



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115364896 B

(45) 授权公告日 2024.03.26

(21) 申请号 202110545465.5

(22) 申请日 2021.05.19

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115364896 A

(43) 申请公布日 2022.11.22

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司
地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

专利权人 中国石油化工股份有限公司上海
石油化工研究院

(72) 发明人 李骏 刘国亮 何文军 戈军伟
王小飞 张道明 薛浩亮

(74) 专利代理机构 北京至臻永信知识产权代理
有限公司 11568
专利代理师 张宝香 彭晓玲

(51) Int.Cl.

B01J 31/06 (2006.01)

G07F 9/40 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 102702256 A, 2012.10.03

CN 105833904 A, 2016.08.10

CN 111377967 A, 2020.07.07

CN 111925697 A, 2020.11.13

CN 1613885 A, 2005.05.11

CN 1631909 A, 2005.06.29

EP 0232006 A2, 1987.08.12

EP 0429215 A2, 1991.05.29

JP 2006169400 A, 2006.06.29

JP 2017061422 A, 2017.03.30

JP H09100331 A, 1997.04.15

审查员 黄晓彤

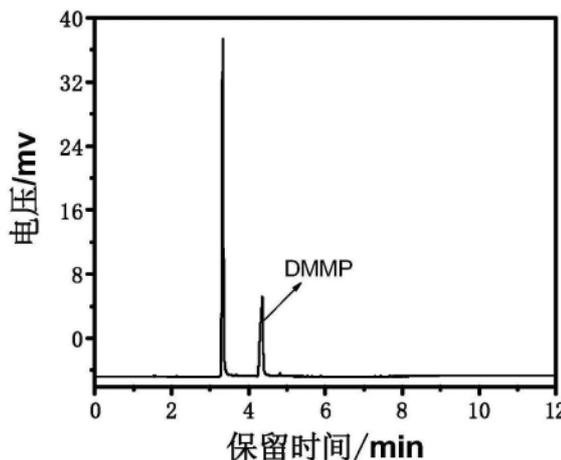
权利要求书2页 说明书8页 附图2页

(54) 发明名称

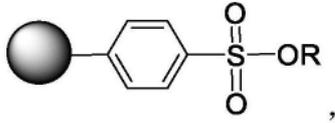
用于合成烷基磷酸二烷基酯的催化剂及其制备方法和应用

(57) 摘要

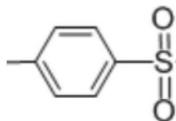
本发明公开了一种用于合成烷基磷酸二烷基酯的催化剂及其制备方法和应用。该催化剂的制备方法包括：在碱性催化剂存在的条件下，磺酰氯聚苯乙烯树脂与醇类接触进行反应，所得产物经第一干燥后，得到所述的催化剂。该催化剂制备简单，在催化亚磷酸三烷基酯异构为烷基磷酸二烷基酯反应中，反应物的转化率高和产物的选择性好，并且催化剂的稳定性较好。而且解决了现有技术中以碘甲烷或对甲苯磺酸甲酯作为液相催化剂时催化剂难以与产物分离的难题。

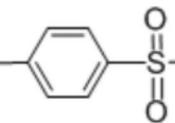


1. 一种合成烷基磷酸二烷基酯的方法,包括:以亚磷酸三烷基酯为原料,与催化剂接触进行反应,得到烷基磷酸二烷基酯;所述反应采用间歇式操作,反应条件包括:反应温度为130-180℃,催化剂用量占原料质量的1%-5%,反应时间为6-20小时;所述催化剂结构通式如下:



其中,  为聚苯乙烯树脂,R为甲基或乙基;

所述催化剂中,  的含量为0.6-1.8mmol/g催化剂。

2. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于,所述催化剂中,  的含量为

1.2-1.8mmol/g催化剂。

3. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于,所述催化剂的制备方法,包括:

在碱性催化剂存在的条件下,磺酰氯聚苯乙烯树脂与醇类接触进行反应,所得产物经第一干燥后,得到所述的催化剂。

4. 按照权利要求3所述的方法,其特征在于,所述催化剂的制备方法中,碱性催化剂选自碳酸钾或者氢氧化钾中的至少一种。

5. 按照权利要求4所述的方法,其特征在于,所述催化剂的制备方法中,碱性催化剂为碳酸钾。

6. 按照权利要求3所述的方法,其特征在于,所述催化剂的制备方法中,所述醇类为甲醇、乙醇中的至少一种。

7. 按照权利要求3所述的方法,其特征在于,所述催化剂的制备方法中,所述磺酰氯聚苯乙烯树脂粒径为100-200目,在苯环上键合的磺酰氯基团含量为1.5-2.0mmol/g树脂。

