

研究简报

## 2,6-二异丙基萘液相空气氧化制 2,6-萘二甲酸

靳海波, 韩占生, 单希林, 李达仁, 吴志强, 杨春育  
(北京石油化工学院化工系, 北京 102617)

关键词: 2,6-二异丙基萘; 2,6-萘二甲酸; 液相氧化反应; Co-Mn-Br 催化剂

中图分类号: TQ 245.13

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2007) 08-1996-08

### Air oxidation of 2,6-diisopropylnaphthalene to 2,6-naphthalenedicarboxylic acid in liquid phase

JIN Haibo, HAN Zhansheng, SHAN Xilin, LI Daren, WU Zhiqiang, YANG Chunyu

(Department of Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China)

**Abstract:** The influences of catalyst concentration, reaction temperature and pressure, feed rate, and water content on the liquid phase oxidation of 2,6-diisopropylnaphthalene to 2,6-naphthalenedicarboxylic acid (2,6-NDCA) were studied in a 1 L titanium reactor using air as oxidant, acetic acid as solvent, and a Co-Mn-Br mixture as catalyst, and the optimum operation conditions were obtained in the experimental range. Meanwhile, the promotor effects of individual  $\text{CO}_2$  and  $\text{Ni}^{2+}$  and their combined use on the activity of Co-Mn-Br catalyst were discussed. Based on the results of the batch experiments, a continuous process for making 2,6-NDCA was developed. The yield of 2,6-NDCA increased from 69% to 73% and the purity of 2,6-NDCA could be up to 95% with the increasing of reaction time.

**Key words:** 2,6-diisopropylnaphthalene; 2,6-naphthalenedicarboxylic acid; liquid phase oxidation process; Co-Mn-Br catalyst

## 引 言

2,6-萘二甲酸 (2,6-NDCA) 可用于制备多种高性能的塑料及向热型液晶聚合物, 萘基聚合物的开发是继苯基聚合物之后的新方向, 被称为 21 世纪的新型功能性材料<sup>[1]</sup>。因此, 研究和开发工业上可行的萘二甲酸合成工艺路线是十分必要的。

自 1950 年以来, 欧美和日本等发达国家一直致力于研究和开发 2,6-NDCA 的工业化生产路线, 由于经济和技术的原因, 至今只有小规模生产。现有的 2,6-NDCA 的合成工艺都是从对苯二甲酸生

产工艺扩展而来的, 如 Henkel 法、2-烷基-6-酰基萘氧化法、羧基转移反应法、2,6-二烷基萘液相氧化法以及萘直接合成法等<sup>[2-7]</sup>。其中, 2,6-二烷基萘液相氧化法因其反应条件较为温和, 工艺路线相对简单, 已逐渐成为国内外研究开发的重点。在各种不同的 2,6-二烷基萘液相氧化法中, 由于 2,6-二甲基萘 (2,6-DMN) 和 2,7-二甲基萘 (2,7-DMN) 的物理化学性质相似 (如熔点、沸点相差较小), 分离比较困难, 操作成本较高; 而 2,6-二异丙基萘 (2,6-DIPN) 易于与原料 (异构体混合物) 分离、提纯, 操作成本较低。因此, 从长远来

看, 2,6-DIPN 氧化法可能是一种很有竞争力的工艺路线。

日本和美国对 2,6-DIPN 液相氧化制备萘二甲酸的研究开展得较早, 主要集中在 3 个方面: Co-Mn-Br 主催化体系的配比与反应条件<sup>[8-10]</sup>; 助催化体系 (如引入 Fe、Ce、Ni、Pd 以及含氮有机物等)<sup>[11-17]</sup>; 反应溶剂体系 (如丙酸、酸酐等溶剂)<sup>[16, 18-19]</sup>。研究工作的主要目标在于提高 2,6-NDCA 的收率, 降低副产物偏苯三酸的含量, 以及降低溶剂乙酸燃烧损失量和催化剂损失量等。本课题组已在 Co-Mn-Br 系催化条件和部分氧化条件等方面进行了较详细的研究<sup>[20-21]</sup>, 结合已有的研究工作, 本文主要探讨合成 2,6-萘二甲酸的工艺条件和 CO<sub>2</sub> 与 Ni<sup>2+</sup> 引入后对反应结果的影响, 以期研究和开发更为经济可行的 2,6-NDCA 合成路线奠定基础。

## 1 2,6-DIPN 液相氧化机理与反应历程

2,6-DIPN 的液相氧化技术是由对二甲苯的液相氧化技术扩展而来的, 所采用的都是 Co-Mn-Br 催化体系, 以乙酸为溶剂, 以空气为氧化剂进行氧化。因此, 2,6-DIPN 的液相氧化机理与对二甲苯的液相氧化机理有一定的相似性。在 Co-Mn-Br 协同催化体系中, Co<sup>2+</sup> 首先被液相中溶解的氧气氧化成 Co<sup>3+</sup>, Co<sup>3+</sup> 在乙酸溶剂中的氧化还原电势为 1.9 V, 是极强的氧化剂, 会很快氧化 Mn<sup>2+</sup> 生成 Mn<sup>3+</sup>, 因为 Mn<sup>3+</sup> 的半衰期是 Co<sup>3+</sup> 的 50 倍以上 (100℃), 因此反应时主要是由 Mn<sup>3+</sup> 氧化 Br<sup>-</sup> 生成溴自由基 Br·, 溴自由基具有强烈的吸氢作用, 可以夺取 2,6-DIPN 异丙基上的叔氢原子, 形成活泼自由基 (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>·), 活泼自由基可以与溶解的分子氧结合形成氢过氧化物, 从而引发链反应, 具体催化作用机理见文献 [22]。烃类的氧化过程极为复杂, 生成的中间产物和副产物很多,

