

MCM-41 分子筛催化 D-葡萄糖酸制备 D-葡萄糖酸- δ -内酯的研究

张军, 林鹿

(华南理工大学制浆造纸国家重点实验室, 广东广州 510640)

摘要: 以 MCM-41 分子筛为催化剂, 由 D-葡萄糖酸制备 D-葡萄糖酸- δ -内酯。考察了反应温度、反应时间、催化剂用量以及催化剂循环使用次数对 D-葡萄糖酸- δ -内酯产率的影响。实验结果表明, MCM-41 是制备 D-葡萄糖酸- δ -内酯较好的催化剂。最佳工艺条件为: 催化剂用量为 30%, 反应温度 80 °C, 反应时间 2 h, D-葡萄糖酸- δ -内酯产率达到 90.39%。

关键词: MCM-41 分子筛; D-葡萄糖酸; D-葡萄糖酸- δ -内酯

文章编号: 1673-9078(2011)1-60-62

Synthesis of D-Glucono delta-Lactone from D-Gluconic Acid Catalyzed by Molecular Sieve MCM-41

ZHANG Jun, LIN Lu

(State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: D-Glucono delta-lactone was produced from D-Gluconic acid using molecular sieve MCM-41 as catalyst. Effects of various factors on D-Glucono delta-lactone yield, including reaction temperature, reaction time, catalyst dosage and recycling index of molecular sieve MCM-41, were discussed. Experimental results showed that molecular sieve MCM-41 was a better catalyst for preparation of D-Glucono delta-lactone. The optimum reaction condition was obtained as follow: catalyst dosage 30%, reaction temperature 80 °C, and reaction time 2 h, under which D-Glucono delta-lactone yield was as high as 90.39%.

Key words: mcm-41 molecular sieve; D-Gluconic acid; D-Glucono delta-lactone

D-葡萄糖酸- δ -内酯作为一种重要的化工产品, 已经广泛应用于食品行业, 其主要用作保鲜剂、蛋白质凝固剂、酸味剂、pH 调节剂以及食品防腐剂等。生产 D-葡萄糖酸- δ -内酯^[1]的原料以葡萄糖或淀粉和葡萄糖酸及其盐类为主。近年来, 随着 D-葡萄糖酸- δ -内酯作为一种安全的食品添加剂在人们的日常生活中得到广泛使用, D-葡萄糖酸- δ -内酯的市场需求量不断增加, 中国每年 D-葡萄糖酸- δ -内酯的消耗量接近数十万吨, 因此研究绿色、更高效的 D-葡萄糖酸- δ -内酯生产工艺将具有重要的现实意义。

目前采用固体酸催化剂催化酯化反应引起了科研

收稿日期: 2010-09-12

基金项目: 国家自然科学基金(50776035, U0733001)、教育部博士点基金项目(20070561038)、863 计划项目(2007AA05Z408)、国家科技支撑计划项目(2007BAD34B01)和 973 计划项目(2010CB732201)

作者简介: 张军(1987-), 男, 硕士研究生, 主要从事生物质资源转化利用方向的研究

通讯作者: 林鹿(1962-), 男, 教授, 博士生导师

人员广泛的关注^[2-13], 固体酸催化剂作为一种新型的酸性催化剂, 由于其性能稳定、无毒, 且固体酸催化剂经过简单处理(干燥或煅烧)后可以反复使用, 一方面节约生产成本, 同时又能够最大程度的减少对环境的污染, 符合绿色化学的研究方向。

本文以 MCM-41 分子筛为催化剂, 研究了 D-葡萄糖酸在纯甲醇溶剂中进行自身酯化反应, 反应后因甲醇沸点低可蒸发将其除去, 这样有利于产物的分离, 为进一步工业化做基础。实验分别讨论反应温度、反应时间、催化剂用量以及催化剂循环使用次数对 D-葡萄糖酸- δ -内酯产率的影响。

1 实验部分

1.1 主要药品及仪器

D-葡萄糖酸(99%, 郑州市二七区鸿鑫食化商行); D-葡萄糖酸- δ -内酯(99%, 上海晶纯试剂有限公司); MCM-41 分子筛(天津凯美思特科技发展有限公司, 优级纯, Si/Al=27); 甲醇(上海凌峰化学

