

由碳酸二甲酯合成芳香醚的 绿色工艺

梅付名 裴 志 李光兴

(华中科技大学化学系,湖北 武汉 430074)

摘要:综述了酚类化合物与碳酸二甲酯(DMC)甲基化反应合成芳香醚的绿色工艺。气相连续流动法和液相间歇法是 2 种有效的由 DMC 合成芳香醚的方法。在气液相转移催化和液固相转移催化的条件下,酚与 DMC 甲基化反应的产率和选择性均很高。酚与 DMC 甲基化反应的均相催化剂一般选择叔胺、叔膦、季铵盐及 Schiff 碱等有机碱,多相催化剂为碱金属碳酸盐、沸石、氧化铝及负载有金属盐的氧化铝和煅烧的 Mg-Al 水滑石。

关键词:苯甲醚;碳酸二甲酯;苯酚;合成

中图分类号:TQ225.52

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)01-0020-04

Green process for synthesis of aryl methyl ethers by dimethyl carbonate

MEI Fu-ming, PEI Zhi, LI Guang-xing

(Department of Chemistry, Huazhong University of Science & Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The synthesis of aryl methyl ethers by O-methylation of phenols with dimethyl carbonate (DMC) was reviewed. The synthetic processes by vapor-phase continuous-flow and liquid-phase batchwise are two effective methods. Under the gas-liquid phase-transfer catalysis and liquid-solid phase-transfer catalysis, high yield and selectivity of aryl methyl ethers are obtained. The homogeneous catalysts for selective O-methylation of phenols with DMC are generally organic bases, such as tertiary amines or phosphines, tetrabutylammonium halide and Schiff bases. The heterogeneous catalysts are solid bases, such as alkaline carbonates, zeolites, alumina and alumina loaded with metal salts, and calcined Mg-Al hydrotalcites.

Key words: anisole; dimethyl carbonate; phenol; synthesis

芳香醚的传统合成方法是采用酚钠与氯甲烷在氨水存在下反应,或采用溴苯与甲醇在氢氧化钠存在下反应等。目前工业上生产芳香醚的方法是采用酚钠与硫酸二甲酯作用而制备。由于硫酸二甲酯是剧毒化学品,对皮肤和设备均有强腐蚀性,使用过程中稍有不慎即会对人体和环境造成极大危害。同时,在上述合成过程中均要使用大量的无机强碱及生成大量的无机盐,增加了产物分离与提纯的难度。因此,随着世界各国对环境保护的日益重视及环境保护法规的日趋严格,“绿色化”是化学、化工发展的必然方向,传统的芳香醚合成方法必定受到限制,甚至被淘汰。

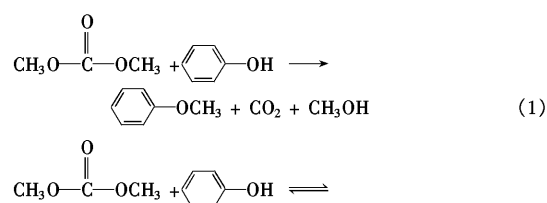
另一种合成芳香醚的方法是,在高温条件下,以固体碱为催化剂,由酚与甲醇气相反应合成芳香醚。许多研究者对这一方法进行了详细的研究^[1-6]。虽然该方法以甲醇替代了剧毒的硫酸二甲酯,固体碱替代液体碱,避免了传统合成方法的污染问题,但是由于甲醇的反应活性低,导致芳香醚的收率低,且反

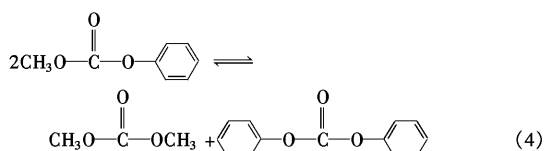
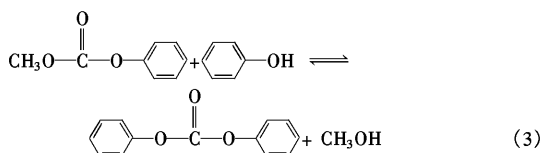
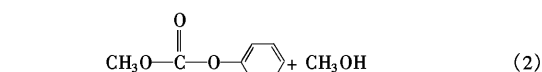
应在高温下进行,易产生副产物,芳香醚的选择性也不高。显然,这一合成方法的“原子经济性”不高,达不到“绿色化学”的要求。

