



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102701944 A

(43) 申请公布日 2012. 10. 03

(21) 申请号 201210197392. 6

(22) 申请日 2012. 06. 15

(71) 申请人 沈阳化工大学

地址 110142 辽宁省沈阳市经济技术开发区
11 号

(72) 发明人 谢颖 肖林久 单丽娜 李文泽

(74) 专利代理机构 沈阳技联专利代理有限公司
21205

代理人 张志刚

(51) Int. Cl.

C07C 53/128 (2006. 01)

C07C 51/235 (2006. 01)

B01J 27/199 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 2 页

(54) 发明名称

磷钼钒杂多酸催化氧化 2- 乙基己醛制备
2- 乙基己酸的方法

(57) 摘要

磷钼钒杂多酸催化氧化 2- 乙基己醛制备
2- 乙基己酸的方法, 涉及一种化学制剂的制备方法, 包括以下过程: 称取磷钼钒杂多酸, 溶解在蒸馏水中, 再溶于盐酸中配制成催化剂溶液, 在常压反应装置中, 加入 2- 乙基己醛及配置好的催化剂, 缓慢升温、搅拌, 调节氧气流量, 当温度升至反应温度时开始通入氧气, 反应结束后, 分离出下层水相溶液, 得到上层的有机相物质, 将该有机相物质进行减压蒸馏, 得到无色透明有刺激性气味的油状液体——2- 乙基己酸。通过改变催化剂钼钒比, 及优化反应条件, 使得 2- 乙基己醛的转化率达到 99% 以上, 2- 乙基己酸的选择性达到 98% 以上, 2- 乙基己酸的产率达到 98% 以上。

1. 磷钼钒杂多酸催化氧化 2-乙基己醛制备 2-乙基己酸的方法,其特征在于,所述方法包括以下过程:

称取磷钼钒杂多酸,溶解在蒸馏水中,再溶于盐酸中配制成催化剂溶液,在常压反应装置中,加入 2-乙基己醛及配置好的催化剂,缓慢升温、搅拌,调节氧气流量,当温度升至反应温度时开始通入氧气,反应结束后,分离出下层水相溶液,得到上层的有机相物质,将该有机相物质进行减压蒸馏,得到无色透明有刺激性气味的油状液体——2-乙基己酸。

2. 根据权利要求 1 所述的磷钼钒杂多酸催化氧化 2-乙基己醛制备 2-乙基己酸的方法,其特征在于,所述以磷钼钒杂多酸作为催化氧化 2-乙基己醛制备 2-乙基己酸的催化剂,并改变钒原子比例控制催化剂酸性和氧化性性能,表达式为: $H_{3+n}PMo_{12-n}V_nO_{40} \cdot xH_2O$, 式中 $0.5 \leq n \leq 6, 3 \leq x \leq 40$ 。

3. 根据权利要求 1 所述的磷钼钒杂多酸催化氧化 2-乙基己醛制备 2-乙基己酸的方法,其特征在于,制备磷钼钒杂多酸:按化学计量比称取钼酸盐、磷酸盐和偏钒酸盐,分别溶于去离子水中;将磷酸盐溶液置于 80°C 的恒温水浴中,搅拌,然后将钼酸盐溶液缓慢加入到磷酸盐溶液中,再向混合溶液中,缓缓滴加浓硫酸酸化,直到溶液变成淡黄色;将偏钒酸盐溶液加入硫酸酸化过的混合溶液中,继续滴加浓硫酸,直至溶液变成透明的橙红色的溶液,停止加热和搅拌,冷却至室温;最后,加入乙醚,充分振荡后,静置分层,分出下层橙红色的油状溶液,蒸出乙醚后,即得橙红色粉末状磷钼钒杂多酸。

4. 根据权利要求 3 所述的磷钼钒杂多酸催化氧化 2-乙基己醛制备 2-乙基己酸的方法,其特征在于,制备磷钼钒杂多酸:改变偏钒酸盐溶液的量,制备不同钼钒比的磷钼钒杂多酸。

5. 根据权利要求 3 所述的磷钼钒杂多酸催化氧化 2-乙基己醛制备 2-乙基己酸的方法,其特征在于,所用钼酸盐为铵、碱金属、镁等溶于水钼酸盐,偏钒酸盐为钠、钾等溶于水偏钒酸盐;并通过添加偏钒酸盐改变钼钒比转变催化剂酸性和氧化性性能。

