

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 13/20

C07C 7/08

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96122862.8

[45] 授权公告日 2001 年 2 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 1062546C

[22] 申请日 1996. 10. 18 [24] 颁证日 2000. 12. 8

[21] 申请号 96122862.8

[30] 优先权

[32] 1995. 10. 20 [33] JP [31] 272436/1995

[32] 1995. 10. 23 [33] JP [31] 273967/1995

[32] 1995. 11. 29 [33] JP [31] 310823/1995

[73] 专利权人 三菱化学株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 神田有 内堀俊雄

石川矫 坪井明男

[56] 参考文献

JP52005733 1977. 1. 17 _

US5069756 1991. 12. 3 C07C7/06

审查员 陈 伟

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 林蕴和

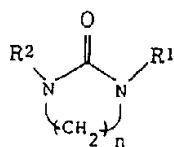
权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图页数 2 页

[54] 发明名称 分离环己烯的方法

[57] 摘要

本发明公开了一种从含有环己烯和至少一种选自环己烷和苯的组份的混合物中分离环己烯的方法,它包括使该混合物经过萃取蒸馏,从而获得富含环己烯的馏分,其中使用下式(1)的含氮化合物、或者 N-甲基-2-吡咯烷酮和水的混合液作为萃取蒸馏的萃取溶剂;

其中, R¹ 和 R² 各是 C₁₋₁₀ 烷基或氢, 以及 n 是 2—4 的整数。

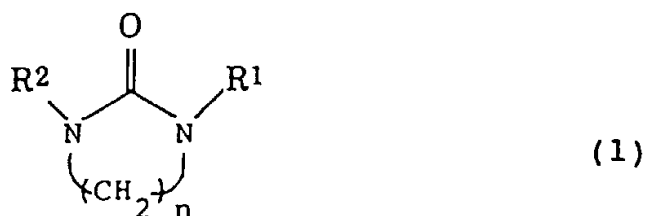


(1)

ISSN 1008-4274

权利要求书

1. 一种从含有环己烯和至少一种选自环己烷和苯的组份的混合物中分离环己烯的方法，其特征在于，它包括使该混合物经过萃取蒸馏，从而获得富含环己烯的馏分，其中使用下式(1)的含氮化合物作为萃取蒸馏的萃取溶剂：



其中， R^1 和 R^2 各是 C_{1-10} 烷基或氢，以及 n 是2-4的整数。

2. 如权利要求1所述的分离环己烯的方法，其特征在于，在式(1)中， R^1 和 R^2 各为 C_{1-3} 烷基，以及 n 为2。

3. 如权利要求1所述的分离环己烯的方法，其特征在于，含氮化合物(1)为1, 3-二甲基-2-咪唑啉酮。

4. 如权利要求1所述的分离环己烯的方法，其特征在于，将环己烯和环己烷混合物萃取蒸馏，其中采用含氮化合物(1)作为萃取溶剂，从而从蒸馏柱的顶部分馏出环己烷而在蒸馏柱的底部得到环己烯和含氮化合物(1)的混合液，随后对混合液进行蒸馏以分离环己烯。

5. 如权利要求1所述的分离环己烯的方法，其特征在于，将环己烯和苯的混合物萃取蒸馏，其中采用含氮化合物(1)作为萃取溶剂，从而从蒸馏柱的顶部分馏出环己烯，而在蒸馏柱的底部得到苯和含氮化合物(1)的混合液。

6. 如权利要求1所述的分离环己烯的方法，其特征在于，将环己烯、环己烷和苯的混合物进行第一次萃取蒸馏，其中采用含氮化合物(1)作为萃取溶剂，从而在蒸馏柱的底部得到苯和含氮化合物(1)的混合液，而在蒸馏柱的顶部分馏出环己烯和环己烷的混合液，该馏出液再进行第二次萃取蒸馏，其中采用含氮化合物(1)作为萃取溶剂，从而从蒸馏柱的顶部分馏出环己烷，而在蒸馏柱的底部得到环己烯和含氮化合物(1)的混合液，随后对混合液进行蒸馏以分离环己烯。

7. 如权利要求1所述的分离环己烯的方法，其特征在于，将环己烯、环己烷和苯的混合物进行萃取蒸馏，其中采用含氮化合物(1)作为萃取溶剂，从而从蒸馏柱的顶部分馏出环己烷，而在蒸馏柱的底部得到环己烯、苯和含氮化合物(1)组成的混合液，随后对混合液进行蒸馏，从而从蒸馏柱的顶部分馏出环己烯，并在蒸馏柱的底部得到苯和含



