

八角茴香油臭氧氧化制备茴香醛工艺研究

高 蓉¹, 李稳宏^{1,*}, 李 冬¹, 韦 玮², 郭 楠¹, 赵 鹏¹

(1.西北大学化工学院, 陕西 西安 710069; 2.复旦大学光科学与工程系, 上海 200433)

摘 要: 以八角茴香油为原料, 采用臭氧氧化法制备茴香醛。在单因素试验和 Box-Behnken 试验设计基础上, 进行试验及回归分析得到最佳工艺参数: 氧化反应时间 21min, 氧化温度 8.45℃, 复合溶剂配比 4.27:1 (g/g), 收率可达 73.6%。验证实验显示, 最优条件下实验结果能够很好地与预测值符合。

关键词: 八角茴香油; 茴香脑; 茴香醛; 臭氧氧化; 响应面分析

Preparation of Anisaldehyde from Star Anise Oil by Ozonolysis Reaction

GAO Rong¹, LI Wen-hong^{1,*}, LI Dong¹, WEI Wei², GUO Nan¹, ZHAO Peng¹

(1.College of Chemistry Engineering, Northwest University, Xi'an 710069, China;

2.Department of Optical Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: The preparation of anisaldehyde by ozonolysis reaction from star anise oil was studied. The single-factor extraction tests and Box-Behnken design were employed to determine the optimum technological condition. The optimal experiment parameters are: reaction time 21 min, reaction temperature 8.45 °C, two solvents ratio 4.27:1 (g/g). Confirmatory experiment results showed that the yield is up to 73.6% under above-mentioned conditions.

Key words: star anise oil; anethole; anisaldehyde; ozone oxidation; response surface analysis

中图分类号: TQ041

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2008)06-0174-04

茴香脑是八角茴香油中的主要成分, 其经氧化反应可制得茴香醛。由于茴香醛具有持久的山楂香气, 因而广泛用于香精的配制, 另外也是制备羟氨基青霉素等药物的中间体, 其价格是茴香脑的两倍以上^[1]。我国茴香油的产量占世界总产量的 80%, 但深加工产业以及产品较少, 每年主要以原料形式大量出口。

传统的茴香醛化学合成法都存在如污染严重、生产效率低下等缺点^[2]。臭氧氧化法具有选择性好和反应速度快等特点, 在反应完成后, 臭氧会自行分解, 不会产生污染, 但臭氧化反应在我国合成香料工业中尚未普及^[3]。本研究通过响应面法求取臭氧氧化法制备茴香醛的优化工艺条件, 以期对茴香油的开发利用提供一条新的生产路线。

1 材料与仪器

1.1 材料、试剂与仪器

茴香油采至云南, 茴香脑含量为 82%。

无水乙醇、亚硫酸钠、硫代巴比妥酸、盐酸、正

己烷均为市售分析纯。

臭氧发生器 西北大学化工学院; UV-265 型紫外分光光度计 日本岛津公司; AL204 型分析天平 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司; IKAMAG RCT 型磁力加热搅拌器 德国 IKA-WERKE 公司。

1.2 方法

1.2.1 茴香醛含量的分析测定

采用紫外分光光度法测定茴香醛含量。

1.2.1.1 标准曲线的绘制

分别吸取 0.2mol/ml 茴香醛标准溶液 1、2、3、4、5ml 于 10ml 具塞比色管, 加入 6mol/L 盐酸 2.0ml, 然后加入 2ml 0.08mol/L 的硫代巴比妥酸溶液并加蒸馏水稀释至刻度, 摇匀, 放置 20min 后, 用 1cm 比色皿, 以试剂空白作参比, 用分光光度计在 419nm 处测定吸光度, 根据数据绘制标准曲线。以吸光度对浓度进行回归, 其回归方程为: $A = 0.5409C + 0.0131 (r = 0.9999)$ 。

