

# 全氟磺酸树脂催化松香树脂酸的异构化反应

黄道战, 吴志, 王雪莲

(1. 广西民族大学 化学与生态工程学院, 广西 南宁 530006; 2. 广西林产化学品开发与应用重点实验室, 广西 南宁 530006)

**摘要:**研究在 95% 乙醇中 废弃的全氟磺酸树脂膜(简称 PFSR)催化松香树脂酸异构化反应, 直接结晶分离枞酸的可行性。结果表明, 在常压加热反应条件下, PFSR 能够较好地催化松香树脂酸的异构化反应; 催化剂用量和反应温度对树脂酸异构化反应速度和异构反应平衡溶液中枞酸相对含量有较大的影响; 在松香质量为 20 g, 溶剂体积为 20 mL, PFSR 用量为松香质量的 20%, 反应溶液沸腾温度条件下反应 5 h, 树脂酸异构反应达到平衡, 枞酸相对含量高达 78%; 过滤分离回收催化剂后, 将异构松香溶液直接冷却结晶, 析出枞酸粗产品, 再在 95% 乙醇中重结晶提纯 3 次, 得到纯度为 95%、产率为 35% 的枞酸。

**关键词:** 全氟磺酸树脂; 松香树脂酸; 催化异构; 枞酸; 直接结晶分离

**中图分类号:** S789.2      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1001-7461(2011)05-0161-05

## Isomerization of Rosin Acids Catalyzed by Perfluorosulfonic Acid Resin

HUANG Dao-zhan, WU Zhi, WANG Xue-lian

(1. College of Chemistry and Ecological Engineering, Guangxi University for Nationalities, Nanning, Guangxi 530006, China;

2. Key Laboratory of Development & Application of Forest Chemicals of Guangxi, Nanning, Guangxi 530006, China)

**Abstract:** Isomerization reaction of rosin acids catalyzed by rejected perfluorosulfonic acid resin (PFSR) in 95 % alcohol for direct separation of abietic acid by crystallization was studied. The results showed that isomerization of rosin acids catalyzed by PFSR could be easily carried out under conventional heating condition. The isomerization reaction rate of rosin acids and equilibrium content of abietic acid were greatly improved by the amount of PFSR and reaction temperature. The isomerization equilibrium of rosin acids was reached, and abietic acid content was up to 78% under the optimum condition, i. e., rosin 20 g, 95% alcohol 30 mL, the mass percentage of PFSR(based on rosin mss) 20%, 5 h of maintaining the boiling state of the mixtures for reaction. After the catalyst was simply separated from the isomerized rosin acids solution by filtration, a crude product was collected by direct cool crystallization and gave abietic acid by three times of re-crystallization in 95% alcohol. The purity and the yield were 95% and 35%, respectively.

**Key words:** perfluorosulfonic acid resin; rosin acids; catalytic isomerization; abietic acid; direct separation by crystallization

枞酸是松香的主要树脂酸, 在有机合成、医药等方面有广阔的应用前景<sup>[1-3]</sup>, 从松香中分离枞酸具有重要意义。分离枞酸的方法主要有 2 种, 一是有机胺沉淀分离法<sup>[4]</sup>, 该方法分离选择性好、适应性广,

可用于多种松香原料, 但分离成本较高, 操作步骤复杂, 不利于工业化推广应用; 二是直接结晶分离法, 它作为化合物分离提纯的重要手段<sup>[5]</sup>, 应用于从枞酸含量较高的松香原料中枞酸的分离, 具有生产成

本低、操作步骤简单的优点。由于松香树脂酸的异构化反应,尤其是酸催化异构反应可以大大提高松香中枞酸的含量<sup>[6]</sup>,因此酸催化松香树脂酸异构化反应、直接结晶分离枞酸将成为今后枞酸分离研究的主要方向。

