



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103316696 B

(45) 授权公告日 2015.02.25

(21) 申请号 201310278427.3

CN 101318139 A, 2008.12.10,

(22) 申请日 2013.07.03

CN 102633640 A, 2012.08.15,

(73) 专利权人 宁波永顺精细化工有限公司

CN 103041800 A, 2013.04.17,

地址 315204 浙江省宁波市镇海区蟹浦镇南  
浦路 879 号

CN 101829559 A, 2010.09.15,

李言等. W03/ZrO<sub>2</sub> 固体酸催化剂的制备及  
应用研究进展. 《分子催化》. 2011, 第 25 卷 (第  
5 期),

(72) 发明人 贾银霞 陈新发 韦隆武 张小莲

审查员 李素燕

(74) 专利代理机构 杭州中成专利事务所有限公  
司 33212

代理人 金祺

(51) Int. Cl.

C07C 69/716(2006.01)

C07C 67/08(2006.01)

B01J 27/053(2006.01)

(56) 对比文件

CN 1067393 A, 1992.12.30,

CN 102304045 A, 2012.01.04,

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

乙酰柠檬酸三正丁酯的制备方法及所用的催  
化剂

(57) 摘要

本发明公开了一种乙酰柠檬酸三正丁酯的制  
备方法,利用本发明制备而得的固体超强酸 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/  
ZrO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>作为催化剂,依次进行以下步骤:1)、将  
作为原料的柠檬酸和正丁醇以及催化剂于溶剂中  
在回流分水条件下反应 3~7h;2)、步骤 1) 的反应  
所得物降温至室温后,加入与步骤 1) 所用的柠檬  
酸等摩尔量的醋酐以及加入催化剂于室温下反应  
1~3 小时;反应结束后,先过滤以除去催化剂,滤  
液减压蒸馏,目的是为了除去溶剂、未参与反应的  
正丁醇以及反应产生的醋酸,从而得乙酰柠檬酸  
三正丁酯。采用本发明的方法制备乙酰柠檬酸三  
正丁酯,具有生产效率高、操作简便、环保生产等  
特点。

1. 乙酰柠檬酸三正丁酯的制备方法,其特征是依次进行以下步骤:

1)、将作为原料的柠檬酸和正丁醇以及作为催化剂的固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{WO}_3$  于溶剂中在回流分水条件下反应 3 ~ 7h;所述柠檬酸和正丁醇的摩尔比为 1:3 ~ 3.5;每 0.1mol 的柠檬酸配用 0.1 ~ 0.3g 的固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{WO}_3$ ;

2)、步骤 1) 的反应所得物降温至室温后,加入与步骤 1) 所用的柠檬酸等摩尔量的醋酐以及加入作为催化剂的固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{WO}_3$  于室温下反应 1 ~ 3 小时;所述固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{WO}_3$  与步骤 1) 中的柠檬酸的用量比为 :0.03 ~ 0.10g 固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{WO}_3$  的 /0.1mol 的柠檬酸;

反应结束后,先过滤以除去作为催化剂的固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{WO}_3$ ,滤液减压蒸馏,得乙酰柠檬酸三正丁酯;

固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{WO}_3$  的制备方法为依次进行以下步骤:

①、称取 5g 的  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  溶于去离子水中,配成质量比  $\text{ZrOCl}_2:\text{H}_2\text{O} = 1:7.8 \sim 8.2$  的  $\text{ZrOCl}_2$  水溶液;利用氨水调节  $\text{ZrOCl}_2$  水溶液的 pH 至 8.9 ~ 9.1;

②、将步骤①所得的混合液于室温下搅拌 20 ~ 30min 后,于 75 ~ 85°C 陈化 34 ~ 38h;过滤,所得的滤饼用清水洗涤至无  $\text{Cl}^-$  后于 500 ~ 600°C 焙烧 10 ~ 14h;

③、将步骤②所得的焙烧后所得物冷却至室温后,研磨成能过 100 目的粉末;然后置于含有 0.8 ~ 1.2g 偏钨酸铵的偏钨酸铵水溶液 13 ~ 18ml 中浸渍 24h;过滤,所得的滤饼于 550 ~ 650°C 焙烧 2.5 ~ 3.5h;

