

# 醋酸液相氧化燃烧反应动力学

李达仁<sup>1</sup>, 靳海波<sup>2</sup>, 史高峰<sup>1</sup>

(1. 兰州理工大学石油化工学院, 甘肃 兰州 730050; 2. 北京石油化工学院化工系, 北京 102617)

**摘要:** 以醋酸钴、醋酸锰为主催化剂, 溴化钾为促进剂, 乙酸钾为助催化剂, 在半连续搅拌釜式钛材反应器中通过测定尾气中 CO<sub>2</sub> 和 CO 的生成量, 对醋酸的液相催化氧化动力学进行了研究. 分别考察了空气流量、温度、催化剂总浓度、[Co]/[Mn]比、溴离子浓度、水含量等因素对醋酸燃烧损失速率的影响. 实验结果表明, 增加催化剂总浓度和 [Co]/[Mn]比能明显加快 CO<sub>2</sub> 和 CO 的生成速率常数, 提高溴离子浓度和降低反应温度可显著抑制醋酸的燃烧损失, 同时根据实验结果得出 CO<sub>2</sub> 和 CO 的反应活化能分别为 88.11 和 127.31 kJ/mol.

**关键词:** 醋酸; 燃烧反应; 反应速率常数; 动力学; 烷基萘

**中图分类号:** TQ031.7; TQ245.13

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1009-606X(2006)04-0539-05

## 1 前言

萘二羧酸是合成聚酯、聚胺酯的重要单体, 尤其是 2,6 位的萘二羧酸与乙二醇聚合后, 生成的萘二甲酸乙二醇酯(PEN)是许多性能都优于对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的新一代聚酯材料, 如优良的耐热性能及光学和电子性能, 因此具有非常广阔的应用前景.

烷基萘(2,6-二甲基萘、2,6-二乙基萘、2,6-二异丙基萘)液相空气氧化制备 2,6-萘二甲酸(2,6-NDCA)采用 Co-Mn-Br 为催化体系, 大多是在溶剂醋酸中进行的. 随着主反应物烷基萘的氧化, 部分醋酸也会同时被氧化成 CO<sub>2</sub>, CO 和 H<sub>2</sub>O 而损失掉. 这一损失不仅降低了反应产品在溶剂中的分散性, 而且降低了主反应的效率, 提高了反应过程中副产物的含量, 从而影响产品的色泽和纯度, 增加了氧化反应过程的原料消耗和生产成本.

2,6-二烷基萘的催化氧化过程基本类似于对二甲苯(PX)液相氧化过程. 目前, 对于对二甲苯氧化过程中醋酸燃烧副反应动力学的研究较多, 已经提出了相关的醋酸燃烧动力学方程及伴随 PX 氧化过程中溶剂醋酸燃烧

的副反应动力学模型和反应机理<sup>[1-4]</sup>. 然而二烷基萘与对二甲苯的氧化过程的操作条件和催化剂浓度不尽相同, 同时由于二烷基萘的氧化机理极为复杂, 针对烷基萘液相氧化催化剂体系的醋酸燃烧副反应动力学的研究极少, 如日本 NKK 研究所<sup>[5]</sup>仅研究了该体系的简单主反应动力学和催化浓度对醋酸燃烧副反应的影响. 因此, 为了更好地了解 2,6-NDCA 氧化反应过程机理和进一步的调优降耗实验, 有必要对影响醋酸燃烧损失速率的主要因素进行较系统的研究, 为烷基萘液相氧化过程的实验和放大提供一定的基础数据.

## 2 实验

### 2.1 实验原料

冰醋酸, 纯度>99.5%, 北京化工厂; 醋酸钴四水化合物, 纯度 99.5%, 中国医药(集团)上海化学试剂公司; 醋酸锰四水化合物, 纯度 99.0%, 北京化工厂; 溴化钾与乙酸钾, 纯度 99.0%, 北京化学试剂公司.

