

纳米复合钨硅酸催化合成苹果油

张福捐, 盛淑玲

(许昌学院化学系, 河南 许昌 461000)

摘要: 以纳米复合钨硅杂多酸为催化剂, 异戊酸和异戊醇为原料, 通过酯化反应合成苹果油, 对酯化反应的影响因素进行了研究, 结果表明, 在醇酸物质的量比为 1.4 1, 催化剂用量 5%, 反应时间 1.5 h 的条件下, 酯化率可达 98.6%。

关键词: 苹果油; 纳米复合钨硅酸; 催化酯化

中图分类号: TS225.3

文献标识码: B

文章编号: 1001- 9286(2007) 03- 0020- 02

Catalytic Synthesis of Isoamyl Isovalerate by nano- $H_4SiW_{12}O_{40}/SiO_2$

ZHANG Fu-juan and SHENG Shu-ling

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

Abstract: Isoamyl isovalerate was synthesized through esterification reaction by using isovaleric acid and isoamyl alcohol as raw materials and nano- $H_4SiW_{12}O_{40}/SiO_2$ as catalyst, the influencing factors in the reaction were studied, and the results showed that the esterification rate could reach 98.6% under the conditions of the ratio of alcohol-acid 1.4 1, the use level of catalyst 5%, and the reaction time 1.5 h.

Key words: isoamyl isovalerate; nano- $H_4SiW_{12}O_{40}/SiO_2$; catalytic esterification

苹果油,学名异戊酸异戊酯,是一种常用的香料,无色至微黄色透明液体,稀释液呈苹果似水果香味,存在于香蕉、苹果、杏仁、李子、西红柿、啤酒、酒花、白兰地、葡萄酒、苹果酒中,具有甜的果香、清香、酯香,并有苹果、菠萝的味道, FEMA 编号 2085, FDA 172.515, 中国 GB2760- 96 批准为允许使用的食品香料,用作香槟、老姆酒等酒用香精^[1,2]。

目前关于苹果油的合成,工业上多以异戊酸和异戊醇为原料,用浓硫酸作催化剂直接酯化而成^[3]。但是浓硫酸腐蚀性强,设备需要定期更新,反应产物的后处理工艺复杂,有大量废液排出,对环境污染十分严重。而且硫酸具有氧化和脱水作用,导致反应中副产物较多,选择性差。近些年来环境友好型催化剂合成酯的研究日见增多^[4,5],鉴于 21 世纪绿色化学发展的要求,我们将催化剂新秀——杂多酸和第四代催化剂——纳米材料组装在一起,得到纳米型复合钨硅杂多酸,用于苹果油的催化合成,取得了理想的效果。

1 材料与方 法

1.1 仪器和试剂

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

收稿日期: 2006- 12- 11

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

FT- IR2100 型红外光谱仪 (美国 Bio-Rad 公司), 2WA 型阿贝折射仪(上海精密仪器有限公司); 异戊酸、硅酸乙酯为化学纯, 异戊醇、钨酸钠、硅酸钠、乙醚、环己烷为分析纯。

1.2 纳米复合钨硅酸 $H_4SiW_{12}O_{40}/SiO_2$ 的制备^[6]

首先利用乙醚萃取法制备 $H_4SiW_{12}O_{40}$, 然后用溶胶-凝胶法制备纳米型复合磷钨酸。按照硅酸乙酯 丁醇水 $H_4SiW_{12}O_{40}$ 的质量比为 10 5 4 3.5 的比例, 将各原料加入三颈瓶中, 回流搅拌 2 h, 使硅酸乙酯水解生成透明溶胶, 将溶胶转入 PVC 模具中, 恒温水浴 2 h, 得到透明凝胶, 在 100 烘干, 研磨, 即可得到纳米型 $H_4SiW_{12}O_{40}/SiO_2$ (纳米粒子的直径为 50 nm 左右)。

