

偏三甲苯液相空气氧化制偏苯三酸 Ni-Mn-Br-Zr 催化剂的研究

唐明远¹, 马子涛¹, 周晔², 汪沛能², 王琪^{1*}, 崔鹏¹

(1. 合肥工业大学化学与化工学院, 高值催化转化与反应工程安徽省重点实验室, 安徽合肥 230009;
2. 安徽泰达新材料股份有限公司, 安徽黄山 245061)

摘要:针对 Co-Mn-Br-Zr 催化剂氧化性强导致副产物多的问题, 以氧化性稍弱的 Ni-Mn-Br-Zr 为催化剂探究催化剂各组分摩尔比对偏三甲苯液相空气氧化生成偏苯三酸反应的影响, 同时与 Co-Mn-Br-Zr 催化剂在相同条件下进行比较。结果表明, 随着 Ni、Mn 摩尔分数的增大, 偏三甲苯的转化率、偏苯三酸摩尔收率都有所提高, 同时副产物苯二甲酸和均苯四酸的收率也随之增加; 随着 Br 摩尔分数的增大, 偏三甲苯转化率迅速增大, 但偏苯三酸摩尔收率仅有略微增大; Zr 摩尔量变化对反应几乎没有影响。在 200°C、2.0 MPa、Ni(Co):Mn:Br:Zr 摩尔比为 1:1:1:0.05、反应时间为 80 min 的条件下, Ni 基催化剂下偏苯三酸的摩尔收率达到了 56.60%, 杂质收率为 3.16%; 优于 Co 基催化剂下偏苯三酸的摩尔收率 54.85% 和杂质收率 3.66%。

关键词:镍基催化剂; 偏三甲苯; 氧化; 偏苯三酸

中图分类号: O625.5

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)09-0201-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.09.036

Study on Ni-Mn-Br-Zr catalyst for liquid-phase air oxidation of trimethylbenzene to produce trimeric acid

TANG Ming-yuan¹, MA Zi-tao¹, ZHOU Ye², WANG Pei-neng², WANG Qi^{1*}, CUI Peng¹

(1. Anhui Provincial Key Laboratory of High Value Catalytic Conversion and Reaction Engineering, School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;
2. Anhui Taida New Materials Co., Ltd., Huangshan 245061, China)

Abstract: To solve the problem that strong oxidizing ability of Co-Mn-Br-Zr catalyst leads to more by-products, Ni-Mn-Br-Zr catalyst with slightly weaker oxidizing ability is selected as a substitute. The effect of catalyst component content on the liquid-phase air oxidation of trimethylbenzene to trimeric acid is explored. Meanwhile, the activity of Ni-Mn-Br-Zr catalyst is compared with that of Co-Mn-Br-Zr catalyst under the same conditions. Study results show that with the increase of Ni and Mn molar fractions, both the conversion rate of trimethylbenzene and the yield of trimeric acid increase, but at the same time, the yields of phthalic acid and pyromellitic acid by-products also increase. As the molar fraction of Br increases, the conversion rate of trimethylbenzene increases rapidly, but the yield of trimethylbenzene increases slightly only. The change in Zr molar fraction has almost no impact on the reaction. Under the conditions including 200°C, 2.0 MPa, 1:1:1:0.05 for Ni(Co):Mn:Br:Zr molar ratio, and 80 minutes of reaction time, the yield of trimeric acid over Ni-Mn-Br-Zr catalyst reaches 56.60%, and the yield of impurity acid is 3.16%, better than 54.85% and 3.66%, respectively by Co-Mn-Br-Zr.

Key words: nickel-based catalysts; trimethylbenzene; oxidation; trimeric acid

偏苯三酸酐(TMA)是一种重要的化工基础原料,广泛应用于表面活性剂、增塑剂、固化剂、涂料等领域。目前,生产TMA的方法是偏三甲苯液相空气氧化法,该方法以醋酸钴、醋酸锰、溴化物为催化剂,在氧化塔中加入原料偏三甲苯和溶剂乙酸后,约200°C、2.0 MPa的条件下通入空气进行的高温高压反应,由于具有消耗低、腐蚀小、原料低廉易得等优点而被广泛采用^[1-3]。

催化剂组分中Co是主催化剂,引发溴化物产

生溴自由基从而促进反应发生。由于Co的氧化活性过强导致大量副产物的生成,因此加入Mn与Co协同减弱氧化性,提高反应速率。Partenheimer^[4]通过实验发现,Co/Mn具有协同作用,其将50%的钴盐用锰盐替代,对苯二甲酸的氧化速率增大了4.3倍。但在TMA实际生产中仍然有相当数量的副产物苯二甲酸和苯四甲酸生成,偏苯三酸酐的质量收率也仅有120%左右(理论值为160%),远低于国外140%的水平。

收稿日期:2023-12-07;修回日期:2024-06-27

基金项目:黄山市揭榜挂帅项目(2021K03)

作者简介:唐明远(1998-),男,硕士生,研究方向为工业催化,1059155457@qq.com;王琪(1978-),男,博士,副教授,研究方向为工业催化,通讯联系人, wangqi@hfut.edu.cn。

