

技术进展

2,6-二甲基萘的制备方法

白雪峰^{1,3} 吴 伟² 胡浩权¹

(1.大连理工大学化工学院,辽宁大连 116012; 2.黑龙江大学化学化工学院,黑龙江哈尔滨 150080;
3.黑龙江省石油化学研究院,黑龙江哈尔滨 150040)

摘要:综述了 2,6-二甲基萘(2,6-DMN)的制备方法,包括含萘重芳烃的直接分离法、萘、甲基萘、甲苯、二甲苯等为原料的化学合成法,二甲萘异构化法及分离提纯方法等。阐述了几种工艺的反应催化剂体系、工艺过程和研发状况。比较了几种 2,6-DMN 制备工艺的工艺特点和优缺点。指出已工业化的邻二甲苯与丁二烯烷基化制备 2,6-DMN 路线存在反应步骤多、工艺过程复杂、生产成本高等不足,而以廉价丰富的萘或甲基萘为原料与甲醇烷基化合成 2,6-DMN 工艺的路线较短、过程简单,是一种有开发前景的制备路线。

关键词:聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN); 2,6-二甲基萘(2,6-DMN); 制备; 异构化

中图分类号:TQ241.52

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2003)10-0013-04

Preparation methods of 2,6-dimethylnaphthalene

BAI Xue-feng^{1,3}, WU Wei², HU Hao-quan¹

(1.School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China;

2.School of Chemistry and Chemical Engineering, Heilongjiang University, Harbin 150080, China;

3.Heilongjiang Institute of Petrochemistry, Harbin 150040, China)

Abstract: The preparation methods of 2,6-dimethylnaphthalene (2,6-DMN) were summarized, including direct separation from coal tar and heavy petroleum cracking oil, chemical synthesis with naphthalene, methylnaphthalene, methylbenzene and xylene as raw materials, isomerization or purification of 2,6-DMN and so on. The catalysis system, technological process and R&D level of these methods were reviewed and their features, advantages and disadvantages were compared. It was indicated that although the method alkylation of *o*-xylene and butadiene had been industrialized, it had many limitations, such as multi-step, complex process and high cost, and alkylation of naphthalene or methylnaphthalene and methanol which were cheap and abundant would be one of the promising methods due to fewer steps and simple process.

Key words: poly(ethylene-2,6-naphthalate); 2,6-dimethylnaphthalene; preparation; isomerization

2,6-二甲基萘(2,6-DMN)是合成含萘聚合物的重要原料,其氧化后生成的 2,6-萘二甲酸(2,6-NDCA)与乙二醇聚合制得的聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)是一种新型的聚酯型材料。与对苯二甲酸乙二醇酯(PET)相比,PEN 的耐热性、机械性能、阻气性、化学稳定性以及耐辐射性等都更为优越,可广泛应用于电子元件、仪器仪表、绝缘材料、纤维、胶卷、磁带、磁盘、食品包装用薄膜、啤酒瓶以及航空航天和原子能材料等制造行业,应用前景非常广阔,是近 10 年开发应用最快的高分子材料之一^[1]。

笔者全面综述了从煤焦油和石油裂解重芳烃直接分离 2,6-DMN 的方法,以萘、甲基萘、甲苯、二甲苯等为原料化学合成 2,6-DMN 的方法,以及二甲萘的异构化方法和分离方法。

1 直接分离法

煤焦油和石油裂解重芳烃中含 DMN 馏分的质量分数约为 10%~14%,而含 2,6-DMN 的质量分数约为 1%~2%。直接分离法是经精馏得到 DMN 馏分,再进行异构化、分离、提纯来制备 2,6-DMN 的方

法。由于 DMN 异构体的沸点非常接近,其中 2,6-DMN 和 2,7-DMN 的沸点只差 0.3℃,而 2,6-DMN 与 2,7-DMN、2,3-DMN 及 1,5-DMN 可形成低共熔结晶,因此,常规精馏的方法很难得到 2,6-DMN,而通过分步结晶的方法分离 2,6-DMN,回收率也很低^[2]。直接分离获得的 2,6-DMN 产量满足不了 PEN 发展的需要,必须通过化学合成的方法来制备 2,6-DMN。

