

催化加氢制备低氯漂白紫胶及其表征



LIAO Ya-long

廖亚龙, 柴希娟

(昆明理工大学材料与冶金学院, 云南 昆明 650093)

摘要: 制备和表征了在食品及制药业中广泛使用的天然低氯漂白紫胶。通过在次氯酸钠漂白改性后的紫胶碱性溶液中加入 Ni-Fe 二元金属催化剂, 升温至 90 °C 后, 通入氢气, 氢气流速为 50 mL/min, 进行加氢离解反应 240 min, 脱除漂白过程中加成到紫胶分子环状萜烯酸双键上的结合氯, 从而获得低氯天然漂白紫胶。借助有机元素分析仪、红外光谱及紫外光谱表征了制备的产物结构, 探索了催化加氢制备低氯漂白紫胶的反应机理。结果表明: 制备的产物氯质量分数为 0.44 %, 同催化加氢脱氯前的 2.54 % 相比不到 1/5; 在催化加氢过程中主要发生取代反应, 漂白过程中结合到紫胶分子上的氯被氢依次取代。

关键词: 催化加氢; 二元金属; 脱氯; 漂白紫胶; 表征

中图分类号: TQ351.0

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2008)05-0100-05

Preparation of Bleached Low-chlorine Shellac by Catalytic Hydrogenation and Its Structural Characterization

LIAO Ya-long, CHAI Xi-juan

(Faculty of Material & Metallurgical Engineering, Kunming University of Science & Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: Bleached natural shellac with low chlorine content, which had been widely used in food industry and pharmacy, was prepared and characterized. The bleached natural shellac product with low chlorine content was prepared by means of catalytic hydrogenation of the bleached shellac in the presence of Ni-Fe binary-metal catalyst and hydrogen. Most of chlorine bonded to the double bond of terpenic acids of shellac and compacted in the molecule of shellac were eliminated by sodium hypochlorite bleaching under the conditions of Ni content 2.91 %, catalyst quantity 8 g/L, H₂ flow rate 50 mL/min, and reaction temperature 90 °C for 240 min. Moreover, the mechanism of catalytic hydrogenation in preparation of the products was elucidated by the aid of structure characterization of the products through elementary analysis, infrared spectrometry, and ultraviolet spectrophotometry. It was demonstrated that chlorine content in the final product could reach 0.44 % under optimum conditions, chlorine content in the final product was 1/5 of that before dechlorination by catalytic hydrogenation, and chlorine compacted in the molecule of shellac was substituted by hydrogen.

Key words: catalytic hydrogenation; binary metal; dechlorination; bleached shellac; characterization

紫胶树脂含有色素, 用次氯酸钠漂白改性时, 色素绝大部分被破坏, 但次氯酸钠会同树脂发生氯化加成^[1-6], 在紫胶分子中结合氯, 产品贮存性能则变差^[7]。尽管漂白紫胶能用于食品及制药业^[8-19], 但结合氯的存在, 限制了在这些行业的运用^[20]。为消除结合氯的危害, 在漂白过程中使用复合漂白剂或不含氯的漂白剂的研究报道^[21], 但漂白能力及价格无法同次氯酸钠相比, 同时还引入其他有害物质。由于颗粒紫胶组成及结构差异性大^[22], 漂白改性成品中氯质量分数不同。国内漂白紫胶含氯 2.0 % ~ 2.5 %, 泰国及印度产品为 1.0 % ~ 1.5 %, 欧美发达国家产品一般皆在 1.0 % 以下。王定选等^[23]在紫胶漂白液加入脱氯剂, 制备的产品中结合氯可降到 0.63 %, 氯含量约为脱氯前的 1/3, 并认为这部分氯不能被脱除。哈成勇^[21]认为在脱氯过程中, 加成上去的氯只有一个可能发生消去, 另一个氯原子因与双键相连形成 p-p 共轭, 它很难再脱离树脂。本研究以 Ni-Fe 二元金属为催化剂, 在次氯酸钠漂白改

收稿日期: 2008-01-07

基金项目: 昆明理工大学校基金(200810)

