

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 200425085

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

胶束催化肉桂油水解制备苯甲醛

**Preparation of Benzaldehyde By Micelle-catalytic Hydrolysis of
Cinnamon oil**

彭渤

指导教师姓名: 陈良坦 副教授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2007 年 7 月

论文答辩时间: 2007 年 7 月

学位授予日期: 2007 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2007 年 7 月

厦门大学学位论文原创性声明

兹提交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1、保密 ()，在 年解密后适用本授权书。

2、不保密 ()

(请在以上相应括号内打“√”)

作者签名: 日期: 年 月 日

导师签名: 日期: 年 月 日

目 录

中文摘要	I
英文摘要	II
第一章 前言	1
§1.1 苯甲醛的性质及应用.....	1
§1.1.1 苯甲醛的性质.....	1
§1.1.2 苯甲醛的应用.....	1
§1.2 苯甲醛的生产工艺.....	2
§1.2.1 二氯化苄水解法.....	2
§1.2.2 氧化法.....	3
§1.2.2.1 甲苯气相氧化法.....	3
§1.2.2.2 甲苯液相氧化法.....	4
§1.2.2.3 苯甲醇氧化法.....	4
§1.2.2.4 间接电氧化法.....	4
§1.2.3 还原法.....	5
§1.2.3.1 苯甲酸还原法.....	6
§1.2.3.2 苯甲酸甲酯还原法.....	6
§1.2.4 三氧化二锰法.....	7
§1.2.5 超（近）临界流体法（SCF）	7
§1.2.5.1 超临界二氧化碳法.....	7
§1.2.5.2 近临界水法.....	8
§1.2.6 天然苯甲醛制备.....	8
§1.3 本课题的研究目的和设计	11
第二章 实验部分	12
§2.1 药品及仪器	12
§2.2 主要仪器及其工作原理	12
§2.2.1 使用仪器.....	12
§2.2.2 TAM AIR 微量等温量热仪	13

§2.2.3 气相色谱分析仪.....	15
§2.2.4 高效液相色谱分析仪.....	15
§2.2.5 Zeta 电位分析仪	15
§2.3 实验方法	16
§2.3.1 CTAB, SDS 临界胶束浓度测定.....	16
§2.3.2 热谱曲线的测定	17
§2.3.3 肉桂醛水解的实验室实验.....	17
第三章 肉桂醛水解的热动力学	19
§3.1 化学反应热动力学	19
§3.2 无量纲参数法	20
§3.2.1 表面活性剂对反应的影响.....	21
§3.3 TAM AIR 的热动力学应用方程	24
§3.3.1 热容常数 Δ 的求算方法.....	26
§3.3.2 热谱峰高的校正.....	26
§3.4 温度对反应的影响	27
§3.4.1 不含表面活性剂.....	27
§3.4.2 含表面活性剂 CTAB	28
§3.5 本章小结	31
第四章 影响肉桂油碱性水解反应的因素及分析.....	32
§4.1 不同表面活性剂的比较	32
§4.2 反应条件的影响	33
§4.2.1 反应温度的影响.....	33
§4.2.2 反应时间的影响.....	34
§4.2.3 pH 对反应的影响.....	35
§4.2.4 水相循环使用次数.....	36
§4.3 本章小结	37
第五章 反应机理的探讨	38
§5.1 非均相体系肉桂醛水解反应机理	38

