

doi:10.3969/j.issn.0253-2417.2013.02.018

Pd/C 上松香催化加氢反应动力学



CHEN Shao-fang

陈少芳^{1,2}, 冉启斌², 陈小鹏^{1*}, 王琳琳¹, 阳承利¹, 梁杰珍¹

(1. 广西大学化学化工学院, 广西 南宁 530004; 2. 广西梧州日成林产化工股份有限公司, 广西 梧州 543100)

摘要: 以脂松香为原料, 改性 Pd/C 为催化剂和 200 号油为溶剂进行松香催化加氢反应的研究。采用改进搅拌器类型、加入 200 号溶剂油、提高搅拌速度大于 600 r/min 和改变催化剂粒径为 10~20 μm 的方法消除加氢过程中内外扩散的影响, 利用 DB-5 毛细管气相色谱法在线采样跟踪分析在压力为 5 MPa、温度为 403~433 K 条件下反应体系组成随时间的变化关系, 对松香主要成分枞酸加氢反应过程进行拟均相动力学研究。结果表明, 松香催化加氢的反应速率与枞酸浓度呈一级反应, 其动力学方程为 $r = 1.13 \times 10^5 \exp(-5.904 \times 10^3/T) C_1$, 活化能为 4.909×10^4 J/mol。

关键词: 松香; Pd/C; 催化加氢; 反应动力学

中图分类号: TQ35; Q643.322

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2013)02-0103-05

Kinetic Study for Catalytic Hydrogenation of Rosin over Pd/C

CHEN Shao-fang^{1,2}, RAN Qi-bin², CHEN Xiao-peng¹, WANG Lin-lin¹,
YANG Cheng-li¹, LIANG Jie-zhen¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China;

2. Wuzhou Sun Shine Forestry and Chemicals Co., Ltd. of Guangxi, Wuzhou 543100, China)

Abstract: Catalytic hydrogenation of rosin was studied with rosin as raw material, modified Pd/C as catalyst and oil No. 200 as solvent. The effects of internal and external diffusion were eliminated by improving the type of stirrer, adding solvent oil No. 200, raising rotational speed to more than 600 r/min and reducing granularity of catalyst at 10–20 μm. The changes of components with reaction time were traced on-line at temperature 403 K to 433 K and pressure 5 MPa by capillary gas chromatography. The pseudo-homogeneous reaction kinetics of catalytic hydrogenation of rosin was studied. The result shows that the reaction velocity of catalytic hydrogenation of rosin is the first order with respect to abietic acid concentration. The intrinsic kinetic equation is $r = 1.13 \times 10^5 \exp(-5.904 \times 10^3/T) C_1$ and the activation energy is 4.909×10^4 J/mol.

Key words: rosin; Pd/C; catalytic hydrogenation; reaction kinetics

松香加氢反应, 由于枞酸型树脂酸三环菲骨架的空间位阻作用以及松香熔融液的黏度较大, 气液传质困难, 所以反应需在温度 473~543 °C、压力 10.0~34.5 MPa 下, 以贵金属 Pd/C 为催化剂才能进行^[1-4], 而且反应温度过高, 还导致枞酸型树脂酸易于产生脱氢、脱羧副反应。陈小鹏等^[5]开发了在温度 403~433 K、压力 3.0~7.0 MPa 下溶剂法制备氢化松香的方法。虽然氢化松香的制造从工艺的角度已经取得了不少成果, 但化学动力学方面的研究却很少; Mednikov 等^[6]曾研究了松香加氢反应的吸氢速率, 认为松香氢化主要是双分子反应; 张运明等^[7]对松脂加氢反应作过探讨, 但由于在高温高压反应条件下在线跟踪取样困难, 未能作出松香加氢动力学模型和反应机理; 阳承利等^[8-11]研究了枞酸加氢的双曲型动力学模型; 段文贵等^[12]研究了以 Raney Ni 为催化剂的松香加氢反应动力学。本研究建立了

收稿日期: 2012-03-31

基金项目: 国家自然科学基金(31060102); 广西自然科学基金重点项目(2011GXNSFD018011); 广西科技攻关项目(1099060-2)