作者简介: 廖亚龙(1966-), 男, 云南江川人, 高级工程师, 博士, 主要从事冶金物理化学及天然产物提取研究; E-mail: liaoylsy@163.com。

性后的紫胶碱性溶液中通入氢气,进行加氢离解反应,脱除漂白过程中结合到紫胶分子的氯。经过12次实验,获得氯质量分数平均为0.44%的低氯漂白胶,同脱氯前的2.54%相比不到1/5。

1 实验

1.1 原料、试剂及仪器

原料及试剂:颗粒紫胶,云南墨江洪森农特公司;浓硫酸,工业级98%;金属锌粒;硫酸镍、还原铁粉,AR级。

仪器:Nicolet AVATAR360(USA)红外光谱仪,Vario EL(Germany)有机元素分析仪,UV757型紫外可见分光光度计,上海精密科学仪器有限公司。

1.2 Ni-Fe 催化剂的制备

称取一定量的还原铁粉置入烧杯中,用0.1 mol/L H_2SO_4 清洗除去表面杂质和氧化层,硫酸清洗作业有助于铁粉表面的活化,再用蒸馏水洗至中性。将 $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ 配制成一定浓度水溶液与处理过的铁粉反应,制成具有Ni镀层的Fe的二元金属催化剂。将制备的催化剂用0.1 mol/L NaOH 溶液和蒸馏水清洗,直至无Cl⁻检出(用硝酸银检测无沉淀),然后在真空条件下80℃烘干10h,保存在棕色瓶中。

1.3 改性紫胶与低氯改性紫胶的制备

将颗粒紫胶用一定浓度的碳酸钠溶液加热溶解,用不锈钢筛网分离杂质,得到碱性胶液,冷却至40℃以下,用有效氯质量分数3%的次氯酸钠漂白到所需颜色指数。将漂白后的溶液滤去杂质、加稀硫酸沉淀紫胶树脂,经固液分离及干燥后得到改性紫胶;取一定体积的经过漂白改性后的紫胶碱性溶液,置于恒温水浴锅中进行搅拌并升温,达90℃后,加入Ni负载率2.91%的Ni-Fe二元金属催化剂,加入量为8g/L,并以50 mL/min的速率通入氢气,对紫胶漂白改性后的溶液进行催化加氢脱氯240 min,然后滤去杂质、加稀硫酸沉淀紫胶树脂,经固液分离及干燥后得到低氯改性漂白紫胶。分析成品中氯质量分数、碘值和热寿命以及碳、氢和氮的含量。试验过程中所需的氢气由氢气发生器制备,制氢原料为稀硫酸和锌粒。

1.4 成品检测及结构表征方法

1.4.1 元素定量检测 用金属钠处理样品,将样品中氯转化为可溶性氯化物,然后用容量法测定^[24]样品中氯质量分数、碘值及热聚合时间。用Vario EL有机元素分析仪测定改性紫胶及低氯改性漂白紫胶中H、C、N的质量分数。

1.4.2 红外结构定性分析 在300~400 mg干燥、磨细的溴化钾中加入1~2 mg不同氯质量分数的紫胶改性样品,研磨混匀后用压片机于10 kN下压制成型2 min,得到13 mm直径的小片,放入FT-IR样品架上于4000~400 cm^{-1} 扫描,检测条件为:分辨率2.0,零点调整2.0;扫描时间32 s。

1.4.3 紫外光谱分析 将漂白改性前的颗粒紫胶,漂白改性后未进行脱氯处理的改性紫胶,以及漂白改性后进行脱氯处理的低氯改性紫胶,以质量分数95%的乙醇为溶剂配制成10 $\mu mol/L$ 左右的溶液置于UV 757型紫外分光光度计进行光谱分析。

