

技术进展

松香催化加氢反应的研究进展

段文贵 陈小鹏

(广西大学化学化工学院, 南宁 530004)

摘要: 氢化松香是松香改性产品的主要品种之一, 有广泛的工业用途。将松香催化加氢可去除枞酸型树脂酸的共轭不饱和性, 克服其易于氧化变色的缺点。综述了 40 多年来国内外对松香催化加氢反应的研究进展。指出影响松香氢化反应的主要因素是催化剂种类及用量、反应温度和氢气压力。今后对松香催化加氢反应的研究主要是研制具有更高活性和选择性的新型催化剂, 以进一步降低温度和压力。同时, 诸如松香催化加氢的反应机理等理论问题也有待深入研究。

关键词: 松香; 氢化松香; 催化加氢; 进展

中图分类号: TQ351.471

文献标识码: A

Progress in catalytic hydrogenation of rosin

DUAN Wen-gui, CHEN Xiao-peng

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

Abstract: Hydrogenated rosin is one of the dominant varieties of modified rosin and is widely used in industry. Conjugated unsaturation of abietic resin acids can be removed through catalytic hydrogenation to overcome the shortcomings of oxidation and color degradation in rosin. Progress in the catalytic hydrogenation of rosin at home and abroad in the past 40 years is reviewed. It is pointed out that the main influencing factors on hydrogenation of rosin are catalyst variety and dosage, reaction temperature and hydrogen pressure. The future study on catalytic hydrogenation of rosin will mainly be concentrated on the preparation of new catalysts with higher activity and selectivity to further lower pressure and temperature. Besides, some theoretical problems such as reaction mechanism in catalytic hydrogenation of rosin are expected to have further investigation.

Key words: rosin; hydrogenated rosin; catalytic hydrogenation; progress

松香是自然界极其丰富的一种天然树脂, 来自于可再生的松林资源。根据来源不同, 将松香分为脂松香、浮油松香和木松香等 3 种。目前世界上松香产量一直保持在 110 万 t/a 左右, 松节油产量 23 万 t/a 左右, 3 种松香比例大致为 60:36:4^[1]。中国、巴西、印度尼西亚等发展中国家主要生产脂松香, 美国、日本等发达国家主要生产浮油松香, 木松香主要产于美国。中国是世界第一松香生产大国^[2], 近两年全国松香产量约 42 万 t/a, 松节油产量约 7 万 t/a。广西是我国松香产量最大的省份, 近两年松香产量约 20 万 t/a, 松节油产量约 3 万 t/a, 占全国产量的 40% 以上^[3]。但目前我国松香大部分以原料形式出口, 深加工率很低(平均约 15%), 这就使得其经济效益远没有得到充分的发挥, 因此有必要

不断进行新产品、新技术和新用途的开发研究, 提高附加值, 增加经济效益。

1 氢化松香概述

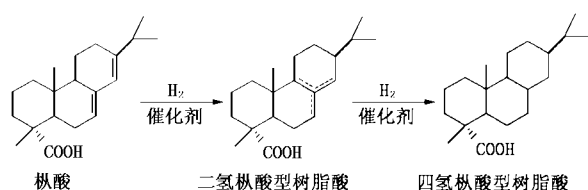
脂松香的主要组成是枞酸型树脂酸(在马尾松松香中占 80% 左右), 包括枞酸、长叶松酸和新枞酸(左旋海松酸在松脂加工成松香的过程中因异构而消失)。松香对氧化的不稳定性及其相应的黄化趋势主要与枞酸型树脂酸的共轭双键体系有关^[4]。这种类型的结构使之易于进行氧加成反应、异构化反应和氢化-脱氢反应, 而非共轭树脂酸结构就不那么活泼。松香可通过氢化和脱氢反应去除其共轭不饱和性而得到稳定。采用催化加氢的方法可使枞酸型树脂酸趋于脂环的稳定结构, 从而消除因共轭双键

