

Ca-Al-LDHs 固体碱催化羟甲基化反应制备 2-硝基-2-甲基-1-丙醇的研究

贺胜臣, 杨海玉, 王昊, 王平, 楚庆岩*

(山东理工大学化学化工学院, 山东淄博 255000)

摘要:采用共沉淀法制备了一系列 Ca-Al-LDHs 固体碱催化剂用于非均相催化合成 2-硝基-2-甲基-1-丙醇。利用 XRD、SEM、XPS、CO₂-TPD、FT-IR、BET 等分析手段对 Ca-Al-LDHs 的结构特性、金属价态、碱性强度与催化性能构效关系进行表征, 通过 2-硝基丙烷与甲醛羟甲基化反应评价了 Ca-Al-LDHs 固体碱催化剂的催化性能, 并对 2-硝基-2-甲基-1-丙醇的制备工艺进行了优化。结果表明, 所制备的固体碱催化剂表面存在大量强碱性活性位点, 并且存在一种新的晶格结构(Ca₁₂Al₁₄O₃₃), 该结构的存在提高了该催化剂对羟甲基化反应的催化性能; 在温度为 70℃、反应时间为 2 h、*n*(甲醛):*n*(2-硝基丙烷)=2:1、*m*(催化剂):*m*(甲醛)=3:10 的反应条件下, 2-硝基丙烷的转化率为 96.2%, 2-硝基-2-甲基-1-丙醇选择性为 99%。催化剂重复使用 20 次后, 产品收率仍能达到 60% 以上。

关键词:Ca-Al-LDHs 固体碱; 羟甲基化反应; 2-硝基丙烷; 2-硝基-2-甲基-1-丙醇

中图分类号: TH3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)03-0152-08

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.03.028

Preparation of 2-nitro-2-methyl-1-propanol through hydroxymethylation over Ca-Al-LDHs solid base

HE Sheng-chen, YANG Hai-yu, WANG Hao, WANG Ping, CHU Qing-yan*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255000, China)

Abstract: A series of Ca-Al-LDHs solid base catalysts are prepared via common precipitation method, and used for heterogeneous catalytic synthesis of 2-nitro-2-methyl-1-propanol. The relationships between the structural characteristics, metal valence state, alkaline intensity respectively and catalytic performance of Ca-Al-LDHs are characterized by means of XRD, SEM, XPS, CO₂-TPD, FT-IR, BET and other measurements. The catalytic performance of Ca-Al-LDHs is evaluated through the hydroxymethylation reaction between 2-nitropropane and formaldehyde, and the preparation process of 2-nitro-2-methyl-1-propanol is also optimized. It is shown there is a large amount of strong alkaline activity sites on the surface of the prepared Ca-Al-LDHs. Ca₁₂Al₁₄O₃₃, a new lattice structure, exists and improves the catalytic performance of the catalyst in hydroxymethylation. The conversion rate of 2-nitropropane reaches 96.2%, and the selectivity of 2-nitro-2-methyl-1-propanol reaches 99% when the temperature is 70℃, the reaction lasts for 2 hours, *n*(formaldehyde):*n*(2-nitropropane)=2:1, and *m*(catalyst):*m*(formaldehyde)=3:10. The product yield can still exceed 60% after the catalyst has been reused for 20 times.

Key words: Ca-Al-LDHs solid base; hydroxymethylation reaction; 2-nitropropane; 2-nitro-2-methyl-1-propanol

2-氨基-2-甲基-1-丙醇(AMP)是一种重要的氨基醇化合物,广泛应用于涂料、金属加工、粘合剂、油墨、橡胶、个人护理、水处理等领域。2-硝基-2-甲基-1-丙醇是 AMP 制备过程中的关键中间体。目前,在工业生产中主要以液体碱为催化剂制备 2-硝基-2-甲基-1-丙醇^[1-3],该方法工艺成熟、操作简单,但存在产品分离困难、后处理步骤繁琐、产生大量高盐废水、对环境造成污染等问题,无法满足日益严格的环境保护和绿色可持续发展要求。

固体碱催化反应体系具有工艺流程短、能耗低等优点,节约了生产成本,提高了收率和产品纯度;

另外,固体碱工艺可大大减少废液的排放,降低废液处理的难度和成本,广泛应用于多个领域^[4-9]。陈彤等^[10]使用固体碱催化苯酚与碳酸二甲酯合成苯甲醚,探讨了催化剂碱性与活性的关系,指出传统固体碱比表面积小、碱性位点的附着力弱是催化活性不高的原因。因此,探索和开发一种高活性和高稳定性的固体碱催化剂至关重要。层状双金属氢氧化物(LDHs)独特的层状结构决定了其具有良好的热稳定性^[11]、记忆效应^[12]、酸碱性质^[13]、板层化学组成的可调控性^[14]和层间阴离子的可交换性^[15]。同时 LDHs 具有来源广泛、合成条件较为温和、对设备

收稿日期:2023-05-10;修回日期:2024-01-10

基金项目:山东省自然科学基金面上项目(ZR2020MB130)

作者简介:贺胜臣(1998-),男,硕士生,研究方向为绿色催化,1046788636@qq.com;楚庆岩(1982-),男,博士,副教授,研究方向为绿色催化,通讯联系人,chuqy@sdu.edu.cn。

的要求低等优点,可有效降低工艺开发成本,是用于设计和制备非均相催化剂的理想材料。此外 LDHs 具有层内组成比例可调、记忆效应、层内金属元素呈原子级均匀有序分散、优异扩展性能以及限域效应等特点,这使得 LDHs 在多相催化领域中备受关注^[16]。

