

超临界二氧化碳下 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-MCM-41}$ 催化 α -蒎烯水合反应研究



LI Lu

李 露¹, 于世涛^{1*}, 刘福胜¹, 解从霞²

(1. 青岛科技大学化工学院, 山东 青岛 266042;

2. 青岛科技大学化学与分子工程学院, 山东 青岛 266042)

摘 要: 在超临界二氧化碳流体下, 用 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-MCM-41}$ 中孔分子筛作催化剂催化 α -蒎烯水合反应。 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-MCM-41}$ 在超临界 CO_2 下比常规条件下显示出对松油醇更高的选择性, 并保持了在常规条件下的高催化活性。考察了在超临界 CO_2 条件下, 不同反应条件对反应的影响, 得到了较佳的工艺条件, 即: 氯乙酸、松节油及水的物质的量之比为 1:1:3, 催化剂用量为松节油质量的 7.5%, Si/Zr 物质的量之比 1:0.05, 60 °C 反应 8 h。在此条件下, 松节油的转化率达 94%, 对松油醇的选择性达 88%。

关键词: 超临界 CO_2 ; 水合反应; 松节油; 酸催化

中图分类号: TQ351.472

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2007)S0-0094-05

Hydration of α -Pinene Catalyzed by $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-MCM-41}$ in Supercritical Carbon Dioxide

LI Lu¹, YU Shi-tao¹, LIU Fu-sheng¹, XIE Cong-xia²

(1. College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China;

2. College of Chemistry and Molecular Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The hydration of α -pinene to α -terpineol was studied using $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-MCM-41}$ mesoporous molecular sieves as catalyst in supercritical carbon dioxide (SCCD) for the first time. The reaction results showed that $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-MCM-41}$ was of better selectivity to the α -terpineol in SCCD than in conventional conditions, and was of similar catalytic activity in SCCD as in conventional conditions. The effects of preparing conditions of catalysts and the reaction conditions on the reaction results in SCCD were examined and the optimum conditions were obtained as follows: mass ratio of chloroacetic acid: turpentine: water 1:1:3, dosage of catalyst 7.5% of turpentine (mass), mass ratio of Si/Zr 1:0.05, reaction temperature 60 °C of 8h. Under the optimum conditions, the conversion of pinene is 94%, and the selectivity to terpineol can reach 88%.

Key words: supercritical carbon dioxide; hydration reaction; turpentine; acid catalysis

从松脂中得到的可再生的天然原料 α -蒎烯经酸催化水合, 主要生成 α -松油醇。 α -松油醇广泛地用于制药^[1]、香料^[2]及清洁工业^[3]。在作者以前的研究中, 采用稀硫酸浸渍 Zr-MCM-41 中孔分子筛制得酸性催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-MCM-41}$, 将其用于催化 α -蒎烯水合, α -蒎烯的转化率可达 95%, 但对松油醇的选择性仅为 57%。为了提高对松油醇的选择性, 作者加入溶剂, 以改变反应体系的相态, α -蒎烯水合反应的溶剂化效应较为显著, 适合的溶剂会使水合反应的选择性增加。从绿色环保的角度出发, 作者采用超临界 CO_2 作为溶剂, 具有无毒、不易燃、易于回收、环境友好等特点, 已经被用于替代传统有毒的有机溶剂。从熵的角度来考虑, 超临界流体具有特殊的功能, 当使用其为反应介质时, 可以通过超临界点附近温度和压力的微小变化, 使其具有与气体接近的黏度和扩散系数, 因而决定了超临界流体具有很

收稿日期: 2007-06-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30070608, 30371137); 青岛科技大学博士启动基金资助项目(无编号)

