



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 91110945.5

[51] Int.Cl⁵

C07C 69/74

[43] 公开日 1993年5月26日

[22] 申请日 91.11.21
 [71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所
 地址 130022 吉林省长春市斯大林大街109号
 [72] 发明人 苏为平 叶兴凯 吴越 张素贤

[74] 专利代理机构 中国科学院长春专利事务所
 代理人 曹桂珍 宋天平

说明书页数: 2 附图页数:

[54] 发明名称 乙酸环己酯的制备方法

[57] 摘要

本发明选用杂多酸, 如磷钨酸 $H_2PW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$, 磷钼酸 $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot nH_2O$, 硅钨酸 $H_4SiW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ 为催化剂, 在 $120 \sim 160^\circ C$, $0.3 \sim 0.7 MPa$ 条件下反应 $0.5 \sim 3$ 小时, 制得乙酸环己酯, 经蒸馏分离得到浓度 $> 99\%$ 的乙酸环己酯。

<20>

权 利 要 求 书

1. 一种乙酸环己酯的制备方法, 其特征在于采用杂多酸, 如磷钨酸, 磷钼酸及硅钨酸为催化剂, 加入醋酸与环己烯, 加入占总量0.5~2%的催化剂, 在120-160℃, 0.3~0.7Mpa条件下, 反应0.5~3小时, 即得到产物浓度>99%的乙酸环己酯, 其收率以环己烯计为30~50%, 产物的选择性>95%。

乙酸环己酯的制备方法

本发明属于以杂多酸为催化剂制备乙酸环己酯的方法。

乙酸环己酯是一种优良的有机溶剂，有香甜气味，无色不溶于水，它可以与大多数漆溶剂和漆稀释剂，氯化烃类和氢化烃类成任何比例混溶，并可完全溶解含腊达玛树酯和非再溶刚果玷地酯，它是纤维素醚和硝化纤维素的一种良好溶剂，并对碱性染料，吹制油，粗橡胶，金属皂，干燥剂，胶，沥青及大量天然树脂和合成树脂，合成胶有很强的溶解能力。也可用于喷漆和刷漆中提供抗湿晕性和良好的流动性。它也作为食用香精使用。

虽然可由环己醇与醋酸反应制乙酸环己酯，但随苯加氢技术的发展，环己烯更易于得到，由环己烯与醋酸反应制乙酸环己酯的工艺有了工业应用的前景。1972年，U. S. P8644497公开了用Dauson结构的杂多酸如 $H_6(P_2Mo_{12}O_{40}) \cdot nH_2O$ ， $H_6(P_2Mo_{10}O_{36}) \cdot 48H_2O$ 作为醋酸与环己烯加成酯化的催化剂，但未用Kigging结构的杂多酸作为催化剂，Kiggin结构杂多酸比Dauson结构的杂多酸易于合成。1979年，日特开5452025公开了一种Kigging结构的杂多酸，如磷钨酸，磷钼酸，硅钨酸作为醋酸与丙烯或丁烯加成酯化的催化剂，这是一个气液相反应，要保持一定压力的丙烯或丁烯气送入反应器，这一技术没有涉及醋酸与环己烯的酯化。

本发明的目的是采用Kigging结构的杂多酸作催化剂，制备乙酸环己酯。

本发明采用杂多酸，如磷钨酸 $H_6PW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ ，磷钼酸 $H_6PMo_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ 及硅钨酸 $H_6SiW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ 为催化剂，醋酸：环己烯=1：1（摩尔比），加入占总量0.5~2%的催化剂，在120~160℃，0.3~0.7Mpa条件下，反应

0.5~3小时,即可得到产物浓度>99%乙酸环己酯,收率(以环己烯计)30~50%,选择性>95%。

本发明使用的杂多酸催化剂具有高活性,高选择性,易于合成的优点。反应的工艺简单。而且在产品分离时,只需将原料及产品蒸馏,可获得浓度>99%的乙酸环己酯,而将催化剂浓缩,催化剂可再次浓缩,催化集可再次使用,无腐蚀及污染的问题。

本发明的实施例如下:

1. 不同催化体系的催化活性

催化剂及浓度wt% ! 反应温度℃ ! 反应时间h ! 反应压力Mpa ! 配比 ! 收率% ! 转化率%

PMo ₁₂	2	!	150	!	0.5	!	0.5	!	1:1	!	50.9	!	51.7
PW ₁₂	2	!	150	!	0.5	!	0.5	!	1:1	!	46.8	!	48.9
SiW ₁₂	2	!	150	!	0.5	!	0.5	!	1:1	!	48.5	!	49.8

PMo₁₂代表H₃PMo₁₂O₄₀·nH₂O

PW₁₂代表H₃PW₁₂O₄₀·nH₂O

SiW₁₂代表H₄SiW₁₂O₄₀·nH₂O