

分子筛催化甲苯酰化反应研究

侯启军¹, 乔卫红^{*1}, 袁冰², 毕晨光¹,
李宗石¹, 王桂茹¹, 齐晶¹

(1. 大连理工大学 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116012;
2. 青岛科技大学 化工学院, 山东 青岛 266003)

摘要: 在对传统酰基化反应的催化剂改进中, HZ-1 沸石分子筛显示了很好的催化性能. 以甲苯为底物, 分别以苯甲酰氯和苯酐为酰化剂, 考察了在不同酰化剂下催化剂的催化性能, 发现苯甲酰氯在此催化剂催化下显示了较高的反应活性和选择性. 苯甲酰氯为酰化剂的最佳优化条件: 甲苯和苯甲酰氯物质的量比为 2.5 : 1, 四次交换的 HZ-1 沸石用量 2 g, 反应温度 130 °C, 反应时间 15 h, 4-甲基二苯甲酮色谱收率可达 94.8%; 苯酐为酰化剂时, 催化剂采用用量为 2.5 g 的二次交换的 HZ-1 沸石, 物料配比为 4 : 1, 反应温度 250 °C, 反应时间为 5 h, 目标产物 2-甲基蒽醌的色谱收率为 65.09%, 苯酐转化率为 71.3%. 两种酰化剂都具有很好的工业化前景.

关键词: 分子筛催化剂; 催化酰化; 甲苯; 苯酐; 苯甲酰氯; 2-甲基蒽醌

中图分类号: O621.251 **文献标志码:** A

0 引言

傅克酰基化反应是最基本的有机单元反应, 常用的催化剂为路易斯酸或质子酸如 AlCl_3 、 ZnCl_2 、 FeCl_3 等, 在生产过程中, 后处理复杂, 催化剂无法回收, 对环境造成严重的污染, 所以研究和开发新型催化剂迫在眉睫.

分子筛作为新型的固体酸催化剂在有机合成上的应用越来越受到人们的重视^[1~3], 其为非均相催化剂, 容易从体系中分离, 能简化反应的后处理, 水热稳定性高, 而且催化剂可以回收套用^[4]. 沸石分子筛催化剂具有均匀的孔道和巨大的比表面, 可以通过改性来调节其酸性, 这是传统酸催化剂不可比拟的. 择型性是分子筛催化剂的另一个重要特点, 利用择型催化可以减少酰化过程的副反应, 提高产物的选择性^[5].

4-甲基二苯甲酮是二苯甲酮类化合物, 为一种用途广泛的精细化工产品, 可用做医药、农药、染料、树脂添加剂及有机合成中间体, 主要用做紫

外线吸收剂、光稳定剂和香料定香剂; 2-甲基蒽醌是蒽醌染料的中间体以及造纸用蒸煮剂^[6~8]. 用沸石分子筛催化甲苯和不同酰化剂的酰化反应已经有大量研究^[9~12], 但以苯酐为酰化剂来一步合成 2-甲基蒽醌除本课题组研究外未见其他报道.

本文以甲苯为底物, 用三维大孔高硅分子筛为催化剂, 分别以苯甲酰氯和苯酐为酰化剂, 过量的甲苯为溶剂, 液相催化合成 4-甲基二苯甲酮和 2-甲基蒽醌, 通过优化反应条件, 对分子筛催化酰化合成此类化合物的工业化前景进行深入的探索.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

将 Na 型分子筛原粉(本课题组自制)程序升温脱除模板剂, 通过常规离子交换法制得 NH_4 -型沸石分子筛, 将其在马弗炉中于 540 °C 焙烧 5 h, 可得到不同交换次数的 H-型沸石催化剂.

1.2 催化剂的表征

XRD 可用来表征沸石分子筛的晶体结构. 用 X 射线荧光光谱测定沸石催化剂的 SiO_2 、 Al_2O_3 和 Na_2O 含量, 从而表征沸石的 SiO_2 和 Al_2O_3 物质的量比和 Na^+ 交换度. 吡啶吸附红外光谱可用于测定沸石分子筛的酸类型以及酸强度和浓度. 测定方法是将样品用玻璃研钵研磨, 用压模压成约 10 mg 自撑片, 室温摄谱.

