

超临界状态下松脂与甲醇反应产物的 GC-MS 分析



HUANG Sen-li

黄森丽, 陈小鹏*, 王琳琳, 谢丹丹, 梁杰珍

(广西大学化学化工学院, 广西 南宁 530004)

摘要: 采用气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)分别对在超临界状态下松脂与甲醇反应产物进行分析,共分离出49个峰,鉴定出45种化合物,反应产物主要为甲酯类、烯烃类化合物,还有少量的芳香烃类、烷烃类和醇酮类等化合物。甲酯类的主要成分为脱氢枞酸甲酯、1,2,3,4,4a,9,10,10a-八氢-1,4a-二甲基-1-菲羧酸甲酯及二氢异海松酸甲酯,GC含量分别为24.48%、5.35%、5.15%;烯烃类主要成分为对-薄荷烯、1-甲基-3-(2-甲基-1-丙烯基)-环己烯、(+)-环异洒别烯、长叶烯,GC含量分别为14.99%、7.88%、4.15%、6.71%。

关键词: 超临界状态;甲醇;松脂;GC-MS

中图分类号:TQ351

文献标识码:A

文章编号:0253-2417(2011)05-0090-05

Characterization of Reaction Products from Pine Gum with Methanol under Supercritical Conditions by GC-MS

HUANG Sen-li, CHEN Xiao-peng, WANG Lin-lin, XIE Dan-dan, LIANG Jie-zhen

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: The reaction products from pine gum with methanol under supercritical conditions were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), using DB-5 MS flexible quartz capillary column. Forty-nine peaks were separated and forty-five compounds were identified. The results showed that reaction products mainly included methyl esters and alkenes, slightly aromatic hydrocarbons, alkanes and alcohols. Methyl esters included methyl dehydroabietic acid (24.48%), 1,2,3,4,4a,9,10,10a-octaahydro-1,4-dimethyl-1-methyl phenanthrenecarboxylic acid (5.35%), and methyl isopimarenoic acid (5.15%), while alkene included *p*-mentha (14.99%), 1-methyl-3-(2-methyl-1-propenyl)-cyclopentane (7.88%), (+)-cycloisositivene (4.15%), and longipinene (6.71%).

Key words: supercritical conditions; methanol; pine gum; GC-MS

在无催化剂条件下,超临界状态松脂与甲醇反应可以制备得到松香甲酯和烯烃类化合物。松香甲酯不但降低了松香酸值,提高了热稳定性和抗氧化性,而且具有较好的耐水、耐酸和耐碱性,从而大大拓宽了松香的应用领域,可广泛应用于橡胶、涂料、黏合剂、增塑剂、感光材料、医药及其它精细化学品制备方面^[1-5];烯烃类化合物可作为生物质燃料,印度学者 Karthikeyan 和 Mahalakshmi 研究了松节油作为主燃料、柴油作为引燃燃料的松节油-柴油双燃料发动机的性能和排放特点^[6-7]。随着全球性环境的不断恶化和不可再生资源的日益减少,开发、利用松脂可再生生物质资源是可持续发展战略的重要方向之一^[8-13]。而且采用超临界方法进行松脂的甲酯化反应,反应过程中不需要加入任何催化剂,克服了传统酯化反应中反应时间长、催化剂分离困难和对环境有污染等缺点,是一种绿色化工生产过程^[14-17]。作者采用气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)对在超临界状态下松脂与甲醇反应产物进行分析研究,确定其化学成分与含量。

收稿日期:2011-02-22

基金项目:国家自然科学基金项目(20976031,31060102);广西自然科学基金项目(0991030,2010GXNSFA013042);广西研究生教育创新计划项目(2009105930903M023);广西大学科研基金项目(081020)

作者简介:黄森丽(1985-),女,广西贵港人,硕士生,主要从事生物质能源、精细化工与林产化工方面的研究

* 通讯作者:陈小鹏(1954-),男,教授,主要从事生物质能源、催化、精细化工与林产化工方面的研究;E-mail: lilm@gxu.edu.cn.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

仪器: CQF 型高压釜, 容积 2L, 大连精艺反应釜有限公司; GCMS-QP5050A 型 GC-MS 气质联用仪, 日本岛津公司。

试剂: 松脂(主要成分为长叶松酸 + 左旋松酸 25.53%, 枞酸 10.96%, 新枞酸 8.55%, 长叶烯 14.45%, α -蒎烯 7.75%, 柠烯 9.55%); 松节油(主要成分为 α -蒎烯 80.91%, β -蒎烯 6.74%, 柠烯 5.33%), 均为广西高峰林场提供; 甲醇, 分析纯。

