



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102909074 B

(45) 授权公告日 2014. 04. 16

(21) 申请号 201210406972. 1

CN 1962634 A, 2007. 05. 16, 实施例 1-3.

(22) 申请日 2012. 10. 24

CN 1915496 A, 2007. 02. 21, 实施例 1-7.

CN 101462997 A, 2009. 06. 24, 实施例 1-3.

(73) 专利权人 武汉新概念化工有限公司

地址 437200 湖北省咸宁市嘉鱼县鱼岳镇发
展大道

审查员 李小艳

(72) 发明人 祁正大 王贤东

(74) 专利代理机构 武汉楚天专利事务所 42113

代理人 杨宣仙

(51) Int. Cl.

B01J 31/24 (2006. 01)

C07D 207/448 (2006. 01)

C07D 207/452 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 2011/0124882 A1, 2011. 05. 26, 实施例
1-21.

权利要求书2页 说明书9页

(54) 发明名称

固载型无毒催化剂及其合成 N- 苯基马来酰
亚胺和 N- 苯基取代马来酰亚胺中的方法

(57) 摘要

本发明提供一种固载型无毒催化剂及其合成 N- 苯基马来酰亚胺和 N- 苯基取代马来酰亚胺中的方法。所述固载型无毒催化剂是以多孔沸石分子筛为载体, 将其浸入钛有机磷螯合物的水溶液, 或锆有机磷螯合物的水溶液, 或铪有机磷螯合物的水溶液中浸渍 6-10 小时, 反应键合, 再通过干燥、焙烧而成。然后加入以马来酸酐和苯胺为原料, 或以马来酸酐和苯胺衍生物为原料, 依次通过酰化、脱水环化、重结晶得 N- 苯基马来酰亚胺纯品或 N- 苯基取代马来酰亚胺纯品。本发明所述的催化剂无毒、环保, 本发明中所述的合成方法, 其环境友好, 操作工艺简便, 产品纯度高, 产率高, 而且所用溶剂为无毒害, 便于回收、重复使用。

1. 一种固载型无毒催化剂,其特征在于按照以下步骤制成:

(1) 在 20-50℃温度范围内,选用多孔沸石分子筛为载体,并且将其浸入浸渍液中浸渍 6-10 小时,反应键合,其中浸渍液为钛有机膦螯合物的水溶液,或锆有机膦螯合物的水溶液,或钪有机膦螯合物的水溶液的一种,载体与浸渍液的质量比为 1:1-20;所述钛有机膦螯合物的水溶液中钛有机膦螯合物的质量浓度为 10-30%,锆有机膦螯合物的水溶液中锆有机膦螯合物的质量浓度为 20-50%,钪有机膦螯合物的水溶液中钪有机膦螯合物的质量浓度为 25-50%;

(2) 将浸渍后的多孔沸石分子筛载体在 60-120℃下干燥 3-6 小时,再在 300-600℃下焙烧 4-6 小时,制备成固载无毒催化剂;

其中,步骤(1)中所述钛有机膦螯合物的水溶液是由粉状碱式碳酸钛分别与羟基乙叉二膦酸,或氨基三甲叉膦酸,或乙二胺四甲叉膦酸在 90-100℃的热水中混合搅拌 2-3h,至溶液透明后再加入有机或无机碱类物质使其 pH 值达到 8.5-9.5 的二叉膦螯合物,或三叉膦螯合,或四叉膦螯合物中的一种;

步骤(1)中所述锆有机膦螯合物的水溶液是由粉状碱式碳酸锆分别与羟基乙叉二膦酸,或氨基三甲叉膦酸,或乙二胺四甲叉膦酸在 90-100℃的热水中混合搅拌 2-3h,至溶液透明后再加入有机或无机碱类物质使其 pH 值达到 8.5-9.5 的二叉膦螯合物,或三叉膦螯合,或四叉膦螯合物中的一种;

步骤(1)中所述钪有机膦螯合物的水溶液是由粉状碱式碳酸钪分别与羟基乙叉二膦酸,或氨基三甲叉膦酸,或乙二胺四甲叉膦酸在 90-100℃的热水中混合搅拌 2-3h,至溶液透明后再加入有机或无机碱类物质使其 pH 值达到 8.5-9.5 的二叉膦螯合物,或三叉膦螯合,或四叉膦螯合物中的一种;

多孔沸石分子筛为 Na 型沸石、H 型沸石、X 型沸石、Y 型沸石、β 型沸石和 A 型沸石中的一种或多种混合。

2. 根据权利要求 1 所述的一种固载型无毒催化剂,其特征在于:所述钛有机膦螯合物的水溶液中钛有机膦螯合物的质量浓度为 15-20%,锆有机膦螯合物的水溶液中锆有机膦螯合物的质量浓度为 20-30%,钪有机膦螯合物的水溶液中钪有机膦螯合物的质量浓度为 25-40%;所述载体与浸渍液的重量比为 1:5-20。

3. 根据权利要求 1 所述的一种固载型无毒催化剂,其特征在于:所述有机碱类物质为单乙醇胺或二乙醇胺,无机碱类物质为固态碳酸钾。

4. 根据权利要求 1 所述的一种固载型无毒催化剂,其特征在于:在制备二叉膦螯合物时,粉末状碱式碳酸钛、粉末状碱式碳酸锆和粉末状碱式碳酸钪的物质质量均为 1mol,羟基乙叉二膦酸 3mol,选用单乙醇胺或二乙醇胺时,其物质质量均为 3-5mol,选用固态碳酸钾,物质质量为 3mol;在制备三叉膦螯合物时,粉状碱式碳酸钛、粉末状碱式碳酸锆和粉末状碱式碳酸钪的物质质量均为 3mol,氨基三甲叉膦酸 6mol,选用单乙醇胺或二乙醇胺时,其物质质量均为 5-8mol,选用固态碳酸钾,物质质量为 3-5mol;在制备四叉膦螯合物时,粉状碱式碳酸钛、粉末状碱式碳酸锆和粉末状碱式碳酸钪的物质质量均为 2mol,乙二胺四甲叉膦酸 3mol,选用单乙醇胺或二乙醇胺时,其物质质量均为 3-5mol,选用固态碳酸钾,物质质量为 3mol。

