

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101186566 B

(45) 授权公告日 2011.05.04

(21) 申请号 200710157090.5

B01J 31/08(2006.01)

(22) 申请日 2007.11.23

审查员 李勇

(73) 专利权人 浙江工业大学

地址 310014 浙江省杭州市下城区朝晖六区

(72) 发明人 裴文 杨毅鑫 董志刚 沈忱

吴香梅

(74) 专利代理机构 杭州天正专利事务所有限公

司 33201

代理人 王兵 黄美娟

(51) Int. Cl.

C07C 45/61(2006.01)

C07C 49/14(2006.01)

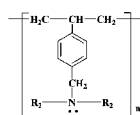
C07C 45/72(2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

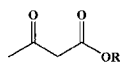
D301 型弱碱性阴离子交换树脂为催化剂制备
乙酰丙酮的方法

(57) 摘要

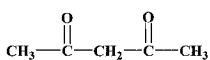


(I)

本发明



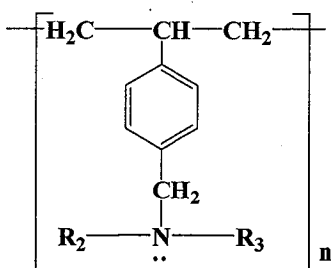
(II)



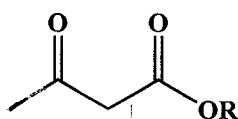
(III)

公开了一种如式 (III) 所示的乙酰丙酮的合成方法,即在如式 (I) 所示的 D301 型弱碱性离子交换树脂催化剂作用下,式 (II) 所示的乙酰乙酸酯与乙酸酐在 100 ~ 180℃ 反应 8 ~ 20 小时,反应液经后处理得所述的乙酰丙酮。本发明将 D301 型弱碱性离子交换树脂催化剂应用到乙酰丙酮的合成中,使得乙酰丙酮的制备相对于以往的工艺变得简单、易操作、减少了三废的排放,对环境污染小,是一条绿色清洁的合成路线,适合于一定规模的工业化生产。

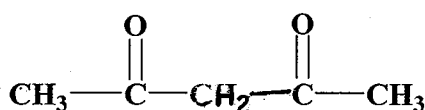
1. 一种如式 (III) 所示的乙酰丙酮的合成方法,其特征在于所述的方法为:在式 (I) 所示的 D301 型弱碱性离子交换树脂催化作用下,式 (II) 所示的乙酰乙酸酯与乙酸酐在 $100 \sim 180^{\circ}\text{C}$ 反应 $8 \sim 20$ 小时,反应液经后处理得所述的乙酰丙酮;



(I)



(II)



(III)

其中,式 (II) 所示化合物为下列之一:乙酰乙酸乙酯、乙酰乙酸丁酯、乙酰乙酸苯酯、乙酰乙酸苄酯;式 (I) 中, R_2 、 R_3 各自独立为甲基或氢原子, n 表示聚合度,即分子中基本结构重复的次数。

2. 如权利要求 1 所述的乙酰丙酮的合成方法,其特征在于所述的 D301 型弱碱性离子交换树脂的用量为乙酰乙酸酯与乙酸酐的总质量的 $10 \sim 30\%$,所述的乙酰乙酸酯与乙酸酐的物质的量比为 $1 : 1 \sim 3$ 。

3. 如权利要求 1 所述的乙酰丙酮的合成方法,其特征在于所述的反应温度为 $150^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$,反应时间为 $15 \sim 20$ 小时。

4. 如权利要求 2 所述的乙酰丙酮的合成方法,其特征在于所述的 D301 型弱碱性离子交换树脂的用量为乙酰乙酸酯与乙酸酐的总质量的 $10 \sim 20\%$,所述的乙酰乙酸酯与乙酸酐的物质的量比为 $1 : 1 \sim 1.2$ 。

5. 如权利要求 1 ~ 4 之一所述的乙酰丙酮的合成方法,其特征在于所述的后处理为:反应液除去生成的乙酸酯后进行蒸馏,收集 $132 \sim 136^{\circ}\text{C}$ 的馏分得到所述的乙酰丙酮。

