

苯乙烯、茴脑与肉桂醛的臭氧化反应竞争性研究^{*}



梁红军, 刘雄民^{*}, 李伟光, 易封萍, 李飘英

(广西大学 工业测试实验中心, 广西 南宁 530004)

LIANG H J

摘 要: 以苯乙烯为参照物, 采用气相色谱跟踪肉桂醛与苯乙烯、茴脑与苯乙烯以及肉桂醛、苯乙烯和茴脑 3 种化合物的混合物的臭氧化竞争性反应, 得出此 3 种化合物的反应活性由大到小的顺序为茴脑、苯乙烯、肉桂醛; 利用膜模型理论进一步求出肉桂醛、茴脑与参照物苯乙烯的反应速率常数比为 0.055 和 25.6, 相应的反应速率常数分别为 $720 \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ 和 $3.33 \times 10^5 \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。

关键词: 肉桂醛; 苯乙烯; 茴脑; 臭氧化反应

中图分类号: TQ 655

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2002)01-0039-04

中国肉桂油和八角茴香油是经济价值很高的天然香料。其中肉桂油的主要成分是肉桂醛, 八角茴香油的主要成分是茴脑, 它们除直接用于香精香料外, 还可通过臭氧化深加工得到具有更高经济附加值的天然苯甲醛、大茴香醛等产品。刘雄民等人在上述资源臭氧化深加工工艺方面已取得了一定的进展^[1~4]。但有关肉桂醛、茴脑的反应动力学研究尚未见报道, 这给臭氧化工艺的设计与优化带来困难。肉桂醛和茴脑均为苯烯烃类物质, 为了考察它们在反应过程中的动力学特性, 本实验选择了苯烯烃的母体苯乙烯作为参照物, 通过比较肉桂醛、茴脑与苯乙烯的反应竞争性, 得出肉桂醛和茴脑的相对反应速率常数大小, 为臭氧化工艺设计提供了必要的动力学参数, 同时对 3 种化合物上各基团的影响进行了讨论。

1 实验仪器和药品

1.1 实验仪器

XFZ-5B 型臭氧发生器, 鼓泡反应器, KF-2 型恒温浴槽; 液相溶质浓度分析采用日本岛津生产的 GG-16A 型气相色谱仪。

1.2 实验试剂

苯乙烯: 广州化学试剂二厂试剂, 质量分数 $\geq 99\%$; 肉桂醛: 上海松江分厂试剂, 质量分数 $\geq 98\%$; 茴脑: 经结晶提纯, 质量分数 $\geq 99\%$; 无水乙醇: 广西师范学院化学试剂厂; 氧气: 南宁市化工集团公司, 体积分数 $\geq 99.5\%$; 其他药品均为分析纯试剂。

2 实验方法及其结果

2.1 实验方法

* 收稿日期: 2001-04-06

基金项目: 广西自然科学基金资助项目(桂科自 9912018); 广西科技攻关项目(桂科攻 9817033)

作者简介: 梁红军(1976-), 男, 广西梧州人, 工学硕士, 研究方向为精细化工。

* 通讯联系人。

以苯乙烯为参照物,将肉桂醛和苯乙烯、茴脑与苯乙烯(化学结构式如图 1 所示)分别按 11 的摩尔比混合,并按溶质溶剂为 16 的质量比配制成反应液置于两个鼓泡反应器中,控制在相同的反应条件进行臭氧化反应,反应条件为:反应温度 0 ℃;反应时间 2.5 h;每 30 min 取反应液样进行气相色谱分析。

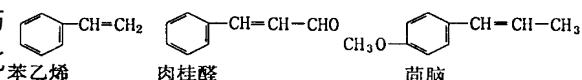


图 1 苯乙烯、肉桂醛和茴脑的结构

Fig. 1 Structures of anethole, styrene and cinnamaldehyde

2.2 实验结果与数据处理

根据 2.1 实验条件进行实验,其中苯乙烯与肉桂醛混合物以及苯乙烯和茴脑混合物的臭氧化反应结果如表 1 所示。苯乙烯、肉桂醛和茴脑混合物的臭氧化反应结果如表 2 所示。

