

Research on the Preparation Process of Beverage Grade Ortho Aminobenzamide

Huayi Huang Qing Hu Yaning Miao Enqin Rong Yutian Shao*

School of Materials and Chemical Engineering, Chuzhou University, Chuzhou, Anhui, 239000, China

Abstract

Ortho aminobenzamide is currently the only substance approved for use as a residual AA scavenger in beverage grade PET materials. The paper takes the industrial production process of beverage grade ortho aminobenzamide as the research object, selects indigo carmine anhydride as the main reaction raw material, screens the feeding sequence, ammonia source type and dosage, reaction temperature, reaction solvent type, mixed solvent ratio and dosage, as well as the number of times the mother liquor is used. Quality and technical indicators such as purity, yield, and Hunter whiteness of ortho aminobenzamide are used. The optimal process conditions were ultimately explored, which involved using industrial ammonia water with a mass concentration of 26% to 28% as the ammonia source, followed by the addition of indigo carmine first and then the ammonia source, and using a mixture of water and dichloromethane as the reaction solvent. The optimal reaction temperature was 20 °C, and the maximum number of solvent applications was 3 times. At this time, the yield of ortho aminobenzamide was higher than 85%, the purity was not less than 99.9%, and the Hunter whiteness was 80, fully meeting the quality requirements of beverage grade ortho aminobenzamide.

Keywords

o-aminobenzamide; PET packaging materials; deodorants; indigo anhydride; process condition

饮品级邻氨基苯甲酰胺制备工艺的研究

黄华恹 胡晴 苗雅宁 戎恩芹 邵玉田*

滁州学院材料与化学工程学院, 中国·安徽·滁州 239000

摘要

邻氨基苯甲酰胺是目前唯一被批准用作饮品级PET材料中残留AA清除剂的物质。论文以饮品级邻氨基苯甲酰胺的工业生产工艺为研究对象,选择靛红酸酐作为主要反应原料,筛选了加料顺序、氨源种类及其用量、反应温度、反应溶剂种类、混合溶剂配比及其用量,以及母液的套用次数等条件,以邻氨基苯甲酰胺的纯度、收率及亨特白度等为质量技术指标。最终探索出了最佳工艺条件,即质量浓度为26%~28%的工业氨水作为氨源、采用先加靛红酸酐后加氨源的加料顺序,以水与二氯甲烷等体积混合物作为反应溶剂,最佳反应温度为20℃,最大溶剂套用次数为3次,此时,邻氨基苯甲酰胺的收率高于85%,纯度不低于99.9%,亨特白度80,完全满足饮品级邻氨基苯甲酰胺的质量要求。

关键词

邻氨基苯甲酰胺; 饮品包材; 除臭剂; 靛红酸酐; 工艺条件

1 引言

聚对苯二甲酸乙二醇酯 (polyethylene terephthalate, PET) 材料兼具优异的力学性能和光学性能, 用其制作的聚

酯类饮料瓶较玻璃瓶更轻便、安全、易保存。随着饮品市场新产品的蓬勃发展, 近些年蒸馏水和碳酸汽水的 PET 材质包装瓶市场增长很迅猛, 2018 年以来, 中国聚酯 PET 行业热度持续提高, 产能增速达近 10%。虽然公众普遍认为 PET 是比较安全的食品接触材料, 但事实上, 在合成和加工过程中因 PET 聚合物热降解而生成的残留乙醛 (AA), 这些残留乙醛 (AA) 会迁移到饮料中, 引起饮料的异味^[1]。比如瓶装水, 消费者希望它有“清爽”的口味, 无法接受 AA 所发出的水果味。AA 在水中的味阈值是 10~20ppb, 要求瓶料胚中 AA 的浓度就是 1~2ppm。欧洲框架法规 1935/2004^[2] 或美国联邦食品、药品和化妆品法案^[3] 第 3 条中都要求食品的感官特性不受包装材料的影响, 所以乙醛的存在使得包装材料不符合法规要求。

