

文章编号 :1007-649X(2001)02-0004-03

空气催化氧化法制备萘醌的研究进展

刘国际,陈金钟,雒廷亮,牛柏林,杨 杰

(郑州工业大学化工学院 河南 郑州 450002)

摘 要 :对国外萘醌制备的方法作了简要介绍(包括液相氧化法和萘的空气催化氧化法),重点介绍了萘空气催化氧化法制备 1,4-萘醌的研究进展情况,并对各种方法的优缺点进行了比较,论证了国内研究和开发气相催化氧化制备萘醌的必要性及意义,为我国萘醌生产及其生产技术的研究与开发提供参考.同时,对萘的空气催化氧化法的研究,也可以为催化科学、催化技术的发展提供有价值的参考.

关键词 :空气催化氧化 ; 萘 ; 萘醌

中图分类号 :TQ 032.4 文献标识码 :A

0 引言

萘醌是精细化工中的重要原料,广泛应用于医药、染料、香料、农药、增塑剂等的中间体,是合成橡胶、树脂的聚合调节剂,又是合成新型造纸蒸煮助剂的重要原料.最近又发现萘醌具有良好的防腐性能和杀菌作用,是一种较好的防腐剂和杀菌剂,市场紧缺,并且其需求量有大幅度递增的趋势,特别在国内,生产厂家少,规模小,市场供不应求的局面日趋严重.

国内外以萘为原料制备萘醌主要有 4 种途径 :①萘经烷基化制得萘的烷基烃后,再氧化制得萘醌 ;②萘经过磺酸化后水解为萘酚及 α -萘酚,再经过过渡金属络合物络合催化氧化萘酚制备 1,4-萘醌 ;③萘空气直接催化氧化制取邻苯二甲酸酐的同时,得到少量的 1,4-萘醌副产品 ;④萘液相氧化法(即高价重金属盐间接电解氧化及用 HNO_3 , H_2O_2 , IO_4^- , $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ 等非金属氧化物氧化)制备萘醌.

早期,萘醌的生产大部分是利用萘的烷基烃氧化^[1]和萘酚的氧化制得,工艺过程烦琐,生产 1,4-萘醌的成本高,此方法逐渐被新的生产工艺所取代.到 50 年代后期,由于电化学在有机合成中的发展,利用高价重金属盐间接电解氧化^[2~7]及用 HNO_3 , H_2O_2 , IO_4^- , $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ 等非金属氧化物氧化^[8,9]制备萘醌,取得了较好的效果.因此液相氧

化法制 1,4-萘醌得到很快的发展.直到现在,有很多厂家仍旧用此方法生产 1,4-萘醌.萘的催化氧化最早主要用于邻苯二甲酸酐的生产.20 年代到 50 年代初,在研究萘气相催化氧化制邻苯二甲酸酐的同时,发现有少量副产品——1,4-萘醌生成^[11~13],从此便开始了通过萘空气催化氧化法制备 1,4-萘醌工艺技术的开发研究.

1 研究现状

1.1 萘醌制备方法介绍

在日本、美国等一些工业发达国家,萘醌主要用液相氧化法和萘的气相催化氧化法合成.近年来,萘的气相催化氧化法得到快速发展,气相催化氧化法有取代液相氧化法的趋势.

液相氧化法——利用高价重金属盐间接电解氧化及用 HNO_3 , H_2O_2 , IO_4^- , $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ 等非金属氧化物氧化制萘醌的方法,其选择性好,转化率高,效果较好.随着市场需求量的剧增,需要对萘醌进行大规模生产,液相氧化法生产萘醌也面临着许多工艺问题^[4].

(1)反应在液相中进行,需要一种合适的溶剂溶解萘,并要求反应温度控制在溶剂沸点以下;初始萘的浓度与高价重金属离子的浓度都受到各自在溶剂中的溶解度的限制,就使得萘和金属离子的浓度被限制在很小的范围内,其反应速度小,生成萘醌的浓度也很低,给萘醌的分离带来很大

收稿日期 2001-02-01,修订日期 2001-04-23

基金项目 河南省自然科学基金资助项目(984031600)

作者简介 :刘国际(1964-),男,河南省南阳市人,郑州工业大学教授,博士生导师,主要从事化学反应工程方面的研究.
万方数据

困难,同时,萘和氧化剂的比例很难按要求控制,使得反应产物不一,即副产物较多。

(2) 产品后处理复杂,需要经过碱洗、干燥、萃取、蒸馏等方法才能分离得到产品,不宜大规模生产。

(3) 重金属氧化后的液体污染严重。

(4) 非金属氧化物氧化条件苛刻,不易操作,易发生爆炸。

所以这种小规模、多污染的生产方式已不能满足市场的需要,研究和开发新的合成方法——萘的高温空气催化氧化法来生产萘醌是必要的。

萘的气相催化氧化法制得的 1,4-萘醌,成本低,其产品除 1,4-萘醌外,副产品主要是邻苯二甲酸酐,较易分离,而且这种方法较适合工业大规模生产,所以萘的气相催化氧化法受到工业发达国家研究者的青睐。国外利用这种以萘为原料,采用复配金属催化剂,高温气相催化制 1,4-萘醌的方法,已经取得了长足的进展。特别在近二三十年来,日本、美国等少数工业发达国家大力研究开发萘的气相催化氧化制备萘醌的方法。早在 1973 年,日本川崎化成公司就将此方法实现工业化生产;1988 年,用该方法生产萘醌的产量高达 550 吨/年,其中萘的转化率高达 98%,萘醌收率超过 40%。美国、德国也先后在 80 年代实现了工业化生产,但是,用萘的气相催化氧化法制备 1,4-萘醌的选择性较小,产率低,产品分离复杂。迄今为止,在我国还很少有这方面的研究报道,因此,该研究非常必要。

