文章编号：1001-3555(2011)05-0393-07

硅烷化凹凸棒石负载 $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ 催化合成苯甲醛乙二醇缩醛

毛志红，王　洁，李贵贤[1)]，王小瑞，王成君
（兰州理工大学　石油化工学院，甘肃 兰州 730050）

摘　要：以酸活化的凹凸棒石(Pa)为原料，用3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)嫁接法制备了以3-氨丙基三乙氧基硅烷(3-aminopropyl-triethoxysilane, APTES)硅烷化凹凸棒石(Pa_{APTES})为载体负载 Keggin 型 $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ 杂多酸催化剂($PMoV/Pa_{APTES}$)，并用红外光谱分析、X 射线衍射、BET 比表面积测定对载体和催化剂进行了表征. 以苯甲醛与乙二醇的缩合为探针反应，详细研究了各种参数对缩醛反应的影响，得出苯甲醛与乙二醇缩醛反应的最佳条件如下：乙二醇：苯甲醛 = 1.75：1、催化剂 $PMoV/Pa_{APTES}$ 的用量 0.1g、带水剂环己烷 8 mL，在 115 ℃反应 120 min，苯甲醛的转化率为 95.5%，苯甲醛环乙二缩醛的选择性为 99.2%. 所研制的 $PMoV/Pa_{APTES}$ 催化剂便于从反应体系中分离，可以重复使用多次.

关　键　词：杂多酸；硅烷化凹凸棒石；缩醛；催化
中图分类号：O643.32　　**文献标识码：**A

缩醛是一类重要化工原料，通常用于保护羰基或作为合成一类优于母体羰基化合物的花香、果香或特殊香味香料的中间体[1,2]. 苯甲醛乙二醇缩醛具有新鲜的果香香气，可用于多种日化香料配方中. 其传统的合成方法是在无机酸催化下进行羟醛(酮)缩合，但该法副反应多、产品纯度不高、产率不高[3]，而且设备腐蚀严重、后处理中含有大量的酸性废水，造成环境污染等. 随着日用化学工业的迅猛发展，对香料、香精的品种及需求量也不断增加，因此，研究和开发新型环境友好的缩醛催化剂具有重要的意义.

凹凸棒石(Pa)是我国富有的特色矿产资源. 它是一种天然硅酸盐矿物，其理论化学式可表示为 $Mg_5Si_8O_{20}(OH)_2(OH_2)_4 \cdot 4H_2O$. 由于其独特的链层状晶体结构和十分细小的棒状、纤维状晶体形态，因而具有许多特殊的物理化学性质，如吸附性、离子交换能力和可塑性等[4-8]. 通过对 Pa 进行酸处理，可以起到疏通孔道、去除碳酸盐及杂质、增加表面 Si-OH 官能团和改变表面性能等作用，从而提高其吸附性能[9].

杂多酸是一类兼具酸性和氧化还原性的多功能催化剂. 杂多酸具有确定的化学结构，可以在分子水平上对其酸性及氧化性进行调变，是一类理想的环境友好催化剂，具有广阔的应用前景. 近年来，在缩醛反应中以杂多酸取代无机质子酸用作催化剂已取得了较为明显的进展，并受到广泛重视[10-12]. 直接用固体杂多酸作为催化剂，虽然活性很高，但是在极性反应体系中仍属于均相反应，对设备腐蚀严重，且催化剂与产物难以分离，不能重复使用. 所以选择廉价高效的载体，将杂多酸固载化[13-15]是其最佳的利用方式，具有重要的实用价值.

我们选择了廉价的凹凸棒石(Pa)，酸活化处理后再加入硅烷化试剂 3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)，采用嫁接法制备了硅烷化的凹凸棒石(Pa_{APTES})负载的 Keggin 型 $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ 杂多酸催化剂($PMoV/Pa_{APTES}$). 考察了醇醛摩尔比、带水剂的用量、催化剂用量、反应温度、反应时间等反应条件对苯甲醛乙二醇缩醛反应的影响，获得了很好的催化效果，而且制备的催化剂便于分离，可以多次重复使用，是一类新型的环境友好催化剂，具有

收稿日期：2011-08-10；**修回日期：**2011-09-15.
作者简介：毛志红，女，生于 1963 年. 正高级工程师. E-mail：mzhxmb@163.com.
1）通讯联系人，E-mail：lgxgd@lut.cn.

良好的应用前景.

