



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104136402 B

(45) 授权公告日 2015. 12. 09

(21) 申请号 201280070667. 8

C07C 37/08(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 11. 30

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

12162355. 7 2012. 03. 30 EP

61/603, 510 2012. 02. 27 US

CN 101754940 A, 2010. 06. 23, 说明书第 1-7 页.

CN 102177109 A, 2011. 09. 07, 说明书第 2-7 页.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 08. 26

WO 2009/131769 A1, 2009. 10. 29, 说明书第 2-19 页.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/067445 2012. 11. 30

审查员 冯媛

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/130144 EN 2013. 09. 06

(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 C·L·贝克 J·R·莱特纳

K·H·库施乐 H·奈尔

(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 2/74(2006. 01)

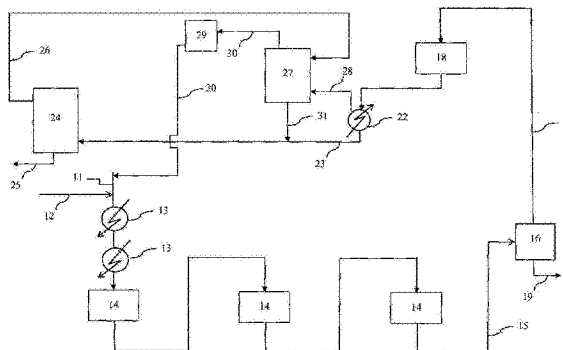
权利要求书2页 说明书11页 附图1页

(54) 发明名称

加氢烷基化方法

(57) 摘要

在制备苯酚的方法中, 在催化剂存在下在有效制备包含环己基苯以及环己烷的反应产物条件下用氢气将苯加氢烷基化。将至少一部分来自所述加氢烷基化反应产物的环己烷然后脱氢以制备包含苯、甲苯以及氢气的脱氢流出物。至少一部分该脱氢流出物用含苯的料流洗涤以将至少一部分来自该脱氢流出物的甲苯转移到含苯的料流。



1. 一种加氢烷基化方法,其包括:

(a) 在催化剂存在下在有效生产加氢烷基化反应产物的条件下用氢气使苯加氢烷基化,该加氢烷基化反应产物包含环己基苯以及环己烷;

(b) 使至少一部分该加氢烷基化反应产物与脱氢催化剂接触以产生脱氢流出物,该脱氢流出物含有由至少一部分环己烷转化的苯以及氢气,其中该脱氢流出物还包含甲苯;以及

(c) 用含苯的料流洗涤至少一部分该脱氢流出物以产生贫含甲苯的脱氢流出物以及包含至少一部分来自该脱氢流出物的甲苯的洗涤料流,其中至少一部分该脱氢流出物处于气相以及该含苯的料流处于液相。

2. 权利要求 1 的方法,其中至少一部分该脱氢流出物包含至少 50wt% 氢气,该 wt% 基于至少一部分该脱氢流出物的重量。

3. 权利要求 1 或者权利要求 2 的方法,其中在脱氢流出物中的至少一部分甲苯由环己基苯的分解形成。

4. 权利要求 1 或者权利要求 2 的方法,其中该洗涤料流包含至少 80wt% 来自该脱氢流出物的甲苯,该 wt% 基于该脱氢流出物的重量。

5. 一种加氢烷基化方法,其包括:

(a) 在催化剂存在下在有效生产加氢烷基化反应产物的条件下用氢气使苯加氢烷基化,该加氢烷基化反应产物包含环己基苯以及环己烷;

(b) 使至少一部分该加氢烷基化反应产物与脱氢催化剂接触以制备脱氢流出物,该脱氢流出物含有由至少一部分环己烷转化的苯以及氢气,其中该脱氢流出物还包含甲苯;

(c) 将所述脱氢流出物分离成为液体料流以及气体料流,该液体料流包含来自所述脱氢反应流出物的苯以及甲苯,该气体料流包含来自所述脱氢流出物的氢气以及甲苯;

(d) 使所述液体料流分馏以制备贫含甲苯以及富集苯的塔顶馏分料流;以及

(e) 用一部分所述塔顶馏分料流洗涤该气体料流以制备贫含甲苯的氢气料流以及包含苯和甲苯的洗涤料流。

6. 权利要求 5 的方法,其中该液体料流包含来自所述脱氢流出物的至少 60wt% 苯和至少 60wt% 甲苯,该 wt% 基于该脱氢流出物的重量。

7. 权利要求 5 或者权利要求 6 的方法,其中该气体料流包含来自该脱氢流出物的至少 80wt% 氢气,该 wt% 基于该脱氢流出物的重量。

8. 权利要求 5 或者权利要求 6 的方法,其中该塔顶馏分料流包含少于 40wt% 的来自该液体料流的甲苯,该 wt% 基于该液体料流的重量。

9. 权利要求 5 或者权利要求 6 的方法,其中该塔顶馏分料流包含多于 60wt% 来自该液体料流的苯,该 wt% 基于该液体料流的重量。

10. 权利要求 5 或者权利要求 6 的方法,其中该洗涤料流包含至少 80wt% 来自该气体料流的甲苯,该 wt% 基于该气体料流的重量。

11. 权利要求 5 或者权利要求 6 的方法,其中在 (e) 中该气体料流相对于塔顶馏分料流逆向流动。

12. 权利要求 5 或者权利要求 6 的方法,其中该 (e) 在 10°C 至 160°C 的温度下进行。

13. 权利要求 5 或者权利要求 6 的方法,其中该 (e) 在 40°C 至 140°C 的温度下进行。

14. 权利要求5或者权利要求6的方法,其中在塔顶馏分料流中的苯相对于气体料流中夹带的苯的比率至少是1。

15. 权利要求5或者权利要求6的方法,其中在塔顶馏分料流中的苯相对于气体料流中夹带的苯的比率为1.2至1.4。

16. 权利要求5或者权利要求6的方法,其中该气体料流的甲苯含量是至少5ppmw以及该贫含甲苯的氢气料流的甲苯含量小于5ppmw。

17. 权利要求5或者权利要求6的方法,其中该气体料流的甲苯含量是至少10ppmw以及该贫含甲苯的氢气料流的甲苯含量小于1ppmw。

18. 权利要求5或者权利要求6的方法,其中至少一部分该贫含甲苯的氢气料流再循环至(a)。

19. 权利要求5或者权利要求6的方法,其中将至少一部分该贫含甲苯的氢气料流在再循环至(a)之前压缩。

20. 权利要求5或者权利要求6的方法,其中将至少一部分该洗涤料流再循环至(d)以除去至少一部分该甲苯以及再循环至(a)。

21. 权利要求5或者权利要求6的方法,以及还包括:

(i) 将包含甲苯杂质的苯进料提供至所述(d);以及

(ii) 将一部分塔顶馏分料流供给至(a)。

22. 权利要求5或者权利要求6的方法,其中该脱氢催化剂包含:(i)0.05wt%-5wt%选自周期表第14族元素的金属;以及(ii)0.1wt%-10wt%选自元素周期表第6-10族的金属,该wt%基于脱氢催化剂的总重量。

23. 权利要求22的方法,其中选自周期表第14族元素的金属是锡以及选自元素周期表第6-10族的金属是铂或者钯。

24. 权利要求5或者权利要求6的方法,其中该(b)在脱氢条件下进行,脱氢条件包含200°C-550°C的温度以及100kPa-7,000kPa的压力。

25. 权利要求5或者权利要求6的方法,以及还包括:

(f) 回收至少一部分来源于所述加氢烷基化反应产物的环己基苯;

(g) 将至少一部分在(f)中回收的环己基苯氧化至环己基苯氢过氧化物;以及

(h) 将至少一部分在(g)中制备的环己基苯氢过氧化物裂解以制备苯酚以及环己酮。

加氢烷基化方法

[0001] 优先权声明

[0002] 本申请要求 2012 年 2 月 27 日提交的申请号为 61/603,510 的美国临时申请的优先权以及 2012 年 3 月 30 日提交的申请号为 12162355.7 的欧洲专利申请的优先权,它们的公开内容全部引入作为参考。

技术领域

[0003] 本发明涉及用于制备苯酚的加氢烷基化方法。

背景技术

[0004] 在化学工业中,苯酚是重要的产品,以及例如用于制造酚醛树脂、双酚 A、 ϵ -己内酰胺、己二酸、和增塑剂。

[0005] 一般,当前制备苯酚最常见的路线是借助于枯烯的 Hock 法。这是一种三步法工艺,其中第一步包括在酸性催化剂存在下用丙烯将苯烷基化以产生枯烯。第二步骤是枯烯的氧化、优选有氧氧化至相应氢过氧化枯烯。第三步骤一般是在硫酸催化剂存在下裂解氢过氧化枯烯成为等摩尔量的苯酚以及丙酮。

[0006] 同样已知的是苯酚和环己酮可以共同生产,所通过方法是其中环己基苯氧化以获得环己基苯氢过氧化物以及该氢过氧化物在酸催化剂存在下分解为要所需要的苯酚以及环己酮。尽管各种方法可用于制备环己基苯,但是优选方式公开在美国专利 US6,037,513 中,其中通过在包含分子筛 MCM-22 族和至少一种选自钨、钼、镍、钴及其混合物的氢化金属的双功能催化剂存在下使苯加氢烷基化制备该环己基苯。该'513 专利还公开生成物环己基苯可以氧化至相应氢过氧化物以及然后分解至所需要的苯酚以及环己酮副产物。

[0007] 尽管'513 专利的方法在苯至环己基苯转化中非常具有选择性,但是该方法的一种不可避免的副产物是由苯进料以及该环己烯中间体的竞争氢化产生的环己烷。不仅环己烷副产物表示有价值的苯进料大量损失而且由于苯和环己烷的沸点差异仅为约 1°C,它与该未反应的苯很难通过蒸馏分离。为避免这些问题,已经提出使在加氢烷基化流出物 C₆馏分中的环己烷选择脱氢以产生另外的苯以及氢气。然后未反应的苯以及由环己烷脱氢产生的苯以及氢气可以再循环至加氢烷基化步骤。此方法实例公开在美国专利 US7,579,511 以及 PCT 专利申请说明书 W02009/131769 中。

[0008] 然而环己烷脱氢方法研究现在表明该方法产生少量的,1000ppmw 数量级的甲苯,如果不将其除去,会在苯以及氢气再循环料流中被传送回加氢烷基化反应器。尽管不知道确切的机理,但是,据信经由环己基苯分解以形成甲苯以及环戊烷来制备甲苯,或者来源于甲基环戊烷的甲基可以与苯反应而形成甲苯。由于随后氧化以及裂解,其导致甲酚产生,难以将其从苯酚除去以及在苯酚产物中表现为有害的污染物,因此在该方法中甲苯是一种特别有害的杂质。由此,该工业应用脱氢以从环己基苯中除去环己烷也会需要除去由苯以及氢气产物料流共同产生的甲苯。

[0009] 然而,甲苯是一种在可商购的苯料流中的已知杂质,一般浓度为约 100ppmw。因此,

在实践中,任何用来通过加氢烷基化生产环己基苯的苯进料必须进行前处理,一般通过超级分馏(super-fractionation),以减少该甲苯浓度。由此,依照本发明,来自该环己烷脱氢步骤的苯再循环料流进行分馏以除去共同产生的甲苯以及生成的净化后的苯然后用于洗涤,以及由此除去来自环己烷脱氢步骤的氢气再循环料流中夹带的甲苯。该苯洗涤液体然后可以分馏以除去从氢气再循环料流转移的甲苯。通常,单一超级分馏塔将用于除去甲苯,该甲苯来自苯进料、来自该环己烷脱氢步骤的回收的苯、以及来自用于洗涤来自该环己烷脱氢步骤的回收氢气的苯。

发明内容

[0010] 在一方面,本发明涉及一种加氢烷基化方法,其包括:

[0011] (a) 在催化剂存在下在有效生产加氢烷基化反应产物的条件下用氢气使苯加氢烷基化,该加氢烷基化反应产物包含环己基苯以及环己烷;

[0012] (b) 使至少一部分该加氢烷基化反应产物与脱氢催化剂接触以产生脱氢流出物,该脱氢流出物含有由至少一部分环己烷转化的苯以及氢气,其中该脱氢流出物还包含甲苯;以及

[0013] (c) 用含苯的料流洗涤至少一部分该脱氢流出物以产生贫含甲苯的脱氢流出物以及包含至少一部分来自该脱氢流出物的甲苯的洗涤料流,其中至少一部分该脱氢流出物处于气相以及该含苯的料流处于液相。

[0014] 在另一方面,本发明涉及一种加氢烷基化方法,其包括:

[0015] (a) 在催化剂存在下在有效生产加氢烷基化反应产物的条件下用氢气使苯加氢烷基化,该加氢烷基化反应产物包含环己基苯以及环己烷;

[0016] (b) 使至少一部分该加氢烷基化反应产物与脱氢催化剂接触以制备脱氢流出物,该脱氢流出物含有由至少一部分环己烷转化的苯以及氢气,其中该脱氢流出物还包含甲苯;

[0017] (c) 将所述脱氢流出物分离成为液体料流以及气体料流,该液体料流包含来自所述脱氢反应流出物的苯以及甲苯,该气体料流包含来自所述脱氢反应流出物的氢气以及甲苯;

