

一种环己烷氧化制备环己醇和环己酮的工艺及其设备

技术领域

本发明涉及一种环己烷氧化制备环己醇和环己酮的工艺及其设备。

背景技术

现有环己醇和环己酮的生产工艺路线，是先将环己烷用分子氧进行无催化氧化，生成含环己基过氧化氢为主要产物的氧化混合物；然后进行环己基过氧化氢的分解，使之生成环己醇和环己酮；再通过精馏得到环己醇和环己酮产品。在环己基过氧化氢催化分解工艺中，目前世界上采用两条不同的催化分解工艺：一条是法国罗地亚公司发明的铬酸叔丁酯均相催化分解工艺，另一条是荷兰 DSM 发明的氢氧化钠碱性水溶液下醋酸钴非均相催化分解工艺。

环己基过氧化氢铬酸叔丁酯均相催化分解工艺存在两个重要缺陷：第一个缺陷是，在分解过程中生成以己二酸铬为主要成分的结垢，这些结垢堵塞设备和管道。目前，罗地亚采用磷酸辛酯做阻垢剂，但是结垢问题并没有完全解决，连续生产周期只有四个月，每年要停车清洗除垢三次。另一个问题是，分解转化率低，摩尔转化率只有 92%左右，分解后的物料中仍然含有约 0.5%的环己基过氧化氢。这一部分环己基过氧化氢在烷回收塔和醇酮产品塔的高浓度醇酮、高酸性和高温条件下发生分解，主要生成己二酸等酸性和己内酯为主的酯类化合物，并且使醇酮的自由基缩合反应速度和醇的酯化反应速度加快，生成大量的高沸物，使装置的总收率下降。目前采用该工艺的国内外工业装置的摩尔总收率为 80%左右。

环己基过氧化氢采用氢氧化钠碱性水溶液下醋酸钴非均相催化分解工艺也

存在两个缺陷：第一，分解副反应大，分解的摩尔收率低，只有 84%。第二，含环己醇和环己酮的环己烷油相很难与含废碱的碱水相彻底分离，油相中总是夹带一定量的废碱水相，从而使其在后续工序的精馏塔中发生废碱结垢，阻塞精馏塔及其再沸器，连续生产周期往往也只有半年。目前采用该工艺的国内外工业装置的摩尔总收率也只有 80%左右。

目前，国外各大公司的环己基过氧化氢分解工艺都分别采用此两种工艺中的一种工艺做一步处理完成。本发明人曾在中国专利 ZL94110939.9 和 ZL98112730.4 中公开了一种二步分解工艺，在第一步中，降低碱度和加大碱水相的循环量，并且采用静态混合器和活塞流塔式分解反应器。工业实施结果证明，装置的总摩尔收率的确提高了，但是环己烷油相和废碱水相的分离变得更加困难。目前，采用本发明人成套工艺技术的几套工业生产装置的摩尔总收率也只有 82%左右。

发明内容：

本发明要解决技术问题是，提供一种反应速度快，总收率较高，连续生产周期较长的环己烷氧化制备环己醇和环己酮的工艺及其设备。

本发明解决其技术问题采用的技术方案是：一种环己烷氧化制备环己醇和环己酮的工艺，包括以下步骤：先将环己烷用空气中的分子氧进行无催化氧化，生成含环己基过氧化氢为主要产物的氧化混合物，然后进行环己基过氧化氢的均相催化分解，使之生成环己醇和环己酮，再通过精馏得到环己醇和环己酮产品，其特征在于，环己基过氧化氢进行均相催化分解时，通过均相催化分解反应蒸馏釜采用共沸精馏除水的方法，使分解液中的含水量降低到 100ppm 以下。

进一步，所述均相催化分解反应蒸馏釜为设有 3~5 个分解反应室的分解反应蒸馏釜，所述分解反应蒸馏釜内设有加热介质为蒸汽的列管加热管束，所述

分解反应蒸馏釜与脱水精馏塔相连接，通过列管加热管束对分解反应液进行加热，使其中的环己烷蒸发，控制加热介质蒸汽的流量，使分解反应蒸馏釜分解反应液中 20~40wt% 的环己烷蒸发，蒸发的环己烷进入脱水精馏塔，蒸发出的环己烷在脱水精馏塔中进一步脱水提纯后，进入脱水精馏塔顶部的冷凝器冷却；然后，一部分液相环己烷回流，回流比为 0.3~0.5，其余部分环己烷经过水洗后返回氧化反应器，通过控制回流量大小，使这部分环己烷中醇酮的含量小于 0.04%；连续向分解反应蒸馏釜的第一室加入过渡金属油溶性催化剂，催化剂的加入量以过渡金属离子在环己烷氧化液中的含量为 $12 \pm 10 \text{ ppm}$ 为准；同时连续向分解反应蒸馏釜第二室加入油溶性的 1-羟基乙叉-1,1-二膦酸(二)辛酯做阻垢剂，阻垢剂的加入量和催化剂过渡金属离子的重量比为 1:0.8~1.2；环己基过氧化氢均相催化分解时，控制其分解温度为 $80^{\circ}\text{C} \sim 160^{\circ}\text{C}$ ，压力为 0~1MPa，所述压力为表压。

