

一种不饱和酮超临界加氢

楼芝英, 徐祖辉, 周国光

(上海师范大学 生命与环境科学学院, 上海 200234)

摘要: 讨论了不饱和酮—法尼基丙酮在 CO_2 中的超临界加氢的影响因素, 发现其较液相加氢大大减少了反应时间、反应温度、氢气压力, 使实验操作更为方便。

关键词: 超临界; 加氢; 不饱和酮

中图分类号: Q643.12 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-5137(2002)02-0065-12

0 引言

超临界流体严格地说是那些高于或接近于气液临界点 (T_c, P_c) 的气体, 在临界点附近, 其相行为对压力、温度的变化十分敏感. 通过调节压力、温度, 可使反应呈均相或多相. 而且在临界点附近, 其密度、粘度、扩散系数等物性参数能发生连续变化, 通过溶剂与溶质分子间作用力所产生的溶剂效应和通过局部凝聚作用来控制反应活性和选择性. 它的物理特性介于气体与液体之间(表1).

表1 气体、液体、超临界流体的物性比较

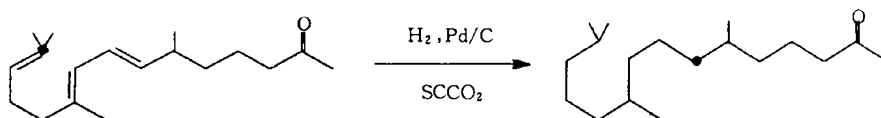
| | 气体 | 液体 | 超临界流体 |
|---------------------------------|-----------|-----------|------------------------|
| 密度 (g/cm^3) | 10^{-3} | 1 | 0.1~0.5 |
| 扩散系数 (cm^2/s) | 0.1 | 10^{-5} | 10^{-3} |
| 粘度 (Poise) | 10^{-5} | 10^{-3} | $10^{-4} \sim 10^{-5}$ |

超临界流体与气体相似, 能与气体按任意比混合, 比液体具有更大的动能, 有利于作为反应介质或直接参与反应. 超临界 CO_2 作为反应介质具有如下优良特性: 具有较正常气体大得多的热容量和导热系数, 具有很低的相变热, 使一些剧烈反应得以平缓进行. 超临界 CO_2 的临界条件 ($T_c = 304.2\text{K}$, $P_c = 7.38\text{MPa}$) 易达到, 对设备要求不高, 便于操作, 有利于实现工业化; CO_2 价廉易得, 无毒不燃, 对环境友好; CO_2 以气体形式排放或循环使用, 无溶剂残留, 便于产物分离. 不饱和酮的加氢的研究具有重要的理论意义与工业应用价值, 法尼基丙酮 (Farnesylacetone, 简称为 FA) 是含三个双键的不饱和酮, 通过加氢制得的植物酮是工业上生产维生素 E 的中间体, 具有较高的附加值. 工业生产一般采用间歇式液相加氢法, 氢压为 3.0 MPa, 加氢温度在 130°C , 反应时间大于 8h, 溶剂残留高, 分离较困难. 本实验在研究超临界加氢的影响因素, 发现超临界加氢大大降低了反应温度、氢压、缩短反应时间并发现催化剂稳定性较好, 寿命较长, 无溶剂残留, 且有利于实现连续化生产, 提高产品质量和生产效率, 降低成本, 减少环境污染.

收稿日期: 2001-11-03

作者简介: 楼芝英(1976-), 女, 上海师范大学生命与环境科学学院助教.

目的反应方程式:



1 试验装置的建立

超临界 CO_2 的极性小、介电常数低,许多物性与气体和普通的有机溶剂相似,所以能溶解大部分有机物,并与 H_2 混溶,使多相的加氢反应物实现均相化. SCCO_2 粘度小,扩散系数大使加氢反应的传质、传热速度大大提高,使反应得以高速平稳进行,便于实现智能化. 流程图如图1所示.

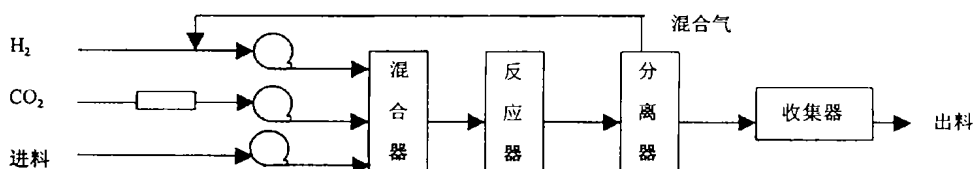


图1 超临界加氢(SCH)流程图

加氢底物预先加入混合器, CO_2 经计量泵 H_2 通过气体压缩泵打入混合器,使 H_2 , SCCO_2 , 加氢底物在预定的温度和压力下充分混溶,处于一相,再流经固定床反应器,控制流速反应一定时间后,流体在分离器内迅速降压,实现气液分离,混合气体(CO_2 和 H_2) 循环使用,避免原料浪费和环境污染, H_2 计量补充,出料物由收集器收集,进行气相色谱分析.

