



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108383711 A

(43)申请公布日 2018.08.10

(21)申请号 201810191846.6

(22)申请日 2018.03.08

(71)申请人 上海应用技术大学

地址 200235 上海市徐汇区漕宝路120-121号

(72)发明人 余焱 张梦齐

(74)专利代理机构 上海精晟知识产权代理有限公司 31253

代理人 杨军

(51) Int. Cl.

C07C 51/265(2006.01)

C07C 51/285(2006.01)

C07C 63/307(2006.01)

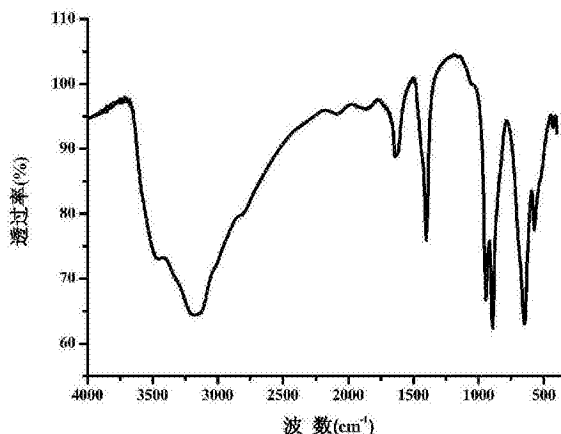
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

一种Anderson型杂多酸催化氧化制备偏苯三甲酸的方法

(57)摘要

本发明公开了一种Anderson型杂多酸催化氧化制备偏苯三甲酸的方法。该方法以偏三甲苯为原料,将偏三甲苯在催化剂,氧化剂和添加剂作用下,在溶剂中发生氧化反应,反应结束后再经后处理,得到偏苯三甲酸;其中:催化剂为Anderson结构杂多酸;添加剂为弱碱性物质;溶剂为脂肪酸;氧化反应温度为80-150℃,反应的表压为1.0-5.0MPa,反应时间为1-24h。本发明的催化剂具有极高的反应活性和专一选择性,并可回收循环利用;过氧化氢、空气或氧气作为氧化剂,能降低成本,减少三废的产生,环境友好;反应条件温和,操作简便,产物收率高,适用于工业化生产。



1. 一种Anderson型杂多酸催化氧化制备偏苯三甲酸的方法,其特征在于,以偏三甲苯为原料,将偏三甲苯在催化剂,氧化剂和添加剂作用下,在溶剂中发生氧化反应,反应结束后再经后处理,得到偏苯三甲酸;其中:所述催化剂的分子式选自 $(\text{NH}_4)^{n+}[\text{M}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{n-}$ 、 $\text{Na}^{n+}[\text{M}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{n-}$ 、 $(\text{NH}_4)^{n+}[\text{MMo}_6\text{O}_{24}]^{n-}$ 或 $\text{Na}^{n+}[\text{MMo}_6\text{O}_{24}]^{n-}$ 中任一种;M为V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Al、Zn或I;所述添加剂为弱碱性物质;所述溶剂为脂肪羧酸;氧化反应温度为80-150℃,反应的表压为1.0-5.0MPa,反应时间为1-24h。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,催化剂和偏三甲苯的摩尔比为1:1000~1:100。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,催化剂和偏三甲苯的摩尔比为1:120~1:100。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,氧化剂为空气、氧气或过氧化氢。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,氧化剂为过氧化氢时,采用30wt%双氧水,过氧化氢和偏三甲苯的摩尔比为3:1~6:1。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,添加剂为碳酸钠或者醋酸钠;添加剂和偏三甲苯的摩尔比为1:100~1:10。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,溶剂为乙酸;溶剂和偏三甲苯的摩尔比1:1~50:1mL/g。

8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,氧化反应温度为80-120℃,反应的表压为1.0~4.0MPa,反应时间为8~15h。

9. 根据权利要求1或8所述的方法,其特征在于,氧化反应温度为90-120℃,反应的表压为1.0~2.0MPa,反应时间为9~12h。

10. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,后处理的步骤如下:首先过滤去除体系中催化剂,然后加入乙酸乙酯和水进行萃取,得到有机相和水相;有机相用无水硫酸镁干燥,再过滤、浓缩,经重结晶或者柱层析方式纯化,得到偏苯三甲酸。

