微气泡分散对间甲基苯甲酸合成过程的强化作用

周士磊,郑 权,王 岚,王龙耀*
(常州大学石油化工学院,江苏 常州 213164)

摘要:传统的鼓泡塔间二甲苯(MX)氧化生产间甲基苯甲酸(MTA)工业过程中存在反应时间长、转化率低、选择性差等问题。在对物料平衡及反应速率控制步骤分析的基础上,研究了MTA的气相氧化及其微气泡强化分散合成过程。结果表明,采用微孔曝气可以得到平均直径30~100 μm的微气泡,相界面面积较单管曝气增加了约300倍。当反应压力大于300 kPa时,高沸点酯类及MTA深度氧化副产物增多。在优化反应条件下(130℃、300 kPa、曝气100 L/(m^3·s)、钴催化剂摩尔分数为0.5‰)氧化反应5 h时,MX的转化率和MTA的生成率分别可达60.0%和45.0%,提高了氧化反应的效率和MTA的生成率,并且较同等条件下单管曝气的反应时间缩短了约1半。

关键词:间甲基苯甲酸;微气泡;反应速率;氧化;强化
中图分类号:TQ245.1 **文献标志码**:A **文章编号**:0253-4320(2023)07-0199-03
DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.07.037

Strengthening effect of dispersive air microbubbles on synthesis process of m-toluic acid

ZHOU Shi-lei, *ZHENG Quan*, *WANG Lan*, *WANG Long-yao**
(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: In traditional industrial production process of m-toluic acid by the oxidation of m-xylene in a bubbling-tower, there have many problems such as long reaction time, low conversion rate and poor selectivity. On the basis of analyzing mass balance and control steps of the reaction, the gas-phase oxidation and strengthening dispersive microbubbles process for synthesizing m-toluic acid is studied experimentally. Results show that microbubbles with an average diameter of 30-100 μm can be obtained by using microporous aeration, and the phase interface area is about 300 times that of single tube. As the reaction pressure is higher than 300 KPa, the production of high boiling point esters and by-products of m-toluic acid deep oxidation increase. Under optimal reaction conditions (130℃, 300 kPa, 100 L·m^{-3}·s^{-1}, 0.5‰mol of cobalt catalyst), the conversion rate of m-xylene and the yield of m-toluic acid can reach 60.0% and 45.0%, respectively in 5 h. Both the efficiency of oxidation reaction and the yield of m-toluic acid can be significantly improved. Furthermore, under the same conditions, the reaction time is only about half that by single tube aeration.

Key words: m-toluic acid; micro bubbles; reaction speed; oxidation; intensification

间甲基苯甲酸(m-toluic acid, MTA)是生产除草剂和昆虫趋避剂等化学品的关键原料[1],有着重要的应用价值和广阔的市场前景。工业上MTA主要以间二甲苯(m-xylene, MX)为原料、钴盐为催化剂,采用液相空气氧化法来制备[2-3]。间歇鼓泡反应器具有结构简单和便于操作的优点,但其全混的物料体系和长的反应时间[4],影响了反应的效率及选择性[5-6]。采用微通道反应器[7]、多级串联塔[8]等设备可以连续氧化合成MTA,但高气液比条件下复杂的传质传热过程和受控的非均相氧化反应速率限制了其规模化工业应用。

气液相界面是气相组分向液相中传递的主要场所,其体积比表面积的大小直接影响传质过程的速率,在传质控制的反应过程中甚至会成为限制反应效率的瓶颈[9-10]。为此,笔者围绕MX的气液非均相氧化反应展开相应传质过程的分析与强化研究。

1 实验部分

1.1 试剂与设备

间二甲苯(≥99.5%),工业级,中国石化齐鲁石油化工公司生产;异辛酸钴(AR,质量分数为65%),上海麦克林生化科技有限公司生产;空气(氧体积分数为20.95%)。

强化分散微气泡反应装置如图1所示。装置由带夹套反应器(Ø 80 mm×600 mm,总体积3 L,底部设曝气单管或10 μm微孔曝气器)、空气压缩机(OTS750型,台州市奥突斯工贸有限公司生产)、尾气冷凝器、分相回流罐、液封以及管道和仪表组成,与物料接触部分的设备材质为SS 316 L。

