



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101805381 B

(45) 授权公告日 2012.01.04

(21) 申请号 201010141794.5

(22) 申请日 2010.04.08

(73) 专利权人 中国林业科学研究院林产化学工业研究所

地址 210042 江苏省南京市锁金五村 16 号

(72) 发明人 王奎 蒋剑春 应浩 李翔宇
吴欢

(74) 专利代理机构 南京经纬专利商标代理有限公司 32200

代理人 冯慧

(51) Int. Cl.

C07H 13/06 (2006.01)

C07H 1/00 (2006.01)

审查员 曹倩

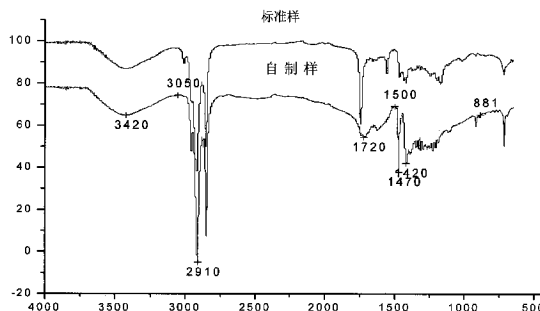
权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种由生物柴油和蔗糖直接合成蔗糖脂肪酸酯的方法

(57) 摘要

本发明提出了一种由生物柴油与蔗糖直接合成蔗糖脂肪酸酯的方法,它是在 N_2 保护、1 大气压下采用无溶剂法合成蔗糖脂肪酸酯,采用等体积浸渍法浸渍制备负载型固体碱催化剂;然后,将生物柴油与蔗糖混合后,加入硬脂酸钾,反应至反应体系呈淡黄色乳浊液时,加入负载型固体碱催化剂,继续反应,边搅拌边升温,并通入 N_2 ,赶走反应体系中的空气同时带走在反应过程中产生的甲醇,在 N_2 保护下升温反应,后降温停止通入 N_2 ,加入水停止反应,80℃下搅拌 10min;粗产物处理得蔗糖脂肪酸酯精制产品。粗产物通过溶剂萃取法纯化后,产品纯度在 98% 以上, N_2 可重复使用,催化剂可回收重复使用。



1. 一种由生物柴油和蔗糖直接合成蔗糖脂肪酸酯的方法,其特征在于,N₂保护、1大气压下采用无溶剂法合成蔗糖脂肪酸酯,具体步骤为:

第一步,负载型固体碱催化剂的制备:按催化剂与载体的摩尔比为1:4~25的比例,分别称取催化剂与载体,采用等体积浸渍法浸渍,过滤,滤饼干燥后煅烧得到负载型固体碱催化剂;所述的催化剂为碳酸盐、碱、碱土金属氧化物、氟化物中的任意一种;

第二步,均相体系的制备:将生物柴油与蔗糖按质量比生物柴油:蔗糖=1~4:1的比例混合后,加入占生物柴油和蔗糖混合物总质量5%~15%的硬脂酸钾,边搅拌边升温,在60~80℃下搅拌反应,至反应体系呈淡黄色乳浊液时,加入占混合物总质量1%~3%的负载型固体碱催化剂,继续搅拌反应;

第三步,蔗糖脂肪酸酯的制备:接着第二步,边搅拌边升温,并通入N₂,赶走反应体系中的空气同时带走在反应过程中产生的甲醇,在N₂保护下升温至110~150℃,反应2~5h,后降温至100℃以下,停止通入N₂,加入水停止反应,80℃下搅拌10min;

第四步,粗产物的后处理:调节反应体系的pH值为6~7,加入NaCl溶液水洗,搅拌后静置分层,去除下层水相及负载型固体碱催化剂,上层蔗糖脂肪酸酯相抽滤后,加入相同质量的乙醇,70℃下加热搅拌,然后静置沉淀,抽滤后滤饼用乙酸乙酯洗涤,即得蔗糖脂肪酸酯精制产品。

2. 根据权利要求1所述的由生物柴油和蔗糖直接合成蔗糖脂肪酸酯的方法,其特征在于,所述的载体为活性炭、金属氧化物、分子筛中的任意一种。

3. 根据权利要求2所述的由生物柴油和蔗糖直接合成蔗糖脂肪酸酯的方法,其特征在于,所述的金属氧化物为Al₂O₃或MgO,所述的分子筛为NaY型分子筛、NaX型分子筛中的任意一种。

4. 根据权利要求1所述的由生物柴油和蔗糖直接合成蔗糖脂肪酸酯的方法,其特征在于,所述的碳酸盐为碳酸钾,碳酸钠中的任意一种,碱为KOH或NaOH,碱土金属氧化物为氧化钙,氟化物为氟化钾。

5. 根据权利要求1所述的由生物柴油和蔗糖直接合成蔗糖脂肪酸酯的方法,其特征在于,所述的生物柴油为各种动植物油脂、地沟油、餐饮废油制备的生物柴油。

6. 根据权利要求1所述的由生物柴油和蔗糖直接合成蔗糖脂肪酸酯的方法,其特征在于,第四步中分离出的下层水相和负载型固体碱催化剂,其中的负载型固体碱催化剂经洗涤干燥后再重复使用。

7. 根据权利要求1所述的由生物柴油和蔗糖直接合成蔗糖脂肪酸酯的方法,其特征在于,第三步使用结束的N₂,经分离处理后,其中分离出的甲醇用于制备生物柴油,N₂重新使用。

一种由生物柴油和蔗糖直接合成蔗糖脂肪酸酯的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及蔗糖脂肪酸酯的合成领域,尤其涉及以生物柴油作为原料合成蔗糖脂肪酸酯的方法。

背景技术

[0002] 蔗糖酯作为一种新型的非离子表面活性剂,对人体无毒,无害,可被人体降解吸收,具有良好的乳化,分散,增溶,渗透,起泡,黏度调节,防止老化,抗菌等性能,被广泛应用于食品,医药,化工,化妆品,洗涤剂,纺织及农牧等行业。已相继被日本、美国、中国等国家和联合国粮农组织,世界卫生组织,欧盟等批准作为食品添加剂,助溶剂等使用,具有巨大的市场需求量和广泛的应用前景。传统的蔗糖酯生产工艺主要有酰氯法,直接脱水法和酯交换法,酯交换法按照工艺条件又可分为溶剂法,无溶剂法和微生物法,这些方法有的使用了有毒溶剂,有的反应条件比较苛刻,反应温度高,时间长,成本高,反应体系不稳定,产品质量得不到保证。目前的生产方法以酯交换法为主,其中又以无溶剂法在经济成本和可操作性上更具有发展前景。

[0003] 生物柴油和蔗糖都是我国丰富的可再生资源,其中,生物柴油作为生物质能源研究的重点之一,在化石资源匮乏的当代备受关注,生物柴油精细化学品的研究 also 具有重要的现实意义和市场前景。而蔗糖作为我国丰富的可再生资源,具有来源广泛,价格低廉的优点。生物柴油分子链末端含有一个酯基,可以与蔗糖的三个伯醇羟基以及五个仲醇羟基发生酯交换反应,生成既有亲油端的脂肪链又有亲水端的醇羟基的蔗糖脂肪酸酯。但由于蔗糖和生物柴油均属于大分子,空间位阻比较大,发生酯交换反应的条件较苛刻,高温的反应条件又易使得蔗糖焦化,影响产率和产品质量,因此选择合适的工艺条件以及改进产品纯化技术具有重要的研究意义。

[0004] 无溶剂法合成蔗糖酯的研究在国内外已广泛开展,孙庶东在《蔗糖酯的无溶剂法合成研究》中指出,棉籽油与乙醇先在碱性催化剂作用下反应制备棉籽油乙酯,再用蔗糖和棉籽油乙酯为原料,在熔融状态下,蔗糖:脂肪酸乙酯=1:0.8,皂用量15%,催化剂用量:2%,反应温度135℃,反应时间3h,控制反应压力 $\leq 666\text{Pa}$,合成蔗糖酯。粗产品先用乙醇和氯化钠的水溶液萃取,然后加入醋酸调节pH值,重复操作多次后,用乙酸,氯化钠水溶液洗涤,减压抽滤后,得精制产品,产品得率80%。胡建华在蔗糖酯的无溶剂法合成研究-以油脂为原料的蔗糖酯的合成中指出,以蔗糖,硬脂酸甲酯为原料,蔗糖:硬脂酸甲酯=1:2,皂用量15%,催化剂用量3%,反应3.5h,控制真空度 $13\text{kPa} \sim 0.667\text{kPa}$,合成蔗糖酯。粗产品通过中和,盐析,水洗,干燥,最后采取乙醚浸泡24h,得精制产品,产品得率82%。但包括上述两个方法在内的绝大多数的无溶剂法合成蔗糖脂肪酸酯的方法都有以下的不足之处:

[0005] 1. 均在真空条件下反应,反应条件苛刻,工业可行性不大,且在实际生产中,真空且高温下体系不稳定,易产生发泡现象,使得硬脂酸钾量有所损失,蔗糖易焦化,产品颜色较深,后处理困难,增加了生产成本。

[0006] 2. 产品后处理工艺复杂, 催化剂无法回收, 工业生产成本较高, 且溶剂用量较大, 环境污染严重, 工业可行性不高。

[0007] 3. 反应中产生的甲醇, 在真空条件下难以回收, 毒性较大, 环境污染严重。

发明内容

[0008] 为了解决现有技术存在的需真空、高温下反应, 催化剂无法回收利用等缺点, 本发明提供了一种由生物柴油和蔗糖直接合成蔗糖脂肪酸酯的方法, 常压、较低温度下反应, 催化剂可回收反复使用。

[0009] 本发明的技术方案为: 一种由生物柴油和蔗糖直接合成蔗糖脂肪酸酯的方法, N_2 保护、1 大气压下采用无溶剂法合成蔗糖脂肪酸酯, 具体步骤为:

[0010] 第一步, 负载型固体碱催化剂的制备: 按催化剂与载体的摩尔比为 1 : 4 ~ 25 的比例, 分别称取催化剂与载体, 采用等体积浸渍法浸渍, 过滤, 滤饼干燥后煅烧得到负载型固体碱催化剂; 此处所述的等体积浸渍法就是指的浸渍时所用的催化剂溶液的体积和载体的体积相等。

[0011] 所述的载体为活性炭、金属氧化物、分子筛中的任意一种。其中金属氧化物为 Al_2O_3 , MgO 中的任意一种, 所述的分子筛为 NaY 型分子筛, NaX 型分子筛中的任意一种。

[0012] 所述的催化剂为碳酸盐、碱、碱土金属氧化物、氟化物中的任意一种。其中, 碳酸盐为碳酸钾、碳酸钠中的任意一种, 碱为 KOH、NaOH 中的任意一种, 碱土金属氧化物为氧化钙, 氟化物为氟化钾。

[0013] 第二步, 均相体系的制备: 将生物柴油与蔗糖按质量比生物柴油: 蔗糖 = 1 ~ 4 : 1 的比例混合后, 加入占混合物总质量 5% ~ 15% 硬脂酸钾, 边搅拌边升温, 在 60 ~ 80℃ 下搅拌反应, 至反应体系呈淡黄色乳浊液时, 加入占混合物总质量 1% ~ 3% 的负载型固体碱催化剂, 继续搅拌反应; 所述的生物柴油为各种动植物油脂、地沟油、餐饮废油制备的生物柴油。