表 1 苯乙烯和肉桂醛以及苯乙烯和茴脑的臭氧化反应与时间的关系

Table 1 Relationship between reaction time and ozonization of styrene and cinnamaldehyde, as well as styrene and anethole

反应时间 time / min	苯乙烯 styrene			肉桂醛 cinnamaldehyde			苯乙烯 styrene			茴脑 anethole		
	反应物量 reactant / mol	反应量 reacting amount / mol	转化率 conversion / %	反应物量 reactant / mol	反应量 reacting amount / mol	转化率 conversion / %	反应物量 reactant / mol	反应量 reacting amount / mol	转化率 conversion / %	反应物量 reactant / mol	反应量 reacting amount / mol	转化率 conversion / %
0	0.219	0.000	0.0	0.219	0.000	0.0	0.202	0.000	0.00	0.201	0.000	0.0
30	0.159	0.060	27.4	0.219	0.000	0.0	0.201	0.001	0.50	0.135	0.066	32.8
60	0.100	0.119	54.3	0.196	0.023	10.5	0.197	0.005	2.48	0.084	0.117	58.2
90	0.046	0.173	79.0	0.165	0.054	24.7	0.184	0.018	8.91	0.037	0.164	81.6
120	0.007	0.212	96.8	0.155	0.064	29.2	0.152	0.050	24.8	0.007	0.194	96.5
150	0.000	0.219	100.0	0.092	0.127	58.0	0.105	0.097	48.0	0.000	0.201	100.0

表 2 混合物苯乙烯、肉桂醛和茴脑的臭氧化反应随时间变化

Table 2 Ozonization of the mixture of styrene, cinnamaldehyde and anethole in the course of reaction time

反应时间/ time / min	茴脑 anethole		苯乙烯 styrene		肉桂醛 cinnamaldehyde	
	反应物量/ reactant / mol	转化率/ conversion / %	反应物量/ reactant / mol	转化率/ conversion / %	反应物量/ reactant / mol	转化率/ conversion / %
0	0.0811	0	0.0808	0	0.0811	0
20	0.0624	23.0	0.0808	0	0.0811	0
40	0.0411	49.0	0.0808	0	0.0811	0
60	0.0148	82.0	0.0706	6.0	0.0811	0
90	0	100	0.0643	20.4	0.0811	0
120	0	100	0.0161	80.1	0.0811	0
150	0	100	0.0004	99.5	0.0576	29.0

3 结果与讨论

3.1 3 种化合物反应竞争性对比

根据表 1 的反应物量对时间作图,结果如图 2 所示。由图 2 可以看出,苯乙烯反应性要强于肉桂醛,从反应起始到 120 min 苯乙烯接近反应完全,苯乙烯物质的量随反应时间呈线性衰减,而肉桂醛经过 120 min 反应的转化率仅为 29%。同样,根据表 1 的反应物量对时间作图,结果如图 3 所示。从图 3 可看到,茴脑的臭氧化反应速率比苯乙烯快得多,茴脑物质的量的变化随反应时间呈线性衰减,反应 120 min 后,茴脑已接近反应完全,而苯乙烯仅反应了 24.8%。进一步的实验证实,当茴脑、苯乙烯、肉桂醛混合物进行臭氧化反应时,其反应结果如表 2 和图 4 所示。由表 2 和图 4 看出,3 种化合物的反应性从大到小的顺序为茴脑、苯乙烯、肉桂醛。

上述臭氧化竞争性反应实验结果与茴脑和肉桂醛上的基团效应相吻合。烯基臭氧化反应属于亲电反应,给电子基团有利于臭氧化反应活性的提高,反之,吸电子基团降低臭氧化反应性。如图 1 分子式

