



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101107209 B

(45) 授权公告日 2011. 01. 12

(21) 申请号 200680003116. 4

(22) 申请日 2006. 01. 17

(30) 优先权数据

05075184. 1 2005. 01. 25 EP

05075185. 8 2005. 01. 25 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 07. 25

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2006/000521 2006. 01. 17

(87) PCT申请的公布数据

W02006/079485 EN 2006. 08. 03

(73) 专利权人 帝斯曼知识产权资产管理有限公司  
司

地址 荷兰海尔伦

(72) 发明人 拉里·沃克尔·怀亚特

(74) 专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理  
有限责任公司 11258

代理人 李剑

(51) Int. Cl.

C07C 35/08(2006. 01)

C07C 49/403(2006. 01)

C07C 29/132(2006. 01)

C07C 45/53(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1071301 C, 2001. 09. 19, 全文.

EP 0004105 A1, 1979. 09. 19, 全文.

审查员 李勇

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 1 页

(54) 发明名称

制备环己酮和环己醇的方法

(57) 摘要

本发明提供了制备环己酮和环己醇的方法，所述方法包括：(a) 通过将有机溶液与第一水性碱溶液混合，中和所述有机溶液中存在的酸和/或二氧化碳，以形成包含第一水相和第一有机相的第一混合物，其中所述有机溶液还包含环己基过氧化氢，(b) 将第一水相与第一有机相分离，(c) 排出第一水相，(d) 通过将所述第一有机相与第二水性碱溶液混合，分解所述第一有机相中存在的环己基过氧化氢，以形成包含第二水相和含有环己酮和环己醇的第二有机相，(e) 将第二水相与第二有机相分离，(f) 将所述经分离的第二水相的至少一部分供料给所述中和步骤 (a)，其中所述方法还包括将第一水相的一部分供料给所述分解步骤，以使第一水相在 25°C 下测量的 pH 大于 8.5。

1. 制备环己酮和环己醇的方法,所述方法包括:

(a) 通过将有机溶液与第一水性碱溶液混合,中和所述有机溶液中存在的酸和/或二氧化碳,以形成包含第一水相和第一有机相的第一混合物,其中所述有机溶液还包含环己基过氧化氢,

(b) 将第一水相与第一有机相分离,

(c) 排出第一水相,

(d) 通过将所述第一有机相与第二水性碱溶液混合,分解所述第一有机相中存在的环己基过氧化氢,以形成包含第二水相和含有环己酮和环己醇的第二有机相的第二混合物,

(e) 将第二水相与第二有机相分离,

(f) 将所述经分离的第二水相的至少一部分供料给所述中和步骤(a),

其特征在于,所述方法还包括将所述第一水相的一部分供料给所述分解步骤,其中所述第一水相在 25°C 下测量的 pH 大于 8.5。

2. 如权利要求 1 的方法,其特征在于,所述方法包括将所述第一水相的一部分供料给所述分解步骤,其中所述第一水相在 25°C 下测量的 pH 小于 13。

3. 如权利要求 1 的方法,其特征在于,所述方法包括将所述第一水相的一部分供料给所述分解步骤,其中所述第一水相在 25°C 下测量的 pH 为 9-10。

4. 如权利要求 1 的方法,其特征在于,供料给所述中和步骤的所述经分离的第二水相的量使得所述第一水相在 25°C 下测量的 pH 大于 8.5。

5. 如权利要求 2 的方法,其特征在于,供料给所述中和步骤的所述经分离的第二水相的量使得所述第一水相在 25°C 下测量的 pH 小于 13。

6. 如权利要求 3 的方法,其特征在于,供料给所述中和步骤的所述经分离的第二水相的量使得所述第一水相在 25°C 下测量的 pH 为 9-10。

7. 如权利要求 1-6 中任何一项的方法,其特征在于,所述第二水相在 25°C 下测量的 pH 大于 13。

8. 如权利要求 1 的方法,其特征在于,所述方法还包括将所述经分离的第二水相的一部分供料给所述分解步骤(d)。

9. 如权利要求 1 的方法,其特征在于,所述方法包括将所述经分离的第二水相分成两部分,将所述经分离的第二水相的一部分供料给所述中和步骤(a),将所述经分离的第二水相的另一部分供料给所述分解步骤(d)。