2 化学合成法

2.1 以萘和甲基萘为原料

该法可以通过萘、甲基萘与甲醇的烷基化,萘、甲基萘的转移甲基化以及 β -甲基萘的歧化等 3 种路线来完成。

Weitkamp 等^[3]发现萘、甲基萘与甲醇的烷基化反应是过渡态择形反应,反应为扩散控制,催化孔径尺寸的选择是反应的关键。Fraenkel 等^[4]发现与 HY、HM 型沸石相比, HZSM-5 具有明显的择形性,同时认为 β 位的选择性与产品最小临界分子尺寸和沸石催化剂的实际开孔直径有着紧密的关系,实际开孔直径在 0.60 nm 的沸石催化剂,有利于 β 位择形催化烷基化反应。

Inui 等^[5]用 BaO 选择中和 HZSM-5 外表面的活性中心,改性后的催化剂显示出较低的起始活性,较高的 β, β -DMN 选择性和较长的催化寿命。与 ZSM-5 相比, Fe-MFI、Zn-MFI 和非金属 MFI 沸石催化甲基萘与甲醇烷基化反应时,显示出较低的活性,较高的 2,6-DMN 选择性和较高的 2,6-DMN 与 2,7-DMN 之比^[6]。徐海升等^[7]发现 β -甲基萘与甲醇烷基化反应催化剂的表面酸浓度越大,反应活性越高;弱酸中心的占有比例越多, β, β -DMN 及其中 2,6-DMN 的选择性越高。

美国阿莫科 (Amoco) 公司^[8]以 AlCl_3 为催化剂,以氯甲烷为溶剂,于 40℃ 进行 β -甲基萘与多甲基苯的转移甲基烷基化反应, 2,6-DMN 的收率可达 28.74%, 2,6-DMN 和 2,7-DMN 的选择性在 60% 以上。日本新日铁化学公司^[9]选用沸石分子筛为催化剂,多甲基苯为烷基化剂,在 400℃、1.0 MPa 下进行萘和甲基萘的转移甲基化反应,萘和甲基萘的转化率为 42.3%, DMN 的选择性可达到 35.3%。日本日挥公司^[10]以 HY 型沸石分子筛为催化剂,偏三甲苯为烷基化剂进行转移烷基化反应时,转化率和 DMN 选择性均接近 60%。

Takeshi 和沈剑平等^[11-12]发现 β -甲基萘歧化反应是在 HZSM-5 的孔内进行的,具有非常好的择形性,而 β -甲基萘与 2,6-DMN、2,7-DMN 的异构化反应则是在外表面进行,外表面的酸性中心的多少决定异构化反应的难易。栗同林等^[13]发现反应温度低于 300℃ 时, β -甲基萘只能发生异构化反应,双分子歧化反应被完全抑制,在较高温度下则可以发生歧化反应,在 H β 沸石上的歧化反应主要是通过 β, β -位烷基转移方式进行,其他方式的烷基转移则被中间过渡态所制约。降低酸中心强度,将会提高歧化产物中 2,6-DMN 的比率。

2.2 以甲苯为原料

2.2.1 甲苯酰基化

该工艺是以甲苯、正丁烯和一氧化碳为原料,由酰基化、加氢、脱水与脱氢环化等 4 步反应组成^[14]。酰基化反应是以 $\text{HF}-\text{BF}_3$ 为催化剂,在 1.96 MPa、25℃ 下进行的,对甲苯基仲丁基酮的收率可达到 95%。加氢反应是以 Pd-C 为催化剂,在 0.59 MPa、150℃ 下进行的,反应转化率为 90%,相应醇的选择性为 98%。脱水反应通常是在活性 Al_2O_3 或 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化下,在 250~350℃ 下完成的,反应转化率为 100%, 2-甲基-1-(对甲苯基)丁烯的选择性为 99%。脱氢环化反应是该工艺的关键,日本三菱瓦斯化学 (Mitsubishi Gas Chemical) 公司^[15-16]以 $\text{PbO}/\text{In}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 为催化剂,可有效地降低异构化、聚合和分解反应的发生, 2-甲基-1-(对甲苯基)丁烯的转化率可达到 93%, 2,6-DMN 的选择性可达到 78%;选用 Pd-M- Al_2O_3 (M 为碱金属或碱土金属) 为催化剂,在 0~2 MPa、300~500℃ 下进行脱氢环化反应,反应转化率可达 96.5%, 2,6-DMN 的选择性可达到 72%。

