



萘的催化氧化



[苏联] B. A. 罗伊捷尔等合著

中国工业出版社



这是一本有关萘在钒催化剂上气相氧化的专著。主要是根据苏联乌克兰科学院 Л. В. 比薩热夫斯基物理化学研究所和魯別託联合化学企业的研究資料編輯而成的。

本书的讀者对象是苯二甲酸酐工业中的工作人員。对于与催化有关的化工部門的生产技术人員、科研人員和高校师生也有参考价值。本书以具体的实例指出，如何利用近代的催化理論观点闡明催化过程的机理和工业上的改进。

В. А. Ройтер, Г. П. Корнейчук,
В. П. Ушакова, Н. А. Стухановская
КАТАЛИТИЧЕСКОЕ
ОКИСЛЕНИЕ НАФТАЛИНА
ИЗДАТЕЛЬСТВО
АКАДЕМИИ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР
КИЕВ-1963

* * *
萘的催化氧化
陶宏譯

化学工业部图书編輯室編輯 (北京安定門外和平里七区八号樓)

中国工业出版社出版 (北京佟麟閣路丙10号)

北京市书刊出版业营业許可証出字第110号

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店經售

开本 787 × 1092 1/32 · 印张 4 1/8 · 插頁 1 · 字数 81,000

1965年7月北京第一版·1965年7月北京第一次印刷

印数0001—2,810 · 定价(科五)0.50元

*
統一书号: 15165 · 3585(化工-335)

序 言

萘的催化氧化广泛应用于苯二甲酸酐的生产。近来这种需要正在迅速增长。利用萘的催化氧化过程制备价廉的1,4-萘醌也是很有前途的。这个过程一方面有其实际重要性，一方面也有理论意义，因为它是复杂的催化氧化过程的一个典型的例子。

首先应用萘的气相催化氧化在化学工业中以制备苯二甲酸酐，是在二十世纪的二十年代。由于工业上对于苯二甲酸酐的需求激增，以及由萘来制备它又可能得到相当高的产率，因而，就导致了直到现在工业上也完全是用萘的催化氧化法来生产这个产品。在萘缓和氧化所得的其它产物（1,4-萘醌，顺丁烯二酸酐）中，比较经济合算的最好只是得到萘醌，因为顺丁烯二酸酐可以从更为易得的原料制备，例如从糠醛、苯、甚至从开环的烃类制得。虽然有选择性的制备萘醌是一个更为复杂的过程，但是萘的直接催化氧化法显然也将是生产这种产品的最现实的工业方法。

如何从萘用催化方法生产苯二甲酸酐的历史和最初的阶段，在馬勒克(Marek)和汉恩(Han)的专著〔1〕中已经详细叙述了。该著作中也概述了大量有关这项过程中所用的催化剂的专利。有关后来所提出的催化剂的数据，可以在不久前发表的论述〔2〕中找到。

虽然有大量不同的催化剂，但是在近代工业上得到广泛应用的只有以五氧化二钒为基础的催化剂，它是选择性最好、活性相当高的催化剂。

在苏联,苯二甲酸酐首先是在 1933 年在魯別訖工厂(Пу-бежанский завод)开始生产的,使用的是熔融的五氧化二钒催化剂。随后又有一些工厂开工,使用了以硅胶为载体的硫酸钒和硫酸钾复合催化剂^[3]。这种类型的催化剂,其生产力比純五氧化二钒的要低,但选择性要高,建議在新的工厂运用,这些工厂计划应用固定床催化剂。在苏联以流化床为基础的試驗性生产也应用类似的催化剂。

迅速增长的生产、新工厂的建設,都要求更清晰的了解萘催化氧化过程的理論、催化剂在这个过程中中的作用和行为。文献中所报导的都是些极不完全的概念。因此乌克兰科学院物理化学研究所催化室几年来和魯別訖联合化学企业合作,对这个过程进行了一系列动力学,宏观动力学和机理的實驗研究。現在就在这本书里系統地叙述这些研究結果^①。

