

稀土固体超强酸催化 α -蒎烯异构化反应

陈慧宗* 周国斌 徐景士

(江西师范大学化学与生物科学学院 南昌 330027)

摘 要 首次研究了稀土固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 的制备及其催化 α -蒎烯的异构化反应, 得出最佳条件。结果表明, 该催化剂对 α -蒎烯的异构化反应具有很高的催化活性和选择性, 主产物为莰烯。用 IR、XRD、SEM 等手段分析了不同焙烧温度的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 的结构和形貌变化。

关键词 稀土固体超强酸 α -蒎烯 异构化

Study on the Rare Earth Solid Superacids $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ Catalyzed α -Pinene Isomerization

Chen Huizong, Zhou Guobin, Xu Jingshi

(Institute of Chemistry and Biological Science, Jiangxi Normal University, NanChang 330027)

Abstract The preparation of the rare earth solid superacid $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ and α -pinene isomerization catalyzed by $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ were studied. The conditions for preparation of $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ and isomerization of α -pinene were optimized. It indicates that the catalyst has fair high catalytic activity and selectivity for α -pinene isomerization and the main product is camphene. The changes of structure and profile of $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ calcinated under different temperature were determined by IR, XRD and SEM.

Key words Rare earth solid superacid, α -Pinene, Isomerization

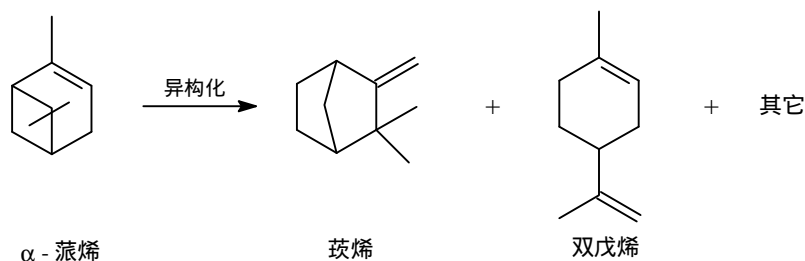
我国是盛产松脂、松节油的国家, 年产松节油 10 万吨左右(其中含 α -蒎烯 90%以上)。目前, 松节油除了作为合成香料、树脂的原料, 在医药上用作扭伤擦剂, 冶金选矿用作浮选油, 纺织工业用作媒染剂外, 其主要用途通常用作溶剂, 附加值不高。为了有效地提高其附加值, 可以采用不同催化剂和反应条件选择性地将 α -蒎烯异构成多种有用的单萜, 其中得到的莰烯可作为合成香料、药物及其它精细化学品的前体, 在工业上有较广泛的应用。

人们曾对 α -蒎烯的异构化反应使用过多种酸性催化剂。但由于 α -蒎烯异构化时骨架变化有多种可能途径, 往往同时产生多种产物。笔者首次将加入稀土金属离子 Nd^{3+} 制备的稀土固体超强酸用于催化 α -蒎烯异构化反应。实验结果表明, 稀土固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 催化剂催化活性高、选择性好, 且制备方便, 不腐蚀反应设备, 无“三废”污染, 是一种具有广泛的工业应用前景的新型催化材料。该项研究是进一步开发和利用我国松节油资源和稀土金属资源, 实现环境友好催化反应的一条重要途径。

陈慧宗 女, 51 岁, 教授, 主要从事有机化学的教学和研究。E-mail: xjs1013@163.com

江西省自然科学基金资助项目(002009)

2001-09-13 收稿, 2001-11-07 修回



1 实验部分

1.1 试剂与测试仪器

α -蒎烯(工业级, 含量 94.81%), 四氯化钛、浓硫酸、氨水、氧化钼均为分析纯。

Shimadzu GC-9A 型气相色谱仪, OV-101 玻璃毛细管柱 30m \times 0.25mm; Shimadzu IR-435 型光谱仪; 日本理光株式会社 D/max111B 型全自动 X 射线衍射仪、CuK α_1 靶、扫描速度 5 $^\circ$ /min, 步宽 0.05 $^\circ$; 日立 S-570 SEM(扫描电镜), 工作电压 20kV。

