

# 在骨架镍上松香催化加氢反应的研究\*



陈小鹏, 王琳琳, 马 建, 阳承利

(广西大学 化学化工学院, 广西 南宁 530004)

CHEN X P

**摘 要:** 测定在不同类型搅拌器下高压釜的持气量和反应效果, 认识到骨架镍上松香催化加氢是外扩散控制的反应。采用溶剂法、双层组合式搅拌器及改变搅拌转速达到了消除外扩散影响的目的, 从而使骨架镍显示出与贵金属 Pd/C 催化剂相似的活性。在反应过程中, 在线跟踪了反应物和产物的浓度随时间的变化关系, 结果表明在 170 °C、5.0 MPa 的反应条件下, 枞酸加氢生成二氢枞酸和四氢枞酸是并行反应。

**关键词:** 骨架镍; 松香; 催化加氢

中图分类号: TQ351.471

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2002)01-0012-05

松香的主要成分是枞酸。枞酸具有共轭双键, 易与大气中的氧作用, 使松香的颜色加深、质变脆、品级下降。采用催化加氢的方法改变枞酸的双键结构, 使其趋于脂环的稳定结构, 消除松香因共轭双键存在而引起的缺点。当枞酸的一个双键被氢饱和时称为二氢枞酸, 当两个双键被氢饱和时则称为四氢枞酸。氢化松香以含二氢枞酸为主, 全氢松香以含四氢枞酸为主。目前, 国内外氢化松香的生产方法和主要研究工作都是以贵金属钯为催化剂, 在温度 220~270 °C、压力 10.0~17.0 MPa 下进行加氢反应<sup>[1~4]</sup>。对于以镍为催化剂制氢化松香, 上述文献也有介绍, 但都认为镍催化活性低, 存在反应时间长、容易引起松香脱羧、产品中的去氢枞酸含量高等缺点。随着社会的发展, 贵金属的价格不断上升, 近年来钯的价格成倍上涨, 因此为了降低氢化松香的生产成本, 研究开发非贵金属的催化剂已迫在眉睫。本文运用反应工程基本原理, 对影响松香加氢反应的工程因素进行了研究, 认识到在骨架镍上松香催化加氢是外扩散控制的反应, 从而为工业反应过程开发和操作提供了理论依据。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

松香由高峰林场松脂厂提供, 特级, 罗维邦色号黄 12、红 1.4, 软化点 75 °C, 酸值 165; 200# 溶剂油为茂名石油化工厂生产, 工业品。

### 1.2 催化剂制备

以上海试剂厂出品含镍 45%~50% 镍铝合金为原料, 按文献[5]制备。

### 1.3 实验装置

反应器为 FYX-2G 型高压釜, 容积 2 L, 设计压力 30.0 MPa, 设计温度 350 °C, 加热功率 1.5 kW, 搅拌器为桨式与推进式双层组合搅拌器。密封盖上有两个进出口, 一个气相口, 一个液相口。高压釜压力由 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 °C)测

\* 收稿日期: 2001-09-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29766002); 广西自然科学基金资助项目(桂科配 9824006)

作者简介: 陈小鹏(1954-), 男, 广西合浦人, 副教授, 从事林产化工和精细化工方面的教学和科研工作。

定,二者既可现场读数又可远程传送,并利用可编程序控制器(PLC)与计算机通讯,在远离操作现场的计算机房进行数据采集和数据处理<sup>[6]</sup>。

## 1.4 实验方法

1.4.1 氢化试验 称取松香 500 g,敲碎至小于 10 mm 颗粒投入高压釜中,再将 200<sup>#</sup> 溶剂油 500 g,骨架镍催化剂 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,釜内通入氢气 1.0 MPa 保压检漏 15 min,无异常情况再用氢气反复置换 3 次(每次压力为 0.3 MPa),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,并不断地通入氢气,维持所设定的反应压力。当反应釜内氢气压力维持 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 ℃,停止搅拌,放空至常压出料,经抽滤除去催化剂,再经减压蒸馏除去 200<sup>#</sup> 溶剂油,即得氢化松香。