8. 按照权利要求3所述的方法,其特征在于,所述催化剂的制备方法中,反应体系中,原料包括磺酰氯聚苯乙烯树脂、水、醇类,其中磺酰氯聚苯乙烯树脂、碱性催化剂、水、醇类的质量比为1:1.2-1.8:3-5:4-7。

9. 按照权利要求3所述的方法,其特征在于,所述催化剂的制备方法中,所述反应条件如下:反应温度为30-50℃,应时间为10-14h。

10. 按照权利要求3所述的方法,其特征在于,所述催化剂的制备方法中,所述第一干燥采用真空干燥,条件如下:干燥温度为90-130℃,干燥时间为1-3h。

11. 按照权利要求3所述的催化剂,其特征在于,所述催化剂的制备方法中,所得的第一干燥物经水和甲醇混合液热处理,再经第二干燥,得到所述催化剂,其中水和甲醇混合液热处理的条件如下:第一干燥物、水、甲醇的质量比为1:3-5:4-10,处理温度为70-80℃,处理时间为4-5h。

12. 按照权利要求11所述的方法,其特征在于,所述第二干燥采用真空干燥,条件如下:

干燥温度为90-130℃,干燥时间为4-5h。

13.按照权利要求1所述的方法,其特征在于,亚磷酸三烷基酯包括亚磷酸三甲酯、三磷酸三乙酯中的至少一种,产物烷基磷酸二烷基酯包括甲基磷酸二甲酯、乙基磷酸二乙酯中的至少一种。

14.按照权利要求13所述的方法,其特征在于,所述反应采用间歇式操作,反应条件包括:反应温度为150-160℃,催化剂用量占原料质量的3%-5%,反应时间为8-12小时。

用于合成烷基磷酸二烷基酯的催化剂及其制备方法和应用

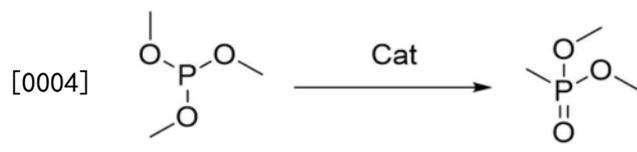
技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于合成烷基磷酸二烷基酯的催化剂及其制备方法,以及亚磷酸三烷基酯异构化反应合成烷基磷酸二烷基酯中的应用。

背景技术

[0002] 烷基磷酸二烷基酯是一种添加型有机磷系阻燃剂,具有含磷量高、阻燃性能优异、价格低廉和添加量少等优点,已在环氧树脂、聚氨酯泡沫塑料、不饱和聚酯树脂等高分子材料中作为阻燃添加剂被广泛使用,近年来也作为锂电池电解液阻燃添加剂受到广泛的研究。与传统的卤素系阻燃剂和无机阻燃剂相比,烷基磷酸二烷基酯在环保性、自熄性、塑性、耐低温性、抗紫外线性、抗静电性等方面均有优势,尤其适用于透明或者清淡优美色彩的制品和喷涂方面的应用,被认为是新一代的高效阻燃剂。

[0003] 目前,亚磷酸三烷基酯异构化反应生产烷基磷酸二烷基酯主要采用均相催化剂的工艺路线,反应路径如下所示:



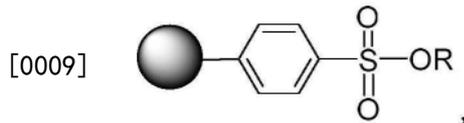
[0005] 在研究早期,用碘(CN103102369A)或者碘甲烷(CN101624402A)作为催化剂在常压反应,转化率较高,但碘或者碘甲烷具有一定毒性,沸点低,不稳定,不能回收利用,成本较高,因此大大限制了其工业应用。CN103073581A采用苯腈类化合物作为催化剂,在碱性条件下进行反应,但反应压力高于1.2MPa,产率较低。CN102702256A公开了一种采用环保型催化剂对甲基苯磺酸甲酯来催化亚磷酸三甲酯生产甲基磷酸二甲酯,但是使用该催化剂质量分数在7%-10%,反应温度在180-200℃,反应时间为9-13小时,存在反应条件苛刻、生产效率低等问题。

[0006] 目前,合成烷基磷酸二烷基酯采用的都是均相催化剂,产物与催化剂共混难以分离。因此,开发新型非均相催化剂可有效降低产物与催化剂分离难度,提升生产效率,降低生产成本。

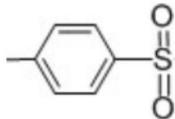
发明内容

[0007] 本发明所要解决的技术问题是现有技术中合成烷基磷酸二烷基酯产物和催化剂难以分离的问题,本发明提供了一种用于合成烷基磷酸二烷基酯的催化剂及其制备方法,以及在亚磷酸三烷基酯异构化反应合成烷基磷酸二烷基酯中的应用。该催化剂不但能解决现有均相催化剂带来的产物和催化剂难以分离的问题,而且还具有活性和选择性好的特点。

