

研究论文

微反应器内甲苯气相催化氧化反应动力学

葛 皓^{1,2}, 陈光文¹, 袁 权¹, 李恒强¹

(¹ 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023; ² 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 微通道反应器具有优良的传热、传质性能, 能有效避免催化剂床层内热点的形成, 为研究强放热反应动力学提供有利条件。开展了微反应器内的 V_2O_5/TiO_2 催化剂上的甲苯气相选择氧化动力学研究, 在简化反应网络的基础上建立了动力学模型, 并给出动力学参数。该模型能较好地反映和预测较宽的反应条件范围内的甲苯气固相催化氧化反应转化率及产物分布, 为优化操作条件提供依据。

关键词: 甲苯; 选择性氧化; 气相催化; V/Ti 氧化物; 微反应器; 动力学

中图分类号: TQ 013.2; TQ 016.5; TQ 032.41 **文献标识码:** A **文章编号:** 0438-1157(2007)08-1967-06

Kinetics of gas phase catalytic oxidation of toluene in microreactor

GE Hao^{1,2}, CHEN Guangwen¹, YUAN Quan¹, LI Hengqiang¹

(¹ Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China;

² Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: In this work, the kinetics of gas phase selective oxidation of toluene to benzaldehyde (BA) and benzoic acid (BAc) over V_2O_5/TiO_2 catalyst was studied in a microchannel reactor. With the elimination of the mass and heat transfer limitations, the intrinsic characteristics of the reactions were well investigated in the microreactor. It was found that the activity of the catalyst decreased within the first three hours and after that no deactivation occurred during the experiments. The kinetic experiments were carried out in the steady state of the catalyst. A reaction network including five reactions was proposed, *i. e.* the consecutive oxidation of toluene to BA, BA to BAc, and the deep oxidation of all of the three to CO_x . It was assumed that the reactions were first order dependent on the organic compounds and the kinetic parameters were evaluated by the integral reactor model. The rate constants at a specific temperature, the pre-exponential factors and the activation energies of all the reaction steps were estimated. A simple and practicable kinetic model was built to characterize the process and to pre-estimate the rate of toluene oxidation and the product distribution within a rather wide reaction condition range.

Key words: toluene; selective oxidation; gas phase catalytic reaction; V/Ti oxide; microreactor; kinetics

引 言

苯甲醛 (BA)、苯甲酸 (BAc) 是重要的化工

产品, 主要经甲苯液相氧化制取。液相氧化过程存在着副产物多、分离困难、腐蚀严重、工艺复杂等问题。甲苯气相氧化制取苯甲醛和苯甲酸的工艺路

2006-09-15 收到初稿, 2006-12-15 收到修改稿。

联系人: 陈光文。第一作者: 葛皓 (1978—), 女, 博士研究生。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20176057, 20490208); 国际科技合作重点项目计划 (2001CB711203)。

Received date: 2006-09-15.

Corresponding author: Prof. CHEN Guangwen. E-mail: gwchen@dicp.ac.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (20176057, 20490208) and the Key Program for International Cooperation of Science and Technology (2001CB711203).

线具有原料单一、产物易分离等优点，但由于其选择性差、产率低而未能实现工业化。

甲苯气相氧化是一复杂反应过程。Andersson 等^[1]分析不同催化剂的氧化产物，认为气相氧化过程可能生成 23 种有机物，并建立了较完整的反应网络。目前对该反应的研究主要集中于催化剂制备和改性，其中 V_2O_5/TiO_2 催化剂体系为研究热点^[2-4]。通常认为甲苯在金属氧化物催化剂上的总氧化反应遵循 Mars-van Krevelen 机理^[5-6]，但对各分步反应动力学、甲苯转化率及主要产物分布的研究很少。Bulushev 等^[7]研究了 V_2O_5/TiO_2 催化剂的失活动力学，构建了包括催化剂表面积炭等步骤的反应网络并给出相应动力学参数。该模型可预测催化剂的失活过程及较低甲苯转化率 ($< 1\%$) 和较高 O_2 /甲苯摩尔比 (20:1) 条件下的反应速率和产物选择性。Larrondo 等^[8]研究了 $VSb_{0.8}Ti_{0.2}O_4$ 催化剂上甲苯氧化动力学，提出了氧化产物仅有 BA 和 CO_x 的反应网络，采用 Redox 机理对动力学参数进行估值。Zhu 等^[9]在 V_2O_5 上进行的动力学研究选用了包括 10 种以上产物，3 组平行、串联反应的复杂反应网络。