[0018] (d) 使所述液体料流分馏以制备贫含甲苯以及富集苯的塔顶馏分料流;以及

[0019] (e) 用一部分所述塔顶馏分料流洗涤该气体料流以制备贫含甲苯的氢气料流以及包含苯和甲苯的洗涤料流。

[0020] 适宜的是,该液体料流包含来自所述脱氢反应流出物的至少 60wt% 的苯和至少 60wt% 的甲苯和该气体料流包含至少 80wt% 来自该脱氢反应流出物的氢气,该 wt% 基于该脱氢反应流出物的重量。

[0021] 适宜的是,该塔顶馏分料流包含来自该液体料流的少于 40wt% 的甲苯和多于 60wt% 的苯,该 wt% 基于该液体料流的重量。

[0022] 适宜的是,该洗涤料流包含至少 80wt% 来自该气体料流的甲苯,该 wt% 基于该气体料流的重量。

[0023] 在一个实施方案中,在所述洗涤 (e) 中该气体料流相对于所述塔顶馏分逆向流动。典型地,该洗涤 (e) 的实施温度为约 10°C 至约 160°C,更优选为约 40°C 至约 140°C。

[0024] 适宜的是,在该塔顶馏分料流中的苯相对于夹带在该气体料流中的苯的比率是至少 1,或至少 1.2,或 1.2-1.4。

[0025] 适宜的是,该气体料流中的甲苯含量是至少 5ppmw,优选至少 10ppmw,以及贫含甲苯的氢气料流的甲苯含量为低于 5ppmw,优选低于约 1ppmw。

[0026] 在一个实施方案中,将贫含甲苯的氢气料流再循环至 (a),任选在压缩之后。一般,将该洗涤料流再循环至 (d)。

[0027] 在一个实施方案中,该方法还包括:

[0028] (i) 向所述分馏 (d) 提供包含杂质甲苯的苯进料;以及

[0029] (ii) 将该塔顶馏分料流的一部分供给至加氢烷基化 (a)。

[0030] 通常,该脱氢催化剂包含 (i) 0.05wt% -5wt% 选自元素周期表第 14 族的金属,比如锡;以及 (ii) 0.1wt% -10wt% 选自元素周期表第 6 至 10 族的金属,比如铂或钯,该 wt% 基于该脱氢催化剂总重量。

[0031] 一般,该接触 (b) 在脱氢条件下实施,该脱氢条件包含温度 200°C -550°C 以及压力 100kPa-7,000kPa。

[0032] 在一个实施方案中,该方法还包含:

[0033] (f) 从所述加氢烷基化反应产物回收环己基苯;

[0034] (g) 氧化至少一部分在 (f) 中回收的环己基苯至环己基苯氢过氧化物;以及 (h) 分解至少一部分在 (g) 中产生的环己基苯氢过氧化物以制备苯酚以及环己酮。

附图说明

[0035] 图 1 是按照本发明的实施方案由苯制备苯酚的整体过程中一部分的示意图。

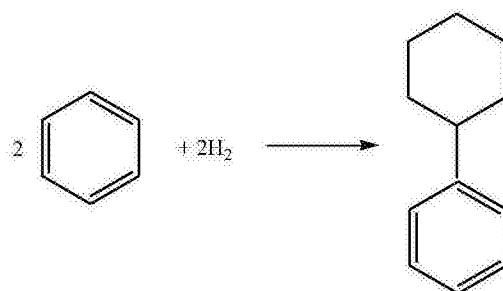
[0036] 发明详述

[0037] 本说明书公开由苯制备苯酚的方法,其中苯被加氢烷基化以制备环己基苯以及该环己基苯被氧化以制备环己基苯氢过氧化物,其随后裂解以制备苯酚以及环己酮。该加氢烷基化反应的副产物是环己烷,其由于与苯沸点相似,通过脱氢至苯连同少量甲苯杂质一起从加氢烷基化产物除去。在工业等级苯中,甲苯也是普遍存在的杂质以及,为避免在随后的氧化以及分解步骤中产生甲酚,本方法提供成本经济的方案用于降低在加氢烷基化方法中苯中的甲苯浓度以及氢气再循环料流中的甲苯浓度。

[0038] 制备环己基苯

[0039] 制备苯酚整体过程的一步是在双官能加氢烷基化催化剂存在下使苯选择加氢。该加氢烷基化反应按照下面的反应制备环己基苯 (CHB):

[0040]



[0041] 任一商购苯进料可被用于该加氢烷基化反应,但是优选该苯纯度至少 99wt%。同

样地,尽管该氢气源不是关键的,但是通常要求该氢气是至少 99wt% 纯度。

[0042] 适宜的是,至加氢烷基化步骤总进料包含少于 1000ppm,比如少于 500ppm,例如少于 100ppm 的水。另外,总进料一般包含少于 100ppm,比如少于 30ppm,例如少于 3ppm 的硫,以及少于 10ppm,比如少于 1ppm,例如少于 0.1ppm 的氮。通常,该苯进料包含至少 100ppmw 甲苯。

[0043] 氢气可以按很宽的范围内数量提供给该加氢烷基化步骤,但是一般设置使得在该加氢烷基化进料中氢气相对苯的摩尔比率为约 0.15:1- 约 15:1,例如为约 0.4:1- 约 4:1,例如为约 0.4- 约 0.9:1。

[0044] 除苯以及氢气之外,稀释剂,其在加氢烷基化条件下实质上呈惰性,可提供至加氢烷基化反应。一般,该稀释剂是烃,其中所需要的环烷基芳族产物,在此情况下环己基苯,是可溶解的,比如直链石蜡烃,支链石蜡烃,和 / 或环状石蜡烃。适当的稀释剂实例是癸烷以及环己烷。环己烷是特别优选的稀释剂因为它存在于该加氢烷基化反应之中。

[0045] 尽管稀释剂数量不是狭窄定义的,但是,通常该稀释剂加入量使得稀释剂相对于该芳族化合物的重量比是至少 1:100 ;例如至少 1:10,但是至多 10:1,一般至多 4:1。

[0046] 该加氢烷基化反应可以在包括固定床、浆液反应器、和 / 或催化蒸馏塔在内的各种反应器结构中实施。另外,该加氢烷基化反应可以在单个反应区中或在多个反应区中实施,其中至少氢气以分阶段方式引入该反应。适当的反应温度为约 100°C - 约 400°C,例如为约 125°C - 约 250°C,而适当的反应压力为约 100kPa- 约 7,000kPa,例如为约 500kPa- 约 5,000kPa。

[0047] 该加氢烷基化反应所使用催化剂是双功能催化剂包含分子筛 MCM-22 系以及氢化金属。该术语“MCM-22 族材料”(或者 MCM-22 族的材料或者 MCM-22 族分子筛),如本文所用,包括如下的一种或多种:

