

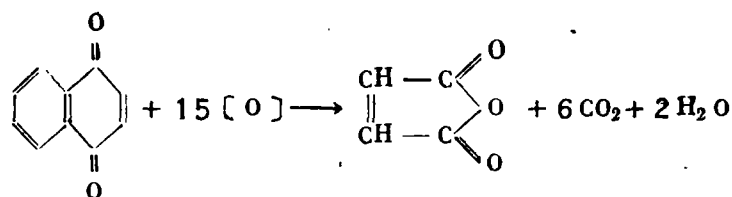
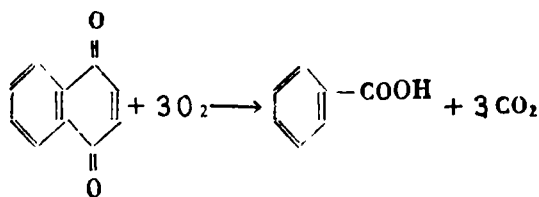
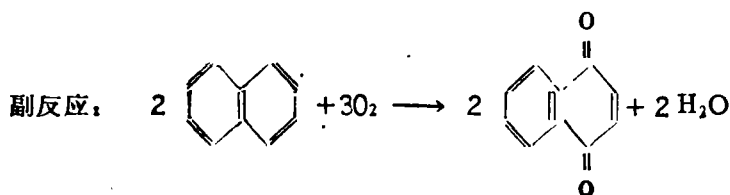
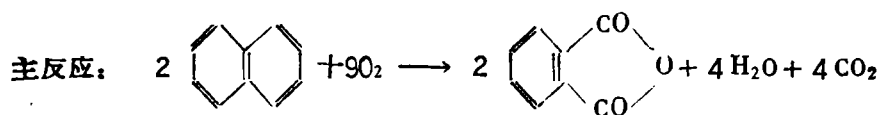
在含钒催化劑上萘的气相氧化初步报告

馮允公 徐龍釗 楊永鼎 潘祿兴*

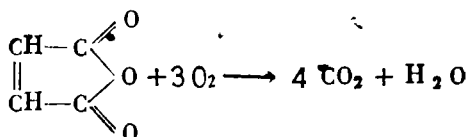
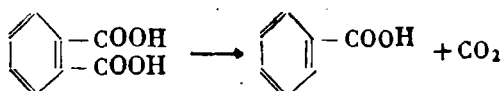
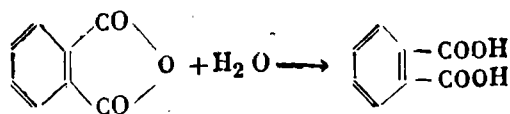
一. 引 言

在十九世紀末期, 最初在實驗室中研究了用鉻酸或硝酸為氧化劑把萘氧化為鄰苯二甲酸酐的方法, 从1896年开始采用把萘和濃硫酸在硫酸汞的存在下加熱到 250°—300°C 而制得鄰苯二甲酸的方法开始了生产。經過不断的改进, 在1916年出現了在固定床的催化劑存在下萘的气相接触氧化法。此后鄰苯二甲酸酐的用途日益广泛, 尤以合成高分子材料的大量需要, 鄰苯二甲酸酐在有机合成中的地位更为重要了。〔1〕〔2〕

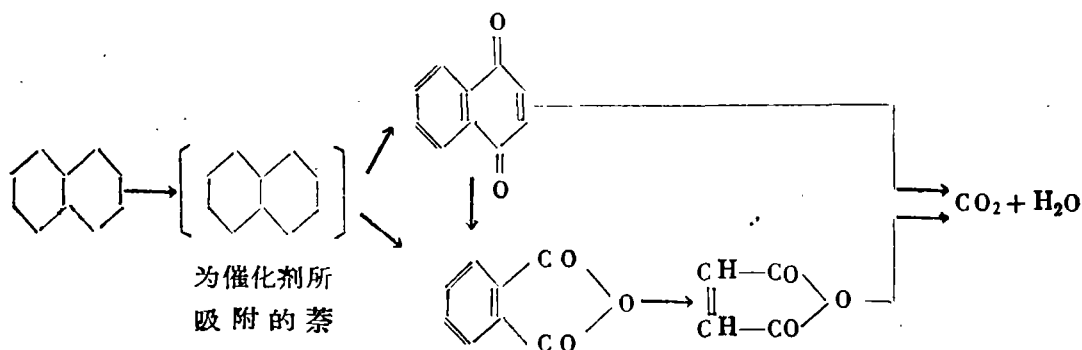
存在催化劑时, 用空气作为氧化劑使萘变为鄰苯二甲酸酐的反应有以下各种反应产生。〔3〕〔1〕〔20〕



