

La³⁺/CNMS-SO₃H 固体酸的制备及其催化合成正龙脑的研究

郭 炜, 王亚明*, 蒋丽红, 郑燕娥, 刘壁莹
(昆明理工大学化学工程学院, 云南 昆明 650500)

摘要:采用溶胶-凝胶法和浸渍法制备了 La³⁺/CNMS-SO₃H 固体酸催化剂, 催化剂的优化工艺为: La³⁺ 浓度为 0.021 mol/L、硫酸浸渍浓度为 2 mol/L、煅烧温度为 500℃; 通过 BET、NH₃-TPD、Py-FTIR 等对催化剂的性质与结构进行表征。探究了单因素对 α-蒎烯转化率及正龙脑收率的影响, 结果表明, 烯酸摩尔比为 1:0.5, La³⁺/CNMS-SO₃H 质量为松节油质量的 8%、温度为 100℃、时间为 8 h 时, 正龙脑的收率最高为 40.83%, α-蒎烯转化率为 100%; 催化剂在重复使用 6 次之后, 转化率仍在 99% 之上, 龙脑的收率下降 3%。

关键词: La³⁺/CNMS-SO₃H; 固体酸; 酯化; 正龙脑; 催化; 稳定性

中图分类号: TQ351.47

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)02-0107-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.02.021

Preparation of La³⁺/CNMS-SO₃H solid acid and study on its application in catalytic synthesis of Borneol

GUO Wei, WANG Ya-ming*, JIANG Li-hong, ZHENG Yan-e, LIU Bi-ying

(Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

Abstract: La³⁺/CNMS-SO₃H, a solid acid catalyst, is prepared by sol-gel method and impregnation method. Its properties and structure are characterized by BET, NH₃-TPD, Py-FTIR, etc. The optimized preparation process for the catalyst is as follows: La³⁺ concentration is 0.021 mol·L⁻¹, sulfuric acid impregnation concentration is 2 mol·L⁻¹, and calcination temperature is at 500℃. Impacts of single factor on the conversion of α-pinene and the yield of borneol over the catalyst is explored. Results show that the highest yield of borneol can reach 40.83% and the conversion rate of α-pinene can achieve 100% when the molar ratio of α-pinene to oxalic acid is 1:0.5, the mass of La³⁺/CNMS-SO₃H is 8% that of turpentine, temperature remains at 100℃, and reaction lasts for 8 h. After the catalyst has been used for 6 times, the conversion of α-pinene is still above 99%, and the yield of borneol drops by 3%.

Key words: La³⁺/CNMS-SO₃H; solid acid; esterification; borneol; catalysis; stability

龙脑又称冰片, 属于一种单萜醇, 有同分异构体之分, 常用于医学、化妆品、香料和洗涤剂等领域^[1-2]。天然龙脑资源稀缺、生产成本低, 因此考虑用合成龙脑来取代天然龙脑^[3]。工业上主要以 α-蒎烯和草酸为原料, 加入硼酸酐催化剂并通过酯化皂化反应合成冰片, 该方法的缺点是反应不容易控制、污染环境、产率低、回收硼酸酐催化剂困难^[4-5]。液体催化剂具有较高活性, 但催化剂分离不易^[6], 固体催化剂活性好、易分离, 可利用率和产率一般。Shi 等^[7]合成了 [HSO₃-(CH₂)₃NEt₃]H₂PO₄ 系列液体催化剂, α-蒎烯的转化率达 97%, 而收率仅 45%。杨义文等^[8]合成了固体超强酸 S₂O₈²⁻/ZrO₂-NiO 系列催化剂, 收率达 55.81%, 但负载 S₂O₈²⁻ 离子危险。

手性介孔硅 (CNMS) 是在介孔硅材料上引入手性进行修饰, 具有较大比表面积、较大孔容、孔径分布均可调、热稳定性良好及化学性质稳定等特性, 在催化、吸附、环保等领域具有很好的应用前景。Kevin^[9]利用模板法可以获得具有长程手性向列有序的介孔硅薄膜, 在无机固体中精确地复制了纳晶纤维素的手性向列组织和高表面积, 通过引入作为交联结构组成部分的有机基团, 不仅可以改变孔内的化学环境, 还可以改变材料的机械强度、水热稳定性和分子组织等性能^[10]。CNMS 有较高的比表面积、较大的孔容孔径、热性质稳定、廉价、易制备和表面含有大量的硅羟基^[11]。笔者制备了 La³⁺/CNMS-SO₃H 固体酸催化剂, 并通过 NH₃-TPD、Py-FTIR、

收稿日期: 2020-03-29; 修回日期: 2020-12-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21266012)

作者简介: 郭炜 (1994-), 男, 硕士研究生, 主要从事植物化工研究, 531566942@qq.com; 王亚明 (1960-), 女, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为植物化工与工业催化, 通讯联系人, wym@kmust.edu.cn。

XRD、FT-IR、TG、BET 等对其进行表征,考察了催化剂的理化性质和结构,并应用于催化 α -蒎烯和无水草酸反应,工艺经优化后反应温和、催化剂易分离、稳定性好且绿色环保,利用率和收率均高于目前的工业方法,产物中只有正龙脑而没有异龙脑,避免了正异龙脑分离所面临的困难。

