



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110665500 B

(45) 授权公告日 2022. 08. 05

(21) 申请号 201910899177.2

C07C 51/235 (2006.01)

(22) 申请日 2019.09.23

C07C 59/125 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110665500 A

(56) 对比文件

CN 101357333 A, 2009.02.04

CN 109053429 A, 2018.12.21

(43) 申请公布日 2020.01.10

姚洪. 活性炭预处理对制备高分散负载把催化
剂的影响.《浙江工业大学硕士学位论文》
.2005, 第2.2节、第4.1节、第4.2节.

(73) 专利权人 广州米奇化工有限公司
地址 510000 广东省广州市广州高新技术
产业开发区科丰路31号G2栋608

李运玲等. 氧化法制备醇醚羧酸盐的合成工
艺及性能.《精细石油化工》.2009, 第26卷(第5
期), 第5-7页.

(72) 发明人 吕文章 李少林

审查员 程远梅

(74) 专利代理机构 华进联合专利商标代理有限
公司 44224

专利代理师 向薇

(51) Int. Cl.

B01J 23/62 (2006.01)

B01J 23/89 (2006.01)

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

复合催化剂和醇醚羧酸盐的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种复合催化剂和醇醚羧酸盐的制备方法。该复合催化剂的制备方法包括以下步骤：(1) 活性炭的预处理：将活性炭与活化试剂的水溶液在加热条件下反应，得预处理的活性炭；(2) 将二价钡、二价非贵金属、盐酸和所得预处理的活性炭混合，反应；调节pH至碱性，加入还原剂，反应后分离，得复合催化剂；步骤(1)中所述活化试剂包括盐酸、硝酸和过氧化氢中的至少一种；步骤(2)中所述二价非贵金属包括二价镍、二价锡和二价钴中的至少一种。本发明方法制备得到的复合催化剂，其可以高转化率、高循环利用次数地催化醇醚合成醇醚羧酸盐。

1. 一种用于制备醇醚羧酸盐的复合催化剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:
 - (1) 活性炭的预处理:将活性炭与活化试剂的水溶液在加热条件下反应,得预处理的活性炭;
 - (2) 将二价钡、二价非贵金属、盐酸和所得预处理的活性炭混合,反应;调节pH至碱性,加入还原剂,反应后分离,得复合催化剂;步骤(1)中所述活化试剂为盐酸、硝酸和过氧化氢中的至少一种,步骤(1)所述预处理的过程包括:将所述活性炭与活化试剂的水溶液混合后,在90℃回流2h-6h,过滤,洗涤,干燥;
 - 步骤(2)中所述二价非贵金属为二价镍、二价锡和二价钴中的至少一种。
2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述活性炭的目数为100-300目。
 3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中所述活化试剂的水溶液中活化试剂的质量浓度为5%-20%。
 4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述活性炭与活化试剂的水溶液的质量体积比为:(1-10) g:(50-200) ml。
 5. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述活性炭与活化试剂的水溶液的质量体积比为:(4-6) g:(50-80) ml。
 6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中所述二价钡、二价非贵金属、预处理的活性炭的质量比为:(2-6):(2-6):(45-55)。
 7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,所述调节pH至碱性为:调节pH至8-9;和/或,步骤(2)中所述还原剂包括硼氢化钠、甲醛、乙二醇和氢气中的至少一种。
 8. 权利要求1-7任一项所述的制备方法制备得到的复合催化剂。
 9. 一种醇醚羧酸盐的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:
 - (S1) 将醇醚和权利要求8所述的复合催化剂混合,用碱的水溶液调节pH为碱性,反应;
 - (S2) 向反应液中通入氧气,加热条件下反应,固液分离,将所得液体的pH调节至酸性。
 10. 根据权利要求9所述的制备方法,其特征在于,步骤(S1)中,所述醇醚与复合催化剂的质量比为:100:(1-20)。
 11. 根据权利要求9-10任一项所述的制备方法,其特征在于,步骤(S1)中,所述碱为氢氧化钠或氢氧化钾。
 12. 根据权利要求9-10任一项所述的制备方法,其特征在于,步骤(S1)中,调节pH为10-13;步骤(S2)中调节pH为1-2。
 13. 根据权利要求9-10任一项所述的制备方法,其特征在于,所述醇醚以环氧乙烷封端。
 14. 根据权利要求9-10任一项所述的制备方法,其特征在于,所述醇醚包括AEO-6、AEO-7、AEO-8、AEO-9、350或OE-10。

