

2-甲基-6-丙酰基萘液相氧化制备 2,6-萘二甲酸研究

李林润^{1,2}, 杨索和^{1,2}, 靳海波^{1,2*}, 何广湘^{1,2}, 郭晓燕^{1,2}, 马磊^{1,2}

(1.北京石油化工学院新材料与化工学院, 北京 102627;

2.燃料清洁化及高效催化减排技术北京市重点实验室, 北京 102627)

摘要:以 2-甲基-6-丙酰基萘为原料, 在 Co-Mn-Br 催化体系中液相氧化制备 2,6-萘二甲酸, 考察了催化剂质量分数、助催化剂比例、反应温度、反应压力、原料与溶剂质量比、反应时间、空气流量等因素对反应的影响。利用 HPLC、IR、¹HNMR、pH 计对产物进行定性分析。得出制备 2,6-萘二甲酸的适宜反应条件为: 温度为 190℃、时间为 45 min、 $m(\text{Co}) : m(\text{Mn}) : m(\text{Br}) = 1 : 2 : 5$ 、 $m(\text{MPN}) : m(\text{HAc}) = 1 : 15$ 、压力为 2.0 MPa、空气流量为 1.4 L/min。在此条件下, 2,6-萘二甲酸收率和纯度分别为 83.47% 和 91.94%, 可达到减少重结晶等提纯步骤、简化工艺流程、降低氧化反应原料成本。

关键词: 2-甲基-6-丙酰基萘; 2,6-萘二甲酸; Co-Mn-Br; 液相氧化

中图分类号: TQ245

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)09-0124-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.09.026

Preparation of 2,6-naphthalene dicarboxylic acid from 2-methyl-6-propionyl naphthalene via liquid phase oxidation

LI Lin-run^{1,2}, YANG Suo-he^{1,2}, JIN Hai-bo^{1,2*}, HE Guang-xiang^{1,2}, GUO Xiao-yan^{1,2}, MA Lei^{1,2}

(1.College of New Materials and Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology,

Beijing 102627, China; 2.Beijing Key Laboratory of Fuels Cleaning and Advanced Catalytic Emission

Reduction Technology, Beijing 102627, China)

Abstract: 2,6-Naphthalene dicarboxylic acid is prepared from 2-methyl-6-propionyl naphthalene via liquid-phase oxidation in the Co-Mn-Br catalytic system. The effects of the mass fraction of catalyst, the ratio of cocatalyst, reaction temperature, reaction pressure, the mass ratio of raw materials to solvent, reaction time and air flow rate on the reaction are investigated. The products are qualitatively analyzed by means of high performance liquid chromatograph, infrared spectrometer, hydrogen nuclear magnetic resonance spectrometer and acid value determination. According to the experimental results, the optimum conditions for the preparation of 2,6-naphthalene dicarboxylic acid are as follows: reaction temperature is 190℃, reaction time is 45 min, $m(\text{Co})/m(\text{Mn})/m(\text{Br}) = 1/2/5$, $m(\text{MPN})/m(\text{HAc}) = 1/15$, reaction pressure is 2.0 MPa, and air flow is $1.4 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$. Under these conditions, the yield and purity of 2,6-naphthalene dicarboxylic acid are 83.47% and 91.94%, respectively, which can eliminate the recrystallization step, simplify the process route, and reduce the demand for raw materials in the oxidation reaction.

Key words: 2-methyl-6-propionyl naphthalene; 2,6-naphthalene dicarboxylic acid; Co-Mn-Br; liquid phase oxidation

我国每年煤炭消耗量达数亿吨, 其中炼焦行业所耗占比可达 15%, 副产品煤焦油更是占比 3%~4%^[1]。随着我国精细化工的发展, 煤焦油的开发与利用已经引起越来越多研究者的关注。煤焦油中蕴藏着大量的 2-甲基萘, 如采用适合的工艺路线能有效利用煤焦油中的 2-甲基萘, 既可以有效提高能源利用率, 也可以给企业带来良好的经济效益和社会效益。

