

668-1
S 115

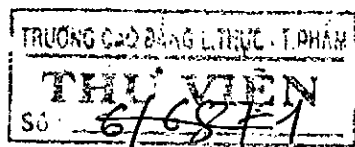
PGS, TS VĂN ĐÌNH ĐỆ

SẢN XUẤT CHẤT THƠM

THIÊN NHIÊN

TỔNG HỢP

6/01685



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
HÀ NỘI

LỜI TỰA

Cuốn sách “SẢN XUẤT CHẤT THƠM THIÊN NHIÊN VÀ TỔNG HỢP” trình bày ngắn gọn các quy trình sản xuất chất thơm tự nhiên, tổng hợp và các thực đơn “phối hương” để tạo ra các tổ hợp thơm phù hợp với người tiêu dùng.

Sách dùng làm tài liệu tham khảo bổ ích cho học sinh, sinh viên ngành hoá, thực phẩm, nông nghiệp, lâm nghiệp, hoá dược, cho các nhà nghiên cứu ở các trường Đại học, các Viện nghiên cứu, các Công ty cũng như những hộ gia đình có liên quan đến sản xuất và sử dụng các sản phẩm có chất thơm.

Tuy nhiên cuốn sách cũng không tránh khỏi những sai sót, mong được bạn đọc góp ý. Các ý kiến xin gửi về:

Bộ môn Hoá Hữu cơ, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.

Xin chân thành cảm ơn.

PGS, TS Văn Đình Đệ

LỜI GIỚI THIỆU

Chúng ta đều biết chất thơm được sử dụng rất rộng rãi trong các ngành công nghiệp khác nhau như công nghiệp mỹ phẩm dùng để sản xuất nước hoa, phấn, sáp, son, kem xoa...; công nghiệp thực phẩm sử dụng làm chất gia hương cho bánh kẹo, chè, thuốc lá, nước giải khát, rượu mùi...; công nghiệp tiêu dùng sử dụng để sản xuất kem đánh răng, xà phòng thơm, nước gội đầu...

Do vậy sản xuất chất thơm là một lĩnh vực không thể thiếu được cho các nước. Chất thơm bao gồm chất thơm khai thác từ thiên nhiên - đó là tinh dầu (được lấy ra từ thực vật, động vật) và chất thơm tổng hợp (este, rượu, aldehyt, xeton...). Nhưng nguồn chất thơm lấy từ thiên nhiên là có giới hạn, hơn nữa có những chất thơm không thể khai thác được hoặc khai thác được thì giá thành sản phẩm cực kỳ cao, ví dụ như vanilin chỉ có ở trong quả vani ở vùng nhiệt đới như đảo Reunio thuộc vùng Ấn Độ Dương nhưng hàm lượng rất nhỏ nên khai thác cũng rất khó khăn. Bởi vậy việc sản xuất chất thơm tổng hợp là một lĩnh vực không thể thiếu được ở mỗi nước và nó cũng đã tồn tại khá lâu đời ở mỗi nước đặc biệt là những nước có nền công nghiệp tiên tiến.

Khai thác chất thơm thiên nhiên và sản xuất chất thơm tổng hợp là hai hướng song song tồn tại và nó sẽ tạo ra nguồn chất thơm phong phú, đa dạng đáp ứng nhu cầu ngày càng cao của cuộc sống cũng như là một nguồn hàng xuất khẩu có giá trị.

Nước ta khắp mọi miền đều có các giống cây chứa hàm lượng tinh dầu cao như quế, trầm hương, hồi, màng tang, sả, hương nhu.... Chúng ta cũng đã có các cơ sở khai thác, trồng cây... nhưng chưa phải là phổ biến. Nếu chúng ta nhận thức được giá trị của tinh dầu, mỗi địa phương, mỗi gia đình đều có khả năng trồng và khai thác tinh dầu thô, sau đó tập trung để tinh chế và xuất khẩu thì chắc chắn đây là một nguồn thu ngoại tệ lớn.

Cuốn sách "SẢN XUẤT CHẤT THƠM THIÊN NHIÊN VÀ TỔNG HỢP" sẽ cung cấp cho độc giả cách thức khai thác tinh dầu từ nguồn nguyên liệu sẵn có trong thiên nhiên và tổng hợp hơn 20 chất thơm trong đó một số chất thơm đã giới thiệu các phương pháp khác nhau để tổng hợp với quy mô nhỏ phù hợp với từng gia đình cũng như với phòng thí nghiệm, để từ đó ta có thể pha trộn với nhau tạo ra những sản phẩm độc đáo vừa có hương vị của thiên nhiên vừa đảm bảo độ thơm của sản phẩm.

Cuốn sách sẽ là tài liệu bổ ích, hấp dẫn đối với học sinh, sinh viên ngành hoá và chuyên ngành liên quan đến hoá học cũng như đối với các nhà nghiên cứu, quản lý và sản xuất các chất thơm và các sản phẩm có sử dụng chất thơm.

GS, TSKH Hoàng Trọng Yêm

Chương 1

CHẤT THƠM TỰ NHIÊN

1.1. Vài nét đặc trưng về tinh dầu

Tinh dầu là hỗn hợp các chất hữu cơ tan lẫn vào nhau, có mùi đặc trưng. Ở nhiệt độ thường hầu hết tinh dầu ở thể lỏng, có khối lượng riêng bé hơn 1 (trừ một vài tinh dầu như quế, đinh hương...), không tan trong nước hoặc tan rất ít, nhưng lại hoà tan tốt trong dung môi hữu cơ như rượu, ete, chất béo... Tinh dầu bay hơi với hơi nước, có vị cay và ngọt, nóng bỏng và có tính sát trùng mạnh.

Thành phần hoá học của tinh dầu gồm các tecpen và những dẫn xuất chứa oxy của tecpen (như rượu, aldehyt, xeton, este...). Mặc dầu có nhiều cấu tử như vậy nhưng thường một vài cấu tử chính có giá trị và có mùi đặc trưng cho tinh dầu đó.

Tinh dầu chứa trong thực vật có thành phần không ổn định mà luôn thay đổi theo thời gian sinh trưởng của cây hoặc cũng biến đổi theo điều kiện khí hậu, thời tiết. Trong các bộ phận của cây hàm lượng tinh dầu cũng khác nhau. Cần phải hiểu biết như vậy để xác định thời gian thu hái cho hàm lượng tinh dầu

nhieu nhất và chất lượng tốt nhất.

Sau đây ta điểm qua một số loại tinh dầu quen thuộc:

- Tinh dầu nhài (jasmin) thu được từ hoa nhài bằng phương pháp dùng ete etylic trích ly. Cấu tử chính của tinh dầu nhài là benzyl axetat (60 ÷ 70%). Tinh dầu nhài thường được sử dụng pha chế tổ hợp thơm cho loại hương phẩm cao cấp.

- Tinh dầu hoa hồng (rose) được chiết từ cánh hoa hồng bằng ete dầu hoả hoặc chưng cất. Cấu tử chính của nó là alcol phenyl etylic (40%), xitronelol (37%), geraniol và nerol (20%). Nó là loại thơm nhất và đắt tiền nhất (đắt hơn vàng) vì 1 tấn hoa tươi mới cho 1 kg tinh dầu.

- Tinh dầu bạc hà được chưng cất từ cây bạc hà tươi hoặc héo, thành phần chính là mentol (70%) và menton (12%). Thường được dùng làm chất gia hương và cho tổ hợp thơm. Ngoài ra nó còn được dùng trong dược phẩm.

- Tinh dầu hương nhu thu được qua chưng cất lá và cây hương nhu. Cấu tử chính của nó là eugenol (40%) và izoeugenol.

- Tinh dầu hồi thu được bằng cách chưng cất hoa hoặc quả hồi. Cấu tử chủ yếu của nó là anetol (80 ÷ 90%). Thường được dùng cho các tổ hợp thơm và chất gia hương.

– Tinh dầu khuynh diệp thu được bằng chưng cất lá và chồi cây khuynh diệp. Thành phần chủ yếu là xineol (80%). Nó được dùng trong hương mỹ phẩm, dược phẩm đồng thời còn được dùng làm nguyên liệu để tổng hợp các chất thơm khác.

– Tinh dầu chanh được sản xuất từ vỏ quả chanh. Thành phần chính của tinh dầu chanh là các terpen (90%) trong đó limonen là cấu tử chính. Nó được sử dụng nhiều trong các lĩnh vực hương phẩm, mỹ phẩm.

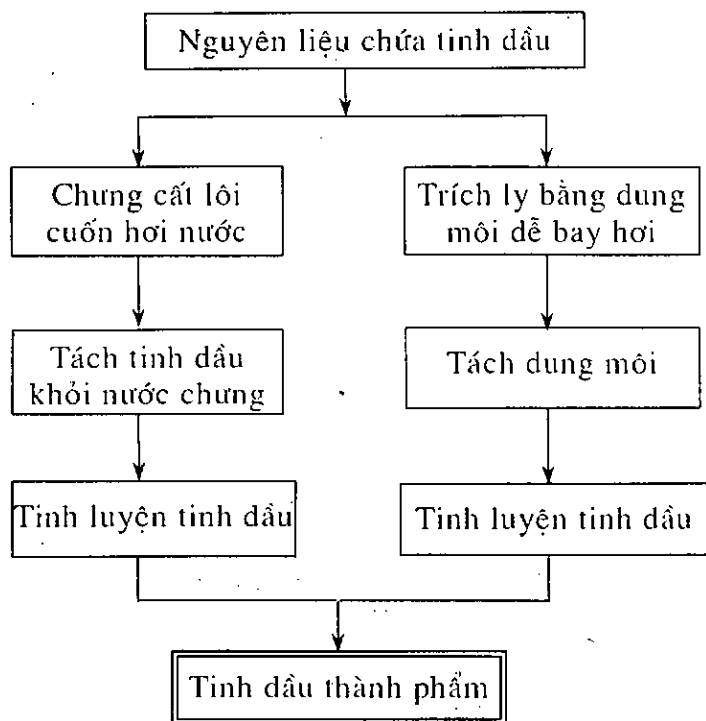
Ngoài thực vật ra, chất thơm còn lấy từ động vật. Nổi bật nhất là xạ hương - sản xuất từ bộ phận sinh dục của chồn hương. Giá trị của hương liệu này đặc biệt cao vì nó có khả năng làm kích thích khứu giác của con người.

1.2. Nguyên tắc sản xuất tinh dầu từ các nguyên liệu thiên nhiên

Dựa trên nguyên tắc chúng là dùng hơi nước hoặc dung môi thích hợp để rút tinh dầu ra khỏi hoa, lá, vỏ quả, hạt, thân, cành, rễ của cây rồi sau đó đem tách phân đoạn sẽ lấy tinh dầu thô. Trên cơ sở đó, trên thế giới hiện nay người ta đã dùng rất nhiều phương pháp như chưng cất lôi cuốn theo hơi nước, trích ly bằng dung môi dễ bay hơi, bằng dung môi không bay hơi hoặc bằng phương pháp cơ học.

Ở nước ta do điều kiện thủ công nghiệp, kỹ thuật chưa hiện đại, nguyên liệu lại nằm rải rác, do vậy quy mô sản xuất trong từng gia đình là rất phù hợp. Chúng ta chỉ sản xuất lấy tinh dầu thô rồi vận chuyển về Trung tâm hay Viện có cơ sở kỹ thuật hiện đại xử lý tiếp để được tinh dầu tinh khiết đủ tiêu chuẩn xuất khẩu cũng như sử dụng vào kỹ nghệ chất thơm cao cấp.

Sơ đồ khái quát cho quá trình tách như sau:



Nguyên liệu thực vật khai thác ở nước ta có hàm lượng tinh dầu khá lớn bao gồm các loại hoa (như nhài, hồng, bưởi...), các loại quả (hồi, màng tang...), vỏ quả (bưởi, cam, chanh...), các loại cây cỏ (bạc hà, hương nhu, sả...), các loại gỗ (hoàng đàn, đinh hương, trầm...) và vô cây như quế v.v. Đó là những nguyên liệu có sẵn trong tự nhiên hoặc có thể tăng cường trồng cây và thu hái. Với đất đai và khí hậu ở nước ta đâu đâu cũng có thể trồng được và nên nghiên cứu xác định quy vùng để trồng.

1.3. Một số phương pháp sản xuất tinh dầu

Sau đây là một số phương pháp thường hay được sử dụng để rút tinh dầu khỏi các nguồn nguyên liệu tự nhiên như hoa, lá, vỏ, rễ... cây.

1.3.1. Sản xuất bằng phương pháp trích ly

Trích ly bằng dung môi có ưu điểm lớn là có khả năng tách được triệt để lượng tinh dầu có trong nguyên liệu, quy trình đỡ phức tạp về thiết bị, có thể tiến hành với quy mô nhỏ và ở gia đình.

Thực chất của quá trình trích ly là quá trình khuếch tán của các phân tử tinh dầu từ nguyên liệu vào dung môi. Yêu cầu dung môi được chọn là phải có nhiệt độ sôi thấp, dễ tách, không gây ảnh hưởng mùi vị tới tinh dầu, không tác dụng hoá học với tinh dầu. Dung môi lại phải có khả năng hoà tan tốt tinh dầu

nhưng các tạp chất lại phải bé, không ăn mòn thiết bị, không độc hại với cơ thể người, rẻ, dễ kiếm. Dung môi thông dụng nhất là cồn cao độ.

1.3.2. Sản xuất bằng phương pháp chưng cất

Để tách tinh dầu ra khỏi nguyên liệu ta có thể sử dụng phương pháp chưng cất. Tùy thuộc điều kiện ta có thể sử dụng các phương pháp sau:

a- Chưng cất lôi cuốn hơi nước

Nguyên liệu và nước được cho vào cùng trong một nồi nấu, đun tới sôi. Nước bay hơi sẽ cuốn theo tinh dầu, đem ngưng tụ tách lấy được tinh dầu, tương tự như ta cất rượu theo phương pháp cổ truyền. Vận dụng cách này thiết bị chưng cất đơn giản, dễ chế tạo, phù hợp với từng hoàn cảnh địa phương cũng như từng gia đình. Tuy vậy khi sử dụng phương pháp này thường có nhược điểm sau: Tinh dầu tách ra chất lượng chưa cao, nguyên liệu dễ bị cháy khét khi phần này tiếp xúc với thành nồi hoặc khi thiếu nước, khó điều chỉnh các thông số kỹ thuật cũng như thời gian cất tương đối lâu.

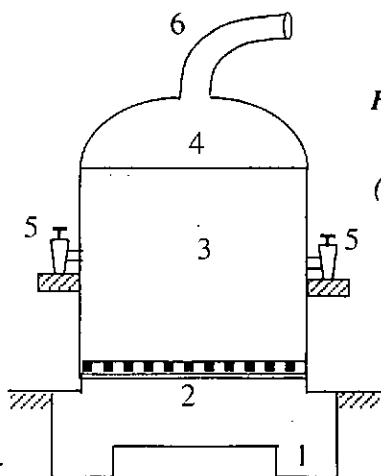
b- Chưng cất trực tiếp bằng hơi nước mà không có nồi hơi riêng

○ Sơ đồ chưng cất trình bày trên hình 1.

Phương pháp này khác phương pháp a ở chỗ giữa

nguyên liệu và nước tạo hơi được ngăn bằng một lớp vỉ thường làm bằng kim loại. Nguyên liệu cho vào phía trên vỉ, để nguyên liệu không rơi xuống đáy nồi ta lót lên trên vỉ một lớp bao tải sạch. Đổ nước vào nồi cách vỉ khoảng 20 cm. Nước đun đến sôi bốc hơi lên qua lớp vỉ rồi đi qua lớp nguyên liệu và qua đó kéo theo tinh dầu và đi ra phía ngoài.

Kiểu chung cất này ưu việt hơn phương pháp a vì tránh được phần nào nguyên liệu bị cháy, tuy nhiên chất lượng tinh dầu vẫn chưa được cao do sự phân huỷ một phần thành phần tinh dầu, hơn nữa việc khống chế các điều kiện kỹ thuật kể cả vận tốc chung cất chưa được cải thiện nhiều.