笔者采用共沉淀法在碱性条件下制备 Ca-Al-LDHs 固体碱催化剂,对比了不同 Ca/Al 物质的量比制备的 Ca-Al-LDHs 固体碱与液体碱以及负载型固体碱催化剂对 2-硝基丙烷羟甲基化反应的影响,并对其进行了工艺条件优化。最后,测试了 Ca-Al-LDHs 固体碱催化剂的重复使用寿命,并对催化性能降低的原因进行了探究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

2-硝基丙烷,AR,上海怡森化学科技有限公司生产;九水合硝酸铝 $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、四水合硝酸钙 $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 、碳酸钠、氢氧化钠、氢氧化钾、多聚甲醛、甲醇、碳酸钠,AR,西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司生产; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,AR,天津市正源昊业化工科技有限公司生产。

TG16-WS 离心机,湖南迈克实验仪器有限公司生产;KSL-1200X 马弗炉,合肥科晶材料技术有限公司生产;LT2204D 电子天平,天量仪器有限公司生产;DHG-9140A 电热鼓风干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司生产;ZNCL-TS 数显控温加热套,上海高致精密仪器有限公司生产;7890B 气相色谱仪,美国 Agilent 公司生产;GCMS-QP2020 气质色谱仪,日本 Shimadzu 公司生产。

1.2 催化剂的制备

采用共沉淀法制备 Ca-Al-LDHs 固体碱催化剂。准确称取 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 8.7 g (0.05 mol) 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 18.75 g (0.05 mol),溶于 100 mL 去离子水中,升温至 70℃,在强烈搅拌下用蠕动泵缓慢向混合液中滴加 NaOH 和 Na_2CO_3 的混合溶液(浓度分别为 1 mol/L 和 0.25 mol/L),直至 pH 到 9。继续搅拌 3 h,随后将共沉淀液转移至超声水浴中 80℃ 超声强化老化 5 h。将共沉淀液降至室温并过滤,再用去离子水洗涤至中性,将滤饼置于 120℃ 烘箱中烘干 12 h。再放入马弗炉内,以 2℃/min 程序升温至 580℃ 下焙烧 4 h,制得 Ca-Al-LDHs-1 催化剂。

其余不同 Ca/Al 物质的量比的催化剂的制备方

法同上,只需改变 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的用量,Ca-Al-LDHs-0.5、Ca-Al-LDHs-0.75、Ca-Al-LDHs-1、Ca-Al-LDHs-1.25 代表所制得的 Ca/Al 物质的量比为 0.5、0.75、1、1.25 的 Ca-Al-LDHs 催化剂。

对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 进行预处理^[17],除去 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面附着的其他物质,提高颗粒的粗糙度及表面活性。首先用配好的稀碳酸钠溶液浸泡 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 30 min,用蒸馏水洗涤 3 次,再用稀硫酸溶液浸泡 30 min,用蒸馏水洗涤 3 次,烘干备用。

采用浸渍法制备固体强碱催化剂。按一定质量比分别称取 NaOH 和处理好的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体,将 NaOH 用去离子水配成溶液,加入 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体,在 80℃ 下加热搅拌 4 h,之后在 120℃ 下烘干过夜,放入马弗炉中 400℃ 焙烧 4 h,冷却后立即得到 NaOH/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 固体强碱催化剂。采用相同的方法还制备了 KOH/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 固体强碱催化剂。

1.3 催化剂评价

在配有机械搅拌、温度计、冷凝装置的四口烧瓶中加入 4.45 g 2-硝基丙烷、3.3 g 多聚甲醛、4.25 g 甲醇和 1 g Ca-Al-LDHs-1 催化剂, $n(2\text{-硝基丙烷}):n(\text{甲醛})=1:2$,催化剂质量为多聚甲醛质量的 30%。加热至 70℃,恒温反应 2 h,然后将反应混合物取出,过滤催化剂,取样分析反应液。气相色谱仪采用 Agilent GC-7890B 色谱柱,OV-1701 毛细管柱(50 m×0.25 mm×0.25 μm),火焰离子化检测器(FID)。进样器温度为 250℃,检测器温度为 280℃,色谱程序条件为初始温度为 80℃,初始时间为 2 min,升温速率为 10℃/min,终止温度为 180℃,终止保留时间为 5 min;自动进样量为 0.5 μL。

1.4 催化剂的寿命测试

催化剂的再生:取使用过的 Ca-Al-LDHs 催化剂用无水乙醇洗涤 3 次,120℃ 烘干 12 h,然后放入马弗炉中 580℃ 焙烧 4 h,得到再生后的 Ca-Al-LDHs 催化剂。

寿命测试:将再生后的催化剂继续按 1.3 中的方法进行催化剂评价,评价后继续再生使用,重复多次上述步骤,测试反应次数对催化剂催化性能的影响。

2 结果与讨论

2.1 催化剂和筛选

通过改变钙盐和铝盐的添加量,采用共沉淀法制备了不同钙铝物质的量比(0.25、0.5、1、1.5)的 Ca-Al-LDHs 催化剂,为了对比不同类型碱催化剂

的催化效果,在 $n(2\text{-硝基丙烷}):n(\text{多聚甲醛})=1:2$ 、催化剂质量为多聚甲醛质量的 30%、反应温度为 70°C 、反应时间为 2 h 条件下,测试了不同催化剂催化羟甲基化反应制备 2-硝基-2-甲基-1-丙醇的催化效果,结果如表 1 所示。

