

纳米复合 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 催化 α -蒎烯异构反应

赵黔榕^{a*} 吴春华^b 燕 军^a 张国平^a 杜 霞^a

(^a云南师范大学化学化工学院 昆明 650092 ^b西南林学院木质科学与装饰工程学院 昆明)

摘 要 采用溶胶-凝胶法制备了新型纳米复合 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 固体超强酸催化剂, 用 XRD、TEM、FT-IR 和 BET 比表面测定技术对其结构进行了表征。结果显示, 所得复合催化剂颗粒为圆球形, 粒径为 15~20 nm 且粒度均匀, 具有较好的分散性; $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 附着于 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 表面形成强酸中心; SnO_2 的引入明显增大了催化剂的比表面积。首次将纳米复合 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 用于催化 α -蒎烯异构化反应。该催化剂具有较好的催化活性和选择性, 异构化反应的主产物是莜烯, 副产物是莰烯、异松油烯、三环烯等。与单一型 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{TiO}_2$ 比较, 该催化剂能有效降低异构反应体系温度 20~30 °C。在适宜的工艺条件下, α -蒎烯的转化率为 98% 以上, 莜烯的选择性达到 63%。

关键词 固体超强酸, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$, 纳米粒子, α -蒎烯, 催化异构

中图分类号: O623.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2008)02-0204-04

α -蒎烯是松节油的主要成分, 在不同的催化剂作用下, 可选择性地将 α -蒎烯异构成各种有用的单萜^[1~3]。固体超强酸 $\text{SO}_3\text{H}^+/\text{M}_x\text{O}$ 催化剂对 α -蒎烯异构化催化效果较好, 如 $\text{SO}_3\text{H}^+/\text{TiO}_2$ ^[4]、 $\text{SO}_3\text{H}^+/\text{ZrO}_2$ ^[5, 8] 等, 但这些研究中多以 SO_3H^+ 负载的单一型催化剂为主。Neri^[9]、罗金岳等^[10] 的研究表明, 二元复合型 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 、 $\text{MoO}_3\text{-ZrO}_2$ 固体酸催化剂在 120~130 °C 温度下可高选择性地催化 α -蒎烯异构化反应。而以 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 负载的纳米钛锡复合型固体超强酸为催化剂还未见报道。本文以 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 为促进剂替代常规 SO_3H^+ , 并将 SnO_2 与 TiO_2 进行二元复合, 组装成新型纳米级复合固体超强酸 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 催化剂, 并考察其催化 α -蒎烯异构化反应活性。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

α -蒎烯 (含量 95.33%), TiCl_4 化学纯试剂; 氨水 (25%~28%), SnCl_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 均为分析纯试剂。GC-14A 型气相色谱仪 (日本岛津), 毛细管柱 CBP10-S25-0.50, N_2 气为载气, 氢火焰检测器, 结果由 CR6A 型数字处理机按归一化处理; GC6890-MS972 型气质联用仪 (美国惠谱), 毛细管柱 HP5MS He 气为载气, 离子源: E 源; 1640 型 FT-IR 红外光谱仪 (美国 PE 公司), KBr 压片; D/Max3B 型 X 衍射分析仪 (日本理学), $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0.15406\text{ nm}$), 加速电压 40 kV, 电流 30 mA, 扫描速度 $10^\circ/\text{min}$; H800 型透射电子显微镜 (日本日立); ASAP2000 型物理吸附仪 (美国 Micromeritics)。

1.2 催化剂 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 的制备

取 250 mL 0.25 mol/L 的 TiCl_4 溶液和 500 mL 0.25 mol/L 的 SnCl_4 溶液混合, 加入适量分散剂聚乙二醇 (PEG20000), 混合液中 Sn 与 Ti 摩尔比为 2:1。剧烈搅拌下向混合液中缓慢加入体积分数为 5% 氨水溶液, 控制溶液 pH=9 继续搅拌 5 min 静置过夜。用蒸馏水进行多次倾析、抽滤、洗涤至无 Cl^- (用 0.1 mol/L AgNO_3 溶液检验), 干燥后研磨, 以 1 mol/L 的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液 (15 mL/g) 浸渍 1 h 烘干后置于马福炉中 500 °C 下焙烧 3 h 即得纳米 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 固体超强酸样品, 置于干燥器中备用。

1.3 催化 α -蒎烯异构反应

在装有回流冷凝管、磁力搅拌器、温度计的 100 mL 三口烧瓶中, 加入一定量的 α -蒎烯, 磁力搅拌下

2007-01-16 收稿, 2007-05-31 修回

国家自然科学基金 (30700632)、云南省教育厅科研基金 (5Y0091A)、云南师范大学科研基金 (KY2006-092) 及云南省自然科学基金 (2006G0034Q) 资助项目

