

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C07C231/08

B01J 23/52

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01135537.9

[43]公开日 2002年4月10日

[11]公开号 CN 1343653A

[22]申请日 2001.10.10 [21]申请号 01135537.9
[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

[74]专利代理机构 中国科学院兰州专利事务所
代理人 方晓佳

权利要求书1页 说明书5页 附图页数0页

[54]发明名称 催化羰化合成酰胺的方法

[57]摘要

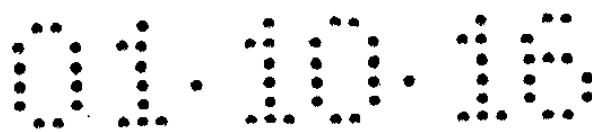
本发明涉及一种催化羰化有机胺制备相应酰胺的方法。其特征是使用担载金催化剂,在初始反应压力为2.0-6.0MPa,反应温度为100-200℃,反应时间为0.5-5小时,2.0-6.0MPa一氧化碳和氧气混合气为羰化剂,高效地催化羰化有机胺制相应的酰胺。其中,相应的酰胺的收率可达到75-93%。该方法的主要特点是所用催化剂具有组成相对简单、金原子簇与载体结合牢固、有较规则的颗粒结构的同时,容易与反应体系分离、金不流失及可重复使用。

ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

权利要求书

1. 一种催化羰化合成酰胺的方法, 其特征在于使用溶液溶胶凝胶法制备的 $\text{SiO}_x\text{-nH}_2\text{O}$ 或 $\text{SiO}_x\text{-nH}_2\text{O-TiO}_y\text{-mH}_2\text{O}$ 担载金催化剂, 其中 $x, y = 1-4$, $m, n > 1$, 于初始反应压力为 $2.0 - 6.0 \text{ MPa}$, 反应温度为 $100 - 200 \text{ }^\circ\text{C}$, 反应时间为 $0.5 - 5$ 小时, 氧气与一氧化碳的比例为 $0: 1-1: 1$, 在有机溶剂存在下催化有机胺羰化制相应的酰胺。
2. 如权利要求 1 所述方法, 其特征在于反应底物为脂肪族有机胺, 其结构式为: R_1NH_2 , 其中 $\text{R} = \text{C}_1\text{-C}_{18}$ 或 PhCH_2NH_2 ; R_2NH , 其中 $\text{R}_2 = \text{C}_1\text{-C}_{18}$ 或 $(\text{PhCH}_2)_2\text{NH}_2$ 。
3. 如权利要求 1 所述方法, 其特征在于催化剂的用量为有机胺重量的 $1-10\%$ 。
4. 如权利要求 1 所述方法, 其特征在于催化剂活性组分为金, 金的担载量为催化剂重量的 $0.01\% - 5\%$ 。
5. 如权利要求 1 所述方法, 其特征在于有机溶剂为甲醇、乙醇、丙酮、苯或乙腈。
6. 如权利要求 1 所述方法, 其特征在于使用溶液溶胶凝胶法制备担载金催化剂, 金原子簇牢固而均匀的分布于 $\text{SiO}_x\text{-nH}_2\text{O}$ 或 $\text{SiO}_x\text{-nH}_2\text{O-TiO}_y\text{-mH}_2\text{O}$ 所构成的空穴中。
7. 如权利要求 1 所述方法, 其特征在于进行溶胶凝胶法所用的促进剂为稀盐酸、稀硫酸、稀醋酸、稀磷酸、氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液或氟化钠溶液。
8. 如权利要求 1 或 7 所述方法, 在于促进剂的浓度为 0.001 摩尔/升- 5.0 摩尔/升。
9. 如权利要求 6 所述的方法, 其特征在于 SiO_x 与 TiO_y 的前体为正硅酸四甲酯、正硅酸四乙酯、甲基硅酸四甲酯、乙基硅酸四乙酯、氯硅酸四甲酯、氯硅酸四乙酯、钛酸四丁酯或钛酸四异丙酯。
10. 如权利要求 1 所述方法, 其特征在于 $\text{SiO}_x\text{-nH}_2\text{O-TiO}_y\text{-mH}_2\text{O}$ 中 Si 与 Ti 的摩尔比为 $1: 0-0.1: 1$ 。



