

松节油择形催化

王亚明 杨显万 著

Songjieyou

Zexing Cuihua

◎ 云南科技出版社

江苏工业学院图书馆
藏书章

Songjieyou Zexing Cuihua

松节油择形催化

王亚明 杨显万 著

云南科技出版社

（内部发行）

图书在版编目(CIP)数据

松节油择形催化/王亚明,杨显万著. —昆明:云南科技出版社,2001.12

ISBN 7-5416-1626-5

I. 松... II. ①王...②杨... III. 松节油—催化剂—生产 IV. TQ426.99

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 094162 号

书 名:松节油择形催化

作 者:王亚明 杨显万著

出 版 者:云南科技出版社

(昆明市环城西路 609 号云南新闻出版大楼,邮编:650034)

责任编辑:王 韬

封面设计:杨 峻

责任校对:唐坤红

责任印制:翟 苑

印 刷 者:昆明市五华区教育委员会印刷厂

发 行 者:云南科技出版社

开 本:787 毫米×1092 毫米 1/32

印 张:5.25

字 数:122 千

版 次:2001 年 12 月第 1 版

印 次:2001 年 12 月第 1 次印刷

书 号:ISBN 7-5416-1626-5/T·4

定 价:12.00 元

若发现印装错误请与承印厂联系

内容摘要

本书用化学气相沉积法(chemical Vapor deposition method 简称 CVD 法)修饰 13X 分子筛、丝光沸石、Y 型分子筛、天然斜发沸石和天然丝光沸石制备择形催化剂。在上述基质上的 SiO_2 沉积量随 CVD 修饰时间的增加、修饰温度的提高而增加。用 NH_3 -TPD(NH_3 程序升温脱附)吸附法和甲苯歧化模型反应测定了几种催化剂的特性。实验结果表明,经 CVD 修饰后 13X 分子筛的酸性质基本不改变,建立了 SiO_2 沉积量与孔径的关系。用上述择形催化剂催化 α -蒎烯异构化反应,根据产物分布推测出了 α -蒎烯、莰烯、异松油烯和苧烯的有效分子径分别为 $>0.68\text{nm}$ 、 0.68nm 、 $<0.68\text{nm}$ 和 0.58nm 。

建立了 XC-90 催化剂和 HMC-60 催化剂上 α -蒎烯异构化反应宏观动力学速率方程。在 XC-90 催化剂上, 140°C 、 150°C 和 158°C 时反应级数分别为 1 级、2.3 级和 2.6 级;在 HMC-60 上 140°C 至 156°C 范围反应级数均为一级。同时还研究了用 XC-90 催化 α -蒎烯制苧烯,用 HMC-60 制异松油烯的最佳反应条件、催化剂寿命和再生性。

The reaction order was found to be 1, 2.3, 2.6 respectively at 140°C , 150°C , and 158°C . The reaction order was 1 on HMC-60 at 140°C - 156°C . The optimum reaction conditions of α -pinene isomerization by XC-90 and temperatures by HMC-60, catalyst lifetime and regenerability were also investigated.

Keywords: chemical vapor deposition, molecular sieve, construction of pore diameter, α -pinene isomerization, kinetic diameter, limonene, terpinolene.

ABSTRACT

13X molecular sieve, mordenite, Y molecular sieve, natural clinoptilolite and natural mordenite were modified by means of chemical vapor deposition method (CVD) to prepare shape selective catalysts. SiO₂ deposition on the surfaces of the materials increased with increasing modification time and temperature.

NH₃ - TPD, adsorption and a model reaction for toluene disproportionation were used to measure the characteristics of the catalyst. The results showed that the acidities of 13X molecular sieve and mordenite by CVD were unchanged, and the relationship between SiO₂ deposition and contraction of pore diameter was determined. α - pinene isomerization was catalyzed by shape selective catalysis. From the product distribution, kinetic diameters of α - pinene, camphene, terpinolene and limonene were determined to be $> 0.68\text{nm}$, 0.68nm , $< 0.68\text{nm}$ and 0.58nm respectively.

