

分子筛上择形合成 2,6-二烷基萘的研究进展

寇佳慧 孙林兵 郁桂云 陈虹 宗志敏 魏贤勇

(中国矿业大学化学工程学院, 江苏徐州 221008)

摘要: 2,6-二烷基萘是非常有价值的有机化工原料。以萘或甲基萘为原料的择形烷基化合成 2,6-二烷基萘的路线简单, 被认为是最合理的技术路线。用酸性分子筛作为催化剂具有活性高、选择性好及环境友好等优点。从烷基化试剂、溶剂和分子筛催化剂的选择等方面, 综述了分子筛催化下择形合成 2,6-二烷基萘的研究进展。目前常用的分子筛催化剂有 HY、H β 、SAPO-5、HZSM-5 和 MCM-41 等; 所用的烷基化试剂主要是醇、烯烃、卤代烃和多烷基芳烃等; 溶剂一般选用环己烷, 也有少数选用四氢萘、二氧化碳和异辛烷等。

关键词: 2,6-二烷基萘; 择形烷基化; 分子筛; 溶剂; 烷基化试剂

中图分类号: TQ241; O643.32

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)S1-0028-04

Progress in shape-selective synthesis of 2,6-dialkylnaphthalene over zeolite

KOU Jia-hui, SUN Lin-bing, YU Gui-yun, CHEN Hong, ZONG Zhi-min, WEI Xian-yong

(School of Chemical Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008, China)

Abstract: 2,6-Dialkylnaphthalene is a valuable organic chemical material. The shape-selective syntheses of 2,6-dialkylnaphthalene, which use naphthalene or methyl naphthalene as reactants, are considered as the most rational technical route. Several factors that influence shape-selective synthesis of 2,6-dialkylnaphthalene over zeolite such as alkylating reagents, solvents and selection of zeolites are reviewed. It is known that acidic zeolite catalysts have several advantages such as high activity, excellent selectivity and environmentally benign catalysis, among which HY, H β , SAPO-5, HZSM-5 and MCM-41 are in common use. Alkylating reagents can be divided into four types which are alcohol, alkene, halogenate hydrocarbon and alkyl aromatic hydrocarbon. Compared to tetralin, carbon dioxide and isooctane, cyclohexane is the most widely used solvent.

Key words: 2,6-dialkylnaphthalene; selective alkylation; zeolite; solvent; alkylating reagent

2,6-二烷基萘是非常重要的有机化工原料, 其氧化产物 2,6-萘二甲酸与乙二醇反应可得到聚 2,6-萘二甲酸乙二醇酯(PEN)。PEN 是一种新型聚酯型高分子材料, 与目前常用的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)相比, 其强度、弹性、稳定性、抗撕裂强度和耐热性等各方面性能更为优越, 被广泛用于制造电影胶片、服装纤维和液晶聚合物等^[1]。

以萘或甲基萘为原料制备 2,6-二烷基萘的路线简单, 具有酸催化的特点, 被认为是最合理的技术路线。但是传统的萘或甲基萘的烷基化方法, 用无水三氯化铝、硫酸或氢氟酸等作为催化剂, 在生产过程中产生大量的废水, 腐蚀性强, 毒性大, 对环境影响严重, 并且 2,6 位的选择性很差。目前用酸性分子筛代替液体酸作催化剂, 具有高活性、高选择性及条件温和等特点, 符合环境友好催化的要求。笔者从烷基化试剂、反应条件、分子筛的选择和分子筛的优化等方面, 综述了以萘或甲基萘为原料, 分子筛上

择形合成 2,6-二烷基萘的研究进展。

1 烷基化试剂

目前所用的烷基化试剂大致分为醇、烯烃、卤代烃和多烷基芳烃等 4 种, 其中前 2 种最常用。烷基化反应的机理是: 沸石酸性中心与烷基化试剂作用生成正碳离子, 然后正碳离子进攻芳环发生烷基化反应, 其中正碳离子的生成是反应的控制步骤, 正碳离子越稳定, 其生成速度越快。而正碳离子的稳定性与其空间立体效应有关。烷基化试剂分子体积越大, 将其转化为相应的碳正离子越容易, 同时还可以提高反应的选择性, 但碳原子的利用率相对较低。