1.2.1.2 样品测定

收稿日期: 2007-07-24

作者简介: 高蓉(1975-), 女, 博士研究生, 研究方向为天然药用活性成分分离纯化。E-mail: gaorong@edu.21cn.com

* 通讯作者: 李稳宏(1950-), 男, 教授, 研究方向为天然生物提取、分离与纯化。E-mail: liwenhong@nww.edu.cn

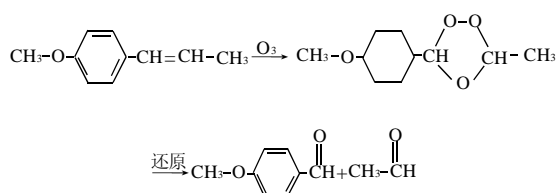
由标准曲线可知, 茴香醛浓度在 0.2~1.2mol/ml 范围内时, 吸光度与茴香醛的含量呈线性关系, 故可根据吸光度通过标准曲线计算出待测液浓度, 经换算可得茴香醛收率。

$$\text{茴香醛收率(\%)} = \frac{\text{茴香醛质量}}{\text{茴香油质量}} \times 100$$

1.2.2 工艺过程研究

1.2.2.1 反应原理

根据 Criegee 机理^[4], 可推测茴香脑臭氧化生成茴香醛的反应原理如下:



茴香脑通过协同的 1,3- 偶极环加成[2 π +4 π]反应, 生成不稳定的初级臭氧化物。由于初级臭氧化物失去了相应的共振能, 很快分解为 Criegee 中间体。接着, Criegee 中间体重组生成臭氧化物中间体。最后, 臭氧化物中间体还原成为目标产物茴香醛。

1.2.2.2 操作步骤

氧化: 把正己烷和无水乙醇按一定比例混合作为反应的复合溶剂, 取定量的复合溶剂与 15g 茴香油投入三口烧瓶中, 在一定温度下通入臭氧气体进行氧化反应, 得臭氧化物。

还原: 在带有搅拌、回流和滴加装置的三口烧瓶中加入一定量 15% 的亚硫酸钠溶液, 加热升温并开动搅拌器, 滴加臭氧化物, 待滴加完毕, 继续反应一段时间, 冷却, 静置, 分离, 得茴香醛粗品。

精馏: 将茴香醛粗品进行减压精馏, 得到馏出液即浅黄色茴香醛成品。

1.2.2.3 实验方法

实验对氧化过程中的复合溶剂配比、氧化反应温度、氧化反应时间这三个因素进行单因素试验探索, 分别考察其对茴香醛收率的影响。根据单因素试验结果, 采用响应面设计试验, 运用根据 Box-Behnken 的中心组合试验设计原理, 以茴香醛收率为考察目标, 分别以复合溶剂配比、氧化反应温度、氧化反应时间三因素做三水平共 17 个试验点的响应面分析试验。

试验对还原过程中的亚硫酸钠的用量、还原反应温度、还原反应时间三个因素进行单因素试验探索, 分别考察其对茴香醛收率的影响。

2 结果与分析

2.1 还原过程的单因素试验

通过对还原反应进行单因素试验发现: 15% 亚硫酸钠的用量为 15g 以下时茴香醛的收率较低, 当用量增大到 15g, 收率最高, 再增加用量, 收率变化不大; 随着还原反应时间的延长反应收率增大, 反应时间为 30min 时, 茴香醛的收率最高, 当反应时间超过 30min 后, 收率几乎不变; 当反应温度低于 70℃ 时, 茴香醛的收率较低, 反应温度在 70~110℃ 时, 收率维持在一定水平。由此确定的还原反应条件为: 15% 的亚硫酸钠用量为 15g, 反应温度为 70℃, 反应时间为 30min。

2.2 氧化过程的单因素试验

2.2.1 复合溶剂配比对收率的影响

取 15g 茴香油加入三口烧瓶中, 并分别加入按正己烷与无水乙醇质量比分别为 1:2、1:1、2:1、4:1、6:1 和 8:1 配制的定量复合溶剂, 在 30℃ 时通入臭氧气体进行氧化反应。20min 后停止通入臭氧, 将臭氧化物进行还原分解。试验结果表明, 随着复合溶剂中正己烷与无水乙醇溶剂的比例增大, 反应的收率增加, 当正己烷与无水乙醇的比例为 4:1 时, 收率达 62.3%, 比例再增大, 收率有下降趋势。

2.2.2 臭氧化反应温度对收率的影响

取 15g 茴香油以及正己烷与无水乙醇质量比为 4:1 的复合溶剂分别加入三口烧瓶中, 在 0、10、20、30、40℃ 下通入臭氧气体进行氧化反应。20min 后停止通入臭氧, 将臭氧化物进行还原分解。试验结果表明, 反应收率随着温度的增加先升高后降低, 在温度为 10℃ 时, 反应的收率最高, 达到 68.6%。因为臭氧化反应是放热反应, 温度过高, 会使副反应增加, 反应难于控制, 且引起反应液蒸发和气流夹带损失。但如果温度过低, 由于原料中的某些脂肪酸的熔点较高, 达不到原料物质的熔点致使反应体系黏度加大, 不利于反应的进行。

