

# Synthesis of M-Phthalic Acid by Green Oxidation of M-Xylene with Hydrogen Peroxide

Hua Song<sup>1,2</sup>, Ming Guan<sup>1</sup>, Nianhai Qiu<sup>1</sup>, Yan Li<sup>1</sup>

<sup>1</sup>College of Chemistry & Chemical Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing, China

<sup>2</sup>Provincial Key Laboratory of Oil & Gas Chemical Technology, College of Chemistry & Chemical Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing, Heilongjing, China

Email: songhua2004@sina.com, gmkybs@163.com

**Abstract:** Liquid-phase oxidation of m-xylene to m-phthalic acid with 30% hydrogen peroxide over cobaltous acetate at atmospheric condition was studied. The effects of catalyst dosage, sorts and amounts of promoter, oxidant dosage, acetic anhydride dosage, amount of solvent, reaction temperature and time on oxidation were investigated. At cobaltous acetate catalyst to m-xylene mass fraction of 0.05, sodium bromide promoter to m-xylene mass fraction of 0.07, 30% hydrogen peroxide to m-xylene molar ratio of 3.5, acetic anhydride to m-xylene molar ratio of 2.75, glacial acetic acid to m-xylene molar ratio of 6.5, a reaction temperature of 65°C for 6 h, the m-xylene conversion was 95.9% and the m-phthalic acid yield was 59.5%.

**Keywords:** m-xylene; m-phthalic acid; liquid-phase oxidation; hydrogen peroxide; cobaltous acetate

## H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 绿色氧化间二甲苯合成间苯二甲酸的研究

宋 华<sup>1,2</sup>, 关 明<sup>1</sup>, 仇念海<sup>1</sup>, 李 艳<sup>1</sup>

<sup>1</sup>东北石油大学 化学化工学院, 黑龙江 大庆, 中国, 163318

<sup>2</sup>东北石油大学 化学化工学院 石油与天然气化工省重点实验室, 黑龙江 大庆, 中国, 163318

Email: songhua2004@sina.com, gmkybs@163.com

**摘 要:** 以 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 为氧化剂, 醋酸钴为催化剂, 研究了常压下液相催化氧化间二甲苯合成间苯二甲酸的反应。考察了催化剂用量、促进剂种类及用量、氧化剂用量、醋酸酐用量、溶剂用量、反应温度和时间氧化反应的影响。在催化剂醋酸钴与间二甲苯质量比 0.05、促进剂溴化钠与间二甲苯质量比 0.07、30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 与间二甲苯摩尔比 3.5、醋酸酐与间二甲苯摩尔比 2.75、溶剂冰醋酸与间二甲苯摩尔比 6.5、反应温度 90°C、反应时间 2h 的条件下, 间二甲苯转化率为 95.9, 间苯二甲酸的收率达到 59.5%。

**关键词:** 间二甲苯; 间苯二甲酸; 液相氧化; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 醋酸钴

### 1 引言

间苯二甲酸是一种重要的有机化工中间体, 在涂料、聚酯 (PET) 树脂、不饱和聚酯 (UPR) 树脂、特种纤维、热熔粘合剂、印刷油墨、聚酯纤维染色改性以及树脂增塑等方面有广泛的用途<sup>[1]</sup>。我国不饱和聚酯树脂目前消费量达 440 kt, 增强型占 63%, 其中间苯二甲酸型不饱和聚酯约为 50~60 kt, 需间苯二甲酸约 10 kt<sup>[2]</sup>。目前, 间苯二甲酸的生产方法主要是间二甲苯硫氧化法、间苯二腈水解法和间二甲苯液相空气氧化法。间二甲苯硫氧化法和间苯二腈水解法存在

着压力高, 温度高, 能耗大, 有污染等缺点, 而间二甲苯液相空气氧化法在较低的压力和温度下就可达到较高的转化率和收率<sup>[3-7]</sup>。所以间二甲苯液相空气氧化制间苯二甲酸成为人们研究的热点。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 是一种氧化性能高, 使用方便的理想的绿色氧化剂。将其应用于间二甲苯液相氧化制间苯二甲酸的研究迄今为止还未见文献报道。本文以 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 为氧化剂, 液相催化氧化间二甲苯合成间苯二甲酸, 考察了各种因素对反应的影响, 确定了适宜的反应条件。

