

乙基化蔗糖、甘露醇、甘油的合成与表征

林海伟, 欧仕益, 赵阳阳, 马 顺, 汪 勇, 周 华

(暨南大学食品科学与工程系, 广东 广州 510632)

摘要: 采用蔗糖、甘露醇、甘油与过量的一氯乙烷及氢氧化钠反应, 用一步法成功地合成了乙基化蔗糖、甘露醇、甘油。测定了产物的部分燃烧性能, 确定乙基化的蔗糖、甘露醇、甘油可作为液体能源使用。

关键词: 蔗糖; 甘露醇; 甘油; 乙基化; 液体生物能源; 合成

中图分类号: S216

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)10-0065-04

Synthesis and characterization of ethylized sucrose, mannitol and glycerol

LIN Hai-wei, OU Shi-yi, ZHAO Yang-yang, MA Shun, WANG Yong, ZHOU Hua

(Department of Food Science and Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: Sucrose, mannitol and glycerol are respectively ethylized by one-step reaction with excess chloroethane and sodium hydroxide. The combustion properties of the products are inspected. The results show that the products can be used as liquid fuel.

Key words: sucrose; mannitol; glycerol; ethylation; liquid bio-energy; synthesis

将单糖、低聚糖直接液化变成生物能源无疑是一种高效的生物能源生产途径。另外, 在制备生物柴油的过程中, 每生产 10 t 生物柴油会产生约 1 t 的副产物甘油^[1], 如果能将甘油能源化利用, 亦可提高能源利用率。笔者参考糖醇甲基化方法^[2-5]以及乙基纤维素的一步合成法^[6-8], 采用一氯乙烷为醚化剂, 将蔗糖、甘露醇、甘油的羟基乙基化, 探讨其作为液体能源使用的可行性。

1 实验部分

1.1 主要原料与仪器

蔗糖、甘露醇、丙三醇(甘油)、一氯乙烷、氢氧化钠、三氯甲烷, 均为分析纯。美国 Agilent-1100 液相色谱仪; 美国 AB 公司 4000Q-TRAP 质谱仪; 反应釜, 自制; 上海昌吉地质仪器有限公司 SYD-510G-1 型石油产品凝点试验器; 上海昌吉地质仪器有限公司 SYD-5096A 型铜片腐蚀试验器; 上海昌吉地质仪器有限公司 SYD-511B 型机械杂质试验器; 上海昌吉地质仪器有限公司 SYD-260A 型石油产品水分试验器; 上海昌吉地质仪器有限公司 SYD-261 型闭口闪点试验器。

1.2 乙基化蔗糖、甘露醇、甘油的合成

分别取 10 g 蔗糖、10 g 甘露醇及 10 mL 甘油, 用少量水溶解后加入到 3 个反应釜中, 然后分别加

入质量分数 60% 的氢氧化钠溶液 50 mL, 冷却, 分别加入一氯乙烷(根据三者的羟基数不同, 蔗糖、甘露醇和甘油反应体系中一氯乙烷的添加量分别为 30、40 mL 和 30 mL), 密闭反应釜, 将反应釜置于集热式磁力搅拌油浴锅内, 以 PEG 为加热介质, 搅拌下逐步升温至 120、115、115℃, 保温反应 12、9、9 h。反应结束后, 反应溶液分层; 取上层溶液, 逐滴分别加入体积分数 50% 硫酸溶液至溶液呈中性, 离心除去下层液及硫酸钠, 上层液分别加入 15 mL 三氯甲烷, 互溶, 用 15 mL×3 的水洗涤氯仿和样液混合液, 所得混合液于 35℃ 真空旋蒸, 分别将上述 3 种旋蒸液于 3 000 r/min 离心 10 min, 所得液体即为乙基化蔗糖、甘露醇、甘油。

1.3 取代度的确定

采用液相色谱-质谱联用仪, 分离不同取代度的乙基化产物, 并根据质谱图确定其取代度。

LC 色谱条件: 色谱柱为 Eclipse XDB-C18 (2.1 mm×150 mm, 5 μm)。

测乙基化蔗糖条件: 流动相为水(含 1% 甲酸, 质量分数)(A)-乙腈(B)进行梯度洗脱, 梯度洗脱程序为进样 0~35 min, V(A):V(B)=80:20; 35~55 min, V(A):V(B)=45:55; 55~65 min, V(A):V(B)=80:20。

