



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 02803642.5

[45] 授权公告日 2005 年 7 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 1209366C

[22] 申请日 2002. 1. 17 [21] 申请号 02803642.5

[30] 优先权

[32] 2001. 1. 18 [33] KR [31] 2001/2787

[86] 国际申请 PCT/KR2002/000076 2002. 1. 17

[87] 国际公布 WO2002/057282 英 2002. 7. 25

[85] 进入国家阶段日期 2003. 7. 11

[71] 专利权人 赵仁浩

地址 韩国忠清北道清州市

[72] 发明人 赵仁浩

审查员 陈 真

[74] 专利代理机构 广州华进联合专利商标代理有限公司

代理人 郑小粤 胡 杰

权利要求书 3 页 说明书 13 页

[54] 发明名称 碳水化合物脂肪酸酯的制备

[57] 摘要

本发明是制备碳水化合物脂肪酸酯的方法，包括以下步骤：将碳水化合物或其衍生物的水溶液和脂肪酸盐一起乳化成乳化液，将乳化液脱水成固相，让所述固相与脂肪酸酯进行酯基交换反应。

1. 一种碳水化合物或其衍生物与脂肪酸酯酯基互换的碳水化合物脂肪酸制备方法，其特征是，包括以下步骤：
- 将碳水化合物或其衍生物的水溶液和脂肪酸盐一起乳化成乳化液；
- 5 将乳化液脱水成固相；
- 让固相与脂肪酸酯进行酯基交换生成碳水化合物脂肪酸酯；
- 对碳水化合物脂肪酸酯进行提纯。
2. 根据权利要求1所述的方法，其特征是，乳化步骤是用乳化促进剂进行的。
3. 根据权利要求1所述的方法，其特征是，酯基交换步骤是在酯基交换催化剂的存在下
- 10 进行的。
4. 根据权利要求1所述的方法，其特征是，乳化步骤是在酯基交换催化剂的存在下进行的。
5. 根据权利要求1所述的方法，其特征是，碳水化合物或其衍生物是从单糖、双糖、多糖、它们的衍生物与混合物构成的一组物质中选出的。
- 15 6. 根据权利要求5所述的方法，其特征是，碳水化合物是糖。
7. 根据权利要求6所述的方法，其特征是，糖是从蔗糖、葡萄糖、果糖、半乳糖、6-去氧半乳糖、木醛糖、核酸糖、树胶醛糖、乳糖、麦芽糖、帕拉金糖、蜜二糖、太洛糖、2-去氧葡萄糖、甘露糖、6-去氧甘露糖、槐糖、绵白糖与纤维二糖过程的一组糖中选出的。
8. 根据权利要求1所述的方法，其特征是，脂肪酸盐是从  $C_8-C_{22}$  的脂肪酸碱金属盐与
- 20 碱土金属盐及其混合物构成的一组物质中选出的。
9. 根据权利要求8所述的方法，其特征是，脂肪酸盐是  $C_8-C_{22}$  的脂肪酸钾盐、钠盐和钙盐。
10. 根据权利要求2所述的方法，其特征是，乳化促进剂是从氢、氧、氮、过氧化氢、硝酸氧化物、二氧化氮、氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化锂、过氧化钾、过氧化钠、过氧化锂、
- 25 碳酸钾、碳酸钠、碳酸锂、重碳酸钾、重碳酸钠、重碳酸锂、甲酸钾、甲酸钠、甲酸锂、乙酸钾、乙酸钠、乙酸锂、丙酸钾、丙酸钠、丙酸锂、丁酸钾、丁酸钠、丁酸锂及其混合物构成的一组物质中选出的。
11. 根据权利要求1所述的方法，其特征是，脂肪酸酯是  $C_6-C_{22}$  的脂肪酸酯。

12. 根据权利要求 11 所述的方法, 其特征是, 脂肪酸酯是一种  $C_8-C_{22}$  的脂肪酸或  $C_6-C_{22}$  的脂肪酸的混合物与从  $C_1-C_5$  的单元醇、多元醇与其混合物构成的一组物质中选出的的一种醇酯化制取的产品。

13. 根据权利要求 12 所述的方法, 其特征是, 醇为甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、乙二醇、  
5 丙二醇、丁二醇、丙三醇、山梨糖醇与异戊四醇。

14. 根据权利要求 13 所述的方法, 其特征是, 醇为甲醇、乙醇或丙醇。

15. 根据权利要求 3 或 4 所述的方法, 其特征是, 酯基交换催化剂是从氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化锂、过氧化钾、过氧化钠、过氧化锂、碳酸钾、碳酸钠、碳酸锂、重碳酸钾、  
10 重碳酸钠、重碳酸锂、甲酸钾、甲酸钠、甲酸锂、乙酸钾、乙酸钠、乙酸锂、丙酸钾、丙酸钠、丙酸锂、丁酸钾、丁酸钠与丁酸锂及其混合物构成的一组物质中选出的。

16. 根据权利要求 15 所述的方法, 其特征是, 酯基交换催化剂是碳酸钾或氢氧化钾。

17. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征是, 脂肪酸酯是  $C_{16}-C_{22}$  的脂肪酸酯, 酯基交换步骤在  $140-165^{\circ}\text{C}$  的温度下进行 2-4 小时。

18. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征是, 脂肪酸酯是  $C_6-C_{15}$  的脂肪酸酯, 酯基交换  
15 步骤在  $150-175^{\circ}\text{C}$  的温度下进行 6-8 小时。

19. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征是, 酯基交换步骤是在  $0-60\text{ mmHg}$  的压力下进行的。

20. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征是, 提纯步骤包括:

在酯基交换后的反应混合物中混合入水或一种有机溶剂, 进行搅拌使其乳化, 有机溶剂  
20 的沸点低于水;

在乳化液中加入中性盐的水溶液, 形成含碳水化合物脂肪酸酯, 脂肪酸盐, 以及未反应的脂肪酸酯的有机层, 以及含未反应的碳水化合物及其衍生物的水层;

利用盐在低沸点有机溶剂中的低溶解度让脂肪酸盐在有机层中沉淀, 将沉淀从液体中分离出来;

25 加水将液体分为水相与有机相, 上述水相含高 HLB 值的碳水化合物脂肪酸酯, 上述有机相含低 HLB 值的碳水化合物脂肪酸酯及未反应脂肪酸酯;

将高与低 HLB 值的碳水化合物脂肪酸酯分别从水相与有机相中分离出来。

21. 根据权利要求 20 所述的方法, 其特征是, 用包括下列步骤的工艺将含高 HLB 值的碳水化合物脂肪酸酯从水相中分离出来:

在水相中加入低沸点有机溶剂与中性盐饱和水溶液，形成有机层与水层；

在残留物中混合入低沸点有机溶剂，得到碳水化合物脂肪酸酯的沉淀，通过过滤将沉淀物从液体中分离出来；

5 将有机溶剂从残留的液体中除去，接着将残留物与低沸点有机溶剂混合，得到碳水化合物脂肪酸酯的沉淀，过滤沉淀物。

22. 根据权利要求 20 所述的方法，其特征是，用包括下列步骤的工艺将含低 HLB 值的碳水化合物脂肪酸酯从有机相中分离出来：

在真空中蒸馏有机相，形成泥浆，然后向其加入低沸点有机溶剂，形成沉淀，用过滤法将沉淀与液体分离；

10 用有机溶剂进行洗涤，干燥，回收碳水化合物脂肪酸酯；

将有机溶剂从液体中除去，接着在残留物中混合入低沸点有机溶剂，得到碳水化合物脂肪酸酯的沉淀，过滤沉淀物。

23. 根据权利要求 20 至 22 之中任何一项权利要求所述的方法，其特征是，有机溶剂是从含 1—4 个碳原子的脂肪醇，含 3—6 个碳原子的酮，含 3—5 个碳原子的酯，含 1—4 个碳原子的卤素化合物及其混合物构成的一组物质中选出的。

24. 根据权利要求 23 所述的方法，其特征是，连续步骤所用有机溶剂是互不相同的。

25. 根据权利要求 20 至 22 之中任何一项权利要求所述的方法，其特征是，中性盐是从氯化钠、氯化钾、氯化锂、溴化钠、溴化钾、溴化锂、碘化钠、碘化钾、碘化锂，元明粉及其混合物构成的一组物质中选出的。

20 26. 一种从碳水化合物或其衍生物与脂肪酸酯进行酯基交换的反应混合物中提纯碳水化合物或其衍生物脂肪酸酯的方法，其特征是，包括下列步骤：

在反应混合物中混入水和一种沸点低于水的有机溶剂，进行搅拌形成乳化液；

在乳化液中加入中性盐的水溶液，形成含碳水化合物脂肪酸酯，脂肪酸盐，以及未反应的脂肪酸酯的有机层，以及含未反应的碳水化合物及其衍生物的水层；

25 利用盐在低沸点有机溶剂中的低溶解度让脂肪酸盐在有机层中沉淀，将沉淀从液体中分离出来，加水将液体分为水相与有机相，上述水相含高 HLB 值的碳水化合物脂肪酸酯，上述有机相含低 HLB 值的碳水化合物脂肪酸酯及未反应脂肪酸酯；

将高与低 HLB 值的碳水化合物脂肪酸酯分别从水相与有机相中分离出来。

## 碳水化合物脂肪酸酯的制备

### 发明的技术领域

5 本发明涉及一种能广泛应用于食品、药品与化妆品工业的碳水化合物或其衍生物的脂肪酸酯的制备方法。

### 发明的背景

常被称为糖酯的糖类脂肪酸酯，除其分散性极好外，也非常适合于作乳化剂用。

10 另外，由于可分解为天然成分的糖酯无毒、无味、无气味，对眼睛与皮肤无刺激性，所以在食品、药品与化妆品工业中特别有用。20世纪50年代末到60年代初，人们十分注重能够取代用于洗涤剂、药品、化妆品、沐浴剂与食品的天然表面活性剂的表面活性剂的开发。过去，有些脂肪酸酯是可以用石油衍生物制的表面活性剂取代的。但是，由于这类表面活性剂质量不太好，人们注重利用可从牛油与植物油脂制成的脂肪酸来生产表面活性剂。在开发出来的表面活性剂中，最有吸引力的是糖类脂肪酸酯。

15 几十年来，许多研究人员极有兴趣地对糖类脂肪酸酯进行了广泛的研究，因为它们可以从很容易获得的天然材料，如糖类、牛油与植物油脂制取。

一般说来，糖类、牛油与植物油脂对皮肤没有刺激性，心理上也能被接受，而且可以被微生物分解为无毒的材料。由于有心理与环保方面的优点，糖类、牛油与植物油脂被广泛用作化妆品、药品、食品、饲料以及蔬菜保鲜用农用化学品的添加剂。

20 用于制备糖类脂肪酸酯的具代表性的糖类有蔗糖、绵白糖、失水葡萄糖，最典型的是蔗糖。用于合成脂肪酸酯的脂肪酸，有代表性的是月桂酸、豆蔻酸、棕榈酸与硬脂酸。此外，甲醇软脂酸、甲醇硬脂酸与甲醇月桂酸酯等脂肪酸酯对用酯基交换法制备糖类脂肪酸酯也是很有用的。

