

三氯化铝负载 HY 沸石催化 β -甲基萘 转移烷基化反应

吴伟^{1,2} 吴丹² 郑文涛² 武光² 韩雪¹ 张密林¹

(1. 哈尔滨工程大学化工学院, 黑龙江 哈尔滨 150001;

2. 黑龙江大学化学化工与材料学院, 黑龙江 哈尔滨 150080)

摘要:通过液相沉积法将无水 AlCl_3 负载到 HY 沸石上制得负载型催化剂。研究了负载前后 HY 沸石催化 β -甲基萘(β -MN)与均四甲苯(TMB)转移烷基化反应性能。结果表明,随着负载型 HY 沸石的表面酸性增强,沸石的孔径减小,催化 β -MN 与 TMB 转移烷基化反应的活性提高,2,6-/2,7-二甲基萘(DMN)的选择性得到改善。当反应在 β -MN 与 TMB 摩尔比为 1:1,反应温度为 400℃,空速为 6.0 h⁻¹ 的条件下进行时, β -MN 的转化率为 46.4%,2,6-DMN/2,7-DMN 的选择性为 25.6%。

关键词:HY 沸石;择型催化; β -甲基萘;二甲基萘;转移烷基化

中图分类号:TQ426.6;TQ241.52

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)12-0030-03

Transalkylation of methylnaphthalene by the AlCl_3 -immobilized HY zeolite catalysts

WU Wei^{1,2}, WU Dan², ZHENG Wen-tao², WU Guang², HAN Xue¹, ZHANG Mi-lin¹

(1. School of Chemical Engineering, Harbin University of Engineering, Harbin 150001, China;

2. School of Chemistry and Material Sciences, Heilongjiang University, Harbin 150080, China)

Abstract: AlCl_3 was successfully immobilized on HY zeolite to form a new selective catalyst by the liquid chemical deposit. The transalkylation of β -methylnaphthalene (β -MN) with 1,2,4,5-tetramethylbenzene (TMB) over HY and AlCl_3 immobilized HY zeolite was studied. The results show that the transalkylation activity and the selectivity in the production of 2,6-/2,7-DMN increase with the increasing of the surface acidity and decreasing of the pore size of AlCl_3 immobilized HY zeolite. The conversion of β -MN could reach to 46.4%, and the selectivity for 2,6-/2,7-DMN can reach up to 25.6% on the optimized condition of the reaction temperature at 400℃, with 6 h⁻¹ of WHSV (weight hourly space velocity), and with 1:1 of β -MN/TMB mol ratio.

Key words: HY zeolite; shape selective catalysis; β -methylnaphthalene; dimethylnaphthalene; transalkylation

2,6-二甲基萘(2,6-DMN)是生产新型聚酯型高分子材料聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)的重要原料,其合成已成为近年来的研究热点^[1-2]。沸石分子筛催化萘和 β -甲基萘(β -MN)的择形烷基化和转移烷基化反应是制备 2,6-二甲基萘的主要方法,研究者对此进行了大量研究,但催化剂性能总不够理想^[3-5]。萘、甲基萘的烷基化反应是过渡态择形反应,反应为扩散控制,催化孔径尺寸的选择是反应的关键^[6]。以 HY 等沸石负载无水三氯化铝得到的负载催化剂一方面可以改善催化剂的表面酸性能,同时可以调变催化孔径尺寸,强化孔道的约束作用,是一种有效的改性方法^[7-8],这类催化剂用于甲基萘的转移甲基化反应尚未见文献报道。笔者用液相沉积法以 HY 沸石负载无水 AlCl_3 制备了负载型催化剂,比较了负载前后 HY 沸石催化剂的活性和择形

性及 β -MN 和均四甲苯的转移甲基化反应性能。

1 实验部分

1.1 实验原料

β -甲基萘,化学纯(质量分数 $\geq 97\%$);均四甲苯,化学纯(质量分数 $\geq 98\%$);环己烷,分析纯;铵 Y 型沸石, $n(\text{SiO}_2):n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 5$,温州双华石化三剂制造厂。

