

松香催化裂解及裂解产物组成

柏明娥¹, 耿 维², 聂小安³

(1. 浙江省林业科学研究院 浙江省森林资源生物与化学利用重点实验室, 浙江 杭州 310023; 2. 南京林业大学 化学工程学院, 江苏 南京 210037; 3. 中国林业科学研究院 林产化学工业研究所, 江苏 南京 210042)

摘要: 以活性白土、磷钨酸等为催化剂进行了松香催化裂解试验, 并以活性白土为催化剂进行松香裂解反应条件及裂解产物组成的研究。结果表明: 活性白土和磷钨酸的催化性能较强, 反应 2 h 后可使松香酸值分别降至 $1.20 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $2.07 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$; 活性白土催化裂解松香的工艺条件为温度 $220 \sim 240 \text{ }^\circ\text{C}$ 、催化剂用量 $5.0\% \sim 10.0\%$ 、反应时间 1.0 h; 在此反应条件下得到的裂解产物经气相色谱/质谱(GC/MS)分析表明是各种芳香类化合物的混合物, 主要由萘、吲哚、吡啶和菲类等物质组成; 松香裂解反应除了松香脱羧反应外, 同时伴随着大量碳—碳键和碳—氢键的断裂和重排。图 1 表 5 参 9

关键词: 林业工程; 松香; 催化裂解; 催化剂; 裂解产物

中图分类号: S789.2; TQ351 文献标志码: A 文章编号: 1000-5692(2010)01-0105-05

Catalytic cracking of rosin and its cracked products

BAI Ming-e¹, GENG Wei², NIE Xiao-an³

(1. Key Laboratory on Biological and Chemical Using of Zhejiang Forest Resources, Zhejiang Forestry Academy, Hangzhou 310023, Zhejiang China; 2. College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, Jiangsu, China; 3. Institute of Chemical Industry of Forest Products, The Chinese Academy of Forestry, Nanjing 210042, Jiangsu, China)

Abstract: Catalytic cracking of rosin with activated clay, phosphotungstic acid hydrate, phosphotungstic acid hydrate, zeolite molecule sieve and silicotungstic acid hydrate was studied, and reaction conditions along with chemical compositions of the cracked products from activated clay were analyzed with gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS). Results showed that with a 1.0 - 2.0 h reaction time, activated clay reduced the acid value of the products to $1.20 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, whereas phosphotungstic acid hydrate reduced the acid value to $2.07 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Best reaction conditions for cracking reaction were a reaction temperature of $220 - 240 \text{ }^\circ\text{C}$, activated clay catalyst weight of $5.0\% - 10.0\%$ of the rosin, and a reaction time of 1.0 h. The main compounds from the GC/MS were naphthalene, 1H-indole, benzo, 4, 5-diazaphenanthrene (phenanthrene), and other aromatic compounds. Besides the dicarboxylic reaction, the cracking reaction of rosin comprise the rupture and recombination of C—C bonds and C—H bonds. [Ch, 1 fig. 5 tab. 9 ref.]

Key words: forest engineering; rosin; catalytic cracking; catalyst; cracked products

松香(rosin or colophony)是松脂经加工蒸馏除去挥发性松节油后的热熔物, 不溶于水, 能溶于醇、醚和氯仿等有机溶剂。中国是松香生产大国, 年产 30 万 t 以上, 已成为世界脂松香生产最多的国家^[1]。松香在中国仍处于原料和初级产品阶段, 合成精细产品的工作尚处于起步阶段。松香主要是由枞酸等多种树脂酸和少量脂肪酸、中性物质组成的复杂混合物组成, 其中酸性物质约占 90%左右^[2]。松香树脂酸是一类具有三环菲骨架的含有 1 个羧基和 2 个双键的一元羧酸, 其分子通式为 $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{COOH}$, 松

收稿日期: 2009-04-06; 修回日期: 2009-05-21

基金项目: 浙江省省院合作林业科技项目(2007SY02)

