

环己酮生产过程中苯对环己烷氧化反应的影响

刘洪武^{1,2}, 金士威^{1*}, 周小文², 黎明¹

(1. 武汉工程大学绿色化工过程省部共建教育部重点实验室, 湖北 武汉 430074;

2. 巴陵石油化工有限公司环己酮事业部, 湖南 岳阳 414014)

摘要:在2 L 高压反应釜内,研究了环己烷无催化空气氧化生产环己酮过程中,不同浓度苯对氧化反应吸氧速度、产物组成和环己烷转化率、选择性的影响。结果表明,苯对环己烷氧化没有明显的抑制作用,基本不影响氧化吸氧速率和转化率,但对环己烷氧化的选择性有一定影响。在165 ℃反应55 min时,苯含量每增加10%,选择性约下降1%,且随着环己烷中苯含量的增加,产物中过氧化物含量下降,酸略有下降而酯有所增加,环己酮和环己醇的含量则基本不变。

关键词:苯;环己烷;氧化反应;转化率;选择性

中图分类号:TQ031.7

文献标识码:A

0 引言

环己烷空气氧化生产环己酮的工业方法有钴盐法、硼酸法和无催化氧化法三种^[1],其中无催化氧化法是最主要的,70%以上工业环己酮采用该法生产^[2-3],其基本工艺路线为:石油苯与氢气加成制得环己烷,环己烷在150~200 ℃,1.0~1.5 MPa下与空气进行氧化反应制得含环己基过氧化氢、环己醇、环己酮和C6以下的一元、二元羧酸及其环己醇酯的氧化液,氧化液经皂化分解、精馏得到环己酮。环己烷氧化反应的转化率一般控制在3%~5%,因而有大量环己烷经精馏分离返回氧化系统,由于苯与环己烷的沸点接近,在普通精馏塔中很难分离,在系统中与环己烷一起循环,无法排出系统,因而会不断累积,致使氧化系统环己烷中苯浓度越积越高。在正常工况下,苯加氢产物中的残苯含量低于0.1%,但工况出现异常时,环己烷中的残苯含量会超过工艺控制指标,有时达到1%以上,使过多的苯进入氧化系统,过多的苯无疑占用了氧化系统的有效空间,增加了精馏能耗;生产中,为了降低氧化进料环己烷中苯含量,将氧化系统中的环己烷部分引入苯加氢工序,使苯转化成环己烷,从而降低苯的含量;但这会增加生产操作的难度,控制不好会引起苯加氢工序

的氢苯比失调,影响苯加氢工序的稳定,因而苯浓度不到一定程度就不会采取该项措施。但苯的存在对环己烷氧化吸氧速度、转化率、选择性和氧化产物组成有何影响不清楚,也没见相关方面的报道。仅杨丹红等人研究过乙酸、乙腈和离子液体为溶剂时对环己烷氧化的影响^[4];刘华锋研究过环己基过氧化氢热分解生成酸的机理^[5];一般情况下,环己烷氧化选择性下降1%,每生产一吨环己酮要多消耗苯10 kg,故生产中特别注重环己烷氧化的选择性,而本实验直接探讨了苯对环己烷氧化反应的影响,对工业环己酮生产过程中环己烷氧化选择性的工艺调优具有重要的指导意义。

1 实验部分

1.1 实验装置

实验装置为一个2 L 高压氧化釜,外带尾气冷凝器和尾气含氧测定仪。环己烷氧化实验采用液体一次投入、气体连续导入的半连续工艺,具体流程如图1所示。

环己烷用量筒计量后倒入反应釜中,空气经流量计连续通入,在氧化反应釜中于一定温度压力下反应,氧化尾气经冷凝器冷却后直接排空,冷凝环己烷返回反应釜中,尾气氧浓度测定仪连在尾气排空管上,实验过程取样从取样管取。

