

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200380106171.2

[51] Int. Cl.

C07C 37/08 (2006.01)

C07C 39/04 (2006.01)

C07C 45/53 (2006.01)

C07C 49/08 (2006.01)

C07C 1/20 (2006.01)

C07C 15/44 (2006.01)

[43] 公开日 2006 年 1 月 25 日

[11] 公开号 CN 1726176A

[51] Int. Cl. (续)

C07C 1/20 (2006.01)

C07C 409/10 (2006.01)

[22] 申请日 2003.12.16

[21] 申请号 200380106171.2

[30] 优先权

[32] 2002.12.16 [33] US [31] 10/320,237

[86] 国际申请 PCT/US2003/040283 2003.12.16

[87] 国际公布 WO2004/058672 英 2004.7.15

[85] 进入国家阶段日期 2005.6.15

[71] 申请人 埃克森美孚化学专利公司

地址 美国得克萨斯

[72] 发明人 D·莱文 J·G·桑铁斯特万

C·M·史密斯 J·C·瓦尔图利

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 黄淑辉

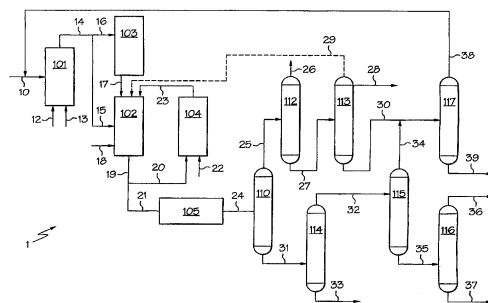
权利要求书 5 页 说明书 14 页 附图 2 页

[54] 发明名称

共同生产苯酚、丙酮、 α -甲基苯乙烯和环氧
丙烷的方法及其催化剂

[57] 摘要

本发明公开了生产 α -甲基苯乙烯、丙酮和苯酚的方法，其中所生产的 α -甲基苯乙烯的量可以通过将一部分的氢过氧化枯烯选择性转化为二甲基苯基甲醇即氢化形成的 α -甲基苯乙烯来控制。这样生产的二甲基苯基甲醇导致了在苯酚工厂的酸裂解装置中在脱水时 α -甲基苯乙烯的产生增加。通过控制还原为二甲基苯基甲醇的氢过氧化枯烯的分数，在工厂中所生产的 α -甲基苯乙烯的量可以连续设定，以满足市场对于 α -甲基苯乙烯的需求。本发明还公开了用于还原氢过氧化枯烯的非酸性催化剂。



1、用于生产 α -甲基苯乙烯、丙酮和苯酚的方法，该方法包括下列步骤：

(a) 在含氧料流的存在下氧化含有枯烯的料流，形成含有氢过氧化枯烯的料流，

(b) 让所述含氢过氧化枯烯的料流的第一部分在催化剂的存在下反应，形成含有二甲基苯基甲醇的料流，和

(c) 回收通过让所述含有二甲基苯基甲醇的料流与所述氢过氧化枯烯料流的剩余部分在酸性催化剂的存在下接触形成的含 α -甲基苯乙烯、丙酮和苯酚的产物料流。

2、权利要求1的方法，其中步骤(c)包括让所述含二甲基苯基甲醇的料流，所述氢过氧化枯烯料流，和稀释剂料流在所述酸性催化剂的存在下接触。

3、权利要求2的方法，其中所述稀释剂料流是丙酮。

4、权利要求2或3的方法，其中步骤(c)进一步包括让所述产物料流的一部分与氢在氢化催化剂的存在下接触，形成所述稀释剂料流。

5、权利要求1的方法，其中所述氧化步骤(a)包括在引发剂的存在下氧化所述含枯烯的料流。

6、权利要求5的方法，其中所述引发剂选自氢过氧化枯烯，叔丁基氢过氧化物，乙基苯氢过氧化物，偶氮类自由基引发剂，过氧类自由基引发剂和它们的混合物。

7、权利要求1的方法，其中步骤(b)的所述催化剂包括金属和催化剂载体。

8、权利要求7的方法，其中所述金属选自第1族金属，第2族金属，第3族金属，第8族过渡金属，第9族过渡金属，第10族过渡金属和它们的混合物。

9、权利要求7或8的方法，其中所述催化剂载体选自硅石，氧化铝，结晶或无定形铝磷酸盐，第4族金属氧化物，中孔分子筛，和它们

的混合物。

10、权利要求 7 的方法，其中所述金属是钴和所述催化剂载体是氧化锆。

11、权利要求 7 的方法，其中所述金属是钴和所述催化剂载体是磷酸铝。

12、权利要求 1 的方法，其中所述步骤(c)的酸性催化剂选自液体催化剂和固体酸催化剂。

13、权利要求 12 的方法，其中所述酸性催化剂是硫酸。

14、权利要求 12 的方法，其中所述酸性催化剂是选自已经用第 6 族金属氧化物改性的第 4 族金属氧化物，硫酸化过渡金属氧化物，二氧化铈和第 4 族金属氧化物的混合金属氧化物，和它们的混合物中的固体酸催化剂。

15、权利要求 14 的方法，其中所述酸性催化剂包含在固定床反应器中。

16、权利要求 4 的方法，其中所述氢化催化剂包括氢化组分和催化剂载体。

17、权利要求 16 的方法，其中所述氢化组分选自第 6 族金属，第 7 族金属，第 8 族金属，第 9 族金属，第 10 族金属，第 11 族金属和它们的混合物。