Hình 1. Chung trực tiếp không có nồi hơi

(*ứng dụng cho sả, hương nhu...*):

1. Nồi hơi
2. Vỉ
3. Thân nồi
4. Nắp nồi
5. Vít
6. Đường ra cửa hơi nước và tinh dầu

c- Chung cất bằng hơi nước có nồi hơi riêng

Hơi nước được sản xuất từ nồi hơi riêng biệt dẫn vào để tiếp xúc với nguyên liệu. Nồi sản xuất hơi thường là loại 4 ÷ 5 cân áp lực. Dưới áp suất hơi cao tinh dầu sẽ ra nhanh hơn, thời gian cất ngắn hơn. Phương pháp này có nhiều ưu điểm như nguyên liệu không bị cháy, nước đọng ở đáy nồi có thể xả ra ngoài, chất lượng tinh dầu thu được cao hơn. Tuy nhiên thiết bị khó chế tạo, đắt tiền, không phù hợp với kinh tế gia đình.

Nhìn chung, các phương pháp chưng cất nêu trên ưu việt hơn phương pháp trích ly ở chỗ không đòi hỏi các vật liệu phụ, thời gian chưng cất tương đối ngắn, ví dụ khi chưng cất gián đoạn thông thường chỉ 5 đến 10 giờ là được, nếu chưng cất liên tục chỉ cần khoảng 1 giờ.

1.3.3. Sản xuất tinh dầu bằng phương pháp cơ học

Ngoài phương pháp trích ly, chưng cất người ta còn dùng phương pháp cơ học để tách tinh dầu khỏi hoa, vỏ quả, lá... Để thu được tinh dầu tốt nhất từ vỏ cam, chanh, quýt, bưởi... giữ được hoàn toàn mùi vị của nguyên liệu ta thường dùng phương pháp ép. Nguyên liệu sử dụng phải là vỏ tươi vì khi đó tế bào ở cạnh túi tinh dầu còn căng nên khi ép với áp lực nào

đó túi sẽ vỡ ra, tinh dầu dễ thoát ra. Khi ép vỏ phải vừa ép vừa phun nước để kịp thời thu tinh dầu vì các tế bào ở vỏ quá bị tưới ướt sẽ hút nước và phình ra không có khả năng hút lại tinh dầu ngoài vào. Mặt khác các tế bào quanh túi dầu hút nước phình ra ép lên túi nên túi dầu dễ bị vỡ ra. Lúc túi vỡ tinh dầu bắn ra nhờ có nước tưới nên không phun được xa, tránh mất mát tinh dầu. Do vậy hiệu quả tăng rõ rệt. Để phân ly tinh dầu dễ dàng cần thêm 2% NaHCO_3 để tác dụng với nhựa quả, phá khả năng biến thành dung dịch nhựa quả.

Cuối cùng phải nói thêm rằng tinh dầu thu được bằng chưng cất nghèo cấu tử so với phương pháp trích ly bằng dung môi bay hơi, vì khi chưng cất ở nhiệt độ cao một số cấu tử bị phân huỷ hoặc bị biến đổi. Mặt khác một số cấu tử không bay hơi với hơi nước như sáp, nhựa thơm, chất béo... bị giữ lại, ngoài ra lại còn một số cấu tử bị hoà tan vào trong nước chưng. Do vậy tinh dầu trích ly có chất lượng cao hơn.

1.3.4. Xử lý tinh dầu thô

Bằng phương pháp trích ly, chưng cất hoặc cơ học, tinh dầu thu được còn lẫn nước và tạp chất. Nước còn lẫn trong tinh dầu dưới dạng hoà tan và phân tán. Để bảo quản tinh dầu cần phải xử lý như sau:

Tiến hành quá trình lắng: Mục đích để lắng là để tách các tạp chất vô cơ, hữu cơ và các tạp chất khác

cũng như nước ở dạng phân tán. Thời gian lắng thường kéo dài 24 đến 48 giờ trong thiết bị có đáy hình côn, có khoá để tháo cạn ở đáy. Lắng xong đem khử nước bằng natri sunfat khan hay bằng natri clorua khan. Kinh nghiệm cho biết lắng Na_2SO_4 khan thường dùng bằng 2,5% lượng tinh dầu cần làm khô thì mới đảm bảo hút hết nước trong tinh dầu. Nên nhớ rằng Na_2SO_4 ngoài hấp thụ nước còn hấp phụ cả tinh dầu, nên sau khi tách tinh dầu muối này được hoà tan vào nước thì tinh dầu nổi lên tách riêng ra còn dung dịch cô đặc cho kết tinh sau đó sấy, nung để dùng cho các đợt sau.

Sấy khô xong, tinh dầu được chuyển qua bộ phận lọc để lọc. Ta tiến hành lọc bằng phễu lọc có lót giấy lọc hoặc thiết bị có vải lọc. Cũng cần chú ý giấy lọc, vải lọc sau khi lọc xong có ngấm tinh dầu cho nên cần chuyển vào nguyên liệu để cất lấy tinh dầu.

Nếu tinh dầu bị biến màu vì muối kim loại mà không có điều kiện cất loại thì ta cho 0,25 ÷ 1% axit tactic vào tinh dầu khuấy đều để lắng và gạn lấy lớp dầu trong ở trên, cạn dưới mang xử lý lại.

Tinh dầu xử lý xong đóng gói vào bình thủy tinh hoặc thùng sắt tráng kẽm. Trong thời gian vận chuyển, bảo quản cần tránh tiếp xúc với không khí và nhiệt độ. Có như vậy mới đảm bảo được chất lượng của tinh dầu.

1.4. Sản xuất một số tinh dầu thông dụng

Phần trên đã giới thiệu các nguyên tắc chung trong quá trình sản xuất tinh dầu, ở phần này trình bày cách tiến hành cụ thể để thu lấy tinh dầu từ các nguyên liệu có trong thiên nhiên.

1.4.1. Sản xuất tinh dầu từ các loại hoa

Phương pháp tối ưu đối với hoa là phương pháp trích ly. Để tách tinh dầu khỏi hoa thường phải sử dụng dung môi. Sau đây sẽ nêu một số dung môi thích hợp thường hay sử dụng:

a- Dùng ete dầu hoả trích ly tinh dầu

Dung môi để trích ly sau cồn là ete dầu hoả, có nhiệt độ sôi trong khoảng $40 \div 60^{\circ}\text{C}$, thành phần gồm các hydrocacbon như pentan, hexan, các đồng phân vết heptan. Ete này ít hoà tan các chất khác so với tinh dầu và xem như hoàn toàn không tan trong nước.

Hoa tươi hái từ sáng sớm mang về và cho vào ngay dung môi để ngâm, cứ độ dày $25 \div 30$ cm hoa lại đặt lên một lớp vĩ để hoa không đè lên nhau. Tỷ lệ khối lượng giữa hoa và ete là $1 : 3,5$. Ngâm lần I khoảng 40 phút tháo lấy ete chứa tinh dầu. Đó là nước nhất. Cho tiếp ete vào hoa vừa ngâm ở trên, ngâm trong 20 phút ta được nước ngâm II. Ngâm hoa mới vào nước I, sau vào nước II... Cứ tiến hành như vậy

7-ES9/9

58910/9

cho được 5 đọt. Lấy phân nước nhất, nước nhì trộn lại rồi đem chưng cách thuỷ loại ete. Ete này được dùng lại nhiều lần. Sản phẩm thu được sau khi loại ete đó là nhựa thơm. Nhựa thơm có những đặc tính của hương vị hoa tươi và dùng làm chất định hương rất tốt. Để lấy tinh dầu, nhựa thơm này được ngâm vào cồn để hoà tan tinh dầu và một số chất. Lọc và làm lạnh để loại một số chất vẫn đục rồi cất loại cồn trong chân không để được dầu thơm. Dầu thơm này khác nhựa thơm là không còn chất béo, nhựa, sáp... không tan trong cồn, nhưng cũng còn những phần khó bay hơi nên cũng vẫn còn tính chất định hương. Từ dầu thơm loại này có thể tách ra tinh dầu bằng cách pha thêm nước cho loãng hoặc bằng dung dịch muối ăn vào để cho nhựa và những chất trích ly lắng xuống còn tinh dầu nổi lên trên mặt, tách lấy tinh dầu.

Phương pháp này phức tạp, thu được ít tinh dầu, và lại khi tiếp xúc với ete dầu hoả cần lưu ý trang bị an toàn lao động và phòng cháy.

b- Dùng dầu thực vật để trích ly

Hoa cam, chanh, quýt, bưởi có thể ngâm vào dầu thực vật như dầu dừa, dầu hạnh nhân... Cho hoa vào túi vải màn nhúng ngập vào dầu trong thời gian 48 giờ rồi lấy ra và lại cho hoa mới vào. Cứ tiến hành như vậy cho đến lúc dầu có mùi thơm cần thiết. Có thể

ngâm 25 ÷ 30 đợt. Để rút ngắn thời gian có thể đun ấm dầu đến nhiệt độ 60 ÷ 70°C. Dầu ngâm xong lọc nóng, khử nước bằng Na₂SO₄ hoặc muối ăn khan và lại lọc. Lấy dầu này hoà tan vào cồn cao độ, làm lạnh để kết tinh chất vẫn đục và được dầu ngâm hoa, mang cất chân không lấy cồn, phần còn lại sẽ là tinh dầu có hoà tan một ít sáp.

Hoa sau khi đã ngâm cồn lần đầu, mang ép rồi gạn lọc. Loại dầu này mang nấu xà phòng.

So với trích ly bằng dung môi dễ bay hơi, phương pháp ngâm hoa bằng dầu thực vật tuy thời gian kéo dài hơn và không lấy được hết tinh dầu ở hoa, nhưng thiết bị đơn giản hơn, dung môi rẻ hơn và lại không độc, không cháy nên phù hợp với điều kiện nước ta.

1.4.2. Sản xuất tinh dầu cam, chanh, quýt, bưởi

a- Sản xuất tinh dầu cam, chanh, quýt, bưởi bằng chưng cất

Lá, hoa nên hái vào ngày khô ráo đem chưng cất ngay, còn vỏ có thể chưng khô hay tươi, trong trường hợp nào cũng nên gọt vỏ mỏng, không dính nhiều cùi vì túi tinh dầu chỉ nằm ở lớp giữa vỏ quả mà không có ở lớp cùi trắng. Nếu gọt dày sẽ giảm năng suất của thiết bị. Vỏ tươi hay khô đều phải thái nhỏ, nghiền hay ngâm. Nếu nghiền, muốn không hao phí tinh dầu,

hệ thống nghiền và vận chuyển vào nồi nấu phải kín, còn ngâm chỉ ngâm vừa đủ, tránh ngâm lâu quá phần ngoài của túi tinh dầu bị phá huỷ và tinh dầu sẽ chảy vào nước ngâm. Kinh nghiệm cho thấy nếu thái nhỏ sẽ cất được nhiều tinh dầu hơn, thời gian cất ngắn hơn. Khi cho hoa vào nồi không cần lèn chặt, với lá và vỏ thái nhỏ phải lèn chặt để cho hơi thoát ra đều và nồi chứa được nhiều nguyên liệu.

Với kiểu nấu bằng nước, cần đổ nước ngập nguyên liệu rồi mới bắt đầu đốt lò để chưng cất, nếu nấu bằng hơi ở lò có vỉ, lớp nước đổ cách vỉ khoảng $15 \div 20$ cm.

Để bảo đảm lượng tinh dầu nhiều, thời gian nấu ngắn, kinh nghiệm cho thấy vận tốc nước ngưng bằng 5% thể tích thiết bị là được (ví dụ nồi $V = 100$ lít, 1 giờ, lượng nước ngưng phải là 5 lít). Khi nấu gần hết giờ quy định, ví dụ, vỏ chanh $35 \div 40$ giờ, vỏ bưởi $50 \div 55$ giờ ta phải theo dõi lượng tinh dầu thu được bằng cách dùng 1 ống nghiệm nhỏ hứng dầu và nước chảy ra xem lớp dầu thu được nhiều hay ít mà quyết định ngừng chưng cất.

b- Sản xuất tinh dầu cam, chanh, quýt, bưởi bằng trích ly

Dụng môi thông dụng nhất, không độc là cồn.

Để lấy tinh dầu từ vỏ quả ta tiến hành như sau:

Gọt lấy vỏ. Ta nên gọt càng mỏng càng tốt. Vỏ gọt xong cần phải thái nhỏ chiều dài khoảng 1 cm và đem ngâm vào cồn 90 độ với tỷ lệ vỏ và cồn bằng 1 : 2, nếu dùng cồn 80 độ tỷ lệ phải là 1 : 3. Ngâm trong thời gian khoảng 40 giờ. Vớt vỏ ra và lại thay vào đó bằng lớp vỏ mới. Mỗi lượt ngâm bằng cồn như vậy thay từ 3 ÷ 4 lần vỏ mới. Dung dịch ngâm được lọc sạch. Bã còn lại cho vào nồi chưng cất với hơi nước để lấy nốt phần tinh dầu còn lại trong vỏ quả và cồn. Dung dịch nước - cồn thu được sau khi chưng pha thêm cồn cao độ và dùng để ngâm vỏ mới. Dung dịch nước ngâm thu được sau khi đã gạn sạch bã cho thêm một lượng nước - cồn theo tỷ lệ 3 : 2 rồi đem chưng loại bỏ phần đầu có chứa nhiều tecpen vì nó gây vị đắng cho tinh dầu. Lượng tecpen còn lại được tách nốt bằng cách cho thêm muối ăn vào với tỷ lệ 1 lít rượu 40 độ thêm 1 gam muối ăn. Sau khi khuấy đều tecpen nổi lên trên và vớt bỏ riêng ra. Dung dịch đem chưng loại bỏ phần đầu chứa nhiều tecpen sau đó lại cất tiếp sẽ thu được khoảng 80% dung dịch cồn thơm so với lượng cồn cho vào cất. Lấy rượu này đem pha rượu mùi với nồng độ tùy theo ý muốn.

Người ta cũng có thể lấy tinh dầu khỏi vỏ quả theo phương pháp sau: Ngâm vỏ cam, chanh, quýt, bưởi đã thái nhỏ như trên vào cồn 90 độ, cồn sẽ hoà tan tinh dầu của vỏ. Loại cồn này hoà tan tinh dầu có

thể sử dụng ngay trong việc sản xuất nước ngọt hoặc chế biến rượu.

Để sản xuất có quy mô, người ta tiến hành như sau: Vỏ tươi gọt mỏng, thái nhỏ ngâm với cồn 80 độ trong thùng nhựa hay nhôm sau 48 giờ lấy cồn ra và thay vào đó bằng cồn cao độ (90 ÷ 94 độ) trong khoảng 24 giờ. Lượng cồn và vỏ sử dụng theo tỷ lệ 1 : 1 đủ để ngập hết lượng vỏ trong thùng. Cồn ngâm xong đem cất lấy từng đoạn. Đoạn đầu thường đục để riêng ra sau cất lại. Đoạn giữa trong suốt có mùi thơm của cam, chanh, quýt... và đó là sản phẩm. Phần đoạn có độ cồn từ 60 độ trở lên trộn chung với nhau dùng pha nước ngọt. Phần đoạn có độ cồn từ 60 ÷ 15 độ đem cất lại cùng với đoạn đầu. Vỏ cũ sau khi ngâm cho nước vào và đem cất để lấy phần cồn ngâm trong đó. Những lần cất lại đều phải hứng riêng ra từng loại cồn 90 độ, cồn 80 độ dùng để ngâm lại. Loại thấp độ dùng để pha với cồn 90 độ xuống cồn 80 độ để lại ngâm đợt hai.

1.4.3. Sản xuất tinh dầu sả, hương nhu, bạc hà

Việc tách lấy tinh dầu sả, hương nhu, bạc hà thường sử dụng thiết bị chưng cất bằng hơi nước trực tiếp không có nồi hơi riêng (xem hình 1, trang 13).

Để tăng lượng lá, thân cây ta cho chúng vào nồi khi nước đã bốc hơi, làm như vậy lá được ép sát vào

nhau. Khi đã cho vào đây ta đậy nắp lại. Hơi nước từ nồi hơi 1 bốc lên qua vỉ 2 vào thân nồi chứa đầy lá và thân cây. Hơi nước kéo theo tinh dầu qua đường 6 và vào bộ phận ngưng. Sau khi chưng cất xong thiết bị được lật qua một bên bằng cách mở vít 5 sau đó nguyên liệu được lấy ra bằng cào.

Nhiên liệu đốt trực tiếp bằng than đá, củi hay bằng lá, thân cây sả, hương nhu... sau khi đã phơi khô.

Một điểm cần lưu ý là trong thời gian nấu cần phải điều chỉnh nước làm lạnh phần ngưng, tránh thiếu nước lạnh không ngưng tụ hết tinh dầu. Thường nước làm lạnh phải gấp 10 lần nước và tinh dầu ngưng tụ.