为了解决产品收率较低的问题,曹正国等^[5]将间歇工艺改为连续工艺,设计了一种连续法氧化生产偏苯三酸酐的方法,质量收率最高可达 125%; Luo 等^[6]在氧化甲苯时发现,钴锰催化剂在 Co/Mn 摩尔比为 1:1 时会产生优异的氧化性能;成有为等^[7]考察了 Co-Mn-Br 三元催化剂液相氧化对二甲苯中催化剂浓度和配比的影响,发现 Co/Mn 的高催化活性会导致燃烧副反应的发生;吴尚^[8]用 Co-Mn-Br 三元催化剂液相氧化偏三甲苯,在高温下 Co-Mn-Br 三元催化剂的反应活性强,但脱羧反应和燃烧反应也会加剧。因此,目前烷基芳香烃的氧化主要还是采用 Co-Mn-Br 催化体系,虽然调节 Co/Mn 摩尔比减弱了 Co 的氧化作用,体现了较好的催化性能,但反应中仍然检测出一定量的苯二甲酸。

金少瑾^[9]指出 $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ 的氧化还原电位是 1.9 V, $\text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ 的氧化还原电位是 1.82 V, Ni 的氧化能力要略弱于 Co。因此采用 Ni 取代 Co 可抑制过强的氧化性导致的副反应发生,提高偏苯三酸收率。因此,笔者考察了 Ni-Mn-Br-Zr 催化剂各组分含量对偏三甲苯氧化性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验试剂

所用实验试剂如表 1 所示。

表 1 实验试剂表

名称	分子式	分子量	规格	来源
偏三甲苯	C_9H_{12}	120.19	99.8%	山东锐博化工
冰醋酸	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	60.052	99.8%	河南龙宇煤化工
醋酸镍	$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	176.78	99.0%	麦克林
醋酸钴	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	177.02	99.5%	南京化学试剂
醋酸锰	$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	173.03	99.8%	南京化学试剂
四溴乙烷	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$	345.65	98.0%	潍坊欣泽希化工
醋酸锆	$\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COO})_4$	327.40	99.8%	宜兴新兴进出口

1.2 实验装置和步骤

实验装置流程示意图如图 1 所示,反应在 2 L 的钛质高压反应釜中进行。反应釜中首先加入 150 mL 偏三甲苯和 750 mL 冰醋酸,按照摩尔比 1:1:1:0.05 加入 0.007 5 mol 催化剂醋酸镍、0.007 5 mol 醋酸锰、0.007 5 mol 四溴乙烷、0.375 mmol 醋酸锆。关闭装置并检查气密性。反应开始前先用氮气置换反应釜中的空气,然后通入氮气,待升温至 200℃、

升压至 2.0 MPa 时,关闭氮气并通入空气,流量为 3.5 mL/min,开始计时反应。反应过程中固定时间从液体取样口取样。

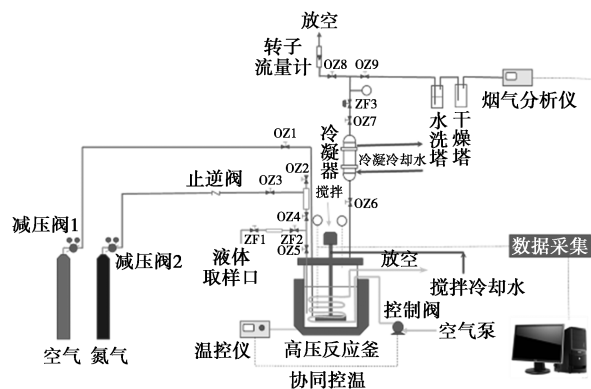


图 1 实验装置流程图

1.3 样品取样检测和分析计算方法

采用气相色谱-液相色谱联合方法检测样品组分。

气相色谱分析条件:日本岛津 GC-2014C 型气相色谱仪, SE-54 柱 (0.32 mm×30 m), 薄膜厚度 0.25 μm; 氢火焰离子化检测器 (FID); 进样器温度为 250℃; 检测器温度为 250℃; 柱温程序为: 前 15 min 维持 140℃, 之后以 20℃/min 速率升温至 240℃ 并持续 15 min, 共 35 min; 氮气载气线速度为 15 cm/s; 分流比为 50。

液相色谱分析条件: 安捷伦 Agilent-1200 液相色谱仪, 反相 C_{18} 柱 (5 mm×250 mm, 粒度 5 μm), 紫外检测器 (UV); 流动相为甲醇 (MA) 和水 (H_2O) 的梯度洗脱, 条件为: 0~14 min: 70% H_2O , 30% MA; 14~21 min: 30% MA → 100% MA; 70% H_2O → 0% H_2O ; 21~30 min: 100% MA; 流动相流量为 0.7 mL/min; 柱温为 35℃; 检测波长为 240 nm; 进样量为 5 μL。

将反应物和产物的峰面积经过校正因子校正, 计算相应的物质的量。偏三甲苯转化率和产物收率的计算式分别为:

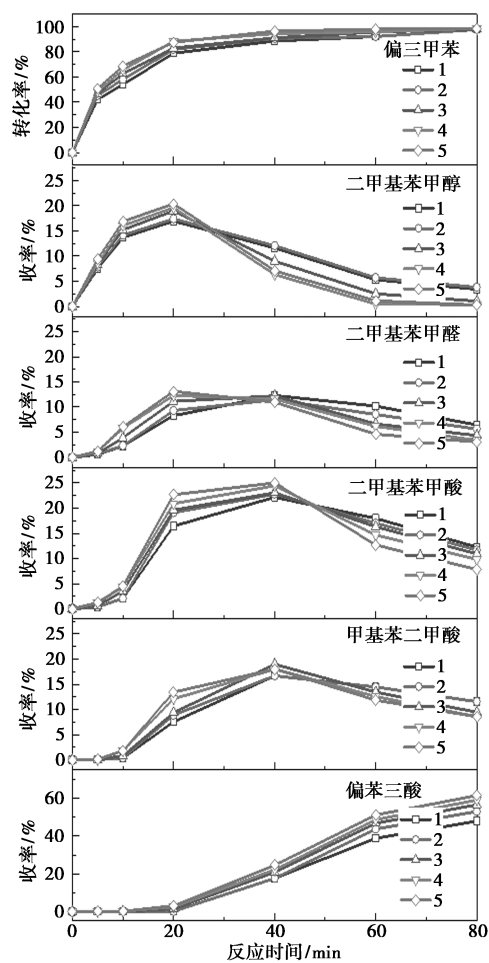
$$\text{偏三甲苯转化率 } X = [(\text{偏三甲苯初始量} - \text{某时刻偏三甲苯量}) / \text{偏三甲苯初始量}] \times 100\%$$

$$\text{产物收率 } Y = (\text{产物的量} / \text{偏三甲苯初始量}) \times 100\%$$

2 结果和讨论

2.1 Ni/Mn 摩尔比及其用量的影响

在 Ni:Mn:Br:Zr 摩尔比为 1:1:1:0.05 的基础上, 考察 Ni/Mn 摩尔比对反应性能的影响, 结果如图 2 所示。



1— $n(\text{Ni}) : n(\text{Mn}) = 0.8 : 1$; 2— $n(\text{Ni}) : n(\text{Mn}) = 1 : 0.8$;
3— $n(\text{Ni}) : n(\text{Mn}) = 1 : 1$; 4— $n(\text{Ni}) : n(\text{Mn}) = 0.8 : 1$;
5— $n(\text{Ni}) : n(\text{Mn}) = 0.8 : 1$

图 2 不同 Ni/Mn 摩尔比对催化剂反应性能的影响

从图 2 中可以看到,偏三甲苯转化率随反应时间延长而逐渐上升,反应 20 min 以后偏三甲苯转化率变化较小,反应时间达到 80 min 时,转化率接近 100%。对于中间产物,当反应进行到 5 min 时,二甲基苯甲醇有 10% 左右收率,其他产物收率较低。随着反应的进行二甲基苯甲醛、二甲基苯甲酸质量分数逐渐增加,在 20 min 达到较高值,此时产物偏苯三酸收率仍然比较低 (<5%)。随后在 40 min 甲基苯二甲酸收率达到峰值,而偏苯三酸的收率此后呈现逐渐增加的趋势。由此可以看出,偏三甲苯氧化是 3 个甲基分步氧化过程。偏三甲苯反应历程如图 3 所示。

吴尚^[8]指出当空气空釜线速超过 0.36 cm/s 时,反应速率与空气流量无关,此时反应可视为拟一级反应。对偏三甲苯进行了拟一级动力学拟合,结果如图 4 所示。

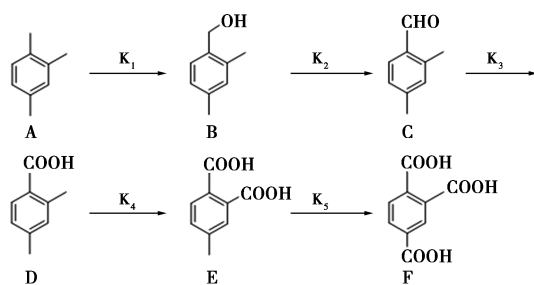


图 3 简化的偏三甲苯空气氧化反应历程

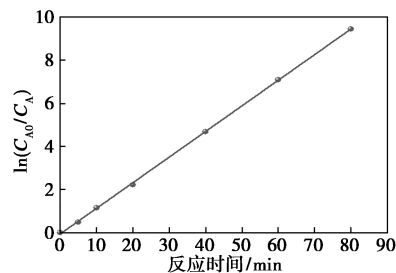


图 4 偏三甲苯反应一级动力学方程拟合图

从图 4 中可以看出,数据拟合线性度比较好,符合一级动力学方程。根据图 3 所述历程,可得到每种物质生成或消耗的反应速率方程为:

$$dC_A/dt = -k_1 C_A \quad (1)$$

$$dC_B/dt = k_1 C_A - k_2 C_B \quad (2)$$

$$dC_C/dt = k_2 C_B - k_3 C_C \quad (3)$$

$$dC_D/dt = k_3 C_C - k_4 C_D \quad (4)$$

$$dC_E/dt = k_4 C_D - k_5 C_E \quad (5)$$

$$dC_F/dt = k_5 C_E \quad (6)$$

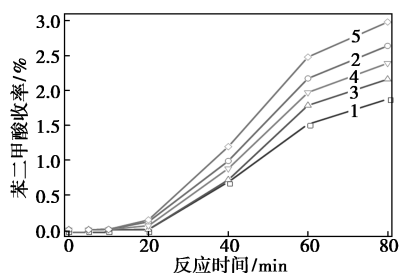
由拉普拉斯变换对反应速率方程进行积分,计算出各步反应速率常数 k ,结果如表 2 所示。