【基金项目】滁州学院校级科研启动基金 (项目编号: 2020qd07); 滁州市指导计划项目 (项目编号: 2021ZD026); 滁州市科技成果转化奖补项目 (项目编号: 2022KJ27)。

【作者简介】黄华恹, 女, 中国安徽芜湖人, 在读本科生。

【通讯作者】邵玉田, 男, 中国安徽淮南人, 博士, 讲师, 从事药物合成工艺学研究。

众多研究表明通过向聚合物中添加清除剂的方式对去除残留 AA 体现出操作方便、持久性去除能力强等优点^[4-6]。为了降低 PET 瓶中的乙醛迁移,邻氨基苯甲酰胺(CAS:88-68-6)是目前唯一被批准用作乙醛清除剂的物质。根据欧洲塑料法规 10/2011^[7],邻氨基苯甲酰胺适用于 SML 为 50 μg/L 的水和饮料的瓶子。邻氨基苯甲酰胺也被美国食品接触通告第 137 号中批准作为聚酯饮料瓶中乙醛的清除剂^[8],中国 GB9685—2016《食品接触材料及制品用添加剂使用标准》中规定邻氨基苯甲酰胺的 SML 为 0.05mg/kg^[9]。美国俄亥俄州 Aven Lake 的 PolyOne(普立万)公司推出 FDA 认可批准的食品包装用聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)新型助剂

OnCap AA,可有效去除饮品级 PET 制品的游离 AA,并指出其有效成分是含量 99.9% 的邻氨基苯甲酰胺、亨特百度 80 以上。

目前,用作饮品 PET 包装瓶 AA 清除剂的邻氨基苯甲酰胺生产工艺报道很少,缺乏稳定工艺参数^[10-13]。基于现状,论文以靛红酸酐作为主要原料,研究了不同氨(胺)源、溶剂、温度、加料顺序等反应条件对邻氨基苯甲酰胺合成工艺进行系统研究,以期解决现有工艺生产邻氨基苯甲酰胺存在产品纯度低、亨特白度不达标、生产过程难以操控等不足,以满意的收率针对性地合成了饮品级邻氨基苯甲酰胺。邻氨基苯甲酰胺的合成如图 1 所示。

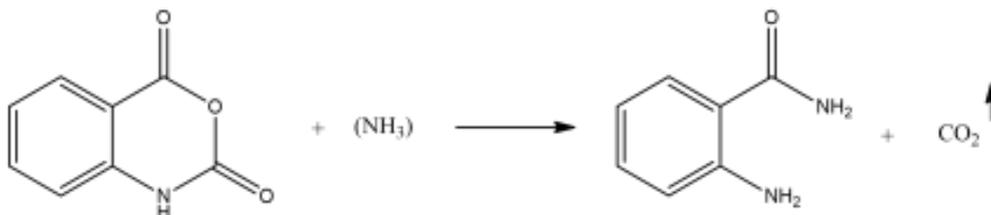


图 1 邻氨基苯甲酰胺的合成

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

实验试剂如表 1 所示。

表 1 实验试剂一览表

| 名称 | 规格 | 厂家信息 |
|------|---------|-----------------|
| 靛红酸酐 | 99% | 上海阿拉丁生化科技股份有限公司 |
| 氨水 | 26%~28% | 上海阿拉丁生化科技股份有限公司 |
| 碳酸氢铵 | 99% | 上海阿拉丁生化科技股份有限公司 |
| 二氯甲烷 | AR | 上海阿拉丁生化科技股份有限公司 |
| 乙腈 | AR | 上海阿拉丁生化科技股份有限公司 |