6. 如权利要求 1 所述的乙酰丙酮的合成方法,其特征在于所述的合成方法按照如下步骤进行:在反应器内,按照乙酰乙酸酯:乙酸酐的物质的量比为 $1 : 1$ 加入乙酰乙酸酯和乙酸酐, D301 型弱碱性离子交换树脂催化剂的加入量为乙酰乙酸酯和乙酸酐总质量的 $10 \sim 20\%$,升温至 150°C ,保温 15 小时,除去乙酸酯后,升温进行蒸馏,收集 $132 \sim 136^{\circ}\text{C}$ 间的馏分得无色透明液体,即为所述的乙酰丙酮。

D301 型弱碱性阴离子交换树脂为催化剂制备乙酰丙酮的方法

(一) 技术领域

[0001] 本发明涉及一种乙酰丙酮的制备方法,尤其是一种以 D301 型弱碱性阴离子交换树脂为催化剂制备乙酰丙酮的方法。

(二) 背景技术

[0002] 发展高选择性、高效的催化剂,简化反应步骤,减少污染排放,开发新的洁净生产技术,实现高效的化学反应,实现“零排放”,在绿色化学领域有着重要的应用价值。

[0003] 乙酰丙酮是一种医药化工领域中应用范围较大的有机合成中间体。在医药工业,它主要用于合成磺胺二甲嘧啶,抗病毒剂 WIN51711 的中间体 3,5-二甲基异噻唑,治疗糖尿病药物 AD-58 的中间体 3,5-二甲基吡唑等。在兽药和饲料添加剂行业,用于合成抗菌药物痢菌净,抗鸡球虫药物尼卡巴嗪的原料 4,6-二甲基-2-嘧啶醇等。在催化剂和助催化剂方面,用于环锌四烯,氢醌、醌氢醌羰基化反应,不饱和酮等低分子化合物的合成,氧化促进剂,石油裂解、催化加氢和异构化的催化剂,以及低级烯烃的聚合、1,3-二烯烃的共聚等高分子化合物的合成。在其它领域,乙酰丙酮盐除作催化剂外,还可以作树脂交联剂,树脂硬化促进剂,橡胶添加剂,超传导薄膜、热线反射玻璃膜和透明导电膜的形成剂;它还可用作汽油、润滑油的添加剂,油漆、涂料和印花油墨的干燥剂,胶粘剂的添加剂,醋酸纤维溶剂,镀金属的原料等;乙酰丙酮又可用作绝大多数金属离子的分析试剂,稀有贵金属的萃取剂,以及无机材料的处理剂。

[0004] 目前乙酰丙酮的合成综合起来有下列 6 种合成工艺路线。1. 乙酸乙酯-丙酮法; 2. 丙酮和乙酸酐(乙酰氯)缩合法; 3. 乙酰乙酸酯-乙烯酮法; 4. 乙烯酮-丙酮缩合转化法; 5. 甲基乙炔-丙二烯馏份的乙酰基化法; 6. 乙酰乙酸乙酯-醋酐(乙酰氯)法。对于方法 6 我们利用复合金属氧化物和由磁性水滑石制得的磁性固体碱作为催化剂,提高了反应活性,取得了很好的结果。专利 CN200610016259.0 也公开了一种以乙酰乙酸乙酯和乙酸酐为主要原料,以微米级和 / 或纳米级高活性氧化镁为催化剂催化合成乙酰丙酮的方法。但是,这些方法仍然存在着催化剂的回收利用和环境污染等问题。

[0005] 随着离子交换树脂技术的迅速发展和在化工行业的应用,采用新型高效的离子交换树脂作为催化剂,在催化反应的研究中受到了人们的关注,利用离子交换树脂作为催化剂,在反应体系中由于树脂的溶胀,具有均相催化反应的特点,即反应条件温和,副反应少,选择性好,有时可高达定量转化的程度,反应历程及活性中心比较易于阐明;同时又具有多相催化反应的特点,弥补了均相催化的不足。利用离子交换树脂作为催化剂可以把多相催化均相化,以保持原有的优点和弥补自身的不足,提高催化效率,是均相催化和多相催化在生产应用过程中的一个有发展前景的研究方向,是一种绿色化学合成技术,对开发乙酰丙酮的新合成工艺,扩大产品生产规模,减少三废的排放有着重要的意义。

