



# (12)实用新型专利

(10)授权公告号 CN 210683639 U

(45)授权公告日 2020.06.05

(21)申请号 201921727743.3

C07C 45/34(2006.01)

(22)申请日 2019.10.15

C07C 45/53(2006.01)

C07C 49/403(2006.01)

(73)专利权人 湖南中天元环境工程有限公司  
地址 414500 湖南省岳阳市平江县伍市镇  
高新技术产业园区创新创业园坤宇路  
3号

(ESM)同样的发明创造已同日申请发明专利

(72)发明人 谢志成 黄德友 袁年武

(74)专利代理机构 长沙大胜专利代理事务所  
(普通合伙) 43248

代理人 陆僖

(51)Int.Cl.

C07C 27/00(2006.01)

C07C 29/00(2006.01)

C07C 29/50(2006.01)

C07C 35/08(2006.01)

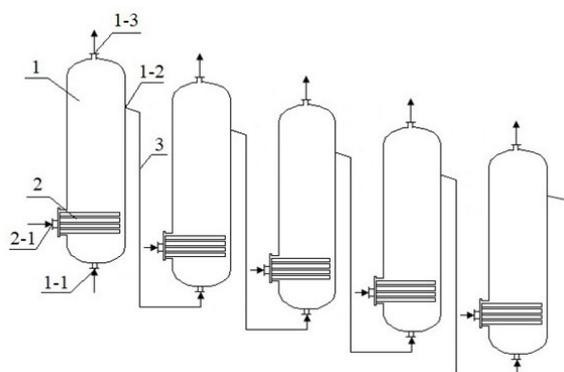
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

## (54)实用新型名称

一种环己烷氧化反应装置

## (57)摘要

一种环己烷氧化反应装置,所述装置包括n个反应器, $n \geq 3$ ;各反应器的下端均设进液口;各反应器的内部均设内置膜组件;内置膜组件上设含氧气体入口;各反应器的上部一侧均设溢流口;前一反应器的溢流口通过溢流管与后一反应器的进液口连接;各反应器的顶端均设尾气排放口。本实用新型还公开了设有外挂膜组件的反应装置。本实用新型装置简单,易操作,成本低,环己酮和环己醇的总收率可提高6%以上,产能可提高10%以上,适于工业化生产。



1. 一种环己烷氧化反应装置,其特征在于:包括 $n$ 个反应器, $n \geq 3$ ;所述各反应器的下端均设有进液口;所述各反应器的内部均设有内置膜组件;所述内置膜组件上设有含氧气体入口;所述各反应器的上部一侧均设有溢流口;前一反应器的溢流口通过溢流管与后一反应器的进液口连接;所述各反应器的顶端均设有尾气排放口;

或者,所述环己烷氧化反应装置包括 $n$ 个反应器, $n \geq 3$ ;所述各反应器的内部不设或设有内置膜组件;所述内置膜组件上设有含氧气体入口;所述各反应器的下端均设有外挂膜组件;所述外挂膜组件上均设有进液口、含氧气体入口和混合气液出料口;所述混合气液出料口与设于反应器底部的进液口连接;所述各反应器的上部一侧均设有溢流口;前一反应器的溢流口通过溢流管与后一反应器下端设有的外挂膜组件的进液口连接;所述各反应器的顶端均设有尾气排放口。

2. 根据权利要求1所述环己烷氧化反应装置,其特征在于:所述膜组件的平均孔径为 $10 \sim 1000\text{nm}$ ;所述膜组件为金属膜、陶瓷膜、金属陶瓷复合膜或高分子膜中的一种或几种;所述内置膜组件在单个反应器中设置的个数 $\geq 1$ 个。

3. 根据权利要求1或2所述环己烷氧化反应装置,其特征在于:所述溢流口与反应器尾气排放口的距离相当于反应器高度的 $1/10 \sim 1/5$ ;所述内置膜组件最上端与溢流口的距离为 $1000 \sim 3000\text{mm}$ 。

