

凹凸棒黏土固载 AlCl_3 的制备、表征及其催化水杨酸乙酰化活性

吴洁^{a*} 蒋金龙^a 薛银飞^b

(^a江苏省凹土资源利用重点实验室, 淮阴工学院生命科学与化学工程学院 淮安 223003; ^b淮安市科技局 淮安)

摘 要 以凹凸棒黏土(ATP)为载体, 采用回流吸附法制备了 AlCl_3 负载型固体酸催化剂 AlCl_3/ATP , 并将其用于催化阿司匹林合成反应。利用红外光谱、X 射线粉末衍射、比表面(BET)、能谱(EDS)和 Hammett 指示剂等测试技术对催化剂结构、组成和酸强度进行了表征。以催化合成阿司匹林收率为考察指标, 对影响其催化性能的凹土酸处理浓度、热活化温度、催化剂用量和 AlCl_3 负载量进行优化, 并比较了载体和负载前后催化剂的催化性能。结果表明, ATP 经 10 mol/L 盐酸室温酸化 12 h, 300 °C 热活化 2 h 后对 AlCl_3 的负载量达 1.18 mmol/g, 当 AlCl_3/ATP 用量为水杨酸质量的 5% 时, 其催化阿司匹林合成反应收率达 92.5%, 高于未负载的 AlCl_3 催化剂及载体本身, 且该催化剂重复使用多次仍可保持相当的活性。

关键词 凹凸棒黏土, 负载, AlCl_3 , 阿司匹林, 催化性能

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2011)07-0791-07

DOI: 10.3724/SP.J.1095.2011.00545

阿司匹林(Aspirin)又名乙酰水杨酸, 不但是解热镇痛药, 而且对防治心血管疾病和结肠癌也有很好疗效, 市场需求量日益增加。阿司匹林的传统生产工艺是以水杨酸和醋酐为原料, 以浓硫酸为催化剂, 经酰化反应制得。该工艺存在产品收率低和设备腐蚀严重等缺点。近年来, 负载型固体酸催化剂因载体和活性组分可产生协同催化作用, 并且可再生循环使用而正引起关注。黏土矿物材料由于其具有较大的比表面积及良好的离子交换性能和热稳定性, 作为载体材料已广泛应用于催化剂领域^[1-2]。陈志勇等^[3]以酸化膨润土代替浓硫酸, 王红斌等^[4]以膨润土负载 ZnCl_2 、 CuCl_2 固体酸催化剂, 用于对阿司匹林合成反应均有较好的催化活性。与膨润土的层状结构不同, 凹凸棒黏土(Attapulgite, 简称凹土, ATP)是一种具有一维纳米棒晶结构的天然硅酸盐黏土, 分子式为 $\text{Mg}_{2.074}\text{Al}_{1.026}(\text{Si}_4\text{O}_{10.48})_2(\text{H}_2\text{O})_{10.6}$, 其基本结构单元为两层硅氧四面体夹一层镁氧八面体组成的单元层, 在每个 2:1 层中, 四面体片角顶隔一定距离方向颠倒而形成层链状结构, 在四面体条带间形成与 c 轴方向平行的孔道, 孔道内充填有沸石水^[5]。图 1 为凹土的结构示意图^[6]。同其它粘土矿物相比, 凹土具有较大的比表面积, 吸附性较强, 是催化剂的良好载体。以凹土为载体, 王芳等^[7]制备了负载铂的催化剂, 并用于催化对氯硝基苯的液相加氢反应; 李贵贤等^[8]研究了凹土负载型磷钨酸催化剂, 用于催化合成乙酸正丁酯; Gao 等^[9]用凹土负载的五氧化二钒催化苯羟基化合成苯酚。结果显示这些负载型催化剂均具有较高的催化活性和选择性。

