

环己烷均相催化氧化动力学研究

李 静^{1,2} 靳海波^{2*} 佟泽民²

(1. 北京化工大学理学院, 北京 100029; 2. 北京石油化工学院材料与化工学院, 北京 102617)

摘要: 在温度 $T = 423 \sim 443$ K, 压力 $p = 1.2$ MPa(表压), 搅拌速率 $N = 300 \sim 1000$ r/min 以及气体流量(以标准状况下计算) $G = 0.8 \sim 2.0$ L/min 条件下, 以环烷酸钴作催化剂对环己烷液相空气氧化动力学进行了研究。实验考察了搅拌速率、温度、催化剂等因素对于反应效果的影响。此外, 在温度与催化剂对反应影响考察结果的基础上, 采用环己烷无催化氧化的动力学半机理模型得出了环己烷催化氧化动力学模型。该模型能够较好的预测实验数据, 其相对标准偏差(RSD) $< 10\%$ 。

关键词: 环己烷; 环己酮; 催化氧化; 反应动力学模型
中图分类号: O624.11

环己烷氧化反应制备环己醇、环己酮(两者混合物俗称 KA 油)是工业上的一类重要化学反应, 世界上 90% 以上的环己酮采用该法生产^[1]。化学反应动力学对于反应的放大和工艺操作具有十分重要的意义。然而环己烷氧化反应动力学的研究主要集中在无催化氧化方面^[2-7], 而催化氧化动力学模型的研究较少, 如 Pohorecki^[8-9]对于钴盐催化氧化曾先后提出过两个不同的动力学模型, 前者是建立在环己烷生产工艺 CYCLOPOL 工业装置试验数据的基础上而得, 而后者没有公布动力学速率常数。Suresh 等^[10]对比了环己烷催化和无催化氧化反应, 指出两者在总体产物的生成速率上具有类似的特征, 但没有给出催化氧化动力学模型参数。

本文在高压反应釜中对环己烷液相空气氧化进行环烷酸钴催化动力学研究, 在工业上常用的温度和催化剂范围内, 详细考察了催化剂、反应温度对于反应效果的影响, 在此基础上建立了环己烷催化氧化的动力学模型。

1 实验部分

1.1 实验装置

实验采用 0.5 L 搅拌反应釜, 如图 1 所示。反

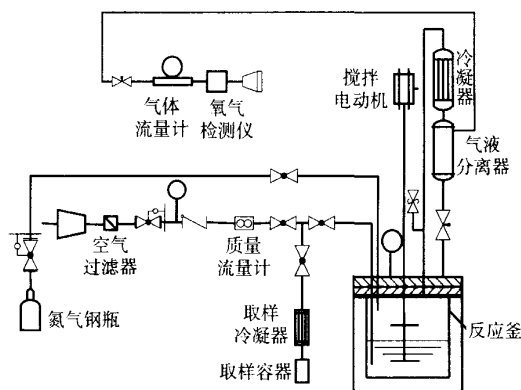


图 1 环己烷氧化反应实验装置图

Fig. 1 Schematic diagram of cyclohexane oxidation reaction. 反应前用焦磷酸钠涂壁技术^[11]排除器壁效应。先将含一定催化剂浓度的环己烷装入反应器, 再用氮气排除釜内空气, 而后加热反应釜, 当温度升至设定温度时, 通入空气开始反应; 环己烷蒸汽冷凝后经过气液分离器, 液相回流进入反应器, 不凝性气体经过湿式气体流量计和氧气检测仪后放空排出室外。每隔一定时间取样并立刻放置于冰箱中储存待分析。每次反应完毕后, 用温热丙酮多次清洗反应釜和搅拌桨叶, 排除残留反应物对于反应的影响。每个实验点是相同条件下 3 次实验数据的算术平均值, 所用实验条件如表 1 所示。

1.2 产物分析方法

实验所得产物环己醇、环己酮采用 GC-14C(日本岛津公司)气相色谱仪及色谱工作站分析检测(检测器:FID 200 ;OV-17 色谱柱, 程序升温:80 保持 3 min, 以 30 /min 升到 110 , 保持 5 min; 汽

收稿日期: 2005-04-18

基金项目: 中石化股份有限公司科技开发部资助(207023)