4. 根据权利要求1或2所述环己烷氧化反应装置,其特征在于:所述反应器为反应釜或反应塔。

5. 根据权利要求3所述环己烷氧化反应装置,其特征在于:所述反应器为反应釜或反应塔。

## 一种环己烷氧化反应装置

### 技术领域

[0001] 本实用新型具体涉及一种环己烷氧化反应装置。

### 背景技术

[0002] 环己酮、环己醇是制备己内酰胺、己二酸的重要中间体，环己酮还是生产己内酯等化学品的化工原料和一种优良的溶剂，制备环己酮和环己醇是环己烷化工应用主要途径。环己烷空气氧化工艺仍是国内外主流工艺，包括无催化与有催化氧化工艺。

[0003] CN1105970A、CN1253938A公开了环己烷氧化制备环己醇和环己酮的工艺方法，制备工艺包括：(A) 在温度150~190℃、压力0.8~2.0MPa下，用含氧气体氧化环己烷，生成含环己基过氧化氢的氧化混合物；(B) 在温度50~120℃、压力0.01~1.5MPa下用可溶性过渡金属催化剂进行均相催化分解或用过渡金属催化剂在碱性水溶液中进行非均相催化分解，使氧化混合物中的环己基过氧化氢分解成环己酮和环己醇；(C) 用精馏塔分离得到环己烷、环己醇和环己酮。环己烷返回氧化反应器，环己醇和环己酮成为产品，送入下一道工序。一般认为，在环己烷氧化过程中，环己烷氧化反应是一个自由基反应，环己醇、环己酮和环己基过氧化氢都是环己烷氧化反应的引发剂，使液相环己烷与氧发生氧化反应生成环己基过氧化氢(CHHP)；由于CHHP不稳定，在氧化反应条件下易于分解为环己醇、环己酮等。转化率越高，氧化产物被进一步深度氧化的机会越高，选择性越低；一般转化率每增加1%，收率将下降4%。为了获得合理的氧化收率，环己烷的转化率保持很低，约为3.5mol%~5mol%，最后一级反应后的氧化液中少量是环己烷的氧化产物，如：环己醇、环己酮、CHHP，以及少量的酸和酯，绝大部分为未反应的环己烷；未反应的环己烷在装置相关单元精制后而循环利用。该方法是传统的氧化法制备环己酮工艺，没有解决氧化反应气液传质不充分的问题。

[0004] CN1105970A公开了一种环己烷的氧化方法，是在用过渡金属盐分解含环己基过氧化氢的氧化混合物时，分为两步，第一步是在中性或酸性条件下进行，第二步是在强碱性条件下进行。虽然该方法使环己醇和环己酮的收率大为提高，减少消耗，降低了成本，但是，该方法没有解决前工序氧化反应气液传质不充分的问题。

[0005] CN1253938A公开了一种环己烷的氧化方法，是在用过渡金属盐分解含环己基过氧化氢的氧化混合物时，采用碱液外循环和静态混合器，并控制碱液外循环的流量为氧化混合物流量的0.2~1.0倍，物料通过静态混合器后分散相液滴粒度为1~100微米，从而使环己烷氧化液中的环己基过氧化氢高选择性的分解得到环己醇和环己酮。虽然该方法使环己基过氧化氢分解收率达到94%以上，但是，该方法只是将液相粒度稍微变小，同样没有解决前工序氧化反应气液传质不充分的问题。

[0006] CN102757305A公开了一种环己烷氧化的方法，是在一种膜管反应器中进行，所述膜管反应器包括管状反应器和膜结构，所述管状反应器的出口端与所述膜结构密封连接，所述膜结构设置为允许所述管状反应器中的液体物料通过而不允许固体物料通过，该方法包括在氧化反应条件下，将含有环己烷、过氧化氢水溶液以及有机溶剂的液体进料从膜管反应器的进料口送入管状反应器中，与管状反应器中的钛硅分子筛进行接触，接触后的产

物通过与所述管状反应器的出口端密封连接的膜结构进行固液分离,得到液体物料。虽然该方法不需要成型催化剂而只需使用钛硅分子筛也可以实现连续的反应,加速了该氧化反应的速度,且可以边反应边分离,有效降低了环己烷氧化后的分离成本,但是,该方法面临双氧水利用率不高,存在安全隐患的缺陷,且目前没有工业化报道,工业化效果不得而知。

