。最终得到约 60% (质量分数,下同)的二聚酸和约 5% 的多聚体,同时副产约 35%

的单体酸,其中单体酸中大约含有 30% 的异硬脂酸。

2.2.1 二聚酸

高纯度二聚酸是高性能、环保型基础化工材料,主要用于合成高档聚酰胺树脂、液体环氧固化剂、功能高分子材料等^[8-12],广泛用于汽车、电子、航天、造船、涂料、印刷、纺织等领域。如用高纯度二聚酸制备的尼龙 N-36 在 0℃ 时仍保持柔软、高牢度、耐冲击等特点;二聚酸型缩水甘油酯环氧树脂是当代电子器件走向小型化、轻、薄部件组装立体化的重要材料;二聚酸二异氰酸酯用于固体火箭燃料、飞机和导弹的涂层等。

目前,国内二聚酸的生产技术与世界先进水平相比还存在较大差距,均采用以蒙脱土为催化剂、常压催化聚合、减压蒸馏生产技术,存在催化剂催化效率低,油酸、亚油酸转化率低(一般不超过 55%),产品中单体酸、多聚体含量较高,二聚酸质量分数仅为 70% ~ 85%,产品色度深,二聚酸副产品未充分利用等缺点。笔者所在课题组与江苏永林油脂化工有限公司合作,开发了高压催化聚合和多级分子蒸馏组合技术生产高纯度二聚酸,使油酸、亚油酸聚合转化率提高 10% 以上,产品二聚酸纯度达到 98% 以上,无机离子含量 < 50 μg/g,黏度(25℃)为 6 000 ~ 7 500 mPa·s,色泽 ≤ 3#,各项技术指标达到了国外公司同类产品的先进水平,为二聚酸延伸产品的开发及性能提高打下了坚实基础。

2.2.2 单体酸

单体酸的组成分析是植物油脚综合利用的依据。采用色谱-质谱联用(GC-MS)分析表明,其中含有十几种成分,饱和酸、不饱和酸质量分数分别占 66.36%、10.35%,直链酸、异构酸质量分数分别占 20.88%、30.02%^[13]。

异硬脂酸是一种支链甲基脂肪酸,甲基可位于主链之上的不同位置^[13],因此它是一种混合物,同时它又是一种完全饱和的产品。异硬脂酸及其衍生物

(上接第 20 页)

- [35] 娄文勇,宗敏华,范晓丹,等.水/有机溶剂双相中固定化啤酒酵母细胞催化有机硅酮不对称还原[J].生物化学与生物物理进展,2002,29(2):297-301.
- [36] Howarth J, James P, Dai J. Immobilized baker's yeast reduction of ketones in an ionic liquid, [bmim]PF₆ and water mix[J]. Tetrahedron Lett, 2001, 42(42): 7517-7519.
- [37] Rosche B, Breuer M, Hauer B, et al. Biphasic aqueous/organic biotransformation of acetaldehyde and benzaldehyde by zymomonas mobilis pyruvate decarboxylase[J]. Biotechnol Bioeng, 2004, 86(7): 788-

794.

- [38] Yang Z H, Yao S J, Guan Y X. A complex process of asymmetric synthesis of β-hydroxy ester by baker's yeast accompanied by resin adsorption[J]. Ind Eng Chem Res, 2005, 44(15): 5411-5416.
- [39] Erdélyi B, Szabó A, Birincsik L, et al. Process development of methylenedioxyphenyl- acetone chiral bioreduction[J]. J Mol Catal B: Enzym, 2004, 29(1/2/3/4/5/6): 195-199.
- [40] Nakamura K, Fujii M, Ida Y. Asymmetric reduction of ketones by geotrichum candidum in the presence of Amberlite XAD, a solid organic solvent[J]. J Chem Soc Perkin Trans 1, 2000(19): 3205-3211. ■

如异硬脂酸异丙酯、异硬脂酸异硬脂酯等具有低温流动性好、抗氧化、保湿等特点,广泛用于化妆品配方、护发产品的调理剂及高档润滑油脂等,属于高档油脂化学品^[14]。

利用单体酸分离出异硬脂酸的研究国外已经实现产业化,但相关提取技术未见详细报道。国内由于受到原料的限制,生产尚处于空白状态。随着我国二聚酸的副产品单体酸产量的逐年提高,进行异硬脂酸的分离利用十分必要。在笔者课题组的前期工作中,采用包合方法对加氢之后异硬脂酸的分离提取进行了初步的探索,成功分离获得了异硬脂酸产品,异硬脂酸的提取率已达到80%左右,而包结剂可回收利用。

2.3 植物沥青

植物沥青是植物油脚经酸化、水解、蒸馏提取脂肪酸后的废弃物,因色如沥青,故称为植物沥青,约占植物油脚质量分数的10%,目前主要作为重油燃烧处理。经笔者的初步分析表明,其中还含有60%~70%的混合脂肪酸、5%~10%的植物甾醇及5%左右的天然维生素E等,而混合脂肪酸是生产生物柴油的主要原料,植物甾醇和维生素E是高档天然油脂化学品,具有非常广泛的应用,直接作为重油燃烧会造成宝贵天然资源的重大浪费。笔者所在课题组初步探索了从植物沥青中提取混合脂肪酸、植物甾醇和维生素E的方法,已取得初步成果。

