

一步法制备烷基糖苷的工艺研究

黎四芳, 吐松, 刘海, 陈强, 石富华

(厦门大学化学工程与生物工程系, 福建 厦门 361005)

摘要: 分别采用对甲苯磺酸和十二烷基苯磺酸为催化剂进行了一步法由葡萄糖和月桂醇制备烷基糖苷的工艺研究. 探讨了反应温度、原料配比和催化剂用量对产品得率、反应时间和多糖含量的影响, 确定了较为适宜的操作工艺条件. 在对甲苯磺酸催化下, 烷基糖苷的得率可达 149.63%, 而在十二烷基苯磺酸催化下, 烷基糖苷的得率可达 152.23%. 对所得产品的表面活性也进行了测定.

关键词: 烷基糖苷; 葡萄糖; 月桂醇

中图分类号: TQ 02

文献标识码: A

文章编号: 0438-0479(2008)01-0075-04

烷基糖苷 (Alkyl polyglucosides, APG) 是新一代环境友好绿色表面活性剂, 广泛应用于纺织印染助剂、洗涤剂、化妆品、工业乳化剂、农药增效等领域^[1]. APG 的合成方法有基团活化法、醇交换法、一步法和酶催化法四种. 目前我国主要采用的醇交换法成本高, 质量不易保证. 一步法就是葡萄糖直接和月桂醇反应而制得 APG, 工艺简单, 产品质量好, 成本低, 无三废污染. 采用的催化剂有硫酸、烷基苯磺酸和硫酸化甜菜碱等, 并在 100~130 °C 和较高的真空度下反应^[2-3]. 本文分别研究在对甲苯磺酸 (TSA) 和十二烷基苯磺酸 (DBSA) 催化下一步法制备 APG 的工艺, 并对产品的应用性能进行测试.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

电动搅拌器; SHB-3A 型水循环多用真空泵; 2XZ-2 型旋片式真空泵; U 型管水银压差计; DZF-150 型真空干燥箱; ZSD-2 型自动水分测定仪; FT-IR360 红外光谱仪; Sigama701 型表面张力仪; 直径 18 mm × 400 mm 层析柱, HSGF254 薄层层析硅胶板.

月桂醇、葡萄糖、对甲苯磺酸、氢氧化钠和过氧化氢 (30%) 为分析纯; 十二烷基苯磺酸, 由十二烷基苯磺酸钠用稀硫酸酸化而制得.

1.2 实验方法

向带有冷凝分水器、真空装置、搅拌器和温度计的四口烧瓶中按比例加入一定量的月桂醇和葡萄糖, 启

动搅拌, 开启真空泵抽真空并升温至 80 °C, 使物料充分混合分散均匀. 按比例加入催化剂, 继续升温至预定的反应温度, 并维持真空度 96.69 kPa 左右进行反应, 产生的水不断地从分水器中分出. 以 Fehling 试剂检验反应终点. 反应结束后, 降温至 90 °C 左右, 以 2 mol/L 氢氧化钠乙醇溶液调 pH 值为 8~10, 在真空下升温至 150~185 °C 蒸出过量的醇. 粗产品用 30% 的过氧化氢漂白, 最后用蒸馏水调配成 50% (质量分数) 的产品.

1.3 分析测试方法

烷基糖苷的成分很复杂, 除了未反应完全的葡萄糖和脱醇残余下来的月桂醇, 还有水分、烷基单苷、烷基二苷、烷基三苷及烷基多苷和多糖^[4]. 其中残留葡萄糖的含量按 GB6283-86 食品中还原糖的测定方法中的直接滴定法测定, 残醇含量采用改进的柱层析法测定^[5], 多糖含量采用乙醇抽提法测定, 水分用卡尔·费休法测定. 烷基糖苷产品的组成采用薄层色谱分析, 展开剂为三氯甲烷-甲醇 = 4.5:1, 显色剂为含有 2% (质量分数) 的 2,6-二氯对苯二酚的 10% (by vol.) 的硫酸乙醇溶液.

