

$\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在柠檬醛与丙酮缩合反应中的催化性能研究

马祥英¹, 陈希慧^{2*}, 陈其锋¹

(1. 广西民族大学, 广西 南宁 530006; 2. 广西大学, 广西 南宁 530004)

摘要: 用 La_2O_3 负载量不同的 $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化柠檬醛和丙酮反应, 采用 GS/MS、LC/MS、 ^{13}C NMR 等方法鉴定反应产物, 并研究了 La_2O_3 负载量对反应产物分布、 $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的结构性质和酸碱性质的影响. 得出以下结论: La_2O_3 是以无定形态负载在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上; 随着 La_2O_3 负载量的增加, 催化剂比表面积减少, 孔径分布趋于均一. $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面增加的弱酸位点密度有利于柠檬醛转化率的提高, 增加的中强碱位点密度有利于 PSI 产率提高; 而强碱位点的形成和密度增加对柠檬醛自身缩合生成 PCS 有促进作用. 催化剂循环使用性较好.

关键词: 柠檬醛; 丙酮 $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; Aldol 缩合反应; 假性紫罗兰酮

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

假性紫罗兰酮 (Pseudoionone, PSI, 6, 10 - 二甲基 - 十一烷三烯-2-酮) 是合成紫罗兰酮^[1] 等香精香料、维生素 A、E 和 β -胡萝卜素的重要中间体, 在香精香料、医药、食品添加剂及合成化学中用途十分广泛. 以柠檬醛和丙酮为原料, 碱催化的克莱森-施密特羟醛缩合反应 (Claisen-Schmitt aldol condensation) 制备假性紫罗兰酮的路线有许多研究报道^[2-4]. 其中包括以氧化物和氢氧化物如 $\text{NaOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{MgO}$ 、 MgO 和 $\text{Mg} - \text{Al}$ 混合氧化物为反应催化剂的性能研究报导^[2-4], 而以 $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为该反应催化剂的研究未见报导. 我们制备了负载型的 $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品, 并在温和的条件下, 以 $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化柠檬醛和丙酮的液相缩合反应, 得到较好的反应结果. 本文报道了 $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的酸碱性质及催化柠檬醛和丙酮的液相缩合反应的结果.

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

Novel200e 高速比表面与孔隙分析仪, 美国康塔公司; SP6890 气相色谱仪, 山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司; Nexus.470. FT-IR 傅里叶红外光谱仪, 美国 Thermo Nicolet; SX2-2.5-10 箱式电阻炉, 天

津市中环实验电炉有限公司; LCMS-2010 EV 液相色谱-质谱联用仪, 日本岛津公司; ADVANCE · AV 核磁共振仪 (300Hz), 瑞士布鲁克公司; 7890A/5975c 气相色谱-质谱联用仪, 美国安捷伦公司.

活性 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (粒径 2.0 ~ 0.90 mm), 中国医药 (集团) 上海化学试剂公司; 硝酸镧, 分析纯, 上海埃彼化学试剂有限公司; 丙酮、乙二胺四乙酸二钠、六亚甲基四胺 (均为分析纯), 广东汕头西陇化工厂; 锌粒, (99.99%), 上海试剂三厂; 柠檬醛 (99%), 国药集团化学试剂有限公司.

1.2 催化剂的制备

将一定量已活化的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 加入到一定浓度的 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中, 于 30 °C 浸渍 24 h, 抽滤、洗涤并于 100 ~ 110 °C 干燥后, 置于马弗炉中 600 °C 焙烧 24 h, 得到 $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂样品.

催化剂中 La_2O_3 负载量采用锌标液返滴定 EDTA 配合滴定法^[5] 测定.

1.3 催化反应

在圆底烧瓶中将摩尔比为 1 : 4 的柠檬醛/丙酮混合均匀, 加入重量比为 5% 已活化的催化剂, N_2 保护下于 373 K 恒温回流, 反应 300 min 后, 滤出催化剂, 用温热的丙酮溶液洗涤催化剂数次, 浓缩并收集反应混合物, 反应进程用 GC/MS 跟踪.

收稿日期: 2014-03-08; 修回日期: 2014-04-21.

作者简介: 马祥英 (1985-), 女, 硕士, 研究方向催化化学.

* 通讯联系人, E-mail: chh8858@gxu.edu.cn.

1.4 反应混合物组成分析

采用柱层析法从反应混合物中分离出纯生成物进行光谱鉴定. 反应混合物中各组分含量采用 GC/MS 测定(外标法).

GC/MS 测量条件: 色谱柱 HP-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm, 5% PhenylMethyl Siloxane); 进样口 250 °C; 离子源 230 °C; 四级杆 150 °C; 传输线 280 °C; 进样 1 μL (自动进样); 程序升温条件: 100 °C (保持 1 min), 100 ~ 260 °C (10 °C/min), 260 °C (保持 4 min).

LC/MS 测量条件: 150 mm × 2.0 mm 岛津 VP-ODS 柱子; 进样量 10 μL; HPLC 柱室温度 25 °C; MS 室温度 25 °C; 电离喷雾雾化; 流动相: 甲醇、水和三氟乙酸溶液, 甲醇: 水(V/V)为 5:1, 三氟乙酸的含量为 0.5%.

