

文章编号 :1007 - 649X(2000)04 - 0004 - 03

蔗糖酯合成的动力学研究

黄恩才¹, 刘先桥¹, 刘诗飞¹, 章亚东¹, 王 芬²

(1. 郑州工业大学化工学院 河南 郑州 450002; 2. 洛阳炼油厂研究所 河南 洛阳 471000)

摘要:由蔗糖和棕榈酸乙酯在催化剂等助剂的作用下,采用无溶剂酯交换法合成棕榈酸蔗糖酯。在实验的基础上,以蔗糖为关键组分研究了蔗糖酯合成的宏观动力学模型。实验结果表明:该反应为表观一级可逆反应,得出该表观一级可逆反应的动力学模型 $X_A - X_{Ae} = (X_{A0} - X_{Ae}) e^{-kt}$, 并求取了模型参数。

关键词:蔗糖酯; 无溶剂法; 合成; 动力学模型

中图分类号:TQ 423.2 文献标识码:A

0 引言

蔗糖酯是蔗糖与正羧酸反应生成蔗糖脂肪酸酯一大类有机化合物的总称,简称蔗糖酯,英文缩写为 SE, 德文缩写为 ZUE, 是近年新开发的具有广泛发展前途的“绿色”化工产品, 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。并且,蔗糖多酯(SPE)具有类似油脂的表观性能和口味,可作为低能量食品代替油脂使用,并能提高食品的香味,具有减肥和降低血中胆固醇的作用,是当今世界上颇为引人注目的治疗食品之一,是国际粮农组织和世界卫生组织(WHO/FAO)推荐使用的食品添加剂。

此外,在其他一些正在开发的应用领域,蔗糖酯也具有十分乐观的应用前景,如在农业方面,蔗糖酯用于农作物的生长调节剂,也具有良好的增产效果。所以蔗糖酯是一个值得关注的精细化工产品。

蔗糖酯的合成方法有多种,但国内目前主要采用落后的 DMF 法,工艺落后,产品质量低,远远满足不了市场需求,其合成理论方面的研究鲜见报道。

为了更好地开拓蔗糖酯生产的新工艺、新技术,本文对使用蔗糖与棕榈酸乙酯在催化剂等助剂存在的条件下进行酯交换反应的动力学进行研究,以便指导生产,改进生产工艺和技术。

1 实验部分

1.1 主要原料

蔗糖:工业级, 棕榈酸:江苏如皋化工厂, 一级品; 无水乙醇:开封东大化工有限公司, AR 级; 丁酮:郑州化学试剂三厂, AR 级; 自制催化剂及助剂。

1.2 主要仪器设备

ZX - 2 型旋片式真空泵, 江苏江阴机械厂; 控温继电器(控温精度:±1℃), 郑州发展热工仪表有限公司; 自制控温油浴(控温精度:±1℃); 800 型离心沉淀器, 浙江绍兴医疗器械厂; GC - 900C 型气相色谱仪, 中美合资上海全向电子有限公司。

1.3 实验方法

将一定摩尔比的棕榈酸乙酯(由棕榈酸和乙醇在浓硫酸存在下酯化反应制取)蔗糖和催化剂等助剂加入三口瓶中, 搅拌升温到 140℃ 恒温并减压蒸馏, 乙醇从侧口逸出回收 4.5 h 后停止反应。将反应产物全部移出, 加入丁酮, 完全溶解后, 真空抽滤, 洗去多余的脂肪酸乙酯、蔗糖、碳酸钾、脂肪酸钾和其他杂质, 然后, 将滤饼溶于冰乙酸, 再次抽滤, 滤去未除掉的杂质, 滤饼即为蔗糖酯。

蔗糖和棕榈酸乙酯在碱性催化剂下生成蔗糖酯, 反应产物的沸点较高, 不易汽化, 故本文采用制成挥发性衍生物的方法^[1,2]: 准确称取内标物正二十二烷 0.5000 g, 溶于石油醚中, 稀释至 5 ml; 准确称取样品约 0.5000 g, 溶于无水吡啶中,

收稿日期 2000 - 06 - 28; 修订日期 2000 - 09 - 20

基金项目 河南省自然科学基金资助项目(994032800)

作者简介 黄恩才(1936-)男, 河南省新蔡县人, 郑州工业大学教授, 主要从事石油及精细化工方面的研究。
万方数据

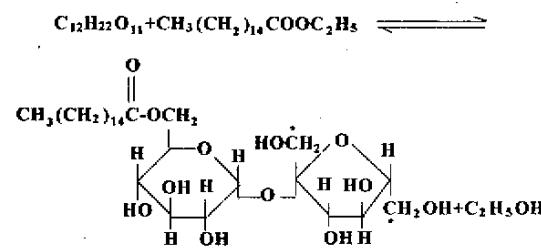
稀释至 5 ml ;取样品溶液 0.3 ml ,加入内标 0.1 ml ,并加入六甲基二硅胺烷 0.2 ml 及三甲基氯硅烷 0.1 ml ,密闭猛烈摇动约 0.5 min ,放置 5 min ,离心分离 取上层清夜立即进行气相色谱分析.

用高温气相色谱对产品进行定量分析. 样品定量采用内标法,校正因子的测定按常规分析方法进行,数据由色谱处理机打印出谱图. 色谱分析条件: 色谱柱, 1 m × 3 mm, I.D. SS, 固定相 7% SE - 30CHROMOSRB.G.HR(100 - 200); 检测器:FID. 柱温采用程序升温 120 °C, 恒温 1 min; 以 8 °C/min 升温至 230 °C, 恒温 10 min; 以 10 °C/min 升温至 280 °C, 恒温 15 min. 进样口温度 350 °C, 载气: 70 ml/min.

