



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103664534 A

(43) 申请公布日 2014. 03. 26

(21) 申请号 201310424734. 8

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 09. 17

C07C 39/04 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C07C 37/08 (2006. 01)

13155025. 3 2013. 02. 13 EP

C07C 49/403 (2006. 01)

61/701, 984 2012. 09. 17 US

C07C 45/53 (2006. 01)

61/701, 997 2012. 09. 17 US

61/729, 019 2012. 11. 21 US

61/734, 213 2012. 12. 06 US

(71) 申请人 埃克森美孚化学专利公司

地址 美国得克萨斯

(72) 发明人 K·H·库施乐 J·M·达卡

J·R·拉特纳 C·L·贝克

E·J·莫泽勒斯奇

(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 邓毅

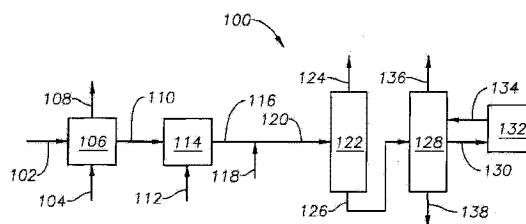
权利要求书1页 说明书20页 附图2页

(54) 发明名称

生产苯酚和 / 或环己酮的方法

(57) 摘要

在生产苯酚和 / 或环己酮的方法中, 环己基苯与含氧气体接触以产生包含氢过氧化环己基苯的氧化流出物。至少部分的氢过氧化环己基苯随后与裂解催化剂接触以产生包含苯酚和环己酮的裂解流出物和包含苯基环己醇的副产物。裂解流出物或其中和产物也包含至少一种含杂原子化合物, 其从裂解流出物和 / 或其中和产物中分离, 以留下贫含杂原子化合物和包含至少部分的苯基环己醇的裂解馏分。至少部分的苯基环己醇随后与包含 MCM-22 型分子筛的脱水催化剂接触以转化至少部分的苯基环己醇至苯基环己烯。



1. 生产苯酚和 / 或环己酮的方法,所述方法包括:
 - (a) 使环己基苯与含氧气体接触以产生含有氢过氧化环己基苯的氧化流出物;
 - (b) 使至少部分的含有氢过氧化环己基苯的氧化流出物与裂解催化剂接触以产生含有苯酚、环己酮和包括苯基环己醇的副产物的裂解流出物;
 - (b1) 任选地中和裂解流出物以产生其中和产物;其中裂解流出物和 / 或其中和产物包含至少一种含杂原子化合物;
 - (c) 将至少部分的至少一种含杂原子化合物从裂解流出物和 / 或其中和产物中分离以产生含至少部分的苯基环己醇和相比于分离之前少了至少 1.0% 的至少一种含杂原子化合物的裂解馏分;
 - (d) 使至少部分的含有苯基环己醇的裂解馏分与包含 MCM-22 型分子筛的脱水催化剂接触以转化至少部分的苯基环己醇至苯基环己烯。
2. 根据权利要求 1 的方法,其中接触步骤(a) 在含有至少一个杂原子的氧化催化剂的存在下进行,并且裂解流出物包含至少一种源自氧化催化剂的含杂原子化合物。
 3. 根据权利要求 2 的方法,其中氧化催化剂包含氮。
 4. 根据权利要求 1 或权利要求 2 的方法,其中裂解催化剂包含至少一个杂原子并且裂解流出物包含至少一种源自裂解催化剂的含杂原子化合物。
 5. 根据权利要求 4 的方法,其中裂解催化剂包含硫。
 6. 根据权利要求 4 的方法,其中裂解催化剂包含硫酸。
 7. 根据权利要求 1 或权利要求 2 的方法,其进一步包括:
 - (e) 使裂解流出物与碱接触以形成包含酸碱络合化合物的中和产物,所述酸碱络合化合物包含至少一个杂原子。
 8. 根据权利要求 7 的方法,其中碱包含氮。
 9. 根据权利要求 1 或权利要求 2 的方法,其中分离步骤(c) 在液体 - 蒸汽闪蒸装置中进行。
 10. 根据权利要求 1 或权利要求 2 的方法,其中分离步骤(c) 在第一蒸馏塔中进行。
 11. 根据权利要求 10 的方法,其中第一蒸馏塔包含间壁蒸馏塔。
 12. 根据权利要求 10 的方法,其中至少部分在接触步骤(d) 中产生的产物进料回第一蒸馏塔。
 13. 根据权利要求 1 或权利要求 2 的方法,其进一步包括:
 - (g) 使至少部分在接触步骤(d) 中产生的苯基环己烯与氢气接触以转化至少部分的苯基环己烯至环己基苯。
 14. 根据权利要求 13 的方法,其进一步包括:
 - (h) 供应至少部分在接触步骤(g) 中产生的环己基苯至接触步骤(a)。
 15. 根据权利要求 1 或权利要求 2 的方法,其中至少部分在步骤(a) 中的环己基苯是通过在加氢烷基化催化剂的存在下苯与氢气的反应产生的。

生产苯酚和 / 或环己酮的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于生产苯酚和 / 或环己酮的方法。

背景技术

[0002] 苯酚和环己酮在化学工业中是重要的材料并且是非常有用的,例如,在酚醛树脂、双酚 A、 ϵ -己内酰胺、己二酸、增塑剂,和尼龙聚合物的生产中。

[0003] 目前,通过异丙苯生产苯酚的普通路径是 Hock 方法,这是一个三步法,在该方法中的第一步涉及在酸性催化剂的存在下用丙烯烷基化苯以生产枯烯。第二步是枯烯的氧化,优选有氧氧化,至相应的氢过氧化枯烯。第三步,在多相或均相催化剂的存在下氢过氧化枯烯裂解成等摩尔量的苯酚和丙酮(联产物)。然而,世界的苯酚需求增长速度快于对丙酮联产物的需求。此外,由于供应中开发的短缺,丙烯的成本可能会增加。

[0004] 因此,一个可避免或减少丙烯用作为进料并且共同生产高级酮,而不是丙酮的方法,可能是有吸引力的用于生产苯酚的替代路线。例如,环己酮市场不断增长,环己酮作为工业溶剂、在氧化反应中的活化剂使用,并且用在己二酸、环己酮树脂、环己酮肟、己内酰胺和尼龙 6 的生产中。

[0005] 众所周知,苯酚和环己酮可通过 Hock 方法的变化共同生产,其中氧化环己基苯以获得氢过氧化环己基苯并且氢过氧化物在酸催化剂存在下分解为所需的苯酚和环己酮。虽然多种方法可用于生产环己基苯,一个优选的路径是通过苯的加氢烷基化,其中苯在催化剂的存在下与氢气接触,使得苯的一部分转化成环己烯,然后其与剩余的苯反应以生产所需的环己基苯。一种这样的方法在美国专利号 6037513 的方法中公开,其中的催化剂包含 MCM-22 型分子筛和至少一种加氢金属,其选自钨、钼、镍、钴及其混合物。这一参考文献还公开了可将得到的环己基苯氧化成相应的氢过氧化物,然后其分解成大致等摩尔量的所需的苯酚和环己酮联产物。

[0006] 在通过环己基苯的苯酚生产中存在若干在基于枯烯的 Hock 方法看不到的技术挑战。一个这样的挑战是,在氧化和 / 或裂解步骤中产生不可忽视量的副产物,包括苯基环己醇。为了提高产物的产量,优选将苯基环己醇脱水至苯基环己烯,然后其可直接,或者更理想的是,在加氢回到环己基苯之后循环到氧化步骤中。然而适合实现脱水反应的催化剂和转化条件也适合驱动潜在的苯基环己烯以及可能存在于脱水的进料中的任何残留的环己基苯或所需产物(环己酮和苯酚)的副反应。因此,环己酮可进行醇醛缩合至重产物并且苯酚可由苯基环己烯和环己基苯烷基化。另外,苯基环己烯中间体可进行以下反应:例如二聚、由残留的环己基苯烷基化、异构化至其它产物,例如甲基环戊基苯和氢转移至联苯。这些副反应不仅确实涉及有价值产物的潜在损失,而且其可导致脱水催化剂的减活。

[0007] 该方法的调查已经表明,MCM-22 型分子筛对作为裂解氢过氧化环己基苯副产物的苯基环己醇的脱水有独特的活性和选择性。然而,调查也显示裂解流出物倾向于包括含杂原子化合物(即含有除碳、氢和氧的原子的化合物),它可充当分子筛催化剂毒物,所述分子筛催化剂例如 MCM-22 和相关材料。据信这些含杂原子化合物源包括源自通常用于催化环

己基苯的氧化反应的环状酰亚胺的含氮化合物和是来自于通常用于催化氢过氧化环己基苯的裂解的硫酸的含硫化合物。其它潜在含杂原子化合物源是通常用于裂解反应的均相酸催化剂的中和上产生的酸碱络合物。

[0008] 发明概述

[0009] 本发明寻求提供一种用于制备苯酚和环己酮的方法，其使得苯基环己醇副产物能够选择性催化脱水至苯基环己烯，同时最大限度地减少含杂原子化合物造成的催化剂中毒。

[0010] 因此，在一个方面，本发明在于生产苯酚和 / 或环己酮的方法，该方法包括：

[0011] (a) 使环己基苯与含氧气体接触以产生含有氢过氧化环己基苯的氧化流出物；

[0012] (b) 使至少部分的含有氢过氧化环己基苯的氧化流出物与裂解催化剂接触以产生含有苯酚、环己酮和包括苯基环己醇的副产物的裂解流出物；

[0013] (b1) 任选地中和裂解流出物以产生其中和产物；

[0014] 其中裂解流出物和 / 或其中和产物包含至少一种含杂原子化合物；

[0015] (c) 将至少部分的至少一种含杂原子化合物从裂解流出物和 / 或其中和产物中分离以产生含至少部分的苯基环己醇和相比于分离之前少了至少 1.0% 的至少一种含杂原子化合物的裂解馏分；

[0016] (d) 使至少部分的含有苯基环己醇的裂解馏分与包含 MCM-22 型分子筛的脱水催化剂接触以转化至少部分的苯基环己醇至苯基环己烯。

[0017] 在一个实施方案中，接触步骤(a) 在含有至少一个杂原子(例如氮)的氧化催化剂的存在下进行，并且裂解流出物包含至少一种源自氧化催化剂的含杂原子化合物。例如，上述氧化催化剂可包括环状酰亚胺。

[0018] 在某些实施方案中，裂解催化剂包含至少一个杂原子，例如硫，并且裂解流出物包含至少一种源自裂解催化剂的含杂原子化合物，例如，裂解催化剂可包括硫酸。

[0019] 在某些实施方案中，使裂解流出物与碱接触以形成含有酸碱络合物的中和产物，所述酸碱络合物含有至少一个杂原子。例如，碱可包括至少一个杂原子，例如氮。

附图说明

[0020] 图 1 是根据本申请第一实施方案的生产苯酚和 / 或环己酮的方法的流程图。

[0021] 图 2 是根据本申请第二实施方案的生产苯酚和 / 或环己酮的方法的部分流程图。

[0022] 图 3 是根据本申请第三实施方案的生产苯酚和 / 或环己酮的方法的部分流程图。

[0023] 图 4 是根据本申请第四实施方案的生产苯酚和 / 或环己酮的方法的部分流程图。

[0024] 实施方式的详细描述

[0025] 在公开中，方法可描述成包括至少一个“步骤”。应该理解每个步骤的措施或操作，可能在方法中以连续的或不连续的方式进行一次或多次，除非有相反的规定或上下文另外指明，方法中的每个步骤可按它们列出的顺序进行，其与一个或更多的其它步骤重叠或不重叠，或按任何视情况而定的其它顺序进行。此外，一些步骤可同时进行，例如，在相同的反应区中。

