

微通道反应器内间二甲苯连续氧化合成间苯二甲酸工艺研究

范雨,周维友,何明阳,钱俊峰*
(常州大学石油化工学院,江苏常州 213164)

摘要:以 O_2 为氧化剂、乙酸为溶剂、Co/Mn/Br 为催化体系,研究了微通道反应器中液相连续流氧化间二甲苯合成间苯二甲酸工艺。考察了 Co(Mn) 摩尔分数、 Co^{2+} 与 Mn^{2+} 摩尔比、 Br^- 摩尔分数、氧气摩尔分数、反应温度、反应压力、停留时间对反应的影响。结果表明,在优化工艺条件下,间二甲苯的转化率和间苯二甲酸的收率均 $>99\%$ 。相比于间歇釜式反应工艺,该工艺操作简便、反应条件易控制、氧化效率和安全系数更高,为工业上合成间苯二甲酸提供了一种高效、绿色、经济的方法。

关键词:间二甲苯;连续流;氧化;间苯二甲酸;微通道反应器

中图分类号:TQ42

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)02-0146-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.02.026

Continuous oxidation of *m*-xylene to isophthalic acid in microchannel reactor

FAN Yu, ZHOU Wei-you, HE Ming-yang, QIAN Jun-feng*

(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: In a microchannel reactor, the continuous flow oxidation of *m*-xylene to isophthalic acid is studied with Co/Mn/Br as catalytic system, acetic as solvent and oxygen as oxidant. The influences of molar fractions of Co(Mn), molar ratio of Co^{2+} to Mn^{2+} , molar fraction of Br^- , oxygen flow rate, reaction temperature, reaction pressure and residence time on the reaction are systematically evaluated. It is found that under the optimal reaction conditions, both the conversion of *m*-xylene and the yield of isophthalic acid exceed 99%. Compared with the kettle intermittent reaction process, this microchannel continuous flow oxidation process has the features of easy operation, and easily-controlled reaction parameters, higher oxidation efficiency and safety, providing an economical, environmentally friendly and economic path for the synthesis of isophthalic acid in industry.

Key words: *m*-xylene; continuous flow; oxidation; isophthalic acid; microchannel reactor

间苯二甲酸(IPA)是一种重要的有机化工中间体原料,主要用于生产不饱和聚酯树脂、PET共聚酯树脂和醇酸树脂^[1],还可用于制造药物、染料、涂料等化工产品,市场需求量大^[2-3]。苯甲酸衍生物一般由相应的烷基苯氧化得到^[4],目前,工业上主要采用液相氧化法合成IPA^[5-8],Long课题组^[8-10]采用杂多酸为催化剂研究了间二甲苯(MX)氧化工艺,在反应温度为215℃、反应压力为3 MPa条件下反应3 h,间苯二甲酸的收率为59.2%,该工艺的IPA收率低且反应条件较为苛刻。Sun等^[5]采用Co/Mn/Br催化体系研究了IPA氧化的釜式连续反应工艺,在193.2℃和1.3 MPa的反应条件下,MX的转化率大于99.5%,IPA的选择性达到98.6%。虽然目前Co/Mn/Br催化体系可获得满意的MX收率,但是反应体系持液量高、安全系数低;反应体系

的腐蚀性也提高了对设备材质的要求,导致设备投入成本高,影响了工艺经济效益。

近年来,随着微化工技术的不断发展,微通道反应器引起了越来越多的关注,与传统间歇釜式反应器相比,微通道具有显著高的面积体积比,能够强化传质、传热过程,从而可以精确控制反应参数,提高反应效率;持液量低,提升了工艺的安全性;微通道反应器尺寸小,可以极大地降低设备投入^[11-16]。微通道反应器在对硝基甲苯氧化合成对硝基苯甲酸、邻氯甲苯合成邻氯苯甲醛等反应中已有相关报道^[17-18],但是目前还未见其在间二甲苯氧化制间苯二甲酸工艺中的研究报道。