表 2 Ni/Mn 摩尔比对偏三甲苯氧化各步反应

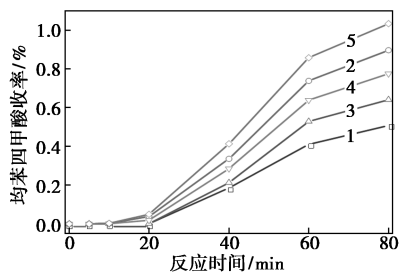
	速率常数 k 的影响 min^{-1}				
	$n(\text{Ni}) : n(\text{Mn})$				
	0.8 : 1	1 : 0.8	1 : 1	1 : 1.2	1.2 : 1
k_1	0.1529	0.1581	0.1842	0.1885	0.1957
k_2	0.1378	0.1443	0.1629	0.1665	0.1763
k_3	0.1220	0.1289	0.1331	0.1422	0.1560
k_4	0.0317	0.0331	0.0391	0.0413	0.0485
k_5	0.0112	0.0124	0.0143	0.0149	0.0165

从表 2 中可以看出,随着偏三甲苯的不断氧化,其反应速率不断降低,偏三甲苯氧化为二甲基苯甲酸,速率常数在 0.12~0.16 min^{-1} 之间;而由二甲基苯甲酸氧化为甲基苯二甲酸的速率常数减少了 1 个数量级,仅有 0.03~0.05 min^{-1} ;由甲基苯二甲酸进一步氧化为偏苯三酸的速率常数仅为 0.01~0.02 min^{-1} 。说明随着偏三甲苯甲基的不断氧化变为羧基,其剩余甲基呈现缺电子状态,导致较难被氧化。

从表 2 中还可以看到,当 $n(\text{Ni}) : n(\text{Mn})$ 为 1.8 (0.8:1 和 1:0.8) 时,其偏三甲苯转化速率常数为 0.15 min^{-1} 左右,当 $n(\text{Ni}) : n(\text{Mn})$ 增加到 2.0 (1:1) 时,速率常数增加到 0.18 min^{-1} ,进一步增加 $n(\text{Ni}) : n(\text{Mn})$ 到 2.2 (1:1.2 和 1.2:1) 时,速率常数增加到 0.19 min^{-1} 。其他各步反应速率常数也有类似规律,说明催化剂用量增加,对反应速率有促进作用。对比同样 $n(\text{Ni}) + n(\text{Mn})$, 不同 $n(\text{Ni}) : n(\text{Mn})$ 的速率常数可以看到, Ni 摩尔分数比较高的催化剂 (1:0.8 和 1.2:1) 的反应速率常数高于 Ni 摩尔分数低的 (0.8:1 和 1:1.2)。说明 Ni 摩尔分数增加对反应氧化性有促进,但这并不能说明 Ni 质量分数越高越好,不同 $n(\text{Ni}) : n(\text{Mn})$ 对偏三甲苯氧化脱羧、歧化副产物 (苯二甲酸、均苯四甲酸) 收率的影响如图 5 所示。从图 5 中可以看到,前 10 min 基本未产生苯二甲酸和均苯四甲酸,20 min 后副产物的收率开始迅速上升,对比中间产物甲基苯二甲酸和最终产物偏苯三酸的收率随时间变化曲线可以看到,20 min 时甲基苯二甲酸质量分数较高,而偏苯三酸收率较低,这是由于甲基苯二甲酸除了氧化成偏苯三酸以外,还有部分发生脱羧/歧化生成苯二甲酸和均苯四甲酸,导致此后副产物有明显上升。从 80 min 数据看, $n(\text{Ni}) : n(\text{Mn})$ 高 (1.2:1 和 1:0.8) 的催化剂杂质酸 (苯二甲酸和均苯四甲酸) 的收率都高于 $n(\text{Ni}) : n(\text{Mn})$ 低 (1:1.2 和 0.8:1) 的催化剂,而催化剂用



