

编号: 0124

内 部

科学技术成果报告

间(对)二甲苯氨氧化和催化剂
集团结构适应理论

科学技术文献出版社

科学技术成果报告

间(对)二甲苯氮氧化和催化剂

集团结构适应理论

(内部发行)

编辑者: 中国科学技术情报研究所

出版者: 科学技术文献出版社

印刷者: 中国科学技术情报研究所印刷厂

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经销

开本 $787 \times 1092 \cdot \frac{1}{16}$ 2.75 印张 70 千字

统一书号: 15176·358 定价: 0.35元

1979年4月出版 印数: 5600册

编号 0124

目 录

一、引言.....	(1)
二、实验部份.....	(2)
(一) 小试部份.....	(2)
(二) 扩试部份.....	(11)
三、理论部份.....	(13)
(一) 反应机理.....	(13)
(二) 催化剂的选择和集团结构适应理论.....	(21)
四、总结和摘要.....	(40)
参考文献.....	(41)

间(对)二甲苯氨氧化和催化剂 集团结构适应理论

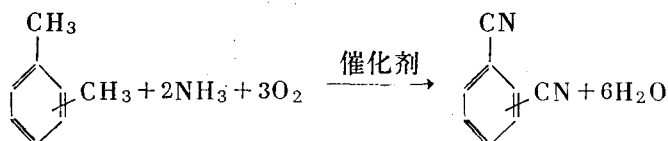
杭 州 大 学

提 要 从丰富的石油产品——间(对)二甲苯用氨氧化法制成的苯二腈是生产现代高效低毒农药“百菌灵”和合成纤维的重要化工原料,亦可用来制造性能优良的环氧树脂硬化剂和塑料增塑剂。

二甲苯氨氧化法亦是国外石油化工方面新兴的技术之一。该法关键在于催化剂。本课题根据广泛的科学实验,寻找及创制出几种性能优良适合工业应用的较佳催化剂,小试结果和扩试结果都达到颇高水平;并初步总结出“催化剂集团结构适应理论”在选制高得率催化剂时发挥了一定的指导作用,可望用于指导今后各种原料的氨氧化及氧化工作。

一、引 言

随着我国石油工业的迅速发展,二甲苯将会越来越多,而混二甲苯本身除可作有机溶剂外,用途较少。但是二甲苯通过适当工艺过程转变为苯二腈,在工业上用途就很大。例如将苯二腈氯代成四氯苯二腈,就是一种高效低毒的杀菌剂,在国外,是目前发展推广最快的农药品种之一;在国内,上海、沈阳、苏州、长沙等地亦开展了研究。苯二腈加氢成苯二甲胺是聚酰胺的原料,也是目前最好的环氧树脂固化剂,用于国防工业。对苯二腈水解得到对苯二甲酸,大量地用于合成聚酯纤维,由间苯二腈水解所得的间苯二甲酸,大量地用于增塑剂的制造。从间(对)二甲苯到间(对)苯二腈的转变是需要一定条件的。如果用经典的有机化学反应来实现这个过程,工艺长,反应步骤多,得率低,成本高。本课题的任务就是要寻找适合工业应用的高效催化剂,能使适当比例的间(对)二甲苯、氨、空气的混合物通过催化剂反应,直接得到间(对)苯二腈:



这样则工艺短,设备简单,对材质也无特殊要求。

用氨氧化法制造芳香腈,于1950年左右,国际上才有所报道。最近十余年来,美国、苏联、日本等国对于二甲苯氨氧化制造苯二腈的研究逐渐增多,并已有中小规模生产的报道。日本催化化工公司年产1000吨以上苯二腈^[1]的设备已经投产,西德 BASF 开工了年产6000吨苯二腈的车间^[2],日本昭和电工公司用间二甲苯生产间苯二甲胺年产1200吨。据国外报

道的间苯二腈的试验产率，按所用的催化剂类型不同，大致在80—85%范围之内⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾。国内也有一些单位较早地进行二甲苯氨氧化工作，如长沙市化工研究所、广东省化工研究所、上海桃浦化工厂等，并在实践中积累了许多经验，亦取得了可喜成果。根据资料上报道的国外氨氧化催化剂，几乎都用铝胶作载体，当时国内单位亦是用铝胶为载体。铝胶虽然在某些方面有其优越性，但制备麻烦，要求条件苛刻，再则机械强度差，不适用于沸腾床生产的要求。

