

香料工业技术报告汇编

第一輯

合成香料

轻工业部上海食品工业科学研究所编



科技卫生出版社

內 容 提 要

本輯共包括四篇報告，第一篇介紹用國產椰子油制各辛酸、癸酸、十二酸酯類的方法和設備；第二、三篇介紹從國產桂醛中制取桂酸及從桂醇制各苯丙醇的方法，第四篇介紹從木屑中經加壓氧化水解而制香兰素的方法，供香料工業、食品工業的技術員工參考。

輕工業部上海食品工業科學研究所
香料工業技術報告匯編第一輯

合 成 香 料

輕工業部上海食品工業科學研究所編

*

科技衛生出版社出版

(上海南京西路2004號)

上海市書刊出版業營業許可証出 078 號

大東集成聯合廠印刷 新華書店上海發行所總經售

*

統一書號：15119·1047

開本 787×1092 1/32·印張 1 5/8·字數 36,000

1958年12月第1版

1958年12月第1次印刷·印數 1—6,000

定價：(9) 0.19元

目 录

1. 食用香料的合成: 椰子油酸分离及制备(C_8 、 C_{10} 、 C_{12} 酸的酯类).....	1
2. 自桂醛制取桂酸.....	16
3. 苯丙醇的合成.....	30
4. 自木屑试制香兰素技术报告.....	45

一、食用香料的合成

椰子油酸分离及制备(C_8 、 C_{10} 、 C_{12} 酸的酯类)

1. 前 言

目前国产食用合成香料酯类品种较少，而限于含碳原子 5 以下的饱和脂肪酸类，不能适应食用香精配制的需要。现利用国产椰子油为原料分出辛酸、癸酸、十二酸，并利用它们制成乙酯和丁酯，其质量合乎配制食用香精之用，并通过扩大试制，初步定出设备及操作的技术条件和产品规格。

椰子油的成分为下列各种酸的甘油酯：辛酸 7.9%、癸酸 7.2%、十二酸 48%、十四酸 17%、十六酸 9%、十八酸 2.1%、油酸 5.7%、亚麻仁油 2.6%。其中主要成分的辛酸、癸酸、十二酸、十四酸可以经过下列步骤制得：

1. 椰子油用 26% 的 NaOH 溶液皂化后，再用硫酸中和得混合酸，得量为 90% (根据椰子油的重量)。

2. 混合酸用不锈钢与分馏塔分馏，分馏塔的理论塔板数为 7 片，分馏柱用电热丝保温，分馏锅的加热用盐浴 (硝酸钾和亚硝酸钠的混合物，熔点为 140°C)。分馏后，除去中间馏分得辛酸 5.4%、癸酸 5.3%、十二酸 41%、十四酸 11.2%。

酯类的制备是将以上制得的酸用恒沸脱水法和乙醇或丁醇制成辛酸乙酯、癸酸乙酯、十二酸乙酯、十二酸丁酯。恒沸脱水过程中用苯作为溶剂，所得酯类的规格如下：

表 1-1

酯 类	比 重	折 光	含酯量	沸 点 温 度	得率%
辛酸乙酯	0.8595 31.5°	1.4175/23°	98.3%	67~86/2毫米	80
癸酸乙酯	0.8576 31.5°	1.421/32°	95.0%	97~157/2毫米	85
十二酸乙酯	0.8549 32.0°	1.426/30°	103.7%	117~128/2毫米	85
十二酸丁酯	0.8533 29.0°	1.434/24°	101.0%	140~145/2毫米	85

根据苏联方法将椰子油和硫酸、乙醇直接酯化所得的混合酯和椰子油碱液皂化后的混合酯，无论在质量上与得量上均较接近。

辛酸和癸酸的乙酯具有明显的菠蘿香气，可以用作食用香精調香之用。十二酸的乙酯和丁酯具有极微弱的花香，因此可作溶剂之用，同时椰子油的价格較廉，可广泛应用在香料工业中。己酸在椰子油中含量甚微（0.5%）虽然其酯类具有濃烈的香气，然而本試驗不拟进行己酸的分离研究。

