

均三甲苯液相空气氧化合成均苯三甲酸

张卫江¹ 陈舟¹ 付强¹ 田华明² 高晓凡² 曹咏军² 何洪²

(1. 天津大学化工学院, 天津 300072; 2. 天大北洋化工设备有限公司, 天津 300072)

摘要:研究了在常压下,以醋酸钴和溴化钠为催化体系,均三甲苯液相空气氧化制备均苯三甲酸的反应工艺。利用酸值滴定、红外光谱和液相色谱等表征方法,确定产物为均苯三甲酸。通过对反应器的类型、催化剂、反应温度和时间等因素的考察,确定出该反应的最佳工艺条件为:采用鼓泡反应器,反应温度 95℃,反应时间 4.5 h, $n(\text{均三甲苯}):n(\text{冰醋酸}):n(\text{醋酸钴}):n(\text{溴化钠}):n(\text{无水乙酸钠}) = 1:35:0.2:0.1:0.05$,其中 Co^{2+} 浓度为 0.094 mol/L。在以上反应条件下,均苯三甲酸的收率可达 43.56%,酸值为 752.39 mg/g,纯度为 96.46%。

关键词:均三甲苯;均苯三甲酸;液相空气氧化

中图分类号:TQ245.1

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2003)10-0033-03

Synthesis of trimesic from liquid phase oxidation of mesitylene by air

ZHANG Wei-jiang¹, CHEN Zhou¹, FU Qiang¹, TIAN Hua-ming², GAO Xiao-fan²,
CAO Yong-jun², HE Hong²

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2. Tianjin University Beiyang Chemical Industry Equipment Co., Ltd., Tianjin 300072, China)

Abstract: The preparation process of trimesic from mesitylene by air in a liquid phase oxidation under normal pressure with the catalysis of cobalt acetate and sodium bromide was studied. The product was confirmed as trimesic by using acid value titration, IR spectrum and liquid chromatogram. By studying the effects of reaction conditions, such as types of reactors, reaction temperature, reaction time and catalyst, the optimum conditions were given as followings: $n(\text{mesitylene}):n(\text{acetic acid}):n(\text{cobalt acetate}):n(\text{sodium bromide}):n(\text{sodium acetate}) = 1:35:0.2:0.1:0.05$; concentration of Co^{2+} was 0.094 mol/L; the reaction takes place in a bubbling reactor at 95℃ for 4.5 h. Under these conditions the trimesic yield can reach 43.56%, with 752.39 mg/g of trimesic's acid value and 96.46% of purity.

Key words: mesitylene; trimesic; liquid phase oxidation by air

均苯三甲酸,又名均苯三酸、均苯三羧酸,作为均三甲苯的主要下游产品,用途广泛。目前国外仅有美国、德国、俄罗斯等少数国家在此领域进行了较为深入的研究,关于均苯三甲酸工业化生产技术的报道较少见。到目前为止,制备均苯三甲酸的方法主要有 3 种:均三甲苯高锰酸钾氧化法、均三甲苯硝酸氧化法、均三甲苯液相空气氧化法。高锰酸钾法反应过程中产生了大量的废水、废渣(MnO_2),后处理困难,且转化率低、产品纯度低,提纯较复杂^[1];硝酸法对设备有腐蚀性,含氮化合物会污染最终的产物^[1];在液相氧化方法中,液相空气氧化法最具代表性,它的制备是在钴盐和溴化物组成的催化体系中通入氧气进行的,即液体均三甲苯在 2~3 MPa 和

200~230℃下用钴盐作催化剂,通空气进行氧化获得均苯三甲酸^[2]。

液相空气氧化法具有很高的选择性和收率,原料损失小,能耗低,但该法生产工艺复杂,反应条件苛刻,对设备的耐腐蚀性能、耐压性能要求高。笔者提出一种新的制备方法,即在常压下,以醋酸钴和溴化钠为催化体系,均三甲苯液相空气氧化法制均苯三甲酸的新工艺。自行设计了鼓泡反应器,通过考察反应器的类型、反应温度、时间、催化剂等因素对氧化反应的影响,找到最佳的反应条件,使得氧化反应在该条件下进行所得的产物为单一产物,从而简化分离提纯的复杂过程。

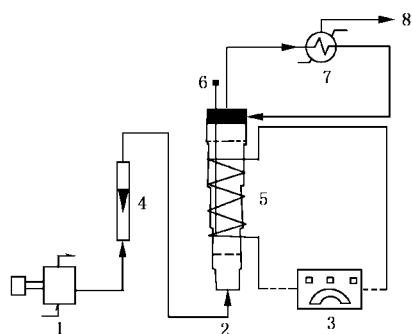
1 实验部分

1.1 实验原料

均三甲苯,工业品,石家庄瑞星化工厂;醋酸钴,上海试剂三厂;无水乙酸钠,天福精细化工有限公司;溴化钠,天津市医药公司;无水乙酸,天津市化学试剂一厂;氢氧化钠,天津乐泰化工有限公司。