收稿日期: 2001-12-13

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

作者简介: 段文贵, 男, 1964 年生, 博士, 副教授, 主要从事林产化工和有机合成的研究工作。

而引起的易于氧化变色的缺点。氢化松香系松香内枞酸型树脂酸的共轭双键在催化剂作用下,经过一定的温度和压力,部分或全部地被氢气饱和而成^[5]。部分被氢饱和的松香称为二氢松香(dihydro rosin),通称氢化松香(hydrogenated rosin);全部被氢饱和的松香称为四氢松香(tetrahydro rosin),又称全氢化松香(perhydrogenated rosin)。氢化松香以二氢枞酸型树脂酸为主(约75%),四氢松香则以四氢枞酸型树脂酸为主(66%~80%)。以枞酸为代表的反应式为:



由于在第一个双键被氢化之后,所余双键已不具备共轭优势,且受到空间效应的阻碍更大,因此,二氢产物对进一步氢化是抵制的,需要在贵金属催化下,使用更高的压力,才能生成全氢化的四氢产物^[4]。氢化松香具有较高的抗氧化性能,在空气和光照下不被氧化和不变色,无结晶趋势,脆性小,粘结性强,能长期保持弹性和色浅等优点,因而广泛应用于胶粘剂、合成橡胶、涂料、油墨、造纸、电子、食品等工业部门^[5]。例如,氢化松香在热熔型、溶剂型和乳液型胶粘剂中作为增粘剂使用(用量可达30%~50%);氢化松香钾或钠皂是合成橡胶乳液聚合的良好乳化剂;氢化松香甲酯或甘油酯可用于制造稳定的感光涂料,也可制成抗溶剂、抗化学性的涂料用于金属、塑料表面,其中甘油酯也被用于制造水果保护涂料,用于柑桔保鲜等。故氢化松香是松香改性产品的主要品种之一。

2 国外研究进展

国外对松香催化加氢反应的研究主要集中于20世纪50年代末至60年代末,以前苏联最为突出,其次是美国和波兰等国。例如,1957年美国 Hercules公司的Glasebrook等人^[6]以木松香为原料,Pd/C为催化剂,在200℃、34.5 MPa下加氢反应8.5 h,产物用甲苯溶解,过滤,然后在小气流CO₂鼓泡下真空蒸馏除去甲苯,制得氢化松香。1年后,他们又对松香的催化全氢化进行了研究^[7],从Pd、Rh、Ru 3种贵金属中筛选出5% Pd/C(Pd的质量分数为5%)作制备全氢化松香的催化剂,指出决定催化剂寿命的3个主要因素是:催化剂再结晶、由松香或氢气中的污

染物引起的永久性中毒、由CO或CO₂引起的暂时性中毒。同时,松香中的中性组分可减少催化剂的寿命。还发现温度在150~250℃时,每提高10℃,氢化速率增长约24%(相应活化能为43.5 kJ/mol)。

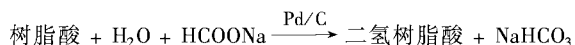
1963年,波兰的Grycz等人^[8]以松香为原料,Ni为催化剂,在210~230℃和25 MPa下加氢3 h制备氢化松香,其中Ni催化剂系由甲酸镍在熔融松香中热分解得到。同年,前苏联的Bardyshev等人^[9]以Cu、Ni和Pd为催化剂,在氢压9~11 MPa、180~230℃反应2.25~15 h制备氢化松香,发现催化剂活性顺序为: Pd > Raney Ni > Cu或Ni。1966年,Bardyshev等人^[10]研究了以Pd为催化剂,汽油为溶剂(松香占35%)时,催化剂浓度、温度和氢压对脂松香氢化反应的影响,发现当温度为150℃,氢压<4 MPa、Pd的质量分数<0.1%时,歧化是主要反应,因而确定最佳反应条件是:温度120~130℃、氢压5 MPa、Pd的质量分数为0.3%。所得氢化松香实质是二氢树脂酸的混合物。同年,他们还对松脂液直接催化加氢作了研究^[11],即以经纯化、澄清和脱水处理的松脂液(含质量分数42%的松节油和质量分数0.3%的剩余水)为原料,Pd/C为催化剂,在起始氢压5~6 MPa和150℃下进行催化氢化,直至氢完全被吸收,得到二氢松香和氢化松节油。其所得氢化松香不含枞酸,且颜色比松香在汽油中氢化时要好;所得氢化松节油主要由蒎烷和对-蒎烷组成。指出氢化松节油可用作合成原料或松脂氢化的溶剂。