作者简介: 陈少芳(1969-), 女, 广西梧州人, 工程师, 研究方向为精细化工、林产化工

* 通讯作者: 陈小鹏(1954-), 男, 教授, 主要从事林产化工和精细化工方面的研究; E-mail: lilm@gxu.edu.cn。

Pd/C 上松香催化加氢制备氢化枞酸的拟均相幂函数动力学模型,幂函数模型形式简单,直观地阐明了反应物浓度和反应时间对反应速率的影响,更有利于加氢反应器的工业放大设计计算。

1 实验

1.1 原料

一级脂松香,购自广西桂林化工厂;溶剂(200#油):工业品,沸程为 443~473 K 的烷烃混合物;Pd/C 催化剂,以含钯 59% 以上的氯化钯为原料,按文献 [13] 描述的方法制备;氢气:压力 14.0 MPa、纯度 $\geq 99.80\%$ 。

1.2 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 623 K,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 $\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$)测定,二者既可现场读数又可远程传送,并利用可编程控制器(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^[14]。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,因此在高压反应釜上安装了带有孔径小于 10 μm 的不锈钢过滤器采样装置。

1.3 实验方法

分别称取松香 400 g、溶剂 400 g、催化剂 0.56 g 放入高压釜内,抽真空,用氢气置换釜内气体 3~4 次,然后关闭进气阀,开始升温并开动搅拌,当达到反应温度时,取出第一个样品,然后迅速加入氢气至预定压力并维持恒定,同时将转速调到预定值。反应过程中,在设定的反应时间点,在线采样进行色谱分析,跟踪反应体系组成随时间的变化关系。

1.4 气相色谱分析

样品预处理:由于松香中的枞酸含有羧基,是极性物质,若直接溶解打入色谱会吸附在毛细管柱上,且其沸点很高,需要色谱柱温度也很高,因此要在样品中加入四甲基氢氧化铵的甲醇溶液进行甲酯化^[15]。

仪器:日本产岛津 GC-17A 气相色谱仪;美国 J&W Scientific 产 DB-5 毛细管色谱柱,规格为 30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μm ;FID 检测器。色谱条件:二阶程序升温 150 $^{\circ}\text{C}$ $\xrightarrow{4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 220 $^{\circ}\text{C}$ $\xrightarrow{2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 260 $^{\circ}\text{C}$,载气为氮气,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 $^{\circ}\text{C}$,汽化室温度 260 $^{\circ}\text{C}$,进样量 1 μL ^[16]。

2 结果与讨论

2.1 内外扩散的影响

松香在 Pd/C 催化剂上加氢反应是气-液-固三相催化反应,在进行反应动力学研究时必须消除内外扩散的影响^[17]。

2.1.1 内扩散的影响 催化剂效率因子是衡量内扩散影响程度的尺度。在等温等压条件下,效率因子仅为西勒模数的函数,对于给定的催化剂、反应温度、氢气压力和反应物组成,西勒模数仅由催化剂颗粒大小唯一确定。因而,改变粒度是检验内扩散影响最有效的方法^[18]。本实验所采用的催化剂是自制的 Pd/C 催化剂,粒径为 10~20 μm ,颗粒非常微小,可认为在催化剂颗粒上的温度、浓度是均匀的,无温度、浓度梯度,可忽略内扩散的影响。

2.1.2 外扩散的影响 外扩散的影响可通过改变搅拌速度来消除^[19]。在 433 K、5 MPa 实验条件下,考查搅拌速度对转化率(x)的影响,如图 1 所示,当搅拌速度 $\geq 600\text{ r}/\text{min}$ 时,松香的转化率基本上不变,说明此时外扩散影响可忽略。因此,在搅拌速度大于 600 r/min、温度低于 433 K 的条件下,加氢反应为化学动力学控制。

2.2 氢气压力对松香转化率的影响

由均匀设计找出松香催化加氢反应的最佳工艺条件^[20]:转速为 600 r/min, 催化剂为 0.14% (占松香质量), 反应温度为 423 K, 溶剂用量为 50% (占总溶液质量), 压力为 5 MPa。保持其他条件不变, 考察不同氢气压力对松香转化率的影响, 如图 2 所示。

