

菜籽油酯交换制备脂肪酸异辛酯

王后政, 赵晨伟, 金青哲, 王兴国

(江南大学食品科学与技术国家重点实验室, 江苏 无锡 214122)

摘要: 菜籽油与异辛醇在甲醇钠的催化作用下通过酯交换反应制备脂肪酸异辛酯。研究了催化剂添加量、醇油摩尔比、反应温度、反应时间对酯交换产物脂肪酸酯含量的影响, 并对产物进行结构表征、组成分析和低温性能评价。结果表明: 最佳酯交换工艺条件为醇油摩尔比 5:1、催化剂添加量 0.6% (以油质量计)、反应温度 50 °C、反应时间 20 min, 在最佳条件下产物中脂肪酸酯含量为 95.13%; 产物中脂肪酸异辛酯含量达到 86.23%, 主要为油酸异辛酯, 含量为 58.06%; 产物凝点为 -32 °C, 较菜籽油 (凝点 -18 °C) 大幅降低。

关键词: 菜籽油; 甲醇钠; 酯交换; 脂肪酸异辛酯

中图分类号: TQ645; TM215.4 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2021)08-0056-05

Preparation of fatty acid isooctyl ester by transesterification of rapeseed oil

WANG Houzheng, ZHAO Chenwei, JIN Qingzhe, WANG Xingguo

(State Key Laboratory of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

Abstract: Rapeseed oil and isooctanol were catalyzed by sodium methoxide to prepare fatty acid isooctyl ester through transesterification reaction. The effects of catalyst dosage, molar ratio of isooctanol to rapeseed oil, reaction temperature and reaction time on the content of fatty acid ester were studied. The structure, composition and low temperature performance of the products were evaluated. The results showed that the optimal transesterification process conditions were obtained as follows: molar ratio of isooctanol to rapeseed oil 5:1, catalyst dosage 0.6% (based on oil mass), reaction temperature 50 °C and reaction time 20 min. Under these conditions, the content of fatty acid ester in the product was 95.13%, and the content of fatty acid isooctyl ester reached 86.23%, mainly isooctyl oleate (58.06%). The freezing point of the product was -32 °C, much lower than that of rapeseed oil (-18 °C).

Key words: rapeseed oil; sodium methoxide; transesterification; fatty acid isooctyl ester

植物绝缘油为一种新型绝缘油, 因其闪点高、易降解而被广泛关注, 但是植物绝缘油为甘油三酯型结构, 凝点较高, 在满足绝缘油低温流动性方面尚有差距^[1]。针对此问题一般采用添加降凝剂的方式来改善植物绝缘油的凝点, 但添加降凝剂会导致闪点下降^[2]。从分子水平上考虑, 植物油的主要成分为甘油三酯, 甘油三酯可以和短链醇通过酯交换反应生成相对分子质量较小的单脂肪酸酯类, 从而可以降低黏度、提高流动性^[3]。周璇等^[4]采用菜籽油

和甲醇为原料, 探究了甲酯化植物绝缘油的制备工艺, 结果发现, 制备的植物绝缘油低温流动性得到大幅改善; 印度里昂大学通过碱催化制备了麻疯树油甲酯, 其低温性能满足 DL/T 1811—2018 标准要求^[5]; 吴俐亚^[6]探究乙酯化植物绝缘油的制备工艺来改进绝缘油的低温性能; 但上述研究得到的乙酯型或甲酯型绝缘油的闪点较低, 不满足绝缘油闪点要求。

脂肪酸长碳链酯因其单元醇链长而具有较高的闪点, 且低温流动性较好。目前已有制备脂肪酸长碳链酯用于降凝的研究。陈顺玉^[7]、徐娟^[8]等分别研究了脂肪酸异丙酯和油酸异丁酯的制备及降凝效果, 结果表明其可一定程度改善了生物柴油的低温流动性。脂肪酸异辛酯是由脂肪酸和异辛醇反应生