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

主要仪器：Digilab FTS3000 型 FT-IR 红外光谱仪(美国 Digilab 公司)，KBr 压片；X 射线衍射仪为日本理学 D/max2200PC，测试条件为 Cu Kα 射线，管电压 40 kV，管电流 20 mA，扫描角度 0°～50°；SP-3420A 型气相色谱仪(北京北分瑞利分析仪器公司).

主要试剂：$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$(AR,莱阳化工实验厂)；$NaVO_3 \cdot 2H_2O$(AR,天津市远航化学品有限公司)；$Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$、w(H_2SO_4)=98%硫酸(AR,天津市光复精细化工研究所)；无水乙醚(AR，中国医药集团上海化学试剂公司)；苯甲醛(西安化学试剂厂)；乙二醇(AR，中国·天津市巴斯夫化工有限公司)；环己烷(AR，天津市百世化工有限公司)；凹凸棒石(Palygorskite，江苏盱眙，以下用 Pa 表示)；3-氨丙基三乙氧基硅烷(3-aminopropyl-triethoxysilane，98%，Aladdin Chemistry Co Ltd，以下用 APTES 表示).

1.2 催化剂的制备

1.2.1 $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$杂多酸的制备　在磁力搅拌下，在 100 mL 的 $NaVO_3 \cdot 2H_2O$(0.02 mol)溶液中，加入 25 mL 的 NaH_2PO_4(0.01 mol)溶液，滴加 1∶1 硫酸调节 pH 为 2.4，再加入 60 mL 的 Na_2MoO_4(0.10 mol)溶液，再次滴加 1∶1 硫酸调节 pH 至 2.4，在 80 ℃下回流 3 h. 冷却至室温，将溶液移入分液漏斗，加入一定量的无水乙醚，分次少量加入 1∶1 硫酸，振荡，静置后分 3 层，下层红色油珠状物为杂多酸的醚合物. 油状物经电吹风冷风快速吹除乙醚，得粉末状产物，用水洗 2～3 次，重结晶，得到，真空干燥，得到具有明显晶型的固体 $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$杂多酸催化剂(以下用 PMoV 表示).

1.2.2 凹凸棒石的改性　酸化的凹凸棒石(Pa)处理过程参考文献[15]. 首先用一定浓度的稀 HCl 酸化 Pa，浸泡使其分散，然后对其进行抽滤，用去离子水冲洗，直到用硝酸银检测无 Cl^- 为止，然后对活化的 Pa 进行真空干燥，取粒径 0.071 mm 筛分备用. 用 3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)采用嫁接法制备 APTES 硅烷化的凹凸棒石(Pa_{APTES})，具体过程参见文献[16,17]. 把一定量的 3-氨丙基三乙氧基硅烷溶解到适量的蒸馏水中，然后用浓盐酸调节 pH 值至 3～4，得到酸化的 APTES 溶液. 把酸化后的 Pa 加入到上述酸化的 APTES 溶液中，超声振荡 30 min，在 80 ℃下放置 12 h，混合物经过过滤，用去离子水冲洗，真空干燥得到硅烷化的凹凸棒石(以下用 Pa_{APTES}表示).

1.2.3 $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$杂多酸的固载　采用浸渍法把 $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$杂多酸固载到凹凸棒石上[18,19]. 在固载杂多酸前，载体 Pa 及 Pa_{APTES}均先经 120 ℃真空干燥 3 h 后备用. 把杂多酸溶解在适量的无水甲醇中，然后把适量的载体慢慢加入到上述溶液中，磁力搅拌 5 h，水浴蒸干，在 120 ℃下真空干燥，最后得到固载化的杂多酸催化剂(PMoV/Pa 和 PMoV/Pa_{APTES}，杂多酸负载量均为40%). 在进行催化反应前，催化剂均先在 160 ℃下活化 3 h[15].

