



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103664531 B

(45) 授权公告日 2015. 07. 01

(21) 申请号 201210560665. 9

C07C 67/04(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 12. 20

(56) 对比文件

(66) 本国优先权数据

201210347472. 5 2012. 09. 18 CN

201210347119. 7 2012. 09. 18 CN

201210348062. 2 2012. 09. 18 CN

CN 102146019 A, 2011. 08. 10, 说明书第 [0005]–[0011] 段, 实施例 5 和 11.

CN 101796001 A, 2010. 08. 04, 说明书第 [0007]、[0050]–[0054] 和 [0057] 段.

CN 86105765 A, 1987. 01. 28, 全文.

EP 0461580 A, 1991. 12. 18, 全文.

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22 号

审查员 陈东旭

专利权人 中国石油化工股份有限公司石油
化工科学研究院

(72) 发明人 宗保宁 马东强 温朗友 孙斌
杨克勇

(51) Int. Cl.

C07C 35/08(2006. 01)

C07C 31/08(2006. 01)

C07C 29/149(2006. 01)

C07C 13/18(2006. 01)

C07C 5/10(2006. 01)

C07C 69/14(2006. 01)

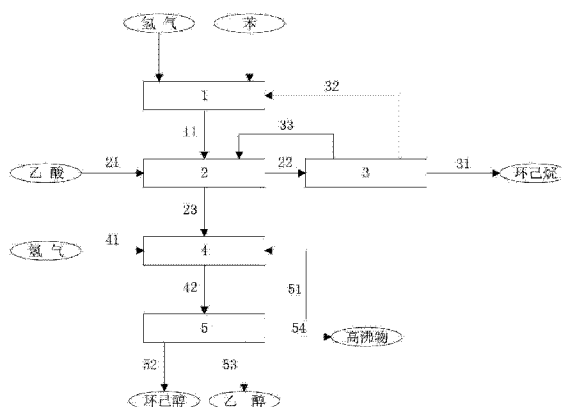
权利要求书2页 说明书17页 附图1页

(54) 发明名称

一种联产环己醇和乙醇的方法及装置

(57) 摘要

本发明提供了一种联产环己醇和乙醇的方法, 该方法以苯为起始原料, 通过苯选择性加氢、环己烯加成酯化、乙酸环己酯加氢来联产环己醇和乙醇。本发明还提供了实现该方法的装置。本发明的特点是: (1) 酯化和酯加氢反应均具有很高的选择性, 原子利用率很高; (2) 过程环境友好; (3) 在生产环己醇的同时联产乙醇; (4) 采用反应精馏进行加成酯化, 不但可以显著提高反应效率, 还可以简化萃取精馏分离过程。



1. 一种联产环己醇和乙醇的方法,包括:
 - (1) 在苯加氢制环己烯的条件下,苯和氢气发生加氢反应,得到含环己烯物流;
 - (2) 将步骤(1)得到的含环己烯物流与乙酸接触,在固体酸催化剂的作用下发生加成酯化反应;对反应产物进行分离,得到乙酸环己酯物流;本步骤中,采用一个或多个并联的反应精馏塔,在进行加成酯化反应的同时,进行反应产物的分离,从反应精馏塔塔底得到乙酸环己酯物流,从反应精馏塔塔顶得到环己烷/苯/乙酸物流;
 - (3) 将步骤(2)得到的乙酸环己酯物流与氢气接触,在第二催化剂的作用下发生酯加氢反应;对反应产物进行分离,得到环己醇和乙醇。
2. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)中,使用的苯加氢催化剂为钨系催化剂。
3. 按照权利要求2所述的方法,其特征在于,步骤(1)中,使用的苯加氢催化剂为含钴和/或锌的钨系催化剂。
4. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于,所述的固体酸催化剂选自强酸型离子交换树脂催化剂、杂多酸催化剂和分子筛催化剂中的一种或几种。
5. 按照权利要求4所述的方法,其特征在于,所述的强酸型离子交换树脂为大孔磺酸型聚苯乙烯一二乙烯基苯树脂或经卤素原子改性后的磺酸型树脂。
6. 按照权利要求4所述的方法,其特征在于,所述的杂多酸催化剂是杂多酸和/或杂多酸酸式盐,或者是负载杂多酸和/或杂多酸酸式盐的催化剂。
7. 按照权利要求6所述的方法,其特征在于,所述的杂多酸催化剂是keggin结构的杂多酸和/或keggin结构的杂多酸酸式盐,或者是负载keggin结构的杂多酸和/或keggin结构的杂多酸酸式盐的催化剂。
8. 按照权利要求6所述的方法,其特征在于,所述负载杂多酸和/或杂多酸酸式盐的催化剂中,载体为 SiO_2 和/或活性炭。
9. 按照权利要求4所述的方法,其特征在于,所述的杂多酸催化剂选自十二磷钨酸、十二硅钨酸、十二磷钼酸、十二磷钼钒酸和酸式磷钨酸铯盐中的一种或几种。
10. 按照权利要求4所述的方法,其特征在于,所述的分子筛为H β 、HY和HZSM-5中的一种或几种。
11. 按照权利要求10所述的方法,其特征在于,所述的分子筛为用氟或磷改性的H β 、HY和HZSM-5中的一种或几种。
12. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(2)中,酸烯摩尔比为1.2~3:1。
13. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于,所述反应精馏塔的理论塔板数为10~150,在理论塔板数的1/3至2/3位置之间布置固体酸催化剂;相对于催化剂的总装填体积,液体进料空速为0.2~20 h^{-1} ;反应精馏塔的操作压力为-0.0099MPa至5MPa;催化剂装填区的温度在50~200℃之间;回流比为0.1~100:1。
14. 按照权利要求13所述的方法,其特征在于,所述反应精馏塔的理论塔板数为30~100。
15. 按照权利要求13所述的方法,其特征在于,相对于催化剂的总装填体积,液体进料空速为0.5~5 h^{-1} 。
16. 按照权利要求13所述的方法,其特征在于,反应精馏塔的操作压力为常压至1MPa。

17. 按照权利要求 13 所述的方法, 其特征在于, 催化剂装填区的温度在 $60 \sim 120^{\circ}\text{C}$ 之间。

18. 按照权利要求 13 所述的方法, 其特征在于, 反应精馏塔的回流比为 $0.5 \sim 10:1$ 。

19. 按照权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 步骤 (3) 中, 所述的第二催化剂为酯加氢催化剂。

20. 按照权利要求 19 所述的方法, 其特征在于, 所述的酯加氢催化剂选自铜系催化剂、钌系催化剂和贵金属系催化剂中一种或几种。

21. 按照权利要求 20 所述的方法, 其特征在于, 步骤 (3) 中, 所述的催化剂为铜系催化剂, 加氢反应温度为 $150 \sim 400^{\circ}\text{C}$, 反应压力为常压 $\sim 20\text{MPa}$, 氢酯摩尔比为 $1 \sim 1000:1$, 液体进料空速为 $0.1 \sim 20\text{h}^{-1}$ 。

22. 按照权利要求 21 所述的方法, 其特征在于, 加氢反应温度为 $200 \sim 300^{\circ}\text{C}$, 反应压力为 $4 \sim 10\text{MPa}$, 氢酯摩尔比为 $5 \sim 100:1$, 液体进料空速为 $0.2 \sim 2\text{h}^{-1}$ 。

23. 按照权利要求 20 所述的方法, 其特征在于, 步骤 (3) 中, 所述的铜系催化剂为含锌和 / 或铬的铜系催化剂。

24. 按照权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 步骤 (3) 中, 经反应产物分离后, 还得到乙酸环己酯物流, 将其作为步骤 (3) 反应进料的一部分。

25. 一种联产环己醇和乙醇的装置, 包括依次相联的苯加氢反应单元、加成酯化反应单元、酯加氢反应单元和酯加氢产物分离单元; 所述的加成酯化反应单元设置一个或多个并联的反应精馏塔。

26. 按照权利要求 25 所述的装置, 其特征在于, 所述的苯加氢反应单元设置有一个或多个并联的反应器, 反应器类型选自固定床反应器和 / 或釜式反应器。

27. 按照权利要求 25 所述的装置, 其特征在于, 所述的反应精馏塔前, 还串联设置一个预酯化反应器; 所述的预酯化反应器为釜式反应器、固定床反应器、流化床反应器或沸腾床反应器。

28. 按照权利要求 25 所述的装置, 其特征在于, 所述的酯加氢反应单元设置一个或多个并联的反应器, 反应器类型选自釜式反应器、固定床反应器、沸腾床反应器和流化床反应器中的一种或几种。

29. 按照权利要求 25 所述的装置, 其特征在于, 所述的酯加氢反应单元设置一个或多个并联的管壳列管式反应器。

30. 按照权利要求 25 所述的装置, 其特征在于, 所述的酯加氢产物分离单元至少设置一个精馏塔。

一种联产环己醇和乙醇的方法及装置

技术领域

[0001] 本发明涉及一种联产环己醇和乙醇的方法及装置。

背景技术

[0002] 环己醇和乙醇均为重要的化工原料和溶剂。环己醇主要用于生产尼龙 6、尼龙 66 等产品；而乙醇不仅是合成酯类等多种化工产品的原料，还广泛用作汽油的燃料添加剂。

