



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103664558 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 18

(21) 申请号 201310421104. 5

(22) 申请日 2013. 09. 16

(30) 优先权数据

12191520. 1 2012. 11. 07 EP

61/701, 156 2012. 09. 14 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·D·戴维斯 K·H·库施乐

J·R·拉特纳 C·L·贝克

小 J·L·海德曼

(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 夏正东

(51) Int. Cl.

C07C 49/403(2006. 01)

C07C 49/395(2006. 01)

C07C 45/82(2006. 01)

C07D 223/10(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 98123323 A , 1999. 08. 25, 说明书第 1-11 页 .

US 5900482 A , 1999. 05. 04, 说明书第 1-10 栏 .

US 6245907 B1 , 2001. 06. 12, 说明书第 1-8 栏 .

审查员 范鑫鑫

权利要求书2页 说明书24页 附图2页

(54) 发明名称

将甲基环戊酮与环己酮分离的方法

(57) 摘要

在一种从包括环己酮和甲基环戊酮的混合物中分离甲基环戊酮的方法中, 将包括环己酮、甲基环戊酮、至少 0. 10wt% 浓度水和任选的苯酚的进料送入分馏蒸馏塔中, 在那里生产富含环己酮的下部流出物和富含甲基环戊酮的上部流出物。由于在进料中包含了相对较高浓度的水, 获得了甲基环戊酮的有效分离。在某些特别希望的实施方案中, 下部流出物基本上不含甲基环戊酮。如此生产的环己酮例如可以用于制备高纯己内酰胺, 其依次例如可以用于制备高性能尼龙-6 材料。

1. 一种从包括环己酮和甲基环戊酮的混合物中分离甲基环戊酮的方法,该方法包括:
 - (I) 提供包括环己酮和甲基环戊酮的第一进料,甲基环戊酮具有浓度 CMCP1;
 - (II) 在第一进料中以至少 0.10wt% 的浓度 CH20(1) 包含水;和
 - (III) 在第一蒸馏塔中将第一进料分馏,以获得富含甲基环戊酮并具有 CMCP2 的甲基环戊酮浓度的第一上部流出物和富含环己酮的第一下部流出物,其中 $CMCP2/CMCP1 \geq 3.0$, 其中 $10\text{ppm} \leq CMCP1 \leq 5\text{wt}\%$ 。
2. 根据权利要求 1 的方法,其中第一蒸馏塔包括 N 块理论塔板,其中 $1 \leq N \leq 80$ 。
3. 根据权利要求 1 或权利要求 2 的方法,其中 $CMCP2/CMCP1 \geq 20.0$ 。
4. 根据权利要求 1 或权利要求 2 的方法,其中第一下部流出物具有 CMCP3 的甲基环戊酮浓度,并且 $CMCP1/CMCP3 \geq 10.0$ 。
5. 根据权利要求 1 或权利要求 2 的方法,其中第一下部流出物具有低于 20ppm 的甲基环戊酮浓度。
6. 根据权利要求 1 或权利要求 2 的方法,其中 $CH20(1) \leq 6.0\text{wt}\%$ 。
7. 根据权利要求 1 或权利要求 2 的方法,其中在步骤 (III) 中的蒸馏塔具有最多 20 的回流比。
8. 一种从包括环己酮和甲基环戊酮的混合物中分离甲基环戊酮的方法,该方法包括:
 - (A) 提供包括环己酮、甲基环戊酮、苯酚和 C12+ 组分的进料 FEEDA;
 - (B) 将 FEEDA 在第一分离塔中分馏,以获得:
包括环己酮、甲基环戊酮和苯酚的上部流出物 EFFUB;和
包括至少部分 C12+ 组分的下部流出物 EFFBB;
 - (C) 提供来自至少部分 EFFUB 的进料 FEEDC,FEEDC 包括至少 0.10wt% 的 CH20(1) 浓度的水、环己酮、CMCP1 浓度的甲基环戊酮和苯酚;和
 - (D) 将 FEEDC 在第二分离塔中分馏,以获得:
富含甲基环戊酮的上部流出物 EFFUD;和
包括环己酮和苯酚的下部流出物 EFFBD,其中 $10\text{ppm} \leq CMCP1 \leq 5\text{wt}\%$ 。
9. 根据权利要求 8 的方法,其中在步骤 (D) 中,EFFBD 具有最多 20ppm 浓度的甲基环戊酮。
10. 根据权利要求 8 或权利要求 9 的方法,其中第二分离塔包括 N 块理论塔板,其中 $1 \leq N \leq 80$ 。
11. 根据权利要求 8 或权利要求 9 的方法,其中在步骤 (D) 中,EFFUD 具有 CMCP2 浓度的甲基环戊酮, $CMCP2/CMCP1 \geq 3.0$ 。
12. 根据权利要求 8 或权利要求 9 的方法,其中 $CH20(1) \leq 6.0\text{wt}\%$ 。
13. 根据权利要求 8 或权利要求 9 的方法,其中在步骤 (D) 中的第二分离塔具有最多 20 的回流比。
14. 根据权利要求 8 或权利要求 9 的方法,其中在步骤 (D) 中,下部流出物具有至少 1.0wt% 的苯酚浓度,并且方法进一步包括步骤 (E):
 - (E) 在第三分离塔中,将包括至少部分下部流出物 EFFBD 的进料混合物 FEEDC 分馏,以获得富含环己酮的上部流出物 EFFUE 和富含苯酚的下部流出物 EFFBE。
15. 根据权利要求 14 的方法,其中在步骤 (E) 中,进料混合物 FEEDC 包括用来破坏在环

己酮和苯酚之间的共沸物的萃取溶剂。

16. 根据权利要求 8 或权利要求 9 的方法, 其中步骤 (A) 包括:

(AI) 在有效的加氢烷基化条件下, 将苯和氢气与加氢烷基化催化剂接触, 以生产包括环己基苯和甲基环戊基苯的加氢烷基化流出物;

(AII) 将至少部分该加氢烷基化流出物进行有效氧化, 来将至少部分的环己基苯和甲基环戊基苯转化为其相应的氢过氧化物;

(AIII) 将环己基苯和甲基环戊基苯的至少部分氢过氧化物进行裂解, 以生产包括苯酚、环己酮和甲基环戊酮的裂解流出物; 和

(AIV) 从裂解流出物中获得 FEEDA。

17. 根据权利要求 8 或权利要求 9 的方法, 其中在步骤 (C) 中, 在将 FEEDC 进料至第二分离塔之前, 将至少部分的水加入到 FEEDC 中。

18. 根据权利要求 8 或 9 的方法, 其中在步骤 (C) 和步骤 (D) 中, 在 FEEDC 中以进入第二分离塔的单独水物流的形式包含至少部分的水, 并且单独水物流被送入第二分离塔的位置位于: 将 FEEDC 中至少部分其余物料送入第二分离塔的位置和第二分离塔的底部之间。

19. 根据权利要求 8 或权利要求 9 的方法, 其中步骤 (D) 中上部流出物 EFFUD 的温度在 5°C 至 80°C 的范围内。

20. 根据权利要求 8 或权利要求 9 的方法, 其中步骤 (D) 中下部流出物 EFFBD 的温度在 90°C 至 200°C 的范围内。

21. 根据权利要求 14 的方法, 进一步包括步骤 (F):

(F) 将至少部分 EFFUE 中的环己酮转化成包括己内酰胺和 CMVAM 浓度的甲基戊内酰胺的产品, 其中 $CMVAM \leq 10.0 \text{ ppm}$ 。

将甲基环戊酮与环己酮分离的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种从环己酮和甲基环戊酮的混合物中分离甲基环戊酮的方法。特别是,本发明涉及一种采用水作分离促进剂通过分馏从环己酮和甲基环戊酮的混合物中分离甲基环戊酮的方法。本发明是有用的,例如在制备适合于制造高纯己内酰胺的高纯环己酮中,其中高纯己内酰胺可用于制造高性能尼龙-6 聚合物材料。

背景技术

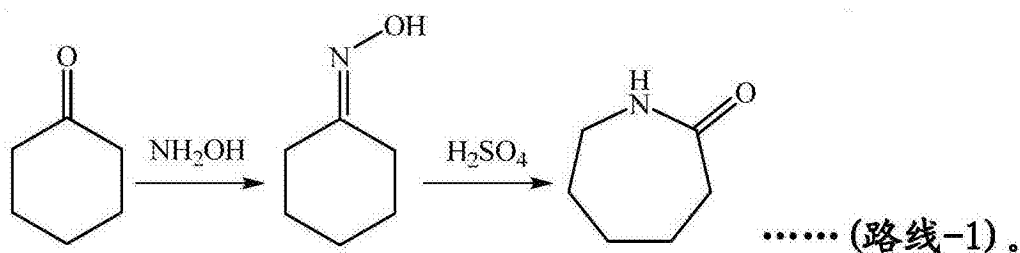
[0002] 环己酮一般通过环己烷的氧化或苯酚的氢化来生产。这些方法还可能产生多种难以从所需产物中分离的污染物,并且可以使环己酮产物不符合标准或者不能用于后续加工,例如制造己内酰胺或己二酸。因此,已经描述了一些从环己酮中移除这些污染物的特定处理方法。

[0003] 从环己基苯制备苯酚是一项新兴技术,有趣的是它共同生产了环己酮,而不是丙酮。例如可以通过苯与环己烯的直接烷基化来生产环己基苯,或者如在美国专利号 6,037,513 中公开的,通过将苯与氢气在催化剂存在下接触来生产。随后可以将环己基苯氧化成相应的氢过氧化物,并且该氢过氧化物采用催化剂裂解为苯酚和环己酮。

[0004] 从环己基苯生产苯酚和环己酮也产生了多种难以从所需产物中分开的污染物。然而,这些污染物的特性及其分离方法,与在生产苯酚和丙酮的传统 Hock 方法和 / 或从环己烷或苯酚生产环己酮的传统方法中显著不同,例如,苯的加氢烷基化除其它产物以外生产大量的环己烷和较少量的甲基环戊烷、环己烯、苯基环己烯和苯基环己基二烯。相似地,环己基苯的氧化一般生产与 Hock 方法不同的过氧化物物种,例如所需的环己基-1-苯基-1-氢过氧化物(CHBHP)和不希望的副产物氢过氧化物,例如环己基-1-苯基-2-氢过氧化物、环己基-1-苯基-3-氢过氧化物和环己基-1-苯基-4-氢过氧化物。各种这些氢过氧化物的分裂生产了多种宽泛的污染物物种,其不是通过 Hock 方法、环己烷氧化方法或苯酚加氢方法的化学和技术来生产的。

[0005] 己内酰胺是制造尼龙-6(一种广泛使用的聚合物材料)用的重要工业材料。己内酰胺的纯度对由其制备的尼龙-6 的性能(例如强度)具有重要的影响。己内酰胺可以由环己酮通过下面路线-1 来制备:

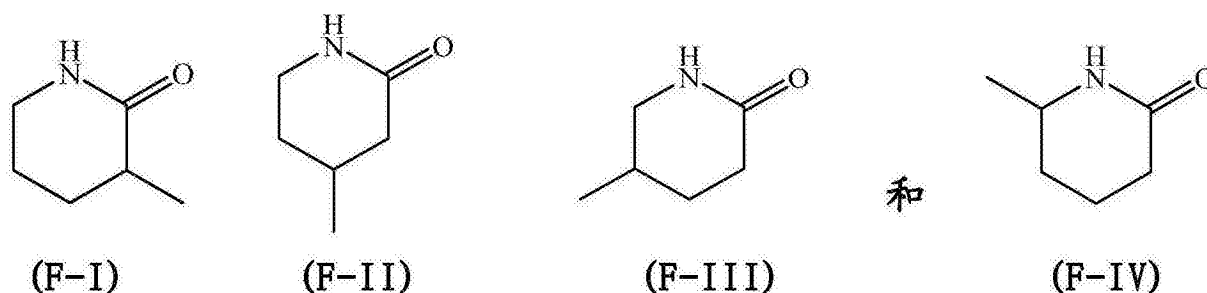
[0006]



[0007] 在各种制造环己酮的工业生产方法中,可能会产生作为污染物的甲基环戊酮。即使是非常少的量(例如几个 ppm 的水平上)的甲基环戊酮(通过经历与在上面路线-1 中环己酮的反应类似的反应生成的),可能会导致非常不希望有的污染物的形成,特别是具有

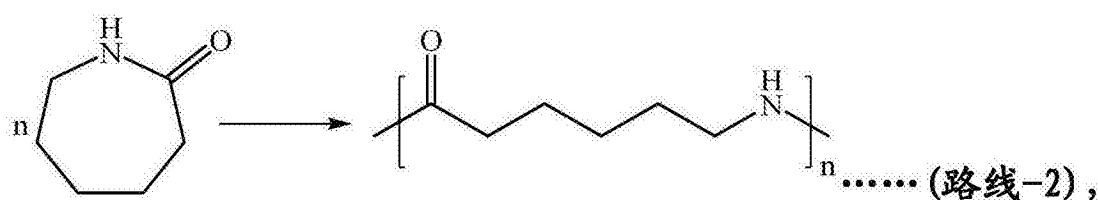
一个或多个下式的甲基戊内酰胺：

[0008]



[0009] 很难从己内酰胺中除去甲基戊内酰胺。在己内酰胺通过下面的反应路线-2 进一步反应生产尼龙-6 的过程中：

[0010]