本书中指出:高生产力的五氧化二钒催化剂对苯二甲酸酐选择性不够高,这是由于沒有考虑到宏观动力学因素的后果,因此它的选择性是很容易大大提高的;书中講述了五氧化二钒在催化过程中的化学可变性对于催化剂活性和选择性的影响,論証了在工业設備中保持一定条件的要求。反駁了广泛流行的有关五氧化二钒上催化作用机理的觀念,以及有关催化剂反复氧化-还原的概念,并且提出了一些原則以建立更为可能的机理。本书中还詳細研究了萘及其部分氧化产物的氧化动力学,作出有关反应机理的結論。

五氧化二钒上研究的結果也对照了在复合式钒催化剂上所得的数据。引述了由萘的直接氧化法催化制备萘醌的可能性的研究結果等等。

① 本书中所用的計量单位都是按照旧的国定全苏标准(ГОСТ)。

我們認為，对催化过程这种詳細的分析，不仅对于从事苯二甲酸酐工业的专家們有兴趣，而且对于所有在多相催化領域內的研究人員、工作人員也都有意义，因为萘的氧化过程是一个极典型而有趣的选择催化氧化的实例，从中所得到的一系列結論也可以成功地应用到許多其它的过程。

目 录

序言	
引言	1
第一章 用宏观动力学理论 研究萘在五氧化二钒上 的催化氧化	6
1. 宏观动力学因素在多相催化中的作用	7
2. 宏观因素对于萘在五氧化二钒上氧化过程影响 的研究	18
利用隔膜法研究萘的氧化过程	20
催化剂过热的研究	23
选择性与温度关系的研究	25
气相组成对于催化剂化学组成和催化性能的影响	33
氧化钒催化剂在形成过程中活性与选择性的研究	35
氧化钒催化剂在不同催化条件中导电性能的研究	39
3. 萘在长的钒催化剂层中氧化的研究	46
第二章 五氧化二钒催化作用机理的研究	55
第三章 萘及其转化产物在氧化钒催化剂上氧化的 动力学及机理	64
1. 在消除了宏观动力学因素影响的实验室条件下萘的 氧化动力学	70
2. 萘在长的氧化钒催化剂层上的氧化	77
3. 苯二甲酸酐氧化动力学的研究	80
第四章 萘在复合式钒催化剂上的氧化动力学和 机理	91

VI

1. 萘在长的催化剂层上的氧化	92
2. 用流动循环法进行动力学测定的结果	94
第五章 論萘的催化氧化以制备1,4-萘醌的可能性 ...	101
1. 由萘制备1,4-萘醌用的催化剂的探索	104
不含钒的催化剂的試探	104
钒催化剂的研究	104
改变复合式钒催化剂的組成以提高对1,4-萘醌的选择性	107
2. 萘在升压与降压下氧化过程的研究	108
3. 萘在固定床和流化床复合式钒催化剂上氧化过程的 比較	113
参考文献	121

引 言

在萘的气相催化氧化过程中，通常除生成主要的目的产物——苯二甲酸酐之外，还生成有显著份量的順丁烯二酸酐，以及1,4-萘醌和苯甲酸。在气态反应产物中，除二氧化碳和水外，还含有一氧化碳。在最近的一篇报告中〔4〕講到，反应产物中还含有少量1,2-萘醌。本书著者的工作中，沒有測定1,2-萘醌。

萘的氧化伴有大量的热生成，副反应比主反应放热更为激烈〔3〕，这可由下列萘氧化反应的热效应明显看出：

氧化反应	Q, 千卡/克分子
萘→萘醌	121
萘→苯二甲酸酐	428
萘→順丁烯二酸酐	874
萘→二氧化碳	1232

实际上，1公斤萘完全燃烧时放出5500—6000千卡，即比萘仅氧化到苯二甲酸酐时放出的热量多65—80%。在实际操作中，萘-空气混合物里的空气是大大过量的，这是由于考虑到过量的空气可把反应放出的热带走，同时还能使轉化炉的温度稳定。此外，用空气稀释还有利于远离爆炸范围，虽然目前所应用的混合气在反应器入口处的浓度还高于爆炸下限。