1968年,Smirnova等人^[12]在研究了影响氢化反应的各种因素(压力、催化剂用量、温度)的基础上,开发出松香连续氢化的工艺流程,使用汽油溶液和固定床催化剂。认为在其所用的实验条件下,松香在汽油中的加氢反应速率可用假单分子一级反应的方程式来描述,也可能受到松香活化能的限制。还指出,松香氢化在极性溶剂中比在非极性溶剂中反应速率要快。

1969年,前苏联的Mednikov等人对松香催化加氢反应的动力学作了初步研究^[13]。他们研究了松香的氢化反应及氢化速率对各种参数(反应温度、催化剂用量等)的依附性,计算了活化能、氢化速率常数及扩散的温度系数。发现氢化速率随反应温度的增加而增加(反应温度从200℃增至250℃时,氢化速率从 0.55×10^{-3} 增至 7.5×10^{-3})。认为松香的氢化反应(多相反应)主要由双分子反应组成,因而趋向为二级反应。

自20世纪70年代以来,国外对氢化松香的研

究重点放在应用领域,而对其制备方法及相关理论问题的研究报道已很少见。1989 年美国的 Portugal 等人研究表明^[4],树脂酸也可在常温常压下,使用 Pd/C 催化剂,通过在水存在下从甲酸钠转移氢,而使之氢化为二氢衍生物,即:



1992 年,前苏联的 Savinykh 等人报道了松香氢化技术的改进^[14],即使用含 Pd 催化剂(IKT3-31),在 130℃ 和 0.5 ~ 1.5 MPa 下加氢 0.5 ~ 1.5 h,所得氢化松香中具共轭双键的树脂酸质量分数也仅为 3% ~ 5%。1994 年,日本的木下隆太郎^[15]发明了一种将松香经加氢还原并提纯后再次加氢还原制造氢化松香的方法。由于只需使用一套装置且氢气初期压力可较低,因此可节省设备成本和操作费用。使用该方法能够获得外观色淡(色调近于无色,至少是 HARSEN50),且具优良的耐加热稳定性和耐候性的氢化松香。据美国 Hercules 公司产品说明书介绍,其四氢松香(FORAL AX)是以木松香为原料,经两步制得:先以 Raney Ni 为催化剂,将木松香熔融后加氢得二氢松香,再以 Pd/C 为催化剂,将其重熔后加氢制得四氢松香。反应条件为:温度 210 ~ 300℃,氢气压力 25 ~ 35 MPa。

3 国内研究进展

我国对松香催化加氢反应的研究始于 20 世纪 70 年代中期。主要研究单位有中国林科院林产化工研究所、广西大学、湘潭大学等;主要生产厂家有湖南株洲林化厂(二氢松香)、广西苍梧松脂厂(四氢松香)等。

1976 ~ 1989 年,中国林科院林产化工研究所对氢化松香的制备工艺作了详细的研究^[16,17]。以脂松香为原料,Pd(5%)/C 为催化剂,通过正交试验得出松香氢化的合适工艺条件: Pd(5%)/C 用量 0.01%(对松香计),反应温度 270℃,氢气进气压力 9.8 MPa(30℃),反应时间约 1 h。所得氢化松香与美国 Hercules 公司的氢化松香(Staybelite)相比,质量基本相同。其间,该所还与株洲林化厂协作进行了松香连续氢化的中间试验^[18]。该中试采用了固定床连续松香氢化工艺,生产能力为 150 t/a,一般条件为:温度 220 ~ 250℃,压力 12.7 MPa,松香流量 14 ~ 35 kg/h,气液比(标准状态下氢气体积和熔融松香的体积比) > 2 000。后于 1991 年在株洲林化厂建成 1 500 t/a 的氢化松香生产线^[19]。

1993 年,李军等人^[20]对株洲林化厂大规模生产的氢化松香进行了质量分析研究后指出,为防止松香发生脱羧和裂解,应将反应温度控制在 220 ~ 250℃,而为了抑制枞酸型树脂酸的脱氢反应(使去氢枞酸含量符合质量标准),并考虑到安全性等因素,一般将反应压力控制在 10.0 MPa 左右为宜。

