

## VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FETTSÄUREZUCKERESTERN

A. UJHIDY, J. SZÉPVÖLGYI und Z. SZABÓ\*

(Forschungsinstitut für Technische Chemie der Ungarischen  
Akademie der Wissenschaften, Veszprém und

\*Zentralforschungsinstitut für die Lebensmittelindustrie, Budapest)

Eingegangen am 7. September 1973.

Die Darstellung einer Gruppe der oberflächenaktiven Stoffe, der Fettsäurezuckerester Saccharosepalmitat und Saccharosestearat wurde untersucht, mit besonderer Rücksicht auf die Erhöhung des Monoestergehaltes im Produkt. Die optimalen Parameter der chargenweisen Darstellung des an Monoester reichen Fettsäurezuckeresters im Laboratoriummaßstab werden auf Grund der Versuchsergebnisse angegeben. Versuche zur halbkontinuierlichen Darstellung von Fettsäurezuckerestern im Dünnschichtreaktor wurden ebenfalls durchgeführt.

### EINLEITUNG

Die Zuckerester der Fettsäuren werden im allgemeinen durch die Umesterung von  $C_{15}$ - $C_{20}$  Fettsäurealkylestern mit einem Zucker in Lösung, in Anwesenheit eines geeigneten Katalysators hergestellt.

Die ersten Versuche zur Darstellung von Zuckerester wurden Mitte des vorigen Jahrhunderts durchgeführt, als BERTHELOT [1] einen Zuckerester durch Erhitzen von Saccharose mit Stearinsäure herzustellen versuchte. LORAND [2] gewann den Zuckerester der Palmitinsäure in der Reaktion von Zucker mit Palmitinsäureanhydrid in Monochloressigsäure als Lösungsmittel, in Anwesenheit eines Magnesiumperchlorat-Katalysators.

Die Umesterung des Methylstearats mit Zucker wurde von OSIPOW und Mitarb. [3] eingehend untersucht in Dimethyl-formamid und Dimethylsulfoxyd als Lösungsmittel.

Die Umesterung ist eine Gleichgewichtsreaktion, und das Gleichgewicht soll durch die rasche Entfernung des in der Reaktion gebildeten Methanols in Richtung der Bildung des Saccharoseesters verschoben werden. Dies kann durch die Erhöhung der Temperatur erreicht werden. Diese Möglichkeit ist aber wegen der Karamelbildung des Zuckers und der Nebenreaktionen begrenzt. Es ist nicht zweckmässig, die Temperatur über 130-135 °C zu steigern.

Zur Erhöhung der Wirksamkeit der Entfernung des Methanols, und dadurch zur Verschiebung des Gleichgewichtes haben OSIPOW und Mitarb. [4] das Reaktionsgemisch durch einen Dünnschichtverdampfer, worin die Flüssigkeit einen turbulenten Film bildete, umlaufen lassen.

In der Umesterungsreaktion bilden sich der Mono-, und der Diester der Saccharose und unter Umständen höher veresterte Derivate. Vom Gesichtspunkt der praktischen Verwendung aus ist der Saccharosemonoester günstiger als der Diester. Der Monoester löst sich nämlich in Wasser unter Bildung einer kolloidalen Lösung, während der Diester mit Wasser eine schleimige Dispersion gibt. Deswegen ist es zweckmässig, die Umesterungsreaktion so zu führen, daß der Anteil des Monoesters in dem Produkt maximal sei. OSIPOW [4] erreichte diesen Ziel durch dem Reaktionsgemisch zugesetzte Wasserspuren. Unter dem Einfluß des Wassers reagierten die Polyester mit der freien Saccharose zum Monoester.

Die von OSIPOW [5] im Laboratorium ausgearbeitete Mikroemulsionsmethode bedeutet eine neue Art für die Herstellung von Fettsäurezuckerester. Das Prinzip der Methode liegt darin, daß die ineinander nicht löslichen und daher nur in Anwesenheit eines Lösungsmittels reagierenden Zucker und Methylester in einer sehr feinen Dispersion (Tropfengröße 0,01-0,06  $\mu$ ) miteinander direkt reagieren können.

Der Gehalt an Monoester in dem Produkt wurde von ZAJIC und BARES [6] dadurch erhöht, daß die Umesterungsreaktion in einem ge-

eigneten Zeitpunkt durch Blockierung des Katalysators, durch Zugabe einer sauren Verbindung eingefroren wurde.

Das Patent [7] verwendete für die Umesterung - von den bisher geschilderten Methoden abweichend - ein Anionenaustauscher-Harz als Katalysator. Das Harz hat den Vorteil, daß es von dem Produkt leicht zu trennen ist. Über die Regenerierung, bzw. wiederholte Verwendung des Harzes wurden aber bisher keine Einzelheiten angegeben.

