

一种以环己烷为原料制备环己醇和环己酮的工艺

技术领域

本发明涉及一种以环己烷为原料制备环己醇和环己酮的工艺，具体地说，是涉及一种以环己烷为原料制备环己醇和环己酮的过程中，对环己基过氧化氢均相催化分解阻垢剂的改进。

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。其中的环己基过氧化氢催化分解工艺，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。

现有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，在分解过程中会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，磷酸辛酯和催化剂过渡金属离子的重量比为 14:1，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，并且阻垢剂磷酸辛酯的用量大，是催化剂金属离子重量的十倍以上；第二，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，摩尔总收率仅为 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；摩尔总收率也只有 80%左右。

目前，国内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

本发明要解决的技术问题是，提供一种连续生产周期长，阻垢剂用量少，均相催化剂在分解反应中的催化活性提高，总收率较高的以环己烷为原料制备环己醇和环己酮的工艺。

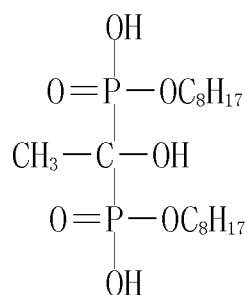
本发明解决其技术问题采用的技术方案是：

一种以环己烷为原料制备环己醇和环己酮的工艺，包括以下步骤：（1）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液；（2）用油溶性过渡金属化合物做催化剂进行均相催化分解，使环己基过氧化氢分解生成环己醇和环己酮；（3）通过精馏得到环己醇和环己酮

产品；其特征在于，步骤（2）用油溶性过渡金属化合物做催化剂进行环己基过氧化氢均相催化分解时，用 1-羟基乙叉-1,1-二磷酸（二）辛酯或者 1-羟基乙叉-1,1-二磷酸（二）辛酯和磷酸辛酯的组合物做阻垢剂；用 1-羟基乙叉-1,1-二磷酸（二）辛酯做阻垢剂时，1-羟基乙叉-1,1-二磷酸（二）辛酯和过渡金属离子的重量比为 1 : 0.8~1.2；用 1-羟基乙叉-1,1-二磷酸（二）辛酯和磷酸辛酯的组合物做阻垢剂时，以 20 吨磷酸辛酯的阻垢能力等于 1 吨 1-羟基乙叉-1,1-二磷酸（二）辛酯的阻垢能力来计算阻垢剂的加入量。

进一步，所述阻垢剂 1-羟基乙叉-1,1-二磷酸（二）辛酯的加入量为：1-羟基乙叉-1,1-二磷酸（二）辛酯与油溶性过渡金属化合物催化剂中的过渡金属离子的重量比为 1:0.9~1.1。

所述 1-羟基乙叉-1,1-二磷酸（二）辛酯的分子式为：



进一步，阻垢剂 1-羟基乙叉-1,1-二磷酸（二）辛酯与油溶性过渡金属化合物催化剂中过渡金属离子的重量比优选为 1:1。

进一步，用 1 吨 1-羟基乙叉-1,1-二磷酸（二）辛酯和 20 吨磷酸辛酯混合后形成的组合物做阻垢剂时，阻垢剂加入量与催化剂过渡金属离子的重量比为 7.4:1。

所述油溶性过渡金属化合物为环烷酸钴、环烷酸铬、辛酸钴、辛酸铬或铬酸叔丁酯。所述磷酸辛酯为质量 70%磷酸一辛酯和 30%磷酸二辛酯的组合物。

本发明者通过对环己基过氧化氢催化分解机理和结垢机理的研究,认为环己基过氧化氢在均相催化分解过程中,同时发生自由基聚合反应和醛酮的羟醛缩合反应,在分解反应器中生成以己二酸金属盐为代表的有机酸盐为核心的酸性高分子聚合物。这些含有金属离子的高分子聚合物不溶解于环己烷相,并且具有极性,系统中的水分加速了这些酸性高分子聚合物的集聚,生成粘性的结垢,粘附在设备和管道的内壁上。随着时间的延长,这些粘性的酸性聚合物发生脱水而变硬,阻塞设备和管道,使生产周期中止。本发明者发现,1-羟基乙叉-1,1-二磷酸(二)辛酯对金属离子具有很强的螯合性能,其络合稳定常数比一般的磷酸辛酯和亚磷酸辛酯要大 $10^3 \sim 10^5$ 倍。1mol的1-羟基乙叉-1,1-二磷酸(二)辛酯在较强酸性条件下,可以使6mol的催化剂过渡金属离子不发生结垢沉降,而3mol的磷酸辛酯只有在微酸性条件下才能使1mol的催化剂过渡金属离子不发生结垢沉降。因此,1-羟基乙叉-1,1-二磷酸(二)辛酯的第一个作用是络合效应,即1-羟基乙叉-1,1-二磷酸(二)辛酯加入含环己基过氧化氢的环己烷相分解系统后,它和催化剂金属离子发生螯合作用,使金属离子生成溶解于环己烷相的1-羟基乙叉-1,1-二磷酸(二)辛酯的金属螯合物,极大的减少了催化剂金属离子发生沉淀的可能性。1-羟基乙叉-1,1-二磷酸(二)辛酯的第二个作用是涂壁效应,即1-羟基乙叉-1,1-二磷酸(二)辛酯的极性基团一磷羟基和设备及管道的金属器壁发生络合作用,在金属器壁上生成一层稳定

