



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110368928 B

(45) 授权公告日 2022.05.17

(21) 申请号 201910691274.2

(22) 申请日 2019.07.29

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110368928 A

(43) 申请公布日 2019.10.25

(73) 专利权人 陕西科技大学
地址 710021 陕西省西安市未央区大学园

(72) 发明人 杨金帆 敖志锋 张宏宇 张素风
呼旭旭

(74) 专利代理机构 西安通大专利代理有限责任
公司 61200
专利代理师 张海平

(51) Int. Cl.
B01J 23/34 (2006.01)
B01J 37/10 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01)
C07C 45/29 (2006.01)
C07C 47/54 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 108975310 A, 2018.12.11
CN 104310376 A, 2015.01.28
CN 104477908 A, 2015.04.01
CN 1807380 A, 2006.07.26
CN 106964404 A, 2017.07.21
US 2007078284 A1, 2007.04.05
US 2010113807 A1, 2010.05.06
危震坤. “超级电容器用MnO₂-C复合电极粉末制备与单体性能优化”. 《中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程科技I辑》. 2017, (第1期), 第B020-24页.
Zonggao Hu et al.. “Ultrafine MnO₂ nanoparticles decorated on graphene oxide as a highly efficient and recyclable catalyst for aerobic oxidation of benzyl alcohol”. 《Journal of Colloid and Interface Science》. 2016, 第483卷第26-33页.

审查员 孙玉乾

权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种用于苯甲醇氧化合成苯甲醛的催化剂及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明涉及一种用于苯甲醇氧化合成苯甲醛的催化剂及其制备方法和应用, 先将碳源、锰盐和丙烯酸溶解于去离子水中, 进行水热反应, 将反应结束生成的固体依次经过过滤、洗涤和干燥得到锰碳复合物的前驱体; 将锰碳复合物的前驱体与高锰酸钾按质量比为1:(0.5~10)的比例加入去离子水中, 在常温下搅拌氧化, 再经过滤、洗涤和干燥得到用于苯甲醇氧化合成苯甲醛的催化剂。本发明通过条件温和的水热法, 以锰盐与碳源为原料一步合成锰碳复合物前驱体, 接着利用高锰酸钾的强氧化性在室温条件下发生反应获得二氧化锰/水热碳复合微球, 形成用于苯甲醇氧化合成苯甲醛的催化剂, 操作简单, 反应条件温和, 原料成本低。

CN 110368928 B

1. 一种用于苯甲醇氧化合成苯甲醛的催化剂的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:
 - (1) 将碳源、锰盐和丙烯酸溶解于去离子水中,进行水热反应,将反应结束生成的固体依次经过过滤、洗涤和干燥得到锰碳复合物的前驱体;其中碳源、锰盐和丙烯酸的摩尔比为 $1:(0.05\sim 1):(0.05\sim 0.5)$;
 - (2) 将锰碳复合物的前驱体与高锰酸钾按质量比为 $1:(0.5\sim 10)$ 的比例加入去离子水中,在常温下搅拌氧化,再经过滤、洗涤和干燥得到用于苯甲醇氧化合成苯甲醛的催化剂;
所述步骤(1)中碳源包括葡萄糖、蔗糖或淀粉;
所述步骤(1)中锰盐包括氯化锰、硝酸锰或硫酸锰;
所述步骤(1)中得到的锰碳复合物的前驱体为原位负载有锰源的水热碳球,所述步骤(2)得到的用于苯甲醇氧化合成苯甲醛的催化剂为微球状结构的催化剂。
2. 根据权利要求1所述的一种用于苯甲醇氧化合成苯甲醛的催化剂的制备方法,其特征在于:步骤(1)中水热温度在 $150\sim 250^{\circ}\text{C}$,水热时间为 $3\sim 24\text{h}$ 。
3. 根据权利要求1所述的一种用于苯甲醇氧化合成苯甲醛的催化剂的制备方法,其特征在于:步骤(1)中碳源与水的摩尔体积比为 $1\text{mol}:(1\sim 5\text{L})$ 。
4. 根据权利要求1所述的一种用于苯甲醇氧化合成苯甲醛的催化剂的制备方法,其特征在于:步骤(2)中,锰碳复合物的前驱体与去离子水的比例为 $1\text{g}:100\text{mL}$ 。
5. 根据权利要求1所述的一种用于苯甲醇氧化合成苯甲醛的催化剂的制备方法,其特征在于:步骤(2)中,搅拌速度是 $200\sim 400\text{rpm}$,氧化时间为 $0.5\sim 12\text{h}$ 。
6. 如权利要求1-5任意一项所述的制备方法得到的用于苯甲醇氧化合成苯甲醛的催化剂。
7. 如权利要求6所述的用于苯甲醇氧化合成苯甲醛的催化剂在制备苯甲醛中的应用,其特征在于:包括以下步骤:先将苯甲醇溶解在甲苯中,然后加入所述的催化剂和过氧化氢溶液,在搅拌条件下进行氧化反应,其中苯甲醇、甲苯与过氧化氢的摩尔比为 $1:(50\sim 150):(0.5\sim 5)$,过氧化氢溶液质量分数为 30% ,所述的催化剂的用量与苯甲醇质量摩尔比为 $(50\sim 500)\text{g}:1\text{mol}$ 。
8. 根据权利要求7所述的用于苯甲醇氧化合成苯甲醛的催化剂在制备苯甲醛中的应用,其特征在于:氧化温度是在 $50\sim 150^{\circ}\text{C}$,氧化时间为 $3\sim 20\text{h}$,搅拌速度为 $200\sim 400\text{rpm}$ 。

