

微反应器内硝基苯气-液-固三相催化加氢反应

胡婧婧^{1,2}, 赵玉潮¹, 李淑莲¹, 杨梅¹, 陈光文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 100049)

摘要:考察了催化剂壁载方式、涂层载体和 Pd 负载量对微通道内的硝基苯气-液-固三相催化加氢反应的影响以及其并行放大效应。结果表明, 与溶胶-凝胶法相比, 浸渍法制备的催化剂涂层性能较好, 其转化率、选择性分别达到 89.2% 和 93.8%; 采用强酸性、大比表面积的载体有利于反应性能的提高; 活性组分 Pd 负载量为 2.00 mg, 催化剂活性较好; 单通道微反应器内硝基苯加氢反应过程的转化率和选择性均高于多通道微反应器。

关键词:微反应器 催化加氢 硝基苯

中图分类号: TQ052; TQ032.4

文献标识码: A

苯胺是合成橡胶、颜料、染料及农药等化学品中间体的重要有机化工原料^[1]。工业上苯胺的生产多以硝基苯催化加氢为主^[2], 该反应是一个典型的快速强放热反应^[3], 主要采用固定床和流化床等传统反应器, 以气相催化加氢方式进行。固定床反应器传热性能差, 易出现飞温现象导致催化剂失活; 流化床反应器虽可抑制飞温现象, 但催化剂磨损严重, 造成催化活性组分流失。与气相法相比, 气-液-固三相加氢工艺具有反应条件温和、产品质量高等优点, 但由于该过程中气-液传质性能差、后期固-液分离难、催化剂易流失等问题限制了该工艺路线的发展。与传统反应器相比, 微通道反应器具有热质传递速率快、体积小、集成度高等特点, 可实现反应过程强化、微型化和集成化^[4]。利用其优点, 将微反应器应用于气-液-固三相催化反应过程已成为近期研究热点之一^[5-10], 微反应器通过强化气-液传质和反应热的迅速移出, 以提高反应速率、有效避免局部飞温现象等; 采用催化剂壁载化技术可有效解决催化剂流失和反应后期的固-液分离等问题。本工作利用壁载有催化剂的微通道反应器进行硝基苯加氢反应过程特性研究, 系统考察催化剂壁载方式、载体酸性、比表面积、活性组分担载量和并行放大效应等对反应的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂壁载

浸渍法:将不锈钢底板用洗涤剂 and 去离子水清洗, 去除油污, 然后将 Al_2O_3 胶均匀涂覆于微通道内表面, 于 90 °C 干燥, 400 °C 焙烧; 用等体积浸渍法将 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液浸渍到 Al_2O_3 涂层上, 在 90 °C 干燥 3 h, 在 400 °C 焙烧 2 h, 最后采用 H_2 和 N_2 混合气 (H_2 的体积分数为 10%) 于 400 °C 还原 1.5 h。

溶胶凝胶法:向三角瓶中依次加入无水乙醇、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, 搅拌 6 h, 静置, 制得溶胶。将该溶胶均匀涂覆于微通道内表面, 于 90 °C 干燥 3 h, 400 °C 焙烧 2 h, 最后用 H_2 和 N_2 混合气 (H_2 的体积分数为 10%) 于 400 °C 还原 1.5 h。

1.2 催化剂评价

所用微通道反应器如图 1 所示。单通道微反应器尺寸: 深 0.38 mm, 宽 0.6 mm, 长 640 mm。多通道

收稿日期: 2011-03-28; 修订日期: 2011-04-28

作者简介: 胡婧婧 (1986-), 女, 硕士研究生; 陈光文 (1967-), 男, 研究员, 通讯联系人。E-mail: gwchen@dicp.ac.cn

基金项目: 国家自然科学基金 (20906087)

微反应器尺寸：深 0.38 mm，宽 0.6 mm，长 30 mm，通道数 23。实验流程如图 2 所示，首先将硝基苯-乙醇溶液和氢气分别经由高压恒流泵、气体质量流量计进入微混合器，完成气-液两相混合；气-液两相混合物再经由壁载有催化剂的微通道反应器中完成气-液-固三相加氢反应过程，最后经气-液分离器以收集液相产物，气体排空。液相产物采用气相色谱（Agilent-7980A，HP-5 毛细管柱，FID 检测器）定量分析，根据硝基苯入口和出口的物质的量以及产物中苯胺的物质的量计算硝基苯转化率和苯胺选择性。