[0008] 本发明第一方面提供了一种用于合成烷基磷酸二烷基酯的催化剂,该催化剂结构通式如下:



[0010] 其中,  为聚苯乙烯树脂,R为烷基,优选选自甲基或乙基,进一步优选为甲基。

[0011] 上述技术方案中,所述催化剂中,  的含量为0.6-1.8mmol/g催化

剂,优选为1.2-1.8mmol/g催化剂。

[0012] 本发明第二方面提供了一种用于合成烷基膦酸二烷基酯的催化剂的制备方法,包括:

[0013] 在碱性催化剂存在的条件下,磺酰氯聚苯乙烯树脂与醇类接触进行反应,所得产物经第一干燥后,得到所述的催化剂。

[0014] 上述技术方案中,碱性催化剂选自碳酸钾或者氢氧化钾中的至少一种,优选为碳酸钾。

[0015] 上述技术方案中,所述醇类优选甲醇、乙醇中的至少一种,优选为甲醇。

[0016] 上述技术方案中,所述磺酰氯聚苯乙烯树脂粒径为100-200目,在苯环上键合的磺酰氯基团含量为1.5-2.0mmol/g树脂。所述磺酰氯聚苯乙烯树脂可以采用常规方法制备,比如先制备聚苯乙烯树脂,然后将磺酰氯基团键合在聚苯乙烯树脂上而制得。所述聚苯乙烯树脂是由苯乙烯单体聚合而成。

[0017] 上述技术方案中,反应体系中,原料包括磺酰氯聚苯乙烯树脂、水、醇类,其中磺酰氯聚苯乙烯树脂、碱性催化剂、水、醇类的质量比为1:1.2-1.8:3-5:4-7。所述反应条件如下:反应温度为30-50℃,反应时间为10-14h。所述的水优选为去离子水,甲醇优选为无水甲醇。

[0018] 上述技术方案中,所述第一干燥优选采用真空干燥,条件如下:干燥温度为90-130℃,干燥时间为1-3h。其中,真空度可以为-0.1MPa至-0.08MPa。

[0019] 上述技术方案中,优选地,所得的第一干燥物经水和甲醇混合液热处理,再经第二干燥,得到所述催化剂,其中水和甲醇混合液热处理的条件如下:第一干燥物、水、甲醇的质量比为1:3-5:4-10,处理温度为70-80℃,处理时间为4-5h。优选地,采用回流热处理。

[0020] 上述技术方案中,所述第二干燥优选采用真空干燥,条件如下:干燥温度为90-130℃,干燥时间为4-5h。其中,真空度可以为-0.1MPa至-0.08MPa。

[0021] 上述技术方案中,在第一干燥之前优选进行第一洗涤,在第二干燥之前优选进行第二洗涤。所述第一洗涤可以依次分别采用去离子水洗涤2-5次和甲醇洗涤2-5次,第二洗涤可以采用无水乙醇洗涤2-5次。

[0022] 上述技术方案中,所述催化剂的制备方法优选可以采用如下具体过程,包括:将碱性催化剂溶于水中,然后加入磺酰氯聚苯乙烯树脂,再加入无水醇类(比如无水甲醇和/或无水乙醇),在30-50℃的温度下,反应10-14h,反应完毕后经第一洗涤,第一过滤,经第一干燥,得到第一干燥物,然后用水和甲醇的混合液热处理第一干燥物,再经第二洗涤,第二过滤,第二干燥,得到所述催化剂。其中所述第一洗涤可以依次分别采用去离子水和甲醇洗

涤,第二洗涤可以采用无水乙醇洗涤。所述第一过滤和第二过滤可以采用常规的过滤方法进行,比如抽滤。

[0023] 本发明第三方面提供了一种合成烷基磷酸二烷基酯的方法,包括:以亚磷酸三烷基酯为原料,与上述催化剂接触进行反应,得到烷基磷酸二烷基酯。

[0024] 上述技术方案中,优选地,亚磷酸三烷基酯包括亚磷酸三甲酯、三磷酸三乙酯中的至少一种,产物烷基磷酸二烷基酯包括甲基磷酸二甲酯、乙基磷酸二乙酯中的至少一种。

[0025] 上述技术方案中,所述反应采用间歇式操作,反应条件包括:反应温度为130-180℃,优选为150-180℃,催化剂用量占原料质量的1%-5%,优选为3%-5%,反应时间为6-20小时,优选为8-12小时。

[0026] 上述技术方案中,反应产物经过简单过滤即可获得产物烷基磷酸二烷基酯,过滤后得到的催化剂可重复使用。

[0027] 与现有技术相比,本发明具有如下有益效果:

[0028] 1、本发明催化剂为新型非均相催化剂,解决了现有技术中均相催化剂带来的产物和催化剂难以分离的问题,而且采用本发明催化剂用于亚磷酸三烷基酯异构化反应合成烷基磷酸二烷基酯时具有活性和选择性好的特点。

[0029] 2、本发明催化剂的制备方法,是利用磺酰氯聚苯乙烯树脂上的磺酰氯活性基团,与甲醇进行反应,所得到的催化剂不但具有苯磺酸甲酯结构,而且还能够与聚苯乙烯树脂本体相配合,从而促进催化剂活性和选择性的提高。尤其是经过水和甲醇混合液的热处理后的催化剂,能够进一步提高催化剂的活性。

[0030] 3、采用本发明催化剂用于亚磷酸三烷基酯异构化反应合成烷基磷酸二烷基酯时,反应物的转化率高和产物的选择性好,并且催化剂的稳定性较好,将回收的催化剂三次催化循环后催化剂的活性和选择性均保持良好,并简化了工艺流程,提高了生产效率。

附图说明

[0031] 图1为实施例1所用磺酰氯聚苯乙烯树脂原料的红外光谱图(上曲线)及所得催化剂的红外光谱图(下曲线);

[0032] 图2为实施例1所得催化剂的热重分析图;

[0033] 图3为采用实施例1所得催化剂反应后产物气相色谱图;其中DMMP为甲基磷酸二甲酯;

[0034] 图4为采用实施例1所得催化剂反应后产物的气质联用色谱图;其中各物质说明如下:A表示一氯甲烷;B表示二甲基戊烯;C表示亚磷酸二甲酯;D表示甲基磷酸二甲酯;E表示磷酸三甲酯。

具体实施方式

[0035] 下面通过实施例对本发明给予进一步的说明,但不限制本发明的内容。

[0036] 本发明中,红外吸收光谱图所用仪器为Bruker的VERTEX70,波数范围:1000 cm^{-1} -4000 cm^{-1} 。

[0037] 本发明中,热重分析图所用仪器为耐驰的STA2500,测试条件为氮气氛围下,程序升温条件为以20℃每分钟升温速率从30℃升温到600℃。

[0038] 本发明中,产物气相色谱图所用仪器为山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司的SP6890,载气为氮气,FID检测器,程序升温条件为50℃开始,以20℃每分钟升温速率升到250℃,并保留3min。

[0039] 本发明中,气质联用色谱图所用仪器为Varian公司的450GC-320MS。

[0040] **【实施例1】**

[0041] 将1.5g的无水碳酸钾加入到4mL去离子水中溶解,然后加入7mL的无水甲醇和1g的磺酰氯聚苯乙烯树脂(其中,100-200目,磺酰氯基团含量约为1.8mmol/g树脂),在30℃下反应12h,然后分别利用去离子水、无水甲醇洗涤三次,在110℃真空干燥箱(真空度约为-0.1MPa)中干燥1h,取干燥好的改性树脂在4mL去离子水和7mL甲醇溶液中在75℃下,加热回流4h,然后利用无水乙醇洗涤三次,110℃真空干燥箱中干燥(真空度约为-0.1MPa)5h,得到新型的多相催化剂。该催化剂中,苯磺酸甲酯含量约为1.5mmol/g催化剂。

[0042] 取用该催化剂0.4g加入到装有8mL亚磷酸三甲酯的密封管中,在160℃油浴锅中反应14h。将产物与催化剂过滤分离,经气相色谱检测,原料摩尔转化率为100%,产物甲基膦酸二甲酯摩尔选择性96.43%。

[0043] 磺酰氯聚苯乙烯树脂原料的红外光谱(上曲线)以及实施例1所得催化剂的红外光谱图(下曲线)见图1,其中,在1090 cm^{-1} 处有红外吸收峰,此为C-O伸缩振动吸收峰。

[0044] 实施例1所得催化剂的热重分析图见图2,由图2可见,在180℃以下具有良好的热稳定性。

[0045] 反应后产物色谱图见图3。采用内标法进行定量分析,乙苯作为内标物,甲醇作为溶剂,单点法进行检测未反应完全的亚磷酸三甲酯,内标物和待测物1:1,内标曲线法检测甲基膦酸二甲酯。保留时间为1.44min为甲醇,3.16min为乙苯,3.49min为副产物亚磷酸二甲酯,4.16min为主产物甲基膦酸二甲酯,4.63min为副产物磷酸三甲酯。

