

阳离子掺杂水滑石的制备及其在合成异佛尔酮制备中的应用

刘艳侠^{1,2}, 孙鲲鹏¹, 徐贤伦^{1*}

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 并流共沉淀法制备水滑石及 Li⁺、Ba²⁺、Ca²⁺ 掺杂的水滑石, 将水滑石焙烧得复合氧化物. XRD 结果表明掺杂的水滑石形成了类似水滑石的层状结构. FT-IR 结果表明3种掺杂后的氧化物具有相似的结构及表面吸附性能. 将所得的复合氧化物用于丙酮合成异佛尔酮的反应中, 实验结果表明: 与未掺杂的水滑石型复合氧化物相比, 3种掺杂的水滑石复合氧化物在合成异佛尔酮的反应中均表现出良好的活性.

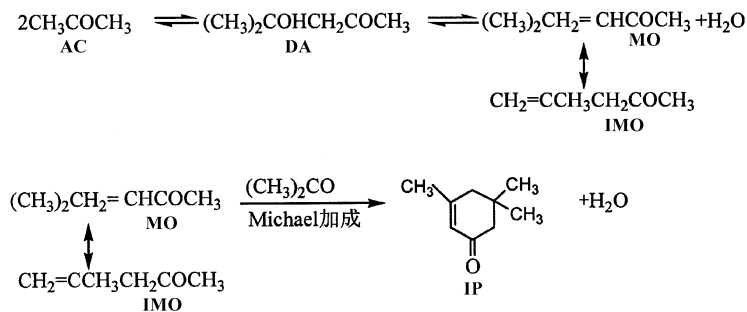
关键词: 水滑石; 阳离子掺杂; 异佛尔酮; 固体碱

中图分类号: O643.32 **文献标识码:** A

水滑石是一种具层板结构的双金属氢氧化物, 又称阴离子粘土, 其结构式一般为: [M (II)_{1-x} M (III)_x (OH)₂]^{x+} (Aⁿ⁻)_{x/n} · mH₂O, M (II) 和 M (III) 分别是金属阳离子, Aⁿ⁻ 为阴离子. 通常以 M²⁺ 和 M³⁺ 为中心的 M(OH)₆ 八面体单元通过共边形成带有正电荷的层板, 而 Aⁿ⁻ 和 H₂O 位于层板间, Aⁿ⁻ 起平衡层板正电荷的作用^[1]. 天然水滑石的理想分子式为: Mg₆Al₂(OH)₁₆CO₃ · 6H₂O, 在一

定条件下, 其中的 Mg²⁺ 和 Al³⁺ 可部分被其它阳离子取代制成阳离子掺杂的水滑石. 掺杂的水滑石因结构调整显示出不同的酸碱性、氧化还原性, 在许多催化反应中显示出优良的性能^[2].

异佛尔酮是优良的高沸点溶剂和重要的化工中间体, 由丙酮经缩合和 Mecheal 加成得到, 反应过程如下:



两分子的丙酮(acetone, 简称 AC) 缩合得到双丙酮醇(diacetone alcohol, 简称 DA), 之后脱水生成异丙叉丙酮(mesityl oxide, 简称 MO), 异丙叉丙酮可以与异丙烯基丙酮(isomesityl oxide, 简称 IMO) 相互转化, 之后再与另一分子丙酮发生加成成环生成异佛尔酮(isophorone, 简称 IP). 缩合和 Mecheal 加成反应都可以由固体碱催化, 而水滑石类催化剂作为一种优良的固体碱催化剂已经引起了人们的广泛

关注^[1,3]. 已经有人用水滑石焙烧的氧化物作为催化剂^[4]. 我们试图制备阳离子掺杂的水滑石并应用于制备异佛尔酮的反应中. 水滑石掺杂阳离子后, 由于层板正电荷数量变化引起层间平衡阴离子的数量改变, 进而影响催化剂的酸碱性. 对于合成异佛尔酮的反应来讲需要较强碱性的催化剂, 所以在水滑石中引入电负性小的阳离子. 在几种比镁电负性小的元素中, 我们选取了常见的 Li (电负性值

收稿日期: 2007-09-07; 修回日期: 2007-10-25.
作者简介: 刘艳侠, 女, 生于 1982 年, 硕士.
* 通讯联系人, Tel: 0931-4968217; E-mail: xlxu@lzb.ac.cn.

