

微波诱导大孔树脂催化合成酒用香料丁酸异戊酯

邓 斌^{1,2}, 陈六平², 徐安武³

(1. 湘南学院化学与生命科学系, 湖南 郴州 423000; 2. 中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 520275;

3. 中国科技大学合肥微尺度物质科学国家实验室, 安徽 合肥 230026)

摘 要: 采用微波辐射技术, 以大孔树脂作催化剂, 丁酸和异戊醇为原料直接酯化合成丁酸异戊酯。探讨微波辐射功率、辐射时间、醇酸摩尔比以及催化剂用量等因素对酯化反应的影响。结果表明, 优化的反应条件为: 丁酸 0.20 mol, 醇酸摩尔比 1.6 1, 催化剂用量为反应物质量的 15 %, 微波功率 350 W, 反应时间 20 min, 在此条件下丁酸异戊酯的产率可达 96.0 % 以上。并用折光率和红外光谱等手段对产品进行了确证。

关键词: 酒用香料; 微波合成; 大孔树脂; 丁酸异戊酯

中图分类号: TS262.3; TS264.3

文献标识码: A

文章编号: 1001- 9286(2008)08- 0028- 03

Synthesis of Isoamyl Butyrate by Macroporous Resin as Catalyst and Microwaves Induction

DENG Bin^{1,2}, CHEN Liu-ping² and XU An-wu³

(1. Department of Chemistry and Life Science, Xiangnan College, Chenzhou, Hu'nan 423000; 2. School of Chemistry and Chemical

Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou, Guangdong 510275; 3. Hefei National Lab for Physical Sciences at Microscale,

University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230026, China)

Abstract: The isoamyl butyrate was synthesized by esterification of n-butyric acid and isoamyl alcohol with macroporous resin as catalyst by use of microwave induction. The effects of microwave irradiation power, reaction time, molar ratio of isoamyl alcohol to n-butyric acid and the use level of catalyst on esterification reaction were investigated. The experimental results showed that the optimum conditions were as follows: 0.20 mol n-butyric acid, the molar ratio of isoamyl alcohol to n-butyric acid was 1.6 1, the use level of catalyst was 15 % of the reagent, microwave power as 350 W, and reaction time as 20 min. Under the above conditions, the yield of isoamyl butyrate could reach up to 96 %. The synthesized product was confirmed by refractive index and IR.

Key words: spice for alcoholic beverage; microwave assisted synthesis; macroporous resin; isoamyl butyrate

丁酸异戊酯又称香蕉油、梨油, 是一种具有浓郁的香蕉和洋梨果实香气, 呈无色透明液体的化合物。天然品存在于香蕉、苹果、草莓、葡萄等许多水果中, 以及啤酒、白兰地酒、老姆酒、葡萄酒中。丁酸异戊酯被 FEMA 认定为 GRAS, 编号为 2060, 并经 FDA 批准食用, 也是我国 GB2760- 86 规定允许使用的天然等食用香料, 主要用于食用香精和酒用香精中, 还可用作溶剂和有机合成的原料^[1]。目前, 工业合成丁酸异戊酯主要采用传统的浓硫酸等强酸催化的常规加热法, 这些生产工艺存在设备腐蚀严重、副反应多、后处理麻烦等缺点。近年来, 寻找新的催化剂的研究取得了一系列进展, 如采用纳米固体超强酸、硫酸氢钾、苯磺酸铜等固体酸作催化剂代替浓硫酸^[2-5], 产率均得到了一定的提高, 但仍存在反应时

间过长或催化剂制备复杂等不足。微波辅助有机合成技术是近年来兴起的一种新型绿色合成技术, 该技术具有选择性高、耗时少、能耗低等优点, 可克服传统合成方法的缺陷, 与相转移催化合成等技术相比, 适用面更广, 且设备投资不高, 是目前国内外有机合成的研究热点^[6]。大孔树脂作为催化剂合成有机物目前在酯化反应中有少量尝试性应用^[7], 该催化剂具有价廉易得、可循环利用、反应温度低及环境友好等优点。目前, 有关微波诱导大孔树脂催化合成丁酸异戊酯的研究还未见报道, 为此本文进行了详细研究。