说明书

催化羰化合成酰胺的方法

所属领域

本发明涉及一种催化有机胺羰化制相应酰胺的方法。

技术背景

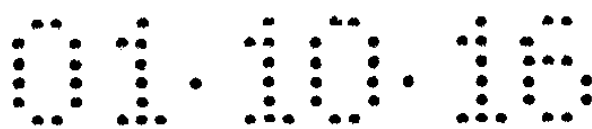
酰胺是一类重要的有机反应中间体。它广泛的应用于医药、农药、香料、染料的合成，也用作纸张处理剂、纤维工业的柔软剂及动物胶的软化剂等。随着社会的发展，各种酰胺的需求量不断增长。目前，酰胺的制备方法主要使用钴、铁、镍等过渡金属以及钨、钼、铑等贵金属均相催化剂催化胺类化合物羰化制得。这一类催化过程普遍存在着反应条件苛刻、催化剂分离回收、重复使用困难等问题。因而，寻找高效的催化剂体系受到人们的关注。

金作为一种潜在的催化材料已经日益引起人们的关注。到目前为止担载金催化剂已经在完全氧化、选择氧化、氮氧化物消除、选择加氢、精细化学品合成中被广泛研究。当前用于催化反应的担载金催化剂的制备方法包括共沉淀法、浸渍法和离子交换法。但是共沉淀法制得的催化剂往往存在着比表面积较低，金的担载量较高并且容易被包埋等缺点；而浸渍法制备的金催化剂则普遍活性不高；离子交换法则存在着交换时间长、交换量有限、制备过程较为复杂、液相反应中金活性组分易流失、催化剂粒度太小不便于使用等问题。因此，发展新型的担载金催化剂的制备方法和发现由金催化剂催化的高效化学反应已经成为促进金催化剂发展的一个重要方面。

发明内容

本发明的目的在于提供一种更为环境友好、高效的酰胺制备方法。

一种催化羰化合成酰胺的方法，其特征在于使用溶液溶胶凝胶法制备的 $\text{SiO}_x\text{-nH}_2\text{O}$ 或 $\text{SiO}_x\text{-nH}_2\text{O-TiO}_y\text{-mH}_2\text{O}$ ($x, y = 1-4, m, n > 1$) 担载金催化剂，于初始反应压力为 2.0 - 6.0 MPa，反应温度为 100 - 200 °C，反应时间为 0.5-5 小时，氧气与一氧化碳的比例为 0: 1-1: 1，在有机溶剂存在下催化有机胺羰化制相应的酰胺。



本发明所用的反应底物为有机胺，其结构式为： R_1NH_2 ，其中 $R=C_1-C_{18}$ 或 $PhCH_2NH_2$ ； R_2NH ，其中 $R_2=C_1-C_{18}$ 或 $(PhCH_2)_2NH_2$ 。

本发明所用的溶剂为甲醇、乙醇、丙酮、苯或乙腈。

本发明的催化剂用量为有机胺重量的 1-10%。

本发明的催化剂活性组分为金，金的担载量为催化剂重量的 0.01%—5%。

本发明的催化剂的载体为 SiO_x-nH_2O 或 $SiO_x-nH_2O-TiO_y-mH_2O$ ($x, y = 1-4, m, n > 1$)。

本发明使用溶液溶胶凝胶法制备担载金催化剂，金原子簇牢固而均匀的分布于 SiO_x-nH_2O 或 $SiO_x-nH_2O-TiO_y-mH_2O$ ($x, y = 1-4, m, n > 1$) 所构成的空穴中。

本发明进行溶胶凝胶法所用的促进剂为稀盐酸、稀硫酸、稀醋酸、稀磷酸、氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液或氟化钠溶液。

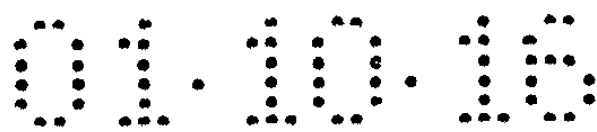
本发明的促进剂的浓度为 0.001 摩尔/升—5.0 摩尔/升。

本发明的催化剂 SiO_x 与 TiO_y 的前体为正硅酸四甲酯、正硅酸四乙酯、甲基硅酸四甲酯、乙基硅酸四乙酯、氯硅酸四甲酯、氯硅酸四乙酯、钛酸四丁酯或钛酸四异丙酯。

本发明的方法，其特征在于 SiO_x-nH_2O 或 $SiO_x-nH_2O-TiO_y-mH_2O$ ($x, y = 1-4, m, n > 1$) 中 Si 与 Ti 的摩尔比为 1:0-0.1:1。

本发明所涉及催化剂的典型合成过程为：称取 0.1-5 克的金配合物溶解于 1-150 毫升的有机溶剂，加入 1-200 毫升的硅酸酯（或者硅酸酯与钛酸酯的混合物，其摩尔比为 1:0-0.1:1），加入摩尔浓度为 0.001 摩尔/升—5.0 摩尔/升的促进剂 1-100 毫升。20-120℃ 下搅拌反应、老化 12 小时，然后将该凝胶在同样温度条件下真空干燥 0.5-5 小时，得粒径 0.5-1mm 的担载金催化剂颗粒 Au/SiO_x-nH_2O 或 $Au/SiO_x-nH_2O-TiO_y-mH_2O$ ($x, y = 1-4, m, n > 1$)，其中金的含量占催化剂重量的 0.01%-5%。