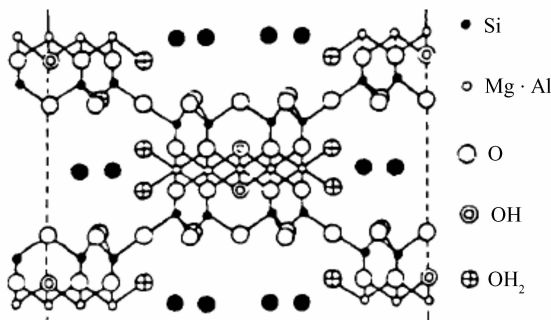


图1 凹土的结构示意图

Fig. 1 Structure of the attapulgite

本文以凹土为载体,经酸化和热活化后得到酸化凹土(H^+/ATP),用回流吸附法制备了负载型固体酸催化剂($AlCl_3/ATP$),研究了酸处理和热处理条件对催化剂比表面积、负载量及其催化阿司匹林合成收率的影响,比较了载体自身和 $AlCl_3$ 固载前后对该反应的催化性能。结果表明, $AlCl_3/ATP$ 的催化活性优于未固载的 $AlCl_3$ 和酸化凹土载体,且催化性能稳定,可实现催化剂的再生利用。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Avatar FT-IR360 型红外光谱仪(美国 Nicolet 公司),KBr 压片;SA3100PLUS 型比表面孔径测定仪(美国 Beckman Coulter 公司);SCINTXTRA 型 X 射线衍射仪(瑞士 ARL 公司);EMAX EX-250 型能谱仪(日本堀场株式会社);YRT-3 型熔点测定仪(天津天大天发科技有限公司)。

纯化凹土,盱眙玖川黏土科技发展有限公司生产,主要化学成分(质量分数)为: MgO 23.03%, Al_2O_3 3.52%, SiO_2 57.64%, Fe_2O_3 2.84%, K_2O 2.31%;所用试剂均为分析纯。

1.2 凹土预处理及催化剂的制备和表征

按固液比($m(\text{凹土}):V(\text{盐酸溶液})$)1:10 的比例将纯凹土浸没于一定浓度的盐酸溶液中,室温磁力搅拌 12 h,抽滤,去离子水洗至中性,105 $^{\circ}C$ 烘干,研磨过 0.125 mm 孔筛,得 H^+/ATP ,于干燥器中保存备用。将上述酸化凹土置马福炉中 300 $^{\circ}C$ 活化 2 h,冷却至室温后置干燥器中保存,得热活化的 H^+/ATP 。

凹土负载 $AlCl_3$ 是将一定量 $AlCl_3$ 溶于无水乙醇中,于 80 $^{\circ}C$ 中制成饱和溶液,稍冷后加入 4 g 热活化 H^+/ATP ,加热回流 6 h,抽滤、醇洗至无 Cl^- 检出,于 300 $^{\circ}C$ 焙烧 2 h,得 $AlCl_3/ATP$ 。

用 EDTA 络合滴定法测定 $AlCl_3/ATP$ 上 Al^{3+} 负载量;采用 N_2 等温吸附-脱附法测载体的比表面积,样品于液氮温度(-196 $^{\circ}C$)下测定,测试前样品在 250 $^{\circ}C$ 真空处理 4 h 以上;XRD 测定活性组分在凹土上的作用情况,测试条件为: $CuK\alpha$ 辐射,电压为 40 kV,电流为 30 mA,扫描速率为 $5^{\circ}/min$,扫描范围 2θ 为 $5^{\circ} \sim 80^{\circ}$;EDS 能谱仪测定凹土的化学组成,样品表面经喷金处理;采用正丁胺-Hammett 指示剂法测定催化剂酸量和酸强度。