[0003] 工业上合成乙醇的方法主要是乙烯直接水合法，但在一些农副产品丰富的国家，发酵法仍是生产乙醇的主要方法。由于我国人口众多且耕地面积不足，而发酵法制乙醇存在着“与口争粮”的问题，因此发酵法不符合我国的国情。另外，发酵法的污染也比较严重。我国石油资源相对不足，而乙烯价格受国际油价的波动影响很大，因此在我国应用乙烯水合法会面临一定的原料成本压力。此外，乙烯直接水合法的反应条件比较苛刻，需要在高温高压下进行。综上所述，开发新的乙醇合成工艺路线是技术和经济发展的必然要求。

[0004] CN1022228831A 公开了一种乙酸气相加氢制取乙醇的催化剂，该催化剂由主活性组分、助剂和载体三部分组成；载体为活性炭、石墨或多壁纳米碳管中的任意一种，主活性组分为金属 W 或 Mo 的任意一种或两种，助剂是 Pd、Re、Pt、Rh 或 Ru 的一种或几种；主活性组分的含量为催化剂重量的 0.1 ~ 30.0%，助剂的含量为催化剂重量的 0.1 ~ 10.0%，余量为载体。

[0005] CN102149661A 公开了一种使用铂 / 锡催化剂由乙酸直接选择性制备乙醇的方法，包括：含乙酸和氢气的进料流在较高温度下与加氢催化剂接触，所述的加氢催化剂包括在适合的催化剂载体上的铂和锡的组和以及任选的负载在所述载体上的第三金属，其中所述的第三金属选自以下金属构成的组：钯、铑、钇、铈。铟、铬、铜、钼、钨、钒和锌。

[0006] 工业上，环己醇的生产方法主要有环己烷空气氧化法、苯酚加氢法和环己烯水合法，其中环己烷氧化法的应用最为普遍。

[0007] 环己烷氧化法是目前最主要的环己醇生产工艺。该工艺利用氧化剂（一般是空气）将环己烷氧化为环己基过氧化氢，环己基过氧化氢分解得到环己醇和环己酮的混合物（俗称 KA 油）。该工艺的优点是氧化工艺条件缓和、结渣较少、连续运转周期长。缺点是工艺路线长、能耗高、污染大，该工艺的环己烷转化率只有 3 ~ 5%；特别是在环己基过氧化氢的分解过程中，环己醇的选择性较差，收率低；此外，该工艺还产生大量难处理的废碱液，至今仍是世界性的环保难题。

[0008] 苯酚加氢法是生产环己醇较为清洁的技术路线，并具有工艺流程短、产品纯度高优点。苯酚加氢制取环己醇主要采用气相加氢法。该方法通常采用 3 ~ 5 个反应器串联。在负载型 Pd 催化剂的作用下，在 140 ~ 170℃ 及 0.1MPa 下，环己酮和环己醇的收率可达到 90% ~ 95%。然而，该工艺需要汽化苯酚（汽化热 $69\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ）及甲醇（汽化热 $35.2\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ），能耗较高，并且催化剂在使用过程中容易积炭造成活性下降，加之苯酚短缺、价格昂贵且使用贵金属催化剂，使该方法的工业应用受到限制。

[0009] 20 世纪 80 年代，日本旭化成公司开发了由苯部分加氢制环己烯、环己烯水合

制环己醇的工艺,并于 1990 年实现了工业化,相关的中国专利申请有 CN 1079727A、CN 1414933A 和 CN101796001A。环己烯水合法是相对较新的环己醇生产方法,该方法的反应选择性高,过程几乎没有三废排放,但存在反应转化率很低、对环己烯纯度要求较高等不足。如采用高硅 ZSM-5 催化剂,在两个串联浆态反应器中停留 2h,环己烯转化率只有 12.5%。

[0010] 生产环己烯的传统方法是环己醇脱水法和卤代环己烷脱卤化氢法。苯部分加氢和环己烷氧化脱氢是另外两种制备环己烯的方法。苯部分加氢制备环己烯主要有气相法、液相法和均相络合加氢法。液相法可采用气(氢气)、液(苯)、液(极性溶剂)、固(催化剂)四相反应体系,如可采用在包含催化剂和水的浆料中通入苯和氢气的方法。如采用四相反应体系,水的用量至少要满足能形成油水两相,水中通常加入金属盐,较好的金属盐是硫酸锌或硫酸钴。液相法的反应条件一般为:反应温度 25 ~ 250℃;氢气分压 0.1 ~ 20MPa,催化剂用量为水重量的 0.001 ~ 0.2 倍。苯部分加氢催化剂一般以 Pt、Pd、Ru、Rh 和 Ni 等金属中的一种或多种为主催化剂组分;为了进一步提高加氢活性和选择性,通常还会在催化剂中引入 K、Zr、Hf、Co、Cu、Ag、Fe、Mo、Cr、Mn、Au、Ia 和 Zn 等金属中的一种或多种作为助剂组分。苯部分加氢催化剂可以是负载型或非负载型催化剂,负载的方法可采用离子交换法、喷淋法、含浸法、蒸发干燥法等,采用的载体可以是天然粘土、海泡石、ZrO₂、SiO₂、TiO₂、Al₂O₃、La₂O₃、活性炭、不溶性的硫酸盐、不溶性的磷酸盐或分子筛等。以钨系催化剂为例,负载型催化剂可通过将钨盐单独或与其他金属盐共同浸渍在载体上,然后经干燥、还原来制备;非负载型催化剂可通过钨盐单独或与其他金属盐共同沉淀,然后经干燥、还原来制备,也可以通过直接还原钨化合物或者钨化合物与其他金属化合物的混合物来制备。钨系催化剂及苯加氢的方法和装置在 CN102264471A 中有详细的描述。

[0011] 乙酸环己酯是一种带有香蕉或苹果香味的液体,用其配制的果香型香精被广泛用于食品、饮料及化妆品等行业。此外,乙酸环己酯对树脂具有良好的溶解性能,也常被用做高档涂料、油漆的环保型溶剂。最近,本发明人还发现,将其加氢可制取环己醇并联产乙醇,可以预见,乙酸环己酯将成为一种重要的有机合成中间体。

[0012] 目前,工业上乙酸环己酯的合成方法是乙酸与环己醇酯化反应。醇酸酯化反应需要在酸性催化剂的作用下才能顺利进行。宋桂佳,吴雄岗(化学推进剂与高分子材料,2009, V01. 7 (2):P31-33),综述了乙酸和环己醇酯化合成乙酸环己酯的合成研究进展情况。

[0013] JPA254634/1989 公开了一种环己醇和乙酸环己酯的制备方法,采用强酸性离子交换树脂为催化剂,由含水乙酸和环己烯反应合成环己醇和乙酸环己酯。该文献实例中提到的最好结果为,环己烯转化率 62.7%,环己醇收率 18.4%,乙酸环己酯收率 43.7%。

[0014] CN1023115C、JP 平一 313447 公开了一种环己醇的制备方法,采用 ZSM5 或高硅沸石为催化剂,在水存在下,由乙酸和环己烯反应合成环己醇和乙酸环己酯。该文献中,在 120℃ 反应 4h,环己醇和乙酸环己酯的产量分别只有 12.5% 和 65%。

[0015] EP0461580A2、USP5254721 公开了一种由乙酸和环己烯制备乙酸环己酯的方法。该方法采用含钨杂多酸催化剂,杂多酸分子中结晶水含量最好为 0 ~ 3。文献中给出的最好结果是,在 370℃ 焙烧 3h 获得的完全不含结晶水的十二硅钨酸催化剂,在 200mL 压力釜中,加入 61.5g 乙酸,13.5g 环己烯,5g 催化剂,在 0.5MPa、130℃ 的条件下反应 0.5h,环己烯转化率为 95.2%,乙酸环己酯的选择性为 99.2%。由此可见,在很高的酸烯比的条件下,环己烯也不能完全转化。

[0016] 从现有公开的文献可知,现有文献已经公开了乙酸与环己烯加成酯化反应的各种固体酸催化剂,加成酯化反应一般采用釜式反应器,反应原料为纯环己烯,即使采用很高的酸烯比,也难于实现环己烯的完全转化。

[0017] 反应精馏已广泛用于醇烯醚化、醇酸酯化、酯交换、酯水解、缩醛反应等过程,但迄今为止,未见将反应精馏用于乙酸与环己烯加成酯化过程的报道。

[0018] CN86105765A 提出一种通过羧酸酯加氢制备醇的方法,该方法是在有还原活化的固体含铜催化剂的存在下,于高温、常压或高压下将羧酸酯加氢,该催化剂除铜之外还含有镁,镧系金属或铜系金属中的至少一种。催化剂在还原活化之前用以下通式表示: $\text{Cu}_a\text{M}^1\text{M}^2_b\text{A}_c\text{O}_x$, M^1 是镁,镧系金属或铜系金属中的至少一种, M^2 选自 Ca, Mo, Rh, Pt, Cr, Zn, Al, Ti, V, Ru, Re, Pd, Ag 和 Au; A 为一种碱金属; a 为 0.1—4; b 为 0—1.0; c 为 0—0.5; x 为能满足其它元素对氧总价数要求的数字。该催化剂中的碱金属是一种选择组分,其通过碱金属盐的形式引入催化剂。该方法和催化剂所适用的羧酸酯为 C1-C24 的无环一元或二元、饱和或不饱和、直链或支链羧酸酯,文献中没有涉及像环己醇这样的环烷醇的制备。

