

文章编号: 0253-9837(2002)02-0137-03

HY 沸石上 2,6-二叔丁基萘的择形合成

王 华, 张 辉, 刘中民

(中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁大连 116023)

摘要: 研究了脱铝 HY 沸石 ($n(\text{Si})/n(\text{Al}) = 3.8$) 上萘 (naph) 的选择性叔丁基化反应. 结果表明, 八面沸石对该反应过程有较好的择形催化作用, 两种异构化产物 (2,6-二叔丁基萘和 2,7-二叔丁基萘) 之间存在着热力学平衡, 即两种异构化产物可在酸性中心位上相互转化. 在以叔丁醇为烷基化试剂, $\text{WHSV} = 2 \text{ h}^{-1}$, $n(t\text{-BuOH})/n(\text{naph}) = 3$, 反应温度为 120°C 的反应条件下, 萘的转化率可达 98.43%, β -位选择性可高达 100%, 二叔丁基萘收率可达 74.34%, 2,6-二叔丁基萘/2,7-二叔丁基萘质量比为 6.24.

关键词: HY 沸石, 萘, 择形, 烷基化, 二叔丁基萘

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Shape-Selective Synthesis of 2,6-Di(tert-butyl)naphthalene over HY Zeolite

WANG Hua*, ZHANG Hui, LIU Zhongmin

(Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China)

Abstract: 2,6-Di(tert-butyl)naphthalene (2,6-DTBN) was prepared over dealuminated HY zeolite ($n(\text{Si})/n(\text{Al}) = 3.8$) catalyst. The results showed that the shape-selective effect of the faujasite is obvious, and the thermodynamic balance exists between 2,6-DTBN and 2,7-DTBN. In other words, the two isomers can transform to each other on the acid sites. Naphthalene conversion of up to 98.43% and β -selectivity of 100% were obtained on HY zeolite catalyst under the conditions of $n(t\text{-BuOH})/n(\text{naph}) = 3$, $\text{WHSV} = 2 \text{ h}^{-1}$ and $T = 120^\circ\text{C}$, with DTBN (2,6-DTBN + 2,7-DTBN) yield of 74.34% and 2,6-DTBN/2,7-DTBN mass ratio of 6.24.

Key words: HY zeolite, naphthalene, shape-selective, alkylation, di(tert-butyl)naphthalene

2,6-二烷基萘是制备液晶聚合物的重要原料^[1]. 用传统的 Friedel-Crafts 烷基化法^[2]或硅-铝催化气相法^[3], 通过萘烷基化生成 2,6-二烷基萘的反应选择性很差. 这是因为萘有 8 个氢原子, 这些氢原子的反应活性较高, 可以发生烷基取代等多种反应. 而且, 萘的 β -位比 α -位具有更高的反应活性^[4], 在烷基化过程中, 首先生成作为动力学产物的 α -位异构体, 然后通过重排生成热力学更稳定的 β -位异构体, 这样的重排过程导致 β -位产物的选择性降低. 控制萘环上烷基的取代位置和反应过程是提高烷基化选择性较为有效的手段. 本文以脱铝后的 HY 沸石为催化剂, 考察了萘的叔丁基化反应.

1 实验部分

1.1 催化剂制备 将 Y 分子筛 ($n(\text{Si})/n(\text{Al}) =$

2.5, 温州催化剂厂产) 经程序升温至 550°C 焙烧 3 h, 用硝酸铵溶液 (0.1 mol/L) 于 90°C 下交换 4 次 (固液比为 1/10), 每次交换 1 h, 后经水洗除去残存离子, 于 150°C 烘干, 在 $300 \sim 500^\circ\text{C}$ 缓慢加热脱氨, 使之转化为 HY 沸石. 将 HY 沸石在静态空气中加热到 800°C , 恒温保持 3 h, 即制得反应用催化剂 ($n(\text{Si})/n(\text{Al}) = 3.8$).

1.2 催化剂评价 将 3 ml 催化剂 (40~60 目) 装入内径为 8 mm 的固定床反应器, 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率在干燥氮气中升温至 550°C , 活化 30 min 后降至反应温度. 将市售分析纯萘 (1 mol) 溶于 1.6 L 环己烷溶剂中, 叔丁醇则按不同反应条件下的 $n(t\text{-BuOH})/n(\text{naph})$ 比加入. 进料 2 h 后收集产物样品, 用配备有 OV-101 毛细管柱 (50 m) 及氢火焰检测器的 VARIAN CP-3800 型气相色谱仪进行检测,

收稿日期: 2001-07-30. 第一作者: 王 华, 男, 1973 年生, 博士研究生.

