

# 气液固三相催化氧化对二甲苯制 对苯二甲酸

朱秋莲 胡小波 卢晗锋 陈银飞

(浙江工业大学 化学工程与材料学院 催化反应工程研究所 浙江 杭州 310014)

**摘要:** 为进一步提高对二甲苯液相催化氧化制对苯二甲酸的反应速率和产率,对 MC 催化体系 (Co-Mn/Br) 展开了改良研究,考察了对羟基邻苯二甲酰亚胺 (NHPI)、甲乙酮 (MEK) 引发剂和  $Zr^{4+}$ 、 $Cu^{2+}$  金属离子助剂对 MC 催化体系性能的影响。结果表明, NHPI 和 MEK 引发剂的添加能进一步提高 MC 催化剂的活性,而  $Zr^{4+}$  对 MC 催化体系性能的影响不大,  $Cu^{2+}$  对 MC 催化剂催化氧化对二甲苯反应有抑制作用。NHPI 和  $Br^-$  双引发剂之间存在协同作用,可以明显提高催化反应活性,降低整个反应体系的温度,是一种有效的 MC 催化剂改良方法。

**关键词:** MC 催化剂; 改良; 对二甲苯; 催化氧化

中图分类号: O 643 文献标识码: A 文章编号: 1671-3206(2014)06-1101-04

## Optimization of MC catalysts in selective catalytic oxidation of PX to PTA

ZHU Qiu-lian HU Xiao-bo LU Han-feng CHEN Yin-fei

(Institute of Catalytic Reaction Engineering, College of Chemical Engineering and Material Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

**Abstract:** The influence of initiator and metal ions additives on performance of Co-Mn/Br catalyst system (MC) in selective oxidation of *p*-xylene (PX) to terephthalic acid (PTA) was investigated for improvement of reaction rate. The results show that the introduction of *N*-hydroxyphthalimides (NHPI) and butanone (MEK) into MC catalyst as the second initiator improves the activity of the catalyst, while  $Zr^{4+}$  has little impact on activity,  $Cu^{2+}$  has adverse effect on activity. Comparing with traditional MC catalytic system, the dual initiators' catalyst, containing NHPI and  $Br^-$ , shows better performance of higher catalytic activity at low reaction temperature.

**Key words:** MC catalyst; improvement; PX; catalytic oxidation

对苯二甲酸 (PTA) 是世界上产量最大的二元羧酸,是一种重要的工业化学品<sup>[1]</sup>,制备工艺主要有甲苯氧化歧化法、高温氧化技术和 BP-Amoco 工艺。其中 BP-Amoco 工艺得到了最广泛的应用,这种方法采用对二甲苯 (PX) 为原料,氧气为氧化剂,醋酸钴-醋酸锰为催化剂,溴化物为引发剂,称为 MC (Co-Mn-Br) 体系,在高温高压条件 (200 ~ 230 °C, 1.5 ~ 3.0 MPa) 下,液相催化氧化制备对苯二甲酸。

经过多年的工业实践,该工艺对设备腐蚀性强、能耗较大、产率偏低。因此,如何进一步提高 MC 催化体系的反应速率、降低反应温度和减少设备腐蚀,成为 MC 催化体系的主要改良方向。Partenheimer W<sup>[2]</sup> 在 MC 催化体系中加入第 3 种金属,比如 Zr, Hf, Mo, V, Zn, Ni 等,在保证 PTA 收率一定的同时,

能大大降低催化剂中 Co 金属离子的用量,并减少粗对苯二甲酸 (CTA) 中对羧基苯甲醛 (4-CBA) 中间产物的含量。成有为等<sup>[3-4]</sup> 进一步考察了 Zr 和 Hf 的催化活化作用,锆离子的添加有效地加强了 MC 催化剂催化 PX 液相氧化的能力,钆浓度增加可加快催化反应速度。仲军实<sup>[5]</sup> 也发现加入铁离子,虽然降低了催化体系中  $Co^{3+}$  和无机溴的浓度,减少了设备的腐蚀,但导致了反应副产物增加,产物收率降低。直到 21 世纪初, Ishii 等开发了一种新的无溴的催化体系<sup>[6]</sup>,以 NHPI 代替 Br 作为引发剂,解决了 MC 催化剂对设备腐蚀严重的问题,但是催化效果有所下降<sup>[7]</sup>。与此同时,大量的仿生类催化剂也层出不穷,如卟啉金属<sup>[8-9]</sup>、席夫碱过渡金属配合物<sup>[10-11]</sup>,催化性能优良,但存在制备工艺复杂、重复