一种用于苯甲醇氧化合成苯甲醛的催化剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及苯甲醛制备技术领域,特别涉及一种用于苯甲醇氧化合成苯甲醛的催化剂及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 醇的选择性氧化生成相应的羰基化合物在有机合成中起着至关重要的作用,因为相应的醛、酮类或羧基衍生物是合成各种化学品、维生素、药物和香料的重要和通用中间体。苯甲醛(俗称苦杏仁油)作为一种重要的精细化工中间体,其被广泛应用于医药、香料、农药、染料和塑料等制造行业。随着经济的发展,我国对苯甲醛的需求量越来越大,对其质量的要求也越来越高,同时随着环保意识的不断提高,研究人员致力于寻找一种低成本、高产率、绿色环保的制备苯甲醛的方法。苯甲醇氧化法是将苯甲醇与液态或气态氧化剂在催化剂作用下直接制备得到苯甲醛,其制备工艺简单、产物苯甲醛的选择性和收率高,且原料价格便宜,因而该法成为制备苯甲醛的首选方法。过氧化氢能够提供高含量的活性氧,且水是其唯一副产物,因此其是一种适用于液相氧化的环保型氧化剂。在以往的利用中,苯甲醇液相选择性氧化制备苯甲醛大多是选择贵金属做催化剂,常用的贵金属有钯、金、银等(Catalysis Letters,2018,148(4):1093-1099;Reaction Kinetics,Mechanisms and Catalysis,2015,114(1):147-155;Chinese Journal of Catalysis,2014,35(1):108-119.)。但是贵金属成本高,不易获取,因此寻找低成本催化剂成为人们的研究热点。研究人员发现过渡金属锰氧化物是一种催化苯甲醇氧化的理想催化剂,例如研究者利用二氧化锰纳米棒催化苯甲醇选择性氧化制备苯甲醛,苯甲醛选择性可达99%,但是苯甲醇的转化率最高只到80.5%(Chinese Journal of Chemical Physics,2013,26(4):424)。直接使用二氧化锰作催化剂,金属颗粒团聚导致分散性较差,粒径增大,降低催化剂活性。此外金属用量较大,成本较高负载型催化剂是一种提高金属利用率的常见方法。据报导,介孔硅MCM-41负载的锰氧化物在苯甲醇选择性氧化制备苯甲醛的反应中,苯甲醇转化率最高可达94%,苯甲醛的选择性99%。但该催化剂制备步骤较为繁琐,且需要高温煅烧生成锰氧化物,生产成本较高(Chemical Engineering Journal,2015,271:14-22)。最近有报道称,氧化石墨烯负载的二氧化锰复合催化剂,对苯甲醇选择性氧化反应活性理想,苯甲醇转化率达96.8%,苯甲醛选择性100%(Journal of Colloid and Interface Science,2016,483:26-33)。但是氧化石墨烯作为催化剂原料成本较高,不易大规模使用。