的 1-羟基乙叉-1,1-二磷酸(二)辛酯分子膜,使极性的金属器壁变成非极性的油性器壁,从而使极性的结垢不能粘附在器壁上;1-羟基乙叉-1,1-二磷酸(二)辛酯的第三个作用是晶格错位效应,即 1-羟基乙叉-1,1-二磷酸(二)辛酯和己二酸盐结垢中的金属催化剂离子反应,使结垢的晶格发生错位,从而使结垢不能变大,使结垢生成可溶解于环己烷相的微小颗粒,不阻塞设备及管道,甚至仍保留一定的催化活性。磷酸辛酯没有螯合性能,络合能力远低于 1-羟基乙叉-1,1-二磷酸(二)辛酯,甚至竞争不过高浓度的己二酸的络合能力。当分解物料中的己二酸浓度高时,金属离子大部分与己二酸生成不溶解于环己烷相的己二酸盐沉淀,从而生成以己二酸盐为核心的结垢。因此使用磷酸辛酯做阻垢剂时,环己烷氧化液必须先经过洗涤,用水洗去大部分的己二酸和低碳酸;其次,磷酸辛酯的加入量要大,它和金属离子的摩尔比要大于 3:1,重量比要大于 11:1。

中石油辽阳石油化纤公司尼龙厂使用磷酸辛酯(70%磷酸一辛酯和 30%磷酸二辛酯的混合物)做阻垢剂时,每年用量达 115 吨,催化剂中铬的用量为 10 吨,即磷酸辛酯和铬金属离子的重量比为 11.5:1。在这样的比例下,连续生产周期为 4 个月,每年停车三次,每次用 NaOH 水溶液清洗分解反应器、烷塔和相应管道,造成大量污水污染环境。这里要进一步说明的是,磷酸三辛酯没有络合能力,磷酸二辛酯的络合性能很难与己二酸等二元有机酸竞争,磷酸一辛酯的络合能力比较强,能够在一定程度上抑制己二酸盐为核心的结垢。但是磷酸一辛酯和环己基过氧化氢分解时生成的水可以发生水解反应,生成磷酸,并且磷酸辛酯产品中也含有一定的磷酸。磷酸的酸性比磷酸辛酯强,更容易与过渡金属离子反应,即磷酸和催化剂过渡金属离子成

盐的浓度积很小，生成磷酸盐沉淀的硬垢，因此分解反应器出料泵连续运转 15 天就要清洗一次，这也是环己基过氧化氢均相分解系统和环己烷回收塔 4 个月必须用碱水清洗一次的原因。

本发明者根据以上对结垢机理的认识，第一步是在其它工况不变的条件下，把磷酸辛酯的用量减半，每年只用不到 60 吨磷酸辛酯，另一半用 1-羟基乙叉-1,1-二磷酸（二）辛酯代替，每年只用 3 吨 1-羟基乙叉-1,1-二磷酸（二）辛酯。即 1 吨 1-羟基乙叉-1,1-二磷酸（二）辛酯代替 20 吨磷酸辛酯。工业试验证明，连续生产周期延长到半年以上，环己基过氧化氢分解转化率和收率都增加 1%，尤其是分解反应器出料泵不再结垢清洗。醇酮装置的生产能力从 42880 吨/年扩大到 5.5 万吨/年以上时，阻垢剂 1-羟基乙叉-1,1-二磷酸（二）辛酯用量约为 4 吨/年，磷酸辛酯用量为 70 吨/年。第二步工业试验是全部用 1-羟基乙叉-1,1-二磷酸（二）辛酯代替磷酸辛酯，1-羟基乙叉-1,1-二磷酸（二）辛酯的用量为 8~10 吨，完全解决了环己基过氧化氢铬酸叔丁酯均相催化分解的结垢问题。

使用现有的磷酸辛酯做阻垢剂，环己烷氧化液必须经过浓缩、精馏分离出近 50%的环己烷后，再经过萃取水洗去除己二酸、低碳酸和己酸过氧化氢等强酸性的副产物，才能进入均相催化分解工序，不然生产周期只有 1~2 个月。

使用本发明 1-羟基乙叉-1,1-二磷酸（二）辛酯完全取代磷酸辛酯做阻垢剂，氧化液可以经过或者不经过浓缩和水洗进入均相催化分解工序，环己烷氧化液均相催化分解工艺的生产周期可以达到一年以上，不结垢，并且催化剂活性增强，装置总收率明显提高。