作者简介: 柏明娥, 副研究员, 从事森林资源开发利用技术研究。E-mail: baiminge66@163.com

香树脂酸分子中的羧基和其他有机一元羧酸一样, 可以发生酯化、成盐、氨解和分子间脱水、脱羧等系列化学反应, 松香树脂酸中的双键是共轭的, 反应活性很高, 可以发生双烯加成反应、歧化反应和聚合反应等^[3]。Alford 等^[4]在试验过程中发现松香加热到 300 °C 以上, 会发生脱羧裂解反应生成中性的松香油。Wideman 等^[5]将松香分别与浮油松香、脂肪酸等物质混合、加热, 发现上述混合物脱羧反应较松香直接加热较易进行, 反应温度在 250 °C 以上。Parkin 等^[6]以喹啉、正磷酸等为催化剂研究松香制备橡胶的试验中, 发现松香在催化剂存在下会发生部分脱羧反应, 但反应温度要求很高。郝强等^[7-8]以杂多酸为催化剂对松香裂解反应及裂解产物进行了研究, 聂小安等^[9]以松香为原料, 进行了松香合成生物柴油的工艺研究。由于松香脱羧裂解后可得到共轭二烯结构的枞烷, 此物质可广泛用于橡胶、固化剂和生物质液体燃料等方面, 具有广泛的应用前景。本研究以活性白土、磷钨酸、磷钼酸和硅钨酸等为催化剂进行了松香催化裂解试验, 比较了不同催化剂对松香催化裂解的活性, 考察了以活性白土为催化剂条件下的反应温度、反应时间和催化剂用量对松香裂解反应的影响, 同时对裂解得到的非挥发油通过气相色谱/质谱(GC/MS)检测, 初步探讨了松香的裂解反应过程, 为松香裂解反应及裂解产物的开发利用提供一定的理论基础。

1 材料与方 法

1.1 试验材料

松香, 浙江淳安华源经贸有限公司提供, 酸值为 163.05 mg·g⁻¹; 磷钨酸、硅钨酸、磷钼酸, 分析纯, 上海申翔化学试剂有限公司; 活性白土和沸石分子筛, 市购。

1.2 试验仪器

Anke DL4000B 型离心机, 美国 Agilent 6890/GCT-Premier 气质联用仪, 电动搅拌器, 电加热锅, 分水 器, 冷凝器, 四颈烧瓶。

1.3 试验方法

将适当比例的松香和催化剂加入带有搅拌器、温度计、分水 器以及回流冷凝器的四颈烧瓶中, 通氮气保护, 加热至反应温度, 恒温反应一定时间后, 停止加热, 反应结束后用分水 器将低沸点油液与少量水分离, 得到低沸点挥发油, 烧瓶内产物冷却至常温, 除去催化剂得到松香裂解产物。

1.4 裂解产物分析

1.4.1 酸值的测定 裂解产物酸值按照 GB/T 8146 - 2003 测定。酸值(mg·g⁻¹) = $[(V \times N \times 56.11) \div W] \times 100\%$ 。其中: V 为滴定消耗的氢氧化钾溶液体积, mL; N 为氢氧化钾溶液物质的量浓度; 56.11 为氢氧化钾的相对分子质量; W 为试样质量, g。

1.4.2 裂解产物的 GC/MS 分析 采用美国 Agilent 6890/ GCT-Premier 气质联用仪, 氢火焰检测器(FID)检测。气相色谱条件: DB-5(30 m × 0.25 mm × 0.25 mm)石英弹性毛细管柱; 柱前压 50 kPa, 进样口和检测器温度 250 °C, 程序升温, 初温 80 °C, 恒温 2 min, 以 10 °C·min⁻¹ 的速度升至 250 °C, 恒温 20 min。载气为高纯氮, 流速 1 mL·min⁻¹, 分流比 100 : 1。质谱条件: 传输线温度为 250 °C, 离子源温度 200 °C, 电子轰击电离源(EI), 扫描范围 20 ~ 800 Da; 电子能量为 70 eV。进样量 0.5 μL。

2 结果与讨论

2.1 不同催化剂对松香催化裂解的性能比较

研究表明, 松香的脱羧及裂解反应需要很高的反应温度和较长的反应时间, 为了降低反应温度和缩短反应时间, 需要采用合适的催化剂。为考察不同催化剂对松香裂解反应的影响, 从而筛选出适宜的催化剂, 本研究选用活性白土、磷钨酸、磷钼酸、硅钨酸和沸石分子筛为催化剂进行松香催化裂解试验。结果见表 1。