第一作者: 女, 1978 年生, 硕士生

*通讯联系人

E-mail: jinhaibo @bipt.edu.cnhnzkj @126.com

表 1 实验条件

Table 1 Reaction conditions in this study

物理量/单位	取值范围
温度 T /K	(423.0 ~ 443.0) ± 2
催化剂质量分数 C ($\mu\text{g/g}$)	0 ~ 4.5
进气空气流量 (按标准状况计) G (L/min)	0.8 ~ 2.0
反应釜压力 p /MPa	1.2 ± 0.02
实验装液量 V_R /mL	300

化:200)。氮气、氢气、空气由氮氢空一体机(北京科普生公司)提供,其气体流量: H_2 为 50 mL/min, N_2 为 40 mL/min, 空气为 500 mL/min。利用 7 点内标法定量, 所得环己醇、环己酮的线性相关因数分别为 $R_0 = 0.999$, 0.998 。环己基过氧化氢采用碘量法分析; 产物酸、酯采用化学滴定法分析。

2 结果与讨论

2.1 实验是否为本征动力学的判定

环己烷氧化反应具有烃类自催化氧化动力学方面的复杂特征, Suresh^[10]指出环己烷的自催化氧化反应开始是反应动力学控制, 反应速率对氧气呈现为零级的特征; 随着反应速率的上升, 液相溶氧浓度的降低, 反应由动力学控制逐渐转变为传质控制。为了确定化学反应究竟发生在液相主体还是在气液界面上, Krzysioforowski 等^[12]定义了一个 q 函数, 即氧气通过液相主体的质量流量和通过气液界面的质量流量之比, 用下式表示

$$q = \frac{(N_G)_{x=}}{(N_G)_{x=0}} = \frac{1 - C_{G0} \times \cosh(\) / C_{Gi}}{\cosh(\) - C_{G0} / C_{Gi}} \quad (1)$$

$$= (k \times D_{GA})^{0.5} \times k_L \quad (2)$$

式中 $q = 0$, 意味着氧气几乎完全消耗在液膜内, 反应为传质控制; $q = 1$, 意味着氧气几乎全部通过液膜进入了液相主体中, 此时的反应为动力学控制。利用 Akita 公式^[13], 在本实验范围内, 算出的 $k_L = (1.45 - 1.52) \times 10^{-4}$ m/s, 结合后面的动力学模型求出的总括速率常数 k_{01} (即式(2)中的 k) 可以算出 $q = 0.93 - 0.96$, 基本上可以认为反应发生在液相主体中, 为动力学控制。

2.2 搅拌速率的影响

图 2 考察了不同搅拌速率下环己烷催化氧化反应。从图中可知搅拌速率 (N) 影响反应速率, 在 $N = 800$ r/min 下, 反应速率随搅拌速率上升而加快; 当 N 达到某一个临界值 (N_c), 继续增加 N 则不

