

# 红薯淀粉生产十二烷基糖苷的中试研究

张飞龙,王青宁,俞树荣,卓先振,宋莹  
(兰州理工大学石油化工学院,甘肃兰州 730050)

**摘要:**采用转糖苷法,以红薯淀粉、乙二醇、十二醇为原料,中试条件下成功合成了十二烷基多糖苷。其工艺操作条件为: $m$ (红薯淀粉): $m$ (乙二醇): $m$ (十二醇)=1:4:1,高真空间歇反应,真空度不低于 0.09 MPa,反应温度为 100~120℃。该产品表面张力为 28.8~33.3 Nm/m,临界胶束浓度 CMC 值为  $2 \times 10^{-3}$  g/L,平均聚合度 DP 值为 1.38,固型物含量大于 50%,游离脂肪醇含量小于 1%。经红外光谱(IR)、气相色谱-质谱联用仪测定证明其确实为烷基多糖苷产品。

**关键词:**烷基多糖苷;红薯淀粉;表面活性剂;中试

中图分类号:TQ423.2

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2009)03-0077-03

## Pilot-scale research on the production of dodecyl polyglycosides from sweet potato starch

ZHANG Fei-long, WANG Qing-ning, YU Shu-rong, ZHUO Xian-zhen, SONG Ying

(School of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

**Abstract:** Dodecyl polyglycosides is produced in a pilot-scale plant with sweet potato starch, glycol and lauryl alcohol as raw materials by the transglycosylation process. The technological parameter is  $m$ (sweet potato starch): $m$ (glycol): $m$ (lauryl alcohol)=1:4:1, under the high vacuum intermittent reaction, the vacuum is more than 0.09 MPa, the reaction temperature is 100~120℃. The surface tension of the synthetic product is 28.8~33.3 Nm/m, the critical micellar concentration (CMC) is  $2 \times 10^{-3}$  g/L, the average polymerization degree (DP) is 1.38, and the solid content is more than 50%, the content of lauryl alcohol is less than 1%. The product is characterized by IR and GC-MS.

**Key words:** alkyl polyglycoside; sweet potato starch; surfactant; pilot-test

烷基多糖苷(alkyl polyglycoside, APG)是 20 世纪 90 年代以来国际上大力发展的新一代非离子表面活性剂,其合成是基于生物质资源,如天然油脂、淀粉、葡萄糖等,因此又称其为生物质表面活性剂<sup>[1-7]</sup>。由于 APG 具有优越的毒理学、生态学、表面化学性质以及优良的配伍性能,已被广泛应用于洗涤、餐饮、化妆品、农用化学品领域<sup>[6-8]</sup>。从 1893 年,德国 Emil Fischer 在盐酸作催化剂下,以葡萄糖和乙醇为原料成功合成乙基糖苷,到 1992 年德国 Henkel 公司的工业化生产,标志着国外 APG 工业开发阶段完成<sup>[9-11]</sup>。2007 年上海发凯化工有限公司产能 5 000 t/a APG 投料成功,标志着国内以葡萄糖为原料生产 APG 的一步工艺已基本成熟<sup>[12]</sup>。作者在国内外学者用葡萄糖为原料生产 APG 的基础上,研究了以红薯淀粉为原料,采用转糖苷法合成 APG,并成功进行了中试。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料与设备

原料:红薯淀粉(湖南永州),乙二醇,十二醇,硼

氢化钠,氢氧化钠,碳酸钠,碳酸氢钠,双氧水,异丁醇,正丁醇,甘油,催化剂 C(植物提取酸与短链磺酸的复配物),催化剂 D(长链磺酸)等。

仪器:真空搪瓷反应釜,真空泵,冷凝器,储罐,回流冷凝器,萃取釜(带冷凝、搅拌装置),中和釜,保温导热装置(使用导热油),JZHY-180 表面张力仪, Nico-letAVATR360FT 红外光谱仪, Angilent 6890N/5973N 气质联用仪。

