

尿素包合法制备高纯度油酸乙酯的 工艺条件优化

程亚鹏, 毕艳兰, 刘伟, 李爽

(河南工业大学粮油食品学院, 郑州 450001)

摘要:油酸乙酯在化工、医药和食品等行业具有较高的实用价值。为了满足市场对高纯度油酸乙酯的需求,以高油酸花生油为原料,乙酯化后通过尿素包合法制备高纯度油酸乙酯。考察了乙酯与尿素质量比、乙酯与95%乙醇质量体积比、回流温度、回流时间、结晶温度以及结晶时间对包合后油酸乙酯纯度及乙酯收率的影响。通过响应面优化得到尿素包合法制备高纯度油酸乙酯的最佳工艺条件为:乙酯与尿素质量比1:1.2,乙酯与95%乙醇质量体积比1:5,回流温度50℃,回流时间30 min,结晶温度22℃,结晶时间1 h。在最佳工艺条件下油酸乙酯纯度为(90.82±0.04)%,油酸乙酯的相对含量达到(90.82±0.04)%,乙酯收率为(59.2±0.2)%。该工艺方法对工业化生产高纯度(90%以上)油酸乙酯有一定的参考价值。

关键词:高油酸花生油;尿素包合;油酸乙酯纯度;乙酯收率

中图分类号:TS201.1;TQ225.2 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2018)09-0001-07

Optimization of preparation of high purity ethyl oleate by urea inclusion method

CHENG Yapeng, BI Yanlan, LIU Wei, LI Shuang

(College of Food Science and Technology, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Ethyl oleate has a high practical value in chemical, pharmaceutical and food industries. To meet the market demand for high purity ethyl oleate, the preparation process of high purity ethyl oleate by urea inclusion of fatty acid ethyl esters from high oleic acid peanut oil was researched. The effects of mass ratio of ethyl ester to urea, ratio of ethyl ester to 95% ethanol, reflux temperature, reflux time, crystallization temperature and crystallization time on the purity of ethyl oleate and yield of ethyl ester were studied. The response surface methodology was employed to optimize the purity of ethyl oleate and yield of ethyl ester after inclusion. The optimal preparation conditions were obtained as follows: mass ratio of ethyl ester to urea 1:1.2, ratio of ethyl ester to 95% ethanol 1:5, reflux temperature 50℃, reflux time 30 min, crystallization temperature 22℃, and crystallization time 1 h. Under these conditions, the purity of ethyl oleate was (90.82±0.04)% and its relative content was (90.82±0.04)%, and the yield of ethyl ester was (59.2±0.2)%. Thus, the process had certain reference value for the industrial production of high purity (90% or more) ethyl oleate.

Key words: high oleic acid peanut oil; urea inclusion; purity of ethyl oleate; yield of ethyl ester

收稿日期:2018-04-09;修回日期:2018-05-31

基金项目:河南省自然科学基金重点项目(1623004110046)

作者简介:程亚鹏(1992),男,硕士研究生,研究方向为油脂化学(E-mail)Chengyapeng921206@163.com。

通信作者:毕艳兰,教授(E-mail)bylzry@126.com。

油酸乙酯,属于高级脂肪酸醇酯,室温呈现淡黄色油状液体,具有特殊的香气^[1],在化工、医药和食品等行业具有较高的使用价值:化工上可作为润滑剂、增塑剂等^[2-3];医药上可作为脂类药物的优良溶剂和微乳剂^[4];食品上可作为烘烤食品、乳制品等的香精配方^[5]。一般,高级脂肪酸及其酯的分离方

法主要有分子蒸馏法^[6]、超临界萃取法^[7]、低温结晶法^[8]、尿素包合法^[9]。其中,尿素包合法是根据脂肪酸不饱和度的差异实现分离的,尿素分子在结晶过程中能与饱和脂肪酸形成稳定的包合物析出,与单不饱和脂肪酸形成不稳定包合物,而多不饱和脂肪酸由于双键较多,具有一定的空间构型,不易被尿素包合。故利用此性质可以将不同类型的脂肪酸分开^[10],此法操作方便、设备简单、分离效果好,能够得到纯度很高的高级脂肪酸及其酯。胡伟等^[11]以油茶籽油脂肪酸为原料,利用尿素包合法富集其中的油酸,在 $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下,经1次包合11.3 h,得到的油酸纯度为92.9%,回收率为39.0%。范明明等^[12]选用棉油酸为原料,采用尿素包合和选择性加氢结合法制备高纯油酸,在 $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下包合8 h,油酸含量由36.6%提高至77.5%,再通过进一步的选择性加氢使油酸含量提高至90.3%。而脂肪酸与脂肪酸酯在溶剂乙醇中的溶解度存在差异,这可能会导致尿素包合的工艺条件不同。路光辉等^[13]以油茶籽油脂肪酸甲酯为原料,通过2次尿素包合富集其中的油酸甲酯,在 $3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下进行1次包合,得到的产物在 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 进行2次包合,共包合26 h,得到纯度为93.53%的油酸甲酯产品。目前,不少学者利用尿素包合法对油酸和多不饱和脂肪酸及其酯的分离纯化工艺进行了研究,但想要从油茶籽油、橄榄油、葵花籽油等中得到纯度大于90%的油酸/油酸单酯产品所需要的工艺条件比较苛刻,产品收率偏低,有时需要两种方法相结合才能达到目的。

