

2-甲基-1,4-萘醌清洁合成技术 研究进展

宋成盈,王留成,赵建宏,王福安
(郑州大学化工学院,河南 郑州 450001)

摘要:在对以 2-甲基萘为原料的铬盐氧化法、铈盐氧化法、过氧化物氧化法、气相氧化法及电氧化法等 2-甲基-1,4-萘醌(2-MNQ)合成工艺进行介绍的基础上,综述了国内外 2-MNQ 现有的清洁生产技术及各种合成路线,并探讨了间接电氧化合成 2-MNQ 这一环境友好化工合成技术的发展前景和研究方向。

关键词:维生素 K₃;2-甲基-1,4-萘醌;2-甲基萘;电氧化;清洁合成技术

中图分类号:0621.3

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2007)11-0027-04

Progress in clean synthetic technology of 2-methyl-1,4-naphthoquinone

SONG Cheng-ying, WANG Liu-cheng, ZHAO Jian-hong, WANG Fu-an

(College of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: On the basis of introducing the methods for the production of 2-methyl-1,4-naphthoquinone (2-MNQ) including chromium (VI) oxidation, cerium (IV) oxidation, peroxide oxidation, gas-phase oxidation, and electro-oxidation of 2-methylnaphthalene, the clean methods and technologies for 2-MNQ production domestically and abroad are introduced, and the research orientation of environmentally benign synthetic technology of indirect electrooxidation of 2-methylnaphthalene is emphatically discussed.

Key words: vitamin K₃; 2-methyl-1,4-naphthoquinone; 2-methylnaphthalene; electrooxidation; clean synthetic technology

2-甲基-1,4-萘醌(维生素 K₃, 2-MNQ)为脂溶性维生素类药物,具有止血功能,同时也是合成 K 系维生素等药物的重要中间体,在医药和饲料添加剂等方面有广泛的用途^[1-4]。因此,2-MNQ 合成技术的研究具有重要的工业价值。

1 工业生产技术

在目前的工业生产中,2-MNQ 主要是以 2-甲基萘(2-MN)为原料、铬盐为氧化剂的液相氧化法生产^[5-8]。我国现有的生产装置均采用该工艺进行生产,比较突出的问题是生产规模较小,工艺技术落后,设备腐蚀和环境污染严重,生产能力不能满足市场需求,每年需进口一定量的下游 K 系维生素来满足国内需要。因此,开发适合我国国情的新型合成工艺、提高 2-MNQ 的生产技术水平,缓解国内供需矛盾,是十分必要的。

2 清洁合成技术的研究进展

随着医药和饲料工业的快速发展及 2-MNQ 新用途的不断开发,国内外对 2-MNQ 的需求量逐年递

增。开发目标产物收率高、成本低、投资少、环保安全性好的绿色合成新工艺一直是国内外学者研究的热点和方向。

2.1 铈盐氧化法

2005 年,黄科润等^[9]报道了在正庚烷溶剂中用甲基磺酸高铈氧化 2-MN 制备 2-MNQ,在 60℃ 下反应 2 h,2-MNQ 的收率可达 68%。铈盐氧化法虽然避免了铬盐氧化工艺中含铬废水的污染问题,但铈盐价格昂贵,且溶剂消耗量大,副产物 6-甲基萘醌(6-MNQ)也未能加以回收利用,因而限制了这一工艺的推广应用。

2.2 气相氧化法

1990 年俄罗斯学者 Shapovalov 等^[10]报道了以钒-钛为催化剂,在 360~390℃ 下用空气对 2-MN 进行气相氧化,2-MNQ 的收率为 29%,同时有副产物邻苯二甲酸酐、马来酸酐、一氧化碳和二氧化碳生成。为了提高目的产物的选择性,日本 Kogyo Gijutsuin 公司^[11]采用 V₂O₅ 负载的 MgO 和 K₂O 作为催化剂,在气态下用热空气氧化 2-MN,获得了 12.1% 的单程转化率,2-MNQ 选择性提高到 44.5%。庄淑娟

