2-甲基萘催化氧化制2-甲基-1,4-萘醌工业放大研究

李小聪[1],刘松涛[2],姚 宁[3],徐 丽[1],程 亮[1],刘国际[1*]
(1. 郑州大学化工与能源学院,河南 郑州 450001; 2. 河南天择实业有限责任公司,河南 郑州 450002; 3. 河南庆安化工高科技股份有限公司,河南 郑州 451150)

摘要:以2-甲基萘(工业级)和空气中氧为原料,通过不同反应温度和单管空气流量,在工业级单管装置上考察了自制钒系催化剂催化氧化制2-甲基-1,4-萘醌的活性、选择性和稳定性;并利用X粉末衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)等表征方法对催化剂反应前后形貌和晶相结构进行表征。结果表明,反应温度390℃,单管空气流量4.5 m^3/h,甲基萘转化率不低于64%,2-甲基-1,4-萘醌选择性可达35%以上,2-甲基-1,4-萘醌单程质量收率大于24%;催化剂反应前后外观形貌基本一致,物相稳定。工业级单管试验与实验室结果重现性高。

关键词:2-甲基萘;2-甲基-1,4-萘醌;氧化;催化剂;单管;工业放大
中图分类号:TQ032.47 **文献标志码**:A **文章编号**:0253-4320(2016)08-0154-04
DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.08.037

Industrial amplification of 2-methylnaphthalene to 2-methyl-1,4-naphthoquinone by catalytic oxidation

LI Xiao-cong[1], *LIU Song-tao*[2], *YAO Ning*[3], *XU Li*[1], *CHENG Liang*[1], *LIU Guo-ji*[1*]
(1. School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;
2. Henan Tzarenterprises Co., Ltd., Zhengzhou 450002, China;
3. Henan Qing'an Chemical Hi-tech Co., Ltd., Zhengzhou 451150, China)

Abstract: The activity, selectivity and stability of home-made vanadium catalyst on the industrial grade single pipe device are investigated by using 2-methyl naphthalene (industrial grade) and oxygen of the air as raw materials under different reaction temperature and single pipe air flowing. The morphology and crystal structure of catalyst before and after reaction are characterized by XRD and SEM. The experimental results show that the selectivity of 2-methyl-1, 4-naphthoquinone can reach above 35% under the premise of no less than 65% of methyl naphthalene conversion rate, and single mass yield of 2-methyl-1,4-naphthoquinone is greater than 24% at reaction temperature 390℃ and single pipe air flowing 4.5 M^3/h. Exterior morphology of catalyst before or after reaction is consistent and the phase is stable. Single pipe experiment of industrial grade repeats with laboratory results.

Key words: 2-methylnaphthalene; 2-methyl-1, 4-naphthoquinone; oxidation; catalyst; single pipe; industrial amplification

2-甲基-1,4-萘醌(简称2-MNQ),是生产K系维生素的原料和化工中间体,其大部分用于生产维生素K3。由于其水溶性好、刺激性低、易于肌体吸收的特点,被广泛应用于饲料添加剂,临床上用于防治出血、解痉、镇痛。可以抑制或破坏肿瘤细胞生长,用于肿瘤病人的治疗,效果显著[1-7]。目前,工业生产路线主要以铬酸盐氧化法为主[8-10],但该法以冰乙酸为溶剂,腐蚀性强,对设备材质要求高;原料消耗大,生产成本高。尤其生产过程中产生大量的铬渣和含铬废水,该方法每生产1 kg目标产物产生18 kg含铬无机废物[11],造成对生态环境不可逆的严重破坏,危害人畜健康等问题。

鉴于此情况,研究一种环保、可持续的生产路线势在必行。本文中采用气相催化氧化法,以2-甲基萘为原料,采用空气中氧作为氧化剂,该工艺不需要溶剂,原料价格低廉,对反应器没有腐蚀性。工艺简单,可连续自动化生产,且无尾气和废水排放,对环境友好环保。2-甲基萘选择性催化氧化制备2-甲基-1,4-萘醌是一个复杂的平行、串联强放热反应过程[12-16]。其特点就是反应速率快,因而控制2-甲基-1,4-萘醌不深度氧化和催化剂在强放热反应环境下的长期稳定性是该课题研究的重点和难点。