测乙基化甘露醇和乙基化甘油条件: 流动相为

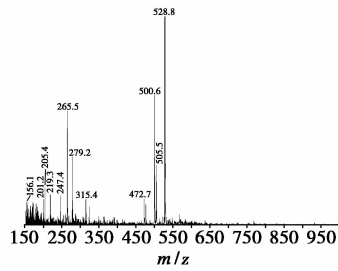


图2 5个羟基被取代的乙基化蔗糖质谱图

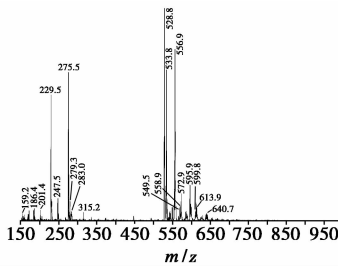


图3 6个羟基被取代的乙基化蔗糖质谱图

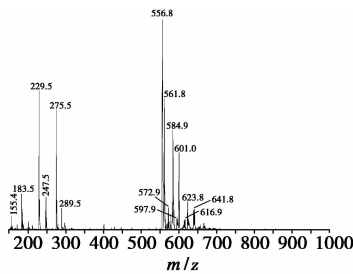


图4 7个羟基被取代的乙基化蔗糖质谱图

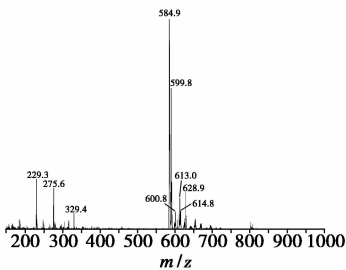


图5 全乙基化蔗糖质谱图

对应的色谱峰为蔗糖不同位置的羟基被7个乙基取代的蔗糖,保留时间51.81 min所对应色谱峰为全乙基化蔗糖。并由总离子流积分得到不同取代度乙基化蔗糖的含量,见表1。

表1 不同取代度乙基化蔗糖含量

乙基取代羟基数	5	6	7	8
蔗糖摩尔分数/%	16.8356	38.1362	32.2510	5.2579

2.3 乙基化甘露醇的LC-MS图谱

由图6结合质谱图7、图8、图9、图10可以看出,

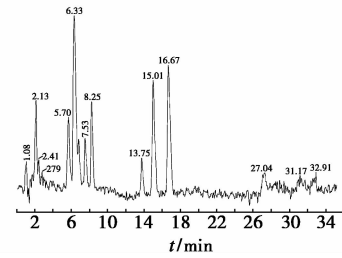


图6 乙基化甘露醇的LC-MS总离子流图谱

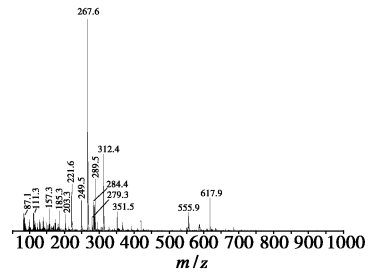


图7 3个羟基被取代的乙基化甘露醇质谱图

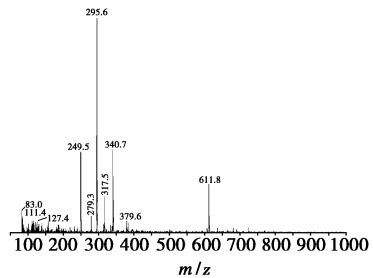


图8 4个羟基被取代的乙基化甘露醇质谱图

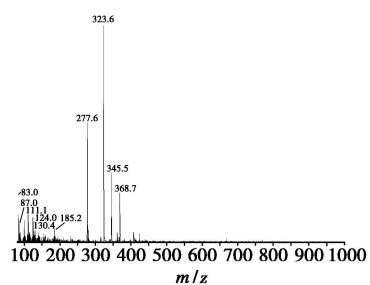


图9 5个羟基被取代的甘露醇质谱图

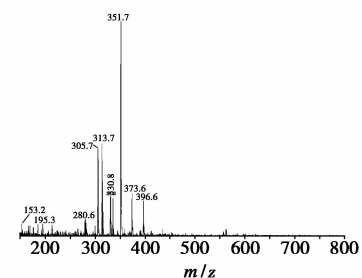


图10 全乙基化甘露醇质谱图

保留时间1.08、2.13、2.41 min所对应的色谱峰是

甘露醇不同位置的羟基被 3 个乙基取代的甘露醇;保留时间 5.70、6.33、6.81、7.53、8.25 min 所对应的色谱峰是甘露醇不同位置的羟基被 4 个乙基取代的甘露醇;保留时间 13.75、15.01、16.67 min 所对应的色谱峰是甘露醇不同位置的羟基被 5 个乙基取代的甘露醇;保留时间 27.04 min 所对应的色谱峰是全乙基化甘露醇。并由总离子流图积分得到不同取代度乙基甘露醇的含量,见表 2。