[0014] 第三步, 蔗糖脂肪酸酯的制备: 接着第二步, 边搅拌边升温, 并通入 N_2 , 赶走反应体系中的空气同时带走在反应过程中产生的甲醇, 在 N_2 保护下升温至 110 ~ 150℃, 反应 2 ~ 5h, 后降温至 100℃ 以下, 停止通入 N_2 , 加入水停止反应, 80℃ 下搅拌 10min; 使用结束的 N_2 , 经分离处理后, 其中分离出的甲醇用于制备生物柴油, N_2 重新使用。

[0015] 第四步, 粗产物的后处理: 调节反应体系的 pH 值为 6 ~ 7, 加入 NaCl 溶液水洗, 搅拌后静置分层, 去除下层水相及负载型固体碱催化剂, 上层蔗糖脂肪酸酯相抽滤后, 加入相同质量的乙醇, 70℃ 下加热搅拌, 然后静置沉淀, 抽滤后滤饼用乙酸乙酯洗涤, 即得蔗糖脂肪酸酯精制产品。分离出的下层水相和负载型固体碱催化剂, 其中的负载型固体碱催化剂经洗涤干燥后再重复使用。

[0016] 有益效果:

[0017] 1. 原料生物柴油与蔗糖均廉价易得, 且属于可再生的绿色资源, 原料成本低, 工业可行性高。

[0018] 2. 本发明方法中对生物柴油没有特别要求, 可使用各种原料来源的生物柴油, 如: 餐饮废油制备的生物柴油, 各种木本油脂制备的生物柴油, 各种动物油脂制备的生物柴油, 原料来源广泛, 极大提高了生物柴油产品的附加值。

[0019] 3. 本发明生产方法中,利用 N_2 保护,相对于要求高真空的生产方法,反应体系稳定,不会产生发泡现象,蔗糖不易发生焦化反应,使得后处理趋于简单,且 N_2 可重复使用,工业成本低,可行性高。

[0020] 4. 本发明方法中,粗产品的后处理工艺简单,所用溶剂无毒或低毒性,回收率高,无环境污染,工业可行性高。

[0021] 5. 本发明方法中,所产生的有毒产物甲醇在 N_2 的携带下,溶解在水中,可收集,不造成环境污染,并可回收应用于生物柴油的生产工艺中,降低工业生产成本。

[0022] 6. 本发明方法中,所用的催化剂为负载型固体碱催化剂,催化活性高,催化剂可回收重复使用,极大的降低了生产成本,避免催化剂带来的环境污染,工业可行性高。

附图说明

[0023] 图 1 为本发明制备的产品与标准样的红外谱图对比图。

[0024] 由图中可见,两个谱图一致,其中, 3420cm^{-1} 处的宽峰为 O-H 伸缩振动的吸收峰, 1720cm^{-1} 的峰为蔗糖酯上 $C=O$ 的伸缩振动的吸收峰。

具体实施方式

[0025] 本发明中的蔗糖脂肪酸酯由以下原料合成:

[0026] 生物柴油:主要成分为脂肪酸甲酯、脂肪酸乙酯,无级别要求,市售或自制都可以。

[0027] 蔗糖:工业级。

[0028] 负载型固体碱催化剂:实验室自制。

[0029] 硬脂酸钾:工业级。

[0030] 溶剂(醇,酸,酯):工业级。

[0031] 一种由生物柴油和蔗糖直接合成蔗糖脂肪酸酯的方法,包括如下步骤:

[0032] 第一步,负载型固体碱催化剂的制备:按催化剂与载体的摩尔比为 $1:4 \sim 1:25$ 的比例,分别称取催化剂与载体,采用等体积浸渍法浸渍 $5 \sim 24\text{h}$,过滤,滤饼在 $100 \sim 120^\circ\text{C}$ 下干燥 $2 \sim 5\text{h}$,在 $400 \sim 700^\circ\text{C}$ 下煅烧 $2 \sim 5\text{h}$ 后,取出待用;

[0033] 第二步,均相体系的制备:将生物柴油与蔗糖按质量比生物柴油:蔗糖 = $1 \sim 4:1$ 的比例混合后,加入占生物柴油和蔗糖混合物总质量 $5\% \sim 15\%$ 的硬脂酸钾,边搅拌边升温,在 $60 \sim 80^\circ\text{C}$ 下搅拌 $0.5 \sim 1.5\text{h}$,至反应体系呈淡黄色乳浊液,加入占混合物总质量 $1\% \sim 3\%$ 的负载型固体碱催化剂,继续搅拌 0.5h ;

[0034] 第三步,蔗糖脂肪酸酯的制备:边搅拌边升温,并通入 N_2 ,赶走反应体系中的空气同时带走反应中产生的甲醇, N_2 保护下升温至 $110 \sim 150^\circ\text{C}$,反应 $2 \sim 5\text{h}$,后降温至 100°C 以下,停止通入 N_2 ,加入水停止反应, 80°C 下搅拌 10min ;

[0035] 第四步,粗产物的后处理:可以用质量浓度 3% 的稀醋酸或其它稀酸调节反应体系的 pH 值为 $6 \sim 7$,加入质量浓度 $5\% \sim 15\%$ 的 NaCl 溶液水洗,搅拌后静置分层,去除下层水相及负载型固体碱催化剂,负载型固体碱催化剂经洗涤干燥后待重复使用,上层蔗糖脂肪酸酯相抽滤后,加入相同质量的乙醇, 70°C 下加热搅拌,后静置沉淀,抽滤后滤饼用乙酸乙酯洗涤,即得蔗糖脂肪酸酯精制产品。

[0036] 实施例 1

[0037] (1) 负载型固体碱催化剂的制备 :称取摩尔比为 1 : 25 的催化剂碳酸钾与活性炭载体按等体积浸渍法浸渍 24h, 过滤, 滤饼在 120℃ 下干燥 2h, 在 450℃ 下煅烧 5h 后, 得到负载型固体碱催化剂—— K_2O/C 催化剂 ;

[0038] (2) 均相体系的制备 :将生物柴油与蔗糖按质量比生物柴油 : 蔗糖 = 1 : 1 的比例混合后, 加入占混合物总质量 15% 的硬脂酸钾, 边搅拌边升温, 在 80℃ 下搅拌 0.5h, 至反应体系呈淡黄色乳浊液, 加入占混合物总质量 3% 的 K_2O/C 催化剂, 继续搅拌 0.5h ;

[0039] (3) 蔗糖脂肪酸酯的制备 :边搅拌边升温, 并通入 N_2 , 赶走反应体系中的空气同时带走反应中产生的甲醇, N_2 保护下升温至 120℃, 反应 5h, 后降温至 100℃ 以下, 停止通入 N_2 , 加入水停止反应, 80℃ 下搅拌 10min ;

[0040] (4) 粗产物的后处理 :用质量浓度 3% 的稀醋酸调节反应体系的 pH 值为 6, 加入 NaCl 溶液水洗, 搅拌后静置分层, 去除下层水相和沉积下来的负载型催化剂 K_2O/C , K_2O/C 催化剂经洗涤干燥后可以重复使用, 上层蔗糖脂肪酸酯相抽滤后, 加入相同质量的乙醇, 70℃ 下加热搅拌, 后静置沉淀, 抽滤后滤饼用乙酸乙酯洗涤后, 即得蔗糖脂肪酸酯精制产品。按照中华人民共和国国家标准 :GB8272-2009 中, 关于食品添加剂蔗糖脂肪酸酯的感官实验和鉴别试验, 所得产品为蔗糖酯。蔗糖脂肪酸酯产率以蔗糖计算为 88.5%。产品与标准样的红外对比谱图如图 1 所示。

[0041] 实施例 2

[0042] (1) 负载型固体碱催化剂的制备 :称取摩尔比 1 : 20 碳酸钾与活性炭载体按等体积浸渍法浸渍 24h, 过滤, 滤饼在 110℃ 下干燥 3h, 在 600℃ 下煅烧 3h 后, 取出待用 ;

[0043] (2) 均相体系的制备 :将生物柴油与蔗糖按质量比生物柴油 : 蔗糖 = 2 : 1 的比例混合后, 加入占混合物总质量 10% 的硬脂酸钾, 边搅拌边升温, 在 80℃ 下搅拌 1.0h, 至反应体系呈淡黄色乳浊液, 加入占混合物总质量 2% 的 K_2O/C 催化剂, 继续搅拌 0.5h ;

[0044] (3) 蔗糖脂肪酸酯的制备 :边搅拌边升温, 并通入 N_2 , 赶走反应体系中的空气, N_2 保护下升温至 130℃, 反应 3.5h, 后降温至 100℃ 以下, 停止通入 N_2 , 加入水停止反应, 80℃ 下搅拌 10min ;

[0045] (4) 粗产物的后处理 :用浓度 3% 的稀醋酸调节反应体系的 PH 值为 6, 加入 NaCl 溶液水洗, 搅拌后静置分层, 去除下层水相和沉积下来的催化剂, 催化剂经洗涤烘干后待用, 上层蔗糖酯相抽滤后, 加入相同质量的乙醇, 70℃ 下加热搅拌, 后静置沉淀, 抽滤后滤饼用乙酸乙酯洗涤后, 即得蔗糖酯精制产品。蔗糖酯产率以蔗糖计算为 86.0%。

[0046] 实施例 3

[0047] (1) 负载型固体碱催化剂的制备 :将实施例 1 中回收的 K_2O/C 催化剂分别用去离子水和乙酸乙酯洗涤两次后, 110℃ 烘干, 备用 ;

[0048] (2) 均相体系的制备 :将生物柴油与蔗糖按质量比生物柴油 : 蔗糖 = 2 : 1 的比例混合后, 加入占混合物总质量 5% 的硬脂酸钾, 边搅拌边升温, 在 80℃ 下搅拌 0.5h, 至反应体系呈淡黄色乳浊液, 加入占混合物总质量 3% 的实施例 1 中回收的 K_2O/C 催化剂, 继续搅拌 0.5h ;

[0049] (3) 蔗糖脂肪酸酯的制备 :边搅拌边升温, 并通入 N_2 , 赶走反应体系中的空气, N_2 保护下升温至 135℃, 反应 3h, 后降温至 100℃ 以下, 停止通入 N_2 , 加入水停止反应, 80℃ 下搅拌 10min ;

[0050] (4) 粗产物的后处理 :用浓度 3% 的稀醋酸调节反应体系的 PH 值为 6, 加入质量浓度 5% 的 NaCl 溶液水洗, 搅拌后静置分层, 去除下层水相和沉积下来的催化剂, 催化剂经洗涤烘干后待用, 上层蔗糖酯相抽滤后, 加入相同质量的乙醇, 70℃ 下加热搅拌, 后静置沉淀, 抽滤后滤饼用乙酸乙酯洗涤后, 即得蔗糖酯精制产品。蔗糖酯产率以蔗糖计算为 84.7%。

[0051] 实施例 4

[0052] (1) 负载型固体碱催化剂的制备 :将实施例 3 中回收的 K_2O/C 催化剂分别用去离子水和乙酸乙酯洗涤两次后, 110℃ 烘干, 备用 ;

