

研究论文

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

成有为 李 希

(浙江大学化学工程与生物工程学系, 浙江 杭州 310027)

牛俊峰

(浙江科技学院生物与化学工程系, 浙江 杭州 310012)

摘 要 对二甲苯(PX)高温液相催化氧化过程采用Co-Mn-Br三元复合催化剂,对该催化体系的机理作了深入探讨,针对催化剂总浓度、溴浓度以及钴锰配比对主反应的影响规律进行了系统的动力学实验,获得了各步反应速率随催化剂浓度与配比的变化关系.研究发现,在实验所考察的温度与催化剂组成条件下该催化体系存在一最佳钴锰配比(1:1),溴浓度和催化剂总浓度对反应速率都有显著的影响,其中以溴浓度最为敏感.

关键词 对二甲苯 氧化 催化剂

中图分类号 TQ 032.4

文献标识码 A

文章编号 0438-1157(2004)04-0580-06

KINETICS OF *p*-XYLENE LIQUID PHASE CATALYTIC OXIDATION (III) CATALYST COMPOSITION AND CONCENTRATION

CHENG Youwei and LI Xi

(Department of Chemical and Biochemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang, China)

NIU Junfeng

(Department of Biochemical and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310012, Zhejiang, China)

Abstract The catalyst system of cobalt, manganese and bromine was used in the process of *p*-xylene (PX) liquid phase oxidation. The catalysts exhibited a synergistic effect during reaction. To investigate the distinctive role of each catalyst component, a series of PX oxidation experiments in different catalyst conditions such as Co/Mn ratios, bromine and total catalyst concentrations were carried out. The fractional kinetic model was used to fit the data and the rate constant for each oxidation step was obtained. The result showed that, in the experimental conditions under consideration, there existed an optimum ratio of cobalt *vs* manganese (Co/Mn=1) and the process was more sensitive to the change of bromine concentration than that of cobalt or manganese.

Keyword *p*-xylene, oxidation, catalyst

引 言

由对二甲苯(PX)液相催化氧化制备对苯二甲酸(TA)的过程是典型的自由基氧化反应,所采用的Co-Mn-Br三元复合催化体系具有很高的反

应活性和选择性.国内外诸多研究对该过程的反应机理作了较为深入的探讨^[1~7].通常认为,在PX氧化体系中,催化剂钴离子或锰离子被水分子和乙酸分子络合包裹起来,从而以一种簇合物的形态存在^[2,3,8].在氧化过程中,钴、锰的存在价态既有3

2002-12-11收到初稿,2003-03-07收到修改稿.

联系人:李希.第一作者:成有为,男,26岁,博士研究生.

基金项目:国家自然科学基金项目(No.20076039)及中国石油化工股份公司资助项目(No.X500029).

Received date: 2003-12-11.

Corresponding author: Prof. LI Xi. E-mail: lixi@zju.edu.cn

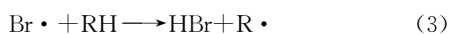
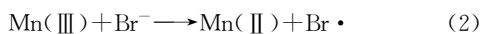
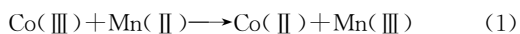
Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (No.20076039) and SINOPEC (No.X500029).

价又有 2 价，其中以 3 价形式存在的 Co(Ⅲ) 和 Mn(Ⅲ) 具有相当高的氧化还原电势，能与 Br⁻ 作用生成自由基，从而引发反应。同时，钴、锰之间还存在协同效应^[4]。溴的引入一方面可以和 3 价态的 Co(Ⅲ)、Mn(Ⅲ) 之间发生快速的电子转移，生成自由基 Br·，从而加速反应；另一方面降低了 3 价态的 Co(Ⅲ)、Mn(Ⅲ) 浓度，减少燃烧副反应，提高选择性^[4]。但是迄今为止，文献中有关该催化体系的工作大都集中于催化机理方面的定性分析，缺乏动力学方面的定量研究。

