



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105964266 A

(43)申请公布日 2016.09.28

(21)申请号 201610535118.3

(22)申请日 2016.07.08

(71)申请人 南京工程学院

地址 211167 江苏省南京市江宁科学园弘  
景大道1号

(72)发明人 王晓丽 吴功德 刘浩 吕小笛

(74)专利代理机构 南京正联知识产权代理有限  
公司 32243

代理人 王素琴

(51)Int.Cl.

*B01J 23/78*(2006.01)

*B01J 23/83*(2006.01)

*B01J 23/889*(2006.01)

*B01J 23/26*(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种油酸高选择性催化氧化合成壬醛的催  
化剂

(57)摘要

本发明是一种油酸高选择性催化氧化合成壬醛的催化剂,催化剂为多金属介孔复合氧化物,以高活性的过渡金属、碱土金属或稀土金属为催化氧化活性中心,其中过渡金属包括Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu,碱土金属包括Mg、Ca、Sr、Ba、Al,稀土金属包括La、Ce、Nd、Eu、Yb。本发明与现有催化剂相比具有如下优点:(1)所得催化剂在较高温度下仍具有稳定的介孔结构;(2)反应过程中,油酸转化率、壬醛的选择性和收率都较高,反应条件温和;(3)反应体系中不添加任何溶剂和添加剂,不对环境产生污染,且目标产物易分离,可大量用于工业生产。

1. 一种油酸高选择性催化氧化合成壬醛的催化剂,其特征在于:催化剂为多金属介孔复合氧化物,以高活性的过渡金属、碱土金属或稀土金属为催化氧化活性中心,其中过渡金属包括Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu,碱土金属包括Mg、Ca、Sr、Ba、Al,稀土金属包括La、Ce、Nd、Eu、Yb。

2. 制备权利要求1所述一种油酸高选择性催化氧化合成壬醛的催化剂的制备方法,其特征在于:所述制备方法包括如下步骤:

(1)配置碱土金属、过渡金属和/或稀土金属的二价和/或三价硝酸盐水溶液,作为金属离子源,控制二价金属阳离子与三价金属阳离子的摩尔比在1.0~7.0;控制阳离子的总浓度在0.2~1.5 mol/L;

(2)配制 $\text{NH}_4\text{OH}$ 或 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 水溶液作为碱源,控制碱源与三价金属阳离子的摩尔用量相同;

(3)将上述金属离子源和碱源同时滴加到1-35%的模板剂水溶液中,控制pH为9~11,所得胶体老化后滤出、洗涤,并置于100 °C烘干,所得固体样品悬浮于0.01~0.5mol/L的碘化铵溶液中,利用 $\text{NH}_4\text{OH}$ 控制pH为9~11,利用1~10%的 $\text{H}_2\text{O}_2$ 和/或10~100mL/min的 $\text{O}_2$ 气氛营造弱氧化性环境,剧烈搅拌24~48小时后滤出、洗涤、烘干,并经600~900 °C高温煅烧,即制得多金属介孔复合氧化物催化剂。

3. 根据权利要求2所述一种油酸高选择性催化氧化合成壬醛的催化剂的制备方法,其特征在于:过渡金属硝酸盐为硝酸铬、硝酸锰、硝酸铁、硝酸钴、硝酸镍、硝酸铜中的一种或几种。

4. 根据权利要求2所述一种油酸高选择性催化氧化合成壬醛的催化剂的制备方法,其特征在于:碱土金属硝酸盐为硝酸镁、硝酸钙、硝酸锶和硝酸钡中的一种或两种。

5. 根据权利要求2所述一种油酸高选择性催化氧化合成壬醛的催化剂的制备方法,其特征在于:稀土金属硝酸盐为硝酸镧、硝酸铈、硝酸钆、硝酸铕、硝酸镱中的一种或几种。

6. 根据权利要求2所述一种油酸高选择性催化氧化合成壬醛的催化剂的制备方法,其特征在于:模板剂为聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙烯的三嵌段共聚物、环氧乙烷-环氧丙烷-环氧乙烷三嵌段共聚物、溴代十六烷基吡啶、十六烷基三甲基溴化铵、聚乙二醇辛基苯基醚中的一种。

## 一种油酸高选择性催化氧化合成壬醛的催化剂

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种催化剂,尤其是一种一种油酸高选择性催化氧化合成壬醛的催化剂以及制备方法。