[0053] (2) 均相体系的制备 :将生物柴油与蔗糖按质量比生物柴油 : 蔗糖 = 2 : 1 的比例混合后, 加入占混合物总质量 15% 的硬脂酸钾, 边搅拌边升温, 在 80℃ 下搅拌 1.0h, 至反应体系呈淡黄色乳浊液, 加入占混合物总质量 3% 的 (1) 处理好的实施例 3 中回收的 K_2O/C 催化剂, 继续搅拌 0.5h ;

[0054] (3) 蔗糖脂肪酸酯的制备 :边搅拌边升温, 并通入 N_2 , 赶走反应体系中的空气, N_2 保护下升温至 130℃, 反应 3h, 后降温至 100℃ 以下, 停止通入 N_2 , 加入水停止反应, 80℃ 下搅拌 10min ;

[0055] (4) 粗产物的后处理 :用浓度 3% 的稀醋酸调节反应体系的 PH 值为 6, 加入 NaCl 溶液水洗, 搅拌后静置分层, 去除下层水相和沉积下来的催化剂, 催化剂经洗涤烘干后待用, 上层蔗糖酯相抽滤后, 加入相同质量的乙醇, 70℃ 下加热搅拌, 后静置沉淀, 抽滤后滤饼用乙酸乙酯洗涤后, 即得蔗糖酯精制产品。蔗糖酯产率以蔗糖计算为 82.2%。

[0056] 实施例 5

[0057] (1) 负载型固体碱催化剂的制备 :将实施例 4 中回收的 K_2O/C 催化剂分别用去离子水和乙酸乙酯洗涤两次后, 110℃ 烘干, 备用 ;

[0058] (2) 均相体系的制备 :将生物柴油与蔗糖按质量比生物柴油 : 蔗糖 = 4 : 1 的比例混合后, 加入占混合物总质量 10% 的硬脂酸钾, 边搅拌边升温, 在 80℃ 下搅拌 1.5h, 至反应体系呈淡黄色乳浊液, 加入占混合物总质量 2% 的实施例 4 中回收的 K_2O/C 催化剂, 继续搅拌 0.5h ;

[0059] (3) 蔗糖脂肪酸酯的制备 :边搅拌边升温, 并通入 N_2 , 赶走反应体系中的空气, N_2 保护下升温至 140℃, 反应 2h, 后降温至 100℃ 以下, 停止通入 N_2 , 加入水停止反应, 80℃ 下搅拌 10min ;

[0060] (4) 粗产物的后处理 :用浓度 3% 的稀醋酸调节反应体系的 PH 值为 6, 加入 NaCl 溶液水洗, 搅拌后静置分层, 去除下层水相和沉积下来的催化剂, 催化剂经洗涤烘干后待用, 上层蔗糖酯相抽滤后, 加入相同质量的乙醇, 70℃ 下加热搅拌, 后静置沉淀, 抽滤后滤饼用乙酸乙酯洗涤后, 即得蔗糖酯精制产品。蔗糖酯产率以蔗糖计算为 79.2%。

[0061] 实施例 6

[0062] (1) 负载型固体碱催化剂的制备 :将实施例 5 中回收的 K_2O/C 催化剂分别用去离子水和乙酸乙酯洗涤两次后, 110℃ 烘干, 备用 ;

[0063] (2) 均相体系的制备 :将生物柴油与蔗糖按质量比生物柴油 : 蔗糖 = 4 : 1 的比例混合后, 加入占混合物总质量 10% 的硬脂酸钾, 边搅拌边升温, 在 60℃ 下搅拌 0.5h, 至反应体系呈淡黄色乳浊液, 加入占混合物总质量 2% 的实施例 5 中回收的 K_2O/C 催化剂, 继续搅拌 0.5h ;

[0064] (3) 蔗糖脂肪酸酯的制备 :边搅拌边升温,并通入 N_2 ,赶走反应体系中的空气, N_2 保护下升温至 140°C ,反应 2h,后降温至 100°C 以下,停止通入 N_2 ,加入水停止反应, 80°C 下搅拌 10min ;

[0065] (4) 粗产物的后处理 :用浓度 3% 的稀醋酸调节反应体系的 PH 值为 6,加入 NaCl 溶液水洗,搅拌后静置分层,去除下层水相和沉积下来的催化剂,催化剂经洗涤烘干后待用,上层蔗糖酯相抽滤后,加入相同质量的乙醇, 70°C 下加热搅拌,后静置沉淀,抽滤后滤饼用乙酸乙酯洗涤后,即得蔗糖酯精制产品。蔗糖酯产率以蔗糖计算为 74.9%。

[0066] 由以上几个实施例可以看出本发明中使用的负载型固体碱催化剂回收重复四次以上催化活性依然很高,催化剂的利用率很高,可以有效降低生产成本。

[0067] 实施例 7

[0068] (1) 负载型固体碱催化剂的制备 :先将 Al_2O_3 在 550°C 下活化 4h,称取摩尔比为 1 : 4 的碳酸钾与 Al_2O_3 ,采用等体积浸渍法浸渍 24h, 110°C 下烘干后研磨, 700°C 煅烧 5h,取出 K_2O/Al_2O_3 催化剂待用 ;

[0069] (2) 均相体系的制备 :将生物柴油与蔗糖按质量比生物柴油 : 蔗糖 = 2 : 1 的比例混合后,加入占混合物总质量 10% 的硬脂酸钾,边搅拌边升温,在 60°C 下搅拌 1.5h,至反应体系呈淡黄色乳浊液,入占混合物总质量 3% 的 K_2O/Al_2O_3 催化剂,继续搅拌 0.5h ;

[0070] (3) 蔗糖脂肪酸酯的制备 :边搅拌边升温,并通入 N_2 ,赶走反应体系中的空气, N_2 保护下升温至 135°C ,反应 3h,后降温至 100°C 以下,停止通入 N_2 ,加入水停止反应, 80°C 下搅拌 10min ;

[0071] (4) 粗产物的后处理 :用浓度 3% 的稀醋酸调节反应体系的 pH 值为 6,加入 NaCl 溶液水洗,搅拌后静置分层,去除下层水相和沉积下来的催化剂,催化剂经洗涤烘干后待用,上层蔗糖酯相抽滤后,滤饼中加入相同质量的乙醇, 70°C 下加热搅拌,后静置沉淀,抽滤后滤饼用乙酸乙酯洗涤后,即得蔗糖酯精制产品。蔗糖酯产率以蔗糖计算为 81.6%。

[0072] 实施例 8

[0073] (1) 负载型固体碱催化剂的制备 :先将 NaY 型分子筛在 400°C 下活化 4h,称取摩尔比为 1 : 25 的氧化钙与 NaY 分子筛,采用等体积浸渍法浸渍 24h, 110°C 下烘干后研磨, 600°C 煅烧 5h,取出待用 ;

[0074] (2) 均相体系的制备 :将生物柴油与蔗糖按质量比生物柴油 : 蔗糖 = 2 : 1 的比例混合后,加入占混合物总质量 10% 的硬脂酸钾,边搅拌边升温,在 60°C 下搅拌 1.5h,至反应体系呈淡黄色乳浊液,入占混合物总质量 3% 的 CaO/NaY 催化剂,继续搅拌 0.5h ;

[0075] (3) 蔗糖脂肪酸酯的制备 :边搅拌边升温,并通入 N_2 ,赶走反应体系中的空气, N_2 保护下升温至 135°C ,反应 3h,后降温至 100°C 以下,停止通入 N_2 ,加入水停止反应, 80°C 下搅拌 10min ;

[0076] (4) 粗产物的后处理 :用浓度 3% 的稀醋酸调节反应体系的 pH 值为 7,加入 NaCl 溶液水洗,搅拌后静置分层,去除下层水相和沉积下来的催化剂,催化剂经洗涤烘干后待用,上层蔗糖酯相抽滤后,滤饼中加入相同质量的乙醇, 70°C 下加热搅拌,后静置沉淀,抽滤后滤饼用乙酸乙酯洗涤后,即得蔗糖酯精制产品。蔗糖酯产率以蔗糖计算为 82.0%。

[0077] 实施例 9

[0078] (1) 负载型固体碱催化剂的制备 :先将 NaX 型分子筛在 400°C 下活化 4h,称取摩尔

比为 1 : 10 的 KOH 与 NaX 分子筛,采用等体积浸渍法浸渍 24h,110℃下烘干后研磨,600℃煅烧 5h,取出待用;

[0079] (2) 均相体系的制备:将生物柴油与蔗糖按质量比生物柴油:蔗糖=2:1 的比例混合后,加入占混合物总质量 10%的硬脂酸钾,边搅拌边升温,在 60℃下搅拌 1.5h,至反应体系呈淡黄色乳浊液,入占混合物总质量 3%的 KOH/NaX 催化剂,继续搅拌 0.5h;

[0080] (3) 蔗糖脂肪酸酯的制备:边搅拌边升温,并通入 N₂,赶走反应体系中的空气,N₂ 保护下升温至 135℃,反应 3h,后降温至 100℃以下,停止通入 N₂,加入水停止反应,80℃下搅拌 10min;

[0081] (4) 粗产物的后处理:用浓度 3%的稀醋酸调节反应体系的 pH 值为 6,加入 NaCl 溶液水洗,搅拌后静置分层,去除下层水相和沉积下来的催化剂,催化剂经洗涤烘干后待用,上层蔗糖酯相抽滤后,滤饼中加入相同质量的乙醇,70℃下加热搅拌,后静置沉淀,抽滤后滤饼用乙酸乙酯洗涤后,即得蔗糖酯精制产品。蔗糖酯产率以蔗糖计算为 79.4%。

[0082] 实施例 10

[0083] (1) 负载型固体碱催化剂的制备:先将 MgO 在 500℃下活化 4h,称取摩尔比为 1:5 的 KF 与 MgO,采用等体积浸渍法浸渍 24h,110℃下烘干后研磨,600℃煅烧 6h,取出 KF/MgO 催化剂待用;

[0084] (2) 均相体系的制备:将生物柴油与蔗糖按质量比生物柴油:蔗糖=2:1 的比例混合后,加入占混合物总质量 10%的硬脂酸钾,边搅拌边升温,在 80℃下搅拌 1.5h,至反应体系呈淡黄色乳浊液,入占混合物总质量 3%的 KF/MgO 催化剂,继续搅拌 0.5h;

[0085] (3) 蔗糖脂肪酸酯的制备:边搅拌边升温,并通入 N₂,赶走反应体系中的空气,N₂ 保护下升温至 135℃,反应 3h,后降温至 100℃以下,停止通入 N₂,加入水停止反应,80℃下搅拌 10min;

[0086] (4) 粗产物的后处理:用浓度 3%的稀醋酸调节反应体系的 PH 值为 6,加入 NaCl 溶液水洗,搅拌后静置分层,去除下层水相和沉积下来的催化剂,催化剂经洗涤烘干后待用,上层蔗糖酯相抽滤后,滤饼中加入相同质量的乙醇,70℃下加热搅拌,后静置沉淀,抽滤后滤饼用乙酸乙酯洗涤后,即得蔗糖酯精制产品。蔗糖酯产率以蔗糖计算为 80.7%。

[0087] 实施例 11

[0088] (1) 负载型固体碱催化剂的制备:称取摩尔比为 1:20 的碳酸钠与活性炭,采用等体积浸渍法浸渍 24h,110℃下烘干后研磨,450℃煅烧 6h,得到负载型固体碱催化剂 Na₂O/C 待用;