笔者采用Co/Mn/Br催化体系,以 O_2 为氧化剂,研究了微通道连续流液相氧化MX合成IPA的工艺,考察了各工艺条件对反应的影响,并优化了反

收稿日期:2024-03-25;修回日期:2024-11-30

基金项目:江苏省高等学校自然科学研究项目(20KJA530003)

作者简介:范雨(1999-),女,硕士生,研究方向为化学工艺,1420247151@qq.com;钱俊峰(1980-),男,博士,教授,研究方向为精细石油化工及清洁化生产工艺、工业催化及化工分离,通讯联系人,qianjunfeng@cczu.edu.cn。

应工艺。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

间二甲苯 (MX, C_8H_{10} , 分析纯)、间苯二甲酸 (IPA, $C_8H_6O_4$, 分析纯)、冰醋酸 (CH_3COOH , 分析纯)、联苯 ($C_{12}H_{10}$, 分析纯)、无水乙醇 (C_2H_6O , 分析纯)、高效液相乙腈 (CH_3CN , 分析纯)、磷酸二氢钾 (KH_2PO_4 , 分析纯)、磷酸 (H_3PO_4 , 85%)、工业级氧气。

碳化硅微通道反应器, 山东金德新材料有限公司生产 (内部通道: 宽度 = 1.8 mm, 深度 = 2 mm); Waters 1525 高效液相色谱仪, 美国 Waters 公司生产; 高压进料泵, 上海三为科学仪器有限公司生产; 气体质量流量计, 北京七星华创流量计有限公司生产。

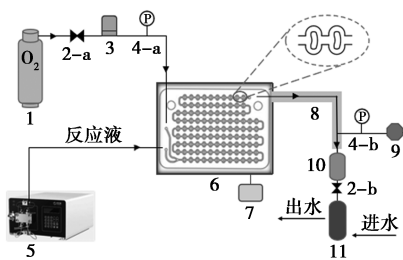
1.2 分析方法

采用高效液相色谱内标法进行定量分析, 内标物为联苯, 分析条件为: 色谱柱 ZORBAX Eclipse Plus C18 柱 (4.6 × 150 mm); 流动相 A, 4.1 g/L KH_2PO_4 水溶液 (用磷酸调节 pH ≈ 3.4); 流动相 B, 乙腈水溶液 [V(乙腈):V(水) = 4:1]; 柱温为 25℃; 检测波长为 254、220 nm; 进样量为 10 μL; 以 84% 的流动相 A 和 16% 的流动相 B 等度淋洗 5 min 后, 再梯度淋洗, 20 min 后流动相 A 变为 20%, 流动相 B 变为 80%^[2]。

1.3 操作流程

按比例称取一定量的 MX、 $Co(OAc)_2$ 、 $Mn(OAc)_2$ 、NaBr, 将其一并溶于冰醋酸, 搅拌使其溶解均匀。反应前, 先后用乙醇、冰醋酸冲洗微通道数分钟, 待反应系统内升温到设定温度后, 通入氧气, 随后用高压进料泵通入反应液。反应系统内的压力由背压阀来控制并维持, 氧气流速由气体质量流量计控制, 反应的停留时间通过反应液的进料流速来调整, 装置

流程如图 1 所示。



1—氧气瓶; 2—阀门; 3—气体质量流量计; 4—压力表;

5—高压进料泵; 6—微通道板块; 7—加热控制面板;

8—加热带; 9—背压阀; 10—气液分离器; 11—储料罐/冷却装置

图 1 反应装置流程图

为保证实验正常进行, 在微通道后端管路外围缠绕加热带, 用来维持反应液的温度, 避免 IPA 因浓度过高而析出, 从而导致微通道后端的管路堵塞。加热带的加热温度维持在 100℃ 左右。反应液从微通道板块流出, 经过气液分离器进入到储料罐冷却, 最后取出反应液进行分析。

