



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114057674 A

(43) 申请公布日 2022.02.18

(21) 申请号 202010759631.7

(22) 申请日 2020.07.31

(71) 申请人 中国科学院宁波材料技术与工程研究所

地址 315201 浙江省宁波市镇海区庄市大道519号

(72) 发明人 陈金波 张亚杰

(74) 专利代理机构 北京元周律知识产权代理有限公司 11540

代理人 丛森

(51) Int.Cl.

C07D 307/52 (2006.01)

权利要求书3页 说明书10页 附图1页

(54) 发明名称

一种制备2,5-呋喃二甲醛肟的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种制备2,5-呋喃二甲醛肟的方法,所述方法至少包括:将含有2,5-呋喃二甲醛和肟类化合物的原料,在固体酸催化剂的存在下,反应,得到所述2,5-呋喃二甲醛肟。本发明的固体酸催化连续制备2,5-呋喃二甲醛肟的方法反应时间短、转化率高和选择性好。连续化制备2,5-呋喃二甲醛肟,反应过程安全性好,适合于工业化连续生产。

1. 一种制备2,5-呋喃二甲醛肟的方法,其特征在于,所述方法至少包括:将含有2,5-呋喃二甲醛和肟类化合物的原料,在固体酸催化剂的存在下,反应,得到所述2,5-呋喃二甲醛肟。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述固体酸催化剂选自固体超强酸、金属I硫酸盐、金属II磷酸盐、酸性离子交换树脂、含有L酸和/或B酸的分子筛、酸性氧化物、金属III硫化物、强酸弱碱盐、杂多酸、固载化液体酸中的至少一种;

所述固体超强酸的酸强度 H_0 小于(-11.9)。

3. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,所述固体超强酸包括活性载体和负载物;所述负载物负载在所述活性载体上;

所述负载物包括 SO_4^{2-} ;所述活性载体选自 ZrO_2 、 TiO_2 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 SnO_2 中的至少一种;

所述金属I硫酸盐选自金属铁硫酸盐、金属铝硫酸盐、金属铜硫酸盐中的至少一种;

所述金属II磷酸盐选自金属铝磷酸盐、金属铁磷酸盐、金属钛磷酸盐、金属锆磷酸盐中的至少一种;

所述酸性离子交换树脂选自磺酸型离子交换树脂、苯乙烯系阳离子交换树脂、丙烯酸系阳离子交换树脂中的至少一种;

所述含有L酸和/或B酸的分子筛选自ZSM分子筛、氢型 β 分子筛、氢型Y分子筛、MCM分子筛中的至少一种;

所述酸性氧化物选自 TiO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Nb_2O_5 、 P_2O_5 中的至少一种;

所述金属III硫化物选自硫化锌、硫化镉、硫化铜、硫化银、硫化铂中的至少一种;

所述强酸弱碱盐选自硫酸铵、氯化铵、氯化铜、氯化铁、硝酸铵、硝酸铁中的至少一种;

所述杂多酸选自固体杂多酸、杂多酸盐、负载型杂多酸中的任一种;

所述固载化液体酸包括液体酸和载体,所述液体酸浸润于所述载体上;所述液体酸选自硫酸、磷酸、氢氟酸、三氟化硼中的至少一种;所述载体选自硅藻土、氧化铝中的至少一种。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述固体酸催化剂的用量为2,5-呋喃二甲醛质量的0.1~10%;

优选地,所述固体酸催化剂的用量为2,5-呋喃二甲醛质量的0.5~5%。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述反应的条件为:反应温度为0~150℃;反应时间为1min~6h。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在所述原料中,还包括溶剂;所述溶剂选自水、有机溶剂中的至少一种;

优选地,所述有机溶剂选自醇类化合物、丙酮、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、乙腈中的至少一种;

进一步优选地,所述醇类化合物选自甲醇、乙醇、叔丁醇、乙二醇、正丙醇、异丙醇、丙三醇、仲丁醇中的至少一种。

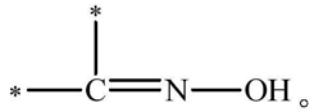
7. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于,在所述原料中,还包括水和有机溶剂;所述有机溶剂和水的质量比为1:1~20:1。

8. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于,所述方法至少包括:将含有2,5-呋喃二甲醛和肟类化合物的溶液,在固体酸催化剂的存在下,反应,得到所述2,5-呋喃二甲醛肟;

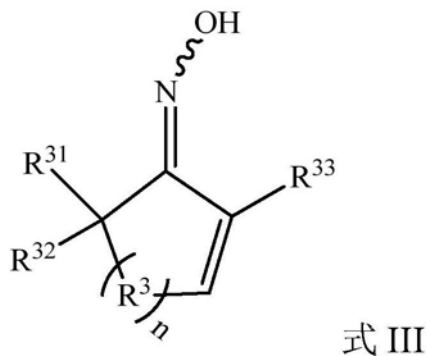
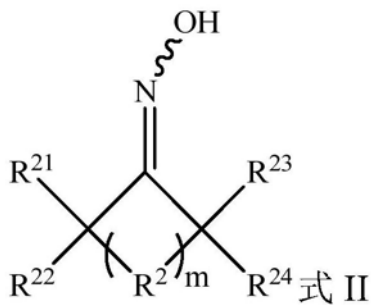
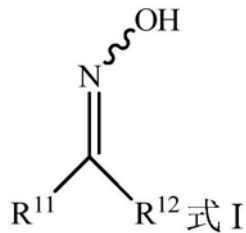
所述2,5-呋喃二甲醛在所述溶液中的质量含量为1~60%；