由于烃类气固相催化氧化是复杂的强放热反应过程，催化剂床层存在着较大温差，难以满足动力学实验要求。微通道反应器具有优良的传递特性，可有效避免催化剂床层内热点的形成，为开展强放热反应动力学的研究提供了有利条件。近年来人们开展了微反应器用于氧化反应的研究^[10-14]。作者之前的工作结果表明^[15]，采用微反应器研究甲苯气固相催化氧化反应与传统反应器相比具有明显优势，为该过程的工业化提供了可能性。为进一步优化反应性能，本文在微通道反应器内进行了 V_2O_5/TiO_2 催化剂上甲苯气相氧化反应的动力学研究，建立了简化的动力学模型，预测了反应条件在较大范围内变化时甲苯氧化的反应速率及主要产物的选择性。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

室温下，将稀氨水缓慢滴入 $Ti(SO_4)_2$ 溶液，剧烈搅拌，控制溶液 $pH=7$ ，继续搅拌 3 h；沉淀洗涤除去 SO_4^{2-} 离子，真空冷冻干燥，550 °C 焙烧 3 h，所得粉未经压片成型、破碎后筛分出 0.22 ~ 0.355 mm 颗粒，即为 TiO_2 载体；颗粒经 XRD

(Rigaku D/Max-rb, 日本) 检测为锐钛矿晶型。活性组分负载采用浸渍法，浸渍液为 $0.171 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NH_4VO_3 稀氨水溶液， V_2O_5 负载量为 5% (质量分数)。BET 法 (NOVA 4000, 美国) 测得载体和催化剂 V_2O_5/TiO_2 的比表面积分别为 79.39、51.08 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

1.2 反应器及实验装置

微反应器结构如图 1 所示，通道截面尺寸为 1.0 mm × 1.0 mm。加热棒及热偶插入上下盖板，温度控制仪 (ÜGU AI, 厦门宇光电子技术有限公司) 调控反应器温度。反应板 (75 mm × 75 mm) 背面两组互相垂直的平行凹槽内插入热偶测量不同位置的温度。进行动力学实验时，为保证反应物流以相同线速度经过催化剂床层，用石墨封堵靠近入口端的 4 条平行通道。催化剂颗粒填装在其余微通道内，加石墨垫密封。计入石墨受压变形，填装催化剂通道总体积为 0.236 ml。