试剂有限公司, 分析纯)。

反应釜 (5500 型, 美国 PARR 公司); 紫外分光光度计 (Agilent 8543, 安捷伦科技有限公司), 1 cm 的石英比色皿。

1.2 实验方法

将 1.25 g D-葡萄糖酸和 25 mL 甲醇加入到反应釜内, 并加入一定量的催化剂 (催化剂用量以 D-葡萄糖酸用量计), 封闭反应釜, 在 3 MPa 氢气气氛下加热并搅拌, 反应一定时间后取出反应物, 过滤得到产物。通过紫外分光光度计检测产物中的 D-葡萄糖酸- δ -内酯含量。

1.3 检测方法

1.3.1 检测条件

初始设定测定的波长为 205 nm, 实验检测时先用甲醇做空白样, 然后开始测定样品, 每次测定前均先用甲醇润洗比色皿, 再用待测样品润洗一次, 然后进行检测。

1.3.2 标准溶液配制

准确称取 0.2002 g D-葡萄糖酸- δ -内酯标准品, 置于 50 mL 小烧杯中加入无水甲醇搅拌溶解, 并转移至 50 mL 容量瓶中, 以无水甲醇定容至刻度, 即得到浓度为 4.004 mg/mL 的 D-葡萄糖酸- δ -内酯标准储备液。

分别吸取 4.004 mg/mL 的 D-葡萄糖酸- δ -内酯标准储备液 0.00、2.00、3.00、4.00、5.00、6.00、7.00、8.00 mL 于 25 mL 容量瓶中, 用无水甲醇稀释至刻度, 得到 0、0.3203、0.4805、0.6406、0.8008、0.9610、1.1211、1.2813 mg/mL 的 D-葡萄糖酸- δ -内酯标准溶液系列。以吸光度为横坐标 (X), 标准溶液的浓度为纵坐标 (Y), 进行线性回归, 求得工作曲线方程。回归方程为: $Y=2.9834X+0.0232$, 相关系数为 0.9917。

2 结果与讨论

分别考察了催化剂用量、反应温度、反应时间以及 MCM-41 催化剂循环使用次数对 D-葡萄糖酸- δ -内酯产率的影响, 实验结果见表 1。

2.1 反应温度对 D-葡萄糖酸- δ -内酯产率的影响

在不同反应温度下, 从 D-葡萄糖酸- δ -内酯的产率 (图 1) 可知, 反应温度在 60~80 °C 时 D-葡萄糖酸- δ -内酯的产率达到最大, 此时 D-葡萄糖酸主要进行分子内酯化形成 D-葡萄糖酸- δ -内酯。随着反应温度的进一步升高, 由于反应温度过高致使反应过程中易发生副反应而生成其它产物, 最终导致 D-葡萄糖酸- δ -内酯的产率下降。因此, 选择最佳的反应温度为 80 °C。

2.2 反应时间对 D-葡萄糖酸- δ -内酯产率的影响

图 2 显示 D-葡萄糖酸- δ -内酯的产率随时间的变化, 刚开始随着反应时间的增加 D-葡萄糖酸- δ -内酯产率迅速增加, 并在反应 2 h 后 D-葡萄糖酸- δ -内酯产率达到 87.79%。此后随着反应时间的延长, D-葡萄糖酸- δ -内酯产率不断下降, 这是由于随着反应的进行, D-葡萄糖酸逐渐向 D-葡萄糖酸- δ -内酯转化, 在 2 h 基本转化完; 继续延长反应时间, 则反应方向发生改变, 生成其它副产物, 从而使 D-葡萄糖酸- δ -内酯产率有所下降。因此, 选择最佳反应时间为 2 h。

表 1 D-葡萄糖酸得到 D-葡萄糖酸- δ -内酯的实验结果

Table 1 Yield of D-Glucono delta-lactone by esterification of D-Gluconic acid at different reaction conditions