聚萘二甲酸乙二醇酯 (PEN) 是新型高性能聚酯材料之一^[2-4], 相对于聚对苯二甲酸二乙酯

(PET), 两者在结构上有相似的分子链, 但是相对于 PET, PEN 的萘环有更大的共轭程度及平面结构^[5], 芳香性更高。因此 PEN 比 PET 有更高的耐热性能^[6]、更优的气体阻隔性能^[7] 及更优秀的光学性能^[8]。虽然 PEN 在很多领域优于 PET, 但是由于 PEN 难以制造、原料合成困难、提纯工艺较为繁琐、生产成本较高, 成为制约其生产的主要因素。2,6-萘二甲酸 (2,6-NDCA) 作为合成 PEN 的重要前驱体, 也逐渐成为我国科研机构的研究重点。

液相氧化制备 2,6-NDCA 的工艺借鉴于对二

收稿日期: 2022-11-11; 修回日期: 2023-06-25

基金项目: 国家自然科学基金 (91634101); 北京市属高校高水平教师队伍支持计划-高水平创新团队建设计划项目 (IDHT20180508)

作者简介: 李林润 (1997-), 男, 硕士研究生, 研究方向为精细化工, 18556133695@163.com; 靳海波 (1969-), 男, 博士, 教授, 研究方向为精细化工, 通讯联系人, jinhaibo@bipt.edu.cn。

甲苯的氧化工艺。目前,制备2,6-NDCA主要有亨克尔(Henkel)法^[9]、2-烷基-6-酰基萘氧化法^[10]、2,6-二烷基萘氧化法^[11]、羧基转移反应法以及萘直接合成法^[12]。亨克尔法制备2,6-NDCA分为歧化法和异构法,但因使用大量有毒催化剂,工艺要求较高,逐渐废弃。2,6-二甲基萘(2,6-DMN)氧化法原料获取不易。2,6-二异丙基萘(2,6-DIPN)氧化法虽然可以通过提高催化剂浓度在一定程度上抑制副反应的发生,但成本较高,异构体分离困难。

笔者以自制2-甲基-6-丙酰基萘为原料,液相氧化制备2,6-NDCA,并对相关工艺条件进行考察与分析。

1 材料与工艺

1.1 试剂与仪器

实验试剂:2-甲基-6-丙酰基萘(纯度为92%),自制;冰乙酸、四水合乙酸钴、四水合乙酸锰,分析纯,上海迈瑞尔化学技术有限公司生产;氢氧化钠,分析纯,北京化工厂有限责任公司生产;溴化钾,化学纯,北京迈瑞达科技有限公司生产;甲醇,色谱纯,上海迈瑞尔化学技术有限公司生产;所用水均为去离子水。

实验仪器:高效液相色谱仪(Agilent 1290);傅里叶红外光谱仪(Thermo Scientific Nicolet iS20);超声波清洗机(PS-100A);电子天平(MP4002);高速离心机;氢核磁共振谱仪;酸值测定仪。

1.2 实验装置与方法

实验在钛材反应釜中进行,将催化剂、原料及反应溶剂以一定比例进行混合,加热溶解后通过进料口加入钛材反应釜。通入氮气置换釜内空气的同时进行检漏,待检漏通过,调整系统压力,加热并开启搅拌,通过空气流量计计量空气流量。反应结束后,用冰乙酸洗涤反应器得到混合溶液。将混合溶液经固液分离得氧化产物,回收催化液可循环进行反应。

1.3 产物分析方法

1.3.1 定性分析

2,6-NDCA的红外光谱图如图1所示。从图1中可以看出,2 831 cm^{-1} 和2 553 cm^{-1} 处产生的肩峰为羧酸吸收峰。在1 690 cm^{-1} 处产生C=O特征吸收峰。在914 cm^{-1} 处产生O—H变形振动的吸收峰。各个出峰位置及峰型与标样红外出峰位置及峰型相同^[13],产物经红外谱图分析确认为2,6-NDCA。