表 1 不同催化剂对反应转化率和选择性的影响

催化剂	2-硝基丙烷 转化率/%	2-硝基-2-甲基-1-丙醇 选择性/%
KOH 水溶液	94.0	97.3
NaOH 水溶液	95.3	95.0
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水溶液	90.2	95.0
KOH 固体碱	88.7	92.2
NaOH 固体碱	89.5	93.0
Ca-Al-LDHs-0.5	72.4	82.5
Ca-Al-LDHs-0.75	83.3	87.6
Ca-Al-LDHs-1	96.2	99.0
Ca-Al-LDHs-1.25	86.4	88.7

从表 1 中可以看出,相比于固体碱,无机液体碱表现出很高的催化活性,采用无机液体碱催化剂时,2-硝基丙烷的转化率随着催化剂碱性的增强(碱性大小: $\text{KOH}>\text{NaOH}>\text{Ca}(\text{OH})_2$)而增大^[18],反应产率分别达到 91.46%、90.54%和 85.69%,这是因为碱性越强,2-硝基丙烷脱质子形成碳负离子越容易,其与亲电试剂(多聚甲醛)的反应速率更快,因此转化率也越高。非均相催化剂的催化活性并没有很突出,一方面是由于使用浸渍法制备的固体碱上碱性活性位点容易脱落导致催化作用减弱;另一方面也是由于载体孔结构影响反应物和产物的扩散和吸附造成的。当 Ca/Al 物质的量比为 1:1 时, Ca-Al-LDHs-1 催化剂具有最高的催化活性,2-硝基丙烷的转化率和产物的选择性分别为 96.2%和 99%。经过高温焙烧所形成的 CaO 基金属复合氧化物具有较强的碱性^[19],与下文 XRD、 CO_2 -TPD 表征相对应,当 CaO 的摩尔分数较低时,反应碱性活性位点较少,催化效率较低;当 CaO 摩尔分数过高时, Ca-Al-LDHs 晶粒会有明显的团聚现象,形成无孔的连续相,不利于催化反应的进行^[20],当 Ca/Al 物质的量比为 1:1 时可以得到稳定的 LDHs 结构,具有较高的催化反应效果。

2.2 SEM 分析

Ca-Al-LDHs 固体碱催化剂和 Al_2O_3 的 SEM 图如图 1 所示。

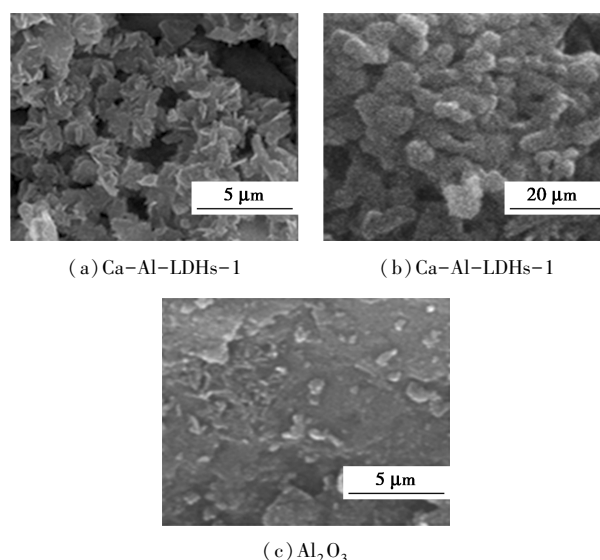


图 1 Ca-Al-LDHs-1 催化剂和 Al_2O_3 的 SEM 图

从图 1 中可以看出, Ca-Al-LDHs 催化剂与 Al_2O_3 样品相比显示出重叠的层状结构,并且制备的 Ca-Al-LDHs 层状双金属氢氧化物样品呈现出类似雪花状晶体堆叠的微观形貌,但是粉体材料整体粒径分布不均匀,这是因为采用共沉淀法制备的 LDHs 由于共沉淀过程中会伴有氢氧化物等杂相的生成,或是 pH 控制范围过大生成碳酸钙或水铝钙石等产物造成的。对比 LDHs 和 Al_2O_3 可以看出,水滑石表面的形态发生了变化,这主要是因为高温条件下的氢氧化物转化成了氧化物,且层间阴离子脱除^[21],层间出现很多空隙,增加了比表面积, Ca-Al-LDHs-1 固体碱催化剂和 Al_2O_3 的孔隙结构如表 2 所示。从表 2 中可以看出, Ca-Al-LDHs-1 固体碱的比表面积是 Al_2O_3 的 3.3 倍,孔容是 Al_2O_3 的 2 倍,这是因为 Ca-Al-LDHs-1 固体碱在高温下热解形成了金属氧化物,使其层与层之间形成丰富的空隙^[22]。在非均相催化体系中,催化剂较大的比表面积和孔容可以增加反应物与活性位点的接触机会^[23],提高羟甲基化反应中 2-硝基丙烷的转化率。

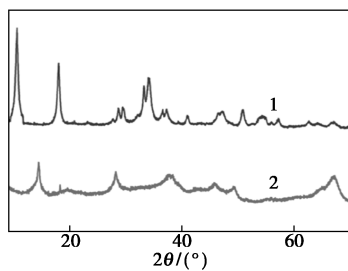
表 2 CA_1 固体碱催化剂和 Al_2O_3 的孔隙结构

催化剂	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm
Al_2O_3	7.63	0.024	7.59
Ca-Al-LDHs-1	25.46	0.049	5.36