[0007] CN109134217A公开了一种环己烷氧化法生产环己酮过程中氧化装置及氧化工艺改进方法,主要由一个或多个尾气洗涤塔、氧化反应器、调节阀和管道组成,并配置相应的管道和阀门;尾气洗涤塔与氧化反应器相连,自环己烷氧化反应器排出的氧化尾气从尾气洗涤塔底部进入塔内,从管道来的中温环己烷从尾气洗涤塔顶部进入塔内,氧化尾气中部分环己醇、环己酮、环己基过氧化氢被冷凝而进入环己烷液相中,并从尾气洗涤塔底部自流至氧化反应器或分解反应器,从尾气洗涤塔顶部排出氧化尾气汇总后,排入本装置氧化尾气回收单元。虽然该方法可降低环己烷氧化法中氧化反应进料中的环己醇、环己酮和环己基过氧化氢的含量,提高反应收率,减少烷精馏的蒸汽、冷却水等能量消耗,但是,该方法仅仅从外围对反应收率进行了改善,未对反应釜内气液传质做根本性改变。

[0008] 综上,亟待找到一种简单,易操作,可在原有设备上改装,成本低,能显著改善反应釜内气液传质效率,显著提高环己烷氧化效率和原装置产能,适宜于工业化生产的环己烷氧化反应装置及方法。

### 实用新型内容

[0009] 本实用新型所要解决的技术问题是,克服现有技术存在的上述缺陷,提供一种设备简单,易操作,可在原有设备上改装,成本低,能显著改善反应釜内气液传质效率的环己烷氧化反应装置。

[0010] 本实用新型解决其技术问题所采用的技术方案如下:一种环己烷氧化反应装置,包括 $n$ 个反应器, $n \geq 3$ (更优选 $n$ 为4~6);所述各反应器的下端均设有进液口;所述各反应器的内部均设有内置膜组件;所述内置膜组件上设有含氧气体入口;所述各反应器的上部一侧均设有溢流口;前一反应器的溢流口通过溢流管与后一反反应器的进液口连接;所述各反应器的顶端均设有尾气排放口;

[0011] 或者,所述环己烷氧化反应装置包括 $n$ 个反应器, $n \geq 3$ (更优选 $n$ 为4~6);所述各反应器的内部不设或设有内置膜组件;所述内置膜组件上设有含氧气体入口;所述各反应器的下端均设有外挂膜组件;所述外挂膜组件上均设有进液口、含氧气体入口和混合气液出料口;所述混合气液出料口与设于反应器底部的进液口连接;所述各反应器的上部一侧均设有溢流口;前一反应器的溢流口通过溢流管与后一反反应器下端设有的外挂膜组件的进液口连接;所述各反应器的顶端均设有尾气排放口。

[0012] 为了减少副反应发生,本实用新型环己烷氧化反应装置采用多台串联,串联台数越多,液相混合物的流动就越接近平推流,氧化收率越高;环己烷依次溢流进入串联的氧化反应器,在加热加压后,与氧分子接触发生氧化反应,生成含环己基过氧化氢的氧化混合物;环己烷氧化是放热反应,氧化反应热由尾气移出。由于将含氧气体通过膜组件分散为微纳米气泡,并溶解到环己烷液体中,溶解率最大可以达到40%以上,最大可能的强化了气液传质,微纳米结构的含氧气泡能高效率的氧化环己烷,使得环己烷氧化醇酮总收率提高的同时,在保持转化率不变的情况下,装置产能也会同步增大。内置膜组件有利于缩短微纳米

结构的含氧气泡与环己烷接触的行程,而外挂膜组件更有利于对其进行检修和安装,特别利于对现有设备的改装。

[0013] 优选地,所述膜组件的平均孔径为10~1000nm。若孔径太大,则含氧气体通过膜组件分散后气泡颗粒大,含氧气体在环己烷液体中溶解度和分散度小,气液传质效率低,若孔径太小,则含氧气体通过膜组件分散后气泡颗粒过小,气液分离不彻底,反应尾气中气液夹带严重。

[0014] 优选地,所述膜组件为金属膜、陶瓷膜、金属陶瓷复合膜或高分子膜等中的一种或几种。

[0015] 优选地,所述内置膜组件在单个反应器中设置的个数 $\geq 1$ 个。

[0016] 优选地,所述溢流口与反应器尾气排放口的距离相当于反应器高度的1/10~1/5。若距离过短,则反应尾气中气液夹带严重,若距离过长,则反应釜的空间利用效率低。

