



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115974912 A

(43) 申请公布日 2023.04.18

(21) 申请号 202211592953.2

(22) 申请日 2023.02.16

(71) 申请人 大连融科储能集团股份有限公司
地址 116450 辽宁省大连市花园口经济区
迎春街20号

(72) 发明人 尚俊龙 顾文魁 李洋 孙久林
李茜 郝琦

(51) Int. Cl.
C07F 9/00 (2006.01)

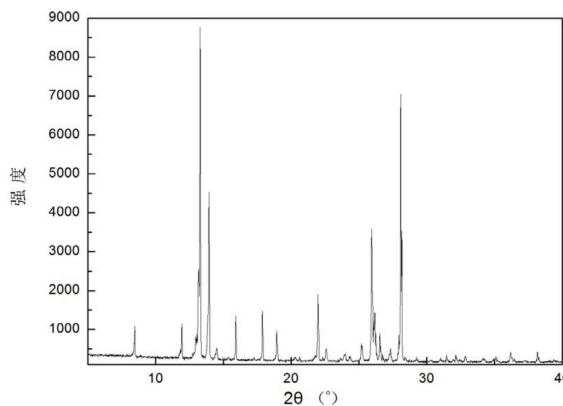
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54) 发明名称

一种乙酰丙酮氧钒的制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种乙酰丙酮氧钒的制备方法，包括以下步骤：步骤1将钒源、还原剂和水混合制备四价钒溶液；步骤2将乙酰丙酮和双向溶剂混合；步骤3将步骤2中混合溶液倒入步骤1的四价钒溶液中，V与乙酰丙酮的摩尔比为1:1.0-1.5，70-100℃水浴中进行反应，至没有气泡为止，反应结束；步骤4过滤后用纯水洗涤滤渣，烘干制备得到乙酰丙酮氧钒。本发明乙酰丙酮氧钒的制备方法具有反应时间短，转化率高，不产生废弃物的优点。



1. 一种乙酰丙酮氧钒的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:
步骤1将钒源、还原剂和水混合制备四价钒溶液;
步骤2将乙酰丙酮和双向溶剂混合;
步骤3将步骤2中混合溶液倒入步骤1的四价钒溶液中,V与乙酰丙酮的摩尔比为1:1.0-1.5,70-100℃水浴中进行反应,至没有气泡为止,反应结束;
步骤4过滤后用纯水洗涤滤渣,烘干制备得到乙酰丙酮氧钒。
2. 根据权利要求1所述乙酰丙酮氧钒的制备方法,其特征在于,所述钒源为:
五氧化二钒;
或,五氧化二钒和四氧化二钒的混合物;
或,五氧化二钒和三氧化二钒的混合物。
3. 根据权利要求1所述乙酰丙酮氧钒的制备方法,其特征在于,所述还原剂为具有还原性的有机或无机酸。
4. 根据权利要求1或3所述乙酰丙酮氧钒的制备方法,其特征在于,所述还原剂为草酸、柠檬酸、酒石酸、水杨酸和抗坏血酸中的一种或多种。
5. 根据权利要求1所述乙酰丙酮氧钒的制备方法,其特征在于,所述还原剂用量为大于等于能将钒源氧化成四价钒的用量。
6. 根据权利要求1所述乙酰丙酮氧钒的制备方法,其特征在于,步骤2中乙酰丙酮和双向溶剂质量比为:1:0.2-1.0。
7. 根据权利要求1所述乙酰丙酮氧钒的制备方法,其特征在于,所述双向溶剂为既溶于水又溶于乙酰丙酮的溶剂。
8. 根据权利要求1所述乙酰丙酮氧钒的制备方法,其特征在于,所述双向溶剂为乙醇、N-甲基吡咯烷酮、甲苯、丙酮和甲醇中的一种或多种。
9. 根据权利要求1所述乙酰丙酮氧钒的制备方法,其特征在于,步骤4过滤所得滤液和洗涤水,作为步骤1的水循环使用。
10. 根据权利要求1所述乙酰丙酮氧钒的制备方法,其特征在于,步骤4烘干条件为采用50-200℃,烘干4-10h。

一种乙酰丙酮氧钒的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及有机金属化合物制备技术,尤其涉及一种乙酰丙酮氧钒的制备方法。