在酸催化松香树脂酸异构、直接结晶分离枞酸的研究中,除了要选用优质的马尾松香作为原料外,还应考虑如何优化工艺条件、降低分离成本以及提高枞酸收率,对此,前人作了许多研究。在传统方法中使用较多量的  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HCl}$  等无机液体强酸为催化剂,以沸点适中的乙醇为溶剂,在常温常压加热条件下实现松香树脂酸的异构化<sup>[7]</sup>;姚兴东<sup>[8]</sup>等采用很少量的浓盐酸为催化剂,微波辅助加热方式实现松香的快速异构和枞酸的直接分离,但微波加热方式难于大规模工业生产应用;高艺美<sup>[9]</sup>等人也以较少量的浓盐酸为催化剂,95%乙醇为溶剂,采用超声波强化松香树脂酸异构化反应,并以 95%乙醇为枞酸重结晶溶剂的研究,枞酸单离收率为 31.76%,纯度为 97.32%,但液体无机强酸会严重腐蚀设备,而且需要水洗分离的复杂步骤不利于枞酸的分离与纯化。

固体酸催化剂具有容易分离回收、不腐蚀设备、后处理简单、很少污染环境等特点,十分有利于松香树脂酸的异构化反应和枞酸的直接结晶分离,但一些酸性相对较低的固体酸如强酸性阳离子交换树脂,在乙醇溶液中和常温常压条件下,对松香树脂酸异构化反应的催化效果不明显,反应速度缓慢。黄道战<sup>[10]</sup>等人采用增加催化剂用量以及微波辅助加热方式,刘红军<sup>[11]</sup>等人采用乙酸、丙酸等有机酸与强酸性阳离子交换树脂结合的催化体系可以加快松香树脂酸的异构化反应,但微波辅助加热难以工业化应用,而有机酸具有强烈的刺激性气味、对人体有一定的毒害作用以及较高的沸点,所有这些都会给枞酸的纯化操作带来困难。全氟磺酸离子交换树脂(PFSR)是一种固体超强酸,其酸强度与 100%的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  相当,已被作为广泛应用于催化酯化、烷基化、醇的脱水等多种有机化学反应<sup>[12-17]</sup>,但它在松香加工方面的研究鲜有文献报道,本文研究了 PFSR 在 95%乙醇中对松香树脂酸异构反应的催化效果,并讨论从异构松香溶液中直接结晶分离枞酸的方法。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

马尾松香,工业一级品,购于广西南宁;废弃全

氟磺酸离子交换树脂膜,取自广西南宁化工股份有限公司;浓硫酸、95%乙醇、25%四甲基氢氧化铵溶液等均为市售分析纯试剂。

GC-14B 型气相色谱仪,日本岛津制作所;QF-1 型弹性石英玻璃毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),中国科学院大连化学物理研究所国家色谱研究分析中心;ZK-82B 型真空干燥箱,上海实验仪器总厂。

### 1.2 试验方法

1.2.1 PFSR 催化剂的制备 将离子膜法制碱工艺拆卸下来的废全氟磺酸离子交换树脂膜剪裁成约 0.5 cm×0.5 cm 小块,置于 3%的双氧水中,在 70~80℃条件下浸泡处理 30~60 min,过滤,以去离子水洗涤,除去其表面的有机物;再置于 0.5 mol·L<sup>-1</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中,在 70~80℃下浸泡处理 30~60 min,同法过滤、洗涤,除去膜上的金属污染物;最后置于 95%乙醇中浸泡脱水,过滤、沥干后,置于真空干燥箱中脱除残存的乙醇和水分。

1.2.2 松香树脂酸的异构化反应 按一定比例将松香、95%乙醇加入 250 mL 三颈烧瓶,固定于恒温磁力搅拌装置中,安装回流冷凝管,加热升温至设定温度,开动磁力搅拌器使松香完全溶解后,加入一定质量的催化剂,反应计时开始,然后每隔 1 h,用移液管吸取 0.1 mL 样品于 5 mL 具塞试管,继续加热回流反应,至反应结束。

按文献[10]方法,对上述样品进行预处理和气相色谱分析,以峰面积归一化法计算反应混合物溶液中松香主要树脂酸的相对含量,考察反应条件对松香树脂酸异构化反应的影响。

1.2.3 枞酸的分离 反应结束,溶液稍冷后,趁热过滤回收催化剂。滤液自然冷却至室温,有无色晶体析出,过滤收集、真空干燥得枞酸粗产品,称量计算产率,并称取 0.03~0.04 g 样品置于 5 mL 具塞试管,加 0.5 mL 无水乙醇溶解后,按 1.2.2 中的方法处理和进行气相色谱分析,测定枞酸纯度;按 1.0:1.5 的质量体积比用 95%乙醇将粗产品重结晶提纯 2 次,同法计算产率和测定枞酸纯度。合并所有滤液,留待用于溶剂和催化剂的回收。