且大多中间产物不稳定, 如氢过氧化物、醇和醛类产物等, 因此很难对其进行全面的定性和定量分析。目前, 仅有 Yasuhara 等<sup>[23]</sup> 采用了 LC-MS 分析氧化产物的分布, 提出了可能的氧化反应历程。

由对二甲苯、2,6-DMN、2,6-DEN (2,6-二乙基萘) 和 2,6-DIPN 的氧化反应历程可知<sup>[6, 22-24]</sup>, 它们都有一个共同的特点, 就是不同位置上的两个烷基的氧化并不是同时进行的, 而是在其中一个完全被氧化成羧基后另一个才开始被氧化, 这是因为氧化生成的醇、酮或醛类中间产物比未被氧化的烷基上的氢原子更为活泼, 从而优先发生深度氧化反应。根据这一反应机理, 本文给出了 2,6-DIPN 可能的氧化反应历程, 如图 1 所示。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂和原料

2,6-二异丙基萘, 美国 ACROS 公司, 纯度大于 99% (质量分数); 冰醋酸 (HAc), 北京化工厂, 纯度大于 99.5% (质量分数); 溴化钾, 北京化学试剂公司, 纯度大于 99% (质量分数); 四水合乙酸钴、四水合乙酸锰, 北京双环试剂厂, 纯度大于 99% (质量分数); 乙酸钾、乙酸镍, 北京金龙化学试剂有限公司, 纯度大于 92% (质量分数)。

### 2.2 实验装置和实验方法

实验在 1 L 钛材搅拌反应釜中进行, 实验流程如图 2 所示, 分别采用间歇操作和连续操作方式进行氧化实验。间歇操作方法: 将催化剂 Co(Ac)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O、Mn(Ac)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O、KBr 和 CH<sub>3</sub>COOK 按比例与冰醋酸混合装入反应器内, 用氮气置换出釜内的空气, 并控制反应釜的压力, 然后, 开始搅拌、升温; 当温度达到设定值时, 将原料 (2,6-DIPN) 用柱塞泵以一定的速率连续地打入反应釜内, 同时以一定的速率连续供给压缩空气, 反应

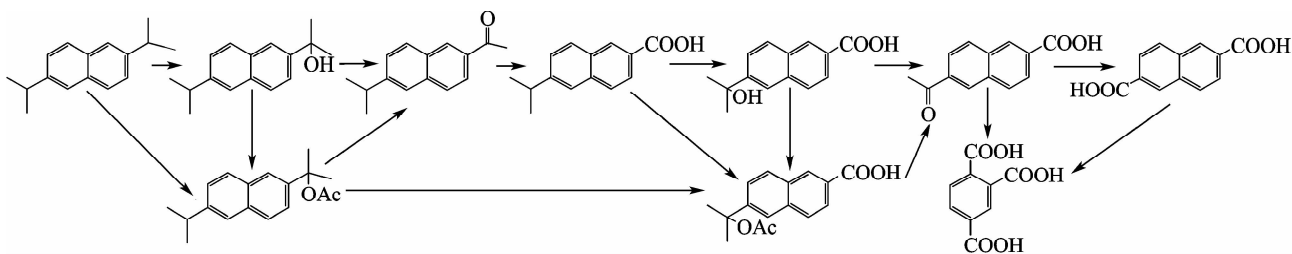


图 1 2,6-DIPN 的液相氧化反应历程

Fig. 1 Scheme of Co-Mn-Br catalyzed oxidation of 2, 6-DIPN

2~5 h 后, 停止供给原料, 并继续通压缩空气过氧化 1 h 后, 反应停止。反应过程中, 尾气带出的乙酸在第一冷凝器中冷凝后返回反应釜, 在第二冷凝器中完全冷凝, 尾气经处理后排空。反应进行完后, 卸压, 放出物料, 产物用乙酸洗涤后经离心分离得到固体产品, 用热蒸馏水分 2 次洗涤除去固体中残留的乙酸和催化剂等可溶于水的杂质后, 再经离心分离, 得到粗产物。将该固体经干燥称重, 并进行分析。

连续操作方法: 在间歇反应的基础上, 将  $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{KBr}$ 、 $\text{CH}_3\text{COOK}$  和乙酸按比例混合, 溶解后加入到催化剂储罐(需保温), 在反应温度为  $200^\circ\text{C}$ 、压力为  $3.0\text{ MPa}$  条件下以一定速率连续供给压缩空气, 同时由催化剂进料泵定量供给催化液, 使反应的液位与出料口基本一致, 此时以一定的流量连续供给原料(2,6-DIPN), 反应 10 h 后, 停止供给原料和催化剂。反应过程中由釜底取样管每小时取样一次, 样品经处理后分析产品的收率。

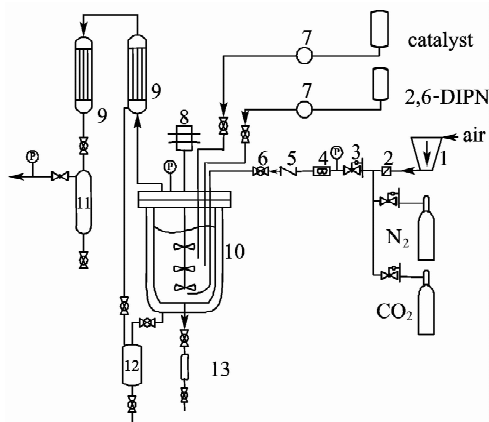


图 2 实验流程示意图

Fig. 2 Schematic diagram of experimental flowsheet

- 1—air compressor; 2—filter; 3—regular valve;  
4—mass flow meter; 5—one-way valve; 6—ball valve;  
7—pump; 8—stirrer; 9—condenser; 10—reactor;  
11—gas-liquid separator; 12—tank; 13—sample tube