試驗的方法采用下列步骤：

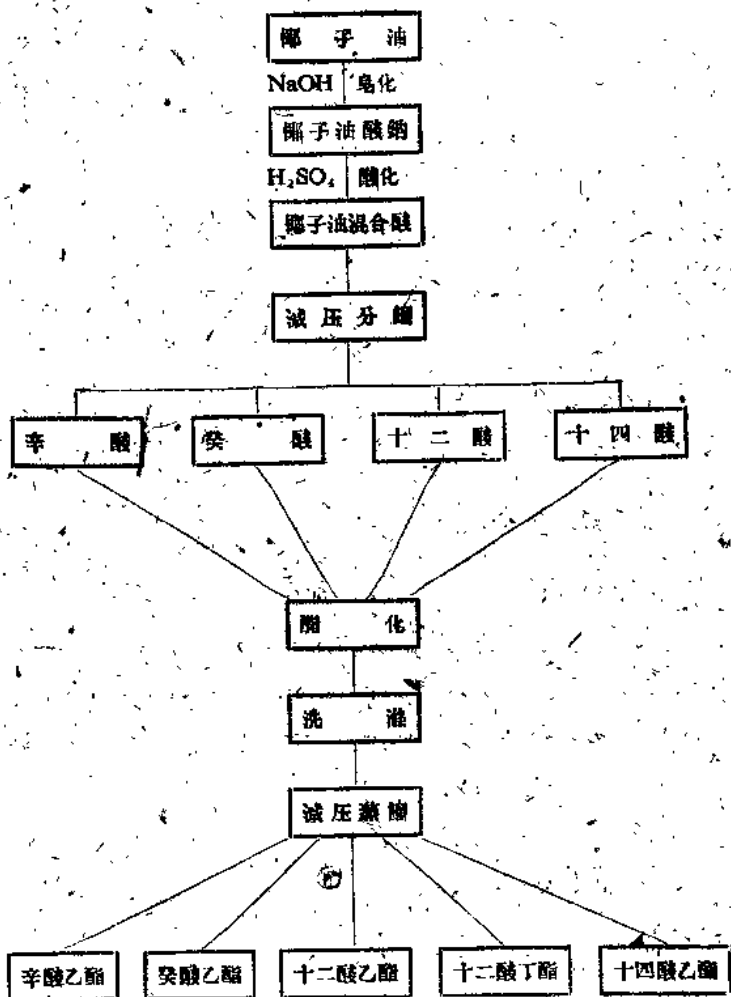
1. 椰子油的皂化。根据文献所载，近代油脂分解都采用 Twitchell 分解剂分解，在这方法中需应用蒸汽与压力，但本室目前尚无此項设备，同时該項分解剂为乳化剂，作用完毕后，不易全部除去会影响酯化，所以决定采取碱液皂化法，使皂化可以达到充分完全。

2. 混合酸的減压分餾。分出辛酸、癸酸、十二酸，因設備条件关系，試用普通減压分餾方法。

3. 上述三种酸的酯化制成乙酯和丁酯。酯化采取恆沸脱水法。因为一般硫酸作为催化剂的酯化方法中，反应不夠完全，同时反应時間較长，恆沸脱水法可以免除這項缺点。

2. 試驗方法

I. 試驗流程图:



II. 椰子油的皂化:

原料 椰子油 3 公斤

水 3 公斤

碱液 26% (30° Bé) 4 公斤

操作方法: 先将椰子油 3 公斤盛于 30~50 公斤容积的耐酸搪瓷桶中, 然后加入温水 3 公斤, 加热煮沸, 在搅拌下分批加入 30° Bé 氢氧化钠水溶液和温水, 在皂化过程中发现有泡沫溢出时, 立刻加少许冷水, 使泡沫退去。皂化时间约 2 小时。待溶液全部澄清后再继续加热至沸 15 分钟即可, 全部加碱过程如下:

表 1—2

加碱次数	加料时间 (分)	加碱液量 (克)	加水量 (毫升)	温度 (°C)
1	15	1,000	1,000	60
2	15	500	1,000	80
3	15	500	1,000	100
4	30	500	1,000	100
5	30	500	1,000	100
6	15(加热至沸)	—	—	100

待溶液冷到 40°C 左右, 即可用 33% 体积的硫酸溶液 1,500 毫升中和, 除去底层生成的水层, 再加同浓度的硫酸 500 毫升然后加热至沸, 使油液澄清。

共皂化 5 次, 得量及规格如下:

每次椰子油原料 3 公斤

表 1—3

次 数	实际得量(克)	得 量(%)	中 和 值
1	2,650	88	270
2	2,600	87	270
3	2,700	90	264
4	2,690	89.9	273
5	2,800	93	270

根据上表皂化后可供分酸用的混合脂肪酸的得量平均是 90% 左右。

Ⅲ. 中型金属分馏塔的设计和装 配:

(一) 材料

根据一般经验铜制的蒸馏锅不能适用。经过材料试验后, 证明铝在热的脂肪酸中迅速溶解, 故不能用。其后用不锈钢作了 2 次试验, 平均腐蚀率为 0.003 克/平方厘米。几乎没有腐蚀, 因此决定采用不锈钢。

(二) 蒸馏塔的设计

蒸馏塔本身全部用半分厚的不锈钢制成的, 蒸馏柱外面用铜套子包住, 铜套子外面包云母片及电热丝。这样可以使蒸馏柱加热均匀。蒸馏柱与套筒之间的上部与中部插温度表 2 支。

锅子的容积为 10 公升, 上面装有观望玻璃 3 块, 有加料口 1 只, 温度计

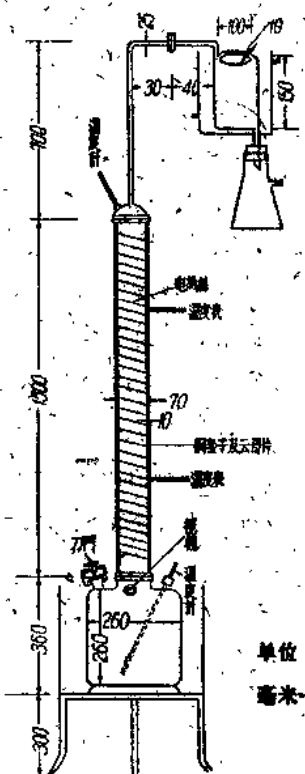


图 1—1

1 支。法兰边的填充物用紅紙板，冷凝器用套筒式(見圖)。

(三)蒸餾柱上电热絲的裝置

在銅皮上先包 1 层云母紙，云母紙上繞 20 号电热絲，塔柱繞 80 圈，每圈 33 厘米。塔頂餾出管繞小圈 20 圈，每圈 13 厘米。外面用 2 层石棉紙包紮，通过計算，可知每平方厘米上的瓦特为大柱 0.114 瓦特、小柱 0.082 瓦特。

(四)填充料

填充料用不銹鋼薄条制成的环，直徑 6.5 毫米、寬 5.5 毫米，重量每只 0.19 克。蒸餾塔底层的圈直徑較大，直徑 9 毫米，寬 5.5 毫米，重量 0.29 克，占底层高 14 厘米，蒸餾塔頂部空隙部分为 4 厘米左右。小环共用 3,600 克，大环用 240 克。

蒸餾塔底部用不銹鋼柵，格子大小为 1 平方厘米，用豎直鋼条形式。

(五)載热体

如用普通油浴燒到 240°C 时，油烟滿室，并有燃燒危險，故用盐浴。盐浴的成分为 NaNO_3 7%、 NaNO_2 40%、 KNO_3 53% 即 H. T. S. 混合物的熔点为 142°C ，温度的应用限度为 530°C 。