收稿日期: 2014-03-20 修改稿日期: 2014-04-01

作者简介: 朱秋莲 (1989 -), 女, 浙江苍南人, 浙江工业大学硕士研究生, 师从陈银飞教授, 主要从事甲基苯液相空气氧化催化剂的研究。电话: 13625715097, E-mail: zhu890919@163.com

使用效果差、难以工业化等问题。

本文通过引入第 2 引发剂或掺杂第 3 种金属离子对 MC 催化体系进行改良,考察了 NHPI、MEK、金属离子  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zr}^{4+}$  等的添加对催化 PX 选择性氧化反应的影响,并对工艺条件进行了优化。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与仪器

甲苯、对二甲苯、醋酸锰、醋酸钴、溴化钠、NHPI 均为分析纯。

DF-101S 磁力搅拌器; AI-808P 温控仪; AL204 分析电子天平; 400 W 加热电热套; 316L-100 mL 高压反应釜。

### 1.2 催化剂配制

1.2.1 MC 催化剂 称取  $\text{Co}(\text{OAc})_2$  0.882 6 g,  $\text{Mn}(\text{OAc})_2$  0.172 5 g,  $\text{NaBr}$  1.026 2 g, 配成 250 mL 乙酸溶液。

1.2.2 Ishii 催化剂 称取  $\text{Co}(\text{OAc})_2$  0.882 6 g,  $\text{Mn}(\text{OAc})_2$  0.172 5 g, NHPI 1.627 0 g, 配成 250 mL 乙酸溶液。

1.2.3 MC-NHPI (Co-Mn-Br-NHPI) 催化剂 由 MC、Ishii 催化剂溶液配制得到。假设需要的 NHPI/Br 比例为  $x$ , 取  $20/(1+x)$  mL MC 催化剂溶液和  $20x/(1+x)$  mL Ishii 催化剂溶液, 混合均匀, 得到 20 mL 目标催化剂溶液。

### 1.3 催化剂活性评价

催化剂溶液 20 mL, 对二甲苯 1 g, 倒入不锈钢高压反应釜内, 用氮气换气 3 次, 常温下充入 1 MPa 的氧气, 关闭进气阀和泄压阀。将油浴加热到 90 °C, 开启搅拌, 放入反应釜, 反应计时 4 h。关闭搅拌, 取出反应釜, 自然冷却。PTA 以结晶方式析出, 过滤, 用乙酸洗涤 3 次, 100 °C 下干燥 24 h, 得到 PTA 称重, 用 LC-MS 分析。

### 1.4 分析方法

产物用液相色谱-质谱联用和红外光谱仪分析。液相色谱为 Agilent 1100, 色谱柱为  $\text{C}_{18}$ , 柱子  $4.6 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$ , 颗粒尺寸  $5 \mu\text{m}$ , 检测波长 240 nm。红外分析采用溴化钾压片法制样。

## 2 结果与讨论

### 2.1 引发剂的影响

温度对催化剂催化活性的影响, 见图 1。

由图 1 可知, MC 催化剂的活性要明显高于 Ishii 催化剂, 这是因为  $\text{Br}\cdot$  的引发活化能低于  $\text{PI}\cdot\text{NO}$ , 改良后 MC-NHPI 催化剂具有明显优于 MC、Ishii 催化剂的催化活性, 并且在 93 °C 基本达到 100% 的转化率。在 93 °C 以内, MC-NHPI 催化剂的

PTA 收率对温度的斜率要大于 MC 催化剂, 根据阿伦尼乌斯方程, 大致可以认为 MC-NHPI 催化作用下  $Y$  对  $T$  的斜率更大, 因此可以认为 MC-NHPI 催化作用下, PX 氧化成 PTA 反应的活化能要小于 MC 催化作用下, 即这种新的催化剂体系的作用形成了新的反应路径。这是双引发剂催化体系具有更好活性的关键。

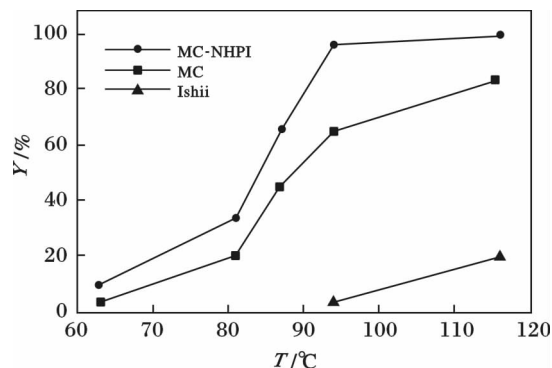


图 1 温度对 MC、Ishii 和 MC-NHPI 催化剂的影响

Fig. 1 Influence of temperature on PTA yield  
—■— Br, NHPI, Co, Mn 摩尔含量分别为 8%、2%、2%、1%; —●— Br, Co, Mn 含量为 10%、2%、1%; 反应 4 h, 初始氧气压力 1 MPa

