



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119977903 A

(43) 申请公布日 2025.05.13

(21) 申请号 202510053942.4

(22) 申请日 2025.01.14

(71) 申请人 清华大学

地址 100084 北京市海淀区清华园

(72) 发明人 徐柏庆 翟黎明

(74) 专利代理机构 北京华进京联知识产权代理

有限公司 11606

专利代理师 李静

(51) Int. Cl.

C07D 263/22 (2006.01)

B01J 23/10 (2006.01)

B01J 23/83 (2006.01)

B01J 23/08 (2006.01)

权利要求书2页 说明书19页

(54) 发明名称

基于二氧化碳和醇胺合成恶唑烷酮类化合物的方法及催化剂

(57) 摘要

本申请提供一种基于二氧化碳和醇胺合成恶唑烷酮类化合物的方法及催化剂、基于二氧化碳和醇胺制备而成的恶唑烷酮类化合物、铈基复合氧化物在基于二氧化碳和醇胺制备恶唑烷酮类化合物中的应用,该方法包括以二氧化碳和醇胺为原料,在固体催化剂的作用下,使所述醇胺与所述二氧化碳发生反应生成所述恶唑烷酮类化合物;其中,所述固体催化剂包括铈基复合氧化物,所述反应的过程包括液相羧化和环化脱水。本申请提供的方法可使催化剂易于从产物中分离,且能使反应物醇胺具备较高的转化率。

1. 一种基于二氧化碳和醇胺合成恶唑烷酮类化合物的方法,其特征在于,包括:

以二氧化碳和醇胺为原料,在固体催化剂的作用下,使所述醇胺与所述二氧化碳发生反应生成所述恶唑烷酮类化合物;其中,所述固体催化剂包括铈基复合氧化物,所述反应的过程包括液相羧化和环化脱水。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述铈基复合氧化物包括第一铈基复合氧化物、第二铈基复合氧化物和第三铈基复合氧化物中的一种或多种;

所述第一铈基复合氧化物包括 $CeM1_{x1}O_{y1}$,其中,M1包括与Ce不同的第一金属阳离子,x1和y1的取值使所述 $CeM1_{x1}O_{y1}$ 的化合价的代数和为零;

所述第二铈基复合氧化物包括 $CeO_2-M2_{x2}O_{y2}$,其中,M2包括与Ce不同的第二金属阳离子,x2和y2的取值使所述 $M2_{x2}O_{y2}$ 的化合价的代数和为零;

所述第三铈基复合氧化物包括 $M3'-CeM3_{x3}O_{y3}$,其中,M3包括与Ce不同的第三金属阳离子,M3'包括第四金属阳离子,x3和y3的取值使所述 $CeM3_{x3}O_{y3}$ 的化合价的代数和为零;

可选地,所述M1、所述M2和所述M3各自独立地包括 Zn^{2+} 、 La^{3+} 、 In^{3+} 、 Al^{3+} 和 Zr^{4+} 中的至少一种;

可选地,所述M3'包括 Na^+ 、 Li^+ 、 Ba^{2+} 或 $Co^{x'}$ 中的至少一种。

3. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,满足如下条件中的一个或多个:

(1) 所述 $CeO_2-M2_{x2}O_{y2}$ 中,将Ce与M2的摩尔比记为Ce/M2,则 $0 < Ce/M2 \leq 1000$,可选为 $0 < Ce/M2 \leq 10$,进一步可选为 $0.25 < Ce/M2 \leq 4$;

(2) 所述 $M3'-CeM3_{x3}O_{y3}$ 中,将M3'与Ce的摩尔比记为M3'/Ce,则 $0 < M3'/Ce \leq 1$,可选为 $0 < M3'/Ce \leq 0.5$,进一步可选为 $0 < M3'/Ce \leq 0.1$;

可选地,所述第三铈基复合氧化物为 $M3'-CeZr_{x3}O_2$,其中,将Ce与Zr的摩尔比Ce/Zr,则 $0 < Ce/Zr \leq 1000$,可选为 $0 < Ce/Zr \leq 10$,进一步可选为 $0.25 < Ce/Zr \leq 4$ 。

4. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,满足如下条件中的一个或多个:

(1) 所述第一铈基复合氧化物为 $CeZr_{x1}O_2$,其中,将Ce与Zr的摩尔比记为(Ce/Zr)',则 $0 < (Ce/Zr)' \leq 1000$,可选为 $0 < (Ce/Zr)' \leq 10$,进一步可选为 $0.25 < (Ce/Zr)' \leq 4$;

(2) 所述第二铈基复合氧化物包括 CeO_2-ZnO 、 $CeO_2-La_2O_3$ 、 $CeO_2-In_2O_3$ 和 $CeO_2-Al_2O_3$ 中的一种或多种。

5. 根据权利要求1~4任一项所述的方法,其特征在于,所述醇胺包括取代或未取代的乙醇胺、取代或未取代的丙醇胺中的一种或多种;

可选地,所述醇胺包括乙醇胺、3-氨基-1,2-丙二醇和丙醇胺中的一种或多种。

6. 根据权利要求1~4任一项所述的方法,其特征在于,所述反应在所述醇胺的溶液中进行;

可选地,所述溶液中的溶剂包括乙腈、水、1,4-二氧六环和均三甲苯中的一种或多种,进一步可选为乙腈。

7. 根据权利要求1~4任一项所述的方法,其特征在于,满足如下条件中的一个或多个:

(1) 所述反应的温度为 $100^{\circ}C \sim 300^{\circ}C$,可选为 $100^{\circ}C \sim 240^{\circ}C$,进一步可选为 $120^{\circ}C \sim 220^{\circ}C$;

(2) 所述反应的时间为 $0.5h \sim 100h$,可选为 $0.5h \sim 60h$,进一步可选为 $0.5h \sim 48h$;

(3) 所述反应过程中,所述二氧化碳的压力为 $1atm \sim 40atm$,可选为 $1atm \sim 20atm$,进一步可选为 $2atm \sim 16atm$;

(4)所述反应在搅拌的条件下进行,所述搅拌的转速为200rpm~1500rpm。

8.根据权利要求1~4任一项所述的方法,其特征在于,所述醇胺与所述固体催化剂的用量之比为(100~1500):(4~700),可选为(200~1300):(4~700),进一步可选为(300~1300):(4~700);

可选地,所述醇胺的用量为100mg~1500mg,可选为200~1300mg,进一步可选为300mg~1300mg;

可选地,所述固体催化剂的用量为4mg~700mg,可选为34mg~684mg。

9.一种基于二氧化碳和醇胺制备而成的恶唑烷酮类化合物,其特征在于,通过权利要求1~8任一项所述的方法制得。

10.一种铈基复合氧化物在基于二氧化碳和醇胺制备恶唑烷酮类化合物中的应用,其特征在于,所述铈基复合氧化物为权利要求1~8中任一项所述的方法中采用的所述铈基复合氧化物。