Đặc trưng của tinh dầu là không tan hoặc tan rất ít trong nước, do vậy nước ngưng tụ ở bình phân ly sau khi tách lấy tinh dầu có thể bỏ đi hoặc thu hồi lượng tinh dầu ít ỏi này bằng cách dội nước ngưng qua cột chứa than hoạt tính hoặc chứa silicagen để những chất này hấp phụ hết lượng tinh dầu tan trong nước ngưng và dội cho đến khi nước này không còn mùi thơm nữa. Khi chất hấp phụ đã hết khả năng hấp phụ ta sử dụng dung môi thích hợp hoà tan lấy tinh dầu hoặc dùng nồi cất thu lại tinh dầu, còn than hoặc silicagen mang đi sấy khô để dùng lại. Người ta thường dùng silicagen hơn so với than hoạt tính vì nó không cháy, không tạo bụi. Còn đối với gia đình hoặc những nơi không có silicagen dùng than hoạt tính cũng đạt yêu cầu.

1.4.4. Sản xuất tinh dầu hồi

Hoa hồi thường được thu hái, phơi khô và chuyển về xí nghiệp, ở đó có điều kiện để chưng cất theo phương pháp hiện đại có hiệu quả cao hơn, bởi vì chất lượng tinh dầu không thay đổi so với dạng hoa tươi. Người ta thường sử dụng phương pháp chưng cất để sản xuất tinh dầu hồi như đoạn trước đã trình bày.

1.4.5. Sản xuất tinh dầu màng tang

Hạt hái tươi hay hạt khô trước khi cho vào nồi nấu bằng phương pháp sàng. Ta loại cành, lá, cuống quả hoặc các bụi bặm... Nghiền hạt trước khi nấu thời gian nấu sẽ nhanh hơn, nhưng lượng tinh dầu thu được có phần kém đi vì tinh dầu một phần bị bốc bay khi nghiền.

Thiết bị nấu tinh dầu màng tang là nồi nấu bằng hơi nước hoặc bằng nước trực tiếp như trong quá trình chưng cất tinh dầu cam, chanh. Hơi nước bốc lên sẽ kéo theo tinh dầu sau đó được ngưng tụ và chảy vào bình phân ly. Tinh dầu nhẹ, nổi lên và vớt lấy. Nước ở phía dưới chuyển vào bể chứa để thu hồi tiếp tinh dầu. Nếu nấu trực tiếp bằng nước, hạt màng tang cho vào khoảng nửa nồi và đổ nước cho xâm xấp trên bề mặt, còn nếu nấu bằng hơi nước, trước khi lót tải lên vì đổ nước vào nồi cách vỉ 4 ÷ 5 cm, sau cho hạt vào và bắt đầu nấu. Ở các thiết bị thủ công của ta thời gian nấu

trung bình là 12 ÷ 13 giờ. Trong quá trình nấu cần chú ý hai vấn đề: một là phải chú ý nhiệt độ sôi trong nồi, lượng nước có trong nồi (nếu đun trực tiếp) để lượng hơi kéo theo tinh dầu đạt vận tốc. Kinh nghiệm nấu nồi hơi cỡ 100 lít vận tốc nước và tinh dầu ngưng tụ tốt nhất là 5 lít/giờ. Hai là cần điều chỉnh nước làm lạnh để đảm bảo tinh dầu và hơi nước ngưng tụ hoàn toàn.

Thường nước làm lạnh đưa vào có nhiệt độ thấp hơn nước đi ra 5 ÷ 7°C là tốt, có nghĩa là lượng nước làm lạnh lớn gấp 10 lần lượng nước ngưng tụ là được.

Tinh dầu thô thu được ở trên cần phải được xử lý sơ bộ vì trong đó còn lẫn nước ở dạng nhũ tương hay hoà tan và các tạp chất lơ lửng theo trong quá trình chưng cất. Đầu tiên ta cho vào thùng lắng để yên vài ngày, tách phần cặn ở dưới, còn phần trên được khử bằng natri clorua hoặc natri sunfat khan với tỷ lệ muối : tinh dầu khoảng 1 : 20 về khối lượng và khuấy mạnh sau đó để yên trong 8 giờ, gạn lấy phần tinh dầu ở trên, lọc và đóng gói.

Tinh dầu thô thu được cũng cần tập trung về các xí nghiệp có kỹ thuật hiện đại để tinh chế tiếp lấy tinh dầu nguyên chất hơn. Còn phần nước chưng và cặn tinh chế có thể thu hồi để dùng trong kỹ nghệ xà phòng hoặc cao su.

1.4.6. Giới thiệu sản xuất một số tinh dầu khác

Mục 1.4 đã trình bày phương pháp sản xuất một số loại tinh dầu thông dụng - phần này giới thiệu sơ lược một số loại tinh dầu, nếu có điều kiện sẽ tiến hành ứng dụng các phương pháp trên để tách và tinh chế.

a- Tinh dầu mùi

Tinh dầu mùi thu được nhờ chưng cất hạt mùi sau khi đã nghiền. Trong tinh dầu có chứa 60 ÷ 70% linalol là cấu tử chính. Tinh dầu mùi được sử dụng trong các tổ hợp thơm và chất gia hương dùng cho hương phẩm và mỹ phẩm.

Cũng có thể trích ly bằng dung môi.

b- Tinh dầu đinh hương

Tinh dầu đinh hương thu được bằng phương pháp chiết hoặc chưng cất các nụ hoa đã nở của cây đinh hương. Cấu tử chính của tinh dầu là eugenol đến 90%. Tinh dầu đinh hương được sử dụng trong các tổ hợp thơm, chất gia hương hoặc để lấy eugenol hoặc izoeugenol.

c- Tinh dầu nhài

Tinh dầu nhài còn gọi là jasmin thu được từ phương pháp hấp phụ bằng than hoạt tính: một lớp

than hoạt tính : một lớp hoa nhài, tiếp theo một lớp than lại một lớp hoa nhài, đậy kín bằng lớp giấy báo, lớp nilon giữ nhiệt độ dưới 25°C trong nhiều giờ (14 ÷ 60 giờ). Sau đó tách lớp than hoạt tính và dùng cồn 96° chiết lấy tinh dầu nhài, người ta cũng có thể sử dụng phương pháp trích ly bằng dung môi ete etylic. Cấu tử chính của tinh dầu nhài là benzyl axetat khoảng 60 ÷ 70%.

Dùng tinh dầu nhài cho tổ hợp thơm cao cấp hoặc để ướp chè.

d- Tinh dầu hoa hồng

Tinh dầu hoa hồng (rose) được tách khỏi hoa hồng theo phương pháp trích ly bằng dung môi ete dầu hoả sau khi hoa đã được lên men sơ bộ hoặc chưng cất hoa. Thành phần chính của tinh dầu hoa hồng xitronelol khoảng 37%, geraniol và nerol khoảng 20% và alcol phenyl etylic khoảng 40%. Ước tính 1000 kg hoa tách được khoảng 1 kg tinh dầu. Giá trị của tinh dầu hoa hồng rất lớn, sử dụng chủ yếu cho tổ hợp thơm pha nước hoa loại cao cấp.

e- Tinh dầu khuynh diệp

Tinh dầu khuynh diệp thu được bằng cách chưng cất lá và chồi cây khuynh diệp. Trong tinh dầu, xineol chiếm tới 80%. Tinh dầu khuynh diệp sử dụng cho các tổ hợp thơm trong công nghiệp hương - mỹ phẩm cũng

như dược phẩm.

Ngoài các chất thơm được sản xuất từ thực vật (rễ, lá, cành, hoa, cành, vỏ quả...) còn có các chất thơm có nguồn gốc động vật như xạ hương (muscat), hổ phách (ambro) , xibet và các tuyến xạ của một số loài.

Các chất thơm này đều được khai thác từ các động vật như cây hương, hươu xạ, kỳ giông, hải ly, mèo cái, chuột, cá sấu... Các loại hương liệu này rất quý và rất đắt, thường được sử dụng trong hương phẩm ở dạng dung dịch ngâm.

Nhựa thơm, ví dụ như nhựa cây bồ đề, cánh kiến trắng, nhựa benzoin, banzam Peru... cũng là loại hương liệu có giá trị và thường được sử dụng làm chất định hương (thời gian lưu lại mùi được lâu cho nước hoa, nước thơm).

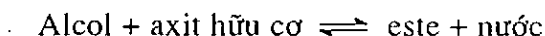
Chương 2

CHẤT THƠM TỔNG HỢP

2.1. Vài nét đặc trưng về este

Este rất giàu trong thành phần của tinh dầu và rất phổ biến. Nhiều tinh dầu este là thành phần chủ yếu, ví dụ như tinh dầu nhài este linalyl axetat chiếm tới 65%. Nó quyết định mùi vị của tinh dầu. Việc tách este tinh khiết ra khỏi tinh dầu là một việc làm rất khó khăn nhưng rất có ý nghĩa vì qua đó ta có thể bắt chước thiên nhiên tạo ra loại tinh dầu tổng hợp gần với tinh dầu thiên nhiên đáp ứng nhu cầu về các loại hương thơm.

Este tổng hợp được sản xuất dựa trên cơ sở phản ứng sau:



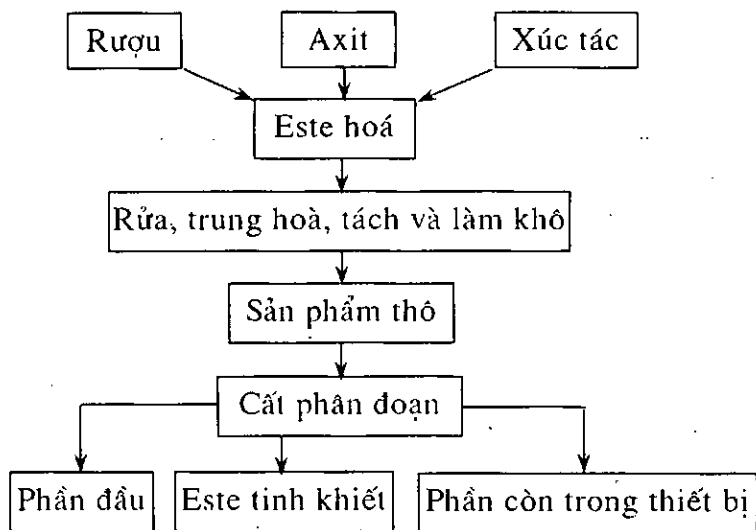
Đây là loại phản ứng thuận nghịch đặc trưng, chiều thuận gọi là phản ứng este hoá, chiều nghịch gọi là phản ứng xà phòng hoá hoặc thủy phân. Để phản ứng đạt hiệu quả cao (thu được nhiều este) người ta sử dụng các chất xúc tác như axit sunfuric đặc, canxi clorua khan, kẽm clorua khan, vofatit P, $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{P}...$ hoặc có thể tách nước trong quá trình phản ứng (gọi là

phương pháp tách nước) hoặc tách este ra khỏi hỗn hợp khối phản ứng bằng phương pháp chưng cất. Vấn đề này sẽ được giới thiệu trong từng phản ứng tổng hợp.

Chúng ta biết hầu hết este là những chất lỏng, có mùi thơm đặc trưng, không tan hoặc rất ít tan trong nước, nhưng lại tan tốt trong rượu và các dung môi hữu cơ. Este thường nhẹ hơn nước (trừ một số ít). Thông thường ta thấy các este được tạo từ rượu và axit có khối lượng phân tử thấp cho mùi quả ví dụ như izoamyl axetat có mùi chuối, còn izoamyl valerat có mùi táo, thường được dùng trong công nghiệp thực phẩm, còn este được tạo từ axit có khối lượng phân tử thấp và rượu có khối lượng phân tử cao thường cho mùi hoa ví dụ như benzyl axetat có mùi nhài, thường được dùng trong công nghiệp hương phẩm và este tạo từ axit béo và rượu tecpen cũng có mùi hoa như linalyl propionat có mùi hoa linh lang. Còn este tạo từ axit và rượu có khối lượng phân tử đều cao có mùi yếu hoặc không mùi. Loại này được sử dụng làm chất định hương. Đó là những nhận xét giúp bạn đọc lựa chọn chất thơm cho sản phẩm của mình.

2.2. Sơ đồ và các giai đoạn sản xuất este

Các bước tiến hành tổng hợp este được trình bày trong sơ đồ sau:



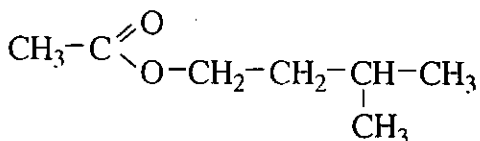
Sơ đồ này có tính nguyên lý, song đối với một este cụ thể cần có phương thức riêng thích hợp. Nhìn chung sau phản ứng phải để nguội hoặc làm lạnh từ từ và chuyển vào thiết bị tách và rửa. Đầu tiên rửa vài ba lần bằng nước lạnh, tách loại bỏ axit sunfuric và các chất vô cơ khác tan trong nước, chiết lấy phần este. Tiếp theo là rửa bằng dung dịch Na_2CO_3 10% đến khi este có môi trường kiềm yếu, chiết lấy este và lại rửa bằng nước khoảng vài lần (còn có thể dùng dung dịch NaCl). Sau đó để tách lớp và chiết lấy phần este. Phần este này được làm khô bằng CaCl_2 khan hoặc Na_2SO_4 khan hoặc bằng MgSO_4 khan. Chuyển este đã được

làm khô vào bình cất có thể cất ở áp suất khí quyển hoặc cất chân không tùy thuộc vào nhiệt độ sôi của este. Với các este có độ tan lớn trong nước thường phải dùng dung môi hữu cơ không tan trong nước để chiết. Dung môi này có nhiệt độ sôi thấp như ete, etc, ete dầu hoả nên cất loại được dễ dàng.

2.3. Tổng hợp các este

2.3.1. Tổng hợp izoamyl axetat

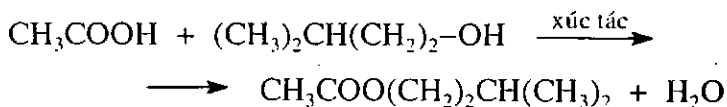
Izoamyl axetat có công thức cấu tạo như sau:



- Izoamyl axetat thường ta gọi là dầu chuối và có bán trên thị trường là dung dịch 5 ÷ 10% este pha trong hỗn hợp nước - rượu. Dầu chuối đặc là izoamyl axetat nguyên chất.

- Izoamyl axetat là chất lỏng không màu có mùi quả, nhiệt độ sôi 138 ÷ 142⁰C, $d = 0,872 \div 0,876$, rất ít tan trong nước (2% ở 18⁰C), tan trong rượu và dung môi hữu cơ. Thường dùng làm etxăng thực phẩm (hương thơm cho bánh gai, bánh xốp, bánh dẻo, chè đậu đen...) và tham gia vào thành phần của các hỗn hợp thơm và cũng là dung môi để hoà tan các loại nhựa, sơn, cao su...

- Tổng hợp từ alcol izoamylic và axit axetic:



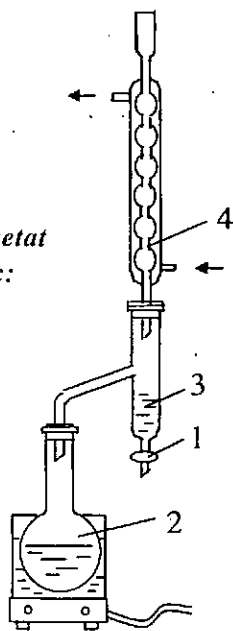
Sau đây là một số phương pháp tiến hành:

a- Phương pháp tách H₂O với xúc tác H₂SO₄

Lắp sơ đồ như hình 2.

