



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101690474 B

(45) 授权公告日 2013. 04. 24

(21) 申请号 200910206540. 4

(22) 申请日 2009. 10. 16

(73) 专利权人 深圳诺普信农化股份有限公司  
地址 518102 广东省深圳市宝安区西乡水库路 113 号

(72) 发明人 王文忠 李谱超 孔建 曹明章  
祝木金 李欧燕

(51) Int. Cl.  
A01N 25/02(2006. 01)

(56) 对比文件  
CN 1766038 A, 2006. 05. 03, 全文.  
CN 101307091 A, 2008. 11. 19, 全文.  
CN 101338213 A, 2009. 01. 07, 全文.  
CN 1360007 A, 2002. 07. 24, 全文.

审查员 向春玲

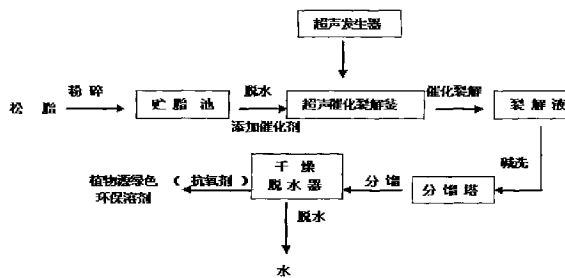
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种植物源溶剂的制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种植物源绿色环保溶剂的制备方法,尤其是涉及一种超声催化裂解松树松脂制备植物源绿色环保溶剂的方法。本发明所涉及的制备植物源绿色环保溶剂的原料全部来自松树松脂,价格低廉;本发明采用的超声催化裂解方法工艺简单、裂解条件温和、环保、耗能少;裂解产物以萜烯类化合物等安全环保组分为主;得到的植物源绿色环保溶剂产率高,价格低廉,不与民争食,安全环保。



1. 一种植物源绿色环保溶剂的制备方法,包括以下步骤:

a) 取一定质量的松脂粉碎后加入贮脂池中,脱去水分;

b) 将脱水后的松脂放入超声裂解釜中,加入占松脂质量 0.2%~1.0%的催化剂混合,在隔绝空气、超声频率 20~500KHz、输出功率 100~2000W、温度 150~400℃的条件下,超声裂解 1~8 小时后,得到裂解液;所述的催化剂为 MGG 催化裂化催化剂、 $H_4[SiW_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$  硅钨酸、 $H_4[SiMo_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$  硅钼酸中的一种或一种以上的任意组合,其中  $1 \leq x \leq 12$ ;

c) 裂解液与 3~6%液碱水溶液混合进行洗涤至油相不显酸性,分离出油相并通过分馏塔分馏,收集 80~260℃间的馏分;

d) 通过水分离器脱水,控制馏分中水的质量百分比 $\leq 0.4\%$ ;

e) 在脱水后的馏分中加入 0~2%质量比的 2,6-二叔丁基对甲酚或 / 和丁基羟基茴香醚抗氧化剂,混合均匀而获得一种植物源绿色环保溶剂。

2. 根据权利要求 1 所述的植物源绿色环保溶剂的制备方法,其特征在于:所述松脂为马尾松、湿地松、云南松、思茅松、南亚松、油松、华山松、红松、加勒比松、长叶松中一种或几种松树的松脂。

3. 根据权利要求 1 所述的植物源绿色环保溶剂的制备方法,其特征在于:所述的植物源绿色环保溶剂含有 10%~40%质量比的蒎烯、10%~45%质量比的 D- 柠烯、5%~15%质量比的长叶烯、5%~15%质量比的茨烯、1%~15%质量比的脱氢脱羧枞酸、0~10%质量比的 2,6-甲基-2,4,6-辛三烯、0~10%质量比的对伞花烃及 0~2%质量比的 2,6-二叔丁基对甲酚或 / 和丁基羟基茴香醚抗氧化剂。

