

УДК 547.657 + 66.095.62/.64 +  
+ 66.097.3 : 546.98**СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ  
2,6-НАФТАЛИНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ**

© 2009 г. А.Р. Эльман

ООО «Ростхим», Москва

**Введение**

Кислота 2,6-нафталиндикарбоновая (НДК) применяется в качестве мономера для получения современных полимерных материалов на основе полиимидов, полиэфигов, полиамидов и некоторых других сополимеров, обладающих высокими техническими характеристиками, такими как термостойкость, прочность, газонепроницаемость, непрозрачность по отношению к УФ-облучению, большое диэлектрическое сопротивление. Полиэтиленафталатные (ПЭН) полиэфиры по основным показателям существенно превосходят полиэтилентерефталатные (ПЭТ) аналоги [1].

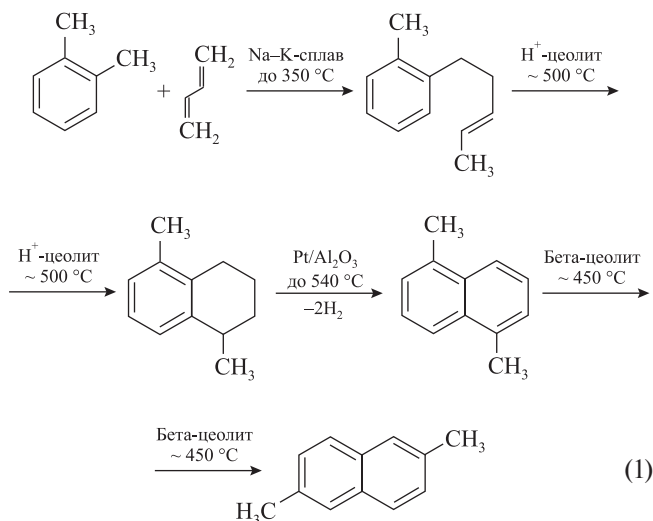
Крупнейший производитель НДК и ПЭН-полимеров — «BP Amoco Chemicals» 45000 т/год. Также их производят «Du Pont» (полиэфиры Kalidar™ X-61/X-70), «Shell Chemicals» (полиэфир HiPERTUF™), «Eastman Chemicals» (полиэфир PEN Polymer 18348) и ряд других компаний [2]. Китай в сотрудничестве с фирмами США и Франции создает производства ПЭН/ПЭТ-полиэфиров мощностью до 7 тыс. т/год. «Eastman Chemicals» организует производство ПЭН-полиэфиров мощностью 10 тыс. т/год. «Shell Chemicals» заявила об организации производства ПЭН-полиэфиров мощностью 100 тыс. т/год [3]. Швейцарская фирма «Sulzer Chemtech Ltd.» организовала промышленный процесс очистки 2,6-диметилнафталина по заказу «Амосо» [4].

В 1996 г. FDA (США) официально разрешило использовать ПЭН-полиэфиры для изготовления упаковок для пищевых продуктов [5], что дополнительно стимулирует производство НДК и ПЭН. Ориентировочная потребность в НДК — ~100 тыс. т/год.

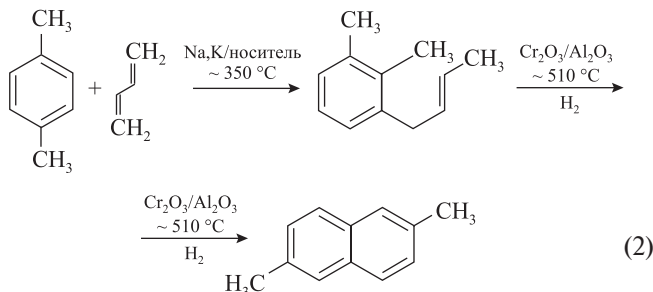
**Процессы на основе реакции окисления алкилнафталинов**

Производство НДК основано на методах окисления 2,6-диметилнафталина (ДМН). Корпорация

«Амосо» разработала 4-стадийный каталитический процесс получения ДМН [2, 6] на основе о-ксилола и бутадиена, включающий алкилирование, циклизацию, дегидрирование и изомеризацию 1,5-ДМН в 2,6-ДМН (1). Основной недостаток процесса — многостадийность.