5. 一种应用权利要求 1 中所述的固载型无毒催化剂合成 N-苯基马来酰亚胺的方法,以马来酸酐和苯胺为原料,其特征在于依次包括以下步骤:

(1) 酰化 :将马来酸酐和苯胺在甲基异丁基酮或双丙酮醇中进行酰化反应,反应温度为 20-60℃,反应时间为 1-3h,得到 N- 苯基马来酰胺酸,其中马来酸酐与苯胺的摩尔比为 1-1.3 :1,马来酸酐与甲基异丁基酮或双丙酮醇的质量比为 1 :2-6 ;

(2) 脱水环化 :将步骤(1)中得到的 N- 苯基马来酰胺酸采用权利要求 1 中所述的固载型无毒催化剂在 100-120℃温度经过 3-6h 的环化反应得到 N- 苯基马来酰亚胺粗品,其中固载型无毒催化剂占 N- 苯基马来酰胺酸质量的 1-25% ;所述固载型无毒催化剂以多孔沸石分子筛为载体,浸入钛有机膦螯合物的水溶液或锆有机膦螯合物的水溶液或钪有机膦螯合物的水溶液中浸渍 6-10 小时,反应键合后在 60-120℃下干燥 3-6 小时,再在 300-600℃下焙烧 4-6 小时,制备而成,所述多孔沸石分子筛为 Na 型沸石、H 型沸石、X 型沸石、Y 型沸石、β 型沸石和 A 型沸石中的一种或多种混合 ;

(3)重结晶 :将步骤(2)中所得的 N- 苯基马来酰亚胺粗品在无毒醇类溶剂中重结晶,即得 N- 苯基马来酰亚胺纯品。

6. 根据权利要求 5 所述的一种应用固载型无毒催化剂合成 N- 苯基马来酰亚胺的方法,其特征是 :在步骤(2)中用于环化反应过程中的固载催化剂的用量占 N- 苯基马来酰胺酸质量的 1-16%。

7. 根据权利要求 5 所述的一种应用固载型无毒催化剂合成 N- 苯基马来酰亚胺的方法,其特征是 :在步骤(3)重结晶过程中,所述无毒醇类溶剂为乙醇或丙醇或异丙醇,无毒醇类溶剂与 N- 苯基马来酰亚胺粗品的质量比例为 5-10:1。

8. 一种应用权利要求 1 中所述的固载型无毒催化剂合成 N- 苯基取代马来酰亚胺的方法,以马来酸酐和苯胺衍生物为原料,其特征在于依次包括以下步骤 :

(1) 酰化 :将马来酸酐和苯胺衍生物在甲基异丁基酮或双丙酮醇中进行酰化反应,反应温度为 20-60℃,反应时间为 1-3h,得到 N- 苯基取代马来酰胺酸,其中马来酸酐与苯胺衍生物的摩尔比为 1-1.3 :1,马来酸酐与甲基异丁基酮或双丙酮醇的质量比为 1 :2-6

(2) 脱水环化 :将步骤(1)中得到的 N- 苯基取代马来酰胺酸采用固载型无毒催化剂在 100-120℃温度经过 3-6h 的环化反应得到 N- 苯基取代马来酰亚胺粗品,其中固载型无毒催化剂占 N- 苯基取代马来酰胺酸质量的 1-25% ;所述固载型无毒催化剂以多孔沸石分子筛为载体,浸入含钛有机膦螯合物或锆有机膦螯合物或钪有机膦螯合物的水溶液中浸渍 6-10 小时,反应键合后在 60-120℃下干燥 3-6 小时,再在 300-600℃下焙烧 4-6 小时,制备而成,所述多孔沸石分子筛为 Na 型沸石、H 型沸石、X 型沸石、Y 型沸石、β 型沸石和 A 型沸石中的一种或多种混合 ;

(3) 重结晶 :将步骤(2)中所得的 N- 苯基取代马来酰亚胺粗品在无毒醇类溶剂中重结晶,即得 N- 苯基取代马来酰亚胺纯品。

9. 根据权利要求 8 所述的一种应用固载型无毒催化剂合成 N- 苯基取代马来酰亚胺的方法,其特征是 :在步骤(3)重结晶过程中,所述无毒醇类溶剂为乙醇或丙醇或异丙醇,无毒醇类溶剂与 N- 苯基取代马来酰亚胺粗品的质量比例为 5-10:1。

固载型无毒催化剂及其合成 N- 苯基马来酰亚胺和 N- 苯基取代马来酰亚胺中的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种无毒催化剂及其在制备精细有机化合物中的应用,特别是一种固载型无毒催化剂及其合成 N- 苯基马来酰亚胺和 N- 苯基取代马来酰亚胺中的方法。

背景技术

[0002] N- 苯基马来酰亚胺类化合物(简称 N-PMI)是一种重要的有机化工原料,它是一种具有 1,2-二取代乙烯基结构的五元环状单体,在聚合物加工过程中,如将其嵌入高分子链中可以增加链的内旋阻力,从而提高聚合物的耐热性,耐冲击性、热溶性和加工性等。从而被用作 ABS 树脂(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯)、聚氯乙烯(PVC),聚甲基丙烯酸甲酯(MMA)的耐热改性剂;还可作为聚丙烯、聚氯乙烯的交联剂;可制备粘合剂,改善金属和橡胶的粘合作用。N-PMI 还具有一定的抗菌活性,因而可用作防污剂,可以有效地防止水中有害生物对水下设备的损害。此外,N-PMI 还可用作农药,医药的原料。因此,其是一种极其重要的有机化合物。