1.1 甲基化

用 2,6-二甲基萘氧化生成 2,6-萘二甲酸, 不会有碳原子的损失, 而且同其他烷基萘相比, 其氧化也较为容易, 因此是合成萘二甲酸最为经济的中间体。

日本三菱油化公司^[2]的研究结果表明, 2-甲基

收稿日期: 2003-11-24; 修回日期: 2004-04-26

基金项目: 国家重点基础研究专项经费(G1999022101); 国家自然科学基金资助项目(29676045)

作者简介: 寇佳慧(1982-), 女, 硕士生; 魏贤勇(1958-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 从事有机合成、煤化学和煤化工等方面的研究, 通讯联系人, 0516-3885951, wei_xy1@sina.com。

萘、甲醇和均三甲苯的混合物在 350℃ 下用 HZSM-5 进行催化,得到 2,6-二甲基萘的产率为 52.5%,选择性为 92.9%。

阿部正树和清水俊夫^[3-4]用多甲基苯作烷基化试剂,进行萘或甲基萘的甲基化反应。二甲基萘的选择性可达 35.3%,反应物转化率为 42.3%。同时发现六甲基苯不适合作烷基化试剂,因为其沸点与二甲基萘的沸点接近,不易分离。

1.2 乙基化

用 2,6-二乙基萘氧化反应生成 2,6-萘二甲酸有较高收率,所以 2,6-二乙基萘是一个较好的中间体。但是到目前为止对乙基化反应的研究较少,因为同 2,6-二甲基萘相比,2,6-二乙基萘在氧化过程中要多损失一个碳原子,并且由于乙基的空间位阻还不够大,乙基化反应过程中会生成较大量的三乙基萘甚至聚乙基萘,这会导致催化剂的迅速失活。

Kamalakar 等^[5]用乙醇作烷基化试剂,研究了气相中萘的二乙基化反应。250℃ 时得到了最好结果:萘的转化率为 73.6%,二乙基萘的选择性为 40.3%。

1.3 异丙基化

由于二异丙基萘的各同分异构体之间空间结构相差较大,所以烷基化的选择性较好,且同分异构体之间容易分离。Katayama 等^[6]报道了 HM 沸石上 β, β' 位的选择性超过 75%,其中 2,6-二异丙基萘与 2,7-二异丙基萘的比接近 2。

目前对萘的异丙基化研究较多。常用的异丙基化试剂有丙烯、异丙醇和异丙基溴。Song^[7]比较了异丙醇和丙烯 2 种烷基化试剂,发现用异丙醇作烷基化试剂时能生成水,这会导致分子筛活性降低。但是与丙烯的反应结果比,其 2,6 位的选择性有所升高。这可能是由于水和分子筛内、外表面上的酸性中心相互作用造成的。他还研究了水的加入对反应的影响。结果表明,用丙烯作烷基化试剂,加入适量的水,可以使 2,6 位的选择性增加,且可以抑制分子筛内积碳失活,延长其寿命。

1.4 叔丁基化和环烷基化

萘在分子筛上的叔丁基化和环烷基化具有相对更好的活性和选择性,且生成的产物很容易用结晶方法进行分离。只是在氧化生成萘二甲酸的过程中,碳原子的损失较多。一般叔丁基化试剂选用的是叔丁醇,而环己基化试剂选用环己烯和环己基溴等环己基衍生物。Moreau 等^[8-9]研究了 HY 分子筛上萘的叔丁基化和环己基化,通过一系列实验得出

了最佳反应条件,此条件下 2,6-二叔丁基萘的收率可达 44.5%,2,6-二环己基萘的收率最高可达 20.5%。

2 催化剂的选择

催化剂的选择对烷基化的转化率和选择性有重大影响,因此高效催化剂的选择与开发是萘或甲基萘择形烷基化的关键所在。一般根据活性、2,6 位的选择性以及寿命等 3 个方面来选择催化剂。

德国 Rutgerswerke 公司^[10]在进行萘或 β -甲基萘与甲醇烷基化时发现:中孔沸石最适合于甲基萘或萘的甲醇烷基化反应。他们认为反应为扩散控制,其关键在于催化孔径尺寸的选择。当以 HZSM-5 和 HZSM-15 为催化剂进行 β -甲基萘与甲醇烷基化反应时,二甲基萘的选择率可达 90% 以上,而 2,6-二甲基萘可达 50% 以上。