采用 NH_3 -TPD 的方法表征催化剂的酸量和酸强度. 测试方法: 将 0.2 g 20~40 目的沸石分子筛装在小型吸附器中, 用 He 气流在 600 °C 吹扫 30 min, 恒温 30 min, 降温至 150 °C. He 吹扫 30 min 后, 于 150 °C 下吸附 NH_3 至饱和, 再用 He 吹扫至热导池检测器的基线平衡后, 开始程序升温脱附, 以 20 °C/min 的升温速率升至 600 °C, 并记录程序升温脱附谱图. 脱出物由气相色谱(热导池检测器)检测 NH_3 脱附信号, 信号衰减为 1/4. 用计算机处理, 给出不同脱附温度下脱附的 NH_3 量, 并换算成催化剂表面酸中心数目.

1.3 分子筛催化甲苯酰化反应

1.3.1 苯甲酰氯为酰化剂的酰化反应 在带有机械搅拌, 回流冷凝管、温度计和有尾气吸收装置的三口烧瓶中加入一定量的苯甲酰氯、甲苯和沸石分子筛催化剂(使用前活化 1 h), 搅拌, 在回流温度下反应 10 h. 反应结束后冷却, 抽滤除去催化剂, 采用气相色谱(色谱柱为 HP-5 石英毛细管柱, FID 检测器; 峰面积归一法定量)和气-质联用技术(色谱柱为 HP-5MS 石英毛细管柱, 离子源为 EI 源)对滤液进行定量和定性分析. 反应混合液经常压回收原料, 减压蒸馏得到粗产品, 再经重结晶精制, 精制产品经 ^1H NMR 鉴定结构.

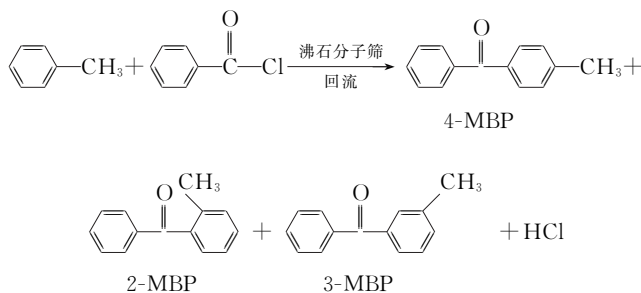
1.3.2 苯酐为酰化剂的酰化反应 在高压釜中加入一定量的邻苯二甲酸酐、甲苯和沸石分子筛催化剂(使用前活化 1 h), 搅拌, 加热至 250 °C, 并在此温度下反应 5 h. 反应结束后, 冷却至室温, 过滤并充分洗涤沸石催化剂. 合并滤液旋转蒸发除去甲苯和反应中生成的水分, 得到固体混合物, 对其用高效液相色谱(液相色谱为自动进样, 检测器为多波长紫外检测器. 采用反相 C18 250×4.6 mm(Hypersil ODS2)色谱柱. 柱温为室温, 峰高、峰面积采用归一化法定量)进行定量分析, 采用高

效液相色谱-质谱联用进行定性分析. 蒸馏底物用氢氧化钠溶剂洗涤, 除去未反应的邻苯二甲酸酐, 过滤, 再进行重结晶精制后以 ^1H NMR 鉴定结构.

2 结果与讨论

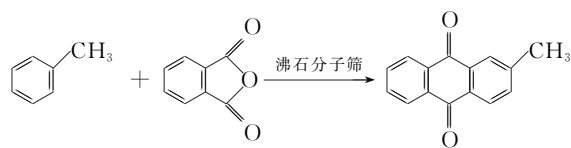
2.1 4-甲基二苯甲酮(4-MBP)和 2-甲基蒽醌(2-MAQ)的催化合成及其条件优化

本反应是在分子筛催化作用下的液相反应, 以苯甲酰氯和苯酐的转化来计算反应的转化率, 过量的甲苯作为溶剂. 4-甲基二苯甲酮催化反应的反应式如下:



其中 4-甲基二苯甲酮是目标产物, 2-甲基二苯甲酮和 3-甲基二苯甲酮作为副产物存在.

传统苯酐法合成蒽醌是以无水三氯化铝为催化剂, 第一步酰化合成 OBB 酸, 接着在浓硫酸作用下进行脱水闭环生成目标产物蒽醌. 王燕^[13]曾对沸石分子筛气-固多相催化合成蒽醌进行了研究, 选择适当改性的沸石分子筛催化剂, 苯酐转化率可达 59.1%, 蒽醌选择性达 94.3%, 邻苯甲酰苯甲酸选择性为 5.7%. 由于气相合成的条件苛刻, 液相催化反应很具有研究价值, 通过分子筛催化由苯酐和甲苯为原料一步合成 2-甲基蒽醌反应式如下:



2.1.1 催化剂的选择 甲苯分子筛催化由两种不同的酰化剂在各自的反应条件下进行, 考察了 5 种不同的催化剂对反应的影响, 如表 1 所示.

