

化妆品级粒状羊毛醇的制备

姚园园¹, 王子强², 姚 臣², 郭建阳²

(1. 杭州下沙生物科技有限公司, 杭州 310018; 2. 浙江花园生物高科股份有限公司, 浙江 东阳 322121)

摘要:以工业级羊毛醇为原料, 经过两级分子蒸馏及造粒工艺制备化妆品级粒状羊毛醇, 对工艺条件进行了优化。结果表明: 在真空度 10 Pa、一级分子蒸馏温度 200 °C、二级分子蒸馏温度 240 °C、进料速率 400 mL/h、刮膜转速 20 r/min 的条件下, 经两级分子蒸馏得到化妆品级羊毛醇, 然后在环境温度 10 °C、环境湿度 20%、进料温度 60 °C 的条件下将化妆品级羊毛醇造粒, 得到化妆品级粒状羊毛醇。在上述工艺条件下, 产物总收率达到 91.46%, 成品一次合格率达到 97.85%, 产物酸值和皂化值符合欧洲和美国药典对化妆品级羊毛醇的要求。

关键词:羊毛醇; 化妆品级; 粒状; 分子蒸馏

中图分类号: TQ658; TQ028.4 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2021)08-0061-04

Preparation of cosmetic – grade granular lanolin alcohol

YAO Yuanyuan¹, WANG Ziqiang², YAO Chen², GUO Jianyang²

(1. Hangzhou Xiasha Biological Technology Co., Ltd., Hangzhou 310018, China;

2. Zhejiang Garden Biochemical High – Tech Co., Ltd., Dongyang 322121, Zhejiang, China)

Abstract: With industrial – grade lanolin alcohol as raw material, the cosmetic – grade granular lanolin alcohol was prepared by two – stage molecular distillation and granulation process, and the process conditions were optimized. The results showed that cosmetic – grade lanolin alcohol was obtained by two – stage molecular distillation under the conditions of vacuum degree 10 Pa, first molecular distillation temperature 200 °C, second molecular distillation temperature 240 °C, feeding rate 400 mL/h and film scraping speed 20 r/min. Then, cosmetic – grade granular lanolin alcohol was obtained by granulation process under the conditions of ambient temperature 10 °C, ambient humidity 20% and feeding temperature 60 °C. Under these conditions, the product total yield reached 91.46%, and the primary qualification rate was 97.85%. The acid value and saponification value conformed to the *European Pharmacopoeia* and the *United States Pharmacopoeia*.

Key words: lanolin alcohol; cosmetic – grade; granular; molecular distillation

羊毛脂是绵羊皮脂腺的油性分泌物, 是脂类物质的多组分混合物, 主要为脂肪醇、甾醇和三萜烯醇等醇类化合物与大约等量的脂肪酸所形成的酯^[1]。羊毛脂有很好的乳化和渗透作用, 是一种有效的润肤剂^[2], 在医药、皮革、农业等行业有重要应用^[3-5]。羊毛脂经水解或氢化得到羊毛醇。羊毛醇是高级脂

肪醇、甾醇、三萜烯醇及少量烃类组成的混合物^[6]。在化妆品行业, 羊毛醇可作为乳化剂, 也可以作为逆向乳化剂的稳定剂, 能有效防止皮肤的水分蒸发, 保持皮肤良好的润湿性^[7]; 在医药行业, 羊毛醇可以用作某些药膏的基质, 也可以用来治疗皮肤病; 此外, 羊毛醇在皮革加脂剂领域也有重要应用^[8]。但是工业级的羊毛醇产品含有羊毛脂、羊毛酸等杂质^[9], 同时具有不愉快气味, 色泽深、酸值高、手感差, 常规精制方法难以解决以上问题^[10]。目前市场上销售的羊毛醇主要是趁热灌装在铁桶类罐状容器中, 冷却后凝固为浅黄色的坚硬固体。下游用户在取用时需要将其加热熔化, 存在取用不便, 以及频繁

收稿日期: 2020-09-12; 修回日期: 2021-05-07

作者简介: 姚园园 (1981), 女, 质量工程师, 硕士, 主要从事质量控制、管理和研发工作 (E-mail) yuanyuan.yao@hybiotech.cn。

