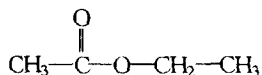


第一章 合成香料

1.1 乙酸乙酯

乙酸乙酯 (Ethyl acetate) 又称醋酸乙酯。分子式 $C_4H_8O_2$ ，分子量为 88.11。结构式为：

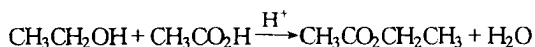


【产品性能】

无色透明有芳香的液体。熔点 -83.6°C 。沸点 77.06°C 。相对密度 0.902 (20/4 $^\circ\text{C}$)。折光率 1.371 9 (20 $^\circ\text{C}$)。闪点 -3°C 。自然温度 800F。在空气中爆炸极限 2.2%~9%。溶于氯仿、乙醇、乙醚，微溶于水。与水形成沸点为 70.4 的共沸物，与乙醇形成沸点为 71.8 的共沸物。蒸汽压 $73 \times 133.3\text{Pa}$ (20 $^\circ\text{C}$)。

【生产方法】

工业上用硫酸为催化剂，使乙酸与乙醇发生酯化反应制得。



【生产配方】 (kg/t)

| | |
|---------|-----|
| 乙酸(98%) | 610 |
| 乙醇(95%) | 615 |
| 硫酸(95%) | 4 |

【主要设备】

| | | |
|-----|-----|----------|
| 酯化釜 | 洗涤釜 | 精馏釜(精馏塔) |
| 过滤器 | 分液器 | 贮槽 |

【生产工艺】

将 610kg 乙酸、615kg 乙醇、4kg 浓硫酸加入到搪瓷反应釜中，搅拌、加热、回流 6h，将釜中的粗乙酸乙酯蒸出放到水洗锅中，用配制的 5% 氯化钠溶液洗涤，再用氢氧化钠和氯化钠的混和水溶液调节锅内物料的 pH 值为 8。再用氯化钙溶液洗涤一次。将水层分出。向水洗锅水加水无水碳酸钾干燥 0.5h，干燥时水洗锅必须密封。然后过滤，将滤液放入蒸馏釜内，精馏得乙酸乙酯。

【产品标准】

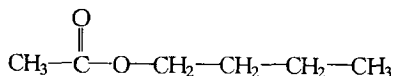
| 指标名称 | 一级品 | 二级品 | 三级品 |
|------------------|-------------------|-------|-------|
| 外观 | 透明液体（不深于 10 号标准色） | | |
| 沸程(1.0132kPa,℃) | 74~78 | — | — |
| 馏出量(% V) | ≥98 | ≥96 | ≥92 |
| 干点(℃) | ≤80 | — | — |
| 含量(%) | ≥98.0 | ≥96.0 | ≥92.0 |
| 水分(%) | ≤0.3 | ≤0.5 | ≤0.7 |
| 醛含量(从乙醛计, %) | ≤0.2 | ≤0.4 | — |
| 不挥发物含量(%) | ≤0.005 | ≤0.01 | ≤0.01 |

【产品用途】

是重要的香料添加剂。可用作调香的组分，还可用作特殊改性酒精的香味萃取剂。是一种极好的工业溶剂，可用于硝酸纤维、乙基纤维，氯化橡胶和乙烯树脂、乙酸纤维素酯。纤维素乙酯丁酯和合成橡胶，也可用于复印机用液体硝基纤维墨水。可用作粘接剂的溶剂，喷漆的稀释剂。是制造染料及药物的原料。

1.2 乙酸丁酯

乙酸丁酯 (Butyl acetate) 又称醋酸丁酯，分子式 $C_6H_{12}O_2$ 。分子量 116.16。结构式为：

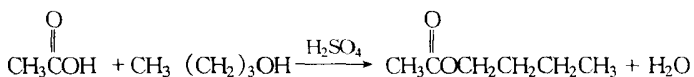


【产品性能】

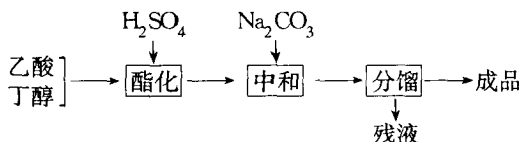
无色透明液体。凝固点 -77°C 沸点 126.1°C , 相对密度 $0.8865 (15/4^{\circ}\text{C})$, $0.8764 (25/4^{\circ}\text{C})$, $0.8713 (30/4^{\circ}\text{C})$, 折光率 $1.3954 (15^{\circ}\text{C})$, $1.3827 (30^{\circ}\text{C})$ 。闪点 22°C 。能与乙醇、乙醚和一般有机溶剂混溶, 不溶于水。具有特殊的水果香味。有麻醉、刺激作用。可燃。