§5.2 近似均相体系肉桂醛水解反应机理	43
§5.3 对今后工作的展望和建议	43
攻读硕士期间所发论文	44
参考文献	45
致 谢	52

厦门大学博硕士论文摘要库

Table of contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	II
Chapter 1 Introduction	
§1.1 Properties and applications of benzaldehyde	1
§1.1.1 Properties of benzaldehyde	1
§1.1.2 Applications of benzaldehyde.....	1
§1.2 Approaches to synthesis of benzaldehyde	2
§1.2.1 Oxidation of benzyl dichloride.....	2
§1.2.2 Oxidation process.....	3
§1.2.2.1 Gas phase oxidation of toluene.....	3
§1.2.2.2 Fluid phase of oxidation of toluene	4
§1.2.2.3 Oxidation of benzyl alcohol	4
§1.2.2.4 Indirect electrical oxidation process	4
§1.2.3 Reduction process.....	5
§1.2.3.1 Reduction of benzoic acid.....	6
§1.2.3.2 Reduction of methyl benzoate.....	6
§1.2.4 Oxidation of manganese sesquioxide.....	7
§1.2.5 Supercritical Fluid process.....	7
§1.2.5.1 Supercritical Carbon dioxide process.....	7
§1.2.5.2 Nearcritical water process.....	8
§1.2.6 Preparation of nature benzaldehyde.....	8
§1.3 Objective and outline of the thesis	12
Chapter 2 Experiments	
§2.1 Chemicals and equipments	12
§2.2 Operating principle of the main equipments	12
§2.2.1 Used equipments	12

§2.2.2 TAM AIR isothermal micro-calorimeter	13
§2.2.3 Gas chromatanalyser	15
§2.2.4 High performance liquid chromatanalyser	15
§2.2.5 Zeta potential analyser	15
§2.3 Experiment Methods	16
§2.3.1 Critical micellar of CTAB and SDS determination.....	16
§2.3.2 Thermogram curve determination.....	17
§2.3.3 Cinnamaldehyde hydrolyse in laboratory.....	17

Chapter 3 Thermokinetics of Cinnamaldehyde hydrolyzation

§3.1 Thermokinetics of chemical reaction	19
§3.2 Dimensionless group process.....	20
§3.2.1 Influence of surfactant to the reaction	21
§3.3 Thermokinetics application equation of TAM AIR.....	24
§3.3.1 Calculation method of heat capacity constant.....	26
§3.3.2 Correction of the thermogram peak height.....	26
§3.4 Influence of temperature to the reaction.....	27
§3.4.1 Without surfactant.....	27
§3.4.2 With surfactant.....	28
§3.5 Conclusions.....	31

Chapter 4 Analysis and factors of effects in hydrolyzation of cinnamon oil

§4.1 Comparison on different surfactants	32
§4.2 Effects of reaction conditions.....	33
§4.2.1 Effect of the reaction temperature.....	33
§4.2.2 Effect of the reaction time.....	34
§4.2.3 Effect of pH.....	35
§4.2.4 Influence of the number of circulating use of water phase on the yield of	

cinnamaldehyde.....	36
§4.3 Conclusions.....	37
Chapter5 Investigation of the mechanism and process of the hydrolyzation.....	38
§5.1 Mechanism of heterogeneous system	38
§5.2 Mechanism of homogeneous system.....	43
§5.3 Prospect and suggestion to the future work.....	43
Publications list during M.S study	44
References.....	45
Acknowledgements	52

摘要

苯甲醛作为食品和饮料香料的主要原料，广泛应用于食品、饮料、保健品、制药等工业中。由于安全和美味的需要，食品添加剂中对于苯甲醛的天然度有着较高的要求。以含苦杏仁苷的果仁为原料生产苯甲醛的传统生产方法，由于去除氢氰酸的工艺要求严格，工序较多，加上原料来源有限，生产成本极高，大大限制了其在食品工业中的应用。这就需要寻找一条由天然产物生产天然苯甲醛的代替途径。实践证明，由富含肉桂醛的天然肉桂油在碱性条件下水解制备天然苯甲醛在工艺上是可行的，但得率不高，反应条件不易控制。本实验室选择了对本反应具有胶束催化特性的阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)，并用三乙醇胺代替部分碳酸钠。同时，采用控制一定的速度慢速滴入肉桂油，以及经反应一定时间后，边反应边分馏产物的新工艺。实验室对肉桂醛水解反应的反应温度、反应时间、pH、选用不同表面活性剂等方面探讨了各反应条件的影响。结果表明，新工艺具有提高反应速率，减少副反应，及提高收率的明显优势。当反应温度为 368K~375K、选择碳酸钠和三乙醇胺为混合碱调节 pH=10、 $m(\text{肉桂醛}):m(\text{水})=1:4$ 、 $c(\text{CTAB})=2.03 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、反应时间 14h 时，苯甲醛得率最高达到 61%。