所述肟类化合物在所述溶液中的质量含量为2~55%。

9. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述肟类化合物中含有至少一个以下基团:



10. 根据权利要求9所述的方法,其特征在于,所述肟类化合物选自具有式I所示结构式的化合物、式II所示结构式的化合物、式III所示结构式的化合物、式I所示结构式的化合物互变异构体、式II所示结构式的化合物互变异构体、式III所示结构式的化合物互变异构体中的至少一种:



其中,式I中 R^{11} 、 R^{12} 独立地选自氢、 $C_1\sim C_{20}$ 的烷基、 $C_1\sim C_{20}$ 的取代烷基、 $C_2\sim C_{10}$ 的烯基、 $C_6\sim C_{30}$ 的芳基、 $C_6\sim C_{30}$ 的取代芳基、 $C_4\sim C_{30}$ 的杂芳基中的任一种;

式II中 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 独立地选自氢、 $C_1\sim C_4$ 的烷基、 $C_6\sim C_{30}$ 的芳基中的任一种; R^2 选自 $C_1\sim C_{10}$ 的亚烷基中的任一种,其中m为0或1;

式III中 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 独立地选自氢、 $C_1\sim C_4$ 的烷基中的任一种, R^3 选自含有碳碳双键的 $C_1\sim C_{10}$ 的烃基中的任一种,其中,n为0或1;

优选地,在式I中,所述 R^{11} 、 R^{12} 独立地选自氢原子、 $C_1\sim C_4$ 的烷基、 $C_1\sim C_4$ 的取代烷基、 $C_6\sim C_{10}$ 的芳基、 $C_6\sim C_{10}$ 的取代芳基中的任一种;

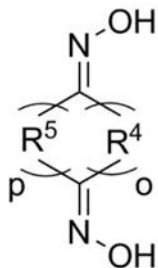
优选地,所述取代烷基中的取代基选自卤素、羟基、氨基、C₁~C₆的烷氧基、取代氨基、取代巯基中的至少一种;

所述取代芳基中的取代基选自卤素、硝基、羟基、羧基、氨基、腈基、C₁~C₆的烷基、C₁~C₆的烷氧基、取代氨基中的至少一种;

优选地,所述取代氨基中的取代基选自C₁~C₆的烷基;

所述取代巯基中的取代基选自C₁~C₆的烷基;

优选地,所述肟类化合物选自具有式IV所示结构式的化合物、式IV所示结构式的化合物互变异构体中的至少一种;



式 IV

其中,R⁴、R⁵独立地选自C₁~C₁₀的亚烷基、含有碳碳双键的C₂~C₁₀的烃基中的任一种,其中,0为0或1;P为0或1;

优选地,R⁴、R⁵独立地选自C₁~C₄的亚烷基、含有碳碳双键的C₂~C₄的烃基中的任一种,其中,0为0或1;P为0或1;

优选地,所述肟类化合物选自酮肟、醛肟中的至少一种;

所述酮肟选自C₃~C₁₀的脂肪酮肟、C₆~C₁₀的环脂酮肟、C₆~C₁₀的芳香酮肟中的至少一种;

所述醛肟选自C₃~C₁₀的脂肪醛肟、C₆~C₁₀的芳香醛肟中的至少一种;优选地,所述反应在连续流动反应器中进行;

优选地,所述连续流动反应器选自固定床反应器、移动床反应器、连续搅拌釜式反应器、连续环管式反应器、连续微通道反应器中的任一种;

优选地,原料通入连续流动反应器的质量空速为0.5~20h⁻¹。

一种制备2,5-呋喃二甲醛肟的方法

技术领域

[0001] 本申请涉及一种制备2,5-呋喃二甲醛肟的方法,属于绿色化学技术领域。

背景技术

[0002] 生物质资源是唯一可持续来源的有机碳源,是可以有效转化为液体燃料和化学品的可再生资源。生物质来源的含氮芳香性杂环化合物作为重要的有机中间体,在精细化工、生命医药、农业、食品等等研究领域具有非常重要的应用价值。其中,2,5-呋喃二甲醛肟(DFFD)是羰基基团与羟胺的缩合产物,是一种重要的化学、生物与医药中间体。迄今为止,以硫酸羟胺或盐酸羟胺为原料合成肟的方法仍然占据主流地位,该方法原子利用率低,使用均相液体催化剂,副产大量低值的铵盐,易腐蚀设备、难以循环利用,并且会对环境造成污染,不符合绿色化学理念,极大的限制了肟的工业化生产和应用。因此,针对传统工艺路线,结合已有的肟化反应工艺,使用高效率且减少污染环境新型催化剂催化合成肟是十分必要的。固体酸催化剂无毒、不腐蚀设备、重复使用率高、不污染环境,具有活性高、选择性高、副反应少等特点,可以替代传统的液体酸催化剂,高效地选择性催化生产所需的产物,符合绿色化学要求。目前,采用固体酸非均相催化连续高效制备2,5-呋喃二甲醛肟的生产工艺还未见报道。

发明内容

[0003] 根据本申请的一个方面,提供了一种制备2,5-呋喃二甲醛肟的方法,采用固体酸催化,克服了传统均相液体酸催化剂的缺点与不足,此外,本发明提供一种肟交换反应连续制备2,5-呋喃二甲醛肟的工艺,从而避免使用过量羟胺,消除安全隐患。