Hình 2. Sơ đồ tổng hợp izoamyl axetat theo phương pháp tách nước:

1. Khoá
2. Bình phản ứng
3. Bộ phận tách nước
4. Sinh hàn hồi lưu



Cho vào bình cầu (dung tích 2 lít) 1 lít alcol izoamylic, 0,63 lít axit axetic đậm đặc (axit băng) $d = 1,05$. Thường lấy lượng axit dư so với alcol để

tránh dư alcol gây mùi ảnh hưởng tới chất lượng sản phẩm. Tiếp tục cho vào 25 ml axit sunfuric $d = 1,84$. Đun cách cát đến sôi (nhiệt độ khoảng $120 \div 125^{\circ}\text{C}$). Sau khi sôi khoảng 30 phút mở khoá / tách nước có lẫn axit axetic và chờ khi lượng nước ở bộ phận tách nước đầy lại đổ nước vừa lấy ra vào bình phản ứng qua sinh hàn. Tiến hành như vậy vài ba lần. Những lần sau đó mới loại bỏ nước. Sau khoảng $3 \div 4$ giờ lượng nước lấy ra khoảng $165 \div 175$ ml thì ngừng đun và để nguội. Chuyển hỗn hợp phản ứng vào bình rửa (có vòi tháo ở đáy) rửa $3 \div 4$ lần mỗi lần khoảng 3 lít nước, khuấy mạnh và để yên đến khi hỗn hợp đã tách thành hai lớp rõ rệt, chiết bỏ phần dưới (nước hoà tan axit). Phần trên là este và rượu dư. Tiếp tục rửa bằng dung dịch Na_2CO_3 10% trong nước và cũng khuấy mạnh, để yên và tách lấy lớp trên, sau đó rửa tiếp bằng 1 lít dung dịch NaCl bão hoà trong nước và cuối cùng rửa vài lần bằng nước sạch. Sản phẩm thu được làm khô bằng CaCl_2 khan. Sau 4 giờ tách lấy este và chuyển vào bình chưng phân đoạn và cất lấy sản phẩm ở nhiệt độ $138 \div 142^{\circ}\text{C}$ ở áp suất khí quyển. Sản phẩm thu được là izoamyl axetat khoảng 1,1 lít ứng với hiệu suất chuyển hoá 65% so với lý thuyết.

b- Phương pháp tách nước dùng benzen

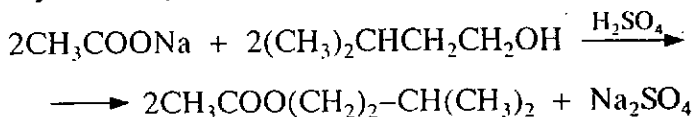
Cho vào bình cầu cỡ 0,5 lít 53 ml alcol izoamylic,

34 ml axit axetic đậm đặc, 180 ml benzen và 5,5 ml H_2SO_4 đậm đặc. Sơ đồ lắp như hình 2. Đun bình phản ứng trên bếp cách cát nhiệt độ $120 \div 125^\circ C$. Hơi bốc ra được ngưng tụ thành chất lỏng nhờ ống sinh hàn hồi lưu 4 và chảy xuống bộ phận tách nước nhờ khoá 1, benzen, este và rượu được hồi lưu lại bình phản ứng. Phản ứng tiến hành $4 \div 5$ giờ, lượng nước tách ra khoảng $12 \div 14$ ml. Kết thúc phản ứng để nguội, chuyển sang chưng phân đoạn (chưng cách thuỷ) loại benzen ở $80^\circ C$. Phần còn lại cho vào phễu chiết và tiến hành xử lý như phương pháp a.

Cất thu sản phẩm ở $138 \div 142^\circ C$ được khoảng $42 \div 45$ ml ứng với hiệu suất 66%.

c- Phương pháp 3

Tổng hợp izoamyl axetat từ natri axetat và alcol izoamylic với sự có mặt của axit sunfuric. Phản ứng:

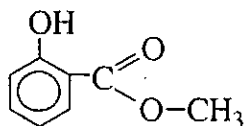


Cho vào bình cầu cỡ 0,5 lít 50 g natri axetat khan. Bình phản ứng lắp thêm ống sinh hàn hồi lưu, phễu nhỏ giọt nhỏ từ từ hỗn hợp gồm 50 g alcol izoamylic và 50 g axit sunfuric đặc. Vừa cho vừa lắc đều. Sau khi cho hết đun cách cát giữ nhiệt độ $120 \div 125^\circ C$.

trong khoảng 3 giờ. Kết thúc phản ứng để nguội và chuyển vào phễu chiết, chiết lấy lớp trên, xử lý lớp này tương tự như đã nêu trong phương pháp a. Sản phẩm thu được 48 g, hiệu suất 64% tính theo lý thuyết lượng alcol izoamylic.

2.3.2. Sản xuất metyl salixylat

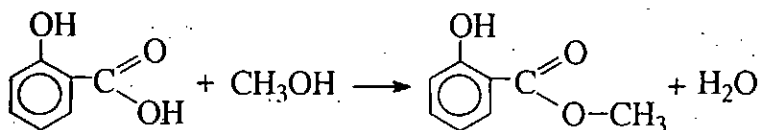
Công thức cấu tạo của metyl salixylat như sau:



- Metyl salixylat là chất lỏng không màu, có mùi thơm mạnh, sôi ở nhiệt độ 223°C ở áp suất khí quyển, $d = 1,83 \div 1,85$; rất ít tan trong nước (0,07%), tan tốt trong rượu, ete và các dung môi hữu cơ.

- Được sử dụng trong mỹ phẩm như pha chế nước hoa, xà phòng thơm; trong y học dùng làm thuốc xoa bóp chống viêm, thấp khớp; dung môi cho các loại xenluloza.

- Tổng hợp từ axit salixylic và metanol. Phản ứng:



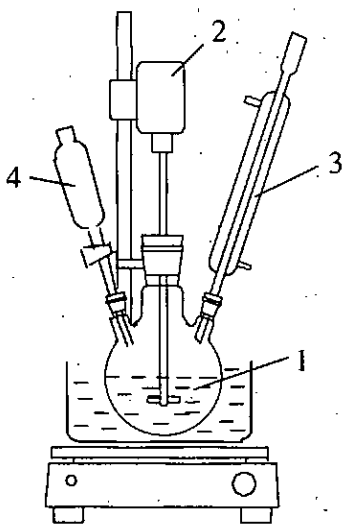
Axit salixylic là chất rắn còn metanol là chất lỏng tan vô hạn trong nước nên việc tổng hợp thường phải dùng dư metanol. Kết quả nghiên cứu cho thấy tỷ số mol metanol/axit salixylic = 5 trở lên không ảnh hưởng tới hiệu suất (75%), axit sunfuric đặc làm xúc tác từ 1,4 ÷ 1,8 mol, nhiệt độ phản ứng 75 ÷ 80°C và thời gian phản ứng 10 ÷ 12 giờ. Tiêu hao nguyên liệu cho một đơn vị khối lượng sản phẩm là: axit salixylic 1,11; metanol 1,54 và H₂SO₄ 0,24. Metanol có thể thu hồi xử lý và dùng lại.

Cách tiến hành:

Lắp sơ đồ như hình 3.

Hình 3. Sơ đồ tổng hợp methyl salixylat:

1. Bình phản ứng
2. Máy khuấy
3. Sinh hàn
4. Phễu nhỏ giọt



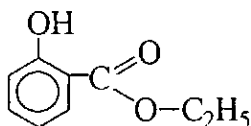
Cho vào bình cầu hai cổ cỡ 2 lít có lắp máy khuấy và ống sinh hàn hồi lưu 274 g axit salixylic 400 ml metanol và 80 ml H_2SO_4 $d = 1,84$. Hỗn hợp được đun và khuấy nhẹ, khuấy đều trên bếp cách thủy khoảng $80^{\circ}C$. Sau 4 giờ thay ống sinh hàn và cất loại metanol và nước ở $100^{\circ}C$. Sau khi cất, bổ sung qua phễu nhỏ giọt 100 ml metanol và đun cách thủy 2 giờ nữa. Sau đó lại cất loại nước và metanol. Hỗn hợp này được giữ lại và thu hồi metanol. Để nguội hỗn hợp phản ứng và chuyển vào phễu chiết, chiết lấy phần este ở phía trên, lớp dưới gồm axit H_2SO_4 còn lẫn methyl salixylat. Thêm vào phần này 150 ml nước, lắc và để yên chiết lấy phần dưới rồi đem gộp với phần este tách được ở trên và tiến hành rửa 3 lần bằng nước, mỗi lần 1 lít sau bằng dung dịch Na_2CO_3 10% (tránh dư nhiều Na_2CO_3), cần nhớ khi chiết lấy phần dưới đó là este, bỏ phần trên. Sau đó rửa tiếp 2 lần, mỗi lần bằng 1 lít nước. Dung dịch Na_2CO_3 sau khi rửa được giữ lại để thu hồi axit salixylic dư. Làm khô sản phẩm thu được bằng $MgSO_4$ khan. Gạn lấy chất lỏng này với hiệu suất thu được 95% so với lượng axit salixylic đưa vào. Phần này được cất phân đoạn trong chân không ở nhiệt độ sôi $115 \div 117^{\circ}C/20$ mmHg với hiệu suất $70 \div 80\%$ so với lượng axit sử dụng. Cũng có thể cất ở áp suất thường ở nhiệt độ sôi $223^{\circ}C$.

Chú ý:

– Nếu khi rửa bằng dung dịch Na_2CO_3 gặp dạng huyền phù có thể dùng cacbon tetraclorea để chiết este khỏi huyền phù đó.

– Có thể sử dụng hỗn hợp phản ứng gồm 1 mol axit salixylic, 5,2 mol metanol và 35 ml H_2SO_4 đặc và phản ứng tiến hành trong sự có mặt của hydro clorua.

2.3.3. Tổng hợp etyl salixylat

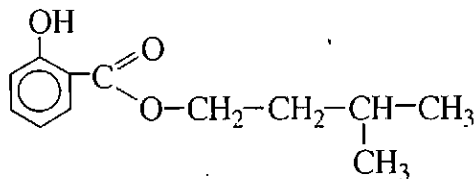


• Etyl salixylat là chất lỏng không màu, nhiệt độ sôi $231 \div 134^\circ\text{C}$, $d = 1,1362$, không tan trong nước, tan trong benzen, ete, axeton.

• Có mùi nhẹ hơn methyl salixylat, có thể sử dụng thay thế methyl salixylat.

• Tổng hợp tương tự methyl salixylat. Thực hiện phản ứng este hoá giữa axit salixylic và etanol tuyệt đối trong sự có mặt của axit sunfuric đặc.

2.3.4. Tổng hợp izoamyl salixylat

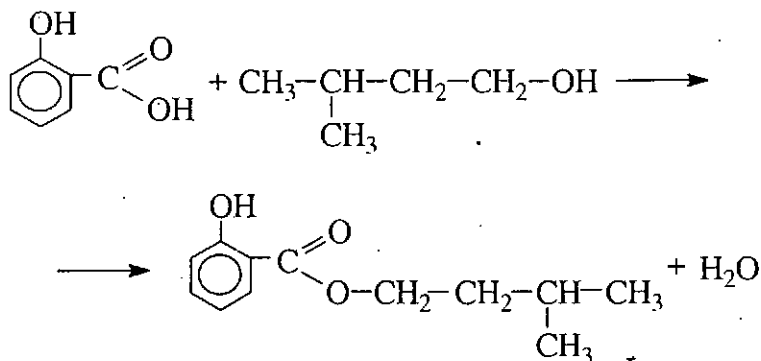


- Izoamyl salixylat là chất lỏng không màu, sôi ở nhiệt độ $276 \div 277^{\circ}\text{C}$ và $d = 1,049 \div 1,055$.

- Không tan trong nước, tan trong rượu, ete, clorofooc.

- Có mùi thơm hoa lan, vị ngọt, dùng làm hương liệu cho xà phòng thơm.

- Tổng hợp este hoá giữa axit salixylic và alcol izoamylic với sự có mặt của axit sunfuric đặc:



a- Phương pháp tách nước

Cho vào bình cầu 3 cổ cỡ 1 lít có lắp máy khuấy, bộ phận tách nước và ống sinh hàn hồi lưu (xem kết hợp hình 3 và hình 4) 138 g axit salixylic, 265 ml alcol izoamylic (có nhiệt độ sôi $128 \div 132^{\circ}\text{C}$) và 5,5 ml axit H_2SO_4 $d = 1,84$. Đun nóng và duy trì ở nhiệt độ $110 \div 115^{\circ}\text{C}$ và khuấy đều. Quá trình tương tự như

điều chế izoamyl axetat. Sau khoảng 8 giờ lượng nước tách ra được 16 ÷ 18 ml thì ngừng phản ứng, để nguội và tiến hành rửa bằng nước, sau bằng dung dịch Na_2CO_3 10%. Trước khi rửa không nên tách rượu như trong điều chế methyl salixylat vì tránh tình trạng axit salixylic dư kết tủa. Làm khô sản phẩm thô bằng MgSO_4 khan, cất phân đoạn loại alcol izoamylic dư ở 128 ÷ 132°C sau đó cất chân không ở áp suất 5 ÷ 10 mmHg. Sản phẩm thu được khoảng 96 g, hiệu suất 46% tính theo axit salixylic.

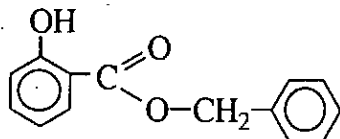
b- Este hoá không tách nước

Quá trình phản ứng không loại nước ra nên lượng axit đặc sử dụng phải nhiều hơn. Cụ thể về tỷ lệ khối lượng cần dùng là:

Axit salixylic : alcol izoamylic : H_2SO_4 = 138 : 220 : 80.

Xử lý hỗn hợp sau phản ứng để lấy sản phẩm tinh hoàn toàn như phương pháp a.

2.3.5. Benzyl salixylat

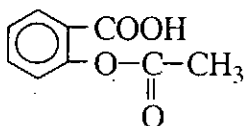


• Benzyl salixylat là chất rắn không màu, nóng chảy ở 23 ÷ 24°C, sôi ở 208°C/26 mmHg, $d = 1,1799$,

có vị ngọt, tan trong rượu theo tỷ lệ 1 : 9.

- Tổng hợp từ axit salixylic và alcol benzylic tương tự như mục 2.3.4.

2.3.6. Tổng hợp axit axetyl salixylic

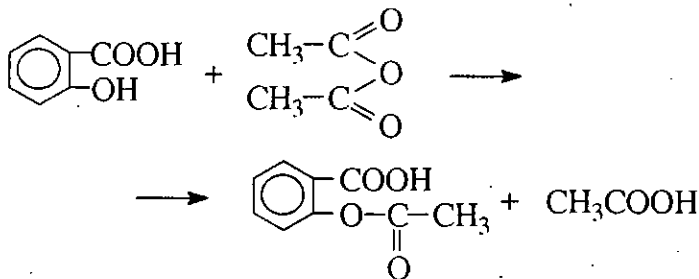


- Axit axetyl salixylic còn gọi aspirin, chất rắn màu trắng, dễ tan trong rượu, ít tan trong nước.

- Sử dụng trong kỹ nghệ dược như chế thuốc hạ sốt, giảm nhiệt, chống viêm.

- Tổng hợp:

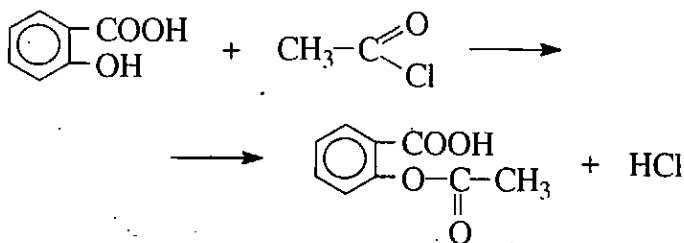
a- Tổng hợp từ axit salixylic và anhydrit axetic



Cho vào bình nón cỡ 1 lít 83 g axit salixylic 127 g anhydrit axetyl và 5 ml H₂SO₄ đậm đặc, khuấy đều và đun cách thủy ở nhiệt độ 60⁰C trong khoảng 20 phút,

sau đó vẫn tiếp tục khuấy và để hỗn hợp nguội dần, sau đó chuyển sang cốc 1 lít có chứa 150 ml nước, khuấy đều và lọc chân không lấy sản phẩm. Sản phẩm thô đem tinh chế lại bằng axit axetic loãng (tỷ lệ 1 : 1) hoặc bằng benzen. Sản phẩm 11 g, hiệu suất 98%.

b- Tổng hợp từ axit salixylic và axetyl clorua



Cho 125 g axit salixylic, 180 g pyridin vào bình cầu cỡ 1 lít có lắp phễu nhỏ giọt đựng 150 g axetyl clorua trên đó có lắp ống đựng CaCl_2 khan. Nhỏ từ từ axetyl clorua từ phễu nhỏ giọt xuống, lắc mạnh và duy trì nhiệt độ không quá 60°C . Khi cho hết axetyl clorua, để nguội và cho tiếp vào 300 ml nước lạnh vào hỗn hợp phản ứng trên, trộn đều, lọc và rửa hết axit và pyridin bằng nước. Làm khô, hiệu suất 110 g ứng với 67,5% tính theo axit.