### 2.3 产物定量分析

采用红外光谱(IR)分析方法可定性确认 2,6-萘二甲酸产品<sup>[25]</sup>, 本实验得到的产物 IR 谱图见文献[26]。产物经干燥后用  $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{NaOH}$  溶液溶解, 采用 Agilent 1100 型高效液相色谱测定其纯度。色谱分析条件为: Zorbax eclipse XDB  $\text{C}_8$  色谱柱; 流动相为乙腈(A)和含

$0.001\%$  (体积分数) 三氟乙酸的水(B),  $V_A/V_B=55/45$ ; 流量  $0.85\text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ; 柱温  $40^\circ\text{C}$ ; 二极管阵列(DAD)检测器, 紫外检测波长为  $210\text{ nm}$ , 苯甲酸为内标物。详细的分析条件和样品纯度( $\varphi$ )的计算方法见文献[20-21, 26]。产物的收率由式(1)计算

$$\eta = \frac{n_{2,6\text{-NDCA}}}{n_{2,6\text{-DIPN}}} \times 100\% \quad (1)$$

## 3 结果与讨论

### 3.1 催化剂的量对氧化反应的影响

对二甲苯氧化反应过程所选用的催化剂均为 Co-Mn-Br 系三元混合催化剂, Co、Mn 的量以及 Co/Mn 比可直接影响氧化反应的结果, 因此  $n_{\text{Co}+\text{Mn}}/n_{2,6\text{-DIPN}}$  (催化剂与原料摩尔比) 是作为评价重金属 Co、Mn 催化剂用量的指标之一, 也是 2,6-DIPN 液相氧化过程的重要操作参数之一。为此, 考察了  $n_{\text{Co}+\text{Mn}}/n_{2,6\text{-DIPN}}$  对 2,6-NDCA 收率和纯度的影响, 结果如图 3 所示。

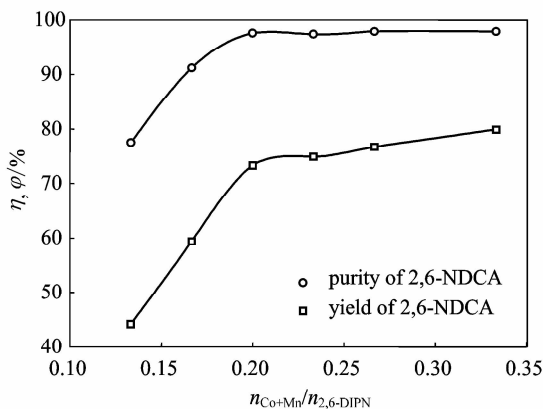


图 3  $n_{\text{Co}+\text{Mn}}/n_{2,6\text{-DIPN}}$  对反应结果的影响

Fig. 3 Effect of  $n_{\text{Co}+\text{Mn}}/n_{2,6\text{-DIPN}}$  on yield and purity of 2,6-NDCA

( $T=170^\circ\text{C}$ ,  $p=3.0\text{ MPa}$ ,  $c_{\text{H}_2\text{O}}=7\%$ ,

$n_{\text{O}_2}/n_{2,6\text{-DIPN}}=40$ ,  $n_{\text{Co}}/n_{\text{Mn}}/n_{\text{Br}}/n_{\text{K}}=1/1/1/4$ )

从图 3 可看出, 2,6-NDCA 的收率随  $n_{\text{Co}+\text{Mn}}/n_{2,6\text{-DIPN}}$  的增加而增加。在  $0 < n_{\text{Co}+\text{Mn}}/n_{2,6\text{-DIPN}} < 0.2$  的范围内, 收率增加幅度较快; 当  $n_{\text{Co}+\text{Mn}}/n_{2,6\text{-DIPN}} > 0.2$  以后, 收率增加趋势减慢。在实验过程中也观察到, 当  $n_{\text{Co}+\text{Mn}}/n_{2,6\text{-DIPN}}$  较高时, 产物的色泽较好, 且固体颗粒的粒径较大, 易与母液分离。

采用较高的  $n_{\text{Co}+\text{Mn}}/n_{2,6\text{-DIPN}}$  进行反应可加快氧化反应速率, 并可抑制副反应的发生。但催化剂浓

度过高时将消耗较多的贵金属 Co 和 Mn, 且加快体系内乙酸燃烧的速率, 从而增加生产成本。因此, 适宜的  $n_{\text{Co}+\text{Mn}}/n_{2,6\text{-DIPN}}$  应在 0.2~0.25 之间。

### 3.2 温度对氧化反应的影响

DIPN 氧化反应的活化能较高, 需要较高的反应温度, 因此温度是影响反应的重要因素之一。反应温度与 2,6-NDCA 的收率和纯度的关系如图 4 所示。可以看出, 当温度在 150~200℃ 之间时, 2,6-NDCA 的收率为 67%~73%, 纯度为 95%~98%, 在此范围内升高温度可以增加 2,6-NDCA 的收率和纯度; 当反应温度超过 200℃ 时, 产品的质量和收率明显下降。在实验过程中还观察到, 2,6-NDCA 的色泽随反应温度的升高而逐渐加深, 由白色变化到浅黄色, 而在反应温度为 220℃ 时产品已呈棕黄色。