[0048] ●由普通第一级晶态结构块 (building block) 晶胞构成的分子筛,其中晶胞具有 MWW 骨架拓扑。(晶胞是原子空间排列,如果在三维空间排列,其描述该晶体结构。在“Atlas of Zeolite Framework Types”,2001 年第 5 版里论述这样的晶体结构,引入其全部内容作为参考);

[0049] ●由常见的第二级结构块构成的分子筛,是这样的 MWW 骨架拓扑晶胞的 2 维空间排布,形成一个晶胞厚度的单层,优选一个 c- 晶胞厚度;

[0050] ●由常见的第二级结构块构成的分子筛,是一个或多于一个晶胞厚度的层,其中多于一个晶胞厚度的层由堆叠、压缩、或者结合至少两个单层而形成,该单层具有一个晶胞厚度。这样第二级结构块的堆叠可以以规则形式、不规则形式、随机形式,或其任意组合;以及

[0051] ●由任何规则的或者随机的 2 维空间或者 3 维空间的晶胞组合而得的分子筛,该晶胞具有 MWW 骨架拓扑。

[0052] MCM-22 族的分子筛通常在 12.4 ± 0.25 、 6.9 ± 0.15 、 3.57 ± 0.07 以及 3.42 ± 0.07 埃处具有包括 d 间距最大值的 X 射线衍射图。通过标准技术获得用于表征该材料 (b) 的 X 射线衍射数据,该标准技术使用铜的 K- α 双线作为入射射线以及衍射仪,该衍射仪装备闪烁计数器以及作为收集系统的关联计算机。MCM-22 族的分子筛包括 MCM-22 (公开于美国专利 US4,954,325)、PSH-3 (公开于美国专利 US4,439,409)、SSZ-25 (公开于

美国专利 US4, 826, 667)、ERB-1(公开于欧洲专利 EP0293032)、ITQ-1(公开于美国专利 US6, 077, 498)、ITQ-2(公开于国际专利公开 W097/17290)、MCM-36(公开于美国专利 US5, 250, 277)、MCM-49(公开于美国专利 US5, 236, 575)、MCM-56(公开于美国专利 US5, 362, 697)、UZM-8(公开于美国专利 US6, 756, 030), 及其混合物。优选该分子筛选自 (a) MCM-49、(b)MCM-56 以及 (c)MCM-49 和 MCM-56 的同位型, 比如 ITQ-2。

[0053] 尽管适合的金属包括钨、钼、镍、锌、锡、以及钴、以及钨是特别有利的, 然而在该加氢烷基化催化剂中可以使用任意已知的氢化金属。通常, 存在于该催化剂中的氢化金属的量为约 0.05wt% 至约 10wt%, 比如为催化剂的约 0.1wt% 至约 5wt%。在一个实施方案中, 其中 MCM-22 族分子筛是铝硅酸盐, 氢化金属含量使得在分子筛中的铝相对于氢化金属的摩尔比率是约 1.5 至约 1500, 例如约 75 至约 750, 比如约 100 至约 300。

[0054] 该氢化金属可以通过例如浸渍或者离子交换直接负载在 MCM-22 族分子筛之上。然而, 在更优选实施方案中, 至少 50wt%, 例如至少 75wt%, 以及一般基本上全部该氢化金属负载于在单独、但与该分子筛复合的无机氧化物之上。尤其是, 据发现通过负载该氢化金属在该无机氧化物上, 与其中该氢化金属负载于该分子筛之上的等量的催化剂相比, 该催化剂活性以及它对于环己基苯以及二环己基苯的选择性增加。

[0055] 用于上述复合加氢烷基化催化剂的无机氧化物不是狭窄地定义, 只要它在加氢烷基化反应条件下是稳定的以及惰性的。适合的无机氧化物包括氧化物元素周期表第 2、4、13、以及 14 族的氧化物, 比如氧化铝、二氧化钛、和 / 或氧化锆。如本文所用, 该周期表的新的编号方案公开在 CHEMICAL AND ENGINEERING NEWS, 63(5), 27(1985)。

[0056] 该氢化金属, 适宜在含金属无机氧化物与所述分子筛复合之前, 通过浸渍, 在该无机氧化物上沉积。一般, 该催化剂复合物由共同造粒制备, 其中混合物分子筛以及包含该金属的无机氧化物在高压下形成粒料 (通常约 350kPa 至约 350, 000kPa), 或者通过共挤出, 其中分子筛淤浆以及该含金属无机氧化物, 任选连同独立的粘合剂一起, 受压通过口模。如果需要的话, 另外的氢化金属随后沉积在所生成的催化剂复合物上。

[0057] 合适的粘合剂材料包括合成的或者天然产生的物质和无机材料比如粘土、二氧化硅、和 / 或金属氧化物。后者可以来自天然或呈包括二氧化硅以及金属氧化物的混合物的凝胶状沉淀物或者凝胶形式。天然存在的粘土, 其可以用作为粘合剂, 包括那些蒙脱石以及高岭土系列, 其系列包括次膨润土 (subbentonites) 以及高岭土, 通称 Dixie, McNamee, Georgia, 以及 Florida 粘土或者其他其中主要矿质成分是埃洛石、高岭石、地开石 (dickite)、珍珠陶土、或者蠕陶土。上述粘土可按最初开采的原状态使用、或者最初经受焙烧、酸处理、或者化学改性。适合的金属氧化物粘合剂包括二氧化硅、氧化铝、氧化锆、二氧化钛、二氧化硅 - 氧化铝、二氧化硅 - 氧化镁、二氧化硅 - 氧化锆、二氧化硅 - 氧化钽、二氧化硅 - 氧化铍、以及二氧化硅 - 二氧化钛和三元复合物比如二氧化硅 - 氧化铝 - 氧化钽、二氧化硅 - 氧化铝 - 氧化锆、二氧化硅 - 氧化铝 - 氧化镁、以及二氧化硅 - 氧化镁 - 氧化锆。

[0058] 环己基苯产物的处理

[0059] 尽管使用 MCM-22 族沸石催化剂的该加氢烷基化反应对于环己基苯具有高度选择性, 该加氢烷基化反应不可避免地会产生某些副产物。如先前所述, 普遍的副产物一般是环己烷, 但是一般该反应流出物还包含二环己基苯、三环己基苯 (cyclohexane) 以及甚至包

