

# 环己烷氧化分解液碱水分离技术的研究初探

## Preliminary Research on Alkali-Water Separation Technology of Cyclohexane Oxidation Decomposition Solution

余磊

Lei Yu

山东方明化工股份有限公司 中国·山东 菏泽 274500

Shandong Fangming Chemical Co., Ltd., Heze, Shandong, 274500, China

**摘要:** 环己酮是一种重要的有机化工产品,国际上已将环己烷催化氧化生产环己酮的工艺应用于工业生产中。但是,仍然存在环己烷转化率低、醇酮选择性和收率低、能耗大、成本高、环境污染严重、安全性低等问题,这成为阻碍环己酮工业化进程的重要因素。论文对仿生催化剂、酰亚胺类催化剂等多个类型的催化剂的重点专利技术进行分析,以为技术创新和研发方向提供信息支撑。

**Abstract:** Cyclohexanone is an important organic chemical product, and the process of producing cyclohexanone by catalytic oxidation of cyclohexane has been applied to industrial production at home and abroad. However, there are still some problems such as low conversion rate of cyclohexane, low selectivity and yield of alcohol and ketone, high energy consumption, high cost, serious environmental pollution and low safety, which have become important factors hindering the industrialization of cyclohexanone. In this paper, the key patent technologies of various types of catalysts, such as bionic catalysts and imide catalysts, are analyzed in order to provide information support for technological innovation and research and development.

**关键词:** 环己酮; 环己烷氧化法; 催化剂

**Keywords:** cyclohexanone; cyclohexane oxidation method; catalyst

**DOI:** 10.12346/etr.v3i3.3520

## 1 引言

在论文之中选择题目环己烷氧化分解液碱水分离技术的研究初探,旨在通过对于仿生催化剂、酰亚胺类催化剂、金属及其负载催化剂以及分子筛催化剂的分析,分析出这类催化剂的不同应用方式和催化作用。

## 2 仿生催化剂

卟啉类化合物因其高效的催化性能和高选择性,被用于环己烷催化氧化合成环己酮的工艺中。自美国的太阳精炼供销公司于1987年提出了金属酞菁叠氮配合物作为催化剂后,继而又推出了铁卟啉或酞菁催化剂,不需要添加昂贵的非可再生氧化剂、还原剂和共氧化剂,相对能够降低生产成本。在此基础上,各大企业和科研院校从金属和取代基两方面对金属卟啉催化剂进行改进,研发出被一个或多个卤素、硝基、氰基取代的铁、铬、锰、钒、铜等金属卟啉催化剂。但是,上述金属卟啉催化剂仍然存在合成价格昂贵、用量大,作为均相催化剂不能重复使用的问题,湖南大学郭灿城通过采用单金属卟啉或 $\mu$ -氧双金属卟啉作主催化剂,以过渡金属盐

或氧化物作共催化剂,或者以固载的 $\mu$ -氧双金属或单金属卟啉作单独催化剂,解决了不能重复使用的问题<sup>[1]</sup>。

## 3 酰亚胺类催化剂

大赛璐化学工业株式会在专利申请 JPH0838909A、JP2001026562A 和 JPH1057814A 中提出了非金属酰亚胺催化剂,具体为:在氧气气氛下,环己烷、N-羟基邻苯二甲酰亚胺、乙酰丙酮钴和苯乙腈在100℃下反应10h,得到含有环己酮的混合物,其中转化率为56%,选择性为67%,反应条件温和,不需要还原剂,具有高转化率和选择性。由于反应伴随副产物环己醇的生成,专利申请 JP2000239210A 对催化剂用量和反应操作进行改进,每1mol环己烷使用0.001~1mol的氧化催化剂,并将副产物环己醇循环至反应体系以转化为环己酮,其中循环的环己醇以98%的产率转化为环己酮,提高了环己酮的收率。还发现将基体与分子氧在具有酰亚胺单元的化合物存在下接触,控制氧化反应体系的含水量不超过200mol,可平稳地氧化基体,抑制氧化催化剂体系失活,抑制副产品生成,提高纯度和收率。在大赛