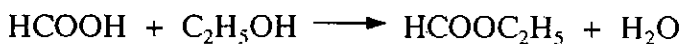
2.3.7. Tổng hợp etyl foocmiat $\text{H-C}(=\text{O})\text{-O-C}_2\text{H}_5$

- Etyl foocmiat là chất lỏng không màu, nhiệt độ

sôi $53 \div 54^{\circ}\text{C}$, $d = 0,9168$, tan ít trong nước (11,8% ở 25°C), tan trong rượu, etc.

- Có mùi thơm dễ chịu. Sử dụng làm dung môi cho các sản phẩm xenluloza, sản xuất vitamin B₁, xà phòng và trong công nghiệp thực phẩm.

- Tổng hợp từ alcol etylic và axit foomic:



a- Dùng xúc tác axit sunfuric đậm đặc

Cho vào bình cầu cỡ 0,5 lít có lắp ống sinh hàn hồi lưu 57,5 g axit foomic 80%, 92 g alcol etylic tuyệt đối và 25 ml H₂SO₄ đậm đặc. Hỗn hợp đun trên bếp cách thủy đến sôi trong 10 giờ. Để nguội tháo bỏ sinh hàn hồi lưu và thế vào đó là thiết bị cất phân đoạn và cất lấy phần sôi ở nhiệt độ $53 \div 54^{\circ}\text{C}$ (có thể lấy tới 60°C).

Phân cất được rót vào phễu chiết và thêm vào 50 ml dung dịch bão hòa Na₂CO₃ lắc mạnh. Để yên sau 10 phút tách bỏ lớp dưới. Lớp este còn lại rửa bằng 50 ml dung dịch NaCl bão hòa lắc mạnh khoảng 10 phút và tách riêng lớp nước ở phần dưới. Este được làm khô bằng 5 ÷ 6 g Na₂SO₄ khan. Sau 1 giờ gạn lấy chất lỏng và cất phân đoạn thu sản phẩm ở $53 \div 54^{\circ}\text{C}$. Hiệu suất 50 ÷ 60 g ứng với 67 ÷ 81% tính theo lý thuyết.

b- Dùng CaCl₂ làm xúc tác

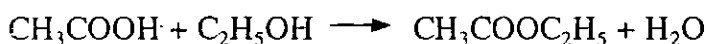
Cho vào bình cầu cỡ 0,5 lít có lắp ống sinh hàn hồi lưu 135 ml (2,3 mol) alcol etylic tuyệt đối, 124 g (2,3 mol) axit foomic 85% và 25g CaCl₂ khan. Đun nóng từ từ trên bếp cách nước và giữ nhiệt độ thích hợp trong khoảng 1 giờ đầu không có chất lỏng thoát ra để đảm bảo cho việc tạo este sau đó tăng nhiệt độ và cất phân đoạn thu hồi phần chất lỏng ở nhiệt độ 53 ÷ 54°C. Để có sản phẩm tinh khiết phần này được xử lý tương tự mục a. Sản phẩm tinh khiết 150 g ứng với hiệu suất 88% tính theo lý thuyết.

2.3.8. Tổng hợp etyl axetat $\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{-O-C}_2\text{H}_5$

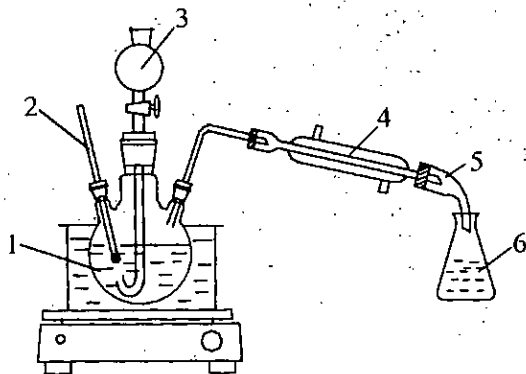
- Etyl axetat là chất lỏng không màu, có mùi thơm hoa quả, sôi ở nhiệt độ 77,5°C, $d = 0,901$, ít tan trong nước (8,5% ở 25°C), tan trong rượu và dung môi hữu cơ.

- Là dung môi rất tốt cho các sản phẩm xenluloza, tơ tằm, cao su clo, chất béo, sơn... Ngoài ra còn dùng trong sản xuất xà phòng thơm và kỹ nghệ hương phẩm.

- Tổng hợp từ alcol etylic, axit axetic và xúc tác H₂SO₄ đặc:



Sơ đồ tổng hợp trình bày trên hình 4.



Hình 4. Sơ đồ tổng hợp etyl axetat:

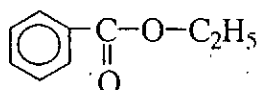
1. Bình phản ứng; 2. Nhiệt kế; 3. Phễu nhỏ giọt;
4. Sinh hàn; 5. Ống sừng bò; 6. Bình hứng sản phẩm.

Cho vào bình cầu 3 cổ cỡ 2 lít 240 ml alcol etylic đã được làm lạnh bằng nước đá từ trước, sau đó thêm từ từ vừa thêm vừa lắc 120 ml H_2SO_4 đậm đặc. Thêm hết axit, lắp sinh hàn, cắm thêm nhiệt kế và phễu nhỏ giọt có đuôi (cắm ngập sâu vào trong chất lỏng) đã chứa đủ hỗn hợp gồm 480 ml alcol etylic và 400 ml axit axetic. Đun cách glycerin, khi nhiệt độ glycerin đạt khoảng $135^{\circ}C$ tức là nhiệt kế trong bình chỉ $115^{\circ}C$ bắt đầu nhỏ hỗn hợp từ phễu nhỏ giọt xuống bình phản ứng sao cho vận tốc nhỏ giọt bằng vận tốc este được chưng ra khỏi bình phản ứng. Trong suốt thời

gian này nhiệt độ trong bình phản ứng vẫn duy trì từ $115 \div 120^{\circ}\text{C}$. Kết thúc phản ứng để nguội bình phản ứng, tháo bỏ ống sinh hàn, nhiệt kế và phễu nhỏ giọt.

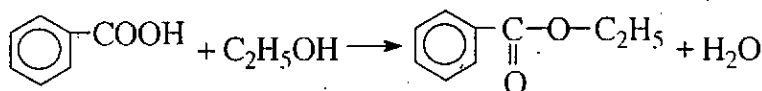
Dung dịch chung ra đem trung hoà bằng dung dịch Na_2CO_3 10% cho đến phản ứng kiềm yếu và dùng phễu chiết tách lấy lớp este ở trên. Lớp này lại được xử lý tiếp với 120 g CaCl_2 trong 200 ml nước để loại rượu dư. Lại chiết lấy lớp este trên và làm khô bằng CaCl_2 khan. Sau 1 giờ gạn bỏ chất rắn, và chuyển vào bình cất, cất phân đoạn thu sản phẩm ở nhiệt độ $76 \div 78^{\circ}\text{C}$ khoảng 350 ml ứng với hiệu suất 65% tính theo lượng axit axetic.

2.3.9. Tổng hợp etyl benzoat



- Etyl benzoat là chất lỏng không màu, sôi ở nhiệt độ $70 \div 71^{\circ}\text{C} / 70 \div 71$ mmHg hay $212 \div 214^{\circ}\text{C}$ ở áp suất khí quyển.

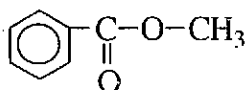
- Tổng hợp từ axit benzoic, alcol etylic và xúc tác axit sunfuric:



Cho vào bình cầu cỡ 0,5 lít có lắp ống sinh hàn

hồi lưu 36,6 g axit benzoic, 100 ml alcol etylic, 12 ml H_2SO_4 đậm đặc và cho thêm vài viên đá bọt. Đun cách thủy bình phản ứng trong 4 giờ. Sau đó thay sinh hàn thuận và chưng rượu dư ra. Để nguội hỗn hợp phản ứng, sau đó thêm vào 200 ml nước lạnh, dùng ete chiết lấy benzoat ra khỏi hỗn hợp. Rửa phần ete thu được bằng dung dịch Na_2CO_3 10% đến phản ứng kiềm yếu, sau rửa lại bằng nước và làm khô bằng $CaCl_2$ khan. Chưng cách thủy loại ete bằng sinh hàn nước, sau thay bằng sinh hàn không khí chưng trực tiếp trên bếp điện thu sản phẩm ở nhiệt độ $210 \div 214^\circ C$ với khối lượng $10 \div 12$ g, ứng với hiệu suất 26%.

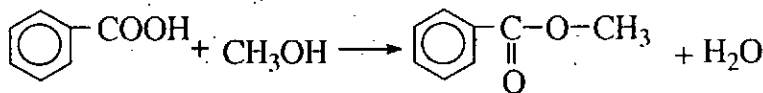
2.3.10. Tổng hợp metyl benzoat



- Metyl benzoat là chất lỏng không màu, sôi ở $199,5^\circ C$, $d = 1,089$, tan trong rượu, không tan trong nước, có mùi dầu ilan.

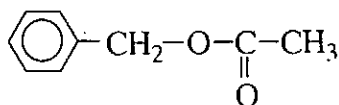
- Dùng trong kỹ nghệ hương phẩm và dung môi cho xenluloza.

- Tổng hợp từ alcol metylic, axit benzoic:



Cho vào bình cầu 0,2 lít có lắp ống sinh hàn hồi lưu 12,2 g axit benzoic, 20 ml alcol metylic tuyệt đối khan và 2 ml H₂SO₄ đậm đặc. Đun sôi hỗn hợp trong 50 phút. Để nguội cho bình phản ứng 75 ml nước lạnh và dùng phễu chiết chiết lấy lớp este ở dưới. Rửa este này bằng 30 ml dung dịch NaOH 50% để tách axit benzoic dư sau bằng 40 ml nước. Làm khô chất lỏng thu được bằng MgSO₄ khan sau đó cất chân không thu sản phẩm ở nhiệt độ 95°C/20 mmHg. Thu được 8 ÷ 9 g sản phẩm ứng với hiệu suất 60%.

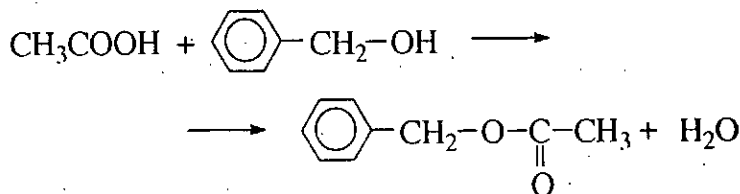
2.3.11. Tổng hợp benzyl axetat



- Benzyl axetat là chất lỏng không màu, mùi hoa nhài, nhiệt độ sôi 214,9°C, $d = 1,056 \div 1,059$, không tan trong nước, tan trong rượu.

- Dùng cho công nghiệp thực phẩm, hương phẩm và kỹ nghệ sơn dầu.

- Tổng hợp từ alcol benzylic và axit axetic với xúc tác H₂SO₄ hoặc oxy hoá toluen trong axit axetic:



a- Este hóa có tách nước

- Tỷ lệ khối lượng các chất:

Alcol benzylic : axit axetic : H_2SO_4 : benzen = 1 : 1,3 : 0,08 : 0,97

- Phương pháp tiến hành tương tự tổng hợp izoamyl axetat (mục 2.3.1, trang 32), nhưng phản ứng tiến hành ở $70^{\circ}C$.

b- Este hoá không tách nước

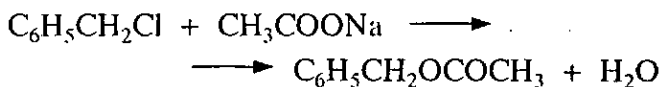
- Tỷ lệ khối lượng các chất: Alcol benzylic : CH_3COOH : H_2SO_4 ($d = 1,84$) = 108 : 90 : 37,8.

Ở đây lượng axit axetic và axit sunfuric sử dụng nhiều hơn so với phương pháp tách nước. Hỗn hợp được khuấy đều và liên tục trong 2 giờ ở nhiệt độ phòng, sau đó để lắng 8 giờ. Cùng với nước axit axetic, axit sunfuric và benzyl axetat ở trạng thái nhũ tương được lắng xuống, lớp trên là benzyl axetat lẫn alcol benzylic. Tách lớp dưới và dùng toluen để trích ly benzyl axetat. Hỗn hợp toluen và benzyl axetat, được rửa nhiều lần bằng nước, làm khô và cất lấy benzyl axetat nguyên chất.

Sử dụng phương pháp này tiện lợi hơn vì không cần thiết bị cấp nhiệt, hiệu suất và chất lượng đều cao hơn và có khả năng sử dụng hết 80% axit axetic so với

lượng đưa vào.

c- Tổng hợp từ natri axetat và benzyl clorua



Cho vào bình cầu cỡ 0,5 lít có lắp ống sinh hàn hồi lưu 6,3 g natri axetat khan và 10 ml anhydrit axetic đậm đặc đun nóng đến tan hết natri axetat sau đó cho tiếp vào bình 6,3 g benzyl clorua. Hỗn hợp đun cách dầu ở nhiệt độ 170°C trong 5 giờ. Để nguội bình phản ứng, hỗn hợp trong bình sẽ đông cứng lại, thêm vào đó 100 ml nước, sau đó cho dần dần lượng dung dịch Na₂CO₃ 10% vào đến phản ứng kiềm yếu (thử bằng giấy quỳ). Chuyển dung dịch vào phễu chiết và chiết lấy benzyl axetat bằng ete. Làm khô bằng khoảng 3 g Na₂SO₄ khan. Sau 1 giờ gạn vào bình cất và cất cách thủy loại ete và cất chân không thu sản phẩm ở 87,5 ÷ 90°C/9 mmHg được 8 g ứng với hiệu suất 80% tính theo benzyl clorua.

d- Dùng pyridin làm xúc tác

Tỷ lệ mol hoá chất sử dụng là:

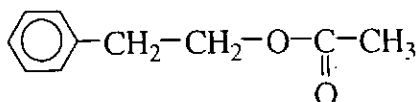
Benzyl clorua : natri axetat : pyridin = 1 : 2,3 : 0,75.

Hỗn hợp được đun nóng ở 110°C trong 3 giờ. Để

ngươi cho thêm nước vào và chuyển vào thiết bị rửa, rửa bằng nước muối, trung hoà bằng Na_2CO_3 và sau lại rửa bằng nước, làm khô và đem cất phân đoạn, hiệu suất đạt tới 90%.

Benzyl axetat tổng hợp theo phương pháp này chất lượng không cao bằng các phương pháp mô tả ở mục a, b, c.

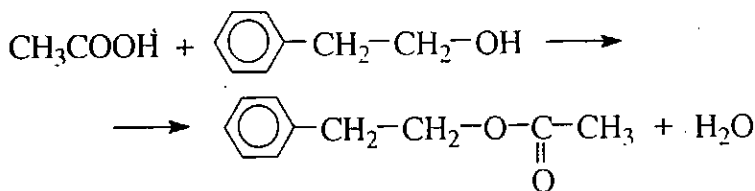
2.3.12. Tổng hợp phenyl etyl axetat



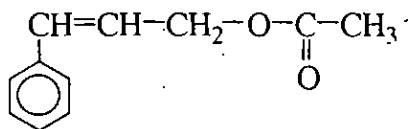
- Phenyl etyl axetat là chất lỏng không màu, nhiệt độ sôi 232°C , $d = 1,038$; không tan trong nước, tan trong rượu; có mùi thơm của mùi mật mợ.

- Từ este này có thể phối ra chất thơm có mùi đào, dứa, cam, hồng... dùng cho xà phòng thơm, nước giải khát.

- Tổng hợp từ alcol phenyl etylic và axit axetic với xúc tác H_2SO_4 tương tự như tổng hợp benzyl axetat:



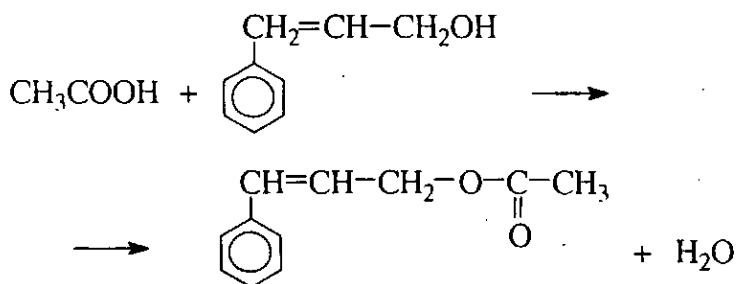
2.3.13. Tổng hợp xinamyl axetat



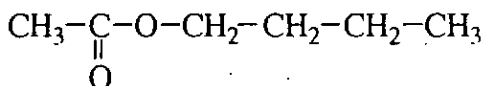
- Xinamyl axetat là chất lỏng có mùi hoa dạ hương.