10. 如权利要求 9 的方法,其特征在于,所述第一水性碱溶液是所述经分离的第二水相的所述一部分,所述第二水性碱溶液的一部分是所述经分离的第二水相的所述另一部分,所述第二水性碱溶液的另一部分是碱金属氢氧化物的水溶液。

11. 如权利要求 10 的方法,其特征在于,所述碱金属氢氧化物的水溶液的量使得所述第二水相在 25°C 下测量的 pH 大于 13。

12. 如权利要求 9 的方法,其特征在于,供料给所述分解步骤的所述经分离的第二水相的量使得所述第二水相与所述有机相的体积比大于 0.01 且小于 1。

13. 如权利要求 1 的方法,其特征在于,所述方法还包括蒸馏所述第二有机相以得到环己酮和环己醇。

## 制备环己酮和环己醇的方法

[0001] 本发明涉及制备环己酮和环己醇的方法,所述方法包括:

[0002] (a) 通过将有机溶液与第一水性碱溶液混合,中和所述有机溶液中存在的酸和/或二氧化碳,以形成包含第一水相和第一有机相的第一混合物,其中所述有机溶液还包含环己基过氧化氢,

[0003] (b) 将第一水相与第一有机相分离,

[0004] (c) 排出第一水相,

[0005] (d) 通过将所述第一有机相与第二水性碱溶液混合,分解所述第一有机相中存在的环己基过氧化氢,以形成包含第二水相和含有环己酮和环己醇的第二有机相的第二混合物,

[0006] (e) 将第二水相与第二有机相分离,

[0007] (f) 将所述经分离的第二水相的至少一部分供料给所述中和步骤(a)。

[0008] 这样的方法例如在 EP-A-4105 中有描述。在 EP-A-4105 所述的方法中,由环己烷氧化而得到的包含环己基过氧化氢、酸和二氧化碳的混合物经历中和步骤,通过添加水性碱溶液来中和该氧化混合物中存在的酸和二氧化碳,得到包含水相和有机相的混合物。在中和之后,水相被分离掉,所得有机溶液经历分解步骤,以将环己基过氧化氢分解成环己酮和环己醇。EP-A-4105 描述,在分解反应完成之后,可将所得水层分离掉,并可利用蒸馏将环己酮与环己醇与所得的有机溶液分离。

[0009] 已经发现,从分解反应完成后得到的混合物中分离水相,这难以进行。还令人惊讶地发现,EP-A-4105 中所述的方法可能会在蒸馏分解所得有机溶液的蒸馏塔中造成结垢和/或形成副产物。已发现,这是由水相与分解反应完成后所得混合物分离缓慢或不完全引起的。

[0010] 因此,本发明的目的是改进分解后所得混合物的分离。

[0011] 上述目的如下实现:将第一水相的一部分供料给所述分解步骤,以使第一水相在 25°C 下测量的 pH 大于 8.5。

[0012] 已令人惊讶地发现,第一水相的 pH 对第二水相与第二有机相的分离效率有显著影响。然而,控制第一水相的 pH 而不影响分解步骤的 pH,这难以进行。这是因为,第一水相的 pH 一方面很大程度上取决于分解步骤的 pH,另一方面取决于供料给中和步骤的有机溶液中的酸和/或二氧化碳的浓度。例如,可以通过将碱供料给中和步骤来控制第一水相的 pH。然而,将碱供料给中和步骤是不利的,因为这可能导致碱消耗增加和/或第二水相的 pH 偏离期望的 pH。现已令人惊讶地发现,通过将第一水相的一部分供料给所述分解步骤,可以容易地控制第一水相的 pH。

[0013] 因此,本发明提供了一种制备环己酮和环己醇的方法,所述方法包括:

[0014] (a) 通过将有机溶液与第一水性碱溶液混合,中和所述有机溶液中存在的酸和/或二氧化碳,以形成包含第一水相和第一有机相的第一混合物,其中所述有机溶液还包含环己基过氧化氢,

[0015] (b) 将第一水相与第一有机相分离,

[0016] (c) 排出第一水相,

[0017] (d) 通过将所述第一有机相与第二水性碱溶液混合,分解所述第一有机相中存在的环己基过氧化氢,以形成包含第二水相和含有环己酮和环己醇的第二有机相的第二混合物,