发明内容

[0003] 本发明的目的在于克服现有技术中存在的问题,提供一种用于苯甲醇氧化合成苯甲醛的催化剂及其制备方法和应用,该制备过程条件温和,原料成本低廉,操作简单。

[0004] 本发明催化剂的技术方案是:

[0005] 包括以下步骤:

[0006] (1) 将碳源、锰盐和丙烯酸溶解于去离子水中,进行水热反应,将反应结束生成的固体依次经过过滤、洗涤和干燥得到锰碳复合物的前驱体;其中碳源、锰盐和丙烯酸的摩尔比为1:(0.05~1):(0.05~0.5);

[0007] (2) 将锰碳复合物的前驱体与高锰酸钾按质量比为1:(0.5~10)的比例加入去离子水中,在常温下搅拌氧化,再经过滤、洗涤和干燥得到用于苯甲醇氧化合成苯甲醛的催化剂。

[0008] 进一步地,步骤(1)中碳源包括葡萄糖、蔗糖或淀粉。

[0009] 进一步地,步骤(1)中锰盐包括氯化锰、硝酸锰或硫酸锰。

[0010] 进一步地,步骤(1)中水热温度在150~250℃,水热时间为3~24h。

[0011] 进一步地,步骤(1)中碳源与水的摩尔体积比为1mol:(1~5L)。

[0012] 进一步地,步骤(2)中,锰碳复合物的前驱体与去离子水的比例为1g:100ml。

[0013] 进一步地,步骤(2)中,搅拌速度是200~400rpm,氧化时间为0.5~12h。

[0014] 如上所述的制备方法得到的用于苯甲醇氧化合成苯甲醛的催化剂。

[0015] 如上所述的用于苯甲醇氧化合成苯甲醛的催化剂在制备苯甲醛中的应用,包括以下步骤:先将苯甲醇溶解在甲苯中,然后加入所述的催化剂和过氧化氢溶液,在搅拌条件下进行氧化反应,其中苯甲醇、甲苯与过氧化氢的摩尔比为1:(50~150):(0.5~5),过氧化氢溶液质量分数为30%,所述的催化剂的用量与苯甲醇质量摩尔比为(50~500)g:1mol。

[0016] 进一步地,氧化温度是在50~150℃,氧化时间为3~20h,搅拌速度为200~400rpm。

[0017] 与现有技术相比,本发明具有以下有益的技术效果:

[0018] 本发明通过条件温和的水热法,以锰盐与碳源为原料一步合成锰碳复合物前驱体,接着利用高锰酸钾的强氧化性在室温条件下发生反应:

$3Mn^{2+} + 2MO_4^- + 2H_2O = 5MnO_2 + 4H^+$,最终获得二氧化锰/水热碳复合微球,形成用于苯甲醇氧化合成苯甲醛的催化剂,整体制备过程分为两步,操作简单,反应条件温和;本发明解决了催化剂制备技术中采用高温煅烧时能耗大,或以石墨烯、碳纳米管为载体时成本高等难题;本发明以碳水化合物糖类为原料,极大降低了催化剂制备成本,且绿色环保无污染,适于工业化应用;同时由于锰是非贵金属,成本远低于贵金属,且制备条件温和简单。本发明这种通过简单一步水热法制备锰碳复合物,再经高锰酸钾常温氧化制得二氧化锰/水热碳复合微球,催化苯甲醇选择性氧化制备苯甲醛的应用还未见报道。

[0019] 本发明水热碳是以碳水化合物为原料在低温水热条件下制得的半碳化物质,来源广,制备成本低。水热碳球有着高度统一的尺寸、形状和内部结构,制备条件温和,表面富含含氧基团,是优异的催化载体。若以水热碳为载体,利用条件温和的水热环境制备出二氧化锰/水热炭复合催化剂,预期提高金属氧化物的分散度,提高催化剂活性,降低催化剂制备成本。

[0020] 本发明制得的催化剂用于苯甲醇选择性氧化制备苯甲醛,反应条件温和,转化率和选择性均可达99%以上。反应结束后经过简单的过滤即可回收催化剂,重复利用率好,具有良好的应用前景。

附图说明

[0021] 图1是本发明中二氧化锰/水热碳复合微球的合成路线图。

[0022] 图2是苯甲醇选择性氧化制备苯甲醛反应中,转化率和收率随反应时间的变化趋势。反应条件:0.108g苯甲醇,9.2g甲苯,0.227g (30wt%)的过氧化氢溶液与0.1g二氧化锰/水热碳复合微球,100℃,8h。