通过微量量热法研究了十二烷基硫酸钠和十六烷基三甲基溴化铵胶束对天然肉桂油碱性水解的催化作用。提出了一种处理量热数据的新方法，实验室认为热谱曲线的峰高值需要校正以后才可以代入计算，并求算了反应的速率常数和活化能。通过 Zeta 电位的测量，考察了表面荷电性质的变化。实验结果表明，CTAB 不但有降低溶液表面张力的效果，同时对 OH⁻有较强的富集作用。最后，本文也提出了比较符合实验结果的反应机理。

关键词：肉桂油；天然苯甲醛；胶束催化；热动力学

Abstract

As the main material of food and drinks spice, benzaldehyde is vastly used in Food, Drinks, Health products, Medicine etc. The nature degree of benzaldehyde is required to be a higher standard in food additives because of the needs of safety and delicious. The traditional method of preparation of benzaldehyde synthesized from laetrile cost greatly. On the other hand, it is so difficult to remove the formonitrile. So the method is limited in use. Therefore, it is need to find the way to prepare benzaldehyde with nature materials in stead. Our laboratory choose the cetyltrimethyl ammonium bromide(CTAB) as the surfactant which has the micellar catalysis to the reaction. And the triethanolamine is used to instead of a part of sodium carbonate. Controlling the speed to drop the cinnamon oil, reacting and distilling at the same time is the new process. In laboratory and factory pilot plant scale experiments, 61% conversion were achieved under the conditions that reaction temperature, pH, quality of oil to water, concentration of CTAB, reaction time were controlled at 368K~375K, pH=10 with sodium carbonate and triethanolamine instead of sodium hydroxide, 1:4, $2.03 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, 14hours.

The micellar catalysis of sodium lauryl sulfate(SDS) and cetyltrimethyl ammonium bromide(CTAB) on the basic hydrolysis of natural cinnamon oil was investigated by micro-calorimeter. A new method of dealing with the calorimeter data is extracted by our laboratory. It is thought that the peak height needs to be adjusted. The rate constant and activation energy have been calculated. The surface charge were measured by the Zeta potential. Cetyltrimethyl ammonium bromide(CTAB) has the effects on not only reducing the interfacial tension, but also adsorbing OH^- are investigated. In the end, according to the experimental results, we also proposed the plausible mechanisms.

Key Words: Cinnamon Oil; Natural Benzaldehyde; Micelles catalysis; Thermokinetics

第一章 前言

§1.1 苯甲醛的性质及应用

§1.1.1 苯甲醛的性质

苯甲醛 (benzaldehyde) 分子式为 C_7H_6O ，是一种无色或浅黄色，具有强折射率的挥发性油状液体。由于它存在于苦杏仁中，因此早先称它为苦杏仁油^[1-2]。苯甲醛的分子量为 $106.12g \cdot mol^{-1}$ ，沸点 $179^{\circ}C$ ($101.3kPa$)，熔点 $-26^{\circ}C$ ，闪点 $63^{\circ}C$ ，自燃温度为 $192^{\circ}C$ ，折光率 1.5455，粘度 $1.321Mp \cdot s$ ($25^{\circ}C$)，密度 $1.046g \cdot cm^{-3}$ ($25^{\circ}C$)，摩尔热容 $171.38J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ ，汽化潜热 $38.42kJ \cdot mol^{-1}$ ，标准燃烧热 $-3385.23kJ \cdot mol^{-1}$ ，在水中的溶解度为 0.6% ($20^{\circ}C$ ，质量百分含量)^[3]。苯甲醛在水蒸气中挥发，放置于空气中会自动氧化，产物为苯甲酸。

