

α -蒎烯固定床加氢制顺式蒎烷

陈川, 薛叙明*

(常州工程职业技术学院化学与材料工程学院, 江苏常州 213164)

摘要:以骨架镍为催化剂,研究了 α -蒎烯固定床连续加氢制顺式蒎烷工艺。考察了 H_2 压力、反应温度、物料空速及 H_2 用量等条件对反应的影响,优化了工艺条件。结果表明,在 H_2 压力为 2 MPa、反应温度为 120℃、液时空速为 0.75 h⁻¹、氢气与 α -蒎烯摩尔比为 20 时, α -蒎烯的转化率达 99.3%,顺式蒎烷的选择性为 92.6%。连续运行结果表明该工艺具有较好的稳定性。

关键词: α -蒎烯;固定床;骨架镍催化剂;加氢;顺式蒎烷

中图分类号:O643.38

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)09-0110-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.09.025

Preparation of *cis*-pinane from α -pinene in fixed-bed reactor

CHEN Chuan, XUE Xu-ming*

(College of Chemical & Materials Engineering, Changzhou Vocational Institute of Engineering, Changzhou 213164, China)

Abstract: Continuous hydrogenation of α -pinene in fixed-bed reactor to make *cis*-pinane are studied by using skeleton Ni catalyst. The effects of H_2 pressure, reaction temperature, space velocity of α -pinene and H_2 dosage on the hydrogenation are investigated. The optimized conditions for hydrogenation are as follows: H_2 pressure is 2 MPa, reaction temperature is at 120℃, LHSV of α -pinene is 0.75 h⁻¹ and the ratio of H_2 to α -pinene is 20. Under the optimal conditions, the conversion rate of α -pinene can reach 99.3% and the selectivity of *cis*-pinane can reach 92.6%. In addition, the result of continuous hydrogenation shows that this process is very stable.

Key words: α -pinene; fixed-bed reactor; skeleton Ni catalyst; hydrogenation; *cis*-pinane

蒎烷既是制备芳樟醇、二氢月桂烯醇、乙酸芳樟酯、玫瑰醚及玫瑰麝香等大宗香料产品的重要中间体和原料,也用作工业维生素 E 的合成。蒎烷由蒎烯催化加氢得到,主要产物包括顺式与反式蒎烷 2 种异构体,为了提高香料产品质量,所用的蒎烷要求顺式蒎烷比例尽可能的高^[1-2]。多年来,相关研究者在设计制备高效催化剂方面做了大量的研究,主要包括 Ru^[3-5]、Pd^[6-7]、Pt^[8-9]、Rh^[10] 及各种雷尼镍催化剂^[11-16]等。虽然贵金属催化剂的催化活性好,甚至在低温低压下就可以完成 α -蒎烯的加氢反应,而且产品的收率和顺式选择性比较高,但昂贵的价格限制了其广泛应用。王碧玉^[11]和张忠富^[12]等的研究表明,骨架镍催化剂在此反应中具有较好的催化性能,在优化条件下,蒎烷的收率达到 98%,顺式产物的选择性大于 96%,骨架镍已成为蒎烷生产中的重要催化剂。

然而,目前研究的 α -蒎烯加氢工艺绝大部分都采用间歇工艺,在生产过程中存在催化剂与反应介质需要分离,不易控制反应停留时间等,因而,采用可用于固定床加氢工艺的骨架镍催化剂,研究 α -蒎

烯固定床连续加氢制顺式蒎烷工艺。如马庆丰等^[17]采用溶胶-凝胶法制备了 Ni/ZrO₂/AlO₃ 催化剂,并将其用于 α -蒎烯固定床加氢过程中,然而, α -蒎烯转化率仅为 84%,蒎烷选择性为 83%。李忠海等^[18]采用改性镍催化剂全循环法固定床连续加氢工艺,取得了 α -蒎烯的转化率和顺式蒎烷的选择性均达到 99% 以上的优异结果。但是,该工艺的反应停留时间需要 4 h,一定程度上影响了生产效率;反应压力为 8 MPa,对反应设备要求较高。我们在前面的研究中曾制备了可用于固定床加氢的骨架镍催化剂^[19-20],在固定床加氢精制乙二醇工艺中表现出优异的催化性能。笔者将进一步采用此骨架镍催化剂,研究 α -蒎烯固定床连续加氢制顺式蒎烷工艺,考察了各反应条件对反应的活性和选择性的影响,并优化了相关工艺条件。