[0011] 如上所示的各种甲基戊内酰胺的异构体,通过彼此聚合和 / 或与己内酰胺聚合,可能严重地降低尼龙-6 产品的质量和性能,即使在非常低的浓度下。

[0012] 因而,对生产具有极低甲基环戊酮浓度的环己酮产品存在强烈的需求。由于环己酮的沸点 (101kPa 下 156℃)、2-甲基环戊酮的沸点 (101kPa 下 140℃) 和 3-甲基环戊酮的沸点 (101kPa 下 145℃) 非常接近,使用传统的分馏法来分离环己酮和甲基环戊酮的物理混合物,以纯化环己酮是非常困难的,特别是如果在最终的环己酮产品中甲基环戊酮的浓度需要达到几个重量 ppm 之低时。通常,这将需要使用复杂的,昂贵的和高的维护设备和方法,例如 (i) 塔内高真空;(ii) 具有大量蒸馏塔板数和 / 或高的回流比的分馏塔以及 (iii) 多个串联的分馏塔中的一个或多个,以达到希望的分离水平。

[0013] 发明概述

[0014] 本发明人已经发现:通过在环己酮和甲基环戊酮的进料混合物中包括至少 0.10wt% 浓度的水,可以非常显著地提高分离效率。虽然不希望被任何特定的理论所束缚,人们相信:以本文中公开的量含有的水,在分馏过程中可以以显著的程度破坏环己酮和甲基环戊酮分子之间的相互作用,结果是显著增加了分馏过程中的分离效率。

[0015] 本公开的一方面涉及一种从包括环己酮和甲基环戊酮的混合物中分离甲基环戊酮的方法,该方法包括:

[0016] (I) 提供包括环己酮和甲基环戊酮的第一进料,甲基环戊酮具有浓度 CMCP(1);

[0017] (II) 在第一进料中以至少 0.10wt% 的浓度 CH₂O(1) 包含水;并且

[0018] (III) 在第一蒸馏塔中分馏第一进料,以获得富含甲基环戊酮的第一上部流出物(其具有 CMCP(2) 的甲基环戊酮浓度)和富含环己酮的第一下部流出物,其中 CMCP(2)/CMCP(1) ≥ 3.0。

[0019] 本公开的另一个方面涉及另一种从包括环己酮和甲基环戊酮的混合物中分离甲基环戊酮的方法,该方法包括:

- [0020] (A) 提供包括环己酮、甲基环戊酮、苯酚和 C12+ 组分的进料 FEEDA；
- [0021] (B) 在第一分离塔中分馏 FEEDA，以获得：
- [0022] 包括环己酮、甲基环戊酮和苯酚的上部流出物 EFFUB，和
- [0023] 包括至少一部分 C12+ 组分的下部流出物 EFFBB；
- [0024] (C) 从至少一部分 EFFUB 来提供进料 FEEDC，FEEDC 包括：至少 0.10wt% 的浓度 CH20(1) 的水、环己酮、CMCP(1) 浓度的甲基环戊酮和苯酚；以及
- [0025] (D) 在第二分离塔中分馏 FEEDC，以获得：
- [0026] 富含甲基环戊酮的上部流出物 EFFUD，和
- [0027] 包括环己酮和苯酚的下部流出物 EFFBD。
- [0028] 本公开方法的一种或多种实施方案具有一种或多种下列优点。首先，通过在包括环己酮和甲基环戊酮的进料中包含相对大量的水，显著增强了甲基环戊酮的分离效率，使得能够在具有较少理论塔板数、较低回流比的分馏塔中使甲基环戊酮富集在上部流出物中，并且在下部流出物中甲基环戊酮的含量较低。其次，本发明对通过环己基苯氧化路线制备环己酮特别有用。本公开的方法可以有利地用于从环己酮和苯酚中移除甲基环戊酮，使得可以低成本地从苯的加氢烷基化来生产适合于生产高纯己内酰胺产品（用于制造高性能尼龙-6 材料）的高纯度环己酮，
- [0029] 本发明的其它特征和优点将从详细说明和权利要求以及所附附图中阐明。应该理解：前述一般说明和后面的详细说明仅仅是本发明的示例，并旨在提供一个理解本发明（就像要求的）性质和特性的概览或框架。

附图说明

- [0030] 图 1 和 2 是图解根据本公开的、包括从环己酮、甲基环戊酮和苯酚的混合物中分离甲基环戊酮步骤的方法的两个不同的实施方案的示意图。

具体实施方式

[0031] 下面将描述本发明的各种具体实施方案、变型和实施例，包括优选实施方案和本文中为理解所要求的发明而要采用的定义。尽管下面的详细说明给出了具体的优选实施方案，本领域技术人员将会理解：这些实施方案只是示例性的，并且可以按其它方式来实施本发明。为了判定侵权的目的，本发明的范围将参照所附权利要求的一个或多个，包括它们的等价物和与所述那些等效的元素和限定。“发明”的任何参考可以指由权利要求限定的发明的一个或多个，但不一定是全部。

[0032] 在本公开中，方法被描述为包括至少一个步骤。应该理解：每个步骤是在该方法中可以进行一次或多次的动作或操作，以连续或非连续的方式。除非有相反的指定或者上下文中明确的指出，否则方法中的每个步骤可以：以它们所列的顺序依次进行，有或者没有与一个或多个其它步骤重叠；或者以任何其它顺序，视情况而定。此外，与相同或不同批次材料相关的一个或多个或甚至所有步骤可以同时进行。例如，在连续法中，当方法中与刚刚送入方法起始的原料有关的第一步正在地进行时，可以同时进行与中间产品有关的第二步，该中间产品是由处理较早送入到方法第一步中的原材料所得到的。

[0033] 除非另有说明，在本公开中指示数量的所有数字在所有情况下应理解为被术语“

约”修饰。还应该理解在说明书和权利要求书中使用的精确数值构成了具体的实施方案。为确保实施例中数据的准确性,已经做了努力。然而,应该理解:由于用来测量的方法和设备的限制,任何测量数据本身含有一定程度的误差。

[0034] 如本文中使用的,不定冠词“一个”意指“至少一个”,除非有相反的规定,或上下文另外明确指出。因此,采用“分馏塔”的实施方案包括其中使用了一个、两个或更多个分馏塔的实施方案,除非有相反的规定,或者上下文中明确指出只使用了一个分馏塔。同样地,“C12+ 组分”应解释为包括一种、两种或更多种 C12+ 组分,除非通过上下文的指定或规定仅仅意指一种特定的 C12+ 组分。

[0035] 如本文中使用的,“wt%”意指重量百分率,“vol%”意指体积百分率,“mol%”意指摩尔百分率,“ppm”意指每百万份的份数、和“ppm wt”和“wppm”可互换使用,意指按重量计每百万份的份数。本文中使用的所有“ppm”为重量 ppm,除非另有规定。本文中所有的浓度是基于讨论的组合物的总量来表示的。因此,在第一进料中各组分的浓度是基于第一进料的总重量来表示的。本文中所有范围应包括两个端点作为两个具体实施方案,除非有相反的指定或规定。

[0036] 如本文中使用的,术语“甲基环戊酮”以它们之间的任意比例包括两种异构体 2-甲基环戊酮(CAS 登记号 1120-72-5)和 3-甲基环戊酮(CAS 登记号 1757-42-2),除非明确指出仅仅意指一种或这两种异构体,或者上下文中明确指出是这种情况。应该注意到:在本方法的各个步骤的条件下,该两种异构体可能经历异构化反应,从而导致它们之间的比例不同于刚刚进料到例如分馏塔等的容器之前的原料中的比例。

[0037] 如本文中使用的,术语“C12+ 组分”意指具有至少 12 个碳原子的化合物。其中,C12+ 组分的例子包括:环己基苯、联苯、二环己烷、甲基环戊基苯、1,2-联苯基苯、1,3-联苯基苯、1,4-联苯基苯、1,2,3-三苯基苯、1,2,4-三苯基苯、1,3,5-三苯基苯和相应的含氧化合物,例如衍生自这些化合物的醇、酮、酸和酯。

[0038] 如本文中使用的,术语“进料(feedstock)”或“给料(feed)”意指:在容器的相同或不同位置合计装入容器(例如反应器)或分离设备(例如分馏塔)的所有原料。因此,如果将所有原料混合,并在给定位置上在单一入口处将其装入该容器中,进料或给料意指在该单一入口处装入容器的单一混合物。对于其它例子,如果在位于第一位置的第一入口将具有第一组成的第一部分原料装入容器中,并在位于不同于第一位置的第二位置的第二入口处,向容器中装入具有不同于第一组成的第二组成的第二部分原料,则该进料包括第一部分和第二部分两部分。

[0039] 本文中使用的“上部流出物”可以位于分馏塔的最顶端或侧面,在它上面可以有或没有另外的流出物。本文中使用的“下部流出物”位于比上部流出物低的位置,其可以位于分馏塔的最底部或侧面,并且如果位于侧面,在它下面可以有或者没有另外的流出物。

[0040] 在根据上面简要描述的本公开第一方面的方法中,在步骤(A)中提供的 FEEDA 包括:CHXN(A)浓度的环己酮、CMCP(A)浓度的甲基环戊酮、CPho1(A)浓度的苯酚和 C12+ 组分,其中浓度是基于 FEEDA 的总重量。该给料 FEEDA 可以通过本领域已知的各种方法来生产,例如:(1)环己烷的氧化,例如在美国专利号 5,780,683 中描述的方法;(2)苯酚的氢化,例如在美国专利号 8,222,459 中描述的方法;或(3)环己基苯的氧化,随后将环己基苯氢过氧化物裂解,例如在美国专利号 6,037,513 中描述的方法,或它们的任意组合。

[0041] 在某些实施方案中,FEEDA 可以为来自上游反应器的、没有进行任何提纯或分离步骤的流出物,或者在其它实施方案中为它的纯化形式,或者在其它实施方案中为包括从不同来源获得的组分的合成混合物。因此,在 FEEDA 中环己酮浓度 CHXN(A) 可以发生显著变化,例如从 10wt% 至 99wt%,基于 FEEDA 的总重量。CHXN(A) 的非限制性示例(其可以是实际 CHXN(A) 可能落入的范围的下限和 / 或上限)包括 10wt%、15wt%、20wt%、25wt%、30wt%、35wt%、40wt%、45wt%、50wt%、55wt%、60wt%、65wt%、70wt%、75wt%、80wt%、85wt%、90wt%、95wt% 和 99wt%。同样地,在 FEEDA 中苯酚浓度 CPhol(A) 可以显著变化,例如从 5wt% 至 95wt%。CPhol(A) 的非限制性示例(其可以是实际 CPhol(A) 可能落入的范围的下限和 / 或上限)包括 5wt%、10wt%、15wt%、20wt%、25wt%、30wt%、35wt%、40wt%、45wt%、50wt%、55wt%、60wt%、65wt%、70wt%、75wt%、80wt%、85wt%、90wt% 和 95wt%。甲基环戊酮浓度 CMCP(A) 也可以显著变化,例如从 1ppm 至 5wt%。理想的是,在 FEEDA 中的 CMCP(A) 不高于 5wt%。CMCP(A) 的非限制性示例(其可以是实际 CMCP(A) 可能落入的范围的下限和 / 或上限)包括 1ppm、5ppm、10ppm、50ppm、100ppm、500ppm、800ppm、0.1wt%、0.5wt%、1wt%、2wt%、3wt%、4wt% 和 5wt%。相似地,在 FEEDA 中 C12+ 组分的浓度可以显著变化,从 1ppm 至 10wt%。C12+ 组分浓度的非限制性示例(其可以是 C12+ 组分实际浓度可能落入的范围的下限和 / 或上限)包括 1ppm、5ppm、10ppm、30ppm、50ppm、80ppm、100ppm、200ppm、500ppm、800ppm、1000ppm、3000ppm、5000ppm、8000ppm、1wt%、3wt%、5wt%、8wt% 和 10wt%。

[0042] 在步骤 (B) 中,将 FEEDA 进行分馏,其中较重组分(一般是具有高沸点的那些,特别是 C12+ 组分)富集在下部流出物 EFFBB 中。制得了上部流出物, EFFUB,其包括富集的环境己酮、甲基环戊酮和苯酚,它们全部包括 6 个碳原子并倾向于具有比 C12+ 组分更低的沸点。非常希望在 EFFUB 中 C12+ 组分的浓度很低,例如低于 50ppm(基于 EFFUB 的重量),使得由 EFFUB 制备的步骤 (D) 的进料、FEEDC,具有较低的 C12+ 组分浓度。在 EFFUB 中 C12+ 组分浓度的非限制性示例(其可以是实际 C12+ 组分浓度可能落入的范围的上限或下限)包括:1000ppm、800ppm、600ppm、500ppm、400ppm、200ppm、100ppm、80ppm、60ppm、50ppm、40ppm、30ppm、20ppm、10ppm、5ppm、3ppm、1ppm、0.5ppm 和甚至 0.1ppm,基于 EFFUB 的重量。在特定的非常希望的实施方案中,在 EFFUB 中 C12+ 组分浓度低于采用的测量方法的检测极限,如在工业操作中通常使用的测量方法(例如气相色谱法)。在下部流出物 EFFBB 中的 C12+ 组分可以在另一方法,例如烷基转移和 / 或脱烷基方法中循环和再利用。

[0043] 在步骤 (C) 中,至少部分的 EFFUB,在某些实施方案中希望是全部的 EFFUB 被用来形成给料 FEEDC,将其根据本公开的方法进行分馏。FEEDC 包括 CHXN(1) 浓度的环己酮、CMCP(1) 浓度的甲基环戊酮、CPhol(1) 浓度的苯酚和 CH2O(1) 浓度的水,全部基于 FEEDC 的重量,其中 $CH2O(1) \geq 0.10wt\%$ 。CHXN(1)、CMCP(1)、CPhol(1) 和 CH2O(1) 可以分别与在 EFFUB 中环己酮、甲基环戊酮、苯酚和水的浓度相同或不同。在一个特别希望的实施方案中,CHXN(1)、CMCP(1) 和 CPhol(1) 可以分别与在 EFFUB 中环己酮、甲基环戊酮和苯酚的浓度基本上相同。在某些实施方案中,CH2O(1) 基本上与在 EFFUB 中的水浓度相同,没有额外的水被引入到 FEEDC 中。在某些其它实施方案中,故意将额外的水加入到 FEEDC 中,导致 CH2O(1) 略高于 EFFUB 中的水浓度。该额外的水量可以与其它组分(例如环己酮、甲基环戊酮和苯酚)结合,并且将整个混合物作为单一进料混合物加入到第二分馏塔中。替代地,可以在与将至少部分其它 FEEDC 组分装入第二分馏塔的位置分开且不同的位置,将至少部分额外