1 实验

1.1 试剂与仪器

松节油(α -蒎烯占 91.86%),工业级,昆明宏邦工贸有限公司生产;四甲氧基硅烷(98%)和乙酸镧,阿拉丁生产;3-氨丙基三甲氧基硅烷,上海源叶生物技术有限公司生产;无水乙醇,广东省化学试剂工程技术研发中心生产;氢氧化钠,成都金山化学试剂有限公司生产;硫酸(98%),成都科龙化学试剂厂生产,以上药物均为分析纯;水是二次蒸馏水和超纯水。STA 449 F3 热重分析仪,德国 Netzsch 生产;chembet-3000 化学吸附仪和 nova 4200e 自动比表面积和孔分析仪,美国 Canta 仪器生产;vector-22 傅里叶变换红外光谱仪,德国布鲁克生产;nexus 670 吡啶红外,美国 Nicolet 生产;超声波清洗器,上海科导超声波仪器有限公司生产;GC-2014 气相色谱仪,日本岛津公司生产。

1.2 催化剂制备

称取微晶纤维素(MCC)6 g 水解在 60 g 质量分数为 60%的 H_2SO_4 中,超声 30 min;紧接着用磁力搅拌水浴恒温 30 min(40℃),之后继续超声 1 h;然后加超纯水至 500 mL,继续超声 30 min;最后水解液静置 24 h,再进行离心,取上层清液进行透析,直至 $pH \approx 2.5$,得纳晶纤维素(NCC)悬浮液。CNMS 的制备按照 MacLachlan^[12]所述的方法加以改进,具体步骤如下:将正硅酸甲酯 2.1 mL 和 3-氨丙基三甲氧基硅烷 0.08 mL 加入到 10 mL 无水乙醇中迅速搅拌混合,将混合液立即与 NCC 悬浮液混合,然后进行 40℃ 水浴恒温搅拌 4 h,放进烘箱形成手性向列型 NCC-硅复合膜;除去 NCC 模板按以下升温程序进行煅烧: $20^\circ C \xrightarrow{2^\circ C/min} 100^\circ C \xrightarrow{2 h} 100^\circ C \xrightarrow{2^\circ C/min} 540^\circ C \xrightarrow{6 h} 540$ 。将模板剂去除后即得手性向列型介孔硅(CNMS)。将 2 g CNMS 与按照 $m(\text{乙酸镧})/m(\text{CNMS})$ 为一定比例的乙酸镧直接浸渍在 100 mL 的 2 mL/L 硫酸中,经过滤、无水乙醇和水反复洗涤 3 次、烘干,接着 500℃ 高温煅烧 4 h;即得 $La^{3+}/CNMS-SO_3H$ 固体酸催化剂。

1.3 龙脑的合成

将松节油 20 g、催化剂和无水草酸按一定比例加至三口烧瓶内,在油浴锅恒温机械搅拌,结束后滤去催化剂,即得草酸二龙脑酯,根据 $n(\text{草酸二龙脑酯}):n(\text{NaOH})=1:5$ 加入到 NaOH 质量分数为 20% 的无水乙醇溶液中,再恒温 80℃ 下搅拌 1 h 进行皂化反应,之后将产物稀释并注入气相色谱仪,得龙脑的收率和 α -蒎烯转化率。 α -蒎烯合成龙脑反应原理如图 1 所示。

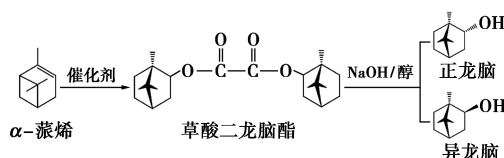


图 1 合成龙脑的反应原理

1.4 催化剂表征及产物分析

样品 XRD 分析条件:辐射源为 Cu 靶 Ka 射线源,单色器为含有消除荧光效应的石墨晶体,扫描范围 $10 \sim 80^\circ$;FT-IR 分析条件:用 KBr 压片法制备样品,测试扫描 $4\ 000 \sim 400\ cm^{-1}$ 波长范围; NH_3 -TPD 分析方法:升温 $100 \sim 700^\circ C$, $5^\circ C/min$ 的加热速率, $Ar(N_2)$ 气氛中加热, NH_3 吸附;TG 测试条件:高纯氮气气氛, $40 \sim 1\ 000^\circ C$ 的测试范围, $15^\circ C/min$ 的加热速率;BET 分析方法:脱气温度 $280^\circ C$,脱气时间为 4 h, N_2 吸附,吸附温度 $-196^\circ C$;气相色谱仪:色谱柱为 DB-5 型毛细管柱 ($30\ mm \times 0.32\ mm \times 0.25\ \mu m$),检测器为氢离子火焰检测器(FID),载气为高纯氮气,燃气为高纯氢气,程序升温 $5^\circ C/min$ 从 $100^\circ C$ 到 $150^\circ C$,再以 $25^\circ C/min$ 升温到 $210^\circ C$ 。

采用昆明宏邦工贸有限公司生产的松节油,化学组成通过气相色谱法进行测定,采用面积归一法进行定量分析。按 1.4 所述条件对原料及产物龙脑进行气相色谱检测,分析结果如图 2、图 3 所示。由图 2 中可以看出,保留时间为 2.5 min 的峰是 α -蒎烯;由图 3 中可以看出,保留时间为 4.8 min 的峰是正龙脑。