一种Anderson型杂多酸催化氧化制备偏苯三甲酸的方法

技术领域

[0001] 本发明属于催化化学技术领域,涉及多金属氧酸盐的催化,特别涉及一种Anderson型杂多酸催化氧化制备偏苯三甲酸的方法。

背景技术

[0002] 催化是多金属氧酸盐(也称多酸或多金属氧簇,简称POMs)应用中最有前途且最具实用价值的研究方向。多金属氧酸盐同时集酸碱催化剂、氧化还原催化剂、金属氧化物纳米催化剂等的优良特性于一身,被认为是一种应用广泛的绿色的多功能催化剂。早在20世纪初,人们就开始对多酸的催化性能进行了研究。

[0003] 偏苯三甲酸, (1,2,4-Benzenetricarboxylic acid), 白色结晶, 分子式 $C_9H_6O_6$, 分子量210.14, 熔点229-231 $^{\circ}C$, 易溶于乙醇和二甲基甲酰胺, 溶于丙酮, 略溶于水和乙酸乙酯, 几乎不溶于苯、氯仿和二硫化碳, 用于制备偏苯三甲酸酐、偏苯三甲酸酯, 用于树脂、增塑剂、染料、胶粘剂等方面。

[0004] 传统的偏苯三甲酸生产方法主要是用硫酸处理丙酮后蒸馏(发生羟醛缩合反应), 或者将丙炔在硫酸作用下三聚后处理, 都可以制得偏苯三甲酸; 近来, 偏苯三甲酸的主要合成方法还包括:

[0005] (1) 羟醛缩合法 (K. Burke, J. P. Perdew, Y. Wang, in: J. F. Dobson, G. Vignale, M. P. Das (Eds.), *Electronic Density Functional Theory; Recent Progress and New Directions*, Plenum, 1998.)。

[0006] (2) 邻苯二甲酸酐加热脱羧法: (Kumagai S, Grause G, Kameda T, et al. Improvement of the Benzene Yield During Pyrolysis of Terephthalic Acid Using a CaO Fixed-Bed Reactor[J]. *Industrial&Engineering Chemistry Research*, 2011, 50 (11). Kumagai S, Grause G, Kameda T, et al. Decomposition of Gaseous Terephthalic Acid in the Presence of CaO[J]. *Industrial&Engineering Chemistry Research*, 2011, 50 (4): 1831-1836. Masuda T, Miwa Y, Tamagawa A, et al. Degradation of waste poly(ethylene terephthalate) in a steam atmosphere to recover terephthalic acid and to minimize carbonaceous residue[J]. *Polymer Degradation&Stability*, 1997, 58 (3): 315-320.)。

[0007] 上述反应的不足之处在于, 需要200 $^{\circ}C$ 以上的高温, 长时间的加热, 因而产品的质量差, 产率不高。而且还会有多种异构体产生, 分离困难。

发明内容

[0008] 为了克服现有技术的不足, 本发明的目的在于提供一种反应条件温和的Anderson型杂多酸催化氧化制备偏苯三甲酸的方法。本发明使用的催化剂催化活性高, 具有选择专一性, 可回收利用; 本发明采用一锅法, 操作简便、绿色环保、成本低、三废少、收率高, 适合于工业化大生产; 制得的偏苯三甲酸产品中不含有引发剂, 品质高, 可广泛应用于医药、材

料等领域。

[0009] 本发明人通过研究发现,以偏三甲苯为原料,在无卤催化剂Anderson型杂多酸的存在下,经过空气、氧气或者过氧化氢氧化,能够生成高品质的偏苯三甲酸,化学反应式如下:



[0011] 本发明的技术方案具体介绍如下。

[0012] 一种Anderson型杂多酸催化氧化制备偏苯三甲酸的方法,其以偏三甲苯为原料,将偏三甲苯在催化剂,氧化剂和添加剂作用下,在溶剂中发生氧化反应,反应结束后再经后处理,得到偏苯三甲酸;其中:所述催化剂的分子式选自 $(\text{NH}_4)^{n+}[\text{M}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{n-}$ 、 $\text{Na}^{n+}[\text{M}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{n-}$ 、 $(\text{NH}_4)^{n+}[\text{MMo}_6\text{O}_{24}]^{n-}$ 或 $\text{Na}^{n+}[\text{MMo}_6\text{O}_{24}]^{n-}$ 中任一种;M为V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Al、Zn或I;所述添加剂为弱碱性物质;所述溶剂为脂肪酸;氧化反应温度为80-150℃,反应的表压为1.0-5.0MPa,反应时间为1-24h。

