

多聚磷酸催化罗汉柏木烯异构化反应工艺

续 艳, 刘六军, 何 亮, 李欣茹, 程 毅, 李 瑞*

(北京林业大学 材料科学与技术学院, 北京 100083)

摘 要:以柏木油为原料,对柏木油中罗汉柏木烯异构化生成 Olefin B 的催化剂种类及影响因素进行了对比研究。结果表明,以多聚磷酸为催化剂,质量比为柏木油:冰醋酸:多聚磷酸=45:18:8,反应温度为 50℃,反应时间为 3 h,Olefin B 含量可达 10.3%,产率 25.8%。

关键词:罗汉柏木烯;异构化反应;Olefin B;多聚磷酸

中图分类号:S789.2

文献标志码:A

文章编号:1001-7461(2014)03-0171-03

Isomerization Technology of Thujopsene with Polyphosphoric Acid Catalyst

XU Yan, LIU Liu-jun, HE Liang, LI Xin-ru, CHENG Yi, LI Rui*

(College of Materials Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract: The research was conducted to study the types of catalysts and influencing factors in the isomerization of thujopsene with cedar oil as raw material. When the mass proportion of cedar oil, acetic acid and polyphosphoric acid was 45 : 18 : 8, the reaction temperature was 50℃, and the time of reaction was 3 h, the yield of Olefin B was 25% with a content of 10.3%.

Key words: thujopsene; isomerization; Olefin B; polyphosphoric acid

柏木油是指从柏木中提取的油,又名雪松油^[1],属于芳香油,是由柏科植物的根、茎或枝经蒸馏而得到的一种精油^[2-3]。柏木油及其衍生物是半合成高档香料的重要原料^[4-6]。作为一种林化初级产品,柏木油在国内市场上很大一部分还是直接用于出口,附加值较低^[7]。但其主要成分中的柏木烯和罗汉柏木烯^[8],经过一系列处理可以加工成单离香料和衍生物香料等经济林产品^[9-10],可广泛应用于调配香精和各类化妆品^[11],这样就使得柏木油具有了较高的经济价值。柏木油衍生物中应用最广泛的是单体甲基柏木酮,其香气的主要载体 Isomer G 是由罗汉柏木烯先异构成 Olefin B 再乙酰化产生的^[12-14]。有研究表明,相比直接乙酰化,将罗汉柏木烯异构化后再乙酰化,可得到更高产率^[15]。对罗汉柏木油精馏后得到高纯度罗汉柏木烯,再对罗汉柏木烯进行异构化反应^[12],柏木油原油中主要物质物理性能相近^[16],精馏耗时耗能,且少有直接对原油中的罗汉柏木烯异构化的研究,因此,对柏木油原油

异构化,比较不同催化剂的催化效果,筛选较佳的反应条件,为柏木油的开发和利用提供一些参考。

1 材料与方法

1.1 原料与仪器

柏木油(含 30.0%α-柏木烯,10.0%β-柏木烯,40.0%罗汉柏木烯;广东郁南县森宇林产化工有限公司提供),多聚磷酸(AR),浓硫酸(质量分数为 98%,AR),无水三氯化铝(AR),冰醋酸(AR)。PerkinElmer Clarus 600 气质联用仪,GC9900A 气相色谱仪系统,水浴锅。

1.2 方法

称取一定量的柏木油(柏木烯 40%,罗汉柏木烯 40%),加入 500 mL 的三口烧瓶,将烧瓶放入一定温度的水浴锅中,在强烈搅拌条件下加入冰醋酸,分批次加入催化剂。反应过程中每隔 1 h 取 1 次样,进行气相色谱检测,分析柏木油中罗汉柏木烯异构化的转化率。