的水加入到第二分馏塔中。在一个特别有利的实施方案中,在位于第二分馏塔底部和其余 FEEDC 进料至第二分馏塔的位置之间的位置,将单独水物流进料到第二分馏塔中。在这个实施方案中,由于水比环己酮和甲基环戊酮和苯酚的沸点低,在单独水物流中加入的水可以向上进入气相中,并具有足够的时间来其它 FEEDC 组分(当它们向上和/或向下流动时)接触,进而促进从环己酮和苯酚中分离甲基环戊酮。

[0044] 在 FEEDC 中水的浓度 CH₂O(1) 例如可以从 0.10wt% 至 10wt% 变化,基于 FEEDC 的总重量,无论水是否在单一流入物流中与 FEEDC 其它组分结合,或者如上所指出的,与其它组分物流分离且无关的水流被用作 FEEDC 来源的一部分。CH₂O(1) 的非限制性示例(其可以是实际 CH₂O(1) 落入的水浓度范围的上限和/或下限)包括:0.10wt%、0.2wt%、0.3wt%、0.4wt%、0.5wt%、0.6wt%、0.7wt%、0.8wt%、0.9wt%、1.0wt%、1.2wt%、1.4wt%、1.6wt%、1.8wt%、2.0wt%、2.2wt%、2.4wt%、2.6wt%、2.8wt%、3.0wt%、3.2wt%、3.4wt%、3.6wt%、3.8wt%、4.0wt%、4.2wt%、4.4wt%、4.6wt%、4.8wt%、5.0wt%、6.0wt%、7.0wt%、8.0wt%、9.0wt% 和 10.0wt%。当 CH₂O(1) 低于 0.10wt% 时,其对甲基环戊酮分离效率的影响是次最佳的。实验表明:与没有添加水的情况相比,在 1.0wt% 的 CH₂O(1) 下,甲基环戊酮分离的增加可以是惊人的。以超过 FEEDC 的 5.0wt% 的量添加水会在步骤 (D) 中导致相当可观的水消耗,增加设备和工艺的成本。添加到步骤 (D) 中的水一般作为废水(包括要求净化处理的其它污染物)离开该制造工艺。因此,最好避免向 FEEDC 添加过量的水,例如以超过 5.0wt% 的量。此外,包括在 FEEDC 中的水量取决于 FEEDC 中甲基环戊酮的浓度 CMCP(1) 和在 EFFBD 中所需的甲基环戊酮浓度 CMCP(3),下面会更详细地描述。

[0045] 在 FEEDC 中,与在 FEEDA 中类似,环己酮浓度 CHXN(1) 可以发生显著变化,例如从 10wt% 至 99wt%,基于 FEEDC 的总重量。CHXN(1) 的非限制性示例(其可以是实际 CHXN(1) 可能落入的范围的下限和/或上限)包括 10wt%、15wt%、20wt%、25wt%、30wt%、35wt%、40wt%、45wt%、50wt%、55wt%、60wt%、65wt%、70wt%、75wt%、80wt%、85wt%、90wt%、95wt% 和 99wt%。

[0046] 在 FEEDC 中,与在 FEEDA 类似,甲基环戊酮浓度 CMCP(1) 也可以显著变化,例如从 1ppm 至 5wt%。理想的是,在 FEEDA 中的 CMCP(1) 不高于 5wt%。CMCP(1) 的非限制性示例(其可以是实际 CMCP(1) 可能落入的范围的下限和/或上限)包括 1ppm、5ppm、10ppm、50ppm、100ppm、500ppm、800ppm、0.1wt%、0.5wt%、1wt%、2wt%、3wt%、4wt% 和 5wt%。在某些特别希望的实施方案中,CMCP(1) 最多为 600ppm,例如最多 400ppm、最多 300ppm、最多 200ppm、最多 100ppm 或甚至最多 80ppm。如上讨论的,考虑到这些化合物之间接近的沸点,采用传统分馏蒸馏法从环己酮中分离甲基环戊酮是具有挑战性的,特别是在需要高纯环己酮以及该分馏蒸馏法的目的是要从环己酮中分离并除去非常低浓度的甲基环戊酮的情况下。对于从环己酮中除去这样少量的甲基环戊酮进而得到高纯环己酮产品,本公开的发明是特别有利且经济的。众所周知的是:甲基环戊酮可以以相对较低的浓度(例如低于 1wt%)存在于环己酮产品流中,该环己酮产品流是在采用环己基苯氧化随后裂解的苯酚和环己酮制造工艺中制备的,其中环己基苯是通过苯的加氢烷基化制备的。因此,对于净化由这个方法中制得的环己酮产品,根据本公开的方法是特别有利的,如在下面会更详细描述的。

[0047] 与环己酮(在 101kPa 下 156℃)和甲基环戊酮相比,苯酚具有相对高的沸点(在 101kPa 下 182℃)。众所周知的是:苯酚和环己酮在低于环己酮沸点的沸点下形成具有大约 72wt% 苯酚和大约 28wt% 环己酮的共沸物。在许多制造环己酮的工业方法中,苯酚以各

种量存在于要进行甲基环戊酮脱除的环己酮和甲基环戊酮的混合物中。在某些实施方案中,在步骤 (C) 中, $C_{Phol}(1) \geq XX \text{ wt\%}$, 其中 XX 可以为 :5、10、15、20、25、30、35、或甚至 40。在某些期望的实施方案中, $C_{Phol}(1) \leq YY \text{ wt\%}$, 其中 YY 可以为 :45、40、35、30、25、20、或甚至 15。 $C_{Phol}(1)$ 的非限制性示例 (其可以是实际 $C_{Phol}(1)$ 可能落入的范围的下限和 / 或上限) 包括 5wt%、10wt%、15wt%、20wt%、25wt%、30wt%、35wt%、40wt%、45wt%、50wt%、55wt%、60wt%、65wt%、70wt%、75wt%、80wt%、85wt%、90wt% 和 95wt%。

[0048] 在特定的非常希望的实施方案中,在 FEEDC 中 C12+ 组分的浓度低于采用的测量方法的检测极限,如在工业操作中通常使用的测量方法 (例如气相色谱法)。

[0049] 在步骤 (D) 中,将 FEEDC 在第二分馏塔中进行分馏,以生产 :包括 CHXN(2) 浓度的环己酮、CMCP(2) 浓度的甲基环戊酮、 $C_{Phol}(2)$ 浓度的苯酚和 CH2O(2) 浓度的水的上部流出物 EFFUD,以及包括 CHXN(3) 浓度的环己酮、CMCP(3) 浓度的甲基环戊酮、 $C_{Phol}(3)$ 浓度的苯酚和 CH2O(3) 浓度的水的下部流出物 EFFBD。 $CHXN(2)$ 、CMCP(2)、 $C_{Phol}(2)$ 和 CH2O(2) 全部是基于 EFFUD 的重量。 $CHXN(3)$ 、CMCP(3)、 $C_{Phol}(3)$ 和 CH2O(3) 全部是基于 EFFBD 的重量。由于高的沸点,苯酚在 EFFBD 中富集,因此一般 $C_{Phol}(3) > C_{Phol}(1) > C_{Phol}(2)$ 。由于相对较低的沸点,甲基环戊酮在 EFFUD 中富集,因此一般 $CMCP(2) > CMCP(1) > CMCP(3)$ 。在某些实施方案中, $CHXN(3) > CHXN(1) > CHXN(2)$; 在其它实施方案中, $CHXN(2) > CHXN(1) > CHXN(3)$ 。

[0050] 在本公开的方法的某些非常期望的实施方案中,在 EFFUD 中基本上从 FEEDC 除去所有的甲基环戊酮,导致在 EFFBD 中极低的 CMCP(3)。例如,在某些实施方案中, $CMCP(3) \leq XX \text{ ppm}$, 其中 XX 可以是 :100、90、80、70、60、50、40、35、30、20、15、10、8、5、3、1.0、0.5、0.3、或甚至 0.1。在这些实施方案中, EFFBD 本质上是高纯度的苯酚和环己酮的混合物。这个混合物可以进行抽提蒸馏,下面将更详细的描述。

[0051] 由于苯酚与环己酮、甲基环戊酮和水相比的高沸点,苯酚富集在下部流出物 EFFBD 中,并且理想地在上部流出物 EFFUD 中匮乏。因此,在某些实施方案中, $C_{Phol}(2) \leq 10.0 \text{ ppm}$, 在某些实施方案中, $C_{Phol}(2) \leq 5.0 \text{ ppm}$, 在某些实施方案中, $C_{Phol}(2) \leq 1.0 \text{ ppm}$, 在某些实施方案中, $C_{Phol}(2) \leq 0.5 \text{ ppm}$ 。除了苯酚之外,下部流出物 EFFBD 可以包括相当量的环己酮,其可以在随后的抽提蒸馏步骤中分离,如下所述。

[0052] 作为在 FEEDC 中相对高浓度 CH2O(1) (即 : $CH2O(1) \geq 0.10 \text{ wt\%}$) 的结果,在具有相对较少理论塔板数 N (其中 $1 \leq N \leq 80$) 的第二分离塔中,可以高效地从 FEEDC 中甲基环戊酮、环己酮和苯酚的混合物中分离甲基环戊酮。第二分离塔中理论塔板数 N 的示例 (其可以为实际的 N 值可能落入的 N 的范围的下限和 / 或上限) 包括 :1、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75 和 80。作为本公开的方法结果的更小的理论塔板数 N,可导致相对较短的分馏塔,由于较少的材料损耗、更少的操作所需能量和更低的故障率 (作为简单的结果),其修建和维持费用都显著降低。

[0053] 在从甲基环戊酮和环己酮的进料混合物中分离甲基环戊酮的传统分馏塔中,如上所讨论的,由于环己酮和甲基环戊酮相对接近的沸点,一般需要在例如最多 ZZ kPa 的真空中进行分馏,其中 ZZ 可以是 :50、40、30、20、15、或甚至 10。在本公开的方法中,作为由在 FEEDC 包括显著量的水 (即 : $CH2O(1) \geq 0.10 \text{ wt\%}$) 引起的增加的分馏效率的结果,可以在较高的压力下操作分馏步骤 (D),否则行不通。例如,在某些实施方案中,根据本公开的方法的分馏步骤 (D) 可以在从下限 P1kPa 至上限 101kPa 范围内的内部绝对压力下进行,其中 P1

可以为:30、40、50、60、70、80、或甚至 90。此外,由于本公开的方法不需要使用不同于传统分馏方法中使用设备的专用设备,也可以使用真空压力,例如最多 ZZ kPa 的绝对内部压力,其中 ZZ 可以为 50、40、30、20、15、或甚至 10。

[0054] 在某些实施方案中, $CMCP(2)/CMCP(1) \geq R1$, 其中 R1 可以为:3.0、5.0、8.0、10.0、15.0、20.0、25.0、30.0、50.0、80.0、100、150、200、300、500、或甚至 800。在某些特别希望的实施方案中,由于通过在 FEEDC 中包含较高水浓度引起的高蒸馏效率,以及在第二分离塔中使用相对大量的理论塔板数(例如其中 $N \geq 30$, 或者 $N \geq 50$, 或者 $N \geq 60$, 或甚至 $N \geq 70$), $CMCP(2)/CMCP(1) \geq R2$, 其中 R2 可以为 1000、2000、5000、8000、或甚至 10,000。在某些实施方案中, $CMCP(1)/CMCP(3) \geq R1$, 其中 R1 可以为:3.0、5.0、8.0、10.0、15.0、20.0、25.0、30.0、50.0、80.0、100、150、200、300、500、或甚至 800。在某些特别希望的实施方案中,由于通过在 FEEDC 中包含较高水浓度引起的高蒸馏效率,以及在第二分离塔中使用相对大量的理论塔板数(例如其中 $N \geq 30$, 或者 $N \geq 50$, 或者 $N \geq 60$, 或甚至 $N \geq 70$), $CMCP(1)/CMCP(3) \geq R3$, 其中 R3 可以为 1000、2000、5000、8000、或甚至 10,000。在某些希望的实施方案中, $CMCP(3) \leq R4\text{ppm}$, 其中 R4 可以是:100、80、60、40、20、10、8、5、3、1、0.8、0.5、0.3、或甚至 0.1。在某些其它非常希望的实施方案中, $CMCP(3)$ 低于采用的检测方法的检测极限,如在工业操作中通常使用的检测方法(例如气相色谱法)。

[0055] 水具有比甲基环戊酮、环己酮和苯酚低的沸点。结果是,大量包括在 FEEDC 中的水将在上部流出物中离开第二分离塔。在根据本公开的方法的某些极期望的实施方案中,在下部流出物 EFFBD 的水的浓度 $CH20(3)$ 非常低,使得 $CH20(3) \leq R5\text{ppm}$, 其中 R5 可以为:100、80、60、40、20、10、8、5、3、1、0.8、0.5、0.3、或甚至 0.1。在某些其它非常希望的实施方案中, $CH20(3)$ 低于采用的检测方法的检测极限,如在工业操作中通常使用的检测方法(例如气相色谱法)。

[0056] 在步骤 (D) 中上部流出物 EFFUD 的一部分可以作为回流物流再循环进入第二分离塔,以获得从环己酮和苯酚中分离甲基环戊酮的更高分离水平。在本公开的方法中,作为部分由 FEEDC 中相对较高水浓度引起的显著改善的分离效率的结果,不采用大的回流比也可以获得高的分离度。因此,在某些期望的实施方案中,在步骤 (D) 中,第二分离塔的回流比为最多 RR, 其中 RR 可以为:20、15、10、8、5、3、1、0.5、0.1、0.05、或甚至 0.03。

