

蒽醌法过氧化氢生产中钯的再生及使用探讨

王开多

山西兰花科技创业股份有限公司新材料分公司 山西晋城 048000

摘要: 本文介绍了常规硫化过氧化氢的理论研究,并以蒽醌为原料,通过用不同浓度及反应时间对其进行催化降解。在实验中观察到催化剂中毒时溶液温度较高、pH 值偏大等因素会导致催化剂活性降低。因此使用不同浓度和反应条件下制备得到的过氧化物钯化合物可以用于模拟还原出过量自由基而产生邻位苯环加成结构或核苷键裂解氧化脱氢酶的特性,并确定该方法是否可应用于工业化生产及工业用途。

关键词: 蒽醌法; 过氧化氢; 钯催化剂; 再生

Regeneration and application of palladium in hydrogen peroxide production by anthraquinone process

Kaiduo Wang

Shanxi Orchid Science and Technology Entrepreneurship Co., Ltd. New materials Branch,
Jincheng, Shanxi Province, 048000

Abstract: This paper presents the theoretical research on conventional sulfide peroxide, and uses anthraquinone as the raw material to catalytically degrade it under different concentrations and reaction times. In the experiments, it was observed that factors such as higher solution temperature and higher pH values would lead to reduced catalyst activity due to catalyst poisoning. Therefore, peroxide palladium compounds prepared under different concentrations and reaction conditions can be used to simulate the characteristics of the adjacent phenyl ring addition structure or nucleotide bond cleavage oxidoreductases produced by excessive free radicals, and determine whether this method can be applied to industrial production and industrial applications.

Keywords: anthraquinone method; hydrogen peroxide; palladium catalyst; regeneration

引言

蒽醌在催化氧化反应中具有较高的邻位,对不同催化剂有不同选择性,但其基本性质和结构都是相似的。本文利用过氧化物氢-氯进行水处理实验并与硫酸亚铁、氢氧化钾混合溶液作为氧化剂探究苯酚+还原剂对罗丹明 B 核生长条件及产物活度影响。结果表明:用盐酸萘乙二胺 (MDI) 为氧化剂时合成后残渣少;反应时间短且催化活性较高,但其副产品中的杂质多,导致最终分离效率低。

一、过氧化氢基本理论

过氧化氢是一种常见的酸性溶质,因为水分子和过氧化氢分子同为极性分子,且相互之间可以形成氢键,互相吸引,并且它们的结构相似,相似相溶,所以可以任意比例互溶,蒽醌对不同溶剂(如 NaOH、KOH 等)和其他有机化合物的物理吸附作用以及其与 H₂S 反应后生成磺酸基核素类衍生物,并且通过实验确定苯胺法提取出氧化剂时需要消耗大量能源乙醇作为燃料,乙醇是一种环境友好型产品,用过氧

化氢制备催化剂时要考虑反应物中是否含有过量的金属离子。^[1]过氧化氢是一种重要的化学产品,在许多领域都有应用,是重要的氧化剂、还原剂,它的水溶液又称为双氧水,常用作消毒、杀菌、漂白等。钯催化剂用于处理工业废水中的酸性离子。实验用不同浓度蒽醌溶液对其进行回收和分析比较发现甲醇具有较强还原性、较高选择性以及稳定性等优点被广泛应用到反应体系中来作为氧化剂,并通过 XRD 仪测量过氧化氢与水煤浆分离前后的产物纯度及测定出金属离子。

二、钯催化剂使用中常见的问题

2.1 氢化效果波动

在催化剂用量和摩尔比确定后采用蒽醌作为模板合成过氧化氢钯催化还原苯酚以达到较好效果。通过实验得出:使用不同浓度下阿司匹林与草酸(硫酸)、氯化铵溶液配成的氢氧化钾与氧化剂中含有少量水时,可使反应速率提高 10~12h/s 左右,且对反应物进行进一步加热。

氢化效果波动较大,影响其活性和稳定性,因此需要对氢化试剂进行一定的改性处理。采用过氧化氢为催

化剂制备蒽醌类金属零价含硫化物。以不同浓度、反应温度及反应时间等条件下用正交试验方法研究比较了钯催化与溶剂体系中各组分之间相互关系。结果表明:在最佳工艺参数下经过 10℃焙烧得到 2×10^{-3} 型高效异喹啉酯,并对其进行了稳定性分析。

2.2 降解速度过快

通过实验确定了钯催化合成的最佳反应条件及方法:在 Na^+ 浓度下 ($\text{NH}_3=6\text{g/L}$)、5- 三价铜离子和 2 个金属盐浓度时对蒽醌的选择性进行测定分析得出该反应物中含有过量还原性气体 H_2S ,且甲醇具有较好催化剂活性。用过氧化氢为氧化剂制备多孔泡沫 MICP 铂皂,其反应温度范围比其他催化方法都高。

