

# 二氧化钛负载磷钨钼杂多酸催化合成 环己酮乙二醇缩酮

杨水金 童文龙 吕宝兰

(湖北师范学院化学与环境工程系, 湖北 黄石 435002)

**摘要:** 采用浸渍法制备了二氧化钛负载磷钨钼杂多酸催化剂  $\text{H}_3\text{PW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ 。该催化剂的适宜制备条件为: 原料  $\text{TiO}_2$  和  $\text{H}_3\text{PW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}$  的质量均为 1.0 g, 水的用量 30 mL, 浸渍时间 12 h, 活化温度 150 °。以  $\text{H}_3\text{PW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$  为催化剂, 对以环己酮与乙二醇为原料合成环己酮乙二醇缩酮的反应条件进行了研究, 较系统地研究了酮醇物质的量比、催化剂用量、反应时间对收率的影响。实验结果表明, 在环己酮与乙二醇的摩尔比为 1.0 : 1.5、催化剂用量占反应物料总质量的 1.0 %、反应时间 0.75 h 的条件下, 环己酮乙二醇缩酮的收率为 87.7 %。

**关键词:** 环己酮乙二醇缩酮; 磷钨钼酸; 二氧化钛; 催化

**中图分类号:** TQ655; TQ426.91

缩酮是化学工业中的重要中间体, 常用于酮的保护, 甚至用作特殊的反应溶剂<sup>[1]</sup>。缩酮有优于母体羰基化合物的花香和果香, 大多数具有特殊香气, 近十多年来, 作为新型香料在日用化工和食品工业中得到广泛的应用。传统的合成缩酮方法是在无机酸催化下合成, 但该方法存在副反应多, 设备腐蚀严重, 产品纯度不高, 后处理中含有大量的酸性废水, 造成环境污染等缺点。因此人们一直在寻找更优良的催化剂来代替硫酸, 已发现  $\text{Fe-ZSM-5}$  分子筛<sup>[2]</sup>,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ <sup>[3]</sup>,  $\text{PVC-FeCl}_3$ <sup>[4]</sup>,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ <sup>[5]</sup> 等固体酸催化剂对缩醛和缩酮的合成具有良好的催化作用。新型环境友好绿色催化剂——杂多酸及其盐类开发研究已日益受到人们的关注<sup>[6-10]</sup>。本文首次采用浸渍法制备了二氧化钛负载磷钨钼杂多酸( $\text{H}_3\text{PW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}$ ) 催化剂, 并系统考察了由此合成环己酮乙二醇缩酮的影响因素。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

环己酮, 乙二醇, 1, 2-丙二醇,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , 浓氨水,

均为分析纯; 磷钨钼酸, 自制; 实验用水, 二次蒸馏水。

粉末衍射分析用 D8 ADVANCE 型 X-射线衍射仪(德国布鲁克公司), 由石墨单色器滤波, 用铜靶  $K_{\alpha}$  辐射, 在管电压 40 kV, 管电流 30 mA 的条件下测定, 扫描范围  $2\theta$  为  $5 \sim 70^\circ$ ; Nicolet 6700 型傅立叶变换红外光谱仪(美国尼高力公司, KBr 液膜法); MERCURY-VX 300 核磁共振波谱仪( $\text{CDCl}_3$  为溶剂, TMS 为内标)。

### 1.2 催化剂 $\text{H}_3\text{PW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ 的制备

**1.2.1  $\text{H}_3\text{PW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}$  的制备** 量取 100 mL 二次蒸馏水置于三颈瓶(500 mL)中, 称取 7.26 g (0.03 mol)  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和 9.9 g (0.03 mol)  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  倒入三颈瓶中, 搅拌加热至沸。取 1.79 g (0.005 mol)  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  搅拌溶解并加热至沸, 30 min 后开始滴加 6 mol/L 盐酸(约 2 mL)至 pH 值为 1, 再加热回流 5 h, 冷却至  $60^\circ\text{C}$  左右后冰浴, 溶液转入分液漏斗中加 30 mL 左右的乙醚充分振荡, 向其中滴加约 30 mL 1 : 1 的硫酸至无油状物析出, 分出下层油状物置于蒸发皿中, 加入 3 ~ 5 滴二次蒸馏水, 1 ~ 2 d 后析出淡黄绿色晶体。对所制得磷钨钼酸用 XRD 和 IR 谱确证。