6. 根据权利要求 1 所述的磷钼钒杂多酸催化氧化 2-乙基己醛制备 2-乙基己酸的方法,其特征在于,所用催化剂为磷钼钒杂多酸,利用去离子水和盐酸配制催化剂溶液,配制催化剂的物质的量浓度为 0.5-8mol/L,最好为 2-5 mol/L;催化剂的质量分数在 1-10% 范围,最好在 2-4% 范围内;反应温度范围为 40-120°C,最好在 50-70°C;氧气流量为 0-20mL/s,最好在 4-10mL/s;反应时间为 2-8h,最好为 4-6h。

磷钼钒杂多酸催化氧化 2- 乙基己醛制备 2- 乙基己酸的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种化学制剂的制备方法,特别是涉及一种磷钼钒杂多酸催化氧化 2- 乙基己醛制备 2- 乙基己酸的方法。

背景技术

[0002] 制备的磷钼钒杂多酸具有 Keggin 结构,有独特稳定的分子结构,易于在分子水平上设计来控制其酸性和氧化性能的特点。以磷钼钒杂多酸催化空气氧化 2- 乙基己醛制备 2- 乙基己酸目前未见报道。以磷钼钒杂多酸作为催化剂,在一定的反应温度和一定空(氧)气流量下,用于空气氧化 2- 乙基己醛制备反应,2- 乙基己醛的转化率最好可达 96% 以上,2- 乙基己酸的选择性最好达 99%。以磷钼钒杂多酸催化氧化 2- 乙基己醛制备 2- 乙基己酸,催化剂活性高、用量小、可重复使用,与高锰酸钾、硝酸等相比转化率、产率增加 10-15%,且不腐蚀反应设备。本制备方法,反应条件温和、操作简便,并且减少三废污染。

发明内容

[0003] 本发明的目的在于提供一种磷钼钒杂多酸催化氧化 2- 乙基己醛制备 2- 乙基己酸的方法。通过调变钒原子比例控制催化剂的酸性和氧化性性能,获得的高催化活性的磷钼钒杂多酸催化剂,具有催化剂用量小、反应条件温和、操作简便、催化剂可重复使用,且对设备无腐蚀等特点。

[0004] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的:

磷钼钒杂多酸催化氧化 2- 乙基己醛制备 2- 乙基己酸的方法,所述方法包括以下过程:

称取磷钼钒杂多酸,溶解在蒸馏水中,再溶于盐酸中配制成催化剂溶液,在常压反应装置中,加入 2- 乙基己醛及配置好的催化剂,缓慢升温、搅拌,调节氧气流量,当温度升至反应温度时开始通入氧气,反应结束后,分离出下层水相溶液,得到上层的有机相物质,将该有机相物质进行减压蒸馏,得到无色透明有刺激性气味的油状液体——2- 乙基己酸。

[0005] 所述的磷钼钒杂多酸催化氧化 2- 乙基己醛制备 2- 乙基己酸的方法,其所述以磷钼钒杂多酸作为催化氧化 2- 乙基己醛制备 2- 乙基己酸的催化剂,并改变钒原子比例控制催化剂酸性和氧化性性能,表达式为: $H_{3+n}PMo_{12-n}V_nO_{40} \cdot xH_2O$, 式中 $0.5 \leq n \leq 6, 3 \leq x \leq 40$ 。

[0006] 所述的磷钼钒杂多酸催化氧化 2- 乙基己醛制备 2- 乙基己酸的方法,其制备磷钼钒杂多酸:按化学计量比称取钼酸盐、磷酸盐和偏钒酸盐,分别溶于去离子水中;将磷酸盐溶液置于 80℃ 的恒温水浴中,搅拌,然后将钼酸盐溶液缓慢加入到磷酸盐溶液中,再向混合溶液中,缓缓滴加浓硫酸酸化,直到溶液变成淡黄色;将偏钒酸盐溶液加入硫酸酸化过的混合溶液中,继续滴加浓硫酸,直至溶液变成透明的橙红色的溶液,停止加热和搅拌,冷却至室温;最后,加入乙醚,充分振荡后,静置分层,分出下层橙红色的油状溶液,蒸出乙醚后,即得橙红色粉末状磷钼钒杂多酸。

[0007] 所述的磷钼钒杂多酸催化氧化 2-乙基己醛制备 2-乙基己酸的方法,其制备磷钼钒杂多酸:改变偏钒酸盐溶液的量,制备不同钼钒比的磷钼钒杂多酸。

[0008] 所述的磷钼钒杂多酸催化氧化 2-乙基己醛制备 2-乙基己酸的方法,其所用钼酸盐为铵、碱金属、镁等溶于水钼酸盐,偏钒酸盐为钠、钾等溶于水偏钒酸盐;并通过添加偏钒酸盐改变钼钒比转变催化剂酸性和氧化性性能。

