

AH 型非贵金属催化松香歧化反应动力学研究



WANG Ya-ming

王亚明, 王路辉, 蒋丽红, 王震

(昆明理工大学生物与化学工程学院, 云南 昆明 650224)

摘 要: 用 AH 型非贵金属催化剂催化松香歧化反应, 考察了搅拌速率、催化剂粒度、反应温度、反应时间对反应的影响, 建立了动力学方程。确认在 240~270 °C 范围反应为一级, 求出在 240、250、260 和 270 °C 时的反应速率常数分别为 2.9×10^{-3} 、 3.1×10^{-3} 、 1.42×10^{-2} 和 $2.51 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 。表观活化能 E 为 $184.80 \times 10^3 \text{ kJ/mol}$, 频率因子 $A = 1.453 \times 10^{16}$ 。

关键词: AH 型非贵金属催化剂; 松香歧化反应; 动力学方程

中图分类号: TQ351.47; TQ426

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2006)04-0011-03

Research on Reaction Kinetics of Disproportionation of Gum Rosin Catalyzed by AH Non-noble Metal Catalyst

WANG Ya-ming, WANG Lu-hui, JIANG Li-hong, WANG Zhen

(Institute of Biological and Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650224, China)

Abstract: The reaction of disproportionation of gum rosin catalyzed by AH non-noble metal catalyst was studied, and the effects of reaction temperature, reaction time, particle size of catalyst, and stir speed were investigated. It was found that the reaction was of the first order at 240–270 °C. Reaction rate constants were 2.9×10^{-3} , 3.1×10^{-3} , 1.42×10^{-2} , $2.51 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ at 240, 250, 260 and 270 °C, respectively. Apparent activation energy E was $184.80 \times 10^3 \text{ kJ/mol}$, frequency factor A was 1.453×10^{16} .

Key words: AH non-noble metal catalyst; disproportionation of gum rosin; kinetic equation

用非贵金属替代贵金属 Pd/C 催化剂, 实现对松香歧化反应的催化得到合格产品, 一直是催化研究者研究的一个领域, 而要将其实现产业化还必须对非贵金属催化松香歧化反应动力学规律进行深入研究, 建立动力学方程, 获取动力学参数, 确定影响反应过程的主要因素, 从理论上提供依据。目前的研究报道仅限于贵金属催化剂上松香歧化反应过程的动力学研究^[1], 用非贵金属催化松香歧化动力学研究至今未见报道。本研究项目组对 AH 型非贵金属催化剂催化松香歧化反应过程进行了动力学研究, 以期为非金属催化松香歧化反应的研究提供理论依据。

1 实验部分

1.1 松香歧化反应

原料采用云南景谷松香厂生产的脂松香, 枞酸含量 41.22%, 酸值 172.5 mg/g。歧化反应在一装有搅拌器、冷凝管和温度计的三口烧瓶中进行, 用电加热套加热、保温, 定时取样分析。

1.2 催化剂的制备

在文献[2]催化剂组分的基础上, 沉淀法添加 H 成分, 制成 AH 型非贵金属催化剂。

1.3 产物分析

产物化学组分采用气相色谱法分析。使用意大利 FISON 8340GC, DB-5 毛细管柱, (50 m ×

收稿日期: 2005-06-19

基金项目: 云南省跨世纪学术和技术带头人后备人才培养基金资助项目(1999B002G); 昆明理工大学校青年基金资助项目(校青 2003-24)

作者简介: 王亚明(1960-), 女, 云南鹤庆人, 教授, 博士, 博士生导师, 从事天然产物深加工新型催化剂及相关研究。

0.25 mm)。条件为程序升温 100 ~ 260 °C,升温速率为 10 °C/min,载气为 N₂,流速 50 mL/min,汽化室和检测器温度 270 °C,分流比 1/50。样品用四甲基氢氧化铵处理,数据处理用 DP800 积分仪。酸值按国家标准局脂松香、松香试验方法 GB 8145 - 1987 检测。

2 结果与讨论

松香歧化过程是一个复杂的反应体系,既有平行反应又包括连串反应。本研究以反应系统中枞酸的消失(转化)为基准,以生产脱氢枞酸为目的产物进行动力学研究,建立宏观动力学方程,确定动力学参数。

2.1 消除外扩散的影响

消除外扩散的影响是进行动力学研究的前提,为消除外扩散的影响,分别在不同搅拌速率的条件下,270 °C 反应 2 h 取样进行分析,实验结果见表 1。

从表 1 可知,当搅拌速度在 400 r/min 以下时,脱氢枞酸的含量随搅拌速度的增加而增大,当搅拌速度达到 500 r/min 以上时,脱氢枞酸的含量随搅拌速度的增加变化不明显,本研究选择 600 r/min 作为动力学研究的条件。