近年来，本课题组针对 PX 氧化反应过程进行了大量的实验研究，并根据自由基竞争反应机理和 Co-Mn-Br 三元催化体系的作用机制提出了分数型的反应动力学模型，较好地解释了该反应过程中的 PX 浓度效应和温度效应^[7,9]。本文在前述工作基础上进一步考虑催化剂的作用，系统地实验考察各催化组分和催化剂浓度对主反应动力学的影响，以更深入地认识芳烃液相催化氧化的机理，为 PX 氧化新工艺开发和现有工艺的改进提供依据。

1 PX 催化氧化机理

通常认为，在 PX 氧化过程中，Co-Mn-Br 催化过程是一个单电子转移过程^[10,11]。催化组分钴和锰的存在价态既有 3 价又有 2 价，其中以 3 价形式存在的 Co(Ⅲ) 具有相当高的氧化还原电势，可以夺取 Mn(Ⅱ) 的一个电子而将其氧化成 Mn(Ⅲ)。溴组分 Br⁻ 可以和 3 价态的 Mn(Ⅲ) 之间发生快速的电子转移，生成自由基 Br·，从而引发和加速反应。同时还原态的 Co(Ⅱ) 又能够被反应过程中生成的过氧化物（过氧化自由基或过氧化氢）重新氧化为 3 价。各个催化组分的电子转移关系可表示为



近年来，更为精密的分析手段引入到 PX 氧化过程的研究中，电子顺磁共振（EPR）、电子自旋共振（ESR）、核磁共振（NMR）、电子光谱法等结果表明催化组分 Co-Mn-Br 在以乙酸为溶剂的 PX 氧化体系中以一种簇合物（cluster）形态存在，相关图谱给出了其精细的结构。Chavan 和 Halligudi^[8] 发现了在 100 °C 的条件下具有催化活性

的 Co-Mn-Br 簇合物结构 [图 1 (a)]。Partenheimer^[2] 也认为在该催化氧化体系中钴和锰是以多核或双核的簇合物形式存在，在这种簇合物结构上水分子和乙酸分子处在钴和锰金属离子的第 1 配位上，溴不和钴或锰直接配合，它主要是以一种离子对的形式结合在该簇合物的外围。典型的双核簇合物结构见图 1 (b)。

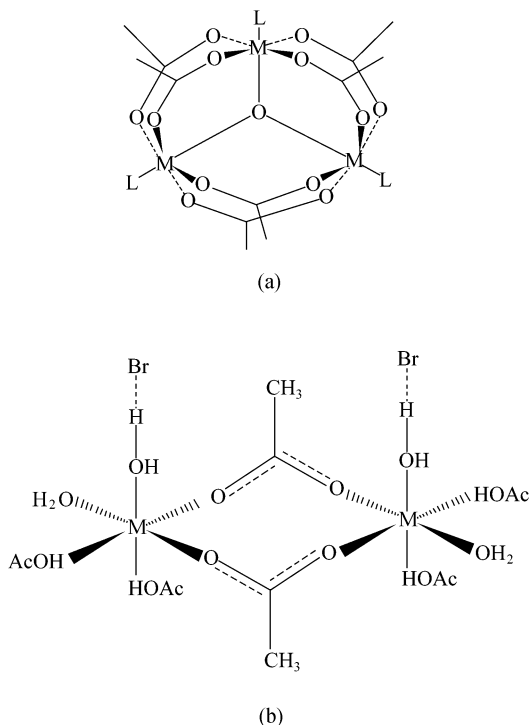
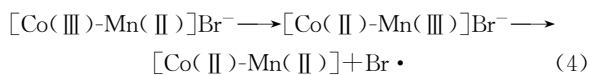


Fig. 1 Some suggested structures for Co/Mn/Br mixtures in acetic acid/water mixtures
L=H₂O, HOAc or ROOH
M=Co(Ⅱ, Ⅲ), Mn(Ⅱ, Ⅲ)

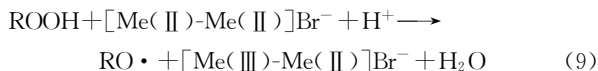
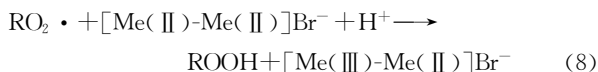
在氧化过程中，式（1）、式（2）所示的 Co、Mn、Br 之间的电子转移过程发生在簇合物内部，其电子转移历程属于内界历程（inner-sphere mechanism）^[11]，可以简写成