收稿日期:2022-08-09;**修回日期**:2023-05-04
作者简介:周士磊(1990-),男,硕士研究生,主要从事非均相氧化及过程强化方面的研究,shlzh2016@163.com;王龙耀(1975-),男,博士,教授,主要从事绿色化工工艺开发和过程强化技术及装备研究,通讯联系人,chemeng@cczu.edu.cn。

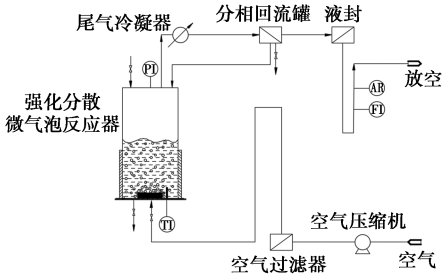


图 1　实验装置流程示意图

1.2　实验过程及分析方法

首先在反应器中加入间二甲苯和催化剂异辛酸钴(摩尔分数为 0.5‰),预热物料至设定温度并维持,然后通过单管或微孔曝气器向液相中曝入空气,控制反应时间和反应压力进行实验。反应过程中在反应器取样口取样,检测料液中组分的浓度变化。

MX 及其氧化产物采用高效液相色谱仪(Agilent 1260,C18 柱,检测波长为 240、220 nm,流动相为 0.03 mol/L 的磷酸二氢钾水溶液和乙腈水溶液)并通过外标法进行分析。

2　结果与讨论

2.1　MTA 的空气氧化反应过程

2.1.1　MTA 氧化反应的氧气消耗

间二甲苯的液相氧化过程通常被认为是分级进行的自由基链式反应,在反应初期主要是第 1 个甲基被氧化为羧基,当 MTA 达到一定浓度后,第 2 个甲基会被氧化生成间苯二甲酸(Isophthalic acid,IPA)。在氧化过程中会有醇基和醛基产物生成。在催化作用下,主反应能在比较温和的条件下进行,反应路径如图 2 所示。

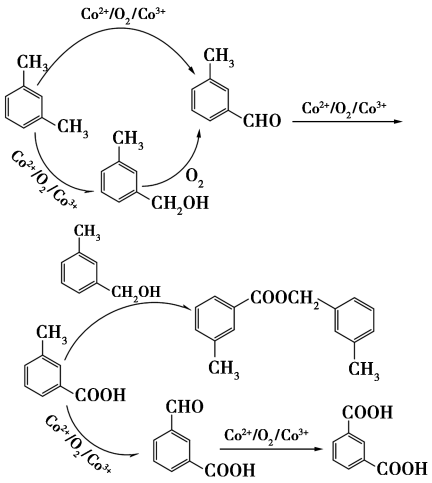


图 2　MX 氧化反应路线图

MX 的主要氧化产物按 MTA 和 IPA 进行折算(MX 转化率为 40%,其中 MTA 的选择性为 62%,折算的生成率为 24.8%)。在均匀曝气反应 5 h 情况下,原料气(初始氧体积分数为 20.95%,气温为 40℃,压力为 101 kPa)的曝气速率与氧气利用率的关系如图 3 所示。由图 3 可见,在氧气利用率为 50%条件下,氧化反应过程中需要维持的液相曝气速率已超过 90 L/(m^3·s)。

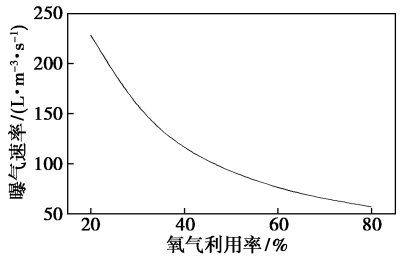
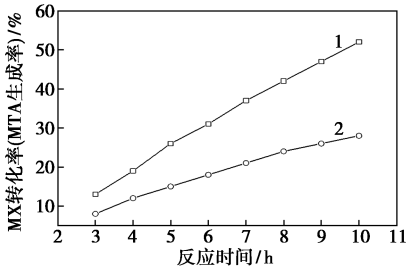