【生产方法】

在硫酸催化下, 用乙酸与丁醇酯化, 经分离精馏得到。



【生产流程】



【生产配方】

| | |
|-----------|-----|
| 乙酸 (98%) | 540 |
| 正丁醇 (工业品) | 650 |
| 硫酸 (95%) | 5.4 |

【主要设备】

| | | |
|----------|-----|----------|
| 酯化釜 (搪瓷) | 蒸馏釜 | 冷凝器 (2台) |
| 分水器 (2台) | | |

【生产工艺】

将 350kg 98% 的乙酸、 420kg 丁醇、 3.5kg H_2SO_4 加入于 1000L 的搪瓷反应釜中, 开启蒸汽加热, 升温至 120°C 时回流, 不断将分水器的水分出, 回流 3h , 加入少量碳酸钠中和后, 蒸馏将粗乙酸丁酯蒸入蒸馏釜中, 继续将釜中粗酯蒸馏, 不断将分水器中水分分出, 至无水分出后, 将釜物料全部蒸出即得乙酸丁酯 650kg (注: 蒸馏釜蒸出并冷凝下的水层可回到下一次反应釜中)

作为反应物料)

【产品标准】

| 指标名称 | 一级品 | 二级品 | 三级品 |
|--|-------------------|-------------------|-----------------|
| 外观 | 透明液体, 不深于 10 号标准色 | 透明液体, 不深于 20 号标准色 | 透明液体不深于 20 号标准色 |
| 密度 $\text{g}/\text{cm}^3 \geq$ | 0.880 | 0.878 | 0.874 |
| 沸程 $1.013 \times 10^5 \text{Pa}, \text{C}$ | 124~128 | 122~128 | 120~128 |
| 馏出量(体积%) \geq | 95 | 95 | 95 |
| 干点(C) \leq | 130 | 130 | 130 |
| 乙酸丁酯(%) \geq | 98.0 | 96.0 | 92.0 |
| 水分(%) \leq | 0.2 | 0.4 | 0.6 |
| 游离酸(以 HAc 计) \leq | 0.005 | 0.01 | 0.01 |
| 不挥发物(%) \leq | 0.005 | 0.01 | 0.01 |

【产品用途】

用作有机溶剂、萃取剂、脱水剂。用于火棉胶、硝化纤维、清漆、人造革、医药、塑料以及香料工业中。大量用于配制香蕉、梨、菠萝、杏、桃及草莓等香精。

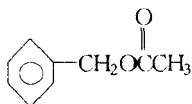
例如, 蛋奶香精配方

| | |
|-------|-------|
| 乙酸丁酯 | 2.0 |
| 丁酸乙酯 | 2.0 |
| 香兰素 | 432.0 |
| 乙基香兰素 | 64.0 |
| 丁二酮 | 4.0 |
| 庚酸乙酯 | 0.98 |
| 玫瑰醇 | 0.02 |

| | |
|------|-------|
| 甜橙油 | 8.0 |
| 柠檬油 | 1.0 |
| 老姆醚 | 128 |
| 肉豆蔻油 | 32.0 |
| 乙醇 | 500.0 |
| 丙二醇 | 826.0 |

1.3 乙酸苄酯

乙酸苄酯 (Benzyl acetate, acetic acid benzyl ester、phenyl-methyl acetate) 又称醋酸苄酯、乙酸苯甲酯。分子式 $C_9H_{10}O_2$ 。分子量 150.2。结构式为：



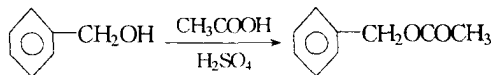
【产品性能】

无色油状液体。熔点 -50°C ，沸点 213°C ，相对密度 1.050 ($25/4^{\circ}\text{C}$)，折光率 1.523 2。闪点 102°C 。能与乙醇、脂肪烃、芳香烃、乙醚混溶，几乎不溶于水。具有水果香味和茉莉花香气，气味清甜。本品蒸汽可刺激皮肤、粘膜、眼睛。

