

路易斯酸催化合成香料醋酸苯甲酯

Synthesis of Flavor Benzyl Acetate with Lewis Acid as a Catalyst

肖乃玉¹,李善吉²

XIAO Nai-yu¹, LI Shan-ji²

(1. 仲恺农业工程学院轻工食品学院, 广东广州 510225; 2. 嘉应学院化学与环境学院, 广东梅州 514015)

(1. School of Light Industry and Food Science, Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou, Guangdong, 510225, China; 2. College of Chemistry and Environment, Jiaying University, Meizhou, Guangdong, 514015, China)

摘要:研究以路易斯酸氯化锌为催化剂,乙酸和苯醇为原料合成醋酸苯甲酯的工艺条件。结果表明,反应的最佳条件是:冰醋酸:苯甲醇=1.0:2.0,带水剂10ml,催化剂1.5g,回流反应时间2.5h。在此条件下,酯收率达到93.2%。

关键词:路易斯酸 香料 醋酸苯甲酯

中图分类号:O643.32 **文献标识码:**A **文章编号:**1005-9164(2010)02-0135-03

Abstract: The technological conditions that benzyl acetate was synthesized from acetic acid and benzyl alcohol with Lewis acid zinc chloride as catalyst were studied, The results showed that the optimum reaction conditions were benzyl alcohol:acetic acid = 2.0:1.0, the taking water reagent 10 ml, amount of catalyst 1.5g and yield of benzyl acetate could reach 93.2%.

Key words: Lewis acid, flavor, benzyl acetate

醋酸苯甲酯又名乙酸苄酯,是一种应用广泛的酯类香料,常温下是无色透明油状的液体。醋酸苯甲酯几乎不溶于水,易溶于乙醇、乙醚等溶剂;具有茉莉花香气和水果香味,是风信子、茉莉、栀子等天然精油的主要成分。其主特点表现为具有良好的化学稳定性;同时,作为香料,能与其他各种调香剂配伍。其主要用作肥皂的加香剂和配制多种食用香精,对花香和幻想型香精的香韵有提升作用,是在我国 GB2760-86规定中允许使用的合成食用香料^[1]。正因为醋酸苯甲酯的独特性能,引起了国内外各大香料公司的高度关注,都非常重视醋酸苯甲酯的生产和开发^[2]。

醋酸苯甲酯的传统制备是以乙酸和苯甲醇为原料,质子酸硫酸作催化剂直接进行酯化反应合成。酯化反应用硫酸作催化剂时存在如下缺点:反应时间

长,产率低,副产物多,设备腐蚀严重,后处理困难;同时还会产生“三废”污染^[3]。

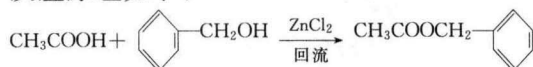
随着人们对环境保护意识的增强,用非硫酸质子酸代替硫酸催化合成酯类化合物引起了人们的注意,并进行了大量的研究,筛选出了比硫酸腐蚀小、催化效率高、环境污染小且生产成本低廉的新型催化剂,如强酸性阳离子交换树脂、硫酸氢钠、硫酸铁、硫酸钛等^[4~15]。

本文用路易斯酸 $ZnCl_2$ 作催化剂催化合成醋酸苯甲酯,研究反应物的摩尔比和反应时间等对酯产率的影响。

1 实验部分

1.1 反应原理

反应原理如下:



1.2 试剂和仪器

冰醋酸,苯甲醇,氯化锌,环己烷等试剂均为试

收稿日期:2010-01-27

修回日期:2010-04-06

作者简介:肖乃玉(1981-),女,讲师,博士,主要从事新型包装材料的开发和安全性能的检测研究。

剂纯试剂。

仪器采用 PE-2400CHN 元素分析仪, ZWAJ 型改型阿贝折射仪, 电热套及常用玻璃仪器。

1.3 实验步骤

在50ml的三口烧瓶中依次加入一定量的催化剂(氯化锌)、冰醋酸、苯甲醇、带水剂(环己烷), 轻微振荡, 使其混合均匀, 然后配上温度计、分水器以及回流冷凝器, 于电热套上磁力搅拌加热回流, 保持反应液始终微沸状态。待分水器中无水分析出时, 反应完成。将分水器中的有机相液体倒入三口烧瓶中, 冷却。抽滤去掉催化剂氯化锌, 氯化锌经过用无水乙醇洗涤并且干燥后可回收再利用。然后将滤液转移到分液漏斗进行萃取, 如果液体分层不清晰, 可加适量饱和氯化钠溶液, 再用饱和碳酸钠溶液洗去未反应的乙酸, 直到液体没有气泡冒出, 然后静止分液, 取有机相, 加无水硫酸镁干燥。进行常压蒸馏, 先将带水剂与低沸点物质蒸出, 然后收集212~215℃的馏分即得到有浓郁茉莉花香味的醋酸苯甲酯, 称量并且计算产率(产率(%)=(产品实际产量/理论产量)×100%), 测试产物的折光率。