1.3 阿司匹林的催化合成

将 6 g 水杨酸、10 mL 乙酸酐和 0.3 g $AlCl_3/ATP$ 加入 50 mL 三颈烧瓶中,搅拌,80 $^{\circ}C$ 加热反应 30 min。稍冷后,将含有催化剂的反应液倾入 150 mL 冷水中,继续搅拌,至阿司匹林全部析出,抽滤,少量乙醇洗涤滤饼,干燥,得粗品。将含有催化剂的粗品在 30 mL 乙醇中回流脱色 5 min,趁热抽滤,滤饼用少量乙醇洗涤,300 $^{\circ}C$ 焙烧 2 h,得回收催化剂。将滤液缓慢倾入一定量热水中,搅拌、自然冷却析晶,抽滤、洗涤、干燥,得目标产物。收率 92.5%。按 2005 版中国药典方法测定含量为 99.5%,熔点 134 ~ 136 $^{\circ}C$ (文献值^[10]:135 $^{\circ}C$)。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 FT-IR 分析 $AlCl_3$ 负载前后凹土的 FT-IR 谱图如图 2 所示。图 2 谱线 *a* 是负载前 H^+/ATP 的 FT-IR 谱图,其中 3 616 cm^{-1} 是连接凹土内部四面体和八面体之间的 Mg、Al 的羟基伸缩振动谱带,3 550 cm^{-1} 是与凹土孔道边缘的 Mg、Al 八面体相连的结构水羟基的对称伸缩振动谱带;1 043 cm^{-1} 归属为凹土中 Si—O—Si 的伸缩振动峰,987 cm^{-1} 归属为羟基的弯曲振动谱带^[11]。由图 2 谱线 *b* 可知,负载 $AlCl_3$ 后的凹土在 3 616 和 3 550 cm^{-1} 处的吸收减弱,且凹土中沸石水的羟基振动吸收谱带由原来的 3 400 cm^{-1} 处蓝移至 3 416 cm^{-1} ,说明催化剂经 300 $^{\circ}C$ 热活化后,失去了部分结构水和沸石水;负载 $AlCl_3$ 后酸化凹土 1 043 和 987 cm^{-1} 处 Si—OH 吸收峰消失,可能是由于负载在凹土上的 Al^{3+} 进入了晶体结构的通道,与凹土上的—OH 及 Si—O—Si 发生了反应,形成了新的化学键,使凹土载体的结构发生了变化。

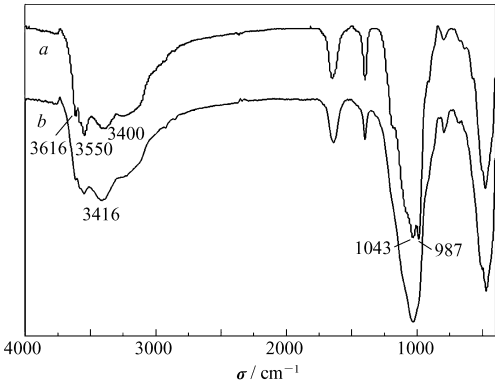


图 2 H^+/ATP (a) 和 AlCl_3/ATP (b) 的 FT-IR 谱图
Fig. 2 FT-IR spectra of H^+/ATP (a) and AlCl_3/ATP (b)

Conditions for catalyst preparation: ATP treated by 12 mol/L HCl solution for 12 h at r. t. , activated at 300 $^\circ\text{C}$ for 2 h

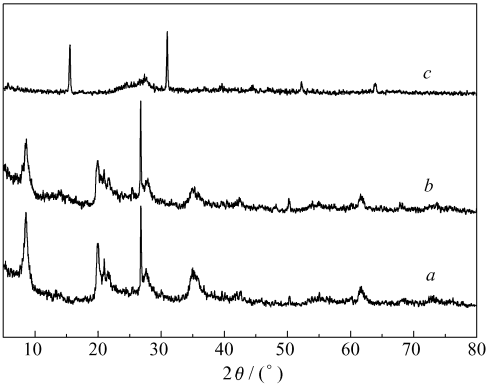


图 3 H^+/ATP (a) 、 AlCl_3/ATP (b) 和 AlCl_3 (c) 的 XRD 谱图
Fig. 3 XRD spectra of H^+/ATP (a) , AlCl_3/ATP (b) and AlCl_3 (c)