含重烷基化物、以及甲基环戊烷。甲基环戊烷还在烷基转移反应中产生，以下更详细公开。

[0060] 在本发明的方法中，通过脱氢从该加氢烷基化反应流出物除去该环己烷副产物以产生额外的苯，其可以回收至该加氢烷基化步骤。

[0061] 在一个实施方案中，在全部的或者一部分的加氢烷基化反应流出物之上实施该脱氢反应。

[0062] 在另一个实施方案中，将该加氢烷基化反应流出物在该脱氢过程之前分馏成为至少 (i) 富含 C₆ 的馏分，以及 (ii) 包含大部分环己基苯以及大部分二环己基苯的重质馏分。富含 C₆ 的馏分，除环己烷之外，包含未反应的苯以及甲基环戊烷，但这些材料相似的沸点使得它难以通过蒸馏将它们分离以及因此全部富含 C₆ 的馏分进行脱氢。

[0063] 应理解当本申请所公开组合物是“富含”或者“富集”特定的物质（例如，C₆-富含，苯-富集或者氢气-富含），意指在组合物中特定物质的 wt% 大于进料组合物（即进料）。相反，当一种组合物被称作是“贫含”特定的物质时（例如，苯-贫含），意指 wt% 在组合物中特定物质被脱除相对于该进料组合物（即进料）而言。“C₆”物质一般意指任何包含 6 个碳原子的物质。

[0064] 该脱氢方法被通过使加氢烷基化反应流出物或者其 C₆-富集馏分与脱氢催化剂在脱氢条件下接触，该脱氢条件包含温度为 200°C -550°C 以及压力为 100kPa-7,000kPa。一般，该脱氢催化剂包含 (i) 0.05wt% -5wt% 选自周期表第 14 族元素的金属，比如锡；以及 (ii) 0.1wt% -10wt% 选自元素周期表第 6-10 族的金属，比如铂或者钯，该 wt% 基于脱氢催化剂总重量。此外，该脱氢催化剂还包含载体，该载体一般选自二氧化硅、氧化铝、硅酸盐、铝硅酸盐、氧化锆、碳、以及碳纳米管。

[0065] 一般用一种或多种液态组合物通过依次序或者同时处理该载体，比如通过浸渍，来制备该脱氢催化剂，该液态组合物包含第 6-10 族金属或者其前体、第 14 族金属或者其前体和 / 或该任选在诸如水之类液体载体中的无机碱组分或者其前体。有机分散剂可以被加到各液体载体以帮助将金属组分均匀分布至该载体。合适的有机分散剂包括氨基醇以及诸如精氨酸之类的氨基酸。通常，在液态组合物中有机分散剂的含量为该液态组合物的 1wt% -20wt%。

[0066] 在一种优选的实施方案中，通过用第 14 族金属组分在第 6-10 族组分之前依次序浸渍来制备该催化剂。

[0067] 用该液态组合物处理之后，该载体按一段或多段加热，一般在 100°C -700°C 温度下持续 0.5-50 小时，以实现以下中的一项或多项：(a) 除去液体载体；(b) 将金属组分转化至催化活性形式；以及 (c) 分解该有机分散剂。该加热可以在氧化性气氛中实施，比如空气，或者在还原气氛条件下实施，比如氢气。在用液态组合物处理后，该载体通常在 200°C -500°C 下被加热，比如 300°C -450°C，持续 1-10 小时。

[0068] 在一个实施方案中，该脱氢催化剂氧化学吸附值 (oxygen chemisorption value) 大于 5%，比如大于 10%，例如大于 15%，甚至大于 20%，大于 25%，乃至大于 30%。如本文所用，特定催化剂的氧化学吸附值是在该催化剂之上金属分散度的计量、以及定义如下 [该催化剂所吸收的原子氧摩尔数相对于该催化剂所包含脱氢金属的摩尔数之比]*100%。本申请所提及氧化学吸附值使用以下方法测量。使用 Micromeritics ASAP 2010 获得氧化学吸附测量值。大约 0.3-0.5 克的催化剂置于该 Micromeritics 设备中。在

氦气流下,该催化剂以 10°C 每分钟的速度由环境温度(即,18°C)升温至 250°C 以及保持 5 分钟。5 分钟后,样品放置于 250°C 真空下 30 分钟。在真空 30 分钟之后,该样品以 20°C 每分钟冷却至 35°C 以及保持 5 分钟。在 0.50-760mm Hg 之间以 35°C 增量收集该氧气以及氢气等温线。此曲线直线段外推至压力为零处给出全部的(即合并的)吸附摄入量。

[0069] 优选,脱氢催化剂的 α 值为 0-10,以及 0-5,以及 0-1。该载体的 α 值近似表征催化剂与标准催化剂相比的催化裂化活性。 α 试验给出试验催化剂相对于该标准催化剂相对速率常数(每单位时间每体积催化剂的正己烷转化速率),其中标准催化剂视为具有 1 的 α 值(速率常数 = 0.016 秒⁻¹)。 α 测试公开在美国专利 US3,354,078 中以及公开在 J. Catalysis, 4, 527, (1965); 6, 278, (1966); 和 61, 395, (1980) 中,它们作为该试验说明的参考文献。在本说明书所提及用于测定该 α 值试验的测试条件包括恒温 538°C 以及可变量流速,如在 J. Catalysis, 61, 395, (1980) 中详细公开的。

[0070] 除了将该环己烷转化至额外的苯之外,该脱氢方法本质上也会产生甲苯,如上所述,甲苯也通常存在于苯进料中。然而,在该方法中甲苯是一种特别有害的杂质,这是由于在氧化以及裂解之后,其导致甲酚的产生,甲酚难以从苯酚中被除去以及在苯酚产物中表现为有害的污染物。因此本方法设法使再循环至加氢烷基化过程在苯以及氢气料流中甲苯浓度减少至极低浓度,比如小于 5ppmw,优选小于 1ppmw。

[0071] 尤其是,来自该脱氢过程的流出物可以最初分离成液体料流以及气体料流,液体料流包含大部分,即在脱氢流出物中至少 50wt%,一般至少 60wt%,一般至少 80wt% 的苯以及甲苯以及气体料流包含大部分,即在脱氢流出物中至少 50wt%,一般至少 80wt%,的氢气,连同在脱氢流出物中的至少一些甲苯。然后该液体料流分馏,一般通过超级分馏,以产生贫含甲苯以及苯-富集塔顶馏分料流,其一般包含少于 40wt%,比如少于 20wt% 的来自该液体料流的甲苯以及多于 60wt%,比如多于 80wt%,比如多于 90wt%,比如多于 99.8wt% 来自该液体料流的苯。

[0072] 然后该塔顶馏分料流用于洗涤该气体料流,一般在逆流洗涤柱中以及适宜温度为约 10°C 至约 160°C,比如约 40°C 至约 140°C。一般,在塔顶馏分料流中的苯相对于气体料流中夹带的苯的比率是至少 1,一般至少 1.2,以及优选约 1.2 至约 1.4。该洗涤从该气体料流除去大多数甲苯以致产生贫含甲苯的氢气料流以及包含苯以及甲苯的洗涤料流。这样,使该气体料流的甲苯含量为至少 5ppmw,乃至至少 10ppmw,该贫含甲苯的氢气料流的甲苯含量可以降低到少于 5ppmw,甚至少于 1ppmw。

