

四种香气物质在 MCM-41 分子筛上的脱附活化能

何靛¹, 朱保昆¹, 王明锋¹, 周永辉², 黄艳²

(1. 红云红河烟草(集团)有限责任公司技术中心, 云南昆明 650231)

(2. 华南理工大学化学与化工学院, 广东广州 510640)

摘要: 本文研究了苯乙醇、大马酮、乙基香兰素和乙酸乙酯香气物质在存储材料 MCM-41 分子筛上的吸附结合力。采用程序升温脱附 (TPD) 实验测定了这四种香气物质分子在 MCM-41 上的程序升温脱附曲线, 估算了它们的脱附活化能。同时还采用从头计算 (abinitio) 法分别计算了它们的电负性。研究表明: 苯乙醇、大马酮、乙基香兰素和乙酸乙酯在 MCM-41 上的脱附活化能分别为 86.16、71.13、55.47 和 46.09 kJ/mol。苯乙醇、大马酮、乙基香兰素和乙酸乙酯的电负性分别为 2.386、2.664、3.064 和 3.521。按照 Pearson 碱类物质软硬划分标准, 苯乙醇和大马酮均属于软碱物质, 乙基香兰素和乙酸乙酯均属于硬碱物质。苯乙醇和大马酮在 MCM-41 上吸附结合力要明显强于乙基香兰素和乙酸乙酯在 MCM-41 上的吸附结合力, 根据软硬酸碱理论 (HSAB), 可以推定 MCM-41 的表面具有软酸的性质。

关键词: MCM-41 分子筛; 苯乙醇; 大马酮; 乙基香兰素; 乙酸乙酯; 脱附活化能

文章编号: 1673-9078(2013)9-2158-2161

Desorption Activation Energy of Four Aroma Substances on MCM-41

Zeolite

HE Liang¹, ZHU Bao-kun¹, WANG Ming-feng¹, ZHOU Yong-hui², HUANG Yan²

(1. Technology Center, Hongyun Honghe Tobacco (Group) Co., Ltd., Kunming 650231, China) (2. College of Chemical and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: In this work, the interactions of aroma substances including benzyl alcohol, damascenone, ethyl vanillin and ethyl acetate with the surfaces of MCM-41 zeolite were investigated. Temperature programmed desorption (TPD) experiments were conducted separately to determine the TPD curves of these four kinds of aroma molecules on the MCM-41, and then estimate their desorption activation energies. Their electronegativity was calculated using abinitio calculation. Results showed that desorption activation energies of benzyl alcohol, damascenone, ethyl vanillin and ethyl acetate on the MCM-41 separately were 86.16, 71.13, 55.47 and 46.09 kJ/mol, respectively. The electronegativity of benzyl alcohol, damascenone, ethyl vanillin and ethyl acetate were 2.386, 2.664, 3.064 and 3.521, respectively. According to the HSAB theory, benzyl alcohol and damascenone belonged to the soft base substances, and ethyl vanillin and ethyl acetate were the hard base substances. The interactions of benzyl alcohol and damascenone with the MCM-41 were much stronger than those of ethyl vanillin and ethyl acetate with the MCM-41, suggesting that the surfaces of the MCM-41 had the nature of soft acid substance.

Key words: MCM-41 zeolite; benzyl alcohol; damascenone; ethyl vanillin; ethyl acetate; desorption activation energy

烟用香精香料种类繁多, 且多为易于挥发的液态芳香族化合物。苯乙醇具有类似玫瑰的香气, 是玫瑰香型香气的主要组分; 大马酮具有浓而甜润的花香, 有似茶叶和烟草的香气, 其化合物是白肋烟的重要香味成分; 乙基香兰素具有强烈的香草样香气, 是香子兰型香精的重要组分; 乙酸乙酯具有类似菠萝的果香

收稿日期: 2013-05-15

基金项目: 中国烟草总公司科技重大专项基金资助项目 (110201001006);

云南中烟工业有限责任公司科技项目基金资助项目 (2012FL03)