碳酸二甲酯(DMC)对人体及环境无毒、无害,具有多种反应性能,可作为性能优良的溶剂,是一种广谱的“绿色”化学品,受到了广泛的关注。DMC 的分子结构中含有甲基,可以取代硫酸二甲酯或甲醇作为甲基化试剂。笔者详细地综述了由 DMC 与酚进行甲基化反应合成芳香醚的工艺进展。

1 与酚甲基化反应合成芳香醚的原理

DMC 与酚(以苯酚为例)的反应有 2 种类型,即烷基化反应(1)与酯交换反应(2)~(4):





Rivetti^[7]报道了反应(2)、(3)和(4)在 298 K 时的化学平衡常数分别为 6.3×10^{-5} 、 1.2×10^{-5} 和 0.19,说明 DMC 与苯酚的酯交换反应在热力学上是不利的;而 DMC 与苯酚的甲基化反应由于有气体 CO_2 生成,在热力学上是有利的。但是如果反应在高温下进行,生成的副产物 CH_3OH 能及时移出反应体系,甲基化反应与酯交换反应均能进行,DMC 与苯酚反应的产物中就会含有苯甲醚、甲基苯基碳酸酯(MPC)和碳酸二苯酯(DPC)。因此,选择合适的反应工艺和催化剂对提高苯甲醚的产率与选择性非常重要。

2 与酚甲基化反应合成芳香醚的工艺

2.1 气相连续流动合成工艺

2.1.1 气-液相转移催化的气相连续流动工艺

1979年,Tundo^[8]在研究卤代烃的亲核取代反应时提出了气-液相转移催化(GL-PTC)工艺,这一开创性的工艺被广泛地用于各种亲核取代反应中。1988年,Tundo等^[9]首次将气-液相转移催化工艺应用到由 DMC 与酚的甲基化反应中,该工艺的反应过程可用图 1 表示。

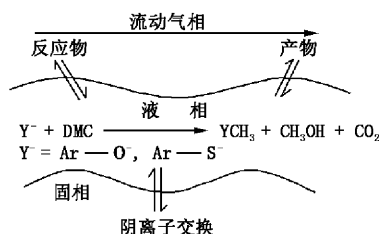
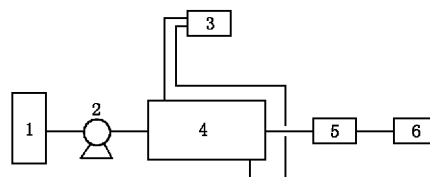


图 1 气-液相转移催化反应过程示意图

在该工艺中,固相为固体弱碱,一般使用无机碳酸盐(如 K_2CO_3),相转移催化剂为有机磷盐、冠醚、穴状配合物及聚乙二醇(PEG),其中 PEG 使用最多,因为它具有热稳定好、无毒、价廉等优点。将 PEG 负载于碳酸盐上,在高温下,反应物与产物均处于气相状态,PEG 也变成液膜。酚通过与碳酸盐的阴离

子交换而生成活化的酚氧离子或酚硫离子,然后在液膜中与 DMC 进行甲基化反应生成醚。在 GL-PTC 条件下,苯酚与 DMC 进行甲基化反应生成苯甲醚的转化率和选择性分别达到 92.5% 和 100%,硫苯酚和 DMC 进行甲基化反应生成苯硫醚的转化率和选择性几乎均达到 100%。图 2 是 GL-PTC 法合成芳香醚的典型工艺流程图。



1—反应物贮槽;2—计量泵;3—恒温槽;4—反应器;
5—冷凝器;6—产品槽

图 2 气-液相转移催化法合成芳香醚的工艺流程图

液态的反应物通过计量泵连续输入到圆柱型的固定床催化反应器中,反应器通过恒温槽保持恒温,反应物在其中气化并反应,产物及未反应完的反应物经过冷凝器冷凝,然后收集在产品槽中。

Tundo 等在 1999 年设计了一种新的连续进料搅拌釜式反应器(CSTR)^[10],该反应器配有进出口的玻璃管,在常压下,由苯酚或对甲基苯酚与 DMC 组成的反应混合物在进气管中气化后,以鼓泡的形式进入反应器中的催化床中,催化床是由 K_2CO_3 和 PEG1000 组成的浆状物。反应在 160 ~ 200℃ 下进行,最终气相的产物和未反应的反应物由出口管导出,冷凝后收集产物。CSTR 的最大优点是可以保持反应物充分混合,在反应器内和出口处产物浓度保持恒定。利用 CSTR,合成苯甲醚或对甲基苯甲醚的选择性均可达到 100%。