### 1.2 中试工艺过程

本实验采用价格较便宜的红薯淀粉为原料,在酸性催化剂的作用下与醇类进行反应制备烷基多糖苷,其工艺流程框图如图 1。

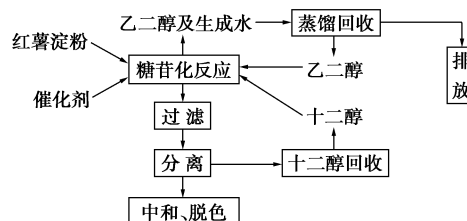


图 1 红薯淀粉合成 APG 中试工艺过程流程框图

如图 1 示,将质量比为 1:4 的红薯淀粉、乙二醇

分别打入真空陶瓷反应釜搅拌均匀后,用导热油开始升温,升温速度约为  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,当温度上升到  $100^{\circ}\text{C}$  时加入催化剂 D,使得在  $115^{\circ}\text{C}$  下反应  $15 \sim 30$  min 直至澄清,加入催化剂 C 反应一段时间后再打入原料十二醇,温度要求控制在  $100 \sim 120^{\circ}\text{C}$ ,最佳温度为  $115^{\circ}\text{C}$ ,反应一段时间后减压蒸馏直至得到粗产品。此过程每釜总投料约 300 kg,生产 APG 粗品约 189 kg,一次产率为  $60\% \sim 70\%$ 。再经过滤、分离、中和、脱色得产品 APG。

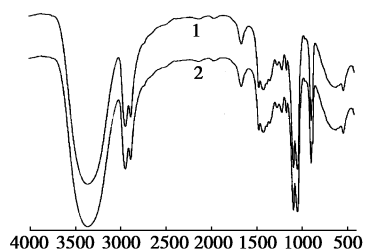
### 1.3 乳化性能测定

用移液管吸取 40 mL 质量浓度  $1 \text{ g/L}$  的试样溶液放入有玻璃塞子的三角瓶内,再用移液管吸取 40 mL 松节油放入同一三角瓶内。用手捏紧玻璃塞,上下猛烈振动 5 下,静置 1 min,如此重复 5 次,将此乳浊液倒入 100 mL 量筒中,立即用秒表记录时间,此时水、油两相逐渐分开,水相徐徐出现,至水相分出 5 mL 时,记录所需的时间,作为乳化力的相对比较,乳化力愈强则时间愈长。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱分析

对红薯淀粉中试产品与某公司产品进行了红外光谱分析(图 2),该公司 APG 产品含有羟基  $\text{—OH}$   $3358.08 \text{ cm}^{-1}$ ,烷基  $\text{C—H}$  键  $2923.70$ 、 $2853.61 \text{ cm}^{-1}$ ,含有醚键  $\text{C—O—C}$   $1074.80$ 、 $1027.40 \text{ cm}^{-1}$ ;同样红薯淀粉中试产品与其有相同的出峰情况,该产品中含有羟基  $\text{—OH}$   $3362.54 \text{ cm}^{-1}$ ,烷基  $\text{C—H}$  键  $2939.01$ 、 $2879.28 \text{ cm}^{-1}$ ,含有醚键  $\text{C—O—C}$   $1085.58$ 、 $1040.77 \text{ cm}^{-1}$ 。二者红外光谱图形式完全相符,可以判断笔者成功合成了十二烷基多糖苷产品。



1—红薯淀粉中试产品;2—标准样品

图 2 红薯淀粉中试产品红外谱图与标准谱图对比

### 2.2 气-质联用分析

APG 是一个较复杂的同分异构体混合物,含有  $\alpha$  和  $\beta$  2 种立体异构体;1,2-,1,3-,1,4-和 1,6-的键合和异构体; $\alpha$  或  $\beta$ -呋喃糖苷和呋喃糖苷异构

