



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103664533 B

(45)授权公告日 2016.08.24

(21)申请号 201310422425.7

(22)申请日 2013.09.17

(30)优先权数据

12193132.3 2012.11.19 EP

61/701,997 2012.09.17 US

(73)专利权人 埃克森美孚化学专利公司
地址 美国得克萨斯

(72)发明人 J·M·达卡 C·M·史密斯
K·H·库施乐 C·L·贝克
T·E·埃尔顿 J·D·戴维斯
E·J·莫泽勒斯奇

(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 11038
代理人 宁家成

(51)Int.Cl.

C07C 39/04(2006.01)

C07C 37/08(2006.01)

C07C 49/403(2006.01)

C07C 45/53(2006.01)

(56)对比文件

CN 102333750 A,2012.01.25,说明书第
[0071]、[0055]、[0114]段,第14-16页实施例5-7
和表2.

CN 1962574 A,2007.05.16,权利要求1.

CN 102015588 A,2011.04.13,全文.

范能全等.催化脱水反应及其催化剂的研究
和开发.《工业催化》.2007,第15卷16-22.

审查员 李虎强

权利要求书2页 说明书13页 附图6页

(54)发明名称

生产苯酚的方法

(57)摘要

描述了一种生产苯酚和/或环己酮的方法,其中环己基苯与含氧气体在有效地产生包含环己基苯氢过氧化物的氧化流出物的条件下接触,并且环己基苯氢过氧化物的至少一部分与裂解催化剂在有效地产生含苯酚和环己酮的裂解流出物的条件下接触。所述氧化流出物和所述裂解流出物中的至少一种含有至少一种苯基环己醇作为副产物,并且所述方法还包括使所述苯基环己醇与包含MCM-22家族的分子筛的脱水催化剂在有效地转化所述苯基环己醇的至少一部分成苯基环己烯的条件下接触。

1. 生产苯酚和/或环己酮的方法,所述方法包括:

(a)使环己基苯与含氧气体在有效地产生含环己基苯氢过氧化物的氧化流出物的条件下接触;

(b)使所述含环己基苯氢过氧化物的氧化流出物的至少一部分与裂解催化剂在有效地产生含苯酚和环己酮的裂解流出物的条件下接触,

其中所述氧化流出物和所述裂解流出物中的至少一种含有至少一种苯基环己醇作为副产物;和

(c)使所述至少一种含所述至少一种苯基环己醇的流出物的至少一部分与包含MCM-22家族的分子筛的脱水催化剂在有效地转化所述苯基环己醇的至少一部分成苯基环己烯的条件下接触。

2. 权利要求1的方法,其中所述至少一种副产物包含2-苯基-1-环己醇、3-苯基-1-环己醇和4-苯基-1-环己醇中的一种或多种。

3. 权利要求1或权利要求2的方法,其中所述MCM-22家族的分子筛包含MCM-56。

4. 权利要求1或权利要求2的方法,其中所述接触步骤(c)中的所述条件包括25℃—200℃的温度。

5. 权利要求1或权利要求2的方法,该方法还包括:

(d)使在所述接触步骤(c)中产生的所述苯基环己烯的至少一部分与氢气在有效地转化所述苯基环己烯的至少一部分成环己基苯和得到加氢流出物的条件下接触。

6. 权利要求5的方法,其中所述接触步骤(d)中的所述条件包括80℃—150℃的温度。

7. 权利要求5的方法,其中所述接触步骤(c)和(d)在分开的反应区中进行。

8. 权利要求5的方法,该方法还包括:

(e)将来自所述接触步骤(b)的所述裂解流出物的至少一部分分离成含苯酚和环己酮的第一馏分和含所述至少一种苯基环己醇的第二馏分;和

(f)将所述第二馏分供给至所述接触步骤(c)。

9. 权利要求8的方法,其中所述分离步骤(e)在第一蒸馏塔中进行。

10. 权利要求9的方法,其中步骤(d)被进行,和所述接触步骤(d)中的所述加氢流出物的至少一部分被进料回所述第一蒸馏塔。

11. 权利要求8的方法,其中所述接触步骤(b)中的所述裂解催化剂包含硫酸,并且所述方法还包括:

(g)用胺中和所述裂解流出物中的残余硫酸,以产生在所述裂解流出物中的胺盐;和

(h)在所述分离步骤(e)之前,除去通过所述中和步骤(g)在所述裂解流出物中产生的胺盐。

12. 权利要求5的方法,该方法还包括:

(i)将在所述接触步骤(d)中产生的所述环己基苯的至少一部分循环到所述接触步骤(a)。

13. 生产苯酚和/或环己酮的方法,所述方法包括:

(I)使苯与氢气在加氢烷基化催化剂存在下在有效地产生包含环己基苯的加氢烷基化流出物的加氢烷基化条件下接触;

(II)使所述加氢烷基化流出物中的所述环己基苯的至少一部分与含氧气体在有效地

产生含环己基苯氢过氧化物的氧化流出物的条件下接触；

(III)使所述含环己基苯氢过氧化物的氧化流出物的至少一部分与裂解催化剂在有效地产生含苯酚和环己酮的裂解流出物的条件下接触，

其中所述氧化流出物和所述裂解流出物中的至少一种含有至少一种选自苯基环己醇和苯基环己酮的副产物；和

(IV)使所述至少一种含所述至少一种苯基环己醇的流出物的至少一部分与包含MCM-22家族的分子筛的脱水催化剂在有效地转化所述苯基环己醇的至少一部分成苯基环己烯的条件下接触。

14. 权利要求13的方法，该方法还包括：

(V)使在所述接触步骤(IV)中产生的所述苯基环己烯的至少一部分与氢气在有效地转化所述苯基环己烯的至少一部分成环己基苯的条件下接触。

15. 权利要求13或权利要求14的方法，该方法还包括：

(VI)将在所述接触步骤(III)中产生的所述裂解流出物的至少一部分分离成含苯酚和环己酮的第一馏分和含所述至少一种副产物的第二馏分；和

(VII)将所述第二馏分的至少一部分供给给所述接触步骤(IV)。

生产苯酚的方法

发明领域

[0001] 本发明涉及生产苯酚的方法。

背景技术

[0002] 苯酚是化学工业中的一种重要的产品,且可用于例如生产酚醛树脂,双酚A, ϵ -己内酰胺,己二酸和增塑剂。

[0003] 目前,生产苯酚的最常见的路线是经枯烯的Hock方法。这是一种三步方法,其中第一步骤涉及在酸性催化剂存在下用丙烯将苯烷基化以生产枯烯。第二步骤是枯烯氧化(优选需氧氧化)成相应的枯烯氢过氧化物。第三步骤是枯烯氢过氧化物在非均相或均相催化剂存在下裂解成等摩尔量的苯酚和联产物丙酮。然而,世界对苯酚的需求比对丙酮联产物的需求增长更加迅速。另外,由于供给上的开发短缺,丙烯的成本很可能增加。

[0004] 因此,避免或减少丙烯作为进料的使用并且联产更高级酮而不是丙酮的方法可能是生产苯酚的有吸引力的替代路线。例如,环己酮有不断增长的市场,其被用作工业溶剂,用作氧化反应中的活化剂,和用于己二酸、环己酮树脂、环己酮肟、己内酰胺和尼龙6的生产。

[0005] 已知可以通过Hock方法的变体联产苯酚和环己酮,其中环己基苯被氧化以得到环己基苯氢过氧化物,和所述氢过氧化物被在酸催化剂存在下分解成希望的苯酚和环己酮。尽管有不同的方法用于生产环己基苯,优选的路线是经苯加氢烷基化,其中苯与氢气在催化剂存在下接触,使得一部分苯被转化成环己烯,该环己烯然后与剩余的苯反应以产生希望的环己基苯。一种这样的方法被公开在美国专利号6,037,513中,其中所述催化剂包含MCM-22家族的分子筛和选自钨、钼、镍、钴和它们的混合物的至少一种加氢金属。所述‘513专利还公开到,所得到的环己基苯可以被氧化成相应的氢过氧化物,该氢过氧化物然后被分解成大致等摩尔量的所希望的苯酚和环己酮联产物。

[0006] 然而,在所述氧化和/或裂解步骤过程中产生不可忽视量的包括苯基环己醇在内的副产物。为了改善产物收率,这些副产物优选被通过两段方法转化成环己基苯,所述两段方法包括脱水和随后的加氢。然而,适合进行所述脱水反应的催化剂和转化条件还倾向于驱动苯基环己烯中间体以及可能存在脱水进料中的任何残余环己基苯或希望的产物(环己酮和苯酚)的可能的副反应。因此,环己酮可以经历羟醛缩合成重质产物,并且苯酚可以被苯基环己烯和环己基苯烷基化。另外,所述苯基环己烯中间体可以经历诸如二聚、与残余环己基苯的烷基化、异构化成其它产物如甲基环戊基苯和氢负离子转移成联苯之类的反应。这些副反应不仅涉及有价值的产物的潜在损失,它们还可能导致脱水催化剂的失活。

[0007] 发明概述

[0008] 按照本发明,现已发现,对于作为环己基苯氧化和裂解的副产物产生的所述苯基环己醇的脱水,MCM-22家族的分子筛是无比地活性的、稳定的和选择性的。通过所述脱水反应产生的苯基环己烯然后可以被氢化成环己基苯,以循环到所述氧化步骤。

[0009] 在一个方面,本发明在于生产苯酚和/或环己酮的方法,所述方法包括:

[0010] (a)使环己基苯与含氧气体在有效地产生含环己基苯氢过氧化物的氧化流出物的条件下接触；

[0011] (b)使所述含环己基苯氢过氧化物的氧化流出物的至少一部分与裂解催化剂在有效地产生含苯酚和环己酮的裂解流出物的条件下接触，

[0012] 其中所述氧化流出物和所述裂解流出物中的至少一种含有至少一种苯基环己醇作为副产物；和

[0013] (c)使所述至少一种含所述至少一种苯基环己醇的流出物的至少一部分与包含MCM-22家族的分子筛的脱水催化剂在有效地转化所述苯基环己醇的至少一部分成苯基环己烯的条件下接触。

[0014] 在某些实施方案中，至少一种副产物包含下列中的一种或多种：2-苯基-1-环己醇，3-苯基-1-环己醇，和4-苯基-1-环己醇。

[0015] 在一个实施方案中，所述MCM-22家族的分子筛包含MCM-56，并且所述接触步骤(c)中的条件包括25℃—200℃的温度。

[0016] 在某些实施方案中，所述方法还包括：

[0017] (d)使在所述接触步骤(c)中产生的所述苯基环己烯的至少一部分与氢气在有效地转化至少一部分所述苯基环己烯成环己基苯的条件下接触。

[0018] 理想地，所述接触步骤(d)中的条件包括80℃—150℃的温度和15kPa—1000kPa的氢气分压。所述接触步骤(c)和(d)理想地在分开的反应区中进行。

[0019] 在一个实施方案中，所述方法还包括：

[0020] (e)将来自所述接触步骤(b)的裂解流出物的至少一部分分离成含苯酚和环己酮的第一馏分和含所述至少一种苯基环己醇的第二馏分；和

[0021] (f)将所述第二馏分供给至所述接触步骤(c)。

[0022] 在某些实施方案中，将在所述步骤(d)中产生的环己基苯的至少一部分循环到所述接触步骤(a)。

[0023] 本发明的第二方面在于生产苯酚和/或环己酮的方法，所述方法包括：

[0024] (I)使苯与氢气在加氢烷基化催化剂存在下在有效地产生包含环己基苯的加氢烷基化流出物的加氢烷基化条件下接触；

[0025] (II)使在所述加氢烷基化流出物中的所述环己基苯的至少一部分与含氧气体在有效地产生含环己基苯氢过氧化物的氧化流出物的条件下接触；

[0026] (III)使所述含环己基苯氢过氧化物的氧化流出物的至少一部分与裂解催化剂在有效地产生含苯酚和环己酮的裂解流出物的条件下接触，

[0027] 其中所述氧化流出物和所述裂解流出物中的至少一种含有至少一种选自苯基环己醇和苯基环己酮的副产物；和

[0028] (IV)使所述至少一种含所述至少一种苯基环己醇的流出物的至少一部分与包含MCM-22家族的分子筛的脱水催化剂在有效地转化所述苯基环己醇的至少一部分成苯基环己烯的条件下接触。

[0029] 附图简要说明

[0030] 图1是对于在实施例1的方法中使用的不同硫酸浓度比较环己酮转化率对开车时间的图表。

[0031] 图2是对于在实施例1的方法中使用的500ppm重量硫酸浓度比较醇转化率对开车时间的图表。

[0032] 图3是对于在实施例2和3的方法中分别使用的沸石Y和 $\text{MoO}_2/\text{ZrO}_2$ 催化剂比较醇转化率对开车时间的图表。

[0033] 图4是对于在实施例2和3的方法中分别使用的沸石Y和 $\text{MoO}_2/\text{ZrO}_2$ 催化剂比较苯基环己烯收率对醇转化率的图表。

[0034] 图5是对于在实施例4的方法中使用的沸石Y和 $\text{MoO}_2/\text{ZrO}_2$ 催化剂比较环己基苯转化率对开车时间的图表。

[0035] 图6是对于在实施例5的方法中使用的沸石Y和 $\text{MoO}_2/\text{ZrO}_2$ 催化剂比较醇转化率对开车时间的图表。

[0036] 图7是对于在实施例5的方法中使用的沸石Y和 $\text{MoO}_2/\text{ZrO}_2$ 催化剂显示所得到的不同产物的收率的图表。

[0037] 图8是对于在实施例6的方法中使用的沸石MCM-49和沸石MCM-56催化剂比较醇转化率对开车时间的图表。

[0038] 图9是对于在实施例6的方法中使用的沸石MCM-49和沸石MCM-56催化剂比较烯烃选择性对开车时间的图表。

[0039] 图10是对于在实施例7的方法中使用的沸石MCM-56催化剂比较醇转化率对开车时间的图表。

[0040] 图11是对于在实施例7的方法中使用的沸石MCM-56催化剂比较烯烃选择性对开车时间的图表。

[0041] 实施方案的详细描述

[0042] 在本公开中,方法可以被描述为包括至少一个“步骤”。应该理解,每一步骤是一种行为或操作,其可以被在所述方法中以连续或不连续的方式进行一次或多次。除非相反地指明或者上下文清楚地另外指明,方法中的每一步骤可以被按它们被列出的顺序相继进行,有或没有与一个或多个其它步骤重叠,或者在情况允许的情况下以任何其它顺序进行。另外,一些步骤可以被同时进行,例如在同一反应区中。

[0043] 除非另外指明,在本公开中的所有数应被理解为在所有情况下被术语“约”修饰。还应该明白,在说明书和权利要求书中使用的精确数值构成具体的实施方案。已做出努力以确保实施例中的数据精确性。然而,应该理解,由于用于进行测量的技术和设备的局限,任何测量的数据固有地含有一定水平的误差。

[0044] 本文中使用的不定冠词“一个”或“一种”应是指“至少一种”,除非相反地指明或者上下文清楚地另外指明。

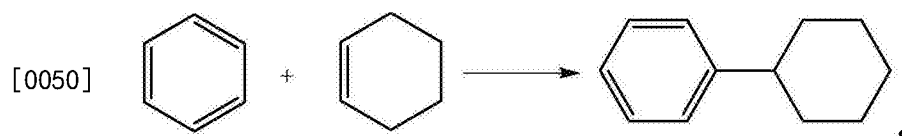
[0045] 本文中使用的术语“环己基苯”应是指被单一环己基取代的苯,除非相反地指明或者上下文清楚地另外指明。本文中使用的上位术语“二环己基苯”应包括1,2-二环己基苯,1,3-二环己基苯,1,4-二环己基苯,和它们中至少两种的任何比例的混合物和组合。本文中使用的上位术语“三环己基苯”应包括1,2,3-三环己基苯,1,2,4-三环己基苯和1,3,5-三环己基苯,以及它们的任何比例的组合和混合物。上位术语“多环己基苯”应包括上述二环己基苯异构体和三环己基苯异构体中的任何一种,和它们中至少两种的任何比例的组合和混合物。

[0046] 本文中描述了由环己基苯生产苯酚和/或环己酮的方法。在所述方法中,环己基苯首先被氧化以生产环己基苯氢过氧化物,该环己基苯氢过氧化物然后可以被裂解以产生所希望的苯酚和环己酮。然而,所述氧化和裂解步骤还产生非可忽略的量的副产物,包括苯基环己醇,其理想地以所述流出物的0.1wt%—10wt%,例如0.5wt%—5wt%的量存在在所述裂解流出物中。在本发明方法的某些实施方案中,所述苯基环己醇副产物被在MCM-56催化剂上选择性地转化成苯基环己烯,有或没有事先将所述副产物从所述裂解流出物中分离。所述苯基环己烯随后可以被氢化以产生环己基苯,该环己基苯然后可以被循环到所述氧化步骤。

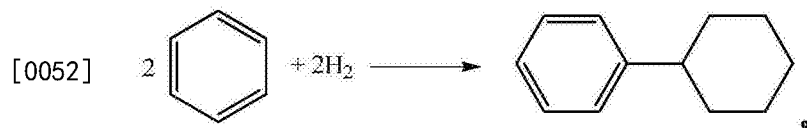
[0047] 在一个优选的实施方案中,本发明方法形成由苯生产苯酚的集成方法的一部分,其中所述苯首先被烷基化或加氢烷基化以生产本发明方法的环己基苯进料。因此下面的描述将集中在这种集成方法上。

[0048] 环己基苯的生产

[0049] 用于本发明方法的环己基苯起始原料可以通过按照以下反应将苯用环己烯烷基化来生产:



[0051] 所述环己烯可以被作为与苯分开的进料供给给所述反应区,但是通常地其通过苯在双功能催化剂存在下的选择性氢化来原位产生。这样的反应通常被称为加氢烷基化,并且可以概括如下:



[0053] 在所述加氢烷基化步骤中可以使用任何可商购的苯进料,但优选地所述苯具有至少99wt%的纯度水平。类似地,尽管氢气的来源不是关键的,在某些实施方案中期望氢气是至少99wt%纯的。

[0054] 合宜地,所述加氢烷基化步骤的总进料含有小于1000ppm,例如小于500ppm,例如小于100ppm的水。另外,所述总进料理想地含有小于100ppm,例如小于30ppm,例如小于3ppm的硫,和小于10ppm,例如小于1ppm,例如小于0.1ppm的氮。

[0055] 氢气可以以宽的数值范围供给所述加氢烷基化步骤,但理想地为使加氢烷基化进料中氢气与苯的摩尔比为约0.15:1至约15:1,例如约0.4:1至约4:1,例如在约0.4:1至约0.9:1。

[0056] 除所述苯和氢气外,在加氢烷基化条件下基本上惰性的稀释剂可以被供给给所述加氢烷基化反应。理想地,所述稀释剂是希望的环烷基芳族产物(在本案中为环己基苯)可溶于其中的烃,例如直链烷属烃,支链烷属烃,和/或环状烷属烃。合适的稀释剂的实例是癸烷和环己烷。环己烷是特别有吸引力的稀释剂,因为它是所述加氢烷基化反应的一种不想要的副产物。