1 材料与方法

1.1 主要仪器及试剂

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目(07JJ3017); 湖南省教育厅优秀青年科研基金项目(06B089)。

收稿日期: 2008- 05- 28

作者简介: 邓斌(1972-), 男, 湖南永州人, 副教授, 理学博士, 主要从事有机精细化学品、纳米材料化学等方面的教学与科研工作, 已发表各类科技论文 60 余篇。

三乐牌 WP- 650 型家用微波炉(自改装、总功率 650 W、频率 2450 Hz), 南京江陵科技开发有限公司; ZWA 型阿贝尔折光仪, 上海分析仪器三厂; 510PFTIR 红外光谱仪, 美国 Nicolet 公司; SP- 6800A 型气相色谱仪, 山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司。

大孔树脂, 南开大学化工厂; 其他试剂均为分析纯, 广州化学试剂厂。

1.2 丁酸异戊酯的合成

在 50 mL 圆底烧瓶中加入 0.20 mol 的丁酸、一定量的异戊醇和大孔树脂, 充分摇匀, 将烧瓶固定于自改造的微波炉内, 装上分水器(内装异戊醇)及回流冷凝管, 设置一定时间, 开启微波炉调节电流指定到需要功率, 进行辐射回流分水反应, 并随时放出多余的水, 保持分水器中水面基本在同一位置。反应结束后, 将反应液倒出, 催化剂不溶于反应液而留在反应瓶中与反应液分离。得到的反应液先进行常压蒸馏回收过量的异戊醇, 然后用 10 % 碳酸钠溶液洗涤至碱性, 分离出酯层, 用蒸馏水洗涤 2 次, 用饱和氯化钙溶液洗涤 2 次, 再用蒸馏水洗涤至中性, 无水硫酸镁干燥后, 再进行减压蒸馏, 收集 56 ~ 58 /0.133 kPa 的馏分, 得到的带有水果香味、无色透明的液体即为丁酸异戊酯产品, 称重计算出产率, 并测其折光率和红外光谱以作结构鉴定。

2 结果与分析

2.1 催化剂的选择

分别用 CAT- 600、CAT- 601、NKC- 9、LS- 50 和 LS- 51 型大孔树脂在相同的条件下催化合成丁酸异戊酯, 其产率分别为 95.54 %、83.28 %、73.16 %、79.61 % 和 54.73 %, 因此, 实验过程选用 CAT- 600 大孔树脂作丁酸异戊酯的催化剂。

2.2 单因素实验

在固定丁酸用量为 0.20 mol 的情况下, 每次只改变影响反应的一个因素而保持其他条件不变, 作单因素实验, 结果见表 1 ~ 表 4。

2.2.1 醇酸摩尔比对酯化反应的影响(表 1)

表1 醇酸摩尔比对产率的影响						
项目	n(醇):n(酸)					
	1.0:1	1.2:1	1.4:1	1.6:1	1.8:1	2.0:1
产率(%)	73.42	80.55	86.73	94.04	92.31	87.48

由表 1 可知, 增加异戊醇的用量, 丁酸异戊酯的产率先增大, 但超过一定比例时产率反而下降, 这可能是因为异戊醇用量过大使反应体系中丁酸浓度下降而不利于酯化反应的结果。

2.2.2 催化剂用量对酯化反应的影响(表 2)

表2 催化剂用量对产率的影响

项目	催化剂用量(%)					
	3	6	9	12	15	18
产率(%)	47.83	60.15	81.44	85.27	93.36	89.53

从表 2 可知, 催化剂的用量从反应物总质量的 3 % 增加到 9 % 时, 产率提高很快, 这是因为催化剂的用量与酯化反应在一定范围内呈正相关性, 当催化剂的用量从 9 % 增加到 15 % 时, 产率增加趋势变缓, 并且在催化剂用量为 15 % 时, 产率达到最高, 继续增大其用量, 产率反而下降, 因此催化剂要控制在一个适当的范围, 以使催化效率最好, 又不浪费原料。

2.2.3 时间对酯化反应的影响(表 3)

