

文章编号: 1001-3555(2021)04-0335-08

双金属改性 MCM-41 催化甲醛与异丁烯 Prins 缩合反应

张丽歌, 徐禄禄, 张维萍*

(大连理工大学 化工学院 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要: 通过研磨法制备了一系列不同金属负载的 MCM-41 催化剂, 考察了单一金属及双金属负载催化剂对甲醛与异丁烯 Prins 缩合制备 3-甲基-3-丁烯-1-醇(MBO) 反应性能的影响, 筛选出最佳的双金属 Cu-Al 负载催化剂. 利用 XRD、NH₃-TPD、N₂ 吸附、UV-vis 等表征手段对双金属改性前后催化剂的结构和酸性进行了深入分析, 探究了其物质的量比例和协同作用对 Prins 反应性能的影响. 结果表明, 在温度 200 °C, n (异丁烯)/ n (甲醛) = 7, 反应 4 h 的适宜条件下, Cu-Al (1 : 1)/MCM-41 对甲醛的转化率为 100%, MBO 产率高达 98%, 高于单一金属负载的催化剂. NH₃-TPD 表征发现 Cu-Al 双金属负载催化剂具有适当的酸量和适宜的酸强度, 可以提高 MBO 的产率. Cu-Al (1 : 1)/MCM-41 催化剂具有一定的再生性能, 连续 3 次再生后催化剂的比表面积和孔容明显降低, 催化剂活性中心聚集导致酸量尤其是中强酸和强酸量减少是反应活性下降的主要原因.

关键词: Cu-Al/MCM-41; 异丁烯; 甲醛; Prins 缩合反应; 3-甲基-3-丁烯-1-醇

中图分类号: O643 **文献标志码:** A **DOI:** 10.16084/j.issn1001-3555.2021.04.004

异丁烯作为 C₄ 馏分之一, 广泛存在于石油裂化和页岩气制备烯烃等过程中^[1-2], 也可通过产能过剩的甲基叔丁基醚(MTBE) 裂解得到^[3]. 3-甲基-3-丁烯-1-醇(MBO) 是一种含支链的不饱和醇, 在香料、医药、农药、建筑等^[4-8] 精细化工领域应用广泛. 将异丁烯与甲醛通过 Prins 缩合制备 MBO 是提升异丁烯利用价值的有效途径. Prins 反应的催化剂主要有液体酸和负载型离子液体^[9-12], 固体酸如氧化物^[13-14]、杂多酸^[15]、分子筛^[16-19] 等, 固体碱催化剂^[20-21] 也有少量研究. 固体酸催化剂相较于液体酸具有反应副产物少、产物与催化剂容易分离及催化剂能够重复利用等优点而被广泛研究. 酸催化 Prins 反应机理是 B 酸或 L 酸中心进攻甲醛羰基氧, 然后形成碳正离子, 被活化的异丁烯的双键进攻碳正离子, 经烯醇碳正离子得到产物 MBO^[22-23]. 因此, 固体酸的酸性质对反应性能影响较大, 如分子筛主要具有强酸性的 B 酸, 虽然甲醛转化率较高, 但是强酸易导致反应副产物较多, 且催化剂积碳比较严重. 通过将金属负载到分子筛上以覆盖部分 B 酸位, 如 Mg 改性 HBeta、HZSM-5 等, Mg 改性后的分子筛 B 酸含量降低, L 酸含量增加, MBO 的选择性由 15% 提高至 37%^[24]. 因此相对比较温和的 L

酸催化剂可能更适宜 Prins 反应.

Jyothi 等^[25] 以 SiO₂ 和 MCM-41 为载体, 将 SnCl₄ 通过有机链固载, 进行甲醛与异丁烯 Prins 缩合反应, MBO 产率可达 90%. 李雪峰等^[26] 采用两步气相法制得固载化的 SnCl₄ 催化剂, 在最佳条件下反应 MBO 产率为 55%, 当催化剂循环使用 4 次时, MBO 产率降为 45%. 刘海超等^[27] 采用研磨活化法制备 ZnCl₂, 最优反应条件下, 甲醛可完全转化, MBO 选择性达 94%. Ji 等^[28] 通过将 SnCl₄ 负载在不同载体上, 其中以 SiO₂ 为载体的催化剂用于甲醛与异丁烯缩合反应时 MBO 选择性为 92%.

目前 L 酸催化的 Prins 反应中, 在载体上负载单一金属的研究比较多, 且大都限于 Zn、Sn 等金属盐类催化剂, 而负载其他金属盐类改性的研究不多, 采用双金属复合催化甲醛和异丁烯的 Prins 缩合反应更是尚未有报道. 我们以介孔氧化硅 MCM-41 为载体负载不同种类的单一金属化合物用于催化 Prins 反应, 通过比较其反应性能, 筛选出活性比较好的 Cu、Al 金属盐进行复合, 考察了双金属催化剂对 Prins 反应性能的影响, 利用一系列表征工具对样品的结构及酸性质进行研究, 并与反应性能相关联.

收稿日期: 2021-05-11; 修回日期: 2021-06-15.

基金项目: 国家自然科学基金(21872017)(The National Natural Science Foundation of China (No. 21872017)).

作者简介: 张丽歌(1996-), 女, 硕士研究生(Zhang Li-ge (1995-), female, Master student).