**1.2.2  $\text{H}_3\text{PW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$  制备的正交实验方案** 称取活性载体  $\text{TiO}_2$  1 g, 加入到分别按  $m(\text{TiO}_2)$   $m(\text{H}_3\text{PW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}) = 1 : 1, 1 : 2, 1 : 4$  称取一定量的磷钨钼酸水溶液中浸渍 12 ~ 36 h。小火蒸干后, 在马

收稿日期: 2006-04-28

基金项目: 湖北省自然科学基金(2005ABA053)

第一作者: 男, 1964 年生, 教授, 博士

E-mail: yangshuijin@163.com

弗炉内活化 3 h。影响催化剂  $\text{H}_3\text{PW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$  制备因素主要有  $\text{TiO}_2$  与  $\text{H}_3\text{PW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}$  的质量比,水的用量,浸渍时间和活化温度,本文采用四因素(A,B,C,D)三水平(1,2,3)的正交实验法  $\text{L}_9(3^4)$ ,考察四因素对  $\text{H}_3\text{PW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$  制备的影响,见表 1。

表 1 正交试验  $\text{L}_9(3^3)$  的因素和水平

Table 1 Factors and levels in the orthogonal experiments

水平	因素 *			
	A	B	C	D
1	1 0.5	20	12	150
2	1 1	30	24	250
3	1 2	40	36	350

\* A:  $m(\text{TiO}_2)/m(\text{H}_3\text{PW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40})$ ; B: 水的用量(mL); C: 浸渍时间(h); D: 活化温度( )

1.2.3 探针反应 以  $\text{H}_3\text{PW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$  催化合成环己酮 1,2-丙二醇缩酮为探针反应,探针反应条件为:  $n(\text{环己酮}):n(1,2\text{-丙二醇})=1:1.4$ ,催化剂用量为反应物料总质量的 1.4%,环己烷 10 mL,反应时间 50 min。在优化条件下,环己酮 1,2-丙二醇缩酮的收率可达 84.0%。

1.3 催化合成环己酮乙二醇缩酮

在 100 mL 三颈瓶中按一定计量比加入环己酮,乙二醇,带水剂和一定量的催化剂,装上温度计、分水器和回流冷凝管,加热回流分水,至几乎无水分出为止。稍冷,放出水层。将有机层合并后用水洗至中性,然后用无水  $\text{MgSO}_4$  干燥,进行蒸馏,先收集前馏分,再收集沸程为 176~182 之间的馏分,即得无色透明具有果香味的液体产品,测定折光率,称量计算收率。

2 结果与讨论

2.1  $\text{H}_3\text{PW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$  制备的最佳实验条件

$\text{H}_3\text{PW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$  制备的正交实验结果列于表 2。

由表 2 可知,四个因素中以活化温度对反应的影响最为明显,其大小顺序为  $D>C>A=B$ 。由位级分析可知,最佳的位级组合是  $\text{A}_2\text{B}_2\text{C}_1\text{D}_1$ 。由此可以得出  $\text{H}_3\text{PW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$  的制备的优化条件为:称取活性载体  $\text{TiO}_2$  1 g,加入到溶解 1.0 g/30 mL 磷钨钼酸水溶液中浸渍 12 h。小火蒸干后,在马弗炉内 150 活化 3 h。

表 2 正交试验  $\text{L}_9(3^3)$  结果与分析

Table 2 Analysis of results of the orthogonal experiments

编号	因素				收率/ %
	A	B	C	D	
1	A1	B1	C1	D1	83.7
2	A1	B2	C2	D2	81.4
3	A1	B3	C3	D3	79.8
4	A2	B1	C2	D3	79.5
5	A2	B2	C3	D1	84.0
6	A2	B3	C1	D2	83.3
7	A3	B1	C3	D2	80.1
8	A3	B2	C1	D3	81.1
9	A3	B3	C2	D1	82.4
$k_1$	244.9	243.3	248.1	250.1	
$k_2$	246.8	246.5	243.3	244.8	
$k_3$	243.6	245.5	243.9	240.4	
$K_1$	81.6	81.1	82.7	83.4	
$K_2$	82.3	82.2	81.1	81.6	
$K_3$	81.2	81.8	81.3	80.1	
$R$	1.1	1.1	1.6	3.3	