1.2 萘催化氧化法制萘醌的研究进展

萘的气相催化氧化法就是利用空气中的氧气在催化剂的作用下,直接氧化萘制得 1,4-萘醌的方法。

在工业较发达的国家,用萘的气相催化氧化制 1,4-萘醌的研究很早就开始了。早期的研究都是在萘的催化氧化制取邻苯二甲酸酐的基础上进行的。其中较早的如菲尔茨-戴维及其同事曾尝试利用萘的催化氧化法制 1,4-萘醌,期间,有一些专利谈到这方面的催化剂和进行催化的方法。当时许多研究者对此类催化剂及其制造工艺过程进行了大量研究,以便提高这些催化剂对 1,4-萘醌的选择性。所使用的催化剂中,较成功的是由 V_2O_5 在硅胶土上并用 K_2SO_4 作稳定剂制得的催化剂,在 430 $^{\circ}C$ 时接触时间为 0.39 s,对 1,4-萘醌的选择性可达 15%。

后来,许多研究者在对萘的催化氧化机理研

究的基础上达成了一个共识^[13]:萘在催化剂上氧化制邻苯二甲酸酐过程中,1,4-萘醌是其主要中间产物,换句话说,只要使用合适的催化剂对萘进行适度氧化,把目的产物控制在氧化的中间产物上,完全可能得到高产率的 1,4-萘醌。所以,后来的科学家们把研究的重点放在催化剂上;在催化剂的探索中,选择非钒催化剂以进行萘选择氧化制萘醌的实验没有得到肯定的结果,这些催化剂或者对萘不起作用,或者是对缓和氧化产物的选择性很差,主要是得到深度氧化的产物。因此大部分研究工作者把精力都集中在钒催化剂上,其研究主要集中在日本、美国、德国等国家,并出现了大量的专利报道^[14~21]。

对其工业催化剂提出的一系列要求是:目的产物应有高生产力和高选择性;应有催化作用易达到的表面,它的结构应保证物质在孔内有最大的传递速度,催化剂应具有一定的机械性能——在机械装料和气流通过的情况下,不至被破坏和磨损。

萘气相催化氧化催化剂常用 V-K 系催化剂,而微量助催化组分是值得研究的。载体是催化剂的重要组成部分,对很多工业催化剂来说,活性组分决定后,载体的种类及性质对催化剂产生很大的影响。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。所以在载体发展过程中,研究者们先后采用了硅藻土、工业活性氧化铝、浮石、高岭土、硅胶等,结果发现用加入 5% 高岭土的硅胶作为载体的催化剂对 1,4-萘醌的选择性较好。到七八十年代,日本、美国、德国等国家出现了大批关于这类催化剂的专利报道^[14~21]。虽然各自的催化剂的成分、配方各异,但绝大部分是复合式钒催化剂。其中应用的催化物质为五氧化二钒,并用硫酸钾作稳定剂,效果较好。如 JP 57-59827 专利中提到的催化剂,转化率可达 60%,收率高达 34%;另外,日本南良平等提出用 V_2O_5 , $K_2S_2O_4$, SnO_2 , SiO_2 制成的催化剂,产率可达 40%,选择性可达 60%。

2 研究的必要性

目前,国内萘醌的制备主要利用液相氧化法,生产量很小,不能满足国内市场的需要,因此国内萘醌的来源主要靠进口。从 70 年代至今,国内的研究者们对萘醌合成的研究主要集中在电解氧化上,而对萘的催化氧化研究主要用在制备邻苯二

甲酸酐上,几乎没有关于萘的催化氧化法制备 1,4-萘醌的报道。

随着国内精细化工产业的快速发展,市场对 1,4-萘醌的需求量急剧增加,加之人们对环境保护意识的加强,原来用液相氧化这种小规模、多污染的生产方法已经不能适应现代发展的需要,研究萘的催化氧化法是必要的。

研究萘的催化氧化制取 1,4-萘醌的反应,具有其现实意义和理论意义:

(1) 研究如何利用萘的气相催化氧化来实现工业制备 1,4-萘醌,不仅可以小污染、大规模、大批量生产廉价的 1,4-萘醌,而且可以得到一类适用于轻度氧化,把反应控制在中间产物上的催化剂。