[0046] 反应后产物气质联用色谱图见图4。由图4可见,采用本发明催化剂催化亚磷酸三甲酯能够高选择性地转化为目标产物甲基膦酸二甲酯。

[0047] **【实施例2】**

[0048] 将1.5g的无水碳酸钾加入到3mL去离子水中溶解,然后加入6mL的无水甲醇和1g的磺酰氯聚苯乙烯树脂(其中,100-200目,磺酰氯基团含量约为1.8mmol/g树脂),在30℃下反应12h,然后分别利用去离子水、无水甲醇洗涤三次,在110℃真空干燥箱(真空度约为-0.1MPa)中干燥1h,取干燥好的改性树脂在3mL去离子水和6mL甲醇溶液中在75℃下,加热回流4h,然后利用无水乙醇洗涤三次,110℃真空干燥箱中干燥(真空度约为-0.1MPa)5h,得到新型的多相催化剂。该催化剂中,苯磺酸甲酯含量约为1.5mmol/g催化剂。

[0049] 取用该催化剂0.3g加入到装有8mL亚磷酸三甲酯的密封管中,在160℃油浴锅中反应14h。将产物与催化剂过滤分离,经气相色谱检测,原料摩尔转化率为100%,产物甲基膦酸二甲酯摩尔选择性98.23%。

[0050] **【实施例3】**

[0051] 将1.5g的无水碳酸钾加入到3mL去离子水中溶解,然后加入6mL的无水甲醇和1g的磺酰氯聚苯乙烯树脂(其中,100-200目,磺酰氯基团含量约为1.8mmol/g树脂),在30℃下反应12h,然后分别利用去离子水、无水甲醇洗涤三次,在110℃真空干燥箱(真空度约为-0.1MPa)中干燥1h,取干燥好的改性树脂在3mL去离子水和6mL甲醇溶液中在75℃下,加热回

流4h,然后利用无水乙醇洗涤三次,110℃真空燥箱中干燥(真空度约为-0.1MPa)5h,得到新型的多相催化剂。该催化剂中,苯磺酸甲酯含量约为1.5mmol/g催化剂。

[0052] 取用该催化剂0.3g加入到装有8mL亚磷酸三甲酯的密封管中,在130℃油浴锅中反应14h。将产物与催化剂过滤分离,经气相色谱检测,原料摩尔转化率为90.39%,产物甲基膦酸二甲酯摩尔选择性95.98%。

[0053] 【实施例4】

[0054] 将1.5g的无水碳酸钾加入到3mL去离子水中溶解,然后加入7mL的无水甲醇和1g的磺酰氯聚苯乙烯树脂(其中,100-200目,磺酰氯基团含量约为1.8mmol/g树脂),在30℃下反应12h,然后分别利用去离子水、无水甲醇洗涤三次,在110℃真空干燥箱(真空度约为-0.1MPa)中干燥1h,取干燥好的改性树脂在3mL去离子水和6mL甲醇溶液中在75℃下,加热回流4h,然后利用无水乙醇洗涤三次,110℃真空燥箱中干燥(真空度约为-0.1MPa)5h,得到新型的多相催化剂。该催化剂中,苯磺酸甲酯含量约为1.5mmol/g催化剂。

[0055] 取用该催化剂0.3g加入到装有8mL亚磷酸三甲酯的密封管中,在130℃油浴锅中反应18h。将产物与催化剂过滤分离,经气相色谱检测,原料摩尔转化率为95.08%,产物甲基膦酸二甲酯摩尔选择性95.85%。

[0056] 【实施例5】

[0057] 将1.5g的无水碳酸钾加入到3mL去离子水中溶解,然后加入6mL的无水甲醇和1g的磺酰氯聚苯乙烯树脂(其中,100-200目,磺酰氯基团含量约为1.8mmol/g树脂),在30℃下反应12h,然后分别利用去离子水、无水甲醇洗涤三次,在110℃真空干燥箱(真空度约为-0.1MPa)中干燥1h,取干燥好的改性树脂在3mL去离子水和7mL甲醇溶液中在75℃下,加热回流4h,然后利用无水乙醇洗涤三次,110℃真空燥箱中干燥(真空度约为-0.1MPa)5h,得到新型的多相催化剂。该催化剂中,苯磺酸甲酯含量约为1.5mmol/g催化剂。

[0058] 取用该催化剂0.3g加入到装有8mL亚磷酸三甲酯的密封管中,在150℃油浴锅中反应12h。将产物与催化剂过滤分离,经气相色谱检测,原料摩尔转化率为99.74%,产物甲基膦酸二甲酯摩尔选择性97.86%。

[0059] 【实施例6】

[0060] 将1.2g的无水碳酸钾加入到3mL去离子水中溶解,然后加入6mL的无水甲醇和1g的磺酰氯聚苯乙烯树脂(其中,100-200目,磺酰氯基团含量约为1.8mmol/g树脂),在30℃下反应12h,然后分别利用去离子水、无水甲醇洗涤三次,在110℃真空干燥箱(真空度约为-0.1MPa)中干燥1h,取干燥好的改性树脂在3mL去离子水和6mL甲醇溶液中在75℃下,加热回流4h,然后利用无水乙醇洗涤三次,110℃真空燥箱中干燥(真空度约为-0.1MPa)5h,得到新型的多相催化剂。该催化剂中,苯磺酸甲酯含量约为1.5mmol/g催化剂。