2 法尼基丙酮超临界加氢的影响因素

2.1 CO_2 压力对法尼基丙酮超临界加氢的影响

CO_2 压力引起流体密度的变化,一般从两方面考虑,一是引起溶剂粘度(溶解能力)的变化. 二是引起溶剂扩散系数(传质能力)的变化. 当 CO_2 压力升高,反应物浓度提高,增加反应分子碰撞几率与反应物和产物在催化剂表面的停留时间,有利于提高转化率和反应速度. 但随着 CO_2 压力的改变,催化剂表面不同分子与 CO_2 分子的作用力是不同的,这就意味着,超临界 CO_2 对不同物质的“移走”能力是不同的. 如果 CO_2 压力有利于植物酮的“移走”,则能提高植物酮的选择性,反之,就降低植物酮的选择性,说明不同压力下,存在着不同物质的溶解竞争. 在图3中可看出,在温度 50°C , CO_2 流速

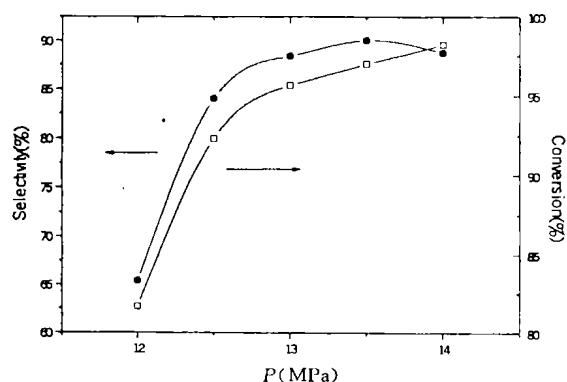


图2 压力对超临界加氢的影响

100mL/2min, H_2 流速60mL/min, 停留时间22.29~30.73s 催化剂10.0g 时, 法尼基丙酮转化率、选择性随压力的变化. 转化率随压力增加而增大, 但在高于一定压力之后, 转化率增加缓慢, 说明反应达到了平衡. 但选择性随压力增加, 在高于一定压力后, 其值有所下降, 对于植物酮的生成, 存在一个最佳压力, 压力并非越高越好. 如在上述条件下, 压力13.5MPa 时, 选择性最高(98.5%).

2.2 温度对法尼基丙酮超临界加氢的影响

温度不仅会引起速率常数和平衡常数的变化, 也会改变 $SCCO_2$ 溶剂的粘度、扩散系数等一系列物性参数, 反应温度升高, 加快反应分子热运动, 明显提高反应速率, 同时也降低了溶剂分子与溶质间的作用力, 降低了 CO_2 的溶解能力, 减少了溶质浓度, 反应速率会有所下降; 而传质阻力大大减小, 容易打破平衡限制, 提高转化率, 但停留时间增加, 容易建立反应平衡, 使转化率趋于稳定. 如图2所示, 在 CO_2 压力13.0MPa, CO_2 流速100mL/min, H_2 流速60mL/min, 停留时间32.25~33.93s, 催化剂10.0g 时法尼基酮转化率、选择性随温度的变化. 在固定其他条件下, 转化率随温度先迅速上升而后缓慢上升, 说明反应温度对反应速率的影响大于对溶剂物性的影响. 但随着温度的上升, 选择性在高温时反而下降, 这是由于过度加氢即 $C=O$ 进一步还原生成醇和双键断裂所致.

2.3 氢气浓度对法尼基丙酮超临界加氢的影响

氢气在反应体系中不仅起加速反应的作用, 同时还减少溶剂中的反应物浓度, 即起反溶剂作用. 随氢气浓度的增加, 法尼基丙酮加氢越彻底, 这在高温下特别明显, 而植物酮含量和选择性因为反应过度加氢而下降. 如图4所示, 在温度50℃, CO_2 压力13.5MPa, CO_2 流速200mL/min, 停留时间16.34~19.8s, 催化剂10.0g 时, 法尼基酮转化率、选择性随氢气的倍数的变化. 转化率随氢气量的增加先快后慢, 即氢气过量倍数低时, 反应速率较大, 氢气倍数过高, 反应速率有所下降, 这是由于氢气的反溶剂作用所致的溶质浓度降低所引起的, 而且氢气倍数的过度增加, 相对于较大的氢气倍数, 其增加的相对值已很小, 所以转化率增加不大. 选择性随氢气含量过度增加而下降, 是由于过度加氢所引起的.