18、权利要求 17 的方法，其中所述氢化组分是钨或铂。

19、权利要求 16 的方法，其中所述催化剂载体选自氧化铝，硅石，粘土，碳，氧化锆，二氧化钛，中孔分子筛和它们的混合物。

20、前述权利要求的任一项的方法，其中在反应步骤(b)中的所述含氢过氧化枯烯的料流的第一部分是所述含氢过氧化枯烯的料流的大约 0 到大约 50wt%。

21、权利要求 20 的方法，其中在反应步骤(b)中的所述含氢过氧化枯烯的料流的第一部分是所述含氢过氧化枯烯的料流的大约 0 到大约 15wt%。

22、生产 α -甲基苯乙烯、环氧丙烷、丙酮和苯酚的方法，包括下列

步骤:

(a) 在含氧料流的存在下氧化含有枯烯的料流, 形成含有氢过氧化枯烯的料流;

(b) 让丙烯料流和所述含氢过氧化枯烯的料流的第一部分在环氧化催化剂的存在下反应, 形成含有二甲基苯基甲醇的料流和含环氧丙烷的第一产物料流;

(c) 回收通过让所述含有二甲基苯基甲醇的料流与所述含氢过氧化枯烯的料流的剩余部分在酸性催化剂的存在下接触形成的含 α -甲基苯乙烯、丙酮和苯酚的第二产物料流。

23、权利要求 22 的方法, 其中步骤(c)包括让所述含二甲基苯基甲醇的料流, 所述含氢过氧化枯烯的料流的所述剩余部分, 和稀释剂料流在所述酸性催化剂的存在下接触。

24、权利要求 23 的方法, 其中所述稀释剂料流是丙酮。

25、权利要求 23 的方法, 其中步骤(c)进一步包括让所述第二产物料流的一部分与氢在氢化催化剂的存在下接触。

26、权利要求 25 的方法, 其中所述氢化催化剂包括氢化组分和催化剂载体。

27、权利要求 26 的方法, 其中所述氢化组分选自第 6 族金属, 第 7 族金属, 第 8 族金属, 第 9 族金属, 第 10 族金属, 第 11 族金属和它们的混合物。

28、权利要求 27 的方法, 其中所述氢化组分是钨或铂。

29、权利要求 26、27 或 28 的方法, 其中所述催化剂载体选自氧化铝, 硅石, 粘土, 碳, 氧化锆, 二氧化钛, 中孔分子筛和它们的混合物。

30、权利要求 22、23、24、25、26、27、28 或 29 的方法, 其中所述氧化步骤(a)包括在引发剂的存在下氧化所述含枯烯的料流。

31、权利要求 30 的方法, 其中所述引发剂选自氢过氧化枯烯, 叔丁基氢过氧化物, 乙基苯氢过氧化物, 偶氮类自由基引发剂, 过氧类自由基引发剂和它们的混合物。

32、权利要求 22、23、24、25、26、27、28、29、30 或 31 的方法,

其中所述步骤(b)的环氧化催化剂选自担载于硅石的钛和担载于钼的钛。

33、权利要求 22、23、24、25、26、27、28、29、30、31 或 32 的方法，其中所述步骤(c)的酸性催化剂选自液体催化剂和固体酸催化剂。

34、权利要求 33 的方法，其中所述酸性催化剂是硫酸。

35、权利要求 33 的方法，其中所述酸性催化剂是选自己已经用第 6 族金属氧化物改性的第 4 族金属氧化物，硫酸化过渡金属氧化物，二氧化铈和第 4 族金属氧化物的混合金属氧化物，和它们的混合物中的固体酸催化剂。

36、权利要求 35 的方法，其中所述固体酸催化剂包含在固定床反应器中。

37、权利要求 22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、33、34、35 或 36 的方法，其中在反应步骤(b)中的所述含氢过氧化枯烯的料流的第一部分是所述含氢过氧化枯烯的料流的大约 0 到大约 50wt%。

38、权利要求 37 的方法，其中在反应步骤(b)中的所述含氢过氧化枯烯的料流的第一部分是所述含氢过氧化枯烯的料流的大约 0 到大约 15wt%。

39、生产 α -甲基苯乙烯、丙酮和苯酚的方法，包括下列步骤：

(a) 在含氧料流的存在下氧化含有枯烯的料流，形成含有氢过氧化枯烯的料流；

(b) 回收通过让所述含氢过氧化枯烯的料流和稀释剂料流在固体酸催化剂的存在下接触形成的含 α -甲基苯乙烯、丙酮和苯酚的产物料流。

40、权利要求 39 的方法，其中所述稀释剂料流通过让所述产物料流的一部分与氢在氢化催化剂的存在下接触来形成。

41、权利要求 39 或 40 的方法，其中所述稀释剂料流的至少一部分包括丙酮。

42、权利要求 39、40 或 41 的方法，其中所述固体酸催化剂选自己

经用第 6 族金属氧化物改性的第 4 族金属氧化物，硫酸化过渡金属氧化物，二氧化铈和第 4 族金属氧化物的混合金属氧化物，和它们的混合物。

43、权利要求 40 的方法，其中所述氢化催化剂包括氢化组分和催化剂载体。

44、权利要求 43 的方法，其中所述氢化组分选自第 6 族金属，第 7 族金属，第 8 族金属，第 9 族金属，第 10 族金属，第 11 族金属和它们的混合物。

45、权利要求 44 的方法，其中所述氢化组分是钼或铂。

46、权利要求 43 的方法，其中所述催化剂载体选自氧化铝，硅石，粘土，碳，氧化锆，二氧化钛，中孔分子筛和它们的混合物。

47、用于将氢过氧化枯烯还原为二甲基苯基甲醇的非酸性催化剂，包括金属和催化剂载体。

48、权利要求 47 的催化剂，其中所述金属选自第 1 族金属，第 2 族金属，第 3 族金属，第 8 族过渡金属，第 9 族过渡金属，第 10 族过渡金属和它们的混合物。