Die bei der Umesterung verwendeten Lösungsmittel riechen unangenehm und sind toxisch, deswegen soll das Produkt von diesen mit besonderer Sorgfalt befreit werden. Die Lösungsmittelspuren können aber wegen der guten Adsorptionseigenschaften der Fettsäureester nur mühsam entfernt werden. Ein weiteres Problem stellt die Gewinnung des Produktes in relativ reinem Zustand dar.

Die verschiedenen Mitteilungen geben für die Entfernung der letzten Lösungsmittelspuren ferner für die Reinigung des Produktes meistens komplizierte Extraktionsverfahren an [3, 4, 8, 9, 10].

Das Ziel unserer Arbeit war, die Umesterungsreaktion - zur Vermeidung der ziemlich mühsamen Trennung der Mono- und Diester - zweckmäßig so zu führen, daß die Konversion des Zuckers und der Anteil des Monoesters in dem Produkt maximal wird.

### Beschreibung der Versuche

Fettsäurezuckerester wurden aus Fettsäuremethylestern durch Umesterung nach drei verschiedenen Methoden hergestellt. Die verwendeten Methoden sind die folgenden:

- a) Umesterung nach der Mikroemulsionsmethode,
- b) Herstellung von Fettsäurezuckerestern diskontinuierlich,
- c) Herstellung von Fettsäurezuckerestern im Dünnenschichtreaktor halbkontinuierlich.

Vor der ausführlichen Beschreibung der Versuchsergebnisse werden die zur Analyse des umgeesterten Produktes ausgearbeiteten Verfahren zusammengefasst.

Das in der Umesterungsreaktion erhaltene Produkt wurde von dem Lösungsmittel durch Destillation befreit, die letzten Lösungsmittelspuren wurden danach durch zweistündige Behandlung des Produktes in der Trockenpistole - bei 1-2 Torr und 100 °C - entfernt. Das zur Analyse auf diese Weise vorbereitete Produkt enthielt unreaktierten Methylester, Zucker, Seife, Katalysator, ferner Saccharoseester.

Der Methylestergehalt des Produktes wurde nach alkalischer Verseifung durch Messung des entstehenden Methanols bestimmt [11]. Die Methode ist auch zur Bestimmung sehr geringer Mengen von Methanol geeignet, und die Messungen sind gut reproduzierbar.

Der Zucker- und Zuckerestergehalt des Produktes wurde nach Extraktion mit n-Butanol-Wasser Gemisch durch Messung der optischen Drehung der Wasser- bzw. der Butanolphase bestimmt. Bei Kenntnis der Drehung der Butanolphase, des Gewichtes des in der Phase aufgelösten festen Stoffes, ferner der spezifischen Drehung des Saccharosemonostearates bzw. des Distearates kann der Anteil des Mono- und des Diesters in der Probe bestimmt werden. Der Seifengehalt der Probe (K-Stearat, bzw. K-Palmitat) wurde auf folgende Weise bestimmt: zu ein aliquotes Volumen der Butanolphase wurde das gleiche Volumen kohlendioxidfreien destillierten Wassers zugefügt, und mit 0,1 N Salzsäure in Anwesenheit von Methylorange Indikator titriert.

Das durch Destillation von dem Lösungsmittel befreite Rohprodukt enthielt - wegen seiner oberflächenaktiven Eigenschaft - noch etwa 0,2 % Dimethylformamid. Wegen des toxischen Charakters dieser Verbindung soll die Menge des in dem Produkt vorhandenen Dimethylformamids bekannt sein. Der Gehalt an Dimethylformamid des Produktes wurde laut Mitteilung [12] bestimmt. Das Prinzip der Methode ist, daß das Dimethylformamid beim Kochen mit Lauge verseift wird, und sich das entstandene Dimethylamin photometrisch quantitativ bestimmen läßt.

Die Werte der Konversion, der Ausbeute und der Selektivität wurden zur Auswertung der Ergebnisse der Umesterungsversuche aus den Analyseergebnissen auf folgende Weise Bestimmt:

$$K = [(\text{eingewogenes MSt-unreagiertes MSt}) \cdot 100] / \text{eingewogenes MSt}$$

$$A = [\text{SME} \cdot 100] / \text{eingewogenes MSt}$$

$$S = [\text{SME} \cdot 100] / [\text{eingewogenes MSt-unreagiertes MSt}]$$

wobei

K die Konversion (%)

A die Ausbeute (%)

S die Selektivität (%)

MSt Menge des Methylesters (Mol)

SME Menge des Saccharosemonoesters (Mol)

#### Umesterung nach der Mikroemulsionsmethode

Einerseits um das in Mitteilung [5] beschriebene Mikroemulsions-Laboratoriumsverfahren zu reproduzieren, andererseits zur Ausarbeitung einer eventuellen neuen Darstellungsmethode wurden Versuche zur Synthese von Fettsäurezuckerester nach der Mikroemulsionsmethode in Propylenglykol als Lösungsmittel durchgeführt. Zu einem in Propylenglykol aufgelösten Gemisch von Zucker, Methylstearat und Kaliumkarbonat wurde unter intensivem Rühren Natriumstearat zugefügt. Das Propylenglykol wurde in einem Volumen verwendet, in dem das Gemisch leicht gerührt werden konnte.