随着诸多育种专家的研究,高油酸油料(花生、油菜籽、大豆)已成功上市^[14],其中,高油酸花生油中油酸含量约80%,与油茶籽油、橄榄油中油酸含量相当,且高油酸花生油中还含有4%左右的二十碳以上的长碳链饱和脂肪酸^[15],为1次尿素包合法从高油酸花生油中制备高纯度油酸提供了可能。本研究利用高油酸花生油为原料,采用尿素包合制备高纯度油酸乙酯,并通过单因素试验和响应面法对包合条件进行优化。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 原料与试剂

高油酸花生油(酸值(KOH)0.84 mg/g,过氧化值2.3 mmol/kg,水分及挥发物0.06%),河南滑县三美油坊提供。

乙醇(95%)、无水乙醇,均为分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司;正己烷(色谱纯)、正己烷(分析纯)、尿素(纯度 $\geq 99\%$),天津市科密欧化

学试剂有限公司;氢氧化钠(分析纯),天津市光复科技发展有限公司。

1.1.2 仪器与设备

6890N 气相色谱仪,美国安捷伦科技公司;DF-101S型集热式恒温加热磁力搅拌器、SHZ-D(Ⅲ)型循环水式真空泵,巩义市予华仪器有限责任公司;SD15R-30-A12Y型制冷加热循环水浴,北京五洲东方科技发展有限公司;DFY-5/30型低温恒温反应浴,巩义市科瑞仪器有限公司;JSM-7500F型扫描电子显微镜,日本JEOL公司;DT1002A型电子天平,常熟市佳衡天平仪器有限公司;BSA224S型电子天平,赛多利斯科学仪器有限公司(北京)。

1.2 试验方法

1.2.1 高油酸花生油脂肪酸乙酯的制备

脂肪酸乙酯的制备方法参照文献^[16]并加以修改。称取2.16 g 氢氧化钠于1 000 mL 三口烧瓶中,加入160 g 无水乙醇与432 g 高油酸花生油,在氮气保护下于 $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 油浴磁力搅拌反应1 h。反应完毕,冷却至室温,减压旋蒸除去过量乙醇,然后倒入分液漏斗中静置分层,分离出下层的氢氧化钠、甘油和皂,用蒸馏水洗至中性,减压旋蒸脱水,得到高油酸花生油脂肪酸乙酯。

1.2.2 尿素包合法富集油酸乙酯

称取一定量的尿素置于三口烧瓶中,加入95%乙醇,一定温度下加热搅拌回流至尿素完全溶解,称取1.2.1中制得的高油酸花生油脂肪酸乙酯30 g,加入烧瓶,回流一定时间,冷却到室温,转移至烧杯并放置于制冷加热循环水浴中一定温度下结晶包合一定时间,减压抽滤分离去除尿素包合物;抽滤得到的滤液减压旋蒸脱除乙醇后,用蒸馏水洗至中性,减压旋蒸脱水,得到纯化油酸乙酯产品。按下式计算乙酯收率。

$$\text{乙酯收率} = \frac{\text{包合后液相混合脂肪酸乙酯质量}}{\text{包合前混合脂肪酸乙酯质量}} \times 100\%$$

1.2.3 脂肪酸组成分析

分别取适量脂肪酸乙酯产品于试管中,加入1 mL 正己烷(色谱纯)、适量无水硫酸钠,轻摇10 s,静置一段时间,然后进气相色谱分析。

气相色谱条件:Agilent 6890N 气相色谱仪;SGE BPX-70 色谱柱($30.0\text{ m} \times 250\text{ }\mu\text{m} \times 25.0\text{ }\mu\text{m}$);载气为高纯氮气,流速 0.2 mL/min ;进样口温度 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$;柱箱温度为初始 $170\text{ }^{\circ}\text{C}$, $2\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 升至 $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持5 min;氢火焰离子化检测器温度 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$;分流比20:1;进样量 $1\text{ }\mu\text{L}$ 。使用面积归一化法分析

