

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710131876.X

[51] Int. Cl.

B01J 27/188 (2006.01)

B01J 21/18 (2006.01)

C07D 317/30 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 4 月 9 日

[11] 公开号 CN 101157047A

[22] 申请日 2007.9.20

[21] 申请号 200710131876.X

[71] 申请人 南京化工职业技术学院

地址 210048 江苏省南京市大厂区葛关路 625
号

[72] 发明人 于清跃 许 宁 徐建良 卞进发

[74] 专利代理机构 南京纵横知识产权代理有限公司

代理人 董建林 严志平

权利要求书 2 页 说明书 7 页

[54] 发明名称

一种合成苹果酯固体酸催化剂及其制备方法
与应用

[57] 摘要

本发明涉及一种合成苹果酯固体酸催化剂的制备与应用，其制备方法是将活性炭原粉与 0.1 ~ 10mol • L⁻¹ 硝酸水溶液混合，室温下搅拌、过滤并洗涤至中性后干燥；将表面活性剂与经硝酸处理过的活性炭混合在水溶液中温控回流，干燥备用；将磷钨杂多酸与低级脂肪醇混合，在密闭条件下搅拌，加入表面活性剂处理过的备用活性炭，连续搅拌，混合均匀；在搅拌状态下，将上述溶液加热，直至低级脂肪醇利用余热被蒸干；将形成的固状物干燥，并 N₂ 保护焙烧得到催化剂。将本发明的催化剂用于乙酰乙酸乙酯和乙二醇的液相酯化反应，具有反应温度低、转化率高的特点；同时本发明的催化剂较好的解决了负载型杂多酸催化剂活性组分易溶脱的问题。

1、一种合成苹果酯的固体酸催化剂，其组成表示方式为 m%PW/AC-ABS，式中：PW 为磷钨杂多酸，m% 表示 PW 在固体催化剂中的质量百分数，其范围为 0~100%，AC-ABS 表示经烷基类表面活性剂处理过的活性炭。

2、根据权利要求 1 所述的一种合成苹果酯的固体酸催化剂，其特征在于其中所述的 m% 的取值范围为 10~60%。

3、权利要求 1 所述的一种合成苹果酯的固体酸催化剂的制备方法，其特征在于其具体步骤如下：

a、将活性炭原粉用 $0.1\sim10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸水溶液按 1g: (5~60) mL 混合，在室温下搅拌 1~20h，再过滤并洗涤至中性，在 80~200℃ 干燥 1~12h；

b、将烷基类表面活性剂与经硝酸处理过的活性炭按质量比 1: (500~1000)，在 10~200℃ 水溶液中经过 10~100h 回流，在 60~220℃ 干燥 5~24h 备用；

c、将磷钨杂多酸与低级脂肪醇按质量与体积比为 1g: (1~30)mL 混合，在密闭条件下，搅拌 1~10 小时；加入烷基类表面活性剂处理过的备用活性炭，使得其中磷钨杂多酸与经烷基类表面活性剂处理过的活性炭的质量比为 1: (0~200)，连续搅拌 1~20 小时，混合均匀；在搅拌状态下，将上述溶液加热到 40~100℃，直至低级脂肪醇利用余热被蒸干；

d、将形成的固状物在 80~200℃ 干燥 1~12h，在 N_2 保护 60~580℃ 培烧温度下得到催化剂。

4、根据权利要求 3 所述的一种合成苹果酯的固体酸催化剂的制备方法，其特征在于在其中所述的步骤 a 中，所述的硝酸水溶液的浓度为 $0.5\sim5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，所述的活性炭与硝酸水溶液的比例为 1g: (10~30)mL，所述的室温下搅拌时间为 6~12h，干燥温度为 90~120℃，干燥时间为 6~10h。

5、根据权利要求 3 所述的一种合成苹果酯的固体酸催化剂的制备方法，其特征在于在其中所述的步骤 b 中，水溶液回流温度和时间为 80~120℃ 和 30~50h，干燥温度和时间为 80~120℃ 和 10~12h。

