文章编号：1009－038X(2001)02－0142－04

# 异麦芽酮糖的氢化反应过程

陈建新， 刘军昌， 段作营， 毛忠贵
(无锡轻工大学生物工程学院，江苏无锡 214036)

**摘　要**：异麦芽(酮)糖醇(帕拉金糖醇)是由异麦芽酮糖通过加氢反应还原而成的. 探讨了在密闭的反应釜内温度、压力、初始糖质量浓度及搅拌转速等工艺参数对加氢反应速度的影响，得到了气液两相在催化剂表面接触反应的较好控制条件，为：压力 11 MPa，温度范围 120～130 ℃，初始糖质量浓度 20 g/dL，搅拌转速 500 r/min. 在上述条件下，反应 2 h 后转化率可达 99.5%，所得到的异麦芽酮糖醇达到 FAO 质量标准的要求.

**关键词**：异麦芽(酮)糖醇；催化加氢；反应速度
**中图分类号**：TS 202.3　　**文献标识码**：A

## Hydrogenation of Isomaltulose

CHEN Jian-xin， LIU Jun-chang， DUAN Zuo-ying， MAO Zhong-gui
(School of Biotechnology, Wuxi University of Light Industry, Wuxi 214036, China)

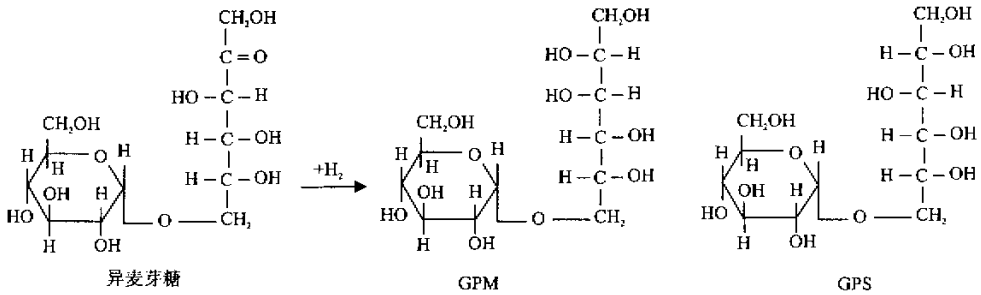
**Abstract**: Isomaltitol was gained by hydrogenation of isomaltulose. The effects of reaction temperature, pressure, initial isomaltulose concentration and stirring rate on the reaction rate were studied in this paper. The optimal reaction conditions of liquid-gas phase on the surface of catalyst were determined as follows: 11 MPa for the pressure, 120～130 ℃ for the temperature, 20 g/dL for the initial isomaltulose concentration, 50 r/min for the stirring rate. Under those conditions, after two hours, the conversion rate was no less than 99.5%, and the gained isomaltitol could get up to FAO specification.
**Key words**: isomaltitol; hydrogenation; reaction rate

异麦芽(酮)糖醇(Isomaltitol)又称为帕拉金糖醇(Palatinit)，是异麦芽酮糖(Isomaltulose)的氢化产物. 它是一种包含两种立体异构体即 α-D-吡喃葡糖基(1,6)-D-山梨醇(GPS)和 α-D-吡喃葡糖基(1,1)-D-甘露醇(GPM)的白色晶状混合物[1]. 异麦芽(酮)糖醇是近年来国际上新兴的功能性食用糖醇，其甜味和风味可与蔗糖相媲美，但它不会引起牙齿龋变，摄取后不会导致血清葡萄糖和胰岛素水平波动，因此可作为糖尿病人的专用甜味剂[1,2]. 而且它在人体内基本不参与生理代谢，能量值低，因此它还是肥胖者食用的理想甜味剂. 由于异麦芽(酮)糖醇拥有上述优点，它的市场需求量必将不断扩大. 目前该产品主要由德国和日本生产，国内在这一领域的研究报道较少.

异麦芽(酮)糖醇一般通过异麦芽酮糖在骨架镍的催化作用下加氢而制得. 异麦芽酮糖加氢得到异麦芽糖(酮)醇的反应方程如下：

收稿日期：2000－06－17；修订日期：2001－02－01.
作者简介：陈建新(1965－)，男，河南洛阳人，工学学士，讲师.