我们与苏州造漆厂同志协作，在学习兄弟单位经验的基础上，采用机械强度较好的微球型硅胶作为载体进行试验，通过大量的科学实验，找到了一批间二甲苯氨氧化的高效催化剂，其中几种催化剂的转化率及选择性很高，单程收率可达95%左右，A₂₀，A₃₀催化剂现已在苏州造漆厂φ0.4米沸腾床中试生产，证明性能良好，比原先使用的催化剂收率可提高20%左右。且催化剂制备方法简单，成本亦较低，氨氧化时，操作稳定，深受工厂欢迎，本课题从大量实践事实，明确了反应过程与机理是内因，催化剂和反应条件是外因，外因必须和内因相适应，这是优良催化剂的最基本要求。因而从实践中初步总结出一个催化剂集团结构适应理论。目前，虽只是一个粗略轮廓，尚待进一步地完整与改善，但它不仅已在本课题中发挥其一定的指导作用，使能在人力少、时间短的条件下较快地选制出一批高得率的催化剂，并且可以用于解释有关氧化、氨氧化、加氢、脱氢、脱水、异构化等催化剂性能的问题。

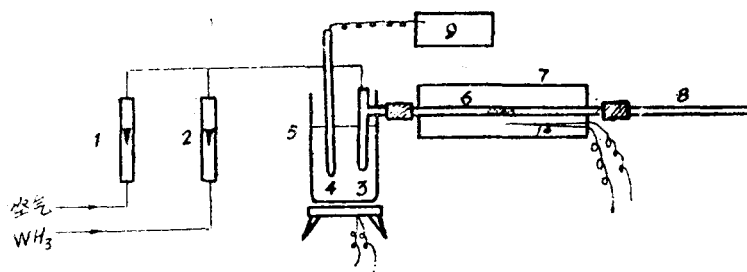
二、实验部份

(一) 小试部份

I 实验装置、操作及原料、产品的规格

我们先在含1ml催化剂的固定床反应装置中测定催化剂活性，然后在φ30m/m的沸腾反应器中测定催化剂在使用时的性能。

① 固定床小试装置

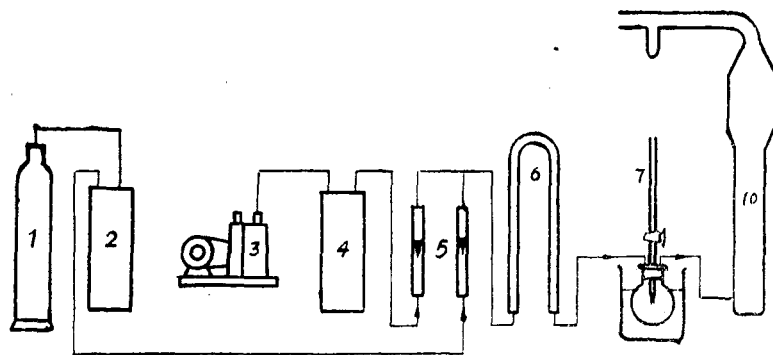


图一 固定床小试装置

- | | |
|------------------------|---------------------|
| 1. 空气流量计 | 6. 反应管 (内含 1ml 催化剂) |
| 2. NH ₃ 流量计 | 7. 管式炉 |
| 3. 二甲苯料管 | 8. 接受玻管 (用来接收冷凝的产品) |
| 4. 温度调节控制器 | 9. 继电器 |
| 5. 水浴 | 10. 热电偶 |

操作：1ml 催化剂放在反应管内，在一定温度下（如 450℃）通空气活化 3 小时后。调整温度到反应温度，通空气与 NH₃ 的混合气 10 分钟，接入预先称量过的二甲苯料管进料使之反应，产品苯二腈凝于接受玻管中，每隔一小时，取下二甲苯料管称重。同时取下二腈接收管，用丙酮溶下苯二腈，溶液接收在玻璃表面皿上，在 80℃ 下烘干一小时，称出苯二腈重量。

② $\phi 30\text{mm}$ 的沸腾床反应器装置



图二 $\phi 30\text{mm}$ 的沸腾床反应器装置

- | | | |
|-------------------------|-----------|-----------|
| 1. 贮 NH ₃ 钢瓶 | 6. 预热器 | 9. 硅油浴 |
| 2. 4. 缓冲器 | 7. 二甲苯滴管 | 10. 反应器 |
| 3. 空气压缩机 | 8. 二甲苯汽化器 | 11. 产品收集器 |
| 5. 转子流量计 | | |

沸腾床反应器：管径中为 30mm。放催化剂 100ml。

床高 140mm。

操作：空气来自空气压缩机 3，氨来自氨钢瓶 1，各经贮气筒 4、2 后，经过转子流量计，混合后通过气体预热器 6，预热到温度 135℃ 左右流经二甲苯汽化器 8，汽化器浸于硅油浴 9 中，浴温可自动控制，一般维持在 200℃，汽化器上装二甲苯滴管，控制二甲苯的进料速度，每 3 小时记下二甲苯加入的数量。二甲苯汽化后即与空气、NH₃ 混合进入反应器 10，产品自器顶出来，收集在预先称重的产品收集管内，尾气放空，每 3 小时调换收集管一次，放于烘箱中于 80℃ 温度下烘干称重，得出产品二甲腈重量。产品中苯二腈实际含量与原料二甲苯中的实际含量，均经色谱分析确定。

$$\frac{\text{产品克数} \times \text{苯二腈含量}\%}{\text{原料加入克数} \times \text{二甲苯含量}\%} = \text{重量得率}\%$$

