

苯乙烯——四氯化碳两步 合成肉桂酸的工艺研究*

李芮丽 赵振兴 周 琼 王 六

(郑州工学院化工系)

摘 要: 本文试验研究了苯乙烯与四氯化碳两步合成肉桂酸的工艺路线, 分别给出了两步反应的适宜温度条件, 反应时间及原料配比。实验结果表明: 苯乙烯——四氯化碳法是一种较好的肉桂酸生产方法, 与传统的 Perkin 法相比具有原料价廉易得, 环境污染少, 产品纯度高等优点。

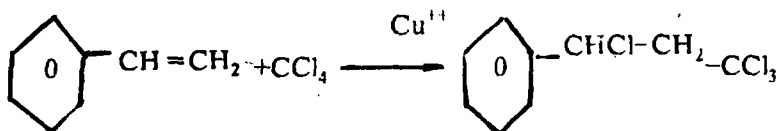
关键词: 肉桂酸合成, 苯乙烯, 四氯化碳

中图分类号: TQ21

肉桂酸, 又名桂皮酸, 白色或微黄色单斜晶体, 微带桂皮味, 具有柿子香气。熔点 133℃ 沸点 300℃, 折射率 1.5557(20℃)。溶于乙醇, 苯等有机试剂, 不溶于冷水。肉桂酸主要用于香料, 医药及食品工业。

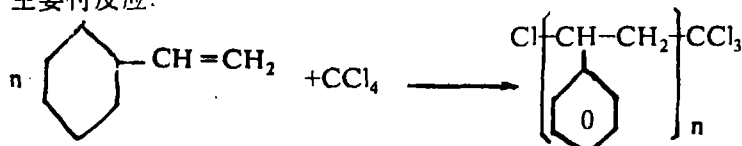
传统的肉桂酸生产方法主要有三种: 苯叉二氯—无水醋酸钠法, 苯甲醛—丙酮缩合法和 Perkin 法。其中 Perkin 法因具有反应条件温和, 单程转化率高等优点被国内外广为采用, 我国目前工业上均采用 Perkin 法。但 Perkin 法合成肉桂酸所用原料: 苯甲醛, 醋酐均为精细化工产品, 价格较高, 且该反应过程中未反应的苯甲醛不易回收而造成环境污染。近年来, 人们试图寻找价廉易得的原料, 以降低生产成本。1984 年日本首先开发了以苯乙烯、一氧化碳为原料的合成方法⁽¹⁾; 同年, 捷克科学院开发了以苯乙烯、四氯化碳的方法⁽²⁾。这两种方法均以大吨位产品苯乙烯为主原料, 显然比苯甲醛, 醋酐为原料要来源方便且价格低廉, 因而势头较好。从两种苯乙烯方法来看, 苯乙烯, 一氧化碳法需一整套一氧化碳发生器和净化装置, 且合成肉桂酸的反应压力较高(20.26×10⁵Pa 左右); 苯乙烯, 四氯化碳法工艺条件比较温和(<150℃, 5.065×10⁵Pa), 而且四氯化碳也是大吨位产品, 故本文作者主要研究了后一种方法, 意在对我国肉桂酸生产进行改革, 以求降低生产成本。

苯乙烯, 四氯化碳法合成肉桂酸是两步反应。第一步, 苯乙烯与四氯化碳在二价铜离子作用下进行加成反应, 生成 1, 3, 3, 3-四氯代苯烷中间产物, 反应式为:



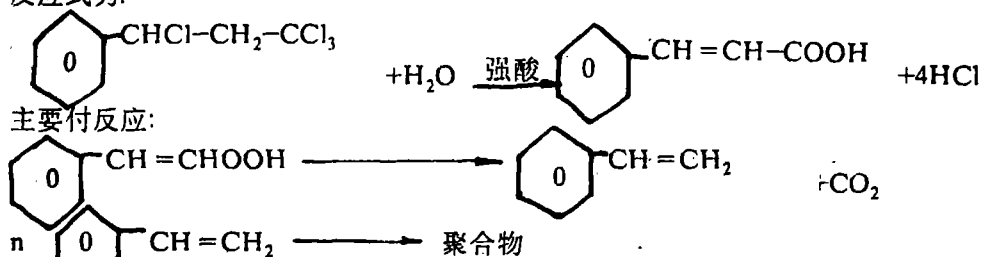
* 收稿日期: 1992-05-13

主要付反应:



第二步, 1, 3, 3, 3, —四氯苯丙烷在强酸的作用下进行水解反应即可得到肉桂酸产品。

反应式为:



据文献报道, 在第一步加成反应中, 当四氯化碳与苯乙烯的摩尔比为 5~20:1 时, 乙苯以烯为基准的收率可达 80% 以上; 第二步水解, 肉桂酸的收率也可达 80%, 两步合起来, 以苯乙烯为基准的总收率可达 64% 以上。

1 实验部分

1.1 苯乙烯与四氯化碳的加成反应

在第一步加成反应中, 采用原料为苯乙烯 (纯度 99.7%, 加阻聚剂, 开封油脂化学厂), 四氯化碳 (西安化学试剂厂 99.5%, 分析纯); 催化剂为 Cu-II; 助催化剂: 二乙胺。将苯乙烯、四氯化碳、催化剂、二乙胺按一定比例, 加入小试管中, 密封好, 用液体石蜡作加热介质 (采用 WPCK-TB 型温度测控仪进行自动控温)。改变不同反应温度, 并在不同的反应时间内取样, 采用溴化钾滴定法^[3], 分析转化率, 以探讨反应的适宜温度条件; 然后固定温度探讨了投料的适宜比例及方式。

1.2 中间产物的水解

首先将上述反应过程得到的反应液体过滤, 分离出催化剂, 然后用稀盐酸洗去反应液中残存的催化剂及二乙胺, 最后用减压蒸馏的方法分离出未反应的苯乙烯和四氯化碳, 馏余物即为中间产物——四氯代苯丙烷。在阿贝折光仪上进行测定, 然后将得到的中间产物用无机强酸作催化剂, 有机酸作助剂, 加入一定量的蒸馏水在四口烧瓶中进行水解反应, 加热介质仍采用液体石蜡。水解后的反应液冷却后经结晶重结晶即可得到肉桂酸成品。

1.3 产物分析

首先将实验产品在红外光谱上进行定性, 然后采用京 0/HG3-721-86 标准和陕西 0B2302-81 标准进行定量分析。

2 结果和讨论

2.1 第一步反应:

①求取适宜温度,

试验数据经整理得转化率与反应时间的关系, 如图1所示:

由图1可见, 在四氯化碳大为过量的前提下, 苯乙烯的转化率与反应时间呈线性关系, 并随反应温度升高而增加。其中温度高时, 数据线性化较差, 这是由于温度高时, 烯易发生聚合反应, 使转化率偏离线性规律。

由此可知, 温度高时, 反应速度较快, 达到一定转化率所需的反应时间较短, 反之, 所需反应时间较长, 符合零级反应动力学规律。

由图1还可见, 当温度升至120℃时, 转化率 x 随时间的变化幅度增大, 即在该温度以上, 随反应时间增加, 转化率有明显的变化, 是我们所希望的, 但温度太高, 促进付反应发生, 生成粘稠状高聚物, 因而反应的适宜温度取120℃。

②催化剂量对反应速度的影响

在图1中, 我们可见, 转化率均较低, 这是由于实验中采用的催化剂浓度比较低(实验中取催化剂在二乙胺中的饱和溶液, 而二乙胺不可在反应液中多加, 否则二乙胺与四氯化碳生成一种凝胶状态)。为提高反应速率, 又不提高反应温度, 考虑在不增加二乙胺的情况下调整催化剂的量, 实验结果经整理如图2所示:

由图2可见, 催化剂浓度在0.005mol/L以下时, 转化率随催化剂浓度变化比较快; 但增加至0.01时, 转化率增加已趋缓慢, 继续增加已无什么作用, 因此我们在后续实验中取0.01~0.03mol/L。