### 2.2 实验流程

实验装置流程图如图 1 所示. 空气由空压机打入 1

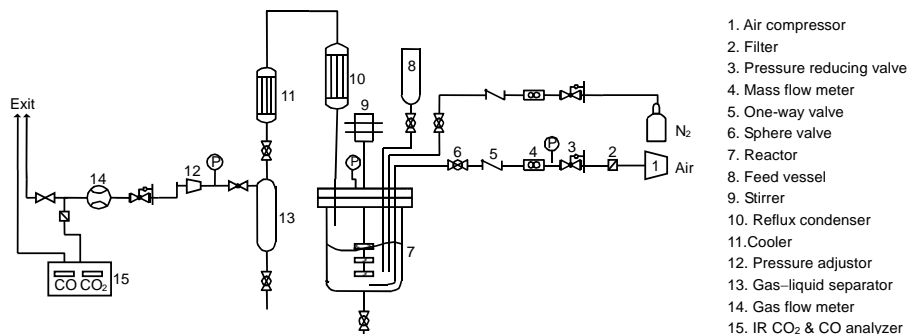


图 1 实验装置流程图  
Fig.1 Experimental apparatus

收稿日期: 2005-08-10, 修回日期: 2005-09-27

基金项目: 中国石化股份有限公司科技开发部资助项目(编号: 201069)

作者简介: 李达仁(1977-), 男, 甘肃省民勤县人, 硕士研究生, 化学工艺专业; 靳海波, 通讯联系人, Tel: 010-81292074.

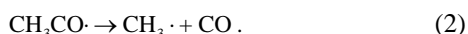
m<sup>3</sup>的储气罐中,冰醋酸和催化剂按一定比例装入1.0 L的钛材反应釜中.首先由氮气钢瓶向反应釜通入氮气,将空气全部置换,用磁氧分析仪检测氧是否已彻底排尽,以避免升温过程中的氧化损失.然后在不断用氮气充压的过程中强烈搅拌(800 r/min),并升温至指定实验温度,调节好实验压力,随后开始切换压缩空气,燃烧反应开始.反应尾气经过冷凝器回流醋酸,尾气流量由湿式流量计读取.反应后每30 s读取CO<sub>2</sub>和CO的浓度值,以及气体的瞬时与累计流量值.

### 2.3 分析方法

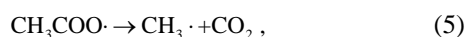
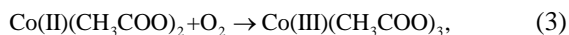
尾气经洗涤干燥后进入O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>气体分析仪,随后排空.尾气氧浓度采用磁氧分析仪在线分析,尾气CO和CO<sub>2</sub>浓度采用红外在线分析仪检测.

## 3 醋酸燃烧反应机理

醋酸在Co-Mn-Br催化体系中会受到活泼自由基或高价态金属离子的攻击而失去氢,从而生成CH<sub>3</sub>COO·或CH<sub>2</sub>·COOH,前者脱羧基生成CO<sub>2</sub>,后者在氧和高价金属的作用下脱羰基生成CO.



醋酸的燃烧反应机理可能要经历以下步骤:



式(3)~(11)及文中的Co(II)和Co(III)分别代表以醋酸、水的络合离子团形式存在的单核或多核络合物<sup>[6,7]</sup>.式(5)和(6)是一个平行反应过程,但按式(6)进行的可能性比按式(5)大<sup>[4]</sup>.式(8)~(10)中,式(8)为控制步骤,式(10)中[O]是指具有氧化活性的过氧化物或高价金属离子.

催化剂中金属Co的价态由Co(III)到Co(II)再到Co(III)快速循环<sup>[8]</sup>,如果进气中不含氧,液相中的Co(III)

就会逐步被还原成Co(II)而失去活性;相反,进气中有氧存在时,催化剂中Co(II)又会被氧化成Co(III)而有了活性,使反应顺利进行.因此,空气中氧在醋酸燃烧过程中不仅参与了醋酸的脱羧反应,同时也参与了醋酸的深度脱羰反应.