1.3 苯甲醛乙二醇缩醛反应

在装有温度计、分水器和回流冷凝管的 100 mL 三口烧瓶中依次加入 0.1 mol 苯甲醛、一定量的乙二醇、催化剂和带水剂，在电磁搅拌下，加热至回流，当溶液回流至几乎无水可分出时，冷却，过滤，分离出催化剂，滤液用无水硫酸镁干燥，再对其进行定性定量分析. 当进行催化剂重复使用性能的考察时，回收分离出的催化剂及带水剂，供重复使用. 分析采用 SP-3420A 型气相色谱仪，色谱条件：SE-54 毛细管柱(0.32 mm×0.5 μm×30 m)，载气为高纯氮气，FID 检测，检测器温度 250 ℃，进样口温度 250 ℃，毛细管柱压 0.6 MPa，分流，色谱柱初始温度 100 ℃，保持 2 min，以 15 ℃/min 的速率升温至 150 ℃，保持 15 min.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 不同催化剂样品的 FTIR 表征　Keggin 型 PMoV 杂多酸 IR 谱在 700～1 100 cm^{-1}的波数范围内会出现四个非常明显的特征峰[20]，可分别归属为下列各键的反对称伸缩振动，即在 1 080～1 060 cm^{-1}处的 $P-O_a$ 键的伸缩振动吸收峰；在 990～960 cm^{-1}处的 $Mo=O_d$ 键的反伸缩振动吸收峰；在 900～870 cm^{-1}处的三个 MoO_6 八面体共角的桥氧与金属配位原子形成的反对称伸缩振动频率 $Mo\text{-}O_b\text{-}Mo$；和在 810～760 cm^{-1}处的 MoO_6 八面体中共边桥氧的反对称伸缩振动频率 $Mo\text{-}O_c\text{-}Mo$. 图 1 为不同催化剂样品的 IR 谱，由图 1 中的谱线 3 可以看出：所

合成的 $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ 杂多酸具有可归属于 Keggin 型杂多酸的四个红外振动特征峰，其特征峰的位置（$P-O_a$，1062 cm^{-1}；$Mo=O_d$，962 cm^{-1}；Mo-O，873 cm^{-1} 和 788 cm^{-1}）与文献报道完全一致[21].

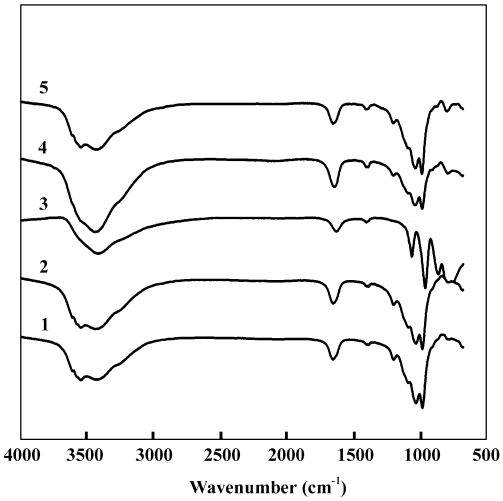

图 1 不同催化剂的 FTIR 谱

Fig. 1 Infrared (IR) spectra of the various catalysts

(1) Pa; (2) Pa_{APTES}; (3) PMoV; (4) PMoV/Pa; (5) PMoV/Pa_{APTES}

由图 1 中的谱线 1 和谱线 2 可以看出：凹凸棒石在硅烷化前后的特征谱峰基本上没有什么变化，在 3 400 ~ 3 600，1 650 ~ 1 660，1 000 ~ 1 200 cm^{-1} 和 983 cm^{-1} 处可以观察到相应的特征谱峰，这与文献[15]报道的结果一致. PMoV/Pa 和 PMoV/Pa_{APTES} 的红外吸收峰与 Pa 和 Pa_{APTES} 的基本一致，在 PMoV/Pa 的 IR 谱中，Mo-O_c-Mo 的反对称伸缩振动吸收峰出现在 793 cm^{-1}，同时 PMoV/Pa_{APTES} 中 Mo-O_c-Mo 的吸收峰出现在 799 cm^{-1}，这 2 个吸收峰与 $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ 中的 Mo-O_c-Mo 吸收峰（788 cm^{-1}）相比均发生了蓝移，这可能是由于凹凸棒石中的-OH 与杂多阴离子相互作用的结果.

2.1.2 XRD　　图 2 为不同催化剂的 XRD 谱. Pa 的 XRD 谱（谱线 1）有 4 个明显的特征峰，将谱线 1 和谱线 2、谱线 4、5 相比较，APTES 的引入和担载 PMoV 杂多酸后并没有引起 Pa 的 4 个特征峰发生改变. 由谱线 3 可以看出，PMoV 杂多酸的特征衍射峰集中在 2θ = 8° ~ 10°，17° ~ 20°，26° ~ 30° 和 33° ~ 35° 处，参考文献[22]说明合成的杂多酸具有 Keggin 结构. 在 PMoV/ Pa_{APTES} 的 XRD 谱中并没有发现与杂多酸相应的特征衍射峰，说明 PMoV 杂多酸化合物在负载型催化剂中呈无定形态，表明负载型催化剂中杂多酸成单分子层高度分散于凹凸棒石表面.

