

文章编号: 1001-3555(2007)05-0391-05

Al-MSU-S-Y 介孔分子筛的合成及其 催化合成缩醛(酮)的研究

刘彩华, 梁学正, 于心玉, 高珊, 杨建国¹⁾, 何鸣元

(华东师范大学 化学系 上海市绿色化学与化工过程绿色化重点实验室, 上海 200062)

摘要: 以离子液体 1-十六烷基-3-甲基溴代咪唑为模板剂合成了 Al-MSU-S-Y 介孔分子筛, 利用 XRD、N₂ 吸附-脱附对其进行结构表征, 结果表明该方法合成的样品具有较大的孔径、孔容以及比表面积, 而且孔径分布较窄. 研究了 Al-MSU-S-Y 对乙二醇与环己酮、丁酮、丙酮、丙醛、丁醛、异丁醛、戊醛、异戊醛、正己醛、正辛醛、苯甲醛等十余种醛(酮)的缩合反应的催化性能, 结果表明 Al-MSU-S-Y 介孔分子筛对醛(酮)与醇的缩合反应有较好的催化性能.

关键词: 离子液体; Al-MSU-S-Y; 缩醛(酮); 乙二醇

中图分类号: O643.32 **文献标识码:** A

Liu 等人^[1~3] 通过向 Y, β 和 ZSM-5 等微孔分子筛的初级和次级结构单元的纳米簇或“沸石晶种”溶液中加入模板剂(十六烷基三甲基溴化铵, CTAB), 合成了有序的介孔分子筛 Al-MSU-S. 由于保留了将沸石晶种组装成介孔结构的硅氧四面体和铝氧四面体的沸石状连接, 故该分子筛具有很好的水热稳定性和较强的酸性^[4].

缩醛(酮)作为香料应用广泛^[5], 另外缩醛(酮)也常用于有机合成的羰基保护或作为反应中间体, 甚至用作特殊的反应溶剂^[6]. 缩醛(酮)合成反应的传统催化剂为无机酸如 H₂SO₄、HCl、H₃PO₄ 等^[7], 但因副反应多, 腐蚀性强、反应后处理复杂和污染环境严重等缺点, 使其使用受到限制. 后来发展起来的一些固体酸如 Ce³⁺ 离子交换的蒙脱土^[8]、杂多酸^[9]、高分子固载的 Lewis 酸^[10], TiO₂/SO₄²⁻^[11], 酸性阳离子树脂^[11] 等对缩醛(酮)反应有良好的催化作用, 而且使后处理工艺简化. 微孔沸石分子筛如 HY^[13]、HZSM-5 分子筛由于其特殊的酸性和择形性作为催化剂在精细有机合成中获得了广泛的应用, 并在缩醛(酮)化反应中也表现出了良好的催化性能^[14], 但利用介孔分子筛 Al-MSU-S-Y 催化醛(酮)与醇的缩合反应却未见有报道. 我们以 1-十六烷基-3-甲基溴代咪唑为模板剂合成的 Al-

MSU-S-Y 介孔分子筛作为催化剂, 进行了环己酮、丁酮、丙醛、丁醛、异丁醛、戊醛、异戊醛、正辛醛、苯甲醛等九种醛(酮)与乙二醇缩合反应的研究, 并系统考察了反应时间、醛(酮)与醇的配比、Al-MSU-S-Y 的用量及催化剂重复使用等因素对缩合反应的影响.