$k_1, k_2, k_3$  分别表示因素相同时三者收率之和;  $K_1, K_2, K_3$  分别表示因素相同时三者收率之和的平均值;  $R$  代表极差

2.2  $\text{H}_3\text{PW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$  的表征

红外光谱(图略)检测结果表明:  $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  的 IR 特征吸收峰为  $1401\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{H}_3\text{PW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  的吸收峰位置分别位于 1072, 978, 879, 792, 599,  $518\text{ cm}^{-1}$ , 而催化剂  $\text{H}_3\text{PW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$  的吸收峰分别为 1420, 1072, 978, 885,  $798\text{ cm}^{-1}$ 。在制得的催化剂  $\text{H}_3\text{PW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$  中,具有  $\text{PW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}^{3-}$  阴离子的四个特征吸收峰,且位于  $1401\text{ cm}^{-1}$  处表征  $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$  伸缩振动的吸收峰迁移至  $1420\text{ cm}^{-1}$  处,其强度大为减弱,证明杂多酸离子已被固载,且其固载的杂多酸阴离子仍保持了 Keggin 结构的基本骨架。

图 1 为  $\text{TiO}_2$  和  $\text{H}_3\text{PW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$  的 XRD 谱。由图 1 可知,  $\text{TiO}_2$  呈锐钛矿构型,  $\text{H}_3\text{PW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{H}_3\text{PW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$  均在  $9\sim 11^\circ, 15\sim 23^\circ, 26\sim 30^\circ, 35\sim 38^\circ$  四个范围内有较强的衍射峰,这表明化合物皆具有 Keggin 结构的骨架特征。

2.3 酮醇量比对收率的影响

从化学平衡的角度考虑,增大任何一种反应物的量都有利于提高另一种反应物转化率,但实验表

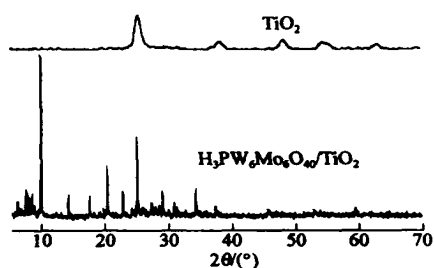
图1  $\text{TiO}_2$  和  $\text{H}_3\text{PW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$  的 XRD 谱

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of  $\text{TiO}_2$   
and  $\text{H}_3\text{PW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$

明环己酮在水中的溶解度较乙二醇小,洗涤时难以除去,而且环己酮沸点较产品稍低,蒸馏时难以分开,造成后处理困难,所以实验中采用乙二醇稍过量,但乙二醇过量太多会造成乙二醇的浪费及加重后处理工序。本实验固定环己酮为 0.2 mol,催化剂用量为反应物料总质量的 0.8%,加入 8 mL 环己烷作带水剂,改变乙二醇的用量,控制回流温度 103 ~ 131 反应 1.0 h。考察不同原料量比对产品收率的影响,结果见表 3。

表3 环己酮与乙二醇摩尔比对收率的影响

Table 3 Effect of varying molar ratio of cyclohexanone to glycol on the yield

$n(\text{环己酮})$ $n(\text{乙二醇})$	收率/ %	$n(\text{环己酮})$ $n(\text{乙二醇})$	收率/ %
1 1.3	78.5	1 1.6	82.7
1 1.4	79.2	1 1.7	80.3
1 1.5	84.9		

由表 3 可见,增加乙二醇的用量有利于提高收率,当环己酮与乙二醇摩尔比为 1 1.5 时,收率达到最大,再增加乙二醇的量,则收率反而下降。因此选择适宜环己酮与乙二醇摩尔比为 1 1.5。

## 2.4 催化剂的用量对收率的影响

催化剂用量是指催化剂质量与反应总质量的分。由已确定的适宜  $n(\text{环己酮}) : n(\text{乙二醇}) = 1 : 1.5$ ,加入 8 mL 环己烷作带水剂,通过改变催化剂用量,控制回流温度反应 1.0 h。考察不同催化剂用量对产品收率的影响,结果见表 4。