[0017] 优选地,所述内置膜组件最上端与溢流口的距离为1000~3000mm。当有多个膜组件时,该距离为离溢流口最近的膜组件最上端与溢流口的距离。若距离过短,则反应尾气中气液夹带严重,若距离过长,则分散的微纳米气泡易团聚成大气泡,影响气液传质效率。

[0018] 优选地,所述反应器为反应釜或反应塔。

[0019] 本实用新型装置的工艺过程为:先通过第1个反应器下端的进液口向反应器中注入环己烷,通过溢流管使得各反应器上部均处于溢流状态,持续注入环己烷,将各反应器升温升压,并通过内置膜组件的含氧气体入口向反应器通入含氧气体形成微纳米气泡,环己烷与微纳米气泡中的氧分子发生氧化反应,生成含环己基过氧化氢的氧化混合物,反应器顶端的尾气排放口排放尾气;

[0020] 或者,先通过设于第1个反应器下端的外挂膜组件的进液口向反应器中注入环己烷,通过溢流管使得各反应器上部均处于溢流状态,持续注入环己烷,将各反应器升温升压,并通过外挂膜组件或还有内置膜组件的含氧气体入口向反应器通入含氧气体形成微纳米气泡,环己烷与微纳米气泡中的氧分子发生氧化反应,生成含环己基过氧化氢的氧化混合物,反应器顶端的尾气排放口排放尾气。

[0021] 在现有工业应用中,将上述装置所得含环己基过氧化氢的氧化混合物送入反应塔催化氧化分解成环己酮和环己醇,进一步送入精馏塔分离得环己烷、环己醇和环己酮。

[0022] 本实用新型的有益效果:

[0023] (1) 本实用新型环己烷氧化反应装置设备简单,易操作,可在原有设备上改装,成本低,能显著改善反应釜内气液传质效率;

[0024] (2) 本实用新型以年产10万吨/环己酮氧化装置为例,环己烷氧化醇酮总收率(醇酮过选择性)高达89.45%,相较于现有普遍83.37%的环己烷氧化醇酮总收率可提高6%以上,显著提高环己烷氧化效率,仅增加少量投资的前提下,原有装置产能可提高10%以上,适宜于工业化生产。

## 附图说明

[0025] 图1是本实用新型实施例1一种环己烷氧化反应装置(内置金属膜)的示意图;

[0026] 图2是本实用新型实施例2一种环己烷氧化反应装置(内置陶瓷膜)的示意图;

[0027] 图3是本实用新型实施例3一种环己烷氧化反应装置(外挂陶瓷膜)的示意图;

[0028] 图4是本实用新型实施例4一种环己烷氧化反应装置(外挂+内置金属膜)的示意图。

### 具体实施方式

[0029] 下面结合实施例和附图对本实用新型作进一步说明。

[0030] 一种环己烷氧化反应装置(内置金属膜)实施例1

[0031] 如图1所示,所述环己烷氧化反应装置包括5个反应釜1;所述各反应釜1的下端设有进液口1-1;所述各反应釜1的内部均设有1个内置金属膜组件2;所述内置金属膜组件2上设有含氧气体入口2-1;所述各反应釜1的上部一侧均设有溢流口1-2;前一反应釜1的溢流口1-2通过溢流管3与后一反应釜1的进液口1-1连接;所述各反应釜1的顶端均设有尾气排放口1-3;所述内置金属膜组件2的平均孔径为500nm;所述溢流口1-2与反应釜1尾气排放口1-3的距离相当于反应釜1高度的1/8;所述内置金属膜组件2最上端与溢流口1-2的距离为2000mm。

[0032] 本实用新型装置的工艺过程为:先通过第1个反应釜1下端的进液口1-1向反应釜1中注入环己烷,通过溢流管3使得各反应釜1上部均处于溢流状态,持续注入环己烷,将各反应釜1升温升压,并通过内置金属膜组件2的含氧气体入口2-1向反应釜1通入含氧气体形成微纳米气泡,环己烷与微纳米气泡中的氧分子发生氧化反应,生成含环己基过氧化氢的氧化混合物,反应釜1顶端的尾气排放口1-3排放尾气。