1.4.2 持气量的测定<sup>[7]</sup> 为了试验各种搅拌器的气液传质性能,以搅拌时的持气量进行判别。持气量的测定方法如下:用一内径与高压釜一样、标有刻度的透明塑料瓶,内装 200<sup>#</sup> 溶剂油和一定量的骨架镍,套入放置在支架上的高压釜搅拌器,启动搅拌器,并先后记下搅拌前后的总体积,则:

$$\text{持气量} = \text{气体体积} / \text{气、液体总体积} \times 100\%$$

持气量大,即液相中含气量多,气泡小,气液传质效果好。

1.4.3 采样装置与方法 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,但加氢反应是在高温高压下进行,物料又含有粉末状固体催化剂,松香液粘度又大又易凝固,这给在线采样带来一定的困难。经过反复实验研究,在高压反应釜上安装了一套采样装置。在反应釜取样管底部安装一个 700 目以上的不锈钢过滤器,釜外的取样连接管为  $\phi 3$  不锈钢管,并用自制的电热带进行加热保温,确保松香不凝固堵塞,而且还和氢气管连通,以利用氢气冲刷取样管,保证取样管干净流畅。采样方法:打开取样管三通上的取样阀,先置换 5 s 后再取样。反应开始时,反应物浓度变化很快,取样次数密些,反应一段时间后,反应物浓度变化逐渐缓慢,取样次数可疏些。为了保证采样的在线跟踪性,每次采样花费的时间仅 15~20 s。

## 1.5 气相色谱分析

仪器:日本岛津 GG-17A 气相色谱仪;DB-5 毛细管色谱柱<sup>[1]</sup>,规格为 30 m  $\times$  0.32 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ ;氢焰离子检测器。

色谱条件:二阶程序升温 150 ℃  $\xrightarrow{4\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}}$  220 ℃  $\xrightarrow{2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}}$  260 ℃,载气:氮气,柱前压:0.07 MPa,载气流量:45 mL/min,空气流量:300 mL/min,氢气流量:30 mL/min,分流比:50:1,尾吹流量:24 mL/min,检测器温度:260 ℃,汽化室温度:260 ℃,进样量 1  $\mu\text{L}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 搅拌器的影响

溶剂法松香催化加氢是气-液-固三相反应,相际间的传递至关重要。由于本试验中使用的骨架镍催化剂,颗粒直径为 10~20  $\mu\text{m}$ ,扩散系数为  $5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,而 Thiele 模数大约为 0.96<sup>[8]</sup>,因此内扩散的影响可忽略,那么相际间的传递阻力主要是在外扩散。为了改善外扩散的传递条件,对购进的 FYX-2G 型高压釜的搅拌器进行了改造,实验测定了在转速为 600 r/min 时,不同类型搅拌器的持气量,以及在 170 ℃、5.0 MPa 时,反应 100 min 所得氢化松香产品中枞酸含量,如表 1。

由表 1 可见,搅拌器的类型对液相中的持气量影响非常大,随着持气量的增加,强化了气液传质,加快了枞酸加氢的反应速度,使氢化松香产品中的枞酸含量不断减少,说明松香催化加氢是外扩散控制的反应。因此经过改造原高压釜的搅拌装置,消除了外扩散因素的影响,骨架镍对枞酸加氢的催化活性相当好,利用非贵金属镍完全能够适应氢化松香生产的要求。

表 1 不同类型搅拌器的持气量和松香加氢反应结果

Table 1 Gas hold-up of different types of stirrers and results of hydrogenation of rosin

搅拌器类型 stirrer types	持气量 / % gas hold-up	枞酸含量 / % abietic acid content	搅拌效果 agitating impact
原装三叶旋浆式搅拌器 original trifoliate screw-impeller stirrer	0.1~0.2	83.6 (不吸氢, 反应基本不进行) hydrogen is not absorbed and the reaction does not carry on basically.	骨架镍沉积于透明塑料釜底, 液相中基本无气泡 Raney nickel deposits at the bottom of transparent plastic kettle, there are not any bladders in the liquid-phase basically.
改进的桨式搅拌器 improved blade paddle stirrer	12	4.23	骨架镍悬浮液相中, 靠近搅拌器的气泡多而细, 釜上层的气泡大而少 Raney nickel suspends in the liquid-phase, the bladders are much more and fine near the stirrer, while the bladders are big and few over the kettle.
推进式+改进的桨式双层搅拌器 advanced and improved double-deck blade paddle stirrer	21	0.167	骨架镍翻滚剧烈, 液相中气泡多而细 Raney nickel rolls acutely and the bladders are much more and fine in the liquid-phase.

