



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103212398 B

(45)授权公告日 2016.12.28

(21)申请号 201310058780.0

CN 102247827 A, 2011.11.23,

(22)申请日 2013.02.25

CN 101927178 A, 2010.12.29,

CN 101869844 A, 2010.10.27,

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103212398 A

A. Corma et al..Determination of Base Properties of Hydrotalcites: Condensation of Benzaldehyde with Ethyl Acetoacetate.《Journal of Catalysis》.1992,第134卷

(43)申请公布日 2013.07.24

韦玉丹 等.近十年固体超强碱催化剂的研究进展.《催化学报》.2011,第32卷(第6期),

(73)专利权人 湖南大学

地址 410082 湖南省长沙市麓山南路1号

王辉国 等.Na<sup>+</sup>/MgO 固体碱催化硫醇氧化反应.《石油化工》.1999,第28卷(第3期),

(72)发明人 尹双凤 赵进 兰东辉 谢军

(51)Int.Cl.

B01J 23/04(2006.01)

C07C 253/30(2006.01)

C07C 255/41(2006.01)

C07D 307/54(2006.01)

审查员 刘云朋

(56)对比文件

WO 00/11112 A1, 2000.03.02,

权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

一种固体超强碱催化剂的制备与应用

(57)摘要

本发明提供了一种复合金属氧化物基固体超强碱催化剂的制备方法:采用摩尔比为[1:1]~[7:1]的硝酸镁、硝酸铝配成溶液,以1 mol/L的KOH或者NaOH调节pH=10~12,回流12~72h,沉淀物经不同量的水洗,干燥后在氮气气氛下于管式炉中升温至400~700℃,焙烧1~5h,即得K或者Na的质量含量为1~20%的固体超强碱催化剂。本发明所提供的固体超强碱催化剂的制备方法,合成和修饰过程同时进行,即焙烧过程中修饰客体K或Na和载体镁铝氧化物同时生成,节省了时间和能耗。将其应用于Knoevenagel缩合反应,催化剂用量小,反应条件温和,催化活性高。催化剂通过离心分离可以多次重复使用。

1. 一种复合金属氧化物基固体超强碱催化剂的制备方法,其特征在于,包含以下步骤:  
按摩尔比为[1:1]~[7:1]分别取硝酸镁、硝酸铝配制成溶液,向溶液中加入KOH或者NaOH调节pH值在10~12之间,回流老化20~60h,离心分离,沉淀物经水洗,干燥过夜;  
在氮气气氛下,将沉淀物置于管式炉中逐步升温至400~700℃,焙烧1~5h,即得K或者Na的质量含量为5.85~20%的固体超强碱催化剂。
2. 根据权利要求1所述的固体超强碱催化剂的制备方法,其特征在于,所述硝酸镁、硝酸铝的摩尔比为[2:1]~[5:1]。
3. 根据权利要求1所述的固体超强碱催化剂的制备方法,其特征在于,所述取硝酸镁、硝酸铝配制成溶液是硝酸镁、硝酸铝加入水和乙醇配制成溶液。
4. 根据权利要求1所述的固体超强碱催化剂的制备方法,其特征在于,向所述溶液中加入的KOH或者NaOH是1mol/L的KOH溶液或1mol/L的NaOH溶液。
5. 一种权利要求1所述方法制备得到的固体超强碱催化剂在催化Knoevenagel缩合反应中的应用。
6. 根据权利要求5所述的的应用,其特征在于,所述催化剂的用量占反应物总量的3wt%~5wt%。

## 一种固体超强碱催化剂的制备与应用

### 【技术领域】

[0001] 本发明涉及催化剂领域,具体地说涉及一种固体超强碱催化剂的制备与应用。

### 【背景技术】

[0002] 固体碱是指能够化学吸附酸性物质的固体或能使酸性指示剂变色的固体。固体超强碱是指碱强度(哈莫特函数  $H^-$ )大于26的碱性物质,也可认为是强度比中性物质( $H^- = 7$ )高出19个单位的碱性物质。目前已有报道发现了 $H^- > 37$  的固体超强碱催化剂。固体超强碱作为催化剂在多种反应中表现出优异的性能:(1)催化活性极高,反应条件温和;(2)选择性极高,产物纯度高,易与产物分离,工艺简单;(3)催化剂可重复使用,也可连续使用;(4)对反应设备腐蚀性小,后处理简单。此外,固体超强碱催化剂在多种有机反应中不像固体强酸性催化剂因结焦而易失活。