49、权利要求 47 或 48 的催化剂，其中所述催化剂载体选自硅石，氧化铝，结晶或无定形铝磷酸盐，第 4 族金属氧化物，中孔分子筛和它们的混合物。

50、权利要求 49 的催化剂，其中所述金属是钴和所述催化剂载体是氧化锆。

51、权利要求 49 的催化剂，其中所述金属是钴和所述催化剂载体是铝磷酸盐。

共同生产苯酚、丙酮、 α -甲基苯乙烯和 环氧丙烷的方法及其催化剂

发明领域

[0001] 本发明涉及共同生产苯酚、丙酮、 α -甲基苯乙烯和任选的环氧丙烷的方法及其催化剂；更具体地涉及由氢过氧化枯烯生产苯酚、丙酮和 α -甲基苯乙烯的方法和催化剂。

发明背景

[0002] 通过将将氢过氧化枯烯 (CHP) 选择性还原为二甲基苯基甲醇 (DMPC)，即 AMS 的水合形式，可以在苯酚和丙酮联合工厂中生产增加量的 α -甲基苯乙烯 (AMS)。DMPC 还被称为 2-苯基-2-丙醇或二甲基苄基醇 (DMBA)。作为枯烯氧化为 CHP 的副产物，产生了少量的 DMPC。DMPC 在酸催化剂的存在下进行脱水，获得了 AMS。一些苯酚生产商回收 AMS，如果它以充分的量形成的话。其它苯酚生产商不回收 AMS，而是将它重新氢化为枯烯，用于再循环到氧化反应器。AMS 的氢化可以在苯酚工厂的蒸馏段回收 AMS/枯烯料流之后进行。作为替代的方法，整个裂解反应器流出物，包括所有的 AMS 可以在工厂的蒸馏段分离苯酚和丙酮之前进行氢化，例如 US 专利 5,245,090。

[0003] AMS 在工业上用于各种应用，尤其生产某些共聚物和专用聚合物。另外，AMS 可以用作生产精细化学品比如不饱和 AMS 二聚体的中间体。这些二聚体在共聚物比如丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂和苯乙烯-丁二烯橡胶的生产中用作分子量控制剂。AMS 二聚体的氢化形式作为润滑组合物中的组分具有工业价值。

[0004] 已经开发了许多专利方法，试图在由枯烯生产苯酚的方法中增加 AMS 收率。这些方法一般寻求通过由次级反应的 AMS 损失减到最少来提高 AMS 收率。一种方法采用让 CHP 和 DMPC 与硫酸在逆向混合反

反应器中反应的多步方法，以生产过氧化二枯基，随后在高温下在活塞流条件下进行分解，形成 AMS，苯酚和丙酮，例如 US 专利 4,358,618。通过次级反应的 AMS 损失减到最少的一种替代方法使用在逆向混合反应器中分解 CHP，随后在添加抑制剂比如丙酮和/或水以控制 AMS 的次级反应之后在活塞流反应器中脱水 DMPC 的多步方法，例如 US 专利 5,998,677 和 5,463,136。然而，与能够通过氧化器单元中生产的 DMPC 的完全脱水所获得的理论最大值相比，这些方法没有提高 AMS 的收率。这些方法仅仅寻求将 AMS 损失为重质副产物最少化，并且获得了基于从氧化器单元排出的 DMPC 的理论最大值的 70-80% 的 AMS 收率。

[0005] 本发明的方法提供了通过在适合的多相催化剂上将 CHP 料流的一部分还原为 DMPC 而将 AMS 收率提高到超过基于在氧化器流出物的 DMPC 的理论最大值的方法。具有增高量的 DMPC 的工艺料流然后可以进给苯酚工厂的裂解单元，在那里剩余的 CHP 进行酸催化分解为苯酚和丙酮的反应。在分解过程中，酸催化剂将 DMPC 脱水为 AMS。通过控制还原为 DMPC 的 CHP 的分数，在工厂中生产的 AMS 的量可以连续设定来满足市场需求。

[0006] 本发明的方法还提供了通过让一部分的 CHP 与丙烯的外部来源在环氧化反应中反应来控制 AMS 收率的方法。在环氧化反应器中，一部分的 CHP 在环氧化催化剂的存在下还原为 DMPC，而丙烯成为环氧丙烷。环氧丙烷可以作为有价值的副产物回收。离开环氧化反应器的液体溶液具有增高量的 DMPC，然后可以进给苯酚工厂的裂解单元，在那里剩余 CHP 进行酸催化的分解，形成苯酚和丙酮。在分解过程中，酸催化剂可以将 DMP 脱水为 AMS。通过控制还原为 DMPC 的 CHP 的分数，在工厂中产生的 AMS 的量可以连续设定来满足市场对于 AMS 的需求。

[0007] 目前还没有可以让苯酚生产商按照要求即期制备 (make on demand) AMS 的方法。AMS 仅仅可以从氧化反应器中生产的 DMPC 的脱水中回收。目前的方法不能灵活地控制经由氧化所形成的 DMPC 的量，因为不利的副反应导致较高量的乙酰苯(当 DMPC 水平通过氧化增加时)。在专利文献中公开了使 AMS 的收率最大化的许多方法，不论 AMS 是作为

单独产物回收，还是氢化成枯烯并再循环。这些改进 AMS 收率的方法寻求通过使用丙酮作为溶剂来稀释 AMS 或使用可供选择的反应器构型来将 AMS 的副反应减到最小。不管所用方法如何，目前技术状态的最高 AMS 收率一般是在基于离开氧化反应器的 DMPC 的 70-80% 的范围内。