万方数据




## 1　材料与方法

### 1.1　材料

异麦芽酮糖　由广东省微生物研究所提供;异麦芽酮糖醇　从美国 Sigma 公司购得;镍催化剂由河北省宝硕公司提供.

### 1.2　加氢方法

本实验以骨架镍为催化剂,在近中性条件下(pH 6～8)对异麦芽酮糖加氢,制得异麦芽酮糖醇.实验装置如图 1 所示,高压反应釜容量 1 L,镍铝合金催化剂装量 550 g,异麦芽酮糖溶液装量 600 mL.催化剂预先用 20% 的 NaOH 溶液活化.控制一定的温度、压力、搅拌转速和初糖质量浓度,进行单因素实验.用还原糖测定和 HPLC 来衡量反应进行的程度.

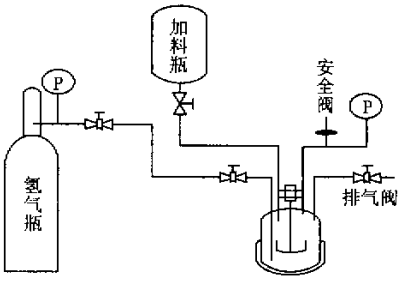



图 1　加氢反应装置图

Fig. 1　The hydrogenation device

### 1.3　分析方法与器材

反应速度是指平均反应初速度 $v_{1/2}$,其含义是反应开始半小时内每分钟每毫升异麦芽酮糖下降的毫克数(mg/(mL·min)).

转化率是指异麦芽酮糖加氢反应的百分比,计算公式为:转化率 = 1 - 还原糖残余质量浓度/还原糖起始质量浓度.

还原糖的测定采用 3,5-二硝基水杨酸比色法[4];干物质的测定用手提式折光仪;pH 值的测定用便携式 pH 计或精密 pH 试纸;异麦芽(酮)糖醇的定性定量测定采用 HPLC 法,并用外标法计算.

设备　Waters 510/2410;色谱柱　sugarpak1 柱(6.8 mm×30 mm);柱温　70 ℃;流动相　去离子水,体积流量(0.5 mL/min);检测器　示差折光仪;标准样　异麦芽酮糖、异麦芽(酮)糖醇.

## 2　结果与讨论

### 2.1　压力对反应速度的影响

氢气在液相中的溶解度随压力的增加而增大,所以随着压力的增加反应速度必然加快.实验中温度 65 ℃,初糖质量浓度 20 g/dL,搅拌转速设定为 500 r/min,压力分别控制为 11,10,8,6 MPa.实验结果如图 2 所示.

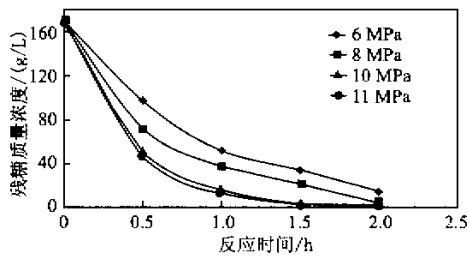



图 2　压力对加氢反应的影响

Fig. 2　Effect of time on reaction

由图 2 可见,在反应开始半小时内糖质量浓度下降很快,说明反应速度很快,而且曲线斜率的绝对值随着压力的升高明显增大,说明反应速度是随压力的增大而增加的.图 2 中显示初始样浓度为 17% 左右,其原因主要是反应釜清洗后催化剂中吸附了少量水,无法用氢气压力赶出.图 2 表明,在相同的初始质量浓度下,增大压力可明显缩短反应时间.根据作者对平均反应初速度的定义,可得到反应开始半小时内压力对平均反应初速度的影响,结果如图 3 所示.随着压力的增大,平均反应初速度基本呈线性增加,这一结果和反应速度与氢气浓度理论上在一定范围内呈正比相吻合.实验中还发现当压力超过 10 MPa 时,反应速度的增加趋于缓慢,而且压力过高必然会降低操作的安全性,因此下面

万方数据

的实验压力均采用 11 MPa.