Финская фирма «Optatech Corp.» усовершенствовала данный CATARYL™-процесс, заменив о-ксилол на п-ксилол и сократив число стадий до двух, исключив дегидрирование и изомеризацию:



а также заменив катализатор на стадии циклизации [7]. Недостатки процесса — высокие температуры (до 350 °С на первой стадии и до 510 °С на стадии дегидроциклизации) и низкий ( $\leq 40\%$ ) выход ДМН.

Эльман А.Р. — ООО «Ростхим». Тел.: (495) 916-60-60, 458-21-45.  
E-mail: elmanar@yandex.ru.

Селективность получения разных 2,6-диалкилнафталинов алкилированием и изомеризацией с использованием цеолитных катализаторов не превышает 80 % [8]. При этом необходимы присутствие редких металлов (La, Ce) и высокие температуры (250—500 °С).

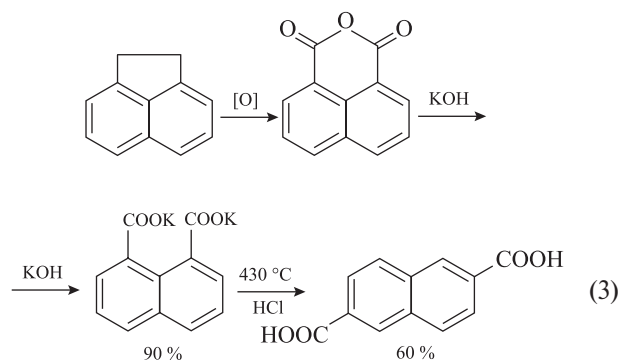
Главный недостаток производства НДК на базе диалкилнафталинов — необходимость их дальнейшего окисления. На окислении основано большинство разрабатываемых процессов получения НДК [9], в том числе — на основе ДМН [10, 11], 2,6-диизопропилнафталина [12, 13], 2-алкил-6-ацилнафталина [14].

Производство (в том числе, в бывшем СССР и России [15]) ароматических поликарбоновых кислот окислением в присутствии кобальт-бромидных, марганцевых и других катализаторов в условиях радикальных реакций сопровождаются образованием большого количества побочных продуктов, что затрудняет выделение и очистку целевых кислот. Эффективность данных способов получения НДК также существенно снижается из-за использования труднодоступных диалкил- или алкил-ацилнафталинов. Эти полупродукты получают алкилированием и ацилированием, характеризующимися невысокой селективностью, коррозионными средами, другими недостатками. Кроме того, методы получения 2,6-диалкилнафталинов (в том числе, упомянутые Amoco- и CATARYL™-процессы) многостадийны, что также существенно снижает их экономическую эффективность и препятствует широкому промышленному внедрению. Перспективным будет такой способ получения НДК, который позволит снизить цену НДК с нынешних 2—3 до 0,5—0,7 долл./кг [16, 17].

Эффективная технология производства НДК должна быть основана на достаточно дешевом доступном сырье и быть малостадийной.

### Получение НДК изомеризацией и диспропорционированием

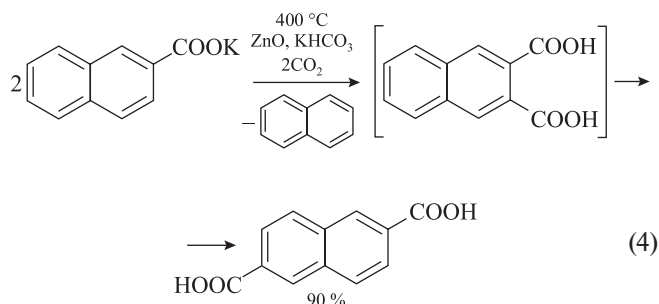
Нафталиндикарбоновую кислоту можно получить изомеризацией калиевой соли 1,8-НДК, которую, в свою очередь, можно получить каталитическим окислением аценафтена в присутствии гомогенного кобальт-бромидного катализатора. Стадию изомеризации проводят при 430 °С в присутствии солей цинка (галогенида, ацетата) и калия (иодида, бромида) с последующим подкислением HCl полученной соли:



выход НДК составляет около 60 % [18].