[0019] CN1075048C 提出一种羧酸酯直接氢化的方法和催化剂,包括使一种或多种酯与氢在下述催化剂存在下接触和反应,该催化剂含有一种铜化合物、一种锌化合物和至少一种选自铝、锆、镁、一种稀土元素的化合物或其混合物作为其组分,通过这些催化剂组分在 200 至小于 400℃ 的温度范围内焙烧制得该催化剂,该方法是在液相下,在 170~250℃ 和 20.7~138 巴表压下进行的。该方法和催化剂所适用的羧酸酯是通过天然油进行酯交换制得的 C6~C22 二甲酯、C6-C66 天然甘油三酯或为天然甘油三酯作酯交换制得的 C6~C44 化合物。

[0020] US4939307 提出一种酯加氢制醇的工艺。将通式为 $\text{R}_1-\text{CO}-\text{OR}_2$ 或 $\text{R}_4\text{O}-\text{CO}-\text{R}_3-\text{CO}-\text{OR}_2$ (其中 R_1 为 H 或 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ 烃基, R_2 和 R_4 为 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ 烃基, R_3 为 $-(\text{CH}_2)_n$ 基团, $n=1\sim 10$) 的酯与 H_2 和 CO 混合,在 30~150℃、5~100 巴压力下进行加氢反应生成醇,其催化剂由以下组分组成:(a) 一种周期表中 VIII 族金属离子化合物;(b) 一种碱金属或碱土金属的醇盐;(c) 一种醇。

[0021] US4113662 及 USP4149021 公开了一种酯加氢催化剂,该催化剂由钴、锌、铜的元素、氧化物、氢氧化物或碳酸盐组成,该催化剂最适用的羧酸酯为聚乙醇酸交酯,文献中未提及环烷醇的制备。

[0022] US4611085 公开了一种 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ 羧酸酯气相加氢制醇的方法,其催化剂是由一种 VIII 族元素、一种助剂和炭载体组成,其中所述的 VIII 族元素包括 Ru、Ni、Rh,助剂包括 IA (除 Li 外)、IIA 族 (Be 和 Mg 除外)、镧系和铜系元素,炭载体的 BET 比表面积大于 $100\text{m}^2/\text{g}$ 。加氢反应在 100~400℃,气体空速 $100\sim 120000\text{h}^{-1}$ 条件下进行。该催化剂中的碱金属是以碱金属盐的形式引入的,如碱金属的硝酸盐、碳酸盐或乙酸盐。该方法适用于反应条件下能汽化的羧酸酯,羧酸酯中的醇衍生部分碳数最好小于 5 且与氧相连的碳最好是伯碳。

[0023] GB2250287A 公开了一种脂肪酸酯加氢制醇的方法,该方法的特点是加氢采用含铜催化剂并在酯原料中加入一定量的水来维持催化剂的活性。其适用的羧酸酯为 C12~C18 的脂肪酸甲酯。

[0024] 从已公开文献可知,现有技术中没有任何关于乙酸环己酯加氢能联产环己醇和乙醇的信息公开,更没有通过苯选择性加氢、环己烯加成酯化、乙酸环己酯加氢来制备环己醇

和乙醇的信息公开。

发明内容

[0025] 本发明提供了一种联产环己醇和乙醇的方法,该方法以苯为起始原料,通过苯选择性加氢、环己烯加成酯化、乙酸环己酯加氢来联产环己醇和乙醇。本发明还提供了可实现上述方法的装置。

[0026] 本发明中,对于物流,以“A/B”代表A和B的混合物;对于催化剂,“A/B”代表“活性组分/载体”。

[0027] 一种联产环己醇和乙醇的方法,包括:

[0028] (1) 在苯加氢制环己烯的条件下,苯和氢气发生加氢反应,得到含环己烯物流;

[0029] (2) 将步骤(1)得到的含环己烯物流与乙酸接触,在第一催化剂的作用下发生加成酯化反应;对反应产物进行分离,得到乙酸环己酯物流;

[0030] (3) 将步骤(2)得到的乙酸环己酯物流与氢气接触,在第二催化剂的作用下发生酯加氢反应;对反应产物进行分离,得到环己醇和乙醇。

[0031] 以下分别说明上述三个步骤。

[0032] 一、苯加氢制环己烯

[0033] 本发明对苯加氢制环己烯的方法及催化剂没有特别的限定,现有可利用苯加氢制备环己烯的方法及苯加氢催化剂均可为本发明所用。本发明优选采用液相法工艺。苯加氢催化剂优选采用钌系催化剂,更优选采用含钴和/或锌的钌系催化剂。含钴和/或锌的钌系催化剂可用共沉淀或浸渍同一载体的方法来制备。

[0034] 步骤(1)中,苯加氢得到的含环己烯物流主要是由环己烷、环己烯和未反应的苯组成的混合物,该物流直接作为下一步骤的原料,不需对其分离。

[0035] 二、环己烯加成酯化

[0036] 本发明中,“加成酯化反应”是指羧酸对烯烃双键加成生成酯的反应。

[0037] 步骤(2)中,所述的第一催化剂为酸催化剂,既可以是液体酸催化剂,也可以是固体酸催化剂。所述的液体酸催化剂既可以是无机酸,如硫酸、磷酸等;也可以是有机酸,如甲基苯磺酸、胺基磺酸等。本发明优选采用固体酸催化剂。所述的固体酸催化剂可选自强酸型离子交换树脂催化剂、杂多酸催化剂和分子筛催化剂中的一种或几种。

[0038] 所述的强酸型离子交换树脂催化剂既包括普通的大孔磺酸型聚苯乙烯一二乙烯基苯树脂,也包括经卤素原子改性后的磺酸型树脂。这类树脂很容易从市场中购得,也可以按经典文献记载的方法制取。大孔磺酸型聚苯乙烯一二乙烯基苯树脂的制备方法通常是将苯乙烯和二乙烯基苯的混合物在高速搅拌的条件下滴入含有分散剂、引发剂、致孔剂的水相体系中进行悬浮共聚,将所得到的聚合物小球(白球)从体系中分离出来,用溶剂抽去其中的致孔剂,再以二氯乙烷为溶剂、浓硫酸为磺化剂,进行磺化反应,最后经过滤、洗涤等工序,最后制得产品。在普通强酸型离子交换树脂的骨架中引入卤素原子,如氟、氯、溴等,可进一步提高树脂的耐温性能和酸强度。这种含卤素的强酸性耐高温树脂至少可以通过以下两种途径获得,一种途径是在磺化苯乙烯树脂骨架的苯环上引入卤素原子,例如氯原子,由于卤素元素的强吸电子作用不仅可使苯环稳定、而且还可以提高苯环上磺酸基团的酸性,这样可使树脂催化剂的酸强度函数(Hammett 函数) $H_0 \leq -8$,而且可以在 150℃ 以上长期使

用,此类树脂可从市场上方便购买到,比如国外 ROHM&HASS 公司生产的 Amberlyst 45 树脂,国内河北冀中化工厂生产的 D008 树脂等;另一种途径将树脂骨架上的氢全部用氟取代,由于氟的强吸电子性,使其具有超强的酸性和超高的热稳定性,酸强度函数(Hammett 函数)H0 可小于 -12,而耐热温度达到 250℃ 以上,这类耐高温强酸性树脂的典型例子是 DuPont 公司生产的 Nafion 树脂。

[0039] 所述的杂多酸催化剂既可以是杂多酸和 / 或杂多酸酸式盐,也可以是负载杂多酸和 / 或杂多酸酸式盐的催化剂。杂多酸及其酸式盐的酸强度函数 H0 可小于 -13.15,而且可以在高达 300℃ 以上长期使用。所述的杂多酸及其酸式盐包括 Keggin 结构、Dawson、Anderson 结构、Silverton 结构的杂多酸及其酸式盐。优选 keggins 结构的杂多酸及其酸式盐,如十二磷钨酸($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、十二硅钨酸($\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、十二磷钼酸($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、十二磷钼钒酸($\text{H}_3\text{PMo}_{12-y}\text{V}_y\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$)等。所述的杂多酸酸式盐优选酸式磷钨酸铯盐($\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{P}_{12}\text{W}_{12}\text{O}_{40}$),其酸强度函数 H0 小于 -13.15,而且比表面积可达 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上。所述的杂多酸催化剂可以选自上述优选杂多酸和杂多酸酸式盐中的一种或几种。所述负载杂多酸和 / 或杂多酸酸式盐的催化剂中,载体一般为 SiO_2 和 / 或活性炭。

[0040] 所述的固体酸催化剂还可以是分子筛催化剂。所述的分子筛可以是 H β 、HY 和 HZSM-5 中的一种或几种,优选是用氟或磷改性的 H β 、HY 和 HZSM-5 中的一种或几种。这些分子筛经过氟、磷改性后,可以进一步提高的分子筛的酸性和催化性能。

[0041] 以下具体说明步骤(2)的两种实施方式。

[0042] 第一种实施方式:

[0043] 催化剂采用固体酸催化剂。步骤(2)中,可采用一个或多个并联的反应器,反应器类型可选自釜式反应器、固定床反应器、沸腾床反应器和流化床反应器中的一种或几种。优选采用一个或多个并联的管式固定床反应器。更优选采用一个或多个并联的管壳列管式反应器。反应器的操作方式既可以是间歇的方式,也可以是连续的方式,优选采用连续操作方式。固定床反应器可采用绝热的或等温方式操作。绝热反应器可采用筒式反应器,催化剂固定在反应器中,反应器外壁进行保温绝热,由于加成酯化反应为放热反应,因此需要控制反应物浓度以控制反应器床层温升,或采用部分反应产物冷却后循环至反应器入口以稀释反应物浓度。等温反应器可采用管壳列管式反应器,催化剂固定在列管中,在壳程通过冷却水以移走反应的放出的热量。