The rate equations of α - pinene isomerization on XC - 90 and HMC - 60 catalysts were developed. The reaction order was found to be 1, 2.3, 2.6 respectively at 140°C, 150°C, and 158°C. The reaction order was 1 on HMC - 60 at 140°C ~ 156°C. The optimum reaction conditions of α - pinene to limonene by XC - 90 and terpinolene by HMC - 60, catalyst lifetime and repeatability were also investigated.

Keywords: chemical vapor deposition, molecular sieve, contraction of pore diameter, α - pinene isomerization, kinetic diameter, limonene, terpinolene

目 录

1 绪 论	(1)
1.1 择形催化作用及其意义	(1)
1.1.1 择形催化的定义	(1)
1.1.2 择形催化的意义及对催化理论的贡献	(3)
1.1.3 择形催化研究存在的缺陷	(4)
1.2 超微粒子催化剂与化学气相沉积法	(5)
1.2.1 超微粒子及其性质	(5)
1.2.2 超微粒子的制备方法	(7)
1.2.3 超微粒子的催化作用	(10)
1.2.4 化学气相沉积法的缩孔改性作用	(13)
1.2.5 化学气相沉积法的其他改性作用	(15)
1.3 松节油择形催化研究的背景及科学依据	(15)
1.3.1 我国松节油资源及利用情况	(15)
1.3.2 松节油异构化反应与择形催化技术	(16)
2 化学气相沉积法制备催化剂及物性评价	(18)
2.1 化学气相沉积法对沸石分子筛的修饰作用	(18)
2.1.1 CVD 装置及修饰原理	(19)
2.1.2 CVD 法修饰沸石分子筛的择形催化反应	(23)
2.2 实验方法	(26)
2.2.1 原料物性	(26)
2.2.2 CVD 实验装置	(27)

2.2.3	CVD 实验条件及步骤	(27)
2.2.4	程序升温脱附法原理	(29)
2.2.5	TPD 实验条件及步骤	(30)
2.3	实验结果及讨论	(30)
2.3.1	CVD 修饰时间与 SiO_2 沉积量的关系	(30)
2.3.2	CVD 修饰温度与 SiO_2 沉积量的关系	(37)
(1) 2.3.3	CVD 修饰对酸性质的影响	(41)
(1) 2.3.4	CVD 修饰对 Si/Al 的影响	(48)
3	化学气相沉积法对沸石分子筛的缩孔改性	(50)
(2) 3.1	沸石分子筛的制备及孔结构	(50)
(4) 3.1.1	A 型分子筛	(51)
(2) 3.1.2	X 型和 Y 型分子筛	(52)
(2) 3.1.3	丝光沸石	(53)
(7) 3.1.4	ZSM-5 分子筛	(54)
(0) 3.2	化学气相沉积法的改性特点	(55)
(8) 3.3	离子交换与吸附法初步评价 CVD 对沸石分子	
(21)	筛孔径的修饰作用	(58)
(21) 3.3.1	实验部分	(58)
(21) 3.3.2	实验方法及分析方法	(59)
(01) 3.3.3	实验结果及讨论	(60)
(8) 3.4	吸附法评价孔径范围	(69)
(81) 3.4.1	实验原理	(69)
(91) 3.4.2	实验装置及实验方法	(71)
(23) 3.4.3	实验结果及讨论	(72)
(0) 3.5	模型反应评价孔径范围	(74)
(05) 3.5.1	实验原理	(74)
(75) 3.5.2	实验装置及实验方法	(76)