1.3 酯化反应

在装有温度计、回流冷凝管、分水器和搅拌器的 100 mL 四颈瓶中加入异戊酸、异戊醇、催化剂和带水剂, 电热套加热进行酯化反应, 控制温度回流一定时间后, 静置、冷却、倾出反应液, 洗涤、干燥后常压蒸馏蒸出环己烷和过量的异戊醇, 收集 188 ~ 193 的馏分, 即得无色透明、具有熟苹果香气的苹果油。

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:

$$\text{酯化率} = \left(1 - \frac{\text{反应后体系的酸值}}{\text{反应前体系的酸值}}\right) \times 100\%$$

用红外光谱仪记录产品红外光谱, 折光仪测定其折光率。

2 结果与分析

2.1 反应时间对酯化率的影响

固定异戊酸的用量为 0.1 mol, 异戊醇 0.14 mol, 催化剂 5% (指催化剂占异戊酸用量的质量分数, 下同), 环己烷(带水剂)8 mL, 加热回流进行酯化反应, 测定不同时间的酯化率, 其结果见图 1。

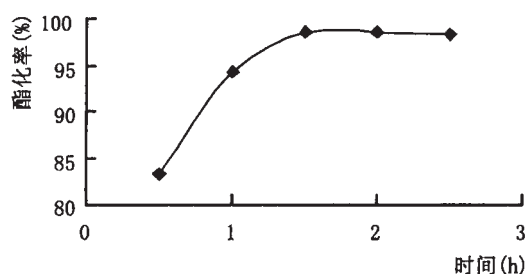


图 1 反应时间对酯化率的影响

由图 1 可见, 随着反应时间的延长, 酯化率不断提高, 反应 1.5 h, 酯化率可达 98.6%, 继续延长反应时间对酯化率已无多大影响, 考虑到工业上能源的消耗与生产效率, 适宜的反应时间为 1.5 h。

2.2 催化剂用量对酯化率的影响

固定异戊酸的用量为 0.1 mol, 异戊醇 0.14 mol, 环己烷 8 mL, 改变催化剂的用量, 回流分水 1.5 h, 其结果见图 2。

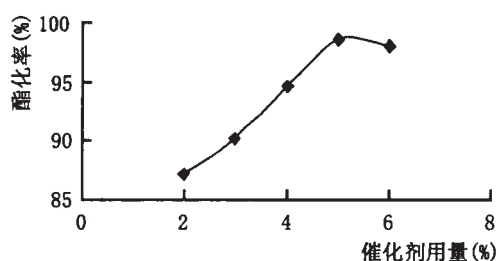


图 2 催化剂用量对酯化率的影响

由图 2 可知, 在该实验条件下, 酯化率随催化剂用量的增加而增大, 当催化剂用量达到 5% 时, 酯化率达到最大值 98.6%, 继续增加催化剂的用量, 酯化率反而下降, 反应液的颜色加深, 这是副反应增加导致的现象。催化剂用量为 5% 较适宜。

2.3 醇酸物质的量比对酯化率的影响

固定异戊酸的用量为 0.1 mol, 催化剂 5%, 环己烷 8 mL, 改变异戊醇用量进行酯化反应, 回流分水 1.5 h, 其结果见图 3。

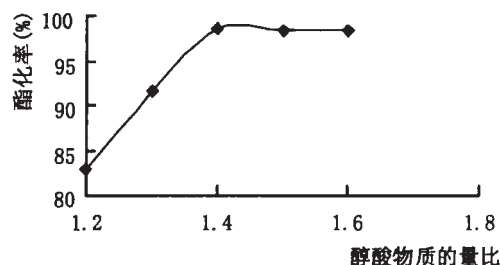


图 3 醇酸物质的量比对酯化率的影响

由图 3 可知, 在该实验条件下, 随着醇酸物质的量比的增大, 酯化率逐渐上升, 当醇酸物质的量比为 1.4 1 时, 酯化率达到最大值 98.6%, 继续增大醇酸物质的量比, 酯化率变化不大, 故醇酸物质的量比以 1.4 1 为宜。