6、根据权利要求 3 所述的一种合成苹果酯的固体酸催化剂的制备方法，其特征在于在其中所述的步骤 c 中，所述的低级脂肪醇为乙醇、丙醇、丁醇或乙二醇中的一种；所述的磷钨杂多酸与低级脂肪醇的质量与体积比为 1g: (10~20)mL，所述的搅拌时间为 6~8 h，磷钨杂多酸与经烷基类表面活性剂处理过的活性炭的质量比为 1: (80~120)，搅拌时间为 10~12h，溶液加热温度为 80~100 °C。

7、根据权利要求 6 所述的一种合成苹果脂的固体酸催化剂的制备方法，其特征在于所述的低级脂肪醇为乙醇。

8、根据权利要求 3 所述的一种合成苹果酯的固体酸催化剂的制备方法，其特征在于在其中所述的步骤 d 中，干燥温度和时间分别为 80~120 °C 和 8~12h，N₂ 保护焙烧温度为 180~400 °C。

9、权利要求 1 所述的一种合成苹果酯的固体酸催化剂在合成苹果酯中的应用，其特征在于包括以下步骤：将 0.1~0.7g 催化剂，20ml 溶剂，原料乙酰乙酸乙酯和乙二醇按照 1: 1.5 比例加入反应器，催化剂和原料的比例为 1: 1000，温度恒定在 80 °C，反应时间 30 分钟。

10、根据权利要求 9 所述的一种合成苹果酯的固体酸催化剂在合成苹果酯中的应用，其特征在于所述的催化剂的颗粒大于 200 目；所述的溶剂为环烷烃。

一种合成苹果酯固体酸催化剂及其制备方法与应用

技术领域

本发明涉及一种催化剂的制备方法和应用，尤其是涉及一种负载型磷钨杂多酸催化剂的制备方法和该催化剂在乙酰乙酸乙酯与乙二醇合成苹果酯中的应用。

背景技术

苹果酯(2-甲基-1,3-二氧环戊烷-2-乙酸乙酯)是无色透明液体，是一种具有新鲜苹果香味的日用香精原料，无毒性、无刺激性，高效、易配伍，主要用于制备花香型和苹果香型香精，用于生产洗涤剂、香波和盥洗用品等。目前工业上苹果酯的主要来源有两种，一是从生物质中提取；二是化学合成法。化学合成法中，其传统的合成方法是在硫酸的催化作用下，由乙酰乙酸乙酯和乙二醇缩合而成。浓硫酸在反应中显示出较高活性，但是，同时副反应产生大量副产物而降低了产品酯的质量。另外，液体酸催化剂对设备腐蚀严重，同时催化剂必须经大量水冲洗才能除去，增加了废水排放量和相应的废水处理费用。因此从经济、生产的安全性和环境的角度出发，开发出环保和可重复利用的催化剂受到学术研究人员和企业工程技术人员的关注。

活性炭作为林产化工产品，因易得、价廉而引起人们的兴趣，在氧化、还原、脱硫等各类催化反应中普遍采用。Heesoo K (Pil K, Kwan-Young L [J]. Catal Today, 2006, 111: 361–365) 用它作为催化剂以及催化剂载体；Celzard J F (Mare^che. [J] Fuel, 2006, 85: 957–966) 则将其用作气体储存材料，而活性炭用表面活性剂处理并负载杂多酸作催化剂用于苹果酯的合成则未见报道。

罗玉梅（杨水金. 磷钨酸催化合成苹果酯[J]. 化学与生物工程, 2004, 21(2):22-23）、张敏（袁先. 活性炭负载磷钨酸催化合成苹果酯[J]. 化学试剂, 2002, 24(2):115-116）以及 M J Climent (A Corma, A Velty, M Susartey[J]. Catal 2000, 196: 345–351) 等对杂多酸催化合成苹果酯侧重介绍合成工艺过程，但是没有提到解决活性组分流失的方法。因为随着催化剂的不断使用，杂多酸会不断地流失，专利 CN1583253 为了解决负载型活性组分杂多阴离子流失难题，