[0073] 然后该贫含甲苯的氢气料流可以再循环至该加氢烷基化步骤,而该洗涤料流通常再循环至该超级分馏步骤。

[0074] 正如以上讨论的,加氢烷基化反应流出物的分馏会产生除富含 C₆ 的馏分之外的重质馏分。此重质馏分还进一步地分馏以产生包含大多数环己基苯的富含 C₁₂ 的馏分以及包含大多数该二环己基苯的富含 C₁₈ 的馏分。如下所述该环己基苯输送至该氧化步骤,然而,取决于所产生二环己基苯的数量,希望的是或者 (a) 用额外的苯使该二环己基苯进行烷基转移,或者 (b) 使该二环己基苯进行脱烷基化以最大化制备所需要的单烷基化物质。

[0075] 用另外的苯进行烷基转移一般在独立于加氢烷基化反应器的烷基转移反应器中实施,经由适合的烷基转移催化剂,比如 MCM-22 族分子筛,沸石 β , MCM-68 (参见美国专利 US6,014,018),沸石 Y,以及丝光沸石。该烷基转移反应一般在至少部分的液相条件下实

施,其适宜地包括温度约 100℃至约 300℃,压力约 800kPa 至约 3500kPa,总进料重时空速约 1hr^{-1} 至约 10hr^{-1} ,以及苯/二环己基苯重量比为约 1:1 至约 5:1。该烷基转移反应一般会产生额外的甲基环戊烷。

[0076] 脱烷基化或者裂化一般也是在独立于该加氢烷基化反应器的反应器中实施,比如反应性的蒸馏单元,在温度约 150℃至约 500℃下以及压力 15psig 至 500psig (200kPa 至 3550kPa) 经由酸催化剂比如铝硅酸盐、磷酸铝、硅铝磷酸盐、无定形硅石-氧化铝、酸性粘土、混合金属氧化物,比如 WO_x/ZrO_2 , 磷酸,硫酸盐化氧化锆、及其混合物。通常,该酸催化剂包括至少一种的铝硅酸盐、磷酸铝、或者 FAU, AEL, AFI, 以及 MWW 系列的硅铝磷酸盐。不同于烷基转移,脱烷基化可以在不加入苯的情况下实施,尽管可能希望把苯加到该脱烷基化反应以减少结焦。在这种情况下,在至该脱烷基化反应的进料中苯相对多烷基化芳族化合物重量比一般是 0 至约 0.9,比如约 0.01 至约 0.5。同样,尽管脱烷基化反应可以在不加入氢气的情况下实施,但是通常氢气被引入脱烷基化反应器以有助于焦炭减少。合适的氢气加入速率使得在至脱烷基化反应器的总进料中氢气相对多烷基化芳族化合物的摩尔比率是约 0.01 至约 10。

[0077] 应理解该烷基转移以及脱烷基化反应可以,并且一般会产生,额外的甲基环戊烷以及因此这些反应的产物可以经上述分离步骤处理以产生 C_6 馏分,其随后可以经历脱氢处理。

[0078] 环己基苯氧化

[0079] 为了将该环己基苯转化为苯酚以及环己酮,该环己基苯可以氧化至相应的氢过氧化物。这通过该环己基苯与诸如空气以及空气各种衍生物之类的含氧气体接触完成。例如,可以应用已经压缩以及过滤以除去颗粒的空气、已经压缩以及冷却以冷凝以及除去水的空气、或者通过空气膜富集、空气深冷分离、或者其它的常规方法使其中富集的氧高于天然空气中的约 21mol% 的空气。

[0080] 该氧化在催化剂存在下实施。合适的氧化催化剂包括美国专利 US6,720,462 公开的 N-羟基取代环状酰亚胺,其公开内容引入本文就此作为参考。例如, 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-羟基氯桥酰亚胺 (N-hydroxyhetimide), N-羟基雪松酰亚胺 (N-hydroxyhimimide), N-羟基偏苯三酸酰亚胺, N-羟基苯-1,2,4-三甲酰胺, N, N' -二羟基(均苯四酸二酰亚胺), N, N' -二羟基(二苯甲酮-3,3',4,4' -四甲酸二酰亚胺), 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(酒石酸酰亚胺), 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-顺式-环己烷-1,2-二甲酰亚胺, N-羟基-顺式-4-环己烯-1,2-二甲酰亚胺, N-羟基萘二甲酰亚胺钠盐,或者 N-羟基-邻-苯二磺酸酰亚胺可以使用。优选,该催化剂是 N-羟基邻苯二甲酰亚胺。另一种合适的催化剂是 N, N', N'' -三羟基异氰酸。

[0081] 这些氧化催化剂可以单独使用或与自由基引发剂结合使用,以及进一步地可以使用如液相、均相催化剂或者可以负载于固体载体之上以提供非均相催化剂。一般,该 N-羟基取代的环状酰亚胺或者该 N, N', N'' -三羟基异氰酸用量为环己基苯的 0.0001wt% -15wt%, 比如 0.001wt% -5wt%。

[0082] 用于该氧化步骤的适宜条件包括温度为约 70 °C 至约 200 °C, 比如约 90 °C 至约 130 °C, 以及压力为约 50kPa-10,000kPa。可将碱性缓冲剂加入以与可以在氧化期间形成的酸性副产物反应。此外, 可以引入水相。该反应可以采用间歇或者连续流动方式进行。

[0083] 用于该氧化反应的反应器可以是任何将氧气引至环己基苯的反应器类型, 以及可以进一步有效提供氧气与环己基苯接触以实现该氧化反应。例如, 该氧化反应器可以包含简单的、基本上开放的容器, 其具有用于该含氧料流的分配器进口。在各种的实施方案中, 该氧化反应器可以具有排料装置以及泵送它的一部分内容物穿过合适的冷却装置以及将冷却的部分返送回该反应器, 由此控制氧化反应的放热。可替换的是, 冷却盘管提供间接冷却, 比方说通过冷却水, 可以在该氧化反应器内部运行以除去所产生热量。在其它的实施方案中, 该氧化反应器可以包含多个反应器串联、各自实施该氧化反应的一部分, 任选选择不同的条件运行以在环己基苯或者氧气、或者两者各自适当的转化率范围下增强该氧化反应。该氧化反应器可以间歇、半间歇、或者连续流方式运行。