2.4 停留时间对法尼基丙酮超临界加氢的影响

法尼基丙酮的加氢转化率先随停留时间迅速上升而后上升缓慢, 在温度、压力、氢气含量固定下, 在反应平衡建立前, 转化率必然会出现这种趋势. 但选择性随停留时间经历了迅速增加、缓慢增加、有所下降三阶段, 可能是所生成的植物酮停留于催化剂被进一步加氢所致. 如图5所示, 在压力13.5MPa, 温度50℃, 把 CO_2 流量与 H_2 流量恒定在

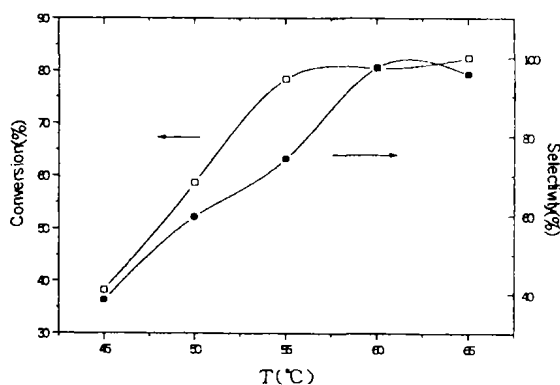


图3 温度对超临界加氢的影响

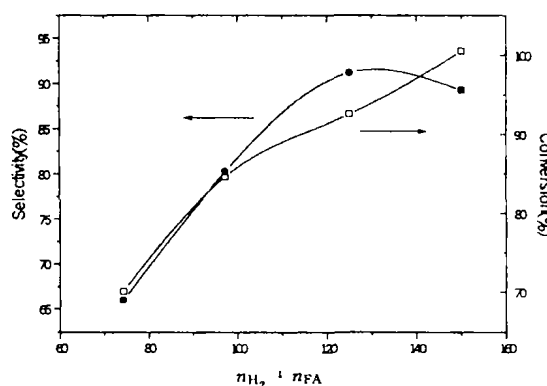


图4 氢气浓度对超临界加氢的影响

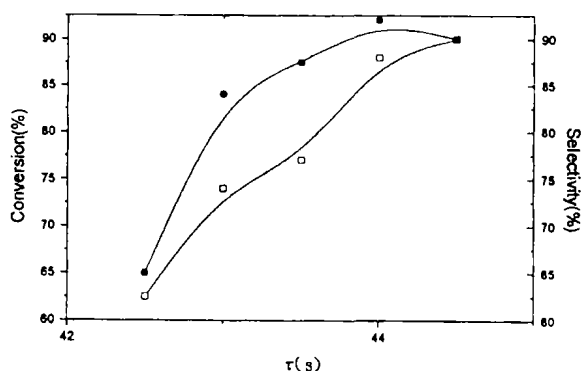


图5 停留时间对超临界加氢的影响

4:1,使氢气浓度恒定时,通过改变总流速来改变停留时间,研究了法尼基丙酮转化率、选择性随停留时间的变化.

3 小 结

(1) 二氧化碳压力通过对反应物、产物的溶解能力与扩散能力来影响反应平衡的移动,从而改变选择性和转化率,二氧化碳压力影响不如温度、氢气浓度、停留时间明显;

(2) 反应温度升高,降低反应物和产物的溶解度,增加超临界二氧化碳的扩散能力及对产物的移走能力;

(3) 氢气起反溶剂作用,氢气浓度增加,降低反应物的浓度,有利于提高转化率和选择性,但容易引起过度加氢而降低选择性;

(4) 停留时间越长,转化率越高,但停留时间过长,容易引起选择性下降.

(5) 最高产率(86.29%)的条件:50℃,13.5MPa, Q_{CO_2} :100mL/min, Q_{H_2} :60mL/min.

参考文献:

- [1] SANDER VA DEN HARK, MAGNUS HARROD. Hydrogenation of oleochemical at supercritical single-phase conditions; influence of hydrogen and substrate[J]. Applied Catalysis A:General, 2001(210):207-215.
- [2] LUCA DEVETTA, PAOLO CANU, ALBERTO BERTUCCO, et al. Modelling of a trickle-bed reactor for a catalytic hydrogenation in supercritical CO₂[J]. Chem Eng Sci, 1997(52):4163-4169.
- [3] ARUNAJATESAN V, SUBRAMANIAM B, HUTCHENSON K W, et al. Fixed-hydrogenation of organic compound in supercritical CO₂[J]. Chem Eng Sci, 2001(56):1363-1369.
- [4] 王少芬, 魏建谟. 超临界流体技术在化学研究中的应用[J]. 化学通报, 1999(12):50-55.

The Supercritical Hydrogenation of a Unsaturated Ketone

LOU Zhi-ying, XU Zhu-hui, ZHOU Guo-guang

(College of Life and Environmental Science, Shanghai Teachers University, Shanghai 200234, China)

Abstract: The effects of temperature, hydrogen concentration, CO₂ pressure and residence time of reactants on supercritical hydrogenation (SCH) of the unsaturated ketone (Farnesylacetone, FA) were investigated. It has been found that SCH has shorter reaction time, lower reaction temperature and H₂ pressure than liquid hydrogenation.

Key words: Supercritical; Hydrogenation; Unsaturated Ketone