将杂多酸制备成杂多酸盐，以提高催化剂的寿命，但是其催化活性不够。

发明内容

为了克服上述现有技术存在的问题，本发明的目的在于提出了一种经表面活性剂处理而得到的固体酸催化剂，使之解决催化剂活性相对与液体催化剂不高的问题。

本发明的另一目的是提供一种解决负载型催化剂活性组分易溶脱而形成的催化剂寿命短的问题的固体酸催化剂。

为实现上述发明目的，本发明是通过以下的技术方案来实现的：

一种合成苹果脂的固体酸催化剂，其组成表示方式为 m%PW/AC-ABS，式中：PW 为磷钨杂多酸 ($H_3PW_{12}O_{40}$)，m% 表示 PW 在固体催化剂中的质量百分数，其范围为 0~100%，AC-ABS 表示经烷基类表面活性剂处理过的活性炭。

前述的一种合成苹果酯的固体酸催化剂，其特征在于其中所述的 m% 的取值范围为 10~60%。

制备前述的一种合成苹果酯的固体酸催化剂的制备方法，该固体酸催化剂采用的是过量浸滞的方法进行制备，其特征在于其具体步骤如下：

- a、将活性炭原粉用 $0.1\sim10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸水溶液按 1g: (5~60) mL 混合，室温下搅拌 1~20h，再过滤并洗涤至中性，在 $80\sim200^\circ\text{C}$ 干燥 1~12h；
- b、将烷基类表面活性剂与经硝酸处理过的活性炭按质量比 1: (500~1000)，在 $10\sim200^\circ\text{C}$ 水溶液中经过 10~100h 回流，在 $60\sim220^\circ\text{C}$ 干燥 5~24h 备用；
- c、将磷钨杂多酸与低级脂肪醇按质量与体积比为 1g: (1~30)mL 混合，在密闭条件下，搅拌 1~10 小时；加入烷基类表面活性剂处理过的备用活性炭，使得其中磷钨杂多酸与经烷基类表面活性剂处理过的活性炭的质量比为 1: (0~200)，连续搅拌 1~20 小时，混合均匀；在搅拌状态下，将上述溶液加热到 $40\sim100^\circ\text{C}$ ，直至低级脂肪醇利用余热被蒸干；
- d、将形成的固状物在 $80\sim200^\circ\text{C}$ 干燥 1~12h，在 N_2 保护 $60\sim580^\circ\text{C}$ 焙烧温度下得到催化剂。

前述的一种合成苹果酯的固体酸催化剂的制备方法，其特征在于在其中所

述的步骤 a 中，所述的硝酸水溶液的浓度为 $0.5\sim 5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，所述的活性炭与硝酸水溶液的比例为 1g: (10~30)mL，所述的室温下搅拌时间为 6~12h，干燥温度为 90~120℃，干燥时间为 6~10h。

前述的一种合成苹果酯的固体酸催化剂的制备方法，其特征在于在其中所述的步骤 b 中，水溶液回流温度和时间分别为 80~120℃ 和 30~50h，干燥温度和时间分别为 80~120℃ 和 10~12h。

前述的一种合成苹果酯的固体酸催化剂的制备方法，其特征在于在其中所述的步骤 c 中，所述的低级脂肪醇为乙醇、丙醇、丁醇或乙二醇中的一种；所述的磷钨杂多酸与低级脂肪醇的质量与体积比为 1g: (10~20)mL，所述的搅拌时间为 6~8 h，磷钨杂多酸与经烷基类表面活性剂处理过的活性炭的质量比为 1: (80~120)，搅拌时间为 10~12h，溶液加热温度为 80~100℃。

前述的一种合成苹果脂的固体酸催化剂的制备方法，其特征在于所述的低级脂肪醇为乙醇。

前述的一种合成苹果酯的固体酸催化剂的制备方法，其特征在于在其中所述的步骤 d 中，干燥温度和时间分别为 80~120℃ 和 8~12h， N_2 保护焙烧温度为 180~400℃。

前述的一种合成苹果酯的固体酸催化剂在合成苹果酯中的应用，其特征在于包括以下步骤：将 0.1~0.7g 催化剂，20ml 溶剂，原料乙酰乙酸乙酯和乙二醇按照 1: 1.5 比例加入反应器，催化剂和原料的比例为 1: 1000，温度恒定在 80℃，反应时间 30 分钟。

