

## 松香催化加氢的研究进展



YU Ming-yuan

俞明远<sup>1</sup>, 刘仕伟<sup>1</sup>, 解从霞<sup>2\*</sup>, 姜蕊<sup>2</sup>, 于世涛<sup>1</sup>, 刘福胜<sup>1</sup>

(1. 青岛科技大学化工学院, 山东 青岛 266042;

2. 青岛科技大学化学与分子工程学院, 山东 青岛 266042)

**摘 要:** 对松香加氢反应使用的负载型贵金属催化剂、骨架镍催化剂、纳米镍催化剂及其反应动力学做了全面的综述, 并对上述催化剂的优缺点进行了讨论, 对氢化松香的研究应用前景进行了展望, 认为研制价廉、低温、低压下高活性的催化剂是松香氢化反应的研究重点。

**关键词:** 松香; 氢化松香; 催化; 钯催化剂; 镍催化剂

中图分类号: TQ351.471

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2010)01-0111-05

## Progress of Research on Catalytic Hydrogenation of Rosin

YU Ming-yuan<sup>1</sup>, LIU Shi-wei<sup>1</sup>, XIE Cong-xia<sup>2</sup>, JIANG Rui<sup>2</sup>, YU Shi-tao<sup>1</sup>, LIU Fu-sheng<sup>1</sup>

(1. College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China;

2. College of Chemical and Molecular Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

**Abstract:** The noble metal palladium catalyst, skeleton nickel catalyst and nano-nickel catalyst used for rosin hydrogenation as well as reaction kinetics of rosin hydrogenation are summarized. Various strong points and weaknesses of the catalysts for rosin hydrogenation are reviewed, and it is indicated that the future study on hydrogenation of rosin should be mainly concentrated on the preparation of new and cheap catalysts with high activity and selectivity under low pressure and temperature.

**Key words:** rosin; hydrogenated rosin; catalyst; palladium catalyst; nickel catalyst

松香是一种自然界极其丰富的天然树脂, 来自可再生的松林资源。我国是松香生产大国, 脂松香年产量 60 万吨以上, 居世界首位<sup>[1]</sup>, 并且随着我国可采脂松林面积的增加, 松香的产量将会不断递增。到 2010 年, 松香年产量将超过 80 万吨, 而我国对松香的深加工利用率仅为 35%, 主要以出口脂松香为主, 造成我国松香资源的巨大浪费, 急需大力发展松香深加工产品, 提高松香的附加值<sup>[2-3]</sup>。松香的主要成分是枞酸型树脂酸(分子式为:  $C_{19}H_{29}COOH$ ), 多为具有三环菲骨架并含有两个双键的一元羧酸, 由于含有双键及羧基, 松香具有易氧化、性脆、热稳定性差等缺点, 从而限制了它在工业上的更广泛应用。为此, 人们对松香进行改性, 以提高其利用价值。松香氢化反应是利用松香中树脂酸所含有的双键对松香进行加氢反应, 改变了树脂酸的双键结构, 使其趋于稳定, 可消除松香因共轭双键存在而引起的缺点。氢化松香是松香的重要改性产品之一, 具有抗氧化性能好、脆性小、热稳定性高、色泽浅等优点, 因而广泛应用于胶黏剂、助焊剂、橡胶、涂料、造纸、电子、食品等工业领域<sup>[4-5]</sup>。作者就松香加氢反应中所使用的催化剂及松香氢化反应的动力学研究进展加以综述, 期望对国内该行业的发展有所帮助。

### 1 加氢催化剂

目前, 文献报道的松香加氢反应所使用的催化剂活性组分主要以钯和镍为主, 但是对两类催化剂的工艺条件和操作的优化, 特别是催化剂本身改性的研究却在不断进步, 如氧化铝负载的金属钯催化剂、

收稿日期: 2008-12-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30771695)

