



(10) 授权公告号 CN 112023852 B

(45) 授权公告日 2023.05.09

(21) 申请号 201910474905.5

C07C 13/20 (2006.01)

(22) 申请日 2019.06.03

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 202237798 U, 2012.05.30

申请公布号 CN 112023852 A

CN 102241558 A, 2011.11.16

(43) 申请公布日 2020.12.04

CN 1079727 A, 1993.12.22

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司

CN 105126839 A, 2015.12.09

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

CN 1802203 A, 2006.07.12

专利权人 中国石油化工股份有限公司巴陵
分公司

CN 1131653 A, 1996.09.25

JP 2000026322 A, 2000.01.25

(72) 发明人 吴明 旷志刚 李先华 管键

WO 2017067026 A1, 2017.04.27

王英平 江群航 焦岳飞

刘宏伟; 李娟; 王静; 李迎春; 田倩倩; 马宏
义. 环己烯水合催化剂再生系统中混合液分离工
艺. 河南化工. 2018, (04), 全文.

(74) 专利代理机构 长沙市融智专利事务所(普
通合伙) 43114

戴新民, 张结实, 陈应萍. 苯部分加氢制环己
烯催化剂中试设备工艺探讨. 化工科技市场
. 2005, (04), 全文.

专利代理师 颜勇

王洪军; 汪星全; 张丽; 赵凤玉. 对苯二酚催
化加氢制备1,4-环己二醇的研究. 分子催化.
(04), 全文.

(51) Int. Cl.

审查员 李霞

B01J 19/18 (2006.01)

B01J 8/10 (2006.01)

B01D 17/02 (2006.01)

C07C 5/11 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种苯部分加氢制备环己烯的生产装置

和管道与反应系统相连接, 形成连续生成的循环
回路。

(57) 摘要

本发明公开了一种苯部分加氢制备环己烯
的生产装置, 包括反应系统和油水相分离系
统, 反应系统由反应釜组成, 反应釜内设置有多
级换热盘管和多级搅拌桨, 在反应釜内底部设有
气相进料分布器和液相进料分布器, 在反应釜内
还设置有溢流堰, 溢流堰处开设有产物出口; 油
水相分离系统为带有低速搅拌的分相釜, 分相釜
内设置有进口物料挡板和溢流堰, 溢流堰处开设
有油相出口, 分相釜底部的水相内设置有搅拌
桨, 搅拌桨周边设置有多块水相挡板, 分相釜底
部开有含催化剂的水相出口; 反应系统上部产物
出口通过管道与油水相分离系统相连接, 油水相
分离系统底部含催化剂的水相出口通过循环泵

1. 一种苯部分加氢制备环己烯的生产装置, 其特征在于: 包括反应系统和油水相分离系统, 反应系统由反应釜组成, 反应釜内设置有多级换热盘管和多级搅拌桨, 在反应釜内底部设有气相进料分布器和液相进料分布器, 在反应釜内还设置有溢流堰, 溢流堰处开设有产物出口;

油水相分离系统为带有低速搅拌的分相釜, 分相釜内设置有进口物料挡板和溢流堰, 溢流堰处开设有油相出口, 分相釜底部的水相内设置有搅拌桨, 搅拌桨周边设置有多块水相挡板, 分相釜底部开有含催化剂的水相出口;

反应系统上部产物出口通过管道与油水相分离系统相连接, 油水相分离系统底部含催化剂的水相出口通过循环泵和管道与反应系统相连接, 形成连续生成的循环回路; 所述反应系统由3~4级串联反应釜组成; 所述的反应釜内的换热盘管和搅拌桨均为3~5级; 所述的反应釜内的换热盘管与搅拌桨轴向间隔设置, 与反应釜内温度点结合, 控制反应温度。

2. 根据权利要求1所述的苯部分加氢制备环己烯的生产装置, 其特征在于: 所述的反应釜和分相釜内的搅拌桨均为径向流搅拌器, 由设置在反应釜和分相釜顶部的电机带动。

