

$\text{SO}_4^{2-} / \text{ZrO}_2$ 催化 α -蒎烯开环异构化制备对伞花烃的研究

王 爱^{1 2} 赵 扬^{1 2} 罗金岳^{1 2}

(1. 南京林业大学化学工程学院, 江苏 南京 210037)

(2. 江苏省生物质绿色燃料与化学品重点实验室, 江苏 南京 210037)

[摘要] 研究了以自制固体超强酸催化 α -蒎烯开环异构化制备对伞花烃的适宜工艺. 在 α -蒎烯异构化的部分, 制备了一系列的固体超强酸, 并与工业生产使用的浓硫酸做了比较, 结果表明固体超强酸对 α -蒎烯开环异构化制备单环二烯烃的催化效果均强于浓硫酸, 其中以 $\text{SO}_4^{2-} / \text{ZrO}_2$ 为最优. 通过单因素实验确定了较好的反应条件: $\text{SO}_4^{2-} / \text{ZrO}_2$ 焙烧温度为 650°C ; 催化剂用量为 α -蒎烯质量的 1.0%; 反应时间 4 h, 反应温度 130°C ; 此时产物中单环二烯烃的含量为 56.6%. 催化剂重复使用 6 次仍保持较高的活性. 同时将得到的二烯烃催化歧化制备对伞花烃, 采用 GC-MS 和 ^1H NMR 对得到的产物进行了结构表征.

[关键词] α -蒎烯, 固体超强酸, $\text{SO}_4^{2-} / \text{ZrO}_2$, 单环二烯烃, 对伞花烃

[中图分类号] TQ351 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2012)03-0062-06

Synthesis of *p*-Cymene From α -Pinene Catalyzed by $\text{SO}_4^{2-} / \text{ZrO}_2$

Wang Ai^{1 2} Zhao Yang^{1 2} Luo Jinyue^{1 2}

(1. College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

(2. Jiangsu Key Lab of Biomass-based Green Fuels and Chemicals, Nanjing 210037, China)

Abstract: *p*-Cymene was prepared from α -pinene isomerization by catalyzed self-made solid superacid, especial $\text{SO}_4^{2-} / \text{ZrO}_2$. The optimum reaction condition was obtained through designed experiments: $\text{SO}_4^{2-} / \text{ZrO}_2$ as the catalyst; the calcination temperature of $\text{SO}_4^{2-} / \text{ZrO}_2$ was 650°C and the amount of catalyst was wt. 1% of α -pinene; the reaction time was 4h and the reaction temperature was 130°C . Under the conditions, the yield of diolefin was up to 56.6%, which was converted further into *p*-cymene readily by reported issue and the desired product was confirmed by GC-MS and ^1H NMR. In addition, the catalyst can be recycled and reused 6 times without loss of catalytic activity.

Key words: α -pinene, solid superacid, $\text{SO}_4^{2-} / \text{ZrO}_2$, diolefin, *p*-cymene

对伞花烃又名对异丙基甲苯, 具有特有的、强烈的类似胡萝卜气味, 略带挥发油气味及柠檬香味. 对伞花烃存在于多种精油中, 具有抑菌作用, 其杀真菌活性比标准抗真菌抗生素制真菌素强. 用于制取对甲苯酚、丙酮, 也可用作染料、医药、香料等的中间体, 更是人工合成粉檀麝香以及吐纳麝香的重要中间体^[1]. 近年来随着多环类麝香广泛被应用于日化产品中, 可以预计对伞花烃的需求量日益增加. 因此, 这一领域的研究有着巨大的市场潜力.

传统上, 对伞花烃是由甲苯和丙烯(或丙醇)通过烷基化反应制得^[2]. 这个反应实际上得到的是邻、间、对异丙基甲苯的混合物. 因此, 化学工作者们一直在寻找原料丰富、方法简便的合成路线. 以松节油为原料制取对伞花烃是近年来研究的热点. 由从松节油中分离出来的主要成份 α -蒎烯制取对伞花烃的方法有气相生产法和液相生产法 2 种. 气相法生产国外已有详尽报道, 如 Roberge 等^[3]采用 Pd / SiO_2 为催化剂, 蒎烯为原料连续反应制备对伞花烃, 空速 6 h^{-1} 时收率为 65%; 李凝^[4]将中国产松节油精馏至 α -蒎烯含量达 98% 以上, 分别以固体超强酸和 $\text{Ni} - \text{Cu}$ 为催化剂两步气相法制备对伞花烃, 收率为 56%, 但气相法设

收稿日期: 2011-12-06.

