

苯甲酸气相加氢制苯甲醛的反应机理研究

李巍巍,翟庆阁,张 显,陈良坦*

(厦门大学化学化工学院,福建 厦门 361005)

摘要:通过改变苯甲酸和苯甲醛催化加氢的氢气流量、预还原时间、反应温度来研究苯甲酸催化加氢的反应机理,为取代苯甲酸催化加氢的理论研究提供参考模型,同时也为加氢催化剂的设计和工艺条件的选择提供实验理论依据.副产物甲苯主要是来自于主产物苯甲醛的进一步加氢反应,而少部分来自于苯甲酸双氧空位吸附.研究表明,苯甲酸单氧空位催化加氢符合 M. v. K 机理,而苯甲醛的深度加氢和苯甲酸的双氧空位加氢并不完全符合 M. v. K 机理.根据催化剂层三段反应的分析,可将反应器设计成漏斗状或在上、中、下三层中采用不同粒径的催化剂,达到同时提高苯甲酸转化率和苯甲醛选择性的目的.

关键词:苯甲酸;苯甲醛;M. v. K 机理;氧空位

中图分类号:O 643.31

文献标识码:A

文章编号:0438-0479(2009)06-0862-04

作为重要的精细化学中间体和原料,苯甲醛被广泛应用于医药、食品、饮料、农药、染料等各个领域之中^[1-3].目前虽然生产已经能达到供需平衡,但是因为缺乏高纯度无氯苯甲醛产品,每年仍需进口.此外工业上制备苯甲醛的传统工艺普遍存在副产物多、环境污染等问题,且生成的苯甲醛中含有氯,使其在医药、食品行业的使用受到限制^[4-6].

在锌锰复合氧化物上,苯甲酸加氢的主要产物是苯甲醛、苯甲醇、甲苯及少量的苯.其中苯是苯甲酸脱羧基的产物,可通过控制温度避免其生成.而主要副产物苯甲醇、甲苯的选择性与反应条件(温度、氢酸分压比、预还原时间)密切相关.因此研究在不同条件下的加氢机理对减少副产物和提高苯甲醛产品质量具有深远意义.本文通过改变条件探讨了苯甲酸气相催化加氢制备苯甲醛的反应机理.

目前,在解释无 氢的羧酸或芳香酸气相催化加氢制相应的醛的反应机理方面,人们普遍采用 M. v. K 机理模型^[7-9],该机理要点是催化剂中晶格氧和氧空位在反应中起到氧化和还原作用,而自身又被还原剂和氧化剂恢复到原来的状态,从而使催化剂的催化性能具有连续性.

1 材料与方法

收稿日期:2009-05-14

基金项目:福建省重点科技项目(99-2-53)资助

*通讯作者:cwh@xmu.edu.cn

1.1 药品与仪器

苯甲酸、苯甲醛、甲苯、七水合硫酸锌、一水合硫酸锰、草酸均为国药集团化学试剂有限公司分析纯试剂;氢气为厦门林德气体有限公司提供.

加氢装置(自制),气相色谱仪(GC9560 上海爱华色谱分析技术有限公司),搅拌器(JJ-1 精密电动搅拌器),马弗炉(KSJ 系列 上海实验电炉厂),低温浴槽(KF-2 辽阳市恒温仪器厂).

1.2 方法

1.2.1 催化剂的制备^[10]

室温下,称取 $n(\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = n(\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1$ 溶于去离子水配成饱和溶液,强力搅拌,并把饱和盐溶液缓缓滴加到等量的草酸溶液中,待沉淀完全后静置,抽滤并用去离子水洗涤沉淀物 4 次,150 °C 烘干,得到白色粉末.置于马弗炉中 600 °C 煅烧 3 h,压片后敲碎,过筛取 10~20 目.

1.2.2 加氢实验

取 25 g 催化剂加入圆柱形反应器中,反应物装在汽化管中,通氢气,分别改变苯甲酸、苯甲醛加氢反应的温度、氢气气时空速、预还原时间,收集产物用气相色谱仪分析组成^[11-12].