25 制备糖类脂肪酸酯的方法可粗分为(1)用氯化脂肪酸或无水脂肪酸的直接酯化法，(2)用含低级醇的脂肪酸酯的交互酯化法，以及(3)在有脂肪分解酵素等酶的存在下进行酯化的酶催化法。

直接酯化法由于其经济上的弱点，主要是在开发早期用于实验室制造糖类脂肪酸酯，没有能进入商业阶段。

酶催化法尽管前景依然还有吸引力，但也没有成功进入商业阶段。

30 现阶段工业上实际应用的方法是在碱性催化剂存在下用糖类与甲醇脂肪酸酯交互酯化。

但是，这种方法的缺点是不将脱水溶剂 N，N-二甲替甲酰胺 (DMF) 或二甲亚砜 (DMSO) 从反应混合物中完全除去，产品就不能用作食品添加剂。交互酯化法公开于 1959 年 7 月 7 日授权的第 2, 893, 990 号美国专利中。交互酯化后很难仅将糖类脂肪酸酯从反应混合物中分离出来，因为反应混合物中含各种材料，包括糖类脂肪酸酯，碱性催化剂，脱水溶剂，未反应的糖类，未反应的酯以及备分解的化合物。

制备糖类脂肪酸酯，特别是蔗糖脂肪酸酯的透明乳化法是公知的方法。根据 1972 年 2 月 22 日授予欧西鲍的第 3, 644, 333 号美国专利，按照透明乳化法，蔗糖与脂肪酸酯同乳化剂一起在溶液，例如水中进行混合，生成透明的乳化液，然后在碱性条件下加热到 60°C 至 200°C 制取蔗糖脂肪酸酯。但是，含产品的混合物中业含许多其他材料，如未反应的原料，即蔗糖与脂肪酸酯，原料被分解生成的材料以及催化剂。

尽管专利与其他论文中对乳化剂的研究提出了许多必要条件，但是要注意到在传统的条件下，反应混合物不可能达到第 3, 644, 333 号美国专利的例 V 的乳化状态的。该引为参考的专利的发明人也坦承产品收率低达 30-35%。更糟糕的是，还很难将所需的产品从含各种副产品与反应物的反应混合物中分离出来。

按照透明乳化法的一个典型例子，可以得到下述的反应结果：

(a) 反应物：

蔗糖	80.4 重量份
甲醇硬脂酸	75 重量份
硬脂酸钠	12.3 重量份
硬脂酸钾	12.3 重量份
碳酸钾	0.75 重量份
水	166.8 重量份

(b) 产品

蔗糖单硬脂酸酯 40.5 重量份

从上面的结果可以看出传统的透明乳化法不仅产品收率低，而且残留了大量的硬脂酸钠与碱性脂肪酸酯，因此不符合美国食品与药品管理局关于产品中残留物不得超过 2% 的规定。

美国还找到了糖类脂肪酸酯的另一种制备方法。授予富济的第 3, 714, 144 号美国专利公开的方法是将脂肪酸的钠盐钾盐与锂盐溶解于融化的蔗糖中，在 [170-190°C] 的温度下相互反应 2-20 分钟。但是，富济的方法还是有产品收率低，很难将所需产品从蔗糖与碱金属分离的缺点。另外，富济的方法与欧西鲍的方法一样，从产品质量看，不如采用溶剂的工业方法。

## 发明的说明

因此，本发明的一个目的是要解决上述现有技术存在的问题，提供一种收率高、经济效益好的脂肪酸酯制备方法。

5 根据本发明，本发明上述目的是通过提供一种碳水化合物或其衍生物与脂肪酸酯酯基互  
换的碳水化合物脂肪酸酯制备方法而实现的，其步骤包括：将碳水化合物或其衍生物的水溶液和脂肪酸盐一起乳化成乳化液；将乳化液脱水成固相；让固相与脂肪酸酯进行酯基交换生成碳水化合物脂肪酸酯；对碳水化合物脂肪酸酯进行提纯。

10 所述提纯步骤包括：在酯基交换后的反应混合物中混合入水或一种有机溶剂，进行搅拌使其乳化，有机溶剂的沸点低于水；在乳化液中加入中性盐的水溶液，形成含碳水化合物脂肪酸酯，脂肪酸盐，以及未反应的脂肪酸酯的有机层，以及含未反应的碳水化合物及其衍生物的水层；利用盐在低沸点有机溶剂中的低溶解度让脂肪酸盐在有机层中沉淀，将沉淀从液体中分离出来；加水将液体分为水相与有机相，上述水相含高 HLB 值的碳水化合物脂肪酸酯，上述有机相含低 HLB 值的碳水化合物脂肪酸酯及未反应脂肪酸酯；将高与低 HLB 值的碳水化合物脂肪酸酯分别从水相与有机相中分离出来。

15 将含高 HLB 值的碳水化合物脂肪酸酯从水相中分离出来的步骤包括：在水相中加入低沸点有机溶剂与中性盐饱和水溶液，形成有机层与水层；在残留物中混合入低沸点有机溶剂，得到碳水化合物脂肪酸酯的沉淀，通过过滤将沉淀物从液体中分离出来；将有机溶剂从残留的液体中除去，接着将残留物与低沸点有机溶剂混合，得到碳水化合物脂肪酸酯的沉淀，过滤沉淀物。

20 将含低 HLB 值的碳水化合物脂肪酸酯从有机相中分离出来的步骤包括：在真空中蒸馏有机相，形成泥浆，然后向其加入低沸点有机溶剂，形成沉淀，用过滤法将沉淀与液体分离；用有机溶剂进行洗涤，干燥，回收碳水化合物脂肪酸酯；将有机溶剂从液体中除去，接着在残留物中混合入低沸点有机溶剂，得到碳水化合物脂肪酸酯的沉淀，过滤沉淀物。