3. 根据权利要求1所述的苯部分加氢制备环己烯的生产装置, 其特征在于: 所述的反应釜和分相釜顶部设有气相平衡管联通, 与系统压力控制阀相连。

4. 根据权利要求1所述的苯部分加氢制备环己烯的生产装置, 其特征在于: 所述的分相釜内安装有油水界面计。

5. 根据权利要求1所述的苯部分加氢制备环己烯的生产装置, 其特征在于: 所述的水相挡板为4~8块, 绕水相内的搅拌桨均布。

6. 根据权利要求1所述的苯部分加氢制备环己烯的生产装置, 其特征在于: 所述的反应釜和分相釜材质为哈氏合金或内衬哈氏合金的钢板。

一种苯部分加氢制备环己烯的生产装置

技术领域

[0001] 本发明涉及一种工业化苯部分加氢制备环己烯的生产装置,属于石油化工技术开发领域。

背景技术

[0002] 环己烯是一种重要的有机化工原料,广泛应用于医药、农药、染料、洗涤剂、饲料添加剂、聚酯和聚酰胺产品的生产;传统的环己烯生产方法有环己醇脱水、卤代环己烷脱卤化氢、环己烷脱氢等。由于使用了成本较高的环己醇、卤代环己烷作原料,用上述方法生产的环己烯只能用于L-赖氨酸、氧化环己烯等少数高附加值精细化工产品的生产。苯来源丰富,价格低廉,因而苯部分加氢制备环己烯是现代工业化生产的首选。

[0003] 20世纪90年代,日本旭化成率先实现了苯部分加氢制备环己烯工业化生产,采用钌为催化剂,硫酸锌水溶液为循环相,苯和氢气在反应釜中完成部分加氢反应得到环己烯。国内神马集团最早引进了该技术,石家庄焦化集团在21世纪初也引进了旭化成的工艺。随着国内大量研究的深入,在环己烯制备工艺的催化剂、反应装置等方面申报了许多专利。

[0004] 发明专利CN1696087A公开了一种苯加氢生产环己烯的装置,对油水相分离器设计复杂,增加了制作难度;另外,在运行中为了确保水相中催化剂的均匀分布,设计了短的停留时间,导致油水分相差,油相夹带催化剂,增加了催化剂的消耗;相反为了确保油水分相效果,则必须增加停留时间,这样就会导致催化剂沉积、分布不均匀。

[0005] 发明专利CN101850225B公开了一种管式反应器和膜回收催化剂系统,虽然管式反应器结构简单,但在苯部分加氢四相传质反应中具有局限性,不利于提高转化率;另外,膜在多相过滤中,操作和维护困难。

[0006] 发明专利CN102241558B公开了一种苯选择性加氢制备环己烯反应装置及工艺,该发明主要强调物料苯、氢气、循环水相的外部静态混合,由于气-液-液-固四相难以简单混合并保持均匀,因而效果不明显;另外,水相中催化剂在沉降罐会产生分布不均的现象,导致催化剂浓度发生变化。

[0007] 实用新型专利CN202860529U公开了一种用于苯部分加氢生产环己烯的反应装置,该实用新型的特点是在反应釜中增加了上下导流筒,反应釜上部产生一段分相区,使催化剂产生内部循环,缺点是反应釜油水比难以控制,产生环己烯的选择性下降。

[0008] 实用新型专利CN202460629U和CN206103913U公开了一种苯部分加氢合成环己烯的反应装置,该实用新型的特点就是在反应釜内进行多点进氢,提高氢气的分散度和吸氢速度,缺点是转化率提高了,环己烯的选择性下降了。

发明内容

[0009] 为了解决现有技术中存在的油水分离与催化剂在水相中均匀分布不能兼具,从而导致催化剂流失、苯转化率低的问题,本发明的目的是在于提供了一种苯部分加氢制备环己烯的生产装置,该装置运行过程中在保证油水分离效果的前提下,催化剂在水相中能均