【生产方法】

(1) 苄醇 / 乙酸法

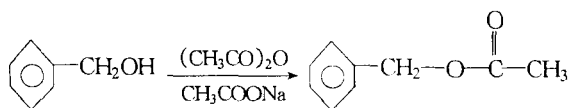
在硫酸存在的条件下，苯甲醇和冰醋酸酯化：



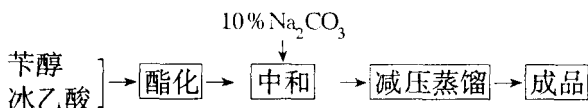
酯化反应后加入硼酸，以除去能与乙酸苄酯形成恒沸混合物的过量苯甲醇。减压蒸馏时，硼酸与苯甲醇形成的高沸点硼酸苄酯则留在蒸馏釜内。

(2) 苄醇 / 乙酐法

在无水乙酸钠存在下，苄醇与乙酐反应制得。



【生产流程】



【生产配方】

| | |
|---------|-----|
| 苜醇 | 108 |
| 冰乙酸 | 72 |
| 硫酸（98%） | 5 |

【主要设备】

酯化锅 蒸馏釜 贮槽 冷凝器

【生产工艺】

(1) 在酯化锅中加入苜醇和冰乙酸，然后加入催化量的硫酸，加热酯化反应。用碱中和后分去水层。加入硼酸与未反应的苜醇形成硼酸苜酯，减压蒸馏，取 92~95℃/10×133.3Pa 的馏程，得到乙酸苜酯。

(2) 将 2kg 苜醇和 2.4kg 乙酐加入酯化反应釜中，然后加入 4kg 无水乙酸钠，搅拌下加热回流，反应缓和后补加入 80g 无水乙酸钠，回流 6~8h。冷却后水洗，加 10% 碳酸钠中和至近中性，分去水层，油层干燥（脱水）后，减压蒸馏，收取 93~94℃/10×133.3Pa 馏分得乙酸苜酯。

【产品标准】

| | |
|------------------------------------|-------------|
| 含量（%） | ≥98 |
| 密度（d ₂₅ ²⁵ ） | 1.052~1.054 |
| 沸点（℃） | 216 |
| 酸值（%） | ≤1 |
| 砷（%） | ≤0.000 3 |

折射率 (n_D^{25})

1.501 5~1.503 5

【产品用途】

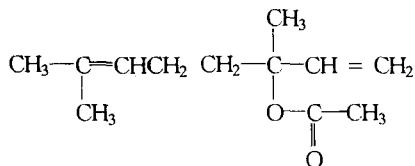
乙酸苜酯在天然素馨油中含有 60% 以上，也存在于天然的伊兰伊兰、橙花、茉莉、风信子、梔子等的精油中。乙酸苜酯是香馨、伊兰伊兰等花香香精调配中不可缺少的香料，因价廉、多用皂用和其他工业用香精。对花香和幻想型香精的香韵具有提升作用，故常在茉莉、白兰、玉簪、月下香和水仙等香精中大量使用，也可少量用于生梨、苹果、香蕉、桑椹子等型食用香精中。用作虫胶漆、醇酸树脂、硝酸纤维素、乙酸纤维素、染料、油脂、印刷油墨等的溶剂。

例如，茉莉香精配方

| | |
|--------|------|
| 乙酸苜酯 | 23.0 |
| 乙酸苯乙酯 | 1.0 |
| 乙酸芳樟酯 | 3.0 |
| 丙酸苜酯 | 3.0 |
| 芳樟醇 | 8.0 |
| 戊基桂醛 | 10.0 |
| 卡南加油 | 0.5 |
| 苜基异丁香酚 | 1.5 |

1.4 乙酸芳樟酯

乙酸芳樟酯 (Linalyl acetate) 又称醋酸芳樟酯、乙酸伽罗木酯、里那醇乙酸酯。分子式 $C_{12}H_{20}O_2$ ，分子量 196.3。结构式为：