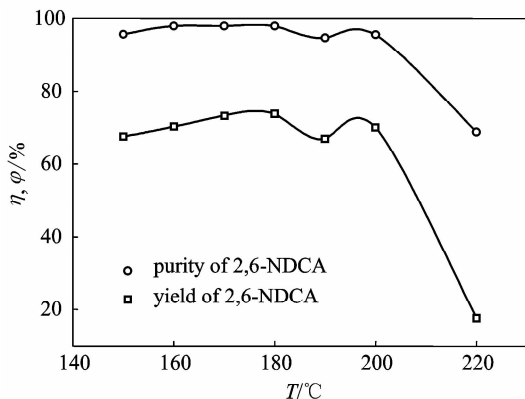


图 4 温度对反应结果的影响

Fig. 4 Effect of reaction temperature on yield and purity of 2,6-NDCA

( $p=3.0\text{ MPa}$ ,  $c_{\text{H}_2\text{O}}=7\%$ ,  $n_{\text{O}_2}/n_{2,6\text{-DIPN}}=54$ ,

$n_{\text{Co}}/n_{\text{Mn}}/n_{\text{Br}}/n_{\text{K}}=1/1/1/4$ )

当反应在较低的温度下进行, 反应总体速度较慢, 特别是中间醛类产物的深度氧化过程更慢 (见图 1), 容易发生中间产物和 2,6-NDCA 一起从液相中析出现象。在低温下进行反应, 反应过程为动力学控制, 提高反应温度能够较大幅度地加快反应速率, 从而提高 2,6-NDCA 的选择性, 降低产物中氧化中间物的含量; 提高反应温度也会加快燃烧反应的速率, 而且由于与异丙基相连的萘环活性较高, 由 2,6-NDCA 氧化反应的历程可知, 在高温下反应时很容易断裂, 并最终氧化生成偏苯三酸。并且高温条件下乙酸的燃烧也会加剧, 工业上实施时会影响反应器的操作稳定性, 增加溶剂回收和尾气处理成本。特别是在温度为 220℃ 时进行反

应, 2,6-NDCA 的收率和纯度仅为 17.6% 和 66.8%, 反应结束时发现釜内有焦油状物质生成, 说明此时不但生成偏苯三酸的副反应加剧, 而且反应中间体与 2,6-NDCA 的缩合反应严重。综合考察以上因素, 认为该反应的最佳温度范围为 170~200℃。若以 2,6-DMN 或 2,6-DEN 为原料, 其萘环的相对稳定性较好, 为加快反应速率, 可在更高的温度下进行反应。

### 3.3 压力对氧化反应的影响

反应压力与 2,6-NDCA 的收率和纯度的关系如图 5 所示。可以看出, 当反应压力低于 1.5 MPa 时, 2,6-NDCA 收率和纯度随反应压力增加明显; 当压力超过 1.5 MPa 后, 增大压力对 2,6-NDCA 的收率和纯度几乎没有影响。同时, 在液相氧化反应过程中, 反应温度与反应压力是密切相关的, 因为氧化反应是通过蒸发溶剂排热而维持反应温度的, 因此反应压力在反应过程中通常是作为控制条件而维持在一定的范围内。

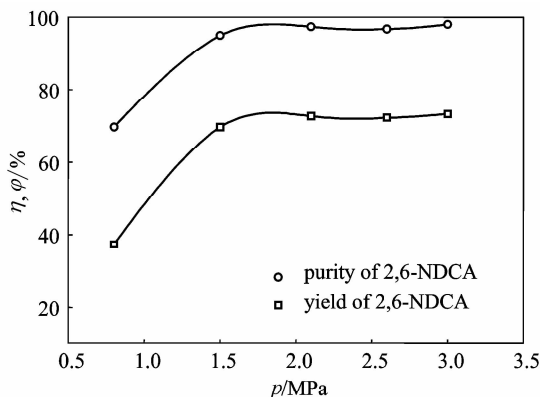


图 5 压力对反应结果的影响

Fig. 5 Effect of reaction pressure on yield and purity of 2,6-NDCA

( $T=170\text{ °C}$ ,  $c_{\text{H}_2\text{O}}=7\%$ ,  $n_{\text{O}_2}/n_{2,6\text{-DIPN}}=54$ ,

$n_{\text{Co}}/n_{\text{Mn}}/n_{\text{Br}}/n_{\text{K}}=1/1/1/4$ )

对采用相似反应体系的对二甲苯液相空气氧化生产对苯二甲酸工艺, 工业上采取的反应压力一般为 1.0~1.5 MPa。考虑到 2,6-DIPN 的液相氧化反应速度比对二甲苯的慢, 氧化反应历程较为复杂, 因此, 应采用比对二甲苯液相氧化体系更高的压力, 适宜的操作压力为 1.5~3.0 MPa。

### 3.4 反应进料量对氧化反应的影响

反应进料量与 2,6-NDCA 纯度和收率的关系如图 6 所示。可以看出, 随进料量的增加, 2,6-NDCA 的纯度和收率都有不同程度的降低, 当反

应进料量大于  $0.07 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1}$  时, 2,6-NDCA 的纯度缓慢下降, 而其收率呈下降的趋势明显。这是因为进料量的增加也增加了连续进入反应器中 2,6-DIPN 的瞬时量。当反应进料量大于  $0.07 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1}$ , 反应器内 2,6-DIPN 瞬时浓度偏高, 初始阶段反应过快, 同时也加速了副反应的反应速率, 2,6-NDCA 的收率明显降低。从完成反应的角度考虑, 反应物进料量小, 2,6-NDCA 的收率高。但是从工业的角度考虑, 进料量少, 意味着单位时间的产能降低, 单位能耗增加, 生产成本也增加, 因此, 综合考虑反应燃烧的损失量, 由适宜的进料量可推算出反应物在反应器内适宜的反应时间应为  $3 \sim 5 \text{ h}$ 。