2.3 XRD 分析

LDHs 样品的衍射图,在较低衍射角度时有尖锐且强的峰。共沉淀法制备的 Ca-Al-LDHs-1 与

Al₂O₃ 样品的 XRD 图谱如图 2 所示。



1—Ca-Al-LDHs-1; 2—Al₂O₃

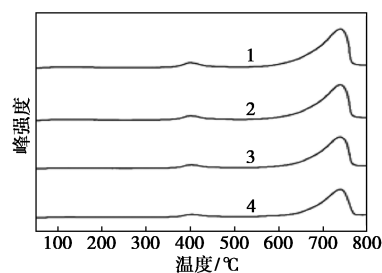
图 2 Ca-Al-LDHs-1 和 Al₂O₃ 的 XRD 图谱

从图 2 中可以看出,与 Al₂O₃ 相比,Ca-Al-LDHs-1 的 XRD 图谱中有多个 Ca₁₂Al₁₄O₃₃ 的衍射峰,表明 Ca²⁺ 已成功插入 Al₂O₃ 的层状结构中,并与 Al₂O₃ 形成了键合结构,与文献[24-26]中的研究结果相符。Al₂O₃(d₀₂₀)的 2θ 的反射的衍射峰范围为 14~18°,略向较高角度偏移。衍射中的这种细微变化主要与通过调节具有比 Al 更大的离子半径的 Ca 原子而导致的骨架变形有关。此外,Al₂O₃ 的晶胞参数值(*a* = 7.9)显著小于 Ca-Al-LDHs-1(*a* = 12.1),这是因为 Ca²⁺ 较大的离子半径和 Ca-Al-LDHs-1 主体层中阳离子距离的增加造成的。Ca-Al-LDHs-1 在 2θ 为 10.5、18.05° 和 20.45° 分别出现较为对称而且尖锐的特征衍射峰,其分别对应层间距 d₀₀₂、d₀₁₀ 和 d₀₀₄ 的特征衍射峰^[27],说明成功制备了层状 Ca-Al-LDHs 晶体。此外,Ca-Al-LDHs-1 光谱的 2θ 为 28、34、37° 和 47° 处的衍射峰都从单峰变为双峰,这是空间群从立方(*fd-3m*)到四方(*i-43d*)转变的标志^[28]。然而在水滑石的一些特征衍射峰外还出现了 Ca(OH)₂ 等杂质相的特征衍射峰,这是在共沉淀过程中 Ca(OH)₂ 等其他物质对层状双金属氢氧化物的附着作用造成的^[29],或是在高温煅烧过程中 LDHs 层间结构会塌陷,层间阴离子脱除的同时,LDHs 层板羟基在高温下分解并生成复合金属氧化物造成的^[30]。

2.4 CO₂-TPD 分析

采用 CO₂-TPD 分析技术对不同钙铝物质的量的比的 Ca-Al-LDHs 催化剂样品进行测试来分析碱性位的强弱变化及其数量关系。不同钙铝物质的量的比 Ca-Al-LDHs 催化剂的 CO₂-TPD 曲线如图 3 所示。

从图 3 中可以看出,4 种催化剂样品的脱附峰位置没有太大变化,只是峰面积的比例有所不同。在 370~430℃ 和 650~760℃ 出现 2 个主要的 CO₂ 脱



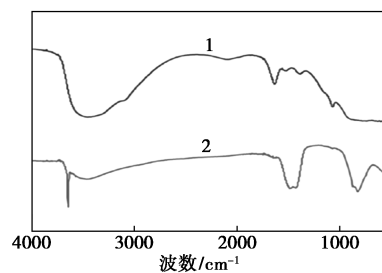
1—Ca-Al-LDHs-1.25; 2—Ca-Al-LDHs-1; 3—Ca-Al-LDHs-0.75; 4—Ca-Al-LDHs-0.5

图 3 不同钙铝物质的量的比的 Ca-Al-LDHs 的 CO₂-TPD 图谱

附峰,说明催化剂有 2 种形式的碱性中心,分别为弱碱性中心和强碱性中心^[31]。370~430℃ 的脱附峰归属于 CO₂ 吸附于复合金属氧化物表面的羟基碱性位,属于较弱的 Bronsted 碱性位,所以在较低的温度出现。650~760℃ 处的脱附峰则为强的 Lewis 碱性位,归属于 Ca₁₂Al₁₄O₃₃ 活性位点^[32]。随着 Ca/Al 物质的量比的增加,脱附峰的峰面积也随之增加,当 Ca/Al 物质的量比为 1:1 时,峰面积达到最大,说明适当的 Ca 的增加得到更多的碱性活性中心。大量强碱性中心的存在也是该催化剂对 2-硝基丙烷和甲醛缩合具有良好催化效果的主要原因。

2.5 FT-IR 分析

Ca-Al-LDHs-1 和 Al₂O₃ 的红外光谱图如图 4 所示。



1—Ca-Al-LDHs-1; 2—Al₂O₃

图 4 Ca-Al-LDHs-1 和 Al₂O₃ 的红外光谱图

从图 4 可知,3 400~3 600 cm⁻¹ 归属于水滑石中—OH 的伸缩和弯曲振动峰^[33],水滑石层中的—OH 是以氢键相连,其振动波数与 Ca/Al 物质的量比相关;3 100 cm⁻¹ 弱吸收峰对应于水分子与层间 CO₃²⁻ 形成的氢键,这是由于操作过程中,由于二氧化碳在催化剂的外表面的吸附造成的;1 640 cm⁻¹ 为 H₂O 中—OH 的弯曲振动,峰强度与阴离子类型和含水量有关。1 400 cm⁻¹ 左右的谱带可归因于催化剂表面碱性中心吸附的碳酸盐阴离子的 O—C—O