- Sử dụng pha chế nước hoa, xà phòng và còn dùng làm chất định hương.

- Tổng hợp từ alcol xinamylic và axit axetic tương tự như tổng hợp benzyl axetat. Dung môi sử dụng là toluen. Hiệu suất có thể đạt từ 93 ÷ 95%.



2.3.14. Tổng hợp n-butyl axetat

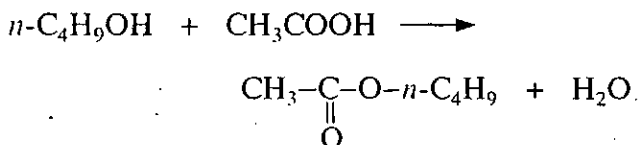


- n-Butyl axetat là chất lỏng không màu; sôi ở

126⁰C; $d = 0,8813$; có mùi thơm hoa quả; không tan trong nước, tan trong dung môi hữu cơ.

- Sử dụng làm dung môi cho sơn, mực in, chất thơm cho công nghiệp mỹ phẩm và thực phẩm.

- Tổng hợp từ alcol *n*-butylic và axit axetic với xúc tác có thể là H₂SO₄; ZnCl₂; CaCl₂; vofatit R hoặc H₃PO₄/C.



a- Dùng xúc tác vofatit

Cho vào bình cầu đáy tròn cỡ 1 lít, có lắp bộ phận tách nước, nhiệt kế và ống sinh hàn hồi lưu (xem mục 2.3.1, trang 32) 148 g (2 mol) alcol *n*-butylic, 60 g (1 mol) axit axetic đậm đặc và 3 g vofatit R (là sản phẩm ngưng tụ phenol và foomaldehyt và natri sunfit sau đó sunfo hoá bằng H₂SO₄ đậm đặc). Lượng xúc tác tối đa sử dụng là 5 ÷ 16% so với lượng axit đem dùng. Đun cách thủy bình phản ứng đến sôi (nhiệt độ 105 ÷ 125⁰C), khi đó hỗn hợp phản ứng gồm *n*-butyl axetat tạo thành, nước và alcol *n*-butylic lấy dư bay hơi và ngưng tụ lại nhờ ống sinh hàn và đọng lại ở bộ phận tách nước. Alcol *n*-butylic, butyl axetat (lớp trên) lại

chảy xuống bình phản ứng, còn nước (lớp dưới) được tách ra. Vận tốc tách nước ở bình hứng cho phép đánh giá quá trình este hoá. Thời gian phản ứng kéo dài 4 ÷ 15 giờ tùy thuộc xúc tác vofatit R. Sản phẩm thu được còn lẫn axit axetic, rượu dư... Chúng cất loại *n*-butyl axetat. Rửa nhiều lần bằng nước, làm khô và cất phân đoạn lấy butyl axetat tinh khiết.

Nếu vofatit mới hoặc mới tái sinh thời gian phản ứng ngắn và hiệu suất có thể đạt tới 99,5%.

b- Xúc tác H_3PO_4

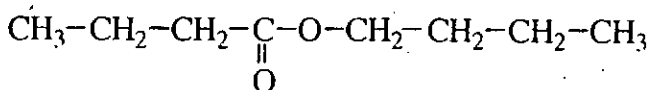
Cách tiến hành như sau: Luyện sơ bộ 35 g than hoạt tính với HNO_3 đặc, rửa bằng nước đến môi trường trung tính và thấm ướt than sau khi xử lý với 60 ml H_3PO_4 . Phản ứng tiến hành tương tự như mục a.

c- Xúc tác $CaCl_2$

Nếu sử dụng xúc tác làm chất hút nước trong quá trình phản ứng thì không cần tách nước. Hỗn hợp rượu, axit và $CaCl_2$ khan được đun cách cát có sinh hàn hồi lưu trong 4 giờ. Sau đó để nguội và chuyển sang bộ phận tách và thêm nước vào, chiết lấy phần trên. Rửa nhiều lần bằng nước sau bằng dung dịch Na_2CO_3 . Sau bằng nước muối, nước và làm khô, cất phân đoạn lấy sản phẩm tinh khiết. Còn phần dưới chứa $CaCl_2$ lại được cô cạn nung và dùng trở lại.

Với các xúc tác trên chúng ta cũng có thể sử dụng để tổng hợp các este khác như propyl axetat, izobutyl izovalerat, etyl *n*-butyrat... và cách tiến hành cũng tương tự như các phần đã trình bày ở trên.

2.3.15. Tổng hợp butyl butyrat



- Butyl butyrat là chất lỏng không màu, mùi hoa quả đặc trưng, nhiệt độ sôi $162 \div 166^\circ\text{C}$, $d = 0,8721$, rất ít tan trong nước, tan tốt trong dung môi hữu cơ.

- Được sử dụng làm dung môi cao cấp, chất thơm cho công nghiệp thực phẩm và hương phẩm.

- Tổng hợp từ alcol *n*-butylic và axit butyric với sự có mặt của H_2SO_4 hoặc oxy hoá trực tiếp *n*-butanol. Phương pháp 1 tương tự như các phương pháp este hoá, ở đây trình bày phương pháp 2: oxy hoá *n*-butanol:



a- Oxy hoá *n*-butanol

Cho vào bình cầu 3 cổ cỡ 1 lít có lắp phễu nhỏ giọt, máy khuấy và nhiệt kế 96 ml nước, 120 ml *n*-butanol. Toàn bộ bình được đặt trong hỗn hợp nước đá - muối ăn. Vừa khuấy vừa làm lạnh và cho từ từ 96

ml H_2SO_4 đậm đặc. Từ phễu nhỏ giọt (chứa 140 g $Na_2Cr_2O_7$ pha trong 80 ml nước) nhỏ từ từ dung dịch này vào hỗn hợp trên, vừa nhỏ vừa khuấy đều và luôn giữ nhiệt độ bình phản ứng trong khoảng $20 \div 30^\circ C$. Sau khi cho hết dung dịch natri bicromat khuấy tiếp 10 phút, bỏ bộ phận làm lạnh ra tiếp tục khuấy tiếp 15 phút nữa. Dung dịch phản ứng được chuyển vào phễu chiết và cho 100 ml nước lạnh vào, lắc mạnh, để yên và chiết lấy phần este ở trên. Phần dưới tiếp tục chiết thêm 2 lần nữa, gộp các phần este lại và rửa 2 lần mỗi lần bằng 50 ml nước lạnh, sau bằng dung dịch Na_2CO_3 10% và lại rửa bằng nước. Làm khô bằng Na_2SO_4 khan và cất phân đoạn lấy sản phẩm từ nhiệt độ $160 \div 156^\circ C$ được 64 ml hiệu suất $60 \div 62\%$ tính theo lượng butanol đưa vào.

Chú ý:

- Vì muối crom hoá trị 3+ có màu xanh nên khi chiết khó quan sát lớp phân cách giữa hai phần.

- Phân cất ở nhiệt độ trên chủ yếu là sản phẩm *n*-butyl butyrat, song còn lẫn alcol *n*-butylic. Để có sản phẩm tinh khiết cần phải cất lại.

b- Tổng hợp butyl butyrat từ dầu fulzel

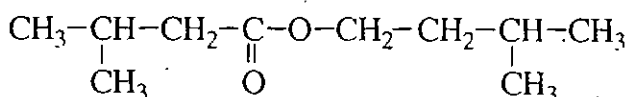
Dầu fulzel là sản phẩm phụ của nhà máy rượu. Nếu cất phân đoạn dầu fulzel ta sẽ thu được khoảng

35 ÷ 40% là alcol izoamylic dùng để sản xuất izoamyl axetat. Phân đoạn lấy từ 115 ÷ 120⁰C chủ yếu là *n*-butanol. Oxy hoá phân cất này tương tự như phân a ta nhận được một hỗn hợp các este chủ yếu là butyl butyrat có mùi thơm hoa quả rất dễ chịu.

Thực nghiệm cho kết quả: Để điều chế 1 lít butyl butyrat cần:

- 4,62 lít phân cất 115 ÷ 120⁰C.
- 2,560 kg Na₂Cr₂O₇.
- 2 lít H₂SO₄; *d* = 1,84.

2.3.16. Tổng hợp izoamyl izovalerat



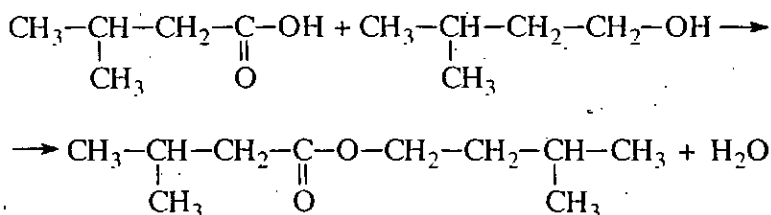
- Izoamyl izovalerat là chất lỏng không màu, có mùi táo đặc trưng (thường gọi dầu táo), nhiệt độ sôi 203,7⁰C ở áp suất khí quyển, *d* = 0,8812, ít tan trong nước, tan trong cồn và dung môi hữu cơ.

- Sử dụng trong công nghiệp thực phẩm (nước giải khát, rượu, bánh kẹo...), công nghiệp mỹ phẩm (chất tẩy rửa tổng hợp, xà phòng thơm, nước gội đầu...) và còn dùng cho hương thuốc lá. Thị trường thế giới hương táo chứa khoảng 10% izoamyl izovalerat.

- Tổng hợp từ alcol izoamylic và axit izovaleric

trong sự có mặt của xúc tác.

Phản ứng:



a- Tổng hợp theo phương pháp tách nước

Sơ đồ phản ứng tương tự tổng hợp izoamyl axetat (mục 2.3.1, trang 32). Cho vào bình cầu cỡ 0,5 lít 100 ml alcol izoamylic, 100 ml axit izovaleric và 5,5 ml H_2SO_4 $d = 1,84$. Đun cách cát ở nhiệt độ 130°C trong 4 giờ. Để nguội hỗn hợp phản ứng và xử lý tương tự như điều chế izoamyl axetat. Cát phân đoạn thu sản phẩm ở nhiệt độ $201 \div 203^\circ\text{C}$ được 54 ml ứng với hiệu suất 59% tính theo lượng axit đưa vào.

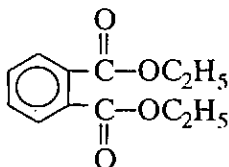
b- Tổng hợp bằng phương pháp điện hoá

Oxy hoá alcol izoamylic bằng dòng điện trong môi trường axit sunfuric. Thực nghiệm cho kết quả: sản xuất 1 lít izoamyl izovalerat cần:

- 2 lít alcol izoamylic.

- 0,3 kg H_2SO_4 $d = 1,84$ kỹ thuật.

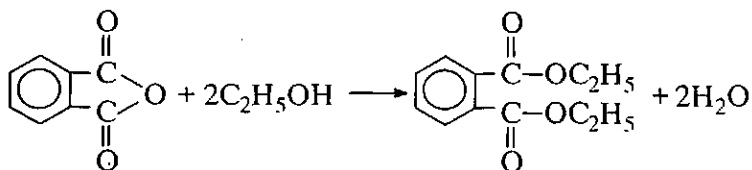
2.3.17. Tổng hợp dietyl phtalat



- Dietyl phtalat là chất lỏng không màu, nhiệt độ sôi $294 \div 296^{\circ}\text{C}$, $d = 1,184$, rất ít tan trong nước (0,1% ở 18°C), tan trong cồn.

- Được sử dụng làm chất hoá dẻo, chất định mùi, trong y tế dùng làm thuốc chữa ghê (DEF).

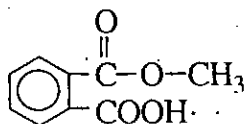
- Tổng hợp từ anhydrit phtalic (chất rắn) và etanol với xúc tác axit sunfuric đậm đặc:



Bình cầu 2 cổ cỡ 0,5 lít có gắn 2 ống: 1 ống sinh hàn hồi lưu và 1 ống sục khí vào tận đáy bình có chứa 20 g anhydrit phtalic, 100 ml alcol etylic tuyệt đối khan. Làm lạnh bình bằng nước đá và sục khí HCl vào (điều chế HCl từ H_2SO_4 đặc và NaCl). Sục cho đến khi hỗn hợp được bão hoà HCl (khoảng $3 \div 4$ g) tiếp đó đun sôi $6 \div 7$ giờ, cất loại etanol dư. Rửa bằng nước

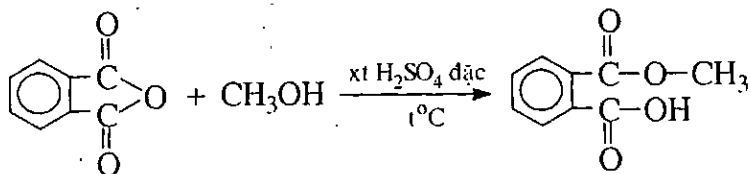
sau đó bằng Na_2CO_3 rắn và tách loại este. Rửa este này bằng nước, làm khô bằng KOH rắn và cất chân không ở $171 \div 173^\circ\text{C} / 12 \text{ mmHg}$. Sản phẩm thu được 14 g hiệu suất 66% tính theo anhydrit phtalic.

2.3.18. Monometyl phtalat



- Monometyl phtalat là chất rắn trắng, nhiệt độ nóng chảy $82 \div 83^\circ\text{C}$.

- Phản ứng:

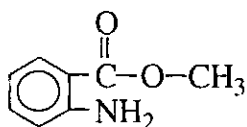


Cho vào bình cầu cỡ 50 ml 7,4 g anhydrit phtalic và 5 ml alcol metylic khan tuyệt đối có lắp sinh hàn hồi lưu và máy khuấy. Đun sôi hỗn hợp trong 2 giờ, sau đó quay ống sinh hàn xuống cất loại metanol dư. Phần còn lại lọc qua bông thủy tinh, rửa phần lọc bằng 30 ml benzen, sau đó bằng ete dầu hoả (phần có nhiệt độ sôi $40 \div 60^\circ\text{C}$) đến thể tích chung 60 ml. Bình được đặt vào chỗ lạnh qua một đêm sau đó lọc lấy kết tủa

Chuẩn bị dung dịch H_3PO_4 10% trong anhydrit axetic. Để yên dung dịch 1 ngày đêm. Cho vào bình cỡ 0,5 lít 100 g linalol sau đó thêm 5 g H_3PO_4 10% đã chuẩn bị ở trên. Cho từ từ 70g anhydrit axetic vào và vừa cho vừa lắc và ngâm vào trong nước để khối phản ứng không quá $40^{\circ}C$. Sau khi cho hết anhydrit axetic để yên bình phản ứng trong 24 giờ. Rửa anhydrit axetic dư bằng nước, trung hoà bằng dung dịch Na_2CO_3 10%, chiết rửa bằng nước, làm khô và cất chân không cho hiệu suất 80% tính theo alcol.

Linalyl axetat cũng có thể điều chế như trên nhưng với xúc tác natri axetat trong dung môi toluen. Tỷ lệ các chất được sử dụng : rượu 1 mol; anhydrit axetic 1,1 ÷ 1,55 mol; natri axetat 5%; toluen 100% tính theo lượng linalol đưa vào.

2.3.20. Metyl antranilat



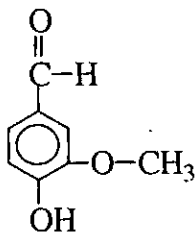
- Metyl antranilat là chất rắn không màu, nhiệt độ nóng chảy $24 \div 25^{\circ}C$, sôi ở nhiệt độ $259,8^{\circ}C$, $d = 1,1630$, rất ít tan trong nước, tan trong dung môi hữu cơ, có mùi hoa bưởi đặc trưng.

- Được sử dụng trong công nghiệp thực phẩm, hương phẩm và trong công nghiệp chế tạo chất màu azo.

- Tổng hợp từ axit antranilic và alcol metylic trong sự có mặt của axit H_2SO_4 đậm đặc.