2.2.3 臭氧化反应时间对收率的影响

取 15g 茴香油以及正己烷与无水乙醇质量比为 4:1 的复合溶剂分别加入三口烧瓶中, 在 30℃ 通入臭氧气体进行氧化反应。分别反应 5、10、20、30、40min 后, 将臭氧化物进行还原分解。试验结果表明, 反应收率随着反应时间的增加先升高后降低, 在臭氧化反应时间为 20min 时, 反应的收率最高, 达到 62.3%。这是由于反应时间与反应进行的程度有关。随着反应时间的增加, 反应程度近乎完全, 但当时间超过 20min 后, 产物将被臭氧过度氧化, 副产物生成速度增加, 故主反应收率反而下降。

2.3 氧化过程的响应面试验

2.3.1 响应面分析因素水平的选取

根据 Box-Behnken 的中心组合试验设计原理^[5], 试验因素与水平设计见表 1。

表 1 试验因素水平编码

Table 1 Levels of three independent variables in terms of actual factors

编码值	x ₁ 氧化反应 时间(min)	x ₂ 氧化反应 温度(℃)	x ₃ 复合溶剂 配比(g/g)
-1	15	5	3:1
0	20	10	4:1
1	25	15	5:1

2.3.2 响应面分析方案及结果

响应面分析方案及试验结果和方差分析分别见表 2、3。试验号 1~12 是析因试验, 试验号 13~17 是中心试验。17 个试验点分为析因点和零点, 其中析因点为自变量取值在 x₁、x₂、x₃ 所构成的三维顶点; 零点为区域的中心点, 零点试验重复 5 次, 用以估计试验误差。RSM 软件对所得数据进行回归分析, 回归分析结果见表 4。经软件对各因素回归拟合后, 得到回归方程为:

$$y = 73.06 + 2.65x_1 - 0.91x_2 + 0.59x_3 - 0.28x_1x_2 - 0.075x_1x_3 + 0.05x_2x_3 - 6.76x_1^2 - 1.3x_2^2 - 1.03x_3^2$$

表 2 试验方案及结果分析
Table 2 Design and result of test

试验编号	x ₁	x ₂	x ₃	响应值
1	-1	-1	0	63.2
2	1	-1	0	68.6
3	-1	1	0	61.5
4	1	1	0	65.8
5	-1	0	-1	61.5
6	1	0	-1	67.4
7	-1	0	1	63.3
8	1	0	1	68.9
9	0	-1	-1	70.9
10	0	1	-1	69.4
11	0	-1	1	71.5
12	0	1	1	70.2
13	0	0	0	73.3
14	0	0	0	72.9
15	0	0	0	72.8
16	0	0	0	73.1
17	0	0	0	72.8

从表 3 可以看出, 用上述回归方程描述各因素与响应值之间的关系时, 其因变量和全体自变量之间的线性关系显著($r=282.48/284.11=0.9943$), 模型的显著水平远远小于 0.05, 此时 Quadratic 回归方差模型是高度显著的。从回归方程各项方差的进一步检验也可看出, 方程的失拟误差表现为不显著, 这进一步说明各因素值和响应值

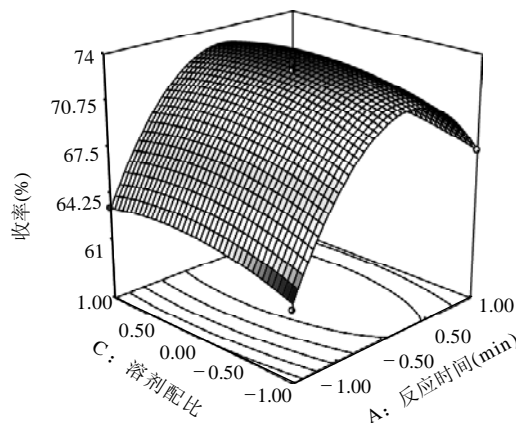
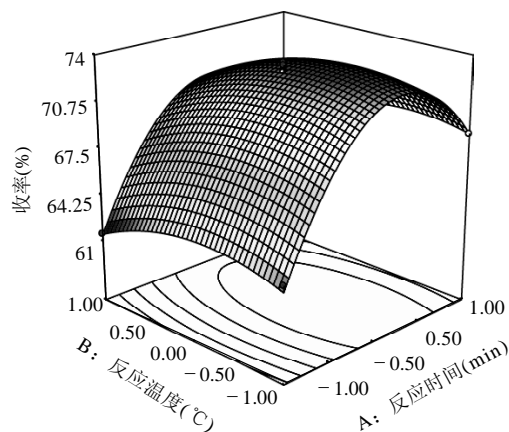
表 3 回归模型方差分析