[0033] 一种环己烷氧化反应装置(内置陶瓷膜)实施例2

[0034] 如图2所示,所述环己烷氧化反应装置包括5个反应塔1;所述各反应塔1的下端设有进液口1-1;所述各反应塔1的内部均设有2个内置陶瓷膜组件2;所述内置陶瓷膜组件2上设有含氧气体入口2-1;所述各反应塔1的上部一侧均设有溢流口1-2;前一反应塔1的溢流口1-2通过溢流管3与后一反应塔1的进液口1-1连接;所述各反应塔1的顶端均设有尾气排放口1-3;所述内置陶瓷膜组件2的平均孔径为50nm;所述溢流口1-2与反应塔1尾气排放口1-3的距离相当于反应塔1高度的1/6;所述离溢流口1-2最近的内置陶瓷膜组件2最上端与溢流口1-2的距离为1500mm。

[0035] 本实用新型装置的工艺过程为:先通过第1个反应塔1下端的进液口1-1向反应塔1中注入环己烷,通过溢流管3使得各反应塔1上部均处于溢流状态,持续注入环己烷,将各反应塔1升温升压,并通过内置陶瓷膜组件2的含氧气体入口2-1向反应塔1通入含氧气体形成微纳米气泡,环己烷与微纳米气泡中的氧分子发生氧化反应,生成含环己基过氧化氢的氧化混合物,反应塔1顶端的尾气排放口1-3排放尾气。

[0036] 一种环己烷氧化反应装置(外挂陶瓷膜)实施例3

[0037] 如图3所示,所述环己烷氧化反应装置包括5个反应釜1;所述各反应釜1的下端均设有外挂陶瓷膜组件4;所述外挂陶瓷膜组件4上均设有进液口4-1、含氧气体入口4-2和混合气液出料口4-3;所述混合气液出料口4-3与设于反应釜1底部的进液口1-1连接;所述各反应釜1的上部一侧均设有溢流口1-2;前一反应釜1的溢流口1-2通过溢流管3与后一反应釜1下端设有的外挂陶瓷膜组件4的进液口4-1连接;所述各反应釜1的顶端均设有尾气排放口1-3;所述外挂陶瓷膜组件4的平均孔径为100nm;所述溢流口1-2与反应釜1尾气排放口1-3的距离相当于反应釜1高度的1/5。

[0038] 本实用新型装置的工艺过程为：先通过设于第1个反应釜1下端的外挂陶瓷膜组件4的进液口4-1向反应釜1中注入环己烷，通过溢流管3使得各反应釜1上部均处于溢流状态，持续注入环己烷，将各反应釜1升温升压，并通过外挂陶瓷膜组件4的含氧气体入口4-2向反应釜1通入含氧气体形成微纳米气泡，环己烷与微纳米气泡中的氧分子发生氧化反应，生成含环己基过氧化氢的氧化混合物，反应釜1顶端的尾气排放口1-3排放尾气。

[0039] 一种环己烷氧化反应装置(外挂+内置金属膜)实施例4

[0040] 如图4所示，所述环己烷氧化反应装置包括5个反应塔1；所述各反应塔1的内部均设有1个内置金属膜组件2；所述内置金属膜组件2上设有含氧气体入口2-1；所述各反应塔1的下端均设有外挂金属膜组件4；所述外挂金属膜组件4上均设有进液口4-1、含氧气体入口4-2和混合气液出料口4-3；所述混合气液出料口4-3与设于反应塔1底部的进液口1-1连接；所述各反应塔1的上部一侧均设有溢流口1-2；前一反应塔1的溢流口1-2通过溢流管3与后一反应塔1下端设有的外挂金属膜组件4的进液口4-1连接；所述各反应塔1的顶端均设有尾气排放口1-3；所述内置金属膜组件2和外挂金属膜组件4的平均孔径均为1000nm；所述溢流口1-2与反应塔1尾气排放口1-3的距离相当于反应塔1高度的1/10；所述内置金属膜组件2最上端与溢流口1-2的距离为1000mm。