[0013] 本发明中,催化剂和偏三甲苯的摩尔比为1:1000~1:100。

[0014] 本发明中,催化剂和偏三甲苯的摩尔比为1:120~1:100。

[0015] 本发明中,氧化剂为空气、氧气或过氧化氢。

[0016] 本发明中,氧化剂为过氧化氢时,采用30wt%双氧水,过氧化氢和偏三甲苯的摩尔比为3:1~6:1。

[0017] 本发明中,添加剂为碳酸钠或者醋酸钠;添加剂和偏三甲苯的摩尔比为1:100~1:10。

[0018] 本发明中,溶剂为乙酸;溶剂和偏三甲苯的摩尔比1:1~50:1mL/g。

[0019] 本发明中,氧化反应温度为80-120℃,反应的表压为1.0~4.0MPa,反应时间为8~15h。当表压为0时即为常压。

[0020] 本发明中,氧化反应温度为90-120℃,反应的表压为1.0~2.0MPa,反应时间为9~12h。

[0021] 本发明中,后处理的步骤如下:首先过滤去除体系中催化剂,然后加入乙酸乙酯和水进行萃取,得到有机相和水相;有机相用无水硫酸镁干燥,再过滤、浓缩,经重结晶或者柱层析方式纯化,得到偏苯三甲酸。若萃取过程中出现乳浊液,可加入适量的氯化钠进行破乳,然后再振荡,分液。优选的,除去的催化剂,经水洗,乙酸乙酯冲洗后,可回收重复利用;优选的,萃取次数可以为1-5次,优选水洗次数为2-4次,更优选3次。每次萃取时水与乙酸乙酯的体积比为1:10~10:1,优选1:1~5:1,更优选1:1。

[0022] 本发明选择过渡金属盐作为氧化反应的催化剂,可以避免使用引发剂,尤其是不使用卤素引发剂,使得最终产品偏苯三甲酸中不含有微量引发剂,满足医药、材料等领域的安全要求。

[0023] 和现有技术相比,本发明的有益效果主要体现在以下几个方面:

[0024] (1)、氧化反应阶段,选择Anderson型杂多酸催化剂,避免了引发剂的使用,尤其是避免了卤素类引发剂的使用,为同时生产高品质的偏苯三甲酸提供了一种好的方法,所制

得的产品可用于医药、材料等领域；

[0025] (2)、氧化反应使用过氧化氢作为氧化剂时，产物只有水，没有其他污染物，具有经济、环保、绿色高效的特点；

[0026] (3)、提供了一种方便回收催化剂的方法，且回收的催化剂一次后，催化生成偏苯三甲酸产率在80% (如实施例3)，催化剂催化性能未见衰退；

[0027] (4)、本发明能极大的降低成本，减少三废的产生，减轻环保压力；

[0028] (5)、本发明反应条件温和，操作简便、产物收率高，适合于工业化生产。

附图说明

[0029] 图1是实施例1、2、3、4、5中 $[\text{NH}_4]_3[\text{FeMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $[\text{NH}_4]_3[\text{CrMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $[\text{NH}_4]_4[\text{CuMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 多金属氧酸盐的结构图示。

[0030] 图2是实施例1、2中 $[\text{NH}_4]_3[\text{FeMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 多金属氧酸盐的红外谱图。

[0031] 图3是实施例3中 $[\text{NH}_4]_3[\text{CrMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 多金属氧酸盐的红外谱图。

[0032] 图4是实施例3中 $[\text{NH}_4]_3[\text{CrMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 多金属氧酸盐回收一次后的红外谱图。

[0033] 图5是实施例4、5中 $[\text{NH}_4]_4[\text{CuMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 多金属氧酸盐催化剂的红外谱图。