萘的异丙基化反应在中孔分子筛如 HM 沸石上的选择性较好,而在大孔分子筛如 HY 沸石和 H β 沸石上活性较高。Chu 等^[11]研究了 USY 分子筛为主的一系列分子筛上萘的异丙基化反应,发现 200℃ 下在 USY 上萘的转化率最高。尽管在 USY 上 2,6-二异丙基萘的选择性不如 H β 和 HM,但是其高活性与高稳定性可以弥补这一缺点。

催化萘的叔丁基化反应和环己基化反应时,一般都选用大孔沸石。Moreau 等^[12]进行了不同分子筛催化剂上萘和叔丁醇的烷基化研究。发现在温和条件下,HY 和 H β 显示出了相对较高的活性和较高的 β 位、 β, β' 位选择性。Moreau 等^[13]研究了在 200℃ 下一系列分子筛对环己基化的催化作用,发现以 HY 分子筛作为催化剂进行环己基化反应时,主要产物是 2,6-二环己基萘、2,7-二环己基萘,其中 2,6-二环己基萘很容易通过结晶法从反应混合物中分离出来。

3 溶剂的选择

溶剂的选择对择形烷基化也有一定的影响,目前大多选用环己烷作溶剂,因为在较低温度下,环己烷基本呈惰性状态,可避免溶剂参与反应带来的不利影响。但是也可选用其他溶剂,比如四氢萘、二氧化碳和异辛烷等。

Pu 和 Tomoyuki^[14]在研究 β -甲基萘的甲基化反应时,考察了用均三甲苯、 α -甲基萘或四氢萘作溶剂对二甲基萘收率的影响。对比发现,随着 β -甲基萘的加入, β 分子筛在 α -甲基萘中迅速失活,在均

三甲苯中慢慢失活,而在四氢萘中 β 分子筛可以保持 4 h 的活性。其原因可能是甲基萘和均三甲苯在 β 分子筛上发生异构化和脱甲基反应,且均三甲苯的转化率比甲基萘要低。而四氢萘在 β 分子筛上发生脱氢反应。酸性中心附近的脱甲基反应使 β 分子筛失活,而脱氢反应却可防止积碳的形成或引起活性中心附近脱碳。因此选用四氢萘作溶剂进行烷基化反应,可明显延长 β 沸石的催化寿命。

Bellussi 等^[15]用石蜡作溶剂,进行萘的烷基化反应时发现,当反应温度较高时,溶剂会发生裂解反应,导致催化剂因结焦而使活性降低。

Marathe 等^[16]用 REY 分子筛作催化剂,研究了不同反应条件下,叔丁醇和萘在超临界 CO_2 流体中的反应。发现用 CO_2 代替传统的有机溶剂作反应介质,萘的转化率略有升高,并且可以减缓分子筛的积碳失活。

Armengol 等^[17]研究了异辛烷作溶剂对萘的叔丁基化的影响,异辛烷本身就可作多环芳香族化合物的叔丁基化试剂,在反应中叔丁基碳正离子是唯一中间体,当其作溶剂时,会以某种方式参与反应,导致萘的转化率和二叔丁基萘的收率增加。在常压、 100°C 以下,萘的转化率即可达 80%,二叔丁基萘的选择性可达 35%。

4 催化剂的改性

对分子筛催化剂进行改性,可以提高其催化性能,减缓积碳失活。目前分子筛的改性方法主要有脱铝法、化学气相沉积法和离子改性法,其中最常用的是脱铝法。

4.1 脱铝法

硅铝比是影响分子筛性能的一个重要因素。2,6-二烷基萘是在分子筛孔径中形成的,而其他二烷基萘是在其表面形成的。通过脱铝改变分子筛的孔径,去除其表面的酸性中心,就可减少表面上二烷基萘的形成,从而提高分子筛的选择性并延长催化寿命。但是硅铝比越高,催化剂活性就越低,转化率也越低,因此硅铝比需控制在一个适当的范围内。