### 背景技术

[0002] 壬醛,又称天竺葵醛,有玫瑰香气的无色液体,广泛用于配制人造玫瑰油和香精,并可用于食品,且是制取增塑剂、表面活性剂的主要原料,传统的制法包括合成法和氧化分解法两种,合成法是以油酸或蓖麻油为原料,先生成十一碳烯酸,再与熔融碱反应,得到壬酸,最后经还原反应而得,氧化分解法是以油酸为原料,经臭氧氧化分解而得。目前工业上主要由壬酸还原或壬醇脱氢制得,技术落后,不仅反应步骤繁琐,且壬醛产率低、反应速度慢、后处理费用大。近年来,随着香料、食品等行业对壬醛的需求量逐年增大,油酸氧化直接断裂制备壬醛备受关注。而设计高效的催化剂就成为解决这一问题的关键。常见的壬酸氧化法通常使用过氧化物、次氯酸钠、高锰酸钾、硝酸等化学计量氧化剂,且反应过程中常需添加各种相转移剂以提高氧化反应速度,不仅氧化剂和添加剂价格昂贵,而且反应过程中会产生有毒或有害副产物,后处理费用较大。过氧化氢,尤其是低浓度过氧化氢,与其它氧化剂相比,价格低廉,氧化副产物仅为水,清洁环保,这使得过氧化氢选择性氧化油酸合成壬醛的工艺过程具有很大的发展前景,并已成为目前研究的热点。但到目前为止,以低浓度过氧化氢为氧化剂,在无添加剂条件下的油酸氧化合成壬醛的催化体系尚未见报道。

### 发明内容

[0003] 为了解决上述问题,本发明提供了一种用于油酸高选择性氧化制壬醛的新型催化剂及其制备方法。

[0004] 为了达到上述目的,本发明是通过以下技术方案实现的:

本发明是一种油酸高选择性催化氧化合成壬醛的催化剂,催化剂为多金属介孔复合氧化物,以高活性的过渡金属、碱土金属或稀土金属为催化氧化活性中心,其中过渡金属包括Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu,碱土金属包括Mg、Ca、Sr、Ba、Al,稀土金属包括La、Ce、Nd、Eu、Yb。

[0005] 一种油酸高选择性催化氧化合成壬醛的催化剂的制备方法,所述制备方法包括如下步骤:

(1)配置碱土金属、过渡金属和/或稀土金属的二价和/或三价硝酸盐水溶液,作为金属离子源,控制二价金属阳离子与三价金属阳离子的摩尔比在1.0~7.0;控制阳离子的总浓度在0.2~1.5 mol/L;

(2)配制NH<sub>4</sub>OH或(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液作为碱源,控制碱源与三价金属阳离子的摩尔用量相同;

(3)将上述金属离子源和碱源同时滴加到1-35%的模板剂水溶液中,控制pH为9~11,所得胶体老化后滤出、洗涤,并置于100 °C烘干,所得固体样品悬浮于0.01~0.5mol/L的碘化铵溶液中,利用NH<sub>4</sub>OH控制pH为9~11,利用1~10%的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>和/或10~100mL/min的O<sub>2</sub>气氛营造弱

氧化性环境,剧烈搅拌24~48小时后滤出、洗涤、烘干,并经600~900 °C高温煅烧,即制得多金属介孔复合氧化物催化剂。

[0006] 优选的:过渡金属硝酸盐为硝酸铬、硝酸锰、硝酸铁、硝酸钴、硝酸镍、硝酸铜中的一种或几种。

[0007] 优选的:碱土金属硝酸盐为硝酸镁、硝酸钙、硝酸锶和硝酸钡中的一种或两种。

[0008] 优选的:稀土金属硝酸盐为硝酸镧、硝酸铈、硝酸钆、硝酸铈、硝酸镱中的一种或几种。

[0009] 优选的:模板剂为聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙炔的三嵌段共聚物、环氧乙烷-环氧丙烷-环氧乙烷三嵌段共聚物、溴代十六烷基吡啶、十六烷基三甲基溴化铵、聚乙二醇辛基苯基醚中的一种。

[0010] 产物分析,色谱条件如下:Agilent 6890气相色谱,毛细柱:30 mm×320um×0.25um,柱温100°C,程序升温:初始温度80°C,以10°C/min升到220°C,持续5 min。载气为N<sub>2</sub>,流速40 mL/min,氢离子火焰检测器,手动进样,进样量0.2 μL,通过归一化法对各产物进行定量分析。

[0011] 本发明的有益效果是:本发明与现有催化剂相比具有如下优点:

(1)所得催化剂在较高温度下仍具有稳定的介孔结构。

[0012] (2)反应过程中,油酸转化率、壬醛的选择性和收率都较高,反应条件温和。

[0013] (3)反应体系中不添加任何溶剂和添加剂,不对环境产生污染,且目标产物易分离,可大量用于工业生产。

### 具体实施方式

[0014] 为了加深对本发明的理解,下面将结合实施例对本发明做进一步详细描述,该实施例仅用于解释本发明,并不对本发明的保护范围构成限定。

[0015] 如实施例所示,本发明是一种油酸高选择性催化氧化合成壬醛的催化剂,催化剂为多金属介孔复合氧化物,以高活性的过渡金属、碱土金属或稀土金属为催化氧化活性中心,其中过渡金属包括Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu,碱土金属包括Mg、Ca、Sr、Ba、Al,稀土金属包括La、Ce、Nd、Eu、Yb;一种油酸高选择性催化氧化合成壬醛的催化剂的制备方法包括如下步骤:

(1)配置碱土金属、过渡金属和/或稀土金属的二价和/或三价硝酸盐水溶液,作为金属离子源,控制二价金属阳离子与三价金属阳离子的摩尔比在1.0~7.0;控制阳离子的总浓度在0.2~1.5 mol/L;其中:过渡金属硝酸盐为硝酸铬、硝酸锰、硝酸铁、硝酸钴、硝酸镍、硝酸铜中的一种或几种;碱土金属硝酸盐为硝酸镁、硝酸钙、硝酸锶和硝酸钡中的一种或两种;稀土金属硝酸盐为硝酸镧、硝酸铈、硝酸钆、硝酸铈、硝酸镱中的一种或几种;

(2)配制NH<sub>4</sub>OH或(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液作为碱源,控制碱源与三价金属阳离子的摩尔用量相同;

(3)将上述金属离子源和碱源同时滴加到1~35%的模板剂水溶液中,控制pH为9~11,所得胶体老化后滤出、洗涤,并置于100 °C烘干,所得固体样品悬浮于0.01~0.5mol/L的碘化铵溶液中,利用NH<sub>4</sub>OH控制pH为9~11,利用1~10%的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>和/或10~100mL/min的O<sub>2</sub>气氛营造弱氧化性环境,剧烈搅拌24~48小时后滤出、洗涤、烘干,并经600~900 °C高温煅烧,即制得多

金属介孔复合氧化物催化剂,其中模板剂为聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙烷的三嵌段共聚物(P123)、环氧乙烷-环氧丙烷-环氧乙烷三嵌段共聚物(F127)、溴代十六烷基吡啶、十六烷基三甲基氯化铵(CTAB)、聚乙二醇辛基苯基醚(TritonX-10)中的一种。

#### [0016] 实施例1

将7.0 Kg  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、3.1 Kg  $Ba(NO_3)_2$ 、3.3Kg  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 和4.2 Kg  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 用去离子水配成200 L溶液A;将2.5 Kg  $(NH_4)_2CO_3$ 用去离子水配成200 L溶液B,将上述A、B两溶液同时滴加到1%的CTAB水溶液中,磁力搅拌器剧烈搅拌1 h,过程中利用 $NH_4OH$ 调控混合体系pH为9,所得胶体老化0.5 h后,经减压抽滤、洗涤,并置于100 °C烘干,所得固体样品悬浮于0.01ml/L的碘化铵溶液中,利用 $NH_4OH$ 控制体系pH为9,利用1%的 $H_2O_2$ 营造弱氧化性环境,剧烈搅拌24小时后滤出、洗涤、烘干,并在600 °C煅烧,即制得高温稳定的多金属介孔复合氧化物催化剂。

#### [0017] 实施例2

将6.5 Kg  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、2.5 Kg  $Sr(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、3.0Kg  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 和4.0 Kg  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 用去离子水配成200 L溶液A;将2.3 Kg  $(NH_4)_2CO_3$ 用去离子水配成200 L溶液B,将上述A、B两溶液同时滴加到35%的P123水溶液中,磁力搅拌器剧烈搅拌1 h,过程中利用 $NH_4OH$ 调控混合体系pH为10,所得胶体老化0.5 h后,经减压抽滤、洗涤,并置于100 °C烘干。所得固体样品悬浮于0.5mo/L的碘化铵溶液中,利用 $NH_4OH$ 控制体系pH为9,利用10%的 $H_2O_2$ 营造弱氧化性环境,剧烈搅拌36小时后滤出、洗涤、烘干,并在800 °C煅烧,即制得高温稳定的多金属介孔复合氧化物催化剂。

#### [0018] 实施例3

将6.2 Kg  $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、2.5 Kg  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、3.0Kg  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 和4.0 Kg  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 用去离子水配成200 L溶液A;将2.5 Kg  $NH_4OH$ 用去离子水配成200 L溶液B,将上述A、B两溶液同时滴加到25%的F127水溶液中,磁力搅拌器剧烈搅拌1 h,过程中利用 $NH_4OH$ 调控混合体系pH为10,所得胶体老化0.5 h后,经减压抽滤、洗涤,并置于100 °C烘干。所得固体样品悬浮于0.03mol/L的碘化铵溶液中,利用 $NH_4OH$ 控制体系pH为10,利用10 mL/min的 $O_2$ 气氛营造弱氧化性环境,剧烈搅拌24小时后滤出、洗涤、烘干,并在900 °C煅烧,即制得高温稳定的多金属介孔复合氧化物催化剂。