引发剂比例对 PX 催化氧化反应的影响, 见图 2。

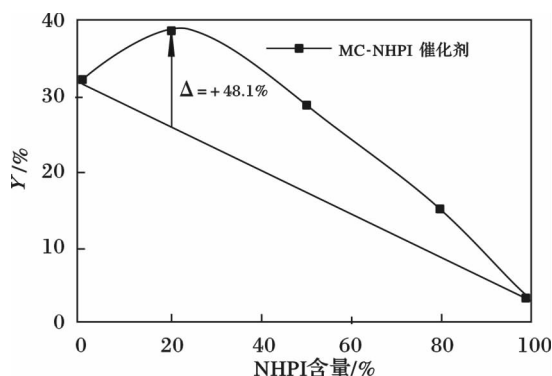


图 2 引发剂的影响

Fig. 2 Influence of Br ratio on catalytic performance

Br 和 NHPI 总摩尔含量 5%;  
Co, Mn 摩尔含量为 2%、1%; 反应温度 100 °C,  
反应时间 4 h, 初始氧气压力 1 MPa

由图 2 可知, 随着 Br/NHPI 比例的增大, 催化活性先升高后降低, Br/NHPI = 4 为催化活性最好的引发剂比例。

### 2.2 金属离子助剂改良研究

金属离子掺杂对 PX 催化氧化制 PTA 反应的影响, 见图 3。

由图 3 可知 0.1%  $\text{Cu}^{2+}$  的掺杂, 使得 PTA 的收率急剧下降, 可以认为  $\text{Cu}^{2+}$  对 MC 催化剂催化氧化 PX 反应有很明显的抑制作用。Cu 的电负性为 1.90 (鲍林标度, 下同), 而 Co 和 Mn 的电负性分别为 1.88 和 1.55,  $\text{Cu}^{2+}$  容易得到  $\text{Mn}^{2+}$  的电子, 生成

Cu<sup>+</sup> 但是这种离子在酸性条件下很不稳定, 切断了电子传递通道, 所以少量的 Cu<sup>2+</sup> 添加就可以抑制催化反应的进行。Zr 的电负性为 1.33, 低于 Co 和 Mn, 难以取得它们离子态的电子, 没有参与电子传递, 所以 Zr<sup>4+</sup> 掺杂对 MC 催化剂没有明显的促进或抑制效果。

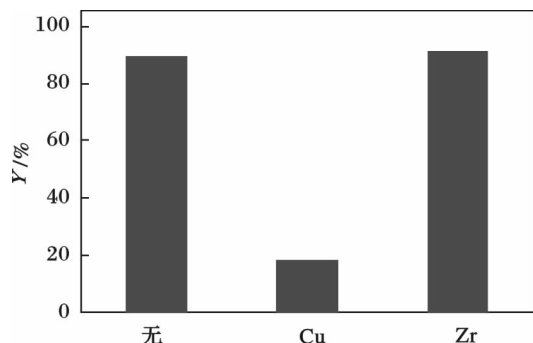


图 3 Influence of metal additives on catalytic performance  
MC-NHPI 催化剂, 反应温度 115 °C, 反应时间 4 h, 初始氧气压力 1 MPa

### 2.3 第 2 引发剂的影响

图 4 为在基底催化剂(5% Co-1% Mn-8% Br) 中掺杂 2% 第 2 引发剂对催化剂活性的影响。

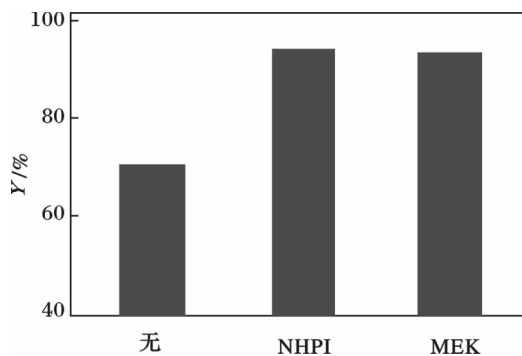


图 4 Influence of the second initiator on catalytic performance

MC-NHPI 催化剂, 反应温度 94 °C, 反应时间 4 h, 初始氧气压力 1 MPa

由图 4 可知, NHPI 和 MEK 的引入, 都提高了催化剂的活性, NHPI 的效果略微优于 MEK。

另外, 还考察了溶剂对催化剂活性的影响, 乙酸的效果明显优于水以及乙腈, 这是因为乙酸分子与金属<sup>[12]</sup> 阳离子形成了簇合物<sup>[13]</sup>, 这种多核或双核的簇合物形式存在才是催化反应中的活性物种。

