

文章编号:1671-6833(2012)02-0059-03

## 萘催化氧化制备1,4-萘醌催化剂活性组分研究

崔铁兵<sup>1</sup>, 张晨<sup>2</sup>, 徐丽<sup>3</sup>, 锥廷亮<sup>3</sup>, 刘国际<sup>3</sup>

(1. 中原工学院 材料与化工学院, 河南 郑州 450007; 2. 河南省化工研究所有限责任公司, 河南 郑州 450052; 3. 郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

**摘要:**以 $V_2O_5$ 为主要活性组分, 硅胶为载体, 使用复合型催化剂, 以萘的转化率、1,4-萘醌的选择性和萘醌的收率作为考核指标, 通过对助催化剂进行筛选, 确定 $SnSO_4$ 、硼酸钠等金属盐为主要助催化剂,  $n(K):n(V)=3.17$ 时, 硫酸亚锡的质量分数为1.8%, 此时1,4-萘醌收率达90%以上, 选择性接近100%, 碱处理后催化剂对1,4-萘醌的选择性平均提高了15%左右。

**关键词:**催化剂; 活性组分; 催化氧化; 1,4-萘醌

**中图分类号:** TQ612.5

**文献标志码:** A

**doi:**10.3969/j.issn.1671-6833.2012.02.015

### 0 引言

1,4-萘醌是重要的化工原料, 广泛用于医药、染料、香料、农药、增塑剂等的中间体。国内生产主要用液相法<sup>[1-3]</sup>, 该方法污染严重, 产量低, 且产品后处理复杂。气相催化氧化法虽进行了大量研究, 但收率和选择性均不理想, 选择性最好的是美国专利 US 82-451123 19821220, 其催化剂含钒、锡、钾、和硅酸盐粘结剂(控制载体多孔), 孔径分布在5~15  $\mu m$ , 至少90%以上的孔的直径<10  $\mu m$ , 萘转化率为9%, 萘醌选择性为75%。笔者在前期的研究基础<sup>[4-7]</sup>上, 通过对助催化剂的选择, 改变催化剂表面酸碱性, 使催化剂对1,4-萘醌的选择性接近100%, 收率达90%以上。

### 1 实验部分

#### 1.1 实验目的

本实验目的是根据催化剂设计的基本理念, 制备系列催化剂, 并在实验室规模上对制备出的催化剂进行评价, 根据评价结果, 对催化剂改性, 调节配方等实验方法, 改善催化剂总体性能。

#### 1.2 实验设备

SENCOR系列旋转蒸发仪, 上海申生科技有限公司; GR-B-1型微反色谱反应装置, 天津大学北洋新产品实验厂; SPB-3型全自动空气源(小型空气压缩机), 北京中惠普分析技术研究所。进料

通过表吹用热空气将萘蒸汽混合吹入反应器。

#### 1.3 实验样品

所用原料为工业石油萘(山东齐隆化工股份有限公司生产, 萘质量分数为98%, 不挥发物质量分数0.1%, 灰份质量分数为0.1%), 吸收溶剂为工业丙酮。

#### 1.4 实验方法

本实验催化剂采用浸渍法和共沉淀法制备:

(1) 沉淀法制备过程: 称取定量的钾水玻璃, 溶于蒸馏水中, 再加入定量偏钒酸铵, 然后搅拌至溶解, 用硫酸滴加使之产生沉淀, 加入其他助催化剂, 加热升温至沸腾, 一定时间后蒸干混合物中的水, 再经过干燥, 焙烧, 过筛, 即为成品。

