

新型 Lewis 酸铁钾矾催化合成乳酸乙酯

张福娟, 盛淑玲, 史礼貌

河南许昌学院化学系, 河南 许昌 461000

摘要: 研究了新型 Lewis 酸铁钾矾的制备, 并以该 Lewis 酸为催化剂, 通过乳酸和乙醇反应合成乳酸乙酯, 考察了催化剂用量、反应时间、酸醇物质的量比对酯化率的影响。结果表明, 新型 Lewis 酸铁钾矾是合成乳酸乙酯的绿色催化剂, 最佳反应条件: 催化剂用量为 0.6 g/0.05 mol 乳酸, 反应时间 2.0 h, 酸醇物质的量比为 1:2.3, 带水剂 15 mL, 此时酯化率可达 96.6%。

关键词: 催化剂; 新型 Lewis 酸铁钾矾; 乳酸乙酯; 催化合成

中图分类号: TQ 426

文献标识码: A

文章编号: 1001-9286(2007)09-0020-02

Catalytic Synthesis of Ethyl Lactate by New Lewis Acid Ferric Potassium Alum

ZHANG Fu-juan, SHENG Shu-ling and SHI Li-mao

(Department of Chemistry, Xuchang University, Xuchang, Henan 461000, China)

Abstract: The preparation of new Lewis acid ferric potassium alum was studied and then ethyl lactate was synthesized from lactic acid and ethyl alcohol with Lewis acid as catalyst. The effects of catalyst use level, reaction time and molar ratio of acid to alcohol on the esterifying rate were investigated. The results indicated that new Lewis acid ferric potassium alum was a green catalyst for the synthesis of ethyl lactate. The optimum reaction conditions were as follows: molar ratio of acid to alcohol was 1:2.3, the use level of catalyst was 0.6 g/0.05 mol lactic acid, water-taking agent was 15 mL, and reaction time was 2.0 h, and the esterifying rate could reach 96.6%.

Key words: catalyst; new Lewis acid ferric potassium alum; ethyl lactate; catalytic synthesis

乳酸乙酯为无色液体, 具有甜的、水果、烤香、老姆酒香气以及牛奶、奶油味道, 其天然成分存在于苹果、柑桔、菠萝等水果中, 以及啤酒、葡萄酒类中^[1,2]。

乳酸乙酯常用于食用香精和酒用香精配方中^[3]。酯类是白酒香味成分中数量最多、对白酒的风味影响最大的一类物质, 迄今为止已在白酒中检出的酯类物质有 40 多种, 其中乳酸乙酯、己酸乙酯、乙酸乙酯三者之和占酒中总酯量的 85% 以上, 故称为三大酯, 乳酸乙酯具有香不露头的特征, 对酒的口味有浓厚带甜的感觉, 白酒中没有了乳酸乙酯就失去了自己的风味^[4], 特别是清香型白酒中, 香气主要是乳酸乙酯和乙酸乙酯相互搭配协调形成的, 而米香型白酒中的香气主要是乳酸乙酯^[5]。可见乳酸乙酯在酿酒工业中的重要性。

乳酸乙酯合成的传统工业方法是采用硫酸作为酯化反应的催化剂, 但是存在副反应多、产品质量差、产率低、后处理复杂、污染环境等问题。故新型绿色催化剂的研究日益受到人们的重视^[6,7]。研究中考虑到反应物之一的乙醇沸点很低, 酯化温度在有分水装置的情况下难以

提高, 故筛选合成了低温活性催化剂, 即新型 Lewis 酸铁钾矾, 用于乳酸乙酯的酯化合成, 试验结果表明, 新型 Lewis 酸铁钾矾不仅克服了传统工艺的各种缺点, 对设备和环境友好, 产品质量大幅提高, 而且催化剂活性高, 选择性好, 可以重复使用, 酯化率高达 96.6%。

1 材料与方法

1.1 主要仪器及试剂

仪器 FTS-2100 型红外光谱仪, 美国 Bio-Rad 公司 GC122 气相色谱仪, 上海精密科学仪器有限公司; 2W 型阿贝折射仪, 上海精密科学仪器有限公司 标准磨口有机合成制备仪。