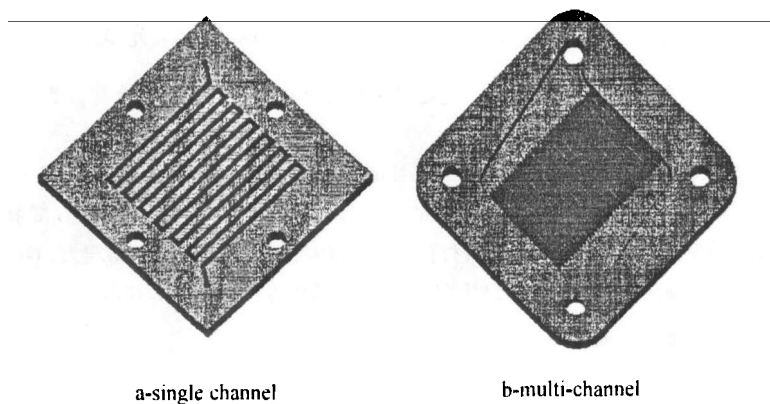


图 1 微反应器内部通道结构示意图

Fig. 1 Microchannel reactor

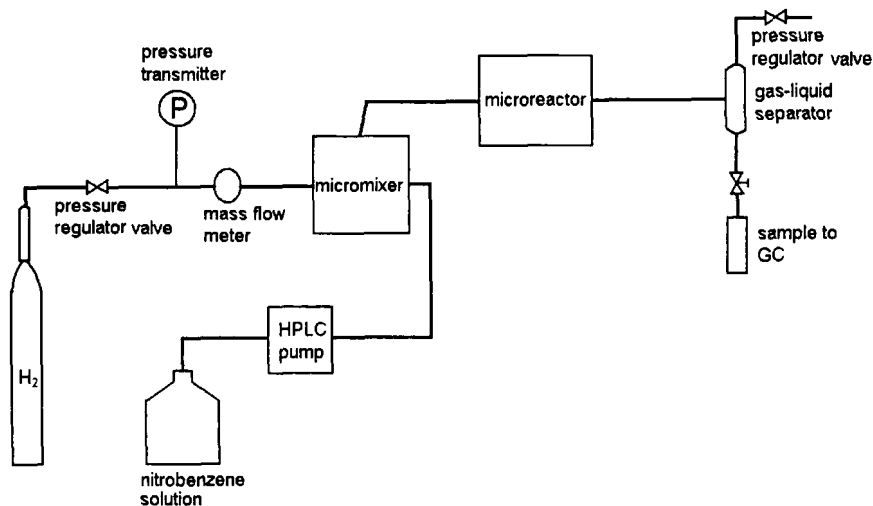


图 2 反应流程

Fig. 2 Schematic diagram of experimental set up

1.3 催化剂表征

催化剂比表面积采用 Micromeritics 公司的 ASAP2010 型吸附仪测试，在液氮温度下测定吸附 N_2 的体积，测得催化剂比表面积；氨气程序升温脱附 (NH_3 -TPD) 实验在 Micromeritics 公司的 AutoChem2920 型化学吸附仪上进行，催化剂装填量为 200 mg，样品在 Ar 吹扫下以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 $350\text{ }^\circ\text{C}$ ，恒温 30 min，然后降至 $100\text{ }^\circ\text{C}$ ，待催化剂吸附 NH_3 饱和后开始程序升温，采用 TCD 检测 NH_3 脱附量。

2 结果与讨论

2.1 反应过程分析

在壁载催化剂的微通道反应器内，对于本实验条件下的气相表观速度 (j_G) 及液相表观速度 (j_L) (j_G 为 0.1 m/s ; j_L 为 $0.015\sim 0.06\text{ m/s}$)，气-液两相流型为弹状 (Taylor) 流^[11]，其气-液传质过程如图 3 所示。