图 3　曝气速率与氧气利用率的关系

2.1.2　单管曝气 MTA 氧化反应的速率

在反应器中,采用单管曝气(液相曝气速率为 80 L/(m^{-3}·s^{-1}),初始气体氧体积分数为 20.95%,气温为 40℃)进行二甲苯的空气氧化反应(反应温度为 130℃,反应压力为 300 kPa),液相气含率约为 10%,反应过程中 MX 转化率及 MTA 生成率随时间的变化情况如图 4 所示。



1—MX 转化率;2—MTA 生成率

图 4　单管曝气对氧化反应过程的影响

由图 4 可见,在实验条件下,反应 10 h 时 MX 的转化率可达 52%,MTA 生成率为 28%(MTA 选择性为 54%)。在这一过程中,MX 的转化率和 MTA 的生成率均随时间呈近线性增长,而尾气中氧气的体积分数维持在 13%左右,表明氧气的供应速率或其向液相的传质速度已成为限制 MX 转化反应速度的瓶颈。曝入液相中的空气,不仅提供了反应原料氧气,还为物料的混合和分散提供了能量。在上述反应条件下,反应物系中气动搅拌所传入的功率约为 0.74 kW/m^3,仅处于固体物溶解的功率范围(0.19~0.97 kW/m^3)[11],与实现气体分散的功率值>2.91 kW/m^3 仍有较大差距,这也意味着在实验条件下单管曝气对气体在液相中的分散作用效果有限。

2.2　MTA 的微气泡强化作用

单管曝气的氧化反应结果表明,在实际生产中相际传质速率控制着间二甲苯氧化反应速率。反应器内单管曝气产生的气泡尺寸较大,分散不好且易聚并,因此气液相界面积小,表观的总相际传质速率小。采用微孔曝气器向液相中曝入气体,可在非大功率剪切情况下形成均匀分散的小气泡,增加气液相界面面积,达到强化分散的目的。为此,进行了相应的实验考察。

2.2.1　微气泡的形成及强化分散

增大气液相界面的面积以提高传质速率或提高反应料液的气含率以延长气体的平均停留时间是加快反应速率的重要途径。在相同气含率下,气液相界面的面积与气泡平均直径的平方成反比。采用 10 μm 孔径微孔曝气器曝入气体,经剪切分散可以得到微米级气泡,结果如图 5 所示。

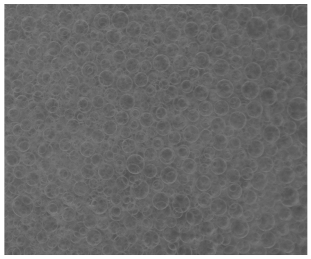
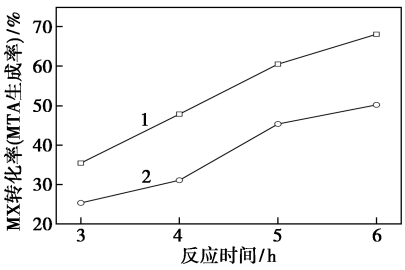


图 5　强化分散微气泡的显微照片

普通鼓泡反应器中气泡的平均直径约为 1 ~ 5 cm,而采用强化分散技术得到的微气泡的平均直径约为 30~100 μm,且气泡尺寸分布均匀,这意味着相同气含率下后者的相界面面积较前者增大了约 300 倍。此外,在相同鼓气流量情况下,液相中的气含率较单管曝气增高了约 5%。

2.2.2　微气泡强化对氧化反应过程的影响

在实验条件下[曝气速率为 100 L/(m^3·s),反应温度为 130℃,反应压力为 300 kPa,异辛酸钴摩尔分数为 0.5‰],考察了反应时间对氧化反应的影响,结果如图 6 所示。



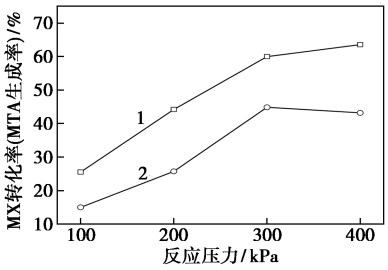
1—MX 转化率;2—MTA 生成率

图 6　微气泡强化对氧化反应过程的影响

由图 6 可见,微气泡强化后氧化反应 5 h,MX 转化率可达 60%,MTA 生成率可达 45%(折算得选择性约为 75%),较单管曝气反应 10 h 的结果(MX 转化率为 52%,MTA 生成率为 28%,见图 4)有了较大提高。结果表明,微气泡强化有效改善了气液传质过程,在相同转化率条件下大幅缩短了反应时间,还明显改善了 MTA 的生产效率。