氮化合物(1)。

分离环己烯的方法

本发明涉及从含有环己烯和至少一种选自环己烷和苯的组份的混合物中分离环己烯的方法。

近年,人们注意力关注于通过环己烯的水合反应生产环己醇的方法,而环己烯可通过苯的部分氢化而获得。苯的部分氢化一般在钨催化剂存在下进行,从而一般获得的反应混合物含有环己烯、未反应的苯和副产物环己烷(例如日本审定专利出版物 No. 5370/1991 和 No. 19098/1990 以及日本未审查专利出版物 No. 074141/1992)。

为了从苯的部分氢化反应形成的反应混合物中获得高纯度的环己烯,从这种混合物中分离环己烯的方法便显得至关重要。然而,这3种组份即环己烯、苯和环己烷的沸点相互非常接近,因而难以通过通常的蒸馏方法将它们分开。

因此,一般采用萃取蒸馏作为分离这种混合物的方法。对于萃取蒸馏,已经提出了各种方法,其中使用各种不同的萃取介质,例如 N,N-二甲基乙酰胺、己二腈、sulforan、丙二酸二甲酯和琥珀酸二甲酯(例如日本未审定专利出版物 No. 1645724/1983, No. 1645725/1983, No 172323/1983 和 No. 41441/1992)。

在这类常规的采用各种萃取介质的萃取蒸馏方法中,分离效率不一定足够高,而且当使用昂贵的萃取溶剂时,这种萃取蒸馏在经济上是不利的。此外,正如在日本未审定的专利出版物 No. 41441/1992 中所述,萃取溶剂的分解产物有时会造成蒸馏设备的腐蚀,或者作为环己烯中的杂质而在各种反应中成为催化剂毒害物质。

本发明人对分离环己烯的方法进行了广泛的研究,结果发现,通过采用将某种特定的含氮化合物或者将 N-甲基-2-吡咯烷酮和水的混合液作为萃取溶剂的萃取蒸馏法,可以解决所有上述问题。本发明在该发现基础上得以完成。

因此,本发明提供了一种从含有环己烯和至少一种选自环己烷和苯的组份的混合物中分离环己烯的方法,它包括使该混合物经过萃取蒸馏,从而获得富含环己烯的馏分,其中使用下式(1)的含氮化合物、或者 N-甲基-2-吡咯烷酮和水的混合液作为萃取蒸馏的萃取溶剂:



在附图中：

图2是对应于下面方法④的本发明另一例子的流程图。

现在,结合优选例子详细描述本发明。

在本发明中,被萃取蒸馏的混合物是含有环己烯和至少一种选自环己烷和苯的组份的混合物。作为适用本发明的混合物,可以提及的有部分氢化苯而获得的反应混合物。

优选的上面式(1)的含氮化合物是 R^1 和 R^2 各为 C_{1-3} 烷基以及 n 为 2 的化合物。具体地,这种化合物可以是例如 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮或 1,3-二乙基-2-咪唑啉酮,优选 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮。1,3-二甲基-2-咪唑啉酮不仅是本发明中用于分离的出色萃取剂,而且在工业上较易得到、热稳定和无腐蚀性,而且其特性使其毒性低。式(1)含氮化合物在下文中被称为“含氮化合物(1)”。

下列方法①—④可作为从含环己烯的混合物中,通过采用含氮化合物(1)作为萃取溶剂的萃取蒸馏法分离环己烯的典型例子。

①在该方法中,将环己烯和环己烷混合物萃取蒸馏,其中采用含氮化合物(1)作为萃取溶剂,从而从蒸馏柱的顶部分馏出环己烷而在蒸馏柱的底部得到环己烯和含氮化合物(1)的混合液,随后对混合液进行常规蒸馏以分离环己烯。

②在该方法中,将环己烯和苯的混合物萃取蒸馏,其中采用含氮化合物(1)作为萃取溶剂,从而在蒸馏柱的底部得到苯和含氮化合物(1)的混合液,而从蒸馏柱的顶部分馏出环己烯从而分离环己烯。

③在该方法中,将环己烯、环己烷和苯的混合物进行第一次萃取蒸馏,其中采用含氮化合物(1)作为萃取溶剂,从而在蒸馏柱的底部得到苯和含氮化合物(1)的混合液,而在蒸馏柱的顶部分馏出环己烯和环己烷的混合液。该蒸馏液再进行第二次萃取蒸馏,其中采用含氮化合物(1)作为萃取溶剂,从而从蒸馏柱的顶部分馏出环己烷而在蒸馏柱的底部得到环己烯和含氮化合物(1)的混合液,随