[0057] 为了在步骤 (D) 中获得期望的分离效率,上部流出物 EFFUD 的温度例如可以在 5°C 到 80°C 范围内变化,并且下部流出物 EFFBD 的温度例如可以在 90°C 至 200°C 范围内变化。EFFUD 温度的非限制性示例(其可以为实际温度可能落入的范围的下限和/或上限)包括 5°C、10°C、15°C、20°C、25°C、30°C、35°C、40°C、45°C、50°C、55°C、60°C、65°C 和 70°C。EFFBD 温度的非限制性示例(其可以为实际温度可能落入的范围的下限和/或上限)包括 90°C、100°C、110°C、120°C、130°C、140°C、150°C、160°C、170°C、180°C、190°C 和 200°C。

[0058] 在根据本公开的方法的某些实施方案中,进行如下进一步的步骤 (E):

[0059] (E) 将包括至少部分下部流出物 EFFBD 的给料混合物 FEEDE 在第三分离塔中分馏,以获得富含环己酮的上部流出物 EFFUE 和富含苯酚的下部流出物 EFFBE。

[0060] 由于在分馏步骤 (D) 中除去了甲基环戊酮,富含环己酮的上部流出物 EFFUE 希望地缺乏甲基环戊酮。在某些实施方案中, EFFUE 具有甲基环戊酮浓度 $CMCP(4)$, 其中 $CMCP(4) \leq AA\text{ ppm}$, 其中 AA 可以是:100、80、50、40、30、10、8、6、4、2、1、0.5、0.3、或甚至 0.1。

理想的是,CMCP(4) 低至使得采用如在工业操作中通常使用的测量方法(例如气相色谱法)检测不到。

[0061] 如上所讨论的,环己酮和苯酚可以形成包括大约 72wt% 的苯酚和大约 28wt% 的环己酮的共沸物,不加入其它试剂而通过分馏法将这两种化合物的混合物完全分离是不可能的。为此,在 FEED 中可以包含萃取溶剂,例如二元醇(例如 1,2-乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、二甘醇、二丙二醇、二丁二醇等),以破坏该共沸物,使得可以将苯酚中基本上完全地与环己酮分离。在这样的实施方案中,上部流出物 EFFUE 可以包括基本上纯的环己酮,并且下部流出物 EFFBE 可以包括苯酚和该萃取溶剂的混合物,随后可以在后续步骤中采用蒸馏或水萃取来将其分离。分离苯酚和环己酮用的萃取蒸馏法描述在 2012 年 5 月 2 日提交的、名称为“生产苯酚和环己酮的方法”的、共同未决且共同受让的美国临时专利申请序列号 61/641,374 和 61/641,375 中,通过引用的方式将两者的内容全部并入本文。

[0062] 在根据本公开第一方面的方法的某些实施方案中,在流出物 EFFUE 中的基本上不含甲基环戊酮的环己酮材料,可以至少部分地进一步转化成产品 PCapro,产品 PCapro 包括己内酰胺和 CMVAM 浓度的甲基戊内酰胺(包括具有上述式 (F-I)、(F-II)、(F-III) 和 (F-IV) 的所有异构体),其中 $CMVAM \leq BB$ ppm,其中 BB 可以为:100.0、80.0、60.0、50.0、40.0、20.0、10.0、8.0、5.0、3.0、1.0、0.8、0.5、0.3、或甚至 0.1。理想的是,CMVAM 低于如在工业操作中通常使用的测量方法(例如气相色谱法)使用的检测极限。例如可以通过上面讨论的路线 -1 来生产产品 PCapro。高纯的 PCapro 可以进一步用来制造另外的材料,例如通过上面讨论的聚合来制造高性能尼龙-6。高性能的尼龙-6 纤维是强韧的,具有高的拉伸强度、弹性和光泽。它们是抗皱的,并且非常耐磨和耐化学品,例如酸和碱。该聚合物可以用作牙刷用刷毛中的纱线、外科缝线以及声学 and 古典乐器的线。它还用于制造大量的各种线、绳、丝、网、轮胎帘子线以及衣服。

[0063] 如上讨论的,FEEDA 可以源于各种制备苯酚和/或环己酮的方法,例如环己烷氧化、苯酚氢化、环己基苯氧化且随后裂解等等。在根据本公开第一方面的方法的一个特别有利的实施方案中,步骤 (A) 包括:

[0064] (AI) 在有效的加氢烷基化条件下,将苯和 H_2 与加氢烷基化催化剂接触,以生产包括环己基苯和甲基环戊基苯的加氢烷基化流出物;

[0065] (AII) 将至少部分该加氢烷基化流出物进行有效氧化,来将至少部分的环己基苯和甲基环戊基苯转化为其相应的氢过氧化物;

[0066] (AIII) 将环己基苯和甲基环戊基苯的至少部分氢过氧化物进行裂解,以生产包括苯酚、环己酮和甲基环戊酮的裂解流出物;和

[0067] (AIV) 从裂解流出物中获得 FEEDA。

[0068] 本公开的第二方面涉及一种从包括环己酮和甲基环戊酮的混合物中分离甲基环戊酮的方法,该方法包括:

[0069] (I) 提供具有 CHXN(1) 的环己酮浓度和 CMCP(1) 的甲基环戊酮浓度的第一进料;

[0070] (II) 在第一进料中以至少 0.10wt% 的浓度 CH2O(1) 包括水,基于第一进料的总重量;和

[0071] (III) 在第一蒸馏塔中将第一进料分馏,以获得第一上部流出物和第一下部流出物,其中:

[0072] 第一上部流出物具有 CMCP(2) 的甲基环戊酮浓度、CHXN(2) 的环己酮浓度和 CH20(2) 的水浓度；

[0073] 下部流出物具有 CMCP(3) 的甲基环戊酮浓度、CHXN(3) 的环己酮浓度和 CH20(3) 的水浓度；并且

[0074] $\text{CMCP}(2)/\text{CMCP}(1) \geq 3.0$ 。

[0075] 在本公开第二方面的方法中，步骤 (I) 中提供的第一进料的非限制性例子为上面详细描述的本公开第一方面的方法的步骤 (C) 和 (D) 中的 FEEDC。在本公开第二方面的方法中，第一蒸馏塔的非限制例子相当于上面详细描述的本公开第一方面的方法中步骤 (D) 的第二分离塔。因此，本公开第一方面的方法的上述说明可适用于第二方面的方法中。

[0076] 在根据本公开第二方面的方法的某些其它实施方案中，在步骤 (I) 中提供的第一进料中缺乏苯酚。在一个实施方案中，第一进料基本上由甲基环戊酮、水和环己酮组成。在一个实施方案中，第一进料基本上由根据本公开第一方面的方法的步骤 (D) 中生产的上部流出物 EFFUD 和任选额外量的水组成。在又一个实施方案中，根据本公开第二方面的方法的步骤 (I) 包括：

[0077] (IA) 在有效的加氢烷基化条件下，将苯和 H_2 与加氢烷基化催化剂接触，以生产包括环己基苯和甲基环戊基苯的加氢烷基化流出物；

[0078] (IB) 将至少部分该加氢烷基化流出物进行有效氧化，以将至少部分的环己基苯和甲基环戊基苯转化为其相应的氢过氧化物；

[0079] (IC) 将环己基苯和甲基环戊基苯的至少部分氢过氧化物进行裂解，以生产包括苯酚、环己酮和甲基环戊酮的裂解流出物；和

[0080] (ID) 从裂解流出物中获得第一进料。

[0081] 在某些具体实施方案中，步骤 (ID) 包括：

[0082] (ID1) 将至少部分的裂解流出物在第三蒸馏塔中分馏，以获得富含环己酮和甲基环戊酮的第三上部流出物以及富含苯酚且基本上不含甲基环戊酮的第三下部流出物；和

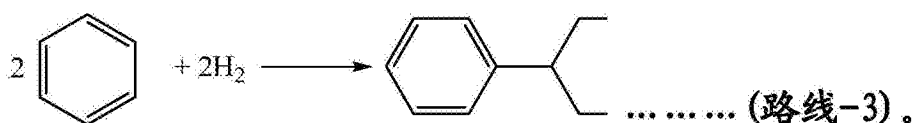
[0083] (ID2) 从第三上部流出物中获得第一进料。

[0084] 如下提供通过环己基苯制备环己酮用具体实施方案的详细说明，其可以采用根据本公开的方法进行处理。

[0085] 环己基苯的生产

[0086] 在从苯生产苯酚和环己酮的集成方法中，最初通过任何常规方法将苯转变为环己基苯，该常规方法包括：在例如 β -沸石或 MCM-22 族分子筛等的酸催化剂的存在下，苯与环己烯的烷基化；或者通过将苯氧化偶合来生产联苯，随后将联苯氢化。然而，实际上理想的是：在加氢烷基化条件下，在加氢烷基化催化剂的存在下，将苯与氢气接触来生产环己基苯，从而使苯进行下面的路线-3 来生产环己基苯 (CHB)：

[0087]



[0088] 对于在氢气存在下将苯加氢烷基化来生产环己基苯的实例，参见美国专利号

6, 730, 625 和 7, 579, 511, 其被引入以作参考。此外, 参见国际申请公开 W02009/131769 或 W02009/128984, 其涉及在氢气存在下, 将苯催化加氢烷基化以生产环己基苯。

[0089] 在加氢烷基化反应中使用的催化剂为包括 MCM-22 族分子筛和氢化金属的双官能催化剂。如本文中使用的术语“MCM-22 族材料”(或“MCM-22 族的材料”或“MCM-22 族的分子筛”)包括具有 MWW 骨架拓扑结构的分子筛。(这样的晶体结构描述在“Atlas of Zeolite Framework Types,” 第五版, 2001 中, 其全部内容引入以作参考)。

[0090] MCM-22 族的分子筛通常具有在 12.4 ± 0.25 、 6.9 ± 0.15 、 3.57 ± 0.07 和 3.42 ± 0.07 埃处包括最大 d- 间距的 X 射线衍射图。用来表征材料 (b) 的 X 射线衍射数据是通过下面的标准技术获得: 利用铜的 K- α 双线作为入射辐射, 并采用装备有闪烁计数器和关联电脑的衍射计作为收集系统。MCM-22 族的分子筛包括 MCM-22(描述在美国专利号 4, 954, 325 中)、PSH-3(描述在美国专利号 4, 439, 409 中)、SSZ-25(描述在美国专利号 4, 826, 667)、ERB-1(描述在欧洲专利号 0293032 中)、ITQ-1(描述在美国专利号 6, 077, 498 中)、ITQ-2(描述在国际专利公开号 W097/17290 中)、MCM-36(描述在美国专利号 5, 250, 277 中)、MCM-49(描述在美国专利号 5, 236, 575 中)、MCM-56(描述在美国专利号 5, 362, 697 中)、UZM-8(描述在美国专利号 6, 756, 030 中) 及其混合物。优选地, 分子筛选自 (a) MCM-49 ; (b) MCM-56 ; 和 (c) MCM-49 和 MCM-56 的同种型, 例如 ITQ-2。

[0091] 任何已知的氢化金属可以用在加氢烷基化催化剂中, 虽然合适的金属包括钨、钼、镍、锌、锡和钴, 而钨是特别有利的。理想的是, 氢化金属在催化剂中存在的量在 0.05wt% 和 10wt% 之间, 例如在催化剂的 0.10wt% 和 5wt% 之间。

[0092] 合适的接合材料包括合成的或天然存在的物质以及无机材料, 例如粘土、二氧化硅和 / 或金属氧化物。

[0093] 虽然该加氢烷基化反应对环己基苯的选择性很高, 来自该加氢烷基化反应的流出物可能含有一些二烷基化的产物, 以及未反应的苯和所需的单烷基化物种。未反应的苯通过蒸馏回收, 并再循环到烷基化反应器中。来自苯蒸馏的下部流出物被进一步蒸馏, 来从任意二环己基苯和其它重组分中分离单环己基苯。取决于在反应流出物中二环己基苯存在的量, 它可以希望地: (a) 用额外的苯将二环己基苯烷基转移; 或者 (b) 将二环己基苯脱烷基化, 以使所需单烷基化物种的产量最大化。

[0094] 采用额外苯的烷基转移在与加氢烷基化反应器分开的烷基转移反应器中理想地进行, 在合适的烷基转移催化剂下, 例如 MCM-22 族的分子筛、 β 沸石、MCM-68(参见美国专利号 6, 014, 018)、沸石 Y、沸石 USY 和丝光沸石。在至少部分液相条件下理想地进行烷基转移反应, 该条件适宜地包括 100°C 至 300°C 的温度、800kPa 至 3500kPa 的压力、 1hr^{-1} 至 10hr^{-1} 的总给料重量时空速度和 1:1 至 5:1 的苯 / 二环己基苯的重量比。

[0095] 环己基苯的氧化

[0096] 在除去未反应的苯和多烷基化苯及其它重组分之后, 将环己基苯进料至氧化反应。

[0097] 如上讨论的, 该方法包括将至少一部分包括环己基苯的进料氧化, 以生产包括环己基-1- 苯基-1- 氢过氧化物的氧化组合物。如本文中使用的, “氧化” 意指使氧化反应发生。