[0009] 所述的磷钼钒杂多酸催化氧化 2-乙基己醛制备 2-乙基己酸的方法,其所用催化剂为磷钼钒杂多酸,利用去离子水和盐酸配制催化剂溶液,配制催化剂的物质的量浓度为 0.5-8mol/L,最好为 2-5 mol/L;催化剂的质量分数在 1-10% 范围,最好在 2-4% 范围内;反应温度范围为 40-120℃,最好在 50-70℃;氧气流量为 0-20mL/s,最好在 4-10mL/s;反应时间为 2-8h,最好为 4-6h。

[0010] 本发明的优点与效果是:

1. 本发明提供一定钒原子比例的磷钼钒杂多酸 $H_{3+n}PMo_{12-n}V_nO_{40} \cdot xH_2O$, 该杂多酸化学性能稳定及具有良好的热稳定性,其酸性和氧化性性能可以通过控制钒原子比例相互转化,对由 2-乙基己醛氧化制得 2-乙基己酸具有优异的催化活性。该项发明提供的磷钼钒杂多酸催化剂及由 2-乙基己醛空气氧化制得 2-乙基己酸的制备方法,只需在温和的反应条件下和简单的工艺即可完成,且在合成过程中减少了三废污染。

[0011] 2. 本发明利用合适钼钒比的磷钼钒杂多酸催化氧化 2-乙基己醛制备 2-乙基己酸的制备方法。磷钼钒杂多酸固体催化剂 $H_{3+n}PMo_{12-n}V_nO_{40} \cdot xH_2O$, 催化氧化 2-乙基己醛的转化率高、选择性好、2-乙基己酸产率高。且通过调变钒原子比例控制催化剂酸性和氧化性性能,提高 2-乙基己酸的选择性及产率,获得最好的催化效果,可降低 2-乙基己酸的生产成本。该流程制备 2-乙基己酸,反应条件温和、操作简便。

附图说明

[0012] 图 1 为本发明所用催化剂磷钼钒杂多酸 $H_4PMo_{11}VO_{40} \cdot 32H_2O$ 的 X-射线衍射图;

图 2 为本发明所用催化剂磷钼钒杂多酸 $H_4PMo_{11}VO_{40} \cdot 32H_2O$ 的红外谱图;

图 3 为本发明所得 2-乙基己酸的红外谱图。

[0013] 注:本发明的图 1—图 3 为产物状态的分析示意图,图中文字或影像不清晰并不影响对本发明技术方案的理解。

具体实施方式

[0014] 下面结合实施例对本发明进行详细说明。

[0015] 图 1 为称取 20.00g 钼酸钠,6.00g 磷酸氢二钠,1.85g 偏钒酸钠,及将磷酸氢二钠溶液置于 80℃ 的恒温水浴中,按前述方法制得的 $H_4PMo_{11}VO_{40} \cdot 32H_2O$ 催化剂的 X-射线衍射图。

[0016] 图 2 为 $H_4PMo_{11}VO_{40} \cdot 32H_2O$ 红外谱图。

[0017] 图 3 为用 $H_4PMo_{11}VO_{40} \cdot 32H_2O$ 催化氧化 2-乙基己醛,反应温度为 60℃,催化剂的质量分数为 3%,以稀盐酸溶液为溶剂,其物质的量浓度为 2mol/L,氧气流量为 5mL/s,反应时间为 5h,制得的 2-乙基己酸的红外谱图。

[0018] 实施方案一:称取 20.00g 钼酸钠,6.00g 磷酸氢二钠,1.85g 偏钒酸钠,分别溶于去

离子水中。将磷酸氢二钠溶液置于 80℃ 的恒温水浴中,然后将钼酸钠溶液缓慢加入到磷酸氢二钠溶液中,再向混合溶液中,缓缓滴加浓硫酸酸化,直到溶液变成淡黄色。将偏钒酸钠溶液加入硫酸酸化过的混合溶液中,在剧烈搅拌下,继续滴加浓硫酸,直至溶液变成透明的橙红色的溶液。停止加热和搅拌,将三种溶液的混合溶液冷却至室温。最后,将混合溶液转移到分液漏斗中,再加入少许乙醚,充分振荡后,静置分层,分出下层橙红色的油状溶液。重复分离并将乙醚蒸出,即得橙红色粉末状磷钼钒杂多酸($H_4PMo_{11}VO_{40} \cdot 32H_2O$) 催化剂。