[0003] 常用的碱性固体催化剂主要有碱土金属氧化物及氢氧化物、碱金属氧化物,负载型碱金属和碱金属氧化物等。它们虽然具有高活性,但其活性组分遇水易流失而失活,这是这类催化剂难以在工业上大规模应用的主要原因之一。稀土氧化物不溶于水,且具有与碱土金属氧化物类似的碱性,稀土与其它元素组成的复合氧化物更是有可能成为性能优良的超强碱催化剂。因此,采用复合氧化物固体碱催化剂不仅能大大丰富固体碱的种类,而且碱中心结构和形成机理的研究成果对于设计开发新型固体碱催化剂具有科学价值和现实意义。

[0004] Knoevenagel缩合反应是醛类与活泼亚甲基化合物之间的重要的C-C成键反应,广泛用于精细化工中间体的合成。因此,Knoevenagel缩合反应是一类非常重要的有机反应。迄今为止,所使用的催化剂主要为碱金属氢氧化物、碱金属醇盐、季铵盐等均相催化剂。但是,这些催化剂难以与产物分离,催化剂不可再生;而且反应后产生废水,对环境不友好。为了克服这些缺点,许多多相的碱性材料已经被开发出来。例如Manoj B等报道了 $MgO-ZrO_2$ 复合氧化物型固体碱催化Knoevenagel缩合反应(Manoj B et al. Catalysis Communications 7 (2006) 931-935)。此外还有多篇文献报道了Mg-Al水滑石对Knoevenagel缩合反应也具有催化活性(E. Angelescu et al. Applied Catalysis A: General 308 (2006) 13-18) (M. Lakshmi Kantam et al. Chem. Commun. 1998,1033-1034)。尽管这些催化剂对该反应具有一定催化活性,但是所需要的反应温度高,反应时间长。

[0005] 针对现有固体碱催化剂和Knoevenagel缩合反应中的不足,业界一直试图开发一些新型固体超强碱催化剂,并将其应用于该催化反应。

### 【发明内容】

[0006] 本发明的目的是提供一种新型固体超强碱催化剂的制备与应用。该催化剂以复合金属氧化物为主组分,其制备简便易行,催化剂用量小,具有较高的活性、选择性和稳定性。

[0007] 实现本发明目的的具体方案是:提供一种固体超强碱催化剂的制备方法,包含的

步骤为：分别取摩尔比为[1:1]~[7:1]的硝酸镁、硝酸铝配制成溶液，向溶液中加入KOH或者NaOH调节pH值在10~12之间，回流老化12~72h，离心分离，沉淀物经水洗，干燥过夜，在氮气气氛下，将沉淀物置于管式炉中逐步升温至400~700℃，焙烧1~5h，即得K或者Na的质量含量为1~20%的固体超强碱催化剂。