§1.1.2 苯甲醛的应用

苯甲醛是工业上最重要的芳香醛，被广泛应用于医药、食品、饮料、染料等领域之中，是一种重要的有机中间体^[4]。在医药上被大量用作合成头孢羟氨苄的侧链左旋对羟基苯甘氨酸等钾盐的起始原料，也用于制备安息香、氨苄青霉素、尼卡地平等。同时苯甲醛本身也以它独特、浓郁的杏仁香气用于香科和调味品外，并用于合成其它香料及调味料，比如肉桂醛、肉桂酸及其酯、苯乙醛等。还被用于合成三苯甲烷染料、孔雀绿等染料^[5-6]。在香料工业中，用于合成椰子油香料、杏仁油香料、樱桃油香料等，尤其在西方国家，仅食品行业天然苯甲醛年需求量约 3000 吨^[7]。其中软饮料业用量最大，如美国可口可乐、百事可乐公司都是购买天然苯甲醛作配方原料的大客户。

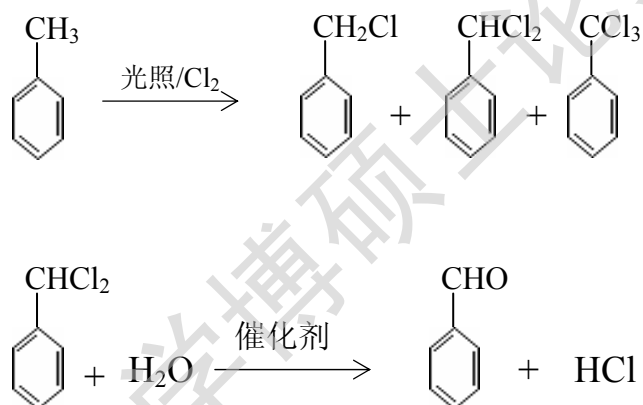
从苯甲醛的用途出发，食品和药典级的质量要求最高。中石化经济技术研究院的专家分析，目前我国苯甲醛生产企业有浙江、武汉、天津市等地的 10 多家生产企业，总生产能力为 18000 吨。虽然生产已经能够达到供需平衡，但是因为缺乏高档产品，每年不得不仍旧花钱进口，仅 2000 年一年进口就达 2264 吨。另外，由于我国大部分苯甲醛是由二氯化苄工艺生产而来，含有氯化物，因此限制

了苯甲醛在许多领域的应用^[8]。随着食品和饮料工业的发展，食品添加剂中对于苯甲醛的天然度有着较高的要求。天然的和化学合成的苯甲醛在价格上差距最高达数百倍之多，因此，需要寻找一条由丰富的天然产物生产天然苯甲醛的替代途径。

§1.2 苯甲醛的生产工艺

§1.2.1 二氯化苄水解法

甲苯在光的照射下及没有使环上取代反应的催化剂存在时，与氯的反应只发生在侧链上，随着氯化反应深度的增加，可以得到以二氯化苄为主，还有一部分氯代苄、三氯化苄的产物，经过酸性水解和碱性水解，再经精馏而得到苯甲醛，副产品为苯甲酸和苯甲醇。反应式如下：



水解法的工艺过程^[9]为：在酸性水解器中加入98%硫酸及少量铁粉，然后分批加入约含65%二氯化苄及35%三氯化苄的甲苯侧链氯化产物，温度保持在65℃。15h后，加水分层，放掉废酸。上部油放入碱性水解槽，槽中为碳酸钠水溶液，用直接水蒸汽在100℃加热3h。然后将含有苯甲醛及苯甲酸钠的悬浮物进行水蒸汽蒸馏。获得的粗醛进行减压蒸馏。蒸馏残渣送回碱性水解器。苯甲酸钠用盐酸酸化，析出的苯甲酸经过再结晶精制。水解中选择合适的催化剂可得85%~90%收率的产物，副产品为苯甲酸。该法是原普遍使用的生产路线，工艺简单成熟，收率较高，但有大量的氯气、硫酸和碱参与反应，同时伴随光和热，既难于控制又对周围环境造成严重的污染，产品中还含有微量的氯。

对某些用途，尤其是作为医药中间体是不允许含氯的，所以此工艺是无法满

足要求的。随着人们环保意识的提高及政府对环保监控的加强,可以预见,水解苯氯的方法将逐渐被淘汰。

§1.2.2 氧化法

§1.2.2.1 甲苯气相氧化法

气相氧化法是甲苯蒸汽和大量空气混合物通过催化剂层,在高温下短间接触氧化而成。甲苯的气相催化氧化属于多相催化过程,产物主要有苯甲醛、马来酸、碳氢化物等^[10]。文献报道^[11]的甲苯气相氧化反应采用固定床或流化床,用空气、O₂或O₃作氧化剂,在350~550℃之间进行,同时可适当提高空速或通惰气以降低甲苯深度氧化程度,提高苯甲醛的选择性。它操作相对简单,不需要昂贵的化学原料,产物也不会被氯的化合物所污染。