[0018] (e) 将第二水相与第二有机相分离,

[0019] (f) 将所述经分离的第二水相的至少一部分供料给所述中和步骤(a),

[0020] 其中所述方法还包括将第一水相的一部分供料给所述分解步骤,以使第一水相在 25°C 下测量的 pH 大于 8.5。

[0021] 已发现,第一水相的 pH 大于 8.5(在 25°C 下测量),可以明显改善水相与分解反应完成后所得混合物的分离,导致第二有机相中的钠含量降低。已发现,第二有机相中钠含量的减少可使蒸馏包含第二有机相的剩余混合物的蒸馏塔中的结垢(例如由于盐夹带)更少和/或副产物形成(例如由于醛醇缩合)更少。

[0022] 本发明的方法包括将第一水相的一部分供料给所述分解步骤,以使第一水相具有期望的 pH 值,即在 25°C 下测量的 pH 大于 8.5。优选地,本发明的方法包括将第一水相的一部分供料给所述分解步骤,以使第一水相在 25°C 下测量的 pH 优选小于 13,更优选小于 11,甚至更优选小于 10.5,最优选 9-10。在一种优选实施方式中,第一水相的 pH 由供料给中和步骤的经分离的第二水相的量来控制。优选地,供料给中和步骤的经分离的第二水相的量使得第一水相在 25°C 下测量的 pH 大于 8.5。优选地,供料给中和步骤的经分离的第二水相的量使得第一水相在 25°C 下测量的 pH 小于 13。更优选地,供料给中和步骤的经分离的第二水相的量使得第一水相在 25°C 下测量的 pH 为 9-10。

[0023] 在本发明的方法中,将第一水相的一部分供料给分解步骤。在一种实施方式中,本发明的方法包括:将第一水相与第一有机相分离;将经分离的第一有机相和一部分经分离的第一水相供料给分解步骤。在另一种实施方式中,本发明的方法包括:将第一水相与第一有机相分离;将经分离的第一有机相与一部分经分离的第一水相混合,得到第二混合物;将所述第二混合物供料给分解步骤。在另一种实施方式中,本发明的方法包括:将第一水相的一部分与第一混合物分离,得到经分离的第一水相以及包含第一有机相和其余部分的第一水相的剩余混合物;将剩余混合物供料给分解步骤。

[0024] 优选地,进行所述中和步骤的温度为 50-170°C。更优选地,进行所述中和步骤的温度为 50-100°C,甚至更优选 50-80°C,甚至更优选 55-70°C。

[0025] 在所述中和步骤中得到的第一混合物包含含有经中和的酸的第一水相以及含有环己基过氧化氢的第一有机相。本发明的方法还包括将第一水相与第一有机相分离。所述分离可通过任何合适的方法进行,例如通过使用一个或更多重力沉降器的溢析。

[0026] 本发明的方法还包括排出一部分第一水相(净化)。在一种实施方式中,本发明的方法包括:将第一水相与第一有机相分离;排出一部分经分离的第一水相;将经分离的第一有机相和经分离的第一水相的其余部分供料给分解步骤。在另一种实施方式中,本发明的方法包括:将第一水相与第一有机相分离;排出一部分经分离的第一水相;将经分离的第一有机相与经分离的第一水相的其余部分混合,得到第二混合物;将所述第二混合物供料给分解步骤。在另一种实施方式中,本发明的方法包括:将第一水相的一部分与第一混合物分离,得到经分离的第一水相以及包含第一有机相和其余部分的第一水相的剩余混合

物；排出经分离的第一水相；将剩余混合物供料给分解步骤。

[0027] 进行所述分解步骤的温度为 60-170℃，更优选 60-120℃，甚至更优选 60-110℃。

[0028] 进行第二水相与第二有机相的分离的温度优选大于 80℃，更优选大于 85℃，甚至更优选大于 90℃。在高温下将第二水相与第二有机相分离，导致分离效率的提高。优选地，第二水相与第二有机相的分离在最后一个分解反应器的出口温度下进行。在所述分解步骤得到的第二混合物包含第二水相和含有环己酮和环己醇的第二有机相。本发明的方法还包括将第二水相与第二有机相分离。优选地，进行所述分离，以使所述分离后第二有机相中的钠含量小于 100ppm，更优选小于 50ppm，甚至更优选小于 10ppm（相对于第二有机相）。已令人惊讶地发现，第一水相的 pH 对第二水相与分解反应完成后所得混合物的分离具有显著影响。所述分离可通过分离水相与有机相领域中的技术人员已知的操作进行，例如滗析和 / 或使用板式分离器或静电分离器。在一种优选实施方式中，所述分离通过使用一个或更多个重力沉降器之后使用板式分离器来进行。