[0008] 上述固体超强碱催化剂的制备方法中，所述硝酸镁、硝酸铝的摩尔比为[2:1]~[5:1]。

[0009] 上述固体超强碱催化剂的制备方法中，取所述硝酸镁、硝酸铝加入水和乙醇配制成溶液。

[0010] 上述固体超强碱催化剂的制备方法中，向所述溶液中加入的KOH或者NaOH是1mol/L的KOH溶液或1mol/L的NaOH溶液。

[0011] 上述固体超强碱催化剂的制备方法中，所述溶液的回流老化时间为20~60h。

[0012] 上述固体超强碱催化剂的制备方法中，所述催化剂的K或者Na的质量含量为1~20%。

[0013] 本发明的再一目的在于提供上述固体超强碱催化剂在催化Knoevenagel缩合反应中的应用。

[0014] 上述固体超强碱催化剂在应用于催化Knoevenagel缩合反应时，该催化剂的用量占反应物总量的3wt%~5wt%。

[0015] 本发明的有益效果在于，所提供的固体超强碱催化剂的制备方法，不同于以往的先得到载体、然后再对其进行修饰的两步法制备方法，该工艺过程中采用一步法制得，KOH或者NaOH不仅起到调节溶液pH的作用，也使得碱性前驱体 $\text{KNO}_3$ 或者 $\text{NaNO}_3$ 同时产生，然后经过焙烧，其修饰客体K或Na和载体MgAl Oxide在焙烧过程中也同时生成，避免了传统技术中的修饰步骤，节省了时间和能耗。该催化剂催化活性和选择性高，用量小，制备简便易行，催化剂对反应器无腐蚀，属于环境友好催化剂，反应结束后，催化剂通过离心分离可以实现多次重复使用。

[0016] 【附图简要说明】

[0017] 图1所示为本发明中采用的催化剂的 $\text{CO}_2$ -TPD图，图中示出了(a) 氧化镁铝和 (b) 10.32%钾掺杂氧化镁铝的 $\text{CO}_2$ -TPD图。由图可知，相比于a，b在726℃有个新的脱附峰，说明K的引入对其碱强度有了明显的提升。

## 【具体实施方式】

[0018] 实施例1

[0019] 称取3.846克 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及1.876克 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于40mL水和40mL乙醇中，配成溶液；边搅拌，边通过恒压漏斗将1mol/L的KOH滴加到溶液中，至溶液的pH为10~12，停止滴加，继续搅拌1h；油浴中升温至93℃，冷凝回流24h，离心分离，50mL水洗，干燥过夜，再于焙烧炉中， $\text{N}_2$ 保护下，由室温以5℃/min升至550℃，并在550℃保持3h，即制得10.32%钾掺杂氧化镁铝固体超强碱催化剂。

[0020] 分别称取0.212克苯甲醛和0.226克氰乙酸乙酯，加入反应容器内，加入1ml DMF作为溶剂，将0.019克本例制得的固体超强碱催化剂加入到反应器中；在搅拌条件下，室温反应1小时，过滤，将催化剂与反应液分离，反应液用气相色谱分析，苯甲醛的转化率为93.9%，

产物的选择性大于99.0%。

[0021] 实施例2

[0022] 称取3.846克 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 及1.876克 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 溶于40mL水和40mL乙醇中,配成溶液;边搅拌,边通过恒压漏斗将过量的1mol/L的KOH滴加到溶液中,至溶液的pH为10-12,停止滴加,继续搅拌1h;油浴中升温至93℃,冷凝回流24h,离心分离,200ml水洗至中性,干燥过夜,再于焙烧炉中, $N_2$ 保护下,由室温以5℃/min升至550℃,并在550℃保持3h,即制得氧化镁铝固体碱催化剂。

[0023] 分别称取0.212克苯甲醛和0.226克氰乙酸乙酯,加入反应容器内,加入1ml DMF作为溶剂,将0.019克本例制得的催化剂加入到反应器中;在搅拌条件下,室温反应1小时,过滤,将催化剂与反应液分离,反应液用气相色谱分析,苯甲醛的转化率为53.1%,产物的选择性大于99.0%。

[0024] 实施例3

[0025] 称取2.564克 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 及1.876克 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 溶于40mL水和40mL乙醇中,配成溶液;边搅拌,边通过恒压漏斗将过量的1mol/L的KOH滴加到溶液中,至溶液的pH为10-12,停止滴加,继续搅拌1h;油浴中升温至93℃,冷凝回流24h,离心分离,200ml水洗至中性,干燥过夜,再于焙烧炉中, $N_2$ 保护下,由室温以5℃/min升至550℃,并在550℃保持3h,即制得氧化镁铝固体碱催化剂。

[0026] 分别称取0.212克苯甲醛和0.226克氰乙酸乙酯,加入反应容器内,加入1ml DMF作为溶剂,将0.019克本例制得的催化剂加入到反应器中;在搅拌条件下,室温反应1小时,过滤,将催化剂与反应液分离,反应液用气相色谱分析,苯甲醛的转化率为47.3%,产物的选择性大于99.0%。