④、将步骤③所得的焙烧后所得物冷却至室温后,研磨成能过 100 目的粉末;然后置于 30 ~ 70ml 浓度为 1 mol/L 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中浸渍 24h;过滤,所得的滤饼于 500 ~ 600°C 焙烧 2.5 ~ 3.5h;冷却至室温后,得粉末状的固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{WO}_3$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的乙酰柠檬酸三正丁酯的制备方法,其特征是:所述步骤 1) 中的溶剂为甲苯。

3. 根据权利要求 2 所述的乙酰柠檬酸三正丁酯的制备方法,其特征是:所述步骤 2) 中的滤液减压蒸馏目的是为了除去溶剂、未参与反应的正丁醇以及反应产生的醋酸,从而得乙酰柠檬酸三正丁酯。

4. 根据权利要求 3 所述的乙酰柠檬酸三正丁酯的制备方法,其特征是:

所述步骤 1) 中:柠檬酸和正丁醇的摩尔比为 1:3.2;每 0.1mol 的柠檬酸配用 0.1g 的固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{WO}_3$ ;反应时间为 5h,

所述步骤 2) 中:固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{WO}_3$  与步骤 1) 中的柠檬酸的用量比为 :0.03g 固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{WO}_3$  的 /0.1mol 的柠檬酸;反应时间为 3 小时。

## 乙酰柠檬酸三正丁酯的制备方法及其所用的催化剂

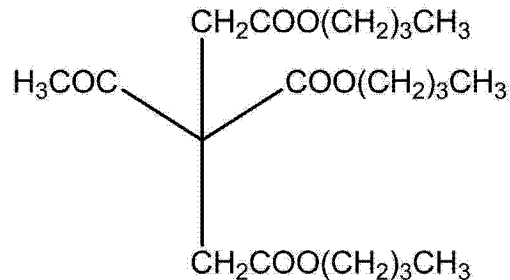
### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种有机化合物——乙酰柠檬酸三正丁酯的制备方法及其所用的催化剂。

### 背景技术

[0002] 乙酰柠檬酸三正丁酯,简称 ATBC,其分子式为  $C_{20}H_{34}O_8$ ,其结构式如 S-1 所示,其纯品为无色、无味的油状液体,沸点  $343^{\circ}C$ ;为一种新型的无毒环保增塑剂,具有无毒无味、相容性好、增塑效率高、易被生物降解和挥发性小等优点,耐寒性、耐光性和耐水性优良,可替代邻苯二甲酸酯类传统增塑剂。可用作聚氯乙烯、纤维素树脂和合成橡胶的增塑剂,用于无毒 PVC 造粒,食品包装容器,儿童玩具制品,医用制品,薄膜、板材、纤维素涂料等制品,也可作为聚偏二氯乙烯的稳定剂等,是一种重要的化工产品。

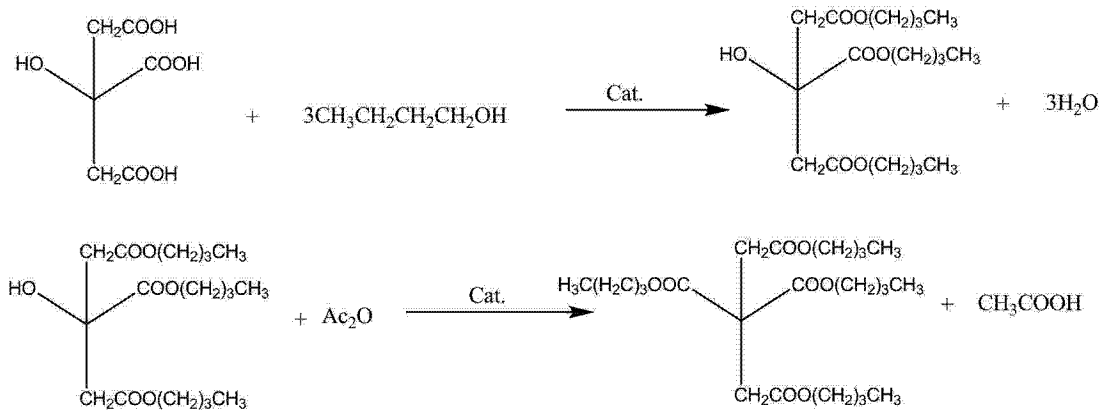
[0003]



