

# 萜烯马来酸酐催化加氢反应的研究



KONG Zhen-wu

孔振武<sup>1</sup>, 汪浩<sup>2</sup>, 杜予民<sup>2</sup>, 储富祥<sup>1\*</sup>

(1. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所; 国家林业局林产化学工程重点开放性实验室, 江苏南京 210042; 2. 武汉大学资源与环境科学学院, 湖北武汉 430072)

**摘 要:** 研究了反应温度、压力、催化剂用量等因素对萜烯马来酸酐催化加氢制备氢化萜烯马来酸酐合成工艺的影响。实验结果表明, 采用钯碳催化萜烯马来酸酐加氢生成氢化萜烯马来酸酐的最佳反应条件为: 反应温度 150 ~ 160 °C、氢气压力 8 ~ 10 MPa、催化剂用量 4 % ~ 6 %。该催化氢化工艺具有催化效率高、选择性好、反应时间短等优点。

**关键词:** 萜烯马来酸酐; 催化氢化

中图分类号: TQ351.47

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2006)04-0048-03

## Study on Catalytic Hydrogenation of Terpinene Maleic Anhydride

KONG Zhen-wu<sup>1</sup>, WANG Hao<sup>2</sup>, DU Yu-min<sup>2</sup>, CHU Fu-xiang<sup>1</sup>

(1. Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF; Key and Open Lab. on Forest Chemical Engineering, SFA, Nanjing 210042, China; 2. College of Resource and Environment Science, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

**Abstract:** Hydrogenated terpinene maleic anhydride was prepared by catalytic hydrogenation of terpinene maleic anhydride in the presence of Pd/C catalyst. The affecting factors of hydrogenation, such as temperature, pressure and dosage of catalyst, were investigated. Hydrogenated terpinene maleic anhydride could be obtained in a short time with high reaction selectivity and conversion ratio by hydrogenation of terpinene maleic anhydride at reaction temperature from 150 to 160 °C, pressure from 8 to 10 MPa and the dosage of catalyst from 4 % to 6 %.

**Key words:** terpinene maleic anhydride; catalytic hydrogenation

萜烯马来酸酐(TMA)是由 $\alpha$ -蒎烯或双戊烯在催化剂存在下与马来酐加成得到的产物,是一种性能优良的酸酐型环氧树脂固化剂。与目前广泛使用的甲基四氢苯酐固化剂相比,该固化剂具有价格低廉、贮存稳定性好、吸湿性小、使用寿命长、固化时发热量低、不需要增韧剂或少加增韧剂等优点,广泛应用于结构胶黏剂、环氧树脂漆、环氧复合材料以及电气绝缘材料等方面,同时也是农药增效剂等重要精细化学品的中间体。TMA分子结构中含有一对碳碳双键,这对其作为固化剂与环氧树脂的固化物的热稳定性、耐候性能有一定影响。通过催化加氢反应将TMA的碳碳双键氢化为碳碳单键,可改善其热稳定性,提高耐候性能,从而获得新的用途。有文献报道<sup>[1-2]</sup>,采用Raney-Ni催化剂对TMA催化加氢可得到氢化萜烯马来酸酐(HTMA),但反应时间较长。钯系催化剂是氢化反应理想的催化剂,特别是对不饱和碳碳双键的催化氢化反应选择性很高,在萜烯、不饱和脂环酸酐等化合物的催化氢化反应中已得到应用<sup>[3-10]</sup>。作者主要研究了TMA在钯系催化剂存在下催化加氢合成出HTMA的反应,重点研究了反应温度、时间、压力及催化剂用量等因素对TMA的氢化反应过程的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料及实验仪器

氢气:纯度 $\geq 99.9\%$ ,南京麦克斯特种气体有限公司;萜烯马来酸酐(TMA):自制;催化剂:钯系催

收稿日期:2006-06-12

基金项目:国家杰出青年基金资助项目(30325031)

作者简介:孔振武(1965-),男,江苏泰兴人,副研究员,博士,硕士生导师,主要从事天然资源化学利用及环氧树脂高分子材料研究

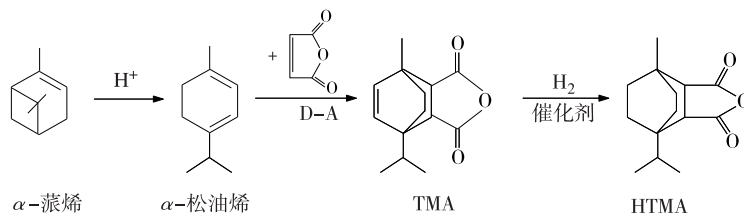
\*通讯作者:储富祥,研究员,博士生导师,主要从事生物质材料、高分子乳液及胶黏剂研究。

