(14) 270—272

第20卷 第3期
2000年7月

桂林工学院学报
JOURNAL OF GUILIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY

Vol.20 No.3
Jul. 2000

文章编号:1006-544X(2000)03-0270-03

用固定床积分反应器对合成桃金娘烯醛催化剂评价

李 凝

(桂林工学院材料工程系,广西桂林 541004)

摘 要:松节油用减压填料塔来精馏、收集100~105℃馏分,得α-蒎烯,浓度达95%以上。将α-蒎烯催化氧化成桃金娘烯醛,催化剂体系为$SeO_2-V_2O_5$-硅藻土。采用固定床积分反应器对催化剂进行了活性、选择性和稳定性的评价。其评价结果:选择性达85%以上,催化剂使用寿命长、且再生性能良好,再生方法简便、催化反应条件温和且易于控制。

关键词:固定床积分反应器;α-蒎烯;活性;选择性;稳定性 催化剂

中图分类号:TQ032.41;TQ224.7;TQ051.14 **文献标识码**:A

TQ426.94 桃金娘烯醛

对于松节油的深加工利用人们已进行了广泛的研究,重点是对松节油的主要成分-α-蒎烯进行氧化、异构化等一系列反应[1,2]。无论从任何角度利用α-蒎烯,都离不开催化剂,因为在近代化学工业中,催化剂的作用已经成为重要的手段之一。目前对合成桃金娘烯醛的催化剂主要是用SeO_2或活化过的SeO_2与V_2O_5[3]。本文利用α-蒎烯氧化成桃金娘烯醛的催化剂是活性SeO_2和V_2O_5的混合物,载体用硅藻土。采用固定床积分反应器对该反应的催化剂性能进行考查,该类反应器简单,操作方便,操作条件接近工业实际,转化率高。取样分析采用液相色谱法。评价催化剂反应性能指标主要是:活性、选择性、稳定性。其中、活性是用催化剂的重量为基准[4,5]。文中催化剂通过评价各项指标均为良好以上。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

主要仪器:固定床积分反应器;液相色谱;定量泵。

试剂:α-蒎烯(自制)浓度(w_B,下同)达95%以上;SeO_2,V_2O_5等为市售。

1.2 催化剂及α-蒎烯的制备

将SeO_2在(400±5)℃温度下活化备用,取适量活性的SeO_2,与适量的V_2O_5充分混和后、按1:3的比例与硅藻土搅和,再加入适量的水,搅成稠状自然风干片刻,然后制造成Φ4~12 mm的球状颗粒,用马弗炉在(220±5)℃温度下烧结2 h、待用。

用市售的工业松节油。采用填料塔进行减压精馏、收集100~105℃馏分。用液相色谱测定其浓度达95%以上。

1.3 催化剂的评价方法

反应器用耐热玻璃管制成,内径15 mm,长350 mm。催化剂装在反应管的恒温区、管中心用热电偶测定反应温度,先在反应器下部用Φ2 mm磁环充填好、再取20 g催化剂置于恒温区,并在催化剂上部装填玻璃球,由定量泵按一定的进料速度将α-蒎烯均匀送入反应管。以气相通过反应管的恒温区的催化剂层,反应产物经冷凝后,液相由下部收集,用液相色谱测定目的产物的含量。

1.4 装置的基本参数

反应器内径15 mm,高度350 mm、催化剂装填量20 g,催化剂层高度16.7 mm,催化剂颗粒

收稿日期:1999-09-20;修订日期:1999-10-28。

基金项目:桂林市科委项目(编号980205)。

作者简介:李 凝(1970-),男,湖南新宁人,在读硕士研究生、工程师,化学工程专业。

平均直径4.2 mm，催化剂堆密度5.323 g/cm³。

2 结果与讨论

2.1 反应条件及物料量

α-蒎烯进料速度为：0.91 mL/min，反应温度为195 ℃，具体情况如表1。

表1 进料与出料及时间关系

Table 1 Relation of imports and exports and time

样号	反应时间 t/min	α-蒎烯进料量 /mL	产物出料量 /g
1	5	4.6	0.541 4
2	25	22 8	2 649 7
3	60	56 7	6 492 3
4	90	84.1	9 599 0
5	120	112.4	12.802 4
6	180	168.6	18.861 8
7	240	223.3	25.1491

2.2 色谱分析及产物组成

样品的色谱分析图上，主要的峰有4个：第1，4个峰是副产物；第2个峰是α-蒎烯，第3个峰是桃金娘烯醛，从表1中的7个样品中分别取样进行色谱分析，其结果如表2。

2.3 活性的评价

催化剂的活性指单位重量催化剂在单位时间内生成反应产物的能力，是评价催化剂优劣的重要指标，在本实验中以催化剂质量为基准，即 $r_w = \frac{1}{m_{堆}} \cdot \frac{dn_p}{dt}$。从实验数据（表2）看，有下列关系：随着反应的进行，催化剂的活性略有下降，但下降的幅度较小。从反应5 min后到反应4 h后，只下降了 0.14×10^5 mol·(g·min)$^{-1}$，改变量很小（表3）。由此看来，该催化剂在此氧化反应中的活性良好，可满足生产的需要。