2.2.3　压力对微气泡强化作用的影响

提高压力有利于提高非均相反应液中气相氧气的体积分数,在相同气含率情况下提高气体的液相停留时间。为此在曝气速率为 100 L/(m^3·s)、反应温度为 130℃、反应时间为 5 h,异辛酸钴摩尔分数为 0.5‰的条件下,考察了反应操作压力对微气泡强化作用下氧化反应过程的影响,结果如图 7 所示。



1—MX 转化率;2—MTA 生成率

图 7　操作压力对微气泡强化作用下氧化反应过程的影响

从图 7 中可以看出,在微气泡强化条件下,随着操作压力的增加,MX 的转化率逐渐增加,而 MTA 生成率则表现出先增加后减小的趋势。增大反应操作压力有利于提高氧气体积分数,但反应操作压力为 400 kPa 时 MTA 的生成率出现降低。进一步的 MTA 分离提纯结果表明,反应液中 IPA 及酯类高沸物出现了明显的增长,表明此时以 MTA 为反应物的副反应限制了 MTA 浓度的进一步增长。综合考虑反应过程的效率及操作过程的安全性,优选微气泡强化后的氧化反应操作压力为 300 kPa。

3　结论

针对 MX 液相空气催化氧化生成 MTA 的过程,设计并搭建了微孔曝气反应器,实验比较了单管曝气与微气泡强化的 MTA 合成反应过程,得到的结论如下:

(1)在实验条件下,单管曝气反应 10 h 时 MX 的转化率为 52%(MTA 生成率为 28%),氧化反应速率主要受相际氧传质速率控制,单管曝气对气体在液相中的分散作用效果有限。

(下转第 210 页)

derived fluffy porous indium oxide with g-C_3N_4 for enhanced photocatalytic activity[J]. Materials Research Bulletin, 2021, 13(3): 78-111.

[19] Shanker G S, Panchal R A, Ogale S, *et al*. g-C_3N_4:Sn-doped In_2O_3 (ITO) nanocomposite for photoelectrochemical reduction of water using solar light[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2020, 28(5): 121-187.

[20] Zhou P, Meng X, Sun T. Facile fabrication of ln_2O_3/S-doped g-C_3N_4 heterojunction hybrids for enhanced visible-light photocatalytic hydrogen evolution[J]. Materials Letters, 2019, 26(1): 127-159.

[21] Jf A, Qx A, Jl A, *et al*. Ultrathin 2D/2D WO_3/g-C_3N_4 step-scheme H_2-production photocatalyst [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 24(3): 556-565.

[22] Wang A, Dai D, Li S, *et al*. Synthesis of novel $Co_xMo_{1-x}S$-$Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ composites with significantly improved photocatalytic hydrogen evolution performance under visible-light illumination [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(16): 8188-8196.

[23] Han C, Zhang T, Cai Q, *et al*. 0D CoP cocatalyst/2D g-C_3N_4 nanosheets: An efficient photocatalyst for promoting photocatalytic hydrogen evolution[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2019, 10(2): 5484-5493.

[24] Yuan Y J, Wang P, Li Z, *et al*. The role of bandgap and interface in enhancing photocatalytic H_2 generation activity of 2D-2D black phosphorus/MoS_2 photocatalyst[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 24(2): 1-8.

[25] Zheng N C, Ouyang T, Chen Y, *et al*. Ultrathin CdS shell sensitized hollow S-doped CeO_2 spheres for efficient visible-light photocatalysis[J]. Catalysis Science & Technology, 2019, 9(9): 1357-1364.

[26] Yu J, Hai Y, Cheng B, *et al*. Enhanced Photocatalytic H_2-Production Activity of TiO_2 by $Ni(OH)_2$ Cluster Modification[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(11): 1112-1176.