## 4 结果与讨论

醋酸的燃烧损失主要是由于醋酸完全氧化生成CO<sub>2</sub>及其深度氧化脱羧后生成CO造成的<sup>[2-4]</sup>,由此通过测定尾气CO<sub>2</sub>及CO的生成速率即可确定醋酸的燃烧损失速率.目前所知影响醋酸燃烧损失的因素较多,主要有醋酸用量、空气流量、催化剂浓度、催化剂组成、促进剂浓度、液相水含量和反应温度等.在烷基萘液相氧化过程中,虽然催化剂用量较烷基苯炔氧化时浓度高,但溶剂醋酸的用量相对于体系中其他催化剂组分大大过量,且在反应过程中要不断补加,所以其浓度基本保持不变,因此本实验只对影响冰醋酸燃烧损失的其他几个因素进行考察.

### 4.1 气体流量对醋酸燃烧损失的影响

增大空气流量,即提高了空气在氧化反应器中的表观气速,同时也增加了气液传质面积,提高了氧的传递量,在一定程度上增加了醋酸燃烧的损失量.从图2可以看出,在小气速时醋酸的燃烧损失变化较大,当气速大于0.010 m/s(对应标准状态下气体流量为4 L/min)时,空气中氧与醋酸的传质面积随气速的增加而缓慢增加,氧在液相的溶解和传质不再是该反应的控制步骤,CO<sub>2</sub>和CO的生成速率常数变化较为平缓,因而受空气流量的影响很小.

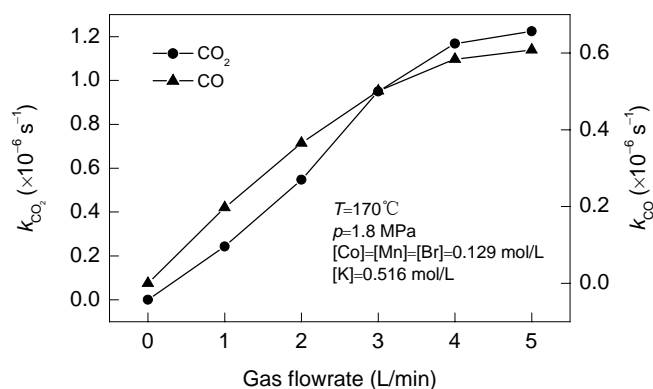


图2 空气流量对醋酸燃烧速率常数k的影响  
Fig.2 Influence of air flowrate on the formation rate constants (k) of CO<sub>2</sub> and CO

通过对烷基萘液相氧化的实验结果可以得出,空气流量一般在3.0 L/min(表观气速为7.86×10<sup>-3</sup> m/s)左右比

较合适<sup>[9]</sup>, 本研究以后的实验过程中气相进料均为 3.0 L/min, 其大小不影响 CO<sub>2</sub> 和 CO 的生成速率常数。

#### 4.2 温度对醋酸燃烧损失的影响

反应温度是影响醋酸燃烧损失的主要因素之一, 在烷基萘液相氧化制备 2,6-萘二甲酸的工艺条件中, 温度一般为 180~220 °C<sup>[9]</sup>. 本实验有针对性地考察了 4 个温度点, 如图 3 所示, 醋酸的燃烧速率常数  $k$  呈指数上升趋势. 由醋酸完全氧化脱羧基或深度氧化脱羧基后生成 CO<sub>2</sub> 或 CO 所造成的  $k_{\text{CO}_2}$ ,  $k_{\text{CO}}$  与温度的关系基本符合阿累尼乌斯方程, 通过对实验数据进行拟合, 得出下列表达式:

$$k_{\text{CO}_2} = 1.698 \times 10^4 \exp[-88110/(RT)],$$

$$k_{\text{CO}} = 9.668 \times 10^{13} \exp[-127310/(RT)].$$

由于生成 CO<sub>2</sub> 及 CO 的反应活化能分别为 88.11 和 127.31 kJ/mol, 因此 CO 的生成速率常数主要受温度的影响较大, 提高温度更有利于醋酸的深度脱羧基反应。