2.4 不同催化剂的性能比较

硫酸氢钠、固体超强酸、钨硅酸和纳米复合钨硅酸对合成苹果油都有较好的催化活性, 其结果见表 1。

通过对表 1 结果比较发现, 用纳米复合钨硅酸催化合成苹果油, 具有反应时间短、选择性好、酯化率高等优点。

2.5 产品分析

产品为无色透明液体, 有熟苹果香气, $n_D^{20}=1.4132$, 与文献报道值^[1]相符, 产品的红外光谱(图 4)表明, 在 1736 cm^{-1} 处有一强 C=O 伸缩振动吸收峰, 1186 cm^{-1} 处有 C-O-C 伸缩振动吸收峰, 2870 cm^{-1} 、 2960 cm^{-1} 处有饱和 C-H 伸缩振动吸收峰。这与苹果油的标准 IR 谱图具有一致的特征吸收峰^[1]。

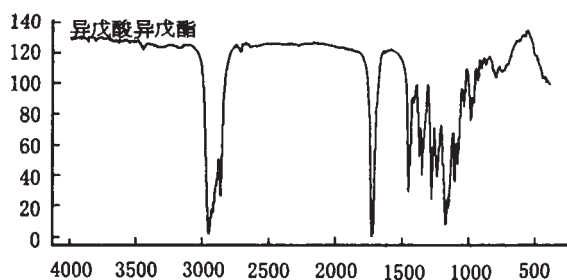


图 4 苹果油的 IR 谱图

表 1 不同催化剂的性能比较

催化剂	催化剂用量(g)	醇酸物质的量比	反应时间(min)	酯化率(%)
硫酸氢钠 ^[7]	1.0g/0.1mol 异戊酸	1.5 : 1	90	90.3
固体超强酸 ^[8] SO ₄ ²⁻ /TiO ₂	1.7g/0.2 mol 异戊酸	2 : 1	120	82.9
钨硅酸 ^[9]	0.3g/0.114 mol 异戊酸	1.2 : 1	120	96.2
纳米复合钨硅酸	5%	1.4 : 1	90	98.6

(下转第 24 页)

表1 壳聚糖澄清处理前后桑椹汁的主要成分的变化

壳聚糖添加量 (g/L)	可溶性固形物 (%)	总糖 (g/L)	滴定酸(g/L, 酒石酸计)	pH
原汁	9.10	79.00	11.27	3.77
0.6	8.90	78.00	10.82	3.76
0.8	8.70	77.80	10.61	3.77
1.0	8.70	78.00	10.71	3.76
1.2	8.90	78.50	10.34	3.78

3 结论

3.1 本研究结果表明,壳聚糖澄清桑椹汁效果好,且速度快,当其用量为0.8 g/L、温度4 ℃、自然pH条件下澄清15 h后,桑椹汁的澄清度可以达到47.3%,24 h后为46.2%,基本趋于稳定。

3.2 壳聚糖澄清对桑椹汁中的主要成分影响不大,能有效地除去桑椹原汁中的总酚、单宁和可溶性蛋白质等不稳定成分,提高了清汁的稳定性。

3.3 随着壳聚糖浓度的增加,清汁的澄清度则先提高后降低,从澄清效果及经济角度考虑,壳聚糖适宜添加量应为0.8 g/L。

3.4 澄清后的桑椹汁澄清度不高,徐玉娟等人认为这有可能是桑椹本身颜色太深^[10]。另外桑椹属于浆果类果实,品种、产地气候、土壤条件等较容易影响果汁中的各种成分的含量。因此本研究还将继续对桑椹汁的生产工艺进行研究。

参考文献:

- [1] 刘红梅.壳聚糖和果胶酶澄清桑椹果汁效果的比较[J].河北科技师范学院学报,2006,20(1):39-41.
- [2] 李娜,李全宏,赵雅松.多酚和蛋白质对苹果浓缩汁浊度的影响[J].食品科学,2006,27(6):79-82.
- [3] 王琳,岳田利.壳聚糖在桑椹汁澄清中的应用[J].食品科技,2005,(5):51-52.
- [4] 王岸娜,王璋,许时婴.壳聚糖澄清猕猴桃果汁时成分变化[J].食品工业,2003,(5):44-46.
- [5] 王鸿飞,李和生,黄晓春.壳聚糖对苹果汁澄清效果的研究[J].中国农业科学,2003,36(6):691-695.
- [6] Sandipan Chatterjee, Sudipta Chatterjeed et al. Clarification of fruit juice with chitosan[J]. Process Biochemistry 2004,(39): 2229-2232.
- [7] Vilai Rungsardthong, Nijarin Wongvuttanakul et al. Application of fungal chitosan for clarification of apple juice[J]. Process Biochemistry, 2006,(41): 589-593.
- [8] 徐春.壳聚糖在白葡萄酒澄清中的应用研究[J].中国酿造,2006,(1):21-23.
- [9] 吴长青.壳聚糖在果汁澄清工艺上的应用[J].饮料工业,2001,4(3):9-11.
- [10] 徐玉娟,肖更生,陈卫东,等.桑椹汁澄清工艺的研究[J].食品工业科技,2000,(4):45-47.
- [11] 王华.葡萄与葡萄酒实验技术操作规范[M].西安:西安地图出版社,1999.
- [12] 丁筑红,王准生,谭书明.壳聚糖、皂土澄清剂对发酵酒澄清作用的研究[J].中国酿造,2005,(11):11-15.

(上接第21页)

3 结论

纳米复合钨硅杂多酸是合成苹果油的良好催化剂,反应时间短,酯化率高,并且后处理工艺简单,没有大量废酸排放,为环境友好型催化剂,符合绿色化学的发展要求。适宜的工艺条件为:醇酸物质的量比为1.4:1,催化剂用量5%,带水剂(环己烷)8 mL,反应时间1.5 h,酯化率可达98.6%。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 孙宝国,刘玉平.食用香料手册[M].北京:中国石化出版社,2004.

- [3] 林春绵,徐明仙,陶雪文.精细化工产品手册-食品添加剂[M].北京:化学工业出版社,2004.
- [4] 张富捐,张翔宇,盛淑玲.钨硅酸催化合成丁酸异丁酯的研究[J].食品科技,2004,(2):61-62.
- [5] 张富捐,张翔宇,盛淑玲.硫酸氢钠催化合成乙酸异戊酯的研究[J].食品工业科技,2004,25(1):116-117.
- [6] 张福捐,盛淑玲.纳米复合杂多酸催化合成己酸乙酯的研究[J].酿酒科技,2006,(7):78-79.
- [7] 张小曼,张慧萍.硫酸氢钠催化合成异戊酸异戊酯的研究[J].云南师范大学学报(自然科学版),2003,23(3):60-62.
- [8] 肖秀峰,刘榕芳,庄发扬.固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化合成异戊酸异戊酯[J].化学研究与应用,2002,14(2):197-198.
- [9] 吴庆银,张志宏.杂多酸催化合成异戊酸异戊酯[J].四川化工,1994,(4):2-4.

新西兰葡萄酒 2006 年出口创记录

本刊讯:据悉,截止2006年12月底止,新西兰葡萄酒出口创造了6.11亿美元的记录,是2年前葡萄酒出口的两倍,比去年增长30%。新西兰葡萄酒农组织(New Zealand Winegrowers)全球市场总监Chris Yorke强调了2006年新西兰葡萄酒出口英国、美国和澳大利亚这些核心市场的持续增长,同时在加拿大、丹麦和爱尔兰等市场上涨幅也很大。据悉,白苏维翁葡萄酒继续是引导新西兰出口的主产品葡萄酒,销售增长25%。黑比诺是第二名受喜爱的葡萄酒。(江砂)