等^[12]用 V_2O_5 为主催化剂、粗孔硅胶作载体,采用气相催化氧化法制备 2-MNQ, 2-MN 转化率达到 69%, 但 2-MNQ 选择性仅为 12%。

气相氧化法虽然可以实现连续化生产,且生产过程无污染物产生,但由于 2-MNQ 的收率降低、副产物多,且副产物分离困难,因此目前尚未见工业化的报道。如何开发出选择性更好的催化剂和载体,以控制氧化深度,提高氧化收率,是实施气相氧化法工艺的关键所在。

2.3 过氧化物氧化法

日本 Kuraray 公司^[13]在醋酸、硫酸混合介质中,采用醋酸钨作催化剂,用 60% (质量分数) 的过氧化氢氧化 2-MN, 在 70℃ 下反应 30 min, 2-MN 的转化率为 96.2%, 2-MNQ 的收率为 64.7%。Wolfgang 等^[14]在醋酸介质中用甲基三氧化铈为催化剂,用乙酸酐与过氧化氢的混合物为氧化剂催化氧化 2-MN 合成 2-MNQ, 在 40℃ 下反应 4 h, 2-MN 的转化率为 89%, 2-MNQ 的收率为 52%。法国学者 Rita 等^[15]用金属卟啉作催化剂,在乙腈水溶液中用单过硫酸钾氧化 2-MN 制备 2-MNQ, 在 pH 为 5 的条件下反应 2 h, 2-MN 转化率为 86%, 2-MNQ 收率为 46%。波兰学者 Jan 等^[16]在冰醋酸介质中,用三价铁作催化剂,用过氧化氢氧化 2-MN, 除生成目的产物 2-MNQ 外,还伴有副产物 6-MNQ 和 2-甲基-1,4-萘酚生成。

过氧化物均相催化氧化方法的主要缺点是催化剂价格昂贵,且未能回收并加以循环利用,生产成本太高。

为了解决催化剂的回收利用问题, Oscar 等^[17]采用具有选择性氧化作用的沸石为载体、含铁和钛的化合物为活性成分,在丙酮介质中用过氧化氢催化氧化 2-MN, 原料的转化率为 45%, 产物的收率仅

为 37.4%。上述方法虽然解决了催化剂的回收问题,反应选择性也有所提高,但 2-MN 的转化率有待于进一步提高,且催化剂的再生比较困难,因此,工业化程度难以提高。

2004 年阿根廷学者 Oscar 等^[18]报道了以具有选择性氧化的 Ti-MCM-41 为催化剂、乙腈作为溶剂、过氧化氢为氧化剂,催化氧化 2-MN 合成 2-MNQ 的方法,在实验条件下,产物的选择性可达 90%, 产物的收率为 60%, 但原料的转化率不高,而且反应过程中大量使用乙腈这种有毒物质作溶剂,因此限制了该工艺的进一步发展。印度学者 Sankarasubbier 等^[19-20]在冰乙酸介质中用 60% 的过氧化氢直接氧化 2-MN, 反应在 100℃ 下持续约 3 h, 在不需要任何催化剂的情况下,产物的选择性可达 90% 以上,但由于在反应过程中过氧化氢的摩尔比很高,因此原料消耗大,生产成本高。诸爱士等^[21-22]报道了在硫酸存在下,乙酸与过氧化氢首先反应得到过氧乙酸,然后再以过氧乙酸为氧化剂,在冰醋酸介质中氧化 2-MN, 在 70℃ 下反应 1.5 h, 2-MNQ 的收率为 40.7%, 质量分数为 98%。