基金项目: 江苏省普通高校研究生科研创新计划资助项目(CXLX11_0539)、江苏高校优势学科建设工程资助项目.

通讯联系人: 罗金岳, 教授, 研究方向: 林产化学加工. E-mail: luojinyue@njfu.com.cn

备复杂、投资较高,不利工业化生产。液相法催化 α -蒎烯异构化为对伞花烃经过两步反应^[4-6]: 第一步, α -蒎烯酸性条件下开环异构化为单环二烯烃; 第二步, 单环二烯烃催化歧化为对伞花烃和对孟烷。在 α -蒎烯异构方面, 使用的催化剂有 Lewis 酸、质子酸、分子筛、离子交换树脂等。王廖沙^[4] 研究了对甲苯磺酸催化 α -蒎烯的开环异构反应, 经正交得到最佳工艺条件下的收率为 52%。

工业上一般采用催化 α -蒎烯开环异构化^[7], 如用浓硫酸, 这种方法存在选择性差、副反应多、腐蚀设备、污染环境以及无法循环使用等缺点。本文采用 4 种固体超强酸催化剂分别对 α -蒎烯进行液相异构反应, 并对其催化性能进行了研究, 为进一步工业化使用固体超强酸液相制备对伞花烃提供了理论支持。

1 实验部分

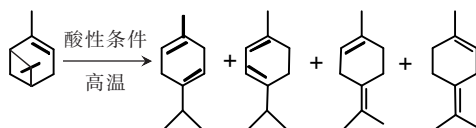
参照文献^[8-13] 方法合成 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 、 $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$ 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2$ 固体超强酸; α -蒎烯(广东云浮郁南县森宇林产化工有限公司提供, 含 α -蒎烯 95%); $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、氨水(含 NH_3 25% ~ 28%)、钼酸铵(国药集团化学试剂有限公司); TiCl_4 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 上海凌峰化学试剂有限公司。以上均为分析纯。

气相色谱仪(美国 Agilent 公司 7890A); 质谱仪(美国 Agilent 公司 5975C); ^1H NMR (Bruker Avance III 500)

1.1 对伞花烃的合成

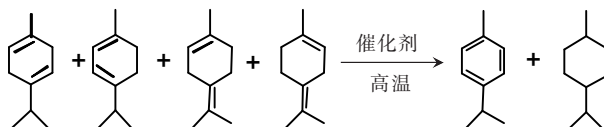
1.1.1 α -蒎烯的开环异构化

在装有温度计、回流冷凝器的 250 mL 三口烧瓶中加入 150 mL 的 α -蒎烯和一定量的固体超强酸, 升温到一定温度保持恒定, 定时取样, 样品经过滤后进行 GC-MS 和 GC 分析, 反应结束冷却后滤去催化剂, 分别用 5% 的 NaOH 溶液和饱和食盐水各洗涤 3 次(50 mL \times 3), 分液, 弃去水层, 油层加无水 CaCl_2 干燥, 过滤, 滤液经常压分馏, 取 166 ~ 180 $^\circ\text{C}$ 馏分即为单环二烯烃(减压蒸馏亦可)。反应式如下:



1.1.2 单环二烯烃的催化歧化^[11-13]

取以上馏分(单环二烯烃)按 50 mL 比 1.8 g(甲酸铜和甲酸镍 1:1) 的比率加入到四口瓶中。反应体系用氮气洗 3 次, 通缓慢氮气流保护, 加热到一定温度, 恒温反应若干小时, 自然冷却, 待镍完全沉积后, 过滤, 滤液即为粗产品。反应式如下:



1.2 产品分析方法

气相色谱采用 DB-1 毛细管柱(30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μm), 程序升温: 80 $^\circ\text{C}$ (2 min) $\xrightarrow{1^\circ\text{C}/\text{min}}$ 100 $^\circ\text{C}$ $\xrightarrow{2^\circ\text{C}/\text{min}}$ 250 $^\circ\text{C}$, 面积归一定量, 进样量 0.2 μL , 不分流, 汽化室温度 250 $^\circ\text{C}$, 检测器温度 260 $^\circ\text{C}$ 。

