



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 116239472 B

(45) 授权公告日 2024. 04. 26

(21) 申请号 202211464383.9

(22) 申请日 2022.11.22

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 116239472 A

(43) 申请公布日 2023.06.09

(73) 专利权人 中国科学院青岛生物能源与过程
研究所

地址 266101 山东省青岛市崂山区松岭路
189号

(72) 发明人 徐国强 李孝科 孙孟清 刘秀云
蒋士峰

(74) 专利代理机构 北京元本知识产权代理事务
所(普通合伙) 11308

专利代理师 徐苹

(51) Int.Cl.

C07C 67/343 (2006.01)

C07C 69/675 (2006.01)

B01J 23/10 (2006.01)

B01J 23/75 (2006.01)

B01J 23/755 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 107501091 A,2017.12.22

WO 2022/165662 A1,2022.08.11

CN 112387268 A,2021.02.23

CN 114805021 A,2022.07.29

Rüdiger Dede et al..Synthesis of 4-
alkoxycarbonyl-butenolides by uncatalyzed
one-pot cyclization of 1,3-bis(silyloxy)
alk-1-enes with oxalyl
chloride.Tetrahedron.2007,第63卷(第51期),
12547-12561.

审查员 贾祥玲

权利要求书2页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

由乙醛和乙酸甲酯制备3-羟基丁酸甲酯的
方法及该方法中采用的催化剂

(57) 摘要

本发明公开了一种3-羟基丁酸甲酯的制备
方法,其包括以下步骤:在固体酸碱催化剂的存
在下使反应原料乙醛或三聚乙醛、乙酸甲酯和反
应溶剂在反应器中通过可控偶联反应一步合成
3-羟基丁酸甲酯。根据本发明的方法通过制备固
体酸碱催化剂,使乙酸甲酯和乙醛进行可控偶联
反应合成3-羟基丁酸甲酯。本发明所述的固体酸
碱催化剂在反应体系中性质稳定,可循环使用,
能够降低生产成本。所述制备工艺方法操作简
便,目标产物选择性较高,反应原料丰富易得,同
时可以降低碳排放,是一条可持续的绿色合成路
线。

1. 一种3-羟基丁酸甲酯的制备方法,其包括以下步骤:

在固体酸碱催化剂的存在下使反应原料乙醛或三聚乙醛、乙酸甲酯和反应溶剂在反应器中通过可控偶联反应一步合成3-羟基丁酸甲酯;

所述反应溶剂选自甲醇、1,4- 二氧六环、四氢呋喃和三氯甲烷中的一种;

原料乙酸甲酯和乙醛或三聚乙醛的质量比为(4~40):1,催化剂的加入量为乙酸甲酯质量的1%~5%,加入的溶剂为原料质量的0~50%,其中0表示不额外加入溶剂;

所述固体酸碱催化剂包括主要成分和助剂成分,所述主要成分为Mg或Mg的氧化物,所述助剂成分选自Ce、Co、Ni或其氧化物中的一种,或者所述助剂成分选自Ce、Co、Ni或其氧化物中的一种和Al或其氧化物的组合。

2. 根据权利要求1所述的3-羟基丁酸甲酯的制备方法,其特征在于,反应温度为80-350℃。

3. 根据权利要求1所述的3-羟基丁酸甲酯的制备方法,其特征在于,反应温度为100-250℃。

4. 根据权利要求1所述的3-羟基丁酸甲酯的制备方法,其特征在于,反应时间为5-25小时。

5. 根据权利要求1所述的3-羟基丁酸甲酯的制备方法,其特征在于,反应时间为5-15小时。

6. 根据权利要求1所述的3-羟基丁酸甲酯的制备方法,其特征在于,反应时间为5-8小时。

7. 根据权利要求1所述的3-羟基丁酸甲酯的制备方法,其特征在于,所述制备方法在搅拌条件下进行,搅拌速度为150-600r/min。

8. 根据权利要求1所述的3-羟基丁酸甲酯的制备方法,其特征在于,所述制备方法在搅拌条件下进行,搅拌速度为200-450r/min。

9. 根据权利要求1所述的3-羟基丁酸甲酯的制备方法,其特征在于,基于100重量份所述的固体酸碱催化剂,所述主要成分Mg或Mg的氧化物为60至90重量份,所述助剂成分为10至40重量份。