璐化学工业株式会社提出的酰亚胺催化剂基础上,其他多个公司对催化剂和反应操作进行了改进<sup>[2]</sup>。

## 4 金属及其负载催化剂

为了提高环己烷催化氧化生产环己酮工艺的三率,多种含有金属的催化剂被研发制备并用于该领域。催化剂涉及的金属种类多,主成分有金、铁、钴、镍、铜、锌、钛、钒、铬、锰、锆、钼、钨、铈、钡、镁等金属及其组合。以下根据申请量着重介绍含有金元素的催化剂。对于含有金元素的催化剂,杜邦公司使用选自金和溶胶-凝胶化合物的多相催化剂,通过一步氧化环烷烃形成含有相应醇和酮的混合物,以较简单的过程和较少的产物损失,得到较高的转化率和选择性,同时在最终产物中很少或没有环己基过氧化氢及其高的氧化产物。安徽工业大学制备的金催化剂,能实现可重复性制备,能适应苛刻反应条件,稳定性高,选择性佳。湘潭大学采用负载有纳米金作为活性成分的固体催化剂,颗粒粒度为1-20 $\mu\text{m}$ ,用量少,三率高<sup>[3]</sup>。浙江大学提供的负载型纳米金催化剂,催化剂活性高、用量小、产物选择性高,后又提供粘附于微管内壁的纳米金催化剂,微管具有良好的传质传热性能,有效消除反应放热带来的安全隐患。另外,英威达公司提供的非均相催化剂,含有金-钯粒子的催化剂和选自碳化物、氮化物和氧化物的载体,其可再循环且可用于氧化环烷烃的方法中。中国科学技术大学先进技术研究院合成的有孪晶界的 $\text{Au}_{75}\text{Pd}_{25}$ 二十面体纳米晶体催化剂,尺度均一,在催化环己烷氧化时展示出了非常优良的特性。湖南科技大学提供的 $\text{SiO}_2$ -介孔 $\text{TiO}_2$ 空心微球封装纳米金,具有很好的热稳定性和循环使用性能,催化剂用量小,对环己醇和环己酮产物的选择性高<sup>[4]</sup>。

## 5 分子筛催化剂

分子筛催化剂催化氧化环己烷生产环己酮,具有环己烷转化率高、醇酮选择性好的优点,且可回收重复利用。自2004年开始,中国科研院校对分子筛催化剂的研究较多,并申请了一定数量的专利。其中,有中国科学院兰州化学物理研究所研发的纳米金分子筛催化剂 $\text{Au/SBA-15}$ 、 $\text{Au/HMS}$ 、 $\text{Au/SBA-1}$ 以及微孔分子筛负载Pd或Pt贵金属的催化剂;华东理工大学合成的负载铈的磷铝酸盐分子筛催化剂,含铜的固载化 $\text{AlPO}_5$ 分子筛催化剂,负载铈和表面功能化的 $\text{MCM-48}$ 介孔分子筛催化剂,以及负载金属钴的 $\text{SAPO-5}$ 分子筛催化剂。在环己烷催化氧化生产环己酮工艺中,中国在2000年以后的专利申请量迅速增加,但是仿生、酰亚胺、金属及其负载催化剂和杂多酸催化剂均是由国际公司首先研发得到,中国大部分的专利申请是在此基础上进行的改进或延伸,缺乏开创性技术的专利申请。因此,加大环

己烷催化氧化生产环己酮工艺的研究力度和专利保护,以求低成本、高效益地实施工业生产势在必行<sup>[5]</sup>。

## 6 其他常用工艺分析

### 6.1 重力沉降和斜板分离工艺相结合

重力沉降分离,技术失败不不相容的两条一口密度差大,静止或第六幅条件下,通过自然沉降的形式进行分离的过程,在环己烷氧化分解液碱水分离工艺中最早采用分离方式,就是重力沉降的方式。但是现阶段只用该方式,进行分离是远远不够的,所以加入了斜板分离工艺,斜板分离工艺的主要原理就是利用浅池的原理,将澄江段分割为多个比较小的沉降室,缩短液滴沉降的距离,通过这两种工艺的结合,可以在很大程度上提高化碱水分离效率,并且分离的结果更加理想。但是在具体的应用过程中,会有废碱分离的问题,20世纪末相关的专家就在斜板分离器后面,又增加了一台卧式沉降分离罐,在运用该方式进行分离的过程中,达到了相应的分离效果,但是由于该工艺设备投资相对来说比较大,所以来具体的应用过程中仍然需要不断的改进。

### 6.2 重力沉降与聚结分离工艺相结合

在21世纪初重力沉降和聚结分离工艺相结合的分方式开始出现,在中国石化公司首先运用,运用效果相对来说也是比较有利的,简单来说,拒绝分离技术,就是将拒绝和分离松鼠功效结合起来,氧化分解液乳液经过破乳、聚并、沉降、分离这四个过程最终实现氧化分解液中废液碱的高效去除来具体的工艺运用过程中运用范围相对来说也比较广泛。

### 6.3 重力沉降与涡流分离和聚结分离工艺相结合

该方法就是在第二种方法的基础上加入了涡流分离的方法,加入该方法相比第二种方法分离的效率更加高效,即使在废碱含量比较多的液体分离过程中,仍然可以获得比较好蜜效果,可以抵抗剪切应力不同。此外,运用该方式可以防止滤芯堵塞,有效解决现有环己烷氧化分解液脱碱中分离效果不佳的缺点。

## 参考文献

- [1] 亢志民. 环己酮工艺路线及中国生产现状分析[J]. 山西化工, 2019(54):76-77.
- [2] 郭瑞丽. 环己酮、环己醇制备技术进展[J]. 化工进展, 2019(18):252-253.
- [3] 黄丽娜. 中国环己酮生产现状及消费分析[J]. 合成纤维工业, 2019(34):43-45.
- [4] 狄志山, 张金陵. 旋流分离技术在环己烷氧化生产中的应用[J]. 企业技术开发, 2019,27(36):56-57.
- [5] 黄裕兴. 鹰山石油化工厂己内酰胺装置“五改七”技术改造的特点[J]. 合成纤维工业, 2020(65):81-82.