Mehrere parallele Versuche wurden mit Reaktionsdauern von 2, 4 und 6 Stunden bei 105 °C durchgeführt. Es wurde festgestellt, daß, obwohl die Konversion mit der Zeit zunahm, die Menge des Saccharoseesters auch nach einer 6-stündigen Reaktionszeit nicht mehr betrug als einige Prozente. Gleichzeitig nahm die Seifenbildung als unerwünschte Nebenreaktion zu.

Weitere Nachteile dieser Methode sind die Folgenden: es ist schwierig, die Emulsion zu erhalten, die Wahrscheinlichkeit der Karamelbildung ist hoch, ferner kann eine Umesterung mit dem als

Lösungsmittel verwendeten Propylenglykol eintreten. Auf Grund dessen ist die Mikroemulsionsmethode laut unserer Erfahrungen zur Erzeugung einer größeren Menge einheitlichen Produktes nicht geeignet.

### Diskontinuierliche Umesterung

Unsere Versuche wurden in einem mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Thermometer versehenen Dreihalskolben durchgeführt, welcher von außen mit einem Ölbad geheizt wurde. Während der Umesterungsreaktion betrug der Druck im Reaktionsraum 100-150 Torr. Die durch die Siedekapillare eingesaugte Luft rührte das Reaktionsgemisch befriedigend um.

Wurde die Umesterung in Dimethylsulfoxyd bei 90 °C, mit einem 3:1 Molverhältnis von raffiniertem Zucker und Methylester, mit einer Katalysatormenge von 0,049 g  $K_2CO_3$ /g Methylester durchgeführt, so betrug die Konversion des Methylesters etwa 80 %, und die Ausbeute 30 %. Mit der Erhöhung der Katalysatormenge nahm die Konversion und die Ausbeute in geringem Maße zu, die Seifenbildung verstärkte sich aber ebenfalls beträchtlich. Unter ähnlichen Reaktionsbedingungen wurde die Umesterung in Dimethylformamid als Lösungsmittel ebenfalls durchgeführt, wo bei einer Konversion von 80-90 % eine Ausbeute von 70-75 % erreicht werden konnte.

Gemäß unseren Versuchen konnte das Dimethylsulfoxyd mit einem Verlust von 20-30 %, und das Dimethylformamid mit einem von 2-5 % regeneriert werden. Im weiteren wurde daher Dimethylformamid als Lösungsmittel verwendet.

Zwei Forderungen müssen bei der Durchführung der Umesterungsreaktion erfüllt werden: neben einer möglichst hohen Konversion soll auch der Monoestergehalt so hoch wie möglich gehalten werden. Durch die richtige Auswahl der Versuchsparameter kann die Konversion bis auf 98-100 % gesteigert werden, wobei es zwecks Erhöhung des Monoestergehaltes wünschenswert ist, laut der Literatur 0,1 % Wasser dem Reaktionsgemisch zuzufügen.

Laut unserer Vorversuchen nimmt aber sowohl die Geschwindigkeit der Umesterungsreaktion, wie auch die Konversion ab, wenn 0,1 % Wasser zu Beginn der Reaktion zum Reaktionsgemisch zugefügt wird.

Als erstes Problem wurde daher untersucht, wie ein Produkt von entsprechender Reinheit mit guter Konversion ohne Zugabe von Wasser erzeugt werden könnte. In jedem Fall wurde Kaliumkarbonat als Katalysator verwendet. Die Versuchsangaben sind in der Tabelle 1. aufgeführt.

Die Versuche No. 1. und 2. zeigten, daß die Zusammensetzung des Produktes mit der Erhöhung der Temperatur günstiger wird, da auch die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen dem Diester und Zucker neben der Geschwindigkeit der Entstehung des Diesters bei höherer Temperatur höher wird. Der Grund für die bei 95°C erreichte höhere Konversion liegt darin, daß das Verhältnis Katalysator/Methylester in dem Versuch No. 1. größer war.

Diese beiden Versuche waren eigentlich auf die Kontrolle der in der Literatur angegebenen Daten ausgerichtet und zeigten, daß bei diesen Versuchsbedingungen entweder die Konversion, oder die Zusammensetzung des Produktes ungünstig war.