作者简介: 李 露(1976-), 女, 辽宁营口人, 博士, 主要从事精细化工及林产化工方面的研究

* 通讯作者: 于世涛, 教授, 博士生导师, 主要从事催化、精细化工及林产化工方面的研究; E-mail: yushitaoqust@126.com。

高的溶解能力和良好的流动、传递性能,从而达到调控反应速率和选择性的目的。而且超临界 CO_2 和 α -蒎烯具有很好的互溶性,尤其在临界点附近溶解度可达 80%^[4-5],同时超临界 CO_2 与水也具有很好的亲和力。本研究考察了在超临界 CO_2 下 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-MCM-41}$ 催化 α -蒎烯水合的催化活性, α -蒎烯的转化率仍在 90% 以上,对松油醇的选择性提高到 88%,这为解决固体酸催化 α -蒎烯水合选择性低的问题提供了一条好的途径。

1 实验

1.1 原料

硅酸钠(Na_2SiO_3)、硫酸锆($\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAMBr)、盐酸(HCl , 36.5%)、氯乙酸(ClCH_2COOH)、 α -蒎烯($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$),以上均为化学纯;硫酸(H_2SO_4)98%,分析纯;硅溶胶(质量分数 30%,密度 1.17 g/cm^3)。

1.2 仪器

上海精密科学仪器有限公司 GC-122 型气相色谱仪,SE-30($30 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm} \times 0.5 \mu\text{m}$)毛细管柱,氢离子火焰检测器,WSC 色谱工作站,程序升温:起始柱温 $60 \text{ }^\circ\text{C}$,保持 2 min,终止温度 $150 \text{ }^\circ\text{C}$,保持 9 min,升温速率 $4 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,汽化室温度 $240 \text{ }^\circ\text{C}$, N_2 为载气,进样量 $0.2 \mu\text{L}$ 。

1.3 催化剂的制备

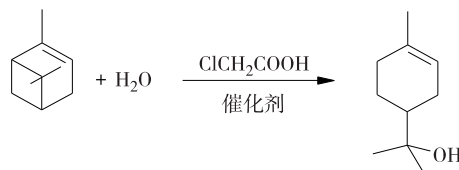
采用水热合成法制得 Zr-MCM-41,所使用的原料配比(物质的量比)为: $n(\text{Zr}(\text{SO}_4)_2):n(\text{SiO}_2):n(\text{Na}_2\text{O}):n(\text{CTAMBr}):n(\text{H}_2\text{O})$ 为 $0.05:1:0.67:0.2:102$,参考文献[6]。合成步骤如下:1)将 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ 水溶液加入 CTAMBr 水溶液中得到 A;2)将 Na_2SiO_3 和硅溶胶水溶液加入 A 中;3)在剧烈搅拌下,用 1 mol/L HCl 调 pH 值 8.5;4)常温下搅拌 3 h;5)将混合物移入聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应器中,密封,在烘箱中于 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 晶化 24 h;6)晶化结束后,将结晶固体产物与母液分离,用去离子水洗涤至中性;7)在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 12 h,得到 Zr-MCM-41 中孔分子筛原粉,最后,在马弗炉中 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 2 h, $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 6 h,得到 Zr-MCM-41 中孔分子筛成品。

用 0.25 mol/L H_2SO_4 浸泡焙烧后的 Zr-MCM-41 中孔分子筛约 30 min,过滤,于 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 12 h, $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 3 h,得 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-MCM-41}$ 。

1.4 α -蒎烯水合反应

在带有磁力搅拌器、回流冷凝管及温度计的 250 mL 三口烧瓶内,加入松节油 0.3 mol、氯乙酸 0.3 mol、水 0.9 mol 和催化剂 3 g,在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 8 h。冷却后,过滤出催化剂,用饱和碳酸钠溶液中和,静置分层,将有机层水洗至中性,用无水硫酸镁干燥得澄清液。用气相色谱测定反应物组成。

