

N-甲基吡咯烷酮的应用进展

欧玉静 王晓梅 李春雷* 朱亚龙

(兰州理工大学石油化工学院, 兰州 730050)

摘要 N-甲基吡咯烷酮(NMP)是一种氮杂环化合物,由于其独特的物理化学性质,近年来作为有机化工溶剂在各个领域得到了广泛的应用。简述了 NMP 的物理/化学性质。综述了 NMP 作为溶剂在聚苯硫醚合成、润滑油精制、锂电池、芳纶纤维和萘的精制等领域的应用。通过对 NMP 在各领域应用过程中优缺点的总结,并结合目前所掌握的 NMP 化学性质,对 NMP 未来的研究进行了展望。

关键词 N-甲基吡咯烷酮,生产,应用,展望

Progress on application of N-methyl-2-pyrrolidone

Ou Yujing Wang Xiaomei Li Chunlei Zhu Yalong

(College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050)

Abstract N-methyl-2-pyrrolidone is a kind of nitrogen heterocyclic compound. In recent years, it is widely used in the organic chemical solvents in various fields because it's unique physical and chemical properties. The physical and chemical properties of N-methyl-2-pyrrolidone were briefly described. N-methyl-2-pyrrolidone as solvent were reviewed in application of the polyphenylene sulfide synthesis, lube refining, lithium battery, aramid fibers and refinement of anthracene. The advantages and disadvantages in the process of application in various fields were summarized. Connect with the chemical properties of N-methyl-2-pyrrolidone mastered at current, the prospect of the research of N-Methyl-2-Pyrrolidone in the future was provided.

Key words N-methyl-2-pyrrolidone, production, application, prospect

N-甲基吡咯烷酮(NMP)具有化学稳定性好、热稳定性高、沸点高、低黏度、无腐蚀、毒性低、挥发性低和可生物降解等优点^[1]。NMP 的合成路线较多,但工业化的合成路线主要有 3 条:γ-丁内酯(GBL)与单甲基胺(MMA)无催化连续生产 NMP 工艺、GBL 与混合甲基胺无催化连续生产 NMP 工艺和 1,4-丁二醇脱氢-胺化制备 NMP 工艺^[2]。

在国外,NMP 已经成为一种大宗化工产品,例如德国 BASF 公司、美国 GAF 公司、日本三菱化成公司以及北海道有机化工公司都建有大规模的 NMP 生产装置^[3]。在国内,NMP 在不同时期的主要应用领域也有所不同:上世纪 90 年代,NMP 主要用于石油化工萃取剂、涂料、农药等行业;本世纪初,NMP 主要用于绝缘材料反应及调和溶剂特别是锂离子电池、工程塑料、印刷电路板和液晶显示器电子清洗剂等行业;本世纪二十年代,NMP 主要用于电动汽车的动力电池和导电剂、太阳能和风能发电储能装置储能电池、用于芳纶、聚苯硫醚(PPS)、聚苯硫醚腈等高分子材料的合成。

笔者通过总结 NMP 物理化学性质,进而介绍了 NMP 作为溶剂在各个领域的应用,对 NMP 作为溶剂在合成 PPS 过程中的优缺点进行了较为详细的介绍,最后结合目前 NMP 应用情况对其未来发展进行了展望。

基金项目:甘肃省重点研发计划-工业类(1604GKCA023)

作者简介:欧玉静(1968-),女,在读博士,副教授,硕士研究生导师,主要研究方向为水性涂料的制备和天然有机物提取。

联系人:李春雷(1963-),男,硕士研究生导师,高级工程师。

1 NMP 的物理化学性质

NMP(C₅H₉NO,分子量 99,沸点 203℃)的 pH=7~9,为弱碱性^[4],稍有氨的气味,属于氮杂环化合物的一种无色至淡黄色透明的油状液体^[5]。其具有较好的化学稳定性。在中性环境下比较稳定,由于其分子结构式中具有吡咯环,故 NMP 在碱性环境中易发生水解反应。Poulain 等^[6]发现 NMP 在水相中可被羟基氧化,生成 66 种产物,其中可鉴定的有 24 种。李文深等^[7]发现 NMP 在有水的酸性环境下发生水解反应,生成 4-甲基丁酸,并进一步分解为丁二酸半酰胺。并且具有较高的热稳定性^[8],在无水和空气存在的情况下,分解温度约为 350℃,虽在 200℃时 NMP 颜色变黄但不影响其使用。NMP 在使用过程中遇到空气和水,则极易发生分解反应,在氧气和水同时存在的情况下,NMP 约在 120~200℃的低温下即可发生水解和氧化反应^[9]。因此,NMP 作为溶剂在各领域的应用过程中应尽可能避免与空气的接触,可在 NMP 加入之前采用充氮气的方法将容器中的空气排除干净,进而可以有效避免 NMP 氧化产物对所制样品的污染^[10]。