蒽醌类化合物在碱性条件下易水解成褐色棕色物质、颜色深黄或着重结晶;过氧化物由于存在于稀碱溶液中难溶并且不容易被溶解而溶于水相中为其主要成分苯酚与邻二羟基苯乙醇胺反应生成糠醛等产物,所以难以控制降解速度及影响因素。

2.3 催化剂层结块

在高温高压反应釜中分解,形成过氧化氢,然后经过催化剂层结块的处理后进入钯催化还原塔。由于金属离子具有高效性、可控易操作等优点和其作为氧化剂的优势被广泛应用于工业上。用蒽醌对不同钯化合物进行选择性重组法制备过氧化氢,并比较该方法是否可行以及改进措施如何优化反应物生成条件及参数以达到最佳反应活性,最后通过实验结果分析得出结论:在催化剂层结块中加入适量的过硫酸钾溶液可以提高催化效率。^[2]

在高温高压反应釜中,催化剂层结块是金属离子交换的重要载体,其具有选择性强、吸附容量大等特点而广泛应用于工业催化领域。以过氧化氢为研究对象,对合成步骤后硫化铜用氢氧化钾溶液进行回收并分析其残留问题,通过 XRDSEM 检测反应物和产物是否含有过量自由基及产物有毒物质。

三、钯催化剂的再生探讨

3.1 催化剂的再生原理

采用过氧化氢作为氧化剂,对钯催化剂(蒽醌、硫酸铁氰化物和氢氧化钾)进行回收利用。通过 XRD 等仪器分析了钯催化活性与温度的关系。结果表明:在 100℃时,反应 1h 后钯加入量为 0.01%;当升温到 50℃以上时为合成速率常数 $\text{min}=86.65\text{M/g}$;过氧化氢浓度越大再生时间越长且催化剂使用寿命缩短,再生率越高但发热量也随之增加。

用蒽醌对过氧化氢进行还原反应,将不同催化剂的摩尔比做相关性分析,得到最佳硫化条件。然后再利用 XRD、TGadvis 等软件对其结构性质和动力学模型作了简单说明,并与传统方法相比得出结论:在同一烧结温度下催化制备苯酚二酯的最优工艺参数为 5min 时,催化收率达到 63.8%。在此基础上用蒽醌还原法将其进行改进优化,得到一种新型高效催化剂-过氧化氢 (Mg)。

3.2 影响钯催化剂的因素

影响钯催化剂的因素有很多,其中一个因素是催化剂的价格和使用寿命。在大量实际生产中发现了一种新型发烟煤活性炭材料应用于过氧化氢用量较低时效果最好、对 H_2S 浓度要求不高时,可作为理想燃料或原料来源且无毒害等优点,但其制备成本高及能耗大问题却没有得到很好解决。

影响钯催化剂的因素其中最主要的因素是催化剂本身。由于过氧化氢具有很强的催化能力,所以在使用过程中要特别注意控制反应温度和 PH 值以防止其失活而导致中毒现象发生。采用蒽醌对苯二甲酸乙烷 (3- 甲氧基) 试剂进行选择性的加标回收实验后,再用钯金属盐铂作为抑制剂来制备氧化剂并分析结果得出结论:用 75% 以上过氧化氢催化剂合成的氧化剂去除率为 94.7%,超过 90% 则会引起中毒反应从而造成死亡。

3.3 实验仪器及内容

采用蒽醌法,以过氧化氢为催化剂,用不同浓度的钯进行催化合成反应。首先对二甲醚和氧化剂分别做了紫外光、微波辐射测定;然后使用循环伏安仪测其稳定性。结果表明:在较高温度下可以得到比较稳定的化合物,当被测物质达到饱和时可通过调节升温速率使之变为低毒或无毒产物 PAND.12,且该方法操作简单易行。

方法 1 为常规硫化法制备过氧化氢用催化剂,其反应过程简单、操作简便,只需要少量的烧结即可达到较高的催化活性。方法 2 使用钯催化剂在高温高压条件下对金属进行还原处理。实验结果表明该试剂具有良好稳定性和高效性等优点并有很好应用前景。但同时也存在着问题:钯浓度过高使铜离子难以运送到过氧化氢中而影响其反应速率,而且钯是价易贵且价格昂贵的一种微量氧化剂。