1.2 样品制备步骤

经单因素试验确定超临界状态松脂与甲醇反应条件为: 温度 380 °C、松脂液与甲醇质量比 1:0.4、搅拌转速 100 r/min、充入助溶剂 CO₂ 1 MPa、反应时间 1 h。实验步骤如下: 把一定量的粗松脂置于大烧杯中, 按粗松脂和松节油质量比 1:1 加入松节油, 搅拌后放置于已预热至 90 °C 的恒温水浴槽中加热溶解, 待粗松脂溶解完毕后趁热进行减压抽滤得到净松脂液。称取净松脂液 643 g, 甲醇 257 g 投入高压釜中, 上盖密封。对高压釜抽真空 5 min, 由三通阀切换真空系统, 釜内通入 2.0 MPa 二氧化碳保压检漏 5 min, 无异常情况再用 CO₂ 2.0 MPa/次置换 3 次。然后充入二氧化碳 1 MPa 作为反应助溶剂, 启动高压釜搅拌器和加热系统, 设定搅拌转速为 100 r/min, 当温度升到设定温度 380 °C 开始计时, 压力达到 18.5 MPa, 反应 1 h 后降温冷却至室温出料, 料液经分液漏斗分层、蒸馏除去过量的甲醇和反应生成的水即得到产品, 取样品进行分析测试。

1.3 GC-MS 分析

利用 GCMS-QP5050A 型气相色谱-质谱联用系统对在超临界状态下松脂与甲醇反应产物进行定性和定量分析。

1.3.1 色谱分析条件 DB-5MS 弹性石英毛细管柱 (30 m × 0.32 mm × 0.25 μ m), 以高纯氮气为载气, 流速 1 mL/min; 汽化室 270 °C, 柱前压 50.0 kPa, 分流比 50:1, 溶剂延迟 2.5 min, 采用三阶升温程序: 初温 60 °C, 保留 2 min, 一级升温速率 2 °C/min 到 80 °C, 二级升温速率 4 °C/min 到 220 °C, 三级升温速率 2 °C/min 到 250 °C, 进样量 0.1 μ L。

1.3.2 质谱分析条件 电子轰击源 (EI), 电子能量 70 eV, 接口温度 250 °C, 电子倍增电压 1.2 kV, 质量扫描范围 33~800 u, 扫描间隔 0.5 s。

2 结果与讨论

2.1 产物的化学成分

在超临界状态下松脂与甲醇反应的产物经 GC-MS 测定, 其离子流图如图 1 所示。所得的质谱图直接与该机中的 NIST107、NIST21、NIST08 和 Wiley7 数据库检出的标准图谱进行对照, 再结合相关文献 [18-20] 进行人工核对, 确认反应产物的各个化学成分; 各组分的定量采用峰面积归一化法, 其测定结果如表 1 所示。

