

过氧化氢蒎烷制备中的 蒎烷氧化及其工艺条件研究

黄卫文¹, 黄寿恩^{1,2}, 黎继烈¹, 李忠海¹

(1. 中南林业科技大学 粮油深加工与品质控制湖南重点实验室 湖南长沙 410004;
2. 长沙理工大学 湖南长沙 410015)

摘要: 采用空塔连续氧化与真空双级变径降膜蒸馏耦合连续生产工艺, 蒎烷氧化制备过氧化氢蒎烷。实验研究了在反应的起始阶段加入少量催化剂(0.6%) ,使用空气氧化生成过氧化氢蒎烷的工艺过程。通过单因素实验, 分别考察了反应温度、压力和时间等对过氧化氢蒎烷得率的影响; 正交实验确定控制蒎烷氧化反应的工艺条件: 空气流量8L/h, 氧化反应温度90℃, 氧化反应时间8h。用最佳组合参数进行验证实验, 过氧化氢蒎烷含量为19.8%, 经蒸馏浓缩提纯, 其纯度达到55.1%。

关键词: 蒎烷, 过氧化氢蒎烷, 氧化, 催化剂

Research on oxidation of pinane and the process conditions of pinane hydrperoxide preparation

HUANG Wei-wen¹, HUANG Shou-en^{1,2}, LI Ji-lie¹, LI Zhong-hai¹

(1. Central South University Forestry & Technology, Hunan Key Laboratory of Deeply Processing and Quality Control of Cereal and Oils, Changsha 410004, China; 2. Changsha University of Science & Technology, Changsha 410015, China)

Abstract: Using the continuous production technology coupling the void tower oxidizes continuously with the vacuum drop membrane distillation of two-stage changed diameter, pinane hydrogen peroxide (PHP) was produced through the pinane oxidation. The experiment was designed to study technological process of production PHP through air oxidation, added the few catalysts (0.6%) in the initial reaction. Through the single factor experiment, effect of reaction conditions including temperature, pressure and time separately were investigated for improving the oxidation product content. Then, optimum reaction parameters of pinane oxidation were confirmed by the orthogonal test. When the air flow was 8L/h, oxidizing reaction temperature was 90℃ and oxidizing reaction time was 8h, the PHP content was 19.8% in the reaction system. After distillation purification, the purity was 55.1%.

Key words: pinane; pinane hydrogen peroxide (PHP); oxidation; catalyst

中图分类号: TS201.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2011)08-0249-03

芳樟醇是天然精油中分布最广和最重要的萜类香料之一^[1-3]。以松节油为原料合成芳樟醇, 是一种工艺简单、经济价值较高的制备方法, 而蒎烷氧化生成过氧化氢蒎烷是该工艺中最为关键的一步^[4]。赵振东等^[5]用空气代替纯氧氧化蒎烷制备过氧化氢蒎烷, 所得结果与纯氧氧化的产物品质相当; 杨国恩等^[6]以高顺式选择性蒎烷为原料, 经液相空气氧化制得过氧化氢蒎烷, 在最优工艺参数条件下, 目标产物得率达到37.02%。本研究采用空塔连续氧化与真空双级变径降膜蒸馏耦合连续生产工艺^[7], 当氧化反应稳定后不再加入催化剂, 既省去了脱除催化剂工

序和催化剂费用, 又避免了产物中因催化剂残留导致的金属盐含量偏高的问题; 未氧化物能顺利返回塔内继续氧化, 蒎烷氧化转化率高, 反应条件温和, 操作简单安全。

1 材料与方法

1.1 材料与设备

蒎烷 一级, 蒎烷含量≥98%, 顺式蒎烷选择性≥99%, 湖南松源化工有限公司; 催化剂 C 自制, 与专业公司联合研制。

氧化空塔、变径薄膜蒸馏塔 湖南松源化工有限公司设计。

1.2 实验方法

1.2.1 工艺流程 采用空塔连续氧化与真空双级变径降膜蒸馏耦合连续生产工艺, 在一定的温度下, 用转子流量计调节空气流量和物料流量, 由氧化塔底部鼓入空气和原料进行接触式氧化反应, 控制一定的