[0098] 在各个实施方案中, 与来源无关, 包括环己基苯的进料含有至少 10wt% 的环己基

苯,或者至少 25wt%,或者至少 50wt%,或者至少 65wt%,或者至少 75wt%,或者至少 95wt%,或者至少 99wt%。在各个实施方案中,它可以含有其它组分。例如,该包括环己基苯的进料可以含有至少 1ppm 且不大于 1wt% 的二环己烷,或者至少 10ppm 且不大于 8000ppm 的二环己烷。它可以含有至少 1ppm 且不大于 1wt% 的联苯,或者至少 10ppm 且不大于 8000ppm 的联苯。它可以含有至少 1ppm 且不大于 2wt% 的甲基环戊基苯,或者至少 10ppm 且不大于 1wt% 的作为任意异构体的甲基环戊基苯:1-苯基-1-甲基环戊烷、1-苯基-2-甲基环戊烷和 1-苯基-3-甲基环戊烷。可能有其它组分存在,尽管理想的是低浓度的,即:不超过 1000ppm,或者不超过 100ppm 的苯酚、烯烃或亚烷基苯,例如环己烯基苯,单独地或以任意组合的形式。要引入氧来引发氧化反应的包括环己基苯的进料,可以含有环己基苯、任意一种其它组分或者刚刚指出的其它组分以各自比例或以刚刚指出的组合的任意组合。

[0099] 在各个示例性实施方案中,可以通过将含氧气体(例如空气和空气的各种衍生物)与包括环己基苯的进料接触来完成氧化反应。

[0100] 在有或无催化剂存在下,可以进行氧化反应。合适的氧化催化剂包括描述在美国专利号 6,720,462 中的 N-羟基取代的环状酰亚胺,为了这个目的将其引入至此以作参考。例如, N-羟基邻苯二甲酰亚胺(NHPI)。

[0101] 在各种实施方式中,在氧化条件下发生氧化反应。合适的氧化条件包括:70℃和 200℃之间的温度,如 90℃至 130℃;50kPa 至 10000kPa 的压力。可以加入基本的缓冲剂,来与在氧化反应期间可能形成的酸性副产物反应。此外,可能会引入水相。该反应可以按间歇或连续流动的方式来进行。

[0102] 理想的是,包括环己基苯的进料的氧化反应产物,即:氧化组合物,含有至少 5wt% 的环己基-1-苯基-1-氢过氧化物,例如至少 10wt%,例如至少 15wt% 或者至少 20wt%,基于氧化组合物的总重量。在其它的表现形式中,氧化组合物含有不超过 80wt% 的环己基-1-苯基-1-氢过氧化物,或者不大于 60wt%,或者不大于 40wt%,或者不大于 30wt%,或者不大于 25wt%,基于氧化组合物的总重量。氧化组合物可以进一步包含酰亚胺催化剂和未反应的环己基苯。本发明在氧化组合物中可以以至少 50wt% 的量包含环己基苯,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%,基于氧化组合物的总重量。

[0103] 此外,氧化组合物可以含有一种或多种产生的不同于环己基-1-苯基-1-氢过氧化物的氢过氧化物,作为环己基苯氧化反应的副产物,或者作为在进行氧化时、环己基苯中可能已经含有的、一些不同于环己基苯的可氧化组分的氧化产物。用于环己基苯氧化的反应器,即氧化反应器,可以为允许向环己基苯引入氧的任何类型的反应器,并且可以进一步有效地提供氧和环己基苯的接触,以完成氧化反应。例如,氧化反应器可以包含具有在线含氧物流用分配器入口的简单的、大开口的容器。在各个的实施方案中,氧化反应器可以具有将其内容物取出并泵过合适的冷却装置、并将冷却部分返回到反应器中的装置,从而管理氧化反应的放热性。或者替代地,可以在氧化反应器内部操作提供间接冷却的冷却盘管(即通过冷却水),以除去产生的热量。在其它实施方案中,氧化反应器可以包含多个串联的反应器,每个进行一部分的氧化反应,任选在选择的条件下操作,以提高环己基苯或氧或两者每个在相关转换范围内的氧化反应。氧化反应器可以以本领域技术人员熟知的间歇、半间歇或连续流动方式来运转。

[0104] 至少部分的氧化组合物可以经受裂解反应,其可以包括直接生产而没有经历任何分离的氧化组合物的全部或某些部分(例如:由一些量直接生产的氧化组合物转移到其它配置(例如临时存储器)引起的某些部分)。因此,至少部分的氧化组合物可以具有与氧化组合物相同的组成。进一步地,所有或某些直接生产的氧化组合物可以进行一个或多个分离,该分离(一个或多个)的合适产物(现在相对于直接生产的氧化组合物改进了组成),可以提供至少部分要经受裂解反应的氧化组合物。

[0105] 例如,所有或部分直接生产的氧化组合物可以经受高真空蒸馏,以形成相对于氧化组合物富含未反应的环己基苯的产物、以及作为残余物的、浓缩在所需的要经受裂解反应的环己基-1-苯基-1-氢过氧化物的、至少部分的氧化组合物。环己基苯在裂解反应和中和反应中基本上是稀释剂,并且进一步不是大多数酸催化剂(特别是硫酸)的良溶剂。然而,来自较早描述的 Hock 方法的特色,在本发明中至少部分要经历裂解反应的氧化组合物具有与直接生产的氧化组合物相同的环己基苯组合物,这是方便的。也就是说,它是方便的:在酸催化剂引入之前,至少部分氧化组合物不经历氢过氧化物(一种或多种)的浓缩,因为起始的烷基苯环己基苯具有比起始的烷基苯异丙基苯(在 Hock 方法中发现的)明显更高的标准沸点。而在本发明范围内,在进行裂解反应之前,任何试图浓缩环己基-1-苯基-1-氢过氧化物或来自环己基苯的其它氢过氧化物的实用分离,可能需要不方便的极低真空压力蒸馏设备,并且在之后,甚至可能需要非常高的温度,这可能导致氢过氧化物不可控的热分解。

[0106] 此外或者替代地,所有或部分的氧化组合物、或者所有或部分的真空蒸馏残余物可以冷却以使得未反应的酰亚胺氧化催化剂结晶,随后可以通过过滤或通过从用于完成结晶的换热器表面刮下来将其分离,并提供至少部分的酰亚胺氧化催化剂含量减少或不含该催化剂的氧化组合物,其可以经受裂解反应。

[0107] 作为另一例子,所有或部分生产的氧化组合物可以经受水洗,随后穿过吸附剂(例如 3 埃分子筛)来将水和其它可吸附的化合物分离,并提供至少部分的水或酰亚胺含量降低的氧化组合物,其可以经受裂解反应。相似地,全部或部分的氧化组合物可以进行化学或物理基的吸附,例如穿过碳酸钠床来除去酰亚胺氧化催化剂(例如 NHPI)或其它可吸收组分,并提供至少部分的氧化催化剂或其它可吸收组分含量降低的氧化组合物,其可以经受裂解反应。另一种可能的分离包括:将全部或部分制备的氧化组合物与含有碱的液体(例如碱金属碳酸盐或碳酸氢盐的水溶液)接触,来形成包括酰亚胺氧化催化剂的盐的水相,并且可以提供酰亚胺氧化催化剂含量降低的有机相,作为至少部分可以经受裂解反应的氧化组合物。

[0108] 裂解反应

[0109] 如上讨论的,方法包括将至少部分氧化组合物在酸催化剂的存在下裂解,以生产包括酸催化剂、苯酚和环己酮的裂解反应混合物。如本文中使用的,“裂解”意指使裂解反应发生。在裂解反应中,至少部分需要的环己基-1-苯基-1-氢过氧化物将高选择性地分解成环己酮和苯酚,并且进一步地,存在的任何其它氢过氧化物将分解成各种产物,下面要讨论的。

[0110] 在各种实施方案中,酸催化剂至少部分可溶解在裂解反应混合物中,在至少 185°C 下稳定并且具有比环己基苯更低的挥发性(更高的标准沸点)。在各种实施方案中,该酸催

化剂也至少部分可溶于处理过的裂解反应混合物中。

[0111] 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、盐酸、对甲苯磺酸、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。

[0112] 在各种实施方案中，裂解反应混合物含有至少 50 重量份每百万份 (ppm) 且不大于 3000ppm 的酸催化剂，或者至少 150ppm 至不大于 2000ppm 的酸催化剂，或者至少 300ppm 且不大于 1500ppm 的酸催化剂，基于裂解反应混合物的总重量。

[0113] 在本发明方法的各种实施方案中，裂解反应混合物包括至少 50wt% 量的环己基苯，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%，基于裂解反应混合物的总重量。

[0114] 作为下面情况的结果：在裂解反应混合物中潜在较高含量环己基苯，比在 Hock 方法中经历裂解反应的材料而异丙基苯要高很多；在本发明中可以方便地使用比在 Hock 方法中一般确定的最佳用量更多的酸催化剂来完成裂解反应，来至少部分地克服酸在裂解反应混合物中的不溶性。然而，可以在本发明中使用更低的酸催化剂用量，采用适当的附加裂解反应器体积和裂解反应混合物在裂解反应器中的停留时间，以获得高的氢过氧化物转化率。

[0115] 在各种实施方式中，在裂解条件下发生裂解反应。合适的裂解条件包括：至少 20℃ 且不大于 200℃ 的温度，或至少 40℃ 且不超过 120℃；至少 1 且不大于 370psig 的压力（至少 7 千帕的表压且不大于 2550 千帕的表压），或至少 14.5psig 且不大于 145psig（至少 100 千帕的表压且不大于 1,000 千帕的表压）；使得在裂解反应期间的裂解反应混合物完全或主要处于液相中。

[0116] 任意的氢过氧化物（例如环己基-1-苯基-1-氢过氧化物，以及方便地所有环己基-1-苯基-1-氢过氧化物和其它氢过氧化物）的转化率，在裂解反应中可以非常高，例如至少 90.0wt%，或者至少 95.0wt%，或者至少 98.0wt% 或者至少 99.0wt%，或者至少 99.5wt%，或者至少 99.9wt%，或甚至 100wt%，该百分比转化率是基于给定氢过氧化物物质的重量，或者基于存在于经历裂解反应的至少部分氧化组合物中存在的所有环己基-1-苯基-1-氢过氧化物和其它氢过氧化物的重量。这是希望的，因为任何氢过氧化物（即使环己基-1-苯基-1-氢过氧化物）变成了裂解反应混合物和处理的裂解反应混合物中的污染物，下面讨论的。当在裂解反应外的不受控条件下分解时，或者如果在蒸馏塔中的条件下进行热分解，氢过氧化物会引起不期望的化学作用。

[0117] 环己基-1-苯基-1-氢过氧化物裂解反应的主要产物是苯酚和环己酮，它们每个可以包括 40wt% 至 60wt% 的裂解反应混合物，或者 45wt% 至 55wt%，该 wt% 是基于裂解反应混合物的重量，不包括未反应的环己基苯和酸催化剂。

[0118] 裂解反应混合物可以包括不大于 30wt% 的苯酚，或者不大于 25wt%，或者不大于 15wt%；或者它可以包括至少 1wt% 的苯酚，或者至少 3wt%，或者至少 5wt%，或者至少 10wt%，基于裂解反应混合物的总重量。进一步地，裂解反应混合物可以包括不大于 30wt% 的环己酮，或者不大于 25wt%，或者不大于 15wt%；或者它可以包括至少 1wt% 的环己酮，或者至少 3wt%，或者至少 5wt%，或者至少 10wt%，基于裂解反应混合物的总重量。

[0119] 裂解反应混合物可以进一步包括至少 0.1wt% 且不大于 10wt% 的任意一种污染物

副产物或其组合,或者至少 0.5wt% 且不大于 7wt%,或者至少 1wt% 且不大于 5wt%,或者至少 1.5 且不大于 3wt%,基于裂解反应混合物的总重量。

[0120] 如本文中使用的,“污染物”或“污染物副产物”可以包括裂解反应混合物或中和裂解混合物(或其中任意一个的任意部分)中的任何不想要的烃或氧化烃组分;这是除了苯酚、环己酮和环己基苯之外的任何物质。它们是不想要的,因为它们的出现表明来自环己基苯的所需产物苯酚和环己酮的产率降低,或者它们在苯酚、环己酮或未转化的环己基苯或其某些组合的分离和纯化中造成困难。在裂解反应混合物或中和裂解混合物或其任意部分中的污染物,可能已经在本发明的任意环节中生成,或者可能已经包含在包括要进行氧化反应的环己基苯的进料中。例如,污染物可能存在于裂解反应混合物中,作为下面的一个或多个原因的结果:(i) 它包括在环己基苯中(例如,作为采用加氢烷基化或烷基化反应生产的副产物);(ii) 它在包括环己基苯的进料的氧化和来自(i)的可氧化组分的潜在氧化反应中产生;和/或(iii) 它在来自(ii)的至少部分氧化组合物的裂解反应中产生。

[0121] 用于进行裂解反应的反应器(即:裂解反应器)可以为本领域技术人员已知的任意类型的反应器。例如,裂解反应器可以为以接近连续搅拌釜式反应器模式操作的简单的、大开口的容器,或者以接近活塞流动反应器模式操作的简单的、长开口管。在其它实施方案中,裂解反应器包括多个串联的反应器,每个进行一部分的转化反应,任选在选择的模式和不同条件下操作,以在恰当转化范围内增强裂解反应。在一个实施方案中,裂解反应器为催化蒸馏装置。

[0122] 在各种实施方案,裂解反应器是可操作的以将部分内容物输送穿过冷却装置、并将冷却部分返回到裂解反应器中,从而管理裂解反应的放热性。或者替代地,该反应器可以绝热操作。在一个实施方案中,在裂解反应器(一个或多个)内部操作冷却盘管来除去任何形成的热量。

[0123] 至少部分的裂解反应混合物可以经受中和反应,其可以包括直接生产而没有经历任何分离的裂解反应混合物的全部或某些部分(例如:由一些量直接生产的裂解反应混合物转移到其它配置(例如临时存储器)引起的某些部分)。因此,至少部分的裂解反应混合物可以具有与裂解反应混合物相同的组成。进一步地,所有或某些直接生产的裂解反应混合物可以进行一个或多个分离,该分离(一个或多个)的合适产物(现在相对于直接生产的裂解反应混合物改进了组成),可以提供至少部分要经受中和反应的裂解反应混合物。

