



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103987452 A

(43) 申请公布日 2014. 08. 13

(21) 申请号 201280060668. 4

(22) 申请日 2012. 12. 03

(30) 优先权数据

11192421. 3 2011. 12. 07 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 06. 09

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2012/074210 2012. 12. 03

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/083512 EN 2013. 06. 13

(71) 申请人 帝斯曼知识产权资产管理有限公司

地址 荷兰海尔伦

(72) 发明人 约翰·托马斯·廷格

艾瑞斯·维索尔伦

科林尼·达盖奈特

(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 肖善强

(51) Int. Cl.

B01J 10/00 (2006. 01)

C07C 29/132 (2006. 01)

C07C 31/135 (2006. 01)

C07C 45/33 (2006. 01)

C07C 45/53 (2006. 01)

C07C 49/403 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

包含环己醇和环己酮的混合物的制备方法

(57) 摘要

一种制备环己酮和环己醇的混合物的连续方法,所述方法包括:a)在氧化段,在不存在含过渡金属的催化剂的情况下,在含氧气体的存在下,氧化环己烷来形成被氧化的反应混合物;b)在冷却段将被氧化的反应混合物由温度 T_1 冷却至温度 T_3 ;c)在分解段分解被氧化的反应混合物,来形成被分解的反应混合物,所述被分解的反应混合物温度为 T_4 ;以及d)从被分解的反应混合物中去除环己烷;其特征在于步骤b)包括i)将被氧化的反应混合物通过工艺内热交换器从温度 T_1 冷却至温度 T_2 ,所述工艺内热交换器被构造为将步骤c)中得到的被分解的反应混合物从温度 T_4 加热至温度 T_5 ;以及ii)通过冷却单元将被氧化的反应混合物从温度 T_2 冷却至温度 T_3 ;以及用于执行所述方法的装置。

1. 一种制备环己酮和环己醇的混合物的连续方法,所述方法包括:
 - a) 在氧化段,在不存在含过渡金属的催化剂的情况下,在含氧气体的存在下,氧化环己烷来形成被氧化的反应混合物;
 - b) 在冷却段将被氧化的反应混合物由温度 T_1 冷却至温度 T_3 ;
 - c) 在分解段分解被氧化的反应混合物,来形成被分解的反应混合物,所述被分解的反应混合物温度为 T_4 ;以及
 - d) 从被分解的反应混合物中去除环己烷;其特征在于步骤 b) 包括
 - i) 将所述被氧化的反应混合物通过工艺内热交换器从温度 T_1 冷却至温度 T_2 ,所述工艺内热交换器被构造为将步骤 c) 中得到的被分解的反应混合物从温度 T_4 加热至温度 T_5 ;以及
 - ii) 通过冷却单元将被氧化的反应混合物从温度 T_2 冷却至温度 T_3 。
2. 根据权利要求 1 的方法,还进一步包括在步骤 d) 之后的步骤 e) 纯化所述环己酮和环己醇的混合物。
3. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中 $T_2 \geq T_4$ 并且 $T_1 \geq T_5$ 。
4. 根据权利要求 1 至 3 中任意一项的方法,其中 T_1 是 130°C 至 180°C 。
5. 根据权利要求 1 至 4 中任意一项的方法,其中 T_3 是 40°C 至 80°C 。
6. 根据权利要求 1 至 5 中任意一项的方法,其中 T_4 是 80°C 至 130°C 。
7. 根据权利要求 1 至 6 中任意一项的方法,其中 $\Delta T_{1,2}$ 是 40°C 至 70°C ,其中 $\Delta T_{1,2} = T_1 - T_2$ 。
8. 根据权利要求 1 至 7 中任意一项的方法,其中 $\Delta T_{1,5}$ 小于 20°C ,其中 $\Delta T_{1,5} = T_1 - T_5$ 。
9. 根据权利要求 8 的方法,其中 $\Delta T_{1,5}$ 小于 5°C 。
10. 根据权利要求 1 至 9 中任意一项的方法,其中工艺内热交换器包括壳管式间接热交换器。
11. 根据权利要求 1 至 10 中任意一项的方法,其中步骤 d) 包括蒸馏。
12. 根据权利要求 11 方法,其中步骤 d) 包括部分闪蒸,后跟一个或多个蒸馏柱中的蒸馏。
13. 适合于执行权利要求 1 至 12 中任意一项方法的装置,所述装置包括:
 - a) 氧化段;
 - b) 冷却段;
 - c) 分解段;以及
 - d) 环己烷回收段;其特征在于所述冷却段包括
 - i) 工艺内热交换器;以及
 - ii) 冷却单元;并且其中所述装置被构造成使得反应混合物顺次从 a) 传递至 i) 至 ii) 至 c),通过 i) 回到 d)。
14. 根据权利要求 13 的装置,其中所述环己烷回收段 d) 包括部分闪蒸器,后跟一个或多个蒸馏柱。

15. 根据权利要求 13 或 14 中任意一项的装置, 其中所述环己烷回收段包括一连串的蒸馏柱, 所述一连串的蒸馏柱是集成的以使得第一蒸馏柱的顶部物流被用作第二蒸馏柱的热源。