2 实验结果与讨论

2.1 氢气流量对苯甲酸和苯甲醛催化加氢实验的影响

图 1 为氢气气时空速对苯甲酸转化率和产物选

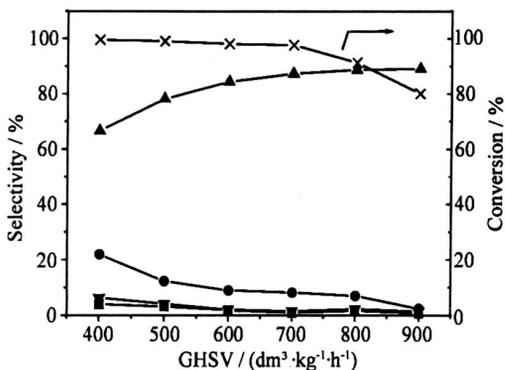


图 1 氢气气时空速对苯甲酸转化率和产物选择性的影响
(X) 苯甲酸转化率; (▲) 苯甲醛选择性; (●) 甲苯选择性; (■) 苯选择性; (○) 苯甲醇选择性
反应温度为 370 ; 苯甲酸的液时空速 0.05 h⁻¹

Fig. 1 Influence of GHSV on benzoic acid conversion and production selectivity

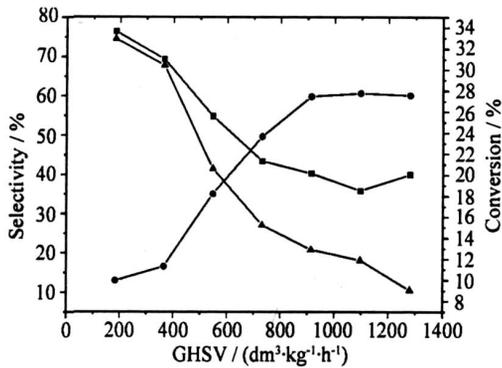


图 2 GHSV 对苯甲醛转化率和产物选择性的影响
(●) 苯甲醛转化率; (○) 甲苯选择性; (■) 苯甲醇选择性
反应温度为 370 ; 苯甲醛的液时空速 0.35 h⁻¹

Fig. 2 Influence of GHSV on benzaldehyde conversion and production selectivity

择性的影响,图 2 为氢气气时空速对苯甲醛转化率和产物选择性的影响.由图 1 可以看出随着氢气流量的增大,苯甲酸的转化率降低,苯甲醛的选择性提高,甲苯、苯甲醇等副产物减少,这是由于氢气流速增加使反应物或产物与催化剂接触时间减少造成的.由图 2 可以看出当氢气流量增加,苯甲醛的转化率降低,甲苯的选择性降低,苯甲醇的选择性升高,这是由于氢气流量变大,催化剂表面富余氧空位增多,但由于气体流量增加,苯甲醇停留时间减少,从而使其进一步生成甲苯的机会减少,故甲苯的选择性降低.

2.2 预还原时间对苯甲酸催化加氢的影响

图 3 为预还原时间对苯甲酸转化率和产物选择性的影响.由图可知,当预还原时间增加时,由于催化剂表面的氧空位数增加,苯甲酸的转化率提高,但是苯甲醛的选择性达到一峰值后开始下降,而甲苯的含量迅速增加,这说明过度的预还原会导致苯甲醛的深度加氢.这些实验结果证明苯甲酸加氢脱氧是在催化剂的氧空位上进行的.

2.3 反应温度对苯甲酸和苯甲醛加氢催化的影响

图 4 为反应温度对苯甲酸转化率和产物选择性的影响,图 5 为反应温度对苯甲醛转化率和产物选择性的影响.由图 4 可知随温度增加苯甲酸的转化率可以接近百分百,但苯甲醛的选择性降低,甲苯等副产物增加,这是因为温度升高,对活化能大的反应有利,因此温度升高对苯甲醛加氢生成甲苯有利,这也解释了图 5 随温度升高苯甲醛的转化率和甲苯的选择性都升高的原因.

