

不饱和酸单甘酯的研制

倪永全 杜志云 黄旭东 王若云

(化学工程系)

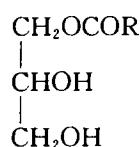
摘要 采用脂肪酸甲酯甘油解、油酯甘油解、脂肪酸与甘油直接酯化以及脂肪酸与缩水甘油反应分别可制得 α -MG 含量为 55%, 45%, 45% 和 75% 的不饱和酸单甘酯。

主题词 醇解; 酯化; 甘油酯 / 单甘酯

中图分类号 TQ649.5

0 前言

单脂肪酸甘油酯(简称单甘酯, MG)是一种重要的非离子表面活性剂, 其结构式如右。在国内市场上饱和酸($C_{16} \sim C_{18}$)单甘酯产品有两种: 一种为单甘酯含量 30%~45% 的产品; 一种为经分子蒸馏后的产品, 单甘酯含量 90% 以上。



油酸单甘酯是不饱和脂肪酸的单甘酯, 它与饱和酸单甘酯相比能更有效地降低溶液的表面张力^[1], 乳化能力较好; 在制作炼乳及豆腐中可以抑制起泡; 在制作冰淇淋、蛋糕和起酥油时用作乳化剂; 油酸单甘酯在纤维水溶液整理时能形成稳定的乳液; 在纤维精纺中, 可以减少纤维之间的摩擦, 抑制静电积累, 防止纤维断裂; 在 PVC 加工中是一种优良的内部润滑剂^[2]; 在皮肤增白剂中常使用 1%~5% 的油酸单甘酯^[3]; 不饱和酸单甘酯在药物制剂中亦有应用^[4]。然而至今在国内市场上尚未见到有这类产品供应。作者在实验室中进行了研究, 以期得到色泽较浅、单甘酯含量高的产品。

1 实验部分

1.1 实验原料

甘油, 药用级, 上海制皂厂生产; 油酸 I, 从牛羊油脂肪酸中提取, 上海制皂厂生产, 油酸含量 78.24%; 茶油, 湖南省长沙市市场上购得, 掺有其它油脂, 脂肪酸中油酸含量 57.98%, 亚油酸含量 34.40%; 油酸 II, 由上述茶油制得; 精制豆油, 崇明油脂化工一厂生产; 缩水甘

收稿日期: 1995-01-06

油,自制,含量 $\geq 96\%$;高纯油酸,自制,含量 $\geq 98\%$.

1.2 主要仪器

ZX-4 真空泵;TC-15 电热套;722 分光光度仪。

1.3 分析方法

酸价、过氧化值、 α -单甘酯和甘油含量的测定采用文献[5]中的方法;色泽按 APHA 标准用 722 分光光度仪测定^[6];饱和及不饱和羰值采用文献[7]中的方法。

1.4 实验方法

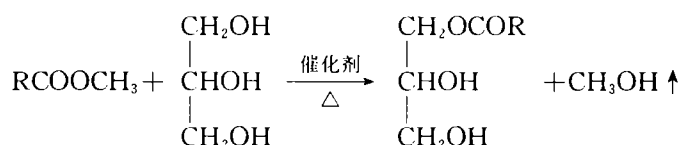
1) 脂肪酸甲酯的甘油解、油脂的甘油解、脂肪酸与甘油的直接酯化法制备单甘酯 将原料以一定的比例加入到 250ml 四口瓶中,投入一定量的催化剂,在抽真空、搅拌和 N_2 流保护下脱水一段时间,再升温到 180℃ 反应一定时间,然后升温至 215~220℃ 反应一段时间。反应结束时将反应物迅速冷却至 180℃ 以下,然后继续冷却到 120℃,用酸分解催化剂。

2) 缩水甘油与高纯油酸制备单甘酯 将一定量的脂肪酸与催化剂加入到四口瓶中、搅拌加热至 100℃,滴加缩水甘油,至酸价 ≤ 4 时停止反应、冷却、中和。

2 结果与讨论

2.1 脂肪酸甲酯甘油解制备单甘酯

脂肪酸甲酯与甘油的反应方程式如下:



生成的 MG 进一步与甲酯反应,可生成二甘酯、三甘酯。

2.1.1 正交试验 将反应温度固定在 215~220℃,以油酸 I 的甲酯为原料,选择甲酯与甘油的摩尔比、催化剂用量、反应压力和反应时间四个因素、三个水平进行试验。试验安排及结果分析示于表 1,2,3 和图 1 中。

表 1 因素水平的确定

水平	A 甘油:甲酯 (摩尔比)	B 反应时间 (min)	C 压力 (kPa)	D 催化剂 (W/W %)
1	1.5	50	18.7	0.1
2	2.0	30	24.0	1.0
3	2.5	20	13.3	0.5

