

工艺与设备

三乙烯四胺对环己醇脱水生成环己烯的抑制作用

常钫芳,葛昕*,张冬梅

(阳煤集团太原化工新材料有限公司,山西太原 030400)

摘要:通过对添加三乙烯四胺(TETA)后的脱氢副产物组成进行研究,对环己烯、环己酮、苯、环己烷、轻组分、重组分与三乙烯四胺处理时间之间的关系进行分析。结果表明,三乙烯四胺处理时间达到 40 h,加入量达到 400 mL 的情况下,环己烯的生成得到了有效的抑制,环己烯转化率从 51.5%降至 1.5%左右,环己酮的转化率则从 49%提高到 53%。环己烯在脱氢反应系统的歧化过程中对苯和环己烷存在一定的选择性,并且环己烯的含量对脱氢副产物中轻组分和重组分的含量均存在一定的影响。试验证明,TETA 作为添加剂降低环己醇脱水反应,并且在工业上用于处理水合催化剂带入后系统的情况时是可行的。

关键词:环己醇脱氢;三乙烯四胺;副产物;环己烯

中图分类号:TQ063

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)11-0186-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.11.040

Inhibitory effect of triethylenetetramine on dehydration of cyclohexanol to cyclohexene

CHANG Fang-fang, GE Xin*, ZHANG Dong-mei

(Taiyuan Novel Chemical Materials Co., Ltd., Yangquan Coal Industry (Group) Co., Ltd., Taiyuan 030400, China)

Abstract: This paper studies the relationship between the treatment time by triethylenetetramine (TETA) and the composition of dehydrogenation products including cyclohexene, cyclohexanone, benzene, cyclohexane, light and heavy components. It is found that the formation of cyclohexene is effectively inhibited, the conversion of cyclohexene drops from 51.53% to about 1.5% and the conversion of cyclohexanone increases from 49% to 53% when the dehydration has been treated by 400 mL of TETA for 40 h. Cyclohexene has a certain selectivity for benzene and cyclohexane in the disproportionation process of the dehydrogenation reaction system, and cyclohexene content has a certain influence on the content of light and heavy components in the dehydrogenation by-products. Tests indicate that TETA as an additive can reduce the dehydration reaction of cyclohexanol, which is industrially feasible in dealing with situations where the hydration catalyst is carried into the dehydrogenation system.

Key words: cyclohexanol dehydrogenation; triethylenetetramine; byproducts; cyclohexene

环己酮的生产方法有苯酚加氢法、环己烯水合环己醇脱氢法和环己烷氧化法等,其中环己烯水合法由于工艺路线安全可靠、碳收率高(99%以上)、无废弃物和环境污染,成为近年来己内酰胺工业的主流路线。目前国内建成或在建的己内酰胺项目产能已超过 700 万 t/a。采用旭化成环己烯水合法技术的超过 300 万 t/a^[1]。

水合催化剂的主要成分为 Si/Al 摩尔比为 24 的结晶性硅铝酸盐,在实际生产操作中,如果水合反应器的界位控制不当,导致水合催化剂大量带入后系统,会使催化剂随环己醇带入脱氢反应器,使得环己醇在脱氢反应器中发生大量副反应生成环己烯,严重降低环己酮的转化率。目前工业上处理脱氢反应生成环己烯常用的方法为添加烧碱加无机碱类,如 NaOH、Na₂CO₃ 等,或是在环己醇中通入蒸汽,通过降低有机物分压,提高物料空速的方法,抑制环己

醇脱水反应的进行。但因环己醇为气相进料进行脱氢反应,无机碱类无法有效地加入反应器并均匀地分布在盘管。因此目前尚无可靠的方案抑制该种情况下环己烯的生成。

本研究通过将一种强碱性有机物——三乙烯四胺(TETA)加入脱氢反应器中,以期能抑制脱氢反应过程中环己烯的转化,并对处理水合催化剂带入脱氢反应器及降低副反应提供技术依据。

1 工程概况

太原某己内酰胺生产企业,在实际运行过程中出现水合催化剂向后夹带的情况,导致环己醇进入脱氢反应器后,大量脱水生成环己烯,环己烯质量分数最高一度达到 42.26%,环己醇质量分数为 14.15%,环己酮质量分数为 40.68%,其余为环己烷、苯及轻、重组分。导致了后续干燥塔气液分离罐

收稿日期:2018-04-03;修回日期:2018-09-02

作者简介:常钫芳(1983-),男,硕士,工程师,研究方向为石油化工及材料化工;葛昕(1986-),男,硕士,助理工程师,研究方向为石油化工及材料化工,通讯联系人,xyz72313@gmail.com。