2 NMP 的应用

NMP 具有较好的溶解性、较高的化学稳定性,作为优良

的有机溶剂已在各个领域广泛应用^[11-12]。

2.1 PPS 的合成溶剂

PPS 是目前世界上性价比最高的特种工程塑料, 被称为第一大特种工程塑料, 具有良好的经济价值和应用前景^[13-14]。PPS 的主键上存在极密的苯环与硫原子, 属于有一定高结晶度、高刚性的热塑性树脂, 具有优异的耐热性(长期耐热性高达 200~224℃)、阻燃性、稳定性、电性能、耐溶剂(170℃ 以下几乎不溶任何溶剂)、耐腐蚀性、抗辐射能力和金属粘接性能(玻璃、钢材、陶瓷、铝、镍等), 其耐疲劳性、机械强度和吸湿性能极其优良^[15-17]。目前, PPS 的合成路线较多, 主要路线是硫化钠法(Phillips 法), 此方法采用溶液聚合形式。在 220~240℃ 下, 以对二氯苯与含结晶水的硫化钠为原料, 加入 NaOH、适量助剂及溶剂。NMP 作为反应溶剂, 在离解离子时促进了亲核反应, 从而可获得高分子量的聚合物, 但 NMP 因参加反应而产生能耗, 并产生了带吡咯烷酮端基的 PPS, 从而影响 PPS 最重要的性能即耐溶剂性^[18]。合成 PPS 的过程中硫化钠中含有结晶水又有 NaOH 的存在, 在加热情况下 NMP 易发生水解反应, 随着温度的升高, 水解速率会不断地加快, 从而导致反应活性降低。PPS 的分子量随着反应温度的升高、反应时间的延长而增大, 进而加快了 NMP 的水解速度, 最终将会导致产品颜色的变化^[19]。

2.2 润滑油精制

润滑油溶剂精制过程中常用的溶剂有糠醛、酚和 NMP 等 3 种溶剂, 但自上世纪 80 年代以来, 国外大部分糠醛和酚的精制溶剂被 NMP 所取代^[20]。以 NMP 精制得到的润滑油基础油具有优异的性能, 其黏度指数、氧化安定性、色度、气味和透明度等指标都得到了很好的改善, 进而保证了基础油的品质达到天然石油基础油与加氢精制基础油的标准^[21]。但原料油中存在有机酸, 在 NMP 的精制过程中, 溶剂回收系统采用的是水蒸汽汽提, NMP 与水互溶, 所以在润滑油精制的升温过程中 NMP 易水解导致精制油的酸值上升, 进而导致装置的腐蚀问题。但加入碱性物质乙醇胺可有效降低其酸值进而减缓装置的腐蚀速率^[22]; 将 254SMo 高钼钢以及 F921 防腐剂应用于 NMP 精制装置, 也具有很好的防腐效果^[23]。

2.3 锂电池

随着全球经济的快速发展, 石油、煤炭等不可再生资源开采量的不断加大, 迫使人们寻找新的能源^[24]。而锂电池由于其体积小、电压高、质量轻、无记忆效应、无污染、比能量高和使用寿命长等优点, 现已被广泛应用于各个领域。近几年, 由于锂电池的快速发展, NMP 作为正极的辅助材料被大量使用。在锂电池的上游原料中, 正极材料直接决定了电池的安全性和电池能否工业化。锂电池的回收液显酸性, pH=5.6, 而 NMP 为弱碱性溶剂, 要想回收再利用 NMP 溶剂需加入适量的 NaOH 溶液调节其 pH 值^[25]。

2.4 芳纶纤维

芳纶纤维是人们目前关注的高性能纤维之一, 具有高模量、高强度、耐高温、节约能源和耐化学腐蚀等优良性能, 因此被广泛应用于耐高温的复合材料、橡胶制品以及航空航天等领域^[26]。目前, 以 NMP 为溶剂的低温溶液缩聚法是合成芳纶纤维最成熟的工艺方法, 能够合成高比浓对数黏度的芳纶纤维。此工艺方法是在通有干燥氮气的反应器中加入 NMP