柠檬醛的转化率、假性紫罗兰酮(PSI)和柠檬烯基柠檬醛(PCS)的产率分别按照式(1-1)、(1-2)和(1-3)计算.

$$\text{Citral conversion} = \frac{n_1 - n_{\text{cit}}}{n_1} \times 100\% \quad (1-1)$$

$$\text{PSI yield} = \frac{n_{\text{PSI}}}{n_1} \times 100\% \quad (1-2)$$

$$\text{PCS yield} = \frac{n_{\text{PCS}}}{0.5 \times n_1} \times 100\% \quad (1-3)$$

式中: n_1 是反应前原料中柠檬醛的摩尔数(mol); n_{cit} 是反应混合产物中柠檬醛摩尔数(mol); n_{PSI} 是反应后混合产物中 PSI 摩尔数(mol); n_{PCS} 是反应后混合产物中 PCS 摩尔数(mol).

1.5 催化剂表征

催化剂样品的比表面积用多点 BET 法测定, 催化剂样品的孔隙分布用 BJH 法测定, 液氮温度 78 K. 测定前样品在 600 °C 焙烧 2 h, 300 °C 脱水 2 h.

催化剂表面酸碱性质及酸碱量采用探针分子-IR 和探针分子-TPD 法测定, 探针分子: NH_3 和 CO_2 .

CO_2 -TPD 和 NH_3 -TPD 测量条件: 脱附温度范围: 50 ~ 450 °C, 升温速率: 8 °C/min, 样品量: 0.2 ~ 0.4 g, 载气: N_2 (45 mL/min).

催化剂表面酸(碱)密度按式(1-4)计算.

$$\text{Acid(Base) density (mmol/m}^2\text{)} = \frac{\text{Total acid(base) amount}}{\text{Catalyst weight} \times \text{Specific surface area}} \quad (1-4)$$

2 结果与讨论

2.1 反应产物鉴定

采用柱层析法从反应混合物中分离出 2 个纯产物, 经光谱鉴定为假性紫罗兰酮和柠檬烯基柠檬醛. 假性紫罗兰酮(PSI): ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δH : 7.5-7.3 (m, 1H, -CH-), 6.2-6.0 (m, 2H, -CH-), 5.2-5.1 (t, 1H, -CH-), 2.4-2.2 (m, 3H, -CH₃), 2.2-2.1 (m, 4H, -CH₂-), 2.0-1.9 (s, 3H, -CH₃), 1.6-1.5 (s, 6H, -CH₃). ^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3) δC : 198.6, 151.0, 139.5, 132.2, 128.4, 128.2, 124.6, 123.7, 123.2, 40.4, 27.4, 26.3, 25.6, 与文献[6]数据基本一致. EIMS m/z : 192.1, 177.0, 152.1, 134.1, 109.1, 95.1, 82.1, 69.1, 55.1, 41.1, 32.0, 与文献[6]数据基本一致. LC/MS: t_{R} = 4.500 min, MS m/z : 193.1, 175.1, 135.1, 93.0

柠檬烯基柠檬醛(PCS): ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δH : 9.5-9.4 (s, 1H, -CHO), 7.7-7.6 (d, 1H, =CH-), 6.0-5.9 (d, 1H, =CH-), 5.2-5.0 (t, 2H, =CH₂-), 2.5-2.3 (d, 1H, -CH-), 2.2-2.1 (s, 4H, -CH₂-), 2.1-2.0 (d, 1H, -CH-), 1.9-1.7 (m, 4H, -CH₂-), 1.7-1.5 (m, 9H, -CH₃), 1.5-1.4 (m, 3H, -CH₃), 1.4-1.3 (m, 1H, -CH₂-), 1.3-1.2 (s, 3H, -CH₃). ^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3) δC : 193.2, 150.7, 145.7, 141.5, 132.3, 131.1, 124.7, 123.2, 117.9, 42.0, 38.4, 37.7, 36.2, 25.6, 25.6, 25.6, 25.2, 23.8, 17.7, 17.5. GC/MS m/z : 286.3, 243.2, 203.1, 183.1, 159.1, 134.1, 105.1, 69.1, 32.0. 与文献[6]数据基本一致.

2.2 La_2O_3 负载量对缩合反应结果的影响

在相同的反应条件下, La_2O_3 负载量不同的 $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品催化柠檬醛与丙酮的缩合反应结果列于表 1. 从表 1 看出, $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化反应的产物有甲基庚烯酮、PSI、PCS 等, PSI 为主要产物. La_2O_3 负载量变化对反应结果有明显的影响. 柠檬醛的转化率随 La_2O_3 负载量的增加逐渐增大, 当 La_2O_3 负载量达到 26.98% 时, 柠檬醛的转化率达到最大值(91.0%). 从 PSI 的产率看, 在 La_2O_3 负载量为 0.0 ~ 22.85 (%) 的范围内, PSI 的产率逐渐增大, 当 La_2O_3 (%) 为 22.85% 时达到最大值(95.7%).