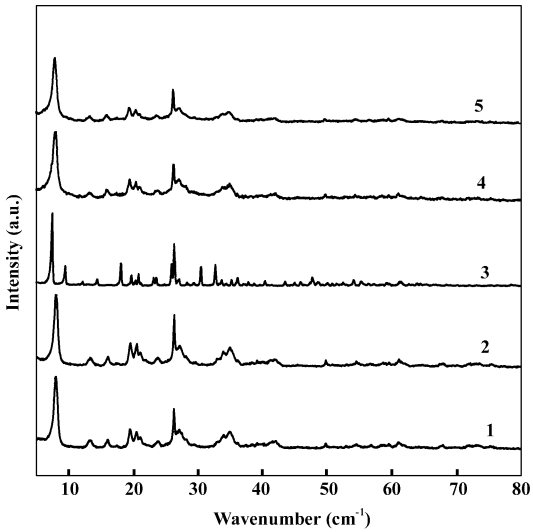

图 2 不同催化剂的 XRD 谱

Fig. 2 X-ray diffraction (XRD) patterns of the various catalysts

(1) Pa; (2) Pa_{APTES}; (3) PMoV; (4) PMoV/Pa; (5) PMoV/Pa_{APTES}

2.1.3 BET　　表 1 为催化剂的 BET 比表面积. 由表 1 可见，载体凹凸棒石的比表面积为 256.8 m^2/g，硅烷化后的凹凸棒比表面积变化不大. 但当把 Keggin 型 PMoV 杂多酸负载到凹凸棒石上后，比表面积明显减小，这可能是由于 PMoV 杂多酸在凹凸棒石载体表面上高度分散所致.

表 1 不同催化剂的 BET 比表面积

Table 1 BET specific surface area of the various catalysts

Catalyst	Specific surface area/($m^2 \cdot g^{-1}$)
Pa	256.8
Pa_{APTES}	257.9
$H_5PMo_{10}V_2O_{40}$	5.1
PMoV/Pa	65.8
PMoV/Pa_{APTES}	66.4

2.2 催化剂种类对苯甲醛乙二醇缩醛反应的影响

以环己烷为带水剂，考察了不同催化剂对苯甲醛乙二醇缩醛反应的催化性能影响（见表 2）. 由表 2 可知，$H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ 杂多酸催化剂对苯甲醛乙二醇缩醛反应有较高的催化活性，在苯甲醛转化率为 96.2% 时，苯甲醛环乙二缩醛的选择性大于 99%. 当 Keggin 型 $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ 杂多酸负载在不同的载体上后，其催化性能也不同. PMoV/Pa_{APTES} 催化剂对苯甲醛乙二醇缩醛反应要比 PMoV/Pa 催化剂显

示更好的催化活性. 更重要的是负载的催化剂是一种环境友好，经济高效的绿色催化剂.

表 2 催化剂种类对苯甲醛乙二醇缩醛反应的影响[a]

Table 2 Effect of different catalysts on the acetal of benzaldehyde with ethylene glycol reaction[a]

Catalyst	Conversion of benzaldehyde (%)	Selectivity to benzaldehyde cylic ethylic acetal (%)
PMoV	96.2	99.0
PMoV/Pa	88.8	99.1
PMoV/Pa_{APTES}	95.5	99.2

a. Reaction conditions: 0.1 mol benzaldehyde; ethylene glycol: acetophenone = 1.75: 1; 0.1g catalyst; 8 mL of cyclohexane as the water-carrying agents; at temperature of 115 ℃ and time of 120 min

2.3 反应条件对苯甲醛乙二醇缩醛反应的影响

2.3.1 催化剂用量对苯甲醛乙二醇缩醛反应的影响

催化剂 PMoV/Pa_{APTES}用量对苯甲醛乙二醇缩醛反应的影响见图 3. 由图 3 可见，苯甲醛转化率随着催化剂用量的增加不断增大;苯甲醛环乙二缩醛选择性都很好，且变化不明显. 催化剂用量是影响反应的重要因素，催化剂量过少，反应速度慢，苯甲醛转化率较低;催化剂用量增加到 0.1g 时，转化率达到 95.5%，随着催化剂用量继续增加，苯甲醛的转化率仍不断增加，但是变化不大，综合经济因素，选择催化剂用量为 0.1 g 较适宜.