在高压釜内按一定比例加入松节油 0.3 mol、水 0.9 mol、氯乙酸 0.3 mol 和催化剂 3 g,将釜装好拧紧,放入冰箱内冷冻一段时间后,向釜内充一定质量的二氧化碳气体。加热,当升到一定温度,恒温反应一定时间。反应结束后等釜温降到 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下时,放出釜内气体,打开高压釜,过滤出催化剂,用饱和碳酸钠溶液中和,静置分层,将有机层水洗至中性,用无水硫酸镁干燥得澄清液。采用 GC-122 型气相色谱检测 α -蒎烯水合反应结果,反应方程式如右式。



2 结果与讨论

2.1 催化剂种类对反应结果的影响

在催化剂 0.1 g、松节油 1.36 g、水 0.54 g、氯乙酸 0.95 g、超临界 CO_2 (9.0 ± 0.2) MPa ($60 \text{ }^\circ\text{C}$, 8 h) 和常规 ($60 \text{ }^\circ\text{C}$, 8 h) 条件下,催化剂种类对反应的影响见表 1,其中 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-MCM-41}$ 催化水合反应气相色谱图见图 1。

表1 催化剂种类对反应的影响

Table 1 Catalytic activity of different solid catalysts in different reaction condition

%

催化剂 catalysts	超临界 CO ₂ SCCD		常规条件 common	
	α -蒎烯的转化率 conversion of α -pinene	松油醇的选择性 selectivity to terpineol	α -蒎烯的转化率 conversion of α -pinene	松油醇的选择性 selectivity to terpineol
HY	55	57	48	51
HZSM-5	56	58	57	52
Si-MCM-41	58	74	52	68
Zr-MCM-41	68	56	69	41
SO ₄ ²⁻ /Si-MCM-41	81	53	73	47
SO ₄ ²⁻ /Zr-MCM-41	94	88	95	58

由表1可知,在超临界 CO₂ 条件下,固体催化剂的活性并没有很大的变化,但对松油醇的选择性都有一定的提高。超临界 CO₂ 的存在增加了水合反应的选择性,这可能是由于超临界 CO₂ 在与酸中心作用时调变了酸中心的性质和促进了反应物的相溶和传递,更有利于松油醇的生成,使选择性增加。因为 α -蒎烯的转化是经由碳正离子中间体历程,且碳正离子的形成是整个反应的速率决定步骤,超临界 CO₂ 对极性分子有较强的亲和力,对碳正离子的溶剂化作用增强,碳正离子的稳定性增加,使反应有利于向生成松油醇的方向进行。在所用固体催化剂中 SO₄²⁻/Zr-MCM-41 的催化活性及对松油醇的选择性最好,这可能是中孔分子筛大的比表面积、均匀的孔径分布、开阔的孔道结构^[7],有利于 SO₄²⁻ 的分散,增加了催化剂表面有效的活性中心,使其在催化 α -蒎烯水合反应中表现出良好的催化活性,同时也是因为它大的孔径且一维分布的孔道结构,才会对像松油醇这样的分子空间障碍较大化合物具有较好的选择性。鉴于 SO₄²⁻/Zr-MCM-41 在超临界 CO₂ 条件下催化 α -蒎烯水合反应显示出较好的催化活性,下面考察 Si/Zr 物质的量之比对 SO₄²⁻/Zr-MCM-41 催化活性的影响。

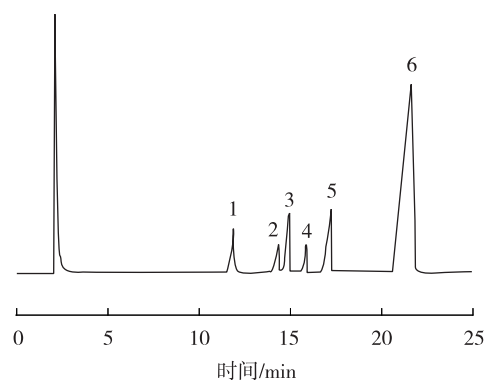
2.2 Si/Zr 物质的量之比对 SO₄²⁻/Zr-MCM-41 催化活性的影响

