

甲苯氨氧化合成苯甲腈反应条件的探索

卢晗锋, 周 瑛, 刘华彦, 陈银飞

(浙江工业大学 化学工程与材料学院, 浙江 杭州 310032) (浙江工业大学 信息工程学院, 浙江 杭州 310032)

摘要:在用正交法初步确定甲苯氨氧化最佳反应条件的前提下, 分别研究了各个单因素; 反应温度、进料中空气/甲苯、氨气/甲苯和水/甲苯(摩尔比)对反应的影响及其它们在催化过程中所起的作用¹⁹。研究发现, 适当地提高温度可以有效地增加选择性氨氧化晶格氧物种 O^{2-} 数量, 使反应对苯甲腈的选择性增加; 反应温度对空气较为敏感, 空气过量时反应易发生飞温, 一方面导致反应物料 NH_3 在晶格氧作用下分解, 另一方面导致甲苯过度氧化发生; 氨与催化剂 $(VO)_2P_2O_7$ 作用可以形成催化剂的选择性中心, 但过量氨会过多地占据催化剂的 Lewis 酸位, 导致腈产率下降; 水的引入并没有明显地改善反应性能, 相反水会和氨气在催化剂表面发生竞争吸附而影响反应进行¹⁹。

关键词:氨氧化; 甲苯; 苯甲腈; 反应条件

中图分类号: TQ 426

文献标识码: A

文章编号: 1006-4303(2005)02-0137-04

The study of reaction conditions on ammoxidation of toluene to benzonitrile

LU Han-feng, ZHOU Ying, LIU Hua-yan, CHEN Yin-fei

(College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, HangZhou 310032, China)

Abstract: After the adapted reaction conditions was being defined through orthogonal test, then the influence of each single factor such as reaction temperature, air/toluene (mol), ammonia/toluene (mol) and water/toluene (mol) ratio in feed on reaction was studied. With increasing of reaction temperature selectivity for benzonitrile has been improved through enhancing lattice oxygen (O^{2-}) on catalysts surface that was known as a selective ammoxidation species. Under the condition of excessive air/toluene, reaction temperature was easily out of control, which would result in dissociation of NH_3 with action of O^{2-} and deeply oxidation of toluene. Ammonia is a basic species to form the surface selective center of catalyst through interaction with $(VO)_2P_2O_7$, but excessive ammonia result in decreasing yield of benzonitrile through taking up the position of Lewis acid on catalysts surface. Water did not better the performance of catalytic reaction, on the contrary, it has a competition adsorption on catalysts' surface with ammonia to inhibit the process of reaction.

Key words: ammoxidation; toluene; benzonitrile; reaction conditions

苯甲腈是合成三聚氰胺等高级涂料的中间体, 也是合成农药、脂肪族胺、苯甲酸等化学品的重

收稿日期: 2004-05-07

基金项目: 浙江省自然科学基金资助项目(202083)

作者简介: 卢晗锋(1977-), 男, 浙江东阳人, 讲师, 硕士, 主要从事催化反应工程的研究¹⁹。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

要中间体,还是腈基橡胶、树脂聚合物和涂料的溶剂¹⁹气固相氨氧化甲苯合成苯甲腈法具有工艺简洁、操作简单、连续、生产能力强、经济效益显著、环境友好等优点,已经被认为是目前最绿色化的合成方法¹⁹。目前国内外对甲基芳香烃氨氧化制芳香腈已经取得较大的进展^[1-3],VPO 催化剂由于具有良好的活性和对腈选择性,被广泛地应用在甲苯氨氧化合成苯甲腈上^[4-7]。

在强放热反应中,反应条件是其中需要解决的一个问题,因为反应条件的变化不仅会影响反应结果,还会影响反应进行的途径和机理,本文结合了前期对催化剂的研究结果前提下,对各个主要反应条件进行了探索,并对各个条件在反应中所扮演的角色以及影响程度进行了探讨¹⁹。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

按比例称取一定量 V_2O_5 , H_3PO_3 , ($P/V = 1.4$) 水作溶剂,加入还原剂盐酸羟胺,加热回流,得到深蓝色溶液¹⁹。在溶液中加入硅胶载体(比表面积 $554 \text{ m}^2/\text{g}$),负载量为 12%,浸渍 24 h,加热蒸干溶剂,得到固体放置在 100°C 下干燥 10 h,然后在 500°C 空气下焙烧 8 h,制得负载 VPO 催化剂¹⁹。

