

综合利用

水力空化强化酯交换合成蔗糖月桂酸单酯工艺的研究

程海涛¹, 申献双²

(1. 衡水学院 化工学院, 河北 衡水 053000; 2. 衡水学院 美术学院, 河北 衡水 053000)

摘要:以月桂酸甲酯和蔗糖为原料,通过水力空化强化酯交换合成蔗糖月桂酸单酯。研究了水力空化压力、水力空化时间、水力空化温度、糖酯摩尔比等对蔗糖月桂酸单酯产率的影响。以单因素实验为基础,利用响应面优化了水力空化强化酯交换合成蔗糖月桂酸单酯工艺条件,并对蔗糖月桂酸单酯产物表面活性性能进行了测定。结果表明:水力空化强化酯交换合成蔗糖月桂酸单酯最佳工艺条件为水力空化时间 85 min、水力空化压力 0.35 MPa、催化剂无水碳酸钾用量 11.5% (以月桂酸甲酯用量为基准)、溶剂二甲基亚砜用量 8.5 mL (以 0.01 mol 蔗糖为基准)、水力空化温度 65 ℃、糖酯摩尔比 3.5:1,在最佳条件下产率为 85.07%,蔗糖月桂酸单酯产物表面活性性能优越。

关键词:水力空化;蔗糖月桂酸单酯;响应面;表面活性

中图分类号:O427.4;TQ423.3 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2018)04-0125-05

Hydraulic cavitation enhancement of synthesis of sucrose laurate via transesterification

CHENG Haitao¹, SHEN Xianshuang²

(1. Department of Applicative Chemistry, Hengshui University, Hengshui 053000, Hebei, China;

2. Department of Art, Hengshui University, Hengshui 053000, Hebei, China)

Abstract: Hydraulic and vacuum were used to enhance the synthesis of sucrose laurate using sucrose and methyl laurate as raw materials. The effects of hydrodynamic cavitation pressure, hydrodynamic cavitation time, molar ratio of sucrose to methyl laurate, and hydrodynamic cavitation temperature on the yield of sucrose laurate were researched. Based on single factor experiment, the optimal synthesis conditions were obtained using response surface methodology, also the surface activity of sucrose laurate was determined. The results showed that the optimal synthesis conditions were obtained as follows: hydrodynamic cavitation pressure 0.35 MPa, hydrodynamic cavitation time 85 min, hydrodynamic cavitation temperature 65 ℃, molar ratio of sucrose to methyl laurate 3.5:1, dimethyl sulfoxide solvent dosage 8.5 mL (on the basis of 0.01 mol sucrose) and catalyst anhydrous potassium carbonate dosage 11.5% (on the basis of the mass of methyl laurate). Under these conditions, the yield of sucrose laurate was 85.07%, and the surface activity of the product was superior.

Key words: hydrodynamic cavitation; sucrose laurate; response surface methodology; surface activity

蔗糖酯(SE)是蔗糖脂肪酸酯的简称,具有蔗糖

的一OH亲水基团,以及脂肪酸烷基疏水基团,属于非离子型表面活性剂的范畴。由于自身具有亲水、疏水基团的特殊结构,在进入人体后形成相应胶束,可以高效清除人体胆固醇,因此被广泛应用于食品、医药、化妆品等行业^[1-2]。蔗糖酯合成方法多样,依据反应溶剂种类、催化剂等不同分为相转移催化法、熔融法、酶法、乳化法、水化法、丙二醇法、超声微波耦合^[3-5]等。

水力空化属于空化作用的一种,对于化学反应

收稿日期:2017-08-02;修回日期:2017-12-24

基金项目:河北省高等学校科学技术研究项目(Z2015205);衡水学院教育教学改革与研究项目(jg2016050, jg2016073);衡水市计划项目(2016011007Z);衡水学院2016年度院级课题(2016L003)

作者简介:程海涛(1981),男,讲师,硕士,主要从事精细化工产品绿色合成、分析及性能研究工作(E-mail) chenghaitao123456@163.com。

过程的强化作用与超声空化相同,但是强化效率要比超声空化强很多。水力空化能加速和控制化学反应,提高产率、改变反应历程、改善反应条件以及引发新的化学反应,被广泛用于环保、医药、食品、有机合成等领域^[6-7]。但是,利用水力空化释放的能量强化酯交换合成蔗糖月桂酸单酯工艺研究尚未见公开报道。