各脂肪酸相对含量。

1.2.4 不同包合工艺参数下尿素包合物的扫描电子显微镜图像

在放大倍数 25 ~ 1 000 的电子显微镜下拍摄纯尿素晶体和不同包合工艺参数下尿素包合物晶体表面的图像。将待观察的样品安装在导电胶带上,对样品进行喷金后使用 5 kV 的电压扫描。

1.2.5 数据处理

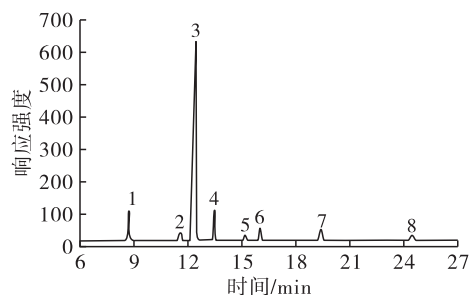
试验所得数据结果采用 2 次及以上平行试验的“ $x \pm s$ ”表示,结合 SPSS 数据处理软件进行统计分析, $P < 0.05$ 表示差异显著。

2 结果与分析

2.1 高油酸花生油脂肪酸组成及相对含量

将原料高油酸花生油酯化后进行气相色谱分析,得出高油酸花生油的脂肪酸组成分析结果,见图 1 和表 1。

由图 1 和表 1 可知,高油酸花生油中油酸相对含量达 79.28%,比普通花生油中的(45.9%^[17])高了约 33 个百分点,与油茶籽油、橄榄油的相近,都大于 75%,且高油酸花生油中多不饱和脂肪酸相对含量仅 5.39%,因此高油酸花生油是制备高纯度(>90%)油酸乙酯的理想原料。



注:1. 棕榈酸;2. 硬脂酸;3. 油酸;4. 亚油酸;5. 花生酸;6. 花生一烯酸;7. 山嵛酸;8. 木焦油酸。

图 1 高油酸花生油脂肪酸组成气相色谱图

表 1 高油酸花生油脂肪酸组成及相对含量

棕榈酸	硬脂酸	油酸	亚油酸	花生酸	花生一烯酸	山嵛酸	木焦油酸
5.52 ± 0.26	2.05 ± 0.11	79.28 ± 0.62	5.39 ± 0.17	1.44 ± 0.04	2.16 ± 0.03	2.24 ± 0.11	1.92 ± 0.13

2.2 尿素包合单因素试验

2.2.1 结晶温度对包合效果的影响

在 $m(\text{乙酯}):m(\text{尿素}):V(95\% \text{乙醇}) = 1:1.5:10$ 、回流时间 1 h、回流温度 60 °C、结晶时间 4 h 条件下,考察结晶温度对包合效果的影响,结果见图 2。

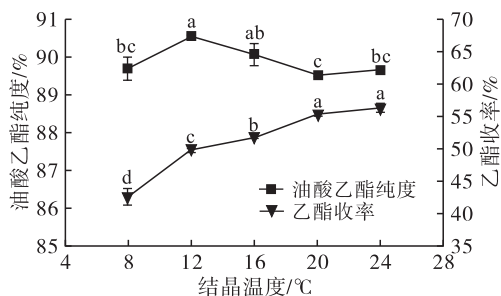


图 2 结晶温度对包合效果的影响

由图 2 可知,油酸乙酯纯度随结晶温度的升高呈先增大后减小的趋势。油酸乙酯纯度在结晶温度 12 °C 时达到最大,为 90.57%,较 8 °C 时增大了 0.85 个百分点($P < 0.05$),这是由于结晶温度为 8 °C 时,温度较低,增大了油酸乙酯在尿素中的包含量,从而使液相中油酸乙酯纯度降低;在结晶温度 12 ~ 20 °C 内,油酸乙酯纯度减小($P < 0.05$),但在 12、16 °C 时无显著差异,油酸乙酯纯度均大于 90%;20 °C 后随着结晶温度的升高,油酸乙酯纯度无明显变化($P > 0.05$),其纯度稳定在 89.77% 左右。乙酯收率在 8 ~ 20 °C 内,随着结晶温度的升高迅速增大($P < 0.05$);20 °C 时达到平衡,乙酯收率较 8 °C 时增加了

12.7 个百分点,20 °C 后随着结晶温度的升高,乙酯收率没有明显的变化($P > 0.05$)。这是由于温度升高,尿素分子溶解的越多,阻碍了结晶的进行,更多饱和脂肪酸乙酯不被尿素包合而保留在非包合物中,从而使油酸乙酯的纯度下降,但得率升高,这与王崇晓等^[18]利用尿素包合法分离火麻仁油不饱和脂肪酸的研究结果相似。综合考虑,本试验选择最佳结晶温度为 16 °C。

