

以镁铝水滑石为前驱体制备复合氧化物催化丙酮气相缩合反应

王芳珠* 杨 坤 柴永明 高鹏程
(中国石油大学(华东)化学化工学院, 青岛 266555)

摘要: 采用共沉淀-恒温晶化法制备了系列镁铝水滑石(Mg-Al-LDH)样品, 对镁铝水滑石在 500 °C 焙烧得到镁铝复合氧化物(Mg-Al-LDO), 采用 IR、XRD、CO₂-TPD、SEM 及 N₂ 吸附-脱附等方法对 Mg-Al-LDH 和 Mg-Al-LDO 进行了表征。在温度 250 °C、液时空速 1 h⁻¹ 条件下, 采用固定床对镁铝复合氧化物催化剂对丙酮缩合反应的性能进行微反活性评价。研究结果表明, 晶化时间与镁铝复合氧化物的弱碱性位和强碱性位的密度相关。丙酮缩聚反应的主要产物为异佛尔酮(IP)和异丙叉丙酮(MO), 以及少量的异丙烯基丙酮、双丙酮醇, 均三甲苯等。丙酮缩聚制备异佛尔酮的反应需要催化剂表面弱碱性位(S_w)与强碱性位(S_s)的协同作用, S_w与 S_s需要匹配。晶化 12 h 得到的镁铝复合氧化物催化剂(LDO-12)的 S_w/S_s=1.3, 异佛尔酮(IP)选择性为 65.3%, 单程有效收率(IP+MO)为 14.8%。

关键词: 镁铝水滑石; 镁铝复合氧化物; 异佛尔酮; 丙酮缩聚; 固体碱催化剂

中图分类号: O614.22; O614.3+1; TQ224.22+3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2008)09-1417-07

Acetone Gas Phase Condensation on Mg-Al Composite Oxides Catalysts Prepared via Mg-Al Hydrotalcites Precursor

WANG Fang-Zhu* YANG Kun CHAI Yong-Ming GAO Peng-Cheng
(College of Chemistry & Chemical Engineering, University of Petroleum(East China), Qingdao, Shandong 266555)

Abstract: The Mg-Al-layered double oxides(Mg-Al-LDO) were prepared at 500 °C for 4 h through calcining the Mg-Al-layered double hydroxides(Mg-Al-LDH) from co-precipitation-constant-temperature-crystal method. The samples were characterized by IR, XRD, CO₂-TPD, SEM and nitrogen-adsorption/desorption measurements. The acetone vapor-phase condensation reaction on Mg-Al-LDO catalysts were carried on fixed-bed micro-reactor at 250 °C and liquid hourly space velocity(LHSV) of 1 h⁻¹. The results show that the density of weak and strong basic sites on Mg-Al-LDO are dependent on crystallization time of Mg-Al-LDH. The acetone condensation is catalyzed by basic sites and the obtained products are isophorone (IP), mesityl oxide (MO), isomesityl oxide and mesitylene. The catalysis reaction of acetone vapor-phase condensation for IP requires the synergistic effect of weak basic sites(S_w) and strong basic sites(S_s), and furthermore, the S_s must match with S_w in this catalysis reaction. The optimum Mg-Al-LDO catalyst is LDO-12(crystallization time=12 h) and its S_w/S_s ratio is 1.3, the selectivity of IP is 65.3%, single-pass-yield of(IP+MO) is 14.8%.

Key words: Mg-Al-LDH; Mg-Al-LDO; isophorone(IP); acetone oligomerization; solid basic catalysts