作者简介: 俞明远(1983-), 男, 山东滕州人, 硕士生, 从事催化材料及精细化学品的研究

\* 通讯作者: 解从霞(1963-), 女, 教授, 硕士生导师, 从事催化新材料、精细化学品及天然资源化学利用方面的研究;

E-mail: xiecongxia@126.com。

MCM-41 负载的纳米钯催化剂,负载型非晶合金 NiB/MCM-41 催化剂。这些研究旨在提高产物氢化松香的品质、减少贵金属的流失、防止催化体系中毒、提高贵金属的回收及重复使用性能。

### 1.1 Pd/C 催化制备氢化松香

Pd/C 催化剂是广泛使用的加氢催化剂,与其它催化剂相比,它具有制备简单、使用安全、活性高和用量少等优点。但是由于金属钯价格上涨,使生产氢化松香的成本不断上升。如何减少催化剂在使用过程中的流失,防止催化剂由于中毒等原因引起的失活是现在 Pd/C 催化剂研究使用过程中的重点。

1957 年,美国 Hercules 公司的 Glasebrook 等<sup>[6]</sup>以木松香为原料,在温度 200 °C、氢气压力 34.5 MPa 的条件下使用 Pd/C 作为催化剂加氢反应 8.5 h 后,首次制得氢化松香,为松香的综合利用开辟了新的道路。此后 Pd/C 催化剂成为松香加氢研究的主要催化剂,并获得了理想的研究结果。Bardyshev 等<sup>[7]</sup>在氢气压力 7~11 MPa、温度 180~230 °C 的条件下考察了铜、镍、钯等在松香氢化反应中的催化活性,结果发现 Pd/C 催化剂对松香催化性能最佳;以 Pd/C 为催化剂、于 200 °C 下反应 4 h,1 mol 松香可吸收 1.2 mol 氢气,而铜和镍催化剂基本没有催化活性。宋湛谦等<sup>[8-9]</sup>对氢化松香的制备工艺也进行了详细研究,通过正交试验得出松香氢化的较佳的工艺条件,可得到枞酸、去氢枞酸含量都低于常规条件的氢化松香产品。此外,还采用 Rh/C、还原镍、雷尼镍、铂、氧化铂、雷尼钴等加氢催化剂研究了松香氢化反应,研究结果表明这些催化剂均不如 Pd/C 催化剂催化性能佳<sup>[10]</sup>。

为了获得品质更高的氢化松香产品,研究人员将松香进行初次加氢还原后,经提纯得到中间产物进行二次加氢还原,最终得到氢化松香产品外观色淡、耐热性、耐气候性佳;并且由于初次氢化还原并纯化以后使催化剂中毒失效的成分大都已经除去,二次加氢还原可以使用更少的催化剂,在更低的温度和压力下进行。尽管所得产品品质较佳,但是该法明显存在工序复杂、操作繁复等问题。另外,研究人员发现,萘类溶剂的使用可促进松香氢化反应,有利于得到高品质的氢化松香产品。张运明<sup>[11]</sup>以 Pd/C 为催化剂,在溶剂松节油或蒎烷中制备二氢松香或四氢松香,以质量分数为 50% 的松香溶液为原料,在氢气压力 3~4 MPa、温度 130~140 °C、时间 1~1.5 h 的条件下可以得到二氢松香;随着反应温度和氢气压力的升高,氢化程度不断加深,在 160~180 °C、氢气压力 6~8 MPa 条件下可得到四氢松香。李前等<sup>[12]</sup>研究了以澄清松脂液或松香的蒎烷溶液为原料,在 Pd/C 催化下,于 150~270 °C、氢气压力 10.0~19.5 MPa 的条件下,采用连续催化加氢生产四氢松香的新工艺,获得较佳结果。