1.2 实验步骤

均三甲苯氧化制备均苯三甲酸工艺流程见图 1。实验操作步骤如下:将一定量的均三甲苯、冰醋酸和催化剂均匀混合后,由上端加入到自制的鼓泡反应器中,器壁采用电加热以保证氧化温度,当液相温度升至一定值时,调节变压器以保持温度恒定。压缩空气由反应器底部进入,空气流速由转子流量计测定。反应结束后,将反应器中的料液全部放出,在经过洗涤、过滤、干燥等后处理工艺后即可得到白色针状结晶或结晶粉末状的产品均苯三甲酸。均苯三甲酸用化学分析法测定酸值,用液相色谱测定含量。



1—压缩机;2—鼓泡反应器;3—温度控制仪;4—转子流量计;
5—加热丝;6—温度计;7—回流冷凝器;8—放空

图 1 工艺流程图

1.3 产品的定性分析

采用 BIO-RAD FTS3000 型红外光谱进行红外分析。均三甲苯酸的酸值采用化学分析法测定。用 Waters 600E 型液相色谱仪测定均苯三甲酸的含量,色谱条件如下:温度为室温;检测器为 996 PDA;波长为 254 nm;色谱柱为 XterraRP₁₈;柱长为 150 mm;内径为 3.9 mm;流动相为甲醇和水(含少量磷酸);流速为 1 mL/min。

2 均相反应工艺条件研究

2.1 反应器类型的影响

均三甲苯液相空气氧化反应属于气液反应,是典型的扩散-反应过程,反应除了受动力学因素控

制外,还受扩散因素的影响。因此在通过改变反应温度和催化剂用量来达到较高的化学反应速率的前提下,还需要建立足够大的相接触面积,或者通过强烈的搅拌来提高扩散速率。若均三甲苯液相空气氧化反应,使用四口瓶反应器和鼓泡反应器这 2 种不同形式反应器,在反应条件为: $n(\text{均三甲苯}):n(\text{冰醋酸}):n(\text{Co}^{2+}):n(\text{Br}^-):n(\text{无水乙酸钠})=1:35:0.2:0.1:0.05$,其中 $[\text{Co}^{2+}]=0.094 \text{ mol/L}$ 、空气流速 $0.06 \text{ m}^3/\text{h}$ 、温度 95°C 、时间 4 h 时,使用四口瓶反应器和鼓泡反应器的产物收率分别为 33.33% 和 48.41% ,产物酸值分别为 316.40 mg/g (指每克产物消耗 KOH 的毫克数,下同)和 736.62 mg/g 。

因为在鼓泡反应器中,空气由反应器底部进入,经气体分布装置后以较大的速率进入液相并强烈地混合,形成大量的动力学泡沫,为反应提供了相当大的接触面积,同时增大了氧气在液相中的溶解浓度,强化了传质传热过程。因此对于均三甲苯氧化反应,鼓泡反应器是更有效的反应器类型。

2.2 温度对反应的影响

均三甲苯氧化是在醋酸介质中进行的,在催化剂存在下,均三甲苯与空气中的氧发生反应,该反应为自由基反应。自由基生成依赖于热引发,因此反应温度是影响氧化反应的一个重要因素。选择适宜的引发温度可以缩短反应时间,提高产物的收率和酸值,不同的反应温度与产物收率和酸值的关系见图 2、图 3,反应条件为 $n(\text{均三甲苯}):n(\text{冰醋酸}):n(\text{Co}^{2+}):n(\text{Br}^-):n(\text{无水乙酸钠})=1:15:0.2:0.1:0.05$,其中 $[\text{Co}^{2+}]=0.202 \text{ mol/L}$,空气流速 $0.06 \text{ m}^3/\text{h}$,反应时间 4 h 。

由图 2、图 3 可知,在该温度范围内,相同反应

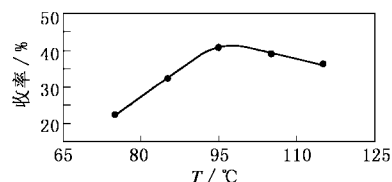


图 2 反应温度对产物收率的影响

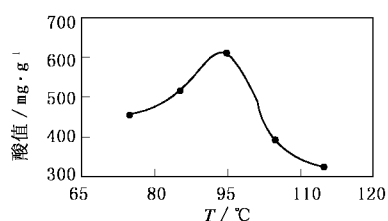


图 3 反应温度对产物酸值的影响

时间和反应条件下产物的收率和酸值随温度的升高而增加,在95℃时达到最大值,在这之后都成下降趋势。出现这一结果的原因是温度升高将对反应产生2种影响:一是使体系总能量增加,有利于化学的进行;另一影响是温度的升高导致了氧气在液相中浓度的降低,一定程度上又减缓了反应进行的速度。故反应温度不宜过高,控制在95℃左右可得到最高的收率和酸值。