* 通讯联系人, E-mail: wpzhang@dlut.edu.cn.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

称取一定质量的介孔氧化硅 MCM-41 母体(南开分子筛厂购买),将相应质量的金属盐前驱体与其进行机械混合研磨,经高温活化得到不同金属改性的 MCM-41 样品.具体步骤如下:称一定质量的氯化锌、三水硝酸铜、乙酸镍、五水硝酸钴、六水硝酸铈、六水硝酸钇、九水硝酸铝、二水合氯化亚锡分别与一定质量的 MCM-41 混合,在研钵中研磨 30 min,压片过筛,选出粒径 0.450~0.280 mm 的颗粒状样品,在石英管中于 250 °C 加热抽真空活化 5 h,制得的催化剂表示为 M/MCM-41,其中各个催化剂金属含量测得为 3 mmol/g_{cat.}. Cu-Al/MCM-41 催化剂中 Cu-Al 的总物质的量控制为 3 mmol/g,制备不同 Cu、Al 摩尔比的双金属负载型催化剂.催化剂的再生在固定床中进行,在 550 °C,流量为 50 mL/min 的 10%O₂/N₂ 气氛下,再生 6 h,获得再生后的催化剂.

1.2 催化剂表征

X-射线衍射测量在日本理学公司的 Rigaku-uSmartlab 型衍射仪上进行;NH₃-TPD 在浙江泛泰公司 FINESORB-3010 型化学吸附仪上进行,具体操作与我们以前工作一致^[20].

采用 Micromeritics ASAP 2460 型吸附仪测定催化剂的织构参数,样品先在 350 °C 抽空脱气 6 h,然后在 -196 °C 进行吸脱附测定.

Uv-vis 表征在 Agilent Cary 5000 型紫外可见漫反射仪上进行,使用的紫外可见光范围为 190~800 nm.

1.3 催化反应性能评价

催化剂活性评价在釜式反应器内进行,具体操作步骤与产物分析方法与我们前面工作^[20]一致,计算甲醛转化率和产物选择性时采用异丙醇做内标.

甲醛的转化率 C_{HCHO} 、MBO 选择性 S_{MBO} 和其产率 Y_{MBO} 的计算公式如下式(1)~(3):

$$C_{\text{HCHO}} = (m_0 - m_1) / m_0 \times 100\% \quad (1)$$

$$S_{\text{MBO}} = A_{\text{MBO}} \times f_{\text{MBO}} / (\sum A_i \times f_i) \times 100\% \quad (2)$$

$$Y_{\text{MBO}} = C_{\text{HCHO}} \times S_{\text{MBO}} \times 100\% \quad (3)$$

其中, m_0 表示反应前甲醛质量, m_1 表示反应液中剩余的甲醛质量, A_{MBO} 和 A_i 则为 MBO 和任一产物的色谱峰面积, f_{MBO} 和 f_i 分别代表 MBO 和任一产物的相对质量校正因子.

2 结果与讨论

2.1 负载单一金属催化剂的 Prins 反应性能

反应生成 MBO 为 L 酸催化机理^[27],同时会有少量副反应发生:吸附在酸性位点上的 MBO 可进一步脱水得到异戊二烯,异戊二烯与甲醛可再反应得到 4-甲基-3,4-二氢吡喃,同时 MBO 进一步与甲醛缩合生成 4,4-二甲基-1,3-二恶烷,另外还有少量 3-戊烯-1-醇生成.以 MCM-41 为载体负载不同金属,并对其 Prins 缩合反应性能评价.如图 1 所示,

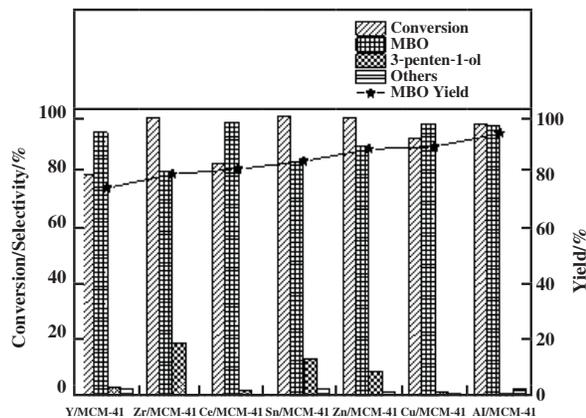


图 1 负载不同金属 MCM-41 的 Prins 缩合反应性能

Fig.1 Catalytic performances of MCM-41 modified with different metals in Prins condensation

Reaction time 4 h, reaction temperature 240 °C, 34 mg,

$n(i\text{-C}_4\text{H}_8)/n(\text{CH}_2\text{O})=6:1$

负载金属不同对催化剂的性能具有较大影响,其中 Zr/MCM-41、Sn/MCM-41、Zn/MCM-41 催化剂具有较高的甲醛转化率,但是对副产物 3-戊烯-1-醇(3-penten-1-ol)选择性较高,导致目标产物 MBO 产率略低. Cu/MCM-41 和 Al/MCM-41 对 MBO 的选择性相差不大,但 Al/MCM-41 催化剂的甲醛转化率高于 Cu/MCM-41,最终产率分别为 94% 和 89%. 为了进一步研究二元金属复合催化剂的影响,我们选用性能相对较好的 Cu 和 Al 对 MCM-41 进行改性,优化 Cu 和 Al 的摩尔比及反应条件.

2.2 负载 Cu-Al 双金属催化剂的 Prins 反应性能

图 2 为不同 Cu-Al 摩尔比的 Cu-Al/MCM-41 催化剂对 Prins 反应性能的影响,与单一金属改性的 Cu/MCM-41 相比,复合 Al 后的 Cu-Al/MCM-41 上甲醛的转化率随着 Al 含量的增加由 92% 提高至 100%, Cu-Al (1:1)/MCM-41 上 MBO 产率高达 95%,但当 Cu-Al 摩尔比增加至 1:2 时,催化剂

Cu-Al (1 : 2)/MCM-41 对 MBO 的选择性由 95% 略降至 94%, 对异构体的选择性略有增加, 导致目标产物 MBO 的产率略有下降. 因此, 选用 Cu-Al (1 : 1)/MCM-41 为最佳催化剂进行一系列反应条件优化.