[0057] 尽管稀释剂的量不被窄地限定,在某些实施方案中所述稀释剂的加入量使得所述稀释剂与所述芳族化合物的重量比为至少1:100,例如至少1:10,但是不超过10:1,理想地

不超过4:1。

[0058] 所述加氢烷基化反应可以在宽范围的反应器构型内进行,包括固定床、淤浆反应器和/或催化蒸馏塔。另外,所述加氢烷基化反应可以在单一反应区中进行,或者在多个反应区中进行,其中至少将氢气分阶段地引入反应。合适的反应温度为约100℃—约400℃,例如约125℃—约250℃,同时合适的反应压力为约100kPa—约7,000kPa,例如约500kPa—约5,000kPa。

[0059] 在所述加氢烷基化反应中采用的催化剂是包含加氢金属组分和烷基化酸组分(例如固体酸组分)的双功能催化剂。在某些实施方案中,所述烷基化固体酸组分包含MCM-22家族的分子筛。本文中使用的术语“MCM-22家族材料”(或“MCM-22家族的材料”或“MCM-22家族的分子筛”)包括以下中的一种或多种:

[0060] • 由普通的第一度构造块(building block)晶胞构成的分子筛,所述晶胞具有MWW骨架拓扑结构。(晶胞是原子的空间排列,如果在三维空间中堆砌该空间排列描述晶体结构。“Atlas of Zeolite Framework Types”,第五版,2001(该文献的整个内容通过引用结合在本文中)中讨论了这样的晶体结构);

[0061] • 由普通的第二度构造块构成的分子筛,所述第二度构造块是这样的MWW骨架拓扑结构晶胞的2-维平铺,形成一个晶胞厚度(优选一个c-晶胞厚度)的单层;

[0062] • 由普通的第二度构造块构成的分子筛,所述第二度构造块是一个或多个晶胞厚度的层状物,其中所述多于一个晶胞厚度的层状物由堆叠、填充或结合至少两个一个晶胞厚度的单层构成。这样的第二度构造块的堆叠可以按规则的方式,不规则的方式,随机方式或其任何组合;和

[0063] • 通过具有MWW骨架拓扑结构的晶胞的任何规则或随机的2-维或3-维组合构成的分子筛。

[0064] MCM-22家族的分子筛一般具有包括在 12.4 ± 0.25 , 6.9 ± 0.15 , 3.57 ± 0.07 和 3.42 ± 0.07 埃处的d间距最大值的X射线衍射图。通过使用铜的K- α 双线作为入射射线以及装有闪烁计数器和关联计算机作为收集系统的衍射仪的标准技术,得到用于表征所述材料的X射线衍射数据。MCM-22家族的分子筛包括MCM-22(被描述在美国专利号4,954,325中);PSH-3(被描述在美国专利号4,439,409中);SSZ-25(被描述在美国专利号4,826,667中);ERB-1(被描述在欧洲专利号0293032中);ITQ-1(被描述在美国专利号6,077,498中);ITQ-2(被描述在国际专利公布号W097/17290中);MCM-36(被描述在美国专利号5,250,277中);MCM-49(被描述在美国专利号5,236,575中);MCM-56(被描述在美国专利号5,362,697中);UZM-8(被描述在美国专利号6,756,030中)和它们的混合物。优选地,所述分子筛选自(a)MCM-49;(b)MCM-56;和(c)MCM-49和MCM-56的同种型(isotype),例如ITQ-2。

[0065] 任何已知的加氢金属可以被用在所述加氢烷基化催化剂中,尽管合适的金属包括钯、钨、镍、锌、锡和钴,其中钯是特别有利的。在某些实施方案中,催化剂中存在的加氢金属的量为该催化剂的约0.05wt%—约10wt%,例如约0.1wt%—约5wt%。在其中MCM-22家族分子筛是铝硅酸盐的一个实施方案中,加氢金属的存在量为使所述分子筛中的铝与所述加氢金属的摩尔比为约1.5至约1500,例如约75至约750,例如约100至约300。

[0066] 所述加氢金属可以通过例如浸渍或离子交换直接负载在所述MCM-22家族分子筛上。然而,在一个更优选的实施方案中,至少50wt%,例如至少75wt%,并且在某些实施方案中

基本上全部的所述加氢金属被负载在与所述分子筛分离但与所述分子筛复合的无机氧化物上。特别地,已发现,通过将加氢金属负载在无机氧化物上,所述催化剂的活性和其对环己基苯和二环己基苯的选择性与其中所述加氢金属负载在分子筛上的等价催化剂相比增加。

[0067] 在这样的复合加氢烷基化催化剂中使用的无机氧化物不被窄地限定,条件是其上加氢烷基化反应的条件下是稳定的和惰性的。合适的无机氧化物包括元素周期表的第2,4,13和14族的氧化物,例如氧化铝,二氧化钛,和/或二氧化锆。本文中使用的周期表族的编号方式被公开于Chemical and Engineering News,63(5),27(1985)。

[0068] 所述加氢金属被沉积在无机氧化物上,方便地通过浸渍,然后将所述含金属的无机氧化物与所述分子筛复合。理想地,通过共造粒(其中将分子筛和含金属的无机氧化物的混合物在高压(在某些实施方案中约350kPa-约350,000kPa)下制成粒料),或通过共挤出(其中强制使分子筛和含金属的无机氧化物的淤浆,任选地连同单独的粘结剂一起通过模头),来制备催化剂复合材料。如果有必要的话,随后可以将附加的加氢金属沉积在所得的催化剂复合材料上。

[0069] 虽然使用MCM-22家族沸石催化剂的所述加氢烷基化反应对环己基苯是高度选择性的,但是所述加氢烷基化反应的流出物很可能含有一些二环己基苯副产物。取决于这种二环己基苯的量,(a)使所述二环己基苯与附加的苯进行烷基转移反应或(b)将所述二环己基苯脱烷基化以使所需的单烷基化物质的生产最大化可能是希望的。

[0070] 与附加的苯的烷基转移反应理想地在与所述加氢烷基化反应器分开的烷基转移反应器中在合适的烷基转移催化剂(例如MCM-22家族的分子筛、沸石 β 、MCM-68(参见美国专利号6,014,018)、沸石Y和丝光沸石)上进行。所述烷基转移反应理想地在至少部分液相的条件下进行,所述至少部分液相的条件合适地包括约100℃-约300℃的温度,约800kPa-约3500kPa的压力,基于总进料计约1hr⁻¹-约10hr⁻¹的重时空速,和约1:1-约5:1的苯/二环己基苯重量比。

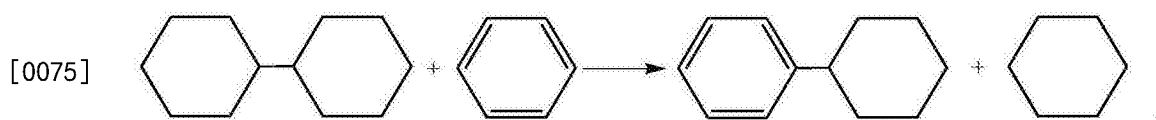
[0071] 脱烷基化或裂解也理想地在与所述加氢烷基化反应器分开的反应器如反应性蒸馏装置中,在约150℃-约500℃的温度和15psig-500psig(200kPa-3550kPa)的压力下,在酸催化剂如硅铝酸盐、硅铝磷酸盐、无定形二氧化硅-氧化铝、酸性粘土、混合金属氧化物如W_{0x}/ZrO₂、磷酸、硫酸化的氧化锆和它们的混合物上进行。在某些实施方案中,所述酸催化剂包括FAU、AEL、AFI和MWW结构类型的至少一种硅铝酸盐、磷铝酸盐或硅铝磷酸盐。与烷基转移反应不同,脱烷基化反应可以在不存在添加的苯的情况下进行,尽管向脱烷基化反应中添加苯以减少结焦形成可能是希望的。在这种情况下,在进至脱烷基化反应的进料中苯与多烷基化芳族化合物的重量比理想地为0-约0.9,例如约0.01-约0.5。类似地,尽管所述脱烷基化反应可以在不存在添加的氢气的情况下进行,在某些实施方案中将氢气引入到所述脱烷基化反应器中以帮助结焦的减少。合适的氢气添加速率使得在进至脱烷基化反应器的总进料中氢气与多烷基化芳族化合物的摩尔比为约0.01-约10。

[0072] 所述加氢烷基化反应的另一种副产物是环己烷。尽管包含环己烷和未反应的苯的富C₆物流可以通过蒸馏容易地从所述加氢烷基化反应流出物中除去,由于苯和环己烷的沸点的相似性,所述富C₆物流难以通过简单蒸馏进一步分离。然而,所述富C₆物流的一些或全部可以被循环到所述加氢烷基化反应器,从而不仅提供所述苯进料的一部分,而且还提供