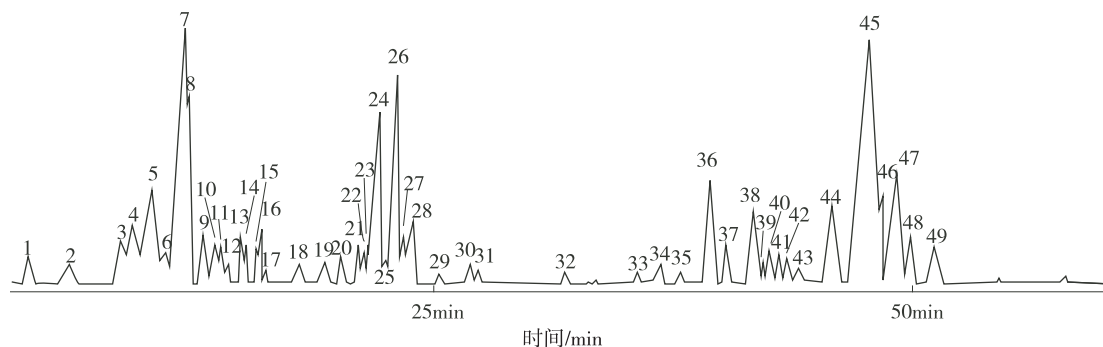


图 1 产品总离子流图

Fig. 1 Total ions chromatogram of product

表1 产品的化学成分及组成
Table 1 Chemical components and contents of product

| 序号 No. | 时间/min retention time | 化合物 compounds | GC 含量/% GC content | 化学式 molecular formula | M_r | 相似 度/% similarity |
|-----------|-----------------------------|--|-----------------------|--|-------|-------------------------|
| 1 | 3.43 | 甲苯 toluene | 0.96 | C ₇ H ₈ | 92 | 92 |
| 2 | 5.58 | 间二甲苯 <i>o</i> -xylene | 0.98 | C ₈ H ₁₀ | 106 | 95 |
| 3 | 8.49 | 7-(1-甲基乙基烯)-双环[4.1.0]庚烷 7-(1-methylethylidene)-bicyclo[4.1.0]heptane | 1.63 | C ₁₀ H ₁₆ | 136 | 87 |
| 4 | 8.98 | 1-甲基-2-(1-甲基乙基)-3-(1-甲基乙基烯)-环丙烷 1-methyl-2-(1-methylethyl)-3-(1-methylethylidene)-cyclopropane | 2.87 | C ₁₀ H ₁₈ | 138 | 84 |
| 5 | 9.99 | 1-甲基-3-(2-甲基-1-丙烯基)-环己烯 1-methyl-3-(2-methyl-1-propenyl)-cyclohexene | 7.88 | C ₁₀ H ₁₈ | 138 | 93 |
| 6 | 10.71 | 1,6-环十二烯 1,6-cyclodecadiene | 0.90 | C ₁₀ H ₁₆ | 136 | 85 |
| 7 | 11.80 | 对-薄荷烯 <i>p</i> -menthene | 14.99 | C ₁₀ H ₁₄ | 134 | 89 |
| 8 | 11.87 | 柠檬烯 limonene | 1.28 | C ₁₀ H ₁₆ | 136 | 92 |
| 9 | 12.65 | 2-乙基-对二甲苯 2-ethyl- <i>p</i> -xylene | 0.66 | C ₁₀ H ₁₄ | 134 | 94 |
| 10 | 13.59 | 萜品油烯 terpinolene | 0.61 | C ₁₀ H ₁₆ | 136 | 95 |
| 11 | 13.74 | <i>L</i> -封酮 <i>L</i> -fenchone | 0.53 | C ₁₀ H ₁₆ O | 152 | 95 |
| 12 | 14.08 | 对-乙基-枯烯 <i>p</i> -ethyl-cumene | 0.33 | C ₁₁ H ₁₆ | 148 | 91 |
| 13 | 14.80 | 杜烯 durenene | 0.89 | C ₁₀ H ₁₄ | 134 | 97 |
| 14 | 15.04 | 二氢香芹酮 dihydrocarvone | 0.46 | C ₁₀ H ₁₆ O | 152 | 87 |
| 15 | 15.70 | (-)-樟脑 (-)-camphor | 0.41 | C ₁₀ H ₁₆ O | 152 | 97 |
| 16 | 15.88 | 对-孟烷-8-醇 <i>p</i> -menthan-8-ol | 0.75 | C ₁₀ H ₂₀ O | 156 | 97 |
| 17 | 16.09 | 1-乙基-1,4-二甲基-环己烷 1-ethyl-1,4-dimethyl-cyclohexane | 0.16 | C ₁₀ H ₂₀ | 140 | 87 |
| 18 | 17.80 | 未知 unknown | 0.60 | — | — | — |
| 19 | 19.27 | 1-甲基-4-(1-甲基乙基)-环己烯 1-methyl-4-(1-methylethyl)-cyclohexene | 0.65 | C ₁₀ H ₁₈ | 138 | 88 |
| 20 | 20.47 | γ -榄香烯 γ -elemene | 0.61 | C ₁₅ H ₂₄ | 204 | 81 |