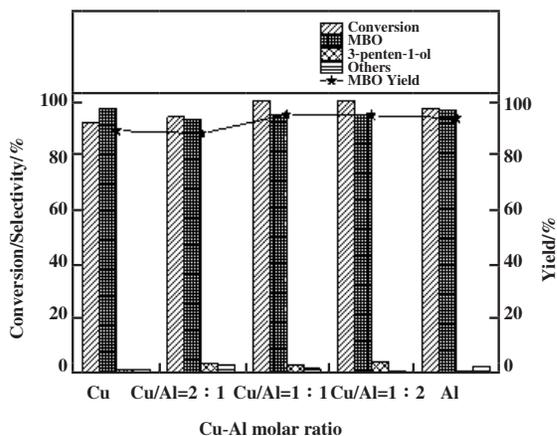


图2 不同Cu和Al摩尔比的Cu-Al/MCM-41催化剂对反应性能的影响

Fig.2 Effect of Cu-Al molar ratio on the catalytic performances of

Cu-Al/MCM-41 in Prins condensation

Reaction time 4 h, reaction temperature 240 °C, 34 mg,

$n(i-C_4H_8)/n(CH_2O)=6 : 1$

2.3 反应条件考察

2.3.1 反应温度对Prins反应性能的影响 以Cu-Al(1 : 1)/MCM-41为催化剂, 考察了反应温度对催化性能的影响. 如图3所示, 随着反应温度由160

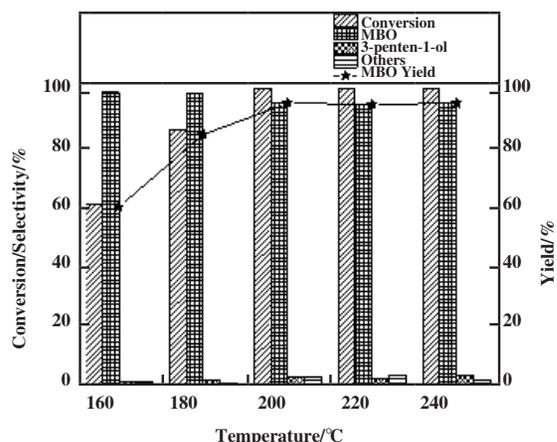


图3 Cu-Al(1 : 1)/MCM-41催化剂上反应温度对Prins缩合性能的影响

Fig.3 Temperature influence on the catalytic performance of

Cu-Al(1 : 1)/MCM-41 in Prins condensation

Reaction time 4 h, 34 mg, $n(i-C_4H_8)/n(CH_2O)=6 : 1$

升高至200 °C, 甲醛的转化率由61%提高至100%, 目标产物MBO的产率由60%提高至95%. 较高的温度有利于提高多聚甲醛的分解速率, 进而提高反应速率. 当温度继续升高至240 °C时, 甲醛转化率和MBO产率没有明显变化. 因此最佳反应温度为200 °C.

2.3.2 反应时间对Prins反应性能的影响 图4为Cu-Al(1 : 1)/MCM-41催化剂在不同反应时间下的催化性能. 当反应时间由2增加至4 h时, 甲醛的转化率由94%提高至100%, MBO的选择性没有明显变化, 其产率由86%升高至95%. 延长反应时间至5 h, 对其他产物选择性略有增加, 导致MBO的产率降低. 反应时间短不利于多聚甲醛解聚, 反应不能彻底进行, 导致目标产物产率较低, 适当延长反应时间可以使甲醛与催化剂接触更加充分, 从而有利于其转化, 而接触时间过长又会导致烯醇碳正离子中间体与多余甲醛生成4,4-二甲基-1,3-二恶烷(DMD)等二次反应或其他副反应发生. 因此适宜的反应时间为4 h.

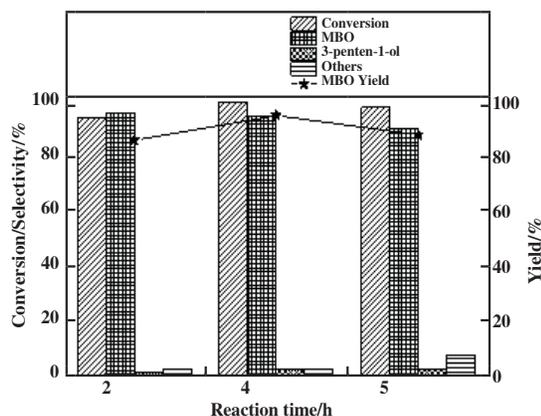


图4 Cu-Al(1 : 1)/MCM-41催化剂上反应时间对Prins缩合性能的影响

Fig.4 Effect of reaction time on the catalytic performances of

Cu-Al(1 : 1)/MCM-41 in Prins condensation

Reaction temperature 200 °C, 34 mg, $n(i-C_4H_8)/n(CH_2O)=6 : 1$

2.3.3 反应物料比对Prins反应的影响 以不同摩尔比的异丁烯和甲醛为反应物进行Prins缩合反应. 如图5所示, 异丁烯与甲醛的比例对甲醛转化率有明显影响, 当其摩尔比由5增加至7时, 甲醛转化率由92%升高为100%, 目标产物产率由88%升高至98%, 这说明异丁烯比较多时更有利于其与甲醛缩合. 但是继续增加异丁烯的比例, 甲醛的转化率由100%降低至84%, 导致MBO产率由98%降低