1.2 催化剂活性测试

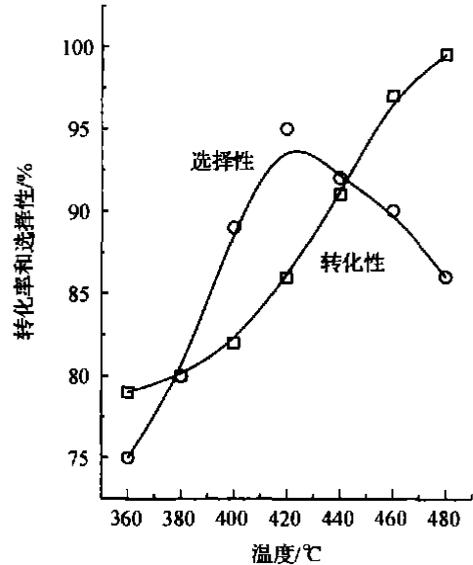
氨氧化甲苯反应在一个内径为 20 mm 石英管固定床反应器中进行,反应原料气按一定摩尔比混合后经 200°C 预热后进入反应器,反应器床层高度为 20 mm,催化剂用 20~25 目石英砂分五层稀释,催化剂/石英砂稀释比分别为 1/5, 2/5, 3/5, 4/5, 5/5,催化剂床层温度差在 20°C 之内,产物用 -10°C 的乙醇作冷凝剂,经四级冷凝管冷凝之后排放,尾气经色谱分析,甲苯和苯甲腈含量均少于 0.1%¹⁹。液体产物含量用 102G 色谱分析,色谱固定液为 SE-30,检测器为热导池¹⁹。

2 实验结果与讨论

反应主要影响因素为温度、甲苯/空气、甲苯/氨气和水,本实验采用正交设计法进行了工艺条件的初步实验后,在筛选到的最佳条件附近,固定其它条件,对各个工艺条件按单因素变化而确定其影响,以下各比均为摩尔比¹⁹。

2.1 温度对反应的影响

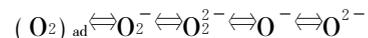
温度在氨氧化强放热反应中较难控制,因此要求催化剂在高温下能够保持活性稳定¹⁹。从图 1 中可知,在 VPO 催化剂上适当升高反应温度有利于苯甲腈选择性提高,但在 420°C 以上,过度氧化发生,导致苯甲腈选择性下降¹⁹。



反应条件:氨气比为 8;甲苯空速为 30 h^{-1} ;水比为 0

图 1 反应温度对反应转化率和选择性的影响

根据 Haber J^[8]等人研究认为,过渡金属氧化物催化剂上吸附氧物种主要有 O_2^- , O_2^{2-} , O^- 和 O^{2-} ,它们在催化剂表面形成过程如下:

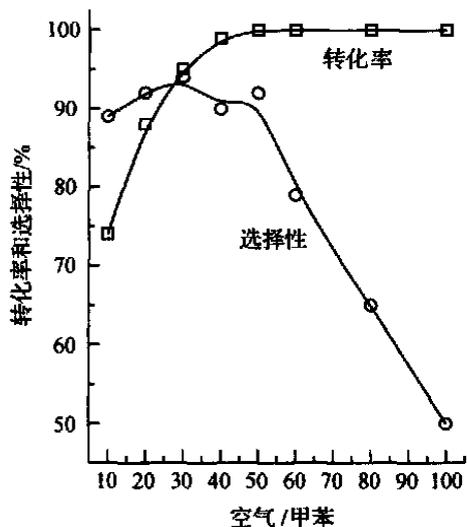


其中 O_2^- , O^- 为亲电性氧化物种,易参与过度氧化和完全氧化, O_2^{2-} 为亲核氧化物种,主要起选择性氧化¹⁹。晶格氧 O^{2-} 形成需要吸热,所以温度升高会加快其在催化剂表面的形成¹⁹。因此我们认为,温度升高导致催化选择性提高,是由于活动性很强晶格氧 O^{2-} 在温度升高数量增加的结果¹⁹。

2.2 空气比反应的影响

空气比对反应影响较大,且在高的空气比下,反应温度很难控制¹⁹。 NH_3 吸附在催化剂上后很容易与晶格氧发生氧化反应^[9],放出大量热量,并生成 NO_x 和水,从而极大的影响了催化剂中选择性中心 $(NH_4)_2(VO)_3P_2O_7$ ^[10] 形成,造成平行非选择性氧化副反应大大增加¹⁹。其次氨分解反应进行非常激烈,会导致反应选择性下降很快,如图 2 所示,空气比为 100 时,选择性只有 50% 左右¹⁹。