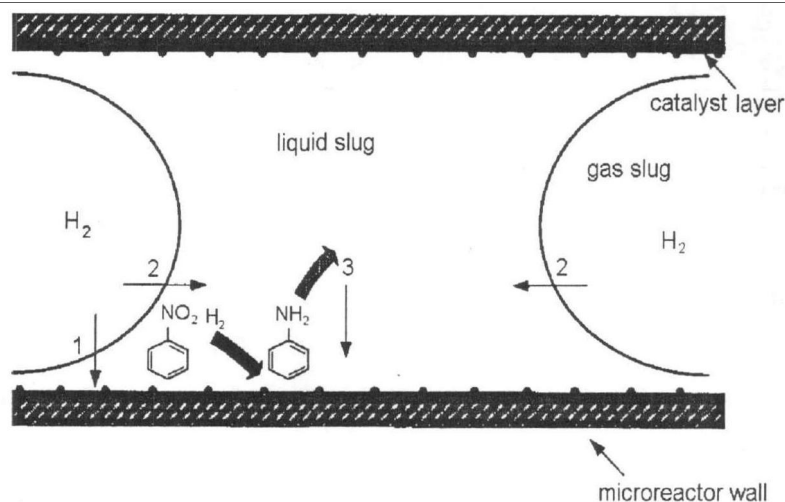


图3 微通道内硝基苯加氢反应传质过程

Fig.3 Process of mass transfer of catalytic hydrogenation of nitrobenzene in a microchannel

气体从气相主体传递到催化剂表面可经由两条路径：气体从气相主体穿过气泡周围极薄的液膜到达催化剂表面（如图中路径1所示）；气体从气相主体扩散到液相主体（如图中路径2所示），再从液相主体扩散到催化剂表面（如图中路径3所示）。由于微通道内传质距离短，与常规反应器相比，其气-液及液-固相间的接触面积大幅提高，故微通道内的气-液-固三相反应过程得到强化，有利于气-液-固三相硝基苯加氢反应的进行。

图4所示为涂覆有催化剂涂层的通道及催化剂涂层截面的SEM形貌图。由图4(a)可知，通道拐角处为圆弧形，较多研究表明^[12]，与方形拐角相比，通道壁角的圆弧形更有利于传质，其原因为圆弧形通道内的液膜平均厚度较小，缩短了气-液传质路径，传质过程得以强化，对受气-液传质控制的反应有促进作用。在此基础上，考察催化剂壁载方法、载体种类及并行放大对反应性能的影响。图4(b)为浸渍法制备的催化剂涂层截面图，涂层厚度约为30~40 μm，可见催化剂涂层对通道体积的影响可忽略不计。

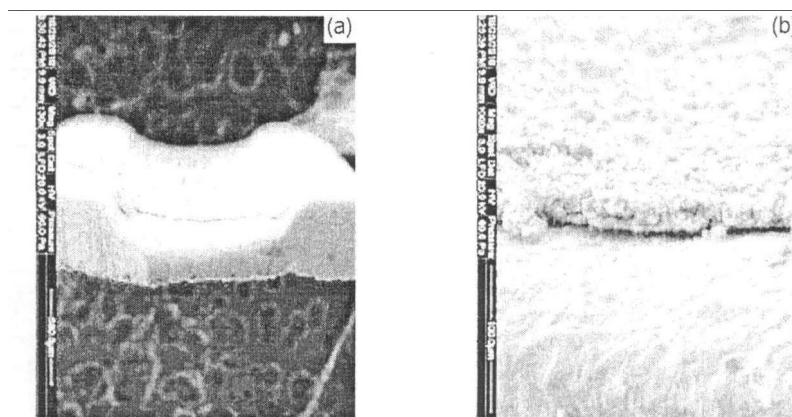


图4 催化剂涂层的SEM结果

Fig.4 SEM images of Pd/Al₂O₃ catalytic coating layer on microchannel wall

(a)-The intersecting surface of microchannel; (b)-The intersecting surface of catalytic coating layer

2.2 壁载方法的影响

采用浸渍法和溶胶凝胶法两种方法制备壁载型 Pd/Al₂O₃ 催化剂。将催化剂涂层放置乙醇中浸泡6 h，分别称取浸泡前后质量，结果如表1所示。由表可知，两种方法所制备的催化剂涂层在乙醇浸泡前后质量变化不大，可认为气-液-固三相加氢反应过程中催化剂活性组分的流失可忽略不计。

表1 涂层强度
Table 1 Adhesion intensity of coating layer

Methods	Mass of coat and substrate/g	
	Before soaking	After soaking
Washcoating-impregnation	8.163 1	8.164 1
Sol-gel	7.103 8	7.103 1