3.5.3	实验结果及讨论	(77)
4	择形催化作用研究	(79)
4.1	α -蒎烯异构化反应研究概况	(79)
4.1.1	α -蒎烯的主要用途	(79)
4.1.2	α -蒎烯异构化反应及催化剂	(80)
4.2	实验部分	(83)
4.2.1	原料及主产物的物性及用途	(83)
4.2.2	催化剂的制备	(84)
4.2.3	实验装置、实验条件及步骤	(85)
4.2.4	反应结果分析	(85)
4.3	空白实验	(86)
4.4	CVD 修饰 13X 分子筛催化 α -蒎烯异构化反应	(87)
4.4.1	实验结果	(87)
4.4.2	实验结果分析	(89)
4.5	CVD 修饰丝光沸石催化 α -蒎烯异构化反应	(92)
4.5.1	实验结果	(92)
4.5.2	实验结果分析	(92)
4.6	α -蒎烯及主要异构化产物的有效分子径范围	(94)
4.6.1	α -蒎烯的有效分子径范围	(94)
4.6.2	主要异构化产物的有效分子径范围	(96)
4.7	CVD 修饰天然沸石催化 α -蒎烯异构化反应	(99)
4.7.1	天然斜发沸石系列的催化性能	(99)
4.7.2	天然丝光沸石系列的催化性能	(100)
4.7.3	实验结果分析	(102)
5	择形催化剂上 α -蒎烯的异构化反应	(105)
5.1	实验部分	(105)

5.2	XC-90 催化剂上 α -蒎烯异构化反应结果及分析	(106)
5.2.1	反应动力学	(106)
5.2.2	影响反应速度常数的因素分析	(115)
5.2.3	催化剂活性中心减少的原因分析	(117)
5.2.4	反应条件对催化剂选择性的影响	(119)
5.2.5	催化剂用量的影响	(120)
5.2.6	最佳工艺条件筛选	(122)
5.3	HMC-60 催化剂上 α -蒎烯异构化结果及分析	(123)
5.3.1	反应动力学	(123)
5.3.2	反应条件对催化剂活性选择性影响分析	(126)
5.3.3	催化剂用量的影响	(128)
5.3.4	最佳工艺条件筛选	(129)
5.4	α -蒎烯择形异构化机理研究	(130)
5.4.1	α -蒎烯异构化反应的键能	(132)
5.4.2	催化剂的酸性质及孔径	(135)
5.4.3	从宏观动力学方程的角度探讨	(136)
5.4.4	从产物分布的角度探讨	(137)
5.5	催化剂寿命考察	(138)
5.5.1	实验结果	(138)
5.5.2	实验结果讨论	(141)
5.6	重现性实验	(144)
	参考文献	(148)

Content

1	introduction	(1)
1.1	shape selective catalysis and it's meaning	(1)
1.1.1	definition of shape selective catalysis	(1)
1.1.2	denotation of shape selective catalysis and contribution of catalytic theory	(3)
1.1.3	imperfection to study shape selective catalysis	(4)
1.2	ultra fine particle catalysts and chemical vapor deposition	(5)
1.2.1	ultra fine particle and it's properties	(5)
1.2.2	preparation method of ultra fine particle	(7)
1.2.3	catalysis of ultra fine particle	(10)
1.2.4	modification of chemical vapor deposition	(13)
1.2.5	other modification of chemical vapor deposition	(15)
1.3	studing background and depending of turpentine oil shape selective catalysis	(15)
1.3.1	turpentine oil resources in our country and utilization	(15)
1.3.2	turpentine oil isomerization and shape selectivity	(16)

2	preparation of catalyst by chemical vapor	
	depositine	(18)
2.1	modification of molecular by CVD	(18)
2.1.1	CVD equipment and modifiding principle	(19)
2.1.2	shape selectivity catalytic reaction of molecular seive modified by CVD	(23)
2.2	exprimment	(26)
2.2.1	raw material properties	(26)
2.2.2	CVD equipment	(27)
2.2.3	CVD condition and sequence	(27)
2.2.4	principle of temperature programmed desorption	(29)
2.2.5	TPD condition and sequence	(30)
2.3	results and discussion	(30)
2.3.1	relationship between of SiO ₂ deposition and CVD time	(30)
2.3.2	relationship between of SiO ₂ deposition and CVD temperature	(37)
2.3.3	discussion	(41)
2.3.4	effect of CVD on Si/Al	(48)
3	contraction of pore diameter of molecular seive modified by CVD	(50)
3.1	preparation and pore constraction of molecular seive	(50)
3.1.1	preparation and pore constraction of A molecular seive	(51)