异佛尔酮是一种重要的高沸点溶剂及重要的精细化工中间体, 广泛用于生产聚氨酯、涂料、医药、弹性体、特种纤维、食品及粘接剂等领域^[1]。异佛尔酮

是丙酮的衍生产品之一, 由丙酮在碱性催化剂存在下, 经醇醛缩合反应、脱水、环化过程制备而得。丙酮合成异佛尔酮的方法主要分为两种^[1,2]: 一种是在碱

收稿日期: 2008-03-13。收修改稿日期: 2008-07-01。

*通讯联系人。E-mail: wangfangzhu@126.com; Tel: 0532-86981579

第一作者: 王芳珠, 女, 44 岁, 副教授; 研究方向: 吸附与多相催化。

性溶液中加入液相缩合;另一种是采用固体碱催化剂多相催化缩合。国外工业化装置大多采用液相加压缩合法,该工艺成熟,但反应器为高压设备,废液中含有大量的氢氧化钾,反应蒸馏操作不易控制,丙酮转化率不高。近年来,固体碱催化气相丙酮缩合反应逐渐得到人们的重视,采用的催化剂主要有镁铝复合氧化物^[3,4], Rb/TiO_2 ^[5]和 CsOH/SiO_2 ^[6]等。气固多相反应过程催化剂的活性和选择性好,反应易控制,不存在液碱的污染问题,是一种绿色的合成工艺。

镁铝复合氧化物(Mg-Al-LDO)是由镁铝水滑石(Mg-Al-LDH)在高温下分解得到的。Mg-Al-LDO的微观均匀性好,具有碱性和较大的比表面积,并且可以通过调变前体粒子的结构来控制其性能。这些特点使它成为具有很好应用前景的新型碱性催化材料,在一些碱催化反应如羟醛缩合、环氧丙烷聚合、醇醚合成等反应中,表现出很好的催化效果^[7,8]。Aristech公司^[9]报道,将一定量的冰醋酸加入到拟薄水铝石及去离子水中,搅拌后再加入去离子水和氧化镁,反应后将所得白色固体过滤、干燥、焙烧,得到镁铝氧化物催化剂。在反应温度300℃,压力0.2 MPa,丙酮进料40 mL·h⁻¹条件下,丙酮转化率为29.6%,异丙叉丙酮选择性14.8%,异佛尔酮选择性为72.6%,总有效选择性为87.4%。Sumitomo化学公司^[10]报道由氧化镁、氧化铝和水混合后搅拌,反应产物经干燥、成型、焙烧,制备出镁铝氧化物催化剂,在反应温度290℃,空速1~4 h⁻¹,压力0.28 MPa条件下,丙酮转化率32.7%,异佛尔酮选择性为63.4%。国内也有采用镁铝氧化物固体碱催化丙酮气相缩合反应的相关报道。鲁荊林^[3]采用共沉淀法制备出镁铝水滑石,高温焙烧后得到镁铝复合氧化物催化剂,在空速5 h⁻¹、反应温度300℃条件下,分析2 h后反应产物组成,得到丙酮转化率为18.13%,异丙叉丙酮选择性7.3%,异佛尔酮选择性为47.1%;党明岩等^[11]对镁铝复合氧化物催化气相丙酮的缩合反应进行研究,发现镁铝比为3:1的催化剂具有较高的催化活性,在220℃反应40 min后,分析产物组成,得到丙酮转化率为19.0%,异丙叉丙酮选择性8.4%,异佛尔酮选择性为47.3%。

本工作采用共沉淀-恒温晶化法制备出系列镁铝水滑石,对其高温焙烧制得系列镁铝复合氧化物,采用XRD、CO₂-TPD、SEM及N₂吸附-脱附等温线等方法对制备的镁铝水滑石及其复合氧化物催化剂进行了表征。在固定床微反装置上,考察了Mg-Al-LDO

催化丙酮气相缩合反应的性能,并对催化剂的表面和结构性质与催化性能进行了关联。

1 实验部分

1.1 镁铝复合氧化物的制备

盐溶液的制备:称取76.9 g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和37.5 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 固体放入400 mL去离子水中,搅拌使其完全溶解($n_{\text{Mg}}:n_{\text{Al}}=3:1$)。碱溶液的制备:取31.2 g NaOH和21.2 g Na_2CO_3 固体放入400 mL去离子水中,搅拌使其完全溶解($n_{\text{NaOH}}:n_{(\text{Mg}+\text{Al})}=1.9$, $n_{\text{CO}_3^{2-}}:n_{\text{Al}}=2.0$)。镁铝水滑石的制备:在三口烧瓶中加入200 mL离子水,在快速搅拌过程中,将盐溶液和碱溶液同时匀速滴入烧瓶中,反应温度40℃。滴加完毕后,继续搅拌反应30 min,得到沉淀的混合悬浮液。将混合悬浮液分装在4个四氟乙烯内衬的晶化釜中进行恒温晶化,晶化温度60℃,控制晶化时间分别为8、12、24和36 h,得系列镁铝水滑石样品Mg-Al-LDH,分别标记为LDH-8、LDH-12、LDH-24和LDH-36。将所制备水滑石样品在500℃下焙烧4 h,即得Mg-Al复合氧化物催化剂Mg-Al-LDO,各催化剂样品分别标记为LDO-8、LDO-12、LDO-24和LDO-36。