近些年来,工业过程对环境的影响越来越受到人们的关注,绿色化工也越来越受到重视。在探求无毒化工过程中,超临界流体,特别是二氧化碳超临界流体,具有无毒,不易燃,易于回收,环境友好等特点,已经被用于替代传统有毒的有机溶剂。从熵的角度来考虑,超临界流体具有特殊的功能,当使用其为反应介质时,可以通过超临界点附近温度和压力的微小变化,使其具有与气体接近黏度的扩散系数,因而决定了超临界流体具有很高的溶解能力和良好的流动、传递性能,从而达到调控反应速率和选择性的目的<sup>[13-16]</sup>。高海春等<sup>[17]</sup>首次将超临界 CO<sub>2</sub> 流体应用于松香加氢反应,制得的氢化松香产品中含 1.0% 枞酸、5.9% 去氢枞酸;结果证明超临界 CO<sub>2</sub> 流体加强了氢气在松香反应中的扩散能力,提高了枞酸加氢反应的速率,可得到枞酸、去氢枞酸含量都低于常规条件下的氢化松香产品。

### 1.2 其他负载型钯催化剂制备氢化松香

把活性的钯负载在诸如氧化铝、活性炭、二氧化硅等载体上有很多优点,钯多半以微晶的形式,高度分散在载体的整个表面上,能产生较大的活性表面,如果钯无需回收的话,这对贵金属钯来说优点尤为显著;载体可改善反应热的散发,阻止钯金属微晶的烧结和由此产生的活性的降低,还能增加催化剂的抗毒性能,延长催化剂的使用寿命<sup>[18]</sup>。因此,研究人员将负载型钯催化剂用于研究松香加氢反应,并取得理想结果。

Savinykh 等<sup>[19]</sup>使用含钯催化剂(IKT3-31),在 130 °C、氢气压力 0.5~1.5 MPa 的条件下反应 0.5~1.5 h,就得到了共轭双键的树脂酸的质量分数仅为 3%~5% 的氢化松香产品。另外,在整个实验过程中催化剂并没有破碎,从而得到了较好的循环使用效果,并且加氢反应的温度和压力都有大幅度的下降。

Shatalov 等<sup>[20]</sup>使用 PdCl<sub>2</sub> 溶液浸泡活性炭和氧化铝然后还原到金属钯的方法制备负载型钯催化

剂,钯的负载量为 1%~2.5%。在研究过程中发现催化剂的粒径对反应结果也有较大的影响;在钯占松香总质量的 0.005%~0.05% 的条件下,如果催化剂粒径为 0.1~0.25 mm,那么松香完全反应需要 4 h,当催化剂粒径为 3~5 mm 时则需要 7 h;每次反应结束以后使用沉淀法分离的催化剂在 60~70 °C 下活化 28~120 h 可循环使用 10 次,反应过程中为了避免松香发生脱羧反应,温度最好不要超过 220 °C。另外,使用氧化铝比使用活性炭载体的活性高,而且氧化铝在反应过程中不易破碎更容易分离。Dolinski<sup>[21]</sup>将多孔氧化铝负载的钯催化剂用在固定床反应器中采用连续法生产氢化松香。松香的乙醇溶液和氢气一起通过以聚氨酯泡沫为基体成型的多孔氧化铝负载钯催化剂,在反应温度 100~140 °C,氢气压力 0.2~0.4 MPa 的反应条件下,可获得理想的实验结果,实现了在较低压力和温度下催化松香进行加氢反应。

在使用以上负载型催化剂催化松香氢化反应过程中,金属粒子是催化活性中心,但是由于金属粒子分散不均,使其不能在反应中得到充分利用<sup>[22-25]</sup>。介孔分子筛的孔道均一、有序,如果将金属粒子负载在介孔分子筛上,能很好地分散金属粒子,从而达到很好的催化效果。吕先富等<sup>[26]</sup>用浸渍的方法使纳米金属 Pd 和 Ni 粒子均匀地负载到介孔硅分子筛 MCM-41 的表面和孔道中,充分利用分子筛的线性孔道分散纳米 Pd 粒子,很好地避免了金属 Pd 和 Ni 的团聚,制备出纳米金属组装介孔硅分子筛催化剂,用于研究松香氢化反应,得到了较好的实验结果。实验结果表明: Pd/MCM-41 的催化活性和选择性均优于 Ni/MCM-41,且优于 Pd/C 催化剂,所得的产物氢化松香中枞酸质量分数 1.0%,去氢枞酸质量分数 9.3%。