固定床小试的重量得率%也是同样计算。

在我们的固定床小试和 $\phi 30\text{mm}$ 沸腾床多次试验中，若后者产品收集较完全的时候，同一催化剂在相同反应条件下二者的重量得率基本上可相符合。但在一般情况下， $\phi 30\text{mm}$ 反应器中产品的收集不易完全，估计约有 5% 左右的损失。

原料及产品规格：

间二甲苯：试剂级（上海试剂厂）

含间二甲苯	92.5%
对二甲苯	4.8%
苯	0.7%
乙苯	0.35%

对二甲苯：济南向阳化工厂出品含

对二甲苯 97%

其他 3%

间二甲苯氮氧化产品一般含量为：

间二甲腈 93%

对二甲腈 5%

催化剂用原料及规格：

微球型硅胶：（青岛产）粗孔40—100目吸水率16.2—17.3ml/10克硅胶

V_2O_5 ：工业品

CrO_3 ：二级或三级试剂

钼酸铵：二级试剂

四氯化钛：实验试剂

草酸：试剂或工业品

II、小试结果

1. 我们以微球型硅胶为载体，制备了80余种催化剂试验它们的催化活性，筛选出一批性能较佳的催化剂，如：

A₁₀ 催化剂 ($V_2O_5-MoO_3-Cr_2O_3-TiO_2-SiO_2$)

A₂₀ 催化剂 ($V_2O_5-MoO_3-Cr_2O_3-SiO_2$)

A₃₀ 催化剂 ($V_2O_5-MoO_3-Cr_2O_3-SiO_2$)

B₁ 催化剂 ($V_2O_5-CeO_2-Cr_2O_3-P_2O_5-TiO_2-SiO_2$)

A 催化剂 ($V_2O_5-MoO_3-Cr_2O_3-TiO_2-SiO_2$)

C 催化剂 ($V_2O_5-As_2O_3-Cr_2O_3-TiO_2-SiO_2$)

DP 催化剂 ($V_2O_5-SnO_2-P_2O_5-Cr_2O_3-TiO_2-SiO_2$)

So₅ 催化剂 ($V_2O_5-Ag_2O-P_2O_5-Cr_2O_3-TiO_2-SiO_2$)

E₁₀₆ 催化剂 ($V_2O_5-P_2O_5-TiO_2-SiO_2$)

F₁₀₆ 催化剂 ($V_2O_5-P_2O_5-F^-TiO_2-SiO_2$)

除 A₁₀、A₂₀ 及 A₃₀ 等催化剂的试验结果及催化剂制备情况着重讨论外，其它催化剂的部份试验数据，列于表 1。

表 1

型 号	催 化 剂	试验编号	反应温度 (°C)	负 载 (克/升催化 剂·小时)	重量得率 (%)
	组 成				
A	$V_2O_5-MoO_3-Cr_2O_3-TiO_2-SiO_2$	61601	410	18.1	92.8
				24.9	89.2
				31.8	88.7
B ₁	$V_2O_5-CeO_2-P_2O_5-Cr_2O_5-TiO_2-SiO_2$	61801	400	23.8	92.9
				64.4	88.8
				63.5	92.8

型 号	催 化 剂	试验编号	反应温度 (℃)	负 载 (克/升催化 剂·小时)	重量得率 (%)
	组 成				
C	$V_2O_5-A_2O_3-Cr_2O_3-TiO_2-SiO_2$	61301	400	22.7	92.5
				22.2	91.4
				22.1	90
DP	$V_2O_5-SnO_2-P_2O_5-Cr_2O_3-TiO_2-SiO_2$	62101	400	29.9	92.6
				38.5	110.1
				35.7	89.4
So ₅	$V_2O_5-Ag_2O-P_2O_5-Cr_2O_3-TiO_2-SiO_2$	62102	400	32.3	93.8
				34.9	88.3
E ₁₀₆	$V_2O_5-P_2O_5-TiO_2-SiO_2$	10242	400	38	71.0
				45.8	71.6
				62.5	72.5
F ₁₀₆	$V_2O_5-P_2O_5-F-TiO_2-SO_2$	62510	400	27.6	77.7
				46.2	75.6
				33.9	79.4

〔注〕 克分子原料比为：
 间二甲苯:NH₃:空气=1:8:85
 接触时间=1.5秒（在反应条件下）

2. A₁₀ 催化剂

($V_2O_5-MoO_3-Cr_2O_3-TiO_2-SiO_2$)