[0004] 根据本申请的第一方面,提供了一种制备2,5-呋喃二甲醛肟的方法,所述方法至少包括:将含有2,5-呋喃二甲醛和肟类化合物的原料,在固体酸催化剂的存在下,反应,得到所述2,5-呋喃二甲醛肟。

[0005] 可选地,所述固体酸催化剂选自固体超强酸、金属I硫酸盐、金属II磷酸盐、酸性离子交换树脂、含有L酸和/或B酸的分子筛、酸性氧化物、金属III硫化物、强酸弱碱盐、杂多酸、固载化液体酸中的至少一种;

[0006] 所述固体超强酸的酸强度 H_0 小于(-11.9)。

[0007] 可选地,所述固体超强酸包括活性载体和负载物;所述负载物负载在所述活性载体上;

[0008] 所述负载物包括 SO_4^{2-} ;所述载体选自 ZrO_2 、 TiO_2 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 SnO_2 中的至少一种;

[0009] 所述金属I硫酸盐选自金属铁硫酸盐、金属铝硫酸盐、金属铜硫酸盐中的至少一种;

[0010] 所述金属II磷酸盐选自金属铝磷酸盐、金属铁磷酸盐、金属钛磷酸盐、金属锆磷酸盐中的至少一种;

[0011] 所述酸性离子交换树脂选自磺酸型离子交换树脂、苯乙烯系阳离子交换树脂、丙

烯酸系阳离子交换树脂中的至少一种；

[0012] 所述含有L酸和/或B酸的分子筛选自ZSM分子筛、氢型β分子筛、氢型Y分子筛、MCM分子筛中的至少一种。

[0013] 所述酸性氧化物选自TiO₂、SiO₂、Al₂O₃、Nb₂O₃、P₂O₅中的至少一种；

[0014] 所述金属III硫化物选自硫化锌、硫化镉、硫化铜、硫化银、硫化铂中的至少一种；

[0015] 所述强酸弱碱盐选自硫酸铵、氯化铵、氯化铜、氯化铁、硝酸铵、硝酸铁中的至少一种；

[0016] 所述杂多酸选自固体杂多酸、杂多酸盐、负载型杂多酸中的任一种；

[0017] 所述固载化液体酸包括液体酸和载体，所述液体酸浸润于所述载体上；所述液体酸选自硫酸、磷酸、氢氟酸、三氟化硼中的至少一种；所述载体选自硅藻土、氧化铝中的至少一种。

[0018] 可选地，所述杂多酸选自12-磷钨酸杂多酸、12-硅钨酸杂多酸、12-磷钼酸杂多酸、12-硅钼酸杂多酸中的至少一种。

[0019] 可选地，所述固体超强酸选自HND-31。

[0020] 优选地，所述固体超强酸选自SO₄²⁻/ZrO₂、SO₄²⁻/TiO₂、SO₄²⁻/SiO₂、SO₄²⁻/TiO₂-SiO₂中的至少一种；

[0021] 所述金属I硫酸盐选自FeSO₄、Al₂(SO₄)₃、CuSO₄中的至少一种；

[0022] 所述金属II磷酸盐选自AlPO₄、FePO₄、TiPO₄、Zr(HPO₄)₂中的至少一种；

[0023] 所述ZSM分子筛选自ZSM-5分子筛、ZSM-11分子筛中的至少一种。

[0024] 可选地，所述磺酸型离子交换树脂选自全氟磺酸离子交换树脂Nafion、磺酸型离子交换树脂Amberlyst-15、磺酸型离子交换树脂Amberlyst-21中的至少一种。

[0025] 可选地，所述全氟磺酸离子交换树脂选自HNF-5W。

[0026] 可选地，所述苯乙烯系阳离子交换树脂选自强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂、大孔强酸苯乙烯系阳离子交换树脂、弱酸性苯乙烯系阳离子交换树脂中的至少一种。

[0027] 可选地，所述丙烯酸系阳离子交换树脂选自大孔弱酸丙烯酸系阳离子交换树脂。

[0028] 优选地，所述金属I硫酸盐选自FeSO₄。

[0029] 优选地，所述金属II磷酸盐选自Zr(HPO₄)₂。

[0030] 优选地，所述固体超强酸选自SO₄²⁻/ZrO₂、SO₄²⁻/TiO₂中的至少一种。

[0031] 可选地，所述MCM分子筛选自MCM-41分子筛。

[0032] 可选地，所述固体酸催化剂的用量为2,5-呋喃二甲醛质量的0.1~10%；

[0033] 优选地，所述固体酸催化剂的用量为2,5-呋喃二甲醛质量的0.5~5%。

[0034] 可选地，所述反应的条件为：反应温度为0~150℃；反应时间为1min~6h。

[0035] 可选地，所述反应温度的上限独立地选自150℃、75℃、60℃、50℃、30℃，下限独立地选自0℃、75℃、60℃、50℃、30℃。

[0036] 可选地，所述反应时间的上限独立地选自6h、5h、4h、2h、30min，下限独立地选自1min、5h、4h、2h、30min。

[0037] 可选地，在所述原料中，还包括溶剂；所述溶剂选自水、有机溶剂中的至少一种；

[0038] 优选地，所述有机溶剂选自醇类化合物、丙酮、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、乙腈中的至少一种；

[0039] 进一步优选地,所述醇类化合物选自甲醇、乙醇、叔丁醇、乙二醇、正丙醇、异丙醇、丙三醇、仲丁醇中的至少一种。

[0040] 可选地,在所述原料中,还包括水和有机溶剂;所述有机溶剂和水的质量比为1:1~20:1。

[0041] 可选地,所述有机溶剂和水的质量比上限独立地选自20:1、15:1、10:1、5:1,下限独立地选自1:1、15:1、10:1、5:1。

[0042] 可选地,所述方法至少包括:

[0043] 将含有2,5-呋喃二甲醛和肟类化合物的溶液,在固体酸催化剂的存在下,反应,得到所述2,5-呋喃二甲醛肟;

[0044] 所述2,5-呋喃二甲醛在所述溶液中的质量含量为1~60%;

[0045] 所述肟类化合物在所述溶液中的质量含量为2~55%。

[0046] 可选地,2,5-呋喃二甲醛在所述溶液中的质量含量上限独立地选自60wt.%、50wt.%、40wt.%、30wt.%、20wt.%、10wt.%、5wt.%,下限独立地选自1wt.%、50wt.%、40wt.%、30wt.%、20wt.%、10wt.%、5wt.%。

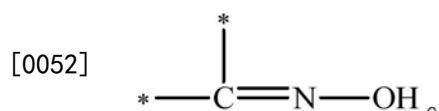
[0047] 可选地,肟类化合物在所述溶液中的质量含量上限独立地选自55wt.%、50wt.%、45wt.%、40wt.%、35wt.%、30wt.%、25wt.%、20wt.%、15wt.%、10wt.%、5wt.%,下限独立地选自2wt.%、50wt.%、45wt.%、40wt.%、35wt.%、30wt.%、25wt.%、20wt.%、15wt.%、10wt.%、5wt.%。

[0048] 可选地,所述溶剂为2,5-呋喃二甲醛肟的良溶剂。

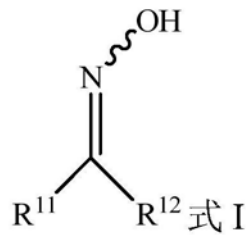
[0049] 优选地,所述反应的温度为25℃~100℃,反应时间为5min~120min。

[0050] 可选地,所述反应压力为0.05~1.0MPa。

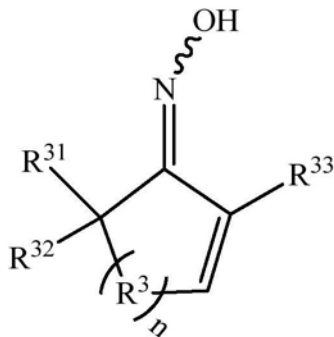
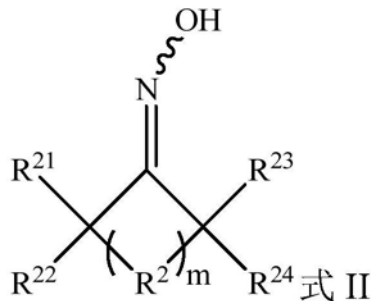
[0051] 可选地,所述肟类化合物中含有至少一个以下基团:



[0053] 可选地,所述肟类化合物选自具有式I所示结构式的化合物、式II所示结构式的化合物、式III所示结构式的化合物、式I所示结构式的化合物互变异构体、式II所示结构式的化合物互变异构体、式III所示结构式的化合物互变异构体中的至少一种:



[0054]



[0055] 其中,式I中 R^{11} 、 R^{12} 独立地选自氢、 $C_1\sim C_{20}$ 的烷基、 $C_1\sim C_{20}$ 的取代烷基、 $C_2\sim C_{10}$ 的烯基、 $C_6\sim C_{30}$ 的芳基、 $C_6\sim C_{30}$ 的取代芳基、 $C_4\sim C_{30}$ 的杂芳基中的任一种;

[0056] 式II中 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 独立地选自氢、 $C_1\sim C_4$ 的烷基、 $C_6\sim C_{30}$ 的芳基中的任一种; R^2 选自 $C_1\sim C_{10}$ 的亚烷基中的任一种,其中m为0或1;

[0057] 式III中 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 独立地选自氢、 $C_1\sim C_4$ 的烷基中的任一种, R^3 选自含有n个碳碳双键的 $C_1\sim C_{10}$ 的烃基中的任一种,其中,n为0或1。

[0058] 可选地,在式I中,所述 R^{11} 、 R^{12} 独立地选自氢原子、 $C_1\sim C_4$ 的烷基、 $C_1\sim C_4$ 的取代烷基、 $C_6\sim C_{10}$ 的芳基、 $C_6\sim C_{10}$ 的取代芳基中的任一种。

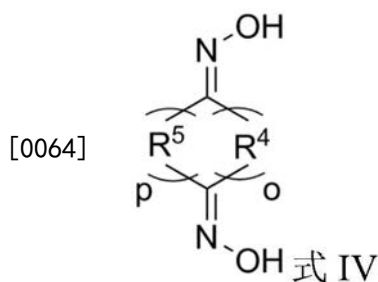
[0059] 可选地,所述取代烷基中的取代基选自卤素、羟基、氨基、 $C_1\sim C_6$ 的烷氧基、取代氨基、取代巯基中的至少一种;

[0060] 所述取代芳基中的取代基选自卤素、硝基、羟基、羧基、氨基、腈基、 $C_1\sim C_6$ 的烷基、 $C_1\sim C_6$ 的烷氧基、取代氨基中的至少一种;

[0061] 优选地,所述取代氨基中的取代基选自 $C_1\sim C_6$ 的烷基;

[0062] 所述取代巯基中的取代基选自 $C_1\sim C_6$ 的烷基。

[0063] 可选地,所述肟类化合物选自具有式IV所示结构式的化合物、式IV所示结构式的化合物互变异构体中的至少一种;