收稿日期: 2020-12-22; 修回日期: 2021-04-26

作者简介: 王后政 (1993), 男, 在读硕士, 研究方向为油脂化工 (E-mail) wanghouzheng2018@163.com。

通信作者: 金青哲, 教授 (E-mail) jqzwuxi@163.com。

成的一元酯,异辛醇因带有侧链而使脂肪酸异辛酯具有较好的低温流动性,且闪点满足绝缘油要求,可采用直接酯化的方式制备该酯,而关于醇解酯交换制备脂肪酸异辛酯鲜有报道。根据催化剂的不同,酯交换可分为酶促酯交换和化学酯交换。化学酯交换具有催化效率高、反应速度快、成本低等优点,常用催化剂为碱金属及其氢氧化物、烷氧化物等。甲醇钠具有价格低、反应温度低、用量少、催化效率高、水洗易去除残留等优点^[9]。本研究以菜籽油和异辛醇为原料,研究甲醇钠催化制备脂肪酸异辛酯工艺,为制备低凝点植物绝缘油提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

金龙鱼菜籽油,市售;油酸甲酯,实验室自制;油酸异辛酯标准品;正己烷、异丙醇、乙腈均为色谱纯;甲醇钠、异辛醇(2-乙基己醇)、无水硫酸钠、氯化钠、一水合柠檬酸均为分析纯。

Agilent1200 高效液相色谱仪,美国 Agilent 公司;Alltech3300 蒸发光散射检测器,美国 Grace 公司;RE-52AA 旋转蒸发器;DC-1006 低温恒温槽;SYD-510F1 多功能低温试验器。

1.2 实验方法

1.2.1 菜籽油和异辛醇酯交换制备脂肪酸异辛酯

按一定比例称取一定量的菜籽油和异辛醇,将其加入到玻璃双层烧杯反应容器中,调节恒温槽到反应所需的温度,加入一定量的甲醇钠,开启磁力搅拌(转速 800~1 000 r/min)并开始计时,反应一定时间后停止加热搅拌。将反应混合物转入分液漏斗,静置分层。然后进行分离、水洗、干燥,得到脂肪酸异辛酯混合物。

1.2.2 产物中脂肪酸酯含量的测定

将脂肪酸异辛酯混合物用正己烷溶解,制成质量浓度为 2.5 mg/mL 的溶液,待高效液相色谱检测,同时将油酸异辛酯标准品也用正己烷配成 2.5 mg/mL 的溶液进行高效液相色谱检测。

高效液相色谱条件:蒸发光散射检测器;C18 反相色谱柱(150 mm×4.5 mm,5 μm);流动相 A 为乙腈,流动相 B 为异丙醇,梯度洗脱条件见表 1;柱温 30℃;进样量 10 μL;漂移管温度 75℃;雾化室温度 36℃;氮气压力 90 kPa。

根据油酸异辛酯标准品和样品的高效液相色谱图比对进行定性分析,采用面积归一化法定量。按式(1)计算产物中脂肪酸酯含量(C)。

$$C = \frac{A_1 + A_2}{\Sigma A_i} \times 100\% \quad (1)$$

式中: A_1 为脂肪酸异辛酯峰面积; A_2 为脂肪酸甲酯峰面积; ΣA_i 为总峰面积。

表 1 流动相梯度洗脱条件

时间/min	A/%	B/%	流速/(mL/min)
0	70	30	0.9
5	70	30	0.9
20	60	40	0.9
25	55	45	0.9
55	55	45	0.9
60	60	40	0.9
65	70	30	0.9

1.2.3 产物的分析

1.2.3.1 产物的结构表征

取 50 mg 左右样品于装有全反射平台的傅里叶红外光谱仪上分析,测试温度为室温,以空气作为扫描背景,测量波数为 400~4 000 cm^{-1} ,截取 650~4 000 cm^{-1} 部分红外吸收光谱。

1.2.3.2 产物的组成分析

以最佳条件下制备的混合脂肪酸酯为样品,采用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)分析产物的组成及含量。

GC 条件:DB-WAX 色谱柱(30 m×0.25 mm,0.25 μm);升温程序为初始柱温 170℃保持 0.5 min,以 6℃/min 升温至 240℃保持 12 min;载气为氦气,流速 1 mL/min;分流比 20:1。