液位迅速上涨,严重破坏了醇酮精制系统的物料平衡。

2 材料与方法

2.1 材料

三乙烯四胺(TETA):上海西宝生物科技有限公司;环己醇:自产环己醇(HG/T 4121—2009);色谱:福立 GC9720 浙江福立分析仪器股份有限公司。

2.2 三乙烯四胺的添加方法

取 10 mL 三乙烯四胺于不锈钢桶内,添加 1 000 mL 环己醇将其溶解,通过脱氢反应器醇脱氢蒸发器前导淋注入系统,每小时配置并注入一次,连续注入至环己烯含量无明显变化为止。期间维持脱氢反应器温度(220 ± 5) $^{\circ}\text{C}$;压力 110 kPa;空速 0.33 h^{-1} 。三乙烯四胺的添加工艺流程见图 1。

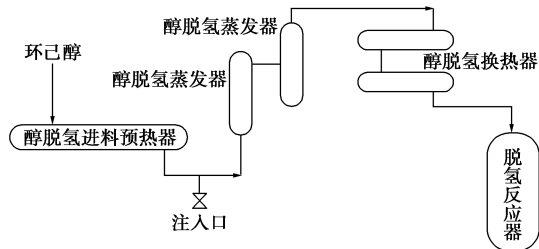


图 1 三乙烯四胺的添加工艺流程

2.3 分析方法

2.3.1 产品组分的检测

检测器:FID 氢火焰检测器;色谱柱:KB-WAX/60 m \times 0.32 mm \times 0.50 μm ;载气:N₂,恒流模式;柱流量:1.0 mL/min;分流比:60:1;COL:80 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)–5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 至 200 $^{\circ}\text{C}$ (30 min);INJ:220 $^{\circ}\text{C}$;DET:220 $^{\circ}\text{C}$;进样量:0.4 μL 。定量方法:修正面积归一法。

2.3.2 环己烯转化率及环己酮转化率的计算

$$\text{环己烯转化率} = (\text{环己烯的质量分数}/82) \times \text{进料量} / (\text{环己醇进料量}/100) \times 100\%$$

$$\text{环己酮转化率} = (\text{环己酮的质量分数}/98) \times \text{进料量} / (\text{环己醇进料量}/100) \times 100\%$$

3 结果与讨论

3.1 对环己烯转化率的影响

一般情况下,在脱氢反应器中,有 3% 的环己醇会发生脱水反应生成环己烯,含量约占脱氢总产物的 0.5%~1.0%,环己烯在适宜的条件下,又会进一步歧化生成环己烷和苯。环己醇是仲醇,比伯醇更易发生脱水反应。特别当催化剂中载体为酸性成分

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 SiO_2 等时,脱水反应最为明显,而水合催化剂作为一种沸石催化剂,结构式一般写为 $\text{A}(x/q)[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y]_n(\text{H}_2\text{O})$,即可知水合催化剂的混入必将使脱氢催化剂处于酸性条件下,可能导致环己烯的大量生成。同时沸石作为催化剂,在催化剂量为环己醇质量的 5%~50% 时,在 200 $^{\circ}\text{C}$ 左右的条件下也可使环己烯的转化率达到 80% 以上^[2]。由图 2 可以看出,在 TETA 添加前,系统中环己醇脱氢生产环己烯转化率一度达到 51.54%,但在处理 1 h 后,环己烯转化率会迅速下降至 20% 左右,并且随着 TETA 的加入和处理时间的增加,环己烯的转化率呈现明显的下降趋势,并最终稳定至 1.5% 左右,基本接近了脱氢反应中环己醇的正常的脱水反应生成 0.5%~1.0% 的环己烯的范围^[3]。可以看出,在水合催化剂带入脱氢反应器后,添加 TETA 是一种可以抑制环己醇脱水生成环己酮的有效手段,可以在 40 h 内有效地降低环己烯的转化。

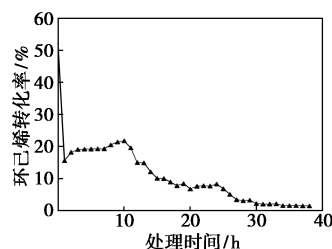


图 2 处理时间对环己烯转化率的影响

3.2 对环己酮转化率的影响

由图 3 可以看出,TETA 的加入在经过 10 h 的处理后,环己酮的转化率有了一定的提高,从 49% 提至 53%,但在 10 h 之后,环己酮的转化率和 TETA 处理时间之间并没有确切的、能证明其有必然联系的趋势。因此可以推断出,环己酮转化率的变化更多的是因为 TETA 的加入降低了环己烯的转化率后,影响了环己醇脱水和脱氢之间的原有的平衡,使得环己酮的转化率有了一定程度的上涨。环己烯的转化率降低与环己酮转化率升高之间的反比例关系与环己醇脱水和脱氢时竞争反应的理论结果是一致的^[4]。