③中间产物的表征

上述过程得到的中间产物在阿贝折光仪上测其折光率为1.5573(30℃)和1.5572(20℃)(两个折光率数据取自两批中间产品)。文献报道四氯代苯丙烷的标准折光率为1.5557(20℃), 可见实验产品即为四氯代苯丙烷, 折光率略高于标准折光率, 说明产物中有少量聚合物。该少量聚合物在水解过程中没有被分离出来, 但在肉桂酸产品的结晶重结晶过程中很易被分离出来, 但在肉桂酸产品的结晶重结晶过程中很易被分离而不影响产品质量。

2.2 第二步水解反应适宜条件的确定

对于中间产物水解, 我们首先固定反应温度, 考察了催化剂, 助剂和水的量对反应的

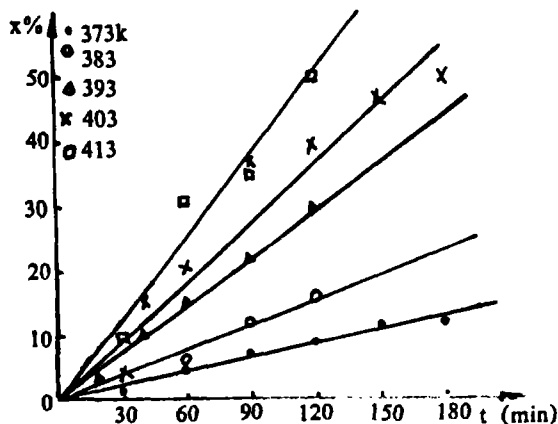


图1 苯乙烯的转化率与反应时间的关系

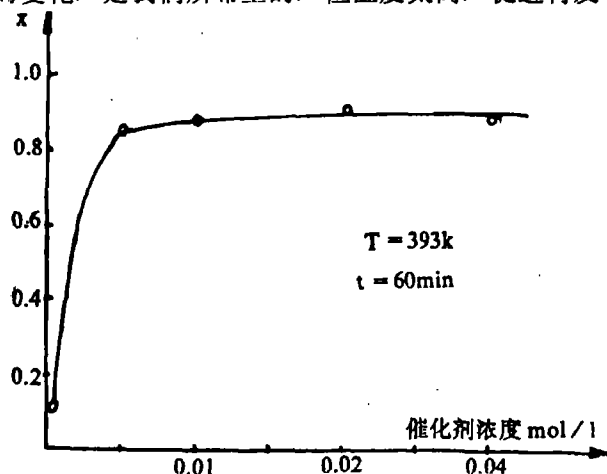


图2 催化剂浓度与转化率间的关系图

影响。结果发现, 催化剂用量小时, 水解反应速度非常之缓慢, 甚至没有产品, 用量大时, 反应中生成的氯化氢难以控制。所选用的助剂起到了溶解产物与反应物的作用, 其用量要适中, 否则影响产品收率。

然后, 我们固定催化剂, 助剂用量, 考察了反应温度和反应时间对肉桂酸收率的影响, 其中反应时间应以四氯苯丙烷全部转化为终点, 全部转化以不放 HCl 为标志。结果发现, 在 80-150℃ 的范围内, 反应温度增加, 反应时间缩短; 反之, 反应时间增加, 基本不影响产品收率。但超出该温度范围, 付产物增多。

经过筛选, 得到水解适宜条件:

反应温度: 80-150℃; 反应时间 2-5h。

配料: 中间产品: 催化剂: 助剂: 水 = 1: 0.1~0.6: 0.5~3: 0.4 (体积比)

其中, 由于我们选用了合适的助剂及适宜的配料比, 使得反应时间比文献所载 8-9h 降低了 4-6h。

2.3 由苯乙烯, 四氯化碳两步合成肉桂酸的反应总收率

在试管试验的基础上, 我们采用了不锈钢搅拌釜对第一步加成反应作了 100 倍的初步放大, 然后将得到的中间产品分为四份, 做不同条件下的水解实验数据, 其收率是扣除了机械损失及园液溶解量以后的以苯乙烯为基准的产品收率, 计算式如下:

$$\text{产品收率} = \frac{\text{肉桂酸产品重量} \times \frac{1}{\text{肉桂酸分子量}} \times \text{产品纯度}}{\text{投入反应器的苯乙烯摩尔量}}$$