表3 微波时间对产率的影响

项目	微波辐射时间(min)						
	4	8	12	16	20	24	28
产率(%)	63.90	77.22	85.84	89.40	93.65	90.12	84.73

从表 3 可知, 微波辐射 4 ~ 20 min 时, 产率随着时间的延长而增加, 但超过 20 min 后, 产率反而开始下降, 这可能是由于微波辐射时间过长容易引起产物水解等副反应发生的缘故。

2.2.4 微波功率对酯化反应的影响(表 4)

表4 微波功率对产率的影响

项目	微波功率(W)					
	150	200	250	300	350	400
产率(%)	56.55	73.37	87.09	95.03	94.67	88.80

从表 4 可知, 微波的功率从 150 W 增加到 300 W 时, 对产率提高的影响较大, 这说明微波功率对此反应有呈正相关的作用, 并在微波功率为 300 W 时产率达到最大, 但超过 300 W 时产率反而有所下降, 这可能是由于微波功率过高造成部分异戊醇汽化, 不利于液相的酯化反应进行。

2.3 正交试验

在单因素实验的基础上, 对影响丁酸异戊酯产率的 4 个因素取 3 个水平进行 $L_9(3^4)$ 正交试验, 结果见表 5。

由表 5 可以知道, 在正交试验的 4 个因素中, 催化剂用量对丁酸异戊酯产率的影响较大, 由极差数据 R 可知, 各因素对产率影响的大小顺序为: 催化剂用量 > 醇酸摩尔比 > 微波功率 > 微波时间。得到的微波诱导大孔树脂催化合成丁酸异戊酯的优化工艺条件是: 丁酸 0.20 mol, n(醇)/n(酸) = 1.6/1, 催化剂用量为反应物总质量的 15 %, 微波功率 300 W, 微波辐射时间 20 min, 在此条件下丁酸异戊酯的产率可达 96.0 % 以上。

与强酸催化的传统加热合成法相比, 微波诱导大孔

表5 正交试验结果

实验号	水平组合	A(微波时间, min)	B(催化剂用量, %)	C(n(醇):n(酸))	D(微波功率, W)	产率(%)
1	A ₁ B ₁ C ₁ D ₁	16	9	1.4:1	250	90.11
2	A ₁ B ₂ C ₁ D ₂	16	12	1.6:1	300	91.70
3	A ₁ B ₃ C ₁ D ₃	16	15	1.8:1	350	95.02
4	A ₁ B ₁ C ₂ D ₃	20	9	1.6:1	350	93.01
5	A ₁ B ₂ C ₂ D ₁	20	12	1.8:1	250	94.56
6	A ₁ B ₃ C ₂ D ₂	20	15	1.4:1	300	92.95
7	A ₁ B ₁ C ₃ D ₂	24	9	1.8:1	300	91.43
8	A ₁ B ₂ C ₃ D ₃	24	12	1.4:1	350	92.50
9	A ₁ B ₃ C ₃ D ₁	24	15	1.6:1	250	96.32
K ₁		276.83	274.55	275.56	277.17	
K ₂		280.52	278.76	281.03	276.08	
K ₃		280.25	284.29	281.01	280.53	
k ₁		92.28	91.52	91.85	92.39	
k ₂		93.51	92.92	93.68	92.03	
k ₃		93.42	94.76	93.67	93.51	
极差(R)		1.23	3.24	1.83	1.48	
较优方案		A ₂	B ₁	C ₂	D ₁	

树脂催化合成丁酸异戊酯的反应，大大缩短了反应时间，反应过程不需额外添加带水剂，提高了效率，减少了污染。其主要原因可能有两方面，首先是因为微波加热不同于一般的常规加热方法，后者是由外部热源通过热辐射由表及里的传导式加热，而前者是材料在电磁场中由介质损耗而引起的体加热，这种内加热方式具有加热速度快、加热均匀无梯度和无滞后效应等特点，对于微波合成丁酸异戊酯的反应而言，由于反应需在较高温度下反应，采用微波体加热方法能使反应物快速有效地吸收热能；其次，大孔树脂由于其内部特有的微孔结构对丁酸与异戊醇的酯化反应具有良好的吸附催化作用，二者有机结合能使每次反应时间大幅减小，产率明显提高，这说明微波与大孔树脂在催化合成丁酸异戊酯的反应中具有很好的协同促进作用。