前述的一种合成苹果酯的固体酸催化剂在合成苹果酯中的应用，其特征在于所述的催化剂的颗粒大于 200 目；所述的溶剂为环烷烃，优选环己烷。

本发明的有益效果是：采用本发明所提供的技术路线制备的 PW/AC 固体酸催化剂，在乙酰乙酸乙酯与乙二醇缩合反应中表现出较高的催化活性(>95%)，尤其突出的是本发明催化剂具有良好的重复使用性，未表面活性处理制备的催化剂在使用三次后活性降到 70% 以下，而表面活性处理后的催化剂在使用 6 次后活性仍然维持在 80% 以上，催化剂活性没有显著降低。

具体实施方式

以下实施例对本发明将予以进行说明，但不因此对本发明的范围有所限制。

本发明方法制得的催化剂适用于环烷烃作溶剂。苹果酯合成为了有效抑制副反应的发生，尤其适合以环己烷为溶剂。

乙酰乙酸乙酯与乙二醇缩合制备苹果酯反应是在带有磁力搅拌器和回流冷凝管的自制玻璃夹套反应器中进行，反应溶剂为环己烷，催化剂颗粒大于 200 目。将 0.1-0.7g 催化剂，20ml 溶剂，原料乙酰乙酸乙酯和乙二醇按照 1: 1.5 比例加入反应器，催化剂和原料的比例为 1: 1000，温度恒定在 80℃，反应时间 30 分钟。产物通过注射器从反应器中取出，离心分离出催化剂后用 SP-6890 气相色谱仪分析，色谱柱为 PEG-20M 毛细管柱（0.25 mm×30 m），柱温 100~200℃（100℃恒温 8min 后，以 20℃/min 速度上升到 200℃，并保持 10min），氢火焰离子化检测器检测，用面积归一法定量，计算乙酰乙酸乙酯的转化率。

实施例 1

10%PW/AC-ABS 催化剂的制备及催化性能

制备方法：将 10g 活性炭原粉与 100mL 的 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸水溶液混合，室温下搅拌 10h 后，过滤并蒸馏水洗涤至中性，在 110℃下干燥 12h；将自制烷基类表面活性剂 0.0125g 与硝酸处理过的活性炭在 120℃水溶液中回流 10h，过滤后在 120℃保护下干燥 12h 备用；将 1.11g $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 溶于 25mL 乙醇，密闭磁力搅拌 6 小时，加入经表面活性剂处理过的备用活性炭，连续搅拌 10h；在搅拌状态下，将上述混合溶液加热到 85℃，直至乙醇利用余热被蒸干；形成的固状物在 120℃干燥 12h，在 N_2 保护下 320℃焙烧得到催化剂。

称取 0.6g 固体催化剂应用于乙酰乙酸乙酯与乙二醇的缩合反应，结果见表 1。

实施例 2

20%PW/AC-ABS 催化剂的制备及催化性能

制备方法与实施例 1 一致，区别是加入 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 量为 2.5g。

称取 0.6g 固体催化剂应用于乙酰乙酸乙酯与乙二醇的缩合反应，结果见表 1。

实施例 3

30%PW/AC-ABS 催化剂的制备及催化性能

制备方法与实施例 1 一致，区别是加入 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 量为 4.29g。