[0029] 在本发明的方法中，通过将有机溶液与第一水性碱溶液混合，来中和还包含环己基过氧化氢的所述有机溶液中存在的酸和 / 或二氧化碳。所述混合可通过任何合适的方法进行，例如通过填充塔、流动或管线混合器、泵、静态混合器、搅拌槽或其组合。混合还可包括将第一水性碱溶液注射到有机溶液中。

[0030] 在本发明的方法中，通过将所述第一有机相与第二水相碱溶液混合来分解所述第一有机相中存在的环己基过氧化氢，以形成包含第二水相和含有环己酮和环己醇的第二有机相的第二混合物。所述混合可通过任何合适的方法进行，例如通过填充塔、流动或管线混合器、泵、静态混合器、搅拌槽或其组合。混合还可包括将第二水性碱溶液注射到剩余混合物中。在一种优选实施方式中，分解在例如直列式混合器或串联的数个连续式搅拌釜反应器的具有柱塞流特性的反应区中进行。

[0031] 优选地，所述分解在水溶性金属盐催化剂的存在下进行，所述催化剂对环己基过氧化氢到环己酮和环己醇的分解进行催化，其例如是如钴、铬、镍、铁、锰和铜之类的过渡金属的盐。优选的是，用作为过渡金属盐的钴盐和 / 或铬盐（例如硫酸盐或硝酸盐）来进行分解。水溶性金属盐的浓度可在宽范围内变化，例如浓度为 0.1-100ppm（以金属计且相对于水相重量）。优选地，使用 1-10ppm 的浓度。

[0032] 第一和第二水性碱溶液是指包含经溶解的碱的水溶液。优选地，碱是碱土金属氢氧化物和 / 或一种或更多种碱土金属盐，或者，碱是碱金属氢氧化物和 / 或一种或更多种碱金属盐。因此，第一和第二水性碱溶液优选为包含碱土金属氢氧化物和 / 或一种或更多种碱土金属盐的水溶液，或者，水性碱溶液为包含碱金属氢氧化物和 / 或一种或更多种碱金属盐的水溶液。更优选地，第一和第二水性碱溶液为包含碱金属氢氧化物和 / 或一种或更多种碱金属盐的水溶液。合适的碱（土）金属盐是碱（土）金属磷酸盐、碱（土）金属碳酸盐和碱（土）金属碳酸氢盐。优选的碱（土）金属盐是碱（土）金属碳酸盐和碱（土）金属碳酸氢盐。优选的碱土金属是镁。碱金属优选钾或钠，更优选钠。

[0033] 优选地，第一水性碱溶液是包含碱金属碳酸盐、碱金属碳酸氢盐和碱金属羧酸盐的水溶液。更优选地，第一水相碱溶液是包含碳酸钠、碳酸氢钠和羧酸钠盐的水溶液。优选地，第一水相的酸式盐、碳酸氢盐和碳酸盐的总量小于等于 40wt% 且大于等于 20wt%（相对于第一水相）。

[0034] 优选地,第二水性碱溶液是包含碱金属氢氧化物、优选氢氧化钾的水溶液。更优选地,第二水性碱溶液是包含碱金属氢氧化物、碱金属碳酸盐和碱金属羧酸盐的水溶液。优选地,第二水相的酸式盐和碳酸盐的总量小于等于 40wt% 且大于等于 20wt% (相对于第二水相)。

[0035] 优选地,为了使环己基过氧化氢高效地分解,第二水相在 25°C 下测量的 pH 大于 13。

[0036] 第二水相与第二有机相的体积比优选大于 0.01,更优选大于 0.02,更优选大于 0.05,甚至更优选大于 0.1。

[0037] 增大第二水相与第二有机相的体积比导致分解反应速度提高。对于第二水相与第二有机相的体积比,没有具体上限。可以使用大于 1 的第二水相与第二有机相的体积比,但这并不能提供特别的优点。因此,第二水相与第二有机相的体积比优选小于 1,更优选小于 0.6。在一种优选实施方式中,第二有机相与一定量的第二水性碱溶液混合,以使第二水相与第二有机相的体积比具有期望值。