后再对混合液进行蒸馏以分离环己烯。

④在该方法中,将环己烯、环己烷和苯的混合物进行第一次萃取蒸馏,其中采用含氮化合物(1)作为萃取溶剂,从而从蒸馏柱的顶部分馏出环己烷而在蒸馏柱的底部得到环己烯、苯和含氮化合物(1)组成的混合液,随后对混合液进行第二次萃取蒸馏,从而在蒸馏柱的底部得到苯和含氮化合物(1),而从蒸馏柱的顶部分馏出环己烯从而分离环己烯。

在上述方法①—④中进行萃取蒸馏时,使用的蒸馏柱的理论塔板数目通常至少为10,更佳地至少为20。回流比率一般为0.5—30。如果回流比率太小或太大,则分离效率便下降。如果回流比率太大,蒸馏柱系统不得不做得很大。通常,作为萃取溶剂的含氮化合物(1)被加入蒸馏柱的上部,而混合物被加入蒸馏柱中低于中间部位的某个部位。在上部,通常提供约5个塔板作为回收塔板。在方法①—④的各方法中,萃取溶剂的用量一般至少与混合物等量,在蒸馏柱顶部的压力通常为0.02—0.3MPa。在方法④的第二次萃取蒸馏中,作为萃取溶剂的含氮化合物(1)早已存在于用于蒸馏步骤的混合液中,但是可以再添加含氮化合物(1),这取决于待分离的组份的含量或组成。

现在,对于从含有环己烷、环己烯和苯等3种不同化合物的混合物中分离和回收环己烯的方法,结合附图描述本发明的更具体的实施例。在附图中,含氮化合物(1)被简写成“NNDIN”。

图1显示了上述方法③,其中从含环己烷、环己烯和苯的混合物中先分离出苯,然后分离环己烯和环己烷。参见图1,含有环己烷、环己烯和苯3种化合物的混合物通过管道1被送入蒸馏柱D1,作为萃取溶剂的含氮化合物(1)通过管道2被送入蒸馏柱D1。在蒸馏柱D1中进行萃取蒸馏,从而在蒸馏柱顶部得到环己烯和环己烷的混合物并且通过管道3转移至蒸馏柱D3,同时从蒸馏柱底部获得苯和含氮化合物(1)组成的混合物,并通过管道4送至蒸馏柱D2。

在蒸馏柱D2中,通过蒸馏分离苯和含氮化合物(1),其中从蒸馏柱顶部通过管道5回收苯,从蒸馏柱底部通过管道6回收含氮化合物(1)。

另一方面,通过管道3将环己烯和环己烷的混合物送入蒸馏柱D3,并通过管道7加入含氮化合物(1)以进行萃取蒸馏。在蒸馏柱顶部,通过管道8回收环己烷。在蒸馏柱底部,引出含环己烯和含氮化合物(1)的混合物并通过管道9送至蒸馏柱D4。

在蒸馏柱D4中,通过蒸馏分离环己烯和含氮化合物(1),其中从蒸馏柱顶部通过管道10回收环己烯,从蒸馏柱底部通过管道11回收含氮化合物(1)。

图 2 显示了上述方法④,其中从含环己烷、环己烯和苯的混合物中先分离出环己烷,然后分离环己烯和苯。参见图 2,含有环己烷、环己烯和苯的混合物通过管道 1 被送入蒸馏柱 D1,含氮化合物(1)通过管道 2 被送入蒸馏柱 D1。

在蒸馏柱 D1 中进行萃取蒸馏,从而在蒸馏柱顶部通过管道 3 回收环己烷,同时从蒸馏柱底部通过管道 4 引出含苯、环己烯和含氮化合物(1)的混合物,并将混合物送至蒸馏柱 D2。还可通过管道 5 向蒸馏柱 D2 中供应含氮化合物(1)。

同样在蒸馏柱 D2 进行蒸馏,其中从蒸馏柱顶部通过管道 6 回收环己烯,从蒸馏柱底部通过管道 7 回收苯和含氮化合物(1)的混合物并送至蒸馏柱 D3。

在蒸馏柱 D3 中,通过蒸馏分离苯和含氮化合物(1),其中从蒸馏柱顶部通过管道 8 回收苯,从蒸馏柱底部通过管道 9 回收含氮化合物(1)。

对于将 N-甲基-2-吡咯烷酮和水的混合液用作萃取蒸馏含环己烯混合物中的萃取溶剂的情况,现在详细描述这种萃取蒸馏。为了进行这种萃取蒸馏,一般预先制备 N-甲基-2-吡咯烷酮和水的混合液,然后将混合液加入蒸馏柱。然而也可以将 N-甲基-2-吡咯烷酮和水分别加入蒸馏柱。水在 N-甲基-2-吡咯烷酮的含量一般为 0.1wt%至溶解极限,较佳地为 0.3—10wt%,更佳地为 0.5—5wt%。使用 N-甲基-2-吡咯烷酮和水的混合液不仅可改善环己烯的分离,而且可降低溶剂的沸点从而降低蒸馏中的热负荷。