2.2.2 结晶时间对包合效果的影响

在 $m(\text{乙酯}):m(\text{尿素}):V(95\% \text{乙醇}) = 1:1.5:10$ 、回流时间 1 h、回流温度 60 °C、结晶温度 16 °C 条件下,考察结晶时间对包合效果的影响,结果见图 3。

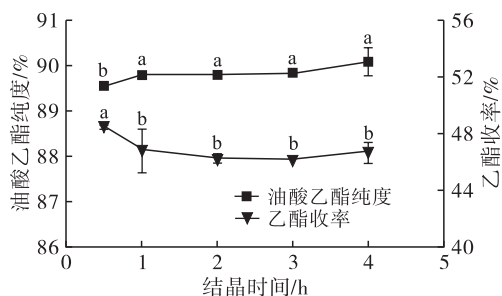


图 3 结晶时间对包合效果的影响

由图 3 可知,结晶时间由 0.5 h 时延长到 1 h 时,油酸乙酯纯度从 89.45% 增加到 89.81% ($P < 0.05$);结晶时间大于 1 h 后,油酸乙酯纯度稳定在 89.89% 左右($P > 0.05$)。结晶时间由 0.5 h 时延长到 1 h 时,乙酯收率从 48.5% 降低到 46.7% ($P <$

0.05); 1 h 后随结晶时间延长, 乙酯收率无显著性变化($P > 0.05$)。这与安腾奇等^[19]利用尿素包合法纯化棕榈油中油酸需要达到动态结晶平衡的时间(6 h)短得多。因此, 本试验选择最佳结晶时间为 1 h。

2.2.3 尿素用量对包合效果的影响

在 $m(\text{乙酯}):V(95\% \text{乙醇}) = 1:10$ 、回流时间 1 h、回流温度 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 、结晶温度 $16\text{ }^\circ\text{C}$ 、结晶时间 1 h 条件下, 考察尿素用量对包合效果的影响, 结果见图 4。

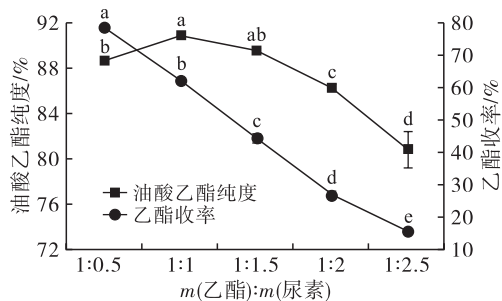


图 4 尿素用量对包合效果的影响

由图 4 可知, 油酸乙酯纯度随乙酯与尿素质量比的增加呈先增大后减小的趋势。乙酯与尿素质量比从 1:0.5 增加到 1:1, 油酸乙酯纯度从 88.61% 增大到 90.79% ($P < 0.05$), 此时纯度达到最大; 乙酯与尿素质量比增加到 1:1.5, 油酸乙酯纯度降低不显著($P > 0.05$), 继续增加至 1:2.5 时, 油酸乙酯纯度从 89.45% 显著降低至 80.80% ($P < 0.05$)。随着乙酯与尿素质量比从 1:0.5 增加到 1:2.5, 乙酯收率呈线性降低($P < 0.05$)。增大尿素的用量, 可促使反应的平衡向生成包合物的方向移动, 但是尿素的用量超过一定量之后继续增加, 则增大了油酸乙酯在尿素中的包合量, 从而使非包合物中油酸乙酯纯度和乙酯收率都降低^[20-21]。另一方面, 尿素用量过少, 不能充分包合饱和脂肪酸乙酯, 使得非包合物中油酸乙酯的纯度降低, 但乙酯收率升高。因此, 本试验选择最佳乙酯与尿素的质量比为 1:1。

2.2.4 95% 乙醇用量对包合效果的影响

在 $m(\text{乙酯}):m(\text{尿素}) = 1:1$ 、回流时间 1 h、回流温度 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 、结晶温度 $16\text{ }^\circ\text{C}$ 、结晶时间 1 h 条件下, 考察 95% 乙醇用量对包合效果的影响, 结果见图 5。

由图 5 可知, 乙酯与 95% 乙醇质量体积比由 1:2 增加到 1:4 时, 油酸乙酯纯度和乙酯收率明显增大($P < 0.05$), 此时油酸乙酯纯度为 90.76%, 乙酯收率为 59.4%; 继续增加 95% 乙醇用量, 油酸乙酯纯度和乙酯收率均无显著性变化($P > 0.05$)。此结果与 Bi 等^[22]研究的采用尿素包合法从玉米油中制备低熔点生物柴油, 非包合物中油酸甲酯含量与脂肪酸甲酯回收率随甲醇和脂肪酸甲酯比例变化的