作者简介: 何靛 (1983-), 女, 硕士, 主要从事烟草化学及卷烟调香研究

通讯作者: 黄艳 (1974-), 女, 在读博士研究生, 从事化学工程研究

和特有的乙醚样的气味, 是果香型香精的重要组分^[1]。它们因独特且具代表性的香气特征而被广泛地应用于不同香型香精的配制。然而此类香气物质具有的易挥发性在一定程度上限制了它们的使用效果。如何提高它们的保留和缓释性能, 是诸多香精香料研究工作者感兴趣的课题。

介孔材料^[2]因其具有高度有序的孔道结构, 高的比表面积和孔容, 均一可调的孔径等特点, 而被广泛用做物质缓释的载体。Wang 等人研究了多孔中空二氧化硅纳米球 (phsns) 作为存储和缓释挥发性物质的载体^[3], 他们选择两种类型的挥发性物质 (从印度

菩提树提取出的香水和消毒剂过氧化乙酸),进行吸附储存和缓释性能测定,并与活性炭进行比较。他们的结果表明,中空二氧化硅纳米球对香水物质的吸附储存量是活性炭的14倍。Li等人报道了负载K⁺的蒙脱石能够很强地吸附保留许多芳香化合物^[4]。Rodríguez-Bustamante研究了介孔材料MCM-41对紫罗兰酮吸附,研究结果表明,MCM-41对的紫罗兰酮的吸附储存容量要高出多孔硅胶储存容量的4~5倍^[5]。MCM-41是一种典型介孔材料^[6],它具有二维的六方介孔结构、较高的比表面积、孔容和孔径,被视为很有前景的香精香料的缓释材料。

鉴于此,本文以MCM-41为吸附剂,选取苯乙醇、大马酮、乙基香兰素和乙酸乙酯四种芳香物质作为吸附质,采用程序升温脱附(TPD)表面分析技术^[7-8],分别测定这些物质在MCM-41上的脱附曲线,根据实验数据计算各香气分子在MCM-41上的脱附活化能,以此判断MCM-41与香气物质分子吸附质之间的吸附结合力;并讨论香气物质理化性质对其吸附在MCM-41表面强弱的影响规律,为指导多孔吸附剂选择及香气物质控释提供依据。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

吸附剂: MCM-41分子筛(天津凯美思科技发展有限公司提供), BET比表面积883 m²/g, 平均孔径3.63 nm, 孔容0.91 mL/g。

吸附质: 苯乙醇, 国药集团化学试剂有限公司, 纯度98%; 大马酮, 芬美意香料中国有限公司, 纯度98%; 乙基香兰素, 沃凯国药集团化学试剂有限公司, 纯度98%; 乙酸乙酯, 沃凯国药集团化学试剂有限公司, 纯度99%。

1.2 吸附实验

MCM-41分子筛为市售商品, 在423 K下烘12 h后使用。将过量的香气物质置于密闭干燥器下方, 将MCM-41分子筛平铺于平底玻璃皿上, 厚度约2 mm, 将平底玻璃皿搁置在密闭干燥器中间的隔板上, 于室温20℃下, 自然吸附24 h。

1.3 TPD实验

本实验TPD热分析流程见图1。TPD实验仪器主要包括两个部份: 程序升温 and 检测。程序升温装置由一个小型反应炉(LW4型固定状反应器, 无锡绘图仪器厂)和一个控制精度在±0.5℃的程度升温控制

器(AI-708, 厦门宇电自动化科技有限公司)组成; 检测装置包括氢火焰检测器(FID)和色谱工作站的色谱装置(GC9560, 上海华爱色谱分析技术有限公司)。