基于二氧化碳和醇胺合成恶唑烷酮类化合物的方法及催化剂

技术领域

[0001] 本申请涉及二氧化碳催化转化利用技术领域,特别是涉及一种基于二氧化碳和醇胺合成恶唑烷酮类化合物的方法及催化剂、基于二氧化碳和醇胺制备而成的恶唑烷酮类化合物、铈基复合氧化物在基于二氧化碳和醇胺制备恶唑烷酮类化合物中的应用。

背景技术

[0002] 对抗生素的滥用和误用致使各类抗生素和抗菌药的耐药菌急速发展,严重威胁着感染性疾病患者的生命健康。恶唑烷酮类抗菌药(如利奈唑胺、雷得唑来等)是继磺胺类和氟喹诺酮类后的一类新型化学全合成抗菌药,通过抑制细菌蛋白质合成来发挥抗菌作用,其核心单元为恶唑烷酮。将二氧化碳与含氮有机物反应制备恶唑烷酮类抗菌药,不仅能够消除二氧化碳带来的温室效应等问题还能转化成高附加值药品。理论上,氨基醇和二氧化碳的羧基环化是二氧化碳转化为恶唑烷酮类化合物最为简单的绿色环保途径。一方面,氨基醇(多种氨基酸的衍生物)是一种易于获取、价格低廉且通常安全的理想化学物;另一方面,氨基醇和二氧化碳的环化只产生水作为化学计量副产物,是理想的绿色合成途径。亲电试剂如三烷基膦、高能磷化合物或强碱如DBU(1,8-二氮杂环[5.4.0]十一-7-烯)、三烷基胺和胍以及有机钛配合物等均相金属有机催化剂能促使二氧化碳与醇胺合成恶唑烷酮类化合物,但这些方法使用大量冷凝剂导致成本剧增,并且形成了大量的废弃物(如烷基膦氧化物等),难以从产品中去除。因此,迫切需要开发易于分离的高选择性合成恶唑烷酮类化合物的反应体系。

发明内容

[0003] 基于此,本申请提供一种基于二氧化碳和醇胺合成恶唑烷酮类化合物的方法及催化剂、基于二氧化碳和醇胺制备而成的恶唑烷酮类化合物、铈基复合氧化物在基于二氧化碳和醇胺制备恶唑烷酮类化合物中的应用,该制备方法可使催化剂易于从反应后的体系中分离去除。

[0004] 本申请的第一方面提供了一种基于二氧化碳和醇胺合成恶唑烷酮类化合物的方法,包括:

[0005] 以二氧化碳和醇胺为原料,在固体催化剂的作用下,使所述醇胺与所述二氧化碳发生反应生成所述恶唑烷酮类化合物;其中,所述固体催化剂包括铈基复合氧化物,所述反应的过程包括液相羧化和环化脱水。

[0006] 在本申请的一些实施方式中,所述铈基复合氧化物包括第一铈基复合氧化物、第二铈基复合氧化物和第三铈基复合氧化物中的一种或多种;

[0007] 所述第一铈基复合氧化物包括 $CeM1_{x1}O_{y1}$,其中,M1包括与Ce不同的第一金属阳离子,x1和y1的取值使所述 $CeM1_{x1}O_{y1}$ 的化合价的代数和为零;

[0008] 所述第二铈基复合氧化物包括 $CeO_2-M2_{x2}O_{y2}$,其中,M2包括与Ce不同的第二金属阳离子,x2和y2的取值使所述 $M2_{x2}O_{y2}$ 的化合价的代数和为零;

[0009] 所述第三铈基复合氧化物包括 $M3' - CeM3_{x3}O_{y3}$,其中, $M3$ 包括与Ce不同的第三金属阳离子, $M3'$ 包括第四金属阳离子, $x3$ 和 $y3$ 的取值使所述 $CeM3_{x3}O_{y3}$ 的化合价的代数和为零;

[0010] 可选地,所述 $M1$ 、所述 $M2$ 和所述 $M3$ 各自独立地包括 Zn^{2+} 、 La^{3+} 、 In^{3+} 、 Al^{3+} 和 Zr^{4+} 中的至少一种;

[0011] 可选地,所述 $M3'$ 包括 Na^+ 、 Li^+ 、 Ba^{2+} 或 Co^{x+} 中的至少一种。

[0012] 在本申请的一些实施方式中,满足如下条件中的一个或多个:

[0013] (1)所述 $CeO_2 - M2_{x2}O_{y2}$ 中,将Ce与 $M2$ 的摩尔比记为Ce/ $M2$,则 $0 < Ce/M2 \leq 1000$,可选为 $0 < Ce/M2 \leq 10$,进一步可选为 $0.25 < Ce/M2 \leq 4$;

[0014] (2)所述 $M3' - CeM3_{x3}O_{y3}$ 中,将 $M3'$ 与Ce的摩尔比记为 $M3'/Ce$,则 $0 < M3'/Ce \leq 1$,可选为 $0 < M3'/Ce \leq 0.5$,进一步可选为 $0 < M3'/Ce \leq 0.1$;

[0015] 可选地,所述第三铈基复合氧化物为 $M3' - CeZr_{x3}O_2$,其中,将Ce与Zr的摩尔比Ce/Zr,则 $0 < Ce/Zr \leq 1000$,可选为 $0 < Ce/Zr \leq 10$,进一步可选为 $0.25 < Ce/Zr \leq 4$ 。

[0016] 在本申请的一些实施方式中,满足如下条件中的一个或多个:

[0017] (1)所述第一铈基复合氧化物为 $CeZr_{x1}O_2$,其中,将Ce与Zr的摩尔比记为 $(Ce/Zr)'$,则 $0 < (Ce/Zr)' \leq 1000$,可选为 $0 < (Ce/Zr)' \leq 10$,进一步可选为 $0.25 < (Ce/Zr)' \leq 4$;

[0018] (2)所述第二铈基复合氧化物包括 $CeO_2 - ZnO$ 、 $CeO_2 - La_2O_3$ 、 $CeO_2 - In_2O_3$ 和 $CeO_2 - Al_2O_3$ 中的一种或多种。

[0019] 在本申请的一些实施方式中,所述醇胺包括取代或未取代的乙醇胺、取代或未取代的丙醇胺中的一种或多种;

[0020] 可选地,所述醇胺包括乙醇胺、3-氨基-1,2-丙二醇和丙醇胺中的一种或多种。

[0021] 在本申请的一些实施方式中,所述反应在所述醇胺的溶液中进行;

[0022] 可选地,所述溶液中的溶剂包括乙腈、水、1,4-二氧六环和均三甲苯中的一种或多种,进一步可选为乙腈。

[0023] 在本申请的一些实施方式中,满足如下条件中的一个或多个:

[0024] (1)所述反应的温度为 $100^\circ C \sim 300^\circ C$,可选为 $100^\circ C \sim 240^\circ C$,进一步可选为 $120^\circ C \sim 220^\circ C$;

[0025] (2)所述反应的时间为 $0.5h \sim 100h$,可选为 $0.5h \sim 60h$,进一步可选为 $0.5h \sim 48h$;

[0026] (3)所述反应过程中,所述二氧化碳的压力为 $1atm \sim 40atm$,可选为 $1atm \sim 20atm$,进一步可选为 $2atm \sim 16atm$;

[0027] (4)所述反应在搅拌的条件下进行,所述搅拌的转速为 $200rpm \sim 1500rpm$ 。

[0028] 在本申请的一些实施方式中,所述醇胺与所述固体催化剂的用量之比为 $(100 \sim 1500) : (4 \sim 700)$,可选为 $(200 \sim 1300) : (4 \sim 700)$,进一步可选为 $(300 \sim 1300) : (4 \sim 700)$;

[0029] 可选地,所述醇胺的用量为 $100mg \sim 1500mg$,可选为 $200 \sim 1300mg$,进一步可选为 $300mg \sim 1300mg$;

[0030] 可选地,所述固体催化剂的用量为 $4mg \sim 700mg$,可选为 $34mg \sim 684mg$ 。

[0031] 本申请的第二方面提供了一种基于二氧化碳和醇胺制备而成的恶唑烷酮类化合物,通过本申请第一方面所述的制备方法制得。

[0032] 本申请的第三方面提供了一种铈基复合氧化物在基于二氧化碳和醇胺制备恶唑烷酮类化合物中的应用,所述铈基复合氧化物为本申请第一方面所述的制备方法中采用的

所述铈基复合氧化物。

[0033] 本申请提供的制备方法,采用了特定的固体催化剂—铈基复合氧化物,该催化剂在反应前后均能够以固体形式存在,因而相比于传统的均相金属有机催化剂,其在反应结束后很容易从产物中分离去除;同时,该催化剂对于醇胺与二氧化碳的反应还具备较高的选择性,因而可使醇胺具备较高的转化率。

具体实施方式

[0034] 为了便于理解本申请,下面将对本申请进行更全面的描述。但是,本申请可以以许多不同的形式来实现,并不限于本文所描述的实施例。相反地,提供这些实施例的目的是使对本申请的公开内容的理解更加透彻全面。

[0035] 为了简便,本申请仅明确地公开了一些数值范围。然而,任意下限可以与任何上限组合形成未明确记载的范围;以及任意下限可以与其它下限组合形成未明确记载的范围,同样任意上限可以与任意其它上限组合形成未明确记载的范围。此外,尽管未明确记载,但是范围端点间的每个点或单个数值都包含在该范围内。因而,每个点或单个数值可以作为自身的下限或上限与任意其它点或单个数值组合或与其它下限或上限组合形成未明确记载的范围。

[0036] 除非另有定义,本文所使用的所有的技术和科学术语与属于本申请的技术领域的技术人员通常理解的含义相同。本文中在本申请的说明书中所使用的术语只是为了描述具体的实施例的目的,不是旨在限制本申请。需要说明的是,除非另有说明,本文所使用的术语“和/或”包括一个或多个相关的所列项目的任意的和所有的组合,“以上”、“以下”为包含本数,“一种或多种”中的“多种”的含义是两种以上。

[0037] 本文中,涉及到数值区间(也即数值范围),如无特别说明,该数值区间内可选的数值的分布视为连续,且包括该数值区间的两个数值端点(即最小值及最大值),以及这两个数值端点之间的每一个数值。如无特别说明,当数值区间仅仅指向该数值区间内的整数时,包括该数值范围的两个端点整数,以及两个端点之间的每一个整数,相当于直接列举了每一个整数。当提供多个数值范围描述特征或特性时,可以合并这些数值范围。换言之,除非另有指明,否则本文中所公开之数值范围应理解为包括其中所归入的任何及所有的子范围。该数值区间中的“数值”可以为任意的定量值,比如数字、百分比、比例等。“数值区间”允许广义地包括百分比区间,比例区间,比值区间等数值区间类型。

[0038] 在本文中,方法流程中涉及多个步骤的,除非本文中有明确的不同说明,这些步骤的执行并没有严格的顺序限制,其可以以描述以外的其他顺序执行。而且,任一步骤可以包括多个子步骤或者多个阶段,这些子步骤或者阶段并不必然是在同一时刻执行完成,而是可以在不同的时刻执行,其执行顺序也不必然是依次进行,而是可以与其他步骤或者其他步骤的子步骤或者阶段的一部分轮流或者交替或者同时地执行。

[0039] 本申请的上述申请内容并不意欲描述本申请中的每个公开的实施方式或每种实现方式。如下描述更具体地举例说明示例性实施方式。在整篇申请中的多处,通过一系列实施例提供了指导,这些实施例可以以各种组合形式使用。在各个实例中,列举仅作为代表性组,不应解释为穷举。

[0040] 目前,在氨基醇和二氧化碳的羧基环化转化为恶唑烷酮类化合物的反应中,常用

的催化剂为三烷基膦、高能磷化合物或强碱如DBU(1,8-二氮杂环[5.4.0]十一-7-烯)、三烷基胺和胍以及有机钛配合物等均相金属有机催化剂。均相金属有机催化剂虽然能促使二氧化碳与醇胺合成恶唑烷酮类化合物,但该类催化剂与反应物通常均为液相,在液相反应中会与反应物及产物发生液相混合,并且易形成大量的副产物(如烷基膦氧化物等),导致反应结束后该催化剂自身以及副产物难以从产物中去除。鉴于此,发明人提出了本申请如下的技术方案。

[0041] 第一方面,本申请提供了一种基于二氧化碳和醇胺合成恶唑烷酮类化合物的方法,可包括如下步骤S1:

[0042] S1:以二氧化碳和醇胺为原料,在固体催化剂的作用下,使所述醇胺与所述二氧化碳发生反应生成所述恶唑烷酮类化合物;其中,所述固体催化剂包括铈基复合氧化物,所述反应的过程包括液相羧化和环化脱水。

[0043] 本申请提供的以上制备方法,采用了特定的固体催化剂—铈基复合氧化物,该催化剂在反应前后均能够以固体形式存在,因而相比于传统的均相金属有机催化剂,其在反应结束后很容易从产物中分离去除;同时,该催化剂对于醇胺与二氧化碳的反应还具备较高的选择性,因而可使醇胺具备较高的转化率。

[0044] 由此,本申请通过特定固体催化剂的作用,使得醇胺转换为恶唑烷酮类化合物,该催化剂廉价易得,催化剂和产物易于分离。基于此,本申请提供的基于醇胺的恶唑烷酮类化合物的制备方法具备较高的研究价值和应用前景。