趋势一致。当 95% 乙醇用量较小时, 尿素不能完全溶解在乙醇中, 饱和脂肪酸乙酯没有被完全包合, 非包合物中饱和脂肪酸乙酯含量增加, 从而使非包合物中油酸乙酯纯度降低; 随着 95% 乙醇用量的增加, 尿素完全溶解到乙醇中, 且脂肪酸乙酯良好地分散在乙醇中, 其容易形成饱和脂肪酸乙酯的尿素包合物, 从而使油酸乙酯的纯度增大。但是, 选用更多的乙醇用量时, 溶剂投入大, 生产成本提高。综合考虑, 本试验选择最佳乙酯与 95% 乙醇质量体积比为 1:4。

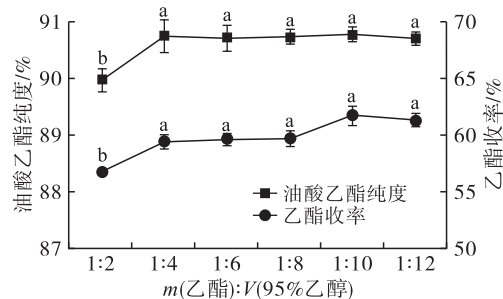


图 5 95% 乙醇用量对包合效果的影响

2.2.5 回流时间对包合效果的影响

在 $m(\text{乙酯}):m(\text{尿素}):V(95\% \text{乙醇}) = 1:1:4$ 、回流温度 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 、结晶温度 $16\text{ }^\circ\text{C}$ 、结晶时间 1 h 条件下, 考察回流时间对包合效果的影响, 结果见图 6。

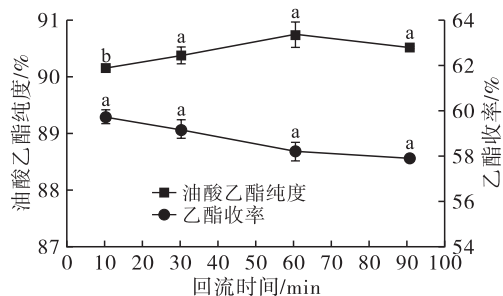


图 6 回流时间对包合效果的影响

由图 6 可知, 油酸乙酯纯度在回流时间 30 min 时达到平衡, 30 min 后随着回流时间延长, 油酸乙酯纯度增加不明显($P > 0.05$), 其纯度稳定在 90.56% 左右。回流时间由 10 min 延长至 90 min, 乙酯收率稳定在 58.8% 左右($P > 0.05$)。这是因为尿素包合法分离饱和与不饱和脂肪酸乙酯的过程中, 首先要使脂肪酸乙酯、95% 乙醇和尿素三者充分地混合均匀, 后续的包合才能达到较好的效果。从节省时间的角度出发, 本试验选择最佳回流时间为 30 min。

2.2.6 回流温度对包合效果的影响

在 $m(\text{乙酯}):m(\text{尿素}):V(95\% \text{乙醇}) = 1:1:4$ 、结晶温度 $16\text{ }^\circ\text{C}$ 、结晶时间 1 h、回流时间 30 min 条件下, 考察回流温度对包合效果的影响, 结果见图 7。

由图 7 可知, 在回流温度 $40 \sim 70\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内, 油酸乙酯纯度无显著性变化($P > 0.05$), 其纯度稳定

在 90.40% 左右。回流温度由 40℃ 升高至 70℃, 乙酯收率由 58.5% 增大至 62.5% ($P < 0.05$), 但收率在 50~70℃ 范围内无明显差异 ($P > 0.05$)。因此, 本试验选择最佳回流温度为 50℃。

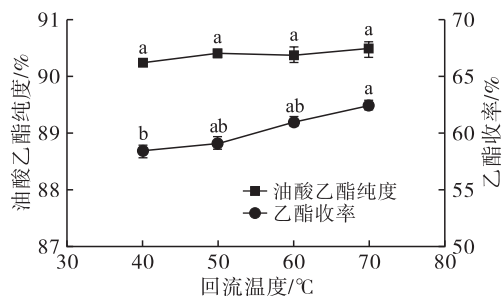


图7 回流温度对包合效果的影响

2.3 响应面试验

在单因素试验基础上, 在结晶时间 1 h、回流时间 30 min、回流温度 50℃ 工艺条件下, 以包合后油酸乙酯纯度 (Y) 为考察指标, 采用响应面试验对影响尿素包合效果的尿素用量、95% 乙醇用量、结晶温度进行优化, 响应面试验因素与水平见表 2, 响应面试验设计及结果见表 3, 响应面试验方差分析见表 4。