[0003] N- 苯基马来酰亚胺类化合物的制备,通常是采用马来酸酐(顺丁烯二酸酐)和苯胺(或其衍生物)在有机溶剂中进行酰化,随后又在各类催化剂或脱水剂存在下,进行闭环脱水反应,得到目标产物。如美国专利 USP2444536 及日本专利昭 53-53648 中提供的方法,是采用大量的醋酸酐作为脱水剂。但使用该方法制备 N-PMI,会产生大量的醋酸废水,再加之使用一些有毒的有机溶剂,故而该法对安全生产及环境保护比较不利。在日本专利昭 53-68770 和中国专利公开号为 CN101462997A、CN1962634A 的中,对上述方法进行了改进,除不使用限量供应的醋酸酐外,还在闭环反应中,采用非质子性溶剂及在强无机酸或有机酸(如:磷酸、浓硫酸、对甲苯磺酸及五氧化二磷)催化下脱水,该方法缺点在于使用了高价且有毒的二甲基甲酰胺(DMF)这样的非质子极性溶剂,既对环境造成危害,又使生产成本大幅度提高。其次由于还使用了强酸做催化剂,除导致生产设施很快腐蚀外使溶剂的损失比较大,且由于高沸点而使得在产品中彻底去除非常困难。此外,以酸(特别是强酸)作为催化剂的合成反应后,反应液要碱中和及其反复水洗,操作非常复杂且存在处理废液问题。该方法有付产物生成,制备高纯度的 N-PMI 要用大量溶剂精制或用蒸馏法分离精制,从而影响产品的纯度及收率。在日本专利昭 60-11465、日本专利平 2-223552 中叙述了以强酸性离子交换树脂及超强酸性树脂为催化剂的 N- 苯基马来酰亚胺的制备方法,该法优势是催化剂可以回收,反复多次使用,且催化效率高,但这些方法中催化剂的使用量较大,且催化剂本身价格极其昂贵。此外,该方法中还大量使用甲苯、二甲苯及 N,N-二甲基甲酰胺或 N,N-二甲基乙酰胺等有很大毒性,不安全且污染环境的有机溶剂,故而其工业化前景是不理想的。

[0004] 在美国专利 USP4400521 中揭示了以金属氧化物(如氧化钴、氧化镍、氧化铜、氧化锌等)及其盐(如有机酸和无机酸盐类)作为催化剂制备 N- 苯基马来酰亚胺的方法,该类催化剂的使用避免了高沸点溶剂的使用,降低了合成反应的温度选择性较高,但催化剂的使

用量大,难以回收。此外,在美国专利 USP4705866 及日本专利平 4-295462 中报道了以有机锡类络合物作为新型催化剂制备 N- 苯基马来酰亚胺的方法,该法虽然产率高,反应温和,但此种催化剂催化活性难以持久且不好回收用,此外该剂价格昂贵且毒性很大,来源困难,不利于环境友好的规模化生产。在日本专利 JP (03) 11, 060 中,日本新研究开发的以甲苯为溶剂,在催化剂存在下使 N 苯基马来酰胺酸和二氯化亚钴(CO_2Cl_2)反应,然后将所得的氯化琥珀酸酰亚胺经脱 HCl (氯化氢)作用制得 NPMI 收率在 95% 以上。该方法收率高,但所用的溶剂毒性大,且操作复杂,目前仍处于实验室研究阶段,工业应用价值不大。在日本专利 JP290868 (2004) 中,介绍了用酯化法,合成 N- 苯基马来酰亚胺的方法。其以硫酸为催化剂,将顺酐与苯胺反应生成的中间体 N- 苯基马来酰胺酸与醇(如甲醇、乙醇)进行酯化反应,生成马来酰胺酸单酯,同时除去生成的水,然后再以磷酸作催化剂,加入甲苯等溶剂,使生成的酯继续反应成环制得 N-PMI,该法收率较高,但操作步骤太多,成本较高目前还未实现工业化生产。

[0005] 为了避免上述专利文献的缺点,达到符合环保要求且适宜规模化生产的期望,近期在中国专利 CN1915496A (2007) 中报道了以负载型催化剂作为新型催化剂制备 N-PMI。该催化剂系以金属氧化物,沸石分子筛或二者的混合物作为载体,以含有铁盐、镍盐、钴盐或铜盐的水溶液为浸渍液配伍复合负载而制得。但该催化剂中作为活性中心的铁、镍、钴、铜等离子,仅是以物理吸附的形式附着在上述载体上,在 NPMI 制备过程中,这些金属离子会因温度变化及有机溶剂的负面效应,等不可予控的因素的影响而脱附流失,从而影响该催化剂的催化活性及效率,故而进一步影响到负载催化剂回收,循环使用的效果,同时废弃物会不利于环境保护。此外,该法中还大量使用易燃易爆,有毒污染环境的甲苯、二甲苯等有机溶剂,故而不适合环保要求及规模的生产。此外,在中国专利 CN-101875626A (2010. 11. 03) 中也报道了一种固定化负载酸催化剂合成 N-PMI 的方法。该催化剂系用强酸浸渍硅胶、分子筛、氧化铝、改性树脂等随后烘干制得。用该催化剂合成 N-PMI,其收率高,含酸废水排放少,工艺流程少,成本低。但该法仍大量使用有毒害,易燃易爆的甲苯、二甲苯等有机溶剂且反应温度较高,最高可达 160°C 。因此,此法不利于环境保护,安全性差,且聚合物类副产物较多,产品纯度、收率可能达不到优级品要求。

[0006] 最近,在中国专利 CN-102399180A (2012. 04. 04) 中揭示了一种利用目前高新技术的酸性离子液体催化合成 N-PMI 的方法。该法据说产率很高,可达 97%,纯度在 97% 以上。该法系以一些强无机酸如硫酸制备而成的酸性离子液体作催化剂,用甲苯、二甲苯作溶剂。故而该法仍存在一些不利于环境保护的缺点,如生产中会产生一些难以处理的酸性废水,有甲苯、二甲苯等有机溶剂在生产过程中会因各种不可调控的因素而污染环境。安全性较差,成本较高,不利于规模化生产。

发明内容

[0007] 本发明根据现有技术的不足提供一种固载型无毒催化剂及其合成 N- 苯基马来酰亚胺和 N- 苯基取代马来酰亚胺中的方法。该合成方法环境友好,操作工艺简便,易于控制,产品纯度高,产率高,而且所用溶剂为无毒害,便于回收、重复使用,适宜规模化生产且成本低。