1 试剂与仪器

1.1 试剂

α -蒎烯,质量分数为 98%,广西梧州松脂厂生产;骨架 Ni 催化剂根据参考文献[18]中所述的方

收稿日期:2018-05-10;修回日期:2018-07-05

基金项目:江苏省教育厅 2015 年度江苏省品牌专业建设一期项目(PPZY2015B178)

作者简介:陈川(1982-),女,硕士研究生,研究方向为非均相催化,800000705@czie.edu.cn;薛叙明(1964-),男,硕士,教授,研究方向为清洁生产工艺,通讯联系人,8000000185@czie.edu.cn。

法制备:催化剂粒径范围为 1.3~3.0 mm;堆比重为 1.8 g/mL;比表面积为 32 m²/g;活性组分 Ni 的质量分数为 59%;H₂,质量分数为 99.95%,常州华阳气体厂生产;其他原料为分析纯试剂。

1.2 仪器

GCMS-2010 型气质联用仪,日本 Shimadzu 公司生产;A90 型气相色谱仪,上海仪盟电子科技有限公司生产;固定床微反装置,自制,流程如图 1 所示。

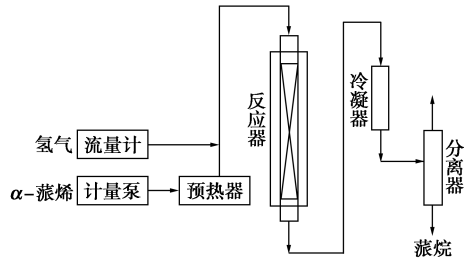


图 1 α -蒎烯固定床加氢装置

2 实验方法

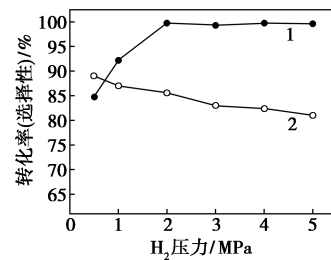
将 20 mL 自制的骨架镍催化剂填充在内径为 10 mm 的固定床反应器中,在 200℃ 的氢气流(流量为 20 mL/min)中活化 4 h。然后调节反应器至设定反应温度并设定氢气流量,待床层温度稳定后, α -蒎烯经计量泵以一定流量给料。待反应稳定后,收集样品。用 GCMS-2010 型气质联用仪(日本 Shimadzu 公司生产)、A90 气相色谱仪(上海仪盟电子科技有限公司生产)对产物进行定性定量分析,SE-30 毛细管柱(30 mm×0.25 mm×0.25 mm),进样口温度为 250℃,FID(离子火焰)检测器,温度为 250℃,N₂ 为载气。

3 结果与分析

利用制备的骨架镍催化剂考察 α -蒎烯固定床加氢制顺式蒎烷工艺。考察了氢气压力、反应温度、氢气用量及 α -蒎烯空速(LHSV)等各种反应条件对 α -蒎烯加氢反应的影响。

3.1 H₂ 压力对 α -蒎烯加氢反应的影响

反应压力对 α -蒎烯加氢反应的影响如图 2 所示。从图 2 中可以看出,在控制反应温度为 150℃ 的条件下,当反应压力低于 2 MPa 时,原料的转化不完全;当反应压力大于 2 MPa 时, α -蒎烯的转化率均大于 98%,制备的骨架镍催化剂在 α -蒎烯固定床加氢反应中具有较高的催化活性。然而,顺式蒎烷的选择性随着反应压力的增加呈逐渐降低的趋势,说明较高的反应压力有利于反式蒎烷的生成。所以在反应中氢气压力设定为 2 MPa,相比于文献[18]中报道的 8 MPa,反应压力显著降低,改善了生产过程的安全性。



1— α -蒎烯的转化率;2—顺式蒎烷的选择性

图 2 氢气压力对反应的影响

反应条件:骨架镍催化剂用量为 20 mL,反应温度为 150℃,氢气与 α -蒎烯摩尔比为 20, α -蒎烯的液时空速为 0.75 h⁻¹。

(上接第 109 页)

[2] Wang Qiang, Li Shuo, Wu Xiaoyu, et al. Weather aging resistance of different rubber modified asphalts [J]. Construction and Building Materials, 2016, 106:443-448

[3] Ibrahim I M, Fathy E S, Elshafie M, et al. Impact of incorporated gamma irradiated crumb rubber on the short-term aging resistance and rheological properties of asphalt binder [J]. Construction and Building Materials, 2015, 81:42-46.

[4] 冯业龙,李秋飞,张玉贞,等.发育时间对橡胶沥青性能的影响[J].石油炼制与化工,2017,48(3):38-42.