## 2.2 溶剂的影响

以 Pd/C 为催化剂溶剂法制氢化松香, 采用的溶剂有冰醋酸<sup>[1]</sup>、汽油、松节油<sup>[9]</sup>等, 为考察这些溶剂对以骨架镍为催化剂的加氢反应影响如何, 选择在反应温度 170 °C、压力 5.0 MPa、搅拌转速 600 r/min、反应时间 100 min 的条件下, 实验测定了不同种类、不同浓度溶剂的反应结果, 如表 2。

表 2 不同溶剂对松香加氢反应的影响

Table 2 Effect of different solvents on hydrogenation of rosin

溶剂 solvents	介电常数 <sup>[10]</sup> dielectric constant	溶剂含量 / % solvent content	松香液粘度 rosin liquid viscosity × 10 <sup>3</sup> , 30 °C (Pa·s)	枞酸含量 / % abietic acid content
冰醋酸 acetic acid	6.15	50	71.5	2.15
松节油 turpentine oil	2.76(萜烯 pinene)	50	35.5	0.680
200 <sup>#</sup> 溶剂油 solvent oil(C <sub>6</sub> ~C <sub>12</sub> )	1.890~2.014	40	26.8	0.294
200 <sup>#</sup> 溶剂油 solvent oil(C <sub>6</sub> ~C <sub>12</sub> )	1.890~2.014	50	9.17	0.167
200 <sup>#</sup> 溶剂油 solvent oil(C <sub>6</sub> ~C <sub>12</sub> )	1.890~2.014	60	7.63	0.180

由表 2 可见, 用冰醋酸作溶剂时, 枞酸的加氢速度相对于非极性溶剂稍慢, 根据溶剂化效应<sup>[11]</sup>, 溶剂的极性对加氢还原反应不太敏感, 但由于醋酸与枞酸的羧基间形成氢键, 生成的松香液粘度较大, 在相同的温度、搅拌条件下, 醋酸松香液在骨架镍上形成较厚的滞流层, 增加了外扩散的阻力, 导致表观反应速度下降。松节油作溶剂, 由于松香松节油本是同根生, 化学结构类似, 根据相似相溶原理, 二者形成的松脂液粘度大于 200<sup>#</sup> 溶剂油, 小于冰醋酸, 因此加氢所得产品的枞酸含量处于 200<sup>#</sup> 溶剂油与冰醋酸之间。200<sup>#</sup> 溶剂油的主要成分是烷烃类, 良好的非极性溶剂。松香的主要成分枞酸, 一端是甲基属非极性。松香在 200<sup>#</sup> 溶剂油中溶解后, 靠近甲基的共轭双键一端张开, 有利于加氢反应的进行, 而且所形成的松香溶液粘度小, 有利于消除外扩散因素的影响, 从而枞酸加氢反应速度较快。对含 50% 200<sup>#</sup> 溶剂油的松香液, 其粘度小, 加氢速度快, 但生产效率低; 而含 40% 200<sup>#</sup> 溶剂油的松香液, 粘度较大, 加氢速度稍慢, 但生产效率高, 产品亦合格(枞酸含量小于 2), 是较佳的生产工艺条件。可是在实验室条件下, 由于产品的过滤温度只能控制在 85 °C 左右, 如果是含 40% 200<sup>#</sup> 溶剂油的松香液, 溶液粘度大, 过滤操作较困难, 每次用直径 120 mm 的布氏漏斗过滤 1 000 mL 物料约需 20~30 min, 因此在实验室的条件下, 一般以 50% 的浓度为宜。对含 60% 200<sup>#</sup> 溶剂油的松香液, 虽然粘度小, 传质快, 但由于溶剂含量过高, 降低了反应物枞酸的浓度, 加氢反应速度反而有所下降, 而且溶剂含量高, 生产效率低, 因此一般不宜在溶剂含量高于 60% 下进行氢化松香的生产。

### 2.3 搅拌转速的影响

为了判断外扩散的消除情况, 实验考察了在 180 °C、7 MPa、反应时间为 30 min 条件下, 转化率与搅拌转速的关系, 并比较了骨架镍与 Pd/C 催化剂在消除外扩散影响时的催化活性, 结果如图 1 所示。