2 结果与讨论

2.1 Co(Mn) 摩尔分数的影响

MX 氧化合成 IPA 是典型的好氧化反应, 反应机理如图 2 所示。Co、Mn 离子不但影响链引发阶段苯基自由基的生成, 还影响着后续氧化, 因此, 钴盐和锰盐的用量是影响 MX 氧化的关键因素之一。首先, 在 $n(Co^{2+}) : n(Mn^{2+}) = 2 : 1$ 、 $n(Co^{2+} + Mn^{2+}) : n(Br^-) = 2 : 3$ 、 $n(O_2) : n(MX) = 64$ 、反应温度为 190℃、反应压力为 1.5 MPa、停留时间为 30 min 的条件下, 考察了 Co(Mn) 摩尔分数对反应的影响, 结果如图 3 所示。

由图 3 可知, MX 的转化率和 IPA 的收率随着 Co(Mn) 摩尔分数的增加而升高。当 Co(Mn) 的摩尔分数从 1.6% 增加到 2.4% 时, MX 的转化率由 90.3% 升高到 96.3%, IPA 的收率由 32.0% 升高到

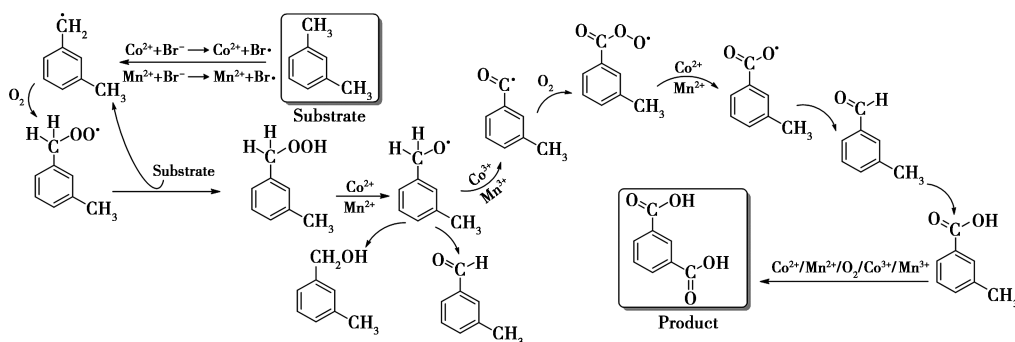


图 2 Co/Mn/Br 催化氧化 MX 机理

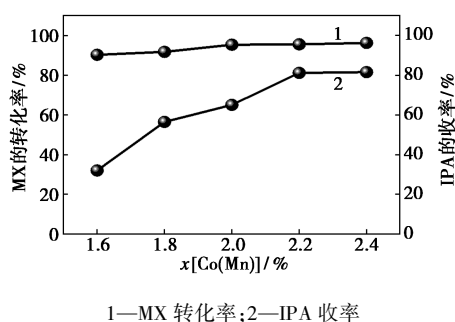
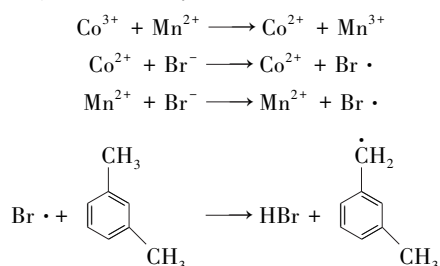


图 3 Co(Mn) 摩尔分数对反应的影响

81.6%。当 Co(Mn) 摩尔分数为 2.2% 时, MX 的转化率达到 95.6%, IPA 的收率为 81.2%。继续增加 Co(Mn) 的摩尔分数, MX 的转化率和 IPA 的收率变化不明显。因此, 选择的最佳 Co(Mn) 摩尔分数为 2.2%。

2.2 Co²⁺/Mn²⁺ 摩尔比的影响

Co(OAc)₂、Mn(OAc)₂ 作为催化剂催化氧化 MX 合成 IPA 时, 钴锰之间往往具有协同作用^[19-20], 在 Co/Mn 催化体系中, Co 和 Mn 以二价和三价的状态存在, 并且 Co³⁺ 和 Mn³⁺ 具有极高的氧化还原电位^[20], Co³⁺ 的电位约为 1.8 V, Mn³⁺ 的电位约为 1.3 V, 可以引发与 Br⁻ 的自由基反应, Co/Mn/Br⁻ 之间的相互作用机理为:



因此, Co²⁺、Mn²⁺ 摩尔比也会影响间二甲苯的氧化效果, 在 Co(Mn) 摩尔分数为 2.2%、n(Co²⁺ + Mn²⁺):n(Br⁻) = 2:3、n(O₂):n(MX) = 64、反应温度为 190℃、反应压力为 1.5 MPa、停留时间为 30 min 的条件下, 考察了 Co²⁺、Mn²⁺ 摩尔比对反应的影响, 结果如图 4 所示。

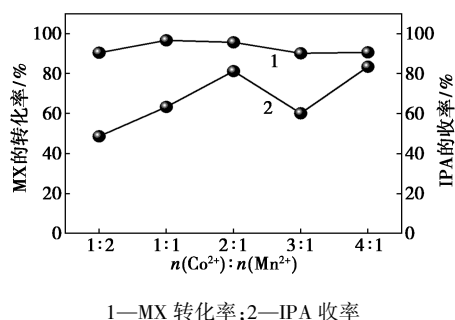


图 4 Co²⁺、Mn²⁺ 摩尔比对反应的影响

由图 4 可知, 当 Co(Mn) 的总量不变时, MX 的转化率和 IPA 的收率随着 Co²⁺ 与 Mn²⁺ 摩尔比的变化而变化。相比于 Mn²⁺, Co²⁺ 的催化能力更强, 当 n(Co²⁺):n(Mn²⁺) = 2:1 时, MX 的转化率为 95.6%, IPA 的收率为 81.2%, 而当 n(Co²⁺):n(Mn²⁺) = 1:2 时, MX 的转化率下降到 90.4%, IPA 的收率下降到 48.6%。但是 Co²⁺ 浓度过高或者 Mn²⁺ 浓度过低又会使钴锰之间的协同作用受到影响, 当 n(Co²⁺):n(Mn²⁺) = 3:1 时, MX 的转化率降低到 90.1%, IPA 的收率只有 60.1%。因此, 最佳 Co²⁺、Mn²⁺ 摩尔比为 2:1。

2.3 Br⁻ 摩尔分数的影响

Br⁻ 主要在链引发阶段起作用, 作为诱导自由基可以缩短反应的诱导时间、加快氧化速度、提高氧化效率^[21-22]。因此, Br⁻ 的摩尔分数也是影响 MX 氧化效果的关键因素之一。在 Co(Mn) 摩尔分数为 2.2%、n(Co²⁺):n(Mn²⁺) = 2:1、n(O₂):n(MX) = 64、反应温度为 190℃、反应压力为 1.5 MPa、停留时间为 30 min 的条件下, 考察了 Br⁻ 摩尔分数对反应的影响, 结果如图 5 所示。

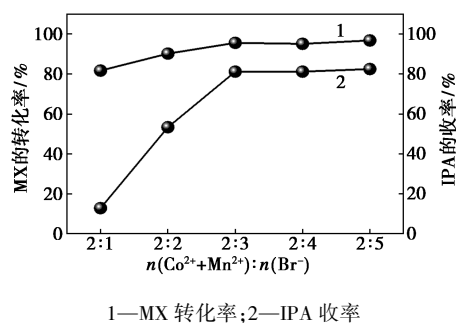


图 5 Br⁻ 摩尔分数对反应的影响

由图 5 可知, 随着 Br⁻ 摩尔分数的增加, MX 的转化率和 IPA 的收率增加, 当 n(Co²⁺ + Mn²⁺):n(Br⁻) 从 2:1 变化到 2:3 时, MX 的转化率从 81.7% 升高到 95.6%, IPA 的收率从 12.9% 升高到 81.2%。Br⁻ 摩尔分数对 MX 的氧化影响较大。但是继续增加反应液中 Br⁻ 的摩尔分数, 反应结果不再有明显的变化, MX 的转化率一直维持在 95% 左右, IPA 的收率一直维持在 81% 左右。因此, 当 n(Co²⁺ + Mn²⁺):n(Br⁻) = 2:3 时, Br⁻ 的摩尔分数最为合适, 此时, MX 的转化率为 95.6%, IPA 的收率为 81.2%。