*参加这一项目研究工作的, 除署名者外, 还有化学系物理化学教研組部分教师和学生。



虽然这个反应具有工业价值,研究它的历史也较长,但在反应历程和动力学方面的研究还很不足。经过许多人的研究指出:在萘的氧化反应中,既包含有平行的反应,但也包含有一连串的反应,其化学反应的速度决定于氧的化学吸附。〔1〕〔4〕



将萘氧化成邻苯二甲酸酐时,最适宜的催化剂是载在惰性载体上的与其它化合物混在一起的 V_2O_5 ,经过一系列的研究指出了 V_2O_5 催化剂在这个反应中有着较优越的性能。在几十年来的生产中绝大部分都应用了这种类型的催化剂。〔5〕

在这个反应的研究过程中,为了找寻催化剂也曾对一系列的物质进行过研究。

最初采用熔结的纯度在99.1%以上的 V_2O_5 催化剂,〔4〕邻苯二甲酸酐的产率在70%至78%,但由于成本高,催化剂的寿命短,故不为工业生产所采用。〔1〕

在工业上广泛采用载在惰性载体上的 V_2O_5 (稀释了的催化剂)例如:含~10% V_2O_5 ,60~65% SiO_2 ,20~25% K_2SO_4 的物质作催化剂,产率86—90%,其寿命在16年以上。〔1〕〔4〕

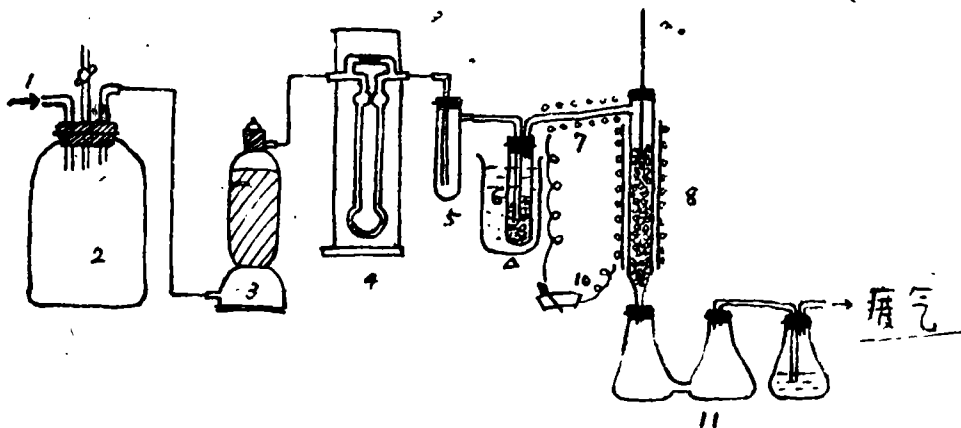
此外,还研究过 V_2O_5 与其它成份的混合催化剂(如65% V_2O_5 +35% MoO_3 产率较 V_2O_5 稍低〔4〕),钒酸盐催化剂(其中以钒酸锡较好,产率84.3%〔7〕),钒酸盐与其它盐类的混合催化剂(其中以钒酸酐酐为最好,产率95—98%〔6〕),以及含有V,Mo,W或某几种其它金属的杂多酸催化剂(其中以磷钨钒酸的结果为最佳,产率87.6~90.2%〔8〕)。

还曾经研究过其它类型的催化剂,如: Al_2O_3 〔5〕, Fe_2O_3 〔9〕,但它们的实用意义都不大,也研究过W,Mo催化剂,其中以Mo的催化剂为好〔5〕。

我校原想計劃建立一個小型的萘氧化車間，為了解決催化劑的來源問題，我們對這方面的問題進行了一些研究。下面報告其中的一部分工作。

二. 實驗裝置〔21〕及操作

實驗裝置如下圖所示：



裝置說明：1. 壓縮空氣入口，2. 緩衝瓶，3. 填充有玻璃絲的過濾器，4. 流速計，5. 安全管，6. 用水浴的萘汽化器，7. 預熱管，8. 帶夾套電加热的反應管，內填催化劑，其下部填以玻璃球，9. 溫度計，10. 控制反應管和預熱管溫度的調壓器，11. 冷凝器。