下列方法⑤—⑧可作为从含环己烯和至少一种选自环己烷和苯的组份的混合物中,通过萃取蒸馏法分离环己烯的典型例子,其中采用 N-甲基-2-吡咯烷酮和水的混合液作为萃取溶剂。

用于方法⑤—⑧的蒸馏柱的结构对应于将含氮化合物(1)用作萃取溶剂的上述方法①—④。

⑤在 N-甲基-2-吡咯烷酮和水存在下,对环己烯和环己烷混合物进行萃取蒸馏。从蒸馏柱的顶部分馏出环己烷和水。冷凝该馏出物并进行油-水分离,将水从蒸馏柱顶部返回到柱中用于总回流,而环己烷最好以预定的回流比率返回,其余的环己烷则回收。在这种情况下,水与环己烯和 N-甲基-2-吡咯烷酮一起从蒸馏柱的底部回收,随后从回收的液体中分离环己烯。具体地,对回收的液体进行蒸馏,从蒸馏柱顶部分馏出环己烯和水。冷凝该馏出物并再进行油-水分离,将水全部从蒸馏柱顶部返回到柱中,而环己烯则最好以预定的回流比率进行返回,其余的环己烯则回收。在蒸馏柱底部,回收 N-甲基-2-吡咯烷酮和水。在第二次油-水分离中分离出的水也可不返回蒸馏柱,在这种情况下,从蒸馏柱底部回收 N-甲基-2-吡咯烷酮。通过油-水分离而获得的水可再用作萃取溶剂。

⑥在 N-甲基-2-吡咯烷酮和水存在下,对环己烯和苯的混合物进行萃取蒸馏。从蒸馏柱的顶部分馏出环己烯和水。冷凝该馏出物并进行油—水分离,将水从蒸馏柱顶部返回到柱中用于总回流,而环己烯最好以预定的回流比率返回,其余的环己烯则回收。在这种情况下,水与苯和 N-甲基-2-吡咯烷酮一起从蒸馏柱的底部回收。通过油-水分离而获得的水可再用作萃取溶剂。

⑦在 N-甲基-2-吡咯烷酮和水存在下,对环己烯、环己烷和苯的混合物进行第一次萃取蒸馏。从蒸馏柱的顶部分馏出环己烯、环己烷和水。冷凝该馏出物并进行油—水分离,将水从蒸馏柱顶部返回到柱中用于总回流,而环己烯和环己烷都最好以预定的回流比率返回,其余的则回收。在这种情况下,水与苯和 N-甲基-2-吡咯烷酮一起从蒸馏柱的底部回收。从蒸馏柱顶部回收的环己烯和环己烷,在 N-甲基-2-吡咯烷酮和水存在下,进行第二次萃取蒸馏。从蒸馏柱的顶部分馏出环己烷和水。冷凝该馏出物并进行油—水分离,得到的水从蒸馏柱顶部全部返回到柱中,而环己烷最好以预定的回流比率返回,其余的环己烷则回收。在这种情况下,水与环己烯和 N-甲基-2-吡咯烷酮一起从蒸馏柱的底部回收。对回收的液体一般进行蒸馏,从蒸馏柱顶部分馏出环己烯和水。冷凝该馏出物并再进行油—水分离,得到的水再全部从蒸馏柱顶部返回到柱中,而环己烯则最好以预定的回流比率返回,其余的环己烯则回收。在蒸馏柱底部,回收 N-甲基-2-吡咯烷酮和水。在第二次油—水分离中分离出的水也可不返回蒸馏柱,在这种情况下,从蒸馏柱底部回收 N-甲基-2-吡咯烷酮。通过油—水分离而获得的水可再用作萃取溶剂。

⑧在 N-甲基-2-吡咯烷酮和水存在下,对环己烯、环己烷和苯的混合物进行第一次萃取蒸馏。从蒸馏柱的顶部分馏出环己烷和水。冷凝该馏出物并进行油—水分离,得到的水再从蒸馏柱顶部返回到柱中用于总回流,而环己烷则最好以预定的回流比率返回,其余的环己烷则回收。在这种情况下,水与环己烯、苯和 N-甲基-2-吡咯烷酮一起从蒸馏柱的底部回收。对该回收的液体再进行第二次萃取蒸馏,从蒸馏柱顶部分馏出环己烯和水。冷凝该馏出物并再进行油—水分离,得到的水再全部从蒸馏柱顶部返回到柱中,而环己烯则最好以预定的回流比率返回,其余的环己烯则回收。在这种情况下,水与苯和 N-甲基-2-吡咯烷酮一起从蒸馏柱底部回收。