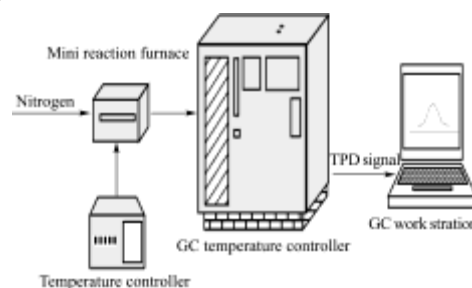


图1 程序升温脱附(TPD)流程示意图

Fig.1 Schematic flow diagram of TPD experiment

本实验程序升温脱附的升温速率设置为4~10 K/min。每个实验开始前, 先将吸附了香气物质的吸附材料填充在内径0.2 cm, 长0.5 cm的不锈钢衬管里。然后将该衬管连接在色谱柱上并置于反应炉内, 加热高纯度氮气以30 mL/min的速率通过色谱柱。被吸附的香味物质将在色谱柱出口被检测到, 流出曲线作为TPD曲线被记录。方程式(1)用于计算香味物质在多孔材料上的脱附活化能^[7-8]。

$$\ln\left(\frac{RT_p^2}{\beta_H}\right) = \frac{E_d}{R} \left(\frac{1}{T_p}\right) + \ln\left(\frac{E_d}{k_0}\right) \quad (1)$$

这里E_d是脱附活化能(kJ/mol), R是气体常数, β_H是加热速率K/min, k₀是脱附速率系数, T_p是TPD曲线的峰值温度

当不同升温速率下的一系列的TPD实验完成后, 将得到一组对应不同升温速率β_H下的TPD曲线的峰

值温度T_p, 将 $\ln\left(\frac{RT_p^2}{\beta_H}\right)$ 对 $\frac{1}{T_p}$ 作直线, 将得到直线的斜率 $\frac{E_d}{R}$, 并从斜率中求出E_d, 同时通过直线的截距可计算获得k₀。

2 结果与讨论

2.1 四种香气物质分子在MCM-41上的脱附

活化能的测定

图2~5分别标出了在升温速率条件下, 苯乙醇、大马酮、乙基香兰素和乙酸乙酯在MCM-41上的TPD曲线。谱图中出现的峰是香料分子吸附在吸附剂表面后, 随着温度的升高而逐渐从吸附剂上脱附出来所得到的脱附峰, 随着升温速率的提高, 对应的脱附峰温T_p逐渐增高。实验过程中采用的升温速率β_H分别是4、

6、8、10 K/min。从图中的每条 TPD 曲线可得到在相应升温速率条件下的峰值温度 T_p 。

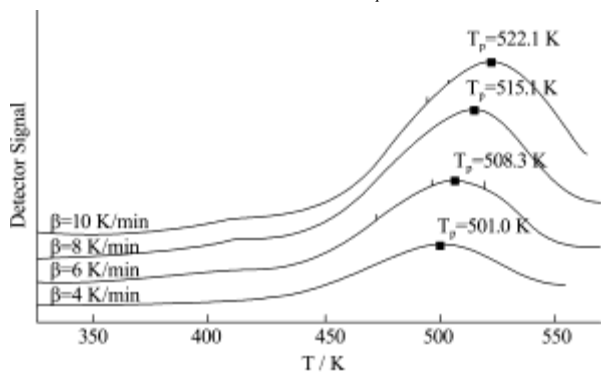


图 2 苯乙醇在 MCM-41 分子筛上的 TPD 曲线

Fig.2 TPD spectrum of phenethyl alcohol desorbed from MCM-41 at different heating rates

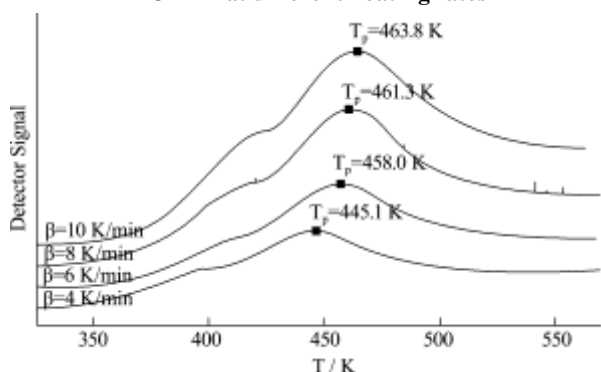


图 3 大马酮在 MCM-41 分子筛上的 TPD 曲线

Fig.3 TPD spectrum of damascenone desorbed from MCM-41 at different heating rates