Conditions for catalyst preparation are same as in Fig. 2

2.1.2 XRD 分析 图 3 为负载 AlCl_3 前后凹土及 AlCl_3 的 XRD 谱图,酸化处理凹土 XRD 谱(图 3 谱线 a)出现 2θ 为 8.6 $^\circ$ 、20.0 $^\circ$ 和 35.2 $^\circ$ 凹土的特征衍射峰。其中 $2\theta = 8.6^\circ$ 处峰型较对称且尖锐衍射的强峰是 $d(001)$ 衍射。说明凹土晶型较完整,酸化处理并未破坏其晶体结构; 2θ 为 21.0 $^\circ$ 和 26.7 $^\circ$ 处的强峰是 SiO_2 的特征衍射。图 3 谱线 c 是 AlCl_3 的 XRD 谱图,其中 15.5 $^\circ$ 和 30.9 $^\circ$ 处的衍射峰为 AlCl_3 晶相特征衍射。负载 AlCl_3 凹土的 XRD 谱图(图 3 谱线 b)与图 3 谱线 a 相比, 2θ 为 8.6 $^\circ$ 、20.0 $^\circ$ 和 35.2 $^\circ$ 处峰减弱或宽化,表明凹土的结晶度有所降低。与图 3 谱线 c 相比,也未出现 AlCl_3 晶相特征峰,说明催化剂表面的 AlCl_3 可能以极细的微粒与载体发生化学作用而形成新的均匀地分散在载体表面无定形活性物质,由于负载量较低而未出现新的衍射峰。

2.1.3 EDS 表征 用 EDS 能谱测定了负载 AlCl_3 前后凹土的化学组成,结果如图 4 所示。负载前酸化凹土的 EDS 谱中没有 Cl 元素,负载 AlCl_3 后出现了 Cl 元素,且 Al 元素含量明显增加,说明 AlCl_3 已负载到凹土上。从负载前后其它金属元素含量的变化还可推测,负载在凹土上的 Al^{3+} 有可能与其它金属离子发生了部分的置换,引起了载体中组成元素含量改变。

2.1.4 催化剂的酸强度 负载前后凹土的酸强度和酸量如表 1 所示。纯凹土的酸强度和酸量很低,但经 10 mol/L 盐酸室温浸泡 12 h 后的凹土酸强度和酸量较纯凹土有明显提高,而对于 AlCl_3 负载的酸化凹土,当负载量为 1.18 mmol/g 时,酸强度仅由原来的 -8.2 ~ -10.1 提高至 -10.1 ~ -11.99,酸强

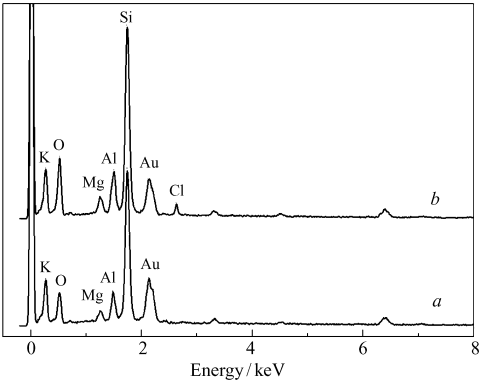


图 4 H^+/ATP (a) 和 AlCl_3/ATP (b) 的 EDS 谱
Fig. 4 EDS spectra of H^+/ATP (a) and AlCl_3/ATP (b)

表 1 凹土负载前后酸强度和酸量

Table 1 Acid strength and acid amount of ATP before and after loading

	ATP	H^+/ATP	AlCl_3/ATP
Acid strength(H_0)	0.8 ~ -3.0	-8.2 ~ -10.1	-10.1 ~ -11.99
Acid amount/(mmol·g ⁻¹)	0.20	0.64	1.65

度增加不明显,而酸量却由原来的 0.64 mmol/g 提高至 1.65 mmol/g,显著增加。说明凹土负载 AlCl₃后酸强度和酸量的增加是导致其催化活性提高的主要原因。

