

文章编号:1671-6833(2002)02-0027-04

萘催化氧化制萘醌催化剂载体对反应活性的影响

杨 杰¹, 雒廷亮¹, 陈金钟¹, 李 玉¹, 王 良², 朱民庆³, 刘国际¹

(1. 郑州大学化工学院, 河南 郑州 450002; 2. 平顶山尼龙 66 盐厂, 河南 平顶山 467013; 3. 巴陵石油化工设计院, 湖南 岳阳 414003)

摘 要: 以扩孔硅胶、硅铝胶、活性白土、白炭黑等为载体, 萘气相催化氧化制备萘醌, 催化剂由浸渍法制备. 在相同的工艺条件下, 研究了催化剂载体对萘醌的收率和选择性以及萘转化率的影响. 结果表明, 以特殊处理后的硅铝胶、活性白土和白炭黑为载体的催化剂对萘的催化氧化制萘醌具有较好的催化效果, 萘醌的收率和选择性均较为理想.

关键词: 萘; 萘醌; 催化氧化; 催化剂载体

中图分类号: TQ 203.2

文献标识码: A

萘醌是精细化工产品合成的重要原料, 广泛用于医药、染料、香料、农药、增塑剂等的中间体, 是合成橡胶、树脂的集合调节剂, 又是合成新型造纸蒸煮助剂的重要原料. 近年来, 国外又用萘醌合成蒽醌, 使萘醌用量有明显增长的趋势.

萘催化氧化制萘醌是一复杂反应, 为提高萘醌收率、选择性及提高萘的转化率, 必须借助于适宜的催化剂来实现, 因此, 研制出一种适宜的催化剂成为研究的关键. 文献[1~5]对萘的气相催化氧化催化剂已作了大量的报道, 但这些研究一般集中在活性组分、助剂及其间的比例方面, 而催化剂载体对其催化活性的影响尚未见文献报道. 载体是催化剂的重要组成部分, 对于很多工业催化剂来说, 活性组分及助剂确定以后, 载体的结构及性质往往会对催化剂性能产生很大影响. 它不仅作为活性组分的骨架, 起到分散活性组分和增加催化剂强度的作用, 而且还影响催化剂的活性和选择性[6]. 初步实验证明, 在 V-K 系催化剂活性组分及各助剂成分的含量比例不变的条件下, 适当改变催化剂的载体及其物理特性, 就可在一定程度上限制产品的深度氧化, 提高萘醌的选择性. 为此, 本文对不同载体对催化剂活性的影响进行了深入的研究, 以期为其工业化生产提供理论依据.

1 不同载体的萘氧化催化剂活性研究

1.1 催化剂的制备

为了初选出较理想的催化剂载体, 以相同的活性组分及含量, 使用不同的载体采用浸渍法制备催化剂. 具体步骤为: 将载体浸泡在含有活性组分、稳定剂和一定量的催化助剂的溶液中, 接触一定的时间后干燥、焙烧和活化, 即可制得可用的催化剂.

1.2 不同载体对萘氧化制萘醌催化剂活性的影响

可作为催化剂载体的材料很多, 如浮石、石英、扩孔硅胶、硅铝胶、活性白土和白炭黑等, 其中大多皆可作萘气相催化氧化制萘醌催化剂的载体.

不同载体与活性组分及助剂之间存在着相互的协同作用, 而且各自的结构及表面环境性质都不相同, 因此载体的种类、制备过程与处理方法都会在很大程度上影响催化剂性能. 在相同的反应工艺条件(萘液相流量为: 1 mL/h; 氮气流量: 56.3 mL/min; 氧气流量: 13.72 mL/min; 反应温度: 723 K)下, 采用微反反应装置上的单管反应器, 反应器为 15 mm(内径) × 350 mm 的锅炉钢制成, 催化剂用量在 0.4~0.6 g 范围之内, 并用小于 60 目的石英砂混合“稀释”, 以防止局部过热. 分别对以浮石、硅藻土、石英、扩孔硅胶、硅铝胶、活性白土和白炭黑等作为载体所制备的催化剂的活性进行测试. 其结果如表 1 所示.

收稿日期: 2001-12-10; 修订日期: 2002-03-10

基金项目: 河南省自然科学基金资助项目(984031600)

作者简介: 杨杰(1972-), 女, 河南省郑州市人, 郑州大学硕士研究生.