表 1 不同沸石分子筛催化甲苯的苯甲酰化反应

Tab.1 Acylation of toluene catalyzed by different zeolite molecular sieves

序号	催化 剂	苯甲酰氯(BOC) ¹⁾		苯酐(PHA) ²⁾	
		转化率/%	4-MBP 选 择性/%	转化率/%	2-MAQ 选 择性/%
1	HZ-1	77.9	96.3	52.55	86.18
2	HZ-2	45.9	75.7	44.33	25.83
3	HZ-3	9.7	86.3	62.55	27.29
4	HZ-4	2.4	84.8	41.10	29.49
5	HZ-5	14.9	100.0	15.41	3.57

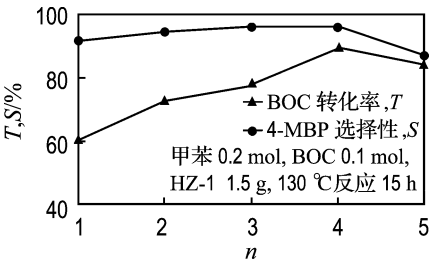
注:1)反应条件:甲苯 0.2 mol, BOC 0.1 mol, HZ 沸石 1.5 g, 130 ℃反应 15 h;
2)反应条件:甲苯 0.15 mol, PHA 0.05 mol, HZ 沸石 2 g, 250 ℃下反应 5 h

从表中可以看出,以苯甲酰氯为酰化剂时各种催化剂的反应活性顺序为 HZ-1>HZ-2>HZ-5>HZ-3>HZ-4,其中 HZ-1 不仅催化活性高,而且产物的选择性也比较高.以苯酐为酰化剂时催化剂的反应活性顺序为 HZ-3>HZ-1>HZ-2≈HZ-4>HZ-5,但 HZ-1 的选择性最高.虽然反应的酰化剂不同,但 HZ-1 催化剂显示了较高的反应活性和选择性,是较好的酰基化催化剂,有进一步研究的价值.

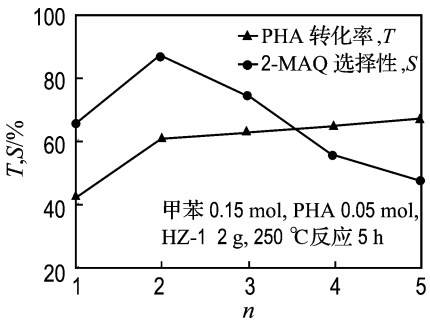
催化剂的性质对反应的影响比较明显^[14,15],在两种不同酰化剂反应进行催化剂的选择时,对 5 种 H 型沸石分子筛催化剂进行了 NH₃-TPD 表征,结果表明 H 型沸石分子筛催化剂的总酸量与其催化活性的顺序并不相同,苯甲酰氯酰化反应时,HZ-3、HZ-2 和 HZ-4 都含有较高酸量,但活性和选择性却都不如 HZ-1 沸石分子筛.这可能因为较高酸量或较多的强酸中心都将导致副反应增加,使催化剂容易积炭失活,降低了选择性.HZ-1 和 HZ-5 的表面酸性比较接近,但它们的活性和选择性差别较大,是因为它们的孔径大小不同(HZ-1 沸石分子筛具有十二元环的直通道和曲折通道).在苯酐酰化剂中,HZ-1 也显示了较高的反应活性及选择性,主要是其酸强度和酸量以及较大的孔道有利于反应的进行.

2.1.2 不同交换次数沸石分子筛催化剂对催化反应的影响 在两种不同酰化剂各自的反应条件下,进行对分子筛交换次数(*n*)的考察.交换次数的变化影响了催化剂的离子交换度,交换过程中

要进行焙烧,从而产生了一定的脱铝,提高了分子筛的硅铝比,相应地改变了分子筛催化剂的酸性质和酸强度.图 1 是交换次数对反应的影响趋势.