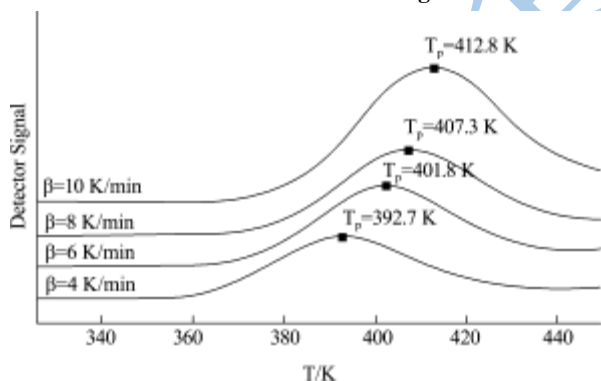


图 4 乙基香兰素在 MCM-41 分子筛上的 TPD 曲线

Fig.4 TPD spectrum of ethyl vanillin desorbed from MCM-41 at different heating rates

在获得一系列香气分子在 MCM-41 上 TPD 曲线、脱附峰温度 T_p 和升温速率 β_H 后，将每一组的这些参数代入的计算脱附活化能的公式(1)中，用 $\ln\left(\frac{RT_p^2}{\beta_H}\right)$ 对 $\frac{1}{T_p}$ 作图，可得到一条直线，从直线的斜率和截距可以求出脱附活化能 E_d 与 k_0 ，从而得到香料物质在吸附剂上的脱附活化能。表 1 列出来各香气物质分子的脱附活

化能的估算结果。表中的数据表明，四种香气物质分子在 MCM-41 材料上的脱附活化能大小顺序为：苯乙醇>大马酮>乙基香兰素>乙酸乙酯。脱附活化能越大，意味着此相应的香料分子与吸附剂表面的相互吸附合力也越大。

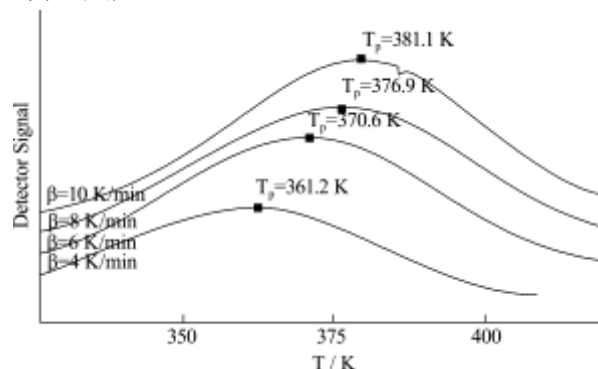


图 5 乙酸乙酯在 MCM-41 分子筛上的 TPD 曲线

Fig.5 TPD spectrum of ethyl acetate desorbed from MCM-41 at different heating rates

表 1 MCM-41 吸附香气分子在不同升温速率的脱附峰温度及脱附活化能

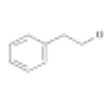
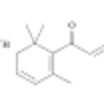
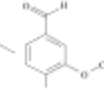
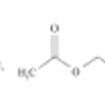
Table 1 Activation energy of five aroma molecules desorption on MCM-41

香料分子	$T_{\beta=4/K}$	$T_{\beta=6/K}$	$T_{\beta=8/K}$	$T_{\beta=10/K}$	R^2	$E_d/(kJ/mol)$
苯乙醇	501.00	508.30	515.10	522.10	0.99	86.16
大马酮	445.10	458.00	461.30	463.80	0.91	71.13
乙基香兰素	392.70	401.80	407.30	412.80	0.99	55.47
乙酸乙酯	361.20	370.60	376.90	381.10	0.99	46.09

2.2 香气物质的硬酸软酸性质对其脱附活化能的影响

表 2 香气物质的理化性质

Table 2 Physical and chemical properties of five aroma substance

香味物质	苯乙醇	大马酮	乙基香兰素	乙酸乙酯
分子式	$C_8H_{10}O$	$C_{13}H_{18}O$	$C_9H_{10}O_3$	$C_4H_8O_2$
结构式				
分子量/(g/mol)	122.17	190.27	166.17	88.11
电负性	2.386	2.664	3.064	3.521
脱附活化能/(kJ/mol)	86.16	71.13	55.47	46.09