收稿日期:2013-08-28 修回日期:2013-10-19

基金项目:林业科学技术推广项目(2008(19))。

作者简介:续艳,女,在读硕士,研究方向:林产品化学加工工程。E-mail: yanxu403@126.com

* 通信作者:李瑞,男,副教授,硕士生导师,研究方向:化学工程、生物质能源。E-mail: boxlr@126.com

1.3 分析检测

GC9900A 气相色谱仪系统:色谱柱为 DB-1 玻璃毛细管柱,0.25 mm(直径)×0.25 μm×30 m;空气压力为 0.4 MPa;氢气压力为 0.4 MPa,流量为 30 mL·min⁻¹;载气为氮气,柱前压为 0.078 MPa,总流速为 130 mL·min⁻¹,分流比为 50:1。升温程序:从 50℃开始,以 12℃·min⁻¹升温至 160℃,以 4℃·min⁻¹升温至 200℃,保持 5 min,以 15℃·min⁻¹升温至 280℃,保持 4 min。

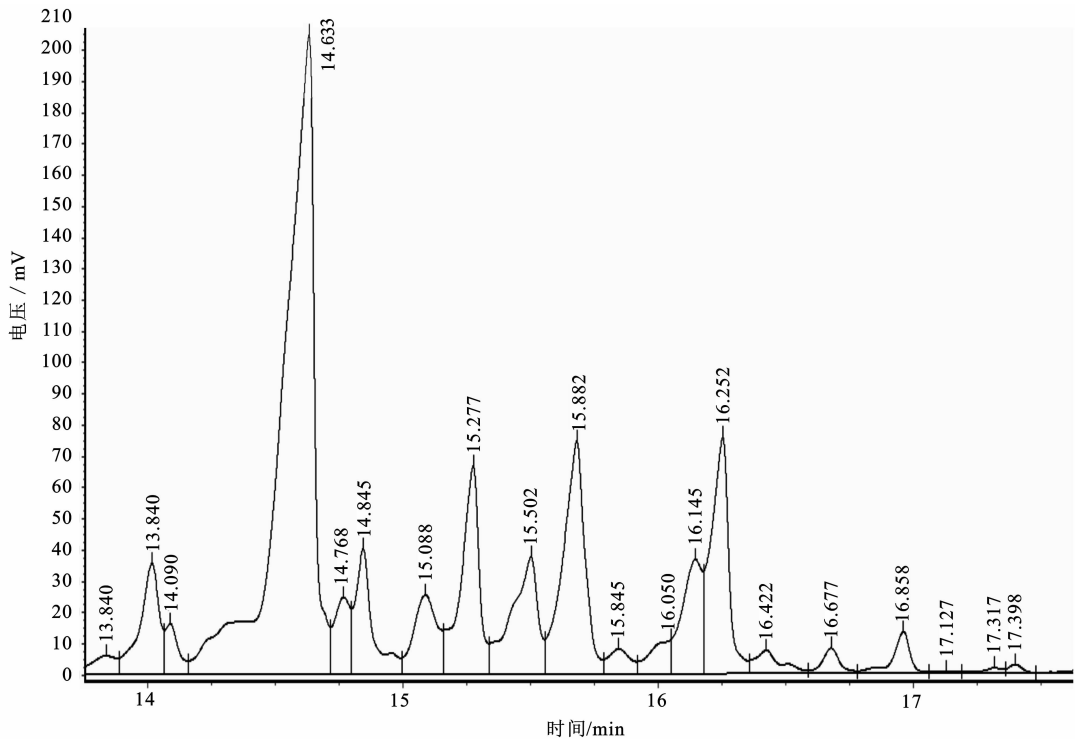


图 1 异构化后样品气相色谱图

Fig. 1 Gas chromatogram of the sample after isomerizing

表 1 主要异构化产物的保留时间

Table 1 Retention time of main isomers

保留时间/min	成分
14.633	α-柏木烯
15.502	Olefin A
15.682	Olefin B
15.845	β-花柏烯
16.145	Olefin C
16.252	α-花柏烯

2 结果与分析

2.1 不同催化剂对异构化影响

温度为 40℃条件下,将柏木油和冰醋酸加入三口烧瓶,开启搅拌,分批次加入催化剂(质量比,下同),其中柏木油:冰醋酸:催化剂=6:3:2,反应 5 h,取样品气谱测试分析含量。