[0008] 所述一种固载型无毒催化剂,其特征在于按照以下步骤制成:

[0009] (1) 在 20-50℃ 温度范围内, 选用多孔沸石分子筛为载体, 并且将其浸入浸渍液中浸渍 6-10 小时, 反应键合, 其中浸渍液为钛有机膦螯合物的水溶液, 或锆有机膦螯合物的水溶液, 或钪有机膦螯合物的水溶液中的一种, 载体与浸渍液的质量比为 1:1-20; 所述钛有机膦螯合物的水溶液中钛有机膦螯合物的质量浓度为 10-30%, 锆有机膦螯合物的水溶液中锆有机膦螯合物的质量浓度为 20-50%, 钪有机膦螯合物的水溶液中钪有机膦螯合物的质量浓度为 25-50%;

[0010] (2) 将浸渍后的多孔沸石分子筛载体在 60-120℃ 下干燥 3-6 小时, 再在 300-600℃ 下焙烧 4-6 小时, 制备成固载无毒催化剂;

[0011] 其中, 步骤(1)中所述钛有机膦螯合物的水溶液是由无锡市渊钛化工贸易有限公司生产的粉状碱式碳酸钛分别与羟基乙叉二膦酸, 或氨基三甲叉膦酸, 或乙二胺四甲叉膦酸在 90-100℃ 的热水中混合搅拌 2-3h, 至溶液透明后再加入有机或无机碱类物质使其 pH 值达到 8.5-9.5 的二叉膦螯合物, 或三叉膦螯合物, 或四叉膦螯合物中的其中一种;

[0012] 步骤(1)中所述锆有机膦螯合物的水溶液是由无锡市渊钛化工贸易有限公司生产的粉状碱式碳酸锆分别与羟基乙叉二膦酸, 或氨基三甲叉膦酸, 或乙二胺四甲叉膦酸在 90-100℃ 的热水中混合搅拌 2-3h, 至溶液透明后再加入有机或无机碱类物质使其 pH 值达到 8.5-9.5 的二叉膦螯合物, 或三叉膦螯合物, 或四叉膦螯合物中的其中一种;

[0013] 步骤(1)中所述钪有机膦螯合物的水溶液是由无锡市渊钛化工贸易有限公司生产的粉状碱式碳酸钪分别与与羟基乙叉二膦酸, 或氨基三甲叉膦酸, 或乙二胺四甲叉膦酸在 90-100℃ 的热水中混合搅拌 2-3h, 至溶液透明后再加入有机或无机碱类物质使其 pH 值达到 8.5-9.5 的二叉膦螯合物(1-羟基乙烷-1,1-二膦酸螯合物), 或三叉膦螯合物(N-川三甲叉膦酸螯合物), 或四叉膦螯合物(乙二胺四甲叉膦酸螯合物)中的其中一种;

[0014] 多孔沸石分子筛为 Na 型沸石、H 型沸石、X 型沸石、Y 型沸石、β 型沸石和 A 型沸石中的一种或多种混合。

[0015] 所述钛有机膦螯合物的水溶液中钛有机膦螯合物的质量浓度为 15-20%, 锆有机膦螯合物的水溶液中锆有机膦螯合物的质量浓度为 20-30%, 钪有机膦螯合物的水溶液中钪有机膦螯合物的质量浓度为 25-40%; 所述载体与浸渍液的重量比为 1:5-20。

[0016] 所述有机碱类物质为单乙醇胺或二乙醇胺, 无机碱类物质为固态碳酸钾。

[0017] 在制备二叉膦螯合物时, 粉末状碱式碳酸钛、粉末状碱式碳酸锆和粉末状碱式碳酸钪的物质量均为 1mol (即碱式碳酸钛为 190g, 碱式碳酸锆为 308g, 碱性碳酸钪为 388g), 羟基乙叉二膦酸 3mol (690g), 选用单乙醇胺或二乙醇胺时 (单乙醇胺为 183g-305g, 二乙醇胺为 315g-525g), 其物质量均为 3-5mol, 选用固态碳酸钾, 物质量为 3mol (414g); 在制备三叉膦螯合物时, 粉状碱式碳酸钛、粉末状碱式碳酸锆和粉末状碱式碳酸钪的物质量均为 3mol (碱式碳酸钛为 570g, 碱式碳酸锆为 924g, 碱式碳酸钪为 1164g), 氨基三甲叉膦酸 6mol (1992g), 选用单乙醇胺或二乙醇胺时, 其物质量均为 5-8mol (单乙醇胺为 305g-488g; 二乙醇胺为 525-848g), 选用固态碳酸钾, 物质量为 3-5mol (414g-690g); 在制备四叉膦螯合物时, 粉状碱式碳酸钛、粉末状碱式碳酸锆和粉末状碱式碳酸钪的物质量均为 2mol (碱式碳酸钛为 380g, 碱式碳酸锆为 616g, 碱式碳酸钪为 776g), 乙二胺四甲叉膦酸 3mol (920g), 选用单乙醇胺或二乙醇胺时, 其物质量均为 3-5mol (单乙醇胺为 183g-305g, 二乙醇胺为 315-525g), 选用固态碳酸钾, 物质量为 3mol (414g)。

[0018] 一种应用上述固载型无毒催化剂合成 N- 苯基马来酰亚胺的方法, 以马来酸酐和苯胺为原料, 其特征在于依次包括以下步骤:

[0019] (1) 酰化: 将马来酸酐和苯胺在甲基异丁基酮或双丙酮醇中进行酰化反应, 反应温度为 20-60℃, 反应时间为 1-3h, 得到 N- 苯基马来酰胺酸, 其中马来酸酐与苯胺的摩尔比为 1-1.3:1, 马来酸酐与甲基异丁基酮或双丙酮醇的质量比为 1:2-6;