2 结果与讨论

2.1 反应温度对反应结果的影响

在反应原料配比即醇糖比为 5:1 (摩尔比), 催化剂用量为葡萄糖的 1% (摩尔分数), 真空度 96.69 kPa 的条件下, 不同反应温度对反应结果的影响见图 1~3.

图 1 是反应温度对反应产物中副产物多糖含量的影响. 可见, 在对甲苯磺酸催化下, 反应产物中多糖含量较高, 且随反应温度的提高而明显增加; 而在十二烷

收稿日期: 2007-03-28

基金项目: 厦门市科技计划项目 (3502Z20021051) 资助

Email: sfli@xmu.edu.cn

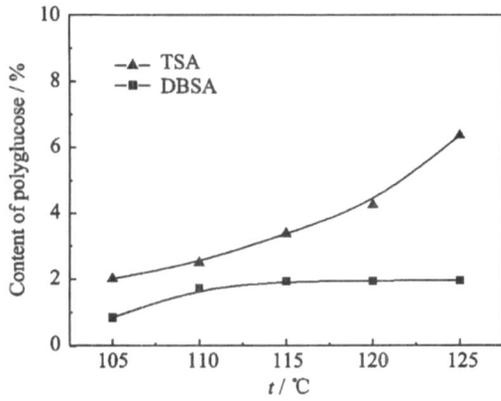


图 1 反应温度对多糖含量的影响

Fig. 1 Effect of reaction temperature on content of polyglucose

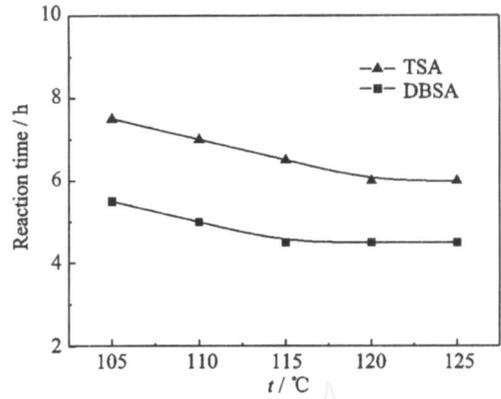


图 2 反应温度对反应时间的影响

Fig. 2 Effect of reaction temperature on reaction time

基苯磺酸催化下,反应产物中多糖含量较低,且随反应温度的提高而增加较少.由于产生多糖的副反应也是受酸的催化,并主要是在痕量水相中进行,而十二烷基苯磺酸不溶于水,从而减少了副反应的发生.因此,与对甲苯磺酸相比,十二烷基苯磺酸对多糖的生成有一定的抑制作用.

图 2 是反应温度对反应时间的影响.反应时间是指用 Fehling 试剂检测不到单糖的时间.可见,随着反应温度的提高,两种催化剂作用下的反应时间都有所缩短,反应速度加快,但在较高的反应温度下,反应时间趋于不变.十二烷基苯磺酸催化下的反应时间明显短于对甲苯磺酸催化下的反应时间,表明十二烷基苯磺酸的催化活性明显高于对甲苯磺酸.葡萄糖为热敏物质,温度过高则产物颜色加深,影响产品质量,因而反应温度不宜过高.

烷基糖苷产品的得率定义为所得产品扣除其中含有的残醇、多糖和水之后的质量与投入的反应原料葡萄糖质量的百分比.理论上烷基糖苷的得率为 156.7%.图 3 是反应温度对糖苷得率的影响.可见,在对甲苯磺酸催化下糖苷得率在较低反应温度下是随着反应温度的提高而增加的,在 115 时达到了 150%左右.但随后温度再升高糖苷得率反而呈下降趋势,这是