由表 2 可知,无水三氯化铝作为罗汉柏木烯异构化催化剂,无 Olefin B 生成,可知无水三氯化铝不

Clarus600 GC-MS:程序升温同气相色谱条件:载气流速为 1.0 mL·min⁻¹(恒速),分流比为 50:1;接口温度为 290℃,离子源温度为 230℃;EI 离子源,scan 方式采集数据,相对分子质量范围为 20~350。

1.4 色谱标定

根据 NIST08 谱库分析,可以得到柏木油及其异构化主要衍生物在气相色谱图上的出峰时间和谱图(图 1,表 1)。

适宜作此异构化反应的催化剂。

表 2 催化剂种类对 Olefin B 含量的影响

Table 2 Influence of the sorts of catalysts on Olefin B content

催化剂	Olefin B 含量/%
浓硫酸	7.5
无水三氯化铝	无
多聚磷酸	9.8

浓硫酸作为罗汉柏木烯异构化催化剂,滴加过程中,反应体系温度难以控制,容易快速升温,使得受热不均,发生副反应,因此,对于此反应有待进一步研究。

以多聚磷酸为催化剂,反应条件较为温和,产率相对较高。

2.2 多聚磷酸催化下的反应结果

2.2.1 温度对异构化的影响 柏木油:冰醋酸:多聚磷酸=5:3:1,不同温度下,Olefin B 质量分数随时间变化关系(表 3)可知,反应进行到 4 h 时,10℃反应釜中 Olefin B 质量分数为 5.5%,50℃,反

应时间 4 h 时,含量最高,可达 10.1%。分析数据可以得知,温度较低,反应速度明显较慢;由数据可知,温度过高,液体颜色变深,说明在较高温度下,不但发生了异构化反应,同时也伴随着副反应。因此,从目的产物得率及节约能源方面考虑,温度设在 50℃ 较符合工艺要求。

表 3 温度对异构化反应的影响

Table 3 Influence of temperatures on Olefin B content

时间/h	Olefin B 含量/%			
	10℃	30℃	50℃	80℃
1	2.9	4.9	8.0	8.5
2	3.9	8.3	9.5	9.9
3	4.3	9.3	9.9	9.8
4	5.5	9.8	10.1	9.8
5	6.8	9.8	9.8	9.9

2.2.2 冰醋酸用量对异构化的影响 50℃、柏木油:多聚磷酸=5:1,柏木油:HAc=5:1、5:2 和 5:3 条件下,冰醋酸用量对反应的影响(表 4)表明,3 h 后,目的产物含量趋于稳定。柏木油:冰醋酸=5:1 时,由于溶剂含量较低,反应物与催化剂不能有效接触导致反应速率明显慢于前两种情况。综合产率和经济方面考虑,柏木油:HAc=5:2 比较适合工艺生产要求。

表 4 不同柏木油与冰醋酸质量比下对 Olefin B 含量的影响

Table 4 Influence of the amount of HAc on Olefin B content

时间/h	Olefin B 含量/%		
	5:1	5:2	5:3
0.5	2.0	5.0	6.8
1	2.4	8.3	9.7
2	3.1	9.9	9.5
3	3.0	10.0	9.7
4	5.1	9.9	9.6

2.2.3 催化剂用量对异构化的影响 50℃条件下,柏木油:冰醋酸=5:2 条件下,在 3 种不同质量比(冰醋酸:多聚磷酸=9:2、9:3 与 9:4)下,Olefin B 含量皆呈先变大、后变小趋势(表 5),这是因为最初是向着生成 Olefin B 的方向反应,随时间延长 Olefin B 异构成其它产物造成的。在冰醋酸:多聚磷酸=9:4 条件下,反应 3 h,Olefin B 最高可达到 10.3%,其产率为 $(10.3/40) \times 100\% = 25.8\%$ 。从反应产率角度考虑,选择冰醋酸:多聚磷酸=9:4。

