

活性炭负载磷钨酸催化 α -蒎烯的异构化反应*



张 敏¹, 尹笃林²

(1. 零陵师范高等专科学校 有机催化合成研究室, 湖南 永州 425000;
2. 湖南师范大学 精细有机催化合成研究所, 湖南 长沙 410081)

ZHANG M

摘 要: 研究了磷钨酸、活性炭负载磷钨酸催化 α -蒎烯的异构化反应, 考察了反应条件对 α -蒎烯转化率和产物选择性的影响。结果表明: 活性炭负载磷钨酸催化 α -蒎烯的异构化反应具有反应温度低、催化活性高、蒎烯和 烯选择性高等优点, 将磷钨酸负载于活性炭载体上以后, 其催化活性和稳定性增大, 并可重复使用。

关键词: α -蒎烯; 磷钨酸; 活性炭

中图分类号: TQ 426. 65; TQ 424. 1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2417(2001) 03-0011-05

α -蒎烯是松节油的主要成分, 因具有特殊的双环双键结构而有较大的反应活性, 其异构化反应后的产物, 又因用途广泛及反应的复杂性, 在应用与理论研究上引起了化学工作者广泛的注意和深入研究^[12]。研究 α -蒎烯的异构化反应, 对松节油的综合利用具有重要的理论和经济意义。

杂多酸作为一类新型的催化材料, 以其超强的酸性, “假液相”行为等优点, 在烃类的异构化反应中表现出高的催化活性^[34]。本文研究了磷钨酸、活性炭负载磷钨酸对 α -蒎烯异构化反应的催化性能, 为新型的蒎烯异构化催化剂的研制提供有益的参考。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

α -蒎烯系从工业松节油经减压精馏而得, 经气相色谱分析, 其组成为 α -蒎烯 95. 4%, 蒎烯 1. 9%, β -蒎烯 2. 1%, 其它组分 0. 6%。溶剂苯、四氯化碳、环己烷、三氯甲烷、1, 4-二氧六环、乙酸乙酯、丙酮、四氢呋喃均为分析纯试剂, 使用前均经 4A 分子筛脱水处理。活性炭经水洗烘干至恒重后备用, 磷钨酸为化学纯试剂。

1.2 催化剂的制备

活性炭负载磷钨酸催化剂(简称 HPW/C, HPW 为磷钨酸)的制备是将一定量经过预处

* 收稿日期: 2001- 03- 20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29572042); 湖南省教育厅资助项目(00C008)

作者简介: 张 敏(1956-), 女, 湖南醴陵人, 副教授, 主要从事有机催化合成研究工作。

理的活性炭加入到一定浓度的磷钨酸水溶液中,加热回流数小时后抽滤,水洗至中性,抽干后在 105~120 °C 下干燥数小时,放入干燥器中备用。通过控制磷钨酸溶液的浓度和回流时间制备了不同负载量的催化剂。

1.3 α -蒎烯的异构化反应

异构化反应在配有磁力搅拌器、温度计和回流冷凝管的 100 mL 圆底烧瓶中进行,加入一定量催化剂,10 mL 松节油和 20 mL 溶剂,油浴控温加热,反应在预先恒定的温度下进行,反应过程中定时取样,离心分离,用气相色谱分析。

1.4 产物分析

气相色谱分析在 SP-502 型气相色谱仪上进行,氢火焰检测,使用 SE₅₄(0.25 mm × 30 m) 毛细管柱,柱温 393 K,汽化室温度 473 K,反应产物的组分用标样并经 GG-9A-KYKY1000A 色-质联用仪定性,由于产物都为单萜烯异构体,用 SSG-962 色谱数据处理机按面积归一化法进行定量分析。

2 结果与讨论

2.1 不同负载量的催化剂对 α -蒎烯异构化反应的影响

表 1 不同负载量的催化剂对 α -蒎烯异构化反应的影响

Table 1 Effect of the amount of loaded phosphotungstic acid on isomerization of α -pinene

负载量 (%) loaded amount	转化率 (%) conversion	主要产物的选择性 selectivity of the main products (%)				
		蒎烯 camphene	α -松油烯 α -terpinene	烯 limonene	对异丙基甲苯 <i>p</i> -isopropyltoluene	异松油烯 terpinolene
8.8	32.6	42.5	5.1	33.5	2.8	10.5
15.2	36.8	42.3	5.8	33.2	3.0	10.7
18.1	38.5	42.2	6.7	32.9	3.2	10.7
20.1	39.4	41.7	6.9	32.0	3.2	10.9
25.4	41.5	42.0	7.2	31.9	3.3	11.2
27.7	41.6	42.3	7.3	32.0	3.4	11.3