2.2 凹土预处理条件对催化合成阿司匹林收率的影响

2.2.1 酸处理浓度 凹土表面化学性质的差异对催化活性的影响起重要作用,表 2 为凹土经不同浓度的盐酸酸化,再经相同条件的热活化处理后,其比表面积(*S*_{BET})、AlCl₃负载量(*L*)和催化阿司匹林合成收率(*Y*)的关系。由表 2 可以看出,随着酸处理浓度的增加,凹土比表面积及其对 AlCl₃的负载量均显著增加。凹土经 6 mol/L 盐酸室温酸化 12 h 后的主要化学成分为: MgO 0.18%, Al₂O₃ 2.17%, SiO₂ 80.66% 和 Fe₂O₃ 0.21%,与纯凹土相比其 Fe₂O₃、Al₂O₃和 MgO 的含量急剧下降。说明酸化处理可以将凹土中的铝、镁及杂质铁溶出。因此,酸处理可以除去凹土中的杂质,晶簇分散,孔道疏通,从而使凹土的比表面增加,提高活性组分的负载量和分散性^[12]。由表 2 还可看出,在相同催化剂用量情况下,当 AlCl₃负载量小于1.18 mmol/g时,阿司匹林收率随负载量的增加而提高,这是因为负载量小会导致凹土表面含氧基团暴露,对 AlCl₃的活性起抑制或毒化作用^[13],导致阿司匹林收率降低。但负载量过高也会降低 AlCl₃在凹土表面的分散度甚至充满凹土孔道,限制反应物分子的扩散作用也会导致催化活性下降^[14]。

表 2 酸处理浓度对凹土比表面积、负载量和阿司匹林收率的影响

Table 2 Effect of HCl concentration on surface area of support, AlCl₃ loading and yield of aspirin

<i>c</i> (HCl)/(mol·L ⁻¹)	<i>S</i> _{BET} /(m ² ·g ⁻¹)	<i>L</i> /(mmol·g ⁻¹)	<i>Y</i> /%
0	150.3	0.45	74.6
3	183.6	0.86	82.4
6	208.5	1.02	86.9
10	217.4	1.18	92.5
12	230.6	1.26	88.5

Conditions for catalyst preparation: ATP treated by different concentration of HCl solution for 12 h at r. t., activated at 300 °C for 2 h; conditions for aspirin synthesis:salicylic acid 6 g, acetic anhydride 10 mL, catalyst 0.3 g, 80 °C, 0.5 h.

2.2.2 热活化温度 为考察催化剂载体的热活化温度对催化阿司匹林合成收率的影响,将经相同酸处理的 H⁺/ATP 在不同温度活化 2 h,并在相同条件下回流负载 6 h,测其对阿司匹林合成收率的影响,结果如图 5 所示。从图 5 可以看出,活化温度低于 300 °C 时,阿司匹林收率随活化温度的升高急剧增加,在 300 °C 时收率最高,92.5%;当活化温度超过 300 °C 时,收率逐渐下降。说明经 300~400 °C 的焙烧活化,凹土表面的吸附水、沸石水和结晶水均脱离,部分杂质挥发,疏通了晶体中的通道,增大了比表面积,对 AlCl₃的负载能力提高而使催化活性增加;当焙烧温度高于 400 °C 时,凹土迅速失去结构水,孔道结构被破坏^[15],同时,高温下 AlCl₃有可能在凹土表面发生团聚而影响其分散度,从而使催化剂活性减小。因此,300~400 °C 是凹土载体的最佳活化温度。

2.3 催化剂用量对催化合成阿司匹林收率的影响

催化剂用量对阿司匹林合成收率的影响如图 6 所示。当催化剂用量较小时,阿司匹林收率随催化剂用量的增加而增加,用量在 0.3 g 时收率最大,达 92.5%。此后,增加催化剂用量收率反而降低。这表

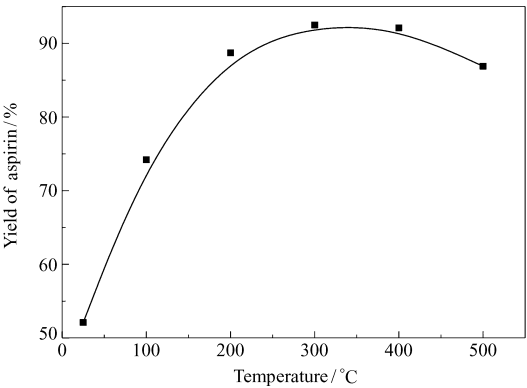


图 5 活化温度对催化合成阿司匹林收率的影响
Fig. 5 Effect of ATP activated temperature on the yield of Aspirin

Conditions for catalyst preparation: ATP treated by 10 mol/L HCl solution for 12 h at r. t., activated at different temperature for 2 h; conditions for aspirin synthesis are the same as those in Table 1.