[0044] 反应温度一般为 50 ~ 200℃,优化反应温度为 60 ~ 120℃。

[0045] 所述的加成酯化反应的压力与反应温度有关。由于加成酯化反应在液相中进行,因此反应压力应保证反应处于液相状态。一般来说,反应压力为常压 ~ 10MPa,优化压力为常压 ~ 1MPa。

[0046] 所述的加成酯化反应的酸烯摩尔比一般为 0.2 ~ 20:1,优化条件为 1.2 ~ 3:1。

[0047] 所述的加成酯化反应中,液体进料空速一般为 $0.5 \sim 20\text{h}^{-1}$,优化条件为 $0.5 \sim 5\text{h}^{-1}$ 。

[0048] 在上述条件下,加成酯化反应的环己烯转化一般能达到 80% 以上,而酯化反应的选择性可达到 99% 以上。

[0049] 步骤(2)的反应产物主要由环己烷、苯、乙酸和乙酸环己酯组成,还有一定量的未反应环己烯,该产物的分离可在设置有精馏分离部分和 / 或萃取精馏分离部分的加成酯化

产物分离单元中进行。一种可选的分离方式是,对酯化产物物流进行精馏分离,得到由环己烷/环己烯/苯物流、乙酸物流和乙酸环己酯物流。环己烷/环己烯/苯物流可在另外设置的加氢装置中进行加氢制备环己烷,乙酸物流可作为步骤(2)反应进料的一部分,乙酸环己酯物流作为步骤(3)反应的原料。本发明也可以进一步对环己烷/环己烯/苯物流进行萃取精馏分离,一种可选的分离方案是,采用萃取精馏将其分离成环己烷/环己烯物流和苯物流,苯物流可作为步骤(1)反应进料的一部分,环己烷/环己烯物流可进行加氢制备环己烷;另一种可选的分离方案是,采用萃取精馏将其分离成环己烷物流、环己烯物流和苯物流,苯物流可作为步骤(1)反应进料的一部分,环己烯物流可作为步骤(2)反应进料的一部分,环己烷物流作为副产品出装置。本发明还可以通过精馏分离脱除上述乙酸环己酯物流中的重组分,将脱除重组分后的乙酸环己酯物流作为步骤(3)反应的原料,分离出的重组分物流作为副产品排出装置。

[0050] 具体地说,加成酯化产物分离单元可设置一个脱碳六组分塔和一个脱乙酸塔。加成酯化产物首先进入脱碳六组分塔进行分离,此塔可采用常压操作,通过控制塔釜加热量、回流比、塔顶和塔釜采出量,从塔顶采出环己烷/环己烯/苯物流,从脱碳六组分塔塔釜采出的物流进入脱乙酸塔进行分离,此塔也可采用常压操作,通过控制塔釜加热量、回流比、塔顶和塔釜采出量,从塔顶采出乙酸物流,从塔釜采出乙酸环己酯物流。所述酯化产物分离单元可以再设置一个萃取精馏塔,将环己烷/环己烯/苯物流进一步分离成环己烷/环己烯物流和苯物流;或者再设置两个萃取精馏塔,将环己烷/环己烯/苯物流进一步分离成环己烷物流、环己烯物流和苯物流。加成酯化产物分离单元还可以再设置一个脱重组分塔,从脱乙酸塔塔釜采出的乙酸环己酯物流进入脱重组分塔,进一步脱除物流中的重组分,从而获得脱除重组分的乙酸环己酯物流。

[0051] 第二种实施方式:

[0052] 催化剂采用固体酸催化剂。步骤(2)中,采用一个或多个并联的反应精馏塔,在进行加成酯化反应的同时,进行反应产物的分离,从反应精馏塔塔底得到乙酸环己酯物流,从反应精馏塔塔顶得到环己烷/苯/乙酸物流。

[0053] 所述反应精馏塔的理论塔板数为 10 ~ 150,在理论塔板数的 1/3 至 2/3 位置之间布置固体酸催化剂;相对于催化剂的总装填体积,液体进料空速为 $0.2 \sim 20\text{h}^{-1}$;反应精馏塔的操作压力为 -0.0099MPa 至 5MPa ;催化剂装填区的温度在 $50 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 之间;回流比为 $0.1 \sim 100:1$ 。

[0054] 所述的反应精馏塔在形式上与普通精馏塔相同,一般由塔体、塔顶冷凝器、回流罐、回流泵、塔釜和再沸器等组成。塔的类型可以是板式塔,也可以是填料塔,还可以是两者的组合。可采用的板式塔类型包括浮阀塔、筛板塔、泡罩塔等。填料塔所使用的填料可采用散堆填料,如鲍尔环、 θ 环、马鞍型填料、阶梯环填料等;也可以采用规整填料,如波纹板填料、波纹丝网填料等。

[0055] 根据本发明所提供的方法,在反应精馏塔内布置有固体酸催化剂。本领域技术人员清楚地知道,反应精馏塔中的催化剂布置方式应满足以下两点要求:(1) 要能提供足够的用于汽液两相通过的通道,或有比较大的床层空隙率(一般要求至少 50% 以上),以保证汽液两相能够对流通,而不造成液泛;(2) 要有良好的传质性能,反应物要从流体相传递到催化剂内进行反应,同时反应产物要从催化剂中传递出来。现有文献中已公开多种催化

剂在反应精馏塔中的布置方式,这些布置方式均可为本发明所采用。现有催化剂在反应塔中的布置方式可分为以下三种:(1)将催化剂以精馏填料的方式直接布置在塔中,主要方式有将一定大小和形状催化剂颗粒与精馏填料机械混合、或将催化剂夹在规整填料之间与规整填料组成整体填料,或将催化剂直接制成精馏填料形状;(2)将催化剂装入气液可透过的小容器内并将其布置于反应塔的塔板上,或将催化剂布置在反应塔的降液管中;(3)将催化剂直接以固定床方式装入反应塔中,液相直接流过催化剂床层,而为气相设立专用的通道,采用这种方式在装有催化剂的部位,由催化剂床层和精馏塔盘交替设置,塔盘上的液体经降液管和再分布器进入下一催化剂床层,在床层中进行加成反应,催化剂床层下部的液体通过液体收集器进入下一塔盘。

[0056] 所述的反应精馏塔必须具有足够的理论塔板数和反应塔板数才能满足反应和分离要求。所述反应精馏塔的理论塔板数优选为 30 ~ 100,在理论塔板数的 1/3 至 2/3 位置之间布置固体酸催化剂。

[0057] 本发明中,需要保证反应物有足够的停留时间,以实现环己烯的完全转化。相对于催化剂的总装填体积,液体进料空速优选为 $0.5 \sim 5\text{h}^{-1}$ 。

[0058] 本发明中,反应精馏塔的操作压力可以在负压、常压和加压条件下操作。反应精馏塔的操作压力优选为常压至 1MPa。

[0059] 反应精馏塔的操作温度与反应精馏塔的压力有关,可通过调节反应塔的操作压力来调节反应塔的温度分布,使催化剂装填区的温度在催化剂的活性温度范围内。催化剂装填区的温度优选在 $60 \sim 120^{\circ}\text{C}$ 之间。

[0060] 反应精馏塔的回流比应同时满足分离和反应的要求,一般情况下,增大回流比有利于提高分离能力和反应转化率,但同时会增大过程能耗。所述的回流比优选为 $0.5 \sim 10:1$ 。

[0061] 根据本发明提供的方法,从反应精馏塔底得到的乙酸环己酯物流作为步骤(3)反应的原料。对于反应精馏塔顶得到的环己烷/苯/乙酸物流,可采用精馏将其分离成环己烷/苯物流和乙酸物流,乙酸物流可作为步骤(2)反应进料的一部分;环己烷/苯物流可在另外设置的加氢装置中加氢制备环己烷,也可以通过萃取精馏将其分离成环己烷物流和苯物流,苯物流可作为步骤(1)反应进料的一部分,环己烷物流作为副产品出装置。具体地说,环己烷/苯/乙酸物流可在一个脱碳六组分塔进行精馏分离,此塔可采用常压操作,通过控制塔釜加热量、回流比、塔顶和塔釜采出量,从塔顶采出环己烷/苯物流,从塔釜采出乙酸物流;环己烷/苯物流可以进另外设置的加氢装置,或者进入萃取精馏塔,进一步分离成环己烷物流和苯物流。

[0062] 三、乙酸环己酯加氢

[0063] 根据本发明所提供的方法,由加成酯化产物分离得到的乙酸环己酯物流被送入酯加氢反应器进行加氢反应。步骤(3)中,可设置一个或多个并联的反应器,反应器类型选自釜式反应器、固定床反应器、沸腾床反应器和流化床反应器中的一种或几种。步骤(3)中,优选设置一个或多个并联的管式固定床反应器。步骤(3)中,更优选设置一个或多个并联的管壳列管式反应器,酯加氢催化剂固定在列管中,在壳程通过冷却介质移走反应放出的热量。

