

文章编号: 1004-1656(2018)05-0696-06

均四甲苯氧化制二酐宏观动力学分析

薛来奇^{1*}, 曹玲¹, 陈秉辉^{1,2}, 曹茂洪²

(1. 昌吉学院化学与应用化学系, 新疆 昌吉 831100; 2. 厦门大学化工学院, 福建 厦门 361000)

摘要: 为了提高均四甲苯氧化制均苯四甲酸二酐的收率, 以某二酐生产企业生产的高效钒钛催化剂, 在固定床反应器中对均四甲苯气相氧化制均苯四甲酸二酐反应体系的动力学进行了研究。首先提出了可能的反应网络, 然后设计相关动力学测试实验, 建立均四甲苯氧化反应的幂函数宏观动力学模型。进一步的实验和统计分析表明, 模型计算值与实验值吻合较好。宏观动力学方程的建立为后续将其用于相应的固定床反应器模拟提供了基础保证。

关键词: 均四甲苯; 苯四甲酸二酐; 氧化; 宏观动力学

中图分类号: O643 **文献标志码:** A

Investigation of the kinetic for oxidation of durene to pyromellitic dianhydride

XU Lai-qi^{1*}, CAO Ling¹, CHEN Bing-hui^{1,2}, CAO Mao-hong²

(1. Institute of Chemistry and Applied Chemistry, Changji College, Changji 831100, China;

2. Chemical Engineering Institute, Xiamen University, Xiamen 361000, China)

Abstract: In order to improve the yield of pyromellitic dianhydride (PMDA) through the oxidation of durene, the macrodynamics of the PMDA production reaction via durene oxidation were studied based on the existing industrial vanadium titanium catalyst in fixed bed reactor. This paper firstly put forward the possible reaction network, secondly designed the relevant dynamics test experiment, then established the macrodynamics model in power function equation of oxidation of durene. The further experiment and the analysis of the statistical tests showed that the calculated value agreed well with the experimental values. The establishment of macrodynamics equation provided the basic guarantee for the subsequent simulation of the corresponding fixed bed reactor.

Key words: pyromellitic dianhydride; durene; oxidation; macrodynamics

均苯四甲酸二酐(PMDA)是一种非常重要的化工原料。PMDA有着特殊的结构性质,分子中具有四个羧酸基,并且是对称的,故可发生醇化、酰氯化、酰胺化、腈化等多种化学反应,使其及其衍生物在航天、导弹、超音速飞机、机电工业和

精细化工等诸多领域具有广泛的用途^[1]。目前,国内外主要生产工艺有两大类^[2]:一是以偏三甲苯为原料,包括偏三甲苯与丙烯进行的烷基化法或与CO进行的羰基化法;二是以均四甲苯为原料,包括早期的液相氧化法,及目前多数企业采用

收稿日期: 2017-08-10; 修回日期: 2018-01-10

基金项目: 新疆维吾尔自治区自然科学基金项目(2015211A004)资助

联系人简介: 薛来奇(1964-),男,正高级实验师,主要从事固体酸的负载与催化研究。E-mail: xjxlq1964@163.com

的空气气相氧化法。由于均四甲苯气相氧化法, 生产工艺较简单, 污染小, 易实现自动化控制, 已成为国内外目前生产二酐的主要方法。均苯四甲酸二酐氧化工艺的研究热点主要集中在对工艺中催化剂的研究和反应器扩容改造^[3,4]。针对均四甲苯气相氧化法存在 PMDA 收率过低的问题, 生产中往往只达到理论最高收率的 50%。为了提高其收率, 本文首先提出了均四甲苯氧化制二酐的反应网络, 然后, 在固定床反应器中, 以某二酐生产企业开发的钒钛催化剂, 进行了均四甲苯氧化制二酐宏观动力学的研究, 并分析接触时间、反应温度等对反应产品收率的影响。

1 反应网络

均苯四甲酸选择性氧化反应是一个非常复杂的多相催化反应, 在研究其动力学时参照文献中邻二甲苯氧化反应制苯酐反应动力学反应网络^[5], 反应网络如图 1 所示, 假设其他组分 X 都只是其平行副产物, 用偏酐作代表处理。