### 1.3 金属镍类催化剂制备氢化松香

使用贵金属催化剂催化松香加氢反应虽然得到了较好的效果,但是贵金属昂贵的价格使得氢化松香的价格无法大幅度的下降。金属镍类催化剂如果能克服活性较低、反应时间长、松香易脱羧、产物的去氢枞酸含量高等缺点,可以成为有效的松香加氢催化剂。

最早使用的镍类催化剂是甲酸镍,Shil'nikov<sup>[27]</sup>以 1.2%~1.5% 的甲酸镍为催化剂,在温度 230~240 °C,反应时间 41~47 h 的条件下制备氢化松香,反应过程中发生少量脱羧反应。随后 Shatalov 等<sup>[28]</sup>研究发现原料松香发生脱羧反应的原因是使用了较多的甲酸镍,只要在 H<sub>2</sub> 中加入 10% 的 CO<sub>2</sub> 就可有效的减少原料松香的脱羧反应;在松香氢化反应中甲酸镍比羧酸铜与羧酸镍(物质的量之比 4:1)混合催化体系的催化活性要好,与钴镍(物质的量之比 1:1)催化剂相当;硅藻土负载的镍催化剂的催化性能优于甲酸镍催化,但是更容易引起脱羧反应。Grycz 等<sup>[29]</sup>使用骨架镍为催化剂,在 210~230 °C 和 25 MPa 下加氢 3 h,制得符合要求的氢化松香产品。

常压下,肖鹏峰等<sup>[30]</sup>在自己组装的常压鼓泡氢气循环反应装置上,研究了钯和非钯催化剂催化下松香加氢反应,制得了符合工业要求的氢化松香;以自制的“蛋壳型”LPH-0517 非贵金属催化剂为催化剂时,氢化反应时间长,脱氢严重;采用骨架镍催化剂,在消除外扩散影响的条件下,骨架镍显示出与贵金属 Pd/C 催化剂相似的活性,且寿命长,重复使用 10 次催化活性基本保持不变<sup>[31]</sup>。

纳米金属的高比表面,使其具有比普通金属更高的催化活性。以纳米镍为催化剂,对松香进行氢化反应,产品收率可达 97.3%。产品中含枞酸 0.15%,其他质量指标达到国标 GB/T 14020-1992 规定的特级指标,色泽优于国标;纳米镍的催化活性与 Pd/C 相似,高于骨架镍<sup>[32-33]</sup>。

吕志果等<sup>[34]</sup>将采用化学还原沉积法制备的负载型非晶合金 NiB/MCM-41 中孔分子筛催化剂用于松香的氢化反应,表现出很高的催化活性。研究确定在 Ni 负载量为 13%~15%、反应温度 180~190 °C、反应压力 7~9 MPa 的条件下加氢反应 5 h,去氢枞酸、枞酸在加氢产物中分别小于 2.5% 和 0.5%。由于中孔分子筛具有特殊的孔结构使得其负载的非晶合金 NiB 具有同 Pd/C 相似的催化活性。

### 1.4 温控膦配体/钯配合物催化制备氢化松香

温控相转移催化<sup>[35]</sup>是指以温控膦配体/过渡金属配合物为催化剂在水/有机相两相体系中进行的催化过程。这一过程是基于由温控膦配体与过渡金属形成的络合催化剂的温控相转移功能,即在低温下具有良好水溶性的催化剂,在温度升至浊点温度时会从水中析出并转移至有机相。因此,在反应开始前催化剂与底物分别处于两相,当反应温度高于浊点时,催化剂从水中析出转移至有机相进行催化,反