背景技术

[0002] 乙酰丙酮氧钒($V(O(acac)_2)$)作为一种常见的有机金属化合物被广泛用作氧化催化剂、催化剂前躯体、医药、涂料干燥剂、颜料等。作为氧化催化剂,乙酰丙酮氧钒可以和叔丁基过氧化氢等氧化剂结合,迅速被氧化成均相的五价钒化合物,从而有效氧化多种有机官能团,如胺氧化成硝基、硫醚氧化成亚砷、烯烃的环氧化等反应。在药理学领域,乙酰丙酮氧钒可作为降血糖药物起类胰岛素的作用,相对于 $VOSO_4$ 、 $NaVO_3$ 等简单的盐类化合物而言,具有脂溶性好,对胃肠道的毒性低等优点。在催化剂前躯体方面,乙酰丙酮氧钒常被用作合成钒氧配合物的初始反应物。用双齿或三齿的配合基取代 $V(O(acac)_2)$ 的乙酰丙酮基,可得到具有光学活性的钒配合物,可广泛应用于不对称催化领域。此外,利用乙酰丙酮氧钒加热易分解的特点,通过加热分解乙酰丙酮氧钒可得到纳米级、具有高催化活性的钒氧化物催化剂,如目前商品化的SCR脱硝催化剂即是由五氧化二钒、三氧化钨和二氧化钛组成的纳米复合粉体,随着环保标准制定的日益严格,在此方面乙酰丙酮氧钒的需求量也越来越大。

[0003] 1.传统的乙酰丙酮氧钒合成方法是在浓硫酸的作用下,以乙醇为还原剂,将五氧化二钒转化为硫酸氧钒,然后加入乙酰丙酮和碳酸钠得到乙酰丙酮氧钒。过程中需要大量使用浓硫酸,因此,对设备要求较高,而且产生大量污染。

[0004] 2.直接利用乙酰丙酮和五氧化二钒反应制备乙酰丙酮氧钒,虽然为一步反应,过程简单,但是反应需要长时间回流;

[0005] 3.以过氧化氢为还原剂,首先将五氧化二钒还原成二氧化钒,再将其和乙酰丙酮反应,得到乙酰丙酮氧钒。由于五氧化二钒能够催化过氧化氢剧烈分解,因此,该反应初期必须在冰浴中进行,以防止反应体系过于剧烈,导致暴沸冲料,待反应一段时间后,再将反应体系升温反应一段时间。

[0006] 现有技术中反应需要长时间回流,或者大量使用浓硫酸,并且反应过程复杂不宜控制。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于,针对传统乙酰丙酮氧钒制备方法需要长时间回流或者大量使用浓硫酸,且反应过程复杂不宜控制的问题,提出一种乙酰丙酮氧钒的制备方法,该方法具有反应时间短,转化率高,不产生废弃物的优点。

[0008] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案是:一种乙酰丙酮氧钒的制备方法,包括以下步骤:

[0009] 步骤1将钒源、还原剂和水混合制备四价钒溶液;

[0010] 步骤2将乙酰丙酮和双向溶剂混合;

[0011] 步骤3将步骤2中混合溶液倒入步骤1的四价钒溶液中,V与乙酰丙酮的摩尔比为1:

- 1.0-1.5,70-100℃水浴中进行反应,至没有气泡为止,反应结束;
- [0012] 步骤4过滤后用纯水洗涤滤渣,烘干制备得到乙酰丙酮氧钒。
- [0013] 进一步地,所述钒源为:
- [0014] 五氧化二钒;
- [0015] 或,五氧化二钒和四氧化二钒的混合物;
- [0016] 或,五氧化二钒和三氧化二钒的混合物。
- [0017] 进一步地,所述钒源优选为五氧化二钒。
- [0018] 进一步地,所述还原剂为具有还原性的有机或无机酸。
- [0019] 进一步地,所述还原剂为草酸、柠檬酸、酒石酸、水杨酸和抗坏血酸中的一种或多种。
- [0020] 进一步地,所述还原剂优选为草酸。
- [0021] 进一步地,步骤1所述还原剂的用量为:大于等于能将钒源氧化成四价钒的用量。优选的所述原剂的用量为:能将钒源氧化成四价钒用量的1-1.3倍。
- [0022] 进一步地,步骤1中 $V_2O_5:H_2C_2O_4:H_2O$ 摩尔比为1:1.0-1.3:1-10,优选的摩尔比为1:1.1-1.3:5-10。
- [0023] 进一步地,步骤2中乙酰丙酮和双向溶剂质量比为:1:0.2-1.0,优选为1:0.5-1.0。
- [0024] 进一步地,所述双向溶剂为既溶于水又溶于乙酰丙酮的溶剂。
- [0025] 进一步地,所述双向溶剂为乙醇、N-甲基吡咯烷酮、甲苯、丙酮和甲醇中的一种或多种。
- [0026] 进一步地,步骤3所述水浴温度为90-100℃。
- [0027] 进一步地,步骤3所述反应时间为1-6h。
- [0028] 进一步地,步骤4过滤所得滤液和洗涤水,作为步骤1的水循环使用。
- [0029] 进一步地,步骤4水洗次数为1-3次。
- [0030] 进一步地,步骤4烘干条件为采用50-200℃,优选为80-150℃,烘干4-10h,优选4-8h。
- [0031] 以钒源为五氧化二钒,还原剂为草酸为例,本发明反应方程式如下:
- [0032] 步骤 $13H_2C_2O_4+V_2O_5=2VO(C_2O_4)+2CO_2+3H_2O$
- [0033] 步骤3
- [0034] $VO(C_2O_4)+H_2(acac)_2=VO(acac)_2+H_2C_2O_4$
- [0035] 本发明公开的乙酰丙酮氧钒的制备方法,与现有技术相比较具有以下优点:
- [0036] 1) 本发明反应步骤简单,采用水浴反应,无高温高压,操作安全;
- [0037] 2) 本发明滤液可循环使用,不产生废弃物;
- [0038] 3) 本发明不引入其他杂质,生成的 $VO(C_2O_4)$ 和溶剂可以洗干净,产物纯度高。
- [0039] 4) 本发明目标产物转化率高,因为只要有还原剂反应就会产生 $VO(C_2O_4)$,进而生成乙酰丙酮,同时产生还原剂,循环往复,转化率大于98%,且整还原反应迅速,反应时间短。

附图说明

- [0040] 图1为实施例1乙酰丙酮氧钒XRD图;
- [0041] 图2为实施例2乙酰丙酮氧钒XRD图

[0042] 图3为反应流程图。

具体实施方式

[0043] 以下结合实施例对本发明进一步说明：

[0044] 实施例1

[0045] 本实施例公开了一种乙酰丙酮氧钒的制备方法，如图3所示，具体包括以下步骤：

[0046] 1. 按摩尔比为1:1.0:5分别称量 V_2O_5 、草酸和水，置于容器中，在70℃水浴锅中持续搅拌2h，至没有气泡产生，反应结束；

[0047] 2. 按V:乙酰丙酮(摩尔比) = 1:1，且乙酰丙酮和N-甲基吡咯烷酮质量比为:1:0.3称量两种物质置于容器中，搅拌下充分混合，至形成均一液体为止；

[0048] 3. 将步骤2中溶液加入步骤1中，水浴锅温度提升至90℃，充分反应3h至没有气泡为止；

[0049] 4. 过滤上述反应后混合物，采用清水洗涤两次；

[0050] 5. 烘干洗涤后固体，烘干温度为100℃，烘干时间5h即得乙酰丙酮氧钒。

[0051] 本实施例所得产物的X射线衍射图见图1。由图1可知，利用该方法合成出了纯相的乙酰丙酮氧钒材料。谱图中不存在杂质峰，说明产物纯度高，衍射峰窄且尖锐，说明结晶性好。

[0052] 实施例2

[0053] 本实施例公开了一种乙酰丙酮氧钒的制备方法，如图3所示，具体包括以下步骤：

[0054] 1. 按摩尔比为1:1.1:6分别称量 V_2O_5 、草酸和水，置于容器中，在80℃水浴锅中持续搅拌3h，没有气泡产生，反应结束；

[0055] 2. 按V:乙酰丙酮(摩尔比) = 1:1，且乙酰丙酮和N-甲基吡咯烷酮质量比为:1:0.4称量两种物质置于容器中，搅拌下充分混合，至形成均一液体为止；