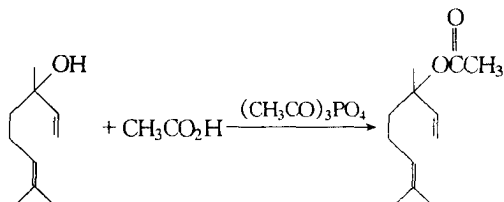
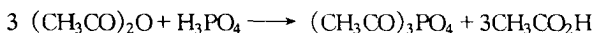


【产品性能】

无色至浅黄色液体，有清美而幽雅的似香柠檬油的香气，沸点 220°C ， $115 \sim 116^{\circ}\text{C}/25 \times 133.3\text{Pa}$ 。相对密度 0.895 ($20/4^{\circ}\text{C}$)。折光率 1.446 0。闪点 90°C 。旋光度 $[\alpha]_{\text{D}} -7.7^{\circ}$ 。能与乙醇、乙醚混溶，溶于邻苯二甲酸二甲酯、非挥发性油和矿物油，不溶于水和甘油。

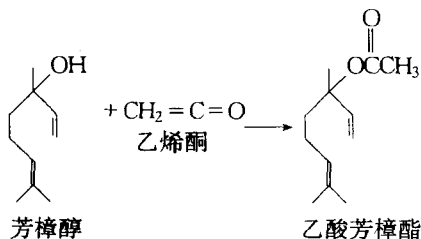
(1) 磷酸醋酐催化法

在复合体催化剂磷酸醋酐催化下，芳樟醇与乙酸发生酯化反应得到乙酸芳樟酯。

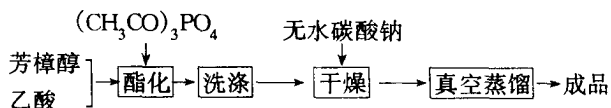


(2) 乙烯酮法

芳樟醇与乙烯酮加成得到乙酸芳樟酯。



【生产流程】



【原料配比】(质量)

芳樟醇

100

| | |
|------|----|
| 乙酸 | 76 |
| 磷酸醋酐 | 45 |

【生产工艺】

(1) 磷酸醋酐催化法

醋酸酐 90 份与密度为 1.17 的磷酸 10 份均匀混合，放置 24h 后得磷酸醋酐复合体催化剂。

酯化在有夹套带搅拌的反应釜中进行，由于反应为放热反应，因此应连续冷却。酯化投料比为，芳樟醇：醋酸：复合催化剂 = 100:76:45 常压常温下反应 24h。

酯化完毕，先用清水洗 2~3 次，然后用 10% 盐水洗至中性。除水后用硫酸钠干燥得粗品，粗品在真空度为 $740 \times 133\text{Pa}$ (740mmHg 柱) / 100 时分馏。

(2) 乙烯酮法

反应釜内放入 100 份（重量比）芳樟醇和 1 份对甲苯磺酸，然后将乙烯酮通入反应釜内，温度维持在 20°C ，当乙烯酮被芳樟醇吸收到 0.83% 克分子（按芳樟醇计）时，芳樟醇转换至酯是 73.5%。粗品经减压分馏得纯品。

方法（1）得到的产品含酯量高，香气也较纯正。

【产品标准】

| | |
|--------------------|----------------|
| 含量（%） | ≥ 95 |
| 相对密度（ d_4^{20} ） | 0.944 9 |
| 旋光度 $[\alpha]_D$ | -7.7° |
| 折射率（ n_D^{20} ） | 1.450 |

【产品用途】

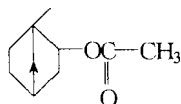
是茉莉、依兰、桂花、紫丁香等香型香精的主要成分。在其他许多花香型及非花香型香精中也可使用，如古龙型、馥奇型、玫瑰麝香型等。亦可配制人造熏衣草油、橙叶油、香柠檬油。其化学性质稳定，不变色，常用于中高档香制品及皂用香精中。也用于配制柑橘类、杏、梨、桃、李、鹅莓等型香精。

例如，紫罗兰香精配方

| | |
|-------|------|
| 乙酸苜酯 | 2.0 |
| 紫罗兰酮 | 12.0 |
| 羟基香茅醛 | 1.0 |
| 香叶醇 | 0.8 |
| 苯乙醇 | 4.0 |
| 戊基桂醛 | 0.2 |