2.4 氧气的摩尔分数的影响

在 Co(Mn) 摩尔分数为 2.2%、n(Co²⁺):n(Mn²⁺) = 2:1、n(Co²⁺ + Mn²⁺):n(Br⁻) = 2:3、反应温度为 190℃、反应压力为 1.5 MPa、停留时间为

30 min 的条件下,考察了氧气的摩尔分数对反应的影响,结果如图 6 所示。

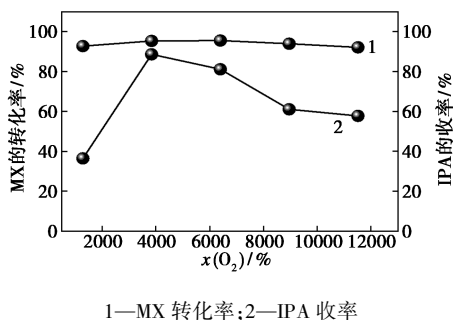


图 6 氧气摩尔分数对反应的影响

由图 6 可知,当氧气与底物摩尔比的范围为 38.4~115.2 时, MX 的转化率发生轻微变化, IPA 的收率随着摩尔比的增加而下降。这是由于改变氧气摩尔分数的同时,微通道内气体、液体的流动状态也随之改变^[18,23],当氧气的摩尔分数为 3.840% 时, IPA 的收率最高,在此条件下, MX 的转化率为 95.4%, IPA 的收率为 88.7%。

2.5 反应温度的影响

MX 氧化是一种自催化放热反应,反应温度是反应中的一个关键参数。由于微通道的比表面积大能够快速加热和冷却反应液,从而更容易控制反应混合物的温度,抑制反应热在微通道反应器中的积聚。在 Co(Mn) 摩尔分数为 2.2%、 $n(\text{Co}^{2+}) : n(\text{Mn}^{2+}) = 2 : 1$ 、 $n(\text{Co}^{2+} + \text{Mn}^{2+}) : n(\text{Br}^-) = 2 : 3$ 、 $n(\text{O}_2) : n(\text{MX}) = 38.4$ 、反应压力为 1.5 MPa、停留时间为 30 min 的条件下,考察反应温度对反应的影响,结果如图 7 所示。

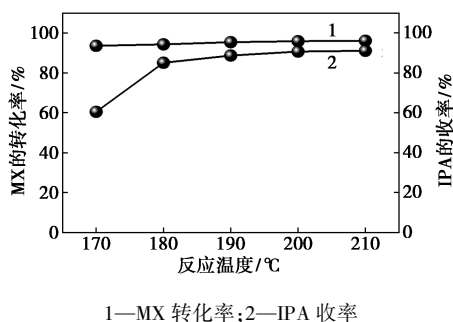


图 7 反应温度对反应的影响

由图 7 可知, MX 的转化率和 IPA 的收率随着反应温度的升高而升高,当反应温度从 170℃ 升高到 190℃ 时,反应温度对 IPA 收率的影响较为明显,当反应温度达到 190℃ 之后, IPA 的收率几乎不再变化。而当反应温度在 170~210℃ 范围内时, MX 的转化率一直稳定在 94% 左右,因此,最佳的反应

温度为 190℃,此时, MX 的转化率为 95.4%, IPA 的收率为 88.7%。

2.6 反应压力的影响

微通道反应器中 MX 的连续氧化是气-液氧化过程,提高反应压力可以提高氧气在液相中的溶解度^[18]。在 Co(Mn) 摩尔分数为 2.2%、 $n(\text{Co}^{2+}) : n(\text{Mn}^{2+}) = 2 : 1$ 、 $n(\text{Co}^{2+} + \text{Mn}^{2+}) : n(\text{Br}^-) = 2 : 3$ 、 $n(\text{O}_2) : n(\text{MX}) = 38.4$ 、反应温度为 190℃、停留时间为 30 min 的条件下,考察了反应压力对反应的影响,结果如图 8 所示。