[0038] 本发明的方法包括将所述经分离的第二水相的至少一部分供料给所述中和步骤 (a)。在一种优选实施方式中,该方法还包括将所述经分离的第二水相的一部分供料给所述分解步骤 (d)。在一种更优选的实施方式中,该方法包括:在将第二水相与第二有机相进行所述分离之后,将所述经分离的第二水相分成两部分,将所述经分离的第二水相的一部分 (部分 A) 供料给中和步骤,将所述经分离的第二水相的另一部分 (部分 B) 供料给分解步骤。优选地,第一水性碱溶液是所述经分离的第二水相的部分 A;第二水性碱溶液的一部分是所述经分离的第二水相的部分 B,第二水性碱溶液的另一部分是碱金属氢氧化物的水溶液。在一种优选实施方式中,第二水性碱溶液是碱金属氢氧化物的水溶液和所述经分离的第二水相的部分 B 的混合物。优选地,供料给分解步骤的碱金属氢氧化物的水溶液的量使得最后一个分解反应器的第二水相的 pH 具有期望值。优选地,第二水相在 25°C 下测量的 pH 大于 13。本发明的方法包括排出一部分第一水相 (净化)。优选地,排出的第一水相的量可以避免在本发明的方法中积累水。在所述优选实施方式中,本发明的方法包括将剩余的第一水相供料给分解步骤。优选地,供料给分解步骤的第一水相的量使得第一水相在 25°C 下测量的 pH 大于 8.5 且小于 13,更优选大于 9 且小于 11,甚至更优选 9-10。在所述优选实施方式中,供料给中和步骤的经分离的第二水相的量使得第一水相的 pH 具有期望值,并且同时避免在方法中积累水。在所述优选实施方式中,供料给分解步骤的经分离的第二水相的量优选使得第二水相与第二有机相的体积比具有期望值。第二水相与第二有机相的体积比优选大于 0.01 且优选小于 1。已令人惊讶地发现,在此优选实施方式中,将一部分第一水相供料给分解步骤,导致可以容易地在期望 pH 下操作中和和分解步骤,从而有效地分离分解后所得的混合物,同时以高选择性将其分解成环己酮和环己醇,并且使碱消耗量降低。

[0039] 根据本发明,待中和的酸和 / 或二氧化碳和待分解的环己基过氧化氢可以存在于任何包含酸和环己基过氧化氢的有机溶液中。例如,包含 0.1-20wt% 环己基过氧化氢和 0.1-3wt% 酸 (相对于有机溶液) 的有机溶液。

[0040] 可以用各种已知方法得到存在于供料给所述中和步骤的有机溶液中的环己基过氧化氢以及酸和 / 或二氧化碳。

[0041] 例如,环己基过氧化氢和酸的制备包括:在存在或不存在促进所形成的环己基过

氧化氢分解的物质的条件下,用含氧气体氧化环己烷,得到包含环己烷、环己酮、环己醇、环己基过氧化氢、酸、二氧化碳、酯、低沸点化合物和高沸点化合物的氧化混合物。低沸点化合物是指沸点低于环己酮但高于环己烷的有机化合物。其例子是丁醇、戊醛、己醛、戊醇和环氧基环己烷。高沸点化合物是指沸点高于环己醇的有机化合物。其例子是 2-环己亚基环己酮、2-亚己基环己酮、环己酮和 2-(环己烯-1-基)环己酮。氧化通常在液相中发生。作为含氧气体,可以使用例如纯氧气、空气、富氧气或贫氧气、或与氮气或其它惰性气体混合的氧气。合适的氧化温度为 120-200℃。优选地,使用 140-190℃的氧化温度。氧化反应通常进行 5 分钟至 24 小时。压力通常为 0.3-5MPa,优选 0.4-2.5MPa。