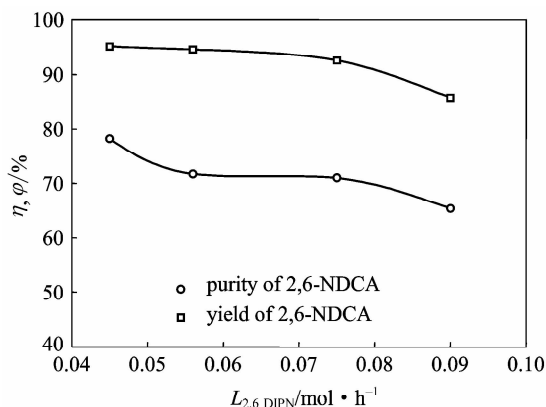


图 6 反应进料量对 2,6-NDCA 收率和纯度的影响

Fig. 6 Effect of feed rate on yield and purity of 2,6-NDCA

( $T=200^\circ\text{C}$ ,  $p=3.0 \text{ MPa}$ ,  $c_{\text{H}_2\text{O}}=7\%$ ,

$n_{\text{O}_2}/n_{2,6\text{-DIPN}}=40$ ,  $n_{\text{Co}}/n_{\text{Mn}}/n_{\text{Br}}/n_{\text{K}}=1/1/2/5$ )

### 3.5 空气流量对氧化反应的影响

空气通入量大时, 反应器内传质效果好, 可增加氧化反应的速率, 同时燃烧速率也相应增加, 因此空气的通入量是影响生产过程十分重要的因素之一。图 7 为空气流量与 2,6-NDCA 收率和纯度的关系, 可以看出, 空气流量的增加对 2,6-NDCA 的收率影响较小, 而对其纯度的影响显著。当  $n_{\text{O}_2}/n_{2,6\text{-DIPN}}$  从 13.4 变化到 54.0 时, 收率由 62.7% 增加到 72.1%, 而纯度由 81.1% 变化到 95.6%; 且随着空气流量的增加, 2,6-NDCA 的收率和纯度呈先增大后减小的趋势。在本实验所考察的条件下, 反应适宜的  $n_{\text{O}_2}/n_{2,6\text{-DIPN}}$  为 40~50。

增加空气流量, 即提高空气在氧化反应器中的表观气速, 加大了在反应介质乙酸中的气含率和湍动程度, 同时也增大了反应气液相界面积, 从而加

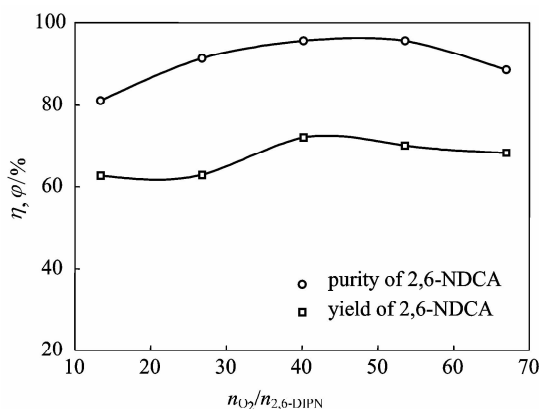


图 7 空气流量对反应结果的影响

Fig. 7 Effect of air flow rate on yield and purity of 2,6-NDCA

( $T=200^\circ\text{C}$ ,  $p=3.0 \text{ MPa}$ ,  $c_{\text{H}_2\text{O}}=7\%$ ,

$n_{\text{Co}}/n_{\text{Mn}}/n_{\text{Br}}/n_{\text{K}}=1/1/1/4$ )

快了反应速度。但当氧气在乙酸中的溶解维持在饱和状态时, 反应为动力学控制, 增大空气流量不仅不能加快反应速率, 而且气速过高会加快溶液的燃烧损失量, 反而对反应不利, 从图 7 中也可以看到, 当  $n_{\text{O}_2}/n_{2,6\text{-DIPN}}$  超过 54 后, 2,6-NDCA 的收率和纯度都有所下降, 正是这个原因。

另外, 增大空气流量会加大压缩机的动力负荷, 使尾气中带出的乙酸量增多, 增加冷凝器的冷凝负荷, 导致能耗增加。为此, 在保证反应不受气液相传质控制的前提下, 应采用较低的空气流量进行 2,6-DIPN 的氧化反应。

### 3.6 水含量对氧化反应的影响

反应体系中存在少量的水对氧化反应是有利的, 可以减少副反应, 防止反应突发, 还可以降低体系溶剂的燃烧速率。但水含量增大也会带来很多不利影响, 如水能与催化剂中的钴或锰生成水合物, 造成催化剂活性下降, 导致 2,6-NDCA 收率降低, 颜色加深, 不易与母液分离。图 8 为体系的初始水含量与 2,6-NDCA 收率和纯度的关系。可以看出, 2,6-NDCA 的收率和纯度随水含量的增加而下降, 而且当水含量超过 18% 后下降趋势更加显著。

由于水是反应产物之一, 体系中有少量水存在时其作用利大于弊, 所以反应应在有少量水存在的条件下进行, 水含量应控制在低于 10% (质量分数)。对于连续反应过程, 应考虑从体系中不断移出生成的水。

