

桐油高压水解制备 α -桐酸的工艺研究

唐克华¹, 成江², 张小勇³, 任春明³, 刘梁³

(1. 吉首大学林产化工工程湖南省重点实验室, 湖南张家界427000; 2. 中国林业科学院林产化学工业研究所, 南京210042; 3. 中粮工科(西安)国际工程有限公司, 西安710082)

摘要:为探索利用桐油高压水解制备 α -桐酸的工艺条件,在单因素实验基础上,以桐油水解率和 α -桐酸保留率为响应值,采用响应面实验对高压水解桐油的水解条件(水解温度、水解时间和水油体积比)进行了优化。结果表明:桐油高压水解制备 α -桐酸的最佳工艺参数为水解温度230℃、水解时间4 h、水油体积比3:1,该工艺条件下桐油的水解率为90.26%, α -桐酸保留率为93.01%。

关键词:桐油; α -桐酸;高压水解;响应面实验

中图分类号:TQ645.6;TS225.6 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2020)10-0073-04

Optimization of preparation of α -eleostearic acid by high pressure hydrolysis of tung oil

TANG Kehua¹, CHENG Jiang², ZHANG Xiaoyong³, REN Chunming³, LIU Liang³

(1. Key Laboratory of Hunan Forest Products and Chemical Industry Engineering, Jishou University, Zhangjiajie 427000, Hunan, China; 2. Institute of Chemical Industry of Forest Products, Chinese Academy of Forestry, Nanjing 210042, China; 3. COFCO Engineering & Technology (Xi'an) International Engineering Co., Ltd., Xi'an 710082, China)

Abstract: In order to explore the process for preparing α -eleostearic acid by high pressure hydrolysis of tung oil, the conditions of high pressure hydrolysis of tung oil (reaction temperature, reaction time and volume ratio of water to oil) were optimized using response surface methodology based on single factor test. The results showed that the optimal process parameters for preparing α -eleostearic acid by high pressure hydrolysis of tung oil were obtained as follows: reaction temperature 230℃, reaction time 4 h, volume ratio of water to oil 3:1. Under these conditions, the hydrolysis rate of tung oil was 90.26% and retention rate of the α -eleostearic acid was 93.01%.

Key words: tung oil; α -eleostearic acid; high pressure hydrolysis; response surface methodology

桐油是一种可再生的木本植物干性油,其主要成分是反式结构的共轭亚麻酸——桐酸。桐酸有 α -型和 β -型两种异构体^[1],其中, α -桐酸占总脂肪酸的70%~84%^[2-3],具有抗炎、免疫、抗癌等多种生理功能^[4]。Tsuzuki等^[5]研究发现,富含 α -桐酸的脂肪酸能够抑制移植了人类结肠癌细胞株DLD-1的裸小鼠的结肠癌生长,且抑制作用强于共轭亚油酸。陈红州等^[6]研究发现, α -桐酸可显

著降低人子宫内膜癌RL95-2细胞的增殖能力,诱导RL95-2细胞的凋亡。Igarashi等^[7]发现 α -桐酸对人肝癌(HepG2)、结肠癌(DLD-1)、乳腺癌(MCF-7)、肺癌(A549)和胃癌(MKN-7)等癌细胞具有强的细胞毒性作用。因此,利用桐油制备高纯 α -桐酸,可使桐油从传统的油脂化工原料拓展为抗癌药物的原料。已有利用桐油在近临界水中制备桐酸的研究^[8],但未对 α -桐酸的保留率进行研究,且工业上也没有关于完善的高纯 α -桐酸制备工艺的研究报道。

目前,以油脂为原料制备脂肪酸的生产技术主要有皂化法、常压催化水解法、蒸汽裂解法以及酶水

收稿日期:2019-12-03;修回日期:2020-01-13

作者简介:唐克华(1965),男,教授,硕士,主要从事教学与科研工作(E-mail)923613505@qq.com。

通信作者:刘梁,硕士(E-mail)766088184@qq.com。

解法^[9]。皂化法因其生产成本低,产率低,废水污染严重已基本被淘汰^[10]。常压催化水解法水解时间长,水解率低,蒸汽用量大且对设备的腐蚀性大^[11]。蒸汽裂解法对设备要求高,且适用范围窄^[12]。酶水解法生产成本较高^[13]。高压水解法是脂肪酸工业常用方法之一,具有水解率高、处理方法简单、绿色环保以及成本低廉等优势^[14]。因此,研究可工业化的高压水解法水解桐油制备高纯 α -桐酸的水解工艺条件,对提升桐油资源的原料附加值和拓展下游产品的研发,促进桐油产业提质升级及可持续发展具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