2.3.21. Tổng hợp vanilin

- Công thức cấu tạo của vanilin:



- Vanilin là chất kết tinh trắng, nóng chảy ở $81,5^{\circ}C$, nhiệt độ sôi $285^{\circ}C$, có hương thơm dễ chịu giống mùi hoa sữa, vanilin tan trong nước cho môi trường axit yếu.

- Vanilin tác dụng với kiềm tạo phenolat, tác dụng với natri bisunfit và với hydroxylamin. Khi cất vanilin dễ bị nhựa hoá nên thường cất dưới áp suất thấp ($125^{\circ}C / 5 \text{ mmHg}$).

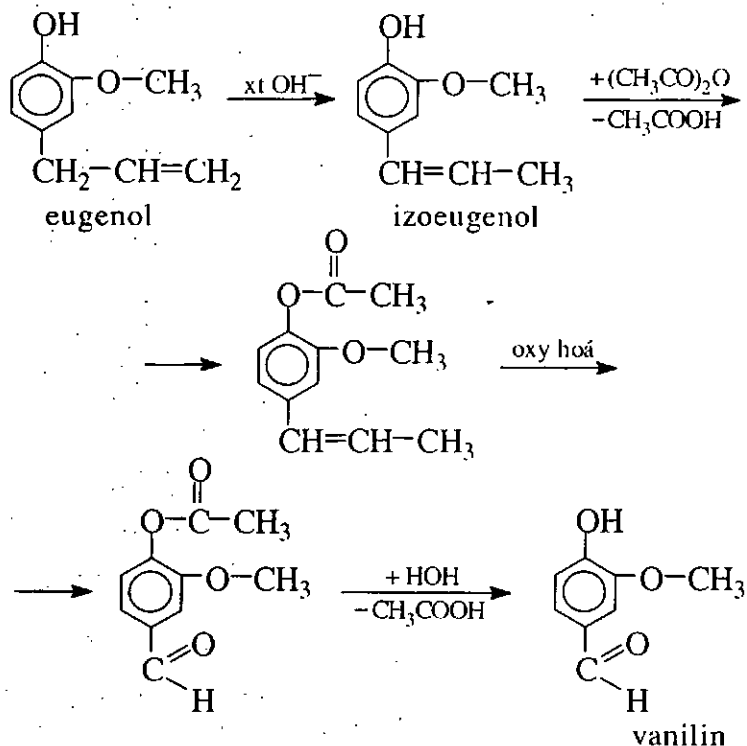
- Là một loại hương liệu quý đắt tiền được sử dụng nhiều để phối thêm vào các hỗn hợp thơm pha

chế rượu mùi, cà phê, cacao, socola, bánh kẹo... và đặc biệt cho kem lạnh. Ngoài ra còn sử dụng cho mỹ phẩm như son bôi môi, phấn xoa mặt... và còn sử dụng trong dược phẩm.

Do vanilin có giá trị lớn về kinh tế nên đã từ lâu các nước đã xây dựng nhiều nhà máy sản xuất vanilin. Ví dụ, 1936 - 1938 hai nhà máy sản xuất vanilin ở Mỹ và ở Canada xuất phát từ dịch thải lignin sunfonat. Ở Việt Nam đã có những công trình nghiên cứu sản xuất vanilin tách từ dịch kiềm thải nhà máy giấy với hiệu suất 18% so với lignin (2,9% so với dịch thải).

Trên thế giới cũng như ở Việt Nam đã nghiên cứu sản xuất vanilin từ eugenol (thành phần chủ yếu trong tinh dầu hương nhu) qua giai đoạn đồng phân hoá trong môi trường kiềm mạnh thành izoeugenol. Điều kiện thích hợp: nhiệt độ 185°C , tỷ lệ $\text{KOH}/\text{eugenol} = 1 : 1$ theo khối lượng với nồng độ KOH 30%, thời gian 30 phút. Giai đoạn tiếp theo là oxy hoá izoeugenol thành vanilin trong môi trường axit và môi trường kiềm với tác nhân oxy hoá nitrobenzen, CuO/SiO_2 có và không có oxy không khí đi qua, hydro peroxit hoặc kali bicromat.

Quá trình thực hiện theo sơ đồ phản ứng như sau:



Sau khi tổng hợp vanilin còn lẫn một số tạp chất làm ảnh hưởng đến hương thơm, do đó cần phải được tinh chế lại. Phương pháp thường sử dụng là cất ở áp suất thấp hoặc theo phương pháp lôi cuốn hơi nước. Một phương pháp cho hiệu quả là chưng cất vanilin thô ở nhiệt độ $110 \div 115^\circ\text{C}$ bằng hơi nước quá nhiệt (Liên Xô cũ). Ở Nhật Bản sử dụng than hoạt tính để hấp phụ vanilin hoà tan 1% trong dung dịch NaOH 10%.

Chương 3

SẢN XUẤT MỘT SỐ TỔ HỢP THƠM, NƯỚC HOA VÀ NƯỚC THƠM

3.1. Vài nét chung về hỗn hợp thơm

Để có một hỗn hợp thơm có hương vị đặc trưng dùng cho thực phẩm, mỹ phẩm, thuốc lá... các nhà sản xuất không dùng một chất (thường được gọi là đơn hương) mà thông thường là một tập hợp nhiều chất, có khi tới hàng trăm chất (thường gọi là tổ hợp thơm). Hỗn hợp các chất này tạo ra một mùi hương vừa êm dịu vừa đặc trưng. Đây là một bí quyết của các nhà sản xuất để tạo ra loại sản phẩm đặc trưng chiếm lĩnh trên thị trường, phù hợp được thị hiếu của người tiêu dùng.

Tuy nhiên về nguyên tắc trong một tổ hợp thơm chủ đạo thường bao gồm chất thơm (đơn hương chủ đạo), chất kích hương, chất định hương, dung môi và đôi khi có những chất phụ (chất phụ trợ) khác.

Người làm công tác “phối hương” cũng phải được đào tạo và phải có nhiều kinh nghiệm thì mới có những đơn pha chế “hoàn hảo”.

Nhưng cũng nên lưu ý tổ hợp thơm sau khi được phối từ các chất tinh khiết phải lưu lại một thời gian ít nhất 8 ÷ 10 ngày trong một dụng dịch để đồng nhất mùi hương và xét xem có sự biến đổi không, có kết tủa, đục hay biến mùi... Cũng cần chú ý không khí, ánh sáng, nhiệt độ... cũng làm biến mùi thơm điển hình. Khi sản phẩm đã được ổn định rồi mới được xuất xưởng.

3.2. Các nguyên liệu

Để sản xuất các tổ hợp thơm, nước hoa và nước thơm cần dùng các nguyên liệu sau:

- Chất thơm: tạo hương thơm đặc trưng cho sản phẩm, thường là đơn hương, tổ hợp thơm, dung dịch ngậm...

- Alcol etylic: thường dùng loại cồn trên 96⁰ dùng làm dung môi hoà tan chất thơm và sát trùng. Thông thường dùng loại cồn đã khử các aldehyt và alcol metylic.

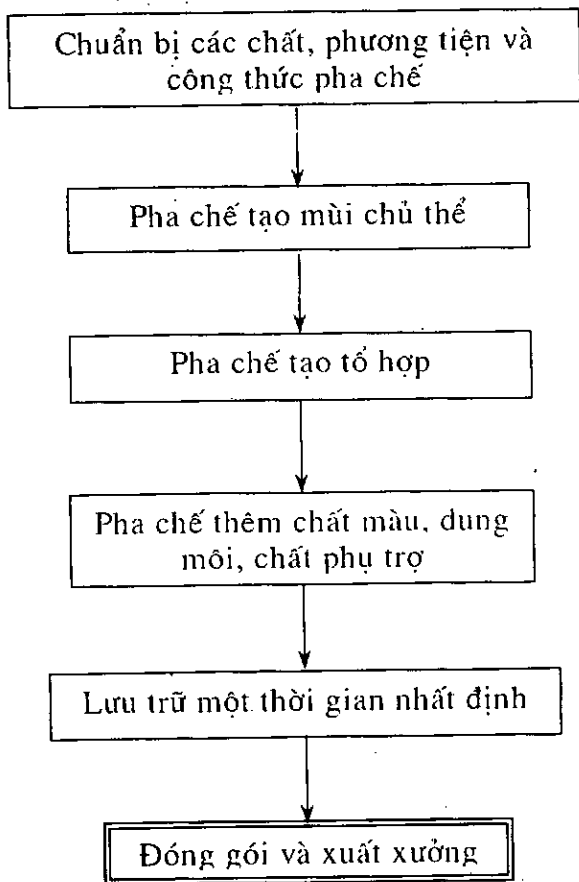
- Nước tinh khiết.

- Chất màu để tạo màu cho sản phẩm.

- Chất phụ trợ khác.

3.3. Các bước tiến hành pha chế

Để tiến hành sản xuất một tổ hợp thơm, nước hoa, nước thơm... chúng ta cần thực hiện theo các bước sau:



3.4. Sản xuất một số tổ hợp thơm

Sau đây xin giới thiệu một số thực đơn pha chế tổ hợp thơm.

Phần lớn tổ hợp thơm này dùng cho thực phẩm:

1. Tổ hợp thơm hương mơ

1- Etyl salixylat	20 ml
2- Amyl butyrat	10 ml
3- Etyl valerat	50 ml
4- Este ocnantyllic	20 ml
5- Clorofoc	10 ml
6- Glyxerin tinh khiết	40 ml
7- Côn tuyệt đối	1000 ml

2. Tổ hợp thơm hương dứa

1- Aldehyt C ₈ tinh khiết	10 ml
2- Etyl butyrat	50 ml
3- Amyl butyrat	100 ml
4- Glyxerin trung tính	40 ml
5- Clorofoc tinh khiết	10 ml
6- Côn tuyệt đối	10 ml

3. Tổ hợp thơm hương chuối

1- Amyl axetat	40 ml
----------------	-------

2- Benzyl axetat	40 ml
3- Amyl butyrat	8 ml
4- Etyl butyrat	8 ml
5- Vanilin	4 g
6- Côn 90 độ	1000 ml

4. Tổ hợp thơm hương hoa anh đào

1- Aldehyt C ₈	10 ml
2- Etyl axetat	50 ml
3- Axit benzoic	10 g
4- Etyl benzoat	50 ml
5- Este ocnantylíc	10 ml
6- Glyxerin	30 ml
7- Côn tuyệt đối	1000 ml

5. Tổ hợp thơm hương chanh

1- Axit xucxinic	15 g
2- Axit tactric	100 g
3- Aldehyt C ₈	20 ml
4- Metyl antranilat	0,25 ml
5- Etyl axetat	100 ml
6- Glyxerin tinh khiết	50 ml
7- Clorofooc	10 ml
8- Tinh dầu chanh	100 ml

9- Aldehyt octylic pha loãng 1/10	0,5 ml
10- Côn tuyệt đối	1000 ml

6. Tổ hợp thơm hương lưu

1- Etyl benzoat	10 ml
2- Amyl axetat	10 ml
3- Côn ngâm vani 1/10	100 ml
4- Côn ngâm cochenill 1/51	400 ml
5- Etyl axetat	25 ml
6- Etyl foocmiat	10 ml
7- Axit tactric	15 g
8- Aldehyt C ₈	10 ml
9- Glyxerin trung tính	40 ml
10- Côn tuyệt đối	1000 ml

7. Tổ hợp thơm hương táo

1- Amyl valerat	100 ml
2- Etyl axetat	10 ml
3- Axit tactric	10 g
4- Clorofooc	10 ml
5- Aldehyt tinh khiết	25 ml
6- Glyxerin	40 ml
7- Côn tuyệt đối	100 ml

8. Tổ hợp thơm hương mạn

1- Aldehyt tinh khiết	50 ml
2- Etyl axetat	50 ml
3- Etyl butyrat	15 ml
4- Etyl foocmiat	10 ml
5- Xyclohexamyl butyrat	2 ml
6- Glyxerin tinh khiết	80 ml
7- Cồn tuyệt đối	1000 ml

9. Tổ hợp thơm hương nhỏ

1- Aldehyt C ₈ tinh khiết	20 ml
2- Este etyl ocnantic	92 ml
3- Etyl foocmiat	92 ml
4- Axit xucxinic	30 ml
5- Clorofooc tinh khiết	20 ml
6- Tinh dầu cặn rượu vang	8 ml
7- Glyxerin tinh khiết	1000 ml
8- Cồn tuyệt đối	1000 ml

10. Tổ hợp thơm hương lê

1- Amyl axetat	100 ml
2- Etyl axetat	50 ml
3- Glyxerin	100 ml
4- Cồn tuyệt đối	1000 ml

11. Tổ hợp thơm hương đào

1- Etyl butyrat	50 ml
2- Este etyl ocnantic	30 ml
3- Etyl valerat	50 ml
4- Alcol amylic	20 ml
5- Aldehyt C ₈ tinh khiết	20 ml
6- Etyl foocmiat	50 ml
7- Etyl axetat	50 ml
8- Este etyl benzoic	10 ml
9- Glyxerin trung tính	50 ml
10- Côn tuyệt đối	1000 ml

12. Hương thuốc lá

a- Tinh dầu định hương	5,6 g
Aro vanilin	4,86 g
Vanilin	2,80 g
Aldehyt xinamic	3,3 g
Geraneol	0,8 g
Tinh dầu hổ phách	2,4 g
Glyxerin	40 g
Côn 96 ⁰	500 g

Hoặc có thể phối theo cách sau:

b- Tinh dầu hồi	0,1 g
Axit phenyl axetic	24 g
Etyl vanilin	12 g
Metyl phenyl axetat	0,75 g
Aldehyt xinamic	0,2 g
Caramen	0,1 g
Propylen glycol	900 g

13. Hương hồ đào dùng cho bánh kẹo

Dầu hồi	25 g
Dầu định hương	50 g
Dịch ép từ vỏ cam	150 g
Dịch ép từ vỏ chanh	250 g
Vanilin	125 g
Axit axetic	10 g
Axit butyric	25 g
Natri butyrat	25 g
Cồn tuyệt đối	500 g

14. Tổ hợp thơm hương hoa hồng

Tổ hợp thơm này dùng để pha nước hoa và nước thơm.

Trong 1000 phần được phân chia như sau:

1- Geraniol	400 phần
2- Werol	200
3- Tinh dầu hoa hồng	100
4- Alcol phenyl etylic	90
5- Tinh dầu geran (đã loại tecpen)	60
6- Alpha ionol	40
7- Geranyl axetat	35
8- Rodinyl foocmiat	20
9- Eugenol	10
10- Linalol	15
11- Tinh dầu ilis lỏng	10
12- Xạ hương xeton	8
13- Aldehit undexylic	2
14- Aldehit lauric (C ₁₂)	2
15- Vanilin	7
16- Nonyl aldehit	1

15. Tổ hợp thơm hương hoa huệ

Thường sử dụng cho nước hoa và thành phần phân bố như sau:

1-	Linalol	200
2-	Nhựa banzam Peru	100
3-	Tinh dầu Ylăng-Ylăng	100
4-	Xynanyl foocmiat	100
5-	Benzyl axetat	70
6-	Geraniol	70
7-	Tinh dầu hoa huệ	50
8-	Helio tropin	50
9-	Nerol	50
10-	Etyl benzoat	50
11-	Metyl salixylat	40
12-	Izoèugenol	30
13-	Metyl antranilat	20
14-	Aldehyt alpha amyl xinamic	20
15-	Rodinyt butyrat	30
16-	Xạ hương ambro	10
17-	Nhựa labdanum	10

3.5. Sản xuất một số tổ hợp thơm từ dịch ép, dịch pha và dịch ngâm

3.5.1. Một vài nét khái quát chung

Từ xưa các chất thơm đều được lấy từ thiên nhiên, nhưng ngày nay tinh dầu tổng hợp chiếm ưu thế vì giá thành rẻ hơn. Tuy nhiên các chất thơm có nguồn gốc tự nhiên có hương êm dịu, hấp dẫn nên có giá trị kinh tế cao. Chính vì thế ngày nay các nhà phối hương thường kết hợp chất thơm có nguồn gốc tự nhiên với chất thơm tổng hợp.

Chất thơm có nguồn gốc tự nhiên là các tinh dầu mà chương I chúng ta đã đề cập đến. Trong thành phần của chất thơm thiên nhiên thường gặp là các aldehyt, tuy hàm lượng không lớn nhưng lại có hương đặc trưng ví dụ aldehyt *n*-octylic ($C_7H_{15}CHO$), aldehyt *n*-nonylic ($C_8H_{17}CHO$) có trong tinh dầu chanh, sau đó là các este của alcol và axit hữu cơ.

