

一种环己烷氧化制备环己醇和环己酮的生产工艺

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生产工艺，尤其是涉及一种环己基过氧化氢分解采用三步法进行的环己烷氧化制备环己醇和环己酮的生产工艺。

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。这两种工艺均是在 20 世纪 50~70 年代传统均相催化氧化和 NaOH 水溶液皂化分解工艺的基础上改进的低温分解工艺。

环己基过氧化氢铬酸叔丁酯均相催化分解工艺在分解工序的摩尔收率虽然高达 94%，但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。

现有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存在三个主要缺陷：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，从而使其在后序的精馏塔中发生废碱结垢，阻塞精馏塔及其再沸器，使连续生产周期也经常只有半年；第三，碱耗高，废碱排出量大，废碱液中 OH⁻根离子浓度必须控制在 1mol/L 左右，高于 1mol/L 时，废碱焚烧处理难度加大，低于 1mol/L 时，分解转化率低，部分环己基过氧化氢在后续工序的烷回收塔和醇酮产品塔继续分解，主要生成己内酯和有机酸，使装置的总收率下降，并影响环己酮产品的质量。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分解处理完成。本发明人曾在中国专利 ZL94110939.9 和 ZL98112730.4 中分别公开了一种二步法分解工艺，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，工业实施结果证明，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国内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，提供一种总收率较高，连续生产周期较长，消耗和生产成本低的环己烷氧化制备环己醇和环己酮的生产工艺。

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生产工艺，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，其特征在于，环己基过氧化氢进行分解时，采用铬酸叔丁酯均相催化分解工艺和氢氧化钠碱性水溶液非均相催化分解工艺相结合的三步分解工艺：第一步，采用铬酸叔丁酯为催化剂进行均相催化分解；第二步，进行低碱度条件下的氢氧化钠碱性水溶液非均相催化分解，所述低碱度是指 OH^- 的摩尔浓度为 0.2-0.8mol/L；第三步，进行高碱度条件下的氢氧化钠碱性水溶液非均相催化分解，所述高碱度是指 OH^- 的摩尔浓度为 0.9-2.2mol/L。

进一步，本发明环己基过氧化氢进行分解的第一步中，采用铬酸叔丁酯为催化剂进行均相催化分解时，催化剂加入量，以铬在环己烷氧化液中的质量含量为 $12\pm 8\text{ppm}$ （优选 10ppm）为准。

进一步，采用铬酸叔丁酯为催化剂进行均相催化分解时，分解温度为 $60^\circ\text{C}\sim 160^\circ\text{C}$ ，分解压力为 0.05Mpa~1.3Mpa（绝压），反应停留时间为 20~40 分钟。

进一步，采用铬酸叔丁酯为催化剂进行均相催化分解时，优选分解温度为 $90\pm 10^\circ\text{C}$ ，优选分解压力为常压，反应停留时间为 24-26 分钟（优选 25 分钟）。

进一步，采用铬酸叔丁酯为催化剂进行均相催化分解时，加入 1-羟基乙叉-1, 1-二膦酸（二）辛酯，并且控制 1-羟基乙叉-1, 1-二膦（二）辛酯阻垢剂的加入量和催化剂活性组分铬的加入量相等。

进一步，本发明环己基过氧化氢进行分解的第二步，进行低碱度下氢氧

化钠碱性水溶液非均相催化分解时，氢氧化钠水溶液中 OH^- 的摩尔浓度为 $0.5 \pm 0.2 \text{ mol/L}$ ，反应停留时间为 5-7 分钟（优选 6 分钟）。

进一步，本发明环己基过氧化氢进行分解的第三步，进行高碱度下氢氧化钠碱性水溶液非均相催化分解时，氢氧化钠水溶液中 OH^- 的摩尔浓度控制为 $1.5 \pm 0.5 \text{ mol/L}$ ，反应停留时间为 7-9 分钟（优选 8 分钟）。

本发明环己基过氧化氢进行分解时的第一步，采用铬酸叔丁酯为催化剂进行均相催化分解，虽然分解转化率只有 80~92%，但是分解生成环己醇和环己酮的摩尔收率能够达到 94% 左右。

本发明采用 1-羟基乙叉-1, 1-二膦酸（二）辛酯代替磷酸辛酯做阻垢剂，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难题，使均相催化分解的生产周期达到一年以上。