(a) 苯甲酰氯酰化剂



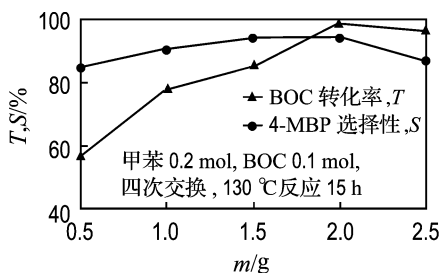
(b) 苯酐酰化剂

图 1 HZ-1 沸石分子筛交换次数对反应的影响
Fig.1 Effect of ion-exchanged times of HZ-1 on reaction

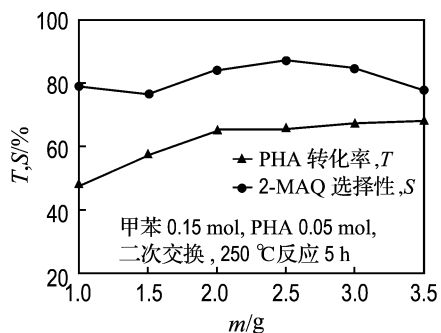
由图 1 可见,以苯甲酰氯为酰化剂时,在四次交换之前,随着交换次数的增加,反应的转化率和 4-甲基二苯甲酮的选择性都增加;再增加交换次数,二者均下降.考虑反应转化率和选择性两个因素,选择四次交换的 HZ-1 沸石催化剂为宜.对苯酐酰化剂,随着交换次数增加,沸石的催化活性不断增加.当交换次数为 2 次时,反应的选择性和收率达到最大.再增加交换次数时,反应的选择性则逐渐下降.因此,二次交换为催化剂最佳的交换次数.对不同交换次数的催化剂进行 NH₃-TPD 和吡啶 IR 及 X 荧光光谱表征可以看出,随交换次数的增加,催化剂的硅铝比提高,总酸量变化不大,但是酸强度分布发生明显变化:中强酸的酸量增大,弱酸量减少,弱酸中心的 B/L 减小较明显,而中强酸的 B/L 随交换次数增加而降低,强酸中心 B/L 则随交换次数增加而增加.由以上可知,分子筛催化酰化反应一般是中强酸为活性中心,在以苯甲酰氯为酰化剂时,四次交换的催化剂较优可能是由于中强酸量大,而强酸的强度不足以

限制产物的脱附. 而对苯酐酰化反应, 四次交换的催化剂中的强酸中心限制了产物的脱附, 造成副反应增加和催化剂的积炭失活, 所以二次交换的催化剂更合适.

2.1.3 催化剂用量对酰化反应的影响 在相同的反应条件下, 考察了 HZ-1 沸石用量对酰化反应的影响, 结果见图 2.



(a) 苯甲酰氯酰化剂



(b) 苯酐酰化剂

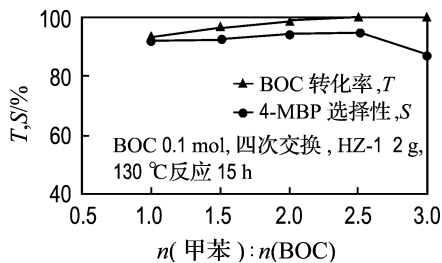
图2 HZ-1 用量对甲苯酰化反应的影响

Fig. 2 Effect of the dosage of HZ-1 on toluene acylation

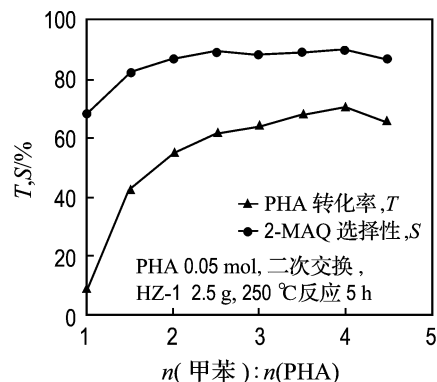
以苯甲酰氯为酰化剂时, 随着催化剂用量的增加, 转化率有较程度的提高. 在四次交换催化剂用量为 2 g 时, 反应物的转化率和产物 4-甲基二苯甲酮选择性最佳, 但催化剂用量再增加, 转化率和选择性都降低. 苯酐为酰化剂时, 二次交换催化剂用量增加, 苯酐转化率增加, 而目标产物 2-甲基萘醌的选择性则是先降后升又略有下降. 考虑反应转化率和选择性的因素, 选择催化剂用量为 2.5 g. 增加催化剂的量就是增加催化剂的活性中心, 可以提高反应物的转化率和产物的选择性, 但是量达到一定值后, 催化剂的外表面积增加, 副反应增加, 选择性降低.