| 21 | 21.19 | 4-对叔丁基甲苯 4-tert-butyltoluene | 0.64 | C ₁₁ H ₁₆ | 148 | 85 |
| 22 | 21.42 | 香木兰烯 aromadendrene | 0.45 | C ₁₅ H ₂₄ | 204 | 85 |
| 23 | 21.79 | 香木兰烷 aromadendrane | 0.63 | C ₁₅ H ₂₆ | 206 | 82 |
| 24 | 22.19 | (+)-环异酒萜烯 (+)-cycloisotivene | 4.15 | C ₁₅ H ₂₄ | 204 | 91 |
| 25 | 22.51 | 八氢-4-甲基-4-甲基-8-亚甲基-7-(1-甲基乙基)-1,4-丙烷-1H-茛 octahydro-4-methyl-8-methylene-7-(1-methylethyl)-1,4-methano-1H-indene | 0.35 | C ₁₅ H ₂₄ | 204 | 94 |
| 26 | 23.17 | 长叶烯 longipinene | 6.71 | C ₁₅ H ₂₄ | 204 | 97 |
| 27 | 23.52 | (-)-异酒萜烯 (-)-isotivene | 0.66 | C ₁₅ H ₂₄ | 204 | 93 |
| 28 | 23.72 | 二氢姜黄烯 dihydrocurcumene | 1.00 | C ₁₅ H ₂₄ | 204 | 89 |
| 29 | 25.90 | 1,6,7-三甲基萘 1,6,7-trimethyl-naphthalene | 0.18 | C ₁₃ H ₁₄ | 170 | 81 |
| 30 | 26.98 | 7-异丙基-1-甲基萘 7-isopropyl-1-methyl-naphthalene | 0.32 | C ₁₄ H ₁₆ | 184 | 91 |
| 31 | 27.54 | 长龙脑 longiborneol | 0.24 | C ₁₅ H ₂₆ O | 222 | 86 |
| 32 | 32.16 | 环氧异香树烯 isoaromadendrene epoxide | 0.20 | C ₁₅ H ₂₄ O | 220 | 79 |
| 33 | 36.10 | 未知 unknown | 0.18 | — | — | — |
| 34 | 37.10 | 6-(对甲苯基)-2-甲基-2-庚烯醇 6-(<i>p</i> -tolyl)-2-methyl-2-heptenol | 0.44 | C ₁₅ H ₂₂ O | 218 | 82 |
| 35 | 38.23 | 未知 unknown | 0.22 | — | — | — |
| 36 | 39.89 | 1,2,3,4,4a,9,10,10a-八氢-1,4a-二甲基-1-菲羧酸甲酯 1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-1,4-dimethyl-1-methyl phenanthrene carboxylic acid | 5.35 | C ₁₈ H ₂₄ O ₂ | 272 | 77 |
| 37 | 40.79 | 左旋海松酸甲酯 levopimaric acid methyl ester | 1.02 | C ₂₁ H ₃₂ O ₂ | 316 | 71 |
| 38 | 42.05 | 1,3-二甲基-2-[2-[3-(1-甲基乙基)苯基]乙基]-环己烷羧酸甲酯 1,3-dimethyl-2-2-[3-(1-methylethyl) phenyl] ethyl-methyl cyclohexanecarboxylic acid | 2.14 | C ₂₁ H ₃₂ O ₂ | 316 | 82 |
| 39 | 42.49 | 考尔-16 烯-18-丙酸甲酯 kaur-16-en-18-oic acid methylester | 0.32 | C ₂₁ H ₃₂ O ₂ | 316 | 77 |
| 40 | 42.87 | 未知 unknown | 0.81 | — | — | — |
| 41 | 43.48 | 7-异丙基-1-甲基-菲 7-isopropyl-1-methyl-phenanthrene | 0.74 | C ₁₈ H ₁₈ | 234 | 59 |
| 42 | 43.84 | 海松酸甲酯 methyl pimaricate | 0.64 | C ₂₁ H ₃₂ O ₂ | 316 | 79 |
| 43 | 44.07 | 异海松酸甲酯 pimarenoic acid methyl ester | 0.23 | C ₂₁ H ₃₂ O ₂ | 318 | 75 |

