

文章编号:1673-1689(2005)04-0097-03

乙醛酸制备香兰素工艺条件的优化

游佳勇¹, 郑凌云¹, 张淑玲²

(1. 华宝食用香精香料(上海)有限公司, 上海 201821; 2. 江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214036)

摘要:采用乙醛酸工艺研究了甲基香兰素的合成方法, 讨论了 3-甲氧基-4-羟基苯乙醇酸、3-甲氧基-4-羟基扁桃酸制备中温度、物料比、催化剂、压力对产率的影响, 通过选择合适的反应条件, 可以提高香兰素的得率。

关键词:愈创木酚; 乙醛酸; 氧化

中图分类号: TQ 655

文献标识码: A

Optimization of Vanillin Synthesis from Glyoxylic Acid

YOU Jia-yong¹, ZHENG Ling-yun¹, ZHANG Shu-ling²

(1. Huabao Food Flavor & Fragrance (Shanghai) Co., Ltd, Shanghai 201821, China; 2. School of Food Science and Technology, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

Abstract: Synthesis of vanillin from guaiacol and glyoxylic acid was investigated. The effects of temperature, proportion of reactant, catalyst, and pressure on the yields of the resulting mandelic acid to the corresponding phenylglyoxylic acid were studied. High selectivity and high yields could be achieved by the optimized design methods.

Key words: guaiacol; glyoxylic acid; oxidation

香兰素, 学名为 4-羟基-3-甲氧基苯甲醛(MH-PA), 亦称香草醛, 存在于秘鲁香膏油、瓜哇香膏油、丁香花蕾油等中, 产品为白色或浅黄色结晶粉末状, 具有欣快的香兰豆香气及浓郁的奶香。香兰素是食品工业及其重要的添加剂, 广泛用于肥皂、烟草、食品及调合香精中, 是目前世界上产量最大的香料。香兰素可以用水、酒精或者有机溶剂从香草属香兰豆中提取, 由于技术及经济上的原因, 天然香兰素已被合成香兰素所取代。

目前, 国内生产香兰素的厂家大多采用木质素法, 但此工艺会产生副产物 4-氨基-N, N-二甲苯胺污染, 存在废液排放问题。另外该工艺精制步骤

多, 所生产香兰素质量不稳定。这两大缺陷使国内生产厂家与国外一些香兰素企业存在着较大的差距。随着国民环保意识的提高, 废液的排放已成为香兰素生产的障碍, 木质素工艺必然被乙醛酸工艺所代替^[1]。

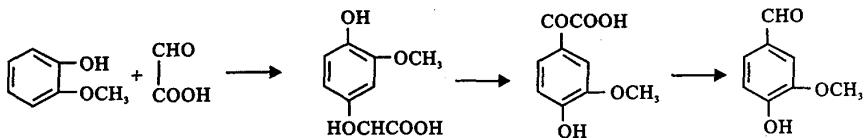
1 材料与方法

1.1 原理

愈创木酚和乙醛酸在碱性条件下缩合生成 3-甲氧基-4-羟基苯乙醇酸, 它在碱性条件下被铜离子氧化成 3-甲氧基-4-羟基苯乙醛酸, 然后在酸性条件下脱去羧基生成香兰素。反应过程如下:

收稿日期: 2004-03-10; 修回日期: 2004-05-10.