10. 根据权利要求1所述的3-羟基丁酸甲酯的制备方法,其特征在于,基于100重量份所述的固体酸碱催化剂,所述主要成分Mg或Mg的氧化物为70至90重量份,所述助剂成分为10至30重量份。

11. 根据权利要求1所述的3-羟基丁酸甲酯的制备方法,其特征在于,基于100重量份所述的固体酸碱催化剂,所述主要成分Mg或Mg的氧化物为75至90重量份,助剂为10至25重量份。

12. 根据权利要求1所述的3-羟基丁酸甲酯的制备方法,其特征在于,所述助剂成分选自Ce、Co、Ni或其氧化物中的一种时,基于100重量份所述的固体酸碱催化剂,所述助剂含量为10至30重量份。

13. 根据权利要求1所述的3-羟基丁酸甲酯的制备方法,其特征在于,所述助剂成分选自Ce、Co、Ni或其氧化物中的一种时,基于100重量份所述的固体酸碱催化剂,所述助剂含量为10至25重量份。

14. 根据权利要求1所述的3-羟基丁酸甲酯的制备方法,其特征在于,所述助剂成分选

自Ce、Co、Ni或其氧化物中的一种和Al或其氧化物的组合时,基于100重量份所述的固体酸碱催化剂,所述助剂Ce、Co、Ni或其氧化物中的一种的含量为10至30重量份,Al或其氧化物的含量为5至15重量份。

15.根据权利要求1所述的3-羟基丁酸甲酯的制备方法,其特征在于,所述助剂成分选自Ce、Co、Ni或其氧化物中的一种和Al或其氧化物的组合时,基于100重量份所述的固体酸碱催化剂,所述助剂Ce、Co、Ni或其氧化物中的一种的含量为10至25重量份,Al或其氧化物的含量为5至10重量份。

16.根据权利要求1中所述固体酸碱催化剂在由乙醛和乙酸甲酯反应制备3-羟基丁酸甲酯的方法中的应用。

由乙醛和乙酸甲酯制备3-羟基丁酸甲酯的方法及该方法中采用的催化剂

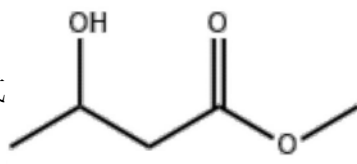
技术领域

[0001] 本发明属于催化剂化工领域,具体而言,涉及一种3-羟基丁酸甲酯的制备方法,更具体来说,涉及一种由乙醛和乙酸甲酯通过偶联反应制备3-羟基丁酸甲酯的方法,以及在该方法中采用的特定的固体酸碱催化剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 3-羟基丁酸甲酯的英文名为methyl-3-hydroxybutyrate,又名β-羟基丁酸甲酯,

结构式 $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{COOCH}_3$,分子式



由于3-羟基丁酸甲酯是含有

羟基的酯,所以同时具有酯和醇的性质,因此具有广泛的用途,例如可以用来制备许多天然产品和中间体,也可用作制香料和调味品的溶剂。它最具前景的用途可能是通过酯交换缩聚制取聚3-羟基丁酸甲酯(PHB)。

[0003] 目前3-羟基丁酸(酯)的制备方法有生物发酵法和化学合成法两种。3-羟基丁酸及其酯的化学合成路线主要有:丁烯酸水合法、乙酰乙酸乙酯还原法、3-羟基丁醛氧化法、羟基腈水解法、环氧丙烷氢酯化法等。