### 2 实验部分

#### 2.1 实验试剂

基金项目: 黑龙江省自然科学基金资助项目 (B2007-06)

间二甲苯(AR); 醋酸钴(AR); 溴化钠(AR); 冰醋酸(AR); 醋酸酐(AR); 30% $H_2O_2$ (AR)。

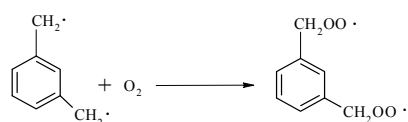
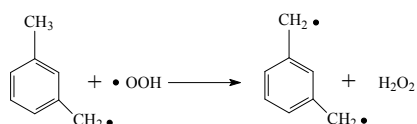
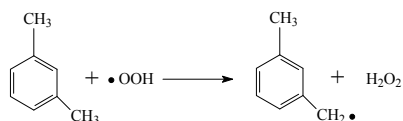
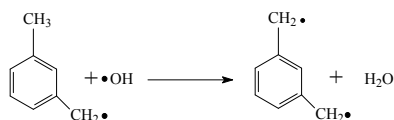
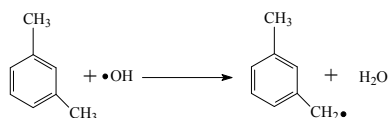
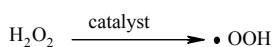
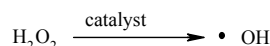
## 2.2 实验方法

将一定量的间二甲苯、冰醋酸、醋酸酐加入反应釜内, 再加入一定量的催化剂和氧化促进剂, 打开冷凝回流水, 一定温度下滴加  $H_2O_2$ , 在磁力搅拌下反应一段时间后, 用色谱分析产物含量。

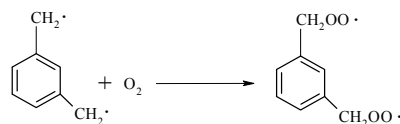
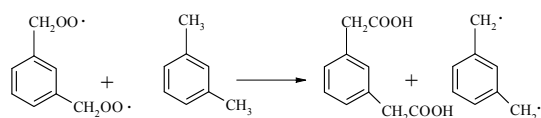
## 2.3 反应机理

以  $H_2O_2$  为氧化剂氧化间二甲苯合成间苯二甲酸的反应机理可能如下:

### (1) 链引发



### (2) 链增长



(3) 链终止, 即产物的生成。

## 3 结果与讨论

### 3.1 促进剂种类对反应的影响

在催化剂醋酸钴与间二甲苯质量比 0.12、促进剂与间二甲苯质量比 0.07、冰醋酸与间二甲苯摩尔比 6.5、醋酸酐与间二甲苯摩尔比 2.75、30% $H_2O_2$  与间二甲苯摩尔比 4.9、反应温度 80  $^{\circ}C$ 、反应 4 h 不变的条件下, 加入不同的促进剂, 考察促进剂种类对反应的影响, 结果见表 1。

Table 1 Effect of the sorts of accelerator  
表 1 促进剂种类的影响

促进剂	间二甲苯转化率(%)	间苯二甲酸收率(%)
溴化钾	62.5	13.8
溴化钠	71.0	22.5
乙 醛	36.0	13.9
氯化钠	41.1	20.4

由表 1 可以看出, 溴化钠做促进剂时, 反应的转化率和收率较高, 可见溴化钠对催化剂的促进效果最好, 更有利于产物的生成。因此我们选择溴化钠作为反应的促进剂。

### 3.2 催化剂用量对反应的影响

在促进剂溴化钠与间二甲苯质量比 0.07、冰醋酸与间二甲苯摩尔比 6.5、醋酸酐与间二甲苯摩尔比 2.75、30% $H_2O_2$  与间二甲苯摩尔比 4.9、反应温度 80  $^{\circ}C$ 、反应 4h 不变的条件下, 改变催化剂醋酸钴的用量, 考察催化剂醋酸钴用量对反应的影响, 结果如图 1 所示。由图 1 可知, 当催化剂醋酸钴与间二甲苯质量比低于 0.05 时, 随着催化剂与间二甲苯质量比的增加, 反应转化率和收率逐渐增加; 当催化剂与间二甲苯质量比为 0.05 时, 转化率和收率均取得较大值; 继续增加催化剂与间二甲苯质量比, 转化率和收率均下降。这是因为催化剂能缩短反应诱导期, 使反应速度加快。但当催化剂用量达到一定程度后, 过量的催化剂会使  $H_2O_2$  的分解速度过快, 使氧化自由基的浓度过大, 而有效的自由基浓度相对减小, 使转化率和收率降低。