通讯联系人: 赵黔榕, 女, 教授; E-mail: Zhaqianrong@yahoo.com.cn 研究方向: 催化化学及天然物深加工

油浴加热至预定温度, 再加入定量的催化剂, 保持温度恒定至规定时间, 定时取样, 过滤催化剂, 将样品进行 GC 和 GC-MS 分析。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

图 1、图 2 给出单一型 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{TiO}_2$ 与复合型 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ ($n(\text{Sn}):n(\text{Ti})=2:1$, 其催化活性高) 的 XRD 谱图。谱图表明, 单一型 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{TiO}_2$ 晶型以锐钛矿型为主, 有少量金红石型, 且峰型较尖, 说明晶化完全且晶粒较大。而复合型 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 谱图主要含 SnO_2 衍射峰, 峰高减弱, 谱图中未见 TiO_2 的特征衍射峰。这可能是由于 TiO_2 在复合物中以无定型的形式存在或者其分散度较高所致。该衍射峰型出现一定的宽化, 表明粒度较小。根据 Scherrer 方程计算 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 样品的平均粒径约为 15.2 nm , 说明复合型 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 为纳米级粒子。 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 的 TEM (图 3) 结果显示, 该催化剂样品主要为圆球型, 且晶粒大小较均匀, 具有较好的分散性。晶粒粒径为 16 nm 左右, 与 XRD 结果相符。

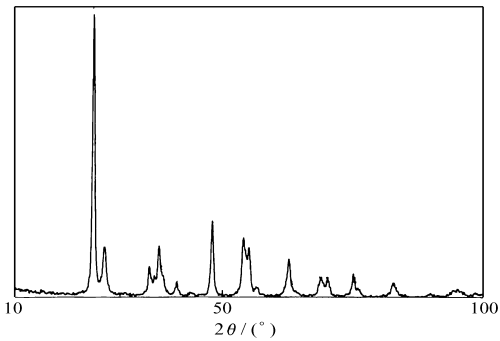


图 1 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{TiO}_2$ 的 XRD 谱图

Fig 1 XRD Pattern of $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{TiO}_2$

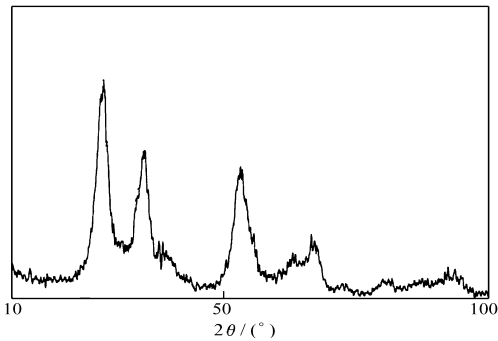


图 2 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 的 XRD 谱图

Fig 2 XRD Pattern of $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$

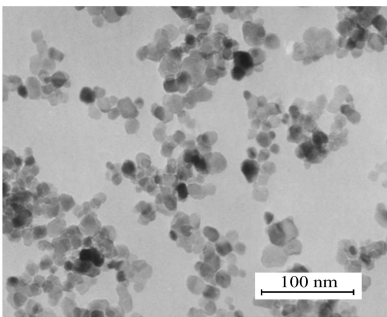


图 3 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 的 TEM 图

Fig 3 TEM micrograph of $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$

从前驱体 $\text{Ti}(\text{OH})_4\text{-Sn}(\text{OH})_4$ 的红外光谱发现, 在 3401.1 cm^{-1} 处有强而宽的羟基伸缩振动峰, 3142.5 cm^{-1} 处为 NH 的特征吸收峰。经浸渍 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 并焙烧后, 其谱图有很大的不同。 3142.5 cm^{-1} 处的峰消失, 而在 $1401.3, 1225.6, 1119.9, 1037.5\text{ cm}^{-1}$ 处有较强吸收 (见图 4), 这些为 SO 伸缩振动的特征吸收峰, 表明 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 已经吸附在金属氧化物载体上。一般吸附态有螯合和桥式两种双配位结构, 当吸收峰位置在 1200 cm^{-1} 以上时, 为螯合状双配位结构; 在 1200 cm^{-1} 以下时, 则为桥式双配位结构^[11]。本样品 1401.3 cm^{-1} 处的谱带归为螯合双配位结构; $1225.6, 1119.9, 1037.5\text{ cm}^{-1}$ 的谱带则为桥式双配位结构, 说明 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 样品表面同时具有螯合双配位和桥式双配位 2 种吸附态^[12]; 而 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 仅为桥式双配位结构 (图 5)。这 2 种结构均是形成超强酸活性位的重要条件之一。结构不同, 则性能不同。这也可能是 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 的促进效果有别于 SO_4^{2-} 的原因。