[0026] 除非另外指明，本公开中的所有数字应被理解为在所有的情况下都由术语“约”修饰。还应当理解所用的精确的数值在本说明书和权利要求中构成了特定实施方案。已作出

努力以确保实施例中的数据准确性。然而,应当理解由于用于测量的技术和设备的限制,任何测量数据本身含有一定程度的误差。

[0027] 本文所用的“一个”或“一种”是指“至少一个”,除非有相反的规定或上下文另外指明,因此,使用“加氢金属”的实施方案包括其中使用一种、两种或更多种加氢金属的实施方案,除非有相反的规定或上下文另外指明只使用了一种加氢金属。

[0028] 如本文所用,术语“环己基苯”是指单一的环己基基团取代的苯,除非有相反的规定或上下文另外指明。如本文所用,通用术语“二环己基苯”应包括 1,2-二环己基苯、1,3-二环己基苯、1,4-二环己基苯及至少其中两种的以任何比例的混合物和组合。本文所用的通用术语“三环己基苯”应包括 1,2,3-三环己基苯、1,2,4-三环己基苯、1,3,5-三环己基苯及其以任何比例的组合和混合物。通用术语“多环己基苯(polycyclohexylbenzene)”应包括任何上述二环己基苯异构体和三环己基苯异构体及至少其中两种的以任何比例的组合和混合物

[0029] 如本文所用,术语“流出物”通常是指给定步骤或操作的产物,因此,流出物可以是流自在连续方法中的容器的材料流或来自间歇或半间歇方法的产物。

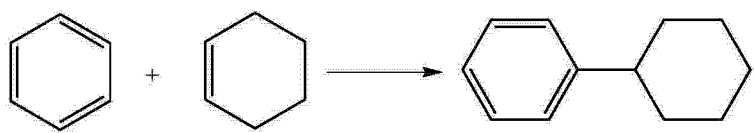
[0030] 本文描述了一种从环己基苯生产苯酚和/或环己酮的方法。在该方法中,初始地氧化环己基苯以产生氢过氧化环己基苯,其随后在有效地生产含有所需的苯酚和环己酮的裂解流出物的条件下与裂解催化剂接触,然而,氧化步骤也产生副产物,包括苯基环己醇的异构体,其在本方法中被催化脱水成苯基环己烯以循环回到氧化步骤。此外,现已发现,一个或更多的氧化和裂解步骤倾向于产生含杂原子化合物(即包含除碳、氢和氧的原子的化合物),它可充当脱水催化剂的毒物。相似地,在均相酸催化剂(例如硫酸)用于裂解反应的情况下,裂解流出物的中和可生成也含有杂原子的酸碱络合产物。在本方法中,从裂解流出物或其中和产物中至少部分去除这些含杂原子化合物,使杂原子对脱水催化剂的不利影响得以减轻。

[0031] 在一个优选实施方案中,本发明的方法形成用于从苯生产苯酚的整合的方法的部分,其中初始地烷基化或加氢烷基化苯以生产进料到本发明方法的环己基苯。因此随后的描述将集中在这个整合的方法上。

[0032] 环己基苯的生产

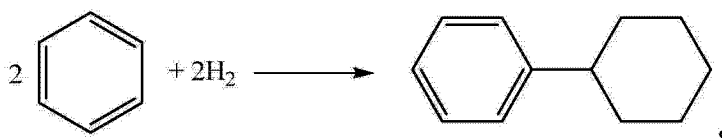
[0033] 可通过根据下面反应的由环己烯烷基化苯生产用于本发明方法的环己基苯初始物料:

[0034]



[0035] 环己烯可作为独立于苯的进料供给到反应区,但通常是在双官能催化剂的存在下,通过苯的选择性加氢原位生产的。这样的反应一般称为“加氢烷基化”并且可概括如下:

[0036]



[0037] 在加氢烷基化步骤中可使用任何市售的苯进料,但在一个实施方案中,苯具有至少 99wt% 的纯度水平。相似地,虽然氢源不是关键的,但理想的是具有至少 99wt% 氢纯度。

[0038] 在某些实施方案中,进至加氢烷基化步骤的总进料包含小于 1000ppm,例如小于 500ppm,例如小于 100ppm 的水。此外,总进料可含有小于 100ppm,例如小于 30ppm,例如小于 3ppm 的硫和小于 10ppm,例如小于 1ppm,例如小于 0.1ppm 的氮。

[0039] 氢可以宽范围内的值供应至加氢烷基化步骤,但理想的是这样设置氢供应,以使得在加氢烷基化进料中的氢:苯的摩尔比为约 0.15:1 至约 15:1,例如为约 0.4:1 至约 4:1,例如为约 0.4:1 至约 0.9:1。

[0040] 除了苯和氢,可将在加氢烷基化条件下基本上是惰性的稀释剂供应给加氢烷基化反应。在某些实施方案中,该稀释剂是烃,其中所需的环烷基芳族产物(在这种情况下为环己基苯)是可溶的,例如直链烷烃、支链烷烃和/或环烷烃。适合的稀释剂的实例是癸烷和环己烷。环己烷是特别有吸引力的稀释剂,因为它是加氢烷基化反应不需要的副产物。

[0041] 虽然没有狭窄地定义稀释剂的量,有利的加入量使得稀释剂:芳族化合物的重量比为至少 1:100;例如至少 1:10,但不大于 10:1,例如不大于 4:1。

[0042] 加氢烷基化反应可在宽范围的反应器配制中进行,包括固定床反应器、浆料反应器和/或催化蒸馏塔。此外,加氢烷基化反应可在单一反应区或多个反应区中进行,其中至少将氢按阶段引入到反应中。适合的反应温度为约 100℃至约 400℃,例如从约 125℃至约 250℃,而适合的反应压力为约 100kPa 至约 7000kPa,例如从约 500kPa 至约 5,000kPa。

[0043] 在加氢烷基化反应中采用的催化剂是双官能催化剂,包括加氢金属组分和烷基化固体酸组分。有利地,烷基化固体酸组分包含 MCM-22 型的分子筛。本文所用的术语“MCM-22 型材料”(或“MCM-22 型的材料”或“MCM-22 型的分子筛”)包括如下的一种或多种:

[0044] - 由普通第一度结晶结构单元晶胞制备的分子筛,其晶胞具有 MWW 框架拓扑(晶胞是原子的空间排列,如果铺设在三维空间中,其表述晶体结构。这种晶体结构在“Atlas of Zeolite Framework Types”,第五版,2001 中讨论,其全部内容以引用方式并入);

[0045] - 由普通第二度结构单元制备的分子筛,其为这样的 MWW 框架拓扑晶胞的二维铺设,形成一个晶胞厚度、优选一个 c 晶胞厚度的单层;

[0046] - 由普通第二度结构单元制备的分子筛,其为一个或大于一个晶胞厚度的层,其中大于一个晶胞厚度的层是由堆积、装填或粘合至少两个一个晶胞厚的单层制备。可以规则的方式、以不规则的方式、随机的方式或它们的任意组合堆积这样的第二度结构单元;和

[0047] - 由具有 MWW 框架拓扑的晶胞以任何规则的或随机 2 维或 3 维组合制备的分子筛。

[0048] MCM-22 型的分子筛一般具有包括 d- 间隔最大值在 12.4 ± 0.25 、 6.9 ± 0.15 、 3.57 ± 0.07 和 3.42 ± 0.07 埃的 X- 射线衍射图。用于表征材料的 X- 射线衍射数据是通过使用铜的 K- α 双线作为入射辐射并且使用配有闪烁计数器和作为收集系统的相关计算机的衍射仪的标准技术获得的。MCM-22 型的分子筛包括 MCM-22 (美国专利号 4954325 中描述的)、PSH-3 (美国专利号 4439409 中描述的)、SSZ-25 (美国专利号 4826667 中描述的)、ERB-1 (欧洲专利号 0293032 中描述的)、ITQ-1 (美国专利号 6077498 中描述的)、ITQ-2 (国

际专利公开号 W097/17290 中描述的)、MCM-36 (美国专利号 5250277 中描述的)、MCM-49 (美国专利号 5236575 中描述的)、MCM-56 (美国专利号 5362697 中描述的) 及其混合物。其它分子筛, 例如 UZM-8 (美国专利号 6756030 中描述的), 可单独使用或与本文所公开的 MCM-22 分子筛一起使用, 优选地, 所述分子筛选自 (a) MCM-49 ; (b) MCM-56 ; 和 (c) MCM-49 和 MCM-56 的同种型, 例如 ITQ-2。

[0049] 在加氢烷基化催化剂中可使用任何已知的加氢金属, 虽然适合的金属包括钨、钨、镍、锌、锡和钴, 但钨是特别有利的。理想地, 存在于催化剂中的加氢金属的量为催化剂的约 0.05wt% 至约 10wt%, 例如约 0.1wt% 至约 5.0wt%。在一个实施方案中, MCM-22 型分子筛是硅铝酸盐, 存在的加氢金属的量使得分子筛中的铝: 加氢金属的摩尔比为约 1.5 至约 1500, 例如从约 75 至约 750, 例如从约 100 至约 300。

[0050] 加氢金属可通过例如浸渍或离子交换直接地负载在 MCM-22 型分子筛上。然而, 在某些实施方案中, 至少 50wt%, 例如至少 75wt% 并且理想地基本上所有的加氢金属负载在独立于分子筛但与分子筛复合的无机氧化物上。特别是, 发现通过在无机氧化物上负载加氢金属, 催化剂活性和其对环己基苯和二环己基苯的选择性相比其中加氢金属负载在分子筛上的相当的催化剂有所增加。

[0051] 假如在加氢烷基化反应条件下稳定和惰性, 在这样的复合加氢烷基化催化剂中使用的无机氧化物则不是狭窄定义的。适合的无机氧化物包括元素周期表 2、4、13 和 14 族的氧化物, 例如氧化铝、二氧化钛和 / 或氧化锆。这里所用的周期表族的编号方案在 Chemical and Engineering News, 63 (5), 27 (1985) 中公开。

[0052] 在某些实施方案中, 在含金属无机氧化物与分子筛复合之前通过浸渍将加氢金属沉积至无机氧化物上。在某些实施方案中, 催化剂复合物是通过共同制粒生产的, 其中分子筛和含金属无机氧化物的混合物在高压 (优选约 350kPa 到约 350,000kPa) 下形成为丸粒, 或通过共挤出, 其中分子筛和含金属无机氧化物的浆料, 任选与单独的粘合剂一起, 被强制通过模具。如果需要, 可随后在所得到的催化剂复合物上沉积额外的加氢金属。

[0053] 虽然使用 MCM-22 型分子筛催化剂的加氢烷基化反应具有对环己基苯的高度选择性, 来自加氢烷基化反应的流出物将不可避免地含有一些二环己基苯副产物。取决于该二环己基苯的量, 可希望的是 (a) 由额外的苯烷基转移二环己基苯或 (b) 脱烷基化二环己基苯以最大限度地生产所需的单烷基化的物质。

[0054] 独立于加氢烷基化反应器, 可在烷基转移反应器中由额外的苯进行烷基转移, 其在适合的烷基转移催化剂上进行, 例如分子筛 MCM-22 型、沸石 β 、MCM-68 (参见美国专利号 6014018)、沸石 Y 和丝光沸石。烷基转移反应理想地在至少部分液相条件下进行, 适合地包括约 100°C 至约 300°C 的温度, 约 800kPa 至约 3500kPa 的压力, 约 1 小时⁻¹ 至约 10 小时⁻¹ 的在总进料上的重时空速, 和约 1:1 至约 5:1 的苯 / 二环己基苯重量比。