[0045] 需要说明,本申请所述“铈基复合氧化物”,指的是以铈元素为基础,与其他一种或多种金属元素共同形成的复合氧化物。

[0046] 在一些实施方式中,所述铈基复合氧化物包括第一铈基复合氧化物、第二铈基复合氧化物和第三铈基复合氧化物中的一种或多种;

[0047] 所述第一铈基复合氧化物包括 $CeM1_{x1}O_{y1}$,其中,M1包括与Ce不同的第一金属阳离子, $x1$ 和 $y1$ 的取值使所述 $CeM1_{x1}O_{y1}$ 的化合价的代数和为零;

[0048] 所述第二铈基复合氧化物包括 $CeO_2-M2_{x2}O_{y2}$,其中,M2包括与Ce不同的第二金属阳离子, $x2$ 和 $y2$ 的取值使所述 $M2_{x2}O_{y2}$ 的化合价的代数和为零;

[0049] 所述第三铈基复合氧化物包括 $M3'-CeM3_{x3}O_{y3}$,其中,M3包括与Ce不同的第三金属阳离子,M3'包括第四金属阳离子, $x3$ 和 $y3$ 的取值使所述 $CeM3_{x3}O_{y3}$ 的化合价的代数和为零。

[0050] 需要说明,本申请中的“ $CeO_2-M2_{x2}O_{y2}$ ”,指的是 CeO_2 与 $M2_{x2}O_{y2}$ 之间通过化成键合而组成的铈基复合氧化物;“ $M3'-CeM3_{x3}O_{y3}$ ”,则指的是 $CeM3_{x3}O_{y3}$ 上结合负载有第三金属阳离子M3'的铈基复合氧化物。

[0051] 在一些实施方式中,所述M1、所述M2和所述M3各自独立地包括 Zn^{2+} 、 La^{3+} 、 In^{3+} 、 Al^{3+} 和 Zr^{4+} 中的至少一种。

[0052] 在一些实施方式中,所述M3'包括 Na^+ 、 Li^+ 、 Ba^{2+} 或 Co^{x+} 中的至少一种。

[0053] 在一些实施方式中,所述 $CeO_2-M2_{x2}O_{y2}$ 中,将Ce与M2的摩尔比记为Ce/M2,则 $0 < Ce/M2 \leq 1000$ 。例如,Ce/M2可以为0.5,1,10,50,100,200,300,400,500,600,700,800,900,1000或处于以上任何数值所组成的范围内。可选为 $0 < Ce/M2 \leq 10$,进一步可选为 $0.25 < Ce/M2 \leq 4$ 。如此,可使 $CeO_2-M2_{x2}O_{y2}$ 具备较高的选择性及催化性能,使醇胺具备较高的转化率。

[0054] 在一些实施方式中,所述 $M3'-CeM3_{x3}O_{y3}$ 中,将M3'与Ce的摩尔比记为M3'/Ce,则 $0 <$

$M3' / Ce \leq 1$ 。例如, $M3' / Ce$ 可以为 0.5%, 1%, 5%, 10%, 50%, 80%, 100% 或处于以上任何数值所组成的范围内。可选为 $0 < M3' / Ce \leq 0.5$, 进一步可选为 $0 < M3' / Ce \leq 0.1$ 。如此, 可使 $M3' - CeM_{x3}O_{y3}$ 具备较高的选择性及催化性能, 使醇胺具备较高的转化率。

[0055] 在一些实施方式中, 所述第三铈基复合氧化物为 $M3' - CeZr_{x3}O_2$, 其中, 将 Ce 与 Zr 的摩尔比 Ce/Zr , 则 $0 < Ce/Zr \leq 1000$ 。例如, Ce/Zr 可以为 0.5, 1, 3, 10, 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000 或处于以上任何数值所组成的范围内。可选为 $0 < Ce/Zr \leq 10$, 进一步可选为 $0.25 < Ce/Zr \leq 4$, 特别可选为 3。如此, 可使 $M3' - CeZr_{x3}O_2$ 具备较高的选择性及催化性能, 使醇胺具备较高的转化率。

[0056] 在一些实施方式中, 所述第一铈基复合氧化物为 $CeZr_{x1}O_2$, 其中, 将 Ce 与 Zr 的摩尔比记为 $(Ce/Zr)'$, 则 $0 < (Ce/Zr)' \leq 1000$ 。例如, $(Ce/Zr)'$ 可以为 0.5, 1, 10, 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000 或处于以上任何数值所组成的范围内。可选为 $0 < (Ce/Zr)' \leq 10$, 进一步可选为 $0.25 < (Ce/Zr)' \leq 4$, 特别可选为 3。如此, 可使 $CeZr_{x1}O_2$ 具备较高的选择性及催化性能, 使醇胺具备较高的转化率。

[0057] 在一些实施方式中, 所述第二铈基复合氧化物包括 $CeO_2 - ZnO$ 、 $CeO_2 - La_2O_3$ 、 $CeO_2 - In_2O_3$ 和 $CeO_2 - Al_2O_3$ 中的一种或多种。

[0058] 在一些实施方式中, 所述醇胺包括取代或未取代的乙醇胺、取代或未取代的丙醇胺中的一种或多种。

[0059] 在一些实施方式中, 所述醇胺包括乙醇胺、3-氨基-1,2-丙二醇和丙醇胺中的一种或多种。

[0060] 在一些实施方式中, 所述反应在醇胺的溶液中进行。

[0061] 在一些实施方式中, 所述溶液中的溶剂包括乙腈、水、1,4-二氧六环和均三甲苯中的一种或多种, 可选为乙腈。

[0062] 在一些实施例中, 所述反应, 可包括以下步骤 S10:

[0063] S10: 将醇胺、溶剂和固体催化剂加入到反应器中并密封, 用高纯 CO_2 置换, 除去反应器中残留的空气; 置换完成后, 室温下在反应器中通入高纯 CO_2 , 随后升至指定反应温度进行反应。

[0064] 在一些实施例中, 所述反应器可以为高压釜式反应器。

[0065] 在一些实施例中, 用高纯 CO_2 置换的次数可以为 5 次~8 次。

[0066] 在一些实施方式中, 所述反应在搅拌的条件下进行, 所述搅拌的转速为 200 rpm~1500 rpm。例如, 该转速可以为 400 rpm、600 rpm、800 rpm、1000 rpm、1200 rpm、1500 rpm 或处于以上任何数值所组成的范围内。可选地, 所述转速为 1000 rpm。

[0067] 在一些实施方式中, 所述醇胺与所述固体催化剂的用量之比为 (100~1500) : (4~700)。例如, 该用量之比可以为 100:700, 305:684, 610:342, 1500:700, 750:171, 915:34, 100:4, 1220:17, 1500:4 或处于以上任何数值所组成的范围内。可选为 (200~1300) : (34~684), 进一步可选为 (300~1300) : (34~684)。如此, 利于促进固体催化剂催化性能的发挥, 使醇胺具备较高的转化率。