2.2 纳米复合 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 催化 α -蒎烯异构化性能

纳米 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ ($n(\text{Sn}):n(\text{Ti})=2:1$) 催化 α -蒎烯异构化反应的转化率以及生成蒎烯 (camphene)、蒎烯 (limonene)、异松油烯 (terpinolene)、三环烯 (tricycylene) 及 α -松油烯 (α -terpinene) 产率与反应时间的关系如图 6。图中显示, 随着时间的增加, α -蒎烯的转化率增加。主产物为蒎烯, 反应经

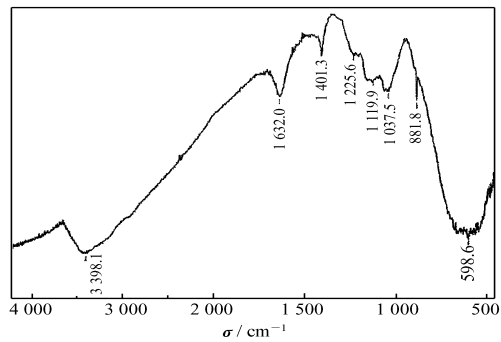


图 4 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 的 FT-IR 谱图

Fig 4 FT-IR spectrum of $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$

90 min 后其含量达 50% 左右, 而三环烯、苧烯及异松油烯的含量较低, 为 10% 以下。说明纳米 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 具有选择催化异构化功能。

80 ~ 140 °C 范围内纳米复合催化剂 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 催化 α 蒎烯异构化结果见表 1。表中可见, 当温度由 80 °C 升至 100 °C 时, α 蒎烯转化率迅速上升, 增加了近 4 倍。当温度升至 130 °C 时, 转化率趋于平稳; 而苧烯选择性在 100 ~ 110 °C 时, 达 63.0%, 然后有所下降, 80 °C 时虽然可达 71.28%, 但转化率仅为 24.41%。由此可见, 100 ~ 110 °C 为最适宜的反应温度。低于 100 °C, 反应速率慢, 转化率低; 高于 110 °C, 副反应增多, 选择性下降。

此外, 将复合型 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 与单一型 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化体系比较 (见表 2) 发现, 复合型催化剂的活性和选择性较单一型的高, 复合型分别可达到 99.18% 和 63.50%, 并且二者的反应活性温度分布亦不同。 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{TiO}_2$ 活性较好的温度出现在

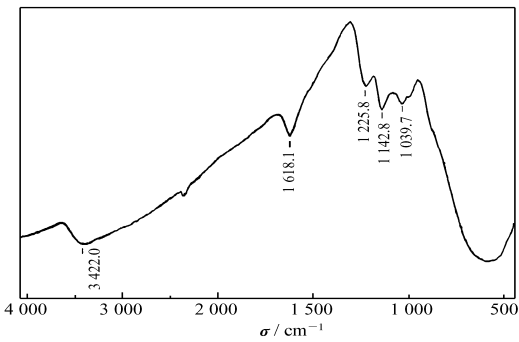


图 5 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 的 FT-IR 谱图

Fig 5 FT-IR spectrum of $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$

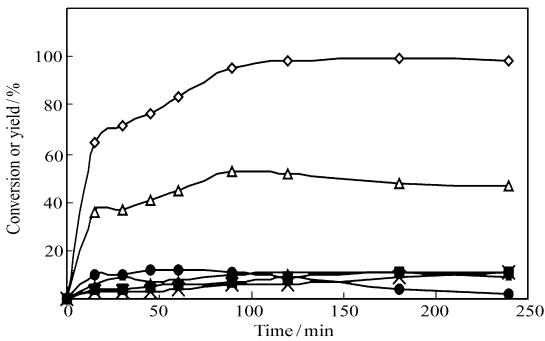


图 6 纳米 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 催化剂上
 α 蒎烯异构反应随时间的关系

Fig 6 α -Pinene conversion or product yield
with the stream time over catalyst $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$
(Reaction temperature 125 °C)
◇ conversion of α -Pinene △ camphene ● limonene
α-terpinene ■ tricyclene ▲ terpinolene

表 1 不同温度下纳米 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 催化 α 蒎烯异构化反应结果

Table 1 Results of α -Pinene isomerization catalyzed by nanometer $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ at different temperatures

Reaction temp / °C	α -Pinene conversion ^a / %	Selectivity ^b / %				
		Tricyclene	Camphene	α -Terpinene	Limonene	Terpinolene
80	24.41	4.75	71.28	2.58	20.85	8.07
90	82.24	6.19	62.44	3.20	13.41	7.14
100	99.18	6.52	63.50	3.86	8.21	8.78
110	98.68	6.79	62.91	3.35	8.12	8.22
120	98.76	8.26	57.36	8.13	1.89	9.30
130	97.52	13.19	49.48	9.98	0.006	6.44
140	96.22	15.52	41.05	9.42	0.004	5.17