仪器信息如表 2 所示。

表 2 仪器信息一览表

| 名称 | 型号 | 厂家信息 |
|-------------------------|------------------|---------------|
| Cole-parmer 数字显型磁力加热搅拌器 | SPH-300 | 广州市赛拓仪器科技有限公司 |
| 高效液相色谱仪 | 1260 Infinity II | 安捷伦科技有限公司 |
| 真空干燥箱 | DZF6050 | 上海一恒科学仪器有限公司 |
| 德国赛多利斯电子分析天平 | BSA124S | 上海佳宜电子科技有限公司 |
| 全自动亨特白度计 | WSD-3C | 北京康光光学仪器有限公司 |

2.2 实验步骤

①先加靛红酸酐后加氨。

将靛红酸酐、溶剂加入三口烧瓶,开启搅拌;在一定温度下,分批加入氨,搅拌至靛红酸酐反应完全;降温至 15℃以下,抽滤,滤饼用去离子水漂洗至中性;60℃烘干,

得到白色邻氨基苯甲酰胺产品。

②先加氨后加靛红酸酐。

将氨、溶剂加入三口烧瓶,开启搅拌;在一定温度下,分批加入靛红酸酐,搅拌至靛红酸酐反应完全;降温至 15℃以下,抽滤,滤饼用去离子水漂洗至中性;60℃烘干,得到白色邻氨基苯甲酰胺产品。

3 结果与讨论

3.1 加料顺序对反应结果的影响

表 3 展示了加料顺序对邻氨基苯甲酰胺技术指标,即产率、纯度以及亨特白度的影响。由图数据可知,在其他条件相同的时候,先加靛红酸酐后加氨,或先加氨后加靛红酸酐,所得产品的技术指标几乎一致,所得邻氨基苯甲酰胺产品的纯度均高于 99%、收率 86% 以上,且亨特白度均为 83。同时,在实验过程中,两种加料方式对应的体系均很平稳,无明显泡沫堆积,甚至冲料现象。因此,在本实验中,加料顺序不是造成产品技术指标呈现巨大波动的主要因素。为减少研究工作量,后续实验均采用先加靛红酸酐后加氨的加料顺序。

表 3 加料顺序对反应结果的影响

| 序号 | 加料顺序 | 邻氨基苯甲酰胺技术指标 | | |
|----|-----------|-------------|-------|------|
| | | 纯度 | 收率 | 亨特白度 |
| 1 | 先加靛红酸酐后加氨 | 99.9% | 86.9% | 83 |
| 2 | 先加氨后加靛红酸酐 | 99.8% | 86.1% | 83 |

注:靛红酸酐(0.1mol)、氨水(0.4mol)、水(48.9g)/二氯甲烷(48.9g)、20℃。

3.2 氨源对反应结果的影响

表4分别给出了改变氨源,即浓度26%~28%的工业氨水和碳酸氢铵,对产品邻氨基苯甲酰胺技术指标的影响结果。结果表明,相比碳酸氢铵,采用氨水作为氨源时产品邻氨基苯甲酰胺的技术指标整体略好,尤其是亨特白度高了两个点。同时,投料时,固体碳酸氢铵往往需要采用人工或航吊比较麻烦,而液体氨水更易于采用管道投料,通过简易流量计就可以完美实现投料速率和总投料量。因此,本工艺中选择浓度26%~28%的工业氨水作为氨源。

表4 氨源对实验结果的影响

| 序号 | 氨源 | 邻氨基苯甲酰胺技术指标 | | |
|----|------|-------------|-------|------|
| | | 纯度 | 收率 | 亨特白度 |
| 1 | 碳酸氢铵 | 99.8% | 85.3% | 81 |
| 2 | 氨水 | 99.9% | 86.9% | 83 |