收稿日期: 2011-04-25

作者简介: 黄卫文(1956-), 男, 高级实验师, 博士, 研究方向: 食品工程。

基金项目: 科技部 863 重点项目(2008AA10080)。

氧化深度,出料取样分析氧化值和酸值,产物经碱洗、水洗,除去副反应中产生的少量酸性有机物质,然后用泵送入真空双级降膜蒸馏系统浓缩提纯,塔底得产品,塔顶蒸馏出的未氧化的物料循环回流到氧化塔继续进行氧化反应。工艺流程如图1所示。

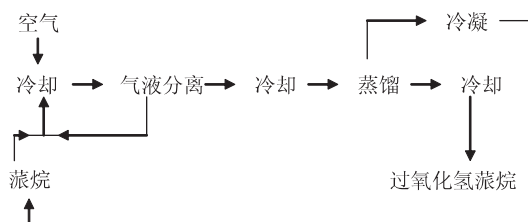


图1 蒎烷制备过氧化氢蒎烷连续生产流程示意图

1.2.2 催化剂的加入及其用量 根据蒎烷氧化反应机理^[4]在反应的起始阶段,为了缩短自由基链式反应的诱导期,加入少量催化剂。取样检测同一氧化反应时间不同催化剂用量的过氧化氢蒎烷含量,确定适宜的催化剂用量。进入正常氧化反应后停止加入催化剂。

1.2.3 蒎烷氧化工艺参数优化 分别考察反应温度、反应时间(用物料流量控制)、空气流量等单因素对氧化反应的影响,先改变其中的一个影响因素,固定另外几个因素进行实验,然后用正交实验确定最佳工艺条件。

1.3 产物分析方法

过氧化值测定:碘量法,参照 GB5538-2005;酸值测定:碱液滴定法。

2 结果与分析

2.1 催化剂用量对蒎烷氧化反应的影响

选用自制催化剂C,在反应温度90℃,加入原料蒎烷流速恒定,空气流量8L/h的条件下进行反应,根据物料在氧化塔内的不同停留时间进行取样分析,不同催化剂用量对氧化反应的影响如图2所示。

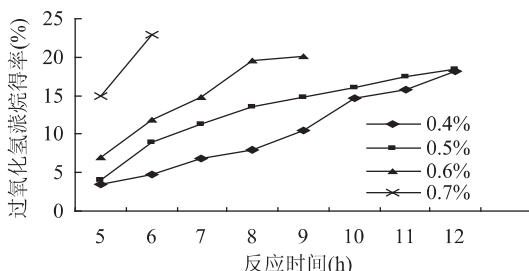


图2 催化剂用量对蒎烷氧化反应的影响

由图2可知,当催化剂加入量在0.4%~0.5%(占反应物质量)时,过氧化氢蒎烷得率达18.0%的反应时间需12h以上;当加入量为0.6%时,反应时间8h,过氧化氢蒎烷得率达到19.0%以上;当加入量达到0.7%,反应过于激烈,难以控制。故催化剂控制用量为0.6%。

2.2 蒎烷氧化工艺参数优化结果

2.2.1 空气流量对蒎烷氧化反应的影响 反应温度90℃,加入原料蒎烷流速恒定,控制物料在氧化塔停留8h,在不同的空气流量条件下进行反应,8h后取样分析,结果如图3。

从图3可见,在一定的空气流量范围内,随着空

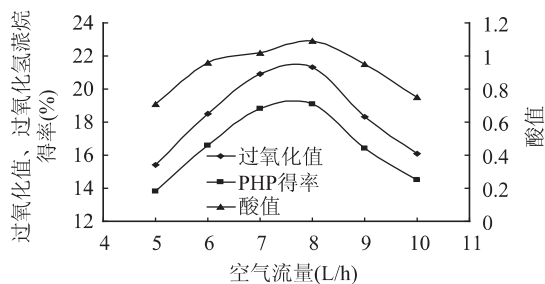


图3 空气流量对蒎烷氧化反应的影响

气流量增大,有机物溶氧量增加,反应速度加快。但当空气流量超过8L/h后,氧化效率降低。当流量太大时,气泡难以细碎均匀,造成液体在塔内循环不好和气液相混合不充分,直接影响反应效率;同时,气体流过大大会造成原料损失。从提高得率、降低损失和提高反应效率等因素考虑,选用7~9L/h作为实验空气流量。