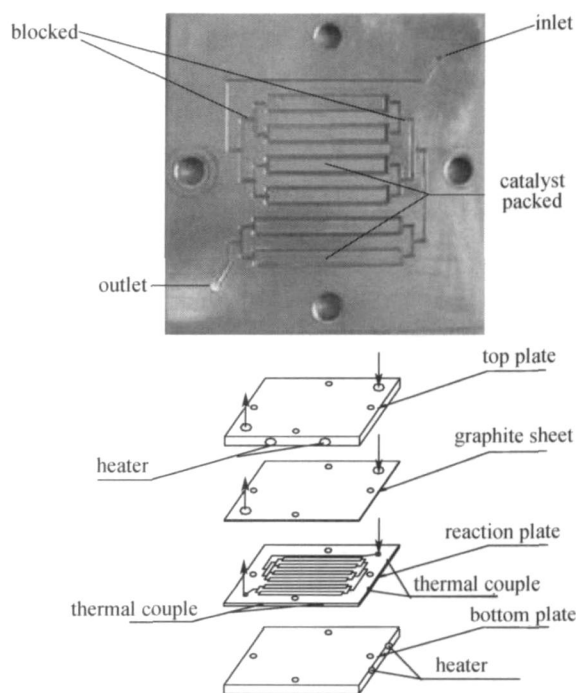


图 1 微通道反应器结构

Fig. 1 Microchannel reactor configuration

气体流量由质量流量控制仪 (D08-1D/ZM, 北京七星华创电子有限公司) 控制，液体甲苯由微量平流泵 (SSI series, 美国) 加入。甲苯和气体经汽化器预热至 150 °C 后进入反应器。有机产物依次经过 0 °C 丙酮及 -20 °C 冷阱收集，无机气体通入气相色谱仪 (福立 9790, 中国)，采用 TDX-01 柱

分离, TCD 在线分析; 有机物用色谱仪 (Agilent 4890D, 美国) 装 PEG 20M 毛细管柱分离, FID 检测分析。汽化室与反应器间、反应器出口与冷阱间的管路加热防止冷凝和固体凝聚堵塞。

动力学实验在常压, 不同空速、氧气/甲苯摩尔比和反应温度条件下进行。气体总空速 (SV) 为 $5200 \sim 36000 \text{ h}^{-1}$, 氧气/甲苯摩尔比为 $2 \sim 5$, 温度 (T) 为 $593 \sim 683 \text{ K}$ 。实验数据采用积分法处理。

甲苯转化率

$$X = \frac{\text{甲苯转化物质的量}}{\text{甲苯进料物质的量}} \times 100\%$$

产物选择性

$$S = \frac{\text{生成该产物的甲苯的量}}{\text{甲苯转化物质的量}} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 预备实验

(1) 空白实验 微反应器内未填充催化剂。633 K 时甲苯转化率为 0.59%, BA 选择性 49.4%; 随温度升高, 甲苯转化率逐渐增加而 BA 选择性降低, 反应温度为 693 K 时, 分别为 3.1% 和 15.2%。反应产物中未检测到 BA c。所有实验数据均根据空白实验结果进行校正。

(2) 催化剂稳定性 实验过程中, 不同位置 and 不同时间段, 微反应器内温度波动在 ± 1 。反应温度高于 563 K 时, 可检测到甲苯氧化产物。V/Ti 氧化物催化甲苯气相氧化的起始温度约为 563 K。

新鲜催化剂存在活性逐渐降低现象 (图 2)。反应 3 h 后达到稳定状态。催化剂累计运行 200 h 未观察到失活现象。所有动力学数据均在催化剂的稳定运行状态下测得。

(3) 内外扩散影响的排除 内外扩散影响按文献 [16] 所述方法排除。如图 3 所示, 催化剂粒径为 0.355~0.56 mm 或 0.22~0.355 mm 时, 甲苯转化率已不随粒径减小而变化, 可确定内扩散影响基本消除。粒径小于 0.148~0.22 mm 时, 由于压降增大, 催化剂床层入口端反应加剧, 破坏了反应的稳定性, 且容易发生通道堵塞。根据计算, 0.56 mm 颗粒内效率因子已大于 $0.97^{[17]}$, 粒径小于该值可认为无内扩散影响。动力学实验选择催化剂粒度为 0.22~0.355 mm。

微反应器内催化剂床层为狭长通道, 具有较大

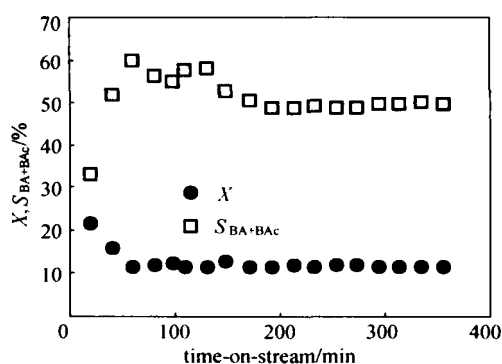


图 2 催化剂活性随时间变化

Fig. 2 Catalyst activity vs time-on-stream

($T = 633 \text{ K}$, $SV = 31000 \text{ h}^{-1}$, $n = 5$)