表 3 极差分析

极差	A	B	C	D
k_1	35.37	44.64	11.55	25.07
k_2	41.00	37.62	11.09	12.09
k_3	39.23	36.35	32.97	51.11
R	8.63	8.29	11.57	26.36

表 2 正交试验的安排及其结果 $L(3^4)$

编号	A	B	C	D	α -MG (%)
1	1	1	3	2	36.47
2	2	1	1	1	39.66
3	3	1	2	3	57.79
4	1	2	2	1	20.54
5	2	2	3	3	47.42
6	3	2	1	2	11.89
7	1	3	1	3	19.09
8	2	3	2	2	44.93
9	3	3	3	1	15.02

由极差分析和直观分析结果可知,影响 α -MG 生成的顺序为 $D > C > A \geq B$, 最佳条件为 $A_2B_1C_1D_3$ 。由图 1 可知,进一步延长反应时间,可增加 α -MG 的生成量。但由于原料中含有双键,延长时间会影响产品的色泽,反应时间以 50~60min 为宜。通常增加甘油与甲酯的

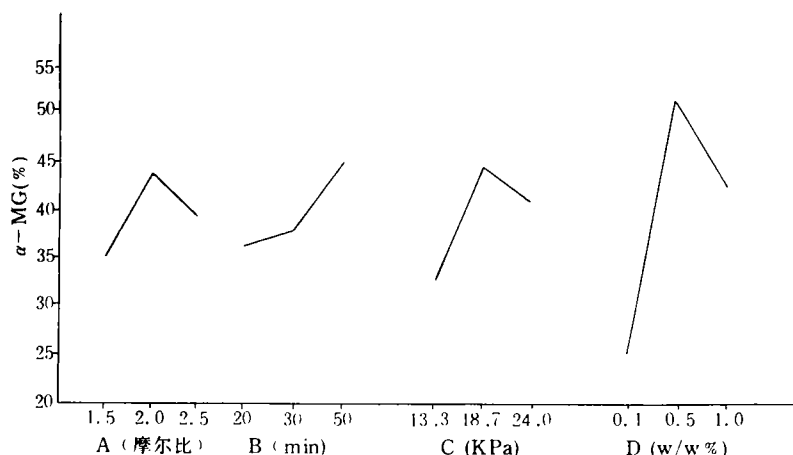


图 1 直观分析图

摩尔比,有利于单甘酯的生成,但由图 1 可见,摩尔比增至 2.5 时,单甘酯的含量反而降低,这可能是由于某些交互作用的影响所致。根据上述情况,选择 $A_2B_1C_1D_3$ 优化条件进行了两次实验,实验产品中的 α -单甘酯含量为 56.56% 和 59.45%。

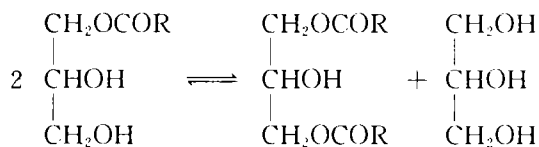
2.1.2 冷却速度对 MG 含量的影响 在相同的条件下进行了脂肪酸甲酯的甘油解实验。当反应结束时采用不同的冷却速度使产物冷却到 180℃ 以下,结果如表 4。

表 4 冷却速度对 α -MG 含量的影响

冷却速度*	2	3	4	5
α -MG (%)	63.24	56.56	39.20	36.12

* 2 冷却最快 5 冷却最慢 文中未标注冷却速度数值的均采用冷却速度 3

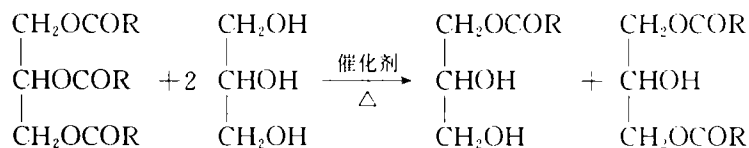
由表 4 可知,冷却速度愈快,产物中 α -MG 含量愈高。这是由于在高温下甲酯与甘油反应生成的单甘酯会在冷却过程中歧化成二甘酯和甘油^[8]



因此,反应结束后,迅速冷却反应产物至 180℃ 以下,可减少歧化反应提高产物中的单甘酯含量。

2.2 油脂与甘油醇解制备单甘酯

油脂与甘油的醇解反应方程式为



二甘酯进一步与甘油反应生成单甘酯。

2.2.1 不同摩尔比对产品组成的影响 在温度220~225℃,催化剂用量0.15%,反应1.5h的条件下,以茶油为原料,改变油脂与甘油的摩尔比,结果如表5.