所以我们选定适宜的催化剂与间二甲苯质量比为 0.05。

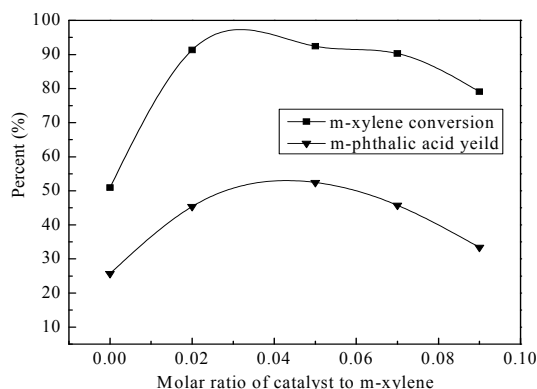


Figure 1. Effect of the amount of catalyst  
图 1. 催化剂用量的影响

### 3.3 促进剂用量对反应的影响

在催化剂醋酸钴与间二甲苯质量比 0.05、冰醋酸与间二甲苯摩尔比 6.5、醋酸酐与间二甲苯摩尔比 2.75、30% $H_2O_2$  与间二甲苯摩尔比 4.9、反应温度 80 $^{\circ}C$ 、反应 4h 不变的条件下，改变溴化钠用量，考察促进剂溴化钠用量对反应的影响，结果如图 2 所示。由图 2 可知，当促进剂溴化钠与间二甲苯质量比小于 0.07 时，随着促进剂与间二甲苯质量比的增加，转化率和收率逐渐升高；当促进剂与间二甲苯质量比增至 0.07 时，二者同时取得较大值；继续增加促进剂用量，转化率变化不大，收率反而下降。这表明氧化促进剂的加入，使得钴离子变价，自由基浓度积累时间缩短，进而加快了整个反应过程。但是过量的促进剂会导致间二甲苯和氧化剂在催化剂表面的吸附浓度降低，从而使得间苯二甲酸的收率下降。因此，我们选择适宜的促进剂溴化钠与间二甲苯质量比为 0.07。

### 3.4 氧化剂用量对反应的影响

在催化剂醋酸钴与间二甲苯质量比 0.5、促进剂与间二甲苯质量比 0.07、冰醋酸与间二甲苯摩尔比 6.5、醋酸酐与间二甲苯摩尔比 2.75、反应温度 80 $^{\circ}C$ 、反应 4h 不变的条件下，改变 30% $H_2O_2$  用量，考察 30% $H_2O_2$  用量对反应的影响，结果见图 3。由图 3 可以看出，当 30% $H_2O_2$  与间二甲苯摩尔比小于 3.5 时，反应的转化率和收率均随着 30% $H_2O_2$  用量的增大而迅速增大；当 30% $H_2O_2$  与间二甲苯摩尔比达到 3.5 时，转化率和收率均达到最大值；继续增大 30% $H_2O_2$

与间二甲苯摩尔比，转化率和收率缓慢下降。以上实验结果表明，过量的 30% $H_2O_2$ ，将会降低催化剂在反应体系中的浓度，从而减慢反应速度。因此我们选定适宜的 30% $H_2O_2$  与间二甲苯摩尔比为 3.5。