会对反应速率有显著的影响。在本试验中当搅拌速率大于 800 r/min 时, 搅拌对反应速率无直接影响。本实验均采用 $N = 1000$ r/min。

2.3 催化剂和温度对反应的影响

图 3 给出了气流量 $G = 1.2$ L/min 条件下, 不同的温度和催化剂浓度所得的环己烷转化率或者总

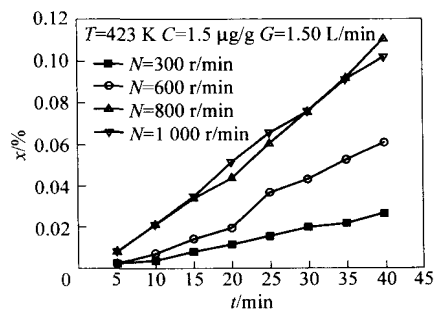


图 2 搅拌速率对环己烷转化率的影响

Fig. 2 Effect of stirring rate on RH conversion

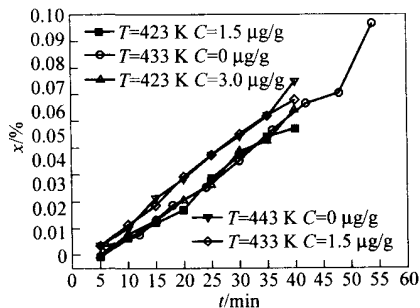


图 3 温度和催化剂对于环己烷转化率的影响

Fig. 3 Effect of temperature and catalyst on RH conversion
体产物生成量随时间的变化情况。从图 3 可以看出温度 $T = 423$ K、催化剂质量分数 (以 Co^{2+} 计) $C = 1.5 \mu\text{g/g}$ 与 $T = 433$ K, $C = 0 \mu\text{g/g}$ 的转化率相似; $T = 433$ K, $C = 1.5 \mu\text{g/g}$ 与 $T = 443$ K, $C = 0 \mu\text{g/g}$ 所得结果也很相似。这说明温度上升 10 K 与催化剂质量分数增加 $1.5 \mu\text{g/g}$ 可以获得大致相当的环己烷转化率效果。但是当 C 从 $1.5 \mu\text{g/g}$ 继续增加到 $3.0 \mu\text{g/g}$ 时, 发现此时的转化率几乎没有增加, 小于温度升高 10 K 时的转化率。这说明一方面适量催化剂的加入可以明显加快反应速率, 而且存在上述几乎可以定量的温度和催化剂之间的当量关系; 另一方面, 在催化反应的基础上继续增加催化剂用量并不会导致类似结果, 因此没有必要采用更高的催化剂用量。

2.4 催化剂对产物分布的影响

从图 4 可以得出: 1) 在环己烷的催化氧化反应中过氧化物含量明显低于无催化氧化中的过氧化物

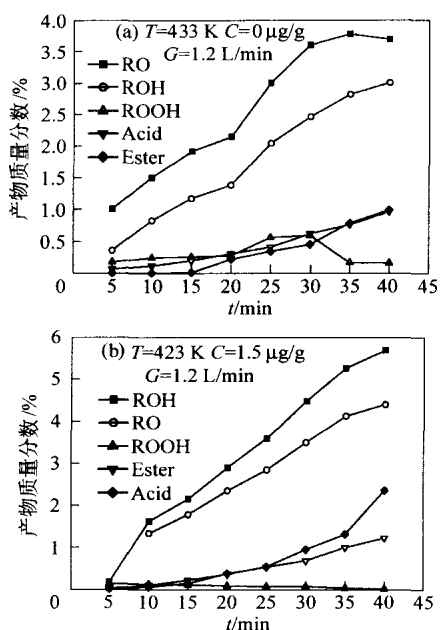


图4 催化剂浓度对于环己烷氧化反应产物分布的影响

Fig. 4 Effect of catalyst concentration on product distribution in RH oxidation

含量,这说明催化剂具有促进 ROOH 分解的作用。

2) 无催化氧化过程中过氧化物浓度的极值出现在时间 $t=30\text{ min}$ 左右,催化氧化中则出现在 $t=5\text{ min}$ 处,而过氧化物浓度增长的过程正是诱导期中自由基积累的过程,这说明催化剂的存在缩短了反应的诱导期。3) 尽管就总体产物的生成速率而言存在温度升高 10 K 与催化剂质量分数增加 $1.5\ \mu\text{g/g}$ 可以获得大致相当的效果,但是就每一种具体产物的生成速率而言两者不存在对应关系。这一点暗示着催化剂影响产物的生成历程,改变了产物组成。比如可以明显看出无催化氧化过程所得的酮含量高于醇含量,而在催化氧化中情况则刚好相反。

综上所述,在环己烷的液相氧化过程中加入适量的催化剂可以缩短反应的诱导期,降低反应温度。但是过量的采用催化剂是不必要的,工业上通常的催化剂质量分数为 $0.7\sim 3.0\ \mu\text{g/g}$,温度范围 $423\sim 443\text{ K}$,本文考虑在上述温度范围内通过等温动力学实验建立催化剂质量分数 $C=1.5\ \mu\text{g/g}$ 的环己烷催化氧化动力学模型。

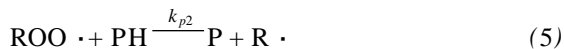
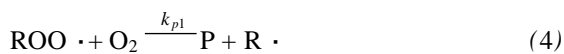
3 催化氧化动力学模型