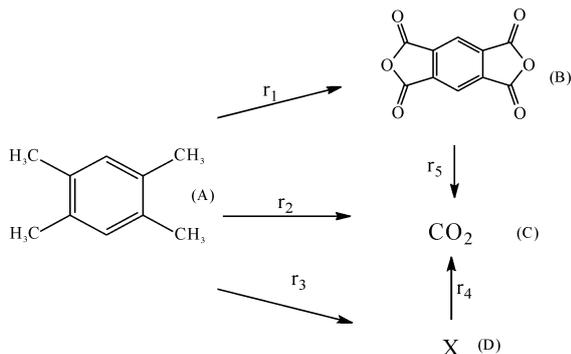


图 1 均四甲苯氧化制 PMDA 简化反应网络

Fig.1 The reaction network of durene to PMDA by oxidation

2 动力学方程

动力学方程选用幂函数形式, 由于氧气大大过量, 可视为恒定不变常数处理, 同时进料浓度很低, 故对各反应作拟一级反应处理, 可以得到:

$$r_1 = k_1 C_A = k_1 C_{A_0} (1 - X_A) \quad r_2 = k_2 C_A = k_2 C_{A_0} (1 - X_A) \quad r_3 = k_3 C_A = k_3 C_{A_0} (1 - X_A)$$

$$r_4 = k_4 C_X = k_4 C_{A_0} y_X \quad r_5 = k_5 C_{PMDA} = k_5 C_{A_0} y_{PMDA} \quad (1)$$

其中 C_{A_0} 为反应物均四甲苯初始浓度, k 为各反应速率常数, X_A 、 y_{PMDA} 、 y_X 分别为总转化率、二酐收率及其他组分 X 的收率。若反应时间用接触时间表示: $t = W/F_{A_0}$, 其中 W 为催化剂质量, F_{A_0} 为进料均四甲苯摩尔流量。则可得到如下动力学模型方程。

$$\begin{aligned} dX_A/dt &= r_1 + r_2 + r_3 = (k_1 + k_2 + k_3) C_{A_0} (1 - X_A) \\ dy_{PMDA}/dt &= r_1 - r_5 = k_1 C_{A_0} (1 - X_A) - k_5 C_{A_0} y_{PMDA} \\ \frac{dy_{CO_2}}{dt} &= r_2 + r_4 + r_5 = k_2 C_{A_0} (1 - X_A) + k_4 C_{A_0} y_X + k_5 C_{A_0} y_{PMDA} \\ dy_X/dt &= r_3 - r_4 = k_3 C_{A_0} (1 - X_A) - k_4 C_{A_0} y_X \end{aligned} \quad (2)$$

由以上各动力学模型方程可知, 为了求得动力学模型参数, 需要设计实验测得不同温度和不同接触时间下均四甲苯转化率、二氧化碳收率和二酐收率数据, 再由相关数据拟合回归得到相关动力学参数。

3 实验部分

3.1 实验流程与装置

实验装置采用固定床反应器, 催化剂采用某二酐生产企业开发的钒钛催化剂。实验简要流程如图 2 所示, 空气从钢瓶出来后分成两股, 分别用两个质量流量计控制调节, 其中一股流量较小为 30~300 mL·min⁻¹ 的空气进入汽化器中带走均四甲苯气体, 另一股流量为 300~3 000 mL·min⁻¹ 的空气作为调节气体与前一股气体汇合, 然后进入反应器中经过惰性填料及催化剂床层进行氧化反应。由于 PMDA 沸点太高, 无法用气相色谱进行在线检测分析, 所以对同一反应条件需要做两组实验, 均四甲苯及二氧化碳相关数据在同一实验中利用气相色谱在线检测获取, 而二酐收率相关数据则在另一次实验中收集后再分析检测获得。即反应后的气体分两种情况处理: (1) 反应器出来

的气体进入收集器, 冷凝高沸点产物, 防止其进入气相色谱, 再经过分流器后进入气相色谱进行在线检测分析均四甲苯和二氧化碳, 收集器及进入气相色谱前的阀门管路都用加热带保温处理。(2) 另一种情况是反应器出来的气体进入收集器, 收集器不缠加热带, 冷凝收集反应后的产物, 尾气经过处理吸收后排空。进入气相色谱的气体用皂膜流量计测流量, 而总气体流量采用湿式流量计检测。