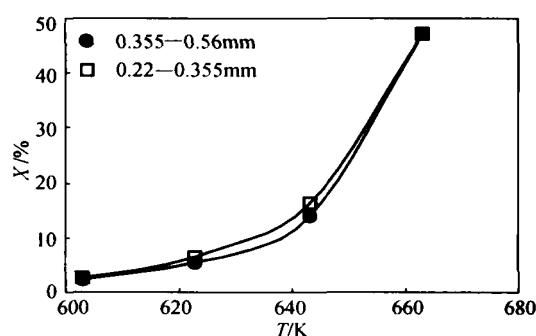


图 3 内扩散排除

Fig. 3 Elimination of internal diffusion limitations

的填充高度/床径比, 轴向分散效应可忽略。在实验最小空速下, 气体经过催化剂床层的线速度大于 $0.12 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$; 改变催化剂量, 相同空速下甲苯转化率以及产物选择性无明显变化 (表 1)。高于此线速度时, 可认为外扩散影响已排除。

表 1 外扩散影响排除

Table 1 Elimination of external diffusion limitations

Catalyst / ml	T /	SV / h^{-1}	X / %	S_{CO_x} / %	S_{BAc} / %	S_{BA} / %	$S_{\text{BA}+\text{BAc}}$ / %
0.136	365	4901	44.3	61.7	35.5	2.9	38.4
0.236	365	5207	41.9	61.8	34.8	3.4	38.2
0.342	365	5207	41.3	62.0	35.3	2.8	38.0

2.2 动力学模型的建立

根据对反应有机产物的分析 (BA、BAc 及微量的马来酸酐和邻苯二甲酸酐), 建立了简化的反应网络 (图 4)。由于甲苯的快速吸附平衡, 甲苯氧化速率与甲苯分压线性相关^[7], 所以速率方程中略去氧气分压项。同时假设其他各步反应均为相应有机物的一级反应。

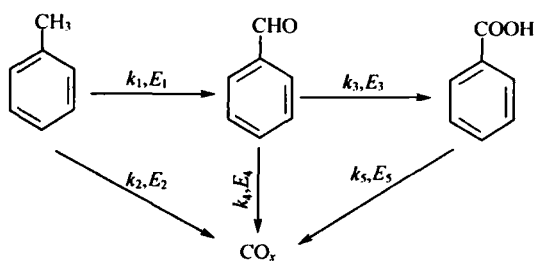


图 4 反应网络

Fig. 4 Reaction network for kinetic analysis

根据上述分析得到各反应速率方程如下

$$r_T = - \frac{dc_T}{dt} = - (k_1 + k_2) c_T \quad (1)$$

$$r_{BA} = \frac{dc_{BA}}{dt} = k_1 c_T - (k_3 + k_4) c_{BA} \quad (2)$$

$$r_{BAc} = \frac{dc_{BAc}}{dt} = k_3 c_{BA} - k_5 c_{BAc} \quad (3)$$

动力学实验过程中气体总体积变化 < 15%。忽略气体总体积的变化，假设 $c_T = c_{T0} (1 - X)$ ，则 BA 和 BAc 选择性分别为

$$S_{BA} = \frac{c_{BA}}{c_{T0} X} \times 100\% \quad (4)$$

$$S_{BAc} = \frac{c_{BAc}}{c_{T0} X} \times 100\% \quad (5)$$

各步反应的活化能可以反映温度对反应体系的影响。根据 Arrhenius 方程，有

$$k_i = k_i^0 \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad (6)$$

将式 (1) ~ 式 (3) 进行积分并代入式 (4)、式 (5)，得到方程

$$X = F_1(k_i, SV) \quad (7)$$

$$S = F_2(k_i, SV) \quad (8)$$

由不同空速下测得的甲苯转化率及产物选择性，采用最小二乘法进行数据处理。调用 matlab (6.5 以上版本) 的 lsqcurvefit 函数将实验数据对式 (7)、式 (8) 进行拟合，得到特定温度下各步反应的速率常数 (见表 2)，相关系数为 0.967。