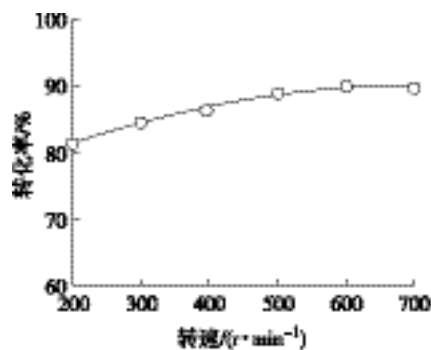


图1 松香转化率与转速的影响关系

Fig.1 Effect of rotation velocity on conversion rate of rosin

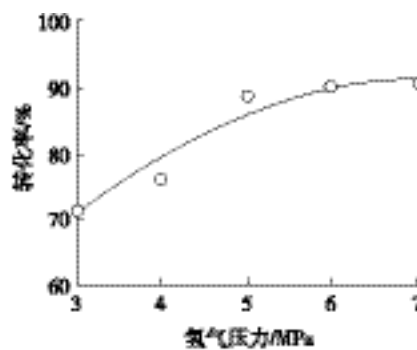


图2 氢气压力对松香转化率的影响

Fig.2 Effect of hydrogen pressure on conversion rate of rosin

从图2可以看出, 当 H_2 压力在 5 MPa 以下时, 随着 H_2 压力的增大, 松香的转化率增加较为显著, 而当 H_2 压力超过 5 MPa 以后, 随着压力的增大, 松香转化率趋于平缓。这是因为松香氢化反应必须在一定的压力下才能进行, 以保证足够的氢气浓度。在催化剂一定的条件下, 压力越高, 催化剂单位比表面积上活性中心吸附的氢气分子数就越多, 这样加氢速率显著加快。但由于反应物和催化剂浓度是一定的, H_2 压力增大到一定程度时, 催化剂表面上基本被 H_2 分子占据, 氢的吸附处于相对平衡状态, 若再增加 H_2 压力, 反应速率增加的趋势不再明显。

2.3 反应动力学模型

根据加氢反应机理, 松香通过加氢反应使其双键消失的过程, 实际上是活化态氢与松香在液相中发生的液相反应过程, 从而避免了处理多相反应时那种复杂过程, 只要能使活化态氢与松香反应成为反应速率的控制步骤, 则容易建立起该反应的动力学方程。

当氢化过程中搅拌充分, 不断通入氢气, 且催化剂颗粒足够小时, 则可消除内外扩散的影响。假设催化剂的表面结构和能量是均一的, 仿照 Langmuir-Hinshelwood^[21] 方法, 氢化反应速率方程为:

$$r = -\frac{dc_1}{dt} = k_1 c_H^\alpha c_1^\beta \quad (1)$$

吸附平衡常数 (K) 为 $K = \frac{c_H}{c_M c_{H_2}}$, 即:

$$c_H = K c_M c_{H_2} \quad (2)$$

将式(2)代入式(1)得:

$$r = -\frac{dc_1}{dt} = k_1 K^\alpha c_M^\alpha c_{H_2}^\alpha c_1^\beta \quad (3)$$

式中: c_1 —松香氢化时间为 t 时反应物枞酸浓度, mol/L; c_H —活化态氢的浓度, mol/L; c_{H_2} —氢气在液相主体的浓度, mol/L; c_M —催化剂的浓度, mol/L; k_1 —速率常数, min^{-1} ; K —吸附平衡常数; t —松香氢化反应时间, min。

氢化过程中, 当氢气压力保持恒定, 且催化剂没有发生中毒现象, c_H 不随氢化时间 (t) 变化, 可认为是常数, 则 K 的大小反映催化剂活性的大小。令 $k = k_1 K^\alpha c_M^\alpha c_{H_2}^\alpha$, 则氢化反应速率方程可化为:

$$r = -\frac{dc_1}{dt} = k c_1^\beta \quad (4)$$

2.4 实验数据处理

保持其它条件不变,在 H_2 压力为 5 MPa、反应温度分别为 403、413、423 和 433 K 下,测定枞酸的浓度随时间的变化关系,得到催化反应的动力学数据,如图 3 所示。