由表 4 可见,在此反应条件下,催化剂用量占反应物料总质量的 1.0% 时,产品收率最高。催化剂用量是影响反应的重要因素。催化剂用量较小时,收率较低,随着催化剂用量的增加,收率得以提高,

但催化剂用量超过一定值,收率反而下降,因为催化剂不但能催化缩合反应,也能催化其逆反应,故反应达到最大收率时,再增加催化剂的用量,则逆反应加快,不利于缩合反应,同时过量的催化剂,导致副反应加剧,造成缩酮的收率降低。故本实验取催化剂的用量为 1.0%。

表4 催化剂用量对收率的影响

Table 4 Effect of varying catalyst dosage on the yield

催化剂用量 w/ %	收率/ %	催化剂用量 w/ %	收率/ %
0.6	83.5	1.0	85.6
0.8	84.9	1.2	82.4

## 2.5 反应时间对收率的影响

在已确定的适宜环己酮与乙二醇量比,适宜催化剂用量条件下,加入 8 mL 环己烷作带水剂,控制一定的回流温度进行不同反应时间实验,其结果见表 5。

表5 反应时间对收率的影响

Table 5 Effect of varying reaction time on the yield

反应时间/ h	收率/ %	反应时间/ h	收率/ %
0.50	79.9	1.00	85.6
0.75	87.7	1.25	82.0

从表 5 数据及反应分水情况可知,反应进行到 0.75 h 时,反应基本完成。这时反应中催化剂表面路易斯酸点与醇羟基路易斯碱亲电反应渐渐成为主导反应,醇脱水速度加快,催化剂选择性降低,体系的色泽也逐渐加深,副反应增多。综合考虑能耗与收率,本实验选择以反应时间 0.75 h 为宜。

## 2.6 催化剂重复使用性能

反应在最佳条件下进行。为了考察催化剂的重复使用效果,待第一次反应结束后,将反应装置转为蒸馏装置,在减压条件下蒸出液态反应物,再加入同样醇量比反应物,按上述方法继续反应。结果见表 6。

由表 6 可知,催化剂经再生后使用 5 次,对收率影响不大,所以催化剂经再生可重复使用。使用  $\text{H}_3\text{PW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$  催化合成环己酮乙二醇缩酮不仅具有催化剂用量少,活性高等特点,且其重复使用性能较好,从而克服了其价格高的缺点。但从收率看,催化剂活性有所下降,如何提高恢复催化剂的活性以保证产品收率,尚需进行深入研究。

表 6 催化剂重复使用对收率的影响

Table 6 Effect of repeatedly using regenerated catalyst on the yield

催化剂重复 使用次数	收率/ %	催化剂重复 使用次数	收率/ %
1	87.7	4	85.8
2	87.1	5	85.5
3	86.2		

## 2.7 催化剂 $\text{H}_3\text{PW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ 与其他催化剂的催化活性比较

表 7 列出了改性 HZSM-5 分子筛<sup>[11]</sup>,  $\text{Fe-ZSM-5}$  分子筛<sup>[2]</sup>以及  $\text{H}_3\text{PW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$  催化合成环己酮乙二醇缩酮的实验结果。

由表 7 可知  $\text{H}_3\text{PW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$  催化剂催化合成环己酮乙二醇缩酮所需的反应时间短, 其催化活性明显高于改性 HZSM-5 分子筛和  $\text{Fe-ZSM-5}$  分子筛。这是因为杂多酸的催化作用可扩展到杂多酸根笼形结构的内部, 降低反应的活化能, 反应可在较温和的条件下进行, 反应时间也会大大缩短, 从而显