[0027] 实施例4

[0028] 称取5.128克 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 及1.876克 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 溶于40mL水和40mL乙醇中,配成溶液;边搅拌,边通过恒压漏斗将过量的1mol/L的KOH滴加到溶液中,至溶液的pH为10-12,停止滴加,继续搅拌1h;油浴中升温至93℃,冷凝回流24h,离心分离,200ml水洗至中性,干燥过夜,再于焙烧炉中, $N_2$ 保护下,由室温以5℃/min升至550℃,并在550℃保持3h,即制得氧化镁铝固体碱催化剂。

[0029] 分别称取0.212克苯甲醛和0.226克氰乙酸乙酯,加入反应容器内,加入1ml DMF作为溶剂,将0.019克本例制得的催化剂加入到反应器中;在搅拌条件下,室温反应1小时,过滤,将催化剂与反应液分离,反应液用气相色谱分析,苯甲醛的转化率为49.7%,产物的选择性大于99.0%。

[0030] 实施例5

[0031] 称取3.846克 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 及1.876克 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 溶于40mL水和40mL乙醇中,配成溶液;边搅拌,边通过恒压漏斗将过量的1mol/L的KOH滴加到溶液中,至溶液的pH为10-12,停止滴加,继续搅拌1h;油浴中升温至93℃,冷凝回流24h,离心分离,100ml水洗,干燥过夜,再于焙烧炉中, $N_2$ 保护下,由室温以5℃/min升至550℃,并在550℃保持3h,即制得5.85%钾掺杂氧化镁铝固体超强碱催化剂。

[0032] 分别称取0.212克苯甲醛和0.226克氰乙酸乙酯,加入反应容器内,加入1ml DMF作为溶剂,将0.019克本例制得的催化剂加入到反应器中;在搅拌条件下,室温反应1小时,过

滤,将催化剂与反应液分离,反应液用气相色谱分析,苯甲醛的转化率为78.8%,产物的选择性大于99.0%。

[0033] 实施例6

[0034] 称取3.846克 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 及1.876克 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 溶于40mL水和40mL乙醇中,配成溶液;边搅拌,边通过恒压漏斗将过量的1mol/L的KOH滴加到溶液中,至溶液的pH为10-12,停止滴加,继续搅拌1h;油浴中升温至93℃,冷凝回流24h,离心分离,25ml水洗,干燥过夜,再于焙烧炉中, $N_2$ 保护下,由室温以5℃/min升至550℃,并在550℃保持3h,即制得16.61%钾掺杂氧化镁铝固体超强碱催化剂。

[0035] 分别称取0.212克苯甲醛和0.226克氰乙酸乙酯,加入反应容器内,加入1ml DMF作为溶剂,将0.019克本例制得的催化剂加入到反应器中;在搅拌条件下,室温反应1小时,过滤,将催化剂与反应液分离,反应液用气相色谱分析,苯甲醛的转化率为84.7%,产物的选择性大于99.0%。

[0036] 实施例7

[0037] 称取3.846克 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 及1.876克 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 溶于40mL水和40mL乙醇中,配成溶液;边搅拌,边通过恒压漏斗将1mol/L的KOH滴加到溶液中,至溶液的pH为10-12,停止滴加,继续搅拌1h;油浴中升温至93℃,冷凝回流24h,离心分离,50ml水洗,干燥过夜,再于焙烧炉中, $N_2$ 保护下,由室温以5℃/min升至500℃,并在500℃保持3h,即制得固体催化剂。

[0038] 分别称取0.212克苯甲醛和0.226克氰乙酸乙酯,加入反应容器内,加入1ml DMF作为溶剂,将0.019克本例制得的固体催化剂加入到反应器中;在搅拌条件下,室温反应1小时,过滤,将催化剂与反应液分离,反应液用气相色谱分析,苯甲醛的转化率为77.3%,产物的选择性大于99.0%。

[0039] 实施例8

[0040] 称取3.846克 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 及1.876克 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 溶于40mL水和40mL乙醇中,配成溶液;边搅拌,边通过恒压漏斗将1mol/L的KOH滴加到溶液中,至溶液的pH为10-12,停止滴加,继续搅拌1h;油浴中升温至93℃,冷凝回流24h,离心分离,50ml水洗,干燥过夜,再于焙烧炉中, $N_2$ 保护下,由室温以5℃/min升至600℃,并在600℃保持3h,即制得固体催化剂。