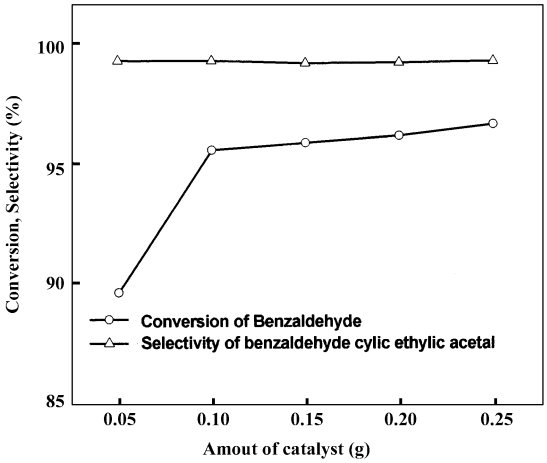

图 3 催化剂用量对苯甲醛乙二醇缩醛反应的影响[a]

Fig. 3 Effect of the catalyst amouts on the acetal of benzaldehyde with ethylene glycol reaction

a. Reaction conditions: 0.1 mol benzaldehyde; ethylene glycol: acetophenone = 1.75: 1; 8 mL of cyclohexane as the water-carrying agents; PMoV/Pa_{APTES} as catalyst; at temperature of 115 ℃ and time of 120 min

2.3.2 醇醛比苯甲醛乙二醇缩醛反应的影响

醇醛摩尔比对苯甲醛乙二醇缩醛反应的影响见图 4. 由图 4 可见，增加乙二醇的用量有利于缩酮反应的进行. 但乙二醇过量太多，在一定程度上给后处理及醇的回收带来困难，而对苯甲醛环乙二缩醛的选择性影响不大. 因此，较适宜的乙二醇与苯甲醛摩尔比为 1.75: 1.

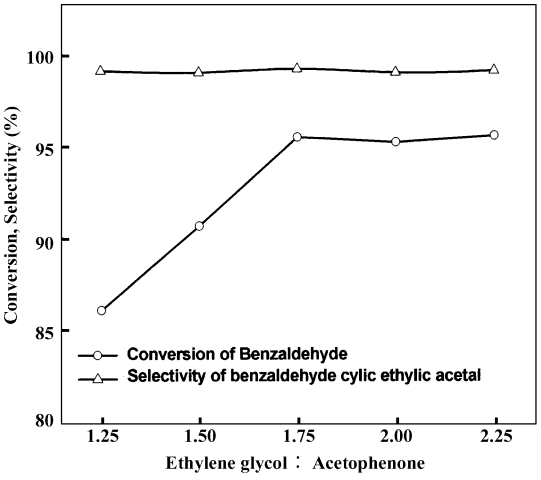

图 4 醇醛比对苯甲醛乙二醇缩醛反应的影响[a]

Fig. 4 Effect of the molar ratios of ethylene glycol to acetophenone on the acetal of benzaldehyde with ethylene glycol reaction

a. Reaction conditions: 0.1 mol benzaldehyde; 8 mL of cyclohexane as the water-carrying agents; 0.1 g PMoV/Pa_{APTES} as catalyst; at temperature of 115 ℃ and time of 120 min

2.3.3 反应温度对苯甲醛乙二醇缩醛反应的影响

反应温度对苯甲醛乙二醇缩醛反应的影响见图 5. 由图 5 可见，随着反应温度的升高，苯甲醛的转化率刚开始增幅很大，当反应温度达到 115 ℃时，苯甲醛的转化率达到最大值，而后呈下降趋势;苯甲醛环乙二缩醛的选择性都很好，且随反应温度的升高变化不明显. 这可能是由于温度低，反应速度

慢；温度过高，虽然反应速度增大了，但是催化剂本身也有一定的热稳定性，高温可能导致催化剂的

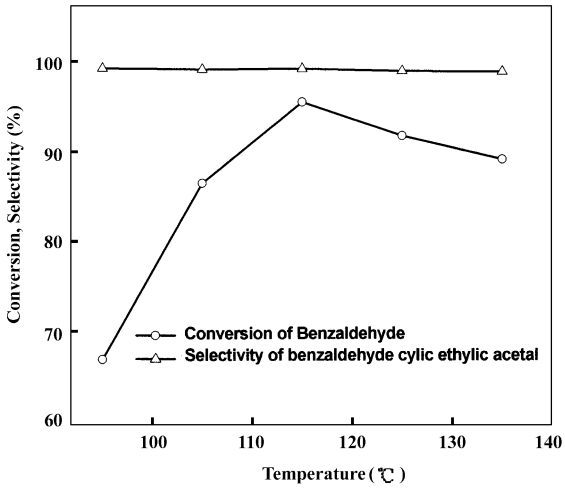

图 5 反应温度对苯甲醛乙二醇缩醛反应的影响[a]

Fig. 5 Effect of the reaction temperatures on the acetal of benzaldehyde with ethylene glycol reaction

a. Reaction conditions: 0.1 mol benzaldehyde; ethylene glycol: acetophenone = 1.75: 1; 8 mL of cyclohexane as the water-carrying agents; 0.1 g PMoV/Pa_{APTES} as catalyst; at time of 120 min

活性有所下降. 因此，适宜的反应温度为 115 ℃.