应在有机相中进行,待反应结束,温度低于浊点时,催化剂又恢复水溶性,从有机相重返水相,从而使水相中的催化剂可以通过简单的相分离与含有产物的有机相分开,达到催化剂分离回收的目的。从而使催化剂可以多次使用,降低成本。

作者所在课题组首次将温控相转移催化剂用于松香的氢化反应,并取得了不错的效果。在较佳工艺条件下,产物氢化松香中含枞酸小于1%,含去氢枞酸5.6%,符合GB/T 14020-1992国家标准;并对催化剂的重复使用性能进行了考察,催化剂相不经过处理直接重复使用5次后,产品氢化松香仍然符合国家标准。

尽管迄今的研究仍处于实验室阶段,但其应用前景相当乐观。作者将通过进一步的工作,一方面继续扩大以温控配体为基础的液/液两相催化新体系,另一方面力争将已有的实验室成果推向工业应用,期望在氢化松香的工业生产中取得突破。

## 2 松香加氢反应动力学研究

几十年来国内外从生产工艺的角度对松香催化加氢反应作了深入的研究,加氢方法主要有熔融法<sup>[8,36]</sup>和溶剂法<sup>[37-38]</sup>,所用催化剂主要是Pd和Ni两系,但国内外关于松香催化加氢动力学的研究报道极少。而探讨松香催化加氢动力学模型可为松香加氢工业反应过程的开发、反应器设计及过程控制等提供依据,也可为以后建立松脂催化加氢的集总动力学模型提供基础。同时,由于该反应为一典型的气液固三相反应,从多相催化反应方面看,此反应动力学的研究也有很大的理论意义。

Mednikov等<sup>[18]</sup>对松香催化加氢反应的动力学作了初步研究。他们研究了松香的氢化速率对各种参数(反应温度、催化剂用量等)的依附性,计算了活化能、氢化速率常数及扩散的温度系数。发现氢化速率随反应温度的增加而增加,认为松香的氢化反应(多相反应)主要由双分子反应组成,因而趋向为二级反应。

陈小鹏等<sup>[39]</sup>在温度100~300℃、压力2.0~10.0MPa、搅拌转速600r/min的实验条件下测定了氢气在松脂和松香中的体积传质系数,并建立了体积传质系数与温度、压力的关联式:对松脂为 $k_{La} = -0.028961 + 0.005759p + 0.004187 \exp(0.005235T)$ , $R = 0.985539$ ;对松香为 $k_{La} = -0.017346 + 0.006546p + 0.000301 \exp(0.008480T)$ , $R = 0.996955$ 。结果表明体积传质系数随温度和压力的升高而增加,为松脂和松香催化加氢反应动力学的研究提供了基础数据。

阳承利<sup>[40]</sup>采用改性Pd/C为催化剂,溶剂法制备氢化松香,在2~10.0MPa的实验条件下,测定了氢气在松香液中的高压平衡溶解度,得知其溶解度随温度和压力的升高而增加,且符合Henry定律,同时获得了溶解度系数随温度变化的关联式为: $S = 0.0526 \exp(-575.25/T)$ ,其溶解热为 $\Delta H_A = 4.7826 \text{ kJ/mol}$ 。在温度150℃、压力5.0MPa的最佳反应条件下,测定了各种树脂酸与反应时间的变化关系。结果表明,枞酸加氢生成二氢枞酸与四氢枞酸是并行反应。并确定反应机理为:松香中的主要成分枞酸分子不吸附,枞酸分子与催化剂表面上被吸附的氢原子进行反应,氢原子的吸附为控制步骤;其本征动力学方程为: $r = ka_H P_H / (1 + b_s C_s)^2$ ,其反应活化能为:20.773 kJ/mol。

