



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 95119933.1

[51]Int.Cl⁶

B01J 23/02

[43]公开日 1996 年 10 月 30 日

[22]申请日 95.10.18

[30]优先权

[32]94.10.18 [33]JP [31]278366 / 94

[32]95.3.9 [33]JP [31]78307 / 95

[71]申请人 智索公司

地址 日本大阪

[72]发明人 千贯一郎 大岛俊二

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 孙 爱

C07C 47 / 00

权利要求书 4 页 说明书 18 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 一种碱性固体催化剂、其制备方法及其
用于生产羰基化合物衍生物的方法

[57]摘要

本发明提供一种不会由于中和、水洗等产生废水，且可以高活性和优良的选择性生产目标产品的催化剂，当特定的载钡氧化钙或氧化钡与氧化钙的复合氧化物用作催化剂时，这种催化剂适用于例如由羰基化合物生产羰基化合物衍生物。

权 利 要 求 书

1. 一种碱性固体催化剂,包括钡和钙作为其构成元素,其钡含量为 0.09 至 10%(wt.),钙含量与钡含量之比在 6.4 至 793 的范围内。

2. 根据权利要求 1 的碱性固体催化剂,其中碱性固体催化剂是载钡的氧化钙。

3. 根据权利要求 1 的碱性固体催化剂,其中所述碱性固体催化剂是氧化钡和氧化钙的复合氧化物。

4. 一种由载钡的氧化钙组成的碱性固体催化剂,由以下方法得到:将至少一种钡的硝酸盐、氢氧化物或有机酸盐或上述物质的水溶液加入到由氢氧化钙或氧化钙或这些化合物分散于水中所得到的悬浮液中,然后干燥所得的混合物,再使干燥的物质在真空、惰性气体或空气中在 500℃至 1200℃下热分解,钡含量在 0.1 至 10%(wt.)的范围内,钙含量与钡含量之比在 6.4 至 713 的范围内。

5. 一种由氧化钡和氧化钙的复合氧化物组成的碱性固体催化剂,由以下方法得到:将含有碳酸根离子的化合物加入到含有至少一种钡的硝酸盐、氢氧化物或有机酸盐和至少一种钙的硝酸盐或有机酸盐的水溶液中,然后干燥所得的沉淀物,再使该干燥的物质在真空、惰性气体或空气中在 600℃至 1200℃下热分解,钡的含量在 0.09 至 9%(wt.)的范围内,钙含量与钡含量之比在 7.2

至 793 的范围内。

6. 一种由氧化钡和氧化钙的复合氧化物组成的碱性固体催化剂,由以下方法得到:将含有碳酸根离子的化合物加入到含有至少一种钡的硝酸盐、氢氧化物或有机酸盐和至少一种钙的硝酸盐或有机酸盐的水溶液中,然后干燥所得的沉淀物,再使得到的含有球霏石结构碳酸钙的前体在真空、惰性气体或空气中在 600℃ 至 1200℃ 下热分解,钡含量在 0.09 至 9%(wt.)的范围内,钙含量与钡含量之比在 7.2 至 793 的范围内。

7. 一种由氧化钡和氧化钙的复合氧化物组成的碱性固体催化剂,由以下方法得到:用至少一种钡的硝酸盐、氢氧化物或有机酸盐的水溶液浸渍碳酸钙,然后干燥得到的物质,再使干燥的物质在真空、惰性气体或空气中在 600℃ 至 1200℃ 下热分解,钡含量在 0.09 至 9%(wt.)的范围内,钙含量与钡含量之比在 7.2 至 793 的范围内。

8. 一种制备由载钡的氧化钙组成的碱性固体催化剂的方法,该方法包括:将至少一种钡的硝酸盐、氢氧化物或有机酸盐的水溶液加入到氢氧化钙或氧化钙或这些化合物分散于水中的悬浮液中,然后干燥该混合物,再使干燥的物质在真空、惰性气体或空气中在 500℃ 至 1200℃ 下热分解,钡含量在 0.09 至 9%(wt.)的范围内,钙含量与钡含量之比在 6.4 至 713 的范围内。