[0055] 脱烷基化或裂解也可在独立于加氢烷基化反应器的反应器 (例如反应蒸馏单元) 中, 在约 150°C 至约 500°C 的温度和 15psig 至 500psig (200kPa 至 3550kPa 的表压) 的压力下, 在酸催化剂上进行, 例如在硅铝酸盐、铝磷酸盐、硅铝磷酸盐、无定形二氧化硅 - 氧化铝、酸性粘土、混合金属氧化物例如 WO_x/ZrO_2 、磷酸、硫酸化氧化锆及其混合物上进行。理想地, 酸催化剂包括至少一种硅铝酸盐、铝磷酸盐、或 FAU、AEL、AFI 和 MWW 型的硅铝磷酸盐。不像烷基转移, 可在没有加入的苯的存在下进行脱烷基化, 尽管可希望的是向脱烷基化反

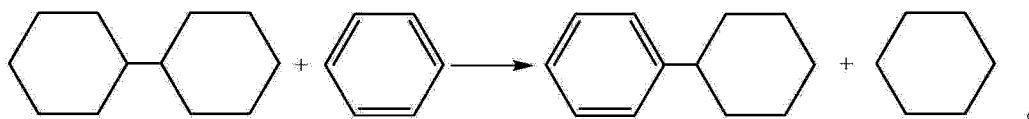
应加入苯以减少焦炭的形成,在这种情况下,进至脱烷基化反应的进料中的苯:多烷基化芳族化合物的重量比理想地为 0 到约 0.9,例如为约 0.01 到约 0.5。相似地,尽管脱烷基化反应可在没有加入的氢的存在下进行,但有利的是将氢引入脱烷基化反应器以辅助减少焦炭。适合的氢加入速率使得进至脱烷基化反应器的总进料中氢:多烷基化芳族化合物的摩尔比为约 0.01 到约 10。

[0056] 其它显著的加氢烷基化反应副产物是环己烷。尽管由于苯和环己烷沸点相似,包含环己烷和未反应的苯的富 C₆ 的物流可容易地通过蒸馏从加氢烷基化反应流出物中除去,富 C₆ 的物流难以通过简单的蒸馏进一步分离。然而,一些或所有的富 C₆ 的物流可循环至加氢烷基化反应器以不仅提供部分苯进料而且提供部分上面提到的稀释剂。

[0057] 在某些情况中,可希望的是为脱氢反应区供应一些富 C₆ 的物流,其中富 C₆ 的物流在足以转化至少部分在富 C₆ 的物流中的环己烷至苯的脱氢条件下与脱氢催化剂接触,其可再次循环至加氢烷基化反应。脱氢催化剂理想包含:(a)载体;(b)加氢-脱氢组分;和(c)无机促进剂。在某些实施方案中,载体(a)选自二氧化硅、硅酸盐、硅铝酸盐、氧化锆、碳纳米管,并优选包含二氧化硅。适合的加氢-脱氢组分(b)包括至少一种选自元素周期表第 6 至 10 族的金属(例如铂、钯的金属),及其化合物和混合物。理想地,加氢-脱氢组分以催化剂的约 0.1wt% 至约 10wt% 的量存在。适合的无机促进剂(c)包括至少一种选自元素周期表的第 1 族的金属或其化合物,例如钾化合物。促进剂可以催化剂的约 0.1wt% 至约 5.0wt% 的量存在。适合的脱氢条件包括约 250°C 至约 500°C 的温度、约大气压力至约 500psig (100kPa 至 3550kPa 的表压) 的压力、约 0.2hr⁻¹ 至 50hr⁻¹ 的重时空速和约 0 至约 20 的氢:烃进料的摩尔比。

[0058] 其它加氢烷基化反应的不利的杂质是双环己基(BCH)和甲基环戊基苯(MCPB)的异构体,因为它们沸点的相似性,其难以通过蒸馏从所需的环己基苯中分离。此外,尽管 1,2-甲基环戊基苯(2-MCPB)和 1,3-甲基环戊基苯(3-MCPB)在随后的氧化/裂解步骤中容易转化成有价值的产物苯酚和甲基环戊酮,但在氧化步骤中 1,1-甲基环戊基苯(1-MCPB)基本上是惰性的,如此,如果不除去,其将在 C₁₂ 物流中积累。相似地,双环己基(BCH)可导致下游的分离问题。因此,至少部分的加氢烷基化反应产物可在从产物中除去至少 1,1-甲基环戊基苯和/或双环己基的条件下用催化剂处理。在某些实施方案中,催化剂是酸催化剂,例如硅铝酸盐沸石,并且尤其是八面沸石并且在约 100°C 至约 350°C,例如约 130°C 至约 250°C 的温度下处理约 0.1 至约 3 小时,例如约 0.1 至约 1 小时的时间。据信催化处理以异构化 1,1-甲基环戊基苯至更易氧化的 1,2-甲基环戊基苯(2-MCPB)和 1,3-甲基环戊基苯(3-MCPB)。据信根据下面的反应,双环己基与存在于加氢烷基化反应产物中的苯反应以生产环己烷和更多所需的环己基苯:

[0059]



[0060] 催化处理可在加氢烷基化反应的直接产物上进行,或在蒸馏加氢烷基化反应产物以分离 C₆ 和/或重馏分之后进行。

[0061] 将来自加氢烷基化反应和本文所讨论的任何用于除去杂质的下游反应的环己基

苯产物从反应流出物中分离出来并且进料至以下更详细描述氧化反应中。

[0062] 环己基苯氧化

[0063] 为了将环己基苯转化成苯酚和环己酮,环己基苯最初被氧化成相应的氢过氧化物,这是通过使环己基苯与含氧气体(例如空气和空气的各种衍生物)接触完成的。例如,可使用已经压缩和过滤以除去颗粒的空气、已经压缩和冷却以冷凝和去除水的空气、或通过空气的膜富集、空气的低温分离或其它常规方式已经富集至氧气在自然的空气中大约 21mol% 以上的空气。

[0064] 可自发地进行氧化步骤,或更优选地,在催化剂存在下进行。虽然可采用任何催化剂,优选的氧化催化剂包括在美国专利号 6720462 中描述的 N- 羟基取代的环状酰亚胺,此专利全文为该目的以引用的方式并入本文。例如,可使用 N- 羟基邻苯二甲酰亚胺(NHPI)、4- 氨基 -N- 羟基邻苯二甲酰亚胺、3- 氨基 -N- 羟基邻苯二甲酰亚胺、四溴 -N- 羟基邻苯二甲酰亚胺、四氯 -N- 羟基邻苯二甲酰亚胺、N- 羟基庚酰亚胺(N-hydroxyhetimide)、N-hydroxyhimimide、N- 羟基偏苯三甲酰亚胺(N-hydroxytrimellitimide)、N- 羟基苯 -1, 2, 4- 三甲酰亚胺、N, N' - 二羟基(吡咯苯六甲二酰亚胺)、N, N' - 二羟基(二苯甲酮 -3, 3', 4, 4' - 四羧基二酰亚胺)、N- 羟基马来酰亚胺、吡啶 -2, 3- 二甲酰亚胺、N- 羟基琥珀酰亚胺、N- 羟基(酒石酰亚胺)、N- 羟基 -5- 降冰片烯 -2, 3- 二甲酰亚胺、外 -N- 羟基 -7- 氧杂二环 [2. 2. 1] 庚 -5- 烯 -2, 3- 二甲酰亚胺、N- 羟基 - 顺 - 环己烷 -1, 2- 二甲酰亚胺、N- 羟基 - 顺 -4- 环己烯 -1, 2- 二甲酰亚胺、N- 羟基邻苯二甲酰亚胺钠盐或 N- 羟基 - 邻 - 苯二磺酰亚胺。在一个实施方案中,催化剂为 N- 羟基邻苯二甲酰亚胺。另一种适合的催化剂为 N, N', N' - 三羟基异氰脲酸。每个以上的环状酰亚胺催化剂包含杂原子氮。

[0065] 这些氧化催化剂可单独使用或与自由基引发剂结合使用,并且能够作为液相均相催化剂使用,或能够负载在固体载体上以提供多相催化剂。理想地,N- 羟基取代的环状酰亚胺或 N, N', N' - 三羟基异氰脲酸的用量为环己基苯的 0.0001wt% 至 15wt%,例如 0.001wt% 至 5wt%。

[0066] 氧化步骤适合的条件包括约 70°C 至约 200°C 的温度,例如约 90°C 至约 130°C,和约 50kPa 至 10,000kPa 的压力。可加入碱性缓冲剂来与在氧化过程中可能形成的酸性副产物反应。此外,可引入水相。所述反应可以间歇式或连续流形式进行。

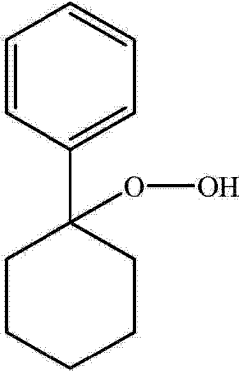
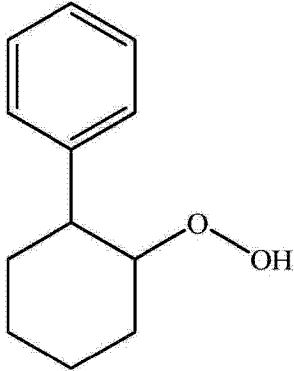
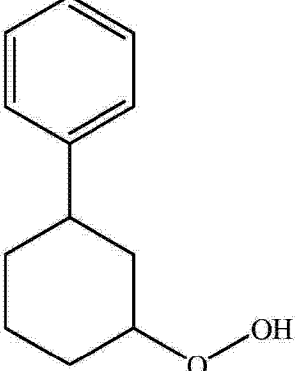
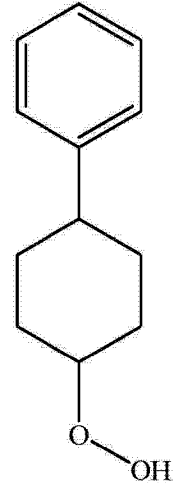
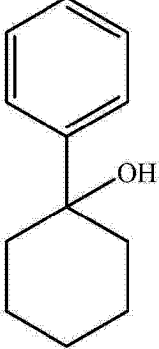
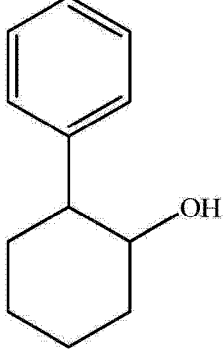
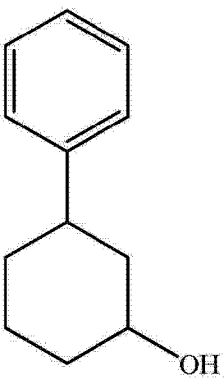
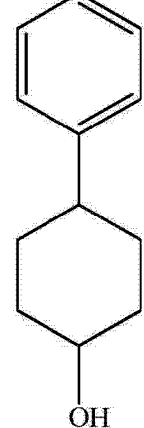
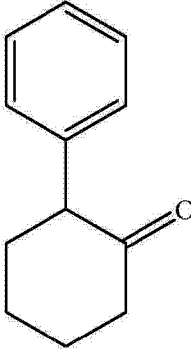
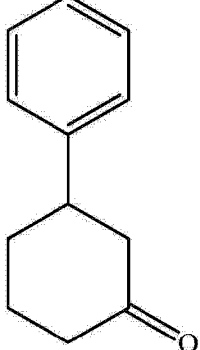
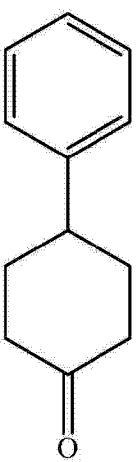
[0067] 用于氧化反应的反应器可以是允许将氧引入至环己基苯,并且可以进一步有效地提供氧与环己基苯的接触以实现氧化反应的任何类型的反应器。例如,氧化反应器可包含简单的、很大程度上开放的具有含氧物流分配器入口的容器。在不同实施方案中,氧化反应器可具有抽取和泵送部分其内含物通过适合的冷却装置并且将冷却的部分返回至反应器,并且由此控制氧化反应的放热的设备。替代地,提供间接冷却(比如通过冷却水)的冷却盘管可在氧化反应器内操作以除去产生的热。在其它实施方案中,氧化反应器可包含串联的多个反应器,每个进行部分的氧化反应,任选地在不同条件下操作,所述条件是为增强在每个反应器中的环己基苯或氧或两者的相关转化率范围内的氧化反应而选择的。氧化反应器可以间歇式、半间歇式或连续流方式操作。