1.2.4 PFSR 催化剂的分离与回收利用 将 1.2.3 收集的结晶滤液蒸发回收乙醇溶剂后,用最少体积的二氯甲烷溶解残余物,异构反应过程从离子膜上溶解脱离的 PFSR 以白色固体粉末沉积在烧瓶底部,通过过滤收集;将回收的 PFSR 与未溶解的离子膜催化剂

合并,继续用于催化松香树脂酸的异构化反应。

## 2 结果与分析

### 2.1 PFSR 催化松香树脂酸异构化反应规律

在松香质量为 20 g,溶剂体积为 30 mL,催化剂 PFSR 的用量为 7.5%(以松香的质量百分比计,下同),沸腾回流加热温度条件下,异构化反应过程松香主要树脂酸的相对含量随反应时间的变化情况。由图 1 可知,PFSR 催化松香树脂酸的异构化反应遵循松香树脂酸异构化反应的规律<sup>[6]</sup>,即含有共轭双键的枞酸型树脂酸不稳定,能够发生同分异构化反应,其中长叶松酸和新枞酸的含量逐渐减少,枞酸的含量逐渐增加;而含有非共轭双键的海松酸型树脂酸(包括海松酸、异海松酸、山达海松酸)和含有苯环结构的脱氢枞酸不发生异构化反应,它们的相对含量基本不变。

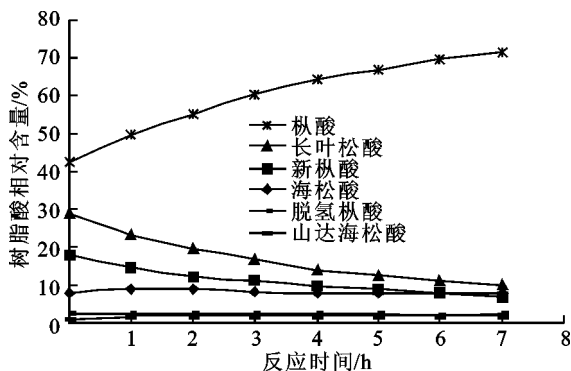


图 1 PFSR 催化作用下松香树脂酸组成的变化

Fig. 1 Changes of rosin acids content in the isomerization process with PFSR as catalyst

### 2.2 温度对 PFSR 催化松香树脂酸异构化反应的影响

在松香质量为 20 g,溶剂体积为 30 mL,PFSR 的用量为 7.5%的相同条件下,以异构反应液中枞酸的相对含量为参考对象,考察不同反应温度对松香树脂酸异构化反应的影响。由图 2 可知,在室温条件下,随着异构化反应的进行,反应溶液中枞酸的相对含量变化不大;反应温度较高时,相同反应时间下松香树脂酸异构反应液中枞酸的相对含量明显增多,即松香树脂酸的异构化反应速度明显加快;在常压加热反应的最高温度(沸腾回流)条件下,松香树脂酸的异构化反应速度最快,这表明反应温度对松香树脂酸的异构化反应速度有较大的影响,升高反应温度更有利于异构化反应的进行。这是由于 PFSR 的内部结构致密无孔,比表面积很小,通常条件下酸性中心大多被包埋在膜内,与松香树脂酸碰

撞接触机会较少,因此较低的反应温度下,松香树脂酸异构反应速度较慢;当反应温度升高时,PFSR 受热溶胀和舒展,比表面积增加,暴露的酸性中心增多,与松香树脂酸接触机会增多,异构反应速度加快。当然,在以 95%乙醇为溶剂的常压回流加热的反应体系中,最高反应温度约为 80 ℃,低于松香树脂酸发生热催化异构反应的温度(150 ℃)<sup>[6]</sup>,可以推知,在本试验的反应条件下,PFSR 对松香树脂酸的催化异构化反应主要表现为酸催化作用。因此,本试验选取沸腾回流的最高温度(约为 80 ℃)作为最佳的反应温度。