1 实验部分

1.1 Al-MSU-S-Y 介孔分子筛制备

将 8.8 mmol 氢氧化钠、10 mmol 偏铝酸钠溶解于 0.85 mol 水中. 在室温、剧烈搅拌下, 将得到的溶液缓慢加入到由 0.09 mol 硅酸钠和 0.85 mol 的水制成的溶液中. 滴加完毕后加热至 100 °C, 保持 10 h, 得到 Y 沸石前驱体. 在室温下将适量 Y 沸石前驱体加入到由 0.02 mol 1-十六烷基-3-甲基溴代咪唑和 14 mol 水形成的溶液中, 继续搅拌 1 h, 然后向该反应体系中滴入稀 H₂SO₄ 使其 pH 值在 9.5 ~ 11.5 之间, 继续搅拌 1h, 转移至带有聚四氟乙烯内衬的自生压釜中, 100 °C 晶化 20 h. 所得产物经过滤、洗涤、干燥处理后, 于 540 °C 空气中煅烧 7 h, 即得到 Al-MSU-S-Y 分子筛样品. 焙烧后的 Na 型 Al-MSU-S-Y 经 1M NH₄NO₃ 水溶液交换、550 °C 焙烧, 可得 HAl-MSU-S-Y 介孔分子筛.

收稿日期: 2006-10-31; 修回日期: 2006-12-14.

基金项目: 国家自然科学基金, G2000048-6; 上海科学技术发展基金, No. 03DJ14005.

作者简介: 刘彩华, 女, 博士生.

1) 通讯联系人, e-mail: jgyang@chem.ecnu.edu.cn, Tel: 021-62233512.

1.2 Al-MSU-S-Y 表征

采用德国 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对样品进行物相分析, 测试条件: Cu 靶 ($K\alpha$), Ni 滤波 ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$), 加速电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描速度 $1^\circ/\text{min}$, 扫描角度 $1.0^\circ \sim 10^\circ$. 采用美国 Quancachrome BET 02108-KR-1 比表面积空隙率测定仪通过 N_2 低温 (77.3 K) 脱附-吸附实验来测定样品的比表面积、孔径及孔径分布等, 用 BET 方法来计算样品的比表面积, 样品的介孔孔径及其分布以 BJH 方法来计算. 用美国 Micrometrics, TPD/TPR2900 型 NH_3 -TPD 对催化剂的酸性进行表征.

1.3 催化性能

在备有温度计、冷凝管、分水器的 100 mL 三颈瓶中, 加入一定量的醛(酮)、乙二醇、环己烷和 HAl-MSU-S-Y, 在磁力搅拌、回流条件下, 使反应产生的水与共沸剂环己烷共沸蒸出, 反应过程中取样分析. 反应至无水再进入分水器, 停止反应. 以丁酮与乙二醇的反应为例考察了催化剂用量, 反应时间, 醛(酮)与醇的配比等各种反应条件的影响. 并在得到的适宜的反应条件下, 考察了 HAl-MSU-S-Y 对不同醛(酮)与乙二醇的反应催化性能. 最后, 考察了催化剂的重复循环使用的催化性能.

1.4 产物分析

产物的定性由 GC-MS (6890 /5973N, Agilent) 进行分析, 分析条件为: EI 电离源, 70 eV, 扫描范围 $12 \sim 45^\circ$, 扫描时间 1 s. 进样量 $0.2 \mu\text{L}$; 定量由 GC (岛津 14-B) 进行分析, 分析条件为: DB-WAX 毛细管柱 ($\varphi 0.25 \text{ mm} \times 30 \text{ m}$), 填充料为极性材料聚乙二醇, FID 检测器, 检测器的温度 250°C ; 进样口温度 250°C , 压力 7.05 psi, 分流, 程序升温: 起始温度 50°C , 保留 2 min, 然后以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 速度升温至 200°C , 保留 5 min. 面积归一法求值, 未作因子校正.

2 结果与讨论

2.1 XRD

样品的 XRD 结果见图 1. 合成及焙烧后的样品在 $2\theta = 2.1^\circ$ 左右均具有六方介孔结构的 (100) 面的特征衍射峰. 在 $2\theta = 3 \sim 5^\circ$ 的 2 个衍射峰为介孔分子筛 Al-MSU-S-Y 的 (110) 以及 (200) 面的特征衍射峰. 在 $2\theta = 5 \sim 6^\circ$ 的衍射峰是它的 (210) 面的特征衍射峰. 这些衍射峰的存在表明所合成的试样

Al-MSU-S 具有长程有序的介孔结构. 焙烧后样品的衍射峰比合成样品的衍射峰强度增强, 表明样品具有很好的热稳定性.