[0124] 污染物处理

[0125] 如上讨论的,裂解反应混合物可能包括一种或多种污染物。在本文中公开的各种实施方案中,方法进一步包括:将至少部分污染物与酸性物质接触,以将至少部分污染物转化为转换的污染物,从而生成改进的反应混合物。

[0126] 在处理该裂解反应产物中使用的合适的酸性物质包括微孔酸性物质,例如沸石、矾土和铝硅酸盐,特别是具有大于 4 埃空隙直径的沸石;阳离子交换树脂,特别是磺酸型树脂,例如 Rohm&Haas Amberlyst16;布朗斯台德酸,例如甲酸、乙酸、盐酸和硫酸;含硫酸或它的盐,例如硫酸钠、亚硫酸氢钠和焦亚硫酸钠;和水性酸溶液。在一个实施方案中,用来处理裂解反应产物的酸性物质包括至少部分用于促进裂解反应的酸催化剂。

[0127] 方便地,酸性物质具有相对较低的挥发性,具有大于苯酚和/或环己基苯的标准沸点,使得它倾向于在后面可能进行的分馏操作中的下部产物中馏出。

[0128] 可以直接在裂解反应器混合物上或者在裂解反应混合物一个或多个分离之后,进行污染物处理。例如,在将污染物经受污染物处理之前或之后,可以将裂解反应混合物分离(例如通过蒸馏)成富含苯酚和富含环己酮的馏份。

[0129] 合适的污染物处理条件会随着使用的酸性物质而改变。处理条件包括:至少 30℃ 的温度,或者至少 35℃,或者至少 40℃,或者至少 50℃,或者至少 60℃,或者至少 70℃,或者至少 80℃,或者至少 90℃,或者至少 100℃。在各种实施方案中,温度为低于 250℃,或者低于 225℃,或者低于 190℃,或者低于 180℃,或者低于 170℃,或者低于 160℃,或者低于 150℃,或者低于 140℃。温度可以为前述温度的任意范围。

[0130] 压力可以为 0.75psig 至 500psig(5kPa 至 3450kPa),或者 10psig 至 200psig(70kPa 至 1380kPa),使得在处理期间裂解反应混合物完全或主要处于液相中。

[0131] 在各种实施方案中,压力可以为 10psig 至 200psig(170kPa 至 1380kPa),并且温度可以为 60℃ 至 160℃,使得大部分裂解反应混合物处于液相中。

[0132] 在酸性物质为固体微孔材料(例如沸石、矾土等)的实施方案中,压力可以为 10psig 至 200psig(70kPa 至 1380kPa),并且温度可以为 100℃ 至 250℃,使得大部分裂解反应混合物处于液相中。

[0133] 在酸性物质为阳离子交换树脂的实施方案中,压力可以为 10psig 至 200psig(70kPa 至 1380kPa),并且温度可以为 30℃ 至 100℃,使得大部分裂解反应混合物处于液相中。

[0134] 应该理解:在全部或部分裂解反应混合物中的污染物可以与本文中公开的酸性物质接触。例如,在含有富集或贫化浓度苯酚和/或环己酮(相对于裂解反应混合物)的全部裂解反应混合物的馏出馏份中的污染物,可以与本文中描述的酸性物质接触。当物流被描述为“富集”特定物种时,意味着在该物流中特定物种的 wt% 相对于分离之前的物料流要富集。当物流被描述为“贫化”特定物种时,意味着该物流中特定物种的 wt% 相对于分离之前的物料流要低。

[0135] 此外或者替代地,全部裂解反应混合物的、具有降低可过滤组分含量的过滤馏分可以与本文中描述的酸性物质接触。

[0136] 此外或者替代地,部分的裂解反应混合物已经经历了吸收操作,例如水洗,使得比在与酸性物质接触之前,可吸收组分的浓度下降。

[0137] 此外或者替代地,部分的裂解反应混合物已经经历了吸附操作,例如穿过分子筛来除去水(例如 3 埃分子筛),使得比在与酸性物质接触之前,一种或多种可吸附组分的浓度下降。

[0138] 污染物反应器可以为允许污染物与酸性物质以合适的停留时间接触的任何容器。例如,污染物反应器可以为开口或基本上开口的容器反应器或者管。

[0139] 在各种实施方案中,生产苯酚和环己酮的方法包括:(i) 在酸性裂解催化剂存在下,将包括环己基-1-苯基-1-氢过氧化物的物流裂解,以生产包括苯酚、环己酮、酸性裂解催化剂和一种或多种污染物的裂解反应混合物;(ii) 将至少部分酸性裂解催化剂与碱性物质反应,以形成中和的物流;(iii) 将中和的物流分离成一种或多种富含环己酮、苯酚和/或环己基苯的物流,相对于中和的物流;和(iv) 将一种或多种富含环己酮的部分、富含苯酚的部分和富含环己基苯部分与酸性物质接触,以移除一种或多种污染物。

[0140] 在各种实施方案中,裂解反应混合物被分离成:(1)包括大于 98wt% 环己酮的塔顶产物,或者大于 99wt%,基于塔顶产物的总重量;和(2)以共沸比例包括苯酚和环己酮的下部产物。在塔顶产物中含有的杂质可以包括甲基环戊酮。如本文中使用的,“共沸比例”意指 65wt%-75wt% 苯酚和 23wt%-35wt% 环己酮,或者 72wt% 苯酚和 28wt% 环己酮,基于物流的总重量。在各种实施方案中,部分或全部的裂解反应混合物可以与来自整个苯酚生产方法的其它物流结合。例如,裂解反应混合物可以与含有由苯酚氢化制备的环己酮的物流结合。此外或者替代地,裂解反应混合物可以与含有由环己酮脱氢生产的苯酚的物流结合。此外或者替代地,裂解反应混合物可以与一种或多种添加剂结合,例如消泡剂或表面活性剂。

[0141] 在各种实施方案中,在超过一部分裂解反应混合物中的污染物可以与酸性物质接触。例如,裂解反应混合物可以被分离成一种或多种富含环己酮、苯酚和/或环己基苯的物流,相对于裂解反应混合物,并且每个物流可以与酸性物质接触。该酸性物质可以与每一馏分用的酸性物质相同或不同。

[0142] 在各种实施方案中,裂解反应混合物的给定馏分可以经历超过一个的与酸性物质的接触步骤。例如,源于全部裂解反应混合物蒸馏的富含环己酮的馏分可以首先与第一酸性物质(例如硫酸)接触,随后分别暴露于第二酸性物质(例如阳离子交换树脂)。

[0143] 处理裂解反应混合物的加工

[0144] 在各种实施方案中,在将裂解反应混合物中一种或多种污染物与酸性物质接触之后,可以将物流分离成一种或多种富含苯酚、环己酮和/或环己基苯的物流,相对于给料物流。这些物流可以基本上或完全不含污染物。

[0145] 在各种示例性实施方案中,该方法进一步包括:将污染物处理过的物流分离成富含环己酮或苯酚或两者的第一物流以及富含转化的污染物的第二物流,相对于污染物处理过的物流。

[0146] 热处理

[0147] 在各种实施方案中,在污染物处理的上游或下游,将部分或全部的污染物(例如在裂解反应混合物或某些部分的裂解反应混合物中)经受热处理条件。

[0148] 例如,全部或部分裂解反应混合物的温度可以升高到至少 100℃,或者 150℃至 185℃,或者至少 200℃,以生产热处理的裂解反应混合物。在各种实施方案中,该温度可以为低于 250℃,或者低于 225℃。该温度可以为前述温度的任意范围。在各种实施方案中,热处理条件包括:可以为至少 1 分钟、2 分钟、3 分钟、5 分钟、10 分钟或 15 分钟的停留时间。该停留时间可以为低于 120 分钟、60 分钟或 30 分钟。停留时间可以为上述时间的任何合乎逻辑的范围。

[0149] 在一个实施方案中,在热处理期间,至少 1wt%、或 10.0wt%、或 20.0wt%、或 50.0wt%、或 80.0wt%、或 90.0wt%、或 99.0wt%、或 99.9wt% 或全部的任意一种污染物(例如羟基环己酮或其它羟基酮类,例如苯己酮、6-羟基苯己酮、6-羟基过氧苯己酮、苯甲酸、戊醛、戊酮、2-羟基环己酮、苯基环己酮或未反应的过氧化物)被转化成转化的污染物。

[0150] 在各种实施方案中,将不大于 80.0wt%、或者 50.0wt%、或者 30.0wt%、或者 20.0wt%、或者 10.0wt% 的污染物羟基环己酮或其它羟基酮类(例如 6-羟基苯己酮)或两者,转化为包括具有烯烃和氧两个结构部分的呋喃的污染的,例如 1, 2, 4a, 9b-四氢二苯并[b, d]呋喃,它可以是由苯酚和羟基环己酮的脱水、烷基化和环化反应引起的。

[0151] 在各种实施方案中,可以将热处理过的物流分离成一种或多种富含一种或多种环己酮、苯酚和 / 或环己基苯的物流,相对于热处理后的物流。这些馏份可以含有极少或者不含转化的污染物。

[0152] 热处理可以在简单的容器或管中进行,其可以为开口的或者具有混合用的装置,例如挡板或湍流用静态混合器。进一步地,热处理可以在分馏塔中发生,其中选择分馏的操作条件,使得馏出组分暴露在塔中任意一点或多个点处指出的温度和停留时间下。可以从分馏塔中任意一点来取出热处理的组分,作为塔顶、底部或侧部的组合物产品。在某些实施方案中,热处理将至少一些污染物或转化的污染物转化成更容易从苯酚和 / 或环己酮中除去的其它化合物。

[0153] 在污染物处理和 / 或热处理或者污染物和热处理联合处理之后,转化的污染物可以理想地具有下面的性质:与起始污染物相比,更加能从苯酚或环己酮或两者中分离。可分离的可以为可蒸馏的,例如转化的污染物不与苯酚或环己酮形成共沸物,而起始污染物会形成;和 / 或可以是可过滤的和 / 或可吸收的。结果是,在污染物和 / 或热处理之后,物流可以经受一种或多种分离,最终导致物流主要包括环己酮、苯酚和转化的污染物。

[0154] 环己酮和苯酚的应用

[0155] 通过本文中公开的方法生产的环己酮例如可以用作工业溶剂、氧化反应的活化剂,并用于己二酸、环己酮树脂、环己酮肟、己内酰胺和尼龙(例如尼龙-6和尼龙-6,6)的生产中。

[0156] 通过本文中公开的方法生产的苯酚例如可以用于生产酚醛树脂、双酚 A、 ϵ -己内酰胺、己二酸和 / 或增塑剂。

[0157] 根据附图的说明

[0158] 现在将参考附图对本发明做更具体的描述。

[0159] 参照图 1,示出了方法 100,其中将包括环己酮、甲基环戊酮、苯酚和 C12+ 组分的进料 102 进料到分馏蒸馏塔 FDC11 中,在那里生产了富含 C12+ 组分的下部流出物 104,并获得了富含 C6(例如环己酮、甲基环戊酮和苯酚)的上部流出物 106。接着,将流出物 106 与水流 108 一起进料到分馏蒸馏塔 FDC12 中,在那里进行根据本公开的方法,以获得富含苯酚和环己酮的下部流出物 110 和富含甲基环戊酮的上部流出物 112。在流出物 112 中甲基环戊酮的浓度比流出物 106 中要高很多。流出物 112 可以包括一定量的环己酮。流出物 112 可以被送到下游分流蒸馏塔中,在那里根据本公开的方法将环己酮和甲基环戊酮进一步分离(未示出)。或者替代地,可以丢弃流出物 112。随后将流出物 110 与萃取溶剂(例如二甘醇)物流 114 一起进料到分流蒸馏塔 FDC13 中,在那里生产富含环己酮的上部流出物 118 以及富含苯酚和萃取溶剂的下部流出物。流出物 118 基本为纯的环己酮,不含甲基环戊酮和苯酚。随后将流出物 116 进料到真空分馏蒸馏塔 FDC14 中,在那里得到富含萃取溶剂的下部流出物 120 和基本由苯酚组成的上部流出物 122。随后,可以将基本上纯的环己酮物流 118 直接送到下一步,在那里将它转化为例如高纯己内酰胺,其可以用来制造高性能尼龙-6 材料。

[0160] 在图 2 中,示出了方法 200,其中将包括环己酮、甲基环戊酮、苯酚和 C12+ 组分的进料 202 进料到分馏蒸馏塔 FDC21 中,在那里生产了富含 C12+ 组分的下部流出物 204,并获得了富含 C6(例如环己酮、甲基环戊酮和苯酚)的上部流出物 206。接着,将流出物 206 与萃

取溶剂（例如二甘醇）的物流 208 一起进料到分馏蒸馏塔 FDC22 中，在那里生产富含苯酚和萃取溶剂的下部流出物 210 和富含环己酮和甲基环戊酮的上部流出物 212。随后将流出物 212 与水流 214 一起进料至具有 50kPa 绝对内部压力的真空蒸馏塔 FDC23 中，在那里进行根据本公开的方法，以获得基本由环己酮组成的下部流出物 216 和富含甲基环戊酮的上部流出物 218。与图 1 的实施方案类似，在 FDC23 底部与将流出物 212 进料至 FDC23 的位置之间的位置，将水流 214 引入到 FDC23 中，以使得在添加水和甲基环戊酮和环己酮之间允许充分接触。纯的环己酮流出物物流 216 可以直接送到下一步，在那里例如将它转化成己内酰胺。将来自 FDC22 的富含萃取溶剂和苯酚的下部流出物 210 进料到真空分馏蒸馏塔 FDC24 中，在那里得到富含萃取溶剂的下部流出物 220 和基本由纯苯酚组成的上部流出物 222。

[0161] 可以通过包括环己基苯的氢过氧化物和甲基环戊基苯的氢过氧化物的物流的裂解，例如采用在 W02012/036822A1 中详细描述的方法，来生产进料 102 和 202，将其相关内容全部引入至此。