反应温度: 318 K; 反应时间: 4 h; 溶剂: 苯; 催化剂用量: 0.3 g; 松节油用量 10 mL。

从表 1 可知,不同负载量的 HPW/C 催化剂都可以催化 α -蒎烯的异构化反应,随着活性炭上磷钨酸负载量的增加, α -蒎烯的转化率提高,说明催化剂中磷钨酸的含量增加,催化活性提高;负载量从 8.8% 上升到 25.4% 时,转化率增加 1.3 倍,再增加负载量,转化率基本不变。

2.2 温度对 α -蒎烯异构化反应的影响

在 10 mL 松节油中,分别采用 0.4 g HPW 和 0.3 g HPW/C(负载量 25.4%) 为催化剂,以苯作溶剂,反应 4 h,考察温度对 α -蒎烯异构化反应的影响,结果见表 2。

从表 2 可知,在 353 K 下反应 4 h, α -蒎烯接近完全转化,催化剂 HPW/C 的用量为 HPW 用量的 3/4,而 HPW/C 的负载量仅为 25.4%,如果按相同质量的活性组分 HPW 来进行比较,则 HPW 负载于活性炭载体后,活性提高了 5 倍多。这是因为 HPW 负载在活性炭上以后,虽然酸强度下降,但比表面积提高,HPW 表面的活性部位增加,使 HPW 活性组分得到了充分利用,催化活性大大提高。作者曾用 0.4 g 活性炭在 353 K 下催化 α -蒎烯的异构化反应,反应 4 h,气相色谱分析无异构化反应发生,说明活性组分来自 HPW,载体并未起催化作

用。另一方面,随着反应温度升高,反应速率加快, α -蒎烯的转化率迅速提高。从 293 K 到 353 K,温度只上升了 60 K,转化率却增加了 1424 倍。同时,随着温度的升高,蒎烯的选择性降低, α -松油烯、对异丙基甲苯的选择性增大,异松油烯的选择性变化不大,烯的选择性先增高后下降,经过一极大值。说明低温有利于蒎烯的生成,高温有利于 α -松油烯、对异丙基甲苯和异松油烯的生成,因此,可通过调控温度得到不同的异构化产物。

2.3 反应时间对 α -蒎烯异构化反应的影响

在 10 mL 松节油中,分别采用 0.4 g HPW 和 0.3 g HPW/C(负载量 25.4%) 为催化剂,加入苯为溶剂,在 353 K 下考察反应时间对异构化反应的影响,结果见表 2。

表 2 反应温度和反应时间对 α -蒎烯异构化反应的影响

Table 2 Effects of reaction temperature and time on the isomerization of α -pinene

项目 items	催化剂 catalysts	转化率(%) convn.	主要产物的选择性 selectivity of the main products (%)				
			蒎烯 camphene	α -松油烯 α -terpinene	烯 limonene	对异丙基甲苯 <i>p</i> -isopropyltoluene	异松油烯 terpinolene
温度 temp. (K)							
293	HPW	6.81	80.9	0	12.8	0	3.7
293	HPW/C	4.1	87.3	0	4.8	0	0
313	HPW	30.3	35.5	15.9	30.7	4.5	12.3
313	HPW/C	29.8	42.8	7.8	34.2	3.2	10.1
333	HPW	62.2	31.6	20.2	30.7	5.1	12.4
333	HPW/C	52.8	39.9	9.6	32.8	3.3	10
353	HPW	98.9	30.0	28.4	16.4	7.1	12.9
353	HPW/C	98.8	38.5	15.6	20.9	5.5	14.9
时间 time(h)							
1	HPW	50.8	30.7	24.4	27.4	5.7	12.0
1	HPW/C	48.9	35.8	9.1	32.6	3.5	11.9
2	HPW	76.1	31.0	25.9	21.7	6.3	12.4
2	HPW/C	72.3	35.9	9.7	30.3	3.5	11.9
3	HPW	95.8	30.5	26.7	17.8	6.7	12.7
3	HPW/C	94.6	36.3	11.8	26.3	4.1	12.8
4	HPW	98.9	30.3	28.4	16.4	7.1	12.9
4	HPW/C	98.8	36.4	15.6	17.8	5.5	14.9