收稿日期:2008-05-22

基金项目:武汉工程大学博士启动基金资助

作者简介:刘洪武(1974-),男,湖南新化人,工程师硕士研究生。研究方向:环己酮、己二酸绿色工艺开发及资源综合利用技术。

指导老师:金士威,副教授,博士,硕士研究生导师。研究方向:化工生产新工艺开发和环境生态毒理学。*通讯联系人

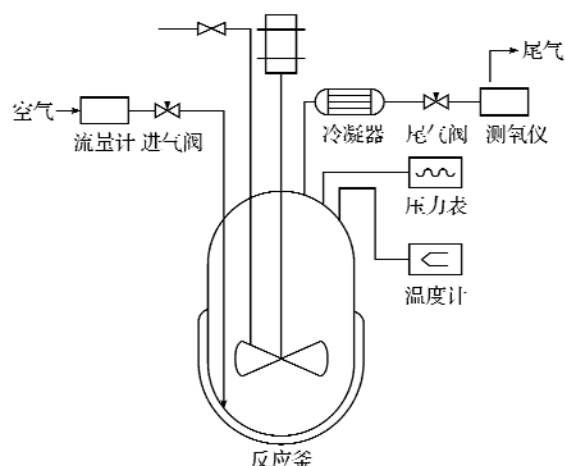


图1 环己烷空气氧化实验装置示意图

Fig.1 Flow diagram of autoxidation of cyclohexane

1.2 实验方法

用量筒量取约 1 100 mL 环己烷或含苯环己烷溶液,置于高压釜中,通 N_2 置换,升温到生产装置的反应温度 165 $^{\circ}C$,通入空气,调节空气流量为 0.025 7 m^3/h ,并通过调节加热电压和釜内冷却盘管的水量控制反应温度,记录尾气中氧的浓度,反应 55 min 后降温,此时,环己烷转化率为 3%~5%(因环己烷氧化具有转化率加大,选择性下降的特点,故工业生产一般控制转化率在这一范围),从取样阀取样分析氧化产物中的环己酮、环己醇、有机酸、有机酸酯和环己基过氧化氢(以下分别简称为酮、醇、酸、酯、过氧化物)。

1.3 分析方法

试样中酮、醇含量采用日本岛津 GC-14B 气相色谱仪分析,分析条件:色谱柱为 0.25 mmFFIP 毛细管柱,柱长 50 m,进样量 0.2 μL ,分流比 50:1,气化室温度 200 $^{\circ}C$,柱温采用程序升温,初温 70 $^{\circ}C$,保持 3 min,以 30 $^{\circ}C/min$ 速率升至终温 160 $^{\circ}C$,保持 10 min, FID 检测器,外标法定量;酸、酯用化学滴定法测定;过氧化物用碘量法测定。

1.4 氧化转化率和选择性的计算方法

转化率 = $0.8571 \times \text{酮的质量百分数} + 0.84 \times \text{醇的质量百分数} + 0.7241 \times \text{过酸的质量百分数} + 0.5753 \times \text{酸的质量百分数} + 0.8129 \times \text{酯的质量百分数}$;

选择性 = $(0.8571 \times \text{酮的质量百分数} + 0.84 \times \text{醇的质量百分数} + 0.7241 \times \text{过酸的质量百分数}) \div (0.8571 \times \text{酮的质量百分数} + 0.84 \times \text{醇的质量百分数} + 0.7241 \times \text{过酸的质量百分数} + 0.5753 \times \text{酸的质量百分数} + 0.8129 \times \text{酯的质量百分数})$

式中:0.8571 环己烷摩尔质量与环己酮摩尔质量之比;

0.84 环己烷摩尔质量与环己醇摩尔质量之比;

0.7241 环己烷摩尔质量与环己基过氧化氢摩尔质量之比;

0.5753 环己烷摩尔质量与己二酸摩尔质量之比;

0.8129 环己烷摩尔质量与己二酸环己醇酯摩尔质量之比的 3 倍。

2 结果与讨论

2.1 苯对吸氧速率的影响

取环己烷与苯配制成含苯质量分数分别为 0%、9.5%、18.5%、28.3%、37.9% 的含苯环己烷溶液,在 165 $^{\circ}C$ 、1.1 MPa 下通空气反应 55 min,不同苯浓度环己烷氧化时尾气中氧气浓度的变化趋势如图 2 所示。

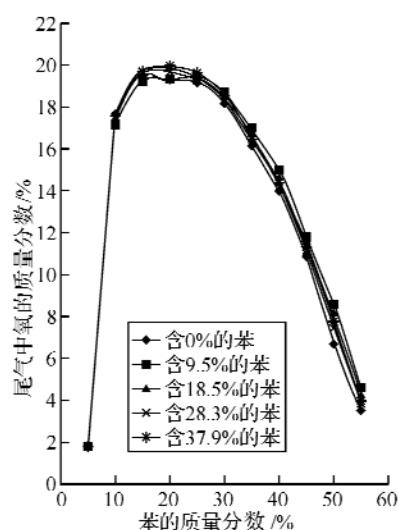


图2 尾氧的变化趋势

Fig.2 The change curve of tail gas oxygen

由图 2 可知,连续通入空气 20 min 时,空气逐渐置换掉系统中的氮气,尾气中氧含量上升至接近空气中氧浓度 20%,随后环己烷开始反应,尾气中氧含量逐渐下降,并且下降的速度越来越快,符合自由基反应的特点,前 20 min 左右为诱导期。五条尾氧变化趋势曲线基本相同,说明苯含量对环己烷氧化的吸氧速度基本上没有影响。