[0019] 实施方案二: $H_4PMo_{11}VO_{40} \cdot 32H_2O$ 为催化剂,以稀盐酸溶液为溶剂,物质的量浓度为 2mol/L,在反应体系中的质量分数为 2%,氧气的流量为 5mL/s,反应时间为 4h,反应温度为 40-120℃,由 2-乙基己醛氧化制得 2-乙基己酸。在此条件下,反应温度为 60℃ 时,2-乙基己醛的转化率为 92.73%,2-乙基己酸的选择性 92.64%,2-乙基己酸的收率为 91.59%。

[0020] 实施方案三: $H_4PMo_{11}VO_{40} \cdot 32H_2O$ 为催化剂,以稀盐酸溶液为溶剂,物质的量浓度为 2mol/L,在反应体系中的质量分数为 2%,氧气的流量为 5mL/s,反应温度分别为 60℃,反应时间为 1h、2h、3h、4h、5h、6h、7h,由 2-乙基己醛氧化制得 2-乙基己酸。在此条件下,反应时间为 7h 时,2-乙基己醛的转化率为 95.57%,2-乙基己酸的选择性 95.44%。

[0021] 实施方案四: $H_4PMo_{11}VO_{40} \cdot 32H_2O$ 为催化剂,以稀盐酸溶液为溶剂,物质的量浓度为 2mol/L,氧气的流量为 5mL/s,反应温度为 60℃,反应时间为 4h, $H_4PMo_{11}VO_{40} \cdot 32H_2O$ 在反应体系中的质量分数为 0.5%-10%,由 2-乙基己醛氧化制得 2-乙基己酸。在此条件下, $H_4PMo_{11}VO_{40} \cdot 32H_2O$ 在反应体系中的质量分数为 3% 时,2-乙基己醛的转化率为 96.73%,2-乙基己酸的选择性 95.44%,2-乙基己酸的收率为 95.59%。

[0022] 实施方案五: $H_4PMo_{11}VO_{40} \cdot 32H_2O$ 为催化剂,以稀盐酸溶液为溶剂,物质的量浓度为 2mol/L,在反应体系中的质量分数为 3%,反应温度分别为 60℃,反应时间为 5h,氧气的流量为 1-20 mL/s,由 2-乙基己醛氧化制得 2-乙基己酸。在此条件下,氧气的流量为 10 mL/s 时,2-乙基己醛的转化率为 99.83%,2-乙基己酸的选择性 98.34%,2-乙基己酸的收率为 98.79%。