2.3 催化剂对反应的影响

2.3.1 催化剂的选择

在液相空气氧化体系中,常用的催化剂为醋酸钴、醋酸锰或二者的混合物,这3种催化剂的反应活性的测试结果如表1。

表1 3种催化剂活性比较

催化剂	产物收率/%	产物酸值/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$
醋酸钴	48.64	611.60
醋酸锰	47.49	530.97
$n(\text{醋酸钴}):n(\text{醋酸锰})=1$	44.28	596.85

注:反应条件为 $n(\text{均三甲苯}):n(\text{冰醋酸}):n(\text{Co}^{2+} + \text{Mn}^{2+} + \text{Co}^{2+} + \text{Mn}^{2+}):n(\text{Br}^-):n(\text{无水乙酸钠})=1:15:0.2:0.1:0.05$,其中 $[\text{Co}^{2+}]=0.202\text{ mol/L}$,空气流速 $0.06\text{ m}^3/\text{h}$,反应温度 95°C ,反应时间 4 h 。

由表1可见,在相同的反应条件下,3种催化剂对产物收率的影响相差不大,但对酸值的影响依次为醋酸钴 > (醋酸钴 + 醋酸锰) > 醋酸锰,最佳的催化剂为醋酸钴。

2.3.2 催化剂用量对反应的影响

考察了不同醋酸钴用量对反应的影响,结果如图4、图5所示,反应条件为 $n(\text{均三甲苯}):n(\text{冰醋酸}):n(\text{Br}^-):n(\text{无水乙酸钠})=1:15:0.1:0.05$,其中 $[\text{Br}^-]=0.101\text{ mol/L}$,空气流速 $0.06\text{ m}^3/\text{h}$,温度 95°C ,时间 4 h 。

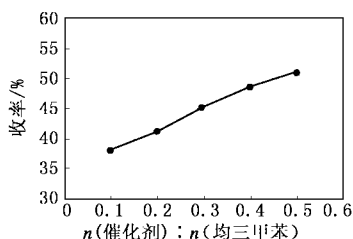


图4 催化剂用量对产物收率的影响

由图4、图5可知,随着催化剂醋酸钴浓度的增加,反应产物的收率呈上升趋势,幅度不大。当醋酸钴和均三甲苯的摩尔比为0.2时,产物的酸值最高。

继续增加催化剂的用量,则产物的酸值下降,并趋于一定值,这是由于在醋酸溶液中用醋酸钴和溴化物作催化剂时存在 Br^- 与 Co^{2+} 的协同催化作用,且当 Br^- 与 Co^{2+} 比例合适时氧化速度最快^[3-4]。考虑到经济因素和反应条件,最佳的用量 $n(\text{醋酸钴}):n(\text{均三甲苯})$ 为0.2。

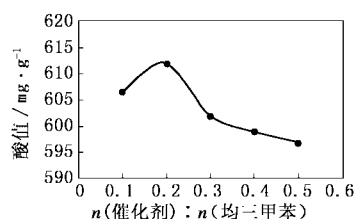


图5 催化剂用量对产物酸值的影响

2.4 反应时间的影响

在 95°C 、反应物配料恒定、空气流量 $0.6\text{ m}^3/\text{h}$ 条件下,考察了不同反应时间对产物收率和酸值的影响,其结果见图6、图7,反应条件为 $n(\text{均三甲苯}):n(\text{冰醋酸}):n(\text{Co}^{2+}):n(\text{Br}^-):n(\text{无水乙酸钠})=1:35:0.2:0.1:0.05$,其中 $[\text{Co}^{2+}]=0.094\text{ mol/L}$,空气流速 $0.06\text{ m}^3/\text{h}$,温度 95°C 。