目前主要的脱铝方法有酸洗脱铝和高压蒸汽脱铝。用酸洗脱铝处理过的催化剂的选择性和活性都很高,但寿命很短,极易失活。高温蒸汽脱铝对沸石有脱除骨架铝的作用,经此方法处理过的催化剂的寿命有显著提高。而通常会将这 2 种方法结合起来,以实现优势互补。

Schmitz 和 Song^[18]考察了酸洗脱铝对所得 HM

沸石催化萘异丙基化的影响,结果表明,随着脱铝程度的增加,2,6-二异丙基萘和 4,4'-二异丙基萘的选择性总体呈上升趋势。栗同林和刘希尧^[19]研究了酸洗脱铝对丝光沸石催化性能的影响,指出酸洗脱铝对 HM 沸石产生了显著的扩孔作用,大幅度提高了萘的流通能力,增加沸石内萘的相对浓度,从而有利于烷基化反应的进行。此外,酸洗处理对 HM 沸石还具有沟通主孔道和次孔道的作用,增加萘与丙烯的接触机会,从而加速烷基化反应的进行并抑制聚合反应的进行。

Anand 等^[20]用不同温度的高温蒸汽进行脱铝,结果表明蒸汽脱铝可以减缓分子筛的结焦失活,提高 2,6 位的选择性,且发现用 700°C 的蒸汽处理过的催化剂性能最好。

张金铭等^[21]用蒸汽处理结合强酸处理的方式对丝光沸石进行脱铝,研究了以异丙基醇为烷基化试剂,萘的择形异丙基化的反应情况,结果表明双重处理更有利于催化性能的提高。

4.2 化学气相沉积法

化学气相沉积法是指用某些化学物质的蒸汽将催化剂的外表面毒害,增加催化剂外表面活性中心的选择性,以提高目的产物的选择性。

Moreau 等^[22]先对 HM 和 HY 沸石进行酸洗脱铝,然后用化学气相沉积法进行硅化。用处理过的沸石来进行萘的择形合成,转化率和 β 位选择性都有所提高。他们还指出化学气相沉积法不仅使催化剂外部活性中心失活,而且对分子筛孔径也有影响。

4.3 离子改性法

离子改性法指用某些离子把催化剂中的 H^+ 或 Na^+ 置换出来,形成相应的离子型催化剂,以增加其选择性和稳定性。

Kamalakar 等^[23]研究了离子改性对催化剂性能的影响,指出用稀土离子(如 Ce)浸渍处理分子筛,能提高其烷基化活性和热力学稳定性;用碱土金属离子(如 Mg)浸渍处理分子筛,可以优化其表面酸度,且可防止积碳失活的发生。

Tseng 等^[24]用 Ce、La 和 Mg 等离子对丝光沸石进行改性,研究萘与丙烯在其催化下的反应情况,发现离子改性的会导致分子筛外部酸性中心失活,为了提高丝光沸石的 2,6 位的选择性,交换后 Al 和其他离子的摩尔比应控制在 2 左右。

5 结语

在 2,6-二烷基萘合成中涉及的主要技术问题

是高效催化剂的制备。分子筛催化剂具有活性高、选择性好以及反应条件温和等优点,且符合环境友好催化的要求。进一步研究高活性、高选择性的分子筛催化剂具有广阔的前景。

近年来,微波和超声波等非常规反应手段在有机合成领域内得到了广泛应用。用微波技术进行有机合成,不仅能显著加快反应速率,大大缩短反应时间,而且还能提高产品收率和选择性,节能降耗。超声波对有机反应有强烈的空化作用和压缩稀疏作用,此外还可以产生微液流,仅用少量的热能就把大量的振动能输入到小体积空间中去,从而能促进有机反应的进行。相信将这些非常规手段应用于2,6-二烷基萘的合成,一方面可以使反应在常压条件下进行,另一方面能够高收率、高选择性地得到2,6-二烷基萘。