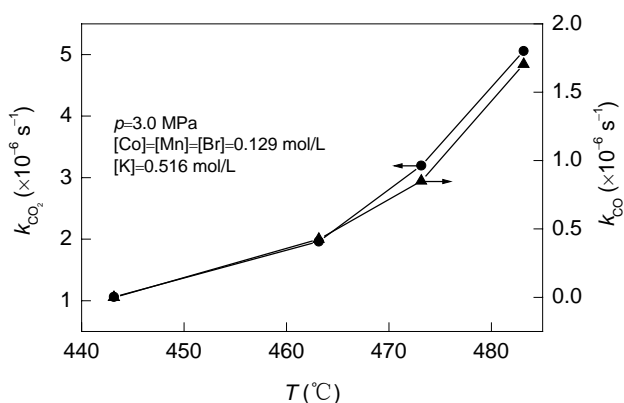
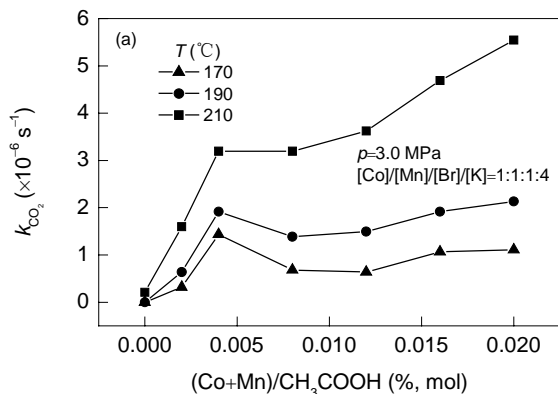


图3 温度对 CO<sub>2</sub> 和 CO 生成速率常数的影响  
Fig.3 Influence of temperature on the formation rate constants of CO<sub>2</sub> and CO

#### 4.3 催化剂总浓度对醋酸燃烧损失的影响

催化剂中各组分比例不变, 而改变催化剂的总浓度



进行实验, 结果如图 4(a)所示. 从图可以看出, 当 (Co+Mn)/CH<sub>3</sub>COOH(摩尔比)小于 0.01 时, 低温下  $k_{\text{CO}_2}$ ,  $k_{\text{CO}}$  在催化剂浓度为 0~0.01 时出现一个极大值, 与文献 [5] 结果相似, 低温下在此范围内氧化会使醋酸损失较大, 故不可取. 当 (Co+Mn)/CH<sub>3</sub>COOH 大于 0.01 时, 低温下醋酸的燃烧速度受催化剂总浓度的影响较小, 适当加大催化剂用量对醋酸的燃烧损失影响不大, 同时还可提高烷基萘液相氧化目标产物的产率; 当 (Co+Mn)/CH<sub>3</sub>COOH 大于 0.01 时, 高温下醋酸的燃烧速度受催化剂总浓度的影响较大, 如图 4(b)所示, 增加催化剂总浓度明显加速了醋酸的燃烧损失。

#### 4.4 钴锰比对醋酸燃烧损失的影响

催化剂体系中其他组分浓度不变, 而改变 [Co]/[Mn] 的配比进行实验, 结果如图 5 所示. 从图可以看出, Co 是醋酸燃烧的主要原因, 加入 Mn 盐可抑制醋酸的燃烧速度, 这与 Partenheimer<sup>[6]</sup> 和 Matus 等<sup>[8]</sup> 得出的结论相似, 可解释为 Co(III) 的氧化脱羧能力强, Mn(III) 的氧化脱羧能力弱, Co(III) 浓度的升高加速了醋酸的燃烧速度。