[0068] 在一些实施方式中, 所述醇胺的用量为 100mg~1500mg。例如, 醇胺的用量可以为 100mg、305 mg、610 mg、750 mg、915 mg、1220 mg、1500mg 或处于以上任何数值所组成的范围内。可选为 200~1300mg, 进一步可选为 300mg~1300mg。

[0069] 在一些实施方式中,所述固体催化剂的用量为4mg~700mg。例如,固体催化剂用量可以为4 mg、8 mg、17 mg、34 mg、171 mg、342 mg、684 mg、700mg或处于以上任何数值所组成的范围内。可选为34mg~684mg。如此,利于促进固体催化剂催化性能的发挥,使醇胺具备较高的转化率。

[0070] 在一些实施方式中,所述反应的温度为100°C~300°C。例如,该温度可以为120 °C、140 °C、160 °C、180 °C、200 °C、220 °C或处于以上任何数值所组成的范围内。可选为100 °C~240°C,进一步可选为120°C~220°C。如此,利于使醇胺具备较高的转化率。

[0071] 需要说明,所述反应的温度是指反应器的实时温度。

[0072] 在一些实施方式中,所述反应的时间为0.5h~100h。例如,该反应的时间可以为0.5 h、1 h、2 h、4 h、8 h、12 h、24 h、48 h或处于以上任何数值所组成的范围内。可选为0.5h~60h,进一步可选为0.5h~48h。如此,利于使醇胺具备较高的转化率。

[0073] 在一些实施方式中,所述反应过程中,所述二氧化碳的压力为1atm~40atm。例如,二氧化碳的压力可以为1 atm、2 atm、4 atm、6 atm、8 atm、10 atm、12 atm、14 atm、16 atm或处于以上任何数值所组成的范围内。可选为1atm~20atm,进一步可选为2atm~16atm,特别可选为8atm。如此,利于使醇胺具备较高的转化率。

[0074] 需要说明,本申请所述铈基复合氧化物可以是商业产品或市售品,也可以通过传统的方法或公知的方法制备获得。

[0075] 在一些实施例中,所述铈基复合氧化物的制备方法包括共沉淀法、浸渍法等。可选地,铈基复合氧化物通过共沉淀法制备得到。

[0076] 在一些实施例中,通过共沉淀法制备获得第一铈基复合氧化物和/或第二铈基复合氧化物的步骤可以包括:

[0077] S20:将铈盐溶液与非铈金属盐溶液混合均匀后,连续搅拌滴加碱性试剂直到溶液呈碱性并完全析出沉淀;将沉淀进行第一焙烧处理后,得到第一铈基复合氧化物和/或第二铈基复合氧化物。

[0078] 在一些实施例中,将沉淀进行第一焙烧处理之前,还可将沉淀进行静置老化、过滤、洗涤、干燥等步骤中的一种或多种。

[0079] 在一些实施例中,碱性试剂包括氨水、NaOH或KOH中的一种或多种。

[0080] 在一些实施例中,铈盐溶液中的铈源,包括硝酸铈、硝酸铈胺、氯化铈中的一种或多种,可选为硝酸铈胺。

[0081] 在一些实施例中,非铈金属盐溶液中的非铈金属源,包括非铈金属的硝酸盐、硝酸氧盐和氯化盐中的一种或多种。在另一些实施例中,非铈金属包括Zn、La、In、Al和Zr中的至少一种,可选为Zr。例如,非铈金属为锆时,锆源包括硝酸氧锆和/或氯化锆,可选为硝酸氧锆。

[0082] 可以理解,上述制备步骤S20中,通过调节加入的铈源和非铈金属源的比例以及制备时溶液的pH,即可得到不同(Ce/非铈金属)摩尔比的第一铈基复合氧化物和/或第二铈基复合氧化物。

[0083] 在一些实施例中,上述制备步骤S20中,还可对铈盐溶液与非铈金属盐溶液的混合溶液进行加热处理,以促进沉淀的析出。可选地,加热温度为0~100°C,连续搅拌的时间为1h~12h。

[0084] 在一些实施例中,将沉淀进行第一焙烧处理的温度为300°C~1000°C。例如,第一焙烧处理的温度可以为300 °C、400 °C、600 °C、700 °C、750 °C、800 °C、850 °C、900 °C、1000 °C或处于以上任何数值所组成的范围内。可选为400°C~900°C,进一步可选为400°C~850°C。如此,利于使制备的铈基复合氧化物具备较高的选择性和催化性能。

[0085] 在一些实施例中,在步骤S20的基础上,第三铈基复合氧化物 $M3' - CeZr_{x3}O_2$ 可采用如下步骤进行制备:

[0086] S30:在第一铈基复合氧化物和/或第二铈基复合氧化物上浸渍第三金属阳离子 $M3'$,使第三金属阳离子 $M3'$ 结合负载到第一铈基复合氧化物和/或第二铈基复合氧化物上,经过干燥、第二焙烧处理等步骤得到 $M3' - CeZr_{x3}O_2$ 。

[0087] 在一些实施例中,第二焙烧处理的温度为300°C~1000°C。例如,第二焙烧处理的温度可以为300 °C、400 °C、600 °C、700 °C、750 °C、800 °C、850 °C、900 °C、1000 °C或处于以上任何数值所组成的范围内。可选为400°C~900°C,进一步可选为400°C~850°C。如此,利于使制备的铈基复合氧化物具备较高的选择性和催化性能。

[0088] 可以理解,以上步骤S30中,通过调控第三金属离子 $M3'$ 的摩尔浓度(摩尔百分比),即可得到不同 $M3' / Ce$ 摩尔比的第三铈基复合氧化物 $M3' - CeZr_{x3}O_2$ 。

[0089] 第二方面,本申请提供了一种基于二氧化碳和醇胺制备而成的恶唑烷酮类化合物,通过本申请第一方面所述的制备方法制得。

[0090] 第三方面,本申请提供了一种铈基复合氧化物在基于二氧化碳和醇胺制备恶唑烷酮类化合物中的应用,所述铈基复合氧化物为本申请第一方面所述的制备方法中采用的所述铈基复合氧化物。

[0091] 以下为具体实施例,下述实施例更具体地描述了本申请公开的内容,这些实施例仅仅用于阐述性说明,因为在本申请公开内容的范围内进行各种修改和变化对本领域技术人员来说是明显的。除非另有声明,以下实施例中所报道的所有份、百分比、和比值都是基于重量计,而且实施例中使用的所有试剂都可商购获得或是按照常规方法进行合成获得,并且可直接使用而无需进一步处理,以及实施例中使用的仪器均可商购获得。