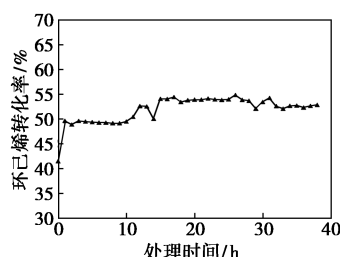


图 3 处理时间对环己酮转化率的影响

3.3 对轻组分的影响

从图 4 中可以看出, TETA 处理时间与轻组分的变化基本没有必然的关系, 但结合图 2 可以看出, 环己烯的转化率变化趋势与轻组分的变化趋势基本一致, 在处理 8 h 后环己烯的转化率上升时, 轻组分的含量有了较大的提高。说明在脱氢反应器中, 环己烯除了歧化为苯和环己烷外, 还会生成其他轻组分, 并且环己烯的转化率对轻组分的含量存在一定影响。

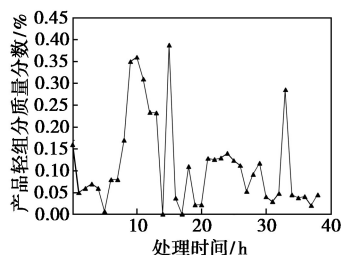


图 4 处理时间对产品轻组分的影响

3.4 对苯和环己烷的影响

大量文献记载了环己烯可在脱氢反应中发生歧化, 生成环己烷和苯。根据图 5 及图 6 可以看出, 虽然环己烷和苯的质量分数存在一定的数量级差异: 环己烷质量分数为 0.024 6%~0.7%, 苯的质量分数为 0.000 7%~0.011 5%, 但环己烷和苯的质量分数变化趋势与环己烯的转化率的变化趋势一直, 同时环己烯歧化为环己烷与苯的反应中, 特别是在环己烯转化率较高(>20%)的情况下, 环己烷和苯的转化存在一定的竞争关系, 在环己烷含量较高时, 苯的含量相对较低; 而苯含量上升时, 环己烷的含量也出现了下降趋势。环己烯歧化为环己烷及苯的选择性和转化率, 还有待进一步的研究。

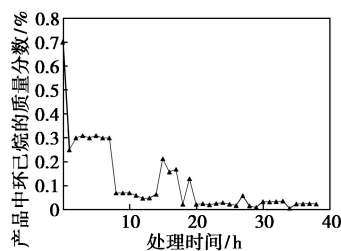


图 5 处理时间对产品中环己烷质量分数的影响

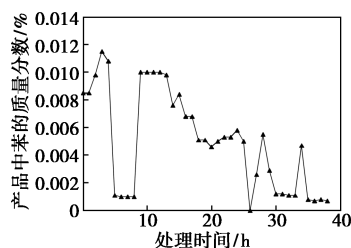


图 6 处理时间对产品中苯质量分数的影响

3.5 对重组分的影响

由图 7 可看出, 重组分含量的变化趋势相对轻组分而言, 与环己烯转化率的变化趋势更加一致, 说明在环己烯存在的条件下, 环己烯与其他物质更易反应使脱氢反应重组分的含量更多, 产物种类也相应地更加复杂。

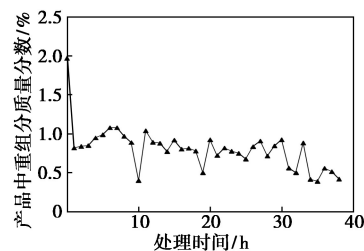


图 7 处理时间对产品重组分的影响

4 结论

通过对在添加 TETA 处理过程中环己烯、环己酮、苯、环己烷、轻组分、重组分的研究, 验证了环己醇脱水及脱氢反应互为竞争关系, 证明了 TETA 可以作为在水合催化剂混入脱氢反应系统, 影响脱水、脱氢反应平衡, 造成大量环己烯生成时的抑制剂加入, 在处理 40 h, 加入 TETA 量为 400 mL 的情况下, 环己烯的生成得到了有效抑制, 环己烯转化率从 51.53% 降至 1.5% 左右, 环己酮的转化率则从 49% 提高到 53%。试验证明 TETA 作为添加剂降低环己醇脱水反应, 并且在工业上用于处理水合催化剂带入后系统的情况是可行的, 可以进行推广。

同时试验还证明了环己烯在脱氢反应系统的歧化过程中对苯和环己烷存在一定的选择性, 并且环己烯的含量对脱氢副产物中轻组分和重组分的含量均存在一定的影响。根据目前掌握数据来看, 水合催化剂混入脱氢反应系统后, 环己烯的生成机理尚存在 2 种可能的原因需要进一步讨论: 一是环己醇通过水合催化剂催化生成环己烯; 二是水合催化剂通过作用于脱氢催化剂使其显酸性, 从而使环己醇脱水生成环己烯。目前 2 种假设均存在一定的理论依据, 需要进一步的试验进行验证。

参考文献

- [1] 王晨. 环己醇和环己酮生产现状概述[J]. 山西化工, 2013, 33(2): 34-37.
- [2] 陈平. 环己醇脱水制备环己烯催化剂综述[J]. 应用化工, 2004, 33(3): 3-5.
- [3] 王康凡. 铜锌铝催化剂上环己醇脱氢制取环己酮反应动力学研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2008.
- [4] 胡云光. 环己醇脱氢催化剂技术进展[J]. 工业催化, 2000, 8(3): 3-6. ■