#### 4.5 溴离子浓度对醋酸燃烧损失的影响

溴化钾是烷基萘液相氧化常用的促进剂之一, 它既可提供溴离子, 同时还可提供对反应有利的碱金属钾离子. 为了单独考察它对醋酸氧化的影响, 需固定重金属催化剂的组成和总浓度, 再用醋酸钾调整钾离子在催化体系中的配比不变, 达到只改变溴离子浓度的目的, 实验结果见图 6. 结果表明, 随溴离子浓度的增加, 醋酸燃烧损失在 [Br]/[Co] < 2.0 时下降很快, 尤其是 [Br]/[Co] < 1.5 时溴的浓度对醋酸燃烧损失影响较大; 当 [Br]/[Co] > 2.0 时, 增加溴离子浓度不再影响醋酸的燃烧损失, 这主要是因为一定量促进剂溴化钾的引入, Co(III) 易与溴离子形成络合物, 并在此络合物内迅速发生电子转移, 溴取代了醋酸根与 Co(III) 络合, 降低了醋酸根被氧化脱

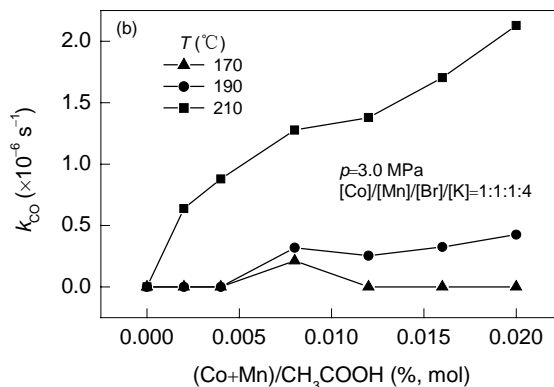


图4 催化剂总浓度对 CO<sub>2</sub> 和 CO 生成速率常数的影响  
Fig.4 Influence of catalyst concentration on the formation rate constants of CO<sub>2</sub> and CO

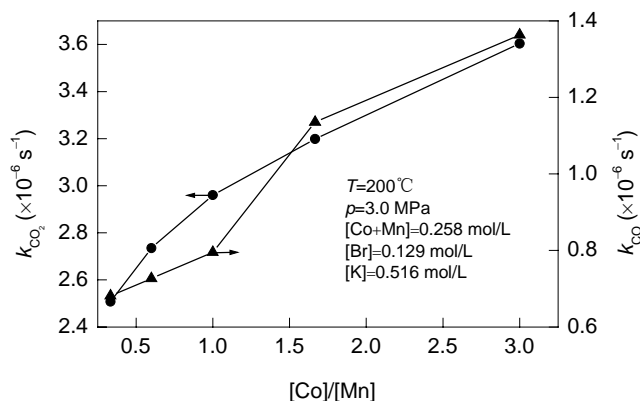


图5 钴锰比对  $CO_2$  和  $CO$  生成速率常数的影响  
Fig.5 Influence of Co/Mn ratio on the formation rate constants of  $CO_2$  and  $CO$

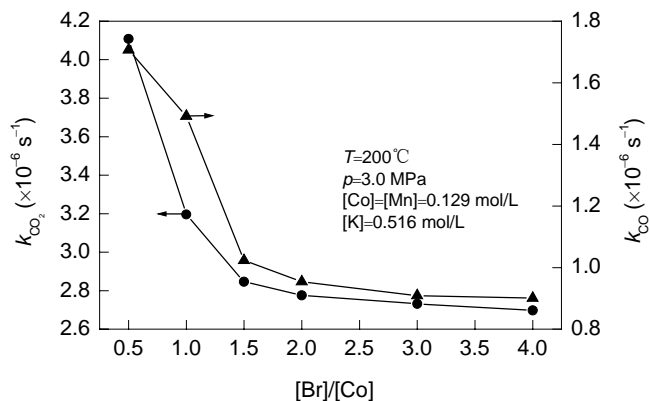


图6 溴离子浓度对  $CO_2$  和  $CO$  生成速率常数的影响  
Fig.6 Influence of  $Br^-$  concentration on the formation rate constants of  $CO_2$  and  $CO$

羧的可能性. Matus 等<sup>[8]</sup>通过实验计算得出, 当  $[Br]/[cat] < 1.0$  时, 反应 90 min 后醋酸的损失最高可达 10%, 而当  $[Br]/[cat] \geq 1.0$  时, 反应 90 min 后醋酸的损失小于 1%, 且变化缓慢. 因此  $[Br]/[Co]$  比在醋酸氧化脱羧过程中起重要作用, 添加一定量的溴离子可明显抑制醋酸的燃烧损失.