[0020] (2) 脱水环化: 将步骤(1)中得到的 N- 苯基马来酰胺酸采用权利要求 1 中所述的固载型无毒催化剂在 100-120℃ 温度经过 3-6h 的环化反应得到 N- 苯基马来酰亚胺粗品, 其中固载型无毒催化剂占 N- 苯基马来酰胺酸质量的 1-25%; 所述固载型无毒催化剂以大孔沸石分子筛为载体, 浸入钛有机膦螯合物的水溶液或锆有机膦螯合物的水溶液或钪有机膦螯合物的水溶液中浸渍 6-10 小时, 反应键合后在 60-120℃ 下干燥 3-6 小时, 再在 300-600℃ 下焙烧 4-6 小时, 制备而成, 所述多孔沸石分子筛为 Na 型沸石、H 型沸石、X 型沸石、Y 型沸石、β 型沸石和 A 型沸石中的一种或多种混合;

[0021] (3) 重结晶: 将步骤(2)中所得的 N- 苯基马来酰亚胺粗品在无毒醇类溶剂中重结晶, 即得 N- 苯基马来酰亚胺纯品。

[0022] 在步骤(2)中用于环化反应过程中的固载催化剂的用量占 N- 苯基马来酰胺酸质量的 1-16%。

[0023] 在步骤(3)重结晶过程中, 所述无毒醇类溶剂为乙醇或丙醇或异丙醇, 无毒醇类溶剂与 N- 苯基马来酰亚胺粗品的质量比例为 5-10:1。

[0024] 一种应用上述固载型无毒催化剂合成 N- 苯基取代马来酰亚胺的方法, 以马来酸酐和苯胺衍生物为原料, 其特征在于依次包括以下步骤:

[0025] (1) 酰化: 将马来酸酐和苯胺衍生物在甲基异丁基酮或双丙酮醇中进行酰化反应, 反应温度为 20-60℃, 反应时间为 1-3h, 得到 N- 苯基取代马来酰胺酸, 其中马来酸酐与苯胺衍生物的摩尔比为 1-1.3:1, 马来酸酐与甲基异丁基酮或双丙酮醇的质量比为 1:2-6;

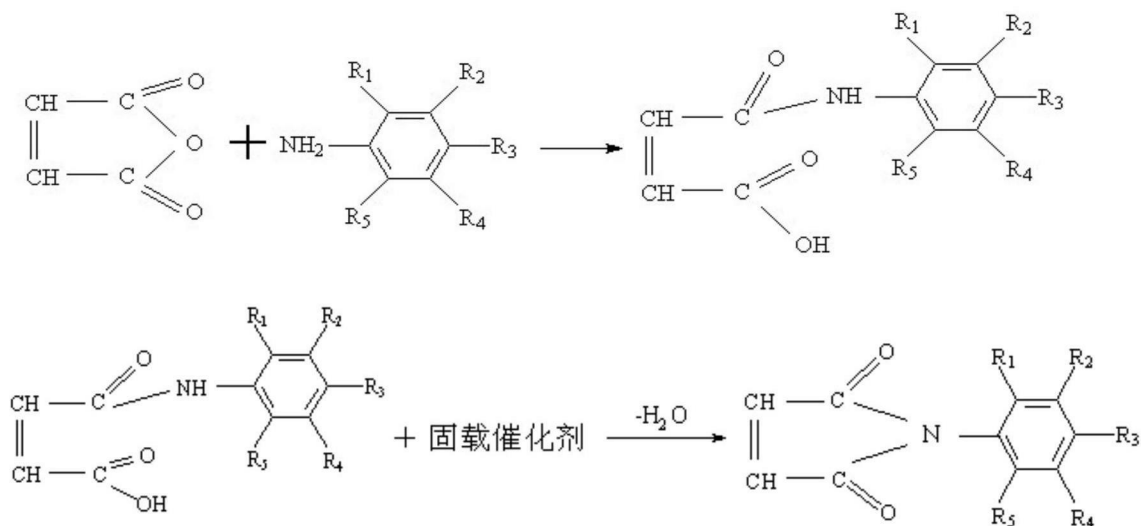
[0026] (2) 脱水环化: 将步骤(1)中得到的 N- 苯基取代马来酰胺酸采用固载型无毒催化剂在 100-120℃ 温度经过 3-6h 的环化反应得到 N- 苯基马来酰亚胺粗品, 其中固载型无毒催化剂占 N- 苯基取代马来酰胺酸质量的 1-25%; 所述固载型无毒催化剂以大孔沸石分子筛为载体, 浸入含钛有机膦螯合物或锆有机膦螯合物或钪有机膦螯合物的水溶液中浸渍 6-10 小时, 反应键合后在 60-120℃ 下干燥 3-6 小时, 再在 300-600℃ 下焙烧 4-6 小时, 制备而成, 所述多孔沸石分子筛为 Na 型沸石、H 型沸石、X 型沸石、Y 型沸石、β 型沸石和 A 型沸石中的一种或多种混合;

[0027] (3) 重结晶: 将步骤(2)中所得的 N- 苯基取代马来酰亚胺粗品在无毒醇类溶剂中重结晶, 即得 N- 苯基取代马来酰亚胺纯品。

[0028] 在步骤(3)重结晶过程中, 所述无毒醇类溶剂为乙醇或丙醇或异丙醇, 无毒醇类溶剂与 N- 苯基取代马来酰亚胺粗品的质量比例为 5-10:1。

[0029] 以上合成反应中反应式如下:

[0030]



[0031] (式中 R₁-R₆ 为氢原子, 卤素原子, C₁-C₆ 的烷基, C₁-C₆ 的烷氧基, 羟基、羧基、硝基、苯基等)。

[0032] 本发明所述的固载型无毒催化剂将现有背景技术中涉及催化剂制备方法的优势集中, 取长补短, 提升催化活性档次, 并利用有机磷化学键合的固载方法, 将钛、锆、钪等有机磷螯合物固载在大孔沸石分子筛上, 且引入活性中心钛、锆、钪离子, 稳定了催化活性中心, 并且把这些螯合物的催化特性转移到多相固体催化剂本体上。固载有机磷螯合催化剂将非均相催化易于分离和螯合物均相催化的优点相结合, 从而提高了催化剂的催化活性并大大降低了活性中心钛、锆、钪离子的流失现场, 减少设备腐蚀, 避免了单纯使用液体有机磷螯合物用量大, 不易分离提纯等弊病。