表 1 La_2O_3 负载量对反应产物分布影响
Table 1 The effect of La_2O_3 (%) on the reaction products

No.	La_2O_3 / %	Conversion of citral /%	Yield of reactive products/%		
			Methyl heptenone	PSI	PCS
1	0.0	37.2	0	22.7	0.0
2	4.4	52.8	0.3	55.3	0.0
3	5.8	55.7	0.3	60.1	0.0
4	8.3	60.7	0.3	65.9	0.0
5	10.4	69.4	0.2	71.3	1.3
6	14.0	78.0	0.3	74.7	2.1
7	15.7	81.0	0.3	80.8	2.7
8	18.5	83.2	0.3	86.6	3.5
9	22.9	88.3	0.3	95.7	3.8
10	24.5	89.1	0.1	81.0	8.5
11	27.0	91.0	0.3	73.5	25.5
12	100.0	12.1	0.3	37.2	23.7

2.3 催化剂的 XRD 图

$\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 XRD 图谱见图 1. 图中 a、b、c、d 谱为 Al_2O_3 物种 (ASTM 13-0373) 含有部分 $\text{AlO}(\text{OH})$ 晶相 ($2\theta=28^\circ$, ASTM 21-1307); 谱图 e 属于 La_2O_3 和 $\text{La}(\text{OH})_3$ 晶体 (ASTM 05-0602 和 36-1481), 说明 $\text{La}(\text{OH})_3$ 在焙烧过程中并未全部转化为 La_2O_3 . 与 e 比较, 图谱 a、b、c 和 d 没有出现 e

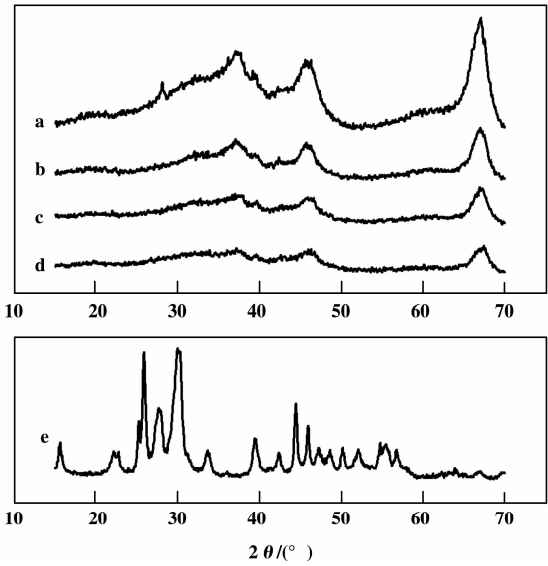


图 1 $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 XRD 图

Fig. 1 The XRD patterns of $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts
 La_2O_3 / % : a) 0.0; b) 4.36; c) 14.03; d) 22.85; e) 100

的晶体衍射峰, 说明 La_2O_3 是以无定形态负载在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的.

2.4 La_2O_3 负载量对 $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结构的影响

对 La_2O_3 负载量不同的 $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品的比表面积和孔隙分布进行测定的结果见图 2 和表 2. 从图 2 看出 $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品的孔隙分布变化. 随 La_2O_3 负载量增加, 样品中尺寸在 40 ~ 50 nm 范围的孔比例明显地下降, 尺寸在 23 ~ 33 nm 范围的孔比例明显地增加. 从表 2 看出, 随 La_2O_3 负载量增加, $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品的比表面积明显地下降. 表明高的 La_2O_3 负载量使得 $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品的一部分孔道被堵塞, 一部分孔道变窄.

2.5 La_2O_3 负载量对 $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 酸碱性质的影响

分别以 NH_3 和 CO_2 为探针分子, 测定探针分子- $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品的 IR 图谱, 结果见图 3 和图 4. 从图 3 看出, 随 La_2O_3 负载量增加, Lewis 酸点和 Brønsted 酸点的特征吸收峰 1 640 和 1 404 cm^{-1} 的相对强度发生明显的变化^[7]. 随 La_2O_3 负载量的增加, 1 404 cm^{-1} 处的吸收峰逐渐变弱, 1 640 cm^{-1} 的吸收峰逐渐增强, 表明催化剂上的 Brønsted 酸点在逐渐减少, Lewis 酸点逐渐增加^[8]. 从图 3(e) 中 La_2O_3 的 IR 图看, 纯的 La_2O_3 出现了 1 460、1 510 cm^{-1} 两吸收峰, 因而可以推断, 图(b)(c)(d) 中 1 510 cm^{-1} 左右吸收峰的增强是 La_2O_3 负载量逐渐增加所致.