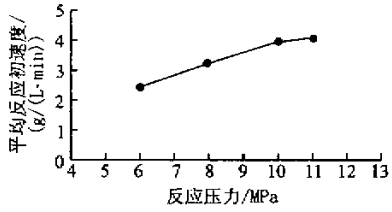



图 3 压力对反应速度的影响

Fig.3 Effect of pressure on reaction rate

## 2.2 温度对反应速度的影响

温度是影响反应传热的主要因素.在高速搅拌的条件下,液相的流动可看作完全湍流,而在恒定温度下反应釜内液相均匀混合且温度一致,可以不考虑湍流情况.高温提供了加氢反应的能量,由阿累尼乌斯公式可知,反应速度常数随温度升高而增加,所以升温将有效加快反应速度,缩短反应时间.按 2.1 的实验方法进行温度实验.控制初始糖质量浓度为 20 g/dL,pH 值为 6～8,压力为 11 MPa,搅拌转速为 500 r/min,温度分别为 90,100,110,120,130 ℃.实验结果如图 4 所示.随着温度的升高,异麦芽酮糖的质量浓度下降很快,比较半小时内帕糖质量浓度变化情况可看出,温度对反应的影响比压力对反应的影响大;当温度升至 120 ℃以上,在 1 h 内反应接近完成,说明了升高温度可明显缩短反应时间.

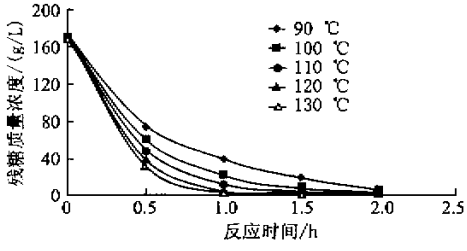



图 4 温度对加氢反应的影响

Fig.4 Effect of temperature on reaction

由图 5 可看出,升高温度反应初速度呈非线性增加,而且增加的趋势是逐渐减缓的.而且温度太高副反应会加剧,副产物增多,从 HPLC 法测定结果也可看出,温度升高,游离的山梨醇和甘露醇的量会增加.较好的反应温度范围控制在 120～130 ℃.

## 2.3 异麦芽酮糖初始质量浓度对反应速度的影响

理论上反应速率与初始糖质量浓度成线性关系,然而初始糖质量浓度过大必然会引起副反应加剧,反应时间也必定随之延长.按以上实验步骤进行浓度实验.控制初始糖溶液的 pH 为 6～8,反应压力 11 MPa,温度 120 ℃,搅拌转速 500 r/min,初始糖质量浓度分别为 10,20,30 g/dL.实验结果如图 6 所示.

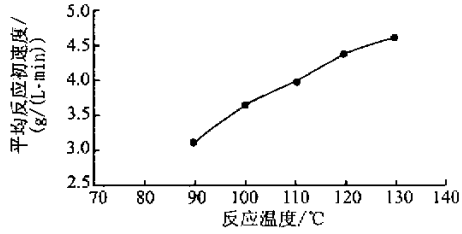



图 5 温度对反应速度的影响

Fig.5 Effect of temperature on reaction rate

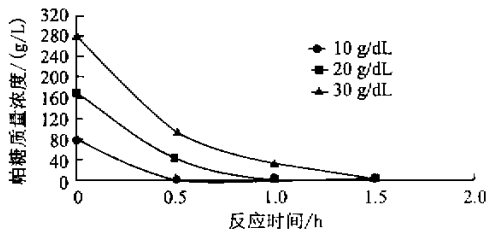



图 6 质量浓度对加氢反应的影响

Fig.6 Effect of concentration on reaction

从图 6 可以看出,提高初始异麦芽酮糖的质量浓度,反应速度加快,反应时间也相应延长.糖初始质量浓度为 10 g/dL,反应半个小时已接近完全;而糖初始质量浓度为 20 g/dL 时,反应一个多小时接近完全.当质量浓度高于 30 g/dL 时,要达到反应完全所需的时间为 20 g/dL 的 2 倍左右.鉴定异麦芽(酮)糖醇时也发现质量浓度高于 20 g/dL 时,GPM 和 GPS 的比例较大地偏离了正常范围.一般初始糖质量浓度控制在 20 g/dL 左右较好.根据报道,异麦芽酮糖氢化反应可看作拟一级均相反应模型[5],其总的反应速率可表示为:

$$R = k_2[G]$$

式中 $R$ 为反应速率(mol/(s·L));$k_2$ 为拟一级反应速率常数(1/s);$G$ 为异麦芽酮糖的浓度(mol/m$^3$).其中:$k_2 = k_1[H_2]$,$k_1$ 为二级反应速率常数(1/(L·mol·s)),$[H_2]$ 为 $H_2$ 的浓度(mol/m$^3$).

按上述公式计算得到拟一级反应速率常数 $k_2$ 值,见表 1.

表 1 反应速率常数 $k_2$ 值

Tab.1 The reaction rate constant $k_2$

| 初始糖质量浓度/(g/dL) | 反应速率常数 $k_2$/(10$^4$s)$^{-1}$ |
|---|---|
| 10 | 5.48 |
| 20 | 4.22 |
| 30 | 3.68 |

从表 1 可以看出,反应速率常数 $k_2$ 在不同的初

万方数据

始糖质量浓度下差异较大,其原因可能是高的初始糖质量浓度会影响氢气的传递速率以及气液两相在催化剂表面的接触,从而使 $k_2$ 的数值波动较大.

### 2.4　搅拌转速对反应速度的影响

催化氢化主要是靠催化剂表面的吸附作用,充分搅拌必然会改善混合效果,促使反应加快.搅拌转速对气液两相的混合状况影响较大,并进一步影响它们与固定在反应釜内的催化剂的接触状况.搅拌速度加快必然引起液相流动加快,气液两相在催化剂表面接触反应的几率增加,反应速度加快.实验条件控制为初始糖质量浓度 20 g/dL,pH 值 6～8,压力 11 MPa,温度 120 ℃,搅拌转速分别为 600,500,400,300,200 r/min.实验结果如图 7 所示.

图 7 表明,搅拌转速在高于 500 r/min 时,反应速率的增加已经很缓慢.从 HPLC 图谱上可看出,搅拌转速大,所生成的 GPM 和 GPS 的比例更接近.考虑到操作的安全性及设备的耐受性,而且搅拌转速高于 500 r/min 时,反应速率的增加很小,因此搅拌转速定为 500 r/min.

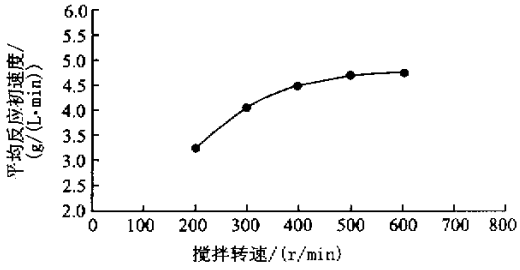



图 7　搅拌转速对反应速度的影响

Fig.7　Effect of stirring rate on reaction rate

## 3　结　论

通过对以上几个影响反应速度的因素的初步讨论,可以得出以下结论:在密闭的反应釜内控制反应的压力为 11 MPa,反应温度为 120～130 ℃,异麦芽酮糖初始质量浓度为 20 g/dL,搅拌转速为 500 r/min,反应 2 h 后转化率可达 99.5%,GPM 和 GPS 所占比例在 43%～57%范围内,达到了文献报道的异麦芽(酮)糖醇商品质量标准.

## 参考文献:

[1] 尤新. 淀粉糖品生产与应用手册[M]. 北京:中国轻工业出版社,1997.
[2] 尤新. 异麦芽酮糖醇的应用[J]. 中国食品添加剂,1999(3):27～33.
[3] 郑建仙. 功能性食品甜味剂[M]. 北京:中国轻工业出版社,1997.
[4] 北京大学生物系编. 生物化学实验指导[M]. 北京:高等教育出版社,1986.
[5] ROHIT V,JAGDISH K G. Kinetics of hydrogenation of D- glucose to sorbitol[J]. J Chem Tech Biotechnol,1989,46:295～301.

(责任编辑:秦和平　李春丽)

万方数据