拉伸振动,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,同时峰型为单对称峰,说明层间 CO_3^{2-} 排列整齐、对称性高,是晶型规整的类水滑石;在低波数区 ($400 \sim 1\,000\text{ cm}^{-1}$), 600 cm^{-1} 和 742 cm^{-1} 处的 2 个峰为类水滑石中金属离子的特征振动峰,主要为 Ca-O-Al 的伸缩和弯曲振动;此外,在 489 、 634 cm^{-1} 和 779 cm^{-1} 处也有明显的金属—OH 键带,表明金属氧化物是在热处理过程中形成的,这些都增强了 Ca-Al-LDHs-1 的表面碱性,提高了其催化活性。对 FT-IR 谱图的分析表明,所制备的 Ca-Al-LDHs-1 具备钙铝类水滑石的典型特征。

2.6 XPS 分析

利用 XPS 及其精细光谱分析了 Ca-Al-LDHs-1 和 Al_2O_3 样品的表面金属组成和价态,结果如图 5 所示。

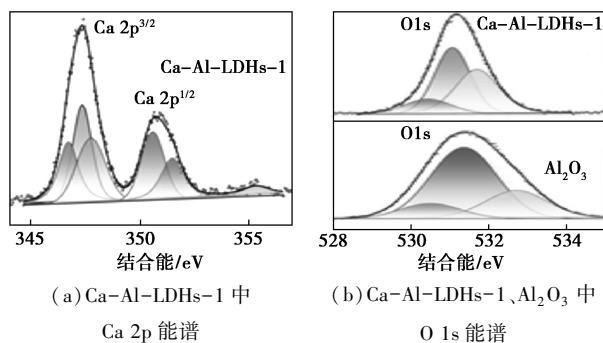


图 5 Ca-Al-LDHs-1 中 Ca 2p 和 Ca-Al-LDHs-1 、 Al_2O_3 中 O 1s 的 XPS 能谱

从图 5 中可以看出,在 Ca 2p 光谱中结合能为 350.5 eV 和 351.5 eV 处峰对应于 $\text{Ca 2p}^{1/2}$; 346.7 、 347.3 eV 和 347.7 eV 处的峰为 $\text{Ca 2p}^{3/2}$,其可归因于 CaO 中的 Ca^{2+} ,这与 X 射线衍射分析结果一致。结合能 355.3 eV 处的峰归属于 Ca(OH)_2 中的 Ca^{2+} 。 Ca-Al-LDHs 和 Al_2O_3 样品的 O 1s 光谱在 530 、 531 eV 和 532 eV 处有 3 个强峰,分别归属于晶格 O^{2-} 、表面羟基和碳酸盐基团。 Ca-Al-LDHs-1 中 O 1s 的结合能向较低的值移动,提高了表面氧原子的电子对赋予能力。为了进一步探索 O 物种的电子结构,利用高斯峰拟合方法将结合能 $528.8 \sim 535.2\text{ eV}$ 范围内的宽 O 1s 光谱分为 3 个峰,进一步研究了 Ca-Al-LDHs-1 和 Al_2O_3 样品 O 1s 的精细 XPS 光谱,从图 5(b) 中可以看出,对于 Ca-Al-LDHs-1 样品, 530.9 eV 和 531.8 eV 处的 2 个峰为具有低配位和晶格氧物种的缺陷 O^{2-} 物种,他们在片层结构中具有低配位数和晶格氧种类,而

532.7 eV 的峰则归因于非共价相互作用的物理吸附的表面羟基。与 Al_2O_3 样品相比,表面羟基引起的反褶积峰(在 533.1 eV 处)向更高的结合能移动,意味着表面羟基物种的平均电子密度降低。这与孤立的 Ca-OH 配位的存在有关: Ca-OH 八面体中 Ca^{2+} 的空 s 轨道与表面羟基(作为电子供体)提供的价电子结合形成孤立 Ca-OH 配合位,导致钙离子的电子密度增加,但羟基中氧的电子密度降低,这与 Ca-Al-LDHs-1 的 XRD 光谱分析结果一致; Ca-OH 则通过对 H 离子的吸附和脱附完成对缩合反应的催化。

2.7 反应时间对转化率和选择性的影响

在 $n(2\text{-硝基丙烷}):n(\text{甲醛}) = 1:2$ 、 Ca-Al-LDHs-1 催化剂质量为多聚甲醛质量的 30%、反应温度为 70°C 的条件下,考察了反应时间对羟甲基化反应中 2-硝基丙烷转化率和 2-硝基-2-甲基-1-丙醇选择性的影响,结果如图 6 所示。由图 6 可知,反应前 2 h,2-硝基丙烷转化率及 2-硝基-2-甲基-1-丙醇的选择性随时间延长增加较快,2 h 之后两者开始慢慢下降。可以推测,在此条件下反应 2 h,反应已基本达到平衡状态。随着反应时间的延长,副反应增加,产品的选择性下降,因此,适宜的反应时间为 2 h。

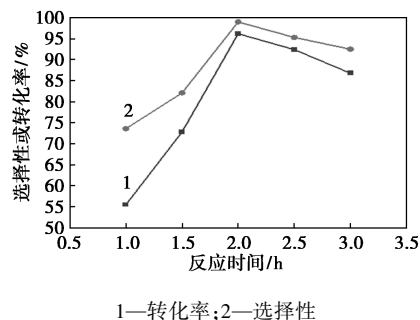
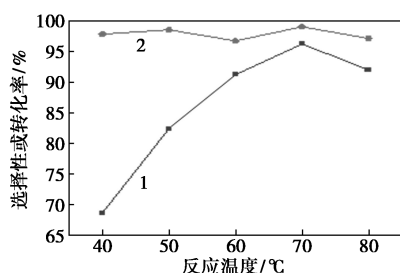


