

腰果酚催化加氢工艺及产品的纯化和表征



MAO Zhi-bo

毛治博, 雒廷亮, 王 钰, 张华森, 刘国际*

(郑州大学化工学院, 河南 郑州 450002)

摘 要: 以雷尼镍为催化剂,对腰果酚进行催化加氢。系统地考察了催化加氢条件对加氢转化率的影响,并对催化剂的稳定性进行了研究。结果表明,当反应温度为 118 ℃,反应时间 4.5 h,催化剂为 1.38 % (以原料质量计),氢气压力为 3.6 MPa 及搅拌速率为 400 r/min 时,加氢转化率达到 100 %。催化剂重复利用 6 次,原料仍能完全转化。通过蒸馏、结晶分离纯化产品,得到高纯度的间

十五烷基酚,并对其进行了表征。

关键词: 腰果酚;催化;加氢

中图分类号:TQ351.0

文献标识码:A

文章编号:0253 - 2417(2010)02 - 0052 - 05

Catalytic Hydrogenation of Cardanol as Well as Purification and Characterization of the Product

MAO Zhi-bo, LUO Ting-liang, WANG Yu, ZHANG Hua-sen, LIU Guo-ji

(College of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: Catalytic hydrogenation of cardanol was carried out by using Raney nickel as catalyst. The effects of reaction temperature, hydrogen pressure, reaction time, amount of catalyst, stirring speed on the conversion of cardanol were systematically studied, and the stability of catalyst was also investigated. Results showed that at conditions of temperature 118 ℃, reaction time 4.5 h, catalyst amount 1.38 % (based on material mass), hydrogen pressure 3.6 MPa, and stirring speed 400 r/min, the conversion of cardanol reached 100 %. The catalyst was not obviously deactivated after being used for 6 cycles. The product was purified by distillation and crystallization, to obtained *m*-pentadecylphenol of high purity which was characterized in this work.

Key words: cardanol; catalysis; hydrogenation

腰果酚为淡黄色液体,是腰果壳液的主成分,所含的侧链双键数分别为 0、1、2 和 3^[1]。腰果酚是一种具有潜在巨大应用前景的可再生天然酚类化合物,其资源丰富,价格低廉,能与多种单体和树脂配合制备出性能优良的涂料、胶黏剂、抗磨擦材料、离子交换树脂、表面活性剂、添加剂、模制材料、杀虫剂、染料等^[2-5]。每吨腰果壳精加工升值平均毛利 5 470 元,我国 2010 年腰果酚的需求将达到 30 万吨/年,也就是目前全世界产量总和。但是目前腰果酚精制过程中多采用高温精馏法,由于腰果酚具有沸点较高但在高温下又会自聚的特性,受热时不饱和度愈大的腰果酚愈易进行热聚合,成为聚合物而不能蒸出,结果得到的主要是侧链双键数较低的腰果酚,所以蒸馏收率只能维持在 46 % 左右,大大低于理论上的 90 %^[6]。另外腰果酚主要由 4 种不同分子质量的化合物组成,侧链双键数影响着酚羟基的稳定性^[7]。同时腰果酚在合成中极易生成不溶于水的自缩聚树脂,与缩合成的材料一样溶于苯、酮、石油醚、醇和油性材料,很难分离出来^[8]。加氢过的腰果酚在蒸馏和合成中,由于侧链不饱和和键变为饱和,消除了侧链聚合反应的可能性,并且增强了合成产品的稳定性,方便产品的储存和运输,因此具有非常重要的实际应用价值。

收稿日期:2009 - 04 - 23

基金项目:河南省教育厅自然科学基金资助项目(2009A53004)