2.3.4 反应时间对苯甲醛乙二醇缩醛反应的影响

反应时间对苯甲醛乙二醇缩醛反应的影响见图 6. 由图 6 可见，随反应时间的延长，苯甲醛的转化

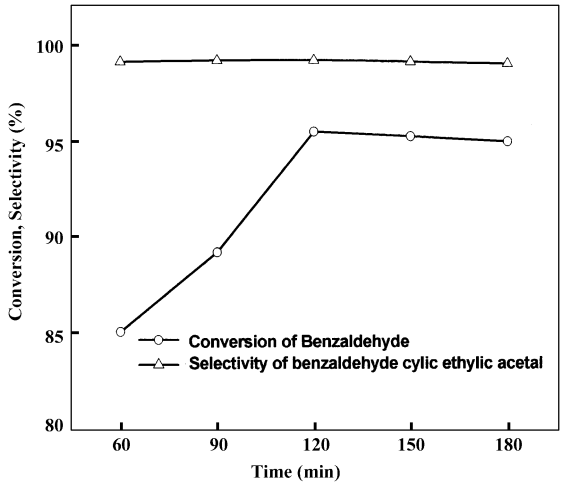

图 6 反应时间对苯甲醛乙二醇缩醛反应的影响[a]

Fig. 6 Effect of the reaction times on the acetal of benzaldehyde with ethylene glycol reaction

a. Reaction conditions: 0.1 mol benzaldehyde; ethylene glycol: acetophenone = 1.75: 1; 8 mL of cyclohexane as the water-carrying agents; 0.1 g PMoV/Pa_{APTES} as catalyst; at temperature of 115 ℃

率先增加很快，当反应时间达到 120 min 时，苯甲醛的转化率最大；苯乙酮环乙二缩酮的选择性都很好，且随反应时间的延长变化不明显. 这可能是由于反应时间短，缩合反应不完全；反应时间超过 120 min 时，转化率和选择性保持不变，因为缩合反应基本完成所致. 考虑到工业生产的效率和节约能源，适宜的反应时间为 120 min.

2.3.5 环己烷用量对苯甲醛乙二醇缩醛反应的影响

环己烷用量对苯甲醛乙二醇缩醛反应的影响见图 7. 由图 7 可见，随着环己烷用量的增大，苯乙酮

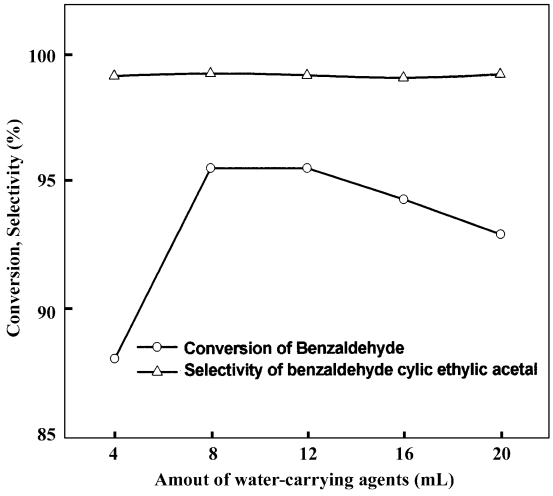

图 7 带水剂用量对苯甲醛乙二醇缩醛反应的影响[a]

Fig. 7 Effect of water-carrying reagent amouts on the acetal of benzaldehyde with ethylene glycol reaction

a. Reaction conditions: 0.1 mol benzaldehyde; ethylene glycol: acetophenone = 1.75: 1; cyclohexane as the water-carrying agents; 0.1g PMoV/Pa_{APTES} as catalyst; at temperature of 115 ℃ and time of 120 min

的转化率逐渐增大，当环己烷用量达到 8 mL 时，苯甲醛的转化率达到最大值 95.5%，而后有所下降；苯甲醛环乙二缩醛的选择性都大于 99%，且随环己烷用量的增加变化不明显. 可见带水剂环己烷过多或过少均对合成苯甲醛乙二醇缩醛不利. 用量过少，带水不完全；用量过多，反应体系被稀释，均导致苯甲醛的转化率降低. 因此，环己烷的最佳用量是 8 mL.