[0064] 所述的第二催化剂为酯加氢催化剂。尽管现有公开的文献主要是关于羧酸甲酯或羧酸乙酯的加氢,如常采用脂肪酸甲酯加氢来制取高碳醇,顺丁烯二酸甲酯加氢制取

1, 4-丁二醇, 1, 6-己二酸二甲酯加氢制取 1, 6-己二醇等, 未见有任何关于环烷醇衍生的羧酸酯加氢反应的报道, 但本发明人发现, 乙酸环己酯的加氢可采用现有的酯加氢催化剂。酯的加氢一般采用铜系催化剂、钌系催化剂以及贵金属系催化剂, 以铜系催化剂最为常用。铜系酯加氢催化剂以铜为主催化剂, 再添加铬、铝、锌、钙、镁、镍、钛、锆、钨、钼、钒、铂、钯、铈、镧、钽、金等的一种或多种组分作为助催化剂或添加剂组分。铜系酯加氢催化剂可方便从市场中购得, 也可以采用共沉淀法进行制取。通常的制备方法是将各金属的可溶性盐溶液放入中和釜中, 在一定的温度和搅拌速率下, 加入碱溶液(氢氧化钠、碳酸钠、氨水、尿素等)进行中和到 PH8 ~ 12 生长沉淀, 沉淀经老化、过滤、洗涤、干燥、焙烧、成型等工序而成, 最后在氢气气氛中还原即可制成最终的酯加氢催化剂。钌系催化剂一般的组成: Ru/Al₂O₃ 或 Ru-Sn/Al₂O₃。贵金属系催化剂一般的组成: Pt/Al₂O₃、Pd-Pt/Al₂O₃ 或 Pd/C。

[0065] 本发明中,酯加氢催化剂可选自铜系催化剂、钌系催化剂和贵金属系催化剂中一种或几种,优选为铜系催化剂,更优选为含锌和/或铬的铜系催化剂。

[0066] 酯加氢反应单元既可以间歇的方式操作,也可以连续的方式进行。间歇式反应一般采用反应釜作反应器,将乙酸环己酯和加氢催化剂投入反应釜中,通入氢气在一定的温度和压力下进行反应,反应结束后将反应产物采用从釜中卸出,分离出产物,再投入下一批物料进行反应。连续加氢反应可采用管壳列管式反应器,加氢催化剂固定在列管中,在壳程通过冷却水以移走反应的放出的热量。

[0067] 乙酸环己酯加氢反应温度与选择的加氢催化剂有关,对于铜系加氢催化剂,一般加氢反应温度为 150 ~ 400℃,优化反应温度为 200 ~ 300℃。反应压力为常压~ 20MPa,优化压力为 4 ~ 10MPa。

[0068] 乙酸环己酯加氢反应的氢酯摩尔比的控制很重要。高的氢酯比有利于酯的加氢, 但过高的氢酯比将会增加氢气压缩循环的能耗。一般氢酯比为 $1 \sim 1000:1$, 优化条件为 $5 \sim 100:1$ 。

[0069] 加氢反应中,酯的进料空速的大小与选用催化剂的活性有关。高活性催化剂可采用较高的空速。对于选定的催化剂,反应转化率随反应空速的增加而降低。为了满足一定的转化率,必须将空速限定在一定范围内。一般酯的液体进料空速为 $0.1 \sim 20\text{h}^{-1}$,优化条件为 $0.2 \sim 2\text{h}^{-1}$ 。如果采用间歇式反应,则反应时间为 $0.5 \sim 20\text{h}$,优选为 $1 \sim 5\text{h}$ 。

[0070] 酯加氢反应产物主要含有乙醇和环己醇,还可能含有一定量的乙酸乙酯和环己酮,同时还可能含有一定量的未反应的乙酸环己酯,以及少量高沸物(二聚酮),这些混合物可采用精馏和/或萃取精馏的方法进行分离,优选采用精馏分离。精馏分离可以采用间歇方案,也可以采用连续的流程方案。间歇精馏,即将酯加氢产物投入精馏塔釜中,依次从塔顶蒸出乙醇、乙酸乙酯、环己醇、环己酮、乙酸环己酯,塔釜残留少量的高沸物。本发明优选采用连续精馏来分离酯加氢产物。连续精馏需要利用一系列精馏塔分离各种组分。可根据各组分的分离的先后顺序设计各种分离流程,本发明优选顺序分离的流程方案,即酯加氢产物分离单元依次设置用于脱乙醇塔、脱环己醇塔、乙酸环己酯回收塔。酯加氢产物先进入脱乙醇塔分离得到乙醇,然后进入脱环己醇塔分离得到环己醇,最后进入乙酸环己酯回收塔回收未反应的乙酸环己酯,塔釜残留少量的高沸物送出装置。本发明也可以只设置一个精馏塔,只将乙醇分离出,得到含有少量杂质的环己醇。

[0071] 步骤(3)中,经反应产物分离后,得到的乙酸环己酯物流可作为步骤(3)反应进料

的一部分。

[0072] 本发明提供了一种联产环己醇和乙醇的装置,包括依次相联的苯加氢反应单元、加成酯化反应单元、加成酯化产物分离单元、酯加氢反应单元和酯加氢产物分离单元。

[0073] 本领域技术人员根据本发明提供的方法,可容易地确定各单元及设备间的管线连接方式。

[0074] 所述的苯加氢反应单元设置有一个或多个并联的反应器,反应器类型选自固定床反应器和/或釜式反应器。

[0075] 所述的加成酯化反应单元设置有一个或多个并联的反应器,反应器类型选自釜式反应器、固定床反应器、沸腾床反应器和流化床反应器中的一种或几种。

[0076] 所述的加成酯化反应单元至少设置一个反应精馏塔。

[0077] 所述反应精馏塔前,还串联设置一个预酯化反应器,所述的预酯化反应器为釜式反应器、固定床反应器、流化床反应器或沸腾床反应器。

[0078] 所述的加成酯化产物分离单元至少设置一个精馏塔。

[0079] 所述的酯加氢反应单元设置有一个或多个并联的反应器,反应器类型选自釜式反应器、固定床反应器、沸腾床反应器和流化床反应器中的一种或几种。所述的酯加氢反应单元优选设置有一个或多个并联的管壳列管式反应器。

[0080] 所述的酯加氢产物分离单元至少设置一个精馏塔。

[0081] 本发明还提供了另一种联产环己醇和乙醇的装置,包括依次相联的苯加氢反应单元、加成酯化反应单元、酯加氢反应单元和酯加氢产物分离单元;所述的加成酯化反应单元设置有一个或多个并联的反应精馏塔。

[0082] 本领域技术人员根据本发明提供的方法,可容易地确定各单元及设备间的管线连接方式。

[0083] 所述的苯加氢反应单元设置有一个或多个并联的反应器,反应器类型选自固定床反应器和/或釜式反应器。

[0084] 所述的反应精馏塔前,还串联设置一个预酯化反应器;所述的预酯化反应器为釜式反应器、固定床反应器、流化床反应器或沸腾床反应器。

[0085] 所述的酯加氢反应单元设置有一个或多个并联的反应器,反应器类型选自釜式反应器、固定床反应器、沸腾床反应器和流化床反应器中的一种或几种。

[0086] 所述的酯加氢反应单元设置有一个或多个并联的管壳列管式反应器。

[0087] 所述的酯加氢产物分离单元至少设置一个精馏塔。

[0088] 本发明为生产环己醇提供了一条高效率、低成本的新技术路线。本发明的特点是:(1)酯化和酯加氢反应均具有很高的选择性,因此原子利用率很高;(2)过程环境友好;(3)在生产环己醇的同时联产乙醇,即通过间接的方式将廉价的乙酸转化成价格高而市场容量巨大的乙醇,大大增加过程的经济性;(4)采用反应精馏进行加成酯化,不但可以显著提高反应效率,还可以简化萃取精馏分离过程,大大减少投资和运营成本。

附图说明

[0089] 图1为本发明的第一种实施方式的示意图。

[0090] 图2为本发明的第二种实施方式的示意图。

具体实施方式

[0091] 以下结合附图简要说明本发明优选的两种工艺流程。

[0092] 第一种工艺流程中,加成酯化反应器采用釜式反应器、管式固定床反应器、沸腾床反应器或流化床反应器。如图 1 所示:苯和氢气进入苯加氢反应器 1,在苯加氢催化剂的作用下,进行加氢反应,苯加氢产物物流经管线 11 进入加成酯化反应器 2,与经管线 21 进入的乙酸混合,在固体酸催化剂的作用下,进行加成酯化反应,加成酯化产物物流经管线 22 进入加成酯化产物分离单元 3,经过分离得到环己烷物流 31、环己烯物流 32、苯物流 33、乙酸物流 34 和乙酸环己酯物流 35,苯物流循环回苯加氢反应器 1,环己烯物流和乙酸物流循环回加成酯化反应器 2,乙酸环己酯物流进入酯加氢反应器 4,在酯加氢催化剂的作用下,与氢气接触进行酯加氢反应,酯加氢产物物流进入酯加氢产物分离单元 5,经过分离得到环己醇物流 52、乙醇物流 53、乙酸环己酯物流 51 和高沸物物流 54,环己醇物流和乙醇物流作为产品出装置,高沸物物流作为副产品出装置,乙酸环己酯物流循环回酯加氢反应器 4。