由表 1 可以看出, 活性白土在催化剂用量为松香原料的 10%, 反应温度为 240 °C 条件下反应 2.0 h 后得到的裂解油酸值为 1.20 mg·g⁻¹, 说明活性白土对松香起到较好的脱羧效果, 酸值迅速下降。而采用相同用量的沸石分子筛在相同温度条件下反应 2.0 h 后得到的裂解油酸值为 92.27 mg·g⁻¹, 明显高

表 1 不同催化剂的催化性能比较

Table 1 Comparing the activity of catalysts for cracking of rosin

催化剂	催化剂用量/%	反应温度/℃	反应时间/h	裂解产物酸值/(mg·g ⁻¹)	裂解油得率/%	挥发油得率/%	裂解油色泽
活性白土	10.0	240	2.0	1.20	64.0	16.0	黄色透明
沸石分子筛	10.0	240	2.0	92.27	82.7	1.5	棕褐色
磷钨酸	0.5	240	2.0	2.07	75.4	6.0	棕褐色
硅钨酸	0.5	240	2.0	6.12	76.2	5.5	棕褐色
磷钼酸	0.5	240	2.0	148.76	93.4	1.0	棕褐色

于活性白土，试验继续升温至 270 ℃反应 4.0 h 后裂解油的酸值也只降为 20.14 mg·g⁻¹，说明沸石分子筛对松香催化裂解的效果明显没有活性白土好。在催化剂用量为 0.5%，反应温度为 240 ℃条件下，分别以磷钨酸、硅钨酸和磷钼酸为催化剂反应 2.0 h 后，得到的裂解油产物的酸值分别为 2.07、6.12 和 148.76 mg·g⁻¹，说明磷钨酸对松香的催化裂解效果相对较好，其次为硅钨酸，而磷钼酸的效果最差，这可能与杂多酸的酸性强弱有关。就不同催化剂对降低反应产物的酸值来看，活性白土和磷钨酸对松香的催化裂解性能较好。虽然活性白土催化剂用量较大，为 10.0%，而磷钨酸只需 0.5%，但活性白土的价格低廉，且与反应产物容易分离。

试验表明，松香裂解后得到的液态产物主要有非挥发性裂解油、挥发油和水，不同催化剂条件下得到的裂解产物的得率不同。在活性白土为催化剂条件下，松香裂解油的得率为 64.0%，挥发油的得率为 16.0%，高于相对其他催化剂的挥发油得率，这也表明了活性白土具有较强的催化性能，不但使松香的裂解反应迅速，而且也较彻底，因而得到比其他催化剂相对较多的易挥发的小分子产物。从得到的裂解油的色泽来看，活性白土催化剂得到的裂解油经离心分离后呈黄色透明状，而使用其他催化剂得到的裂解油呈棕褐色，说明活性白土不仅具有催化裂解能力，还具有一定的脱色作用。

活性白土对松香催化裂解的性能比其他几种催化剂强，它能使松香在较低温度和较短时间内充分裂解，且得到的裂解油的色泽较好，这为裂解油的后续开发利用提供了较好的条件。

2.2 活性白土催化松香裂解反应工艺参数的确定

2.2.1 温度对裂解反应的影响 以活性白土为催化剂，催化剂用量为松香原料的 10.0%，分别于 200、220、240 和 260 ℃进行裂解反应，反应时间为 1.0 h，反应结束后经离心分离得到上层松香裂解油，测定其酸值，结果见表 2。由表 2 可以看出，活性白土催化松香的裂解反应在温度为 200 ℃时已开始进行，当温度升到 220 ℃时反应较激烈，酸值迅速下降，温度升到 240 ℃时酸值降至最低，之后随着温度的升高，体系酸值稍有增加。因此，松香裂解反应的适宜温度为 220 ~ 240 ℃。