但反应转化率随空气比增大而升高,直到完全反应¹⁹。因此从甲苯氨氧化反应动力学来说,空气分压

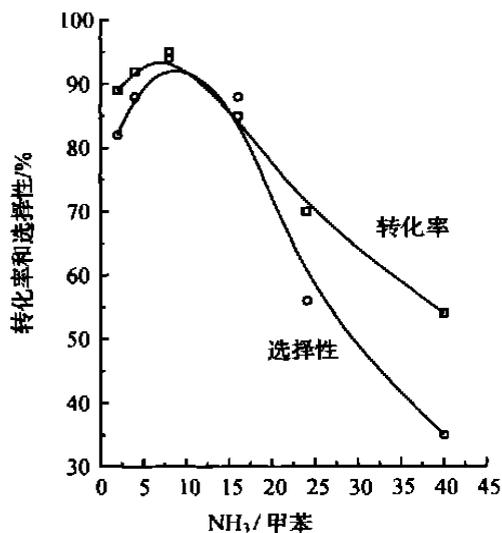


反应条件: $T = 440\text{ }^{\circ}\text{C}$; 氨气比为 8; 甲苯空速为 30 h^{-1} ; 水比为 0

图 2 空气/甲苯对反应转化率和选择性的影响越大, 反应速率越快¹⁹。这与郑穹^[11]他们的结论是一致的¹⁹。

2.3 氨气对反应影响

从图 3 中我们看到在氨气摩尔比在 4~12 之间反应转化率和选择性都能维持在较高水平¹⁹。氨比微小的变动对反应本身影响不大¹⁹。但氨比太大时, 明显地不利于反应进行, 其反应转化率和选择性都随之急剧下降¹⁹。说明氨分压增大, 对反应动力学是不利的¹⁹。



反应条件: $T = 440\text{ }^{\circ}\text{C}$; 空气比为 40; 甲苯空速为 30 h^{-1} ; 水比为 0

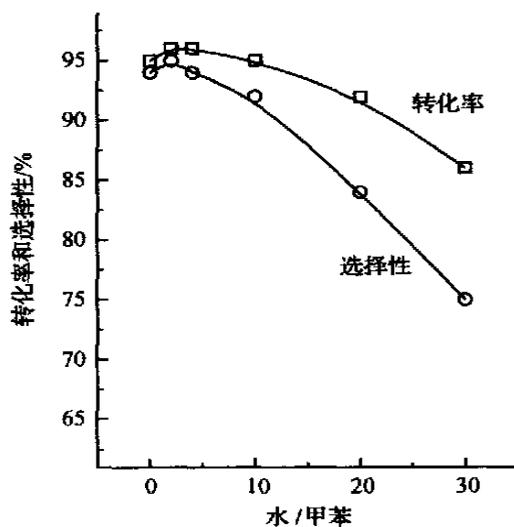
图 3 氨气/甲苯对反应转化率和选择性影响

氨气被认为是氨氧化反应中导致高活性和选择性的主要因素, $P/V = 1.2$ 的 VPO 催化剂, 在不通入氨气的情况下进行氧化反应, 其选择性很差, 大部分物料都被完全氧化, 只有生成很少量的苯甲醛和苯甲酸¹⁹。氨气存在对甲苯芳香烃氨氧化反应的选择性提高非常明显, 因此人们希望增加氨浓度来增加氨的吸附来, 从而提高反应的选择性, 但 Centi^[12] 等人研究认为, 当 NH_3 完全覆盖在催化剂 $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ 表面时, 它对腈选择性很有限, 并且氨占据了大部分催化剂 Lewis 酸位时, 会使反应物种解离吸附无法进行¹⁹。只有当一半的 Lewis 酸表面被 NH_3 吸附时, 对腈的选择性才能达到最大¹⁹。因此在实验中, 最佳的氨比为 5~10 之间¹⁹。

2.4 水对反应的影响

理论上反应物料中有水存在会一定程度上促进转化率和控制反应温度, 因为水的吸附导致催化剂表面形成 B 酸位, 从而有利于反应物料在催化剂表面的吸附¹⁹。

由图 4 可知, 少量水存在, 对反应有一定的促进作用, 但是水/甲苯超过 5 后, 甲苯转化率和腈选择性均下降较大¹⁹。这也可能是由于过量的水使得催化剂表面的 Lewis 酸被 Brønsted 酸所取代, 催化剂的 redox 中心 $\text{V}=\text{O}$ 基团数量减少所引起的; 另外水对反应的选择性影响也很大, 催化剂选择性中心主要由吸附 NH_3 形成配位的 NH_3^+ 构成, 当水与 NH_3 发生竞争吸附时, 催化剂选择性中心减少, 从而导致反应选择性下降¹⁹。



