

# 羟胺-环己酮法肟化反应效率的影响因素及改进措施

徐先荣<sup>1</sup> 崔丽杰<sup>2</sup> 张家元<sup>2</sup>

(1. 中国石化股份公司巴陵分公司, 湖南 岳阳 414003; 2. 中国科学院过程工程研究所, 北京 100080)

**摘要:**介绍了羟胺-环己酮法中环己酮肟化反应的原理及工艺流程, 讨论了反应温度、环己酮进料分布、缓冲溶液的 pH 值、脉冲速度等因素对肟化反应效率的影响, 针对各个影响因素提出了改进肟化反应条件的措施并应用于生产实践, 提高了肟化反应效率。

**关键词:**羟胺-环己酮法; 环己酮; 肟化反应; 效率

中图分类号: TQ224.24.4

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)02-0053-03

## Influencing factors of oximation efficiency using hydroxylamine-cyclohexanone process and their improvements

XU Xian-rong<sup>1</sup>, CUI Li-jie<sup>2</sup>, ZHANG Jia-yuan<sup>2</sup>

(1. Baling Petrochemical Co., Ltd, China Petroleum And Chemical Corporation, Yueyang 414003, China;

2. Multi-phase Reaction Laboratory, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

**Abstract:** The principles and process of cyclohexanone oximation in hydroxylamine-cyclohexanone process were introduced. Influencing factors such as temperature, feed-in distribution of cyclohexanone, pH value of buffer solution and pulse speed were discussed in detail. After some improvement measures were put forward and applied according to these factors, the efficiency of oximation reaction was increased.

**Key words:** hydroxylamine-cyclohexanone process; cyclohexanone; oximation reaction; efficiency

己内酰胺是一种重要的有机化工原料, 主要用来制造聚酰胺-6 纤维, 目前国内主要生产厂商如南京东方公司、巴陵石化公司等均采用以苯为原料的羟胺-环己酮(HPO)法(也称磷酸羟胺法)来生产己内酰胺。环己酮肟是 HPO 法制己内酰胺的重要中间产物<sup>[1-2]</sup>, 它由磷酸羟胺和环己酮在肟化反应器中反应生成<sup>[3]</sup>, 肟化反应效率的高低直接影响己内酰胺的产量和质量, 因此提高肟化反应效率, 保证高负荷下环己酮肟化反应经济运行是一项重要的研究课题。

### 1 肟化反应原理

纯羟胺是一种不稳定的化合物, 加热会分解<sup>[4]</sup>, 因此肟化反应由溶于磷酸缓冲溶液中的羟胺和环己酮在脉冲填料塔中逆流接触, 生成环己酮肟, 工艺流程见图 1。

在肟化塔内发生如下反应:

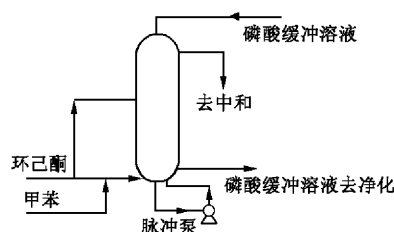
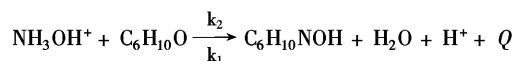


图 1 环己酮肟生产工艺流程

反应速率常数  $k_1$ 、 $k_2$  几乎完全取决于 pH 值和温度<sup>[2]</sup>。因为环己酮在含有磷酸羟胺的无机工艺液中的溶解度很高, 肟化反应生成的环己酮肟的凝固点也很高(88℃), 因此肟化反应以甲苯作溶剂, 将环己酮溶于甲苯中, 以获得较高的转化率。

### 2 影响环己酮肟化反应效率的因素

HPO 法中, 磷酸缓冲溶液是循环使用的, 缓冲溶液在回到羟胺制备工序前必须将溶于其中的少量有机物清除, 而未反应的羟胺会对缓冲溶液的净化产生不利影响, 因此生产中羟胺与环己酮等摩尔进

料以保证二者完全反应。脞化反应效率主要指环己酮转化率、羟胺转化率以及离开脞化反应器的缓冲溶液中的总羰基含量的高低,由塔顶有机相中环己酮含量、塔底缓冲液中羟胺含量以及塔底缓冲液中总羰基含量<sup>[5]</sup>等 3 个重要的控制指标来衡量。

