



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106243166 B

(45)授权公告日 2018.08.28

(21)申请号 201610608123.2

CN 1656110 A, 2005.08.17,

(22)申请日 2016.07.29

US 3792041 A, 1974.02.12,

WO 9640699 A1, 1996.12.19,

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106243166 A

闵亚光,等.蔗糖酯合成新方法的研究.《华南理工大学学报(自然科学版)》.1995,第23卷(第5期),149-152.

(43)申请公布日 2016.12.21

(73)专利权人 柳州爱格富食品科技股份有限公司

胡健华,等.蔗糖酯的无溶剂法合成研究(II)—以油脂为原料的蔗糖酯合成.《中国油脂》.1999,第24卷(第6期),45-46.

地址 545617 广西壮族自治区柳州市柳东  
新区官塘工业园A区

樊国栋,等.环境友好型视频添加剂蔗糖酯的合成研究进展.《安全与环境学报》.2011,第11卷(第1期),14-16.

(72)发明人 王凯

(74)专利代理机构 长沙正奇专利事务所有限责任公司 43113

严量,等.无溶剂法合成高纯度蔗糖脂肪酸酯.《化工生产与技术》.2010,第17卷(第4期),23-24,27.

代理人 周晟

陈永富,等.蔗糖酯合成工艺改进的研究.《浙江化工》.2007,第38卷(第7期),10-11.

(51)Int.Cl.

C07H 13/06(2006.01)

C07H 1/00(2006.01)

审查员 房长进

(56)对比文件

CN 101056882 A, 2007.10.17,

权利要求书1页 说明书7页

(54)发明名称

一种低灰分蔗糖脂肪酸酯的制备方法

(57)摘要

本发明公开一种低灰分蔗糖脂肪酸酯的制备方法,包括以下步骤:A、脂肪酸甲酯、部分蔗糖粉在碱性催化剂作用下进行酯化反应,待反应完全后,加入相当于反应后产物体积0.4~1倍的水进行稀释,然后将稀释液经过离子交换柱,进行离子交换去除金属离子;所述的碱性催化剂为碱性金属盐或者金属氢氧化物;B、离子交换结束后,将完成离子交换的物料去除水,以及去除水后,补充蔗糖粉进行继续反应。本发明低成本、便于操作,能够解决现有技术中产品酯化度低,蔗糖脂肪酸酯纯度低,产品灰分含量高的问题。

1. 一种低灰分蔗糖脂肪酸酯的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

A、脂肪酸甲酯、部分蔗糖粉在碱性催化剂作用下进行酯化反应,待反应完全后,加入相当于反应后产物体积0.4~1倍的水进行稀释,然后将稀释液经过离子交换柱,进行离子交换去除金属离子;所述的碱性催化剂为碱性金属盐或者金属氢氧化物;

B、离子交换结束后,将完成离子交换的物料去除水,以及去除水后,补充蔗糖粉进行继续反应;

所述的酯化反应包括以下步骤:

a、将脂肪酸甲酯加入反应釜中,同时加入蔗糖与脂肪酸甲酯质量总和3%~5%的碱性催化剂,真空加热至127~140℃;

b、向步骤a的物料中加入与脂肪酸甲酯的摩尔比为1:2.5~4的蔗糖粉,保持温度为127~140℃,进行1.5~2.5小时真空酯化反应,将反应产物甲醇抽出,即得。

2. 如权利要求1所述的低灰分蔗糖脂肪酸酯的制备方法,其特征在于:所述的步骤A中,加水进行稀释后的反应产物加热至70~90℃再进行过柱,并且交换柱的温度保持在70~90℃。

3. 如权利要求1所述的低灰分蔗糖脂肪酸酯的制备方法,其特征在于:在离子交换结束后,在110~120℃下进行真空加热去除水,并向去除水的产物中加入产物质量2~4%的蔗糖粉,搅拌反应0.5~1.5小时,即得低灰分的蔗糖脂肪酸酯。

4. 如权利要求1~3任何一项所述的低灰分蔗糖脂肪酸酯的制备方法,其特征在于:所述的碱性催化剂为氢氧化钾、氢氧化钠、碳酸钾、碳酸钠中的一种或者一种以上的组合。

5. 如权利要求4所述的低灰分蔗糖脂肪酸酯的制备方法,其特征在于:所述的碱性催化剂为氢氧化钾。

6. 如权利要求1~3任何一项所述的低灰分蔗糖脂肪酸酯的制备方法,其特征在于:所述的离子交换柱为强酸性交换树脂柱、中酸性交换树脂柱或弱酸性离子交换树脂柱。

7. 如权利要求6所述的低灰分蔗糖脂肪酸酯的制备方法,其特征在于:所述的离子交换柱为强酸性离子交换树脂。

8. 如权利要求1~3任何一项所述的低灰分蔗糖脂肪酸酯的制备方法,其特征在于,所述的离子交换柱事先经过酸性溶液预处理。

9. 如权利要求8所述的低灰分蔗糖脂肪酸酯的制备方法,其特征在于:所述的预处理包括以下步骤:

A、将离子交换柱中的离子交换树脂浸泡于相当于树脂体积1~3倍的质量分数为7%的氯化钠水溶液,在不断搅拌下浸泡20~24小时,去除水,然后用去离子水冲洗至无色;

B、步骤A处理后的树脂用树脂体积2~3倍的质量分数为4%盐酸溶液浸泡4~6小时,去除水,用去离子水冲洗至pH值至中性;

C、步骤B处理后的树脂用树脂体积2~3倍的质量分数为4%氢氧化钠溶液浸泡4~6小时,去除水,然后用去离子水冲洗至pH值至中性

D、步骤C处理后的树脂用树脂体积2~3倍的质量分数为4%盐酸溶液浸泡4~6小时,去除水,用去离子水冲洗至pH值至中性,装柱备用。

## 一种低灰分蔗糖脂肪酸酯的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种合成蔗糖酯的方法,特别涉及一种低灰分蔗糖脂肪酸酯的制备方法。

### 背景技术

[0002] 蔗糖酯是一种以蔗糖为亲水基、脂肪酸链为疏水集团,具有良好的生物降解能力的绿色非离子表面活性剂,因此能广泛用于食品添加剂、去污剂、清洁剂和化妆品等行业,并且在制药、生物化学和生物医学方面也有着潜在的应用前景。蔗糖脂肪酸酯的生产原料均为廉价易得的可再生资源,具有广泛可控的亲水亲油平衡值。除了良好的乳化性能之外,蔗糖酯具有完全的可生物降解性能以及环境友好、无毒、对皮肤兼容、无臭无味等性质。

[0003] 但是在生产技术应用过程中,一般的用于蔗糖酯合成都是在有机溶剂中在碱性催化剂的催化作用和加热下使用脂肪酸甲酯和蔗糖发生酯交换反应从而合成蔗糖酯,该合成方法溶剂毒性大、成本高,这必然会给溶剂法合成的蔗糖酯的应用带来一定的限制。现在的生产工艺采用无溶剂法生产蔗糖脂肪酸酯,可以解决溶剂毒性大的不利影响,做为食品添加剂取得了广泛的应用。无溶剂法要使用碱性催化剂与反应物混合催化反应,导致产品灰分含量较高,蔗糖脂肪酸酯产品灰分成份主要由碱性催化剂及金属离子构成,这是因为目前现有技术的酯化反应的产物中含有蔗糖酯和脂肪酸,以及灰分杂质碱性催化剂及金属离子。而这些灰分杂质没有好的方法去除,这就造成最终的蔗糖脂肪酸酯的灰分偏高,质量不好。这些碱性物质的存在不利于产品的应用和身体的健康。高灰分的蔗糖脂肪酸酯的应用范围越来越窄,即将面临淘汰的命运。如国外雀巢公司就明确提出采购的蔗糖脂肪酸酯的灰分必须小于或等于1.5%。现有技术方法制备蔗糖脂肪酸酯有以下缺陷:1.蔗糖脂肪酸酯的灰分含量高,有待改善;2.产品酯化度低,蔗糖脂肪酸酯纯度低,生产工艺有待改善。生产低灰分,高品质的蔗糖脂肪酸酯来满足市场的需求成了当务之急。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种低成本、便于操作、低灰分蔗糖脂肪酸酯的制备方法,以解决现有技术中产品酯化度低,蔗糖脂肪酸酯纯度低,产品灰分含量高的问题。

[0005] 为实现上述目的,本发明的技术方案如下:

[0006] 本发明的低灰分蔗糖脂肪酸酯的制备方法,包括以下步骤:

[0007] A、脂肪酸甲酯、部分蔗糖粉在碱性催化剂作用下进行酯化反应,待反应完全后,加入相当于反应后产物体积0.4~1倍的水进行稀释,然后将稀释液经过离子交换柱,进行离子交换去除金属离子;所述的碱性催化剂为金属盐或者碱性金属氢氧化物;

[0008] B、离子交换结束后,将完成离子交换的物料去除水,以及去除水后,补充蔗糖粉进行继续反应。

[0009] 所述的上述步骤A中,加水进行稀释后的反应产物加热至70-90℃再进行过柱,并且交换柱的温度保持在70-90℃。

[0010] 在离子交换结束后,在110-120℃下进行真空加热去除水,并向去除水后的产物中加入产物质量2~4%的蔗糖粉,搅拌反应0.5-1.5小时,即得低灰分的蔗糖脂肪酸酯。

[0011] 所述的酯化反应包括以下步骤:

[0012] a、将脂肪酸甲酯加入反应釜中,同时加入蔗糖与脂肪酸甲酯质量总和3%-5%的碱性催化剂,真空加热至127-140℃;

[0013] b、向步骤A的物料中加入与脂肪酸甲酯的摩尔比为1:2.5-4的蔗糖粉,保持温度为127-140℃,进行1.5-2.5小时真空酯化反应,将反应产物甲醇抽出,即得。

[0014] 所述的碱性催化剂为氢氧化钾、氢氧化钠、碳酸钾、碳酸钠中的一种或者一种以上的组合。

[0015] 优选的,所述的碱性催化剂为氢氧化钾。

[0016] 所述的离子交换柱为强酸性交换树脂柱、中酸性交换树脂柱或弱酸性离子交换树脂柱。

[0017] 优选的,所述的离子交换柱为强酸性离子交换树脂。

[0018] 所述的离子交换柱事先经过酸性溶液预处理。

[0019] 所述的预处理包括以下步骤:

[0020] A、将离子交换柱中的离子交换树脂浸泡于相当于树脂体积1-3倍的质量分数为7%的氯化钠水溶液,在不断搅拌下浸泡20-24小时,去除水,然后用去离子水冲洗至无色;

[0021] B、步骤A处理后的树脂用树脂体积2-3倍的质量分数为4%盐酸溶液浸泡4-6小时,去除水,用去离子水冲洗至pH值至中性;

[0022] C、步骤B处理后的树脂用树脂体积2-3倍的质量分数为4%氢氧化钠溶液浸泡4-6小时,去除水,然后用去离子水冲洗至pH值至中性

[0023] D、步骤C处理后的树脂用树脂体积2-3倍的质量分数为4%盐酸溶液浸泡4-6小时,去除水,用去离子水冲洗至pH值至中性,装柱备用。

[0024] 本发明的有益效果为:

[0025] 本发明的这一类酯化反应的产物中含有蔗糖酯和脂肪酸,以及碱性灰分杂质,碱性灰分杂质主要是催化剂及金属离子。发明人经过大量实验研究发现,通过本发明的技术方案,能够很好的去除灰分杂质。

[0026] 本发明开创性的采用了分成两步反应的方式,第一步先让脂肪酸甲酯与碱性催化剂加热至反应温度,并进行皂化反应,然后加入第一批蔗糖粉进行酯化反应,待第一批蔗糖粉反应完全后,经过离子交换树脂去除金属离子和碱性杂质,然后再加入少量第二批蔗糖粉进行反应,蔗糖粉与产物中生成的脂肪酸发生反应,达到降酸值的作用。本发明这一将蔗糖进行粉碎以及分段加入,并且中间去除催化剂的方式,使得反应更加完全,并有效降低反应产物中的灰分杂质含量和酸值。本发明分成两步反应的方式,第一步后去除灰分杂质,能够充分保证离子交换去除杂质的技术效果。因为如果全部的蔗糖粉和脂肪酸甲酯反应后生成的产物,会具有很高的粘度,这时候即使加入水,也无法降低产物粘度和分散产物,因为水和这时的产物很难互溶。本发明通过两步分段反应,在中间步骤进行离子交换的方式,很好的克服了现有技术中这一类化反应的灰分杂质无法去除的技术问题。

[0027] 本发明中去除灰分杂质,一是加入反应物料的体积的0.4~1倍的水,降低物料粘度,同时对酯化反应后的物料起到均匀分散作用,使得物料具备离子交换的基础;二是合适

的酸性离子交换树脂,通过对酯化反应进行离子交换处理,去除杂质;三是控制离子交换的温度,发明人发现,酯化反应的产物控制温度在70-90℃时,能获得更好的离子交换效果。

[0028] 本发明通过离子交换去除反应体系中的金属离子,有效降低了产品灰分,以及及时抽除反应体系中生成的甲醇,促使反应持续向生成蔗糖酯的方向进行,生产过程酯化度高,生产工艺简单,生产成本低,适合大规模生产。

### 具体实施方式

[0029] 下面通过具体实施例对本发明进行详细说明。

#### [0030] 实施例1

[0031] 本发明的低灰分蔗糖脂肪酸酯的制备方法,包括以下步骤:

[0032] A、将5L脂肪酸甲酯加入反应釜中,同时加入1.1L浓度为5mol/L的氢氧化钾水溶液,抽真空至-0.1Mpa,蒸汽加热至127℃;

[0033] B、向步骤A的物料中加入3.2kg蔗糖粉,保持温度为127℃,进行1.5小时真空酯化反应,反应产物甲醇在抽真空状态下经过冷凝器冷却后进入甲醇接收器;

[0034] C、向步骤B后的反应体系中加入6L水进行稀释,并加热至70℃,然后将稀释液过强酸性离子交换柱,进行离子交换去除钾离子,交换柱温度保持在70℃,流速控制在150mL/min;

[0035] D、在离子交换结束后,在110℃下进行真空加热去除水,并在去除水后的产物中加入300g蔗糖粉,搅拌反应0.5小时,即得低灰分的蔗糖脂肪酸酯。

[0036] 所述的离子交换柱事先经过酸性溶液预处理,所述的预处理包括以下步骤:

[0037] A、将离子交换柱中的离子交换树脂浸泡于相当于树脂体积1倍的质量分数为7%的氯化钠水溶液,在不断搅拌下浸泡20小时,去除水,然后用去离子水冲洗至无色;

[0038] B、步骤A处理后的树脂用树脂体积2倍的质量分数为4%盐酸溶液浸泡4小时,去除水,用去离子水冲洗至pH值至中性;

[0039] C、步骤B处理后的树脂用树脂体积2倍的质量分数为4%氢氧化钠溶液浸泡4小时,去除水,然后用去离子水冲洗至pH值至中性

[0040] D、步骤C处理后的树脂用树脂体积2倍的质量分数为4%盐酸溶液浸泡4小时,去除水,用去离子水冲洗至pH值至中性,装柱备用。

#### [0041] 实施例2

[0042] 本发明的低灰分蔗糖脂肪酸酯的制备方法,包括以下步骤:

[0043] A、将5L脂肪酸甲酯加入反应釜中,同时加入1.5L浓度为5mol/L的氢氧化钠水溶液,抽真空至-0.1Mpa,蒸汽加热至130℃;

[0044] B、向步骤A的物料中加入3.5kg蔗糖粉,保持温度为130℃,进行1.8小时真空酯化反应,反应产物甲醇在抽真空状态下经过冷凝器冷却后进入甲醇接收器;

[0045] C、向步骤B后的反应体系中加入5L水进行稀释,并加热至75℃,然后将稀释液过中酸性离子交换柱,进行离子交换去除钠离子,交换柱温度保持在75℃,流速控制在200mL/min;

[0046] D、在离子交换结束后,在112℃下进行真空加热去除水,并在去除水后的产物中加入100g蔗糖粉,搅拌反应0.8小时,即得低灰分的蔗糖脂肪酸酯。

[0047] 所述的离子交换柱事先经过酸性溶液预处理,所述的预处理包括以下步骤:

[0048] A、将离子交换柱中的离子交换树脂浸泡于相当于树脂体积2倍的质量分数为7%的氯化钠水溶液,在不断搅拌下浸泡21小时,去除水,然后用去离子水冲洗至无色;

[0049] B、步骤A处理后的树脂用树脂体积2.5倍的质量分数为4%盐酸溶液浸泡5小时,去除水,用去离子水冲洗至pH值至中性;