[0056] 3. 将步骤2中溶液加入步骤1中，水浴锅温度提升至95℃，充分反应4h至没有气泡为止；

[0057] 4. 过滤上述反应后混合物，采用清水洗涤两次；

[0058] 5. 烘干洗涤后固体，烘干温度为110℃，烘干时间4h即得乙酰丙酮氧钒。

[0059] 本实施例所得产物的X射线衍射图见图2。由图1可知，利用该方法合成出了纯相的乙酰丙酮氧钒材料。谱图中不存在杂质峰，说明产物纯度高，衍射峰窄且尖锐，说明结晶性好。

[0060] 最后应说明的是：以上各实施例仅用以说明本发明的技术方案，而非对其限制；尽管参照前述各实施例对本发明进行了详细的说明，本领域的普通技术人员应当理解：其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改，或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换；而这些修改或者替换，并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的范围。

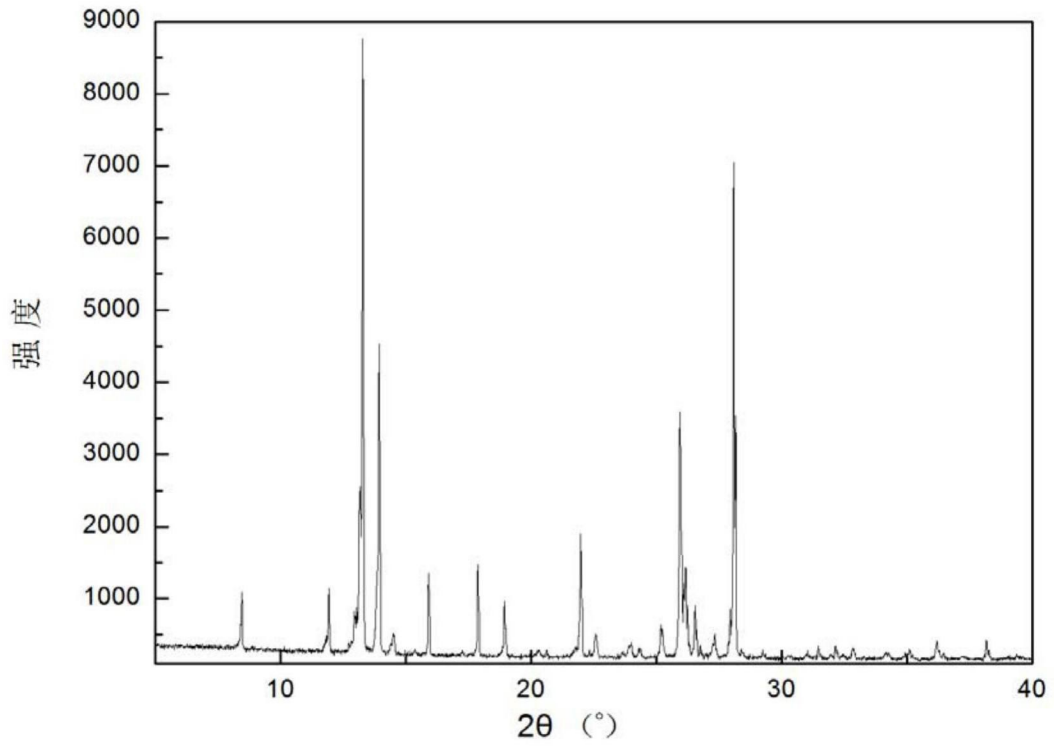


图1

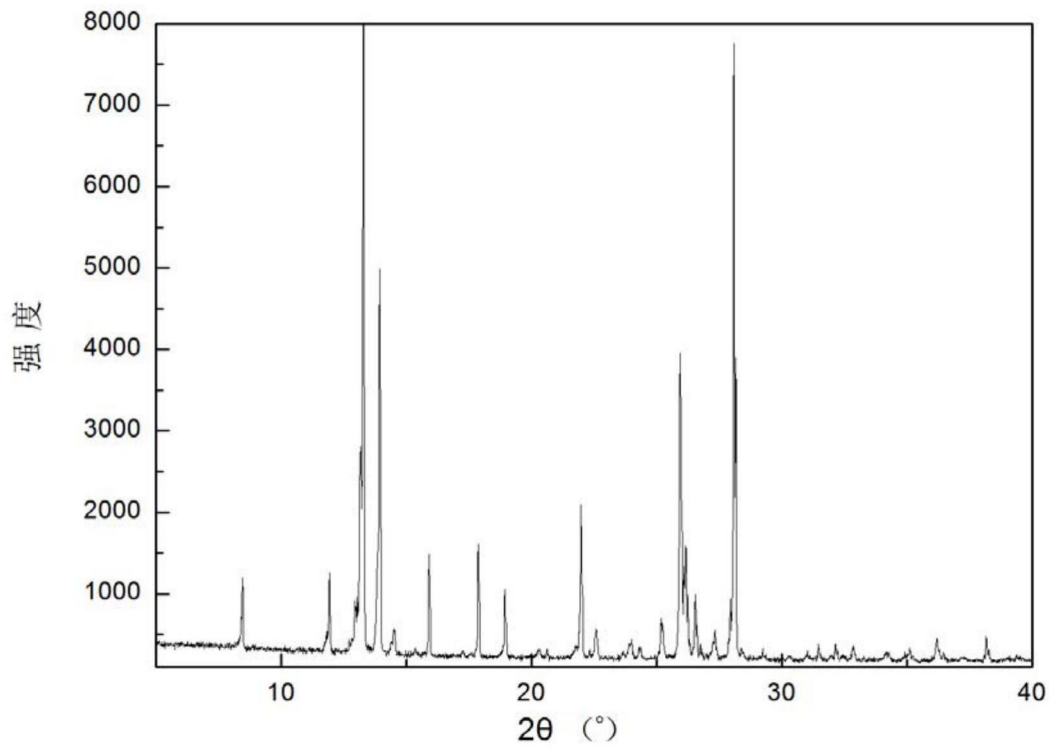


图2

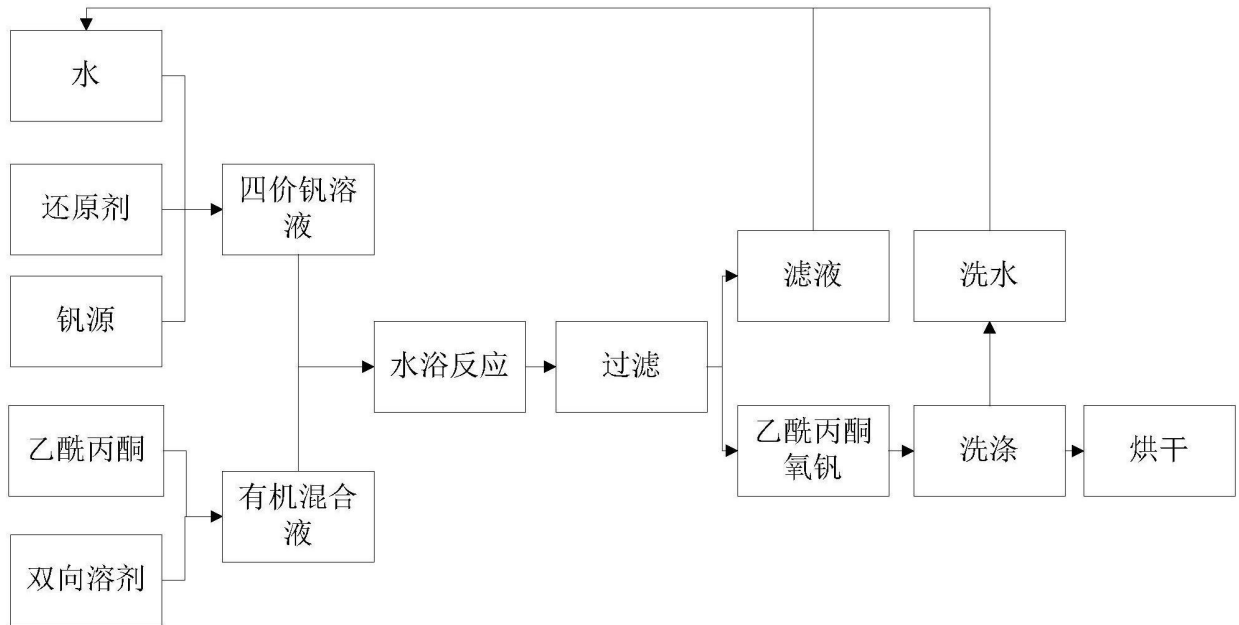


图3