图 6 反应时间对转化率和选择性的影响

2.8 反应温度对转化率和选择性的影响

在 $n(2\text{-硝基丙烷}):n(\text{甲醛}) = 1:2$ 、 Ca-Al-LDHs-1 催化剂质量为多聚甲醛质量的 30%、反应时间为 2 h 的条件下,考察了反应温度对羟甲基化反应中 2-硝基丙烷转化率和 2-硝基-2-甲基-1-丙醇选择性的影响,结果如图 7 所示。从图 7 中可以看出,在反应温度为 40°C 时硝基醇的产率仅为 67.2%,表明低温不利于反应的进行;当反应温度升至 70°C 时,2-硝基丙烷的转化率和硝基醇的产率最高,分别为 96.2% 和 99%;当温度持续升高时,溶剂甲醇和甲醛的挥发会降低 2-硝基丙烷的转化率,这

不利于反应的进行。因此,70℃的温度更适合 2-硝基丙烷的甲基化反应。

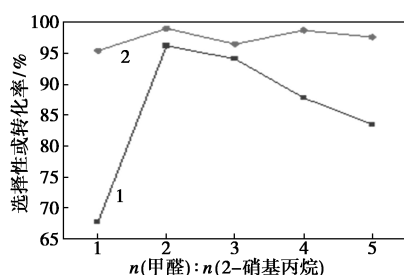


1—转化率;2—选择性

图7 反应温度对转化率和选择性的影响

2.9 物料物质的量的比对转化率和选择性的影响

在 Ca-Al-LDHs-1 催化剂质量为甲醛质量的 30%、反应温度为 70℃、反应时间为 2 h 的条件下,考察了甲醛和 2-硝基丙烷物质的量的比对羟甲基化反应中 2-硝基丙烷转化率和 2-硝基-2-甲基-1-丙醇选择性的影响,结果如图 8 所示。



1—转化率;2—选择性

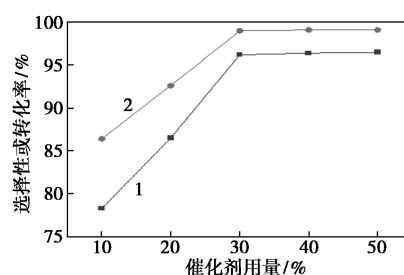
图8 甲醛和 2-硝基丙烷物质的量之比对转化率和选择性的影响

从图 8 中可以看出,当甲醛与 2-硝基丙烷的物质的量的比为 1 时,2-硝基丙烷的转化率仅为 67.7%,这是由于多聚甲醛的解聚不足或反应中甲醛的挥发损失导致产率较低。反应产率随着甲醛与 2-硝基丙烷的物质的量的比的增加先增加后减小,在甲醛与 2-硝基丙烷的物质的量的比为 2 时达到最高,为 95.24%。因此,甲醛与 2-硝基丙烷的物质的量的比为 2 时为最优配料比。

2.10 催化剂质量分数对转化率和选择性的影响

在 $n(2\text{-硝基丙烷}):n(\text{多聚甲醛})=1:2$ 、反应温度为 70℃、反应时间为 2 h 的条件下,考察了催化剂质量分数(以多聚甲醛质量为基准)对羟甲基化反应中 2-硝基丙烷转化率和 2-硝基-2-甲基-1-丙醇选择性的影响,结果如图 9 所示。

从图 9 可知,随着催化剂质量分数的增加,2-硝基丙烷转化率及 2-硝基-2-甲基-1-丙醇的选择



1—转化率;2—选择性

图9 催化剂质量分数对反应转化率和选择性的影响

性变化趋势基本一致,即在催化剂质量分数小于 30%时,2-硝基丙烷转化率及 2-硝基-2-甲基-1-丙醇的选择性随催化剂质量分数的增加而增加;随着催化剂质量分数的进一步增加,两者基本不变。由此固体碱催化剂质量与甲醛的质量比为 30% 为最优配比。

综上所述,使用 Ca-Al-LDHs-1 固体碱催化制备 2-硝基-2-甲基-1-丙醇的最优条件为:反应温度为 70℃、反应时间为 2 h、 $n(\text{甲醛}):n(2\text{-硝基丙烷})=2:1$ 、催化剂的质量为甲醛质量的 30%,在该条件下 2-硝基丙烷的转化率为 96.2%,2-硝基-2-甲基-1-丙醇的选择性为 99%,总收率达到 95.24%。

2.11 催化剂循环使用寿命评测

用 Ca-A-LDHs-1 固体碱催化剂进行反应后,通过离心分离催化剂和反应液,干燥再焙烧回收催化剂,并再次与新的反应溶液反应,结果如图 10 所示。从图 10 中可以看出,经过 20 次循环反应后,总反应时间为 40 h,反应产率仍然可以达到 60% 以上,表明 Ca-Al-LDHs-1 固体碱是一种相对稳定的羟甲基化反应催化剂。

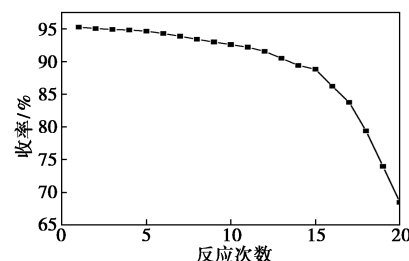
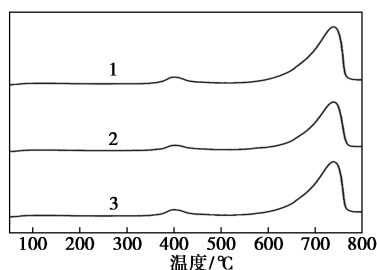