试剂 乳酸为化学纯, 无水乙醇、硫酸铁、硫酸钾、苯等, 均为分析纯。

1.2 新型 Lewis 酸铁钾矾的制备

按照物质的量比 1:1 的比例, 称取水合硫酸铁和硫酸钾, 在研钵中混合均匀并充分研细, 转入蒸发皿中, 加入适量的无水乙醇, 然后加热煮沸, 使酒精完全蒸发, 继

基金项目 河南省科技厅自然科学基金项目 (0511020500) 河南省教育厅自然科学基金项目 (200510480008)。

收稿日期 2007-05-23

作者简介 张福娟 (1956-), 男, 河南鄢陵人, 教授, 主要从事应用化学及纳米催化合成研究。

续小火加热一段时间,即得到一种灰白色的新型 Lewis 酸催化剂,冷却后,置于干燥器中备用。

1.3 乳酸乙酯的合成方法

在配有温度计、分水器、回流冷凝管、电动搅拌器的四颈瓶中加入一定量的乳酸、无水乙醇、带水剂苯和新型 Lewis 酸催化剂,启动搅拌器,控制温度,回流反应一定时间后,静置,冷却,倾出反应液。粗产物依次用饱和食盐水、饱和碳酸氢钠溶液和饱和食盐水洗涤,并用无水硫酸镁干燥。然后常压蒸馏先蒸出乙醇、苯等(回收使用),再减压蒸馏,收集 61~63 °C/2.5 kPa 的馏分(温度计未经校正),即得产品。

1.4 分析方法

测定反应前后酸值的变化,用来表征酯化的程度,酸值的测定按 GB1668-81 方法进行,酯化率按下式计算:

$$\text{酯化率} = \frac{\text{反应前体系的酸值} - \text{反应后体系的酸值}}{\text{反应前体系的酸值}} \times 100\%$$

利用红外光谱仪记录产品的红外光谱,阿贝折光仪测定其折光率,气相色谱仪测定产品的百分含量。

2 结果与分析

2.1 催化剂用量对酯化率的影响

采用 0.05 mol 乳酸,0.125 mol 乙醇,15 mL 带水剂苯),加热回流,控温反应 2.0 h,考察催化剂用量对酯化率的影响,实验结果见表 1。

表 1 催化剂用量对酯化率的影响

项目	催化剂用量(g)				
	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8
酯化率(%)	83.8	87.7	94.6	92.5	92.2

由表 1 可知,随着催化剂用量的增加,酯化率不断提高,当催化剂用量为 0.6 g 时,酯化率达到 94.6%,若继续增加催化剂用量,酯化率没有明显变化,故催化剂的最佳用量为 0.6 g/0.05 mol 乳酸。

2.2 反应时间对酯化率的影响

采用 0.05 mol 乳酸,0.125 mol 乙醇,0.6 g 催化剂,15 mL 带水剂苯),加热回流,控温反应,考察反应时间对酯化率的影响,实验结果见表 2。

表 2 反应时间对酯化率的影响

项目	反应时间(h)				
	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
酯化率(%)	74.5	90.3	94.6	95.9	95.8

由表 2 可知,随着反应时间的延长,酯化率不断提高,当反应 2.0 h 时酯化率可达 94.6%,继续延长反应时间,酯化率略有上升,考虑到工业生产的效率和节能降耗,故适宜的反应时间为 2.0 h。

2.3 酸醇物质的量比对酯化率的影响

采用 0.05 mol 乳酸,0.6 g 催化剂,15 mL 带水剂苯),加热回流,控温反应 2.0 h,考察不同酸醇物质的量比对酯化率的影响,实验结果见表 3。

表 3 酸醇物质的量比对酯化率的影响

项目	酸醇物质的量比				
	1:2.1	1:2.3	1:2.5	1:2.7	1:2.9
酯化率(%)	88.9	96.6	94.6	93.2	92.0

由表 3 可知,增加乙醇的用量有利于提高酯化率,当酸醇物质的量比为 1:2.3 时,酯化率达到 96.6%,继续增加乙醇的用量,则酯化率略有下降,故适宜的酸醇物质的量比为 1:2.3。

2.4 产品的分析鉴定

所得产品为无色透明液体,具有特殊的酒香味,乳酸乙酯含量为 98% (气相色谱分析),折光率 $n_D^{20}=1.4120$,与文献[14]基本一致。其红外光谱显示下列主要吸收峰, cm^{-1} : 1134.58 (C-O), 1738.96 (酯基 C=O), 2986.87 (OH, 缔合), 3449.76 (OH, 游离), 这与标准谱图[14]相一致。