2.2.2 甲苯烷基化

美国美孚石油 (Mobil Oil) 公司^[17]以 1-戊烯为烷基化剂,分别以 MCM-22、 β -沸石、ZSM-12 为催化剂进行甲苯烷基化反应,该反应进行非常完全,异戊基甲苯的选择性在 90% 以上。而大孔 L 型沸石催化异戊基甲苯的脱氢环化反应, DMN 的选择性却只有 5.6%。美国雪佛龙化学 (Chevron Chemical) 公司^[18]选用甲基叔戊基醚装置中的含 C_5 烯烃残油作为烷基化剂,以 Y 型沸石为催化剂进行烷基化反应,烯烃的转化率为 98.5%, 异戊基甲苯的选择性可达 90% 以上。脱氢环化反应是选用 Pt-Re/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cl}$ 为催化剂来进行的,异戊基甲苯的转化率

可达100%,DMN的收率可达75.1%。

2.3 以二甲苯为原料

2.3.1 邻二甲苯与丁二烯的烷基化

该工艺是以邻二甲苯为原料,丁二烯为烷基化剂,经过侧链烷基化、环化、脱氢反应来完成的^[19]。邻二甲苯与丁二烯的侧链烷基化为阴离子加成反应,它是在零价的碱金属催化下进行的。环化反应可以选用固体磷酸、USY型沸石和HM型沸石为催化剂,在固定床反应器中于150~300℃下进行。脱氢反应一般是在Pt-C/Al₂O₃或Pd-C/Al₂O₃催化下,于240~300℃在固定床反应器中进行的。脱氢反应的转化率和选择性一般都在99%以上,产物中80%以上为1,5-DMN、1,6-DMN和2,6-DMN的混合物,再经过异构化反应可将1,5-DMN和1,6-DMN转化为2,6-DMN。该工艺是世界上惟一规模化生产2,6-DMN的工艺路线,Amoco公司已建立起万吨级生产装置。

2.3.2 对二甲苯与丁烯的烷基化

该工艺是以对二甲苯为原料,1-丁烯(或2-丁烯)为烷基化剂,经过侧链烷基化、环化脱氢来完成的。法国Optatech公司^[20]以渗浸的方法将溶解于液氨中的碱金属负载于大比表面积的Al₂O₃载体上,形成的负载型催化剂K/Al₂O₃于220℃进行侧链烷基化反应,对二甲苯的转化率可达到41%,1-对甲苯基-2-甲基丁烷的选择性可达到71%,同邻二甲苯与丁二烯烷基化的结果相当。1-对甲苯基-2-甲基丁烷的脱氢环化反应与2.2.1节中所述相同。

3 异构化方法

在DMN异构体中,同环相邻的 β 位甲基迁移和异环甲基迁移所需的能量远远大于同环相邻的 α 位与 β 位甲基迁移所需的能量,因此反应较难进行。为此,将DMN异构体分为4组,即(A)组:1,5-DMN、1,6-DMN、2,6-DMN;(B)组:1,8-DMN、1,7-DMN、2,7-DMN;(C)组:1,4-DMN、1,3-DMN、2,3-DMN;(D)组:1,2-DMN。同组内的DMN容易进行异构化,而不同组的DMN较难进行异构化。

Amoco公司^[21]以硼硅型分子筛为催化剂,甲苯或苯为溶剂,在276~350℃下进行DMN气相异构化反应。当以1,5-DMN为原料时,2,6-DMN的收率为46%。三菱瓦斯化学公司^[22]以HM为催化剂,沸点低于120℃的芳烃为溶剂,在130~200℃、常压于固定床反应器中进行1,5-DMN的异构化反应时,

2,6-DMN和1,6-DMN的选择性可达到99%以上,2,6-DMN的纯度可从8.35%提高至50%以上。

为了提高DMN的利用率,国外学者采用加氢异构化的方法,利用二甲基四氢萘(DMTN)和二甲基十氢萘(DMDN)可以进行同环 β 位和异环间甲基迁移的特点,有效地将其他组的DMN转化为2,6-DMN。美国环球油品(UOP)公司^[23]以Pt/HM为催化剂,Fe等为促进剂,在300~450℃、0.1~2.0 MPa下,进行DMN的加氢异构化反应。当氢气与原料的摩尔比为1:7,质量空速为0.5~5 h⁻¹时,对于总质量分数为4.19%(其中2,6-DMN为1.97%)的(A)组DMN原料,异构化后(A)组DMN的总质量分数为11.63%(其中2,6-DMN为95%)。