作者简介:毛治博(1981 -),男,河南郑州人,博士,主要从事绿色化工和反应工程研究工作

* 通讯作者:刘国际,博士生导师,研究领域为绿色化工和反应工程;E-mail: guojiliu@ zzu. edu. cn。

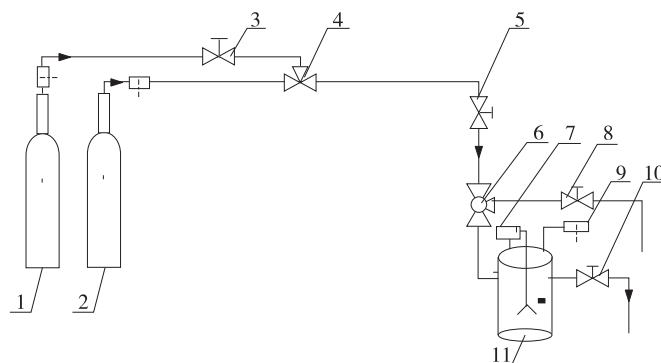
1 实验部分

1.1 装置及原料

CJF-1T型高压反应釜;AB204-N型电子分析天平;1100LC-10A型高效液相色谱仪;腰果酚(红棕色),上海物竞化工科技有限公司,腰果酚质量分数大于93%(其中侧链不饱和度为0、1、2和3的成分分别为:3.1%、33.4%、21.4%和35.8%);高纯氢,纯度不低于99.9%(质量分数);骨架镍催化剂(自制)。

1.2 方法

搭建一套可随机取样的催化加氢装置^[9-10],实验流程如图1所示。



1. 氮气钢瓶 nitrogen cylinder; 2. 氢气钢瓶 hydrogen cylinder; 3. 氮气出口阀 outlet valve for nitrogen; 4. 氢气、氮气三通阀 triple valves for hydrogen and nitrogen; 5. 管路阀门 pipe valve; 6. 反应釜进气出料三通阀 triple valve for reactor intake and discharging; 7. 搅拌器 stirrer; 8. 取样阀 sampling valve; 9. 热电偶 thermal couple; 10. 排气阀 exhaust valve; 11. 反应釜 reactor

图1 实验流程示意图

Fig.1 Schematic diagram of experimental flow-sheet

将300 mL腰果酚和一定质量的催化剂投入带有搅拌器的1 L钛合金高压釜中。拧紧高压釜,通入氮气置换3次,置换压力为1 MPa。然后启动搅拌器,开始升温,温度达到预定值时再通入氢气置换3次,置换压力为1 MPa。当温度稳定后,通入氢气至预定压力,开始反应。反应结束,取样2~3 mL,稀释后用液相色谱分析。取样完毕后卸压降温,温度降至60 ℃时,打开高压釜,卸料,然后对产品进行减压蒸馏。

催化剂的稳定性实验考察条件:采用带有电磁搅拌装置的1 L钛材高压釜式反应器,在118 ℃、3.6 MPa、4.5 h、400 r/min及第一次催化剂用量为1.38%(以原料质量计,下同)的条件下进行催化剂套用实验研究。由于采用间歇式反应,每次反应结束卸料时均有少量催化剂随物料移出而损失,故每次补加0.4 g新鲜催化剂以维持反应体系中催化剂的用量。

1.3 产物定量分析

取1 mL样品,用色谱级甲醇稀释500倍后,采用Agilent 1100 LC高效液相色谱测量其各组分含量。色谱分析条件为:C-18反相键合硅胶色谱柱;流动相为甲醇;流量1.0 mL/min;柱温25 ℃;二极管阵列(ADA)检测器,紫外检测波长为278 nm。根据高效液相色谱测得的不同浓度腰果酚中主要成分的浓度和峰面积,以组分的浓度 c 为横坐标,峰面积 A_0 为纵坐标,得到实验所需的3条标准工作曲线,形式为 $A_0 = A + Bc$,常数 A 、 B 和方差 R^2 列于表1中

表1 线性回归结果

Table 1 Results for linear regression

编号 No.	化合物 compounds	A	B	R^2
1	$C_6H_4OHC_{15}H_{25}$	62.02819	2077924.06496	0.99962
2	$C_6H_4OHC_{15}H_{27}$	65.09028	2100326.97683	0.99977
3	$C_6H_4OHC_{15}H_{29}$	58.43436	2068273.36638	0.99968