[0068] 理想地,环己基苯氧化反应产物包含基于氧化反应流出物总重量的至少 5.0wt%,例如至少 10wt%,例如至少 15wt%,或至少 20wt% 的环己基 -1- 苯基 -1- 过氧化氢。理想地,氧化反应流出物包含基于氧化反应流出物总重量的不大于 80wt%,或不大于 60wt%,或不大

于 40wt%，或不大于 30wt%，或不大于 25wt% 的环己基 -1- 苯基 -1- 过氧化氢。氧化反应流出物可进一步包含酰亚胺催化剂和未反应的环己基苯。例如，氧化反应流出物可包括基于氧化反应流出物总重量的至少 50wt%，或至少 60wt%，或至少 65wt%，或至少 70wt%，或至少 80wt%，或至少 90wt% 的量的未反应的环己基苯。

[0069] 除了所需的环己基 -1- 苯基 -1- 过氧化氢(以下式(F-I))，氧化步骤步骤倾向于产生某些副产物，如果其没有除去和 / 或转化成有用的材料，会造成有价值的进料的损失和 / 或可能不利地影响下游过程。环己基 -1- 苯基 -1- 过氧化氢的异构体在这些副产物中，其包括环己基 -1- 苯基 -2- 过氧化氢(以下式(F-II))、环己基 -1- 苯基 -3- 过氧化氢(以下式(F-III))和环己基 -1- 苯基 -4- 过氧化氢(以下式(F-IV))。其它潜在的副产物为苯基环己醇和苯基环己酮的异构体，其可在氧化步骤过程中少量产生，但是大多是从后续的裂解步骤过程中的环己基 -1- 苯基 -1- 过氧化氢的二级异构体产生的。来自氧化或裂解步骤的潜在苯基环己醇的异构体包括 1- 苯基 -1- 环己醇(以下式(F-V))、2- 苯基 -1- 环己醇(以下式(F-VI))、3- 苯基 -1- 环己醇(以下式(F-VII))和 4- 苯基 -1- 环己醇(以下式(F-VIII))。如本文所用，通用术语“苯基环己醇”将包括至少一种这些异构体和任何包含其中的两种或更多种的以任何比例的混合物，除非另外规定或指明。来自氧化或裂解步骤的潜在苯基环己酮的异构体包括 2- 苯基 -1- 环己酮(以下式(F-IX))、3- 苯基 -1- 环己酮(以下式(F-X))和 4- 苯基 -1- 环己酮(以下式(F-XI))。如本文所用，通用术语“苯基环己醇”，当以单数或复数形式使用时将包括以上公开的所有其异构体和任何包含所述异构体的两种或更多种的混合物，除非另外规定或指明只意为一种特定的异构体。如本文所用，通用术语“苯基环己酮”当以单数或复数形式使用时将包括以上公开的至少一种异构体和任何包含其中的两种或更多种的以任何比例的混合物，除非另外规定或指明只意为一种特定的异构体。如本文所用，术语“2- 苯基异构体”包括 2- 苯基 -1- 环己醇和 2- 苯基 -1- 环己酮。

[0070]

			
(F-I)	(F-II)	(F-III)	(F-IV)
			
(F-V)	(F-VI)	(F-VII)	(F-VIII)
			
(F-IX)	(F-X)	(F-XI)	

[0071] 在某些实施方案中,苯基环己醇以给定流出物的 0.10wt% 至 10wt% 的量存在于氧化反应流出物中或于裂解流出物或其中和产物中并且苯基环己酮以给定流出物的 0.10wt% 至 5.0wt% 的量存在。在本方法中,除去这些副产物并且理想地转化成有用的环己基苯,其

随后可循环至氧化步骤。然而,如以下解释的,这些副产物的除去和转化理想地在裂解步骤之后进行。

[0072] 氧化反应流出物也将包含一些以上讨论的环状酰亚胺催化剂,因为催化剂昂贵并且可充当下游反应的毒物,为了循环回氧化步骤,理想地从氧化反应流出物除去和/或回收至少部分催化剂。在一个实施方案中,环状酰亚胺的除去包括使氧化反应流出物与碱、特别是具有大于或等于第一催化剂环状酰亚胺 pKa 的 pKb 值的弱碱的水溶液接触,由此酰亚胺萃取进入水相,留下包含氧化的烃产物和还原水平的环状酰亚胺的有机相。在另一个实施方案中,用于除去至少部分环状酰亚胺的氧化流出物的处理包括使流出物与有效的固体吸着剂,例如金属氧化物或金属碳酸盐和/或碳酸氢盐(hydrogen carbonate)接触。然而,不考虑用于处理氧化反应流出物的方法,进至裂解反应的进料一般将包含来自环状酰亚胺催化剂的以重量计至多 2500ppm,例如以重量计至多 1500ppm 的含杂原子化合物。

[0073] 氢过氧化物裂解

[0074] 在将环己基苯转化成苯酚和环己酮中的最后的反应步骤涉及在氧化步骤中产生的环己基-1-苯基-1-过氧化氢的酸催化裂解。其它可存在于氧化流出物物流中的氢过氧化物也可伴随所需环己基-1-苯基-1-过氧化氢进行酸催化裂解。

[0075] 在进料至裂解步骤之前,可处理氧化反应流出物以增加环己基-1-苯基-1-过氧化氢的浓度。适合的浓缩步骤包括分馏以除去至少部分较高沸点的环己基苯和分步结晶以从氧化反应流出物中分离固体环己基-1-苯基-1-过氧化氢。在某些实施方案中,浓缩步骤用于产生包含大于 40wt% 和不大于 95wt%,例如 60wt% 至 85wt% 的环己基-1-苯基-1-过氧化氢以及至少 5.0wt% 和小于 60wt%,例如 15wt% 至 40wt% 的环己基苯的裂解进料。

[0076] 在本方法中,通过将裂解进料与至少苯酚、环己酮、水和硫酸混合初始地调节裂解进料组合物以产生包含 15wt% 至 50wt% 苯酚、15wt% 至 50wt% 环己酮、1.0wt% 至 10wt% 环己基-1-苯基-1-过氧化氢、5.0wt% 至 60wt% 环己基苯、0.10wt% 至 4.0wt% 水和 10wppm 至 1000wppm 硫酸的裂解反应混合物。在一个实施方案中,裂解反应混合物包含 25wt% 至 45wt% 苯酚、25wt% 至 45wt% 环己酮、1.0wt% 至 6wt% 环己基-1-苯基-1-过氧化氢、15wt% 至 40wt% 环己基苯、0.5wt% 至 3.0wt% 水和 20wppm 至 500wppm 硫酸。在另一个实施方案中,裂解反应混合物包含 30wt% 至 40wt% 苯酚、30wt% 至 40wt% 环己酮、1.0wt% 至 5.0wt% 环己基-1-苯基-1-过氧化氢、15wt% 至 40wt% 环己基苯、0.5wt% 至 2.0wt% 水和 40wppm 至 200wppm 硫酸。在又一个实施方案中,裂解反应混合物包含比环己酮的 wt% 至少多 1.0wt% 的苯酚,例如使得裂解反应混合物中的苯酚:环己酮重量比超过 1:1,理想地为 1.05:1 至 10:1。

[0077] 裂解进料组合物的调节可通过混合裂解进料与包含部分裂解流出物的循环物流而完成,因为后者包含苯酚、环己酮、环己基-1-苯基-1-过氧化氢、环己基苯、水和硫酸。在一些实施方案中,与裂解循环物流的混合可足以得到所需反应混合物组合物。然而需要之处,裂解反应混合物中的所需水含量可以通过一次或多次将水加入至裂解进料、使裂解进料与裂解循环物流并且与水混合、将水加入至裂解循环物流和将水加入至裂解流出物而获得。相似地,裂解反应混合物中的所需硫酸含量可以通过一次或多次将硫酸加入至裂解进料、使裂解进料与裂解循环物流并且与硫酸混合、将硫酸加入至裂解循环物流和将硫酸加入至裂解流出物而获得。此外,裂解反应混合物中的所需苯酚含量可以通过一次或多次将苯酚加入至裂解进料、使裂解进料与裂解循环物流并且与苯酚混合、将苯酚加入至裂解循

环物流和将苯酚加入至裂解流出物而获得。

[0078] 裂解反应在包括 30°C 至 70°C (例如 40°C 至 60°C) 的温度和至少 1 个大气压 (例如 100kPaa 至 2000kPaa) 的压力的条件下进行。理想地选择裂解条件使得在裂解反应过程中裂解反应混合物完全或主要在液相中并且使得反应以 0.1min^{-1} 至 20min^{-1} 的环己基-1-苯基-1-过氧化氢 (CHBHP) 一级速率常数发生。替代地, CHBHP 一级速率常数可为 0.5min^{-1} 至 15min^{-1} , 或 1min^{-1} 至 12min^{-1} 。在一个实施方案中, 裂解反应进行的时间足以转化至少 50%、理想地至少 75% 的裂解反应混合物中的环己基-1-苯基-1-过氧化氢并且产生包含苯酚和环己酮的裂解流出物。

[0079] 理想地, 用于裂解反应的酸催化剂至少部分可溶于裂解流出物中, 其在至少 185°C 的温度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)。理想地, 酸催化剂也至少部分可溶于裂解反应产物中。适合的均相酸催化剂包括但不限于布郎斯台德酸、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。

[0080] 在其它实施方案中, 多相酸催化剂用于裂解反应, 例如分子筛, 并且特别是具有超过 $6.1\text{\AA}$ 孔径的分子筛。适合的分子筛的实例包括沸石 β 、沸石 Y、沸石 X, ZSM-12 和丝光沸石。在一个实施方案中, 分子筛包括具有小于 $24.35\text{\AA}$, 例如小于或等于 $24.30\text{\AA}$, 甚至是小于或等于 $24.25\text{\AA}$ 的晶胞尺寸的 FAU 型沸石。沸石以非结合形式使用或可与粘合剂 (例如二氧化硅或氧化铝) 组合使用, 使得总催化剂 (沸石加粘合剂) 包含约 20wt% 至约 80wt% 的沸石。