以过氧化物为氧化剂的氧化体系最具吸引力,反应后不留残渣且清洁易得。很多学者和专家都致力于该方法的研究,也陆续发表了一些相关文章。但由于反应过程中过氧化物消耗量太大,且催化剂的回收和再生比较困难,生产成本过高;同时,由于大量使用冰乙酸作溶剂,对设备腐蚀性太强。因此该合成方法的工业化难度较大,有待于进一步研究和开发。

2.4 其他化学氧化方法

Shigekazu^[23]报道了在乙腈溶剂中,以三氧化铬为催化剂,用高碘酸氧化 2-MN, 2-MNQ 的收率为 61%。

(上接第 26 页)

- [2] Rozen A M, Kostin V M. Collection of finely dispersed aerosols in plate columns by condensation enlargement [J]. *International Chemical Engineering*, 1967, 7(3): 464 - 467.
- [3] Calvert S, Jhaveri N C. Flux force/condensation scrubbing [J]. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 1974, 24(10): 946 - 951.
- [4] Heidenreich S, Vogt U, Büttner H, et al. A novel process to separate sub-micron particles from gases—a cascade of packed columns [J]. *Chemical Engineering Science*, 2000, 55: 2895 - 2905.
- [5] Vogt U, Heidenreich S. Separation of submicron particles in packed columns—optimization and scale-up of the process [J]. *Chemical Engineering Technology*, 1999, 22(11): 935 - 942.

- [6] Meij R, Winekl H. The emissions and environmental impact of PM_{10} and trace elements from a modern coal-fired power plant equipped with ESP and wet FGD [J]. *Fuel Processing Technology*, 2004, 85(6/7): 641 - 656.
- [7] Alvarez A, Querol X, Tomas A. Environmental impact of a coal combustion desulphurization plant: Abatement capacity of desulphurization process and environmental characterization of combustion by-products [J]. *Chemosphere*, 2006, 65(11): 2009 - 2017.
- [8] BASF Aktiengesellschaft (Ludwigshafen, DE). Method for removing contaminants from a gas stream: US, 6284022 [P]. 2001 - 09 - 04.
- [9] 颜金培, 杨林军, 沈湘林. 燃烧源 $PM_{2.5}$ 微粒润湿性能 [J]. *东南大学学报: 自然科学版*, 2006, 36(5): 760 - 764. ■

Mamchur 等^[24]在乙酸介质中,用双乙酸钴和溴化钠作催化剂,用臭氧氧化 2-MN, 2-MNQ 的收率为 70%。

2.5 间接电氧化法

间接电氧化法合成 2-MNQ 是一个发展比较快的清洁合成技术。1986 年 Kreh 等^[25-26]报道了在甲基磺酸溶液中用铬离子作催化剂,用铈盐在 75℃ 下氧化 2-MN 得到 2-MNQ,分离出产品后,富含铈离子的氧化废液返回电解槽,经电解再生后循环使用。在电流密度为 500 mA/cm² 的条件下,2-MNQ 的收率为 65%,电流效率为 89%。

以色列学者 Chocron 等^[27-28]先后报道了以钒化合物为催化剂、Cr₂O₇²⁻ 作氧化剂,在无隔膜电解槽中用铂作阳极,间接电氧化 2-MN 合成 2-MNQ。研究表明,当阳极电位低于 1.8 V 时,体系主要发生 2-MN 的间接电氧化反应,2-MNQ 的选择性可达 60%,电流效率为 70%;当阳极电位大于 2.0 V 时,体系主要发生 2-MN 的直接电氧化反应,在此情况下反应选择性迅速降低。自由基阳离子 [C₁₁H₁₀]^{·+} 引起二聚生成的副产物(如联萘)是造成 2-MNQ 选择性低的主要原因。