为了进行萘的氧化已研究了大量的催化剂。組成这些催化剂的元素，几乎无例外地都属于周期表的过渡元素〔5—7〕。

由于还没有选择催化剂的一般理论，因此会有大量各种制备催化剂配方的文献资料，都具有纯粹的經驗性质。

在吉布斯(Gibbs)[5]，帕尔克(Park)[8]的报告中大量实验材料。在所研究的18种氧化物中，只有 V_2O_5 和 MoO_3 是很好的催化剂，而 MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 CeO_2 、 Sb_2O_5 、 Cr_2O_3 、 WO_3 、 UO_3 、 Mn_2O_3 、 Fe_2O_3 、 NiO 、 CoO_3 、 Cu_2O 和与 MnO 混合的 Pt 对萘的氧化过程来说催化活性很小。

如吉布斯和寇诺佛(Conover)[5]的研究所示，用熔融方法制得的五氧化二钒^①比在低温下分解偏钒酸铵而制得的疏松的粉末状 V_2O_5 更好。根据这些数据，曾经提出在工业上利用熔钒为催化剂。

除五氧化二钒之外，也曾详细地研究了钒酸锡[7]。这个催化剂在比较低的温度下(280°C)具有很高的活性。在实验室实验的最适宜条件下，利用它得到苯二甲酸酐的产率达84%。然而在这些条件下，偏钒酸锡的生产率小于 V_2O_5 的生产率。利用钒酸铋进行氧化需要更高的温度，约比钒酸锡高100°C。

也有人提出利用碱金属和钛及锆的碱式盐混合物作为萘氧化到苯二甲酸酐的催化剂[9]。根据专利[10]，利用钒酸钛所制得的催化剂，可得到特别好的苯二甲酸酐的产率。马利西克(Mariscic)研究了含有钒、钨和钼的杂多磷酸的催化活性。指出由钒钨磷酸铵制得的催化剂的活性超过了五氧化二钒，而钼磷酸的活性与五氧化二钒的活性相当。

磷、锡和硅是 MoO_3 的助催化剂，有助于萘的部分氧化，而砷、镍、铬和铁则为 MoO_3 的毒物，促使反应的最初产物氧

① 简称熔钒。——译者

表 1
 苯氧化用的催化剂及其使用条件

(引自郎菲尔德与狄克森的述语〔2〕)

编号	催化剂	温度, °C	反应器的 进口浓度 C ₁₀ , 克分 子%	接 触 时 间, 秒	说 明	文 献
苯氧化为苯二甲酸酐						
1	40—70% SiO ₂ , 20—50% K ₂ S ₂ O ₇ , 3—25% V ₂ O ₅ , 0.5 —5% Ag ₂ O + CeO ₂	350—400	0.5—2.0	3—20	流化床催化剂 (沸腾床)	[99, 100]
2	SnCl ₂ + V ₂ O ₅				苯二甲酸酐产率为97% (当苯的 转化率为100%等)	[101]
3	V ₂ O ₅ + MoO ₃ + P ₂ O ₅	290		0.3	加入2—20% P ₂ O ₅ 可使反应缓和 在苯的转化率为59%时苯二甲酸 酐的产率为90% (重量)	[102]
4	SnO ₂ + V ₂ O ₅				空气与苯的比例为理论量的2倍	[103]
5	9% V ₂ O ₅ , 5% 石棉86%高 岭土	325—400			苯二甲酸酐最适宜产率等于40% (重量)	[104]
6	V ₂ O ₅ 在碳化硅上				苯二甲酸酐产率为85% (克分子)	[105]
7	V ₂ O ₅ 微球				流化床微球, 苯二甲酸酐产率为 84—87% (重量)	[106]
8	熔融的V ₂ O ₅ 球	565	0.8%		苯二甲酸酐产率为87% (重量), 顺丁烯二酸酐为10% (重量), 流化 床	[107]