表 2 638 K 时各步反应速率常数

Table 2 Rate constants for each reaction at 638 K s^{-1}

k_1	k_2	k_3	k_4	k_5
0.58	0.23	27.04	5.94	1.35

将式 (6) 代入已得到的积分方程并将 $T = 638$ K 时 k_i 值作为已知条件，得到

$$X = F_1(E_i, T) \quad (9)$$

$$S = F_2(E_i, T) \quad (10)$$

不同反应温度下实验数据对式 (9)、式 (10) 进行拟合确定 E_i 并求出对应的 k_i^0 。计算结果见表 3，相关系数为 0.976。

表 3 各步反应的活化能和指前因子

Table 3 Activation energies and pre-exponential factors for rate constants

i	k_i^0 / s^{-1}	$E_i / kJ \cdot mol^{-1}$
1	7.12×10^{16}	208.7
2	3.78×10^{16}	210.3
3	1.80×10^7	71.1
4	4.31×10^{28}	340.3
5	8.77	9.94

2.3 动力学模型的检验

由式 (1) ~ 式 (5) 可得，在一定温度下产物选择性为甲苯转化率的函数。图 5 中的点为在不同空速和氧气/甲苯摩尔比条件下测得的实验值，实线为根据速率方程模拟的计算结果。转化率接近 0 时，部分氧化产物选择性最高约为 71%，说明了甲苯直接氧化为 CO_x 反应的存在。由速率常数可知，BA 进一步氧化为 BAc 比甲苯氧化生成 BA 快，BA 是连串反应中很活泼的中间产物，BA 的选择性只有在甲苯转化率很低时较高；要获得高 BAc 选择性，则存在一最佳的甲苯转化率，理论计算值为 16.9%，与实验结果一致。

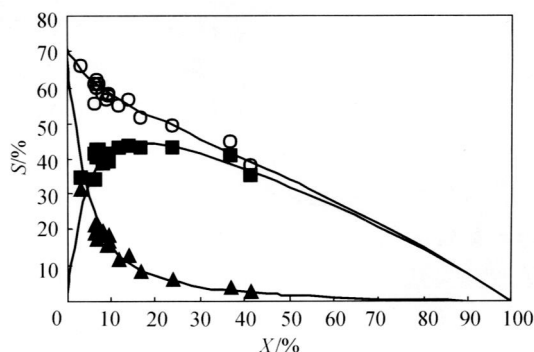


图 5 选择性与甲苯转化率的对应关系

Fig. 5 Relationship between selectivity and toluene conversion (SV = 5200—36000 h^{-1} ; $n = 2-5$, $m_{N_2} = 0$, $T = 638$ K)

○ S_{BA+BAC} ; ▲ S_{BA} ; ■ S_{BAc} ; — model

图 6 所示为空速对反应的影响。随空速增加，甲苯转化率逐渐降低，空速大于 $20000 h^{-1}$ ，变化趋缓；由于停留时间减小，抑制了深度氧化，因此 BA 和 BAc 总选择性增加。反应停留时间减小，有利于中间产物 BA 的生成，因此 BAc 的选择性先

升后逐渐降低; 空速高于 63000 h^{-1} 时, BA 的选择性超过 BAc。

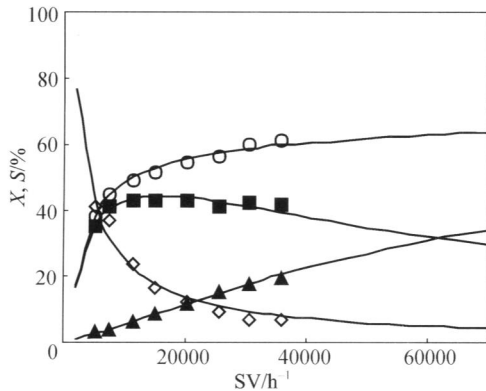


图 6 空速对转化率和选择性的影响

Fig. 6 Conversion and selectivity vs space velocity at 638 K ($n=2.4$, $m_{\text{N}_2}=0$)