而式（3）所表示的电子转移历程属于外界历程（outer-sphere mechanism）^[11]，相对于式（3）来说式（4）表示的电子转移过程是很快。因此氧化态的 Co(Ⅲ) 及 Mn(Ⅲ) 在催化体系中的寿命很短，浓度很低，同时说明式（3）是引发氧化反应的关键所在，溴自由基在链的传递中扮演着十分重要的角色。实际上，钴和锰以多核或双核簇合

物存在的形式是多样的, 不同形式的簇合物的组成 Co、Mn 配比和结构也不尽相同, 有可能是 [Co-Mn]、[Co-Co]、[Mn-Mn]、[Co-Mn-Co] 等, 因为不同形式的簇合物在反应过程中的电子转移方式不同, 故催化活性也就不同. 微观上簇合物的不同形式在宏观上表现为钴锰之间协同效应的差异, 而簇合物形式是由反应体系中催化剂配比和浓度决定的, 因此催化剂配比和浓度也是影响 PX 氧化过程的一个重要因素. 实际工业过程中, 不同氧化工艺往往采用不同的催化剂配比, 这表明催化剂钴锰配比是影响 PX 氧化的重要因素之一.

在 PX 液相自动氧化过程中, PX 上的两个甲基依次被氧化, 逐步转化为羟甲基、醛基、羧基, 整个反应网络见图 2^[7]. Co-Mn-Br 催化体系中, 具有催化活性的多核或双核簇合物形式多样, Co、Mn 存在的形式现简单以 [Me-Me] 标识. 根据本课题组前期研究结果^[7], PX 氧化机理可表述如下



式中 RH 表示 PX 及其氧化中间产物, Me 表示金属钴或锰离子. 式 (5)~式 (9) 结合式 (3)、式 (4) 反映了自由基生成与催化剂的价态变化之间循环的耦合作用: 芳香自由基和溴自由基产生于含有 3 价金属离子的簇合物的作用 [式 (3)、式 (4)], 形成的产物过氧化自由基和过氧化氢又与簇合物中的 2 价金属离子配合, 同时将其氧化到更高价态 [式 (8)、式 (9)], 两者互为因果. PX 氧化过程的终止步骤是两个过氧自由基之间结合, 生成不稳定的四氧化物, 然后继续分解为分子性产物.

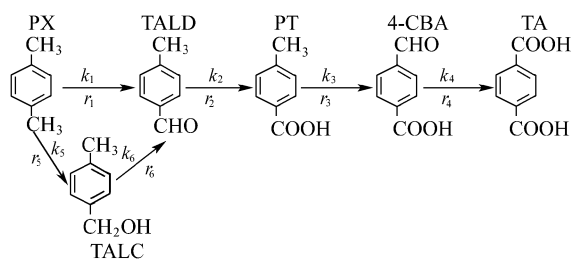


Fig. 2 Reaction path of *p*-xylene

2 实 验

2.1 实验装置与技术

主反应装置为一 0.5 L 的钛材高压反应釜, 带有搅拌、加热、冷凝和取样等配套设备以及计算机控制与数据采集系统. 实验采用分批式操作, 每次装入配制好的 PX、乙酸、催化剂混合溶液 300 ml. 实验时, 每隔 0.5~2.5 min 用特制的取样器取一次反应液样品, 取样间隔随反应快慢和进程而定. 反应液样品的分析采用毛细管气相色谱与高效液相色谱相结合的方法测定液相中各反应物与中间产物, 尾气中 CO 和 CO₂ 浓度用红外在线分析仪检测, 氧浓度采用磁氧分析仪在线分析. 实验其他细节可参照本系列论文 (I) 报和 (II) 报^[7,9].