MS 条件:电子轰击离子源;电子能量 70 eV;传输线温度 250℃;离子源温度 200℃;质量扫描范围(m/z) 33~400;扫描时间 1 s。

定性分析:谱库(NIST 2.0)检索鉴定各组分,匹配度大于 800、相对含量大于 0.1% 作为定性结果。

定量计算:按照峰面积归一化法计算各组分相对含量。

1.2.4 低温性能的测定

本产品主要应用于绝缘油,故低温性能指标采用凝点来表征。凝点的测定参照 GB/T 510—1983 方法。

2 结果与讨论

2.1 单因素实验

2.1.1 醇油摩尔比的影响

在反应温度 50℃、催化剂添加量 0.6% (以油的质量计,下同)、反应时间 1 h 的条件下,考察醇油摩尔比对脂肪酸酯含量的影响,结果见图 1。

根据酯交换化学反应方程式,理论上 1 mol 的甘油三酯和 3 mol 异辛醇反应产生 1 mol 甘油和 3 mol 脂肪酸酯,为可逆反应,过量的醇能使平衡向着

生成脂肪酸酯的方向移动。由图1可知,当醇油摩尔比小于5:1时,脂肪酸酯含量随着醇油摩尔比增大而增大,这是由于一开始异辛醇摩尔浓度低,分子间接触碰撞概率低,脂肪酸酯含量较低,随着异辛醇摩尔浓度增大,分子间接触概率增大,所以脂肪酸酯含量也增大。当醇油摩尔比大于5:1时,脂肪酸酯含量略微下降,这是因为过量的异辛醇稀释了反应底物和催化剂浓度,反应体系浓度降低,碱性变弱,导致分子间接触碰撞概率变低,反应速率下降,从而导致脂肪酸酯含量降低^[10]。此外醇油摩尔比过大影响反应体系分离。综合考虑,选取5:1为最佳醇油摩尔比。

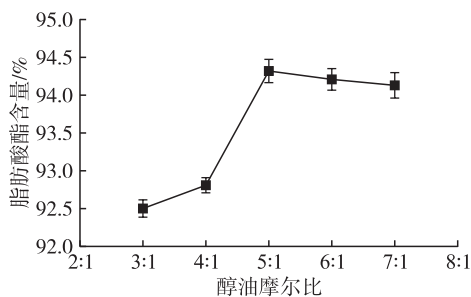


图1 醇油摩尔比对脂肪酸酯含量的影响

2.1.2 反应时间的影响

在醇油摩尔比5:1、反应温度50℃、催化剂添加量0.6%的条件下,考察反应时间对脂肪酸酯含量的影响,结果见图2。

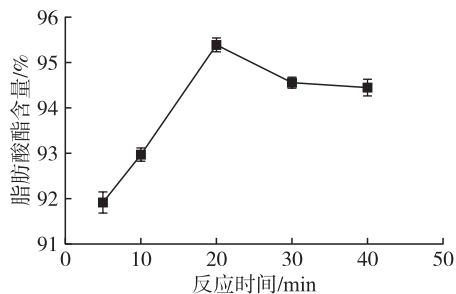


图2 反应时间对脂肪酸酯含量的影响

酯交换是可逆反应,需要一定时间达到动态平衡。甲醇钠催化酯交换反应为化学催化,速度较快,反应进程中一旦酰基中间体生成,酯交换可在很短时间内达到平衡。从图2可以看出,在20 min前,随着反应时间的延长,反应向着正反应方向移动,脂肪酸酯含量不断增大。当反应时间为20 min时,反应基本达到平衡状态,脂肪酸酯含量基本达到最大。当反应时间超过20 min后继续反应会使反应体系的皂含量增加,导致黏度增加而不利于酯交换反应,所以脂肪酸酯含量会有所下降,同时给后续的水洗分离带来更大的难度。综上,选取20 min为最佳反应时间。

2.1.3 催化剂添加量的影响

在醇油摩尔比5:1、反应温度80℃、反应时间20 min的条件下,考察催化剂添加量对脂肪酸酯含量的影响,结果见图3。

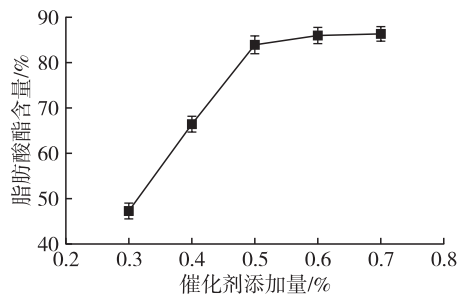


图3 催化剂添加量对脂肪酸酯含量的影响

从图3可以看出,当催化剂添加量小于0.5%时,随着催化剂添加量的增加,催化作用明显,脂肪酸酯含量不断增加,这是因为加入催化剂后甲氧基负离子攻击酯键碳原子,生成酰基中间体,降低了酯交换反应所需的活化能,使反应速率明显提升。当催化剂添加量达到0.5%后,酯交换反应基本达到平衡。综合考虑,选取0.5%为最佳催化剂添加量。