该工艺的不足之处在于选用贵金属 Pt 作阳极材料,限制了其在工业化生产中的推广应用,同时副产物 6-MNQ 也没有得到分离和回收利用。

郑州大学徐海升等^[29-34]以 Ti/PbO₂ 为阳极、Pb 为阴极、硫酸为支持电解质,采用 Cr⁶⁺/Cr³⁺ 为氧化媒质、四丁基溴化铵为相转移催化剂,在阳离子交换膜为隔膜的“板框式”电解槽中进行了“槽外式”间接电氧化 2-MN 合成 2-MNQ 的研究,并成功实现了工业化生产,2-MNQ 的收率为 62.5%,铬电解电流效率为 73.4%。

采用“槽外式”间接电氧化工艺,虽然有效解决了铬盐氧化工艺含铬废水的回收和再利用问题,但仍然存在反应步骤多、设备投资大、反应体系中铬离子浓度高、铬酐损耗量大(每生产 1 t 2-MNQ 需消耗 0.2 t 铬酐)等缺点。为克服上述不足,笔者最近在板框式全混流电解槽中,采用“槽内式”间接电氧化 2-MN 合成 2-MNQ^[35],在 Cr₂O₇²⁻ 浓度为 0.03 mol/L、硫酸质量分数为 20%、温度为 50℃、电流密度为 110 A/m² 的条件下,2-MNQ 的平均选择性为 71.9%,表观电流效率为 69.7%。“槽内式”间接电氧化工艺的成功开发,不仅降低了氧化剂 Cr₂O₇²⁻ 的浓度,有效避免了生产过程中铬的物理损耗,而且还实现了原料 2-MN 的连续加入和产品 2-MNQ 的

连续移出,简化了操作步骤,提高了设备利用率,为 2-MNQ 的工业化生产开辟了一条新的途径。

3 结语

目前我国 2-MNQ 的生产规模较小、工艺落后、产品质量差、污染严重,无法和进口产品相竞争。合成新工艺的研究开发虽然有一定的发展,但大都停留在实验阶段,针对这种现状,笔者认为应开展以下研究:

(1)在合成原料方面,应开发以 2-MN 为原料的合成技术为主。我国 2-MN 主要来自炼焦厂的副产品,资源十分丰富,但大多为萘的混合物,没有得到很好的利用,因此,应加强萘混合物分离技术的研究,提高资源利用率。

(2)在合成技术研究方面,应重视当前已具工业化前景的气相氧化法,重点是高效催化剂的开发及相应工艺条件的研究。同时,应积极研究开发工艺简单、操作平稳、条件温和、选择性高、后处理简单、产品质量好、无污染、成本低的间接电氧化合成新技术,该技术的成功开发不仅可以为有机化工产品的生产开辟新路,还可带动电解设备、电极材料及隔膜材料等相关产业的发展。

(3)应改进产品的后处理方法,研究副产物 6-MNQ 的回收及综合利用,降低生产成本。

(4)应加强 2-MNQ 的应用研究,拓展应用领域,增加消费。目前我国 2-MNQ 消费主要集中在医药领域,在饲料添加剂中应用比例相对较小。今后经加大 K 系维生素在饲料工业中使用的宣传与推广力度,提高饲料工业档次。

参考文献

- [1] Oxana A K, Olga V Z, Alexander B S, *et al.* New routes to Vitamin K₃ [J]. *Catalysis Today*, 2007, 121: 58 - 64.
- [2] 刘兴泉,唐毅,林晓静,等. K 系维生素中间体 β-甲基萘醌的合成研究进展[J]. *化工科技*, 2003, 11(2): 49 - 54.
- [3] 张华峰,张华强,陈天华,等. 维生素 K 生产工艺进展[J]. *饲料工业*, 2004, 25(1): 19 - 21.
- [4] 孙铭泽,陈殿有. 维生素 K₃ 应用于蔬菜栽培的实验研究[J]. *北京农业*, 2007(4): 6 - 7.
- [5] 徐克勋. 精细有机化工原料及中间体手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998: 3 - 221.
- [6] 黄毅,戴汉松,王涛. V_k 系列中间体 2-甲基萘醌得制备[J]. *四川师范大学学报: 自然科学版*, 2005, 28(2): 222 - 224.
- [7] Daiwa Kasei K K. Preparation of 2-methyl-1, 4-naphthoquinone: JP, 10245358[P]. 1998 - 09 - 14.
- [8] 彭莉. 维生素 K₃ 的合成及应用[J]. *中国兽药杂志*, 2003, 37