9. 一种制备由氧化钡和氧化钙的复合氧化物组成的碱性固体催化剂的方法,该方法包括:将含有碳酸根离子的化合物加入到由至少一种钡的硝酸盐、氢氧化物或有机酸盐和钙的硝酸盐或有机酸盐组成的水溶液中,然后干燥得到的沉淀物,再使干燥的物质

在真空、惰性气体或空气中在 600℃ 至 1200℃ 下热分解, 钡含量在 0.09 至 9% (wt.) 的范围内, 钙含量与钡含量之比在 7.2 至 793 的范围内。

10. 一种制备由氧化钡和氧化钙的复合氧化物组成的碱性固体催化剂的方法, 该方法包括: 将含有碳酸根离子的化合物加入由至少一种钡的硝酸盐、氢氧化物或有机酸盐和至少一种钙的硝酸盐或有机酸盐组成的溶液中, 然后干燥得到的沉淀物, 再使得到的含球霏石结构碳酸钙的前体在真空、惰性气体或空气中在 600℃ 至 1200℃ 下热分解, 钡含量在 0.09 至 9% (wt.) 的范围内, 钙含量与钡含量之比在 7.2 至 793 的范围内。

11. 一种制备由氧化钡和氧化钙的复合氧化物组成的碱性固体催化剂的方法, 该方法包括: 用由至少一种钡的硝酸盐、氢氧化物或有机酸盐组成的水溶液浸渍碳酸钙, 然后干燥得到的沉淀物, 再使干燥的物质在真空、惰性气体或空气中在 600℃ 至 1200℃ 下热分解, 钡含量在 0.09 至 9% (wt.) 的范围内, 钙含量与钡含量之比在 7.2 至 793 的范围内。

12. 一种由羰基化合物制备羰基化合物衍生物的方法, 该方法使用根据权利要求 1、4 到 7 中任一项的碱性固体催化剂。

13. 根据权利要求 12 的方法, 其中所述羰基化合物是 4 至 8 个碳原子的醛。

14. 根据权利要求 12 的方法, 其中所述羰基化合物是异丁醛, 所述羰基化合物衍生物是 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇-异丁基化物。15. 根据权利要求 12 的方法, 其中所述羰基化合物是正丁醛, 所述羰基化合物衍生物是 2-乙基己烯醛。

16. 根据权利要求 12 的方法,其中所述羰基化合物是丙酮,所述羰基化合物衍生物是双丙酮醇。

说 明 书

一种碱性固体催化剂、其制备方法及其 用于生产羰基化合物衍生物的方法

本发明涉及一种碱性固体催化剂、其制备方法及其用于生产羰基化合物衍生物的方法。更具体地,本发明涉及由含有钡和钙作为其构成元素的固体组成的催化剂。

当用碱作催化剂进行反应时,广泛地使用以氢氧化钠为代表的碱金属氢氧化物。然而,使用碱金属氢氧化物的反应是均相反应,而且由于反应后进行中和、水洗等会产生大量的废水。作为使用碱催化剂的反应之一,在由醛生产二元醇单酯的方法中,其中使用碱土金属氧化物的 JP-58-65245,在其实施例中仅公开了氧化钡或氧化镁,使用氧化钡的反应表现出高的催化活性,但对产品二元醇单酯的选择性低。另一方面,在使用氧化镁的反应中,催化剂的活性低。在使用羧酸盐作催化剂的反应中,由于使用了反应化合物之外的有机化合物,所以具有该化合物混于产品中的可能性。进一步地,在由丙酮生产双丙酮醇或由醛生产二聚醛中,当使用 *Applied Catalysis*, 59(1990), 291-309 中公开的催化剂(为已知化合物)进行反应时,也不能得到足够的催化活性。如上所述,根据常规的催化剂,产生大量废水,或难以得到足够的催化活性或足够的产品选择性。

此外,一般地,当使用非均相固体催化剂体系进行反应时,反应

优于使用均相催化剂体系的反应,其中

- (1)不必进行催化剂的中和、水洗等操作,没有废水或其量很少;
- (2)有可能重复使用催化剂;和
- (3)更易得到高选择性。

因此,当使用非均相固体催化剂体系以得到目标产品时,与均相催化剂体系相比较,预期其工艺更简单;设备成本较低;得到的产率较高。但目前的情况是还没有发现有高活性和高选择性的固体催化剂。