本发明的概述

[0008] 本发明包括共同生产 AMS 与丙酮和苯酚的方法，该方法包括在含氧料流的存在下氧化含枯烯的料流，以形成含有 CHP 的料流的步骤。一部分的 CHP 料流可以在催化剂，优选非酸性催化剂的存在下还原，形成含有 DMPC 的料流。含 DMPC 的料流和剩余部分的所述 CHP 料流在催化剂，优选酸性催化剂的存在下转化成含有 AMS、丙酮和苯酚的产物料流。分别从所述产物料流中分离出 AMS、丙酮和苯酚。在本发明中，还原为 DMPC 的 CHP 的量可以从大约 0 到大约 50wt% 的含 CHP 的料流间变化。

[0009] 本发明还包括共同生产 AMS 和环氧丙烷与丙酮和苯酚的方法，该方法包括在含氧料流的存在下氧化含有枯烯的料流，从而形成含有 CHP 的料流的步骤。一部分的 CHP 料流可以在环氧化催化剂和含丙烯的料流的存在下还原，形成含有 DMPC 和环氧丙烷的料流。从反应料流中分离出环氧丙烷，留下了含有 DMPC 的料流。含 DMPC 的料流和剩余部分的所述 CHP 料流在催化剂，优选酸性催化剂的存在下转化，形成含有 AMS、丙酮和苯酚的产物料流。分别从所述产物料流中分离出 AMS、丙酮和苯酚。在本发明中，还原成 DMPC 的 CHP 的量可以是大约 0 到大约 50wt% 的含 CHP 的料流间变化。

[0010] 本发明进一步包括用于将氢过氧化枯烯还原为二甲基苯基甲醇的非酸性催化剂，所述催化剂含有金属和催化剂载体，优选担载于氧化锆或铝磷酸盐的钴。

附图简述

[0011] 图 1 是共同生产苯酚、丙酮和 AMS 的加工方案的示意流程

图。

[0012] 图 2 是共同生产苯酚、丙酮、AMS 和环氧丙烷的加工方案的示意图。

优选实施方案的详细说明

[0013] 图 1 表示作为共同生产苯酚、丙酮和 AMS 的加工方案 1 的本发明的实施方案的示意图。将料流 10 中的枯烯进给氧化反应器 101，其中 CHP 通过枯烯与来自作为料流 12 进给的空气的氧的反应来产生。促进枯烯的氧化的引发剂可以作为料流 13 添加。优选地，这些引发剂可以是有机氢过氧化物，比如 CHP，叔丁基氢过氧化物，乙基苯氢过氧化物等。另外，这些引发剂可以是已知用于催化有机烃类的氧化的偶氮类自由基引发剂或过氧类自由基引发剂。可以在本发明的方法中使用的这种偶氮类自由基引发剂和过氧类自由基引发剂的实例分别描述在 Encyclopedia of Polymer Science and Engineering，第 2 卷，第 143 页及以下，1985，和第 11 卷，第 1 页及以下，1988 中。含有 DMPC 和乙酰苯与未反应的枯烯的 CHP 料流 14 可以通过在加工方案 1 的裂解段之前除去一部分未反应的枯烯来浓缩（未示出）。

[0014] 在其中增高量的 AMS 与苯酚和丙酮一起生产的本发明的一个实施方案中，然后将 CHP 料流 14 分为料流 15 和 16，其中分流比 $\alpha = 16/15$ 根据所需的 AMS 的工厂产量来设定。将料流 16 进给还原反应器 103，其中在料流 16 中的一部分 CHP 用适合的催化剂还原为 DMPC。与 CHP 料流 14 相比，离开还原反应器的料流 17 具有增高浓度的 DMPC。优选地，为了将还原反应器 103 中的 CHP 至苯酚和丙酮的转化减到最少，这里所用的催化剂可以是包括非酸性或低酸度催化剂载体和金属的多相催化剂。非酸性或低酸性催化剂载体包括、但不限于硅石，氧化铝，结晶或无定形铝磷酸盐；第 4 族金属氧化物，比如二氧化钛，氧化锆，氧化铪和它们的混合物；和以 MCM-41 为例的中孔分子筛。沉积于此类催化剂载体的金属包括、但不限于第 8 族，9 族或 10 族过渡金属，比如钴，铁，镍，或它们的混合物；第 2 族金属，比如镁，钙，钡或它们的

混合物；第 1 族金属，比如锂，钠，铯，和它们的混合物；第 3 族金属，比如钪，钇，镧或它们的混合物；或以上的混合物和/或结合物。在本专利申请中所用的族编号取自使用在 *CRC Handbook Chemistry and Physics*，第 79 版，CRC Press, Boca Raton, Florida (1998) 中所述的 IUPAC 版式的元素周期表。

[0015] 更优选的是，此类多相催化剂可以是担载于载体的第 8 族、9 族或 10 族过渡金属，比如担载于第 4 族金属氧化物比如氧化钴的钴，或担载于铝磷酸盐的钴，如在下述实施例 1 和 3 中所公开的那样。这些混合金属氧化物可以通过本领域的那些技术人员已知的典型方法比如浸渍，初期润湿或离子交换来制备，或者它们可以通过金属氧化物从可溶性盐溶液中共沉淀来制备。

[0016] 将料流 15 和 17 进给第一裂解反应器 102，其中酸性催化剂将 CHP 分解成苯酚和丙酮，以及将 DMPC 脱水为 AMS。酸性催化剂可以是经由料流 18 进给的液相比如硫酸。优选地，该催化剂可以是固相，比如固体酸催化剂，可以将氢过氧化物分解为醇和酮。此类固体酸催化剂包括如在 US 专利 6,169,215 中所公开通过在至少 400℃ 的温度下煅烧第 4 族金属氧化物的来源与第 6 族金属的氧阴离子的来源所产生的催化剂；如在 US 专利 6,169,216 中所公开的硫酸化过渡金属氧化物；和如在 US 专利 6,297,406 中所公开的铈和第 4 族金属的混合金属氧化物。US 专利 6,169,215；6,169,216 和 6,297,406 的公开内容全面引入本文供参考。来自第一裂解反应器 102 的流出物即料流 19 由苯酚、丙酮、AMS、乙酰苯、枯烯和由次级反应产生的一些重质产物组成。