2.2 内扩散的影响

内扩散的影响来自于催化剂的粒度大小,要消除内扩散的影响,必须考察催化剂的粒度对反应系统的影响。为此在 270 °C、搅拌速度 600 r/min、反应 2 h,考察了 5 种粒度的催化剂对脱氢枞酸含量的影响。实验结果亦列入表 1。

从表 1 可以看出,在考察范围,催化剂粒度对反应系统中生成脱氢枞酸含量的影响不大。以下动力学研究选择 1.00 ~ 1.11 mm 为宜。

2.3 动力学方程的建立

2.3.1 反应级数的确定 假设 AH 型非贵金属催化剂催化松香歧化反应过程满足零级、一级或二级,动力学方程的微分式分别为(1)、(2)、(3)式。对以上三式积分,则得(4)、(5)、(6)式。

$$\text{微分式:} \quad -dC_A/dt = k_0 \quad (1)$$

$$-dC_A/dt = k_1 C_A \quad (2)$$

$$-dC_A/dt = k_2 C_A^2 \quad (3)$$

$$\text{积分式:} \quad C_A - C_{A,0} = -k_0 t \quad (4)$$

$$\ln C_A = \ln C_{A,0} - k_1 t \quad (5)$$

$$1/C_A - 1/C_{A,0} = k_2 t \quad (6)$$

式中: C_A —枞酸的体积分数,% ; $C_{A,0}$ —原料中枞酸体积分数,% ; t —反应时间,min ; k_0 、 k_1 、 k_2 —零级、一级、二级反应的反应速率常数, min^{-1} ; $-dC_A/dt$ —枞酸的消失(转化)速度,即为松香歧化反应速度, min^{-1} 。

如果反应为零级反应,则用 C_A 对 t 作图应是一直线,直线的斜率即为 $-k_0$ 。同理,如果反应为一级或二级反应,则用 $\ln C_A$ 对 t 作图,或者 $1/C_A$ 对 t 作图都应分别呈直线。在 270 °C、搅拌速度 600 r/min、催化剂粒度 1.00 ~ 1.11 mm 条件下定时取样分析,结果见图 1。

从图 1 可以看出,它们的拟合程度较差,只有图 1(b)呈一直线。表明在 AH 型非贵金属上松香歧化为一反应,由图 1(b)直线的斜率求得 $k_1 = 2.51 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$ 。

在 240、250 和 260 °C,其它反应条件同表 2,用 AH 型催化剂分别催化松香歧化反应,定时取样分析,得出不同温度下的 C_A ,并作 $\ln C_A - t$ 图,分别确定 240、250 和 260 °C 时的反应级数,实验结果见图 2。

从图 2 可以看出,240、250 和 260 °C 条件下, $\ln C_A - t$ 图均呈直线,AH 型催化剂上松香歧化反应均为一级,其反应速率常数分别为 2.9×10^{-3} 、 3.1×10^{-3} 和 $1.42 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$ 。

表 1 搅拌速度及催化剂粒度与脱氢枞酸含量的关系
Table 1 Effects of stirring speed and particle size of catalyst on content of dehydroabiatic acid

条件 conditions	脱氢枞酸含量/% content of dehydroabiatic acid	
搅拌速度/(r·min ⁻¹) stirring speed	300	45.6
	400	49.5
	500	51.4
	600	50.3
	700	51.2
催化剂粒度/mm particle size of cat.	0.79 ~ 0.84	50.39
	0.84 ~ 0.91	50.72
	0.91 ~ 1.00	51.20
	1.00 ~ 1.11	48.80
	1.11 ~ 1.29	51.66

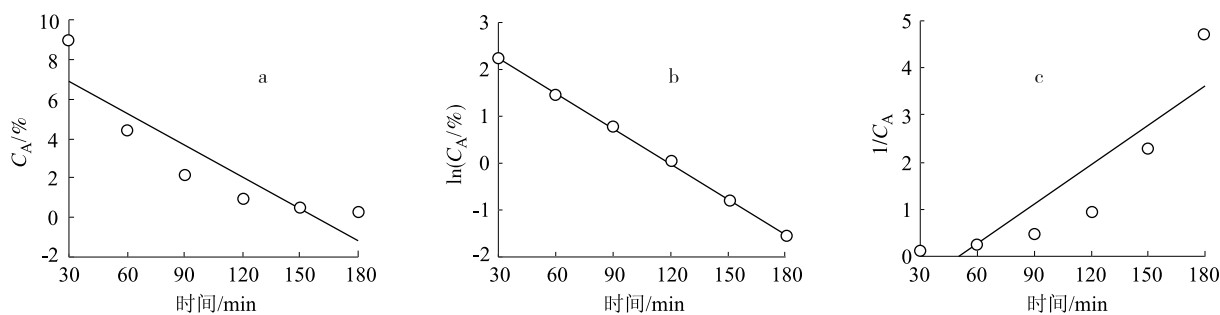


图1 270 °C时的 C_A-t (a)、 $\ln C_A-t$ (b) 以及 $1/C_A-t$ (c)

