环己酮新工艺从源头实现绿色安全生产

马爱霞（巴陵石化炼油部，湖南　岳阳　414014）

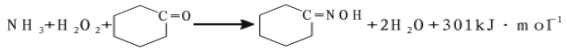
摘　要：改革后，受社会发展的影响，我国的科学技术快速进步。现阶段，环己酮在化工行业中有着十分广泛的用途。环己酮主要用作己内酰胺、己二酸的原料，也是合成纤维尼龙 6 及尼龙 66 等的重要中间体，在合成橡胶、纤维，染料、农药、涂料等生产制备方面具有重要的工业应用价值。近年来，我国环己酮产量逐年增加，具有广阔的市场需求。在工业上它的合成主要是采用锌铁催化，在一定的高温下进行氧化脱氢来制得。在实验室中，为了得到环己酮常采用的方法是用环己醇作原料，用漂白粉作氧化剂，反应的环境是弱酸性的。但这些制备方法或是反应条件苛刻不易实现，或是反应的过程中会产生有害物质，废水、废渣、废气是传统化工行业生产的常见污染物，也是化工行业环境治理的重点。后续处理难度大、成本高。因此开发绿色氧化技术合成环己酮是十分有必要的。

关键词：环己酮；双氧水；绿色；氧化

据了解，该技术作为全球首创的全流程技术，目前，虽然没有工业化的装置，但主要工序已经有相同或者类似的大规模工业化应用装置在运行，借鉴其他类似装置成功的工业化经验，通过对该工艺进行全流程模拟，技术安全、可靠。

1 环己酮氨肟化反应

环己酮氨肟化反应分为两步，第一步是氨在催化剂作用下被过氧化氢氧化成羟胺，第二步是羟胺与环己酮进行无催化反应，生成环己酮肟，主反应式如下：



除上述主反应外，还伴随有双氧水与氨反应生产一氧化二氮、氮气，双氧水分解生产氧气等副反应发生。

$3H_2O+2NH_3 \rightarrow N_2+6H_2O$

$4H_2O_2+2NH_3 \rightarrow N_2O+7H_2O$

$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O+O_2$

一般影响环己酮氨肟化反应的主要因素包括反应温度、反应压力、催化剂浓度、双氧水 / 环己酮摩尔比等，下面对各因素进行分析。

2 绿色氧化技术的重要性

在化学品的生产过程中，氧化反应是最常用到的一种化学反应，因此要想实现绿色生产，寻找到绿色无污染的氧化剂是十分重要的。例如采用分子氧、双氧水以及臭氧等，它们在反应的过程中不会产生污染，另外，还要找出合适的高效的催化剂，并且研究出最有效的反应路径，这样才能再通过各种强化方法来制备出性能良好的化学产品且生产过程中不产生有毒有害物质。绿色氧化技术的发展对于资源的有效利用以及环境的保护有着重大的促进作用，因此在未来的发展中有着深远的意义。

3 环己酮新工艺从源头实现绿色安全生产

3.1 绿色氧化剂双氧水在化学合成中的应用

双氧水作为一种氧化剂能够提供活性较高的氧原子，且其价格低廉使用过程更加安全。利用双氧水作为氧化剂，其反应的产物是水，氧化性比分子氧还要高。因此是一种十分理想的可以作为氧化性较强的氧化剂应用在绿色化学的过程中。由于环己酮在工业上应用较为广泛，因此开发高效且生产过程无污染的制备环己酮的方法是各国研究学者所追求的。之前的传统的制备环己酮的方法由于成本较高，或反应较复杂或会对环境产生较严重的污染而越来越不适应当下构建环境友好型社会的发展需要，研究绿色高效的制备工艺是十分必要的。