1.2 催化剂的制备

将铵 Y 型沸石研磨筛分至粒径为 20~40 目后,550℃焙烧 3 h 得到 HY 沸石。称取 5 g HY 沸石加入到 250 mL 三颈瓶中,加入干燥的无水乙醇溶剂 150 mL,于 N_2 保护下回流以除去痕量的水,冷却后加入 2 g 无水 AlCl_3 ,在 N_2 中回流 3 h,用稀碱液吸收反应过程中生成的 HCl。反应结束后,趁热过滤,用

收稿日期:2004-08-13

基金项目:黑龙江省自然科学基金项目(B0301)和黑龙江省科学技术计划项目(GC02A309)

作者简介:吴伟(1964-),女,博士生,副教授,主要从事环境友好催化方面的研究,0451-88543610,mary.wu@tom.com;张密林(1955-),男,博士,教授,博士生导师,主要研究方向为无机纳米功能材料,0451-82533026。

无水乙醇洗涤、真空干燥、焙烧,得到 HY 沸石负载无水 AlCl_3 的负载型催化剂 AlCl_x/HY , 研磨筛成 40 ~ 60 目的颗粒,置于干燥密封的锥形瓶中备用。

1.3 催化剂表征

催化剂的比表面积和孔径的测定在 Quanta Chrome 的 AUTOSORB-1 型物理仪上进行,吸附质为 N_2 , 吸附温度为液氮温度,载气为氦气;比表面积用 BET 法计算得到。催化剂表面酸性的测定实验在大连理工大学化工学院研发的氨程序升温脱附 (NH_3 -TPD) 仪上进行, NH_3 吸附温度为 120°C , 载气为高纯氦气,流率为 $60\text{ mL}/\text{min}$,升温速率为 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

1.4 反应方法

反应采用等温固定床反应器,直径为 30 mm 外衬铜套管的不锈钢管中装入 1.0 g 催化剂,使其位于反应管恒温区内,将催化剂在 500°C 下的高纯氦气氛中活化 30 min ,再降至反应温度。将预先按一定比例混合均匀的液相反应物 (β -MN、均四甲苯和环己烷摩尔比 $1:1:4$ 的混合液)用微量泵以 6 h^{-1} 的质量空速注入汽化室中,汽化后进入反应器催化剂床层,在 400°C 下进行反应。

产物分析用 GC-7890F 气相色谱分析仪, FID 检测器, SE-54 石英毛细管柱, $60\text{ m} \times 0.32\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$; 同时用 Agilent GC-MS 6890/5973N 对反应产物进行鉴定。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的酸性能

负载无水 AlCl_3 前后 HY 沸石催化剂的表面酸性见图 1。由图 1 可见,负载无水 AlCl_3 后的 AlCl_x/HY 沸石弱酸量减少,强酸量有一定幅度的增加,

有利于提高催化剂的反应活性。

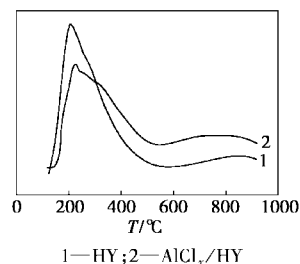


图 1 负载前后 HY 沸石的 NH_3 -TPD 谱图

2.2 催化剂的结构性能

负载前后 HY 分子筛的比表面积及孔径分布分别见图 2、图 3。

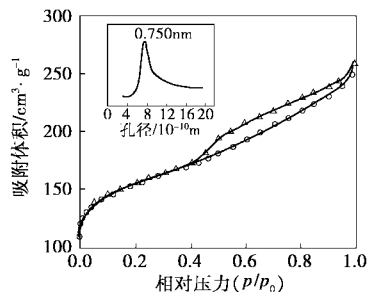


图 2 HY 沸石的 77 K 下 N_2 吸附-脱附等温线 (内图为对应的孔径分布)