2.2 实验方案

为了定量考察催化剂配比和浓度对反应速率的影响, 参照现有工业氧化反应条件, 在固定的溶剂比、温度和压力 (PX : HAc = 1 : 10, 191 °C, 1.4 MPa) 下, 选择 3 种 Co/Mn 原子比、4 种溴浓度、4 种催化剂总浓度进行动力学实验, 有关实验条件列于表 1. 测得不同条件下液相各组分浓度曲线后, 再采用适当的动力学模型拟合, 归纳出相应的动力学速率参数.

Table 1 Experimental conditions

No.	Co : Mn : Br	Co	Mn	Br
1	1 : 3 : 2	178 × 10 ⁻⁶	498 × 10 ⁻⁶	475 × 10 ⁻⁶
2	1 : 1 : 1	350 × 10 ⁻⁶	326 × 10 ⁻⁶	475 × 10 ⁻⁶
3	3 : 1 : 2	516 × 10 ⁻⁶	160 × 10 ⁻⁶	475 × 10 ⁻⁶
4	1 : 1 : 0.5	350 × 10 ⁻⁶	326 × 10 ⁻⁶	237.5 × 10 ⁻⁶
5	1 : 1 : 1.5	350 × 10 ⁻⁶	326 × 10 ⁻⁶	712.5 × 10 ⁻⁶
6	1 : 1 : 2.0	350 × 10 ⁻⁶	326 × 10 ⁻⁶	950.0 × 10 ⁻⁶
7	1 : 1 : 1	250 × 10 ⁻⁶	233 × 10 ⁻⁶	339 × 10 ⁻⁶
8	1 : 1 : 1	450 × 10 ⁻⁶	420 × 10 ⁻⁶	610 × 10 ⁻⁶
9	1 : 1 : 1	550 × 10 ⁻⁶	513 × 10 ⁻⁶	746 × 10 ⁻⁶

3 数 据 处 理

PX 高温液相催化氧化过程中, PX 上的两个甲基依次逐步转化为醇、醛、酸, 整个反应是一个连串、不可逆反应 (参见图 2). 针对该氧化过程的特点, 本课题组在对反应机理进行了深入剖析的基础上提出了以下形式的分数型反应动力学模型, 具体推导过程可参照本系列论文 (I) 报^[7].

对于甲基的氧化, 速率表达式为

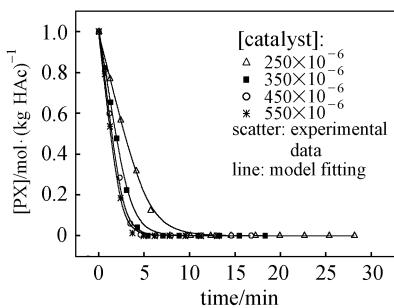
$$r_j = \frac{k_j}{\sum_{i=1}^4 d_i [R_i] + \epsilon} [R_j] \quad (j = 1, 3, 5) \quad (11)$$

对于醛基和羟甲基的氧化，速率表达式为

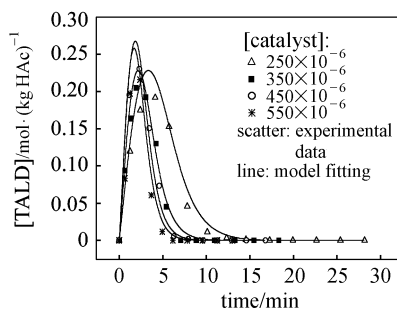
$$r_j = \frac{k_j}{(\sum_{i=1}^4 d_i [R_i] + \epsilon)^{\beta_j}} [R_j] \quad (j = 2, 4, 6) \quad (12)$$

两式中 $[R_i]$ 和 $[R_j]$ 表示相应组分的浓度 $[\text{mol} \cdot (\text{kg HAc})^{-1}]$ ，下标 $i, j = 1 \sim 6$ 分别代表组分 PX、TALD、PT、4-CBA、TA、TALC； r_j, k_j 分别表示相应各步的反应速率 $[\text{mol} \cdot (\text{kg HAc})^{-1} \cdot \text{min}^{-1}]$ 及反应速率常数 (min^{-1}) （见图 2 所示）； d_i, ϵ 和 β_j 是引入的经验参数，其值如表 2 所示。