具体实施方式

[0034] 以下通过具体实施方式进一步解释或说明本发明内容，但实施例不应被理解为对本发明保护范围的限制。

[0035] 实施例1

[0036] 将1.2020g (0.01mol) 偏三甲苯、0.1201g (0.0001mol) 的 $[\text{NH}_4]_3[\text{FeMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 多金属氧酸盐、0.0106g (0.0001mol) 的碳酸钠，以及5mL的溶剂乙酸投入到干燥反应试管中，升温到100℃后，在空气中进行反应，在压力(表压)为1.0MPa下保温反应12h后，停止反应。用乙酸乙酯将反应体系萃取3次，所得到的产品减压除去溶剂，柱层析分离得到偏苯三甲酸，将所得产品做LC-MS得到产品1.9963g，收率为95%。图1是实施例1中 $[\text{NH}_4]_3[\text{FeMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 多金属氧酸盐的结构图示。图2是实施例1中 $[\text{NH}_4]_3[\text{FeMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 多金属氧酸盐的红外谱图

[0037] 实施例2

[0038] 将1.2020g (0.01mol) 偏三甲苯、0.1201g (0.0001mol) 的 $[\text{NH}_4]_3[\text{FeMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 多金属氧酸盐、0.0106g (0.0001mol) 的碳酸钠，以及6mL的溶剂乙酸投入到内衬聚四氟乙烯的水热反应釜中，注意，使用前先检查设备是否有损坏，向水热反应釜容器中加入溶剂和原料，搅拌溶解后，向容器中吹入氮气一段时间，使体系处于惰性气氛中，使用中水热反应釜盖子拧紧再加入催化剂将其置于烘箱中，升温到100℃后，连接氧气罐，使压力(表压)为1.0MPa左右，保温反应12h后，停止反应。待釜体自然冷却至室温开启釜盖，用乙酸乙酯将反应体系萃取3次，所得到的产品减压除去溶剂，柱层析分离得到偏苯三甲酸，将所得产品做LC-MS得到产品2.0383g，收率为97%。图1是实施例2中 $[\text{NH}_4]_3[\text{FeMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 多金属氧酸盐的结构图示。图2是实施例2中 $[\text{NH}_4]_3[\text{FeMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 多金属氧酸盐的红外

谱图。

[0039] 实施例3

[0040] 将1.2020g (0.01mol) 的偏三甲苯、0.1198g (0.0001mol) 的 $[\text{NH}_4]_3[\text{CrMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 多金属氧酸盐催化剂、0.0106g (0.0001mol) 的碳酸钠, 0.03mol 的30% 的过氧化氢以及5mL 的溶剂乙酸投入到干燥并且干净的耐压管中, 升温到100℃后, 在压力(表压) 为1.0MPa 下保温反应12h后, 停止反应, 用乙酸乙酯将反应体系萃取3次, 所得到的产品减压除去溶剂, 柱层析分离得到偏苯三甲酸, 将所得产品做LC-MS 得到产品1.8492g, 收率为88%。反应体系用乙酸乙酯和去离子水萃取, 萃取3次取水相, 80℃加热水相一段时间后, 趁热过滤, 冷却结晶, 干燥, 投入以上反应, 反应所得偏苯三甲酸1.6811g, 收率为80%。图1是实施例3中 $[\text{NH}_4]_3[\text{CrMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 多金属氧酸盐的结构图示。图3是实施例3中 $[\text{NH}_4]_3[\text{CrMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 多金属氧酸盐的红外谱图。图4是实施例3中 $[\text{NH}_4]_3[\text{CrMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 多金属氧酸盐回收一次后的红外谱图。

[0041] 实施例4

[0042] 将1.2020g (0.01mol) 的偏三甲苯、0.1191g (0.0001mol) $[\text{NH}_4]_4[\text{CuMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 多金属氧酸盐催化剂、0.0058g (0.0001mol) 的碳酸钠添加剂, 以及8mL 的溶剂乙酸投入到干燥反应试管中, 升温到100℃后, 在空气中反应, 在压力(表压) 为1.0MPa 下保温反应12h后, 停止反应, 用乙酸乙酯将反应体系萃取3次, 所得到的产品减压除去溶剂, 柱层析分离得到偏苯三甲酸, 得到产品1.1130g, 收率为67%。图1是本发明实施例4中 $[\text{NH}_4]_4[\text{CuMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 多金属氧酸盐催化剂的结构图。图5是本发明实施例4中 $[\text{NH}_4]_4[\text{CuMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 多金属氧酸盐催化剂的红外谱图。