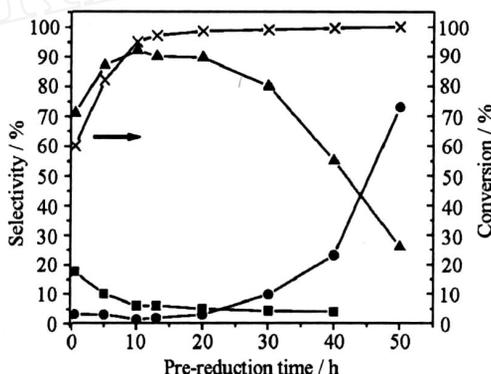


图 3 预还原时间对苯甲酸转化率和产物选择性的影响
(X) 苯甲酸转化率; (▲) 苯甲醛选择性; (●) 甲苯选择性; (○) 苯选择性
反应温度 370 , 氢气气时空速 700 dm³ / (kg · h) , 苯甲酸液时空速 0.05 h⁻¹

Fig. 3 Influence of pre-reduction time on benzoic acid conversion and production selectivity

2.4 反应机理讨论

通过实验结果分析,我们认为苯甲酸催化加氢实验中,催化剂层是分三段反应:在催化剂的上层气相全部是氢气和苯甲酸,反应主要生成苯甲醛,还存在极少量苯甲酸双氧空位吸附加氢生成苯甲醇或甲苯,上层生成的苯甲醛和未反应的苯甲酸由氢气带至中段;在催化剂的中段存在苯甲酸和苯甲醛的竞争反应,苯甲醛加氢生成苯甲醇或者甲苯;在催化剂的下段苯甲酸基本反应完全,主要是苯甲醛进一步加氢.苯甲酸单氧空位加氢生成苯甲醛符合 M. v. K 机理,但苯甲醛加氢和苯甲酸双氧空位加氢并不完全符合 M. v. K 机理,反应副产物主要是由于苯甲醛进一步加氢生成,而

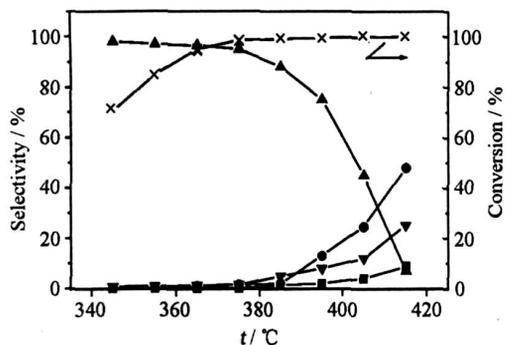


图 4 反应温度对苯甲酸转化率和产物选择性的影响
(X) 苯甲酸转化率; (●) 苯甲醛选择性; (○) 甲苯选择性; (□) 苯选择性; (▲) 苯甲醇选择性
氢气气时空速 $700 \text{ dm}^3 / (\text{kg} \cdot \text{h})$, 苯甲酸液时空速 0.05 h^{-1}

Fig. 4 Influence of temperature on benzoic acid conversion and production selectivity

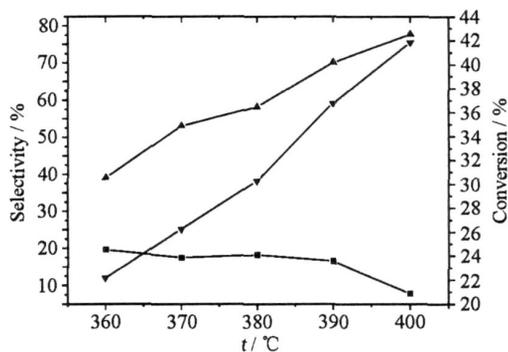


图 5 反应温度对苯甲醛转化率和产物选择性的影响
(▲) 苯甲醛转化率; (●) 苯甲醇选择性; (○) 甲苯选择性
氢气气时空速 $548 \text{ dm}^3 / (\text{kg} \cdot \text{h})$, 苯甲醛液时空速 0.35 h^{-1}