本文以月桂酸甲酯和蔗糖为原料,选择无水碳酸钾作为催化剂,通过水力空化作用强化酯交换合成蔗糖月桂酸单酯工艺。在自行设计的水力空化强化反应设备上,研究了水力空化条件对蔗糖月桂酸单酯产率的影响,以单因素实验为基础,利用响应面法优化工艺条件,并对蔗糖月桂酸单酯的表面性能进行测定。

1 材料与方法

1.1 实验材料

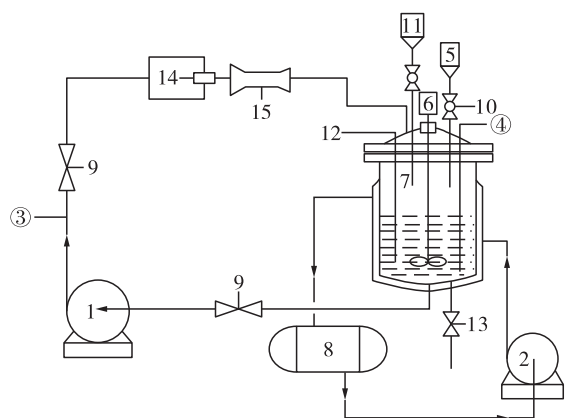
蔗糖、无水碳酸钾、二甲基亚砜、乳酸、氯化钠、正丁醇、无水硫酸钠,均为分析纯;月桂酸甲酯。

E-201-C型pH计;FA22048型电子分析天平;SZ-93型自动双重纯水整流器;DT-102型全自动界面张力仪;100LK型高剪切混合乳化机。

1.2 实验方法

1.2.1 水力空化强化反应设备

自行设计的水力空化强化酯交换合成蔗糖月桂酸单酯的反应设备如图1所示。



注:1. 涡轮泵;2. 循环泵;3. 压力表;4. 温度表;5. 加料槽;6. 搅拌器;7. 反应器;8. 热水储槽;9. 截止阀;10. 球阀;11. 加料槽;12. pH计;13. 阀门;14. 撞击装置;15. 空化装置。

图1 水力空化强化反应设备

本水力空化实验装置采用涡轮-撞击流-文丘里管组合设计,由涡轮泵、撞击装置、文丘里管、反应器、若干阀门、各种仪表组成。

涡轮空化原理是涡轮泵在运转过程中,液体流经旋转着的涡轮时形成涡流,在涡流中心形成低压区,当压强低于液体蒸气压时形成空化气泡,气泡随

着涡轮的旋转流出涡轮后,由于压强突然变大而使气泡溃灭,从而产生空化效应。撞击流空化装置空化原理,泵把液体输送到撞击流实验装置,产生强烈的物理效应,由于撞击形成低压区,当压强低于液体蒸气压时形成空化气泡,流出撞击装置由于压强陡增空化气泡破灭,产生空化效应。文丘里管空化装置空化原理,液体流经文丘里管,由于文丘里管管径发生变化,导致液体流速先增大后减小,流速增大使得液体压强降低,低于液体饱和蒸气压时形成空化气泡,流速降低进入高压区因压强激增空化气泡破灭,空化效应出现^[8]。

1.2.2 蔗糖月桂酸单酯的制备

取一定量溶剂二甲基亚砜,加入0.01 mol的蔗糖,按一定摩尔比加入月桂酸甲酯,再加入适量催化剂无水碳酸钾,置于水力空化强化反应设备中,在一定温度下进行反应,反应结束后,加入0.5%乳酸用于钝化催化剂,随后蒸出溶剂二甲基亚砜,加5 mL 20%氯化钠溶液和20 mL正丁醇搅拌至溶解,转入分液漏斗静置分层,弃去水相,用10 mL饱和氯化钠溶液洗涤油相,加入无水硫酸钠干燥,过滤,除去正丁醇,乙酸乙酯洗涤去除杂质,得蔗糖月桂酸单酯。

1.2.3 蔗糖月桂酸单酯 HPLC 定量分析

蔗糖月桂酸单酯用 Shimadzu LC-10ATvp 检测系统,色谱柱为 Shim-packVP-ODS(250 mm × 4.6 mm),流动相为甲醇-水(体积比 90:10),流速 1.0 mL/min,柱温 40℃,进样量 20 μL。采用外标法对产物中蔗糖月桂酸单酯含量进行定量,蔗糖月桂酸单酯标准曲线方程为 $Y = 2\,835\,219.332X^{1.3657}$,决定系数 $R^2 = 0.9979$,式中:Y 为月桂酸甲酯质量浓度,mg/mL;X 为月桂酸甲酯峰面积。