4 分离与提纯方法

2,6-DMN中的杂质,经氧化、酯化后分离极为困难,这在相当程度上影响了产品的收率。为了保证PEN的质量,2,6-DMN必须具有较高的纯度,因此,选择适宜的分离提纯方法是保证2,6-DMN纯度的关键。

4.1 吸附法

日本三菱化成工业(Mitsubishi Chemical Industries)公司^[24]选用含锂或锌的Y型沸石作吸附剂,二甲苯为脱附剂,通过固定床吸附来进行2,6-DMN的分离。2,6-DMN的纯度可从13.4%提高到70.0%,回收率72.3%。UOP公司^[25]采用两段法吸附技术来分离提纯2,6-DMN。第一段选用K交换的X型沸石为吸附剂,甲苯或一氯苯为脱附剂,在150~170℃下,选择吸附2,6-DMN以外的其他DMN异构体,吸附残液中2,6-DMN的质量分数可从10%提高至70%;然后再将该残液作为第二吸附段的原料,进一步分离提纯。第二段的吸附剂为美国Calgon公司生产的OL-型炭,脱附剂为甲苯或一氯苯,经过两步吸附分离,2,6-DMN的纯度可从10.5%提高至95.8%。

4.2 共熔结晶法

该方法是利用2,6-DMN与间硝基苯甲酸等化合物可形成更稳定的配合物,打破2,6-DMN与2,7-DMN、1,5-DMN、2,3-DMN所形成的共熔结晶体,然后分离出新形成的配合物共熔结晶体,最终使2,6-DMN得以提浓或提纯。

在二甲基萘馏分中加入间硝基苯甲酸和一定量的甲醇,通过共熔结晶法可将2,6-DMN纯度从

11.2% 提高到 70% ~ 80%^[26]。Suzuki 等^[27-28] 选用 2,4,7-三硝基萘酮或四氰基萘醌二甲烷的衍生物作为配合剂, 可将 2,6-DMN 纯度从 9.7% 提高至 99.0% 以上。

4.3 高压结晶法

高压结晶法是利用加压下物系的液、固相变规律的一种全新的分离方法。日本神户钢铁(Kobe Steel)公司^[29] 就是采用高压结晶的方法进行 2,6-DMN 分离及提纯的, 可将 2,6-DMN 的纯度提高至 95% 以上。高压结晶通常在常温、250 MPa 进行, 分离效率非常高, 能源消耗低, 产品纯度高。

4.4 乳化结晶

北京煤炭化学研究所^[30] 以水为连续相, 在乳化剂的作用下, 通过搅拌逐步将粗 2,6-DMN 用水乳化成乳状液, 然后经过冷却、分离、洗涤、干燥, 可将 2,6-DMN 的纯度从 33% 提高至 96% 以上。

5 结语

化学合成方法是生产 2,6-DMN 的主要路线。邻二甲苯与丁二烯烷基化路线是世界上惟一大规模生产 2,6-DMN 的生产工艺, 但该工艺路线较长, 2,6-DMN 成本很难降低。以甲苯和二甲苯为原料生产 2,6-DMN 的工艺也面临同样的问题。而以萘或甲基萘为原料生产 2,6-DMN 的工艺, 不仅可利用丰富、廉价的萘或甲基萘资源, 工艺流程也可缩短, 但目前还存在催化剂使用寿命短等不足, 如果这些问题得到解决, 将是一种有发展前景的 2,6-DMN 的生产路线。沸石分子筛适合于同组 DMN 的催化异构化反应; 加氢异构化反应的催化剂体系和反应过程较为复杂, 但可以更好地利用 DMN 资源。通过吸附法和共熔结晶法可将 2,6-DMN 提浓, 配合乳化结晶及高压结晶可得到符合纯度要求的产品。