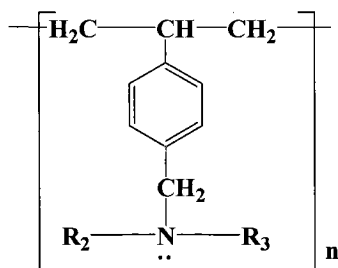
(三) 发明内容

[0006] 本发明要解决的技术问题是提供一种绿色合成乙酰丙酮的新工艺,即选择 D301 型离子交换树脂作为催化剂,将此催化剂应用到乙酰丙酮的合成中,减少了三废的排放,简化了工艺,使该合成方法易于工业化。

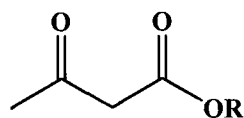
[0007] 本发明采用的技术方案如下:

[0008] 一种如式 (III) 所示的乙酰丙酮的制备方法,是在如式 (I) 所示的 D301 型弱碱性离子交换树脂催化剂作用下,如式 (II) 所示的乙酰乙酸酯与乙酸酐在 100 ~ 180℃ 反应 8 ~ 20 小时,反应液经后处理即为所述的乙酰丙酮。

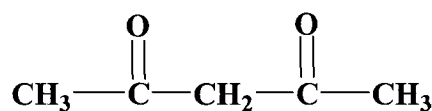
[0009]



(I)



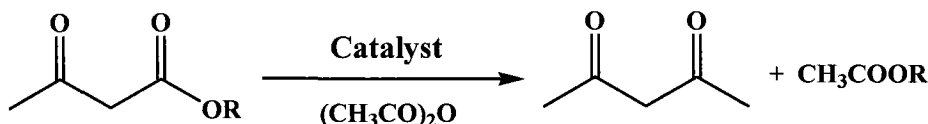
(II)



(III)

[0010] 上述反应的反应式为:

[0011]



[0012] 其中,式 (II) 中 R 为 C1 ~ C8 的烷基、芳基或取代芳基,所述的取代芳基为含有吸电子或推电子取代基的芳基。进一步,所述的 R 优选乙基、丁基、苯基或苄基,即原料乙酰乙酸酯优选乙酰乙酸乙酯、乙酰乙酸丁酯、乙酰乙酸苯酯或乙酰乙酸苄酯。

[0013] 式 (I) 中, R₂、R₃ 各自独立为甲基或氢原子。n 表示聚合度,即分子中基本结构重复的次数。若为同一化学组成而聚合度不等的同系物的混合物,则 n 为该混合物的平均聚合度,即聚合度的平均值。本发明所述树脂为市售产品,推荐型号为:Styrene-DVB (D301R, D301 T, D301 G, D392, D380) 的弱碱性离子交换树脂。

[0014] 在上述乙酰丙酮的合成反应中,推荐所述的乙酰乙酸酯与乙酸酐的物质的量比为 1 : 1 ~ 3,优选 1 : 1 ~ 1.2,最优选 1 : 1。

[0015] 推荐所述的 D301 型弱碱性离子交换树脂催化剂的用量为乙酰乙酸酯与乙酸酐总质量的 10 ~ 30%,优选 10 ~ 20%。

[0016] 反应温度优选在 150℃ ~ 180℃ 进行;反应时间优选 15 ~ 20 小时。

[0017] 所述的后处理可采用如下步骤:反应液除去生成的乙酸酯后进行蒸馏,收集 132 ~ 136℃ 的馏分得无色透明液体产物,即为所述的乙酰丙酮。具体地,可通过先蒸馏除