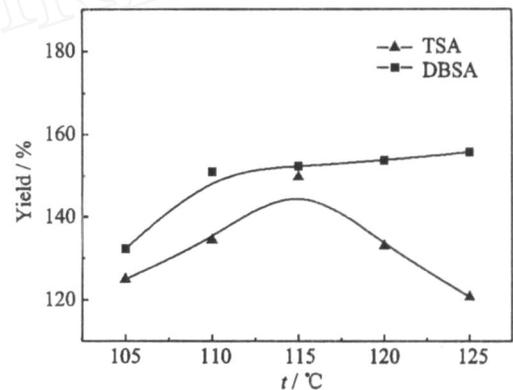


图 3 反应温度对糖苷得率的影响

Fig. 3 Effect of reaction temperature on APG yield

因为在较高的温度下更有利于糖环和糖环之间的副反应,生成了多糖.而在十二烷基苯磺酸催化下糖苷得率随着反应温度的提高而增加,但在较高的反应温度下增加幅度较小.综合考虑,在对甲苯磺酸催化下,选取反应温度 115 较为合适;而在十二烷基苯磺酸催化下,可选取反应温度 115~120.

2.2 反应原料配比对反应结果的影响

在反应温度 115, 催化剂用量为葡萄糖的 1% (摩尔分数), 真空度 96.69 kPa 的条件下,不同反应原料配比即醇糖比对反应结果的影响见表 1.

可见,反应产物中多糖的含量随着醇糖比的提高

表 1 醇糖比对反应结果的影响

Tab. 1 Effect of mole ratio of alcohol to glucose on reaction results

醇糖比	反应时间/h		多糖含量/%		糖苷得率/%	
	TSA	DBSA	TSA	DBSA	TSA	DBSA
3 1	8	5.5	3.97	3.74	118.74	146.97
4 1	7.5	5	3.65	2.50	134.4	150.87
5 1	6.5	4.5	3.39	1.94	149.63	152.23
6 1	7	5	2.86	1.57	150.46	155.81