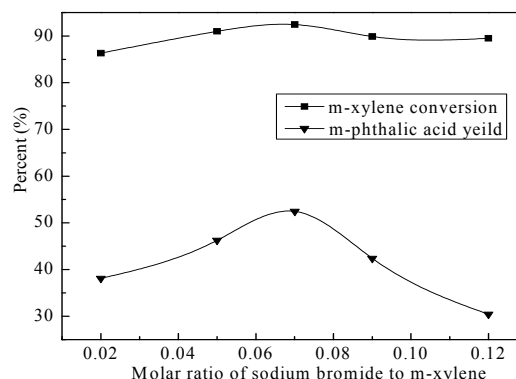


Figure 2. Effect of the amount of sodium bromide accelerator  
图 2. 促进剂溴化钠用量的影响

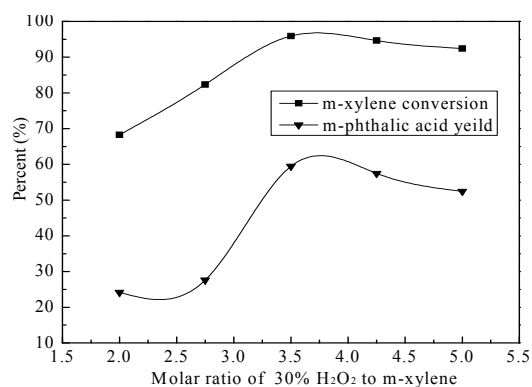


Figure 3. Effect of oxidant dosages  
图 3. 氧化剂用量的影响

### 3.5 醋酸酐用量对反应的影响

醋酸酐在该反应体系中可以充当溶剂，也可以吸收反应体系的水，与水作用生成醋酸作为溶剂。在催化剂醋酸钴与间二甲苯质量比 0.05、促进剂与间二甲苯质量比 0.07、冰醋酸与间二甲苯摩尔比 6.5、30% $H_2O_2$  与间二甲苯摩尔比 3.5、反应温度 80 $^{\circ}C$ 、反应 4h 不变的条件下，改变的醋酸酐用量，考察醋酸酐用量对反应的影响，结果见图 4。由图 4 可知，当醋酸酐与间二甲苯摩尔比小于 2.75 时，随着醋酸酐与间二甲苯摩尔比的增大，反应的转化率和收率都迅速增大；当醋酸酐与间二甲苯摩尔比达到 2.75 时，转化率和收率达到最大；继续增加醋酸酐与间二甲苯摩尔比，

转化率和收率反而逐渐下降。这可能是由于醋酸酐会与 30% $H_2O_2$  中的水反应生成醋酸,从而使  $H_2O_2$  的浓度升高,氧化效果较好。也可能是因为醋酸酐与  $H_2O_2$  发生反应,生成过氧醋酸,所以增大醋酸酐用量会使过氧醋酸量增大,使间二甲苯转化率和间苯二甲酸收率增大。醋酸酐过量时,使得溶剂量过大,减小了催化剂在体系中的浓度,而使转化率降低。因此适宜的醋酸酐与间二甲苯摩尔比为 2.75。

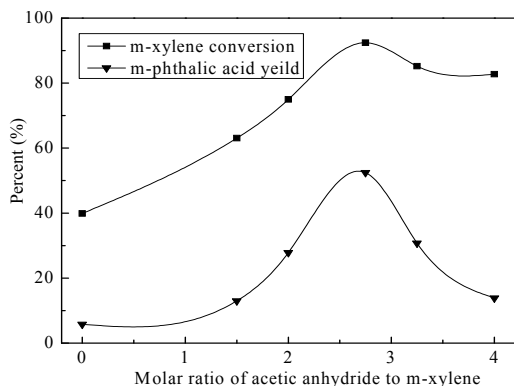


Figure 4. Effect of the amount of acetic anhydride  
图 4. 醋酸酐用量的影响

### 3.6 冰醋酸用量对反应的影响

在催化剂醋酸钴与间二甲苯质量比 0.05、促进剂与间二甲苯质量比 0.07、醋酸酐与间二甲苯摩尔比 2.75、30% $H_2O_2$  与间二甲苯摩尔比 3.5、反应温度 80  $^{\circ}C$ 、反应 4h 不变的条件下,改变冰醋酸用量,考察溶剂冰醋酸用量对反应的影响,结果见图 5。