2 结果与讨论

2.1 反应方程式

蔗糖与棕榈酸乙酯在催化剂、乳化剂等助剂的存在下生成棕榈酸蔗糖酯的反应式如下:



2.2 反应机理判别

因为蔗糖与棕榈酸乙酯不互溶,其反应属多相反应. 多相体系中,反应在相界面上进行,反应物向相界面迁移以及反应产物由相界面移走,往往较慢,反应的限制条件是扩散过程. 从动力学的角度考虑,反应很难进行^[3].

为了使酯交换反应这一多相反应过程在动力学有利的条件下进行,可向反应物中加入适量乳化剂,使反应体系成为微乳状液(小滴直径 0.01 ~ 0.06 μm),在这种近似真溶液的体系中,酯交换反应犹如在均一体系中进行. 因此,可设想该化学反应为拟均相反应,从反应液变为均相开始分析纯粹的反应模型,求取反应过程的动力学.

2.3 动力学数据测定

根据上述分析判断,在固定优选的条件下,测取反应物系变均相时,反应液中蔗糖含量随反应时间变化的关系,不同时间的蔗糖质量分布如表 1 所示.

表 1 蔗糖含量与反应时间的关系

时间/min	质量分数(实验)/%	质量分数(最优化)/%
0	25.58	26.90
20	22.15	21.92
40	18.08	17.15
60	12.64	12.65
90	8.53	8.71
120	6.56	6.55
180	4.26	4.17
240	2.71	2.79
300	2.09	-
360	2.05	-

从表中数据可以看出,当蔗糖含量降到 2.09% 以后,随着反应时间的延长,反应液中蔗糖的含量变化很小;当蔗糖含量降到 2.05% 以后,反应液中蔗糖的含量保持不变,这表明该反应为可逆反应,反应存在着一个平衡.

2.4 动力学模型的建立与验证

将测得的动力学数据作图(见图 1)并进行曲线拟合^[3]、线性回归(见图 2).

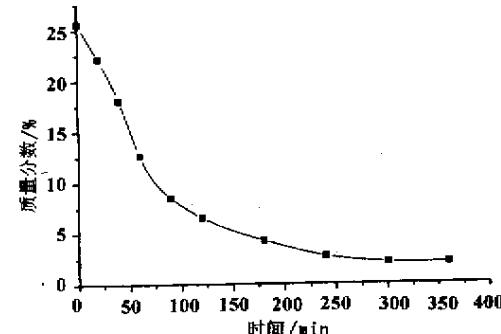


图 1 蔗糖质量分数与时间的关系

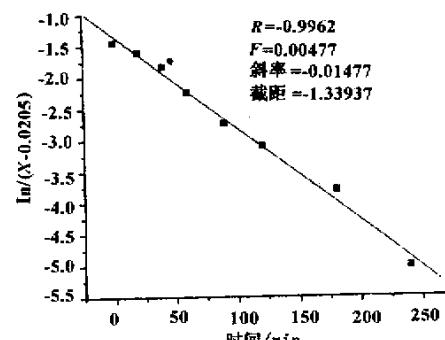


图 2 曲线拟合线性回归
酯化反应的动力学模型方程

$X_A - X_{Ae} = (X_{A0} - X_{Ae}) e^{-kt}$,
将此方程采用黄金分割法进行优化计算,可得出模型参数.

反应速率常数 $k = 0.01474$;

$$X_{A0} - X_{Ae} = 0.249;$$

残差平方和 $F = 7.36 \times 10^{-4}$.

优化的结果列于表1中,可见和实验值吻合较好,证明模型的可信度高.

3 结论

(1) 使用蔗糖与棕榈酸乙酯采用无溶剂法进行酯交换反应合成蔗糖酯,在分析反应过程机理的基础上,建立了酯化反应的宏观动力学模型,其模型方程为 $X_A - X_{Ae} = (X_{A0} - X_{Ae})e^{-kt}$,并求取了模型参数.

(2) 反应机理的分析和导出的酯化反应宏观动力学模型均表明,在恒定的优选条件下,该反应为表现一级可逆过程.

符号说明

A : 反应物蔗糖;

X_A : 以质量分数表示的蔗糖浓度;

X_{A0} : 以质量分数率表示的蔗糖初始浓度;

X_{Ae} : 以质量分数表示的蔗糖平衡浓度;

K : 反应速率常数, min^{-1} ;

t : 反应时间, min ;

F : 残差平方和;

R : 相关系数.

参考文献:

- [1] 日本厚生省环境卫生局. 食品中添加剂的分析方法 [M]. 马家骥,译. 北京:中国标准出版社,1988.
- [2] 丁令娴,常增有. 无溶剂合成蔗糖脂肪酸酯[J]. 浙江化工,1994,25(3):26.
- [3] 刘大壮,杨碧光. 化工工艺开发中的实验设计与数据处理[M]. 郑州:河南科技出版社,1993.

Kinetic Study on the Synthesis of Sucrose Esters

HUANG En-cai¹, LIU Xian-qiao¹, LIU Shi-fei¹, ZHANG Ya-dong¹, WANG Fen²

(1. College of Chemical Engineering, Zhengzhou University of Technology, Zhengzhou 450002, China; 2. Research Institute of Luoyang Oil Refinery, Luoyang 471000, China)

Abstract: The process of esterifying synthesis of sucrose esters by using sucrose and fatty acid ethyl ester in the presence of catalyst is determined. On this base, the macrokinetics is studied through the content of sucrose in reaction system. The results show that the model is apparent first model reaction kinetics: $X_A - X_{Ae} = (X_{A0} - X_{Ae})e^{-kt}$ and the parameters of model are also calculated.

Key words: sucrose esters; no-solvent; synthesis; kinetic model