Fig. 5 Influence of temperature on benzaldehyde conversion and production selectivity

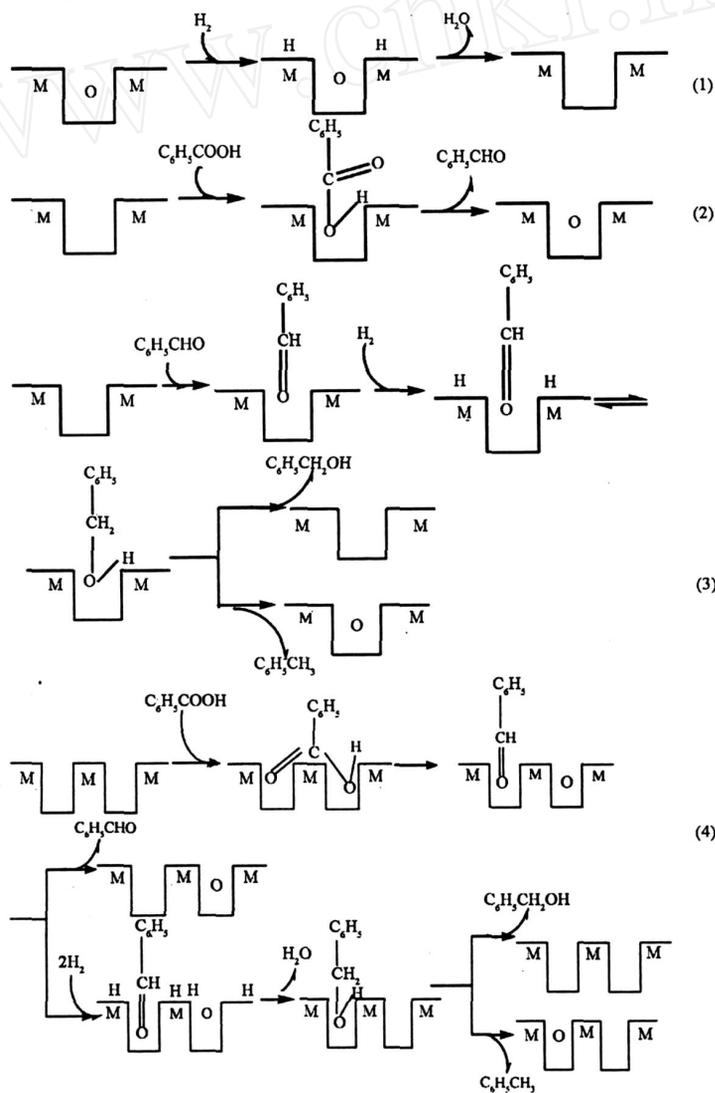


图 6 苯甲酸和苯甲醛的催化机理

(1)、(2) 苯甲酸催化加氢制苯甲醛的 M. v. K 机理; (3) 苯甲醛加氢催化机理; (4) 苯甲酸双氧空位加氢机理

Fig. 6 The catalytic mechanism of benzoic acid and benzaldehyde

少部分来自于苯甲酸双氧空位吸附,其反应机理见图6.

3 结 论

1) 实验证明,苯甲酸单氧空位气相加氢符合 M. v. K 机理,而苯甲醛的深度加氢和苯甲酸的双氧空位加氢并不完全符合 M. v. K 机理,这是因为其产物苯甲醇的生成机理中必须包含吸附苯甲醛和吸附氢的表面双分子反应步骤.

2) 较长的预还原时间可提高催化剂活性,但若氢酸分压比过高,则同时使苯甲醛的选择性降低,副产物苯甲醇和甲苯的选择性增大,因此当催化剂活性较高时适当提高苯甲酸的分压可以提高苯甲醛的选择性.