2 结果及讨论

2.1 紫胶改性催化氢化脱氯结果

脱氯前的改性紫胶及进行不同程度脱氯后获得的低氯改性紫胶的元素分析结果见表1。

从表1中可以看出,紫胶漂白改性后,成品中仍然含有元素N,其质量分数皆大于1%,尽管紫胶由紫胶色素、紫胶树脂和紫胶蜡组成,但紫胶树脂分子中是不含元素N的,而紫胶色酸A、B、C、D、E 5种不同组成的结构中紫胶色酸A、C、E 3种结构中含有元素N,其中色酸A中含N达2.5%^[25],从而可见紫胶漂白改性后还含有部分色素,也即色素并不被完全破坏,这是漂白改性后成品仍然带有一定颜色、成品在贮存过程中颜色会返深的原因,本研究从化学元素分析中验证了经漂白改性后仍有部分色素未被破坏的说法。另外,从上表也可以看出,当漂白改性后,由于氯结合到紫胶分子,导致紫胶分子中C

的质量分数降低。而经过脱氯处理,氯质量分数降低,从而 C 的质量分数便增加。表 1 中也可以看出改性紫胶中氯质量分数高,则碘值及热聚合时间皆低,热聚合时间及碘值皆随产品中氯质量分数的减少而增加。

表 1 Ni-Fe 催化改性紫胶加氢脱氯前后成品元素分析表

Table 1 Elementary analysis of shellac before and after hydrogenation

紫胶样品 ¹⁾ shellac samples	Cl/%	C/%	H/%	N/%	碘值/g iodine value	热聚合时间/s polymerization time
1	2.54	60.91	8.313	1.174	0.096	36
2	1.38	61.81	8.377	1.220	0.127	132
3	0.44	62.42	8.413	1.246	0.156	245

1) 1. 未脱氯的改性紫胶 un-dechlorinated modified shellac; 2. 催化加氢脱除部分氯的改性紫胶 partly-dechlorinated modified shellac; 3. 低氯改性紫胶 low-chlorine modified shellac

制备的低氯漂白改性紫胶贮存于冰柜中于 4~7 °C 保存,颜色及热聚合时间随样品放置时间的变化见图 1。从图 1 可以看出,经催化加氢制备的低氯漂白改性紫胶的颜色贮存 27 个月中基本无变化;而热聚合时间略有下降,但变化也不太大,产品贮存 27 个月时,热聚合时间仍然达到 218 s。可见制备的低氯改性紫胶产品颜色稳定,贮存期长。

2.2 红外光谱分析

不进行催化加氢脱氯工艺处理的改性紫胶和经过催化加氢脱氯后的改性紫胶的红外光谱图见图 2。从图谱中可以看出:进行催化加氢脱氯前后的产品的红外谱图存在差别。在 3446 cm^{-1} 处的—OH 的氢原子分子内振动特征峰,2917 和 2849 cm^{-1} 处的—CH₂和—CH₃的伸缩振动特征峰,1717 和 1652 cm^{-1} 处—COOH 的 $\nu_{\text{C=O}}$ 振动峰和 C=C 不饱和双键伸缩振动峰等处的特征峰都是一致的,指纹区的吸收峰如 1456 cm^{-1} 的—CH₂ 和—CH₃ 不对称变形振动 δ_{as} , 1374 cm^{-1} 的 C—CH₃ 的对称变形振动 δ_{s} , 1253 cm^{-1} 处脂肪酸—OH 的 $\beta_{\text{O-H}}$, 1158 cm^{-1} 处脂肪酸 C—O 的 $\nu_{\text{C-O}}$, 1037 cm^{-1} 处的 $\nu_{\text{C-O-C}}$, 937 和 721 cm^{-1} 也是一致的。但是,未进行催化加氢脱氯的改性紫胶红外谱图上可以看到 780 cm^{-1} 的 C—Cl 伸缩振动峰,而催化加氢脱氯后该处峰的峰形逐渐消失,趋向于未进行漂白改性前的颗粒紫胶红外谱图。

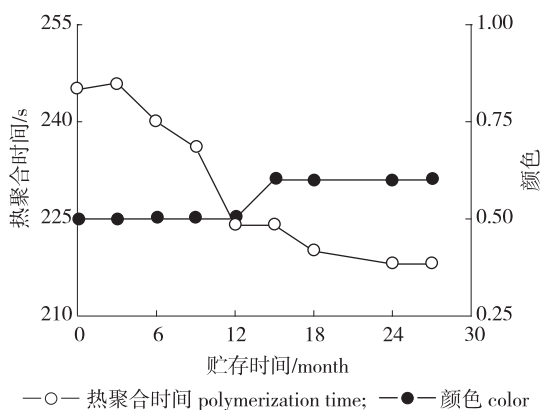


图 1 低氯改性紫胶物理性能随贮存时间变化

Fig. 1 Effects of storage time on physical properties of low-chlorine modified shellac