Laut der Literatur kann der Gehalt an Monoester des Produktes auch so gesteigert werden, daß die Aktivität des als Katalysator verwendeten Kaliumkarbonats in einer gewissen Phase der Umesterungsreaktion (wo die Menge des Monoesters erwartungsgemäß die größte ist) blockiert wird, wodurch die unerwünschten Nebenreaktionen beseitigt werden können. Daher wurde der Katalysator in den Versuchen No. 3. und 4. nach einer Reaktionsdauer von 6 Stunden durch Zugabe von beinahe äquivalenten Mengen  $\text{CH}_3\text{COOH}$  bzw.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  blockiert. Diese Methode führt mit der angewandten Reaktionsdauer nicht zum erwünschten Ziel, da am Anfang der Reaktion hauptsächlich Diester entsteht.

Eine andere Möglichkeit zu der Erhöhung des Monoesteranteiles besteht darin, daß die notwendige Menge des Methylesters in Dimethylformamid aufgelöst und in mehreren Portionen dem Gemisch zugeführt wird. Auf diese Weise wurde der Methylester in den Versu-

Tabelle 1. Diskontinuierliche Umesterungsversuche ohne Zugabe von Wasser

No	Reaktions- dauer (St)	Temp. (°C)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /MSt (g/g)	Zusammensetzung des Produktes (%)					S	Bemerkung		
				Zucker	MSt	Seife	SME	SDE			K	A
1	12	95	0,107	59,80	0,00	2,75	20,30	14,40	100,0	43,6	43,6	x
2	12	105	0,081	61,50	0,43	1,62	21,60	13,20	82,6	46,2	55,9	x
3	6	120	0,054	59,30	5,64	0,51	16,03	12,80	75,6	34,1	45,0	xx
4	6	120	0,054	57,30	2,58	0,20	15,10	26,70	88,4	32,1	36,3	xx
5	6	120	0,054	64,10	10,77	0,37	9,90	10,00	51,5	21,0	40,7	xxx
6	7	120	0,054	63,30	10,58	0,14	12,40	6,60	52,5	26,5	50,4	xxx
7	7	120	0,054	59,00	5,60	0,50	23,50	10,50	74,8	50,0	66,9	xxxx

Molverhältnis Zucker/Methyltester: 2,90

Verhältnis Dimethylformamid/Zucker: 3,3 ml/g

x Zugabe des Katalysators in zwei Portionen, nach Ablauf von 0 und 2 Stunden  
 xx Blockierung des Katalysators bei dem Versuch No. 86. mit Essigsäure, bei 4.  
 mit Phosphorsäure

xxx MSt in DMF aufgelöst in drei gleichen Portionen nach Ablauf von 0, 1,5 und  
 3 Stunden zugegeben

xxxx Zugabe von MSt wie bei No. 5. und 6., Zugabe des Katalysators in zwei Portionen nach Ablauf von 0 und 2 Stunden.

chen No. 5., 6. und 7. in drei gleich großen Mengen zu Beginn der Reaktion, nach 1,5 und nach 3 Stunden dem Gemisch zugegeben.

Da das Zucker:Methylester Molverhältnis in dem Reaktionsgemisch in jedem beliebigen Zeitpunkt größer war als 2,9, war es zu erwarten, daß sich hauptsächlich Monoester bildet, und gleichzeitig die Menge des Katalysators und die Reaktionszeit vermindert werden können.

Es wurde aber festgestellt, daß weder die Konversion, noch die Ausbeute die erwünschte Erhöhung aufwiesen, im Gegenteil, die Ergebnisse waren weniger günstig, weil der nach Ablauf von 1,5 Stunden zugefügte Methylester nur 4,5, bzw. 5,5 Stunden lang, während der nach 3 Stunden zugefügte Ester nur 3, bzw. 4 Stunden lang reagieren konnte. Diese Beobachtung unterstützte wiederholt, daß zur Vullendung der Umesterung eine längere Zeit notwendig ist.

Auf Grund der Versuche No. 6. und 7. konnte festgestellt werden, daß es am günstigsten ist, wenn der Katalysator portionsweise dem System zugefügt wird. Sowohl die Konversion, als auch die Zusammensetzung des Produktes ist nämlich im letzten Fall (No. 7.) günstiger. Der Grund dafür besteht darin, daß auf diese Weise eine beinahe konstante Katalysatorkonzentration in dem System gewährleistet werden kann.

Durch die vorher erwähnte Änderung der Versuchsparameter kann die erwünschte Verbesserung der Zusammensetzung des Produktes laut Angaben der Tabelle 1. nicht erreicht werden. Zur Darstellung eines Produktes mit höherem Monoestergehalt schien es zweckmäßig, Wasser zum Reaktionsgemisch derart zuzuführen, daß die Umesterungsreaktion nicht langsamer bzw. die Konversion des Methylesters nicht niedriger wird.

Den ungünstigen Einfluß des Wassers auf die Reaktion wollten wir so vermeiden, daß das Wasser nicht im Laufe der Umesterungsreaktion zu dem Reaktionsgemisch zugefügt wurde, sondern nach Ablauf der Reaktion. Das wasserhaltige Gemisch wurde nachher 1 Stunde bei einer Temperatur gerührt, welche niedriger war, als die Reaktionstemperatur. Die optimale Zeitdauer dieser Behandlung betrug 1 Stunde, weil sich das Monoester/Diester-Verhältnis nach einer Stunde nicht mehr änderte.