去生成的乙酸酯,再升温进行产品蒸馏,收集 132 ~ 136℃的馏分得到最终产物。

[0018] 具体的,推荐本发明所述的乙酰丙酮的合成按照以下步骤进行:在反应器内,按照乙酰乙酸酯:乙酸酐物质的量比为 1 : 1,加入乙酰乙酸酯和乙酸酐,加入乙酰乙酸酯和乙酸酐总质量 20%的 D301 型弱碱性离子交换树脂催化剂,在 150℃,保温 15 小时,除去乙酸酯后,升温进行蒸馏,收集 132 ~ 136℃间的馏分得无色透明液体,即为所述的乙酰丙酮。

[0019] 此反应中,所述的 D301 型弱碱性离子交换树脂催化剂回收再生后可以循环使用。

[0020] 本发明与现有技术相比,其优势体现在:将 D301 型弱碱性离子交换树脂催化剂应用到乙酰丙酮的合成中后,实现了多相催化均相化,使得乙酰丙酮的制备相对于以往的工艺变得简单、易操作,减少了三废的排放,对环境污染小,是一条绿色清洁的生产工艺,适合于一定规模的工业化生产。

(四) 具体实施方式:

[0021] 以下以具体实施例来说明本发明的技术方案,但本发明的保护范围不限于此:

[0022] 实施例 1

[0023] 在 500 毫升反应器内,加入乙酰乙酸乙酯 130 克 (1 摩尔),乙酸酐 102g(1 摩尔),Styrene-DVB(D301R) 树脂 23 克,搅拌,加热至 100℃,保温 20 小时,蒸出反应过程中生成的乙酸乙酯,再升温进行产品蒸馏,收集沸程 132 ~ 136℃的馏分,得无色透明液体即乙酰丙酮 45 克,收率 45%。

[0024] 实施例 2

[0025] 在 500 毫升反应器内,加入乙酰乙酸乙酯 130 克 (1 摩尔),乙酸酐 204g(2 摩尔),Styrene-DVB(D301R) 树脂 33 克,搅拌,加热至 150℃,保温 20 小时,蒸出反应过程中生成的乙酸乙酯,再升温进行产品蒸馏,收集沸程 132 ~ 136℃的馏分,得无色透明液体即乙酰丙酮 68 克,收率 68%。

[0026] 实施例 3

[0027] 在 500 毫升反应器内,加入乙酰乙酸乙酯 130 克 (1 摩尔),乙酸酐 102g(1 摩尔),Styrene-DVB(D301T) 树脂 69 克,搅拌,加热至 150℃,保温 15 小时,蒸出反应过程中生成的乙酸乙酯,再升温进行产品蒸馏,收集沸程 132 ~ 136℃的馏分,得无色透明液体即乙酰丙酮 80 克,收率 80%。

[0028] 实施例 4

[0029] 在 500 毫升反应器内,加入乙酰乙酸乙酯 130 克 (1 摩尔),乙酸酐 102g(1 摩尔),Styrene-DVB(D301G) 树脂 46 克,搅拌,加热至 180℃,保温 8 小时,蒸出反应过程中生成的乙酸乙酯,再升温进行产品蒸馏,收集沸程 132 ~ 136℃的馏分,得无色透明液体即乙酰丙酮 60 克,收率 60%。

[0030] 实施例 5

[0031] 在 500 毫升反应器内,加入乙酰乙酸乙酯 130 克 (1 摩尔),乙酸酐 102g(1 摩尔),Styrene-DVB(D392) 树脂 23 克,搅拌,加热至 150℃,保温 15 小时,蒸出反应过程中生成的乙酸乙酯,再升温进行产品蒸馏,收集沸程 132 ~ 136℃的馏分,得无色透明液体即乙酰丙酮 36 克,收率 36%。

[0032] 实施例 6

[0033] 在 500 毫升反应器内,加入乙酰乙酸乙酯 130 克(1 摩尔),乙酸酐 306g(3 摩尔), Styrene-DVB(D380) 树脂 90 克,搅拌,加热至 150℃,保温 15 小时,蒸出反应过程中生成的乙酸乙酯,再升温进行产品蒸馏,收集沸程 132 ~ 136℃的馏分,得无色透明液体即乙酰丙酮 70 克,收率 70%。