上面提到的稀释剂的一部分。

[0073] 在某些情况下,可能希望将所述富C₆物流的一些供给给脱氢反应区,在那里所述富C₆物流与脱氢催化剂在足以将所述富C₆物流部分中的环己烷的至少一部分转化成苯的脱氢条件下接触,所述苯又可以被循环到所述加氢烷基化反应。在某些实施方案中,所述脱氢催化剂包含:(a)载体;(b)加氢-脱氢组分;和(c)无机促进剂。合宜地,所述载体(a)选自二氧化硅,硅酸盐,硅铝酸盐,氧化锆和碳纳米管,并优选包含二氧化硅。合适的加氢-脱氢组分(b)包含至少一种选自元素周期表第6—10族的金属,例如铂,钯,和它们的化合物和混合物。理想地,所述加氢-脱氢组分的存在量为所述催化剂的约0.1wt%—约10wt%。合适的无机促进剂(c)包含选自元素周期表第1族的至少一种金属或其化合物,例如钾化合物。理想地,所述促进剂的存在量为所述催化剂的约0.1wt%—约5wt%。合适的脱氢条件包括约250℃—约500℃的温度,约大气压—约500psig(100kPa—3550kPa)的压力,约0.2hr⁻¹—50hr⁻¹的重时空速,和约0—约20的氢气与烃进料摩尔比。

[0074] 所述加氢烷基化反应的其它不利的杂质是联环己烷(BCH)和甲基环戊基苯(MCPB)异构体,由于它们的沸点的相似性,它们难以通过蒸馏与所需的环己基苯分离。而且,尽管1,2-甲基环戊基苯(2-MCPB)和1,3-甲基环戊基苯(3-MCPB)在随后的氧化/裂解步骤中被容易地转化成苯酚和甲基环戊酮(它们是有价值的产物),1,1-甲基环戊基苯(1-MCPB)对所述氧化步骤是基本上惰性的,并且因此如果不被除去的话其将在C₁₂物流中累积。类似地,联环己烷(BCH)可以导致下游的分离问题。因此,可以用催化剂在从所述产物中除去至少1,1-甲基环戊基苯和/或联环己烷的条件下处理所述加氢烷基化反应产物的至少一部分。所述催化剂理想地是酸催化剂,例如硅铝酸盐沸石,尤其是八面沸石,并且所述处理在约100℃—约350℃,例如约130℃—约250℃的温度进行约0.1—约3小时,例如约0.1—约1小时的时间。所述催化处理据信将所述1,1-甲基环戊基苯异构化成可更容易地氧化的1,2-甲基环戊基苯(2-MCPB)和1,3-甲基环戊基苯(3-MCPB)。所述联环己烷据信与所述加氢烷基化反应产物中存在的苯反应,按照以下反应产生环己烷和更多所需的环己基苯:



[0076] 所述催化处理可以对所述加氢烷基化反应的直接产物进行,或者在所述加氢烷基化反应产物蒸馏以分离C₆和/或重质馏分后进行。

[0077] 得自所述加氢烷基化反应和本文中讨论的用于除去杂质的任何下游反应的环己基苯产物被从所述反应流出物中分离,并被进料到下面更详细描述氧化反应中。

[0078] 环己基苯氧化

[0079] 为了将所述环己基苯转化成苯酚和环己酮,首先将环己基苯氧化成相应的氢过氧化物。这通过使环己基苯与含氧气体如空气和空气的各种衍生物接触来实现。例如,可以使用被压缩并被过滤以除去颗粒物的空气,被压缩并被冷却以冷凝和除去水的空气,或者已经通过空气的膜富集、空气的深冷分离或其它常规方式将氧气富集到高于天然空气中大约21mol%的水平空气。

[0080] 合适的氧化催化剂包括美国专利号6,720,462(为了本目的该专利通过引用结合在本文中)中描述的N-羟基取代的环状酰亚胺。例如,可以使用N-羟基邻苯二甲酰亚胺

(NHPI)、4-氨基-N-羟基邻苯二甲酰亚胺、3-氨基-N-羟基邻苯二甲酰亚胺、四溴-N-羟基邻苯二甲酰亚胺、四氯-N-羟基邻苯二甲酰亚胺、N-羟基phthalimide、N-羟基hexamethylenetetramine、N-羟基trimellitimide、N-羟基苯-1,2,4-三酸酐、N,N'-二羟基(均苯四甲酸二酐)、N,N'-二羟基(二苯甲酮-3,3',4,4'-四羧酸二酐)、N-羟基马来酐、吡啶-2,3-二甲酰亚胺、N-羟基琥珀酐、N-羟基(酒石酐)、N-羟基-5-降冰片烯-2,3-二甲酰亚胺、外-N-羟基-7-氧杂二环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二甲酰亚胺、N-羟基-顺式-环己烷-1,2-二甲酰亚胺、N-羟基-顺式-4-环己烯-1,2-二甲酰亚胺、N-羟基萘二甲酰亚胺钠盐或N-羟基-邻苯二甲酰亚胺。优选地,所述催化剂是N-羟基邻苯二甲酰亚胺。另一种合适的催化剂是N,N',N''-三羟基异氰尿酸。

[0081] 这些氧化催化剂可以单独使用或与自由基引发剂组合使用,并且可以被用作液相均相催化剂,或者可以被负载在固体载体上以提供非均相催化剂。理想地,按环己基苯的0.0001wt%-15wt%,例如0.001wt%-5wt%的量使用所述N-羟基取代的环状酐或N,N',N''-三羟基异氰尿酸。

[0082] 用于所述氧化步骤的合适的条件包括约70℃-约200℃,例如约90℃-约130℃的温度和约50kPa-10,000kPa的压力。可以添加碱性缓冲剂,以与可能在氧化过程中形成的酸性副产物反应。此外,可以引入水相。所述反应可以以间歇或连续流模式进行。

[0083] 用于所述氧化反应的反应器可以是允许引入氧气到环己基苯中且可进一步有效地提供氧气和环己基苯的接触以进行所述氧化反应的任何类型的反应器。例如,所述氧化反应器可以包括具有含氧物流用分配器入口的简单的、大开放的容器。在各种实施方案中,所述氧化反应器可以具有引出并泵送它的一部分内容物通过合适的冷却装置并将所述冷却的部分返回到该反应器内,从而管理所述氧化反应的放热的装置。或者,可以在所述氧化反应器内操作提供间接冷却如通过冷却水的冷却蛇管,以除去所生成的热量。在其它实施方案中,所述氧化反应器可包括串联的多个反应器,每个反应器进行氧化反应的一部分,任选地每个反应器在环己基苯或氧气或二者的相关转化率范围内为提高氧化反应而选择的不同条件下操作。所述氧化反应器可以以间歇、半间歇或连续流方式操作。

[0084] 理想地,所述环己基苯氧化反应的产物含有至少5wt%,例如至少10wt%,例如至少15wt%,或至少20wt%的环己基-1-苯基-1-氢过氧化物,基于氧化反应流出物的总重量计。在某些实施方案中,氧化反应流出物含有不大于80wt%,或不大于60wt%,或不大于40wt%,或不大于30wt%,或不大于25wt%的环己基-1-苯基-1-氢过氧化物,基于氧化反应流出物的总重量计。氧化反应流出物可以还包含酐催化剂和未反应的环己基苯。例如,氧化反应流出物可包括未反应的环己基苯,其量为至少50wt%,或至少60wt%,或至少65wt%,或至少70wt%,或至少80wt%,或至少90wt%,基于氧化反应流出物的总重量计。

[0085] 除所述的环己基-1-苯基-1-氢过氧化物外,所述氧化步骤往往产生一些副产物,所述副产物如果不被除去和/或转化成有用的材料的话将导致有价值的进料的损失和/或可能不利地影响下游工艺。这些副产物包括苯基环己醇,例如2-苯基-1-环己醇,3-苯基-1-环己醇,4-苯基-1-环己醇,和苯基环己酮,例如2-苯基环己酮,3-苯基环己酮,和4-苯基环己酮。理想地,所述苯基环己醇以所述流出物的0.1wt%-10wt%的量存在在所述氧化反应流出物中,和所述苯基环己酮以所述流出物的0.1wt%-5wt%的量存在。在本发明方法中,这些副产物被除去和转化成有用的环己基苯,该环己基苯然后可以被循环到所述氧化步骤。

然而,如下面解释的,这些副产物的脱除和转化理想地在下游裂解步骤之后进行。

[0086] 氢过氧化物裂解

[0087] 环己基苯至苯酚和环己酮的转化中的最后反应步骤包括在所述氧化步骤中产生的环己基-1-苯基-1-氢过氧化物的酸催化的裂解。可以存在在所述氧化流出物物流中的其它氢过氧化物也可以与所述的希望的环己基-1-苯基-1-氢过氧化物一起经历酸催化的裂解。

[0088] 在某些实施方案中,在所述裂解反应中采用的酸催化剂至少部分地可溶于所述裂解流出物,在至少185℃的温度是稳定的,并且具有比环己基苯低的挥发性(更高的标准沸点)。理想地,所述酸催化剂还至少部分地可溶于裂解反应产物。合适的均相酸催化剂包括但不限于布朗斯台德酸,路易斯酸,磺酸,高氯酸,磷酸,氢氯酸,对甲苯磺酸,三氯化铝,发烟硫酸,三氧化硫,氯化铁,三氟化硼,二氧化硫和三氧化硫。硫酸是优选的酸催化剂。

[0089] 在各种实施方案中,所述裂解流出物含有至少50重量份/百万份(wppm)和不大于5000wppm的所述酸催化剂,或者至少100wppm和不大于3000wppm的所述酸催化剂,或者至少150wppm和不大于2000wppm的所述酸催化剂,或者至少300wppm和不大于1500wppm的所述酸催化剂,基于所述裂解流出物的总重量计。

[0090] 在其它实施方案中,非均相酸催化剂被用于所述裂解反应,例如分子筛,特别是具有超过7Å的孔大小的分子筛。合适的分子筛的实例包括沸石β,沸石Y,沸石X,ZSM-12,和丝光沸石。在一个实施方案中,所述分子筛包含具有小于24.35Å,例如小于或等于24.30 Å,甚至小于或等于24.25 Å的晶胞大小的FAU型沸石。所述沸石可以被以未粘结的形式使用,或者可以与粘结剂如二氧化硅或氧化铝组合,使得总催化剂(沸石加粘结剂)包含约20wt%—约80wt%的沸石。