Das Ergebnis der mit Wasserzugabe durchgeführten Versuche ist in der Tabelle 2. ersichtlich.

Die Reaktionstemperatur und die Reaktionsdauer stellen miteinander eng verbundene Parameter dar, deswegen wurde der Einfluß dieser beiden untersucht. Die Erhöhung der Reaktionszeit bei 120°C ergab eindeutig die Zunahme der Konversion und der Ausbeute (Versuche No. 8., 9., 10. und 11). Die Zunahme des Verhältnisses Monoester:Diester mit der Erhöhung der Reaktionsdauer weist ebenfalls darauf hin, daß der Diester in der Anfangsperiode der Reaktion das Hauptprodukt ist.

Aus dem Vergleich des Versuchs No. 11. mit den Versuchen No. 5., oder 3. und 4. (Tabelle 1.) ist es ersichtlich, daß durch ein Ausrühren mit Wasser günstigere Ergebnisse erreicht werden können, als durch Zugabe des Methylesters in drei Portionen, oder durch Blockierung des Katalysators mit Säuren. (Der Katalysator wurde in allen diesen vier Fällen auf einmal, am Anfang der Reaktion dem Reaktionsgemisch zugegeben.)

Die Ergebnisse der mit einem Molverhältnis von 1,39 zwischen dem Zucker und Methylester durchgeführten Versuche No. 12. und 13. stimmen mit unseren früheren Feststellungen über den Effekt der Reaktionsdauer überein.

Unsere weiteren Versuche wurden zwecks Vermeidung der Karamelbildung bei niedrigerer Temperatur und mit einer längeren Reaktionszeit durchgeführt. Wegen der längeren Reaktionsdauer wurde der Katalysator zweckmäßigerweise in 2 Portionen zum Gemisch gegeben: 2/3 der gesamten Menge wurde am Anfang der Reaktion, das übrige 1/3 nach Ablauf von 4 Stunden zugefügt.

Weitere Umesterungsversuche wurden bei 95 °C und bei 105 °C, mit der Reaktionsdauer von 11 Stunden, und nachfolgendem einstündigem Ausrühren mit Wasser durchgeführt (Versuche No. 14. und 15.). In beiden Fällen wurde ein Produkt mit höherem Monoestergehalt mit guter Konversion erhalten. Die Seifenbildung wurde in diesen Versuchen durch die herabgesetzte Katalysatormenge geringer, während die Erhöhung der Wassermenge das Verhältnis Monoester/Diester verbesserte.

Auf Grund der durchgeführten Versuche schienen die bei dem Versuch No. 15. angewandten Parameter optimal zu sein. Das Monoester:Diester-Molverhältnis betrug in diesem Fall 5,5:1.

Zwecks Senkung der Selbstkosten des Produktes wurde die Möglichkeit einer Verminderung des Molverhältnisses Zucker:Methylester unter Beibehaltung der optimalen Werte der übrigen Parameter untersucht (Versuche No. 15., 16. und 17.). Es konnte aber festgestellt werden, daß die Verminderung des Molverhältnisses bei der angewandten Temperatur nicht zweckmässig ist.

Neben Kaliumkarbonat wurde auch die katalytische Wirkung des Natriumkarbonats untersucht. Das Natriumkarbonat könnte sich günstiger erweisen, als das Kaliumkarbonat, da es nicht toxisch ist, und dadurch die praktische Verwendung des Produktes nicht stört.

Natriumkarbonat erwies sich sowohl bei einem Molverhältnis von 2,88 zwischen dem Zucker und Methylester, als auch bei dem Molverhältnis von 2,00 (Versuch No. 18. und 19.) als ein günstigerer Umesterungskatalysator und erhöhte in erster Linie die Ausbeute beträchtlich.

So beträgt z.B. das Verhältnis Monoester:Diester bei den in Anwesenheit von Kaliumkarbonat oder Natriumkarbonat durchgeführten Versuchen 5,5 bzw. 93,9 gemäß der Angaben der Versuche No. 15. bzw. 18. Der zweite Wert ist günstiger, als die bisher beschriebenen. Auf Grund dessen sind die optimalen Werte der Parameter hinsichtlich der Konversion und der Bildung des Monoesters die folgenden:

Reaktionstemperatur	105 °C
Reaktionszeit	11 Stunden
Dauer der Behandlung mit Wasser	1 Stunde
Menge des zugefügten Wassers	1,2 % der Gesamtmenge des Reaktionsgemisches
Katalysator	$\text{Na}_2\text{CO}_3$
Zugabe des Katalysators	2/3 am Anfang der Reaktion 1/3 nach 4 Stunden
Lösungsmittel	Dimethylformamid
Verhältnis Dimethylformamid/Zucker	3,3 ml/g
Molverhältnis Zucker/Methylester	2,88.