1.2 催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 固体超强酸的制备

取一定量的四氯化钛溶液快速用 12(wt)% 的稀氨水水解至溶液呈碱性(pH=9), 抽滤沉淀, 并用蒸馏水洗涤沉淀至无氯离子(0.1mol \cdot L $^{-1}$ AgNO $_3$ 检验), 红外烘干后研磨至 100 目的 TiO $_2$ 粉末。将一定量的 Nd $_2$ O $_3$ 溶于一定浓度的硫酸溶液中, 配成相应浓度的 Nd $^{3+}$ 溶液, 再将 TiO $_2$ 浸泡于其中 14h, 然后抽滤、红外烘干, 于指定温度下活化 3h, 置干燥器中备用。

1.3 α -蒎烯的异构化反应

往装有温度计、冷凝管和无水 CaCl $_2$ 干燥管的 50mL 三颈烧瓶中, 加 10.0g α -蒎烯(含量 94.81%), 磁力搅拌, 当瓶内温度达到指定温度后, 一次加入定量催化剂, 开始计时, 反应每隔 1h 取 1mL 样品, 离心分离催化剂, 依次用 Na $_2$ CO $_3$ 溶液和饱和食盐水洗涤样品至中性, 用无水 MgSO $_4$ 干燥后, 气相色谱分析测定其组成。

2 结果与讨论

2.1 稀土离子 Nd $^{3+}$ 浓度对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 催化性能的影响

选用一系列 Nd $^{3+}$ 浓度, 制成不同 Nd $^{3+}$ 浓度的固体超强酸, 焙烧温度 500 $^\circ$ C, 用其催化 α -蒎烯异构化反应。结果见表 1。

表 1 Nd $^{3+}$ 浓度对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 催化性能的影响

Tab.1 Effect of concentration of Nd $^{3+}$ on catalytic property of $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$

Nd $^{3+}$ 的浓度 /mol \cdot L $^{-1}$	0.08	0.09	0.10	0.11	0.12
α -蒎烯 GC/%	74.33	67.05	6.17	7.95	8.29
蒎烯 GC/%	12.63	17.22	56.64	49.36	42.33
双戊烯 GC/%	5.73	8.53	21.46	18.53	11.59

CH $_2$ SO $_4$ =3.0mol \cdot L $^{-1}$, 反应时间 3h, 反应温度 130 $^\circ$ C, $m_{\text{催化剂}}$ =200mg, 焙烧温度 500 $^\circ$ C

由表 1 可知, 当 $C_{\text{Nd}^{3+}} < 0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 催化剂活性随稀土离子浓度的增加而相应提高; 当 $C_{\text{Nd}^{3+}} = 0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 催化剂催化活性最高, 选择性最好; 当 $C_{\text{Nd}^{3+}} > 0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 催化活性又有

所下降。因此, 本实验 $C_{\text{Nd}^{3+}}=0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 为宜。

2.2 硫酸浓度对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 催化性能的影响

制备不同 H_2SO_4 浓度的固体超强酸催化剂, 并考察它们对 α -蒎烯异构化反应的影响, 结果见表 2。

表 2 硫酸浓度对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 催化性能的影响

Tab.2 Effect of concentration of H_2SO_4 on catalytic property of $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$

H_2SO_4 的浓度/ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5
α -蒎烯 GC/%	78.60	63.25	61.85	57.86	28.75	6.17	80.43
蒎烯 GC/%	11.38	19.74	21.47	21.47	24.73	56.64	10.20
双戊烯 GC/%	4.72	9.14	10.06	10.32	18.98	21.46	4.05

$C_{\text{Nd}^{3+}}=0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应时间 3h, 反应温度 130°C , $m_{\text{催化剂}}=200\text{mg}$ 焙烧温度 500°C

由表 2 可见, 硫酸浓度较高或较低时, 催化活性均不高, H_2SO_4 浓度以 $3.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 为佳, 这是由于 H_2SO_4 浓度过低时, 催化剂表面酸中心数目少, 催化反应的活性不高; 而 H_2SO_4 浓度过高时, 则表面金属氧化物微粒会溶解形成硫酸盐降低催化剂的酸性, 故活性降低^[1]。

2.3 焙烧温度对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 催化性能的影响

将 H_2SO_4 处理好的半成品用红外灯干燥, 然后分别于马福炉中在不同温度下焙烧 3h, 制成焙烧温度不同的一系列催化剂, 考察焙烧温度对催化性能的影响, 结果见表 3。

表 3 焙烧温度对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 催化性能的影响

Tab.3 Effect of calcination temperature on catalytic property of $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$