样品	催化剂用量/%	反应温度/°C	反应时间/h	产率/%
1*	0	60	2	53.48
2	30	30	2	27.03
3	30	40	2	51.88
4	30	60	2	87.79
5	30	80	2	90.39
6	30	100	2	75.79
7	30	60	1	74.49
8	30	60	3	75.94
9	30	60	4	68.78
10	30	60	5	61.65
11	5	60	2	63.71
12	10	60	2	89.76
13	20	60	2	89.12
14	40	60	2	75.41
15 [♠]	20	60	2	77.19
16 [♠]	20	60	2	73.47

注: 1*为空白实验; 实验 15[♠]重复使用已用一次的 MCM-41 催化剂; 实验 16[♠]使用实验 15[♠]用过的 MCM-41 催化剂。

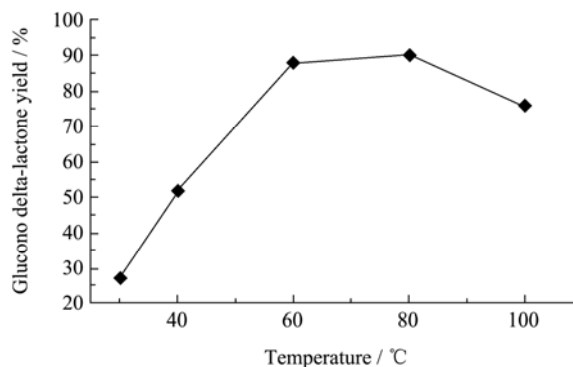


图 1 反应温度对 D-葡萄糖酸- δ -内酯产率的影响

Fig.1 Effect of reaction temperature on D-Glucono delta-lactone yield

2.3 催化剂用量对 D-葡萄糖酸-δ-内酯产率的影响

从图 2 可以看出,随着催化剂用量的增加 D-葡萄糖酸-δ-内酯产率增加明显,当继续增加时, D-葡萄糖酸-δ-内酯产率呈现稳定趋势,略微有所下降。其中在催化剂用量为 10%时, D-葡萄糖酸-δ-内酯产率可达到 89.76%。催化剂用量过多时,由于催化剂表面的酸浓度增强,催化其它一些副反应的发生。综合考虑,选择催化剂的适宜用量为 10%。

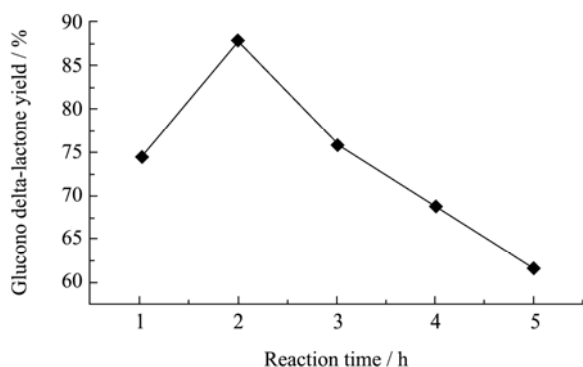


图 2 反应时间对 D-葡萄糖酸-δ-内酯产率的影响

Fig.2 Effect of reaction time on D-Glucono delta-lactone yield

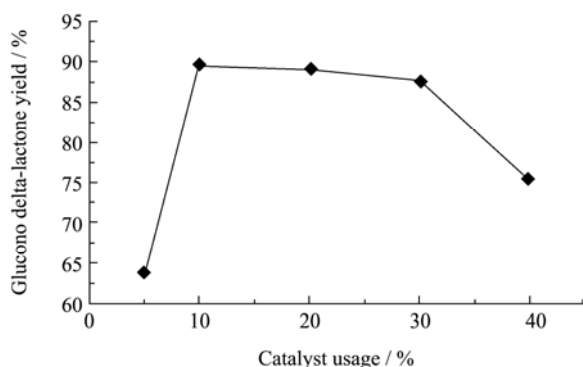


图 3 催化剂用量对 D-葡萄糖酸-δ-内酯产率的影响

Fig.3 Effect of catalyst dosage on D-Glucono delta-lactone yield

2.4 催化剂循环使用效果评价

表 2 催化剂循环使用次数对 D-葡萄糖酸-δ-内酯产率的影响

Table 2 Effect of recycling times of the catalyst on D-Glucono delta-lactone yield