1995 年,肖鹏峰等人^[21]进行了松香常压催化加氢的研究,使用自己组装的常压鼓泡氢气循环反应装置,采用钯和非钯催化剂,在氢常压下、反应温度 140 ~ 200℃ 时制备出符合工业要求的氢化松香(枞酸质量分数 < 2%,去氢枞酸质量分数 < 15%),并制备出“蛋壳型”LPH-0517 非贵金属催化剂。但按氢化松香国标 GB/T14020—92 的要求,其所制备的氢化松香只达二级标准,且反应时间太长,并伴随有十分严重的脱氢反应。

1995 年,张运明等人^[22]开发出以松脂液为原料,Pd/C 为催化剂,将松脂液冷却结晶提纯、溶剂(蒎烷)循环使用加氢制二氢或四氢松香的新工艺并通过中试鉴定,所需温度和压力均较低(如制二氢松香时在 3 ~ 6 MPa、130 ~ 170℃ 下反应 1 ~ 1.5 h),还探讨了松脂加氢同时制备氢化松香和高顺反比蒎烷的新方法。

近年来,李前等人^[23]开发出以澄清松脂液或松香溶液为原料,Pd/C 为催化剂,在 10.0 ~ 19.5 MPa 和 150 ~ 270℃ 的条件下,采用连续催化加氢生产四氢松香的新工艺,并在广西苍梧松脂厂建成 1 500 t/a 的工业生产线,产品二氢和四氢松香的质量达到国外同类产品的水平。他们指出,由于现行的氢化松香国家标准(GB/T14020—92)中只规定了紫外分光方法测定的枞酸和去氢枞酸的含量,却没有考虑能更深刻地反映产物化学组成差异的二氢树脂酸和四氢树脂酸的含量标准,因而无法真正代表氢化松香(二氢松香)的质量,已不适应国内生产和产品出口的要求。若将上述国标用之于四氢松香,则无法区分四氢松香和二氢松香,更不能代表四氢松香的质量,因而更不合适。所以,探讨氢化松香中树脂酸组成的准确分析方法,修订氢化松香的国家标准,制定新的《氢化松香》或《高度氢化松香》标准,已成当务之急。

近两年来,段文贵等人^[24]对松香催化加氢反应的动力学作了深入研究,建立了 Raney Ni 上脂松香催化加氢的双曲型本征动力学模型。他们还用自行改进的 DEAE-Sephadex 离子交换色谱和 GC-MS-DS (气相色谱-质谱-计算机联用)技术详细分析了氢化

松香的主要化学组成^[25,26]。最近,阳承利等人^[27]采用均匀设计法探讨了Pd/C催化下松香加氢制备氢化松香的影响因素,得出了最佳工艺条件。

4 结语

影响松香氢化反应的因素有催化剂种类及用量、反应温度、氢气压力、反应时间、搅拌速度和溶剂极性,其中前三者为主要因素。由于松香氢化过程中伴随着脱羧和歧化反应,故选择最佳氢化条件就是要使氢化反应尽可能完全和迅速,而脱羧情况却要减少,还要避免发生歧化反应。所用催化剂既要有高活性又要有高选择性,既要使松香中的不饱和基团迅速地被氢饱和,又要保护羧基不被还原。松香氢化的催化剂可用镍催化剂和贵金属催化剂两大类。国内外常用基于Ni-Al合金的Raney Ni和将Pd负载于活性炭上的Pd/C,两者各有利弊。俄罗斯主要以Ni为基础,而美国和中国主要采用Pd/C^[28]。目前国内外对钯催化松香加氢研究较多,而对非钯催化剂的研究报道很少。

松香催化加氢可用熔融法和溶剂法。熔融法是将松香加热熔融后加氢,而溶剂法是将松香溶解于一定溶剂中加氢,常用溶剂有汽油(或其主组分庚烷)、松节油(循环使用时为氢化松节油)等。采用溶剂法由于降低了物料的黏度,有利于催化剂在物料中的分散与悬浮,有利于反应的进行,并在一定程度上可以降低温度和反应压力^[29]。采用松脂作原料,直接催化加氢,可减少生产环节,改善产品颜色,提高质量和收率,降低成本^[22],是值得深入研究的课题。松香催化加氢的生产工艺可用间歇工艺和连续工艺,主要用连续工艺。今后,对松香催化加氢反应的研究主要是研制具有更高活性和选择性的新型催化剂,进一步降低压力和温度。同时,诸如松香催化加氢的反应机理等也是很有价值的研究课题。