2.1.4 反应温度的影响

在醇油摩尔比5:1、反应时间20 min、催化剂添加量0.6%的条件下,考察反应温度对脂肪酸酯含量的影响,结果见图4。

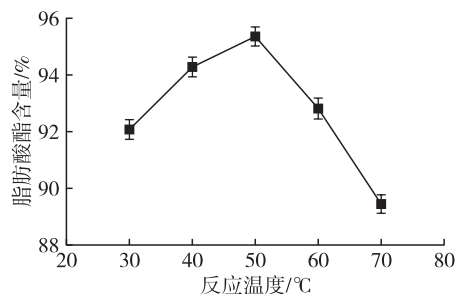


图4 反应温度对脂肪酸酯含量的影响

从图4可以看出,当反应温度低于50℃时,随着反应温度的升高,脂肪酸酯含量不断升高。这是由于随着温度的升高,反应活性增大,分子间动能增大,分子间剧烈运动,增大了接触碰撞的概率,反应速率加快,导致脂肪酸酯含量升高。在反应温度50℃时,脂肪酸酯含量达到最大。当反应温度超过50℃后,继续升高温度,脂肪酸酯含量反而下降,可能是过高的反应温度降低了甲醇钠的催化活性。综合考虑,选择50℃为最佳反应温度。

2.2 正交实验

在单因素实验的基础上,设计了四因素三水平 $L_9(3^4)$ 正交实验考察醇油摩尔比(A)、反应时间(B)、反应温度(C)、催化剂添加量(D)4个因素对产物脂

肪酸酯含量的影响,以确定最佳工艺条件。正交实验因素水平见表2,正交实验设计及结果见表3。

表2 正交实验因素水平

水平	A	B/min	C/°C	D/%
1	4:1	10	40	0.4
2	5:1	20	50	0.5
3	6:1	30	60	0.6

表3 正交实验设计及结果

实验号	A	B	C	D	脂肪酸酯含量/%
1	1	1	1	1	70.97
2	1	2	2	2	91.51
3	1	3	3	3	93.85
4	2	1	2	3	94.55
5	2	2	3	1	73.21
6	2	3	1	2	89.36
7	3	1	3	2	79.27
8	3	2	1	3	94.63
9	3	3	2	1	75.15
k_1	85.443	81.597	84.987	73.110	
k_2	85.707	86.450	87.070	86.713	
k_3	83.017	86.120	82.110	94.343	
R	2.690	4.853	4.960	21.233	

从表3可以看出,4个因素对脂肪酸酯含量的影响从大到小的顺序为 $D > C > B > A$,最佳反应条件为 $A_2B_2C_2D_3$,即醇油摩尔比5:1、反应时间20 min、反应温度50°C、催化剂添加量0.6%。在最佳条件下进行验证实验,脂肪酸酯含量达到95.13%。

2.3 产物的分析

2.3.1 产物的结构表征

产物的红外光谱图如图5所示。

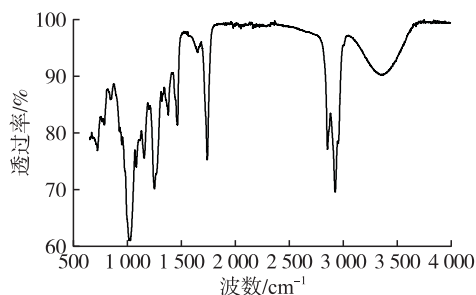


图5 脂肪酸酯的红外光谱图

由图5可知,分别在721、1 025、1 153.3、1 253.4、1 375.6、1 463.4、1 650、1 744.5、2 856.6、2 926.1 cm^{-1} 处有吸收峰。经分析发现,721 cm^{-1} 处为长链饱和烃 $-(\text{CH}_2)_n-$ ($n \geq 4$)的弯曲振动特征峰;1 025 cm^{-1} 处为 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的对称伸缩振动特征峰;1 153.3 cm^{-1} 处为 $\text{C}-\text{O}$ 的不对称伸缩振动特征峰;1 253.4 cm^{-1} 处为存在支链的 $\text{C}-\text{C}$ 骨架振动