[0042] 优选地,在不存在促进所形成的环己基过氧化氢分解的物质(例如过渡金属化合物)的条件下,通过用含氧气体氧化环己烷,得到本发明的待分解环己基过氧化氢,在下文中称为非催化性环己烷氧化。非催化性环己烷氧化要优于催化性环己烷氧化,原因在于非催化性环己烷氧化使得环己基过氧化氢的收率更高。通常,这样的非催化性环己烷氧化所得的混合物包含的环己基过氧化氢的重量百分比至少与环己酮和环己醇的重量百分比相当。通常,这样的非催化性环己烷氧化所得的反应混合物中的环己基过氧化氢的量至少为环己酮和环己醇的量的两倍。与非催化性环己烷氧化相比,催化性氧化(通常使用钴和/或铬化合物)形成的主要产物是环己醇和环己酮,此外还有相对少量的环己基过氧化氢,而大部分环己基过氧化氢已在氧化步骤中已分解成环己醇。催化性氧化得到的混合物包含小于 50%的环己基过氧化氢(相对于环己醇加上环己酮的重量百分比)。与环己醇加上环己酮的重量百分比相比,过氧化物通常甚至小于 40%。尽管如此,本发明的方法也可以有利地用于分解由催化性氧化得到的环己基过氧化氢。

[0043] 可选地,在将通过用含氧气体氧化环己烷所得的混合物中存在的酸和/或二氧化碳进行所述中和步骤之前,通过分离(优选通过闪蒸或蒸馏)全部或优选部分环己烷,可以将用含氧气体氧化环己烷所得的混合物浓缩。

[0044] 优选地,本方法在所述中和步骤之前还包括对有机溶液中存在的夹带气体和/或溶解气体进行脱气。

[0045] 如果包含酸和/或二氧化碳以及环己基过氧化氢的有机溶液由环己烷氧化生成,则有机溶液通常还包含其它化合物,例如(1)环己烷和/或(2)环己酮和/或(3)环己醇。有机溶液中的环己基过氧化氢浓度和酸浓度并不关键。例如,有机溶液中存在的环己基过氧化氢和酸可以分别为 0.1-20wt%和 0.1-3wt%(相对于有机溶液)。有机溶液中的环己酮和环己醇的总浓度并不关键,例如可为 0-20wt%(相对于全部有机溶液)。

[0046] 本发明的方法优选还包括蒸馏第二有机相(如果需要的话,用水洗涤后)以得到环己酮和环己醇。

[0047] 在一种优选实施方式中,本发明提供了一种制备环己酮和环己醇的方法,所述方法包括:

[0048] (1) 用含氧气体氧化环己烷,以得到包含环己基过氧化氢、环己烷、环己醇、环己酮、酸、二氧化碳、酯、低沸点化合物和高沸点化合物的有机溶液;

[0049] (2) 可选地,将部分环己烷与所述有机溶液分离;

[0050] (3) 通过将有机溶剂与第一水性碱溶液混合,中和在氧化中形成的酸和二氧化碳,以形成包含第一水相和第一有机相的第一混合物;

- [0051] (4) 将第一水相与第一有机相分离；
- [0052] (5) 排出第一水相；
- [0053] (6) 通过将所述第一有机相与第二水性碱溶液混合，分解所述第一有机相中存在的环己基过氧化氢，以形成包含第二水相和含有环己酮和环己醇的第二有机相的第二混合物；
- [0054] (7) 将第二水相与第二有机相分离；
- [0055] (8) 蒸馏第二有机相以得到环己酮和环己醇。
- [0056] 在此优选实施方式中，蒸馏第二有机相以得到环己酮和环己醇优选包括以下步骤：将环己烷与第二有机相分离 (7. a)；将低沸点混合物与第二有机相分离 (7. b)；将环己酮与第二有机相分离 (7. c)；将环己醇与第二有机相分离 (7. d)。在 (7. a)、(7. b)、(7. c) 和 / 或 (7. d) 之间可以进行其它纯化和 / 或回收步骤。
- [0057] 更优选地，在此实施方式中，蒸馏第二有机相以得到环己酮和环己醇优选包括：通过蒸馏将环己烷与第二有机相分离，以得到包含环己烷的顶部产物和包含环己酮、环己醇、低沸点化合物和高沸点化合物的第一底部产物；通过蒸馏将低沸点化合物与第一底部产物分离，以得到包含低沸点化合物的顶部产物和包含环己酮、环己醇和高沸点化合物的第二底部产物；通过蒸馏将环己酮与第二底部产物分离，以得到包含环己酮的顶部产物和包含环己醇和高沸点化合物的第三底部产物；通过蒸馏将环己醇与第三底部产物分离，以得到包含环己醇的顶部产物和包含高沸点化合物的底部产物。然后，环己醇可以进行脱氢反应。在上述蒸馏步骤之间可以进行其它纯化和 / 或回收步骤。