桐油,由吉首大学林产化工工程湖南省重点实验室提供,主要理化参数为: α -桐酸含量 82 g/100 g,酸价(KOH)3.1 mg/g,皂化值(KOH)192 mg/g。

甲醇(色谱级)、盐酸、氢氧化钾、正庚烷(色谱级)、硫酸氢钠等,均购自天津科密欧试剂有限公司。

1.1.2 仪器与设备

WCCF 微型磁力高压反应釜,西安太康科技有限公司;AUY220 分析天平,沈阳龙腾电子有限公司;岛津 PLUS2010 气相色谱仪。

1.2 实验方法

1.2.1 桐油的高压水解

将桐油与蒸馏水按一定比例加入高压反应釜,调节水解温度以及控制压力满足反应体系的要求,开启搅拌,恒温反应一定时间,反应结束后,将压力容器弹出并迅速冷却,待冷至室温后,取出内胆,出料并计算桐油水解率和 α -桐酸保留率。

1.2.2 桐油水解率的计算

$$H = \frac{AV_0 - AV}{SV - AV} \times 100\% \quad (1)$$

式中: H 为桐油水解率; AV_0 为水解后产物的酸价,mg/g; AV 为原料的酸价,mg/g; SV 为原料的皂化值,mg/g。

酸价测定按 GB 5009.229—2016 执行,皂化值测定按 GB/T 5534—2008 执行。

1.2.3 α -桐酸保留率的计算

$$R = C_2 / C_1 \times 100\% \quad (2)$$

式中: R 为 α -桐酸保留率; C_1 为桐油中 α -桐酸的含量,g/100 g; C_2 为桐油水解后 α -桐酸的含量,g/100 g。 α -桐酸含量的测定按 GB 5009.168—2016 中外标法进行。

2 结果与分析

2.1 单因素实验

2.1.1 水解温度对桐油水解率的影响

在水油体积比 2:1、水解时间 6 h 条件下,按照 1.2.1 进行桐油的高压水解,考察水解温度对桐油水解率的影响,结果见图 1。

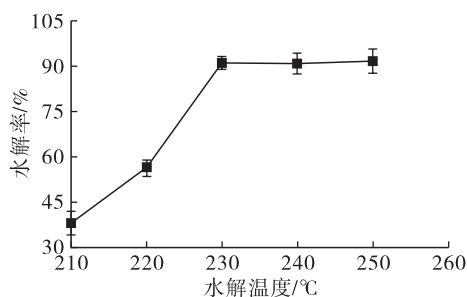


图 1 水解温度对桐油水解率的影响

由图 1 可知,随着水解温度升高,水解率逐渐增加,当水解温度达到 230 °C 时,水解率达最高,为 92.14%。这可能是因为温度升高增加了水在油中的溶解度,促进了水解反应的进行^[8]。随后,继续升高水解温度,水解率无明显变化,这可能是因为过高的温度使水和脂肪酸互溶,液层发生紊乱,逆流操作无法进行。因此,水解温度维持在 230 °C 左右较适宜。

2.1.2 水解时间对桐油水解率的影响

在水油体积比 2:1、水解温度 230 °C 条件下,按照 1.2.1 进行桐油的高压水解,考察水解时间对桐油水解率的影响,结果见图 2。

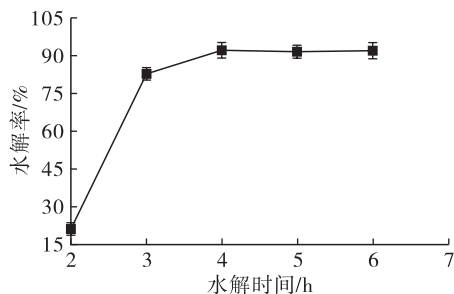


图 2 水解时间对桐油水解率的影响

由图 2 可知:在 3 h 内,随着水解时间延长,水解率增加较快,在 3~4 h,水解率增加较缓慢,并在水解 4 h 时达到最高,为 93.08%;随着水解时间继续延长,水解率无明显变化,这可能是水解反应达到了平衡。因此,水解时间选择 4 h 较适宜。

2.1.3 水油体积比对桐油水解率的影响

在水解温度 230 °C、水解时间 6 h 条件下,按照 1.2.1 进行桐油的高压水解,考察水油体积比对桐油水解率的影响,结果见图 3。

由图 3 可知,当水油体积比从 0.5:1 增大到

3:1时,水解率呈逐渐增加趋势,水油体积比为3:1时的水解率最高,为95.13%,之后随水油体积比的增大,水解率降低。含水量的适度增加加速水解反应的进行,水解率增大,但含水量过大,甘油与脂肪酸可能再次酯化,造成水解率降低。故水油体积比宜控制在3:1左右。