续表 1

| 序号 No. | 时间/min retention time | 化合物 compounds | GC 含量/% GC content | 化学式 molecular formula | M_r | 相似 度/% similarity |
|-----------|-----------------------------|--|-----------------------|-----------------------------|-------|-------------------------|
| 44 | 46.92 | 二氢异海松酸甲酯 isopimarenoic acid methyl ester | 5.15 | $C_{21}H_{32}O_2$ | 318 | 85 |
| 45 | 48.72 | 脱氢枞酸甲酯 methyl dehydroabietate | 24.48 | $C_{21}H_{30}O_2$ | 314 | 94 |
| 46 | 48.94 | 二氢枞酸甲酯 methyl dihydroabietic acid | 0.81 | $C_{21}H_{34}O_2$ | 318 | 74 |
| 47 | 49.67 | 枞酸甲酯 methyl abietate | 2.38 | $C_{21}H_{32}O_2$ | 316 | 90 |
| 48 | 49.95 | 未知 unknown | 0.80 | — | — | — |
| 49 | 51.01 | 新枞酸甲酯 methyl neoabietate | 0.61 | $C_{21}H_{32}O_2$ | 316 | 65 |

由图 1 和表 1 可见,在超临界状态下松脂与甲醇反应的产物经 GC-MS 测定,共分离出 49 个峰,其中鉴定出 45 种化合物,占色谱总流出峰面积的 97.39%。其中烯烃类化合物 15 种,甲酯类化合物 11 种,芳香烃类化合物 7 种,烷烃类化合物 4 种,还有少量的醇和酮;松节油的歧化反应的主要产物保留时间为 11.80 min,GC 含量占总产物的 14.99% 的物质,NIST 和 Wiley 谱库检索将该化合物定性为对-薄荷烯(峰 7),与标准谱图的相似度为 89%;该结果经色谱标准样品叠加试验进行了进一步确认,其质谱图如图 2 所示。

树脂酸酯化歧化反应主要产物保留时间为 48.72 min,GC 含量占总产物的 24.48% 的物质,NIST 和 Wiley 谱库检索将该化合物定性为脱氢枞酸甲酯(峰 45),与标准谱图的相似度为 94%。该结果经色谱标准样品叠加试验进行了进一步确认,其质谱图如图 3 所示。

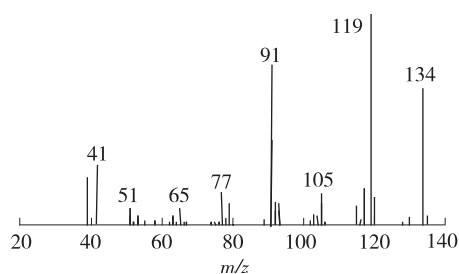


图 2 7 号谱峰的质谱图

Fig. 2 Mass spectrum of peak 7

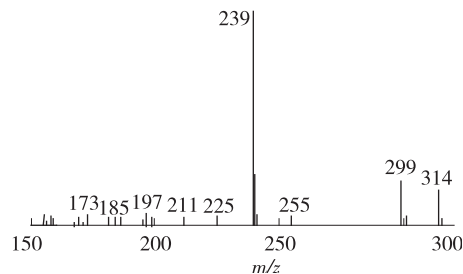


图 3 45 号谱峰的质谱图

Fig. 3 Mass spectrum of peak 45

2.2 烯烃类化合物

烯烃类化合物有 11 种,占总量的 41.26%,其主要成分为 1-甲基-3-(2-甲基 1-丙烯基)-环己烯(7.88%)、对-薄荷烯(14.99%)、(+)-环异酒别烯(4.15%)和长叶烯(6.71%)。原料中松节油的主要成分是双环单萜 α -蒎烯和 β -蒎烯,它们的分子结构中具有张力较大的四元环,在超临界状态下,蒎烯双键中的 π 键断裂发生异构反应:一些则加氢异构生成 1-甲基-3-(2-甲基 1-丙烯基)-环己烯等;一些蒎烯分子开环异构形成具有对孟烯结构的柠烯、萜品油烯等,随后发生分子间氢转移的歧化反应,具有对孟二烯结构的单环单萜烯脱氢形成对-薄荷烯。(+) - 环异酒别烯是由原料中的倍半萜长叶烯发生异构重排反应生成,还有一部分长叶烯未发生反应。

2.3 烷烃类化合物

烷烃类化合物有 4 种,占总量的 5.29%,主要成分为 7-(1-甲基乙基烯)-双环[4.1.0]庚烷(1.63%)和 1-甲基-2-(1-甲基乙基)-3-(1-甲基乙基烯)-环丙烷(2.87%)。 α -蒎烯和 β -蒎烯一部分异构生成 7-(1-甲基乙基烯)-双环[4.1.0]庚烷(1.63%);一部分加氢异构生成 1-甲基-2-(1-甲基乙基)-3-(1-甲基乙基烯)-环丙烷。

2.4 甲酯类化合物

甲酯类化合物占总含量的 43.13%,主要成分为脱氢枞酸甲酯(24.48%)、1,2,3,4,4a,9,10,10a-八氢-1,4a-二甲基-1-菲羧酸甲酯(5.35%)、二氢异海松酸甲酯(5.15%)、枞酸甲酯(2.38%)和