迄今为止,人们对甲苯的气相氧化制苯甲醛的研究主要集中在催化剂的选择上,这些催化剂大致可分为简单氧化物催化剂和复合氧化物催化剂。许多研究结果表明^[12-13],简单氧化物作催化剂产率是很低的,人们大都以复合型化合物的形式加以研究,氧化物之间的相互作用促使生成新的晶格,成为活性中心,或通过相互作用成为多功能催化剂,从而使催化反应连续进行。在众多复合型催化剂中,选择性较好的有: NiMoO₄、V-Ag-O、V₂O₅/TiO₄、Ce₂(MoO₄)₃、Ce-Mo-O等^[14-20]。

20世纪中叶,出现了钼-金属氧化物催化剂^[21-25],如: Mo-Fe-O、Mo-Bi-O、Mo-Li-O、Mo-Cu-O、Mo-Zr-O、Mo-V-O等,使催化氧化反应的选择性大大提高。1969年Reddy等^[24]在Mo-W-O催化剂上,在500℃时苯甲醛的选择性可达到75%,但甲苯的转化率很低,约为5%。1976年Sharma和Bhattacharya^[26]选用B、V、Mo、W等金属的二元复合氧化物作催化剂(并加入TiO₂、CuO、Bi₂O₃、MoO₃等第三种物质作载体),发现V₂O₅-Bi₂O₃是一种既具有活性又不乏选择性的催化剂。更有报道^[27],一些含Ag的催化剂,如Ag-Co-O、Ag-Ni-O、Ag-Pt、Ag-Pd等,在4%的甲苯转化率时,苯甲醛的选择性接近100%。

此外,添加第三、第四组分可能有较好的助催化作用^[28]。多组分的氧化体系如: Cu-Mo-W-O/SiO₂、Mo-Cu-Zr-Al/SiO₂也被广泛研究,苯甲醛的选择性大大提高。Kumar^[29]对一系列V基催化剂进行了研究后发现,加入30%~35%的K₂SO₄可以增加催化剂的活性,并且减弱催化剂表面的酸性,可防止苯甲醛深度氧化。

甲苯气相氧化制苯甲醛仍存在不少问题^[30],如反应条件苛刻、苯甲醛的选择性与甲苯的转化率之间始终无法得到很好的统一。另外,如何合理应用催化剂中的晶格氧参与反应,以及利用固定床、流化床和移动床提升管技术来优化反应生产条件等都是需要研究的课题。

§1.2.2.2 甲苯液相氧化法

与气相氧化相比,甲苯的液相氧化不会产生 CO₂ 气体,且尾气中不会夹带甲苯,更适用于空气或氧气的循环,但有关操作方面的内容十分有限,且大多只在专利中才有所谈及。液相氧化甲苯的工艺,过去大多用于羧酸的制备,虽然苯甲醛也是一个中间产物,但含量很低。Kamath 等^[31]、Fields 等^[32]、Kamiya^[33]研究认为,如果反应在乙酸介质中进行,并用乙酸钴作催化剂,溴化钠作助催化剂就有可能获得较高产量的苯甲醛。在此基础上,Hemant^[34]为了改进苯甲醛的生产工艺,提高苯甲醛的产率,以乙酸钴作催化剂,溴化钠作助催化剂对甲苯液相氧化的各种参数做了研究后得出:在适当的条件下,如果控制甲苯的转化率在 20%,便可以获得 40%的苯甲醛产率。此外,Yogish^[35]尝试用更高浓度的 Wilkinson 化合物(RhCl(PPh₃)₃)作催化剂,并以甲苯为溶剂液相氧化苯乙烯制取苯甲醛,取得了较好的效果,也为甲苯液相氧化制备苯甲醛提供了新的方法。