## 一种植物源溶剂的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种植物源溶剂的制备方法,尤其是以松脂为原料制备农药制剂加工用溶剂的方法。

### 背景技术

[0002] 长期以来农药液体制剂生产,广泛使用芳烃类(包括苯、甲苯、二甲苯等)有机溶剂、极性溶剂(例如 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、环己酮等)等,尤其是乳油类剂型(乳油类剂型农药中使用的有机溶剂约占全部农药用有机溶剂的 80%),这些溶剂具有闪点低、易燃易爆及对人和环境毒性高等缺点,而有机溶剂和助剂在农药使用过程中会全部进入环境,仅我国每年用于农药制剂加工并最终随使用进入环境的“三苯”高达 20-30 万吨,在污染环境的同时,还会损害人体健康。众所周知,芳烃类溶剂(包括苯、甲苯、二甲苯等)是世界卫生组织确定的强致癌物质,是导致再生障碍性贫血(白血病)和胎儿先天性缺陷的最大致病源;N,N-二甲基甲酰胺(DMF)可通过呼吸道、皮肤和消化道侵入机体,且不易被人体排出,主要临床表现为消化道症状及肝功能损害,对人和动物的生殖功能均有一定程度的损害作用,并能导致新生儿缺陷。

[0003] 美国环境保护局(EPA)曾按照毒性、危害性和管理强度递减的顺序将农药用溶剂及其它助剂分成 1、2、3、4A、4B 五大类。其中 1 类是已经被证实对人类健康和环境存在危害的,包括一些致癌物质、神经毒素、慢性毒性物质、危害生殖的物质和对环境有污染的物质,如 N,N-二甲基甲酰胺、苯胺、四氯化碳、氯仿、二甲基亚砷、三氯乙烯、乙二醇单乙醚、二氯苯等;2 类是有必要进行毒性试验的有潜在毒性的助剂,如甲苯、环己酮、二甲苯、苯酚、壬基酚等;3 类是一些毒性尚不明确的物质,如维生素 E、松节油、D-柠檬烯、长叶烯、嵌烯、N-甲基吡咯烷酮、苯甲酸等;4A 类是低风险的,包括惰性物质和那些作为食品添加剂的物质,如乙酸、豆油、玉米油、白矿油、甘油、油酸等;4B 类中有些可能有毒,但是在特定的使用条件下对公众健康和环境没有不利的影响,如蒎烯、丙二醇、异丙醇、乙醇、正丁醇等。

[0004] 绿色化学是指用化学技术和方法去避免或减少那些对环境有害的原料、催化剂、溶剂和试剂在生产过程中的使用,同时在生产过程中不产生有毒的副产物。[参见:Kidwai M, et al. Green Chemistry: An Innovation Technology [J]. Foundations of Chemistry, 2005, 7(3): 269-287; Anastas Paul T, et al. Origins, Current Status, and Future Challenges of Green Chemistry [J]. Accounts of Chemical Research, 2002, 35(9)].

[0005] 利用绿色溶剂替代危险有毒的苯类溶剂和极性溶剂,是经济社会可持续发展的需要。在苯类溶剂替代方面,目前主要是应用闪点稍高的高沸点重芳烃溶剂油(C10-C14),虽然安全性有了提高、对人的毒性有所降低,但因芳烃较难降解,其环保性能还是不高。在现有的文献中,已有报道采用植物油或者其衍生物作为农药溶剂使用,如采用大豆油、玉米油、菜籽油、棉籽油、大豆油甲酯等,但这些油脂均为可食用油,存在与民争食、价格较高等缺点。

[0006] 松脂及其衍生物是我国林产化工的重要支柱之一。我国南方松树面积 1600 万公

顷,每年松脂产量 200 万吨以上,实际可采量近 300 万吨。目前,松脂主要用于提炼松香、松节油等产品,年用量 100 万吨,仍然有 100 万吨以上的富余量。另一方面,全国 3000 多家林产化工企业,主要进行松脂及其衍生物的深加工应用,松脂加工方法主要是用蒸馏方法将松脂中含有的松香和松节油分离,生产松香和松节油,应用于电子、油墨、合成橡胶、胶粘剂、油漆、食品等行业,少数产品如松节油等在农药制剂中也有应用,但因价格高、溶解性不理想,应用受到很大限制。

[0007] D- 柠烯为天然植物精油中广泛存在的一种单环萜烯化合物,化学名称是 D-1- 甲基-4-(1- 甲基乙烯基) 环己烯,又称苧烯、双戊烯,沸程为 175.5 ~ 176.5℃ (101.72kPa),燃点为 48℃。是一种溶解性能优良的植物精油,主要来源于芸香科植物等,柑橘、蔬菜等。对人类无致畸、无致癌、无致突变潜在性,已被美国食品药品监督管理局认定可以作为食品添加剂,并具有杀菌作用。

[0008] 蒎烯为松节油的主要成分,闪点大于 35℃,沸点为 155℃。主要来源于松科植物,木犀科植物的干果含量也较高。是合成香料的重要原料,也可用于日化品以及其它工业品的加香。

