

复合催化剂合成香料乙酸异戊酯的研究

刘晓庚

(南京财经大学应用化学系, 江苏 南京 210003)

摘 要: 探讨了以六水合氯化铝—水合硫酸氢钠为复合催化剂, 冰醋酸、异戊醇为原料合成乙酸异戊酯的绿色合成工艺条件, 着重考察各因素对合成产率的影响。通过四因素三水平的正交试验优化并确定了最佳反应条件为: 反应物料的投料摩尔比 $n(\text{冰醋酸}):n(\text{异戊醇})=1:1.2$, 催化剂为 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 催化剂; 复合催化剂配料摩尔比为 $n(\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}):n(\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})=1:1.5$, 催化剂用量 2.0% (催化剂占反应物料的质量分数), 带水剂用量 20%, 反应温度 $115 \pm 5^\circ\text{C}$, 反应时间为 90 min, 得到产率达 98.4%。

关键词: 香料; 乙酸异戊酯; $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 催化; 绿色合成

Study on Synthesis of Perfume Isoamyl Acetate Catalyzed by $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

LIU Xiao-geng

(Department of Applied Chemistry, Nanjing University of Finance and Economics, Nanjing 210003, China)

Abstract: Isoamyl acetate was synthesized from acetic acid and isoamyl alcohol with $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as the catalyst. The effects of reaction conditions on the esterification rate were investigated. The optimum reaction conditions were obtained as follows: acetic acid to isoamyl alcohol molar ratio = 1:1.2, $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as the catalyst, $n(\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}):n(\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})=1:1.5$, $w(\text{catalyst})=2.0\%$, $w(\text{water carrying reagent toluene})=20\%$, reaction temperature $115 \pm 5^\circ\text{C}$, and reaction time 90 min. Esterification rate is 98.4%. The experimental results showed that $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ is an excellent catalyst for the synthesis of isoamyl acetate, with higher yields and practical application value.

Key words: perfume; isoamyl acetate; $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ catalyst; green synthesis

中图分类号: 0623.624

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2007)02-0121-04

乙酸异戊酯为有浓郁水果香气的无色透明液体, 是美国 FEMA、FDA 和我国 GB2760—1996 允许使用的食用香料^[1], 也是一种用途广泛的有机化工产品, 既可用于医药、涂料、橡胶、油墨和织物染色过程等的溶剂, 也用于香料制造等方面。目前工业生产上仍然采用传统的浓硫酸催化, 以低沸点的苯带水的方法^[2]。该方法虽然反应时间较短, 由于氧化、磺化和异构化等副反应发生, 导致产品得率低, 设备腐蚀严重, 苯蒸汽有毒, 且环境污染比较严重。因此寻求无腐蚀、无氧化、无污染、高产率的催化剂是人们一直探索的课题。已发现强酸性阳离子交换树脂、分子筛、固体超强酸、杂多酸、苯磺酸、多种重金属离子盐、活性炭负载和酶等催化酯化合成乙酸异戊酯均取得成功^[2-9], 但它们有的还存在催化剂制备复杂, 有的易发生副反应等缺点。虽有 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ^[7] 和 $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[8] 单独作催化合成的报道, 但用复合催化剂尚未见文献报道。用 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 复合催化剂的多元共沸分水法合成

乙酸异戊酯具有选择性好、催化剂用量少、后处理工艺简单、催化剂可反复多次使用、无污染、产率高等优点。

1 材料与方法

1.1 试剂和仪器

冰醋酸、无水硫酸钠、甲苯、二四苯(均为 AR) 南京化学试剂厂; 异戊醇(AR) 上海凌峰化学试剂有限公司; 一水合硫酸氢钠(AR) 上海山浦化工有限公司; 六水合氯化铝(AR) 天津市科密欧化学试剂开发中心。GC-14B 气相色谱仪; N2000 色谱数据工作站; AVATAR 360 FT-IR。

1.2 催化剂制备与滴定

按摩尔比例 1:1.5:1.5 分别称取一水合硫酸氢钠和六水合氯化铝, 于混合器中混合均匀后称取 1.0、1.5、2.0 g 各两份。一份作催化剂, 另一份进行滴定, 滴定结果用作测定反应剩余酸量的空白值。