化剂;1 L 快开型不锈钢高压反应釜,威海新元化工机械厂。

## 1.2 实验方法

将溶剂、TMA 和催化剂加入到 1 L 快开型反应釜中,用真空泵将反应釜内抽真空,无异常后再用氢气置换,反复 3 次(每次压力 0.5 MPa)。然后启动高压反应釜的搅拌和加热装置,保持一定的转速和温度。反应中不断通入氢气,维持所设定的反应压力,反应一定时间后,当反应釜内氢气压力基本保持不变时结束反应。冷却后,过滤除去催化剂,再减压蒸馏除去溶剂,得到氢化萜烯马来酸酐(HTMA)。

反应如下: $\alpha$ -萜烯或双戊烯在催化剂作用下与马来酸酐发生 Diels-Alder 加成反应得到 TMA,TMA 经催化加氢反应生成 HTMA。



## 1.3 氢化萜烯马来酸酐(HTMA)含量的 GC 分析

采用 FULI9790J 型气相色谱仪,OV-17 毛细管色谱柱(30 m  $\times$  0.32 mm  $\times$  0.25  $\mu$ m),FID 检测器,N2000 色谱工作站。试样以丙酮溶解,按文献[11]方法分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 萜烯马来酸酐(TMA)的氢化

TMA 的氢化是非均相催化反应,反应过程分为 4 个步骤:1)氢向溶液中扩散并在溶液中溶解(扩散阶段);2)溶液中氢被吸附于催化剂表面,使之活化成金属-氢活性中间体(吸附阶段),即  $2M + H_2 = 2M-H$ ;3)烯烃中双键在金属-氢活性中间体上发生配位,生成活化了的金属- $\pi$  络合物(反应阶段);4)金属-碳  $\sigma$  键中间体吸附氢同时解吸下饱和了的烷烃(解析阶段,见下式)。

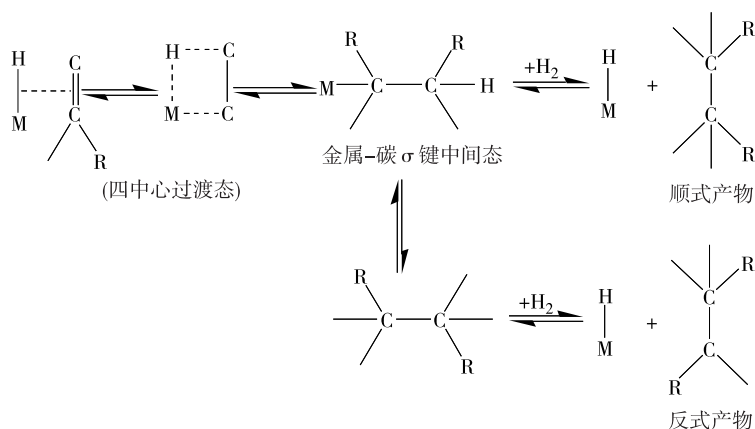
TMA 在氢化反应过程中要经过双键活化这一环节。由于 TMA 的脂肪环上有甲基和异丙基支链,使得碳碳双键的氢化有一定难度,同时也降低了双键转移的可能性。在氢原子的作用下,酸酐也极易发生缩合、氢解、交联等副反应,生成难以分离的高沸点或低沸点杂质,不仅影响反应转化率、选择性和收率,也容易引起催化剂中毒,影响催化剂活性,降低催化剂寿命。

因此,高选择性和高活性催化剂

的选择是合成 HTMA 的关键。作者采用了一种钨系催化剂,应用于 TMA 的催化加氢,效果较好,可使反应选择性达到 100%、转化率达到 95% 以上。

### 2.2 温度对加氢反应的影响

与其它化学反应一样,氢化反应速率将随温度升高而加快。一般来说温度升高会降低氢气的溶解度,但升高温度同时也能降低反应物料的黏度,从而提高搅拌效果,使得氢气很容易通过界面扩散到液相中。升高温度还能加快氢在催化剂表面上的反应,因而随着搅拌和压力的增加,可持久保持氢气的供给,使氢在催化剂表面呈饱和状态。在氢气压力 3 MPa、催化剂用量 4.5% 以及其它反应条件一定时,考察了反应温度对催化加氢反应过程的影响,见图 1(a)。从图 1(a)可见,随着反应温度的升高,氢化反应的速率和转化率提高,但达到一定温度后,继续提高反应温度,氢气在反应体系中的溶解度降低,从而使得反应转化率下降。综合各方面影响因素,TMA 催化加氢反应温度在 150 ~ 160  $^{\circ}$ C 最佳,HTMA 的



转化率最高。

### 2.3 压力对加氢反应的影响

在反应温度 160 °C、催化剂用量 3 % 以及其它反应条件一定时,考察了氢气压力对催化加氢反应过程的影响,见图 1(b)。由图 1(b)实验结果可见,反应压力对氢化反应转化率的影响很大。在充分搅拌状态下,提高反应压力可增加氢气在有机溶剂中的溶解度,从而显著提高 TMA 的氢化反应转化率。当反应压力提高到 8 MPa 以上时,反应转化率的增加已不明显,从而确定反应压力为 8 ~ 10 MPa。