0.98)、Ba(0.89)、Ca(1.00)进行实验。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

采用并流共沉淀法制备阳离子掺杂的水滑石^[5]。将硝酸盐按摩尔比 Mg: M: Al = 19: 1: 10 配制盐溶液, 同时配制由化学计量的 NaOH 和 25% 的 Na₂CO₃ 组成的碱溶液。机械搅拌下将两溶液并流滴加到 353 K 的蒸馏水中, 调节滴加速度使 pH 值维持在 8~10 之间。滴加完后保持 353 K 机械搅拌 24 h, 冷却后过滤, 用大量水洗涤至 pH 值不再降低。实验中所用蒸馏水在实验前煮过以驱除溶解的二氧化碳。将滤饼放入 393 K 烘箱中干燥 24 h, 得掺杂水滑石, 记为 M/HTas (M 代表不同的掺杂阳离子)。将水滑石在 773 K 焙烧 8 h, 得复合氧化物, 记为 M/HTox。同时制备对比用 Mg: Al = 2 的水滑石 HTas 及焙烧后的复合氧化物 HTox。

$$\text{Conversion (acetone, \%)} = \frac{2F_x(A_{MO} + A_{IMO}) + 3F_yA_{IP} + A_{OP}}{2F_x(A_{MO} + A_{IMO}) + 3F_yA_{IP} + A_{OP} + A_{AC}}$$

$$\text{Selectivity (isophorone, \%)} = \frac{3F_yA_{IP}}{2F_x(A_{MO} + A_{IMO}) + 3F_yA_{IP} + A_{OP}}$$

式中 A 代表色谱图中峰面积, F_x、F_y 分别为异丙叉丙酮和异佛尔酮的校正因子, A_{op} 代表其他产物 (other products, 简写为 op) 的峰面积, 前面系数按碳原子守恒计算。

2 结果与讨论

2.1 结构分析

催化剂前体水滑石的 XRD 谱如图 1 所示。与

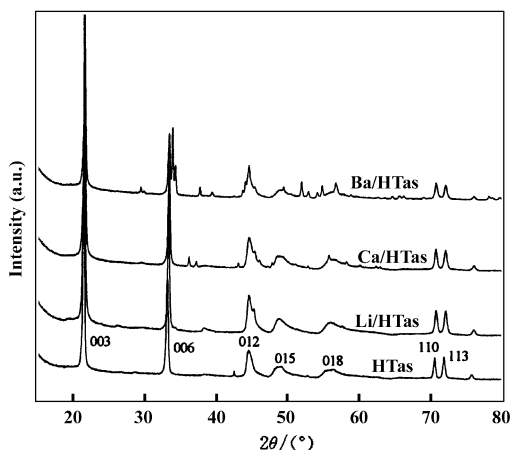


图 1. 水滑石 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of hydrotalcites

未掺杂的水滑石 HTas 的 XRD 谱比较, 3 种掺杂水

1.2 样品表征

固体粉末 XRD 衍射用荷兰 Panalytic 分析仪器公司多晶粉末 x 射线衍射仪 Panalytic Xpert 测定分析, 主要测试条件, 扫描范围: 5°~85°; 扫描速率: 2°min⁻¹; Cu 靶, 电压 40 kV, 电流 30 mA. FT-IR 在德国布鲁克公司 Vector22 型 FT-IR 红外光谱仪上进行, KBr 压片法, 扫描范围 4 000~500 cm⁻¹.

1.3 活性评价

丙酮缩合制备异佛尔酮的反应在自建固定床反应器中进行。用氮气鼓泡进样, 通过调节鼓泡器温度及氮气流速调节进样量, 利用冰盐浴中的冷阱承接产物。样品分析在 GC-112 型色谱上进行, 使用 SE-54 毛细管柱, FID 检测器。产物定性在 GC-MS2010 型色质联用仪上分析, 定性后对主要的副产物异丙叉丙酮 (MO) 和主产物异佛尔酮 (IP) 用标样计算出校正因子。转化率和选择性的计算式如下:

滑石均具备水滑石特有的层状衍射特征^[6], 其中 Li-HTas 具有与水滑石晶形最为符合的结构, 基本无杂峰。在 Ba²⁺、Ca²⁺ 掺杂的前驱体中, 混有碳酸盐的杂晶, Ba/HTas 中碳酸盐的杂晶峰已比较明显, 说明生成碳酸盐的量较多。

水滑石具有六方晶系的对称性^[7], 结合 XRD 数据计算出晶胞参数。水滑石层间距对应于 (003) 面的 d 值, 一般认为水滑石层板厚度约为 0.48 nm, 由测得 d 值减去层板厚度即为层内空间大小^[6], 所得结果列于表 1 中。由表中数据可知, 3 种阳离子的掺杂都引起了层间距的减小, Ca²⁺ 掺杂和 Ba²⁺ 掺杂所得水滑石层间距减小的更多, 且基本相同。大半径阳离子的引入减少了 M³⁺ 的取代量, 由此引起层间平衡阴离子的减少及层板厚度的降低。实验中用到的阳离子的离子半径数据如下: Mg²⁺-65、Al³⁺-50、Li⁺-68、Ca²⁺-99、Ba²⁺-142, 单位为 pm。结合所得掺杂水滑石的 XRD 图可以发现: 掺杂离子半径越大, 掺杂效果越差, 杂晶越多。Ba²⁺ 掺杂比 Ca²⁺ 掺杂的样品中碳酸盐杂晶多, 说明进入层板的 Ba²⁺ 比 Ca²⁺ 少, 但两者层间距相同, 显然是因为不同半径阳离子的引入对层间距的影响作用不同, 大半径的 Ba²⁺ 对层间距的降低作用更明显。