采用超深度电子显微镜观察了不同壁载方法制备的催化剂涂层形貌,如图5所示。可知浸渍法制备的催化剂涂层比较均匀致密,称量得其催化剂负载量为38 mg,而溶胶-凝胶法所制备的催化剂涂层不均匀,有明显龟裂现象。这是由于采用溶胶-凝胶法时,溶胶与不锈钢底板不易结合,进而限制活性组分在金属底板上的负载量(催化剂负载量3.4 mg)。

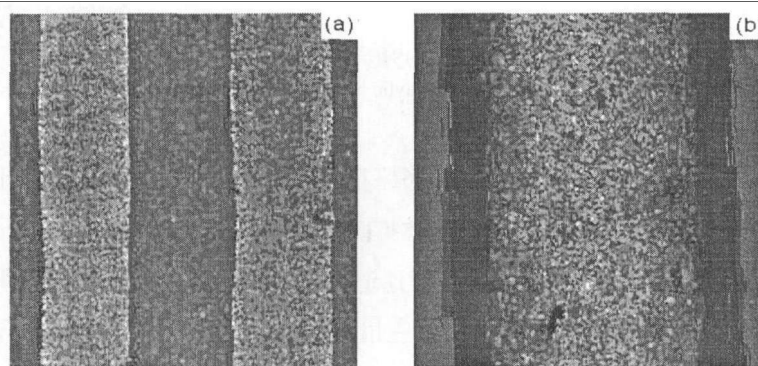


Fig.5 Images of Pd/Al₂O₃ catalytic coating layer on microchannel wall
(a)-impregnation; (b)-sol-gel

表2为不同壁载方法制备的涂层催化性能。由表可知,浸渍法制备的催化剂涂层转化率为89.2%,选择性为93.8%。而与浸渍法相比,溶胶-凝胶法制备的涂层活性低(转化率11.2%,选择性42.3%)。由前面分析可知,采用溶胶-凝胶法时,催化剂负载量较小,故其催化活性低于浸渍法。

表2 不同壁载方法的催化性能比较
Table 2 Effect of coating methods on nitrobenzene conversion and aniline selectivity

Conversion, %		Selectivity, %	
Impregnation	Sol-gel	Impregnation	Sol-gel
89.2	11.2	93.8	42.3

Note: Reaction condition were Q_{gas} 10 mL/min, Q_{liquid} 0.2 mL/min, concentration of nitrobenzene 0.1 mol/L, temperature 333 K and pressure 0.6 MPa.

2.3 催化剂载体的影响

采用两种不同比表面积的Al₂O₃胶作为催化剂载体,其中1[#]-Al₂O₃的比表面积(254.7 m²/g)较2[#]-Al₂O₃(148.8 m²/g)大。通常情况下,Al₂O₃比表面积越大,其所吸附的NH₃量越多,这与图6中Al₂O₃载体的NH₃-TPD结果一致。由图6还可以看出,1[#]-Al₂O₃的脱附温度为181℃,而2[#]-Al₂O₃的脱附温度为157℃,表明1[#]-Al₂O₃具有较强的酸度。

采用浸渍法制备催化剂涂层,考察两种Al₂O₃载体对其催化活性的影响,结果见图7。可知,与以2[#]-Al₂O₃为载体的催化剂涂层相比,1[#]-Al₂O₃载体的催化活性高。这是由于在硝基苯催化加氢反应过程中,催化剂酸性强有利于硝基苯吸附和催化活性的提高^[13,14],1[#]-Al₂O₃比表面积大,有利于贵金属Pd的分散,增强催化剂活性。

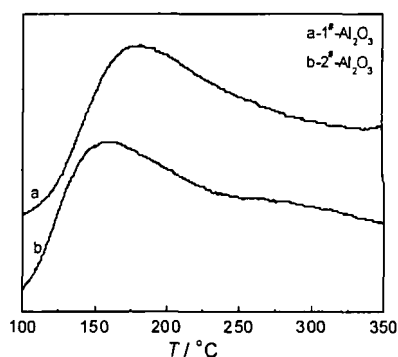


图6 Al₂O₃载体的NH₃-TPD曲线
Fig.6 NH₃-TPD curves of Al₂O₃

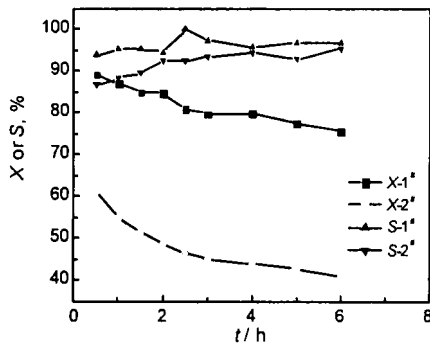


图7 不同氧化铝载体对催化性能的影响

Fig.7 Effect of support on nitrobenzene conversion and aniline selectivity

Reaction condition: Q_{gas} 10 mL/min, Q_{liquid} 0.2 mL/min, concentration of nitrobenzene 0.1 mol/L, Pd 2.00 mg, temperature 333 K, pressure 0.6 MPa.