2.1.4 反应物的物质的量比对反应的影响 在

两种酰化剂各自的反应条件下, 考察甲苯与酰化剂不同的物料比对反应的影响, 其结果如图 3 所示.



(a) 苯甲酰氯酰化剂



(b) 苯酐酰化剂

图3 反应物物质的量比对甲苯酰化反应的影响

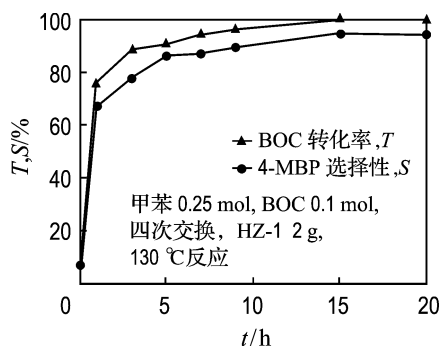
Fig. 3 Effect of the ratio of quantity of substance of reactant on toluene acylation

以苯甲酰氯为酰化剂, 在甲苯过量的条件下, 随着物料配比中甲苯量的增加, 反应物的转化率缓慢增加, 当物质的量比为 2.5 时, 可以使苯甲酰氯完全转化, 4-甲基二苯甲酮的选择性也呈上升趋势. 因此, 物料物质的量比为 2.5, 为反应的最佳配比. 而在苯酐为酰化剂时, 随物质的量比的增加, 反应的转化率和选择性都增加, 而当物质的量比继续增加到 4.5 时, 邻苯二甲酸酐的转化率、2-甲基萘醌的选择性均有下降, 这可能是甲苯的稀释作用所致. 因此, 适宜的物质的量比为 4.0. 两种酰化剂酰化时, 在甲苯不过量或稍过量的情况下, 苯甲酰氯和苯酐的浓度过大, 难以在反应体系中分散均匀, 造成局部酰基碳正离子浓度过高, 容易发生连串反应, 如果甲苯用量过大, 甲苯的稀释作用使沸石催化剂和酰化剂的接触机会减少, 从

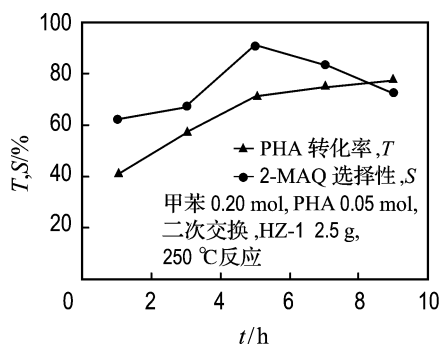
而使催化活性下降.

2.1.5 反应时间对反应的影响 考察反应时间对酰化反应的影响,结果如图4所示.

由图4可以看出,以苯甲酰氯为酰化剂时,反应1 h后就可以达到很高的转化率和4-位产物的选择性,两者都随着反应时间的增加而升高.反应进行到15 h时,苯甲酰氯可以完全转化,4-甲基二苯甲酮的选择性也在此时达到了最高值.因此,选择15 h为适宜的反应时间.对苯酐为酰化剂的反应,反应的转化率和选择性开始均随反应时间的增加而增加,到5 h时,选择性达到最大;再延长反应时间,2-甲基蒽醌的选择性随反应时间延长而降低,这可能是产物长时间停留在反应中引起副反应,而导致目标产物收率降低.综合考虑转化率和选择性,选择适宜的反应时间为5 h.



(a) 苯甲酰氯酰化剂



(b) 苯酐酰化剂

图4 反应时间对甲苯酰化反应的影响

Fig. 4 Effect of reaction time on toluene acylation

3 结论

HZ-1 沸石分子筛这种具有三维大孔道的分子筛在酰化反应中具有很好的催化活性.对于不

同的酰化剂,苯甲酰氯反应的活性明显高于苯酐酰化剂,苯酐和甲苯可一步制得甲基蒽醌.苯甲酰氯为酰化剂的最佳条件为甲苯和苯甲酰氯物质的量比为2.5:1,用量2 g的四次交换的HZ-1沸石,于130℃反应15 h时,4-甲基二苯甲酮色谱收率可达94.8%;苯酐为酰化剂时,催化剂为用量2.5 g的二次交换的HZ-1沸石,物料配比为4:1,反应温度250℃,反应时间为5 h,邻苯二甲酸酐的转化率可达71.3%,目标产物2-甲基蒽醌的色谱收率为65.09%.