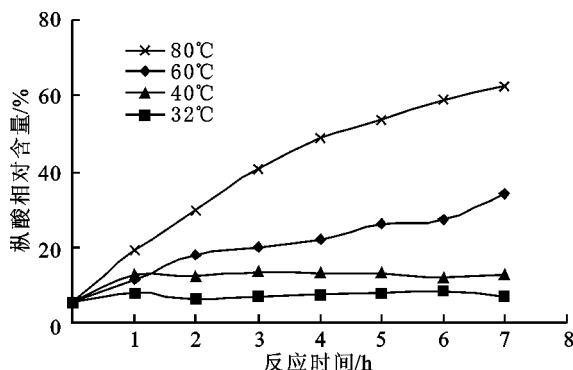


图 2 反应温度对松香树脂酸异构化反应的影响

Fig. 2 Influence of temperatures on isomerization reaction of rosin acids

### 2.3 PFSR 的用量对松香异构化反应的影响

在松香质量为 20 g,溶剂体积为 30 mL,沸腾回流加热反应温度条件下,改变催化剂用量,比较反应溶液中枞酸相对含量随反应时间的变化情况,考察催化剂用量对松香树脂酸异构化反应的影响。由图 3 可知,当催化剂用量为 10%时,反应 7 h,异构反应达到平衡,此时枞酸、长叶松酸和新枞酸的相对含量比约为 82.4 : 10.5 : 7.1;当催化剂用量为 20%时,达到异构反应平衡所需时间缩短为 5 h,此时枞酸、长叶松酸和新枞酸的相对含量比约为 90.2 : 4.8 : 3.7,已接近液体无机强酸催化作用下枞酸、长叶松酸和新枞酸异构反应平衡的比值(93 : 4 : 3)<sup>[6]</sup>。这表明,增加催化剂用量能够明显加快松香树脂酸的异构反应速度,并能提高异构反应平衡溶液中枞酸的相对含量,但考虑到全氟磺酸离子交换树脂膜价格较为昂贵,在保证适当的反应速度情况下,应尽量减少催化剂用量,因此试验选取催化剂用量为 20%。

### 2.4 枞酸的分离与纯化

由图 4 可知,在 PFSR 催化作用下,松香树脂酸相对含量发生了较大变化,其中枞酸的相对含量高

达 78%，而长叶松酸、新枞酸含量均小于 6%；相对含量较高的枞酸，极易自动从冷却异构溶液中结晶析出，通过过滤收集、真空干燥得到枞酸粗产品。

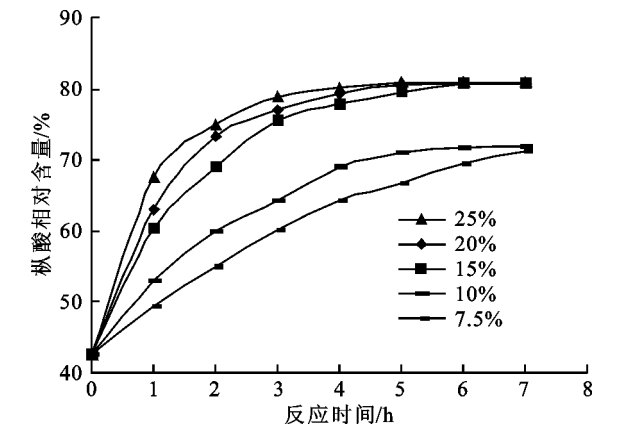


图 3 PFSR 的用量对松香树脂酸异构化反应的影响  
Fig. 3 Influence of the amount of PFSR on isomerization reaction of rosin acids

在松香质量为 20 g，溶剂体积为 30 mL，催化剂用量为 20%，沸腾回流加热的温度条件下反应 5 h，松香异构溶液冷却析出 10 g 枞酸粗产品，产率 50%，经 GC 分析，粗产品枞酸的含量达到 88.1%；按 1：1.5 的质量体积比用 95%乙醇将粗产品重结晶提纯 3 次，得 7 g 纯度为 94.4 %枞酸无色晶体，产率为 35.2%。