表 2 水解实验数据

序 号	原料配比(体积比)	反应温度℃	反应时间(h)	产品收率
5-1-6	30: 60: 5: 6	110-120	3-4	52.5%
6-1-1	50: 50: 10: 10	100-116	2-3	53.2%
6-1-2	50: 50: 10: 10	95-105	2-3	52.5%

由表 2 可见: 以苯乙烯为基准的肉桂酸产品收率可达 50% 以上。

由于水解反应液的后处理过程中, 要经过抽滤, 结晶乃至重结晶方能得到纯品。所以, 结晶园液要损失一定的产品量, 过程中的机械损失也不可避免。实验证明, 该过程损失 8-11%, 数据见表 3。

表 3 产品损失实验数据

编 号	产品量	二次结晶后量	损失量	损失率	
1	6.2	5.5	0.7	11.2%	
2	5.0	4.55	0.43	8.6%	

由于一次水解量较小, 后处理损失比例较大, 工业批量生产即可避免或者少损失一些。

加上 10% 的机械损失, 自苯乙烯和四氯化碳合成肉桂酸的反应总收率* 可达 60% 以上, 达到国外文献报告水平。

2.4 产品分析

所得肉桂酸产品按京 0 / HG3-721-86 标准由河南省化工产品质量监督检验中心测试如表 4。

表 4

项目	含量%	熔点	乙醇溶解试验	灼烧残渣	外观
标准	99.0-100.2	132-136	合格	0.1	白色或微黄
样品	99.25	133.2-134.2	合格	0.03	白色

由表 4 可见: 所得肉桂酸产品均达到指标要求。

2.5 经济核算

按苯乙烯总收率 50% 计, 经初步核算⁽⁵⁾, 并与北京化学试剂二厂车间成本相比可见, 该法比现有的 Rerkin 法成本降低 3000-7000 元 / t, 若仅就原料成本进行比较, 降低更多。

3 结论

3.1 自苯乙烯, 四氯化碳两步合成肉桂酸的工艺路线总收率可达 60% 以上, 达到国外文献报告水平, 国内未见报道。

3.2 实验所得的肉桂酸产品色度好, 纯度高, 各项指标均达到京 0 / HG-3-721-86 和陕 0B2302-81 标准。

3.3 与传统的 Perkin 法相比, 苯乙烯, 四氯化碳法原料价廉易得, 反应条件温和, 单位时间产量高, 经济效益较好, 替代 Perkin 法是可行的。

3.4 该法有待于进一步放大乃至工业化。

参 考 文 献

- (1) 日特开昭 61-33144
- (2) CS209347
- (3) 大连工学院. 有机化学实验, 人民教育出版社 1978
- (4) 赵振兴等. 精细化工(9), 48-52, 1989
- (5) 苯乙烯, 四氯化碳合成肉桂酸鉴定报告. 内部资料, 1989.7.30

* 严格讲, 应将水解反应液色谱分析而得到收率, 实际上做不到, 故权且采用得到的产品量来计算反应收率。

Research of Technology of Cinnamic Acid

Synthesized from styrene and Carbon tetrachloride

by Two Step Reactions

Li Ruili, Zhao zhenxing, zhou Qiong & Wang Liu

(Zhengzhou Institute of Technology)

Abstract: The technology of cinnamic acid synthesized from styrene and carbon tetrachloride by two step reactions has been researched in the paper. The paper suggested the appropriate conditions, i.e., reaction temperature, run-time and feed ratio. The experiment results showed that styrene-carbon tetrachloride method is a better production method, which has some advantages of cheaper and easier feed, less environment pollution and higher-purity product compared with traditional Perkin method.

Keywords: Synthesis of cinnamic acid, styrene, carbon tetrachloride.