[0004] S-1

[0005] ATBC 的制备主要是通过柠檬酸三正丁酯(简称 TBC)的酯化来制备的。我国柠檬酸产量较大,供大于求,但传统合成 TBC 方法采用的催化剂多为浓硫酸,该方法虽产率高,硫酸价格便宜,但存在副反应多,产品颜色深、质量低,废酸污染环境,严重腐蚀设备,后处理复杂,劳动强度大,生成效率低,成本高等缺点,TBC 的合成主要以柠檬酸和丁醇为原料酯化制得。其反应原理主要如 S-2 所示。

[0006]



[0007] S-2

[0008] 目前所用的催化剂大致有:(1)对甲基苯磺酸,苯磺酸,甲基磺酸,(2)氨基磺酸

及取代的氨基磺酸,取代叔氨磺酸硫酸盐,(3)硫酸氢钾,硫酸氢钠,(4)强酸型离子交换树脂,(5)固体超强酸。用于催化生成 TBC 的固体超强酸的研究主要为  $\text{TiO}_2$  和  $\text{SiO}_2$  固体超强酸及其改性的研究,而对  $\text{ZrO}_2$  类型的固体超强酸研究较少,目前所见用于柠檬酸三丁酯的  $\text{ZrO}_2$  类型的固体超强酸只见有  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ ,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{SBA-15}$  介孔分子筛催化剂,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-MCM-41}$  等。而本发明所用的固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-WO}_3$  (SZW) 未见报道。

## 发明内容

[0009] 本发明要解决的技术问题是提供一种乙酰柠檬酸三正丁酯的制备方法及所用的固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-WO}_3$  (SZW); 本发明具有生产效率高、操作简便、环保生产等特点。

[0010] 为了解决上述技术问题,本发明提供一种固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-WO}_3$  (SZW), 其制备方法为依次进行以下步骤:

[0011] ①、称取 5g 的  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  溶于去离子水中,配成质量比  $\text{M}(\text{ZrOCl}_2) : \text{M}(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 7.8 \sim 8.2$  (较佳为 1 : 8) 的  $\text{ZrOCl}_2$  水溶液;利用氨水(缓慢加入氨水)调节  $\text{ZrOCl}_2$  水溶液的 pH 至 8.9~9.1 (较佳为 9);

[0012] ②、将步骤①所得的混合液于室温下搅拌 20~30 min 后,于 75~85℃ 陈化 34~38h (较佳为 80℃ 陈化 36 h);过滤,所得的滤饼用清水洗涤至无  $\text{Cl}^-$  后于 500~600℃ 焙烧 10~14 h (较佳为 550℃ 下焙烧 12 h);

[0013] ③、将步骤②所得的焙烧后所得物冷却至室温后,研磨成能过 100 目(即,能过 100 目的筛)的粉末;然后置于含有 0.8~1.2g 偏钨酸铵的偏钨酸铵水溶液 13~18ml 中[较佳为含 1g 偏钨酸铵( $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ )的偏钨酸铵水溶液(15ml)]浸渍 24 h;过滤,所得的滤饼于 550~650℃ 焙烧 2.5~3.5h (较佳为 600℃ 焙烧 3h);

[0014] ④、将步骤③所得的焙烧后所得物冷却至室温后,研磨成能过 100 目的粉末;然后置于 30~70ml (较佳为 50ml) 浓度为 1 mol/L 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中浸渍 24 h;过滤,所得的滤饼于 500~600℃ 焙烧 2.5~3.5h (较佳为 550℃ 焙烧 3 h);冷却至室温后,得粉末状的固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-WO}_3$  (SZW)。

[0015] 固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-WO}_3$  (SZW) 的孔径为 11nm,比表面积为 225~245  $\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0016] 备注说明:此步骤中  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的用量能确保粉末被全部浸没于  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中。

[0017] 本发明还提供了一种乙酰柠檬酸三正丁酯的制备方法,利用上述方法制备而得的固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-WO}_3$  (SZW),依次进行以下步骤:

[0018] 1)、将作为原料的柠檬酸和正丁醇以及作为催化剂的固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-WO}_3$  (SZW)于溶剂中在回流分水条件下反应 3~7h;所述柠檬酸和正丁醇的摩尔比为 1:3~3.5;每 0.1mol 的柠檬酸配用 0.1~0.3g 的固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-WO}_3$  (SZW);