图10 反应寿命测试结果

碱性位的流失是催化剂失活的主要原因,再生前后催化剂的碱性位变化情况如图 11 所示。从图 11 中可以看出,反应 5 次后碱性明显小于反应前,在进行催化剂再生后,碱性有所增强,但仍低于新鲜催化剂,说明经历反应后,催化剂表面的碱性活性组

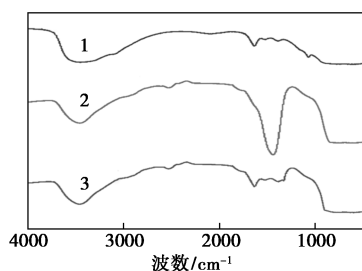
分有所流失。



1—反应前;2—反应 5 次后;3—再生后

图 11 反应及再生前后 CO_2 -TPD 图谱

催化剂再生前后红外图谱如图 12 所示。从图 12 中可以看出,反应后在 $1\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 处出现硝基伸缩吸收峰,说明反应产物附着在催化剂的表面,覆盖了一部分碱性活性中心,再生后此峰消失,说明反应产物被高温脱除,使得部分活性位点暴露于催化剂表面,活性有所增强。



1—反应前;2—反应 5 次后;3—再生后

图 12 反应及再生前后催化剂红外图

3 结论

采用共沉淀法制备出不同钙铝物质的量的比的 Ca-Al-LDHs 固体碱催化剂,同时对比了不同类型碱催化剂催化效果,相比于液体碱和负载型固体碱催化剂,当 $n(\text{Ca}) : n(\text{Al}) = 1 : 1$ 时, Ca-Al-LDHs-1 固体碱催化剂在 2-硝基丙烷和甲醛羟甲基化反应中表现出良好的催化活性;利用 SEM、XRD、FT-IR、 CO_2 -TPD、TEM 对 Ca-Al-LDHs 固体碱催化剂的结构和性能进行了表征,结果表明,该催化剂具有典型的 LDHs 结构;其次,该催化剂具有弱碱性和强碱性中心,其中强碱性中心占比较高,这是由于 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 晶格结构作为主要的催化活性中心增强了催化剂的表面碱性;最后, Ca-Al-LDHs-1 固体碱催化 2-硝基丙烷和甲醛羟甲基化反应制备 2-硝基-2-甲基-1-丙醇的最优工艺条件为:反应温度为 70°C 、反应时间为 2 h、 $n(\text{甲醛}) : n(2\text{-硝基丙烷}) = 2 : 1$ 、催化剂质量为甲醛质量的 30%,此时,2-硝基丙烷的转化

率为 96.2%,2-硝基-2-甲基-1-丙醇的选择性为 99%,总收率达到 95.24%;催化剂在重复使用 20 次后,产物收率仍能达到 60% 以上。

参考文献

- [1] 关昶,郭英,丁斌,等.多羟甲基苯酚的合成工艺研究[J].化工中间体,2004,(7):38-41.
- [2] Wenthold P G, Hu J, Hill B T, et al. Synthesis of distonic radical anions and related species[J]. International Journal of Mass Spectrometry, 1998, 179: 173-183.
- [3] 周强,陈昌华,陈中豪.碱木素的多相催化羟甲基化[J].中国造纸学报,2000,(1):122-124.
- [4] Choudary B M, Kantam M L, Santhi P L. New and ecofriendly options for the production of speciality and fine chemicals[J]. Catalysis Today, 2000, 57(1): 17-32.
- [5] Brunel D. Functionalized micelle-templated silicas (MTS) and their use as catalysts for fine chemicals[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 1999, 27(2-3): 329-344.
- [6] 于洋.超重力强化 AMP-PZ 复合溶液脱碳及再生技术研究[D].太原:中北大学,2022.
- [7] 杨任全.固体碱催化剂及酸碱双功能催化剂的制备与应用[D].上海:上海师范大学,2013.
- [8] 郑丽萍.甘油转化反应中复合固体碱催化剂的制备及作用机理研究[D].杭州:浙江大学,2018.
- [9] 裴文,董志刚,姚彩萍,等.金属氧化物固体碱在有机合成中的应用[J].有机化学,2010,30(9):1410-1418.
- [10] 王玉斌,陈彤,王公应.固体碱 KF/MgAl-LDO 催化苯酚与碳酸二甲酯合成苯甲醚[J].精细化工,2021,38(8):1590-1596,1620.
- [11] 牛飞兴,周庆,杨浩,等. Ca-Al 层状双氢氧化物的合成与应用研究[J].广州化工,2016,44(19):17-19.
- [12] Gu S A, Jun C, Joo J C, et al. Higher thermostability of l-lactate dehydrogenases is a key factor in decreasing the optical purity of d-lactic acid produced from Lactobacillus coryniformis[J]. Enzyme and Microbial Technology, 2014, 58: 29-35.
- [13] Ting W, Qinghong K, Hongkai Z, et al. Thermal stability and flame retardancy of polypropylene/NiAl Layered double hydroxide nanocomposites[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2018, 18(2): 1051-1056.
- [14] 霍彦杉,祝琳华,杨劲,等.水滑石类阴离子型插层材料的结构、性质、制备及其在催化领域的应用[J].硅酸盐通报,2013,32(3):429-433.
- [15] 黄蝶,尹仕豪,李明,等.层状双金属氢氧化物制备及其吸附性能研究综述[J].化学工程与装备,2016,(1):165-166.
- [16] 段正康,张新平,程娜,等.水滑石材料用于催化脱氢的研究进展[J].精细化工,2022,39(1):7-16,55.
- [17] 武志刚,高建峰.固体碱的制备及其在三羟甲基乙烷合成中的应用[J].山东化工,2009,38(12):12-15.