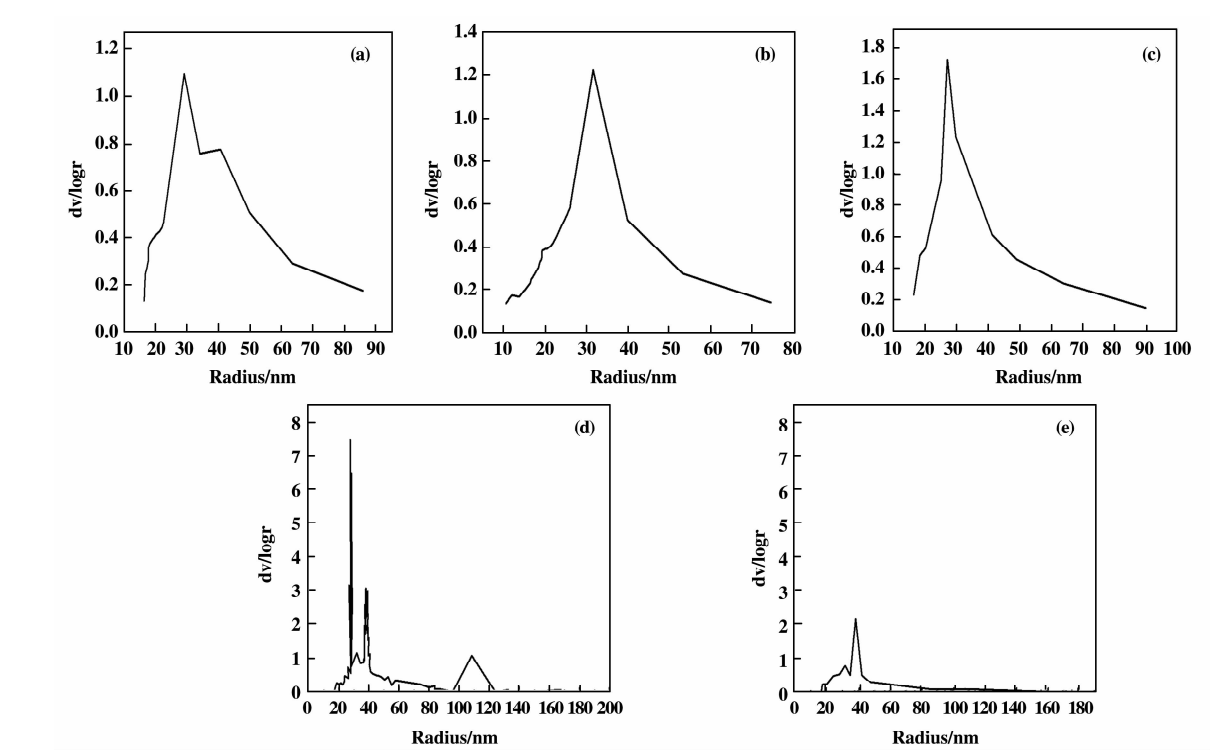


图 2 不同 La₂O₃(%) 催化剂的孔隙分布图

Fig. 2 The pore size distribution patterns of La₂O₃/ γ-Al₂O₃ samples

La₂O₃(%) : (a)0.00; (b)4.38; (c)14.03; (d)22.85; (e)26.98

表 2 La₂O₃ 负载量对 La₂O₃/γ-Al₂O₃ 比
表面积的影响

Table 2 Effect of La₂O₃ content on surface area of La₂O₃/γ-Al₂O₃ samples

La ₂ O ₃ /%	S _{BET} /(m ² · g ⁻¹)	Total pore volume /(cm ³ · g ⁻¹)
0.00	213.89	0.4409
4.38	171.93	0.4235
14.03	161.63	0.3851
22.85	146.69	0.3051
26.98	119.60	0.2863
100	98.92	0.2572

Condisions: La₂O₃/γ-Al₂O₃ samples were roasting for 24 h at 600 °C.

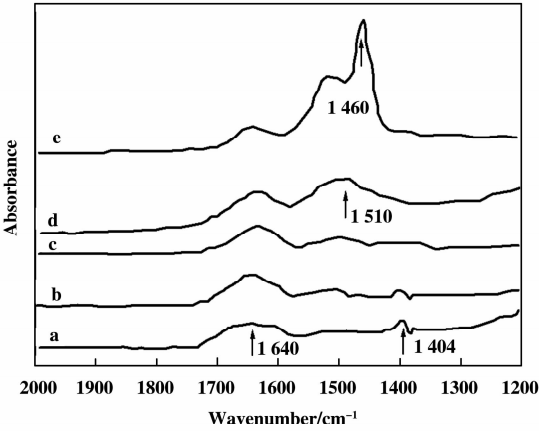


图 3 La₂O₃/γ-Al₂O₃ 样品的 NH₃- IR 图谱

Fig. 3 FT-IR spectra of NH₃ adsorbed on

La₂O₃/γ-Al₂O₃ samples

content (%) : a)0.0; b)4.38; c)14.03; d)22.85; e)100

从图 4 看出, La₂O₃/γ-Al₂O₃ 样品表面有几种 CO₂ 吸附物种. 图 4(a) 在 1 222、1 330、1 485 和 1 650 cm⁻¹ 有吸收峰, 1 222、1 485 和 1 650 cm⁻¹ 的吸收峰分别归属为碳酸氢盐物种与 γ-Al₂O₃ 表面的 -OH 作用表现出的 C-OH 弯曲振动、O-C-O 的对