操作過程：〔21〕〔12〕當萘汽化器與反應管的溫度上升到所要求時，即開始通入壓縮空氣，調節緩衝瓶上之三路活塞以控制流速計之高度差在一定範圍之內，空氣經過了過濾器、流速計、安全管而進入萘汽化器，在一定的溫度與流速條件下，帶出的一定比例的萘與空氣之混合氣體經過預熱提高溫度之後即從上而下進入催化劑層而進行反應，反應後的氣體導出反應管而入冷凝器。在冷凝器中加入玻璃絲以擴大其接觸面積提高冷凝效率，在必要時，冷凝器可以用冰水冷卻，收集在冷凝器中之產物用熱水溶解後，便直接進行分析。

三. 分析方法

1. 將產品用熱蒸餾水由收集瓶沖至另一錐瓶，再加熱到90—95°C 10—20分鐘，待溶液冷至室溫後，以酚酞為指示劑，用標定的0.1N NaOH溶液滴定，由下式計算鄰苯二甲酸酐的含量。〔10〕〔16〕

$$M = \frac{V \times N \times \text{鄰苯二甲酸酐分子量}}{2 \times 1000} \quad (\text{克})$$

式中：V為滴定时所用標定的NaOH體積（毫升），

N為NaOH的當量濃度，

2 为邻苯二甲酸酐的当量。

我們假設所蒸发的萘全部轉化为邻苯二甲酸酐，由此而算出邻苯二甲酸酐的产率：

$$\text{产率} = \frac{M}{\text{理論产量}} = \frac{M}{\text{萘蒸发量(克)} \times \frac{\text{邻苯二甲酸酐分子量}}{\text{萘分子量}}}$$

因此方法利在快速，但不准确，若副产品多則誤差較大，我們只是采用这个方法作初步的分析，至于較精确的分析其含量則采用下法。

2. 邻苯二甲酸酐純度的測定：〔11〕

将定量的試样用蒸餾水溶解后，以 0.1 N 标准的 NaOH 滴定（以酚酞为指示剂），然后用硫酸酸化，再用标准的 KMnO₄ 滴定而确定試样中順丁烯二酸酐的含量，經計算而求得邻苯二甲酸酐的純度。

四. 催化剂的制备

考虑到催化剂的来源，又考虑到各种催化剂中以 V₂O₅ 催化剂之資料較多，性能也較好，故此我們試驗了下述两种催化剂。

1. 用于硫酸工业中的五氧化二钒触媒：这个触媒是从外买进来的，用于硫酸生产工业中把 SO₂ 催化氧化为 SO₃ 之用，制备方法不明，我們也未进行过分析。其成份可能为：

SiO ₂	60~65%	V ₂ O ₅	5~8%	Na ₂ O	0.5~0.9%
Al ₂ O ₃	3.5~4.5%	Fe ₂ O ₃	0.5~0.8%	K ₂ O	10~15%
MgO	0.1~0.2%	CaO	0.2~0.4%		

此催化剂为黄色或綠色的园柱体，硬度大，柱体直径約为 3 mm，长度不一，有长至 15 mm 者。我們用时是将其敲碎为黄豆粒状大小。

2. 自己制备的 V₂O₅ 触媒〔12〕〔13〕〔5〕〔11〕〔14〕〔15〕〔17〕。

原料規格：NH₄VO₃ A. R.

H₂SO₄ A. R. 用 98% 稀釋至 17% 使用

Na₂SiO₃ 普通市售商品（工业用）

NH₄OH A. R. 25~27%

制备步骤：

（1）Na₂SiO₃ 溶液制备：用 2000 ml 大燒杯把称量的 Na₂SiO₃ 在常温下以 1:10 水量配成溶液备用。

（2）NH₄VO₃ 溶液制备：用 600 ml 大燒杯把称量的 NH₄VO₃ 在 78°C 以 1:40 水量配成溶液备用（如有不溶物則过滤之）。

（3）H₂SiO₃ 制备：在常温、电动攪拌，以分液漏斗慢慢向 Na₂SiO₃ 溶液滴加入 17% H₂SO₄（計算量），H₂SiO₃ 呈冻胶状析出，加完 H₂SO₄ 后，用 NH₄OH 調 PH=8.5。