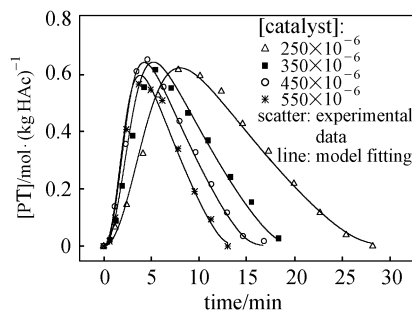
采用模型式 (11)、式 (12) 拟合各个催化剂条件下的浓度曲线，用单纯形方法对参数 k_j ($j = 1, 2, \dots, 6$) 进行优化和估值，得到不同反应条件下的各步反应速率常数 k_j ，各组分浓度计算值与实验值的平均相对偏差均小于 5%（见表 3~表 5）。不同催化剂浓度下的各组分浓度的实测结果和模型拟合结果见图 3，各步速率常数 k_j ($j = 1, 2, 3, 4$) 与 Br 浓度和催化剂总浓度的关系总结于图 4。



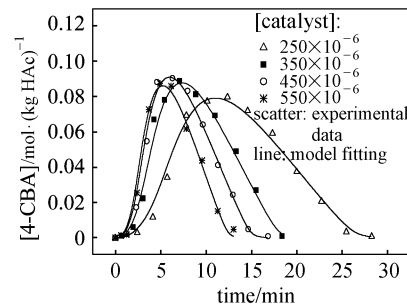
(a) concentrations of PX vs time curves at different catalyst concentrations



(b) concentrations of TALD vs time curves at different catalyst concentrations



(c) concentrations of PT vs time at different catalyst concentrations



(d) concentrations of 4-CBA vs time at different catalyst concentrations

Fig. 3 Concentrations-time curves at different catalyst concentrations

Table 2 Model parameters in eq. (11) and eq. (12)

d_1	d_2	d_3	d_4	ϵ	β_2	β_4	β_6
/kg HAc · mol ⁻¹	/kg HAc · mol ⁻¹	/kg HAc · mol ⁻¹	/kg HAc · mol ⁻¹				
1.4247	0	0	4.8419	0.0146	0.5254	0.8111	0.9302

Table 3 Rate constant at different Co/Mn ratio

No.	Co : Mn	k_1/min^{-1}	k_2/min^{-1}	k_3/min^{-1}	k_4/min^{-1}	k_5/min^{-1}	k_6/min^{-1}	Relative deviation/%
1	1 : 3	0.169	0.602	0.0334	0.318	0.0348	1.07	1.71
2	1 : 1	0.172	0.700	0.0353	0.330	0.0386	1.29	2.13
3	3 : 1	0.168	0.612	0.0335	0.316	0.0353	1.08	1.63

Table 4 Rate constant at different Br/Co ratio

No.	Br : Co	Co+Mn+Br	k_1/min^{-1}	k_2/min^{-1}	k_3/min^{-1}	k_4/min^{-1}	k_5/min^{-1}	k_6/min^{-1}	Relative deviation/%
4	0.5	913.5×10^{-6}	0.0991	0.507	0.0232	0.220	0.0295	1.14	2.53
2	1.0	1151×10^{-6}	0.172	0.700	0.0353	0.330	0.0386	1.29	2.13
5	1.5	1388.5×10^{-6}	0.205	0.837	0.0473	0.461	0.0443	1.39	4.54
6	2.0	1626×10^{-6}	0.219	0.855	0.0578	0.531	0.0494	1.54	3.65

Table 5 Rate constant at different catalyst concentrations

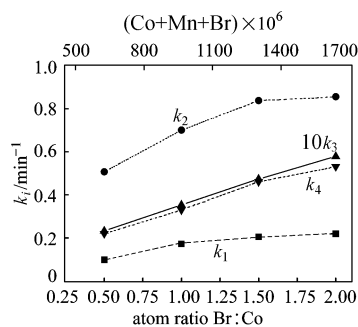
No.	Co	Co+Mn+Br	k_1/min^{-1}	k_2/min^{-1}	k_3/min^{-1}	k_4/min^{-1}	k_5/min^{-1}	k_6/min^{-1}	Relative deviation/%
7	250×10^{-6}	822×10^{-6}	0.119	0.513	0.0250	0.253	0.0219	0.929	2.45
2	350×10^{-6}	1151×10^{-6}	0.172	0.700	0.0353	0.330	0.0386	1.29	2.13
8	450×10^{-6}	1480×10^{-6}	0.211	0.841	0.0472	0.433	0.0515	1.57	3.81
9	550×10^{-6}	1809×10^{-6}	0.217	0.908	0.0568	0.521	0.0562	1.62	4.03