25 本发明还提供一种从碳水化合物或其衍生物与脂肪酸酯进行酯基交换的反应混合物中提纯碳水化合物或其衍生物脂肪酸酯的方法，其特征是，包括下列步骤：

在反应混合物中混入水和一种沸点低于水的有机溶剂，进行搅拌形成乳化液；

在乳化液中加入中性盐的水溶液，形成含碳水化合物脂肪酸酯，脂肪酸盐，以及未反应的脂肪酸酯的有机层，以及含未反应的碳水化合物及其衍生物的水层；

利用盐在低沸点有机溶剂中的低溶解度让脂肪酸盐在有机层中沉淀，将沉淀从液体中分离出来，加水将液体分为水相与有机相，上述水相含高 HLB 值的碳水化合物脂肪酸酯，上述有机相含低 HLB 值的碳水化合物脂肪酸酯及未反应脂肪酸酯；

将高与低 HLB 值的碳水化合物脂肪酸酯分别从水相与有机相中分离出来。

5

### 实施发明的最佳方式

#### 糖类脂肪酸酯的制备

在本发明中，糖类脂肪酸酯制备的第一步是将碳水化合物或其衍生物溶解于水。在碳水化合物的水溶液里加入脂肪酸盐进行乳化，将乳化液脱水成固相，与脂肪酸酯进行反应生成

10

碳水化合物脂肪酸酯。

在制备乳化液时用作原料的碳水化合物或其衍生物是从单糖、双糖、多糖、它们的衍生物与混合物构成的一组物质中选出的。最好是蔗糖、葡萄糖、果糖、半乳糖、6-去氧半乳糖、木醛糖、核酸糖、树胶醛糖、乳糖、麦芽糖、帕拉金糖、蜜二糖、太洛糖、2-去氧葡萄糖、甘露糖、6-去氧甘露糖、槐糖、绵白糖与纤维二糖。

15

适合用于制备乳化液的脂肪酸盐是从含 8—22 个碳原子的脂肪酸碱金属盐（例如钾与钠盐）与碱土金属盐（例如钙盐）及其混合物构成的一组物质中选出的。

20

为了促进碳水化合物水溶液的乳化，采用了乳化促进剂。乳化促进剂的例子包括氢、氧、氮、过氧化氢、硝酸氧化物、二氧化氮、氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化锂、过氧化钾、过氧化钠、过氧化锂、碳酸钾、碳酸钠、碳酸锂、重碳酸钾、重碳酸钠、重碳酸锂、甲酸钾、甲酸钠、甲酸锂、乙酸钾、乙酸钠、乙酸锂、丙酸钾、丙酸钠、丙酸锂、丁酸钾、丁酸钠与丁酸锂。氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化锂、过氧化钾、过氧化钠、过氧化锂、碳酸钾、碳酸钠、碳酸锂、重碳酸钾、重碳酸钠、重碳酸锂、甲酸钾、甲酸钠、甲酸锂、乙酸钾、乙酸钠、乙酸锂、丙酸钾、丙酸钠、丙酸锂，丁酸钾、丁酸钠与丁酸锂还可以在后面的酯基交换中起催化剂的作用。

25

根据本发明，碳水化合物或其衍生物与脂肪酸酯的反应，即为生成碳水化合物脂肪酸酯进行的酯基交换不是在乳化条件下进行的，而是在将乳化剂完全脱水后得到的均匀固体微粒中进行的。

30

为了找到酯基交换的最佳条件，采用傅立叶转换红外 (FI-IR) 分光镜与薄层光谱 (TLC) 分析仪对反应混合物与生成物进行分析。结果表明酯基交换在加热到 130—140°C 的反应物中添加催化剂后，能在 140—175°C 的温度下有效地进行。酯基交换反应可以在大气压下进行，

也可以在 0—60 mmHg 的减压下进行，最好在减压下进行。但是，应当知道酯基交换的条件并不对本发明有什么限制。

酯基交换反应的时间与温度条件取决于所用脂肪酸碳链的长度。所用脂肪酸的碳链长，酯基交换就可在较短的时间内，在较低的温度下完成。例如，当脂肪酸的碳链长度为 16 以上  
5 时，反应最好在 140—160°C 的温度下 2—4 小时内进行。当碳链长度为 16 以下时，反应时间就要延长到 6—8 小时，反应温度要提高到 150—175°C。

适用于本发明的酯基交换的是  $C_6-C_{22}$  的脂肪酸酯。特别适用的是一种或一种以上的  $C_6-C_{22}$  的脂肪酸与一种或一种以上  $C_1-C_5$  的单元醇或多元醇酯化制取的  $C_6-C_{22}$  的脂肪酸酯。 $C_1-C_5$  单元或多元醇的优选的例子包括甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、乙二醇、丙二醇、丁二醇、  
10 丙三醇、山梨糖醇与异戊四醇。

用来生产高纯度糖类脂肪酸酯最好的是带低沸点醇基，如甲醇，乙醇与丙醇的脂肪酸酯。

如上所述，脂肪酸酯与醇的酯基交换可以在有催化剂存在下进行。合适的催化剂是从氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化锂、过氧化钾、过氧化钠、过氧化锂、碳酸钾、碳酸钠、碳酸锂、重碳酸钾、重碳酸钠、重碳酸锂、甲酸钾、甲酸钠、甲酸锂、乙酸钾、乙酸钠、乙酸锂、丙  
15 酸钾、丙酸钠、丙酸锂、丁酸钾、丁酸钠与丁酸锂及其混合物构成的一组物质中选出的。最好是钾盐，如碳酸钾或氢氧化钾。