Fig. 1 C_A-t (a), $\ln C_A-t$ (b) and $1/C_A-t$ (c) curves at 270 °C

2.3.2 活化能与频率因子的确定 根据 Arrhenius 式 $k = A \exp(-E/RT)$, 整理可得 $\ln k = \ln A - E/RT$ 。现将 240、250、260 和 270 °C 时的 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图, 求得活化能 E 和频率因子 A , 见图 3。从图 3 求得 $E = 184.80 \times 10^3$ kJ/mol, 频率因子 $A = 1.453 \times 10^{16}$ 。对于 AH 型催化剂上松香歧化反应, 其反应速率常数可以用下式表示: $k = 1.453 \times 10^{16} \exp(-184.80 \times 10^3/RT)$ 。

2.4 动力学方程的验证

在 2.3 节已确定在 240 ~ 270 °C 范围, AH 型催化剂上松香歧化为一 级反应, 下式成立: $\ln C_A = \ln C_{A,0} - k_1 t$ 。如果已知 240、250、260 和 270 °C 时的 k_1 , 带入上式就可以求出此时对应的 C_A 理论值, 将此理论值与实验值相比较, 对动力学方程进行验证。不同温度、不同时间下的理论值与实验值结果列于表 2。

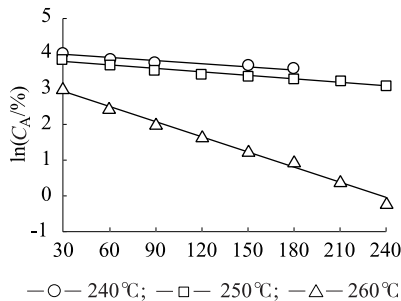


图2 不同温度下的 $\ln C_A-t$ 图

Fig. 2 $\ln C_A-t$ curves at different temp.

表2 枞酸含量¹⁾

Table 2 Contents of abietic acid

%

反应时间/min reaction time	240 °C		250 °C		260 °C		270 °C	
	a	b	a	b	a	b	a	b
30	52.61	55.70	43.12	45.15	19.04	19.69	9.39	8.95
60	48.23	46.53	39.29	40.85	12.43	11.59	4.42	4.37
90	44.21	42.52	35.80	34.47	8.12	7.69	2.08	2.22
120	40.53	40.04	32.62	29.96	5.30	5.37	0.98	1.06
150	37.15	37.71	29.72	28.50	3.46	3.60	0.46	0.44
180	34.06	34.81	27.08	26.31	2.26	2.64	0.22	0.21
210	31.22	31.46	24.68	25.28	1.48	1.55	0.10	0.00
240	28.62	29.18	22.49	23.10	0.97	0.85	0.05	0.00

1) a. 理论值 theoretical data; b. 实验值 experimental data

从表 2 结果看出, 吻合程度较好。经计算 240 °C 时平均偏差为 3%, 250 °C 时偏差为 3.1%, 260 °C 时为 6.7%, 270 °C 时为 5.5%, 验证了该动力学方程的合理性。

3 结语

3.1 在 AH 型催化剂上, 松香歧化反应在 240 ~ 270 °C 范围内均为一级反应。240、250、260 和 270 °C 时反应速率常数分别为 2.9×10^{-3} 、 3.1×10^{-3} 、 1.42×10^{-2} 和 $2.51 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 。

3.2 在 240 ~ 270 °C 范围, 反应表观活化能 $E = 184.80 \times 10^3$ kJ/mol, 频率因子 $A = 1.453 \times 10^{16}$, 反应速率常数与温度的关系为 $k = 1.453 \times 10^{16} \exp(-184.80 \times 10^3/RT)$ 。

3.3 在 240 ~ 270 °C 范围对上述动力学方程进行验证, 理论值与实验值吻合较好。

参考文献:

[1] 宋湛谦, 梁志勤. 中国脂松香歧化反应机理的研究[J]. 林产化学与工业, 1997, 17(3): 13-17.
 [2] 王亚明, 夏为龙, 宋胜梅. 新型非贵金属松香歧化催化剂: 中国, 02133695.4 [P]. 2002-08-30.