- [18] 范洪琼.论金属的活泼性与碱性强弱的关系[J].重庆职业技术学院学报,2008,(5):123-124.
- [19] Clark B A, Brown P W. The formation of calcium sulfoaluminate hydrate compounds: Part II [J]. Cement and Concrete Research, 2000, 30(2):233-240.
- [20] 王鹏飞, 罗炫, 杨莉. Ca-Al 层状双金属(氢)氧化物气凝胶的制备及其吸氯性能[J]. 材料科学与工程学报, 2021, 39(3):487-491.
- [21] 王瑞娜. Mg-Al 固体碱催化油脂裂化的性能研究[D]. 昆明:昆明理工大学, 2022.
- [22] 王永博. 基于 MOFs 的钙基固体碱催化酯交换制备生物柴油特性研究[D]. 济南:山东建筑大学, 2022.
- [23] Yaashikaa P R, Kumar P S, Karishma S. Bio-derived catalysts for production of biodiesel: A review on feedstock, oil extraction methodologies, reactors and lifecycle assessment of biodiesel [J]. Fuel, 2022, 316:123-129.
- [24] Scaccia S, Della Seta L, Gattia D M, et al. Catalytic performance of Ni/CaO-Ca₁₂Al₁₄O₃₃ catalyst in the green synthesis gas production via CO₂ reforming of CH₄ [J]. Journal of CO₂ Utilization, 2021, 45:101447.
- [25] Dang C, Yu H, Wang H, et al. A bi-functional Co-CaO-Ca₁₂Al₁₄O₃₃ catalyst for sorption-enhanced steam reforming of glycerol to high-purity hydrogen [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 286:329-338.
- [26] Dang C, Liang S, Yang W, et al. High-purity hydrogen production from phenol on Ni-CaO-Ca₁₂Al₁₄O₃₃ multifunctional catalyst derived from recovered layered double hydroxide [J]. Fuel, 2023, 332:126041-126048.
- [27] Zhu X, Li W, Guan X. An active dealcalization of red mud with roasting and water leaching [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 286:85-91.
- [28] Bing W, Zheng L, He S, et al. Insights on active sites of CaAl-hydroxide as a high-performance solid base catalyst toward aldol condensation [J]. ACS Catalysis, 2018, 8(1):656-664.
- [29] Zhang W, Cheng H, Peng S, et al. Performance and mechanisms of wastewater sludge conditioning with slag-based hydrotalcite-like minerals (Ca/Mg/Al-LDH) [J]. Water Research, 2019, 169:115265.
- [30] 马向荣, 党睿, 刘洁莹. Ca-Mg-Al-LDHs 制备及其煅烧产物处理高氟水的研究[J]. 应用化工, 2015, 44(12):2268-2270.
- [31] Sankaranarayanan S, Antonyraj C A, Kannan S. Transesterification of edible, non-edible and used cooking oils for biodiesel production using calcined layered double hydroxides as reusable base catalysts [J]. Bioresource Technology, 2012, 109:57-62.
- [32] 张明. 新型复合金属氧化物固体碱催化剂的制备及其性能研究[D]. 北京:北京化工大学, 2016.
- [33] Wang J, Wang X, Tan L, et al. Performances and mechanisms of Mg/Al and Ca/Al layered double hydroxides for graphene oxide removal from aqueous solution [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 297:106-115. ■

赢创向 ICIG 出售超级吸水剂业务

赢创与国际化工投资者集团(ICIG)签署协议,将出售其超级吸水剂业务。收购价格达数亿欧元。此项出售尚待竞争主管机构批准,预计将于2024年年中完成交易。

赢创执行董事会主席库乐满表示:“作为一家特种化学品公司,超级吸水剂业务已不再是我们的核心业务。我们已经找到了可靠的投资方来接手这个业务,从而迈出剥离功能材料业务部门的第二步。”

ICIG 是一家经验丰富的化工投资集团,总部位于德国美因河畔法兰克福。该集团拥有 6 200 多名员工,年销售额逾 46 亿欧元。ICIG 监事会主席 Achim Riemann 博士表示:“我们非常高兴能够从赢创手中接管另一项业务。作为 ICIG 内部的一个新平台,超级吸水剂业务将以其高技术质量为我们集团的进一步发展提供新的机遇。”

ICIG 在运营及发展集团公司非主营业务方面,拥有

丰富的专业知识。2023 年 4 月,ICIG 收购了赢创位于德国的鲁尔斯托夫基地及其相关业务,并宣布在当地进行大规模投资。与超级吸水剂业务相同,该基地此前也属于功能材料业务部门。该业务部门的第三项业务 C4 价值链化学品也将被出售。

超级吸水剂是一种用于尿布和其他卫生产品的粉末状聚合物,主要作为吸水材料。2023 年,该业务的销售额达 8.92 亿欧元,调整后息税折旧及摊销前利润(EBITDA)为 5 000 万欧元左右。过去 5 年,该业务的调整后 EBITDA 平均约为 2 000 万欧元。ICIG 将接管整个业务,包括位于德国克雷菲尔德和莱茵明斯特的超级吸水剂生产设施及其约 1 000 名员工,以及位于美国北卡罗来纳州格林斯博罗和路易斯安那州加里维尔的两个基地。该业务还包括德国马尔的几座丙烯酸生产工厂,丙烯酸是超级吸水剂最重要的原材料。

(杨惠莹)