表5显示,当油脂与甘油的摩尔比由1:2.1增加到1:3.0时,产物中单甘酯的含量迅速增加。此后,再进一步增加摩尔比,α-MG的含量增加很少。

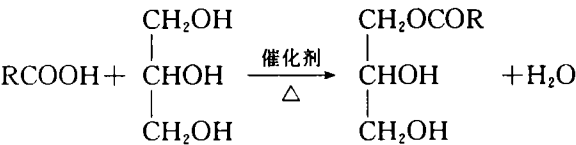
以极度硬化油和精制豆油为原料,当摩尔比为1:3.0时,α-MG的含量分别为43.51%,41.89%,甘油含量分别为6.14%,6.06%。精制豆油制得的单甘酯色泽较浅。

2.2.2 采用冷却速度1的试验 采用精制豆油,在豆油:甘油为1:3.0(或2.1)(摩尔比)、催化剂0.15%下反应1.5h,然后采用冷却速度1进行冷却。结果如表6.

表6表明,在油脂甘油解反应中增加冷却速度,可提高产物中的单甘酯含量,而以摩尔比高的更为显著。采用冷却速度1,在工业上易于实施。

2.3 脂肪酸与甘油直接酯化制单甘酯

脂肪酸与甘油直接酯化的反应式为



单甘酯进一步与脂肪酸反应会生成二甘酯、三甘酯。

2.3.1 脂肪酸的预处理 不饱和脂肪酸在贮存过程中,过氧化值和羰值均会升高,使用这种原料不易制得色泽较浅的产品。为此,对其进行了预处理,并用处理过的油酸制备单甘酯。预处理的结果见表7.

表 7 原料及处理样的分析值

样 品		色泽 (Hazen)	羰 值 (μmol/g)			过氧化值 (%)
			不 饱 和	饱 和	总羰值	
茶油酸	原料	467	25.47	21.67	47.14	1.032
	处理样	274	5.90	15.02	20.90	0.024
糠油酸	原料	1035*	11.26	13.49	24.75	0.094
	处理样	458	4.01	12.12	16.13	0.011
精制豆油		579	4.39	4.22	8.61	0.136

注:色泽较深的样品,用95%乙醇稀释到一定范围,再换算成原料色泽。

由表7可知,油酸经处理后,不饱和羰值和过氧化值明显降低,色泽变浅的原料热稳定性较好,见表8.

表 5 不同摩尔比的实验结果

摩尔比 (茶油:甘油)	α-MG(%)	甘油(%)
1:2.1	36.79	4.76
1:2.8	43.09	7.76
1:3.0	48.07	8.40
1:4.0	48.81	7.47
1:5.0	49.03	8.51
1:6.6	51.55	8.78

表 6 采用冷却速度1的实验结果

摩尔比	冷却速度	α-MG(%)	甘油(%)
豆油:甘油 1:3.0	冷却3	41.89	6.06
	冷却1	49.12	9.83
豆油:甘油 1:2.1	冷却3	36.79	4.78
	冷却1	37.45	5.71

表 8 表明,茶油酸处理样和精制豆油的色泽稳定性优于原料茶油酸,说明不饱和羰值和过氧化值较低的样品色泽稳定性较好。

2.3.2 脂肪酸与甘油的直接酯化

1) 硬脂酸与甘油以 1:1.1 的摩尔比、在 0.1% 催化剂的条件进行反应采用 1 的冷却速度,其结果见表 9。

表 9 表明,反应时间以 1.5~2.5h 为宜。

表 8 色泽浅的样品的稳定性试验结果

样 品	原样色泽	热氧化色泽 稳定性*	热色泽 稳定性**
茶油酸	467	2190	2080
茶油酸处理样	274	786	618
精制豆油	579	635	602

* 热氧化色泽稳定性(APHA): 将 20ml 样品加入到 2.0cm×70cm 试管中,置于大气下、150℃ 加热 3h,测定其色泽。

** 热色泽稳定性(APHA): 装置同*, N₂ 流量 300ml/min, 205℃ 加热 1h,测定其色泽。

表 9 反应时间与 MG 含量的关系

反应时间 (h)	α -MG (%)	单甘酯 (%)	甘油 (%)	酸价
0.5	43.42	48.25	8.87	5.02
1.5	46.83	50.91	7.82	1.37
2.0	43.66	48.03	6.69	1.74
2.5	45.39	49.07	7.08	0.71
3.0	42.52	46.70	7.27	1.72

2) 油酸与甘油直接酯化。各种脂肪酸与甘油直接酯化制取单甘酯的数据见表 10。

由表 10 可知,在摩尔比 1:1.1 的条件下,采用冷却速度 1,可使产物中的单甘酯含量稳定(41%~45%)。增加甘油用量,亦可使产物中的单甘酯含量达到 45% 左右。