体,要完全搞清楚较难。笔者对红薯淀粉中试产品经 BSTEA(三甲基氯硅烷)硅烷化后,进行了 GC-MS 分析,分析条件:DB-5 柱,弱极性,进样器温度  $280^{\circ}\text{C}$ ,程序升温初温  $80^{\circ}\text{C}$ ,初温保留时间为 1 min,升温速率  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,终温  $280^{\circ}\text{C}$ ,终温保留时间 10 min。结果见图 3 出峰顺序:峰 1 代表聚乙二醇,峰 2 代表十二醇,峰 3 代表 D-葡萄糖,峰 4、5 分别代表不同异构体乙二苷,峰 6、7、8、9 分别为不同异构体十二烷基单糖苷,峰 10 代表十二烷基二苷,峰 11、12 代表十二与乙二苷的混合苷等,与文献[11-13]所述基本一致,依据烷基糖苷 GB/T 19464—2004,采用面积归一化法计算得产品平均聚合度  $\text{DP} = 1.38$ 。

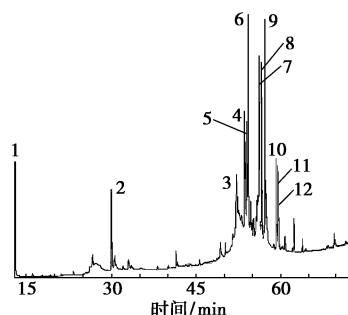


图 3 红薯淀粉中试生产 APG 产品气相色谱图

### 2.3 真空过程对产品的影响

该反应活化络合物分子的结构较反应物分子的结构要松散,故  $\Delta^{\ddagger} V_m^0 > 0$ ,则由热力学过渡态理论公式  $(\frac{\partial \ln k}{\partial p})_T = -\frac{\Delta^{\ddagger} V_m^0}{RT} < 0$ ,即提高真空度有利于反应的进行。另外,该反应为生成水反应,因此适当的真空度可使反应向着反应正方向进行。但是我们一定要清楚,该反应过程的副反应也是生成水的反应,因此若真空时间过长或真空度太高则副反应速率也加快,使产品色泽加深,难于脱除。据此,该反应要在一定的真空度下间歇反应,这样不但有利于正反应的进行,而且还可以避免不必要的副反应进行,一定的真空度和一定时间的间歇过程,不但使产品的性能有所提高,而且还可以提高产品的产率、固含量,降低产品残醇。真空度对实验的影响数据见表 1。

表 1 APG 中试过程真空度对产品的影响

真空时间/h	真空度/MPa	产率 <sup>①</sup> /%	最低表面张力 <sup>②</sup> /mN·m <sup>-1</sup>	固含量/%	残醇量/%
3.3	0.095	68.0	32.1	67.5	0.4
4.5	0.093	68.2	32.4	39.5	0.2
4.3	0.085	60.2	32.3	57.9	0.8
4.5	0.091	52.6	31.7	49.4	0.2

注:①产率为产品占总投料的质量分数;②表面张力为  $25^{\circ}\text{C}$  下的测量数值。

## 2.4 表面张力随浓度的变化

图4为实验研究阶段所合成的APG产品的表面活性表征,其中测定温度为20℃。

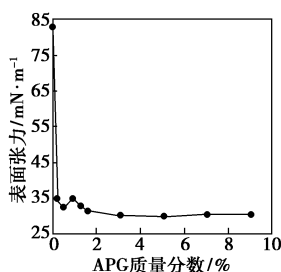


图4 APG表面张力随浓度变化的曲线图

由图4可知,该表面活性剂具有降低表面张力的作用,其最低表面张力约为30 mN/m。由表面张力随浓度变化的曲线拐点值0.02%,可知该产品的CMC值为 $2 \times 10^{-3}$  g/L。