特征峰;1 375.6 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_3$ 对称弯曲振动特征峰;1 463.4 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_3$ 不对称弯曲振动特征峰;1 650 cm^{-1} 处为 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动特征峰;1 744.5 cm^{-1} 处为酯基中 $\text{C}=\text{O}$ 特征吸收峰;2 856.6 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_2$ 对称伸缩振动;2 926.1 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_2$ 不对称伸缩振动^[11-12]。此外,在3 347 cm^{-1} 处出现了很宽的水峰,主要原因是产物在后续干燥处理时未彻底,残留了微量水分。由此可判定酯交换反应发生,从特征吸收峰可知产物可能是脂肪酸酯,再结合原料来看,应该是脂肪酸异辛酯的混合物。

2.3.2 脂肪酸酯的组成及含量

以最佳条件下的脂肪酸酯为样品,对其进行GC-MS分析,确定主要的组成成分及含量,结果见表4。

表4 混合脂肪酸酯的主要组成成分及含量

序号	脂肪酸酯	含量/%
1	棕榈酸甲酯	0.54
2	硬脂酸甲酯	0.16
3	油酸甲酯	9.67
4	亚油酸甲酯	2.62
5	亚麻酸甲酯	0.78
6	棕榈酸异辛酯	3.96
7	硬脂酸异辛酯	1.20
8	油酸异辛酯	58.06
9	亚油酸异辛酯	17.34
10	亚麻酸异辛酯	5.67

由表4可知,产物主要包括脂肪酸甲酯和脂肪酸异辛酯两类,含量分别为13.77%和86.23%。脂肪酸异辛酯中,主要是油酸异辛酯,含量达到58.06%。产物脂肪酸甲酯和脂肪酸异辛酯的组成分布与原料菜籽油的脂肪酸组成基本一致,原料菜籽油中脂肪酸组成为棕榈酸4.52%、硬脂酸1.34%、油酸67.07%、亚油酸20.52%、亚麻酸6.55%^[13]。本实验酯交换反应理论上得到的是脂肪酸异辛酯的混合物,但产物中含有脂肪酸甲酯,可能是催化剂甲醇钠溶液中的甲醇参与了酯交换反应,生成了脂肪酸甲酯。后续考虑对脂肪酸酯混合物进行进一步的分离纯化,得到纯的脂肪酸异辛酯。

2.4 低温性能

对于植物绝缘油来说,低温性能是其一项重要的物理指标。本文测定了油酸甲酯(A)、菜籽油(B)、产物(C)及油酸异辛酯(D)的凝点,结果见图6。

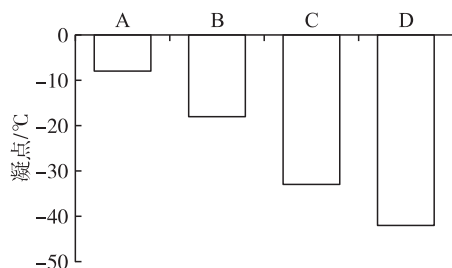


图6 4个样品的凝点

由图6可看出,菜籽油凝点为 -18°C ,本实验制备的产物凝点为 -32°C ,而油酸异辛酯凝点为 -42°C 。产物达到了预期要求,凝点大幅降低,但凝点高于油酸异辛酯是因为本产品中还含有少量的脂肪酸甲酯。对比油酸甲酯(凝点 -8°C)和油酸异辛酯(凝点 -42°C)可看出,长碳链且含支链的油酸异辛酯具有良好的低温性能。

3 结论

以甲醇钠为催化剂催化菜籽油与异辛醇的酯交换反应制备脂肪酸异辛酯,通过单因素实验和正交实验确定了最佳的酯交换工艺条件为:醇油摩尔比5:1,反应时间20 min,反应温度 50°C ,催化剂添加量0.6%。在最佳条件下,产物中脂肪酸酯含量达到95.13%。