### Halbkontinuierliche Umesterung im Dünnschichtreaktor

Wie oben beschrieben, nimmt die Umesterung ziemlich viel Zeit in Anspruch. Um die Reaktionszeit der Umesterung zu vermindern, wurde auf Grund der in der diskontinuierlichen Einrichtung gewonnenen Versuchsergebnisse eine halbkontinuierliche bzw. Rezirkulationseinrichtung im Laboratoriummaßstab entworfen, gebaut und betrieben.

Der Hauptteil der Einrichtung besteht aus einem Rotationsdünnschichtreaktor aus rostfreien Stahl mit einem inneren Durchmesser von 53,3 mm und einer aktiven Oberfläche von  $0,057 \text{ m}^2$ , mit geteiltem Heizmantel und mit Wischern versehenem Rotor (Typ. Sambay). Die Rohrachse des Rotors wurde in Längsrichtung mehrfach perforiert, um das Absaugen der in der Reaktion entstandenen Methanoldämpfen auch auf diese Weise zu sichern.

Die Einrichtung wurde durch das in dem Heizmantel strömende Glycerin geheizt, während das Reaktionsgemisch in dem System durch eine Pumpe umgewälzt wurde. Der Druck in Dünnschichtreaktor betrug 100-150 Torr.

Der Vorteil des Dünnschichtreaktors besteht darin, daß das in der Reaktion entstehende Methanol infolge der günstigen Stoffübergangsverhältnisse schon in dem Moment seiner Entstehung entfernt werden kann, so daß die Gleichgewichtsreaktion in Richtung der Bildung der Saccharoseester verschoben werden kann. Der andere Grund, weshalb die Anwendung einer Dünnschichtreaktors zweckmäßig ist, besteht darin, daß voraussichtlich keine Karamelbildung bei der verhältnismäßig hohen Temperatur infolge des kurzen Aufenthaltes der Reaktanten in dem Reaktor eintritt, weil der Temperaturkoeffizient der Reaktion der Karamelbildung kleiner ist, als die der Umesterung.

Da die Umesterung ein langsamer Vorgang ist, wurde das Reaktionsgemisch wegen des kurzen Aufenthaltes im Reaktor zur Erreichung einer guten Konversion in der Abbildung 1. dargestellten Versuchseinrichtung rezirkuliert. Auf diese Weise stand das Reaktions-

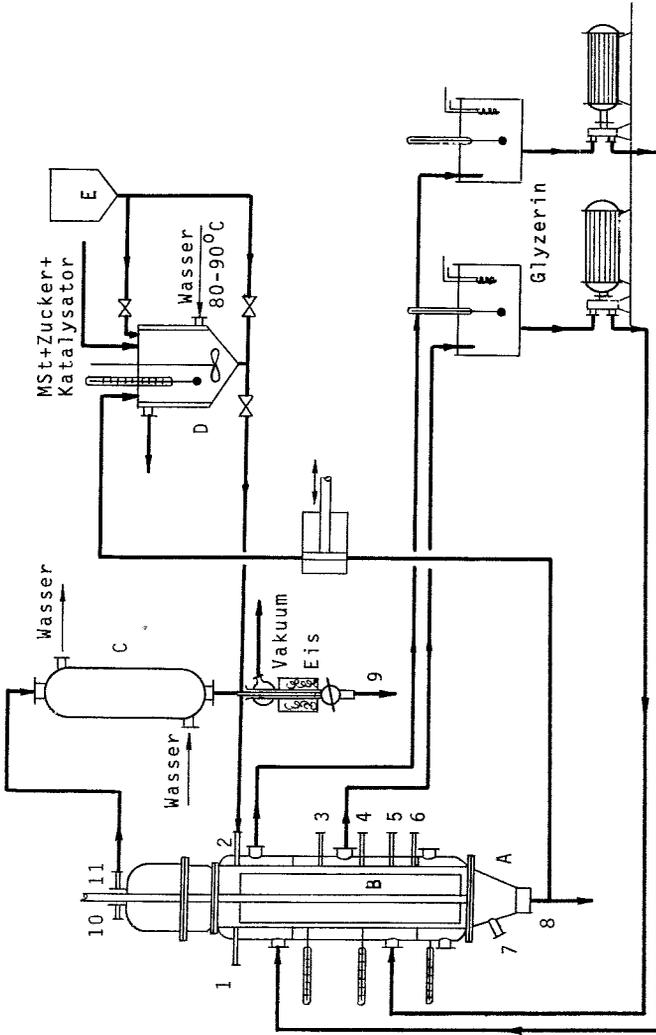


Abb. 1. Die halbkontinuierliche Versuchseinrichtung, 1-6 - Zufuhrstutzen; 7-8 - Produktabnahme; 9 - Methanolabnahme; 10-11 - Methanolddämpfe; A - Dünnschichtreaktor; B - Rotor; C - Kühler; D - Vermischer und Zufuhrbehälter; E - Behälter für Dimethylformamid

gemisch einerseits mit der wärmeren Wand des Filmreaktors in Kontakt, und hielt sich andererseits verhältnismäßig lang in dem Zufuhrbehälter D auf, welcher bei einer Temperatur von 95 °C gehalten wurde. Die durchschnittliche Verweilzeit des Reaktionsgemisches wurde durch Änderung der Geschwindigkeit der Umwälzung reguliert. Diese Geschwindigkeit betrug 22 ml/Min und 100 ml/Min.