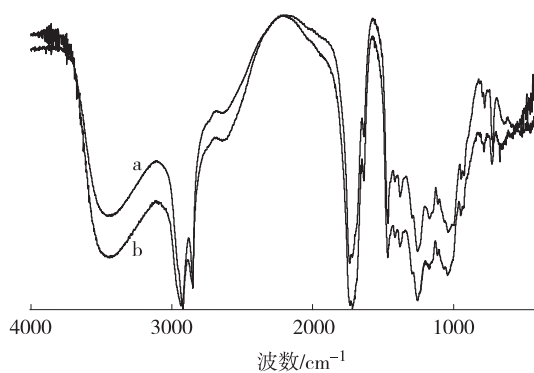


图 2 改性紫胶 (Cl 2.54 %) (a) 和低氯改性紫胶 (Cl 0.44 %) (b) 的红外光谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of modified shellac with chlorine 2.54 % (a) and low-chlorine modified shellac with chlorine 0.44 % (b)

2.3 紫外光谱分析结果

颗粒紫胶、改性紫胶及 Ni-Fe 催化加氢脱氯制备的低氯漂白改性紫胶的紫外光谱图(体积分数 95 % 乙醇)见图 3。从图 3 可看出:紫胶漂白改性后,紫外光谱中最大吸收峰的波长值为 222 nm,而未

进行改性的颗粒紫胶的紫外光谱最大吸收波长值为 236 nm; Ni-Fe 为催化剂对紫胶漂白改性后进行加氢脱氯后得到的低氯漂白改性紫胶,其最大吸收峰的波长值为 220~225 nm,同改性紫胶相近。从紫外吸收的规律可知,235 nm 处的吸收是紫胶树脂中环状萘烯酸 α 、 β -不饱和羧基共轭双键的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收,当氯加成到环状萘烯酸的 C=C 双键后,存在 C-Cl 键而有 $n \rightarrow \delta^*$ 的跃迁,从而使其紫外光谱最大吸收峰外的波长蓝移,当用 Ni-Fe 催化剂进行催化加氢脱氯时,成品中的 Cl 大部分被取代,然而仍然存在 $n \rightarrow \delta^*$ 的跃迁,另外还存在不含氯的饱和结构,所以造成了最大吸收峰也蓝移,因此催化加氢脱氯前后产品的紫外吸收谱图基本一致。

2.4 Ni-Fe 催化加氢脱氯机理

在含氯紫胶分子的还原过程中,单独 H_2 是一种很迟钝的还原剂,只有体系中有催化剂,或者能够提供某种催化功能的物质存在的情况下, H_2 的快速还原作用才成为可能。Ni 作为常用的加氢催化剂,表面对 H_2 有很强的吸附能力,并将其分解为还原性更强的原子 H,从而加速改性后含氯紫胶的还原脱氯反应。在 Ni-Fe 催化体系除氢还原外,体系中还存在另外一种还原剂 $Fe^0(s)$ 、 $C^0(s)$ 的还原作用——在 Fe 粉或 C 的表面通过电子转移发生还原反应,也即含氯紫胶分子能够通过 2 种途径进行还原脱氯反应^[26-30]。