明反应活性与催化活性中心的数目成正比,催化剂用量越大,活性中心越多,产物收率就越高^[16]。但当催化剂用量过大时,凹土载体较大的比表面积对产物的吸附也随之增强,生成的阿司匹林不易从催化剂表面脱附而继续与过量醋酐生成副产物乙酰水杨酸酐,使得收率下降。因此,催化剂用量为 0.3 g (相对于水杨酸质量的 5%) 较适宜。

2.4 催化剂的再生

当催化剂催化水杨酸乙酰化反应后,将过滤回收的催化剂在 300 °C 焙烧 2 h 进行再生,除去覆盖在催化剂表面的有机物,并在相同反应条件下重复使用 5 次,阿司匹林收率由原来的 92.5% 降低至 89.2%,催化剂活性虽有降低,但变化不大,说明在循环使用中活性组分不易流失,可见该催化剂具有一定的催化稳定性,可重复使用。

2.5 凹土载体对催化性能的影响

为了考察载体本身影响催化性能,分别与 H_2SO_4 和 AlCl_3 为催化剂,在相同条件下,比较了催化剂固载前后催化阿司匹林的合成收率。结果显示, H_2SO_4 和 AlCl_3 催化阿司匹林的收率分别为 59.0% 和 86.5%,说明路易斯酸的催化活性优于质子酸;而 H^+/ATP 和 AlCl_3/ATP 的催化收率分别提高到 78.0% 和 92.5%,说明凹土载体对催化剂活性的提升作用。原因可能是由于:一方面,凹土经酸化后本身就具有催化活性,能提供反应所需要的活性中心,负载 AlCl_3 后,凹土四面体的部分 Si^{4+} 被 Al^{3+} 置换,出现剩余负电荷,而 AlCl_3 是路易斯酸,具有空轨道,可与其配合形成新的化合物^[17]而产生协同作用,引起催化活性的变化;另一方面,活性组分负载于载体上可使其微晶分散,防止聚集而烧结,从而提高了活性组分的催化活性。

3 结 论

凹土负载 AlCl_3 固体酸催化剂对催化阿司匹林合成反应表现出较高的催化活性,其催化活性与凹土的酸处理程度、活化温度、 AlCl_3 负载量及其用量等因素有关,经活化处理后凹土载体本身的活性中心及其与活性组分结合而产生的协同作用是其具有较高催化活性的主要原因。我国凹土存储量占全世界已探明凹土储量的 44%,以其作为催化剂载体来源广泛,成本低,无污染,且该催化剂催化性能稳定,可以循环使用,因此具有潜在的工业应用价值。

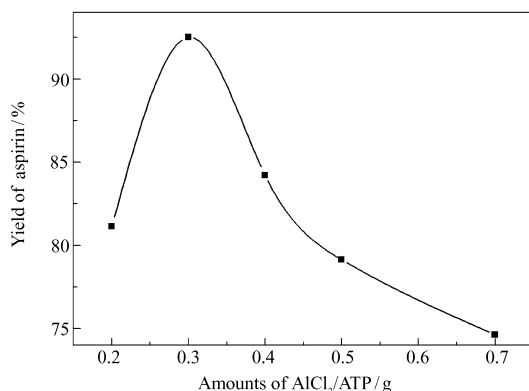


图6 催化剂用量对阿司匹林收率的影响

Fig.6 Amounts of catalyst on the yield of aspirin

Conditions for aspirin synthesis are the same as those in Table 2, AlCl_3 loading 1.18 mmol/g