3.2 双氧水 / 环己酮摩尔比

为提高主反应中环己酮的转化率，工业上双氧水需适当过量才能保证环己酮的高转化率，目前一般控制在 1.08~1.14（mol）左右。当双氧水、环己酮按正常摩尔比进料时，双氧水以主反应为主进行，过量的双氧水绝大部分被转化为氮气和水，少部分被转化为笑气和水，只有很少量的 H_2O_2 自分解为氧气和水。当双氧水 / 环己酮摩尔比持续低于指标，则造成环己酮过量并带入到后续工段，影响产品质量，增加消耗。当双氧水 / 环己酮摩尔比持续高于指标，则造成双氧水过量，过量的 H_2O_2 在碱性条件下将会迅速分解为氧气，将对反应釜造成严重的安全风险。双氧水大量分解，尾气排放不畅，造成反应釜内压力增大，反应釜有超压危险；随着氧浓度的增加，会与氨、叔丁醇气体形成爆炸性混合气体，一旦遇到明火、高温或者静电火花就会引发爆炸。除保证工艺系统稳定，避免双氧水分解对氨肟化反应造成危害之外，如何在最短的时间内发现双氧水分解，并以最有效的手段解除危险也是必须重视的问题。一般根据反应釜在线压力突然上涨、尾气在线分析仪中氧气含量的突然变化，可及时发现双氧水发生分解，然后停止反应进料，采用补充氮气紧急置换的方法向反应釜内通入氮气，同时开启紧急泄压阀门迅速降低尾气中的氧含量，避免爆炸性混合气体的形成。

3.3 催化剂浓度

催化剂是整个工艺的核心，其性能和消耗成本是决定整个工艺技术先进性和经济性的重要因素之一。较高的催化剂浓度有利于催化主反应的进行，减少副反应，利于延长催化剂周期寿命，但催化剂浓度过高则增加了投入的成本，同时也会增大膜过滤负荷，一般催化剂浓度控制在 3%~4%（wt）。目前氨肟化装置都要通过补充新催化剂来避免催化剂有效活性下降，一般采用的方法是：在反应有恶化趋势时，配置一定量的催化剂补充到反应釜内。此间歇添加方式有以下缺陷：催化剂加入时的冷态物料对反应温度有一定的影响，间接影响了反应状况；催化剂一次性加入量往往过大，造成生产成本增加；添加不及时则会影响反应系统的稳定运行。公司技术人员（下转第 84 页）

3.3 化学与物理处理技术的发展

就我国目前的油田污水处理情况来看，较为常用的方法就是化学处理技术以及物理分离技术。我国油田的未来开发会进入到含水更高的阶段，所以污水当中的有害物质也很有可能会提高，对于污水当中的有害物质如果只是利用简单的物理分离技术是难以去除的，并且现在很多的油田企业的设备都在逐渐的往小型化的趋势发展，但是用于物理分离技术的设备都是比较大的，这也从正面证明了对于社会的发展物理分离技术已经不能对此进行满足了。因此，最近几年将物理分离技术当中的膜分离技术作为了研究的重点，这也属于一种新的技术，运用该技术对于污水进行处理的时候，可以对于有害物质进行去除，这样的技术用于处理效果具有较高要求的企业。对于污水处理来说，虽然化学处理的技术效果比较好，但是许多的化学试剂都是属于有害的实际，在污水当中加入之后，虽然可以使得部分的有害物质被去除，但是还是会留下其他的有害物质，所以也可以发现这种技术的发展并不会长远的进行。银地，对于化学处理当中的阻垢技术研究者进行深入的研究，并且提出了降粘效果比较好的聚天冬氨酸阻垢剂，在未来的发展当中也有着很大的发展前景。

3.4 新药剂和新型微生物的研发

对于新型药剂的研发目前世界还是很重视的，同时有很多的新型微生物也在生物界出现了，并且具有它们独特的性质，在未来的油田污水净化处理当中很有可能会运用到新型的微生物。运用新药剂和新型微生物来进行油田的污水净化处理，可以通过净化的效率，还可以降低成本。

4 结束语

综上所述，随着我国社会的不断发展，对于油田的开采量不断的加大，所以对于油田的污水处理技术就要求不断的进行研发和发展，进而才能使得油田的污水处理技术朝着更加彻底更加高效的方面去发展，推进我国石油行业的可持续的发展。

参考文献：

[1] 张文 . 油田污水处理技术现状及发展趋势 [J]. 油气地质与采收率 ,2010(02):108-110.