在超临界条件下(催化剂 0.1 g、松节油 1.36 g、水 0.54 g、氯乙酸 0.95 g、CO₂ (9.0 ± 0.2) MPa, 60 °C, 8 h), Si/Zr 物质的量之比对 SO₄²⁻/Zr-MCM-41 催化活性的影响见表2。

表2 Si/Zr 物质的量之比对 SO₄²⁻/Zr-MCM-41 催化活性的影响Table 2 Effect of Si/Zr mole ratio on the catalytic activity of SO₄²⁻/Zr-MCM-41

$n(\text{Si}) : n(\text{Zr})$	α -蒎烯的转化率/% conversion of α -pinene	松油醇的选择性/% selectivity to terpineol
1:0.04	39	27
1:0.05	94	88
1:0.06	25	27

由表2可见, Si/Zr 物质的量之比对 SO₄²⁻/Zr-MCM-41 的催化活性影响很大。当 Si/Zr 为 1:0.04, α -蒎烯的转化率仅为 39%, 对松油醇的选择性为 27%; 当 Si/Zr 为 1:0.05 时, α -蒎烯的转化率提高到 94%, 对松油醇的选择性达到 88%; 再增加 Si/Zr 为 1:0.06 时, α -蒎烯的转化率降到了 25%, 对松油醇的选择性降为 27%。SO₄²⁻/Zr-MCM-41 的催化活性主要是由负载的 SO₄²⁻ 和分子筛中的 Zr 相互作用而产生的, SO₄²⁻ 经过焙烧, 离子型 S=O 化学键变成共价形式的 S=O, 产生诱导效应, 使 Zr—O 化学键上电子云密度偏移, 强化 L 酸中心, 同时使其更容易吸附水而产生更多的 B 酸中心。这两种酸中心直接影响到催化剂

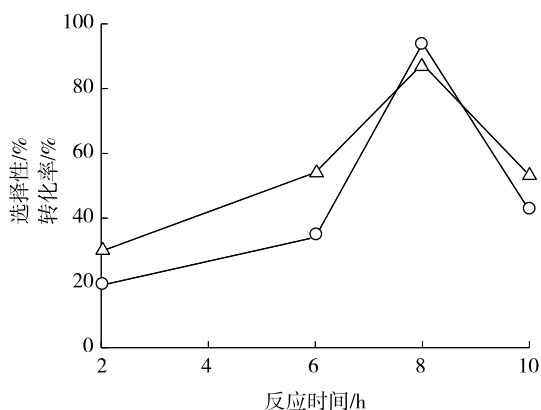
1. α -蒎烯 α -pinene; 2~5. 各种松油烯 terpinene; 6. 松油醇 terpineol图1 超临界条件下 SO₄²⁻/Zr-MCM-41 催化水合反应气相色谱谱图Fig. 1 GC spectrum of hydration reaction using SO₄²⁻/Zr-MCM-41 as catalyst in SCCD

的催化活性^[8]。Zr 含量过低,不利于和负载在分子筛表面上的 SO_4^{2-} 作用,使得分子筛表面的活性中心减少,Zr 含量过高,使得分子筛表面的酸中心过多,而影响其均匀分散,从而降低了催化剂的催化活性,而且 Zr 含量过高也会影响分子筛的中孔结构,降低分子筛的比表面积^[7],还会减少分子筛表面有效的活性中心。因此,当 Si/Zr 为 1:0.05 时, $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-MCM-41}$ 具有较好的催化活性。但是,由于 Si/Zr 物质的量之比小的变化对催化剂的活性能产生如此大的影响,其原因还需进一步的研究。

2.3 水合反应工艺考察

2.3.1 反应时间的影响 在超临界条件下(催化剂 0.1 g, 松节油 1.36 g, 水 0.54 g, 氯乙酸 0.95 g, $\text{CO}_2(9.0 \pm 0.2)$ MPa, 60 °C, 2 ~ 10 h),反应时间对水合反应的影响见图 2。反应时间对水合反应影响很大。随着反应时间的增加, α -蒎烯的转化率也在增加。当反应时间为 8 h 时, α -蒎烯的转化率达到最大 94%,再增加反应时间,转化率呈下降趋势。从对松油醇的选择性上看,也同样存在着这样的规律,反应时间为 8 h 时,对松油醇的选择性最好,达到了 88%。综合考虑,选择反应时间为 8 h。