[0061] 取用该催化剂0.24g加入到装有8mL亚磷酸三甲酯的密封管中,在150℃油浴锅中反应8h。将产物与催化剂过滤分离,经气相色谱检测,原料摩尔转化率为100%,产物甲基膦酸二甲酯摩尔选择性97.42%。

[0062] 【实施例7】

[0063] 将1.4g的无水碳酸钾加入到3mL去离子水中溶解,然后加入6mL的无水甲醇和1g的磺酰氯聚苯乙烯树脂(其中,100-200目,磺酰氯基团含量约为1.8mmol/g树脂),在30℃下反应12h,然后分别利用去离子水、无水甲醇洗涤三次,在110℃真空干燥箱(真空度约为-

0.1MPa)中干燥1h,取干燥好的改性树脂在3mL去离子水和6mL甲醇溶液中在75℃下,加热回流4h,然后利用无水乙醇洗涤三次,110℃真空燥箱中干燥(真空度约为-0.1MPa)5h,得到新型的多相催化剂。该催化剂中,苯磺酸甲酯含量约为1.5mmol/g催化剂。

[0064] 取用该催化剂0.16g加入到装有8mL亚磷酸三甲酯的密封管中,在160℃油浴锅中反应8h。将产物与催化剂过滤分离,经气相色谱检测,原料摩尔转化率为98.65%,产物甲基膦酸二甲酯摩尔选择性98.29%。

[0065] 【实施例8】

[0066] 将1.5g的无水碳酸钾加入到3mL去离子水中溶解,然后加入6mL的无水甲醇和1g的磺酰氯聚苯乙烯树脂(其中,100-200目,磺酰氯基团含量约为1.8mmol/g树脂),在30℃下反应12h,然后分别利用去离子水、无水甲醇洗涤三次,在110℃真空干燥箱(真空度约为-0.1MPa)中干燥1h,取干燥好的改性树脂在3mL去离子水和6mL甲醇溶液中在75℃下,加热回流4h,然后利用无水乙醇洗涤三次,110℃真空燥箱中干燥(真空度约为-0.1MPa)5h,得到新型的多相催化剂。该催化剂中,苯磺酸甲酯含量约为1.5mmol/g催化剂。

[0067] 取用该催化剂0.1g加入到装有10mL亚磷酸三甲酯的密封管中,在160℃油浴锅中反应8h。将产物与催化剂过滤分离,经气相色谱检测,原料摩尔转化率为95.45%,产物甲基膦酸二甲酯摩尔选择性94.80%。

[0068] 【实施例9】

[0069] 将1.5g的无水碳酸钾加入到3mL去离子水中溶解,然后加入6mL的无水甲醇和1g的磺酰氯聚苯乙烯树脂(其中,100-200目,磺酰氯基团含量约为1.8mmol/g树脂),在30℃下反应12h,然后分别利用去离子水、无水甲醇洗涤三次,在110℃真空干燥箱(真空度约为-0.1MPa)中干燥1h,取干燥好的改性树脂在3mL去离子水和6mL甲醇溶液中在75℃下,加热回流4h,然后利用无水乙醇洗涤三次,110℃真空燥箱中干燥(真空度约为-0.1MPa)5h,得到新型的多相催化剂。该催化剂中,苯磺酸甲酯含量约为1.5mmol/g催化剂。

[0070] 取用该催化剂0.3g加入到装有10mL亚磷酸三甲酯的密封管中,在160℃油浴锅中反应6h。将产物与催化剂过滤分离,经气相色谱检测,原料摩尔转化率为99.23%,产物甲基膦酸二甲酯摩尔选择性96.70%。

[0071] 【实施例10】

[0072] 将1.5g的无水碳酸钾加入到3mL去离子水中溶解,然后加入6mL的无水甲醇和1g的磺酰氯聚苯乙烯树脂(其中,100-200目,磺酰氯基团含量约为1.6mol/g树脂),在30℃下反应12h,然后分别利用去离子水、无水甲醇洗涤三次,在110℃真空干燥箱(真空度约为-0.1MPa)中干燥1h,取干燥好的改性树脂在3mL去离子水和6mL甲醇溶液中在75℃下,加热回流4h,然后利用无水乙醇洗涤三次,110℃真空燥箱中干燥(真空度约为-0.1MPa)5h,得到新型的多相催化剂。该催化剂中,苯磺酸甲酯含量约为1.4mmol/g催化剂。

[0073] 取用该催化剂0.3g加入到装有8mL亚磷酸三甲酯的密封管中,在160℃油浴锅中反应12h。将产物与催化剂过滤分离,经气相色谱检测,原料摩尔转化率为100%,产物甲基膦酸二甲酯摩尔选择性96.26%。