3.1.2	preparation and pore construction of X and Y molecular sieve	(52)
3.1.3	preparation and pore construction of mordenite	(53)
3.1.4	preparation and pore construction of ZSM - 5	(54)
3.2	characteristics of CVD method	(55)
3.3	evaluation of contraction of pore diameter by ion exchange	(58)
3.3.1	experiment	(58)
3.3.2	method and analysis	(59)
3.3.3	results and discussion	(60)
3.4	evaluation of pore diameter by adsorption	(69)
3.4.1	experiment	(69)
3.4.2	equipment and sequence	(71)
3.4.3	results and discussion	(72)
3.5	evaluation of pore diameter by modle reaction	(74)
3.5.1	experiment	(74)
3.5.2	equipment and sequence	(76)
3.5.3	results and discussion	(77)
4	study of shape selective catalysis	(79)
4.1	instruction of α - pinene isomerization reaction	(79)
4.1.1	main uses of α - pinene	(79)
4.1.2	α - pinene isomeriztion reaction and it's catalysts	(80)
4.2	experiment	(83)
4.2.1	properties of ram material, products and main uses	(83)

4.2.2	preparation of catalyst	(84)
4.2.3	equipment, condition and sequence	(85)
4.2.4	results and analysis	(85)
4.3	blank test	(86)
4.4	13X molecular sieve modified by CVD used to catalyze α - pinene isomerization	(87)
4.4.1	results	(87)
4.4.2	discussion	(89)
4.5	mordenite modified by CVD used to catalyze α - pinene isomerization	(92)
4.5.1	results	(92)
4.5.2	discussion	(92)
4.6	kinetic diameter of α - pinene and major products of isomerization reaction	(94)
4.6.1	kinetic diameter of α - pinene	(94)
4.6.2	kinetic diameter of major products of isomerization reaction	(96)
4.7	natural zeolite modified by CVD used to catalyze α - pinene isomerization	(99)
4.7.1	activity - catalyst of natural clinoptilolite	(99)
4.7.2	activity - catalyst of natural mordenite	(100)
4.7.3	results	(102)
5	α - pinene isomerization catalyzed by shape selective catalyst	(105)
5.1	experiment	(105)
5.2	results and discussion of α - pinene isomerization on XC - 90 Cat.	(106)

5.2.1	reaction kinetics	(106)
5.2.2	factors to effect reaction rate constant	(115)
5.2.3	reason to decrease active center of Cat.	(117)
5.2.4	effect of reaction condition on selectivity	(119)
5.2.5	effect of catalyst amounts	(120)
5.2.6	contestant of optimum reaction condition	(122)
5.3	results and disussion of α - pinene isomerization on HMC - 60 Cat.	(123)
5.3.1	reaction kinetics	(123)
5.3.2	effect of reaction condition on selectivity	(126)
5.3.3	effect of catalyst amounts	(128)
5.3.4	contestant of optimum reaction condition	(129)
5.4	investigation on selective catalysis mechanism of α - pinene isomerization	(130)
5.4.1	bond energy of α - pinene isomerization	(132)
5.4.2	acidities and pore diameter of Cat.	(135)
5.4.3	on kinetic equation	(136)
5.4.4	on products distribution	(137)
5.5	catalysts lifetime	(138)
5.5.1	results	(138)
5.5.2	discussion	(141)
5.6	repeebility	(144)
references		(148)

以 Co-A 分子筛为催化剂, 正丁醇脱水反应的转化率为 60%, 而异丁醇和异丁醇在此催化剂上则不发生反应。

“产物选择性”指的是在多种反应生成物中, 只有分子径小

1 绪 论

1.1 择形催化作用及其意义

1.1.1 择形催化的定义^[1,2]

人类很早便开始利用多孔沸石作为吸附材料,20 世纪 60 年代 P. B. Weix 等人在对沸石作催化材料的研究基础上提出了“择形催化”(Shape Selectivity)的概念。沸石作为催化剂使用时,有效区域仍为其结晶的内表面,只有当反应物分子的有效直径与沸石分子筛的孔径相当时(或小于孔口径时),反应物才能进入孔道产生吸附、活化并发生反应;否则反应终止。这就是所谓的“反应物选择性”。图 1-1 为反应物选择性示意图。