[0092] 实施例1

[0093] 铈基复合氧化物制备

[0094] 将0.2 mol/L硝酸铈溶液与0.2 mol/L硝酸氧锆溶液以Ce/Zr摩尔比为3:1混合均匀后,滴加1 mol/L的氨水直到溶液pH=10。室温下剧烈搅拌1 h,得到氢氧化物的沉淀,多次洗涤后,在110 °C干燥12 h。最后,置于马弗炉中于700 °C焙烧3 h,得到铈基复合氧化物记为 $CeZrO_2(3:1) - 700$,其中3:1代表Ce/Zr摩尔比为3:1,700代表焙烧温度。

[0095] 恶唑烷酮制备

[0096] 二氧化碳与醇胺反应制备恶唑烷酮类化合物是在液相间歇釜中进行。具体操作过程如下:将34 mg上述制备的 $CeZrO_2(3:1) - 700$ 、610 mg 乙醇胺和16.4 g乙腈加入到聚四氟乙烯内衬并密封;以8 atm的高纯 CO_2 置换5次,除去釜中残留的空气;置换完成后,室温下在反应釜中通入8 atm高纯 CO_2 ,随后升至140 °C,1000 rpm搅拌反应2 h。反应产物用气相色谱检测,结果见表1。

[0097] 实施例2~5

[0098] 实施例2~5中铈基复合氧化物的制备方法和恶唑烷酮制备过程与实施例1基本相

同,不同之处仅在于:实施例2~5中溶液中的Ce/Zr摩尔比分别为1:3、1:1、2:1和4:1,通过XRF(X射线荧光光谱)测得制备的铈基复合氧化物中Ce/Zr摩尔比为1:3、1.06:1、2.17:1和3.96:1。反应产物用气相色谱检测,结果见表1。

[0099] 表1 组成对二氧化碳与乙醇胺反应制备2-恶唑烷酮催化性能的影响

实施例	催化剂	反应结果	
		乙醇胺转化率/%	2-恶唑烷酮选择性/%
1	CeZrO ₂ (3:1)- 700	8.0	83.2
2	CeZrO ₂ (1:3)- 700	3.4	53.6
3	CeZrO ₂ (1:1)- 700	6.2	76.1
4	CeZrO ₂ (2:1)- 700	5.9	71.6
5	CeZrO ₂ (4:1)- 700	7.5	69.3

[0100]

[0101] 可以看出,通过将铈基复合氧化物中Ce/Zr摩尔比控制在较合适的范围内,能使乙醇胺具备较高的转化率,且2-恶唑烷酮具备较高的选择性,即铈基复合氧化物具备较高的催化性能;且Ce/Zr摩尔比为(1~4):1时催化性能更佳。

[0102] 实施例6~12

[0103] 实施例6~12中铈基复合氧化物的制备方法和恶唑烷酮制备过程与实施例1基本相同,不同之处仅在于:实施例6~12中制备铈基复合氧化物的焙烧温度分别为400 °C、500 °C、600 °C、750 °C、800 °C、850 °C和900 °C。反应产物用气相色谱检测,结果见表2。

[0104] 表2焙烧温度对铈基复合氧化物CeZrO₂(3:1)催化性能的影响

实施例	焙烧温度 /°C	反应结果	
		乙醇胺转化率/%	2-恶唑烷酮选择性/%
1	700	8.0	83.2
6	400	2.7	52.7
7	500	4.2	62.4
8	600	6.2	77.1
9	750	9.0	83.0
10	800	8.3	81.0
11	850	6.2	77.6
12	900	3.9	63.8

[0105] 可以看出,通过将制备铈基复合氧化物时的焙烧温度控制在较合适的范围内,能使乙醇胺具备较高的转化率,且2-恶唑烷酮具备较高的选择性,即铈基复合氧化物具备较高的催化性能;且焙烧温度为500°C~900°C时催化性能更佳。

[0106] 实施例13~19

[0107] 实施例13~19中铈基复合氧化物的制备方法和恶唑烷酮制备过程与实施例9基本相同,不同之处仅在于:实施例13~19中铈基复合氧化物CeZrO₂(3:1)-750催化二氧化碳和乙醇胺制备2-恶唑烷酮的反应时间分别为0.5 h、1 h、4 h、8 h、12 h、24 h、48 h。反应产物用气相色谱检测,结果见表3。

[0108] 表3 反应时间对铈基复合氧化物CeZrO₂(3:1)-750催化性能的影响

实施例	反应时间 /h	反应结果	
		乙醇胺转化率/%	2-恶唑烷酮选择性/%
9	2	9.0	83.0
13	0.5	2.0	80.6
14	1	4.5	83.0
15	4	13.0	75.0
16	8	18.4	74.1
17	12	26.1	68.1
18	24	37.2	67.4
19	48	54.5	58.7

[0110] 可以看出,通过将铈基复合氧化物 $\text{CeZrO}_2(3:1)-750$ 催化二氧化碳和乙醇胺制备2-恶唑烷酮的反应时间控制在较合适的范围内,能使乙醇胺具备较高的转化率,且2-恶唑烷酮具备较高的选择性,即铈基复合氧化物具备较高的催化性能;且反应时间为2h~48h时催化性能更佳。

[0112] 实施例20~23

[0113] 实施例20~23中铈基复合氧化物的制备方法和恶唑烷酮制备过程与实施例9基本相同,不同之处仅在于:实施例20~23中铈基复合氧化物 $\text{CeZrO}_2(3:1)-750$ 催化二氧化碳和乙醇胺制备2-恶唑烷酮的反应温度分别为120 °C、160 °C、180 °C和200 °C。反应产物用气相色谱检测,结果见表4。

[0114] 表4 反应温度对 $\text{CeZrO}_2(3:1)-750$ 催化性能的影响

实施例	反应温度 /°C	反应结果	
		乙醇胺转化率/%	2-恶唑烷酮选择性/%
9	140	9.0	83.0
[0115] 20	120	2.4	45.5
21	160	12.5	85.9
22	180	31.3	94.4
23	200	40.6	93.7

[0116] 可以看出,通过将铈基复合氧化物 $\text{CeZrO}_2(3:1)-750$ 催化二氧化碳和乙醇胺制备2-恶唑烷酮的反应温度控制在较合适的范围内,能使乙醇胺具备较高的转化率,且2-恶唑烷酮具备较高的选择性,即铈基复合氧化物具备较高的催化性能;且反应温度为 $140^\circ\text{C}\sim 200^\circ\text{C}$ 时催化性能更佳。

[0117] 实施例24

[0118] 实施例24中铈基复合氧化物的制备方法和恶唑烷酮制备过程与实施例21基本相同,不同之处仅在于:实施例24中铈基复合氧化物 $\text{CeZrO}_2(3:1)-750$ 加入量为17 mg。反应产物用气相色谱检测,结果见表5。

[0119] 实施例25

[0120] 实施例25中铈基复合氧化物制备方法和恶唑烷酮制备过程与实施例22基本相同,不同之处仅在于:实施例25中铈基复合氧化物 $\text{CeZrO}_2(3:1)-750$ 加入量为8 mg。反应产物用气相色谱检测,结果见表5。