进一步，所述过渡金属油溶性催化剂为铬酸叔丁酯、环烷酸钴或辛酸钴，催化剂的加入量以过渡金属离子在环己烷氧化液中的含量为 $12 \pm 8 \text{ ppm}$ 为准。

进一步，环己基过氧化氢进行均相催化分解时，控制分解温度为 $90 \pm 2^{\circ}\text{C}$ ，压力为 $0.03 \pm 0.01 \text{ MPa}$ ；所述压力为表压。

进一步，环己基过氧化氢进行均相催化分解时，油溶性 1-羟基乙叉-1,1-二膦酸(二)辛酯阻垢剂的加入量与催化剂过渡金属离子的重量比为 1:1。

进一步，所述含环己基过氧化氢的氧化混合液在分解反应蒸馏釜中的每个分解反应室的反应停留时间为 5~8 分钟，合计停留时间为 20~40 分钟。

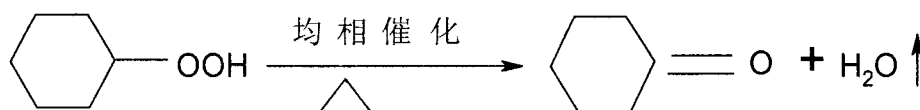
进一步，环己基过氧化氢进行均相催化分解时，控制加热介质蒸汽的流量，使反应蒸馏釜中 $30 \pm 5\%$ 的环己烷蒸发。

本发明之设备均相催化分解反应蒸馏釜，为一内部设有 3~5 个分解反应室

的分解反应蒸馏釜，各分解反应室设有列管加热管束（加热介质通常使用蒸汽），各分解反应室之间的隔板上设有连通孔。

本发明通过蒸汽加热使部分环己烷汽化，环己基过氧化氢的分解反应热也使部分环己烷汽化，这些环己烷蒸汽的强烈搅拌使每个反应室成为全反混的分解反应室，从而使环己基过氧化氢均相催化分解的摩尔转化率达到 $90 \pm 5\%$ ，环己基过氧化氢均相催化分解生成环己酮和环己醇的摩尔收率 $\geq 94\%$ 。

本发明由于采用强力共沸精馏除水，通过列管加热管束用蒸汽加热的技术方案，促进了以下分解反应的速度：



研究表明，法国罗地亚工艺，均相催化分解反应器采用搅拌器搅拌，没有安装加热蒸馏列管，分解反应放出的反应热只能使少量环己烷蒸发，反应物料中的水分和化学反应生成的水分不能被完全带走；含环己基过氧化氢的氧化分解液中同时含有数千 ppm 的己二酸和低碳酸等氧化副产物，这些低分子量有机酸具有较强的亲水性能，形成水合离子，使水分子的挥发性降低，同时均相催化剂中的过渡金属离子和己二酸等成盐后，具有吸潮性，更能和水分子生成水合离子，进一步使水分子的挥发性降低。如果没有大量的环己烷蒸发，共沸带走水分，这些水分和己二酸、低碳酸、催化剂的过渡金属离子聚集，形成不溶于环己烷相的第三相，即在均相催化分解反应器中形成环己烷为主的气相、环己烷为主的非极性油相和以水、己二酸、低碳酸、催化剂的过渡金属离子为主的极性的粘稠第三相。第三相的形成，使均相催化剂的催化活性下降；第三相也容易沉降在分解反应器的底部，粘附在设备和管道壁上，溶解在第三相中的酸性物质和金属离子慢慢反应聚合，水分最终挥发后，就形成结垢，阻塞设备

和管道。

本发明，由于在均相催化分解蒸馏过程中，采用蒸汽加热，使环己烷氧化混合液中的环己烷在分解反应蒸馏釜内加速汽化、蒸发，大量环己烷气体的产生使分解反应蒸馏釜内的物料剧烈搅拌，分解反应生成的水分立即共沸挥发，从而阻止第三相的生成，使均相催化剂不沉降结垢，均相催化剂的活性得到加强，酮醇比也变大；阻垢剂的加入进一步确保了均相催化分解蒸馏釜和相应管道不再结垢，使生产周期达到一年以上。