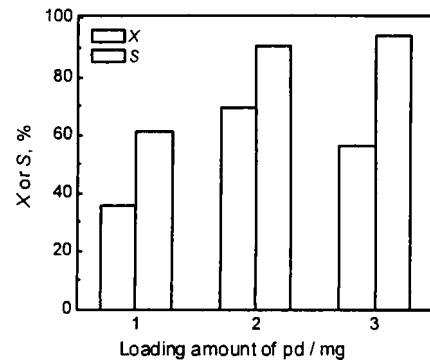


图8 活性组分负载量的影响

Fig.8 Effect of loading amount of Pd on nitrobenzene conversion and aniline selectivity

Reaction condition: Q_{gas} 10 mL/min, Q_{liquid} 0.5 mL/min, concentration of nitrobenzene 0.05 mol/L, temperature 333 K, pressure 0.6 MPa.

2.4 活性组分负载量的影响

以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体 (质量约为 35~40 mg), 考察 Pd 负载量对硝基苯加氢反应性能的影响, 结果见图 8。由图可知, 硝基苯转化率随 Pd 负载量的增加呈先增后减的趋势, 当 Pd 负载量为 2.00 mg 时, 催化剂活性较好, 硝基苯转化率和苯胺选择性分别为 69.3% 和 90.4%。这是由于 Pd 负载量过高, 导致 Pd 颗粒发生聚集, 而大颗粒的 Pd 不利于硝基苯加氢反应。

2.5 通道的并行放大

多通道并行放大是微反应器放大的基本模式, 而流体分布将直接决定其整体性能优劣。鉴于此, 本工作采用单通道和多通道两种微反应器 (如图 1), 以考察并行放大效应对气-液-固三相催化加氢反应过程的影响, 结果如图 9 所示。可知, 单通道微反应器内硝基苯加氢反应过程的转化率和选择性均高于多通道微反应器。前期研究发现^[15], 多通道中存在明显的气-液两相流体分布不均现象, 造成气-液两相流体混合效果变差, 进而影响气-液两相传质; 而从反应过程分析中可知, 硝基苯气-液-固三相催化加氢反应受气-液两相传质影响较大, 故多通道微反应器内的气-液两相流体分布不均是造成其反应性能降低的主要原因。

3 结论

采用浸渍法制备的催化剂涂层, 其 Pd 的负载量较溶胶凝胶法制备的大, 催化剂活性高, 当 Pd 的负载量为 2.00 mg 时, 其催化性能较好; 采用大比表面积的 Al_2O_3 载体, 其表面酸强度较大, 可提高活性组分的分散, 有利于反应的进行; 多通道微反应器中的气-液两相流体分布不均会降低硝基苯气-液-固三相加氢的反应性能。

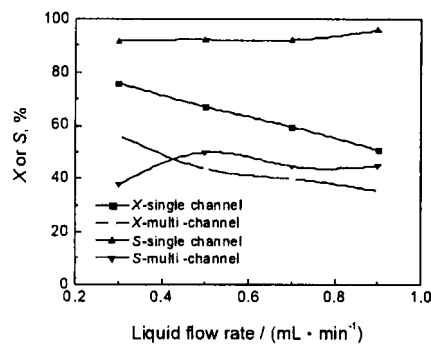


图9 不同通道的反应性能比较

Fig.9 Effect of type of microreactor on nitrobenzene conversion and aniline selectivity

Reaction condition: Q_{gas} 10 mL/min, concentration of nitrobenzene 0.05 mol/L, temperature 333 K, Pressure 0.6 MPa, Pd 2.00 mg.