Die Erzeugungs- und Betriebskosten der halbkontinuierlichen Versuchseinrichtung liegen höher, als die der diskontinuierlichen Einrichtung. Die Durchführung der Umesterung in einem Dünnschichtreaktor kann also nur in dem Fall als begründet betrachtet werden, wenn die Reaktionszeit der Umesterung bei unveränderter Konversion und Zusammensetzung des Produktes mindestens auf 20 % der in den diskontinuierlichen Versuchen notwendigen Reaktionszeit herabgesetzt werden kann.

Gemäß der durchgeführten Versuche war die optimale Zeitdauer der diskontinuierlichen Umesterung 11 Stunden.

In den halbkontinuierlichen Versuchen wurde das Molverhältnis Zucker:Methylester auf den bei den diskontinuierlichen Versuchen als optimal gefundene Wert 2,9:1 eingestellt.

In unseren Versuchen konnte festgestellt werden, daß das Verhältnis Monoester:Diester durch eine Behandlung des Reaktionsgemisches nach der Beendigung der Reaktion in die Richtung der Bildung des Monoesters verschoben werden kann. Mit diesem Ziel wurden die in der Tabelle 3. zusammengefassten Versuche in der halbkontinuierlichen Einrichtung vorgenommen. Das Reaktionsgemisch wurde 1,5 Stunden lang mit einer Rezirkulationsgeschwindigkeit von 100 ml/Min. in der Versuchseinrichtung rezirkuliert, das bei dem gegebenen Volumen einer Rezirkulationsverhältnis von 22,5 entsprach. (Das Rezirkulationsverhältnis gibt an, wievielmals die Pumpe das gesamte Volumen des Reaktionsgemisches innerhalb der gegebenen Reaktionszeit umgewälzt hat.)

Nachdem wurde das Reaktionsgemisch nach Zugabe von Wasser (0,1 l) auf die Gesamtmenge berechnet) in einem mit Rückflußkühler und Rührer versehenen Rundkolben 1 Stunde bei 95 °C gerührt. Parallel zu diesem Versuch wurde ein ähnlicher Versuch ohne Zugabe von Wasser durchgeführt.

Tabelle 3. Umesterungsversuche im Bünnschichtreaktor und zusätzliches Ausrühren mit Wasser

No	Reakti- onsdauer (St)	Tempe- ratur (°C)	Wasser	Zusammensetzung des Produktes (%)				K (%)	A (%)	S (%)	
				Zucker	Mst	Seife	SME				SDE
20	1,5 <sup>x</sup>	120	-	57,60	7,70	1,50	19,90	16,10	64,0	28,2	44,1
	1,0 <sup>xx</sup>	95	-								
21	1,5 <sup>x</sup>	120	-	61,70	6,65	1,30	31,10	0,00	69,0	67,0	97,0
	1,0 <sup>xx</sup>	95	+								
22	1,5 <sup>x</sup>	130	-	61,20	8,96	0,95	25,50	0,00	58,3	56,0	96,1
	1,0 <sup>xx</sup>	95	-								
23	1,5 <sup>x</sup>	130	-	63,05	10,10	0,70	23,50	0,00	53,2	51,5	96,7
	1,0 <sup>xx</sup>	95	+								

x im Bünnschichtreaktor

y während des Ausrührens mit Wasser

Molverhältnis Zucker/Methylester: 2,900

Verhältnis  $K_2CO_3$ /Mst: 0,087 g/g

Verhältnis Dimethylformamid/Zucker: 3,3 ml/g

Geschwindigkeit der Rezirkulierung 100 ml/Min

Die Durchführung der Umesterung in dem Dünnschichtreaktor bei 120 °C (Versuche No. 20. und 21.) führte zu der Feststellung, daß die Konversion trotz dem hohen Rezirkulationsverhältniss infolge der kurzen durchschnittlichen Verweilzeit gering ist. Eine Behandlung mit Wasser (Versuche No. 21.) verbesserte aber die Zusammensetzung des Produktes wesentlich.