匀分布,经循环后送入反应釜内,降低了能耗和催化剂消耗,提高了苯转化率和环己烯选择性。

[0010] 为了实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0011] 一种苯部分加氢制备环己烯的生产装置,包括反应系统和油水相分离系统,反应系统由反应釜组成,反应釜内设置有多级换热盘管和多级搅拌桨,在反应釜内底部设有气相进料分布器和液相进料分布器,在反应釜内还设置有溢流堰,溢流堰处开设有产物出口;

[0012] 油水相分离系统为带有低速搅拌的分相釜,分相釜内设置有进口物料挡板和溢流堰,溢流堰处开设有油相出口,分相釜底部的水相内设置有搅拌桨,搅拌桨周边设置有多块水相挡板,分相釜底部开有含催化剂的水相出口;

[0013] 反应系统上部产物出口通过管道与油水相分离系统相连接,油水相分离系统底部含催化剂的水相出口通过循环泵和管道与反应系统相连接,形成连续生成的循环回路。

[0014] 作为优选的方案,反应系统由2-4级串联反应釜组成。

[0015] 作为优选的方案,所述的反应釜和分相釜内的搅拌桨均为径向流搅拌器,由设置在反应釜和分相釜顶部的电机带动。

[0016] 作为优选的方案,所述的反应釜内的换热盘管和搅拌桨均为3~5级。

[0017] 作为优选的方案,所述的反应釜内的换热盘管与搅拌桨轴向间隔设置,与反应釜内温度点结合,控制反应温度。

[0018] 作为优选的方案,所述的反应釜和分相釜顶部设有气相平衡管联通,与系统压力控制阀相连。

[0019] 作为优选的方案,所述的分相釜内安装有油水界面计。

[0020] 作为优选的方案,所述的水相挡板为4~8块,绕水相内的搅拌桨均布。

[0021] 作为优选的方案,所述的反应釜和分相釜材质为哈氏合金或内衬哈氏合金的钢板。

[0022] 苯部分加氢制备环己烯的生产过程中,存在催化剂流失高的问题,导致催化剂消耗达2g钨/吨环己烯以上,其中催化剂流失超过40%,主要原因是为了确保水相中的催化剂分布均匀,把油水分相系统设计的停留时间变短,油水分相不充分;本发明通过水相增加低速搅拌和内部结构,可延长停留时间,在保证油水相分离效果的前提下,使水相中的催化剂均匀分布,降低催化剂流失,催化剂消耗降至1.5g/吨环己烯;同时搅拌均匀的催化剂返回至反应系统,提高了生产效率,采用本发明的生产装置,苯的转化率大于50%,环己烯选择性大于80%。

[0023] 与现有技术相比,本发明的优势和有益效果如下:

[0024] (1) 苯部分加氢制备环己烯是一个气、液、液、固四相反应体系,环己烯在催化剂表面及溶液中的传质是决定环己烯收率的关键控制点,一旦反应速度过快或环己烯脱离催化剂表面慢,就会降低环己烯的生成,因此,降低催化剂活性,提高搅拌强度加强传质,减少返混的平推流反应方式等措施是提高环己烯收率方法,采用多釜串联,每个釜多层搅拌的平推流反应方式可以控制每个釜的苯转化率25%以下,从而获得苯的总转化率大于50%,环己烯总选择性大于80%。

[0025] (2) 本发明采用带有低速搅拌的分相釜分离油水相,可以适当延长油水相分离时间,确保油水相分离完全;同时通过分相釜底部的水相内的搅拌桨进行低速搅拌,在保证油

水两相不返混的前提下,使得水相中的催化剂分布均匀,这样既能确保油水分离效果,又能使水相中的催化剂分布均匀,两者兼具;本发明在现有的静态分离的方式下,打破固有思路,在保证油水不返混的前提下,设置动态的搅拌方式,来实现本发明。本发明的分相釜结构简单,仅仅增加了一个搅拌桨,并不需要多余内件,操作容易,能实现油水分离效果好、催化剂分布均匀流失少的显著效果。

附图说明

[0026] 图1为本发明一种苯部分加氢制备环己烯的生产装置的工艺示意图;