[0091] 所述裂解反应混合物可以含有极性溶剂,例如含有小于6个碳的醇,例如甲醇、乙醇、异丙醇和/或乙二醇;腈,例如乙腈和/或丙腈;硝基甲烷;和含有小于或等于6个碳的酮,例如丙酮、甲乙酮、2-或3-戊酮、环己酮和甲基环戊酮。优选的极性溶剂是冷却后由所述裂解产物再循环的苯酚和/或环己酮。在某些实施方案中,将极性溶剂添加到裂解反应混合物中,使得在所述混合物内极性溶剂与环己基苯氢过氧化物的重量比在约1:100—约100:1的范围内,例如在约1:20—约10:1的范围内,和所述混合物包含约10wt%—约40wt%的环己基苯氢过氧化物。已发现,添加所述极性溶剂不仅增加在裂解反应中环己基苯氢过氧化物的转化程度,而且增加转化成苯酚和环己酮的选择率。尽管机理不完全清楚,据信所述极性溶剂减少自由基诱导的环己基苯氢过氧化物至不希望的产物如己基苯基酮(hexanophenone)和苯基环己醇的转化。

[0092] 在各种实施方案中,所述裂解反应混合物以至少50wt%,或者至少60wt%,或者至少65wt%,或者至少70wt%,或者至少80wt%,或者至少90wt%的量包括环己基苯,基于所述裂解反应混合物的总重量计。

[0093] 在某些实施方案中,所述裂解反应在这样的条件下进行,所述条件包括约20℃—约200℃,例如约40℃—约120℃的温度和约100kPa—约2000kPa,例如约100kPa—约1000kPa的压力,使得在所述裂解反应过程中所述裂解反应混合物完全或主要在液相中。

[0094] 用于进行所述裂解反应的反应器可以是本领域技术人员已知的任何类型的反应器。例如,所述裂解反应器可以是以接近连续搅拌釜反应器模式操作的简单的、大开口的容

器,或者以接近活塞流反应器模式操作的简单的、开口的长管。在其它实施方案中,所述裂解反应器包含串联的多个反应器,每个反应器进行所述转化反应的一部分,任选地在不同模式下和在在相关转化率范围内为提高所述裂解反应而选择的不同条件下操作。在一个实施方案中,所述裂解反应器是催化蒸馏装置。

[0095] 在各种实施方案中,所述裂解反应器可以被操作以输送内容物的一部分通过冷却装置并将冷却的部分返回到所述裂解反应器,由此管理所述裂解反应的放热。或者,所述反应器可以被绝热操作。在一个实施方案中,在所述裂解反应器内操作的冷却蛇管除去任何所产生的热量。

[0096] 所述裂解反应的主要产物理想地是苯酚和环己酮的基本上等摩尔的混合物。

[0097] 苯基环己醇副产物的处理

[0098] 除所述希望的产物外,上述氧化和裂解反应可以产生许多副产物,包括苯基环己醇,特别是2-苯基-1-环己醇,3-苯基-1-环己醇,和/或4-苯基-1-环己醇。另外,1-苯基-1-环己醇异构体也可以存在在所述裂解流出物中,如果所述异构体在所述裂解步骤中没有经历100%转化的话。结果,所述裂解反应流出物理想地含有0.1wt%—10wt%,例如0.5wt%—5wt%的苯基环己醇。在本发明方法中,在所述裂解流出物中的这些苯基环己醇被脱水成苯基环己烯,和然后被氢化成环己基苯。

[0099] 然而,在一些实施方案中,除所述苯酚和环己酮产物和所述苯基环己醇副产物外,裂解反应的流出物还含有残余的硫酸裂解催化剂。在这种情况下,首先通过用一种或多种胺或二胺处理所述裂解流出物以产生胺盐来中和所述裂解反应流出物中的残余硫酸。然后从所述中和的裂解流出物中除去所述胺盐,理想地通过最初的蒸馏步骤,其中所述胺盐被作为重组分除去。所述中和的裂解流出物的其余部分然后可以被进一步分离(理想地通过进一步的蒸馏步骤)成含苯酚和环己酮的轻馏分和含所述苯基环己醇副产物的重馏分。所述重馏分然后被进料到脱水反应区,理想地固定床反应器,以转化成苯基环己烯。

[0100] 所述苯基环己醇至苯基环己烯的脱水可以在包含MCM-22家族的分子筛的固体酸催化剂上高选择性、高转化率和低催化剂失活地进行。优选地,所述MCM-22家族的分子筛是MCM-56。所述催化剂可以还含有无机氧化物粘结剂,例如二氧化硅、氧化铝或二氧化硅/氧化铝。在某些实施方案中,所述催化剂不含金属组分。所述脱水反应理想地在25℃—200℃,例如80℃—150℃的温度、15kPa—500kPa的压力和0.1hr⁻¹—50hr⁻¹的重时空速下进行。

[0101] 所述脱水反应的苯基环己烯产物然后可以被与氢气一起供给到加氢反应区,该加氢反应区理想地与所述脱水反应区分开,并且它合宜地在80℃—150℃,例如80℃—120℃的温度和15kPa—1000kPa,例如15kPa—300kPa的氢气分压下操作。在某些实施方案中,所述加氢反应在包含在无机载体如二氧化硅上的至少一种选自元素周期表第6—12族的金属,优选钨的催化剂存在下进行。所述苯基环己烯由此被转化成环己基苯,其然后可以被循环到所述氧化段以提高苯酚和环己酮的收率。

[0102] 所述脱水反应区和加氢反应区可以在分开的反应器中,或者在同一反应器中的堆叠的床中。

[0103] 在一些实施方案中,从用于从裂解流出物中除去胺盐的蒸馏塔或者从用于分离所述苯基环己醇副产物的蒸馏塔取出蒸气或液体侧馏分并将该侧馏分用作至所述脱水/加氢反应器的进料可能是希望的。这还将允许所述蒸馏塔与所述脱水/加氢反应器的集成,使得

来自所述反应器的流出物可以被进料到所述蒸馏塔中以除去在所述脱水/加氢反应中产生的杂质。

[0104] 现在将结合附图和以下非限制性实施例更具体地描述本发明。

[0105] 实施例1(对比):使用H₂SO₄催化剂的醇脱水

[0106] 制备具有以下组成的第一进料溶液(溶液A):

组分	量	
	(克)	(摩尔)
环己基苯	192.6	1.2018
6-羟基己基苯基酮 (6-hydroxyhexaphenone)	2.9425	0.0153
[0107] 4-苯基环己酮	2.6188	0.0150
1-苯基-1-环己烯	2.2953	0.0145
4-苯基环己醇	2.2323	0.0127
2-苯基环己醇	2.20	0.0125
苯酚	20.25	0.215
环己酮	20.25	0.206

[0108] 将5.0克溶液A添加到配有磁搅拌器的圆底试管中,并且在三个分开的试验中添加不同量的H₂SO₄(50,150和300ppm重量)。将每种混合物在120℃温度的硅油浴中加热,并且通过气相色谱法(GC)对所述液体部分取样。图1显示了以wt%表示的环己酮的转化率随以分钟表示的开车时间(T.O.S.)的变化,其中曲线101,103和105分别相应于50ppm,150ppm和300ppm的H₂SO₄。所述数据显示了环己酮产物的不希望地高的转化率和苯基环己醇的仅低的转化率。

[0109] 采用更高的H₂SO₄浓度(500ppm重量)重复所述方法。显示在图2中的苯基环己醇转化率(以wt%计)仍是低的。还观察到较高的环己酮和苯酚转化率。

[0110] 实施例2(对比):使用沸石Y催化剂的醇脱水

[0111] 将5.0克溶液A添加到配有磁搅拌器的圆底试管中,向其中添加0.5克粉末状沸石Y催化剂。将所述混合物在120℃温度的硅油浴中加热,并且通过GC对所述液体部分取样。数据被总结在图3和4中。图3显示了以wt%表示的醇的转化率随以分钟表示的开车时间(T.O.S.)的变化,其中曲线301和303分别相应于沸石Y和MoO₂/ZrO₂(下面在实施例3中详细描述)。图4显示了以mol%表示的苯基环己烯的收率随以wt%表示的醇的转化率的变化,其中曲线401和403分别相应于沸石Y和MoO₂/ZrO₂(下面在实施例3中详细描述)。

[0112] 实施例3(对比):使用MoO₂/ZrO₂催化剂的醇脱水

[0113] 通过以下步骤制备MoO₂/ZrO₂催化剂:首先将500克ZrOCl₂·8H₂O在搅拌下溶解在3.0升蒸馏水中。另外,制备含260克浓NH₄OH、66克(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O和3.0升蒸馏水的溶

液。将两种溶液都加热到60℃,并且将所述加热的溶液利用喷嘴混合以50ml/min的速率合并。通过添加浓氢氧化铵将最终复合物的pH调节至大约9。然后将所得到的淤浆放在聚丙烯瓶中和放在蒸汽箱(100℃)中72小时。通过过滤回收所形成的产物,将其用过量的水洗涤和在85℃干燥过夜。将所述干燥的产物的样品在流动的空气中煅烧至800℃维持3小时,以产生酸性氧化物催化剂。

[0114] 将5.0克溶液A添加到配有磁搅拌器的圆底试管中,向其中添加0.5克上面制备的MoO₂/ZrO₂催化剂。将所述混合物在150℃温度的硅油浴中加热,并且通过GC对所述液体部分取样。数据被总结在图3和4中。