[0050] C、步骤B处理后的树脂用树脂体积2.5倍的质量分数为4%氢氧化钠溶液浸泡5小时,去除水,然后用去离子水冲洗至pH值至中性

[0051] D、步骤C处理后的树脂用树脂体积2.5倍的质量分数为4%盐酸溶液浸泡5小时,去除水,用去离子水冲洗至pH值至中性,装柱备用。

[0052] 实施例3

[0053] 本发明的低灰分蔗糖脂肪酸酯的制备方法,包括以下步骤:

[0054] A、将5L脂肪酸甲酯加入反应釜中,同时加入1.0L浓度为5mol/L的碳酸钾水溶液,抽真空至-0.1Mpa,蒸汽加热至135℃;

[0055] B、向步骤A的物料中加入2.8kg蔗糖粉,保持温度为135℃,进行2小时真空酯化反应,反应产物甲醇在抽真空状态下经过冷凝器冷却后进入甲醇接收器;

[0056] C、向步骤B后的反应体系中加入4L水进行稀释,并加热至80℃,然后将稀释液过中酸性离子交换柱,进行离子交换去除钾离子,交换柱温度保持在80℃,流速控制在250mL/min;

[0057] D、在离子交换结束后,在115℃下进行真空加热去除水,并在出去水后的产物中加入300g蔗糖粉,搅拌反应1小时,即得低灰分的蔗糖脂肪酸酯。

[0058] 所述的离子交换柱事先经过酸性溶液预处理,所述的预处理包括以下步骤:

[0059] A、将离子交换柱中的离子交换树脂浸泡于相当于树脂体积3倍的质量分数为7%的氯化钠水溶液,在不断搅拌下浸泡22小时,去除水,然后用去离子水冲洗至无色;

[0060] B、步骤A处理后的树脂用树脂体积3倍的质量分数为4%盐酸溶液浸泡6小时,去除水,用去离子水冲洗至pH值至中性;

[0061] C、步骤B处理后的树脂用树脂体积3倍的质量分数为4%氢氧化钠溶液浸泡6小时,去除水,然后用去离子水冲洗至pH值至中性

[0062] D、步骤C处理后的树脂用树脂体积3倍的质量分数为4%盐酸溶液浸泡6小时,去除水,用去离子水冲洗至pH值至中性,装柱备用。

[0063] 实施例4

[0064] 本发明的低灰分蔗糖脂肪酸酯的制备方法,包括以下步骤:

[0065] A、将4.5L脂肪酸甲酯加入反应釜中,同时加入1.3L浓度为5mol/L的碳酸钠水溶液,抽真空至-0.1Mpa,蒸汽加热至138℃;

[0066] B、向步骤A的物料中加入2.9kg蔗糖粉,保持温度为138℃,进行2.2小时真空酯化反应,反应产物甲醇在抽真空状态下经过冷凝器冷却后进入甲醇接收器;

[0067] C、向步骤B后的反应体系中加入4.5L水进行稀释,并加热至85℃,然后将稀释液液过中酸性离子交换柱,进行离子交换去除钠离子,交换柱温度保持在85℃,流速控制在300mL/min;

[0068] D、在离子交换结束后,在118℃下进行真空加热去除水,并在去除水后的产物中加

入150g蔗糖粉,搅拌反应1.2小时,即得低灰分的蔗糖脂肪酸酯。

[0069] 所述的离子交换柱事先经过酸性溶液预处理,所述的预处理包括以下步骤:

[0070] A、将离子交换柱中的离子交换树脂浸泡于相当于树脂体积2倍的质量分数为7%的氯化钠水溶液,在不断搅拌下浸泡23小时,去除水,然后用去离子水冲洗至无色;

[0071] B、步骤A处理后的树脂用树脂体积2倍的质量分数为4%盐酸溶液浸泡4小时,去除水,用去离子水冲洗至pH值至中性;

[0072] C、步骤B处理后的树脂用树脂体积3倍的质量分数为4%氢氧化钠溶液浸泡5小时,去除水,然后用去离子水冲洗至pH值至中性

[0073] D、步骤C处理后的树脂用树脂体积2倍的质量分数为4%盐酸溶液浸泡6小时,去除水,用去离子水冲洗至pH值至中性,装柱备用。

[0074] 实施例5

[0075] 本发明的低灰分蔗糖脂肪酸酯的制备方法,包括以下步骤:

[0076] A、将5L脂肪酸甲酯加入反应釜中,同时加入1.0L浓度为5mol/L的氢氧化钾、碳酸钾混合液,抽真空至-0.1Mpa,蒸汽加热至140℃;

[0077] B、向步骤A的物料中加入3.0kg蔗糖粉,保持温度为140℃,进行2.5小时真空酯化反应,反应产物甲醇在抽真空状态下经过冷凝器冷却后进入甲醇接收器;

[0078] C、向步骤B后的反应体系中加入8L水进行稀释,并加热至90℃,然后将稀释液过中酸性离子交换柱,进行离子交换去除钾离子,交换柱温度保持在90℃,流速控制在350mL/min;

[0079] D、在离子交换结束后,在120℃下进行真空加热去除水,并向除水后的产物中加入200g蔗糖粉,搅拌反应1.5小时,即得低灰分的蔗糖脂肪酸酯。

[0080] 所述的离子交换柱事先经过酸性溶液预处理,所述的预处理包括以下步骤:

[0081] A、将离子交换柱中的离子交换树脂浸泡于相当于树脂体积3倍的质量分数为7%的氯化钠水溶液,在不断搅拌下浸泡24小时,去除水,然后用去离子水冲洗至无色;

[0082] B、步骤A处理后的树脂用树脂体积3倍的质量分数为4%盐酸溶液浸泡6小时,去除水,用去离子水冲洗至pH值至中性;

[0083] C、步骤B处理后的树脂用树脂体积3倍的质量分数为4%氢氧化钠溶液浸泡5小时,去除水,然后用去离子水冲洗至pH值至中性

[0084] D、步骤C处理后的树脂用树脂体积2倍的质量分数为4%盐酸溶液浸泡6小时,去除水,用去离子水冲洗至pH值至中性,装柱备用。

[0085] 实施例6

[0086] 本发明的低灰分蔗糖脂肪酸酯的制备方法,包括以下步骤:

[0087] A、将5L脂肪酸甲酯加入反应釜中,同时加入1.3L浓度为5mol/L的氢氧化钠、碳酸钠混合液,抽真空至-0.1Mpa,蒸汽加热至135℃;

[0088] B、向步骤A的物料中加入3.2kg蔗糖粉,保持温度为135℃,进行2小时真空酯化反应,反应产物甲醇在抽真空状态下经过冷凝器冷却后进入甲醇接收器;

[0089] C、向步骤B后的反应体系中加入8L水进行稀释,并加热至85℃,然后将稀释液过中酸性离子交换柱,进行离子交换去除钠离子,交换柱温度保持在85℃,流速控制在250mL/min;

[0090] D、离子交换结束后,在115℃下进行真空加热去除水,并向去除水后的产物中加入300g蔗糖粉,搅拌反应1小时,即得低灰分的蔗糖脂肪酸酯。

[0091] 所述的离子交换柱事先经过酸性溶液预处理,所述的预处理包括以下步骤:

[0092] A、将离子交换柱中的离子交换树脂浸泡于相当于树脂体积2倍的质量分数为7%的氯化钠水溶液,在不断搅拌下浸泡24小时,去除水,然后用去离子水冲洗至无色;

[0093] B、步骤A处理后的树脂用树脂体积2倍的质量分数为4%盐酸溶液浸泡6小时,去除水,用去离子水冲洗至pH值至中性;

[0094] C、步骤B处理后的树脂用树脂体积2倍的质量分数为4%氢氧化钠溶液浸泡6小时,去除水,然后用去离子水冲洗至pH值至中性

[0095] D、步骤C处理后的树脂用树脂体积2倍的质量分数为4%盐酸溶液浸泡6小时,去除水,用去离子水冲洗至pH值至中性,装柱备用。

[0096] 实施例7

[0097] 本发明的低灰分蔗糖脂肪酸酯的制备方法,包括以下步骤:

[0098] A、将5L脂肪酸甲酯加入反应釜中,同时加入1.3L浓度为5mol/L的氢氧化钾水溶液,抽真空至-0.1Mpa,蒸汽加热至135℃;

[0099] B、向步骤A的物料中加入3.2kg蔗糖粉,保持温度为135℃,进行2小时真空酯化反应,反应产物甲醇在抽真空状态下经过冷凝器冷却后进入甲醇接收器;