續表 1

編号	催 化 剂	溫度, °C	反应器的进口浓度 C_{H_2} , 克分子%	接 触 时 間, 秒	說 明	文 献
9	$V_2O_5 + SnO_2$ 在浮石上 (SnO_2 为 V_2O_5 的 5—15%)	540—550	1%	0.25	苯二甲酸酐产率为 79—82% (重量)	[108]
10	約 20% V_2O_5 在 SiO_2 胶上。 (流化床)	400—550		0.05—0.5	苯二甲酸酐产率为 50—80% (克分子) (水蒸汽存在可增加产率)	[109]
11	熔融的 V_2O_5	500	0.2—1.2	0.5	苯二甲酸酐最大轉化率为 75—80% (重量)	[11]
12	鉍磷酸	470—500	0.2—1.2	0.5	苯二甲酸酐最大轉化率为 70—80% (重量)	[11]
13	含沸石的催化剂	420—470	0.2—1.2	0.5	苯二甲酸酐最大轉化率为 80% (重量)	[110]
14	$TiO(VO_3)_2$				苯二甲酸酐产率为理論量的 85—90% V:Ti 原子比应在 1.5 与 3.0 之間	[111]
萘 氧 化 为 萘 醌						
1	12.5% $V_2O_5 + 25\% K_2SO_4$ 在硅藻土上				萘醌产率为 15% (重量)	[74]
2	$V_2O_5 + Al_2O_3, ZrO_2$ 或 ThO_2 在 SiO_2 上	290—330	1—2%	8—13	萘醌产率为 19—34% (重量) 苯二甲酸酐产率为 45—60% (重量) 未轉化的萘为 20—45% (重量)	[112]
3	$V_2O_5, K_2S_2O_7, Ag_2O$ 在 SiO_2 上	275—380	1—4%	5	萘醌产率可达 35% (重量) 催化剂 連續再生	[78, 113]

化。磷既不能促进 V_2O_5 ，也不能促进 WO_3 的活性。

杂多硅酸比五氧化二钒的活性小^[12]。

有些工作中也研究了载附于各种物质上的五氧化二钒的活性，其中有：氧化铝和氧化钽^[13]，硅、钽和锆的碳化物^[5]，石棉^[14]，耐火粘土 (шамот)^[15]，硅酸盐^[16]，金属钨^[17]，阿尔夫来克斯 (alfrax)^[8]。有人指出后者是 V_2O_5 最满意的载体（它是一种惰性物质，具有多孔结构并在偏钒酸盐分解时不与偏钒酸盐作用）。在表 I 中列入了有关各种不同的催化剂应用于萘氧化时的专利数据。

从以上所述的催化剂中，广泛应用于工业生产的是熔钒。这是所选择用于制备苯二甲酸酐的催化剂中生产率最大的催化剂。这种催化剂一直到现在还在鲁别社工厂里应用，然而，无论是在车间，还是在实验室条件下，苯二甲酸酐的产率都未超过 72%，因而就促使转向于应用别的选择性更好的，即使是生产率较小的催化剂，例如复合式钒催化剂。

但是，正如后面所要指出的，五氧化二钒的低选择性并不是这个催化剂不可克服的一种缺点，而是可以利用消除宏观动力学上的困难加以提高的，关于这一点我们将在本书的第一章里谈到。

第一章 用宏观动力学理论研究萘 在五氧化二钒上的催化氧化

在引言里已经提到，在工业条件下萘氧化为苯二甲酸酐应用的催化剂是熔融法制的五氧化二钒^①。它有大小为 7×10 毫米（“粗”催化剂）和 7×5 毫米（“细”催化剂）两种。

工艺过程是在卧式和立式转化炉中进行的。卧式转化炉是由150根直径为1.9厘米、长为250厘米的管子所组成，放在以融化的铅为导热剂的浴锅中。在气体进口到管子的 $1/4$ 处填充粗催化剂，其余部分用细催化剂装满。催化剂床层的长度为225厘米。