[0089] (2) 均相体系的制备:将生物柴油与蔗糖按质量比生物柴油:蔗糖=2:1 的比例混合后,加入占混合物总质量 10%的硬脂酸钾,边搅拌边升温,在 80℃下搅拌 1.5h,至反应体系呈淡黄色乳浊液,入占混合物总质量 3%的 Na₂O/C 催化剂,继续搅拌 0.5h;

[0090] (3) 蔗糖脂肪酸酯的制备:边搅拌边升温,并通入 N₂,赶走反应体系中的空气,N₂ 保护下升温至 135℃,反应 3h,后降温至 100℃以下,停止通入 N₂,加入水停止反应,80℃下搅拌 10min;

[0091] (4) 粗产物的后处理:用浓度 3%的稀醋酸调节反应体系的 PH 值为 6,加入 NaCl 溶液水洗,搅拌后静置分层,去除下层水相和沉积下来的催化剂,催化剂经洗涤烘干后待用,上层蔗糖酯相抽滤后,滤饼中加入相同质量的乙醇,70℃下加热搅拌,后静置沉淀,抽滤后

滤饼用乙酸乙酯洗涤后,即得蔗糖酯精制产品。蔗糖酯产率以蔗糖计算为 78.5%。

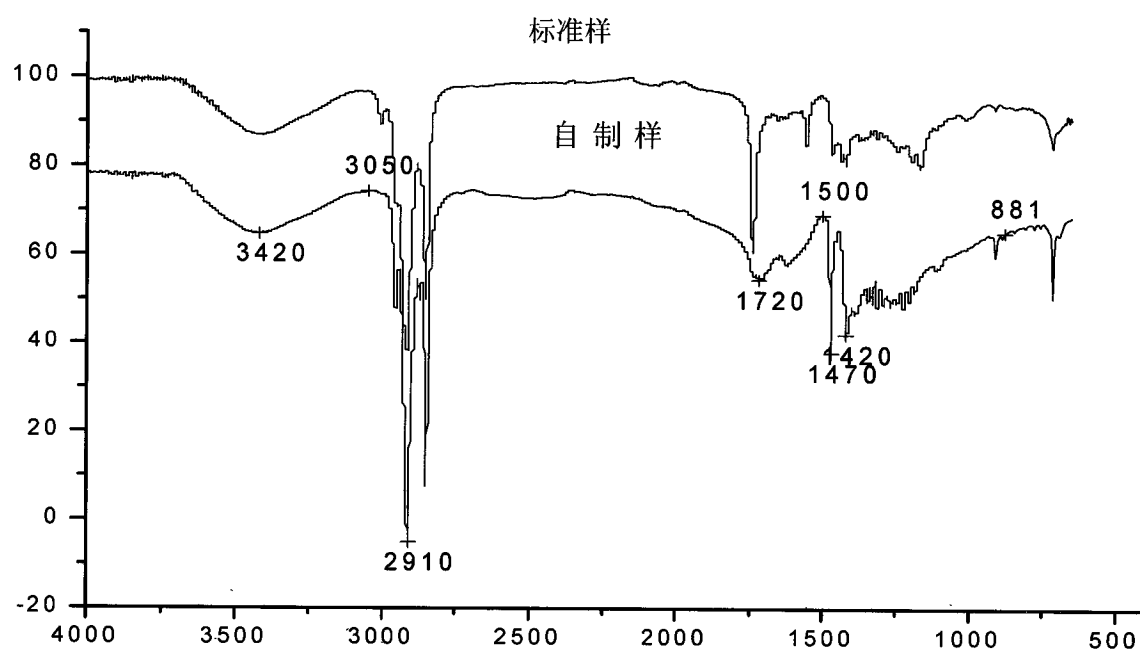


图 1



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101514218 B

(45) 授权公告日 2012.01.11

(21) 申请号 200910096837.X

审查员 李士坤

(22) 申请日 2009.03.16

(73) 专利权人 袁长贵

地址 311500 浙江省杭州市桐庐县洋塘路
279 号杭州瑞霖化工有限公司

(72) 发明人 袁长贵

(74) 专利代理机构 杭州天欣专利事务所 33209

代理人 陈红

(51) Int. Cl.

C07H 13/06 (2006.01)

C07H 1/00 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1232036 A, 1999.10.20, 权利要求 1-3.

张卫等. 无溶剂法合成蔗糖酯的工艺研

究. 《食品科技》. 2003, (第 4 期), 68-70.

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

一种合成蔗糖脂肪酸酯的原料配方及其合成
方法

(57) 摘要

本发明涉及一种合成蔗糖脂肪酸酯的原料配方及其合成方法,属于化工领域。本发明的配方为:蔗糖:50—200 重量份,脂肪酸甲酯或乙酯:20—80 重量份,催化剂:0.2—8 重量份;脂肪酸阳离子皂盐:5—50 重量份;改性磷脂类化合物:1—20 重量份;蔗糖酯(HLB 5—15):0—8 重量份;乳酸钠:0—6 重量份。本发明采用了在无溶剂法合成蔗糖酯体系中加入复合催化剂的方法。其中改性磷脂类化合物的添加可使蔗糖酯合成体系反应更加均匀,能较快地达到共熔状态,从而有效地提高反应产物蔗糖酯的转化率以及产物中蔗糖单酯和总酯的含量。

1. 一种合成蔗糖脂肪酸酯的原料组合物,其组成的种类及用量为:

蔗糖:50-200 重量份,脂肪酸甲酯或乙酯:20-80 重量份,催化剂:0.2-8 重量份;脂肪酸阳离子皂盐:5-50 重量份;改性磷脂类化合物:1-20 重量份;HLB 值为 5-15 的蔗糖酯:0-8 重量份;乳酸钠:0-6 重量份,所述的改性磷脂类化合物为改性大豆磷脂、改性玉米磷脂、改性鸡蛋磷脂、改性棉籽磷脂、改性菜籽磷脂、改性花生磷脂中的一种或几种,所述的改性所采用的方法为羟基化改性、氢化改性、酰化改性、酶水解改性中的一种或几种。

2. 根据权利要求 1 所述的合成蔗糖脂肪酸酯的原料组合物,其特征是:所述的脂肪酸阳离子皂盐为硬脂酸钾和 / 或硬脂酸镁和 / 或硬脂酸锂。

3. 根据权利要求 1 所述的合成蔗糖脂肪酸酯的原料组合物,其特征是:所述的改性磷脂类化合物为羟基化改性大豆磷脂。

4. 根据权利要求 1 或 3 所述的合成蔗糖脂肪酸酯的原料组合物,其特征是:所述的催化剂为碳酸盐、氧化钙、氢氧化钾、磷酸盐中的一种或几种。

5. 一种采用权利要求 1-4 中任意一项所述的原料合成蔗糖脂肪酸酯的方法,其工艺步骤为:

a、将 20-80 重量份脂肪酸甲酯或乙酯用油浴或蒸汽加热至 70-110℃;

b、然后在搅拌下加入 5-50 重量份脂肪酸阳离子皂盐,然后加入 0.2-8 重量份催化剂和 1-20 重量份改性磷脂类化合物,搅拌均匀,再加入 50-200 重量份蔗糖粉末;在加入脂肪酸阳离子皂盐时加入 0-8 重量份 HLB 值为 5-15 的蔗糖酯,在加入催化剂和改性磷脂类化合物时加入 0-6 重量份乳酸钠;

c、升高反应温度至 120-180℃,同时维持在真空度 1000-5500Pa,在搅拌下反应 10-480 分钟,得到蔗糖酯粗产品;

d、将蔗糖酯粗产品经水洗、有机溶剂萃取并去除皂体及催化剂杂质,得到蔗糖酯纯化产品。

6. 根据权利要求 5 所述的蔗糖脂肪酸酯的合成方法,其特征是:所述的油浴或蒸汽加热的温度范围为 90-100℃。

7. 根据权利要求 5 所述的蔗糖脂肪酸酯的合成方法,其特征是:所述的步骤 c 中,升高反应温度至 140-160℃。

8. 根据权利要求 5 所述的蔗糖脂肪酸酯的合成方法,其特征是:所述的步骤 c 中,维持在真空度 2000-4000Pa。

一种合成蔗糖脂肪酸酯的原料配方及其合成方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种合成蔗糖脂肪酸酯的原料配方及其合成方法,属于化工领域。

背景技术

[0002] 蔗糖脂肪酸酯简称蔗糖酯 (Sucrose Fatty Acid Esters 简称 SE) 是一种性能优良且十分安全的非离子型表面活性剂,它作为一种世界卫生组织 (WHO)、联合国粮食组织 (FAO)、欧共体及日本,中国,美国等国均已批准的食品添加剂,可在食品中作为乳化剂、稳定剂、润滑剂、调节剂以及抗菌剂,在医药中作为药物和辅剂,在化妆品和洗涤剂中作为乳化剂和保湿剂,在农业中作为水果保鲜剂、农药助剂和植物生长助进剂。由于蔗糖酯无毒性且应用范围广泛,因此,它的合成和应用研究备受人们关注。

[0003] 目前、蔗糖酯的工业化合成方法,大都采用酯交换方法。工业上酯交换合成蔗糖酯又可分为溶剂法和无溶剂法两大类。用无溶剂法合成蔗糖酯,虽然无毒性、时间短、成本低,但反应体系中的蔗糖与脂肪酸甲酯(或乙酯)在单一脂肪酸皂体的作用下很难达到共熔,引起合成反应体系不均匀,较难达到均相水平,导致反应产物中蔗糖单酯以及蔗糖酯总酯含量不高,转化率较低。而单酯含量高的蔗糖酯产品在食品、医药等许多领域应用很广,市场需求最大,所以极大地限制了无溶剂合成法的推广应用。

发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题是提供一种原料配方巧妙,配方含量合理,产品单酯含量高,产品产率高的合成蔗糖脂肪酸酯的原料配方。

[0005] 本发明所要解决的另一技术问题是提供一种工艺设计先进,工艺步骤合理,产品收率高、蔗糖单酯和总酯的含量高、应用范围广的蔗糖脂肪酸酯的合成工艺方法。

[0006] 本发明解决上述技术问题所采用的技术方案是一种合成蔗糖脂肪酸酯的原料配方,其配方的种类及用量为:

[0007] 蔗糖:50—200 重量份,脂肪酸甲酯或乙酯:20—80 重量份,催化剂:0.2—8 重量份;脂肪酸阳离子皂盐:5—50 重量份;改性磷脂类化合物:1-20 重量份;蔗糖酯(HLB 5-15):0-8 重量份;乳酸钠:0-6 重量份。

[0008] 作为优选,所述的改性磷脂类化合物为改性大豆磷脂、改性玉米磷脂、改性鸡蛋磷脂、改性棉籽磷脂、改性菜籽磷脂、改性花生磷脂中的一种或几种,所述的改性所采用的方法为羟基化改性、氢化改性、酰化改性、酶水解改性中的一种或几种。

[0009] 作为优选,所述的脂肪酸阳离子皂盐为硬脂酸钾和/或硬脂酸镁和/或硬脂酸锂。

[0010] 作为优选,所述的改性磷脂类化合物为羟基化改性大豆磷脂。

[0011] 作为优选,所述的催化剂为碳酸盐、氧化钙、氢氧化钾、磷酸盐中的一种或几种。本发明解决上述技术问题所采用的技术方案还是一种蔗糖脂肪酸酯的合成工艺方法,其工艺步骤为:

[0012] a、将脂肪酸甲酯或乙酯用油浴或蒸汽加热至 70-110℃;

[0013] b、然后在搅拌下加入脂肪酸阳离子皂盐,然后加入催化剂和改性磷脂类化合物,搅拌均匀,再加入蔗糖粉末;

[0014] c、升高反应温度至 120-180℃,同时维持在真空度 1000-5500Pa,在搅拌下反应 10-480 分钟,得到蔗糖酯粗产品;

[0015] d、将蔗糖酯粗产品经水洗、有机溶剂萃取并去除皂体及催化剂等杂质,得到蔗糖酯纯化产品。

[0016] 作为优选,所述的油浴或蒸汽加热的温度范围为 90-100℃。

[0017] 作为优选,所述的步骤 c 中,升高反应温度至 140-160℃。

[0018] 作为优选,所述的步骤 c 中,维持在真空度 2000-4000Pa。

[0019] 作为优选,所述的步骤 b 中,在加入脂肪酸阳离子皂盐时加入蔗糖酯,在加入催化剂和改性磷脂类化合物时加入乳酸钠。

[0020] 本发明同现有技术相比具有以下优点及效果:1、本发明采用了多种乳化剂来催化合成蔗糖脂肪酸酯,使蔗糖脂肪酸酯合成体系变稀、成为均相,增大了反应分子的接触面积,提高了蔗糖单酯的含量和蔗糖酯反应的转化率。2、本发明采用添加不同用量的脂肪酸皂盐和磷脂类化合物。使合成体系中的蔗糖产生共熔,使蔗糖酯合成体系成为均相,增大了反应分子的接触面积,提高了产物蔗糖单酯和总酯的含量,加快了蔗糖酯的酯交换合成反应。

具体实施方式

[0021] 下面结合实施例对本发明做进一步的详细说明,以下实施例是对本发明的解释而本发明并不局限于以下实施例。

[0022] 实施例 1:

[0023] 在带有搅拌棒和消泡浆的 1000ml 三颈瓶中,加入脂肪酸甲酯 35 克,油浴加热至 80-100℃,并在搅拌下加入促进剂蔗糖酯 (HLB11) 3 克,硬脂酸钾 30 克,再加入碳酸镁 1.5 克及氧化钙 2 克。搅拌均匀后,加入羟基化改性大豆磷脂 8 克。待搅拌均匀后,最后加入蔗糖粉末 160 克。升高温度至 140-142℃,同时维持真空度 1500Pa,搅拌反应 65 分钟,得到蔗糖酯粗产品。然后用现有技术的方法,即经有机溶剂萃取及氧化钙纯化处理(参考欧洲专利 EP0448996),得到蔗糖酯纯化产品 137.25 克。产率为 69.32%,经高效液相色谱分析,其蔗糖单酯含量为 57.82%,蔗糖总酯含量为 95.76%。

[0024] 实施例 2:

[0025] 在带有搅拌棒和消泡浆的 1000ml 三颈瓶中,加入脂肪酸甲酯 40 克,油浴加热至 90-100℃,并在搅拌下加入促进剂蔗糖酯 (HLB 15) 5 克,硬脂酸钾 20 克,再加入碳酸钠 1.5 克、磷酸氢二钾 2 克。搅拌均匀后,加入羟基化改性大豆磷脂 6 克,搅拌 1-5 分钟后,最后加入蔗糖粉末 140 克,升高温度至 143-145℃,真空度维持在 3800Pa,搅拌反应 165 分钟,得到蔗糖酯粗产品。然后用现有技术的方法,即经有机溶剂萃取及氧化钙纯化处理(参考欧洲专利 EP 0448996),得到蔗糖酯纯化产品 151.7 克,产率为 82.0%,经高效液相色谱分析,其蔗糖单酯的含量为 49.27%,蔗糖总酯含量为 96.82%。

[0026] 实施例 3:

[0027] 在带有搅拌棒和消泡浆的 1000ml 三颈瓶中,加入脂肪酸乙酯 38 克,油浴加热至

80-100℃,并在搅拌下加入促进剂蔗糖酯(HLB 13)5克,硬脂酸钾及硬脂酸锂各15克,再加入 $\text{Na}_2\text{HP04} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 2克及碳酸钾1.5克。搅拌均匀后,加入氢化改性玉米磷脂10克。再搅拌1至5分钟后,最后加入蔗糖粉末166克,升高温度至138-140℃,同时维持真空度1350Pa,搅拌反应70分钟,得到蔗糖酯粗产品。然后用现有技术的方法,即经有机溶剂萃取及氧化钙纯化处理(参考欧洲专利EP 0448996),得到蔗糖酯纯化产品149.15克,产率为71.36%。经高效液相色谱分析,其蔗糖单酯含量为58.27%,蔗糖总酯含量为94.96%。

[0028] 实施例4:

[0029] 在带有搅拌棒和消泡浆的1000ml三颈瓶中,加入脂肪酸甲酯35克,油浴加热至80-100℃,并在搅拌下加入促进剂蔗糖酯(HLB 7)5克,硬脂酸钾20克,硬脂酸镁15克,再加入氧化钙3.5克及氢氧化钾1克,加入酶水解改性棉籽磷脂12克。搅拌均匀后,最后加入蔗糖粉末165克。升高温度至140-160℃,同时维持真空度3450Pa,搅拌反应55分钟,得到蔗糖酯粗产品。然后用现有技术的方法,即经有机溶剂萃取及氧化钙纯化处理(参考欧洲专利EP 0448996),得到蔗糖酯纯化产品135.69克,产率为66.19%。经高效液相色谱分析,其蔗糖单酯含量为63.15%,蔗糖总酯含量为96.03%。

[0030] 实施例5:

[0031] 在带有搅拌棒和消泡浆的1000ml三颈瓶中,加入脂肪酸甲酯60克,油浴加热至70-90℃,并在搅拌下加入硬脂酸钾50克,搅拌均匀后,加入碳酸钾5克、羟基化改性鸡蛋磷脂5克和乳酸钠5克,继续搅拌1-5分钟后,再加入蔗糖粉末140克。升高温度至148-150℃同时维持真空度2100Pa,搅拌反应200分钟,得到蔗糖酯粗产品。然后用现有技术的方法,即经有机溶剂萃取及氧化钙纯化处理(参考欧洲专利EP 0448996),得到蔗糖酯纯化产品159.72克。产率为79.86%。经高效液相色谱分析,其蔗糖单酯含量为45%,蔗糖总酯含量为95.28%。

[0032] 实施例6:

[0033] 在带有搅拌棒和消泡浆的1000ml三颈瓶中,加入脂肪酸甲酯32克,油浴加热至80-100℃,并在搅拌下加入促进剂硬脂酸钾15克,硬脂酸镁10克,氧化钙5克、碳酸钾3克和酰化改性鸡蛋磷脂12克,继续搅拌均匀后,最后加入蔗糖粉末168克,升高温度至150-152℃,同时真空度维持在4500Pa,搅拌反应50分钟,得到蔗糖酯反应粗产品。然后用现有技术的方法,即经有机溶剂萃取及氧化钙纯化处理(参考欧洲专利EP 0448996),得到蔗糖酯纯化产品136.38克,产率为68.19%,经高效液相色谱分析,其蔗糖单酯的含量为62.27%,蔗糖总酯含量为96.17%。

[0034] 实施例7:

[0035] 在带有搅拌棒和消泡浆的1000ml三颈瓶中,加入脂肪酸甲酯20克,油浴加热至80-100℃,并在搅拌下加入促进剂蔗糖酯(HLB14)2克,硬脂酸钾25克,再加入氧化钙0.2克、羟基化改性大豆磷脂2.5克和乳酸钠1克。待搅拌均匀后,最后加入蔗糖粉末50克。升高温度至120-140℃,同时维持真空度5500Pa,搅拌反应100分钟,得到蔗糖酯粗产品。然后用现有技术的方法,即经有机溶剂萃取及氧化钙纯化处理(参考欧洲专利EP 0448996),得到蔗糖酯纯化产品43.72克。产率为60.72%,经高效液相色谱分析,其蔗糖单酯含量为62.08%,蔗糖总酯含量为96.72%。

[0036] 实施例8:

[0037] 在带有搅拌棒和消泡浆的 1000ml 三颈瓶中,加入脂肪酸甲酯 80 克,油浴加热至 70-100℃,并在搅拌下加入促进剂蔗糖酯 (HLB5) 1 克,硬脂酸钾 35 克,再加入氢氧化钾 0.3 克、酶水解改性菜籽磷脂 1 克和乳酸钠 0.5 克。待搅拌均匀后,最后加入蔗糖粉末 130 克。升高温度至 150-180℃,同时维持真空度 4000Pa,搅拌反应 460 分钟,得到蔗糖酯粗产品。然后用现有技术的方法,即经有机溶剂萃取及氧化钙纯化处理(参考欧洲专利 EP 0448996),得到蔗糖酯纯化产品 168.78 克。产率为 83.55%,经高效液相色谱分析,其蔗糖单酯含量为 45.23%,蔗糖总酯含量为 96.75%。

[0038] 实施例 9:

[0039] 在带有搅拌棒和消泡浆的 1000ml 三颈瓶中,加入脂肪酸甲酯 25 克,油浴加热至 70-110℃,并在搅拌下加入促进剂蔗糖酯 (HLB6) 4 克,硬脂酸钾 18 克,再加入氢氧化钾 0.5 克、磷酸氢二钠 1.2 克、羟基化改性花生磷脂 3 克和乳酸钠 3 克。待搅拌均匀后,最后加入蔗糖粉末 75 克。升高温度至 120-150℃,同时维持真空度 1000Pa,搅拌反应 480 分钟,得到蔗糖酯粗产品。然后用现有技术的方法,即经有机溶剂萃取及氧化钙纯化处理(参考欧洲专利 EP 0448996),得到蔗糖酯纯化产品 77.98 克。产率为 74.98%,经高效液相色谱分析,其蔗糖单酯含量为 60.87%,蔗糖总酯含量为 97.82%。

[0040] 实施例 10:

[0041] 在带有搅拌棒和消泡浆的 1000ml 三颈瓶中,加入脂肪酸甲酯 30 克,油浴加热至 80-110℃,并在搅拌下加入促进剂蔗糖酯 (HLB10) 3 克,硬脂酸镁 15 克,再加入氧化钙 4.5 克、碳酸钾 3.5 克、氢化改性大豆磷脂 20 克和乳酸钠 4 克。待搅拌均匀后,最后加入蔗糖粉末 100 克。升高温度至 160-180℃,同时维持真空度 2000Pa,搅拌反应 10 分钟,得到蔗糖酯粗产品。然后用现有技术的方法,即经有机溶剂萃取及氧化钙纯化处理(参考欧洲专利 EP0448996),得到蔗糖酯纯化产品 79.96 克。产率为 60.12%,经高效液相色谱分析,其蔗糖单酯含量为 65.12%,蔗糖总酯含量为 96.25%。

[0042] 实施例 11:

[0043] 在带有搅拌棒和消泡浆的 1000ml 三颈瓶中,加入脂肪酸甲酯 55 克,油浴加热至 90-110℃,并在搅拌下加入促进剂蔗糖酯 (HLB13) 8 克,硬脂酸镁 20 克,硬脂酸钾 20 克,再加入氧化钙 3 克、氢氧化钾 2 克、磷酸氢钠 3 克、酰化改性大豆磷脂 20 克和乳酸钠 6 克。待搅拌均匀后,最后加入蔗糖粉末 185 克。升高温度至 150-170℃,同时维持真空度 5000Pa,搅拌反应 400 分钟,得到蔗糖酯粗产品。然后用现有技术的方法,即经有机溶剂萃取及氧化钙纯化处理(参考欧洲专利 EP 0448996),得到蔗糖酯纯化产品 168.04 克。产率为 80.79%,经高效液相色谱分析,其蔗糖单酯含量为 45.29%,蔗糖总酯含量为 96.83%。

[0044] 实施例 12:

[0045] 在带有搅拌棒和消泡浆的 1000ml 三颈瓶中,加入脂肪酸甲酯 28 克,油浴加热至 70-90℃,并在搅拌下加入促进剂蔗糖酯 (HLB9) 7 克,硬脂酸锂 5 克,硬脂酸镁 5 克,再加入碳酸钠 3.5 克、磷酸氢二钾 3.5 克、酶水解改性菜籽磷脂 18 克和乳酸钠 5 克。待搅拌均匀后,最后加入蔗糖粉末 200 克。升高温度至 130-160℃,同时维持真空度 5300Pa,搅拌反应 20 分钟,得到蔗糖酯粗产品。然后用现有技术的方法,即经有机溶剂萃取及氧化钙纯化处理(参考欧洲专利 EP 0448996),得到蔗糖酯纯化产品 144.55 克。产率为 59.00%,经高效液相色谱分析,其蔗糖单酯含量为 62.89%,蔗糖总酯含量为 96.38%。

[0046] 实施例 13：

[0047] 在带有搅拌棒和消泡浆的 1000ml 三颈瓶中,加入脂肪酸甲酯 48 克,油浴加热至 80-100℃,并在搅拌下加入促进剂蔗糖酯 (HLB6) 6 克,硬脂酸钾 5 克,再加入碳酸镁 5 克、羟基化改性大豆磷脂 14 克和乳酸钠 2 克。待搅拌均匀后,最后加入蔗糖粉末 152 克。升高温度至 125-145℃,同时维持真空度 2500Pa,搅拌反应 360 分钟,得到蔗糖酯粗产品。然后用现有技术的方法,即经有机溶剂萃取及氧化钙纯化处理(参考欧洲专利 EP 0448996),得到蔗糖酯纯化产品 161.9 克。产率为 78.59%,经高效液相色谱分析,其蔗糖单酯含量为 56.10%,蔗糖总酯含量为 97.12%。

[0048] 实施例 14：

[0049] 在带有搅拌棒和消泡浆的 1000ml 三颈瓶中,加入脂肪酸甲酯 35 克,油浴加热至 90-100℃,并在搅拌下加入促进剂蔗糖酯 (HLB13) 4 克,硬脂酸镁 25 克,再加入碳酸钙 2.5 克、氢氧化钾 1.5 克、氢化改性玉米磷脂 16 克和乳酸钠 3.5 克。待搅拌均匀后,最后加入蔗糖粉末 125 克。升高温度至 145-175℃,同时维持真空度 1200Pa,搅拌反应 280 分钟,得到蔗糖酯粗产品。然后用现有技术的方法,即经有机溶剂萃取及氧化钙纯化处理(参考欧洲专利 EP0448996),得到蔗糖酯纯化产品 116.10 克。产率为 70.79%,经高效液相色谱分析,其蔗糖单酯含量为 62.93%,蔗糖总酯含量为 99.12%。

[0050] 在本发明中,申请人经过大量试验,采用了在无溶剂法合成蔗糖酯体系中,加入复合催化剂的方法。这种复合催化剂中除了碳酸盐或氧化钙等较强碱性的无机催化剂外,还含有改性磷脂类化合物及脂肪酸阳离子皂盐等三个(或多个)组分组成。其中改性磷脂类化合物的添加可使蔗糖酯合成体系反应更加均匀,能较快地达到共熔状态,从而有效地提高反应产物蔗糖酯的转化率以及产物中蔗糖单酯和总酯的含量。

[0051] 反应产物中蔗糖酯的产率可达 60-82%。纯化后蔗糖酯产品的总酯含量达 90-99%,蔗糖单酯含量可达 45-65%,符合国内和国际工业蔗糖酯产品标准。该发明技术已经小试研发成功并在杭州瑞霖化工公司取得工业化生产成果,经过小范围的试用,得到了客户很高的评价。产品经纯化处理符合中国、美国和日本的蔗糖酯国家标准,具有广阔的应用前景和市场前景。

[0052] 本发明蔗糖酯粗产品纯化的工艺为现有技术,不再累述。

[0053] 虽然本发明已以实施例公开如上,但其并非用以限定本发明的保护范围,任何熟悉该项技术的技术人员,在不脱离本发明的构思和范围内所作的更动与润饰,均应属于本发明的保护范围。



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114929720 A

(43) 申请公布日 2022.08.19

(21) 申请号 202280001930.1

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2022.04.15

C07H 13/06 (2006.01)

C07H 1/00 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.06.28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/CN2022/086961 2022.04.15

(71) 申请人 广州嘉德乐生化科技有限公司

地址 510530 广东省广州市广州经济技术
开发区永和区华峰路6号

(72) 发明人 徐昇 梁振明 闵菊平 邵磊

徐怀义

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司

11332

专利代理师 刘锴 胡彬

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

一种具有高单酯含量的蔗糖酯的无溶剂合
成方法

(57) 摘要

本文公布一种具有高单酯含量的蔗糖酯的无溶剂合成方法,所述方法包括如下步骤:(1)将蔗糖、高级脂肪酸酯和高级脂肪酸盐混合,在70-90℃下预热,得混合料;(2)将混合料与催化剂混合,在120-140℃下反应,即得所述蔗糖酯。本申请所涉及的合成方法采用无溶剂酯交换法,将蔗糖与高级脂肪酸酯、高级脂肪酸盐和催化剂四者按一定比例在高温下形成共熔融状态,在有利于动力学的反应条件下,催化合成蔗糖酯。所述合成方法避免了溶剂的使用,解决了毒性问题,使产品能够达到医用食用的标准,产物中的蔗糖单酯含量高,且制得的产品色泽良好,合成方法步骤简单,便于工业化生产,具有重要的应用价值。

1. 一种具有高单酯含量的蔗糖酯的无溶剂合成方法,其包括:
 - (1) 将蔗糖、高级脂肪酸酯和高级脂肪酸盐混合,在70-90℃下预热,得混合料;
 - (2) 将混合料与催化剂混合,在120-140℃下反应,即得所述蔗糖酯。
2. 如权利要求1所述的具有高单酯含量的蔗糖酯的无溶剂合成方法,其中,步骤(1)所述高级脂肪酸酯包括硬脂酸甲酯、硬脂酸乙酯、硬脂酸异丙酯或硬脂酸丁酯中的任意一种或至少两种的组合。
3. 根据权利要求2所述的具有高单酯含量的蔗糖酯的无溶剂合成方法,其中,步骤(1)所述高级脂肪酸酯为硬脂酸甲酯。
4. 如权利要求1-3任一项所述的具有高单酯含量的蔗糖酯的无溶剂合成方法,其中,步骤(1)所述高级脂肪酸盐包括硬脂酸钠、硬脂酸钙、硬脂酸镁、硬脂酸钾或硬脂酸锌中的任意一种或至少两种的组合。
5. 如权利要求4所述的具有高单酯含量的蔗糖酯的无溶剂合成方法,其中,步骤(1)所述高级脂肪酸盐为硬脂酸钾。
6. 如权利要求1-5中任一项所述的具有高单酯含量的蔗糖酯的无溶剂合成方法,其中,步骤(1)所述蔗糖与高级脂肪酸酯的摩尔比为2:5-3:2,优选为1:1.3-1.3:1。
7. 如权利要求1-6中任一项所述的具有高单酯含量的蔗糖酯的无溶剂合成方法,其中,步骤(1)所述高级脂肪酸盐的质量为蔗糖和高级脂肪酸酯总质量的5-25%,优选为7-13%。
8. 如权利要求1-7中任一项所述的具有高单酯含量的蔗糖酯的无溶剂合成方法,其中,步骤(1)所述预热的时间为20-40min。
9. 如权利要求1-8中任一项所述的具有高单酯含量的蔗糖酯的无溶剂合成方法,其中,步骤(2)所述催化剂包括碳酸钾、碳酸钠、氢氧化钾或氢氧化钠中的任意一种或至少两种的组合,优选为碳酸钾与氢氧化钾的组合或氢氧化钠;
优选地,所述催化剂中的钾离子和/或钠离子与蔗糖的摩尔比为1:(1-5),优选为1:(2.2-2.7)。
10. 如权利要求1-9中任一项所述的具有高单酯含量的蔗糖酯的无溶剂合成方法,其中,步骤(2)所述反应在200-2000Pa的压力下进行,优选为200-1000Pa;
优选地,步骤(2)所述反应的温度为132-138℃;
优选地,步骤(2)所述反应的时间为0.5-6h,优选为3.7-6h。
11. 如权利要求1-10中任一项所述的具有高单酯含量的蔗糖酯的无溶剂合成方法,其中,步骤(2)所述反应后还包括对蔗糖酯进行纯化,所述纯化包括:将步骤(2)得到的蔗糖酯与溶剂混合,调节pH至6-7,加入沉降剂,过滤,收集滤液,干燥,重结晶,即得纯化后的蔗糖酯。
12. 如权利要求11所述的具有高单酯含量的蔗糖酯的无溶剂合成方法,其中,在纯化步骤中,所述溶剂包括水、丁酮、正丁醇、叔丁醇或异丙醇中的任意一种或至少两种的组合,优选为水和丁酮的组合;
优选地,所述水与丁酮的体积比为1:(1-3);
优选地,所述沉降剂包括氯化钙;
优选地,所述重结晶中使用的试剂为90-98%乙醇。

一种具有高单酯含量的蔗糖酯的无溶剂合成方法

技术领域

[0001] 本申请实施例涉及蔗糖酯合成技术领域,例如一种具有高单酯含量的蔗糖酯的无溶剂合成方法,具体涉及一种无需使用溶剂、单酯含量高,且产品色泽好的蔗糖酯合成方法。

背景技术

[0002] 蔗糖酯是蔗糖脂肪酸酯的简称,通常是由蔗糖与长链脂肪酸或脂肪酸酯通过酯化或酯交换反应获得,其同时存在亲水性糖基与亲油性脂肪酸侧链,是一类非离子型表面活性剂。研究表明蔗糖酯具有良好的乳化能力、无毒、且易被生物分解,因此被广泛应用于医药、化妆品和食品等行业。由于蔗糖结构上存在多个羟基反应位点,因此反应产物为单酯,二酯和多酯的混合物。其中蔗糖单酯的水溶性较好,且具有一定的抗菌活性,使得蔗糖单酯具有较高的经济价值。

[0003] 在合成蔗糖酯的过程中,为了解决蔗糖与脂肪酸及其衍生物的不溶性,现代工业大多借助强极性溶剂辅助合成蔗糖酯。溶剂法工艺简单、反应条件温和、蔗糖酯得率高。但溶剂法反应成本昂贵,且残留的溶剂难以去除干净,产品难以达到医用食用的标准。采用无溶剂法可以很好地避免使用有机试剂,解决毒性问题,但应用无溶剂法生产的蔗糖酯普遍得率不高、单酯含量较低、色泽较深。