参 考 文 献

- [1] ZHOU Chunhui, LUO Xiping, GE Zhonghua, *et al.* Preparation of Acid-Treated Clay-Supported ZnCl_2 and Its Catalytic Properties for Benzylolation of Benzene by Benzyl Chloride[J]. *Chinese J Catal*, 2003, **24**(8):579-584 (in Chinese). 周春晖, 罗锡平, 葛忠华, 等. 酸化粘土负载 ZnCl_2 催化剂的制备及其对苯基化反应的催化性能[J]. *催化学报*, 2003, **24**(8):579-584.
- [2] Zhang Y, Zhen L, Sun W, *et al.* Co-Doped Attapulgite Catalyzed Solvent-Free Oxidation of Cyclohexane Using Molecular Oxygen[J]. *Catal Lett*, 2009, **129**(1/2):222-227.
- [3] CHEN Zhiyong, HE Yibo. Studies on Synthesis of Acetylsalicylic Acid Catalyzed by Acid Bentonite[J]. *J Xinyang Normal Univ*, 2005, **18**(2):195-197 (in Chinese). 陈志勇, 何奕波. 酸性膨润土催化合成乙酰水杨酸研究[J]. *信阳师范学院学报*, 2005, **18**(2):195-197.
- [4] WANG Hongbin, SHI Jinyu, NING Ping, *et al.* Solid Acid Catalyst Loaded on Bentonite and Its Catalysis of the Synthesis of Acetylsalicylate[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2009, **26**(2):182-186 (in Chinese).

- 王红斌,施金榆,宁平,等. 膨润土负载型固体酸的制备、表征及催化乙酰水杨酸合成反应[J]. *应用化学*,2009,**26**(2):182-186.
- [5] LI Hujie,ZHENG Zili. Research on the Adsorption Behavior of Palygorskite Clay[J]. *Multipurpose Utilization Miner Resour*,2002,**10**(5):24-27(in Chinese).
- 李虎杰,郑自立. 坡缕石粘土的吸附性能研究[J]. *矿产综合利用*,2002,**10**(5):24-27.
- [6] CHEN Tianhu. Study on Restriction Factors of Adsorptivity of Palygorskite[J]. *Geol Anhui*,1999,**9**(3):199-203(in Chinese).
- 陈天虎. 凹凸棒石吸附性能应用的制约因素[J]. *安徽地质*,1999,**9**(3):199-203.
- [7] WANG Fang, LIU Junhua, YIN Yuanqi, *et al.* Palygorskite Supported Platinum Catalysts with High Activity and Selectivity for the Liquid-Phase Hydrogenation of para-Chloronitrobenzene[J]. *Acta Phys-Chim Sin*,2009,**25**(8):1678-1682(in Chinese).
- 王芳,刘俊华,殷元骥,等. 凹凸棒土负载铂催化剂上对氯硝基苯的高活性高选择性液相加氢反应[J]. *物理化学学报*,2009,**25**(8):1678-1682.
- [8] LI Guixian,WANG Xiaoning,SI Haijuan, *et al.* Catalytic Synthesis of Butylacetate with Attapulgite Supported Heteropolyac[J]. *J Mol Catal*,2008,**22**(2):137-141(in Chinese).
- 李贵贤,王晓宁,司海娟,等. 凹凸棒石负载磷钨酸催化合成乙酸正丁酯[J]. *分子催化*,2008,**22**(2):137-141.
- [9] Gao X H,Xu J. A New Application of Clay-supported Vanadium Oxide Catalyst to Selective Hydroxylation of Benzene to Phenol[J]. *Appl Clay Sci*,2006,**33**(1):1-6.
- [10] DING Jianhua,HAO Li,YUE Changgao, *et al.* Study on Synthesis Condition of Aspirin[J]. *J East China Inst Technol*,2005,**28**(1):76-78(in Chinese).
- 丁健桦,郝丽,乐长高,等. 阿司匹林的合成条件研究[J]. *东华理工学院学报*,2005,**28**(1):76-78.
- [11] HUANG Jianhua, LIU Yuanfa, JIN Qingzhe, *et al.* Spectra Study on the Influence of Drying Process on Palygorskite Structure[J]. *Spectrosc Spectr Anal*,2007,**27**(2):408-410(in Chinese).
- 黄健花,刘元法,金青哲,等. 加热影响凹凸棒土结构的光谱分析[J]. *光谱学与光谱分析*,2007,**27**(2):408-410.
- [12] LIU Yun,DONG Yuanhua,MA Yijie. Acid Activation Mechanism of Palygorskite Clay and Its Related Factor[J]. *Acta Petrol Mineral*,2007,**26**(4):351-358(in Chinese).
- 刘云,董元华,马毅杰. 坡缕石粘土的酸化机理及其影响因素[J]. *岩石矿物学杂志*,2007,**26**(4):351-358.
- [13] TAN Jun,FAN Hong,BU Zhiyang, *et al.* Activated Carbon Supported AlCl_3 Solid Acid Catalyst:Structural Characterization and Catalytic Properties for Redistribution Reaction of Methylchlorosilane[J]. *J Chem Ind Eng*,2006,**57**(12):2865-2870(in Chinese).
- 谭军,范宏,卜志扬,等. 活性炭负载 AlCl_3 固体酸催化甲基氯硅烷再分配反应性能与结构研究[J]. *化工学报*,2006,**57**(12):2865-2870.
- [14] LUO Xiping,CAI Ye,ZHOU Chunhui, *et al.* Catalytic Activity of Montmorillonite Supported ZnCl_2 Reagent Catalyst for Alkylation Reaction[J]. *J Zhejiang Univ Technol*,2001,**29**(3):217-220(in Chinese).
- 罗锡平,蔡晔,周春晖,等. 蒙脱土负载 ZnCl_2 催化剂的烷基化反应活性研究[J]. *浙江工业大学学报*,2001,**29**(3):217-220.
- [15] CHEN Tianhu,WANG Jian,QING Chengsong, *et al.* Effect of Heat Treatment on Structure, Morphology and Surface Properties of Palygorskite[J]. *J Chinese Ceram Soc*,2006,**34**(11):1406-1411(in Chinese).
- 陈天虎,王健,庆承松,等. 热处理对凹凸棒石结构、形貌和表面性质的影响[J]. *硅酸盐学报*,2006,**34**(11):1406-1411.
- [16] FU Pengyuan,YANG Chun. Preparation and Catalytic Performance of $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{SBA-15}$ Solid Acid Catalyst[J]. *Chinese J Appl Chem*,2010,**27**(8):924-930(in Chinese).
- 傅鹏远,杨春. $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{SBA-15}$ 固体酸催化剂的制备及其催化性能[J]. *应用化学*,2010,**27**(8):924-930.
- [17] HUANG Xianghong,CAO Gaoku,CHEN Yan. Preparation of Solid Acid Alchlor Catalyst Supported on Bentonite[J]. *Ind Catal*,2001,**9**(2):24-26(in Chinese).
- 黄向红,曹高库,陈燕. 膨润土上负载 AlCl_3 固体酸催化剂的制备[J]. *工业催化*,2001,**9**(2):24-26.