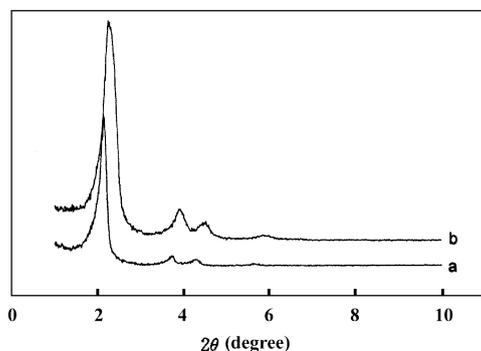


图 1 Al-MSU-S-Y 分子筛样品的 XRD 谱图

Fig. 1 The XRD patterns of as-synthesized (a), and calcined Al-MSU-S-Y samples (b)

2.2 N_2 吸附-脱附

如图 2 所示, 焙烧后的 Al-MSU-S-Y 样品的 N_2 吸附-脱附等温线为 Langmuir IV 型, 属于典型的中

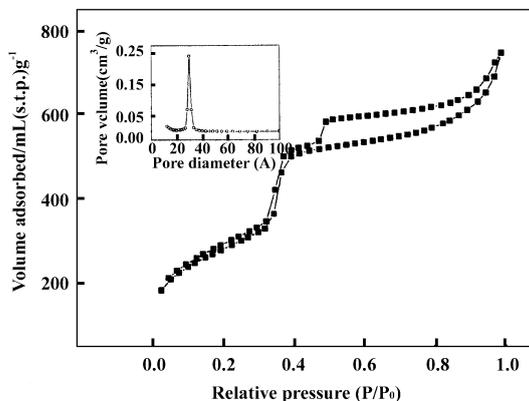


图 2 Al-MSU-S-Y 分子筛焙烧样品的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线

Fig. 2 N_2 -adsorption-desorption isotherms and pore distribution of calcined Al-MSU-S-Y

孔物质的吸附脱附特征曲线. 在低压阶段 ($p/p_0 < 0.3$), 吸附量与分压呈一定的线性关系, 发生的是单层物理吸附; 当分压 p/p_0 达到一个临界点时 (0.3 左右), 吸附量剧增, 吸附进入突跃阶段, 此时是因为 N_2 在介孔材料的孔道内发生了毛细凝聚; 突跃结束后是一段吸附平台, 这是因为 N_2 在孔道内的吸附达到了饱和; 当 p/p_0 进一步增大时, 又有一个突跃阶段, 该阶段是 N_2 在材料颗粒之间发生了凝聚. 在较高相对压力下出现滞后环, 此环的存在可能与晶粒间二次孔的存在有关. 测得样品的比表面积为 $996 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔容为 $1.15 \text{ cm}^3/\text{g}$.

2.3 NH₃-TPD

HAl-MSU-S-Y 分子筛样品的 NH₃-TPD 谱图示于图 3. 可以看出, 所合成的 HAl-MSU-S-Y 催化剂

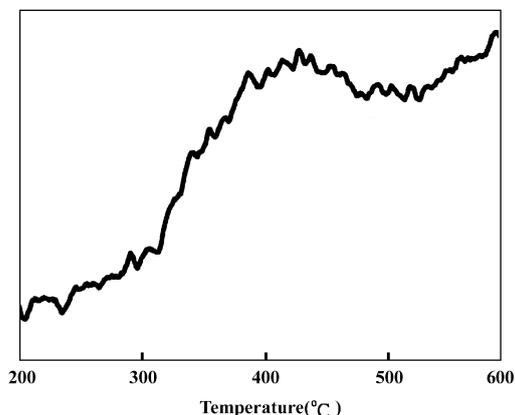


图 3 HAl-MSU-S-Y 样品的 NH₃-TPD 曲线

Fig. 3 NH₃-TPD profile of HAl-MSU-S-Y

同时具有强酸和弱酸中心, 在 350 ~ 500 °C 之间有一较大的吸收峰, 酸量较大, 为 6.20 mL/g, 其酸性介于弱酸和中强酸之间^[15], 所以对醛(酮)与醇的缩合反应有较好的催化效果.

