

Raney 镍催化松香加氢反应的机理

陈小鹏^{a*} 李丽明^b 王琳琳^a 阳承利^c 段文贵^a

(广西大学^a化学化工学院; ^b商学院 南宁 530004; ^c中国科学院过程工程研究所 北京)

摘 要 以 200 号油为溶剂, Raney 镍作催化剂研究了松香的加氢反应机理。由均匀设计实验方法得到松香加氢最优反应条件是: 温度 443 K, 压力 5.0 MPa, 催化剂用量占松香质量分数的 5.0%, 溶剂质量分数为 50%, 反应时间 100 min, 搅拌转速 600 r/min, 据此确定了动力学的实验条件。在线跟踪测定了反应物浓度随反应时间变化的关系, 使用 EVIEWS 软件进行参数拟合, 经对 Houghen-Warson 的 17 种反应机理模型进行筛选, 认为最可几的反应机理为: 催化剂表面上被吸附的氢原子和液相中的枞酸型树脂酸分子进行反应, 氢的解离吸附为控制步骤, 其反应速度与氢压成正比和产物浓度的平方成反比。并比较了松香催化加氢的熔融法和溶剂法, 结果表明溶剂法加氢反应的速度大于熔融法。

关键词 松香, 催化加氢, 反应机理, 氢化松香

中图分类号: O643.38

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2003)06-0520-04

松香是一种可再生天然树脂, 其主要成分为枞酸型树脂酸($C_{19}H_{29}COOH$)^[1], 由于其共轭双键易与大气中的氧作用, 使松香的颜色加深、质变脆、热稳定性差、品级下降。松香经加氢反应使枞酸型树脂酸的双键脂环化, 消除了松香因共轭双键存在而引起的缺点。松香加氢反应, 由于枞酸型树脂酸三环菲骨架的空间位阻作用以及松香熔融液的粘度较大, 气液传质困难, 所以反应需以贵金属 Pd/C 为催化剂, 在温度 493~543 K、压力 10.0~25.0 MPa 下才能进行^[1,2], 从而造成催化剂成本高, 生产设备投资大。而且由于反应温度过高, 导致枞酸型树脂酸易于产生脱氢、脱羧副反应^[3], 为了克服上述缺点而开发出 Raney 镍催化剂^[4], 在温和条件下就可制得氢化松香的方法。为了从理论上认识该反应的本质, 本文探讨了松香加氢的反应机理, 这方面的研究尚未见有报道。

1 实验部分

1.1 原料和催化剂

氢气由机电部桂林电气科学研究所氢氧站提供, 压力 14.0~15.0 MPa、纯度 $\geq 99.80\%$; 松香由高峰林场松脂厂提供, 特级; 200 号溶剂油为茂名石油化工厂生产, 工业品; Raney 镍催化剂以上海试剂厂出品的含镍 45%~50% 的镍铝合金为原料, 按文献[5]制备。

1.2 实验方法

反应器为 FYX-2G 型高压搅拌釜(大连第四仪表厂制造), 容积 2 L, 压力由 PMP731 型智能压力变送器(0.1 级)、温度由镍铬-考铜(EA-2)铠装热电偶(误差约 ± 0.5 K)测定。为了跟踪反应物、产物的浓度随时间变化规律, 需要在反应过程中在线采样, 因此, 在高压反应釜上安装了带有孔径小于 10 μm 的不锈钢过滤器采样装置。加氢实验步骤如下: 称取松香 500 g, 敲碎至小于 10 mm/粒投入高压釜中, 再将 200 号溶剂油 500 g, Raney 镍催化剂 25 g 倒入, 上盖密闭。用真空泵对高压釜抽真空至绝对压力为 0.003 MPa, 由三通阀切换真空系统, 釜内通入 H_2 气 1.0 MPa, 保压检漏 15 min, 无异常情况再用 0.3 MPa/次氢气反复置换 3 次, 然后启动高压釜搅拌器和加热系统, 开始时搅拌转速为 200 r/min, 当釜内温度升至反应温度时, 调节搅拌转速至 600 r/min, 并不断地通入 H_2 气, 维持所设定的反应压力, 并在设定的反应时间点, 在线采样进行色谱分析^[6,7]。当反应釜内 H_2 气压力维持 10 min 基本不变时, 认为反应结束, 关闭氢气钢瓶阀门, 打开冷却水阀, 在搅拌下冷却到 85 $^{\circ}\text{C}$, 停止搅拌, 放空至常压出料, 经真空抽滤除去催化剂, 再经减压蒸馏除去 200 号溶剂油, 即得氢化松香。