本實驗中，用 50% NaNO_2 、50% KNO_3 ，熔点为 140°C 。

以上药品在空气中容易潮解，用毕后要設法密封隔絕空气，否則潮解后重复使用时，要使其全部熔融需時間較长，此点应注意避免。

IV. 椰子油酸的分餾：

椰子油酸的分餾一共进行了 2 次。第 1 次用 5 公斤椰子油酸中和值为 200，第一天用 2 只火油炉加热，将水分在減压下抽去。第二天盐浴温度維持在 140°C ，塔頂温度为 35°C 左右，压力 30 毫米，3 小时后压力到 24 毫米，水分将近抽完共 240 毫升。

第三天分餾時加熱用碳風爐，再用吹風機打風，這樣可以使鹽浴最高溫度燒到 300°C 以上（分餾結果見下表）。

表 1—4

時 間	塔頂溫 °C	上外塔 °C	下外塔 °C	鍋 溫 °C	內 溫 °C	壓 力 m.m.
7.30(加熱)						
C 8 10.30	105	120	145	190	175	2
11.30	107	120	145	195	175	2
11.55	120	123	175	195	175	2
G10 11.45	125	145	170	210	190	2
14.00	145	160	170	212	196	2
C12 19.00	145	160	190	240	230	2
19.15	155	170	180	250	243	2
C14 11.00	160	176	195	310	300	2
3.00						

這一次蒸餾試驗的主要目的是在於試驗蒸餾塔的性能，同時獲得各酸在該蒸餾塔的沸點數據，因此未能留取中間餾分，餾分的分析結果見下表。

表 1—5

重 量(克)	顏色形狀	折 光	比 重	沸 點	凝結點
F1 245 4.9%	黃色液體	1.428/20	0.9064/23°		
F2 450 9.0%	白色液體	1.415/60	0.9021/23°	36°	38°
F3 2,360 47.0%	白色固體	1.423/70	0.8637/90°	43°	43°
F4 427 8.5%	白色固體	1.427/70	0.8542/60°	49°	50°
水份 240 4.7%					
鹽 1,278 25.5%					
5,000					

根據第一次蒸餾結果，証明椰子油混合酸可以用不銹鋼蒸餾鍋在 1~2 毫米的壓力下蒸餾出來，並且其他各餾分的規格基

本上符合 Kirkothmer 的規格。

第二次蒸餾設備和第一次相同，蒸餾柱上电热絲串連 1 只 500w 的电阻器，使电热絲的温度能夠控制在餾出温度之下，这样使餾出物的速度和温度較為平穩。这次蒸餾鍋的加热是用汽油发生炉，热量最高可以使盐浴加热到 260°C 。冷凝器中最初餾出时用冷水，到十二酸餾出时，改用热水，热水温度为 $60\sim 80^{\circ}\text{C}$ 。

表 1-6

时 間	塔頂溫度 $^{\circ}\text{C}$	餾溫 $^{\circ}\text{C}$	內溫 $^{\circ}\text{C}$	上塔 $^{\circ}\text{C}$	下塔 $^{\circ}\text{C}$	压 力	餾 出 物
8.30(加热)							
9.45		120	60	35	40	36 毫米	
10.50		190	182	45	50	36 毫米	水 65 克
12.00(停火)							7.4%
14.50	105	200	180	90	120		} 370F C8
15.20	100	196					
8.15(加热)							
10.00	110	188	176	90	118	2 毫米	} 108F2 (中間) 5.3%
10.30	118	215	185	105	130		
10.30	118	215	135	105	130	2 毫米	} 264 C10
10.45	140	215	135	105	130		
10.50	140	218	195	130	145	3 毫米	} 124 (中間)
11.00	150	218	195	130	145		
11.05	156	220	198	135	145		
12.00	165	228	208	145	155	F5 ₂ , 057 克	} F5~6 340 克 F7 } C12
2.05	158	241	222	133	158	5 毫米	
2.30	160	241	222	133	155		
2.35	169	244	226	145	160	5 毫米 101 克	} F8 (中間)
2.50	175	250					
3.00	176	254	233	150	163	6 毫米	
3.15	188	258	233	161	164	8 毫米 570 克	
4.10	190	240	233	164	172	8(162.2 毫米)	F9 (C14)