A. 固定床小试

表 2

原 料	试验编号	克分子原料比	负 载 (克/升催化 剂·小时)	反应温度 (℃)	接触时间 (秒)	重量得率 (%)
		二甲苯:NH ₃ :空气				
间 二 甲 苯	62701	1:8:85	37.5	400	1.5	89.6
	7081	1:8:85	38.5	410	1.5	90.1
			42.0	410	1.5	93.1
	7084	1:8:85	45.2	410	1.5	93.9
			43.0	410	1.5	96.5
			48.5	410	1.5	98.6
	62701	1:8:85	60.9	400	1.5	88.0
			58.9	400	1.5	87.6
对 二 甲 苯	71124	1:8:85	44.0	400	1.5	95.2
	71205	1:8:85	36.0	400	1.5	92.3
	71206	1:8:85	38.6	400	1.5	93.5
	71207	1:8:85	43.1	410	1.5	97.0
	71211	1:8:85	40.7	410	1.5	94.9
	11213	1:8:85	35.8	410	1.5	97.5

B. A₁₀ 催化剂沸腾床试验

试验结果列于表 3

表 3 $\phi 30\text{mm}$ 沸 腾 床 试 验 结 果

原 料	试验编号	反应累 计时间 (小时)	原料比 (克分子)	负 载 (克/升催化 剂 · 小时)	反应温度 (℃)	接触时间 (秒)	重量得率 (%)
			二甲苯:NH ₃ :空气				
间 二 甲 苯	7206	12	1:8:85	18	410	1.5	82.6
	7213	24	1:8:85	35	410	1.5	83.2
	7309	42	1:8:85	40	410	1.5	83.7
	7414	72	1:8:85	40	410	1.5	80.8
	7509	90	1:8:85	50	410	1.5	91.0
	7515	96	1:8:85	60	410	1.5	80.8
	7521	102	1:8:85	60	410	1.5	80.0
	7614	120	1:8:85	50	410	1.5	85.7
	7621	126	1:8:85	50	410	1.5	86.2
	7713	141	1:8:85	40	410	1.5	88.7
	7719	145	1:8:85	40	410	1.5	85.3
	7802	151	1:8:85	40	410	1.5	83.0
	7811	160	1:8:85	40	410	1.5	83.5
	7910	184	1:8:85	50	410	1.5	80.6
	7919	193	1:8:85	50	410	1.5	86.3
	7101	200	1:8:85	40	410	1.5	80.7
混 合 二甲苯 (30% 对位, 70% 间位)	7108	216	1:8:85	50	410	1.5	82.0
	7112	222	1:8:85	50	410	1.5	82.0
	7117	225	1:8:85	50	410	1.5	82.0
	71115	246	1:8:85	50	410	1.5	89.5
	71122	253	1:8:85	50	410	1.5	90.6

C. A₁₀ 催化剂反应条件的选择

(1) 反应温度试验

原料比: 间二甲苯:NH₃:空气 = 1:8:85 接触时间: 1.5秒

表 4

试 验 编 号	反应温度 (℃)	负载 (克/升催化剂 · 小时)	间二甲苯重量得率 (%)
7091	370	39.3	51.7
		38.4	54.4
		36.3	55.2
		平均 37.8	平均 53.7
7092	390	36.1	89.5
		43.1	87.5
		39.1	91.3
		平均 39.4	平均 89.4

试验编号	反应温度 (°C)	负载 (克/升催化剂·小时)	间二甲腈重量得率 (%)
7093	400	40.8	89.5
		41.4	92
		36.3	96.8
		平均 39.5	平均 92.4
7094	410	45.2	93.3
		43.0	96.5
		48.5	98.6
		平均 45.6	平均 96.1
7095	440	44.0	84.3
		45.0	81.0
		41.8	84.9
		平均 43.6	平均 83.4
7096	460	44.8	66.3
		40.9	70.4
		43.2	65.1
		平均 42.9	平均 67.3

从上表所列数据可知 A_{10} 催化剂在390°C到440°C这较广的温度范围内, 均有较高的得率(>83%), 而以410°C时为最佳温度, 得率可达95%左右。

(2) 氨比试验

反应温度在410°C, 接触时间在1.5秒, 二甲苯浓度为1.2%条件下, 试验 NH_3 浓度比(相对于二甲苯)对于间苯二腈得率的影响, 结果如下表。

表 5

试验编号	间二甲苯: NH_3 (克分子比)	负载(克/升催化剂·小时)	间二甲腈重量得率 (%)
7083	1:4	38.3	82.3
	1:4	37.0	83.2
	1:4	39.3	86
	1:4	41.0	81.2
		平均 38.9	平均 83.2
7082	1:6	37.9	88.3
	1:6	38.6	89.4
	1:6	40.0	88.0
	1:6	45.9	85.5
		平均 41.7	平均 87.2

