

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B01J 31/16

C07B 41/06 C07B 41/08

C07C271/06



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02119568.4

[43] 公开日 2003 年 1 月 8 日

[11] 公开号 CN 1389298A

[22] 申请日 2002.5.25 [21] 申请号 02119568.4
[71] 申请人 中国科学院兰州化学物理研究所
地址 730000 甘肃省兰州市城关区天水路 342 号
[72] 发明人 邓友全 石 峰 彭家建 顾彦龙

[74] 专利代理机构 兰州中科华西专利代理有限公司
代理人 方晓佳

权利要求书 1 页 说明书 6 页

[54] 发明名称 微孔材料装载金属络合物 - 离子液体
催化剂

[57] 摘要

本发明涉及一种微孔材料装载金属络合物 - 离子液体催化剂。该催化剂通过钛酸酯和硅酸酯的溶胶凝胶过程将 1,3 - 二烷基咪唑和烷基吡啶类离子液体及钨络合物装载于微孔的钛硅复合氧化物中。该催化剂能够在 80℃ 至 200℃, 氧气与一氧化碳压力比为 0: 1 至 1: 2, 总压力比在 1.0 至 7.0MPa 的条件下催化含氮化合物碳化反应制备氨基甲酸酯和二取代脲。该催化剂的特点是催化活性高, 离子液体和钨络合物装载或键合于载体之中, 活性组分不易流失, 可以重复使用, 同时降低了离子液体和钨络合物的用量, 有效降低了催化剂的成本, 具有良好的工业应用前景。

1. 一种微孔材料装载金属有机络合物-离子液体催化剂,其特征在于金属有机络合物与离子液体被高分散的装载于微孔材料的孔中,形成一种微观均相、宏观多相的催化体系,其中所用微孔材料为钛硅复合氧化物,所用金属有机络合物为钼络合物,所用离子液体为 1, 3-二烷基咪唑或烷基吡啶盐。

2. 如权利要求书 1 所述催化剂,其特征在于钼的担载量为钛硅复合氧化物载体重量的 0.04%至 3%,离子液体的担载量为载体重量的 1%至 15%,钛硅复合氧化中钛,硅的摩尔比为为 1: 50 至 1: 1。

3. 如权利要求书 1 所述催化剂,其特征在于 1, 3-二烷基咪唑或烷基吡啶盐的取代烷基链长为 C_1 至 C_8 的烷基链,盐的阴离子部分为氟,氯,溴,碘,氟硼酸根,氟磷酸根,硫酸根,硝酸根,三氟醋酸根,三氟甲磺酸根。

4. 如权利要求书 1 所述催化剂的制备方法,其特征在于该方法包括以下步骤:

a) 钼络合物溶解或络合于 1, 3-二烷基咪唑或烷基吡啶盐中;

b) 通过硅酸酯,钛酸酯的溶胶凝胶过程实现钛硅复合氧化物与催化活性组分的装载或键合。

5. 如权利要求书 4 所述的方法,其特征在于所用硅酸酯包括 $(RO)_4Si$, $Cl(CH_2)_nSi(OR)_3$, $CH_3Si(OR)_3$, $CH_3OSi(OR)_3$, $CH_3CH_2Si(OR)_3$, $CH_3CH_2OSi(OR)_3$, 其中 R 为 C_1 至 C_4 的各种烷基, $n=0-6$ 。

6. 如权利要求书 4 所述的方法,其特征在于所用钛酸酯包括钛酸四丁酯,钛酸异丙酯,钛酸四乙酯。

7. 如权利要求书 1 所述的方法,其特征在于所用钼络合物包括氯化菲咯磷钼,四氟化硼二菲咯磷钼,氯钼酸氨,氯钼酸。

8. 如权利要求书 1 所述催化剂的应用,其特征在于该催化剂在温度 $80^{\circ}C$ 至 $200^{\circ}C$,氧气与一氧化碳压力比为 0: 1 至 1: 2,总压力在 1.0MPa 至 7.0MPa 条件下催化含氮化合物羰化反应制氨基甲酸酯和二取代脲。