表 1 不同载体对催化剂氧化结果的影响
Tab.1 The effects of catalysis based on different carriers on oxidative results

载体名称	氧化结果		
	质量分数/%	选择性	转化率/%
浮石	9.2	19.1	39.1
硅藻土	14.5	34.3	52.1
石英砂	11.4	22.4	42.2
钛白	16.0	23.2	35.5
扩孔硅胶	19.6	30.0	38.4
活性白土	28.3	43.4	57.2
硅铝胶	18.7	28.7	43.8
白炭黑	31.1	52.0	70.0

硫酸生产过程中所使用的各种型号钒催化剂,载体均是用硅藻土^[7].而以硅藻土为载体的钒催化剂,在萘的气相催化氧化制萘醌反应过程中,活性较低.以合成硅铝胶、白炭黑和活性白土为载体,有利于提高萘氧化制萘醌的催化剂活性和选择性.活性白土作为一种常见的催化剂载体,国内已有人作过较详细的研究^[8].为更好地确定载体的制备与处理对催化剂的活性的影响,本文对各载体作了进一步深入研究.

2 硅铝胶载体

以硅铝胶作为催化剂载体国内已有研究报道^[9].实践证明,在载体的制备过程中,加料顺序、pH 环境、干燥及焙烧温度等因素对催化剂的活性及选择性都有影响.为了制备出有利于提高萘氧化制萘醌的催化剂活性和选择性的载体,在制备硅铝胶时,以硫酸铝和水玻璃溶液为主要原料,对 pH 值、滴加方式、Al₂O₃/SiO₂、灼烧温度等影响较大的因素作了进一步实验研究,从而确定出了最佳的硅铝胶载体制备工艺条件.

2.1 pH 值的影响

对不同溶液 pH 值条件下以硅铝胶为载体所制备的催化剂活性进行了测试,结果见表 2.

由表 2 结果可知,不同 pH 值条件下制备的硅铝胶作为催化剂载体,对催化活性影响较大.这是因为不同的 pH 值会影响胶粒大小、载体表面的酸碱性、孔径、比表面积等.实验数据表明,硅铝胶 pH 值控制在 4.1~4.6 时效果较佳.

2.2 Al₂O₃/SiO₂ 比例的影响

不同的 Al₂O₃ 和 SiO₂ 的分子所制得的硅铝胶其性能有明显的变化,因为在硅铝胶制备过程中,Al₂O₃ 和 SiO₂ 在形成凝胶时发生缩聚作用,形成 Si—O—Al 键,当然这并不排除在硅铝胶中还有

在 Si—O—Si 和 Al—O—Al 键.这些键所占比例,取决于化学组成和制备方法.尤其在硫酸处理后,由于铝离子被浸出,将造成硅铝胶晶体孔体积的变化,甚至骨架被破坏.为了考查 Al₂O₃ 和 SiO₂ 的比例对所形成载体的影响效果,对不同的 Al₂O₃/SiO₂ 进行了研究,结果见表 3.

表 2 不同 pH 条件所制备的催化剂对反应结果的影响
Tab.2 Effects of catalysis prepared in different pH solutions on the result of reaction

试验编号	pH 值	收率/%	选择性	转化率/%
1	3	16.8	0.38	44.5
2	3.6	25.2	0.53	47.5
3	4	20.6	0.44	46.5
4	4.1	27.4	0.50	55.3
5	4.2	29.7	0.51	58.4
6	4.4	30.1	0.51	58.7
7	4.6	27.2	0.53	51.2
8	6	24.3	0.49	49.8
9	7	17.3	0.37	46.3

表 3 不同 Al₂O₃/SiO₂ 载体的催化剂对反应结果的影响
Tab.3 Effects of Al₂O₃/SiO₂ on the result of reaction

实验编号	Al ₂ O ₃ /SiO ₂ 分子比	萘醌收率/%	萘醌选择性	萘转化率/%
1	1/3	23.5	0.42	55.6
2	1/5	29.2	0.50	58.3
3	1/8	26.6	0.47	56.2

从表中数据可以看出,当 Al₂O₃/SiO₂ 比例为 1/5 时,其萘醌收率较佳,催化剂的选择性较好.