[0041] 分别称取0.212克苯甲醛和0.226克氰乙酸乙酯,加入反应容器内,加入1ml DMF作为溶剂,将0.019克本例制得的固体催化剂加入到反应器中;在搅拌条件下,室温反应1小时,过滤,将催化剂与反应液分离,反应液用气相色谱分析,苯甲醛的转化率为86.2%,产物的选择性大于99.0%。

[0042] 实施例9

[0043] 分别称取0.212克苯甲醛和0.132克丙二腈,加入反应容器内,加入1ml DMF作为溶剂,将0.017克由实例1制得的固体超强碱催化剂加入到反应器中;在搅拌条件下,室温反应10min,过滤,将催化剂与反应液分离,反应液用气相色谱分析,苯甲醛的转化率为97.8%,产物的选择性大于99.0%。

[0044] 实施例10

[0045] 分别称取0.302克对硝基苯甲醛和0.226克氰乙酸乙酯,加入反应容器内,加入1ml

DMF作为溶剂,将0.021克由实例1制得的固体超强碱催化剂加入到反应器中;在搅拌条件下,室温反应1h,过滤,将催化剂与反应液分离,反应液用气相色谱分析,苯甲醛的转化率为98.9%,产物的选择性大于99.0%。

[0046] 实施例11

[0047] 分别称取0.302克对硝基苯甲醛和0.132克丙二腈,加入反应容器内,加入1ml DMF作为溶剂,将0.019克由实例1制得的固体超强碱催化剂加入到反应器中;在搅拌条件下,室温反应10min,过滤,将催化剂与反应液分离,反应液用气相色谱分析,苯甲醛的转化率为99.1%,产物的选择性大于99.0%。

[0048] 实施例12

[0049] 分别称取0.28克对氯苯甲醛和0.226克氰乙酸乙酯,加入反应容器内,加入1ml DMF作为溶剂,将0.020克由实例1制得的固体超强碱催化剂加入到反应器中;在搅拌条件下,室温反应1h,过滤,将催化剂与反应液分离,反应液用气相色谱分析,苯甲醛的转化率为98.5%,产物的选择性大于99.0%。

[0050] 实施例13

[0051] 分别称取0.28克对氯苯甲醛和0.132克丙二腈,加入反应容器内,加入1ml DMF作为溶剂,将0.019克由实例1制得的固体超强碱催化剂加入到反应器中;在搅拌条件下,室温反应10min,过滤,将催化剂与反应液分离,反应液用气相色谱分析,苯甲醛的转化率为94.9%,产物的选择性大于99.0%。

[0052] 实施例14

[0053] 分别称取0.24克对甲基苯甲醛和0.226克氰乙酸乙酯,加入反应容器内,加入1ml DMF作为溶剂,将0.018克由实例1制得的固体超强碱催化剂加入到反应器中;在搅拌条件下,室温反应1h,过滤,将催化剂与反应液分离,反应液用气相色谱分析,苯甲醛的转化率为93.3%,产物的选择性大于99.0%。

[0054] 实施例15

[0055] 分别称取0.24克对甲基苯甲醛和0.132克丙二腈,加入反应容器内,加入1ml DMF作为溶剂,将0.017克由实例1制得的固体超强碱催化剂加入到反应器中;在搅拌条件下,室温反应10min,过滤,将催化剂与反应液分离,反应液用气相色谱分析,苯甲醛的转化率为96.2%,产物的选择性大于99.0%。

[0056] 实施例16

[0057] 分别称取0.272克对甲氧基苯甲醛和0.226克氰乙酸乙酯,加入反应容器内,加入1ml DMF作为溶剂,将0.019克由实例1制得的固体超强碱催化剂加入到反应器中;在搅拌条件下,室温反应1h,过滤,将催化剂与反应液分离,反应液用气相色谱分析,苯甲醛的转化率为88.9%,产物的选择性大于99.0%。