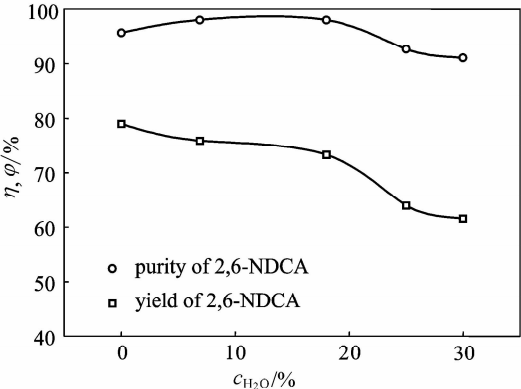


图 8 水含量对反应的影响  
Fig. 8 Effect of water concentration on yield and purity of 2,6-NDCA  
( $T=170\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p=3.0\text{ MPa}$ ,  $n_{\text{O}_2}/n_{2,6\text{-DIPN}}=54$ ,  
 $n_{\text{Co}}/n_{\text{Mn}}/n_{\text{Br}}/n_{\text{K}}=1/1/1/4$ )

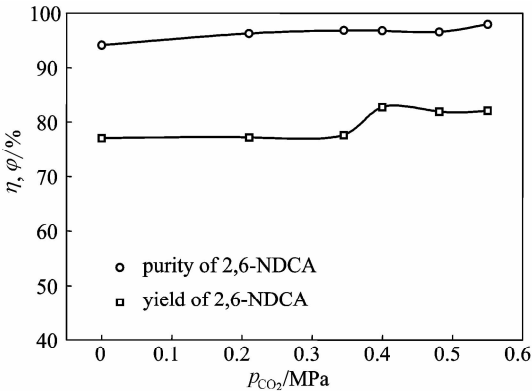


图 9 CO<sub>2</sub> 对 2,6-NDCA 纯度和收率的影响  
Fig. 9 Effect of CO<sub>2</sub> concentration on yield and purity of 2,6-NDCA  
( $T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p=3.0\text{ MPa}$ ,  $c_{\text{H}_2\text{O}}=7\%$ ,  
 $n_{\text{O}_2}/n_{2,6\text{-DIPN}}=40$ ,  $n_{\text{Co}}/n_{\text{Mn}}/n_{\text{Br}}/n_{\text{K}}=1/1/2/5$ )

3.7 CO<sub>2</sub> 和 Ni<sup>2+</sup> 对氧化反应的影响

在液相氧化烷基芳烃的过程中，CO<sub>2</sub> 和 Ni<sup>2+</sup> 都能作为促进剂增加 Co-Mn-Br 催化体系的活性。Baek 等<sup>[27-28]</sup>的研究表明，CO<sub>2</sub> 和 Ni<sup>2+</sup> 同样能够促进 Co-Mn-Br 催化体系的催化效果，提高对二甲苯液相氧化制备对苯二甲酸的转化率和收率。因此，本文在温度为 200℃、压力为 3.0 MPa、 $n_{\text{Co}}/n_{\text{Mn}}/n_{\text{Br}}/n_{\text{K}}=1/1/2/5$  的条件下，考察了 CO<sub>2</sub> 和 Ni<sup>2+</sup> 对氧化反应的影响，结果如表 1 和图 9 所示。

表 1 CO<sub>2</sub> 和 Ni<sup>2+</sup> 对 2,6-NDCA 的收率、纯度和色度的影响

Table 1 Effect of CO <sub>2</sub> and Ni <sup>2+</sup> on yield, purity and color of 2,6-NDCA			
Additive	Yield of 2,6-NDCA / %	Purity of 2,6-NDCA / %	Color of product
—	94.3	77.1	slightly yellowish brown
Ni(Ac) <sub>2</sub>	97.3	80.9	slightly yellowish white
CO <sub>2</sub>	96.9	82.7	yellowish white
Ni(Ac) <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub>	98.1	83.4	yellowish white

Note:  $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Co}}=0.2$ ,  $p_{\text{CO}_2}=0.35\text{ MPa}$ .

从表 1 可以看出，在氧化 2,6-二异丙基萘的催化体系中添加 Ni<sup>2+</sup> 或添加 CO<sub>2</sub> 都能明显提高 2,6-萘二甲酸的纯度和收率，而且同时添加 CO<sub>2</sub> 和 Ni<sup>2+</sup> 的效果更加明显，这充分说明 CO<sub>2</sub> 和 Ni<sup>2+</sup> 也能促进 2,6-二异丙基萘的液相氧化过程。

从图 9 还可以看出，在含氧气体中增加 CO<sub>2</sub> 的分压，2,6-NDCA 的纯度在缓慢增加，且当 CO<sub>2</sub>

的分压超过 0.35 MPa 时，2,6-NDCA 的收率明显增加，再提高 CO<sub>2</sub> 的分压，收率不再增加。实验结果说明，与过渡金属（如 Ni）一样，在含氧气体中添加一定量的 CO<sub>2</sub>，能起到促进剂的作用，加速金属过氧碳酸盐的形成，从而促进 Co<sup>2+</sup> 氧化成 Co<sup>3+</sup>、Mn<sup>2+</sup> 氧化成 Mn<sup>3+</sup>，增加了 Co-Mn-Br 催化剂的协同反应活性，提高了 2,6-NDCA 的收率。因此，CO<sub>2</sub> 比较适宜的加入量为含氧气体的 10%~20%（体积分数）。