[0121] 实施例26

[0122] 实施例26中铈基复合氧化物的制备方法和恶唑烷酮制备过程与实施例23基本相同,不同之处仅在于:实施例25中铈基复合氧化物 $\text{CeZrO}_2(3:1)-750$ 加入量为4 mg。反应产物用气相色谱检测,结果见表5。

[0123] 表5 $\text{CeZrO}_2(3:1)-750$ 催化性能

[0124]

实施例	催化剂用量 /mg	醇胺与催化剂 的用量之比	反应温度 /°C	反应结果	
				乙醇胺转化率/%	2-恶唑烷酮选择性/%
21	34	610:34	160	12.5	85.9
24	17	610:17	160	8.8	79.9
22	34	610:34	180	31.3	94.4
25	8	610:8	180	8.6	73.0
23	34	610:34	200	40.6	93.7
26	4	610:4	200	11.2	68.6

[0125] 可以看出,通过将醇胺与催化剂的用量之比控制在较合适的范围内,能使乙醇胺具备较高的转化率,且2-恶唑烷酮具备较高的选择性,即铈基复合氧化物具备较高的催化性能。

[0126] 实施例27~31

[0127] 实施例27~31中铈基复合氧化物的制备方法和恶唑烷酮制备过程与实施例9基本相同,不同之处仅在于:实施例27~31中铈基复合氧化物 CeZrO_2 (3:1) -750催化二氧化碳和乙醇胺制备2-恶唑烷酮的 CO_2 反应压力分别为2 atm、4 atm、6 atm、10 atm和12 atm。反应产物用气相色谱检测,结果见表6。

[0128] 表6 二氧化碳压力对 CeZrO_2 (3:1) -750催化性能的影响

实施例	CO ₂ 压力 /atm	醇胺 /mg	反应结果	
			乙醇胺转化率/%	恶唑烷酮选择性/%
9	8	610	9.0	83.0
27	2	610	8.6	87.2
28	4	610	10.7	86.8
29	6	610	10.5	85.0
30	10	610	10.4	84.0
31	12	610	9.8	81.9

[0129] 可以看出,通过将铈基复合氧化物CeZrO₂(3:1)-750催化二氧化碳和乙醇胺制备2-恶唑烷酮的CO₂反应压力控制在较合适的范围内,能使乙醇胺具备较高的转化率,且2-恶唑烷酮具备较高的选择性,即铈基复合氧化物具备较高的催化性能;且反应压力为4 atm ~ 12 atm时催化性能更佳。

[0130] 实施例32~35

[0131] 实施例32~35中铈基复合氧化物的制备方法和恶唑烷酮制备过程与实施例14基本相同,不同之处仅在于:实施例32~35中铈基复合氧化物CeZrO₂(3:1)-750催化二氧化碳和乙醇胺制备2-恶唑烷酮的乙醇胺添加量分别为305 mg、458 mg、915 mg和1220 mg。反应产物用气相色谱检测,结果见表7。

[0132] 表7 乙醇胺添加量对CeZrO₂(3:1)-750催化性能的影响

实施例	CO ₂ 压力 /atm	醇胺 /mg	醇胺与催化剂 的用量之比	反应结果	
				乙醇胺转化率/%	恶唑烷酮选择性/%
14	8	610	610:34	4.5	83.0
32	8	305	305:34	8.2	95.0
33	8	458	458:34	6.1	89.2
34	8	915	915:34	3.7	70.5
35	8	122 0	1220:34	3.2	55.1

[0135] 可以看出,通过将醇胺与催化剂的用量之比控制在较合适的范围内,能使乙醇胺具备较高的转化率,且2-恶唑烷酮具备较高的选择性,即铈基复合氧化物具备较高的催化性能;且该用量之比为(305~915):34时催化性能更佳。

[0136] 实施例36

[0137] 实施例36中铈基复合氧化物的制备方法和恶唑烷酮制备过程与实施例17基本相同,不同之处仅在于:实施例36中铈基复合氧化物CeZrO₂(3:1)-750催化二氧化碳和乙醇胺制备2-恶唑烷酮中乙醇胺添加量为305 mg、铈基复合氧化物添加量为684 mg。反应产物用气相色谱检测,结果见表8。

[0138] 实施例37

[0139] 实施例37中催化剂的制备方法和恶唑烷酮制备过程与实施例36基本相同,不同之处仅在于:实施例37中铈基复合氧化物CeZrO₂(3:1)-750催化二氧化碳和乙醇胺制备2-恶唑烷酮中CO₂反应压力为16 atm。反应产物用气相色谱检测,结果见表8。

[0140] 实施例38

[0141] 实施例38中铈基复合氧化物的制备方法和恶唑烷酮制备过程与实施例36基本相同,不同之处仅在于:实施例38中铈基复合氧化物CeZrO₂(3:1)-750催化二氧化碳和乙醇胺制备2-恶唑烷酮中乙醇胺添加量为915 mg、铈基复合氧化物添加量为342 mg。反应产物用气相色谱检测,结果见表8。

[0142] 表8 CeZrO₂(3:1)-750催化性能

实施例	催化剂用量 /mg	CO ₂ 压力 /atm	醇胺 /mg	反应时间 /h	反应结果	
					乙醇胺转化率/%	恶唑烷酮选择性/%
[0143] 17	34	8	610	12	26.1	68.1
36	684	8	305	12	99.8	98.6
37	684	16	305	2	98.2	98.4
38	342	8	915	2	68.9	86.4

[0144] 实施例39~41

[0145] 实施例39~41中铈基复合氧化物的制备方法和恶唑烷酮制备过程与实施例37基本相同,不同之处仅在于:实施例39~41中铈基复合氧化物CeZrO₂(3:1)-750催化二氧化碳和乙醇胺制备2-恶唑烷酮中反应时间分别为1 h、2 h和4 h。反应产物用气相色谱检测,结果见表9。

[0146] 表9 反应时间对CeZrO₂(3:1)-750催化性能的影响

实施例	反应时间 /h	反应结果	
		乙醇胺转化率/%	恶唑烷酮选择性/%
[0147] 37	2	98.2	98.4
39	1	96.4	99.6
40	2	99.5	99.4
41	4	99.4	99.6

[0148] 实施例42~43

[0149] 实施例42~43中铈基复合氧化物的制备方法和恶唑烷酮制备过程与实施例9基本相同,不同之处仅在于:实施例42~43中铈基复合氧化物CeZrO₂(3:1)-750催化二氧化碳和乙醇胺制备2-恶唑烷酮中溶剂分别为1,4-二氧六环和均三甲苯。反应产物用气相色谱检测,结果见表10。