[5] Lee S J, Chandra K A, Akisetty S N. The effect of crumb rubber modifier (CRM) on the performance properties of rubberized binders in HMA pavements [J]. Construction and Building Materials, 2008, 22(7):1368-1376.

[6] Shen Junan, Amirhanian S, Xiao Feipeng, et al. Influence of surface area and size of crumb rubber on high temperature properties of crumb rubber modified binders [J]. Construction and Building Materials, 2009, 23(1):304-310.

[7] 刘延军,叶志刚,张玉贞.橡胶粉改性沥青老化性能研究[J].施工技术,2017,46(11):53-56.

[8] 臧芝树,蔡燕霞.模拟沥青老化全过程及老化特性研究[J].路基工程,2017,(3):129-132.

[9] 齐亚妮,张广泰.橡胶沥青热老化随老化温度的变化规律研究[J].中外公路,2013,33(2):221-223.

[10] 李宁利,赵新坡,孙吉书,等.老化对橡胶沥青高温流变性能的影响[J].公路,2015,(2):165-168.

[11] 王岚,陈刚,邢永名,等.老化对胶粉和 SBS 改性沥青流变性能的影响[J].建筑材料学报,2015,18(3):499-504.

[12] 文思源.废旧轮胎胶粉改性沥青热老化性能研究[J].公路交通科技,2016,32(2):34-39.

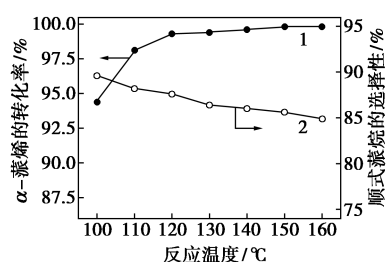
[13] 栗培龙,丁湛,陈冲.橡胶粉在热沥青中的溶胀降解特性分析[J].华南理工大学学报:自然科学版,2016,44(12):97-103.

[14] 崔亚楠,于庆年,韩吉伟,等.盐冻循环条件下改性沥青的微观结构及重复蠕变特性[J].复合材料学报,2017,34(5):1137-1145.

[15] 王岚,王宇,邢永明,等.短期老化对橡胶粉改性沥青流变性能的影响[J].材料工程,2016,44(1):54-59. ■

3.2 反应温度对 α -蒎烯加氢反应的影响

反应温度对 α -蒎烯加氢反应的影响如图 3 所示。由图 3 可以看出,温度对 α -蒎烯加氢反应的活性影响较大,随着温度的升高, α -蒎烯的转化率逐渐增加,当温度大于 120℃ 后, α -蒎烯的转化率可达到 99% 以上。然而,顺式蒎烷的选择性随着反应温度的升高则呈现逐渐下降趋势,说明较高的温度有利于反式蒎烷的生成,这与 Ko 等^[16]的研究结果一致,这是由于顺式与反式产物在高温条件下的相互转化有关。考虑到顺式蒎烷的综合收率,选择反应温度为 120℃ 较为合适。



1— α -蒎烯的转化率;2—顺式蒎烷的选择性

图 3 反应温度对反应的影响

反应条件:骨架镍催化剂用量为 20 mL,氢气压力为 2 MPa,氢气与 α -蒎烯摩尔比为 20, α -蒎烯的液时空速为 0.75 h⁻¹。

3.3 氢气用量对 α -蒎烯加氢反应的影响

氢气用量对 α -蒎烯的转化率及顺式蒎烷的选择性的影响如表 1 所示。由表 1 可以看出,在氢气与 α -蒎烯的摩尔比为 10 时, α -蒎烯的转化率仅有 53.3%;但是比值大于 20 后, α -蒎烯的转化率达到 99% 以上。同时,实验结果表明氢气的用量对顺式蒎烷的选择性影响较小。

表 1 氢气与 α -蒎烯摩尔比对反应的影响

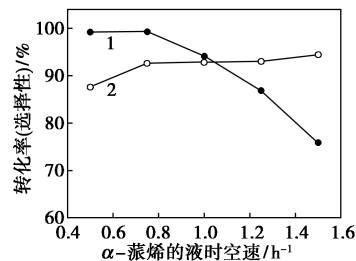
序号	$n(\text{H}_2)/n(\alpha\text{-蒎烯})$	转化率/%	顺式蒎烷的选择性/%
1	10	53.2	86.8
2	20	99.4	92.3
3	30	99.7	91.4
4	40	99.8	90.3

