

①
99, 15(2)
49-51

八角茴香油和肉桂油的臭氧化反应研究

Study on Ozonized Reaction of Star Anise Oil and Cinnamonic Oil

S 789.5
TQ656

易封萍 邹德正[✓] 李飘英 李伟光 刘雄民 李统茂
Yi Fengping Zou Dezheng Li Piaoying Li Weiguang Liu Xiongmin Li Tongmao

(广西大学工业测试实验中心 南宁 530004)

(Industrial Testing and Experimental Centre, Guangxi Univ., Nanning, 530004)

摘要 八角茴香油和肉桂油的臭氧化反应过程受反应控制, 传质的影响很小; 八角茴香油与臭氧反应 6 h, 反应已基本完全 (95%), 茴香醛含量 54.48 (GC%); 再延长反应时间, 茴香醛产量反而下降。肉桂油与臭氧反应 13.6 h, 反应也基本完全 (96%)。肉桂醛含量 0.34 (GC%)。

关键词 臭氧化反应 反应控制 茴香醛 苯甲醛

中图分类号 S 789.5; S 789.1

肉桂油 八角, 茴香油

Abstract The ozonized reaction processes of star anise oil and Cinnamonic oil were controlled by reaction, and were influenced less by mass transfer. The reaction of star anise oil with ozone completed 95% after six hours reaction, and obtained 54.48 (GC%) of anisaldehyde which decreased with reaction time being longer. The reaction of Cinnamonic oil with ozone completed 96% after 13.6 hours reaction, and obtained 0.34 (GC%) of benzaldehyde, and it is no meaningful of increasing reaction time.

Key words ozonized reaction, reaction control, Anisaldehyde, Benzaldehyde

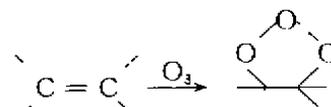
八角茴香油和肉桂油是广西特有的自然植物资源, 他们经过臭氧化深加工后可以制得茴香醛和苯甲醛。茴香醛和苯甲醛都属于高附加值产品。茴香醛广泛用于配制梔子、紫丁香、葵花等花香型香精。苯甲醛被广泛用于食品、口香糖、药物制品、牙膏、烟草专业香料工业中。臭氧常用来氧化不饱和烯烃化合物, 然后分解生成两个较小的分子——醛、酮或醇。由于臭氧化反应非常迅速, 即使在极其温和的条件下双键也能定量地开裂。臭氧化反应在我国合成香料工业中尚未普及。本文旨在通过研究含不饱和双键的八角茴香和肉桂油的臭氧化反应过程, 掌握其反应机理, 确立最佳的工艺条件, 提高反应的效率和深加工产品的附加价值, 为工业化生产提供理论依据。

1 反应原理

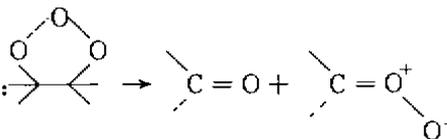
Rieche 认为臭氧化反应是分 3 步进行的反应历程^[1]:

1997-12-30 收稿, 1998-04-17 修回。

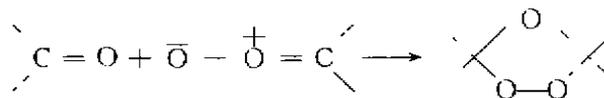
(1) 烯烃化合物经臭氧化反应生成初生臭氧化物:



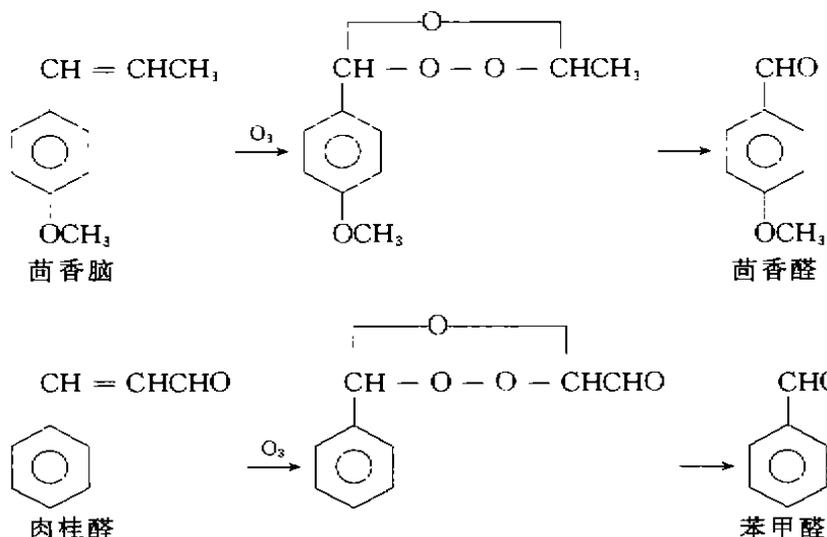
(2) 初生臭氧化物分解成羰基化合物和羰基氧化物:



(3) 羰基氧化物加成到羰基化合物上, 生成臭氧化物:



臭氧化方法应用于八角茴香油和肉桂油的反应如下:



2 实验

2.1 仪器及实验装置

XFZ-5B (I) 型 O_3 发生器, 清华大学仪器设备厂; KF-2 型低温浴槽, 辽宁省辽阳市恒温仪器厂; 自制鼓泡反应器, 日本岛津 GC-16A 气相色谱仪进行反应跟踪分析。气相色谱仪为日本岛津 GC-16A, 带有氢焰离子化检测器和 C-R3A 微机处理系统。使用 SE-54 毛细管柱 (25 m × 0.25 mm)。

2.2 气相色谱分析条件

程序升温 80°C (保持 1 min) $\xrightarrow{3^\circ\text{C}/\text{min}}$ 200°C 。载气为氮气, 柱内流量约 0.5 mL/min。汽化室和检测器温度均保持在 250°C , 分流比约 1:80, 进料量 0.3 μL 。

2.3 反应及检测

将八角茴香油 (或肉桂油) 和所需溶剂按一定比例配溶后, 移入自制鼓泡反应器中, 置于低温浴槽中预冷 10 min。为减少副反应及依据臭氧化反应条件, 反应温度控制在 0°C 左右。开启臭氧发生器制臭氧, 将臭氧直接通入鼓泡反应器中, 进行臭氧化反应。每隔一段时间取一次样, 样品送入分析室用日本岛津 GC-16A 气相色谱仪进行分析及反应跟踪研究。

3 结果与讨论

3.1 八角茴香油的臭氧化反应

八角茴香油与臭氧的反应，实验结果如表1所示。从表1看出，随着反应时间的增加，反应物茴香脑的含量逐渐减少，而产物茴香醛的含量逐渐增加。当反应时间达6h时，茴香脑已基本上反应完全，此时反应已完成95%。再延长反应时间，产物茴香醛的含量反而减少。可见反应时间并非越长越好，而是存在一最佳值。这与理论上计算值也相符^[2]。

3.2 肉桂油与臭氧的反应

肉桂油与臭氧的反应，实验结果如表2所示。从表2可知，随着反应时间的增加，反应物肉桂醛的含量逐渐减少，而产物苯甲醛的含量逐渐增加。当反应时间达13.6h时，肉桂醛含量(GC%)仅有0.34，已基本上反应完全，反应已完成96%，再延长反应时间意义不大。所以肉桂油的臭氧化反应也存在一最佳值，和理论上计算值^[2]相符。

3.3 肉桂油的臭氧化反应过程

为了进一步考察肉桂油与臭氧反应过程，研究其臭氧化是受反应控制还是传质控制，实验中我们在鼓泡反应器中增加多层金属网做挡板以增强传质效果，仍然按前面实验，每隔一段时间取样，进行色谱跟踪反应分析。实验结果见表3。

比较表2和表3可知，反应完成95%以上所需臭氧化反应时间相差不大。即我们意图采用金属网做挡板来提高气液非均相反应的效率并不明显，并没有达到增强传质的效果。因此我们认为：臭氧化反应受反应控制，受传质的影响很小。

4 结论

(1) 八角茴香油及肉桂油的臭氧化反应过程是受反应控制的，传质的影响很小。

(2) 八角茴香油和肉桂油进行臭化反应可以得茴香醛和苯甲醛，反应的选择性好，转化率高，所得产品茴香醛和苯甲醛的纯度高，臭氧化反应时间存在一最佳值，具有工业化前景，也为工业化生产提供了理论基础。

表1 八角茴香油与臭氧反应结果

反应时间 (h)	茴香脑含量 (GC%)	茴香醛含量 (GC%)
0	94.07	1.76
1.5	72.12	17.22
3	41.86	33.34
4.5	14.45	48.35
6	0.51	54.48
7.5	0.48	49.14

表2 肉桂油与臭氧反应结果

反应时间 (h)	肉桂醛含量 (GC%)	苯甲醛含量 (GC%)
0	80.46	1.07
2	69.25	8.25
4	56.08	15.48
5.6	48.35	27.85
7.6	35.75	40.88
9.6	20.02	49.17
11.6	5.86	60.55
13.6	0.34	64.83
15	0.05	66.01

表3 肉桂油的臭氧化反应过程研究结果

反应时间 (h)	肉桂醛含量 (GC%)	苯甲醛含量 (GC%)
0	82.47	1.18
2	74.23	5.29
4	57.39	16.91
6	47.01	28.08
8	32.57	41.91
10	15.74	59.89
11	7.07	63.88

参考文献

- 1 Kuczkowski R L. The structure and mechanism of formation of ozonides. Chem Soc Rev, 1992, 79~83.
- 2 易封萍, 李伟光, 刘雄民等. 天然肉桂油臭氧化制取苯甲醛. 精细化工, 1996, (6): 32~34.

(责任编辑: 黎贞崇 蒋汉明)