

微通道平推流耦合反应器制备苯甲醛的工艺研究

霍玲玲¹, 赵途¹, 梁泽¹, 刘越¹, 刘玉敏^{1,2*}

(1. 河北科技大学化学与制药工程学院, 河北 石家庄 050018;

2. 河北省药物化工工程技术研究中心, 河北 石家庄 050018)

摘要:研究了微通道平推流耦合反应器制备苯甲醛的工艺,并分别从反应温度、反应压力、反应时间、催化剂用量和反应停留时间等方面进行了研究。确定了最佳的工艺条件:在反应温度170℃,压力0.75 MPa,反应次数为4次(反应时间约32 min),催化剂的加入量质量分数0.16%,停留时间约8 min(管长为15 m)。在该条件下甲苯的转化率19.46%,苯甲醛选择性达41.32%。

关键词:甲苯;液相氧化;微通道;平推流管式反应器

中图分类号:0625.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)06-0170-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.06.040

Study on preparation process of benzaldehyde by micro-channel coupling with plug flow reactor

HUO Ling-ling¹, ZHAO Tu¹, LIANG Ze¹, LIU Yue¹, LIU Yu-min^{1,2*}

(1. College of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China; 2. Hebei Pharmaceutical Chemical Engineering Technology Research Center, Shijiazhuang 050018, China)

Abstract: The process to prepare benzaldehyde by micro-channel coupling with plug flow reactor is studied. The conditions including reaction temperature, pressure, time, catalyst dosage and residence time are investigated. Then the best process conditions are confirmed as follows: the conversion rate of toluene and the selectivity of benzaldehyde is 19.46% and 41.32% respectively under reaction temperature of 170℃, pressure of 0.75 MPa, reaction times of 4 times (reaction time of about 32 min), catalyst dosage of 0.16 wt%, and residence time about 8 min (tube length of 15 m).

Key words: toluene; liquid-phase oxidation; micro-channel; plug flow tubular reactor

苯甲醛作为一种重要的精细化学品中间体,被广泛应用于医药、食品、农药、染料等领域。甲苯液相空气氧化法^[1]具有反应均匀、条件温和、能耗较低等特点,是国内生产苯甲醛的主要方法。但由于在甲苯液相空气氧化的过程中,存在气液接触不充分造成甲苯转化率不高^[2],或是反应器形式不合理,反应流股返混严重且反应过程不易控制,造成国内苯甲醛成品副产物多、氯含量高缺点,致使我国每年仍需要进口一定量的高纯度无氯产品。为解决这一现状,众多学者围绕上述问题做了大量的研究,骆燕^[3]采用搅拌式玻璃反应釜,带有双层搅拌桨、内部冷却管、尾气冷凝器、夹套式油浴加热装置等。反应将一定量的甲苯、催化剂和苯甲酸促进剂加入反应釜中,气体从釜底进入,在搅拌桨的作用下以鼓泡方式与釜内溶液反应,这种接触方式依靠搅拌和气体与液体以鼓泡接触反应,虽然在一定程度上改善了气液接触效果,但由于没有气体分布器,导致气液接触不充分,反应时间过长,使得苯甲醛易

进一步深度氧化为苯甲酸,最终影响产品品质。郭飞^[4]采用鼓泡淤浆床反应塔,增加了气体分布器,气体通过气体分布器在液相中鼓泡,产生气-液接触相界面和湍动,但得到的甲苯转化率和苯甲醛选择性较低。

从上述文献的研究成果中可以看出,现有的研究只是停留在对常规反应器的改造方面,其效果并不尽如人意,寻求更为经济有效的工艺仍是十分必要的。

1 实验工艺思路的提出

在甲苯液相空气氧化的过程中,气液接触程度的优劣在一定程度上影响着反应的停留时间,并会对产品的质量造成影响,微通道混合对比常规的气液混合装置具有诸多优势,如图1所示,2股进料流体分别通过一个带坡形壁面的通道结构对流入混合单元。通过狭缝状交叉型通道(通道尺寸为45 μm),可以形成2种待混合流体的流动薄层周期

性结构。层流流体在与入口垂直的方向上离开混合器,由于流体薄层的厚度非常小,通过这样的扩散过程即可实现快速混合,因此在甲苯液相氧化过程中,采用微通道混合器改变了气液的接触形式,使气液能够很好地进行均匀混合,因此是可行的。