[0017] 为了在本文所述的任何实施方案中将重质产物的形成减到最少，优选在裂解反应器中稀释 AMS。一种可能的稀释料流是产物本身。如果第一裂解反应器 102 用固体酸催化剂，比如在 US 专利 6,169,215；6,169,216 和 6,297,406 中所述的那些在活塞流反应器构型中操作，那么希望在进口具有尽可能低的 AMS 浓度，以最大程度减少 AMS 的次级反应。为了实现该目标，希望将稀释料流 23 中的 AMS 减到最少。这可以通过氢化作为料流 20 的流出料流 19 的一部分来获得。料流 20 在氢化

反应器 104 中在氢料流 22 和氢化催化剂（未示出）的存在下氢化。

[0018] 优选地，用于氢化反应器 104 的氢化催化剂包括氢化组分和催化剂载体。氢化催化剂的氢化组分可以由第 8 族、9 族或 10 族过渡金属，比如铂，铱，钨，钼，铑，钌，镍，钴，铁和它们的两种或多种的混合物获得。优选的金属是钼和铂。第 8 族、9 族或 10 族过渡金属可以任选与第 14 族金属，优选锡，和/或第 7 族金属，优选铼和/或锰混合。可以用作氢化组分的本领域已知的其它金属包括、但不限于第 6 族过渡金属，比如钨和钼以及第 11 族金属，比如铜，银和金，它们可以单独或结合使用。氢化组分的量可以是总催化剂的 0.001 - 30wt%，优选 0.01 - 5wt%。氢化组分可以交换到载体材料上，浸渍到载体材料中或与其它物理混合。适合的催化剂载体材料是本领域公知的那些，例如氧化铝，硅石，粘土，碳，氧化锆，二氧化钛，和中孔分子筛，例如 MCM-41 类材料和它们的混合物。

[0019] 稀释料流 23 可以完全地进给第一裂解反应器 102 的前端。另外，稀释料流 23 可以在一个或多个阶段中沿床的长度往下进给，以提供必要的稀释效应。设定分流比 $\beta=20/21$ ，以提供必要的稀释剂来将重质组分的形成减到最少。增加 β 减少了在裂解反应器中产生的重质组分的量，但这样做是以可回收的 AMS 的损失为代价。除了为裂解反应器提供必要的稀释以外，料流 23 可以在进入第一裂解反应器 102 之前冷却，以有助于从反应器除热。作为替代的稀释剂，或除了产物再循环以外，来自丙酮塔 113 的丙酮可以在料流 29 中返回到裂解反应器。

[0020] 来自第一裂解反应器 102 的料流 21 可以被输送到第二裂解反应器 105。第二裂解反应器 105 可以在与第一裂解反应器 102 中的那些相同或不同的条件下操作。例如，第二裂解反应器 105 可以在比第一裂解反应器 102 更高的温度下操作。第二裂解反应器 105 通常是活塞流反应器，并且可以含有或不含催化剂床。如果在第一裂解反应器 102 中使用液体酸比如硫酸，那么可以在料流 21 中保持充分的酸度来催化第二裂解反应器 105 中的必需反应。在一个优选的实施方案中，第二裂解反应器 105 含有固体酸性催化剂，比如在 US 专利 6,169,215; 6,169,216;

和 6, 297, 406 中所述的那些。第二裂解反应器 105 用来分解可以在第一裂解反应器 102 中形成的任何过氧化二枯基, 以及将任何残留 CHP 转化为苯酚和丙酮。在可供选择的实施方案中, 可以使用一系列的两个或多个反应器用于 CHP 的最终转化, 以及稀释剂比如丙酮可以在各反应器床之前添加或不添加。

[0021] 在本发明的可供选择的实施方案中, 可以运行加工方案 1 来生产具有最少量的所生成的 AMS 的苯酚和丙酮。当以这种方式运行时, 分流比 α 是 0, 其中所有 CHP 料流 14 进给第一裂解反应器 102 (作为料流 15), 从而绕过还原反应器 103。然后将稀释剂料流 23 和任选的料流 29 与料流 15 一起进给在酸性催化剂的存在下的第一裂解反应器 102 中, 其中 CHP 被分解为苯酚和丙酮。此类酸性催化剂优选是能够分解氢过氧化物比如以上公开的那些的固体酸催化剂。在该实施方案中, 流出料流 19 主要包括苯酚、丙酮、枯烯和少量的 AMS 和重质产物。稀释剂料流 23 通过使用适合的氢化催化剂比如以上公开的那些在氢化反应器 104 中氢化料流 20, 即流出料流 19 的一部分, 来形成。料流 21, 即流出料流 19 的剩余部分然后可以进给第二裂解反应器 105 (如果需要) 用于进一步转化。

[0022] 在本发明的又一个实施方案中, 可以使用双床单反应器 (未示出) 用于还原和裂解, 因为用于 DMPC 形成和 CHP 裂解的反应温度是相似的。顶床可以含有如上所述用于形成 DMPC 以提供所需 AMS 收率的不会将大量的 CHP 转化为苯酚和丙酮的多相催化剂。底床可以含有用于将剩余的 CHP 分解为苯酚和丙酮以及将 DMPC 脱水为 AMS 的适合酸性催化剂。