3 白炭黑载体

白炭黑是水合硅酸及硅酸盐的总称,主要指水合二氧化硅,它是一种优良的补强填料.白炭黑作为一种优良的载体材料,比一般载体材料有很多优点:粘性强、比表面积大、机械性能优良等.

国内外对白炭黑的工业生产有了较深入的研究^[9,10],用白炭黑作为萘氧化制萘醌催化剂载体尚未见有文献报道.研究表明,利用沉淀法生产的白炭黑粒径小、比表面大、活性高,所以本文利用氯化铵溶液和水玻璃溶液,采用沉淀法制备白炭黑.为了研究在白炭黑制备过程中,反应温度、水玻璃浓度、加料时间、搅拌速度、反应终点的 pH 值等因素对所制备载体的影响及对催化剂活性、选择性的影响,采用了 L₁₆(4⁵) 正交设计,加料方式均为把氯化铵溶液向水玻璃溶液中滴加,正交

实验设计见表 4,实验结果见表 5.

表 4 $L_{16}(4^5)$ 正交实验设计表

Tab. 4 The table of orthogonal experiment design					
水平	温度/ K	水玻璃 浓度/%	加料 时间/min	转速/ (r/m)	陈化 pH 值
1	333	3	10	200	3
2	343	6	20	400	4
3	353	9	30	600	5
4	363	12	40	800	6

表 5 $L_{16}(4^5)$ 正交实验结果

Tab. 5 The results of orthogonal							
实验 编号	A	B	C	D	E	比表面积/ (g/m ²)	萘醌收 率/%
1	1	2	3	2	3	363	25.2
2	3	4	1	2	2	231	12.7
3	2	4	3	3	4	231	18.6
4	4	2	1	3	1	236	20.9
5	1	3	1	4	4	398	25.4
6	3	1	3	4	1	486	26.7
7	2	1	1	1	3	180	12.5
8	4	3	3	1	2	163	16.9
9	1	1	4	3	2	200	17.5
10	3	3	2	3	3	319	10.3
11	2	3	4	2	1	253	21.3
12	4	1	2	2	4	378	26.9
13	1	4	2	1	1	430	22.1
14	3	2	4	1	4	177	9.2
15	2	2	2	4	2	150	8.7
16	4	4	4	4	3	131	6.9
K_1	1391	1244	1045	950	1405	—	—
K_2	814	926	1277	1225	744	—	—
K_3	1213	1133	1243	986	993	—	—
K_4	908	1023	761	1165	1184	—	—
极差	577	318	516	275	661	—	—
K_1	90.2	83.6	71.5	60.7	91.0	—	—
K_2	61.1	64.0	68.0	86.1	55.8	—	—
K_3	58.9	73.9	87.4	67.3	54.9	—	—
K_4	71.6	60.3	54.9	67.7	80.1	—	—
极差	31.3	23.3	32.5	25.4	36.1	—	—

说明:表中各因素中,A 为温度,K:B 为水玻璃浓度,%:C 为加料时间,min :D 为转速 r /m :E 为陈化pH 值.

从表 5 数据及极差大小可知,pH 值、加料时间及反应温度对比表面积影响较大;同样,这三个因素对醌收率的影响也较大.pH 值在 3~5、加料

时间在 20~30 min、反应温度在 343~353 K、水玻璃浓度较小时是较为理想的白炭黑合成工艺条件.

4 结论

从上面讨论可以看出,硅铝胶、活性白土,特别是白炭黑为载体的催化剂能显著提高萘醌的收率和选择性,因此是萘催化氧化制萘醌反应的优良催化剂载体.

本文仅就不同载体对催化剂活性的影响进行了讨论,在此基础上,重点研究了不同工艺条件制备的硅铝胶及白炭黑载体对其催化活性的影响.其它因素对催化活性的影响尚在进一步研究之中.

参考文献:

[1] BERNSTEIN Irwin B , HOMEWOOD Ill . Catalytic oxidation of naphthalene[P] . U S Patent : 3776824. 1973—12—04.

[2] RULE Mark , KINGSPORT Tenn . Oxydination catalyst [P] . U S Patent : 4788355, 1988—11—29.