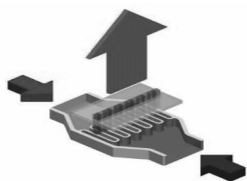
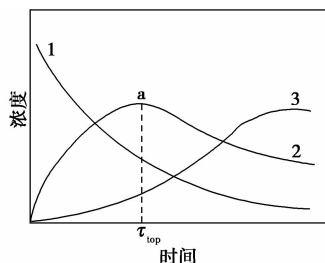


图1 微通道混合机理

另一方面,反应器形式对甲苯液相空气氧化过程起着至关重要的作用,常规的反应器返混现象严重,由于不能控制反应的停留时间,导致苯甲醛进一步深度氧化为苯甲酸,使得苯甲醛的选择性降低;另一方面,如图2所示,在甲苯液相空气氧化过程中,苯甲醛随着反应时间的进行,其含量出现先增后减的趋势,在反应过程中,存在一个最佳的反应停留时间,为实验的最佳采出点。



1—甲苯;2—苯甲醛;3—苯甲酸

图2 甲苯氧化中各物质浓度随时间的变化关系

而平推流(如图3所示)是理想状态下在流动方向上完全没有返混,在垂直于流动方向的平面上达到最大程度混合的一种状态。由于在平推流反应器内,流体以平推流方式流动,是连续流动反应器,且在稳态下,反应器内的状态只随轴向位置而变,不随时间而变^[5],因此利用平推流反应器作为甲苯液相氧化的反应器,可以较为精确地控制反应的停留时间,并找出最佳的产品采出点a。



图3 平推流反应模型

因此,实验采用微通道混合器和平推流管式反应器相结合的工艺制备苯甲醛,以期改善甲苯液相氧化的反应效果,进而提高甲苯的转化率和苯甲醛的选择性,并对实验过程中的主要参数进行测定,为

工业化的实施提供基础数据。

2 实验部分

2.1 主要药品

甲苯:分析纯,天津市博迪化工股份有限公司;环烷酸钴:Co 7.85%~8.20%,溶剂40%~80%的石脑油;苯甲醛:分析纯,天津市大茂化学试剂厂;苯甲酸:质量分数不低于95%,天津市博迪化工股份有限公司。

2.2 实验方法

向250 mL锥形瓶加入定量的环烷酸钴催化剂,再加入一定量的甲苯,磁力搅拌均匀,使催化剂完全溶解,随后加入一定量的引发剂—苯甲醛,混合均匀,将此混合溶液经过滤装置过滤2~3次,保证进入微通道混合器内的产品洁净无杂质。利用氮气将整个系统充至所需压力,同时调节油浴锅温度将其升至实验所需温度,然后将混合溶液经P3000泵泵入微通道混合器,与此同时通入固定流速的氧气,使混合溶液与氧气经微通道混合器实现快速均匀混合,形成稳定的混合物,此混合物经位于油浴锅内的平推流管式反应器加热反应。反应后又经气液分离器分离得到液相产品混合物,定时取样,用气相色谱仪进行定量分析。

2.3 实验样品检测和分析

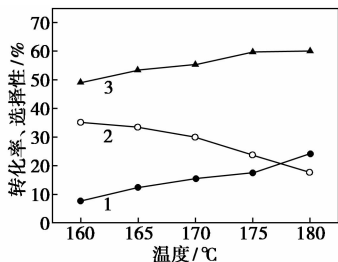
原料和产品的组成由Agilent-7820A气相色谱进行分析。色谱柱条件:色谱柱型号为Agilent 19095F-123,采用氢火焰检测器,载气为 N_2 ,柱前压68.95 kPa,尾吹气(N_2)28 mL/min, H_2 40 mL/min,空气300 mL/min,气化室和检测器温度均为325℃,进样量为0.5 μ L。程序升温,初始温度100℃,保持1 min,以20℃/min升至150℃,保持1 min,再以30℃/min升至200℃,保持15 min。

3 结果与讨论

3.1 反应温度对甲苯转化率及苯甲醛选择性的影响

如图4所示,实验分别考察了160、165、170、175、180℃5个温度对甲苯转化率及苯甲醛和苯甲酸选择性的影响。从图4中可以看出,甲苯转化率随温度升高逐渐变大。在温度为160℃时甲苯的转化率较低为7.59%,当温度升至180℃时甲苯的转化率达24.19%。这是因为一方面,温度升高反应体系内达到催化剂的催化活性,催化效率显著提高;另一方面,甲苯液相氧化属于放热反应,随着温度升