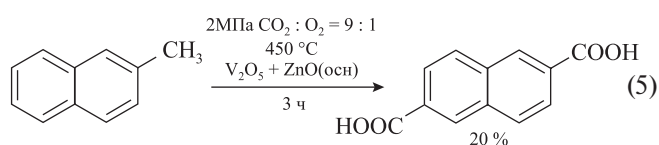
Согласно [19], изомеризацию проводят на  $ZnCl_2$  с добавкой KJ при  $p_{CO_2} = 3—7$  МПа при 450 °С. Выход продукта 70 %. Также образуются дифениловый эфир и дифенил в соотношении 7:3.

Можно получить НДК диспропорционированием 2-нафталата калия (2-НК) в 2,3-НДК с последующей ее изомеризацией в 2,6-НДК [20, 21]. Однако процесс проводят без выделения промежуточно образующейся 2,3-НДК при от 400—450 °С на катализаторе ZnO в присутствии основания  $KHCO_3$  при  $p_{CO_2} \leq 2$  МПа:



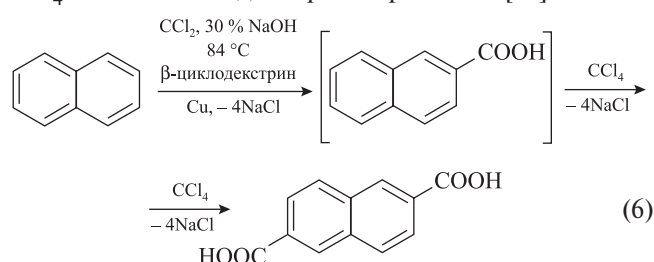
Выход НДК составляет около 90 % (от теоретически возможного). Недостаток — высокие температуры. Однако простота способа, отсутствие побочных продуктов, возможность использования смеси солей 1- и 2-нафтойных кислот, а также относительно высокий выход НДК за короткое время (30—60 мин) делает его перспективным в качестве второй стадии получения НДК на основе 2-нафтойной кислоты или ее солей.

Способами, сочетающими окисление и диспропорционирование, можно получать НДК из 2-метилнафталина (2-МН) в одну стадию [22]:



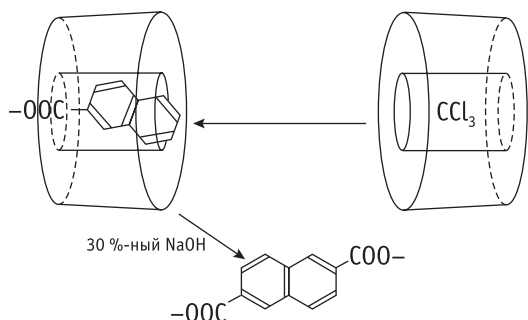
Процесс ведут в автоклаве под давлением  $p_{\text{нач}} = 2$  МПа газовой смеси  $\text{CO}_2:\text{O}_2=9:1$  при  $450^\circ\text{C}$  в присутствии эквимольной смеси карбонатов калия, рубидия, цезия. В качестве катализатора используют  $\text{V}_2\text{O}_5$  с добавлением  $\text{ZnO}$  (катализатор диспропорционирования). Выход НДК за 3 ч достигал 20 %. Диспропорционирование 2-НДК кислоты представляет явный интерес как возможность получения НДК из монокарбоновой кислоты без использования дополнительного сырья.