4 结果与讨论

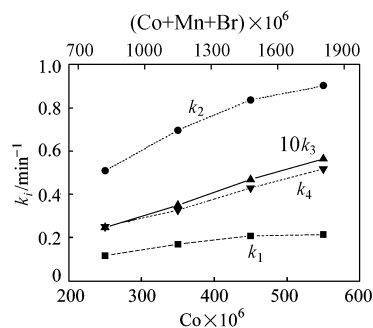
4.1 催化剂配比的影响

Partenheimer^[4]实验发现钴锰之间存在协同效应, PX 氧化过程中 50% 的钴盐用锰盐取代后其催化活性增加 4~6 倍. Chavan 和 Halligudi^[8]也发现, 在 PX 低温 (100 °C) 氧化过程中, 当采用 Co(II) : Mn(II) = 3 : 1 的催化条件时, PX 氧化反应最快, 原因是在该配比条件下容易形成具有良好催化活性的 Co₃Mn(O)簇合物. 由表 3 的数据可得, 在不同钴锰配比条件下, 虽然各步的反应速率常数 k_j 数值较为接近, 但在整体上仍呈现出明显的规律性, 所有反应速率常数 k_j 在 Co(II) : Mn(II) = 1 : 1 时最大, 而钴锰比为 1 : 3 和 3 : 1 时的反应速率相近. 因此, 也可认为在典型的 PX 氧化工艺条件下 (191 °C, 1.4 MPa, [Br⁻] = 475×10^{-6}), 采用 Co(II) : Mn(II) = 1 : 1 的配比, 体系中容易形成具有良好催化活性的 [Co-Mn] 簇合物, 即 Co(II) : Mn(II) = 1 : 1 是最佳钴锰配比.

由式 (3) 和式 (4) 可知, 在反应过程中, 溴作为催化剂的促进剂主要提供有反应活性的溴自由基, 而溴自由基在链的传递中扮演着十分重要的角色, 是反应的关键所在. 因此, 溴的浓度对于反应速率应当有显著的影响, 表 4 的实验数据结果也是对该机理的有力证明. 由图 4 (a) 可知, 当 Br : Co 比低于 1 时, 反应速率较慢; 当 Br : Co 比从 1 增加到 2 时, 对应于 PX 和 TALD 氧化的 k_1 和 k_2 增大了 25% 左右, 而相应的 PT 酸、4-CBA 反应速率常数 k_3 、 k_4 增幅大于 60%, 因此增加溴的作



(a) effect of bromine concentrations on rate constant k_i (Co = 350×10^{-6} , Mn = 326×10^{-6})



(b) effect of catalyst concentrations on rate constant k_i (atom ratio Co : Mn : Br = 1 : 1 : 1)

Fig. 4 Effect of bromine and total catalyst concentrations on rate constant k_i

用是十分显著的. 考虑到溴浓度过高会带来污染物排放与设备腐蚀等问题, 工业上一般将溴的浓度范围取为总金属离子浓度的 0.5~1 倍.