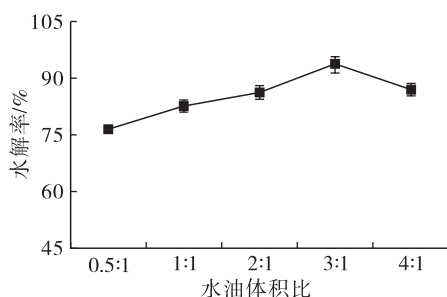


图3 水油体积比对桐油水解率的影响

2.2 响应面实验

在单因素实验的基础上,运用 Box - Behnken 模型,以水解温度、水解时间和水油体积比为自变量,以桐油水解率(Y_1)和 α -桐酸保留率(Y_2)为响应值,研究获得桐油高压水解制备 α -桐酸的最佳工艺条件。Box - Behnken 实验设计因素和水平见表1,响应面实验设计及结果见表2,桐油水解率的方差分析结果见表3, α -桐酸保留率的方差分析结果见表4。

表1 Box - Behnken 实验设计因素和水平

水平	A 水解温度/°C	B 水解时间/h	C 水油体积比
1	240	5	4:1
0	230	4	3:1
-1	220	3	2:1

表2 响应面实验设计及结果

实验号	A	B	C	Y_1 /%	Y_2 /%
1	-1	0	-1	45.47	96.02
2	1	-1	0	82.31	85.39
3	0	-1	1	82.95	91.78
4	0	0	0	92.87	91.58
5	-1	-1	0	48.97	96.86
6	1	1	0	96.18	84.83
7	0	1	-1	82.05	90.91
8	0	1	1	92.10	91.34
9	-1	0	1	58.06	96.68
10	0	0	0	92.98	92.96
11	0	-1	-1	58.82	93.78
12	0	0	0	95.26	91.54
13	1	0	-1	70.15	84.89
14	1	0	1	90.07	85.03
15	-1	1	0	62.15	93.96
16	0	0	0	94.74	91.50
17	0	0	0	95.25	91.59

表3 桐油水解率的方差分析

方差来源	自由度	均方	F 值	P 值	显著性
A	1	803.44	498.37	<0.000 1	**
B	1	441.49	273.86	<0.000 1	**
C	1	555.94	344.85	<0.000 1	**
AB	1	0.12	0.074	0.794 9	
AC	1	13.43	8.33	0.027 8	*
BC	1	49.56	30.74	0.001 5	**
A^2	1	1 279.18	793.48	<0.000 1	**
B^2	1	81.05	50.28	0.000 4	**
C^2	1	495.90	307.61	<0.000 1	**
模型	10	501.31	310.96	<0.000 1	**
残差	6	1.61			
失拟项	2	1.95	1.35	0.356 2	
纯误差	4	1.44			
总离差	16				

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

表4 α -桐酸保留率的方差分析

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值	显著性
A	235.23	1	235.23	569.97	<0.000 1	**
B	5.73	1	5.73	13.88	0.007 4	**
C	0.07	1	0.07	0.18	0.684 5	
AB	1.37	1	1.37	3.32	0.111 4	
AC	0.07	1	0.07	0.16	0.697 8	
BC	1.48	1	1.48	3.58	0.100 5	
A^2	8.68	1	8.68	21.03	0.002 5	**
B^2	0.080	1	0.080	0.19	0.672 1	
C^2	0.28	1	0.28	0.67	0.439 2	
模型	252.94	9	28.10	68.10	<0.000 1	**
残差	2.89	7	0.41			
失拟项	1.30	3	0.43	1.09	0.449 6	
纯误差	1.59	4	0.40			
总离差	262.68	16				

利用 Design - Expert 8.0 统计软件对表2中数据进行二次多项回归拟合,获得桐油水解率(Y_1)与 α -桐酸保留率(Y_2)对水解温度(A)、水解时间(B)、水油体积比(C)3个自变量的多元回归方程:

$$Y_1 = 94.22 + 15.51A + 7.43B + 8.34C + 0.17AB + 1.83AC - 3.52BC - 17.43A^2 - 4.39B^2 - 10.85C^2$$

$$Y_2 = 91.83 - 5.42A - 0.85B - 0.096C + 0.58AB - 0.13AC + 0.61BC - 1.44A^2 - 0.14B^2 + 0.26C^2$$

由表3可知,模型P小于0.01,说明本实验拟合的二次多项回归方程模型的差异极显著。失拟项P为0.356 2,表明失拟不显著。调整相关系数(R_{Adj}^2)为0.994 9,说明该模型能够解释99.49%的