气质联用采用美国 Agilent 公司 7890A 气相色谱仪, 5975C 质谱仪联用, 对产物进行分析鉴定。分析条件: HP-5 毛细管柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm), 程序升温: 100 $^\circ\text{C}$ (2 min) $\xrightarrow{5^\circ\text{C}/\text{min}}$ 260 $^\circ\text{C}$ (5 min), 载气为氦气, 体积分数 99.999%, 流速 1 mL/min, 进样口温度为 250 $^\circ\text{C}$, 离子源温度为 230 $^\circ\text{C}$, 四级杆温度 150 $^\circ\text{C}$, 传输线温度 250 $^\circ\text{C}$, EI 源电子能量 70 eV, 质谱扫描次数 3.54 次/s, 分流比 50:1, 进样量 1.0 μL , 扫描范围: 45 ~ 450 amu。

500 MHz ^1H NMR 分析, 以四甲基硅烷为内标, DMSO 为溶剂, 得到产物的 ^1H NMR 谱图。

2 结果与讨论

2.1 不同催化剂种类的催化活性

在 150 mL 的 α -蒎烯中,在相同反应条件下(反应时间 3 h,反应温度 110℃,催化剂用量均为 1.3 g),分别用 H_2SO_4 、 $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2$ 为催化剂,催化 α -蒎烯的开环异构化,实验结果如表 1.

表 1(序号 1 ~ 5) 可见 4 种固体超强酸催化剂对 α -蒎烯的开环异构化的活性都优于硫酸,其中以 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 最好,产品中单环二烯烃的含量最高可达 56.6%.

焙烧温度对固体超强酸的催化活性有明显影响(序号 6 ~ 9),未焙烧的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 只能得到微量的二烯烃.

随着焙烧温度的上升,反应产物中二烯烃的含量升高,并且在 650℃ 时达到最大值.当温度超过 650℃ 时,二烯烃的含量开始下降,可见 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化剂焙烧温度 650℃ 为宜.

从固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化剂焙烧前后的红外(图 1) 可以看到在 3 400 cm^{-1} 和 1 630 cm^{-1} 左右的羟基的伸缩振动吸收峰,在焙烧前后变化明显,焙烧后吸收减弱明显,说明催化剂在焙烧前后其水含量降低明显.

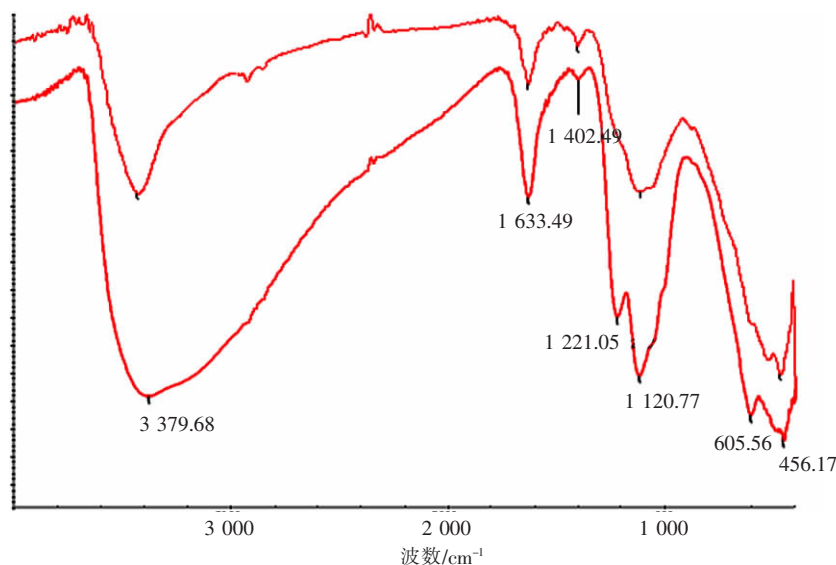


图 1 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化剂焙烧前(下)和 650℃ 焙烧后(上)傅里叶红外的分析

Fig.1 FT-IR of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ catalyst before calcined(upper) and after calcined(lower) at 650℃

对固体超强酸催化剂进行电镜分析.分别取 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 焙烧前催化剂,焙烧后催化剂,扫描电镜结果见图 2.可以看出焙烧前后 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化剂的表面特征.在放大倍数为 500 倍时,可以看到焙烧前催化剂粒径大约为 20 ~ 35 μm ,小粒径的部分数量较少(图 2 左);而 650℃ 焙烧后,催化剂粒径大约降至 10 ~ 20 μm ,并且小粒径部分增多,催化剂具有良好的分散性,未形成大的团结,增大了催化剂的比表面积.综上,焙烧后的固体超强酸有利于该反应的进行(图 2 右).