[0004] 例如专利CN101864458A中将合成(R)-3-羟基丁酸甲酯所需的β-酮硫解酶、乙酰乙酰辅酶A还原酶、PHA合酶等多种酶构建于E.Coli的基因中,可高效稳定地将淀粉等可再生碳源转化为(R)-3-羟基丁酸,同时借助于底物乙醇获得(R)-3-羟基丁酸甲酯。专利CN107083406A公布了一种通过微生物一部发酵生产(R)-3-羟基丁酸的方法,其采用无致病性的微生物,通过发酵直接将碳源和氮源转化为(R)-3-羟基丁酸,所生产的(R)-3-羟基丁酸可进一步制成盐。专利CN107709542A通过乙酰乙酰辅酶A和乙酰乙酸从碳源生物技术生产3-羟基丁酸。

[0005] 然而采用生物发酵法制备3-羟基丁酸甲酯具有生产周期长、产物产量低、分离精制费用高等缺点,另外制备的产品常为多种化合物的大分子量聚合物,也限制了其推广应用。

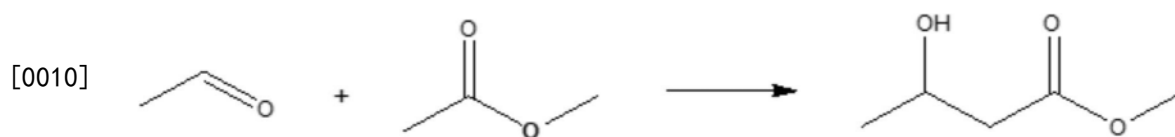
[0006] 3-羟基丁酸甲酯的化学合成方法主要有:专利CN1401625A公开了一种环氧丙烷羰基化制备β-羟基丁酸甲酯的方法。环氧丙烷和一氧化碳及甲醇使用八羰基二钴-吡啶化合物-钠盐原位制成的催化剂反应生成β-羟基丁酸甲酯的收率和选择性分别达到93%和97%以上。但催化剂制备和反应条件苛刻,成本仍然较高。另外,此制备方法使用一氧化碳作为反应气体,会污染环境且具有人体有一定的危害。专利CN109796326A公开了一种3-羟基丁酸盐的制备方法。向乙酰乙酸乙酯中加入铝镍合金催化剂,在常压、40~100℃下进行酰基加氢反应,反应完毕后抽滤,得到3-羟基丁酸脂。但是乙酰乙酸乙酯价格昂贵,造成使用此方法制备3-羟基丁酸甲酯的成本升高。

[0007] 另一种工艺路线是3-羟基丁醛氧化法制备3-羟基丁酸甲酯,3-羟基丁醛氧化成3-羟基丁酸,再酯化制得3-羟基丁酸酯单体。3-羟基丁醛可由乙醛缩合反应制备,但难以提纯,且氧化法副产物较多,精制困难。

[0008] 所以针对现有制备3-羟基丁酸甲酯技术存在的问题,需要开发更为高效且绿色环保的制备3-羟基丁酸甲酯的工艺路线。

发明内容

[0009] 本申请的目的在于提供一种3-羟基丁酸甲酯的制备方法,使乙醛和乙酸甲酯通过偶联反应合成3-羟基丁酸甲酯。所述制备工艺为一步直接反应,反应过程简便,原子利用率高。



[0011] 为了实现上述目的,根据本发明的第一方面,本发明提供了一种3-羟基丁酸甲酯的制备方法,其包括以下步骤:

[0012] 在固体酸碱催化剂的存在下使反应原料乙醛或三聚乙醛、乙酸甲酯和反应溶剂在反应器中通过可控偶联反应一步合成3-羟基丁酸甲酯。

[0013] 所述反应溶剂选自甲醇、1,4-二氧六环、四氢呋喃和三氯甲烷中的一种。

[0014] 原料乙酸甲酯和乙醛或三聚乙醛的质量比为(4~40):1,催化剂的加入量为乙酸甲酯质量的1%~5%,加入的溶剂为原料的0~50%(质量分数),其中0表示可以不额外加入溶剂。