由图 3 可看出,当温度为最佳反应温度 423 K 时,松香的反应速率迅速增加,而超过其反应的最佳温度时,反应速率增加不明显。得到枞酸浓度 c_1 与时间 t 关系数据,可回归出浓度 c_1 与时间 t 的方程,再将其方程对时间 t 求导,则得反应速率方程。由方程(4)取对数得:

$$\ln r = \ln k + \beta \ln c_1 \quad (5)$$

依据动力学数据,可作出图 4 所示的 $\ln c_1$ 与 $\ln r$ 线性曲线, β 为直线的斜率。

由图 4 可见,各点的线性关系较好,线性方程的斜率为 1.06(即 $\beta = 1$),其它温度下也可得到类似结果,即说明该反应属于一级反应。由 403、413、423 和 433 K 温度下线性方程得出各温度下的 $\ln k$ 分别为 -2.964、-2.870、-2.130、2.051。

根据 Arrhenius 方程,有:

$$k = k_0 e^{\frac{E_1}{RT}} \quad (6)$$

取对数得:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_1}{RT} \quad (7)$$

以 $\ln k$ 与 $1/T$ 作图,直线截距为 $\ln k_0$,斜率为 $-\frac{E_1}{R}$,如图 5 所示。

由图 5 可知,直线的斜率为 -5.904×10^3 ,线性方程的截距为 11.635。计算可得到反应活化能 $E_1 = -(\text{斜率}) \times R = -(-5.904 \times 10^3) \times 8.314 = 4.909 \times 10^4 \text{ J/mol}$, $k_0 = e^{11.635} = 1.13 \times 10^5 \text{ min}^{-1}$ 。

所以, Pd/C 上松香催化加氢反应动力学方程为:

$$r = -\frac{dc_1}{dt} = kc_1^\beta = k_0 e^{\left(\frac{-E_1}{RT}\right)} c_1^\beta = 1.13 \times 10^5 e^{\frac{-5.904 \times 10^3}{T}} c_1 \quad (8)$$

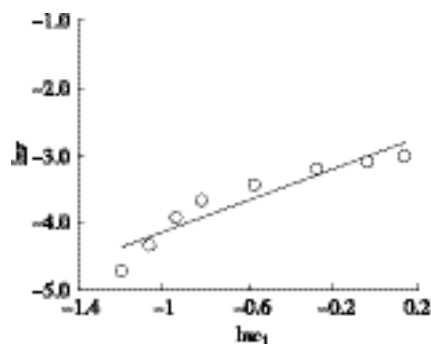


图 4 $\ln r$ 与 $\ln c_1$ 的关系 ($T=403 \text{ K}$)

Fig. 4 Relation of $\ln r$ and $\ln c_1$

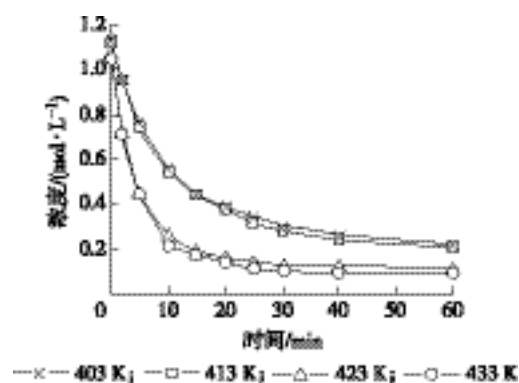


图 3 枞酸浓度与时间关系

Fig. 3 Relation between concentration of rosin and time

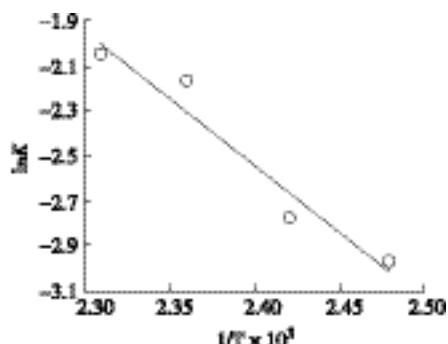


图 5 $\ln k$ 与 $1/T$ 的关系

Fig. 5 Relation of $\ln k$ and $1/T$

3 结论

3.1 在松香的氢化过程中,自制的 Pd/C 催化剂的粒径为 10~20 μm ,搅拌速度 $\geq 600 \text{ r/min}$,可消除内外扩散的影响。