#### 碳水化合物脂肪酸酯的提纯

碳水化合物或其衍生物与脂肪酸酯进行酯基交换后，还要有一道工序将碳水化合物的脂肪酸酯从反应混合物中分离出来。这时可以采用传统的提纯工艺，但是本发明采用下述工艺  
20 来提高效率。

(i) 在酯基交换后的反应混合物中加入水和一种沸点低于水的有机溶剂，接着进行搅拌使其乳化。适用于制备乳化液的有机溶剂是从含 1—4 个碳原子的脂肪醇，含 3—6 个碳原子的酮，含 3—6 个碳原子的醚，含 3—5 个碳原子的酯，含 1—4 个碳原子的卤素化合物及其混合物构成的一组物质中选出的。

25 (ii) 加入中性盐的水溶液将乳化液分成两相：含所需碳水化合物脂肪酸酯，脂肪酸盐，以及未反应的脂肪酸酯的有机相；以及含未反应的碳水化合物及其衍生物的水相。该两相可以用简单的物理操作分离。中性盐最好是从氯化钠、氯化钾、氯化锂、溴化钠、溴化钾、溴化锂、碘化钠、碘化钾、碘化锂、元明粉及其混合物构成的一组物质中选出。

(iii) 分离后，将有机相与低沸点有机溶剂混合，将溶解度低的脂肪酸盐沉淀出来。

有机溶剂是从  $C_4-C_8$  的醚,  $C_3-C_6$  的酮,  $C_3-C_5$  的酯及其混合物构成的一组物质中选出的。通过过滤将含碳水化合物脂肪酸酯及未反应的脂肪酸酯的水相从脂肪酸盐的固相分离出来。

(iv) 在滤出液中加入水, 形成含高 HLB 值的碳水化合物脂肪酸酯的水相与含低 HLB 值的碳水化合物脂肪酸酯及未反应脂肪酸酯的有机相。该两相可以用简单的物理方法分离。

5 (v) 对含高 HLB 值的碳水化合物脂肪酸酯的水相与含低 HLB 值的碳水化合物脂肪酸酯及未反应脂肪酸酯的有机相分别进行下述的提纯以回收碳水化合物脂肪酸酯。

从水相中分离高 HLB 值的碳水化合物脂肪酸酯的工艺如下:

(A-1) 在水相中加入低沸点有机溶剂与中性盐饱和水溶液使 HLB 值的碳水化合物脂肪酸酯在有机相中而不是在所得的水相中浓缩。该两相可以很容易用物理方法分离。适用于此  
40 的有机溶剂是从含 3-6 个碳原子的酮, 含 1-4 个碳原子的卤素化合物, 含 3-5 个碳原子的酯及其混合物构成的一组物质中选出的。

(A-2) 用真空蒸发法将有机溶剂从含碳水化合物脂肪酸酯的有机相中除去, 在残留物中加入低沸点有机溶剂形成沉淀, 然后通过过滤得到沉淀物。低沸点有机溶剂最好是从  $C_1-C_4$  的脂肪醇,  $C_3-C_6$  的酮,  $C_3-C_5$  的酯及其混合物构成的一组物质中选出。

15 (A-3) 用低沸点有机溶剂洗涤沉淀物, 干燥后得到碳水化合物脂肪酸酯(用蔗糖时, 单酯成分达 60-70%左右)。洗涤用有机溶剂最好是从  $C_3-C_6$  的酮,  $C_4-C_8$  的醚,  $C_3-C_5$  的酯及其混合物构成的一组物质中选出的。

(A-4) 将有机溶剂从(A-2)得到的沉淀物中除去, 在残留物(用蔗糖时为一种淡黄色软物质)中加入低沸点溶剂, 让碳水化合物脂肪酸酯沉淀。蔗糖脂肪酸酯含单酯含量为 80-  
20 95%左右。适用于该步骤的低沸点溶剂是从  $C_1-C_4$  的脂肪醇,  $C_4-C_8$  的醚,  $C_3-C_5$  的酯及其混合物构成的一组物质中选出的。

对含低 HLB 值的碳水化合物脂肪酸酯及未反应脂肪酸酯的有机相进行下述的分离工艺。

(B-1) 通过真空蒸馏, 含低 HLB 值的碳水化合物脂肪酸酯及未反应脂肪酸酯的有机相被浓缩成泥浆状, 然后向其加入低沸点有机溶剂, 形成沉淀, 用过滤法将沉淀与液相分离。  
25 有机溶剂最好是从含 1-4 个碳原子的卤素化合物, 含 3-6 个碳原子的酮, 含 3-5 个碳原子的酯, 及其混合物构成的一组物质中选出的。

(B-2) 用有机溶剂洗涤沉淀物, 干燥后得到碳水化合物脂肪酸酯(用蔗糖时, 单酯成分为 0-10%)。

(B-3) 将有机溶剂从 (B-1) 得到的沉淀物中除去, 得到一种软物质。在残留物中加入低沸点有机溶剂, 形成沉淀。适用于沉淀的低沸点有机溶剂最好是从  $C_3-C_6$  的酮,  $C_3-C_5$  的酯,  $C_1-C_8$  的醚及其混合物构成的一组物质中选出的。通过过滤将沉淀物从液相中分离出来。未反应的脂肪酸酯依然溶解在液相中, 可以用真空蒸馏将其分离出来。用有机溶剂洗涤沉淀物, 干燥后得到碳水化合物脂肪酸酯 (用蔗糖时, 单酯成分为 20-40% 左右)。在所有的提纯步骤中, 有机溶剂是从含 1-4 个碳原子的脂肪醇, 含 3-6 个碳原子的酮, 含 4-8 个碳原子的醚, 含 3-5 个碳原子的酯, 含 1-4 个碳原子的卤素化合物及其混合物构成的一组物质中选出的。