微孔材料装载金属络合物-离子液体催化剂

技术领域

本发明涉及一种微孔材料装载金属络合物-离子液体催化剂,该催化剂能够高效的催化含氮化合物氧化羰化制氨基甲酸酯和二取代脲。

背景技术

贵金属催化剂在研究和生产等各个领域都有着非常重要的地位,其优良的催化性能已经得到了广泛的研究和应用,钯,钌,铑等的配合物催化剂体系在均相催化反应中具有很高的活性和选择性。但是,由于这些贵金属配合物催化剂体系主要以均相的形式使用,尽管可以取得很高的转化率和选择性,其催化剂与反应体系、产品的分离回收,重复使用等问题却长期以来难以解决。同时,为了溶解该类催化剂并为其提供合适的反应环境,必须使用大量易挥发、有毒的有机溶剂,这就易造成严重的污染环境。如何实现均相贵金属催化剂的多相化,促进其应用和发展成为该领域研究的重要内容。但是以往的多相化过程难以保持均相催化剂原有的反应环境和催化活性中心的均匀性,往往造成活性下降、选择性降低等问题。因此,在保持均相催化体系高活性、高选择性特点的同时,发展易分离,可重复使用、能够保持均相催化剂特色且环境友好的贵金属配合物催化剂体系既具有重要的实用价值又具有良好的社会与环境效益。

与此同时,由含氮杂环化合物卤化烷基吡啶,卤化1,3-二烷基咪唑与非金属卤化物构成的室温下呈液态的离子液体作为“清洁”溶剂和新催化体系正在受到世界各国催化界与石化企业界的接受和关注。常温离子液体具有优异的化学和热稳定性,蒸汽压低,可在较高温度下工作,利用萃取、蒸馏等方法可将离子液体和产物分离,达到重复利用的目的。

80年代早期英国BP公司和法国的IFP等研究机构,开始探索离子液体作为溶剂与催化剂的可能性。具体研究主要集中在用离子液体催化体系取代传统的硫酸,氢氟酸及Lewis酸催化反应过程,并取得相当好的结果,如Friedel-Crafts反应,烷基化,异构化,烯烃二聚以及催化加氢,Diels-Alder反应及与超临界二氧化碳构成的萃取分离体系等(T.Welton, Chem.Rev., 1999, 99, 2071; L.A.blanchard et al, Nature, 1999, 399, 6731)。研究还表明,金属络合物催化剂与离子液体相结合可以形成共协效应,可进一步提高催化剂活性和选则性,改善催化剂稳定性。但是由于离子液体价格相对昂贵,用量相对较大而限制了其广泛应用。因此在研究离子液体应用的同时,如何降低离子液体的用量和提高其使用效率也成为离子液体在进入实际应用之前需要解决的问题。如果将金属有机络合物与离子液体结合,利用离子液体的高沸点、低蒸汽压等特点,实现一种金属络合物与离子液体所构成的均相催化体系“高分散”装载于微孔材料中的制备过程,在保持金属络合物-离子液体体系的活性和选则性的同时又具有担载催化剂的活性组分高度分散,用量少,易与产物分离的优点。这就在实现均相催化剂多相化而保持均相催化特点的同时,又降低了离子液体的用量,形成一种与以往“均相催化多相化”催化剂不同的催化剂体系。

发明内容

本发明的目的在于提供一种微孔材料装载金属络合物-离子液体催化剂。

本发明的直接目的在于提供一个微孔钛硅复合氧化物担载钼络合物-离子液体催化剂,该催化剂能够高效的催化含氮化合物氧化羰化制氨基甲酸酯和二取代脲反应。

本发明所述催化剂,其特征在于金属有机络合物与离子液体被高分散的装载于微孔材料的孔中,形成一种微观均相、宏观多相的催化体系,其中所用微孔材料为钛硅复合氧化物,所用金属有机络合物为钼络合物,所用离子液体为1,3-二烷基咪唑或烷基吡啶盐。

本发明所述催化剂,其特征在于钚的担载量为钛硅复合氧化物载体重量的 0.04%至 3%,离子液体的担载量为载体重量的 1%至 15%,钛硅复合氧化物中钛,硅的摩尔比为 1: 50 至 1: 1。