◇ X; ○ $S_{\text{BA+BAC}}$; ▲ S_{BA} ; ■ S_{BAc} ; — model

图 7 所示为温度对反应转化率和选择性的影响。根据各步反应活化能, $E_5 < E_3 < E_4$, 为获得较高的 BAc 选择性, 存在最优的反应温度, 计算值为 634 K。实验结果也表明, 反应温度在 620 ~ 650 K 间 BAc 选择性较高。 $E_1 < E_4$ 、 E_2 , 因此 BA 选择性随温度升高而降低, 低的反应温度可获得较高 BA 选择性。 E_2 和 E_4 值较大, 所以温度升高时, 甲苯的完全氧化和 BA 深度氧化为 CO_x 随温度升高而加剧, 反应选择性快速下降。高温下 ($>650 \text{ K}$), BA 氧化为 CO_x 的反应速率急剧增加, 可见甲苯氧化反应对温度极其敏感。精确控制催化剂床层温度, 减小传热影响从而实现近等温操作是进行反应动力学实验所需要解决的问题。

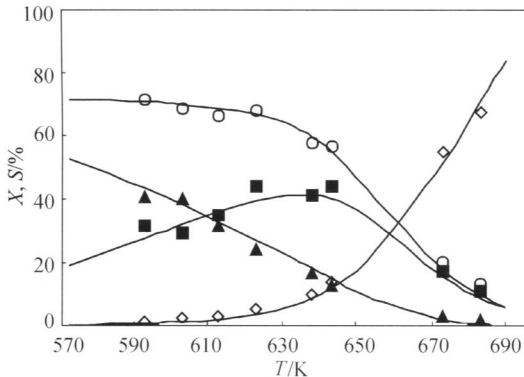


图 7 温度对转化率和选择性的影响

Fig. 7 Conversion and selectivity vs reaction temperature ($n=5$, $m_{\text{N}_2}=0$, $\text{SV}=31000 \text{ h}^{-1}$)

◇ X; ○ $S_{\text{BA+BAC}}$; ▲ S_{BA} ; ■ S_{BAc} ; — model

由上述分析可知, 动力学方程的模拟与实验结果吻合良好, 验证了简化的反应网络、动力学方程以及相关动力学参数的合理性。

3 结论

微通道反应器可以有效消除传质、传热限制, 适用于强放热反应的动力学研究。甲苯氧化反应过程简化为 5 个串、并联反应; 假设反应速率与有机物分压成正比而与氧气分压无关, 得到的动力学模型形式简单, 可预测较大反应条件范围内的甲苯氧化反应过程。在氧气/甲苯摩尔比介于 2 ~ 5 (由于忽略了氧分压的影响, 所选区间较窄且该区间内氧气摩尔比影响较小)、空速为 $5200 \sim 36000 \text{ h}^{-1}$ 、反应温度为 $593 \sim 683 \text{ K}$ 的范围内, 模型与实验数据吻合良好。

符号说明

- c_{BA} —— 反应混合气中苯甲醛的量浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- c_{BAc} —— 反应混合气中苯甲酸的量浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- c_{T} —— 反应混合气中甲苯的量浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- c_{T0} —— 原料气中甲苯的量浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- E_i —— 反应步骤 i 的活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- k_i^0 —— 反应步骤 i 的指前因子, s^{-1}
- k_i —— 反应步骤 i 的反应速率常数, s^{-1}
- n —— 氧气/甲苯摩尔比
- R —— 气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- r_{BA} —— 产物 BA 的增长速率, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- r_{BAc} —— 产物 BAc 的增长速率, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- r_{T} —— 反应物甲苯的消耗速率, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- S —— 产物选择性, %
- S_{BA} —— 苯甲醛选择性, %
- S_{BAc} —— 苯甲酸选择性, %
- $S_{\text{BA+BAC}}$ —— 部分氧化产物总选择性, %
- S_{CO_x} —— CO_x 选择性, %
- T —— 反应温度, K
- t —— 反应气与催化剂的接触时间, s
- X —— 甲苯转化率, %