Оригинальный одностадийный способ позволяет получить НДК взаимодействием нафталина с  $\text{CCl}_4$  в 30 %-ном водном растворе  $\text{NaOH}$  [23]:



Реакция идет в азоте в присутствии  $\beta$ -циклодекстрина и порошка меди; за 7 ч при  $84^\circ\text{C}$  выход НДК составил 65 %, основной побочный продукт — 2,7-НДК (16 %). Исходным веществом может служить также и 2-нафтойная кислота. Принцип действия циклодекстрина, который обеспечивает высокую селективность по НДК, показан на рис. 1.

Низкая селективность в отношении целевой НДК, большой расход  $\text{CCl}_4$  (4,1 кг/кг), малая величина сьема продукта с единицы реакционного объема (0,013 кг/л) из-за использования больших объемов жидких масс не позволяет использовать данный способ для крупнотоннажного производства НДК, однако предложенные подходы могут быть весьма полезны при разработке новой, более эффективной технологии получения НДК на основе доступного и недорогого сырья.

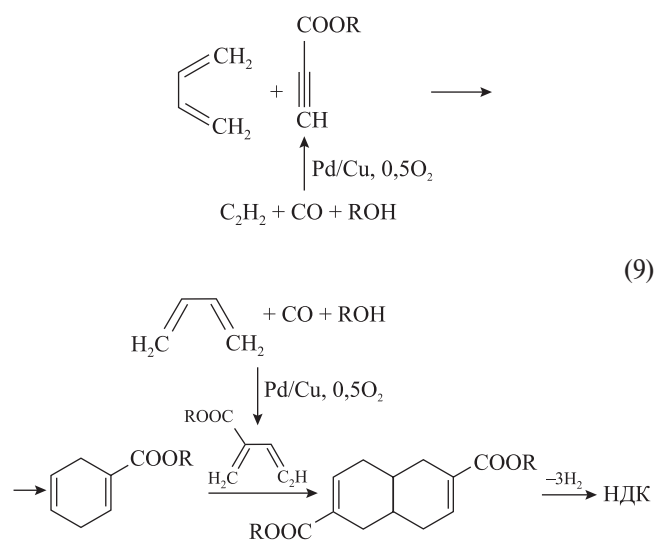
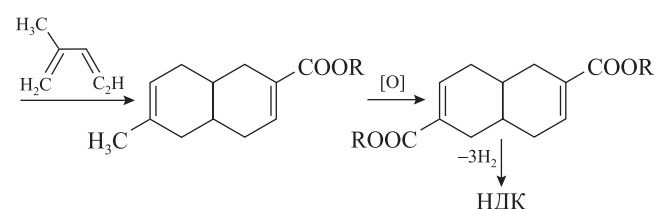
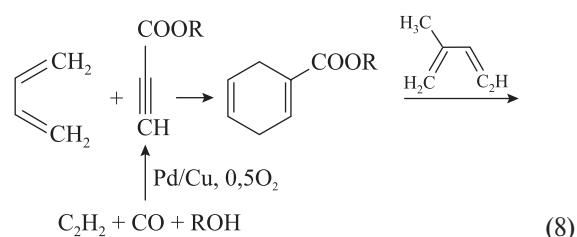
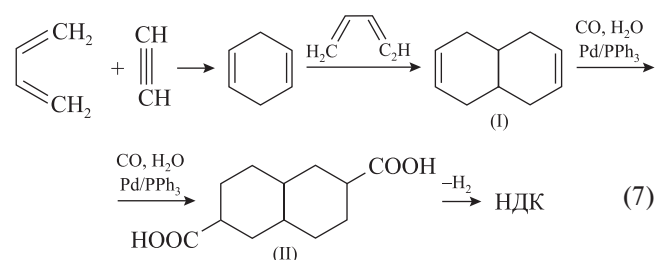


**Рис. 1.** Принцип действия циклодекстрина, обеспечивающего высокую селективность по НДК

## Карбонилирование алкенов и алкинов — новый подход к синтезу НДК

Методы карбонилирования применимы для промышленного использования: они малостадийны, высоко селективны, в них применяются относительно мягкие условия синтеза, дешевое и доступное сырье [24].