### 2.4 产物表征

液相-离子阱质谱联用分析表明, 主要产物只有一种, 为对苯二甲酸, 极少量副产物为苯甲酸。红外分析表明, 氧化得到的产物为对苯二甲酸。

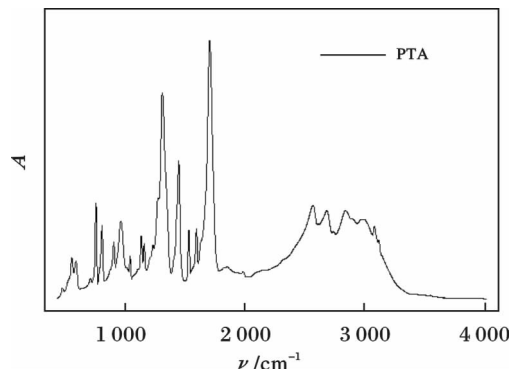


图 5 产物的红外光谱图

Fig. 5 The infrared spectrogram of the product

### 2.5 反应机理讨论

NHPI 和 Br 同时存在的情况下, 2 种引发剂之间可能并不是单独参与催化反应, 而是存在一定的协同作用。在 PX 氧化过程中, Co/Mn/Br 催化过程是一个单电子转移过程<sup>[14+6]</sup>。李希等<sup>[17]</sup> 认为, MC 催化剂在氧化反应中各组分的循环关系可能为 a-b-c1 或 a-c2(图 6), 继而引发自由基。高爽等<sup>[18]</sup> 认为, NHPI 在 CuBr 和 O<sub>2</sub> 共同作用下能生成 PINO, 这是 CuBr-NHPI 催化剂实现高催化活性的关键。MC-NHPI 催化剂在催化氧化 PX 反应过程中形成了一条新的电子传递路径: Br<sup>-</sup> 被氧化成 Br·, 而 Br· 没有直接作用在有机原料和反应中间体上, 通过引发 NHPI 生成 PINO, 间接活化有机分子, 即 a-b-c1-d2。图 6 为这种双引发剂催化剂可能存在的循环关系, 加粗部分为 Br· 引发 NHPI 得到 PINO。

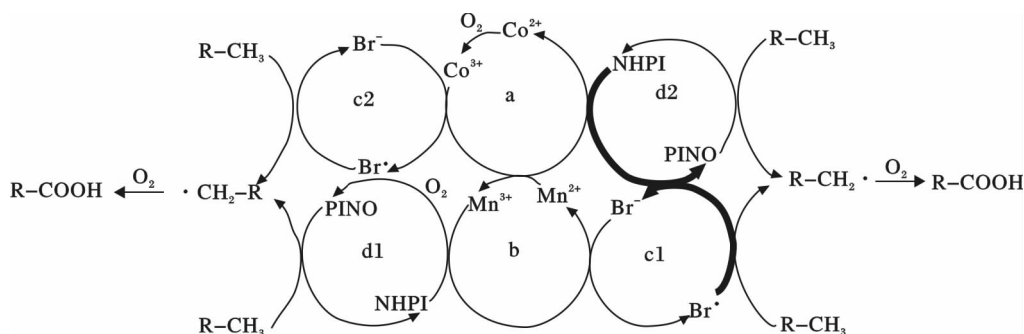


图 6 双引发剂催化氧化对二甲苯的机理推测

Fig. 6 Possible mechanism of MC-NHPI catalyst

### 3 结论

通过引入第 2 引发剂和第 3 金属离子改良 MC 催化剂,是提高其在低温下催化活性的有效方法。在 MC 催化剂中引入其他引发剂,能形成新的催化反应路径,降低活化能,有效提高催化剂选择性氧化性能,进而在更低的温度下,达到目标产率,提高 PTA 纯度。金属离子  $\text{Cu}^{2+}$  的添加,对催化剂活性有明显的抑制作用,这是因为  $\text{Cu}^{2+}$  的加入切断了电子传递,从而终止了自由基链式反应。金属离子  $\text{Zr}^{4+}$  的添加,略微增强了催化效果,认为  $\text{Zr}^{4+}$  的催化作用与 MC 催化剂催化作用同时进行,相互无影响。乙酸分子与金属阳离子形成了络合物,这种络合物是选择性催化氧化的活性物种,更换乙酸溶剂,会导致催化剂的催化效果明显变差。