2.4 PMoV/Pa_{APTES} 催化剂的重复使用性能

在优化反应条件下，即苯甲醛 0.1 mol，乙二醇 0.14 mol，PMoV/Pa_{APTES} 催化剂 0.1 g，带水剂环己烷 8 mL，反应温度 115 ℃，反应时间 120 min. 待反应结束后，过滤，分离出催化剂重复利用四

次，其反应性能见表3. 结果表明催化剂重复利用4 次，其反应性能基本不变.

表3 催化剂重复使用对苯甲醛乙二醇缩醛反应的影响[a]

Table 3 Effect of the catalyst use times on the acetal of benzaldehyde with ethylene glycol reaction

Using times	Conversion of benzaldehyde (%)	Selectivity to benzaldehyde cylic ethylic aceta (%)
1	95.5	99.2
2	95.4	99.2
3	94.9	99.2
4	93.1	99.2

a. Reaction conditions: 0.1 mol benzaldehyde; ethylene glycol: acetophenone = 1.75: 1; 8 mL of cyclohexane as the water-carrying agents; 0.1g PMoV/Pa_{APTES} as catalyst; at temperature of 115 ℃ and time of 120 min.

2.5 催化机理

PMoV/Pa_{APTES}催化合成苯甲醛乙二醇缩醛的反应机理可能是按下述过程进行的. 首先是 H^+ 进攻羰基形成碳正离子，进而碳正离子受亲核试剂(乙二醇)进攻，生成半缩醛，半缩醛在 H^+ 的催化下生成苯甲醛乙二醇缩醛. 另外，文献上也有人建议由于杂多阴离子 $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ 易于和碳正离子形成稳定的离子对，从而降低了反应的活化能所致.

3 结 论

3.1 以环己烷为带水剂，Keggin 型 PMoV 杂多酸催化剂能有效催化苯甲醛乙二醇缩醛. 采用3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)嫁接法制备了硅烷化凹凸棒石(Pa_{APTES})负载 Keggin 型杂多酸催化剂(PMoV/Pa_{APTES})用于苯甲醛乙二醇缩醛反应也显示出好的选择性和转化率，而且该催化剂用量少，易于从反应体系中分离重复利用多次. 该反应具有反应温和，操作简单，是真正的环境友好型催化剂，具有良好的应用前景.

3.2 苯甲醛乙二醇缩醛反应的最适宜的反应条件为：苯甲醛0.1 mol，乙二醇：苯甲醛 = 1.75：1，固载催化剂 PMoV/Pa_{APTES}的用量0.1g，带水剂环己烷8mL，反应温度115 ℃，反应时间120min. 在此条件下，苯甲醛的转化率可达95.5%，苯甲醛环乙二缩醛的选择性可达99.2%.

参考文献：

[1] a. Laskr D D, Pajapati D, Sandhu J S. *Chem. Lett.* [J], 1999, **332**(8): 1 283 - 1 284

b. Liu Qing(刘 庆). *J. Mol. Catal.* (China)(分子催化)[J], 2010, **24**(4): 322 - 326

[2] Zhi Hui - zhen(职慧珍), Luo Jun(罗 军), Ma Wei(马 伟). *Chem. Res. Chinese Univ.* (高等学校化学学报)[J], 2008, **29**(10): 2 007 - 2 010

[3] Yang S J, Yu X Q, Bai A M. *Rare Metals*[J], 2005, **24**(1): 22 - 27

[4] Neaman A, Singer A. *Clays and Clay Miner*[J], 2000, **48**(6): 713 - 715

[5] Galan E. *Clay Miner* [J], 1996, **31**(4): 443 - 453

[6] Zhou Jie(周 杰), Liu Ning(刘 宁), Li Yun(李云), *et al. Bulletin of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐通报)[J], 1999, (6): 50 - 54

[7] Hu Tao(胡 涛), Qian Yun - hua(钱运华), Jin Ye - ling(金叶玲), *et al. China Mining Magazine*(中国矿业)[J], 2005, **14**(10): 73 - 76

[8] Qinghong You, Xiulian Yin, Xu Gu, *et al. Bioprocess Biosyst Eng.* [J], 2011, **34**: 757 - 765

[9] Chen Tian - hu(陈天虎), Feng You - liang(冯有亮), Shi Xiao - li(史晓莉). *Journal of the Chinses Ceramic Society* (硅酸盐学报)[J], 2003, **31**(10): 959 - 964

[10] a. Li Gui - xian(李贵贤), Zhao Jun - long(赵军龙), Yu Hua(余 华), *et al. J. Mol. Catal.* (China)(分子催化)[J], 2010, **24**(2): 129 - 135

b. Zhao Min(赵 敏), Jia Zhi-qi(贾志奇), Zhao Li-li(赵丽丽), *et al. J. Mol. Catal.* (China)(分子催化)[J], 2010, **24**(2): 123 - 128