(2) 浸渍法制备过程: 为等体积浸渍活性组分, 首先测定载体硅胶的吸水率。称取一定量的载体硅胶, 根据测定的吸水率计算需要配制活性组分溶液的体积, 同时计算活性组分 $NH_4VO_3$ 和助催化剂 $K_2SO_4$ 、 $K_2S_2O_7$ 、 $SnSO_4$ 、 $KH_2PO_4$ 、 $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ 的质量, 按一定配比称取, 然后将 $NH_4VO_3$ 加热溶于水中, 等体积浸渍到 $SiO_2$ 上, 再在旋转蒸发仪上将浸渍好的硅胶蒸干, 110  $^{\circ}C$ 下真空干燥10 h。而后, 在马弗炉中程序升温到450  $^{\circ}C$ , 恒温焙烧2 h, 升温速率<50  $^{\circ}C/h$ 。再将 $K_2SO_4$ 、 $K_2S_2O_7$ 、 $SnSO_4$ 、 $KH_2PO_4$ 、 $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ 溶于1 mol/L硫酸溶液中, 等体积浸渍到负载有 $NH_4VO_3$ (经焙烧后分解为五氧化二钒固体)的硅

收稿日期: 2011-11-10; 修订日期: 2012-01-12

基金项目: 教育部高等学校博士学科点专项科研基金(20094101110003)

作者简介: 崔铁兵(1975-), 男, 河南焦作人, 中原工学院讲师, 博士, 主要从事绿色化工与技术研究, E-mail: ctbing2002@126.com.

胶上,同样方法在旋转蒸发仪上蒸干,马弗炉内程序升温到 400 ℃焙烧 2 h. 最后经过筛,除去小颗粒杂质,即为成品.

实验经过优化后的反应条件是:反应温度为 370 ℃、空速为 20 mL/(g · min)、萘浓度为 13 g/m<sup>3</sup> 空气、装填为 1 g 催化剂与 5 g 同粒度的石英砂均匀混合.

## 2 结果与讨论

### 2.1 调变型助催化剂的研究

首先对一些能够改变催化剂主要组分的化学组分、电子结构、表面性质等的调变型助催化剂进行研究. 调变型助催化剂能使催化反应活化能降低,从而提高反应速率和催化剂的活性和选择性. 之前的研究已经确定主催化剂为 NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>, 助催化剂为 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 10H<sub>2</sub>O, 但催化剂性能仍不能达到预期目标,因而需要加入调变型助催化剂.

在本催化剂的制备过程中,固定主催化剂 NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> 和助催化剂 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 10H<sub>2</sub>O 不变,分别加入铈(Ce<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)、银(AgNO<sub>3</sub>)、镁(Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)、钼((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>)、铁(Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)、锡(SnSO<sub>4</sub>)等金属元素,利用浸渍法制备成催化剂,反应结果如表 1 所示.

表 1 催化剂中加入不同金属元素的影响结果

Tab. 1 Effect of different metal elements added in catalyst

所加金属元素	萘最高转化率/%	萘醌最高收率/%	萘醌最高选择性/%
铈(Ce)	100.0	7.6	7.6
银(Ag)	71.0	9.8	13.8
镁(Mg)	100.0	7.2	7.2
钼(Mo)	100.0	2.9	2.9
铁(Fe)	100.0	0.0	0.0
锡(Sn)	10.7	10.7	100.0

由表 2 可见,铈、镁、钼、铁 4 种金属元素的加入,促进了催化剂的氧化性能,因而其氧化结果显示高的转化率和低的选择性,而银、锡金属元素的加入,使催化剂氧化性能比较温和,但银的加入对萘醌选择性的提高没有锡明显. 钼的加入使得强酸性活性中心的数量增加,1,4-萘醌的收率降低. 只有加入锡,才明显的起到了增加萘醌收率的作用. 结合陈金钟<sup>[7]</sup>对金属盐助催化剂之间相互作用正交实验的研究结果,选定锡为主要调变型助催化剂,催化剂中的调变型助催化剂应以锡(Sn)为主.