2.1.2 固定催化床的气相连续流动工艺

1993年,Ono 和 Fu^[11]在 553 K 时,将 DMC 和苯酚均气化,以 NaX 型沸石为固定床催化剂,研究了气相连续流动合成苯甲醚的工艺。2000年,浙江大学的宋锡瑾与王常申^[12]也设计了一套气相连续流动合成苯甲醚的方法。该法中采用管式反应器,将苯酚与 DMC 原料的混合液用泵送入气化室气化,然后蒸汽经预热后进入管式反应器中反应,最后产品混合物经冷凝而收集。反应在 280℃、 1.013×10^5 Pa、苯酚与 DMC 摩尔比为 1:1 的条件下进行,催化剂选用 NaX 或 KX 型沸石,得到苯甲醚的收率和选择性分别大于 80% 和 90%。

总之,采用气相连续流动合成芳香醚工艺具有

对设备无腐蚀、无污染、产品收率和选择性高及适合于连续化生产等特点,是典型的“绿色化”工艺。

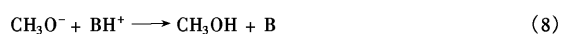
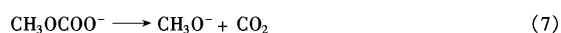
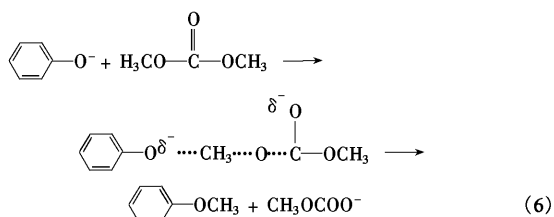
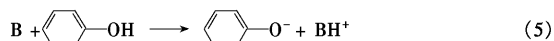
2.2 液相间歇式合成工艺

虽然气相连续流动合成芳香醚工艺具有突出的优点,但是该法需要很高的温度(180 ~ 300℃)将反应物和产物气化,能量消耗大,如果控制不好,还可能产生苯环上甲基取代产物。因此,许多研究者研究了在液相条件下,DMC 与酚在高压釜中合成芳香醚的工艺^[13-16]。最近,Shieh 等^[17]报道了在 160℃ 时,DMC 于回流的条件下与酚合成芳香醚的工艺。Perosa 等^[18]研究了使用不对称碳酸酯(如碳酸甲乙酯,其沸点比 DMC 高)作为甲基化试剂与苯酚反应,这样可保证反应在 120 ~ 150℃、常压于间歇反应器中进行。

这些工艺的共同特点就是反应物与产物均处于液态,反应的形式是间歇式的,故可称为液相间歇式合成工艺。该工艺的设备简单,容易操作,但反应速度较低,芳香醚的产率和选择性很难达到 100%。因此,选择高效的催化体系对于液相间歇式合成芳香醚工艺非常重要。2002 年,Ouk 等^[19]提出了液-固相转移催化(LS-PTC)合成芳香醚工艺,选择 K₂CO₃/四丁基溴化铵(TBAB)为催化体系,以 TBAB 为相转移催化剂,在常压、90 ~ 100℃、DMC 回流的条件下,几个小时后,苯酚或对甲基苯酚与 DMC 反应的转化率为 100%,甲基化产物的选择性也为 100%。

3 与酚甲基化反应合成芳香醚的催化剂

由 DMC 与酚的反应式(1)~(4)可以看出,催化剂的选择对于提高甲基化反应合成芳香醚的收率与选择性非常关键。催化剂(B)催化 DMC 与酚(以苯酚为例)甲基化合成芳香醚的机理如下:



DMC 与酚甲基化反应的催化剂选用碱性物质 B,一般为弱碱性。碱性催化剂的作用是,与酚反应生成酚氧负离子(如 PhO⁻ 活化离子),直接亲核进

攻 DMC 中的甲基碳原子进行亲核取代反应。由于 CO₂ 为气体,它不与碱性物质反应,因此碱性物质的用量只需催化量。

3.1 均相催化剂

DMC 与酚甲基化反应的均相催化剂一般选择有机碱,如季铵盐、季磷盐、含氮化合物等。

意大利 Anic 公司^[13]研究了叔胺与碘化物组成的催化体系催化 DMC 与酚的甲基化反应,该反应在液相条件下于反应釜中进行。

德国 BASF 公司^[20]发现以三丁基磷为催化剂也具有较好的催化 DMC 与酚甲基化反应的活性。4-二甲基吡啶作为 Schiff 碱催化剂也被用于酚的甲基化反应中,表现出很好的活性与选择性^[14]。