（4）混合：把上得的 H₂SiO₃ 和 Na₂SO₄ 混合液加热到 65°C，快速攪拌下自分液漏斗加入 NH₄VO₃ 溶液。

（5）濃縮：把上得之混合液在 85°C 左右濃縮，不停攪拌。在这过程中，溶液逐漸

變稠，經過三小時，停止加熱和攪拌，把糊狀物移入大蒸發皿中。

(6) 烘乾：在 $110 \pm 10^\circ\text{C}$ 下烘乾36小時，烘乾後成為松脆的粒塊。

(7) 灼燒：把烘乾後之粒塊研碎，放入高溫電爐中在 500°C 灼燒8小時。

(8) 成型：在小玻管中填入粉狀的催化劑，再用玻棒敲打壓實，擠出，成兩端平的圓柱體。直徑為了3mm左右，長為5~6mm，顏色呈棕色。

五. 結果及討論

過程控制的計算：

$$\text{萘與空氣之重量比} \quad \text{萘} : \text{空氣} = \frac{\text{單位時間內實際耗去萘重量(克)}}{\text{單位時間內實際通過之空氣重(克)}} \bullet$$

$$\text{空間速度 O. C.} = \frac{V_r}{V_k}$$

式中： V_k 為催化劑體積。

V_r 是室溫下，每小時所通過壓縮空氣之體積。我們在此不考慮萘蒸氣的體積，因為只要流速計的讀數有0.1 dm的誤差，則每小時就有1000毫升以上的誤差，而萘蒸汽的體積每小時只不過100 ml，因此忽略它，另外壓縮空氣之壓力亦常變化，故我們沒有將壓縮空氣之體積化為標準狀態下之體積。

硫酸觸媒試驗結果：

使用催化劑試驗之前在 400°C 下通入空氣活化四點鐘。每個溫度條件試驗完後于 400°C 再通入空氣活化二小時。

催化劑體積 50 ml

反應管直徑 2.2 cm，高 26 cm

表 I (繪出的曲綫如图 1 所示)

实验 编号	萘蒸发温度 °C	反应温度 °C	萘与空气 重量比	产 率 %	平均产率 %
1	~80	~360	1 : 40	10.3	10.2
3	,,	,,	1 : 50	9.9	
7	~80	~380	1 : 40	21.6	23.6
9	,,	,,	,,	25.6	
6 *	,,	,,	,,	14.9	
8 *	,,	,,	,,	14.4	
10	~80	~390	1 : 50	52.8	55.1
11	,,	,,	,,	57.2	
13	~80	~400	1 : 50	54.5	51.6
15	,,	,,	,,	48.7	
20	~80	~410	1 : 50	51.7	47.6
21	,,	,,	,,	43.4	

有*者不参与平均值計算

从表 I 的数值中說明了硫酸触媒以在反应温度为 390°C 时的活性最好。若反应温度低, 在反应产物中发现有較多的萘結晶, 反应进行不完全, 温度高則有一些焦油状物产生。

为了确定此种催化剂其活性与時間之关系, 我們将此催化剂在反应管中連續进行反应, 每隔四十五分鐘即取出产物进行分析。

表 II (繪出的曲綫如图 2 所示)

实验 编号	萘蒸发温度 °C	反应温度 °C	反应時間(分)	萘与空气 重量比	产 率 %
8	78~80	~390	45	1 : 50	57.3
9	,,	,,	,,	,,	53.7
10	,,	,,	,,	,,	46.1
11	,,	,,	,,	,,	41.5
12	,,	,,	,,	,,	32.5
13	,,	,,	,,	,,	20.4
14	,,	,,	,,	,,	10.6
15	,,	,,	,,	,,	6.9

在上表的試驗結束以後，在 400°C 下通入空氣將催化劑活化四點鐘後再進行氧化反應。實驗結果如下：

表 III

實驗編號	萘蒸發溫度 $^{\circ}\text{C}$	反應溫度 $^{\circ}\text{C}$	反應時間(分)	萘與空氣重量比	產率%
17	~80	~390	30	1:50	30.5
18	,,	,,	,,	,,	41.7
19	,,	,,	,,	,,	48.6
20	,,	,,	,,	,,	47.2

由上兩表實驗數據中說明此種硫酸觸媒在萘的催化氧化反應中其壽命是不長的，活性隨時間下降很快。其中最可能的原因是催化劑表面復蓋上一些焦油狀物，因為在反應後的活化過程中，我們發現空氣中帶出一些棕黑色的粘稠狀油狀物。雖然觸媒的壽命不長，但在其失去活性後再用空氣活化，催化劑又可再生了。