注:靛红酸酐(0.1mol)、氨(0.4mol)、水(48.9g)/二氯甲烷(48.9g)、20℃。

3.3 物料比对反应结果的影响

改变氨与靛红酸酐的物料比对所得产品邻氨基苯甲酰胺技术指标的变化结果如表5所示,由表中数据可知,随着所用氨与靛红酸酐的摩尔比的逐步增大,产品纯度和亨特白度并无显著变化,且在研究的范围范围内邻氨基苯甲酰胺亨特白度均高于80、即满足饮品包材所需的质量技术要求。同时,随着所用氨与靛红酸酐的摩尔比的逐步增大,但产品收率呈现较为明显的减少趋势。其原因可能是氨量的逐步增大导致体系pH的增加,继而引起产品在水中的溶解度的增大、导致产品收率下滑。因此,综合考虑产品技术指标均处于最佳值时,选择n氨:n靛红酸酐的比例为4:1为最佳条件。

表5 物料比对实验结果的影响

| 序号 | n(氨):n(靛红酸酐) | 邻氨基苯甲酰胺技术指标 | | |
|----|--------------|-------------|-------|------|
| | | 纯度 | 收率 | 亨特白度 |
| 1 | 2:1 | 99.7% | 86.2% | 82 |
| 2 | 4:1 | 99.6% | 86.9% | 83 |
| 3 | 6:1 | 99.9% | 85.5% | 83 |
| 4 | 8:1 | 99.8% | 83.2% | 83 |

注:靛红酸酐(0.1mol)、水(48.9g)/二氯甲烷(48.9g)、20℃。

3.4 温度对反应结果的影响

表6展示了反应温度对产品邻氨基苯甲酰胺技术指标的影响结果。随着反应温度由50℃逐步降低至20℃,产品纯度由99.4%增加到99.9%、产品收率由88.9%降低到86.9%、产品亨特白度则由68增加到83;进一步将反应温度降至10℃后,产品纯度和亨特白度均未呈现明显变化、但产品收率则进一步降低至81.9%。由此可见,反应温度对产品纯度、收率和亨特白度均有明显影响,且对产品亨特白度影响极为明显,当反应温度高于20℃时,虽然产品纯度

和收率均较好,但亨特白度均明显低于80、即产品质量不能满足饮品包材所需的质量技术要求。从节约能源和保证产品技术指标均为优先考虑,论文实验选择20℃为最佳反应温度。

表6 温度对反应结果的影响

| 序号 | 反应温度 | 邻氨基苯甲酰胺技术指标 | | |
|----|------|-------------|-------|------|
| | | 纯度 | 收率 | 亨特白度 |
| 1 | 50℃ | 99.4% | 88.9% | 65 |
| 2 | 40℃ | 99.4% | 88.7% | 71 |
| 3 | 30℃ | 99.6% | 87.5% | 75 |
| 4 | 20℃ | 99.9% | 86.9% | 83 |
| 5 | 10℃ | 99.9% | 81.9% | 84 |

注:靛红酸酐(0.1mol)、氨(0.4mol)、水(48.9g)/二氯甲烷(48.9g)。

3.5 溶剂种类对反应结果的影响

在其他条件均相同时,研究了反应溶剂种类变化对产品邻氨基苯甲酰胺技术指标的影响(表7)。综合分析表7数据可知,在本论文研究的条件范围内,所得产品的纯度均较好、均在99%以上,但收率和亨特白度呈现了较为明显的不同。采用单一溶剂时,所得产品邻氨基苯甲酰胺的亨特白度均达不到饮品包材所需要的技术指标,而采取混合溶剂时,所得产品邻氨基苯甲酰胺的亨特白度均高于80,满足饮品包材的质量需求。进一步综合考虑收率指标,最终选择水:二氯甲烷混合溶剂作为最佳反应溶剂。

表7 溶剂种类对反应结果的影响

| 序号 | 反应溶剂 | 邻氨基苯甲酰胺技术指标 | | |
|----|------------|-------------|-------|------|
| | | 纯度 | 收率 | 亨特白度 |
| 1 | 水 | 99.4% | 83.1% | 78 |
| 2 | 乙腈 | 99.4% | 70.3% | 72 |
| 3 | 二氯甲烷 | 99.6% | 87.5% | 77 |
| 4 | 水:乙腈=1:1 | 99.9% | 77.3% | 84 |
| 5 | 水:二氯甲烷=1:1 | 99.9% | 86.9% | 83 |