联系人: 王 华. Tel: (0411)4379149; E-mail: whua@dicp.ac.cn.

用 Agilent 6890-5973 型色谱仪进行定性分析,并用标样进行标定.

2 结果与讨论

2.1 温度对反应的影响 色谱分析结果表明,在萘的叔丁基化反应中,只生成 2-叔丁基萘(2-TBN), 2,6-二叔丁基萘(2,6-DTBN)及 2,7-二叔丁基萘(2,7-DTBN)三种产物.也就是说,在 HY 沸石上萘的叔丁基化反应,其 -1 位选择性高达 100%. 这样的实验事实与文献结果清楚地表明,八面沸石对萘的叔丁基化反应具有较高的择形催化作用^[5~7]. 对不

同温度下萘的叔丁基化反应进行了考察,结果列于表 1. 可以看出,随着反应温度的升高,萘的转化率迅速升高;到 140 °C 时,其转化率达到最大值(94.43%). 而 DTBN(2,6-DTBN + 2,7-DTBN)收率和 2,6-DTBN 的选择性 ($m(2,6\text{-DTBN})/m(2,7\text{-DTBN})$) 均随之升高. 当反应温度为 120 ~ 180 °C 时,萘转化率和 DTBN 收率变化不大,而 2,6-DTBN 选择性却随反应温度的升高迅速降低. 当温度超过 180 °C 时,不仅萘转化率和 DTBN 收率降低,而且 2,6-DTBN/2,7-DTBN 之比趋近于 1,说明此时基本无择形作用.

表 1 反应温度对萘的叔丁基化反应的影响

Table 1 Effect of reaction temperature on alkylation of naphthalene

/	X(naph)/ %	Product distribution (w/ %)			$m(2,6\text{-DTBN})/m(2,7\text{-DTBN})$	Y(DTBN)/ %
		2-TBN	2,6-DTBN	2,7-DTBN		
80	7.97	67.86	23.81	8.33	2.86	2.56
100	46.21	59.72	32.79	7.49	4.38	18.61
120	91.24	42.98	49.19	7.83	6.28	52.03
140	94.43	38.03	45.50	16.46	2.76	58.51
160	94.24	37.01	34.79	28.19	1.23	59.36
180	91.57	36.54	35.13	28.33	1.24	58.10
200	73.61	52.26	24.60	23.14	1.06	35.14
220	68.68	60.32	20.00	19.68	1.02	27.25

Reaction conditions: $n(t\text{-BuOH})/n(\text{naph}) = 2$, $\text{WHSV} = 2 \text{ h}^{-1}$, $t = 2 \text{ h}$

naph — naphthalene, TBN — *tert*-butylnaphthalene, DTBN — di(*tert*-butyl)naphthalene

当反应温度升高时,有机分子的运动速度加快,有机分子间的碰撞几率增大,故萘的转化率升高. 由于有部分异丁烯从反应中逸出或发生副反应(烯烃聚合反应),故总有部分萘不能完全转化. 随着反应温度的升高,一方面提高了萘的转化率,另一方面却使异丁烯聚合的副反应加快,进而在催化剂上形成积碳(随着反应温度的升高,反应结束后催化剂的颜色逐渐加深,可初步判断有积碳生成),不仅降低了催化剂的酸性,而且堵塞了分子筛的孔道,从而影响萘的转化. 在 120 ~ 180 °C 时,提高反应温度对正副反应的影响相互抵消,故萘的转化率和 DTBN 收率基本保持一恒定值. 当温度超过 180 °C 时,副反

应占了主导地位,导致萘转化率和 DTBN 收率降低. 因此,出现了萘转化率和 DTBN 收率随反应温度先升高,再持平,后降低的现象.

2,6-DTBN 选择性在 120 °C 出现极大值 $m(2,6\text{-DTBN})/m(2,7\text{-DTBN}) = 6.28$. 升高温度或降低温度均会导致 2,6-DTBN 选择性下降. 这可能是由于在较低温度下,两种异构体的扩散均较慢,扩散速度对反应选择性的影响^[8]体现得不很明显. 在较高的温度下,两种异构体之间的热力学平衡导致 2,6-DTBN 选择性降低. 也就是说,在一定温度下,两种异构体可以通过在酸中心上的烷基转移相互转化.