每个提纯步骤得到的有用材料, 包括脂肪酸盐, 未反应的脂肪酸酯, 有机溶剂等等可以在以后的碳水化合物脂肪酸酯制备与提纯过程中使用。

本发明的提纯工艺虽然是与制备碳水化合物脂肪酸酯一起作说明的, 但是也可以很好地应用于分离用酯基交换生产的所需的酯。

在对本发明进行了总的说明后, 可以通过一些具体例子获得对发明的进一步理解, 除非另有说明, 这里举出这些例子的目的仅仅在于对发明进行说明而不是进行限制。

15

#### 例 1

将 150.0 克蔗糖溶于 100 毫升水中, 对水溶液与 50 克硬脂酸钠一起进行搅拌 1 小时, 制成乳化液。

将乳化液的水除去, 得到固体。在反应器中与 70.0 克硬脂酸甲酯一起加热。温度升到 140°C 时, 将 5.0 克碳酸钾加入反应器, 接下来在 20-60 mmHg 的压力下将温度提高到 160°C, 在这种条件下对反应混合物搅拌 4 小时。

在反应混合物中分离与提纯产品后, 分析表明添加的硬脂酸甲酯只有 6% 通过酯基交换转换成了蔗糖硬脂酸酯。通过薄层色谱法发现蔗糖硬脂酸酯中含单酯, 双酯与三酯, 其组成比例见下表 1。

25

#### 例 2

在 150 克蔗糖溶于 100 毫升水的水溶液中加入 50.0 克硬脂酸钠与 5.0 毫升 30% 的过氧化氢水溶液, 在 60°C 的温度下将溶液搅拌 1 小时。将溶液脱水得到固体, 加入 70.0 克硬脂

酸甲酯。在反应器中将混合物加热到 140°C，然后将 5.0 克碳酸钾加入反应器，在 20—60 mmHg 的压力下将温度进一步提高到 160°C，在这种条件下搅拌 4 小时。

在反应混合物中分离与提纯产品后，分析表明添加的硬脂酸甲酯通过酯基交换转换成了蔗糖硬脂酸酯的比例高达 87%。通过薄层色谱发现蔗糖硬脂酸酯中含单酯，双酯与三酯，其组成比例见下表 1。

### 例 3

在 150 克蔗糖溶于 100 毫升水的水溶液中加入 50.0 克硬脂酸钠与 5.0 克碳酸钾，接着，在 60°C 的温度下将溶液搅拌 1 小时。将溶液脱水得到固体，加入 70.0 克硬脂酸甲酯。在反应器中在 20—60 mmHg 的压力下将混合物加热到 160°C，在这种条件下搅拌 4 小时。

在反应混合物中分离与提纯产品后，分析表明添加的硬脂酸甲酯通过酯基交换转换成了蔗糖硬脂酸酯的转换率为 11%。通过薄层色谱法发现蔗糖硬脂酸酯中含单酯，双酯与三酯，其组成比例见下表 1。

### 例 4

在 150 克蔗糖溶于 100 毫升水的水溶液中加入 50.0 克硬脂酸钠与 2.3 克碳酸钾，接着，在 60°C 的温度下将溶液搅拌 1 小时。将溶液脱水得到固体，加入 70.0 克硬脂酸甲酯。在反应器中将混合物加热到 140°C，然后加入 2.7 克碳酸钾，在 20—60 mmHg 的压力下将温度进一步提高到 160°C，在这种条件下搅拌 4 小时。

在反应混合物中分离与提纯产品后，分析表明添加的硬脂酸甲酯通过酯基交换转换成了蔗糖硬脂酸酯的转换率为 15%。通过薄层色谱法发现蔗糖硬脂酸酯中含单酯，双酯与三酯，其组成比例见下表 1。

### 例 5

在 150 克蔗糖溶于 100 毫升水的水溶液中加入 50.0 克硬脂酸钠与 0.3 克碳酸钾，接着，在 60°C 的温度下将溶液搅拌 1 小时。将溶液脱水得到固体，加入 70.0 克硬脂酸甲酯。在反应器中将混合物加热到 140°C，然后加入 4.7 克碳酸钾，在 20—60 mmHg 的压力下将温度进一步提高到 160°C，在这种条件下搅拌 4 小时。

在反应混合物中分离与提纯产品后，分析表明添加的硬脂酸甲酯通过酯基交换转换成了蔗糖硬脂酸酯的转换率为 27%。通过薄层色谱法发现蔗糖硬脂酸酯中含单酯，双酯与三酯，其组成比例见下表 1。

## 例 6

在 150 克蔗糖溶于 100 毫升水的水溶液中加入 50.0 克硬脂酸钠与 0.1 克碳酸钾，接着，在 60°C 的温度下将溶液搅拌 1 小时。将溶液脱水得到固体，加入 70.0 克硬脂酸甲酯。在反应器中将混合物加热到 140°C，然后加入 1.9 克氢氧化钾，在 20-60 mmHg 的压力下将温度进一步提高到 160°C，在这种条件下搅拌 4 小时。

在反应混合物中分离与提纯产品后，分析表明添加的硬脂酸甲酯通过酯基交换转换成了蔗糖硬脂酸酯的转换率为 15%。通过薄层色谱法发现蔗糖硬脂酸酯中含单酯，双酯与三酯，其组成比例见下表 1。