称和不对称伸缩振动, 1 330 cm⁻¹ 吸收峰归属为 CO₂ 与 L 酸-B 碱对(如 Al³⁺-O²⁻)形成的双配位碳酸盐的 O-C-O 对称伸缩振动^[9]. 当在 γ-Al₂O₃ 上负载 La₂O₃ 后, IR 图谱中出现了 1 612 cm⁻¹ 的新吸收峰, 1 612 cm⁻¹ 吸收峰归属为 CO₂ 与 Mⁿ⁺-O²⁻对形成

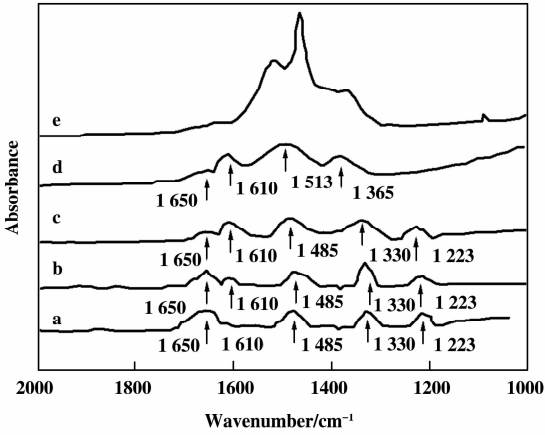


图4 $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品的 CO_2 -IR 图谱
Fig. 4 FT-IR spectra of CO_2 adsorbed on $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ samples
 $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ content (%): a) 0.0; b) 4.38; c) 14.03; d) 22.85; e) 100

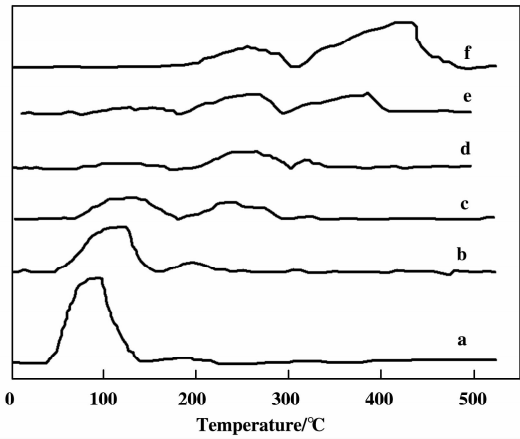


图6 $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 CO_2 -TPD 图
Fig. 6 CO_2 -TPD profiles of $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst
 La_2O_3 content (%): a) 0.0; b) 4.38; c) 14.03; d) 22.85; e) 26.98; f) 100

双配位碳酸盐的 O-C-O 不对称伸缩振动峰^[10]. $1\,612$ 和 $1\,331\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰相对强度随 La_2O_3 负载量的增加而增大,表明催化剂表面上与 CO_2 作用的 $\text{M}^{n+}\text{-O}^{2-}$ 对数量增加. 图中(d) 出现了 $1\,365$ 和 $1\,513\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰,分别归属为 CO_2 与催化剂表面边缘上低配位 O^{2-} 形成单配位碳酸盐物种的 O-C-O 对称伸缩振动和 O-C-O 的不对称伸缩振动^[11].

探针分子- $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品的 TPD 实验结果(图 5 和图 6)证实了对样品探针分子-IR 实验结果的分析.

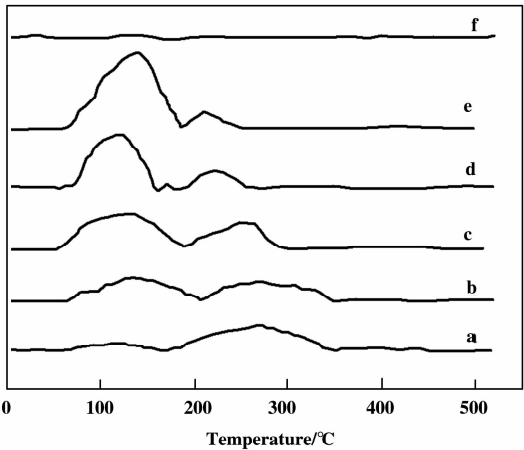


图5 $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 NH_3 -TPD 图
Fig. 5 NH_3 -TPD profiles of $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts
 La_2O_3 content /%: a) 0.0; b) 4.38; c) 14.03; d) 22.85; e) 26.98; f) 100

从 $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品的 NH_3 -TPD 图谱(图 5)看出,随 La_2O_3 负载量的增加, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面存在的两类强度不同的酸点($100\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $200\sim 360\text{ }^\circ\text{C}$ 的 NH_3 脱附峰)的数量发生了变化,弱酸点($100\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ 的 NH_3 脱附峰)的数量增加,中强酸点($200\sim 360\text{ }^\circ\text{C}$ 的 NH_3 脱附峰)的数量减少,且 2 类酸点的峰温逐渐朝低温方向移动. 根据 NH_3 -TPD 图谱计算的催化剂的酸量分布和总酸密度(表 3)可知:随 La_2O_3 负载量的增加, $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面总酸量基本不变,总酸位点的密度增加,中强酸点数量迅速减少,弱酸点数量增多.