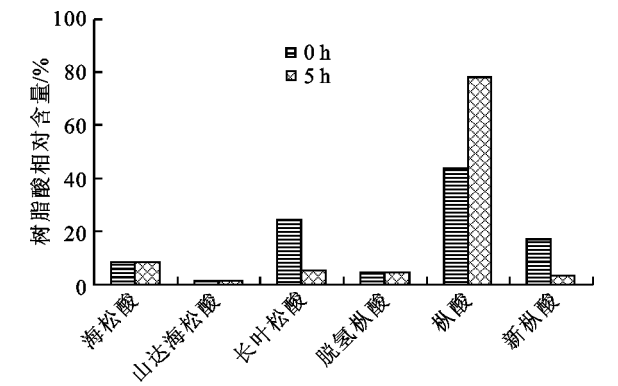


图 4 异构化松香和松香原料的组成比较  
Fig. 4 Comparison of main chemical constituents of rosin raw materials and isomerized rosin

## 2.5 PFSR 催化剂的回收和重复使用

全氟磺酸离子交换树脂膜在乙醇、异丙醇等溶剂中加热处理会发生溶胀，高温、高压条件下处理，膜中的全氟磺酸离子交换树脂甚至被溶解，离开膜载体进入溶液<sup>[18]</sup>；试验发现，全氟磺酸离子交换树脂膜催化剂在使用过程以及重复多次使用后，溶解脱离的全氟磺酸离子交换树脂逐渐增多，全氟磺酸离子交换树脂膜的催化效率会逐渐降低。

但由于全氟磺酸离子交换树脂具有良好的稳定性，在溶液中其催化性能不但不会降低，反而因与反应物充分接解，更能发挥其催化作用。因此，只要全氟磺酸离子交换树脂不流失，松香树脂酸的异构化反应将不受影响。由于全氟磺酸离子交换树脂不溶于二氯甲烷，而松香易溶于二氯甲烷，因此将枞酸结晶提纯的滤液合并、蒸发回收溶剂后，采用二氯甲烷溶解蒸馏残渣，使全氟磺酸离子交换树脂沉淀析出，通过过滤回收，可以实现全氟磺酸离子交换树脂膜催化剂(包括溶解脱离的全氟磺酸离子交换树脂)的回收利用。

分离所得回收全氟磺酸离子交换树脂膜催化剂(包括溶解脱离的全氟磺酸离子交换树脂)继续用于催化异构反应。如表 1 所示，在松香和 95%乙醇的质量体积比为 2：3，催化剂用量为 20%的相同条件下，回流加热反应 5 h，催化剂重复使用 4 次，松香树脂酸异构溶液中枞酸的相对含量变化不大，表明催化剂具有良好的稳定性。

| 表 1 PFSR 的重复使用性能                     |                    |
|--------------------------------------|--------------------|
| Table 1 Reusability of PFSR catalyst |                    |
| 重复使用次数                               | 异构反应溶液中枞酸的相对含量 / % |
| 1                                    | 78.5               |
| 2                                    | 78.2               |
| 3                                    | 78.0               |
| 4                                    | 77.5               |

## 3 小结

全氟磺酸离子交换树脂膜是一种固体超强酸，在 95%乙醇为溶剂，常压加热条件下，能较好地催化松香树脂酸的异构化反应；松香树脂酸异构平衡溶液中枞酸含量高达 78%，可以直接结晶分离。

乙醇作为松香树脂酸异构化反应以及枞酸纯化的溶剂，具有沸点适中、无毒无刺激性气味，容易蒸发回收的优点；该松香树脂酸催化异构化反应和分离提纯枞酸的方法简单易行，符合绿色化学的要求。

## 参考文献：

[1] GIGANTE B, SANTOSA B, SILVAA A M, *et al.* Catechols from abietic acid: synthesis and evaluation as bioactive compounds[J]. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2003, 11(8): 1631-1638.