## 例 7

10 在 150 克蔗糖溶于 100 毫升水的水溶液中加入 50.0 克硬脂酸钠与 0.2 克重碳酸钾，接着，在 60°C 的温度下将溶液搅拌 1 小时。将溶液脱水得到固体，加入 70.0 克硬脂酸甲酯。在反应器中将混合物加热到 140°C，然后加入 4.7 克碳酸钾，在 20-60 mmHg 的压力下将温度进一步提高到 160°C，在这种条件下搅拌 4 小时。

15 在反应混合物中分离与提纯产品后，分析表明添加的硬脂酸甲酯通过酯基交换转换成了蔗糖硬脂酸酯的转换率为 20%。通过薄层色谱法发现蔗糖硬脂酸酯中含单酯，双酯与三酯，其组成比例见下表 1。

## 例 8

20 在 150 克蔗糖溶于 100 毫升水的水溶液中加入 50.0 克硬脂酸钠与 0.2 克过氧化钠，接着，在 60°C 的温度下将溶液搅拌 1 小时。将溶液脱水得到固体，加入 70.0 克硬脂酸甲酯。在反应器中将混合物加热到 140°C，然后加入 4.7 克碳酸钾，在 20-60 mmHg 的压力下将温度进一步提高到 160°C，在这种条件下搅拌 4 小时。

在反应混合物中分离与提纯产品后，分析表明添加的硬脂酸甲酯通过酯基交换转换成了蔗糖硬脂酸酯的转换率为 17%。通过薄层色谱法发现蔗糖硬脂酸酯中含单酯，双酯与三酯，其组成比例见下表 1。

25

## 例 9

在 150 克蔗糖溶于 100 毫升水的水溶液中加入 50.0 克硬脂酸钠与 0.1 克甲酸钠，接着，在 60°C 的温度下将溶液搅拌 1 小时。将溶液脱水得到固体，加入 70.0 克硬脂酸甲酯。在反应器中将混合物加热到 140°C，然后加入 4.7 克碳酸钾，在 20-60 mmHg 的压力下将温度进一步提高到 160°C，在这种条件下搅拌 4 小时。

在反应混合物中分离与提纯产品后，分析表明添加的硬脂酸甲酯通过酯基交换转换成了蔗糖硬脂酸酯的转换率为 10%。通过薄层色谱法发现蔗糖硬脂酸酯中含单酯，双酯与三酯，其组成比例见下表 1。

#### 例 10

- 5 在 150 克蔗糖溶于 100 毫升水的水溶液中加入 45.3 克棕榈酸钠与 5.0 毫升过氧化氢，接着，在 60°C 的温度下将溶液搅拌 1 小时。将溶液脱水得到固体，加入 63.7 克棕榈酸甲酯。在反应器中将混合物加热到 140°C，然后加入 5.0 克碳酸钾，在 20-60 mmHg 的压力下将温度进一步提高到 160°C，在这种条件下搅拌 4 小时。

- 10 在反应混合物中分离与提纯产品后，分析表明添加的棕榈酸甲酯通过酯基交换转换成了蔗糖棕榈酸酯的转换率为 81%。通过薄层色谱法发现蔗糖棕榈酸酯中含单酯，双酯与三酯，其组成比例见下表 1。

#### 例 11

- 15 在 150 克蔗糖溶于 100 毫升水的水溶液中加入 36.3 克月桂酸钠与 5.0 毫升过氧化氢，接着，在 60°C 的温度下将溶液搅拌 1 小时。将溶液脱水得到固体，加入 50.3 克月桂酸甲酯。在反应器中将混合物加热到 140°C，然后加入 5.0 克碳酸钾，在 20-60 mmHg 的压力下将温度进一步提高到 170°C，在这种条件下搅拌 6 小时。

在反应混合物中分离与提纯产品后，分析表明添加的月桂酸甲酯通过酯基交换转换成了蔗糖月桂酸酯的转换率为 83%。通过薄层色谱法发现蔗糖月桂酸酯中含单酯，双酯与三酯，其组成比例见下表 1。

20

#### 例 12

在 150 克蔗糖溶于 100 毫升水的水溶液中加入 50.0 克硬脂酸钠与 5.0 毫升过氧化氢，接着，在 60°C 的温度下将溶液搅拌 1 小时。将溶液脱水得到固体，加入 50.3 克月桂酸甲酯。在反应器中将混合物加热到 140°C，然后加入 5.0 克碳酸钾，在 20-60 mmHg 的压力下将温度进一步提高到 170°C，在这种条件下搅拌 6 小时。

- 25 在反应混合物中分离与提纯产品后，分析表明添加的月桂酸甲酯通过酯基交换转换成了蔗糖月桂酸酯的转换率为 85%。通过薄层色谱法发现蔗糖月桂酸酯中含单酯，双酯与三酯，其组成比例见下表 1。

#### 例 13

- 30 在 150 克蔗糖溶于 100 毫升水的水溶液中加入 50.0 克硬脂酸钠与 5.0 毫升过氧化氢，接着，在 60°C 的温度下将溶液搅拌 1 小时。将溶液脱水得到固体，加入 69.7 克油酸甲酯。

在反应器中将混合物加热到 140°C，然后加入 5.0 克碳酸钾，在 20-60 mmHg 的压力下将温度进一步提高到 160°C，在这种条件下搅拌 4 小时。

在反应混合物中分离与提纯产品后，分析表明添加的油酸甲酯通过酯基交换转换成了蔗糖油酸酯的转换率为 82%。通过薄层色谱法发现蔗糖油酸酯中含单酯，双酯与三酯，其组成比例见下表 1。