参考文献:

- [1] KAWTA S, EDGAR L, JAMES G, *et al.* A comparative study of gas phase esterification on solid acid catalysts [J]. *Catalysis Letters*, 2007, **114**(3-4): 122-128
- [2] GEORGIY B S, TAWAN S, VLADIMIR B R, *et al.* Regioselective alkane oxygenation with H_2O_2 catalyzed by titanosilicalite TS-1 [J]. *Tetrahedron Letters*, 2006, **47**(18):3071-3075
- [3] GHIACI M, ABBASPUR A, KIA R, *et al.* Vapor-phase alkylation of toluene by benzyl alcohol on H_3PO_4 -modified MCM-41 mesoporous silicas [J]. *Catalysis Communications*, 2007, **8**(1):49-56
- [4] 王桂茹,王祥生,王安杰,等. 催化剂与催化作用 [M]. 大连:大连理工大学出版社,2000
- [5] 高 滋. 沸石催化与分离技术 [M]. 北京:中国石化出版社,1999
- [6] 刘忠泽. 二苯甲酮系列产品的合成及应用 [J]. 精细化工中间体, 2002, **32**(2):7-15
- [7] 秦伟程. 2-烷基蒽醌合成技术与应用市场 [J]. 化工中间体, 2004, **1**(1):10-17
- [8] HUA D H, HAVENS J, PERCHELLET E M, *et al.* Synthesis and in vitro antitumor activity of substituted anthracene-1, 4-diones [J]. *Tetrahedron*, 2004, **60**(45):10155-10163
- [9] YANKOV M, CHANEV CHR, CHINGOVA S. Friedel-Crafts acylation catalyzed by zeolites [J]. *Bulgarian Chemical Communications*, 2003, **35**(4): 231-234
- [10] 胡拖平,秦张峰,王建国. H β 分子筛催化的甲苯与

- 乙酸酐(AA)酰化反应研究[J]. 燃料化学学报, 2003, **31**(6):624-627
- [11] JI X F, QIN Z F, DONG M, *et al.* Friedel-Crafts acylation of anisole and toluene with acetic anhydride over nano-sized beta zeolites [J]. **Catalysis Letters**, 2007, **117**(3-4):171-176
- [12] CEJKA J, KLISAKOVA J, FILKOVA N, *et al.* Acylation of toluene with isobutyryl chloride [M] // **Studies in Surface Science and Catalysis**. Amsterdam: Elsevier B V, 2004:2717-2723
- [13] 王 燕. β 沸石分子筛催化苯与苯酐直接合成蒽醌的研究[D]. 大连:大连理工大学, 2001
- [14] JANA K, LIBOR C, JIRI C, *et al.* On the role of zeolite structure and acidity in toluene acylation with isobutyric acid derivatives [J]. **Applied Catalysis A**, 2004, **272**:79-86
- [15] BOTELLA P, CORMA A, VALENCIA S, *et al.* Acylation of toluene with acetic anhydride over beta zeolites: influence of reaction conditions and physicochemical properties of the catalyst [J]. **Journal of Catalysis**, 2000, **195**(1):161-168

Study of acylation of toluene over molecular sieves catalysts

HOU Qi-jun¹, QIAO Wei-hong^{*1}, YUAN Bing², BI Chen-guang¹,
LI Zong-shi¹, WANG Gui-ru¹, QI Jing¹

(1. State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266003, China)

Abstract: HZ-1 zeolite molecular sieves were found high catalytic performance in the process of improving the traditional acylating catalysts. Using toluene as substrate, the catalytic performance of zeolite molecular sieves was investigated with different acylating agent benzoyl chloride and phthalic anhydride, respectively. It is concluded that benzoyl chloride exhibits higher activity and selectivity compared with phthalic anhydride in the reaction. When toluene and benzoyl chloride react for 15 h at 403 K with the ratio of 2.5 : 1 and the used quantity of four times ion-exchanged HZ-1 zeolite is 2 g, the chromatographic yield of 4-methyl benzophenone can reach 94.8%. As for the phthalic anhydride, the conversion of phthalic anhydride and the chromatographic yield of 2-methyl anthraquinone can reach 71.3% and 65.09%, respectively. The optimal quantity of two times ion-exchanged HZ-1 zeolite is 2.5 g, and the optimal ratio of toluene to phthalic anhydride is 4 : 1 when the reaction time and temperature are 5 h and 523 K respectively. Both of them have excellent industrial prospects.

Key words: molecular sieves catalysts; catalytic acylation; toluene; phthalic anhydride; benzoyl chloride; 2-methyl anthraquinone