

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

67 742

Patent dodatkowy
do patentu _____

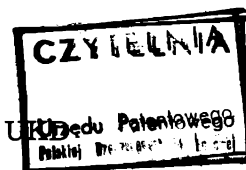
Zgłoszono: 17.I.1970 (P. 138 218)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 24.VII.1973

Kl. 12o, 11

MKP C07c 69/32



Współtwórcy wynalazku: Wiesław Szeja, Romuald Bogoczek, Zbigniew Wałaszek

Właściciel patentu: Politechnika Śląska im. W. Pstrowskiego, Gliwice (Polska)

Sposób otrzymywania estrów sacharozy i wyższych kwasów tłuszczowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania estrów sacharozy i wyższych kwasów tłuszczowych przez transestryfikację estrów wyższych kwasów tłuszczowych sacharozą.

Estry kwasów tłuszczowych zawierających 12—22 atomów węgla i sacharozy, szczególnie monoestry, posiadają duże znaczenie z uwagi na właściwości emulgujące i powierzchniowo czynne, przy czym ich cechą charakterystyczną jest nietoksyczność i podatność na całkowitą degradację biologiczną do nietoksycznych substancji. Estry kwasów tłuszczowych i sacharozy otrzymuje się przez ogrzewanie estrów kwasów tłuszczowych z sacharozą w polarnych rozpuszczalnikach jak dwumetyloformamid lub dwumetylosulfotlenek.

Jako katalizatory reakcji stosowane są substancje o charakterze zasadowym. Reakcję prowadzi się pod zmniejszonym ciśnieniem w celu usunięcia tworzącego się w trakcie alkoholizy alkoholu i przesunięcia równowagi reakcji.

Proces tak prowadzony wymaga stosowania dużego nadmiaru sacharozy dla przesunięcia równowagi reakcji w kierunku tworzenia się monoestrów jak również wymaga stosowania drogich polarnych rozpuszczalników posiadających właściwości toksyczne. Konieczna jest wielokrotna krystalizacja produktu w celu usunięcia pozostałych w nim śladów rozpuszczalnika.

W sposobie według wynalazku unika się wymienionych trudności, stosuje się bowiem niewiel-

2

ki tylko nadmiar sacharozy i łatwo dostępne najtańsze, nietoksyczne rozpuszczalniki. Wynalazek polega na przeprowadzeniu reakcji transestryfikacji prostych estrów wyższych kwasów tłuszczowych za pomocą sacharozy, w emulsji. Fazę rozproszoną stanowi roztwór sacharozy w rozpuszczalniku alkoholowym korzystnie wielohydroksylowym jak glikole, propylenowy, etylenowy, dwuetylenowy, gliceryna lub ich mieszaniny.

Ośrodkiem dyspersyjnym jest niepolarny rozpuszczalnik, korzystnie węglowodór zawierający rozpuszczone proste estry wyższych kwasów tłuszczowych. Węglowodory mogą być benzen, toluen, ksylen, etylobenzen, węglowodory parafinowe lub ich mieszaniny. Emulgatorem są alkaliczne sole wyższych kwasów tłuszczowych lub żywicznych.

Katalizatorami tego procesu są katalizatory stosowane ogólnie w reakcji alkoholizy jak alkohole, węglany i tlenki metali alkalicznych.

Prowadząc proces w podany sposób w emulsji stwierdzono korzystne zjawisko powstawania głównie monoestrów. Związane jest to z przechodzeniem powstającego monoestru z fazy rozproszonej do ośrodka dyspersyjnego, gdzie nie ma warunków dla reakcji transestryfikacji. Dzięki temu zjawisku w sposobie według wynalazku występuje wyjątkowo niski stosunek ilościowy sacharozy do prostych estrów kwasów tłuszczowych, wynoszący od 1,5:1 do 1:1.

Sposób postępowania jest następujący. Sacha-

rozę rozpuszcza się w rozpuszczalniku alkoholowym, np. w glikolu, po czym dodaje mydło sodowe lub potasowe wyższych kwasów tłuszczowych lub żywicznych i katalizator transestryfikacji, np. węglan sodu lub potasu. Następnie dodaje się roztwór estrów alkilowych kwasów tłuszczowych w rozpuszczalniku niepolarnym, np. w solwentnaftcie. Temperatura w trakcie dodawania estrów nie powinna być niższa od 100°C, aby mieszanina nie uległa rozwarstwieniu. Następnie mieszaninę ogrzewa się i prowadzi destylację pod normalnym lub zmniejszonym ciśnieniem. W tych warunkach destylat składa się z glikolu i solwentnafty. Usuwa się w ten sposób glikol, przy czym równowaga reakcji przesuwana się w kierunku tworzenia się monoestru sacharozy. Z chwilą gdy destylat nie zawiera już glikolu, reakcję uważa się za zakończoną. Po oziębieniu do temperatury 40–80°C następuje koagulacja emulgatora wraz z nieprzereagowaną sacharozą. Po odsączeniu, przesącz oziębia się do temperatury pokojowej lub niższej i poddaje krystalizacji, otrzymując estry wyższych kwasów tłuszczowych sacharozy.