α -Pinene 10 mL, 3% catalyst, reaction time 2 h

^a The conversion is calculated based on the consume of α -Pinene ^b The other by products are Camphene, β -fenchene and ϵ -terpinene

130 °C, 而 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 则在 100 °C, 比 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{TiO}_2$ 降低了 30 °C, 即活性温度下移了, 表明复合型 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 使得异构反应条件更为温和, 易于控制和实现。另外, 它们的比表面积也不同, 复合型 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 催化剂具有较大的比表面积, 为 102.8 m²/g。显然 SnO_2 的引入有利于催化剂颗粒的细化, 使催化剂样品的表面积增加, 表面活性位增加, 催化活性增强。

表 2 催化剂 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 与 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{TiO}_2$ 性质的比较
Table 2 Comparison of catalyst $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ with $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{TiO}_2$

Catalyst	Surface area/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Reaction temp./ $^{\circ}\text{C}$	Conversion/%	CamPhene selectivity/%
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{TiO}_2$	78.5	100	76.82	53.32
		130	98.09	55.68
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$	102.8	100	99.18	63.50
		130	97.52	49.48

α -Pinene 10 mL, 3% catalyst, reaction time 2 h

参 考 文 献

1 Takashi Y, Takahiro M, Tsunehiro T, Takuzo F, Satohiro Y. J Mol Catal A Chem J, 2000 155 43
2 Encomir M, Wilson K, Lee A. J Catal J, 2003 215 57
3 Özkan F, Gündü G, Akpolat Q, Beşin N, Murzin D. Chem Eng J J, 2003 91 257
4 Yadav M, Chudasama Ch, Jasra R. J Mol Catal A Chem J, 2004 216 51
5 Gündüz G, Dimitrova R, Yilmaz S, Dimitrov L, Spassova M. J Mol Catal A Chem J, 2005 225 253
6 TAN Zhi-Xin(谭志新), YU Jin-Quan(余金权), XIAO Shu-De(肖树德). Chem and Ind Prod(林产化学与工业) [J], 1994 14(2): 1
7 WANG Ya-Ming(王亚明), XIE Hui-Ding(谢惠定), HUANG Wei-Li(黄伟莉). Chem and Ind Prod(林产化学与工业) [J], 2002 22(4): 10
8 Nora A Ç, Esther N P, Maria I P. Chem Eng J J, 2006 117 93
9 Nerij R,izzo G, Galvagno S, Loiacono G, Donato A, Musolino M G, Pietropaolo R, Rombi E. Appl Catal A Gen J, 2004 274 243
10 LUO Jin-Yue(罗金岳), ZHANG Xiao-Ping(张晓萍), AN Xin-Nan(安鑫南). Chem and Ind Prod(林产化学与工业) [J], 2004 24(3): 26
11 Yamaguchi T, Jin T, Tanabe K. J Phys Chem J, 1986 90(14): 3 148
12 CHEN Hui-Zong(陈慧宗), WANG Rui-Fen(王瑞芬), YANG Yi-Wen(杨义文), LU Yong-Gen(刘永根), LIU Fang(刘芳), GE Jun-Ying(葛军英). Chemistry(化学通报) [J], 2005 68 w118

Isomerization of α -Pinene Catalyzed by Nanometer Composite $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ Solid Superacid

ZHAO Qian-Rong^{a*}, WU Chun-Hud^b, YAN Jun^a, ZHANG Guo-Ping^a, DU Xia^a

(^a College of Chemistry and Chemical Engineering, Yunnan Normal University, Kunming 650092;

^b Faculty of Wood Science and Decoration Engineering, Southwest Forestry College, Kunming)

Abstract Nanometer composite $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$, a novel solid superacid, was prepared by sol-gel method and its structure was characterized by XRD, TEM, FT-IR and BET surface area measurement. The composite $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ had a narrow particle size distribution with an average diameter of about 15~20 nm. $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ was attached on the surface of $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ so that its strong acid sites were formed. The surface area of the catalyst was obviously increased after the incorporation of SnO_2 . Nanometer composite $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ was used as a catalyst in α -Pinene isomerization. The experimental results showed that the catalyst had better catalytic activity and selectivity. The main product of the isomerization reaction was camphene, and the by-products were limonene, terpinolene and tricyclene etc. Compared with ordinary $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{TiO}_2$, the composite catalyst can lower the reaction temperature by 20~30 $^{\circ}\text{C}$ for the isomerization. Under suitable conditions, the conversion of α -Pinene reached 98% and the selectivity of camphene reached 63%.

Keywords solid superacid $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$, nanometer particle, α -Pinene, catalytic isomerization