复合催化剂和醇醚羧酸盐的制备方法

技术领域

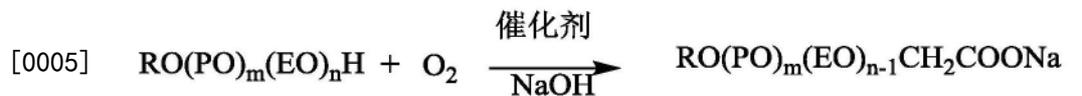
[0001] 本发明涉及化学合成领域，特别是涉及一种复合催化剂和醇醚羧酸盐的制备方法。

背景技术

[0002] 醇醚羧酸盐(AEC)是一类新型阴离子表面活性剂，具有其他阴离子表面活性剂所不具有的特性，如具有毒性小、易生物降解、表面张力低及与其他表面活性剂配伍性好等特点，是一类多功能的绿色表面活性剂。由于其特殊的性质，脂肪醇醚羧酸盐在化妆品、洗涤剂、生物化学、塑料、皮革、制药、食品加工和石油工业等领域有着广泛的应用。

[0003] 我国对AEC的研究已十多年，主要工艺路线为氯乙酸钠与醇醚反应制备AEC和贵金属催化氧化醇醚制备AEC两种。氯乙酸钠法制备工艺是一个固液反应且物料体系粘度大，工艺放大有一定的困难，且在产物当中残余的氯乙酸很难除去，同时氯乙酸对人体有毒害作用，使得利用氯乙酸法制备的醇醚羧酸盐很难进入日化品行业。利用贵金属催化法制备醇醚羧酸盐，由于催化剂成本高，且循环利用时候容易流失甚至失活。所以，目前贵金属氧化法制备醇醚羧酸无法在工业中大规模的生产。

[0004] 能使用金属氧化法催化氧化的醇醚的结构通式如下： $RO(PO)_m(EO)_nH$ ；其中R可为烷烃或者烯烃，PO为环氧丙烷， $m \geq 0$ ，EO为环氧乙烷， $n > 0$ 。催化反应式如下：



发明内容

[0006] 基于此，本发明的目的之一是提供一种复合催化剂，其可以低成本、高转化率、高循环利用次数地催化醇醚合成醇醚羧酸盐。

[0007] 具体技术方案如下：

[0008] 一种复合催化剂的制备方法，包括以下步骤：

[0009] (1) 活性炭的预处理：将活性炭与活化试剂的水溶液在加热条件下反应，得预处理的活性炭；

[0010] (2) 将二价钡、二价非贵金属、盐酸和所得预处理的活性炭混合，反应；调节pH至碱性，加入还原剂，反应后分离，得复合催化剂；

[0011] 步骤(1)中所述活化试剂包括盐酸、硝酸和过氧化氢中的至少一种；

[0012] 步骤(2)中所述二价非贵金属包括二价镍、二价锡和二价钴中的至少一种。

[0013] 本发明的另一目的是提供一种上述制备方法制备得到的复合催化剂。

[0014] 本发明的再一目的是提供一种上述的复合催化剂在制备醇醚羧酸盐中的应用。

[0015] 本发明的再一目的是提供一种醇醚羧酸盐的制备方法，包括以下步骤：

[0016] (S1) 将醇醚和上述的复合催化剂混合，用碱的水溶液调节pH为碱性，反应；

[0017] (S2) 向反应液中通入氧气，加热条件下反应，固液分离，将所得液体的pH调节至酸

性。

[0018] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0019] 本发明首先对载体活性炭用特定的活化步骤进行预处理,在活性炭上引入功能性基团,促进金属在载体上的分散,从而提高催化活性。并且,预处理后的活性炭呈现中孔特性,丰富的空隙进一步有助于金属的分散和负载,从而可进一步提高催化剂的活性和金属利用率,同时,通过贵金属钯和非贵金属的协同作用,显著提高了复合催化剂的稳定性。由此制备得到的复合催化剂能长期回收重复利用,并保持良好的催化活性。本发明的复合催化剂催化反应1000h后,仍然可以实现醇醚的高转化率,醇醚羧酸盐的收率与第一次使用时的收率相差 $\leq 15\%$ 。此外,本发明通过贵金属钯和非贵金属的协同作用,复合催化剂的催化活性与纯贵金属催化剂的催化活性相当,大大降低了催化剂的成本,有利于实现其大规模工业生产。