[0019] 2)、步骤 1) 的反应所得物降温至室温后,加入与步骤 1) 所用的柠檬酸等摩尔量的醋酐以及加入作为催化剂的固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-WO}_3$  (SZW) 于室温下反应 1~3 小时;固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-WO}_3$  (SZW) 与步骤 1) 中的柠檬酸的用量比为 :0.03~0.10g 固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-WO}_3$  (SZW) 的 /0.1mol 的柠檬酸;

[0020] 反应结束后,先过滤以除去作为催化剂的固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-WO}_3$  (SZW),滤液减压蒸馏(例如为 0.02MPa、80℃),即可得产品——乙酰柠檬酸三正丁酯(ATBC)。

[0021] 备注说明：上述减压蒸馏目的是为了除去溶剂、未完全参与反应的正丁醇以及反应产生的醋酸(作为副产物)，

[0022] 作为本发明的乙酰柠檬酸三正丁酯的制备方法的改进：步骤 1) 中的溶剂为甲苯。一般而言，每 0.1mol 柠檬酸配用 50~200ml 的溶剂。

[0023] 作为本发明的乙酰柠檬酸三正丁酯的制备方法的进一步改进：

[0024] 步骤 1) 中：柠檬酸和正丁醇的摩尔比为 1:3.2；每 0.1mol 的柠檬酸配用 0.1g 的固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-WO}_3$ ；反应时间为 5h，

[0025] 步骤 2) 中：固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-WO}_3$  与步骤 1) 中的柠檬酸的用量比为：0.03g 固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-WO}_3$  的 /0.1mol 的柠檬酸；反应时间为 3 小时。

[0026] 本发明中，氨水为常规的工业氨水，即含氨 25%~28% 的水溶液。

[0027] 室温是指 10~25℃。

[0028] 本发明具有如下技术优势：

[0029] 1、制备了一种催化剂——固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-WO}_3$  (SZW)，首次应用于柠檬酸与正丁醇的酯化反应，解决了传统工艺用硫酸所产生的设备腐蚀、废水处理问题，并且制备方便、可再生重复使用，对环境友好，绿色环保。

[0030] 2、用固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-WO}_3$  (SZW) 作催化剂，反应容易控制，催化剂与产物分离简单，催化活性高，降低了生产成本。

[0031] 3、采用  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  体系的固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-WO}_3$  (SZW) 代替浓硫酸合成 TBC 的优点主要是腐蚀性小、“三废”排放少、可再生重复使用、催化剂与产物分离简单，催化活性高和选择性好等。

[0032] 4、本发明通过在  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  固体超强酸中添加组份 W(钨)，以提高催化剂的寿命和稳定性，并用于以柠檬酸和正丁醇的酯化反应催化制备 TBC 和 ATBC，获得了一种生产效率高，操作简便，环保的生产新工艺。

## 具体实施方式

[0033] 实施例 1、一种有机化合物——乙酰柠檬酸三正丁酯的制备方法，以柠檬酸、正丁醇为原料，依次进行以下步骤：

[0034] 1)、作为催化剂的固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-WO}_3$  (SZW) 的制备，依次进行以下步骤：

[0035] ①、称取 5g 的  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  溶于去离子水(约 20ml) 中，配成质量比  $M(\text{ZrOCl}_2) : M(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 8$  的  $\text{ZrOCl}_2$  水溶液；将氨水缓慢加入上述溶液中，调节 pH 至 9。

[0036] ②、将步骤①所得的混合液于室温下搅拌 25 min 后放入烘箱中，于 80℃ 下陈化 36 h；过滤，所得的滤饼用清水洗涤至无  $\text{Cl}^-$  后，置于马弗炉中，于 550℃ 焙烧 12 h。

[0037] ③、将步骤②所得的焙烧后所得物冷却至室温后，研磨成能过 100 目(能过 100 目的筛)的粉末；然后置于含 1g 偏钨酸铵  $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$  的偏钨酸铵水溶液(15ml) 中浸渍 24 h，过滤，所得的滤饼于马弗炉中 600℃ 下焙烧 3h。

[0038] ④、将步骤③所得的焙烧后所得物冷却至室温后，研磨成能过 100 目的粉末；然后置于浓度为 1 mol/L 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液 50ml 中浸渍 24 h；过滤，所得的滤饼置于马弗炉中于 550℃ 焙烧 3 h，冷却至室温后，得粉末状的固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-WO}_3$ 。

