

文章编号:1007-6492(1999)01-0066-03

由天然油脂棕榈油合成蔗糖酯的研究

王 芬, 马 烽, 刘先桥, 黄恩才

(郑州工业大学化工学院, 河南 郑州 450002)

摘 要: 研究了用无溶剂酯交换法合成蔗糖脂肪酸酯的基本原理和方法, 并以乙醇为原料代替有毒的甲醇, 用天然油脂代替单一脂肪酸进行反应生成脂肪酸乙酯, 由脂肪酸乙酯与蔗糖在乳化剂的作用下熔融成均相, 进行酯交换反应, 合成脂肪酸蔗糖酯. 考察了反应时间、原料配比、温度、压力、催化剂和乳化剂用量对实验结果的影响, 确定了合成反应的最佳工艺条件.

关键词: 天然油脂; 蔗糖酯; 酯交换; 熔融法

中图分类号: TQ 423.2

文献标识码: A

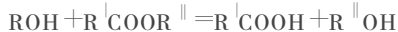
0 引言

蔗糖酯是一类新型的非离子表面活性剂, 一般为混合蔗糖酯, 是蔗糖与羧基化合物反应而生成的一大类有机化合物的总称. 蔗糖酯无味、无臭, 对人体安全, 无刺激性, 具有乳化、起泡、湿润等特点. 它不仅应用于化妆品、洗涤剂、饲料添加剂、医药工业、制糖业、发酵和农业, 而且扩展到食品工业, 是食品的良好乳化剂, 具有类似油脂的外观性能和口味, 并有提高香味的作用. 此外, 蔗糖酯还有减肥和降低血中胆固醇的作用, 是联合国国际粮农组织和世界卫生组织(FAO/WHO) 推荐使用的也是目前世界各国普遍使用的食品乳化剂之一. 我国亦于 1985 年公布了蔗糖酯的国家标准.

自 80 年代初国内开始介绍蔗糖酯的功用以来, 少数单位开始试验蔗糖酯生产, 但至今尚未有批量产品供应市场, 而且多采用单一脂肪酸与蔗糖为原料, 有毒物质为溶剂. 为了更好地推广应用蔗糖酯, 我们采用天然油脂(棕榈油) 作为脂肪酸原料, 用无溶剂法直接合成蔗糖酯.

1 研究方法

蔗糖酯的合成法很多, 按反应方式可分为酰氯酯化法、酯交换法、直接脱水法和微生物法, 但工业上只采用酯交换法^[1], 反应式为:



酯交换反应在常温及无催化剂条件下, 反应

速度极慢, 通常采用提高温度及加入催化剂的方法加快反应速度. 所采用的工艺条件是在升温减压下加入催化剂和乳化剂, 进行酯二次交换法. 棕榈油与乙醇反应生成脂肪酸乙酯, 脂肪酸乙酯与蔗糖反应生成蔗糖酯.

1.1 主要仪器

托盘天平、500 ml 三颈瓶、电机搅拌器、分液漏斗、温度计、冷凝装置、恒温油浴锅、旋片式真空泵、压力计.

1.2 主要原料

棕榈油, 工业品; 蔗糖, 工业品; 乙醇, 工业级.

1.3 试剂

浓硫酸、乙酸、蒸馏水、催化剂、丁酮、乳化剂、碳酸氢钠、氢氧化钾、氯化钠.

2 反应原理

2.1 脂肪酸乙酯的合成原理

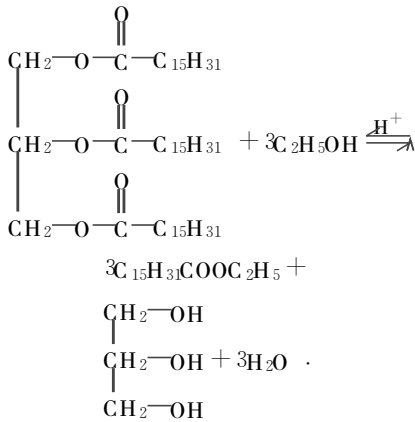
合成脂肪酸乙酯的原料是乙醇与棕榈油, 棕榈油是多种不同的脂肪酸甘油酯的混合物, 其中含 42% 棕榈酸(十六酸), 43% 油酸(9-十八碳烯酸), 9.5% 亚油酸(9, 12-十八碳烯酸), 1.5% 豆蔻酸(十四酸), 4% 硬脂酸(十八酸) 的甘油酯, 其平均分子量 840. 棕榈油在室温下为乳白色软状固体, 比重小于 1, 不溶于水, 易溶于醚、氯仿、丙酮、苯及热乙醇, 它易被皂化, 在空气中放置过久, 易酸败.