Barcelo 等^[15]研究了以几种胍为碱性催化剂催化苯酚或取代基苯酚与 DMC 的甲基化反应,发现 2-甲基-1,1,3,3-四丁基胍的催化活性最好,苯甲醚或取代基苯甲醚的收率可达到 100%。

最近,Ouk 等^[21]发现,四丁基溴化铵单独作为苯酚与 DMC 甲基化反应的催化剂时,表现出非常高的活性,在常压、130℃ 时,得到苯甲醚的收率为 100%,并提出了催化反应的机理。

我国在这一领域的研究很少,郭俊胜^[22]研究了由间甲基苯酚与 DMC 在氯化三乙基苄基胺作用下合成间甲基苯甲醚的方法,在反应温度 50 ~ 60℃、反应时间 3 h 的最佳条件下,反应产率稳定在 88% ~ 90%。

3.2 多相催化剂

虽然 DMC 与酚甲基化反应的均相催化剂具有很好的催化活性,但是催化剂与产物难于分离是其最大缺点。目前 DMC 与酚甲基化反应的多相催化剂研究主要集中在固体碱催化剂上。在气相流动 GL-PTC 合成芳香醚的工艺中,固体碱催化剂为无机碳酸盐,相转移催化剂选择 PEG^[9-10],经过反复研究发现,K₂CO₃/PEG 具有催化活性高、热稳定性好、无毒、价廉等优点,是一种性能优良的 DMC 与酚甲基化反应的催化剂。在液相间歇式 LS-PTC 合成芳香醚的工艺中,K₂CO₃/四丁基溴化铵^[19]催化体系在常压、小于 100℃ 条件下,即可获得很好的催化活性。

在气相连续流动合成芳香醚工艺中,开发出了多种固体碱催化剂。Ono 和 Fu^[11]研究了碱金属离子交换的 X 沸石作为苯酚与 DMC 甲基化反应的催化剂,发现在 553 K 时,以 NaX 为催化剂,苯甲醚的收率为 76%,选择性为 93%,并认为沸石中的碱性

中心是催化甲基化反应的活性中心。宋锡瑾等^[12]也研究了以 NaX 或 KX 型沸石作甲基化反应催化剂的情况,在常压、553 K 时,NaX 为催化剂,苯甲醚的收率为 84.3%,选择性 91.1%。Fu 等^[23]详细研究了以氧化铝为催化剂,DMC 与邻苯二酚气相甲基化反应,发现 553 K 时,邻苯二酚的转化率为 68%,生成邻羟基苯甲醚的选择性为 70%。将 LiOH 负载于氧化铝上时,在 583 K 下,邻羟基苯甲醚的选择性提高到 84%,而邻苯二酚的转化率则达到 100%^[24]。而将 KNO₃ 负载于氧化铝上时,在 583 K 下,甲基化产物主要为邻二苯甲醚,其收率和选择性分别为 97% 和 98%^[25]。

水滑石是一类用途非常广泛的固体碱,在 500℃ 以上煅烧后的水滑石会产生比表面积大、尺寸均匀且具有明显碱性的混合金属氧化物(如 MgO 和 Al₂O₃ 混合物)。最近, Tyothi 等^[26-27]将煅烧后的 Mg-Al 水滑石应用于苯酚或邻苯二酚与 DMC 甲基化反应中。在气相连续流动的固定床反应器中,以镁铝摩尔比 3:1 的煅烧水滑石为催化剂,275℃ 时,苯酚的转化率为 96%,苯甲醚的选择性为 98%,邻苯二酚的转化率 83%,邻羟基苯甲醚的选择性 95%。随后, Tyothi 等^[28]又对不同镁铝比的煅烧水滑石及反应条件对邻苯二酚与 DMC 甲基化反应的影响进行了详细的研究,并提出了水滑石的催化反应机理。