由 $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品的 CO_2 -TPD 图谱(图 6)和由其计算出的碱量分布和总碱位密度(表 4)可看出, $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面存在的 3 个 CO_2 脱附峰($80\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$, $200\sim 320\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $320\sim 490\text{ }^\circ\text{C}$)分别反映出表面有弱($80\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ 的 CO_2 脱附峰)、中($200\sim 320\text{ }^\circ\text{C}$ 的 CO_2 脱附峰)和强($320\sim 490\text{ }^\circ\text{C}$ 的 CO_2 脱附峰)3 类碱点. 随着 La_2O_3 负载量的增加, $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品表面总碱量和总碱密度逐渐增大,弱碱点数量减少,中强碱点和强碱点的数量增加,且 3 组峰的峰温均往高温方向移动.

综合上述的研究结果,随着 La_2O_3 负载量的增加, $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品表面上总酸位密度和总碱密度均增加,特别是 $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品表面上的中强碱点和强碱点的数量明显地增加. 分别将柠檬醛转化率、反应产物产率与 $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品表面酸碱位点密度变化进行关联,得出 $100\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$

表 3 La₂O₃/γ-Al₂O₃ 催化剂表面的酸量分布及总酸密度

Table 3 Distribution of acid amount on La₂O₃/γ-Al₂O₃ catalyst surface

No.	La ₂ O ₃ /%	Acid amount NH ₃ /(mmol · g ⁻¹)		S _{BET} /(m ² · g ⁻¹)	Total acid amount /(mmol · g ⁻¹)	Total acid density /(mmol/ · m ⁻²)
		Weak acid sites	Middle strong acid sites			
1	0	2.88	5.64	213.89	8.52	0.03983
2	4.38	4.06	4.45	171.93	8.51	0.04950
3	14.03	5.93	3.03	161.63	8.96	0.05543
4	22.85	6.38	2.24	146.69	8.62	0.05876
5	26.98	7.45	1.11	119.60	8.56	0.07157
6	100	0	0	98.92	0	0

表 4 La₂O₃/γ-Al₂O₃ 催化剂表面的碱量分布及总碱密度

Table 4 Distribution of base amount on La₂O₃/γ-Al₂O₃ catalyst surface

No.	La ₂ O ₃ /%	Base amount CO ₂ /(mmol · g ⁻¹)			Total base amount /(mmol · g ⁻¹)	Total base amount /(mmol · m ⁻²)
		80 ~ 200 °C weak base sites	200 ~ 320 °C middle strong base sites	320 ~ 490 °C strong base sites		
1	0	6.99	1.24	0.00	8.23	0.03848
2	4.38	4.98	2.63	0.00	7.61	0.04426
3	14.03	3.85	4.02	0.96	8.83	0.05461
4	22.85	1.96	5.32	2.34	9.62	0.06558
5	26.98	0.99	5.34	6.34	12.67	0.1059
6	100	0.00	4.54	8.99	13.53	0.1368

酸密度增大有利于柠檬醛转化率(见图 7);而在 PSI 产率、中强碱点密度与 La₂O₃ 负载量之间呈基本同步变化趋势(见图 8),说明 PSI 产率与 La₂O₃/γ-Al₂O₃ 样品表面中强碱位点增加有关. PCS 产率、强碱点密度与 La₂O₃ 负载量之间也有类似的关系,说明 La₂O₃/γ-Al₂O₃ 样品表面强碱位点则较利于生成 PCS^[12]. 这可以用固体催化剂表面酸碱

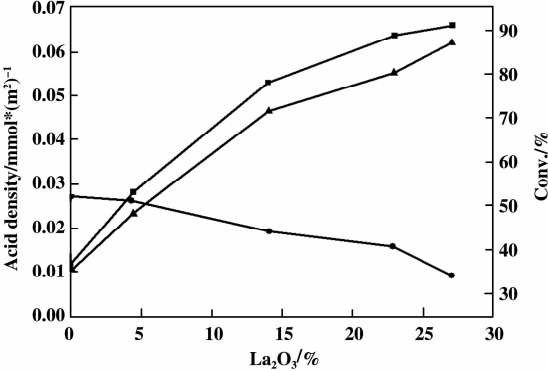


图 7 酸密度与柠檬醛转化率的关系

Fig. 7 The relationship between citral conversion and acid density (▲ and ●: acid density among 100 ~ 200 °C and 200 ~ 360 °C; ■: citral conversion)

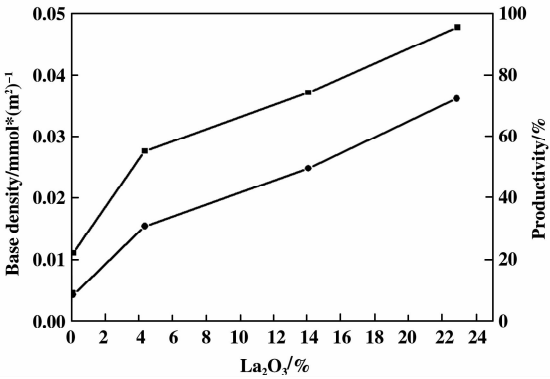


图 8 PSI 产率与 200 ~ 320 °C 中强碱密度的关系
Fig. 8 The relationship between PSI productivity and base density among 200 ~ 320 °C (●base density among 200 ~ 320 °C; ■PSI productivity)