#### 4.6 水含量对醋酸燃烧损失的影响

催化剂各组分的浓度比例不变, 而改变体系中水的含量, 考察其对醋酸燃烧速率的影响, 实验结果如图 7 所示. 随反应体系中水含量的增加, 醋酸的燃烧速度先增加, 后减小. 其原因可能是, 当水含量小于 20% 时, 在稀的醋酸水溶液中, 金属钴离子易与醋酸根离子紧密地结合在一起, 大大增加了醋酸根离子争夺活性  $Co(III)$  的能力, 因此在一定程度上加速了醋酸的氧化脱羧能力; 相反, 当水含量大于 20% 时, 过量的水又会取代醋酸与金属离子的配位, 同时增加了水合钴离子的浓度<sup>[7]</sup>, 从而降低了金属离子的反应活性, 由此也抑制了醋酸的氧化脱羧燃烧反应.

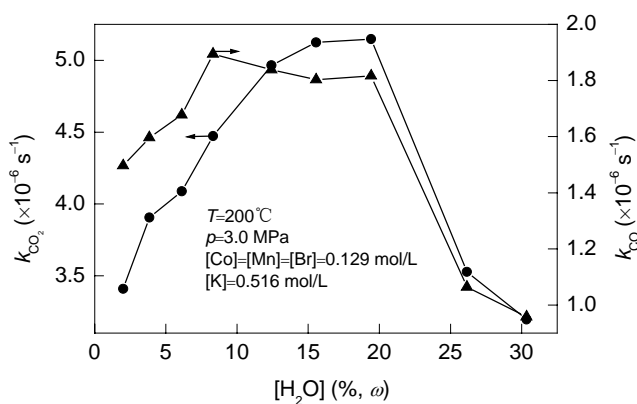


图7 水含量对  $CO_2$  和  $CO$  生成速率常数的影响  
Fig.7 Influence of  $H_2O$  content on the formation rate constants of  $CO_2$  and  $CO$

## 5 结论

考察了烷基萘氧化条件下空气流量、温度、催化剂总浓度、 $[Co]/[Mn]$ 比、溴离子浓度、水含量等因素对醋酸燃烧损失速率的影响, 得出了以下主要结论:

(1) 空气流量大于 4 L/min(表观气速为 0.01 m/s) 时, 其大小不再影响醋酸的燃烧损失速率. 很明显, 空气中的氧既参与了醋酸的脱羧反应, 也参与了醋酸的深度脱羧反应.

(2) 降低温度可在很大程度上降低醋酸的燃烧损失速率. 在较高的  $Co-Mn-Br$  催化体系中, 醋酸的深度脱羧反应比完全氧化反应受温度的影响更显著.

(3) 适当减少催化剂的用量可降低醋酸的燃烧损失速率. 催化剂中钴离子对燃烧反应速率最为敏感, 锰离子次之, 溴离子浓度在  $[Br]/[Co] > 2.0$  不再影响醋酸的燃烧反应速度.

(4) 少量的水可加速醋酸的燃烧反应速度, 但当其含量超过 20% 时又对燃烧反应有较强的抑制作用.