3.8 连续氧化反应实验结果

在温度为 200℃、压力为 3.0 MPa、 $n_{\text{Co}}/n_{\text{Mn}}/n_{\text{Br}}/n_{\text{K}}=1/1/2/5$  下考察了连续氧化反应的运行情况，连续反应条件如表 2 所示，结果如图 10 所示（反应 10 h 的结果）。

表 2 连续反应条件  
Table 2 Condition of continuous oxidation reaction process

Mean residual time/h	$L_{2,6\text{-DIPN}}$ /mol·h <sup>-1</sup>	$L_{\text{catalyst}}$ /mol·h <sup>-1</sup>	$\frac{n_{\text{O}_2}}{n_{2,6\text{-DIPN}}}$	Remark in Fig. 10
3.0	0.035	2.17	40	solid symbol
4.4	0.024	1.47	40	hollow symbol

从图 10 可以看出，在每个时间段内，氧化产物中的 2,6-NDCA 含量都能达到 90% 以上，且随着反应时间的增加，产品的纯度逐渐增加，稳定运行后产品的纯度可达到 95% 以上；在反应初期，2,6-NDCA 的收率随反应时间的增加上升很快，且在反应体系稳定后，产品的收率随时间变化不大，如停留时间为 4.4 h 的条件下可达到约 73%（反应

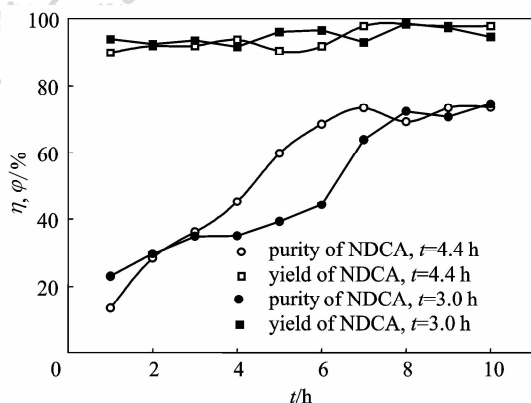


图 10 连续氧化反应的实验结果

Fig. 10 Results of yield and purity of 2,6-NDCA in continuous oxidation reaction process

( $T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p=3.0\text{ MPa}$ ,  $c_{\text{H}_2\text{O}}=7\%$ ,

$n_{\text{O}_2}/n_{\text{DIPN}}=40$ ,  $n_{\text{Co}}/n_{\text{Mn}}/n_{\text{Br}}/n_{\text{K}}=1/1/2/5$ )

6 h 后), 而停留时间为 3.0 h 的条件下可达到约 72% (反应 7.5 h 后)。从反应结果也可以看出, 反应母液未循环使用, 其中溶解有部分可溶于乙酸的中间产物未能进一步氧化成酸, 因此与间歇操作条件下 2,6-NDCA 的收率相比, 连续操作的 2,6-NDCA 收率略低。

## 4 结 论

在 1L 钛材反应釜内, 采用高效液相色谱法分析了 2,6-NDCA 的纯度, 以 Co-Mn-Br 系为催化剂, 对 2,6-DIPN 液相氧化合成 2,6-NDCA 的工艺条件进行了详细的研究, 考察了催化剂的量、反应温度、压力、进料量及体系的含水量等因素对氧化反应的影响, 得出了如下结论。

(1) 合成 2,6-萘二甲酸的适宜反应条件为:  $n_{\text{Co}+\text{Mn}}/n_{2,6\text{-DIPN}}=0.2\sim 0.25$ , 温度为  $170\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 压力为  $1.5\sim 3.0\text{ MPa}$ , 空气用量  $n_{\text{O}_2}/n_{2,6\text{-DIPN}}=40\sim 50$ , 体系初始水含量  $<10\%$ 。

(2)  $\text{CO}_2$  和  $\text{Ni}^{2+}$  都可作为 Co-Mn-Br 催化体系的反应促进剂, 能明显提高产物的收率和纯度。

(3) 实现了 2,6-萘二甲酸的连续化生产, 随着反应时间的增加, 产品的纯度逐渐增加, 稳定运行后产品的纯度可达到 95% 以上, 2,6-NDCA 的产率可达到 73% 以上。