位协同作用解释,固体催化剂表面总酸位密度增加,柠檬醛分子更容易被活化形成碳正离子被各种碳负离子进攻反应,促进柠檬醛转化率增加. 200 ~ 320 °C 中碱密度的增加助于丙酮分子形成碳负离子,与柠檬醛分子反应生成 PSI(见图 9)^[9];因柠檬醛分子自身的醛基和碳双键的共轭效应,不

易生成 α 碳负离子且存在位阻效应, 故柠檬醛分子自身缩合成 PCS 产率很低. 强碱位点的形成和密度增加, 克服了柠檬醛分子共轭和位阻效应, 助于柠

檬醛分子失去 H^+ 形成 α, β, γ 碳负离子中间体, 发生自身缩合生成 PCS (见图 10)^[12], 从而造成了目标产物 PSI 产率下降, PCS 产率有所提高.

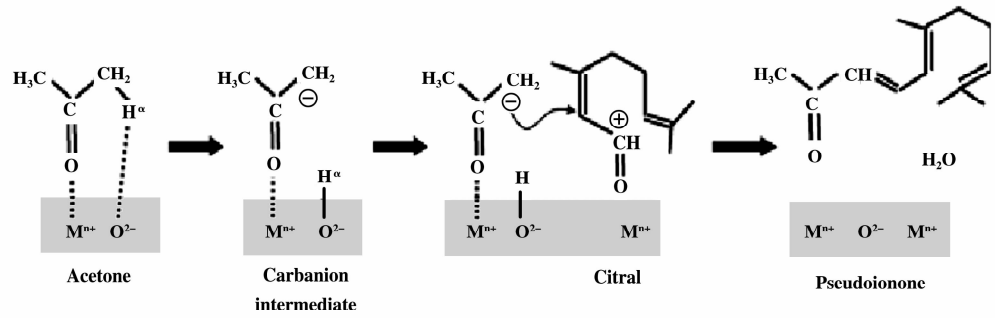


图 9 柠檬醛与丙酮反应生成假性紫罗兰酮机理
Fig.9 The mechanism of citral and acetone reaction to PSI

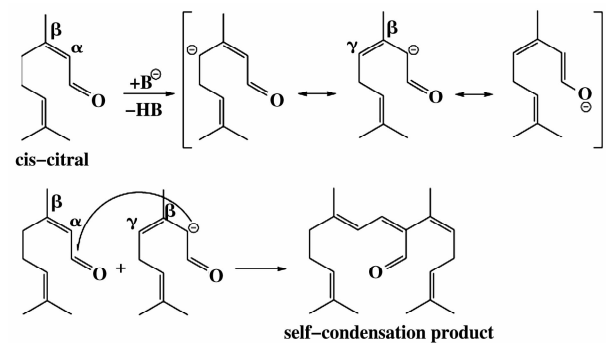


图 10 柠檬醛自身缩合反应机理
Fig. 10 The mechanism of citral condensation

2.6 催化剂的循环使用

$\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂 (La_2O_3 含量 22.85%) 使用后, 用热丙酮洗涤数次、抽滤, 将其于 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 3 h 再次使用. 从图 11 看出, 在催化剂使用 8 次

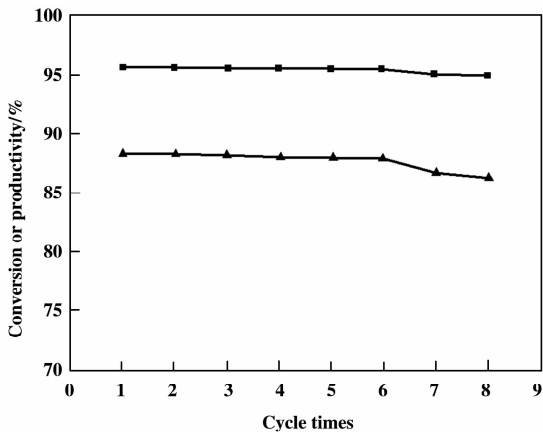


图 11 催化剂的重复利用情况

Fig. 11 The reuse of the catalyst

(■ yield of PSI ; ▲ conversion of citral)

后, 柠檬醛转化率维持在 85% 以上, PSI 产率一直保持 95% 左右.