为使2-甲基-1,4-萘醌较好应用于工业装置,本课题组在工业单管装置上进行了完全模拟工业生产的评价试验,系统考察了催化剂活性、选择性和耐热稳定性,为2-甲基-1,4-萘醌合成及工业化装置

收稿日期:2015-12-25
基金项目:河南省科技创新科技杰出人才计划项目(114200510005)
作者简介:李小聪(1982-),男,硕士生;刘国际(1964-),男,教授,博士生导师,研究方向为绿色化工与化学反应工程,通讯联系人,0371-67781713,guojiliu@zzu.edu.cn。

生产设计提供必要的基础数据和理论指导。

1　实验部分

1.1　实验原料

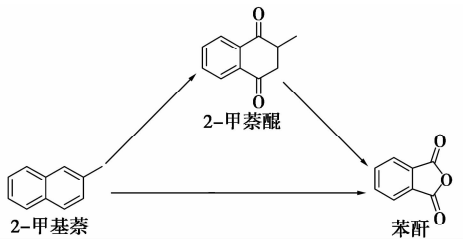
2-甲基萘,工业级,质量分数 97%,山东雅鲁生物化工有限公司生产。

1.2　钒系催化剂制备

将一定量 NH_4VO_3 缓慢溶于草酸溶液中,制得草酸氧钒溶液,然后加入调节选择性和活性的助剂以及适量有机溶液,搅拌均匀。用乳化均质机将制得溶液粉碎均匀,加入 SiO_2 粉末研磨,制得悬浊浆液。将制得的悬浊浆液喷涂在载体的表面上,催化剂活性组分的质量分数控制在 8%。

1.3　2-甲基萘气相氧化反应机理

2-甲基萘气相氧化反应过程如式(1)所示:



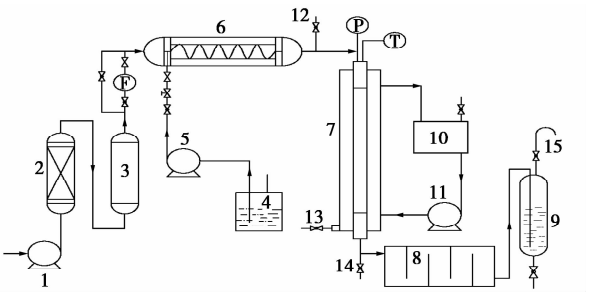
(1)

从反应式(1)可看出,2-甲基萘气相氧化同时生成 2-甲基-1,4-萘醌和邻苯二甲酸酐。而 2-甲基-1,4-萘醌是反应中间产物,其与催化剂接触时间太长,被继续氧化成苯酐。2-甲基萘气相氧化制 2-甲基-1,4-萘醌为亲核加成选择性氧化反应,即在萘环 C═C 键不断裂情况下,供氧和脱氢。由于 2-甲基萘反应活性较活泼,催化剂若供氧密度太大或目的产物与催化剂接触时间太长,易发生键裂与脱羰基反应,生成苯酐、顺酐和 CO_2。本课题组立足工业化应用,针对反应速率快、强放热等特点采取以下措施:①采用惰性载体 SiO_2,并对载体进行改性,制备薄层催化剂,减少内扩散的阻力和提高传热效率。②提高空气流量,优化工艺条件,减少目的产物停留时间。③采用熔盐强制移出反应热,减少传热影响。

1.4　试验装置

中试装置试验工艺流程如图 1 所示。

中试工艺流程为:空气由空气压缩机 1 引入干燥器 2 除去水分,经稳压器 3 由流量计计量后轴向进入气化器 6。2-甲基萘在罐 4 被加热成液体,经计量泵 5 计量后,从径向泵入气化器,与轴向进入的空气混合均匀,混合物在气化器加热到一定温度被完全气化。混合后的原料气与反应管 7 中装填的催化剂于不同温度下接触发生氧化反应,生成 2-甲基-1,4-萘醌和邻苯二甲酸酐。未反应 2-甲基萘、2-甲基-1,4-萘醌和邻苯二甲酸酐等产品的蒸气进入捕集器 8,降温后冷凝收集,计量后进行仪器分析。



1—空气压缩机;2—空气干燥器;3—稳压器;4—2-甲基萘储罐;5—计量泵;6—气化器;7—单管反应器;8—2-甲基-1,4-萘醌捕集器;9—尾气吸收罐;10—熔盐槽;11—熔盐泵;12—N_2 阀;13—熔盐排放口;14—取样口