通信作者: 王子强, 高级工程师, 硕士 (E-mail) wangzi_qiang@163.com。

加热后羊毛醇变色、能源损耗大等问题。温文森等^[1]采用羊毛脂在催化剂的作用下经高压氢化得到羊毛醇。该方法解决了羊毛醇产品存在的不愉快气味、色泽深、酸值高等缺点,但是对原料羊毛脂要求严格,催化剂易中毒,且高压氢化对工艺安全及设备要求较高,不适合工业化应用。

两级分子蒸馏具有蒸馏压强低、受热时间短、分离程度高的优点,采用两级分子蒸馏提纯后的化妆品级羊毛醇产品品质较好,解决了工业羊毛醇产品具有不愉快气味、色泽深、酸值高的缺点。同时与氢化法相比,该工艺不使用催化剂,对原料要求低,收率高,方法操作简单,避免加氢危险工艺,制备条件温和、生产成本低,易于进行工业化生产。将化妆品级羊毛醇造粒得到化妆品级粒状羊毛醇解决了羊毛醇存放、使用不便以及取用过程需要频繁加热等问题,方便了下游客户的使用,保证化妆品级羊毛醇的天然性,同时提高了应用效果。目前,粒状羊毛醇制备研究未见报道。本文以工业级羊毛醇为原料,采用两级分子蒸馏进行提纯并造粒制备化妆品级粒状羊毛醇,对两级分子蒸馏提纯工艺条件及造粒条件进行优化,以期为化妆品级粒状羊毛醇在化妆品中的应用提供基础。

1 材料与方法

1.1 实验材料

工业级羊毛醇,浙江花园生物高科股份有限公司;植物甾醇,阿尔法试剂(分析纯)。

ME204E 电子天平,梅特勒托利多仪器(上海)有限公司;刮膜分子蒸馏器、中试机,江苏沙家浜医药化工装备有限公司;全自动色度仪,Tintometer - Lovibond 集团;布料器、中试机,自制;格力空调;温湿度控制设备,Omega 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 羊毛醇的分子蒸馏纯化及造粒

将 200.0 g 工业级羊毛醇加入刮膜分子蒸馏器中,设置一定的进料速率、一级分子蒸馏真空度、蒸馏温度和刮膜转速后,进行分子蒸馏并收集一级轻相。一级重相则进入二级分子蒸馏,同样设置一定的真空度、蒸馏温度、刮膜转速后,进行分子蒸馏收集二级轻相。将一级轻相和二级轻相混合,加入总质量 1.5% 的植物甾醇溶解,待调整环境温度和湿度达到一定值后,将上述溶液通过布料器按照要求布料在运行的钢板带上,冷却造粒后,采用刮板刮料收集,得到化妆品级粒状羊毛醇。

1.2.2 酸值和皂化值的测定

酸值测定参考 GB/T 5510—2011;皂化值测定参考 GB/T 5534—2008。

1.2.3 加德纳色度测定

打开全自动色度仪,选择加德纳色度,设置光程长度为 10.0 mm。等加热器温度达到 75 ℃ 后,进行基线测量。将熔化后的供试品倒入样品池中,将样品池置于样品室右端进行样品测量,从仪器显示屏上直接读取色度值。

1.2.4 数据处理

每组实验均重复测定 3 次,实验结果用“平均值 ± 标准偏差”表示,数据处理采用 Excel 2010。

2 结果与分析

2.1 分子蒸馏工艺条件优化

2.1.1 蒸馏温度对羊毛醇纯化效果的影响

在进料速率 400 mL/h、真空度 10.0 Pa、刮膜转速 20 r/min 条件下进行一级分子蒸馏,考察一级分子蒸馏温度对产物收率和质量的影响,结果见表 1。