2002-11-08 收稿, 2003-03-13 修回

国家自然科学基金(29766002)和广西自然科学基金(0229005)资助项目

通讯联系人: 陈小鹏, 男, 1954 年生, 副教授; E-mail: lilin@gxu.edu.cn; 研究方向: 精细化工与林产化工

2 结果与讨论

2.1 实验条件的确定

为选择动力学实验的条件,需确定松香加氢的最优反应参数。根据均匀设计基本原理,构造了 6 因素 10 水平的均匀设计使用表^[8],按表中参数安排实验,其结果如表 1。由实验结果采用计算机模拟优化处理,得到最优加氢反应条件是:温度 443 K,压力 5.0 MPa,催化剂用量 5.0%(占松香质量),溶剂用量 50%(占溶液质量),反应时间 100 min,搅拌转速 600 r/min。在此条件下选择 4 个温度水平,即 423、433、443 和 453 K,每个温度下对应做 4 个压力水平,即表压 4.0、5.0、6.0 和 7.0 MPa 进行动力学实验。

表 1 均匀设计表及实验结果

Table 1 Results of uniform design and experiments								
No.	<i>T</i> /K	<i>P</i> /MPa	$\omega(\text{Cat.})/\%$ (Based on rosin)	$\omega(\text{Solvent})/\%$ (Based on solution)	Reaction time/min	Stirring rate/($\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$)	Conversion of abietic acid/ $\%$	Selectivity/ $\%$
1	413	2.5	4.0	60	90	660	94.0	98.2
2	423	3.5	5.5	60	50	620	97.2	97.4
3	433	4.5	7.0	55	120	580	99.7	96.7
4	443	5.5	3.0	55	80	540	97.6	96.3
5	453	6.5	4.5	50	40	500	96.9	95.7
6	413	2.0	6.0	50	110	460	95.1	98.3
7	423	3.0	7.5	45	70	420	97.4	97.6
8	433	4.0	3.5	45	30	380	90.2	96.5
9	443	5.0	5.0	40	100	340	97.4	96.2
10	453	6.0	6.5	40	60	300	99.3	95.1

2.2 动力学实验结果

松香催化加氢反应属于气-液-固三相催化反应,相际间传递对反应速度有影响,因此在采集动力学数据前,采用改变搅拌转速和催化剂粒径的方法,消除内外扩散的影响^[9],在此实验条件下测得的动力学实验结果见表 2 和表 3。

表 2 不同温度和压力下枞酸型树脂酸浓度随反应时间的变化关系

Table 2 Concentration change of abietic acid with reaction time, temperature and pressure								
Time/min	$c(\text{A})/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$							
	$P=5\text{ MPa}$				$T=423\text{ K}$			
	$T_1=423\text{ K}$	$T_2=433\text{ K}$	$T_3=443\text{ K}$	$T_4=453\text{ K}$	$P_1=4\text{ MPa}$	$P_1=5\text{ MPa}$	$P_1=6\text{ MPa}$	$P_1=7\text{ MPa}$
0	0.999 6	0.999 5	0.999 4	0.991 2	1.091 1	1.091 1	1.091 1	1.091 1
5	0.996 3	0.991 9	0.927 5	0.851 3	1.068 6	1.036 8	1.011 2	0.978 8
10	0.944 6	0.889 8	0.806 9	0.667	0.998 1	0.944 6	0.949 2	0.872 7
20	0.858 1	0.773 9	0.605	0.365 3	0.900 7	0.858 1	0.826 3	0.725 2
30	0.767 1	0.654 7	0.460 5	0.229	0.831 8	0.767 1	0.730 8	0.618 7
40	0.698 2	0.545 3	0.352 1	0.156	0.758 5	0.698 2	0.634 5	0.449
60	0.554 2	0.397 4	0.224 3	0.084 5	0.656 2	0.554 2	0.479 7	0.341 9
80	0.434 4	0.278 5	0.157 8	0.056 9	0.535 1	0.434 4	0.360 6	0.234 2
100	0.336	0.202 1	0.108 5	0.047 3	0.427 6	0.336	0.284 7	0.152 2