3.2 松香的转化率随着 H_2 压力的增加而增加,但当 H_2 压力大于 5 MPa 后,松香的转化率趋于平缓。

3.3 当 H_2 压力为 5 MPa, 催化剂占松香质量 0.14%, 搅拌速率为 600 r/min, 温度在 403~433 K 时, 松香催化加氢反应速率与枞酸浓度呈一级反应, 其动力学方程为: $r = -\frac{dc_1}{dt} = 1.13 \times 10^5 e^{-\frac{5.904 \times 10^3}{T}} c_1$, 活化能为 4.909×10^4 J/mol。

参考文献:

- [1] 程芝. 天然树脂生产工艺学[M]. 2版. 北京: 中国林业出版社, 1996.
- [2] 韦小杰, 李前, 陈小鹏, 等. Raney 镍上松香催化加氢反应动力学研究[J]. 化学世界, 2010, 51(12): 705-708.
- [3] BERUBE S. Repulpable chlorine free barrier coating for packaging material; USA, US6441080[P]. 2002-08-27.
- [4] 段文贵, 陈小鹏. 松香催化加氢反应的研究进展[J]. 现代化工, 2002, 22(5): 10-13.
- [5] 陈小鹏, 王琳琳, 祝远姣, 等. 水白色氯化松香的制造方法: 中国, ZL2004100783 71. 8[P]. 2005-05-11.
- [6] MEDNIKOV F A, PASECHNIK M S, ZHIL-NIKOV V I. Kinetics of the hydrogenation of rosin[J]. Leningrad Lesotekh Akad, 1969, 114(6): 46-50.
- [7] 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.
- [8] 阳承利, 陈小鹏, 王琳琳, 等. 以 Pd/C 为催化剂的松香加氢本征动力学[J]. 高校化学工程学报, 2003, 17(1): 65-70.
- [9] 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.
- [10] 李前, 韦小杰, 陈小鹏, 等. Raney 镍上松香加氢制备二氢和四氢枞酸的本征动力学[J]. 化工学报, 2010, 61(10): 2573-2578.
- [11] 韦小杰, 李前, 陈小鹏, 等. Pd/C 催化剂上松香加氢制备二氢和四氢枞酸的本征动力学[J]. 高校化学工程学报, 2011, 25(2): 269-275.
- [12] 段文贵, 陈小鹏, 王琳琳. 松香催化加氢本征动力学研究[J]. 林产化学与工业, 2002, 22(2): 1-6.
- [13] TIKE M A, MAHAJANI V V. Studies in catalytic transfer hydrogenation of soybean oil using ammonium formate as donor over 5% Pd/C catalyst[J]. Chem Eng J, 2006, 123(1/2): 31-41.
- [14] WANG L L, CHEN X P, LIANG J Z, et al. Kinetics of the catalytic isomerization and disproportionation of rosin over carbon-supported palladium[J]. Chem Eng J, 2009, 152(1): 242-250.
- [15] American Society for Testing and Materials (ASTM). Standard Test Methods for Fatty and Rosin Acids in Tall Oil Fractionation Products by Capillary Gas Chromatography[S]. ASTM-D-5974-2000.
- [16] 段文贵, 陈小鹏, 王琳琳, 等. 氯化松香主要化学组成的研究[J]. 林产化学与工业, 2001, 21(1): 1-6.
- [17] H 斯科特·福格勒. 化学反应工程[M]. 3版. 北京: 化学工业出版社, 2005: 581.
- [18] CABRERA M I, GRAU R J. Liquid-phase hydrogenation of methyl oleate on a Ni/ α - Al_2O_3 catalyst. A study based on kinetic models describing extreme and intermediate adsorption regimes[J]. J Mol Catal A: Chem, 2006, 260(1/2): 269-279.
- [19] 李绍芬. 化学与催化反应工程[M]. 北京: 化学工业出版社, 1982.
- [20] 阳承利, 陈小鹏. 均匀设计在松香催化加氢反应中的应用[J]. 林产化工通讯, 2001, 35(4): 8-10.
- [21] SMITH J M. Chemical Engineering Kinetics[M]. New York: McGraw-Hill, 1981: 367-383.