[0033] 本发明所述 N- 苯基马来酰亚胺及 N- 苯基取代马来酰亚胺的合成方法与目前的传统工艺相比, 具有以下有益效果:

[0034] 1. 避免了有毒溶剂 DMF (N, N-二甲基甲酰胺) 等以及易燃易爆且有很大毒性的苯、甲苯、二甲苯等的使用, 能减少环境污染, 简化生产工艺, 降低生产成本;

[0035] 2. 本发明的合成方法中由于不使用强无机酸及有机酸类, 大大降低所用原料及中间体的意外聚缩合, 减轻产物的颜色深度极大降低杂质含量, 故而可提高产物的纯度, 收率;

[0036] 3. 本发明的合成方法中采用固载催化剂安全无毒, 易于回收利用, 不仅降低环境污染, 而且降低生产成本。

[0037] 4. 本发明的合成方法操作简便, 反应时间短, 产物易于分离纯化收率高, 适合工业化生产, 应用前景广阔。

具体实施方式

[0038] 下面结合具体的实施例对本发明作进一步的描述。

[0039] 实施例 1: 一种固载型无毒催化剂的制备方法, 以 4A 型沸石分子筛载体和锆有机磷螯合物水溶液为起始原料, 依次经以下步骤制备:

[0040] (1) 在 20℃ 环境下, 按重量比将 40 份锆有机磷螯合物浓度为 50% 的锆有机磷螯合物水溶液通过 60 份洁净的自来水稀释成锆有机磷螯合物浓度为 20% 的浸渍液, 将 6g 4A 型沸石分子筛载体加入到 36g 配制好的浸渍液中浸渍 7 小时, 并且反应键合, 其中 4A 型沸石

分子筛载体与铈有机膦螯合物水溶液的质量比为 1:6；

[0041] (2) 将浸渍后的 4A 型沸石分子筛载体过滤脱水, 在恒温烘箱 120℃ 中将过滤后的载体干燥 3 小时, 再放置马弗炉中, 以 5℃ / 秒速度升温到 400℃, 焙烧 5 小时, 得到固载型无毒催化剂, 记为 1# 固载型无毒催化剂；

[0042] 实施例 2: 一种固载型无毒催化剂的制备方法, 以 4A 型沸石分子筛载体和铈有机膦螯合物水溶液为起始原料, 依次经以下步骤制备：

[0043] (1) 在 30℃ 环境下, 按重量比将 45 份铈有机膦螯合物浓度为 50% 的铈有机膦螯合物水溶液通过 55 份洁净自来水稀释成铈有机膦螯合物浓度为 25% 的浸渍液, 随后, 再将称量好的 10g 4A 型分子筛载体加入到 50g 配制好的浸渍液中浸渍 5 小时, 反应键合, 其中 4A 型分子筛载体与浸渍液的质量比为 1:5；

[0044] (2) 将浸渍后的 4A 型分子筛载体过滤脱水, 在恒温烘箱 110℃ 中将过滤物干燥了 4 小时, 再放置马弗炉中, 以 5℃ / 秒的速度升温到 450℃ 焙烧 4 小时, 得到固载型无毒催化剂, 记为 2# 固载型无毒催化剂。

[0045] 实施例 3: 一种固载型无毒催化剂的制备方法, 以 10X 沸石分子筛载体和铈有机膦螯合物水溶液为起始原料, 依次经以下步骤制备：

[0046] (1) 在 25℃ 环境下, 选用铈有机膦螯合物浓度为 50% 的铈有机膦螯合物水溶液 50g 为浸渍液, 再将称量好的 5g 10X 沸石分子筛载体加入到配制好的浸渍液中浸渍 6 小时, 反应键合, 其中 10X 沸石分子筛载体与浸渍液的质量比为 1:10；

[0047] (2) 将浸渍后的 10X 沸石分子筛载体过滤脱水, 在恒温烘箱 60℃ 中将过滤后的载体干燥 6 小时, 再放置马弗炉中, 以 5℃ / 秒速度升温到 300℃, 焙烧 6 小时, 得到固载型无毒催化剂, 记为 3# 固载型无毒催化剂

[0048] 实施例 4: 一种固载型无毒催化剂的制备方法, 以 10X 沸石分子筛载体和钛有机膦螯合物水溶液为起始原料, 依次经以下步骤制备：

[0049] (1) 在 40℃ 环境下, 选用钛有机膦螯合物浓度为 30% 的钛有机膦螯合物水溶液作为浸渍液, 并且将称取好的 5g 10X 沸石分子筛载体加入到配制好的浸渍液中浸渍 7 小时, 反应键合, 其中 10X 沸石分子筛载体与浸渍液的质量比 1:10；

[0050] (2) 将浸渍后的 10X 沸石分子筛载体过滤脱水, 在恒温烘箱 110℃ 中将过滤后的载体干燥 3 小时, 再放置马弗炉中, 以 5℃ / 秒速度升温到 500℃, 焙烧 4 小时, 得到固载型无毒催化剂, 记为 4# 固载型无毒催化剂。

[0051] 以上四个实施例中的铈有机膦螯合物、铈有机膦螯合物、钛有机膦螯合物中即有二叉膦螯合物又有三叉膦螯合和四叉膦螯合物：

[0052] 其中钛、铈、铈二叉膦螯合物水溶液制备工艺过程为: 先将 3mol (690g) 的羟基乙叉二膦酸(固态 HEDP) 溶于 90-100℃ 的等质量热水中, 然后在搅拌下, 分 5-10 批次将 1mol 的从无锡市渊钛化工贸易有限公司生产的粉状碱式碳酸钛(190g) 或粉状碱式碳酸铈(308g) 或粉状碱式碳酸铈(388g) 添加到 HEDP 的溶液中, 并在 90-100℃ 温度范围内继续搅拌 2-3h, 待液透明后, 再添加 3-5mol 的单乙醇胺(183g-305g) 或二乙醇胺(315g-525g) 的 50% 水溶液, 根据需要, 亦可添加 3mol 的碳酸钾(414g) 50% 的水溶液在 90-100℃ 温度范围内继续搅拌使溶液全透明, pH 值达到 8.5-9.5 即可, 从而制得钛、铈、铈的二叉膦螯合物水溶液；