溶液(含有一定量的无水 LiCl 和吡啶), 并在室温下加入对苯二胺, 溶解后降到一定温度后加入对苯二甲酰氯, 最后往所得聚合物中加入少许水, 用水进行洗涤至洗液显中性以除去残留的溶剂、HCl、LiCl 和吡啶^[27]。

2.5 葱的精制

葱是精细化工的重要原料, 同时也是煤焦油中的重要组成部分^[28]。溶剂法是分离精制高纯度葱的重要方法, 常用分离溶剂有 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、*N,N*-二甲基乙酰胺(DMA)、与 NMP。葱在 DMF、DMA 与 NMP 中的溶解度都随温度的升高而急剧增加, 但由于 NMP 具有较高的溶解性, 所以葱在 NMP 中的溶解度最大, 溶解度(S)大小顺序为 S(NMP)>S(DMA)>S(DMF)。选用 NMP 作为以粗葱为原料分离精制高纯度葱的溶剂是较好的选择^[29]。

2.6 其他应用

NMP 可用作萃取剂, 萃取精馏分离乙腈-正丙醇、分离 C4 馏分中的 1,3-丁二烯、丁二烯抽提、萃取精馏分离芳烃和非芳烃、萃取精馏分离醋酸和水、分离 C5 馏分中的异戊二烯等^[30]; NMP 作为清洗剂, 可用于清洗精密机械及清洗光学仪器的超声波, 也可用于工业用染色剂、分散剂、洗涤剂、脱水剂、漂白剂及药物中间体等^[31-32]。

3 展望

NMP 由于其毒性小、溶解性好、沸点高、热性能优良和化学性质稳定等优点被广泛应用于各个领域。但是, 就目前 NMP 的应用情况而言, NMP 在中性环境的条件下才具有较好的化学稳定性, 而 NMP 作为溶剂在化工领域的应用过程中一般都不能保持绝对的中性环境。NMP 在酸性或碱性环境下化学性质不稳定, 有丁二酰亚胺、*N*-甲基丁二酰胺、1-甲酰基-2-吡咯烷酮、*N*-甲基-4-氨基丁酸等副产物的生成, 进而对产品质量以及自身的回收产生不利的影响。值得注意的是, 由于目前国内外对 NMP 在酸性或碱性环境下化学性质的研究较少, 因此对 NMP 回收带来很大不便, 随着 NMP 的广泛应用, 研究者应该加强 NMP 在非中性环境下化学性质方面的研究。

参考文献

- [1] 吴凡. 高纯度 *N*-甲基吡咯烷酮杂质去除及工艺过程的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2012.
- [2] 张军, 唐建兴. *N*-甲基吡咯烷酮合成技术分析[J]. 合成技术及应用, 2011, 26(4): 19-23.
- [3] 李仲昆, 董文江, 封聚刚. *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)最新生产技术和市场研究[J]. 甘肃科技, 2007, 23(1): 140-142.
- [4] 周伟波. 锂电池电极涂布机 NMP 废气处理回收工艺改进与施工[J]. 中国科技信息, 2007(8): 27-28.
- [5] 李天宝, 王春利, 刘炜, 等. 固相萃取-气相色谱-质谱法测定 *N*-甲基吡咯烷酮[J]. 工业水处理, 2014, 34(3): 75-77.
- [6] Poulain L, Monod A, Worthham H. Development of a new on-line mass spectrometer to study the reactivity of soluble organic compounds in the aqueous phase under tropospheric conditions: application to OH-oxidation of *N*-methylpyrrolidone[J]. Journal of Photochemistry & Photobiology A Chemistry, 2007, 187(1): 10-23.
- [7] 李文深, 曹祖宾, 刘洁. 助剂在 NMP 溶剂精制中对脱氮率及酸