[0074] 【实施例11】

[0075] 取【实施例10】反应后催化剂过滤进行回收,然后利用无水乙醇洗涤三次,110℃真空燥箱中干燥(真空度约为-0.1MPa)5h,得到0.27g多相催化剂,进行第二次催化循环使用。

[0076] 取用该催化剂0.24g加入到装有6.4mL亚磷酸三甲酯的密封管中,在160℃油浴锅中反应12h。将产物与催化剂过滤分离,经气相色谱检测,原料摩尔转化率为100%,产物甲基膦酸二甲酯摩尔选择性95.84%。

[0077] 【实施例12】

[0078] 取【实施例11】反应后催化剂过滤进行回收,然后利用无水乙醇洗涤三次,110℃真空干燥箱中干燥(真空度约为-0.1MPa)5h,得到0.20g多相催化剂,进行第三次催化循环使用。

[0079] 取用该催化剂0.18g加入到装有4.8mL亚磷酸三甲酯的密封管中,在160℃油浴锅中反应12h。将产物与催化剂过滤分离,经气相色谱检测,原料摩尔转化率为100%,产物甲基膦酸二甲酯摩尔选择性96.22%。

[0080] 【比较例1】

[0081] 参照CN102702256A公开的方法,采用均相催化剂对甲基苯磺酸甲酯,具体过程如下:

[0082] 将三颈烧瓶和亚磷酸三甲酯在0℃下低温处理,然后在氮气氛围保护下向三颈烧瓶中加入亚磷酸三甲酯50g,催化剂为对甲基苯磺酸甲酯6g,二者质量之比为100:12。将三颈烧瓶放入油浴中,装好冷凝管,搅拌,整个反应都在氮气氛围下进行。在搅拌条件下,将温度升温至200℃,反应13h,反应收率为83.4%。

[0083] 【实施例13】

[0084] 将1.5g的氢氧化钾加入到9ml的无水甲醇中,然后加入1g的磺酰氯聚苯乙烯树脂(同实施例2),在30℃下反应12h,然后分别利用去离子水、无水甲醇洗涤三次,在110℃真空干燥箱(真空度约为-0.1MPa)1h,取干燥好的改性树脂在3mL去离子水和6mL甲醇溶液中在75℃下,加热回流4h,然后利用无水乙醇洗涤三次,110℃真空干燥箱中干燥(真空度约为-0.1MPa)5h,得到新型的多相催化剂。该催化剂中,苯磺酸甲酯含量为0.6mmol/g催化剂。

[0085] 取用该催化剂0.4g加入到装有8mL亚磷酸三甲酯的密封管中,在160℃油浴锅中反应14h。将产物与催化剂过滤分离,经气相色谱检测,原料摩尔转化率为82.89%,产物甲基膦酸二甲酯摩尔选择性90.53%。

[0086] 【实施例14】

[0087] 将1.5g的无水碳酸钾加入到3mL去离子水中溶解,然后加入6mL的无水乙醇和1g的磺酰氯聚苯乙烯树脂(同实施例2),在30℃下反应12h,然后分别利用去离子水、无水乙醇洗涤三次,在110℃真空干燥箱(真空度约为-0.1MPa)中干燥5h得到新型的多相催化剂。该催化剂中,苯磺酸乙酯含量为0.8mmol/g催化剂。

[0088] 取用该催化剂0.2g加入到装有5mL亚磷酸三甲酯的密封管中,在180℃油浴锅中反应14h。将产物与催化剂过滤分离,经气相色谱检测,原料摩尔转化率为67.14%,产物甲基膦酸二甲酯摩尔选择性92.35%。

[0089] 【实施例15】

[0090] 将1.5g的无水碳酸钾加入到3mL去离子水中溶解,然后加入6mL的无水甲醇和1g的磺酰氯聚苯乙烯树脂(同实施例2),在30℃下反应12h,然后分别利用去离子水、无水甲醇洗涤三次,在110℃真空干燥箱(真空度约为-0.1MPa)5h,得到新型的多相催化剂。

[0091] 取用该催化剂0.3g加入到装有8mL亚磷酸三甲酯的密封管中,在160℃油浴锅中反应14h。将产物与催化剂过滤分离,经气相色谱检测,原料摩尔转化率为96.04%,产物甲基

磷酸二甲酯摩尔选择性96.73%。

[0092] 以上详细描述了本发明的具体实施方式,但是,本发明并不限于此。在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合,这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容,均属于本发明的保护范围。