收稿日期: 2006-05-29

作者简介: 刘晓庚(1962-), 男, 教授, 硕士, 研究方向为食品化学。

1.3 乙酸异戊酯的合成

在装有温度计、分水器、冷凝管的三口烧瓶中按正交试验设计确定的比例加入冰醋酸、异戊醇、催化剂,再加入一定量的带水剂,加热回流分水,控制反应在稳定的回流温度下,达到反应时间后停止加热,冷却,过滤回收催化剂,用饱和食盐水将反应料液洗涤至中性,洗液定容后滴定;产品加入无水硫酸钠干燥后进行蒸馏,收集并计量136~143℃的馏分,即为目标产物。计算产率和转化率。

1.4 反应效率的测定

采用产率和反应物的转化率来反映合成反应效率。反应的转化率以醋酸转化率计,其测定方法是先滴定测定催化剂的空白值,然后将洗涤产品的洗液和分水器中的溶液合并进行滴定测定其酸值。酸值与空白值之差即为未反应的醋酸量。再按下式计算其产率和醋酸转化率。

$$\text{产率} = \frac{\text{理论得到产品量}}{\text{实际所得产品量}} \times 100\%$$

$$\text{转化率} = \frac{1 - \text{未反应的醋酸量}}{\text{反应开始时醋酸的量}} \times 100\%$$

1.5 产品的分析方法

产品用气相色谱归一化法测定其纯度,用液膜红外光谱法分析其组成,用密度计测定其相对密度,用阿贝折光仪测定其折光率,用毛细管法测定其沸点,用常规法测定其感官指标。

2 结果与分析

2.1 正交试验及结果

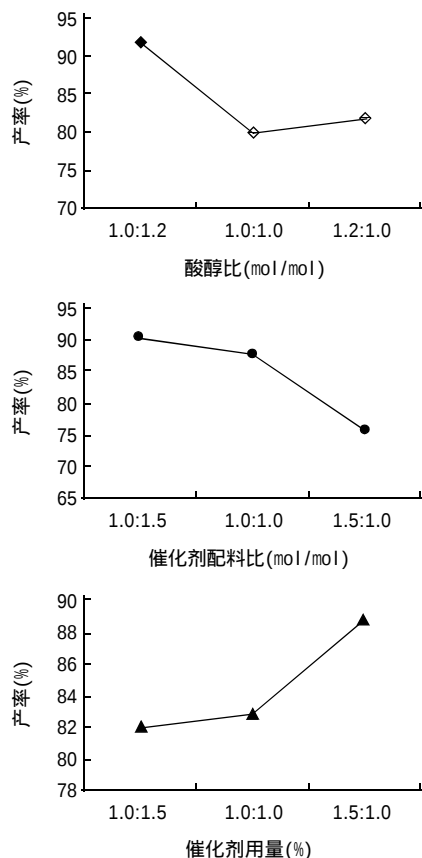
在总结前人研究^[2-9]的基础上,得到合成乙酸异戊酯的影响因素有酸醇摩尔比、催化剂、催化剂用量、反应时间、反应温度、加热方式和带水剂等,其中最主要因素是催化剂。因此,寻找新型催化剂是本课题的关键点。在已知 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ^[7]和 $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[8]单独催化的基础上,本课题小组通过试验发现 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混合有更好催化效果。为快速得到准确试验结果,本课题小组在对合成的反应温度和带水剂进行分析和单因素试验后,确定用正交试验法优化试验条件。所以正交试验是在固定催化剂、带水剂及用量和反应温度下,选定催化剂用量、催化剂配比 $n\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} : n(\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ 、反应时间、酸醇摩尔比为考察因子进行四因素三水平的正交试验,每个因素的水平是在文献值^[2-9]的基础上选定。试验结果见表1。