[0043] 实施例5

[0044] 将1.2020g (0.01mol) 的偏三甲苯、0.1191g (0.0001mol) 的 $[\text{NH}_4]_4[\text{CuMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 多金属氧酸盐 $[\text{NH}_4]_4[\text{CuMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、0.0058g (0.0001mol) 的碳酸钠添加剂, 以及3mL 的溶剂乙酸投入到内衬聚四氟乙烯的水热反应釜中, 注意, 使用前先检查设备是否有损坏, 向水热反应釜容器中加入溶剂和原料, 搅拌溶解后, 向容器中吹入氮气一段时间, 使体系处于惰性气氛中, 使用中水热反应釜盖子拧紧再加入催化剂将其置于烘箱中, 升温到100℃后, 连接氧气罐, 使压力(表压) 为1.0MPa 左右, 保温反应12h后, 停止反应。待釜体自然冷却至室温开启釜盖, 用乙酸乙酯将反应体系萃取3次, 所得到的产品减压除去溶剂, 柱层析分离得到偏苯三甲酸, 得到产品1.5948g, 收率为96%。图1是本发明实施例5中 $[\text{NH}_4]_4[\text{CuMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 多金属氧酸盐催化剂的结构图。图4是本发明实施例5中 $[\text{NH}_4]_4[\text{CuMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 多金属氧酸盐催化剂的红外谱图。

[0045] 类似实施例还有以下这些, 在这里简单以表1形式呈现:

[0046] 表1

[0047]

催化剂	原料/催化剂/添加剂摩尔比	溶剂	氧化剂	添加剂	表压 (MPa)	反应温度 (°C)	反应时间 (h)	产率 (%)
$[\text{NH}_4]_3[\text{CoMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	100/1/1	CH_3COOH	O_2	Na_2CO_3	1.0	100	12	81%
$[\text{NH}_4]_4[\text{ZnMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	100/1/3	CH_3COOH	O_2	CH_3COONa	1.0	90	12	89%
$[\text{NH}_4]_3[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	100/1/5	CH_3COOH	O_2	CH_3COONa	1.0	90	9	94%

[0048] 以上所述,仅是本发明的较佳实施例而已,并非是对本发明作其它形式的限制,任何熟悉本专业的技术人员可能利用上述揭示的技术内容加以变更或改型为等同变化的等效实施例。但是凡是未脱离本发明技术方案内容,依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与改型,仍属于本发明技术方案的保护范围,本申请所用的各个参考文献,在此全文引入作为参考。