(2) 认识萘氧化中各部分反应的特点,有助于了解烃类催化氧化选择性的本质。

研究这种传统的方法合成 1,4-萘醌,面临的主要任务是:优化其催化剂,以改变其选择性低、产率小的缺陷。

在催化科学迅猛发展的今天,各种新型催化技术和工艺不断出现,提高催化剂的选择性,优化催化剂是完全可能的。

3 结束语

随着催化技术的发展,萘醌的制备将进入一个新的阶段,利用萘的气相催化氧化制 1,4-萘醌是工业发展必然的结果。在我国,萘的气相催化氧化法必将成为制备萘醌的一个重要方法。国内对萘醌制备新方法的研究是必要的和可行的,也是很有意义的,不仅可以解决 1,4-萘醌的需求问题,而且对烃类氧化研究具有很大的理论意义。

萘的催化氧化与催化科学、催化技术密切相关,研究萘的催化氧化制 1,4-萘醌的方法,要依靠催化科学的发展,其研究的成功,将有助于催化技术的发展。今后,研究萘的催化氧化制备 1,4-萘醌的方法,重点任务是:开发出一种高效的催化剂,提高萘氧化制萘醌的选择性和产率。

参考文献:

- [1] 汪树清. 萘的烷基烃氧化制备萘醌[J]. 石油化工高等学校学报, 1998, 11(2): 41-46.
- [2] SPOTZ R M. Mediated electrosynthesis with cerium(IV) in methane-sulphonic acid[J]. APPL Elect, 1990, 20: 209

-215.

- [3] 韩世清, 杨振云, 郑绿彬. 钕盐氧化萘制萘醌的方法改进[J]. 化学试剂, 1998, 20(3): 189.
- [4] OETHR Klaus H. Process For Producing Naphthoquinone[P]. Canada Patent: 1132996, 1980-10-02.
- [5] 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.
- [6] SITO Y, Kuroda, IWATA M. Duet electrosynthesis: 1,4-Naphthoquinone from naphthalene[J]. J APPLE Elect, 1993, 23: 677-683.
- [7] 季青松, 扬健, 刘佑全. 1,4-萘醌的间接电化学合成[J]. 化学世界, 1996(6): 314-317.
- [8] 池田明. 1,4-萘醌的制造方法[P]. 日本专利: 63270635, 1987-04-30.
- [9] 高榕, 田光, 王景国, 等. 萘液相氧化制 1,4-萘醌的方法[P]. 中国专利: 85100335 A, 1985-04-01.
- [10] MILLINGTON J P. An indirect electrochemical process for the production of naphthaquinone[J]. J Appl Electr, 1986, 16: 885-893.
- [11] 罗伊捷尔 B A. 萘的催化氧化[M]. 陶宏, 译. 北京: 中国工业出版社, 1965.
- [12] COOPER East Brunswick. Catalytic oxidation of naphthalene[P]. United States Patent: 3776824, 1973-07-04.
- [13] WAINWRIGHT M S, BRIDGEWATER A J, CHAPLIN R P. The formation of 1,2-naphthoquinone in the vanadia-catalysed oxidation of naphthalene[J]. Journal of Molecular Catlysis, 1986, 38: 383-385.
- [14] NOBUYUKI Ishibe, THOMAS Renard L. Preparation of an Improved Catalyat for the Manufacture of Naphthoquinone[P]. United States Patent: 4533653, 1992-12-20.
- [15] ROBERT P Kreh. Oxidation of Organic Compounds Using Ceric Ions in Aqueous Methanesulfonic Acid[P]. United States Patent: 4639298, 1986-04-05.
- [16] 西崎忠夫. 流动床上 1,4-萘醌的制造方法[P]. 日本专利: 635051, 1988-01-11.
- [17] 南良平. 1,4-萘醌的制造方法[P]. 日本专利: 63190848, 1988-08-08.
- [18] 松浦亮. 1,4-萘醌的制造方法[P]. 日本专利: 5970636, 1984-04-21.
- [19] 松浦亮. 1,4-萘醌的制造方法[P]. 日本专利: 5869830, 1984-02-17.
- [20] 松浦亮. 1,4-萘醌的制造方法[P]. 日本专利: 5826839, 1983-02-17.
- [21] 松浦亮. 1,4-萘醌的制造用触媒[P]. 日本专利: 5121590, 1974-07-16.

(下转 19 页)

Review of Methods of Preparation of 1,4 - naphthoquinone by Air - catalytic Oxidation

LIU Guo - ji , CHEN Jin - zhong , LUO Ting - liang , NIU Bai - lin , YANG Jie

(College of Chemical Engineering ,Zhengzhou University of Technology ,Zhengzhou 450002 ,China)

Abstract : This paper mainly introduces the case of foreign preparation of 1,4 - naphthoquinone (including the method of liquid - phase oxidation and the method of air - catalytic oxidation). The advance of research of vapor phase catalytic oxidation of naphthalene to 1,4 - naphthquinone is chiefly recommended. It also compares different methods. The method of air - catalytic oxidation has many characteristics , such as less pollution , lower production cost , the method is suitable for mass - production. The necessity and significance of study the synthetic preparation of 1,4 - naphthoquinone by air - catalytic oxidation in our county are discussed. At the same time , the research provides a valuable reference to the development of catalysis science and technology.

Key words : air - catalytic oxidation ; naphthoquinone ; naphthalene