[0058] 实施例17

[0059] 分别称取0.272克对甲氧基苯甲醛和0.132克丙二腈,加入反应容器内,加入1ml DMF作为溶剂,将0.018克由实例1制得的固体超强碱催化剂加入到反应器中;在搅拌条件下,室温反应10min,过滤,将催化剂与反应液分离,反应液用气相色谱分析,苯甲醛的转化率为98.6%,产物的选择性大于99.0%。

[0060] 实施例18

[0061] 分别称取0.192克呋喃甲醛和0.226克氰乙酸乙酯,加入反应容器内,加入1ml DMF作为溶剂,将0.017克由实例1制得的固体超强碱催化剂加入到反应器中;在搅拌条件下,室温反应1h,过滤,将催化剂与反应液分离,反应液用气相色谱分析,苯甲醛的转化率为99.9%,产物的选择性大于99.0%。

[0062] 实施例19

[0063] 分别称取0.192克呋喃甲醛和0.132克丙二腈,加入反应容器内,加入1ml DMF作为溶剂,将0.017克由实例1制得的固体超强碱催化剂加入到反应器中;在搅拌条件下,室温反应10min,过滤,将催化剂与反应液分离,反应液用气相色谱分析,苯甲醛的转化率为99.4%,产物的选择性大于99.0%。

[0064] 比较例1

[0065] 分别称取0.212克苯甲醛和0.226克氰乙酸乙酯,加入反应容器内,加入1ml DMF作为溶剂,不加入任何催化剂;在搅拌条件下,室温反应1小时,过滤,将催化剂与反应液分离,反应液用气相色谱分析,苯甲醛的转化率为0,产物的选择性大于99.0%。

[0066] 比较例2

[0067] 取氧化铝1g于焙烧炉中, $N_2$ 保护下由室温以 $5^\circ C/min$ 升至 $550^\circ C$ ,并在 $550^\circ C$ 保持3h;

[0068] 分别称取0.212克苯甲醛和0.226克氰乙酸乙酯,加入反应容器内,加入1ml DMF作为溶剂,将0.019克本例制得的氧化铝催化剂加入到反应器中;在搅拌条件下,室温反应1小时,过滤,将催化剂与反应液分离,反应液用气相色谱分析,苯甲醛的转化率为17.2%,产物的选择性大于99.0%。

[0069] 比较例3

[0070] 取氧化镁1g于焙烧炉中, $N_2$ 保护下由室温以 $5^\circ C/min$ 升至 $550^\circ C$ ,并在 $550^\circ C$ 保持3h;分别称取0.212克苯甲醛和0.226克氰乙酸乙酯,加入反应容器内,加入1ml DMF作为溶剂,将0.019克本例制得的氧化镁催化剂加入到反应器中;在搅拌条件下,室温反应1小时,过滤,将催化剂与反应液分离,反应液用气相色谱分析,苯甲醛的转化率为46.3%,产物的选择性大于99.0%。



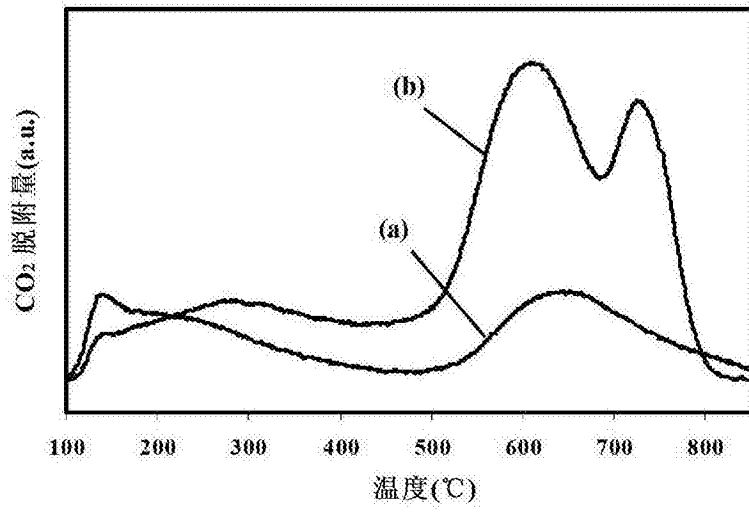


图1