



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(21) Numer zgłoszenia: **350700**

(51) Int.Cl.
C07C 15/24 (2006.01)
C07C 2/54 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **15.11.2001**

(54) **Sposób selektywnej alkilacji naftalenu i/lub monoalkilonaftalenu**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
19.05.2003 BUP 10/03

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
29.02.2008 WUP 02/08

(73) Uprawniony z patentu:
**Instytut Chemii Przemysłowej
im. Prof. Ignacego Mościckiego, Warszawa, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:
**Robert Brzozowski, Brwinów, PL
Wincenty Skupiński, Warszawa, PL
Stefan Szarlić, Warszawa, PL**

(74) Pełnomocnik:
**Anna Królikowska,
Instytut Chemii Przemysłowej,
im. Prof. I. Mościckiego**

(57) 1. Sposób selektywnej alkilacji naftalenu i/lub monoalkilonaftalenu czynnikiem alkilującym C₁-C₄, przy użyciu katalizatora zeolitowego, **znamienny tym**, że reakcję w kierunku uzyskania izomerów posiadających podstawniki przy tym samym pierścieniu naftalenowym prowadzi się przy zastosowaniu katalizatora zeolitowego szerokoporowatego, zawierającego oprócz jonów wodoru jony metali.

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób selektywnej alkilacji naftalenu i/lub monoalkilonaftalenu prowadzący do otrzymania mieszaniny dialkilonaftalenów (DAN) o wysokiej zawartości izomerów z dwoma podstawnikami alkilowymi przy tym samym pierścieniu naftalenowym.

W wyniku podstawienia dwóch grup alkilowych do pierścieni naftalenowych przez reakcję alkilacji naftalenu i/lub monoalkilonaftalenu otrzymuje się mieszaninę izomerów dialkilonaftalenu, w których podstawniki alkilowe mogą znajdować się w różnych położeniach przy tym samym pierścieniu lub przy różnych pierścieniach naftalenu.

Jako katalizatory w reakcji alkilacji stosuje się substancje typu kwasów Broensteda (HF , H_2SO_4) lub Lewisa jak AlCl_3 lub BF_3 , oraz kompleksy jak np. $\text{BF}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$. W ich obecności otrzymuje się produkt o składzie kinetycznym lub też zbliżony do składu w równowadze termodynamicznej. Produkt kinetyczny lub termodynamiczny otrzymuje się także w przypadku zastosowania stałych katalizatorów alkilacji, nie posiadających jednorodnej budowy krystalicznej, takich jak np. glinokrzemiany amorficzne.

Znane są również sposoby prowadzenia reakcji alkilacji naftalenu przez zastosowanie katalizatorów zeolitowych o charakterze kwasowym, czyli glinokrzemianów o określonej budowie krystalicznej, posiadających zdefiniowane puste kanały i komory wewnątrz kryształu zeolitu. Oprócz katalizowania reakcji alkilacji, dzięki obecności na powierzchni centrów kwasowych, wykazują one efekt selektywności kształtu, który w uproszczeniu polega na tym, że w wyniku występujących w stosunku do substratów, kompleksów pośrednich lub produktów reakcji przeszkód sterycznych, związanych z budową porów katalizatora zeolitowego, otrzymuje się produkt często znacznie odbiegający swym składem od składu charakterystycznego dla produktu kinetycznego lub termodynamicznego.

Z porównania rozmiarów przestrzennych cząsteczek dialkilonaftalenów z rozmiarami przestrzennymi porów niektórych zeolitów wynika, że niektóre izomery mogą powstawać w reakcji alkilacji naftalenu wewnątrz porów, natomiast powstawanie innych jest wręcz wykluczone. Jak wynika z danych literaturowych, efekt selektywności kształtu w stosunku do dialkilonaftalenów może przejawiać się wysoką β -selektywnością, tzn. wysoką zawartością 2-izomeru w produkcie monoalkilacji oraz izomerów 2,6- i 2,7- w mieszaninie dialkilonaftalenów, a także wyższą selektywnością reakcji do izomeru 2,6- niż do izomeru 2,7-dialkilonaftalenu.