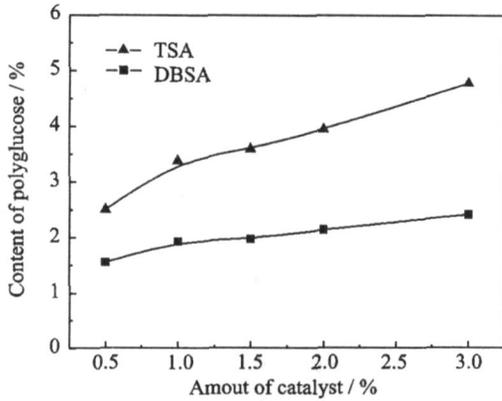


图 4 催化剂用量对多糖含量的影响

Fig. 4 Effect of amount of catalyst used on content of polyglucose

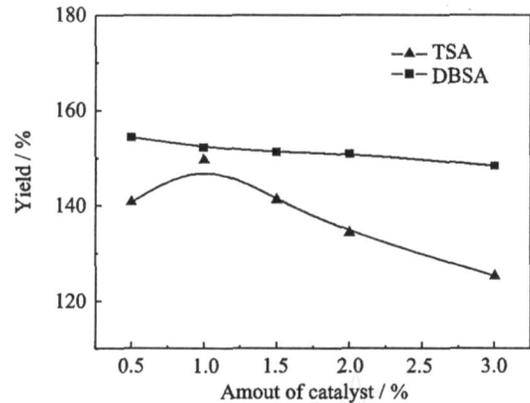


图 5 催化剂用量对反应时间的影响

Fig. 5 Effect of amount of catalyst used on reaction time

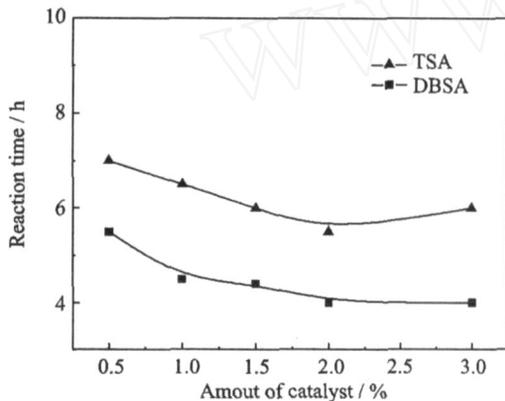


图 6 催化剂用量对糖苷得率的影响

Fig. 6 Effect of amount of catalyst used on APG yield

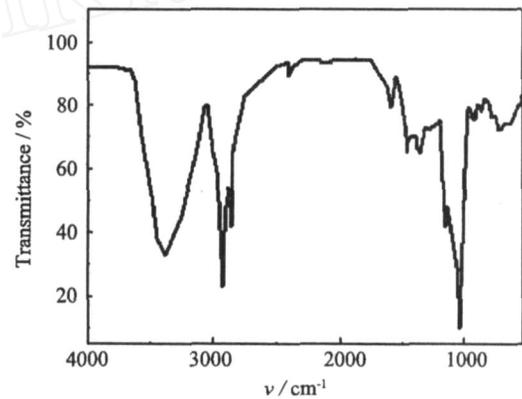


图 7 APG样品的红外光谱图

Fig. 7 IR spectrum of APG sample

而逐步下降.这是因为醇糖比提高后,糖环与醇的反应更容易,而糖环与糖环之间的反应减少,导致多糖的含量下降.反应产物中多糖的含量在十二烷基苯磺酸催化下较小,说明十二烷基苯磺酸催化剂能够对糖环与糖环之间的反应起一定的抑制作用,能够减少副反应的发生.

随着醇糖比的提高,反应时间基本上是趋于缩短的,这是因为醇糖比增加,增强了葡萄糖的分散效果,在醇中溶解的葡萄糖也增加了,从而加快了反应的进行.但当醇糖比提高到一定程度时,反应时间不再缩短,甚至还会延长,这可能是过多的醇的稀释作用而降低了催化剂的浓度造成的.可以看出在相同的反应条件下,十二烷基苯磺酸做催化剂时的反应时间明显短于对甲苯磺酸做催化剂时的反应时间.

产品得率随着醇糖比的提高而增加.这是因为醇糖比提高后,由于稀释效应,烷基单苷继续与葡萄糖反应的几率减少,导致产品中烷基单苷含量增加,而烷基多苷含量减少,即产品的平均聚合度下降了,从而表现为产品得率的增加.但产品的平均聚合度偏低会影响

其水溶性,因而醇糖比不宜过高.况且过高的醇糖比还会增加后续脱醇的负担.在醇糖比 6 : 1 时,虽然得率较高,但薄层色谱分析表明,产物中只有单苷、二苷和极少量的三苷,而没有多苷,不符合烷基糖苷产品要求.因此,选取适宜的醇糖比为 5 : 1.

2.3 催化剂用量对实验结果的影响

在醇糖比 5 : 1 (摩尔比),反应温度 115 ℃,真空度 96.69 kPa 的条件下,不同的催化剂用量对反应结果的影响见图 4~6. 催化剂用量加大,反应的副反应增多,而催化剂用量较小则反应速度较慢,可见在两种催化剂分别作用下,随着催化剂用量的增加,多糖的含量上升.

在十二烷基苯磺酸催化下,反应时间(用 Fehling 试剂检测不到单糖的时间)随着催化剂用量的减小而延长,这是因为催化剂用量减小,催化剂浓度变低,活性中心减少,从而使反应变慢.同样催化剂用量下,十二烷基苯磺酸催化下所需的反应时间较短,表明十二烷基苯磺酸的催化活性比对甲苯磺酸高.

2.4 真空度的影响

月桂醇与葡萄糖的反应生成烷基糖苷的同时,还副产水.维持较高的真空度有利于脱除反应生成的水,从而打破反应平衡的限制,使反应继续进行完全.但真空度过高,将增加动力消耗和月桂醇挥发损失.本实验控制体系真空度为 96.69 kPa 较为合适.