表 1 一级分子蒸馏温度对产物收率和质量的影响

一级分子蒸馏温度/℃	收率/%	酸值(KOH)/(mg/g)	皂化值(KOH)/(mg/g)	加德纳色度
160	21.18 ± 0.41	0.2 ± 0.0	1.4 ± 0.0	5.0 ± 0.1
180	28.26 ± 0.55	0.2 ± 0.0	1.6 ± 0.0	5.0 ± 0.2
200	43.05 ± 0.19	0.3 ± 0.0	2.0 ± 0.0	5.0 ± 0.1
220	56.45 ± 0.34	0.3 ± 0.1	2.3 ± 0.0	6.0 ± 0.1
240	65.26 ± 0.24	0.4 ± 0.0	4.1 ± 0.1	6.0 ± 0.1
260	74.13 ± 0.22	3.0 ± 0.0	12.4 ± 0.0	10.0 ± 0.1

从表 1 可以看出,随着一级分子蒸馏温度的升高,收率逐渐提高。但是随着一级分子蒸馏温度的升高,产物酸值、皂化值及加德纳色度均显著增加,产品颜色加深。

由于羊毛醇的成分较为复杂,是高级脂肪醇、甾醇(胆固醇、羊毛甾醇)、三萜烯醇及少量烃类组成

的混合物,同时羊毛醇进行一级分子蒸馏时具有蒸馏温度低时产品收率较低,蒸馏温度较高时产物质量差的特点,综合考虑收率及产物质量因素,采用两级耦合分子蒸馏的方式,选择 200 ℃ 进行一级分子蒸馏,一级分子蒸馏得到的重相进行二级分子蒸馏。

在进料速率 400 mL/h、真空度 10.0 Pa、刮膜转

速 20 r/min、一级分子蒸馏温度 200℃ 条件下进行 (两级分子蒸馏总收率) 和质量的影响, 结果见表 2。两级分子蒸馏, 考察二级分子蒸馏温度对产物收率

表 2 二级分子蒸馏温度对产物收率和质量的影响

二级分子蒸馏温度/℃	收率/%	酸值(KOH)/(mg/g)	皂化值(KOH)/(mg/g)	加德纳色度
180	57.28 ± 0.22	0.2 ± 0.02	1.6 ± 0.0	5.0 ± 0.1
200	68.36 ± 0.17	0.3 ± 0.01	2.0 ± 0.0	5.0 ± 0.1
220	82.23 ± 0.26	0.3 ± 0.03	2.3 ± 0.0	6.0 ± 0.1
240	93.14 ± 0.21	0.4 ± 0.02	4.2 ± 0.0	8.0 ± 0.1
260	97.26 ± 0.18	3.0 ± 0.02	12.4 ± 0.0	10.0 ± 0.0

从表 2 可以看出, 随着二级分子蒸馏温度的升高, 总收率逐渐提高, 当二级分子蒸馏温度为 240℃, 产物收率和质量均较高, 继续升高二级分子蒸馏温度, 产物质量明显下降, 因此选择一级分子蒸馏温度为 200℃, 二级分子蒸馏温度为 240℃。

2.1.2 刮膜转速对羊毛醇纯化效果的影响

在进料速率 400 mL/h、真空度 10.0 Pa、一级分子蒸馏温度 200℃、二级分子蒸馏温度 240℃ 条件下进行两级分子蒸馏, 考察刮膜转速对产物收率和质量的影响, 结果见表 3。

表 3 刮膜转速对产物收率和质量的影响

刮膜转速/(r/min)	收率/%	酸值(KOH)/(mg/g)	皂化值(KOH)/(mg/g)	加德纳色度
10	84.24 ± 0.21	0.3 ± 0.0	3.7 ± 0.0	6.0 ± 0.1
15	91.34 ± 0.15	0.4 ± 0.0	4.2 ± 0.0	6.0 ± 0.0
20	93.41 ± 0.22	0.4 ± 0.0	4.2 ± 0.0	6.0 ± 0.1
25	93.28 ± 0.21	0.4 ± 0.0	4.2 ± 0.0	6.0 ± 0.1
30	94.45 ± 0.27	0.4 ± 0.0	4.2 ± 0.0	6.0 ± 0.0