根据表 3 数据, 采用 Design - Expert 进行分析并拟合出回归方程: $Y = 90.34 + 0.42A + 1.02B + 0.080C - 0.51AB - 2.5 \times 10^{-3}AC + 0.28BC - 0.31A^2 - 1.75B^2 + 0.15C^2$ 。

表2 响应面试验因素与水平

水平	A $m(\text{乙酯}):V(95\% \text{乙醇})$	B $m(\text{乙酯}):m(\text{尿素})$	C 结晶温度/℃
-1	1:2	1:0.5	10
0	1:4	1:1.0	16
1	1:6	1:1.5	22

表3 响应面试验设计及结果

试验号	A	B	C	Y/%
1	0	-1	-1	88.02
2	-1	0	1	89.67
3	0	0	0	90.18
4	-1	1	0	89.68
5	0	0	0	90.23
6	0	0	0	90.36
7	1	0	-1	90.70
8	1	1	0	89.23
9	1	0	1	90.76
10	-1	0	-1	89.60
11	0	0	0	90.51
12	0	0	0	90.43
13	1	-1	0	87.90
14	0	1	-1	89.21
15	0	-1	1	87.72
16	0	1	1	90.02
17	-1	-1	0	86.31

由表 4 可知, 方差分析显示模型极显著, 失拟项不显著, 表明此模型能很好地预测油酸乙酯纯度。各因素影响油酸乙酯纯度的主次顺序为: $B > A > C$, 即尿素用量的影响最大, 95% 乙醇用量次之, 结晶温度影响最小。响应面试验最优方案为结晶温度 22℃、 $m(\text{乙酯}):m(\text{尿素}):V(95\% \text{乙醇}) = 1:1.16:4.82$, 此时预测纯化后油酸乙酯纯度为 90.86%。为方便实际试验操作, 将包合工艺修改为结晶温度 22℃、 $m(\text{乙酯}):m(\text{尿素}):V(95\% \text{乙醇}) = 1:1.2:5$ 。在此条件下重复 3 次试验, 包合后油酸乙酯纯度为 $(90.82 \pm 0.04)\%$, 乙酯收率为 $(59.2 \pm 0.20)\%$, 此值与理论预测值非常接近, 因此响应面试验优化得到的方案具有可行性。

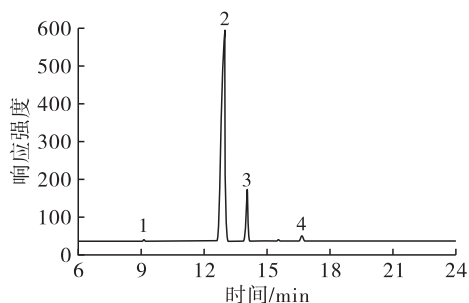
表4 响应面试验方差分析

方差来源	平方和	自由度	均方	F	P
模型	24.77	9	2.75	46.54	<0.000 1**
A	1.39	1	1.39	23.44	0.001 9**
B	8.38	1	8.38	141.78	<0.000 1**
C	0.05	1	0.05	0.87	0.383 1
AB	1.04	1	1.04	17.59	0.004 1**
AC	2.5×10^{-5}	1	2.5×10^{-5}	4.2×10^{-4}	0.984 2
BC	0.31	1	0.31	5.21	0.056 4
A ²	0.41	1	0.41	6.89	0.034 2*
B ²	12.91	1	12.91	218.30	<0.000 1**
C ²	0.10	1	0.10	1.63	0.241 9
残差	0.41	7	0.06		
失拟项	0.34	3	0.11	6.02	0.057 8
绝对偏差	0.08	4	0.02		
总和	25.19	16			