3.1 模型的建立和求解

根据前述的催化动力学实验和催化机理的分析

可知,在适当的温度、催化剂作用下,环己烷的催化氧化和无催化氧化动力学之间存在着某种“总体上”的关系,因此,可以考虑在无催化氧化动力学模型的基础上建立环己烷催化氧化动力学模型,并要求这种无催化模型具有能够“总括”反应产物的特征。在环己烷氧化反应的有报道的几个无催化动力学模型^[2-7]中,只有 Suresh 模型涉及到总体产物浓度的生成速率求解,而且 Suresh 模型结构简单又能反映环己烷氧化过程中的自催化特征^[5]。因此,本文采用 Suresh 模型来建立催化动力学模型方程。

将所有产物和副产物集总分析,由此推导出的反应机理模型为



基于上述机理导出的环己烷、氧气的转化速率以及包含环己醇、环己酮和环己基过氧化氢(三者称为初级产物)的中间体生成速率(r)为

$$r_A = -\frac{dc_A}{dt} = \frac{k_1 k_3 c_p c_L}{k_1 + k_2 c_p + k_3 c_L} \quad (6)$$

$$r_{O_2} = \frac{dc_L}{dt} = \frac{k_3 c_p c_L (k_1 + k_2 c_p)}{k_{01} + k_2 c_p + k_3 c_L} \quad (7)$$

$$r_I = \frac{dc_I}{dt} = \frac{k_3 c_p c_L (k_1 - k_2 c_L)}{k_1 + k_2 c_p + k_3 c_L} \quad (8)$$

($k_{01} = Kk_{p1} C_{A0}$; $k_{02} = Kk_{p2}$; $k_3 = Kk_p$ 。 K :常数,反应过程中总自由基浓度与总产物浓度的比值)

此外,鉴于液相为全混流的假设条件下,气相分别处理成全混流和平推流所算得的结果并无较大差别^[14],为了便于计算,本文采用气、液均为全混流的理想假设。

氧气在气相、液相中的物料平衡

$$\frac{dy}{dt} = \frac{V_m(1-\alpha)}{V_L} \left[G_I \left(\frac{y_{in}}{1-y_{in}} - \frac{y_{out}}{1-y_{out}} \right) - k_L a (c^* - c_L) V_{\alpha} \right] \quad (9)$$

$$\frac{dc_L}{dt} = k_L a (c^* - c_L) - r_{O_2} \quad (10)$$

$$V_{\alpha} = V_L / (1-\alpha) \quad (11)$$

利用上述理想假设,其中

$$c^* = H \cdot p \cdot y \quad (12)$$

$$y = y_{out} \quad (13)$$

到达稳定状态时,

$$\frac{dy}{dt} = 0 \quad (14)$$

$$\frac{dc_i}{dt} = 0 \quad (15)$$

利用文献获得有关 Henry 系数的计算公式^[15]以及 Akita 等人^[13]关于传质系数、比表面积和气含率的计算公式可以获得上述方程的求解。

采用的多响应加权最小二乘非线性参数估计的方法解微分方程组获得的反应速率常数。利用 $C = 1.5 \mu\text{g/g}$ 的等温动力学所得的实验数据, 最终可以获得环己烷催化氧化动力学的模型参数。

3.2 模型的求解结果

根据 Arrhenius 方程 $k = k_0 \exp(-E_a/RT)$ 可以求解出速率常数的表达式如表 2。

表 2 本文所得的速率常数与 Suresh 无催化模型的对比
Table 2 Kinetic parameters obtained in this study and in Suresh model^[5]

<i>i</i>	本文模型		Suresh 模型	
	$E_{ai} \times 10^{-5}$ / (J/mol)	$k_{0i} \times 10^{-11}$ / (dm ³ /(mol s))	$E_{ai} \times 10^{-5}$ / (J/mol)	k_{0i} / (dm ³ /(mol s))
1	1.147	13.90×10^{11}	1.152	8.6×10^{10}
2	1.312	1.30×10^{14}	1.304	3.67×10^{16}
3	1.127	3.18×10^{15}	1.134	9.63×10^{17}