自制 V_2O_5 觸媒的試驗結果：

我們主要是試驗 V_2O_5 在催化劑的組成中其含量對催化劑活性之影響。

在使用催化劑之前先用空氣活化三小時（溫度 400°C ）

催化劑體積 20—25ml 空間速度 ~1400

表IV (繪出的曲綫如图 3 所示)催化剂是以 SiO_2 为载体, Na_2SO_4 作助催化剂

实验编号	V_2O_5 在催化剂組成中之百分含量%	反应温度 $^{\circ}\text{C}$	萘蒸发温度 $^{\circ}\text{C}$	萘与空气重量比	产率%	平均产率%
3.	8	370—380	88	1 : 40	14.3	13.7
4	”	”	”	”	14.2	
5	”	”	”	”	13.1	
7	”	”	”	”	13.5	
4	11	370—380	88	1 : 40	32.8	33.8
3	”	”	”	”	33.3	
6	”	”	”	”	34.4	
7	”	”	”	”	34.8	
2	14	360—380	88	1 : 40	35.6	40.1
4	”	”	”	”	43.4	
5	”	”	”	”	42.8	
6	”	”	”	”	42.2	
4	17	360—380	88	1 : 40	51.8	50.2
5	”	”	”	”	52.4	
6	”	”	”	”	50.5	
7	”	”	”	”	51.9	
8	”	”	”	”	52.3	
1 *	23	360—380	88	1 : 40	34.0	34.6
2 *	”	”	”	”	35.2	
3	29	360—380	88	1 : 40	69.3	66.9
4	”	”	”	”	65.2	
5	”	”	”	”	67.4	
6	”	”	”	”	65.8	

*这种催化剂由于在制备实验过程中, 灼烧过度, 损失了活性, 故不参加作比较。

当制催化剂时改用 K_2SiO_3 代替 Na_2SiO_3 , 我们发觉用 Na_2SiO_3 不如 K_2SiO_3 , 因在含同样百分組分的 V_2O_5 中以 K_2SiO_3 代 Na_2SiO_3 时, 邻苯二甲酸苯的产率有所提高。我们作了两个比较试验, 当 V_2O_5 百分含量同为 10% 时

以 Na_2SiO_3 作原料 邻苯二甲酸苯产率 28—30%

以 K_2SiO_3 作原料 邻苯二甲酸苯产率 38—40%

由于我们在实验设备和方法上还未臻完善, 工作是比较粗糙的, 仅能提出下面一些

參考意見。

1. 硫酸触媒对萘氧化为邻苯二甲酸酐的催化具有一定活性, 实验证明: 当温度为 390°C , 萘与空气的重量比为 1 : 50 时活性最好, 产率达到 55%。我们以硫酸触媒进行反应时, 发现副产物较多, 故产品纯度不高。

2. 硫酸触媒在此氧化反应过程中活性很容易下降, 但经过提高温度用空气活化后, 触媒又可再生。至于这样的循环使用, 催化剂的活性能维持多久, 我们还未试验。

3. 在用硫酸触媒时, 若反应接触时间小, 反应进行得不完全, 在产物中发现到较多的萘结晶, 故此我们把接触时间控制在 3 秒左右。再者, 我们控制使萘与空气之重量比为 1 : 40, 若小于这个比值时我们发现产物中有还未被氧化的萘晶粒。

4. 我们对自制 V_2O_5 的试验还未结束, 但与我们试验过的一些触媒的结果来看, 活性是较好的。在催化剂中 V_2O_5 的含量在 29% 时, 邻苯二甲酸酐的产率达 67%。此催化剂在我们进行试验的过程中并未发现活性有降低。对于其寿命的期限没有继续进行试验。

5. 我们发觉用 K_2SiO_3 代 Na_2SiO_3 作原料, 在同一的 V_2O_5 百分组成时, 以前所成之催化剂活性较高。

图 1. 硫酸触媒的活性与反应温度之关系

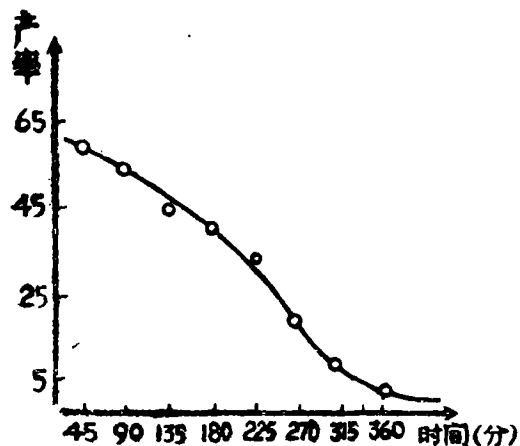
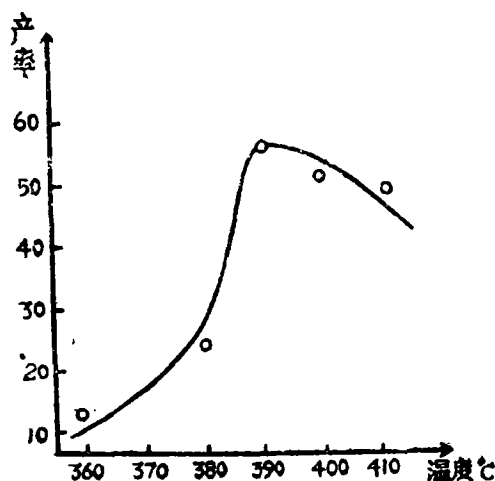