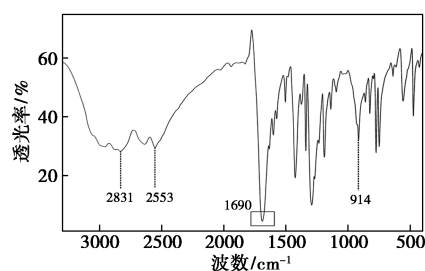


图1 2,6-NDCA的红外光谱图

氧化产物的¹H-NMR谱图如图2所示。从图2中可以看出,化学位移 δ 13.25 ppm处出现2个H的单峰,为H13和H16,为羧基共振峰;化学位移 δ 8.68 ppm处出现2个H的单峰,为H6和H10;化学位移 δ 8.22 ppm和 δ 8.05 ppm处出现2个H的双峰,相互耦合,为H4、H8和H3、H7。通过氢核磁分析判断氧化产物H的结构与2,6-NDCA相吻合。

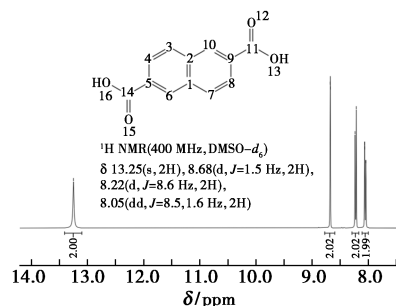


图2 2,6-NDCA的¹H-NMR谱图

1.3.2 定量分析

将氧化产物用0.1 mol/L的NaOH溶解后,用Agilent 1290型高效液相色谱仪测定其纯度,采用外标法进行定量分析。分析条件如下:色谱柱为C₁₈反相色谱柱;流动相为甲醇-水溶液(体积比为55:45);流速为0.35 mL/min;检测器波长为210 nm;柱温为30℃;进样量为5 μL 。

产物收率的计算式为:

$$Y = (n_1/n_2) \times 100\% \quad (1)$$

式中:Y为2,6-NDCA摩尔收率,%; n_1 为2,6-NDCA物质的量,mol; n_2 为2,6-MPN物质的量,mol。

在相同分析条件下,产物与标样的液相色谱分析保留时间一致;产物酸值与标物理论酸值519.04 mg KOH/g接近。

2 2,6-NDCA液相氧化反应历程

芳烃类氧化遵循经典自由基氧化机理进行链式反应。Partenheimer^[14]、Chavan等^[15]、谢刚等^[16]对二甲苯液相氧化催化机理进行了详细的研究。

2,6-MPN液相氧化机理与对二甲苯液相氧化

催化机理相似。催化剂体系 Co/Mn/Br 中,引发阶段 $\text{Co}^{2+}-\text{Br}$ 络合物被空气氧化为 $\text{Co}^{3+}-\text{Br}$ 络合物, Co^{3+} 氧化 Mn^{2+} 为 Mn^{3+} , 而 Mn^{3+} 半衰期远大于 Co^{3+} , 使 Br 电子转移产生溴自由基, 与 2,6-MPN 作用生成自由基, 引发反应。

2,6-MPN 液相氧化反应历程与对二甲苯相似, 2,6-MPN 中的酰基先进行氧化后甲基再进行氧化, 这是因为氧化生成的醇、酮或醛类中间体有更高的活性, 所以深度氧化会先一步发生。根据此反应机理, 给出 2,6-MPN 可能的氧化反应历程如图 3 所示。

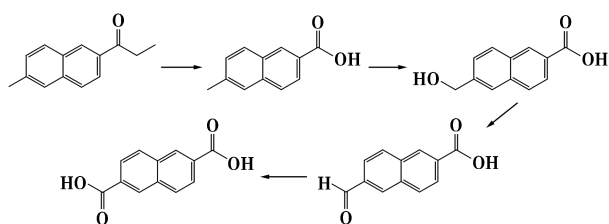
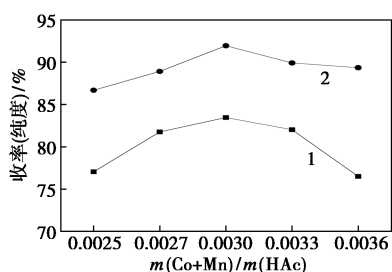