几种不饱和酸单甘酯的色泽及有关分析值见表 11。

表 10 直接酯化数据

原 料	冷却 速度	原料/甘油 (摩尔比)	反应时 间(h)	催化剂用 量(%)	α -MG (%)
处理茶油酸	3	1:1.1	3	0.15	36.69
	3	1:1.5	2	0.15	45.44
处理糠油酸	3	1:1.1	3	0.15	40.76
	1	1:1.1	3	0.15	41.67
硬脂酸	3	1:1.1	3	0.15	36.77
	3	1:1.5	2	0.15	45.44
	1	1:1.1	1.5	0.10	46.83
	1	1:1.1	2	0.10	43.66

表 11 几种单甘酯产物的分析值

样 品	色泽 (Hazen)	羰值(μ mol/g) 不饱和	过氧化值 饱和 (%)	过氧化值 (%)
茶油酸 MG	1300	10.18	6.76	0.134
糠油酸 MG	5450	18.17	8.17	0.211
精制豆油 MG	1400	8.31	9.67	/

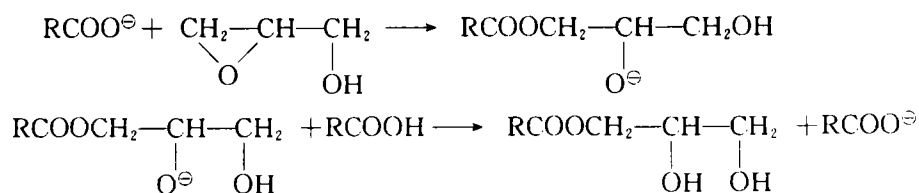
由表 11 可见,糠油酸单甘酯色泽较深,茶油酸和精制豆油单甘酯色泽较浅。

对照表 7 数据可知,原料经反应后,不饱

和羰值和过氧化值均有升高,糠油酸的不饱和羰值上升最多,单甘酯的色泽亦最深。

2.4 高纯油酸与缩水甘油反应制取单甘酯

这一反应为 S_N2 反应,反应式如下



以 NaOH 作催化剂,合成了高纯油酸单甘酯。反应条件和产物分析数据见表 12。

由表 12 可见,在摩尔比较低的情况下单甘酯含量较高。

表 12 缩水甘油制单甘酯的条件及产物分析值

原料	原料/缩水甘油 (摩尔比)	催化剂 w/w(%)	反应温度 (℃)	反应时间 (min)	产物分析			
					酸价 (mg KOH/g)	α - MG (%)	MG (%)	甘油 (%)
油酸	1 : 1.1	0.3	100	180	4.0	77.45	/	1.17
硬脂酸	1 : 1.1	0.3	100	140	1.4	81.86	89.22	2.51

3 结 论

1) 在脂肪酸甲酯甘油解、油脂甘油解和脂肪酸甘油直接酯化反应结束时,尽量缩短冷却至 180℃的时间,可减少冷却过程中单甘酯的歧化,提高产物中单甘酯的含量。

2) 脂肪酸甲酯甘油解,产物中 α - 不饱和脂肪酸单甘酯的含量可达 55%以上;油脂甘油解和脂肪酸甘油直接酯化法在合适的反应条件下,产物中的 α - 单甘酯含量可达 45%左右。脂肪酸与缩水甘油反应可制得 α - MG 为 75%以上的产物。使用过氧化值和羰基值低的原料,可制得色泽浅的不饱和酸单甘酯。

参 考 文 献

- 1 张万福. 食品乳化剂. 轻工业出版社,1993
- 2 任春华等. 表面活性剂工业,1993(3),25
- 3 日 91-30567,日 88-190882
- 4 国际申请 86-5694,84-2076
- 5 黎顺兰. 油脂及其衍生物的标准分析方法. 粮食部陕西油脂科学研究所,1981
- 6 毛培坤. 合成洗涤剂工业分析. 轻工业出版社,1988
- 7 Henick A S, et al. JAOCs,1954,31(3):88~91
- 8 Fischer W. Fette-Seifen-Anstrichmittel,1981,83:507~510

Research of Unsaturated Fatty Acid Monoglyceride

Ni Youquan Du Zhiyun Huang Xuedong Wang Ruyun
(Dept. of Chem. Eng.)

Abstract Unsaturated fatty acid monoglyceride (MG) products containing α -MG of 55%, 45%, 45% and 75% are prepared respectively from fatty acid methylester glycerolysis, triglyceride glycerolysis, direct esterification of fatty acid with glycerol, and addition of glycidol with fatty acid, respectively.

Subject-words Alcoholysis; Esterification; Glyceride / Monoglyceride