2.4 催化性能

本实验选用所合成的 HAl-MSU-S-Y 介孔分子筛催化合成丁酮缩乙二醇为主要研究对象, 考察各种因素对其催化性能的影响.

2.4.1 催化剂使用量的影响 由表 1 可以看出,

表 1 催化剂用量对产率的影响

Table 1 Effect of the catalyst amount on the yield

Catalyst amount (g)	Conversion (%)	Selectivity (%)
0.10	77.6	99.7
0.15	79.6	99.5
0.20	80.5	99.1
0.25	80.6	98.9
0.30	80.6	98.6

Cyclohexane: 10 mL, Butanone: 0.1 mol, Glycol: 0.12 mol, Reaction time: 2.0 h, Reaction temperature: 80 ~ 100 °C

随着催化剂用量增加, 转化率有所增加, 这主要是由于催化剂用量增加, 能提供更多活性中心. 但当催化剂用量达 0.20 g 以后, 产率增加不明显. 因而催化剂适宜用量为 0.20 g, 即 2.0 g HAl-MSU-S-Y/mol 丁酮.

2.4.2 反应时间的影响 由表 2 可以看出, 反应开始阶段, 以缩合反应为主, 保持很高的选择性, 随着反应时间的增加, 转化率也增加. 2.0h 后, 达到平衡, 转化率基本不变. 而且, 反应时间过长,

表 2 反应时间对产率的影响

Table 2 Effect of reaction time on the yield

Time (h)	Conversion (%)	Selectivity (%)
0.5	53.7	100
1.0	72.2	99.8
1.5	79.4	99.4
2.0	80.5	99.1
2.5	80.6	98.7
3.0	80.5	98.5

Catalyst: 0.2 g, Cyclohexane: 10 mL, Butanone: 0.1 mol, Glycol: 0.12 mol, Reaction temperature: 80 ~ 100 °C

会发生副反应, 使选择性降低. 因此, 适宜的反应时间为 2.0 h.

2.4.3 醛(酮)与醇的配比的影响 由表 3 可以看

表 3 丁酮与乙二醇摩尔比对产率的影响

Table 3 Effect of mole ratio of butanone to glycol on the yield

n (Butanone)/n (glycol)	Conversion (%)	Selectivity (%)
1: 1.0	78.9	96.4
1: 1.2	80.5	98.9
1: 1.4	80.6	98.9
1: 1.6	80.6	99.1
1: 1.8	80.5	99.2
1: 2.0	80.6	99.2

Catalyst: 0.20 g, Cyclohexane: 10 mL, Butanone: 0.1 mol, Reaction time: 2 h, Reaction temperature: 80 ~ 100 °C

出, 随着乙二醇用量的增加, 选择性和转化率升高. 当两者比例为 1: 1 时, 由于丁酮自身也可能发生副反应, 而使选择性偏低. 当两者比例达 1: 1.2 时, 显示出很高的转化率和选择性, 这是由于增加了丁酮与乙二醇分子间的碰撞几率, 减少了丁酮自身分子的碰撞. 再增加乙二醇的用量, 选择性和转化率变化很小, 因此, 丁酮与乙二醇适宜的比例为 1: 1.2.