2.5 不同催化剂合成乳酸乙酯的情况比较

目前,关于乳酸乙酯的催化合成研究不少,现将已报道的情况汇总,具体结果见表 4。

表 4 不同催化剂合成乳酸乙酯的情况比较

编号	催化剂	酸醇物质的量比	反应时间(h)	产(酯化)率(%)
1	酸性离子交换树脂 ^[8]	1:2.5	2	84.74
2	$\text{SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ ^[9]	1:3	4	92.7
3	NaHSO_4 ^[10]	1:3	3	65.7
4	$\text{TiSiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ ^[11]	1:1.15	1.5	48.5
5	无水 AlCl_3 ^[12]	1:2.5	3	88.5
6	$\text{SO}_4^{2-}/\text{La}^{3+}\text{-ZrO}_2$ ^[13]	1:1.5	3	51.41
7	新型 Lewis 酸铁钾矾	1:2.3	2	96.6

1~6 号研究均采用固体酸催化剂,解决了浓硫酸污染环境,产品质量差等问题,具有工艺操作简单,反应条件温和,对环境友好等优点,并且有些催化剂还可以多次重复使用,其中 2 号、5 号、1 号研究酯化率较高,此外大部分酯化率较低。新型 Lewis 酸铁钾矾催化合成乳酸乙酯,不仅属于多相催化,工艺简单,对环境友好,而且反应时间短,酯化率高,产品质量好。

3 结论

3.1 新型 Lewis 酸铁钾矾催化合成乳酸乙酯的优化工艺条件:催化剂用量 0.6 g/0.05 mol 乳酸,酸醇物质的量比 1:2.3,带水剂苯 15 mL,反应时间 2.0 h,此时酯化率可达 96.6%。该生产工艺简单,没有废酸排放,酯化率高,产品质量好,可以达到香料和试剂级标准。

(下转第 25 页)

几乎呈直线上升,5 h 后增加缓慢,30 h 时,达到最大值,30 h 后随着糖化时间的增加,氨基态氮的含量有所下降。这是因为,一方面真菌淀粉酶有一定聚合反应的能力^[7~9],即糖化液中的麦芽糖、葡萄糖、果糖能聚合成无还原性的糖类,DE 值降低;另一方面糖化液中的葡萄糖、果糖与氨基酸发生美拉德反应,消耗了部分还原糖及氨基酸。结合表 4、表 5 可以看出,真菌淀粉酶、啤酒废酵母复合作用对独立模型几乎没有影响,即不因糖化液中加入真菌淀粉酶而影响啤酒废酵母的自溶行为,也不因加入啤酒废酵母而影响真菌淀粉酶的糖化行为。

综合考虑,认为最佳糖化时间宜取 30 h。此时糖化液的 DE 值为 60 左右,最终 pH 值为 5.32,麦芽糖含量 60% 左右,可发酵性糖含量大于 75%,氨基态氮 180 左右,是一种理想的啤酒酿造用麦芽糖的代用品。

以玉米淀粉为原料,利用 α -淀粉酶、真菌淀粉酶、啤酒废酵母,将糖化与酵母自溶结合在一起生产啤酒用麦芽糖浆的工艺为:取一定量的玉米淀粉加入 3 倍淀粉量的水,充分搅拌,调成玉米淀粉浆,边加热边搅拌,温度升至 50℃ 时,加入 20 u 的 α -淀粉酶,在 85~90℃ 下保温液化 20~30 min 后,加热至沸,并保持 5 min,灭酶。冷却,调 pH 值为 5.5,按 0.4 FAU/g、5% (干基含量) 的比例分别加真菌淀粉酶、啤酒废酵母,50~55℃ 保温糖化 30 h,过滤,真空浓缩,即为产品。