[0100] C、向步骤B后的反应体系中加入8L水进行稀释,冷却至室温,然后在将稀释液过中酸性离子交换柱,进行离子交换,流速控制在250mL/min;

[0101] D、离子交换结束后,在115℃下进行真空加热去除水,并向去除水后的产物中加入300g蔗糖粉,搅拌反应1小时,即得低灰分的蔗糖脂肪酸酯。

[0102] 所述的离子交换柱事先经过酸性溶液预处理,所述的预处理包括以下步骤:

[0103] A、将离子交换柱中的离子交换树脂浸泡于相当于树脂体积2倍的质量分数为7%的氯化钠水溶液,在不断搅拌下浸泡24小时,去除水,然后用去离子水冲洗至无色;

[0104] B、步骤A处理后的树脂用树脂体积2倍的质量分数为4%盐酸溶液浸泡6小时,去除水,用去离子水冲洗至pH值至中性;

[0105] C、步骤B处理后的树脂用树脂体积2倍的质量分数为4%氢氧化钠溶液浸泡6小时,去除水,然后用去离子水冲洗至pH值至中性

[0106] D、步骤C处理后的树脂用树脂体积2倍的质量分数为4%盐酸溶液浸泡6小时,去除水,用去离子水冲洗至pH值至中性,装柱备用。

[0107] 所得蔗糖脂肪酸酯中各成分含量:游离糖2.5%,酸值2.7mgKOH/g,灰分1.1%。

[0108] 实施例8

[0109] 对比例

[0110] 本发明的低灰分蔗糖脂肪酸酯的制备方法,包括以下步骤:

[0111] A、将5L脂肪酸甲酯加入反应釜中,同时加入1.3L浓度为5mol/L的氢氧化钾水溶液,抽真空至-0.1Mpa,蒸汽加热至135℃;

[0112] B、向步骤A的物料中加入3.5kg蔗糖粉,保持温度为135℃,进行2小时真空酯化反应,反应产物甲醇在抽真空状态下经过冷凝器冷却后进入甲醇接收器,即得低灰分的蔗糖脂肪酸酯。



[0113] 分别测定本发明实施例1-8产物蔗糖脂肪酸酯中游离糖、酸值、灰分含量,其结果如表1所示。

[0114] 表1 各实施例产物中成分测定结果

[0115]

实施例	游离糖/%	酸值/(mgKOH/g)	灰分/%
实施例1	2.6	3.3	0.6
实施例2	3.5	2.3	1.0
实施例3	2.3	2.8	0.8
实施例4	2.6	2.5	1.1
实施例5	2.4	3.0	0.9
实施例6	2.5	2.7	1.1
实施例7	5.2	1.5	2.5
对比例	3.3	1.2	3.4

[0116] 由表1可知,本发明实施例1-7产物中灰分的含量均远低于市售蔗糖酯3~4%的灰分含量,而从实施例6~8的对比中可以看出,相对于实施例7在室温下进行离子交换,以及对比例未经过离子交换、一次性加完蔗糖粉而言,本发明实施例6进行离子交换去除钠离子,并将交换柱温度保持在85℃,能够达到更好的离子交换效果,并最终达到更好的去除灰分的效果。



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104804050 B

(45)授权公告日 2017.10.27

(21)申请号 201510151025.6

C07H 1/00(2006.01)

(22)申请日 2015.04.01

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104804050 A

CN 101012389 A, 2007.08.08,

CN 103396460 A, 2013.11.20,

CN 103360434 A, 2013.10.23,

(43)申请公布日 2015.07.29

王奎等.活性炭负载固体碱催化剂催化制备

(73)专利权人 柳州爱格富食品科技股份有限公司

蔗糖醋.《化学反应工程与工艺》.2011,第27卷  
(第2期),139-143.

地址 545000 广西壮族自治区柳州市柳东  
新区官塘工业园

审查员 万玥

(72)发明人 张鹏 常志东 刘果

(74)专利代理机构 深圳市科吉华烽知识产权事  
务所(普通合伙) 44248

代理人 胡吉科

(51)Int.Cl.

C07H 13/06(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

利用碱催化剂固定床反应器合成蔗糖酯的  
工艺

(57)摘要

本发明涉及一种利用碱催化剂固定床反应器合成蔗糖酯的工艺,包括步骤:以硫酸法生产的偏钛酸(也称为水合二氧化钛)作为起始原料,通过调整pH值、洗涤、过滤完成原材料的纯化,脱水干燥后,经粉碎、筛分,包装成为终产品。本发明所述制备方法工艺和材料简单,制备所得纳米钛白粉比表面积大,  $\text{TiO}_2$  含量高。

1. 一种利用碱催化剂固定床反应器合成蔗糖酯的工艺,其特征在于,包括如下步骤:

A: 碱催化剂固定床反应器的准备,将强碱性催化剂固体颗粒填装在固定床反应器中,催化剂为干燥无水的固体强碱颗粒或者负载强碱的活性炭颗粒,填装层厚度为5~10cm;

B: 向碱催化剂固定床反应器中加入硬脂酸甲酯,使用融化的硬脂酸甲酯做原料在100℃左右加热融化成液体后,趁热加入碱催化剂固定床反应器中,并在齿轮泵的驱动下在反应器中循环流动通过固体催化剂填装层;

C: 反应体系控制和副产物的收集,使用控温加热装置对整个碱催化剂固定床反应器进行加热,保持反应体系温度保持在120~140℃,并在反应器的排气口接入减压冷凝装置,将反应生成的甲醇排出并经过通入循环冷水的减压冷凝装置进行冷凝成为液体甲醇,之后作为副产物收集;

D: 脂肪酸蔗糖酯的制备,在硬脂酸甲酯在碱催化剂固定床反应器内循环流动过程中,分批次从反应器的进料口向反应体系中加入经粉碎后的蔗糖粉末,使蔗糖充分混合在硬脂酸甲酯液体中,并反复循环通过固体催化剂填充层,在碱性催化剂的催化条件下与硬脂酸甲酯发生反应生成脂肪酸蔗糖酯,加入所述蔗糖与硬脂酸甲酯的摩尔比为1:3~1:7;

E: 脂肪酸蔗糖酯的生成,反应进行3~5小时后,将产物从反应器排料口排出,经过分离纯化,得到产物脂肪酸蔗糖酯。

2. 根据权利要求1所述利用碱催化剂固定床反应器合成蔗糖酯的工艺,其特征在于:所述固体催化剂填装层的碱性固体催化剂为活性炭负载KOH的固体催化剂。

3. 根据权利要求2所述利用碱催化剂固定床反应器合成蔗糖酯的工艺,其特征在于:所述活性炭负载KOH的固体催化剂,其具体制作方法为:使用加热溶解状态下的过饱和的KOH溶液与活性炭颗粒混合搅拌,半小时后,过滤并将活性炭颗粒放入烘箱内烘干,将烘干后的活性炭颗粒放入马弗炉内并在400~500℃的高温下灼烧2小时以除去催化剂中所结合的水,得到活性炭负载KOH的固体催化剂,取出并放入干燥器中备用。

4. 根据权利要求1、2、3任一所述利用碱催化剂固定床反应器合成蔗糖酯的工艺,其特征在于:所述碱催化剂固定床反应器的结构如下:反应器上方设有进料口和减压蒸发口,反应器中间设有出料支口,反应器下方设有固体催化剂填装层,所述固体催化剂填装层前方设有挡板,所述固体催化剂填装层前后均有不锈钢网,反应器中部连接齿轮泵推动反应物在反应器内循环流动。

## 利用碱催化剂固定床反应器合成蔗糖酯的工艺

### [0001] 【技术领域】

[0002] 本发明涉及一种合成蔗糖酯的工艺,特别涉及一种利于连续反应的利用碱催化剂固定床反应器合成蔗糖酯的工艺。

### [0003] 【背景技术】

[0004] 蔗糖酯是一种以蔗糖为亲水基、脂肪酸链为疏水集团,具有良好的生物降解能力的绿色非离子表面活性剂,因此能广泛用于去污剂、清洁剂和化妆品等行业,并且在制药、生物化学和生物医学方面也有着潜在的应用前景。糖脂肪酸酯的生产原料均为廉价易得的可再生资源,具有广泛可控的亲水亲油平衡值。除了良好的乳化性能之外,蔗糖酯具有完全的可生物降解性能以及环境友好、无毒、对皮肤兼容、无臭无味等性质。