[0041] 本实用新型装置的工艺过程为：先通过设于第1个反应塔1下端的外挂金属膜组件4的进液口4-1向反应塔1中注入环己烷，通过溢流管3使得各反应塔1上部均处于溢流状态，持续注入环己烷，将各反应塔1升温升压，并通过内置金属膜组件2和外挂金属膜组件4的含氧气体入口2-1、4-2向反应塔1通入含氧气体形成微纳米气泡，环己烷与微纳米气泡中的氧分子发生氧化反应，生成含环己基过氧化氢的氧化混合物，反应塔1顶端的尾气排放口1-3排放尾气。

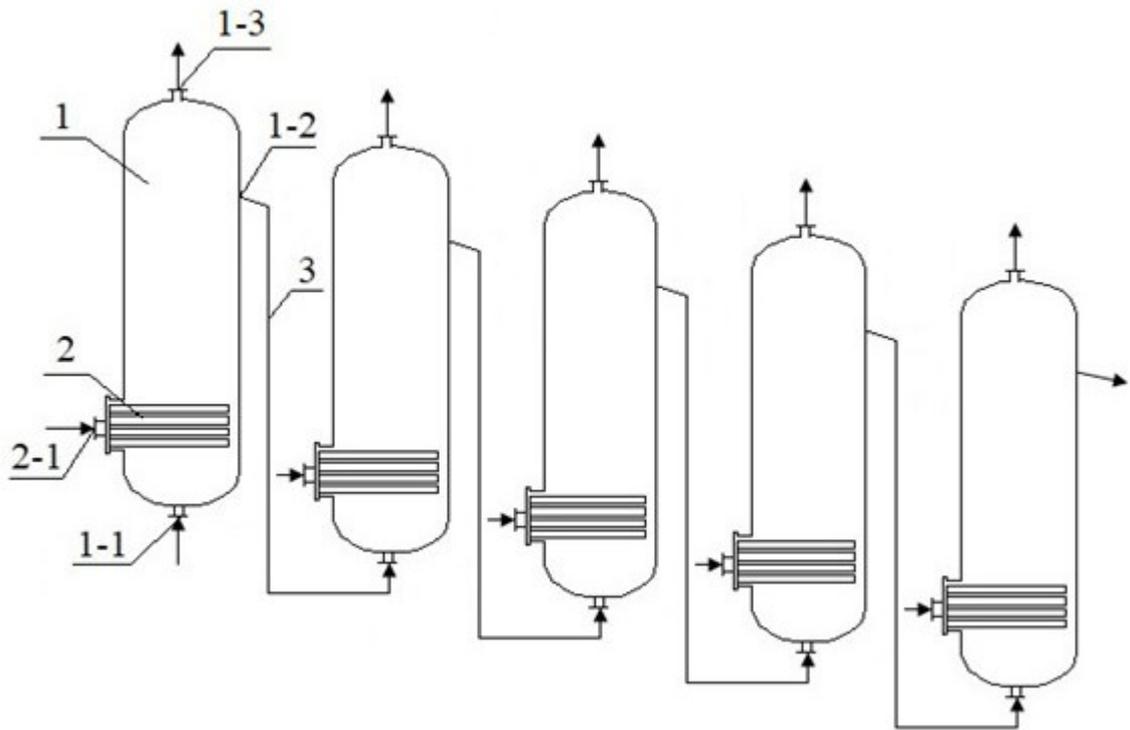


图1