本发明所述催化剂,其特征在于 1, 3-二烷基咪唑或烷基吡啶盐的取代烷基链长为 C_1 至 C_8 的烷基链,盐的阴离子部分为氟,氯,溴,碘,氟硼酸根,氟磷酸根,硫酸根,硝酸根,三氟醋酸根,三氟甲磺酸根。

本发明所述催化剂的制备方法,其特征在于该方法包括以下步骤:

- a) 钚络合物溶解或络合于 1, 3-二烷基咪唑或烷基吡啶盐中;
- b) 通过硅酸酯,钛酸酯的溶胶凝胶过程实现钛硅复合氧化物与催化活性组分的装载或键合。

本发明所述催化剂的制备方法,其特征在于所用硅酸酯包括 $(RO)_4Si$, $Cl(CH_2)_nSi(OR)_3$, $CH_3Si(OR)_3$, $CH_3OSi(OR)_3$, $CH_3CH_2Si(OR)_3$, $CH_3CH_2OSi(OR)_3$, 其中 R 为 C_1 至 C_4 的各种烷基, $n=0-6$ 。

本发明所述催化剂的制备方法,其特征在于所用钛酸酯包括钛酸四丁酯,钛酸异丙酯,钛酸四乙酯。

本发明所述催化剂的制备方法,其特征在于所用钚络合物包括氯化菲咯磷钚,四氟化硼二菲咯磷钚,氟钚酸,氟钚酸。

本发明所述催化剂的应用,其特征在于该催化剂在温度 $80^{\circ}C$ 至 $200^{\circ}C$,氧气与一氧化碳压力比为 0: 1 至 1: 2,总压力在 1.0MPa 至 7.0MPa 条件下催化含氮化合物羰化反应制氨基甲酸酯和二取代脲。

本发明通过如下措施来实现:

本发明中制备催化剂的典型过程为:将一定量的硅酸酯搅拌下加热到室温至 $150^{\circ}C$,适量的钚络合物溶解于合适的离子液体后加入到硅酸酯中。搅拌均匀后立即加入以浓盐酸(12mol/l)或浓硫酸(18mol/l),浓硝酸(16mol/l)及冰醋酸等各种酸溶解的钛酸酯,水,所需甲醇或者乙醇。约 10 至 50 分钟后该体系发生聚合,继续于该温度下老化 3 至 24 小时。室温至 $150^{\circ}C$ 条件下真空干燥 0.5 至 5 小时后于 $200^{\circ}C$, 5.0MPa 氮气条件下继续老化 1 至 5 小时得到所需的钛硅复合含氧化物担载离子液体-钚络合物催化剂。

该催化剂能够在温度 80℃ 至 200℃，氧气与一氧化碳压力比为 0:1 至 1:2，总压力在 1.0MPa 至 7.0MPa 条件下高效催化含氮化合物羰化制氨基甲酸酯和二取代脲反应。

与已有金属络合物羰化催化剂相比，本发明具有的实质性特点是：

1. 该催化剂将离子液体，金属有机络合物以及微孔材料结合起来，提供了一种均相催化剂多相化的新途径；
2. 该催化剂中钯络合物的含量相对较低，降低了催化剂的成本；
3. 离子液体用量较低且以化学键的形式与载体结合或者装载于载体的孔穴之中，钯络合物则被固载于离子液体之中，活性组分不易流失，可以重复使用；
4. 该催化体系活性高，其相应的转化频率可以达到 10000mol/mol/h 以上；
5. 该催化剂呈固体颗粒状，便于使用和产物分离；
6. 该催化剂可以在较低的温度和压力下实现含氮化合物的催化氧化羰化反应，降低了能耗及对反应装置的要求。

具体实施方式

实施例 1:

取 20ml 正硅酸四乙酯，于 100ml 锥形瓶加热到 60℃。称取 60mg 氯化菲咯磷钯于 1ml 氯化 1-甲基-3-丁基咪唑，并迅速转移到正硅酸四乙酯中。然后向该体系中加入溶解于 4ml 浓盐酸(12mol/l) 中的 4ml 钛酸四丁酯，7ml 蒸馏水，15ml 无水乙醇，约 30 分钟后该体系发生溶胶凝胶现象。继续于该温度下老化 12 小时，循环水泵真空干燥 3 小时，然后在 200℃，5.0MPa 氮气气氛下处理 3 小时，得钛硅复合氧化物担载离子液体-氯化菲咯磷钯催化剂 0.10%Pd-9.3%BMIImCl/TiO_ySiO_x(a)，其中钛，硅的摩尔比为 1:7.6，离子液体的重量担载量为 9.3%，由原子发射光谱分析表明其中钯的重量担载量为 0.10%。