图 1　2-甲基萘催化氧化制 2-甲基-1,4-萘醌中试工艺流程

反应器及主要设备:用单管反应器进行催化剂评价实验,采用内径为 29 mm,反应管为 $0Cr17Ni_{12}Mo_2$ 材质钢管,长度 2 500 mm。反应管内中心位置配有热电偶套管,其中放置可移动热电偶,以测量催化剂床层轴向温度分布,反应管内装填 0.9 L 催化剂。反应管外夹套内用熔盐泵强制熔盐循环流动,移出反应热。

1.5　产物分析、催化剂性能指标及表征

产物分析采用 7890F 型气相色谱仪,上海天美分析仪器公司;色谱柱 DB-1 毛细管色谱柱,安捷伦公司;以产物中甲基萘转化率为催化剂考察反应活性指标,2-甲基-1,4-萘醌在 2-甲基萘产物中的质量分数为选择性指标;JSM-7500F 型冷场发射扫描电镜,日本电子株式会社;Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪,Cu-K_α 靶,镍单色器,工作电压 40 kV,工作电流 40 mA,步长 0.02°,德国 Bruker 公司。

2　结果及讨论

2.1　工业单管试验装置与实验室小试装置试验结果对比

为考察单管实验装置可信度,完全按照小试实验工艺条件进行对比试验,结果见表 1 所示。

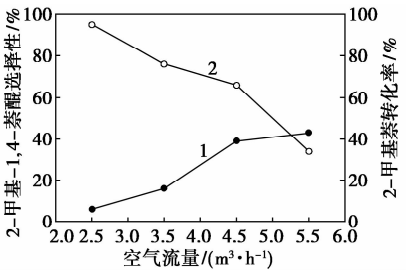
从表 1 可看出,在进料浓度和各工艺条件相当情况下,由于 2-甲基-1,4-萘醌具有较高氧化活性,单管装置催化剂装填床层高,其在离开反应器前,有部分被氧化成苯酐,故实验室结果和工业单管实验的结果基本一致,结果能够重现。

表 1　实验室与工业单管试验条件及结果对比

工艺条件	实验室	单管试验
反应温度/℃	390	390
系统压力/MPa	0.09	0.1
空速/h^{-1}	5000	5000
2-甲基萘/空气质量比	1∶30	1∶30
催化剂装填量/L	0.002	0.9
2-甲基萘转化率/%	68.50	65.62
2-甲基-1,4-萘醌选择性/%	41.68	37.56
2-甲基-1,4-萘醌收率/%	28.55	24.62

2.2　不同单管风量对反应的影响

在反应温度 390℃,由图 2 可以看出,单管风量较低时,由于 2-甲基萘反应产物与催化剂接触时间较长,2-甲基-1,4-萘醌没有及时脱附,被深度氧化成为邻苯二甲酸酐,因此选择性较低,2-甲基萘的转化率较高。当单管风量变大时,2-甲基-1,4-萘醌能较快从催化剂表面脱附,选择性提高,但 2-甲基萘转化率大幅下降,造成 2-甲基-1,4-萘醌的收率偏低。评价结果显示,采取 4.5 m^3/h 单管风量可获得最佳收率。

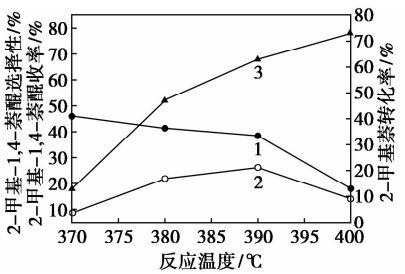


1—2-甲基-1,4-萘醌选择性;2—2-甲基萘转化率

图 2　2-甲基萘转化率和 2-甲基-1,4-萘醌选择性随空气流量的变化

2.3　不同反应温度对反应的影响

由图 3 可以看出,风量控制在 4.5 m^3/h 不变的条件下,反应温度 370 ~ 380℃时,催化剂表面的活性位点未被完全激活,虽然选择性较高,但转化率低。随着反应温度的上升,催化剂表面的活性组分形成低共熔物,钒的氧化状态增强,活性增大。呈现出 2-甲基萘转化率提高,2-甲基-1,4-萘醌选择性逐渐下降的趋势。故反应温度为 390℃,2-甲基-1,4-萘醌选择性、收率最佳。