[0009] 茨烯的化学名称是 2,2- 二甲基-3- 亚基降嵌烷,来源于多种植物精油,也是桉叶油的主要成分之一,闪点:36℃。

[0010] 长叶烯的化学名称是十氢-4,8,8- 三甲基-9- 亚甲基-1,4- 亚甲基萹,是从重级松节油提取出来的一种天然香料,闪点 96℃。

## 发明内容

[0011] 本发明的目的在于提供一种用松脂制备农药制剂加工用植物源溶剂的方法。

[0012] 为解决上述技术问题,本发明提供一种从松树松脂制备植物源绿色环保溶剂的方法,该方法的工艺流程包括:

[0013] 1) 取一定质量的松脂粉碎后加入贮脂池中,脱去水分;

[0014] 2) 将脱水后的松脂加入超声裂解釜中,加入占松脂质量 0.2% ~ 1.0% 的催化剂混合,在隔绝空气,超声频率 20 ~ 500KHz、输出功率 100 ~ 2000W、温度 150 ~ 400℃ 的条件下,超声裂解 1 ~ 8 小时后,得到裂解液;

[0015] 3) 用 3 ~ 6% 液碱水溶液洗涤裂解液使油相不显酸性,静置油水分离,分离出的油相通过分馏塔分馏,收集 80 ~ 260℃ 间的馏分;

[0016] 4) 通过水分离器脱水,控制馏分中水的质量百分比 ≤ 0.4%;

[0017] 5) 在脱水后的馏分中加入 0 ~ 2% 质量比的抗氧化剂(此处的百分比是以脱水后的馏分和抗氧化剂质量之和为 100% 计算的),混合均匀而配制得到一种植物源绿色环保溶剂。

[0018] 本发明所述涉及松脂超声裂解所制得的植物源绿色环保溶剂,其组分特征是含有 10% ~ 40% 质量比的蒎烯、10% ~ 45% 质量比的 D- 柠烯、5% ~ 15% 质量比的长叶烯、5% ~ 15% 质量比的茨烯、1% ~ 15% 质量比的脱氢脱羧枞酸、0 ~ 10% 质量比的 2,6- 甲基-2,4,6- 辛三烯、0 ~ 10% 质量比的对伞花烃及 0 ~ 2% 质量比的抗氧化剂。

[0019] 本发明所涉及的松脂可任选马尾松、湿地松、云南松、思茅松、南亚松、油松、华山松、红松、加勒比松、长叶松松脂中的一种或一种以上。

[0020] 本发明所述的特定催化剂可任选 MGG 催化裂化催化剂、 $H_4[SiW_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$  硅钨酸

(x 为 1-12)、 $H_4[SiMo_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$  硅钼酸 (x 为 1-12) 中的一种或一种以上的任意组合。

[0021] 本发明所述抗氧化剂为 2,6-二叔丁基对甲酚、丁基羟基茴香醚中的一种或其组合。

[0022] 本发明涉及的超声裂解松树松脂制备植物源绿色环保溶剂的方法具有以下优点：

1. 本发明制备一种植物源绿色环保溶剂的原料全部来自松树松脂, 价格低廉, 同时为林产化工产品找到了新的出路; 2. 本发明采用的超声催化裂解方法工艺简单、裂解条件温和、环保、耗能少、产率高; 3. 在所述的超声作用以及催化剂作用的条件下, 松脂干馏裂解得到萜烯类化合物为主的植物源组分, 属绿色环保溶剂, 与农药相容性好, 溶解度大。4. 以本发明方法制备的植物源绿色环保溶剂闪点高 [ $\geq 45^\circ\text{C}$  (闭口), (二甲苯为  $25^\circ\text{C}$ )], 燃点高, 不含芳烃类有机溶剂, 安全性能好, 生产储运使用安全可靠。

## 附图说明

[0023] 附图 1 为本发明植物源绿色环保溶剂制备工艺流程图。

## 具体实施方式

[0024] 请参阅附图, 本发明以松脂为原料, 制备一种不含芳烃类有机溶剂的植物源绿色环保溶剂, 其流程为：

[0025] 1) 取一定质量的松脂粉碎后加入贮脂池中, 脱去水分；

[0026] 2) 将脱水后的松脂加入超声裂解釜中, 加入占松脂质量 0.2%~1.0% 的催化剂混合, 在隔绝空气, 超声频率 20~500KHz、输出功率 100~2000W、温度 150~400 $^\circ\text{C}$  的条件下, 超声裂解 1~8 小时后, 得到裂解液；