在萃取蒸馏中,水与柱顶部组份一起形成共沸物,从而被蒸馏和收集。然而,为了不必向从蒸馏柱底部收集的 N-甲基-2-吡咯烷酮中补充新鲜水,或者为了不使水包含于柱顶部组份中,最好如上述方法⑤—⑧中那样,冷凝从蒸馏柱顶部

蒸馏出的水和柱顶部组份,然后对冷凝液进行油—水分离,其中水全部返回用于萃取蒸馏的总回流。而在蒸馏柱底部,水与 N-甲基-2-吡咯烷酮等一起回收。此外,通过油—水分离而获得的水可再用作萃取溶剂。

用上述方法⑤—⑧进行萃取蒸馏时,使用的蒸馏柱的理论塔板数目通常至少为 15,更佳地至少为 20。通常,作为萃取溶剂的 N-甲基-2-吡咯烷酮和水的混合溶剂是被加入到蒸馏柱的上部,而混合物被加入蒸馏柱中低于中间部位的某个部位。在方法⑤—⑧的各方法中,萃取溶剂的用量一般至少与混合物等量,在蒸馏柱顶部的压力通常为 0.02—0.3MPa。回流比率没有特别限制,但是例如在环己烷和环己烯组成混合物的情况下,回流比率一般为 2—10,更佳地为 3—6。在方法⑧的第二次萃取蒸馏中,作为萃取溶剂的 N-甲基-2-吡咯烷酮和水的混合溶剂早已存在于用于蒸馏步骤的混合液中,但是可以再添加 N-甲基-2-吡咯烷酮和水的混合溶剂用于蒸馏,这取决于待分离的组份含量或组成。

在获得环己烯的各种方法中,可以从蒸馏柱顶部蒸馏出水,但是为了不必添加新鲜水和避免溶于水的组份的损失,最好将从柱顶部蒸馏出的水,在通过油—水分离与其他组份分开后,全部返回。而在蒸馏柱底部,水与 N-甲基-2-吡咯烷酮一起回收。

现在,结合实施例更详细地描述本发明。然而,应理解本发明决不局限于这些具体实施例。在下列实施例中,“份数”和“%”是“重量份数”和“重量百分比”,除非另加说明。

实施例 1

在回流比率 20,柱顶部压力 0.1MPa 下进行萃取蒸馏,同时在距填料型蒸馏柱顶部 1360 毫米处加入 25 份/小时环己烷、45 份/小时环己烯和 38 份/小时苯,并在距柱顶部 330 毫米处加入 320 份/小时 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮。该填料柱为 25φ SULZER LABO PACKING 填料柱,填料高度为 2.8 米(HETP=65mm,蒸馏柱理论塔板数目=43 块塔板)。结果,从蒸馏柱顶部,以 23 份/小时的速度获得纯度 98.6% 的环己烷。在蒸馏柱底部,获得 405 份含有环己烯、苯和 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮的混合物。

对比实施例 1

按实施例 1 相同方式进行萃取蒸馏,不同点在于:用 N,N-二甲基乙酰胺代替 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮作为萃取溶剂。结果,从蒸馏柱顶部,以 23 份/小时的速度获得纯度 95.5% 的环己烷。

实施例 2

使用实施例 1 中的相同蒸馏柱,在回流比率为 5,柱顶部压力 0.1MPa 下进行萃取蒸馏,同时在距蒸馏柱顶部 2100 毫米处加入按实施例 1 相同方式获得的含环己烯和苯的混合物,其中速度为 52.8 份/小时环己烯和 32.4 份/小时苯,并在距柱顶部 330 毫米处加入 320 份/小时 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮。结果,从蒸馏柱顶部,以 48.7 份/小时的速度获得纯度 98.2% 的环己烯。在蒸馏柱底部,获得非常少的环己烯和 367 份含苯和 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮的混合物。

实施例 3

使用实施例 1 中的相同的填料型蒸馏柱,在回流比率为 10,柱顶部压力 0.1MPa 下进行萃取蒸馏,同时在距蒸馏柱顶部 2100 毫米处加入按实施例 1 相同方式获得的含环己烯和苯的混合物,其中速度为 52.8 份/小时环己烯和 32.4 份/小时苯,并在距柱顶部 330 毫米处加入 320 份/小时 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮。结果,从蒸馏柱顶部,以 51.1 份/小时的速度获得纯度 93.2% 的环己烯。在蒸馏柱底部,获得 354 份含苯和 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮的混合物。