2.3.2 反应温度的影响 在超临界条件下(催化剂 0.1 g, 松节油 1.36 g, 水 0.54 g, 氯乙酸 0.95 g, $\text{CO}_2(9.0 \pm 0.2)$ MPa, (40 ~ 100 °C, 8 h),反应温度对水合反应的影响见图 3。



—○— α -蒎烯的转化率 conversion of α -pinene; —△— 松油醇的选择性 selectivity to terpineol

图 2 反应时间对松节油水合反应的影响

Fig. 2 Effects of reaction time on the hydration of turpentine

从 α -蒎烯的转化率来看,反应温度超过 60 °C 后,基本保持在 94% 左右,没有什么变化。从对松油醇的选择性来看,反应温度 60 °C 时,选择性最好,达到了 88%,再继续增加反应温度选择性呈下降趋势。这可能是随着反应温度的增加,副反应增多,影响了催化剂的选择性。综合考虑,选择反应温度为 60 °C。

2.3.3 催化剂用量的影响 在超临界条件下(催化剂 0.05 ~ 0.25 g, 松节油 1.36 g, 水 0.54 g, 氯乙酸 0.95 g, $\text{CO}_2(9.0 \pm 0.2)$ MPa, 60 °C, 8 h),催化剂用量对水合反应的影响见图 4。从 α -蒎烯的转化率来看,催化剂质量超过 0.1 g 后,再增加催化剂质量对它的转化率几乎没有影响, α -蒎烯的转化率在 94% 左右。从对松油醇的选择性来看,催化剂质量在 0.1 ~ 0.15 g 时,选择性最好,达到 85% 以上,再增加催化剂的量选择性呈下降趋势。由此看来催化剂质量过多,酸性过强,导致副反

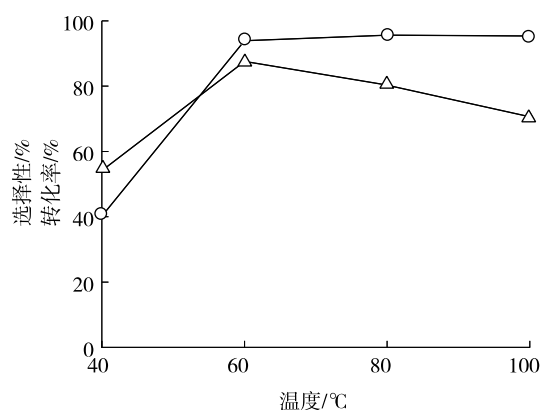


图 3 反应温度对松节油水合反应的影响

Fig. 3 Effects of reaction temperature on the hydration of turpentine

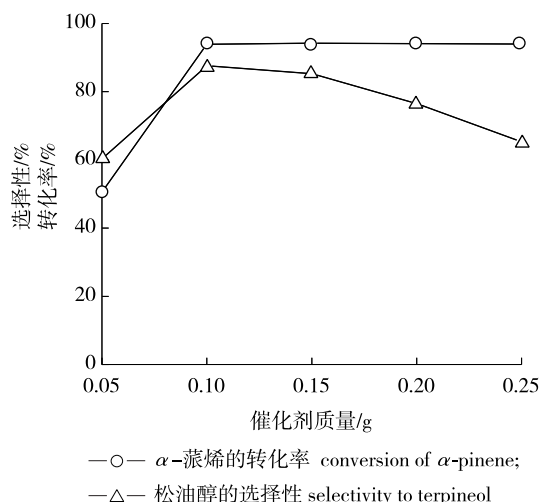


图 4 催化剂质量对松节油水合反应的影响

Fig. 4 Effects of catalyst amount on the hydration of turpentine

应增多,选择性下降。综合考虑,选择催化剂的用量为 0.1 g。

综上所述,在超临界 CO₂ 条件下,较佳的反应条件为:催化剂用量为松节油质量的 7.5%,氯乙酸、松节油及水的物质的量之比为 1:1:3,反应温度 60℃,反应时间 8 h。