[0115] 图3和4中的数据显示,所述沸石Y催化剂比MoO₂/ZrO₂催化剂更具反应性,但是在较高的转化率下,采用所述MoO₂/ZrO₂催化剂得到更好的选择性。

[0116] 实施例4(对比):采用沸石Y和MoO₂/ZrO₂催化剂的CHB稳定性

[0117] 将5.0克环己基苯添加到配有磁搅拌器的圆底试管中,并且在一个试验中添加0.5克粉末状沸石Y催化剂和在另一个试验中添加0.5克实施例3的MoO₂/ZrO₂催化剂。将每种混合物在120℃温度的硅油浴中加热,并且通过气相色谱法(GC)对所述液体部分取样。数据被总结在图5中,并且采用所述沸石Y催化剂显示了不希望地高的环己基苯转化率。图5显示了以wt%表示的环己基苯转化率随以分钟表示的开车时间(T.O.S.)的变化,其中曲线501和503分别相应于沸石Y和MoO₂/ZrO₂。

[0118] 实施例5(对比):使用固定床反应器的醇脱水

[0119] 向清洁干燥的3/8英寸(9.5mm)(内径)不锈钢管式反应器中加入用4.5ml 20/40目石英稀释的0.5克催化剂。用另外的20/40目石英装满所述3/8”(9.5mm)管。将所述催化剂床放在固定床反应器的加热区内。在一个试验中使用0.5克粉末状沸石Y催化剂,和在另一个试验中使用0.5克实施例3的MoO₂/ZrO₂催化剂。

[0120] 制备具有以下组成的第二进料溶液(溶液B)

组分	量	
	(克)	(摩尔)
1, 2, 4-三甲基苯	988	8.22
十五烷(内标)	87.9	0.414
1-苯基-1-环己烯	8.0	0.051
6-羟基己基苯基酮	4.6	0.024
2-苯基-1-环己醇	1.1	0.0063
4-苯基-1-环己醇	5.0	0.0284
2-苯基环己酮	0.94	0.0054
4-苯基环己酮	4.92	0.028

[0122] 将溶液B以120℃的温度和1cc/小时的进料速率(这相应于WHSV=2)引入所述固定床反应器。结果总结在图6和7中。图6显示了以mol%表示的醇转化率随以分钟表示的开车时

间(T.O.S.)的变化。曲线601和603分别相应于沸石Y和 $\text{MoO}_2/\text{ZrO}_2$ 。图7显示了各种产物的以mol%表示的收率,其中OLF表示烯烃,CMCP表示环戊烯基甲基苯,MCPB表示甲基环戊烯基苯,CHB表示环己基苯,和BP表示联苯。从两个图中可以看到:

[0123] (a)两种催化剂都随开车时间而失活;

[0124] (b)两种催化剂都催化环重排,因为在所述反应条件下形成了显著量的CPMP和MCPB;和

[0125] (c)沸石Y催化氢负离子转移以产生联苯基和环己基苯。

[0126] 实施例6(发明):使用MCM-49和MCM-56的醇脱水

[0127] 用溶液A重复实施例5的方法,但是在一个试验中采用被用作催化剂的0.5克MCM-49,和在另一个试验中采用被用作催化剂的0.5克MCM-56。结果总结在图8和9中。图8显示了以wt%表示的醇转化率随以小时表示的开车时间(T.O.S.)的变化,其中曲线801和803分别相应于MCM-49和MCM-56。数据点807相应于泵再装。图9显示了烯烃选择性随以小时表示的开车时间(T.O.S.)的变化,其中曲线901和903分别相应于MCM-56和MCM-49。图8和9显示,两种催化剂对苯基环己烯的生产都是高度选择性的,并且尽管MCM-49比MCM-56更活泼,它更快地失活。

[0128] 实施例7(发明):使用MCM-56的醇脱水

[0129] 用溶液A和被用作催化剂的0.5克MCM-56重复实施例6的方法,但是在1200小时试验中温度在120℃到150℃范围内变化。结果总结在图10和11中,所述结果显示,使用所述MCM-56催化剂,苯基环己醇脱水可以被在高转化率和维持高选择性的情况下进行。

[0130] 虽然已经参考特定的实施方案对本发明进行了描述和举例说明,但是本领域普通技术人员将明白,本发明本身将引申出不必在本文中说明的许多变体。因此,应该仅根据所附权利要求书来确定本发明的真实范围。本文中引用的所有参考文件的内容通过引用全部结合在本文中。