2 结果与分析

2.1 催化剂用量对产率的影响

以用0.1mol(6g)的乙酸、0.1mol(10.8g)苯甲醇、10ml环己烷作带水剂, 改变催化剂的用量, 加热回流反应2.0h的结果见表1。

表1 催化剂用量对产率的影响

Table 1 Influence of catalyst amount on yield

催化剂 Catalyst(g)	实际产量 Actual output(g)	产率 Yield(%)
0.5	7.29	48.3
1.0	12.00	79.5
1.5	13.53	89.6
2.0	13.44	89.0
2.5	13.35	88.4

由表1的实验结果可知, 随着催化剂用量的增加, 酯化产量也逐渐增加, 当催化剂用量增至1.5g时, 酯的产率最高, 达到89.6%以上, 然而, 继续增加催化剂用量时, 反应产率反而下降, 所以催化剂的最佳用量是1.5g。

2.2 酸醇摩尔比对产率的影响

采用0.1mol(6g)的乙酸, 1.5g催化剂, 10ml环己烷, 改变苯甲醇的用量, 回流反应2h, 考察酸醇物质的量比例对反应的影响结果见表2。

由表2的实验结果可知, 随着乙酸与苯甲醇物质的量比例增加, 酯的产量也增加, 当酸醇物质的量比例达到1:2.0时, 酯产率达92.5%, 但随着酸醇比例的继续增加, 酯的产量不再进一步增加, 反应下降, 所以乙酸与苯甲醇的物质的量之比以1:2.0为宜。

表2 酸醇摩尔比对产率的影响

Table 2 Influence of mole ratio of acid and alcohol on yield

酸醇摩尔比 Mole ratio of acid and alcohol	实际产量 Actual output(g)	产率 Yield(%)
1:1.0	13.53	89.6
1:1.5	13.62	90.2
1:2.0	13.97	92.5
1:2.5	13.41	88.8
1:3.0	13.21	87.5

2.3 反应时间对产率的影响

按上述优化条件进行投料, 用10ml环己醇作带水剂, 在不同时间下回流反应, 考察反应时间对反应的影响结果见表3。

表3 反应时间对产率的影响

Table 3 Influence of mole ratio of reaction time on yield

反应时间 Reaction time(h)	实际产量 Actual output(g)	产率 Yield(%)
1.0	13.53	51.6
1.5	13.62	89.5
2.0	13.97	92.5
2.5	13.41	93.2
3.0	13.21	87.8

由表3的实验结果可知, 反应时间太短, 酯化反应不完全, 酯产量少, 产率低; 随着反应时间的增加, 酯产率也随着增加; 当反应时间为2.5h以后, 产率达到93%以上, 但是随着时间的进一步增加, 产率反应下降, 因此, 反应时间以2.5h为宜。

2.4 带水剂用量对产率的影响

按上述优化条件进行投料, 改变带水剂用量, 考察带水剂用量对反应的影响结果见表4。

表4 带水剂用量对产率的影响

Table 4 Influence of the taking water reagent on yield

环己烷 Cyclohexane(ml)	实际产量 Actual output(g)	产率 Yield(%)
5	13.53	78.6
10	13.97	92.5
15	13.97	92.1
20	13.41	87.2
25	13.21	77.8

带水剂可及时分出酯化反应中生成的水, 有利于反应平衡向正反应方向移动, 缩短反应时间提高反应效率。减少带水剂或不加带水剂, 反应温度高,

增加了碳化的可能,使产率降低;但加入过多的带水剂,会使反应物浓度相对较低,产率随之降低。表4结果表明,在该反应条件下,带水剂环己烷的最佳用量为10ml。

2.5 产物分析

对合成的醋酸苯甲酯进行纯化处理后,对产品进行元素分析及折光率的测定,结果元素分析的C=71.98%,H=6.66%分别与计算值(C=72.0%,H=6.67%)一致。折射率(n_D^{20})=1.5023,与文献[16]的值(1.5010~1.5030)一致。说明所得产物是所需目标产物。