2.2 苯对氧化转化率影响

不同苯含量的环己烷溶液在 1.2 中所述条件下反应后环己烷氧化转化率结果如图 3 所示。

从图 3 可知,随着苯含量的增加,转化率略有下降,但下降的幅度很小,故苯对环己烷氧化转化率的影响不大。

2.3 苯对氧化选择性的影响

2.2 中所述各转化率相对应的环己烷氧化选

择性结果如图 1 所示。

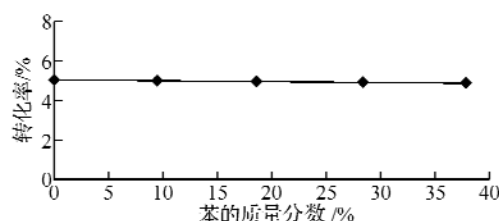


图 3 苯对转化率的影响

Fig. 3 Effect of the concentration of benzene on conversion rate

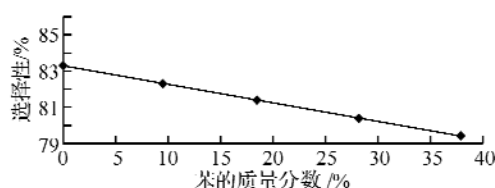


图 4 苯对转化率的影响

Fig. 4 Effect of the concentration of benzene on selectivity

从图 4 可知,随着苯含量的增加,氧化选择性下降,且苯含量每增加 10%,选择性约下降 1%。

2.4 苯对氧化产物组成的影响

不同苯含量的环己烷溶液氧化后氧化产物组成如图 5 所示,苯含量为 18.6% 的环己烷氧化产物气相色谱图如图 6 所示。

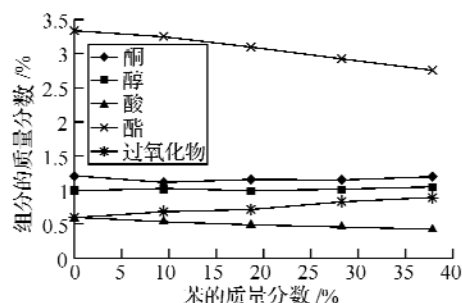


图 5 苯含量对氧化产物组成的影响

Fig. 5 Effect of the concentration of benzene on constituents of products

从图 5 可知,随着环己烷中苯含量的增加,过氧化物含量逐渐下降,酮和醇含量则基本不变,酸略有下降,酯略有增加。

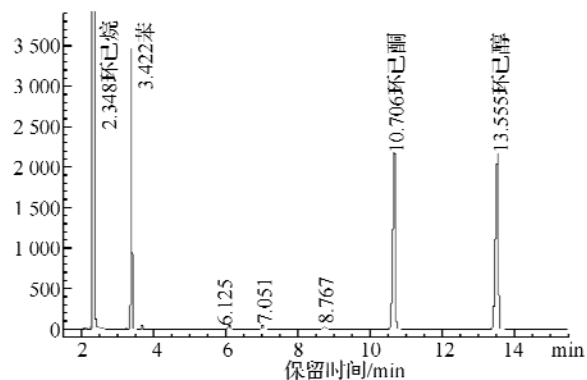


图 6 产物气相色谱图

Fig. 6 GC spectrum of products

3 结 语

以含不同浓度苯的环己烷为原料,在高压釜中用空气进行氧化,结果表明:

a. 环己烷中的苯对环己烷氧化的抑制作用可以忽略不计,吸氧速率和转化率基本不受影响。

b. 苯对环己烷氧化的选择性有一定影响,苯含量每增加 10%,选择性下降约 1%。

c. 随着环己烷中苯含量的增加,产物中过氧化物含量下降,酸略有下降而酯有所增加,环己酮和环己醇的含量则基本不变。

参考文献:

- [1] 己内酰胺生产和应用编写组. 己内酰胺生产及应用[M]. 北京: 轻工业出版社, 1988: 16-30.
- [2] 刘平乐, 罗和安, 王良芥. 环己烷液相氧化工艺研究进展[J]. 合成纤维工业, 2003, 26(5): 37-39.
- [3] 吴鑫干, 刘含茂. 环己烷氧化制环己酮工艺及研究进展[J]. 化工科技, 2002, 10(2): 48-53.
- [4] 杨丹红, 赵文军, 高林. 环己烷氧化反应中的溶剂效应[J]. 石油化工, 2008, 37(2): 136-139.
- [5] 刘华锋. 环己基过氧化氢热分解过程中酸生成的研究[J]. 精细化工中间体, 2002, 32(3): 13-15.

(下转第 22 页)