本发明环己基过氧化氢进行分解的第二步，进行低碱度下氢氧化钠碱性水溶液非均相催化分解，使第一步均相催化分解没有分解完的环己基过氧化氢大部分再分解转化成环己醇和环己酮，使环己基过氧化氢分解转化率达到 95% 以上。尤其是，第二步分解时分离出的废碱液中含氢氧化钠比较低，废碱液中 OH^- 的浓度可控制在 $0.5 \pm 0.2 \text{ mol/L}$ ，在这里排出一部分碱水相为废碱，这样，可以减少废碱液的排放量，降低氢氧化钠的消耗，并且使废碱易于焚烧处理，减少环境污染。

本发明环己基过氧化氢进行分解的第三步，进行高碱度下氢氧化钠碱性水溶液非均相催化分解，可控制氢氧化钠水溶液中 OH^- 的摩尔浓度为 $1.5 \pm 0.5 \text{ mol/L}$ ，根据布郎斯特规则，反应速度与 OH^- 的浓度成正比，使分解反应尽量进行得完全彻底，使环己基过氧化氢分解转化完成，分解转化率接近 100%，防止环己基过氧化氢在后续的精馏塔中分解成酸和酯，从而也避免了

环己基过氧化氢在高醇酮含量的精馏塔中催化醇酮的自由基缩合反应，进而影响环己酮的产品质量和降低装置的总收率。第三步高碱度的碱水相容易和环己烷油相进行沉降分离，使环己烷油相夹带的碱水量减少，有利于生产周期的延长。由于 1-羟基乙叉-1, 1-二膦酸（二）辛酯在环己基过氧化氢均相催化分解工艺中彻底解决了结垢阻塞问题，所以环己烷氧化液可以经过浓缩和水洗后，再进行环己基过氧化氢铬酸叔丁酯均相催化分解。环己烷氧化液也可以不经过浓缩和水洗就直接进行环己基过氧化氢铬酸叔丁酯均相催化分解。环己基过氧化氢铬酸叔丁酯均相催化分解时放出大量分解热，并且生成一部分水，可以靠蒸发环己烷和水把热量移出。这部分环己烷和水引入一个精馏脱水塔，蒸馏出的一部分环己烷回流，另一部分返回环己烷氧化反应器。水在回流槽中沉降分离，然后排入废水回收槽。使环己烷氧化分解液的液流量经过均相分解工艺后减少，有利于后续氢氧化钠碱性水溶液非均相分解工序中油相和碱水相的分离。同时还可以在环己基过氧化氢铬酸叔丁酯均相催化分解时，设计增加外循环泵和加热器，取消原分解反应的搅拌器，增加环己烷和水的蒸出，依靠汽化的环己烷蒸汽进行搅拌。由于水分被尽量共沸脱除，减少了水分对均相催化剂活性下降的影响，铬酸叔丁酯催化剂的活性明显上升，分解转化率提高了，酮醇比也明显上升，并且结垢速度大幅减缓。

本发明环己烷氧化制备环己醇和环己酮生产工艺，可以使摩尔总收率达到 85%。

附图说明

图 1 为本发明中的环己基过氧化氢分解工艺实施例流程示意图。

1、管道 I；2、热交换器；3、管道 II；4、管道 III；5、管道 IV；6、均相催化分解反应器；7、管道 V；8、管道 VI；9、管道 VII；10、管道 VIII；11、

第二步低碱度非均相催化分解反应器；12、管道IX；13、管道X；14、管道XI；15、第三步高碱度非均相分解反应器；16、管道XII；17、管道XIII；18、洗水装置；19、管道XIV；20、管道XV。

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。

本发明中的环己基过氧化氢分解工艺实施例的工艺流程如图1所示。环己烷氧化混合物从环己烷氧化反应器通过管道I1、热交换器2和管道IV5，进入到均相催化分解反应器6；环己烷氧化混合物的重量流量为381.788吨/小时，通过热交换器2的氧化混合物重量百分组成为：环己烷95.27%，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%，其他轻重组分共0.12%，温度从166°C降到114°C；从管道VI8加入均相催化分解反应器6的铬酸叔丁酯催化剂100公斤/小时，其中含铬3wt%，使分解液中铬酸叔丁酯催化剂铬浓度为10ppm（重量）；同时从管道VII9加入1-羟基乙叉-1,1-二膦酸（二）辛酯阻垢剂3公斤/小时，温度 $90\pm 2^{\circ}\text{C}$ ，常压下，发生环己基过氧化氢分解第一步均相催化分解反应，反应停留时间为25分钟；环己基过氧化氢分解转化率为90%，分解生成环己醇和环己酮的摩尔收率为94%；分解热和进口物料显热使大量环己烷蒸发，带走反应所生成的水，同时使分解物料中的环己醇和环己酮得到浓缩；并且，在均相催化分解反应器6中安装再沸器，使均相催化工序蒸出100吨/小时左右的环己烷，这些环己烷经过管道V7返回环己烷氧化反应器；得到281吨/小时左右的均相催化分解反应液，其质量百分组成如下：环己烷94.15%，环己基过氧化氢0.46%，环己醇1.49%，环己酮2.66%，酸0.46%，酯0.59%，其他轻重组分共0.19%；均相催化分解后的反应混合物通过管道VIII10进入环己基过氧化氢分解的第二步低