第二次扩大蒸馏产物的分析结果：

表 1—7

重 量 (克)	折 光	比 重	酸 值	熔 点	凝固点
F1C8 370 5.4%	1,422 ³⁸	0.9046 ⁴⁰	101%		
F2中 103 4%	1,425 ³⁸	0.8971	111%		
F3C10 264 5.3%	1,420 ³⁸	0.8964 ³⁰	100%		
F4中 124 3.5%	1,435 ³⁸	0.8725	90%		
F5C12 1015 20.0%	1,423 ⁷⁰	0.8618 ⁷⁰	96.7%	42~43	42.4
F6C12 1042 21.0%	1,423 ⁷⁰	0.8606 ⁶⁰	98.2%	39.6~41	38.4
F7中 340 4.8%	1,424 ⁷⁰	0.8621 ⁶⁰	98.5%	41.4~43	41.2
F8中 101 2.0%	1,426 ⁷⁰	0.8734 ⁵⁰	92.3%	36.6~37	36.3
F9C14 570 11.9%	1,430 ⁷⁰	0.8542 ⁵⁰	99.9%	52.4~53	53.2
水 65 1.3%					
脚 $\frac{1,001}{5,000}$ 20.1%					

由第二次扩大试验结果，可以得出下列的初步结论：

1. 证明椰子油酸在压力 8 毫米下也可以蒸馏出来，而蒸馏物并不分解。
2. 可以采取中间分馏方法，来提高每一锅分的质量。
3. 用 $\frac{1}{4}$ 匹马力的真空泵，可以将 15 公升的蒸馏塔抽到 2 毫米。
4. 每一锅分的纯度可以达到 90% 以上。
5. 蒸馏过程中，蒸馏柱用电热丝加热使馏分容易馏出，并且脂肪酸不会在柱内或管内凝固。
6. 对高沸点蒸馏物的载热体以盐浴为最佳。
7. 不锈钢填充环的分馏效力较高，尚须进一步证明。

3. 酯 化

I. 酯化方法：

一般的酯化方法是在硫酸為催化劑的存在下將醇和酸加熱而得。本實驗中採用的為恆沸物脫水法，在酯化過程中除了酸、醇和催化劑外，另外加第三種物質苯，由於苯、乙醇、水生成恆沸物質，其比例為乙醇 18.5%，水分 7.4%，苯 74.1%，其沸點為 64.85°C ⁽¹²⁾。因此起初加熱所得餾分溫度為 64.85°C ，直到水分停止生成時，成為二元恆沸物餾出，比例為苯 68%、乙醇 32%，沸點為 68.2°C ，這樣酯化即達於完成。