高甲苯活化分子数增加,活化分子碰撞几率增加,加快反应速率,甲苯转化率增加;而苯甲醛的选择性则随反应温度提高而降低,由于此反应为连串反应,苯甲醛为中间产物,随着温度的升高生成的苯甲醛进一步被深度氧化为苯甲酸,从图中可以看出,苯甲酸的选择性随着温度升高而升高,当大于 175℃ 时,开始有所降低。

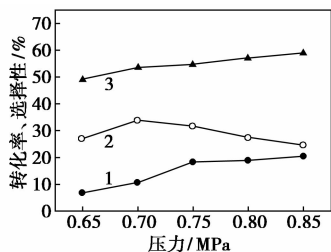


1—甲苯转化率;2—苯甲醛选择性;3—苯甲酸选择性

图 4 反应温度对甲苯液相氧化的影响

3.2 反应压力对甲苯氧化的影响

在确定最佳的反应温度后,实验又探究了压力对反应的影响,如图 5 所示,压力是影响甲苯氧化的因素之一,在 0.65、0.70、0.75、0.80、0.85 MPa 5 个压力下的反应可以看出,甲苯转化率随压力升高逐渐变大,由 6.89% 升至 20.64%。苯甲醛的选择性随反应压力升高而降低,随着压力的升高,系统中溶解的氧增加,促使苯甲醛进一步氧化为苯甲酸。苯甲酸的选择性随着压力升高而增大,但在 0.75 MPa 左右时速率较慢,随后苯甲酸的选择性又呈现快速上升趋势。



1—甲苯转化率;2—苯甲醛选择性;3—苯甲酸选择性

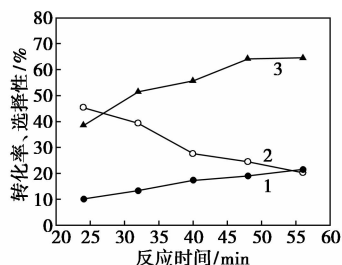
图 5 反应压力对甲苯液相氧化的影响

3.3 反应时间对甲苯氧化的影响

对于甲苯液相氧化制苯甲醛,许多研究者采用的反应装置多为高压釜,反应时间达 2~4 h,例如孟利芬^[6]采用三口烧瓶为反应釜,以 Co-VPO 为催化剂,对常压下甲苯液相选择氧化制备苯甲醛的反应进行了研究,所需反应时间为 4 h。李永强^[7]研究了以 SBA-15 为载体,制备了一系列不同负载量的 OMS 催化剂,通过优化条件,当催化剂用量为

0.1 g,反应温度 180℃ 的条件下,反应需 3 h。

实验考察了反应 3、4、5、6、7 次(反应次数即为反应所用的时间,每次反应所用的时间约 8 min)对应时间分别为 24、32、40、48、56 min 的甲苯转化率和苯甲醛、苯甲酸的选择性,见图 6。可以看出随着反应次数(时间)的增加甲苯转化率随反应的进行逐渐变大。苯甲醛的选择性在反应 3 次(即 24 min 左右)时达最大,但是甲苯转化率较低,仅为 10% 左右,随着反应的进行,在反应至 4 次时(即反应时间 32 min 左右时)苯甲醛的选择性较大,随后苯甲醛的选择性呈直线降低,此阶段苯甲醛转化为苯甲酸的速率增加。而苯甲酸的选择性一直呈上升趋势,速率有所不同,随反应时间进行,苯甲酸选择性逐渐趋于平缓降低,一些副反应发生。

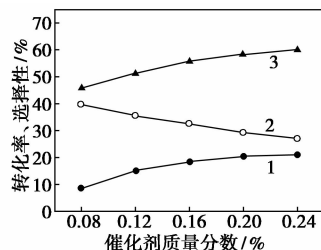


1—甲苯转化率;2—苯甲醛选择性;3—苯甲酸选择性

图 6 反应时间对甲苯液相氧化的影响

3.4 催化剂含量对甲苯氧化的影响

过渡金属盐是最早用于甲苯氧化工业生产的催化剂,主要有钴盐和锰盐,其中钴盐效果最佳^[8-13]。本实验即采用环烷酸钴催化剂,该催化剂能与甲苯形成均相混合物。实验考察了不同催化剂的加入量对甲苯转化率和苯甲醛、苯甲酸选择性的影响,以原料甲苯质量作基准,催化剂的加入量为质量分数 0.08%、0.12%、0.16%、0.20%、0.24% 5 个催化剂加入量为研究对象,详见图 7。随催化剂量的增加,甲苯的转化率逐渐升高,在大于质量分数 0.20% 时,甲苯转化率增长缓慢,开始降低,这是因为甲苯氧化反应存在“催化-抑制”现象,过多的催化剂加