#### 例 14

在 150 克蔗糖溶于 100 毫升水的水溶液中加入 50.0 克硬脂酸钠与 5.0 毫升过氧化氢，接着，在 60°C 的温度下将溶液搅拌 1 小时。将溶液脱水得到固体，加入 83.3 克山萸酸甲酯。在反应器中将混合物加热到 140°C，然后加入 5.0 克碳酸钾，在 20-60 mmHg 的压力下将温度进一步提高到 160°C，在这种条件下搅拌 4 小时。

在反应混合物中分离与提纯产品后，分析表明添加的山萸酸甲酯通过酯基交换转换成了蔗糖山萸酸酯的转换率为 75%。通过薄层色谱法发现蔗糖山萸酸酯中含单酯，双酯与三酯，其组成比例见下表 1。

#### 例 15

在 150 克蔗糖溶于 100 毫升水的水溶液中加入 50.0 克硬脂酸钠与 5.0 毫升过氧化氢，接着，在 60°C 的温度下将溶液搅拌 1 小时。将溶液脱水得到固体，加入 82.7 克芥酸甲酯。在反应器中将混合物加热到 140°C，然后加入 5.0 克碳酸钾，在 20-60 mmHg 的压力下将温度进一步提高到 160°C，在这种条件下搅拌 4 小时。

在反应混合物中分离与提纯产品后，分析表明添加的芥酸甲酯通过酯基交换转换成了蔗糖芥酸酯的转换率为 65%。通过薄层色谱法发现蔗糖芥酸酯中含单酯，双酯与三酯，其组成比例见下表 1。

表 1

实验编号	蔗糖酯种类	转换率(%)	蔗糖单酯组成(重量%)		
			单酯	双酯	三酯及多酯
1	蔗糖硬脂酸酯	6	48	32	20
2	蔗糖硬脂酸酯	87	83	12	5
3	蔗糖硬脂酸酯	11	23	57	20
4	蔗糖硬脂酸酯	15	31	48	21
5	蔗糖硬脂酸酯	27	52	31	17
6	蔗糖硬脂酸酯	15	45	33	22
7	蔗糖硬脂酸酯	20	50	35	15
8	蔗糖硬脂酸酯	17	47	30	23
9	蔗糖硬脂酸酯	10	40	37	23
10	蔗糖棕榈酸酯	81	80	15	5
11	蔗糖月桂酸酯	83	75	17	8
12	蔗糖月桂酸酯	85	78	15	7
13	蔗糖油酸酯	82	81	12	7
14	蔗糖山萘酸酯	75	85	10	5
15	蔗糖芥酸酯	65	77	19	4

## 例 16

将例 2 酯基交换所得的反应混合物冷却到 30℃，然后与 100 毫升水，150 毫升氯仿以及  
5 50 毫升乙醇一起在搅拌器中搅拌，制成乳化液，随后通过加入 7 毫升氯化钠饱和水溶液将乳  
化液分成有机相[I]与水相[II]。

分离后，在有机相[I]中加入 50 毫升丙酮形成沉淀，沉淀被确定为硬脂酸钠，通过过滤  
获得。

加入 100 毫升水将所得沉淀物分为水相[III]与有机相[IV]。

10 在水相[III]中加入 50 毫升氯仿与 7 毫升氯化钠饱和水溶液，形成有机相[V]与水相  
[VI]。

用真空蒸馏将氯仿从有机相[V]中除去，在残留物中加入 50 毫升丙酮形成沉淀，通过  
过滤获得沉淀物，留下滤出液[VII]。

在沉淀物中加入 80 毫升乙酸乙酯，干燥后得到 87.0 克含单酯 60-70 重量%的蔗糖硬脂酸酯。

通过真空蒸馏将丙酮从滤出液[VII]除去。在这样得到的黄色软材料的残留物中加入 50 毫升乙酸乙酯，沉淀出固体材料，并过滤出来。用 50 毫升乙酸乙酯洗涤沉淀物，干燥后得到 23.2 克含单酯 85-95 重量%的蔗糖硬脂酸酯。

另外，在真空中蒸馏有机相[IV]得到泥浆，将其与 30 毫升丙酮混合形成沉淀。过滤出沉淀物，留下滤出液[VIII]。用 30 毫升乙酸乙酯洗涤沉淀物，干燥后得到 14.7 克含单酯 0-10 重量%的蔗糖硬脂酸酯。

通过真空蒸馏将丙酮从滤出液[VIII]除去。在这样得到的软残留物中加入 20 毫升乙酸乙酯，形成沉淀，并过滤出来，用 30 毫升乙酸乙酯洗涤沉淀物，干燥后得到 7.2 克含单酯 20-40 重量%的蔗糖硬脂酸酯。

通过真空蒸馏从这样得到的、区别名称为[IX]号的滤出液中将乙酸乙酯与未反应的硬脂酸甲酯分离出来。

## 15 工业实用性

在一个提纯步骤得到的蔗糖硬脂酸酯产品与在另一个步骤得到的在单酯的含量上是不同的，蔗糖硬脂酸酯产品可以用不同的用途。另外，从每个提纯步骤分离出来的有用材料，包括硬脂酸钠，氯仿，丙酮，乙酸乙酯可以再使用。

如上所述，从碳水化合物或其衍生物的乳化液中几乎完全除去溶液后得到的固相可以与脂肪酸酯进行酯基交换，高产地生产碳水化合物的脂肪酸酯，还可使提纯工业方便易行。

本发明是以举例的方式进行说明的，应当知道所用的词语是说明性的，而不是限制性的。根据上述说明可以对本发明进行许多修改与变更。因此，应当知道本发明可以在权利要求的范围内以不同于具体说明的方式进行实施。