1.2 性能表征

采用荷兰帕纳克公司生产的XPert PRO MPD型X射线衍射仪进行物相分析。衍射源为Cu K α ,波长为0.154 06 nm,管电压40 kV,管电流40 mA,扫描速度1°·min⁻¹,发散狭缝1°,接收狭缝0.3 mm,检测器为闪烁计数器。样品的比表面积、平均孔径及孔容测定在美国Micromeritics TRISTAR3000型自动吸附仪上进行,样品在测定前程序升温至673 K,抽真空至933~1333 Pa预处理2 h。采用CHEMBET-3000TPR/TPD仪器进行CO₂-TPD实验,催化剂用量0.1 g,吸附温度为80℃,脱附温度为80~800℃,程序升温速率为10℃·min⁻¹,吸附和脱附时载气流速分别为80和120 mL·min⁻¹。采用Thermo Nicolet公司生产的NEXUS FT-IR红外光谱分析仪进行FTIR分析,以确定水滑石的特征官能团结构。采用荷兰飞利浦公司的FEI sirion200型热场发射扫描电镜进行SEM分析,加速电压10 kV。

1.3 丙酮缩合反应实验

催化剂的活性评价在自制的微反装置上进行。反应器为650 cm×10 mm(内径)的不锈钢管反应管,两端填料为石英砂。催化剂装量10 mL,颗粒大小为

841~420 μm 。反应温度 250 $^{\circ}\text{C}$,液时空速 1.0 h^{-1} 。反应进料为丙酮(分析纯),当系统到达反应温度并稳定 24 h 后,取样分析,取样时间 6 h。

1.4 产物分析

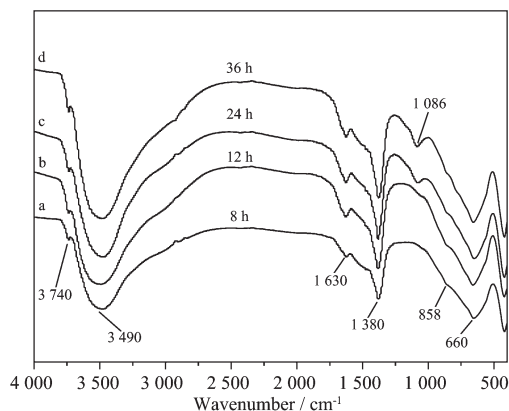
产物定量分析采用 Agilent 6820 型气相色谱仪;HP-5 毛细管色谱柱(30 $\text{m} \times 0.32 \text{ mm} \times 0.5 \mu\text{m}$),进样口温度 300 $^{\circ}\text{C}$,分流比 50/1;柱箱温度:90 $^{\circ}\text{C}$ 保留 1 min,以 15 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 300 $^{\circ}\text{C}$ 保留 15 min;FID 检测器,温度 300 $^{\circ}\text{C}$;N₂ 载气流量 2 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

产物鉴定采用色-质谱联机(GC-MS)(Varian3400 型毛细管气相色谱仪和 Finnigan SSQ710 型四极杆质谱仪)进行。GC 条件与定量分析条件一致,He 载气流量 2 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$;MS 条件:EI 离子源,电离能 70 eV,离子源温度 200 $^{\circ}\text{C}$,接口温度 280 $^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析结果