1、2和3分别代表腰果酚中的3种化合物。用 n_1 、 n_2 和 n_3 分别代表原料中3种组分的物质的量， n'_1 、 n'_2 和 n'_3 分别代表产品中3种组分的物质的量，本实验原料转化率由式(1)计算：

$$X = (n_1 + n_2 + n_3 - n'_1 - n'_2 - n'_3) / (n_1 + n_2 + n_3) \quad (1)$$

1.4 表征方法

采用瑞士 Bruker Avance DPX-400 核磁共振仪进行表征， CDCl_3 为溶剂，TMS 为内标，操作温度 250 °C，观测频率为 400.132 MHz，谱宽 20。同时采用美国 Nicolet Nexus-670 傅里叶变换红外光谱仪进行 IR 测定 (KBr 压片)。

2 结果与讨论

2.1 均匀试验设计

本试验以反应温度、反应时间、催化剂用量和氢气压力为主要研究因素，采用 $U_9(9^4)$ 均匀设计表来安排试验^[11]，用 SPSS 软件处理，相关系数为 0.999，结果如表 2 所示。

表 2 试验数据处理的方差分析表

Table 2 ANOVA in SPSS

方差来源 variance sources	SS	自由度 DF	均方差 MS	F 值 F value	显著性 significance
回归平方和 regression sum of squares	1.119	7	0.160	100.865	0.077
残差平方和 residual sum of squares	0.002	1	0.002		
合计 total	1.121	8			

由非标准回归系数可得此模型的回归方程为：

$$y = -20.9944 - 0.8854x_1 + 0.4187x_2 - 1.1517x_3 + 0.8904x_4 - 0.00173x_2^2 - 0.1226x_4^2 + 0.217x_1x_3 \quad (2)$$

式中： x_1 —反应时间，h； x_2 —反应温度，°C； x_3 —催化剂用量，g； x_4 —反应压力，MPa。

通过求偏导可得，优化的工艺条件为：反应温度 121 °C，反应时间 5.3 h，催化剂用量 4.1 g，氢气压力 3.6 MPa，加氢转化率可以达到 100 %。

2.2 催化加氢反应单因素试验

2.2.1 搅拌速率的影响 在反应温度 120 °C、氢气压力 4 MPa、催化剂用量为 1.49 % 时，反应 4 h，搅拌速率与原料加氢转化率的关系如表 3 所示。可以看出，传质对反应影响显著，当电磁搅拌器转速达到 400 r/min 时，增大转速，转化率也没有明显提高。故选定此反应体系的适宜搅拌器转速为 400 r/min。

2.2.2 反应温度的影响 温度对反应有显著的影响，当氢气压力为 3.6 MPa、催化剂用量 1.49 %、搅拌速率为 400 r/min 时，反应 4.5 h，温度低于 90 °C 时，原料加氢转化率低于 45 %。反应温度对加氢转化率的影响如表 3 所示。当温度为 118 °C 时，加氢转化率达到 100 %，故选用反应最佳温度为 118 °C。

2.2.3 反应时间的影响 反应时间与原料加氢转化率的关系列于表 3 中，其他反应条件同 2.2.2 节。随着反应时间的增加，加氢转化率在反应前期增加较快，后期较慢。当反应 4.5 h 后，原料转化完全，故此工艺适宜反应时间为 4.5 h。

2.2.4 催化剂用量的影响 催化剂用量以催化剂占原料的质量分数来表示，催化剂用量对原料加氢转化率的影响亦列于表 3 中，其他反应条件同 2.2.2 节。当加入催化剂 3.8 g，即催化剂用量为 1.38 % 时，反应 4.5 h，加氢转化率达到 100 %。因此选定催化剂用量为 1.38 %。

2.2.5 氢气压力的影响 氢气作为反应原料之一，对反应有显著的影响，当氢气压力低于 2 MPa，原料的加氢转化率低于 60 %，提高氢气压力对反应影响很显著。当氢气压力为 3.6 MPa 时，反应 4.5 h，原料转化完全。氢气压力与加氢转化率的关系同样列于表 3 中，其他反应条件同 2.2.2 节。

2.3 催化剂的重复使用实验结果

反应结束后取样分析,静置 0.5 h,卸料,留下釜底产品,以保证催化剂留在釜内。然后加入 0.4 g 催化剂,300 mL 新鲜腰果酚,继续反应。结果表明,反应 6 次催化剂仍然有比较好的活性,原料仍能转化完全。6 次实验总共用催化剂 5.8 g,折合每次实验催化剂用量为 0.97 g,占原料质量的 0.35%,适合工业化。