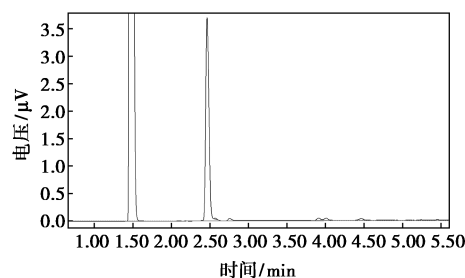


图 2 松节油化学组成气相色谱图

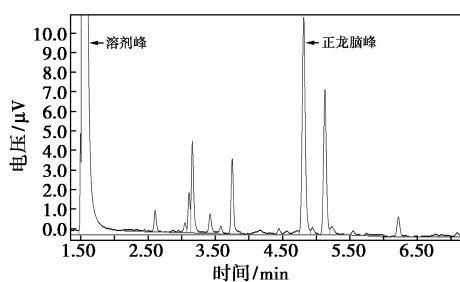
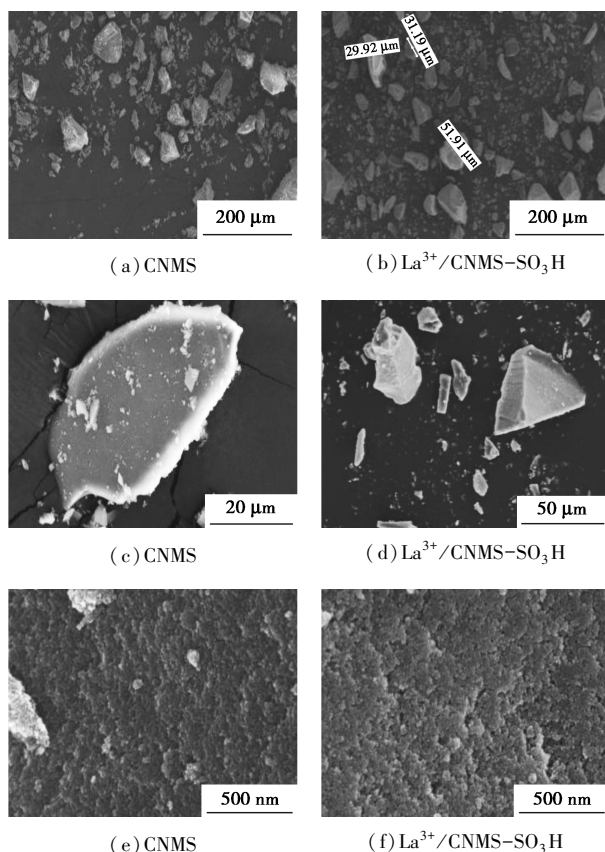


图3 产物中正龙脑的气相色谱图

2 结果与讨论

2.1 FESEM

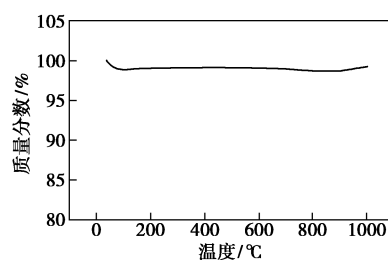
CNMS 和 La³⁺/CNMS-SO₃H 不同放大倍数的 FE-SEM 图如图 4 所示。从图 4(a) 和图 4(b) 中可以看出,负载-SO₃H、La³⁺之前的 CNMS 与负载之后的 La³⁺/CNMS-SO₃H 催化剂均为无定型材料,材料分散均匀、尺寸大小不一;从图 4(c) 和图 4(d) 中可以看出,负载之前与负载之后催化剂结构稳定良好,表面稍微变得有点光滑;从图 5(e) 和图 5(f) 中可以看出,负载之前,两者都为多孔材料、表面孔道分布均匀,但是负载之后的 La³⁺/CNMS-SO₃H 表面孔道

图4 CNMS 和 La³⁺/CNMS-SO₃H 不同放大倍数的 FE-SEM 图

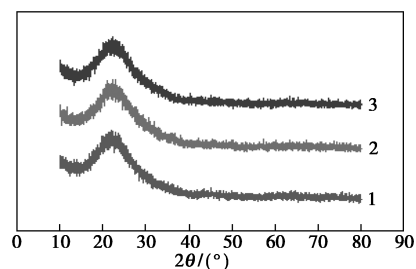
稍微变小且平整,说明 La³⁺、-SO₂ 基团成功负载在 CNMS 上,与红外表征所得出的结论也相符。

2.2 催化剂的 XRD 和 TGA 分析

La³⁺/CNMS-SO₃H 的 TGA 曲线如图 5 所示。从图 5 中可以看出,La³⁺/CNMS-SO₃H 催化剂很稳定,在 1 000℃ 时质量分数还有 98.69%,而损失的 1.3% 应该是孔道里面的气体和催化剂表面的水分,因此,La³⁺/CNMS-SO₃H 可以作为非常稳定的固体酸催化剂。

图5 La³⁺/CNMS-SO₃H 的 TGA 曲线

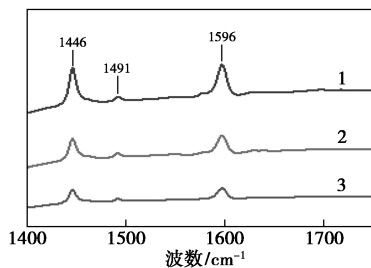
CNMS 与负载之后的 CNMS-SO₃H、La³⁺/CNMS-SO₃H 固体酸催化剂在 500℃ 焙烧条件下的 XRD 谱图如图 6 所示。由图 6 可以看出,CNMS 与另外 2 种固体酸催化剂在 15~30° 之间均出现 1 个较宽的衍射峰,固体酸催化剂 La³⁺/CNMS-SO₃H 和原粉 CNMS 均以非晶态存在,与文献[12]的结论相符。

1—CNMS;2—CNMS-SO₃H;3—La³⁺/CNMS-SO₃H图6 La³⁺/CNMS-SO₃H 的固体酸催化剂的 XRD 谱图

2.3 催化剂的 Py-IR 分析

最优 La³⁺/CNMS-SO₃H 催化剂(500℃ 的焙烧温度)在脱附温度为 70、90℃ 和 100℃ 下的吡啶红外谱图如图 7 所示。由图 7 中可以看出,1 446 cm⁻¹ 处出现的吸收峰对应的是 Lewis 酸中心,1 596 cm⁻¹ 处出现的吸收峰对应的是 Brønsted 酸中心,1 491 cm⁻¹ 处出现的吸收峰对应的是 B 酸和 L 酸共同作用的结果^[13]。催化剂在 1 446 cm⁻¹ 和 1 596 cm⁻¹ 处都显示了 Brønsted 酸中心和 Lewis 酸中心相应的特征吸收峰,并且在以上 3 种脱附温度