实施例 2:

取 20ml 正硅酸四甲酯，于 100ml 锥形瓶中搅拌加热到 100℃。称

取 60mg 氯化菲咯磷钯溶解于 1ml 氯化 1-甲基-3-氯丁基咪唑 (CBMImCl), 并迅速转移到正硅酸四甲酯中。然后向该体系中依次加入溶解于 4ml 浓盐酸(12mol/l) 中的 4ml 钛酸四丁酯, 7ml 蒸馏水, 15ml 无水甲醇, 约 10 分钟后该体系发生溶胶凝胶现象。继续于该温度下老化 24 小时, 循环水泵真空干燥 3 小时, 然后在 200℃, 5.0MPa 氮气气氛下处理 3 小时, 得到钛硅复合氧化担载离子液体-菲咯磷钯催化剂 0.096%Pd-9.7%CBMImCl/TiO_y-SiO_x(b), 其中钛, 硅的摩尔比为 1: 7.6, 离子液体的重量担载量为 9.7%, 原子发射光谱分析表明其中钯的重量担载量为 0.096%。

实施例 3:

步骤同实施举例 2, 但以溶解于 4ml 浓硫酸代替 4ml 浓盐酸, 得催化剂 0.089%Pd-9.3CBMImCl/TiO_y-SiO_x(c)。其中钛, 硅摩尔比为 1: 7.6, 离子液体的重量担载量为 9.3%, 原子发射光谱分析表明其中钯的重量担载量为 0.089%。

实施例 4:

步骤同实施举例 2, 但以溶解于 1ml 三氟甲磺酸 1-甲基-3-丁基咪唑(BMImCF₃SO₃) 的 60mg 氯化菲咯磷钯代替溶解于 1ml 氯化 1-甲基-3-氯丁基咪唑 (CBMImCl) 的 60mg 氯化菲咯磷钯, 得催化剂 0.092%Pd-9.1BMImCF₃SO₃/TiO_y-SiO_x(d)。其中钛, 硅摩尔比为 1: 7.6, 离子液体的重量担载量为 9.1%, 原子发射光谱分析表明其中钯的重量担载量为 0.092%。

实施例 5:

步骤同实施举例 2, 但以 30mg 氯亚钯酸氨代替 60mg 氯化菲咯磷钯, 得催化剂 0.093%Pd-9.9%CBMImCl/TiO_y-SiO_x(e)。其中钛, 硅摩尔比为 1: 7.6, 离子液体的重量担载量为 9.9%, 原子发射光谱分析表明其中钯的重量担载量为 0.093%。

实施例 6 - 10:

依次在体积为 500ml 的高压反应釜中加入催化剂 a 0.5g, 苯胺 2.5ml, 然后充入一氧化碳 4.0MPa, 氧气 1.0MPa。密闭后用 30 分钟加热至 150℃继续保持反应 60 分钟, 冷却至室温后使用 HP6890/5973 气质联用仪和 1790 气相色谱仪进行定性和定量分析(例 6)。

分别用催化剂 b、c、d 代替催化剂 a, 其余同例 6(例 7-9)。

用 2.5ml 环己胺代替 2.5ml 苯胺, 以催化剂 e 代替催化剂 a, 其余同例 6(例 10)。

表一 苯胺与环己胺氧化羧化结果

项目	反应物	催化剂	转化率(%)	选择性(%)	产物
实施例 6	苯胺	a	96	96	苯胺基甲酸甲酯
实施例 7	苯胺	b	91	89	苯胺基甲酸甲酯
实施例 8	苯胺	c	83	93	苯胺基甲酸甲酯
实施例 9	苯胺	d	87	91	苯胺基甲酸甲酯
实施例 10	环己胺	e	91	91	二环己基脲