3 结论

本次实验证明,路易斯酸能够很好地催化合成醋酸苯甲酯,其最佳反应条件为:冰醋酸:苯甲醇=1.0:2.0,带水剂环己烷用量为10ml,回流反应时间为2.5h,催化剂氯化锌的用量为1.5g。在这种最佳的反应条件下,酯的产率可以达到93.2%。

参考文献:

[1] 凌天庭.天然食品添加剂手册[M].北京:化学工业出版社,2000:454.
[2] 连正勇.用固相转移催化剂制备乙酸苄酯[J].精细化工,1998(5):43-46.
[3] 樊能廷.有机合成事典[M].北京:北京理工大学出版社,1992.
[4] 杨光,江铁男,赵冬云.732型强酸性阳离子交换树脂催化合成乙酸苄酯[J].高师理科学刊,2000,20(4):39-

41.

[5] 张福捐,张翔宇,盛淑玲.硫酸氢钠催化合成乙酸异戊酯的研究[J].食品科技,2004,25(1):116-117.
[6] 张福捐,郭丽丽,盛淑玲.茉莉香精乙酸苄酯的催化合成[J].河北化工,2009,9:14-15.
[7] 张丽萍,张庆江.相转移催化法合成乙酸苄酯的研究进展[J].化学工程师,2004,10:58-60.
[8] 李红缨,黎碧娜,杨辉荣.季铵树脂的三相相转移催化酯化的研究——乙酸苄酯的三相催化合成[J].精细化工,1995,12(4):35.
[9] 周蓓蕾,方岩雄,翟柱成,等.乙酸苄酯绿色合成新工艺的研究[J].中山大学学报:自然科学版,2009,48(4):66-69.
[10] 张海军,施磊.相转移催化合成乙酸苄酯[J].贵州化工,2007,32(3):7-8.
[11] 马松艳,于冬梅,赵东江,等.乙酸苄酯的合成研究进展[J].应用化工,2009,38(10):1513-1516
[12] 蒋红芝,张雷.乙酸苄酯合成新工艺研究[J].广西民族大学学报:自然科学版,2007,13(4):81-83.
[13] 戚昌盛,高保娇.乙酸苄酯合成中接枝型三相相转移催化剂的活性及催化反应动力学[J].化学研究与应用,2008,20(9):1115-1120.
[14] 李晓莉,张坤.硫酸铁催化合成乙酸苄酯[J].长春师范学院学报:自然科学版,2008,27(5):22-25.
[15] 黄海艳,谢放华.磷钨酸催化合成乙酸苄酯[J].精细石油化工进展,2006,7(9):46-50.
[16] 凌天庭,唐述潮,陶民强,等.食品添加剂手册[M].第3版.北京:化学工业出版社,2003.

(责任编辑:邓大玉)

(上接第131页 Continue from page 131)

[5] Selvam P,Viswanathan B,Srinivasan V. Some comments on modes of activation of LaNi_5 and CaNi_5 alloys for hydrogen storage[J]. Int J Hydrogen Energy,1989,14,687-689.
[6] Pan H G,Liu Y F,Gao M X,et al. Function of cobalt in the new type rare-earth Mg-based hydrogen storage electrode alloys[J]. Intermetallics,2005,13:770-777.
[7] Liao B,Lei Y Q,Lu L,et al. The electrochemical properties of $\text{La}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Ni}_9$ ($x=1.0\sim 2.0$) hydrogen storage alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds,2003,356-357,746-749.
[8] 刘淑辉,蒋龙,栾天阳,等. $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_x\text{Nd}_{0.4-x}\text{Ni}_{3.0}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.3}$ ($x=0\sim 0.4$)合金储氢性能的研究[J].广西科学,2008,15(4):404-407.

[9] Kanda M,Yammotom,Kannok,et al. Cyclic behaviour of metal hydride electrodes and the cell characteristics of nickel-metal hydride batteries[J]. J Less Common Met,1991,1227:172-174.
[10] Pan H G,Liu Y F,Gao M X,et al. Electrochemical Properties of the $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.65-x}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.75}\text{Al}_x$ ($x=0\sim 0.5$) Hydrogen Storage Alloy Electrodes [J]. J Electrochem Soc,2005,152(2):A326-A332.
[11] Lartigue C,Percheron-Guégan A,Achard J C,et al. Thermodynamic and structural properties of $\text{LaNi}_{5-x}\text{Mn}_x$ compounds and their related hydrides[J]. J Less Common Met,1980,75(1):23-29.

(责任编辑:邓大玉)