[0053] 钛、锆、钪三叉膦螯合物水溶液制备工艺过程为：先将 6mol (1992g) 的氨基三甲叉膦酸(简称 ATMP) 溶于 90-100℃ 等质量的热水中, 然后在搅拌下分 5-10 批次将 3mol 的从无锡市渊钛化工贸易有限公司生产的粉状碱式碳酸钛 (570g) 或粉状碱式碳酸锆 (924g) 或粉状碱式碳酸钪 (1164g) 添加到 ATMP 的溶液中, 并在 90-100℃ 温度下继续搅拌 2-3h, 待液透明后, 再将 5-8mol 的单乙醇胺 (305g-488g) 或二乙醇胺 (525g-848g) 50% 的水溶液或 3-5mol 的碳酸钾 (414g-690g) 的 50% 水溶液(固态) 添加到上述溶液中, 在 90-100℃ 温度下继续搅拌, 使溶液全透明, 最终 pH 值达到 8.5-9.5 即可, 从而制得钛、锆、钪三叉膦螯合物水溶液;

[0054] 钛、锆、钪四叉膦螯合物制备工艺过程：先将 3mol (920g) 的乙二胺四甲叉膦酸(固态) 溶于 90-100℃ 等质量的热水中, 然后在搅拌下, 分 5-10 批次将 2mol 的从无锡市渊钛化工贸易有限公司生产的粉状碱式碳酸钛 (380g) 或粉状碱式碳酸锆 (616g) 或粉状碱式碳酸钪 (776g) 添加到四叉膦溶液中, 并在 90-100℃ 温度下, 继续搅拌 2-3h, 待液透明后, 再添加 3-5mol 的单乙醇 (183g-305g) 或二乙醇胺 (315g-525g) 50% 水溶液, 根据生产需要亦可添加 3mol 的碳酸钾(固态) (414g) 的 50% 水溶液, 并在 90-100℃ 温度下继续搅拌, 致液全透明。pH 值控制在 8.5-9.5 即可, 从而制得钛、锆、钪四叉膦螯合物水溶液。

[0055] 实施例 5：一种 N- 苯基马来酰亚胺的合成方法, 以马来酸酐和苯胺为主要起始原料, 依次经下述步骤制成：

[0056] (1) 酰化, N- 苯基马来酰胺酸的制备：在装有电动搅拌器、温度计、迴流分水冷凝器和滴液漏斗的反应器中, 分别依次加入甲基异丁基酮 250ml (约 200g), 马来酸酐 50g (约 0.5mol), 在室温 (25℃ 左右) 下开启搅拌器进行搅拌, 待马来酸酐溶解之后, 再将预先混合好了的苯胺及甲基异丁基酮溶液 (42ml 苯胺和 58ml 甲基异丁基酮换算成重量为 42g 苯胺和 46g 甲基异丁基酮) 通过滴液漏斗, 缓慢地滴入反应器中, 保持在 25-35℃ (范围) 下反应, 大约 0.5-1 小时滴完。滴加完毕之后, 再熟化反应 1h。其中, 马来酸酐与苯胺的摩尔比为 1:1.1, 马来酸酐与甲基异丁基酮的质量比为 1:4.92。

[0057] (2) 脱水环化, N- 苯基马来酰亚胺粗品的制备：

[0058] 在继续搅拌的状态下, 加入实施例 1 中制备的 1# 固载型无毒催化剂约 8g, 加热反应液至沸腾 (约 110℃ 左右), 进行环化脱水反应, 直到分水器中的水面不再上升为止, 反应时间约为 3h, 降温停止反应, 过滤分出固载型催化剂, 减压蒸馏去除溶剂, 得到黄色结晶的 N- 苯基马来酰亚胺粗品 95g, 用于下步重结晶。

[0059] (3) 重结晶：

[0060] 将上述所得固体加入 950ml 乙醇中进行重结晶, 随后减压抽滤即得黄色结晶产物 N- 苯基马来酰亚胺纯品 85g, 收率 90% 所制得的 N- 苯基马来酰亚胺的 m, p 为 88-91℃, 经 GPC 纯度分析, 其结果为 99% 以上。

[0061] 实施例 6：

[0062] N- 邻甲基苯基马来酰亚胺的合成方法, 以马来酸酐及邻甲基苯胺为主要起始原料, 依次经以下步骤制成：

[0063] (1) 酰化, N- 邻甲基苯基马来酰胺酸的制备：在装有电动搅拌器、温度计、回流分水冷凝器、滴液漏斗的反应中, 依次加入甲基异丁基酮 300ml (240g) 马来酸酐 60g (0.61mol), 开启搅拌, 加热升温至 30℃, 待马来酸酐溶解完全后再将预先混合好的邻甲基

苯胺及甲基异丁基酮溶液(50mol 邻甲基苯胺和 50ml 甲基异丁基酮换算成重量为约 50g 邻甲基苯胺和 40g 甲基异丁基酮),通过滴液漏斗缓缓加入反应器内,大约 0.5 小时内滴完。滴加完毕后,再熟化反应 1 小时。其中,马来酞酐与甲基苯胺的摩尔比为 1:1.3,马来酞酐与甲基异丁基酮的质量比为 1:4.3。

[0064] (2)脱水环化,N-邻甲基苯基马来酞亚胺的制备:在继续搅拌的状况下,将 8g 通过实施例二制备的 2# 固载型无毒催化剂加入反应器中,加热升温至约 110℃进行回流反应,直至分水器中的水面不再上升为止,反应时间约为 2.5 小时。随后停止反应,降温,过滤分离出 2# 固载催化剂,减压蒸馏去除溶剂,得到淡黄色结晶的 N-(甲基苯基)马来酞胺粗品约 100g,用于下步重结晶。

[0065] (3)重结晶:将上述所得固体物加入 1000ml 丙醇中进行重结晶,随后减压抽滤即得淡黄色结晶体 N-(甲基苯基)马来酞亚胺纯品 92g,收率为 92%,所制得的 N-(邻甲基苯基)马来酞亚胺的 m, p 为 75-77℃,经 GPC 纯度分析,其结果为 99% 以上。