#### 参考文献:

- [1] 王海滨. 2009 年国内 PTA 市场综述 [J]. 石油化工技术与经济, 2010, 26(2): 15-18.
- [2] Partenheimer W. The effect of zirconium in metal/bromide catalysts on the autoxidation of *p*-xylene [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2003, 206(1/2): 131-144.
- [3] 成有为, 李希, 牛俊峰. 锆(IV)离子对 MC 催化体系的活化作用 [J]. 石油化工, 2004, 33: 724-727.
- [4] 张军, 成有为, 李希. 对二甲苯氧化用钴锰溴铅催化体系研制 [J]. 合成技术及应用, 2010, 25(4): 1-4.
- [5] 仲军实. PTA 生产中铁离子对氧化反应的影响 [J]. 合成纤维工业, 2003, 26(5): 24-25.
- [6] Ishii Y, Sakaguchi S. A new strategy for alkane oxidation with  $\text{O}_2$  using *N*-hydroxyphthalimide (NHPI) as a radical catalyst [J]. Catal Surv Jpn, 1999, 3(1): 27-35.
- [7] 王会友, 姜瑞霞, 唐泓, 等. 氮氧自由基催化剂合成在 PX 氧化中的应用 [J]. 石油化工技术与经济, 2008, 24(5): 56-59.
- [8] Zhou W, Sun C, Xu S, et al. Metallo-deuteroporphyrin as a novel catalyst for *p*-xylene oxidation using molecular oxygen [J]. Inorganica Chimica Acta, 2012, 382: 167-170.
- [9] Zhou X, Ji H. Cobalt porphyrin immobilized on montmorillonite: A highly efficient and reusable catalyst for aerobic oxidation of alcohols to carbonyl compounds [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2012, 33(11/12): 1906-1912.
- [10] 王涛, 李建章, 魏磊, 等. 氮杂冠醚取代单 Schiff 碱过渡金属配合物催化氧化对二甲苯研究 [J]. 化学研究与应用, 2012, 24(7): 1125-1129.
- [11] Yan J, Li J Z, Li K B, et al. Synthesis and study of mono-Schiff base Mn(III) complexes with Aza-crown or morpholino pendant as catalyst in aerobic oxidation of *p*-xylene to *p*-toluic acid [J]. Transit Metal Chem, 2006, 31(3): 286-292.
- [12] Partenheimer W. The structure of metal/bromide catalysts in acetic acid/water mixtures and its significance in autoxidation [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2001, 174(1): 29-33.
- [13] Chavan S A, Halligudi S B, Srinivas D, et al. Formation and role of cobalt and manganese cluster complexes in the oxidation of *p*-xylene [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2000, 161: 49-64.
- [14] 成有为, 李希, 牛俊峰. 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 [J]. 化工学报, 2004, 55(4): 580-585.
- [15] Sheldon R A, Kochi J K. Metal-catalyzed Oxidations of Organic Compounds Mechanistic Principles and Synthetic Methodology Including Biochemical Processes [M]. New York: Academic Press, 1981.
- [16] Taube H. Electron Transfer Reactions of Complex Ions in Solution [M]. New York: Academic Press, 1970.
- [17] 王丽军, 李希, 谢刚, 等. 对二甲苯液相催化氧化动力学 [J]. 化工学报, 2003, 54(7): 946-952.
- [18] Yang G, Wang L, Li J, et al. Aerobic oxidation of alcohols using a novel combination of *N*-hydroxyphthalimide (NHPI) and CuBr [J]. Res Chem Intermediat, 2011, 38(3/4/5): 775-783.
- (上接第 1100 页)
- [6] 姚芳莲. 大孔树脂对中药多糖的分离纯化 [D]. 天津: 天津大学, 2009.
- [7] 赵骏, 莲娜, 马跃飞, 等. AB-8 树脂和 D101 树脂纯化桑叶多糖的比较 [J]. 天津中医学院学报, 2003, 22(2): 21-22.
- [8] 刘延吉, 李峰, 郭迎春, 等. 苯酚硫酸法测定长白椴木根多糖含量的研究 [J]. 安徽农业科学, 2006, 34(5): 830-831.