用酸作催化剂时, 棕榈油与乙醇是酰氧键断裂进行反应的^[2], 首先生成脂肪酸和甘油, 由生

收稿日期:1998-12-16; 修订日期:1999-01-18

作者简介:王 芬(1971-), 女, 江西省玉山县人, 郑州工业大学硕士研究生.

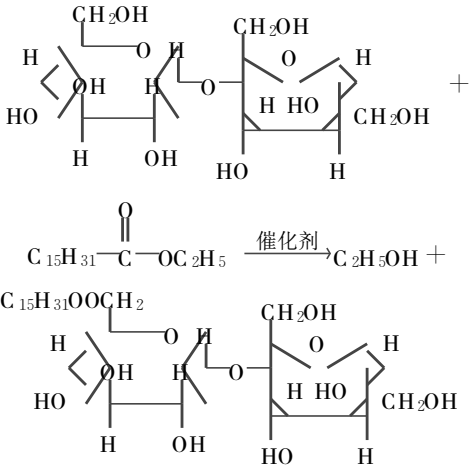
成的脂肪酸再同乙醇反应生成脂肪酸酯，反应式如下：



2.2 蔗糖酯的合成原理

蔗糖(C₁₂H₂₂O₁₁)易溶于水，不溶于乙醇和苯，在甘油、丙二醇等溶剂中有一定的溶解度，蔗糖具有右旋光性，相对密度1.58(25°/4°)，熔点185~186℃，蔗糖的化学性质与蔗糖酯制备关系最大的有两条：(1)水解作用：在酸性介质中，在较高温度下易水解成葡萄糖和果糖；(2)热解作用：在170℃以上的温度，特别在水分存在下，蔗糖会迅速分解成焦糖。蔗糖分子具有3个伯醇羟基和5个仲醇羟基，这3个伯醇羟基活性相差不大，因此，当蔗糖与有机酸酯发生酯交换反应时，很难只生成单酯，而会生成一定比例的二酯，甚至三酯。当反应达到一定条件时，仲醇羟基也参加反应，生成四酯、五酯乃至八酯。

在催化剂存在下，脂肪酸酯与蔗糖发生酯交换反应^[3]，生成蔗糖酯，反应通式如下：



3 实验操作

3.1 脂肪酸乙酯的合成方法

3.1.1 原料配比与反应条件

棕榈油与乙醇的摩尔比为1:(8~15)，催化剂用98%的浓硫酸，用量为棕榈油用量的3%~6%(质量分数)，反应时间为6~8h，反应温度为75~90℃，常压下操作。

3.1.2 合成步骤

称取精炼后的棕榈油101g，浓硫酸6g，量取乙醇63ml加入到500ml三口瓶中，装好仪器，接通电源，当温度达到所要求的控制点时，开始计时。待反应完成后，往反应液中加入10g碳酸氢钠，继续搅拌片刻，停止搅拌后，将反应产物倒入分液漏斗中静置分层，取出上层油状物，用饱和食盐水进行洗涤直至洗涤液pH=7为止。将洗涤后的产物进行一个小时的减压蒸馏，脱除水分。

3.2 蔗糖酯的合成方法

3.2.1 原料配比及反应条件

蔗糖与脂肪酸酯的摩尔比为1:(1~1.5)，乳化剂的用量为反应物的8%~11%(质量分数)，催化剂用量为2%~6%(质量分数)，温度为120~130℃，反应时间为3~4h，压力为10~50mmHg。

3.2.2 合成步骤

称取30g脂肪酸乙酯倒入三口瓶中，称取蔗糖34g，催化剂3g，乳化剂5.1g在烧杯中混合均匀后倒入三口瓶中，开动搅拌机，开始缓慢加热，并打开真空泵。当反应温度达到控制点时开始计时。反应完成后，往烧瓶中加入100ml丁酮^[4]，加热回流10min后，趁热抽滤。滤液经冷却结晶后过滤，滤饼即为蔗糖酯，从滤液中回收丁酮。

4 结果与讨论

4.1 影响脂肪酸乙酯合成的因素

在脂肪酸乙酯的合成反应中，棕榈油与乙醇的理论摩尔比为1:3，为使平衡向右进行，可用加大乙醇用量的方法，但如乙醇用量过大则会造成装置负荷过大，生产成本过高。因此，有一个合适的摩尔比。催化剂加入时要逐滴加入，以免引起局部过热，造成炭化。反应温度一般维持在回流温度较好。

4.2 影响蔗糖酯合成的因素

4.2.1 乳化剂的加入^[3]

由于本实验不使用任何溶剂，而蔗糖与脂肪酸乙酯并不互溶，在高温下，蔗糖发生结块及焦化，并且随时间增加，焦化加深。为解决这个问题，可往反应液中加入乳化剂，反应物在乳化剂的作用下，即成为一个均相混合物，并且不随温度及反

应时间的变化而变化. 显然乳化剂促进了细颗粒状蔗糖在酯中的分散悬浮. 由于反应物的接触增加了, 反应物的有效碰撞也增加了, 这就加快了反应速度, 缩短了反应时间, 糖的焦化也有了明显的好转. 为增加蔗糖在酯中的分散, 还应将蔗糖研成 $0.154 \times 10^3 \text{ nm}$ 以上的粉末, 以增加其表面积.