注: * 差异显著 ($P < 0.05$); ** 差异极显著 ($P < 0.01$)。

2.4 终产品的脂肪酸组成及相对含量

采用气相色谱法对尿素包合终产品的脂肪酸组成及相对含量进行分析,结果如图8、表5所示。



注:1. 棕榈酸;2. 油酸;3. 亚油酸;4. 芥酸。

图8 尿素包合终产品脂肪酸组成气相色谱图

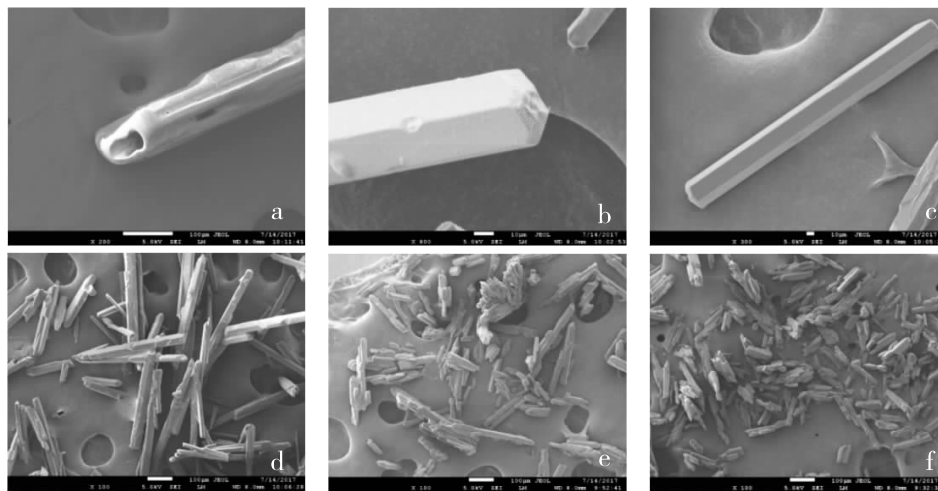
表5 尿素包合终产品脂肪酸组成及相对含量 %

棕榈酸	油酸	亚油酸	芥酸
0.40 ± 0.03	90.82 ± 0.04	7.91 ± 0.04	0.87 ± 0.01

由表5可知,将高油酸花生油脂肪酸乙酯尿素包合后,油酸乙酯的相对含量由79.28%提高至90.82%,饱和脂肪酸乙酯的相对含量由13.17%降低至0.40%,达到了预期的目标。

2.5 不同包合工艺参数对尿素包合结晶物的影响

不同包合工艺参数下尿素包合物的扫描电子显微镜图像见图9。由图9可知,尿素的结晶呈四方体(见图9a),尿素分子在结晶过程中能够包合饱和脂肪酸乙酯或单不饱和脂肪酸乙酯形成稳定六棱晶体(见图9b、c),在典型的尿素包合物中存在着广泛的氢键主体晶格,由平行的一维无交叉六方管道组成,内部是紧密堆积的客体分子^[23]。在最佳的包合工艺参数下,包合后形成的晶体较长且完整(见图9c、d);结晶温度较高,则包合物的晶体碎小(见图9e),原因是结晶温度高,包合物不稳定,容易被破坏,从一定意义上也说明,结晶温度越低包合物越稳定^[24]。而在结晶温度适当的条件下加大尿素用量,此时饱和脂肪酸乙酯充分包合,同时也会包合较多单不饱和脂肪酸乙酯,但包合物的晶体较短小(见图9f),原因可能是尿素过多,导致后续抽滤过程中包合物晶体挤压断裂。因此,采用合适的包合工艺能够改善包合物晶体的形态及稳定性,从而提高包合效果。



注:a. 纯尿素在95%乙醇中晶体形态;b. 尿素包合脂肪酸乙酯后晶体形态;c. 最佳条件包合后晶体形态(放大倍数300);d. 最佳条件包合后晶体形态(放大倍数100);e. 较高结晶温度(26℃)包合后晶体形态;f. 尿素过量(乙酯与尿素质量比1:2.5)包合后晶体形态。

图9 不同包合工艺参数下尿素包合物的扫描电子显微镜图像

3 结论

通过单因素试验和响应面试验对尿素包合法制备高纯度油酸乙酯的工艺条件进行优化。结果表明:整个制备分离过程只需在22℃下结晶包合1次即可使油酸乙酯纯度达到90%以上,并有较高的产品收率(59.2%);包合时间为1h,大大缩减了生产高纯度油酸乙酯的时间,提高了生产效益,结晶包合温度更接近室温,节约能源。总之,此工艺更加简单,具有一定的工业应用前景。

参考文献:

- [1] ZHENG Y J, ZHENG Y, YANG S, et al. Esterification synthesis of ethyl oleate catalyzed by brønsted acid - surfactant - combined ionic liquid[J]. Green Chem Lett Rev, 2017, 10(4): 202 - 209.
- [2] OLIVEIRA C F, DEZANETI L M, GARCIA F A C, et al. Esterification of oleic acid with ethanol by 12 - tungstophosphoric acid supported on zirconia[J]. Appl Catal A: Gen, 2010, 372(2): 153 - 161.
- [3] SULLIVAN M J, BINETTE M L, BLINK R, et al. Golf

