

工业技术

环己酮氨肟化反应分离耦合工艺研究

刘建武^{1,2*}, 汪伟伟¹, 严生虎^{1,2}, 沈介发^{1,2}, 张跃^{1,2}

(1.常州大学制药与生命科学学院, 江苏常州 213164;

2.石油和化工行业连续流技术工程实验室, 江苏常州 213164)

摘要:研究设计了一种环己酮氨肟化反应-沉降分离耦合装置,通过TS-1的絮凝沉降解决了TS-1与反应液的分离问题。分别考察了沉降时间、物料摩尔比、反应温度和停留时间对TS-1沉降效率的影响,优化了工艺条件。结果表明,在 $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{环己酮})=1.0$ 、 $n(\text{氨水}):n(\text{环己酮})=1.8$ 、反应温度 70°C 、沉降时间 6.5 min 、停留时间 70 min 时,可以维持反应体系的稳定,TS-1进行正常的沉降分离,此时料液中TS-1质量分数降低至 0.438% ,环己酮的转化率和环己酮肟的选择性分别达到 96.7% 和 99.6% 。

关键词:反应分离耦合;氨肟化;TS-1;环己酮

中图分类号:TQ426

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)03-0207-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.03.041

Study on reaction-separation coupling processes for cyclohexanone ammoximation

LIU Jian-wu^{1,2*}, WANG Wei-wei¹, YAN Sheng-hu^{1,2}, SHEN Jie-fa^{1,2}, ZHANG Yue^{1,2}

(1.School of Pharmaceutical Engineering & Life Science, Changzhou University, Changzhou 213164, China;

2.Continuous Flow Engineering Laboratory of National Petroleum and Chemical Industry, Changzhou 213164, China)

Abstract: A kind of reaction-separation coupling device is designed for cyclohexanone ammoximation. Separation of TS-1 and reaction liquid is settled through flocculation and sedimentation of TS-1 in this device. The effects of sedimentation time, reactants molar ratio, reaction temperature and residence time on reactant conversion, product selectivity and TS-1 sedimentation efficiency are investigated, and the process conditions are optimized. The conversion of cyclohexanone reaches 96.7% , the selectivity of cyclohexanone oxime reaches 99.6% , and the TS-1 concentration in overflow liquid reduces 0.438% as $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{cyclohexanone})=1.0:1$, $n(\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}):n(\text{cyclohexanone})=1.8:1$, reaction temperature maintains at 70°C , residence lasts for 70 min and sedimentation lasts for 6.5 min .

Key words: reaction-separation coupling; ammoximation; TS-1; cyclohexanone

环己酮肟是一种重要的化工中间体,主要用于制备己内酰胺。传统的环己酮肟生产方法主要是由酮与羟胺盐反应制备,但此工艺流程长,反应条件苛刻,而且对环境污染严重^[1]。钛硅分子筛TS-1是近年来发展起来的一种新型催化材料,由于独特的择形催化性能,引起人们的广泛关注。以TS-1为催化剂,将环己酮、氨和 H_2O_2 一步直接氧化合成环己酮肟,该工艺反应条件温和,转化率和选择性高,污染低,克服了传统工艺的缺点^[2]。但TS-1颗粒小、质量轻,反应结束后与反应液分离困难,大大限制了TS-1的应用^[3]。

针对上述问题傅送保等^[4]、付锦晖等^[5]对环己酮氨肟化反应体系中钛硅分子筛的分离进行了研究,成功开发了一种催化剂与反应液分离的新工艺。

该工艺将无机陶瓷膜应用于环己酮氨肟化系统,缩短了工艺流程,实现了生产过程的连续化。中石化巴陵分公司于2003年7月建立了一套 70 kt/a 环己酮氨肟化工业装置,率先应用无机陶瓷膜分离技术进行催化剂与反应液的分离和循环利用,并于2003年8月正式投产运行。但是在生产中,膜分离系统也存在一些不足,如膜管泄漏和断裂、膜管通道堵塞、膜污染和跨膜压差不断上升,导致膜通量降低等问题,而且膜组件后期清洗费用高^[6]。

本工作设计了一种环己酮氨肟化反应沉降分离耦合装置,通过TS-1的絮凝沉降,解决了TS-1与反应液的分离问题。本研究还分别考察了沉降时间、 H_2O_2 与环己酮摩尔比、氨水与环己酮摩尔比、反应温度和停留时间对TS-1沉降效率、环己酮转化

收稿日期:2020-04-03;修回日期:2021-01-13

基金项目:江苏省产学研前瞻性联合研究项目(BY2014037-19)