2.4.4 催化不同醛(酮)缩合的结果 由表 4 可以看出, 该催化剂对于低碳醛和酮与乙二醇的缩合反应都具有很高的催化活性. 在酮类化合物中, 它对环己酮的催化活性最高, 环己酮的转化率达到 99.5%, 对目的产物的选择性为 100%. 这是由于环己酮的羰基凸出于环外, 空间位阻小, 容易与其表面酸中心结合, 有利于与乙二醇亲核加成反应. 由于该催化剂具有较大的比表面积, Al 含量比较高, 酸量较大, 能够提供更多的反应活性中心, 具有较大孔径和孔容, 有利于反应物分子进入以及产物分子的逸出, 因此对各种醛和酮的缩合反应均表

表 4 不同醛(酮)的反应结果

Table 4 The results of different aldehydes and ketones

Aldehydes (ketones)	Conversion (%)	Selectivity (%)
Cyclohexanone	99.5	100
Butanone	80.5	99.1
Propionaldehyde	77.1	86.2
<i>n</i> -Butyraldehyde	88.1	98.7
iso-Butyraldehyde	99.9	95.0
<i>n</i> -Valeraldehyde	95.9	98.7
iso-Valeraldehyde	96.3	96.9
<i>n</i> -Octylaldehyde	97.9	99.3
Benzaldehyde	96.2	99.5

Catalyst: 0.2 g, Cyclohexane: 10 mL,

Aldehyde(ketone): 0.1 mol,

Glycol: 0.12 mol, Reaction time: 2 h

现出较高的催化活性.

2.4.5 催化剂重复循环使用 由表 5 可以看出,

表 5 催化剂重复次数

Table 5 The efficiency of recycled catalyst

Recycle times	Conversion (%)	Selectivity (%)
1	99.7	100
2	99.6	100
3	99.4	100
4	99.3	100
5	99.2	100
6	99.1	100
7	98.8	100
8	98.5	100
9	98.1	100
10	97.6	100

Catalyst: 0.20 g, cyclohexane: 10 mL,

cyclohexanone: 0.1 mol,

glycol: 0.12 mol, reaction time: 2 h,

reaction temperature: 80 ~ 100 °C

recovered catalyst after filtration, dried at 80 °C in over,
and reused.

催化剂循环使用十次后, 环己酮转化率仅下降 2.1%, 说明它对该反应有非常高的催化活性和稳定性.

3 结 论

3.1 以离子液体 1-十六烷基-3-甲基溴代咪唑为模板剂合成了具有较大比表面积、孔径和孔容的介孔分子筛 Al-MSU-S-Y, 同时具有强酸和弱酸中心, 酸量为每克催化剂吸收的 NH₃ 为 6.20 mL.

3.2 HAl-MSU-S-Y 介孔分子筛对缩醛(酮)反应

有很高的催化活性, 具有催化剂用量少、选择性强、可循环重复使用、后处理简单和无污染等优点. 催化丁酮与乙二醇的缩合反应的适宜条件为酮醇摩尔比为 1: 1.2, 催化剂用量为 2.0 g/mol 丁酮, 环己烷为 100 mL/mol 丁酮, 反应 2.0 h, 反应温度 80 ~ 100 °C. 在上述条件下, 丁酮转化率为 80.5%, 丁酮缩乙二醇选择性为 99.1%.

参考文献:

- [1] Liu Y, Zhang W Zh, Pinnavaia T J. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2000, **122**(36): 8 791
- [2] Liu Y, Zhang W, Pinnavaia T J. *Angew. Chem., Int. Ed.* [J], 2001, **40**: 1 255
- [3] Pinnavaia T J, Zhang W, Liu Y. US 0 131 930. 2002
- [4] Zhu Jin-hong (朱金红), Liu Jing (刘靖), Zhao Wen-jiang (赵文江), et al. *Chin. J. Catal.* (催化学报) [J], 2004, **25**(9): 741 ~ 747
- [5] Wang Jia-ming (汪家铭). *Jiangsu Chem. Indus.* (江苏化工) [J], 2000, **28**(4): 31 ~ 32
- [6] Huang Nai-ju (黄乃聚), Xu Liang-heng (徐良衡). *Chin. J. Org. Chem.* (有机化学) [J], 1991, **11**(2): 174 ~ 178
- [7] Li Shu-wen (李述文), Fan Ru-lin (范如霖). *Utility Organic Chemistry Manual* (实用有机化学手册) [M], Shanghai scientific and Technical Publishers (上海科技出版社), 1981, 319
- [8] Tateiwa J I, Horiuchi H, Uemura S. *J. Org. Chem.* [J], 1995, **60**(13): 4 039 ~ 4 043
- [9] Yang Shui-jin (杨水金), Yu Xie-qin (余协卿), Liang Yong-guang (梁永光), Sun Ju-tang (孙聚堂). *Chin. J. Mol. Catal.* (分子催化) [J], 2003, **17**(1): 61 ~ 64
- [10] Yu Shan-xin (俞善信), Chen Chun-lin (陈春林). *Ion. Exchange and Adsorption* (离子交换与吸附) [J], 1992, **8**(5): 447 ~ 450
- [11] Yang Shui-jin (杨水金), Xia Jia (夏佳), Yang Xiao-shan (杨小山), Bai Ai-min (白爱民). *Chem. Propel. & Poly. Mater.* (化学推进剂与高分子材料) [J], 2004, **2**(4): 39 ~ 41
- [12] Yu Shan-xin (俞善信). *Hunan Chem. Indus.* (湖南化工) [J], 1993, **2**: 30 ~ 31
- [13] Wang Cun-de (王存德), Qian Wen-yuan (钱文元). *Chem. World* (化学世界) [J], 1993, **1**: 20 ~ 22
- [14] Liang Ya (梁娅), Wei Rong-bao (魏荣宝), Tu Tu (屠图). *Acta. Sci. Nat. Univ. Nank.* (南开大学学报) [J], 1993, **4**: 38 ~ 43
- [15] Bagshaw S A, Jaenicke S, Chuah Gaik Khuan. *Ind.*

Eng. Chem. Res. [J], 2003, 42: 3 989 ~4 000

The Synthesis of Al-MSU-S-Y and Its Catalytic Activity on the Synthesis of Acetals and Ketals

LIU Cai-hua, LIANG Xue-zheng, YU Xin-yu, GAO Shan, YANG Jian-guo, HE Ming-yuan
(Shanghai Key Laboratory of Green Chemistry and Chemical Process, Chemistry of Department,
East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract: Mesoporous molecular sieves Al-MSU-S has been prepared from the precursor of Y zeolite using 1-hexadecane-3-methyl-imidazolium bromide (CMIMB) as a template in basic medium, which exhibited larger pore diameter, pore volume and surface area. The catalytic activity of Al-MSU-S-Y was studied via the acetalization and ketalization of different aldehydes and ketones with glycol. Results showed that it was an efficient catalyst for the synthesis of acetals (ketals).

Key words: Ionic liquid; Al-MSU-S -Y; Acetal; Ketal; Glycol

欢迎订阅《分子催化》

《分子催化》是由中国化学会主办、科学出版社出版,由中国科学院兰州化学物理研究所承办的向国内外公开发行的学术刊物. 主要报导有关分子催化方面的最新进展与研究成果. 辟有学术论文、研究简报、研究快报及进展评述等栏目. 内容侧重于络合催化、酶催化、光助催化、催化过程中的立体化学问题、催化反应机理与动力学、催化剂表面态的研究及量子化学在催化学科中的应用等. 工业催化过程中均相催化剂、固载化的均相催化剂、固载化的酶催化剂等的活化、失活和再生,以及用于新催化过程的催化剂的优选与表征等方面的稿件,本刊也很欢迎. 读者对象主要是科研单位及工矿企业中从事催化工作的科技人员、研究生、高等院校化学系和化工系师生. 欢迎相关专业人员投稿.

本刊为双月刊,每逢双月末出版,大16开本,约16万字,每册定价18.00元.

本刊为国内外公开发行. 中国标准刊号: ISSN 1001-3555/CN 62-1039/06. 邮发代号: 54-69. E-mail 信箱: FZCH@lzb.ac.cn 网址: www.mcc.ac.cn
通过兰州市邮局发行. 亦可向本刊编辑部直接函购.

本部地址: 甘肃兰州市中国科学院兰州化学物理研究所《分子催化》编辑部

邮政编码 730000; 电话: (0931) 4968226; 传真: (0931) 8277088.