[0093] 第二种工艺流程中,加成酯化反应器采用反应精馏塔。如图 2 所示:苯和氢气进入苯加氢反应器 1,在苯加氢催化剂的作用下,进行加氢反应,苯加氢产物物流经管线 11 进入反应精馏塔 2,与经管线 21 进入的乙酸混合,在固体酸催化剂的作用下,进行加成酯化反应,同时进行加成酯化产物的分离,从反应精馏塔 2 塔顶得到环己烷/苯/乙酸物流,从反应精馏塔 2 塔底得到乙酸环己酯物流;环己烷/苯/乙酸物流经管线 22 进入加成酯化产物分离单元 3,经过分离得到环己烷物流、苯物流和乙酸物流,环己烷物流作为副产品出装置,苯物流循环回苯加氢反应器 1,乙酸物流循环回加成酯化反应器 2,乙酸环己酯物流进入酯加氢反应器 4,在酯加氢催化剂的作用下,与氢气接触进行酯加氢反应,酯加氢产物物流进入酯加氢产物分离单元 5,经过分离得到环己醇物流 52、乙醇物流 53、乙酸环己酯物流 51 和高沸物物流 54,环己醇物流和乙醇物流作为产品出装置,高沸物物流作为副产品出装置,乙酸环己酯物流循环回酯加氢反应器 4。

[0094] 以下通过实施例进一步说明本发明,但并不因此而限制本发明。

[0095] 实施例 1

[0096] 本实施例说明苯选择性加氢制环己烯的方法。

[0097] 将苯和氢气按摩尔比 1:3 注入装填有钨颗粒催化剂的加氢反应器,在反应温度 135℃、压力 4.5MPa、停留时间 15min 的条件下进行苯加氢反应,反应产物分离出氢气后,收集液体产物,连续运行 1000h。试验结束后,对收集的液体产物进行气相色谱分析,其组成:苯 53.3%,环己烯 35.4%,环己烷 11.3%。

[0098] 实施例 2

[0099] 将 100mL 大孔强酸性氢型离子交换树脂(实验室按经典的文献方法合成,将含有 15% 二乙烯基苯的苯乙烯溶液进行悬浮共聚制成白球,再经浓硫酸磺化制得,测得其交换容量为 5.2mmolH⁺/g 干基)装入 $\phi 32 \times 4 \times 1000$ mm 带有夹套的不锈钢管反应器中的中部,两端填充一定量的石英沙。将乙酸和环己烯原料(苯 53.3%,环己烯 35.4%,环己烷 11.3%)按一定的流量分别由计量泵打入反应器中进行反应,在反应管外部夹套中通入热水以控制反应温度,通过反应器出口背压阀控制反应器压力。反应器出口产物由在线取样阀取样进行在线色谱分析,由产物组成计算出环己烯转化率和乙酸环己酯选择性。反应条件和结果见

表 1。

[0100] 由表 1 可知,采用强酸型离子交换树脂催化剂催化环己烯原料与乙酸反应,环己烯转化率大于 80%,酯产物选择性大于 99%,运行 600 小时,催化剂活性和选择性稳定不变。

[0101] 表 1 强酸性离子交换树脂催化乙酸与环己烷 / 环己烯 / 苯酯化试验数据

运行 时间	反应条件				环己烯转化率	酯选择性
	温度	压力	乙酸进料速率	环己烯原料 进料速率		
h	℃	MPa	mL/h	mL/h	%	%
24	70	常压	60	135	74.8	99.5
48	70	常压	60	135	74.6	99.5
72	70	1	60	135	74.7	99.3
96	80	1	60	135	77.0	99.2
120	80	1	60	135	77.2	99.1
144	80	2	60	135	77.5	99.2
168	90	2	60	120	77.5	99.3
192	90	3	60	135	78.8	99.1
216	90	5	60	135	79.1	99.3
[0102] 240	90	5	90	135	79.0	99.3
264	90	5	90	135	79.6	99.1
288	100	10	90	135	82.8	98.9
312	100	10	180	270	82.9	99.0
336	100	15	180	270	82.7	98.4
360	150	20	180	270	77.7	96.3
384	150	20	180	270	77.8	96.4
408	90	10	90	135	78.3	99.2
432	90	0.5	90	135	80.2	99.2
456	90	0.5	90	135	80.5	99.1
480	90	0.5	90	135	80.6	99.3
504	90	0.5	90	135	80.4	99.2
528	90	0.5	90	135	80.1	99.1
552	90	0.5	90	135	80.5	99.3
[0103] 576	90	0.5	90	135	80.8	99.2
600	90	0.5	90	135	80.8	99.5

[0104] 实施例 3

[0105] 试验装置、方法和原料同实施例 2,所不同的是催化剂为磷改性的 H β 分子筛催化剂(由硅铝比为 50 的 H β 分子筛经 85% 的磷酸改性,再与氧化铝捏合挤条成型,经 120℃烘干,500℃焙烧制得,磷含量为 2%)。反应条件和结果见表 2。由表 2 可见,环己烯与乙酸反应转化率大于 80%,酯产物选择性大于 99%,运行 480 小时,催化剂活性和选择性稳定不变。

[0106] 表 2 H β 分子筛催化剂催化乙酸与环己烷 / 环己烯 / 苯酯化试验数据

[0107]

运行 时间	反应条件				环己烯 转化率	酯选择性
	温度	压力	乙酸进料速率	环己烯原料 进料速率		
h	℃	MPa	mL/h	mL/h	%	%
24	70	常压	90	135	69.8	99.2
48	70	常压	90	135	70.3	99.2
72	70	常压	90	135	70.4	99.3
96	70	常压	90	135	70.3	99.1
120	70	常压	90	135	72.3	99.2
144	80	2	90	135	74.5	99.1
168	80	2	90	135	74.7	99.3
192	80	2	90	135	75.8	99.2
216	80	2	90	135	75.9	99.1
240	80	2	90	135	76.3	99.1
264	90	5	90	135	79.4	99.2
288	90	5	90	135	78.9	99.3
312	120	5	90	135	80.4	99.0
336	120	10	90	135	80.3	99.1
360	120	10	90	135	80.2	99.2
384	150	10	90	135	82.8	96.5
408	150	10	90	135	82.9	96.8
432	150	10	90	135	83.6	96.7
456	150	10	90	135	84.2	96.6
480	150	10	90	135	84.5	96.7

[0108] 实施例 4

[0109] 收集实施例 2 和 3 的加成酯化产物,进行精馏分离试验。精馏采用高 2m 直径为 40mm 的玻璃塔精馏装置,塔柱装有 $\Phi 3\text{mm}$ 的不锈钢 θ 网环高效精馏填料,塔釜为体积 5 的 L 玻璃烧瓶,装料量为 4L,通过电热套对塔釜进行加热,通过调压器调节塔釜加热量。塔的回流采用回流比调节器进行控制。精馏分离结果见表 3。

[0110] 表 3 加成酯化产物精馏分离试验结果

[0111]

样品号	温度段℃	重量 /g	分析结果/m%					
			环己 烷	环己 烯	苯	乙酸	乙酸环 己酯	高沸 物
0	酯化产物	3795	7.4	4.4	35.1	20.5	32.3	0.3
1	78~118 (未反应原料)	2535	11.2	6.6	52.6	29.6		
2	118~173 (过渡段)	65				42.3	57.7	
3	173~175 (酯产品段)	1155					99.6	0.4
4	>176 残留物	41					92.6	7.4
1~4 合计								

[0112] 实施例 5~6 用于说明采用反应精馏制备乙酸环己酯的方法。

[0113] 实施例 5~6 中所进行的试验均是在如下规格的反应精馏模式试验装置进行的：

模式装置的主体为直径(内径)为 50mm,高为 3m 的不锈钢塔,塔的下部连接体积为 5L 的塔釜,釜内配置有 10KW 的电加热棒,此加热棒由智能控制器通过可控硅(SCR)控制塔釜加热量。塔顶连接有换热面积为 0.5m^2 的冷凝器,塔顶蒸汽经此冷凝器冷凝成液体后进入一个体积为 2L 的回流罐。回流罐中的液体经回流泵部分回流至反应塔,部分采出作为轻组分。塔的操作参数由智能型自动化控制仪表显示和控制。塔回流量由回流调节阀控制,塔顶采出量由回流罐的液位控制器控制。塔釜采出量由塔釜液位控制器调节塔釜排料阀进行控制。乙酸和环己烯原料分别装入 30L 储罐中,并通过计量泵打入相应的预热器中预热到一定温度后进入反应塔,进料速度由计量泵控制、电子秤精确计量。

[0114] 实施例 5

[0115] 将耐高温磺酸型离子交换树脂(牌号为 Amberlyst 45,由 Rhom&Hass 公司生产)用多级高速粉碎机粉碎成粒度小于 200 目(0.074mm)的粉料,加入制孔剂、润滑剂、抗氧剂和粘合剂在高速混合机上混合均匀,再在密炼机上于 180°C 密炼 10min,使物料完全塑化,之后注入模具中制成直径为 5mm,高 5mm,壁厚为 1mm 拉西环型树脂催化剂填料。将此填料 1950mL 装入模式反应塔的中部(高 1m,相当于 8 块理论塔板)上下各装入直径为 3mm、长 6mm 的玻璃弹簧填料 1950mL(装填高度为 1m,相当于 10 块理论塔板)。将环己烯原料和乙酸分别由计量泵打入预热器预热后进入反应塔,调节塔釜加热量和塔顶回流量连续进行反应,稳定操作下的反应条件和反应结果见表 4。