由表1可以看出影响冰醋酸与异戊醇酯化程度的顺序为:催化剂配料摩尔比>投料酸醇摩尔比>催化剂用量>反应时间。经统计分析得催化剂配料摩尔比和投料

表1 $L_9(3^4)$ 正交试验及其结果
Table 1 $L_9(3^4)$ orthogonal test results

试验序号	A 酸醇 摩尔比	B 催化剂配料 摩尔比	C 催化剂用量 (%)	D 回流时间 (min)	产率 Y (%)
1	1:1.2	1:1.5	1.0	30	93.84
2	1:1.2	1:1	1.5	60	93.43
3	1:1.2	1.5:1	2.0	90	87.88
4	1:1	1:1.5	1.5	90	84.82
5	1:1	1:1	2.0	30	86.61
6	1:1	1.5:1	1.0	60	68.75
7	1.2:1	1:1.5	2.0	60	91.89
8	1.2:1	1:1	1.0	90	83.53
9	1.2:1	1.5:1	1.5	30	70.40
K_1	275.15	270.55	246.12	250.85	$Y_{\text{平均}}=84.57$
K_2	240.18	263.57	248.65	254.07	
K_3	245.82	227.03	266.38	256.23	
k_1	91.72	90.18	82.04	83.62	
k_2	80.06	87.86	82.88	84.69	
k_3	81.94	75.68	88.79	85.41	
极差 R	11.66	14.5	6.75	1.79	
最佳条件	A_1	B_1	C_3	D_3	

酸醇摩尔比对产率有十分显著的影响,此四因素的影响变化趋势见图1所示。从图1和表1可得,此时的最佳合成工艺条件是:反应物料的投料比 $n(\text{冰醋酸}) : n(\text{异戊醇}) = 1:1.2$ 、催化剂为 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 催化剂;复合催化剂配比为 $n(\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) : n(\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$



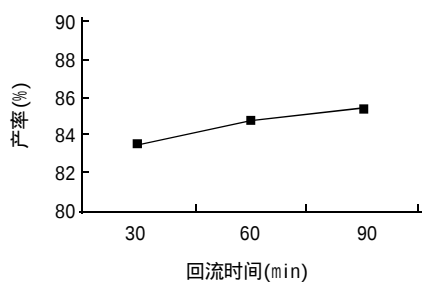


图1 四因素对合成反应的影响趋势图

Fig.1 Variety trends of influences of four factors on the reaction yield

=1:1.5、催化剂用量 2.0% (催化剂占反应物料的质量分数)、反应时间为 90min。为进一步确定最佳条件,重点对催化剂用量进行了考证,结果见图 2,由图 2 表明催化剂有显著的催化作用,且用量以 2.0% 最佳。为验证最佳条件,进行了 3 次平行合成试验,结果合成产率平均为 98.4%,与统计理论结果一致。

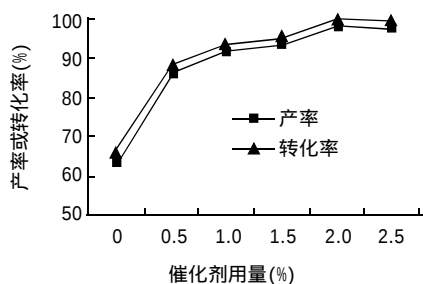


图2 催化剂用量对反应的影响

Fig.2 Influence of different amount of the catalyst on the reaction yield

2.2 反应温度的影响

酯化反应是一个吸热反应,升高温度反应平衡有利于反应向产物方向移动。但温度过高会使脱水、氧化、异构化等副反应加重。根据反应体系的组成不同其达到的恒沸点也不同(见表 2),但反应液温度随酸醇摩尔比改变而改变,分水量随醇用量增大而增加。酯化反应是一个可逆反应,增加某一组分,有利于提高产率,但在由于将生成的水通过带水剂被蒸至分水器而离开反应体系,平衡被破坏,所以酸醇比以接近 1:1 为宜,1:1.2 为最佳,酸醇比太大,不仅会加重后处理的负担,还使产率降低。另外,水蒸出后反应体系为乙酸异戊酯和反应物组成的多元共沸体系,因此,实际测得反应体

系的温度为 103~136℃。为使温度保持在适宜的 115 ± 5℃ 稳定范围,采取了加入毒性低、易回收的带水剂甲苯或二甲苯,甲苯更好。

2.3 带水剂的影响

表3 带水剂对产率的影响

Table 3 Influence of the carrying water reagents on the reaction yield

带水剂	甲苯	二甲苯	无
反应温度(℃)	110~118	117~125	125~133
醋酸转化率(%)	99.13	98.62	95.07
产率(%)	98.43	98.21	94.63

按上述最佳条件,考察加入 20% (质量分数) 不同带水剂的影响,并与无带水剂进行对比,实验结果见表 3。由表 3 可以看出使用带水剂对提高酯化产率有促进作用,主要是由于带水剂有稳定反应体系温度和使其降低至适宜的范围内双重调控温度作用,而且甲苯比二甲苯稍好。不加带水剂的反应温度高于 120℃,可促进副反应使产率略下降。可见,多元分水法合成乙酸异戊酯的效果较显著。由于带水剂与目标产物易于蒸馏分离,气相色谱测定证明产品中不残留带水剂,因此对产品作香料或食品添加剂是安全的。