软硬酸碱理论 (HSAB) 是 Pearson 于 1963 年提出的^[9]，它已成为现代化学的基础之一，它的基本表

述是“软亲软，硬亲硬，软硬搭配不稳定”，即对于 Lewis 酸碱，硬酸与硬碱结合更为牢固，而硬酸与软碱或软酸与硬碱结合相对来说结合力不够强。这一理论易于理解和直接应用，在选择性有机合成和均相催化反应领域得到广泛应用，在吸附领域也开始得到应用^[10-14]。

为计算四种香气分子碱性软硬度，本文主要采用 Hyperchem7.0 分子模拟软件中的 PM3 算法分别优化四种香气分子的稽核构型，运用从头计算 (abinitio) 法 3G-21 基组水平分别计算它们的电负性^[10,11]。然后根据它们的电负性来判别它们的碱性软硬度。

下面采用密度泛函理论法来计算四种香料分子的绝对硬度，确定其酸碱软硬度。分子的绝对硬度用下式计算：

$$\eta = \frac{1}{2}(I - A) \quad (2)$$

其中，I 为离子化势，A 为电子亲合能。离子化势 I 数值上等于最高被占据轨道的能量 E_{HOMO} ，电子亲合能 A 数值上等于最低空轨道能量 E_{LUMO} 。

$$I = -E_{HOMO} \quad (3)$$

$$A = -E_{LUMO} \quad (4)$$

故 (2) 式可写为：

$$\eta = -\frac{1}{2}(E_{HOMO} - E_{LUMO}) \quad (5)$$

绝对硬度 η 越大，表示 Lewis 酸碱越硬， η 越小表示 Lewis 酸碱越软。分子的电负性可由 (6) 式计算

$$\chi = \frac{1}{2}(I + A) = -\frac{1}{2}(E_{HOMO} + E_{LUMO}) \quad (6)$$

表 2 示出了四种香气物质的电负性和脱附活化能。按照 Pearson 碱类物质软硬划分标准^[9,12]：电负性 $\chi > 3$ 为硬碱， $2.8 < \chi < 3$ 为交界碱， $\chi < 2.8$ 为软碱。根据此分类，可知苯乙醇和大马酮均属于软碱物质（由于它们的电负性小于 2.8），乙基香兰素和乙酸乙酯均属于硬碱（由于它的电负性大于 3）。TPD 实验结果表明：苯乙醇和大马酮在 MCM-41 上吸附结合力要明显强于乙基香兰素和乙酸乙酯在 MCM-41 上的吸附结合力，根据 HSAB 理论关于“软亲软，硬亲硬，软硬搭配不稳定”的表述，由于 MCM-41 的表面与属于软碱物质的苯乙醇和大马酮吸附结合力强，因此可以推定，MCM-41 的表面具有软酸的性质。于是，MCM-41 表面的这种软酸性就使得它与属于硬碱物质的乙基香兰素和乙酸乙酯之间的吸附结合相对较弱。

3 结论

2161

本文运用了 TPD 技术测定了苯乙醇、大马酮、乙基香兰素以及乙酸乙酯香气物质分子在 MCM-41 上的 TPD 曲线，香气物质分子 TPD 曲线的峰温越高，意味着其与吸附剂表面的结合就越牢。脱附活化能估算的结果表明：苯乙醇、大马酮、乙基香兰素以及乙酸乙酯香气物质分子在 MCM-41 上的脱附活化能分别为 86.16、71.13、55.47 和 46.09 kJ/mol。这表明这四种香气物质与 MCM-41 的表面结合力的强弱大小顺序为：苯乙醇 > 大马酮 > 乙基香兰素 > 乙酸乙酯。定量测得四种香气分子在 MCM-41 表面的脱附活化能（表面结合能量）对于定量研究和比较不同香气分子的缓释性能是很有意义的。此外，四种香气分子电负性的计算结果表明，苯乙醇、大马酮、乙基香兰素和乙酸乙酯的电负性分别为 2.386、2.664、3.064 和 3.521。按照 Pearson 碱类物质软硬划分标准，苯乙醇和大马酮均属于软碱物质，乙基香兰素和乙酸乙酯均属于硬碱物质。由于属于软碱物质的苯乙醇和大马酮与 MCM-41 表面的吸附结合力要明显强于其与硬碱物质的乙基香兰素和乙酸乙酯在 MCM-41 上的吸附结合力，因此可以推定，MCM-41 的表面具有软酸的性质。