具体实施方式

下面结合实施例及对比例对本发明进行更详细的说明。

对比例

使用磷酸辛酯做阻垢剂。从氧化反应器流出的环己烷氧化混合液 142.178 吨/小时，其中含环己烷 134.038 吨/小时、环己醇 1.164 吨/小时、环己酮 0.534 吨/小时、过氧化物 4.339 吨/小时、酸 1.698 吨/小时、其他杂质 0.405 吨/小时；环己烷氧化混合液经过闪蒸浓缩精馏，塔顶蒸出 76.51 吨/小时环己烷，回流液 15.136 吨/小时；剩余的 61.374 吨/小时经过水洗返回氧化反应器，塔釜得到 80.804 吨/小时环己烷氧化混合物的浓缩液；该浓缩液在洗涤塔中用无离子水进行水洗，洗去其中大部分有机酸，在洗涤塔顶得到 83.543 吨/小时浓缩液，这些浓缩液再进入脱水塔，然后进入分解反应器；同时向分解反应器加入 34 公斤/小时含铬 3%的铬酸叔丁酯做均相催化剂，启动分解反应器的搅拌器进行搅拌，使催化剂均匀分布在分解液中，催化其中的过氧化物进行分解，生成环己醇和环己酮；为了阻止催化剂结垢沉降，同时向分解反应器加入 14 公斤/小时磷酸辛酯做阻垢剂，在 0.03MPa 压力和 91℃ 条件下发生过氧化物的均相催化分解，停留时间 25 分钟，分解摩尔转化率为 91%，摩尔收率约为 94%，连续生产周期 4 个月。然后停车用 NaOH 水溶液清洗分解反应器和相应管道及下工序烷回收塔。

实施例 1

本实施例与对比例的区别仅在于，将磷酸辛酯的加入量减半，即磷酸辛酯加入量为 7 公斤/小时，另外加入 1-羟基乙叉-1,1-二膦酸（二）辛酯 0.4 公斤/小时；其他工艺条件与所述对比例相同。分解摩尔转化率为 92%，

摩尔收率 94%，连续生产周期达到 6 个月。

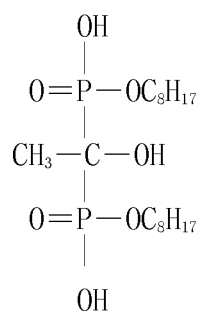
实施例 2

本实施例与对比例的区别仅在于，完全停止磷酸辛酯阻垢剂的加入，改为加入 1-羟基乙叉-1,1-二磷酸（二）辛酯 1 公斤/小时，其他工艺条件与所述对比例相同。分解摩尔转化率为 93%，摩尔收率 94%，连续生产周期达到一年。

权 利 要 求 书

1、一种以环己烷为原料制备环己醇和环己酮的工艺，包括以下步骤：（1）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液；（2）用油溶性过渡金属化合物做催化剂进行均相催化分解，使环己基过氧化氢分解生成环己醇和环己酮；（3）通过精馏得到环己醇和环己酮产品；其特征在于，步骤（2）用油溶性过渡金属化合物做催化剂进行环己基过氧化氢均相催化分解时，用 1-羟基乙叉-1,1-二膦酸（二）辛酯或者 1-羟基乙叉-1,1-二膦酸（二）辛酯和磷酸辛酯的组合物做阻垢剂；用 1-羟基乙叉-1,1-二膦酸（二）辛酯做阻垢剂时，1-羟基乙叉-1,1-二膦酸（二）辛酯和过渡金属离子的重量比为 1 : 0.8~1.2；用 1-羟基乙叉-1,1-二膦酸（二）辛酯和磷酸辛酯的组合物做阻垢剂时，以 20 吨磷酸辛酯的阻垢能力等于 1 吨 1-羟基乙叉-1,1-二膦酸（二）辛酯的阻垢能力来计算阻垢剂的加入量。

2、根据权利要求 1 所述的以环己烷为原料制备环己醇和环己酮的工艺，其特征在于，所述 1-羟基乙叉-1,1-二膦酸（二）辛酯的分子式为：



3、根据权利要求 2 所述的以环己烷为原料制备环己醇和环己酮的工艺，其特征在于，所述 1-羟基乙叉-1,1-二膦酸（二）辛酯与油溶性过渡金属化合物催化剂中过渡金属离子的重量比为 1:1。

4、根据权利要求 1-3 之一所述的以环己烷为原料制备环己醇和环己酮的工艺，其特征在于，所述油溶性过渡金属化合物为环烷酸钴、环烷酸铬、辛酸钴、辛酸铬或铬酸叔丁酯。

5、根据权利要求 1-3 之一所述的以环己烷为原料制备环己醇和环己酮的工艺，其特征在于，用 1 吨 1-羟基乙叉-1,1-二膦酸（二）辛酯和 20 吨磷酸辛酯混合后形成的组合物做阻垢剂时，阻垢剂加入量与催化剂过渡金属离子的重量比为 7.4:1。