- balls having a core layer made from plasticized thermoplastic compositions; US 2015/0031475 A1 [P]. 2015-01-29.
- [4] XING Q, SONG J, YOU X H, et al. Microemulsions containing long-chain oil ethyl oleate improve the oral bioavailability of piroxicam by increasing drug solubility and lymphatic transportation simultaneously[J]. *Int J Pharm*, 2016, 511(2): 709-718.
- [5] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品添加剂使用标准: GB 2760—2014 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2014: 150.
- [6] ZHANG G Y, LIU J, LIU Y F. Concentration of *omega*-3 polyunsaturated fatty acids from oil of schizochytrium limacinum by molecular distillation; optimization of technological conditions[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2013, 52(10): 3918-3925.
- [7] SWAEF S D, KLEIBOHMER W, VLIETINCK A J. Super-critical fluid chromatography of free fatty acids and ethyl esters in ethanolic extracts of *sabal serrulata*[J]. *Phytochem Anal*, 2015, 7(5): 223-227.
- [8] 侯雯雯, 刘世川, 杨东元, 等. 冷冻溶剂结晶法分离纯化混合脂肪酸中的亚油酸[J]. *中国油脂*, 2011, 36(10): 54-56.
- [9] MUDGAL S, RAN - RESSLER R R, LIU L, et al. Branched chain fatty acids concentrate prepared from butter oil via urea adduction[J]. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2016, 118(4): 669-674.
- [10] 马宇霞, 董娟. 尿素包合法纯化葡萄籽油中亚油酸的研究[J]. *中国油脂*, 2013, 38(7): 53-55.
- [11] 胡伟, 李湘洲, 吴志平, 等. 响应面法优化尿素包合油茶籽油中油酸工艺研究[J]. *中国油脂*, 2011, 36(1): 17-21.
- [12] 范明明, 王灿, 张萍波, 等. 尿素包合和选择性加氢结合法制备高纯油酸[J]. *中国油脂*, 2017, 42(4): 53-57, 63.
- [13] 路光辉, 刘伟. 尿素包合法制备高纯度油酸甲酯的研究[J]. *粮食与油脂*, 2017, 30(6): 45-49.
- [14] 陈静. 高油酸花生遗传育种研究进展[J]. *植物遗传资源学报*, 2011, 12(2): 190-196.
- [15] 王传堂, 唐月异, 王秀贞, 等. 7个高油酸花生新品种的丰产性和脂肪酸成分评价[J]. *山东农业科学*, 2016, 48(5): 31-34.
- [16] 刘润哲, 毕艳兰, 杨国龙, 等. 红花籽油醇解法制备脂肪酸乙酯[J]. *中国油脂*, 2009, 34(1): 50-53.
- [17] WANG M L, CHEN C Y, DAVIS J, et al. Assessment of oil content and fatty acid composition variability in different peanut subspecies and botanical varieties[J]. *Plant Genet Resour*, 2009, 8(1): 71-73.
- [18] 王崇晓, 邵伟艳, 朱龙平. 尿素包合法分离火麻仁油不饱和脂肪酸的研究[J]. *广东化工*, 2015, 42(3): 1-3.
- [19] 安腾奇, 成取林, 余成山, 等. 溶剂结晶和尿素包合法提高油酸纯度的研究[J]. *中国油脂*, 2016, 41(9): 64-68.
- [20] 程霜, 戴桂芝, 王兆玉, 等. 尿素包合法分离欧李仁油中油酸的研究[J]. *粮油加工与食品机械*, 2003(12): 40-42.
- [21] NO D S, ZHAN T T, KIM Y, et al. Preparation of highly purified pinolenic acid from pine nut oil using a combination of enzymatic esterification and urea complexation[J]. *Food Chem*, 2015, 170: 386-393.
- [22] BI Y L, DING D Y, WANG D H. Low-melting-point biodiesel derived from corn oil via urea complexation[J]. *Bioresour Technology*, 2010, 101(4): 1220-1226.
- [23] HARRIS K D M, THOMAS J M. Structural aspects of urea inclusion compounds and their investigation by X-ray diffraction: a general discussion[J]. *J Chem Soc Faraday Trans*, 1990, 86(17): 2985-2996.
- [24] 王华, 杨琦, 薛刚. 尿素包合法分离月见草油中 γ -亚麻酸——包合工艺参数对结晶物的影响[J]. *食品科学*, 2010, 31(8): 125-131.

告

读

者

为更好地服务于广大读者,《中国油脂》杂志社常年办理《中国油脂》逾期补订和过刊订阅业务;常年办理油脂专业书籍邮购业务,书目、代号、价格请查阅近期《中国油脂》杂志社专业书籍征订广告。

订阅、邮购地址:西安市劳动路118号,《中国油脂》杂志社读者服务部

邮编:710082 电话:029-88653162 联系人:潘亚萍