## 3 结语

随着我国经济由粗放型向集约型转化,必须改变以往那种以初级原料为主要产品的生产方式,对松香进行深加工提高产品附加值是今后松香工业的发展方向。总而言之,尽管我国氢化松香制备技术有了较大发展,但尚处于起步阶段,与国外同行业的先进水平相比,我国氢化松香的加工技术水平还有较大差距。目前工业生产中仍以Pd/C催化剂为主,开发既廉价活性又高的催化剂是目前的首要任务。必须集中力量,重点研究氢化松香制备的新技术、新工艺,降低生产成本,生产出高品质氢化松香产品,满足不同行业的需求,这不仅可以提升我国氢化松香的生产技术,还将促进我国松香产业的新发展。

### 参考文献:

[1] 丁振森,张晋康,王传槐. 林产化学工业手册:上册[M]. 北京:中国林业出版社,1980.

- [2] 宋湛谦. 中国松香松节油的研究概况[J]. 林产化学与工业, 2004, 24(8): 7-11.
- [3] 宋湛谦. 我国林产化工产业的现状与发展趋势[J]. 中国林业产业, 2004, 6: 17-19.
- [4] ZINKEL D F, RUSSELL J. Naval Stores Production Chemistry and Utilization[M]. New York: Pulp Chemicals Association, 1989.
- [5] 程芝. 天然树脂生产工艺学[M]. 2版. 北京: 中国林业出版社, 1996.
- [6] GLASEBROOK A L, HOFFMANN A N, MONTGOMERY J B, et al. Rosin hydrogenation; US, 2776276[P]. 1957-01-01.
- [7] BARDYSHEV I I, SMIRNOVA E B, CENTRAL Sci-res, et al. Hydrogenation of rosin[J]. Wood Chem Ind, 1963: 27-37.
- [8] 中国林业科学研究院林产化工研究所松香研究室. 氢化松香研制与应用[J]. 林业科学, 1979, 15(4): 269-275.
- [9] 宋湛谦, 陈原勋, 向凤仙, 等. 氢化松香的制备和应用[C]//中国林业科学研究院林产化学工业研究所研究报告选集: 第2集. 北京: 中国林业出版社, 1988.
- [10] 木下隆太郎. 氢化松香的制造方法: 中国, CN1093728A[P]. 1994-10-19.
- [11] 张运明. 以松脂为原料催化加氢制二氢或四氢脂松香: 中国, CN1097448A[P]. 1995-01-18.
- [12] 李前, 金淳, 谭海珠, 等. 四氢松香生产试车报告[J]. 林产化工通讯, 2000, 34(3): 3-11.
- [13] SERTAGE W G, DAVIS P, SCHENCK H U, et al. Acrylic acid polymerization; CA, 1274942[P]. 1990-10-02.
- [14] HARTMANN H, DENZINGER W. Preparation of finely divided pulverulent crosslinked copolymers; US, 4748220[P]. 1988-05-31.
- [15] HERBERT M W, HUWARD G S. Solvent-free acrylic acid copolymer thickening agents and a method of making game; EP, 0301532[P]. 1989-02-01.
- [16] DESIMONE J M, GUAN Z, ELSBERND C S. Synthesis of fluoropolymers in supercritical carbon dioxide[J]. Science, 1992, 257: 945-947.
- [17] 高海春, 于世涛, 李露, 等. 超临界 CO<sub>2</sub> 下 Pd/C 催化剂催化松香加氢反应的研究[J]. 生物质化学工程, 2008, 40(3): 13-16.
- [18] MEDNIKOV F A, PASECHNIK M S, ZHILNIKOV V I. Kinetics of the hydrogenation of rosin[J]. Nauch Tr Leningred Lesotekh Akad, 1969(6): 46-50.
- [19] SAVINYKH V I, KUSHNIR S R, RABIL B A. Improvement of the hydrogenation technology of colophony[J]. Gidroliz Lesokhim Promst, 1992(3): 19-20.
- [20] SHATALOV V P, KHLOPOTUNOV G F, SLUKIN A D, et al. Rosin hydrogenation on a palladium catalyst[J]. Gidroliznaya Lesokhimicheskaya Promyshlennost, 1964, 17(6): 22-24.