注:靛红酸酐(0.1mol)、氨(0.4mol)、溶剂(97.8g)、20℃。

3.6 溶剂比对反应结果的影响

溶剂配比对邻氨基苯甲酰胺技术指标的影响结果如表8所示。对比表中数据值可知,增加混合溶剂中水的比例有利于提高产品收率、但会导致产品纯度和亨特白度下降而不满足饮品包材所需要的技术指标。而增加混合溶剂中二氯甲烷的比例,则可以有效保证产品的纯度和亨特白度均满足饮品包材所需要的技术指标、但收率明显降低。造成上述现象的可能原因是,混合溶剂中水的比例增加导致杂质析出量增大、继而造成产品技术指标下降;相反,增大混合溶剂中二氯甲烷的用量,则使得绝大部分杂质溶于二氯甲烷而不会析出,有效保证的产品的纯度和亨特白度指标,但由于二氯甲烷不但会溶解杂质、同样也会溶解邻氨基苯甲酰胺,因此,造成产品邻氨基苯甲酰胺的收率下降。综合考虑,则选择混合溶剂中水与二氯甲烷的体积比为1:1为最优条件。

表 8 溶剂配比对反应结果的影响

| 序号 | m(水) : m(二氯甲烷) | 邻氨基苯甲酰胺技术指标 | | |
|----|----------------|-------------|-------|------|
| | | 纯度 | 收率 | 亨特白度 |
| 1 | 1 : 1 | 99.9% | 86.9% | 83 |
| 2 | 2 : 1 | 99.2% | 88.5% | 76 |
| 3 | 1 : 2 | 99.9% | 84.7% | 81 |

注: 靛红酸酐(0.1mol)、氨(0.4mol)、溶剂为水与二氯甲烷的混合物(97.8g)、20℃。

3.7 溶剂用量对反应结果的影响

表 9 展示了改变溶剂用量对邻氨基苯甲酰胺技术指标的影响。表中现象及数据结果表明在所研究的三个条件下, 所得产品的纯度均为 99.9%、亨特白度均高于 80, 即增加溶剂用量对产品纯度和亨特白度没有明显影响。但随着溶剂用量由 3 : 1 增大到 9 : 1, 产品收率呈现明显的下降。可能原因是溶剂量增大后、产品被溶解量也随之增加, 造成产品收率下降。因此, 溶剂用量为靛红酸酐质量 3 倍为最佳, 此时所得邻氨基苯甲酰胺的纯度和白度均合格且收率最高。

表 9 溶剂用量对反应结果的影响

| 序号 | m(溶剂) : m(靛红酸酐) | 邻氨基苯甲酰胺技术指标 | | |
|----|-----------------|-------------|-------|------|
| | | 纯度 | 收率 | 亨特白度 |
| 1 | 3 : 1 | 99.9% | 88.3% | 83 |
| 2 | 6 : 1 | 99.9% | 86.9% | 83 |
| 3 | 9 : 1 | 99.9% | 80.7% | 84 |

注: 靛红酸酐(0.1mol)、氨(0.4mol)、溶剂为水与二氯甲烷等质量混合物、20℃。

3.8 溶剂套用次数对反应结果的影响

通过将反应溶剂套用是减少废液排放、提升产品成效比和市场竞争力的有效途径之一。论文在上述研究基础上, 研究了溶剂套用实验。套用实验是以上一批反应结束的母液作为反应底液, 根据损失量进行补加新的溶剂, 并保证每一批套用实验的溶剂与靛红酸酐的质量比均为 3 : 1。

由表 10 数据可知, 当套用次数在 3 次及其以内的时候, 产品的纯度和亨特白度均满足饮品包材所需要的技术指标, 同时, 产品收率达到 92.0%。进一步地, 随着套用次数的增加, 产品收率依然在增大、但增加的幅度已不是很显著; 同时, 产品的纯度和亨特白度均降低至饮品包材所需要的技术指标以下。由此可见, 通过反复套用母液, 可以增大产品收率, 但兼顾饮品包材对本产品的质量指标要求, 在本研究条件内的最大套用次数为 3 次。