由图 1 可见, 随着搅拌转速的增加, 釜内物料流动的线速度也不断增加, 从而导致固体催化剂外表面的滞流层减薄, 由于外扩散影响的阻力主要集中在滞流层, 因此搅拌转速增加, 外扩散影响的阻力则不断减少, 当搅拌转速为 600 r/min 时, 即可消除外扩散对反应速度的影响。在此条件下, 骨架镍显示出与贵金属 Pd/C 催化剂相似的活性。

### 2.4 反应过程中各种树脂酸的变化

在 170 °C、5.0 MPa 的反应条件下, 在线跟踪各种树脂酸随时间变化关系如图 2 所示。

由图 2 可见, 产物二氢枞酸、四氢枞酸的浓度都是随着反应时间的增加而增加, 而且二氢枞酸的浓度没有出现最大值, 四氢枞酸反应一开始就生成, 因此在本实验的条件下, 枞酸加氢生成二氢枞酸与四氢枞酸应是并行反应, 而连串反应基本上不进行。

## 3 结 论

3.1 实验在不同类型搅拌器和转速为 600 r/min 时进行, 测定了高压釜的持气量和反应效果, 认识到骨架镍上枞酸催化加氢是外扩散控制的反应。

3.2 采用溶剂法减少反应体系的粘度, 用桨式和推进式组合搅拌器改善固体催化剂边界滞流层的传质阻力, 增加搅拌转速以达到消除外扩散影响的目的, 从而骨架镍显示出与贵金属 Pd/C 催化剂相似的活性。

3.3 在反应过程中, 在线跟踪了反应物和产物的浓度随时间的变化关系, 结果显示, 170 °C、5.0 MPa 的反应条件下, 枞酸加氢生成二氢枞酸和四氢枞酸应是并行反应, 而连串反应基本上不进行。

### 参考文献:

- [1] 程 芝. 天然树脂生产工艺学(二版)[M]. 北京: 中国林业出版社, 1996. 227-233.
- [2] 宋湛谦, 陈原勋, 向凤仙, 等. 氢化松香的制备和应用[M]. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所研究报告选集(第二集), 北京: 中国林业出版社, 1988. 125-132.
- [3] 赵守普, 陈原勋, 宋湛谦, 等. 松香连续氢化中间试验报告[J]. 林产化学与工业, 1981, 1(1): 1-12.
- [4] HALBROOK J N J, LAWRENCE R V, MONTGOMERY J B. Catalytic perhydrogenation of rosin[J]. Ind Eng Chem, 1958, 50: 313-316.
- [5] 黄仲涛, 林维明, 等. 工业催化剂设计与开发[M]. 广州: 华南理工大学出版社, 1991. 312-315.
- [6] 张冬云, 陈小鹏, 黎 波, 等. 高压加氢实验的微机控制系统[J]. 广西大学学报(自然科学版), 2000, 25(1): 71-73.
- [7] LOPES M M de Figueire do, CALDERBANK P H. The scale-up of aerated mixing vessels for specified oxygen dissolution rates[J]. Chem Eng Sci, 1979, 34(11): 1333-1338.
- [8] BRAHME P H, DORALSWAMY L K. Modeling of slurry reaction, hydrogenation of glucose on Raney Nickel[J]. Ind Eng Chem, Process Des Dev, 1976, 15(1): 130-132.

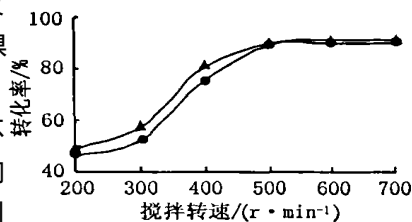


图 1 搅拌转速对松香转化率的影响  
Fig. 1 Effect of rotational velocity on conversion of rosin

—●—Raney-Ni; —▲—Pd/C

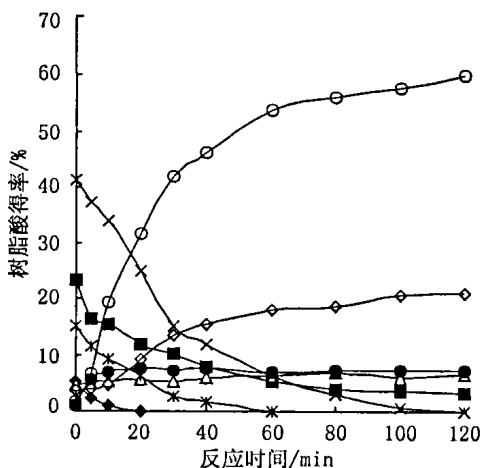


图 2 各种树脂酸组成随反应时间的变化  
Fig. 2 Changes of resin acid compositions with reaction time