[0015] 所述反应器在本发明中没有特别的限制,并且可以为选自己知的间歇反应器、半间歇反应器、连续搅拌釜反应器、活塞流反应器、固定相反应器和流化床反应器中的任意一种反应器或者可以是这些反应器中两个以上的连接的混合反应器。优选为间歇反应器,例如间歇釜反应器。

[0016] 根据本发明的所述3-羟基丁酸甲酯的制备方法的反应温度为80-350℃,优选为100-250℃,反应时间为5-25小时,优选为5-15小时,更优选为5-8小时。

[0017] 根据本发明的所述3-羟基丁酸甲酯的制备方法优选在搅拌条件下进行,搅拌速度为150-600r/min,优选为200-450r/min。

[0018] 所述固体酸碱催化剂包括主要成分和助剂成分,所述固体酸碱催化剂的主要成分为Mg或Mg的氧化物,所述助剂成分为Ce、Co、Ni和Al或其氧化物中的一种或多种。

[0019] 优选地,基于100重量份所述的固体酸碱催化剂,所述主要成分Mg或Mg的氧化物为60至90重量份,所述助剂成分为10至40重量份;优选地,所述Mg或Mg的氧化物为70至90重量份,所述助剂成分为10至30重量份;更优选地,所述Mg或Mg的氧化物为75至90重量份,助剂为10至25重量份。

[0020] 进一步优选地,所述助剂成分选自Ce、Co、Ni或其氧化物中的一种,或者所述助剂成分选自Ce、Co、Ni或其氧化物中的一种和Al或其氧化物的组合;

[0021] 进一步优选地,所述助剂成分选自Ce、Co、Ni或其氧化物中的一种时,基于100重量份所述的固体酸碱催化剂,所述助剂含量为10至30重量份;优选地,含量为10至25重量份。

[0022] 进一步优选地,所述助剂成分选自Ce、Co、Ni或其氧化物中的一种和Al或其氧化物的组合时,基于100重量份所述的固体酸碱催化剂,所述助剂Ce、Co、Ni或其氧化物中的一种的含量为10至30重量份,Al或其氧化物的含量为5至15重量份;优选地,Ce、Co、Ni或其氧化物中的一种的含量为10至25重量份,Al或其氧化物的含量为5至10重量份。

[0023] 所述固体酸碱催化剂可采用本领域常规的制备方法制备得到,例如共沉淀法或浸渍法制备,以下以Mg-Ce催化剂的制备为例。

[0024] 共沉淀法如下:

[0025] 将 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶于150g去离子水中,加入NaOH和 Na_2CO_3 组成的沉淀剂,控制最终溶液的pH值为10;之后抽滤、干燥,然后放入管式炉中以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温到 550°C ,焙烧6小时,得到Mg-Ce催化剂。

[0026] 浸渍法如下:

[0027] (1) 将 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 溶于150g去离子水中,加入NaOH和 Na_2CO_3 组成的沉淀剂,控制最终溶液的pH值为10,老化3小时,之后抽滤、干燥,然后放入管式炉中以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温到 550°C ,焙烧6小时;

[0028] (2) 称取1~5g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶于150g去离子水,充分搅拌使其完全溶解,配制成浸渍液;

[0029] (3) 焙烧后的固体称取15g,然后将浸渍液缓慢倒入,充分搅拌6小时,之后抽滤、放入烘箱干燥;

[0030] (4) 将混合物放入管式炉中以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温到 550°C ,保持6小时,得到Mg-Ce催化剂。

[0031] 其它成分的所述固体酸碱催化剂可以采用类似的方法制备得到。

[0032] 根据本发明的另一个方面,本发明的另一个目的在于提供所述固体酸碱催化剂在由乙醛和乙酸甲酯反应制备3-羟基丁酸甲酯的方法中的应用。

[0033] 根据本申请提供的技术方案,相比于现有技术至少包括以下有益效果:

[0034] 通过制备固体酸碱催化剂,使乙酸甲酯和乙醛进行可控偶联反应合成3-羟基丁酸甲酯。本发明所述的固体酸碱催化剂在反应体系中性质稳定,可循环使用,能够降低生产成本。所述制备工艺方法操作简便,目标产物选择性较高,反应原料丰富易得,同时可以降低碳排放,是一条可持续的绿色合成路线。

附图说明

[0035] 为了更清楚地说明本发明具体实施方式或现有技术中的技术方案,下面将对具体实施方式或现有技术描述中所需要使用的附图作简单的介绍,显而易见地,下面描述中的附图是本发明的一些实施方式,对本领域普通技术人员而言,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0036] 图1为本申请中采用制备实施例1得到的固体酸碱催化剂Mg-Ce(浸渍)由乙醛和乙酸甲酯偶联反应产物的GC-MS谱图。

具体实施方式

[0037] 以下,将详细地描述本发明。在进行描述之前,应当理解的是,在本说明书和所附

的权利要求书中使用的术语不应解释为限制于一般含义和字典含义,而应当在允许发明人适当定义术语以进行最佳解释的原则的基础上,根据与本发明的技术方面相应的含义和概念进行解释。因此,这里提出的描述仅仅是出于举例说明目的的优选实例,并非意图限制本发明的范围,从而应当理解的是,在不偏离本发明的精神和范围的情况下,可以由其获得其他等价方式或改进方式。

[0038] 在本文中,用语“包含”、“包括”、“具有”、“含有”或其他任何类似用语均属于开放性连接词(open-ended transitional phrase),其意欲涵盖非排他性的包括物。举例而言,含有复数要素的一组合物或制品并不仅限于本文所列出的这些要素而已,而是还可包括未明确列出但却是该组合物或制品通常固有的其他要素。除此之外,除非有相反的明确说明,否则用语“或”是指涵盖性的“或”,而不是指排他性的“或”。例如,以下任何一种情况均满足条件“A或B”:A为真(或存在)且B为伪(或不存在)、A为伪(或不存在)且B为真(或存在)、A和B均为真(或存在)。此外,在本文中,用语“包含”、“包括”、“具有”、“含有”的解读应视为已具体公开并同时涵盖“由…所组成”及“实质上由…所组成”等封闭式或半封闭式连接词。

[0039] 在本文中,所有以数值范围或百分比范围形式界定的特征或条件仅是为了简洁及方便。据此,数值范围或百分比范围的描述应视为已涵盖且具体公开所有可能的次级范围及范围内的个别数值,特别是整数数值。举例而言,“1至8”的范围描述应视为已经具体公开如1至7、2至8、2至6、3至6、4至8、3至8等等所有次级范围,特别是由所有整数数值所界定的次级范围,且应视为已经具体公开范围内如1、2、3、4、5、6、7、8等个别数值。除非另有指明,否则前述解释方法适用于本发明全文的所有内容,不论范围广泛与否。

[0040] 若数量或其他数值或参数是以范围、较佳范围或一系列上限与下限表示,则其应理解成是本文已特定公开了由任一对该范围的上限或较佳值与该范围的下限或较佳值构成的所有范围,不论这些范围是否有分别公开。此外,本文中若提到数值的范围时,除非另有说明,否则该范围应包括其端点以及范围内的所有整数与分数。

[0041] 在本文中,在可实现发明目的的前提下,数值应理解成具有该数值有效位数的精确度。举例来说,数字40.0则应理解成涵盖从39.50至40.49的范围。

[0042] 以下实施例仅是作为本发明的实施方案的例子列举,并不对本发明构成任何限制,本领域技术人员可以理解在不偏离本发明的实质和构思的范围内的修改均落入本发明的保护范围。除非特别说明,以下实施例中使用的试剂和仪器均为市售可得产品。