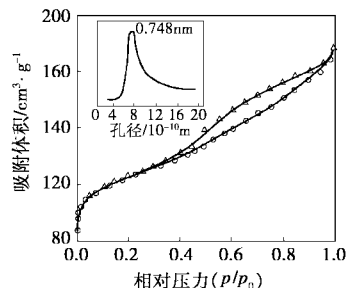


图 3 AlCl_x/HY 沸石的 77 K 下 N_2 吸附-脱附等温线 (内图为对应的孔径分布)

(上接第 29 页)

化钙便可彻底分离产物 D -苹果酸钙,减少了产品分离过程,具有产业化前景。

参考文献

- [1] Barth M, Bellamy F D, Renaut P, et al. [J]. Tetrahedron, 1990, 46: 6731 - 6740.
- [2] Baily S, Harnden M R, Jarvest R L, et al. [J]. J Med Chem, 1991, 34: 56 - 65.
- [3] Almeida J F, Anaya J, Martin N, et al. [J]. Tetrahedron: Asymmetry, 1992, 3: 1431 - 1440.
- [4] Herradon B. [J]. Tetrahedron: Asymmetry, 1991, 2: 191 - 194.
- [5] Shimizu K, Morita A, Fujisawa T. [J]. Chem Lett, 1998, 5: 467 - 469.
- [6] Asano Y, Ueda M, Yamasa H. [J]. Environ Microbiol, 1993, 59: 1110 - 1113.
- [7] van der Werf M J, van den Tweel W J J, Hartmans S. [J]. Appl Environ Microbiol, 1992, 58: 2854 - 2860.
- [8] He B-F, Nakajima-Kambe T, Ozawa T, et al. [J]. Process Biochem, 2000, 36: 407 - 414.
- [9] 吴俊清, 何冰芳, 欧阳平凯. [J]. 生物加工过程, 2004, 2(4): 15 - 20.
- [10] van der Werf M J, Hartmans S, van den Tweel W J J. [J]. Enzyme and Microbial Technology, 1995, 17: 430 - 436.
- [11] van der Werf M J, Huybers P, van den Tweel W J J, et al. [J]. World J Microbiol Biotech, 1997, 13: 279 - 282.
- [12] Michielsen M J F, Frielink C, Meijer E A, et al. [J]. Biocatal Biotransform, 1999, 17: 125 - 137.
- [13] van der Werf M J, van den Tweel W J J, Hartmans S. [J]. Appl Environ Microbiol, 1993, 59: 2823 - 2829.
- [14] 叶青, 裴兆蓉, 韶晖. [J]. 江苏石油化工学院学报, 2002, 14(1): 20 - 23. ■

负载 AlCl_3 前后 HY 分子筛的孔径分别为 0.750 nm 与 0.748 nm, 比表面积分别为 $493.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 与 $397.4 \text{ m}^2/\text{g}$, 再由图 2 及图 3 可见, 用 HY 分子筛负载无水 AlCl_3 制得的 AlCl_x/HY 催化剂比表面积和吸附量有不同程度的降低, 说明 AlCl_3 与 HY 分子筛的表面羟基反应^[7]并进入孔道, 在调变其酸性能的同时不同程度地减小了分子筛比表面积和孔道尺寸, 强化了孔道的约束作用, 有助于提高产物的选择性。

2.3 对 β -MN 的转移甲基化反应的催化性能

负载前后 HY 沸石分别用于 β -MN 与均四甲苯的催化转移烷基化反应, 结果见表 1。

表 1 在负载前后 HY 沸石催化剂上 β -MN 转移烷基化反应性能

催化剂	HY	AlCl_x/HY
β -MN 转化率/%	45.1	46.4
产物中组分质量分数/%		
萘	13.5	13.2
α -甲基萘	38.5	26.2
二甲基萘	38.7	44.1
三甲基(及多于三甲基取代的)萘	9.8	16.5
DMN 组成分布/%		
2,6-/2,7-DMN	34.7	36.2
2,3-DMN	10.0	9.6
1,6-DMN	10.4	13.8
1,5-DMN	2.7	3.5
1,2-DMN	3.9	3.9
1,3-/1,7-DMN	38.3	33.0
选择性/%		
DMN	38.3	70.7
β, β -DMN ^①	18.6	32.4
2,6-/2,7-DMN	7.7	11.8