—◆—海松酸 pimaric acid; —■—长叶松酸 palustric acid; —△—去氢枞酸 dehydroabietic acid; —×—枞酸 abietic acid; —\*—新枞酸 neoabietic acid; —●—二氢海松酸 pimarenoic acid; —○—二氢枞酸 abietenic acid; —◇—四氢枞酸 abietanoic acid

- [9] BARDYSHEY I I, SMIRNOVA E B. Hydrogenation of pine oleoresin[J]. Khim Pererab Drev, 1966, 29: 10-11(Russ).
- [10] ROBERTC W. Handbook of Chemistry and Physics(70th ed.)[M]. Florida: Inc Boca Raton, 1990. E-51-54.
- [11] 梁世懿, 成本诚. 高等有机化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1993. 42-49.

## STUDY ON CATALYTIC HYDROGENATION OF ROSIN ON RANEY NICKEL

CHEN Xiao-peng, WANG Lin-lin, MA Jian, YANG Cheng-li

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China)

**Abstract:** Gas hold-up and reaction effect of autoclave have been determined with different types of stirrers, which shows that the catalytic hydrogenation of rosin is a reaction of external diffusion control on Raney nickel for the purpose of eliminating the influence of external diffusion by using solvent and two-layer stirrer with variation of agitation speed, which leads Raney nickel to show similar activity as that of the noble metal Pd/C catalyst. Relation between concentration of reactants and products and reaction time has been traced on-line in the course of reaction. Result shows that hydrogenations of abietic acid to abietenoic acid and abietanoic acid are parallel reactions under the reaction condition of 170 °C, 5.0 MPa.

**Key words:** Raney nickel; rosin; catalytic hydrogenation

### 学会园地

## 中国林学会林产化学化工学会 松香松节油专业委员会筹备会议

2001年11月6日在北京国门路大酒店出席第七届全国林化年会暨中国林产工业协会松香行业分会成立大会的松香界林化学会理事和有关代表,就新一届松香松节油专业委员会筹备事宜进行了讨论,出席会议的有中国林学会林化分会理事长沈兆邦,副理事长李满盈、周比铨,副秘书长曾韬,常务理事潘新明,理事李前及中国林产工业协会松香行业分会部分理事,会议达成了以下共识:

1. 中国林学会林化分会松香松节油专业委员成立于1994年,至今已有7年,为适应行业发展需要,应积极筹备成立新一届专业委员会。
2. 中国金龙松香集团公司成立以来为松香行业的发展做了大量工作,举办了多次行业年会,目前又是中国林产工业协会松香行业分会的挂靠单位,为了便于开展工作,会议建议,中国林学会林化分会松香松节油专业委员会挂靠在中国金龙松香集团。
3. 会议决定成立中国林学会林化分会松香松节油专业委员会筹备组,由中国金龙松香集团公司总经理李满盈任组长,中国林科院林产化工研究所研究员、中国工程院院士宋湛谦和广西梧州松脂股份有限公司董事长周比铨任副组长,成员为南京林业大学化工学院副院长曾韬、广东信宜中林松香有限公司总经理潘新明,中国金龙松香集团公司何祖群、中国林科院林产化工研究所研究员赵振东为筹备组秘书。
4. 筹备组成立后将和松香界科研、教育和生产单位进行联系,推荐新一届松香松节油专业委员会成员,并报中国林学会林化分会批准后,在适当的时候召开第一次松香松节油专业委员会会议,选举主任委员、副主任委员以及常务委员。
5. 在新一届松香松节油专业委员会筹备期间,筹备组还将积极筹备有关学术活动,协助学会发展会员,为松香松节油专业委员会成立后正常工作做好准备。

(中国林学会林产化学化工分会)