从表 2 可知,随反应时间的延长,2 种催化剂都使 α -蒎烯的转化率增加。反应初期(0~2 h 内),转化率增加较快,随着反应时间的延长,转化率增加幅度逐渐减慢,原因是 α -蒎烯的浓度降低所致。随着反应时间的延长,蒎烯的选择性基本不变,烯的选择性逐渐降低,而 α -松油烯、对异丙基甲苯、异松油烯的选择性逐渐增加。

2.4 溶剂对 α -蒎烯异构化反应的影响

在 10 mL 松节油中,分别采用 0.4 g HPW 和 0.3 g HPW/C(负载量 25.4%) 为催化剂,在 333 K 下,反应 4 h,考察不同溶剂对 α -蒎烯异构化反应的影响,结果见表 3。

从表 3 可知, α -蒎烯在 HPW 和 HPW/C 催化下进行异构化反应,其溶剂效应十分显著。无溶剂时,反应速率较慢。除 1,4-二氧六环和四氢呋喃外,随着溶剂极性的增强,HPW 和 HPW/C 的催化活性增大, α -蒎烯的转化率升高。因为 α -蒎烯的异构化反应是质子酸催化反应^[2],通过正碳离子中间体发生作用。极性强的溶剂,有利于质子游离和正碳离子中间体形成,异构化反应易发生。但用 1,4-二氧六环和四氢呋喃作溶剂时转化率较低,这是因为

α -蒎烯不溶于 1,4-二氧六环和四氢呋喃,体系分为二相所致;另一方面,溶剂对各产物的选择性影响也很大,不同溶剂中各产物有不同的选择性。

表 3 溶剂对 α -蒎烯异构化反应的影响

Table 3 Effect of solvents on the isomerization of α -pinene

溶剂 solvents	催化剂 catalysts	转化率(%) convn.	主要产物的选择性 selectivity of the main products (%)				
			苈烯 camphene	α -松油烯 α -terpinene	烯 limonene	对异丙基甲苯 <i>p</i> -isopropyltoluene	异松油烯 terpinolene
四氯化碳	HPW	30.1	36.3	14.3	33.9	4.3	11.1
tetrachloro-methane	HPW/C	27.6	51.4	6.0	29.5	2.5	8.2
环己烷	HPW	11.4	43.5	14.1	32.0	0	9.4
cyclohexane	HPW/C	11.5	43.7	12.1	36.3	0	7.4
苯	HPW	62.2	31.6	20.2	30.7	5.1	12.4
benzene	HPW/C	52.8	39.8	9.8	32.2	3.3	11.6
三氯甲烷	HPW	89.3	30.5	25.2	20.9	6.3	12.7
trichloro-methane	HPW/C	89.2	39.6	10.7	31.5	4.0	11.8
1,4-二氧六环	HPW	3.1	6.2	28.3	30.0	0	0
1,4-dioxane	HPW/C	2.4	3.4	11.3	5.4	0	0
乙酸乙酯	HPW	49.2	37.7	12.6	30.2	4.5	12.8
ethylacetate	HPW/C	48.3	31.9	12.6	32.3	6.7	16.3
丙酮	HPW	57.7	14.0	13.5	28.0	9.2	27.4
acetone	HPW/C	46.6	15.3	13.3	31.5	9.5	27.5
四氢呋喃	HPW	15.1	20.4	7.9	50.3	0	17.2
tetrahydrofuran	HPW/C	10.5	26.5	12.2	40.8	0	17.3
无溶剂	HPW	19.7	50.0	4.8	30.7	2.5	7.7
no solvent	HPW/C	14.6	47.4	6.6	37.4	2.9	8.0

2.5 HPW 和 HPW/C 重复使用的催化反应结果

在控温 353 K, 分别采用 0.4 g HPW 和 0.3 g HPW/C, 加入苯和 10 mL α -蒎烯, 反应 4 h, 在催化剂不经处理的条件下, 考察其重复使用的情况, 结果见表 4。