表 1 水滑石及阳离子掺杂水滑石 XRD 测试结果

Table 1 XRD result of hydrotalcites and cation-incorporated hydrotalcites

Sample	d(003) (nm)	a (nm)	c (nm)	Gallery heights (nm)
HTas	0.7701	0.3058	2.3189	0.2901
Li/HTas	0.7657	0.3050	2.3600	0.2857
Ca/HTas	0.7628	0.3053	2.3739	0.2828
Ba/HTas	0.7628	0.3036	2.3134	0.2828

图 2 是焙烧后复合氧化物催化剂的 XRD 谱图。

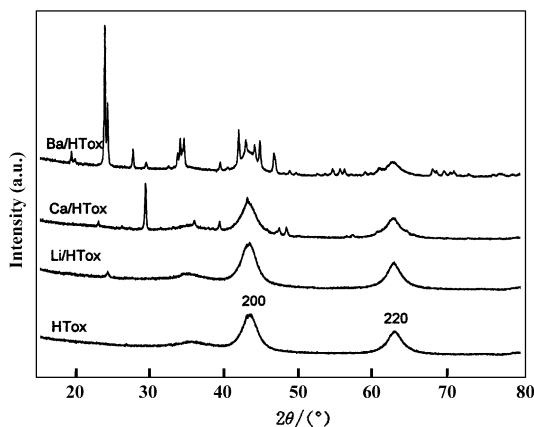


图 2 复合氧化物 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of mixed oxide

水滑石焙烧后生成层状氧化物, 呈现类似 MgO 的衍射峰^[8], 如图中 HTox 所示. 四个 XRD 图相比较, 掺杂阳离子后仍形成层状复合氧化物的结构. 其中 Li⁺ 的掺杂效果最好, 基本无杂峰, 说明 Li⁺ 完全进入 Mg(Al)O 复合氧化物的晶格中. 另外两种复合氧化物中有碳酸盐杂晶存在, 说明焙烧过程没有去除碳酸盐.

对 3 种掺杂的复合氧化物进行 FT-IR 分析, 结果如图 3 所示.

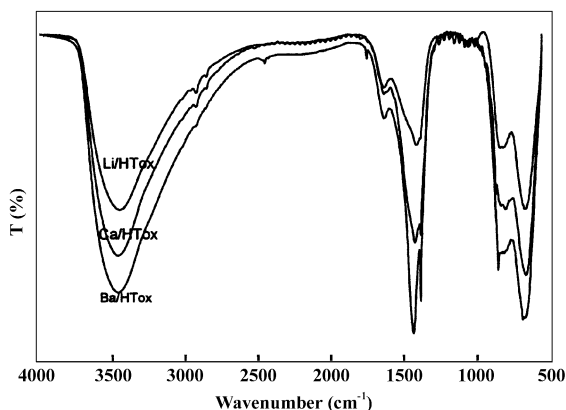


图 3 焙烧后复合氧化物 FT-IR 图

Fig. 3 FT-IR spectra of calcinated mixed oxide

在焙烧后复合氧化物的 FT-IR 图中, 出现了吸附 H₂O 的变形振动峰(1 630 cm⁻¹附近)和吸附 CO₂ 的伸缩振动峰(1 420 cm⁻¹附近)^[9], 表明了水滑石类样品的表面吸附性能. 在 3 200 ~ 3 600 cm⁻¹处仍出现了羟基的强而宽的氢键伸缩吸收谱带, 应归于吸附水所产生的氢键. 500 ~ 1 000 cm⁻¹之间的谱带主要是金属-氧键的伸缩振动. 在 Ca²⁺、Ba²⁺ 掺杂所得的复合氧化物谱图中, CO₂ 附近 1 385 cm⁻¹处是碳酸盐中 CO₃²⁻ 的伸缩振动峰.

2.2 在合成异佛尔酮反应中的应用

将焙烧后的复合氧化物砸碎过筛, 取粒径在 0.900 ~ 0.280 mm 间样品, 每次装 1 mL 催化剂. N₂ 流量 20 mL/min, 鼓泡器温度维持在 30 °C, 反应 1 h 后将冷阱中承接的液体产物色谱进样分析.