图 1 为镁铝水滑石的 IR 谱图。从图中可以看出,所有样品的 IR 吸收峰都表现为典型的镁铝水滑石的 IR 吸收峰^[12,13]。各样品在 400~1 400 cm^{-1} 波数范围内存在着明显的红外吸收,在此波长范围内 1 380、858 和 660 cm^{-1} 的吸收峰来源于离子柱撑水滑石中 CO_3^{2-} 的 3 种反对称伸缩振动模式。在 3 490 cm^{-1} 的吸收峰为 -OH 键的伸缩振动峰,由于镁铝水滑石层间区域水与 CO_3^{2-} 通过强氢键相互连接,因此振动吸收波数比游离态水的 -OH 键的吸收波数低。在 1 630 cm^{-1} 范围内的峰是水滑石表层吸附水和层间区域结晶水的 δHOH 弯曲振动峰。在 1 380 cm^{-1} 出现的强烈吸收带,为 CO_3^{2-} 中 C-O 键的不对称伸缩振动,与纳米 CaCO_3 的 CO_3^{2-} 吸收峰(1 425 cm^{-1})比较,



a: LDH-8; b: LDH-12; c: LDH-24; d: LDH-36.

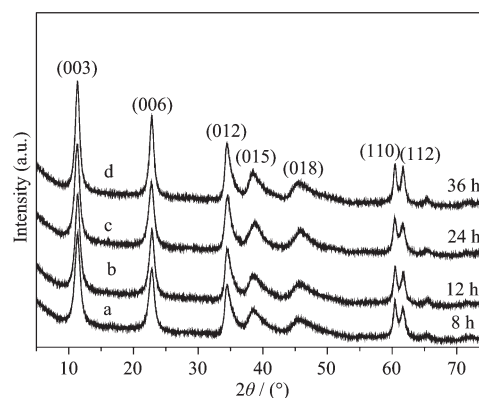
图 1 镁铝水滑石的 IR 谱图

Fig.1 IR spectra of Mg-Al-LDH

波数降低,说明层间区域的 CO_3^{2-} 为非自由形式,与层间羟基通过强氢键相连接。同时从图中还可以看出,所有的 IR 谱图中都没有出现层间 CO_3^{2-} 和层间水的氢键作用在 3 000 cm^{-1} 处的吸收峰,并且在 1 400~1 350 cm^{-1} 没有出现双重吸收谱带,说明通过这种方法制备的镁铝水滑石晶体中层间 CO_3^{2-} 的对称性较高,中间层内水分子和 CO_3^{2-} 分布的有序性和分子对称性较高^[12,14]。对比各谱图可以发现,随着晶化时间的延长,LDH-24 和 LDH-36 的 IR 曲线在 1 086 cm^{-1} 处出现了吸收峰,这归属于游离的 $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$ 中的 CO_3^{2-} 物种^[15],这可能是由于随着晶化时间的延长,水滑石表面或骨架内的 Al^{3+} 向液相迁移造成的。

2.2 晶形结构

图 2 是镁铝水滑石的 XRD 图。从图中可以看出,在不同晶化时间下,各产物的衍射峰都出现了明显的镁铝水滑石($\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)的特征衍射峰^[12],分别为(003)、(006)、(012)、(015)、(018)、(110)和(112)晶面的衍射峰,表明在不同晶化时间下都得到了较为完整的水滑石晶体。随着晶化时间的延长, $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的特征衍射峰稍有增强,这可能是由于镁铝水滑石的晶粒长大造成的。