1,3-二甲基-2-[2-[3-(1-甲基乙基)苯基]乙基]-环己烷羧酸甲酯(2.14%),并有少量考尔-16烯-18-丙酸甲酯、海松酸甲酯、异海松酸甲酯、二氢枞酸甲酯和新枞酸甲酯等。它们是原料中的树脂酸与甲醇在超临界状态下发生异构、酯化、歧化和裂解反应的产物。

3 结论

超临界状态下松脂与甲醇反应产物组分经 GC-MS 分析测试共分离出 49 个峰,鉴定出 45 种化合物,其中甲酯类的主要成分为脱氢枞酸甲酯(24.48%)、1,2,3,4,4a,9,10,10a-八氢-1,4a-二甲基-1-菲羧酸甲酯(5.35%)及二氢异海松酸甲酯(5.15%),烯炔类主要成分为对-薄荷烯(14.99%)、1-甲基-3-(2-甲基-1-丙烯基)-环己烯(7.88%)、(+)-环异洒剔烯(4.15%)、长叶烯(6.71%)。

参考文献:

- [1] 宋湛谦. 中国松脂特征与松属分类[M]. 北京:中国林业出版社,1998:20,23-25.
- [2] 郝强,哈成勇. 松香催化酯化反应研究进展[J]. 林产化学与工业,2000,20(1):80-86.
- [3] 程芝. 天然树脂生产工艺学[M]. 北京:中国林业出版社,1996:49-350.
- [4] 冯少波,雷茜,张业,等. 脱氢松香酸甲酯类衍生物的合成[J]. 有机化学,2007,27(11):1414-1419.
- [5] 常东亮,哈成勇,袁金伦. 烷基锡催化松香酯化反应的研究[J]. 林产化学与工业,1999,19(3):21-24.
- [6] KARTHIKEYAN R, MAHALAKSHMI N V. Performance and emission characteristics of a turpentine-diesel dual fuel engine[J]. Energy, 2007, 32(7):1202-1209.
- [7] KARTHIKEYAN R, MAHALAKSHMI N V. Performance and emission characteristics of turpentine-diesel dual fuel engine and knock suppression using water diluents[J]. International Journal of Energy Research, 2007, 31:960-974.
- [8] KESKIN A, GURU M, ALTPARMAK D. Biodiesel production from tall oil with synthesized Mn and Ni based additives: Effects of the additives on fuel consumption and emissions[J]. Fuel, 2007, 86(7/8):1139-1143.
- [9] ALTPARMAK D, KESKIN A, KOCA A, et al. Alternative fuel properties of tall oil fatty acid methyl ester-diesel fuel blends[J]. Bioresource Technology, 2007, 98(2):241-246.
- [10] 曾玲玲,王琳琳,陈小鹏,等. 松脂催化歧化—裂解联产对伞花烃与生物柴油[J]. 广西大学学报:自然科学版,2010,35(3):384-388.
- [11] 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.
- [12] AYMAN M A, ASHRAF M E, et al. Synthesis of unsaturated polyester resins based on rosin acrylic acid adduct for coating applications[J]. Eactive & Functional Polymers, 2007, 67: 549-563.
- [13] 耿维,柏明娥. 松香裂解油的化学组成与性能分析[J]. 生物质化学工程,2009,43(5):21-25.
- [14] 李佑辉,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):552-558.
- [15] AYHAN D. Studies on cottonseed oil biodiesel prepared in non-catalytic SCF conditions[J]. Bioresource Technology, 2008, 99:1125-1130.
- [16] BABCOCK R E, CLAUSEN E C, POPP M, et al. Yield characteristics of biodiesel produced from chicken fat-tall oil blended feedstocks[R]. Mack-blackwell Rural Transportation Center, MBTC-2092, annual report 2007-2008, Fayetteville, Arkansas, 2008.
- [17] HAWASHY S, KAMAL N, ZAHER F, et al. Biodiesel fuel from Jatropa oil via non-catalytic supercritical methanol transesterification[J]. Fuel, 2009, 88:579-582.
- [18] 龙康侯,苏镜娉,曾陇梅,等. 萜类化学[M]. 北京:高等教育出版社,1984:2-90,126-189,206-233.
- [19] 王琳琳,徐徐,陈小鹏,等. 松脂的催化歧化反应产物的气相色谱-质谱分析[J]. 色谱,2007,25(3):413-417.
- [20] 王琳琳,徐徐,陈小鹏,等. 松节油催化热异构产物的气相色谱-质谱分析[J]. 精细化工,2007,24(12):1240-1244.