1.2.4 产物表面活性性能的测定

表面张力:利用 DT-102 型全自动界面张力仪测定。乳化性能:参照文献[9]进行测定。起泡性能:参照文献[10]进行测定。润湿性能:参照 GB/T 11983—2008 进行测定。

2 结果与分析

2.1 水力空化强化酯交换合成蔗糖月桂酸单酯工艺条件单因素实验

2.1.1 水力空化压力对蔗糖月桂酸单酯产率的影响

在糖酯摩尔比 3.5:1、水力空化时间 80 min、水力空化温度 70℃、二甲基亚砜用量 7.5 mL、无水碳酸钾用量 12% (占月桂酸甲酯质量,下同) 条件下,研究水力空化压力对蔗糖月桂酸单酯产率的影响,结果见图 2。

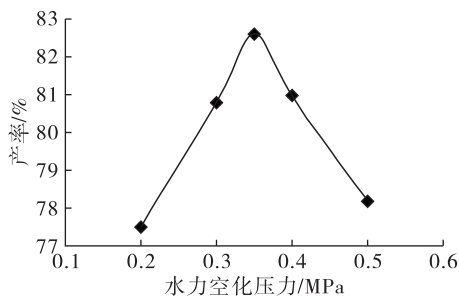


图2 水力空化压力对蔗糖月桂酸单酯产率的影响

由图2可以看出,在水力空化压力增加的过程中,产率逐步增大,当水力空化压力增大到0.35 MPa时,产率达到最大值82.6%,水力空化压力再增大产率开始下降。压力太大不利于水力空化泡的形成,同时空化泡半径也会减小,产生的强化反应过程的能量降低,不利于酯交换过程。因此,选择水力空化压力0.35 MPa。

2.1.2 水力空化时间对蔗糖月桂酸单酯产率的影响

在糖酯摩尔比3.5:1、水力空化压力0.35 MPa、水力空化温度70℃、二甲基亚砜用量7.5 mL、无水碳酸钾用量12%条件下,研究水力空化时间对蔗糖月桂酸单酯产率的影响,结果见图3。

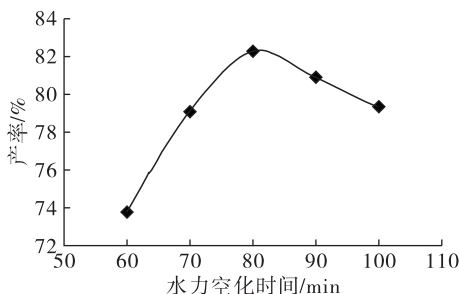


图3 水力空化时间对蔗糖月桂酸单酯产率的影响

由图3可以看出,蔗糖月桂酸单酯产率随水力空化时间的延长上升趋势明显,在80 min左右产率达到最大值82.3%,水力空化时间再延长,产率缓慢下降。因此,选择水力空化时间80 min。

2.1.3 水力空化温度对蔗糖月桂酸单酯产率的影响

在糖酯摩尔比3.5:1、水力空化压力0.35 MPa、水力空化时间80 min、二甲基亚砜用量7.5 mL、无水碳酸钾用量12%条件下,考察水力空化温度对蔗糖月桂酸单酯产率的影响,结果见图4。

由图4可知,水力空化温度65℃时产率出现最大值82.1%。水力空化温度继续升高,产率变化趋势不再明显。因此,选择水力空化温度65℃。

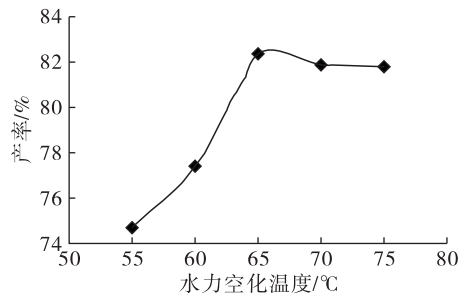


图4 水力空化温度对蔗糖月桂酸单酯产率的影响

2.1.4 糖酯摩尔比对蔗糖月桂酸单酯产率的影响

在水力空化温度65℃、水力空化压力0.35 MPa、水力空化时间80 min、二甲基亚砜用量7.5 mL、无水碳酸钾用量12%条件下,研究糖酯摩尔比对蔗糖月桂酸单酯产率的影响,结果见图5。