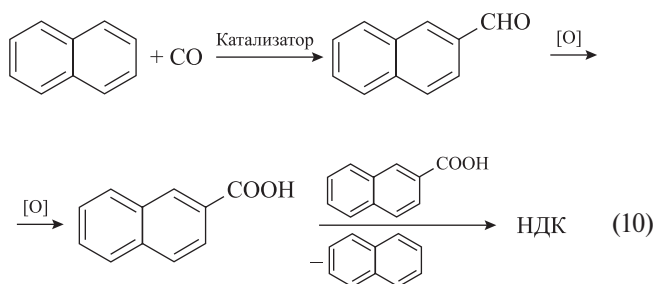
Для производства НДК небольшой мощности вполне применим способ на основе реакции Дильса-Альдера [25] в одном из следующих вариантов:



Вариант (7) на основе двустадийного диенового синтеза с последующим карбонилированием образовавшегося бициклодекадиена (I) в растворе комплекса  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  и дегидрированием соответствующего дикарбоксидекалина (II) в НДК наиболее реален. Выход продукта на стадии карбонилирования может достигать 90–95 %, однако в связи с возможностью образования 2,7-НДК, может потребоваться увеличение селективности в отношении 2,6-НДК. В вариантах (8) и (9) диеновый синтез облегчен, поскольку диенофилы имеют электроноакцепторные заместители. Однако диеновый синтез также многостадийен [24–27].

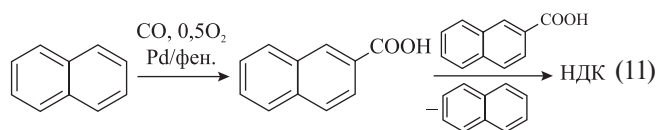
### Карбонилирование нафталина — еще один новый подход к синтезу НДК

Возможно получение 2-нафтойной кислоты и, далее, НДК — синтез нафталальдегидов. Известен способ получения 2-нафталальдегида (2-НА) взаимодействием нафталина с формилфторидом в присутствии катализатора  $\text{BF}_3$  [28]. При  $P = 0,1$  МПа,  $t = 10$  °С за 3 ч выход 2-НА составляет 67 % при селективности 77 %. Также 2-нафталальдегид можно получить карбонилированием нафталина по Гаттерману-Коху. Наибольшие проблемы могут возникнуть в отношении региоселективности (т.е. доли 2-нафталальдегида среди побочных нафталальдегидов). Однако с учетом возможности ацилирования нафталина формилфторидом в положение 2. Дальнейшее окисление 2-НА и диспропорционирование полученной 2-нафтойной кислоты позволит получить целевой продукт — НДК:



Дополнительно повысить эффективность формилирования можно, используя ионные жидкости (ИЖ) в качестве катализаторов: применение ИЖ [катион]/ $\text{AlCl}_4$  позволило поднять селективность образования *p*-толуилового альдегида из толуола до 97 %; выход продукта за 1 ч составил около 40 % [28]. Ввиду коррозии и выделения кислых газов, использование ИЖ экономически не целесообразно.

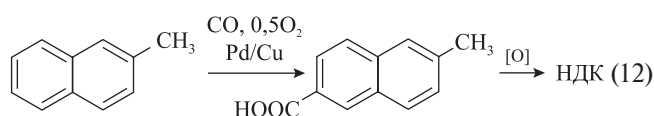
Известен пример селективного каталитического получения 2-нафтойной кислоты (2-НК) окислительным карбонилированием нафталина в растворе  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  с добавкой 1,10-фенантролина [29]. Селективность по 2-НК составляет 92 %, что достигается, по-видимому, использованием объемного лиганда — фенантролина (фен.) в комплексе Pd. Этот способ в сочетании с дальнейшим диспропорционированием 2-НК аналогично [20, 21] может стать основой двустадийного получения НДК из нафталина:



Прямое введение карбоксильной (или сложноэфирной) группы в ароматическое кольцо возможно при благоприятствующих электронных или стерических факторах. Работы [30–32] показывают, что в растворах комплексов переходных металлов замещенные бензойные кислоты образуются вследствие электрофильной атаки ароматического кольца субстрата комплексом металла.