[0027] 其中:1、反应釜;2、液相进料分布器;3、气相进料分布器;4、搅拌桨;5、换热盘管;6、溢流堰;7、产物出口;8、分相釜;9、进口物料挡板;10、水相挡板;11、油水界面计;12、油相出口;13、水相出口;14、循环泵;15、电机;16、气相平衡管。

具体实施方式

[0028] 下面结合附图和实施例来具体说明本发明,但实施例并不构成对本发明的限制。

[0029] 如图1所示,本发明一种优选的苯部分加氢制备环己烯的生产装置,包括反应系统和油水相分离系统,反应系统由三级串联反应釜1组成,每级反应釜1内设置有三级换热盘管5和三级搅拌桨4,换热盘管5与搅拌桨4轴向间隔设置,与反应釜1内温度点结合,控制反应温度,搅拌桨4均为径向流搅拌器,由设置在反应釜1顶部的电机15带动。在反应釜1内底部设有气相进料分布器3和液相进料分布器2,在反应釜1内还设置有溢流堰6,溢流堰6处开设有产物出口7;

[0030] 油水相分离系统为带有低速搅拌的分相釜8,分相釜8内设置有进口物料挡板9和溢流堰6,溢流堰6处开设有油相出口12,分相釜8底部的水相内设置有搅拌桨4,搅拌桨4为径向流搅拌器,由设置在分相釜8顶部的电机15带动,搅拌桨4周边设置有4~8块均布的水相挡板10,分相釜8底部开设有含催化剂的水相出口13;

[0031] 反应系统上部产物出口7通过管道与油水相分离系统相连接,油水相分离系统底部含催化剂的水相出口13通过循环泵14和管道与反应系统相连接,形成连续生成的循环回路。

[0032] 本实施例中,反应釜1和分相釜8材质为哈氏合金或内衬哈氏合金的钢板,其顶部设有气相平衡管16联通,与系统压力控制阀相连,分相釜8内还安装有油水界面计11。

[0033] 实施例1

[0034] 环己烯生产装置由有效体积为 20m^3 的三个串联的反应釜和一个有效体积为 20m^3 分相釜组成,在反应釜中加入配置好含一定浓度钨催化剂的硫酸锌水溶液 50m^3 ,控制反应釜搅拌转速 140rpm ,分相釜搅拌转速 20rpm ,反应釜氢气升压至 45bar ,用脱盐水换热盘管升温至 130°C ;系统稳定后,一级反应釜进苯 $60\text{m}^3/\text{h}$,进氢量 $6200\text{Nm}^3/\text{h}$,二级反应釜进氢量 $5500\text{Nm}^3/\text{h}$,三级反应釜进氢量 $4600\text{Nm}^3/\text{h}$,当分相釜油水界面 30% 时,启动催化剂循环泵,控制循环量 $120\text{Nm}^3/\text{h}$,采用脱盐水盘管换热控制反应釜上中下温度在 $130\sim 140^\circ\text{C}$ 之间,苯的转化率 $50\sim 52\%$,环己烯选择性 $80\sim 83\%$,催化剂用量为 $1.5\text{g}/\text{吨环己烯}$ 。

[0035] 对比例1

[0036] 环己烯生产装置由有效体积为 20m^3 的三个串联的反应釜和一个有效体积为 15m^3 无

搅拌的分相釜组成,在反应釜中加入配置好含一定浓度钨催化剂的硫酸锌水溶液 50m^3 ,控制反应釜搅拌转速 140rpm ,反应釜氢气升压至 45bar ,用脱盐水换热盘管升温至 130°C ;系统稳定后,一级反应釜进苯 $60\text{m}^3/\text{h}$,进氢量 $6200\text{Nm}^3/\text{h}$,二级反应釜进氢量 $5500\text{Nm}^3/\text{h}$,三级反应釜进氢量 $4600\text{Nm}^3/\text{h}$,当分相釜油水界面 30% 时,启动催化剂循环泵,控制循环量 $120\text{Nm}^3/\text{h}$,采用脱盐水盘管换热控制反应釜上中下温度在 $130\sim 140^\circ\text{C}$ 之间,苯的转化率 $50\sim 52\%$,环己烯选择性 $80\sim 83\%$,催化剂用量为 $2.0\text{g}/\text{吨环己烯}$ 。