3 结论

3.1 在水热体系下合成了中孔分子筛 Zr-MCM-41,并将 SO₄²⁻ 引入到分子筛中制得酸性催化剂 SO₄²⁻/Zr-MCM-41。

3.2 α-蒎烯水合反应在超临界 CO₂ 条件下的最佳反应条件为:催化剂用量为松节油质量的 7.5%,Si 与 Zr 物质的量之比为 1:0.05,氯乙酸、松节油及水的物质的量之比为 1:1:3,反应温度 60℃,反应时间 8 h。在此条件下,α-蒎烯的转化率达 94%,对松油醇的选择性达 88%。

参考文献:

- [1] PITAROKILI D, COULADIS M, PETSIKOS P N, et al. Composition and antifungal activity on soil-borne pathogens of the essential oil of *Salvia sclarea* from Greece [J]. Agric Food Chem, 2002,50(23):6688-6691.
- [2] MULLEN, PATRICIA A. Fragrance-containing insect repellent compositions: US, 6749861[P].2004-06-15.
- [3] CHEOI Y Y, YOUNG C H, SIL C W, et al. Ovicidal and adulticidal activity of *Eucalyptus globulus* leaf oil terpenoids against pediculus humanus capitis (Anoplura: Pediculidae) [J]. Agric Food Chem, 2004,52(9):2507-2511.
- [4] AKGUN M, AKGUN N A, DINCUE S. Phase behaviour of essential oil components in supercritical carbon dioxide[J]. J Supercrit Fluids, 1999(15):117-125.
- [5] CHOUCHE D, GOURGOUILLO D, COUREL M, et al. The influence of phase behavior on reactions at supercritical conditions: The hydrogenation of α-pinene[J]. Ind Eng Chem Res, 2001(40):2551-2554.
- [6] WANG X X, LEFEBVRE F, PATARIN. Synthesis and characterization of zirconium containing mesoporous silicas: I. Hydrothermal synthesis of Zr-MCM-41-type materials[J]. J Micro and Meso Mater, 2001(42):269-276.
- [7] BECK J C, VARTULI J C, ROTH W J. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates [J]. J Am Chem Soc,1992(114):10834-10843.
- [8] SELVARAJ M, PANDURANGAN A, SESHADRI K S, et al. Synthesis of ethyl β-naphthyl ether (neroline) using SO₄²⁻/Al-MCM-41 mesoporous molecular sieves[J].J Mol Catal A, 2003(192):153-170.

本刊信息

本刊编辑部尚有创刊以来的部分过刊库存,见下表。所有价格均含邮费,其中 1984 年第 4 期,1987 年第 1 期,1989 年第 4 期和 1992 年第 1 期已售完。

年份	1982~1988	1989~1993	1994~1995	1996~2001	2002~2005	2006
价格	10 元/年	15 元/年	20 元/年	30 元/年	40 元/年	60 元/年

另有 1994 年特刊《松香·松节油再加工专辑》,10 元/本;2004 年增刊,主要为松香、松节油及其深加工研究论文,20 元/本;2005 年增刊,主要内容为生物质能源、化学品和材料相关的研究论文,36 元/本(均含邮费)。如有漏订或收藏不全需补购者可直接汇款至《林产化学与工业》编辑部,汇款人须在汇款单上写清详细地址,附言栏内注明所购年份、期号及数量。

编辑部地址:210042 南京市锁金五村 16 号 林化所内《林产化学与工业》编辑部;电话:(025) 85482493。