本发明的目的是提供一种能够高选择性地获得目标产品的高效固体催化剂。

本发明人已经发现:当以特定比例含有钡和钙作为构成元素的特定固体用作催化剂时,能够以高活性和高选择性生产目标产品。

本发明有以下(1)至(16)方面:

- (1)一种碱性固体催化剂,包括钡和钙作为其构成元素,其钡含量为 0.09%至 10%(wt),钙含量与钡含量的比在 6.4 至 793 的范围内。
- (2)根据(1)的碱性固体催化剂,其中碱性固体催化剂是载钡的氧化钙。
- (3)根据(1)的碱性固体催化剂,其中所述碱性固体催化剂是氧化钡和氧化钙的复合氧化物。
- (4)由载钡的氧化钙组成的碱性固体催化剂,由以下方法得到:将至少一种钡的硝酸盐、氢氧化物或有机酸盐或上述物质的水溶液加入将氢氧化钙或氧化钙或这些化合物分散于水中所得到的悬浮液中,然后将得到的混合物干燥,再使干燥的物质在真空、惰性气体或空

气中在 500℃至 1200℃下热分解,钡的含量在 0.1 至 10%(wt.)的范围内,钙含量与钡含量之比在 6.4 至 713 的范围内。

(5)由氧化钡和氧化钙的复合氧化物组成的碱性固体催化剂,由以下方法得到:将含有碳酸根离子的化合物加入含有至少一种钡的硝酸盐、氢氧化物或有机盐和至少一种钙的硝酸盐或有机酸盐的水溶液中,然后将得到的沉淀物干燥,再使干燥的物质在真空、惰性气体或空气中在 600℃至 1200℃下热分解,钡的含量在 0.09 至 9%(wt.)的范围内,钙含量与钡含量之比在 7.2 至 793 的范围内。

(6)由氧化钡和氧化钙的复合氧化物组成的碱性固体催化剂,由以下方法得到:将含有碳酸根离子的化合物加入含有至少一种钡的硝酸盐、氢氧化物或有机酸盐和至少一种钙的硝酸盐或有机酸盐的水溶液中,然后将得到的沉淀物干燥,再使所得的含球霞石结构碳酸钙的前体在真空、惰性气体或空气中在 600℃至 1200℃下热分解,钡的含量在 0.09 至 9%(wt.)的范围内,钙含量与钡含量之比为 7.2 至 793。

(7)由氧化钡和氧化钙的复合氧化物组成的碱性固体催化剂,由以下方法得到:用至少一种钡的硝酸盐、氢氧化物或有机酸盐的水溶液浸渍碳酸钙,然后将得到的物质干燥,再使干燥的物质在真空、惰性气体或空气中在 600℃至 1200℃下热分解,钡的含量在 0.09 至 9%(wt.)之间,钙含量与钡含量之比在 7.2 至 793 的范围内。

(8)一种制备由载钡的氧化钙组成的碱性固体催化剂的方法,该方法包括:将至少一种钡的硝酸盐、氢氧化物或有机酸盐的水溶液加入到氢氧化钙或氧化钙或这些化合物分散于水中的悬浮液中,然后将混合物干燥,再使干燥的物质在真空、惰性气体或空气中在

500℃至 1200℃下热分解,钡的含量为 0.09 至 9%(wt.),钙含量与钡含量之比在 6.4 至 713 的范围内。

(9)一种制备由氧化钡和氧化钙的复合氧化物组成的碱性固体催化剂的方法,该方法包括:将含有碳酸根离子的化合物加入到由至少一种钡的硝酸盐、氢氧化物或有机酸盐和钙的硝酸盐或有机酸盐组成的水溶液中,然后将所得的沉淀物干燥,再使干燥的物质在真空、惰性气体或空气中在 600℃至 1200℃下热分解,钡的含量为 0.09 至 9%(wt.),钙含量与钡含量之比在 7.2 至 793 的范围内。