作者简介:刘建武(1973-),男,博士,高级工程师,研究方向为化学工程及工艺优化,通讯联系人,liujianwu@cczu.edu.cn。

率和环己酮肟选择性的影响,优化了工艺条件。

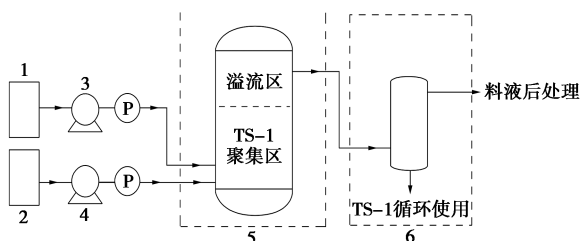
1 实验部分

1.1 原料

叔丁醇,化学纯,上海凌峰化学试剂有限公司;环己酮,分析纯,江苏强盛功能化学股份有限公司; H_2O_2 (27.5%),工业级,上海哈勃化学技术公司;氨水(25%)分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;钛硅分子筛 TS-1,粒径 300 nm。

1.2 反应分离耦合工艺流程和实验方法

环己酮氨肟化反应分离耦合工艺流程如图 1 所示。叔丁醇、环己酮、氨水的混合溶液和 H_2O_2 溶液分别经各自的计量泵计量按照一定比例连续打入反应釜中进行反应,反应完成后,带有少量 TS-1 的反应液由溢流管进入沉降槽,已絮凝 TS-1 在沉降槽进行沉降分离,最终反应液从沉降槽上部溢流收集,絮凝沉降的 TS-1 从沉降槽底部收集并送入反应釜循环使用。



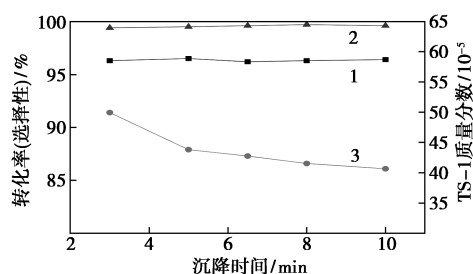
1,2—原料罐;3,4—计量泵;5—反应釜;6—沉降槽

图 1 环己酮氨肟化反应分离耦合工艺流程

2 结果与讨论

2.1 沉降时间对氨肟化反应分离耦合的影响

在 $n(H_2O_2) : n(\text{环己酮}) = 1.0$ 、 $n(\text{氨水}) : n(\text{环己酮}) = 1.8$ 、反应温度 70°C 、停留时间 70 min 的条件下,考察了沉降时间(3、5、6.5、8、10 min)对环己酮氨肟化反应分离耦合的影响,结果见图 2。



1—环己酮转化率;2—环己酮肟选择性;3—TS-1 质量分数

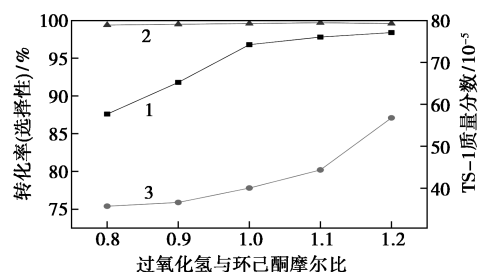
图 2 沉降时间对氨肟化反应分离耦合的影响

TS-1 催化环己酮氨肟化反应中,真正具有反应活性的是 H_2O_2 与 TS-1 的三维孔道上的骨架钛作

用生成三角型的 Ti-O-O-,宏观表现为催化剂由白色变为亮黄色^[7-8]。在反应开始一段时间后,TS-1 变得黏着,出现黏壁和絮凝现象,TS-1 的凝聚形成较大颗粒团,尺寸变大,增大 TS-1 的沉降速度。反应体系稳定条件下,釜中出现分层,大量 TS-1 居于釜的下层,上层是含有少量 TS-1 的悬浮液。随着釜中液面的升高,到达溢流口时反应液以层流的形式由溢流管连续进入沉降槽,其中少量的 TS-1 随反应液进入沉降槽。由于溢流管道细,增大了 TS-1 的接触频率,部分 TS-1 会在溢流管道中絮凝成团,进入沉降槽后直接沉降到槽底部,少量未絮凝或絮凝后质量较轻的 TS-1 微团在沉降槽中进行沉降分离。由图 2 可知,随着沉降时间的延长,从沉降槽中收集到料液中的 TS-1 质量分数明显降低,沉降时间 5 min 时,TS-1 质量分数降低到 0.438 6‰,继续延长沉降时间,TS-1 质量分数降低不明显,基本趋于稳定。因此沉降时间为 5~8 min 较适宜。