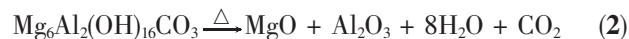


a: LDH-8; b: LDH-12; c: LDH-24; d: LDH-36

图 2 镁铝水滑石的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of Mg-Al-LDH

对不同晶化时间制备的镁铝水滑石在高温下进行焙烧,可得到镁铝复合氧化物 Mg-Al-LDO , Mg-Al-LDH 的分解按下式进行^[12]。



Mg-Al-LDH 分解时,首先释放出中间层的结晶水(如式 1 所示),随着温度的升高,中间层中的碳酸根离子以 CO_2 的形式放出,同时也释放出基本层的

结构水,最后生成 Mg-Al-LDO。

图 3 为镁铝复合氧化物的 XRD 图。从图中可以看出,LDH 高温分解后主要出现了 MgO 的衍射峰,从各衍射峰中,没有发现明显的氧化铝的衍射峰。这

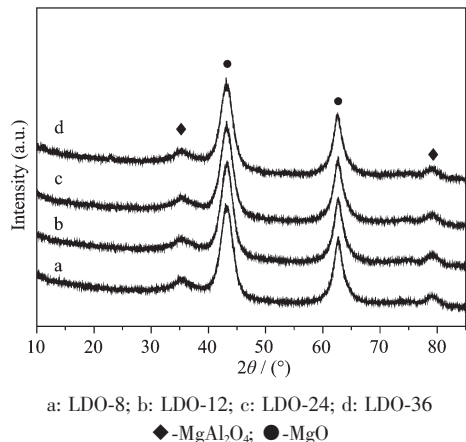
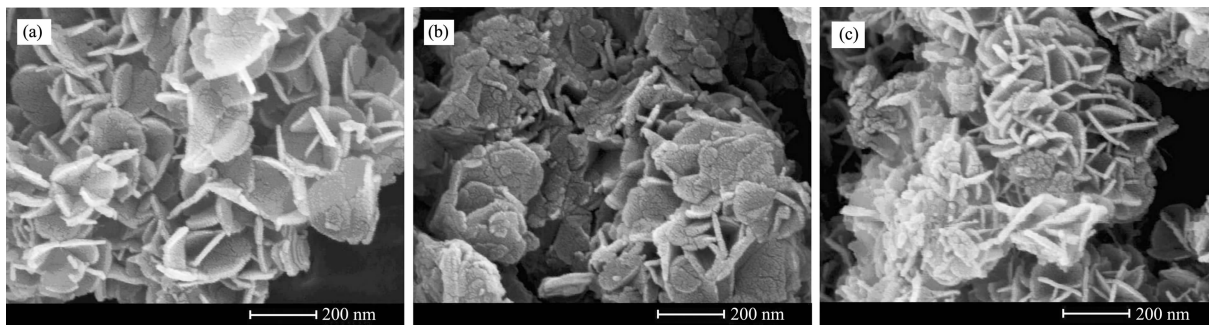


图 3 镁铝复合氧化物的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of Mg-Al-LDO



(a) LDH-36; (b) LDH-12; (c) LDO-12

图 4 镁铝水滑石和镁铝复合氧化物的 SEM 图

Fig.4 SEM images of the Mg-Al-LDH and Mg-Al-LDO

2.4 CO₂-TPD 表征结果

图 5 为 Mg-Al-LDO 的 CO₂-TPD 图。从图中可以看出,所有 LDO 样品的 CO₂ 脱附峰都呈现 2 个脱附

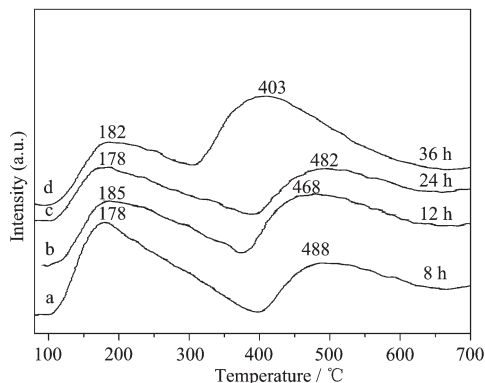


图 5 镁铝复合氧化物的 CO₂-TPD 图

Fig.5 CO₂-TPD profiles of the Mg-Al-LDO samples

可能是由于 Al³⁺ 高度分散,嵌入 MgO 的晶格中,取代了部分 Mg 的位置,但并没有破坏 MgO 原有的晶体结构。在 $2\theta=35.2^\circ$ 有微弱的衍射峰,归属于 MgAl₂O₄ 尖晶石物相。这是由于 Mg-Al-LDH 在高于 400 °C 下分解,镁铝就可以通过固相反应生成镁铝尖晶石^[15]。从图 3 中,也可以看出 LDO-8, LDO-12, LDO-24 和 LDO-36 的衍射峰的强度没有明显的差别。

2.3 表面形貌

图 4 为 Mg-Al-LDH 和 Mg-Al-LDO 的 SEM 图。从 Mg-Al-LDH 的 SEM 图(图(a)和图(b))看出,通过这种方法制备的 Mg-Al-LDH,晶片交错呈“Sand-rose”表面形态^[16]。对比 LDH-36 和 LDH-12 的 SEM 图可以看出,随着晶化时间的延长,LDH 的层状晶片有所增大,且 LDH-12 的层状晶片较小,晶体结晶不太完整。对比图(b)和图(c)可发现,LDH-12 焙烧后生成的 LDO-12,晶片略有团聚,但是焙烧后镁铝水滑石的“Sand-rose”层状结构得以保留。