[3] WAINWRIGHT M S , BRIDGEWATER A J , CHAPLIN R P .The formation of 1,2-naphthaquinone in th vanadia — catalysed oxidation of naphthalene[J] . Journal of Molecular Catlysis , 1986, 38, 383—385.

[4] 罗伊捷尔 B A·萘的催化氧化[M]·陶 宏,译.北京:化学工业出版社,1980.

[5] 南良平,西崎忠夫. 1,4-ナフトキノソの制造方法 [P] Jap Patent : 昭 63—190848, 1988—08—08.

[6] 刘国际,陈金钟,雒廷亮,等·空气催化氧化法制备萘醌的研究进展[J]·郑州工业大学学报,2001, 22 (2): 4—6.

[7] 黄仲涛,林维明,庞先燊,等·工业催化剂设计与开发 [M]·上海:华东理工大学出版社,1992.

[8] 南京化学工业公司催化剂厂·钒催化剂[M]·北京:化学工业出版社,1980.

[9] 王广德·萘气相催化氧化制萘醌的催化剂载体的研究[J]·染料工业,1988, 25 (3): 31—33.

[10] 李 鑫·重碱滤液制备透明白炭黑工艺条件研究 [D]·郑州:郑州大学化工学院,2001.

[11] 李贤年·沉淀法白炭黑研制[J]·浙江化工, 1990 (4): 19—23.

Influence of Carrier of Catalysts for Preparation of 1,4-Naphthoquinone by Method of Catalytic Oxidation on Reaction Activity

YANG Jie¹, LUO Ting-liang¹, CHEN Jin-zhong¹, LI Yu¹,
WANG Liang², ZHU Mn-qing³, LIU Guo-ji¹

(1.College of Chemical Engineering ,Zhengzhou University , Zhengzhou 450002, China ;2.Nlon 66 Plant of Engdingshan , Engdingshan 467013, China ;3.Baling Designing Institute of Petrochem. , Yueyang 414003,China)

Abstract : This paper studies the influence of some different carriers of catalysts of preparation of 1,4-naphtho-quinone from naphthalene oxidation on reaction activity .These carriers include pumice ,bergmeal ,arenaceous quartz , titanium white ,bearing silica gel ,Si -Al colloid ,active floridin ,carbon -white .The catalysts are prepared by im- mersion method .It is found that the application of special disposal carriers is suitable for the production of naphtho- quinone .The technological conditions of preparation of two kinds of carriers ,Si -Al colloid and carbon -white is in- vestigated .

Key words : naphthalene ; naphthoquinone ; catalytic oxidation ; carriers of catalysts

(上接第 8 页)

参考文献:

[1] THAM K W , LEE H S , GERO J S .et al . Building enve-
lope design using design prototypes[J] . ASHRAE Trans ,
1990,96(2) : 508—520.

[2] QLAN Lena , GERO John S .Function —behavior —structure
paths and their role in analogy —based design[J] . Artifi-
tial Intelligence for Engineering Design , Analysis and
Manufacturing , 1996,(10) : 289—312.

[3] 谭同德, 童秉枢, 王 涛. 图形翻译器的研究[J] .
清华大学学报, 2000, 40(8) ,49—52.

[4] 戴一奇, 胡冠章, 陈 卫. 图论与代数结构[M] . 北
京:清华大学出版社, 1995.

Disassembling Graph Method with Matrix Boolean Multiplication ⊙

TAN Tong -de¹, TONG Bing -shu², LI Chun -yu¹

(1.College of Electronic & Information , Zhengzhou University , Zhengzhou 450052, China ; 2.Department of Precision Instruments and
Mechanology , Tshinghua University , Beijing 100084, China)

Abstract : Existed graph will be interpreted to parametric graph to offer graphic samples for intelligent CAD design methods , such as case based design and prototype based design , etc . Graph is analyzed by means of graph theory and topology . After studying the adjacent matrix , which saves and represents graph , and the road matrix , which seeks for continue paths , the matrix Boolean multiplication ⊙ is inferred and defined , the algorithm is developed to seek a path from a point V_i to a point V_j , the problem of disassembling graph is solved , the compute base of param- eterization is established , and the flow of algorithm is given to implement automatically parameterization graphs .

Key words : matrix Boolean multiplication ⊙ ; disassembling graph ; road matrix