反应条件: $T = 440\text{ }^{\circ}\text{C}$; 氨气比为 8; 空气比为 35; 甲苯空速为 30 h^{-1}

图 4 水/甲苯对反应转化率和选择性的影响

3 结 论

研究了反应温度、空气/甲苯、氨/甲苯和水对氨氧化甲苯合成苯甲腈反应的影响,结果如下:

(1) VPO 催化剂在甲苯氨氧化合成苯甲腈上具有良好的催化性能,在 440 °C,空气/甲苯比 35,氨气/甲苯比 8,甲苯空速 30 h⁻¹,水/甲苯比小于 5 的反应条件下,产率可以达到 94% 以上,具备工业化生产的潜力¹⁹。

(2) 反应条件中温度主要起到活化选择性氧化晶格氧 O²⁻ 的作用,适当提高温度可以有效提高反应对苯甲腈的选择性;进料气中空气和氨气对反应的影响较大,它们直接控制着反应中间体的稳定性和反应催化剂选择性中心 (NH₄)₂(VO)₃P₂O₇ 的形成;水会和氨气在催化剂表面发生竞争吸附,使催化剂表面 Brønsted 酸位增加,导致选择性下降¹⁹。

参考文献:

- [1] Martin A, Luecke B. Ammoxidation and oxidation of substituted methyl aromatics on vanadium-containing catalysts[J]. *Catal Today*, 2000, 57(1-2): 61-70.
- [2] 谢光勇,黄 驰,郑 穹,等.邻二甲苯氨氧化制备邻苯二腈研究[J].*武汉大学学报(自然科学版)*, 2000, 46(4): 437-440.
- [3] 黄 驰,郑 穹,谢光勇,等.硅胶负载钒磷氧化物催化 2,6-二

氯甲苯氨氧化反应(英)[J].*催化学报*, 1999, 20(6): 679-680.

- [4] Zhang Y, Martin A, Berndt H, *et al.* FTIR investigation of surface intermediates formed during the ammoxidation of toluene over vanadyl pyrophosphate[J]. *J Mol Catal A*, 1997, 118(2): 205-214.
- [5] Martin A, Narayana K V, Luecke B. Defined vanadium phosphorus oxides and their use as highly effective catalysis in ammoxidation of methyl aromatics[J]. *Catalysis Today*, 2003, 78: 311-317.
- [6] 卢晗锋,黄海凤,陈银飞,等.甲苯氨氧化合成苯甲腈 VPO 催化剂研究[J].*高校化学工程学报*, 2002, 16(5): 509-513.
- [7] Martin A, Luecke B. Redox properties of VPO Ammoxidation Catalysts[J]. *Chem Eng Technol*, 1999, 21(4): 294-297.
- [8] Bielanski A, Haber J. Oxygen in catalysis on transition metal oxides[J]. *Catal Rev-Sci Eng*, 1979, 19(1): 1-41.
- [9] Berndt H, Bueker K, Martin A, *et al.* Redox Interaction of ammonia with (VO)₂P₂O₇[J]. *J Chem Soc Faraday Trans*, 1995, 91(4): 725-731.
- [10] Martin A, Zhang Y, Zanthoff H W, *et al.* The role of ammonium ions during toluene ammoxidation on a-(NH₄)₂[(VO)₃(P₂O₇)₂] used as catalyst[J]. *Appl Catal A*, 1996, 139(1-2): 11-16.
- [11] 郑 穹,黄 驰,韩其勇,等.氨氧化法制备 2,6 二氯苯腈研究[J].*武汉大学学报*, 1998, 44(2): 167-170.
- [12] Centi G, Perathoner S. The role of ammonia adspecies on the pathways of catalytic transformation at mixed metal oxide surfaces[J]. *Catal Rev-Sci Eng*, 1998, 40(1-2): 175-208.

(责任编辑:翁爱湘)

我校获一项省社科规划重大委托课题

浙江省哲学社会科学规划办公室公布了“科学发展观在浙江的实践”系列研究课题的立项结果,我校经贸学院程惠芳教授负责的“开放浙江的竞争优势论”项目获 2005 年省社科规划重大委托课题立项¹⁹。

“科学发展观在浙江的实践”系列研究课题是省委领导交付的重大课题,其研究成果将为党政干部提供科学借鉴,为理论工作者提供进一步深入研究的素材,进而更好地服务于省委和政府的决策,更好地服务于浙江经济社会发展¹⁹。该系列研究课题全省共立项 11 项,全省高校中除我校外另有浙江大学和浙江工商大学各负责 1 项¹⁹。