[0065] 其中, R^4 、 R^5 独立地选自 $C_1\sim C_{10}$ 的亚烷基、含有碳碳双键的 $C_2\sim C_{10}$ 的烃基中的任意一种,其中, O 为0或1; P 为0或1;

[0066] 优选地, R^4 、 R^5 独立地选自 $C_1\sim C_4$ 的亚烷基、含有碳碳双键的 $C_2\sim C_4$ 的烃基中的任意一种,其中, O 为0或1; P 为0或1。

[0067] 可选地,所述肟类化合物选自酮肟、醛肟中的至少一种;

[0068] 所述酮肟选自 $C_3\sim C_{10}$ 的脂肪酮肟、 $C_6\sim C_{10}$ 的环脂酮肟、 $C_6\sim C_{10}$ 的芳香酮肟中的至少一种;

[0069] 可选地,所述酮肟选自丙酮肟、丁酮肟、环己酮肟、环丙酮肟、环辛酮肟、环庚酮肟、丁二酮肟、环戊烯酮肟、环己烯酮肟、苯乙酮肟、二甲基乙二肟、1,2-环己二酮二肟及二(2-吡啶)酮肟中的至少一种。

[0070] 可选地,所述醛肟选自甲醛肟、乙醛肟、丙醛肟、苯甲醛肟、4-苯基苯甲醛肟、水杨醛肟及3-吡啶醛肟中的至少一种。

[0071] 所述醛肟选自 $C_3\sim C_{10}$ 的脂肪醛肟、 $C_6\sim C_{10}$ 的芳香醛肟中的至少一种。

[0072] 可选地,所述反应在连续流动反应器中进行;

[0073] 优选地,所述连续流动反应器选自固定床反应器、移动床反应器、连续搅拌釜式反应器、连续环管式反应器、连续微通道反应器中的任意一种。

[0074] 可选地,原料通入连续流动反应器的质量空速为 $0.5\sim 20h^{-1}$ 。

[0075] 本发明提供了一种固体酸催化连续制备2,5-呋喃二甲醛肟的方法,其包括:将固体酸催化剂置于连续流动反应器,并将2,5-呋喃二甲醛溶液和肟类化合物溶液连续注入所述连续流动反应器中,经固体酸催化肟交换反应,实现2,5-呋喃二甲醛肟的连续生产。

[0076] 可选地,所述反应在液相中进行。

[0077] 可选地,所述反应在气相中进行。

[0078] 可选地,所述反应在液/气两相中进行。

[0079] 本申请使用的固体酸催化剂,与“液态酸”催化剂相比,具有高活性、高稳定性、易分离再利用、便于连续化生产、环境友好且不易腐蚀设备等优点。

[0080] 本发明提供的制备方法,与传统的羟胺法制备肟类化合物相比,肟交换原位置换技术原位连续水解生成羟胺复合物,反应过程不使用过量羟胺,提高了反应过程安全性。

[0081] 如前所述,鉴于现有技术的不足,本申请发明人提出了一种固体酸催化连续制备2,5-呋喃二甲醛肟的工艺方法,解决了传统羟胺法中使用均相酸、碱催化剂存在的排放大量酸性或碱性废水及废盐、催化剂不能再生套用、不宜连续化生产的技术问题;使用肟类化合物代替易分解的羟胺,解决了传统羟胺法中使用过量羟胺存在的安全隐患问题。所述的方法包括:在连续流动反应器中,填充固体酸催化剂,连续注入2,5-呋喃二甲醛原料液和肟溶液,经过非均相催化肟交换反应连续制备2,5-呋喃二甲醛肟。

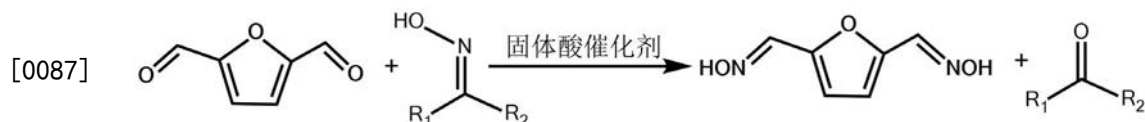
[0082] 本发明提供固体酸催化连续制备2,5-呋喃二甲醛肟的方法的反应机理在于:固体酸具有超然的强酸性、高比表面积及优越的多孔性等特性,能够高度活化酮肟或醛肟,使酮肟或醛肟与2,5-呋喃二甲醛经原位交换反应生成2,5-呋喃二甲醛肟和相应的酮或醛。

[0083] 如下将对该技术方案、其实施过程及原理等作进一步的解释说明。

[0084] 本发明实施例的一个方面提供了一种固体酸催化连续制备2,5-呋喃二甲醛肟的方法,其包括:将固体酸催化剂置于连续流动反应器中,并将2,5-呋喃二甲醛溶液、肟溶液连续注入所述连续流动反应器中,进行非均相催化肟交换反应,从而实现2,5-呋喃二甲醛肟的连续生产。

[0085] 在一些实施例中,所述固体酸催化剂包括酸性催化剂,包括超强固体酸、L或/和B酸沸石分子筛及酸离子交换树脂的任意一种或两种以上的组合,但不限于上述固体酸催化剂。本发明采用ZSM-5分子筛、Amberlyst-15等固体酸催化剂替代传统的盐酸、硫酸、醋酸等均相液体酸催化剂,副产物只有水,能够显著提高产物的收率和选择性,催化剂易于与产品分离,易于连续化生产,溶剂回收利用,无任何污染物排放,绿色环保。