由图 5 可知,溶剂冰醋酸与间二甲苯摩尔比小于 6.5 时,随着溶剂与间二甲苯摩尔比的增加,反应的转化率和收率不断提高,在溶剂与间二甲苯摩尔比达到 6.5 时,间二甲苯的转化率和间苯二甲酸的收率达到最大;继续增加溶剂与间二甲苯的摩尔比,转化率和收率反而下降。该趋势表明,溶剂量过少时催化剂的溶解度差,使得原料与催化剂不能充分接触,反应效果不佳;而溶剂量过大则会降低原料与催化剂在整个反应液中的相对浓度,反而增加了诱导期,同时增加了产品回收时的损失。所以,选定适宜的溶剂冰醋酸与间二甲苯摩尔比为 6.5。

### 3.7 反应温度的影响

在催化剂醋酸钴与间二甲苯质量比 0.05、促进剂与间二甲苯质量比 0.07、冰醋酸与间二甲苯摩尔比

6.5、醋酸酐与间二甲苯摩尔比 2.75、30% $H_2O_2$  与间二甲苯摩尔比 3.5、反应 4h 不变的条件下,改变反应温度,研究反应温度对反应的影响,结果见图 6。由图 6 可以看出,随着温度的升高,反应转化率和收率逐渐升高,在 90  $^{\circ}C$  时苯二甲酸的收率达到峰值;继续升高温度,反应物的转化率和产物的收率逐渐下降。这可能是由于在较低温度时,诱导期太长,并且反应生成的水不能很快地带走,水的存在会阻抑烃类自催化氧化的进行,使转化率下降;在较高温度时,虽然诱导期明显缩短,而冰醋酸和间二甲苯的蒸汽量明显增大,反应速度快,副反应加剧,使收率降低。因此,该反应适宜反应温度为 90  $^{\circ}C$ 。

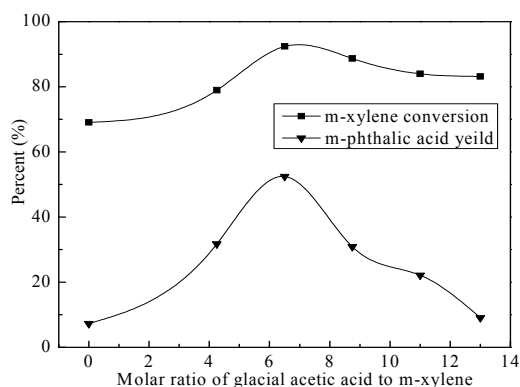


Figure 5. Effect of the amount of glacial acetic acid  
图 5. 冰醋酸用量的影响

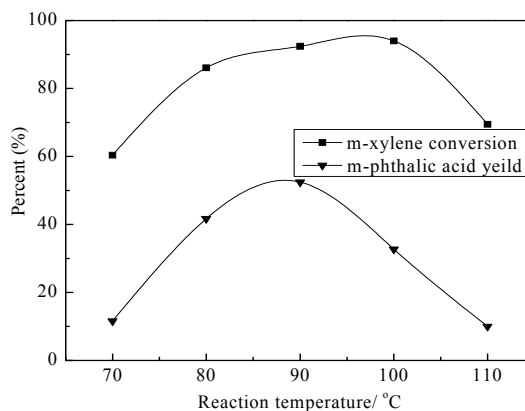


Figure 6. Effect of reaction temperature on reaction  
图 6. 反应温度对反应的影响

### 3.8 反应时间的影响

在在催化剂醋酸钴与间二甲苯质量比 0.05、促进剂与间二甲苯质量比 0.07、冰醋酸与间二甲苯摩尔比 6.5、醋酸酐与间二甲苯摩尔比 2.75、30% $H_2O_2$  与间

二甲苯摩尔比 3.5、反应温度 90℃ 不变的条件下, 改变反应时间, 考察反应时间对反应的影响, 结果见图 7。由图 7 可以看出, 当反应时间小于 2 h 时, 间二甲苯的转化率和间苯二甲酸的收率随着反应时间的延长而迅速增大。反应时间 2 h~4 h 内, 间二甲苯的转化率和间苯二甲酸的收率随时间的增大并没有较大变化, 趋于稳定, 反应已达到平衡。因此, 我们将 2 h 定为适宜的反应时间。