[0034] 实施例 7

[0035] 在 500 毫升反应器内,加入乙酰乙酸乙酯 130 克(1 摩尔),乙酸酐 306g(3 摩尔), Styrene-DVB(D392) 树脂 70 克,搅拌,加热至 150℃,保温 15 小时,蒸出反应过程中生成的乙酸乙酯,再升温进行产品蒸馏,收集沸程 132 ~ 136℃的馏分,得无色透明液体即乙酰丙酮 65 克,收率 65%。

[0036] 实施例 8

[0037] 在 500 毫升反应器内,加入乙酰乙酸乙酯 130 克(1 摩尔),乙酸酐 102g(1 摩尔),回收再生 Styrene-DVB(D392) 树脂 70 克,搅拌,加热至 150℃,保温 15 小时,蒸出反应过程中生成的乙酸乙酯,再升温进行产品蒸馏,收集沸程 132 ~ 136℃的馏分,得无色透明液体即乙酰丙酮 30 克,收率 30%。

[0038] 实施例 9

[0039] 在 500 毫升反应器内,加入乙酰乙酸苯酯 178 克(1 摩尔),乙酸酐 102g(1 摩尔), Styrene-DVB(D301T) 树脂 56 克,搅拌,加热至 150℃,保温 15 小时,蒸出反应过程中生成的乙酸苯酯,再升温进行产品蒸馏,收集沸程 132 ~ 136℃的馏分,得无色透明液体即乙酰丙酮 65 克,收率 65%。

[0040] 实施例 10

[0041] 在 500 毫升反应器内,加入乙酰乙酸苄酯 191 克(1 摩尔),乙酸酐 102g(1 摩尔), Styrene-DVB(D301T) 树脂 29 克,搅拌,加热至 150℃,保温 15 小时,蒸出反应过程中生成的乙酸苄酯,再升温进行产品蒸馏,收集沸程 132 ~ 136℃的馏分,得无色透明液体即乙酰丙酮 30 克,收率 30%。

[0042] 实施例 11

[0043] 在 500 毫升反应器内,加入乙酰乙酸丁酯 158 克(1 摩尔),乙酸酐 204g(2 摩尔), Styrene-DVB(D301T) 树脂 70 克,搅拌,加热至 150℃,保温 15 小时,蒸出反应过程中生成的乙酸丁酯,再升温进行产品蒸馏,收集沸程 132 ~ 136℃的馏分,得无色透明液体即乙酰丙酮 45 克,收率 45%。

[0044] 实施例 12

[0045] 在 500 毫升反应器内,加入乙酰乙酸丁酯 158 克(1 摩尔),乙酸酐 204g(2 摩尔), Styrene-DVB(D301R) 树脂 70 克,搅拌,加热至 150℃,保温 20 小时,蒸出反应过程中生成的乙酸丁酯,再升温进行产品蒸馏,收集沸程 132 ~ 136℃的馏分,得无色透明液体即乙酰丙酮 50 克,收率 50%。

[0046] 实施例 13

[0047] 在 500 毫升反应器内,加入乙酰乙酸间硝基苯酯 223 克(1 摩尔),乙酸酐 204g(2 摩尔), Styrene-DVB(D301R) 树脂 70 克,搅拌,加热至 150℃,保温 20 小时,蒸出反应过程中生成的乙酸间硝基苯酯,再升温进行产品蒸馏,收集沸程 132 ~ 136℃的馏分,得无色透明液体即乙酰丙酮 50 克,收率 50%。

[0048] 实施例 14

[0049] 在 500 毫升反应器内,加入乙酰乙酸对甲基苯酯 192 克(1 摩尔),乙酸酐 204g(2 摩尔), Styrene-DVB(D301R) 树脂 70 克,搅拌,加热至 150℃,保温 20 小时,蒸出反应过程中生成的乙酸间硝基苯酯,再升温进行产品蒸馏,收集沸程 132 ~ 136℃的馏分,得无色透明液体即乙酰丙酮 25 克,收率 25%。