论文以饮品级邻氨基苯甲酰胺的工业生产工艺开发为研究对象, 选择靛红酸酐作为主要反应原料, 筛选了加料顺序、氨源种类及其用量、反应温度、反应溶剂种类、混合溶剂配比及其用量, 以及母液的套用次数等条件, 综合考量了饮品级邻氨基苯甲酰胺的纯度、收率及亨特白度等质量技术指标。最终探索出了最佳工艺条件, 即质量浓度为 26%~28% 的工业氨水作为氨源、采用先加靛红酸酐后加

氨源的加料顺序、以水与二氯甲烷等体积混合物作为反应溶剂、最佳反应温度为 20℃、最大溶剂套用次数为 3 次, 此时, 邻氨基苯甲酰胺的收率高于 85%、纯度不低于 99.9%、亨特白度 80, 完全满足饮品级邻氨基苯甲酰胺的质量要求。

表 10 溶剂套用次数对反应结果的影响

| 序号 | 套用次数 | 邻氨基苯甲酰胺技术指标 | | |
|----|------|-------------|-------|------|
| | | 纯度 | 收率 | 亨特白度 |
| 1 | 1 | 99.9% | 89.7% | 83 |
| 2 | 2 | 99.9% | 90.9% | 83 |
| 3 | 3 | 99.9% | 92.0% | 82 |
| 4 | 4 | 99.7% | 93.6% | 80 |
| 5 | 5 | 99.4% | 94.1% | 77 |

注: 靛红酸酐(0.1mol)、氨(0.4mol)、水(48.9g)/二氯甲烷(48.9g)、20℃。

参考文献

- 赵镭, 韦存茜, 吴亚平, 等. 液相色谱串联质谱法测定聚对苯二甲酸乙二醇酯矿泉水瓶中邻氨基苯甲酰胺迁移量[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(15): 5309-5312.
- Commission regulation (EU) No 1935/2004[Z].
- FDA, Food and Drug Administration, 2015. 21 CFR 174[Z].
- MARK R, Atlanta, GA(US). Process for reduction of acetaldehyde and oxygen in beverages contained in polyester-based packaging[P]. US6569479, 2003.
- MARK R, Atlanta, GA(US). Method to decrease aldehyde content in polyolefin products[P]. US6632874, 2003.
- MARK R, Atlanta, GA(US). Method to decrease the acetaldehyde content of melt-processed polyesters[P]. US6274212, 2001.
- Commission regulation (EU) No 10/2011 [Z].
- Food contact notification (FCN) No. 137, US Food and Drug Administration [Z]. 2001.
- GB9685—2016 食品安全国家标准食品接触材料及制品用添加剂使用标准[S].
- Staiger R P, Wagner E C. ISATOIC ANHYDRIDE. II. REACTIONS OF ISATOIC ANHYDRIDE WITH AMMONIA[J]. The Journal of Organic Chemistry, 2002, 13(3).
- WANG G L, CHEN X L, DENG Y Y, et al. Synthesis and Nematicidal Activities of 1,2,3-Benzotriazin-4-one Derivatives against Meloidogyne incognita[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2015, 63:6883-6889.
- CHENG R, GUO T J, DAISY Z N, et al. One-pot Synthesis of quinazolinones from anthranilamides and aldehydes via p-toluenesulfonic acid catalyzed cyclocondensation and phenyliodine diacetate mediated oxidative dehydrogenation[J]. Synthesis, 2013, 45:2998-3006.
- 杨莎, 李晓花, 杜漠, 等. 2-氨基苯甲酰胺衍生物的合成与应用[J]. 化学与生物工程, 2024, 41(4): 60-63.