References

- [1] Lars S, Andersson T. Reaction networks in the catalytic vapor-phase oxidation of toluene and xylenes. *J. Catal.*, 1986, 98 (1): 138-149
- [2] Bulushev D A, Kiwi-Minsker L, Zaikovskii V I, Renken A. Formation of active sites for selective toluene oxidation during catalyst synthesis via solid-state reaction of V_2O_5 with TiO_2 . *J. Catal.*, 2000, 193 (1): 145-153

- [3] Martin A, Bentrup U, Gert-Ulrich Wolf. The effect of alkali metal promotion on vanadium-containing catalysts in the vapour phase oxidation of methyl aromatics to the corresponding aldehydes. *Appl Catal. A*, 2002, 227: 131-142
- [4] Centi G, Lanzafame P, Perathoner S. Performances of Co-based catalysts for the selective side chain oxidation of toluene in the gas phase. *Catal Today*, 2005, 99: 161-170
- [5] Mars P, van Krevelen D W. Oxidation carried out by means of vanadium oxide catalysts. *Chem Eng Sci*, 1954, 3 (suppl.): 41-59
- [6] Sheng Mei (盛梅), Lin Xiping (林西平), Li Hongdao (栗洪道), Wu Zebiao (吴泽彪). Catalytic vapor phase oxidation of toluene to benzaldehyde—study on process condition and kinetics. *Chin Petrochem Ind Tech (石化技术)*, 1998, 5 (4): 217-219
- [7] Bulushev D A, Reshetnikov S I, Kiwi-Minsker L, Renken A. Deactivation kinetics of V/Ti-oxide in toluene partial oxidation. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 220 (1/2): 31-39
- [8] Larrondo S, Barbaro A, Irigoyen B, Amadeo N. Oxidation of toluene to benzaldehyde over $\text{VSb}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$: effect of the operating conditions. *Catal Today*, 2001, 64: 179-187
- [9] Zhu J, Lars S, Andersson T. Reaction network and kinetics for the catalytic oxidation of toluene over V_2O_5 . *J. Catal*, 1990, 126: 92-100
- [10] Chen Guangwen (陈光文), Yuan Quan (袁权). Microchemical technology. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2003, 54 (4): 427-439
- [11] Kestenbaum H, Gebauer K, Löwe H, Richter T. Silver-catalyzed oxidation of ethylene oxide in a microreaction system. *Ind Eng Chem Res*, 2002, 41: 710-719
- [12] Walter S, Joannet E, Schiel M, Boulet I, Philipps R, Liauw M A. Microchannel reactor for the partial oxidation of isoprene// Matlosz M, Ehrfeld W, Baselt J P. Proc. 5th Int. Conf. on Microreaction Technology. Berlin: Springer, 2001: 387-396
- [13] Tiggelaar R M, Loeters P W H, van Male P, Oosterbroek R E, Gardeniers J G E, de Croon M/ H J M, Schouten J C, Elwenspoek M C, van den Berg A. Thermal and mechanical analysis of a microreactor for high temperature catalytic gas phase reactions. *Sensors and Actuators A*, 2004, 112: 267-277
- [14] Chen G W, Yuan Q, Li S L, Li H Q. CO selective oxidation in a microchannel reactor for PEM fuel cell. *Chem Eng J*, 2004, 101 (1/2/3): 101-106
- [15] Ge H, Chen G W, Yuan Q, Li H Q. Gas phase catalytic partial oxidation of toluene in a microchannel reactor. *Catal Today*, 2005, 110 (1/2): 171-178
- [16] Ou Canqi (区灿棋), Lü Dewei (吕德伟). Petrochemical Oxidation Reaction Engineering and Technics (石油化工氧化反应工程与工艺). Beijing: China Petrochemical Press, 1992: 302
- [17] Ge H, Chen G W, Yuan Q, Li H Q. Gas phase partial oxidation of toluene over modified $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalysts in a microreactor. *Chem Eng J*, 2007, 127 (1/2/3): 39-46