4.2.2 蔗糖酯合成反应中的催化剂

乳化剂在反应体系中起了催化作用, 但仅以乳化剂来催化是不够的, 若加入催化剂, 反应速度会明显加快. 主催化剂一般是金属碳酸盐、碱金属烷氧基化合物.

4.2.3 合成蔗糖酯反应的原料配比

蔗糖酯反应是平衡反应, 一个反应物过剩有利于另一个反应物的高转化. 脂肪酸乙酯与蔗糖的摩尔比不同, 生成蔗糖酯中单酯、双酯和多酯的含量也不同. 反应物的摩尔比不仅影响到蔗糖酯不同结构的含量, 还影响到产物的 HLB 值, 蔗糖与脂肪酸酯的摩尔比越大, 合成产物的 HLB 值越高, 反之越低.

4.2.4 反应的温度

温度对蔗糖酯合成的影响是多方面的. 温度越高, 反应速度越快, 达到反应平衡的时间越短, 但在常压下温度在 140°C 以上很容易使蔗糖焦化变黑. 此外, 温度对蔗糖酯合成产物中不同结构的比例也有影响, 在其他反应条件相同的情况下, 温度较低时, 产物中单酯成分要比双酯结构的多.

4.2.5 反应的压力

蔗糖与硬脂酸乙酯的反应是可逆反应, 为了使反应向右进行, 可以采用移走反应产物的方法.

本实验采用减压蒸馏, 使生成的乙醇不断蒸出, 平衡向反应正方向进行, 提高了产品的收率.

通过正交实验推知, 合成脂肪酸乙酯的最佳工艺条件为: 棕榈油与乙醇的摩尔比为 1:9, 催化剂浓硫酸用量为 6% (质量分数), 反应时间为 8 h, 反应温度为 $80 \sim 82^\circ\text{C}$, 常压操作. 合成蔗糖酯的最佳工艺条件为: 蔗糖与脂肪酸乙酯的摩尔比为 1:1.5, 乳化剂用量为 10% (质量分数), 催化剂碳酸钾用量为 4% (质量分数), 温度为 125°C , 反应时间为 3.5 h, 压力为 10 mmHg.

4.3 结论

在乳化剂和催化剂的作用下, 无溶剂法合成蔗糖酯, 因系非均相反应, 所以收率不高, 但有利于获得高 HLB 值的蔗糖酯, 产品水溶性好, 分布窄. 本实验在蔗糖酯的合成及提纯中未使用任何毒性溶剂, 产品易纯化, 未反应原料可循环使用.

参考文献

- [1] GALLEY MORE. Process for the production of a surfactant containing sucrose esters[P]. U S Pat : 4298730, 1981-11-03.
- [2] 陈士学, 郑喜群. 蔗糖脂肪酸酯的合成[J]. 中国甜菜糖业, 1995, (1): 6-11.
- [3] 姜国平, 吴兵伟. 蔗糖酯新合成工艺的研究[J]. 精细化工, 1991, 18(3): 1-3.
- [4] KENNETH James. Purification of sucrose esters[P]. European Pat : 0065390, 1982-06-05.
- [5] 郑喜群, 陈士学. 中性皂熔融法合成蔗糖酯的研究[J]. 中国甜菜糖业, 1995, (6): 15-18.

Synthesis of Sucrose Esters from Natural Fat

WANG Fen, MA Feng, LIU Xian-qiao, HUANG En-cai

(College of chemical Engineering, Zhengzhou University of Technology, Zhengzhou 450002, China)

Abstract In relation to the synthesis of sucrose fatty acid esters by no-solvent esters interchange the authors study its basic principle and method. The material are alcohol instead of toxic methyl alcohol and natural fat instead of single fatty acid. They react and prepare fatty acid carbet hoxxy and then the fatty acid carbet hoxxy and sucrose liquate become homogeneous phase, make ester substitution reaction and synthesize fatty acid sucrose esters. The authors discuss the influences of reaction time, raw material proportioning, temperature, pressure, catalyst and emulsion consumption on the result of reaction and determine the optimum process conditions of synthetic reaction.

Key words natural fat; sucrose esters; ester exchange; liquation