1.5 乙酸异龙脑酯

乙酸异龙脑酯 (Isobornyl acetate) 又称乙酸异冰片酯，分子式 $C_{12}H_{20}O_2$ ，分子量 196.3。结构式为：

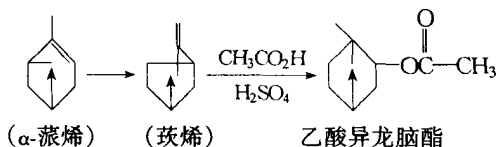


【产品性能】

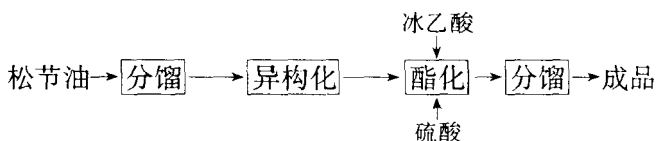
无色液体。熔点 29°C ，沸点 $220\sim 224^{\circ}\text{C}$ ，相对密度 0.978 ($20/4^{\circ}\text{C}$)，折光率 1.463~1.465。溶于 3 倍体积的 70% 乙醇中，与 95% 乙醇，乙醚混溶，不溶于水和甘油。与乙酸龙脑酯有同样的香气，并且更显清爽。本品无毒。

【生产方法】

在硫酸存在下用冰醋酸与樟脑反应；或将异龙脑，冰醋酸在少量硫酸存在下加热至 $40\sim 50$ 而得。工业上一般以松节油为原料，先进行分馏，切取沸程为 $156\sim 161$ 的馏分（主要是 α -蒎烯）进行异构化，生成蒎烯，再与冰醋酸反应生成乙酸异龙脑酯，经水洗，精馏而得成品。



【生产流程】



【生产配方】 (kg/t)

| | |
|--------------------------------|-------|
| 冰乙酸 (98.5%) | 400 |
| 松节油 (d_4^{15} :0.860~0.870) | 1 070 |

【主要设备】

| | |
|-----|------|
| 分馏塔 | 异构化釜 |
| 酯化锅 | 蒸馏塔 |
| 贮槽 | 冷凝器 |

【生产工艺】

在分馏塔中，投入密度 ($d_{40}^{15.5}$) 0.860~0.870 的松节油，切取沸程为 156~161 馏分，该馏分主要是 α -蒎烯。转至异构化釜中异构化为蒎烯。取蒎烯 13.6kg 投入酯化反应锅中，加入 6.6kg 冰乙酸和 1kg98% 浓硫酸，于 50~60 下反应 4h 然后加水离析，碱洗至中性，干燥后，减压分馏取 98~100/10 \times 133.3Pa 馏分得约 16kg 乙酸异龙脑酯。

【产品标准】

| | |
|------------------|--------------------------|
| 色泽 | 无色透明液体 |
| 含量 (%) | ≥ 97 |
| 游离酸 (%) | ≤ 0.1 |
| 旋光度 $[\alpha]_D$ | $-1^\circ \sim +1^\circ$ |
| 相对密度 | 0.980~0.984 |

【产品用途】

主要用作香料。用于日用化学品如肥皂、爽身粉、花露水、空气喷雾剂的制造中。

用作食用香料最高参考用量：软饮料 9.6mg/kg；冷饮

【生产工艺】

(1) 将杂醇油放入盐析器中，边搅拌边加入 10% 的食盐水溶液进行盐析，加完后静置 0.5h，待彻底分层后，把杂醇油和水分出。再把杂醇油放入带蒸馏器的反应釜中，釜内蒸汽压力为 $(2\sim 4) \times 9.8 \times 10^4 \text{Pa}$ ($2\sim 4\text{kg}/\text{cm}^2$)，蒸馏出温度为 138~150 的组分，得到含有少量水分和杂质的粗异戊醇。

(2) 将粗异戊醇泵入一个带搅拌器的容器内，在不断搅拌下慢慢加入 1%~2% 的 KMnO_4 溶液，加完后静置 20~30min，使混合溶液分层，然后把水与粗异戊醇分开。再把粗异戊醇泵入蒸馏釜中，在真空条件下 ($\leq 2.2 \times 10^4 \text{Pa}$) 及 129~132 温度下，回流 40min，最后蒸出 140~150 的馏分，即为纯异戊醇，密度为 0.809~0.813 5 (20/10℃)。