2.2 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化剂 α -蒎烯的开环异构化工艺优化

在反应物(α -蒎烯) 150 mL,选用 650℃ 下焙烧的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 作催化剂,分别改变催化剂用量,反应时间以及反应温度进行 α -蒎烯的开环异构化工艺优化,结果见表 2.

由表 2(序号 1 ~ 4) 可见 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 的催化效果是非常明显的,在上述反应条件下仅 0.9 g 可使产物中二烯烃的含量达到 40.1%,1.3 g 则提高到 56.6%,当用量超过 1.3 g 时,得率几乎保持不变.因此,催化剂的适宜用量为 1.3 g,即反应物总质量的 1%.

表 2 α -蒎烯的开环异构化工艺优化

Table 2 The best conditions of open-loop isomerization of α -pinene

序号	催化剂 质量/g	反应 时间/h	反应 温度/℃	产物 得率/%
1	0.9	4	130	40.1
2	1.1	4	130	45.9
3	1.3	4	130	56.6
4	1.5	4	130	56.2
5	1.3	2	130	33.5
6	1.3	3	130	46.7
7	1.3	5	130	52.1
8	1.3	6	130	51.8
9	1.3	4	25	—
10	1.3	4	80	41.0
11	1.3	4	110	50.6
13	1.3	4	150	53.8

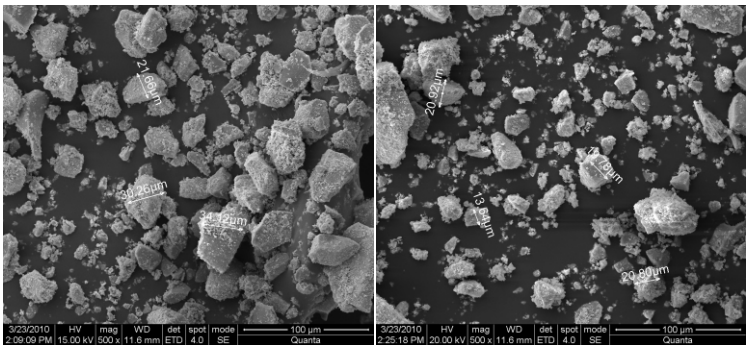


图 2 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化剂焙烧前(左)和 650°C 焙烧后(右)扫描电镜的分析
Fig.2 SEM of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ catalyst before calcined and after calcined at 650°C

从表 2(序号 4 和 5~8) 结果可知, 随反应时间的增长, 产物中二烯烃的含量不断提高, 4 h 达到最高。超过 4 h 后, 从 GC-MS 分析可知, 副产物蒎烯含量增加, 二烯烃含量有所下降。因此, 4 h 为适宜的反应时间。

反应温度对催化活性有明显的影响(表 2, 序号 4~13), 当在室温下反应时, 几乎没有产品得到。随着温度上升, 产品中二烯烃的含量快速上升, 当反应温度高于 130°C 时, 随着温度的升高, 二烯烃的含量开始下降, 副产物蒎烯的含量上升; 可见反应温度 130°C 为宜(表 2, 序号 4 和 9~15)。从以上分析, 可以得到 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 作为催化剂 α -蒎烯的开环异构化单环二烯烃的最佳工艺: 固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 作为催化剂, 其用量应为物质总质量的 1%, 反应时间是 4 h, 反应温度是 130°C (表 2, 序号 3)。

2.3 稳定性实验

根据上述单因素实验结果, 在适宜的工艺条件: $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化剂焙烧温度 650°C 、用量为 α -蒎烯质量的 1.0%; 反应时间 4 h, 反应温度 130°C 。对 α -蒎烯的开环异构化进行 3 次稳定性实验, 实验结果产物中二烯烃的含量分别为 56.4%、56.1%、57.4%。平均得率是 56.6%, 实验稳定性较好。

2.4 催化剂的再生重复使用对催化活性的影响

为了考察催化剂的再生重复使用效果, 催化反应在最佳条件下进行, 反应物、催化剂的用量与上述实验相同; 每次实验后, 分离出催化剂, 置于 650°C 下焙烧 3 h, 再生后重复使用, 实验结果如图 3。

由表 2 可见, 该催化剂可以重复使用 6 次, 当重复次数达到 6 次时, 催化活性有所下降, 因此该催化剂重复使用 6 次为宜。

2.5 产物的分析鉴定结果

将异构化后得到的二烯烃进行催化歧化反应, 对于歧化反应后的产品, 首先由 GC-MS 检测, 产品各成分的质谱图与标准谱图拟合, 初步确定含有对伞花烃和对孟烷。产品的质谱图如下页图示。