(10)一种制备由氧化钡和氧化钙的复合氧化物组成的碱性固体催化剂的方法,该方法包括:将含有碳酸根离子的化合物加入到由至少一种钡的硝酸盐、氢氧化物或有机酸盐和至少一种钙的硝酸盐或有机酸盐组成的溶液中,然后将所得的沉淀物干燥,再使得到的含有球霏石结构碳酸钙的前体在真空、惰性气体或空气中在 600℃至 1200℃下热分解,钡的含量为 0.09 至 9%(wt.),钙含量与钡含量之比在 7.2 至 793 的范围内。

(11)一种制备由氧化钡和氧化钙的复合氧化物组成的碱性固体催化剂的方法,该方法包括:用由至少一种钡的硝酸盐、氢氧化物或有机酸盐组成的水溶液浸渍碳酸钙,然后将得到的物质干燥,再使干燥的物质在真空、惰性气体或空气中在 600℃至 1200℃下热分解,钡含量为 0.09 至 9%(wt.),钙含量与钡含量之比在 7.2 至 793 的范围内。

(12)一种由羰基化合物制备羰基化合物衍生物的方法,该方法使用根据(1)至(7)中任一项的碱性固体催化剂。

(13)根据(12)的方法,其中所述羰基化合物是 4 至 8 个碳原子的

醛。

(14)根据(12)的方法,其中所述羰基化合物是异丁醛,所述羰基化合物衍生物是2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇-异丁基化物。

(15)根据(12)的方法,其中所述羰基化合物是正丁醛,所述羰基化合物衍生物是2-乙基己烯醛。

(16)根据(12)的方法,其中所述羰基化合物是丙酮,所述羰基化合物衍生物是双丙酮醇。

本发明中所用的碱性固体催化剂可以是任何固体形式的,如粉末状、颗粒状或松散形式的,但其尺寸优选为30至450 μ 。关于本发明催化剂的制备,载钡的氧化钙可由以下方法得到:将至少一种钡的硝酸盐、氢氧化物或有机酸盐或上述物质的水溶液,优选硝酸钡或氢氧化钡的水溶液,加入到氢氧化钙、氧化钙或两者分散于水中所得到的悬浮液中,优选加入到氢氧化钙-水的悬浮液中,然后将得到的混合物干燥,再使干燥的物质在500 $^{\circ}\text{C}$ 至1200 $^{\circ}\text{C}$ 、优选600 $^{\circ}\text{C}$ 至1000 $^{\circ}\text{C}$ 下热分解,固体催化剂中钡的重量优选占0.1至10%(wt.),钙含量与钡含量之比优选为6.4至713。如果热分解的温度低于500 $^{\circ}\text{C}$,则氢氧化物或硝酸盐不能完全分解,而如果温度超过1200 $^{\circ}\text{C}$,则由于其烧结,催化剂的活性显著下降。

本发明中,氧化钡和氧化钙的复合氧化物当含碳酸根离子的化合物被加入到至少一种钡的硝酸盐、氢氧化物或有机酸盐如乙酸盐和至少一种钙的硝酸盐或有机酸盐如乙酸盐的溶液中时,可以是以沉淀物形式形成的前体,优选为含有球霞石结构碳酸钙的前体。将这样一种前体或用至少一种钡的硝酸盐、氢氧化物或有机酸盐如乙酸盐的溶液浸渍碳酸钙得到的固体干燥,然后使干燥的物质

在 600℃至 1200℃、优选 800℃至 1000℃下热分解,固体催化剂中钡的重量优选占 0.09 至 9%(wt.),钙含量与钡含量之比优选为 7.2 至 793。如果热分解的温度低于 600℃,则由于碳酸盐不能完全分解而不能得到足够的活性,但如果温度超过 1200℃,则由于催化剂烧结,催化剂活性显著下降。

当钡含量低于 0.09%时,目标产品的选择性低,而当钡含量超过 100%(wt.)时,催化活性较低。

关于钙含量与钡含量之比,例如,如果给定载钡氧化钙化合物或氧化钡—氧化钙的复合氧化物中的钡含量,则也可从上述值很容易地计算出该比值。如果钙含量与钡含量之比超出 6.4 至 793 的范围,则得到的性能低于本发明所表现出的在高活性和高选择性之间很好地平衡的优良性能。