刮膜器主要使原料在蒸发表面形成均匀的液膜, 由于羊毛醇物料流动性较差, 当刮膜转速在 10~20 r/min 时, 产物收率随着刮膜转速的增加而提高(见表 3), 主要原因是刮膜器处于低转速时, 原料在蒸发器表面难以形成均匀液膜, 导致原料难以充分分离直接流出, 随着刮膜转速的增加, 原料在蒸发表面形成了有利于传热传质的均匀液膜, 蒸发效率随之提高。当刮膜转速超过 20 r/min 以后, 随刮

膜转速的提高, 产物收率提升不明显, 而产物质量受刮膜转速的影响较小。综合产物收率和质量, 刮膜转速控制在 20 r/min 为宜。

2.1.3 进料速率对羊毛醇纯化效果的影响

在真空度 10.0 Pa、一级分子蒸馏温度 200℃、刮膜转速 20 r/min、二级分子蒸馏温度 240℃ 条件下进行两级分子蒸馏, 考察进料速率对产物收率和质量的影响, 结果见表 4。

表 4 进料速率对产物收率和质量的影响

进料速率/(mL/h)	收率/%	酸值(KOH)/(mg/g)	皂化值(KOH)/(mg/g)	加德纳色度
200	97.34 ± 0.22	3.3 ± 0.0	6.7 ± 0.0	9.0 ± 0.1
300	95.45 ± 0.11	1.2 ± 0.0	5.3 ± 0.0	8.0 ± 0.0
400	93.47 ± 0.20	0.4 ± 0.0	4.2 ± 0.0	6.0 ± 0.1
500	90.13 ± 0.32	0.3 ± 0.0	3.6 ± 0.0	6.0 ± 0.0
600	84.62 ± 0.25	0.3 ± 0.0	3.3 ± 0.0	5.0 ± 0.0

从表 4 可以看出, 当进料速率低于 400 mL/h 时, 由于进料速率低, 物料在刮膜器表面停留时间长, 物料中的羊毛醇及杂质都会被蒸发到冷凝器上, 导致产物收率较高而质量较差, 并且进料速率低直接影响生产周期。当进料速率增加后, 物料的停留时间变短, 物料受热时间缩短, 轻相收集器中重组分杂质相对含量减少, 造成产物收率下降, 但产品质量提高。因此, 确定进料速率为 400 mL/h。

2.2 羊毛醇造粒条件筛选

2.2.1 环境温度对造粒效果的影响

在羊毛醇造粒进料温度为 60℃、环境湿度为 20% 的条件下, 研究了不同环境温度对粒状羊毛醇成品合格率的影响, 结果见表 5。

从表 5 可见, 当环境温度为 5~15℃ 时, 成品的一次性合格率较高, 随着环境温度的升高, 成品一次性合格率急剧下降, 主要原因是环境温度较高的情况

下滴落的羊毛醇无法有效冷却凝固,从而影响了成品一次合格率,综合考虑温度控制能耗与成品一次合格率数据,环境温度采用 10℃。

表 5 环境温度对造粒效果的影响

环境温度/℃	成品一次合格率/%
5	99.12 ± 0.15
10	97.56 ± 0.34
15	95.49 ± 0.27
20	90.58 ± 0.35
25	74.47 ± 0.41
30	65.28 ± 0.24

注:由人工分拣判断造粒完整度,称重计算合格率。下同

2.2.2 环境湿度对造粒效果的影响

在羊毛醇造粒进料温度为 60℃、环境温度为 10℃条件下,研究了不同环境湿度对粒状羊毛醇成品合格率的影响,结果见表 6。

表 6 环境湿度对造粒效果的影响

环境湿度/%	成品一次合格率/%
10	98.46 ± 0.22
20	97.85 ± 0.22
30	95.48 ± 0.20
40	92.72 ± 0.33
60	73.25 ± 0.15
80	41.44 ± 0.27

从表 6 可见,当环境温度为 10℃、环境湿度为 10%时,成品一次合格率较高,随着环境湿度的增加,成品一次合格率急剧下降,主要原因是羊毛醇在凝固的过程中会吸收水分,较高的湿度环境下导致羊毛醇水分含量偏高,从而导致成品一次合格率下降。