表2 色谱分析及产物组成

Table 2 Analysis of colour register and product of the chemical components

样号	色谱峰面积 1号峰	2号峰	3号峰	4号峰	待测产物组成 w_B/% 1号物	2号物	3号物	4号物	反应结果/% 转化率	选择性	收率(液相)
1	13 189	25 313	147 997	10 986	6 68	12.82	76.49	6.14	87.18	87.74	76.49
2	12 783	25 087	149 772	10 136	6.46	12.68	75.70	5.10	87.32	86 69	75 70
3	13 262	23 395	148 869	12 134	6 71	11.80	75 32	6.17	88.20	85 40	75.32
4	14 419	22 587	149 860	12 221	7 24	11.35	75.27	6 14	88.65	84 90	75.27
5	14 326	24 238	151 060	12 186	7.10	12 01	74.85	6.04	87.99	84.87	74.85
6	15 836	26 476	168 097	14 343	11.78	11.78	74.79	6.38	88.22	84 78	74 79
7	13 892	24 996	148 990	11 827	6.96	12.50	74.60	5.92	87.50	84.26	74.60

表3 生成目的产物与时间关系

Table 3 The final product and time

样号	反应时间 t/min	目的产物量 m/g	目的产物摩尔数 n/mol	r_w /mol·g^{-1}·min^{-1}
1	5	0.413 9	0.002 4	$2.43\cdot10^{-5}$
2	90	2 000 6	0.011 8	$2\ 41\cdot10^{-5}$
3	25	4 890 0	0 028 8	$2.40\cdot10^{-5}$
4	60	7.210 1	0.042 4	$2.35\cdot10^{-5}$
5	120	9.582 6	0.056 4	$2.35\cdot10^{-5}$
6	180	14.106 7	0.083 0	$2.31\cdot10^{-5}$
7	240	18.761 2	0.110 1	$2.29\cdot10^{-5}$

2.4 选择性的评价

选择性是催化剂的另一特性，在一定的条件下，反应可同时按几个方向进行，选择性可以加速正反应，抑制副反应，使产物的收率提高。从表2的结果看，该催化剂的选择性保持在85%左右，从1号到7号的样品分析中，选择性逐渐降低，出现这种趋势的主要因素是催化剂表面出现积炭。在反应过程中，定期进行氧气吹烧就可以克服这种现象。本催化剂活性在该反应过程中改变很小，也满足要求。

2.5 稳定性的评价

为了保持催化剂较高的活性和选择性，要求催化剂化学性能稳定、具有较强的抗毒能力、机械强度好，且有良好的再生性能。从实验过程看，该催化剂对α-蒎烯催化合成桃金娘烯醛稳定性是好的，反应4h后，其活性、选择性基本上保持不变，且不易变脆；抗毒性能良好；主要弱点是较易出现积炭。再生后的活性也基本不改变，再生操作简易。

3 结论

从实验过程中，催化剂 $SeO_2-V_2O_5$－硅藻土对α－蒎烯氧化成桃金娘烯醛具有以下特点：①活性高、寿命长；②选择性好，在85%以上，有较高的收率，即75%以上；③良好的稳定性能和再生性能。

总之，$SeO_2-V_2O_5$－硅藻土催化剂能促使α－蒎烯以高转化率转化为桃金娘烯醛，催化反应条件温和、不易中毒。

参考文献：

[1] 郑延华，卢礼灿．从α－蒎烯合成紫苏糖[J]．化学世界，1994，(8)：434

[2] 谭 东．松香和松节油的深度加工[J]．广西化工，1994，(3)：1．

[3] 邓淑华，林 青．以松节油为原料制取紫苏醛[J]．广东化工，1991，(1)：16．

[4] 李 凝．α－蒎烯化学性质应用[J]．广西化工，2000，(1)：36

[5] 黄开辉，万惠霖．催化原理[M]．北京：科学出版社，1983．

Appraising on catalyst of α－pinene oxidation making use of firmed bed reaction

LI Ning

(*Department of Material Engineering, Guilin Institute of Technology, Guilin* 541001, *China*)

Abstract: The reetificafion under vacuum is introduced for the separation of α－pinene from turpentine, collect α－pinene in 100～105 ℃, concentration is high 95%, appraisig catalyst $SeO_2-V_2O_5$ of α－pinene oxidation is conducted making use of the firmed bed reaction. The results of evaluation test: selectivity 85%; satability 75%, and the catalyst has high catalytic activity.

Key words: firmed bed reaction; α－pinene; catalytic activity; selectivity; stabitity

下 期 要 目