具体实施方式

[0020] 为了便于理解本发明,下面将参照实施例对本发明进行更全面的描述,以下给出了本发明的较佳实施例。但是,本发明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。提供这些实施例的目的是使对本发明的公开内容的理解更加透彻全面。

[0021] 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发明的技术领域的技术人员通常理解的含义相同。在本发明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,不是旨在于限制本发明。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。

[0022] 本实施例提供一种复合催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0023] (1) 活性炭的预处理:将活性炭与活化试剂的水溶液在加热条件下反应,得预处理的活性炭;

[0024] (2) 将二价钯、二价非贵金属、盐酸和所得预处理的活性炭混合,反应;调节pH至碱性,加入还原剂,反应后分离,得复合催化剂;

[0025] 步骤(1)中所述活化试剂包括盐酸、硝酸和过氧化氢中的至少一种;

[0026] 步骤(2)中所述二价非贵金属包括二价镍、二价锡和二价钴中的至少一种。

[0027] 具体地,所述复合催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0028] (1) 活性炭的预处理:将活性炭与活化试剂的水溶液在加热条件下反应,过滤,洗涤滤渣至pH呈中性,干燥,得预处理的活性炭;

[0029] (2) 将二价钯、二价非贵金属、盐酸混合,用水稀释,加入所得预处理的活性炭,搅拌反应,加入碱的水溶液调节pH至碱性,加入硼氢化钠水溶液,反应后分离,洗涤至pH呈中性,得复合催化剂。

[0030] 在其中一个实施例中,步骤(1)所述预处理的过程包括:将所述活性炭与活化试剂的水溶液混合后,在70-100℃回流2h-6h,过滤,洗涤,干燥。

[0031] 在其中一个实施例中,所述活性炭的目数为100-300目。

[0032] 在其中一个实施例中,步骤(1)中所述活化试剂的水溶液中活化试剂的质量浓度为5%-20%。优选地,步骤(1)中所述活化试剂的水溶液中活化试剂的质量浓度为8%-12%。

[0033] 在其中一个实施例中,步骤(1)所述活性炭与活化试剂的水溶液的质量体积比为:(1-10)g:(50-200)ml。优选地,步骤(1)所述活性炭与活化试剂的水溶液的质量体积比为:(4-6)g:(50-80)ml。

[0034] 在其中一个实施例中,步骤(2)中所述二价钡、二价非贵金属、预处理的活性炭的质量比为:(2-6):(2-6):(45-55)。

[0035] 在其中一个实施例中,步骤(2)中,所述调节pH至碱性为:调节pH至8-9。

[0036] 在其中一个实施例中,步骤(2)中所述还原剂包括硼氢化钠、甲醛、乙二醇和氢气中的至少一种。

[0037] 本实施例提供一种上述的制备方法制备得到的复合催化剂。

[0038] 本实施例提供上述的复合催化剂在制备醇醚羧酸盐中的应用。

[0039] 一种醇醚羧酸盐的制备方法,包括以下步骤:

[0040] (S1)将醇醚和上述的制备方法所得到的复合催化剂混合,用碱的水溶液调节pH为碱性,反应;

[0041] (S2)向反应液中通入氧气,加热条件下反应,固液分离,将所得液体的pH调节至酸性。

[0042] 在其中一个实施例中,步骤(S1)中,所述醇醚与复合催化剂的质量比为:100:(1-20)。

[0043] 在其中一个实施例中,步骤(S1)中,所述碱为氢氧化钠或氢氧化钾。

[0044] 在其中一个实施例中,步骤(S1)中,调节pH为10-13;步骤(S2)中调节pH为1-2。

[0045] 在其中一个实施例中,所述醇醚以环氧乙烷封端。

[0046] 在其中一个实施例中,所述醇醚的结构通式如下: $RO(PO)_m(EO)_nH$;其中R为烷基或者烯基;PO为环氧丙烷基, $m \geq 0$;EO为环氧乙烷基, $n > 0$ 。所述烷基或者烯基含有1-30个碳原子。