反应条件:骨架镍催化剂用量为 20 mL,反应温度为 150℃,氢气压力为 2 MPa, α -蒎烯的液时空速为 0.75 h⁻¹。

3.4 α -蒎烯进料空速对反应的影响

α -蒎烯进料空速对反应的影响如图 4 所示。由图 4 可以看出,在选定的实验条件下,随着 α -蒎烯的空速的增加,转化率呈显著降低趋势,而顺式蒎烷的选择性则小幅度升高。这主要与催化剂的处理能力有关,过高的原料与催化剂比例导致 α -蒎烯转化不完全。 α -蒎烯的进料空速为 0.75 h⁻¹ 时,反应的转化率和选择性达到较优值。在优化条件下,原

料在固定床内的平均停留时间为 1.3 h,比文献 [18] 中报道的 4 h 的停留时间明显降低,说明该工艺在单位时间内具有较高的处理能力。



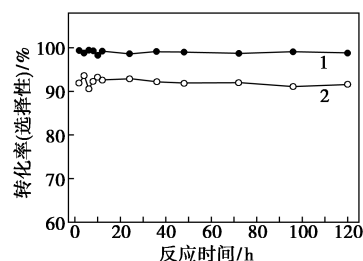
1— α -蒎烯的转化率;2—顺式蒎烷的选择性

图 4 α -蒎烯进料空速对反应的影响

反应条件:骨架镍催化剂用量为 20 mL,反应温度为 150℃,氢气与 α -蒎烯摩尔比为 20,氢气压力为 2 MPa。

3.5 α -蒎烯固定床加氢工艺稳定性

在优化条件下,考察了 α -蒎烯固定床加氢工艺的稳定性,如图 5 所示。从图 5 中可以看出,在 120 h 的连续运行过程中, α -蒎烯的转化率及顺式蒎烷的选择性无明显变化,转化率和顺式蒎烷的选择性分别维持在 98% 和 90% 以上,说明 α -蒎烯固定床加氢工艺具有较好的稳定性。虽然与报道的反应工艺相比^[11-12,18],顺式蒎烷的选择性略有不足,但基本能达到进一步生产的质量要求。



1— α -蒎烯的转化率;2—顺式蒎烷的选择性

图 5 稳定性测试结果

反应条件:骨架镍催化剂用量为 20 mL,反应温度为 150℃,氢气压力为 2 MPa,氢气与 α -蒎烯摩尔比为 20, α -蒎烯的液时空速为 0.75 h⁻¹。

4 结论

采用粒径范围为 1.3~3.0 mm 骨架镍为催化剂,研究了 α -蒎烯固定床连续加氢制顺式蒎烷工艺。优化了反应的工艺条件,在 H₂ 压力为 2 MPa,反应温度为 120℃, α -蒎烯空速为 0.75 h⁻¹,H₂ 与 α -蒎烯的摩尔比为 20 的条件下, α -蒎烯的选择性达 99.3%,顺式蒎烷的选择性为 92.6%。连续运行结果表明,该工艺具有较好的稳定性。与目前已

(下转第 114 页)

磁性碳纳米管搅拌均匀,然后分别加入 10 mL 溶有 40 mg *N*-异丙基丙烯酰胺的醋酸溶液和 0.5 ~ 2.5 mL 的 NiCl_2 (0.1 mol/L) 溶液,制备成水相。

将油相和水相移入四口反应烧瓶混合乳化均匀后,通氮除氧 30 min,加入亚硫酸氢钠/过硫酸铵复合引发剂,在 40℃ 下恒温反应 2.5 h。然后用氨水调节反应体系 pH 为 10~14,滴加戊二醛进行交联 4 h。反应产物冷却至室温后反复洗涤,脱除镍离子,真空干燥至恒重,即制得磁性表面温敏离子印迹材料 ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs}-\text{COOH}/\text{CS}$, 简称为 MIIPs)^[15-21]。

非离子印迹材料 (NIIPs) 的制备除了不加模板离子外,其他制备步骤同表面温敏离子印迹材料。

1.3 磁性表面离子印迹材料的吸附性能

1.3.1 标准曲线的绘制

标准曲线绘制参考 GB/T 223.23。采用分光光度计测量所配制溶液的吸光度,拟合 Ni(II) 标准曲线方程为: $Y=0.19984X+0.04394$ ($R^2=0.99161$) (Y 为吸光度; X 为镍离子质量浓度, mg/L; R 为相关系数)。

1.3.2 平衡吸附量及脱附率

平衡吸附量及脱附率的计算方法参考文献[14]。

(上接第 112 页)