焙烧温度/ $^\circ\text{C}$	300	400	500	600	700
α -蒎烯 GC/%	30.86	3.11	6.17	90.88	90.14
蒎烯 GC/%	36.79	52.12	56.64	3.69	3.29
双戊烯 GC/%	13.81	13.51	21.46	0.70	0.26

$\text{CH}_3\text{SO}_4=3.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_{\text{Nd}^{3+}}=0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应时间 3h, 反应温度 130°C , $m_{\text{催化剂}}=200\text{mg}$

由表 3 可见, 焙烧温度对催化剂催化性能产生很大的影响, 当焙烧温度为 500°C 时催化剂催化活性较高, 选择性好, 这主要是在制备 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体超强酸过程中, 焙烧温度对酸中心的形成, 强度分布等重要性质将产生影响。催化剂表面的硫酸根以桥式二配位的方式与氧化钛结合, 这种桥式二配位的硫酸根在红外光谱中, $1040\sim 1080\text{cm}^{-1}$, $1130\sim 1150\text{cm}^{-1}$ 、 $1200\sim 1280\text{cm}^{-1}$ 有特征吸收峰^[2]。从制备的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 型催化剂的红外谱图(图 1)可见在 960cm^{-1} 、 1050cm^{-1} 、 1130cm^{-1} 、 1200cm^{-1} 有明显的吸收峰。随着焙烧温度升高, 表面羟基越易脱水, 产生的活性中心越多, 催化剂的活性越高, 但焙烧温度超过 500°C , 硫酸根开始分解^[3]。硫酸根特征吸收峰强度减小, 到 700°C 时硫酸根已几乎完全分

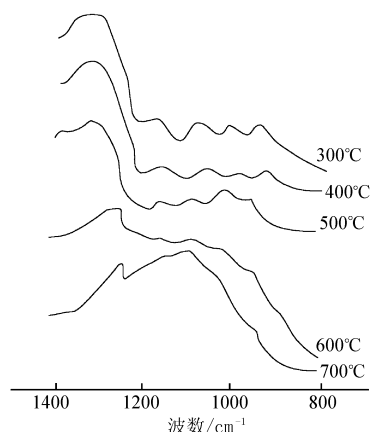


图 1 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 的红外谱图

Fig.1 IR spectrum of $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$

解。

2.4 催化剂用量对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 催化性能的影响

考察不同用量的催化剂对催化性能的影响, 结果见表 4。

表 4 催化剂用量对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 催化性能的影响

Tab.4 Effect of amount of catalyst on catalytic property of $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$

催化剂用量/mg	100	200	300	400	500
α -蒎烯 GC/%	83.38	6.17	7.68	8.85	9.36
蒎烯 GC/%	7.80	56.64	50.43	50.19	45.15
双戊烯 GC/%	3.02	21.46	23.11	12.03	7.09

$\text{CH}_3\text{SO}_4=3.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{CNd}^{3+}=0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应时间 3h, 反应温度 130°C , 焙烧温度 500°C

从表 4 实验数据可知, 当原料投料不变, 反应 3h, 催化剂用量为 200mg 较好; 若再增加用量, 产物中蒎烯的含量开始有所下降, 可见, 催化剂用量为原料的 2% 为宜。

2.5 反应时间对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 催化性能的影响

α -蒎烯异构化反应时间不仅涉及能耗, 同时对 α -蒎烯转化率及蒎烯得率, 都有较大的影响, 而达到一定转化率所需的反应时间是衡量催化效率的一项重要指标, 为此考察了反应时间对催化性能的影响, 结果如图 2。

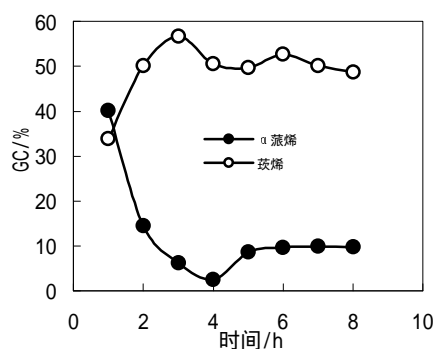


图 2 反应时间对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 催化性能影响

Fig.2 Effect of reaction time on catalytic activity of $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$