[0081] 裂解反应混合物可包含极性溶剂, 例如包含少于 6 个碳的醇, 例如甲醇、乙醇、异丙醇和 / 或乙二醇; 腈, 例如乙腈和 / 或丙腈; 硝基甲烷; 和包含 6 个或更少碳的酮, 例如丙酮、甲基乙基酮、2- 或 3- 戊酮、环己酮和甲基环戊酮。在一个实施方案中, 极性溶剂为冷却之后循环自裂解产物的苯酚和 / 或环己酮。有利地, 将极性溶剂加入至裂解反应混合物使得混合物中极性溶剂: 氢过氧化环己基苯的重量比为约 1:100 至约 100:1, 例如约 1:20 至约 10:1, 并且该混合物包含约 10wt% 至约 40wt% 的氢过氧化环己基苯。发现加入极性溶剂不仅增加了裂解反应中氢过氧化环己基苯的转化程度, 而且增加了转化至苯酚和环己酮的选择性。尽管没有完全理解其机理, 据信极性溶剂降低了自由基引发的氢过氧化环己基苯至不需要的产物 (例如苯己酮 (hexanophenone) 和苯基环己醇) 的转化。

[0082] 用于实现裂解反应的反应器可为本领域技术人员已知的任何类型的反应器。例如, 裂解反应器可为简单的、很大程度上开放的、以近连续搅拌釜反应器模式操作的容器, 或简单的、以近活塞流反应器模式操作的开放管长度 (open length of pipe)。在其它实施方案中, 裂解反应器包含多个串联反应器, 每个进行部分转化反应, 任选地以不同模式在不同条件下操作, 所述条件是为增强在相关转化率范围内的裂解反应而选择的。

[0083] 在不同实施方案中, 可以操作裂解反应器以输送部分内含物通过冷却装置并且将冷却的部分返回至裂解反应器, 由此控制裂解反应的放热。在一个实施方案中, 在裂解反应器内操作的冷却盘管除去任何产生的热。替代地, 反应器也可绝热操作。在另一个实施方案中, 冷却从裂解反应器中取出的裂解流出物并且将至少部分冷却的裂解流出物分成将要

与裂解进料混合的冷却的裂解循环物流。

[0084] 裂解反应的主要产物为苯酚和环己酮,借助本方法,其以基本上等摩尔量存在并且以高收率获得。如以上讨论的,典型的环己基-1-苯基-1-过氧化氢裂解的初级副产物包括 β -分裂产物,例如苯己酮和6-羟基苯己酮(6-HHP)。次级副产物的实例包括源自环己酮的那些,例如2-(1-环己烯基)环己酮、2-(亚环己基)环己酮(环己酮醇醛缩合产物)、2-羟基环己酮和环己烯酮(环己酮氧化产物)。在本方法中这些副产物的形成减少了,使得例如裂解流出物中6-羟基苯己酮(6-HHP)的量可不大于5.0wt%,或不大于2.0wt%。

[0085] 在离开裂解反应器时,可将裂解流出物冷却并且随后分离成产物物流和裂解循环物流,可以回收来自产物物流中的苯酚和环己酮产物,裂解循环物流可以与裂解进料混合。裂解循环物流的分离可以在没有提前改性裂解流出物组成的情况下实现,使得循环物流由裂解流出物的等分部分构成。在一个实施方案中,裂解循环物流与裂解流出物具有基本上相同的组成,比如在裂解流出物中的任何给定物质的含量的2.0wt%之内或甚至在1.0wt%之内,例如,其可能受到在输送去与裂解进料混合的裂解循环物流上发生的反应的间接影响。因此,裂解进料可进一步与环己基苯混合,除了至少苯酚、环己酮、水和硫酸,例如,其可全部存在于作为裂解循环物流分配的裂解流出物的部分中。

[0086] 替代地,可以例如通过过滤处理裂解流出物或其部分以分离副产物和/或裂解流出物的其它组分。这些组分可包含苯酚、环己酮和水,其可用于提供至少一些用来与裂解进料混合以获得所需裂解反应混合物组成的苯酚、环己酮或水。

[0087] 除了上述产物和副产物,裂解流出物包含某些含杂原子化合物,例如源自氧化催化剂的含N化合物。在一些实施方案中,来自裂解反应的流出物也包含残留的硫酸裂解催化剂。在这种情况下,通过用一种或多种碱性化合物处理裂解流出物而初始地中和裂解反应流出物中残留的硫酸。适合的碱性化合物包括胺或二胺(例如2-甲基戊烷-1,5-二胺)并且裂解流出物的中和产生酸碱络合化合物,其包含至少一个杂原子,例如氮和/或硫。

[0088] 裂解反应流出物的处理

[0089] 在本方法中,存在于裂解流出物中的至少部分的苯基环己醇在包含MCM-22型分子筛的催化剂上脱水以产生用于直接或间接循环至氧化步骤的苯基环己烯。然而,因为存在于裂解流出物中的含杂原子化合物可以充当对分子筛催化剂(例如MCM-22)的毒物,使裂解流出物或其中和产物初始地经历一个或多个分离步骤以除去至少部分含杂原子化合物。因为相对于存在于裂解流出物中的苯酚、环己酮、苯基环己醇和环己基苯而言含杂原子化合物具有非常低的挥发性,可通过由蒸馏甚至是单阶段蒸汽-液体闪蒸操作得到的流出物容易地实现分离。因此,在单阶段闪蒸或多阶段蒸馏操作的过程中,进料含苯基环己醇且几乎不含杂原子化合物的液体裂解流出物会在非常宽范围的条件下在蒸汽相内,特别是在其中大量苯酚、环己酮、苯基环己醇和环己基苯会在蒸汽相中的相同的条件下。一般在冷凝回液相之后,随后可以将蒸汽相馏分送去脱水。

[0090] 分离的理想形式是使用分馏,其中将裂解流出物进料至蒸馏塔。可在塔中任何地方取出蒸汽物流,方便地在进料塔板以下,此处苯基环己醇相对于环己基苯的浓度相比进料是相对高的。可在进料塔板以上的任何点取出液体物流,这样的材料已经进行了至少一次在进料塔板自身处的蒸汽-液体闪蒸。在一个实施方案中,采用至少两个在进料塔板以上的塔板以降低含杂原子化合物的量,该含杂原子化合物可能由于在蒸汽中的液体夹带而

存在,所述蒸汽从给定塔板移动至该塔板以上,但不大于进料塔板以上的约 6 个塔板,再次以维持相对高的在送去脱水的馏分中的苯基环己醇的浓度。

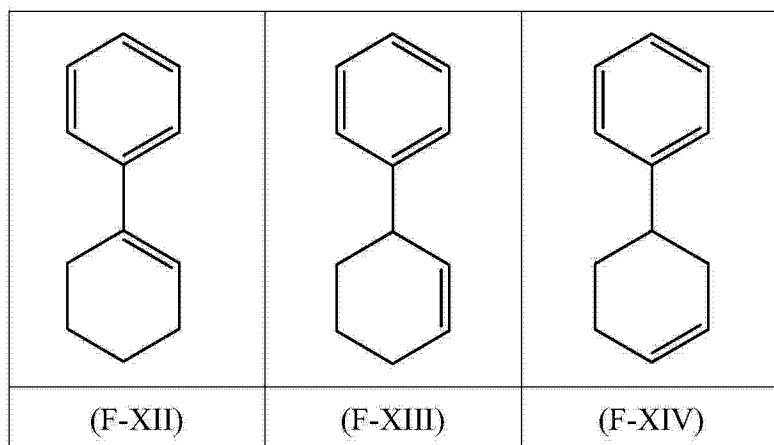
[0091] 分馏的方便形式是间壁塔。间壁塔是本领域已知的,如在 O.Yildirim 等,“Dividing Wall Columns in Chemical Process Industry:A Review on Current Activities”,Separation and Purification Technology Vol.80, (2011),第 403-417 页中描述的,其全部内容以引用方式并入本文。在间壁塔中,引入进料(裂解产物或源自其的包含苯基环己醇和含杂原子化合物的中和的裂解产物或物流)的塔的一侧称为进料侧。塔的另一侧为反进料侧。在反进料侧中,存在的所有材料都源自进料侧塔板的蒸汽相,并且因此很少或没有含杂原子化合物会存在于反进料侧中。可从间壁蒸馏塔的反进料侧抽取液体并且提供该液体去脱水。通过这个方法,贫杂原子的裂解流出物或贫络合产物裂解流出物可方便地由有利的组合物形成,其富含苯基环己醇并且贫环己基苯,用于提供去脱水。

[0092] 可将全部裂解流出物进料至分离步骤,用于除去含杂原子化合物,但是在更理想的实施方案中从裂解流出物中(例如在单独的蒸馏塔中)初始地除去苯酚和环己酮。

[0093] 在一个实施方案中,分离步骤降低贫杂原子裂解馏分中含杂原子化合物的浓度至不大于 1000wppm、100wppm 或 10wppm 或 1wppm,或没有可检测的杂原子含量。

[0094] 苯基环己醇脱水至苯基环己烯在包含 MCM-22 型分子筛的固体酸催化剂上实现。在一个实施方案中, MCM-22 型分子筛为 MCM-49 或 MCM-56。催化剂也可包含无机氧化物粘合剂,例如二氧化硅、氧化铝或二氧化硅 / 氧化铝。脱水反应有利地在 25℃ 至 200℃,例如 80℃ 至 150℃ 的温度、15kPa 至 500kPa 的压力和 0.1hr⁻¹ 至 50hr⁻¹ 的重时空速下进行。脱水反应产物包括 2- 苯基 -1- 环己烯(以下式(F-XII))、3- 苯基 -1- 环己烯(以下式(F-XIII)) 和 4- 苯基 -1- 环己烯(以下式(F-XIV))。如本文所用,通用术语“苯基环己烯”,当以单数或复数形式使用时包括以上公开的所有异构体和任何包含其中的两种或更多种的混合物,除非规定或另外指明只意为一种特定的异构体。

[0095]



[0096] 含苯基环己烯的脱水反应产物可直接循环至氧化反应,尽管以重量计 1000ppm 以上的苯基环己烯水平可能对氧化过程涉及的自由基的产生是有害的。因此在其它实施方案中,在将产物循环至氧化之前,使脱水产物加氢以将苯基环己烯转化为环己基苯。在一个实施方案中,通过使含苯基环己烯的产物与氢在加氢反应区中接触实现加氢,其有利地在 80℃ 至 150℃ (例如 80℃ 至 120℃) 的温度,和 15kPa 至 1000kPa (例如 15kPa 至 300kPa) 的氢分压下操作。加氢理想地在包含至少一种在无机载体(例如二氧化硅)上的选自元素周

期表 6 至 12 族的金属(优选钯)的催化剂的存在下进行。

[0097] 可以随后在单独的反应器中或在相同反应器中的叠置床中进行脱水和加氢反应。

[0098] 在一些实施方案中,可能所希望的是采集来自用于除去胺盐的蒸馏塔或来自用于分离苯基环己醇和 / 或苯基环己酮副产物的蒸馏塔中的蒸汽或液体侧馏分并将该侧馏分用作进至脱水 / 加氢反应器的进料。这也能使蒸馏塔与脱水 / 加氢反应器得到整合,以使来自反应器的流出物可进料回蒸馏塔中以除去在脱水 / 加氢反应中产生的杂质。

[0099] 现将参照附图更具体地描述本发明。

[0100] 图 1 是根据本申请第一实施方案的生产苯酚和 / 或环己酮的方法的流程图,其中通过线路 102 提供包含环己基苯的原料至氧化反应器 106。也通过线路 104 的路线提供包含氧的物流(方便地为空气)至氧化反应器 106。在氧化反应器 106 之内的条件使得原料中的环己基苯氧化以形成氢过氧化环己基苯。在一个实施方案中,氧化催化剂,例如含杂原子化合物 N- 羟基邻苯二甲酰亚胺(NHPI),也通过没有在图 1 中显示的装置引入至氧化反应器 106,以促进氧化反应。