- [21] DOLINSKII T I, D'YAKOV M V, ZBARSKII V L. Hydrogenation of rosin using palladium catalyst on porous alumina support; RU, 2278140[P]. 2003-12-03.
- [22] SHI H Z, ZHANG L D, CAI W P. Preparation and optical absorption of gold nanoparticles within pores of mesoporous silica[J]. Mater Res Bull, 2000, 35: 1689-1695.
- [23] SERGIO MORENO M, MATTHEW W, MIDGLEY P A. Highly anisotropic distribution of iron nanoparticles within MCM-41[J]. Mesoporous Silica Micon, 2006, 37: 52-56.
- [24] HAN Y J, KIM J, STUCKY G D. Preparation of noble metal nanowires using hexagonal mesoporous silica SBA-15[J]. Chem Mater, 2000, 12: 2068-2069.
- [25] LIU Jun-gang, DU Fang-lin, YU Shi-tao, et al. A direct and rapid route to synthesize Pd/Si-MCM-41 at room temperature[J]. J Dispersion Sci Technol, 2007, 28(8): 1325-1328.
- [26] 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, 27(6): 51-55.
- [27] SHIL'NIKOV V I. Hydrogenation of rosin[J]. Masloboino-Zhirovaya Promyshlennost, 1961, 27(4): 26-27.
- [28] SHATALOV V P, KHLOPOTUNOV G F, SLUKIN A D. Hydrogenation of rosin at atmospheric pressure[J]. Gidroliznaya Lesokhimicheskaya Promyshlennost, 1963, 16(6): 5-7.
- [29] GRYCZ A, DURAK M. Hydrogenation of rosin; PL, 46722[P]. 1963-03-25.
- [30] 肖鹏峰, 林立, 火旦, 等. 松香常压催化加氢的研究[J]. 湘潭大学自然科学学报, 1995, 17(3): 53-57.
- [31] 陈小鹏, 王琳琳, 马建, 等. 以骨架镍为催化剂制备氢化松香的研究[J]. 林产化工通讯, 2001, 35(6): 7-10.
- [32] 谢晖, 陈键强, 周永红, 等. 基于纳米镍催化的松香加氢研究树脂酸组成的研究[J]. 化学研究与应用, 2006, 18(6): 708-711.
- [33] 黄莉, 谢晖, 陆冬燕, 等. 基于纳米镍催化的松香加氢研究加氢反应的研究[J]. 天然气化工, 2007, 32: 8-10.
- [34] 吕志果, 宋湛谦, 郭振美, 等. 负载型纳米非晶合金 NiB/MCM-41 催化松香加氢反应性能研究[J]. 现代化工, 2002, 22(5): 10-13.
- [35] JIN Z L, ZHENG X L, FELL B. Thermoregulated phase transfer ligands and catalysis (1). Synthesis of novel polyether-substituted triphenylphosphines and application of their rhodium complexes in two-phase hydroformylation[J]. J Mol Catal A: Gen, 1997, 116(1): 55-58.
- [36] BARDYSHEV I I, SMIRNOVA E B. Hydrogenation of Rosin on a Palladium Catalyst[M]. Gidroliz I Lesokhim Prom, 1966.
- [37] 张运明, 唐亚贤, 陈小鹏, 等. 松脂液加氢反应的研究[J]. 林产化学与工业, 1995, 15(3): 17-23.
- [38] MEDNIKOV F A, PASECHNIK M S, ZHILNIKOV V I. Kinetics of the hydrogenation of rosin[J]. Nauch Tr Leningred Lesotekh Akad, 1969(6): 46-50.
- [39] 陈小鹏, 王琳琳, 祝远姣, 等. 氢气在松香和松脂中的传质系数[J]. 燃料化学学报, 2003, 31(6): 615-619.
- [40] 阳承利. Pd/C 催化剂上松香催化加氢反应机理的研究[D]. 南宁: 广西大学硕士学位论文, 2002.