实施例 4

使用与实施例 1 相同的蒸馏柱,在回流比率为 5,柱顶部压力 0.1MPa 下进行萃取蒸馏,同时在距蒸馏柱顶部 2100 毫米处加入按实施例 1 相同方式获得的含环己烯和苯的混合物,其中速度为 52.3 份/小时环己烯和 32.4 份/小时苯,并在距柱顶部 330 毫米处加入 320 份/小时 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮。结果,从蒸馏柱顶部,以 49.0 份/小时的速度获得纯度 98.2% 的环己烯。在蒸馏柱底部,获得非常少的环己烯和 356 份含苯和 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮的混合物。

实施例 5

使用与实施例 1 相同的蒸馏柱,在回流比率为 5,柱顶部压力 0.1MPa 下进行萃取蒸馏,同时在距蒸馏柱顶部 2100 毫米处加入按实施例 1 相同方式获得的含环己烯和苯的混合物,其中速度为 52.1 份/小时环己烯和 37.7 份/小时苯,并在距柱顶部 330 毫米处加入 423 份/小时 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮。结果,从蒸馏柱顶部,以 48.7 份/小时的速度获得纯度 99.7% 的环己烯。在蒸馏柱底部,获得非常少的环己烯和 464 份含苯和 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮的混合物。

实施例 6

用静态模拟器软(soft)ASPEN(ASPENTEC Co. 制造),进行蒸馏模拟(用于模拟的物理性能模型是通过 UNIFAC 修正而作为均质系统计算的模型,该模型也应用于下面给出的蒸馏模拟数据。)。结果,在回流比率为 8,柱顶部压力 0.1MPa 下进行萃取蒸馏,同时在距蒸馏柱顶部第 12 塔板处加入 750 份/小时环

己烷、3000 份/小时环己烯和 2500 份/小时苯。该蒸馏柱的理论塔板数目为 22 块塔板(一对顶部的冷凝器和底部的再沸器被计为一块塔板。)。并在距柱顶部的第 4 塔板处加入 3000 份/小时 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮。结果,从蒸馏柱顶部得到含 2.58% 苯的由环己烷和环己烯(19.96% 环己烷和 77.45% 环己烯)构成的混合物。

实施例 7

用静态模拟器软 ASPEN(ASPENTEC Co. 制造),进行蒸馏模拟。结果,在回流比率为 20,柱顶部压力 0.1MPa 下进行萃取蒸馏,同时在距蒸馏柱顶部第 50 塔板处加入 750 份/小时环己烷和 3000 份/小时环己烯。该蒸馏柱的理论塔板数目为 62 块塔板(一对顶部的冷凝器和底部的再沸器被计为一块塔板。)。并在距柱顶部的第 5 塔板处加入 20,000 份/小时 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮。结果,从蒸馏柱顶部,获得含 30.0% 环己烯的环己烷。而在蒸馏柱底部,获得含 0.1% 环己烷的由环己烯和 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮构成的混合物(12.9% 环己烯和 87.0% 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮)。

实施例 8—13

用静态模拟器软 ASPEN(ASPENTEC Co. 制造),进行蒸馏模拟(用于模拟的物理性能模型是作为 3 相蒸馏进行计算的模型)。在表 1 所示的回流比率下,在柱顶部压力 0.1MPa 下进行萃取蒸馏,同时在 80℃ 和 1 大气压下,在距蒸馏柱顶部第 14 塔板处加入 3000 份/小时环己烷和 3000 份/小时环己烯。该蒸馏柱的理论塔板数目为 18 块塔板(一对顶部的冷凝器和底部的再沸器被计为一块塔板。)。并在 80℃ 和 1 大气压下,在距柱顶部的第 4 塔板处加入 30,000 份(其中 500 份为水)/小时 N-甲基-2-吡咯烷酮和水的混合溶剂。在该例子中,从蒸馏柱顶部蒸馏出的环己烷和水进行油-水分离,随后水全部返回至柱的距顶部第 4 塔板。结果,从蒸馏柱顶部,以 3000 份/小时的速度获得纯度如表 1 所示的环己烷。在蒸馏柱底部,获得含有环己烯、N-甲基-2-吡咯烷酮和水的混合物。

环己烯可方便地与 N-甲基-2-吡咯烷酮和水分离。这意味,环己烷的纯度越高,则获得的环己烯的纯度也越高。

对比实施例 2—6

用静态模拟器软 ASPEN(ASPENTEC Co. 制造),进行蒸馏模拟(用于模拟的物理性能模型是通过 UNIFAC 修正而作为均质系统计算的模型)。按与实施例 8 相同方式进行萃取蒸馏,不同点在于:单独使用 N-甲基-2-吡咯烷酮(3000 份/小时)以替换 N-甲基-2-吡咯烷酮和水的混合液,而且在蒸馏柱顶部,