[2] 董光明 , 董成龙 . 油田污水处理技术现状及发展趋势 [J]. 工程技术 (引文版),2016,000(001):00168-00168.

[3] 何宇航 . 油田污水处理技术现状及发展趋势 [J]. 工程技术 (引文版),2016:00101-00101.

[4] 卜魁勇 , 连贵宾 , 陈文 , 等 . 国内油田污水处理的现状及展望 [J]. 化学工程与装备 ,2013(11):144-146.

[5] 周铁栓 . 中原油田污水处理技术的发展与实践 [C]// 中外防腐蚀和分离工程新技术 , 新产品应用推广大会专集 , 2004.

作者简介：

韩影（1979- ），女，黑龙江大庆人，黑龙江省大庆职业学院，大专，研究方向：油田水处理。

（上接第 82 页）则通过摸索及改进，发明了一种可根据生产负荷、反应状况及催化剂消耗情况连续添加催化剂的方式，使得催化剂的添加量与催化剂的流失率具有一定的匹配性，避免了因催化剂失活造成反应的大幅波动。催化剂的加入量可根据实际生产情况进行调节，调节机动性高，除了稳定生产外，还可有效减少催化剂的消耗，降低生产成本。

3.4 环己酮的用途及生产

环己酮在有机化工中是十分重要的原料，在合成橡胶以及纤维等领域有着广泛的应用。它是合成己内酰胺，己二酸的主要中间体，且在合成香料以及胶粘剂的过程中是主要的原料，它也可以作为助剂应用在精细化学品中，在印刷以及回收塑料等方面也有着较大的使用价值。传统的制备环己酮的方法是利用苯作为原材料，采用加苯加氢气的方式来生产出环己烷，之后利用无催化氧化及催化氧化反应来制备得到环己酮，或者是将苯加氢生成环己醇，之后经过环己醇脱氢反应得到环己酮。之后这种方法经过不断地演变，一个荷兰的公司研发出了用苯酚加氢，仅通过一步反应即可制取环己酮的方法，从而使得制备环己酮进入了工业化的生产阶段，但该法生产环己酮有一个缺点，那就是苯酚的成本较高，环己酮与苯酚差价小，效益极少，从而限制了环己酮的生产。在实验室中常用的制备环己酮的方法是用锌铁作为催化剂，在 400–500℃在条件下进行氧化脱氢，反应的原材料是环己醇，氧化剂通常采用漂白粉，且反应要在弱酸性的环境中完成。此法的反应条件较苛刻，操作不易。还可以采用的一种方法是利用铬酸氧化法来得到环己酮，该法在制备环己酮的过程中会产生六价铬，其具有较强的毒性且具有致癌性，因此对环境的污染较严重，不建议大规模使用。

4 结语

本文研究了利用绿色氧化剂即双氧水作为氧化剂将环己醇经一系列反应制备环己酮的方法。利用双氧水来氧化合成有机物，具有较多的优点，如其氧化活性较高，价格较为低廉，且反应后的产生是水，反应的过程中不产生有毒有害物质。整个反应连续进行，实现高效反应的同时，三废近零，从源头上真正实现绿色生产。且绿色氧化技术由于更加适应当下人们对环境要求较高的趋势，因此具有较好的发展前景。

参考文献：

[1] 江雪源 , 宋华 . 氧化法合成环己酮技术研究进展 [J]. 工业催化 ,2005(11):44-49.

[2] 陈丹云 , 杨晓珂 , 周慧 , 何建英 . 单缺位 Dawson 结构杂多钨酸盐绿色催化 H_2O_2 氧化环己酮合成己二酸 [J]. 石油化工 ,2010(06):656-660.

作者简介：

马爱霞（1985- ），女，汉族，甘肃陇西人，本科，助理工程师，环己烷制环己酮。