表 2 进料空速对萘的叔丁基化反应的影响

Table 2 Effect of WHSV on alkylation of naphthalene

WHSV (h^{-1})	X(naph)/ %	Product distribution (w/ %)			$m(2,6\text{-DTBN})/m(2,7\text{-DTBN})$	Y(DTBN)/ %
		2-TBN	2,6-DTBN	2,7-DTBN		
1	97.02	36.42	54.77	8.81	6.22	61.69
2	91.24	42.98	49.19	7.83	6.28	52.03
3	89.61	46.65	45.99	7.36	6.25	47.81
4	78.22	64.50	30.62	4.88	6.27	27.77
5	69.21	70.15	25.76	4.10	6.28	20.67

The reaction conditions are the same as in Table 1 but $T = 120 \text{ °C}$.

2.2 空速对反应的影响 表 2 列出了进料空速对萘的叔丁基化反应的影响结果. 可以看出,在进料空速为 1 h^{-1} 时,萘的转化率 (97.02%) 最高,且 DTBN 收率也达到最大值 (61.69%). 随着进料空速的增加,反应物料与催化剂接触的时间变短,萘的转化率及 DTBN 的收率逐渐降低,但 2-TBN 在产物分布中所占的比例增大,说明进料空速增大导致反应进行得不完全. 2,6-DTBN 选择性并没有随空速而变化,基本保持一恒定值. 由此可见,在一定的反应温度下,2,6-DTBN 与 2,7-DTBN 之间存在着相对稳定的平衡.

2.3 醇/萘比对反应的影响 表 3 列出醇/萘比对萘的叔丁基化反应的影响结果. 当醇/萘比为 1 时,

萘的转化率较低,且 DTBN 的生成量较少,大部分生成物为单烷基化产物 (2-TBN). 这是由于 1 mol 萘需与 2 mol 叔丁醇进行反应,故醇/萘比为 1 时,叔丁醇的量不足以生成二叔丁基化产物. 随着醇用量的增加,萘转化率和 DTBN 收率也随之升高. 但是,当叔丁醇用量过多 (醇/萘为 4) 时,萘转化率及 DTBN 收率反而降低. 这是由于发生了异丁烯聚合反应的缘故. 实验中发现,异丁烯聚合物的量随着醇用量的增加而增加,这时不仅副反应消耗了大量的异丁烯,而且存在着烷基化反应与烯烃聚合反应的竞争,从而影响了萘的吸附和反应. 由于反应温度未发生变化,2,6-DTBN 与 2,7-DTBN 之间的平衡没有被打破,故两个异构体的比值基本保持恒定.

表 3 醇/萘比对萘的叔丁基化反应的影响

Table 3 Effect of $n(t\text{-BuOH})/n(\text{naph})$ on alkylation of naphthalene

$n(t\text{-BuOH})/n(\text{naph})$	$X(\text{naph})/\%$	Product distribution (w/%)			$m(2,6\text{-DTBN})/m(2,7\text{-DTBN})$	$Y(\text{DTBN})/\%$
		2-TBN	2,6-DTBN	2,7-DTBN		
1	63.68	69.63	26.19	4.18	6.27	19.34
2	91.24	42.98	49.19	7.83	6.28	52.03
3	98.43	24.47	65.10	10.43	6.24	74.34
4	84.86	55.07	38.72	6.21	6.24	38.13

The reaction conditions are the same as in Table 2.

2.4 萘的叔丁基化的最佳反应条件 在 $n(\text{Si})/n(\text{Al}) = 3.8$ 的 HY 沸石上,以叔丁醇为烷基化试剂,在 $n(t\text{-BuOH})/n(\text{naph}) = 3$, 1 mol 萘溶于 1.6 L 环己烷溶剂中,进料空速 2 h^{-1} 及反应温度 120 的反应条件下,萘的转化率为 98.43%, -位选择性高达 100%,二叔丁基萘 (2,6-DTBN + 2,7-DTBN) 收率 74.34%, 2,6-DTBN/2,7-DTBN 质量比为 6.24.

参 考 文 献

1 Song C, Schobert H H. *Fuel Process Technol*, 1993, **34** (2): 157

2 Olah G A, Olah J A. *J Am Chem Soc*, 1976, **98**(7): 1839
 3 Kutz W M, Corson B B. *J Am Chem Soc*, 1945, **67**(8): 1312
 4 Friedman H M, Nelson A L. *J Org Chem*, 1969, **34**(10): 3211
 5 Liu Zh M, Moreau P, Fajula F. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1996, (23): 2653
 6 Song C, Kirby S. *Microporous Mater*, 1994, **2**(5): 467
 7 Moreau P, Finiels A, Geneste P, Solofo J. *J Catal*, 1992, **136**(2): 487
 8 Horsley J A, Fellmann J D, Derouane E G, Freeman C M. *J Catal*, 1994, **147**(1): 231

(Ed W GZh)