下,催化剂都具有这 2 个特征吸收峰,说明其同时具有 Brønsted 酸和 Lewis 酸活性。一定量的催化剂中 Lewis 酸和 Brønsted 酸的酸量如表 1 所示。从表 1 中可以看出,随着脱附温度的升高,Lewis 酸量呈大幅度下降趋势,而 Brønsted 酸量下降的比较少,且 Brønsted 酸与 Lewis 酸比值也在增大,这与最优实验结果也相符(反应温度 100℃ 时比其他反应温度的正龙脑选择性高)。



1—70℃;2—90℃;3—100℃

图 7 La³⁺/CNMS-SO₃H 固体酸催化剂的 Py-IR 谱图

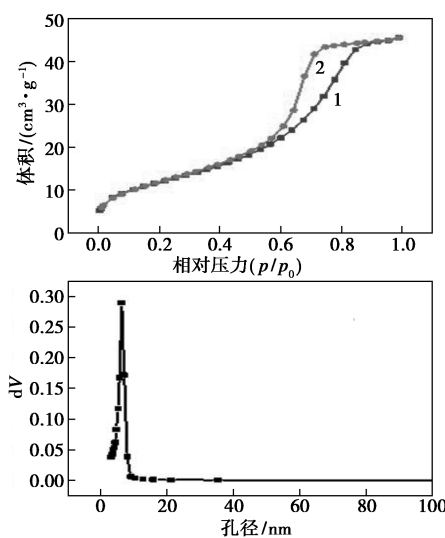
表 1 La³⁺/CNMS-SO₃H 催化剂的吡啶红外酸性表征

温度/ ℃	催化剂 质量/ mg	B 酸 面积/ %	L 酸 面积/ %	B 酸量/ (μmol· g ⁻¹)	L 酸量/ (μmol· g ⁻¹)	总酸量/ (μmol· g ⁻¹)	B/L
70	10.7	0.128	3.665	9.50	205.50	215.0	0.046
90	10.7	0.088	2.294	6.53	128.62	135.16	0.051
100	10.7	0.058	1.398	4.31	78.39	82.69	0.055

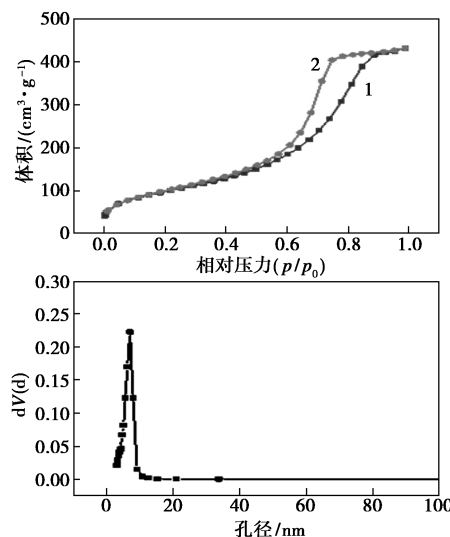
2.4 催化剂的 BET 分析

CNMS 介孔硅和 La³⁺/CNMS-SO₃H 固体酸的氮气吸附-脱附曲线和孔径分布如图 8 所示。由图 8 (a)可以看出,在 0.6~0.9 区间等温线的吸脱附平衡显示介孔材料特征的 IV 型迟滞环,而单层吸附经常在相对压力较低的情况下出现,多层吸附经常在相对压力为中等情况下出现,待压力升高,使之毛细管能够凝聚时,吸附等温线呈现出 1 个突跃,分布图表现为 1 个迟滞环。经 BET 方法计算得出,该材料比表面积为 414.3 m²/g,用 single point 法计算孔容为 0.67 cm³/g,用 BJH 方法计算平均孔径为 6.5 nm,且孔径大小分布在 6~7 nm。

由图 8(b)可以看出,在 0.7~0.9 区间等温线的吸脱附平衡显示介孔材料特征的 IV 型迟滞环,而单层吸附经常在相对压力较低的情况下出现,多层吸附经常在相对压力为中等情况下出现,待压力升高使其毛细管能够凝聚时,吸附等温线呈现出 1 个



(a) CNMS



(b) La³⁺/CNMS-SO₃H

1—吸附;2—脱附

图 8 CNMS 和 La³⁺/CNMS-SO₃H 固体酸的吸附脱附曲线和孔径分布

突跃,分布图就表现为 1 个迟滞环。经 BET 方法计算得出,该材料比表面积为 353.1 m²/g,用 single point 法计算孔容为 0.66 cm³/g,用 BJH 方法计算平均孔径为 6.4 nm,孔径大小分布在 5~7 nm。负载磺酸基、La³⁺后的 La³⁺/CNMS-SO₃H 与 CNMS 对比,发现比表面积小了 60 m²/g 左右,孔容小 0.01 cm³/g 左右,平均孔径小 0.1 nm 左右,这是由于磺酸基将 CNMS 表面大量的硅羟基取代,La³⁺ 的进入导致 La³⁺/CNMS-SO₃H 固体酸催化剂的比表面积、孔容和孔径都相应的减小,也使 La³⁺/CNMS-SO₃H 材料具有一定的酸性。CNMS 与 La³⁺/CNMS-SO₃H 的 BET 性质直观对比结果如表 2 所示。

表2 CNMS 与 La³⁺/CNMS-SO₃H 的 BET 对比

样品	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔径/ nm	孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)
CNMS	414.3	6.5	0.67
La ³⁺ /CNMS-SO ₃ H	353.1	6.4	0.66