(a) 杂质苯二甲酸收率



(b) 杂质均苯四甲酸收率

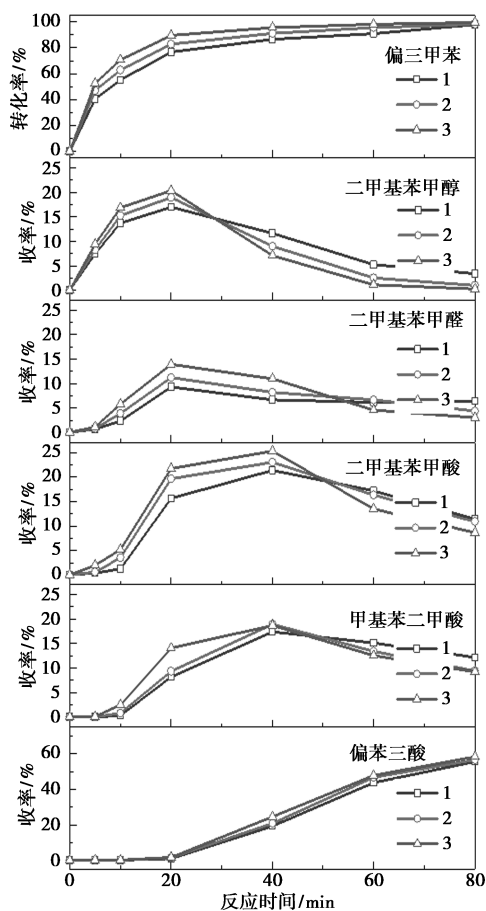
1— $n(\text{Ni}) : n(\text{Mn}) = 0.8 : 1$; 2— $n(\text{Ni}) : n(\text{Mn}) = 1 : 0.8$;
3— $n(\text{Ni}) : n(\text{Mn}) = 1 : 1$; 4— $n(\text{Ni}) : n(\text{Mn}) = 1 : 1.2$;
5— $n(\text{Ni}) : n(\text{Mn}) = 1.2 : 1$

图 5 $n(\text{Ni}) : n(\text{Mn})$ 对杂质酸收率的影响

量的增加也导致杂质酸的增多。因此, $n(\text{Ni}) : n(\text{Mn})$ 为 1:1 的催化剂有较高的偏苯三酸的收率及较低的副产物的收率,综合性能较佳。

2.2 溴含量的影响

在 $n(\text{Ni}) : n(\text{Mn}) : n(\text{Br}) : n(\text{Zr}) = 1 : 1 : 1 : 0.05$ 的基础上,将溴的摩尔比从 1 分别调变至 0.8 和 1.2,探究催化剂的性能评价结果,如图 6 所示。从图 6 中可以看出,随着溴摩尔分数的增加,偏三甲苯氧化反应速率明显加快,20 min 时, $n(\text{Ni}) : n(\text{Br}) = 1 : 0.8$ 的催化剂转化率仅为 76.9%, $n(\text{Ni}) : n(\text{Br}) = 1 : 1$ 时催化剂转化率增加到 82.9%,而当 $n(\text{Ni}) : n(\text{Br}) = 1 : 1.2$ 时偏三甲苯转化率高达 89.5%。Partenheimer^[10]通过实验发现,单独使用 Co/Mn 催化剂,反应速率和偏苯三酸收率都很低,引入 Br 引发剂后,二者显著增大。张莉等^[11]指出溴是氧化反应中的引发剂,Co(III) 易与溴形成络合物,并在此络合物内迅速发生电子转移。Co(III) 把 Br^- 氧化为 Br^* ,由 Br^* 引发烷基的脱质子自由基化过程,因此苄基类自由基的生成比无溴时大大加快。因此,氧



1— $n(\text{Ni}) : n(\text{Br}) = 0.8 : 1$; 2— $n(\text{Ni}) : n(\text{Br}) = 1 : 1$;
3— $n(\text{Ni}) : n(\text{Br}) = 1 : 1.2$

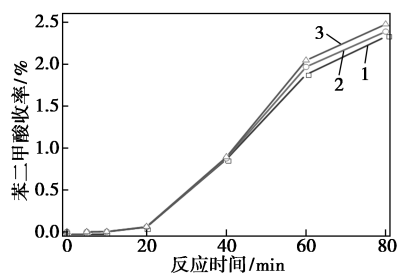
图 6 不同溴摩尔分数对催化剂反应性能的影响

化前期反应速率有明显差异,随着甲基不断被氧化成羧基,剩余甲基呈现缺电子状态,氧化难度上升,此时单纯改变溴摩尔分数对反应速率提升不是那么明显,80 min 时偏苯三酸的收率差别并不大,但对于 $n(\text{Ni}):n(\text{Br})=1:0.8$ 的催化剂,仍有较多的二甲基苯甲醇、二甲基苯甲醛和甲基苯二甲酸中间产物未完全反应。Br 摩尔分数对偏三甲苯氧化各步反应速率常数 k 的影响如表 3 所示。从表 3 中也可以看出,反应前期的速率常数($k_1 \sim k_3$) 都比较大,且随着溴摩尔分数的增加(0.8 增至 1.2) 而增大了约 40%~60%。但是甲基苯二甲酸氧化为偏苯三酸的速率常数 k_5 相较于 $k_1 \sim k_3$ 降低了 1 个数量级,且随着溴摩尔分数的增加(0.8 增至 1.2),速率常数仅增大不到 20%,说明反应后期溴的作用减弱。

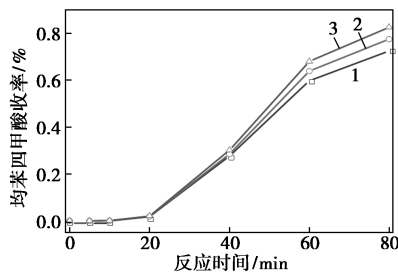
表 3 Br 摩尔分数对偏三甲苯氧化各步反应

	速率常数 k 的影响 min^{-1}		
	$n(\text{Ni}):n(\text{Mn})$		
	1:0.8	1:1	1:1.2
k_1	0.1442	0.1842	0.2251
k_2	0.1350	0.1629	0.2001
k_3	0.1158	0.1331	0.1560
k_4	0.0363	0.0391	0.0408
k_5	0.0127	0.0143	0.0151