[0023] 虽然如上所述优选在裂解反应器 102 和 105 中使用固体催化剂, 但采用液体酸, 比如硫酸来完成 CHP 的分解 (未示出) 也是在本发明的范围内。如果采用液体酸, 要求在工厂的回收段之前有中和步骤。这种中和步骤可以采用液体碱或离子交换树脂等, 这对于本领域的那些技术人员来说是公知的。

[0024] 本领域的那些技术人员已知有许多方法用于从工厂的裂解

段排出的料流 24 中分离各组分。以下蒸馏方案仅仅提供用于举例说明的目的。将来自裂解反应器 105 的料流 24 输送到粗丙酮塔 110, 在那里丙酮和较轻的组分与苯酚和较重的组分分离。将塔顶料流 25 被输送到轻质产物拔顶塔 112, 在那里轻质化合物比如乙醛作为料流 26 被除去。来自拔顶塔的底部产物, 即料流 27 被进给精制丙酮塔 113, 在那里产品规格丙酮作为料流 28 回收。来自粗丙酮塔 110 的底部产物, 即料流 31 包括苯酚和一些 AMS, 枯烯, 乙酰苯和重质产物, 被进给重尾馏分塔 114, 在那里重质组分作为料流 33 被分离。将塔顶料流 32 进给烃脱除塔 115, 在那里残留 AMS 和枯烯从苯酚中分离出并作为料流 34 进入 AMS 回收段。将粗苯酚产物, 即料流 35 进给苯酚精制塔 116, 在那里产品规格苯酚作为料流 36 在塔顶被回收。将 AMS 和枯烯料流 30 和 34 进给 AMS 回收塔 117, 其中 AMS 作为产物料流 39 被回收, 而枯烯作为料流 38 返回到氧化反应器 101。

[0025] 通过控制分流比 α 和 β , 在工厂中产生的 AMS 的量可以从大约 0 到大约 50wt%的含 CHP 的料流; 优选从大约 0 到大约 30wt%的含 CHP 的料流; 更优选从大约 0 到大约 20wt%的含 CHP 的料流; 和最优选从大约 0 到大约 15wt%的含 CHP 的料流来连续设定, 以满足市场对于 AMS 的要求。

[0026] 图 2 表示作为用于共同生产环氧丙烷、AMS、苯酚和丙酮的加工方案 40 的本发明的又一个实施方案的示意图。将在料流 41 中的枯烯进给氧化反应器 101, 在那里 CHP 通过枯烯与来自作为料流 42 进给的空气的氧的反应来形成。促进枯烯的氧化的引发剂可以作为料流 43 添加。优选地, 这些引发剂可以是有机氢过氧化物, 比如 CHP, 叔丁基氢过氧化物, 乙基苯氢过氧化物等。另外, 这些引发剂可以是已知用于催化有机烃类的氧化的自由基引发剂比如偶氮类自由基引发剂或任何过氧类自由基引发剂等, 如以上对于加工方案 1 所公开的那样。含有 DMPC 和乙酰苯与未反应的枯烯的 CHP 料流 45 可以通过在加工方案 40 的裂解段之前除去一部分未反应的枯烯来浓缩。

[0027] 然后将 CHP 料流 45 分割为料流 46 和 47, 其中分流比 α =

47/46 根据 AMS 的所需工厂产量来设定。将料流 47 进给环氧化反应器 120, 其中在料流 47 中的一部分 CHP 与含丙烯的原料流 44 反应, 形成作为产物料流 70 的环氧丙烷。在环氧化反应过程中, 用适合的环氧化催化剂将 CHP 还原为 DMPC, 该催化剂包括担载于硅石或钼的钛。优选地, 此类环氧化催化剂可以是在本文引入供参考的 US 专利 6, 114, 551 中公开的催化剂。因此, 相对于 CHP 料流 45, 离开还原反应器的料流 48 具有增高浓度的 DMPC。将料流 48 和 46 进给第一裂解反应器 102, 其中酸性催化剂将 CHP 分解为苯酚和丙酮, 以及将 DMPC 脱水成 AMS。优选地, 适合的酸性催化剂, 比如混合金属氧化物与以上对于加工方案 1 所披露的那些相同。来自第一裂解反应器 102 的流出物主要包括苯酚, 丙酮, AMS, 乙酰苯, 枯烯, 和由次级反应产生的一些重质产物。

[0028] 为了最大程度减少重质产物的形成, 优选在裂解反应器中稀释 AMS。一种可能的稀释料流是产物本身。如果第一裂解反应器 102 用酸性催化剂在活塞流反应器构型中操作, 那么希望在进口具有尽可能低的 AMS 浓度, 以最大程度减少 AMS 的次级反应。为了实现该目标, 希望将稀释料流 53 中的 AMS 减到最少。这可以通过氢化作为料流 50 的流出料流 49 的一部分来获得。料流 50 在氢化反应器 104 中在氢进给料流 52 和氢化催化剂 (未示出) 的存在下氢化。

[0029] 优选地, 用于氢化反应器 104 的合适催化剂包括担载于如以上公开的可以是酸性或不是酸性的载体上的贵金属比如钯和铂。稀释料流 53 可以完全地进给氢化反应器 104 的前端。另外, 稀释料流 53 可以在一个或多个阶段中沿床的长度往下进给, 以提供必要的稀释效应。设定分流比 $\beta = 50/51$, 以提供必需的稀释剂来将重质组分的形成减到最少。增加 β 减少了在裂解反应器中产生的重质组分的量, 但这样做是以可回收的 AMS 的损失为代价。作为替代的稀释剂, 或除了产物再循环以外, 来自丙酮塔 113 的丙酮可以在料流 59 中返回到裂解反应器。