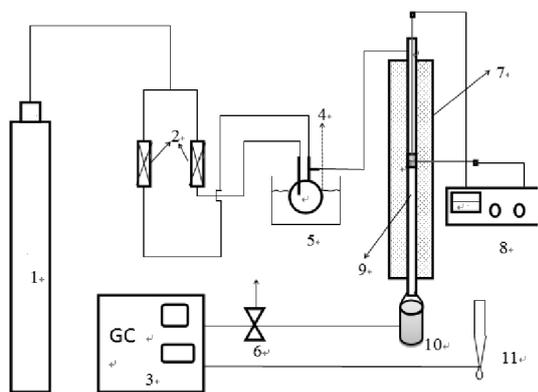


图2 动力学测试流程简图

Fig.2 Simplified flowsheet of the kinetic test

1 空气钢瓶; 2 质量流量计; 3 气相色谱; 4 汽化器; 5 油浴锅; 6 分流进样装置; 7 管式炉; 8 温控仪; 9 反应管; 10 热井(收集器); 11 皂膜流量计

1 air cylinder; 2 mass flowmeter; 3 GC; 4 vaporizer; 5 oil bath kettle; 6 diverter valve; 7 tube furnace; 8 temperature controller; 9 reaction tube; 10 trap; 11 soap film flowmeter

3.2 反应物及产物的定量分析

3.2.1 均四甲苯 均四甲苯利用气相色谱直接在线检测分析, 采用外标法, 分别检测同样进样条件下, 未经过催化剂床层(用等量惰性碳化硅小球代替)的原料气浓度 C_{A0} 和经过催化剂床层反应后的均四甲苯浓度 C_A , 按公式(3)计算均四甲苯的转化率 X_A :

$$X_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} \times 100\% \quad (3)$$

色谱仪为上海欧华分析仪器厂的 GC-9160, 分析条件为: FID 检测器, SE-30 色谱柱, 进样器温度 473.15 K, 色谱柱温度 393.15 K, 检测器温度 473.15 K。

3.2.2 二氧化碳 二氧化碳同样是利用自动进样器直接在线检测分析, 分别检测同样进样条件下, 原料气中二氧化碳的浓度 C_{CO_2} , 与经过催化反应后的气体中二氧化碳的浓度 C_{CO_2} , 二氧化碳收率按公式(4)计算:

$$y_{CO_2} = \frac{C_{CO_2} - C_{CO_20}}{C_{A0}} \times 100\% \quad (4)$$

色谱仪为上海欧华分析仪器厂的 GC-9160, 分析条件为: TCD 检测器, TDX-01 填充柱, 进样器温度 473.15 K, 色谱柱温度 393.15 K, 检测器温度 423.15 K, 桥流 125 mA, 载气为高纯氢。

3.2.3 PMDA PMDA 采用高效液相色谱的外标法定量分析。其中色谱仪为 DIONEX Ultimate3000 HPLC, 分析方法为: 10% CH_3CN 、15% $0.05 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 磷酸二氢钾和 75% 水作流动相, 流速为 $0.8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 色谱柱为 ZORBAX-CN 柱, 紫外检测器波长为 215 nm, 柱温 313.15 K。

二酐收率数据是通过间歇法称重后再分析检测计算得到, 即通过反应前后进样汽化器的质量差得到均四甲苯进样质量 m_0 , 以及反应后收集到的产物总量 m_1 , 按公式(5)可以计算得到每次试验中二酐收率:

$$y_{PMDA} = \frac{m_1}{m_0} \times \frac{M_{durene}}{M_{PMDA}} \times \eta_{PMDA} \times 100\% \quad (5)$$

其中 M_{durene} 、 M_{PMDA} 分别为均四甲苯和二酐的分子量, 而 η_{PMDA} 为液相色谱测得粗酐中二酐质量分数。

3.3 分析实验结果

在实验中测得总转化率 X_A , 二酐收率 y_{PMDA} , CO_2 收率 y_{CO_2} , 其他组分的收率 y_X 则按公式(6)计算:

$$y_X = X_A - y_{PMDA} - y_{CO_2} \quad (6)$$

我们通过改变不同的反应温度和不同的接触时间, 得到了不同条件下的转化率和收率数据。图3所示为部分测试温度下的均四甲苯总转化率随接触时间的变化曲线, 可以看出随着接触时间的延长, 均四甲苯转化率迅速上升。