试验编号	间二甲苯: NH_3 (克分子比)	负载 (克/升催化剂 · 小时)	间二甲腈重量得率 (%)
7081	1:8	42.0	93.1
	1:8	45.2	93.9
	1:8	43.0	96.5
	1:8	48.5	98.6
		平均 44.7	平均 95.5

从上表数据可知 A_{10} 催化剂, 间苯二腈得率以氨比为 8 时较佳, 得率随氨比的降低而有所下降, 但即使氨比为 4 的情况下得率仍可维持在 83% 左右, 这亦适合工业生产的要求。

3. A_{20} 催化剂

为简化催化剂的制备, 方便工厂生产, 我们直接以微球型硅胶 (在 900°C 灼烧 10 小时) 为载体 (不镀 TiO_2), 以 A_{10} 催化剂的配方及制法为基础, 制备了几批催化剂, 如 A_{20} 催化剂。用间二甲苯及混二甲苯作氨氧化试验, 同样亦获得与 A_{10} 催化剂接近的高得率及其它性能, 并在扩试中获得较佳结果。今将 A_{20} 催化剂对于间二甲苯及混二甲苯 (含间二甲苯 70%, 对二甲苯 30%) 氨氧化固定床小试结果列于表 6、7 及 8。

表 6

原 料	试验编号	克分子原料比	负 载 (克/升催化剂 · 小时)	接触时间 (秒)	反应温度 ($^\circ\text{C}$)	重量得率 (%)
		二甲苯: NH_3 : 空气				
间二甲苯	1103	1:12:85	40.8	1.5	400	92.3
			50.5	1.5	400	91.7
			68.8	1.5	400	92.9
混二甲苯	1211	1:12:85	57.5	1.5	400	91.3
			69.1	1.5	400	90.0
			88.5	1.5	400	90.0

表 7 反 应 温 度 试 验

试 验 编 号	反应温度 ($^\circ\text{C}$)	负载 (克/升催化剂 · 小时)	间二甲腈重量得率 (%)
1101	370	50.2	66.3
1102	390	31.7	89.9
		38.1	89.0
		78.1	86.2
1103	400	40.8	92.3
		50.5	91.7
		68.8	92.0

试 验 编 号	反应温度 (°C)	负载(克/升催化剂·小时)	间二甲腈重量得率 (%)
1104	420	46.0	87.0
		60.0	87.0
		65.7	86.5
1105	430	48.7	82.5
		53.1	80.0
		66.5	79.1
1106	440	79.6	75.5
		69.5	67.2

〔注〕 原料比为间二甲苯: NH_3 : 空气 = 1:8:85
接触时间 = 1.5秒

表 8 氨 比 试 验

试验编号	氨比(克分子比) 间二甲苯: NH_3	负载(克/升催化剂·小时)	间二甲腈重量得率 (%)
1091	1:4	50.3	88.1
	1:4	63.3	84.2
1092	1:8	62.4	88.6
	1:8	65.3	86.4
	1:8	87.1	88.4
1093	1:12	50.5	91.7
	1:12	68.8	92.9

〔注〕 反应温度为400°C
接触时间为1.5秒
间二甲苯浓度为1.2%

从表 7 及 8 所列数据可知 A_{20} 催化剂的性能与 A_{10} 相近, 最佳温度为 400°C, 最佳氨比为 12。虽比 A_{10} 大, 但氨比降低到 8 时, 得率降低不大。若用氨比为 8 的条件, A_{20} 催化剂的间苯二腈得率比 A_{10} 约低 5 % 左右。 A_{20} 催化剂曾在 $\phi 0.4\text{m}$ 沸腾床炉子扩试, 结果见扩试部分。

4. A_{30} 、 A_{40} 及 A_{50} 催化剂

以 900°C 处理过的微球型硅胶为载体, 稍调整钨铬的比例制成了 A_{30} 催化剂。钨铬钼比例及活性组份与载体的重量比保持与 A_{10} 相同条件制成了 A_{40} 催化剂 (用 900°C 处理的载体) 及 A_{50} 催化剂 (用未灼烧的微型硅胶), 均用固定床小试测定其活性, 结果见表 9。 A_{30} 曾于 $\phi 0.4\text{m}$ 沸腾床扩试, 结果见扩试部份。

表 9

催 化 剂	试验编号	反应温度 (°C)	负载(克/升催化剂·小时)	间二甲腈重量得率 (%)
A ₃₀	741024	400	44.3	85.8
			44	85.8
			48.7	84
A ₄₀	741130	400	55.6	86.5
			63.3	89.3
			98.9	86.6
A ₅₀	741028	400	27.2	87.1
			38.1	83.5
			47.5	80.6