响应值变化。因此,该方程模型的拟合度良好,可以用于桐油高压水解制备 α -桐酸的水解率分析预测。对回归方程模型进行系数显著性检验,得到 A 、 B 、 C 、 BC 、 A^2 、 B^2 、 C^2 的影响极显著,说明水解温度、水解时间、水油体积比对水解率均有极显著影响,影响的大小依次为 $A > C > B$ 。

由表4可知,模型的 P 小于0.01,说明本实验拟合的二次多项回归方程模型的差异极显著。失拟项 P 为0.449 6,表明失拟不显著。调整相关系数(R_{Adj}^2)为0.974 2,说明该模型能够解释97.42%的响应值变化。因此,该模型拟合度良好,可供 α -桐酸保留率的分析 and 预测。显著性检验结果得到 A 、 B 、 A^2 呈极显著影响,说明水解温度、水解时间对 α -桐酸保留率影响极显著,3个因素对 α -桐酸保留率的影响大小依次为 $A > B > C$ 。

通过回归方程模型,得出桐油水解率和 α -桐酸保留率同时达到最佳预测值(分别为90.95%和93.16%)时,最佳水解条件为水解温度227.15 $^{\circ}\text{C}$ 、水解时间4.15 h、水油体积比3.40:1。考虑实际操作条件调控便利,将该水解工艺参数优化为水解温度230 $^{\circ}\text{C}$ 、水解时间4 h、水油体积比3:1,然后进行验证实验,得到桐油水解率为90.26%、 α -桐酸保留率为93.01%,该结果与理论预测值的误差仅为0.69、0.15个百分点,说明该回归方程模型的预测性较好,据其优化的工艺参数可靠。

3 结 论

本文利用桐油高压水解制备 α -桐酸,在单因素实验的基础上利用响应面实验对水解工艺条件进行了优化。结果表明,以同时达到最佳的桐油水解率和 α -桐酸保留率为目标,得到桐油高压水解的最佳工艺参数为水解温度230 $^{\circ}\text{C}$ 、水解时间4 h、水油体积比3:1。在最佳水解工艺条件下,桐油水解率可达90.26%, α -桐酸保留率为93.01%。

参考文献:

- [1] 张敏,曹庸,彭密军,等.桐油酸保存方法的初步研究[J].林产化学与工业,2007,27(5):122-126.
- [2] 郑国灿,王晶,刘毅,等.桐油脂肪酸组分GC-MS分析及产地特征研究[J].中国林副特产,2014(6):14-16.
- [3] MOSIEWICKI M A, CASADO U, MARCOVICH N E, et al. Polyurethanes from tung oil: polymer characterization and composites [J]. Polym Eng Sci, 2009, 49(4): 685-692.
- [4] 孙翔宇,高贵田,赵金梅,等. α -桐酸的研究进展[J].中国油脂,2012,37(10):52-56.
- [5] TSUZUKI T, KAWAKAMI Y. Tumor angiogenesis suppression by α -eleostearic acid, a linolenic acid isomer with a conjugated triene system, via peroxisome proliferator-activated receptor gamma [J]. Carcinogenesis, 2008, 29(4): 797-806.
- [6] 陈红州,王际辉,王晗,等. α -桐酸对子宫内癌膜细胞RL95-2凋亡的影响[C]//国际生物医学和工程学研讨会论文集.武汉:智能信息技术应用学会,2011.
- [7] IGARASHI M, MIYAZAWA T. Newly recognized cytotoxic effect of conjugated trienoic fatty acids on cultured humantumor cells [J]. Cancer Lett, 2000, 48: 173-179.
- [8] 李钊,旺娜妮,陈栓虎.响应面优化法研究桐油在临界水中的水解[J].中国油脂,2010,35(5):38-40.
- [9] 朱培基.国外油脂水解工艺发展概况及趋势[J].上海化工,1993(18):24-26.
- [10] 雍梁敏.橡胶籽油中 α -亚麻酸的分离纯化工艺研究[D].海口:海南大学,2014.
- [11] 刘春媚.油脂水解生产脂肪酸工艺选择[J].广东化工,2014,41(6):105-106.
- [12] 韩蕾.废弃油脂蒸汽裂解转化规律研究[D].北京:中国石油大学,2013.
- [13] 常致成.酶催化油脂水解技术新进展及发展趋势[J].表面活性剂工业,2000(3):5-10.
- [14] 范子昌.油脂高压连续水解工艺[J].山东化工,2013,42(2):111-112.



油脂加工精准适度

《中国油脂》宣