## 2.5 产品指标及性能

对中试产品进行了有关指标及性能分析,并与德国汉高(Henkel)集团、上海发凯化工有限公司市售产品进行了对比,数据见表2。

表2 APG产品指标及性能分析

产品	固含量/ %	活性物含量/ %	醇含量/ %	pH	色泽	表面 张力/ $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	乳化力 时间
中试 APG1200	54.7	84.8	0.31	9.8	淡黄	31.1	10'23"03
汉高 APG1200	52.5	41.2	0.13	11.9	白色	31.3	12'42"94
汉高 APG1214	54.2	41.2	0.67	11.8	略黄	32.6	9'25"12
汉高 APG0810	53.9	53.9	11.99	11.8	略黄	31.7	9'21"97
发凯 APG1214	53.9	43.8	0.93	11.1	白色	31.1	11'02"81
发凯 APG0810	52.9	47.2	0.18	9.0	白色	31.1	4'38"81

注:固含量、醇含量、pH按GB/T 19464—2004测试;活性物含量按GB/T 13173—2000测试。

由表2可知,中试用红薯淀粉生产的APG1200产品性能可与德国汉高集团、上海发凯化工有限公司以葡萄糖为原料生产的APG系列产品媲美。

## 3 结论

(1)以红薯淀粉为原料,采用转糖苷法,成功实

现了中试生产。

(2)红薯淀粉、乙二醇、十二醇的质量配比为1:4:1,反应温度控制为100~120℃,最佳反应温度为115℃。

(3)该合成反应要在间歇真空条件下进行,真空度至少为0.09 MPa。

(4)中试产品经红外光谱、气相色谱-质谱联用仪测定,证明中试产品为烷基多糖苷表面活性剂。

(5)红薯淀粉APG的表面张力为28.8~33.3 Nm/m,CMC质量浓度为 $2 \times 10^{-3}$  g/L,DP值为1.38,其表面活性好,乳化性能好,适合农药乳化、餐具洗涤等。

## 参考文献

- [1] Reddy B M. Selective oxidation of *p*-methoxytoluene to *p*-methoxybenzaldehyde over  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CaO} \pm \text{MgO}$  catalysts[J]. Applied Catalysis A, 1999, 181(1): 77 - 85.
- [2] 杨水彬, 邹桂梅, 傅和青, 等. 烷基多糖苷研究进展[J]. 化学工业与工程, 2005, 22(4): 296 - 299.
- [3] Henkel K-GaA. Preparation of alkyl glycosides: DE, 3927919 [P]. 1991 - 02 - 10.
- [4] The Procter & Gamble Company (Cincinnati, OH). Process of preparing alkylpolysaccharides: US, 4393203 [P]. 1983 - 07 - 27.
- [5] Yissum Research Development Company of the Hebrew University of Jerusalem. Process for the preparation of long-chain alkyl glycosides: US, 6037151 [P]. 2000 - 03 - 14.
- [6] 时懂宇, 苏毅. 绿色表面活性剂烷基糖苷的合成方法评述[J]. 化学研究, 2005, 16(3): 104 - 106.
- [7] 金欣, 张淑芬, 杨锦宗, 等. 烷基糖苷平均聚合度和 $\alpha$ -、 $\beta$ -吡喃葡萄糖苷比例影响因素的研究[J]. 现代化工, 2002, 22(4): 30 - 33.
- [8] Steber J, Guhl W, Stelter N, et al. Alkyl polyglycosides: Ecological evaluation of a new generation of nonionic surfactants[J]. Tenside Surf Det, 1995, 32: 515 - 521.
- [9] 王青宁, 张飞龙, 李澜, 等. 红薯淀粉烷基多糖苷生产工艺研究[J]. 精细化工, 2007, 24(6): 544 - 548.
- [10] von Rybinski W, Hill K. Alkyl polyglycosides: Properties and applications of a new class of surfactants[J]. Angewandte Chemie International Edition, 1998, 37: 1328 - 1325.
- [11] 王军. 烷基多糖苷及衍生物[M]. 北京: 轻工出版社, 2001.
- [12] 董万田, 耿涛, 姚学柱. 烷基糖苷的工程化及产业化[J]. 日用化学品科学, 2008, 31(5): 15 - 17.
- [13] 毛培坤. 表面活性剂产品工业分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 387 - 390. ■