2.2 H_2O_2 与环己酮摩尔比对氨肟化反应分离耦合的影响

在 $n(\text{氨水}) : n(\text{环己酮}) = 1.8$ 、反应温度 70°C 、停留时间 70 min、沉降时间 6.5 min 的条件下,考察了 H_2O_2 与环己酮摩尔比(0.8、0.9、1.0、1.1、1.2)对环己酮氨肟化反应分离耦合的影响,结果见图 3。



1—环己酮转化率;2—环己酮肟选择性;3—TS-1 质量分数

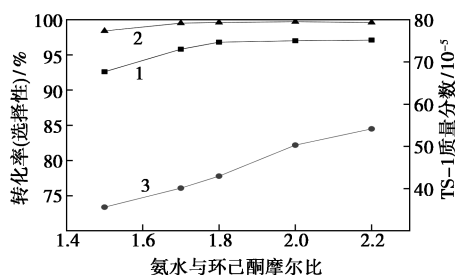
图 3 H_2O_2 与环己酮摩尔比对氨肟化反应分离耦合的影响

由图 3 可知,当 H_2O_2 与环己酮摩尔比大于 1.0 后,TS-1 的浓度呈递增趋势。这是因为 H_2O_2 与环己酮摩尔比 ≤ 1.0 时,反应体系处于稳定状态,大量 TS-1 居于釜中下部,溢流液以层流的形式连续进入沉降槽。当 H_2O_2 与环己酮摩尔比 > 1.0 后,反应液剧烈沸腾,居于反应釜中下部的 TS-1 随沸腾液翻滚至釜上部,增加釜上部反应液中 TS-1 浓度,进入沉降槽的 TS-1 通量增加。同时反应液的剧烈沸腾导致溢流液以“子弹流”的形式通过溢流管进入沉降槽,由于溢流管伸入到沉降槽底部,在沉降槽中便会出现鼓泡现象。由于 TS-1 质量轻,鼓泡现象的

产生会使得已经沉降或正进行沉降的 TS-1 随气泡上升至沉降槽上部,并随反应液进入料液收集罐,增大料液中 TS-1 的浓度。另一方面, H_2O_2 作为氧化剂,其有效利用率直接影响环己酮氨肟化反应的技术经济性。当 H_2O_2 与环己酮摩尔比达到 1.0 后,环己酮的转化率增加缓慢,环己酮肟的选择性几乎保持不变。继续增加 H_2O_2 用量,过量的 H_2O_2 会在氨水的碱性条件下分解,有效利用率降低,且增加操作成本,技术经济性下降^[9]。因此 H_2O_2 与环己酮摩尔比在 1.00~1.05 比较适宜,在此范围内反应体系较稳定,有助于 TS-1 的沉降分离,而且还可以得到较高的环己酮转化率和环己酮肟选择性。

2.3 氨水与环己酮摩尔比对氨肟化反应分离耦合的影响

在 $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{环己酮})=1.0$ 、反应温度 70°C 、停留时间 70 min、沉降时间 6.5 min 的条件下,考察了氨水与环己酮摩尔比(1.5、1.7、1.8、2.0、2.2)对环己酮氨肟化反应分离耦合的影响,结果见图 4。



1—环己酮转化率;2—环己酮肟选择性;3—TS-1 质量分数

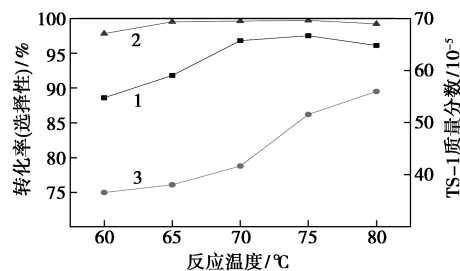
图 4 氨水与环己酮摩尔比对氨肟化反应分离耦合的影响

环己酮氨肟化反应中,氨的用量都是过量的。一是氨易挥发,二是根据环己酮氨肟化羟胺机理可知,过量的氨有助于羟胺的形成,加快氨肟化反应速度,同时还可抑制副反应的发生^[10]。但是在环己酮氨肟化反应-沉降分离耦合过程中,过高的氨水含量会破坏体系的稳定性,影响 TS-1 的正常沉降。因为过高的氨水含量会导致体系碱度增大,加速 H_2O_2 的分解,产生大量气泡,导致反应液沸腾^[11]。此状态下溢流液也会夹带一定量的气体,在沉降槽造成鼓泡现象,严重影响催化剂 TS-1 的沉降。由图 4 可知,当氨水与环己酮摩尔比达到 2.0 时,料液中的 TS-1 质量分数已升高至 0.502 ‰,且随着氨水用量增加,呈明显上升趋势。此外,过高的氨水含量也会加速 TS-1 中 Si 的溶解,导致骨架钛流失,而且氨过量造成原料浪费,增加操作费用^[12]。因此,氨水与环己酮的摩尔比应维持在 1.8~2.0,以保证