在紫胶漂白改性后催化加氢脱氯中,以 Ni-Fe 为催化剂时,在 Ni 加氢催化剂发生催化加氢及 Fe 还原剂表面发生还原吸附脱氯作用。催化加氢机理为:第一步为氢在催化剂表面吸附形成 B 酸中心,氢气分子首先吸附在催化剂的活性金属 Ni 颗粒表面上并均裂成氢原子,然后从金属表面逸出至催化剂的表面;氢原子在催化剂表面微弱 L 酸的作用下失去一个电子而变为 H^+ ,形成了催化剂表面的 B 酸中心;第二步,含氯紫胶分子在催化剂载体 C 或 Fe 表面上吸附。有机氯化物的氯原子由于强的吸电子诱导效应而带负电荷,并吸附在已形成 B 酸中心 H^+ 的催化剂载体表面上;第三步,吸附的氢和含有氯的紫胶分子生成 HCl 和相应的烃类;第四步,反应生成的烃类和 HCl 从脱氯催化剂表面脱附,形成不含氯的改性紫胶产品。

由于 Ni-Fe 二元金属催化加氢反应在紫胶漂白改性并过滤后的碱溶液中进行,溶液 pH 值约为 8~10, Ni、Fe 金属基本不进入溶液中。另外,其作用为催化剂,并不产生消耗,反应完成后经过滤, Ni-Fe 可以循环使用。即使有微量金属进入紫胶溶液中,在进行加稀酸沉淀紫胶树脂时, Ni、Fe 也只存在于溶液中同产品分离,经过洗涤、干燥后的产品中无 Ni、Fe,重金属含量远低于食品标准。

3 结论

3.1 以 Ni-Fe 为催化剂,在紫胶漂白后的溶液中通入氢气,进行脱氯后,可获得氯质量分数为 0.44% 的成品,同催化加氢脱氯前 2.54% 相比不到 1/5。

3.2 紫胶在漂白改性过程中,仍然有部分色素并未完全被次氯酸钠破坏,成品中仍然含有质量分数高于 1% 的 N。制备的低氯漂白改性紫胶产品贮存 27 月时,产品热聚合时间仍达 218 s,较制备时的 245 s 略有下降,而颜色指数基本不变。

3.3 紫胶分子中结合氯后,成品中 C、H 的质量分数相应降低;进行催化加氢脱氯后,成品中 C、H 的质量分数相应增加。

3.4 催化加氢脱氯处理后,成品红外谱图在 780 cm^{-1} 处的 C-Cl 伸缩振动吸收峰逐渐减小,而趋向不含结合氯的颗粒紫胶的谱图。Ni-Fe 催化加氢脱除氯过程中,主要发生取代反应,漂白过程中加成到紫

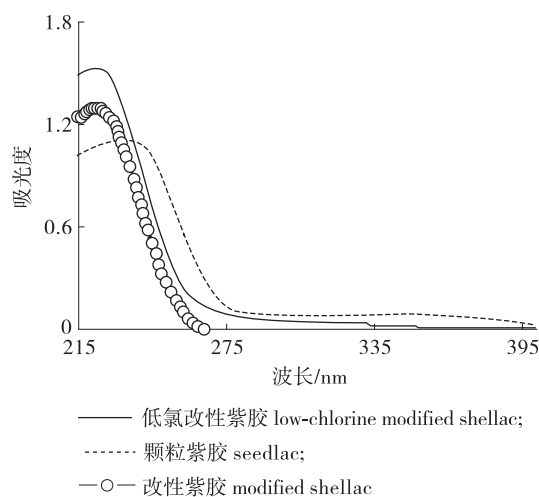


图3 催化加氢脱氯后的紫胶的紫外光谱图

Fig. 3 Ultraviolet spectra of shellac after catalytic dechlorination

胶分子环状萆烯酸上的氯被氢依次取代。

参考文献:

- [1] 哈成勇,梁玉清,陈仲达. 漂白胶加工技术的发展及广东的状况[J]. 广州化工,1995,23(2):12-16.
- [2] 周浩,甘启贵. 紫胶树脂链状组份紫胶桐酸漂白机理的研究[J]. 林产化学与工业,1994,14(1):9-13.
- [3] 邹耀洪,王林祥,哈成勇. 壳脑酸衍生物卤化反应的动力学研究和产物结构的鉴定[J]. 无锡轻工学院学报,1993(1):40-43.
- [4] 哈成勇,王定选. 漂白胶贮存性质的研究二报[J]. 林产化学与工业,1987,7(1):32-38.
- [5] 哈成勇,王定选. 漂白胶贮存性质的研究五报[J]. 林产化学与工业,1997,17(1):1-5.
- [6] 哈成勇,王定选. 漂白胶贮存性质的研究四报[J]. 林产化学与工业,1993,13(2):103-108.
- [7] 化工百科全书编委会. 树脂与塑料[M]. 北京: 化学工业出版社,2003:1660-1665.
- [8] FELIX S, MARIANNE S, TOR W, et al. The application of shellac as an acidic polymer for enteric coating[J]. *Pharmaceutical Technology*, 1999(3):146-154.
- [9] 杜德才. 肠溶包衣材料在药物制剂中的应用[J]. 中国药业,2001,10(5):62-63.
- [10] 唐莉英,刘跃明,赵虹. 可食性紫胶包装膜成膜特性及运用研究[J]. 林产化学与工业,2003,23(2):60-64.
- [11] COOK R B. Shellac dispersions and coatings, and method of forming aqueous base shellac dispersions and coatings; US, 54122795 A [P]. 1996-10-22.
- [12] SUNG M, LEE H S, SON J W. Nontoxic primer powder composition for small caliber ammunition; US, 2005224147 [P]. 2005-10-13.
- [13] OKA H. Tooth coating composite and its preparation; JP, 2000-044422 [P]. 2000-02-15.
- [14] EC R J, CARROLL T J, PAUL B J. Confectionary product employing a syrupless coating of powdered edible polyols with negative heat of solution; US, 2006233940 [P]. 2006-10-19.
- [15] MULLER B W, JUNIS S F. Process for the production of pseudolatexes and micro- or nanoparticles and pharmaceutical preparations containing them; US, 05919408 A [P]. 1999-07-06.
- [16] MOMBERGER H, RABER M, KUHN D, et al. Multiple unit and pharmaceutical formulations; US, 05955104 A [P]. 1999-09-21.
- [17] ITOH S, KOYAMA H, KASHIHARA T, et al. Enteric film and preparation thereof; US, 5194464 A [P]. 1993-03-16.
- [18] NAKAYAMA T, MIZUTANI H. Shellac coating material; JP, 08311405 [P]. 1996-11-26.
- [19] VORSTER H H, VELDMAN F J. Anti-atherosclerotic and anti-thrombotic agent and the use thereof; US, 06528095 B1 [P]. 2003-03-04.
- [20] GB 8140 - 1987, 漂白紫胶[S].
- [21] 陈东海. 一种精制食用紫胶及其制备方法: 中国, CN1377592 A [P]. 2002-11-06.
- [22] 廖亚龙, 彭金辉, 刘中华. 国内外紫胶深加工技术现状及趋势[J]. 林业科学, 2007, 43(7): 93-100.
- [23] 王定选, 甘启贵, 马万清, 等. 漂白胶贮存性质研究[J]. 林产化学与工业, 1987, 7(1): 25-31.
- [24] GB 8142~8143 - 1987, 紫胶产品检验方法[S].
- [25] 贺近格, 李启基. 林产化学工业全书[M]. 北京: 中国林业出版社, 2001: 2400-2420.
- [26] WEI J J, XU X H, LIU Y, et al. Preliminary research on dechlorination of 2,4-dichlorophenol by nanoscale Pd/Fe[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*, 2004, 55(1): 163-165.
- [27] 陈郁, 全燮. 零价铁处理污水的机理及应用[J]. 环境科学研究, 2000, 13(5): 24-27.
- [28] 魏红, 李克斌, 童少平, 等. 镍/铁二元金属对莠去津脱氯特性的影响[J]. 环境科学, 2004, 25(1): 154-157.
- [29] BURRIS D R, CAMPBELL T J, MANORANJAN V S. Sorption of trichloroethylene and tetrachloroethylene in a batch reactive metallic iron-water system[J]. *J Environ Sci & Technol*, 1995, 29(11): 2850-2855.
- [30] KIM Y, CARRAWAY E R. Dechlorination of pentachlorophenol by zero valent iron and modified zero valent irons[J]. *J Environ Sci & Technol*, 2000, 34(10): 2014-2017.