图 3 2,6-MPN 氧化反应历程

3 结果与讨论

3.1 $m(\text{Co}+\text{Mn})/m(\text{HAc})$ 对反应的影响

$m(\text{Co}+\text{Mn})/m(\text{HAc})$ 对反应的影响如图 4 所示。



1—收率;2—纯度

图 4 $m(\text{Co}+\text{Mn})/m(\text{HAc})$ 对反应的影响

注:反应条件:温度为 190°C , 反应时间为 45 min, $m(\text{Co}) : m(\text{Mn}) : m(\text{Br}) = 1 : 2 : 5$, $m(\text{MPN}) : m(\text{HAc}) = 1 : 15$, 压力为 2.0 MPa, 空气流量为 1.4 L/min。

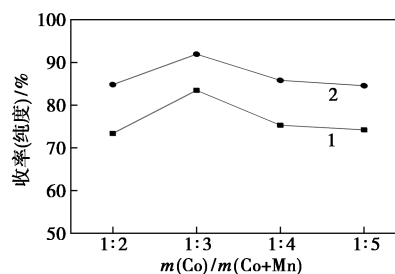
从图 4 中可以看出,随着 $m(\text{Co}+\text{Mn})/m(\text{HAc})$ 的增大,产物收率及纯度呈现出先增大后降低的趋势。

当 Co、Mn 离子浓度较低时,催化能力较弱,中间产物难以彻底氧化,产物收率和纯度不理想。随着催化剂浓度的提升,收率及纯度呈上升趋势。但催化剂浓度过高,主反应速率提高的同时副反应也在加快,此时萘环容易断裂生成副产物偏苯三酸,与 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 形成络合物,使催化剂失活。同时催化剂浓度过高也会增加贵金属的消耗,加剧醋酸的燃烧,

对工业化不利。因此, $0.0027 < m(\text{Co}+\text{Mn})/m(\text{HAc}) < 0.0033$ 较为适宜。

3.2 $m(\text{Co})/m(\text{Co}+\text{Mn})$ 对反应的影响

$m(\text{Co})/m(\text{Co}+\text{Mn})$ 对反应的影响如图 5 所示。



1—收率;2—纯度

图 5 $m(\text{Co})/m(\text{Co}+\text{Mn})$ 对反应的影响

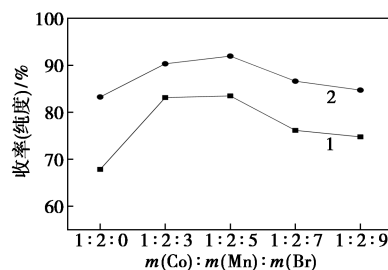
注:反应条件:温度为 190°C , 反应时间为 45 min, $m(\text{Co}+\text{Mn}) : m(\text{Br}) = 3 : 5$, $m(\text{MPN}) : m(\text{HAc}) = 1 : 15$, 压力为 2.0 MPa, 空气流量为 1.4 L/min。

从图 5 中可以看出,随着 $m(\text{Co})/m(\text{Co}+\text{Mn})$ 的增大,产物收率及纯度呈现出先增大后降低的趋势。

2,6-MPN 液相氧化技术是对二甲苯液相氧化技术的扩展^[14], 均是 Co-Mn-Br 三元催化体系进行空气氧化, 两者液相氧化机理在一定层次上是相类似的。在 Co-Mn-Br 三元催化体系中, Co^{2+} 被空气氧化为 Co^{3+} , Co^{3+} 是强氧化剂, 将 Mn^{2+} 氧化为 Mn^{3+} , Mn^{3+} 半衰期远远大于 Co^{3+} , 所以此氧化反应中, Br^- 被氧化生成 Br^\cdot , 从而形成活泼自由基引发链反应。因此, 当 Co^{2+} 浓度较低时, Mn^{2+} 氧化为 Mn^{3+} 的速率减缓, 从而影响整个氧化反应速率, 且中间产物反应不彻底生成副产物, 导致收率不理想。从经济角度考虑, 过多 Co 离子会增加工业成本, 所以 $m(\text{Co})/m(\text{Co}+\text{Mn}) = 1/3$ 较适宜。