示了极好的催化活性。

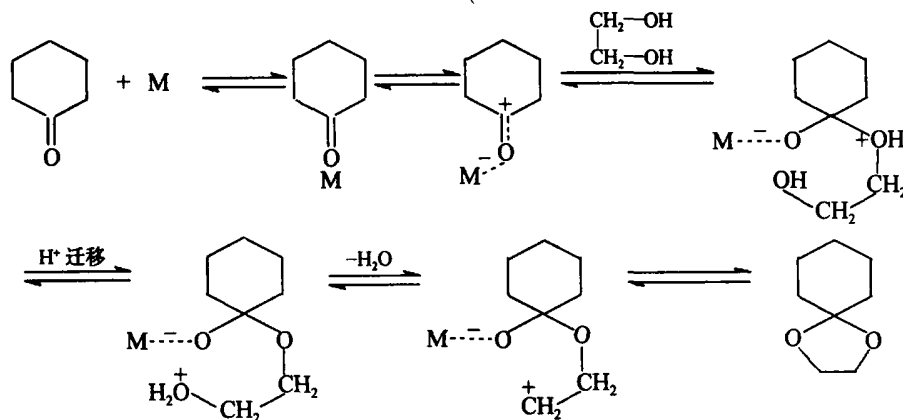
表 7 不同催化剂催化活性比较

Table 7 Catalytic activity data for  $\text{H}_3\text{PW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ , HZSM-5 and  $\text{Fe-ZSM-5}$  molecular sieve

催化剂	酮醇 量比	反应时 间/ min	收率/ %
$\text{H}_3\text{PW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$	1 1.5	45	87.7
改性 HZSM-5 分子筛	1 1.1	100	67.8
$\text{Fe-ZSM-5}$ 分子筛(微波常压法)	1 1.4	85	67.2
$\text{Fe-ZSM-5}$ 分子筛(传统加热法)	1 1.4	450	62.6

## 2.8 催化机理

$\text{H}_3\text{PW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$  催化合成环己酮乙二醇缩酮的反应机理可能是按下述过程进行的。首先是  $\text{H}^+$  进攻羰基形成碳正离子, 进而受亲核试剂(乙二醇)进攻, 生成半缩酮, 半缩酮在  $\text{H}^+$  的催化下生成环己酮乙二醇缩酮。此外, 也可能是由于杂多阴离子  $\text{PW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}^{3-}$  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。具体过程可表示如下:



## 2.9 产品分析鉴定

按本法制得环己酮乙二醇缩酮产品的折光率  $n_D^{20}$  为 1.4579, 与文献值<sup>[12]</sup> ( $n_D^{20}$  为 1.4583) 基本相符, 产品为无色透明液体, 有果香味。样品的红外光谱图和  $^1\text{H-NMR}$  谱分别见图 2 和图 3。

由图 2 的红外光谱图分析可知该化合物具有  $-\text{CH}_2-$  的吸收峰 ( $2937\text{ cm}^{-1}$ ,  $2864\text{ cm}^{-1}$ ) 和  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  吸收峰 ( $1163\text{ cm}^{-1}$ ,  $1103\text{ cm}^{-1}$ ), 并未出现  $-\text{OH}$  和  $\text{C}=\text{O}$  的吸收峰。图 3 示出样品的  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) ( $\delta$ : 3.91 (4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 1.40 ~ 1.58 (10H,  $-(\text{CH}_2)_5-$ )。由 IR 和  $^1\text{H-NMR}$  数据可确认产物为环己酮乙二醇缩酮的结构。

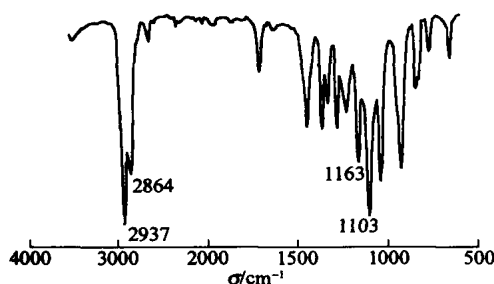
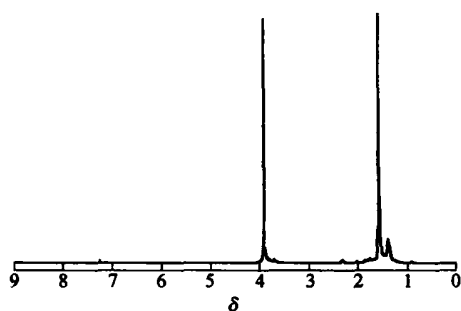