W literaturze patentowej opisane są sposoby otrzymywania mieszaniny dialkilonaftalenów o wysokiej zawartości izomeru 2,6-DAN, tj. o stosunku molowym izomerów 2,6-/2,7-DAN większym od 1. Zagadnienia tego dotyczą opisy patentowe WO 90/03961, WO 91/05751, DE 3703291. Z przedstawionych w tych opisach sposobów wynika, że dzięki zastosowaniu w reakcji alkilacji naftalenu lub alkilonaftalenu zeolitu wykazującego zjawisko selektywności kształtu w stosunku do izomerów dialkilonaftalenu uzyskuje się produkt o wysokiej zawartości izomerów β,β , a ponadto o wysokiej zawartości izomeru 2,6 w stosunku do izomeru 2,7. Wynika to z przeszkód sterycznych występujących wewnątrz porów zeolitu w stosunku do innych rozbudowanych przestrzennie izomerów. Opisane sposoby prowadziły do otrzymania maksymalnie dużej wydajności izomerów dialkilonaftalenów, w których podstawniki alkilowe są położone przy różnych pierścieniach naftalenu z przewagą izomeru 2,6- nad izomerem 2,7-dialkilonaftalenu.

W polskim zgłoszeniu patentowym nr P-322457 opisano sposób wytwarzania mieszaniny diizopropylo-naftalenów o wysokiej zawartości izomeru 2,7-, dzięki zastosowaniu odpowiednich katalizatorów zeolitowych.

Celem wynalazku było otrzymanie mieszaniny dialkilonaftalenów o wysokiej zawartości izomerów posiadających oba podstawniki alkilowe przy tym samym pierścieniu naftalenowym tj. izomerów 1,2-, 1,3-, 1,4-, 2,3-DAN.

Stwierdzono, że zastosowanie w reakcji alkilacji naftalenu i/lub monoalkilonaftalenu katalizatora zeolitowego o odpowiedniej wielkości porów powoduje, że otrzymana mieszanina dialkilonaftalenów zawiera dużą ilość izomerów posiadających oba podstawniki alkilowe przy tym samym pierścieniu naftalenowym.

Zeolity szerokoporowate posiadają kanały lub okna wejściowe do wewnętrznych pustych komór ograniczone przez 12 atomów tlenu (12-O). Ich wymiary są różne dla różnych zeolitów zależnie od wzajemnego ułożenia tetraedrów krzemianowych lub glinianowych tworzących sieć krystaliczną zeolitu, a tym samym od kształtu przekroju okna (np. kołowy lub eliptyczny). Najczęściej stosowanymi zeolitami szerokoporowatymi są fozajyty (zeolit X i Y), mordenity, zeolit beta, zeolit L, zeolit ZSM-12.

Mordenit posiada sieć prostych kanałów (12-O) o przekroju eliptycznym 0,65x0,70 nm. Zeolit Y posiada układ pustych komór o średnicy około 1,3 nm, do których prowadzą puste, koliste okna o średnicy 0,74 nm. Zeolit beta posiada sieć prostych kanałów (12-O) o średnicy 0,65x0,56 i prostopadłych do nich kanałów (12-O) o średnicy 0,75x0,57 nm biegnących sinusoidalnie. Zeolit L posiada sieć prostych kanałów (12-O) o średnicy 0,71 nm.

Wyżej wymienione zeolity szerokoporowate w formie wodorowej wykazują w reakcji alkilacji wysoką β -selektywność i selektywność w kierunku izomerów posiadających podstawniki alkilowe przy różnych pierścieniach naftalenu.

Aby katalizator zeolitowy był aktywny w reakcji alkilacji konieczna jest obecność na jego powierzchni centrów kwasowych. W przypadku katalizatora, który wykazywałby selektywność w kierunku izomerów dialkilonaftalenów zawierających podstawniki przy tym samym pierścieniu, konieczne jest przewężenie porów a jednocześnie wysoka kwasowość zeolitu.

W sposobie według wynalazku zastosowano katalizator zeolitowy szerokoporowaty, którego średnica okien wejściowych została przewężona przez obecność w nich jonów metali.

Zastąpienie jonów wodorowych obecnych na powierzchni zeolitu wewnątrz kanałów lub okien wejściowych jonami metali jedno- lub dwuwartościowych powoduje zmniejszenie efektywnej średnicy kanału nawet o 0,2 nm.