[0037] 对比例2

[0038] 环己烯生产装置由有效体积为 30m^3 的2个串联的反应釜和一个有效体积为 15m^3 无搅拌的分相罐组成,在反应釜中加入配置好含一定浓度钨催化剂的硫酸锌水溶液 50m^3 ,控制反应釜搅拌转速 140rpm ,反应釜氢气升压至 45bar ,用脱盐水换热盘管升温至 130°C ;系统稳定后,一级反应釜进苯 $60\text{m}^3/\text{h}$,进氢量 $8900\text{Nm}^3/\text{h}$,二级反应釜进氢量 $8000\text{Nm}^3/\text{h}$,当分相釜油水界面 30% 时,启动催化剂循环泵,控制循环量 $120\text{Nm}^3/\text{h}$,采用脱盐水盘管换热控制反应釜上中下温度在 $130\sim 140^\circ\text{C}$ 之间,苯的转化率 $50\%\sim 52\%$,环己烯选择性 $72\sim 74\%$,催化剂用量为 $2.3\text{g}/\text{吨环己烯}$ 。

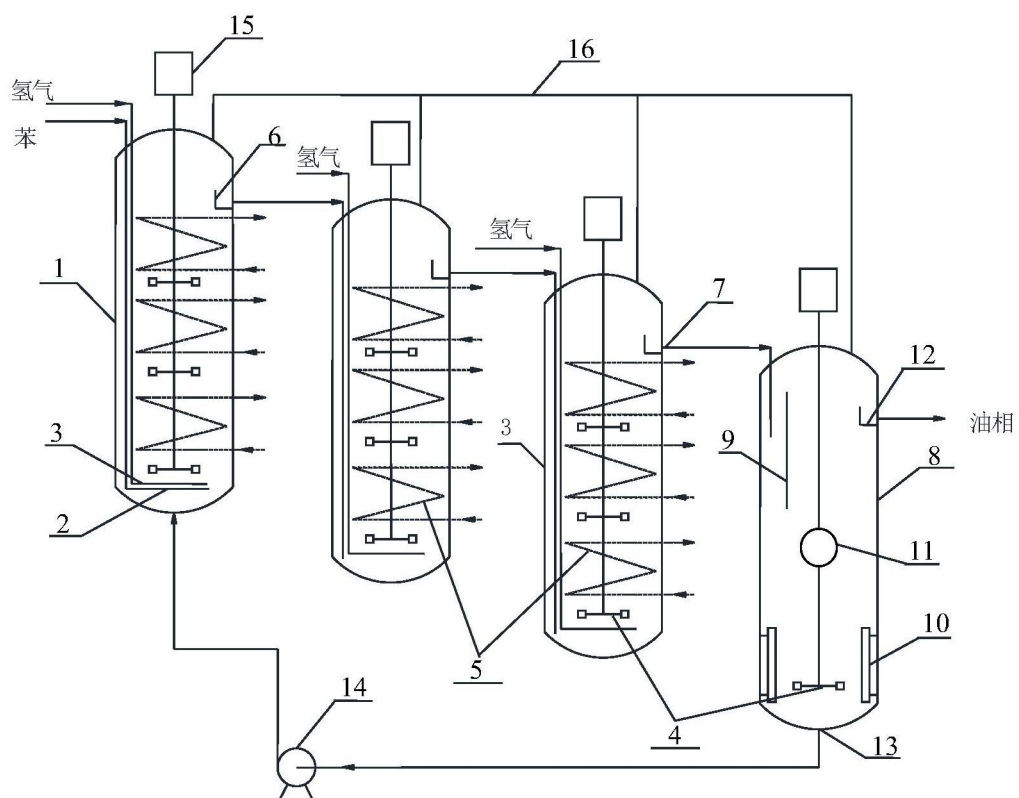


图1