[0027] 3) 用 3~6% 液碱水溶液洗涤裂解液使油相不显酸性, 静置油水分离, 分离出的油相通过分馏塔分馏, 收集 80~260 $^\circ\text{C}$  间的馏分；

[0028] 4) 通过水分离器脱水, 控制馏分中水的质量百分比  $\leq 0.4\%$ ；

[0029] 5) 在脱水后的馏分中加入 0~2% 质量比的抗氧化剂 (此处的百分比是以脱水后的馏分和抗氧化剂质量之和为 100% 计算的), 混合均匀而配制得到一种植物源绿色环保溶剂。

[0030] 本发明涉及的植物源绿色环保溶剂含有 10%~40% 质量比的蒎烯、10%~45% 质量比的 D- 柠烯、5%~15% 质量比的长叶烯、5%~15% 质量比的茨烯、1%~15% 质量比的脱氢脱羧枞酸、0~10% 质量比的 2,6-甲基-2,4,6-辛三烯、0~10% 质量比的对伞花烃及 0~2% 质量比的抗氧化剂。

[0031] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白, 本发明用以下具体实施例进行说明, 但本发明绝非限于这些例子。以下所述仅为本发明较好的实施例, 仅仅用于解释本发明, 并不能因此而理解为对本发明专利范围的限制。

[0032] 实施例 1：

[0033] 称取 100 千克的马尾松松脂, 粉碎后加入贮脂池中, 脱去水分; 将脱水后的松脂与 0.5 千克 MGG 催化裂化催化剂混合; 在隔绝空气, 超声频率 100KHz、输出功率 500W、温度 250 $^\circ\text{C}$  的条件下, 超声裂解 4 小时, 用 10 千克的 5% 液碱水溶液洗涤裂解液, 静置油水分离, 分离出的油相通过分馏塔分馏, 收集 80~260 $^\circ\text{C}$  间的馏分; 水分离器脱水 (馏分中水的质量百分比 0.35%), 得到馏分 79 千克, 向馏分中添加 0.8 千克的抗氧化剂 2,6-二叔丁基对甲酚溶解均匀, 配制得到植物源绿色环保溶剂。

[0034] 经检测植物源绿色环保溶剂的组成为含有 28% 质量比的蒎烯、30% 质量比的 D- 柠烯、9% 质量比的长叶烯、9% 质量比的茨烯、10% 质量比的脱氢脱羧枞酸、6% 质量比的 2,6- 二甲基 -2,4,6- 辛三烯、7% 质量比的对 - 伞花烃、1% 质量比的 2,6- 二叔丁基对甲酚。

[0035] 实施例 2 :

[0036] 称取 100 千克的马尾松松脂, 粉碎后加入贮脂池中, 脱去水分 ; 将脱水后的松脂与 0.5 千克  $H_4[SiW_{12}O_{40}]_xH_2O$  硅钨酸 (x 为 1-12) 催化剂混合 ; 在隔绝空气, 超声频率 100KHz、输出功率 500W、温度 250℃ 的条件下, 超声裂解 5 小时, 用 15 千克的 3% 液碱水溶液洗涤裂解液, 静置油水分离, 分离出的油相通过分馏塔分馏, 收集 80 ~ 260℃ 间的馏分 ; 水分离器脱水 ( 馏分中水的质量百分比 0.35% ), 得到馏分 80 千克, 向馏分中添加 0.81 千克的抗氧化剂丁基羟基茴香醚溶解均匀, 配制得到植物源绿色环保溶剂。

[0037] 经检测植物源绿色环保溶剂的组成为含有 31% 质量比的蒎烯、29% 质量比的 D- 柠烯、7% 质量比的长叶烯、12% 质量比的茨烯、8% 质量比的脱氢脱羧枞酸、7% 质量比的 2,6- 二甲基 -2,4,6- 辛三烯、5% 质量比的对 - 伞花烃、1% 质量比的丁基羟基茴香醚。

[0038] 实施例 3 :