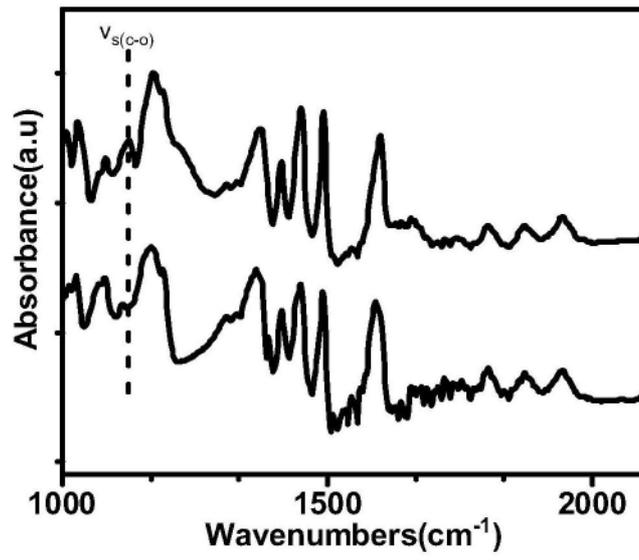


图1

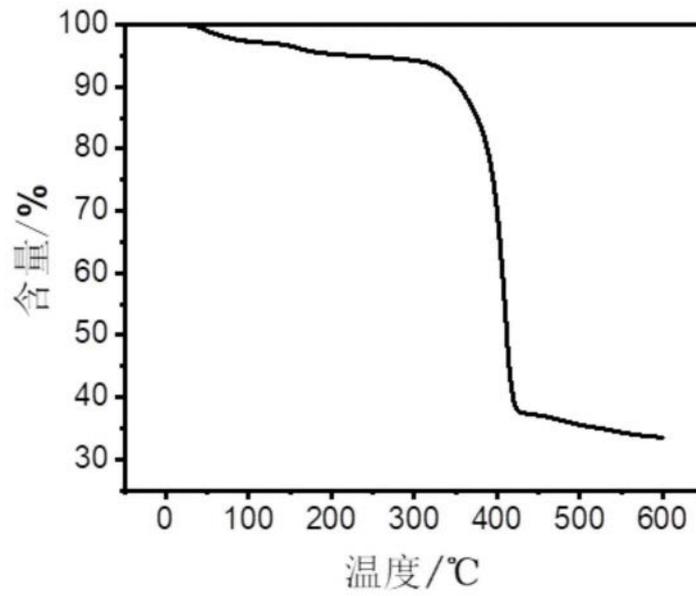


图2

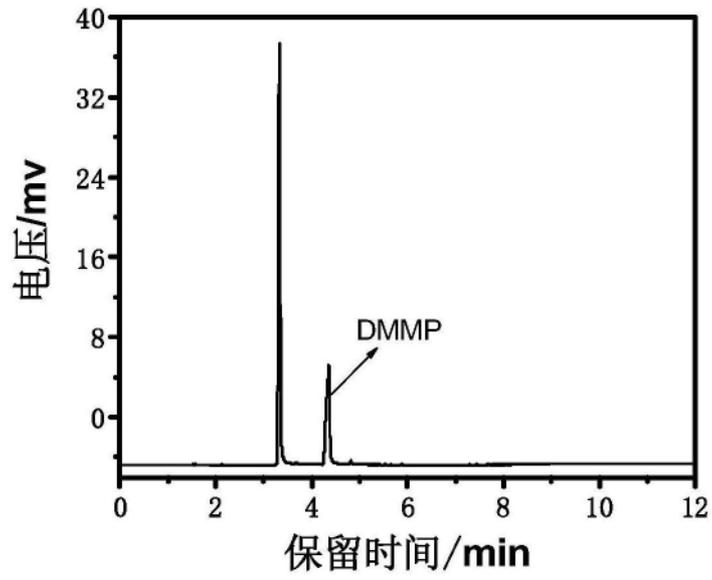


图3

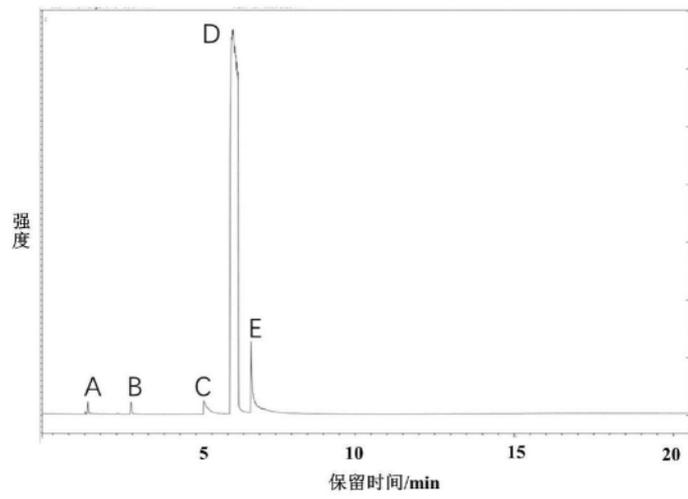


图4