综上所述,国外对 DMC 与酚甲基化反应在合成工艺及催化剂选择上均进行了深入研究,提出了创新性的合成工艺并筛选出了高活性的催化剂,而我国对这一“绿色”工艺的研究则很少。随着我国开发非光气法合成 DMC 工艺的成功和 DMC 产量的不断扩大,开发 DMC 的下游产品势在必行,而将 DMC 作为甲基化试剂合成芳香醚为一个很好的选择。

参考文献

- [1] Bautista F M, Campelo J M, Garcia A, *et al.* [J]. *Applied Catalysis A: General*, 1993, 99(2): 161 - 173.
- [2] Velu S, Swamy C S. [J]. *Applied Catalysis A: General*, 1994, 119(2): 241 - 252.
- [3] Sato Satoshi, Koizumi Kaoru, Zozaki Fumio. [J]. *Applied Catalysis A: General*, 1995, 133(1): L7 - L10.
- [4] Velu S, Swamy C S. [J]. *Applied Catalysis A: General*, 1996, 145(1 - 2): 225 - 230.
- [5] Velu S, Swamy C S. [J]. *Applied Catalysis A: General*, 1997, 162(1 - 2): 81 - 91.
- [6] Bolognini M, Cavani F, Scagliarini D, *et al.* [J]. *Catalysis Today*, 2002, 75(1 - 4): 103 - 111.
- [7] Rivetti F. [J]. *Comptes Rendus des Séances de l'Academie des Sciences Paris, Serie II C - Chimie*, 2000, 3(6): 497 - 503.
- [8] Tundo P. [J]. *J Org Chem*, 1979, 44(12): 2048 - 2049.
- [9] Tundo P, Trotta F, Moraglio G, *et al.* [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1988, 27(9): 1565 - 1571.
- [10] Bomben A, Selva M, Tundo P, *et al.* [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1999, 38(5): 2075 - 2079.
- [11] Ono Y, Fu Z H. [J]. *Catal Lett*, 1993, 21: 43 - 47.
- [12] 宋锡瑾,王常申. [J]. *精细化工*, 2000, 17(1): 42 - 44.
- [13] Anic SpA. Preparation of phenolic ethers [P]. GB 2026484, 1981 - 03 - 03.
- [14] PPG Industries Inc. Method for producing ethers from highly hindered phenols or salts thereof and carbonates [P]. EP 0104598, 1984 - 04 - 04.
- [15] Barcelo Gérard, Grenouillat Denis, Senet Jean-Pierre, *et al.* [J]. *Tetrahedron*, 1990, 46(6): 1839 - 1948.
- [16] Elichem SpA. Process for the synthesis of 2-hydroxy-4-alkoxy benzophenone [P]. US 5849955, 1998 - 12 - 15.
- [17] Shieh W C, Dell S, Repic O. [J]. *Organic Letters*, 2001, 3(26): 4279 - 4281.
- [18] Perosa A, Selva M, Tundo P, *et al.* [J]. *Syn Lett*, 2000, (2): 272 - 274.
- [19] Ouk S, Thiébaud S, Borredon E, *et al.* [J]. *Tetrahedron Letters*, 2002, 43(14): 2661 - 2663.
- [20] BASF Aktiengesellschaft. Preparation of aralkyl phenyl ethers and alkyl phenyl ethers [P]. US 4192949, 1980 - 03 - 11.
- [21] Ouk S, Thiébaud S, Borredon E, *et al.* [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2003, 241(1 - 2): 227 - 233.
- [22] 郭俊胜. [J]. *河南化工*, 2001, (2): 12 - 13.
- [23] Fu Yue, Baba Toshihide, Ono Yoshio. [J]. *Applied Catalysis A: General*, 1998, 166(2): 419 - 424.
- [24] Fu Yue, Baba Toshihide, Ono Yoshio. [J]. *Applied Catalysis A: General*, 1998, 166(2): 425 - 430.
- [25] Fu Yue, Baba Toshihide, Ono Yoshio. [J]. *Applied Catalysis A: General*, 1999, 176(2): 201 - 204.
- [26] Jyothi T M, Raja T, Talawar M B, *et al.* [J]. *Synthetic Communications*, 2000, 30(21): 3929 - 3934.
- [27] Talawar M B, Jyothi T M, Sawant P D, *et al.* [J]. *Green Chemistry*, 2000, 2(6): 266 - 268.
- [28] Jyothi T M, Raja T, Talawar M B, *et al.* [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 211(1): 41 - 46. ■