只得到环己烷。数据列于表 1。

表 1

	回流比率	环己烷纯度 (%)
实施例 8	2	87.7
实施例 9	3	90.5
实施例 10	4	90.6
实施例 11	5	89.2
实施例 12	6	87.8
实施例 13	7	86.6
对比实施例 2	2	80.4
对比实施例 3	4	84.1
对比实施例 4	6	85.5
对比实施例 5	8	85.8
对比实施例 6	10	85.7

实施例 14—22

按与实施例 8 相同方式进行萃取蒸馏,不同点在于:回流比率改为 3,混合溶剂中水的流速改为表 2 中所示的流速。结果列于表 2。

表 2

	水的流速 (份/小时)	环己烷纯度 (%)
实施例 14	200	89.3
实施例 15	400	90.2
实施例 16	500	90.5
实施例 17	600	90.6
实施例 18	800	90.4
实施例 19	1000	89.9
实施例 20	1200	89.3
实施例 21	1400	88.3
实施例 22	1600	86.5

根据本发明,可以从含有环己烯和至少一种选自环己烷和苯的组份的混合物中,有效地获得高纯度的环己烯。在本发明的萃取蒸馏中用作萃取溶剂的特定的含氮化合物或者 N-甲基-2-吡咯烷酮和水的混合体系,它们在化学上是稳定的且相对价廉。因此,本发明可成为长时间内工业规模生产高纯度环己烯的非常有利的方法。