[0084] 一般, 环己基苯氧化反应产物包含至少 5wt%, 比如至少 10wt%, 例如至少 15wt%, 或者至少 20wt% 环己基 -1- 苯基 -1- 氢过氧化物, 基于氧化反应流出物总重量。通常, 该氧化反应流出物包含不大于 80wt%, 或者不大于 60wt%, 或者不大于 40wt%, 或者不大于 30wt%, 或者不大于 25wt% 环己基 -1- 苯基 -1- 氢过氧化物, 基于氧化反应流出物总重量。该氧化反应流出物还可以包含酰亚胺催化剂以及未反应的环己基苯。例如, 该氧化反应流出物可以包括未反应的环己基苯的含量为至少 50wt%, 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%, 基于氧化反应流出物总重量。

[0085] 至少一部分该氧化反应流出物可以进行裂解反应, 有或者没有进行任何在先的分离或者处理。例如, 氧化反应流出物全部或者一部分可以进行高真空蒸馏以产生富含未反应的环己基苯的产物以留下残余物, 该残余物富含所需要的环己基 -1- 苯基 -1- 氢过氧化物之中以及其将进行裂解反应。然而, 通常, 上述环己基 -1- 苯基 -1- 氢过氧化物的浓缩既不是必须的又不是优选的。另外或者可替换的是, 氧化反应流出物全部或者一部分, 或者真空蒸馏残余物全部或者一部分可以被冷却以致使未反应的酰亚胺氧化催化剂结晶, 然后其可以通过过滤或通过从用于实施结晶的换热器表面刮除而分离。酰亚胺氧化催化剂减少或者不含酰亚胺氧化催化剂的至少一部分生成氧化组合物可以进行裂解反应。

[0086] 作为另一实例, 氧化反应流出物全部或者一部分可以进行水洗以及然后通过吸附剂, 比如 3A 分子筛, 以分离出水以及其它可吸附的化合物, 以及提供氧化组合物, 其具有降低的水或者酰亚胺含量, 该组合物可以进行裂解反应。同样, 氧化反应流出物全部或者一部分可以进行基于化学或者物理的吸附, 比如经由碳酸钠床通过以除去酰亚胺氧化催化剂 (例如, NHPI) 或者其它可吸附组分, 以及提供氧化催化剂或者其它可吸附组分含量降低的氧化组合物, 该组合物可以进行裂解反应。另一合适的分离包括使氧化反应流出物全部或者一部分与包含碱的液体接触, 比如碱金属的碳酸盐或者碳酸氢盐的水溶液, 以形成包含酰亚胺盐氧化催化剂的水相, 以及在酰亚胺氧化催化剂中有机相减少。通过碱性材料处理分离实例公开在公开号 WO 2009/025939 国际申请公开说明书中。

[0087] 氢过氧化物裂解

[0088] 将环己基苯转化为苯酚和环己酮的另一反应步骤包括在氧化步骤中产生的环己

基-1-苯基-1-氢过氧化物的酸催化裂解。

[0089] 通常,用于该裂解反应的酸催化剂至少部分可溶于该裂解反应混合物,至少在185℃温度下是稳定的以及相比环己基苯,具有较低挥发性(较高的沸点)。一般,该酸催化剂也至少部分地可溶于该裂解反应产物。合适的酸催化剂包括,但是不局限于,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、二氧化硫以及三氧化硫。硫酸是优选的酸催化剂。

[0090] 在各种的实施方案中,该裂解反应混合物包含至少 50 重量份每百万 (wppm) 以及不高于 5000wppm 酸催化剂,或者至少 100wppm 至以及不高于 3000wppm,或者至少 150wppm 至以及不高于 2000wppm 酸催化剂,或者至少 300wppm 以及不高于 1500wppm 酸催化剂,基于裂解反应混合物总重量。

[0091] 在其它的实施方案中,该裂解反应使用多相酸催化剂,比如分子筛,以及尤其是孔径超过 7\AA 的分子筛。适合的分子筛实例包括沸石 β 、沸石 Y、沸石 X、ZSM-12、以及丝光沸石。在一个实施方案中,该分子筛包含 FAU 类型沸石,其单位晶胞尺寸小于 24.35\AA ,比如小于或者等于 24.30\AA ,甚至小于或者等于 24.25\AA 。该沸石可以非结合形式或者可以结合诸如二氧化硅或者氧化铝之类的粘合剂来使用,如此该全部的催化剂(沸石加上粘合剂)包含约 20wt% 至约 80wt% 沸石。

[0092] 该裂解反应混合物可包含极性溶剂,比如包含少于 6 个碳的醇、比如甲醇、乙醇、异丙醇、和 / 或乙二醇;诸如乙腈和 / 或丙腈之类的腈;硝基甲烷;以及包含 6 个或者更少的碳的酮比如丙酮、丁酮、2- 或者 3- 戊酮、环己酮、以及甲基环戊酮。优选极性溶剂是在冷却之后从该分解产物回收的苯酚和 / 或环己酮。通常,该极性溶剂加入该裂解反应混合物使得在混合物中该极性溶剂相对该环己基苯氢过氧化物重量比为约 1:100 至约 100:1,比如约 1:20 至约 10:1,以及该混合物包含约 10wt% 至约 40wt% 环己基苯氢过氧化物。发现加入极性溶剂不仅提高在裂解反应中环己基苯氢过氧化物的转化率,而且提高对于苯酚以及环己酮的转化选择率。尽管不完全理解机理,但是,据信该极性溶剂减少该游离基团诱导环己基苯氢过氧化物转化至不希望的产物比如苯己酮以及苯基环己醇。

[0093] 在各种的实施方案中,该裂解反应混合物包括环己基苯的含量为至少 50wt%,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总重量。

[0094] 通常,该裂解反应实施条件包括温度约 20℃ 至约 200℃,比如约 40℃ 至约 120℃ 以及压力为约 100kPa 至约 2000kPa,比如约 100kPa 至约 1000kPa,使得在该裂解反应期间该裂解反应混合物完全或者主要为液相。

[0095] 用于实施该裂解反应的反应器可以是本领域技术人员所已知的任何反应器类型。例如,该裂解反应器可以是简单的、基本上开放的容器,其以近似连续搅拌釜式反应器模式运行,或者是简单的、开口的长管,其已近似 - 柱塞流反应器模式运行。在其它的实施方案中,该裂解反应器包含多个串联反应器,各自实施该转化反应一部分,任选以不同模式运行以及选择不同条件以在适当转化率范围下加强裂解反应。在一个实施方案中,该裂解反应器是催化蒸馏单元。