立式转化炉是由1100根直径为1.9厘米，长为170厘米的管子所组成。开始一段，如卧式炉一样，用粗催化剂装填。气体从上而下。在这种转化炉中，导热方式是采取循环的熔融硝酸盐法。

V_2O_5 催化剂对苯二甲酸酐的选择性在卧式反应炉中不超过72%，在立式反应炉则显然由于散热的改善而达到73%。

在苏联用熔钒作催化剂生产苯二甲酸酐的比重是相当大的，因此，怎么样寻求提高这种催化剂选择性的方法，就很有意义。

催化剂的生产力以及选择性的提高，往往可以根据宏观动力学原理的计算和应用而达到。

① 简称熔钒。——译者

我們現在就来概略地看看宏观动力学的基本原理。

1. 宏观动力学因素在多相催化中的作用

宏观动力学是研究始用物质和反应产物的传递过程，反应时热量的释放和分布过程对于化学反应速度的影响，以及研究催化剂结构和表面的变化^[18—22, 24]。

在这些因素（宏观因素）的影响下，在反应体系中就产生了浓度、温度、相的化学组成等等的均匀性，它们变化所及的范围超过分子的大小有好多倍。

经典动力学是把过程当作一些单元阶段的总和加以考查的。这些阶段是当浓度、温度和化学组成等等在所定时刻在反应空间的所有各点中都不变的情况下进行的。而宏观动力学则是研究由于传质传热的影响，由于表面大小和化学组成改变而使均匀分布的浓度、温度、组成产生偏差的过程。

宏观动力学因素在多相过程，特别是在多相催化过程中起有尤其重要的作用。

由于物质向催化剂表面传递的困难和反过来传递的困难破坏了浓度均匀的分布，这对于催化剂的一些极其重要特性，例如活性和选择性，就产生重大影响。

在考查物质向催化剂表面传递的影响时，我们区别两种情况，一种是物质从空间向催化剂外表面传递——所谓外传递或外扩散；一种是沿着贯穿催化剂的孔隙体系向内部的传递，即所谓内扩散。

在层流情况下，物质由气流向外表面的输送和产物的排出是通过扩散的途径而实现的。在气体通过催化床层湍流的情况下，物质向外表面的输送和产物的排出是由气流中的对流和在气膜中物质的扩散而实现的一这层气膜是直接毗連于

催化剂床层颗粒的一层薄膜。

气体在接触反应管中运动的特性可由无因次参数——雷诺数所决定：

$$Re = \frac{Vd_0}{\nu}$$

其中 V ——换算成试验条件时气流的线速度，用厘米/秒表示； d_0 ——换算线性尺寸，以厘米表示； ν ——运动粘度，厘米²/秒。

气流的线速度由气体在1秒钟内通过催化剂层的量（换算为试验条件时）对接触管截面积的比所定，并考虑到充填系数

$$d_0 = \frac{4v_0}{S}$$

其中 v_0 ——一个催化剂颗粒的体积； S 为一个催化剂颗粒的表面积。

运动粘度为用气体的比重数值去除粘度的泊值（校正为实验温度）而得^①。

当气体沿空管运动时，气体的层流可保持雷诺数接近于2300。高过于此时，气流将转入为湍流。

当反应管为颗粒状填料所填充时，例如为催化剂所填时，气体的层流将在雷诺数40—200时更为平稳地转入湍流^[19, 20]。

假如在反应进行中，物质向催化剂颗粒的外表面输送因

① 空气的粘度与温度的关系可用萨瑟兰 (Sutherland) 公式表示如下

$$\eta_{\theta} = \eta_{273} \frac{(273 + C)}{(\theta + C)} \left(\frac{\theta}{273} \right)^{3/2}$$