§1.2.2.3 苯甲醇氧化法

通过苯甲醇氧化制备苯甲醛的方法,现在着重研究借助相转移催化剂和电解反应^[36-39]。由于加入相转移催化剂,使得有机相和水相的反应更为充分,再加上电解反应的可循环性,使整个工艺更有利于环境保护。这种方法不仅克服了有机相中直接电解耗能高、产率低等缺点,还因可循环易控制从而大大降低了污染物的排放。相转移催化剂通常为 TBAHS (tetrabutylammonium hydrogen sulfate),而氧化剂则可以是 ClO⁻、BrO⁻等。

由于醛比醇更易氧化,因此,由苯甲醛氯化制苯甲醛并无工业化生产的价值。主要原因是:产率低,产物多为苯甲酸;相转移催化剂毒性大;苯甲醇的价格比苯甲醛高。

§1.2.2.4 间接电氧化法

20 世纪 70-80 年代,电解氧化法得到了广泛的研究^[40-44]。相对于传统的有机合成有着显著的优越性,通过电解改变具有氧化或还原活性的(+)体(又称电子(+)

体)的电性质,使之具有氧化或还原活性,从而使甲苯氧化成为苯甲醛。电子(+)体再在电极上获得(或失去)电子,恢复它的氧化(或还原)活性。这一工艺可以克服化学合成法的缺点,生产过程污染少,反应条件温和,产率高,副产物较少。

该工艺利用 Mn^{3+} 能定向氧化甲苯得到苯甲醛的高度选择性,并构筑油、水二相闭路循环,达到无污染生产的目的。由于自然界不存在天然的 Mn^{3+} ,因此电解氧化的技术关键是采用电氧化使 Mn^{2+} 在阳极氧化为 Mn^{3+} ,工艺流程见图 1。由于硫酸锰在硫酸溶液中的溶解度较小,因此电解产生的 Mn^{3+} 浓度很小,加之氧化反应中甲苯与 Mn^{3+} 的物质的量比为 1:4,所以反应结束后油相中苯甲醛的浓度很低。从经济核算和节能考虑,油相必须循环反应至苯甲醛达到一定含量后再进行蒸馏分离。

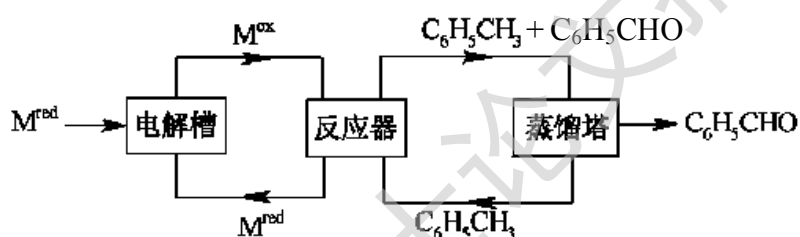
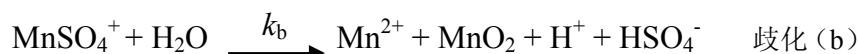


图 1 间接电氧化法生产苯甲醛工艺流程示意图

国内也有人作了这方面的研究:1995 年周定等^[45]对非均相电解 MnSO_4 作了系统的研究,提出了低酸度电解和高酸度反应的想法。他们又通过选择优良的电极材料,优化反应条件和加入活性炭等方法使得电解和氧化都能在 60%的硫酸中循环进行。1996 年,王文英等^[46]采用无隔膜电解槽及非贵金属 PbO_2/Ti ;用原料甲苯作萃取剂,使水相中有机物含量大大减少,母液可循环使用。此外,2001 年张彰等^[47-48]提出了吸附处理循环水相的工艺方法,并对整个循环工艺进行优化,使电解液循环使用,获得了良好的效果。同时经过分析推导后得出非均相 Mn^{3+} -甲苯氧化反应速率方程的微分形式和整个反应的机理并求得反应活化能。



若能进一步选择耐腐蚀且价廉的电极材料且有效地降低能耗,则该工艺的工业化生产将更具有现实意义。

§1.2.3 还原法

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库