2.2.2 催化剂用量对裂解反应的影响 设定反应温度为 240 ℃，分别用 0、5.0%、10.0%、15.0%和 20.0%活性白土催化松香，反应时间为 1.0 h，测得反应产物的酸值见表 3。由表 3 可以看出，当活性白土的催化剂用量为松香原料的 5%时就已进行裂解反应，且随着催化剂用量的增加反应产物的酸值逐渐下降，说明催化剂用量的增加有利于裂解反应的进行。考虑到实际生产时的经济成本，选择催化剂用量为 5.0% ~ 10.0%作为松香裂解反应的适宜条件。

2.2.3 时间对裂解反应的影响 在反应温度为 240 ℃、活性白土用量为 10%的条件下进行松香裂解试验，分别于反应进行至 0.5、1.0、1.5 和 2.0 h 取样测定反应产物的酸值，结果见表 4。由表 4 可以看出，活性白土催化松香的裂解在反应后 0.5 h 内就

表 2 温度对裂解反应的影响

Table 2 Effect of temperature on cracking reaction

温度/℃	裂解产物酸值/(mg·g ⁻¹)
200	64.49
220	1.47
240	1.46
260	1.94

表 3 催化剂用量对裂解反应的影响

Table 3 Effect of amount of catalysts on cracking reaction

催化剂用量/%	裂解产物酸值/(mg·g ⁻¹)
0	129.78
5.0	1.49
10.0	1.46
15.0	1.38
20.0	1.13

已基本结束,反应产物的酸值已降至 $2.15 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,随着反应时间的进行,酸值虽有下降,但下降幅度不明显。因此,确定 1.0 h 为松香裂解的最佳反应时间。

由上述分析可知,活性白土催化裂解松香的工艺条件为反应温度 $220 \sim 240 \text{ }^\circ\text{C}$,催化剂用量 $5.0\% \sim 10.0\%$,反应时间 1.0 h,在此条件下得到的裂解产物为具有较低酸值的黄色透明油状物。

2.3 裂解产物的化学成分分析

将上述得到的松香裂解产物通过 GC/MS 检测,总离子流图见图 1。共分离出 50 余个峰,将它们各个成分的谱图与标准谱图进行对照分析,鉴定分子结构,并通过总离子流色谱图的峰面积计算各成分的相对含量,相对含量较高的几种化学成分列于表 5。由表 5 可知,松香裂解后形成的化合物从结构上看是多环芳烃化合物,主要由萘环类、茛环类和菲环类组成,这与文献 [7] 报道的实验结果相似。含量最高的为 1, 2, 3, 4-四氢-1, 6, 8 三甲基萘,占裂解产物的 24.15%,其次为 5-酮基-7-乙基-2, 4-二甲基-10 氢-苯并吡啶、1, 4-二氢-1, 4-二氧-3-(3-甲基-2-丁烯)-2 萘酸甲酯和 8-异丙基-1, 3-二甲基菲,分别占 14.43%, 12.01% 和 10.12%。

从图 1 和表 5 可以看出,松香催化裂解后得到的化学组成非常复杂,表明松香裂解反应是一个相当复杂的反应过程。松香在有催化剂的条件下加热,羧酸根首先脱离,生成大量二氧化碳气体和多环芳烃化合物,反应体系的酸值迅速降低,同时氢原子发生转移,共轭双键部分被氢饱和,形成稳定的苯环结构。随着反应的进一步进行,碳-碳键和碳-氢键断裂,伴随发生分子间脱水、脱氢、氧化和酯化等一系列反应,生成了萘、吲哚、吡啶和菲类等化合物和其他一些化学物质。分析结果显示产物中含有 5-酮基-7-乙基-2, 4-二甲基-10 氢-苯并吡啶和 1-[(2-羟乙基)氨基]-4-(甲基)-9, 10-蒽醌,其产物中氮元素的具体来源尚不清楚,有待进一步研究。