热分解时的气氛没有特别的限制。即,可以在减压下、在惰性气体或空气中进行分解。优选在减压下进行。

当使用本发明的固体催化剂生产目标化合物时,作为原料的羰基化合物中所含的作为杂质的酸和水的量优选很小,但当酸含量为 1%(wt.)或更小,水含量为 5%(wt.)或更小时,可足以用于本发明。作为用于本发明的羰基化合物,可列举醛,优选 4 至 8 个碳原子的醛,如异丁醛、正丁醛、2-乙基丁醛、2-乙基己醛等,也优选使用丙酮,但本发明不限于这些化合物。

本发明的催化剂可优选用于制备羰基化合物衍生物,特别是当由异丁醛制备 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇-异丁基化物、由正丁醛制备 2-乙基己醛、或由丙酮制备双丙酮醇时,优选使用该催化剂。其中,当由异丁醛制备 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇-异丁

基化物时，催化剂的有效性很高，但本发明不限于这些。

本发明的催化剂可用于利用固定床的连续系统或间歇系统。

本发明所用的催化剂的量在基于反应溶液重量的 0.01 至 100% (wt.) 的范围内，但不限于此。作为载钡的氧化钙，例如，在间歇系统中，优选使用基于反应溶液重量的 0.01 至 20% (wt.)，更优选 0.05 至 10% (wt.)。作为氧化钡—氧化钙的复合氧化物，例如，在间歇系统中，优选使用基于反应溶液重量的 0.01 至 20% (wt.)，更优选 0.05 至 10% (wt.)。

使用本发明催化剂时的反应温度可在 10℃ 至 130℃ 的范围内选择。当载钡的氧化钙用作催化剂时，在间歇反应体系的情况下，优选在 10℃ 至 130℃ 的温度下使催化剂与反应溶液的混合物反应 0.5 至 8 小时。如果温度低于 10℃，则反应速率不够，而如果温度超过 130℃，则产品的选择性下降。当氧化钡—氧化钙的复合氧化物用作催化剂时，在间歇反应体系中，例如，优选在 10℃ 至 130℃ 的温度下使催化剂与反应溶液的混合物反应 0.2 至 3 小时。如果温度低于 10℃，则反应速率不够，而如果温度超过 130℃，则产品的选择性下降。

反应之后，为从反应溶液中得到目标产品，将催化剂从反应溶液中滤出，然后根据已知方法将滤出液蒸馏。

以下将通过实施例和对比例具体地说明本发明，但不应理解为本发明限于此。

实施例 1

将氢氧化钙 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，由 *Kanto kagaku* 制造) (38.5g) 悬浮于

纯水(100ml)中,然后将硝酸钡($Ba(NO_3)_2$,由 *Wako Junyaku* 制造)(1.5g)溶解于纯水(200ml)中,将得到的溶液加入到上述氢氧化钙的悬浮液中,混合并干燥。得到的白色固体(4.0g)在真空中在 900℃下焙烧 1 小时,然后将得到的物质冷却至室温,得到含 3% (wt.) 钡 (3.7g) 的催化剂。将催化剂全部送入反应器中,再加入异丁醛 (200.0g),搅拌该混合物,在 110℃下反应 1 小时,滤出反应溶液,用气相色谱分析滤出液。结果如下:

异丁醛的转化率:90.7%

2,2,4—三甲基—1,3—戊二醇—异丁基化物(以下缩写为 CS—12)的选择性:89.8%

CS—12 的产率:81.4%

实施例 2

将氢氧化钙($Ca(OH)_2$, *Kanto Kagaku* 制造)(37.7g)悬浮于纯水(100ml)中,然后将硝酸钡($Ba(NO_3)_2$, *Wako Jungaku* 制造)(2.5g)溶于纯水(200ml)中,将得到的溶液加入上述氢氧化钙的悬浮液中,混合并干燥。得到的白色固体(4.0g)在真空中在 900℃中焙烧 1 小时,再将得到的物质冷却至室温,得到含 5% (wt.) 钡 (3.9g) 的催化剂。将催化剂全部送入反应器中,再加入异丁醛 (200.0g),搅拌该混合物,在 110℃下反应 1 小时,滤出反应溶液,用气相色谱分析滤出液。结果如下:

异丁醛的转化率:91.4%

CS—12 的选择性:89.1%

CS—12 的产率:81.4%

实施例 3

将氢氧化钙(Ca(OH)_2 , *Kanto Kagaku* 制造)(38.9g)悬浮于纯水(100ml)中,然后将硝酸钡($\text{Ba(NO}_3)_2$, *Wako Junyaku* 制造)(1.1g)溶解于纯水(200ml)中,将得到的溶液加入到上述氢氧化钙的悬浮液中,混合并干燥。得到的白色固体(4.0g)在真空中在 700℃中焙烧 1 小时,再将得到的物质冷却至室温,得到含 2% (wt.) 钡(3.7g)的催化剂。将催化剂全部送入反应器中,再加入异丁醛(200.0g),在搅拌下在 110℃使混合物反应 1 小时,滤出反应溶液,用气相色谱分析滤出液。结果如下:

异丁醛的转化率:92.4%

CS-12 的选择性:84.0%

CS-12 的产率:77.1%

实施例 4

将氢氧化钙(Ca(OH)_2 , *Kanto Kagaku* 制造)(39.2g)悬浮于纯水(100ml)中,然后将硝酸钡($\text{Ba(NO}_3)_2$, *Wako Junyaku* 制造)(0.5g)溶于纯水(200ml)中,将得到的溶液加入到上述氢氧化钙的悬浮液中,混合并干燥。得到的白色固体(4.0g)在真空中在 700℃中焙烧 1 小时,再使得到的物质冷却至室温,得到含 1% (wt.) 钡(3.9g)的催化剂。将催化剂全部送入反应器中,再加入异丁醛(200.0g),混合并使混合物在搅拌下在 110℃下反应 1 小时,滤出反应溶液,用气相色谱分析滤出液。结果如下:

异丁醛的转化率:90.9%

CS-12 的选择性:83.8%

CS-12 的产率:76.2%

实施例 5

将四水硝酸钙($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Wako Junyaku 制造)(122.6g)和硝酸钡($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, Wako Junyaku 制造)(1.7g)溶于纯水(500ml)中,然后将碳酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, Wako Junyaku 制造)(60.6g)溶于纯水(300ml)中所得到的溶液加入上述溶液中,滤出得到的沉淀物,水洗并干燥,得到球霏石结构的前体,为白色固体。将该白色固体(7.3g)在真空中在 900℃下焙烧 1 小时,再将焙烧后的物质送入反应器中,加入异丁醛(200.0g),搅拌该混合物,在 60℃下反应 0.5 小时,滤出反应溶液,用气相色谱分析滤出液。结果如下:

异丁醛的转化率:98.8%

CS-12 的选择性:93.8%

CS-12 的产率:92.7%

实施例 6

将碳酸钙(CaCO_3 , Wako Junyaku 制造)(84.8g)悬浮于纯水(200ml)中,然后将硝酸钡($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, Wako Junyaku 制造)(4.8g)溶于纯水(150ml)中,将该溶液加入上述碳酸钙的悬浮液中,混合并干燥。得到的白色固体(7.3g)在真空中在 900℃中焙烧 1 小时,将得到的物质送入反应器中,加入异丁醛(200.0g),混合,在 60℃下反应 0.5 小时,滤出反应溶液,用气相色谱分析滤出液。结果如下:

异丁醛的转化率:95.4%

CS-12 的选择性:89.7%

CS-12 的产率:85.6%

实施例 7

将碳酸钙(CaCO_3 , Wako Junyaku 制造)(52.0g)悬浮于纯水(200ml)中,然后将硝酸钡($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, Wako Jungaku 制造)(1.7g)溶于纯水(100ml)中,将得到的溶液加入到上述碳酸钙的悬浮液中,混合并干燥。得到的白色固体(7.3g)在真空中在 900℃中焙烧 1 小时,然后将得到的物质送入反应器中,加入异丁醛(200.0g),搅拌该混合物,在 90℃下反应 0.6 小时,滤出反应溶液,用气相色谱分析滤出液。结果如下:

异丁醛的转化率:97.6%

CS-12 的选择性:87.0%

CS-12 的产率:84.9%

实施例 8

将实施例 5 中得到的粗反应溶液用常规方法过滤,得到的滤出液(150g)用常规的精馏法纯化。结果如下:

CS-12 的产量:135.2g

精馏效率:97.2%

实施例 9

用与实施例 5 中相同的方法得到的白色固体(7.3g)在真空中在 900℃下焙烧 2 小时,然后将得到的物质送入反应器中,加入异

丁醛(600.0g),搅拌该混合物并在80℃下反应1小时,滤出反应溶液,用气相色谱分析滤出液。结果如下:

异丁醛的转化率:95.4%

CS-12的选择性:95.3%

CS-12的产率:90.9%

实施例10

用与实施例5中相同的方法得到的白色固体(7.3g)在真空中在950℃下焙烧3小时,然后将焙烧后的物质送入反应器中,加入异丁醛(600.0g),搅拌该混合物,在80℃下反应2小时,滤出反应溶液,用气相色谱分析滤出液。结果如下:

异丁醛的转化率:89.3%

CS-12的选择性:95.2%

CS-12的产率:85.0%

实施例11

用与实施例5中相同的方法得到的白色固体(7.3g)在氮气中在1000℃下焙烧2小时,然后将焙烧后的物质送入反应器中,加入异丁醛(600.0g),搅拌该混合物,在80℃下反应1.2小时,滤出反应溶液,用气相色谱分析滤出液。结果如下:

异丁醛的转化率:95.2%

CS-12的选择性:94.8%

CS-12的产率:90.3%

实施例 12

用与实施例 5 中相同的方法得到的白色固体(36.5g) 在空气中在 1000℃下焙烧 2 小时,然后将焙烧后的物质送入反应器中,加入异丁醛(600.0g),搅拌该混合物,在 80℃下反应 3 小时,滤出反应溶液,用气相色谱分析滤出液。结果如下:

异丁醛的转化率:96.1%

CS-12 的选择性:93.1%

CS-12 的产率:89.5%

实施例 13

用与实施例 5 中相同的方法得到的白色固体(7.3g)在真空中在 800℃下焙烧 3 小时,然后将焙烧后的物质送入反应器中,加入正丁醛(200.0g),搅拌该混合物,在 80℃下反应 2 小时,滤出反应溶液,用气相色谱分析滤出液。结果如下:

正丁醛的转化率:70.4%

2-乙基己烯醛的选择性:89.2%

2-乙基己烯醛的产率:62.8%

实施例 14

用与实施例 7 中相同的方法得到的白色固体(7.3g)在真空中在 800℃下焙烧 3 小时,然后将焙烧后的物质送入反应器中,加入正丁醛(200.0g),搅拌该混合物,在 80℃下反应 2 小时,滤出反应溶液,用气相色谱分析滤出液。结果如下:

正丁醛的转化率:76.9%

2-乙基己烯醛的选择性:85.2%

2-乙基己烯醛的产率:65.5%

实施例 15

用与实施例 5 中相同的方法得到的白色固体(3.6g)在真空中在 800℃下焙烧 3 小时,然后将焙烧后的物质送入反应器中,加入丙酮(200.0g),搅拌该混合物并在 50℃下反应 2 小时,滤出反应溶液,用气相色谱分析滤出液。结果如下:

丙酮的转化率:9.3%

双丙酮醇的选择性:90.9%

双丙酮醇的产率:8.5%

实施例 16

用与实施例 7 中相同的方法得到的白色固体(3.6g)在真空中在 800℃下焙烧 3 小时,然后将焙烧后的物质送入反应器中,加入丙酮(200.0g),搅拌该混合物,在 50℃下反应 2 小时,滤出反应溶液,用气相色谱分析滤出液。结果如下:

丙酮的转化率:12.6%

双丙酮醇的选择性:87.1%

双丙酮醇的产率:11.0%

实施例 17

将实施例 14 中得到的粗反应溶液按常规方法过滤,然后按常规的方法精馏所得的滤出液(150g)。结果如下:

双丙酮醇的产率:15.8%

精馏效率:95.8%

对比例 1

将氧化镁(MgO , *Wako Junyaku* 制造)(4.0g)在真空中在700℃下焙烧1小时,然后将焙烧后的物质冷却至室温,将化合物全部送入反应器,加入异丁醛(200.0g),搅拌该混合物,在110℃下反应15小时,滤出反应溶液,用气相色谱分析滤出液。结果如下:

异丁醛的转化率:0.1%

CS-12 的选择性:90.5%

CS-12 的产率:0.009%

对比例 2

将氧化钡(BaO , *Wako Junyaku* 制造)(4.0g)和异丁醛放入反应器中,然后搅拌它们,在110℃下反应1小时,滤出反应溶液,用气相色谱分析滤出液。结果如下:

异丁醛的转化率:98.6%

CS-12 的选择性:20.8%

CS-12 的产率:20.5%

对比例 3

将碳酸钙(CaCO_3 , *Wako Junyaku* 制造)(3.7g)在真空中在900℃下焙烧1小时,然后将焙烧后的物质送入反应器中,加入异丁醛(200.0g),搅拌该混合物,在60℃下反应2.6小时,滤出反应溶

液,用气相色谱分析滤出液。结果如下:

异丁醛的转化率:94.5%

CS-12 的选择性:56.2%

CS-12 的产率:53.1%

对比例 4

将四水硝酸钙($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Wako Junyaku 制造)(63.2g)和硝酸钡($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, Wako Junyaku 制造)(25.6g)溶于纯水(500ml)中,然后将碳酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, Wako Junyaku 制造)(42.1g)溶于纯水(300ml)中所得到的溶液加入到该溶液中,过滤所得的沉淀物,水洗并干燥,以得到催化剂的前体。得到的白色固体(6.2g)在真空中在 900°C 下焙烧 1 小时,然后将焙烧后的物质送入反应器中,加入异丁醛(200.0g),搅拌该混合物,在 60°C 下反应 0.5 小时,滤出反应溶液,用气相色谱分析滤出液。结果如下:

异丁醛的转化率:0.1%

CS-12 的选择性:70.3%

CS-12 的产率:0.1%

对比例 5

将硝酸钡($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, Wako Junyaku 制造)(52.2g)溶于纯水(300ml)中,然后向得到的溶液中加入氧化钙(CaO , Wako Junyaku 制造)(44.8g),混合该混合物,在 140°C 下干燥,得到的白色固体(5.9g)在空气中在 850°C 下焙烧 6 小时,将其全部送入反应器中,加入异丁醛(200.0g),搅拌该混合物,在 80°C 反应 6 小时,滤出反

应溶液,用气相色谱分析滤出液。结果如下:

异丁醛的转化率:0.6%

CS-12 的选择性:83.2%

CS-12 的产率:0.5%

对比例 6

将硝酸钡($Ba(NO_3)_2$, Wako Junyaku 制造)(52.2g)溶于纯水(300ml)中,然后向得到的溶液中加入氧化钙(CaO , Wako Junyaku 制造)(44.8g),混合该混合物,在 140℃下干燥,得到的白色固体(5.9g)在空气中在 850℃下焙烧 6 小时,将焙烧后的物质全部送入反应器中,加入丙酮(200.0g),搅拌所得混合物,在 80℃反应 6 小时,滤出反应溶液,用气相色谱分析滤出液。结果如下:

丙酮的转化率:1.1%

双丙酮醇的选择性:55.2%

双丙酮醇的产率:0.6%

对比例 7

将硝酸钡($Ba(NO_3)_2$, Wako Junyaku 制造)(52.2g)溶于纯水(300ml)中,向得到的溶液中加入氧化钙(CaO , Wako Junyaku 制造)(44.8g),混合该混合物,在 140℃下干燥,得到的白色固体(5.9g)在空气中在 850℃下焙烧 6 小时,将焙烧后的物质全部送入反应器中,加入正丁醛(200.0g),搅拌该混合物,在 80℃反应 6 小时,滤出反应溶液,用气相色谱分析滤出液。结果如下:

正丁醛的转化率:1.1%

2-乙基己烯醛的选择性:80.3%

2-乙基己烯醛的产率:0.8%

当使用本发明的催化剂与使用常规的催化剂相比较时,反应溶液的中和和水洗是不必要的;因此不会出现废水,并可以高效率和高产率生产目标产品。从而,可以高水平在相同时间内取得用常规催化剂不能达到的性能。根据本发明,可提供一种催化剂、其制备方法及其用于制备羰基化合物衍生物的方法。此事实工业上是非常有意义的。