峰。LDO-8, LDO-12, LDO-24 和 LDO-36 的低温区间二氧化碳脱附峰(即弱碱中心)的峰顶温度分别为 $t=178, 185, 178$ 和 182°C , 高温区间二氧化碳脱附峰(即强碱中心)的峰顶温度分别为 $t=488, 468, 482$ 和 403°C 。从这个结果可以看出,对于不同晶化时间得到的 LDO 样品,弱碱中心的温度范围没有明显变化,而晶化 36 h 得到的样品,强碱中心($t=403^\circ\text{C}$)发生了提前。

表 1 为样品表面弱碱和强碱的定量结果。从对二氧化碳总的吸附量数据可以看出, LDO-8 的吸附量最大, LDO-24 的吸附量较低, LDO-12 和 LDO-36 的吸附量介于中间。随着晶化时间的延长,4 种催化剂弱碱中心的吸附量呈现下降趋势,强碱中心的吸附量呈现增加趋势,但是 LDO-24 催化剂强碱中心的吸附量最低,与规律不符。这一“异常”结果与本研

表 1 催化剂对 CO₂ 的吸附量Table 1 Results of CO₂-TPD

Samples	Adsorption quantity ^a		B_w / B_s	Total adsorption quantity
	B_w	B_s		
LDO-8	9 298	3 866	2.4	13 165
LDO-12	6 364	5 089	1.3	11 453
LDO-24	5 351	3 418	1.6	8 768
LDO-36	3 385	8 311	0.4	11 696

Note: B_w : Weak basic sites; B_s : Strong basic sites; a: Integrated area of CO₂ desorption.

究工作同期采用 130 ℃水热晶化法制备的 LDO-24 催化剂的表征结果相同,其中原因有待于进一步的研究说明。对比 LDO-8 和 LDO-12 的结果可以看出,随着晶化时间的延长,弱碱中心的二氧化碳吸附量有所下降,而强碱中心的吸附量有所提高。这可能与随着晶化时间的延长,LDH 表面或骨架内的 Al³⁺向液相迁移形成 Al₂(CO₃)₃ 有关。

2.5 催化剂的孔结构性质

Mg-Al-LDO 的比表面积和孔结构与制备过程中两种溶液的滴加速度、搅拌速度、反应温度和晶化时间等因素密切相关^[7]。本工作在一定的滴加速度、搅

拌速度和反应温度下,考察了晶化时间对 Mg-Al-LDO 比表面积和孔结构的影响。滴加速度和搅拌速度控制在适当值,避免出现局部过饱和现象。

表 2 为不同晶化时间下得到的 Mg-Al-LDO 的比表面积和孔结构性质。从表中可以看出,Mg-Al-LDO 都具有较高的比表面积、较大的平均孔径和孔容。对比 LDO-8,LDO-12,LDO-24 和 LDO-36 的结果,可以看出随着晶化时间的延长,Mg-Al-LDO 的比表面积有所下降,平均孔径有所增大。这可能是由于随着晶化时间的延长,Mg-Al-LDH 晶粒增大造成的。

表 2 Mg-Al-LDO 的比表面积及孔结构性质

Table 2 BET specific surface area and pore structure of Mg-Al-LDOs

Samples	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	d / nm	$V_p / (\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$
LDO-8	215	10.0	0.55
LDO-12	232	15.8	0.86
LDO-24	195	21.6	0.59
LDO-36	196	20.3	1.03

Note: S_{BET} : Specific Surface area; d : Average pore diameter; V_p : Pore volume

2.6 催化反应活性

表 3 为 LDO 催化丙酮气相缩合反应的评价结果。从表中可以看出,LDO-8,LDO-12,LDO-24 和 LDO-36 对丙酮的单程转化率分别为 11.9、17.7、11.5 和 9.9%,异佛尔酮选择性分别为 60.8、65.3、57.3 和 50.8%,异丙叉丙酮选择性为 24.1、18.3、28.3 和