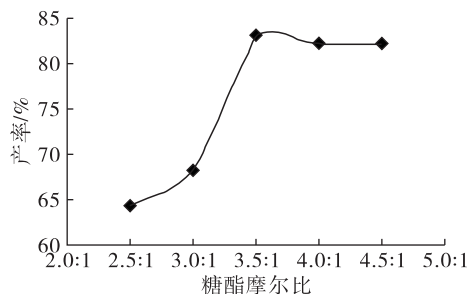


图5 糖酯摩尔比对蔗糖月桂酸单酯产率的影响

由图5可知,随糖酯摩尔比增加产率上升趋势明显,糖酯摩尔比为3.5:1时产率达到最大值82.3%。随糖酯摩尔比继续增加,产率基本不变。因此,选择糖酯摩尔比3.5:1。

2.1.5 催化剂用量对蔗糖月桂酸单酯产率的影响

在水力空化温度65℃、水力空化压力0.35 MPa、水力空化时间80 min、二甲基亚砜用量7.5 mL、糖酯摩尔比3.5:1条件下,研究催化剂用量对蔗糖月桂酸单酯产率的影响,结果见图6。

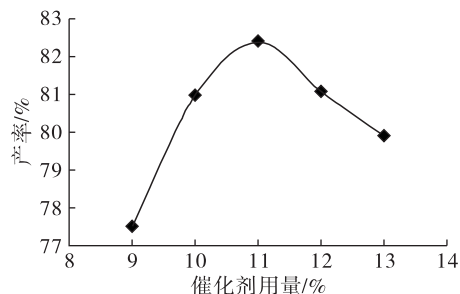


图6 催化剂用量对蔗糖月桂酸单酯产率的影响

由图6可知,催化剂用量增加时,产率明显增加,当催化剂用量为11%时产率最大,为82.4%。再增加催化剂用量,产率反而减少。主要原因是发生了皂化反应等副反应。因此,选择催化剂用量为11%。

2.1.6 溶剂用量对蔗糖月桂酸单酯产率的影响

在水力空化温度65℃、水力空化压力0.35

MPa、水力空化时间 80 min、无水碳酸钾用量 11%、糖酯摩尔比 3.5:1 条件下,考察溶剂用量对蔗糖月桂酸单酯产率的影响,结果见图 7。

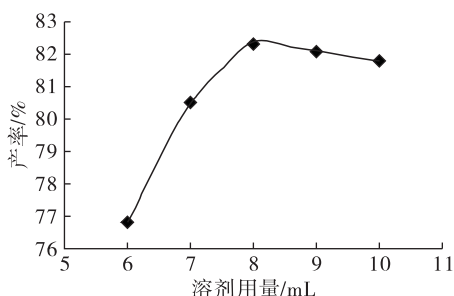


图 7 溶剂用量对蔗糖月桂酸单酯产率的影响

由图 7 可知,产率随溶剂用量的增加逐渐增加,溶剂用量为 8 mL 时,产率达到最大值 82.2%;溶剂用量超过 8 mL,产率呈现缓慢下降的趋势。主要原因是溶剂用量影响体系黏度,影响反应有效碰撞概率。因此,选择溶剂用量为 8 mL。

2.2 响应面优化水力空化强化酯交换合成蔗糖月桂酸单酯工艺条件

2.2.1 响应面实验设计及结果

在单因素实验的基础上,固定糖酯摩尔比为 3.5:1,水力空化温度 65 °C,以产率(Y)为响应值,水力空化时间(X_1)、水力空化压力(X_2)、催化剂用量(X_3)、溶剂用量(X_4)为因素,根据 Box - Behnken 的实验设计原理,设计四因素三水平的响应面实验,通过 SAS 软件对实验数据进行回归分析^[11-12],确定最佳工艺条件。响应面实验因素水平见表 1,响应面实验设计及结果见表 2,回归分析见表 3。

表 1 响应面因素和水平

水平	X_1/min	X_2/MPa	$X_3/\%$	X_4/mL
-1	70	0.20	9	7
0	80	0.35	11	8
1	90	0.40	13	9

表 2 响应面实验设计及结果

实验号	X_1	X_2	X_3	X_4	$Y/\%$
1	-1	-1	0	0	72.02
2	-1	1	0	0	80.62
3	1	-1	0	0	79.82
4	1	1	0	0	80.05
5	0	0	-1	-1	78.31
6	0	0	-1	1	78.82
7	0	0	1	-1	79.85
8	0	0	1	1	82.93
9	-1	0	0	-1	75.74
10	-1	0	0	1	82.57
11	1	0	0	-1	82.76
12	1	0	0	1	82.63