色-质联用分析的结果表明, 产物中除异佛尔酮(IP)外, 主要的副产物是异丙叉丙酮(MO)和异丙烯基丙酮(IMO), 微量的双丙酮醇(DA)以及一些高沸物如异木酮等. 由于灵敏度所限, 色谱图中只出现 IP、MO、IMO 以及高沸物的峰. 催化剂的活性数据如表 2 所示.

表 2 催化剂活性数据

Table 2 Activity results of the catalysts

Sample	Conversion (%)	Selectivity of IP (%)	Selectivity of (IP + MO) (%)
HTox	3.86	49.6	97.3
Ca/HTox	38.2	77.8	87.8
Li/HTox	28.4	64.7	85.5
Ba/HTox	20.7	55.6	75.6

活性结果表明三者活性顺序为: Ca/HTox > Li/HTox > Ba/HTox, 与三种金属的电负性大小一致. Ca/HTox 和 Ba/HTox 中均掺杂了部分碳酸盐, 层间距也相近, 但活性差别大, 其主要原因也是电负性大小的影响, 其次进入层间的阳离子数量的不同也是活性差别的原因. 有文献报道^[6], 电负性比镁大

的金属离子的引入降低了水滑石的碱性,使得在缩合反应中的活性下降. 在经常用来作为固体碱的碱性表征反应的丙酮缩合反应中,小电负性金属离子的引入增强了复合氧化物的活性. 实验结果同时表明并非电负性越小的金属掺杂效果越好. 合成异佛尔酮的反应包括了缩合和迈克尔加成两个步骤,催化剂的活性不仅取决于碱性,其他的影响因素还需进一步考察.

3 结 论

分别制备了 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Li^{+} 掺杂的水滑石型氧化物,三者均形成了典型的水滑石型复合氧化物的结构. 但在掺杂量相同的条件下,3种阳离子在水滑石晶格中的掺杂程度不同. 在固体碱催化的丙酮合成异佛尔酮的反应中,三者都表现出良好的反应活性.

参考文献:

- [1] Prinetto F, Ghiotti G. *J. Phys. Chem. B.* [J], 2000, **104**(47): 11 117 ~ 11 126
- [2] a Xie Xian-mei(谢鲜梅), An Xia(安霞), Li Pu-nian(李普年), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)

[J], 2004, **18**(1): 36 ~ 40

b Zhao Yue-chang(赵月昌), Liang Xue-zheng(梁学正), Gao Shan(高珊), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2007, **21**(4): 315 ~ 318

c Zhang Xiao-hong(张晓红), Hu Rui-sheng(胡瑞生), Dai Ying-ying(戴莹莹), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2007, **21**(1): 75 ~ 78

[3] Birjega R, Pavel O D, *et al. Appl. Catal. A: Gen.* [J], 2005, **288**: 185 ~ 193

[4] Kelkar C P, Schutz A A. *Appl. Clay Sci.* [J], 1998, **13**: 417 ~ 432

[5] Roelofs J C A A, Dillen A J, Jong K P. *J. Catal.* [J], 2001, **203**: 184 ~ 191

[6] Zhang Guo-qiang(张国强), Li Ji-wei(李集伟), Yang Le-fu(杨乐夫), *et al. Wuli Huaxue Xuebao* (物理化学学报)[J], 2006, **22**(2): 146 ~ 151

[7] Kloprogge J T, Frost R L. *Appl. Catal. A: Gen.* [J], 1999, **184**: 61 ~ 65

[8] Winter F, Xia X Y, Jong K P. *J. Phys. Chem. B* [J], 2006, **110**(18): 9 211 ~ 9 218

[9] Lv Liang, Wang Yulin, Wei Min. *J. Hazardous Mater.* [J], 2008, **152**(3): 1 130 ~ 1 137

Studies of Cation-Incorporated Hydrotalcites as Catalyst for Acetone condensation to Isophorone

LIU Yan-xia^{1,2}, SUN Kun-peng¹, XU Xian-lun^{1*}

(1. State Key Laboratory for oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Science, Lanzhou 730000, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China)

Abstract: Mg-Al and cation-incorporated (containing Li^{+} 、 Ba^{2+} 、 Ca^{2+}) hydrotalcites were synthesized by coprecipitation. M/HTox mixed oxide were obtained by calcinaion of hydrotalcites. The samples were characterized by XRD and FT-IR. XRD results showed cation-incorporated samples had the same structure of the hydrotalcite. FT-IR results showed these samples had the same structure and surface property. These mixed oxides were used as catalysts in condensation of acetone to isophorone. Cation modified mixed oxide exhibit high catalytic activity compared with HTox. The Ca/HTox exhibit the best result with convention of 38.2% and the IP selectivity of 77.8%.

Key words: Hydrotalcite; Cation-incorporation; Isophorone; Solid base