考虑到实验误差, 从表 1、2 可以看出催化和无催化动力学模型的氧化反应活化能并无较大的差别, 而且反映总体产物生成速率的动力学常数 k_{01} 符合前面曾得出的结论: 在实验条件下, 催化剂质量分数从 0 提高到 $1.5 \mu\text{g/g}$ 大致相当于温度升高 10 K 的结果。比如温度 423 K、催化剂浓度为 $1.5 \mu\text{g/g}$ 根据模型获得的 $k_{01} = 1.07 \times 10^{-3}$ 与温度为 433 K 的无催化条件下所得的结果 $k_{01} = 1.09 \times 10^{-3}$ 十分接近。对比两个模型所获得的生成总体产物的速率常数如表 3 所示。

表 3 对比两个模型所获得的生成总体产物的速率常数 k_{01}
Table 3 Comparison of k_{01} values reflecting the total products in the above two models

<i>T</i> /K	$k_{01} \times 10^3/\text{s}^{-1}$	
	本文模型 ($C = 1.5 \mu\text{g/g}$)	Suresh 模型 ($C = 0 \mu\text{g/g}$)
423	1.07	0.51
433	2.27	1.09
443	4.66	2.24

从图 5 可见, 上述模型能够较好的模拟环己烷钴盐催化氧化过程, 就实验数据进行的统计学分析表明其计算值与实验值的相对标准偏差为 9.4%。

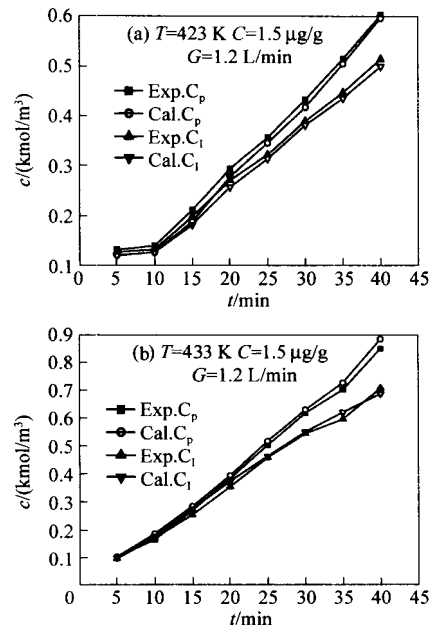


图 5 实验值和计算值的比较

Fig. 5 Comparison between calculated and experimental values

4 结论

(1) 环己烷催化氧化过程中催化剂对反应的影响可以概括为: 适量的催化剂可以缩短反应诱导期, 促进过氧化物的分解, 加快反应速率。

(2) 在温度 423 ~ 443 K 范围内, 对于环己烷氧化反应的总体产物的生成速率来说, 催化剂质量分数 C 从 0 增加 $1.5 \mu\text{g/g}$, 大致相当于温度升高 10 K。但是在催化氧化的基础上继续增加催化剂浓度不能期待会有类似的结果。

(3) 在温度与催化剂对反应影响研究的基础上提出了环己烷催化氧化的动力学模型, 该模型能够较好地预测实验结果, 统计学分析表明其预测值与实际值的相对标准偏差 (RSD) < 10%。

符号说明

c_A, c_{A0} —— 环己烷浓度、初始环己烷浓度, kmol/m^3

C_{O_2} —— 氧气在气相的初始浓度, kmol/m^3

C_G —— 氧气在气、液界面处的浓度, kmol/m^3

c_1 —— 环己醇、环己基过氧化氢、环己酮三者浓度之和, kmol/m^3

c^*, c_L —— 氧气在环己烷液相中的饱和浓度以及在液相中的实际浓度, kmol/m^3

c_P —— 总产物浓度, kmol/m^3

D_{GA} ——氧气在环己烷中的分子扩散系数, m^2/s
 G_I ——进、出口气体中惰性气体的物质的量流量, mol/s
 H ——氧气的 Henry 系数, $kmol/(m^3 \cdot Pa)$
 k ——环己烷氧化反应的总速率常数, s^{-1}
 k_{p1}, k_{p2} ——反应速率常数, $m^3/(kmol \cdot s)$
 k_L ——氧气在环己烷中的物理传质系数, m/s
 k_L ——氧气在环己烷中的体积传质系数, s^{-1}
 N_G ——氧气的物质的量流量, mol/s
 V_m, V_L, V_G ——气体物质的量体积、液体的体积、反应体系的总体积
 y_{in}, y_{out}, y ——氧气在进气口、出气口和气相中的体积分数
 ——比表面积, m^2/m^3
 ——膜厚, mm
 ——气含率