[0043] 在以下实施例中,采用如下检测仪器进行分析:

[0044] 定量测试:SHIMADZU GC-2010Plus气相色谱仪;

[0045] 产物定性:SHIMADZU-QP-2010-Ultra气相-质谱联用色谱仪。

[0046] 其中,纯度以气相色谱的面积%计算。

[0047] 制备实施例

[0048] 制备实施例1

[0049] 采用以下方法制备固体酸碱催化剂:

[0050] 将 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶于150g去离子水中,加入NaOH和 Na_2CO_3 组成的沉淀剂,控制最终溶液的pH值为10;之后抽滤、干燥,然后放入管式炉中以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温到 550°C ,焙烧6小时,得到Mg-Ce催化剂,将制备催化剂命名为Mg-Ce(共沉淀)。

[0051] 将 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 改为 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$,采用以上相同条件使用共沉淀法制备Mg-Co、

Mg-Ni固体酸碱催化剂。

[0052] 制备实施例2

[0053] 采用以下方法制备固体酸碱催化剂：

[0054] (1) 将 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 溶于150g去离子水中，加入NaOH和 Na_2CO_3 组成的沉淀剂，控制最终溶液的pH值为10，老化3小时，之后抽滤、干燥，然后放入管式炉中以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温到 550°C ，焙烧6小时；

[0055] (2) 称取1~5g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶于150g去离子水，充分搅拌使其完全溶解，配制成浸渍液；

[0056] (3) 焙烧后的固体称取15g，然后将浸渍液缓慢倒入，充分搅拌6小时，之后抽滤、放入烘箱干燥；

[0057] (4) 将混合物放入管式炉中以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温到 550°C ，保持6小时，得到Mg-Ce催化剂，将制备催化剂命名为Mg-Ce(浸渍)。

[0058] 将 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 改为 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ，采用以上相同条件使用浸渍法制备Mg-Co、Mg-Ni固体酸碱催化剂。

[0059] 制备实施例3

[0060] 采用以下方法制备固体酸碱催化剂：

[0061] 将 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶于150g去离子水中，加入NaOH和 Na_2CO_3 组成的沉淀剂，控制最终溶液的pH值为10；之后抽滤、干燥，然后放入管式炉中以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温到 550°C ，焙烧6小时，得到Mg-Ce-Al催化剂，将制备催化剂命名为Mg-Ce-Al(共沉淀)。

[0062] 将 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 改为 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ，用以上相同条件使用共沉淀法制备Mg-Co-Al、Mg-Ni-Al固体酸碱催化剂。

[0063] 制备实施例4

[0064] 采用以下方法制备固体酸碱催化剂：

[0065] (1) 将 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶于150g去离子水中，加入NaOH和 Na_2CO_3 组成的沉淀剂，控制最终溶液的pH值为10，老化3小时，之后抽滤、干燥，然后放入管式炉中以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温到 550°C ，焙烧6小时；

[0066] (2) 称取1~5g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶于150g去离子水，充分搅拌使其完全溶解，配制成浸渍液；

[0067] (3) 焙烧后的固体称取15g，然后将浸渍液缓慢倒入，充分搅拌6小时，之后抽滤、放入烘箱干燥；

[0068] (4) 将混合物放入管式炉中以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温到 550°C ，保持6小时，得到Mg-Ce-Al催化剂，将制备催化剂命名为Mg-Ce-Al(浸渍)。

[0069] 将 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 改为 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ，采用以上相同条件使用浸渍法制备Mg-Co-Al、Mg-Ni-Al固体酸碱催化剂。

[0070] 实施例1

[0071] 采用以下根据本申请的制备方法来制备3-羟基丁酸甲酯：

[0072] 将1g乙醛和19g乙酸甲酯加入到装有1g Mg-Ce(浸渍)催化剂的50mL间歇釜中，在转速为400r/min的搅拌下，在 200°C 下加热搅拌5小时。反应结束后，取出反应物料，采用气相色谱仪分析反应结果。