至81%，这可能是由于异丁烯过多会在催化剂表面与甲醛形成竞争吸附导致甲醛不能及时接触到活性位，不利于生成目标产物MBO，所以选择异丁烯和甲醛的摩尔比7:1为最佳反应物料比。

2.3.4 催化剂质量对Prins反应性能的影响 为了确定最佳的Cu-Al(1:1)/MCM-41催化剂用量，实验

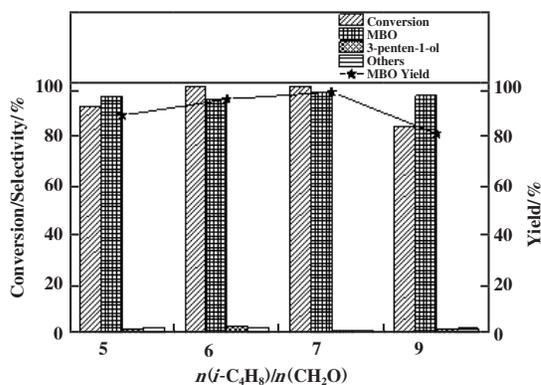


图5 Cu-Al(1:1)/MCM-41催化剂上甲醛与异丁烯摩尔比对Prins缩合性能的影响

Fig.5 Effect of isobutene and formaldehyde molar ratio on the catalytic performances of Cu-Al(1:1)/MCM-41 in Prins condensation

Reaction time 4 h, reaction temperature 200 °C, 34 mg

中对其质量进行调变. 由图6可看出, 催化剂用量从20增加至34 mg时, 甲醛转化率由67%明显提高至100%, 选择性基本不变, 若再提高催化剂用量, 甲醛转化率基本保持不变, 但是其他副产物如4,4-二甲基-1,3-二恶烷的选择性有所增加, 导致目标产物产率下降, 这说明在该反应条件下, 34 mg催化剂就具

有较高的反应性能, 继续增加催化剂用量反而会会造成明显副反应的发生, 所以在该反应条件下最佳催化剂用量为34 mg.

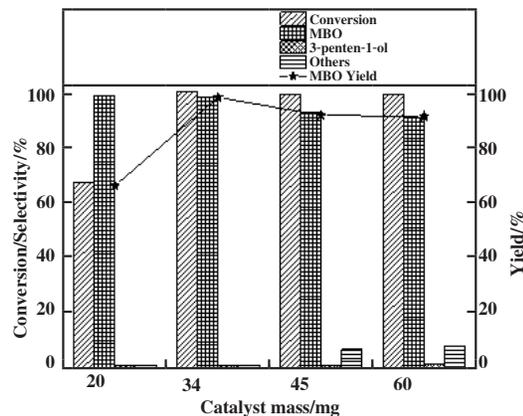


图6 Cu-Al(1:1)/MCM-41催化剂的用量对Prins缩合性能的影响

Fig.6 Effect of catalyst mass on the catalytic performances of Cu-Al(1:1)/MCM-41 in Prins condensation
Reaction temperature 200 °C, reaction time 4 h,
 $n(i-C_4H_8)/n(CH_2O)=7:1$

2.4 XRD 结构表征

图7是负载不同Cu-Al比后MCM-41的XRD谱图. 从图7(a)样品的小角XRD图可知所有样品均在 $2\theta=2.2^\circ$ 处存在一强衍射峰, 归属于(100)晶面, 在 $3.5^\circ \sim 6^\circ$ 范围内存在3个弱的衍射峰, 分别对应于归属(110)、(200)、(210)晶面^[29-30]. 说明负载金属后催化剂仍具有规整的介孔六方结构. 随着Al含量的增加, XRD谱图衍射峰强度减弱且有所展宽, 这可能是因为焙烧后部分金属氧化

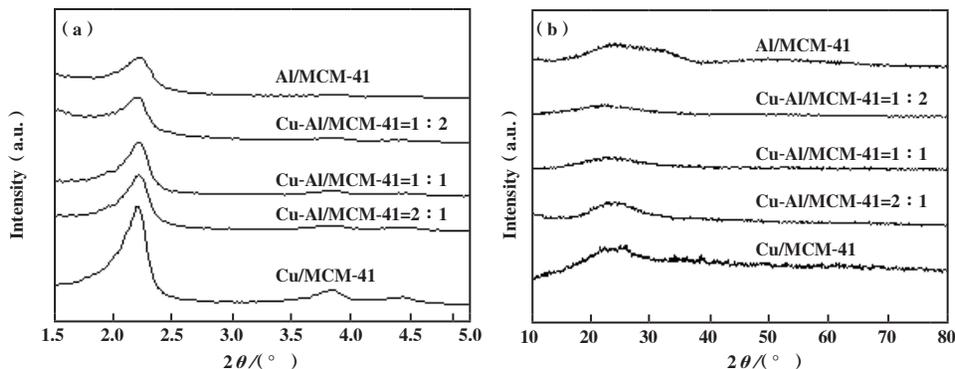


图7 不同Cu-Al比负载MCM-41催化剂的XRD谱图

Fig.7 XRD patterns of MCM-41 modified with different Cu-Al ratios

物进入MCM-41孔道中或与MCM-41骨架相互作用导致样品结晶度有所下降. 如图7(b)所示, 所有样

品在广角XRD谱图中, 只存在 22° 左右的非晶态二氧化硅的弥散峰, 没有出现金属氧化物的衍射峰,

说明活性组分均匀分散在催化剂表面。

2.5 NH₃-TPD 酸性表征

为了研究催化剂酸性对 Prins 反应性能的影响, 对不同 Cu/Al 比的样品进行了 NH₃-TPD 测试. 图 8 列出了样品的 NH₃-TPD 分峰拟合图, 表 1 显示了样