报道的生产工艺相比,采用固定床连续加氢工艺制顺式蒎烷简化了生产过程,单位时间的处理能力明显提高,生产的安全性也得到一定程度的改善。

参考文献

- [1] 廖圣良, 商士斌, 司红燕, 等. 松节油加成反应的研究进展[J]. 化工进展, 2014, 33(7): 1856-1864.
- [2] 蔡蔓萍, 范国紫, 王宗德. 蒎烯催化加氢催化剂研究进展[J]. 林产业化学与工业, 2011, 31(2): 115-123.
- [3] Laitinen A, Aaltonen O, Kaunisto J. Hydrogenation of α -pinene: WO, 2002072508[P]. 2002-09-19.
- [4] Wachholz G, Thelen G, Voges H W. Ultrasound method of reactivating deactivated hydrogenation catalysts: US, 5132270[P]. 1992-07-21.
- [5] 杨晓, 刘仕伟, 解从霞, 等. 水促进的氯化钨催化 α -蒎烯加氢反应[J]. 催化学报, 2011, 32(4): 643-646.
- [6] 余小兵, 谈燮峰, 冯爱群, 等. 改性 Pd/C 催化氢化蒎烯的研究[J]. 广州化学, 1999, 24(2): 23-27.
- [7] Chouchi D, Gourgouillon D, Courel M, et al. The influence of phase behavior on reactions at supercritical conditions: The hydrogenation of α -pinene [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2001, 40: 2551-2554.
- [8] Casella M L, Santori G F, Mogliani A, et al. Stereoselective hydrogenation of terpenes using platinum-based catalysts [J]. Applied Catalysis A: General, 2007, 318: 1-8.

2 结果与讨论

2.1 磁性表面温敏离子印迹材料的制备

考察戊二醛、复合引发剂、Ni(II) 离子溶液以及 *N*-异丙基丙烯酰胺等反应投料用量对制备磁性表面温敏离子印迹材料 (MIIPs) 吸附量的影响, 优化制备工艺。平衡吸附测试采用 20 mL 初始质量浓度为 50 mg/L Ni(II) 离子溶液。

2.1.1 戊二醛用量的影响

保持其他条件不变, 戊二醛的用量 (0.4、0.8、1.2、1.6、2.0 mL) 对 MIIPs 平衡吸附性能的影响如图 1 所示。

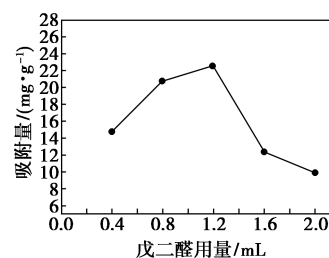


图 1 戊二醛用量对 MIIPs 吸附性能的影响

- [9] Milewska A, Osuna A M B, Fonseca I M, et al. Biphasic hydrogenation of α -pinene in high-pressure carbon dioxide [J]. Green Chemistry, 2005, 7: 726-732.
- [10] dos Santos E N. Hydroformylation of α - and β -pinene catalyzed by rhodium and cobalt carbonyls [J]. Journal of Molecular Catalysis, 1993, 83: 51-65.
- [11] 王碧玉, 吴燕翔, 蔡国辉. α -蒎烯加氢反应制蒎烷的工艺研究 [J]. 福州大学学报: 自然科学版, 2003, 31(3): 52-54.
- [12] 张忠富. 蒎烯催化加氢制高顺式蒎烷的研究 [J]. 香料香精化妆品, 1999, 27(4): 8-10.
- [13] 陈小鹏. α -蒎烯催化加氢反应的研究 [J]. 精细化工, 2002, 19(6): 55-57.
- [14] 黄宗凉, 马新宾, 那平, 等. α -蒎烯催化加氢合成顺式蒎烷的研究 [J]. 化学工业与工程, 2002, 25(3): 19-24.
- [15] 毕梦宇, 曾韬. 蒎烯催化加氢制备顺式蒎烷 [J]. 南京林业大学学报: 自然科学版, 2003, 27(1): 41-44.
- [16] Ko S H, Chou T C, Yang T J. Selective hydrogenation of (-)- α -pinene over nickel catalysts prepared by electroless deposition [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1995, 34: 457-467.
- [17] 马庆丰, 李凝, 吕义浩, 等. α -蒎烯催化加氢催化剂制备及催化性能 [J]. 2010, 18(10): 33-37.
- [18] 李忠海, 黄卫文, 黎继烈, 等. 蒎烯催化加氢制备蒎烷工艺参数的优化 [J]. 2011, 11(8): 118-126.
- [19] 曹玉霞, 陈群, 周继东, 等. 催化加氢法提高乙二醇质量 [J]. 化工学报, 2008, 59(6): 1601-1605.
- [20] 曹玉霞, 孙家兴, 陈群, 等. 提高乙二醇 UV 值的加氢催化剂研制 [J]. 化工进展, 2007, 26(11): 1636-1640. ■