3 讨论与结论

由于松香中的羧基连于叔碳原子上,有较大的空间位阻,因此,松香的脱羧及裂解反应需要很高的反应温度和较长的反应时间,为了降低反应温度和缩短反应时间,需要采用合适的催化剂。通过活性白土、磷钨酸、硅钨酸和沸石分子筛等几种催化剂对松香催化裂解的性能比较表明,松香催化裂解可能与催化剂的结构、酸强度、比表面积和孔径等有关,活性白土由于具有较大的比表面积和适宜的孔径,有利于反应物在催化剂上的扩散,从而使反应易于进行,同时还能吸附除去部分有色物质,使得反应产物的色泽较浅。因此,活性白土是适宜松香催化裂解的较好催化剂。

影响活性白土催化松香裂解反应的主要因素有反应温度、反应时间和催化剂用量。当反应温度低于 $220 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,反应较缓慢,温度升到 $220 \text{ }^\circ\text{C}$ 以后反应较激烈,催化剂用量的增加有利于反应的进行,同时裂解产物的色泽也随催化剂用量的增加而逐渐变淡,松香脱羧裂解在反应后 0.5 h 内就已基本结束,随着反应时间的进行,酸值虽有下降,但下降幅

表 4 时间对裂解反应的影响

Table 4 Effect of time on cracking reaction

时间/h	裂解产物酸值/($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
0	155.74
0.5	2.15
1.0	1.46
1.5	1.28
2.0	1.20

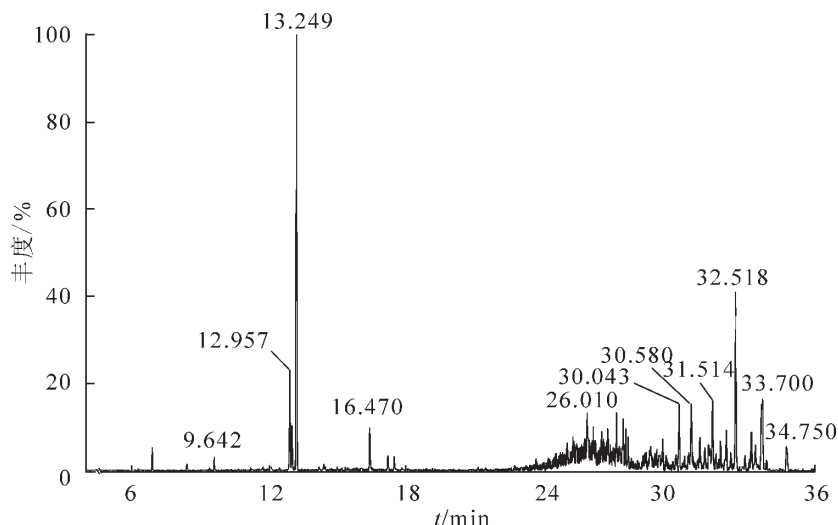


图 1 活性白土催化松香裂解产物总离子流图

Figure 1 Chart of total ionic current of the cracked products of rosin by activated clay

表 5 活性白土催化松香裂解产物化学成分分析

Table 5 Chemical constituents of the cracked products of rosin by activated clay

序号	保留时间/min	化合物	分子式	相对分子质量	相对含量/%	相似度/%
1	9.642	2, 3-二氢-4, 7-二甲基-1-吡啶	C ₁₁ H ₁₄	146	0.48	87.5
2	12.957	1, 2, 3, 4-四氢-1, 1, 6 三甲基萘	C ₁₃ H ₁₈	174	3.85	79.0
3	13.249	1, 2, 3, 4-四氢-1, 6, 8 三甲基萘	C ₁₃ H ₁₈	174	24.15	80.7
4	16.470	1, 1, 2, 2, 3, 3-六甲基萘	C ₁₃ H ₂₂	202	2.09	70.9
5	26.010	4b, 5, 6, 7, 8, 8a, 9, 10-八氢-4b, 8-二甲基-2-异丙基菲	C ₁₉ H ₂₈	256	2.85	61.0
6	30.043	5-酮基-7-乙基-2, 4-二甲基-10 氢-苯并吡啶	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O	252	3.45	64.0
7	30.580	1, 4-二氢-1, 4-二氧-3-(3-甲基-2-丁烯)-2 萘酸甲酯	C ₁₇ H ₁₆ O ₄	284	6.28	58.4
8	31.514	1, 4-二氢-1, 4-二氧-3-(3-甲基-2-丁烯)-2 萘酸甲酯	C ₁₇ H ₁₆ O ₄	284	5.73	62.7
9	32.518	5-酮基-7-乙基-2, 4-二甲基-10 氢-苯并吡啶	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O	252	10.98	62.2
10	33.220	1-[(2-羟乙基)氨基]-4-(甲氨基)-9, 10-蒽醌	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₃	308	3.05	55.9
11	33.700	8-异丙基-1, 3-二甲基菲	C ₁₉ H ₂₀	248	7.94	88.2
12	34.750	8-异丙基-1, 3-二甲基菲	C ₁₉ H ₂₀	248	2.18	93.9