3 结论

用 La_2O_3 负载量不同的 $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化柠檬醛和丙酮的液相反应, 用 GS/MS、LC/MS、 ^1H -NMR 和 ^{13}C NMR 鉴定了反应产物组分, 并测定了各组分的含量. 对 $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品, 研究了 La_2O_3 负载量对样品表面结构性质和酸碱性质的影响. 得出以下结论: 实验条件下, La_2O_3 负载量在 0.0 ~ 22.85% 内, 柠檬醛转化率和产物 PSI 的产率随 La_2O_3 负载量的增加而增大, PSI 的产率在 La_2O_3 负载量为 22.85% 达到最大值 (95.7%); La_2O_3 以非晶形态负载在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上; 随 La_2O_3 负载量的增加, $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品的比表面积减少, 孔径减小且分布趋于均一; $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面总酸量基本不变, 总酸位点密度增加, 中强酸点数量迅速减少, 弱酸点数量增多, 柠檬醛转化率提高; 总碱量和总碱密度逐渐增大, 弱碱点数量减少, 中强碱点和强碱点的数量增加; 而产物 PSI 的产率与 $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面中强碱位点密度的增加呈现基本同步变化的关系; $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂循环使用性较好.

参考文献:

[1] V K Diez, C R Apestegua, Cosimo J I Di. Synthesis of ionones on solid bronsted acid catalysts: effect of acid site strength on ionone isomer selectivity [J]. *Catalysis Today*, 2010, **149**: 267–274.

- [2] Tang Si-ping(唐斯萍), Li Qian-he(李谦和). Synthesis of pseudoionone by condensation of citral with acetone in presence of $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化柠檬醛和丙酮缩合制备假性紫罗兰酮) [J]. *Journal of Lingling university* (零陵学院学报), 2004, **25**(6): 130-132.
- [3] Huang Min(黄敏), Su Qiufang(苏秋芳), Nong Lanpin(农兰平), Huang Yanxian(黄艳仙). Synthesis of pseudoionones over solid base catalysts (负载型固体碱催化合成假性紫罗兰酮的研究) [J]. *Industrial catalysis* (工业催化), 2007, **15**(7): 47-49.
- [4] Chen Xihui(陈希慧), Liu Hongxing(刘红星), Cui Jianguo(崔建国), Lu Jun(卢军). Preliminary study of synthesis pseudoionone with solid catalysts. (固体催化剂合成假性紫罗兰酮的研究) [J]. *Journal of Guangxi University (Nat Sci Ed)* (广西大学学报(自然科学版)), 1996, **21**(2): 128-130.
- [5] Li Fang(李方), Li Yanting(李艳庭). Continuous titration of aluminum, nickel, lanthanum in alloy (合金中铝、镍、镧的连续滴定) [J]. *Metallurgical analysis* (冶金分析), 1998, **18**(6): 43-45.
- [6] Climent M J, Corma A, Iborra S, Velty A. Synthesis of pseudoionones by acid and base solid catalysts [J]. *Catal Lett*, 2002, **79**: 157-163.
- [7] Xin Qin(辛勤). Solid catalyst research methods (the first volume) (固体催化剂研究方法(上册)) [M]. *Science press* (科学出版社), 2004, 272-273.
- [8] Xu Hui-qing(徐会青), Liu Quan-jie(刘全杰), Jia Li-ming(贾立明). Effect of pore structure and acidity of molecular sieves on C aromatic performance (分子筛孔结构和酸性对碳八芳烃异构化反应性能影响) [J]. *Journal of molecular catalysis (China)* (分子催化), 2012, **26**(3): 252-256.
- [9] Morterra C, Magnacca G. A case study: surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species [J]. *Catal Today*, 1996, **27**: 497-532.
- [10] Díez V K, Di Cosimo J I, Apestegua C R. Study of the citral/acetone reaction on $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{O}_x$ oxides: effect of the chemical composition on catalyst activity, selectivity and stability [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2008, **345**: 143-151.
- [11] Di Cosimo J I, Díez V K, Xu M, *et al.* Structure and surface and catalytic properties of Mg-Al basic oxides [J]. *J Catal*, 1998, **178**(2): 499-510.
- [12] Sonia Abello, Saurabh Dhir, Gisela Colet, Javier Perez-Ramirez. Accelerated study of the citral-acetone condensation kinetics over activated Mg-Al hydrotalcite [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2007, **325**: 121-129.

Study on Catalytic Performances of $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in Reaction of Citral and Acetone

MA Xiang-ying¹, CHEN Xi-hui^{2*}, CHEN Qi-feng¹

(1. *Guangxi university for nationalities, Nanning Guangxi 530006, China*;

2. *Guangxi university, Nanning Guangxi 530004, China*)

Abstract: $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ with different La_2O_3 loading to catalyze condensation reaction of citral and acetone was reported. GS/MS, LC/MS and ^{13}C NMR methods were used for identifying reaction products. The influence of La_2O_3 loading on reaction product distribution, structure properties, surface acid and basic properties of $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ samples was investigated. La_2O_3 showed amorphous state on $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ samples with increasing La_2O_3 loading, with the surface area of $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ decrease. The pore size tended to be more uniform. The increasing of surface weak acid density sites were beneficial to increase the citral conversion, the increasing of middle strong base sites density were beneficial to increase the PSI productivity. The formation and increasing strong base sites density promoted the self - condensation of citral molecule to product PCS on $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ samples. The catalyst showed good circular use property.

Key words: citral; acetone; $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; aldol condensation reaction; pseudoionone