本发明所涉及的催化羰化反应的典型过程为：在 1 立升高压反应器中加入上述粒状催化剂 0.1-5 克，加入有机胺 10-100 毫升，有机溶剂 20-200 毫升做溶剂，分别引入 0-1.0MPa 的纯氧气和 1.0-5.0MPa 的一氧化碳至总压 2.0-6.0MPa，将反应器加热到 100℃-200℃ 后，搅拌反应 0.5-5 小时，反应冷却到室温，过滤，分离催化剂与反应体系化合物，所得滤液于 60-150℃ 下减压蒸去溶剂和未反应



的胺及单酰胺，称重，得一次收率 75-93%，GC/MS 分析纯度大于 98%。将分离所得催化剂直接应用于下一次反应。

本发明与现有文献报道的酰胺合成方法相比的实质性特点是：

1. 催化剂组成相对简单，且金的担载量相对较低。
2. 使用溶液溶胶凝胶法将金“固定”于 $\text{SiO}_x\text{-nH}_2\text{O}$ 或 $\text{SiO}_x\text{-nH}_2\text{O-TiO}_y\text{-mH}_2\text{O}$ ($x, y = 1-4, m, n > 1$) 所形成的空穴之中，因而金活性组分不易流失。
3. 催化效率高，其相应的转化频率可达 2000-8000 (摩尔反应物/摩尔催化剂/小时)。
4. 反应体系比较简单，不需要另外加入其它助催化剂。
5. 由于采用了固载催化剂，反应完毕后经简单过滤即可与反应体系分离。
6. 催化剂可重复使用。

具体实施方式

实施例 1-3:

称取 3 克 $\text{Au}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ 溶解于 100 毫升乙醇，搅拌下加入到预热至 60°C 的 100 毫升正硅酸四乙酯中。待其混合均匀后加入 35 毫升 1 摩尔/升的盐酸，反应、老化 12 小时后于 60°C 真空干燥 3 小时得催化剂 a。

以 0.5 摩尔/升的磷酸代替 1 摩尔/升的盐酸，其余步骤同催化剂 a，制得催化剂 b。

以 80 毫升正硅酸四乙酯与 20 毫升钛酸四丁酯的混合液代替 100 毫升正硅酸四乙酯，其余步骤同催化剂 a，得催化剂 c。

具体各催化剂中金含量见表一。

表一、溶胶凝胶法制备担载金催化剂金担载量

实例	催化剂	Au (wt%) ¹
1	a	0.19
2	b	0.21
3	c	0.20

1: 原子发射光谱测试结果。

实施例 4-7:

在装有机械搅拌的 1 立升高压反应釜中加入催化剂 a 2 克, 加入己二胺 50 毫升, 苯 150 毫升, 分别引入 0.5MPa 的纯氧和 4.5MPa 的一氧化碳至总压 5.0MPa, 将反应器加热到 170°C, 搅拌反应 3 小时。反应器冷却至室温, 直接过滤, 120°C 减压蒸馏蒸去溶剂和未反应的胺, 称重得收率, 用 GC/MS 分析纯度。将蒸发出来的溶剂和过滤后的催化剂直接应用于下一次反应。将该催化剂继续重复使用三次 (例 4-7)。

表二、催化剂 a 催化己二胺羧化制己二酰胺结果

实例	转化率%	选择性%	收率%	纯度%
4	99	92	87	> 98
5	98	91	88	> 98
6	99	90	89	> 98
7	99	93	91	> 98

实施例 8:

步骤同实施举例 1, 但以 b 代替 a 催化剂, 反应结果如表三所示。

表三、催化剂 b 催化己二胺羧化制己二酰胺结果

实例	转化率%	选择性%	收率%	纯度%
8	99	90	80	> 98

实施例 9:

步骤同实施例 1, 催化剂 c 代替催化剂 a 反应 4 小时, 结果见表四。

表四、催化剂 c 催化己二胺羧化制己二酰胺结果

实例	转化率%	选择性%	收率%	纯度%
9	99	96	93	> 98

实施例 10

步骤同实施举例 1，但以二丁胺代替己二胺，结果见表五。

表五、催化剂 a 催化二丁胺羰化结果

实例	转化率%	选择性%	一次收率%	纯度%
10	98	86	80	> 98