33.2%。LDO-12 对丙酮的转化率最大为 17.7%。从总有效选择性 $S_i(S_i=S_i+S_m)$ 数据可以看出,所有催化剂的总有效选择性差别不大,均在 84%左右。LDO-12 的总有效收率最高为 14.8%,LDO-36 的总有效收率最低为 8.3%。但是,从 CO₂-TPD 的定量结果(表 1)可以看出,LDO-12 与 LDO-36 的碱性位的数量相差不大。

表 3 镁铝复合氧化物催化丙酮缩合反应的评价结果

Table 3 Activity and selectivity for the acetone condensation at 250 ℃ on Mg-Al-LDO

Catalysts	$X / \%$	$S_i / \%$	$S_m / \%$	S_i / S_m	$S_i / \%$	$Y / \%$
LDO-8	11.9	60.8	24.1	2.5	84.9	10.1
LDO-12	17.7	65.3	18.3	3.6	83.6	14.8
LDO-24	11.5	57.3	28.3	2.0	85.6	9.8
LDO-36	9.9	50.8	33.2	1.5	84.0	8.3

Noted: X : Conversion of Acetone; S_i : Selectivity of Isophorone; S_m : Selectivity of Mesityl oxide; $S_i=S_i+S_m$;

Y : Yield of Isophorone and Mesityl oxide

丙酮缩聚反应是一个复杂的反应过程,该反应过程的选择性与催化剂的表面酸碱性密切相关^[5,17]。弱碱性位有利于丙酮二聚形成异丙叉丙酮(MO),生成MO后,由于弱碱性位较弱,不利于MO吸附,进而与丙酮缩聚形成丙酮三聚物。而强碱性位有利于吸附MO,使MO与丙酮再次发生缩聚反应生成丙酮三聚物,即形成异佛尔酮的前体。但是,如果催化剂的强碱性位密度太大,将会导致生成的三聚产物由于难以脱附而进一步与丙酮发生缩聚反应,或者产物之间发生缩聚反应,最终导致催化剂结焦失活^[18,19]。

LDO-8、LDO-12、LDO-24和LDO-36的弱碱性位和强碱性位的比例(B_w/B_s)分别为2.4、1.3、1.6和0.4(见表1)。从催化剂对丙酮缩聚反应选择性的评价可以看出,在总选择性(S_t)相差不大(大约都在84%左右)条件下,各催化剂生成主产物异佛尔酮和异丙叉丙酮的选择性之比 S_t/S_m ,随强弱碱性位数量的比例有所变化。强碱性位密度太高(LDO-36, $B_w/B_s=0.4$)或者强碱性位密度太低(LDO-24, $B_w/B_s=1.6$; LDO-8, $B_w/B_s=2.4$)都会导致异佛尔酮的选择性降低。LDO-12的弱碱性位与强碱性位的密度比为1.3,比较匹配,从而使催化剂对丙酮的转化率较高(17.7%),对异佛尔酮的选择性较高(65.3%),而对二聚产物MO的选择性较低(18.3%),总有效选择性(IP+MO)达到83.6%,总有效收率为14.8%。

实验结果表明,采用共沉淀-恒温晶化法制备得到的镁铝复合氧化物催化剂LDO-12,在相对文献^[3,9,10]的反应温度、压力较为缓和条件下,对丙酮气相缩合制备异佛尔酮反应仍具有较高的活性和较好的选择性,反应的总有效选择性(IP+MO)达到83.6%,接近于文献^[9]的结果,优于文献^[3,11]的结果。丙酮缩合制备异佛尔酮反应是多步骤连串反应,温度提高、增加压力皆有助于反应活性和目标产物选择性的提高,但同时增加了产物中高沸物的含量^[9],而高沸物在催化剂上的附着、结焦将导致催化剂失活从而缩短其使用寿命。因此优化反应的工艺条件,充分发挥催化剂的催化作用性能和使用寿命尤为重要。

3 结 论

通过共沉淀-恒温晶化法可以合成出晶形呈“Sand-Rose”形貌的镁铝水滑石,随着晶化时间的延长,镁铝水滑石的晶粒有所长大,同时水滑石表面或骨架内的 Al^{3+} 向液相迁移形成少量的 $Al_2(CO_3)_3$ 物