### 2.1 温度

根据反应,低温有利于环己酮转化率的提高,但环己酮在反应中须以小液滴形式进入水相后方能与羟胺反应,过低的温度会使传质速率降低,从而使反应速率大大降低;又因水在甲苯中与甲苯在水中的溶解度都随温度升高而增大,因此过高的温度会使两相乳化,不利于两相的分离,适当降低温度可以减少两相互溶。同时前工序中的催化剂不可避免地进入脞化反应器,在高温及催化剂的作用下,环己酮、甲苯、环己酮脞进一步发生氧化、硝化反应生成己二酸、硝基环己酮、苯甲酸等副产物。副产物在塔中与甲苯、无机缓冲溶液在一起附着在填料表面,并在塔界面处形成中间层,影响传质效率,从而影响脞化反应的效率,降低温度可以抑制副反应,减少中间层的生成。因此需对原有温度进行调整,调整过程及运行参数见表 1。

表 1 温度对反应效率的影响

温度/ ℃	环己酮 用量/ m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup>	顶部有机相 环己酮质量 分数/%	底部缓冲液 NH <sub>3</sub> OH <sup>+</sup> 质量摩尔 浓度/mol·kg <sup>-1</sup>	底部缓冲液 总羰基质量 分数/%
52	6.5	0.65	0.050	1.60
50	6.5	0.68	0.048	1.50
48	6.5	0.62	0.040	1.48
46	6.5	0.62	0.040	1.39
44	6.5	0.60	0.038	1.35
42	6.5	0.55	0.039	1.30
40	6.5	0.65	0.045	1.46

从表 1 可以看出,在负荷不变时脞化反应温度在 42~46℃时反应效率最高。当温度降低到 40℃时,环己酮进入水相速率降低,反应速度下降,使得顶部有机相中环己酮含量、底部缓冲液中 NH<sub>3</sub>OH<sup>+</sup>含量增加,同时大量过量的环己酮进入水相使底部缓冲液中总羰基含量上升,而温度高到 48℃时两相互溶加快,总羰基含量快速上升,这都使脞化反应效率下降。

### 2.2 缓冲溶液的 pH 值

因反应释放出 H<sup>+</sup>,使 pH 值从 1.8 下降到 1.0,在此条件下反应转化率为 98%,只有当 pH 值为 4.5 时转化率才可能到 100%。为使环己酮完全转化,脞化后将有机相送入中和反应器,未转化的环己酮

(约 0.5%) 在过量的羟胺(pH 值 4.5)作用<sup>[3-4]</sup>下完全转化,控制脞化进料缓冲液的 H<sup>+</sup> 的质量浓度,提高 pH 值有利于反应的进行,但 pH 值过高会使酸对反应的催化作用<sup>[6]</sup>下降,不但不会提高转化率,还会导致羟胺在缓冲液中不稳定,发生副反应。实验表明,5 < pH 值 < 9 时,羟胺在水中最不稳定。

### 2.3 环己酮进料分布

环己酮在脞化反应器中部有一支管,主要用来控制反应在中部进行,因扩能改造,脞化塔加高 2 m,位置在塔顶无机缓冲溶液进料下方。

根据脞化反应原理, $v = kc(\text{羟胺}) \cdot c(\text{环己酮}) / c(\text{环己酮脞})$ ,反应在连续相的缓冲溶液中进行,环己酮、甲苯小液滴必须先进入连续相,生成的环己酮脞又立即被甲苯萃取移走,据此假定在反应器中部羟胺、环己酮脞的浓度不变,即环己酮在连续相中的浓度决定着反应速率,也即  $v(\text{环己酮}) = kc(\text{环己酮})$ ,据此反应为动力学一级反应,又因为脞化塔的塔高远远大于塔径,故将脞化塔模拟为一活塞流反应器,根据管式反应器设计方程,有

$$v = \frac{Q_0}{k} \ln \frac{1}{1-x}, \text{ 可得 } c(\text{环己酮}) = c_0 \exp\left(\frac{-k\pi D^2 H}{4Q_0}\right)$$

即  $c(\text{环己酮})$  与塔高  $H$  成反比,因此在高度增加的情况下,适当提高中部环己酮浓度对顶部出料的环己酮浓度无影响,同时可有效地控制反应在中部进行。所以适当增加中部环己酮用量对提高反应效率有利。

脞化塔改造后,未对中部环己酮用量进行调整,反应效率不但未提高,还略有下降。改造后的部分运行参数见表 2。

表 2 改造后的部分运行参数

环己酮 用量/ m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup>	顶部有机相 环己酮质量 分数/%	底部缓冲液中 NH <sub>3</sub> OH <sup>+</sup> 质量摩尔 浓度/mol·kg <sup>-1</sup>	底部缓冲液 总羰基质量 分数/%
8.00	0.65	0.048	1.60
8.10	0.85	0.052	1.65
8.25	1.00	0.055	1.80
8.30	0.95	0.058	1.90