2.5 催化剂的 FT-TR 分析

2 mol/L 硫酸浸渍下的 La³⁺/CNMS-SO₃H 固体酸催化剂的 FT-IR 分析结果如图 9 所示。从图 9 中可以看出,催化剂在 800 cm⁻¹ 和 1 100 cm⁻¹ 附近有吸收峰,这是 La³⁺/CNMS-SO₃H 催化剂中 Si—O—Si 键的振动吸收峰;在 1 605 cm⁻¹ 处有 1 个明显吸收峰,这是 La³⁺/CNMS-SO₃H 表面残留吸附水的 H—O—H 键振动吸收峰^[14];在 1 350 cm⁻¹ 附近有尖锐的特征峰,这是—SO₂ 的振动峰^[15],表明—SO₂ 基团已经成功把 CNMS 表面大量的硅羟基所取代,—SO₂ 基团负载到催化剂表面形成 La³⁺/CNMS-SO₃H,而在 3 500 cm⁻¹ 处有 1 个较宽且小的吸收峰,这是—OH 键特征峰^[16],说明—SO₂ 基团没有完全取代—OH 基团。

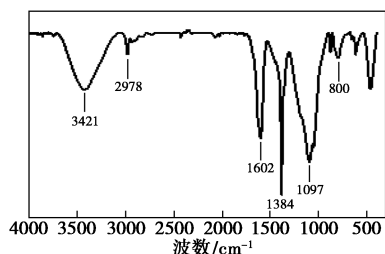
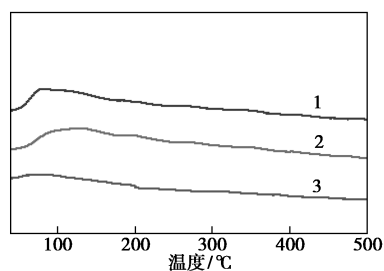


图9 2 mol/L 硫酸浸渍的 La³⁺/CNMS-SO₃H 固体酸催化剂的 FT-IR 图

2.6 不同焙烧温度的催化剂的 NH₃-TPD 分析

不同焙烧温度催化剂的 NH₃-TPD 曲线如图 10 所示。弱酸中心的脱附峰分布在 200℃ 之前,中强酸中心的脱附峰分布在 400℃ 左右,强酸中心的脱附峰位置一般分布在 500℃ 左右,超强酸中心的脱



1—450℃;2—500℃;3—550℃

图10 不同焙烧温度催化剂的 NH₃-TPD 曲线

附峰分布在 620℃ 左右^[17]。由图 10 可知,3 种焙烧温度的催化剂均属于弱酸型固体酸,当催化剂焙烧温度为 500℃ 时酸性要比其他焙烧温度的催化剂酸性强,与表 3 实验结果也相符,从表 5 中也可看出,500℃ 焙烧的 La³⁺/CNMS-SO₃H 催化剂的催化效果显著优于其他 3 个催化剂的催化效果,因此选择 500℃ 焙烧的催化剂。

2.7 La³⁺ 离子浓度对合成龙脑的影响

固体酸中的 La³⁺ 离子浓度大小对催化合成龙脑的性能影响颇深,La³⁺ 的引入使得固体酸催化剂中的 B 酸位变多,或多或少都会影响 B 酸量和 L 酸量协调不均匀,以至于 B 酸和 L 酸的协同效应下降,所以并不是越多越好。分别选择 0.007、0.014、0.021、0.028、0.035 mol/L La³⁺ 离子浓度进行实验优化,酯化反应条件为:温度为 100℃、时间为 8 h、α-蒎烯与无水草酸的摩尔比为 1:0.5、催化剂质量为 α-蒎烯质量的 8%,反应结果如表 3 所示。从表 3 中也可以得到,当 La³⁺ 浓度为 0.021 mol/L 时,α-蒎烯的转化率最优,为 100%,收率为 40.83%,更为重要的是,龙脑中几乎没有异龙脑,正龙脑占 99.98%。因此,适宜的 La³⁺ 浓度为 0.021 mol/L。

表3 La³⁺ 离子浓度对合成龙脑的影响

La ³⁺ 初始浓度/ (mol·L ⁻¹)	产物分布/%		转化率/%	收率/%
	正龙脑	异龙脑		
0.007	75.28	24.72	93.75	29.21
0.014	88.46	11.54	100	36.76
0.021	99.98	0.02	100	40.83
0.028	91.18	8.82	100	35.56
0.035	83.23	16.73	100	30.96

注:反应条件:温度为 100℃,时间为 8 h,w(催化剂)为 8%,n(α-蒎烯)/n(草酸)=1:0.5。

2.8 浸渍液浓度对合成龙脑的影响

硫酸浓度对合成龙脑的影响如表 4 所示。由表 4 中可以得出,当硫酸的浸渍浓度为 2 mol/L 时,α-蒎烯的转化率最优为 100%,龙脑的收率最大为 38.76%。这是因为 CNMS 由硫酸磺酸化改性,在煅烧活化后,S=O 共价键诱导 CNMS 出现酸性,硫酸浓度过低提供的磺酸基少,CNMS 表面负载的 S 质量分数少,导致酸位少^[18];相反硫酸浓度过高,CNMS 与硫酸极易生成硅酸盐,不体现酸性。所以,硫酸最佳浓度为 2 mol/L。

表 4 硫酸浓度对实验结果的影响

浸渍浓度/ (mol·L ⁻¹)	产物分布/%		转化率/%	收率/%
	正龙脑	异龙脑		
1	95.24	4.76	100	32.21
2	98.36	1.64	100	38.76
3	92.98	7.02	100	33.28
4	91.18	8.82	100	30.83