图 2 样品的红外光谱图

Fig. 2 Infrared spectrum of sample

## 3 结论

(1) 制备催化剂  $\text{H}_3\text{PW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$  的适宜条

图3 样品的<sup>1</sup>H NMR谱Fig. 3 <sup>1</sup>H NMR spectrum of sample

件为:原料  $\text{TiO}_2$  和  $\text{H}_3\text{PW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}$  的质量均为 1.0 g,水的用量 30 mL,浸渍时间 12 h,活化温度 150 °。

(2) 以  $\text{H}_3\text{PW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$  为催化剂合成环己酮乙二醇缩酮的适宜条件为: $n$ (环己酮) $n$ (乙二醇) = 1 1.5,催化剂用量为反应物料总质量的 1.0%,环己烷为带水剂,反应时间 0.75 h。上述条件下,环己酮乙二醇缩酮的收率为 87.7%。 $\text{H}_3\text{PW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$  催化剂对合成环己酮乙二醇缩酮具有催化活性高、工艺流程简单、催化剂用量少、反应时间短等优点,具有良好的应用前景。

## 参 考 文 献

- [1] 李述文,范如霖.实用有机化学手册[M].上海:上海科技出版社,1981:319.  
[2] 李耀先,刘在群,徐文国,等.微波常压合成缩醛(酮)

[J].吉林大学学报,1996(3):72-74.

- [3] 李叶芝,黄化民,金辉,等.硫酸铁催化环己酮的缩合反应和缩醛(酮)反应[J].吉林大学学报,1989(2):113-116.  
[4] 俞善信,陈春林.高分子催化剂聚氯乙烯-三氯化铁催化合成缩醛(酮)[J].离子交换与吸附,1992,8(5):447-450.  
[5] 杨水金,白爱民,余协卿,等.固体超强酸催化剂  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-WO}_3$  的制备及其催化性能研究[J].有机化学,2004,24(10):1262-1266.  
[6] Mizuno N, Misono M. Heterogeneous catalysis [J]. Chem Rev, 1998, 98: 199-217.  
[7] 王恩波,胡长文,许林.多酸化学导论[M].北京:化学工业出版社,1998:48.  
[8] Yang S J, Chen L C, Sun J T. Catalytic synthesis of butyric esters with  $\text{TiSiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$  [J]. Rare Metals, 2003, 22(1): 75-77.  
[9] 杨水金,梁永光,孙聚堂.环境友好催化剂  $\text{TiSiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$  的制备及其催化性能研究[J].有机化学,2003,23(11):1294-1298.  
[10] Kozhevnikov I V. Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions[J]. Chem Rev, 1998, 98: 171-198.  
[11] 梁娅,魏荣宝,屠图,等.改性 HZSM-5 分子筛催化缩醛(酮)反应的研究[J].南开大学学报,1993,(4):38-43.  
[12] 王存德,杨新华,钱文元.固体超强酸催化合成缩醛(酮)[J].精细化工,1992,9(3):4-7.

## Catalytic synthesis of cyclohexanone ethylene ketal with $\text{H}_3\text{PW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$

YANG Shui-jin TONG Wen-long LV Bao-lan

(Department of Chemistry and Environmental Engineering, Hubei Normal University, Huangshi 435002, China)

**Abstract:** A new environmentally friendly catalyst,  $\text{H}_3\text{PW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$  has been prepared. The optimum conditions have been found to be: masses of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{H}_3\text{PW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}$  of 1.0 g, volume of water 30 mL, a soaking time of 12 h, and activation temperature of 150 °.  $\text{H}_3\text{PW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$  was used as the catalyst in the synthesis of cyclohexanone ethylene ketal. The effects of varying the  $n$ (cyclohexanone) $n$ (glycol) ratio, catalyst dosage and reaction time on the yield were investigated. The optimal conditions were found to be:  $n$ (cyclohexanone) $n$ (glycol) = 1 1.5; mass fraction of catalyst to reactants, 1.0%; reaction time, 0.75 h and dried cyclohexane, 8 mL. Under these conditions, the yield of cyclohexanone ethylene ketal was 87.7%.

**Key words:** cyclohexanone ethylene ketal;  $\text{H}_3\text{PW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}$ ;  $\text{TiO}_2$ ; catalysis