2.2.2 温度对蒎烷氧化反应的影响 加入原料蒎烷流速恒定,控制物料在氧化塔停留8h,空气流量8L/h条件下进行反应,取样分析,结果如图4。

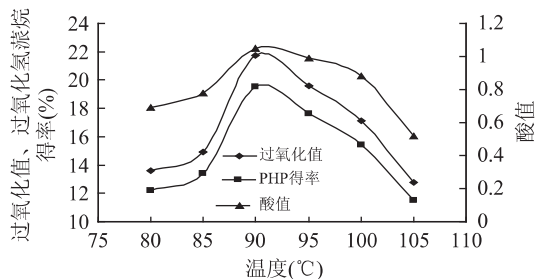


图4 温度对蒎烷氧化反应的影响

随着反应温度的提高,反应速度加快,产物得率增加。但当温度超过90℃时,目的产物得率下降;温度过高,致使分支反应速度加大,产物酸值急剧增加,使主反应的选择性降低;当反应体系长时间处于高温条件下,且反应自身放热,极易造成热量大量积聚,产物颜色变深;同时,高温引起有机物挥发而造成物料损失。综合考虑,选用85~95℃作为实验温度。

2.2.3 时间对蒎烷氧化反应的影响 反应温度90℃,空气流量8L/h,用加入蒎烷的流速来控制物料在氧化塔内不同的停留时间,取样分析,结果见图5。

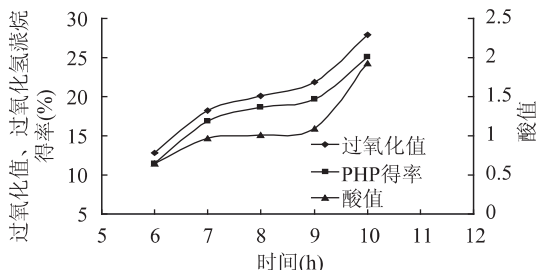


图5 时间对蒎烷氧化反应的影响

在反应的起始阶段,随着反应时间的延长,产物得率逐渐增加,酸值较小,主反应均占优势;当时间超过9h后,氧化反应速度增长加快,酸值急剧增加,且增速高于过氧化值与PHP的增速,说明副反应开始加大,反应控制的难度加大。导致产物组分复杂,难以分离纯化。同时,氧化塔中氧化产物浓度过高

亦存在安全问题。实验结果显示,7~9h 应为较适宜反应时间范围。

2.2.4 氧化反应工艺参数优化 通过以上各单因素变化对过氧化氢蒎烷得率的影响实验,确定了各因素的适宜范围。作 $L_9(3^3)$ 正交实验,以过氧化氢蒎烷得率为目标,确定氧化工艺的最佳参数。正交实验因素水平如表 1 所示。

表 1 正交实验因素水平表

水平	因素		
	A 空气流量 (L/h)	B 氧化温度 (°C)	C 氧化时间 (h)
1	7	85	7
2	8	90	8
3	9	95	9

按表 2 进行正交实验,采用 Statistica 6.0 软件根据实验结果进行统计分析,结果表明,蒎烷氧化反应最优工艺条件为:空气流量 8L/h,氧化反应温度 90°C,氧化反应时间 8h。用最佳组合参数进行验证实验,过氧化氢蒎烷含量为 19.8%。

表 2 正交实验与结果

实验号	A	B	C	得率 (%)
1	1	1	1	12.4
2	1	2	2	18.7
3	1	3	3	13.6
4	2	1	2	19.0
5	2	2	3	19.6
6	2	3	1	18.5
7	3	1	3	16.2
8	3	2	1	18.8
9	3	3	2	18.7
k_1	14.900	15.867	16.567	
k_2	19.033	19.033	18.800	
k_3	17.900	16.933	16.467	
R	4.133	3.166	2.333	

此时,经冷却的过氧化氢产物由泵送入真空双级降膜蒸馏系统浓缩,过氧化氢蒎烷纯度达到 55.1% 符合过氧化氢蒎烷产品标准^[8]。

3 结论

3.1 本研究采用空塔连续氧化与真空双级变径降膜蒸馏耦合连续生产工艺,着重探讨了蒎烷氧化反应及其工艺条件。在反应过程中,为了减少醛、酮和酸等氧化产物,避免焦油等阻化物的大量积累而使反应变慢,且高浓度的过氧化氢蒎烷在加热条件有爆炸的危险,因此必须控制氧化深度。实验表明,蒎烷在氧化塔内氧化深度控制在 20% 左右较为适宜。