2.4 产品的分离及纯化

2.4.1 产品液相色谱图 图 2 为加氢产品液相色谱图,主要成分为 6.386 min 时的间十五烷基酚,原料中 4.18、4.644、5.286 min 的侧链不饱和腰果酚特征峰已经消失。而且通过实验数据可以看出 4.373 min 出现的组分是原料中的 2.646、3.271 和 3.484 min 的组分转化而成的,而且它和特征峰 5.5 min 左右的组分随着反应时间的增加不再变化,证明原料已转化完全。

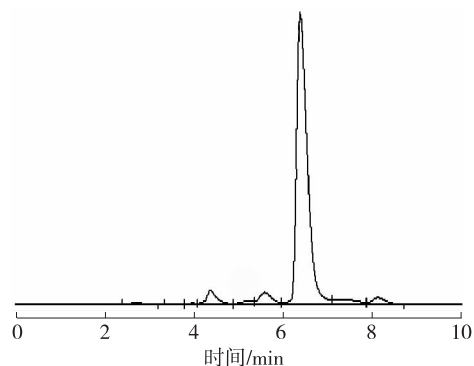


图 2 粗产品液相色谱图

Fig. 2 Spectrogram of primary product

2.4.2 产品的蒸馏分离 建立一套简单减压蒸馏装置,真空度为 0.097 5 MPa,塔顶温度为 225~237 °C,进行 5 次蒸馏实验,结果列于表 4 中。

表 4 产品蒸馏结果

Table 4 Results of distillation products

编号 No.	样品质量/g sample mass	蒸馏出产品质量/g products mass after distillation	蒸馏收率/% distillation yield
1	238.1906	228.6392	95.99
2	251.7679	241.3447	95.86
3	259.1073	246.5665	95.16
4	255.8558	245.0843	95.79
5	247.9304	237.9141	95.96

从表 4 可以看出,蒸馏收率均大于 95%。蒸馏产品为乳白色固体,主要成分为间十五烷基酚,经液相色谱分析,纯度均在 95.6% 以上。通过蒸馏,粗产品中特征峰为 5 min 前和 8 min 后的杂质已经消失,而其他杂质还需采用其他方法除去。

2.4.3 产品的结晶纯化 为了得到纯度更高的间十五烷基酚,将蒸馏产品和选定的有机溶剂依次加入三口烧瓶中,在 40 °C 时溶解,每 10 g 蒸馏产品所需溶剂体积为 30 mL,结晶过程降温速度为 0.5 °C/min,结晶终点温度为 20 °C。结晶得到纯度大于 99.5% 的间十五烷基酚,间十五烷基酚的回收

表 3 不同反应条件对原料加氢转化率的影响

Table 3 Effects of different reaction conditions on conversion rate

反应条件 reaction conditions	加氢转化率/% conversion rate
100	31.11
200	52.20
300	78.11
400	87.95
500	88.00
600	88.01
90	45.30
95	77.85
100	82.61
106	91.05
112	97.73
118	100
121	100
2.5	73.43
3.0	86.16
3.5	94.08
4.0	98.05
4.5	100
5.0	100
5.5	100
0.72	43.52
0.91	71.22
1.05	83.40
1.16	88.71
1.27	95.41
1.38	100
1.49	100
2.0	56.46
2.4	70.72
2.7	82.24
3.0	91.31
3.3	97.69
3.6	100
4.0	100

率大于90%，用结晶的方法可以有效地除掉蒸馏无法去除的杂质。

2.5 产品的表征

2.5.1 IR分析 从图3中可以看出： 3338.18 cm^{-1} 为酚羟基的特征峰， 2919.31 cm^{-1} 为甲基特征峰， 2850.47 cm^{-1} 为亚甲基特征峰，其后为苯环骨架振动特征峰。

2.5.2 $^1\text{H NMR}$ 分析 产品的 $^1\text{H NMR}$ 谱图见图4。由图中可以看出： $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.13 (t, $J = 7.6\text{ Hz}$, 1H), 6.75 (d, 1H), 6.63 (m, 2H), 4.82 (s, 1H), 2.54 (t, $J = 8\text{ Hz}$, 2H), 1.58 (m, 2H), 1.29 (m, 24H), 0.87 (t, $J = 6.8\text{ Hz}$, 3H)。从产品的表征数据可以确定该产品为间十五烷基酚，结构式见右式：