表 1 均四甲苯氧化反应主要物质转化率或收率数据
Table 1 Conversion or yield of main substances during
durene oxidation

温度/K	总转化率	二酐收率	二氧化碳收率	其他
683.15	97.04%	48.30%	18.59%	30.15%
693.15	98.11%	49.47%	20.23%	28.41%
708.15	99.04%	54.55%	24.50%	20.09%
718.15	99.17%	58.30%	28.49%	13.27%

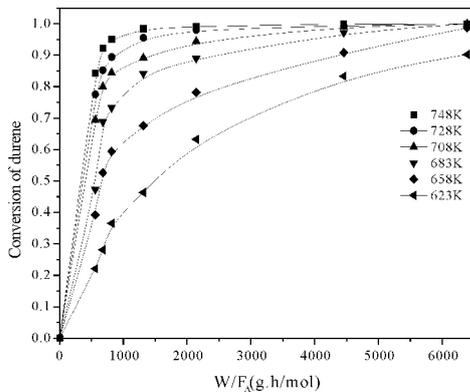


图 3 不同温度下均四甲苯转化率随接触时间的变化曲线
Fig.3 Conversions of durene changes by contact
time in different temperatures

实验中共测得了从 623~748 K 间十一组温度下的数据。不同温度区间内,催化性能有较大差异,造成很难回归得到一个满足所有温度范围的模型参数值,按照文献中 calderbank 等^[6]在研究邻二甲苯氧化制苯酐反应时方法,本文也按温度

分段处理进行参数的拟合回归,即高温段(748~718 K)、中温段(718~673 K)及低温段(673~623 K)。结果如下:

$$\begin{aligned} \text{当 } T \leq 673\text{K 时: } k_1 &= \exp(-12\,009.16/T + 12.93) \\ k_2 &= \exp(-10\,390.91/T + 8.81) \\ k_3 &= \exp(-4\,611.90/T + 2.00) \\ k_4 &= \exp(-13\,573.3/T + 13.36) \\ k_5 &= \exp(-22\,534.7/T + 11.16) \quad (7) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{当 } 673\text{K} \leq T \leq 718\text{K: } k_1 &= \exp(-11\,380.93/T + 11.95) \\ k_2 &= \exp(-10\,412.77/T + 8.80) \\ k_3 &= \exp(-2\,437.22/T - 1.11) \\ k_4 &= \exp(-14\,001.32/T + 13.55) \\ k_5 &= \exp(-13\,522.9/T + 11.15) \quad (8) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{当 } T \geq 718\text{K 时: } k_1 &= \exp(-3\,513.60/T + 0.81) \\ k_2 &= \exp(-5\,591.02/T + 2.22) \\ k_3 &= \exp(-12\,616.25/T - 13.24) \\ k_4 &= \exp(-13\,324.01/T + 12.25) \\ k_5 &= \exp(-15\,462.02/T + 12.86) \quad (9) \end{aligned}$$

3.4 动力学模型参数的检验

为检验动力学模型参数的准确性,本文对模型参数进行了进一步的实验验证和统计检验。重新测定了三组不同温度下的各物质不同接触时间下对应的转化率或收率数据,并将实验值与拟合值进行比较分析,其比较结果如图 4 所示:

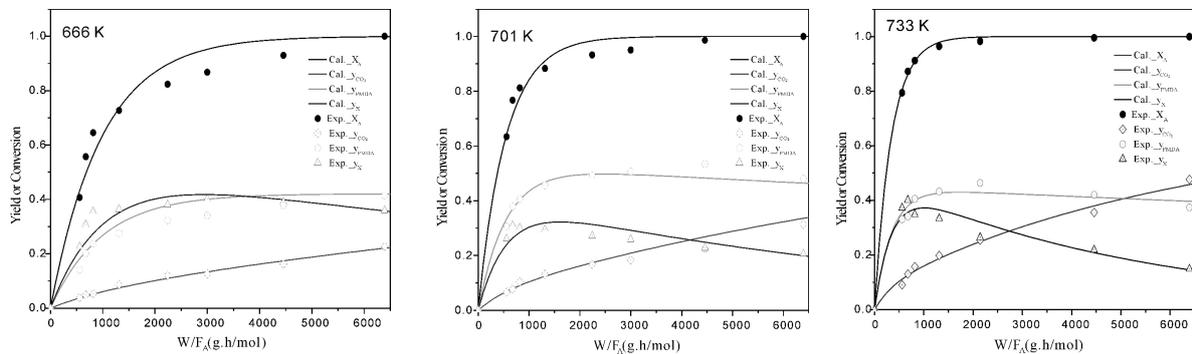


图 4 不同温度下拟合值与实验值比较效果图

Fig.4 The actual value compared with fitted value under different temperature

从上图可以看出:动力学参数拟合效果总体都较好。在模型识别检验中还常常用到几个重要参数,如决定性指标 ρ^2 ,以及 F 统计检验中的 F 比。需要满足 $\rho^2 > 0.9$,以及 F 统计量大于置信

区间 95% 临界统计量 F_1 的 10 倍,方认为模型较合适^[7,8]。其中决定性指标 ρ^2 用于度量对回归均值总偏离的大小,常用来分析比较模型是否令人满意,其表达式:

$$\rho^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{N_e} (y_{ei} - y_{ci})^2}{\sum_{i=1}^{N_e} y_{ci}^2} \quad (10)$$

式中 N_e 为实验点数目, y_{ei} 、 y_{ci} 分别为实验值和计算值。

F 比是回归均方和模型计算误差均方之和之间的比值,其计算公式如下:

$$F = \frac{\left[\sum_{i=1}^{N_e} y_{ei}^2 - \sum_{i=1}^{N_e} (y_{ei} - y_{ci})^2 \right] / N_p}{\sum_{i=1}^{N_e} (y_{ei} - y_{ci})^2 / (N_e - N_p)} \quad (11)$$

式中 N_p 为模型参数维数, N_e 为实验点数目, y_{ei} 、 y_{ci} 分别为实验值和计算值。

表 2 不同温度下动力学模型的决定性指标和 F 比

Table 2 The decisive index and the F statistical test of kinetics model under different temperature

实验温度	666 K	701 K	733 K	$10F_1$
ρ^2	0.992 2	0.997 2	0.998 3	
F	665.41	1 945.08	2 736.47	25.6

参考文献:

- [1] 仓理 杨晓东. 均苯四甲酸二酐的生产及其在涂料工业中的应用[J]. 涂料工业, 2007, (12): 33-7.
- [2] 丁建飞 潘卫春, 吴义彪. 均苯四甲酸二酐制备方法的研究进展[J]. 化工新型材料, 2012, (11): 15-7.
- [3] 丁建飞 潘卫春, 吴义彪 等. 均苯四甲酸二酐制备方法的研究进展[J]. 化工新型材料, 2012, 40(11): 15-17.
- [4] 黄裕娥 张东海. 均苯四甲酸二酐装置氧化反应器扩容设计[J]. 现代化工, 2018, 38(2): 185-189.
- [5] Froment G. Fixed bed catalytic reactors. technological and fundamental design aspects[J]. *Chemie Ing Tech*, 1974, 46

由表 2 可知: 得到的动力学模型其决定性指标满足 $\rho^2 > 0.9$; F 统计量也远大于置信区间 95% 临界统计量 F_1 的 10 倍, 所以模型是比较适合、可信的。

4 结论

对均四甲苯氧化制二酐的反应, 首先提出了可能的反应网络, 建立均四甲苯氧化反应的幂函数宏观动力学方程。通过对所得的宏观动力学模型方程进行进一步的实验验证, 以及统计学检验分析, 表明所得宏观动力学方程拟合计算值与实验值吻合较好, 能反映该催化剂催化均四甲苯选择性氧化制二酐反应的动力学特性。

从其动力学方程中可以得出, 在有限的接触时间内, 高温有利于生成 PMDA。从回归的活化能数据可以看出, 低温区, PMDA 的生成速率对温度的变化更为敏感。

(9): 374-86.

- [6] Calderbank P, Chandrasekharan K, Fumagalli C. The prediction of the performance of packed-bed catalytic reactors in the air-oxidation of o-xylene [J]. *Chem Eng Sci*, 1977, 32(12): 1435-1443.
- [7] 黄华江. 实用化工计算机模拟—MATLAB 在化学工程中的应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 246-249.
- [8] 茆诗松, 程依明, 濮晓龙, 等. 概率论与数理统计教程[M]. 北京: 高等教育出版社, 2010: 286-288.

(责任编辑 罗娟)