[0030] 来自第一裂解反应器 102 的料流 51 可以被输送到第二裂解反应器 105。第二裂解反应器 105 可以在与第一裂解反应器 102 中的那些相同或不同的条件下操作。例如, 第二裂解反应器 105 可以在比第一

裂解反应器 102 更高的温度下操作。第二裂解反应器 105 通常是活塞流反应器，并且可以含有或不含催化床。如果在反应器 102 中使用液体酸比如硫酸，那么可以在料流 51 中保持充分的酸度来催化反应器 105 中的必要反应。在一个优选的实施方案中，裂解反应器 105 含有固体酸催化剂，比如在 US 专利 6,169,215; 6,169,216; 和 6,297,406 中所述的那些。裂解反应器 105 用来分解可以在第一反应器 102 中形成的任何过氧化二枯基，以及将任何残留 CHP 转化为苯酚和丙酮。在可供选择的实施方案中，可以使用一系列的两个或多个反应器用于 CHP 的最终转化，以及稀释剂比如丙酮可以在各反应器床之前添加或不添加。

[0031] 虽然如上所述优选在裂解反应器 102 和 105 中使用固体催化剂，但采用液体酸，比如硫酸来完成 CHP 的分解也是在本发明的范围内。如果采用液体酸，要求在工厂的回收段之前有中和步骤（未示出）。这种中和步骤可以采用液体碱或离子交换树脂等，这对于本领域的那些技术人员来说是公知的。

[0032] 本领域的那些技术人员已知有许多方法用于从工厂的裂解段排出的料流 54 中分离各组分。以下蒸馏方案仅仅提供用于举例说明的目的。将来自裂解反应器的料流 54 输送到粗丙酮塔 110，在那里丙酮和较轻的组分与苯酚和较重的组分分离。将塔顶料流 55 被输送到轻质产物拔顶塔 112，在那里轻质化合物比如乙醛作为料流 56 被除去。来自拔顶塔的底部产物，即料流 57 被进给精制丙酮塔 113，在那里产品规格丙酮作为料流 58 回收。来自粗丙酮塔 110 的底部产物，即料流 61 包括苯酚和一些 AMS，枯烯，乙酰苯和重质产物，被进给重尾馏分塔 114，在那里重质组分作为料流 63 被分离。将塔顶料流 62 进给烃脱除塔 115，在那里残留 AMS 和枯烯从苯酚中分离出并作为料流 64 进入 AMS 回收段。将粗苯酚产物，即料流 65 进给苯酚精制塔 116，在那里产品规格苯酚作为料流 66 在塔顶被回收。将 AMS/枯烯料流 60 和 64 进给 AMS 回收塔 117，其中 AMS 作为产物料流 69 被回收，而枯烯作为料流 68 返回到氧化反应器 101。

[0033] 通过控制分流比 α 和 β ，在工厂中产生的 AMS 的量可以从大

约 0 到大约 50wt% 的含 CHP 的料流; 优选从大约 0 到大约 30wt% 的含 CHP 的料流; 更优选从大约 0 到大约 20wt% 的含 CHP 的料流; 和最优选从大约 0 到大约 15wt% 的含 CHP 的料流来连续设定, 以满足市场对于 AMS 的要求。另外, 生产出了高价值产物环氧丙烷。

[0034] 现在参考以下实施例来更具体地描述本发明。对于加工方案 1, 要求在反应器 103 中使用适合的多相催化剂。实施例 1 和 3 说明了这种催化剂的合成。实施例 2 和 4 说明了这些催化剂用于将 CHP 还原为 DMPC 的用途。

实施例 1

[0035] 通过混合制备含有 500g 的水, 45g 的浓磷酸, 117g 的硝酸钴, 和 75g 的浓硫酸的溶液。制备含有 1600g 的水和 300g 的硫酸铝的另一溶液。用搅拌将这两种溶液合并。钴/铝/磷的摩尔比是 1/8/1。产物的 pH 通过添加硫酸的 50wt% 溶液来调至 9。将物料投入聚丙烯瓶内, 再于蒸汽箱中 (100℃) 放置 48 小时。然后过滤物料, 洗涤, 在大约 85℃ 下干燥。将一部分物料空气煅烧至 540℃ 达 6 小时。元素分析和物理性能在表 I 中示出。

表 I

元素	wt%
Co	7.1
Al	25.3
P	3.4
表面积, m ² /g	145

[0036] 以上物料的一部分用硝酸铵的 0.1N 溶液处理 (100ml 的 0.1N 硝酸铵溶液对 10g 的煅烧物料)。该处理用新鲜溶液进行总共 4 次。物料然后过滤, 洗涤, 和在大约 85℃ 下干燥。将一部分物料空气煅烧至 540℃ 达 6 小时。该物料的表面积是 310m²/g。

实施例 2

[0037] 向安装了冷凝器、搅拌器和滴液漏斗, 并且置于水浴中用

于控温的 250mL 圆底烧瓶加入 100.0g 丙酮和 1.00g 的实施例 1 的催化剂的混合物。在搅拌的同时将该混合物加热到回流 (57℃)，再以大约 2g/min 的速度滴加 50.0g 的 80wt% CHP 溶液 (分析为 80.8wt% CHP, 7.7wt% 枯烯, 6.9wt% DMPC, 2.1wt% 乙酰苯)。在添加 CHP 溶液之后, 定期取出反应剂溶液的少量样品 (大约 0.2ml), 过滤, 并用气相色谱仪 (GC) 分析。