Table 3 ANOVA (analysis of variance) of items of regression equation

方差来源	平方和	自由度	均方和	F 值	显著水平
模型	282.48	9	31.39	134.83	< 0.0001
x ₁	56.18	1	56.18	241.34	< 0.0001
x ₂	6.66	1	6.66	28.62	< 0.0011
x ₃	2.76	1	2.76	11.86	0.0108
x ₁ x ₂	0.30	1	0.30	1.30	0.2918
x ₁ x ₃	0.022	1	0.022	0.097	0.7649
x ₂ x ₃	0.01	1	0.01	0.043	0.8417
x ₁ ²	192.13	1	192.13	825.34	< 0.0001
x ₂ ²	9.86	1	9.86	42.34	0.0003
x ₃ ²	4.47	1	4.47	19.19	0.0032
失拟项	1.22	3	0.41	3.94	0.1092
误差	0.41	4	0.10		
残差	1.63	7	0.23		
总离差	284.11	16			

之间的关系可以用 Quadratic 模型来函数化, 可用该回归方程代替试验真实点对试验结果进行分析, 该方法是可靠的。从表 3 还可以看出, 对提取率影响的大小依次为反应时间、温度和复合溶剂配比, 即反应时间对茴香醛收率的影响最为显著。

回归方程的 3D 图如图 1 所示, 图中直观地反映了各因素对响应值的影响, 由等值线图可以看出存在极值



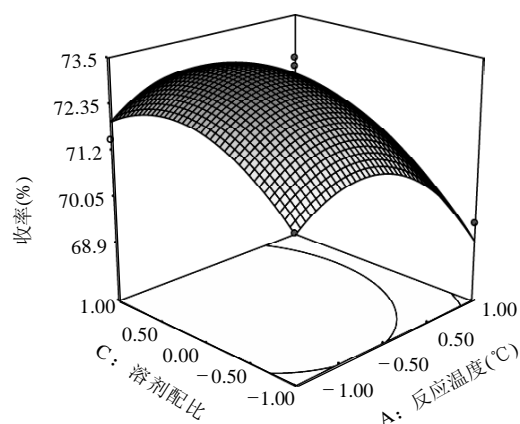


图1 回归方程的3D图

Fig.1 3D diagram of regression equation

的条件应该在圆心处。比较三组图可知：反应时间对茴香醛收率的影响最为显著，表现为曲线较陡；而反应温度和复合溶剂配比次之，表现为曲线较为平滑，且随其数值的增加或减少，响应值变化较小。通过软件对回归方程的计算，得到回归方程的稳定点即最大值点为：反应时间 21min，反应温度 8.45℃，复合溶剂配比 4.27:1(g/g)；预期的茴香醛收率为 73.548%。

以响应面分析曲面拟合的最佳条件为操作条件，进

行三组重复实验。实验结果表明，在该条件下茴香醛收率为 73.6%，与预测的最大值很接近，同时也证明响应面分析设计的可靠性。

3 结 论

本实验得到了以八角茴香油为原料，采用臭氧氧化法制备茴香醛的工艺，该路线为茴香醛的生产提供了一条新的途径。在 Box-Behnken 试验设计基础上，通过响应面分析及回归分析，得到了臭氧氧化的最佳工艺参数：反应时间 21min，反应温度 8.45℃，复合溶剂配比 4.27:1(g/g)。此条件下茴香醛的收率可达到 73.6%。该研究结果对于八角的深加工具有一定的理论参考和实际应用价值。

参考文献：

- [1] 何春茂. 茴脑的性质及生产利用[J]. 林产化工通讯, 2004, 38(1): 31-35.
- [2] 顾登平, 贾振斌. 有机电合成进展[M]. 北京: 中国石化出版社, 2001: 220-224.
- [3] 易封萍, 邹德正, 李飘英, 等. 八角茴香油和肉桂油的臭氧氧化反应研究[J]. 广西科学院学报, 1999, 15(2): 49-51.
- [4] KUCZKOWSKI R L. The structure and mechanism of formation of ozonides[J]. Chem Soc Rev, 1992(1): 79-83.
- [5] 费荣昌. 试验设计与数据处理[M]. 无锡: 江南大学出版社, 2001: 59-63.