#### 附图说明

- [0058] 图 1 示出了本发明的方法的一种优选实施方式。图 1 中的符号具有如下含义：
- [0059] (1) = 有机溶液；
- [0060] (2) = 第一水性碱溶液；
- [0061] (3) = 第一水相；
- [0062] (4) = 第一有机相和第一水相；
- [0063] (5) = 第二水性碱溶液；
- [0064] (6) = 第二水相；
- [0065] (7) = 第二有机相；
- [0066] (8) = 部分 A；
- [0067] (9) = 部分 B；
- [0068] (10) = 碱金属氢氧化物的水溶液；
- [0069] (11) = 水溶性过渡金属盐催化剂的水溶液；
- [0070] Ia = 中和反应器；
- [0071] Ib = 液 / 液分离器；
- [0072] IIa = 分解反应器；
- [0073] IIb = 液 / 液分离器。

#### 具体实施方式

- [0074] 参见图 1, Ia 表示中和反应器。管线 1 表示包含酸、二氧化碳和环己基过氧化氢的

有机溶液。管线 2 表示第一水性碱溶液,其为在分离器(如果对分解所得的混合物的分离操作包括多于一个分离器,则为最后一个分离器)中得到的第二水相(管线 6)的一部分(部分 A)。在供料给中和反应器 Ia 之前,将有机溶液与第一水性碱溶液预混合。中和之后,将包含第一水相和第一有机相的第一混合物供应至液/液分离器 Ib,第一水相与第一有机相在其中分离。通过管线 3 排出一部分经分离的第一水相。在供料给分解反应器 IIa(如果用一系列分解反应器进行分解,则为第一个分解反应器)之前,将包含第一有机相和其余部分的第一水相的剩余混合物(管线 4)与第二水性碱溶液(管线 5)预混合。通过将分离器(如果对分解所得的混合物的分离操作包括多于一个分离器,则为最后一个分离器)得到的第二水相(管线 6)的一部分(部分 B)(管线 9)与碱金属氢氧化物(优选氢氧化钠)的水溶液(管线 10)混合,得到第二水性碱溶液。通过管线 11 将水溶性过渡金属盐催化剂的水溶液供料给分解反应器 IIa。如果用一系列分解反应器进行分解,则将上述物流供料给第一个分解反应器。分解之后,将包含第二水相和第二有机相的第二混合物供应至液/液分离器 IIb(如果对分解所得的混合物的分离操作包括多于一个分离器,则为第一个分离器),第二水相(管线 6)与第二有机相(管线 7)在其中分离。可选地在用水洗涤之后,蒸馏第二有机相(管线 7),以得到环己酮和环己醇。

[0075] 通过以下实施例说明本发明,这些实施例不限制本发明。

#### [0076] 实施例 1

[0077] 非催化性环己烷氧化所得的氧化混合物(图 1 中的管线 1)由环己烷、3.2wt% 的环己基过氧化氢、0.5wt% 的环己醇、0.3wt% 的环己酮和副产物组成。除其它副产物以外,此混合物还包含 0.02wt% 的  $\text{CO}_2$  和 0.4wt% 的混合有机酸(C1-C6 一元酸和二元酸)。将氧化混合物冷却至  $60^\circ\text{C}$ 。在供料给搅拌良好的中和反应器(图 1 中的 Ia)之前,将冷却的氧化混合物与从环己基过氧化氢分解反应器后面的板式分离器得到的水性碱溶液(图 1 中的管线 2)预混合。水性碱溶液(管线 2)包含 4.1wt% 的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、1.4wt% 的 NaOH 和 14.6wt% 的混合 C1-C6 一元酸和二元酸的羧酸钠。水溶液和有机溶液在中和反应器(Ia)中完全混合,以得到有机相水相细乳化液。此乳化液中的水相含量为 3.8vol%。在此反应器的出口,  $\text{CO}_2$  和有机酸被定量中和。中和反应器的出口温度为  $65^\circ\text{C}$ 。离开此反应器之后,乳化液被供应至重力沉降器(图 1 中的 Ib),在此从乳化液分离出水相。所得水相包含 0.3wt% 的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、3.6wt% 的  $\text{NaHCO}_3$  和 21.5wt% 的混合 C1-C6 一元酸和二元酸的羧酸钠(不含 NaOH)。选择物流 2 的量,以使离开重力沉降器的水相的 pH 为 9.1。由于中和步骤与分解步骤中的全部过剩水相在方法中的此处被完全净化(净化流 3),因此只能通过调节净化流来获得此 pH,调节方式是将 35% 的净化流与经分离的有机相一起送至第一分解反应器(物流 4)。因此,净化的水相的量(图 1 中的管线 3)为离开重力沉降器的水相的 65%。因此 35% 的离开重力沉降器的水相与经分离的有机相合并(图 1 中的管线 4)。在供料给第一个搅拌良好的分解反应器 IIa 之前,将所得混合物(管线 4)与水性碱溶液(管线 5)预混合。通过将环己基过氧化氢分解反应器后面的板式分离器得到的水性碱溶液(图 1 中的管线 6)的一部分(管线 9)与 NaOH 水溶液(管线 10)混合,得到水性碱溶液(管线 5)。将额外的 NaOH 水溶液(管线 10)供料给物流 9,以补充在中和步骤与分解步骤中消耗的碱。供料给的 NaOH 的量使得最后一个分解反应器出口处水相中的 NaOH 浓度为 0.4mol/l。而且,将少量的硫酸钴水溶液(图 1 中的管线 11)作为将环己基过氧化氢分解成环己醇和环己酮的催