大型精密仪器 准确分析结果

林化所仪器分析中心

中国林业科学研究院林产化学工业研究所重点实验室仪器分析中心拥有如下大型精密仪器及装置,可对林化产品及其它化工产品的结构、性质进行定性、定量分析。

- 美国 Nicolet MAGNA-IR550 气相色谱-傅立叶红外联用仪
- 美国 Agilent 6890N/5973N 气相色谱-质谱联用仪
- 美国 P-E 公司 PE-AA300 原子吸收光谱仪
- 英国 Malvern 公司 Mastersizer 2000 激光粒度仪
- 日本 Shimadzu LC-10AD 液相色谱仪, LC-8A 制备液相色谱仪
- 美国 Waters 公司 1515 凝胶色谱仪
- 美国麦克仪器公司 ASAP2020M 全自动比表面积及物理吸附分析仪
- 超临界 CO₂ 萃取装置

法定检验机构 第三方公正评价

国家林业局林化产品质量监督检验站

挂靠在中国林业科学研究院林产化学工业研究所的国家林业局林化产品质量监督检验站,是国家林业局授权的法定检验机构,具有第三方公正地位。可对如下产品进行质量监督和产品质量检验。

- 脂松香及再加工产品
- 松节油及再加工产品
- 栲胶原料、栲胶产品
- 单宁酸原料、工业单宁酸、工业没食子酸、络合剂等
- 活性炭产品
- 其它归口的林化产品

欢迎来人来函联系产品分析和产品质量检验

联系地址:210042 南京市锁金五村 16 号林化所内

联系人:谭卫红,张新民,黄海涛,朱水兰

电话:025-85482448、85482449

传真:025-85413445

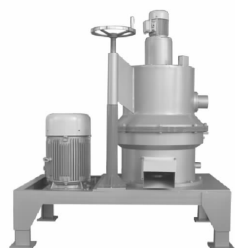
E-mail:weihongtan@hotmail.com

账号:工商行南京板仓分理处 4301012509001028549 中国林业科学研究院林产化学工业研究所

引进德国超微粉体先进技术
浙江丰利—中国粉碎机专家

国家双高一优项目 国家火炬项目 国家重点新产品 德国技术产品

本公司属国家重点高新技术企业,国家特种超细粉体工程技术研究中心试验基地;我国粉体设备领域规模大、实力强的行业龙头企业,闻名海内外的超微粉体设备生产基地;是一家集科研、开发、制造于一体的现代化企业,拥有两个生产厂和一个省级重点研发中心,技术力量雄厚,开发生产出八大类100多个品种的粉体设备,其中数十项被认定为国家重点新产品、国家火炬项目、国家专利产品(专利号:ZL01221204.0等)和浙江省高新技术产品及浙江名牌产品,代表着我国粉碎设备的发展水平;获得国家科技型创新基金支持;已通过ISO9001质量体系认证;产品质量多次经国家法定机构抽检合格;被国家主管部门作为行业重点产品向全国推广。经国内外数千家用户使用证实:设备性能卓越、与众不同,广泛适用于化工、农药、染(颜)料、无机盐、医药、食品、生物、饲料、塑料、橡胶、非金属矿、有色金属、电子、新材料、建材、资源再生利用、烟草及国防尖端科技等各个行业的不同领域,可提高产品的级次和附加值,经济效益显著。产品畅销全国,远销欧美及东南亚。



最新推出

MFJ500型木粉机

本公司结合国内外多种碾磨设备的优点并进行自主创新研制而成的新产品,属于干法碾磨式超细粉体制粉设备。该机研磨装置采用重叠式多级密封,密封性能好;装有分级叶轮无级调速器,不用停机即可调整产品的粒度,且细粉能全部回收,不污染环境;具有冷却功能,粉碎时温度低。整机性能稳定、效率高、占地面积小、易安装,特别适用于木屑类、纤维类等纤维性物料的超细粉碎加工,细度可达400目~600目。同时该机还可广泛用于常规物料如高岭土、石灰石、方解石、滑石等湿度小于8%、莫氏硬度在6级以下的非易燃易爆物料的超细粉碎加工。

拥有完善的粉体加工、测试中心,装备齐全,承接来料加工业务

国内规模大、新品多、品种全的成套超微粉体设备生产基地

浙江丰利粉碎设备有限公司

销售热线:0575-3185888 3105888 3100888 3183618 地址:浙江省嵊州市罗柱岙 邮编:312400
中文网址:丰利 网址:www.fengli.biz 或 www.zjfengli.cn 邮箱:fengli@mail.sxptt.zj.cn