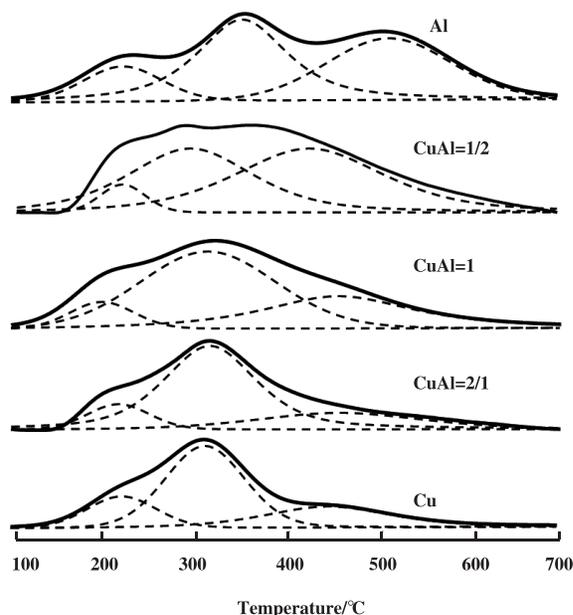


图8 不同 Cu-Al 比负载 MCM-41 催化剂的 NH₃-TPD 分峰拟合图

Fig.8 Decomposed NH₃-TPD curves of MCM-41 modified with different Cu-Al ratios

表1 不同 Cu-Al 比负载 MCM-41 催化剂的酸分布及酸密度

Table 1 Acid distribution and density of MCM-41 modified with different Cu-Al ratios

Sample	Quantity of acidic sites / (mmol·g ⁻¹)			Total acid amount / (mmol·g ⁻¹)
	weak	middle	strong	
Cu	0.07	0.20	0.09	0.36
CuAl=2 : 1	0.07	0.37	0.12	0.56
CuAl=1 : 1	0.05	0.32	0.17	0.54
CuAl=1 : 2	0.03	0.22	0.26	0.52
Al	0.07	0.18	0.19	0.43

品的酸量以及各种酸强度分布. 可以看出, Cu/Al 比不同对催化剂的酸量和酸强度都有一定程度的影响. 每个样品均有 3 个明显的氨脱附峰, 温度从低到高依次归为弱酸、中强酸和强酸位. 其中 NH₃ 在 Cu/MCM-41 中 3 种酸的脱附温度分别为 219、308 和 440 °C, 在 Al/MCM-41 中分别为 219、308 和 506 °C, 说明

Al/MCM-41 具有更强的酸性位. 随着双金属催化剂中 Cu-Al 比由 2 : 1 降低至 1 : 1 时, 催化剂酸强度增强, 总酸量尤其是中等强度和强酸明显增加, 继续增加 Al 含量至 Cu/Al 为 1 : 2 时, 催化剂总酸量变化不大, 但强酸所占比例逐渐增加, 弱酸和中强酸的占比减少.

2.6 催化剂的再生性能及表征

催化剂的再生性能评价结果见图 9, 由图可知催化剂 Cu-Al (1 : 1)/MCM-41 经过 3 次再生之后, MBO 选择性保持较好, 但甲醛转化率由 100% 降低至 67%, 最终 MBO 产率由 98% 降至 64%, 说明该催化剂在一定程度上具有再生能力.

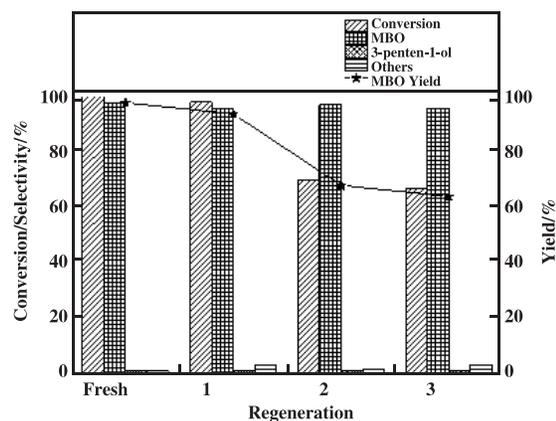


图9 Cu-Al(1 : 1)/MCM-41 催化剂再生循环性能

Fig.9 Regeneration cycles of Cu-Al(1 : 1)/MCM-41 catalyst

Reaction time 4 h, reaction temperature 200 °C, 34 mg,

$n(i-C_4H_8)/n(CH_2O)=7 : 1$

再生前后样品的比表面积和孔体积结果见表 2. 可以看出催化剂再生 3 次后比表面积和孔体积都明显下降, 远低于新鲜催化剂的比表面积和孔体积, 这可能导致催化剂反应活性降低.