[0023] 图3(a)是本发明二氧化锰/水热碳复合微球的扫描电镜图,图3(b)是商用二氧化锰的扫描电镜图。

具体实施方式

[0024] 本发明是以葡萄糖、蔗糖或淀粉为碳源,以氯化锰、硝酸锰、硫酸锰为锰源,通过水热碳化、高锰酸钾氧化两个步骤合成二氧化锰/水热碳复合微球,用于催化苯甲醇选择性氧化制备苯甲醛。由于锰是非贵金属,成本远低于贵金属,且制备条件温和简单,催化苯甲醇选择性氧化制备苯甲醛转化率高,检索国内外文献,尚未发现利用锰盐和葡萄糖、蔗糖或淀粉制备二氧化锰/水热碳复合微球,并用于催化苯甲醇选择性氧化制备苯甲醛的报道。

[0025] 参见图1,本发明的具体步骤为:

[0026] (1)将碳源、锰盐和丙烯酸混合溶解在去离子水中,超声使之充分溶解,将上述所得混合溶液置入水热反应釜中,水热碳化使得锰盐附着在水热碳球上。碳源包括葡萄糖、蔗糖或淀粉;锰盐包括氯化锰、硝酸锰或硫酸锰。其中碳源与锰盐摩尔比为1:(0.05~1),碳源与丙烯酸摩尔比为1:(0.05~0.5),碳源与水的摩尔体积比为1mol:(1~5L);水热温度150℃~250℃,水热时间3~24h。将水热产物经去离子水和乙醇洗涤除去杂质,然后置于真空干燥箱中干燥,冷却后研磨得到锰碳复合物前驱体粉末。

[0027] (2)将步骤(1)所得锰碳复合物前驱体粉末与高锰酸钾置于100ml去离子水中,室温搅拌后过滤固体,用去离子水洗涤,干燥得到二氧化锰/水热碳复合微球。锰碳复合物前驱体与高锰酸钾的质量比为1:0.5~10,搅拌速度是200~400rpm,氧化时间为0.5~12h。

[0028] (3)以二氧化锰/水热碳复合微球为催化剂,催化苯甲醇选择性氧化制备苯甲醛。将步骤(2)所得催化剂,与苯甲醇、甲苯、过氧化氢按照一定比例混合后,加入到圆底烧瓶中,搅拌加热进行氧化反应制备苯甲醛。其中苯甲醇与甲苯的摩尔比为1:(50~150),苯甲醇与过氧化氢的摩尔比为1:(0.5~5),过氧化氢溶液质量分数为30%,二氧化锰/水热碳复合微球的用量为苯甲醇质量的0.5~5倍。

[0029] 进一步地,氧化温度是在50~150℃,氧化时间为3~20h,搅拌速度为200~400rpm。

[0030] 下面结合实施例对本发明做进一步详细说明。

[0031] 实施例1

[0032] (1)二氧化锰/水热碳复合微球的制备

[0033] 将5.4g葡萄糖(0.03mol),1.0737g的硝酸锰(0.06mol),0.216g的丙烯酸(0.003mol),充分溶解于60ml去离子水中,将上述混合溶液置于水热反应釜中,于200℃反应10h。冷却后将混合物经去离子水、无水乙醇洗涤直到滤液中性。经干燥后研磨成粉末,取1g粉末,置于含100ml去离子水的烧杯中,加入2g高锰酸钾,置于磁力搅拌器上以300rpm的速度搅拌6h,将混合物经去离子水洗涤至中性,干燥后得到二氧化锰/水热碳复合微球。

[0034] (2) 催化活性评价

[0035] 取0.108g苯甲醇(0.001mol), 9.2g甲苯(0.1mol), 0.227g(30wt%)的过氧化氢溶液(0.002mol)与0.1g二氧化锰/水热碳复合微球混合, 加入到圆底烧瓶中, 在100℃以300rpm的速度搅拌9h制备苯甲醛。经气相色谱分析, 苯甲醇转化率100%, 苯甲醛收率99%, 各产物收率随反应时间的变化趋势如图2所示, 在反应7h后转化率和收率基本达到峰值, 不再变化。待反应结束后, 洗涤过滤出催化剂, 充分干燥后, 在相同条件下进行循环性测试, 经过三次氧化反应后, 苯甲醇转化率仍可达94.8%, 苯甲醛收率93.85%, 证明该催化剂稳定性良好。