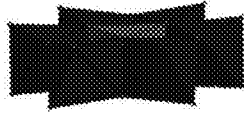


图1

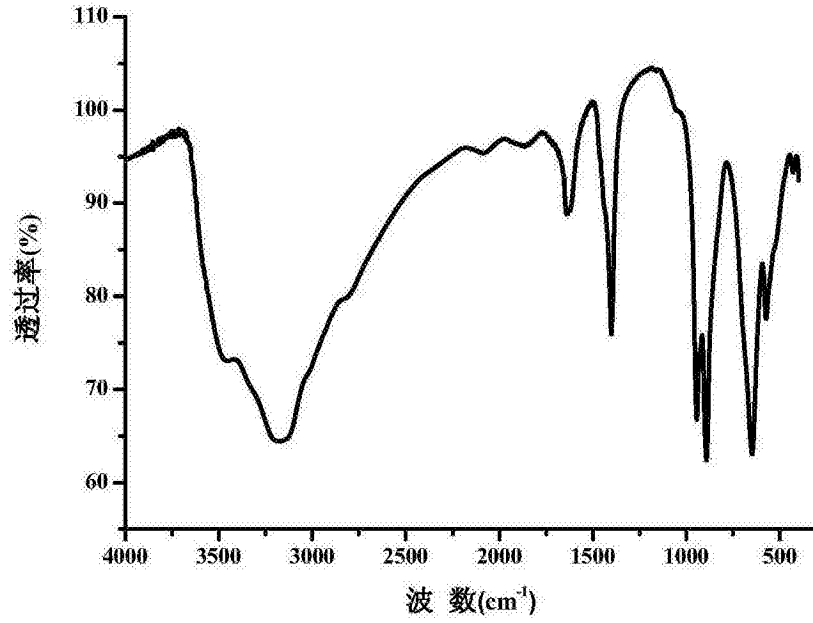


图2

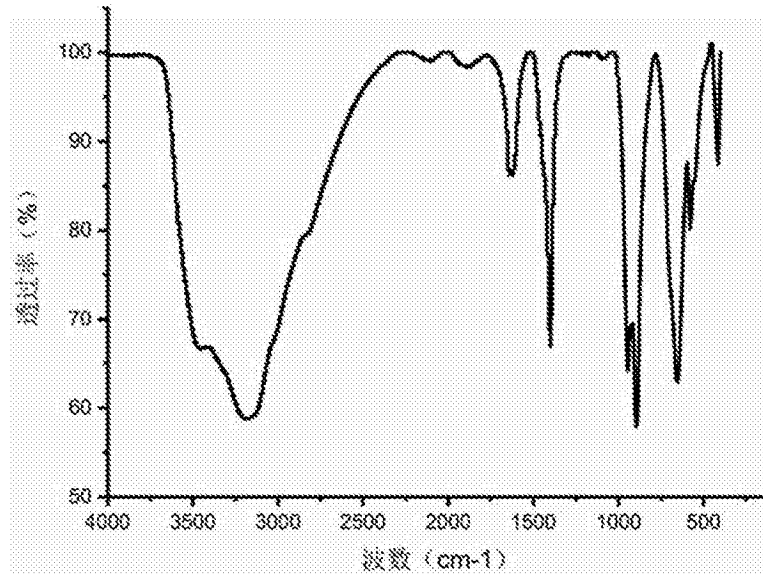


图3

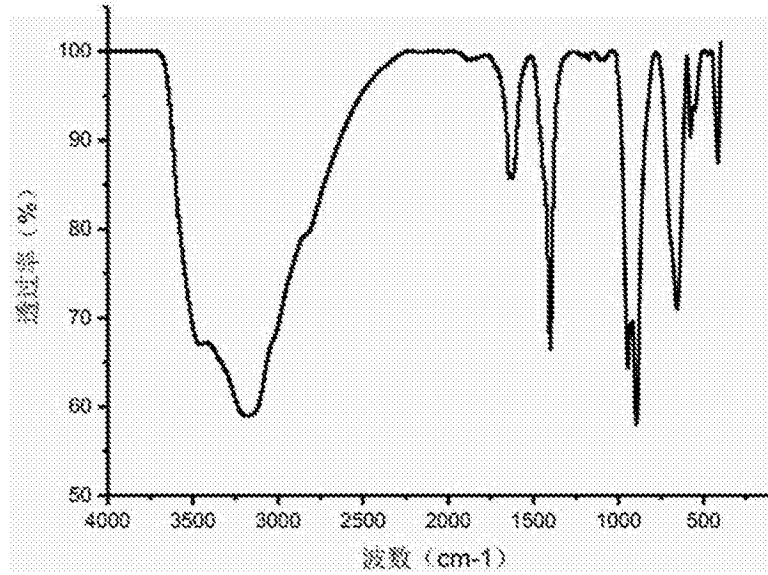


图4

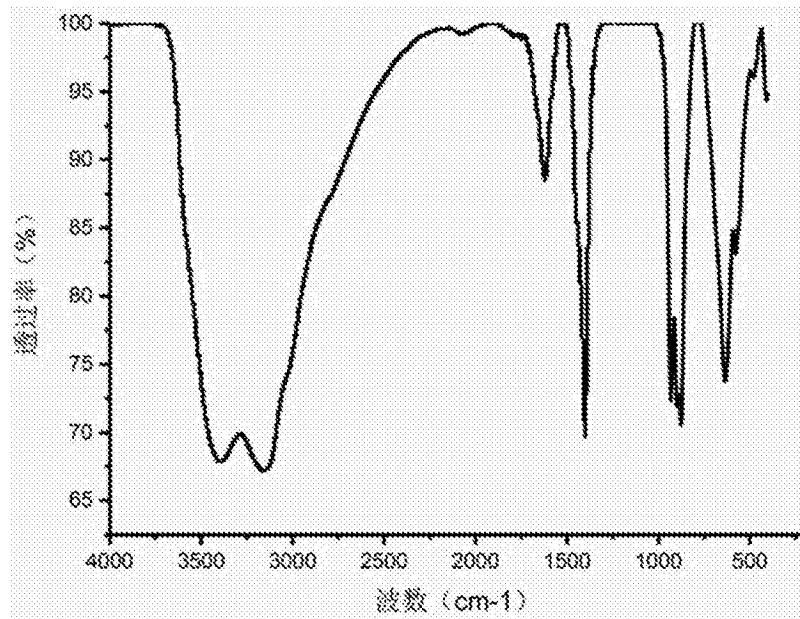


图5