2.4 催化剂的催化机理探讨

催化剂具有明显的催化活性,其原因是作为强电解质的 NaHSO_4 和 AlCl_3 ,不溶于有机酸和醇,易溶于水, NaHSO_4 可以电离出氢离子而显强酸性;而 AlCl_3 为路易斯酸。其催化机理可能是质子酸和路易斯酸共同催化机理。催化剂自身的结晶水能够促使催化剂在其表面电离出氢离子来催化反应的进行,而 AlCl_3 对酯化有促进作用,从而加速酯化反应的进行;由于 Na_2SO_4 是盐, H_2SO_4 还会将酯再水解成酸和醇,所以酯化产率较高。实验证明,若使用无水的催化剂,则必须加入适量的水才能启动催化剂反应的进行;已使用过的催化剂用重结晶法得到含有结晶水的催化剂可重复使用。

2.5 产品的分析结果

产品的测定结果见表 4。由表 4 可见,用本法制备的乙酸异戊酯的质量符合香料 GB6576 — 1996 的要求。

2.6 与其它催化剂催化效果的比较

将本法与近年来国内报道比较成功的方法进行比较(见表 5)。从表 5 可知本法是种成功的合成方法。

表2 共沸物组成与恒沸点关系^[10]

Table 2 Relation of the azeotropes and constant boiling point

共沸物 组 分	二元		二元		三元	
	异戊醇	水	乙酸异戊酯	水	乙酸异戊酯	异戊醇
沸点(℃)	130.5	100	142	100	142	130.5
恒沸物组成(%)	50.4	49.6	63.8	36.2	24	31.2
恒沸点(℃)	95.2		93.8		93.6	

表4 乙酸异戊酯主要测定结果与文献数据的比较

Table 4 Comparison of the main measurement results and cultural data

项目	试验产品测定值	文献值 GB6576 — 1996
沸点(°C)	140~142	137~143
折光率(n_D^{20})	1.4001	1.4003
相对密度(25°C)	0.8696~0.8718	0.869~0.874
沸程 138~143°C 纯度(%)	98.5	≥ 95
气相色谱纯度(%)	99.2	—
IR(cm^{-1})	2928, 2800, 1741, 1450, 1351, 1245, 1026, 991, 935, 786	2930, 2800, 1740, 1450, 1350, 1245, 1025, 990, 935, 785
气味	有温馨的生梨和香蕉香气味	有类似香蕉、生梨香气
色泽	不超过标准比色液 3 号色杯	不超过标准比色液 3 号色杯
外观	无色透明液体	无色透明液体

表5 本法与其它催化剂催化效果的比较

Table 5 Comparison of this catalyst result to the others

催化剂	硫酸	对甲苯磺酸	磺酸树脂	杂多酸	固体超酸	氯化铝	硫酸氢钠	本法
催化剂用量 ^① (%)	10~15	0.8	5.0	0.84	0.4	2.0	2.0	2.0
酸醇摩尔比	1.0/1.1	1.0/1.5	1.1/1	1.2/1	1.5/1	1.2/1.0	1.0/1.2	1.2/1
反应温度(°C)	110~113	102	127~141	104~110	88~98	105~112	106~136	110~120
反应时间(min)	210	180	240	120	150	60	30	90
产率(%)	92.8	97.7	99.5 ^②	96.1	95.3 ^②	70.4	97.2	98.4
资料来源	[2]	[3]	[4]	[6]	[5]	[7]	[8]	

注：①催化剂占反应物料的质量分数；②为转化率。

本实验结果表明：(1)用 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 作催化剂，将冰醋酸与异戊醇的酯化合成乙酸异戊酯是可行的。其最佳工艺条件是：反应物料的投料比 $n(\text{冰醋酸}) : n(\text{异戊醇}) = 1 : 1.2$ ，催化剂为 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 复合物；复合催化剂配比为 $n(\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) : n(\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1 : 1.5$ ，催化剂用量 2.0%，带水剂用量 20%，反应温度 $115 \pm 5^\circ\text{C}$ ，反应时间为 90min。在最佳条件下的合成产率平均为 98.4%。(2)本法具有：选择性好、催化剂用量少、后处理工艺简单、催化剂可反复多次使用、无污染、产率高、产品品质好等优点。

参考文献：

- [1] 孙宝国, 刘玉平. 食用香料手册[M]. 北京: 中国石化出版社, 2004.
 [2] 刘晓庚, 尹一兵, 史满昌, 等. 香料乙酸异戊酯的合成研究[J]. 化学

世界, 1994, 35(7): 350-352.