[0038] 以下表 II 示出了在添加完 CHP 之后在 1 和 3 小时的反应剂溶液的组成 (wt%)。为了分析表 II 中的数据, 提供了以下定义:

$$\text{CHP 转化率 (\%)} = (\text{wt\%CHP}_{\text{进料}} - \text{wt\%CHP}_{\text{产物}}) / (\text{wt\% CHP}_{\text{进料}})$$

$$\text{DMPC 的 \% 增加} = (\text{wt\%DMPC}_{\text{产物}} - \text{wt\%DMPC}_{\text{进料}}) / (\text{wt\%DMPC}_{\text{进料}})$$

表 II

	进料	1 小时	3 小时
丙酮	66.67	66.97	66.72
枯烯	2.56	2.41	2.31
苯酚	0.09	0.05	0.06
α -甲基苯乙烯	0.07	0.15	0.16
乙酰苯	0.70	1.57	1.97
DMPC	2.36	5.95	7.67
氢过氧化枯烯	26.93	22.53	20.71
CHP 转化率		16.4%	23.1%
DMPC 的 % 增加		152.4%	225.2%

[0039] 以上实施例显示, Co/Al/PO₄ 催化剂将 CHP 还原为 DMPC。该催化剂是非酸性的, 不能将 CHP 分解为苯酚和丙酮。

实施例 3

[0040] 在搅拌下, 将 250g 的 ZrOCl₂·8H₂O 和 88g 的 Co(NO₃)₂·6H₂O 溶解在 1.5L 的蒸馏水中。制备含有 130g 的浓 NH₄OH 和 1.6L 的蒸馏水的另一溶液。使用喷嘴混合将这两种溶液以 50ml/min 的速度合并。通

过添加浓氢氧化铵将最终复合物的 pH 调至大约 9。然后将该淤浆投入聚丙烯瓶内，再放入蒸汽箱（100℃）达 72 小时。通过过滤回收所形成的产物，用过量水洗涤，再在 85℃ 下干燥过夜。在流动空气中将一部分的该催化剂煅烧到 800℃ 并保持 3 小时，形成具有 20wt% Co 的催化剂。

实施例 4

[0041] 向安装了冷凝器、搅拌器和滴液漏斗，并且置于水浴中用于控温的 250mL 圆底烧瓶加入 100.0g 丙酮和 1.00g 的实施例 3 的催化剂的混合物。在搅拌的同时将该混合物加热到回流（57℃），再以大约 2g/min 的速度滴加 50.0g 的 80wt% CHP 溶液（分析为 80.8wt% CHP，7.7wt% 枯烯，6.9wt% DMPC，2.1wt% 乙酰苯）。在添加 CHP 溶液之后，定期取出反应剂溶液的少量样品（大约 0.2ml），过滤，并用 GC 分析。

[0042] 以下表 III 示出了在添加完 CHP 之后在 1 和 3 小时的反应剂溶液的组成（wt%）。

表 III

	进料	1 小时	3 小时
丙酮	66.67	67.37	67.32
枯烯	2.56	2.27	2.20
苯酚	0.09	0.04	0.03
α -甲基苯乙烯	0.07	0.13	0.13
乙酰苯	0.70	2.29	2.43
DMPC	2.36	8.52	9.95
氢过氧化枯烯	26.93	19.17	17.48
CHP 转化率		28.8%	35.1%
DMPC 的 % 增加		261.2%	321.9%

[0043] 以上实施例显示，Co/ZrO₂ 催化剂将 CHP 还原为 DMPC。该催化剂是非酸性的，不能将 CHP 分解为苯酚和丙酮。

实施例 5

[0044] 实施例 1 和 3 的催化剂适合用于加工方案 1 的反应器 103。通过调节分流比 α 和使用温度和接触时间工艺参数控制转化率，可以将不同百分率的 CHP 料流 14 还原为 DMPC。为了说明，在表 IV 中示出了加工方案 1 的物料平衡，其中所还原的 CHP 的量是 0 到大约 12wt%。

表 IV

还原的 CHP %	0	5	7	11.8
苯酚收率 (%)	94.1	88.9	86.8	81.8
AMS 收率 (%)	80	171.6	208.2	296.1
AMS/苯酚 (%)	3.5	8	10	15

[0045] 在表 IV 中示出的苯酚收率是作为被转化的进给至 101 的枯烯的百分率的所生产的苯酚的量。在表 IV 中所示的 AMS 收率是相对于在氧化步骤中产生的 DMPC 的量的在工厂中生产的 AMS 的量。如在表 IV 中所示，通过将还原的 CHP 的量从 0 改变到大约 12wt%，AMS 与在工厂中生产的苯酚的比率可以从 3.5% 改变到大约 15%。

[0046] 如本领域的那些技术人员所已知，有许多因素影响苯酚工厂的收率。如在加工方案 1 和 40 中所示，在苯酚的生产中有许多加工步骤影响总生产收率。为了举例说明本实施例，已经假定了以下选择性。在氧化步骤中，在反应器 101 中的枯烯至 CHP 的选择性是大约 95%。非 CHP 氧化产物的对 DMPC 的选择性是大约 83%。在第一裂解反应器 102 和第二裂解反应器 105 中对苯酚和丙酮的选择性是大约 99.5%。在脱水反应中对 AMS 的选择性是大约 80%。剩余 20% 的 AMS 被转化为 AMS 二聚体和对枯基苯酚。

[0047] 如在表 IV 中所示，苯酚和 AMS 收率是在还原反应器 103 中还原的 CHP 的函数。在氧化反应器 101 中产生的 CHP 的大约 7% 的还原代表大约 10% 的相对于由工厂生产的苯酚的量的 AMS 收率，表示比不用还原反应器所生产的两倍以上，即超过 200% 的收率。

[0048] 所生产的附加 DMPC 与 CHP 还原的方法无关。因此，AMS 收率是相同的，不管 DMPC 是如在图 1 的方案中由还原反应形成，还是如在图 2 的方案中所示在环氧化反应中形成。