### 2.2 调变型助催化剂和稳定型助催化剂交互作用

在萘气相催化氧化过程中,钾盐或钾的氧化物能改变该反应催化剂选择性和稳定性等性能,引导反应沿着设计的途径进行,即阻止萘醌的进一步氧化. 适量硫酸钾的加入,可以大大改善催化剂的选择性和稳定性. 在选定了调变型助催化剂之后,考察了结构型助剂的加入量和稳定型助剂的加入量对催化剂性能的影响. 实验条件为:钒质量分数为 5%,空气流量 20 mL/min(25 ℃);萘浓度为 13 g/m<sup>3</sup>;反应温度在 380 ℃(并非最优化条件,条件的优化过程将在后续文章中论述)下反应. 装填量为 1 g 催化剂,5 g 与催化剂颗粒同粒度的石英砂均匀混合,结果如图 1 所示.

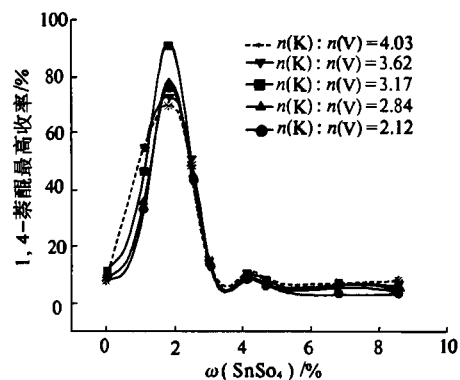


图 1 不同钾钒比下萘醌收率与 SnSO<sub>4</sub> 含量的变化关系  
Fig.1 Relation of naphthoquinone yield with SnSO<sub>4</sub> content at various ratio of potass to vanadium

由试验结果可知,调变型助催化剂和稳定型助催化剂交互作用在很大程度上影响了 1,4-萘醌的收率,在 SnSO<sub>4</sub> 质量分数为 1.3% 以下时, n(K):n(V) 为 4.03 时收率相对较高;SnSO<sub>4</sub> 的质量分数大于 1.3% 小于 2.5% 时, n(K):n(V) = 3.17 时催化剂性能最好,1,4-萘醌收率达 90% 以上. 之后硫酸亚锡含量增加,1,4-萘醌收率变化趋于平缓,保持在较低水平,因为吸附达到饱和,大部分催化氧化反应在催化剂颗粒表面进行,转化率和选择性均降低. 最终筛选结果为 SnSO<sub>4</sub> 的质量分数为 1.8%, n(K):n(V) = 3.17 时,催化剂性能较好.

### 2.3 表面酸碱性的影响

在催化剂活性组分配比优化前,根据固体酸碱理论,对催化剂表面酸碱碱性进行研究. 在催化氧化中,表面还原一氧化反应与催化剂接受或给出电子的能力有关,按 Lewis 酸碱概念, Lewis 酸是从 Lewis 碱的非键轨道接受电子对,可类似地推测,催化氧化反应与催化剂表面的酸碱性质也有一定曲线关系,因为按 Walling 的说法,催化剂的 L 酸强度是它转变碱性分子为其相应共扼酸的能

力,即催化剂表面从吸附分子取得电子对的能力,也就是氧化能力.催化剂的L碱强度是其表面把电子对给予酸性分子使其转变为相应的共轭碱的能力.然而,如同选择氧化与反应物性质及反应物-催化剂间的电子传递难易有关一样,对于特定产物的活性和选择性也必然受反应物和催化剂的酸碱性质的支配.所以,一些可提供电子的反应物,如烯烃、芳烃等,它们的氧化与催化剂表面的酸性质有关<sup>[8]</sup>.

根据以上理论,将制备好的催化剂用浓度均为1 mol/L的 $K_2HPO_4$ 和KOH的混合液处理, $n(K_2HPO_4):n(KOH)=1$ ,得到两组表面酸碱性不同的催化剂.图2为碱处理前后反应结果.