- (10):50-52.
- [9] 黄科润,黄春林,邹红. β -甲基萘氧化法制备 β -甲萘醌[J]. 化工技术与开发,2005,34(4):13-14.
- [10] Shapovalov A A, Sembaev D K, Suvorov B V, *et al.* Synthesis of 2-methyl-1,4-naphthoquinone by vapor phase oxidation of 2-methylnaphthalene[J]. Izv Akad Nauk Kaz SSR Ser Khim, 1989(4):17-21.
- [11] Kogyo Gijutsuin. Preparation of 2-methyl-1, 4-naphthoquinone: JP, 0609485[P]. 1994-01-18.
- [12] 庄淑娟,赵雪飞. 气相氧化法制备 β -甲萘醌的初步研究[J]. 精细化工与催化,2004,12(11):33-36.
- [13] Kuraray Co Ltd. Process for producing 2-methyl-1, 4-naphthoquinone: US,5637741[P]. 1997-06-10.
- [14] Wolfgang A H, Joachim J H, Richard W F. Rhenium-catalyzed oxidation of arenas: An improved synthesis of vitamin K₃[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1999, 138:115-121.
- [15] Rita S, Alexander S, Jean B, *et al.* Metalloporphyrin-catalyzed oxidation of 2-methylnaphthalene to Vitamin K₃ and 6-methyl-1, 4-naphthoquinone by potassium monopersulfate in aqueous solution[J]. J Org Chem, 1997, 62:673-678.
- [16] Jan K, Jolanta P, Andrzej S. Iron(III)-induced activation of hydrogen peroxide for oxidation of 2-methylnaphthalene in glacial acetic acid[J]. Catalysis Communications, 2003, 4(11):603-608.
- [17] Oscar A A, Liliana B P, Andrea R B. Synthesis of menadione over selective oxidation zeolites[J]. J Mo Catal, 1999, 149:255-261.
- [18] Oscar A A, Andrea R B, Jorgelina C. Studies of Vitamin K₃ synthesis over Ti-containing mesoporous material[J]. J Applied Catal, 2004, 270:77-85.
- [19] Sankarasubbier N, Murthy K V V S B S R, Madhusudan K R, *et al.* A novel and environmentally benign selective route for Vitamin K₃ synthesis[J]. Applied Catal, 2002, 288:161-165.
- [20] Council of Scientific and Industrial Research. Process for preparation of 2-methyl-1, 4-naphthoquinone: US, 6579994[P]. 2003-06-17.
- [21] 诸爱士,孙军,陈建宇. 2-甲基-1,4-萘醌的制备[J]. 中国医药工业杂志, 1999, 30(7):324.
- [22] 诸爱士,孙军. 维生素 K₃ 合成工艺研究[J]. 科技通报, 2001, 17(3):37-41.
- [23] Shigekazu Y. Chromium(VI) oxide-catalyzed oxidation of arenas with periodic acid[J]. Tetrahedron Letters, 2001, 42(19):3355-3357.
- [24] Mamchur A V, Galstyan G A. Oxidation of 2-methylnaphthalene with ozone[J]. Russian Journal of Organic Chemistry, 2004, 40(12):1779-1781.
- [25] W R Grace & Co. Oxidation of organic compounds using a catalyzed cerium(IV) composition: US, 4701245[P]. 1987-10-20.
- [26] Kreh R P. Mediated electrochemical synthesis of aromatic aldehydes, ketones, and quinines using ceric methanesulfonate[J]. J Org Chem, 1989, 54(7):1526-1631.
- [27] Chocron S, Michman M. The indirect anodic oxidation of 2-methylnaphthalene: Part I. Ruthenium compounds as catalysts[J]. Journal of Molecular Catalysis, 1991, 66:85-98.
- [28] Chocron S, Michman M. The indirect anodic oxidation of 2-methylnaphthalene: Part II. Oxidation in presence of dichromate[J]. J Mol Catal, 1993, 83:251-259.
- [29] 宋成盈,王留成,赵建宏,等. Cr(VI)氧化 2-甲基萘制备 2-甲基-1,4-萘醌的工艺研究[J]. 精细石油化工, 2001(4):10-12.
- [30] 赵建宏,王留成,宋成盈,等. 间接电氧化法合成 2-甲基-1,4-萘醌: II. 电氧化法转化 Cr³⁺ 为 Cr⁶⁺ 的研究[J]. 精细化工, 2000, 17(增刊):64-66.
- [31] 徐海升,王留成,赵建宏,等. 铬循环电解氧化法合成 2-甲基-1,4-萘醌的中试研究[J]. 精细石油化工, 2003(5):39-41.
- [32] 徐海升,赵建宏,宋成盈,等. 维生素 K₃ 合成的工业化研究[J]. 化学反应工程与工艺, 2002, 18(4):334-338.
- [33] 徐海升,白汝江,赵建宏,等. 一种“绿色合成”技术: 有机电合成[J]. 郑州工业大学学报, 2001, 22(3):17-21.
- [34] 徐海升,肖传发,赵建宏,等. 板框式电化学反应器的流动规律及对反应影响[J]. 化学反应工程与工艺, 2006, 22(1):27-32.
- [35] 宋成盈,刘志生,王留成,等. “槽内式”间接电氧化法制备 2-甲基-1,4-萘醌[J]. 精细化工, 2007, 24(7):684-687. ■