综合考虑温湿度控制能耗与成品一次合格率数据,采用环境温度 10℃、环境湿度 20%为优化的环境控制条件,该控制条件下造粒工序成品一次合格率为 97.85%,产物总收率为 91.46%。

2.3 工业级羊毛醇和化妆品级羊毛醇的理化指标对比(见表 7)

表 7 工业级羊毛醇和化妆品级羊毛醇的理化指标对比

羊毛醇	酸值(KOH)/(mg/g)	皂化值(KOH)/(mg/g)	加德纳色度
工业级	4.0 ± 0.0	14.0 ± 0.1	8.0 ± 0.2
化妆品级	0.4 ± 0.0	4.5 ± 0.0	6.0 ± 0.0

从表 7 可知,工业级羊毛醇和化妆品级羊毛醇的加德纳色度、皂化值和酸值存在较大差异。工业级羊毛醇加德纳色度、皂化值较高,且存在令人不愉

快的气味,经过两级分子蒸馏及造粒工艺后,得到的化妆品级羊毛醇加德纳色度得到很大的改善,酸值(KOH)从 4.0 mg/g 降低到 0.4 mg/g,同时也解决了气味的问题,皂化值也大大降低,且符合欧洲药典(酸值(KOH) ≤ 2.0 mg/g,皂化值(KOH) ≤ 12.0 mg/g)和美国药典(酸值(KOH) ≤ 2.0 mg/g,皂化值(KOH) ≤ 12.0 mg/g)对化妆品级羊毛醇的要求。

3 结论

以工业级羊毛醇为原料,在一、二级分子蒸馏真空度 10 Pa、一级分子蒸馏温度 200℃、二级分子蒸馏温度 240℃、进料速率 400 mL/h、刮膜转速 20 r/min 的条件下,经两级分子蒸馏得到化妆品级羊毛醇;在环境温度 10℃、环境湿度 20%、进料温度 60℃的条件下将化妆品级羊毛醇进行造粒,得到化妆品级粒状羊毛醇。在上述工艺条件下,产物总收率为 91.46%,成品一次合格率为 97.85%。产物酸值(KOH)为(0.4 ± 0.0) mg/g,皂化值(KOH)为(4.5 ± 0.0) mg/g,加德纳色度为 6.0 ± 0.0,符合欧洲和美国药典对化妆品级羊毛醇的要求。该方法解决了工业羊毛醇产品有不愉快气味、色泽深、酸值高等缺点,同时方便了下游客户的存储使用,避免后续使用过程中高温对产品的影响。

参考文献:

- [1] 揭良,齐策,余仁强,等. 胎脂和羊毛脂中支链脂肪酸组成的研究[J]. 中国油脂,2018,43(7):27-31.
- [2] HUI Y H. 贝雷: 油脂化学与工艺学[M]. 徐生庚,裘爱泳,译. 北京:中国轻工业出版社,2001.
- [3] 罗同阳,郑翔,杨何宝,等. 制革含兔毛固体废弃物的酶法资源化利用[J]. 毛纺科技,2018,46(3):40-45.
- [4] 沈一丁. 皮化材料生产的理论与实践[M]. 西安:科学技术出版社,1994:23.
- [5] 刘建刚,王子强. 一种高纯度羊毛脂胆固醇制备方法的研究[J]. 浙江化工,2015,46(9):24-26,35.
- [6] 沈一丁,李小瑞,任庆海. 改性羊毛脂加脂剂的制备及性能[J]. 精细化工,1996,13(2):12-15.
- [7] 方芳. 乙酰化羊毛醇的研制及其在化妆品中的应用[J]. 日用化学工业,1999,6(3):50-52.
- [8] 罗晓民,冯见艳,王雷. 磷酸化羊毛醇酯的合成及应用[J]. 精细化工,2008,25(4):377-379.
- [9] 张相年,赖雅平. 由羊毛脂制备羊毛醇和羊毛酸[J]. 化学通报,2002,65:1-3.
- [10] 吴俊平. 羊毛脂精制方法研究[J]. 化工管理,2018(9):64-65.
- [11] 温文森,吴传壁,何世基. 高压氢化制羊毛醇[J]. 日用化学工业,1983(5):206-211.