[0096] 在各种的实施方案中,可运行该裂解反应器以传送一部分成分通过冷却装置和将

经冷却的部分返回至该裂解反应器,由此控制裂解反应的放热。替代地,该反应器可以绝热运行。在一个实施方案中,在该裂解反应器内操作的冷却盘管除去产生的任何热量。

[0097] 环己酮以及苯酚的应用

[0098] 通过本申请公开方法制备的环己酮可以用作,例如,工业溶剂,在氧化反应中作为活化剂以及用于己二酸、环己酮树脂、环己酮肟、己内酰胺以及诸如尼龙 6 以及尼龙 6,6 之类的尼龙的制备。

[0099] 通过本申请公开方法制备的苯酚可以用于例如制备酚醛树脂、双酚 A、 ϵ -己内酰胺、己二酸和 / 或增塑剂。

[0100] 现参考以下附图及以下非限制性实例更具体公开本发明。

[0101] 参照附图,图 1 图解依照本发明第一实施方案所述苯酚制备整体工艺的一部分。在此方法中,来源于管线 11 的氢气与来源于管线 12 的苯混合以及在输送至三个垂直布置的、串联的加氢烷基化反应器 14 的第一个之前通过换热器 13 加热所生成的混合料流。每个反应器 14 包含加氢烷基化催化剂以及运行条件使得在进料中苯以及氢气反应以制备环己基苯连同上述副产物。

[0102] 离开最终反应器 14 的加氢烷基化反应产物组成主要是环己基苯、二环己基苯、环己烷以及未反应的苯。此产物通过管线 15 送料至第一蒸馏塔 16,其中包含该大部分环己烷以及未反应的苯的 C_6 -富集的塔顶馏分料流被脱除以及通过管线 17 送料至脱氢反应器 18。来自第一蒸馏塔 16 的塔底物包含在产物流出物中大部分的环己基苯以及二环己基苯以及经由管线 19 除去用于回收环己基苯。

[0103] 该脱氢反应器 18 将至少一部分在富含 C_6 料流中的环己烷转化至苯以及一些甲苯以及将来自该脱氢反应器 18 的流出物输送至冷却器 22,其中流出物分离成包含大部分苯以及甲苯的液体料流以及包含大部分氢气以及至少一些来自该流出物的甲苯的气体料流。

[0104] 该液体料流通过管线 23 送料至主要的苯分馏器 24,其中包括甲苯的重质物作为塔底流出物经由管线 25 除去以留下贫含甲苯以及苯-富集的塔顶馏分料流,其通过管线 26 送料至洗涤塔 27。该液体塔顶馏分料流进入塔 27 的顶部以及相对于该气体料流逆流流动,该气体料流通过管线 28 输入塔 27 底部之中。该液体塔顶馏分料流除去来自气体料流的甲苯使得贫含甲苯的氢气料流经由管线 30 从塔 27 顶部流出同时包含苯以及甲苯的洗涤料流经由管线 31 脱离塔 27 底部。在输送至管线 11 之前氢气料流 30 在压缩机 29 中压缩,同时洗涤料流与液体料流在管线 23 中合并以及输送至分馏器 24。

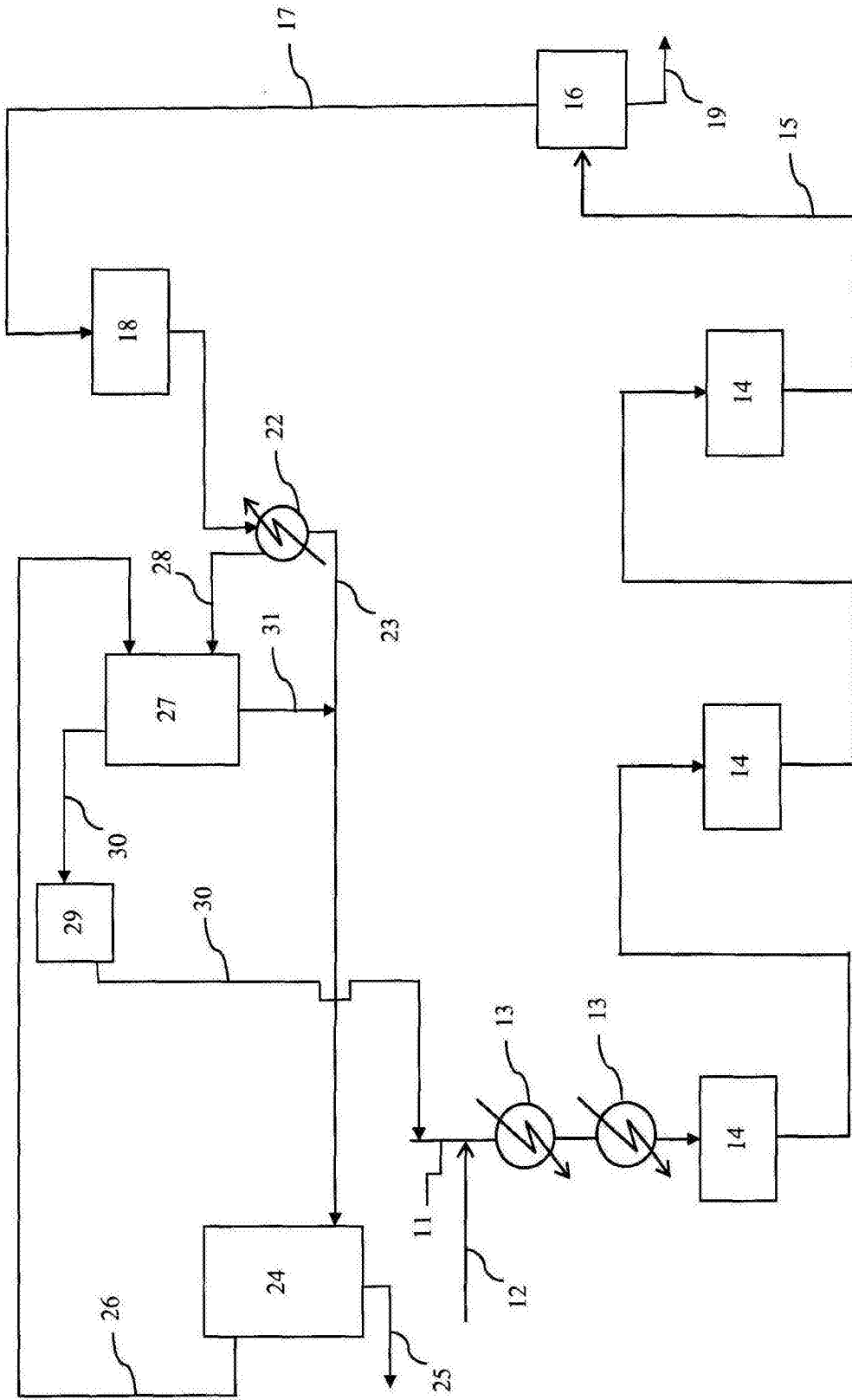


图 1