[0086] 其中,作为更为具体的实施方式之一,所述固体酸催化连续制备2,5-呋喃二甲醛肟的方法包括:将固体酸催化剂装填到连续流动反应器的恒温区内,将2,5-呋喃二甲醛和肟类化合物配置成一定浓度的原料液,然后将原料液和肟溶液注入到连续流动反应器内,在一定条件下进行肟交换反应,得到2,5-呋喃二甲醛肟目标产物,反应通式如下:



[0088] 本发明所提供的固体酸催化连续制备2,5-呋喃二甲醛肟的方法催化效率高,在较短的反应时间内原料能够完全转化,最大限度地转化为2,5-呋喃二甲醛肟,有效提高2,5-呋喃二甲醛肟的收率和纯度,且避免均相酸性催化剂和羟胺的使用,绿色环保,经济性好,本发明的方法采用了连续化操作,反应条件温和且反应时间短,操作简便,生产成本低,特别适合于工业化连续生产。

[0089] 本申请中,C₁-C₂₀指所包含的碳原子数。对所述“取代烷基”、“取代芳基”的碳原子限定,是指烷基、芳基本身所含的碳原子数,而非取代后的碳原子数。如C₁-C₂₀的取代烷基,指碳原子数为1~10的烷基上,至少一个氢原子被取代基取代。

[0090] 本申请中,C₁-C₂₀指所包含的碳原子数。对所述“取代烷基”、“取代芳基”的碳原子限定,是指烷基、芳基本身所含的碳原子数,而非取代后的碳原子数。如C₁-C₁₀的取代烷基,指碳原子数为1~10的烷基上,至少一个氢原子被取代基取代。

[0091] 本申请中,脂肪酮肟指的是分子中碳原子连接成链状的酮肟;环脂酮肟指的是分子中碳原子连接成闭合碳环的酮肟;芳香酮肟指的是肟基直接连在芳香环上的酮肟。

[0092] 本申请中,脂肪醛肟指的是分子中碳原子连接成链状的醛肟;芳香醛肟指的是肟基直接连在芳香环上的醛肟。

[0093] 本申请中,C₃~C₁₀的脂肪酮肟中,C₃~C₁₀指的是分子中所包含的碳原子数。

[0094] 本申请中,“烷基”是由烷烃化合物分子上失去任意一个氢原子所形成的基团。所述烷烃化合物包括直链烷烃、支链烷烃、环烷烃、带有支链的环烷烃。

[0095] 本申请中,“烯基”是由烯烃化合物分子上失去任意一个氢原子所形成的基团。所

述烷烃化合物包括直链烷烃、支链烷烃、环烷烃、带有支链的环烷烃。

[0096] 本申请中，“芳基”是芳香族化合物分子上失去芳香环上一个氢原子所形成的基团；如甲苯失去苯环上甲基对位的氢原子所形成的对甲苯基。

[0097] 本申请中，“亚烷基”是由烷烃化合物分子上失去任意两个氢原子所形成的基团。所述烷烃化合物包括直链烷烃、支链烷烃、环烷烃、带有支链的环烷烃。

[0098] 本申请中，“杂芳基”是芳基中的碳原子被其他原理取代后的基团，如苯基中的一个碳原子被N原子取代后为所形成的吡啶基。

[0099] 本申请的脲交换的原理是将催化剂中的氢质子高度活化脲类化合物(包括酮脲或醛脲)，使酮脲或醛脲原位连续水解生成羟胺复合物，羟胺复合物与2,5-咪喃二甲醛进一步缩合脱水反应生成2,5-咪喃二甲醛脲和相应的酮或醛。

[0100] 本申请中，原料水既是溶剂，又和催化剂配合达到协同增效的作用。催化剂中的氢质子与水协同增效原理为酸性催化剂活化脲源化合物，然后与水作用生成羟胺复合物，羟胺复合物进一步缩合脱水形成2,5咪喃二甲醛脲。

[0101] 本申请能产生的有益效果包括：

[0102] 1) 本发明所提供的固体酸催化连续制备2,5-咪喃二甲醛脲的方法，固体酸具有可以调控的酸性、酸量及孔道结构，明显提高催化效率和反应选择性，且易于回收利用，无酸性废液排出，对设备腐蚀性小，绿色环保；