参考文献

- [1] 宋淇谦.我国松香松节油行业前景分析[J].精细与专用化学品,2000(15):3~4,14
- [2] 刘玉春.1995~2000年中国松香的生产、消费和发展趋势[J].林产化工通讯,2001,35(5):31~33
- [3] 黄永平.把松脂加工办成广西大产业[J].广西林业,1998(1):7~8
- [4] Zinkel D F, Russell J. Naval stores, production, chemistry and utilization [M]. New York: Pulp Chemicals Association, 1989. 291~292
- [5] 程芝.天然树脂生产工艺学[M].第2版.北京:中国林业出版社,1996.227~234
- [6] Glasebrook A L, Hoffmann A N, Montgomery J B. Rosin hydrogenation [P]. US, 2776276. 1957-01-01
- [7] Montgomery J B, Hoffmann A N, Glasebrook A L. Catalytic perhydrogenation of rosin[J]. Ind Eng Chem, 1958, 50: 313~316
- [8] Grycz A, Durak M. Hydrogenation of rosin [P]. PL, 46722. 1963-03-25
- [9] Bardyshev I I, Smirnova E B. Hydrogenation of rosin [A]. Sintetich Produkty iz Kanifoli i Skipidara, Akad Nauk Belorussk SSR, Tsentr Nauchn-Issled i Proekt Inst Lesokhim Prom, Tr Vses Nauchn-Tekhn Soveshch, Gorki [C]. 1963. 27~37
- [10] Bardyshev I I, Smirnova E B. Hydrogenation of rosin on a palladium catalyst [J]. Gidroliz i Lesokhim Prom, 1966, 19(4): 4~6
- [11] Bardyshev I I, Smirnova E B. Hydrogenation of pine oleoresin [J]. Khim Pererab Drev, 1966, 29: 10~11
- [12] Smirnova E B, Matyunin N R. Aspects of rosin hydrogenation [J]. Sb Tr, Tsentr Nauchn-Issled Proekt Inst Lesokhim Prom, 1968(3): 4~11
- [13] Mednikov F A, Pasechnik M S, Zhil'nikov V I, et al. Kinetics of the hydrogenation of rosin [J]. Nauch Tr, Leningrad Lesotekh Akad, 1969(6): 46~50
- [14] Savinykh V I, Kushnir S R, Radbil B A, et al. Improvement of the hydrogenation technology of colophony [J]. Gidroliz Lesokhim Prom-st, 1992 (3): 19~20
- [15] 木下降太郎.氢化松香的制造方法[P]. CN, 1093728A. 1994-10-19
- [16] 中国林科院林产化工研究所.氢化松香研制与应用[J].林业科学, 1979, 15(4): 269~275
- [17] 宋淇谦, 陈原勋, 向凤仙, 等.氢化松香的制备和应用[A].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2集) [C].北京:中国林业出版社, 1988. 125~132
- [18] 赵守普, 陈原勋, 宋淇谦, 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
- [19] 金淳, 韩兆琪, 赵守普, 等.株洲林化工厂氢化松香车间设计、试车报告[J].林产化工通讯, 1992, 26(3): 6~9
- [20] 李军, 肖鹏锋, 赖爱萍.氢化松香质量控制研究[J].林产化工通讯, 1993, 27(2): 6~9
- [21] 肖鹏锋, 林立炬, 马如梅.松香常压催化加氢的研究[J].湘潭大学自然科学学报, 1995, 17(3): 53~57
- [22] 张运明, 唐业贤, 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
- [23] 李前, 金淳, 谭海珠, 等.四氢松香生产试车报告[J].林产化工通讯, 2000, 34(3): 3~11
- [24] 段文贵.雷尼镍上松香松节油催化加氢反应的研究[D].南京:南京林业大学化学工程学院, 2001
- [25] 段文贵, 陈小鹏, 王琳琳, 等.氢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
- [26] 段文贵, 陈小鹏, 王琳琳, 等.株洲氢化松香主要化学组成的分析[J].色谱, 2001, 19(1): 78~81
- [27] 阳承利, 陈小鹏, 王琳琳, 等.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
- [28] 陈素文.松香松节油深度加工技术与利用[M].北京:中国林业出版社, 1997. 42
- [29] 金淳.对氢化松香若干问题的讨论[A].中国林学会林化分会学术会议论文集 XIX [C].南京, 1999. 225~234