[0005] 蔗糖酯的最早合成,可追溯到十九世纪中叶,从那时起直到1956前,蔗糖酯的合成要么是通过蔗糖和脂肪酸或酸酐进行直接酯化,要么是在吡啶中和肪酰氯进行氯酰基化反应。这些合成方法要么是产率低,要么是溶剂毒性大、成本高,都很难实现工业化。这些早期蔗糖酯的具体合成方法大多选用同时能溶解糖和油脂的有机溶剂,如二甲基亚砷、二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺等,在碱性催化剂存在下,糖与脂肪酸在溶剂中进行酯交换,通常的碱性催化剂为氢氧化钠和氢氧化钾。

[0006] 但是在应用过程中,一般的用于蔗糖酯合成都是在有机溶剂中在碱性催化剂的催化作用和加热下使用硬脂酸甲酯和蔗糖发生酯交换反应从而合成蔗糖酯,然而有机溶剂如二甲基亚砷、二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺等都具有一定的毒性,这必然会给溶剂法合成的蔗糖酯的应用带来一定的限制,同时使用碱性催化剂与反应物混合催化,这会给产品后续的提纯带来进一步的困难,导致产品灰分含量较高,催化剂可循环利用能力也较差。

[0007] 现有的合成蔗糖酯的工艺是通过混合反应物与催化剂,并在反应过程从反应体系中蒸出生成物的方法进行反应。这种方法属于间歇性生产,生产周期长,生产成本低,产品转化率不高,不适合大规模工业化生产。

### [0008] 【发明内容】

[0009] 本发明的目的在于提供一种低成本、无毒副作用溶剂、生产快速、连续生产能力强的利于连续反应的利用碱催化剂固定床反应器合成蔗糖酯的工艺,以解决现有技术蔗糖酯生产成本低、效率低、限制性强、产品灰分多的问题。

[0010] 本发明采用的技术方案是:一种利用碱催化剂固定床反应器合成蔗糖酯的工艺,包括如下步骤:

[0011] A:碱催化剂固定床反应器的准备,将强碱性催化剂固体颗粒填装在固定床反应器中,催化剂为干燥无水的固体强碱颗粒或者负载强碱的活性炭颗粒,填装层厚度为5~10cm;

[0012] B:向碱催化剂固定床反应器中加入硬脂酸甲酯,使用融化的硬脂酸甲酯做原料在100℃左右加热融化成液体后,趁热加入碱催化剂固定床反应器中,并在齿轮泵的驱动下在反应器中循环流动通过固体催化剂填装层;

[0013] C:反应体系控制和副产物的收集,使用控温加热装置对整个碱催化剂固定床反应器进行加热,保持反应体系温度保持在120~140℃,并在反应器的排气口接入减压冷凝装

置,将反应生成的甲醇排出并经过通入循环冷水的减压冷凝装置进行冷凝成为液体甲醇,之后作为副产物收集;

[0014] D:脂肪酸蔗糖酯的制备,在硬脂酸甲酯在碱催化剂固定床反应器内循环流动过程中,分批次从反应器的进料口向反应体系中加入经粉碎后的蔗糖粉末,使蔗糖充分混合在硬脂酸甲酯液体中,并反复循环通过固体催化剂填充层,在碱性催化剂的催化条件下与硬脂酸甲酯发生反应生成脂肪酸蔗糖酯,加入所述蔗糖与硬脂酸甲酯的摩尔比为1:3~1:7;

[0015] E:脂肪酸蔗糖酯的生成,反应进行3~5小时后,将产物从反应器排料口排出,经过分离纯化,得到产物脂肪酸蔗糖酯。

[0016] 本发明的进一步技术方案是:所述固体催化剂填装层的碱性固体催化剂为活性炭负载KOH的固体催化剂。

[0017] 本发明的更进一步技术方案是:所述活性炭负载KOH的固体催化剂,其具体制作方法为:使用加热溶解状态下的过饱和的KOH溶液与活性炭颗粒混合搅拌,半小时后,过滤并将活性炭颗粒放入烘箱内烘干,将烘干后的活性炭颗粒放入马弗炉内并在400~500℃的高温下灼烧2小时以除去催化剂中所结合的水,得到活性炭负载KOH的固体催化剂,取出并放入干燥器中备用。

[0018] 本发明的进一步技术方案是:所述碱催化剂固定床反应器的结构如下:反应器上方设有进料口和减压蒸发口,反应器中间设有出料支口,反应器下方设有固体催化剂填装层,所述固体催化剂填装层前方设有挡板,所述固体催化剂填装层前后均有不锈钢网,反应器中部连接齿轮泵推动反应物在反应器内循环流动。

[0019] 本发明的有益效果是:由于采用上述技术方案,本发明所述利用碱催化剂固定床反应器合成蔗糖酯的工艺有如下有益效果:

[0020] 1、本发明在合成蔗糖酯过程中使用的为无溶剂法,在整个制备过程中并未加入任何有毒的有机溶剂,所制得的产品纯化简单,安全无毒,满足了食品等行业对产品纯度和无毒性质的要求,应用范围广;

[0021] 2、本发明采用了固定床反应器合成制备蔗糖酯,制备过程工艺简单,可以连续投料连续生产,产品收率高,原料利用率高,生产成本低,适合大规模生产;

[0022] 3、固定床反应器内的填装层为固体碱性催化剂,反应原料在齿轮泵的推动下流经填装层并发生催化反应,催化剂并不会发生破碎、流失等现象,降低了产品的分离提纯难度,减小了产品中灰分含量,同时催化剂可以循环使用,生产过程节约资源并且环保;

[0023] 4、反应器内的反应物由于在反应过程中在齿轮泵的推动下不停地在其中循环流动、混合,因此反应均匀并有效防止焦糖化反应发生;

[0024] 5、本发明工艺制备的蔗糖酯色泽好,纯度高,反应收率可达到70%以上,且原料廉价易得,反应器操作工艺简单,未反应的原料可重复投入反应器中继续反应。

[0025] **【具体实施方式】**

[0026] 下面结合具体实施方式对本发明做进一步的说明。

[0027] 实施例1:

[0028] 使用加热溶解状态下的过饱和的KOH溶液与活性炭颗粒混合搅拌,半小时后,过滤并将活性炭颗粒放入烘箱内烘干,将烘干后的活性炭颗粒放入马弗炉内并在400~500℃的高温下灼烧2小时以除去催化剂中所结合的水,得到活性炭负载KOH的固体催化剂,取出并

放入干燥器中备用。所述活性炭负载KOH的固体催化剂比表面积大,且吸附能力强,因此催化效果好。

[0029] 将强碱性催化剂固体颗粒填装在固定床反应器中,催化剂为干燥无水的固体强碱颗粒或者负载强碱的活性炭颗粒,填装层厚度为5~10cm。

[0030] 将500g硬脂酸甲酯在100℃左右的加热条件下加热至融化状态,之后趁热将融化的硬脂酸甲酯液体加入碱催化剂固定床反应器中,打开反应器中的齿轮泵,齿轮泵的流量为18.3L/min,同时打开恒温油浴加热装置,调节温度至150℃,带反应器内整个反应体系温度均衡之后,在反应器运行的过程中分批次向反应器内加入粉碎后的蔗糖粉末共188.3g,平均每10min加一次料,每次加入蔗糖的量为10.5g,总共反应5小时,并在反应过程中将反应器连接减压蒸馏装置使反应体系保持负压状态,蒸馏装置末端收集反应生成的甲醇,反应结束后,打开出料口,收集出料口排出的粗产品蔗糖酯,之后将产品使用溶剂洗涤多次之后减压烘干得到蔗糖酯纯品,产品的收率为75%(相对蔗糖)。本实施例制得的蔗糖酯按照GB8272-2009《食品添加剂-蔗糖脂肪酸酯》检测,结果为:游离糖3.6%,酸值3.5mgKOH/g,灰分0.6%。

[0031] 实施例2:

[0032] 本实施例提供的技术方案与上述技术方案类似,不同之处在于:

[0033] 将600g硬脂酸甲酯在100℃左右的加热条件下加热至融化状态,之后趁热将融化的硬脂酸甲酯液体加入碱催化剂固定床反应器中,打开反应器中的齿轮泵,齿轮泵的流量为18.3L/min,同时打开恒温油浴加热装置,调节温度至140℃,带反应器内整个反应体系温度均衡之后,在反应器运行的过程中分批次向反应器内加入粉碎后的蔗糖粉末共225.9g,平均每10min加一次料,每次加入蔗糖的量为12.6g,总共反应5小时,并在反应过程中将反应器连接减压蒸馏装置使反应体系保持负压状态,蒸馏装置末端收集反应生成的甲醇,反应结束后,打开出料口,收集出料口排出的粗产品蔗糖酯,之后将产品使用溶剂洗涤多次之后减压烘干得到蔗糖酯纯品,产品的收率为73.2%(相对蔗糖)。本实施例制得的蔗糖酯按照GB8272-2009《食品添加剂-蔗糖脂肪酸酯》检测,结果为:游离糖4.0%,酸值3.0mgKOH/g,灰分0.9%。

[0034] 实施例3:

[0035] 本实施例提供的技术方案与上述技术方案类似,不同之处在于:

[0036] 将700g硬脂酸甲酯在100℃左右的加热条件下加热至融化状态,之后趁热将融化的硬脂酸甲酯液体加入碱催化剂固定床反应器中,打开反应器中的齿轮泵,齿轮泵的流量为18.3L/min,同时打开恒温油浴加热装置,调节温度至130℃,带反应器内整个反应体系温度均衡之后,在反应器运行的过程中分批次向反应器内加入粉碎后的蔗糖粉末共263.6g,平均每10min加一次料,每次加入蔗糖的量为14.6g,总共反应5小时,并在反应过程中将反应器连接减压蒸馏装置使反应体系保持负压状态,蒸馏装置末端收集反应生成的甲醇,反应结束后,打开出料口,收集出料口排出的粗产品蔗糖酯,之后将产品使用溶剂洗涤多次之后减压烘干得到蔗糖酯纯品,产品的收率为71.4%(相对蔗糖)。本实施例制得的蔗糖酯按照GB8272-2009《食品添加剂-蔗糖脂肪酸酯》检测,结果为:游离糖4.8%,酸值2.7mgKOH/g,灰分0.5%。

[0037] 实施例4:

[0038] 本实施例提供的技术方案与上述技术方案类似,不同之处在于:

[0039] 将700g硬脂酸甲酯在100℃左右的加热条件下加热至融化状态,之后趁热将融化的硬脂酸甲酯液体加入碱催化剂固定床反应器中,打开反应器中的齿轮泵,齿轮泵的流量为18.3L/min,同时打开恒温油浴加热装置,调节温度至150℃,带反应器内整个反应体系温度均衡之后,在反应器运行的过程中分批次向反应器内加入粉碎后的蔗糖粉末共158.2g,平均每10min加一次料,每次加入蔗糖的量为8.8g,总共反应5小时,并在反应过程中将反应器连接减压蒸馏装置使反应体系保持负压状态,蒸馏装置末端收集反应生成的甲醇,反应结束后,打开出料口,收集出料口排出的粗产品蔗糖酯,之后将产品使用溶剂洗涤多次之后减压烘干得到蔗糖酯纯品,产品的收率为80%(相对蔗糖)。本实施例制得的蔗糖酯按照GB8272-2009《食品添加剂-蔗糖脂肪酸酯》检测,结果为:游离糖2.6%,酸值3.3mgKOH/g,灰分0.6%。

[0040] 实施例5:

[0041] 本实施例提供的技术方案与上述技术方案类似,不同之处在于:

[0042] 将700g硬脂酸甲酯在100℃左右的加热条件下加热至融化状态,之后趁热将融化的硬脂酸甲酯液体加入碱催化剂固定床反应器中,打开反应器中的齿轮泵,齿轮泵的流量为18.3L/min,同时打开恒温油浴加热装置,调节温度至140℃,带反应器内整个反应体系温度均衡之后,在反应器运行的过程中分批次向反应器内加入粉碎后的蔗糖粉末共158.2g,平均每15min加一次料,每次加入蔗糖的量为13.2g,总共反应4小时,并在反应过程中将反应器连接减压蒸馏装置使反应体系保持负压状态,蒸馏装置末端收集反应生成的甲醇,反应结束后,打开出料口,收集出料口排出的粗产品蔗糖酯,之后将产品使用溶剂洗涤多次之后减压烘干得到蔗糖酯纯品,产品的收率为78%(相对蔗糖)。本实施例制得的蔗糖酯按照GB8272-2009《食品添加剂-蔗糖脂肪酸酯》检测,结果为:游离糖2.8%,酸值3.6mgKOH/g,灰分1.0%。

[0043] 实施例6:

[0044] 本实施例提供的技术方案与上述技术方案类似,不同之处在于:

[0045] 将700g硬脂酸甲酯在100℃左右的加热条件下加热至融化状态,之后趁热将融化的硬脂酸甲酯液体加入碱催化剂固定床反应器中,打开反应器中的齿轮泵,齿轮泵的流量为18.3L/min,同时打开恒温油浴加热装置,调节温度至130℃,带反应器内整个反应体系温度均衡之后,在反应器运行的过程中分批次向反应器内加入粉碎后的蔗糖粉末共158.2g,平均每10min加一次料,每次加入蔗糖的量为13.2g,总共反应3小时,并在反应过程中将反应器连接减压蒸馏装置使反应体系保持负压状态,蒸馏装置末端收集反应生成的甲醇,反应结束后,打开出料口,收集出料口排出的粗产品蔗糖酯,之后将产品使用溶剂洗涤多次之后减压烘干得到蔗糖酯纯品,产品的收率为77.5%(相对蔗糖)。本实施例制得的蔗糖酯按照GB8272-2009《食品添加剂-蔗糖脂肪酸酯》检测,结果为:游离糖3.1%,酸值2.9mgKOH/g,灰分0.8%。

[0046] 实施例7:

[0047] 本实施例提供的技术方案与上述技术方案类似,不同之处在于:

[0048] 将700g硬脂酸甲酯在100℃左右的加热条件下加热至融化状态,之后趁热将融化的硬脂酸甲酯液体加入碱催化剂固定床反应器中,打开反应器中的齿轮泵,齿轮泵的流量

为18.3L/min,同时打开恒温油浴加热装置,调节温度至150℃,带反应器内整个反应体系温度均衡之后,在反应器运行的过程中分批次向反应器内加入粉碎后的蔗糖粉末共113g,平均每10min加一次料,每次加入蔗糖的量为6.3g,总共反应5小时,并在反应过程中将反应器连接减压蒸馏装置使反应体系保持负压状态,蒸馏装置末端收集反应生成的甲醇,反应结束后,打开出料口,收集出料口排出的粗产品蔗糖酯,之后将产品使用溶剂洗涤多次之后减压烘干得到蔗糖酯纯品,产品的收率为86%(相对蔗糖)。本实施例制得的蔗糖酯按照GB8272-2009《食品添加剂-蔗糖脂肪酸酯》检测,结果为:游离糖2.0%,酸值2.3mgKOH/g,灰分0.5%。

[0049] 实施例8:

[0050] 本实施例提供的技术方案与上述技术方案类似,不同之处在于:

[0051] 将700g硬脂酸甲酯在100℃左右的加热条件下加热至融化状态,之后趁热将融化的硬脂酸甲酯液体加入碱催化剂固定床反应器中,打开反应器中的齿轮泵,齿轮泵的流量为18.3L/min,同时打开恒温油浴加热装置,调节温度至150℃,带反应器内整个反应体系温度均衡之后,在反应器运行的过程中分批次向反应器内加入粉碎后的蔗糖粉末共113g,平均每10min加一次料,每次加入蔗糖的量为9.4g,总共反应4小时,并在反应过程中将反应器连接减压蒸馏装置使反应体系保持负压状态,蒸馏装置末端收集反应生成的甲醇,反应结束后,打开出料口,收集出料口排出的粗产品蔗糖酯,之后将产品使用溶剂洗涤多次之后减压烘干得到蔗糖酯纯品,产品的收率为84%(相对蔗糖)。本实施例制得的蔗糖酯按照GB8272-2009《食品添加剂-蔗糖脂肪酸酯》检测,结果为:游离糖2.4%,酸值2.7mgKOH/g,灰分0.8%。

[0052] 由于采用上述技术方案,本发明所述利用碱催化剂固定床反应器合成蔗糖酯的工艺有如下有益效果:

[0053] 1、本发明在合成蔗糖酯过程中使用的为无溶剂法,在整个制备过程中并未加入任何有毒的有机溶剂,所制得的产品纯化简单,安全无毒,满足了食品等行业对产品纯度和无毒性质的要求,应用范围广;