〔注〕 克分子原料比: 间二甲苯:NH₃:空气=1:8:85
接触时间=1.5秒

从上表数据可知, 应用未处理过的硅胶载体所制A₅₀催化剂, 负载吃不大是其缺点之一。A₄₀与A₃₀的催化活性都高, 二者性能相仿。

5. A₁₀、A₂₀及A₃₀催化剂的比表面、比重及所用微球型硅胶载体的性能

我们曾用BET法测定A₁₀、A₂₀、A₃₀等催化剂及所用载体的比表面。

(1) A₁₀ 催化剂 比重: 0.643 比表面: 190米²/克

(2) A₂₀ 催化剂 比重: 0.813 比表面: 220米²/克

(3) A₃₀ 催化剂 比重: 0.81 比表面: 160米²/克

(4) 微球型硅胶为青岛海洋化工厂出品

我们所用不同批号载体的比重为0.47—0.482

吸水率为16.3—17.3克/10克载体

比表面为236—392米²/克

经900°C灼烧6—9小时后比重为0.6—0.72

吸水率为12.7—9.7克/10克载体

我们制催化剂所用的载体是不同批号微球型硅胶的混合物, 经900°C灼烧:

比重: 0.643

吸水率: 11.25克/10克载体

比表面: 176米²/克

6. 催化剂的制备

主要催化剂的制备过程介绍如下:

(1) A₁₀催化剂的制备

涂TiO₂: 称取一定数量的微球型硅胶(事先在150°C下烘过), 再将按每100克硅胶含5克TiO₂比例所需的TiCl₄溶解在含有TiCl₄2倍克分子量盐酸的水中, 用水稀释至硅胶饱和和吸附所需之体积。然后将称好之硅胶倾入溶液, 静置三小时; 再在搅拌下加入6N氨水中, 调节pH值至9左右, 放置6小时以使H₂TiCl₆彻底水解。放置过程中经常搅拌并补充NH₃水, 使pH值不低于9。最后, 用蒸馏水洗至中性, 于180°C下烘干。

涂 MoO_3 ：将含 MoO_3 量为硅胶重量百分之一的钼酸铵溶解于水，稀释至涂钛硅胶饱和吸附所需之体积。然后倾入涂钛硅胶，静置一小时后在电炉或煤炉上炒干。

涂钒及铬：将硅胶重量百分之6的 V_2O_5 粉加入事先溶有2倍重量草酸的温热溶液，使其溶解成兰色透明的溶液，如溶解不完则再加少量草酸，直至溶完为止，即成钒液。

再称取硅胶重量百分之13.3的 CrO_3 配成浓水溶液，微热后分批加入晶体草酸，直至溶液不再翻泡，即成紫色的铬液。草酸用量约为 CrO_3 量的四倍。

由于 V_2O_5 和 CrO_3 和草酸的反应激烈，所以一定要小心缓慢地分批加料，以免暴溢伤人。

将钒液、铬液混合，稀释或浓缩至比涂钛钼后的硅胶饱和吸附量略大的体积。倒入钛钼硅胶，静置一小时以上，炒干后即成 A_{10} 催化剂。

活化：在反应炉中用反应空速在 450°C 下通空气3—5小时，降至反应温度再进 NH_3 、空气、二甲苯进行反应。

(2) A_{20} 催化剂的制备

硅胶灼烧，将青岛硅胶放在烘炉或砖窑中，逐渐升温至 900°C ，保温6—9小时，自然降温后出料。灼烧后硅胶的吸水率控制在9—12ml水/10克硅胶之间，过高者重烧，过低者弃去。将吸水合格者过筛，取40—100目间者为载体。

涂钼涂钒铬次序步骤完全与 A_{10} 同，但不涂 TiO_2 。

MoO_3 用量仍为硅胶重量的10%， V_2O_5 用量为硅胶的8%。

Cr_2O_3 用量为硅胶重量的17.5%。

(3) A_{30} 、 A_{40} 、 A_{50} 等催化剂的制备

A_{30} 与 A_{40} 催化剂所用微球型硅胶处理方法与 A_{20} 相同。 A_{50} 催化剂所用硅胶不加灼烧处理。这些催化剂都是在硅胶上直接涂钼酸铵，每100克硅胶用钼酸铵量相当于 MoO_3 1克。涂钼手续与 A_{20} 相同，嗣后涂 V_2O_5 、 CrO_3 的手续亦相同。只是 A_{30} 催化剂用 V_2O_5 量为硅胶的10%，用 CrO_3 量为硅胶的15.8%而 A_{40} 和 A_{50} 催化剂用 V_2O_5 量为6%，用 CrO_3 量为13.3%。