Поскольку электронная плотность на  $\beta$ -углеродных атомах нафталина меньше, чем на  $\alpha$ -углеродных атомах (рис. 2), электрофильное замещение приводит к преимущественному образованию 1-, 1,5- и 1,8-замещенных нафталинов. Расчеты показывают, что распределение электронной плотности у 2-метилнафталина (рис. 2, б) и 2-нафтойной кислоты (рис. 2, в) не благоприятствует электрофильному замещению в положение «6».

Вряд ли возможно прямое окислительное карбонилирование 2-метилнафталина с последующим окислением образовавшейся 2-метил-6-нафталинкарбоновой кислоты в НДК:



По той же причине маловероятно одностадийное введение второй карбоксильной группы в 6 положение 2-нафтойной кислоты в присутствии гомогенно-каталитической системы  $\text{PdX}_2\text{—CuX}_2$  (где X — ацидолиганд —  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OAc}^-$  и т.п.).

Недавно нами впервые показана возможность каталитического синтеза нафталенового ангидрида окислительным карбонилированием нафталина в

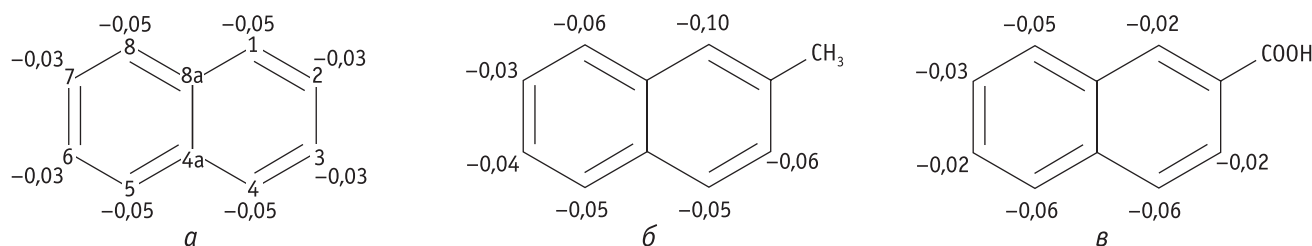
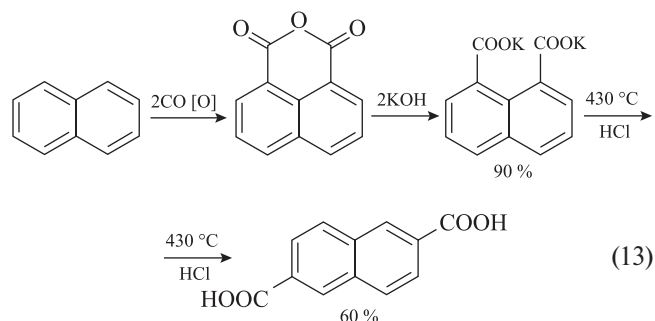
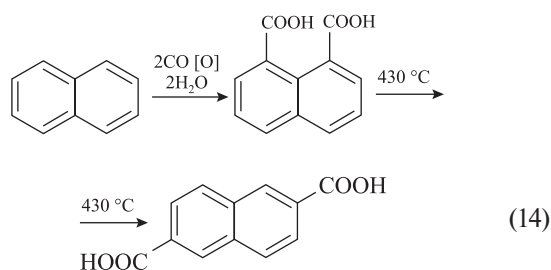


Рис. 2. Распределения зарядов в нафталине (а) и его производных (б, в)

растворе ацетата палладия<sup>1</sup> [32]; последующий щелочной гидролиз нафталевого ангидрида и изомеризация полученной соли 1,8-нафталиндикарбоновой кислоты по известной методике [18] приводят к получению НДК:



Учитывая образование 1,8-нафталиндикарбоновой кислоты, обнаруженной среди продуктов окислительного карбонилирования нафталина [первая стадия схемы (13)], можно совместить реакции получения и гидролиза нафталевого ангидрида. В этом случае процесс станет проще:



Окислительное карбонилирование ароматических соединений возможно с использованием комплексов Rh [33].