附图说明

图 1 为本发明使用的设备及工艺流程示意图。

图 2 为图 1 中的分解反应蒸馏釜的结构示意图。

图 3 为图 2 所示分解反应蒸馏釜的左视图。

图 1 中：1、环己烷氧化装置；2、管道 I；3、热交换器；4、管道 II；5、脱水精馏塔；6、冷凝器；7、环己烷和酸水分离器；8、分解反应蒸馏釜；9、管道 III；10、管道 IV；11、管道 V；12、管道 VI；13、出料泵；14、第二步深度分解反应系统；15、管道 VII；16、管道 VIII；17、管道 IX；18、管道 X；19、管道 XI；20、管道 XII。

具体实施方式：

以下结合实施例对本发明做进一步详细说明。

参照图 1，在环己烷氧化装置 1 内，将环己烷用空气中的分子氧进行无催化氧化，生成 166℃ 的含环己基过氧化氢为主要产物的氧化混合物 381788Kg/h，氧化混合物的组成如下 (wt%)：

环己基过氧化氢：3.4%

环己醇：0.37%

环己酮:	0.26%
酸:	0.28%
酯:	0.28%
其它轻组分和重组分:	0.14%

该 166°C 的氧化混合物通过管道 I 2 在热交换器 3 中与分解液进行热交换, 形成 114°C 的氧化混合液, 经过管道 II 4 进入脱水精馏塔 5 或者分解反应蒸馏釜 8 的第一室, 发生闪蒸脱水; 含铬 3wt% 的铬酸叔丁酯催化剂以 100Kg/h 的加入量通过管道 III 9 连续加入分解反应蒸馏釜 8 第一室, 分解反应蒸馏釜 8 中的列管加热管束通过管道 V 11 通入加热介质蒸汽加热, 通过管道 VI 12 排出冷凝水; 由于环己基过氧化氢分解反应是强放热反应, 再加上列管加热管束的加热, 使环己烷氧化混合液中的环己烷在分解反应蒸馏釜 8 内发生大量蒸发, 强烈搅拌反应混合物, 并且把环己基过氧化氢分解所产生的水分通过共沸带走; 气相在脱水精馏塔 5 中精馏, 在脱水精馏塔 5 顶部的冷凝器 6 冷凝, 得到 130000Kg/h 醇酮质量含量小于 0.04wt% 的环己烷和水, 通过环己烷和酸水分离器 7 分离, 其中 30000Kg/h 环己烷做为塔顶回流, 98764Kg/h 含醇酮约 0.04 wt% 的环己烷通过管道 XII 20 返回氧化反应系统, 另外 1236Kg/h 酸性水通过管道 XII 19 排入废水处理工序相关设备; 含 1-羟基-乙叉-1,1-二膦酸(二)辛酯 10% 的环己烷溶液以 30Kg/h 连续从管道 IV 10 加入分解反应蒸馏釜 8 的第二室。

分解反应蒸馏釜 8 通过出料泵 13 向第二步深度分解反应系统 14 排出 281918Kg/h 分解液, 其中各组分含量如下 (wt%):

环己基过氧化氢:	0.46%
环己醇:	1.61%
环己酮:	2.54%

酸:	0.5%
酯:	0.5%
其它轻组分:	0.2%

分解反应蒸馏釜 8 的压力 0.03MPa (表压), 温度 91°C。经过分析, 均相催化分解的摩尔转化率为 90%, 摩尔收率为 94%。均相催化分解液再经过两步 NaOH 水溶液下的第二步深度分解反应系统 14 进行深度非均相分解, 从管道 VII 15 加入新鲜 NaOH 水溶液, 从管道 VIII 16 排出废碱, 分解完全后的 91°C 油相经过出料泵 13 从管道 IX 17 经过热交换器 3、管道 X 18 进入精馏系统, 最后, 精馏系统得到 99.9% 的环己酮产品为 13190Kg/h。环己烷氧化制备环己酮的单耗为 1000Kg 烷/吨环己酮, 装置的摩尔收率为 85.71%。

均相催化分解液也可以不经过 NaOH 水溶液下的深度非均相催化分解系统 14, 而是直接进入精馏系统, 最后得到环己醇和环己酮混合物 (KA 油, 含环己醇和环己酮共 98%) 12930Kg/h。环己烷氧化制备 KA 油的单耗为 1020Kg 烷/吨 KA 油, 装置的摩尔收率为 81.5%。

参照图 2, 本实施例之均相催化分解反应蒸馏釜 8, 为一卧式分解反应蒸馏釜, 内部设有 4 个分解反应室, 每个分解反应室均设有列管加热管束, 各分解反应室之间的隔板上设有连通孔。