[0101] 氧随着氧化反应的继续而衰竭并且将线路 108 中的氧衰竭物流从氧化反应器 106 中除去。当氧化反应在大气压或接近大气压下进行,线路 108 中的氧衰竭物流也可以包含较低挥发性的氧化反应副产物,例如水,伴随有少量量的环己基苯。在未于图 1 中显示的操作中,可以进一步处理线路 108 中的氧衰竭物流以回收环己基苯、除去水并且另外制备用于循环至氧化反应器 106 的环己基苯,并且制备适合其它用途或处置的其它物流。

[0102] 包括氢过氧化环己基苯的氧化反应产物,理想地富含环己基 -1- 苯基 -1- 过氧化氢,但潜在地包括其它氢过氧化物和二氢过氧化物,并且在一个包含苯基环己醇的实施方案中,该氧化反应产物通过线路 110 的路线从氧化反应器 106 抽取。在其中 NHPI 引入至氧化反应器 106 的实施方案中,氧化反应产物也可以包含 NHPI。

[0103] 将线路 110 中的氧化反应产物进料至裂解反应器 114,该裂解反应器 114 通过线路 112 的路线也接收均相酸催化剂。在显示的实施方案中,线路 112 中的酸催化剂为硫酸或硫酸和水的混合物,即包含杂原子硫的催化剂。裂解反应器 114 中的条件使得裂解反应发生,导致环己基 -1- 苯基 -1- 过氧化氢分解成包含苯酚和环己酮的产物,并且在一个实施方案中也产生苯基环己醇(如除了环己基 -1- 苯基 -1- 过氧化氢,来自氢过氧化物的分解)。通过 116 的路线从裂解反应器 114 中抽取包含苯酚、环己酮和苯基环己醇的裂解流出物。在一个实施方案中,裂解流出物包含一些含杂原子酸裂解催化剂、含杂原子氧化催化剂或两者。

[0104] 线路 116 中的裂解流出物与线路 118 中的杂原子碱混合,该杂原子碱例如相对高分子量的胺(例如 2- 甲基戊烷 -1, 5- 二胺),以与线路 116 中的裂解流出物中的硫酸络合和中和硫酸,在线路 120 中产生中和的裂解流出物。因此现在线路 120 中的中和的裂解流出物包含苯酚、环己酮、苯基环己醇、NHPI 和为胺 - 硫酸盐的酸碱络合产物。方便地,该盐在包含于本发明方法剩余的要素中的中和的裂解流出物材料的余量中是完全可溶的,并且进一步具有相比环己基苯相对低的挥发性。

[0105] 将线路 120 中的中和的裂解流出物引导至分离设备,例如,第一分馏塔 122,操作该第一分馏塔 122 以从中和的裂解流出物中分离第一塔顶馏出产物。在线路 124 中从分馏塔 122 除去第一塔顶馏出产物并且在一个实施方案中该第一塔顶馏出产物富含苯酚、环己酮和挥发性低于苯酚的组分,并且包含低量,例如不大于 5.0wt%,或不大于 2.0wt%,或不大于

于 0.1wt% 的环己基苯。该第一塔顶馏出产物通过线路 124 进料至产物处理段(未显示),在其中回收和纯化苯酚和环己酮。

[0106] 进一步操作第一分馏塔 122 以从中和的裂解流出物中产生第一塔底产物,该第一塔底产物在线路 126 中从塔 122 除去。在一个实施方案中,线路 126 中的第一塔底产物富含环己基苯、苯基环己醇和挥发性低于环己醇的组分,并且包含低量的轻质组分,例如水、戊醛、己醛、甲基环戊酮、环己酮和苯酚。例如,第一塔底产物可以包含不大于 1.0wt%,或不大于 0.1wt%,或甚至不大于 100wppm 的水、戊醛、己醛、甲基环戊酮、环己酮和苯酚的组合。该第一塔底产物也包含源自一种或多种氧化催化剂、裂解催化剂和裂解催化剂中和所得的酸碱络合产物的杂原子化合物。

[0107] 将线路 126 中的第一塔底产物提供给另外的分离设备,例如第二分馏塔 128,操作该第二分馏塔 128 以从第一塔底产物中分离第二塔顶馏出产物。在线路 136 中从分馏塔 128 中分离第二塔顶馏出产物,并且在一个实施方案中该第二塔顶馏出产物富含环己基苯和苯基环己烯,并且具有低浓度,如不大于 1000wppm 的氧化烃,例如 1-苯基-1-己酮。将线路 136 中的第二塔顶馏出产物循环至氧化反应器 106,该操作任选地在首次将第二塔顶馏出产物通过加氢单元以转化苯基环己烯至环己基苯之后进行。

[0108] 另外,操作第二分馏塔 128 以产生第二塔底物流,该第二塔底物流在线路 138 中从第二分馏塔 128 除去。在一个实施方案中,线路 138 中的第二塔底物流富含重质氧化化合物,如 1-苯基-1-己酮、苯基环己酮、苯基环己醇和 6-羟基苯己酮,并且包含低量,例如不大于 5.0wt%,或不大于 2.0wt%,或不大于 0.1wt% 的环己基苯和苯基环己烯,环己基苯,和苯基环己烯的组合。线路 138 中的第二塔底物流进一步包含大部分的存在于线路 126 中的第一塔底产物中的含杂原子化合物,例如,相对于线路 126 中的第一塔底产物中的含杂原子化合物总量的至少 99wt%,或至少 99.9wt%,或 100wt%。通常将第二底塔物流从所述过程中吹扫出,并且将其潜在地作为燃料使用。

[0109] 通过线路 130 从第二分馏塔 128 的塔板中抽取液体侧线物流,所述塔板在第二分馏塔 128 进料塔板以上至少一个塔板。线路 130 中的液体侧线物流包含环己基苯、苯基环己烯和苯基环己醇,并且可以包含一些重质氧化化合物。已经从规定的地方抽取的线路 130 中的液体侧线物流源自线路 120 中的中和的裂解流出物的蒸汽闪蒸,并且该液体侧线物流具有非常低浓度的含杂原子化合物,例如相对于线路 130 中材料的总重量小于 10wppm 或甚至没有可检测量的含杂原子化合物。

[0110] 将线路 130 中的包含苯基环己醇的液体侧线物流提供至脱水反应器 132,此处该液体侧线物流与包含 MCM-56 的脱水催化剂在有效转化至少部分的苯基环己醇至苯基环己烯的条件下接触,并且产生脱水流出物。该脱水流出物在线路 134 中离开脱水反应器 132 并且作为第二进料返回至第二分馏塔 128,方便地返回至从中抽取液体侧线物流的塔板以上的塔板。借助苯基环己烯和苯基环己醇的相对挥发性,并且通过恰当选择第二进料地点和第二分馏塔 128 的操作,这使得脱水流出物中的苯基环己烯容易地在塔顶线路 136 中离开塔 128,避免与脱水催化剂再接触,同时使得未转化的苯基环己醇沿塔下行以与线路 130 中的液体侧线物流一起抽取。

[0111] 伴随苯基环己烯,水作为脱水反应器 132 中的苯基环己醇脱水的联产物也可与在线路 134 中的脱水流出物一起进入第二分馏塔 128。第二分馏塔 128 可安装如在具有用于

抽取的单独线路的塔顶馏出产物回路上的冷凝罐中的水接受器(water boot)的装置(未显示)以恰当地控制水的产生。此外,线路 136 中的环己基苯和苯基环己烯产物,而非塔顶馏出产物,可作为进一步的液体侧线物流在接近塔顶的点从第二分馏塔 128 中取出,以提供具有减少的水含量的产物,其用于随后的处理和最终循环至氧化反应器 106。

[0112] 现在参照图 2,第二实施方案的方法采用与在图 1 中显示的方法相同的氧化、裂解和裂解中和步骤以产生通过线路 120 进料至分离设备(例如第一分馏塔 222)的中和的裂解流出物。操作第一分馏塔 222 以将中和的裂解流出物分离成第一塔顶馏出产物和第一塔底产物,在线路 224 中除去第一塔顶馏出产物以及在线路 240 中除去第一塔底产物。线路 224 中的第一塔顶馏出产物富含苯酚、环己酮和挥发性低于苯酚的组分,并且包含低量,例如不大于 5.0wt%,或不大于 2.0wt%,或不大于 0.1wt% 的环己基苯。第一塔顶馏出产物通过线路 224 进料至产物处理段(未显示),在其中回收和纯化苯酚和环己酮。

[0113] 线路 240 中的第一塔底产物富含环己基苯、苯基环己烯和挥发性低于苯基环己烯的组分,并且包含低量的轻质组分,例如水、戊醛、己醛、甲基环戊酮、环己酮和苯酚,包含不大于 1.0wt%,或不大于 0.1wt%,或甚至不大于 100wppm 的水、戊醛、己醛、甲基环戊酮、环己酮和苯酚的组合。第一塔底产物也包含源自一种或多种氧化催化剂、裂解催化剂和中和的裂解催化剂所得的酸碱络合产物的杂原子化合物。

[0114] 也操作第一分馏塔 222 以抽取线路 226 中的作为来自进料塔板以下的塔板的蒸汽侧线物流的贫杂原子裂解流出物,在图 2 的线路 120 中向进料塔板中提供中和的裂解流出物。方便地,线路 226 中的蒸汽侧线物流富含环己基苯、苯基环己醇和挥发性低于苯基环己醇的组分,并且包含低量的轻质组分,例如水、戊醛、己醛、甲基环戊酮、环己酮和苯酚,包含不大于 1.0wt%,或不大于 0.1wt%,或甚至不大于 100wppm 的水、戊醛、己醛、甲基环戊酮、环己酮和苯酚的组合。线路 226 中的贫杂原子裂解流出物源自线路 120 中的中和的裂解流出物的蒸汽闪蒸,并且该贫杂原子裂解流出物具有非常低的浓度,例如相对于线路 226 中贫杂原子裂解流出物材料的总重量,小于 10wppm 或甚至没有可检测量的含杂原子化合物。

[0115] 将线路 226 中的贫杂原子裂解流出物提供至冷却器 228 (如冷却水间接换热器),以在线路 230 中在理想的温度下将蒸汽转化至液体贫杂原子裂解流出物。将线路 226 中的液体贫杂原子裂解流出物提供至泵 232 以使液体压力增加至理想值,在线路 234 中产生加压的液体贫杂原子裂解流出物。将所得加压的液体贫杂原子裂解流出物提供至脱水反应器 236,在其中使其与包含 MCM-56 的脱水催化剂在有效转化至少部分的苯基环己醇至苯基环己烯的条件下接触,并且在线路 238 中产生脱水流出物。该脱水流出物作为第二进料在线路 238 中返回至第一分馏塔 222,方便地返回至从中抽取线路 226 中的贫杂原子裂解流出物的塔板以下的塔板。借助苯基环己烯和苯基环己醇的相对挥发性,并且通过恰当选择第二进料地点和第二分馏塔 128 操作,这使得苯基环己烯离开塔底以及避免了与脱水催化剂再接触。

[0116] 伴随苯基环己烯,水作为脱水反应器 236 中的苯基环己醇脱水的联产物也与在线路 238 中的脱水流出物一起进入第一分馏塔 222。第一分馏塔 222 可以安装如在具有用于抽取的单独线路的塔顶馏出产物回路上的冷凝罐中的水接受器的装置(未显示)以恰当地控制水的产生。