Preparation and Characterization of Attapulgite Supported AlCl_3 Catalyst and Its Catalytic Properties

WU Jie^{a*}, JIANG Jinlong^a, XUE Yinfei^b

(^aKey Laboratory for Palygorskite Science and Applied Technology of Jiangsu Province,

Department of Life Science and Chemical Engineering, Huaiyin Institute of Technology, Huaian 223003;

^bHuaian Science and Technology Bureau, Huaian)

Abstract Immobilized AlCl_3 catalyst (AlCl_3/ATP) was prepared through solvent refluxing and adsorption method with attapulgite as the support and then used in the synthesis of aspirin. The catalyst was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), specific surface area (BET), X-ray energy dispersive spectrometry (EDS) and Hammett indicators. Factors influencing the catalytic properties such as concentration of hydrochloric acid, heat-treated temperature, AlCl_3 loading and amount of catalyst were optimized according to the yield of aspirin. The catalytic properties of the catalysts and the support were compared before and after loading. The results show that the amount of AlCl_3 loading on ATP reached 1.18 mmol/g after ATP acidified with 10 mol/L HCl for 12 h at room temperature and then heat-treated under 300 °C for 2 h. The yield of aspirin catalyzed by AlCl_3/ATP reaches 92.5% when the dosage of the AlCl_3/ATP is 5% mass fraction of salicylic acid, which is higher than that of unloaded AlCl_3 and the support itself. The catalyst also exhibits excellent catalytic stability within 5 times reused.

Keywords attapulgite, loading, AlCl_3 , aspirin, catalytic properties