### 2.4 催化剂用量对加氢反应的影响

在反应温度 160 °C、氢气压力 7 MPa 以及其它反应条件一定时,考察了催化剂用量对催化加氢反应过程的影响,见图 1(c)。研究表明,随着催化剂用量的增加,萘烯马来酸酐的转化率也随之增加,当催化剂用量达到 4 % 以上时,HTMA 的转化率趋于稳定,增幅已不明显。因此,催化剂的最佳使用量为 4 % ~ 6 %。

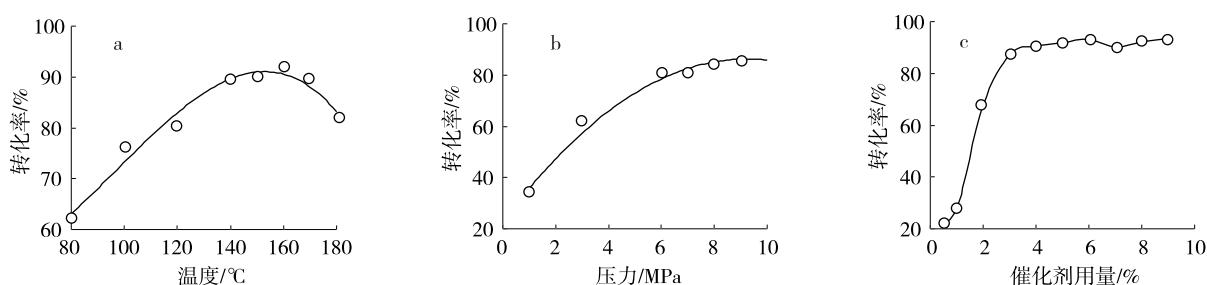


图 1 温度(a)、压力(b)和催化剂用量(c)对氢化反应的影响

Fig. 1 Effects of temperature(a), pressure(b) and catalyst dosage(c) on hydrogenation reaction

综合以上实验结果表明,TMA 催化加氢生成 HTMA 的最佳反应条件为:反应温度 150 ~ 160 °C、氢气压力 8 ~ 10 MPa、催化剂用量 4 % ~ 6 %。通过在该反应条件下进一步实验,催化加氢反应的选择性为 100 %,转化率 95.8 %。

## 3 结论

通过选用钯系催化剂对萘烯马来酸酐(TMA)催化氢化反应,合成得到了氢化萘烯马来酸酐(HTMA)。研究表明,在 150 ~ 160 °C,氢气压力 8 ~ 10 MPa,催化剂用量 4 % ~ 6 % 条件下,反应选择性达到 100 %,转化率 95 % 以上,并且没有出现酸酐缩合、氢解、交联等副反应。该催化氢化工艺具有催化效率高、选择性好、反应时间短等优点,为氢化萘烯马来酸酐进一步工业化应用奠定了理论基础。

### 参考文献:

- [1] 陆占国,小林直,笠井博子.  $\alpha$ -松油烯为原料的单萘衍生物合成及其构造解析[J]. 化学试剂,2005,27(10):585-588.
- [2] 哈成勇,陶武斌,李静,等. 1-异丙基-4-甲基二环[2.2.2]辛烷-2,3-二酸酐的制法:中国,98113170 [P]. 2000-11-11.
- [3] BLASER H U, INDOLESE A, SCHNYDER A, et al. Supported palladium catalysts for fine chemicals synthesis[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2001,173:3-18.
- [4] TUNGLER A, FOGASSY G. Catalysis with supported palladium metal, selectivity in the hydrogenation of C=C, C=O and C=N bonds, from chemo-to enantioselectivity[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2001,173:231-247.
- [5] JACKSON S D, KELLY G J, WATSON S R, et al. Cycloalkene hydrogenation over palladium catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 1999,187: 161-168.
- [6] TOYOTA M, IHARA M. Development of palladium-catalyzed cycloalkenylation and its application to natural product synthesis[J]. Synlett, 2002(8):1211-1222.
- [7] 胡志根. 甲基六氢苯酐制备工艺的研究[J]. 上海化工,2000,25(5):19-24.
- [8] 肖鹏峰,李军. 松香高压加氢 Pd/C 催化剂浅析[J]. 林产化工通讯,1994,28(1):24-26.
- [9] 项晓青. 钯碳催化剂在硝基还原和碳碳双键加氢反应中的应用[J]. 复旦大学学报:自然科学版,1997,36(1):8-14.
- [10] 商红岩. 六氢化邻苯二甲酸二异丁酯合成中的催化加氢[J]. 石油化工,1999,28(7):462-465.
- [11] 汪浩,孔振武,杜予民,等. 脂环族酸酐在不同极性气相色谱柱上的性能研究[J]. 分析科学学报,2006,22(3):290-292.