3.3 助催化剂添加量对反应的影响

助催化剂添加量对反应的影响如图 6 所示。



1—收率;2—纯度

图 6 助催化剂添加量对反应的影响

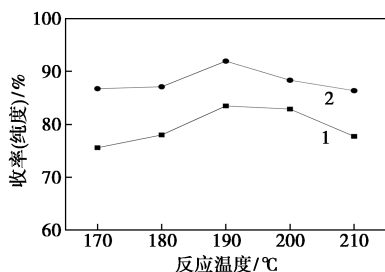
注:反应条件:温度为 190°C , 反应时间为 45 min, $m(\text{Co}) : m(\text{Mn}) = 1 : 2$, $m(\text{MPN}) : m(\text{HAc}) = 1 : 15$, 压力 2.0 MPa, 空气流量 1.4 L/min。

从图6中可以看出,随着助催化剂添加量的增大,产物收率及纯度呈现出先增大后降低的趋势。

Br^- 被氧化生成 $\text{Br}\cdot$,从而形成活泼自由基引发链反应,使氧化反应能够顺利进行,当反应中没有 Br^- 的加入,反应进行缓慢。随着 Br^- 离子浓度的增加,自由基顺利生成,中间产物能氧化完全。但 Br^- 离子浓度过高,溴代副反应也会加速产生杂质,影响最终产物的收率和纯度。且 Br^- 离子浓度过高会加快醋酸的燃烧,对设备也会有一定程度的腐蚀,不利于工业化应用,所以 $m(\text{Co}) : m(\text{Mn}) : m(\text{Br}) = 1 : 2 : 5$ 较为适宜。

3.4 温度对反应的影响

温度对反应的影响如图7所示。



1—收率;2—纯度

图7 温度对反应的影响

注:反应条件:反应时间为45 min, $m(\text{Co}) : m(\text{Mn}) : m(\text{Br}) = 1 : 2 : 5$, $m(\text{MPN}) : m(\text{HAc}) = 1 : 15$, 压力为2.0 MPa, 空气流量为1.4 L/min。

从图7中可以看出,产物收率与纯度随反应温度的升高呈先上升后下降的趋势。

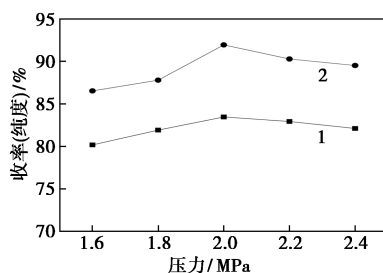
氧化反应无论主副反应均是放热反应,反应温度直接影响自由基的生成,从而对最终结果产生影响。反应温度较低时,中间体和自由基增多,在低温下积累,主反应速率较慢。随着反应温度的升高,主反应速率加快,产物收率及纯度上升。但是随着温度进一步提高,会导致2,6-NDCA脱羧断环生成杂质偏苯三酸,影响收率和纯度。同时,也会增大醋酸燃烧量,影响后续溶剂回收,增加尾气处理成本。所以反应温度190°C较为合适。

3.5 压力对反应的影响

压力对反应的影响如图8所示。

从图8中可以看出,反应压力低于2.0 MPa时,提高反应压力可以提高收率和纯度;但当压力超过2.0 MPa时,产物的收率和纯度趋于稳定。

反应处于气液传质控制时,增大反应压力可以加快反应速率;反应处于动力学控制时,反应压力对反应影响较小。液相氧化反应中,增大反应压力可



1—收率;2—纯度

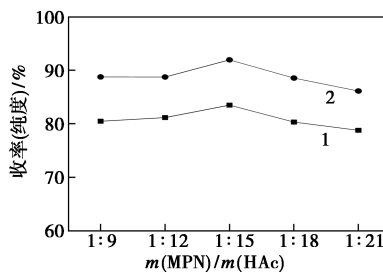
图8 压力对反应的影响

注:反应条件:温度为190°C,反应时间为45 min, $m(\text{Co}) : m(\text{Mn}) : m(\text{Br}) = 1 : 2 : 5$, $m(\text{MPN}) : m(\text{HAc}) = 1 : 15$, 空气流量1.4 L/min。

以提高氧气的利用率,增大醋酸的溶氧量,使溶液能够保持液相,一定程度上减少了溶液的挥发,减小了冷凝器的负担,且反应中间体能够更好地溶解在溶液中,一定程度上加快反应速率。但压力增大到一定程度时,溶解氧对氧化反应的影响逐步减弱,且考虑到工业应用的安全问题,不宜采用过大压力。因此,反应压力2.0 MPa较为适宜。