[0103] 2) 本发明所提供的固体酸催化连续制备2,5-咪喃二甲醛脲的方法，反应温度低，反应时间短，有效抑制了2,5-咪喃二甲醛的副反应，提高了产物收率；

[0104] 3) 本发明所提供的固体酸催化连续制备2,5-咪喃二甲醛脲的方法，溶剂及生成的酮或醛可以回收利用，生产成本低，绿色环保，特别适合于工业化连续生产。

附图说明

[0105] 图1为实施例1制备得到的产物2,5-咪喃二甲醛脲的高效液相色谱图。

具体实施方式

[0106] 下面结合实施例详述本申请，但本申请并不局限于这些实施例。

[0107] 如无特别说明，本申请的实施例中的原料和催化剂均通过商业途径购买。

[0108] 如无特别说明，本申请的实施例中的原料和催化剂均通过商业途径购买。

[0109] 本申请实施例中，超强固体酸催化剂全氟磺酸离子交换树脂HNF-5W、HND-31固体超强酸购买于江阴市南大合成化学有限公司；

[0110] 分子筛催化剂NKF-5 (ZSM-5) 分子筛、NKF-6 (β) 分子筛、MCM-41分子筛购买于南开大学催化剂厂，硅铝比为21~300；

[0111] 酸性离子交换树脂磺酸型离子交换树脂Amberlyst-15购买于上海抚生实业有限公司。

[0112] 本申请的实施例中分析方法如下：

[0113] 利用高效液相色谱法(HPLC)对产物浓度进行分析，型号为Agilent 1260。

[0114] 本申请的实施例中转化率、选择性计算如下：

[0115] 本申请的实施例中，2,5-咪喃二甲醛转化率以及2,5-咪喃二甲醛脲收率都基于碳

摩尔数进行计算：

[0116] 2,5-呋喃二甲醛转化率 = (1 - 剩余的2,5-呋喃二甲醛摩尔数 / 初始的2,5-呋喃二甲醛摩尔数) × 100%

[0117] 2,5-呋喃二甲醛肟选择性 = (生成的2,5-呋喃二甲醛肟摩尔数 / 转化的2,5-呋喃二甲醛摩尔数) × 100%。

[0118] 2,5-呋喃二甲醛肟纯度 = 2,5-呋喃二甲醛肟含量 / 生成的化合物总量 × 100%。

[0119] 实施例1

[0120] 将20mmol 2,5-呋喃二甲醛、105mmol丁酮肟、5g甲醇混合均匀，以10h⁻¹的速度连续注入到连续环管式反应器内，催化剂为硫酸铁(填充量为0.25g)，反应温度为60℃，反应时间为4h，得到2,5-呋喃二甲醛肟溶液，用HPLC定量分析，实施例1制备得到的产物2,5-呋喃二甲醛肟的高效液相色谱图如图1所示，2,5-呋喃二甲醛的转化率为100%，2,5-呋喃二甲醛肟的选择性为99.6%，纯度为99.4%。

[0121] 实施例2

[0122] 将30mmol 2,5-呋喃二甲醛、65mmol环己酮肟、360g N,N-二甲基甲酰胺混合均匀，以20h⁻¹的速度连续注入到连续环管式反应器内，催化剂为磷酸锆(Zr(HP0₄)₂) (填充量为0.15g)，反应温度为150℃，反应时间为1min，得到2,5-呋喃二甲醛肟溶液，用HPLC定量分析，2,5-呋喃二甲醛的转化率为100%，2,5-呋喃二甲醛肟的选择性为99.7%，纯度为99.1%。

[0123] 实施例3

[0124] 将80mmol 2,5-呋喃二甲醛、800mmol丙酮肟、200g四氢呋喃混合均匀，以0.5h⁻¹的速度连续注入到连续环管式反应器内，催化剂为NKF-6(β)分子筛(填充量为2.5g)，反应温度为30℃，反应时间为5h，得到2,5-呋喃二甲醛肟溶液，用HPLC定量分析，2,5-呋喃二甲醛的转化率为100%，2,5-呋喃二甲醛肟的选择性为99.2%，纯度为99.5%。

[0125] 实施例4

[0126] 将265mmol 2,5-呋喃二甲醛、265mmol甲醛肟、10g丙酮混合均匀，以2.5h⁻¹的速度连续注入到连续微通道反应器内，催化剂为NKF-5(ZSM-5)分子筛(填充量为2.0g)，反应温度为0℃，反应时间为6h，得到2,5-呋喃二甲醛肟溶液，用HPLC定量分析，2,5-呋喃二甲醛的转化率为100%，2,5-呋喃二甲醛肟的选择性为99.0%，纯度为99.8%。

[0127] 实施例5

[0128] 将10mmol 2,5-呋喃二甲醛、200mmol乙醛肟、20g叔丁醇与水(叔丁醇与水的质量比为1:1)的混合溶剂混合均匀，以5.0h⁻¹的速度连续注入到连续微通道反应器内，催化剂为全氟磺酸树脂HNF-5W(填充量为0.12g)，反应温度为75℃，反应时间为2h，得到2,5-呋喃二甲醛肟溶液，用HPLC定量分析，2,5-呋喃二甲醛的转化率为100%，2,5-呋喃二甲醛肟的选择性为98.5%，纯度为99.1%。

[0129] 实施例6

[0130] 将400mmol 2,5-呋喃二甲醛、800mmol丙醛肟、300g乙腈与水(乙腈与水的质量比为2:1)的混合溶剂混合均匀，以15.0h⁻¹的速度连续注入到连续搅拌釜式反应器内，催化剂为磺酸型离子交换树脂Amberlyst-15(填充量为1.0g)，反应温度为50℃，反应时间为30min，得到2,5-呋喃二甲醛肟溶液，用HPLC定量分析，2,5-呋喃二甲醛的转化率为100%，

2,5-呋喃二甲醛肟的选择性为99.4%，纯度为99.5%。

[0131] 实施例7

[0132] 将500mmol 2,5-呋喃二甲醛、1250mmol苯乙酮肟、450g二甲基亚砷与水(二甲基亚砷与水的质量比为9:1)的混合溶剂混合均匀,以 18.0h^{-1} 的速度连续注入到连续搅拌釜式反应器内,催化剂为氧化铝酸性氧化物(填充量为5g),反应温度为 70°C ,反应时间为20min,得到2,5-呋喃二甲醛肟溶液,用HPLC定量分析,2,5-呋喃二甲醛的转化率为100%,2,5-呋喃二甲醛肟的选择性为99.1%,纯度为99.2%。