[0036] 对比例1

[0037] 以商用二氧化锰作催化剂, 催化苯甲醇选择性氧化制备苯甲醛, 实验条件同实施例1。

[0038] 对实施例1和对比例1所得产物进行电镜扫描, 所得结果分别如图3(a)和图3(b)所示, 本发明制得的产物是微球状结构的催化剂, 现有商用二氧化锰是片状结构, 本发明产物能显著增大比表面积, 提高催化效率。经气相色谱分析, 对比例1苯甲醇转化率62.7%, 苯甲醛收率62.07%, 远小于实施例1苯甲醇转化率100%, 苯甲醛收率99%, 进一步证明二氧化锰/水热碳复合微球具有更高的催化活性。

[0039] 实施例2

[0040] (1) 二氧化锰/水热碳复合微球的制备

[0041] 将10.3g蔗糖(0.03mol), 0.242805g氯化锰(0.0015mol), 0.108g的丙烯酸(0.0015mol), 充分溶解于30ml去离子水中, 将上述混合溶液置于水热反应釜中, 于150℃反应3h。冷却后将混合物经去离子水、无水乙醇洗涤直到滤液中性。经干燥后研磨成粉末, 取1g粉末, 置于含100ml去离子水的烧杯中, 加入0.5g高锰酸钾, 置于磁力搅拌器以200rpm的速度上搅拌0.5h, 将混合物经去离子水洗涤至中性, 干燥后得到二氧化锰/水热碳复合微球。

[0042] (2) 催化活性评价

[0043] 取0.108g苯甲醇(0.001mol), 4.6g甲苯(0.05mol), 0.057g(30wt%)的过氧化氢溶液(0.0005mol)与0.05g二氧化锰/水热碳复合微球混合, 加入到圆底烧瓶中, 在50℃以200rpm的速度搅拌3h制备苯甲醛。经气相色谱分析, 苯甲醇转化率85%, 苯甲收率84.15%。待反应结束后, 洗涤过滤出催化剂, 充分干燥后, 在相同条件下进行循环性测试, 经过三次氧化反应后, 苯甲醇转化率仍可达78.8%, 苯甲醛收率78.01%, 证明该催化剂稳定性良好。

[0044] 实施例3

[0045] (1) 二氧化锰/水热碳复合微球的制备

[0046] 将15g淀粉(0.03mol), 4.53g硫酸锰(0.03mol), 1.08g的丙烯酸(0.015mol), 充分溶解于150ml去离子水中, 将上述混合溶液置于水热反应釜中, 于250℃反应24h。冷却后将混合物经去离子水、无水乙醇洗涤直到滤液中性。经干燥后研磨成粉末, 取1g粉末, 置于含100ml去离子水的烧杯中, 加入10g高锰酸钾, 置于磁力搅拌器上以400rpm的速度搅拌12h, 将混合物经去离子水洗涤至中性, 干燥后得到二氧化锰/水热碳复合微球。

[0047] (2) 催化活性评价

[0048] 取0.108g苯甲醇(0.001mol), 13.8g甲苯(0.15mol), 0.57g(30wt%)的过氧化氢溶

液(0.005mol)与0.5g二氧化锰/水热碳复合微球混合,加入到圆底烧瓶中,在150℃以400rpm的速度搅拌20h制备苯甲醛。经气相色谱分析,苯甲醇转化率88.5%,苯甲醛收率87.62%。待反应结束后,洗涤过滤出催化剂,充分干燥后,在相同条件下进行循环性测试,经过三次氧化反应后,苯甲醇转化率仍可达82.4%,苯甲醛收率81.58%,证明该催化剂稳定性良好。

[0049] 本发明中的二氧化锰/水热碳复合微球催化活性理想,高于非负载二氧化锰,并且其制备过程简单,原料成本低廉,容易与反应体系分离,稳定性良好,是一种理想的负载型催化剂材料。

[0050] 本发明制得的二氧化锰/水热碳复合微球:该复合物是以水热碳球和二氧化锰组成,粒径较为均一,分散性优异。本发明二氧化锰/水热碳复合微球的制备成本低、活性高、易分离,适于工业化使用。