[0054] 2、本发明采用了固定床反应器合成制备蔗糖酯,制备过程工艺简单,可以连续投料连续生产,产品收率高,原料利用率高,生产成本低,适合大规模生产;

[0055] 3、固定床反应器内的填装层为固体碱性催化剂,反应原料在齿轮泵的推动下流经填装层并发生催化反应,催化剂并不会发生破碎、流失等现象,降低了产品的分离提纯难度,减小了产品中灰分含量,同时催化剂可以循环使用,生产过程节约资源并且环保;

[0056] 4、反应器内的反应物由于在反应过程中在齿轮泵的推动下不停地在其中循环流动、混合,因此反应均匀并有效防止焦糖化反应发生;

[0057] 5、本发明工艺制备的蔗糖酯色泽好,纯度高,反应收率可达到70%以上,且原料廉价易得,反应器操作工艺简单,未反应的原料可重复投入反应器中继续反应。

[0058] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。





## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103396460 B

(45) 授权公告日 2016.04.27

(21) 申请号 201310321886.5

(22) 申请日 2013.07.29

(73) 专利权人 柳州爱格富食品科技股份有限公司

地址 545616 广西壮族自治区柳州市柳东新区官塘工业园 (高新区)

(72) 发明人 牛宝乐 常志东 吴国勇

(74) 专利代理机构 柳州市集智专利商标事务所  
45102

代理人 黄有斯

(51) Int. Cl.

C07H 13/06(2006.01)

C07H 1/00(2006.01)

(56) 对比文件

CN 101805381 A, 2010.08.18,

CN 103087118 A, 2013.05.08,

WO 2002/057282 A1, 2002.07.25,

WO 2007/125328 A1, 2007.11.08,

CN 102827213 A, 2012.12.19,

CN 1687096 A, 2005.10.26,

CN 101913638 A, 2010.12.15,

朱金丽 等. 蔗糖酯的无溶剂法制备与表征. 《南通大学学报(自然科学版)》. 2009, 第 8 卷(第 2 期), 第 34-39 页.

田珩 等. 不同工艺制备的 CaO 固体催化剂对生物才有性能的影响. 《生物质化学工程》. 2010, 第 44 卷(第 4 期), 第 40-42 页.

彭民政. 无溶剂法合成蔗糖脂肪酸酯工艺的研究. 《广东工业大学学报》. 2003, 第 20 卷(第 2 期), 第 81-83 页.

周建平 等. 固体超强碱催化合成蔗糖硬脂酸酯. 《应用化工》. 2005, 第 34 卷(第 7 期), 第 453-454 页.

审查员 林子婷

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

蔗糖酯的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种蔗糖酯的制备方法, 属于非离子型表面活性剂技术领域。本方法首先除去脂肪酸甲酯中的少量水和自由的脂肪酸, 再将固体催化剂加入除水后的脂肪酸甲酯中, 搅拌均匀的条件下按一定的比例加入蔗糖。现有技术工业上制备蔗糖酯常采用碱金属氢氧化物作为催化剂, 容易造成后续产品提纯步骤繁琐, 从而产生大量废水, 而本发明采用工业上常见的碱土金属氧化物作为固体催化剂, 反应条件温和, 固体催化剂不会残留在产品中并且可以重复利用, 对环境友好降低成本。

1. 一种蔗糖酯的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

(1)、氧化钙的预处理方法:将氧化钙在 $1100^{\circ}\text{C}\sim 1200^{\circ}\text{C}$ 下进行灼烧预处理5~6小时,然后转入干燥器中保存;

(2)将部分所述步骤(1)所得的灼烧预处理后的氧化钙与硬脂酸甲酯置于反应器中进行搅拌5分钟~15分钟,所述氧化钙的用量是硬脂酸甲酯质量的7wt%~9wt%;

(3)将粉碎研磨后的蔗糖加入步骤(2)灼烧后所得的硬脂酸甲酯中,再加入部分所述步骤(1)所得的灼烧预处理后的氧化钙与之进行快速搅拌均匀分散30~40分钟,在 $90^{\circ}\text{C}\sim 175^{\circ}\text{C}$ 的油浴温度下进行反应,合成本蔗糖酯粗品;所述蔗糖和硬脂酸甲酯的摩尔比为1:1~7,所述氧化钙的用量是硬脂酸甲酯和蔗糖总质量的4 wt% ~6 wt%;

(4)将步骤(3)所得蔗糖酯粗品在 $90^{\circ}\text{C}\sim 175^{\circ}\text{C}$ 下继续搅拌反应2~6 h后即停止加热,过滤,除去作为催化剂的氧化钙;

(5)将步骤(4)所得物转入分液漏斗中,加入1~3倍水摇匀静置分层,除去下层水相,再用水洗涤上层油相,至中性为止,然后在 $80^{\circ}\text{C}$ 下减压蒸馏得到较纯净的本蔗糖酯。

## 蔗糖酯的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种非离子型表面活性剂技术领域,尤其是一种蔗糖酯的方法。

### 背景技术

[0002] 蔗糖酯的合成方法主要有四种:溶剂法、微乳化法、无溶剂法以及酶催化法。溶剂法采用DMF 或DMSO 为溶剂,但是这两种溶剂均有毒,限制了蔗糖酯在食品等行业的应用。微乳化法采用丙二醇或水代替溶剂法所使用的有毒溶剂,并加入乳化剂,使反应体系近似为均相体系。无溶剂法则是通过在反应体系中加入乳化剂或表面活性剂等使熔融相成均一相,反应平稳。但是一般无溶剂法反应温度较高,反应不易进行,产率低,且产品质量得不到保证。且目前无溶剂法通常采用碱金属氢氧化物如氢氧化钾或者氢氧化钠作为催化剂,产品中催化剂残留现象严重,严格限制了其在食品工业中的应用,后续分离提纯步骤较为繁琐容易产生大量废水。

[0003] 本发明采用非均相催化剂氧化钙,氧化钙作为非均相催化酯交换反应的催化剂,已在生物柴油领域得到广泛应用,预处理后的氧化钙碱性强比表面积大,具有较好的稳定性,催化寿命长,可连续使用数次,故其受到越来越多的化学家及化工专家的重视。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种使用固体催化剂制备蔗糖酯的方法,该方法催化效率高,可达55%的平均产率,产品纯度高色泽明丽,可应用于食品化工工业。

[0005] 为达到上述目的,本发明采用的技术方案是:

[0006] 蔗糖酯的制备方法包括以下具体步骤:

[0007] (1)、碱土金属氧化物的预处理方法:将碱土金属氧化物在1100℃~1200℃下进行灼烧预处理5~6小时,然后转入干燥器中保存;

[0008] (2)将部分所述步骤(1)所得的灼烧预处理后的碱土金属氧化物与脂肪酸甲酯置于反应器中进行搅拌5分钟~15分钟,除去脂肪酸甲酯中的少量水和自由的脂肪酸,所述碱土金属氧化物的用量是脂肪酸甲酯质量的7wt%~9wt%;

[0009] (3)将粉碎研磨后的蔗糖加入步骤(2)灼烧后所得的脂肪酸甲酯中,再加入部分所述步骤(1)所得的灼烧预处理后的碱土金属氧化物与之进行快速搅拌均匀分散30~40分钟,在90℃~175℃的油浴温度下进行反应,合成本蔗糖酯粗品;所述蔗糖和脂肪酸甲酯的摩尔比为1:1~7,所述碱土金属氧化物的用量是脂肪酸甲酯和蔗糖总质量的4 wt%~6 wt%;

[0010] (4)将步骤(3)所得蔗糖酯粗品在90℃~175℃下继续搅拌反应2~6 h后即停止加热,过滤,除去作为催化剂的碱土金属氧化物;

[0011] (5)将步骤(4)所得物转入分液漏斗中,加入1~3倍水摇匀静置分层,除去下层水相,再用水洗涤上层油相,至中性为止,然后在80℃下减压蒸馏得到较纯净的本蔗糖酯。

[0012] 上述技术方案中,更具体的方案还可以是:所述碱土金属氧化物是氧化钙,所述脂

肪酸甲酯为硬脂酸甲酯。

[0013] 上述,步骤(1)中所述碱土金属氧化物在1100℃~1200℃下灼烧能够较好的除去碱土金属氧化物中的杂质,如碳酸钙、氢氧化钙、水和二氧化碳;步骤(2)中碱土金属氧化物主要作为除水剂使用,除去脂肪酸甲酯中的少量水和自由的脂肪酸;步骤(3)中碱土金属氧化物主要作为固体催化剂使用。