参 考 文 献

- [1] 中国石油化工集团公司技术开发中心. 合成纤维 [M]. 北京:中国石化集团公司出版社, 1998: 75.
- [2] Spielman M. Selectivity in hydrocarbon oxidation [J]. *AIChE J*, 1964, 10(1): 496 - 501.
- [3] Alagy J. Designing a cyclohexane oxidation reactor [J]. *Ind Eng Chem Process Des Dev*, 1974, 13(1): 317 - 323.
- [4] Kharkova T V, Arest Yakubovich I L, Lipes V V. Kinetic model of the liquid-phase oxidation of cyclohexane: Homogeneous proceeding of the process [J]. *Kinetics and Catalysis*, 1989, 30: 954 - 958.
- [5] Suresh A K, Sridhar T, Potter O E. Autocatalytic oxidation of cyclohexane: Modeling reaction kinetics [J]. *AIChE J*, 1988, 34(1): 69 - 83.
- [6] Wen Y, Potter O E, Sridhar T. Uncatalysed oxidation of cyclohexane in a continuous reactor [J]. *Chem Eng Sci*, 1997, 52(24): 4593 - 4605.
- [7] 陈纪忠, 费黎明, 范镇, 等. 环己烷液相无催化氧化的动力学研究 [J]. *化学反应工程与工艺*, 1992, 9(3): 237 - 245.
- [8] Pohorecki R, Baldyga J, Moniuk W, *et al.* Liquid phase oxidation of cyclohexane: Modeling and industrial scale process simulation [J]. *Chem Eng Sci*, 1992, 47(9/11): 2559 - 2564.
- [9] Pohorecki R, Baldyga J, Moniuk W, *et al.* Kinetic model of cyclohexane oxidation [J]. *Chem Eng Sci*, 2001, 56(3): 1285 - 1291.
- [10] Suresh A K, Sridhar T, Potter O E. Catalyzed oxidation of cyclohexane in the liquid phase [J]. *AIChE J*, 1990, 36(1): 137 - 141.
- [11] 己内酰胺的生产及应用编写组. 己内酰胺的生产及应用 [M]. 北京: 轻工业出版社, 1988: 49.
- [12] Krzysztoforski A, Wojcik Z. Industrial contribution to the reaction engineering of cyclohexane oxidation [J]. *Ind Eng Chem Process Des Dev*, 1986, 25: 894 - 898.
- [13] 赵建秀. 环己烷无催化氧化反应系统的模拟分析 [D]. [硕士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2002.
- [14] Akita K, Yoshida F. Bubble size, interfacial area, and liquid-phase mass transfer coefficient in bubble columns [J]. *Ind Eng Chem Process Des Dev*, 1974, 13(1): 84 - 91.
- [15] Wild J D, Sridhar T, Potter O E. Solubility of nitrogen and oxygen in cyclohexane [J]. *Chem Eng J*, 1978, 15: 209 - 214.

Kinetic model of cyclohexane oxidation in a homogeneous catalysed process

LI Jing^{1,2} JIN Hai-bo² TONG Ze-min²

(1. College of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. Department of Materials and Chemical Technology, Beijing Institute of Petro-Chemical Technology, Beijing 102617, China)

Abstract: A model of cyclohexane catalytic oxidation in a liquid phase was presented based on observation of the effect of temperature and catalyst on the reaction. As a catalyst, cobalt naphthenate was used under the conditions as follows: the temperature $T = 423 \sim 443$ K, pressure $p = 1.2$ MPa and the stirring rate $N = 300 \sim 1000$ r/min. The reaction rate constants as well as the activation energies were determined on the basis of the experimental results obtained in a laboratory reactor. The simulated results were in good agreement with the experiments with a RSD < 10 %.

Key words: cyclohexane; cyclohexanone; catalysed oxidation; reaction kinetic model