注: $n(\beta\text{-MN}): n(\text{均四甲苯}) = 1:1$, 质量空速为 6 h^{-1} , 400°C 下反应 90 min; ①指同分异构体中的 2,6-DMN、2,7-DMN 和 2,3-DMN 之和总量。

由表 1 可见, 由于酸性能的改善和孔道的约束作用, 在达到 β -MN 相近转化率的情况下, 负载后 HY 沸石催化生成 DMN 的选择性明显提高, 由 38.3% 提高到 70.7%, 而且由于限制了 α -MN 的生成, β, β -DMN 和 2,6-/2,7-DMN 的选择性高于其热力学平衡值^[5], 由 7.7% 提高到 11.8%。

3 结论

以 HY 沸石分子筛负载无水 AlCl_3 制备了负载型催化剂, 对其进行了结构性能和 β -MN 转移烷基化催化反应性能表征。与 HY 相比, AlCl_3 负载后 HY 沸石分子筛的酸性能和孔道结构适宜, 表现出对 β, β -DMN 更高的选择性, DMN、 β, β -DMN 和 2,6-/2,7-DMN 的转化率分别为 70.7%, 32.4% 和 11.8%。

参考文献

- [1] Amoco Corporation. Selective production of 2,6-dimethylnaphthalene [P]. US 5670704, 1997-09-23.
- [2] 白雪峰, 吴伟, 胡浩权. [J]. 现代化工, 2003, 23(9): 13-16.
- [3] Fraenkel D, Cherniavsky M, Ittah B, et al. [J]. J Catal, 1986, 101: 273-283.
- [4] 徐海升, 宋成盈, 赵建宏, 等. [J]. 石油学报(石油加工), 1999, 15(1): 52-56.
- [5] Pu S B, Tomoyuki I. [J]. Appl Catal A, 1996, 146: 305-316.
- [6] Weitkamp J, Neuber M. [J]. Stud Surf Sci Catal, 1991, 60: 291-301.
- [7] Hu Xucan, Foo Maw Lin, Chuah Gaik Khuan, et al. [J]. J Catal, 2000, 195: 412-415.
- [8] Jun Shinae, Ryoo Ryong. [J]. J Catal, 2000, 195: 237-243. ■

《全国粉体加工设备购销指南》(第二版) 征订

粉体工业是一个跨行业的领域, 涉及化工、医药、冶金、矿山、建材、精细陶瓷、农业等多个行业, 其加工过程涉及到的设备种类很多。为了给粉体加工企业购买设备和设备选型提供便利, 中国化工信息中心《现代化工》编辑部和中国粉体工业信息网于 2001 年联合编辑出版了第一版《全国粉体加工设备购销指南》。

第二版《全国粉体加工设备购销指南》于 2003 年底出版, 在第一版的基础上进行了核实更新, 收录企业由原来的 1041 家增加到 1651 家, 同时收录了 100 多家日本相关企业的产品信息, 涉及的粉体加工设备包括粉碎、筛分、研磨、分级、固液分离、混合、选料、过滤、乳化、包覆、干

燥、成型、烧结、供料、送料、输送、收尘、包装、环保及其他辅助设备。企业按照地区划分编排次序, 并附有产品索引。每本定价 100 元。

户名: 北京中化信深达信息技术有限责任公司

账号: 230101040001610

开户行: 农行亚运村支行营业室

联系人: 杨瑞影

单位: 中国化工信息中心《现代化工》编辑部

地址: 北京安外小关街 53 号(100029)

电话: 010-64444095, 64444090 转分机 842

传真: 010-64437104