图 2. 硫酸触媒的活性与反应时间之关系 (反应温度为 390°C)

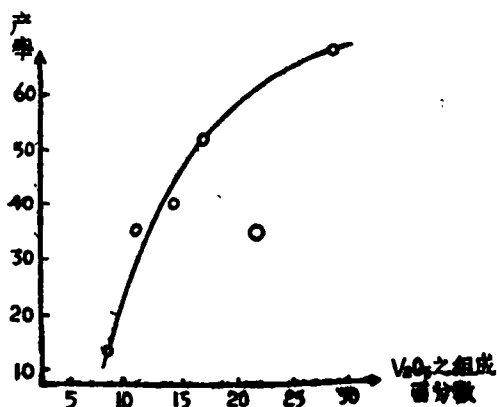


图 3. V_2O_5 在催化剂组成中其含量与活性之关系 (反应温度 360—380°C)

摘 要

萘的蒸汽和空气混合后在一定条件下通过催化剂可氧化为邻苯二甲酸酐。

我们在不同五氧化二钒催化剂上进行了不同条件的试验, 找出了较适宜的反应条件, 同时又采用了硫酸触媒作催化剂, 邻苯二甲酸酐产率可达56%。

参 考 文 献

- [1] 孙令衡等著:《染料中间体及工业化学》(1958)。
- [2] S.M. Phillips, C.A. 39, 2287 (1945)。
- [3] 《染料中间体操作规程》(吉林染料厂)。
- [4] H.H. 伏洛茹卓夫:《中间体及染料合成原理》。
- [5] H.D. Gibbs, Ind. Eng. Chem. 11, 1031 (1919), 12, 1017 (1920), 14, 120 (1922)。
- [6] Гома, П. 647020 C.A. 44, 1539 (1950)。
- [7] E.B. Mantel, Soc. Ind. 47, 101T (1928)。
- [8] Y. Inoue, M. Hamada, S. Asano, C.A. 45, 8981 (1951)。
- [9] A. П. 2270779, C.A. 36, 3187 (1942)。
- [10] 《邻苯二甲酸酐分析规程》(吉林染料厂)。
- [11] M.M. Marisic, J.A.C.S. 62, 2312 (1940)。
- [12] 高榕等, 院报, 1, 4 (1958)。
- [13] J.W. Frazer, J.A.C.S. 64, 2917 (1942)。
- [14] U.S. 2485342, C.A. 44, 2022e (1950)。
- [15] Г. П. 702616, C.A. 49, 1807i (1955)。
- [16] P. П. 拉斯托夫斯基:《染料及中间体工业分析》。
- [17] J. Schepp, C.A. 48, 9586e (1954)。

- [18] H. Emmett, Catalysis (1) P 297.
[19] 戴煒明, 《化学世界》, 14, 5 (1959).
[20] Кокс и химия, 1958, No. 7, СТР.44.
1958, No. 8, СТР.34.
[21] 高炳全: 《某些添加物对影响精萘催化氧化的研究》。

ПЕРВОНАЧАЛЬНЫЙ ДОКЛАД О ОКИСЛЕНИИ НАФТАЛИНА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ НА ОСНОВЕ КАТАЛИЗАТОРА С СОДЕРЖАНИЕМ ВАНАДИЯ.

Сюй Луи-чжао, Ян Юн-дип, Пан Лу-син, Фэн Юнь-кон и др.

РЕЗЮМЕ

Пар нафталина и воздух смогут окислить в Фтагевой ангидрид посредством катализатора после их смещения при определенных условиях.

Проводя опыты с ванадиевым ангидридом разного типа при разных условиях, мы обнаружили их более подходящее условие реакции, одновременно, в качестве катализатора использовали серную кислоту и получили продукты с выходом 56%.