(二) 扩试部份

放大工艺条件及结果

曾经用了两星期的时间，做了 A_{20} 、 A_{30} 两批催化剂，第一批用硅胶120公斤，第二批用硅胶80公斤，分别在直径为0.4米沸腾氧化炉上运转。数据见表2—10及2—11。运转设备工艺流程图从略。运转的工艺条件如下：反应温度： 390°C — 400°C 。空塔速度：0.45—0.50米/分，投料量二甲苯6—7公斤/小时，液氨7—9公斤/小时（实际），原料克分子配比：二甲苯：氨=1：(8—9)。日产量（苯二甲腈）100—110公斤。催化剂投加量90公斤，合110升。苯二腈的处理是经水洗后甩水机甩干再在烘房烘干。烘干后苯二腈含量为99.5—99%（色谱分析结果）。

关于表10及11中所列数据的几点说明：

1. 表内是生产的部分数据，是能反应一般水平并有代表性。比较偏高的数据没有取，有原因偏低的也未取。

2. 控制条件和操作水平对得率的影响颇大，得率高的和低的要相差10%左右。这主要由于对空气、氨、二甲苯和温度的控制不稳所引起。

表 10 A₂₀ 催化剂扩试数据

试验编号	反应累积时间 (小时)	负载 (克/升催化剂·小时)	水洗苯二腈重量得率 (%)
1219	24	55.3	58.1
1220	40	51.1	72.7
1222	88	54	72.6
1223	120	60.7	77.6
1225	178	56.7	77.2
1227	208	58.2	72.8
1228	240	54.8	76.9
1230	288	53.6	76.3
0113	344	54	77.5
0114	386	57.5	80.4
0116	432	54.6	82.9
0118	464	55.3	71.8
0119	496	56.7	75.2
0120	512	52.5	82.9

表 11 A₃₀ 催化剂扩试数据

试验编号	反应累积时间 (小时)	负载 (克/升催化剂·小时)	水洗苯二腈重量得率 (%)
1111	32	55.3	70.9
1113	88	48.3	78.8
1114	112	63.7	71.4
1116	160	52.5	72.4
1118	200	58.2	76.0
1120	256	58.2	82.4
1122	304	67.4	84.8
1125	360	68	75.0
1127	408	55.3	71.8
1129	456	56.7	73.6
1201	504	55.3	77.8

3. 有时日平均得率可达到78—79%，有时个别班一星期的平均得率接近80%，从这个角度看，催化剂在最佳条件时的最好得率要比表中所列的要高一些。

4. 表列数据是水洗后的得率，不水洗烘干的得率和水洗后烘干的得率要相差8%以上。因为不水洗对后面加氢制苯二甲胺有影响，所以我们是采取了水洗的工艺。

从上表可以看出，A₂₀，A₃₀硅胶催化剂和原用钒铬铝胶催化剂比较，几个突出的优点是：①硅胶催化剂制备简单，铝胶不易买到，必须自己制备，制备铝胶既费人工，又费时间，做出的铝胶强度不高，据我们了解，生产单位都存在这个问题，质量也不稳定，微球型硅胶国内有供应，质量亦较稳定，用硅胶制催化剂工艺简单，人工省，时间快。②硅胶催化剂强度高，使用损耗小。③产品苯二腈得率高，氧化反应放热量小，生产时操作方便，活化周期长。④产品苯二腈质量好，产品容易收集。

省人工，省时间，生产时产量高，上马就快。苏州造漆厂 $\phi 1.5$ 米沸腾炉，若用铝胶催化剂需2吨，要15人做一年半的时间，用A₂₀、A₃₀硅胶催化剂，只要8人做一个半月的时间，节约人工2940个。为该厂大炉早日开车提供了条件，可以多快好省。苯二腈的大量生产，为新农药提供了原料。但是，我们扩试生产的时间还不长，做的数据也不多，这里仅是初步的比较，亦是很粗略的。

最后几点：

1. 根据我们做的一点工作来看，用A₂₀或A₃₀硅胶催化剂工业生产苯二腈是完全可行的，得率可以达到国外报道的水平，其它性能也符合工业化的要求。
2. 还有潜力可以继续改进催化剂的组分，提高负载和反应能力，从而提高得率和生产能力。
3. 放大试验仅做了两批，运转时间亦不太长，催化剂的有些性能还要进一步考核。
4. 我们虽然做了一定的工作，但还是很粗糙的。希望兄弟单位多加指正。