- [3] 俞善信, 唐艳春, 梁哲辉. 以对甲苯磺酸为催化剂合成乙酸异戊酯[J]. 精细石油化工, 1996(2): 31-32.
 [4] 刘孝, 关云卿, 袁娟娟. 采用磺化聚苯乙烯催化剂合成醋酸异戊酯[J]. 精细石油化工, 1989(4): 37-40.
 [5] PIZZIO L R, BLANCO M N, et al. Isoamyl acetate production catalyzed by $\text{H}_2\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ on their partially substituted Cs or K salts[J]. Applied Catalysis A: General, 2003, 255: 265-277.
 [6] 吴庆银, 宋玉林, 王恩波. 钨钼酸催化酯化反应的研究[J]. 精细石油化工, 1992(3): 13-15.
 [7] 邵丽君. 乙酸异戊酯合成工艺研究[J]. 河北职业技术师范学院学报, 2000, 14(4): 25-27.
 [8] 李毅群, 肖小云. 一水合硫酸氢钠催化合成乙酸异戊酯[J]. 广州化工, 2000, 28(3): 8-10.
 [9] KRISHNA S H, et al. Enzymatic synthesis of isoamyl acetate using immobilized lipase from *Rhizomucor miehei*[J]. Journal of Biotechnology, 2001, 87: 193-201.
 [10] 吕俊民. 有机化学实验数据手册[M]. 大连: 大连工学院出版社, 1989: 183, 189.

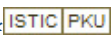
信 息

英科学家加紧研制减肥口香糖

新华网报道, 英国科研人员正加紧研制“减肥口香糖”。这一新型产品已得到英国韦尔科姆基金会颁发的专项经费, 有望于 5 至 8 年内问世。

伦敦帝国学院的史蒂夫·布卢姆教授介绍说, “减肥口香糖”实际上是一种胰多肽减肥药。胰多肽是人体自然产生的荷尔蒙, 可抑制食欲, 且不会产生副作用。但由于这种药物难以成形, 因此科学家希望将其制成“口香糖”或“滴鼻剂”等产品。

复合催化剂合成香料乙酸异戊酯的研究

作者: [刘晓庚, LIU Xiao-geng](#)
作者单位: [南京财经大学应用化学系, 江苏, 南京, 210003](#)
刊名: [食品科学](#) 
英文刊名: [FOOD SCIENCE](#)
年, 卷(期): 2007, 28 (2)
被引用次数: 1次

参考文献(10条)

1. [吕俊民](#) [有机化学实验数据手册](#) 1989
2. [KRISHNA S H](#) [Enzymatic synthesis of isoamyl acetate using immobilized lipase from Rhizomucor miehei](#)[外文期刊] 2001(3)
3. [李毅群;肖小云](#) [一水合硫酸氢钠催化合成乙酸异戊酯](#) 2000(03)
4. [邵丽君](#) [乙酸异戊酯合成工艺研究](#)[期刊论文]-[河北职业技术师范学院学报](#) 2000(04)
5. [吴庆银;宋玉林;王恩波](#) [钨铬酸催化酯化反应的研究](#) 1992(03)
6. [PIZZIO L R;BLANCO M N](#) [Isoamyl acetate production catalyzed by H3PW12O40 on their partially substituted Cs or K salts](#)
[外文期刊] 2003(2)
7. [刘孝;关云卿;袁娟娟](#) [采用磺化聚苯乙烯催化剂合成醋酸异戊酯](#) 1989(04)
8. [俞善信;唐艳春;梁哲辉](#) [以对甲苯磺酸为催化剂合成乙酸异戊?](#) [期刊论文]-[精细石油化工](#) 1996(02)
9. [刘晓庚;尹一兵;史满昌](#) [香料乙酸异戊酯的合成研究](#) 1994(07)
10. [孙宝国;刘玉平](#) [食用香料手册](#) 2004

引证文献(1条)

1. [王利叶. 张洪浩. 陈志才. 李公春](#) [乙酸环己酯的合成研究](#)[期刊论文]-[河北化工](#) 2008(12)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_spkx200702029.aspx