Нафталин более доступен, чем метилнафталины: его содержание в каменноугольной смоле составляет 8—12 %, а содержание, например, 2-метилнафталина — всего ~1,5 % [34]. Мировое производство ка-

менноугольной смолы (15—20 млн т/год) позволяет обеспечить сырьевые потребности новых процессов производства НДК.

## Заключение

Большинство разрабатываемых ныне процессов получения НДК основано на методах окисления алкилнафталинов. Однако ввиду многостадийности их синтеза, а также недостатков окисления такие способы технологически малопривлекательны.

Перспективны методы, основанные на реакциях гомогенно-каталитического окислительного карбонилирования нафталина. Способы прямого получения нафталинкарбоновых кислот и их производных из нафталина в сочетании с превращением этих производных в НДК (изомеризация и диспропорционирование) в присутствии как гетерогенных, так и гомогенных катализаторов открывают перспективы разработки малостадийных высокоселективных процессов производства НДК. Доступность гомогенных Pd-катализаторов в сочетании с сокатализаторами на основе металлов-реокислителей делает эти процессы наиболее выгодными.

Автор выражает глубокую благодарность проф. О.Н. Темкину за полезное обсуждение данной работы.

## Библиография

1. *Sahatjian R.A.* Stable High Molecular Weight PET. TFM Consultants, 1998.
2. *Galownia J.M.* I. Synthesis, characterization, and base catalysis of novel zeolite supported super-basic materials: thesis for the degree of PhD. Pasadena: California Institute of Technology, 2005.
3. *Sherman L.M.* // Get ready for PEN blow molding. 1995. URL: <http://www.thefreelibrary.com/Get+%20ready+for+PEN+blow+molding.-a016938827>.
4. *Viswanath Y., Pietsch S.J., Stadler R.* // Development of Processes to Purify 2,6-Dimethylnaphthalene. 2008. URL:

<sup>1</sup> [Pd(OAc)<sub>2</sub>] = 2,3·10<sup>-2</sup> М; 10,6 ммоль K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>; 10 мл CF<sub>3</sub>COOH (растворитель); 25 °С; 2 атм СО; выход 17,5 %.