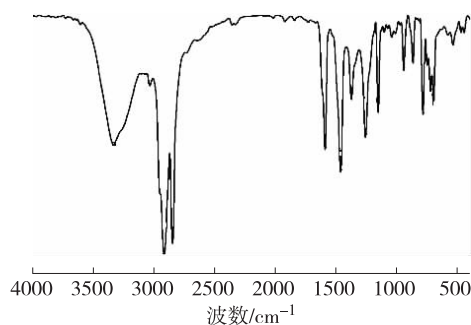
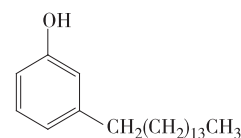


图3 产品红外谱图

Fig.3 IR spectra of product

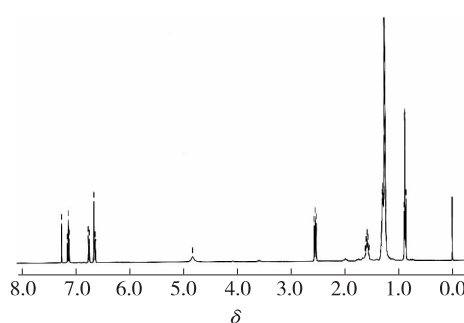


图4 产品在 CDCl_3 中 $^1\text{H NMR}$ 谱图

Fig.4 $^1\text{H NMR}$ spectra of product in CDCl_3

3 结论

对腰果酚进行催化加氢，经过研究得到适宜的工艺条件是：温度 $118\text{ }^\circ\text{C}$ ，反应时间 4.5 h，催化剂为原料质量的 1.38%，氢气压力为 3.6 MPa，搅拌速率为 400 r/min，加氢转化率达到 100%。催化剂重复利用 6 次原料仍能完全转化。对腰果酚催化加氢产品进行减压蒸馏，蒸馏产品纯度大于 95.6%，经进一步结晶纯化后，得到了高纯度的间十五烷基酚，并对其结构进行了表征。

参考文献：

- [1] LAMBERT W. Cardano and the gambler's habitus[J]. Studies in History and Philosophy of Science, 2005, 36: 23-41.
- [2] 刘小英, 林金火. 氨基腰果酚的合成、表征与特性的研究[J]. 林产化学与工业, 2003, 23(4): 71-74.
- [3] 刘月蓉. 水乳性腰果酚醛树脂的研制[J]. 林产化学与工业, 2006, 26(4): 51-53.
- [4] 林金火, 胡炳环. 石油树脂改性腰果酚醛漆的研究[J]. 中国生漆, 2000, 19(3): 8-12.
- [5] 王洪宇, 王得宁. 脱羧腰果壳液改性聚氨酯/亚麻油复合涂料[J]. 林产化学与工业, 2005, 25(1): 45-48.
- [6] 林金火, 胡炳环, 陈文定. 腰果壳液的蒸馏及其馏分的色-质谱联用分析[J]. 林产化学与工业, 1991, 11(1): 33-39.
- [7] 胡家朋, 熊联明, 沈震. 腰果壳油的蒸馏及馏分成分研究[J]. 应用化工, 2007, 36(4): 345-351.
- [8] 胡立红, 李书龙, 刘欣, 等. 腰果酚改性酚醛树脂的合成研究[J]. 生物质化学工程, 2008, 42(2): 11-14.
- [9] 吕先富, 于世涛, 李露, 等. 纳米 Pd 组装介孔分子筛 MCM-41 催化松香加氢反应[J]. 林产化学与工业, 2007, 12(6): 51-55.
- [10] 赵磊, 陈吉祥, 张继炎. 负载型镍基催化剂催化加氢合成间苯二胺反应工艺及稳定性的研究[J]. 石油化工, 2005, 34(2): 160-163.
- [11] 方开泰. 均匀试验设计的理论、方法和应用[J]. 数理统计与管理, 2004, 23(3): 69-80.