## 符 号 说 明

$c_{\text{H}_2\text{O}}$ ——水的质量分数, %

$L$ ——进料量,  $\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$

$n$ ——物质的量, mol

$p$ ——系统压力, MPa

$T$ ——反应温度,  $^{\circ}\text{C}$

$t$ ——反应时间, h

$V$ ——体积流量,  $\text{ml}\cdot\text{h}^{-1}$

$\eta$ ——2,6-萘二甲酸收率, %

$\phi$ ——产物的纯度, %

## References

- [1] Lillwitz L D. Production of dimethyl-2,6-naphthalenedicarboxylate: precursor to polyethylene naphthalate. *Applied Catalysis A: General*, 2001, **221**: 337-358
- [2] Xia Qing (夏清), Ruan Xiangquan (阮湘泉), Zheng Jiaming (郑嘉明), Ma Peisheng (马沛生). The trend of production of 2,6-naphthalene dicarboxylic acid by Co-Mn-Br catalytic oxidation of 2,6-dialkyl naphthalene. *Chemical Industry and Engineering* (化学工业与工程), 1997, **14** (6): 27-33
- [3] Toru T, Masato I. Preparation of 2,6-naphthalenedicarboxylic acid by oxidation of 6-acyl-2-alkylnaphthalene; EP, 439007. 1991-07-31
- [4] Harper J J, Kulmann G E, Larson k D, McMahon R F, Sanchez P A. Process for preparing 2,6-naphthalene dicarboxylic acid; US, 5183933. 1993-02-02
- [5] Shiraishi Y, Toshima N, Kawamura T, Mihori H, Shirai H, Hirai H. Selective synthesis of 2,6-naphthalenedicarboxylic acid by use of cyclodextrin as catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1999, **139**: 149-158
- [6] Kamiya Y, Hama T, Kijima I. Formation of 2,6-naphthalenedicarboxylic acid by the Co-Mn-Br catalyzed autoxidation of 2,6-diethylnaphthalene in acetic acid. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1995, **68** (1): 204-210
- [7] Kazuhiko M, Takeshi N. Development of a technique for manufacturing 2,6-naphthalene dicarboxylic acid. *Aromatikkusu*, 1994, **46** (9/10): 268-73
- [8] Castiglioni G L, Fumagalli C, Pirola R. Process for the production of 2,6-naphthalene dicarboxylic acid; US, 20040210084. 2004-10-21
- [9] Aoyanagi M, Hasegawa H, Namatame A. Manufacture of naphthalene dicarboxylic acids; JP, 05339203. 1993-12-21
- [10] Machida H, Zaima F, Inari M. Manufacture of naphthalenedicarboxylic acid; US, 6268528. 2001-07-31
- [11] Yoshimizu M, Takeuchi H, Kamei T. Manufacture of 2,6-naphthalene dicarboxylic acid; JP, 03271249. 1991-11-03
- [12] Keiji H, Kyoshi Y, Norio N, Tsuneo K. Preparation of 2,6-naphthalenedicarboxylic acid; JP, 06211732. 1994-8-30
- [13] Mitsutatsu Y, Satoyuki H, Nobuhiro T, Tomoyoshi Y, Takayuk K, Yakudo T. Preparation of

- naphthalenedicarboxylic acid from diisopropylnaphthalenes; JP, 06072949. 1994-03-15
- [14] Hiroshi I, Takahiro S. Preparation of 2, 6-naphthalenedicarboxylic acid; JP, 05140033; 1993-06-08
- [15] Keiji H, Kyoshi Y, Norio N, Tsuneo K. Preparation of 2, 6-naphthalenedicarboxylic acid; JP, 06211741. 1994-08-02
- [16] Hirose I, Amemiya T, Sakai T. Process for producing naphthalene dicarboxylic acid; US, 4709088. 1987-11-24
- [17] Isao H. Process for producing 2, 6-naphthalene dicarboxylic acid from 2, 6-diisopropylnaphthalene; EP, 0315100. 1988-10-31
- [18] Nobuhiro T, Tomoyoshi Y, Mitsutatsu Y, Yakudo T. Preparation of naphthalenedicarboxylic acid by oxidation of diisopropylnaphthalene; JP, 06056742. 1994-03-01
- [19] Yoshino K, Wakui T. Method of producing naphthalene dicarboxylic; EP, 441347. 1991-08-14
- [20] Wu Zhiqiang (吴志强), Jin Haibo (靳海波), Han Zhansheng (韩占生), Shan Xilin (单希林), Yang Chunyu (杨春育). Study on liquid phase catalytic oxidation of 2, 6-diisopropylnaphthalene to 2, 6-naphthalenedicarboxylic acid. *Petrochemical Technology* (石油化工), 2004, **33** (7): 647-650
- [21] Li Daren (李达仁), Jin Haibo (靳海波), Shi Gaofeng (史高峰). Study on liquid phase catalytic oxidation process of 2, 6-diisopropylnaphthalen to 2, 6-naphthalenedicarboxylic acid. *Petroleum Processing and Petrochemicals* (石油炼制与化工), 2006, **37** (2): 15-18
- [22] Chavan S A, Halligudi S B, Srinivas D, Ratnasamy P. Formation and role of cobalt and manganese cluster complexes in the oxidation of *p*-xylene. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2000, **161**: 49-64
- [23] Yasuhara M, Takei N, Yamamoto T, Hattori T. Air oxidation of 2, 6-diisopropylnaphthalene with Co-Mn-Br catalysts. *Aromatikkusu*, 1996, **48** (1/2): 18-29
- [24] Weng Zuzeng (翁祖增), Luo Weizhen (罗维真), Liu Zhiling (刘秩龄). Studies on per-oxidation of 2, 6-diisopropylnaphthalene. *Journal of Petroleum* (石油季刊), 1994, **30** (4): 13-20
- [25] Davies C. Characterization of naphthalene dicarboxylic acids—infrared absorption spectra. *Fuel*, 1974, **53**: 105-107
- [26] Wu Zhiqiang (吴志强), Guo Zhiwu (郭志武), Jin Haibo (靳海波), Han Zhansheng (韩占生), Shan Xilin (单希林), Yang Chunyu (杨春育). High performance liquid chromatographic determination of 2, 6-naphthalenedicarboxylic acid. *Chinese Journal of Analysis Laboratory* (分析试验室), 2005, **24** (1): 24-26
- [27] Baek S C, Roh H S, Chavan S A, Choi M H, Jun K W, Park S E, Yoo J S, Kim K J. The promotional effect of CO<sub>2</sub> in ethylbenzene oxidation with MC-type catalytic system. *Applied Catalysis A: General*, 2003, **244**: 19-25
- [28] Burri D R, Jun K W, Yoo J S, Lee C W, Park S E. Combined promotional effect of CO<sub>2</sub> and Ni on Co/Mn/Br catalyst in the liquid-phase oxidation of *p*-xylene. *Catalysis Letters*, 2002, **81** (3/4): 169-173