Sposób selektywnej alkilacji naftalenu i/lub monoalkilonaftalenu czynnikiem alkilującym C_1 - C_4 , przy użyciu katalizatora zeolitowego, według wynalazku polega na tym, że reakcję w kierunku uzyskania izomerów posiadających podstawniki przy tym samym pierścieniu naftalenowym prowadzi się przy zastosowaniu katalizatora zeolitowego szerokoporowatego, zawierającego oprócz jonów wodoru jony metali.

Korzystnie jest stosować jako katalizator zeolit typu fojazytu lub mordenitu zawierający oprócz jonów wodoru jony metali.

Korzystnie jest także jako katalizatory stosować zeolit typu beta lub typu L lub zeolit Y w formie wapniowo-lantanowcowej, zawierające oprócz jonów wodoru jony metali.

W celu wprowadzenia do zeolitu jonów metali można zastosować metodę wymiany jonowej i taki katalizator korzystnie jest zastosować do reakcji alkilacji.

Obecność wewnątrz porów zeolitu metali jednowartościowych, alkalicznych jest korzystna pod warunkiem, że jednocześnie obecne są jony wodorowe. Jony metali alkalicznych dezaktywują bowiem centra kwasowe zeolitu.

Wymiana jonów sodu obecnych w zeolicie na metale co najmniej dwuwartościowe powoduje, że wbudowują się one na powierzchni w sieć krystaliczną zeolitu, a obok nich powstają grupy hydroksylowe będące centrami kwasowymi typu Broensteda. Przykładami takich metali są Ca, Mg, Cd, Zn, Fe, Co, Ni, Mn, lantanowce, a także inne metale.

Katalizator stosowany w sposobie według wynalazku można otrzymać znanymi metodami wymiany jonowej, przez przemywanie zeolitu roztworem wodnym soli metalu. Np. zeolit w formie sodowej lub wodorowej można poddać działaniu soli metalu takich jak np. azotany, halogenki, sole organiczne. Najlepiej jest dokonać wymiany jonowej za pomocą wodnych roztworów chlorków lub azotanów.

Wymianę jonów metali na jony wodoru można przeprowadzić znanymi metodami przez przemywanie zeolitu roztworami kwasów mineralnych lub roztworami chlorku lub azotanu amonowego, a następnie termiczny rozkład jonów amoniowych powstałych na powierzchni zeolitu do jonów wodorowych i amoniaku.

Wymianę jonową można przeprowadzić jednokrotnie lub też powtórzyć ją kilkakrotnie w celu uzyskania wyższego stopnia wymiany.

W sposobie według wynalazku korzystnie jest zastosować zeolit, w którym wewnątrz porów obecne są jony kilku metali, co można uzyskać za pomocą przemywania roztworami kilku metali.

Przed dokonaniem wymiany jonowej zeolit można poddać obróbce polegającej na dealuminowaniu znanym sposobem np. przez obróbkę hydrotermiczną i/lub kwasami mineralnymi.

Proces alkilacji naftalenu i/lub monoalkilonaftalenu według wynalazku może być prowadzony w dowolnym reaktorze stosowanym w procesach alkilacji, zarówno ze stałym jak i ruchomym złożem katalizatora. Wykorzystany może być także reaktor destylacji katalitycznej.

W procesie według wynalazku alkilacja naftalenu i/lub monoalkilonaftalenu prowadzona jest w typowych warunkach alkilacji. Temperatura prowadzenia procesu może mieścić się w przedziale od 80 do około 600°C. Najczęściej reakcję alkilacji prowadzi się w przedziale od 150 do 480°C.

Zmieniając temperaturę reakcji można zmieniać zawartość poszczególnych izomerów w produkcji. Stwierdzono, że alkilat otrzymany w niższej temperaturze zawiera najwięcej izomeru 1,4, natomiast produkt otrzymany w wyższej temperaturze jest wzbogacony w izomer 2,3. W przypadku wystąpienia przeszkód sterycznych, wynikających z bezpośredniego sąsiedztwa dwóch dużych podstawników (np. izopropylowych) produkt jest wzbogacony w izomer 1,3.

Proces alkilacji według wynalazku można prowadzić pod ciśnieniem w granicach od atmosferycznego do 10 MPa. Korzystne jest podniesienie ciśnienia w celu zapewnienia obecności w reaktorze fazy ciekłej lub nadkrytycznej.