催化剂使用次数	1	2	3
得率/%	89.12	77.19	73.47

对于催化剂的循环使用效果,从表 2 可以看出, MCM-41 分子筛在使用一次后 D-葡萄糖酸-δ-内酯产率下降较明显。而当催化剂循环使用第三次时, D-葡萄糖酸-δ-内酯产率略微有所下降,这可能是由于随着催化剂循环使用次数的增加,反应过程中的部分产物以及杂质吸附在催化剂的活性位点表面而难以去除,导致部分催化剂失活所致。

3 结论

以 MCM-41 分子筛为催化剂对 D-葡萄糖酸制备 D-葡萄糖酸-δ-内酯研究表明,反应温度、反应时间以及催化剂用量对 D-葡萄糖酸-δ-内酯产率有着重要的影响。最佳实验条件为:催化剂用量为 30%,反应温度为 80 °C,反应时间 2 h,在此条件下, D-葡萄糖酸-δ-内酯产率最高位 90.39%。催化剂循环使用实验表明, MCM-41 分子筛是一种催化效果较好的催化剂,可重复利用且对环境无污染。

参考文献

- [1] 饶华英.葡萄糖酸内酯及其盐类的生产应用[J].湖北化工, 1998,3:47-48
- [2] Carmo Jr A C, Luiz K.C. de Souza, Longo E, et al. Production of biodiesel by esterification of palmitic acid over mesoporous aluminosilicate Al-MCM-41[J]. Fuel, 2009, 88(3): 461-468
- [3] Ji-Yeon Park, Zhong-Ming Wang, Deog-Keun Kima, et al. Effects of water on the esterification of free fatty acids by acid catalysts [J]. Renewable Energy, 2010, 35(3): 614-618
- [4] J M Marchetti, Errazu A F. Comparison of different heterogeneous catalysts and different alcohols for the esterification reaction of oleic acid [J]. Fuel, 2008, 87(15-16): 3477-3480
- [5] Akaraphol Petchmala, Navadol Laosiripojana, Bunjerd Jongsomjit. Et al. Transesterification of palm oil and esterification of palm fatty acid in near- and super-critical methanol with SO₄-ZrO₂ catalysts [J]. Fuel, 2010, 89(9): 2387-2392
- [6] Zhao Z H. Studies on esterification reaction over aluminophosphate and silicoaluminophosphate molecular sieves [J]. Journal of Molecular Catalysis, 2001, 168(1-2): 147-152
- [7] Parida K M, Sujata Mallick, Silicotungstic acid supported zirconia: An effective catalyst for esterification reaction [J]. Journal of Molecular Catalysis, 2007, 275(1-2): 77-83
- [8] Pankaj Sharma, Samir Vyas, Anjali Patel. Heteropolyacid supported onto neutral alumina: characterization and esterification of 1° and 2° alcohol [J]. Journal of Molecular Catalysis, 2004, 214(2): 281-286
- [9] Kirumakki S R, Nagaraju N, Chary K V R. Esterification of alcohols with acetic acid over zeolites Hβ, HY and HZSM-5[J]. Applied Catalysis, 2006, 299(17): 185-192

- [10] Palani A, Pandurangan A. Esterification of terephthalic acid with methanol over mesoporous Al-MCM-41 molecular sieves [J]. Journal of Molecular Catalysis, 2006, 245(1-2): 101-105
- [11] 张黎,王琳,陈建民. $S_2O_8^{2-}/ZrO_2$ 固体超强酸的研究[J]. 高等学校化学学报,2000,21(1):116-119
- [12] 訾俊峰,朱蕾.固体超强酸 $S_2O_8^{2-}/TiO_2$ 催化合成乙酸异戊酯 [J].应用化工,2003,32(6):14-16
- [13] 张术华,毛友安. SO_4^{2-}/M_xO_y 型固体超强酸及其催化酯化[J]. 化学研究与应用,1997,9(4):327-321
- [14] 张木生,陈燕华.葡萄糖酸- δ -内酯豆腐生产工艺[J].现代食品科技,1988,3: 33-35
- [15] 张木生.葡萄糖酸- δ -内酯的应用[J].现代食品科技,1988,3: 29-30

现代食品科技