续表 2

实验号	X_1	X_2	X_3	X_4	$Y/\%$
13	0	-1	-1	0	71.07
14	0	-1	1	0	80.02
15	0	1	-1	0	81.39
16	0	1	1	0	77.12
17	-1	0	-1	0	75.17
18	-1	0	1	0	76.91
19	1	0	-1	0	79.07
20	1	0	1	0	80.79
21	0	-1	0	-1	75.15
22	0	-1	0	1	81.03
23	0	1	0	-1	83.34
24	0	1	0	1	81.39
25	0	0	0	0	84.64
26	0	0	0	0	84.66
27	0	0	0	0	84.65

表 3 回归分析结果

变量	平方和	自由度	均方	F 值	$Pr > F$
X_1	40.664	1	40.664	198.983	<0.000 1
X_2	51.253	1	51.253	250.800	<0.000 1
X_3	15.847	1	15.847	77.545	<0.000 1
X_4	16.851	1	16.851	82.456	<0.000 1
X_1^2	45.267	1	45.267	221.506	<0.000 1
X_1X_2	17.514	1	17.514	85.703	<0.000 1
X_1X_3	0.000 1	1	0.000 1	0.000 5	0.982 7
X_1X_4	12.110	1	12.110	59.260	<0.000 1
X_2^2	67.387	1	67.387	329.748	<0.000 1
X_2X_3	43.692	1	43.692	213.801	<0.000 1
X_2X_4	15.327	1	15.327	75.001	<0.000 1
X_3^2	75.033	1	75.033	367.164	<0.000 1
X_3X_4	1.651	1	1.651	8.080	0.014 8
X_4^2	4.010	1	4.010	19.621	0.000 8
模型	338.595	14	24.185	118.347	<0.000 1
误差	2.452	12	0.204		
总和	341.047	26			

注:模型的 $R^2 = 99.29\%$ 。

由表 3 可知,函数模型 $R^2 = 99.29\%$,表明模型确定的方程预测水力空化强化酯交换合成蔗糖月桂酸单酯产率最大值是可信的。4 个影响因素影响主次顺序为 $X_2 > X_1 > X_4 > X_3$,影响因素之间的交互影响 X_1X_3 、 X_3X_4 不显著,其余项影响均极显著。

2.2.2 验证实验

对经过响应面优化得到的数学回归方程求极大值,得到 X_1 为 85 min, X_2 为 0.35 MPa, X_3 为 11.5%, X_4 为 8.5 mL 时,产率最大值为 85.07%。根据响应面优化结果和综合因素影响得到水力空化强化酯交换合成蔗糖月桂酸单酯最佳工艺条件为水力空化时间 85 min、水力空化压力 0.35 MPa、催化剂用量

11.5%、溶剂用量8.5 mL、水力空化温度65℃、糖酯摩尔比3.5:1。在最佳条件下进行3次验证实验,产率分别为85.07%、85.06%、85.08%,平均值为85.07%,与数学模型预测值吻合。

徐勇士等^[13]利用超声场强化合成了蔗糖月桂酸单酯,最终产率为68.16%。戴愈攻等^[14]利用水-醇为溶剂,在乳化条件下合成了蔗糖月桂酸单酯,产率在80%左右。李凯等^[15]利用双频超声强化合成了蔗糖月桂酸单酯,产率虽在84%左右,但是反应时间(3 h)较长,同时反应温度80℃需要能量较高,综合能量、环保、成本等因素,本实验研究得到的最佳工艺条件更有利于实现工业化。

2.3 蔗糖月桂酸单酯的红外分析(见图8)

从图8可以看出,—O—H的伸缩振动吸收峰在3344.32 cm⁻¹处,甲基上的C—H伸缩振动吸收

峰在2924.77 cm⁻¹处,亚甲基中的C—H伸缩振动吸收峰在2855.19 cm⁻¹处,酯基上的C=O伸缩振动吸收峰在1734.19 cm⁻¹处,酯中的C—O—C结构的C—O伸缩振动吸收峰处于1107.50、1048.02 cm⁻¹处,992.09 cm⁻¹的吸收峰为甙键的特征吸收峰。综上所述,合成的产物为蔗糖月桂酸单酯。