表 3 不同温度和压力下枞酸型树脂酸反应速度随反应时间的变化关系

Table 3 Reaction velocity of abietic acid at different reaction time, temperature and pressure								
Time/min	$r/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$							
	$P=5\text{ MPa}$				$T=423\text{ K}$			
	$T_1=423\text{ K}$	$T_2=433\text{ K}$	$T_3=443\text{ K}$	$T_4=453\text{ K}$	$P_1=4\text{ MPa}$	$P_1=5\text{ MPa}$	$P_1=6\text{ MPa}$	$P_1=7\text{ MPa}$
0	0.009	0.014	0.020 5	0.026 6	0.009 2	0.011	0.012 8	0.016 8
5	0.008 8	0.013 4	0.019 5	0.024 6	0.008 9	0.010 6	0.012 3	0.016
10	0.008 6	0.012 8	0.018 5	0.022 6	0.008 6	0.010 2	0.011 8	0.015 2
20	0.008 2	0.011 6	0.016 5	0.018 6	0.008	0.009 4	0.010 8	0.013 6
30	0.007 8	0.010 4	0.014 5	0.014 6	0.007 4	0.008 6	0.009 8	0.012
40	0.007 4	0.009 2	0.012 5	0.010 6	0.006 8	0.007 8	0.008 8	0.010 4
60	0.006 6	0.006 8	0.008 5	0.002 6	0.005 6	0.006 2	0.006 8	0.007 2
80	0.005 8	0.004 4	0.004 5	0.001 0	0.004 4	0.004 6	0.004 8	0.005 1
100	0.005	0.002	0.000 5	0.000 4	0.003 2	0.003 4	0.003 8	0.004 3

2.3 机理模型的筛选与参数的推定

松香在 Raney 镍上催化加氢反应,按照不同的反应机理假设,相应得到 Hougen-Warson 的 17 个表示不同机理的双曲型动力学模型^[10]。根据表 2、表 3 的动力学实验数据,使用 EVIEWS 数理统计软件分别对 Hougen-Warson 的 17 个机理模型进行线性最小二乘法回归,得到的模型参数中只有模型 9、12 的参数为正值,其余模型均含有负值。模型 9 的机理为:催化剂表面上被吸附的氢原子和液相中的枞酸型树脂酸分子进行反应,氢的解离吸附为控制步骤,模型方程为:

$$r = \frac{k\alpha_H P_H}{(1 + K_D c_D)^2}$$
 (1)

模型 12 的机理为:催化剂表面上被吸附的氢分子和液相中的枞酸型树脂酸分子进行反应,氢的吸附为控制步骤,模型方程为:

$$r = \frac{k\alpha_H P_H}{1 + K_D c_D}$$
 (2)

对上述 2 种可能的机理模型进行比较,结果如表 4 所示,从中筛选出一个与实验结果相吻合的模型 9 作为最可几的反应机理。确定反应机理后,由模型方程(1)求出各温度点的 $k\alpha_H$ 、 K_D 值,再根据 Arrhenius 方程回归出模型参数与温度的关系如下:

$$K\alpha_H = 42.42\exp(-4\,070.8/T)$$
 (3)

$$K_D = 1.838 \times 10^{-3}\exp(2\,535.1/T)$$
 (4)

式(1)~式(4)中 r 为反应速率($\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{L}$); k 为反应速率常数(min^{-1}); α_H 为 H_2 气在松香溶液中的表观溶解度系数($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{MPa}^{-1}$); P_H 为 H_2 气压力(MPa); K_D 为氢化枞酸的表观吸附平衡常数(L/mol); c_D 为氢化枞酸浓度(mol/L)。

表 4 不同温度下两种模型的标准差和相关系数 R^2

Table 4 Standard error and R^2 value in two kinetics models at different temperature

T/ K	Standard error		R square	
	Model 9	Model 12	Model 9	Model 12
423	0.393 6	21.404 0	0.969 2	0.849 1
433	0.769 1	33.799 0	0.958 8	0.670 4
443	0.554 5	23.676 3	0.946 2	0.687 6
453	0.732 4	29.273 3	0.954 0	0.562 2

2.4 反应机理的应用

从反应机理可知,氢的解离吸附为控制步骤,即 $\text{H}_2 + 2\sigma \longrightarrow 2\text{H}\sigma$,反应速度为 $r = k\alpha_H P_H \theta_V^2$,可见,提高氢气压力 P_H 和催化剂的空位率 θ_V ,反应速度 r 增大,而且 r 正比于 θ_V 的平方,所以提高 θ_V 的效果更显著。对空位率有 $\theta_V = 1 - \theta_H - \theta_D$,式中, θ_H 为氢原子的覆盖率, θ_D 为产物氢化枞酸的覆盖率,可见产物是与氢原子竞争催化剂活性中心的主要物种。将 θ_V 变换为 c_D 表示,则得式(1),由式(1)可知, r 与 P_H 成正比和 c_D 的平方成反比,因此采用加入溶剂的方法降低产物浓度 c_D ,则在较低的氢气压力下就能进行松香加氢反应;而熔融法松香催化加氢,由于其 c_D 比溶剂法的大,则覆盖率 $\theta_D = K_D c_D \theta_V$ 也随之增大,从而多占据了部分催化剂的活性中心,阻滞了氢的解离吸附,所以需要 P_H 为 10.0~25.0 MPa^[1,2\text{~}11]才能达到与溶剂法同样的加氢效果。采用前面 2.1 小节中确定的最优反应参数,即在温度 443 K、压力 5.0 MPa 的实验条件下,比较熔融法与溶剂法松香加氢反应的结果如表 5 所示。