[0116] 表 4 耐高温磺酸型离子交换树脂催化剂的反应精馏试验数据

[0117]	操作条件				
	操作压力	0.3MPa			
	塔顶温度	118°C			
	催化剂段温度	$140\sim 146^{\circ}\text{C}$			
	塔釜温度	200°C			
	回流比	5			
	物料	环己烯进料	乙酸进料	塔顶采出	塔釜采出
	位置	催化剂层下端	催化剂层上端	塔顶回流泵出口	塔釜出料口
	流量 g/h	1027	601	921	707
	温度 $^{\circ}\text{C}$			40	225
	组成(质量分数)				
	环己烯	40.0%		0.55%	
	苯	19.0%		21.17%	
	环己烷	41.0%		45.71%	
	乙酸			32.57%	0.84%
	乙酸环己酯				98.6%
	叠合物				0.56%

[0118] 根据试验数据计算环己烯的转化率 98.8%,乙酸环己酯选择性 98.0%。

[0119] 实施例 6

[0120] 将 $\phi 3\sim 4$ 的球型 $\text{H}_{0.5}\text{Cs}_{2.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ 催化剂(由 $\text{H}_{0.5}\text{Cs}_{2.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 粉末和粒度小于 200 目的粗孔硅胶粉末,在混料机中充分混合后,在糖衣机中以硅溶胶为粘合剂滚球成型,

再经烘干、焙烧而成)夹入钛丝网波板中,制成直径为 50mm、高 50mm 的圆柱型规整填料。将此填料型催化剂 L 装入模式反应塔的中部(高 1m,相当于 12 块理论塔板)上下各装入直径为 4mm、高为 4mm 的 1950mL 玻璃弹簧填料(装填高度为 1m,相当于 15 块理论塔板)。将环己烯原料和乙酸分别由计量泵打入预热器预热后进入反应塔,调节塔釜加热量和塔顶回流量连续进行反应,稳定操作下的反应条件和反应结果见表 5。

[0121] 表 5 $H_{0.5}Cs_{2.5}PW_{12}O_{40}/SiO_2$ 催化剂的反应精馏试验数据

[0122]	操作条件				
	操作压力	0.3MPa			
	塔顶温度	102℃			
	反应段温度	145~180℃			
	塔釜温度	209℃			
	回流比	5			
	物料	环己烯进料	乙酸进料	塔顶采出	塔釜采出
	位置	催化剂层下端	催化剂层上端	塔顶回流泵出口	塔釜出料口
	流量 g/h	1540	601	1084	1056
	温度 ℃			40	209
	组成(质量分数)				
	环己烯	40.0%		0.36%	
	苯	19.0%		27.03%	
	环己烷	41.0%		58.21%	
	乙酸		100%	14.39%	
	乙酸环己酯				99.62%
	叠合物				0.38%

[0123] 根据试验数据计算环己烯的转化率 99.35%,乙酸环己酯选择性 99.6%。

[0124] 实施例 7~8 用于说明乙酸环己酯的加氢方法。

[0125] 实施例 7

[0126] 加氢原料为纯度 99.6% 的乙酸环己酯。

[0127] 将 40g 铜锌铝酯加氢催化剂(实验室合成,组成为 CuO 40.5%, ZnO 29.6%, Al_2O_3 30.4%。由铜、锌、铬的硝酸盐溶液,加入氢氧化钠溶液中和至 $PH = 9.0$,经离心分离,洗涤,干燥,压片成型,焙烧制得)装入 $\phi 20 \times 2.5 \times 800mm$ 带有夹套的不锈钢管反应器中的中部,两端填充一定量的石英沙。通入氢气(500mL/min)在 280℃、6MPa 条件下还原 24h 后,降至加氢反应的温度和压力。将乙酸环己酯由计量泵打入反应器中,氢气经质量流量控制器进入反应系统进行加氢反应,通过反应管外部夹套中通入导热油控制反应温度,通过反应器出口背压阀控制反应器压力。反应产物通过反应器后部的直线取样阀取样进行在线色谱分析。反应条件和结果见表 6。表 6 结果表明,采用铜锌铝催化剂,乙酸环己酯加氢反应转化率最高可达到 99.0% 以上,环己醇选择性大于 99.9%,运行 1000 小时,转化率和选择性均未下降。

[0128] 表 6 铜锌铝酯加氢催化剂的乙酸环己酯加氢试验数据

[0129]

运行 时间	反应条件						反应结果						
	温度	压力	酯进 料	氢气 进料	空速	氢酯比	乙醇	环己 醇	乙酸环 己酯	轻杂质	重杂质	环己酯 转化率	环己醇 选择性
h	℃	MPa	g/h	ml/min	h^{-1}		m%	m%	m%	m%	m%	%	%
24	200	6	20	400	0.5	7.62	23.23	51.12	22.47	1.29	1.89	76.79	99.81
48	200	6	20	400	0.5	7.62	23.12	50.95	22.45	1.36	2.12	76.93	99.79
72	200	6	20	400	0.5	7.62	23.25	51.15	22.26	1.36	1.98	77.06	99.68
96	220	6	20	400	0.5	7.62	25.62	57.26	12.27	2.13	2.72	87.81	99.65
120	220	6	20	400	0.5	7.62	25.88	58.06	11.13	2.22	2.71	89.07	99.75
144	220	6	20	400	0.5	7.62	26.2	58.71	10.28	2.13	2.68	89.82	99.76
168	235	6	20	400	0.5	7.62	27.51	62.1	4.99	2.54	2.86	95.50	99.73
192	235	6	20	400	0.5	7.62	27.61	63.1	3.77	2.62	2.9	97.11	99.40
216	235	6	20	400	0.5	7.62	27.5	62.5	4.28	2.6	3.12	96.46	99.55
240	250	6	20	400	0.5	7.62	28.89	65.05	1.68	2.07	2.31	98.31	99.78
264	250	6	20	400	0.5	7.62	28.9	65.22	1.82	2.05	2.01	98.18	99.71
288	250	6	20	400	0.5	7.62	29.12	65.05	1.61	2.05	2.17	98.12	99.73
312	265	6	20	400	0.5	7.62	29.2	65.11	1.27	2.02	2.4	98.41	99.73
336	265	6	20	400	0.5	7.62	29.12	64.82	1.02	2.92	2.12	99.21	97.99
360	265	6	20	400	0.5	7.62	29.21	64.9	1.55	2.04	2.3	98.04	99.60
384	300	6	20	400	0.5	7.62	28.91	64.21	3.12	1.87	1.89	96.33	99.59
408	300	6	20	400	0.5	7.62	28.8	64.02	3.23	1.93	2.02	96.30	99.56
432	300	6	20	400	0.5	7.62	28.6	63.95	3.32	2.01	2.12	96.44	99.54
456	250	3	20	400	0.5	7.62	24.86	55.85	9.75	4.12	5.42	92.10	98.70
480	250	3	20	400	0.5	7.62	24.92	55.46	11.05	2.96	5.61	89.89	98.62
504	250	3	20	400	0.5	7.62	24.84	55.74	10.51	3.41	5.5	90.85	99.74
528	250	15	20	400	0.5	7.62	30.2	65.63	1.42	0.83	1.92	96.69	99.73

[0130]

552	250	15	20	400	0.5	7.62	30.27	65.86	1.04	0.98	1.85	97.18	99.69
576	250	15	20	400	0.5	7.62	30.25	65.86	1.13	0.86	1.9	97.04	99.71
600	250	6	10	400	0.25	15.24	29.78	66.15	1.03	1.52	1.52	98.09	99.70
624	250	6	10	400	0.25	15.24	29.85	66.25	0.82	1.51	1.57	98.28	99.71
648	250	6	10	400	0.25	15.24	29.81	66.15	0.95	1.6	1.49	98.19	99.73
672	250	6	40	400	1	3.81	22.21	48.49	26.93	1.02	1.35	72.02	99.58
696	250	6	40	400	1	3.81	22.47	49.52	25.42	1.17	1.42	73.81	99.57
720	250	6	40	400	1	3.81	22.51	49.42	25.53	1.14	1.4	73.59	99.57
744	250	6	20	2000	0.5	38.09	30.98	67.39	0.32	0.69	0.62	97.50	99.65
768	250	6	20	2000	0.5	38.09	30.79	67.38	0.34	0.97	0.52	97.84	99.26
792	250	6	20	2000	0.5	38.09	30.89	67.32	0.31	0.94	0.54	97.73	99.32
816	250	6	20	400	0.5	7.62	28.88	64.82	2.23	2.25	1.82	97.74	99.34
840	250	6	20	400	0.5	7.62	28.81	64.82	2.36	2.25	1.76	97.66	99.47
864	250	6	20	400	0.5	7.62	28.91	65.01	2.13	2.19	1.76	97.84	99.47
888	250	6	20	400	0.5	7.62	28.96	64.95	2.01	2.27	1.81	97.94	99.34
912	250	6	20	400	0.5	7.62	28.91	64.67	2.4	2.11	1.91	97.40	99.36
936	250	6	20	400	0.5	7.62	28.85	64.35	2.92	1.93	1.95	96.69	99.59
960	250	6	20	400	0.5	7.62	29.12	64.76	2.36	1.84	1.92	97.09	99.65
984	250	6	20	400	0.5	7.62	28.77	64.21	3.07	1.97	1.98	96.59	99.54
1008	250	6	20	400	0.5	7.62	28.91	64.61	2.58	2.01	1.89	97.12	99.52