[0150] 表10 溶剂对CeZrO₂(3:1)-750催化性能的影响

实施例	溶剂	反应结果	
		乙醇胺转化率/%	恶唑烷酮选择性/%
9	乙腈	9.0	83.0
42	1,4-二氧六环	5.8	98.3
43	均三甲苯	30.4	97.5

[0151] 可以看出,选择合适的溶剂,能使乙醇胺具备较高的转化率,且2-恶唑烷酮具备较高的选择性,即铈基复合氧化物具备较高的催化性能。

[0152] 实施例44

[0153] 实施例44中铈基复合氧化物的制备方法和恶唑烷酮制备过程与实施例9基本相同,不同之处仅在于:实施例44中铈基复合氧化物 CeZrO_2 (3:1) -750催化二氧化碳和乙醇胺制备2-恶唑烷酮中610 mg乙醇胺变为750 mg 丙醇胺。反应产物用气相色谱检测,结果见表11。

[0154] 实施例45

[0155] 实施例45中铈基复合氧化物的制备方法和恶唑烷酮制备过程与实施例9基本相同,不同之处仅在于:实施例45中铈基复合氧化物 CeZrO_2 (3:1) -750催化二氧化碳和乙醇胺制备2-恶唑烷酮中610 mg乙醇胺变为910 mg 3-氨基-1,2-丙二醇。反应产物用气相色谱检测,结果见表11。

[0156] 表11 乙醇胺添加量对 CeZrO_2 (3:1) -750催化性能的影响

实施例	醇胺 /mg	反应结果	
		乙醇胺转化率/%	恶唑烷酮选择性/%
[0158] 9	610	9.0	83.0
44	750	2.0	20.2
45	910	2.8	34.6

[0159] 实施例46

[0160] 铈基复合氧化物制备

[0161] 将0.2 mol/L硝酸铈溶液与0.2 mol/L硝酸氧化锆溶液以Ce/Zr摩尔比为3:1混合均匀后,滴加1 mol/L的氨水直到溶液pH=10。室温下剧烈搅拌1 h,得到氢氧化物的沉淀,多次洗涤后,在110 °C干燥12 h。最后,置于马弗炉中于600 °C焙烧3 h,得到的铈基复合氧化物记为CeZrO₂(3:1)-600。

[0162] 在CeZrO₂(3:1)-600催化剂上浸渍1 mol%的氢氧化钠(Na/Ce摩尔比=0.01),在110 °C干燥12 h。最后,置于马弗炉中于600 °C焙烧3 h,得到的铈基复合氧化物记为1%Na-CeZrO₂(3:1)-600。

[0163] 实施例46中恶唑烷酮制备过程与实施例9基本相同。反应产物用气相色谱检测,结果见表12。

[0164] 实施例47~48

[0165] 实施例47~48中铈基复合氧化物的制备方法和恶唑烷酮制备过程与实施例46基本相同,不同之处仅在于:实施例47~48中调控氢氧化钠的摩尔百分比,使制备的铈基复合氧化物的Na/Ce比分别为0.05和0.10。反应产物用气相色谱检测,结果见表12。

[0166] 实施例49~51

[0167] 实施例49~51中铈基复合氧化物的制备方法和恶唑烷酮制备过程与实施例46基本相同,不同之处仅在于:实施例49~51中分别用氢氧化锂、氯化钡、硝酸钴代替氢氧化钠,并调控其摩尔百分比,使制备的铈基复合氧化物分别为1%Li-CeZrO₂(3:1)-600、0.5%Ba-CeZrO₂(3:1)-750和0.5%Co-CeZrO₂(3:1)-750。反应产物用气相色谱检测,结果见表12。

[0168] 表12 助剂对CeZrO₂(3:1)-750催化性能的影响

实施例	催化剂	反应结果	
		乙醇胺转化率/%	恶唑烷酮选择性/%
46	1%Na-CeZrO ₂ (3:1)-600	6.0	98.0
47	5%Na-CeZrO ₂ (3:1)-600	2.7	40.9
48	10%Na-CeZrO ₂ (3:1)-600	2.9	27.2
49	1%Li-CeZrO ₂ (3:1)-600	2.9	96.2
50	0.5%Ba-CeZrO ₂ (3:1)-750	7.0	86.9
51	0.5%Co-CeZrO ₂ (3:1)-750	7.6	86.6

[0170] 可以看出,通过将Na/Ce的摩尔比控制在较合适的范围内,能使乙醇胺具备较高的转化率,且2-恶唑烷酮具备较高的选择性,即铈基复合氧化物具备较高的催化性能;且Na/Ce的摩尔比为(0.01~0.05):1时催化性能更佳。

[0171] 实施例52

[0172] 铈基复合氧化物制备

[0173] 将0.2 mol/L硝酸锌溶液与0.2 mol/L硝酸氧化锆溶液以Ce/Zn摩尔比为3:1混合均匀后,滴加1 mol/L的氨水直到溶液pH=10。室温下剧烈搅拌1 h,得到氢氧化物的沉淀,多次洗涤后,在110 °C干燥12 h。最后,置于马弗炉中于600 °C焙烧3 h,得到铈基复合氧化物记为CeO₂-ZnO(3:1)-600,其中3:1代表Ce/Zn摩尔比为3:1,600代表焙烧温度。

[0174] 实施例52中恶唑烷酮制备过程与实施例1基本相同,不同之处仅在于:实施例52以CeO₂-ZnO(3:1)-600作为催化剂。反应产物用气相色谱检测,结果见表13。

[0175] 实施例53~55

[0176] 实施例53~55中恶唑烷酮制备过程与实施例52基本相同,不同之处仅在于:实施例53~55以CeO₂-La₂O₃(3:1)-600、CeO₂-In₂O₃(3:1)-600、CeO₂-Al₂O₃(3:1)-600作为催化剂。反应产物用气相色谱检测,结果见表13。

[0177] 表13 CeO₂-M_xO_y上二氧化碳与乙醇胺反应制备2-恶唑烷酮催化性能

实施例	催化剂	反应结果	
		乙醇胺转化率/%	恶唑烷酮选择性/%
52	CeO ₂ -ZnO ₂ (3:1)-600	4.7	63.6
[0178] 53	CeO ₂ -La ₂ O ₃ (3:1)-600	1.9	24.2
54	CeO ₂ -In ₂ O ₃ (3:1)-600	2.7	46.4
55	CeO ₂ - Al ₂ O ₃ (3:1)- 600	2.1	27.1

[0179] 以上所述实施例的各技术特征可以进行任意的组合,为使描述简洁,未对上述实施例中的各个技术特征所有可能的组合都进行描述,然而,只要这些技术特征的组合不存在矛盾,都应当认为是本说明书记载的范围。

[0180] 以上所述实施例仅表达了本申请的几种实施方式,其描述较为具体和详细,但并不能因此而理解为对发明专利范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本申请构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本申请的保护范围。因此,本申请专利的保护范围应以所附权利要求为准。