作者简介: 游佳勇(1977-), 男, 江西上饶人, 工程师, 理学硕士。



1.2 原料及仪器

乙醛酸、愈创木酚、甲苯、硫酸铜、草酸钴、硫酸铁、氢氧化钠、盐酸均为分析纯,氧化铜为自制产品。

实验及测试仪器:旋转蒸发仪、温控仪及真空泵、反应釜、Waters810 高效液相色谱仪、Nicolet 公司 5DXC 红外光谱仪。

1.3 实验方法

第一步:将质量分数 20% 的乙醛酸注入一个三口烧瓶中,氢氧化钠溶于蒸馏水中,在水浴上加热到 75 ℃,然后在搅拌条件下缓慢滴入愈创木酚(邻甲氧基苯酚)和氢氧化钠溶液,在 2 h 内加完,继续搅拌 1 h,取样检测,当乙醛酸转化率 95% 以上即为反应终点。反应液用盐酸中和至 pH=5 后移入分液漏斗内,用 100 mL 的甲苯分 3 次萃取,测定分层后的水相(3-甲氧基-4-羟基扁桃酸钠水溶液)中生成物含量并分析其结构。第二步:将先前所制的 3-甲氧基-4-羟基扁桃酸钠水溶液,少量的氧化铜,35 g/dL 的碱液 20 g,200 g 水加入容积为 1 L 的高压反应釜内,密闭后鼓入空气,压力控制在 0.9 MPa,温度 110 ℃,保温反应 1.5 h。出料,过滤。滤液用盐酸中和至 pH=3.0,在 70 ℃ 下保温 15 min。当不再有大量气体放出即为脱羧反应终点。溶液转移至分液漏斗内,用 100 mL 的甲苯分萃取 5 次。萃取液有机相合并后减压蒸馏出溶剂甲苯,残留物冷却后即得到浅黄色粗制香兰素。经液相色谱定量分析,MPHA 质量分数 91.6%,反应总转化率

75.6%。

1.4 分析方法

第一步反应产物采用盐析法,得到 3-甲氧基-4-羟基扁桃酸,经高效液相色谱分析其质量分数约为 95%。红外光谱与 Sadtler 标准图谱一致:位于 1 740.8 cm^{-1} 处的吸收为 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动,3 436.2 cm^{-1} 和 1 260.8 cm^{-1} 处的吸收分别属于羟基和仲醇羟基的伸缩振动。香兰素的液相色谱分析以嘉兴中华化工集团“久珠”牌香兰素为标样,从液相色谱判断,标准物与试样物有相同的保留时间。产品精制后实测熔点 81~83 ℃,与文献值相符。

2 结果与讨论

2.1 缩合反应

影响缩合反应的主要因素有加料方式、反应温度、反应时间、物料比。

2.1.1 反应时间、温度的影响 过去研究认为反应温度过高,导致副反应过多,强调在室温下进行缩合反应,速度很慢,至少要 6 h 才能反应完全。近来的研究证明,缩合反应副产物的生成速度随温度的升高变化不大,而乙醛酸的歧化反应速度主要取决碱液的浓度。通过表 1 可以看出:在 75 ℃ 温度左右,缩合反应在 4 h 内基本完成,愈创木酚转化率最高可达 84.0%,在不少于 4 h 的反应时间内,适当提高反应的温度加快了反应速度而不会降低缩合产物的收率,结果见表 1。

表 1 反应时间及温度对缩合反应产率的影响

Tab. 1 The effect of Time and temperature on the yield of the condensation reaction

实验号	愈创木酚/mol	乙醛酸/mol	氢氧化钠/mol	反应时间/h	反应温度/℃	愈创木酚转化率/%
1	0.5	0.5	1.2	4.0	2	44.1
2	0.5	0.5	1.2	2.0	45	54.0
3	0.5	0.5	1.2	2.0	65	64.5
4	0.5	0.5	1.2	2.0	75	66.0
5	0.5	0.5	1.2	4.0	65	81.2
6	0.5	0.5	1.2	4.0	75	84.0
7	0.5	0.5	1.2	4.0	85	80.0
8	0.5	0.5	1.2	5.0	95	72.5

2.1.2 物料比及加料方式 以不同的物料比在 75 ℃ 下进行缩合反应,碱液和愈创木酚在 2 h 内均匀滴完,保温 2 h. 由表 2 可见,愈创木酚和氢氧化钠的量较少时,收率较低. 愈创木酚具有缓冲溶液的作用,有利于提高收率,但增加了未反应物的回收难度,而过多的碱液将造成反应液局部 pH 值过高,反应物易结块. 适宜的物料比:愈创木酚与乙醛酸摩尔比为 1.0~1.5, NaOH 与乙醛酸摩尔比为 2~3 左右. 此外,与文献报道相比,该滴加方式有利于缩合反应的进行.