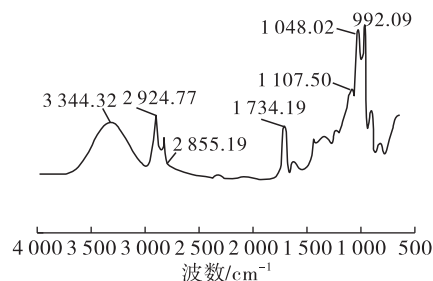


图8 产品的IR光谱图

2.4 产品表面活性性能(见表4)

表4 蔗糖月桂酸单酯与阴离子表面活性剂表面活性对比

样品	表面张力/(mN/m)	乳化性能		起泡性能		润湿性能/s
		乳化性/%	乳化稳定性/%	起泡性/%	泡沫稳定性/%	
蔗糖月桂酸单酯	28.8	96	94	90	90	48
硬脂酸钾	27.5	97.5	90	92	90	52
十二烷基硫酸钠	26.8	98	92	90	87	51

从表4可知,与阴离子表面活性剂硬脂酸钾、十二烷基硫酸钠表面活性比较,所得蔗糖月桂酸单酯表面活性性能优越,并且在某些方面超过硬脂酸钾和十二烷基硫酸钠。

3 结论

研究了水力空化强化酯交换合成蔗糖月桂酸单酯的工艺条件,利用响应面优化得到最佳工艺条件为水力空化时间85 min、水力空化压力0.35 MPa、催化剂用量11.5%、溶剂用量8.5 mL、水力空化温度65℃、糖酯摩尔比3.5:1,在最佳条件下产率为85.07%。产物经IR光谱分析,证实为蔗糖月桂酸单酯。与阴离子表面活性剂硬脂酸钾、十二烷基硫酸钠表面活性比较,所得蔗糖月桂酸单酯表面活性性能优越,并且在某些方面超过硬脂酸钾和十二烷基硫酸钠。

参考文献:

[1] 陆朝阳,李为民,陈清林. 蔗糖脂肪酸酯的合成工艺研究[J]. 中国油脂,2013,38(8):54-57.
 [2] 陈雪,许虎君,沈丹丹,等. 蔗糖脂肪酸酯的合成与性能研究[J]. 化学试剂,2009,31(8):631-634.
 [3] 孙果宋,杨宏权,李德昌,等. 丙二醇法合成蔗糖脂肪酸酯工业性实验[J]. 精细化工,2007,24(5):454-456,465.
 [4] 余仲元,谢笔钧,邓美文,等. 蔗糖脂肪酸酯的研究与试验[J]. 日用化学工业,1983,13(4):1-5.

[5] 刘强. 蔗糖脂肪酸酯合成与应用的研究[J]. 天然气化工(C1化学与化工),1986,11(1):60.
 [6] 张晓冬,李志义,武君,等. 水力空化对化学反应的强化效应[J]. 化工学报,2005,56(2):262-265.
 [7] 朱孟府,邓橙,宿红波,等. 多孔孔板水力空化反应器的水力特性[J]. 环境工程学报,2013,7(2):546-550.
 [8] 黄永春,吴修超,任仙娥,等. 水力空化对原糖溶液表面张力的影响[J]. 食品与机械,2012,28(6):16-18.
 [9] 王雪,郭兴凤. 蛋白质乳化性研究进展[J]. 粮食加工,2017,42(1):39-43.
 [10] 胡超,黄丽华,李文哲. 大豆球蛋白11S/7S比值对大豆蛋白功能性的影响[J]. 中国粮油学报,2004,4(2):40-42.
 [11] 胡伟,李湘洲,穆园园. 响应面法优化超声乳化制备油茶籽油纳米乳液及其稳定性研究[J]. 中国油脂,2017,42(9):14-19.
 [12] 李超,蒲彪,刘兴艳,等. 响应面法优化花椒籽仁蛋白质盐提工艺条件[J]. 中国油脂,2017,42(6):97-101,120.
 [13] 徐勇士,杭方学,李大成,等. 超声强化酯交换合成蔗糖月桂酸单酯的工艺[J]. 化工进展,2013,32(7):1656-1660.
 [14] 戴愈攻,金丽,屠懿. 水-醇为溶剂合成蔗糖月桂酸单酯的工艺研究[J]. 上海应用技术学院学报(自然科学版),2005,5(2):141-144.
 [15] 李凯,蒙丽丹,苏佳廷,等. 双频超声强化酯交换合成蔗糖月桂酸单酯工艺[J]. 应用化工,2016,45(7):1224-1227,1231.