化剂加入第一分解反应器。分解反应器中存在的水相中的钴浓度约为 5ppm。在最后一个分解反应器之后,环己基过氧化氢转化完成。由于绝热温度升高,最后一个分解反应器的出口温度为 95℃。使此反应器出口所得的乳化液在两个串联重力沉降器接着一个板式分离器中沉降(图 1 中的 IIb)。在液/液分离之后,所得有机相(图 1 中的管线 7)的钠含量小于 5ppm,表明有效去除了水相。经分离的有机相主要包含环己烷,还包含 1.7wt%的环己酮和 1.7wt%的环己醇。这对应于环己基过氧化氢分解反应的选择性为 91.5%。将来自分解反应器之后的液/液分离器的水相大部分循环至第一分解反应器(图 1 中的管线 9)。控制此物流的大小,以使分解反应器包含约 15vol%的水相。将来自分解反应器之后的液/液分离器的水相的一小部分供料给中和反应器的进料(图 1 的管线 8)。在此实验中,NaOH 的总消耗量为 96kg 每吨生成的环己酮加环己醇。

[0078] 对比实验

[0079] 重复实施例 1,不同之处在于,选择物流 2 的量以使离开重力沉降器 Ib 的经分离的水相被完全净化(物流 3)。因此,离开重力沉降器 Ib 的经分离的水相不供料给分解反应器 IIa。在此实验中,水相与有机相的分离变得十分困难,而且下游操作出现不利的效应(结垢以及再沸器中的收率损失)。

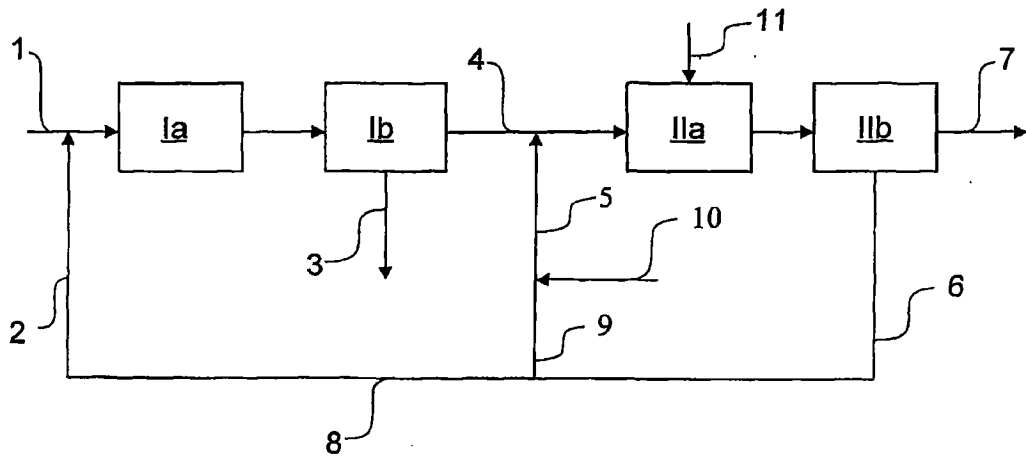


图 1