- [http://www.sulzerchemtech.com/de/DesktopDefault.aspx/tabid-235/572\\_read-1161/176\\_view-235,145,235,145](http://www.sulzerchemtech.com/de/DesktopDefault.aspx/tabid-235/572_read-1161/176_view-235,145,235,145).
5. *Kenny G.R., Roe M.G.* // Automatic Sorting of PEN-Based Plastic Containers, Novapak 97. 1997. URL: <http://www.magsep.com/node/8>.
  6. *Lillwitz L.D.* // Applied Catalysis. A: Gen., 2001. P. 221, 337.
  7. <http://www.optatech.fi/technologies/cataryl.htm>.
  8. *Ramaswamy A.V.* // Bulletin of the Catalysis Society of India. 2003. Vol. 2. P. 140.
  9. *Комова О.В., Симагина, В.И.* // Катализ в промышленности. 2003. № 6. С. 16.
  10. Pat. WO 2004/015003 A2 EPO. Preparation method of naphthalene dicarboxylic acid / Lee J.-I., Kim H.-S. et al. 2004.
  11. Pat. 6562997 USA. Production of high purity aromatic carboxylic acid by oxidation in benzoic acid and water solvent / Sikkenga D.L., Pandya A.K. et al. 2003.
  12. Pat. 5055612 USA. Process for the preparation of naphthalene carboxylic acids / Tachibana Y., Tate K. et al. 1991.
  13. Pat. 4950786 USA. Method for making 2,6-naphthalene dicarboxylic acid / Sanchez P.A., Young D.A. et al. 1990.
  14. Pat. 5110982 USA. Process for producing 2,6-naphthalene dicarboxylic acid / Tanaka T., Inari M. 1992.
  15. *Bukharkina T.V., Digurov N.G.* // Organic Process Researren & Development. 2004. Vol. 8. P. 320.
  16. [http://www.bppetrochemicals.com/liveassets/bp\\_internet/chemicals/STAGING/home\\_assets/assets/products/naphthalates/pdfs/N\\_10\\_Light\\_Abs\\_Prop.pdf](http://www.bppetrochemicals.com/liveassets/bp_internet/chemicals/STAGING/home_assets/assets/products/naphthalates/pdfs/N_10_Light_Abs_Prop.pdf).
  17. *Reynolds P.* // Pack. World Magazine. 1995. P. 26.
  18. *Физер Л., Физер М.* Органическая химия. М.: Химия, 1970. Т. 2. С. 356.
  19. Pat. 4820868 USA. Process for preparation of naphthalene-2,6-dicarboxylic acid dialkali metal salts / Mitamura S., Fujishiro K., Inoue H. 1989.
  20. Pat. 6479699 USA. Process for carboxylation of naphthoic acid to naphthalene dicarboxylic acid / Brownscombe T.F., DuBois D.A., Pfrehm S.S., King W.L.. 2002.
  21. Pat. 6441224 USA. Process for carboxylation of naphthoic acid to naphthalene dicarboxylic acid / Brownscombe T.F., DuBois D.A., Pfrehm S.S., King W.L.. 2002.
  22. Pat. 6355834 USA. Process for making an aromatic diacid in one step using a single catalyst system / Brownscombe T.F., Pfrehm S.S., King W.L. 2002.
  23. *Shiraishi Y., Toshima N.* et al. // Journal of Molecular Catalysis. A: Chemical. 1999. Vol. 139. P. 149.
  24. *Темкин О.Н., Брук Л.Г.* // Encyclopedia of Catalisys. John Wiley & Sons, 2003. Vol. 5. P. 394.
  25. *Брук Л.Г., Ошанина И.В., Городский С.Н., Темкин О.Н.* // Российский Химический Журнал. 2006. Т. 50. № 4. С. 103.
  26. *Брук Л.Г., Темкин О.Н.* // Inorganica Chimica Acta. 1998. Vol. 280. P. 202.
  27. *Эльман А.Р., Болдырева О.В., Сливинский Е.В., Локтев С.М.* // Известия РАН. Серия химическая. 1992. № 3. С. 552.
  28. *Willemse J.A.* Carbon Monoxide as Reagent in the Formylation of Aromatic Compounds: M.D. Dissertation. Johannesburg: Rand Afrikaans University, 2003.
  29. *Jintoku T., Taniguchi H., Fujiwara Y.* // Chemistry Letters. 1987. P. 1159.
  30. *Калиновский И.О., Гельбштейн А.И., Погорелов В.В.* // Журнал общей химии. 2001. Т. 71. № 9. С. 1545.
  31. *Lu W., Yamaoka Y., Taniguchi H., Kitamura T., Y. Takaki K., Fujiwara Y.* // J. Organomet. Chem. 1999. Vol. 580. P. 290.
  32. *Эльман А.Р., Корнеева Г.А.* // Росс. Хим. Журн. (Журн. Росс. Хим. Общ-ва им. Д.И. Менделеева). 2006. Т. 50. № 4. С. 115.
  33. *Лещева А.А., Калиновский И.О.* и др. // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39. № 3. С. 381.
  34. Химическая энциклопедия: в 5 т. / Под ред. И.Л. Кнунянца. М.: Сов. энцикл., 1990. Т. 2. С. 300.