为了进一步研究再生催化剂活性降低的原因, 对新鲜催化剂和再生后催化剂分别进行了 NH₃-TPD 和 UV-vis 表征(图 10). 表 2 所列为样品的酸量以及各种酸强度分布, 从中可知再生前后的催化剂均存在弱酸、中强酸和强酸中心, 再生后的催化剂总酸量由 0.54 mmol/g 减少至 0.16 mmol/g, 且中等强度酸及强酸含量明显降低. 另外, UV-vis 谱图中新鲜催化剂在 220~250 nm 左右出现明显的分散孤立的 Cu、Al 氧化物吸收峰^[31-32], 催化剂再生后该信号明显下降, 而在 320~450 nm 范围内出现 Cu、Al 簇状金属氧化物的信号峰^[33-34]. 这说明再生后的催化剂活

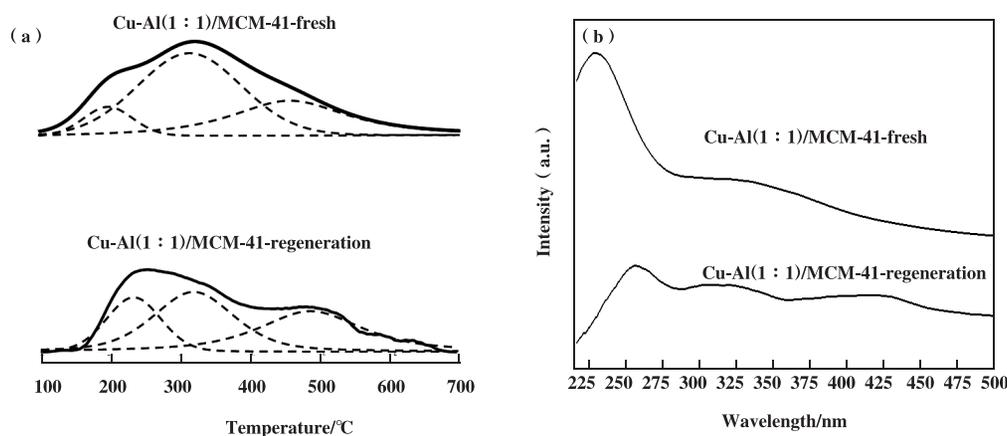
表 2 MCM-41 及再生前后的 Cu-Al/MCM-41 的 NH_3 -TPD 图拟合所得的酸密度、比表面积和孔容

Table 2 Acid density, surface areas and pore volumes of MCM-41, and Cu-Al/MCM-41 before and after regeneration

Sample	S_{BET} $/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	V_{pore} $/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Number of acidic sites/ $(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$			Total acid content $/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$
			weak	middle	strong	
MCM-41	975	0.88	—	—	—	—
Fresh	604	0.52	0.05	0.32	0.17	0.54
Regeneration	414	0.32	0.04	0.06	0.06	0.16

性中心出现了聚集形成了较大颗粒的金属氧化物, 由此可能导致催化剂的酸量降低和比表面积及孔体积的同时下降.

由以上结果可知, 催化剂的酸性质和结构对 Prins 反应性能影响较大. NH_3 -TPD 表征结果及反应结果表明, 随着 Al 在复合催化剂 Cu-Al/MCM-41 中

图 10 再生前后的 Cu-Al(1:1)/MCM-41 的 NH_3 -TPD 定量拟合谱 (a) 及 UV-vis 谱 (b)Fig.10 NH_3 -TPD quantitatively deconvoluted curves and UV-vis spectra of Cu-Al(1:1)/MCM-41 before and after regeneration

占比增加, 其总酸量尤其是强酸的增加可以提高甲醛转化率, 但当 Al 占比继续增加时, 催化剂中过多的酸位会导致副产物选择性有所增加, 导致目标产物产率下降. Cu-Al(1:1)/MCM-41 催化剂由于具有合适的酸量和酸强度, 在提高甲醛转化率的同时, 又能抑制副产物的生成. 对催化剂进行再生性能评价, UV-vis 及 NH_3 -TPD 表征结果表明再生后的簇状金属氧化物的生成导致催化剂的总酸量, 尤其是中强酸及强酸量明显减少, 进而导致再生后催化剂的活性下降.

3 结论

3.1 在 200 °C, 催化剂质量为 34 mg, 异丁烯比甲醛的摩尔比为 7 的最佳条件下, 反应 4 h 后, 双金属 Cu-Al(1:1)/MCM-41 催化剂的甲醛转化率为 100%, MBO 产率达 98%, 优于负载单一金属催化剂的反应性能.

3.2 催化剂的酸性对 Prins 缩合反应具有较大影响. NH_3 -TPD 结果表明, Cu/Al(1:1)-MCM-41 具有适量的酸量及适宜的酸强度, 进而提高甲醛转

化率, 又能抑制副反应的发生, 从而提高 MBO 的产率.

3.3 Cu-Al(1:1)/MCM-41 催化剂再生 3 次后 MBO 产率降低至 64%. UV-vis 及 NH_3 -TPD 结果表明再生后催化剂中的簇状金属氧化物的增加导致酸量尤其是中强酸和强酸量减少, 进而导致甲醛转化率明显降低和 MBO 产率下降.

参考文献:

- [1] Wu Meng-bing(吴孟兵). Analysis of enterprise measures after forbiddance of MTBE (企业对 MTBE 禁用后的应对措施分析) [J]. *Chem Enterp Manag* (化工管理), 2019, 2(35): 190-191.
- [2] Xu Yun(许昀), XiaYue-tong(夏玥潼). Analysis of comprehensive utilization of isobutene in C4 fraction in the new period(新时期 C4 馏分中异丁烯综合利用分析) [J]. *Ind Catal*(工业催化), 2019, 27(10): 22-28.
- [3] Wang S, Chen X, Tan Y, et al. Highly efficient synthesis of isoprene from methyl tert-butyl ether and formaldehyde over activated carbon supported silicotungstic acid catalysts [J]. *Mol Catal*, 2020, 485: 110840.