[11] a. Li Wei - yuan(李威渊), Liu Yuan - yuan(刘媛媛), Zhen Hua - y(an 郑华艳), *et al. Chemical Industry and Engineering Progress* (化工进展)[J], 2010, **29**(2): 243 - 249

b. Feng Shu-bo(冯树波), Yang Hua(杨 华), Zheng Er-li(郑二丽), *et al. J. Mol. Catal.* (China)(分子催化)[J], 2010, **24**(3): 222 - 227

[12] a. Li Gui-xian, Ding Yong, Wang Jian-ming, *et al. J.*

Mol. Catal. A: *Chem.*[J], 2007, **262**: 67 - 76
b. Liu Sheng(刘　声), Zhang Sheng-jun(张生军), Zhao Gong-da(赵公大), *et al. J. Mol. Catal.* (China)(分子催化)[J], 2010, **24**(5): 387 - 391
[13] a. Rafiee E, Mahdavi H, Joshaghani M. *Mol. Divers*[J], 2011, **15**: 125 - 134
b. Li Gui-xian(李贵贤), Tan Xue-ling(谭学苓), Wang Kong-zhao(汪孔照), *et al. J. Mol. Catal.* (China)(分子催化)[J], 2009, **23**(2): 168 - 172
c. Li Jia-qi(李家其), Yin Du-lin(尹笃林), Guo Jun(郭　军), *et al. J. Mol. Catal.* (China)(分子催化)[J], 2009, **23**(6): 511 - 516
[14] Carriazo D, Domingo C, *et al. Solid State Chem.*[J], 2008, **181**: 2 046 - 2 057
[15] Zhang L X, Jin Q Z, Shan L, *et al. Appl. Clay Sci.*[J], 2009, **47**(2010): 229 - 234
[16] Huang J H, Liu Y F, Wang X G. *J. Mol. Catal. B Enzym*[J], 2008, **57**: 10 - 15
[17] Huang J H, Liu Y F, Wang X G. *J. Mol. Catal., B Enzym*[J], 2008b, **55**: 49 - 54
[18] Bokade V V, Yadav G D. *Process Saf Environ Prot*[J], 2007, **85**(**B5**): 372 - 377
[19] Li Gui - xian(李贵贤), Wang Guang(王　广), Mao Li - ping(毛丽萍), *et al. Journal of the Chinses Ceramic Society* (硅酸盐学报)[J], 2011, **39**(2): 359 - 364
[20] Ronny N, Dela Vega M. *J. Mol. Catal.*[J], 1993, **84**(1): 93 - 108
[21] Rdin B, Davis R J. *Appl. Catal. A*: *Gen.* [J], 1999, **185**(2): 283 - 292
[22] Ma Jian - wei(马建伟), Ye Xing - kai(叶兴凯), Wu Yue(吴　越). *Chin. J. Catal.* (China)(催化学报)[J], 1991, **12**(6): 443 - 450

Synthesis of Benzaldehyde Cylic Ethylic Acetal by the $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ Immobilized on Silylated Palygorskite

MAO Zhi-hong, WANG Jie, LI Gui-xian, WANG Xiao-rui, WANG Cheng-jun
(*College of Petrochemical Technology*, *Lanzhou Univ. of Tech.*, *Lanzhou* 730050, *China*)

Abstract: The surface of acid-activated palygorskite (denoted as Pa) was modified by grafting 3-aminopropyl-triethoxysilane (the silylated Pa, denoted as Pa_{APTES}) for immobileizetion of molybdovanadophosphoric heteropoly acids ($H_5PMo_{10}V_2O_{40}$, denoted as PMoV). The samples were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), and BET specific area measurement. The catalytic activity of the catalyst thus prepared was tested for the acetal of benzaldehyde with ethylene glycol. under the optimal reaction conditions, i.e., ethylene glycol: acetophenone = 1.75: 1, 8 mL of cyclohexane as the water-carrying agents, with 0.1 g of PMoV/Pa_{APTES} catalyst at 115 ℃, and the selectivity of 99.2% for benzaldehyde cylic ethylic acetal at a benzaldehyde conversion of 95.5% was achieved within 120 min. The recycling tests show that the PMoV/ Pa_{APTES} catalyst can be easily separated from the reaction system and can be used for many times.

Key words: heteropoly acid; silanized palygorskite; acetal; catalysis