碱度非均相催化分解反应器 11；均相催化分解反应混合物中已经含有 10ppm 的铬酸叔丁酯催化剂，在非均相催化分解工序无需再加入过渡金属离子催化剂；第二步低碱度碱性水溶液碱液从管道 X13 进入，其碱水的 NaOH 摩尔浓度为 1.5mol/L，流量为 18 吨/h，与循环碱混合后，NaOH 的摩尔浓度降到 0.6mol/L；第二步低碱度条件下非均相分解采用活塞流式反应器，即填料塔式反应器，物料停留时间为 6 分钟，其环己基过氧化氢转化率为总分解反应的 5%，第二步分解，主要是中和环己烷氧化工序和第一步分解工序所生成的酸，并皂化物料中所含的酯；经过第二步低碱度非均相分解后的物料进行沉降分离，下层低浓度碱水相一部分按 110 吨/h 循环，其余部分从管道 IX12 做为废碱液排出，废碱液的排出量为 18 吨/h；废碱液中，有机酸钠盐的重量百分含量约为 19wt%，氢氧化钠为 0.5wt%，碳酸钠为 2.5wt%，其他 78wt% 为水；在第二步低碱度非均相催化分解反应器 11 后的分离器上层得到第二步低碱度非均相催化分解反应的有机分解反应物料油相，其重量百分组成如下：环己烷 94.74%，环己基过氧化氢 0.23%，环己醇 1.85%，环己酮 2.77%，酸 0.01%，酯 0.2%，其他轻重组分共 0.2%；第二步低碱度非均相催化分解反应得到的有机分解反应物料油相通过管道 XI14 进入第三步高碱度非均相分解反应器 15，第三步高碱度非均相分解反应器 15 也采用活塞流式反应器，即填料塔式反应器，物料停留时间为 8 分钟，其流量为 278.5t/h；从管道 XII16 来的质量浓度为 32% 的 NaOH 碱液 4400Kg/h 和从管道 20 来的洗水 10000Kg/h 混合后进入第三步高碱度非均相分解反应器 15，在第三步高碱度非均相分解反应器 15 中进行高碱度非均相催化分解；由于阻垢剂 1-羟基乙叉-1, 1-二膦酸（二）辛酯使一部分铬酸叔丁酯催化剂溶解在油相中，因此第三步分解也无需加入铬酸叔丁酯催化剂；分解液在第三步分解中能达到环己基过氧化氢的分解转化

完全，也使酯得到完全皂化；第三步分解反应液在其沉降分离器中分离，下层含 OH^- 1.5mol/L 的碱水相，一部分按 18 吨/h 进行循环，另一部分按 18 吨/h 的流量通过管道 X 13，返回进入第二步低碱度非均相催化分解反应器 11；第三步高碱度非均相分解反应器 15 上层的有机油相通过管道 X III 17 进入洗水装置 18，新鲜洗水通过管道 XI V 19 进入管道 X III 17 中，与第三步高碱度非均相分解反应器 15 上层的有机油相混合后，亦进入洗水装置 18，洗涤去掉有机油相中夹带的少量碱液，洗水装置 18 的水洗分离器下层 10 吨/h 的水相从管道 X V 20 排出，稀释新鲜碱液；水洗分离器上层的有机油相通过管道 II 3 返回到热交换器 2，与环己烷氧化液进行热交换；有机油相的流量为 278.4t/h，其组成为：环己烷 94.97%，环己基过氧化氢<0.01%，环己醇 1.97%，环己酮 2.86%，酸 0%，酯<0.01%，其他轻重组分共 0.2%；通过第三步高碱度非均相分解后的有机油相分解液在热交换器 2 进行热交换后，通过管道 III 4 送往烷塔，蒸出的环己烷后，氧化分解产品再依次通过轻塔、酮塔、醇塔和脱氢进行处理，最终得到 13175Kg/h 环己酮产品，产品环己酮含量为 99.95%，另外得到 400Kg/h 重组分 X 油和 160Kg/h 轻组分轻质油。