- [4] a. Hoelderich W F. Environmentally benign manufacturing of fine and intermediate chemicals [J]. *Catal Today*, 2000, **62**(1): 115–130.
- b. Jiang He-yan(蒋和雁), Cheng Hong-mei(成洪梅), Chen Shi-jia(陈诗佳), *et al.* Efficient asymmetric hydrogenation of α -ketoesters catalyzed by cinchona alkaloid and ionic liquid Co-stabilized Pt nanoparticles (离子液中金鸡纳碱稳定的Pt纳米粒子催化 α -酮酸酯不对称加氢)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2020, **34**(3): 193–200.
- c. Li Di(李迪), Du Min-chen(杜旻辰), Bu Chao(卜超), *et al.* Three-component reactions of propargyl alcohols–secondary amines and CO₂ catalyzed by CuCl₂/ionic liquids(CuCl₂/离子液体催化炔丙醇-仲胺与CO₂的三组分反应)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2019, **33**(6): 542–550.
- [5] Hull A, Golubkov I, Kronberg B, *et al.* An alternative fuel for spark ignition engines [J]. *Int J Eng Res*, 2006, **7**(3): 203–214.
- [6] Kogan S B, Kaliya M, Froumin N. Liquid phase isomerization of isoprenol into prenol in hydrogen environment [J]. *Appl Catal A-Gen*, 2006, **297**(2): 231–236.
- [7] Mack J H, Rapp V H, Broeckelmann M, *et al.* Investigation of biofuels from microorganism metabolism for use as anti-knock additives [J]. *Fuel*, 2014, **117**(B): 939–943.
- [8] George K W, Thompson M G, Kang A, *et al.* Metabolic engineering for the high-yield production of isoprenoid-based C-5 alcohols in E-coli [J]. *Sci Rep*, 2015, **5**(1): 1–12.
- [9] Arundale E, Mikeska L A. The olefin aldehyde condensation-the Prinsreaction[J]. *Chem Rev*, 1952, **51**(3): 505–555.
- [10] Jyothi T M, Kaliya M L, Herskowitz M, *et al.* A comparative study of an MCM-41 anchored quaternary ammonium chloride/SnCl₄ catalyst and its silica gel analogue [J]. *Chem Comm*, 2001, **2001**(11): 992–993.
- [11] Lei Min(雷敏), Zhao Ying-wei(赵应伟), Wu Li(吴丽), *et al.* The prins reaction of alkenes with triformal catalyzed by acidic functional ionic liquids(酸功能化离子液体催化三聚甲醛与烯烃Prins反应) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2013, **27**(2): 107–114.
- [12] GaoTeng(高腾), Song He-yuan(宋河远), Chen Jing(陈静). Supported ionic liquid as novel catalyst for the Prins reaction of olefins and formaldehyde(负载型离子液体催化芳香烯和甲醛的Prins缩合反应) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2016, **30**(3): 199–206.
- [13] Kadgaonkar M D, Laha S C, Pandey R K, *et al.* Cerium-containing MCM-41 materials as selective acylation and alkylation catalysts [J]. *Catal Today*, 2004, **97**(4): 225–231.
- [14] Zhang Z, Wang Y, Lu J, *et al.* Synthesis of 1,3-diols from isobutene and HCHO via prinscondensation-hydrolysis using CeO₂ catalysts: Effects of crystal plane and oxygen vacancy[J]. *Inorganics*, 2017, **5**(4): 1–11.
- [15] Sushkevich V L, Ordonsky V V, Ivanova I I. Isoprene synthesis from formaldehyde and isobutene over Keggin-type heteropolyacids supported on silica [J]. *Catal Sci Technol*, 2016, **6**(16): 6354–6364.
- [16] Dumitriu E, Hulea V, Fechete I, *et al.* Prins condensation of isobutylene and formaldehyde over Fe-silicates of MFI structure[J]. *Appl Catal A-Gen*, 1999, **181**(1): 15–28.
- [17] Yashima T, Katoh Y, Komatsu T. Synthesis of 3-methyl-3-butene-1-ol from isobutene and formaldehyde on FeMCM-22 zeolites [J]. *Stud Surf Sci Catal*, 1999, **125**: 507–514.
- [18] Fei Z, Ai S, Zhou Z, *et al.* Enhanced activity of MCM-48 based tin catalyst for synthesis of 3-methylbut-3-en-1-ol by adjusting the mesochannel environment[J]. *J Ind Eng Chem*, 2014, **20**(6): 4146–4151.
- [19] Vasiliadou E S, Li S, Caratzoulas S, *et al.* Formaldehyde-isobutene Prins condensation over MFI-type zeolites [J]. *Catal Sci Technol*, 2018, **8**(22): 5794–5806.
- [20] Liu Yao(刘瑶), Xu Lu-lu(徐禄禄), Zhang Wei-ping(张维萍). Formaldehyde and isobutene condensation via Prins reaction on HY zeolites treated with NH₃(NH₃处理的HY分子筛催化甲醛异丁烯Prins缩合反应) [J]. *Fine Chem(精细化工)*, 2020, **37**(10): 2069–2075.
- [21] Wang Hai-yong(王海永), Lv Hui(吕慧), Lin Chen(林晨), *et al.* Application of supported alkali catalysts in Prins reaction (负载碱催化剂在Prins反应中的应用) [J]. *J Chem Ind Eng(化工学报)*, 2015, **66**(10): 3911–3918.
- [22] Yang N C, Yang D, Ross C B. The mechanism of the Prins reaction[J]. *J Am Chem Soc*, 1959, **81**(1): 133–136.
- [23] Dumitriu E, Trong On D, Kaliaguine S. Isoprene by Prins condensation over acidic molecular sieves[J]. *J Catal*, 1997, **170**(1): 150–160.
- [24] Bedenko S P, Kozhevnikov A A, Dement'Ev K I, *et al.* The Prins condensation between i-butene and formaldehyde over modified BEA and MFI zeolites in liquid phase[J]. *Catal Comm*, 2020, **138**: 105965.
- [25] Jyothi T M, Kaliya M L, Landau M V. A Lewis acid catalyst anchored on silica grafted with quaternary alkylammonium chloride moieties [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2001, **40**(15): 2881–2884.
- [26] Li Xue-feng(李雪峰), Ji Min(纪敏), Zhu Jian-min(朱建民), *et al.* Synthesis of 3-Methylbut-3-en-1-ol over