Một số cơ sở chưa có hoặc không có điều kiện sản xuất tinh dầu người ta lấy từ dịch hạt như dịch cafe ép từ cafe, dịch dứa ép từ dứa quả, dịch vỏ chanh lấy từ vỏ chanh, dịch hoa bưởi lấy từ hoa bưởi... cũng như dịch ngâm để chế một số tổ hợp thơm.

Nước pha được sản xuất dựa trên nguyên lý dùng

alcol etylic nồng độ trên 96% để hoà tan một số cấu tử thơm với hàm lượng tương đối ít hoặc rất ít trong một số loại nhựa thơm, tinh dầu khó tan và các chất định hương ví dụ nhựa cây bồ đề, xạ hương động vật, nhựa cây sồi, nhựa benzoic... Thường để quá trình hoà tan tốt chất thơm trong rượu thường hâm nóng $50 \div 60^{\circ}\text{C}$ và có khuấy nhẹ.

Dung dịch ngâm cũng là dịch chiết bằng alcol etylic các chất thơm có nguồn gốc thực vật cũng như động vật nhưng thời gian ngâm tương đối lâu (rượu thuốc, rượu rắn...). Ví dụ, sử dụng 3 kg xạ hương trộn 3 kg glyxerin cho vào 100 kg alcol etylic và ngâm trong 3 tháng.

Nguyên liệu cho dung dịch ngâm đều có nguồn gốc thực vật hay động vật, ví dụ, nguồn gốc thực vật như các rễ, thân và lá cây có mùi thơm, các loại gỗ có nhựa thơm như cánh kiến trắng, banzam, banzam Peru, gỗ trầm hương..., nguồn gốc động vật như xạ hương, xibet, ambro, hạch hải ly... Các nguyên liệu này thường được cắt nhỏ tạo điều kiện tiếp xúc bề mặt lớn với cồn và tạo điều kiện cho cồn thấm sâu và thường duy trì nhiệt độ $30 \div 35^{\circ}\text{C}$. Có thể ngâm một lần hay nhiều lần. Dịch ngâm trước khi đem sử dụng phải qua lọc, có khi phải tẩy màu (nếu có màu tối) bằng than hoạt tính.

Nước pha, dung dịch ngâm thu được có thể sử dụng ngay để pha chế nước hoa, nước thơm hoặc phối vào các tổ hợp thơm.

3.5.2. Sản xuất một số tổ hợp thơm từ dịch ép, nước pha và dung dịch ngâm

1- Tổ hợp thơm hương cafe

Sản xuất dịch cafe: lấy 0,13 kg bột cafe, 0,3 l nước cất và 50 ml cồn 96^o cho vào bình cầu có lắp ống sinh hàn hồi lưu đun nhẹ 80^oC trong vòng 15 phút. Lọc lấy phần lỏng, bã ép thật khô và chiết tiếp bằng hỗn hợp cồn - nước. Dịch thu được pha thành 1 lít và sử dụng để phối hương.

1. Dịch cafe	1000 g
2. Etyl foocmiat	14 g
3. Xycloten	7 g
4. Diaxetyl	2 g
5. Thional	0,8 g
7. Propylen glycol	700 g

2- Tổ hợp thơm hương dứa

Sản xuất dịch dứa: Dứa chín đều, gọt sạch vỏ, bỏ hết mắt thái nhỏ. Lấy 100 g dứa này ngâm trong 500 ml cồn 96^o trong 1 giờ, dùng vải vắt lấy dịch. Phần bã

rửa lại vài lần bằng nước cất mỗi lần 150 ml. Nước này gộp lại phần lỏng ở trên và cất vào bình kín. Phần bã trộn với men rượu gạo (lượng sử dụng bằng 1/2 so với lượng dùng cho ủ gạo) và giữ ở nhiệt độ $40 \div 50^{\circ}\text{C}$ (mùa đông 3 ngày, mùa hè 2 ngày) sau đó đổ ngập nước xâm xấp và ủ thêm 1 ngày nữa. Sau đó cho vào bình cất chung lấy phần lỏng đến 90°C . Phần này gộp với dịch trên, pha thành dung dịch khoảng $1 \div 1,2$ lít và sử dụng làm dịch pha để phối hương.

Trộn đều các cấu tử:

Etyl izovalerat	190 g
Etyl propionat	80 g
Etyl butyrat	180 g
Anlyl heptanat	140 g
Anlyl capronat	100 g
<i>n</i> -Butyl axetat	100 g
Allyl xyclohexyl propionat	60 g
Allyl phenoxy axetat	10 g
Izoamyl axetat	20 g
Dịch ép từ vỏ chanh	40 g

Sau đó trộn với 600 g dịch dứa ở trên cùng với 200 g propylen glycol.

Quá trình trên cho ta tổ hợp thơm hương dứa.

Tiến hành tương tự như trên với các dịch ép khác nhau ta có thể tạo ra tổ hợp thơm hương chanh, hương bưởi, hương mận, hương cacao v.v...

3- Sản xuất nước hoa và nước thơm

Nước hoa - nước thơm là một chế phẩm của nhiều tinh dầu thơm gộp lại, các nhà sản xuất thường nghiên cứu các công thức pha chế riêng đặc hiệu cho sản phẩm của mình. Sau đây giới thiệu một số đơn pha chế:

a. Nước hoa cologne:

Nước cất hoa hồng	50 ml
Tinh dầu chanh	6 ml
Tinh dầu đinh hương	0,1 ml
Tinh dầu hạt nho	0,1 ml
Tinh dầu húng đỏ	0,5 ml
Tinh dầu thanh yên	0,4 ml
Tinh dầu bergamot	6 ml
Tinh dầu oải hương	1 ml
Tinh dầu húng tây	0,5 ml
Etyl axetat	0,5 ml
Cồn xạ hương thiên nhiên 1%	0,6 ml
Cồn cánh kiến Thái Lan 1/10	10 ml

Cồn long diêu hương 7% 5 ml

Nước cất 50 ml

Pha cồn 90⁰ thành 1 lít nước hoa.

b. Nước hoa cologne hài hoà theo hệ số bay hơi của các tinh dầu:

Tinh dầu bergamot 5 ml

Tinh dầu chanh 12,5 ml

Tinh dầu hương thảo 0,75 ml

Tinh dầu oải hương 3,0 ml

Tinh dầu húng đỏ 1,0 ml

Tinh dầu thanh yên 1,0 ml

Rhodinol 0,4 ml

Cồn xạ hương Việt Nam 1% 2,0 ml

Cồn cánh kiến Thái Lan 1/10 10 ml

Cồn long diêu hương 1% 5 ml

Pha cồn 90⁰ thành 1 lít nước hoa.

c. Nước hoa cologne Nga:

Cumarin 0,5 g

Exalton 0,02 g

Tinh dầu chanh 5,0 g

Tinh dầu oải hương 2,0 g

Tinh dầu húng tây 0,5 g

Tinh dầu chanh lá cam	2,0 g
Tinh dầu neroli nhân tạo	0,5 g
Tinh dầu cỏ lúc fáp	0,5 g
Tinh dầu bergamot	5,0 g
Tinh dầu thanh yên nhân tạo	2,5 g
Côn cánh kiến Thái Lan 1/10	10,0 g
Côn rễ ilis 1/5	25 g
α - ionon trắng pha loãng 1/10	20 g
Cylamen aldehyt Giv	0,5 g
Côn hạt vòng vang 1/5	50 g
Nước cất hoa cam	50 g

Dùng côn 90⁰ pha thành 1 lít nước hoa.

d. Nước hoa cologne diệt côn trùng, bọ chét và chống muỗi:

Dùng 2 g cao hoa cúc mềm khử trùng pha vào 1 lít nước hoa cologne 80⁰.

e. Một số đơn pha chế nước hoa, nước thơm có mùi hoa:

Để có các loại nước hoa, nước thơm có hương nhài, hương hoa linh lang và hoa tử đinh hương chúng ta có thể phối theo các thành phần trong bảng 1.

Bảng 1. Thành phần pha chế một số loại nước hoa - nước thơm

Thành phần nước hoa, nước thơm	Tỷ lệ tổ hợp thơm trong nước hoa, nước thơm (%)					
	Hương nhài		Hương hoa linh lang		Hoa tử đinh hương	
	Nước hoa	Nước thơm	Nước hoa	Nước thơm	Nước hoa	Nước thơm
Dung dịch ngâm xạ hương.	2,0	1,2	2,5	1,0		
Tổ hợp thơm hương hoa nhài	6,0	2,8				
Tổ hợp thơm hương hoa linh lang			6,0	2,5		
Tổ hợp thơm hương hoa tử đinh hương					7,0	4,0
Nước tinh khiết	22,0	31,0	26,0	37,5	30,0	36,0
Alcol etylic tinh khiết	70	65	65,5	59	63	60
Tổng cộng	100	100	100	100	100	100

Bảng 2. Các hằng số đặc trưng của các chất thơm

STT	Các chất	Nhiệt độ sôi (°C)	Chiết suất (n)	Khối lượng riêng (g/cm ³)	Độ tan	Mùi
1	2	3	4	5	6	7
1	Axit axetyl salixylic	137÷138	-	-	ít	
2	Benzyl axetat	214,9	1,056	1,5020	Không	Hoa nhài
3	Benzyl salixylat	208/26mmHg	1,1749	1,5790	Không	Nhựa benzan
4	<i>n</i> -Butyl axetat	126,3	0,8813	1,3951	ít	Mùi quả
5	<i>n</i> -Butyl propionat	146	0,8756	1,3892	ít	Mùi quả
6	<i>n</i> -Butyl butyrat	166,4	0,8721	1,14049	ít	Mùi quả
7	Butyl phenyl axetat	141/18mmHg	0,9910	1,488	Không	Mùi mật
8	Dietyl oxalat	185,4	1,0785	1,4101	ít	Mùi mật
9	Dietyl phtalat	294÷296	1,181	1,5030	0,1%/18°C	Mùi mật
10	Etyl benzoat	212÷214				
11	Etyl propionat	99,1	0,8846	1,3844	2,5%/15°C	Chuối

1	2	3	4	5	6	7
12	Etyl foocmiat	54,3	0,9168	1,3597	11,8/25°C	
13	Etyl axetat	77,15	0,9010	1,3719	8%/25°C	Quả
14	Etyl salixylat	231÷234	1,1362	1,5251	Không	
15	Izoamyl izovalerat	203,7	0,8812	-	Ít	Táo
16	Izobutyl izobutyrat	148,7	0,856	1,1535	0,07%/18°C	Quả
17	Izobutyl benzoat	237	0,9896	-	Không	Ilang
18	Izobutyl propionat	1,138	0,8687	1,3975	Không	Quả
19	Izobutyl salixylat	259	1,064	-	Không	Nhựa benzan
20	Izobutyl phenyl axetat	-	0,984	1,4860	Không	Mùi mật
21	Linalyl axetat	220	0,9178	-	không	Cam
22	Izoamyl axetat	142	0,872	1,400	2%/25°C	Chuối
23	Izoamyl benzoat	262	0,9925	1,493	Không	Xạ hương
24	Izoamyl butyrat	184,8	0,882	-	0,054/50°C	
25	Metyl benzoat	199,5	1,089	1,140	Ít	Dầu ilan
26	Metyl antranilat	259,8	1,1630	-	Ít	Hoa bưởi

MỤC LỤC

LỜI TỰA	3
---------	---

LỜI GIỚI THIỆU	4
----------------	---

Chương 1	
CHẤT THOM TỰ NHIÊN	7

1.1. Vài nét đặc trưng về tinh dầu	7
1.2. Nguyên tắc sản xuất tinh dầu từ nguyên liệu thiên nhiên	9
1.3. Một số phương pháp sản xuất tinh dầu	11
1.3.1. Sản xuất bằng phương pháp trích ly	11
1.3.2. Sản xuất bằng phương pháp chưng cất	12
1.3.3. Sản xuất bằng phương pháp cơ học	14
1.3.4. Xử lý tinh dầu thô	15
1.4. Sản xuất tinh dầu thông dụng	17
1.4.1. Sản xuất tinh dầu từ các loại hoa	17
1.4.2. Sản xuất tinh dầu cam, chanh, quýt, bưởi	19
1.4.3. Sản xuất tinh dầu sả, hương nhu, bạc hà	22
1.4.4. Sản xuất tinh dầu hồi	24
1.4.5. Sản xuất tinh dầu màng tang	24
1.4.6. Giới thiệu sản xuất một số tinh dầu khác	26

Chương 2

CHẤT THƠM TỔNG HỢP

29

2.1. Vài nét đặc trưng về este	29
2.2. Sơ đồ và các giai đoạn sản xuất este	30
2.3. Tổng hợp các este	32
2.3.1. Tổng hợp izoamyl axetat	32
2.3.2. Tổng hợp metyl salixylat	36
2.3.3. Tổng hợp etyl salixylat	39
2.3.4. Tổng hợp izoamyl salixylat	39
2.3.5. Tổng hợp benzyl salixylat	41
2.3.6. Tổng hợp axit axetyl salixylic	42
2.3.7. Tổng hợp etyl foocmiat	43
2.3.8. Tổng hợp etyl axetat	45
2.3.9. Tổng hợp etyl benzoat	47
2.3.10. Tổng hợp metyl benzoat	48
2.3.11. Tổng hợp benzyl axetat	49
2.3.12. Tổng hợp phenyl etyl axetat	52
2.3.13. Tổng hợp xinamyl axetat	53
2.3.14. Tổng hợp <i>n</i> -butyl axetat	53
2.3.15. Tổng hợp butyl butyrat	56
2.3.16. Tổng hợp izoamyl izovalerat	58
2.3.17. Tổng hợp dietyl phtalat	60
2.3.18. Tổng hợp monometyl phtalat	61

2.3.19. Tổng hợp linalyl axetat	62
2.3.20. Tổng hợp metyl antranilat	63
2.3.21. Tổng hợp vanilin	64

Chương 3

SẢN XUẤT MỘT SỐ TỔ HỢP THƠM, NƯỚC HOA VÀ NƯỚC THƠM 67

3.1. Vài nét chung về hỗn hợp thơm	67
3.2. Các nguyên liệu	68
3.3. Các bước tiến hành pha chế	69
3.4. Sản xuất một số tổ hợp thơm	70
1. Tổ hợp thơm hương mơ	70
2. Tổ hợp thơm hương dứa	70
3. Tổ hợp thơm hương chuối	70
4. Tổ hợp thơm hương hoa anh đào	71
5. Tổ hợp thơm hương chanh	71
6. Tổ hợp thơm hương lựu	72
7. Tổ hợp thơm hương táo	72
8. Tổ hợp thơm hương mận	73
9. Tổ hợp thơm hương nho	73
10. Tổ hợp thơm hương lê	73
11. Tổ hợp thơm hương đào	74
12. Hương thuốc lá	74

13. Hương hồ đào dùng cho bánh kẹo	75
14. Tổ hợp thơm hương hoa hồng	76
15. Tổ hợp thơm hương hoa huệ	77
3.5. Sản xuất một số tổ hợp thơm từ dịch ép, dịch pha và dịch ngâm	78
3.5.1. Một vài nét khái quát chung	78
3.5.2. Sản xuất một số tổ hợp thơm từ dịch ép, nước và dung dịch ngâm	80
1- Tổ hợp thơm hương cafe	80
2- Tổ hợp thơm hương dứa	80
3- Sản xuất nước hoa và nước thơm	82
a. Nước hoa cologne	82
b. Nước hoa cologne hài hoà theo hệ số bay hơi của các tinh dầu	83
c. Nước hoa cologne Nga	83
d. Nước hoa cologne diệt côn trùng, bọ chét và chống muỗi	84
e. Một số đơn pha chế nước hoa, nước thơm có mùi hoa	84

PGS, TS VĂN ĐÌNH ĐỆ

**SẢN XUẤT CHẤT THƠM
THIÊN NHIÊN
TỔNG HỢP**

Chịu trách nhiệm xuất bản: PGS, TS TÔ ĐĂNG HẢI
Biên tập: **KIM ANH**

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
70 Trần Hưng Đạo, Hà Nội

In 1500 cuốn, khổ 13 x 19cm tại Nhà in KH & CN
Giấy phép xuất bản: 792-19/XB-QLXB cấp ngày 17/7/2002
In xong và nộp lưu chiểu tháng 10/2002