不同溴摩尔分数对偏三甲苯氧化副产物的影响如图 7 所示。



(a) 苯二甲酸收率随时间变化情况



(b) 均苯四甲酸收率随时间变化情况

1— $n(\text{Ni}):n(\text{Br})=1:0.8$; 2— $n(\text{Ni}):n(\text{Br})=1:1$;
3— $n(\text{Ni}):n(\text{Br})=1:1.2$

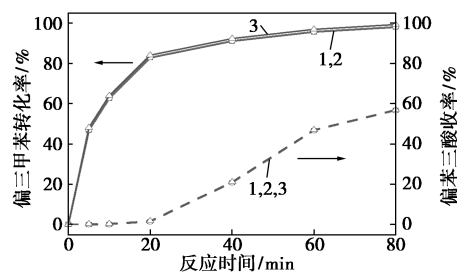
图 7 不同溴摩尔分数对杂质酸收率的影响

从图 7 中也可以看到,随着溴摩尔分数的增加,

副产物苯二甲酸和均苯四甲酸的收率明显上升,这些副产物的存在严重影响产品品质,因此综合考虑 $n(\text{Ni}):n(\text{Br})=1:1$ 的催化剂有较好的综合性能。

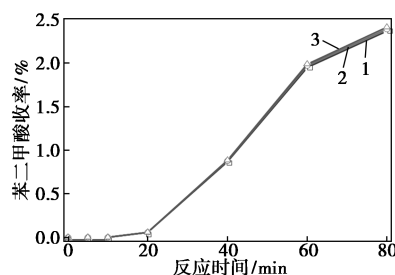
2.3 Zr 摩尔分数的影响

在 $n(\text{Ni}):n(\text{Mn}):n(\text{Br}):n(\text{Zr})=1:1:1:0.05$ 的基础上,将 Zr 的摩尔分数从 0.05 分别调变至 0.03 和 0.07,探究其变化规律,结果如图 8、图 9 所示。

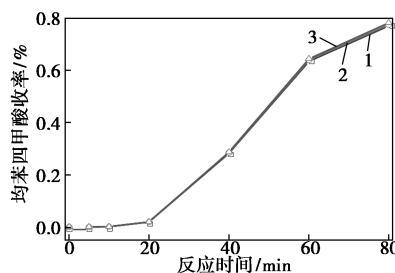


1— $n(\text{Ni}):n(\text{Zr})=1:0.03$; 2— $n(\text{Ni}):n(\text{Zr})=1:0.05$;
3— $n(\text{Ni}):n(\text{Zr})=1:0.07$

图 8 不同 Zr 摩尔分数对催化剂反应性能的影响



(a) 杂质苯二甲酸收率



(b) 杂质均苯四甲酸收率

1— $n(\text{Ni}):n(\text{Zr})=1:0.03$; 2— $n(\text{Ni}):n(\text{Zr})=1:0.05$;
3— $n(\text{Ni}):n(\text{Zr})=1:0.07$

图 9 不同 Zr 摩尔分数对杂质酸收率影响图

从图 8 中可以看出,Zr 摩尔分数的变化对于偏三甲苯的转化率和偏苯三酸的收率影响不大。Zr 摩尔分数对偏三甲苯氧化各步反应速率常数 k 的影响如表 4 所示。从表 4 中也可以看出,不同 Zr 摩尔分数催化下,偏三甲苯氧化各步反应速率常数 k 非常接近,表明 Zr 的作用未起到催化(或助催化)的效果。Partenheimer^[12]指出 Co/Mn 在烷基芳烃氧化的乙酸/水溶液中容易与芳香羧酸结合形成沉淀导

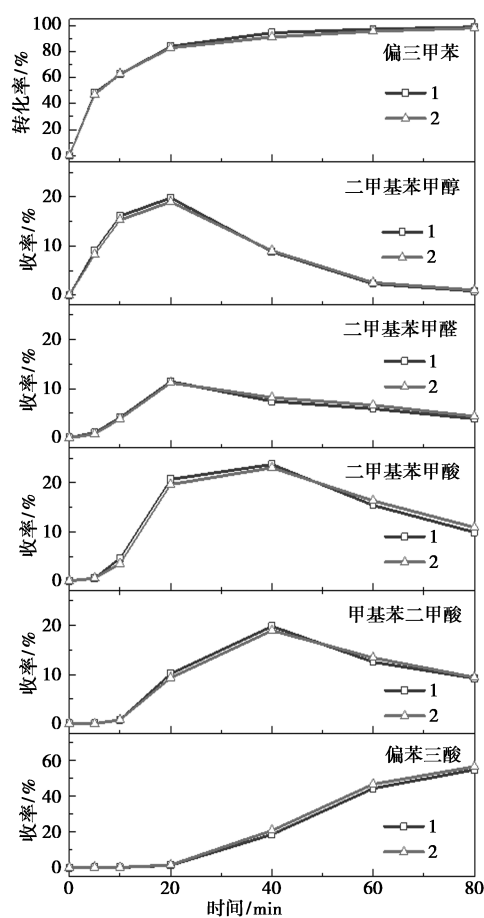
致催化剂失活。而 Zr 盐作为一种路易斯酸可以抑制 Co、Mn 的沉淀,从而提高反应活性。由于实验装置比较小,未发现明显的催化剂沉淀现象,因而 Zr 的作用不明显。