[0117] 将线路 240 中的第一塔底产物提供至另外的分离设备,例如第二分馏塔 242,操

作该第二分馏塔 242 以将第一塔底产物分离成第二塔顶馏出产物和第二塔底物流,在线路 244 中从塔 242 中除去第二塔顶馏出产物以及在线路 246 中除去第二塔底物流。在一个实施方案中,操作第二分馏塔 242 使得线路 244 中的第二塔顶馏出产物富含环己基苯和苯基环己烯,并且具有低浓度,如不大于 1000wppm 的氧化烃,特别地不大于 1000wppm 的 1-苯基-1-己酮。将线路 244 中的第二塔顶馏出产物循环至氧化反应器(未显示),该操作任选地在首次将第二塔顶馏出产物通过加氢单元以转化苯基环己烯至环己基苯之后进行。

[0118] 另外,操作第二分馏塔 242 使得从线路 246 中除去的第二塔底物流富含重质氧化化合物,如 1-苯基-1-己酮、苯基环己酮、苯基环己醇和 6-羟基苯己酮,并且包含低量,例如不大于 5.0wt%,或不大于 2.0wt%,或不大于 0.1wt% 的环己基苯和苯基环己烯的组合。第二塔底物流进一步包含大部分的存在于线路 240 中的第一塔底产物中的含杂原子化合物,例如相对于线路 240 中的第一塔底产物中的含杂原子化合物总量的至少 99wt%,或至少 99.9wt%,或 100wt%。通常将第二塔底物流从所述过程中吹扫出。

[0119] 现在参照图 3,第三实施方案的方法也采用与在图 1 中显示的方法相同的氧化、裂解和裂解中和步骤以产生通过线路 120 进料至分离设备(例如第一分馏塔 322)的中和的裂解流出物。第一分馏塔 322 包含间壁 3A,其延伸跨越整个直径或完全横穿第一分馏塔 322 的适合的弦线(chord)以形成两个分离的段 3B 和 3C,其间没有蒸汽或液体的联通。另外,间壁 3A 在第一分馏塔 322 中从至少进料塔板的液面以上的点轴向运行至接近塔 322 底部的再沸器槽液面以上的点,线路 120 中的中和的裂解流出物被引导至所述进料塔板。间壁 3A 确保段 3C 不暴露于液体材料,并且因此中和的裂解流出物中的杂原子存在于线路 120 中,而在段 3C 中的所有液体来自在塔顶回路中产生的第一分馏塔 322 的回流(未在图 3 中显示)。该回流和因此段 3C 中的液体源自在第一分馏塔 322 内的中和的裂解流出物的蒸汽闪蒸,即来自塔底回路(未在图 3 中显示)的向上流动通过段 3B 和 3C 二者的再沸器蒸汽。段 3B 为进料侧,而段 3C 为间壁第一分馏塔 322 的反进料侧。

[0120] 操作第一分馏塔 322 以将中和的裂解流出物分成第一塔顶馏出产物和第一塔底产物,第一塔顶馏出产物在线路 324 中从分馏塔 322 中除去以及且第一塔底产物在线路 332 中除去。在一个实施方案中,在线路 324 中的第一塔顶馏出产物富含苯酚、环己酮和挥发性低于苯酚的组分,并且包含低量,例如不大于 5.0wt%,或不大于 2.0wt%,或不大于 0.1wt% 的环己基苯。第一塔顶馏出产物通过线路 324 进料至产物处理段(未显示),在其中回收和纯化苯酚和环己酮。

[0121] 在线路 332 中的第一塔底产物富含环己基苯、苯基环己烯和挥发性低于苯基环己烯的组分,例如任何含杂原子化合物,并且包含低量轻质组分,例如水、戊醛、己醛、甲基环戊酮、环己酮和苯酚,包含不大于 1.0wt%,或不大于 0.1wt%,或甚至不大于 100wppm 的水、戊醛、己醛、甲基环戊酮、环己酮和苯酚的组合。第一塔底产物也包含源自一种或多种氧化催化剂、裂解催化剂和中和的裂解催化剂所得的酸碱络合产物的杂原子化合物。

[0122] 也操作第一分馏塔 322 以抽取在线路 326 中的作为来自反进料侧段 3C 的液体侧线物流的贫杂原子裂解流出物,方便地从进料塔板以下的塔板抽取,将中和的裂解流出物提供至所述进料塔板。方便地,线路 326 中的贫杂原子裂解流出物富含环己基苯、苯基环己醇和挥发性低于苯基环己醇的组分,并且包含低量轻质组分,例如水、戊醛、己醛、甲基环戊酮、环己酮和苯酚,包含不大于 1.0wt%,或不大于 0.1wt%,或甚至不大于 100wppm 的水、戊

醛、己醛、甲基环戊酮、环己酮和苯酚的组合。如较早讨论的,从反进料段 3C 取出的线路 326 中的贫杂原子裂解流出物源自线路 120 中的中和的裂解流出物的蒸汽闪蒸,并且该贫杂原子裂解流出物具有非常低浓度的杂原子,例如相对于贫杂原子裂解流出物中材料的总重量小于 10wppm 或甚至没有可检测量的杂原子。

[0123] 通过线路 326 将液体贫杂原子裂解流出物供应至脱水反应器 328,此处其与包含 MCM-56 的脱水催化剂在有效转化至少部分的苯基环己醇至苯基环己烯的条件下接触,并且产生脱水流出物。在一个实施方案中,通过线路 330 将脱水流出物作为进至第一分馏塔 322 的第二进料供应至从中抽取在线路 326 中的贫杂原子裂解流出物的塔板以下的塔板。借助苯基环己烯和苯基环己醇的相对挥发性,并且通过恰当选择第二进料地点和第一分馏塔 322 的操作,这使得如此产生的苯基环己烯容易离开塔底,同时避免与脱水催化剂再接触。然而,取决于特定的方法目标,线路 330 中的脱水流出物可以在从中抽取线路 326 中的液体贫杂原子裂解流出物的塔板以上或以下的任何地点,如进料侧段 3B 或反进料侧段 3C,作为进至第一分馏塔 322 的第二进料。伴随苯基环己烯,水也可以作为脱水反应器 328 中的苯基环己醇脱水的联产物与线路 330 中的脱水流出物一起进入第一分馏塔 322。第一分馏塔 322 可以安装如在具有用于抽取的单独线路的塔顶馏出产物回路上的冷凝罐中的水接受器的装置(未显示)以恰当地控制水的产生。

[0124] 将线路 332 中的第一塔底产物提供给另外的分离设备(例如第二分馏塔 334),该第一塔底产物包含环己基苯、苯基环己烯和含杂原子化合物,如 NHPI、酸碱络合产物或一些其衍生物。操作第二分馏塔 334 以将第一塔底产物分成第二塔顶馏出产物和第二塔底物流,第二塔顶馏出产物在线路 336 中除去以及第二塔底物流在线路 338 中除去。在一个实施方案中,在线路 336 中的第二塔顶馏出产物富含环己基苯和苯基环己烯,并且具有低浓度的氧化烃,如不大于 1000wppm 的氧化烃,如不大于 1000wppm 的 1-苯基-1-己酮。将线路 336 中的第二塔顶馏出产物循环至氧化反应器(未显示),该操作任选地在首次将第二塔顶馏出产物通过加氢单元以转化苯基环己烯至环己基苯之后进行。

[0125] 线路 338 中的第二塔底物流富含重质氧化化合物,如 1-苯基-1-己酮、苯基环己酮、苯基环己醇和 6-羟基苯己酮,并且包含低量,例如不大于 5.0wt%,或不大于 2.0wt%,或不大于 0.1wt% 的环己基苯和苯基环己烯的组合。第二塔底物流进一步包含大部分的存在于线路 332 中的第一塔底产物中的含杂原子化合物,例如相对于第一塔底产物中含杂原子化合物总量的至少 99wt%,或至少 99.9wt%,或 100wt%。通常将第二塔底物流从所述过程中吹扫出。

[0126] 本申请的第四实施方案在图 4 中显示,其中再次采用与在图 1 中显示的方法相同的氧化、裂解和裂解中和步骤以及产生线路 120 中的中和的裂解流出物。中和的裂解流出物通过线路 120 进料至分离设备(例如第一分馏塔 422),操作第一分馏塔 422 以将中和的裂解流出物分离成第一塔顶馏出产物和第一塔底产物,第一塔顶馏出产物在线路 424 中从塔 422 中除去以及第一塔底产物在线路 426 中除去。在一个实施方案中,线路 424 中的第一塔顶馏出产物富含苯酚、环己酮和挥发性低于苯酚的组分,并且包含低量,例如不大于 5.0wt%,或不大于 2.0wt%,或不大于 0.1wt% 的环己基苯。通过线路 424 将第一塔顶馏出产物进料至产物处理段(未显示),在其中回收和纯化苯酚和环己酮。

[0127] 在一个实施方案中,线路 426 中的第一塔底产物富含环己基苯、苯基环己醇和挥

发性低于环己醇的组分。理想地，第一塔底产物包括低量的轻质组分，例如水、戊醛、己醛、甲基环戊酮、环己酮和苯酚，包含不大于 1.0wt%，或不大于 0.1wt%，或甚至不大于 100wppm 的水、戊醛、己醛、甲基环戊酮、环己酮和苯酚的组合。第一塔底产物也包含源自一种或多种氧化催化剂、裂解催化剂和裂解催化剂中和所得的酸碱络合产物的杂原子化合物。

[0128] 通过线路 426 将第一塔底产物引导至分离设备(例如第二分馏塔 428)，该第二分馏塔 428 包含间壁 4A，其延伸跨越整个直径或完全横穿第二分馏塔 428 的适合的弦线以形成两个分离的段 4B 和 4C，其间没有蒸汽或液体的联通。另外，间壁 4A 在第二分馏塔 428 中从进料塔板的液面以上的点轴向运行至接近塔 428 底部的再沸器槽液面以上的点，线路 426 中的第一塔底产物被引导至所述进料塔板。间壁 4A 确保段 4C 不暴露于液体材料，并且因此第一塔底产物中的含杂原子化合物存在于线路 426 中。而在段 4C 中的所有液体来自在塔顶回路(未在图 4 中显示)中产生的第二分馏塔 428 的向下流到段 4C 中的回流。因此该回流和段 4C 中的液体源自在第二分馏塔 428 内的第一塔底产物的蒸汽闪蒸，即来自塔底回路(未在图 4 中显示)的向上流动通过段 4B 和 4C 的再沸器蒸汽。段 4B 为进料侧，而段 4C 为间壁第二分馏塔 428 的反进料侧。

[0129] 操作第二分馏塔 428 以分离第一塔底产物和第二塔顶馏出产物，该第二塔顶馏出产物在线路 436 中除去并且富含环己基苯和苯基环己烯，并具有低浓度，如不大于 1000wppm 的氧化烃，在一个实施方案中不大于 1000wppm 的 1-苯基-1-己酮。将线路 436 中的第二塔顶馏出产物循环至氧化反应器(未显示)，该操作任选地在首次将第二塔顶馏出产物通过加氢单元以转化苯基环己烯至环己基苯之后进行。