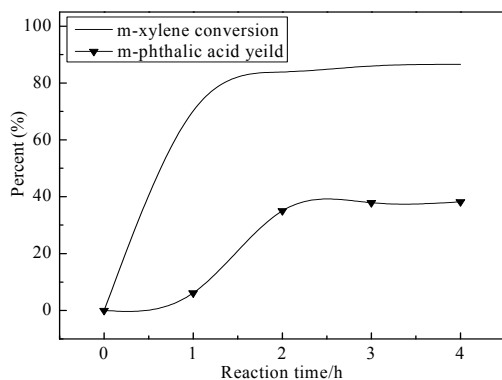


Figure 7. Effect of reaction time on reaction  
图 7. 反应时间对反应的影响

## 4 结 论

本文研究了以冰醋酸为溶剂, 30% $H_2O_2$  为氧化剂, 常压液相氧化间二甲苯合成间苯二甲酸的反应。研究表明用溴化钠作为氧化促进剂明显缩短了诱导期, 该反应机理为自由基反应机理。反应的适宜条件为: 催化剂醋酸钴与间二甲苯质量比 0.05、促进剂溴化钠与间二甲苯质量比 0.07、30% $H_2O_2$  与间二甲苯摩尔比 3.5、醋酸酐与间二甲苯摩尔比 2.75、溶剂冰醋酸与间二甲苯摩尔比 6.5、反应温度 90℃、反应时间 2h。在此条件下间二甲苯转化率达到 95.9%, 间苯二甲酸

的收率达到 59.5%。本实验采用绿色氧化剂  $H_2O_2$ , 氧化副产物为无毒无害的水, 反应条件温和, 是一条简单易行的绿色氧化途径。

## 致 谢

本课题得到了黑龙江省自然科学基金的资助 (B2007-06)。

## References (参考文献)

- [1] M. Ling, X. M. Wu, The market analysis and prospect of PIA, *Shanghai Chemical Industry*, 2008, 33, P34-35 (Ch).  
李明, 伍小明, 间苯二甲酸的市场分析与展望[J]. 上海化工, 2008,33(3):34-35.
- [2] H. Song, Y. Li, J. Wang, Z. Y. Dong, Study on the preparation of m-toluic acid by oxidation with oxygen under atmospheric pressure[J], *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 2009,40(9): P15-21 (Ch).  
宋华, 李艳, 王君, 董占元, 分子氧常压氧化制备间苯二甲酸的研究[J]. 石油炼制与化工, 2009,40(9):15-21.
- [3] C. L. Xu, H. Song, J. Wang, Z. Y. Dong, Researching progress in green oxidation technology of organic substance[J], *Tianjin Chemical Industry*, 2007,5(3):16-18.  
徐春玲, 宋华, 柳艳修等, 有机物绿色氧化技术的研究进展[J]. 天津化工, 2007,5(3):P16-18 (Ch).
- [4] Z. G. Ling, Productive Technology Advances of Global PIA and Its Market Prospect[J], *PETROLEUM & PETROCHEMICAL TODAY*, 2007,15(5):P34-37 (Ch).  
李志刚, 世界间苯二甲酸生产技术进展与市场展望[J]. 当代石油石化, 2007,15(5):34-37.
- [5] Z. Y. He, The production technology of m-xylene and isophthalic acid, *China Synthetic Fiber Industry*, 2000,23(2):P41-45 (Ch).  
何祚云, 间二甲苯和间苯二甲酸生产工艺技术[J]. 合成纤维工业, 2000,23(2):41-45.
- [6] G. G. Zhang, C. Y. Zhu, Production technology and application of isophthalic acid[J], *China Synthetic Fiber Industry*, 2005,28(4):P43-44 (Ch).  
张国钢, 朱春英, 间苯二甲酸生产技术及应用[J]. 合成纤维工业, 2005,28(4):43-44.
- [7] Y. Z. Zhang, Kinetics of Liquid Phase Catalytic Oxidation of m-Xylene to Isophthalic Acid[J]. *Chemical Reaction Engineering and Technology*, 2006,22(2):P97-98 (Ch).  
张永昭, 间二甲苯液相催化氧化动力学研究[J]. 化学反应工程与工艺, 2006,22(2):97-98.