3.6 溶剂比对反应的影响

溶剂比对反应的影响见图9。



1—收率;2—纯度

图9 溶剂比对反应的影响

注:反应条件:温度为190°C,反应时间为45 min, $m(\text{Co}) : m(\text{Mn}) : m(\text{Br}) = 1 : 2 : 5$, 压力为2.0 MPa, 空气流量为1.4 L/min。

由图9可知,液相催化氧化制备2,6-萘二甲酸的反应中,醋酸作为溶剂可以使反应物更好地分散在反应体系中,以顺利进行氧化反应。溶剂比大,利于分散,但容易造成醋酸的浪费,且醋酸中含有的水分会抑制氧化反应,水分有较高的介电常数,使自由基终止速率加快;溶剂比小,难以分散,不利于传质传热,不利于反应。

3.7 反应时间对反应的影响

反应时间对反应的影响见图10。

从图10中可以看出,随着反应时间的增加,产物收率和纯度逐渐增加,但当反应时间增加到一定程度时,产物收率和纯度有小幅下降。氧化反应

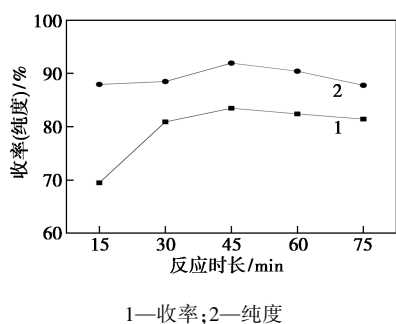


图 10 反应时间对反应的影响

注:反应条件:温度为 190℃, $m(\text{Co}) : m(\text{Mn}) : m(\text{Br}) = 1 : 2 : 5$,
 $m(\text{MPN}) : m(\text{HAc}) = 1 : 15$, 压力 2.0 MPa, 空气流量 1.4 L/min。

为连串反应,需要一定的时间进行反应。反应时间过短,中间反应氧化不充分,自由基生成不完全,无法引发链反应,造成 2,6-MPN 在反应中积存、缩合、沥青化,导致最终产物收率和纯度不理想;反应时间过长,也在一定程度上增加了萘环氧化、裂环的可能性,从而产生副产物偏苯三酸,影响最终收率和纯度,且过长反应时间易使产物过氧化,增加溶剂的消耗,不利于工业化。因此,反应时间为 45 min 较为理想。

3.8 空气流量对反应的影响

空气流量对反应的影响见图 11。

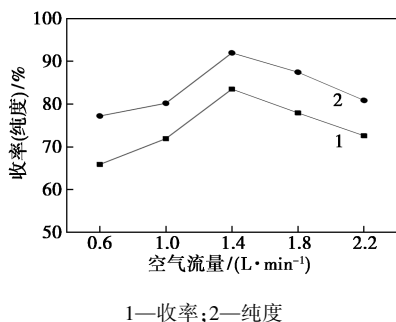


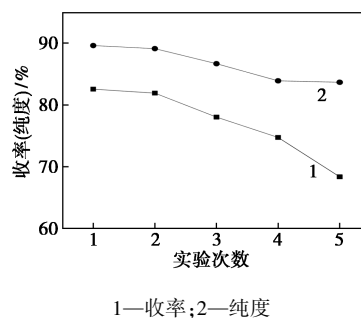
图 11 空气流量对反应的影响

注:反应条件:温度为 190℃, $m(\text{Co}) : m(\text{Mn}) : m(\text{Br}) = 1 : 2 : 5$,
 $m(\text{MPN}) : m(\text{HAc}) = 1 : 15$, 反应时间为 45 min, 压力为 2.0 MPa。

从图 11 中可以看出,随着空气流量的增加,2,6-NDCA 的收率和纯度呈先增大后下降的趋势。空气流量较大,参与反应的氧气增多,正副反应速率都会加快。增大空气流量可以增大供氧量,提高氧在溶剂中的溶解度,增大气液相接触面积,提高反应速率。但处于氧饱和态时,反应由动力学控制,此时空气流量对反应影响较小,且减小了氧气在溶剂中的反应时间,不利于反应的进行,较高的空气流量也对冷凝器产生较大负担。因此,空气流量 1.4 L/min 较为适宜。