2.3.1 天然维生素E

天然维生素E具有良好的生物活性,是国内外供应十分紧张的医药、营养、化妆品原料^[15]。笔者所在课题组采用甲酯化、皂化的方法,对从植物沥青中提取天然维生素E的路线进行了研究,取得了初步的结果。但该路线存在试剂用量大、废水排放多等缺点,目前正在探索采用甲酯化、分子蒸馏的路线提取维生素E。

2.3.2 植物甾醇

植物沥青的甾醇是以环戊烷多氢菲为骨架的一类天然营养物质,具有降低胆固醇、抗癌、防治心脏病及前列腺疾病之功效,广泛用于甾体激素药物、食品、化妆品、抗氧化剂及广谱抗菌的三唑类农用杀菌杀虫剂的合成^[16-20]。

植物油脚提取油酸、亚油酸和混合饱和脂肪酸之后,使植物甾醇得到了富集,是提取植物甾醇等很好的原料。笔者所在课题组的研究表明,利用植物沥青不仅可以获得植物甾醇,还可以获得植物甾醇酯,相关研究已申请了国家发明专利^[21-22]。经分

析表明,分离获得的植物甾醇主要是 β -谷甾醇等的混合物,其中 β -谷甾醇质量分数可达75%~85%。目前,一方面对现有提取技术进行改进,以增加提取率,降低提取成本,另一方面研究获得高纯度 β -谷甾醇的方法。

2.3.3 残渣

残渣占植物沥青质量分数的15%~30%,主要是一些高沸点的烃类,除可作为重油燃料外,还可进一步研究提取磷脂、萜类化合物等,相关课题有待于进一步研究。

2.4 生物柴油

生物柴油是20世纪后期发展起来的新兴能源,具有十六烷值较高(>49)、含氧量高、无毒、运动黏度高、闪点高、低温流动性好等特点,成为世界各国广泛开发的热点。但随着产业化规模的不断扩大,原料供应紧张在所难免。如何提高油脂的利用率和深度加工程度,降低生物柴油成本将被广泛关注。笔者所在课题组与江苏永林油脂化工有限公司合作,对该课题进行了较深入的研究。利用上述过程获得的混合脂肪酸和脂肪酸酯生产生物柴油产品,除了具有普通生物柴油的共同优点外,残碳值为0.05%,远低于同类产品的0.3%;游离甘油和总甘油质量分数为0.01%,降低了积碳问题;碘值低、低温性能优异、十六烷值高;产品含有抗氧化剂、稳定性好;燃烧后的残渣含量减少了1/2,有效地保护了汽车清滤器和发动机。将中试生产的产品投入大型柴油机客车用户使用后,发现除冷滤点较高外,其主要性能指标,如闪点、运动黏度、硫含量、密度等至少能达到0#柴油标准。该研究国内外未见报道。

3 市场前景

目前国内对环氧氯丙烷的需求持续快速增长,2005年超过20万t/a以上,而国内总生产能力仅为11万t/a左右,严重供不应求;高纯度二聚酸的需求量超过1万t/a,主要依赖进口;植物甾醇的需求量达2万t/a,其中仅制药行业的需求量就有约3000t/a。而国内的产品质量低,生产污染严重,总产量不足1000t/a,仅日用化学品行业每年需进口异硬脂酸数千吨;国内外生物柴油生产成本较高,制约了生物柴油产业的发展。

如果以年产300万t油脚、80%综合利用率计算,可生产甘油3.24万t/a;生物柴油80.90万t/a,是美国当前生物柴油总生产能力的2.53倍;高纯度二聚酸15.60万t/a;异硬脂酸2.14万t/a;植物甾醇

1.80 万 t/a;天然维生素 E 1.20 万 t/a,具有明显的经济效益和社会效益。

4 结语

(1)植物油脚的高效清洁利用是油脂加工研究的必然发展趋势。随着油脂加工及生物柴油产业的发展,油脂的消耗将不断增加,供需矛盾日益突出,开发油脂的高效清洁利用技术,对降低生产成本、提高经济和社会效益,促进油脂加工业的可持续发展具有重要作用。国内对相关技术的研究还比较薄弱,应该引起高度的重视。

(2)二聚酸功能高分子材料是电子器件微型化、立体化及国防工业现代化等方面的重要材料,同时在汽车、航空航天等高新技术领域具有很好的应用前景。但我国研发工作相对落后,应加大二聚酸功能高分子材料的研究力度。

(3)利用植物油脚生产甘油、高纯度二聚酸、异硬脂酸、植物甾醇和天然维生素 E 等重要基础化工原料和高档油脂化学品、同时联产生物柴油的技术路线,有效解决了油脂工业所产生的植物油脚利用率低的问题,具有非常明显的经济效益和社会效益,是一条非常有前途的工艺路线。