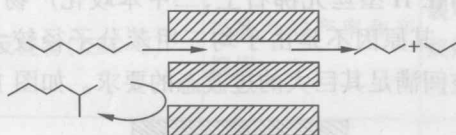


图 1-1 反应物选择性示意图

以 Ca-A 分子筛为催化剂,正丁醇脱水反应的转化率为 60%,而仲丁醇和异丁醇在此催化剂上则不发生反应。

“产物选择性”指的是在多种反应生成物中,只有分子径小

于孔口径的产物能扩散到晶外变成产物;分子径较大的产物或经过化学平衡继续转化为较小分子逸出通道,或不能逸出堵塞通道,反应终止,催化剂失活。如图 1-2 所示。用 ZSM-5 催化甲苯歧化和甲苯与甲醇的烷基化反应就是典型的产物选择性的例子。甲苯歧化或甲苯的烷基化反应,产物均为对一二甲苯、邻一二甲苯和间一二甲苯。它们中的对一二甲苯的有效分子径最小,而其他二者的有效分子径较大,因此,用 ZSM-5 催化甲苯歧化或甲苯烷基化反应时,邻一二甲苯和间一二甲苯因分子径较大而不能逸出孔道,只有转化为分子径较小的对一二甲苯才能逸出,故产物中只存在对一二甲苯。

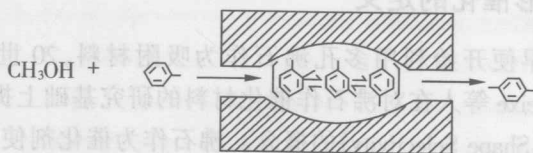


图 1-2 产物选择性示意图

“约束过渡态选择性”是指某些反应具有较大的对应空间状态,而分子筛通道较小,阻碍了这种过渡态的生成,以致反应不能进行。例如在 H 型丝光沸石上,二甲苯歧化产物中没有 1.3.5-三甲基苯。其原因不是由于均三甲苯分子径较大,而是因为没有足够的空间满足其巨大的过渡态的要求。如图 1-3 所示。

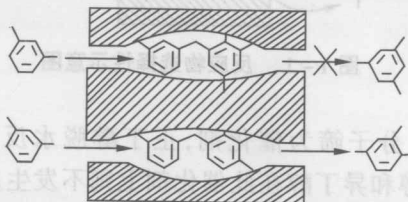


图 1-3 约束过渡态选择性示意图

1.1.2 择形催化的意义及对催化理论的贡献

择形催化的意义在于,当某个反应的产物很庞杂时,可根据产物或中间过渡物种的分子径大小,调节催化剂的孔道来选择性地获得其中一种或几种产物,有效地抑制副反应的发生,提高产物的产量。

在择形催化理论的指导下,20世纪70年代美国 Mobil 公司成功地开发出了中孔 ZSM-5 催化剂,应用于 C_1 化学以甲醇制汽油的过程。到目前为止国外已有十多项择形催化技术实现了工业化。此外择形催化在精细有机合成方面的应用研究也取得了一些进展^[2,3,4]。表 1-1 列出了工业上应用分子筛催化剂的择形催化过程。

表 1-1 工业上应用分子筛催化剂择形催化过程^[2]

过 程	选择性类别 Cat.	目 标	工艺过程的特征
选择重整	反应物(毛沸石)	提高汽油辛烷值并生产液化石油气	选择裂解正构烷烃
M-重整	反应物(ZSM-5)	提高汽油产率和辛烷值	裂解正构和轻枝化烷烃,其产物使芳烃烷基化
脱 蜡	反应物(ZSM-5)	从重燃料油制轻燃料油	裂解高分子量的正构烷烃和单甲基烷烃
乙苯合成	约束过渡态(ZSM-5)	提高乙苯产率	减少副反应,免去 $AlCl_3$ 处理