根據文獻椰子油酸的酯化可分為二種，茲分別敘述如下：

(一) 單純酸的酯化

本試驗中酯化反應項目較多，茲以十二酸乙酯的操作法為代表，其餘各酯的操作法相同，只是反應時間和出水率等有所不同，可以參閱表 1—8。

十二酸乙酯操作法 在 500 毫升三口燒瓶的中間口上接 300 毫米長、直徑 20 毫米的玻璃柱，內填不銹鋼填充料 6×5.5 毫米，柱頂接溫度計及餾出管，三口燒瓶旁邊一口插 125 毫升的分液漏斗，另一口插溫度表，頂上出口接冷凝管。燒瓶內放十二酸 100 克、乙醇 150 克、濃硫酸 1.5 克，用水浴加熱，水浴維持在 80°C 左右。這時餾分在 $64 \sim 65^{\circ}\text{C}$ 時餾出，餾出物分 2 層，下層是水溶液，上層為乙醇與苯的溶液，取出後仍經過漏斗回入燒瓶內。8 小時後，餾出物停止分 2 層，即停止產生水分。溫度升到 67°C ，這時餾物中雖不分 2 層，但仍含有少量水分，繼續蒸餾，同時加高水浴溫度直到餾分停止出來為止。共得水分 40 毫升，乙醇與苯溶液為 200 毫升(164 克)。

然後取出反應物進行水蒸汽蒸餾得苯液 65 毫升(57 克)，最後進行中和洗滌粗制得量為 107 克，為理論量的 90%。精制後得 193 克，為理論量的 85%。

其余酯类的得量如下(100g 的酸):

表 1-8

酯 类	加热 时间	出水 量(克)	乙醇 量	苯 量 (克*)	水汀蒸 出的苯 量(克)	同收总 苯量 (克)	粗制得量(克)
辛酸乙酯	8	10	80	56	40	96	90(80%)
癸酸乙酯	7	45	75	50	33	86	100(90%)
十二酸乙酯	8	40	82	57	33	90	107(90%)
十二酸丁酯	5	8	60	50	30	80	124(95%)

苯的平均同收率 60%。

*苯量是指乙醇苯中根据乙醇与苯混合比例 68 : 32 计算出来的苯的含量。

(二) 混合酸的酯化

(1) 由混合酸进行酯化。以碱液分化法所得的混合酸直接进行酯化,酯化方法也采取恒沸法,本试验目的在于比较椰子油酯化,以及单纯酸的酯化所得的产品规格。

原料	混合酸	100 克
	乙醇	100 克
	苯	150 克
	浓硫酸	1.5 克

反应 5 小时出水 40 克,乙醇苯 90 毫升,水汀蒸馏得苯 38 克,粗制酯得 105 克,折光为 1.4335/23° 得 105% (根据混合酸原料为基础计算)。

(2) 椰子油直接酯化。根据苏联资料可以直接用椰子油酯化,用 1 公斤椰子油、乙醇 200 克、硫酸 50 克,在 85~90°C 时反应 2 小时,分去甘油层 158 克、再加乙醇 150 克、硫酸 70 克,反应 3 小时得混合酯 1 公斤,折光 1.442²⁰ d₄²⁰ 0.888,发现折光不符,于是继续加乙醇 2 次,每次 150 毫升。加入时先将水分抽去,如此继续烧 8 小时,然后再洗涤烧清,则折光为 1.4345²⁰,接近由混合酸酯化所得混合酯的折光率,得量 100% (根据混合酸原料为

基礎計算), 混合酯的分餾結果如下(壓力為 2 毫米):

表 1—9

乙 酯	溫 度	得 量 (克)	折 光
C 8	60 ~ 65	8	1.4172 ¹⁹
C 8	60 ~ 92	6	1.4180 ¹⁹
中間	93 ~ 105	13	1.4195 ¹⁹
C 10	105 ~ 110	17	1.4215 ¹⁹
C 10	110 ~ 115	75	1.4245 ¹⁹
中間	110 ~ 130	93	1.430 ¹⁹
C 12	130 ~ 140	370	1.432 ²⁰
中間	140 ~ 150	125	1.4375 ¹⁹
C 14	150 ~ 165	62	1.441 ¹⁹
		120克	

由以上証明苏联資料可以应用, 所得質量和个别酸酯化所得的酸規格極近, 一般符合調香要求。

II. 酯化反应中催化剂的比較:

根据一般文献所載, 酯化反应通常采用磷酸作催化剂。

为此我們拟比較一下前两者在脂肪酸的酯化反应中的催化作用。

茲將两种試驗的結果列表如下(十二酸乙酯):