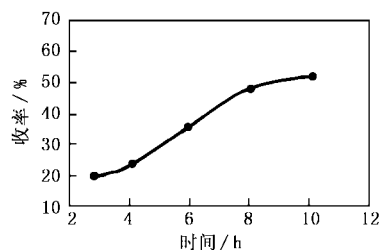


图6 反应时间对产物收率的影响

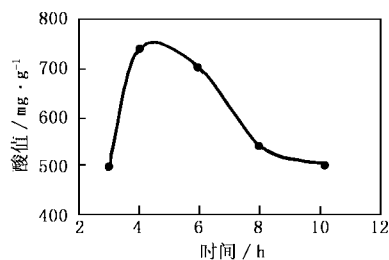


图7 反应时间对产物酸值的影响

随着反应时间的增加,产物收率呈上升趋势,产物的酸值却随着时间的增加先增大后减小。原因是在氧化过程中,均三甲苯的3个甲基是依次被氧化的,时间过长会导致分子间的缩合,使副产物增加。综合考虑各方面的因素,最佳的反应时间确定为 4.5 h 。

(下转第45页)

表1 性能对比表

	原料气体积分数/%						原料气耗量/ $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	CO回收率/ %	置换冲洗气量/ $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	电耗/ $(\text{kW} \cdot \text{h}) \cdot \text{m}^{-3}$
	CO	N ₂	CH ₄	CO ₂	N ₂	总含量				
用PU-1吸附剂的PSA	30.0	17.0	0.4	8.0	44.6	100.0	5765	85	~615	0.50
用5A分子筛吸附剂的PSA	30.0	17.0	0.4	8.0	44.6	100.0	14848	33	~4500	1.36

注:电耗为每立方米产品气的耗电量。

从表1中可以看出2种工艺性能差别较大,主要体现在电耗上,后者比前者每立方米产品气多出0.86 kW·h,若每年运行8 000 h,电价按0.5元/kW·h计时,一年可节省电量为 $1\ 032 \times 10^4$ kW·h,节省电费516万元人民币。

对于这种规模装置来说,前者比后者投资高出约18%,即200万人民币左右,当装置运行后,不到半年时间即可回收多出的投资。另一方面用5A分子筛吸附剂的PSA,由于原料气用量增大,制气部分投资相应要增加。

4 结束语

目前,世界碳基合成醇、醛、酸、酯工业产量的总能力已超过1 000万t/a以上,比20世纪90年代初的产量翻了一番,我国的碳基合成化学近年来已有了长足的发展,羰基合成醋酸已由90年代初空白发展到目前40万t/a的能力,羰基合成醛和醇的能力

超过30万t/a,甲酸、二甲基甲酰胺的产量也在稳步增长,羰基合成在基本有机原料,精细化工产品中占据了重要地位。我国的聚氨酯工业也在迅速发展,不久的将来,该家族中的异氰酸酯的主要产品,TDI和二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)等将由目前的年产几万吨增长到年产几十万吨。而所有这些反应对原料CO的要求都很高,例如:生产TDI和MDI对原料中的甲烷含量要求较高,甚至在 20×10^{-6} 以下;生产DMF则对原料中CO₂含量要求较高($< 20 \times 10^{-6}$),生产醋酸和醋酐的原料则要求O₂含量小于 5×10^{-6} 以下,因此开发高质量、高纯度CO的分离技术具有重要的实用意义。北大先锋科技公司使用PU-1吸附剂开发新型CO分离技术,则使CO的提纯技术大大迈进了一大步,可以满足所有这些合成反应的CO原料要求。它将为我国以至国外相关化工产品合成提供廉价的高质量CO的原料。■

(上接第35页)

3 结语

在常压下,以醋酸钴和溴化钠为催化体系,均三甲苯液相空气氧化制备均三甲苯酸的反应工艺中,通过对反应器的类型、催化剂、反应温度和时间等因素的考察,确定最佳的反应工艺条件为: n (均三甲苯): n (冰醋酸): n (醋酸钴): n (溴化钠): n (无水乙

酸钠)=1:35:0.2:0.1:0.05,其中 $[\text{Co}^{2+}] = 0.094$ mol/L,反应温度95℃,反应时间4.5 h。

参考文献

- [1] МОЛЧАНОВА В. В. [J]. Химическая Промышленность, 1980, (10):588-589.
- [2] 王忠元,阎丽梅,季景华,等.[J].天津化工,1998,(1):2-5.
- [3] Hay A S, Blanchard H S. [J]. Canadian Journal of Chemistry, 1965, 43 (2):1306-1309.
- [4] Kamiya Y. [J]. Advances in Chemistry Series, 1968, 76:193-197. ■

中国学术期刊综合引证年度报告

根据《中国学术期刊综合评价数据库(CAJCED2002)》对5 186种统计刊源100余万篇论文引用参考文献进行的统计,并经综合评价分析,《现代化工》2001年度各项文献计量指标如下:

总被引频次	影响因子	即年指标	2001载文量	被引半衰期
722	0.7481	0.0762	223	4.5283

——《现代化工》编辑部