2.4 催化剂的循环使用

在最佳酯化反应条件下，酯化反应后过滤，分离出催化剂，再生后进行循环使用，考察催化剂的重复使用性能，结果见表 6。

表6 催化剂循环使用对产率的影响

项目	重复使用次数					
	1	2	3	4	5	6
产率(%)	96.68	95.40	93.05	88.51	83.54	73.12

由表 6 可知，随着催化剂重复使用次数的增加，其催化活性有所下降。造成催化剂失活的原因可能是酯化反应过程中部分大孔树脂的孔道被堵塞所致。

2.5 产品的分析鉴定

用上述方法合成的丁酸异戊酯为无色透明液体，具有强烈的水果香气，含量在 98 %以上(气相色谱分析)。

在 20 ℃下对产品进行折光率测定，其折光率为 1.4105，与文献[8]中的值 1.4090~1.4130 相一致。其红外谱图表明(见图 1)，其特征吸收峰主要为：2978 cm⁻¹、2962 cm⁻¹、2898 cm⁻¹ 的吸收峰可归属为 C-H 振动峰，1742 cm⁻¹ 吸收峰归属为 C=O 振动峰，1250 cm⁻¹、1102 cm⁻¹ 吸收峰归属为 C-O-C 振动峰，未出现羟基吸收峰，结果与文献[1]相符合。

3 结论

微波诱导大孔树脂催化合成丁酸异戊酯的新工艺具有简单、快速、节能、产率高、后处理容易、无污染、催化剂廉价且可循环利用等优点，符合当今绿色合成化学的发展方向，具有很好的工业化应用前景。微波诱导大孔树脂催化合成丁酸异戊酯的适宜工艺条件为：丁酸 0.20 mol，醇酸摩尔比 1.6 1，催化剂用量为反应物质量的 15 %，微波功率 350 W，反应时间 20 min，在此条件下产率达 96.0 % 以上。

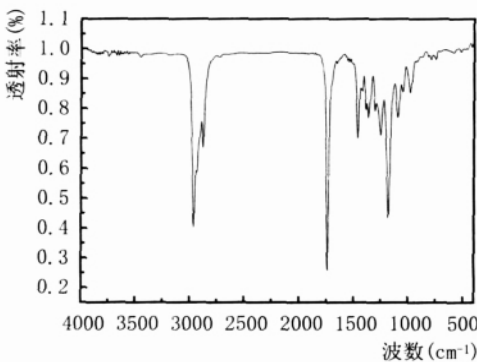


图 1 丁酸异戊酯的红外谱图

参考文献:

- [1] 凌关庭,唐述潮,陶民强.食品添加剂手册(第二版)[M].北京:化学工业出版社,1997.408-409.
- [2] 张福捐,盛淑玲.纳米固体超强酸 SO₄²⁻/TiO₂ 催化合成酒用香料丁酸异戊酯[J].酿酒科技,2006,(9): 25-26.
- [3] 李杰,蔡永红,陈丹云.硫酸氢钾催化合成正丁酸异戊酯的研究[J].食品与机械,2007,23(1): 29-30.
- [4] 吴功德,姜恒,宫红.苯磺酸铜催化合成丁酸异戊酯[J].日用化学工业,2004,34(5): 287-289.
- [5] 林进,刘华亭,赵汝琪.稀土固体超强酸 SO₄²⁻/TiO₂/La³⁺ 催化合成丁酸异戊酯[J].无机化学学报,2000,16(5): 829-832.
- [6] 金钦汉.微波化学[M].北京:科学出版社,2001.146-147.
- [7] 魏荣宝,梁娅,卢世荣,等.树脂催化法合成糠醇的研究[J].离子交换与吸附,1994,10(2): 161-163.
- [8] 济南轻工研究所.合成食用香料手册[M].北京:轻工业出版社,1997.