表 2 不同取代度乙基化甘露醇含量

乙基取代羟基数	3	4	5	6
甘露醇摩尔分数/%	10.2948	44.7011	34.8378	5.6065

2.4 乙基化甘油的 LC-MS 图谱

由图 11 结合质谱图 12、图 13 可以得出,保留时间 2.03、2.34 min 所对应的色谱峰是甘油的羟基被 2 个乙基取代的甘油;保留时间 9.39 min 所对应的色谱峰是全乙基化甘油。并由总离子流图积分得到不同取代度乙基化甘油的含量,见表 3。

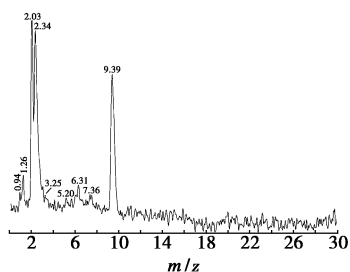


图 11 乙基化甘油的 LC-MS 总离子流图谱

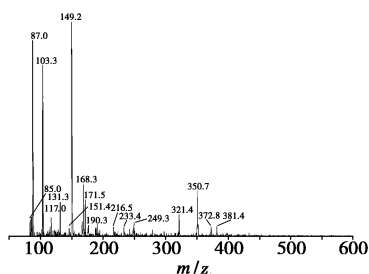


图 12 2 个羟基被取代的甘油质谱图

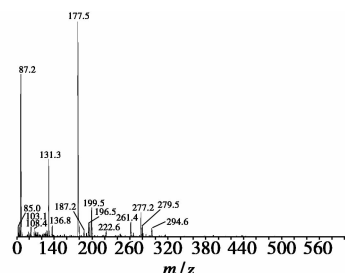


图 13 全乙基化甘油质谱图

表 3 不同取代度乙基化甘油含量

乙基取代羟基数	2	3
甘油摩尔分数/%	62.5659	31.3584

2.5 乙基化蔗糖、甘露醇、甘油的理化及燃烧性质

由表 4 可看出,乙基化蔗糖、甘露醇、甘油的闪点均比生物柴油低,但其凝点及冷滤点均很低,比之生物柴油在低温下使用有较大优势。乙基化蔗糖的运动黏度较大,可以考虑作为重油使用。乙基化蔗糖、甘露醇、甘油均可单独燃烧,亦可与乙醇及生物柴油混合燃烧。

表 4 乙基化蔗糖、甘露醇、甘油的理化及燃烧性质

项目	乙基化蔗糖	乙基化甘露醇	乙基化甘油	国家标准	试验方法
密度(20℃)/ kg·m ⁻³	1150.5	1100.6	974.9	860~900	GB/T 2540
运动黏度(40℃)/ mm ² ·s ⁻¹	222.89	11.63	2.17	3.0~8.0	GB/T 265
闪点(闭口)/℃	58±2	49±2	22±4	≥130	GB/T 265
沸点/℃	86~94	95~104	80~88	—	微量法
凝点/℃	-35	-38	≤-60	—	SH/T 0248
冷滤点/℃	≤-45	≤-50	≤-65	≤-15~10	SH/T 0248
灰分质量分数	0.003	0.002	—	≤0.02	GB/T 2433
水质量分数/%	痕迹	痕迹	痕迹	痕迹	SH/T 0246
机械杂质	无	无	无	无	GB/T 511
铜片腐蚀 (50℃, 3 h)	1 级	1 级	1 级	≤1 级	GB/T 5096

3 结语

利用蔗糖、甘露醇和醚化剂一氯乙烷成功地用一步反应实现了低聚糖和糖醇的液化,而甘油的乙基化也改变了甘油的流动性及燃烧性能。通过对各乙基化产物的组成分析,得到了其取代度的情况;通过测定其部分燃烧性质,发现乙基化蔗糖、甘露醇、甘油均可作为生物能源使用。为未来使用纤维质降解产物低聚糖醚化作液体能源和生物柴油的副产物甘油的能源化利用提供了参考。但是该反应效率尚不能保证蔗糖、甘露醇、甘油分子在较大程度上全乙基化,因此如何提高乙基化的程度、优化反应条件,尚待进一步研究。

参考文献

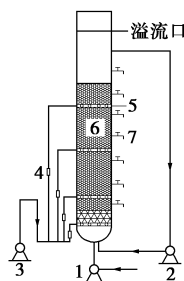
[1] 赵光辉,杨忠华,齐泮仑,等.生物柴油副产甘油的综合利用[J].化工中间体,2009(4):15-18.