表 1—10

方 法	原 料	时 間	出水量	得量(克)	折 光
硫酸催化法	十二酸 100克	8 小时	16毫升	107	1.427/28°
	乙 醇 100克				
	苯 150克				
	H ₂ SO ₄ 1.5克				
磷酸催化法	十二酸 100克	14小时	40毫升	98	1.436/26°
	乙 醇 100克				
	苯 150克				
	H ₃ PO ₄ 1.5克				

根据上表我們认为用硫酸作催化剂无论反应时间,出水量、得量、質量均較磷酸法为佳。

III. 产品规格:

在我們进行的酯化反应中所得各种酯的规格列表如下:

表 1-11

酯 类	比 重	折 光	含 酯 量	沸 点 温 度
辛酸乙酯	0.8595/31.5°	1.4175/23°	98.3%	67~86°/2毫米
癸酸乙酯	0.8576/31.5°	1.421/32°	95.0%	97~157°/2毫米
十二酸乙酯	0.8549/32°	1.426/30°	103.7%	117~128°/2毫米
十二酸丁酯	0.8533/32°	1.434/24°	101.0%	140~145°/2毫米

IV. 酯化的小結:

1. 根据以上酯化反应的结果,采用恒沸法进行酯化,是切实可行的方法,反应时间短,反应进行的比較完全。

2. 脂肪酸酯化反应中用硫酸作催化剂,与磷酸比較无论在反应时间,反应的完全、得量、質量均佳。

3. 苏联方法的椰子油直接酯化所得的混合酯与椰子油純碱液皂化后所得的混合酯,無論在質量上与得量上均較接近。

4. 試 驗 总 結

1. 椰子油可以利用填充式的不锈钢分餾塔在減压8毫米下分离出C₈、C₁₀、C₁₂及C₁₄各酸,其产品规格均能符合文献数据,并可作为香原料,制备各种酯类。

2. 酯化方法以苯的恒沸脱水法为切实可行的方法,催化剂以硫酸为佳。

3. 苏联方法的椰子油直接酯化,所得各种酯类与单纯脂肪酸酯化所得的各种酯类,無論在得量上和質量上均較接近,但以

前者方法較為簡便。

5. 分 析 方 法

本實驗中酸值與含酯量的測定是用下列方法

1. 中和值 精確稱取約 2.5 克的油樣，放入 100 毫升的皂化瓶中，加 15 毫升中性 95% 乙醇和 3 滴 1% 酚酞溶液，用 0.1N 的氫氧化鈉的標準溶液滴定游離酸，用每分鐘 30 滴的平均速度滴定游離酸。瓶中物質必須不斷攪拌，紅色的呈現必須在 10 秒鐘內不退去，才可作為終點，中和值計算方法如下：

$$\text{中和值} = \frac{5.61 \times (0.1N \text{ NaOH 的毫升數})}{\text{試樣重量}}$$

2. 含酯量 在抗酸性皂化瓶中精確稱取 1.5 克的油樣，加 5 毫升中性 95% 乙醇和 3 滴 1% 的酚酞酒精溶液，用標準 0.1N 的氫氧化鈉水溶液中和游離酸，然後從吸管或滴定管中精確加 30 毫升 0.5N 的氫氧化鈉酒精溶液。在瓶上面插上玻璃空氣冷凝管，1 公尺長，直徑 1 厘米，在水浴鍋上加熱回流一小時，將瓶移去，在室溫下冷卻 15 分鐘，用標準 0.5N 的鹽酸水溶液滴定過量的鹼液，這時可以再加數滴酚酞。

另外再做一次空白試驗，除了不加油樣外，其餘都是一樣。

計算方法：

$$\text{含酯量} = \frac{(a_0 - a_s) \times N \times M}{W}$$

式中： a_0 —— 空白試驗所用酸的毫升數

a_s —— 皂化後用酸的毫升數

N —— 酸的當量

M —— 酯的分子量