[0004] 因此,如何开发出一种无需使用溶剂、单酯含量高,且产品色泽好的蔗糖酯合成方法是本领域技术人员亟待解决的问题。

发明内容

[0005] 以下是对本文详细描述的主题的概述。本概述并非是为了限制权利要求的保护范围。

[0006] 本申请提供一种具有高单酯含量的蔗糖酯的无溶剂合成方法,具体提供一种无需使用溶剂、单酯含量高,且产品色泽好的蔗糖酯合成方法。

[0007] 第一方面,本申请实施例提供一种具有高单酯含量的蔗糖酯的无溶剂合成方法,所述方法包括如下步骤:

[0008] (1) 将蔗糖、高级脂肪酸酯和高级脂肪酸盐混合,在70-90℃下预热,得混合料;

[0009] (2) 将混合料与催化剂混合,在120-140℃下反应,即得所述蔗糖酯。

[0010] 本申请所述高单酯含量是指在合成的蔗糖酯产物中,蔗糖单酯的含量大于30%。

[0011] 上述70-90℃中的具体数值例如70℃、72℃、75℃、77℃、80℃、82℃、85℃、87℃、90℃等。

[0012] 上述120-140℃中的具体数值例如120℃、122℃、125℃、130℃、132℃、135℃、138℃或140℃等。

[0013] 本申请选择先将蔗糖、高级脂肪酸酯和高级脂肪酸盐混合,进行预热,后加入催化剂的原因在于:若将蔗糖、高级脂肪酸酯、高级脂肪酸盐和催化剂一起混合,不利于反应的

充分进行,得到的产品色泽较深。而且,相比于其他温度,本申请选择在70-90℃下预热,更有利于反应的充分进行,使得到的产品色泽良好。步骤(2)中的反应在120-140℃下进行,有利于提高产物中蔗糖单酯的含量。

[0014] 优选地,步骤(1)所述高级脂肪酸酯包括硬脂酸甲酯、硬脂酸乙酯、硬脂酸异丙酯或硬脂酸丁酯中的任意一种或至少两种的组合,所述至少两种的组合例如硬脂酸甲酯和硬脂酸乙酯的组合、硬脂酸乙酯和硬脂酸异丙酯的组合、硬脂酸异丙酯和硬脂酸丁酯的组合等,其他任意的组合方式均可,优选为硬脂酸甲酯。

[0015] 优选地,步骤(1)所述高级脂肪酸盐包括硬脂酸钠、硬脂酸钙、硬脂酸镁、硬脂酸钾或硬脂酸锌中的任意一种或至少两种的组合,所述至少两种的组合例如硬脂酸钠和硬脂酸钾的组合、硬脂酸钙和硬脂酸镁的组合、硬脂酸钙和硬脂酸锌的组合等,其他任意的组合方式均可,优选为硬脂酸钾。

[0016] 优选地,步骤(1)所述蔗糖与高级脂肪酸酯的摩尔比为2:5-3:2,例如2:5、1:2、2:3、1:1.3、1:1.2、1:1.1、1:1、1.1:1、1.2:1、1.3:1、3:2等,优选为1:1.3-1.3:1。

[0017] 优选地,步骤(1)所述高级脂肪酸盐的质量为蔗糖和高级脂肪酸酯总质量的5-25%,例如5%、7%、8%、9%、10%、11%、12%、13%、14%、15%、18%、20%、22%、25%等,优选为7-13%。

[0018] 优选地,步骤(1)所述预热的时间为20-40min,例如20min、22min、25min、27min、30min、32min、35min、37min、40min等。

[0019] 本申请所述预热时间优选为20-40min,在此范围内,有利于原料的充分混合,进而利于反应的充分进行,从而使产品的色泽良好。若预热时间较短,则会导致原料混合及反应不充分,从而导致产品色泽较深。

[0020] 优选地,步骤(2)所述催化剂包括碳酸钾、碳酸钠、氢氧化钾或氢氧化钠中的任意一种或至少两种的组合,所述至少两种的组合例如碳酸钾与氢氧化钾的组合、碳酸钠和氢氧化钾的组合、碳酸钠和氢氧化钠的组合等,其他任意的组合方式均可,优选为碳酸钾与氢氧化钾的组合或氢氧化钠。

[0021] 优选地,所述催化剂中的钾离子和/或钠离子与蔗糖的摩尔比为1:(1-5),例如1:1、1:1.5、1:2、1:2.2、1:2.3、1:2.4、1:2.5、1:2.6、1:2.7、1:3、1:4、1:5等,优选为1:(2.2-2.7)。

[0022] 优选地,步骤(2)所述反应在200-2000Pa的压力下进行,例如200Pa、300Pa、400Pa、500Pa、600Pa、700Pa、800Pa、900Pa、1000Pa、1400Pa、1500Pa、1520Pa、1550Pa、1570Pa、1600Pa、1620Pa、1650Pa、1670Pa、1700Pa、1800Pa、2000Pa等,优选为200-1000Pa。

[0023] 优选地,步骤(2)所述反应的温度为132-138℃,例如132℃、133℃、134℃、135℃、136℃、137℃、138℃等。

[0024] 优选地,步骤(2)所述反应的时间为0.5-6h,例如0.5h、1h、1.5h、2h、2.5h、3h、3.5h、3.7h、4h、4.2h、4.5h、4.7h、5h、5.2h、5.5h、5.7h、6h等,优选为3.7-6h。

[0025] 优选地,步骤(2)所述反应后还包括对蔗糖酯进行纯化,所述纯化包括:将步骤(2)得到的蔗糖酯与溶剂混合,调节pH至6-7,加入沉降剂,过滤,收集滤液,干燥,重结晶,即得纯化后的蔗糖酯。

[0026] 所述6-7中的具体数值例如6、6.1、6.2、6.3、6.4、6.5、6.6、6.7、6.8、6.9、7等。

[0027] 优选地,在纯化步骤中,所述溶剂包括水、丁酮、正丁醇、叔丁醇或异丙醇中的任意一种或至少两种的组合,所述丁酮、正丁醇、叔丁醇和异丙醇均指无水的试剂,所述至少两种的组合例如水和丁酮的组合、水和叔丁醇的组合、水和异丙醇的组合等,其他任意的组合方式均可,优选为水和丁酮的组合。

[0028] 当选择水和丁酮的组合进行重结晶时,纯化得到的产品的色泽最好。

[0029] 优选地,所述水与丁酮的体积比为1:(1-3),例如1:1、1:1.5、1:2、1:2.5、1:3等。

[0030] 优选地,所述沉降剂包括氯化钙。

[0031] 优选地,所述重结晶中使用的试剂为90-98%乙醇,所述90-98%是指无水乙醇的体积百分含量,例如90%、91%、92%、93%、94%、95%、96%、97%、98%等。

[0032] 本申请所述的数值范围不仅包括上述列举的点值,还包括没有列举出的上述数值范围之间的任意的点值,限于篇幅及出于简明的考虑,本申请不再穷尽列举所述范围包括的具体点值。

[0033] 与相关技术相比,本申请具有如下有益效果:

[0034] 本申请实施例所涉及的合成方法采用无溶剂酯交换法,将蔗糖与高级脂肪酸酯、高级脂肪酸盐和催化剂四者按一定比例在高温下形成共熔融状态,在有利于动力学的反应条件下,催化合成蔗糖酯。在反应过程中,蔗糖与长链脂肪酸酯反应先生成单酯,当外部提供能量大于单酯酯交换活化能时单酯参与反应生成二酯,同理亦可生成多酯。因此,通过控制外部条件,可使反应最大程度的向生成单酯的方向进行。(1)该合成方法避免了溶剂的使用,解决了毒性问题,使产品能够达到医用食用的标准。(2)蔗糖酯的合成反应属于平衡反应,本申请通过对各步骤及具体参数进行优化,使反应最大化地向生成蔗糖单酯的方向进行,在不经纯化处理的条件下产物中的蔗糖单酯即可达到30%以上的纯度,纯化后可达到70%以上的纯度。(3)本申请实施例通过对各步骤及具体参数进行优化,使制得的产品色泽良好,解决了采用相关技术制备得到的产品色泽深的问题。(4)本申请实施例方法步骤简单(合成步骤及纯化处理步骤均很简单),便于工业化生产,具有重要的应用价值。

[0035] 在阅读并理解了详细描述后,可以明白其他方面

具体实施方式

[0036] 为更进一步阐述本申请所采取的技术手段及其效果,以下结合本申请的优选实施例来进一步说明本申请的技术方案,但本申请并非局限在实施例范围内。

[0037] 下述实施例中所使用的蔗糖均为用粉碎机磨碎后过100目筛得到的蔗糖。催化剂均为粉末状态。

[0038] 实施例1

[0039] 本实施例提供一种蔗糖酯的合成方法,步骤如下:

[0040] 将蔗糖、硬脂酸甲酯和硬脂酸钾加入至三口瓶中,在80℃下搅拌30min,然后向其中加入催化剂(碳酸钾和氢氧化钾以1:2摩尔比混合),升温至135℃,在1.6kPa下以400rpm的搅拌速度进行反应4h,得到产物。

[0041] 其中,蔗糖与硬脂酸甲酯的摩尔比为1:1;硬脂酸钾质量为蔗糖和硬脂酸甲酯总质量的10%;催化剂中钾离子与蔗糖的摩尔比为2:5。

[0042] 实施例2-4

[0043] 实施例2-4提供三种蔗糖酯的合成方法,所述方法与实施例1的区别仅在于将硬脂酸甲酯依次替换为等摩尔量的硬脂酸乙酯、硬脂酸异丙酯和硬脂酸丁酯,其他条件参照实施例1。

[0044] 实施例5-8

[0045] 实施例5-8提供四种蔗糖酯的合成方法,所述方法与实施例1的区别仅在于将硬脂酸钾依次替换为等质量的硬脂酸钠、硬脂酸钙、硬脂酸镁和硬脂酸锌,其他条件参照实施例1。

[0046] 实施例9-12

[0047] 实施例9-12提供四种蔗糖酯的合成方法,所述方法与实施例1的区别仅在于将催化剂依次替换为等摩尔量的碳酸钾、氢氧化钾、碳酸钠和氢氧化钠,其他条件参照实施例1。

[0048] 实施例13-16

[0049] 实施例13-16提供四种蔗糖酯的合成方法,所述方法与实施例1的区别仅在于蔗糖与硬脂酸甲酯的摩尔比依次为3:2、2:3、1:2、2:5,其他条件参照实施例1。

[0050] 实施例17-19

[0051] 实施例17-19提供三种蔗糖酯的合成方法,所述方法与实施例1的区别仅在于硬脂酸钾质量依次为蔗糖和硬脂酸甲酯总质量的5%、15%、20%,其他条件参照实施例1。

[0052] 实施例20-23

[0053] 实施例20-23提供四种蔗糖酯的合成方法,所述方法与实施例1的区别仅在于催化剂中钾离子与蔗糖的摩尔比依次为1:5、3:10、1:2、3:5,其他条件参照实施例1。

[0054] 实施例24-27

[0055] 实施例24-27提供四种蔗糖酯的合成方法,所述方法与实施例1的区别仅在于将“升温至135℃”依次改为升温至120℃、125℃、130℃、140℃,其他条件参照实施例1。