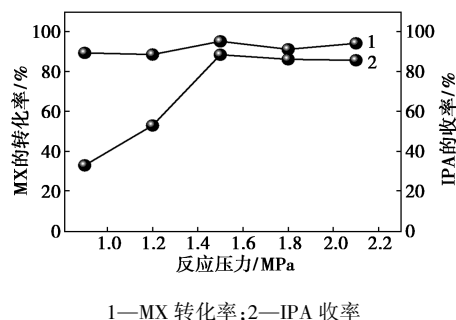


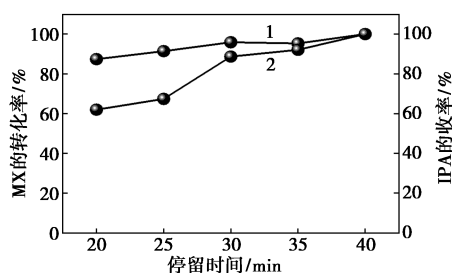
图 8 反应压力对反应的影响

由图 8 可知,当反应压力从 0.9 MPa 上升到 1.5 MPa 时, MX 的转化率从 89.6% 上升到 95.4%, IPA 的收率从 33.2% 上升到 88.7%,当反应压力进一步升高时, MX 的转化率和 IPA 的收率略有变化,没有形成明显规律。因此,筛选出的最佳反应压力为 1.5 MPa,此时, MX 的转化率为 95.4%, IPA 的收率为 88.7%。这与反应混合物在微通道反应器中的流动状态有关。反应压力不仅改变氧气在液相中的溶解度,也可以改变微通道内部气体与液体的流动状态,从而影响 MX 的氧化效果^[18]。

2.7 停留时间的影响

氧化甲苯衍生物合成芳酸时,当催化剂用量、反应温度、反应压力、氧气摩尔分数等工艺条件达到反应要求后,延长反应的停留时间可以使未完全氧化成酸的中间产物进一步氧化成酸。因此,在 Co(Mn) 摩尔分数为 2.2%、 $n(\text{Co}^{2+}) : n(\text{Mn}^{2+}) = 2 : 1$ 、 $n(\text{Co}^{2+} + \text{Mn}^{2+}) : n(\text{Br}^-) = 2 : 3$ 、 $n(\text{O}_2) : n(\text{MX}) = 38.4$ 、反应温度为 190℃、反应压力为 1.5 MPa 及保持氧气与间二甲苯摩尔比不变的情况下,改变反应液的进料流速来改变反应的停留时间,考察了停留时间对反应的影响,结果如图 9 所示。

由图 9 可知,延长停留时间能够使中间产物进一步氧化,当反应的停留时间延长到 40 min 时, MX 已经完全氧化成 IPA, MX 的转化率和 IPA 的收率均 >99%。



1—MX 转化率;2—IPA 收率

图 9 停留时间对反应的影响

相比于已有的液相氧化间二甲苯合成间苯二甲酸工艺,采用的微通道连续流工艺反应温度、压力更低、反应时间更短,间苯二甲酸的收率更高,无论是工艺条件还是氧化效率都具有明显的优势^[5-10]。

3 结论

以 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 和 $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ 为催化剂、 NaBr 为添加剂,在微通道反应器中对 MX 液相连续氧化合成 IPA 的工艺进行了研究,最后筛选得到的最佳工艺条件为 $\text{Co}(\text{Mn})$ 摩尔分数为 2.2%、 $n(\text{Co}^{2+}) : n(\text{Mn}^{2+}) = 2 : 1$ 、 $n(\text{Co}^{2+} + \text{Mn}^{2+}) : n(\text{Br}^-) = 2 : 3$ 、反应温度为 190°C 、反应压力为 1.5 MPa、氧气摩尔分数为 3.840%、停留时间为 40 min。在此工艺条件下, MX 的转化率和 IPA 的收率均 $>99\%$,为工业上合成间苯二甲酸提供了一种高效、经济的方法。