[0073] 或者,将催化剂改为制备实施例1至4中的Mg-Co(浸渍)、Mg-Ni(浸渍)、Mg-Ce-Al(浸渍)、Mg-Co(共沉淀)、Mg-Ni(共沉淀),采用气相色谱仪分析反应结果。

[0074] 以上反应的产物分布如下表1:

催化剂	产物分布/%				
	乙酸乙酯	丁烯醛	乙酸	3-羟基丁酸甲酯	其他
Mg-Ce(浸渍)	9.8	25.7	3.6	47.7	13.2
Mg-Co(浸渍)	9.4	38.2	2.8	35.2	14.4
Mg-Ni(浸渍)	10.5	33.4	2.4	34.9	18.8
Mg-Ce-Al(浸渍)	7.5	30.2	9.3	40.8	12.2
Mg-Co(共沉淀)	6.7	42.5	5.5	27.2	18.1
Mg-Ni(共沉淀)	7.8	47.7	2.1	26.3	16.1

[0076] 产物含量计算公式:

产物峰面积百分比

[0077] $1 - \frac{\text{反应物(包括乙酸甲酯、乙醛及所加溶剂)峰面积百分比}}{\text{反应物(包括乙酸甲酯、乙醛及所加溶剂)峰面积百分比}}$

[0078] 图1为采用制备实施例1得到的固体酸碱催化剂Mg-Ce(浸渍)由乙醛和乙酸甲酯偶联反应产物的GC-MS谱图。

[0079] 实施例2

[0080] 采用以下根据本申请的制备方法来制备3-羟基丁酸甲酯:

[0081] 将1g三聚乙醛和19g乙酸甲酯加入到装有制备实施例2的1g Mg-Ce(浸渍)催化剂的间歇釜中,在转速为400r/min的搅拌下,在200℃下加热搅拌5小时。反应结束后,取出反应物料,采用气相色谱仪分析反应结果。

[0082] 或者,将催化剂改为Mg-Co(浸渍)、Mg-Ni(浸渍)、Mg-Ce-Al(浸渍),采用气相色谱仪分析反应结果。

[0083] 以上反应的产物分布如下表2:

催化剂	产物分布/%				
	乙酸乙酯	丁烯醛	乙酸	3-羟基丁酸甲酯	其他
Mg-Ce(浸渍)	28.4	38.1	3.9	24.2	5.4
Mg-Co(浸渍)	35.8	37.2	8.4	18.6	0.0
Mg-Ni(浸渍)	37.9	32.8	7.5	21.8	0.0
Mg-Ce-Al(浸渍)	27.5	49.5	4.8	18.2	0.0

[0085] 将实施例2与实施例1进行对比可以看出,加入三聚乙醛代替乙醛作为乙醛源,其他副产物的比例减少,从而提高目标产物的选择性。然而由于三聚乙醛反应需要解聚,所以转化率较低,造成3-羟基丁酸甲酯生成量较少。

[0086] 实施例3

[0087] 采用以下根据本申请的制备方法制备3-羟基丁酸甲酯：

[0088] 将1g乙醛和19g乙酸甲酯加入到装有制备实施例2的1g Mg-Ce (浸渍) 催化剂的间歇釜中,在转速为400r/min的搅拌下,在200℃下加热搅拌5小时。反应结束后,采用气相色谱仪分析反应结果。

[0089] 或者,将反应温度改为100℃、150℃、250℃,其余条件保持不变,采用气相色谱仪分析反应结果。

[0090] 以上反应的产物分布如下表3:

反应温度/℃	产物分布/%				
	乙酸乙酯	丁烯醛	乙酸	3-羟基丁酸甲酯	其他
100	26.5	32.8	2.3	27.8	10.6
150	17.2	28.6	6.3	32.6	15.3
200	9.8	25.7	3.6	47.7	13.2
250	10.2	24.5	6.2	38.4	20.7