[0056] 实施例28-31

[0057] 实施例28-31提供四种蔗糖酯的合成方法,所述方法与实施例1的区别仅在于反应的时间由“4h”依次替换为0.5h、2.5h、3.5h、6h,其他条件参照实施例1。

[0058] 对比例1

[0059] 本对比例提供一种蔗糖酯的合成方法,所述方法与实施例1的区别仅在于不含有硬脂酸钾,其他条件均保持不变。

[0060] 测试例1-粗产物的纯度评价:

[0061] 将实施例1-31制得的产物研磨至粉末状,用WATERS公司UPC²-SQ detector 2分别检测产物中蔗糖单酯、蔗糖二酯、蔗糖及硬脂酸酯的含量。结果如表1-表8所示。

[0062] 表1

[0063]

组别	反应原料	蔗糖单酯	标准差	蔗糖二酯	标准差	蔗糖	标准差
实施例1	硬脂酸甲酯	36.3%	0.2%	21.1%	0.1%	10.7%	0.6%
实施例2	硬脂酸乙酯	1.9%	0.2%	<1%	/	29.0%	1.7%
实施例3	硬脂酸异丙酯	<1%	/	<1%	/	27.5%	0.4%
实施例4	硬脂酸丁酯	<1%	/	<1%	/	27.6%	1.2%

[0064] 由表1结果可知:本申请所涉及的合成方法选用硬脂酸甲酯时,相比于其他类型的高级脂肪酸酯,其合成效果明显更好,产物中蔗糖单酯和蔗糖二酯的含量均很高。

[0065] 表2

[0066]	组别	类型	蔗糖单酯	标准差	蔗糖二酯	标准差	蔗糖	标准差	硬脂酸甲酯含量	标准差
[0067]	实施例1	硬脂酸钾	36.3%	0.2%	21.1%	0.1%	10.7%	0.6%	7.4%	0.5%
	实施例5	硬脂酸钠	17.0%	0.2%	36.2%	0.5%	23.3%	2.7%	5.6%	0.1%
	实施例6	硬脂酸钙	5.6%	0.2%	14.2%	0.1%	26.3%	0.5%	9.5%	1.5%
	实施例7	硬脂酸镁	11.5%	0.3%	11.6%	0.1%	33.5%	3.4%	12.2%	0.2%
	实施例8	硬脂酸锌	10.6%	0.0%	11.1%	0.3%	29.0%	9.1%	12.3%	0.7%

[0068] 由表2结果可知:本申请所涉及的合成方法选用硬脂酸钾时,相比于其他类型的高级脂肪酸盐,其合成效果更好,产物中蔗糖单酯的含量更高。

[0069] 表3

	组别	催化剂	蔗糖单酯	标准差	蔗糖二酯	标准差	蔗糖	标准差	硬脂酸甲酯含量	标准差
[0070]	实施例1	碳酸钾+氢氧化钾	36.3%	0.2%	21.1%	0.1%	10.7%	0.6%	7.4%	0.5%
	实施例9	碳酸钾	10.8%	0.8%	29.5%	0.6%	12.1%	0.4%	7.0%	0.5%
	实施例10	氢氧化钾	25.6%	2.8%	29.9%	0.1%	10.2%	0.4%	7.1%	1.5%
	实施例11	碳酸钠	16.6%	0.2%	26.5%	0.2%	32.3%	1.2%	3.6%	0.6%
	实施例12	氢氧化钠	32.5%	0.7%	21.6%	0.5%	22.4%	0.7%	<1%	/

[0071] 由表3结果可知:本申请所涉及的合成方法选用碳酸钾与氢氧化钾的组合作为催化剂时具有更好的效果,产物中蔗糖单酯的含量更高,选用氢氧化钠时,也能达到32%以上的高含量蔗糖单酯。

[0072] 表4

[0073]

组别	蔗糖/硬脂酸甲酯	蔗糖单酯	标准差	蔗糖二酯	标准差	蔗糖	标准差	硬脂酸甲酯含量	标准差
实施例1	1:1	36.3%	0.2%	21.1%	0.1%	10.7%	0.6%	7.4%	0.5%
实施例13	3:2	18.7%	0.3%	8.8%	0.2%	30.0%	3.8%	8.5%	0.4%

[0074]

实施例14	2:3	19.7%	1.5%	15.9%	0.8%	17.7%	2.0%	11.3%	0.6%
实施例15	1:2	15.5%	0.3%	22.6%	0.4%	7.6%	0%	6.3%	0.2%
实施例16	2:5	10.7%	0.7%	18.3%	1.7%	4.3%	0.2%	8.3%	0.4%

[0075] 由表4结果可知:在本申请方法中,蔗糖与高级脂肪酸酯的摩尔比优选为1:1。

[0076] 表5

[0077]

组别	添加量	蔗糖单酯	标准差	蔗糖二酯	标准差	蔗糖	标准差	硬脂酸甲酯含量	标准差
实施例1	10%	36.3%	0.2%	21.1%	0.1%	10.7%	0.6%	7.4%	0.5%
实施例17	5%	16.1%	0.5%	30.6%	0.2%	28.2%	2.7%	6.7%	0.5%
实施例18	15%	24.8%	0.7%	32.3%	0.2%	19.4%	6.5%	4.7%	0.4%
实施例19	20%	24.3%	0.2%	36.1%	0.4%	15.9%	4.0%	4.9%	0.8%
对比例1	0	4.3%	0.2%	8.8%	1.9%	27.2%	0.2%	14.5%	0.5%

[0078] 由表5结果可知:本申请所涉及的合成方法中加入高级脂肪酸盐,使蔗糖单酯的得率大大提高,高级脂肪酸盐质量特定选择为蔗糖和高级脂肪酸酯总质量的10-25%的范围下,能获得更好的合成效果,进一步优选为10%。

[0079] 表6

	组别	摩尔比	蔗糖单酯	标准差	蔗糖二酯	标准差	蔗糖	标准差	硬脂酸甲酯含量	标准差
[0080]	实施例 1	2:5	36.3%	0.2%	21.1%	0.1%	10.7%	0.6%	7.4%	0.5%
	实施例 20	1:5	14.4%	0.9%	15.6%	0.4%	19.0%	4.1%	12.0%	0.9%
	实施例 21	3:10	11.2%	0.3%	19.6%	0.2%	24.0%	1.6%	10.1%	1.8%
[0081]	实施例 22	1:2	19.4%	0.4%	17.4%	0.1%	24.4%	3.0%	11.1%	1.7%
	实施例 23	3:5	22.5%	0.9%	15.3%	0.3%	26.3%	1.8%	10.6%	0.5%

[0082] 由表6结果可知:本申请所涉及的合成方法中催化剂的使用量以钾离子与蔗糖的摩尔比来进行衡量,在1:(1.5-2.5)的条件下均能获得较多的蔗糖单酯和蔗糖二酯,进一步优选为2:5。

[0083] 表7

	组别	温度	蔗糖单酯	标准差	蔗糖二酯	标准差	蔗糖	标准差	硬脂酸甲酯含量	标准差
[0084]	实施例 1	135℃	36.3%	0.2%	21.1%	0.1%	10.7%	0.6%	7.4%	0.5%
	实施例 24	120℃	<1%	/	<1%	/	47.4%	2.4%	18.1%	0.5%
	实施例 25	125℃	6.3%	1.1%	5.2%	1.7%	24.2%	0.1%	17.2%	0.3%
	实施例 26	130℃	19.1%	0.3%	27.9%	0.1%	20.6%	3.4%	6.2%	0.9%
	实施例 27	140℃	20.7%	0.1%	22.8%	0.4%	17.9%	1.5%	5.5%	0.1%

[0085] 由表7结果可知:反应温度的选择也对本申请所涉及的合成方法有十分重要的影响,在135℃左右下进行反应能获得最佳的效果。

[0086] 表8

[0087]

组别	时间	蔗糖单酯	标准差	蔗糖二酯	标准差	蔗糖	标准差	硬脂酸甲酯含量	标准差
实施例1	4 h	36.3%	0.2%	21.1%	0.1%	10.7%	0.6%	7.4%	0.5%
实施例28	0.5 h	10.3%	0.2%	5.2%	0.0%	38.8%	5.7%	17.0%	0.5%
实施例29	2.5 h	22.3%	0.5%	31.7%	0.9%	23.3%	0.7%	2.0%	0.3%
实施例30	3.5 h	28.3%	0.7%	34.1%	0.8%	22.6%	1.7%	<1%	/
实施例31	6 h	30.9%	0.1%	31.7%	2.7%	20.0%	2.3%	<1%	/

[0088] 由表8结果可知:反应时间的选择也对本申请所涉及的合成效果有十分重要的影响,反应3.5-6h能获得较好的效果。

[0089] 纯化实施例1

[0090] 本纯化实施例提供一种蔗糖酯的合成方法,步骤如下:

[0091] 取10g实施例1制得的产物置于200mL烧杯中,加入25mL水与50mL丁酮,稍微升温搅拌至全部溶解后,用96%磷酸调节pH至6.5,随后加入CaCl₂0.7g,在55℃下搅拌40min出现白色沉淀,过滤除掉沉淀,再将滤液真空干燥得到白色固体,用95%乙醇重结晶得到滤液干燥后,即得纯化后的蔗糖酯。

[0092] 纯化实施例2-4

[0093] 纯化实施例2-4提供四种蔗糖酯的合成方法,所述方法与纯化实施例1的区别仅在于将实施例1中的“1.6kPa”依次替换为1000pa、500pa、200pa,其他条件参照实施例1及纯化实施例1。

[0094] 测试例2—经纯化处理得产物的纯度评价:

[0095] 将纯化实施例1-4制得的产物研磨至粉末状,用WATERS公司的UPC²-SQ detector 2检测产物中蔗糖单酯的含量。结果见表9。

[0096] 表9

[0097]

组别	压力	蔗糖单酯纯度	标准差
纯化实施例1	1.6kPa	70.8	0.8%
纯化实施例2	1000pa	73.6	0.9%
纯化实施例3	500pa	75.5	0.8%
纯化实施例4	200pa	74.3	0.6%

[0098] 结果显示:当压力过大时反应物不能反应彻底,导致采用简单的纯化步骤无法达到理想的纯化结果,给纯化步骤带来麻烦。当压力为200-1000pa时,反应物能够反应彻底,因此采用简单的纯化步骤即可提高蔗糖单酯的纯度。

[0099] 申请人声明,本申请通过上述实施例、纯化实施例来说明本申请的一种具有高单酯含量的蔗糖酯的无溶剂合成方法,但本申请并不局限于上述实施例、纯化实施例,即不意味着本申请必须依赖上述实施例才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了,对本申请

的任何改进,对本申请产品各原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等,均落在本申请的保护范围和公开范围之内。

[0100] 以上详细描述了本申请的优选实施方式,但是,本申请并不限于上述实施方式中的具体细节,在本申请的技术构思范围内,可以对本申请的技术方案进行多种简单变型,这些简单变型均属于本申请的保护范围。

[0101] 另外需要说明的是,在上述具体实施方式中所描述的各个具体技术特征,在不矛盾的情况下,可以通过任何合适的方式进行组合,为了避免不必要的重复,本申请对各种可能的组合方式不再另行说明。