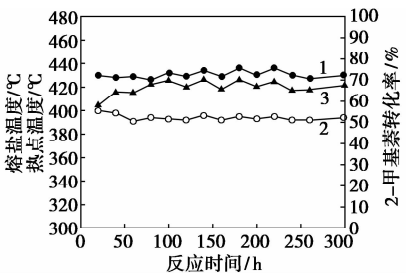


1—2-甲基-1,4-萘醌选择性;
2—甲基-1,4-萘醌收率;3—2-甲基萘转化率

图 3　不同反应温度对 2-甲基萘转化率、2-甲基-1,4-萘醌收率及选择性的影响

2.4　催化剂耐热稳定性试验

在工业单管实验反应过程中,距离床层入口 450 ~ 700 mm 处是催化剂床层热点位置。由图 4 看出,反应时间、盐浴温度和热点温度分别为 80 h、394℃及 425℃时,2-甲基萘转化率及 2-甲基-1,4-萘醌质量收率分别为 68%、26.3%;反应时间、盐浴温度和热点温度分别为 220 h、395℃及 436℃时,2-甲基萘转化率及 2-甲基-1,4-萘醌质量收率分别为 69.3%、24.9%;反应时间 300 h,盐浴温度和热点温度分别为 394、430℃,2-甲基萘转化率和 2-甲基-1,4-萘醌质量收率分别为 67.5%、26.1%。热点温度稳定在 425 ~ 436℃范围内,热点位置变化幅度较小,床层内温度分布合理。催化剂在单管评价实验中,操作稳定,热点温度对盐温的影响变化不敏感,整体操作弹性较大。

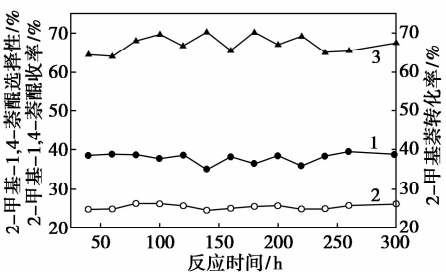


1—热点温度;2—熔盐温度;3—2-甲基萘转化率

图 4　热点温度、熔盐温度及 2-甲基萘转化率随不同反应时间的变化趋势

2.5　催化剂随时间变化的稳定性

由图 5 可看出,随着反应时间增长,2-甲基萘的



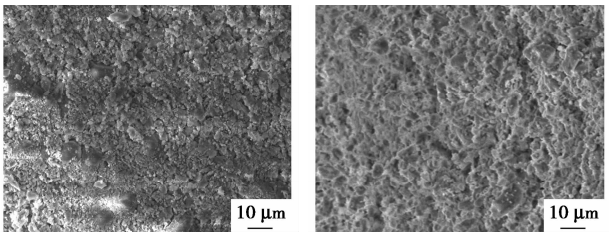
1—2-甲基-1,4-萘醌选择性;
2—2-甲基-1,4-萘醌收率;3—2-甲基萘转化率

图 5　2-甲基萘转化率、2-甲基-1,4-萘醌选择性和收率随不同时间的变化趋势

转化率逐步升高,反应时间介于 60 ~ 300 h,2-甲基萘转化率稳定于 65% ~ 70.2%。2-甲基-1,4-萘醌选择性介于 35% ~ 39.5%,其收率稳定于 24.5% ~ 26.19%。这充分表明各指标变化趋势较为平稳,催化剂性能稳定。

2.6　钒系催化剂扫描电镜分析(SEM)

图 6 为自制钒系催化剂使用前、后微观形貌,活性组分在载体表面分布状况。



(a)使用前　　(b)使用后

图 6　自制钒系薄层催化剂使用前后 SEM 图

由图 6(a)看出,催化剂反应前形貌,粒径介于 5 ~ 15 μm,均匀一致。图 6(b)催化剂反应 300 h 后,粒径与反应前基本一致。颗粒规则、均匀,粒子分散性好,无塌陷,没有明显团聚现象,表明自制的钒系催化剂活性稳定,且机械强度良好。

2.7　钒系催化剂 X-射线衍射分析(XRD)

由图 7 可知,催化剂经 300 h 反应后(图中谱线 b),其中 $2\theta = 7.5$、9.1、24.5、26.9、29.1(°)处衍射峰与其反应前(图中谱线 a)相对比只是峰强度增加,出峰位置基本吻合。说明该催化剂经过长时间使用后,物相仍稳定,组成无明显变化,表现出良好活性和选择性。