表 5 熔融法与溶剂法加氢反应结果

Table 5 Results of hydrogenation reaction carried out by melting method and solvent process

Reaction system	Reaction time/ min	Conversion of abietic acid/ %	Seletivity/ %
Melt rosin(melting method)	100	74.7	95.5
50%rosin solution(solvent process)	100	99.8	96.4
	500	99.7	96.2
	1 000	99.4	95.6

Catalyst: Rancy-Ni. As stated by GB/ 14020-92, the conversion of abietic acid must be > 96.38%.

由表 5 可知,溶剂法在温度 443 K、压力 5.0 MPa 的反应条件下就能制备出合格的氢化松香产品,这是因为溶剂法的 c_D 较小,所以 P_H 较低也能达到所要求的加氢速度;而熔融法由于 c_D 较大,则在 P_H 为 5.0 MPa 时不能达到与溶剂法相同的加氢速度,所以枞酸型树脂酸的转化率较低。

参 考 文 献

1 CHENG Zhi(程芝). Production Technology of Natural Resins(天然树脂工艺学), 2nd Edn(第 2 版)[M]. Beijing(北京): China Forestry Press(中国林业出版社), 1996: 70~94, 227

2 Masalykin I T. *Maslob Zhir Prom*[J], 1964, **30**(8): 36

3 LI Jun(李军), XIAO Peng-Feng(肖鹏锋), LAI Ai-Ping(赖爱萍). *J Chem Ind Forest Products*(林产化工通讯)[J], 1993, (2): 6

4 CHEN Xiao-Peng(陈小鹏), WANG Lin-Lin(王琳琳), MA Jian(马建). CN 01 128 415.3[P], 2001

5 HUANG Zhong-Tao(黄仲涛), LIN Wei-Ming(林维明). Design and Development of Industrial Catalyst(工业催化剂的设计与开发)[M]. Guangzhou(广州): South China University of Technology Press(华南理工大学出版社), 1991: 312

6 Standard Test Methods for fatty and Rosin Acids in Tall Oil Fractionation Products by Capillary Gas Chromatography. ASTM Designation: D5974-96: 650

7 DUAN Wen-Gui(段文贵), CHEN Xiao-Peng(陈小鹏), WANG Lin-Lin(王琳琳). *Chin J Chromatography*(色谱)[J], 2001, **19**(1): 78

8 FANG Kai-Tai(方开泰). Uniform Design and Table of Uniform Design(均匀设计与均匀设计表)[M]. Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1994: 1

9 CHEN Xiao-Peng(陈小鹏), WANG Lin-Lin(王琳琳), MA Jian(马建), et al. *Chem Ind Forest Products*(林产化学与工业)[J], 2002, **22**(1): 12

10 Hougen O A, Watson K M. Chemical Process Principles[M]. New York: John Wiley Sonc Inc., 1947: 947

Mechanism of Hydrogenation Reaction of Rosin
over Raney Nickel Catalyst

CHEN Xiao-Peng^{a *}, LI Li-Ming^b, WANG Lin-Lin^a, YANG Cheng-Li^c, DUAN Wen-Gui^a
^aCollege of Chemistry and Chemical-Engineering; ^bBusiness College, Guangxi University, Nanning 530004;
^cInstitute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing)

Abstract The mechanism of catalytic hydrogenation of rosin over Raney-nickel catalyst has been studied using 200 # gasoline as a solvent. The optimal processing conditions for hydrogenation of rosin have been attained by the uniform design experiments as follows, temperature 443 K, pressure 5.0 MPa, catalyst content 5.0% (based on rosin), solvent content 50% (based on solution), reaction time 100 min, stirring rate 600 r/min, and the conditions for kinetics experiment were then obtained. The relation between reactant concentration and reaction time was traced on line, and the parameters have been regressed by using E-VIEWS. Based on the experiment results, a suitable reaction model has been deduced from Hougen-Watson 17 reaction mechanism models. It appeared that a reaction occurs between abietic acid molecules and hydrogen atom adsorbed on the catalyst surface, and the dissociation adsorption of hydrogen could be the controlling step, and the reaction rate is proportional to the pressure of hydrogen and inversely proportional to the square of product concentration. Comparisons undertaken between melting method and solvent process showed that the hydrogenation reaction rate of the solvent process is greater than that of the melting method.

Keywords rosin, catalytic hydrogenation, reaction mechanism, hydrogenated rosin