参考文献:

- [1] 周连凤, 徐宏, 杨根山. 硝基苯催化加氢制苯胺的技术概况[J]. 化学工业与工程技术, 2007, 28(2): 39-41.
Zhou Lianfeng, Xu Hong, Yang Genshan. Technical survey on manufacture of aniline from hydrogenation of nitrobenzene [J]. Journal of Chemical Industrial & Engineering, 2007, 28(2): 39-41.
- [2] Fang X M, Yao S L, Qing Z, et al. Study on silica supported Cu-Cr-Mo nitrobenzene hydrogenation catalysts [J]. Applied Catalysis A: General, 1997, 161(1-2): 129-135.
- [3] Höller V, Wegricht D, Yuranov I, et al. Three-phase nitrobenzene hydrogenation over supported glass fiber catalysts: reaction kinetics study [J]. Chemical Engineering Technology, 2002, 23 (3): 251-255.
- [4] 王乐夫, 张美英, 李雪辉 等. 微化学工程中的微反应技术[J]. 化学反应工程与工艺, 2001, 17(2): 175-180.
Wang Lefu, Zhang Meiyong, Li Xuehui, et al. Microreaction technology in microchemical reaction [J]. Chemical Reaction Engineering and Technology, 2001, 17(2): 175-180.
- [5] Kiwi-Minsker L, Renken A. Microstructured reactors for catalytic reactions [J]. Catalysis Today, 2005, 110(1-2): 2-14.
- [6] Ahmed-Omer B, Brandt J C, Wirth T. Advanced organic synthesis using microreactor technology [J]. Organic & Bimolecular Chemistry, 2007, 5(5): 733-740.
- [7] Tadepalli S, Halder R, Lawal A. Catalytic hydrogenation of *o*-nitroanisole in a microreactor: reactor performance and kinetic studies [J]. Chemical Engineering Science, 2007, 62(10): 2663-2678.
- [8] Halder R, Lawal A. Experimental studies on hydrogenation of anthraquinone derivative in a microreactor. Catalysis Today, 2007, 125(1-2): 48-55.
- [9] Kobayashi J, Mori Y, Okamoto K, et al. A microfluidic device for conducting gas-liquid-solid hydrogenation reactions[J]. Science, 2004, 304(5675): 1305-1308.
- [10] Yeong K K, Gavriilidis A, Zap R, et al. Catalyst preparation and deactivation issues for nitrobenzene hydrogenation in a microstructured falling film reactor[J]. Catalysis Today, 2003, 81(4): 641-651.
- [11] Yue J, Luo L A, Gonthier Y, et al. An experimental investigation of gas-liquid two-phase flow in single microchannel contactors[J]. Chemical Engineering Science, 2008, 63(16): 4189-4202.
- [12] Yue J, Luo L A, Gonthier Y, et al. An experimental study of air-water Taylor flow and mass transfer inside square microchannels[J]. Chemical Engineering Science, 2009, 16 (16): 3697-3708.
- [13] Sagar P S, Shanthi K, Rama Rao K S, et al. Hydrogenation of nitrobenzene over palladium-supported catalysts-effect of support[J]. Applied Catalysis A: General, 2009, 353(2): 160-165.
- [14] Nieto-Márquez A, Gil S, Romero A, et al. Gas phase hydrogenation of nitrobenzene over acid treated structured and amorphous carbon supported Ni catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2009, 363(1-2): 188-198.
- [15] Yue J, Boichot R, Luo L A, et al. Flow distribution and mass transfer in a parallel microchannel contactor integrated with structural distributors[J]. AIChE Journal, 2010, 56(2): 298-317.

Gas-Liquid-Solid Three-Phase Catalytic Hydrogenation of Nitrobenzene in a Microreactor

Hu Jingjing^{1,2}, Zhao Yuchao¹, Li Shulian¹, Yang Mei¹, Chen Guangwen¹

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

2. Graduate University, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The influences of coating method, support and loading amount of Pd on the three-phase catalytic hydrogenation of nitrobenzene in a microchannel reactor were investigated. The results showed that the activity of catalyst prepared by coating-impregnation method was better than that of the catalyst prepared by sol-gel method, and the nitrobenzene conversion and the aniline selectivity reached 89.2% and 93.8%, respectively. The catalyst with the stronger acidity and larger specific surface area favored a higher catalytic activity. The catalyst with active component Pd 2.00 mg was better. The reaction performance in single channel was better than that in multi-channel.

Key word: microreactor; catalytic hydrogenation; nitrobenzene