本实施例，从苯加氢制环己烷，环己烷氧化制备环己酮的总收率为 85%，即装置总单耗为 $(13.192 \text{ 吨烷/小时}) / (13175 \text{ Kg 酮/小时}) = 1001.3 \text{ Kg 烷/吨酮} = 930 \text{ Kg 苯/吨酮}$ 。碱耗 $4400/13.175 = 334 \text{ Kg}(32\text{wt\%})\text{NaOH/吨酮}$ 。

权 利 要 求 书

1、一种环己烷氧化制备环己醇和环己酮的生产工艺，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，其特征在于，环己基过氧化氢进行分解时，采用铬酸叔丁酯均相催化分解工艺和氢氧化钠碱性水溶液非均相催化分解工艺相结合的三步分解工艺：第一步，采用铬酸叔丁酯为催化剂进行均相催化分解；第二步，进行低碱度条件下的氢氧化钠碱性水溶液非均相催化分解，所述低碱度是指 OH^- 的摩尔浓度为 $0.2\text{--}0.8\text{mol/L}$ ；第三步，进行高碱度条件下的氢氧化钠碱性水溶液非均相催化分解，所述高碱度是指 OH^- 的摩尔浓度为 $0.9\text{--}2.2\text{mol/L}$ 。

2、根据权利要求 1 所述的环己烷氧化制备环己醇和环己酮的生产工艺，其特征在于，环己基过氧化氢进行分解的第一步中，采用铬酸叔丁酯为催化剂进行均相催化分解时，催化剂加入量，以铬在环己烷氧化液中的质量含量为 $12\pm 8\text{ppm}$ 为准。

3、根据权利要求 2 所述的环己烷氧化制备环己醇和环己酮的生产工艺，其特征在于，采用铬酸叔丁酯为催化剂进行均相催化分解时，分解温度为 $60^\circ\text{C}\text{--}160^\circ\text{C}$ ，分解压力为 $0.05\text{MPa}\text{--}1.3\text{MPa}$ ，反应停留时间为 $20\text{--}40$ 分钟；所述压力为绝对压力。

4、根据权利要求 3 所述的环己烷氧化制备环己醇和环己酮的生产工艺，其特征在于，采用铬酸叔丁酯为催化剂进行均相催化分解时，分解温度为 $90\pm 10^\circ\text{C}$ ，分解压力为常压，反应停留时间为 $24\text{--}26$ 分钟。

5、根据权利要求 4 所述的环己烷氧化制备环己醇和环己酮的生产工艺，

其特征在于，所述反应停留时间为 25 分钟。

6、根据权利要求 1-5 之一所述的环己烷氧化制备环己醇和环己酮的生产工艺，其特征在于，采用铬酸叔丁酯为催化剂进行均相催化分解时，加入 1-羟基乙叉-1，1-二磷酸（二）辛酯，并且控制 1-羟基乙叉-1，1-二磷（二）辛酯阻垢剂的加入量和催化剂活性组分铬的加入量相等。

7、根据权利要求 1-5 之一所述的环己烷氧化制备环己醇和环己酮的生产工艺，其特征在于，环己基过氧化氢进行分解的第二步，氢氧化钠水溶液中 OH⁻的摩尔浓度为 $0.5 \pm 0.2 \text{ mol/L}$ ，反应停留时间为 5-7 分钟。

8、根据权利要求 7 所述的环己烷氧化制备环己醇和环己酮的生产工艺，其特征在于，所述反应停留时间为 6 分钟。

9、根据权利要求 1-5 之一所述的环己烷氧化制备环己醇和环己酮的生产工艺，其特征在于，环己基过氧化氢进行分解的第三步，氢氧化钠水溶液中 OH⁻的摩尔浓度控制为 $1.5 \pm 0.5 \text{ mol/L}$ ，反应停留时间为 7-9 分钟。

10、根据权利要求 9 所述的环己烷氧化制备环己醇和环己酮的生产工艺，其特征在于，所述反应停留时间为 8 分钟。