(3) 将纯异戊醇泵入反应釜中，在搅拌下，按异戊醇：冰醋酸 = 1.25:1.00 的比例加入冰醋酸，再加入异戊醇量的 0.2%~0.3% 的浓硫酸，使其酸化。在 $(0.2\sim 0.3) \times 9.8 \times 10^4 \text{Pa}$ ($0.2\sim 0.3\text{kg}/\text{cm}^2$) 的真空度及 130~140 的温度下回流 1h 左右，即得到粗醋酸异戊酯。这时溶液的酸度 $\leq 10\text{ml}/0.1\text{N NaOH}$ 。密度为 0.80。

(4) 将酯化后的粗醋酸异戊酯冷却到 60 以下，放入中和槽中，边搅拌边加入 10% 的 Na_2CO_3 溶液。加完后再搅拌 30~40min，静置 1h，使溶液分层，分离出粗醋酸异戊酯。粗品的酸度为 $\leq 0.15\text{ml}/0.02\text{N NaOH}$ 。把分出的粗品泵入蒸馏釜中，控制蒸汽压力在 $(2\sim 4) \times 9.8 \times 10^4 \text{Pa}$ ($2\sim 4\text{kg}/\text{cm}^2$) 及 130~140 的温度下，回流 1h，然后蒸馏，收集温度为 135~140 范围内的馏分，就得到精制的醋酸异戊酯。

【质量指标】

| | |
|-----------------------|-------------|
| 含量(%) | ≥ 95 |
| 馏程(馏出 ≥ 95 , °C) | 137~142 |
| 密度 | 0.870~0.875 |

旋光度 $[\alpha]_D$ $+0.4^\circ \sim 0.7^\circ$

含砷量 (As, mg/kg) ≤ 3

【产品用途】

乙酸异戊酯是重要的溶剂，能溶解硝化纤维素、甘油三松香酸酯、乙烯树脂、香豆酮树脂、松香、乳香、达马树脂、山达树脂，蓖麻油等。在日本，本品 80% 用作香料，有较强的果香味、似梨、香蕉，苹果等香味。因此广泛用作各种食用果实香精。在烟用香精，日用化妆香精中有一定应用。还用于人造丝、染料、人造珍珠、青霉素的提取等方面。

在食品中最高参考用量：软饮料 0.002 8%；糖果 0.019%；布丁类 0.01%。

例如，白酒香精配方

| | |
|-------|------|
| 乙酸异戊酯 | 34.2 |
| 乙酸乙酯 | 89.6 |
| 乳酸乙酯 | 51.8 |
| 乙酸异丁酯 | 0.8 |
| 己酸乙酯 | 11.0 |
| 壬酸乙酯 | 9.0 |
| 癸酸乙酯 | 1.8 |
| 苯乙醇 | 1.8 |

又如，梨子香精配方

| | |
|-------|-------|
| 乙酸异戊酯 | 120.0 |
| 水杨酸甲酯 | 1.5 |
| 丁香酚 | 1.5 |
| 香兰素 | 6.0 |
| 香柠檬油 | 9.0 |
| 丁酸乙酯 | 21.0 |

甜橙油

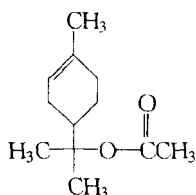
21.0

乙酸乙酯

120.0

1.7 乙酸松油酯

乙酸松油酯是异构的松油醇乙酸酯混合物，主要是 α -异构体。分子式 $C_{12}H_{20}O_2$ ，分子量 196.28。结构式为：

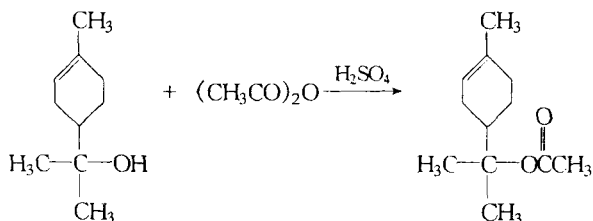


【产品性能】

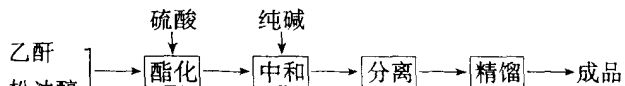
无色透明液体。具有花香或柠檬香气。沸点 $105^{\circ}\text{C}/1.5\text{kPa}$ ，折光率 (n_D^{20}) 1.464~1.466。