[0066] 实施例 7

[0067] N-(对羟基苯基)马来酞亚胺的合成方法,以马来酞酐和对羟基苯胺为主要起始原料,依次经下述步骤制成:

[0068] (1)酞化,N-(对羟基苯基)马来酞胺酸的制备:在装有电动搅拌器,温度计,回流分水冷凝器,滴液漏斗的反应器中,依次加入双丙酮醇 300ml,马来酞酐 0.6mol (约 60g);开启搅拌,加热升温至 40℃,待马来酞酐完全溶解后,再将预先调配好的对羟基苯胺和双丙酮醇混合液(对羟基苯胺 0.5mol,双丙酮醇 60mol 换算成重量为约 54g 对羟基苯胺,56g 双丙酮醇),通过滴液漏斗缓缓加入反应器中,大约 0.5 小时内滴完。然后再熟化反应 1.5 小时。其中,马来酞酐与对羟基苯胺的摩尔比为 1:1.1,马来酞酐与双丙酮醇的质量比 1:5.6。

[0069] (2)脱水环化,N-(对羟基苯基)马来酞亚胺的制备:在继续搅拌的情况下,将 8g 经实施例三制备的 3# 固载型无毒催化剂加入反应器内,加热升温进行环化脱水反应,直至分水器中的水面不再上升为终点,反应时间约 2 小时。随后停止反应,降温,过滤分离出 3# 固载催化剂,减压蒸馏去除溶剂,得到黄橙色结晶的 N-(对羟基苯基)马来酞亚胺粗品约 102g,用于下步重结晶。

[0070] (3)重结晶:将上述所制得的固体物加入 800ml 异丙醇中进行重结晶,随后减压抽滤即制得浅黄橙色结晶体 N-(对羟基苯基)马来酞亚胺纯品,其质量为 95g,收率为 93%。所制得的纯品 N-(对羟基苯基)马来酞亚胺的 m, P 为 183-185℃,经 GPC 纯度分析,其结果为 99% 以上。

[0071] 实施例 8:

[0072] N-(对羧基苯基)马来酞亚胺的合成方法,以马来酞酐和对羧基苯胺为主要起始原料,依次经下述步骤制成:

[0073] (1)酞化,N-(对羧基苯基)马来酞胺酸的制备:在装有电动搅拌器,温度计,回流分水冷凝器,滴液漏斗反应器中,依次加入双丙酮醇 300ml (280g),马来酞酐 0.6mol (约 60g);开启搅拌,加热升温至 50℃,待马来酞酐完全溶解后,再将预先调配好的对羧基苯胺及双丙酮醇混合液(对羧基苯胺 0.5mol,双丙酮醇 70ml,换算成重量为约 68.5g 对羧基苯胺,66g 双丙酮醇)通过滴液漏斗缓缓加入反应器中,0.5 小时内滴完,然后再熟化反应 1 小时。其中,马来酞酐与对羧基苯胺的摩尔比为 1:1.14,马来酞酐与双丙酮醇的质量比为 1:5.7。

[0074] (2) 脱水环化, N-(对羧基苯基)马来酰亚胺的制备:在继续搅拌的状态下,将实施例一制备的 1# 固载型无毒催化剂与实施例二中制备的 2# 固载型无毒催化剂按照重量比为 1:1 混合,并将 10g 混合后的固载型无毒催化剂加入反应器中,加热升温进行环化脱水反应,直至分水器中的水面不再上升为止。反应时间约为 3 小时。随后,降温,停止反应,过滤分离出复合固载催化剂,减压蒸馏去除溶剂,得到白色结晶的 N-(对羧基苯基)马来酰亚胺粗品,约为 104g,用于下步重结晶。

[0075] (3) 重结晶:

[0076] 将上述所制得的固体物置于 1000ml 异丙醇中进行重结晶,减压抽滤即得白色结晶体 N-(对羧基苯基)马来酰亚胺纯品,其质量为 94g,收率为 94%。所制得的纯品 N-(对羧基苯基)马来酰亚胺的 m, p 为 231-233°C,经 GPC 纯度分析,其结果为 99% 以上。

[0077] 实施例 9:

[0078] N-苯基马来酰亚胺的合成方法,以马来酸酐和苯胺为主要起始原料,依次经下述步骤制成:

[0079] (1) 酰化, N-苯基马来酰胺酸的制备:在装有电动搅拌器,温度计,回流分水冷凝器,滴液漏斗反应器中,依次加入甲基异丁基酮 400ml (320g),马来酸酐 0.6mol (约 60g),开启搅拌,加热升温至 35°C,待马来酸酐全溶后,再将预先调配好的苯胺及甲基异丁基酮混合液(苯胺 50ml (约 50g),甲基异丁基酮 60ml (48g))通过滴液漏斗缓缓加入反应器中,1 小时内滴完,然后再熟化反应 30-40 分钟。其中,马来酸酐与苯胺的摩尔比为 1:1.2,马来酸酐与甲基异丁基酮的质量比为 1:6。

[0080] (2) 脱水环化, N-苯基马来酰亚胺的制备:在继续搅拌的状况下,将 10g 通过实施例四制备的 4# 固载型无毒催化剂加入反应器中,加热升温进行环化脱水反应,直至分水器中的水面不再上升为止。反应时间控制在 3 小时左右。随后,降温,停止反应,过滤分离出固载催化剂 4#,减压蒸馏去除溶剂,得到绿黄色结晶 N-苯基马来酰亚胺粗品(约为 100g,用于下步重结晶。

[0081] (3) 重结晶:

[0082] 将上述制得的粗品置于 950ml 异丙醇中进行重结晶,抽滤即得绿黄色针状结晶体, N-苯基马来酰亚胺纯品,其质量为 90g,收率约为 90%,所制得的纯品的 mp 为 88-91°C,经 GPC 纯度分析,其结果为 99% 以上。

[0083] 以上列举的实施例仅是本发明的几个代表性的具体实施例。显然,本发明并不限于以上实施例,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。