[0092] 实施例4

[0093] 采用以下根据本申请的制备方法制备3-羟基丁酸甲酯：

[0094] 将1g乙醛和19g乙酸甲酯加入到装有1g Mg-Ce (浸渍) 催化剂的间歇釜中,转速为400r/min,在200℃下加热搅拌5小时。反应结束后,采用气相色谱仪分析反应结果。

[0095] 或者,将反应时间改为8小时、12小时、15小时,其余条件保持不变,采用气相色谱仪分析反应结果。

[0096] 以上反应的产物分布如下表4:

反应时间/h	产物分布/%				
	乙酸乙酯	丁烯醛	乙酸	3-羟基丁酸甲酯	其他
5	9.8	25.7	3.6	47.7	13.2
8	4.8	31.3	3.0	44.5	16.4
12	5.7	26.1	3.2	45.3	19.7
15	6.4	26.4	2.2	49.3	15.7

[0098] 实施例5

[0099] 采用以下根据本申请的制备方法制备3-羟基丁酸甲酯：

[0100] 将1g乙醛和19g乙酸甲酯加入到装有1g Mg-Ce (浸渍) 催化剂的间歇釜中,转速为400r/min,在200℃下加热搅拌5小时。反应结束后,采用气相色谱仪分析反应结果。

[0101] 或者,将乙醛质量改为0.5g、2g、5g,相应地,乙酸甲酯的质量改为19.5g、18g、15g,其余条件保持不变,采用气相色谱仪分析反应结果。

[0102] 以上反应的产物分布如下表5:

乙醛溶液质量/g	产物分布/%				
	乙酸乙酯	丁烯醛	乙酸	3-羟基丁酸甲酯	其他
0.5	4.6	33.2	4.3	38.1	19.8
1	9.8	25.7	3.6	47.7	13.2
2	8.6	30.5	3.6	48.2	9.1
5	9.4	30.2	8.2	44.9	7.3

[0104] 本申请的上述具体实施例仅是对本申请进行解释的优选实施例而已,而并不是对本申请的限制,本领域技术人员可以根据需要做出没有创造性贡献的修改,然而,凡在本申请的原则之内,所作的任何修改、替换、改进等,均应包含在本申请的保护范围之内。

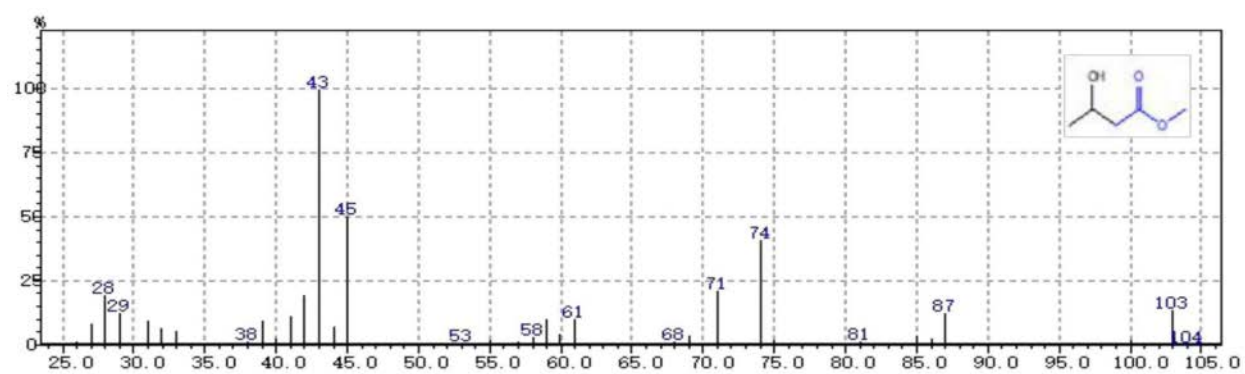


图1