表 2 物料比对缩合反应的影响

Tab. 1 The effect of proportion of reactant on the condensation reaction

实验号	愈创木酚/ mol	乙醛酸/ mol	氢氧化钠/ mol	收率/ %
1	0.5	0.6	1.0	60.0
2	0.5	0.6	1.5	78.0
3	0.5	0.6	1.8	81.0
4	0.5	0.5	1.5	85.0
5	0.5	0.75	1.5	69.0

2.2 氧化反应

氧化反应是影响产物收率的关键,反应产物香兰素本身可被进一步氧化. 影响氧化反应的主要因素是催化剂、温度、和空气压力.

2.2.1 催化剂的影响 目前工业合成工艺中有用铜盐作催化剂,也有用钴、钼、铁等作为催化剂的. 为了筛选出合适的催化剂并摸索出其用量,将 3-甲氧基-4-羟基苯乙醇酸纳的溶液在不同的催化剂存在下氧化,其氧化物产率如表 3 所示.

表 3 催化剂对氧化反应的影响

Tab. 3 Effect of proportion of catalyst on the oxidation reaction

名称	用量/mol	产率/%
CuSO ₄	0.05	85.6
CoC ₂ O ₄	0.05	69.0
Fe ₂ (SO ₄) ₃	0.05	39.0
CuO	0.05	88.0
CuO	0.1	91.8
CuO	0.15	78.0

由表 3 可以看出,铜盐具有较强的催化能力,

且氧化反应随铜盐的起始浓度增大而加快,但同时发现铜盐用量过多,产物中有较多的树脂状物质生成,影响产品质量,降低收率. 在 0.9 MPa 的反应气压下,使用 0.1 mol 的氧化铜有最佳的收率. 根据反应式, MHPA 和 Cu²⁺ 的理论摩尔比为 1 : 2, 通过实验,初步确定 1.5 : 1 比较合适.

2.2.2 空气压力的影响 空气氧化法的具体实施方法对氧化反应有很大的影响,以前的研究大部分采用低压下连续通气法^[2]. 实验表明,此方法难于控制且反应易过头,产生树脂状物质. 作者采用一次通气加压法,保持反应釜内适当的温度,其他因素不变,可以揭示出空气压力与反应产率的关系 ($T=110\text{ }^{\circ}\text{C}$; $t=45\text{ min}$; 催化剂: CuO), 结果见图 1.

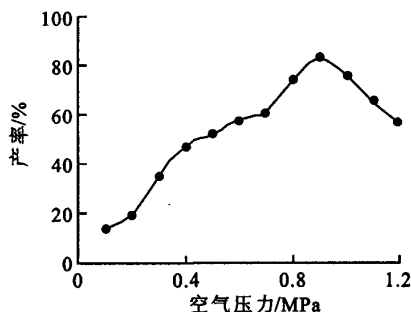


图 1 空气压力对香兰素产率的影响

Fig. 1 Effect of pressure on the yield of vanillin

从图 1 可以发现:当起始压力在 0.10~0.90 MPa 时,随着空气压力的升高氧化反应的转化率也相应的增加,在 $T=110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的恒温反应条件下,空气压力为 0.8~1.0 MPa 范围内香兰素的转化率最高,达到了 82%. 大于 1.0 MPa 后,反应产物中有大量的褐色树脂物生成,有明显的反应过度现象.

3 结 论

乙醛酸工艺合成甲基香兰素的生产工艺已被国外的一些公司采用,但在国内对于这条合成路线研究不多. 乙醛酸工艺在香兰素合成生产工艺上最大优点在于:在反应条件下,乙醛基自由基几乎唯一地占据芳香性愈创木酚环羟基基团的对位. 因此,避免了冗长的分离步骤. 作者通过优化反应条件,提高了收率,缩短了反应时间.

参考文献:

- [1] Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology[M]. New York: John Wiley & Sons Inc, 1980, 704.
- [2] Rajendra G Kalikar, Ramesh S. Deshpande and Sampatraj B. Chandalia[J]. J Chem Tech Biotechnol, 1986, 36: 38-46.

(责任编辑:朱明)