[0130] 另外，操作第二分馏塔 428 以形成第二塔底物流，其在线路 438 中除去并且富含重质氧化化合物，如 1-苯基-1-己酮、苯基环己酮、苯基环己醇和 6-羟基苯己酮，并且包含低量的环己基苯和苯基环己烯，例如不大于 5.0wt%，或不大于 2.0wt%，或不大于 0.1wt% 的环己基苯和苯基环己烯的组合。线路 438 中的第二塔底物流进一步包含大部分存在于线路 426 中的第一塔底产物中的含杂原子化合物，例如相对于第一塔底产物中含杂原子化合物总量的至少 99wt%，或至少 99.9wt%，或 100wt%。通常将第二塔底物流从所述过程中吹扫出。

[0131] 也操作第二分馏塔 428 以抽取线路 430 中的作为来自反进料侧段 4C 的液体侧线物流的贫杂原子裂解流出物，方便地从进料塔板以下的塔板抽取，将线路 426 中的第一塔底产物提供给所述进料塔板。方便地，线路 430 中的贫杂原子裂解流出物富含 1-苯基-1-己酮、苯基环己醇和挥发性低于苯基环己醇的组分，并且包含低量的轻质的组分，例如环己基苯和苯基环己烯，包含不大于 50.0wt%，或不大于 20wt%，或甚至不大于 5.0wt% 的环己基苯和苯基环己烯的组合。如较早讨论的，取自反进料段 4C 的线路 430 中的贫杂原子裂解流出物源自图 4 的线路 120 中的中和的裂解流出物的蒸汽闪蒸并且具有非常低的浓度，例如相对于线路 430 中贫杂原子裂解流出物材料的总重量，小于 10wppm 或甚至具有不可检测量的含杂原子化合物。

[0132] 将线路 430 中的贫杂原子裂解流出物进料至脱水反应器 432，此处其与包含 MCM-56 的脱水催化剂在有效转化至少部分的苯基环己醇至苯基环己烯的条件下接触，并且在线路 434 中产生脱水流出物。将脱水流出物作为第二进料返回至第二分馏塔 428，方便地返回至从中抽取线路 430 中的贫杂原子裂解流出物的塔板以上的塔板。借助苯基环己烯和苯基环己醇的相对挥发性，并且通过恰当选择第二进料地点和第二分馏塔 428 的操作，这

使得苯基环己烯离开塔顶,同时避免与脱水催化剂再接触,并且使得未转化的苯基环己醇容易地沿塔 428 向下行进以与线路 130 中的贫杂原子裂解流出物一起抽取。然而,取决于特定的方法目标,线路 434 中的脱水流出物可以在从中抽取线路 430 中的液体贫杂原子裂解流出物的塔板以上或以下的任何地方,如进料侧段 4B 或反进料侧段 4C,返回至第二分馏塔 428。

[0133] 伴随苯基环己烯,水作为脱水反应器 432 中的苯基环己醇脱水的联产物也可进入第二分馏塔 428。第二分馏塔 428 可以安装如在具有用于抽取的单独线路的塔顶馏出产物回路上的冷凝罐中的水接受器的装置(未显示)以恰当地控制水的产生。此外,线路 436 中的环己基苯和苯基环己烯产物,而非塔顶馏出产物,可以作为液体侧线物流在接近塔顶的点从第二分馏塔 428 中取出,以提供具有减少的水含量的产物,其用于随后的处理和最终循环至氧化反应器。

[0134] 将要理解以上实施方案的方法还可以使用多种未显示在附图中或未在其说明书中讨论的设备和单元操作单元,包括但不限于换热器,物流可以在移入另一单元之前通过换热器以降低或升高它们的温度,和用于为物流提供动力的泵和压缩机、混合器、仪表和控制阀。

[0135] 尽管已经通过参照特定的实施方式描述和展示了本发明,本领域普通技术人员将理解本发明借其本身的变化不需要在此展示。因此,出于确定本发明真实范围的目的,应该仅参照附上的权利要求书。本文引用的所有文献的全部内容都以引用的方式并入。

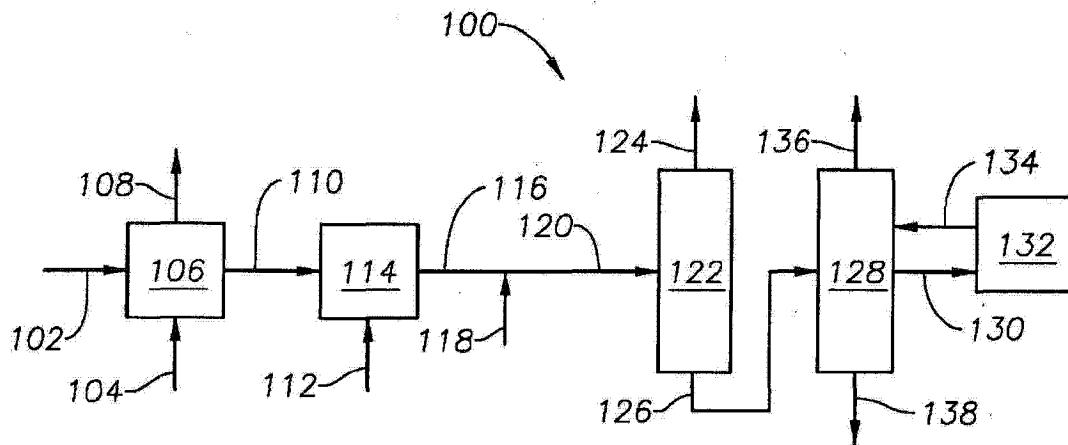


图 1

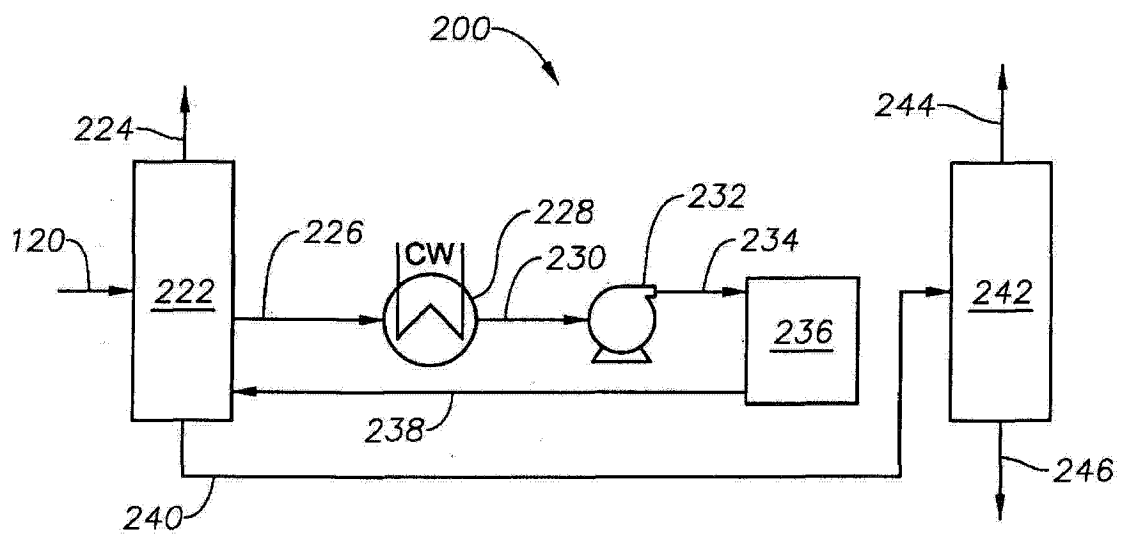


图 2

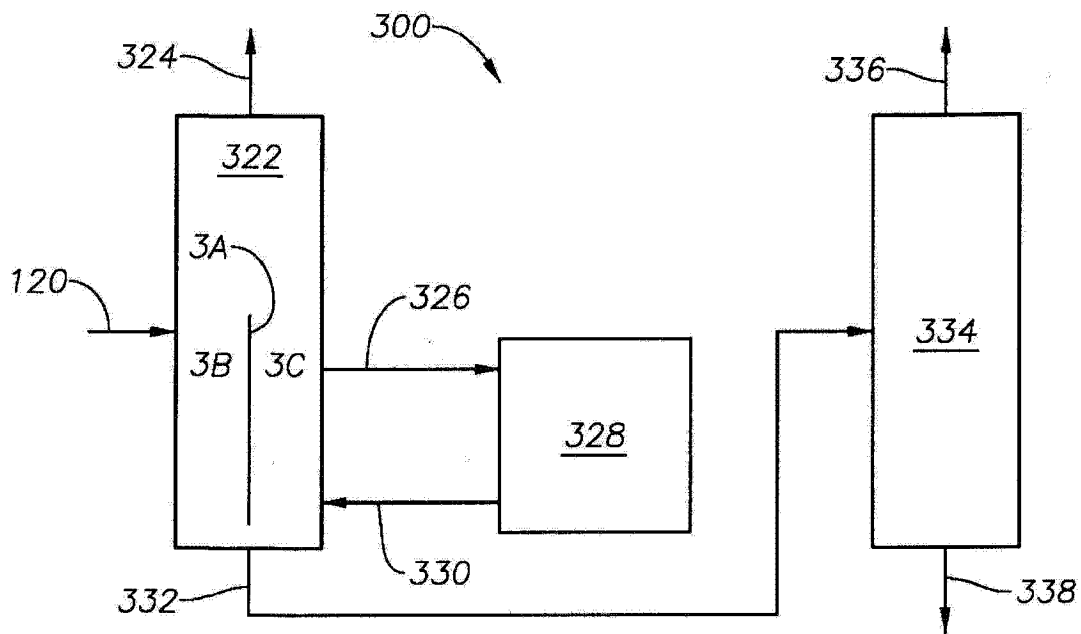


图 3

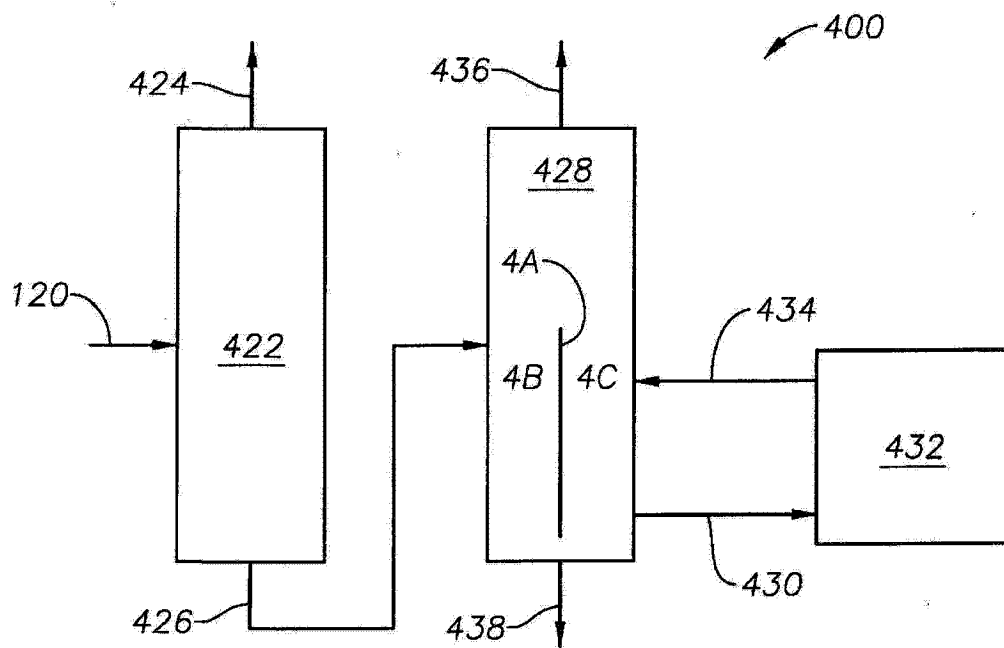


图 4