[27] Dekrafft K E, Cheng W, Lin W, *et al*. Metal-organic framework templated synthesis of Fe_2O_3/TiO_2 nanocomposite for hydrogen production[J]. Advanced Materials, 2012, 24(15): 678-711.

[28] Shanker G S, Panchal R A, Ogale S, *et al*. g-C_3N_4:Sn-doped In_2O_3 (ITO) nanocomposite for photoelectrochemical reduction of water using solar light[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2020, 28(5): 121-187.

[29] Zhou P, Meng X, Sun T. Facile fabrication of ln_2O_3/S-doped g-C_3N_4 heterojunction hybrids for enhanced visible-light photocatalytic hydrogen evolution[J]. Materials Letters, 2019, 26(1): 127-159.

[30] Xue, Wenhua, Xiaoyun, *et al*. Novel reduced graphene oxide-supported $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$/g-C_3N_4 Z-scheme heterojunction photocatalyst for enhanced hydrogen evolution[J]. Applied Surface Science, 2018, 447: 783-794.

[31] Liu B, Xu Y, Li K, *et al*. Pd-catalyzed reaction-producing intermediate S on a Pd/In_2O_3 surface: A key to achieve the enhanced CS_2-sensing performances[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(18): 16838-16846.

[32] Liu X, Zhang L, Y Li, *et al*. A novel heterostructure coupling MOF-derived fluffy porous indium oxide with g-C_3N_4 for enhanced photocatalytic activity[J]. Materials Research Bulletin, 2021, 13(3): 78-111.

[33] Jabeen S, Iqbal J, Arshad A, *et al*. Heterojunction formation in In_2O_3-NiO nanocomposites: Towards high specific capacitance[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 84(2): 155-184.■

(上接第 201 页)

(2)利用 10 μm 微孔曝气器实现了微米级气泡分散,微气泡的直径主要为 30~100 μm,且气泡尺寸分布均匀,相界面面积较普通鼓泡反应器增大约 300 倍,在相同鼓气流量情况下液相中的气含率增高了约 5%。

(3)在微气泡强化的实验条件下,MX 氧化时间为 5 h,MX 转化率可达 60%,MTA 生成率达 45%,明显提高了氧化反应的效率和 MTA 的生成率。

(4)增大压力有利于微气泡强化作用下氧化反应速率的提高,但反应压力>300 MPa 后反应液中 IPA 及酯类高沸物出现明显的增长,这对 MTA 浓度的进一步增长产生了限制作用。

参考文献

[1] 刘彦坤,王小萍,罗远芳,等.聚氯乙烯环保型增塑剂的研究进展[J].化工进展,2016,27(1):74-77.

[2] 汤玉金.间甲基苯甲酸的制造方法:CN94111311.6[P].1995-11-08.

[3] Song Y, Hart K T, Dooley K M. Waste-reducing catalytic oxidation of m-xylene to m-toluic acid[J]. Catalysis Letters, 2016, 146(7): 1213-1220.

[4] 张建鹏,金智超,赵钟杰,等.流场径向分割对鼓泡塔液相返混特性的影响[J].化学反应工程与工艺,2021,37(2):97-104.

[5] Stacy C J, Melick C A, Cairncross R A. Esterification of free fatty acids to fatty acid alkyl esters in a bubble column reactor for use as biodiesel[J]. Fuel Processing Technology, 2014, 124(8): 70-77.

[6] 鲁志强,杨丽,张晨,等.微气泡技术在鼓泡塔中的实验研究[J].石油化工,2018,47(7):676-680.

[7] 程昊,严生虎,张跃,等.合成间甲基苯甲酸的微通道连续流工艺[J].化工进展,2018,37(11):4168-4173.

[8] 朱益民.间甲基苯甲酸连续生产工艺:CN105061187A[P].2015-11-18.

[9] 蔡梦云,王岚,王龙耀.气升式多通道膜反应器气促湍动过程的研究[J].现代化工,2020,40(1):207-210+214.

[10] Li M, Niu F, Zuo X, *et al*. A spray reactor concept for catalytic oxidation of p-xylene to produce high-purity terephthalic acid[J]. Chemical Engineering Science, 2013, 104(Complete): 93-102.

[11] 陈乙崇.搅拌设备设计[M].上海:上海科学技术出版社,1985:63-72.■