[0039] 称取 100 千克的马尾松松脂, 粉碎后加入贮脂池中, 脱去水分 ; 将脱水后的松脂与 0.5 千克  $H_4[SiMo_{12}O_{40}]_xH_2O$  硅钼酸 (x 为 1-12) 催化剂混合 ; 在隔绝空气, 超声频率 50KHz、输出功率 500W、温度 250℃ 的条件下, 超声裂解 5 小时, 用 8 千克的 6% 液碱水溶液洗涤裂解液, 静置油水分离, 分离出的油相通过分馏塔分馏, 收集 80 ~ 260℃ 间的馏分 ; 水分离器脱水 ( 馏分中水的质量百分比 0.35% ), 得到馏分 78 千克, 向馏分中添加 0.79 千克的抗氧化剂丁基羟基茴香醚溶解均匀, 配制得到植物源绿色环保溶剂。

[0040] 经检测植物源绿色环保溶剂的组成为含有 28% 质量比的蒎烯、29% 质量比的 D- 柠烯、10% 质量比的长叶烯、7% 质量比的茨烯、10% 质量比的脱氢脱羧枞酸、6% 质量比的 2,6- 二甲基 -2,4,6- 辛三烯、9% 质量比的对 - 伞花烃、1% 质量比的丁基羟基茴香醚。

[0041] 实施例 4 :

[0042] 称取 100 千克的湿地松松脂, 粉碎后加入贮脂池中, 脱去水分 ; 将脱水后的松脂与 1 千克 MGG 催化裂化催化剂混合 ; 在隔绝空气, 超声频率 200KHz、输出功率 400W、温度 250℃ 的条件下, 超声裂解 3 小时, 用 10 千克的 5% 液碱水溶液洗涤裂解液, 静置油水分离, 分离出的油相通过分馏塔分馏, 收集 80 ~ 260℃ 间的馏分 ; 水分离器脱水 ( 馏分中水的质量百分比 0.38% ), 得到馏分 82 千克, 向馏分中添加 1.25 千克的抗氧化剂丁基羟基茴香醚溶解均匀, 配制得到植物源绿色环保溶剂。

[0043] 经检测植物源绿色环保溶剂的组成为含有 31% 质量比的蒎烯、40% 质量比的 D- 柠烯、6% 质量比的长叶烯、5% 质量比的茨烯、8% 质量比的脱氢脱羧枞酸、5% 质量比的 2,6- 二甲基 -2,4,6- 辛三烯、3.5% 质量比的对 - 伞花烃、1.5% 质量比的丁基羟基茴香醚。

[0044] 实施例 5 :

[0045] 称取 100 千克的云南松松脂, 粉碎后加入贮脂池中, 脱去水分 ; 将脱水后的松脂与 0.65 千克  $H_4[SiMo_{12}O_{40}]_xH_2O$  硅钼酸 (x 为 1-12) 催化剂和 0.65 千克 MGG 催化裂化催化剂混合 ; 在隔绝空气, 超声频率 500KHz、输出功率 200W、温度 220℃ 的条件下, 超声裂解 3 小时, 用 10 千克的 5% 液碱水溶液洗涤裂解液, 静置油水分离, 分离出的油相通过分馏塔分馏, 收集 80 ~ 260℃ 间的馏分 ; 水分离器脱水 ( 馏分中水的质量百分比 0.34% ), 得到馏分

83 千克,向馏分中添加 0.84 千克的抗氧化剂 2,6-二叔丁基对甲酚溶解均匀,配制得到植物源绿色环保溶剂。

[0046] 经检测植物源绿色环保溶剂的组成为含有 34% 质量比的蒎烯、38% 质量比的 D-柠檬烯、5% 质量比的长叶烯、4% 质量比的茨烯、9% 质量比的脱氢脱羧枞酸、4% 质量比的 2,6-二甲基-2,4,6-辛三烯、5% 质量比的对-伞花烃、1% 质量比的 2,6-二叔丁基对甲酚。

[0047] 实施例 6:

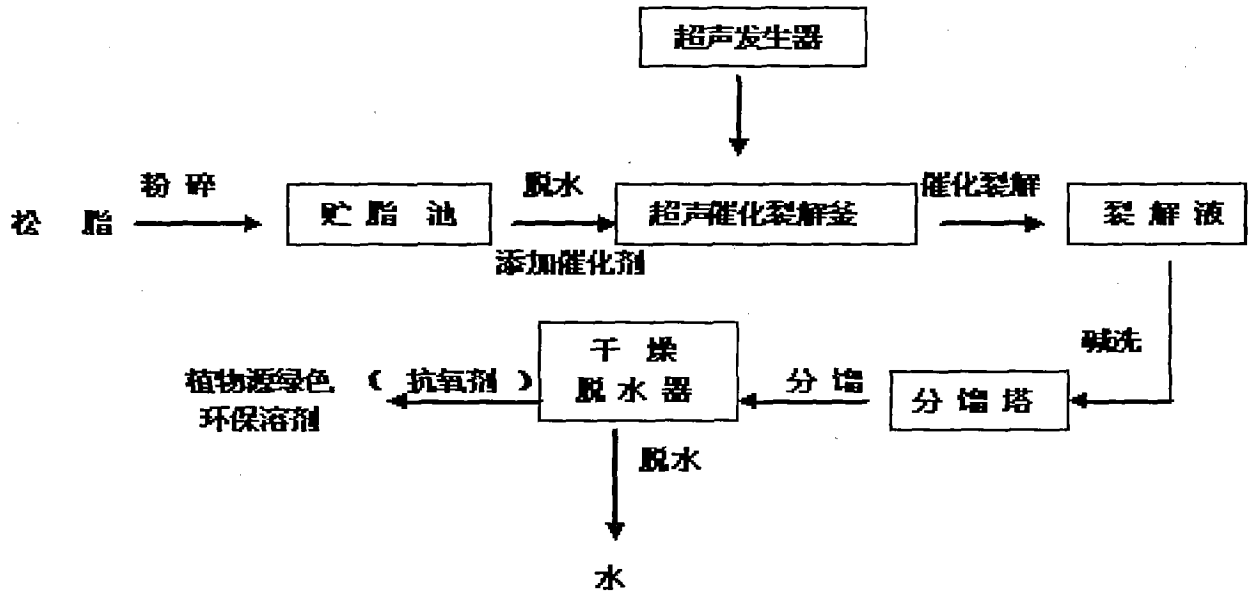
[0048] 称取 100 千克的南亚松松脂,粉碎后加入贮脂池中,脱去水分;将脱水后的松脂与 0.3 千克  $H_4[SiW_{12}O_{40}]_xH_{20}$  硅钨酸 (x 为 1-12) 催化剂混合;在隔绝空气,超声频率 200KHz、输出功率 400W、温度 300℃ 的条件下,超声裂解 6 小时,用 10 千克的 5% 液碱水溶液洗涤裂解液,静置油水分离,分离出的油相通过分馏塔分馏,收集 80 ~ 260℃ 间的馏分;水分离器脱水 (馏分中水的质量百分比 0.39%),得到馏分 79 千克,向馏分中添加 0.4 千克的抗氧化剂丁基羟基茴香醚溶解和 0.4 千克 2,6-二叔丁基对甲酚均匀,配制得到植物源绿色环保溶剂。

[0049] 经检测植物源绿色环保溶剂的组成为含有 29% 质量比的蒎烯、26% 质量比的 D-柠檬烯、9% 质量比的长叶烯、8% 质量比的茨烯、12% 质量比的脱氢脱羧枞酸、7% 质量比的 2,6-二甲基-2,4,6-辛三烯、8% 质量比的对-伞花烃、0.5% 质量比的丁基羟基茴香醚、0.5% 质量比的 2,6-二叔丁基对甲酚。

[0050] 实施例 7:

[0051] 称取 100 千克的南亚松松脂,粉碎后加入贮脂池中,脱去水分;将脱水后的松脂与 0.3 千克  $H_4[SiW_{12}O_{40}]_xH_{20}$  硅钨酸 (x 为 1-12) 催化剂混合;在隔绝空气,超声频率 20KHz、输出功率 2000W、温度 400℃ 的条件下,超声裂解 6 小时,用 15 千克的 3% 液碱水溶液洗涤裂解液,静置油水分离,分离出的油相通过分馏塔分馏,收集 80 ~ 260℃ 间的馏分;水分离器脱水 (馏分中水的质量百分比 0.39%),得到馏分 78 千克,向馏分中添加 0.4 千克的抗氧化剂丁基羟基茴香醚溶解和 0.4 千克 2,6-二叔丁基对甲酚均匀,配制得到植物源绿色环保溶剂。

[0052] 经检测植物源绿色环保溶剂的组成为含有 27% 质量比的蒎烯、29% 质量比的 D-柠檬烯、10% 质量比的长叶烯、8% 质量比的茨烯、11% 质量比的脱氢脱羧枞酸、6% 质量比的 2,6-二甲基-2,4,6-辛三烯、8% 质量比的对-伞花烃、0.5% 质量比的丁基羟基茴香醚、0.5% 质量比的 2,6-二叔丁基对甲酚。



附图 1 为本发明植物源绿色环保溶剂制备工艺流程图。