城市生活污水的水温一般为 10 ~ 20℃, 而相关研究报告指出亚硝化的适宜温度为 30 ~ 35℃, 工程应用中通过升高温度启动亚硝化不现实。近些年对于亚硝化的研究多使用活性污泥法, 而对序批式生物膜反应器的亚硝化研究报道甚少^[7-8]。笔者针对常温条件下序批式生物膜反应器亚硝化的启动进行了研究, 以期城市生活污水亚硝化提供基础资料。

1 材料和方法

1.1 试验装置

试验装置采用序批式生物膜反应器(见图 1), 由有机玻璃制成, 有效容积为 42 L, 采用表面有较多孔隙的陶砾为填料。装置内部共设有 4 个曝气环, 距底端筛板距离分别为 0、40、100、160 cm。进水和内循环均采用最大转速为 300 r/min 的兰格 BT300-2J 蠕动泵。



1—进水泵; 2—内循环泵; 3—曝气泵; 4—气体流量计;
5—曝气环; 6—填料(陶砾); 7—取样口

图 1 序批式生物膜反应器装置图

1.2 试验用水

试验进水采用某大学教工家属小区生活污水经

表 1 试验进水水质

水质指标	COD 质量 浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	NH_4^+-N 质量 浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	NO_2^--N 质量 浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
数值范围	30 ~ 70	43 ~ 315	0.00 ~ 1.99
水质指标	NO_3^--N 质量 浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	pH	总磷(TP)质量 浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
数值范围	0.00 ~ 5.70	7.71 ~ 8.43	4 ~ 7

A/O 处理的二级出水, 因试验要求在抑制 NOB 阶段人工增加进水氨氮浓度, 综合考虑其水质如表 1 所示。

1.3 水质分析方法

pH: Testr 10 便携式 pH 计; 氨氮质量浓度: 纳氏试剂光度法; 亚硝酸盐氮: *N*-(1-萘基)-乙二胺光度法; 硝酸盐氮: 麝香草酚分光光度法; DO 浓度: 便携式溶解氧仪 CellOx 325; 化学需氧量(COD)质量浓度: 碧月牌 5B-3B 型 COD 快速测定仪; TP 质量浓度: 碧月牌 5B-3B 型 TP 快速测定仪^[9]。

1.4 试验方法

序批式生物膜反应器每个运行周期包括 4 个阶段, 分别为进水、曝气、排水和闲置, 由于生物膜反应器具有截污能力, 起到了二次沉淀的作用, 因此运行周期与 SBR 法不同之处在于不需要设置沉淀期。

试验首先采用自然挂膜的方式培养和富集硝化生物膜, 待生成大量 NOB 后, 通过增加进水氨氮浓度和降低曝气量的方法, 抑制 NOB 的生长, 使硝化反应停留在亚硝化阶段, 至 AOB 占有竞争优势, 成为反应器内的优势菌种后, 降低进水氨氮浓度, 以符合城市生活污水水质。试验主要包括三大部分, 分别为: 硝化生物膜的培养和富集、NOB 的抑制和低氨氮亚硝化稳定性研究。各阶段的运行工况如表 2 所示。

表 2 试验各阶段运行工况

试验阶段	曝气量/ $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$	周期内曝气 时间/h	周期数	运行 天数
硝化生物膜的 培养和富集	(0.3, 0.2, 0.2, 0)	24	12	12
NOB 的抑制	(0.1, 0, 0.1, 0)	5	7	7
	(0.1, 0, 0, 0)	5	39	39
低氨氮亚硝化 稳定性研究	(0.06, 0, 0, 0)	2	6	3
	(0.06, 0, 0, 0)	1	15	5
	(0.04, 0, 0, 0)	1	12	4

(上接第 68 页)

- [2] Powell A K, Harvey D J. Stabilization of sialic acids in N-linked oligosaccharides and gangliosides for analysis by positive ion matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry [J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 1996, 10: 1027 - 1032.
- [3] Ciucanu I. Per-O-methylation reaction for structural analysis of carbohydrates by mass spectrometry [J]. Analytica Chimica Acta, 2006, 576: 147 - 155.
- [4] Needs P W, Selvendran R R. Avoiding oxidative degradation during sodium hydroxide/methyl iodide-mediated carbohydrate methylation

- in dimethyl sulfoxide [J]. Carbohydrate Research, 1992, 245: 1 - 10.
- [5] Ciucanu I, Costello C E. Elimination of oxidative degradation during the per-O-methylation of carbohydrates [J]. Journal of American Chemical Society, 2003, 125: 16213 - 16219.
- [6] 李洪青, 邹华生, 刘会冲. 乙基纤维素的一步法合成与表征 [J]. 精细与专用化学品, 2005, 13(1): 20 - 22.
- [7] 李洪青, 邹华生, 刘会冲. 一步法合成乙基纤维素的实验研究 [J]. 精细化工中间体, 2005, 35(1): 35 - 37.
- [8] 李洪青, 邹华生, 肖磊, 等. 高取代度乙基纤维素的一步法合成机理及研究 [J]. 涂料工业, 2005, 35(7): 16 - 20. ■