2.5 产品分析鉴定与性能测定

将自制的烷基糖苷样品进行了红外光谱测定,所得结果见图 7.可见在 1590 cm^{-1} 有明显的糖苷特征吸收峰,与文献提供的谱图相符合^[6].谱图解析如下: 3381 cm^{-1} 为 OH 的伸缩振动, 2922 cm^{-1} 和 2853 cm^{-1} 为甲基、亚甲基的伸缩振动, 1590 cm^{-1} 为 C - O - C 骨架振动, 1460 cm^{-1} 和 1351 cm^{-1} 为甲基、亚甲基弯曲振动, 1033 cm^{-1} 为 C - O - C 伸缩振动, 717 cm^{-1} 为长链烷基的骨架振动.薄层色谱分析表明,展开后可见四个斑点,依次为单苷、二苷、三苷和多苷,与文献相符^[4].配制不同浓度的烷基糖苷样品水溶液,并在 25℃ 时测定了其表面张力,结果见表 2.可见,当在纯水中加入 0.0125% (质量分数) 的烷基糖苷后,表面张力即从纯水的 $7.197 \times 10^{-2}\text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 降到 $2.56 \times 10^{-2}\text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$,显示了良好的表面活性.由表面张力对浓度对数作图,得到临界胶束浓度为 0.0067% (质量分数).

表 2 烷基糖苷的表面张力
Tab.2 Surface tension of APG

$d/\%$	0	0.0016	0.0031	0.0125	0.05	0.2
$\times 10^2 /$ ($\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$)	7.197	6.010	4.390	2.560	2.526	2.520

3 结 论

(1) 一步法制备烷基糖苷,在反应温度 115℃、真空度 96.69 kPa、醇糖比 5:1 (摩尔比)、催化剂用量为 1% 的工艺条件下,采用对甲苯磺酸作催化剂时,烷基糖苷的得率可达 149.63%,副产物多糖的含量为 3.39%,所需反应时间为 6.5 h;而当采用十二烷基苯磺酸作催化剂时,烷基糖苷的得率可达 152.23%,副产物多糖的含量为 1.94%,所需反应时间为 4.5 h.十二烷基苯磺酸催化剂在各项指标上均优于对甲苯磺酸催化剂.

(2) 烷基糖苷降低表面张力作用显著,具有良好的表面活性,其临界胶束浓度为 0.0067%.

参考文献:

- [1] 王军,张高勇.烷基多苷及衍生物[M].北京:中国轻工业出版社,2001.
- [2] Wuest W, Wollmann J, Eskuchen R. Modified process for the direct production of alkyl glycosides: US, 5559219 [P]. 1996-09-24.
- [3] Sawada H, Nagumo H, Koike T. Process for production of alkyl glycoside stable in hue and odor: US, 6166189 [P]. 2000-12-26.
- [4] Waldhoff H, Scherler J, Schmitt M. Alkyl polyglycosides (APG)-analysis of raw material; determination in products and environmental matrices [C]//Proceedings of the 4th World Surfactant Congress. Barcelona, 1996, 507 - 518.
- [5] 黎四芳,张海广,刘龙敏,等.烷基糖苷中残醇分析方法的改进[J].化学工程,2002,30:351 - 353.
- [6] 欧阳新平,邱学青,蓝仁华.十二烷基多苷的红外谱图研究[J].精细化工,2001,18(3):176 - 177.

Preparation of Alkyl Polyglucoside by One Step Reaction

LI Si-fang, TU Song, LIU Hai, CHEN Qiang, SHI Fu-hua

(Department of Chemical and Biochemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Alkyl polyglucosides were prepared from glucose and lauryl alcohol by one step reaction using *p*-toluenesulfonic acid and dodecyl benzene sulfonic acid as catalysts respectively. The effects of reaction temperature, mole ratio of alcohol to glucose and the amount of catalyst used on product yield, reaction time and content of polyglucose were researched. Appropriate operation conditions for preparation of alkyl polyglucoside are as follows: reaction temperature 115℃, degree of vacuum 96.69 kPa, mole ratio of alcohol to glucose 5:1 and the amount of catalyst used 1%. Yield of alkyl polyglucoside was reached up to 149.63% after reaction for 6.5 h by using *p*-toluenesulfonic acid as catalyst, while yield of alkyl polyglucoside was reached up to 152.23% after reaction for 4.5 h by using dodecyl benzene sulfonic acid as catalyst. The sample prepared was studied using infrared spectrum. The surface tensions were measured in different concentrations of aqueous alkyl polyglucoside.

Key words: alkyl polyglucoside; glucose; lauryl alcohol