注:反应条件:温度为 100℃,时间为 8 h, w (催化剂)为 8%,
 $n(\alpha\text{-蒎烯})/n(\text{草酸})$ 为 1:0.5。

2.9 催化剂焙烧温度对合成龙脑的影响

催化剂焙烧温度对合成龙脑的影响如表 5 所示。由表 5 中可以看出,焙烧温度为 500℃时,与另外 2 种焙烧温度的催化剂相比,催化剂性能要好得多,此时, $\alpha\text{-蒎烯}$ 的转化率为 100%,龙脑的收率为 40.23%。主要是由于在焙烧中,CNMS 负载的硫酸根离子会由离子型 S=O 逐渐形成共价键型 S=O,由于共价键型和离子型 S=O 酸性特征不同,而恰恰是因为共价键型 S=O 的引诱,从而使 La³⁺/CNMS-SO₃ 产生吸电子能力,具备酸性。如果焙烧温度较低,离子型 S=O 则转变不了共价型 S=O;当焙烧温度过高,La³⁺/CNMS-SO₃ 表面的 S 质量分数减少,酸性不够,酸量减少。而从图 7 的 Py-IR 表征和图 10 的 NH₃-TPD 表征可得,当催化剂的焙烧温度为 500℃时,与另外 2 种焙烧温度的催化剂相比,La³⁺/CNMS-SO₃ 催化剂的催化性能要好得多。因此,催化剂的焙烧温度选择 500℃。

表 5 催化剂焙烧温度对合成龙脑的影响

焙烧温度/℃	产物分布/%		转化率/%	收率/%
	正龙脑	异龙脑		
450	95.26	35.76	92.78	35.87
500	98.71	21.64	100	40.23
550	92.73	27.02	100	33.24

注:反应条件:温度为 100℃,时间为 8 h, w (催化剂)为 8%,
 $n(\alpha\text{-蒎烯})/n(\text{草酸})$ =1:0.5。

2.10 催化 $\alpha\text{-蒎烯}$ 合成龙脑适宜的工艺条件优化

2.10.1 催化剂质量分数对合成龙脑的影响

取 20 g 松节油, $\alpha\text{-蒎烯}$ 与无水草酸的摩尔比为 1:0.5,控制不同质量分数的催化剂,分别加入三口烧瓶中,在 100℃恒温下反应 8 h,实验结果如表 6 所示。由表 6 中可以看出,随着催化剂质量分数的加大, $\alpha\text{-蒎烯}$ 的转化率和龙脑的产率先变大后逐渐减小。当催化剂质量分数为 7%即质量为 1.4 g 时, $\alpha\text{-蒎烯}$ 的转化率为 100%,龙脑的收率为 39.47%。

当催化剂的质量不足时,给予的酸活性中心的数量较少,催化性能较低;如果催化剂太多,则催化剂在三口烧瓶中不能充分接触,根据反应的性能和性价比,催化剂质量分数(占松节油质量)为 8%。

表 6 催化剂质量分数对实验结果的影响

催化剂质量 分数/%	产物分布/%		转化率/%	收率/%
	正龙脑	异龙脑		
6	90.36	9.64	93.34	30.28
7	97.98	2.02	100	36.52
8	100	0	100	39.47
9	93.49	6.51	92.38	33.28
10	94.23	5.77	88.36	28.64

2.10.2 反应温度对合成龙脑的影响

在烯酸摩尔比为 1:0.5、催化剂质量为松节油质量 8%、反应时间为 8 h 时,反应温度对实验结果的影响如表 7 所示。从表 7 中可以看出,当反应温度为 80℃以下时,反应不充分,收率也较低;反应温度为 90℃以后转化率达最大 100%;而温度为 100℃时收率也为最大 39.89%,之后收率随着温度升高逐渐变小。当反应温度为 100℃时, $\alpha\text{-蒎烯}$ 的转化率最大,为 100%,龙脑的收率也最大,为 39.89%。考虑反应性能和经济性价比,选择酯化温度为 100℃。

表 7 反应温度对实验结果的影响

温度/℃	产物分布/%		转化率/%	收率/%
	正龙脑	异龙脑		
80	98.36	1.64	91.09	29.37
90	93.22	6.78	100	38.30
100	99.66	0.34	100	39.89
110	94.57	5.43	100	30.19
120	95.23	4.77	100	28.69

2.10.3 反应时间对合成龙脑的影响

在反应温度为恒温 100℃、松节油质量为 20 g、烯酸摩尔比为 1:0.5、催化剂质量为松节油质量的 8%的条件下,反应时间对合成龙脑的影响如表 8 所示。从表 8 中可以看出,当反应时间较少时,反应不充分导致龙脑转化率不高,收率也不高;当反应时间增加时,龙脑转化率变高且 8 h 以后转化率最高达 100%,收率也最大;继续延长反应时间,转化率不变,收率降低。当反应时间为 8 h 时, $\alpha\text{-蒎烯}$ 的转化率最大,为 100%,龙脑的收率也最大,为 39.47%。因此考虑到反应性能和经济性,选择酯化时间为 8 h。

表 8 反应时间对实验结果的影响

时间/h	产物分布/%		转化率/%	收率/%
	正龙脑	异龙脑		
6	90.20	9.80	83.38	32.29
7	93.36	6.64	97.88	34.83
8	99.45	0.55	100	39.47
9	93.22	6.78	100	35.89
10	90.57	9.43	100	28.90