所示, 肉桂醛为反式苯乙烯醛, 醛基的吸电子特性使得双键上的电子密度下降, 反应性较苯乙烯降低。对于茴脑, 由于甲基与对-甲氧基上含有未共用电子对的氧原子和母体苯乙烯分别形成 $\alpha-\pi$ 、 $p-\pi$ 共轭, 共轭效应使电子移向苯烯炔母体, 双键上的电子云密度增加, 臭氧化反应性得到了加强。

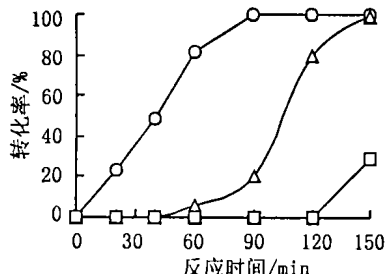
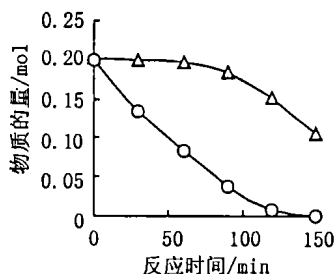
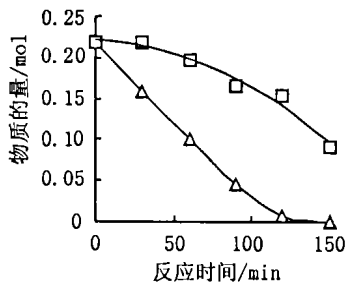


图 2 混合物中苯乙烯(△)和肉桂醛(□)量与反应时间的变化

图 3 混合物中苯乙烯(△)和茴脑(○)量与反应时间的变化

图 4 混合物中苯乙烯(△)、肉桂醛(□)和茴脑(○)的量与反应时间的变化

Fig. 2 Variation of styrene(△) and cinnamaldehyde(□) amount in the mixture with reaction time

Fig. 3 Variation of styrene(△) and anethole(○) amount in the mixture with reaction time

Fig. 4 Variation of styrene(△), cinnamaldehyde(□) and anethole(○) amount in the mixture with reaction time

3.2 肉桂醛和茴脑的相对速率大小

苯烯炔的臭氧化反应为二级反应, 对苯烯炔和臭氧各呈一级。由于反应过程中液相溶质苯烯炔浓度远比臭氧浓度为高, 尽管臭氧化反应速率较快, 液相溶质在液膜上的浓度近似认为不变, 反应仍可看作为假一级快速反应, 对气相溶质臭氧为一级。

根据膜理论, 假一级气液相反应体系的液相化学吸收速率可用体积吸收速率表示:

$$\dot{N}_V = E a k_L C_{im} \quad (1)$$

式中: \dot{N}_V —液相体积吸收速率; E —增强因子; C_{im} —鼓泡反应器内液相界面上气相溶质的平均浓度; k_L —液相物理传质系数; a —相界面面积。

对于假一级快速反应, 为了表示整个反应过程的平均反应吸收速率, 则需要采用液相溶质平均浓度 \bar{C}_B 来代替被认为不变的浓度 C_B 。这时液相体积平均吸收速率为:

$$\bar{N}_V = \bar{H} a k_L a C_{im} = \sqrt{k_2 \bar{C}_B D_a C_{im}} \quad (2)$$

式中: $\bar{H} a$ —八田准数; D_a —为气相溶质在溶液中的扩散系数; \bar{C}_B —液相溶质平均浓度; k_2 —二级反应速率常数。

当液相反应体系中存在两种反应物 R、X 同时进行臭氧化反应时, 如反应物 X 对另一反应物有足够的竞争性, 在反应物 X 反应完全前其浓度随反应时间呈线性关系, 而另一反应物的反应转化率 $\leq 30\%$, 这时, 两种反应物的平均浓度均可近似由始末浓度的算术平均求取:

$$\bar{C}_B = (C_{B,0} + C_{B,末}) / 2 \quad (3)$$

对反应物 R 的液相体积平均反应吸收速率为:

$$\bar{N}_{V,R} = \bar{H} a_R k_L a C_{im} = \sqrt{k_{2,R} \bar{C}_{B,R} D_a C_{im}} \quad (4)$$