Izomery dialkilonaftalenów posiadające podstawniki przy tym samym pierścieniu naftalenu, po wydzieleniu z mieszaniny poreakcyjnej za pomocą znanych metod, jak np. destylacja czy krystalizacja, służą do produkcji nowych tworzyw sztucznych. Można je utlenić do odpowiednich kwasów naftalendikarboksylovych, a te z kolei są stosowane jako surowce wyjściowe w syntezie chemicznej, np. do produkcji nowych żywic poliestrowych o bardzo cennych właściwościach. Dialkilonaftaleny takie jak np. diizopropylonaftaleny lub di-sec-butylonaftaleny utlenia się do odpowiednich wodoronadtlenków i dalej przetwarza do dihydroksynaftalenów, znajdujących również zastosowanie w produkcji nowych żywic poliestrowych.

Wysoka zawartość w mieszaninie izomerów diizopropylonaftalenu posiadających oba podstawniki alkilowe przy tym samym pierścieniu naftalenowym jest korzystna również w przypadku stosowania jej jako rozpuszczalnika w poligrafii, ze względu na niską zawartość niepożądanych izomerów o wysokiej temperaturze krzepnięcia.

Poniższe przykłady ilustrują sposób według wynalazku otrzymywania mieszaniny dialkilonaftalenów o wysokiej zawartości izomerów z dwoma podstawnikami przy tym samym pierścieniu naftalenowym.

P r z y k ł a d I. Zeolit Y o module krzemowym 6 i zawartości sodu jako Na_2O 12,3%, otrzymano w wyniku 1-krotnej wymiany jonowej wyjściowego zeolitu w formie sodowej 1N roztworem chlorku amonowego w temperaturze 80°C w czasie 6 godzin. Zeolit po odsączeniu wysuszono i wyprażono w przepływie powietrza w temperaturze 550°C w ciągu 3 godzin. Do metalowego reaktora ciśnieniowego nasypało 5 g tak otrzymanego katalizatora i po ustaleniu się w reaktorze temperatury 200°C rozpoczęto dozowanie mieszaniny naftalenu z propylenem o stosunku molowym 1,5/1 z szybkością 9 g/g kat./godz. W reaktorze utrzymywano ciśnienie 3 MPa.

Po 1 godzinie pobrano ciekłą próbkę i poddano ją analizie chromatograficznej. Otrzymana w wyniku alkilacji mieszanina diizopropylonaftalenów zawierała 12,6% 1,3-DIPN i 31,4% 1,4-DIPN a sumaryczna zawartość izomerów posiadających oba podstawniki przy tym samym pierścieniu naftalenowym wynosiła 44,8%.

Mieszanina diizopropylonaftalenów otrzymana w tych samych warunkach w obecności glinokrzemianu amorficznego zawierała tylko 14,5% izomerów posiadających oba podstawniki przy tym samym pierścieniu naftalenowym.

P r z y k ł a d II. Zeolit Y w formie wapniowo-lantanowcowej otrzymano z zeolitu NaY o module krzemowym 5. Wymianę jonową zeolitu wykonano najpierw przemywając go wodnym roztworem chlorku wapnia (stęż. 20 g/l) w temperaturze 80°C w ciągu 6 godzin. Następnie zeolit przemyto 2% roztworem (w przeliczeniu na lantan) mieszaniny uwodnionych azotanów amonowo-lantanowcowych, która zawierała (w przeliczeniu na tlenki) 25% La_2O_3 , 6% CeO_2 , 13% Pr_6O_n i 30% Nd_2O_3 . Wymianę jonową prowadzono w temperaturze 80°C w ciągu 6 godzin i powtórzono ją trzykrotnie. Zeolit po odsączeniu wysuszono i wyprażono. Otrzymany zeolit zawierał sodu jako Na_2O 2,1%, wapnia (CaO) 2,2% i metali ziem rzadkich (Ln_2O_3) 4,9% wagowych.

Alkilację naftalenu propylenem przeprowadzono w reaktorze ciśnieniowym, w warunkach jak w przykładzie I. Otrzymana w reakcji alkilacji mieszanina diizopropylonaftalenów zawierała 12,3% 1,3-DIPN i 44,0% 1,4-DIPN. Sumaryczna zawartość izomerów posiadających oba podstawniki przy tym samym pierścieniu naftalenowym wynosiła 56,6%.