红外光谱分析结果表明,产物为脂肪酸异辛酯混合物,GC-MS分析结果表明产物主要成分是10种脂肪酸酯,有脂肪酸甲酯和脂肪酸异辛酯两类,含量分别为13.77%和86.23%。脂肪酸异辛酯中,主要成分是油酸异辛酯,含量达到58.06%。产物凝点为 -32°C ,大幅低于菜籽油(凝点 -18°C)。

参考文献:

[1] GNANASEKARAN D, CHAVIDI V P. Green fluids from vegetable oil: power plant [M]// Vegetable oil based bio-lubricants and transformer fluids. Singapore: Springer,

2018: 3-26.

- [2] AB GHANI S, MUHAMAD N A, NOORDEN Z A, et al. Methods for improving the workability of natural ester insulating oils in power transformer applications: a review [J]. Electric Power Syst Res, 2018, 163(10): 655-667.
- [3] 凡勇. 几种植物绝缘油的抗氧化性能研究 [J]. 绝缘材料, 2013, 46(2): 45-48.
- [4] 周璇,陈江波,余辉,等. 菜籽油酯交换制备植物绝缘油及电气性能研究 [J]. 应用化工, 2012, 41(8): 1375-1379.
- [5] SITORUS H B H, BEROUAL A, SETIABUDY R, et al. Pre-breakdown phenomena in new vegetable oil-based *Jatropha curcas* seeds as substitute of mineral oil in high voltage equipment [J]. IEEE Transact Dielectr Insul, 2015, 22(5): 2442-2448.
- [6] 吴俐亚. 乙酯化植物绝缘油及其介电性能研究 [D]. 重庆:重庆大学, 2018.
- [7] 陈顺玉. 生物柴油降凝剂脂肪酸异丙酯的制备及降凝效果的研究 [J]. 福建师范大学学报, 2009, 25(4): 62-66.
- [8] 徐娟. 油酸异丁酯的合成及其对生物柴油降凝效果研究 [J]. 应用化工, 2011, 40(4): 582-588.
- [9] 彭亮. 甲醇钠催化酯交换制备中/长链结构甘三酯 [J]. 中国油脂, 2011, 36(3): 5-9.
- [10] 韩立娟,李琳,刘国琴. 甲醇钠催化体系下化学法与超声法对提高脂肪酸甲酯化度影响的研究 [J]. 农产品加工, 2009(3): 103-107.
- [11] 钱建芳. 油酸异辛酯的合成新方法 [J]. 精细与专用化学品, 2013, 21(2): 30-32.
- [12] 王兴之,左臣盛,宋攀,等. Brønsted 酸性离子液体催化合成硬脂酸异辛酯 [J]. 石油化工高等学校学报, 2014, 27(4): 16-20.
- [13] 王盈盈. 花生四烯酸乙醇酰胺的酶法制备 [D]. 江苏无锡:江南大学, 2017.

(上接第50页)

- [19] 马玉霞,张兵,王惠君,等. 体质指数、腰围、腰臀比、腰围身高比与城乡居民血压关系的研究 [J]. 卫生研究, 2012, 41(1): 70-74.
- [20] 中国肥胖问题工作组数据汇总分析协作组. 我国成人人体重指数和腰围对相关疾病危险因素异常的预测价值:适宜体重指数和腰围切点的研究 [J]. 中华流行病学杂志, 2002(1): 10-15.
- [21] 张坚. 中国人群膳食脂肪酸摄入量情况分析 [C]//中国疾病预防控制中心达能营养中心. 达能营养中心第十三届学术研讨会“膳食脂肪与健康”论文集. 北京:

中国疾病预防控制中心达能营养中心, 2010: 40-45.

- [22] PAN A, SUN J, CHEN Y, et al. Effects of a flaxseed-derived lignan supplement in type 2 diabetic patients: a randomized, double-blind, cross-over trial [J/OL]. PLoS One, 2007, 2(11): e1148 [2020-09-22]. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0001148>.
- [23] WHELTON S P, HYREA D, PEDERSEN B, et al. Effect of dietary fiber intake on blood pressure: a meta-analysis of randomized, controlled clinical trials [J]. J Hypertens, 2005, 23(3): 475-481.