[0039] 最终所得催化剂孔径约为 11nm，比表面积为 240  $\text{m}^2/\text{g}$  左右。

[0040] 2)、将 0.1mol 柠檬酸, 0.3mol 正丁醇, 0.10g 的 SZW 和 100ml 甲苯于 250ml 的三口烧瓶(烧瓶配有冷凝器, 分水器和温度计) 中于回流分水条件下反应, 反应过程中不断分出水。反应 5h 后停止反应, 反应液降温至室温。

[0041] 3)、在降温至室温的反应液中补加 0.1mol 的醋酐和 0.05g 的 SZW, 室温下反应 2h。

[0042] 反应结束后, 过滤出催化剂 SZW, 回用。滤液减压(0.02MPa) 蒸馏(80℃) 除去甲苯、少量未反应的正丁醇和反应中产生的醋酸(作为副产物), 釜液即为乙酰柠檬酸三正丁酯(ATBC) 33.61g, 收率 83.5%。其纯度为 99.7%。

[0043] 实施例 2、一种有机化合物——乙酰柠檬酸三正丁酯的制备方法, 以柠檬酸, 正丁醇为原料, 依次进行以下步骤:

[0044] 1)、作为催化剂的固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-WO}_3$  (SZW) 制备:

[0045] 同实施例 1。

[0046] 2)、将 0.1mol 柠檬酸, 0.3mol 丁醇, 0.10g 的 SZW 和 100ml 甲苯于 250ml 的三口烧瓶中于回流分水条件下反应, 反应过程中不断分出水。反应 3h 后停止反应, 将反应液降温至室温。

[0047] 3)、在降温至室温的反应液中补加 0.1mol 的醋酐和 0.05g SZW, 室温下反应 1h。过滤出催化剂, 回用。滤液减压蒸馏除去甲苯、少量未反应的正丁醇和反应中产生的醋酸, 釜液即为乙酰柠檬酸三正丁酯(ATBC) 31.92g, 收率 79.3%。其纯度为 99.6%。

[0048] 实施例 3、一种有机化合物——乙酰柠檬酸三正丁酯的制备方法, 以柠檬酸, 正丁醇为原料, 依次进行以下步骤:

[0049] 1)、固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-WO}_3$  (SZW) 催化剂制备:

[0050] 同实施例 1。

[0051] 2)、将 0.1mol 柠檬酸, 0.35mol 正丁醇, 0.20g SZW 和 100ml 甲苯于 250ml 的三口烧瓶中于回流分水条件下反应, 反应过程中不断分出水。反应 5 小时后停止反应, 将反应液降温至室温。

[0052] 3)、在降温至室温的反应液中补加 0.1mol 的醋酐和 0.05g SZW, 室温下反应 2h。过滤出催化剂, 回用。滤液减压蒸馏除去甲苯、少量未反应的正丁醇和反应中产生的醋酸, 釜液即为乙酰柠檬酸三正丁酯(ATBC) 35.90g, 收率 89.2%。其纯度为 99.8%。

[0053] 实施例 4、一种有机化合物——乙酰柠檬酸三正丁酯的制备方法, 以柠檬酸, 正丁醇为原料, 依次进行以下步骤:

[0054] 1)、固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-WO}_3$  (SZW) 催化剂制备:

[0055] 同实施例 1。

[0056] 2)、将 0.1mol 柠檬酸, 0.30mol 丁醇, 0.10g SZW 和 100ml 甲苯于 250ml 的三口烧瓶中于回流分水条件下反应, 反应过程中不断分出水。反应 3h 后停止反应, 将反应液降温至室温。

[0057] 3)、在降温至室温的反应液中补加 0.1mol 的醋酐和 0.03g SZW, 室温下反应 1h。过滤出催化剂, 回用。滤液减压蒸馏除去甲苯、少量未反应的正丁醇和反应中产生的醋酸, 釜液即为乙酰柠檬酸三正丁酯(ATBC) 28.74g, 收率 71.4%。其纯度为 99.5%。

[0058] 实施例 5~ 实施例 13、改变实施例 1 中的物料配比、催化剂用量、步骤 2) 和步骤 3) 反应时间, 从而获得相应的实施例 5~ 实施例 13, 最终所得的产品——乙酰柠檬酸三正丁酯

的收率如表 1 所示。

[0059] 备注说明：催化剂的制备方法同实施例 1；柠檬酸的用量不变。

[0060] 表 1 SZW 催化合成乙酰柠檬酸三正丁酯

[0061]