[0014] 本发明与现有技术相比,具有以下有益效果:

[0015] 1、本发明提供的制备方法,原料均为常用的化工原料,反应条件温和,操作简单。

[0016] 2、固体催化剂氧化钙的使用很大程度上降低了催化剂成本,满足了食品工业对蔗糖酯产品纯度和无毒性质的要求,且氧化钙碱性强比表面加大,可重复利用,低碳环保。

[0017] 3、本发明催化剂预处理方法简单,经XRD表征此温度下烧结的氧化钙具有较好的晶格排列和形貌特征,宏观表现为较大的比表面积。 $\text{CO}_2$ -TPD表明,此温度下烧结的氧化钙具有的碱位远多于同类碱土金属氧化物。

[0018] 4、本发明制备的蔗糖酯色泽明丽,纯度可达98%以上,可应用于食品工业。

[0019] 5、本发明提供的方法原料价廉易得,且蔗糖酯基表面活性剂产品安全、无公害,对人体无毒、不刺激皮肤和粘膜,可生物降解。

## 具体实施例

[0020] 以下结合具体实例对本发明作进一步详述:以下具体实施例所用的氧化钙均为经过预处理的氧化钙,预处理的方式为:将氧化钙置于坩埚中在1200℃下进行灼烧预处理6小时,以除去催化剂中的少量水、碳酸钙、氢氧化钙和二氧化碳,使处理完后的催化剂具有较高的催化活性,处理完后立刻转入干燥器中保存,使得催化剂保持最佳的催化性能。

### [0021] 实施例1

[0022] 将4g氧化钙作为除水剂加入30g硬脂酸甲酯中,搅拌,除去硬脂酸甲酯中的少量水和自由的脂肪酸,然后将除水后的硬脂酸甲酯转移到三颈瓶中,加入51g粉碎研磨后的蔗糖,以3.2克氧化钙为催化剂,快速搅拌均匀分散30分钟,调节并设置油浴温度为130℃,常压或者减压的情况下合成蔗糖酯,继续搅拌,反应进行4 h后即停止加热,将产物过滤除去催化剂,将反应液转入分液漏斗中,静置分层,除去下层水相,再用蒸馏水洗涤上层油相,至中性为止,然后在80℃下对产物进行减压蒸馏即可得到较纯净的蔗糖酯。

### [0023] 实施例2

[0024] 将6g氧化钙作为除水剂加入36g硬脂酸甲酯中,搅拌,除去硬脂酸甲酯中的少量水和自由的脂肪酸,然后将除水后的硬脂酸甲酯转移到三颈瓶中,加入103g粉碎研磨后的蔗糖,以6.9g氧化钙为催化剂,快速搅拌均匀分散30分钟,调节并设置油浴温度为90℃,常压或者减压的情况下合成蔗糖酯,继续搅拌,反应进行2 h后即停止加热,将产物过滤除去固体催化剂,将反应液转入分液漏斗中,静置分层,除去下层水相,再用蒸馏水洗涤上层油相,至中性为止,然后在80℃下对产物进行减压蒸馏即可得到较纯净的蔗糖酯。

### [0025] 实施例3

[0026] 将7g氧化钙作为除水剂加入42g硬脂酸甲酯中,搅拌,除去硬脂酸甲酯中的少量水和自由的脂肪酸,然后将除水后的硬脂酸甲酯转移到三颈瓶中,加入217g粉碎研磨后的蔗糖,以15.5g氧化钙为催化剂,快速搅拌均匀分散30分钟,调节并设置油浴温度为160℃,常

压或者减压的情况下合成蔗糖酯,继续搅拌,反应进行42h后即停止加热,将产物过滤除去固体催化剂,将反应液转入分液漏斗中,静置分层,除去下层水相,再用蒸馏水洗涤上层油相,至中性为止,然后在80℃下对产物进行减压蒸馏即可得到较纯净的蔗糖酯。

[0027] 实施例4

[0028] 将8g氧化钙作为除水剂加入48g硬脂酸甲酯中,搅拌,除去硬脂酸甲酯中的少量水和自由的脂肪酸,然后将除水后的硬脂酸甲酯转移到三颈瓶中,加入275g粉碎研磨后的蔗糖,以12.9g氧化钙为催化剂,快速搅拌均匀分散30分钟,调节并设置油浴温度为175℃,常压或者减压的情况下合成蔗糖酯,继续搅拌,反应进行6 h后即停止加热,将产物过滤除去固体催化剂,将反应液转入分液漏斗中,静置分层,除去下层水相,再用蒸馏水洗涤上层油相,至中性为止,然后在80℃下对产物进行减压蒸馏即可得到较纯净的蔗糖酯。

[0029] 实施例5

[0030] 将9g氧化钙作为除水剂加入54g硬脂酸甲酯中,搅拌,除去硬脂酸甲酯中的少量水和自由的脂肪酸,然后将除水后的硬脂酸甲酯转移到三颈瓶中,加入433.8g粉碎研磨后的蔗糖,以24.4g氧化钙为催化剂,快速搅拌均匀分散30分钟,调节并设置油浴温度为90℃,常压或者减压的情况下合成蔗糖酯,继续搅拌,反应进行3 h后即停止加热,将产物过滤除去固体催化剂,将反应液转入分液漏斗中,静置分层,除去下层水相,再用蒸馏水洗涤上层油相,至中性为止,然后在80℃下对产物进行减压蒸馏即可得到较纯净的蔗糖酯。

[0031] 实施例6

[0032] 将10g氧化钙作为除水剂加入60g硬脂酸甲酯中,搅拌,除去硬脂酸甲酯中的少量水和自由的脂肪酸,然后将除水后的硬脂酸甲酯转移到三颈瓶中,加入413g粉碎研磨后的蔗糖,以28.4g氧化钙为催化剂,快速搅拌均匀分散40分钟,调节并设置油浴温度为140℃,常压或者减压的情况下合成蔗糖酯,继续搅拌,反应进行5 h后即停止加热,将产物过滤除去固体催化剂,将反应液转入分液漏斗中,静置分层,除去下层水相,再用蒸馏水洗涤上层油相,至中性为止,然后在80℃下对产物进行减压蒸馏即可得到较纯净的蔗糖酯。

[0033] 实施例7

[0034] 将11g氧化钙作为除水剂加入66g硬脂酸甲酯中,搅拌,除去硬脂酸甲酯中的少量水和自由的脂肪酸,然后将除水后的硬脂酸甲酯转移到三颈瓶中,加入151g粉碎研磨后的蔗糖,以8.7g氧化钙为催化剂,快速搅拌均匀分散30分钟,调节并设置油浴温度为150℃,常压或者减压的情况下合成蔗糖酯,继续搅拌,反应进行4 h后即停止加热,将产物过滤除去固体催化剂,将反应液转入分液漏斗中,静置分层,除去下层水相,再用蒸馏水洗涤上层油相,至中性为止,然后在80℃下对产物进行减压蒸馏即可得到较纯净的蔗糖酯。

[0035] 实施例8

[0036] 将12g氧化钙作为除水剂加入72g硬脂酸甲酯中,搅拌,除去硬脂酸甲酯中的少量水和自由的脂肪酸,然后将除水后的硬脂酸甲酯转移到三颈瓶中,加入330.5g粉碎研磨后的蔗糖,以20g氧化钙为催化剂,快速搅拌均匀分散40分钟,调节并设置油浴温度为100℃,常压或者减压的情况下合成蔗糖酯,继续搅拌,反应进行6 h后即停止加热,将产物过滤除去固体催化剂,将反应液转入分液漏斗中,静置分层,除去下层水相,再用蒸馏水洗涤上层油相,至中性为止,然后在80℃下对产物进行减压蒸馏即可得到较纯净的蔗糖酯。

[0037] 上述实施例1~8得到的蔗糖酯按照GB8272-2009《食品添加剂—蔗糖脂肪酸酯》检

测,主要性能指标如下表:

项目	游离糖 (%)	酸值 (mgKOH/g)	灰分 (%)
国家标准	≤10.0	≤6.0	≤4.0
实施例 1	2.3	5.0	1.2
实施例 2	1.8	4.5	0.9
实施例 3	2.6	5.3	1.0
实施例 4	2.5	5.2	1.8
实施例 5	2.8	4.0	1.4
实施例 6	2.0	4.5	1.6
实施例 7	2.8	4.6	1.8
实施例 8	2.8	4.8	1.3

[0038]