[0131] 实施例 8

[0132] 加氢原料为纯度 99.6% 的乙酸环己酯。

[0133] 将 40g 铜铬酯加氢催化剂（市售，太原市欣吉达化工有限公司生产，牌号为 C1-XH-1，CuO 含量为 55%，直径 5mm 片剂，破碎成 10 ~ 20 目颗粒）装入 $\Phi 20 \times 2.5 \times 800\text{mm}$ 带有夹套的不锈钢管反应器中的中部，两端填充一定量的石英沙。通入氢气（500mL/min）在 280℃、6MPa 条件下还原 24h 后，降至反应得温度和压力。将乙酸环己酯由计量泵打入反应器中，氢气经质量流量控制器进入反应系统进行加氢反应，通过反应管外部夹套中通入导热油控制反应温度，通过反应器出口背压阀控制反应器压力。反应产物通过反应器后部的直线取样阀取样进行在线色谱分析。反应条件和结果见表 7。表 7 结果表明，采用铜锌铝催化剂，乙酸环己酯加氢反应转化率最高可达到 98.0% 以上，环己醇选择性大于 99.9%，运行 500 小时，转化率和选择均未下降。

[0134] 表 7 铜铬酯加氢催化剂的乙酸环己酯加氢试验数据

[0135]

运行 时间	反应条件						反应结果						
	温度	压力	酯进 料	氢气 进料	空速	氢酯比	乙醇	环己醇	乙酸环 己酯	轻杂质	重杂质	环己酯 转化率	环己醇 选择性
h	℃	MPa	g/h	ml/min	h ⁻¹		m%	m%	m%	m%	m%	%	%
24	230	6	20	400	0.5	7.62	26.28	57.45	13.27	0.98	2.02	85.51	99.22
48	230	6	20	400	0.5	7.62	26.2	57.25	13.37	1.08	2.1	85.52	98.91
72	250	6	20	400	0.5	7.62	27.85	61.35	7.12	1.36	2.32	92.06	98.79
96	250	6	20	400	0.5	7.62	28.11	61.25	7.01	1.46	2.17	91.85	99.32
120	320	20	20	400	0.5	7.62	28.39	62.75	5.42	1.41	2.03	93.75	99.24
144	320	20	20	400	0.5	7.62	28.61	64.65	2.41	2.15	2.18	97.86	98.88
168	260	6	20	400	0.5	7.62	28.15	64.71	3.04	2.32	1.78	97.72	99.27
192	260	6	20	400	0.5	7.62	28.26	64.75	2.67	2.29	2.03	98.03	99.08
216	260	10	20	400	0.5	7.62	29.11	64.79	3.52	1.25	1.33	95.54	99.70
240	260	10	20	400	0.5	7.62	28.65	65.25	3.2	1.73	1.17	96.77	99.83
264	260	6	10	400	0.25	15.24	28.92	65.06	1.55	2.01	2.46	98.53	98.94
288	260	6	10	400	0.25	15.24	29.02	64.92	1.5	1.99	2.57	98.40	99.08
312	260	4	20	400	0.5	7.62	28.49	63.71	3.24	1.89	2.67	96.64	99.02
336	260	4	20	400	0.5	7.62	28.41	63.58	3.59	1.88	2.54	96.23	99.49
360	260	6	20	800	0.5	15.24	28.59	64.01	4.94	1.32	1.14	94.34	99.62
384	260	6	20	800	0.5	15.24	28.55	64.44	4.55	1.47	0.99	95.02	99.68
408	260	6	20	600	0.5	11.43	28.29	63.75	5.57	1.45	0.94	93.95	99.64
432	260	6	20	600	0.5	11.43	28.33	63.88	5.3	1.48	1.01	94.27	99.62
456	260	6	20	600	0.5	11.43	28.21	63.81	5.5	1.52	0.96	94.18	99.61
480	260	6	20	600	0.5	11.43	28.19	63.66	5.68	1.46	1.01	93.93	99.58
504	260	6	20	600	0.5	11.43	28.18	63.75	5.65	1.49	0.93	94.01	99.64

[0136] 实施例 9

[0137] 收集实例 7～8 的反应产物 4000g, 进行精馏分离试验。精馏采用高 2m 玻璃塔, 塔柱装有 Φ3mm 的不锈钢 θ 网环高效精馏填料, 塔釜为 5L 玻璃烧瓶, 通过电热套进行加热, 通过调压器调节塔釜加热量。塔的回流采用回流比调节器进行控制。精馏分离结果见表 8。

[0138] 表 8 乙酸环己酯加氢产物的精馏分离试验数据

馏分号	反应条件			分析结果				
	温度		馏分重量	乙醇	环己醇	乙酸环己酯	轻杂质	重杂质
	℃	℃	g	m%	m%	m%	m%	m%
0 (蒸馏原料)			4000	27.96	62.39	5.89	1.77	1.99
1 (乙醇产品)	79	81	1143.7	96.27	1.88		1.85	
2 (过渡样)	81	155	52.2	76.24	22.2		1.56	
3 (醇酮产品)	155	162	2476.8		95.92	1.21	1.96	0.91
4 (釜残)	>162		298			75.6		24.4
损失			29.3					
合计			4000					

[0139]

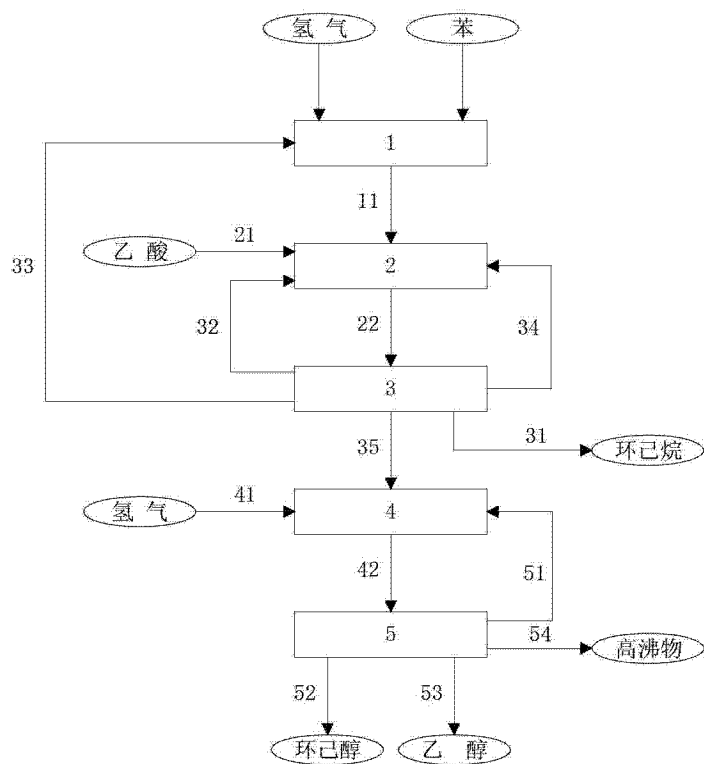


图 1

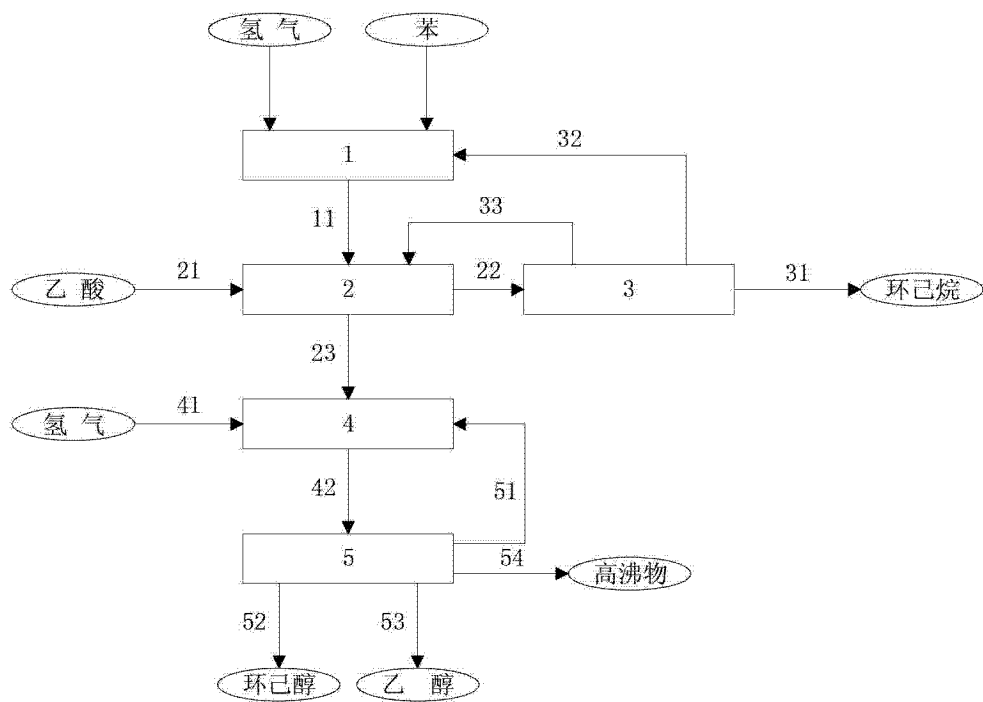


图 2