[0047] 在其中一个实施例中,所述醇醚包括AEO-6、AEO-7、AEO-8、AEO-9、350或OE-10。

[0048] 以下结合具体实施例对本发明作进一步详细的说明。

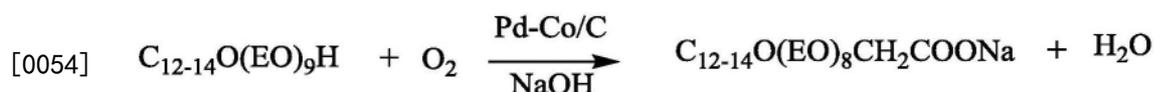
[0049] 实施例1

[0050] (1)活性炭的预处理:称取5.0g粒径为200目的活性炭于三口瓶中,加入60mL质量浓度为10%的盐酸水溶液,90℃搅拌回流5h。过滤并洗涤活性炭至滤液pH呈中性,80℃真空干燥12h,得到预处理的活性炭。

[0051] (2)复合催化剂的制备:取32mg氯化钡和41mg六水合氯化钴溶于4ml浓盐酸(37wt%),用35ml水稀释,将溶液搅拌均匀后加入0.5g预处理后的活性炭,继续搅拌3h,加入 Na_2CO_3 水溶液调节体系pH至8-9,继续搅拌1h,将200mg $NaBH_4$ 溶于2ml水,逐滴加入到溶液中,反应3h后,将溶液离心分离,用水洗涤至pH呈中性。

[0052] (3)醇醚羧酸盐的制备:将0.25g复合催化剂、2.5g脂肪醇聚氧乙烯醚AEO-9、0.32g氢氧化钠和40ml水加入三口烧瓶中。向反应混合物中通入氧气,并在110℃恒温条件下持续搅拌反应8h。反应结束后将反应混合物离心分离,将液体转移至烧瓶中,向液体中加入浓盐酸调节pH=1后,水洗后得到产物。将离心分离后的催化剂用蒸馏水洗涤三次,去除残留的反应物,将催化剂分散在20ml蒸馏水中,加入硼氢化钠还原。用蒸馏水将催化剂洗涤三次,投入下一次使用。

[0053] 所述AEO-9 (R-O-(CH₂CH₂O)_nH; (R=C12~14, n=9)) 为12-14碳的脂肪醇与9个EO反应制备的脂肪醇聚氧乙烯醚。该实施例的反应式如下:



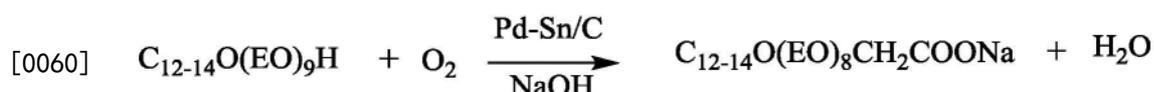
[0055] 实施例2

[0056] (1) 活性炭的预处理:称取5.0g粒径为200目活性炭于三口瓶中,加入80mL质量浓度为8%的过氧化氢水溶液,90℃搅拌回流5h。过滤并洗涤活性炭至滤液pH呈中性,80℃真空干燥12h,得到预处理的活性炭。

[0057] (2) 复合催化剂的制备:取41mg氯化钡和23mg二水合氯化锡溶于4ml浓盐酸(37wt%),用30ml水稀释,将溶液搅拌均匀后加入0.5g预处理后的活性炭,继续搅拌3h,加入Na₂CO₃水溶液调解体系pH至8-9,继续搅拌1h,将200mg NaBH₄溶于2ml水,逐滴加入到溶液中,反应3h后,将溶液离心分离,用水洗涤至pH呈中性。

[0058] (3) 醇醚羧酸盐的制备:将0.2g复合催化剂,2.5g脂肪醇聚氧乙烯醚AEO-9,0.32g氢氧化钠,40ml水加入三口烧瓶中。向反应混合物中通入氧气,并在95℃恒温条件下持续搅拌反应14h。反应结束后将反应混合物离心分离,将液体转移至烧瓶中,向液体中加入浓盐酸调节pH=1后,水洗后得到产物。将离心分离后的催化剂用蒸馏水洗涤三次,去除残留的反应物,将催化剂分散在20ml蒸馏水中,加入甲醛还原。用蒸馏水将催化剂洗涤三次,投入下一次使用。

[0059] 该实施例的反应式如下:



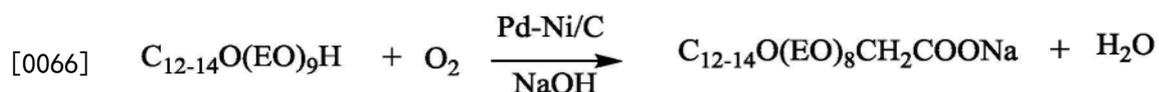
[0061] 实施例3

[0062] (1) 活性炭的预处理:称取5.0g粒径为200目活性炭于三口瓶中,分别加入80mL质量浓度为8%的HNO₃水溶液,90℃搅拌回流2h。过滤并洗涤活性炭至滤液pH呈中性,80℃真空干燥12h,得到预处理的活性炭。

[0063] (2) 复合催化剂的制备:取31mg氯化钡和34mg六水合氯化镍溶于4ml浓盐酸(37wt%),用30ml水稀释,将溶液搅拌均匀后加入0.5g预处理后的活性炭,继续搅拌3h,加入Na₂CO₃水溶液调解体系pH至8-9,继续搅拌1h,将200mg NaBH₄溶于2ml水,逐滴加入到溶液中,反应3h后,将溶液离心分离,用水洗涤至pH呈中性

[0064] (3) 醇醚羧酸盐的制备:将0.22g复合催化剂、2.5g脂肪醇聚氧乙烯醚AEO-9、0.32g氢氧化钠、40ml水加入三口烧瓶中。向反应混合物中通入氧气,并在105℃恒温条件下持续搅拌反应15h。反应结束后将反应混合物离心分离,将液体转移至烧瓶中,向液体中加入浓盐酸调节pH=1后,水洗后得到产物。将离心分离后的催化剂用蒸馏水洗涤三次,去除残留的反应物,将催化剂分散在20ml蒸馏水中,加入硼氢化钠还原。用蒸馏水将催化剂洗涤三次,投入下一次使用。

[0065] 该实施例的反应式如下:



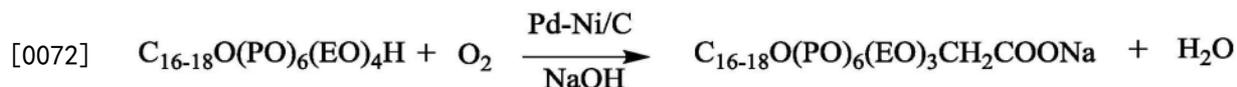
[0067] 实施例4

[0068] (1) 活性炭的预处理:称取5.0g粒径为200目活性炭于三口瓶中,分别加入80mL质量浓度为8%的HNO₃水溶液,90℃搅拌回流2h。过滤并洗涤活性炭至滤液pH呈中性,80℃真空干燥12h,得到预处理的活性炭。

[0069] (2) 复合催化剂的制备:取31mg氯化钯和34mg六水合氯化镍溶于4ml浓盐酸(37wt%),用30ml水稀释,将溶液搅拌均匀后加入0.5g预处理后的活性炭,继续搅拌3h,加入Na₂CO₃水溶液调解体系pH至8-9,继续搅拌1h,将200mg NaBH₄溶于2ml水,逐滴加入到溶液中,反应3h后,将溶液离心分离,用水洗涤至pH呈中性。

[0070] (3) 醇醚羧酸盐的制备:将0.2g复合催化剂,1.0g脂肪醇聚醚350,0.1g氢氧化钠,40ml水加入三口烧瓶中。向反应混合物中通入氧气,并在110℃恒温条件下持续搅拌反应24h。反应结束后将反应混合物离心分离,将液体转移至烧瓶中,向液体中加入浓盐酸调节pH=1后,水洗后得到产物。将离心分离后的催化剂用蒸馏水洗涤三次,去除残留的反应物,将催化剂分散在20ml蒸馏水中,通氢气还原。用蒸馏水将催化剂洗涤三次,投入下一次使用。

[0071] 其中350(R-O-(CH₂CH₂CH₂O)_m(CH₂CH₂O)_nH;(R=C16~18,m=6,n=4))为16-18碳的烷烃与6个PO和4个EO反应制备的脂肪醇聚醚。该施例反应式如下:



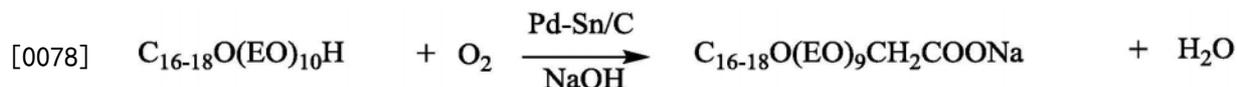
[0073] 实施例5

[0074] (1) 活性炭的预处理:称取5.0g粒径为200目活性炭于三口瓶中,分别加入80mL质量浓度为8%的过氧化氢水溶液,90℃搅拌回流5h。过滤并洗涤活性炭至滤液pH呈中性,80℃真空干燥12h,得到预处理的活性炭。

[0075] (2) 复合催化剂的制备:取38mg氯化钯和25mg二水合氯化锡溶于4ml浓盐酸(37wt%),用30ml水稀释,将溶液搅拌均匀后加入0.5g预处理后的活性炭,继续搅拌3h,加入Na₂CO₃水溶液调解体系pH至8-9,继续搅拌1h,将200mg NaBH₄溶于2ml水,逐滴加入到溶液中,反应3h后,将溶液离心分离,用水洗涤至pH呈中性。

[0076] (3) 醇醚羧酸盐的制备:将0.2g复合催化剂,3g脂肪醇聚醚OE-10,0.35g氢氧化钠,40ml水加入三口烧瓶中。向反应混合物中通入氧气,并在100℃恒温条件下持续搅拌反应8h。反应结束后将反应混合物离心分离,将液体转移至烧瓶中,向液体中加入浓盐酸调节pH=1后,水洗后得到产物。将离心分离后的催化剂用蒸馏水洗涤三次,去除残留的反应物,将催化剂分散在20ml蒸馏水中,加入硼氢化钠还原。用蒸馏水将催化剂洗涤三次,投入下一次使用。

[0077] 其中OE-10为16-18碳的带一个双键的脂肪醇与10个EO反应制备的脂肪醇聚氧乙烯醚。该施例反应式如下:



[0079] 实施例6

[0080] 本实施例与实施例1的区别在于,步骤(1)中,用10%的过氧化氢水溶液代替10%的盐酸水溶液。

[0081] 实施例7

[0082] 本实施例与实施例1的区别在于,步骤(1)中,活性炭的粒径为400目。

[0083] 实施例8

[0084] 本实施例与实施例3的区别在于,步骤(1)中,在40℃搅拌5h。

[0085] 对比例1

[0086] 本对比例与实施例1的区别在于,用0.25g的钨碳催化剂(4.9wt%)代替复合催化剂。

[0087] 对比例2

[0088] 本对比例与实施例1的区别在于,步骤(1)中,用10%的硫酸代替10%的盐酸水溶液。

[0089] 对比例3

[0090] 本对比例与实施例1的区别在于,步骤(2)中,用等摩尔量的氯化铂代替六水合氯化钴。

[0091] 以上实施例的转化率和催化剂循环效率如表1所示:

[0092] 表1

	催化剂添加 量%	转化率%	催化剂循环 1000 小时后转化率%
实施例 1	10	94	82
实施例 2	8	93.5	81
实施例 3	8.8	93	80
实施例 4	20	90	80
[0093] 实施例 5	6.67	93	82
实施例 6	10	90	80
实施例 7	10	91	75
实施例 8	8.8	65	28
对比例 1	10	92	16
对比例 2	10	28	12
对比例 3	10	91	21

[0094] 由表1的结果可知,将贵金属钨配合非贵金属钴、锡、镍负载在经过特殊预处理的活性炭上,用于催化醇醚氧化成醇醚羧酸盐具有较高的选择性,可以高转化率地得到的产

物。从实施例1和对比例1、3可知,本发明复合催化剂中的贵金属与非贵金属之间的协同效应使得催化剂不易失活,能显著延长催化剂的循环利用后的稳定性,经较长的循环时间后仍然具有高的转化率。同时,由于非贵金属催化剂的成本比钨碳催化剂的成本低,从而本发明的复合催化剂所需的成本显著低于钨碳催化剂,使得醇醚羧酸盐能够得到大规模的生产。

[0095] 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。

[0096] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式,其描述较为具体和详细,但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,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本发明的保护范围。因此,本发明的保护范围应以所附权利要求为准。