说明书附图

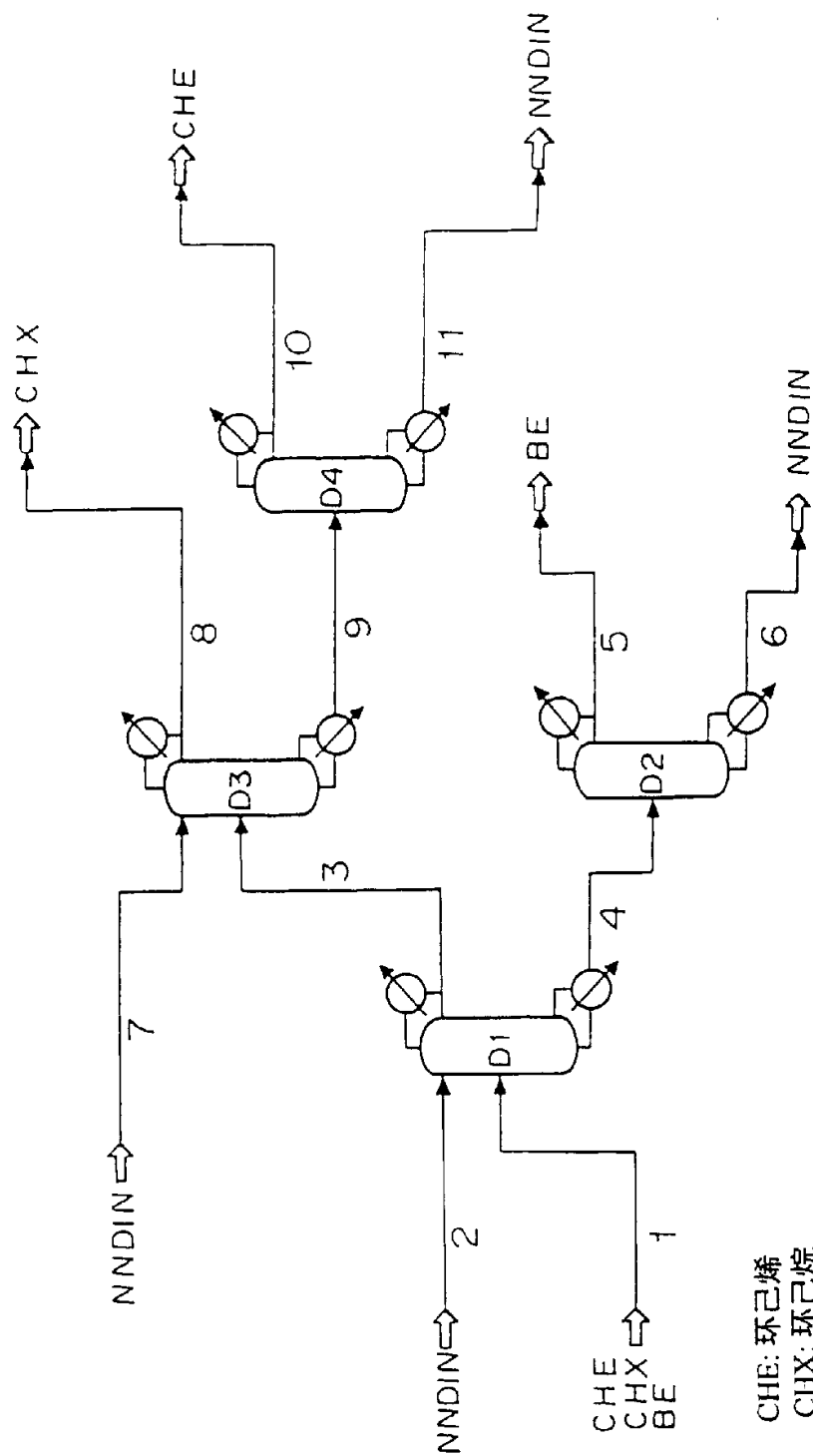


图 1

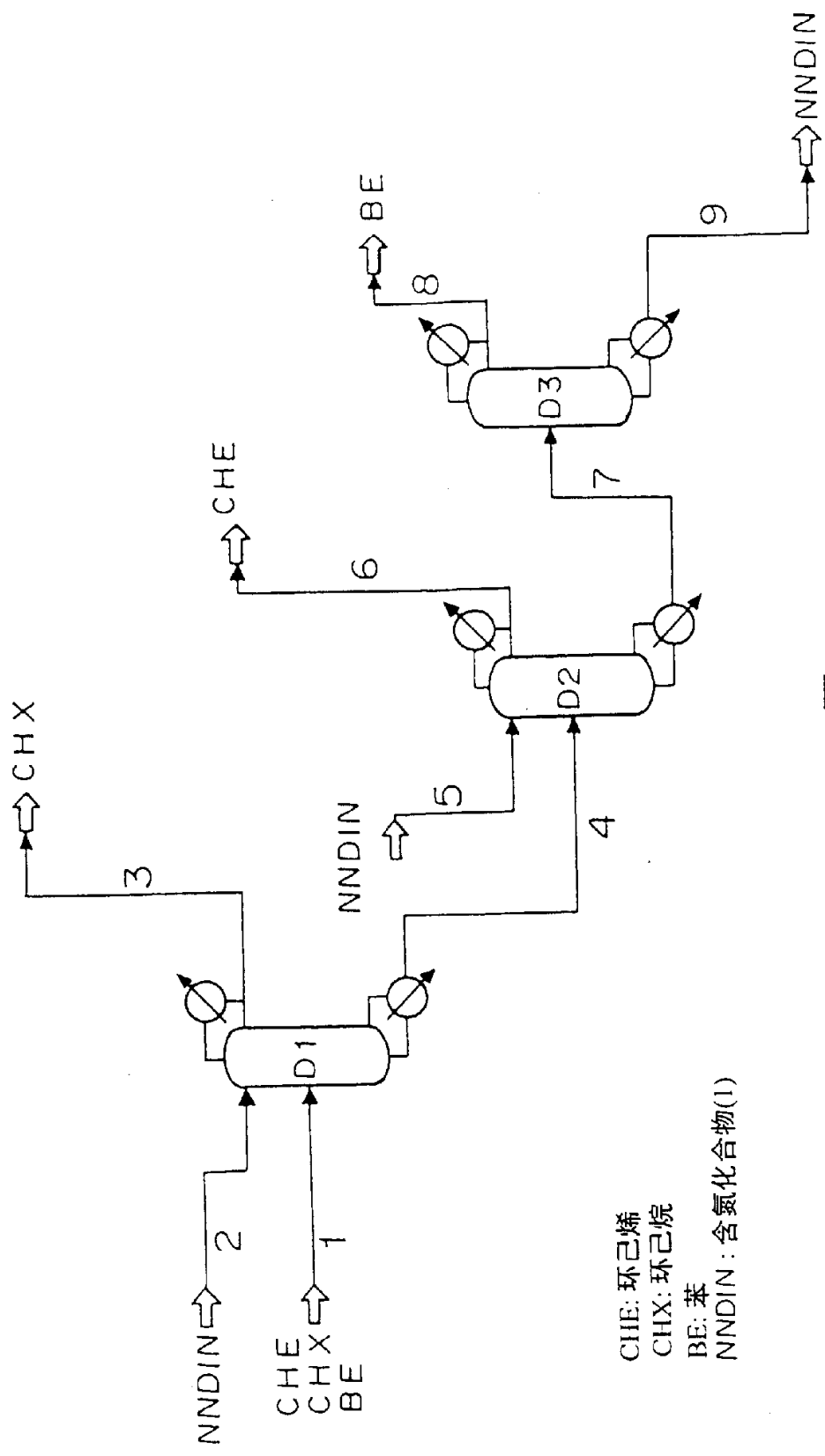


图 2