3) 升高反应温度使苯甲酸转化率增大,苯甲醛选择性降低,但温度对苯甲醇和甲苯的选择性的影响差别较大,甲苯的选择性随温度升高而增大,但苯甲醇基本不受影响,这也许与苯甲醇是苯甲醛深度加氢的中间产物有关.因此,尽可能降低反应温度对提高苯甲醛的选择性有利.

4) 增加氢气流量对提高苯甲醛的选择性有利,但对苯甲酸的转化不利.根据催化剂层三段反应的分析,可将反应器设计成漏斗状或在上、中、下三层中采用不同粒径的催化剂,以调节氢气的流速,从而达到同时提高苯甲酸转化率和苯甲醛选择性的目的.

参考文献:

- [1] 朱宪,王彬,张影,等.苯甲醛清洁生产工艺技术研究进展[J].化工进展,2005(24):109-116.
- [2] 章思规,主编.精细有机化学品技术手册[M].北京:科学出版社,1991.
- [3] 杨永泰,徐华龙,沈伟,等.苯甲酸甲酯加氢合成苯甲醛[J].催化学报,1999,20(5):530-534.
- [4] 王敏.苯甲醛的生产技术及市场概述[J].精细化工原料及中间体,2005(6):15-18.
- [5] 李树安.高纯度苯甲醛的制备[J].化学试剂,1996,18(3):183,185.
- [6] 詹锐锋,崔咪芬,乔旭.催化加氢法合成苯甲醛研究进展[J].化工时刊,2006,20(6):74-77.
- [7] Sakata Y, van Tol- Koutslaal CA, Poncz V. Selectivity problems in the catalytic deoxygenation of benzoic acid[J]. Journal of Catalysis, 1997, 169:13-21.
- [8] Lange de M W, Ommen van J G, Lefferts L. Deoxygenation of benzoic acid on metal oxides: 2. Formation of byproducts[J]. Applied Catalysis A: General, 2002, 231:17-26.
- [9] Doornkamp C, Poncz V. The universal character of the Mars and van Krevelen mechanism[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2000, 162:19-32.
- [10] 邓卫平.苯甲酸催化加氢制备无氯苯甲醛[D].厦门:厦门大学,2006.
- [11] 孙远华,张同来,张建国,等.气相色谱法测定甲苯氧化产物中的甲苯及苯甲醛[J].分析科学学报,2005,21(2):229-230.
- [12] 谭平华,唐盛伟,刘长军,等.气相色谱法同时测定苯甲醛、苯甲醇和苯甲酸[J].天然气化工,2007,32(2):64-66.

The Mechanism for Vapor-phase Hydrogenation of Benzoic Acid to Benzaldehyde

LI Wei-wei, ZHAI Qing-ge, ZHANG Xian, CHEN Liang-tan*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract :By optimizing reaction conditions, such as GHSV, pre-reduction time and reaction temperature, the reaction mechanism of catalytic hydrogenation of benzoic acid to benzaldehyde was investigated, the results not only provided reference for theoretical model of hydrogenation of substituted benzoic acids, but also set up theoretical basis for catalyst design and choice of process conditions. Moreover, the present work showed that toluene as by-product was mainly from further hydrogenation of benzaldehyde, while a small part of toluene was from hydrogenation of benzoic acid adsorbed at double oxygen vacancy sites. The results indicated that the catalytic hydrogenation of benzoic acid adsorbed at single oxygen vacancy site was consistent with M. v. K mechanism, but the catalytic hydrogenation of benzaldehyde and benzoic acid at double oxygen vacancy sites were not fully consistent with the M. v. K mechanism. Analysis of three stage reactions in catalyst bed suggested that, to improve both the conversion of benzoic acid and the selectivity of benzaldehyde at the same time, the reactor can be designed as funnel-shaped, and/or be filled with different size of catalyst in the upper, middle and lower layer, respectively.

Key words :benzoic acid; benzaldehyde; M. v. K mechanism; oxygen vacancy sites