对反应物 X 的液相体积平均反应吸收速率为:

$$\bar{N}_{V,X} = \bar{H} a_X k_L a C_{im} = \sqrt{k_{2,X} \bar{C}_{B,X} D_a C_{im}} \quad (5)$$

由方程(4)、(5)可得, 该竞争性反应的反应速率比为:

$$(\bar{N}_{V,R} / \bar{N}_{V,X})^2 \times \bar{C}_{B,X} / \bar{C}_{B,R} = k_{2,R} / k_{2,X} \quad (6)$$

或
$$(\Delta \bar{N}_R / \Delta \bar{N}_X)^2 \times \bar{N}_{B,X} / \bar{N}_{B,R} = k_{2,R} / k_{2,X} \quad (7)$$

式中: $\Delta \bar{N}$ —某反应物在整个反应过程中总的物质的量的变化; \bar{N} —某反应物在整个反应过程中的摩尔数均值。

从图2、图3可看到,从反应起始到120 min处,肉桂醛与苯乙烯、茴脑与苯乙烯之间的竞争性反应很好的满足方程的条件。根据方程(7),由本实验的数据,可计算出肉桂醛和苯乙烯的反应速率比为:

$$k_{2, \text{肉}}/k_{2, \text{苯}} = 0.055$$

茴脑与苯乙烯的反应速率比为:

$$k_{2, \text{茴}}/k_{2, \text{苯}} = 25.6$$

由于苯乙烯0℃时的臭氧化反应速率常数为 $1.30 \times 10^4 \text{ Lmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [5], 从而可推算出肉桂醛、茴脑0℃时的臭氧化反应速率常数分别为 $720 \text{ Lmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 和 $3.33 \times 10^5 \text{ Lmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。

4 结 论

4.1 3种苯烯烃的臭氧化反应活性大小依次为茴脑> 苯乙烯> 肉桂醛。

4.2 肉桂醛、茴脑与苯乙烯的反应速率常数比为0.055和25.6, 相应的反应速率常数分别为: $720 \text{ Lmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 和 $3.33 \times 10^5 \text{ Lmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] 易封萍, 李伟光, 刘雄民, 等. 天然肉桂油臭氧化制取苯甲醛[J]. 精细化工, 1996, 13(6): 32-34.
- [2] 易封萍, 刘雄民, 李伟光. 肉桂油制苯甲醛的反应过程研究[J]. 林产化学与工业, 1997, 17(3), 73-77.
- [3] 易封萍, 李伟光, 等. 臭氧化制取苯甲醛和茴香脑[J]. 广西大学学报, 1998, 23(1), 54.
- [4] 吴倩, 梁红军, 裴锐南. 肉桂醛臭氧化反应吸收过程研究[J]. 广西大学学报, 1999, 24(3): 205-207.
- [5] ROGER A, WILLIAM P L C. Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of ozone with organic compounds under atmospheric conditions[J]. Chem Rev, 1984, 84: 437-470.

COMPETITIVE REACTIVITIES OF STYRENE, ANETHOLE AND CINNAMALDEHYDE WITH OZONE

LIANG Hong-jun, LIU Xiong-min, LI Wei-guang, YI Feng-ping, LI Piao-ying

(Industrial Testing & Experiment Center of Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: The competitive reactions of anethole, styrene and cinnamaldehyde with ozone were studied by gas chromatograph, and the reactivity sequence of the three compounds is anethole> styrene> cinnamaldehyde. The ratios of the rate constants of cinnamaldehyde and anethole to styrene were calculated according to the film theory to be 0.055 and 25.6, respectively. The corresponding rate constants of the two former compounds are $720 \text{ Lmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $3.33 \times 10^5 \text{ Lmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectively.

Key words: cinnamaldehyde; styrene; anethole; ozonization