表 4 Zr 摩尔分数对偏三甲苯氧化各步反应

	速率常数 k 的影响 min^{-1}		
	$n(\text{Ni}) : n(\text{Zr})$		
	1:0.03	1:0.05	1:0.07
k_1	0.1851	0.1842	0.1846
k_2	0.1622	0.1629	0.1627
k_3	0.1339	0.1331	0.1330
k_4	0.0392	0.0391	0.0396
k_5	0.0141	0.0143	0.0144

2.4 镍系和钴系催化剂比较

采用镍系催化剂的初衷是降低催化剂的氧化性,从而提高产物的收率,降低副产物含量。因此对比了镍系和钴系催化剂的性能。在 $n(\text{Ni}) : n(\text{Mn}) : n(\text{Br}) : n(\text{Zr})$ 为 1:1:1:0.05、200℃ 的条件下考察了催化剂的性能,结果如图 10 所示。



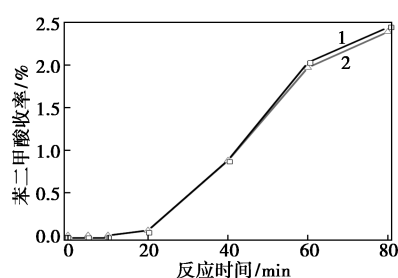
1— $n(\text{Co}) : n(\text{Mn}) = 1 : 1$; 2— $n(\text{Ni}) : n(\text{Mn}) = 1 : 1$

图 10 Co 基和 Ni 基催化剂反应性能对比图

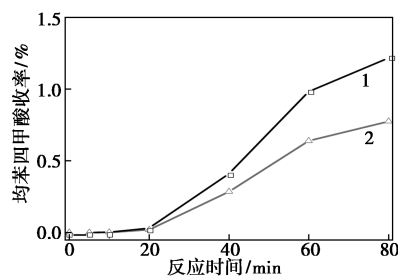
从图 10 中可以看出,2 种催化剂催化性能比较接近,Co 基催化剂的活性略高于 Ni 基催化剂,且随着反应时间的延长,这种差距有加大的趋势,但总体差别不大,这与 Co 的氧化性能略高于 Ni 有关。但到反应后期,Ni 基催化剂产物偏苯三酸的收率却略高于 Co 基。Co 基和 Ni 基催化剂催化偏三甲苯氧化各步反应速率常数如表 5 所示。从表 5 中也可以看出,Co 基催化剂的反应速率一直高于 Ni 基催化剂,且随着反应的进行,速率常数差别也越大。二甲基苯甲酸氧化为甲基苯甲酸的速率差 $k_{\text{Co}}/k_{\text{Ni}}$ 达到 1.27 倍。由于 Co 基催化剂的反应速率快,因此导致其中间产物在反应中后期收率较低。同时 Co 基和 Ni 基催化剂对杂质酸收率影响如图 11 所示。从图 11 中可以看出,Co 基催化剂的杂质酸收率一直高于 Ni 基催化剂,尤其是均苯四酸的收率达到了 1.22%,远高于 Ni 基催化剂的 0.78%。从收率与反应时间的关系可以看到,当反应达到 20 min 以后,产物偏苯三酸和杂质酸苯二甲酸、均苯四甲酸的收率均明显升高,这三者都是甲基苯二甲酸进一步反

表 5 Co 基和 Ni 基催化剂催化偏三甲苯氧化各步反应

催化剂	速率常数 min^{-1}				
	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5
Co 基	0.1998	0.1824	0.1553	0.0495	0.0156
Ni 基	0.1842	0.1629	0.1331	0.0391	0.0143
$k_{\text{Co}}/k_{\text{Ni}}$	1.08	1.12	1.17	1.27	1.09



(a) 杂质苯二甲酸收率



(b) 杂质均苯四甲酸收率

1— $n(\text{Co}) : n(\text{Mn}) = 1 : 1$; 2— $n(\text{Ni}) : n(\text{Mn}) = 1 : 1$