参考文献

- [1] 王瑞元.我国粮油工业的现状与今后发展趋势[J].粮油加工与食品机械,2006(4):8-12.
- [2] 李德忠,张雄.油脚的综合利用——LDG-1 水泥预制构件隔离剂的生产和应用[J].现代商贸工业,2001(12):38-40.
- [3] 孙勤.利用植物油脚合成油脚沥青的技术工艺[J].中国建筑防水,2001(4):28-30.
- [4] 赵冬梅,曹毅.利用水化油脚制取饲用脂类浓缩料[J].中国饲料,2000(10):25-26.
- [5] 罗明良,郭焱,李继勇,等.利用工业油脚或皂脚制备混合脂肪

- 酸[J].西安石油学院学报:自然科学版,2002,17(3):35-39.
- [6] 李为民,徐春明.大豆油脚浸出油制备生物柴油及性能研究[J].中国油脂,2006,31(4):68-71.
- [7] 张金廷.脂肪酸及其深加工手册[M].北京:化学工业出版社,2002.
- [8] 袁源,姚成.印刷油墨用醇溶性聚酰胺树脂的研制[J].中国胶粘剂,2006,15(2):14-17.
- [9] 袁源,姚成.二聚酸型聚酯酰胺热熔胶的合成[J].中国胶粘剂,2005,14(12):18-21.
- [10] Industrial Technology Res Inst, Hsinchu. Nylon copolymers containing dimeric acid comonomers:US,6835800B2[P].2003-07-17.
- [11] Celanese Corp. Erasable recording medium containing dimer acid polyamide resin:US,4478782[P].1984-10-23.
- [12] Lion Corp. Optical material made of synthetic resin containing polyamide resin originated from dimer acid:JP,9012716[P].1997-01-14.
- [13] 叶爱英,张培培,邵飞鹰,等.单体酸化学组成的 GC-MS 分析[J].南京工业大学学报,2006,28(3):76-78.
- [14] Roehl E L, Sackers P J D, Brand H M. Isostearic acid and isostearic acid derivatives[J]. Cosmetics and Toiletries, 1990, 105:79-87.
- [15] 吴时敏.功能性油脂[M].北京:中国轻工业出版社,2001:135-222.
- [16] 徐兆瑜.医药中间体的发展和市场前景(一)[J].医药中间体及其化工原料,2004(1):5-9.
- [17] 崔杨棣.油脂中甾醇资源开发及其在甾体药物工业中的应用[J].粮食与油脂,1997(4):25-35.
- [18] 梁梦兰.一种新型非离子表面活性剂的制备和应用[J].表面活性剂工业,2000(4):1-7.
- [19] Anna M L, Lena H D. A study on the influence of fucosterol on thermal polymerization of purified high oleic sun-flower triacylglycerols[J]. J Sci Food Agric, 1999, 79:573-579.
- [20] Hepburn P A. Safety evaluation of phytosterol esters: Part 2. Subchronic 90-day oral toxicity study on phytosterol esters—a novel functional food[J]. Food Chem Toxicol, 1999, 37:521-532.
- [21] 南京工业大学.一种从植物油沥青中提取植物甾醇乙酸酯的方法:中国,1763068A[P].2006-04-26.
- [22] 南京工业大学.一种从植物油沥青中提取植物甾醇的方法:中国,1807444A[P].2006-07-26. ■

阿克苏诺贝尔勾画未来 3 年发展蓝图

阿克苏诺贝尔公司(Akzo Nobel)日前公布其未来 3 年的发展策略及目标,准备着手一系列战略性举措,加速其盈利增长速度,同时进一步巩固该公司在全球重点涂料及化学品市场的领导地位。

在英国伦敦为投资者、分析师及新闻媒介举行的一个名为《为未来发展做好准备》的报告会上,阿克苏诺贝尔首席执行官魏思瀚介绍了该公司在未来 3 年的业务增长策略和发展目标。魏思瀚表示:“本公司已经为涂料及化学品业务制订了一个全面、有针对性的发展方案,令阿克苏诺贝尔踏入新的纪元。在过去一段时间,我们成功

地把一些表现欠佳的业务部门拨回正轨,也实施了一系列效果立竿见影的业务调整计划,现在阿克苏诺贝尔已经准备就绪,全力加速所有业务领域的发展势头”。

展望阿克苏诺贝尔的未来发展策略,魏思瀚指出,业务革新、进行收购及全新投资项目将是其三大手段。展望未来 3 年,魏思瀚表示阿克苏诺贝尔的目标是在特定市场,公司的业务增长率将超越市场水平,而运营 ROI(资本回报率)超过 20%,为了达到这些目标,阿克苏诺贝尔计划在一些成熟市场把运营成本减低 1 亿欧元,这些举措将为股东带来更大的价值。(苗芄)