2.5.1 主要产物对伞花烃的 GC-MS 分析, 质谱图见图 4

本实验得到的对伞花烃经 GC-MS 分析, 与标准谱图相近, 其质谱图解析, m/z 为: 134(M), 119, 103, 91, 77, 65, 51。将歧化反应后的产品按照文献^[15]处理, 得到对伞花烃。产品经氢谱检测, 结果如下。

2.5.2 主要产物对伞花烃的 ^1H NMR 谱图, 见图 5

从图 5 中可以看出, 化学位移为 7.1 左右的是苯环上 4 个氢 Hd; 位移为 2.9 左右的是次甲基的 1 个氢的 Hc; 位移为 2.2 左右 3 个氢的是 Ha, 而在 1.2 左右 6 个氢的是 Hb。氢谱再次使本实验得到的对伞花烃得到了进一步的确认。(位移 2.5 左右的是溶剂 DMSO 中未被氘代的质子峰, 位移 3.3 左右的是溶剂

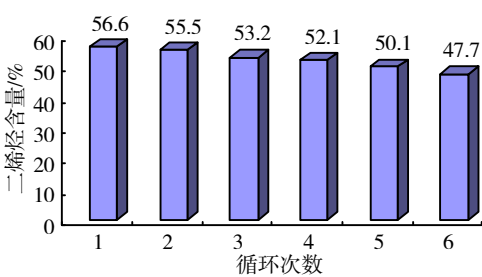


图 3 催化剂重复使用次数

Fig.3 The reused runs of the catalyst

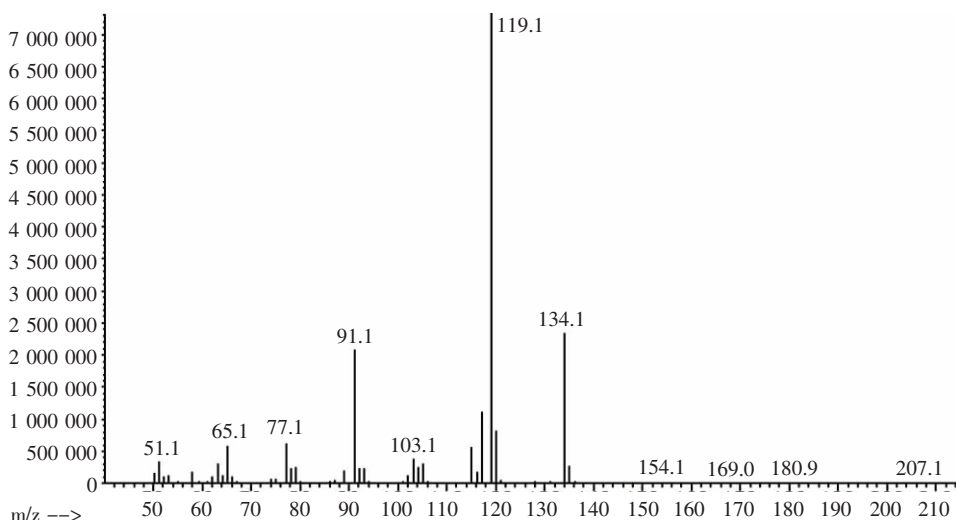
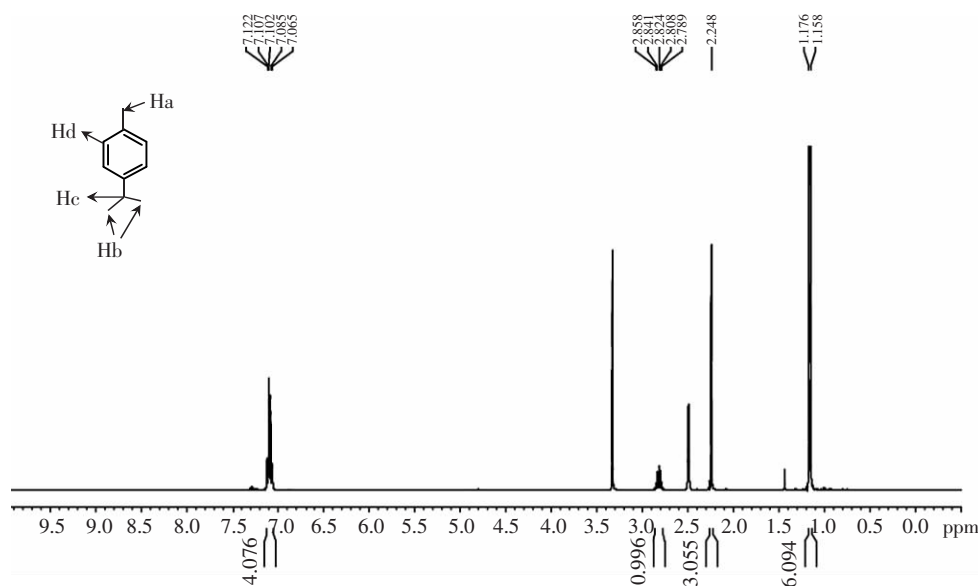