度不明显。因此活性白土催化松香裂解的最佳工艺条件为反应温度 220 ~ 240 °C, 催化剂用量 5.0% ~ 10.0%, 反应时间 1.0 h, 在此条件下得到的松香裂解产物为黄色透明油状物。

裂解产物经 GC/MS 检测, 主要成分由萘、菲、吡啶和吡啶等芳香类化合物组成, 其中相对含量较高的为 1, 2, 3, 4-四氢-1, 6, 8 三甲基萘和 5-酮基-7-乙基-2, 4-二甲基-10 氢-苯并吡啶, 分别占 24.15% 和 14.43%。从松香裂解产物的组成和结构分析表明, 松香裂解反应不仅是脱去羧基, 同时还发生了碳—碳键和碳—氢键的断裂和重排反应, 还有脱氢、脱水、氧化和酯化等一系列反应。

松香催化裂解后可得到类似于石化柴油的碳氢化合物, 可作为生物质燃料油使用, 从而为生物质燃料油提供了一条新的途径。目前, 将松香裂解油直接作为燃料油使用, 尚存在一定的差距, 且成本过高。如何提高松香裂解油的性能和开发高附加值产品有待进一步研究。

参考文献:

- [1] 任天瑞, 李永红. 松香化学及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 5 - 7.
- [2] 贺庆格, 李启基. 林产化学工业全书: 第 2 卷[M]. 北京: 中国林业出版社, 2001: 1072 - 1103.
- [3] 李估辉, 哈成勇. 松香改性的研究进展[J]. 天然产物研究与开发, 2003, **15** (6): 552 - 557.
- LI Jihui, HA Chengyong. Progress on the study of rosin modifications [J]. *Res Exploit Nat Prod*, 2003, **15** (6): 552 - 557.
- [4] ALFORD J A. *Treatment of Rosin*: US, 4222933[P]. 1980-09-16.
- [5] WIDEMAN L G, KUCZKOWSKI J A. *Decarboxylation of Rosin Acids*: US, 4515713[P]. 1985-05-07.
- [6] PARKIN Jr B A, SCHULLR W H, LAWRENCE R V. New dicarboxylic acid from rosin [J]. *Ind Eng Chem Prod Res Dev*, 1969, **8** (4): 429 - 431.
- [7] 郝强, 刘治猛, 哈成勇. 杂多酸催化松香裂解反应及裂解产物组成研究[J]. 东莞理工学院学报, 2000, **7** (2): 33 - 38.
- HAO Qiang, LIU Zhimeng, HA Chengyong. Study on cracking reaction and cracked products of rosin over the HPA catalysts [J]. *J Dongguan Inst Technol*, 2000, **7** (2): 33 - 38.
- [8] 郝强, 哈成勇, 刘治猛. 杂多酸催化松香裂解反应研究[J]. 广州化学, 1999 (4): 19 - 25.
- HAO Qiang, HA Chengyong, LIU Zhimeng. Cracking reaction of rosin over the HPA catalysts [J]. *Guangzhou Chem*, 1999 (4): 19 - 25.
- [9] 聂小安, 蒋剑春, 戴伟娣, 等. 松香基生物柴油的合成及性能初步研究[J]. 林产化学与工业, 2007, **27** (4): 79 - 81.
- NIE Xiaon, JIANG Jianchun, DAI Weidi, et al. Study on synthesis and properties of biodiesel Oil from rosin [J]. *Chem Ind For Prod*, 2007, **27** (4): 79 - 81.