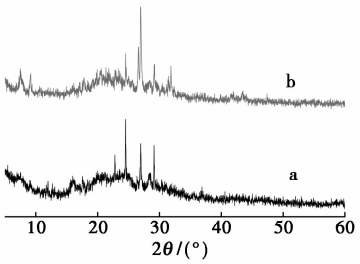


图 7　自制钒系催化剂反应前(a)、后(b)的 XRD 图谱

3　结论

(1)工业单管放大试验是完全模拟工业生产条件进行的,在反应温度 390℃,单管风量 4.5 m^3/h 时,得到 2-甲基萘转化率不低于 65%,2-甲基-1,4-萘醌选择性达 35% 以上,收率大于 24%。热点温度实验表明,催化剂具有良好耐热稳定性,已初步具备工业化生产条件。

(2)催化剂经过放大生产后,其物化性质、反应性能与实验室结果基本吻合,催化剂重复性好;SEM 和 XRD 研究结果表明,催化剂反应前后表面形貌、物相结构一致,催化剂性能稳定。

(3)中试装置反应受传热影响较大,反应生成的部分 2-甲基-1,4-萘醌被继续氧化成邻苯二甲酸酐,其收率低于实验室(收率为 28%)。同时,减少传热影响和提高 2-甲基-1,4-萘醌收率是工业放大生产中继续探索的目标。

参考文献

[1] Anastas P T, Heine L G, Williamson T C. Green cemical syntheses and processes: Introduction [M]. American Chemical Society: Washington, DC, 2000.

[2] 魏文德. 有机化工原料大全(下卷)[M]. 2 版. 北京,化学工业出版社,1999.

[3] Walther B, Karl J P, Booth S L, *et al*. Menaquinones, bacteria, and the food supply: The relevance of dairy and fermented food products to vitamin K requirements[J]. Advances in Nutrition, 2013, 4(4): 463 - 473.

[4] Rick van Gorp, Leon Schurgers. New Insights into the pros and cons of the clinical use of vitamin K antagonists (VKAs) versus direct oral anticoagulants (DOACs)[J]. Nutrients, 2015, 7(11): 9538 - 9557.

[5] Lien J C, Huang C C, Lu T J, *et al*. Naphthoquinone derivative PPE8 induces endoplasmic reticulum stress in p53 null H1299 cells [J]. Oxidative Medicine & Cellular Longevity, 2015, 2015: 1 - 10.

[6] Prochaska H J, Santamaria A B. Direct measurement of NAD(P)H: Quinone reductase from cells cultured in microtiter wells: A screening assay for anticarcinogenic enzyme inducers[J]. Analytical Biochemistry, 1988, 169(2): 328 - 336.

[7] Shimanskaya E I, Doluda V Y, Sul' Man E M. Synthesis of 2-methyl-1, 4-naphthoquinone (vitamin K3) using nanostructured gold catalysts in acetic acid and in supercritical carbon dioxide[J]. Catalysis in Industry, 2014, 6(1): 25 - 30.

[8] 黄毅,戴汉松,王涛. VK 系列中间体 2-甲基萘醌的制备[J]. 四川师范大学学报:自然科学版,2005,28(2):222 - 224.

[9] 宋成盈,王留成,赵建宏,等. 2-甲基-1,4-萘醌合成工艺改进[J]. 化学反应工程与工艺,2008,23(4):380 - 384.

[10] 周建文. 一步法制取维生素 K3[J]. 技术与市场,2008,(6):13 - 13.

[11] Bonrath W, Netscher T. Catalytic processes in vitamins synthesis and production[J]. Applied Catalysis A General, 2005, 280(1): 55 - 73.

[12] 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,2002.

[13] 崔铁兵. 萘选择性氧化催化剂研究[D]. 郑州:郑州大学,2006.

[14] 崔铁兵,王媛媛,张晨,等. 萘氧化生产萘醌过程催化剂的制备及失活分析[C]. 第五届博士生学术年会,2007.

[15] 崔铁兵,刘国际,雒廷亮,等. 一种制备萘醌用催化剂及其制备方法:CN,101462066[P]. 2008 - 03 - 11.

[16] 崔铁兵,张晨,徐丽,等. 萘催化氧化制备 1,4-萘醌催化剂活性组分研究[J]. 郑州大学学报:工学版,2012,33(2):59 - 61. ■