可以看出,随着负荷上升,脞化效率有所下降,这是因为脞化塔既是一个反应塔,又是一个萃取塔,脞化反应属放热反应,这决定了塔上部反应区温度要低,下部萃取区温度要高,脞化塔加高并提高负荷后,由于中部投酮量未变,使得反应区下移至萃取区,而萃取温度高,导致反应不完全,同时萃取区下移后萃取区环己酮脞质量浓度上升,萃取空间减少,

导致底部缓冲溶液出料夹带羰基量多,使得脲化效率下降,据此也可说明增加中部投酮量可改善反应。另外,笔者对中部投酮前后脲化反应运行参数进行了统计,数据见表3。

表3 中部投酮前后部分运行参数

中部环己酮用量/ $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	环己酮总用量/ $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	顶部有机相 环己酮质量 分数/%	底部缓冲液 $\text{NH}_3\text{OH}^+$ 质量摩尔 浓度/ $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	底部缓冲液 总羰基质量 分数/%
0	8.2	0.80	0.048	1.75
1.0	8.4	0.60	0.035	1.40

由表3可以看出,脲化塔中部投酮后,生产负荷及反应效率均得到了提高。

#### 2.4 脉冲速度

脲化反应器脉冲装置由1台循环泵、1个旋转阀、4个缓冲罐构成,通过脉冲使两相接触更充分,传质更快,从而提高反应效率。脉冲幅度小会使接触不充分,反应效率降低;脉冲幅度大则使两相夹带严重,甚至乳化,实践表明脉冲速度由生产负荷决定,且与负荷成反比。另外,生产负荷、设备以及塔内的填料等都会对反应效率产生影响。

### 3 改进措施

为了在高负荷下使脲化效率最高,针对各个影响因素对脲化反应条件进行如下改进:

- ①反应温度控制在42~46℃,加强中间层排放。
- ②环己酮按中部:底部=1:8~9进料。
- ③保证环己酮与甲苯连续稳定进料。
- ④控制磷酸缓冲溶液的 $\text{H}^+$ 质量浓度,适当提

高pH值。

改进前后生产负荷与部分控制指标的比较见表4。

表4 改进前后生产负荷及部分控制指标

	环己酮 总用量/ $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	顶部有机相 环己酮质量 分数/%	底部缓冲液 $\text{NH}_3\text{OH}^+$ 质量摩尔 浓度/ $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	底部缓冲液 总羰基质量 分数/%
改进前	6.0	0.58	0.045	1.45
改进后	8.3	0.60	0.040	1.40

可以看出,将脲化反应条件部分改进后,羟胺脲化装置生产负荷大幅度提高,反应的主要控制指标均有一定程度的降低,反应效率得到提高。

### 4 结论

在生产负荷及装置设备固定的情况下,影响脲化反应效率的主要因素有反应温度、环己酮进料在中部和底部的分布、缓冲溶液的pH值、脉冲速度等,在此基础上进行了改进并指导生产,提高了脲化反应效率。

#### 参考文献

- [1] 赵英凯,蔡宁.[J].工业仪表与自动化,1999,29(3):3-4.
- [2] 己内酰胺生产与应用编写组.己内酰胺生产与应用[M].北京:轻加工出版社,1988.
- [3] 朱凌皓.[J].化工设计,1994,14(4):19-20.
- [4] 谭永泰.[J].合成纤维工业,1985,8(3):45-47.
- [5] 张朝晖.[J].巴陵石化科技,2000,118(3):26-27.
- [6] 恽魁宏.有机化学[M].北京:高等教育出版社,1988. ■

## 《现代化工》期刊评价指标

据中国科技信息研究所报告,2002年《现代化工》期刊的总被引频次为463,总排名第242位,化工类排名第5位;影响因子0.318,总排名第509位,化工类排名第14位。

2001年《现代化工》期刊的总被引频次为376,总排名第234位,化工类排名第6位;影响因子0.405,总排名第272位,化工类排名第9位。

2000年总被引频次为262,化工类排名第9位;影响因子0.222,化工类排名第21位。

1997~2002年本刊的影响因子值

年份	2002	2001	2000	1999	1998	1997
影响因子	0.318	0.405	0.222	0.121	0.146	0.110
全国统计源刊						
数量	1534	1447	1441	1372	1286	1214
排名	509	272	551	836	582	637
化工类统计源刊						
数量	58	55	55	51	50	49
排名	14	9	21	39	25	30