- 度的影响[J]. 辽宁石油化工大学学报, 2005, 25(3): 8-10.
- [8] Jou F Y, Mather A E. Solubility of carbon dioxide in an aqueous mixture of methyldiethanolamine and *N*-methylpyrrolidone at elevated pressures[J]. Fluid Phase Equilibria, 2005, 228(3): 465-469.
- [9] 程振华, 李文涛, 徐东梅, 等. NMP 萃取精馏系统防结焦技术的研究与应用[J]. 石油炼制与化工, 2011, 42(7): 5-8.
- [10] Berruenco C, Morgan T J, Herod A A, et al. Sample contamination with NMP-oxidation products and byproduct-free NMP removal from sample solutions[J]. Energy & Fuels, 2009, 23(6): 3008-3015.
- [11] Keener S A, Wrbitzky R, Bader M. Human volunteer study on the influence of exposure duration and dilution of dermally applied *N*-methyl-2-pyrrolidone(NMP) on the urinary elimination of NMP metabolite[J]. International Archives of Occupational & Environmental Health, 2007, 80(4): 327-334.
- [12] Jung D E, Eom Y, Hu Y Y, et al. Molecular consideration on the lyotropic liquid crystalline behavior of poly(2-cyano-*p*-phenylene terephthalamide) solutions in *N*-methyl-2-pyrrolidone/calcium chloride[J]. Macromolecular Research, 2016, 24(2): 182-187.
- [13] 高艳, 孟潇, 蒋文伟. 聚苯硫醚树脂纯化工艺研究[J]. 四川化工, 2010, 13(6): 4-7.
- [14] Boborodea A, Cleaver G. Evaluation of long chain branching of polyphenylene sulphide using gel permeation chromatography with triple detection[J]. International Journal of Polymer Analysis & Characterization, 2015, 21(2): 130-135.
- [15] 徐正伟, 周阳. 聚苯硫醚的合成[J]. 广州化工, 2009, 37(9): 133-135.
- [16] Guo B, Lin Q, Zhao X, et al. Crystallization of polyphenylene sulfide reinforced with aluminum nitride composite: effects on thermal and mechanical properties of the composite[J]. Iranian Polymer Journal, 2015, 24(11): 1-11.
- [17] Meng Y Z, Zhang C, Xu L, et al. Low-polydispersity hyperbranched polyphenylene sulfide as a protectant for palladium nanocomposites[J]. Chemistry Letters, 2015, 46(34): 500-502.
- [18] 储海霞, 单玉华, 丁永红, 等. 硫化钠法合成 PPS 的溶剂和催化体系的考察[J]. 常州大学学报: 自然科学版, 2012, 24(2): 17-21.
- [19] 常红攀, 梁渠, 杨山虎. 线型结晶高分子量聚苯硫醚树脂的合成研究[J]. 广州化工, 2011, 39(18): 65-67.
- [20] 李晓鸥, 陈镇, 李东胜, 等. 高黏度减五线馏分油 NMP 精制中试研究[J]. 石油炼制与化工, 2011, 42(7): 9-12.
- [21] 刘浩, 周剑平, 罗晓, 等. 顶空进样-气相色谱法测定润滑油中 *N*-甲基吡咯烷酮的残留量[J]. 理化检验: 化学分册, 2015, 51(9): 1266-1268.
- [22] 李志东, 朴香兰, 朱慎林. 润滑油 *N*-甲基吡咯烷酮精制工艺条件的优化[J]. 炼油技术与工程, 2001, 31(1): 16-19.
- [23] 邵亚薇, 赵柱, 蔡德永. 润滑油 NMP 精制装置的腐蚀与防护[J]. 石油炼制与化工, 2000, 31(5): 21-23.
- [24] Qu J, Lv S, Peng X, et al. Nitrogen-doped porous "green carbon" derived from shrimp shell: combined effects of pore sizes and nitrogen doping on the performance of lithium sulfur battery[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2016, 671: 17-23.
- [25] 沈众, 付益伟, 何卿, 等. 锂电池回收液 NMP 精馏小试研究[J]. 环境科技, 2014(5): 32-35.
- [26] 谢晓露. 对位芳纶产业化溶剂 NMP 回收工艺路线研究[J]. 化学工程与装备, 2013(7): 64-66.
- [27] 孔海娟, 张蕊, 周建军, 等. 芳纶纤维的研究现状与进展[J]. 中国材料进展, 2013, 32(11): 676-684.
- [28] 毛峰. 溶剂法分离葱、菲和咔唑的研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2007.
- [29] 许文林, 毛峰, 王进, 等. 葱在 *N,N*-二甲基甲酰胺、*N,N*-二甲基乙酰胺和 1-*N*-2-甲基吡咯烷酮中溶解度的测定与关联[J]. 化学工程, 2006, 34(12): 44-47.
- [30] 贾太轩, 姜雄华, 冯世宏. *N*-甲基吡咯烷酮的最新研究进展[J]. 辽宁化工, 2004, 33(11): 642-644.
- [31] Bader M, Wrbitzky R, Blaszkewicz M, et al. Human volunteer study on the inhalational and dermal absorption of *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP) from the vapour phase[J]. Archive Für Toxikologie, 2008, 82(1): 13-20.
- [32] Amnuaitit T, Songkram C, Pinsuwan S. Enhancement of mycophenolate mofetil permeation for topical use by eucalyptol and *N*-methyl-2-pyrrolidone[J]. 2016, 2016(ID9672718).

收稿日期: 2016-05-03