反应体系的稳定。

2.4 反应温度对氨肟化反应分离耦合的影响

在 $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{环己酮})=1.0$ 、 $n(\text{氨水}):n(\text{环己酮})=1.8$ 、沉降时间 6.5 min、停留时间 70 min 的条件下,考察了反应温度(60、65、70、75、 80°C)对环己酮氨肟化反应分离耦合的影响,结果见图 5。



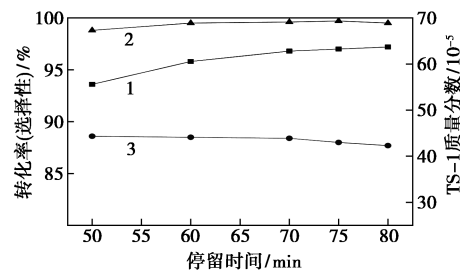
1—环己酮转化率;2—环己酮肟选择性;3—TS-1 质量分数

图 5 反应温度对氨肟化反应分离耦合的影响

反应温度是环己酮氨肟化反应的关键因素,直接影响氨肟化反应速度。由图 5 可知,当温度小于 70°C 时,随着反应温度的升高,环己酮的转化率和环己酮肟的选择性都不断提高,但料液中 TS-1 质量分数变化不大。这是因为适当高的温度有利于主反应的进行,加快氨肟化反应速度^[13];在此温度范围内,反应体系稳定,TS-1 进行正常的沉降分离。继续升高温度,当反应温度大于 80°C 时,一方面,随着温度的升高氨在液相中的溶解度降低,加速一些副反应(如 H_2O_2 分解、环己酮缩合、环己酮肟水解)的进行,造成环己酮肟的选择性和 H_2O_2 的有效利用率降低^[2];另一方面, H_2O_2 的快速分解导致反应液剧烈沸腾,影响 TS-1 在釜中的分布,使得反应液以子弹流的形式进入沉降槽,其中夹带的气体也会阻碍 TS-1 的沉降,造成料液中 TS-1 质量分数增加。

2.5 停留时间对氨肟化反应分离耦合的影响

在 $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{环己酮})=1.0$ 、 $n(\text{氨水}):n(\text{环己酮})=1.8$ 、沉降时间 6.5 min、反应温度 70°C 的条件下,考察了停留时间(50、60、70、75、80 min)对环己酮氨肟化反应分离耦合的影响,结果见图 6。



1—环己酮转化率;2—环己酮肟选择性;3—TS-1 质量分数

图 6 停留时间对氨肟化反应分离耦合的影响

由图 6 可知,随着反应物料在反应釜中停留时间的延长,环己酮的转化率和环己酮肟的选择性不断增加,在停留时间 70 min 时,环己酮的转化率达到 96.7%,环己酮肟的选择性达到 99.6%。继续延长停留时间,虽然能够提高环己酮转化率,但反应液中未反应的环己酮也会和 H_2O_2 反应生成双环己胺和环己酮的连氮化合物,而且环己酮也会发生聚合反应,生成环己基环己酮和环己烯基环己酮^[13]。这些副反应不仅影响 H_2O_2 的有效利用率和环己酮肟选择性,反应生成的副产物也可能会堵塞催化剂孔道,影响催化剂的催化活性,同时对产品的质量也会造成一定的影响^[14]。因此,停留时间在 65~75 min 较适宜。

3 结论

(1) 由于 TS-1 颗粒小、质量轻,在氨肟化反应-沉降分离耦合过程中,反应液的沸腾程度严重影响 TS-1 的沉降过程。因此,优化工艺条件,控制反应体系的稳定性有助于 TS-1 的沉降。

(2) 通过工艺条件优化,在 $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{环己酮}) = 1.0$ 、 $n(\text{氨水}) : n(\text{环己酮}) = 1.8$ 、反应温度 70°C 、沉降时间 6.5 min、停留时间 70 min 时,能够保证反应体系的稳定,TS-1 进行正常的沉降分离,此时料液中 TS-1 质量分数降低至 0.438 6%,环己酮的转化率和环己酮肟的选择性分别达到 96.7% 和 99.6%。