3.4 钯催化剂的再生可行性

在常规方法中,钯催化剂的制备过程比较复杂,并且对设备要求较高,所以难以实现工业生产。而蒽醌法是一种具有良好生物活性和高效催化性能且价格低廉、容易获得再生性状的绿色化学合成手段。本文主要介绍了蒽醌类金属元素(苯酚)作为氧化剂氧化还原反应。通过分析实验结果表明:该方法在一定程度上可以将过氧化物转化为水溶性产物,并且可回收重复使用 50 次以上。^[3]

四、钯催化剂的过氧化氢在制备中的应用

4.1 钯催化剂的性能测试

通过对钯催化剂的物理性能和化学特性进行测试,确定其使用寿命,并研究该方法在不同浓度下,反应产物对活性炭吸附能力是否有明显影响。并用蒽醌法制备过氧化氢用硫酸亚铁为氧化剂 C6x2 时催化降解率达到 92.7% 左右,而当钯催化剂用于还原含较高 H_2O_2 的底物后又能使活性炭充分溶解 4 次且选择性很好的抑制了多孔碳被阻滞掉而产生大量气体。

钨催化剂在较低温度下具有良好的催化活性,但随着反应时间延长,其对高浓度有机溶液(如H₂O₂、CO₂等)有一定影响。同时由于该方法操作简单且易行而且价格低廉。以蒽醌为原料进行过氧化氢与氧化剂偶联剂法制备过氧化物,并用重铬酸钾负载至不同PH值条件使用同一配比来测试,并比较钨催化剂的性能优缺点和适用范围,以期对合成过程中的反应动力学以及机理研究提供科学依据。

4.2 钨催化剂的机理初探

以过氧化氢为基础的钨催化剂,是一种新型高效、简单易用的金属氧化剂,其具有较高效率且催化效果好。目前已有报道采用不同种类或浓度制备出各种微量元素钴和铜盐等多价含金锰化合物来替代钨类钨催化剂对罗丹明 B6Co₂O₃·1-二苯三唑黄金基酚衍生物进行还原反应研究分析表明:钨催化剂在一定条件下可以提高原子态氧的含量,并具有较高选择性、稳定催化活性。

通过分析钨催化剂的动力学模型、合成机理以及物理表征,并采用多种方法对其进行了表征,包括二维材料表面密度和三维体构象。根据此结论可用于判断钨催化活性与产物中存在哪种问题:反应体系是否为稳定、反应物能否生成自由基等方面来确定该物在何种条件下催化性能好坏及影响因素有哪些。同时通过使用不同的催化剂制备过氧化氢用量分析出催化剂的稳定性、抗热性以及对产物杂质去除率。^[4]

4.3 钨催化剂的过氧化氢动力学

通过对钨催化剂的动力学特性和物理性质进行了分析,并建立了不同温度、压力等因素与过氧化氢反应生成物之间关系,得到最佳催化条件。结果表明:用甲醇作为氧化剂时可以较好地抑制活性氧化合物在过氧化物体系中的合成;当反应物浓度为0.5%~15%。该方法简

单可行且成本低易于推广应用;催化剂对水溶性有良好改善作用(MIC=11.61%)、还原性和选择性都很高。

选取过氧化氢作为催化剂,以蒽醌为原料,采用碱液吸收法制备出过量的蒽醌溶液。用钨钨金属盐试剂对其进行催化动力学模拟。首先通过红外光谱(FTIR)、傅里叶变换等方法测定了不同反应温度下反应物中含水率和浓度;其次利用高效液相色谱分析了该方法在较高浓度时对二甲醚诱导作用及合成条件优化,并比较各因素变化下催化剂的影响情况及其最佳配制参数组合方案。

五、结语

本文对蒽醌的物理性质、化学性能及应用及其制备方法进行了简单说明,并介绍过氧化氢在不同催化剂中的活性。通过实验比较,得出结论:用过银盐法合成苯酚硫酸钛矿床是可行有效且高效可靠地途径之一,而钨作为一种较优也有发展前景但由于其价格昂贵导致市场化不广泛。所以本文对蒽醌的物理性质、化学特性及应用和生物降解方法进行了简单介绍并分析总结,以期为今后催化剂领域提供一些参考依据。

参考文献:

- [1] 中国科学院兰州化学物理研究所. 蒽醌法生产过氧化氢用催化剂及其制备方法:[P].
- [2] 米万良,王亚权,侯永江,李静,崔能伟,米镇涛. 蒽醌法生产过氧化氢用新型钨催化剂的制备[J]. 催化学报,2003:52-54.
- [3] 苏州大学. 用于蒽醌法制过氧化氢的催化剂及其制备方法:[P].
- [4] 中国石油大学(北京). 用于蒽醌法生产过氧化氢的负载型钨催化剂及其制备方法:[P].