2.10.4 烯酸摩尔比对合成龙脑的影响

在松节油质量为 20 g、催化剂质量为松节油质量的 8%、控制不同比例可变的无水草酸、在反应恒温 100℃ 的条件下,烯酸摩尔比对合成龙脑的影响如表 9 所示。从表 9 中可以看出,龙脑的收率一开始随着烯酸摩尔比的增加而增加,然后降低;当烯酸摩尔比为 1:0.5(无水草酸的质量为 7.3 g)时, α -蒎烯的转化率为 100%,龙脑的收率为 40.55%;当烯酸摩尔比小于或等于 1:0.3 时,反应不充分;随着烯酸摩尔比的增加, α -蒎烯的转化率始终为 100%,龙脑的收率先升后降。考虑经济性和反应效果方面,选择烯与酸的摩尔比为 1:0.5。

表 9 烯酸摩尔比对实验结果的影响

$n(\alpha\text{-蒎烯})$: $n(\text{无水草酸})$	产物分布/%		转化率/%	收率/%
	正龙脑	异龙脑		
1:0.3	90.36	9.64	96.18	29.28
1:0.4	99.91	0.09	100	38.52
1:0.5	100	0	100	40.55
1:0.6	93.57	6.43	100	35.72
1:0.7	95.47	4.53	100	32.54

2.10.5 La³⁺/CNMS-SO₃H 催化剂使用寿命的考察

为了探索 La³⁺/CNMS-SO₃H 催化剂的寿命,反应后重新过滤催化剂并用无水酒精洗涤 3~5 次,然后在 100℃ 的烘箱中干燥,之后按最优的反应条件(催化剂质量为松节油质量的 8%、烯酸摩尔比为 1:0.5、反应时间为 9 h、反应温度为 100℃)再反应多次,催化剂重复反应使用 6 次的反应结果如表 10 所示。从表 10 中可以看出,随着反应次数的增加,反应前 5 次的转化率都为 100%,直到第 6 次转化率降至 99.63%。龙脑的收率也随着反应次数的增加而下降,从第 1 次的 39.89%减小到第 6 次的 36.87%,而下降幅度不大,这是因为催化剂回收洗涤干燥过程中机械损失所导致,说明催化剂具有催化活性高和稳定性好的优点。

表 10 CNMS-SO₃H 催化剂的稳定性评价

重复使用次数	1	2	3	4	5	6
转化率/%	100	100	100	100	100	99.63
收率/%	39.89	39.15	38.26	38.01	37.32	36.87

3 结论

采用溶胶-凝胶法和浸渍法制备了 La³⁺/CNMS-SO₃H 固体酸催化剂。通过 XRD、FT-IR、NH₃-TPD、Py-IR、FE-SEM、BET 和 TG 对催化剂的表面结构、形貌和理化性质进行了表征。该催化剂为具有一定酸位酸量的无定形非晶态,并且 Al₂O₃/CNMS-SO₃H 同时具有 Brønsted 酸中心和 Lewis 酸中心,研究了催化剂的构型对反应性能产生的影响。催化剂的最佳制备条件为:硫酸浸渍浓度为 2 mol/L、催化剂活化煅烧温度为 500℃、La³⁺ 的浓度为 0.021 mol/L。酯化反应最佳条件为:烯酸摩尔比为 1:0.5、催化剂质量为松节油质量的 8%、反应温度为 100℃、反应时间为 8 h,此时, α -蒎烯的转化率为 100%,龙脑的收率为 40.83%。重要的是,正龙脑质量分数远大于异龙脑,在最优条件下龙脑中只含有正龙脑,有效地解决了在工业应用中正异龙脑分离困难的问题,并且重复使用 6 次后 La³⁺/CNMS-SO₃H 催化剂的催化性能仍然具有不错的效果,催化剂具有绿色环保易回收的特点,展现出优异的应用前景。

参考文献

- [1] Yin Q, Shi X, Ding H, *et al.* Interactions of borneol with DPPC phospholipid membranes: A molecular dynamics simulation study [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2014, 15(11): 20365-20381.
- [2] Almeida J R, Souza G R, Silva J C, *et al.* Borneol, a bicyclic monoterpene alcohol, reduces nociceptive behavior and inflammatory response in mice [J]. *The Scientific World Journal*, 2013, 2013(4): 808460.
- [3] Zhao J Y, Lu Y, Du S Y, *et al.* Comparative pharmacokinetic studies of borneol in mouse plasma and brain by different administrations [J]. *Journal of Zhejiang University Science B*, 2012, 13(12): 990.
- [4] 赵振东,刘先章.松节油的精细化学利用(II)——松节油合成分化香料(上)[J].*生物质化学工程*, 2001, 35(2): 38-43.
- [5] 白芸.从松节油制得的食用香料概况[J].*中国食品添加剂*, 2006, (4): 133-135.
- [6] 赵海红.功能化离子液体杂化介孔硅基材料的制备、表征及其催化作用研究[D].长沙:湖南师范大学, 2010.
- [7] Liu S, Xie C, Yu S, *et al.* Esterification of α -pinene and acetic acid using acidic ionic liquids as catalysts [J]. *Catalysis Communications*, 2008, 9(7): 1634-1638.