	正丁醇 /mol	步骤 2) 中 SZW/g	步骤 3) 中 SZW/g	步 骤 2) 反 应 时 间/h	步 骤 3) 反 应 时 间/h	收率/%	纯度/%
实施例 5	0.30	0.1	0.03	3	3	78.6	99.5
实施例 6	0.30	0.2	0.05	7	3	84.8	99.6
实施例 7	0.30	0.3	0.10	5	2	87.1	99.6
实施例 8	0.35	0.1	0.03	5	1	79.4	99.6
实施例 9	0.35	0.2	0.05	3	1	81.8	99.7
实施例 10	0.35	0.3	0.10	3	2	82.3	99.6
实施例 11	0.32	0.1	0.03	5	3	89.3	99.7
实施例 12	0.32	0.2	0.05	7	1	88.2	99.5
实施例 13	0.32	0.3	0.10	7	2	86.4	99.6

[0062] 对比例 1、将对比例 11 中的 SZW 改成  $\text{SO}_4^{2-} / \text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ ，其余等同于实施例 11。

[0063] 最终所得的乙酰柠檬酸三正丁酯 (ATBC) 29.62g，收率 73.6%。其纯度为 99.3%。

[0064] 该  $\text{SO}_4^{2-} / \text{WO}_3\text{-ZrO}_2$  的制备方法为：按照公开发表于河北化工 2012 年第 35 卷第 7 期的《 $\text{SO}_4^{2-} / \text{WO}_3\text{-ZrO}_2$  催化合成乙酸丁酯》进行制备。

[0065] 对比例 2、将对比例 11 中的 SZW 改成  $\text{SO}_4^{2-} / \text{WO}_3\text{-TiO}_2$ ，其余等同于实施例 11。

[0066] 最终所得的乙酰柠檬酸三正丁酯 (ATBC) 28.70g，收率 71.3%。其纯度为 99.3%。

[0067]  $\text{SO}_4^{2-} / \text{WO}_3\text{-TiO}_2$  的制备方法按照公开发表于应用化工 2005 年第 101 卷第 34 期的《混合金属氧化物固载杂多酸催化合成柠檬酸三丁酯》进行制备。

[0068] 对比例 3、将对比例 11 中的“固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-WO}_3$  (SZW) 催化剂制备方法”中的偏钨酸铵 ( $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ ) 的用量由 1g 改成 1.3g；其余同实施例 11。

[0069] 最终所得的乙酰柠檬酸三正丁酯 (ATBC) 32.48g，收率 80.7%。其纯度为 99.5%。

[0070] 对比例 4、将对比例 11 中的“固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-WO}_3$  (SZW) 催化剂制备方法”中的偏钨酸铵 ( $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ ) 的用量由 1g 改成 0.7g；其余同实施例 11。

[0071] 最终所得的乙酰柠檬酸三正丁酯 (ATBC) 29.22g，收率 72.6%。其纯度为 99.4%。

[0072] 对比例 5、将对比例 11 中的“固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-WO}_3$  (SZW) 催化剂制备方法”中浸泡 (浸渍) 的硫酸溶液的浓度改为用 0.5mol/L；其余同实施例 11。

[0073] 最终所得的乙酰柠檬酸三正丁酯 (ATBC) 29.14g，收率 72.4%。其纯度为 99.1%。

[0074] 对比例 6、将对比例 11 中的“固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-WO}_3$  (SZW) 催化剂制备方法”中浸泡(浸渍)硫酸时间改为 12h ;其余同实施例 11。

[0075] 最终所得的乙酰柠檬酸三正丁酯(ATBC) 31.59g,收率 78.5%。其纯度为 99.4%。

[0076] 对比例 7、将对比例 11 中的“固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-WO}_3$  (SZW) 催化剂制备方法”步骤③和步骤④中的研磨均改成过 50 目筛 ;其余同实施例 11。

[0077] 最终所得的乙酰柠檬酸三正丁酯(ATBC) 26.89g,收率 66.8%。其纯度为 99.1%。

[0078] 最后,还需要注意的是,以上列举的仅是本发明的若干个具体实施例。显然,本发明不限于以上实施例,还可以有许多变形。本领域的普通技术人员能从本发明公开的内容直接导出或联想到的所有变形,均应认为是本发明的保护范围。