参考文献

- [1] Song C, Schobert H H. [J]. Fuel Processing Technology, 1993, 34(2): 157 - 196.
- [2] 三菱油化株式会社. β , β' -ジアルキルナフタリン類の製造方法(β , β' -二甲基萘的制造方法)[P]. JP 特开平 06 - 80591, 1994 - 03 - 22.
- [3] 阿部正湖, 清水俊夫. 2,6-ジメチルナフタレンの製造方法(2,6-二甲基萘的制造方法)[P]. JP 特开平 06 - 287152, 1994 - 10 - 11.
- [4] 阿部正湖, 清水俊夫. ジアルキルナフレンの製造方法(二甲基萘的制造方法)[P]. JP 特开平 07 - 126194, 1995 - 05 - 16.
- [5] Kamalakar G, Prasad M R, Kulkarni S J, et al. [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2000, 38(2): 135 - 142.
- [6] Katayama A, Toba M, Takeuchi G, et al. [J]. Journal of Chemical Society Chemical Communication, 1991, 1(1): 39 - 40.
- [7] Song C. [J]. C R Acad Sci Paris Serie II c: Chimie, 2000, 3 (6): 477 - 496.
- [8] Moreau P, Liu Z, Fajula F, et al. [J]. Catalysis Today, 2000, 60(3): 235 - 242.
- [9] Moreau P, Finiels A, Geneste P, et al. [J]. Journal of Organic Chemistry, 1992, 57 (18): 5040 - 5041.
- [10] Rutgerswerke AG. Preparation of 2, 6-dialkyl naphthalenes [P]. US 4795847, 1989 - 01 - 03.
- [11] Chu S J, Chen Y W. [J]. Applied Catalysis A: General, 1995, 123(1): 51 - 58.
- [12] Moreau P, Fajula F. [J]. Applied Catalysis A: General, 1997, 159(1 - 2): 305 - 316.
- [13] Moreau P, Finiels A, Geneste P, et al. [J]. Prepr Am Chem Soc Div Fuel Chem, 1995, 40 (4): 913 - 917.
- [14] Pu S B, Tomoyuki I. [J]. Applied Catalysis A: General, 1996, 146(2): 305 - 316.
- [15] Bellussi G, Pazzuconi C, Perego G, et al. [J]. Journal of Catalysis, 1995, 157(1): 227 - 234.
- [16] Marathe R P, Mayadevi S, Pardhy S A, et al. [J]. Journal of Catalysis A: Chemical, 2002, 181(1 - 2): 201 - 206.
- [17] Armengol E, Corma A, Garcia H, et al. [J]. Applied Catalysis A: General, 1997, 149(2): 411 - 423.
- [18] Schmitz A D, Song C. [J]. Prepr Am Chem Soc Div Fuel Chem, 1995, 40(4): 918 - 924.
- [19] 栗同林, 刘希尧. [J]. 催化学报, 2000, 21(6): 597 - 599.
- [20] Anand R, Maheswari R, Gore K U, et al. [J]. Applied Catalysis, 2003, 249(2): 265 - 272.
- [21] 张金铭, 沈士德, 孙玉罕. [J]. 催化学报, 2000, 21 (2): 143 - 146.
- [22] Moreau P, Finiels A, Geneste P, et al. [J]. Catalysis Today, 1996, 31 (1 - 2): 11 - 17.
- [23] Kamalakar G, Kulkarni S J, Raghavan K V, et al. [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1999, 149(1 - 2): 283 - 288.
- [24] Tseng I M, Wu J, Chen Y. [J]. Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 1998, 63(2): 359 - 364. ■

《国家科技成果项目精选》(2003 版)光盘征订启事

《国家科技成果项目精选》(2003 版)光盘是独家从科技部建设的“国家科技成果库”中精选出的近 2 年来研制完成的 1 万项实用技术项目制作而成。“国家科技成果库”中所有项目均通过了全国省、直辖市和国务院部门科技成果管理机构组织的专家验收、鉴定,并进行正式登记,具有一定的权威性,项目研制单位囊括了全国主要的科研院所、大专院校和强势科研企业。

该光盘的技术项目分为三大类型:(1)近 2 年国家科技成果重点推广计划项目精选 1 600 项;(2)近 2 年国家科技成果公报项目精选 3600 多项;(3)“国家科技成果库”中最新成果精选 5800 项。光盘收录的项目均具有详细的联系方式,并具有完备的查询系统,能满足灵活的模糊查询、组合查询,同时具有打印模块,能将查询结果打印。

该光盘定价 280 元(含邮寄费),订购者可来函来电索要订单,电话:010 - 64444090/4095 转 839, 837 ~ 842, 电子信箱:husm@cheminfo.gov.cn, 传真:010 - 64437104, 联系人:胡世明。