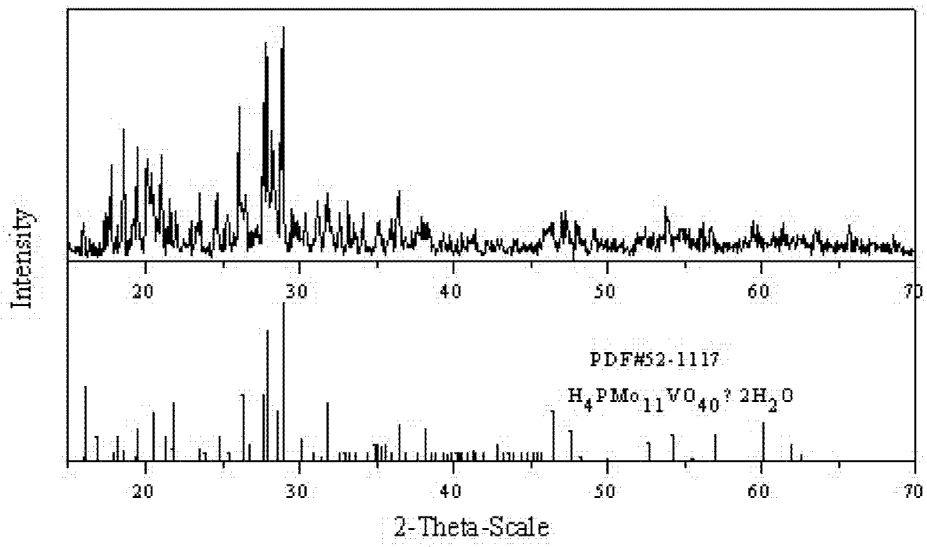


图 1

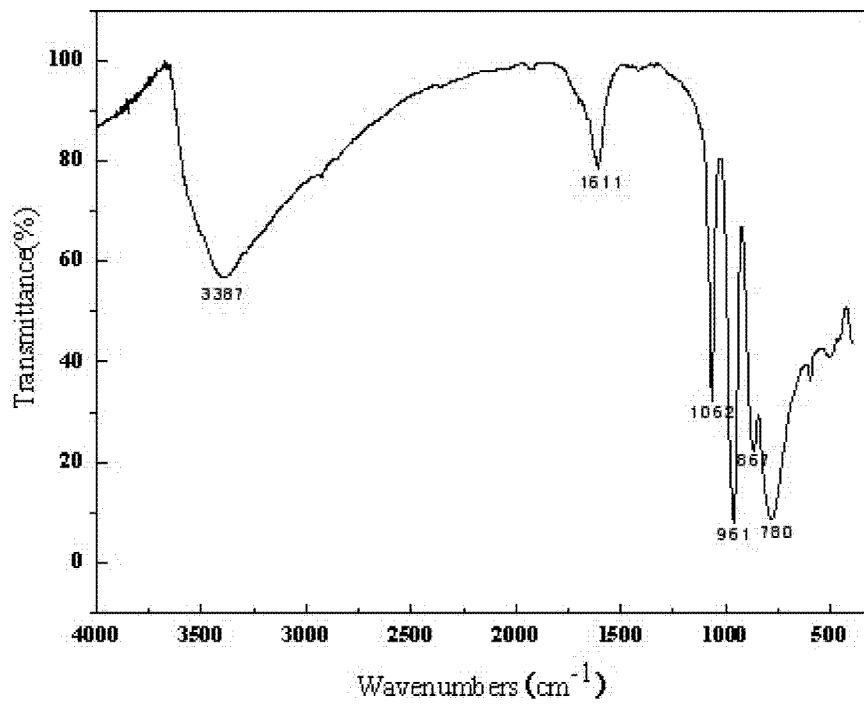


图 2

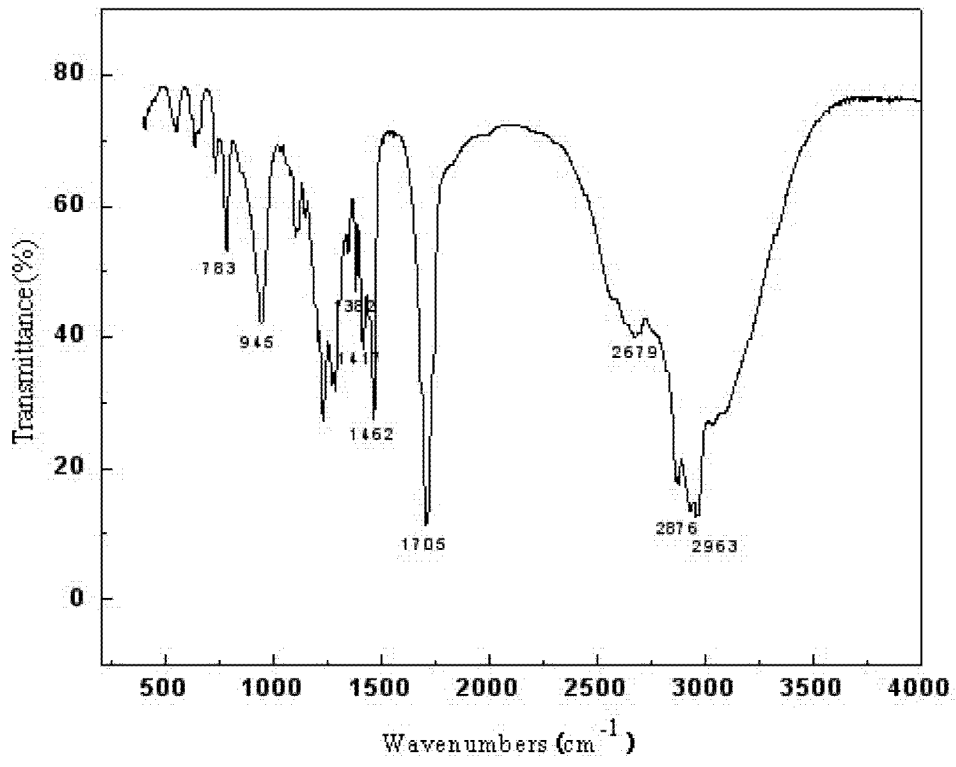


图 3