In der bei 130 °C durchgeführten Umesterung nimmt die Konversion mit der Erhöhung der Temperatur nicht zu, sondern ab. Diese Erscheinung kann dadurch erklärt werden, daß die Berührung der Reaktanten infolge des größeren Rezirkulationsverhältnisses intensiver ist, und sich neben der Reaktion des Zuckers mit dem Methyl-ester auch die konkurrierende Reaktion des Zuckers mit dem Diester abspielt. Die Erhöhung der Reaktion zwischen dem Zucker und Diester wird auch durch die Tatsache unterstützt, daß bei 130 °C, auch ohne Behandlung mit Wasser, ein diesterfreies Produkt erhalten wurde (No. 22.).

In dem mit Wasser behandelten Reaktionsgemisch No. 23. war die Konversion geringer als in dem parallelen mit Wasser nicht behandelten Versuch No. 22. Der Grund dafür ist, daß die Reaktion auch während der einstündigen bei 95 °C durchgeführten Behandlung weiterläuft, die Zugabe von Wasser vermindert aber die Geschwindigkeit der Umesterung.

In der halbkontinuierlichen Einrichtung wurde also nur bei einer Reaktionszeit von 6 Stunden, bei einem Rezirkulationsverhältnis von 15-20 eine genügend hohe Konversion erreicht, wobei die optimale Temperatur des Dünnschichtreaktors 120-125 °C betrug. Zur Erzeugung eines Produktes mit günstiger Zusammensetzung war aber auch bei den optimalen Werten der Parameter ein Ausrühren mit Wasser notwendig.

Wegen des hohen Kostenbedarfs der halbkontinuierlichen Einrichtung, der Verkürzung der Reaktionszeit um nicht mehr als 40-50 %, und wegen der Notwendigkeit des Ausrührens mit Wasser, welche die ganze Technologie in eine diskontinuierliche Technologie umwandelt, ist es deshalb zweckmäßiger, die Umesterungsreaktion diskontinuierlich zu verwirklichen.

### Die Verarbeitung des nach dem Ausrühren mit Wasser erhaltenen Reaktionsgemisches

Nach dem Ausrühren mit Wasser wurden die Lösungsmittel in einem Vakuum von 2-5 Torr abdestilliert. Nach dieser Methode destillierte das im Laufe des Ausrührens zugefügte Wasser schon in der Anfangsperiode der Destillation aus.

Da die Destillation bei einer Temperatur von 84-85°C erfolgt, und die Gesamtmenge der Lösungsmittel innerhalb von 2,5-3 Stunden aus dem Gemisch entfernt wird, kann die Konzentration des Mono- und Diesters nach den Gleichgewichtswerten verschoben werden, was eine Zunahme des Gehaltes des Produktes an Diester mit sich bringt. Um das zu vermeiden, wird 0,1-2% Wasser, auf das Anfangsgewicht des destillierten Gemisches berechnet, 30 Minuten nach dem Beginn der Destillation hinzugegeben (ungefähr von dieser Zeit an destilliert das bei dem Ausrühren zugegebene Wasser aus). Das im Laufe der Destillation zugegebene Wasser ändert die Konversion gemäß den Versuchsangaben kaum, die Umesterung kann also am Ende des einstündigen Ausrührens mit Wasser als beendet betrachtet werden, die Zusammensetzung des Produktes ändert sich aber abhängig von der Menge des Wassers wesentlich.

Das günstigste war dasjenige Verfahren, wo Wasser in einer Menge von 0,2-1 % des destillierten Gemisches nach Ablauf einer halben Stunde dem Reaktionsgemisch zugefügt wurde.

Die Verfasser danken dem Ministerium für Schwerindustrie für seine finanzielle Unterstützung.

## LITERATUR

1. BERTHELOT, M., Ann. chim. phys. 60, 93 (1860)
2. USP. 1,959,590
3. OSIPOW, L., Ind. Eng. Chem. 48, 1459 (1956)
4. OSIPOW, L., J. Am. Oil Chem. Soc. 34, 185 (1956)
5. OSIPOW, L., J. Am Oil Chem. Soc. 44, 307 (1966)
6. Czech. P. 120.775
7. French P. 1,365,067
8. Brit P. 809,815
9. Brit P. 826,801
10. French P. 1,336,655
11. BLANK, O., Ber. dtsch. chem. Ges. 39, 1326 (1906)
12. KIRK-OTTMER, Encyclopedia of Chemical Technology, 2. Ed. John Wiley and Sons Inc., New-York, 1966. Vol. 10. p. 110.

## РЕЗЮМЕ

Авторы изучают метод получения одной из групп поверхностно-активных веществ - сахарных эфиров жирных кислот: пальмитата сахарозы и стеарата сахарозы, причем особое внимание уделяется повышению содержания сложного моноэфира в конечном продукте. На основании экспериментальных данных авторы указывают оптимальные параметры получения сахарных эфиров жирных кислот, при которых в условиях периодически действующей лабораторной установки, они добились высокого содержания сложного моноэфира. Эксперименты проводились в ротационном пленочном реакторе полунепрерывного действия.