种。不同晶化时间制备的镁铝水滑石高温焙烧后得到的镁铝复合氧化物(Mg-Al-LDO)均具有较高的比表面积($195\sim 232\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)、较大的孔径($10.021.6\text{ nm}$)和较大的孔容($0.55\sim 1.03\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$)。

丙酮缩聚反应的产物分布与镁铝复合氧化物催化剂表面上弱碱性位和强碱性位密度的比例有关。弱碱性位与强碱性位密度相匹配时,催化剂对异佛尔酮具有较高的选择性。在反应温度 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 和液时空速 1 h^{-1} 的反应条件下,LDO-12镁铝复合氧化物催化剂对丙酮缩聚反应具有较好的转化率和选择性。LDO-12弱碱性位与强碱性位的密度比为1.3,丙酮的转化率为17.7%,异佛尔酮(IP)的选择性为65.3%,异丙叉丙酮(MO)的选择性为18.3%,总有效选择性(IP+MO)为83.6%,总有效收率(IP+MO)为14.8%。

参考文献:

- [1] YE Qi-Liang(叶启亮), ZHOU Wen-Yong(周文勇), SUN Hao(孙 浩), et al. *Chinese J. Chem. Ind. Eng. Prog. (Huagong Jinzhan)*, **2002**, **21**(10):718~722
- [2] LV Yong-Mei(吕咏梅). *Chinese J. Chem. Prop. Poly. Mater. (Huaxue Tuijinji Yu Gaofenzi Cailiao)*, **2004**, **2**(4):20~22
- [3] LU Jing-Lin(鲁荆林). *Chinese J. Petrochem. Technol. Appl. (Shihua Jishu Yu Yingyong)*, **2002**, **20**(1):15~18
- [4] ZHANG Hui(张 慧), XU Yan-Hong(徐彦红), Evans D G, et al. *Acta Chim. Sin. (Huaxue Xuebao)*, **2004**, **62**(8):750~756
- [5] Marcial Z, Tessy L, Ricardo G, et al. *Appl. Sur. Sci.*, **2005**, **252**:828~832
- [6] Canning A S, Jackson S D, McLeod E, et al. *Appl. Catal. A*, **2005**, **289**:59~65
- [7] ZHAO Yun(赵 芸), JIAO Qing-Ze(矫庆泽), Evans D G, et al. *Sci. China(Ser. B)(Zhongguo Kexue B)*, **2002**, **32**(1):67~73
- [8] Rao K K, Monique G, Jaime S V, et al. *J. Catal.*, **1998**, **173**(1):115~121
- [9] Schutz A, Borough P. *US Patent*: 4970191, **1990**-11-13
- [10] Fukao M, Sasaki K, Suzukamo G, et al. EP: 0597693, **1994**-05-18
- [11] DANG Ming-Yan(党明岩), ZUO Ji-Cheng(左继成). *Chinese J. Liaoning Chem. Ind. (Liaoning Huagong)*, **2002**, **31**(9):373~375
- [12] WU Hong-Cai(吴洪才), REN Qing-Ling(任庆利), LUO Qiang(罗 强), et al. *Chinese J. Xi'an Jiaotong Uni. Xuebao(Xi'an Jiaotong Daxue Xuebao)*, **2004**, **38**(10):1000~1004
- [13] DUAN Xue(段 雪), ZHANG Hui(张 慧), QI Rong(齐 荣).

- Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2002**, **18**(8): 833~838
- [14] Hernandez-Moreno M J, Ulibarri M A, Rendon J L, et al. *Phys. Chem. Minerals*, **1985**, **12**:34~38
- [15] Shen J Y, Kobe J M, Dumesic J A. *Langmuir*, **1994**, **10**(10): 3902~3908
- [16] Mariko A P, Claude F, Besse J P. *J. Mater. Chem.*, **2003**, **13**(8):1988~1993
- [17] Di Cosimo J I, Diez V K, Apesteguia C. *Appl. Catal. A*, **1996**, **137**:149~166
- [18] Di Cosimo J I, Apesteguia C R. *J. Mol. Catal. A*, **1998**, **130**: 177~185
- [19] Zamora M, Lopez T, Melendrez R, et al. *Catal. Today*, **2005**, **107~108**:289~293