#### 符号表:

[Br]	溴离子的摩尔浓度 (mol/L)
[Co]	醋酸钴的摩尔浓度 (mol/L)
[cat]	催化剂的总摩尔浓度 (mol/L)
(Co+Mn)	醋酸钴和醋酸锰的摩尔数 (mol)
[H <sub>2</sub> O]	液相水含量 (% , $\omega$ )
[K]	钾离子的摩尔浓度 (mol/L)
$k_{CO_2}$	$CO_2$ 的生成速率常数 ( $s^{-1}$ )
$k_{CO}$	$CO$ 的生成速率常数 ( $s^{-1}$ )
[Mn]	醋酸锰的摩尔浓度 (mol/L)
$p$	系统压力 (MPa)
$R$	摩尔气体常数 [J/(mol·K)]
$T$	温度 ( $^{\circ}C$ )

#### 参考文献:

- 盖旭东. 乙酸液相催化氧化动力学的研究 [J]. 化学反应工程与工艺, 1994, 10(2): 132-138.
- 成有为, 李希, 司马坚. 对二甲苯液相催化氧化动力学研究(IV)

- 燃烧副反应动力学 [J]. 化工学报, 2004, 55(11): 1894–1899.
- [3] Kenigsberg T P, Ariko N G, Agabekov V. Effect of Catalyst Composition on Decreasing of CO<sub>2</sub> and CO Formation in Synthesis of Aromatic Acids [J]. Energy Convers. Manage., 1995, 36: 677–680.
- [4] Ariko N G. Effect of Deuteration of Solvent on Process of Catalytic Oxidation of *p*-Xylene and Associated Decarboxylation of Acetic Acid [J]. Kinet. Catal., 1992, 32: 757–761.
- [5] Yasuhara M, Takei N, Yamamoto T, et al. Air Oxidation of 2,6-Diisopropyl-naphthalene (DIPN) with Co–Mn–Br Catalysts [J]. Aromatikkusu, 1996, 48(1/2): 18–29.
- [6] Partenheimer W. Methodology and Scope of Metal/Bromide Autoxidation of Hydrocarbons [J]. Catal. Today, 1995, 23: 69–158.
- [7] Partenheimer W. The Structure of Metal/Bromide Catalysts in Acetic Acid/Water Mixtures and Its Significance in Autoxidation [J]. J. Mol. Catal. A: Chem., 2001, 174: 29–33.
- [8] Matus I, Putyrskaya G V. On the Decarboxylation of Acetic Acid during the Catalytic Oxidation of *p*-Xylene [J]. Oxid. Commun., 1983, 5(3/4): 349–366.
- [9] 吴志强, 靳海波, 韩占生, 等. 2,6-二异丙基萘液相氧化制 2,6-萘二甲酸催化条件的研究 [J]. 石油化工, 2004, 33(7): 647–650.

## Oxidation Burning Reaction Kinetics of Acetic Acid in a Liquid Phase Catalytic Process

LI Da-ren<sup>1</sup>, JIN Hai-bo<sup>2</sup>, SHI Gao-feng<sup>1</sup>

(1. College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou, Gansu 730050, China;

2. Department of Chemical Engineering, Beijing Institute of Petro-chemical Technology, Beijing 102617, China)

**Abstract:** The kinetics of oxidation burning reaction of acetic acid in liquid-phase catalytic processes is studied in a semi-batch stirred titanium reactor by measuring the formation concentrations of CO<sub>2</sub> and CO with cobalt acetate and manganese acetate as main catalyst, potassium bromide as promoter, and potassium acetate as assistant catalyst. The effects of air flow, temperature, total catalyst concentration, [Co]/[Mn] ratio, bromide concentration, water content on the catalytic burning loss rate of acetic acid are discussed. The experimental results show that the formation rate constants of CO<sub>2</sub> and CO increase remarkably with increasing [Co]/[Mn] ratio and total catalyst concentration. The loss of acetic acid in oxidation processes is restrained by increasing [Br]/[Co] ratio and decreasing the reaction temperature. Meanwhile, the reaction activation energy values of CO<sub>2</sub> and CO are obtained as 88.11 and 127.31 kJ/mol respectively.

**Key words:** acetic acid; burning reaction; reaction rate constant; kinetics; alkyl-naphthalene