3.9 催化液循环利用对反应的影响

催化液循环利用对反应的影响见图 12。



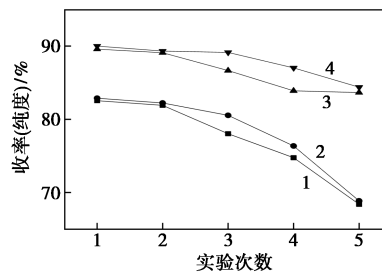
1—收率;2—纯度

图 12 催化液循环利用对反应的影响

注:反应条件:温度为 190℃, $m(\text{Co}) : m(\text{Mn}) : m(\text{Br}) = 1 : 2 : 5$, $m(\text{MPN}) : m(\text{HAc}) = 1 : 15$, 反应时间为 45 min, 压力为 2.0 MPa, 空气流量为 1.4 L/min。

由图 12 可知,催化液循环使用 1 次后,催化液的颜色与初次反应回收后的颜色变化不大,收率与纯度与初次氧化反应的结果接近。由此可知,Co-Mn-Br 协同催化效果仍然理想。

在同样的反应条件下,对催化液补充一定量的 Br 催化剂,考察其对实验的影响,结果如图 13 所示。



1—原收率;2—现收率;3—原纯度;4—现纯度

图 13 补充一定量的 Br 后催化液循环利用对反应的影响

催化液补充一定量的 Br 进行实验发现,在循环使用时,2,6-NDCA 的纯度和收率相比于不补充催化剂时有一定幅度的提高,说明补充溴离子的损失,在一定程度上提高了 Co-Mn-Br 的协同催化活性,这是因为补充 Br 的反应中易形成活泼自由基,从而引发链反应,使氧化反应顺利进行。循环 3 次后,2,6-NDCA 的纯度和收率呈现一定幅度的下降,而当循环到第 5 次时,醋酸性能下降,母液颜色十分浑浊,且多次固液分离过程中,会损失部分催化剂,致使收率和纯度大幅下降。

因此,在一定条件下,催化液的循环使用可以一定程度上减少贵金属催化剂的使用,降低单位 2,6-NDCA 所需催化剂使用量,减少了一定的成本,达到

工业化的期望结果。

4 结论

在钛材反应釜内,以2-甲基-6-丙酰基萘为原料、Co-Mn-Br为催化体系、冰醋酸为溶剂,液相氧化制备2,6-萘二甲酸。采用高效液相色谱外标法测定产物纯度,通过红外谱图、测定酸值对产物进行定性分析。通过考察催化剂的量、温度、压力、溶剂比、反应时间、空气流量对反应的影响,得出以下结论:

2-甲基-6-丙酰基萘液相氧化制备2,6-萘二甲酸反应适宜的条件为:温度为190℃、反应时间为45 min、 $m(\text{Co}) : m(\text{Mn}) : m(\text{Br}) = 1 : 2 : 5$ 、 $m(\text{MPN}) : m(\text{HAc}) = 1 : 15$ 、压力为2.0 MPa、空气流量为1.4 L/min。在此条件下,2,6-萘二甲酸收率和纯度分别可达83.47%和91.94%,催化液在满足一定条件下可循环利用,在降低原料需求、减少贵金属使用、简化工艺流程的同时,也满足了工业化生产要求。