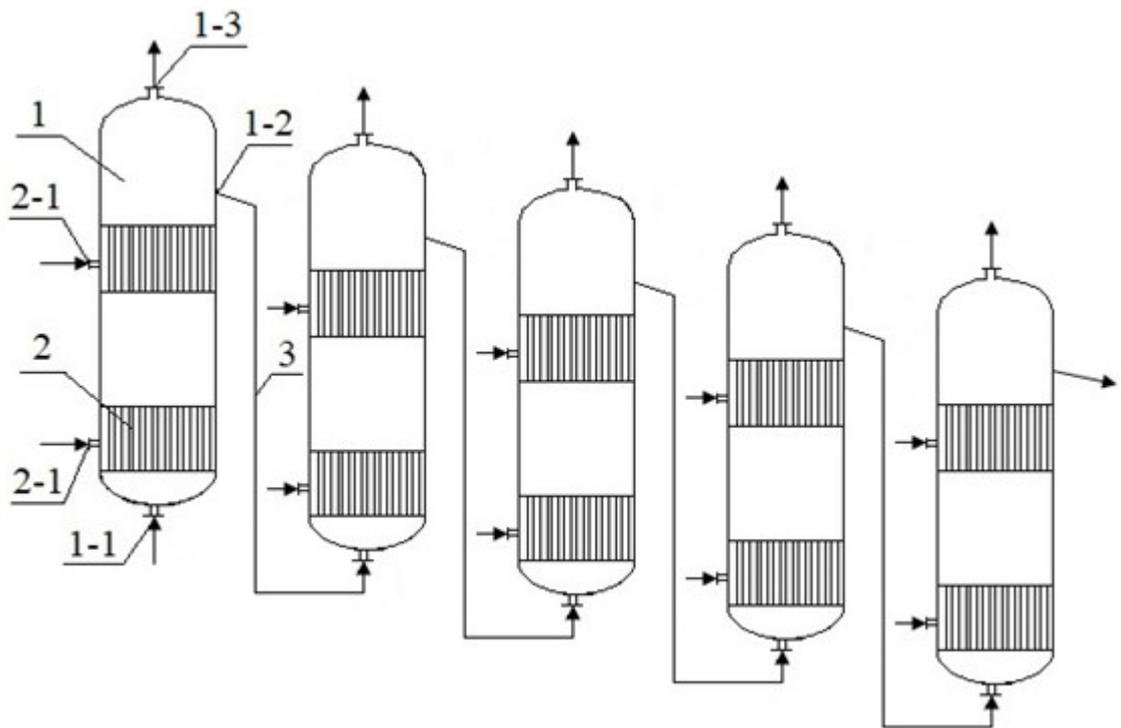


图2

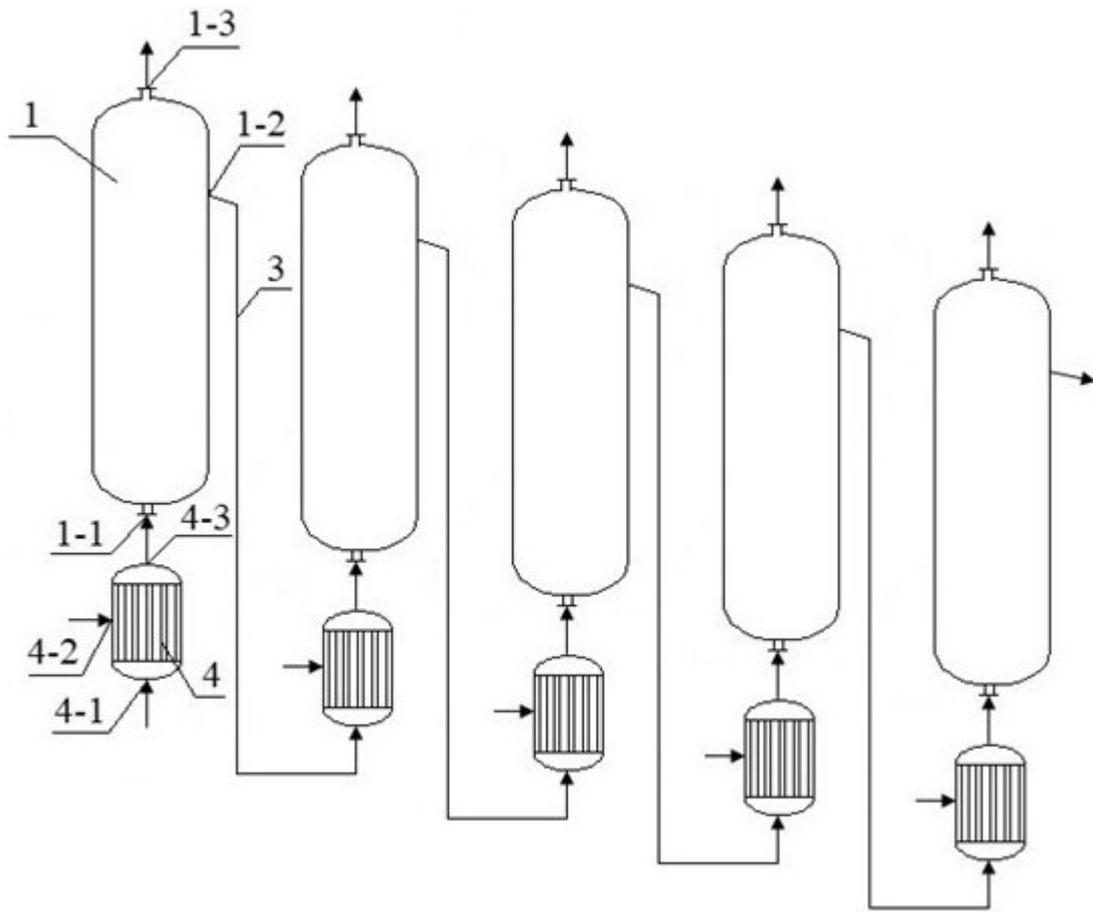


图3

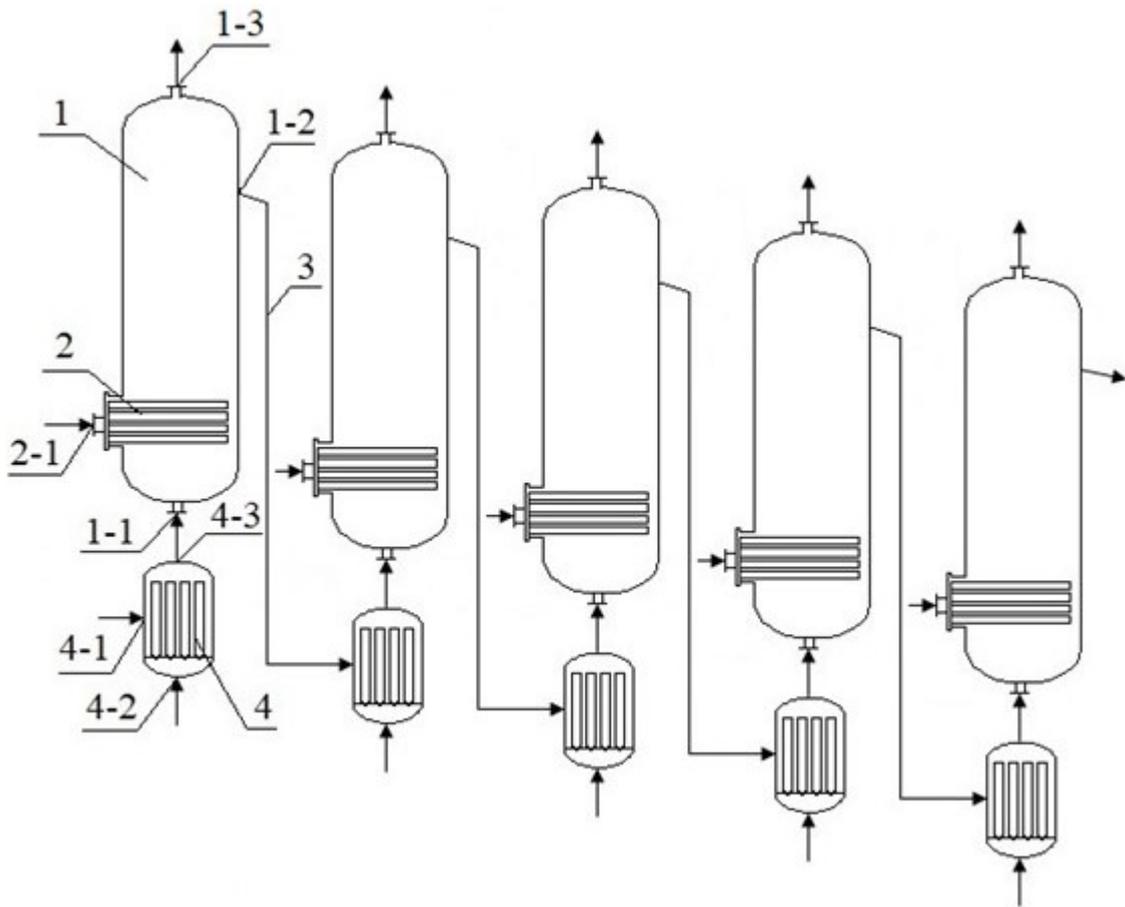


图4