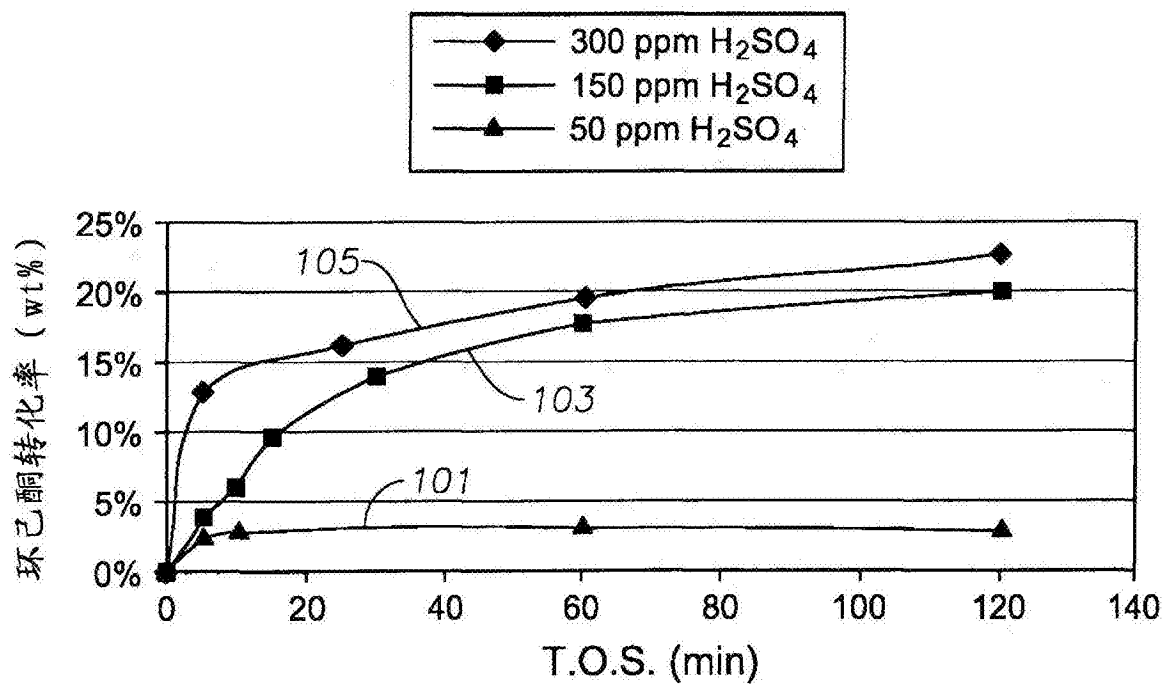


图1

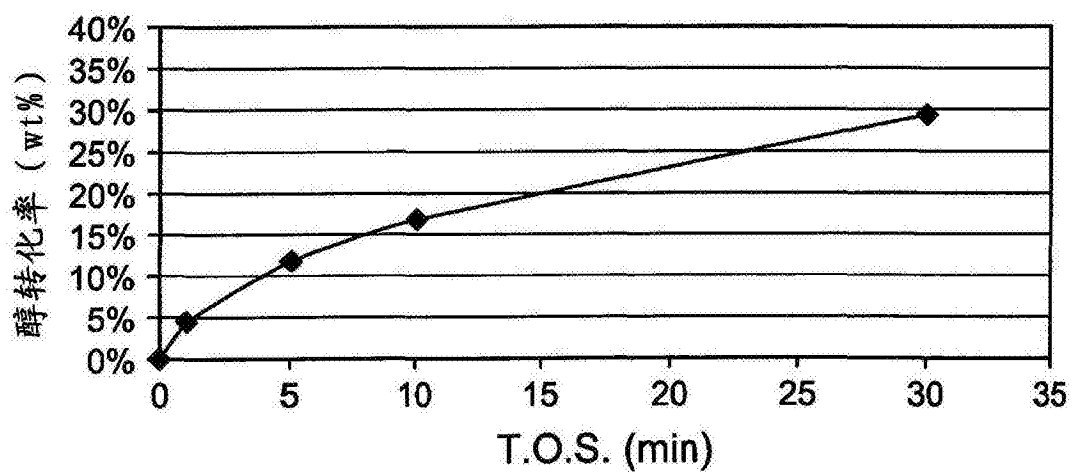


图2

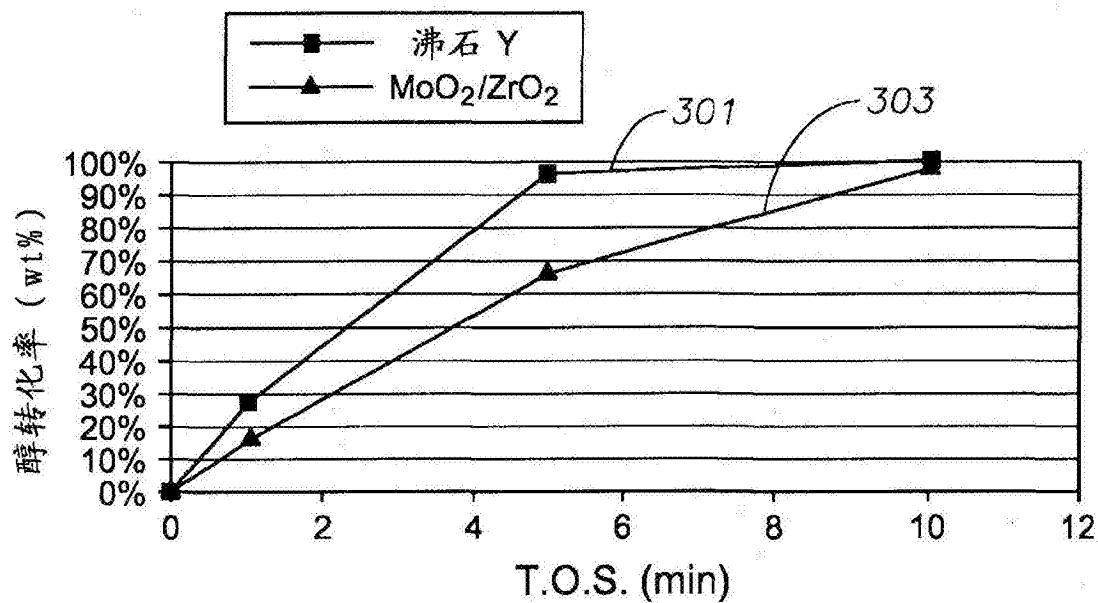


图3

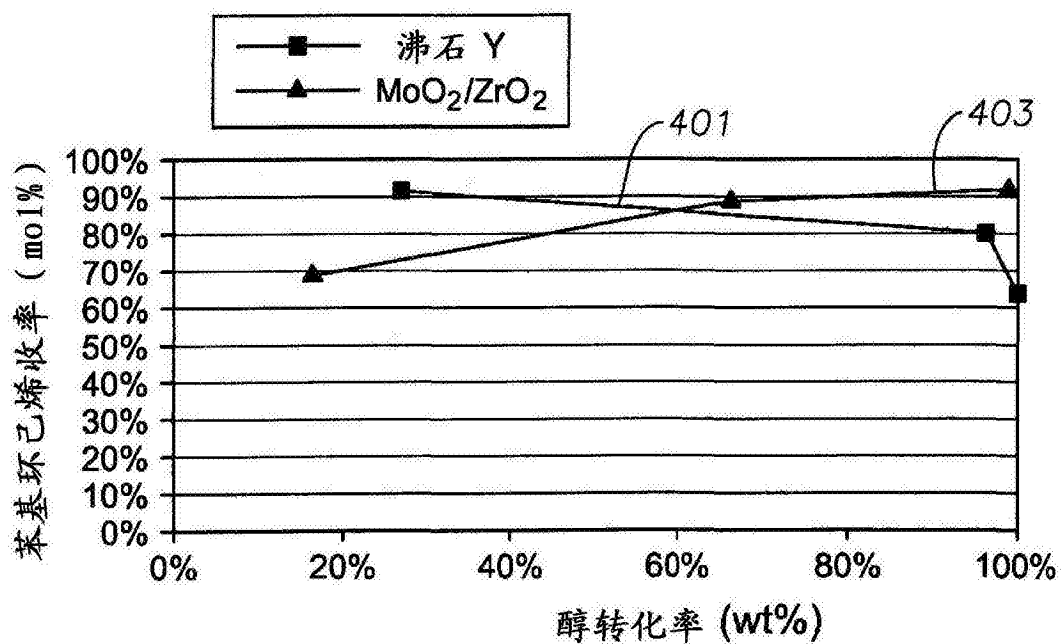


图4

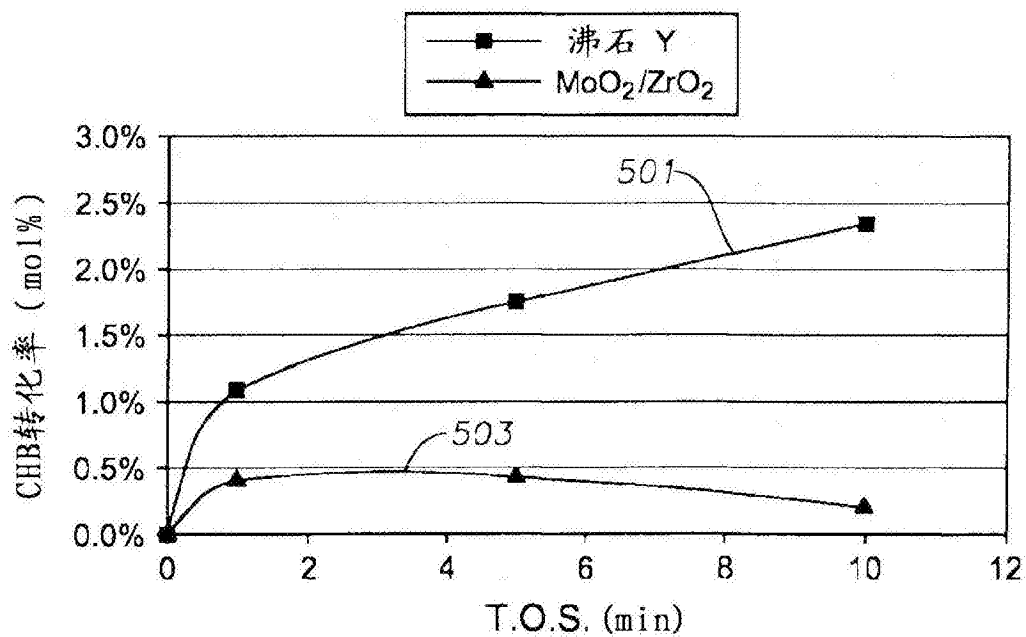


图5

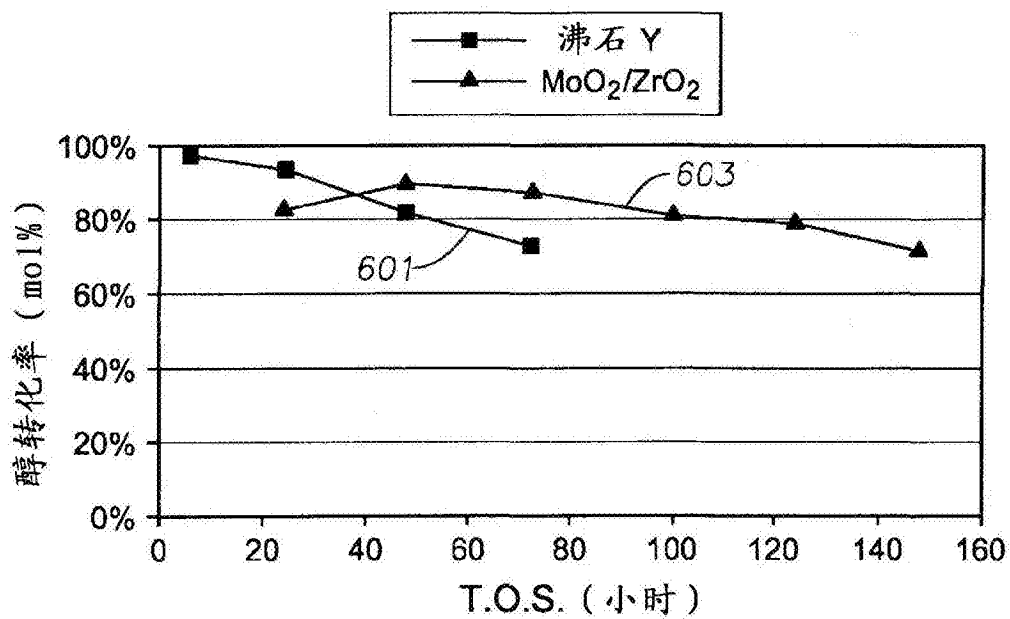