[0162] 实施例

[0163] 采用对应于图 1 的设备进行了两个实验，除了：不是通过管线 108 分别送入水，而是将水直接引入到给料流 106 中。在两个实施例中的给料流 106 包括 45-48wt% 范围内的苯酚、45-48wt% 范围内的环己酮以及甲基环戊酮。在给料流 106 中和流出物物流 110 和 112 中的甲基环戊酮浓度显示在下面的表 1 中。在实施例 1（比较实施例）中，在给料 106 中不含水。在实施例 2 中，在给料 106 中以基于给料 106 总重量（包括水）的 1.0wt% 的浓度包含水。在两个实验中，在 10.3kPa 的绝对内压力、165℃ 的下部流出物 110 温度和 90℃ 的上部流出物 112 温度下，在 FDC12 中进行分馏。用 1/8' '（3.4 毫米）无规填充物来填充具有 60-80 块理论塔板的蒸馏塔。

[0164] 表 1

[0165]

	甲基环戊酮浓度 (ppm)			$\frac{\text{CMCP}(2)}{\text{CMCP}(1)}$	$\frac{\text{CMCP}(1)}{\text{CMCP}(3)}$
	给料流 106 (CMCP (1))	流出物 112 (CMCP (2))	流出物 110 (CMCP (3))		
实施例 1(对比)	30	192	27	6.4	1.1
实 施 例 2(本发明)	150	13800	3	92.0	50.0

[0166] 在表 1 中的数据很清楚的是：以添加 1.0wt% 的水显著增加了从进料混合物 106 中分离甲基环戊酮的分离效率；CMCP (2)/CMCP (1) 比例从 6.4 增加到 92.0；CMCP (2)/CMCP (3) 比例从只有 1.1 增加到 50.0；并且 CMCP (3) 从 27ppm 减少到只有 3ppm，即使实施例 2 的进料 106 具有远高于开始的 CMCP (1)。

[0167] 虽然通过参考特定实施方案已经对本发明进行了描述和说明，本领域的普通技术人员将会理解：本发明本身可以发生不必然在本文中阐明的变化。因此，那么对于确定本发明的真实范围来说，应该仅仅参考所附的权利要求。所有本文中引用的参考文献的内容都

全部引入以作参考。

[0168] 本公开的方法的非限制性实施方案包括：

[0169] E1. 一种从包括环己酮和甲基环戊酮的混合物中分离甲基环戊酮的方法，该方法包括：

[0170] (I) 提供具有 CHXN(1) 的环己酮浓度和 CMCP(1) 的甲基环戊酮浓度的第一进料；

[0171] (II) 在第一进料中以至少 0.10wt% 的浓度 CH20(1) 包括水，基于第一进料的总重量；和

[0172] (III) 在第一蒸馏塔中将第一进料分馏，以获得第一上部流出物和第一下部流出物，其中：第一上部流出物具有 CMCP(2) 的甲基环戊酮浓度、CHXN(2) 的环己酮浓度和 CH20(2) 的水浓度；下部流出物具有 CMCP(3) 的甲基环戊酮浓度、CHXN(3) 的环己酮浓度和 CH20(3) 的水浓度；并且 $CMCP(2)/CMCP(1) \geq 3.0$ 。

[0173] E2. 根据实施方案 E1 的方法，其中第一蒸馏塔包括 N 块理论塔板，其中 $1 \leq N \leq 80$ ，或者 $1 \leq N \leq 70$ ，或者 $1 \leq N \leq 60$ ，或者 $1 \leq N \leq 50$ ，或者 $1 \leq N \leq 40$ ，或者 $1 \leq N \leq 30$ ，或者 $1 \leq N \leq 20$ ，或者 $1 \leq N \leq 10$ 。

[0174] E3. 根据实施方案 E2 或实施方案 E3 的方法，其中在第一蒸馏塔内部的绝对压力为最多 P0kPa，其中在各个实施方案中，P0 可以是：101、80、70、60、50、40、30、20、10、或甚至 5。

[0175] E4. 根据实施方案 E1 至 E3 的任一个的方法，其中在第一蒸馏塔内部的绝对压力为至少 P1kPa，其中在各个实施方案中，P1 可以是 5、10、20、30、40、50、60、70、或甚至 80。

[0176] E5. 根据前述实施方案 E1 至 E4 任一项的方法，其中 $CMCP(2)/CMCP(1) \geq R1$ ，其中 R1 可以为：4.0、5.0、8.0、10.0、15.0、20.0、25.0、30.0、50.0、80.0、100、150、200、300、500、800、1000、2000、4000、5000、8000、或甚至 10,000。

[0177] E6. 根据前述实施方案 E1 至 E5 任一项的方法，其中 $CMCP(1)/CMCP(3) \geq R1$ ，其中 R1 可以为 3.0、5.0、8.0、10.0、15.0、20.0、25.0、30.0、50.0、80.0、100、150、200、300、500、800、1000、2000、5000、8000、或甚至 10,000。

[0178] E7. 根据前述实施方案 E1 至 E6 任一项的方法，其中 $CH20(1) \geq XX \text{ wt\%}$ ，其中在各个实施方案中 XX 可以是：0.2、0.4、0.5、0.6、0.8、1.0、1.2、1.4、1.5、1.6、1.8、2.0、2.5、3.0、3.5、4.5、4.0、5.0。

[0179] E8. 根据前述实施方案 E1 至 E7 任一项的方法，其中 $CH20(1) \leq YY \text{ wt\%}$ ，其中在各个实施方案中 YY 可以为：6.0、5.5、5.0、4.5、4.0、3.5、3.0、2.5、2.0。

[0180] E9. 根据前述实施方案 E1 至 E8 任一项的方法，其中 $CMCP(1) \geq ZZ \text{ ppm}$ ，其中在各个实施方案中 ZZ 可以为 10、20、40、60、80、100、150、200、250、300、350、400、450、500、600、800、1000、2000、3000、4000、5000。

[0181] E10. 根据前述实施方案 E1 至 E9 任一项的方法，其中 $CMCP(3) \leq R3 \text{ ppm}$ ，其中在各个实施方案中 R3 可以是：100、80、60、40、20、10、8、5、3、1、0.8、0.5、0.3、或甚至 0.1。

[0182] E11. 根据前述实施方案 E1 至 E10 任一项的方法，其中 $CMCP(1) \leq AA$ ，其中在各个实施方案中 AA 可以为：5.0wt%、3.0wt%、2.0wt%、1.0wt%、0.5wt%、0.1wt%、0.05wt%、0.01wt%、5000ppm、1000ppm、800ppm、500ppm、或甚至 300ppm。

[0183] E12. 根据实施方案 E1 至 E11 任一项的方法，其中在步骤 (III) 中，蒸馏塔的回流比为最多 RR，其中在各个实施方案中 RR 可以为：20、15、10、5、1、0.5、0.1、或甚至 0.05。

[0184] E13. 根据前述实施方案 E1 至 E12 任一项的方法,其中:

[0185] 在步骤 (I) 中,第一进料进一步包括 CPhol(1) 浓度的苯酚,其中 CPhol(1) $\geq 1\text{wt}\%$;并且

[0186] 在步骤 (III) 中,第一上部流出物具有 CPhol(2) 的苯酚浓度,其中 CPhol(2) $\leq \text{XXppm}$,其中在各个实施方案中 XX 可以为:10.0、8.0、6.0、5.0、4.0、2.0、1.0、或甚至 0.5。

[0187] E14. 根据实施方案 E13 的方法,其中 CPhol(1) $\geq 40\text{wt}\%$ 。

[0188] E15. 根据前述实施方案 E1 至 E14 任一项的方法,其中:在步骤 (I) 中,在第一进料中苯酚的浓度为 CPhol(1),其中 CPhol(1) $\leq 1.0\text{ppm}$ 。

[0189] E16. 根据前述实施方案 E1 至 E15 任一项的方法,进一步包括下面步骤 (IV):

[0190] (IV) 将至少部分的第一下部流出物在第二蒸馏塔中分馏,以获得富含环己酮的第二上部流出物和富含苯酚的第二下部流出物。

[0191] E17. 根据实施方案 E16 的方法,其中:在步骤 (IV) 中,向进料到第二蒸馏塔的第一下部流出物中加入萃取溶剂。

[0192] E18. 根据前述实施方案 E1 至 E17 任一项的方法,其中步骤 (I) 包括:

[0193] (IA) 在有效的加氢烷基化条件下,将苯和 H_2 与加氢烷基化催化剂接触,以生产包括环己基苯和甲基环戊基苯的加氢烷基化流出物;

[0194] (IB) 将至少部分该加氢烷基化流出物进行有效氧化,来将至少部分的环己基苯和甲基环戊基苯转化为其相应的氢过氧化物;

[0195] (IC) 将环己基苯和甲基环戊基苯的至少部分氢过氧化物进行裂解,以生产包括苯酚、环己酮和甲基环戊酮的裂解流出物;以及

[0196] (ID) 从裂解流出物中获得第一进料。

[0197] E19. 根据实施方案 E18 的方法,其中步骤 (ID) 包括:

[0198] (ID1) 将至少部分的裂解流出物在第三蒸馏塔中分馏,以获得富含环己酮和甲基环戊酮的第三上部流出物以及富含苯酚且基本上不含甲基环戊酮的第三下部流出物;以及

[0199] (ID2) 从第三上部流出物中获得第一进料。

[0200] E20. 根据前述实施方案 E1 至 E19 任一项的方法,进一步包括下面步骤:

[0201] (V) 将第一上部流出物进行分离操作,以获得再循环水流;和

[0202] (VI) 将再循环水流进料到步骤 (II) 的第一进料中。

[0203] E21. 根据前述实施方案 E1 至 E20 任一项的方法,其中在步骤 (II) 中,在将第一进料送入第一蒸馏塔之前,在第一进料中包含至少部分的水。

[0204] E22. 根据前述实施方案 E1 至 E21 任一项的方法,其中在步骤 (II) 中,在将第一物料送入第一蒸馏塔之前,在第一物料中包含基本上所有的水。

[0205] E23. 根据前述实施方案 E1 至 E22 任一项的方法,其中在步骤 (II) 中,在第一进料中以进入第一蒸馏塔的单独水物流的形式包含至少部分的水。

[0206] E24. 根据实施方案 E23 的方法,其中单独水物流被送入第一蒸馏塔的位置位于将第一进料中其余物料送入第一塔的位置和第一蒸馏塔底部之间。

[0207] E25. 根据前述实施方案 E1 至 E24 任一项的方法,其中在步骤 (III) 中:第一上部流出物的温度为 5°C 至 80°C ,或者 10°C 至 70°C ;或者 20°C 至 60°C ,或者 30°C 到 50°C 。

[0208] E26. 根据前述实施方案 E1 至 E25 任一项的方法,其中在步骤 (III) 中:第一下部流出物的温度为 90℃至 200℃;或者 100℃至 190℃;或者 110℃至 180℃;或者 120℃至 170℃;或者 130℃至 160℃;或者 140℃至 150℃。

[0209] E27. 根据前述实施方案 E1 至 E26 任一项的方法,其中 CH20(1) 和 CH20(2) 是要满足使得在步骤 (II) 的第一进料中包含的水的总量基本上等于在第一上部流出物中含有的水的总量。

[0210] E28. 根据前述实施方案 E1 至 E27 任一项的方法,进一步包括下面步骤:

[0211] (VII) 将至少部分在第一下部流出物中的环己酮转化成包括己内酰胺和 CMVAM 浓度的甲基戊内酰胺的产品 PCapro, 其中 $CMVAM \leq 5.0\text{ppm}$, 或者 $CMVAM \leq 3.0\text{ppm}$, 或者 $CMVAM \leq 1.0\text{ppm}$, 或者 $CMVAM \leq 0.8\text{ppm}$, 或者 $CMVAM \leq 0.5\text{ppm}$, 或者 $CMVAM \leq 0.3\text{ppm}$ 。

[0212] E29. 一种从包括环己酮和甲基环戊酮的混合物中分离甲基环戊酮的方法,该方法包括:

[0213] (A) 提供进料 FEEDA,其包括:

[0214] CHXN(A) 浓度的环己酮;CMCP(A) 浓度的甲基环戊酮;

[0215] CPho(A) 浓度的苯酚,和

[0216] C12+ 组分;

[0217] (B) 将 FEEDA 在第一分离塔中分馏,以获得:

[0218] 包括环己酮、甲基环戊酮和苯酚的上部流出物 EFFUB;和

[0219] 包括至少部分 C12+ 组分的下部流出物 EFFBB;

[0220] (C) 提供来自至少部分 EFFUB 的进料 FEEDC, FEEDC 包括至少 0.10wt% 的 CH20(1) 浓度的水、CHXN(1) 浓度的环己酮、CMCP(1) 浓度的甲基环戊酮和 CPho1(1) 浓度的苯酚;和

[0221] (D) 将 FEEDC 在第二分离塔中分馏以获得:

[0222] 包括 CHXN(2) 浓度的环己酮、CMCP(2) 浓度的甲基环戊酮、CPho1(2) 浓度的苯酚和 CH20(2) 浓度的水的上部流出物 EFFUD;和

[0223] 包括 CHXN(3) 浓度的环己酮、CMCP(3) 浓度的甲基环戊酮、CH20(3) 浓度的水和 CPho1(3) 浓度苯酚的下部流出物 EFFBD。

[0224] E30. 根据 E29 的方法,其中在步骤 (D) 中, $CMCP(3) \leq R3\text{ppm}$, 其中 R3 可以为 100、80、60、40、20、10、8、5、3、1、0.8、0.5、0.1、或甚至 0.1。