图 11 Co 基和 Ni 基催化剂对杂质酸收率影响

应所得,而 Co 基催化剂的氧化性较强,导致有更多的杂质酸生成。因此采用 Ni 基催化剂确实起到降低氧化性能、提高产物收率的目的。

3 结论

针对 Co 基催化剂氧化性能过强导致产品收率低的问题,采用氧化能力稍弱的醋酸镍代替醋酸钴,考察了 Ni-Mn-Br-Zr 各组分摩尔分数对偏三甲苯氧化性能的影响。 $n(\text{Ni}):n(\text{Mn})$ 的增加将提高催化剂的氧化性能,产品偏苯三酸的收率也随之增加,但副产物苯二甲酸和均苯四酸收率也明显上升。Br 作为引发剂对反应速率有较大的影响,随着 Br 摩尔分数的增加,反应前期速率($k_1 \sim k_3$)得到明显加速,但对于反应后期(k_4 和 k_5)影响较小,这与反应后期偏三甲苯中的甲基不断被氧化为羧基,导致剩余甲基呈现缺电子,难以被氧化。Zr 的摩尔分数对反应性能影响不大。优化的催化剂 $n(\text{Ni}):n(\text{Mn}):n(\text{Br}):n(\text{Zr})$ 为 1:1:1:0.05, Ni 催化剂下偏苯三酸的摩尔收率达到了 56.60%,杂质酸收率为 3.16%;优于 Co 催化剂的 54.85% 和 3.66%。

参考文献

- [1] 李涛.偏苯三酸酐生产技术及现状分析[J].石油化工技术与经济,2021,37(5):59-62.
- [2] 邢跃军.偏苯三酸酐的合成技术与应用前景[J].化工技术与开发,2020,49(9):49-53.
- [3] 李江华.偏苯三酸酐的生产工艺、市场和发展趋势[J].安徽化工,2022,48(3):31-34.
- [4] Partenheimer W. A chemical model for the Amoco MC oxygenation process to produce terephthalic acid[J]. Catalysis of Oxidation Organic Reactions, 1990, 40:321-346.
- [5] 曹正国,姚科屏.连续法氧化工艺生产偏苯三酸酐的方法[P]. ZL02143030.6, 2020-01-17.
- [6] Luo Yongjin, Zheng Yingbin, Zuo Jiachang, et al. Insights into the high performance of Mn-Co oxides derived from metal organic frameworks for total toluene oxidation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 349:119-127.
- [7] 成有为,李希,牛俊峰.对二甲苯液相催化氧化动力学(III)催化剂配比与浓度的影响[J].化工学报,2004,(4):580-585.
- [8] 吴尚.偏三甲苯液相空气氧化反应过程的模拟及研究[D].天津:天津大学,2004.
- [9] 金少瑾.甲苯液相氧化反应催化剂及其催化性能研究[D].杭州:浙江大学,2014.
- [10] Partenheimer W. The unusual characteristics of the aerobic oxidation of 3,4-dimethoxytoluene with metal/bromide catalysts[J]. Advanced Synthesis & Catalysis, 2004, 346(12):1495-1500.
- [11] 张莉.对二甲苯氧化过程中催化剂的影响规律研究[D].杭州:浙江大学,2003.
- [12] Partenheimer W. The effect of zirconium in metal/bromide catalysts on the autoxidation of p-xylene: Part II. Alternative metals to zirconium and the effect of zirconium on manganese(IV) dioxide formation and precipitation with pyromellitic acid[J]. Journal of Molecular Catalysis, A. Chemical, 2003, 206(1/2):131-144. ■
- [13] Kurian J, Mathew M J. Structural, optical and magnetic studies of CuFe_2O_4 , MgFe_2O_4 and ZnFe_2O_4 nanoparticles prepared by hydrothermal/solvothermal method[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2018, 451:121-130.
- [14] Haetge J, Suchowski C, Brezesinski T. Ordered mesoporous MFe_2O_4 ($\text{M}=\text{Co}, \text{Cu}, \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Zn}$) thin films with nanocrystalline walls, uniform 16 nm diameter pores and high thermal stability: Template-directed synthesis and characterization of redox active trevorite[J]. Inorganic Chemistry, 2010, 49(24):11619-11626.
- [15] Seredych M, Bandosz A T J. Role of microporosity and nitrogen functionality on the surface of activated carbon in the process of desulfurization of digester gas[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(12):4704-4711.
- [16] Chen Q, Wang Z, Long D, et al. Role of pore structure of activated carbon fibers in the catalytic oxidation of H_2S [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(7):3152-3159.
- [17] 彭峰,黄仲涛.活性炭催化载体的表征[J].华南理工大学学报:自然科学版,1997,(5):5.
- [18] Bashkova S, Baker F S, Wu X, et al. Activated carbon catalyst for selective oxidation of hydrogen sulphide: On the influence of pore structure, surface characteristics, and catalytically-active nitrogen[J]. Carbon, 2007, 45(6):1354-1363.
- [19] Wang J, Ke C, Jia X, et al. Polyethyleneimine-functionalized mesoporous carbon nanosheets as metal-free catalysts for the selective oxidation of H_2S at room temperature[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 283:119650.
- [20] Xu Y, Chen Y, Ma C, et al. Functionalization of activated carbon fiber mat with bimetallic active sites for NH_3 and H_2S adsorption at room temperature[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 303:122335.
- [21] Huang G, He E, Wang Z, et al. Synthesis and characterization of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ for H_2S removal at low temperature[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(34):8469-8478.
- [22] Cao Y, Shen L, Hu X, et al. Low temperature desulfurization on Co-doped $\alpha\text{-FeOOH}$: Tailoring the phase composition and creating the defects[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 306:124-130.
- [23] Pan Y, Chen M, Hu M, et al. Probing the room-temperature oxidative desulfurization activity of three-dimensional alkaline graphene aerogel[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 262:118266. ■