【生产方法】

在硫酸催化下，乙酐与松油醇酯化得乙酸松油酯。



【生产流程】



【生产配方】

乙酸酐 (95%)

8.0

| | |
|-----------|------|
| 硫酸(92.5%) | 0.01 |
| 松油醇(97%) | 10.0 |

【生产工艺】

在装有搅拌器、回流冷凝器和温度计的三口反应瓶中，加入 8.0 份乙酸酐(95%)和 0.01 份 92.5% 的硫酸，于 25℃ 下搅拌加入 10 份 97% 松油醇，反应 3h。然后加入 6.5 份 15% 的纯碱进行中和，静置，分层，油层用 10 份 15% 热食盐溶液洗涤。分出乙酸松油醇粗品，加入 0.1 份碳酸氢钠进行精馏，在回流比 3~4 温度 130~140 和压力 1.1~2.7kPa 时收集主馏分，得到乙酸松油醇。

【产品标准】

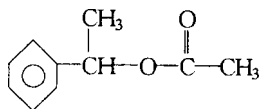
| | |
|-------------------|-------------|
| 外观 | 无色透明液体 |
| 含量(%) | 97.5~99.0 |
| 折光率(n_D^{20}) | 1.464~1.466 |

【产品用途】

用于配制香水香精和皂用香精。

1.8 乙酸苏合香酯

乙酸苏合香酯 (Styrallyl acetate) 又称乙酸甲基苯基原酯。分子式 $C_{10}H_{12}O_2$ ，分子量 164.21。结构式为：



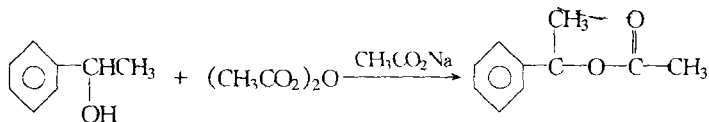
【产品性能】

无色液体。具有强烈栀子青香香气。沸点 213~214℃，相对密度(n_D^{20}) 1.494~1.495，相对密度(d_{25}^{25}) 1.023~1.026。存在于栀子花油中。

【生产方法】

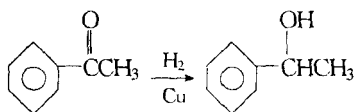
(1) 乙酐法

α -苯乙醇与乙酐酯化得乙酸苏合香酯。



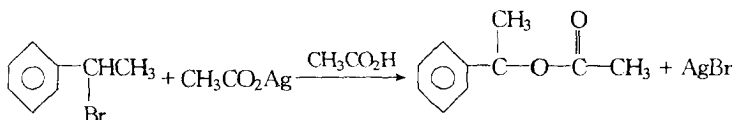
(2) 乙酸法

在浓硫酸催化下， α -苯乙醇与乙酸直接酯化得到乙酸苏合香酯。 α -苯乙醇由苯乙酮催化氢制得：



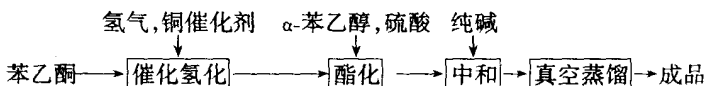
(3) 乙酸银法

α -苯乙溴与乙酸银反应，生成乙酸苏合香酯和溴化银。



这里介绍第二种方法。

【生产流程】



【生产配方】

| | |
|---------------------|-------|
| α -苯乙醇 (98%) | 125.0 |
| 乙酸 (98%) | 73.0 |

【生产工艺】

在催化氢化反应釜中，加入苯乙酮和铜络合物催化剂，于 115℃、12.0~14.7MPa 下加氢还原，得到 α -苯乙醇，分出催化剂，减压蒸馏得 α -苯乙醇。

在酯化反应锅中，先加入 73.0 份乙酸和适量浓硫酸，搅拌