参考文献

- [1] 王宾,李利利,王媛,等.间苯二甲酸分析检测研究进展[J].精细与专用化学品,2023,31(10):65-67.
- [2] 李伟,林素琴,肖文德.高效液相色谱法分析间二甲苯氧化过程的产物[J].聚酯工业,2004,17(6):37.
- [3] 唐杜之.间苯二甲酸的生产和消费现状机器前景[J].湖南化工,1992,(4):33-36.
- [4] 田军.均三甲苯液相空气氧化合成均三甲甲酸的研究[D].天津:天津大学,2003.
- [5] Sun W, Sun J, Xu Z, et al. Experimental study and modeling of homogenous catalytic oxidation of *m*-xylene to isophthalic acid[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54: 3293-3298.
- [6] 肖忠斌,孙广斌.催化剂组合物和间二甲苯氧化合成间苯二甲酸的方法;CN 202010765050.4[P].2020-08-03.
- [7] 沈伟,孙伟振,陈筱金,等.一种间二甲苯液相氧化生成间苯二甲酸的方法;CN 201610963439.3[P].2016-10-28.
- [8] Fang Z W, Wen D, Wang Z H, et al. Effect of H_2O_2 modification of $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ @ carbon for *m*-xylene oxidation to isophthalic acid[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2018, 35(11): 2172-2184.
- [9] Zhou X Z, Wang Z H, Fang Z W, et al. Production of isophthalic acid from *m*-xylene catalyzed by $\text{Co}(\text{II})$ and $\text{HPW}@\text{C}$ modified with acetic acid[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57(35):11893-11902.
- [10] Lv H F, Wu S Q, Liu N, et al. A study on the *m*-xylene oxidation to isophthalic acid under the catalysis of bromine-free homogeneous catalytic system[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 172(2-3):1045-1053.
- [11] Guo R, Zhu C, Yin Y, et al. Mass transfer characteristics of CO_2 absorption into 2-amino-2-methyl-1-propanol non-aqueous solution in a microchannel[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2019, 75:194-201.
- [12] Jeong B J, Shin M C, Park J H, et al. Catalytic cracking of methylcyclohexane over H-ZSM-5 zeolite and activated charcoal wall-coated microchannel reactor with wavy structure under supercritical conditions[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2022, 105:502-512.
- [13] Banakar V V, Sabnis S S, Gogate P R, et al. Ultrasound assisted continuous processing in microreactors with focus on crystallization and chemical synthesis: A critical review[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2022, 182:273-289.
- [14] Schönfeld H, Hunger K, Cecilia R, et al. Enhanced mass transfer using a novel polymer/carrier microreactor[J]. Chemical Engineering Journal, 2004, 101(1-3):455-463.
- [15] 魏建波,曾波,罗康碧,等.微通道萃取制取磷酸二氢钾的研究展望[J].现代化工,2012,32(9):24-27.
- [16] 张坤,张鸿,张玮,等.微通道内气液磺化及其传质特性研究[J].现代化工,2024,44(2):97-108.
- [17] 冯志强,宋红刚,王金,等.微通道反应器内硝酸氧化合成对硝基苯甲酸[J].化工技术与开发,2023,52(3):27-29.
- [18] Yang L, Liu P, Zhang H Y, et al. Catalytic oxidation of *o*-chlorotoluene with oxygen to *o*-chlorobenzaldehyde in a microchannel Reactor[J]. Organic Process Research & Development, 2020, 24(10): 2034-2042.
- [19] Sultana N, Guria C, Saxena V K. Selective conversion of stearic acid into high-added value octadecanedioic acid using air and transition metal acetate bromide catalyst: Kinetics, pathway and process optimization[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2020, 13(1): 2368-2383.
- [20] 王丽军,李希,谢刚,等.对二甲苯液相催化氧化动力学(I)反应机理和动力学模型[J].化工学报,2003,54(7):947-952.
- [21] Ueno M, Ohmura S D, Wada M, et al. Aerobic oxidation of alcohols using bismuth bromide as a catalyst[J]. Tetrahedron Letters, 2019, 60(7):570-573.
- [22] Wang J, Han J, Xie X, et al. FeBr_2 -catalyzed bulk ATRP promoted by simple inorganic salts[J]. Macromolecules, 2019, 52(14): 5366-5376.
- [23] Li C, Xu R, Song Q, et al. Highly efficient photocatalytic oxidation of C-H bond based on microchannel reactor[J]. Tetrahedron Letters, 2022, 98:153818. ■