P r z y k ł a d III. Alkilację naftalenu propylenem przeprowadzono przy zastosowaniu katalizatora jak w przykładzie II utrzymując temperaturę procesu 250°C . Otrzymana mieszanina diizopropylonaftalenów zawierała 24,5% 1,3-DIPN i 17,5% 1,4-DIPN a sumaryczna zawartość izomerów posiadających oba podstawniki przy tym samym pierścieniu naftalenowym wynosiła 42,8%.

P r z y k ł a d IV. Alkilację naftalenu propylenem przeprowadzono w temperaturze 200°C , pod ciśnieniem 3 MPa, przy użyciu jako katalizatora mordenitu o module krzemowym 10 i zawartości sodu 0,3%. Otrzymana mieszanina diizopropylonaftalenów zawierała 15,7% 1,3-DIPN i 22,8% 1,4-DIPN.

Sumaryczna zawartość izomerów posiadających oba podstawniki przy tym samym pierścieniu naftalenowym wynosiła 39%.

P r z y k ł a d V. Alkilację izopropylonaftalenu (o zawartości 45% 2-izomeru) propylenem przeprowadzono w temperaturze 200°C, pod ciśnieniem 2MPa przy stosunku molowym izopropylonaftalen/propylen = 2/1 w obecności zeolitu Y w formie wapniowo-lantanowcowej jak w przykładzie II. Otrzymano mieszaninę diizopropylonaftalenów która zawierała 27,6% 1,3-DIPN i 24,7% 1,4-DIPN. Sumaryczna zawartość izomerów posiadających oba podstawniki przy tym samym pierścieniu naftalenowym wynosiła 52,6%.

P r z y k ł a d VI. Alkilację naftalenu prowadzono stosując etylen jako czynnik alkilujący, a jako katalizator zeolit NaY jak w przykładzie I. Reakcję prowadzono w temperaturze 270°C, pod ciśnieniem 3 MPa. Otrzymana mieszanina dietylnonaftalenów (DEN) zawierała 21,5% 1,3-DEN i 21,9% 1,4-DEN, sumaryczna zawartość izomerów posiadających oba podstawniki przy tym samym pierścieniu naftalenowym wynosiła 49,4%.

Dla porównania, produkt otrzymany w tych samych warunkach w obecności glinokrzemianu amorficznego zawierał 29% izomerów z podstawnikami przy tym samym pierścieniu.

P r z y k ł a d VII. Alkilację naftalenu prowadzono stosując metanol jako czynnik alkilujący, jako katalizator zeolit NaY jak w przykładzie I. Reakcję prowadzono w temperaturze 450°C, pod ciśnieniem 3MPa. Otrzymana mieszanina dimetylnonaftalenów (DMeN) zawierała 32,1% 1,3-DMeN i 13,8% 1,4-DMeN. Sumaryczna zawartość izomerów posiadających oba podstawniki przy tym samym pierścieniu naftalenowym wynosiła 49,3%.

Dla porównania, produkt otrzymany w tych samych warunkach w obecności zeolitu ZSM-5 zawierał 22% izomerów z podstawnikami przy tym samym pierścieniu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób selektywnej alkilacji naftalenu i/lub monoalkilonaftalenu czynnikiem alkilującym C₁-C₄, przy użyciu katalizatora zeolitowego, **znamienny tym**, że reakcję w kierunku uzyskania izomerów posiadających podstawniki przy tym samym pierścieniu naftalenowym prowadzi się przy zastosowaniu katalizatora zeolitowego szerokoporowatego, zawierającego oprócz jonów wodoru jony metali.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się zeolit typu fojazytu zawierający oprócz jonów wodoru jony metali.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się zeolit typu mordenitu zawierający oprócz jonów wodoru jony metali.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się zeolit typu beta zawierający oprócz jonów wodoru jony metali.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się zeolit typu L zawierający oprócz jonów wodoru jony metali.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się zeolit Y w formie wapniowo-lantanowcowej.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się przy zastosowaniu katalizatora zeolitowego, w którym jony metalu wprowadzono metodą wymiany jonowej.