表 5 对异构化反应 Olefin B 含量的影响

Table 5 Influence of the amount of catalyst on Olefin B content

时间/h	Olefin B 含量/%		
	9:2	9:3	9:4
1	6.5	7.2	7.8
2	8.1	9.0	9.1
3	8.5	9.0	10.3
4	9.2	9.8	9.7
5	9.0	10.0	9.8
6	9.0	9.4	9.2

3 结论

除无水氯化铝不适宜作催化剂外,其余催化剂均有较好的催化效果。当柏木油:冰醋酸:多聚磷酸=45:18:8(质量比),50℃反应 3 h,目的产物 Olefin B 的含量可达到 10.3%,产率约为 25.8%。已有的工艺流程是在精馏原油以提高罗汉柏木烯含量基础上进行的异构化及乙酰化,但柏木烯和罗汉柏木烯物化性质相近,不易分离,精馏耗时耗能。异构化后,柏木烯和目的产物在气谱图中保留时间差显著增大,精馏可行性增加。因此,先对原油进行异构化,再精馏,然后,令精馏得到的不同馏程产品参与反应,不仅能得到较高产率产品,并且省时节能,实现了对柏木油的综合利用。

参考文献:

[1] 王箴.化工辞典[M].4版.北京:化学工业出版社,2000:23.
[2] 曹双喜,杨兵,刘家欣.柏木油化学成分的分析研究[J].湖南化工,1998,28(5):43-44.
[3] 李鹏霞,张兴,刘亚敏,等.36种精油对采后番茄防腐保鲜活性的影响[J].西北林学院学报,2008,23(3):156-159.
LI P X,ZHANG X,LIU Y M,et al. Preservative activities of 36 kinds of essential oil on post-harvest tomatoes[J]. Journal of Northwest Forestry University,2008,23(3):156-159. (in Chinese)
[4] 唐健.柏木烷酮的合成[J].辽宁化工,2009,38(7):453-454,463.
[5] 孙保国,何坚.香精概论—香料、调配、应用[M].北京:化学工业出版社,1996:83-84.
[6] 卫静莉,王淑梅,贾龙军.柏木油提取方法研究[J].香料香精化妆品,1998,54(3):5-7.
[7] 佚名.柏木油市场态势[J].国内外香化信息,2008(12):2.
[8] 涂力平,曾汉维,李莉.柏木油中倍半萜烃的乙酰化反应[J].江西大学学报:自然科学版,1989,13(2):46-49.
TU L P,ZENG H W,LI L. Acetylation of sesquiterpenes in cedarwood oil[J]. Journal of Jiangxi University: Natural Science, 1989,13(2):46-49. (in Chinese)
[9] 陈建成,田明华,王自力,等.我国创汇林业发展的战略与重点研究[J].西北林学院学报,1998,13(4):97-102.
CHEN J C,TIAN M H,WANG Z L,et al. A study on the strategy and key points of developing the foreign exchange earning forestry[J]. Journal of Northwest Forestry University,1998,13(4):97-102. (in Chinese)
[10] 陈华成.环氧柏木烷的合成研究[D].南京:南京林业大学,2006:2.
[11] 鲍逸培.我国柏木油系列产品开发和利用途径[J].香料香精化妆品,1991(3):24-26.
[12] 叶剑飞.罗汉柏木烯的异构化[D].杭州:浙江大学,2003:12-13.
[13] 陆洪都,汪培根.过磷酸(SPA)可用作柏木烯乙酰化作用的催化剂[J].香精香料化妆品,2004,7(3):1-2,13.
[14] DAENIKER H U,HOCHSTETLER A R,KAISE K,et al. The acetylation of thujopsene[J]. The Journal of Organic Chemistry,1972,37(1):6-8.
[15] 吴辉平.固体酸催化剂催化合成甲基柏木酮的研究[D].杭州:浙江大学,2010:35.
[16] 刘名治,万邵琥.持久香料乙酰基柏木烯的研制[J].精细化工,1986,3(3):21-24.