图6

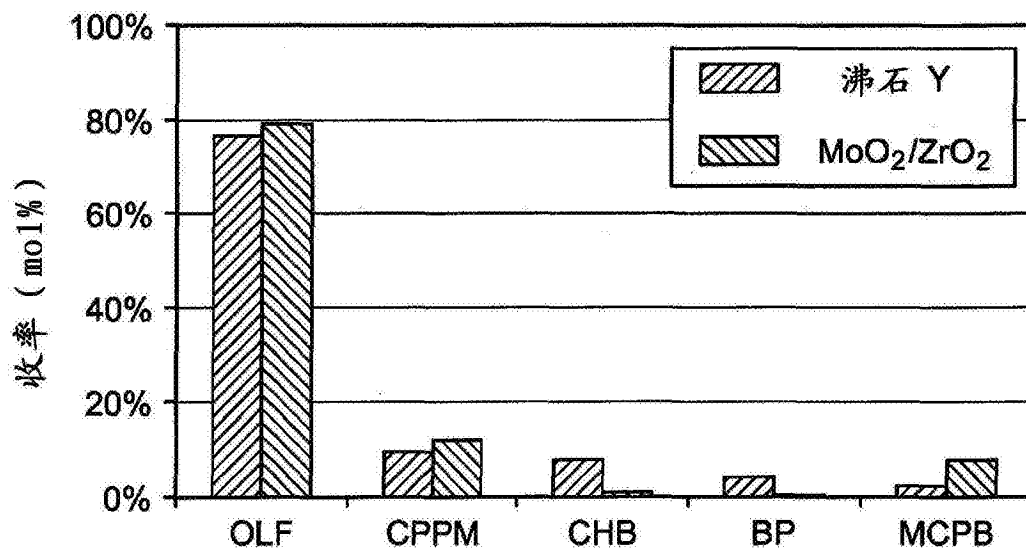


图7

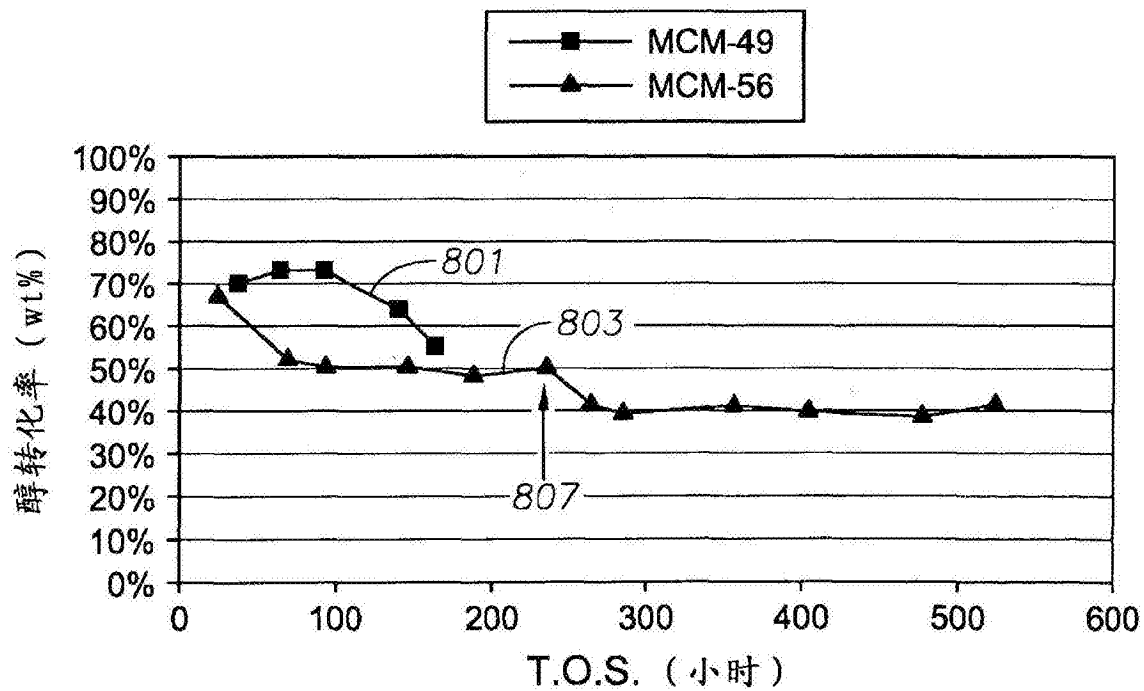


图8

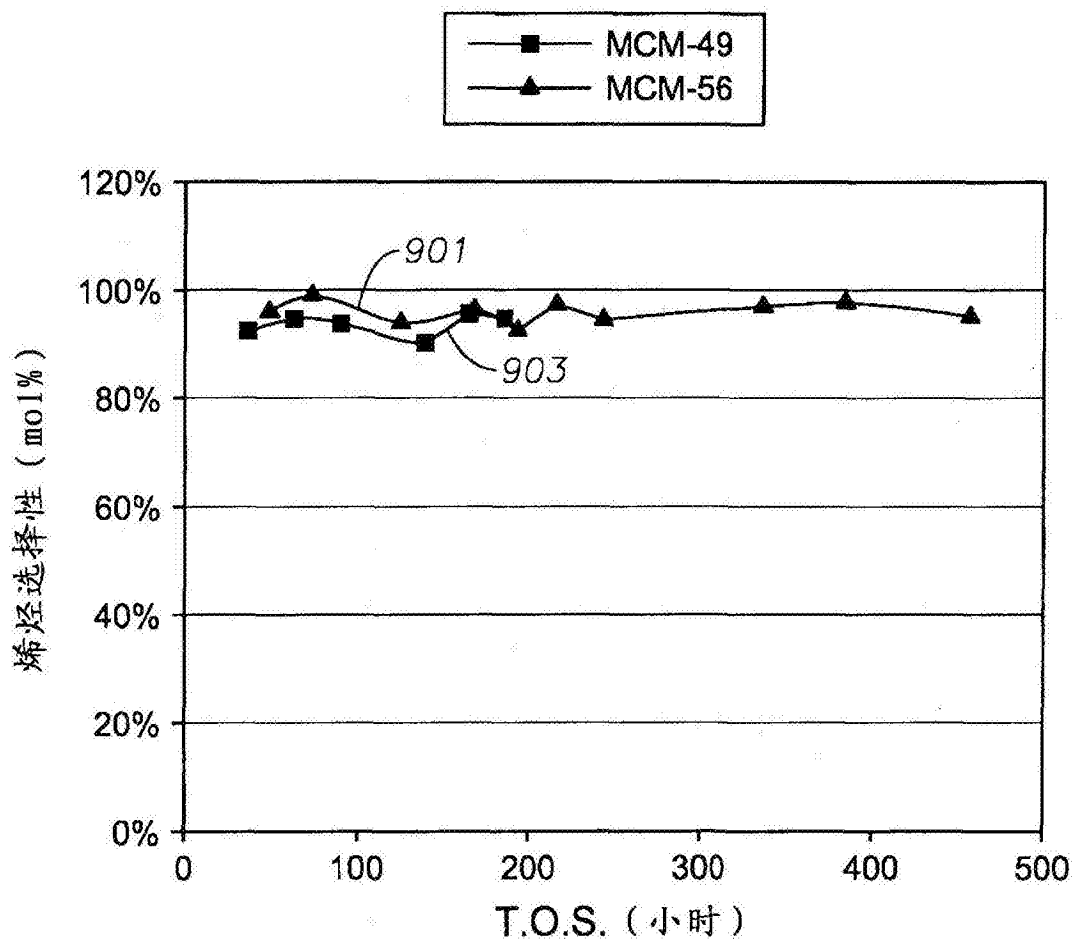


图9

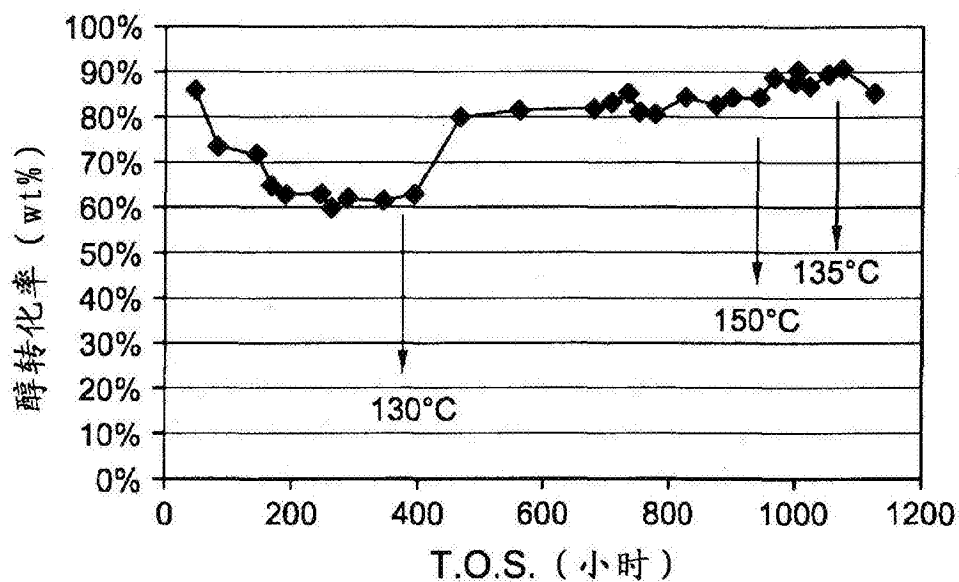


图10

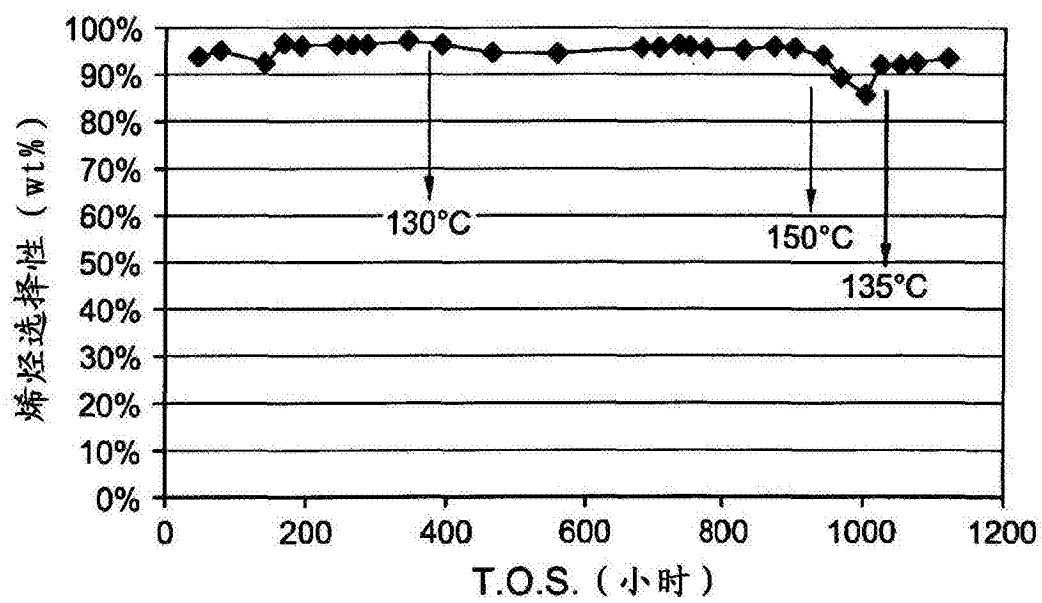


图11