参考文献

- [1] 朱道藩. 焦化粗苯和煤焦油的加工[J]. 煤化工, 1991, (3): 5-12, 34.
- [2] 张绍中, 张新建, 周小野, 等. 煤焦油中质洗油中提取2,6-二甲基萘的反应研究[J]. 当代化工, 2018, 47(10): 2037-2040.
- [3] 徐兆瑜. 21世纪的新型高分子材料——聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2002, (2): 11-15.
- [4] Kreitman K M, Brewer S E, Rodden J B, et al. An integrated process for the production of 2, 6-naphthalene dicarboxylic acid; applications[J]. J Mater Chem A, 2015, 3(9): 5140-5147.
- [5] 刘春秀. 新型聚酯PEN的开发概况及发展前景[J]. 聚酯工业, 2009, 22(3): 6-10.
- [6] Canetti M, Bertini F. Supermolecular structure and thermal properties of poly(ethylene terephthalate)/lignin composites[J]. Compos Sci Technol, 2007, 67(15/16): 3151-3157.
- [7] 任笑荷, 杨化浩, 者东梅, 等. 聚萘二甲酸乙二醇酯的应用现状和前景展望[J]. 石油化工, 2021, 50(6): 616-621.
- [8] Chang H, Wu T, Chen Y. Synthesis and properties of TLCPs with 2, 6-naphthalene-based mesogen, polymethylene spacer, and nonlinear 4,4'-thiodiphenyl links[J]. Journal of applied Polymer Science, 2002, 83(7): 1536-1546.
- [9] 沈剑平, 马骏, 蒋大振, 等. 2,6-萘二羧酸制备的进展[J]. 现代化工, 1993, (12): 10-14.
- [10] 吴红辉, 李玉琦. 2,6-萘二甲酸的合成探讨[J]. 上海化工, 1999, (6): 15-18.
- [11] 夏清, 阮湘泉, 郑嘉明, 等. Co-Mn-Br催化氧化2,6-二烷基萘制2,6-萘二甲酸的研究进展[J]. 化学工业与工程, 1997, (4): 29-35.
- [12] 张兢. 2,6-萘二甲酸的制备及应用[J]. 精细石油化工, 1996, (6): 63-66.
- [13] Davies C. Characterization of naphthalene dicarboxylic Acids. Infrared Absorption Spectra[J]. Fuel, 1974, 53: 105-107.
- [14] Partenheimer W. The structure of metal/bromide catalysts in acetic acid/water mixtures and its significance in autoxidation[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2001, 174: 29-33.
- [15] Chavan S A, Halligudi S B, Srinivas D, et al. Formation and role of cobalt and manganese cluster complexes in the oxidation of p-xylene[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2000, 161: 49-64.
- [16] 谢刚, 成有为, 李希. 对二甲苯液相氧化催化机理[J]. 聚酯工业, 2002, (4): 1-4. ■
- [17] 洋汉军, 杜春良, 杜发鑫, 等. CTA/GO渗透汽化脱盐膜的制备及性能研究[J]. 现代化工, 2022, 42(10): 101-107.
- [18] Liang B, Pan K, Li L, et al. High performance hydrophilic pervaporation composite membranes for water desalination[J]. Desalination, 2014, 347: 199-206.
- [19] Liang B, Zhan W, Qi G, et al. High performance graphene oxide/polyacrylonitrile composite pervaporation membranes for desalination applications[J]. J Mater Chem A, 2015, 3(9): 5140-5147.
- [20] Zhang R, Liang B, Qu T, et al. High-performance sulfosuccinic acid cross-linked PVA composite pervaporation membrane for desalination[J]. Environ Technol, 2019, 40(3): 312-320.
- [21] Prihatiningtyas I, Hartanto Y, Ballesteros M S R, et al. Cellulose triacetate/LUDOX-SiO₂ nanocomposite for synthesis of pervaporation desalination membranes[J]. J Appl Polym Sci, 2021, 138(11): 115697.
- [22] Qian X W, Li N, Wang Q Z, et al. Chitosan/graphene oxide mixed matrix membrane with enhanced water permeability for high-salinity water desalination by pervaporation[J]. Desalination, 2018, 438: 83-96.
- [23] Chaudhri S G, Chaudhari J C, Singh P S. Fabrication of efficient pervaporation desalination membrane by reinforcement of poly(vinyl alcohol)-silica film on porous polysulfone hollow fiber[J]. J Appl Polym Sci, 2018, 135(3): 45718.
- [24] Chaudhri S G, Rajai B H, Singh P S. Preparation of ultra-thin poly(vinyl alcohol) membranes supported on polysulfone hollow fiber and their application for production of pure water from seawater[J]. Desalination, 2015, 367: 272-284. ■

(上接第123页)