#### [0019] 实施例4

将6.5 Kg  $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、2.5 Kg  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、3.3Kg  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 和4.0 Kg  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 用去离子水配成200 L溶液A;将3.0 Kg  $NH_4OH$ 用去离子水配成200 L溶液B,将上述A、B两溶液同时滴加到20%的Tritonx-10水溶液中,磁力搅拌器剧烈搅拌1 h,过程中利用 $NH_4OH$ 调控混合体系pH为9,所得胶体老化0.5 h后,经减压抽滤、洗涤,并置于100 °C烘干。所得固体样品悬浮于0.3的碘化铵溶液中,利用 $NH_4OH$ 控制体系pH为10,利用100 mL/min的 $O_2$ 气氛营造弱氧化性环境,剧烈搅拌48小时后滤出、洗涤、烘干,并在900 °C煅烧,即制得高温稳定的多金属介孔复合氧化物催化剂。

#### [0020] 实施例5

将5.8 Kg  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、2.5 Kg  $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 、3.0Kg  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 和4.0 Kg  $Yb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 用去离子水配成200 L溶液A;将2.7 Kg  $NH_4OH$ 用去离子水配成200 L溶液B,将上述A、B两溶液同时滴加到15%的CPB水溶液中,磁力搅拌器剧烈搅拌1 h,过程中利用 $NH_4OH$

调控混合体系pH为8,所得胶体老化0.5 h后,经减压抽滤、洗涤,并置于100 °C烘干。所得固体样品悬浮于0.2的碘化铵溶液中,利用NH<sub>4</sub>OH控制体系pH为10,利用15%的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>营造弱氧化性环境,剧烈搅拌32小时后滤出、洗涤、烘干,并在700 °C煅烧,即制得高温稳定的多金属介孔复合氧化物催化剂。

#### [0021] 实施例6

将5.2 Kg Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、2.5 Kg Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、3.0Kg Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O和4.0 Kg Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O用去离子水配成200 L溶液A;将2.5 Kg NH<sub>4</sub>OH用去离子水配成200 L溶液B,将上述A、B两溶液同时滴加到15%的CPB水溶液中,磁力搅拌器剧烈搅拌1 h,过程中利用NH<sub>4</sub>OH调控混合体系pH为9,所得胶体老化0.5 h后,经减压抽滤、洗涤,并置于100 °C烘干。所得固体样品悬浮于0.1的碘化铵溶液中,利用NH<sub>4</sub>OH控制体系pH为9,利用20 mL/min的O<sub>2</sub>气氛营造弱氧化性环境,剧烈搅拌36小时后滤出、洗涤、烘干,并在800 °C煅烧,即制得高温稳定的多金属介孔复合氧化物催化剂。

#### [0022] 实施例7

将6.5 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、2.5 Kg Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、3.5 Kg Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O和4.0 Kg Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O用去离子水配成200 L溶液A;将2.5 Kg NH<sub>4</sub>OH用去离子水配成200 L溶液B,将上述A、B两溶液同时滴加到10%的CTAB水溶液中,磁力搅拌器剧烈搅拌1 h,过程中利用NH<sub>4</sub>OH调控混合体系pH为9,所得胶体老化0.5 h后,经减压抽滤、洗涤,并置于100 °C烘干。所得固体样品悬浮于0.3mol/L的碘化铵溶液中,利用NH<sub>4</sub>OH控制体系pH为10,利用10%的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>和10mL/min的O<sub>2</sub>气氛营造弱氧化性环境,剧烈搅拌48小时后滤出、洗涤、烘干,并在900 °C煅烧,即制得高温稳定的多金属介孔复合氧化物催化剂。

#### [0023] 实施例8

将7.0 Kg Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、2.5 Kg Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O、3.0 Kg Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O和4.0 Kg Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O用去离子水配成200 L溶液A;将3.0 Kg NH<sub>4</sub>OH用去离子水配成200 L溶液B,将上述A、B两溶液同时滴加到25%的F127水溶液中,磁力搅拌器剧烈搅拌1 h,过程中利用NH<sub>4</sub>OH调控混合体系pH为11,所得胶体老化0.5 h后,经减压抽滤、洗涤,并置于100 °C烘干。所得固体样品悬浮于0.5mol/L碘化铵溶液中,利用NH<sub>4</sub>OH控制体系pH为10,利用20%的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>和10mL/min的O<sub>2</sub>营造弱氧化性环境,剧烈搅拌48小时后滤出、洗涤、烘干,并在800 °C煅烧,即制得高温稳定的多金属介孔复合氧化物催化剂。