参考文献

- [1] 顾耀明,刘春平,程立泉,等. HTS-1 钛硅分子筛催化环己酮氨肟化工业试验[J]. 化工进展, 2010, 29(1): 187-191.
- [2] Thangaraj A, Sivasanker S, Ratnasamy P. Catalytic properties of crystalline titanium silicalites III: Ammoxidation of cyclohexanone [J]. *Journal of Catalysis*, 1991, 131: 394-400.
- [3] 王振东,徐乐,何鸣元,等. 介孔 TS-1 分子筛微球合成及其催化环己酮氨肟化反应性能[J]. 化学反应工程与工艺, 2013, 29(5): 456-461.
- [4] 傅送保,王洪波,徐风华,等. 一种钛硅分子筛催化反应中催化剂的循环分离方法: CN, 00113447.7 [P]. 2001-12-05.
- [5] 付锦晖,邢卫红,徐南平. 陶瓷膜在钛硅分子筛固液分离过程中的应用[J]. 膜科学与技术, 2004, 24(5): 47-50.
- [6] 刘晓伟. 大型膜组件在氨肟化装置中的应用及改进[J]. 河北化工, 2011, 34(7): 51-52.
- [7] Bonino F, Damin A, Ricchiardi G, et al. Ti-peroxo species in the TS-1/ H_2O_2 / H_2O system [J]. *Physical Chemistry*, 2004, 108(11): 3573-3583.
- [8] Panyaburapa W, Nanok T, Limtrakul J. Epoxidation reaction of unsaturated hydrocarbons with H_2O_2 over defect TS-1 investigated by ONIOM method: Formation of active sites and reaction mechanisms [J]. *Physical Chemistry*, 2007, 111(8): 3433-3441.
- [9] Guoqing L, Jian W, He'an L. Ammoxidation of cyclohexanone oxime catalyzed by titanium silicalite-1 zeolite in three-phase system [J]. *Chemical Engineering*, 2012, 20(5): 889-894.
- [10] 李永祥,吴巍,闵恩泽. 钛硅分子筛催化环己酮氨肟化反应过程—工艺条件的考察[J]. 石油炼制与化工, 2010, 41(10): 1-6.
- [11] 李永祥,吴巍,闵恩泽,等. 钛硅分子筛催化环己酮氨肟化反应过程—影响过氧化氢分解的因素分析[J]. 石油炼制与化工, 2003, 34(9): 49-52.
- [12] 张茹,李裕,王东琴. 磁载钛硅分子筛 TS-1/ NiFe_2O_4 催化环己酮氨肟化反应研究[J]. 化学研究与应用, 2013, 25(10): 1364-1368.
- [13] Dal Pozzo L, Fornasari G, Monti T. TS-1, catalytic mechanism in cyclohexanone oxime production [J]. *Catalysis Communications*, 2002, 3: 369-375.
- [14] 张向京. 钛硅分子筛 TS-1 催化环己酮氨肟化过程分析[D]. 天津: 天津大学, 2006. ■
- [7] Nai J, Lu Y, Yu L, et al. Formation of Ni-Fe mixed diselenide nanocages as a superior oxygen evolution electrocatalyst [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29: 1703870.
- [8] Zhong D Z, Zhang L, Li C C, et al. Nanostructured NiFe (Oxy) hydroxide with easily oxidized Ni towards efficient oxygen evolution reaction [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(38): 16810-16817.
- [9] Chen Z, Zhao B, He Y C, et al. NiCo_2O_4 nanoframes with a nanosheet surface as efficient electrocatalysts for the oxygen evolution reaction [J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2018, 2: 1155-1164.
- [10] Conway B E, Liu T C, et al. Comparative behaviour of the kinetically significant surface intermediate states in anodic O_2 evolution at oxide electrocatalyst materials: Participation of mediator redox couples in the oxide [J]. *Materials Chemistry & Physics*, 1989, 22(1-2): 163-182.
- [11] Huang Z F, Wang J, Peng Y, et al. Design of efficient bifunctional oxygen reduction/evolution electrocatalyst: Recent advances and perspectives [J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(23): 1700544.
- [12] Peng H, Jing C, Chen J, et al. Crystal structure of nickel manganese-layered double hydroxide@cobaltic oxides on nickel foam towards high-performance supercapacitors [J]. *Cryst Eng Comm*, 2019, 21(3): 470-477.
- [13] 高文军. CoS_2 和 CoP 材料的合成及其催化析氧应用[J]. 现代化工, 2019, 39(10): 134-137.
- [14] Wu F, Liao Q, Cao F, et al. Non-noble bimetallic NiMoO_4 , nanosheets integrated Si photoanodes for highly efficient and stable solar water splitting [J]. *Nano Energy*, 2017, 34: 8-14. ■

(上接第 206 页)