3.2 空气氧化蒎烷可使反应体系尾气中氧含量降低,亦有利于将氧化深度控制在远离爆炸限的区域。尽管蒎烷氧化的单程转化率很低,但由于连续反应工艺中蒎烷可回收循环使用,其最终产物得率可达产品要求。

3.3 蒎烷氧化反应最佳工艺条件为:空气流量 8L/h,氧化反应温度 90°C,氧化反应时间 8h。用最佳组合参数进行验证实验,过氧化氢蒎烷含量为 19.8% 经蒸馏浓缩,其纯度达到 55.1%。

参考文献

[1] 巩江,倪士峰,骆蓉芳.食用香料成分研究进展[J].中国调味品,2009,34(3):31-33,47.
 [2] 栾春刚,陈学玺,王彦荣.天然香料及生物香料的研究方向[J].天津化工,2008,22(3):13-16.
 [3] 白云.从松节油制得的食用香料情况[J].中国食品添加剂,2006(4):133-135.
 [4] 张利群,鲁波,陈志荣.蒎烷氧化反应机理及动力学研究[J].化学反应工程与工艺,2002,18(3):225-230.
 [5] 赵振东,刘先章,李东梅,等.蒎烷空气氧化反应的研究[J].林产化与工业,2003,23(1):17-20.
 [6] 杨国恩.制备芳樟醇的中间体蒎烷氢过氧化物和蒎烷醇的研究[D].中南林业科技大学,2001.
 [7] 李忠海,黎继烈,黄卫文,等.松节油制备香料、医药中间体(蒎烷、对孟烷和过氧化氢蒎烷)关键新技术研究[Z].中南林业科技大学.湖南省科技厅科技成果批准登记号:943Y20100196.2010-6-9.
 [8] Q/BAKP 004-2009.过氧化氢蒎烷[S].

(上接第 248 页)

[2] Virginia Giannou, Constantina Tzia. Frozen dough bread: Quality and textural behavior during prolonged storage - Prediction of final product characteristics [J]. Food Engineering, 2007, 79: 929-934.
 [3] 郭波莉,魏益民,张国权,等.馒头品质评价方法探析[J].麦类作物学报,2002,22(3):7-10.
 [4] 周显青,张玉荣.馒头品质评价方法研究进展[J].粮食加工,2008,33(4):64-66.
 [5] 李书国,陈辉,李雪梅,等.复合添加剂改善面包冷冻面团质量的实验研究[J].中国粮油学报,2003,18(3):24-27.
 [6] 王文果.冷冻面团的研究与发展[J].四川食品与发酵,2006,42(3):15-19.
 [7] 李万民,马晓军.冷冻面团中影响面团筋力的因素[J].粮食与油脂,2006,12(3):15-17.
 [8] Rouille J, Le Bail A, Coucoux P. Influence of formulation and mixing conditions on bread making qualities of French frozen

dough [J]. Journal of Food Engineering, 2000, 43: 197-203.
 [9] Le Bail A, Pasco M, Meric L, et al. Influence of the freezing rate on yeast activity in frozen bread dough [C]. // Proceedings of the 10th International Cereal and Bread Congress, Porto Carras, Greece, 1996(7):9-12.
 [10] Lu W, Grant L A. Effects of prolonged storage at freezing temperatures on starch and baking quality of frozen doughs [J]. Cereal Chemistry, 1999, 76: 656-662.
 [11] Neyreneuf O, Delpuech B. Freezing experiments on yeasted dough slabs [J]. Cereal Chemistry, 1993, 70: 109-111.
 [12] 李昌文,闫敏敏.加水量对冷冻面团馒头品质影响的研究[J].粮食加工,2009,34(4):71-73.
 [13] 吕军仓,席小艳.质构分析仪在面制品品质评价中的应用[J].粮油加工与食品机械,2006(3):73-77.
 [14] 郭波莉,魏益民,张国权,等.馒头品质评价方法探析[J].麦类作物学报,2002,22(3):7-10.