参考文献

- [1] 宋厚春. [J]. 化工新型材料, 2000, 27(11): 21 - 28.
- [2] 日本工业科学技术研究院资源和环境研究所. [J]. 石油化工, 1997, 26(8): 575.
- [3] Weitkamp J, Neuber M. [J]. Stud Surf Sci Catal, 1991, 60: 291 - 301.
- [4] Fraenkel D, Cherniavsky M, Ittah B, *et al.* [J]. J Catal, 1986, 101: 273 - 283.
- [5] Inui Tomoyuki, Pu S B, Kugai Jun-ichiro. [J]. Appl Catal A: General, 1996, 146: 285 - 296.
- [6] Pu S B, Inui Tomoyuki. [J]. Appl Catal A: General, 1996, 146: 305 - 316.
- [7] 徐海升, 宋成盈, 赵建宏, 等. [J]. 石油学报(石油加工), 1999, 15(1): 52 - 55.
- [8] Amoco Corporation. Selective production of 2,6-dimethylnaphthalene [P]. US 5670704, 1997 - 09 - 23.
- [9] 新日铁化学株式会社. 2,6-ジアルキルナフタレンの嚙造方法 [P]. JP 特开平 6 - 40958, 1994 - 02 - 15.
- [10] 日挥株式会社. ジアルキルナフタリンの嚙造方法 [P]. JP 特开昭 63 - 14737, 1988 - 01 - 21.
- [11] Takeshi M, Katsunoro Y, Yaashuhiro M, *et al.* [J]. Chem Lett, 1990, 19(7): 1085 - 1088.
- [12] 沈剑平, 姜延顺, 马骏, 等. [J]. 高等学校化学学报, 1993, 14(6): 845 - 848.
- [13] 栗同林, 刘希尧, 王祥生. [J]. 催化学报, 1997, 18(3): 221 - 224.
- [14] Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc. Process for production of 2,6-dimethylnaphthalene [P]. US 5008479, 1991 - 04 - 16.
- [15] Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc. Process for producing 2,6-dimethylnaphthalene [P]. US 5068480, 1991 - 11 - 26.
- [16] Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc. Process for producing 2,6-dimethylnaphthalene [P]. US 5321178, 1994 - 06 - 14.
- [17] Mobil Oil Corp. Process for preparing dimethylnaphthalene [P]. US 5043501, 1991 - 08 - 27.
- [18] Chevron Chemical Company LLC. Method of making dimethylnaphthalenes [P]. US 5955641, 1999 - 09 - 21.
- [19] Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc. Process for production of dimethylnaphthalene [P]. US 5446226, 1995 - 08 - 29.
- [20] Optatech Oy. Manufacturing of 2,6-dimethylnaphthalene [P]. US 5952534, 1999 - 09 - 14.
- [21] Amoco Corporation. Selective gas-phase isomerization of dimethylnaphthalene: 2,6-DMN triad [P]. US 4783569, 1988 - 11 - 08.
- [22] Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc. Method of isomerizing dimethylnaphthalene [P]. US 5481055, 1996 - 01 - 02.
- [23] UOP Inc. Process for the isomerization of dimethylnaphthalenes [P]. US 4777312, 1988 - 10 - 11.
- [24] Mitsubishi Chemical Industries Limited. Process for separating 2,6-dimethylnaphthalene [P]. US 4791235, 1988 - 12 - 13.
- [25] UOP. Two-stage adsorptive separation process for purifying 2,6-dimethylnaphthalene [P]. US 4835334, 1989 - 05 - 30.
- [26] 财团法人石油产业活性化センター, コスモ石油株式会社. 2,6-ジメチルナフタレンの分离回焚方法 [P]. JP 特开平 5 - 78264, 1993 - 03 - 30.
- [27] Suzuki Takanori, Fujii Hiroshi, Miyashi Tsutomu, *et al.* [J]. J Org Chem, 1992, 57(25): 6744 - 6748.
- [28] Suzuki Takanori, Fujii Hiroshi, Yamashita Yoshiro, *et al.* [J]. J Am Chem Soc, 1992, 114(8): 3034 - 3043.
- [29] Kobe Steel Ltd. Process for separating methyl substituted naphthalene by crystallization under pressure [P]. US 4992619, 1991 - 02 - 12.
- [30] 北京煤炭化学研究所. 逐步升温乳化结晶法精制 2,6-二甲基萘工艺 [P]. CN 1183400, 1998 - 06 - 03. ■