4.2 催化剂浓度的影响

从反应机理上分析, 随着催化剂浓度增大, 反应体系中具有催化活性的簇合物浓度增高, 因此反

应速度也会大幅度增加. 从图 3 可看到, 催化剂浓度低时, 催化剂浓度的变化对反应速率影响更显著. 由图 4 (b) 可知, 当催化剂浓度在 250×10^{-6} Co 到 350×10^{-6} Co 之间变化时, k_1 和 k_2 均有较大幅度增加; 350×10^{-6} Co 之后, k_1 和 k_2 的增幅趋于平缓. 而对于 PT 酸和 4-CBA, 催化剂浓度对反应速率常数 k_3 和 k_4 的影响大体呈线性关系. 这表明, 对于前两步较快的反应, 即 PX 和 TALD 的氧化, 催化剂浓度影响的敏感区主要集中在低浓度范围, 而当浓度超过一定范围 (如 350×10^{-6}) 后, 催化剂浓度的影响趋于平缓; 对后两步较慢的反应, 即 PT 和 4-CBA, 催化剂浓度的影响则较为均衡. 这说明在低浓度下各步反应速率以大体相等的相对幅度增加, 而在高浓度下催化剂对慢反应步骤的加速作用大于快反应步骤.

PX 氧化过程的控制步骤是 PT 酸的氧化步骤, 其快慢可用速率常数 k_3 的大小来度量. 比较图 4 (a)、(b) 可以看出, 溴浓度每增加 238×10^{-6} , k_3 增加约 1/3 (由 0.0353 增加到 0.0473), 而 k_3 达到同样的增幅催化剂总浓度 (Co+Mn+Br) 则需增加 329×10^{-6} . 因此, 在 3 种催化剂组分中溴浓度是最为敏感的影响因素.

5 结 论

(1) 在所考虑的 PX 氧化条件下 (191°C , 1.4 MPa, $[\text{Br}] = [\text{Co} + \text{Mn}] / 2$), 虽然钴锰配比对反应的影响不如催化剂浓度显著, 但仍存在最佳钴锰配比, 即 $\text{Co}(\text{II}) : \text{Mn}(\text{II}) = 1 : 1$.

(2) 催化剂 3 种组分中, 在所考虑的反应条件下, 溴对反应过程的影响最为显著.

(3) 在较低的催化剂浓度下, 增加催化剂浓度将使各步反应同步加快; 而在较高的催化剂浓度下,

增加催化剂对后期慢反应步骤的加速作用更为显著.

References

- 1 Li Xi (李希), Xie Gang (谢刚), Hua Weiqi (华卫琦). Key Problems and Research Program for PTA Process Domestic Development. *Polyester Industry (China)* (聚酯工业), 2001, **14** (1): 1—13
- 2 Partenheimer W. The Structure of Metal/Bromide Catalysts in Acetic Acid/Water Mixtures and Its Significance in Autoxidation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2001, **174**: 29—33
- 3 Partenheimer W. Methodology and Scope of Metal/Bromide Autoxidation of Hydrocarbons. *Catalysis Today*, 1995, **23**: 69—158
- 4 Partenheimer W. Catalysis of Oxidation Organic Reactions. Chapter 20. New York: Marcel Dekker, 1990
- 5 Haruštík M, Hronec M, Ilavský. Kinetics and Mechanism of Phase Transfer Catalyzed Oxidation of *p*-Xylene by Molecular Oxygen. *Journal of Molecular Catalysis*, 1988, **40**: 335—342
- 6 Raghavedrachar P, Ramachandran S. Liquid-phase Catalytic Oxidation of *p*-Xylene. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1992, **31**: 453—462
- 7 Wang Lijun (王丽军), Li Xi (李希), Xie Gang (谢刚), Cheng Youwei (成有为), Sima Jian (司马坚). Kinetics of *p*-Xylene Liquid Phase Catalytic Oxidation (I) Reaction Mechanism and Kinetic Model. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2003, **54** (7): 946—952
- 8 Chavan S A, Halligudi S B. Formation and Role of Cobalt and Manganese Cluster Complexes in the Oxidation of *p*-Xylene. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2000, **161**: 49—64
- 9 Xie Gang (谢刚), Li Xi (李希), Niu Junfeng (牛俊峰). Kinetics of *p*-Xylene Liquid Phase Catalytic Oxidation (II) Temperature Effect. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2003, **54** (7): 1013—1016
- 10 Roger A Sheldon, Jay K Kochi. Metal-catalyzed Oxidation of Organic Compounds. New York: Academic Press Inc., 1981
- 11 Taube H. Electron Transfer Reaction of Complex Ions in Solution. New York and London: Academic Press, 1970