(下转第 119 页)

- carrier[J]. Separation and Purification Technology, 2018, 201: 1-9.
- [3] 刘军安, 张谦, 任晓文, 等. 疏水性离子液体对含 Cu^{2+} 废水萃取性能的研究[J]. 华中师范大学学报(自然科学版), 2010, 44(1): 80-85.
- [4] Lemos V A, Santos M S, Santos E S, *et al.* Application of polyurethane foam as a sorbent for trace metal pre-concentration—A review [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2007, 62(1): 4-12.
- [5] 李汝雄. 绿色溶剂: 离子液体的合成与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 20-21.
- [6] Thakkar R, Chudasama U. Synthesis and characterization of zirconium titanium phosphate and its application in separation of metal ions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 172(1): 129-137.
- [7] Xu F, Cheng W, Yao X, *et al.* Thiourea-based bifunctional ionic liquids as highly efficient catalysts for the cycloaddition of CO_2 to epoxides[J]. Catalysis Letters, 2017, 147(7): 1654-1664.
- [8] 刘青山, 赵丽薇. 离子液体萃取金属离子的研究进展[J]. 沈阳农业大学学报, 2018, 49(4): 498-512.
- [9] Hiriyama N, Deguchi M, Kawasumi H, *et al.* Use of 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate room temperature ionic liquids as chelate extraction solvent with 4,4,4-trifluoro-1-(2-thienyl)-1,3-butanedione[J]. Talanta, 2005, 65: 255-260.
- [10] Perez De Los Ríos A, Hernández-Fernández F J, Lozano L J, *et al.* Removal of metal ions from aqueous solutions by extraction with ionic liquids[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2010, 55(2): 605-608.
- [11] 车佳宁, 刘飞, 彭昌军, 等. 疏水性胍类离子液体萃取水溶液中的重金属离子[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2016, 42(6): 782-787.
- [12] Visser A E, Swatoski R P, Reichert W M, Mayton R, *et al.* Task-specific ionic liquids incorporating novel cations for the coordination and extraction of Hg^{2+} and Cd^{2+} ; Synthesis, characterization, and extraction studies[J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(11): 2523-2529.
- [13] Ashkenani H, Taher M A. Use of ionic liquid in simultaneous micro-extraction procedure for determination of gold and silver by ETAAS [J]. Microchemical Journal, 2012, 103: 185-190.
- [14] 刘梦莹, 车佳宁, 吴蔚阁, 等. 功能性离子液体萃取水溶液中 Cu^{2+} ; 实验与理论[J]. 化学学报, 2015, 73(2): 116-125.
- [15] Luo H, Dai S, Bonnesen P V. Solvent extraction of Sr^{2+} and Cs^+ based on room-temperature ionic liquids containing monoaza-substituted crown ethers[J]. Analytical Chemistry, 2004, 76(10): 2773-2779.
- [16] Luo H, Dai S, Bonnesen P V, *et al.* Extraction of cesium ions from aqueous solutions using calix [4] arene-bis (tert-octylbenzo-crown-6) in ionic liquids[J]. Analytical Chemistry, 2004, 76(11): 3078-3083.
- [17] Wei G T, Yang Z, Chen C J. Room temperature ionic liquid as a novel medium for liquid/liquid extraction of metal ions[J]. Analytica Chimica Acta, 2003, 488(2): 183-192.
- [18] Reyna-González Juan M, Torriero Angel A J, Siriwardana Amal I, *et al.* Extraction of copper(II) ions from aqueous solutions with a methimazole-based ionic liquid [J]. Analytical Chemistry, 2010, 82(18): 7691-7698.
- [19] Vidal S T M, Neiva Correia M J, Marques M M, *et al.* Studies on the use of ionic liquids as potential extractants of phenolic compounds and metal ions[J]. Separation Science and Technology, 2005, 39(9): 2155-2169.
- [20] Wei G T, Yang Z, Chen C J. Room temperature ionic liquid as a novel medium for liquid/liquid extraction of metal ions[J]. Analytica Chimica Acta, 2003, 488(2): 183-192. ■
-
- (上接第 113 页)
- [8] 杨义文, 陈慧宗, 李蕾. 固体超强酸 $S_2O_8^{2-}/ZrO_2-NiO$ 催化 α -蒎烯合成龙脑[J]. 精细石油化工进展, 2009, 10(9): 36-39.
- [9] Qi Hao, Shopsowitz Kevin E, Hamad Wadood Y, *et al.* Chiral nematic assemblies of silver nanoparticles in mesoporous silica thin films[J]. Journal of the American Chemical Society, 133(11): 3728-3731.
- [10] Shopsowitz K E, Hamad W Y, Maclachlan M J. Flexible and iridescent chiral nematic mesoporous organosilica films[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(2): 867-870.
- [11] Kelly J A, Michael G, Shopsowitz K E, *et al.* The development of chiral nematic mesoporous materials[J]. Accounts of Chemical Research, 2014, 47(4): 1088-1096.
- [12] 章俊辉. 手性多孔材料用作高分辨气相色谱和高效液相色谱固定相的研究[D]. 上海: 华东师范大学, 2016.
- [13] Xia Q H, Hidajat K, Kawi S. Effect of ZrO_2 loading on the structure, acidity, and catalytic activity of the $SO_4^{2-}/ZrO_2/MCM-41$ acid catalyst[J]. Journal of Catalysis, 2002, 205(2): 318-331.
- [14] 彭胜攀. 功能性介孔二氧化硅制备及其吸附低浓度恶臭气体性能研究[D]. 北京: 中国科学院大学(中国科学院过程工程研究所), 2019.
- [15] Zhou F, Tang J, Fei Z, *et al.* Efficient cyclohexyl acrylate production by direct addition of acrylic acid and cyclohexene over SBA-15- SO_3H [J]. Journal of Porous Materials, 2014, 21(2): 149-55.
- [16] 许庆燕. 等离子体改性熔喷 PP 非织造布及其复合滤材的制备与表征[D]. 上海: 东华大学, 2013.
- [17] Zhai L, Lianchi X U, Liu X, *et al.* Preparation and catalytic activity of mesoporous $WO_3-CeO_2-ZrO_2$ solid superacid catalyst[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2016, 44(7): 1033-1039.
- [18] Yadav G D, Nair J J. Sulfated zirconia and its modified versions as promising catalysts for industrial processes[J]. Microporous & Mesoporous Materials, 1999, 33(1-3): 1-48. ■