从图 2 可见, 当反应时间为 3h 时蒎烯的含量最高, 催化剂催化活性和选择性最强, 故本实验条件下反应时间 3h 为宜。

2.6 反应温度对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 催化性能的影响

从表 5 可以看出当反应温度升至 130°C 时, 产物中蒎烯含量最高, 继续升高温度蒎烯含量开始有所下降, 这可能是由于温度过高时副产物增多, 因此, 本反应温度应控制在 130°C 为宜。

表 5 反应温度对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 催化性能的影响

Tab.5 Effect of reaction temperature on catalytic property of $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$

反应温度 $T/^\circ\text{C}$	110	120	130	140	150
α -蒎烯 GC/%	86.59	81.31	6.17	32.03	16.38
蒎烯 GC/%	5.14	8.04	56.64	35.14	43.39
双戊烯 GC/%	1.61	3.23	21.46	18.19	21.80

$\text{CH}_3\text{SO}_4=3.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{CNd}^{3+}=0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应时间 3h, 焙烧温度 500°C , $m_{\text{催化剂}}=200\text{mg}$

2.7 催化剂的形貌变化

固体超强酸催化剂的形貌可用 SEM 和 XRD 对其进行研究^[4], 从 300°C 、 500°C 、 700°C 焙烧的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 样品的扫描电镜照片(图 3)可见, 300°C 样品开始有颗粒晶体出现, 500°C

样品已转变为轮廓清晰的较均匀的小颗粒晶体, 700°C 样品形成了大晶体, 并出现了烧结成块现象。

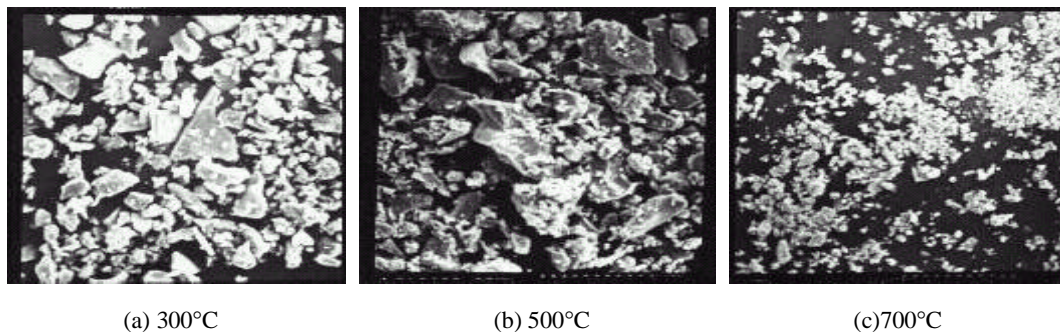


图3 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 的 SEM 图
Fig.3 SEM graphs of $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$

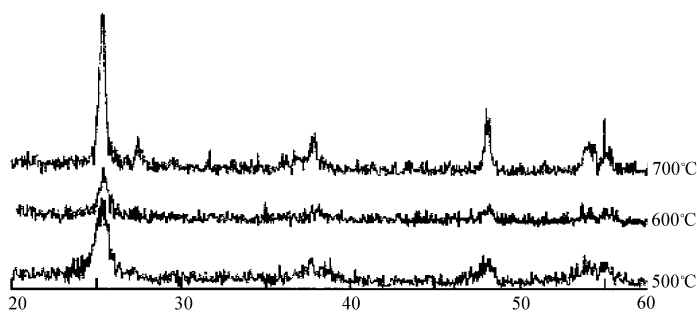


图4 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 的 XRD 图
Fig.4 XRD patterns of $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$

经 500°C、600°C、700°C 焙烧的催化剂的 X 射线衍射图谱见图 4, 焙烧温度为 500°C 时, 图谱上出现了很强的锐钛矿型衍射峰; 温度达到 600°C 时, 对应的锐钛矿型衍射峰强度减弱, 继续升温至 700°C, 除了锐钛矿型衍射峰外, 出现了较弱的金红石型衍射峰。以上三个主要衍射峰相比较, 500°C 样品的峰最宽、最强。

参考文献

- [1] 华力琦, 周 力, 吴肖群 等. 石油化工, 1997, 26(8):553~560.
- [2] Yamaguchi T, Jin T, Tanabe K. J. Phys. Chem., 1986, 90 (14):3148~3151.
- [3] Hino M, Arata K. Chem. Lett., 1979, 89(5):477~479.
- [4] 张 黎, 王 琳, 陈建民. 高等学校化学学报, 2000, 21(1):116~119.