- immobilized SnCl₄ catalyst(固载化SnCl₄催化合成3-甲基-3-丁烯-1-醇) [J]. *Petrochem Technol*(石油化工), 2010, **39**(8): 909–912.
- [27] Liu Hai-chao (刘海超), Liu Ji-quan (刘季铨), Guo Qi-wen (郭启文), *et al.* Synthesis of 3-methyl-3-buten-1-ol catalyzed by immobilized ZnCl₂(固载化ZnCl₂催化合成3-甲基-3-丁烯-1-醇) [J]. *J Fuel Chem Tech*(燃料化学学报), 2013, **41**(9): 1146–1152.
- [28] Ji M, Li X, Wang J, *et al.* Grafting SnCl₄ catalyst as a novel solid acid for the synthesis of 3-methylbut-3-en-1-ol [J]. *Catal Today*, 2011, **173**(1): 28–31.
- [29] Mamontov G V, Gorbunova A S, Vyshegorodtseva E V, *et al.* Selective oxidation of CO in the presence of propylene over Ag/MCM-41 catalyst [J]. *Catal Today*, 2019, **333**: 245–250.
- [30] Wang Gai(王改), Yang Dong-hua(杨冬花), Bo Qiong(薄琼), *et al.* Synthesis and characterization of a multichannel porous MCM-41/Y composite zeolites(具有多级孔MCM-41/Y复合分子筛的合成及表征)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2018, **32**(4): 325–333.
- [31] Tang Bo(唐波), Jiang Qi(江琦), He Xi-wen(何锡文), *et al.* Diffuse reflection of multicomponent metals catalyst surface by UV-vis spectroscopy(多组分金属催化剂表面漫反射紫外可见光谱研究) [J]. *Spectrosc Spec Anal*(光谱学与光谱分析), 1999, **19**(1): 99–102.
- [32] Laha S C, Mukherjee P, Sainkar S R, *et al.* Cerium containing MCM-41-type mesoporous materials and their acidic and redox catalytic properties [J]. *J Catal*, 2002, **207**(2): 213–223.
- [33] Zhang W H, Shi J L, Wang L Z, *et al.* Preparation and characterization of ZnO clusters inside mesoporous silica [J]. *Chem Mater*, 2000, **12**(5): 1408–1413.
- [34] Bharathi M, Indira S, Vinoth G, *et al.* Immobilized Ni-Schiff-base metal complex on MCM-41 as a heterogeneous catalyst for the green synthesis of benzimidazole derivatives using glycerol as a solvent [J]. *J Porous Mater*, 2019, **26**(5): 1377–1390.

Preparation of 3-Methyl-3-buten-1-ol from Formaldehyde and Isobutene via Prins Condensation on Bimetal Modified MCM-41

ZHANG Li-ge, XU Lu-lu, ZHANG Wei-ping*

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, School of Chemical Engineering,
Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: 3-Methyl-3-buten-1-ol (MBO) is an important chemical intermediate and is widely used for producing fine chemicals. MBO is synthesized normally by Prins condensation reaction of formaldehyde and isobutene, which can utilize the excessive isobutene efficiently in petrochemical industry. The solid acidic catalyst is considered to be effective for this reaction, of which Lewis acidic catalyst may be more suitable due to the moderate acid strength. In this study, MCM-41 catalysts loaded with different metals were obtained by mechanical mixing method, and their catalytic performances in Prins condensation between formaldehyde and isobutylene were evaluated. Among them the best single metal Cu and Al modification were chosen to prepare the bimetal supported catalyst. The structure and acidity of bimetallic Cu-Al/MCM-41 were systematically characterized by means of XRD, NH₃-TPD, N₂ adsorption and UV-vis spectra. In addition, the Cu/Al molar ratio and the synergistic effect between them were investigated. It is found that the conversion of formaldehyde increases to 100% and MBO yield is up to 98% on Cu-Al(1 : 1)/MCM-41 catalyst, which is higher than the single metal supported catalyst under the optimized reaction temperature of 200 °C, isobutene/formaldehyde molar ratio of 7 and 4 h of reaction. The acidity characterization by NH₃-TPD shows that Cu-Al(1 : 1)/MCM-41 with an appropriate amount of acid sites and a proper acid strength increases the yield of MBO. Moreover, this catalyst has regeneration capability to a certain extent. After three successive regeneration cycles, its BET surface area and pore volume decrease obviously. The aggregation of the active sites may lead to the decrease in the amount of acid sites, especially the middle-strong and strong acid sites, which is the main reason for the catalyst deactivation in Prins reaction.

Key words: Cu-Al/MCM-41; isobutene; formaldehyde; Prins condensation reaction; 3-methyl-3-buten-1-ol