慕尼黑上海分析生化展 analytica China 2008 召开新闻发布会

在 10 月 19 日于北京召开的慕尼黑上海分析生化展 analytica China 2008 的新闻发布会上,慕尼黑海外展览有限公司董事总经理施劳棣先生宣布,该展会将于 2008 年 9 月 23—25 日在上海新国际博览中心举办。

慕尼黑上海分析生化展(analytica China)是分析、生化技术和实验室技术的国际性博览会,专门面向飞速发展的中国市场。继 2002 年首次成功举办以来,analytica China 已经成为国内最大的分析、实验室技术和生化技术领域的专业博览会,每两年举办一次,是业内领军企业全面展示最新技术、产品和解决方案的最佳平台,这也是该展会能够吸引越来越多展商和观众的关键所在。同期举办的 analytica China 国际研讨会也是业内人士关注的焦点,其聚焦整个行业的发展,是科学技术和行业技术相互传递的理想平台。

作为 2008 年实验室、分析、生化领域最大、最重要的展会,analytica China 2008 的规模将在上一届的基础上扩大至

17 500 m²,展商数量预计也将达到 400 余家,将再次汇聚行业内外厂商、用户、教育科研以及政府领域的大量资源,为各界交流技术、开展合作、拓展业务搭建重要的平台。此次慕尼黑上海分析生化展将首次与中国环博会——中国国际环保、能源和资源综合利用博览会同期举办,是一个综合性专业博览会,在给排水和废水处理、废弃物处理和回收、环境技术和环保能源等领域提供实际可行的解决方案。

慕尼黑国际博览集团是世界十大展览公司之一,每年在全球范围内举办近 40 个博览会。每年有 90 多个国家的 3 万多家企业来到慕尼黑参展,观众遍及全球 180 多个国家和地区,总人数超过 200 万。慕尼黑在全球 89 个国家拥有 5 家子公司和 75 个代表处。

更多信息,请访问网址:慕尼黑国际博览集团 www.messe-muenchen.de,慕尼黑展览(上海)有限公司 www.mmi-shanghai.com。(慕尼黑展览(上海)有限公司供稿)