其中 θ ——绝对温度， C ——萨瑟兰常数（对空气而言 $C=117$ ）。

难时，在表面浓度与空间浓度二者之间将产生明显的差异。当反应物质在表面上的浓度接近于零的情况下，则反应是在所谓外扩散区进行。这时反应的速度取决于物质通过毗連于催化剂颗粒表面的气体层而扩散的速度，与体系的化学性质无关。

由于物质传递的机理与热传递的机理相似，在外扩散区也可使热的排除发生困难。这就导致于催化剂与四周气体相比较有发生过热的现象。

外扩散的速度可表示为下式

$$W = \alpha S_0 (C_0 - C_n)$$

其中 W ——反应速度； α ——质量传递系数； C_0 与 C_n ——各为物质在体相内和在表面上的浓度； S_0 为颗粒的表面积。

由于在外扩散区中， C_n 值接近于零，因此与外扩散区中的真实动力学的类型无关，反应速度与浓度成一次正比。

质量传递系数 α ，和热传递系数一样，取决于气流的綫速度和气体动力学条件。

$$S_0 \text{ 取决于催化剂颗粒的直径 } \left(S \sim \frac{1}{r} \right)。$$

因此，反应在外扩散区进行的标志就是：反应为一級，在增加气流的綫速度和减小催化剂颗粒直径时催化剂单位体积的生产能力增加，活化能低，与气体的温度相比较催化剂表面过热。

大多数的化学工业过程，其中也包括萘的氧化在内，是在气体的湍流条件下进行的，因此由于外扩散阻碍而使反应速度减慢的影响通常不大，一共不过只有百分之几。因此催化剂与气体相比，过热的现象也不大^[19,20]。

为了加强工业条件中的生产，催化过程通常是在多孔的

催化劑上進行的。

根據孔隙度和孔徑的大小，這些催化劑和載體的內表面可以非常大，以致比它們的外表面大幾個數量級。

為了使催化反應進行，反應物質應當傳遞到外表面，同時也要傳遞到內表面，而反應產物則要排送到空間去。物質向外表面傳遞的性質可由氣體在氣體中的擴散係數 D 表示^①。物質在多孔材料中的傳遞則可由所謂有效擴散係數 D^* 表示。

有效擴散係數的數值可以利用隔膜法測得^[23,32]。測定方法如下：將需要在其中測定有效擴散係數的多孔材料製成薄片，以隔膜的形式固定在管內〔用云杉素(пиценн)、火漆(менделеевская замазка)固定〕，將管分隔為兩室。兩室之間只通過膜中的孔相互溝通。膜的一邊用需要測定 D^* 值的氣體沖洗。膜的另一邊則用任何一種另外的載氣體沖洗。例如，膜的一邊用二氧化碳和空氣的混合物沖洗，而另一邊則用空氣沖洗。知道了通入氣體混合物一邊的 CO_2 的濃度 (C_0) 和測定了擴散入另一邊的 CO_2 在空氣中的濃度 (C) (此空氣是用以沖洗另一邊的)，則根據菲克 (Fick) 方程式可以計算出有

- ① 在標準狀態下，對大多數具有中等分子量的氣體而言，氣體在氣體中的擴散係數，是從 0.06 到 0.8 厘米²/秒，取決於分子量的大小。

在缺乏擴散係數的實驗數值時，則可以按照下式計算而得^[20]：

$$D = 0.0043 \frac{T^{3/2}}{P(\sqrt{V_A} + \sqrt{V_B})^2} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}} \text{ 厘米}^2/\text{秒}$$

其中 T ——絕對溫度， P ——總壓力， V_A 與 V_B ——分子的體積； M_A 與 M_B ——氣體的分子量。

分子的體積可利用科普 (Konon) 加和定律，即根據個別元素的数据求出。空氣——29.9，氫——3.7，碳——14.8，分子氫——14.3。

根據這些数据就可以求出萘的分子體積： $10 \times 14.8 + 8 \times 3.7 = 148 + 29.6 = 177.6$ 。萘於 170°C 時在空氣中擴散係數的計算值 $D_H = 0.109$ 厘米²/秒。