图4 产物质谱图

Fig.4 Mass spectrum of the product

图5 产物¹H核磁共振谱图Fig.5 ¹H NMR of the final product

DMSO中水的质子峰)。¹H核磁共振谱图上各个峰的化学位移和质子数目都可以得到合理的解释。

3 结论

(1) 确定了固体超强酸催化剂对 α -蒎烯开环异构化制备单环二烯烃具有良好的催化性能,其中 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 效果最好,避免了传统工艺中浓硫酸作催化剂对设备腐蚀严重的现象,以及后处理难的问题。且本文中使用的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 重复使用6次,仍保持较好的活性,表明该催化剂有较好的稳定性,为进一步工业化使用提供了理论支持。

(2) 制备单环二烯烃适宜的工艺为: $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 作催化剂,焙烧温度为 650°C ;催化剂用量为 α -蒎烯质量的1.0%;反应时间4 h,反应温度 130°C 。在上述优化条件下,产物二烯烃的含量56.6%。

(3) 对上述方法得到的二烯烃进行歧化反应制备对伞花烃,并对产品采用GC-MS和¹H NMR对产物结构进行了表征。

【参考文献】

- [1] 李估辉 哈成勇. 对异丙基甲苯的合成研究进展 [J]. 化学通报 2004(1) : 21-25.
- [2] Roberge D M , Buhl D , Niederer J P M. Catalytic aspects in the transformation of pinenes to *p*-cymene [J]. Applied Catalysis A: General , 2001 , 225: 111-124.
- [3] 李凝. 以松节油为原料合成对异丙基甲苯 [J]. 精细化工 2002 , 19(8) : 477-481.
- [4] 刘尧权. 丝光沸石催化 α -蒎烯异构反应 [J]. 林产化学与工业 , 1998 8(4) : 10-15.
- [5] Green T W , Wuts P G M. Protective Groups in Organic Synthesis [M]. New York: Wiley , 1998: 293-369.
- [6] 张晋康. α -松油烯的研制 [J]. 南京林业大学学报 , 1990 , 149(3) : 27-31.
- [7] 王廖沙. 由 α -蒎烯制取对伞花烃液相反应条件的确定及催化剂的选择 [J]. 化学世界 , 2001 31(3) : 131-134.
- [8] 罗金岳 倪传根 王志国 等. 固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化 α -蒎烯异构反应 [J]. 南京林业大学学报 2004 28(3) : 51-54.
- [9] 罗金岳 杨云 范一民 等. 复合型固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2$ 催化 α -蒎烯异构化反应研究 [J]. 林产化学与工业 2004 , 24(2) : 15-19.
- [10] 罗金岳 张晓萍 安鑫南. $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ 催化 α -蒎烯异构化反应的研究 [J]. 林产化学与工业 , 2004 , 24(3) : 26-30.
- [11] 邓斌 余瑞金 陈六平 等. 稀土复合固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2$ 催化合成实用香料乳酸乙酯的研究 [J]. 食品与发酵工业 2008 34(6) : 62-64.
- [12] Wang Y Y , Wang R , Wu L C , et al. Preparation of fructose catalyzed by water-soluble Bronsted acid ionic liquids [J]. Chinese Chemical Letters. 2007 , 23(18) : 24-26.
- [13] Zhang Fumin , Yuan Chaoshu , Wang Jun. Synthesis of fructose over dealuminated USY supported heteropoly acid and its salt catalysts [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical , 2006 , 247: 130-137.
- [14] 王石发. α -蒎烯催化异构制备双戊烯的研究 [J]. 林产化学与工业 , 1996 , 16(3) : 32-38.
- [15] 张秋格 毕良武 赵振东 等. 对伞花烃的制备与应用研究进展 [J]. 现代化工 2008 28(2) : 401-406

【责任编辑: 顾晓天】