4 讨论

4.1 本试验以玉米淀粉为原料进行研究,在实际生产中为了降低生产成本,可以以玉米为原料生产啤酒用麦芽糖浆。

4.2 本文以 DE 值作为糖化液、液化液的指标进行研究不够精细,但由于测定方便,在很大程度上又能基本反映糖浆中的各种组分含量,为节约研究成本故以其为研究对象。

4.3 本试验应该进行啤酒发酵试验,但由于试验条件限制,没有进行,仅对其成分与麦芽汁成分进行对照,从理论上证明该工艺生产的麦芽糖浆,可用于啤酒发酵,是一种理想的麦芽糖浆代用品。希望得到啤酒企业的支持,进一步完善工艺条件。

4.4 将糖化与啤酒酵母自溶结合在一起,降低了生产成本,综合利用了啤酒企业生产的下脚料——啤酒废酵母,变废为宝,值得推广。

参考文献:

- [1] 徐同兴,胡叔平,王智方. 啤酒生产[M]. 上海,上海科学普及出版社出版,1988,8
- [2] 张正文,尹卓容. 利用真菌淀粉酶制备啤酒用麦芽糖浆的研究[J]. 酿酒科技,2005,133(7): 53-56.
- [3] 赵云财. 啤酒专用糖浆的生产[J]. 酿酒,2004,31(2): 59-60.
- [4] 张力田. 淀粉糖[M]. 北京,轻工业出版社,1998,7.
- [5] 上海食品工业公司. 啤酒生产技术知识[M]. 上海,上海科学技术出版社,1999,12.
- [6] 李祥,罗仓学,彭莉,等. 啤酒酵母抽提物工艺研究[J]. 酿酒科技,2002,109(1): 65-67.
- [7] 常洪娟,赵云财,吕伟民. 啤酒专用糖浆氮源补充剂的研究[J]. 酿酒,2004,31(3): 82-83.
- [8] 毕金峰,魏宝东. 玉米淀粉酶法生产高麦芽糖浆研究[J]. 郑州工程学院学报,2004,25(3): 24-29.
- [9] 施金堂,刘汉文. 利用真菌淀粉酶生产高麦芽糖浆工艺研究[J]. 食品科学,1996,17(6): 53-54.

(上接第 21 页)

3.2 新型 Lewis 酸铁钾矾催化剂低温活性好,选择性强,反应条件温和,后处理简单,经济效益突出,并且稳定性好,属于环境友好型催化剂,因此具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] 孙宝国,何坚. 香料化学与工艺学(第二版)[M]. 北京:化学工业出版社,2004.
- [2] 刘树文. 合成香料技术手册[M]. 北京:中国轻工业出版社,2000.
- [3] 林春绵,徐明仙,陶雪文. 食品添加剂[M]. 北京:化学工业出版社,2004.
- [4] 谢方安. 谈白酒香气成分和作用[J]. 酿酒,2006,33(5): 52-55.
- [5] 刘忠华,张文学,张其圣,等. 模拟窖池发酵过程中各环境因子的变化规律研究[J]. 酿酒科技,2006,(12): 17-20.
- [6] 张富捐,盛淑玲. 纳米复合磷钨酸催化合成琥珀酸二乙酯的

研究[J]. 食品科技,2007, (1): 129-131.

- [7] 张富捐,盛淑玲. 纳米超强酸催化合成酒用香料丁酸异戊酯[J]. 酿酒科技,2006, (6): 78-79.
- [8] 鲁富贵,张深松. 关于乳酸乙酯合成的研究[J]. 河南师范大学学报,1989,62(2): 31-35.
- [9] 裘小宁. $\text{SO}_4^{2-}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸催化乳酸乙酯的合成研究[J]. 工业催化,2006,14(8): 41-43.
- [10] 郭福生. 硫酸氢钠催化合成乳酸乙酯的研究[J]. 天津化工,2006,20(5): 33-34.
- [11] 杨水金,马俊泽,熊慧军,等. $\text{TS-1}/\text{ZrO}_2/\text{D}_2$ 催化合成乳酸乙酯的研究[J]. 湖北化工,1993,(1): 17.
- [12] 郝素娥,金婵,王进福,等. 乳酸乙酯合成的研究[J]. 哈尔滨工业大学学报,1999,31(1): 47-50.
- [13] 高静,周丽红,黄志红,等. 负载稀土元素的固体超强酸催化合成乳酸乙酯[J]. 化学研究与应用,2004,16(4): 505-506.
- [14] 凌关庭,唐述潮,陶民强. 食品添加剂手册(第三版)[M]. 北京:化学工业出版社,2003.