本发明, 由于在均相催化分解蒸馏过程中, 采用蒸汽加热, 使环己烷氧化混合液中的环己烷在分解反应蒸馏釜 8 内加速汽化、蒸发, 大量环己烷气体的产生又使分解反应蒸馏釜 8 内的物料剧烈搅拌, 分解反应生成的水分立即共沸挥发, 从而使均相催化剂不沉降结垢, 均相催化剂的活性得到加强, 酮醇比也变大; 阻垢剂的加入进一步确保了均相催化分解蒸馏釜和相应管道不再结垢, 使生产周期达到一年以上。

权 利 要 求 书

1、一种环己烷氧化制备环己醇和环己酮的工艺，包括以下步骤：先将环己烷用空气中的分子氧进行无催化氧化，生成含环己基过氧化氢为主要产物的氧化混合物，然后进行环己基过氧化氢的均相催化分解，使之生成环己醇和环己酮，再通过精馏得到环己醇和环己酮产品，其特征在于，环己基过氧化氢进行均相催化分解时，通过均相催化分解反应蒸馏釜采用共沸精馏除水的方法，使分解液中的含水量降低到 100ppm 以下。

2、如权利要求 1 所述的环己烷氧化制备环己醇和环己酮的工艺，其特征在于，所述均相催化分解反应蒸馏釜为设有 3~5 个分解反应室的分解反应蒸馏釜，所述分解反应蒸馏釜内设有加热介质为蒸汽的列管加热管束，所述分解反应蒸馏釜与脱水精馏塔相连接，通过列管加热管束对分解反应液进行加热，使其中的环己烷蒸发，控制加热介质蒸汽的流量，使分解反应蒸馏釜分解反应液中 20~40wt% 的环己烷蒸发，蒸发的环己烷进入脱水精馏塔，蒸发出的环己烷在脱水精馏塔中进一步脱水提纯后，进入脱水精馏塔顶部的冷凝器冷却；然后，一部分液相环己烷回流，回流比为 0.3~0.5，其余部分环己烷经过水洗后返回氧化反应器，通过控制回流量的大小，使这部分环己烷中醇酮的含量小于 0.04%；连续向分解反应蒸馏釜的第一室加入过渡金属油溶性催化剂，催化剂的加入量以过渡金属离子在环己烷氧化液中的含量为 $12 \pm 10\text{ppm}$ 为准；同时连续向分解反应蒸馏釜第二室加入油溶性的 1-羟基乙叉-1,1-二膦酸(二)辛酯做阻垢剂，阻垢剂的加入量和催化剂过渡金属离子的重量比为 1:0.8~1.2；环己基过氧化氢均相催化分解时，控制其分解温度为 80°C ~ 160°C ，压力为 0~1MPa，所述压力为表压。

3、如权利要求 2 所述的环己烷氧化制备环己醇和环己酮的工艺，其特征

在于，所述过渡金属油溶性催化剂为铬酸叔丁酯、环烷酸钴或辛酸钴，催化剂的加入量以过渡金属离子在环己烷氧化液中的含量为 $12 \pm 8 \text{ppm}$ 为准。

4、如权利要求 3 所述的环己烷氧化制备环己醇和环己酮的工艺，其特征在于，环己基过氧化氢进行均相催化分解时，控制分解温度为 $90 \pm 2^\circ\text{C}$ ，压力为 $0.03 \pm 0.01 \text{MPa}$ ；所述压力为表压。

5、如权利要求 2-4 之一所述的环己烷氧化制备环己醇和环己酮的工艺，其特征在于，环己基过氧化氢进行均相催化分解时，油溶性 1-羟基乙叉-1,1-二膦酸(二)辛酯阻垢剂的加入量与催化剂过渡金属离子的重量比为 1:1。

6、如权利要求 2-4 之一所述的环己烷氧化制备环己醇和环己酮的工艺，其特征在于，所述含环己基过氧化氢的氧化混合液在分解反应蒸馏釜中的每个分解反应室的反应停留时间为 5~8 分钟，合计停留时间为 20~40 分钟。

7、如权利要求 1 所述的环己烷氧化制备环己醇和环己酮的工艺，其特征在于，环己基过氧化氢进行均相催化分解时，控制加热介质蒸汽的流量，使反应蒸馏釜中 $30 \pm 5\%$ 的环己烷蒸发。

8、一种实施权利要求 1 所述环己烷氧化制备环己醇和环己酮的工艺使用的设备，其特征在于，所述均相催化分解反应蒸馏釜为一内部设有 3-5 个分解反应室的分解反应蒸馏釜，每个分解反应室均设置有列管加热管束，各分解反应室之间的隔板上设有连通孔。