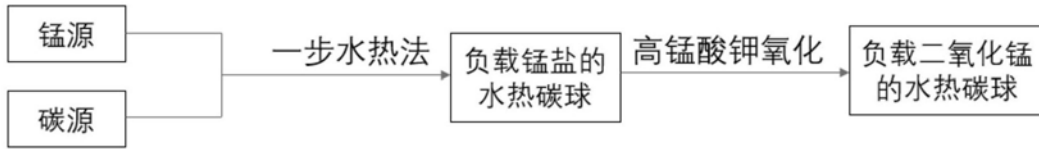


图1

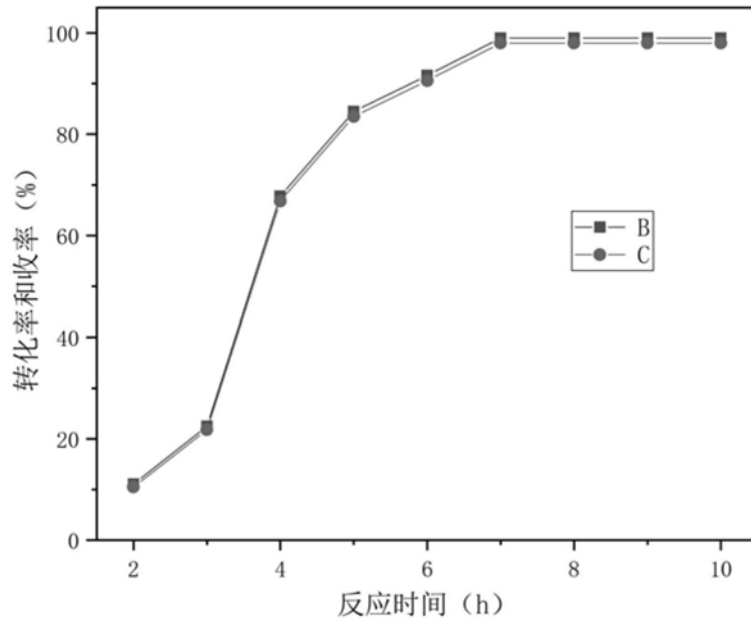


图2

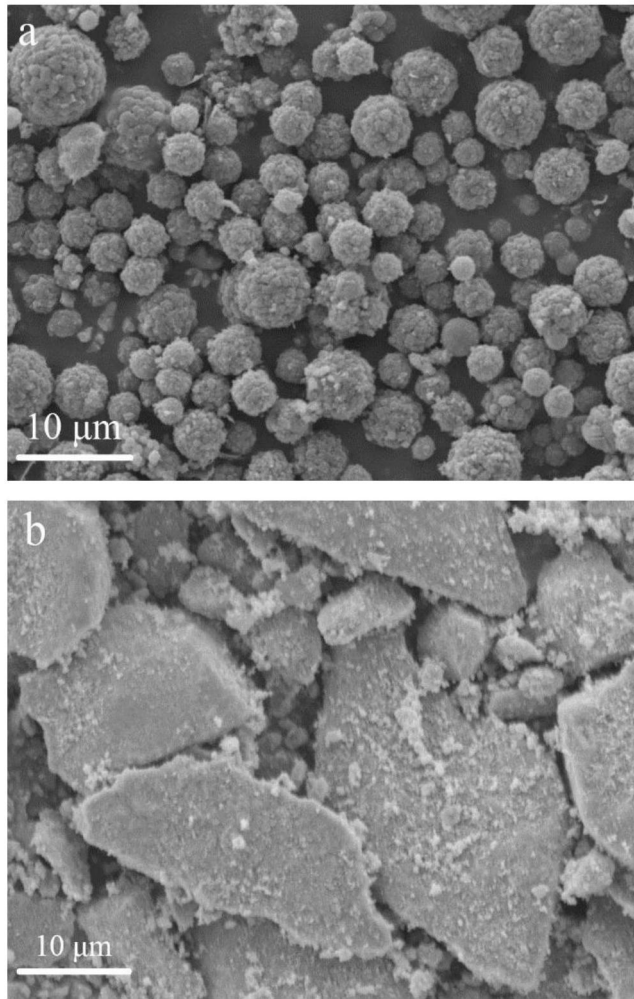


图3