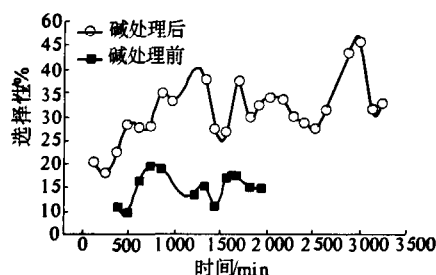


图2 碱处理前后催化剂对萘醌选择性比较

Fig.2 Naphthoquinone selectivities before and after basification of catalyst

从反应结果看,经过碱处理后,催化剂对1,4-萘醌的选择性总体上明显高于处理前,平均提高了15%.这是因为表面酸性较弱的催化剂,有利于1,4-萘醌的脱附,同时抑制了丁烯C—C键断裂,增加了1,4-萘醌的选择性<sup>[9]</sup>.

### 3 结论

根据萘气相催化氧化制备1,4-萘醌的反应

机理,对催化剂进行工程设计.利用浸渍法制备催化剂,以 $V_2O_5$ 为主催化剂,以硅胶为载体,通过适当的反应条件,获得1,4-萘醌收率为90%以上,萘选择性接近100%; $SnSO_4$ 为较合适的调变型助催化剂,较适宜的含量为, $n(K):n(V)=3.17$ 时其质量百分比为1.8%;表面酸性较弱的催化剂,有利于提高1,4-萘醌的选择性.

### 参考文献:

- [1] 韩世清,杨振云,郑绿彬.钽盐氧化萘制萘醌的方法改进[J].化学试剂,1998,20(3):189.
- [2] 姜大伟,杨英杰,谭乃迪,等.间接电氧化合成1,4-萘醌的工艺研究[J].吉林化工学院学报,2001,18(3):30-33.
- [3] 曹晓群,刘欣,程岳山.1,4-萘醌的合成研究[J].精细与专用化学品,2006,14(12):18-20.
- [4] 杨杰,崔廷亮,陈金钟,等.萘催化氧化制萘醌催化剂载体对反应活性的影响[J].郑州工业大学学报,2002,23(2):27-30.
- [5] 崔铁兵.萘选择性氧化催化剂研究[D].郑州:郑州大学化工学院.2006.
- [6] CUI Tie-bing, WANG Yuan-yuan, ZHANG Chen, et al. Preparation and deactivation analysis of catalyst for naphthoquinone from naphthalene by oxidation [C]// The Proceedings of the China Association for Science and Technology, Beijing: Science Press, 2007: 45-48.
- [7] 陈金钟.萘气相催化氧化制备萘醌催化剂研究[D].郑州:郑州大学化工学院,2002.
- [8] (日)清山哲郎.金属氧化物及其催化作用[M].黄敏明,译.合肥:中国科技大学出版社,1991.
- [9] 金杏妹.工业应用催化剂[M].上海:华东理工大学出版社,2004.

## Study of Catalytic Component of Producing 1,4-Naphthoquinone with Catalytic Oxidation

CUI Tie-bing<sup>1</sup>, ZHANG Chen<sup>2</sup>, XU Li<sup>3</sup>, LUO Ting-liang<sup>3</sup>, LIU Guo-ji<sup>3</sup>

(1. Department of Materials and Chemistry, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 450007, China; 2. Henan Chemical Industry Research Institute Co. Ltd., Zhengzhou 450052, China; 3. College of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** Using  $V_2O_5$  as main active component, silica gel as carrier, the cocatalyst selection was carried out by taking the conversion of the naphthalene and the selectivity of 1,4-naphthoquinone as criterion, it was determined that  $SnSO_4$ , sodium borate was main cocatalyst. Furthermore, the proper quantity of stannous sulfate added in catalyst was determined to be 1.8 % by mass fraction at the ratio of potass to vanadium of 3.17 in mole. Reaction based on this catalyst caused 1,4-naphthoquinon yield of more than 90%, and its selectivity of almost 100%. Basification of catalyst made the selectivity of 1,4-naphthoquinone increase by 15% on average.

**Key words:** naphthalene; component; air-catalytic oxidation; 1,4-naphthoquinon