从表 4 可知, HPW 和 HPW/C 催化剂初次使用时都具有较高的活性。HPW 使用 10 次还有很高的活性, 且第 2 次至第 5 次的催化活性还要高于第 1 次, 可能是所使用的 HPW 为市售的未经任何处理的磷钨酸, 经过第 1 次使用后, 催化剂被活化, 使催化剂活性增高。催化剂经 7 次使用才开始略有下降, 说明 HPW 催化剂的稳定性很高。随着反应的进行, HPW 有少部分溶于反应物中流失(实验中取出溶液离心后

表 4 HPW 和 HPW/C 重复使用的催化反应结果

Table 4 The isomerization conversion of α -pinene over reusing HPW and HPW/C catalysts

使用次数 repeated times	转化率 conversion (%)	
	HPW	HPW/C
1	98.9	98.8
3	99.3	92.2
5	99.9	90.1
7	98.0	88.3
9	98.0	88.6
10	97.9	86.1
12	98.1	86.6

发现有极少量 HPW 粘附在离心管壁上) 而使催化剂量减少; 同时, 实验中还发现 HPW 最初是浅黄色颗粒状的, 反应后变为棕黄色, 且大部分催化剂粘附在瓶壁上, 即存在结焦和“挂壁”现象而使催化活性下降。HPW/C 催化剂第 2、3 次使用时, 转化率下降较多, 以后逐渐趋向平缓, 说明 HPW/C 在反应过程中有部分 HPW 从活性炭上溶脱下来, 开始时溶脱比较多, 故催化活性降低较多; 随着反应次数增多, 溶脱逐渐减少, 转化率逐渐趋向恒定, 说明 HPW/

C 催化剂有较高的稳定性,固载是解决 HPW“挂壁”现象的有效方法。

3 结论

3.1 HPW, HPW/C 催化剂都能在较低温度下催化 α -蒎烯的异构化反应, HPW 负载于活性炭上之后,催化活性提高,其催化活性随负载量增加而增大。

3.2 反应温度对 α -蒎烯的异构化反应影响很大,升高温度反应速率加快,转化率提高,但主要产物蒎烯和 烯的选择性有所下降。延长反应时间,转化率提高, 烯的选择性下降, α -松油烯和对异丙基甲苯的选择性增加,其余基本不变。

3.3 HPW, HPW/C 催化 α -蒎烯异构化反应的溶剂化效应十分显著。无溶剂时,催化活性很低;溶剂的极性增强,催化剂的催化活性增大。但 HPW, HPW/C 在四氢呋喃和 1,4-二氧六环作溶剂的体系中催化活性低,其原因是 α -蒎烯不溶于四氢呋喃和 1,4-二氧六环,体系分为二相所致。

参考文献:

- [1] 谭志新,余金权,肖树德,等. $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ 催化 α -蒎烯异构化反应研究[J]. 林产化学与工业, 1994, 14(2): 4-5.
- [2] 袁先友,尹笃林,李谦和. 八面沸石在精细有机合成中催化作用 IX. 脱铝超稳 Y 沸石催化 α -蒎烯的异构化反应[J]. 分子催化, 1996, 10(6): 435.
- [3] MIZUNO N, MISONO M. Heterogeneous catalysis [J]. Chem. Rev., 1998, 98: 199-217.
- [4] NA K, OKUHARA T, MISONO M. Skeletal isomerization of n-butane catalyzed by an acidic cesium salt of 12-tungstophosphoric acid [J]. Chem. Lett., 1993, (7): 1141-1144.

ISOMERIZATION OF α -PINENE CATALYZED BY PHOSPHOTUNGSTIC ACID SUPPORTED ON ACTIVATED CARBON

ZHANG Min¹, YIN Dixin²

(1. Organic Catalysis and Synthesis Research Office, Lingling Teachers' College, Yongzhou 425000, China; 2. Institute of Fine Catalysis and Synthesis, Hunan Normal University, Changsha 410081, China)

Abstract: Isomerization of α -pinene was studied over phosphotungstic acid and activated carbon-supported phosphotungstic acid catalysts. Influences of the reaction condition on conversion and selectivity of products were investigated. The experimental results show that solvents and temperature have obvious influence on activity of the catalyst and that HPW catalyst has both high catalytic activity and selectivity even at lower temperature to produce the expected camphene and limonene isomers. After being supported on activated carbon, the catalytic activity and stability of phosphotungstic acid have been improved greatly and the catalyst can be reused.

Key words: α -pinene; phosphotungstic acid; activated carbon