[2] UOUSU N N, ERCIL D, SAKAR M K, *et al.* Abietic acid inhibits lipoxigenase activity [J]. *Phyther. Res.*, 2002, 16

- (1):88-90.
- [3] FERNANDEZ M A, TORNOS M P, GARCIA M D, *et al.* Anti-inflammatory activity of abietic acid, a diterpene isolated from *Pimenta racemosa* var. *grisea*[J]. J. Pharm. Pharmacol., 2001,53(6):867-872.
- [4] 李齐贤. 松脂加工工艺[M]. 北京:中国林业出版社,1988.
- [5] 兰州大学,复旦大学化学系有机化学教研室编. 有机化学实验[M]. 2版. 北京:高等教育出版社,1994:67-74.
- [6] 程芝. 天然树脂生产工艺学[M]. 北京:中国林业出版社,1996:82-85.
- [7] 王文军,戴乾圜. (-)-7,13-二烯-18-枞酸的提取与纯化及其结构鉴定[J]. 北京工业大学学报,2000,26(4):77-79.  
WANG W J, DAI Q H. The isolation, purification and identification of (-)-7, 13-abietadien-18-oic acid[J]. Journal of Beijing Polytechnic University, 2000,26(4):77-79. (in Chinese)
- [8] 姚兴东,聂园梅,蓝丽红,等. 一种枞酸的制备方法:中国, CN101020630[P]. 2007-08-22.
- [9] 高艺美,廖晨伊,韦小杰,等. 超声波强化铵盐法单离枞酸的研究[J]. 高校化学工程学报, 2009,23(4):724-728.  
GAO Y M, LIAO C Y, WEI X J, *et al.* Isolation of abietic acid by amine salt combined with ultrasound wave [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2009, (4):724-728. (in Chinese)
- [10] 黄道战,吴志,蓝洁,等. 微波协同强酸性阳离子交换树脂催化湿地松香异构化反应[J]. 化学与生物工程, 2009(5):19-22.  
HUANG D Z, WU Z, LAN J, *et al.* Catalytic isomerization of Slash Pine Rosin by strong acid type cation exchange resin cooperated with microwave[J]. Chemistry & Bioengineering, 2009(5):19-22. (in Chinese)
- [11] 刘红军,周永红. 一种枞酸的制备方法:中国, CN101219949 [P]. 2008-07-16.
- [12] 陈凯平,张立新. 废弃离子交换膜与全氟磺酸树脂固体超强酸催化剂[J]. 氯碱工业,2002(9):20-24.  
CHEN K P, ZHANG L X. Rejected ion exchange membrane and solid super acidic catalyst of perfluorinated sulfonic resin [J]. Chlor-Alkali Industry, 2002( 9):20-24. (in Chinese)
- [13] GROT W G. Perfluorinated ion exchange polymers and their use in research and industry[J]. Macromolecular Symposia, 1994,8:161.
- [14] 王海,徐柏庆,王建武,等. 新型固体酸 Nafion/SiO<sub>2</sub> 的催化作用-I. 苯与丙烯烷基化反应[J]. 石油化工, 2001(10):741-743.  
WANG H, XU B Q, WANG J W, *et al.* Catalysis over a novel class of solid acid Nafion/SiO<sub>2</sub>-I. alkylation of benzene with propylene[J]. Petrochemical Technology, 2001(10):741-743. (in Chinese)
- [15] 张毓凰. 用全氟磺酸离子交换树脂多相催化合成不对称醚[J]. 有机化学,1981(2):120-122.
- [16] 郭玉凤,李景印,崔建升,等. 离子交换树脂催化合成富马酸二甲酯[J]. 食品科技,2003(1):44-45, 52.  
GUO Y F, LI J Y, CUI J S, *et al.* Study on synthesis and application of dimethyl fumarate[J]. Food Science and Technology, 2003(1):44-45,52. (in Chinese)
- [17] 张栋,吴骊珠,张丽萍,等. 以 Nafion 负载的三联吡啶铂络合物为敏化剂光敏氧化 7-去氢胆固醇[J]. 感光科学与光化学, 2003(6):1332-1333.  
ZHANG D, WU L Z, ZHANG L P, *et al.* Photosensitization of 7-dehydrocholesterol by Nafion-loaded platinum (II) terpyridyl acetylide complex[J]. Photographic Science and Photochemistry, 2003(6):1332-1333. (in Chinese)
- [18] 徐洪峰,徐麟. 溶剂对全氟磺酸再铸膜性能的影响[J]. 高校化学工程学报,2006,20(6):978-982.  
XU H F, XU L. Effects of solvents on the performances of perfluorosulfonated recast pembrane[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2006, 20( 6):978-982. (in Chinese)