表12 A₂₀或A₃₀硅胶催化剂和原用钼铬铝胶催化剂的比较

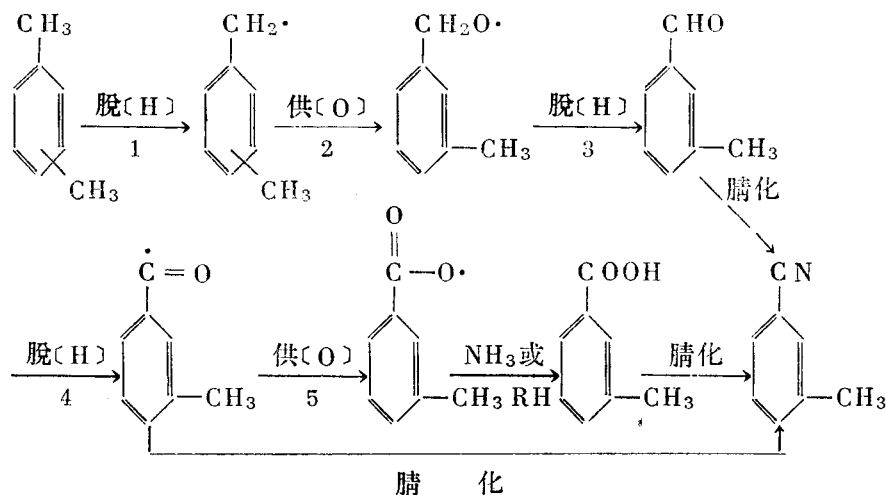
制 备	催化剂强度 (每吨二腈 消耗触媒)	反应得率 (水洗苯 二腈)(重 量百分数)	产品质量 (苯二腈)	负 载	原料消耗 (每吨二腈)	反 应 条 件
A ₂₀ 或 A ₃₀ 硅 胶催 化 剂	硅胶灼烧，涂三 氧化钼，炒干， 涂五氧化二钒和 三氧化二铬，炒 干，活化工艺简 单，省设备，省 人工，省时间	2—3 公斤/吨 强度高， 损耗小	75%左右	颜色白，结 晶好，杂质 少，加氢制 苯二甲胺得 率有所提高， 产品收集容 易，出料管 不易堵塞	60克/升时 二甲苯 1.34吨 液 氨 1.90吨	反应温度400℃， 空速4.5—4.7米 /秒，二甲苯：氨 =1:1.4（重量 比），反应放热 量小，容易控制， 活化周期长
原用钼 铬铝胶 催化剂	制铝胶（溶铝， 中和水洗，烘干） 粉碎，灼烧，涂 五氧化二钒和三 氧化二铬，活化 工艺长，摊子大， 费工，又费时， 产量低	10—12 公斤/吨 强度低， 损耗大	54—58%	颜色较黄， 杂质多，二 腈不易捕集， 容易结壁， 出料管也容 易堵塞	60—70克 二甲苯/ 升小时触 媒 二甲苯 1.83吨 液 氨 2.20吨	反应温度370℃， 空速4.5—4.7米 /秒，二甲苯：液 氨=1:1.2（重 量比），反应放热 量大，较难控制， 活化周期短

三、理 论 部 份

（一）反应机理

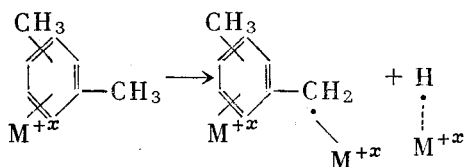
在所提出的催化剂集团结构适应理论中，我们尤其着重催化剂选择和反应机理的联系。Hadley、Qgata及Suvorov等曾讨论过甲苯氨氧化反应的大概机理，前二作者认为反应经过酸或醛步骤而后者倾向于经过胺、酰胺等中间状态。但粗糙概括的描述不能触及事物的本

质。我们基本上倾向于Hadley等所提出的醛、酸途径，但根据各二甲苯异构物结构的特点对反应进行的具体步骤作较详细的探讨，并指出主反应及副反应发生的可能途径。这对催化剂及反应条件的选择非常重要。我们认为二甲苯（或甲苯）氮氧化反应大致以如下方式及步骤进行：

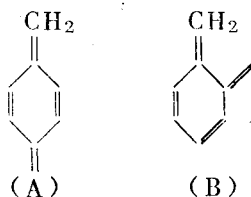


第一步：吸附并脱(H)

二甲苯可借催化剂上的金属离子 M^{+x} 而被吸附，若 M^{+x} 亦为脱(H)中心，



则甲基被脱H而生成游离基 $RCH_2\cdot$ （亦以不同强弱吸附在催化剂上）由于间二甲苯不能如对二甲苯或邻二甲苯那样可形成如下的共轭体系：



间二甲苯的脱H比对位及邻位异构物的脱H较难。

第二步：供(O)

在 V_2O_5 基催化剂上，活性(O)一般由 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \diagup \text{V} \diagdown \end{array}$ 所供给，（ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \diagup \text{V} \diagdown \end{array}$ 脱O后再自空气中吸收 O_2 而恢复）