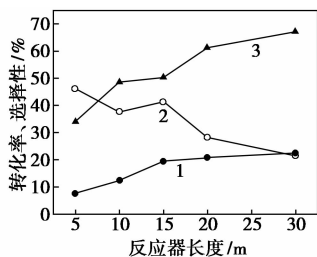
1—甲苯转化率;2—苯甲醛选择性;3—苯甲酸选择性

图 7 催化剂含量对甲苯液相氧化的影响

入量抑制反应的进行。反应相同的时间,苯甲醛的选择性随催化剂的加入量增大而降低,随着催化剂的增加,反应活性增强后,苯甲醛更易被进一步氧化为苯甲酸,选择性在催化剂的加入量为质量分数0.16%较适宜。

3.5 停留时间对甲苯液相氧化的影响

在得到较优的条件后,实验又通过改变平推流管式反应器的长度,即改变反应物在平推流管式反应器内的停留时间,分别考察了反应器在5、10、15、20、30 m 5个长度下的反应。从图8中可以看出,在管长为5 m时,甲苯转化率很低,是因为气液经微通道混合器混合后还未来得及反应就流出反应器了。随着管长的增加,停留时间增加,甲苯转化率增加,而苯甲醛选择性在管长为15 m时,即停留时间约为8 min时,达较高值为41.32%,再增加管长苯甲醛选择性迅速降低,出现这一现象的主要原因是当管长超过15 m后,导致苯甲醛的停留时间过长,使得生成的苯甲醛被深度氧化,导致一些副反应产生,从实验现象中也可以明显地观察到,反应液变得浑浊,形成黄色浊状液体,导致反应无法进行。因此管长为15 m(即停留时间约为8 min)是较为合理的。



1—甲苯转化率;2—苯甲醛选择性;3—苯甲酸选择性

图8 停留时间对甲苯液相氧化的影响

4 结论

通过采用微通道混合器与平推流管式反应器相结合,研究甲苯液相氧化制备苯甲醛的影响,考察了反应温度、反应压力、反应时间、催化剂加入量、停留时间的影响,得出以下结论。

(1)反应温度为170℃,反应压力0.75 MPa。

(2)催化剂的加入量为质量分数0.16%较适宜。

(3)反应次数为4次,即最佳的反应时间约为32 min。

(4)停留时间8 min,即平推流管式反应器长度为15 m适宜。

在最佳的实验条件下,得到甲苯转化率达19.46%,苯甲醛选择性为41.32%。

参考文献

- [1] 程婧,曾爱武.甲苯液相均相选择性催化氧化研究进展[J].化学工业与工程,2013,30(1):31-37.
- [2] 沈伟.甲苯液相空气氧化过程中催化剂钴价态变化及与反应的关系的研究[D].成都:四川大学,2006.
- [3] 骆燕.甲苯液相空气氧化的催化剂及动力学研究[D].杭州:浙江大学,2010.
- [4] 郭飞.甲苯氧化制苯甲醛鼓泡淤浆床反应器模拟及换热方案[D].上海:华东理工大学,2012.
- [5] 王承学,胡永琪,郭镭.化学反应工程[M].北京:化学工业出版社,2008.
- [6] 孟利芬.甲苯液相选择氧化制备苯甲醛反应的研究[D].长沙:湖南师范大学,2011.
- [7] 李永强.甲苯液相催化氧化反应的研究[D].长沙:湖南师范大学,2014.
- [8] 唐盛伟.甲苯液相空气氧化反应过程研究[D].成都:四川大学,2005.
- [9] Walt P. Chemistry of the oxidation of acetic acid during the homogeneous metal-catalyzed aerobic oxidation of alkylaromatic compounds [J]. Applied Catalysis A: General, 2011, (409/410): 48-54.
- [10] Tang S W, Shen W, Liang B. Influences of the $[Co^{2+}]/[Co^{3+}]$ ratio on the process of liquid-phase oxidation of toluene by air [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2009, 17(4): 613-617.
- [11] 沈伟.甲苯液相空气氧化过程中催化剂钴价态变化及与反应的关系的研究[D].成都:四川大学,2006.
- [12] 尹娟娟.有机助剂催化甲苯合成苯甲醛的工艺条件研究[D].长沙:湖南大学,2003.
- [13] 沈伟.甲苯液相空气氧化过程中催化剂钴价态变化及与反应的关系的研究[D].成都:四川大学,2006. ■