参考文献

- [1] 谢剑平.烟草香原料[M].北京:化学工业出版社,2009
Xie J P. Flavor of tobacco [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009
- [2] 苑青.几种基于介孔结构的功能复合材料的合成及性质研究[D].吉林:吉林大学博士学位论文,2012
Yuan Q. Synthesis and characterizations of several functional composites based on mesoporous structure [D]. Jilin: Jilin University PhD thesis, 2012
- [3] Wang Jiexin, Ding Haomin, Tao Xia, et al. Storage and sustained release of volatile substances from a hollow silica matrix [J]. Nanotechnology, 2007
- [4] Li Hui, Johnston Cliff T, Boyd Stephen A, et al. Thermodynamics of nitroaromatic compound adsorption from water by smectite clay [J]. Environmental Science and Technology, 2004, 38(20): 5433-5442
- [5] Rodríguez-Bustamante E, Maldonado-Robledo G, Arreguín-Espinosa R, et al. Novel method for aroma recovery from the bioconversion of lutein to β -ionone by *Trichosporon asahii* using a mesoporous silicate material [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2006, 71(4): 568-573
- [6] 孟桂花,王绪根,郭海,等.微波法合成 MCM-41 介孔分子筛及吸附性能研究[J].当代化工,2011,40(4):344-346
Meng G H, Wang X G, Guo H, et al. Microwave Synthesis

- of MCM-41 Mesoporous Molecular Sieves and Adsorption Research [J]. Contemporary Chemical Industry, 2011, 40(4): 344-346
- [7] Richard I M. Principles of adsorption and reaction on solid surfaces [M]. New York: A Wiley-Interscience Publication, 1996
- [8] Xin LI, Xiao CHEN, Zhong LI. Adsorption Equilibrium and Desorption Activation Energy of Water Vapor on Activated Carbon Modified by an Oxidation and Reduction Treatment [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2010, 55(9): 3164-3169
- [9] R G Pearson, Hard and soft acids and bases [J]. J. Am. Chem. Soc, 1963, 85: 3533-3539
- [10] Moxin YU, Zhong LI, Hongxia XI, et al. Activation Energy of Desorption of Dibenzothiophene on Modified Activated Carbon by Loading Metal Ions [J]. Chemical Engineering Journal, 2007, 132: 233-239
- [11] Jing Xiao, Guoan Bian, Wei Zhang, et al. Adsorption of Dibenzothiophene on Ag/Cu/Fe-Supported Activated Carbons Prepared by Ultrasonic-Assisted Impregnation [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2010, 55 (12): 5818-5823
- [12] Qibin Xia, Zhong Li, Limin Xiao, et al. Effects of Loading different metal ions onto an activated carbon on interaction of its surfaces with dichloromethane/trichloromethane [J]. Journal of Hazardous Material, 2010, 179: 790-794
- [13] 余漠鑫. 改性活性炭吸附燃油中有机硫化物应用基础研究 [D]. 广州: 华南理工大学博士学位论文, 2009
Yu M X. Study on the application of organic sulfide based Modified activated carbon adsorption in fuel oil [D]. South China University of Technology PhD thesis, 2009
- [14] 夏启斌, 张伟, 李忠, 等. 金属离子改性活性炭对二氯甲烷/三氯甲烷吸附性能的影响 [J]. 功能材料, 2009, 40(11): 1911-1914