称取 0.6g 固体催化剂应用于乙酰乙酸乙酯与乙二醇的缩合反应,结果见表1。

实施例 4

40%PW/AC-ABS 催化剂的制备及催化性能

制备方法与实施例 1 一致, 区别是加入 $H_3PW_{12}O_{40}$ 量为 6.67g。

称取 0.6g 固体催化剂应用于乙酰乙酸乙酯与乙二醇的缩合反应,结果见表1。

实施例 5

50%PW/AC-ABS 催化剂的制备及催化性能

制备方法与实施例 1 一致, 区别是加入 $H_3PW_{12}O_{40}$ 量为 10.00g。

称取 0.6g 固体催化剂应用于乙酰乙酸乙酯与乙二醇的缩合反应,结果见表1。

实施例 6

60%PW/AC-ABS 催化剂的制备及催化性能

制备方法与实施例 1 一致, 区别是加入 $H_3PW_{12}O_{40}$ 量为 15.00g。

称取 0.6g 固体催化剂应用于乙酰乙酸乙酯与乙二醇的缩合反应,结果见表1。

对比例 1

10%PW/C 催化剂的制备及催化性能

制备方法与实施例 1 一致, 区别是活性炭不进行表面活性剂处理。

称取 0.6g 固体催化剂应用于乙酰乙酸乙酯与乙二醇的缩合反应,结果见表1。

对比例 2

20%PW/C 催化剂的制备及催化性能

制备方法与实施例 2 一致, 区别是活性炭不进行表面活性剂处理。

称取 0.6g 固体催化剂应用于乙酰乙酸乙酯与乙二醇的缩合反应,结果见表1。

对比例 3

30%PW/C 催化剂的制备及催化性能

制备方法与实施例 3 一致, 区别是活性炭不进行表面活性剂处理。

称取 0.6g 固体催化剂应用于乙酰乙酸乙酯与乙二醇的缩合反应,结果见表1。

对比例 4

40%PW/C 催化剂的制备及催化性能

制备方法与实施例 4 一致, 区别是活性炭不进行表面活性剂处理。

称取 0.6g 固体催化剂应用于乙酰乙酸乙酯与乙二醇的缩合反应, 结果见表 1。

对比例 5

50%PW/C 催化剂的制备及催化性能

制备方法与实施例 5 一致, 区别是活性炭不进行表面活性剂处理。

称取 0.6g 固体催化剂应用于乙酰乙酸乙酯与乙二醇的缩合反应, 结果见表 1。

对比例 6

60%PW/C 催化剂的制备及催化性能

制备方法与实施例 6 一致, 区别是活性炭不进行表面活性剂处理。

称取 0.6g 固体催化剂应用于乙酰乙酸乙酯与乙二醇的缩合反应, 结果见表 1。

表 1

实施例	催化剂	乙酰乙酸乙酯转化率/摩尔%	苹果酯收率/摩尔%
实施例 1	10%PW/AC-ABS	46.3	43.9
实施例 2	20%PW/AC-ABS	80.6	77.4
实施例 3	30%PW/AC-ABS	99.4	95.4
实施例 4	40%PW/AC-ABS	92.8	89.1
实施例 5	50%PW/AC-ABS	81.2	76.3
实施例 6	60%PW/AC-ABS	76.5	71.9
对比例 1	10%PW/C	28.8	27.1
对比例 2	20%PW/C	71.9	67.6
对比例 3	30%PW/C	92.1	87.5
对比例 4	40%PW/C	90.5	86.0
对比例 5	50%PW/C	68.1	65.4
对比例 6	60%PW/C	66.9	63.6

表 1 数据给出了不同负载量磷钨杂多酸催化剂的活性比较, 以及经表面活性剂处理后的不同负载量磷钨杂多酸催化剂与未经表面活性剂处理的不同负载量磷钨杂多酸催化剂活性的比较, 比较结果显示: 负载质量分数为 30%时, 催化剂活性最高。

实施例 7

本实施例对 30%PW/AC-ABS 和 30%PW/C 催化剂的稳定性进行比较。

反应与分析条件与实施例 3 完全相同。区别在于每次反应结束，催化剂经过离心分离后直接加入下一反应体系，催化剂不做任何处理。结果见表 2。

表 2

催化剂	30%PW/AC-ABS						30%PW/C					
反应次数	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
苹果酯收率/%	95.4	93.9	92.5	91.2	90.3	88.7	87.5	76.1	66.9	62.8	60.1	56.9

表 2 数据给出了磷钨杂多酸负载量为 30%时，表面活性剂处理与未表面活性剂处理的催化剂的活性比较。由表中数据可知催化剂重复使用 6 次后，30%PW/C 对应的苹果酯收率从 87.5%降到 56.9%，说明随着催化剂的使用活性组分 PW 不断从活性炭载体上流失，导致催化剂活性降低，说明这种催化剂的稳定性较差。而 30%PW/AC-ABS 使用 6 次后，苹果酯的收率仍然达到 88.7%。考虑到每次反应后催化剂转移时的损失，催化剂的活性几乎没有下降，说明表面活性剂的存在有效地降低了 PW 流失，增强了催化剂的稳定性。该结果表明这种催化剂的制备方法较好地解决了负载型磷钨杂多酸催化剂活性组分易于从载体上溶脱的问题，具有工业应用前景。

上述实施例不以任何形式限制本发明，凡采取等同替换或等效变换的方式所获得的技术方案，均落在本发明的保护范围内。