[0225] E31. 根据前述实施方案 E29 或 E30 的方法,其中第二分离塔包括 N 块理论塔板,其中 $1 \leq N \leq 80$, 在某些实施方案中 $1 \leq N \leq 70$, 在某些实施方案中 $1 \leq N \leq 60$, 在某些实施方案中 $1 \leq N \leq 50$, 在某些实施方案中 $1 \leq N \leq 40$, 在某些实施方案中 $1 \leq N \leq 30$ 。

[0226] E32. 根据前述实施方案 E29 至 E31 任一项的方法,其中在第二分离塔内部的绝对压力为最多 P0kPa, 其中在各个实施方案中, P0 可以为:101、80、60、50、30、20、10、或甚至 5。

[0227] E33. 根据前述实施方案 E29 至 E32 任一项的方法,其中在第二分离塔内部的绝对压力为至少 P1kPa, 其中在各个实施方案中, P1 可以为:1、5、10、20、40、60、或甚至 80。

[0228] E34. 根据前述实施方案 E29 至 E33 任一项的方法,其中 $CMCP(2)/CMCP(1) \geq R1$, 其中 R1 可以为:3.0、5.0、8.0、10.0、15.0、20.0、25.0、30.0、50.0、80.0、100、150、200、300、500、800、1000、2000、4000、5000、8000 或甚至 10,000。

[0229] E35. 根据前述实施方案 E29 至 E34 任一项的方法,其中 $CMCP(1)/CMCP(3) \geq R1$,

其中 R1 可以为 3.0、5.0、8.0、10.0、15.0、20.0、25.0、30.0、50.0、80.0、100、150、200、300、500、800、1000、2000、5000、8000、或甚至 10,000。

[0230] E36. 根据前述实施方案 E29 至 E35 任一项的方法,其中 CH20(1) $\geq$ XX wt%,其中在各个实施方案中 XX 可以是:0.2、0.4、0.5、0.6、0.8、1.0、1.2、1.4、1.5、1.6、1.8、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0。

[0231] E37. 根据前述实施方案 E29 至 E36 任一项的方法,其中 CH20(1) $\leq$ YY wt%,其中在各个实施方案中 YY 可以为:6.0、5.5、5.0、4.5、4.0、3.5、3.0、2.5、2.0。

[0232] E38. 根据前述实施方案 E29 至 E37 任一项的方法,其中 CMCP(1) $\geq$ ZZ ppm,其中在各个实施方案中 ZZ 可以为 10、20、40、60、80、100、150、200、250、300、350、400、450、500、600、800、1000、2000、3000、4000、5000。

[0233] E39. 根据实施方案 E38 的方法,其中 CMCP(1) $\leq$ AA,其中在各个实施方案中 AA 可以为:3.0wt%、2.0wt%、1.0wt%、0.5wt%、0.10wt%、0.05wt%、0.01wt%、5000ppm、1000ppm、800ppm、500ppm、300ppm。

[0234] E40. 根据前述实施方案 E29 至 E39 任一项的方法,其中在步骤 (D) 中,在第二分离塔的回流比为最多 RR,其中在各个实施方案中,RR 可以为:20、15、10、5、1、0.5、0.1、0.05、0.03。

[0235] E41. 根据前述实施方案 E29 至 E40 任一项的方法,其中:在步骤 (C) 中,CPhol(1) $\geq$ 1wt%;并且在步骤 (D) 中,CPhol(2) $\leq$ C2ppm,其中在各个实施方案中,C2 可以为 10.0、5.0、1.0、0.5。

[0236] E42. 根据前述实施方案 E29 至 E41 任一项的方法,其中在步骤 (A) 中:

[0237] CHXN(A) $\geq$ C1wt%,其中在各个实施方案中 C1 可以为 40、50、60、70、80、90;

[0238] 1ppm $\leq$ CMCP(A) $\leq$ 10wt%;或者 10ppm $\leq$ CMCP(A) $\leq$ 8wt%;或者 20ppm $\leq$ CMCP(A) $\leq$ 7wt%;或者 30ppm $\leq$ CMCP(A) $\leq$ 6wt%;或者 50ppm $\leq$ CMCP(A) $\leq$ 5wt%;或者 50ppm $\leq$ CMCP(A) $\leq$ 1wt%;并且

[0239] CPhol(A) $\geq$ C3wt%,其中在各个实施方案中 C3 可以为:5、10、20、30、40。

[0240] E43. 根据 E42 的方法,进一步包括下面的步骤 (E):

[0241] (E) 在第三分离塔中,将包括至少部分下部流出物 EFFBD 的进料混合物 FEED 分离,以获得富含环己酮的上部流出物 EFFUE 和富含苯酚的下部流出物 EFFBE。

[0242] E44. 根据 E43 的方法,其中在步骤 (E) 中,进料混合物 FEED 包括用来破坏环己酮和苯酚之间共沸物的萃取溶剂。

[0243] E45. 根据前述实施方案 E29 至 E44 任一项的方法,其中在步骤 (A) 的 FEED 中,C12+ 组分具有 CHeavy 浓度,5ppm $\leq$ CHeavy $\leq$ 10wt%,或者 10ppm $\leq$ CHeavy $\leq$ 8wt%,或者 20ppm $\leq$ CHeavy $\leq$ 6wt%,或者 30ppm $\leq$ CHeavy $\leq$ 5wt%,或者 40ppm $\leq$ CHeavy $\leq$ 4wt%,或者 50ppm $\leq$ CHeavy $\leq$ 3wt%,或者 60ppm $\leq$ CHeavy $\leq$ 2wt%,或者 80ppm $\leq$ CHeavy $\leq$ 1wt%,或者 100ppm $\leq$ CHeavy $\leq$ 1wt%。

[0244] E46. 根据前述实施方案 E29 至 E45 任一项的方法,其中步骤 (A) 包括:(AI) 在有效的加氢烷基化条件下,将苯和 H₂ 与加氢烷基化催化剂接触,以生产包括环己基苯和甲基环戊基苯的加氢烷基化流出物;(AII) 将至少部分该加氢烷基化流出物进行有效氧化,来将至少部分的环己基苯和甲基环戊基苯转化为其相应的氢过氧化物;(AIII) 将环己基苯

和甲基环戊基苯的至少部分氢过氧化物进行裂解,以生产包括苯酚、环己酮和甲基环戊酮的裂解流出物;和(AIV)从裂解流出物中获得FEEDA。

[0245] E47. 根据前述实施方案E29至E46任一项的方法,其中在步骤(C)中,在FEEDC被进料到第二分离塔之前,在FEEDC中包含至少部分的水。

[0246] E48. 根据前述实施方案E29至E47任一项的方法,其中在步骤(C)和(D)中,在步骤(D)中将FEEDC进料到第二分离塔之前,在FEEDC中包含基本上全部的水。

[0247] E49. 根据前述实施方案E29至E47任一项的方法,其中在步骤(C)和(D)中,在FEEDC中以进入第二分离塔的单独水物流的形式包含至少部分的水。

[0248] E50. 根据实施方案E49的方法,其中单独水物流被送入第二分离塔的位置位于:将FEEDC中其余物料送入第二分离塔的位置和第二分离塔的底部之间。

[0249] E51. 根据前述实施方案E29至E50任一项的方法,其中在步骤(D)中:其中在步骤(III)中:第一上部流出物的温度在5℃至80℃的范围内,或者10℃至70℃;或者20℃至60℃,或者30℃到50℃。

[0250] E52. 根据前述实施方案E29至E51任一项的方法,其中在步骤(D)中:第一下部流出物的温度在90℃至200℃的范围内;或者100℃至190℃;或者110℃至180℃;或者120℃至170℃;或者130℃至160℃;或者140℃至150℃。

[0251] E53. 根据前述实施方案E29至E52任一项的方法,其中在步骤(C)和(D)中,CH20(1)和CH20(2)是要满足使得FEEDC中包含的水的总量基本上等于在上部流出物EFFUD中含有的水的总量。

[0252] E54. 根据实施方案E43的方法,进一步包括下面的步骤(F):

[0253] (F) 将至少部分EFFUE中的环己酮转化成包括己内酰胺和CMVAM浓度的甲基戊内酰胺的产品PCapro,其中 $CMVAM \leq 5.0\text{ppm}$,或者 $CMVAM \leq 3.0\text{ppm}$,或者 $CMVAM \leq 1.0\text{ppm}$,或者 $CMVAM \leq 0.8\text{ppm}$,或者 $CMVAM \leq 0.5\text{ppm}$,或者 $CMVAM \leq 0.3\text{ppm}$ 。

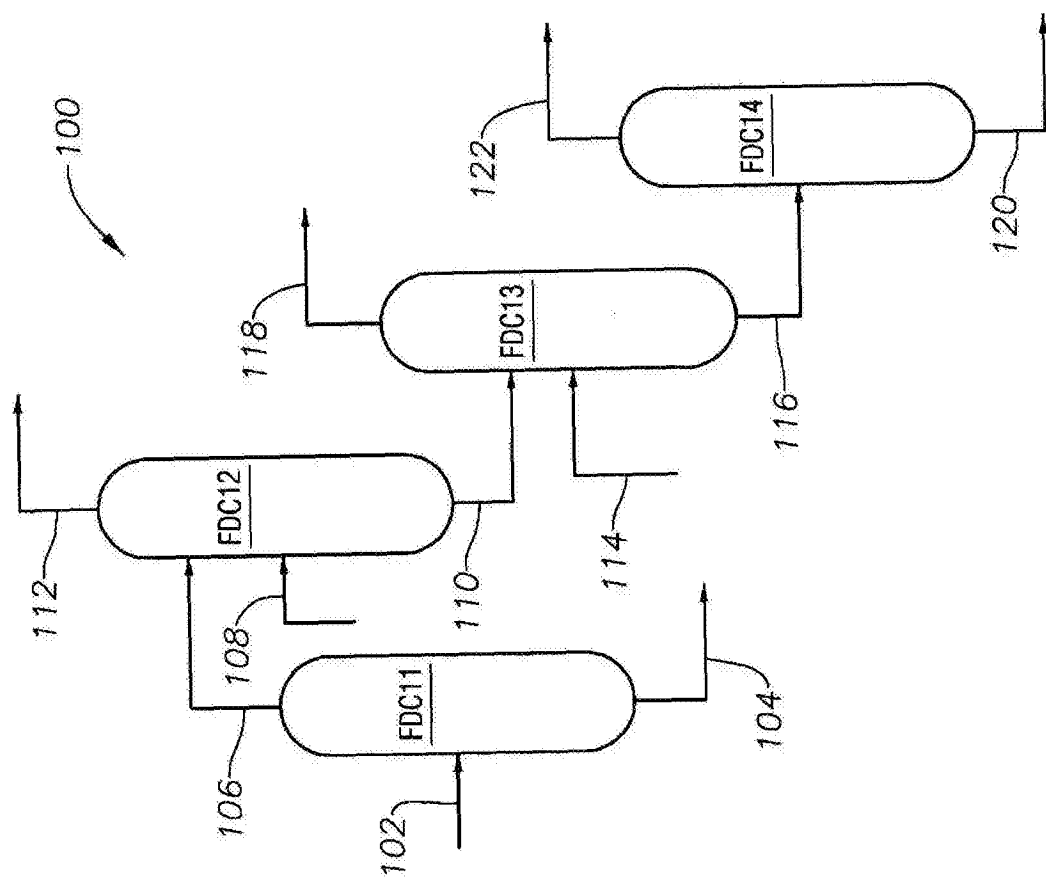


图 1

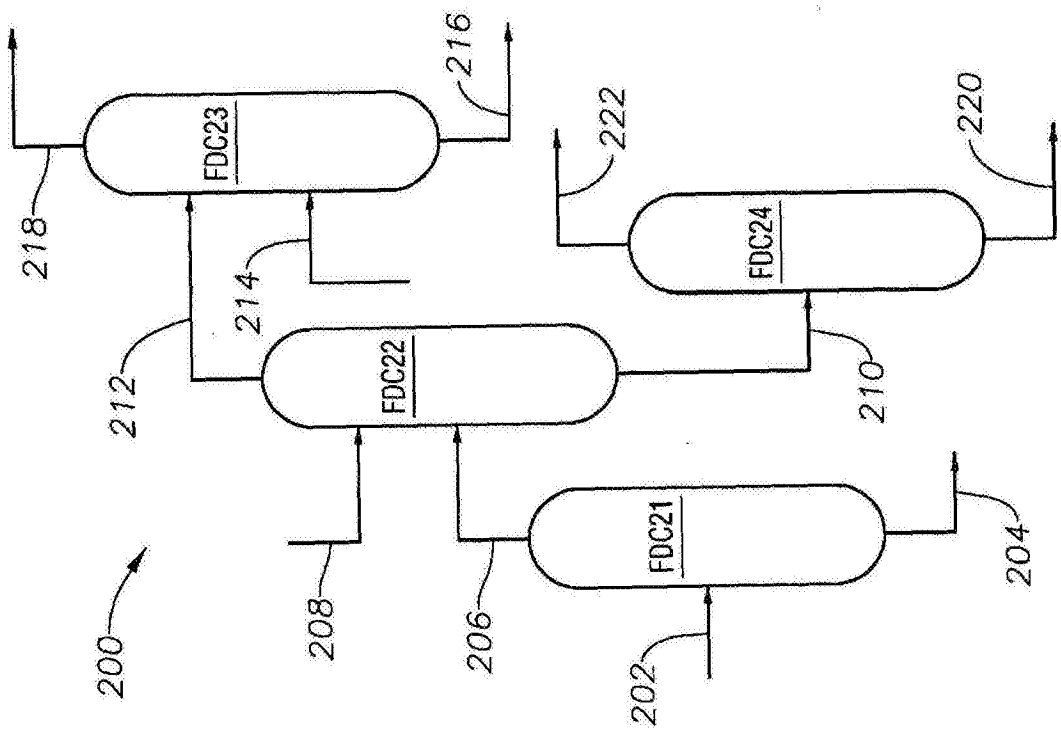


图 2