Tak prowadzony proces otrzymywania estrów sacharozy i wyższych kwasów tłuszczowych jest bardzo ekonomiczny. Niski stosunek molowy cukru do estrów alkilowych kwasów tłuszczowych pozwala na uniknięcie skomplikowanej operacji wydzielenia i oczyszczania nieprzereagowanej sacharozy. Stosowane nietoksyczne i tanie rozpuszczalniki pozwalają na otrzymanie estrów czystych i obniżenie kosztów procesu.

Sposób według wynalazku ilustrują następujące przykłady.

Przykład I. W 120 ml glikolu propylenowego rozpuszczono 35 g sacharozy, dodano 20 g stearynianu potasu i 0,2 g bezwodnego węglanu potasu. Do roztworu dodano utrzymując temperaturę 140°C 28 g stearynianu metylu w 200 ml ksyleny. Mieszaninę ogrzewano do wrzenia oddestylowując azeotropowo rozpuszczalnik polarny z ksylenem. Po oddestylowaniu 150 ml mieszaniny dodawano ksylen z taką szybkością z jaką destylował. Reakcję prowadzono przez 8 godzin. Po tym czasie destylat nie zawierał glikolu.

Mieszaninę poreakcyjną oziębiono do 68°C i odsączono mydła oraz nieprzereagowaną sacharozę.

Z przesączu po oziębieniu do temperatury pokojowej wykrystalizował ester sacharozy i wyższych kwasów tłuszczowych. Po wysuszeniu otrzymano około 50 g estrów zawierających głównie monostearynian sacharozy.

Produkt miał jasnożółtą barwę, liczba zmydlenia wynosiła 91,3 przy czym skręcalność właściwa roztworu butanolowego odpowiadała $[\alpha]_D^{20} = +36^\circ$.

Przykład II. W 100 ml glikolu etylenowego rozpuszczono 35 g sacharozy. Dodano 30 g stearynianu sodu i 0,5 g bezwodnego węglanu potasu. Następnie wkraplano roztwór 27 g dwustearynianu glikolu etylenowego w 130 ml nafty o temperaturze wrzenia 130°–170°C utrzymując temperaturę 130°C. Obniżono ciśnienie i destylowano w tej samej temperaturze naftę usuwając azeotropowo glikol. Po oddestylowaniu około 100 ml cieczy wkraplano do mieszaniny reakcyjnej naftę z szybkością równą szybkości destylacji. Gdy spływające z chłodnicy krople destylatu nie zawierały glikolu, odpędzono pozostały rozpuszczalnik z mieszaniny poreakcyjnej, a pozostałość ogrzano do wrzenia z 200 ml octanu etylu. Rozpuszczeniu uległy tylko estry sacharozy. Natomiast inne składniki mieszaniny poreakcyjnej jak stearynian sodowy i nieprzereagowana sacharoza pozostały nierozpuszczone. Po ich oddzieleniu przesącz oziębiono. Z oziębionego przesączu wykrystalizowały estry sacharozy. Po odsączeniu otrzymano około 50 g estrów zawierających głównie monostearynian sacharozy.

Otrzymany produkt był jasnożółty, skręcalność właściwa roztworu butanolowego odpowiadała $[\alpha]_D^{20} = +34,2^\circ$.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania estrów sacharozy i wyższych kwasów tłuszczowych przez transestryfikację estrów kwasów tłuszczowych sacharozą w podwyższonej temperaturze i w obecności katalizatora **znamienny tym**, że transestryfikację prowadzi się w emulsji, przy czym alkoholowy roztwór sacharozy i emulgatora w postaci soli kwasów karboksylowych C_{12} – C_{22} emulguje się w niepolarnym rozpuszczalniku organicznym, dodaje estru wyższego kwasu tłuszczowego, węglanu potasu jako katalizatora, ogrzewa mieszaninę reakcyjną przy czym oddestylowuje się azeotropowo rozpuszczalnik alkoholowy, a następnie oziębia mieszaninę poreakcyjną do temperatury 40°C–80°C, odsącza emulgator i nieprzereagowaną sacharozę, a przesącz chłodząc pozostawia do krystalizacji produktu.

2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik alkoholowy stosuje się glikol etylenowy, propylenowy, butylenowy, dwuetylenowy, glicerynę lub ich mieszaniny.

3. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że w charakterze niepolarnych rozpuszczalników stosuje się węglowodory aromatyczne, alifatyczne, wyższe estry, ketony lub ich mieszaniny.