[0133] 实施例8

[0134] 将600mmol 2,5-呋喃二甲醛、1800mmol1,2-环己二酮二肟、600g乙醇的混合溶剂混合均匀,以 12.0h^{-1} 的速度连续注入到移动床反应器内,催化剂为氧化钛酸性氧化物(填充量为7g),反应温度为 85°C ,反应时间为45min,得到2,5-呋喃二甲醛肟溶液,用HPLC定量分析,2,5-呋喃二甲醛的转化率为100%,2,5-呋喃二甲醛肟的选择性为99.2%,纯度为99.1%。

[0135] 实施例9

[0136] 将650mmol 2,5-呋喃二甲醛、650mmol丁二酮肟、350g正丙醇的混合溶剂混合均匀,以 8.0h^{-1} 的速度连续注入到移动床反应器内,催化剂为硫化铜(填充量为3g),反应温度为 120°C ,反应时间为1.5h,得到2,5-呋喃二甲醛肟溶液,用HPLC定量分析,2,5-呋喃二甲醛的转化率为100%,2,5-呋喃二甲醛肟的选择性为99.4%,纯度为99.3%。

[0137] 实施例10

[0138] 将700mmol 2,5-呋喃二甲醛、1400mmol苯甲醛肟、500g仲丁醇的混合溶剂混合均匀,以 6.0h^{-1} 的速度连续注入到固定床反应器内,催化剂为硝酸铁(填充量为4g),反应温度为 95°C ,反应时间为3h,得到2,5-呋喃二甲醛肟溶液,用HPLC定量分析,2,5-呋喃二甲醛的转化率为100%,2,5-呋喃二甲醛肟的选择性为99.3%,纯度为99.4%。

[0139] 实施例11

[0140] 将7500mmol 2,5-呋喃二甲醛、3000mmol水杨醛肟、1000g N,N-二甲基甲酰胺与水(N,N-二甲基甲酰胺与水的质量比为15:1)混合均匀,以 4.0h^{-1} 的速度连续注入到固定床反应器内,催化剂为12-磷钨酸杂多酸(填充量为0.5g),反应温度为 115°C ,反应时间为4.5h,得到2,5-呋喃二甲醛肟溶液,用HPLC定量分析,2,5-呋喃二甲醛的转化率为100%,2,5-呋喃二甲醛肟的选择性为99.0%,纯度为99.2%。

[0141] 实施例12

[0142] 将780mmol 2,5-呋喃二甲醛、1760mmol乙二肟、1100g丙三醇与水(丙三醇与水的质量比为10:1)混合均匀,以 1.0h^{-1} 的速度连续注入到固定床反应器内,催化剂为MCM-41分子筛(填充量为1g),反应温度为 45°C ,反应时间为1h,得到2,5-呋喃二甲醛肟溶液,用HPLC定量分析,2,5-呋喃二甲醛的转化率为100%,2,5-呋喃二甲醛肟的选择性为99.0%,纯度为99.3%。

[0143] 实施例13

[0144] 将800mmol 2,5-呋喃二甲醛、1600mmol3-吡啶醛肟、1200g乙醇与水(乙醇与水的质量比为20:1)混合均匀,加入0.1g HND-31固体超强酸催化剂,加热至 30°C ,恒温反应5.5h,得到2,5-呋喃二甲醛肟溶液,用HPLC定量分析,2,5-呋喃二甲醛转化率为100%,2,5-

呋喃二甲醛肟选择性为99.1%，纯度为99.5%。

[0145] 以上所述,仅是本申请的几个实施例,并非对本申请做任何形式的限制,虽然本申请以较佳实施例揭示如上,然而并非用以限制本申请,任何熟悉本专业的技术人员,在不脱离本申请技术方案的范围,利用上述揭示的技术内容做出些许的变动或修饰均等同于等效实施案例,均属于技术方案范围内。

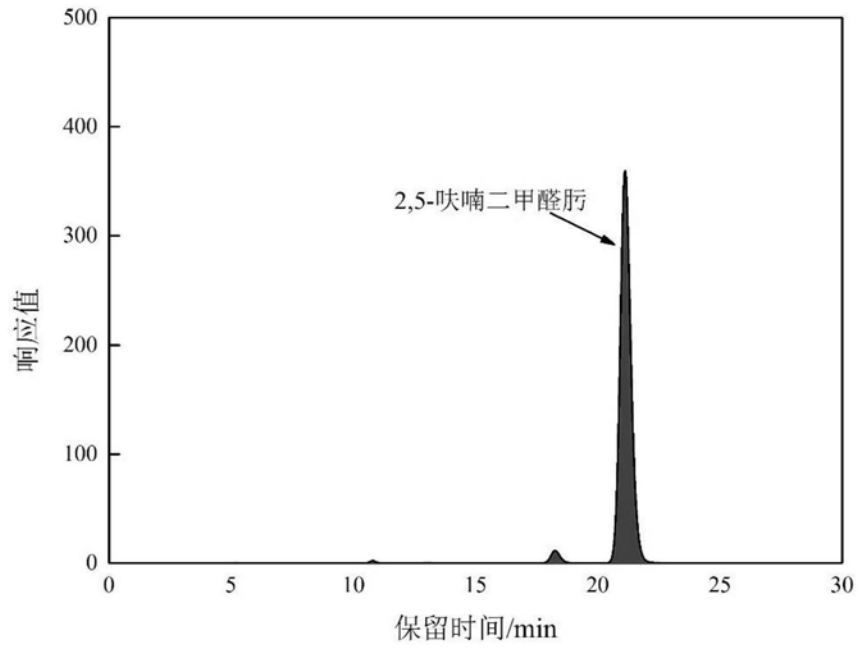


图1