包含环己醇和环己酮的混合物的制备方法

[0001] 本发明涉及一种制备包含环己醇和环己酮的混合物的方法。

[0002] 环己醇与环己酮能够由环己烷用两步法来商业化生产。第一步是通过含氧气体氧化环己烷来生产包括环己醇、环己酮和环己基过氧化氢的混合物。常规地,在所述第一步中,环己烷在液相中被空气氧化。工业规模下,所述氧化通常是在温度为130-200℃范围的一个或多个反应器中非催化进行或用可溶性钴催化剂催化进行。气化的环己烷和气流物中的其他产物被冷凝和回收,并且尾气离开系统。产物混合物来自所述反应器或多个反应器的液体流出物中回收,并且未反应的环己烷被循环 (Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, New York, 1979, 3rd Edition, Vol. 7, pp. 410-416 and Ullmanns, **Encyklopädie** der Technischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, 1975, 4th Edition, Vol. 9, pp. 689-698)。

[0003] 在已知的方法中,通常地是第一步(氧化)发生在氧化段,其中发生反应(I)。所生成的被氧化的反应混合物由环己醇、环己酮、环己基过氧化氢、未反应的环己烷和一些次要副产品组成。在第二步中,所述被氧化的反应混合物在含氢氧根离子的相和钴催化剂的存在下根据反应(II)在分解段被分解来形成被分解的反应混合物。氢氧根离子还起到中和酸性副产物(未表示)的作用。简单起见,反应(I)和(II)此处以不平衡方程来描述。反应(I)和反应(II)生成的副产物在组分、浓度和数量方面一般是不同的。

[0004] (I) $C_6H_{12} + O_2 \rightarrow C_6H_{10}O + C_6H_{11}OH + C_6H_{11}OOH + \text{副产物}$

[0005] (II) $C_6H_{11}OOH \xrightarrow{OH^- + Co} C_6H_{10}O + C_6H_{11}OH + \text{副产物}$

[0006] 被分解的反应混合物然后被传递到蒸馏段,并且从中蒸馏环己烷。进一步的处理步骤产出环己酮和环己醇的混合物。

[0007] EP0579323 描述了这样一种方法,其中离开氧化段的被氧化的反应混合物在使环己基过氧化氢分解之前冷却至少10℃、优选地至少30℃。冷却之后,在含过渡金属的催化剂的影响下,实施环己基过氧化氢的分解。冷却可以通过热交换器或通过膨胀来实施。

[0008] 但是,现有技术方法存在的问题是当被氧化的反应混合物例如通过水冷却进行冷却时,能量从系统中被去除。

[0009] 在同样的方法中,被分解的反应混合物传递至蒸馏段,在此需要热量通过蒸馏被分解的反应混合物来去除环己烷。因此能量被施加至系统。

[0010] 本发明的发明人已经认识到至少一些因分解前冷却被氧化的反应混合物从系统中去除的能量可以在蒸馏之前通过被分解的反应混合物返回至系统。

[0011] 本发明的一个目的是提供生产环己酮和环己醇的混合物的改进的方法。更具体地提供一种生产环己酮和环己醇的混合物的方法,所述方法比已知方法需要更少的能量。

[0012] 上述目的能够通过将热交换器引入方法以便热量从被氧化的反应混合物传递给被分解的反应混合物来达到。热交换器因此必须一方面置于氧化段与分解段之间,另一方面置于分解段与蒸馏段之间。

[0013] 因此,本发明提供了一种制备环己酮和环己醇的混合物的连续方法,所述方法包

括：

[0014] a) 在氧化段,在不存在含过渡金属的催化剂的情况下,在含氧气体的存在下,氧化环己烷来形成被氧化的反应混合物；

[0015] b) 在冷却段将被氧化的反应混合物由温度 T_1 冷却至温度 T_3 ；

[0016] c) 在分解段分解被氧化的反应混合物,来形成被分解的反应混合物,所述被分解的反应混合物温度为 T_4 ；以及

[0017] d) 从被分解的反应混合物中去除环己烷；

[0018] 其特征在于步骤 b) 包括

[0019] i) 将被氧化的反应混合物通过工艺内 (in-process) 热交换器从温度 T_1 冷却至温度 T_2 ,所述工艺内热交换器被构造为将步骤 c) 中得到的被分解的反应混合物从温度 T_4 加热至温度 T_5 ；以及

[0020] ii) 通过冷却单元将被氧化的反应混合物从温度 T_2 冷却至温度 T_3 。

[0021] 本发明还提供了适合于执行上述方法的装置,所述装置包括：

[0022] a) 氧化段；

[0023] b) 冷却段；

[0024] c) 分解段；以及

[0025] d) 环己烷回收段；

[0026] 其特征在于所述冷却段包括：

[0027] i) 工艺内热交换器；以及

[0028] ii) 冷却单元；并且

[0029] 其中所述装置被构造成使得反应混合物顺次从 a) 传递至 i) 至 ii) 至 c),通过 i) 回到 d)。

[0030] 本发明的方法是特别有利的因为需要更少的冷却水来降低氧化段和分解段之间的被氧化的反应混合物的温度。此外,在蒸馏段将环己烷从在分解段得到的反应混合物中分离需要更少的来自工艺外部的热量。

[0031] 本发明的方法另外还具有以下进一步意想不到的好处。

[0032] 如本领域已知,用冷却水冷却氧化段和分解段之间的反应混合物能够导致在氧化单元作为副产物形成的有机酸例如己二酸和羟基己酸结晶的结垢问题。这是由于冷却水的相对低温造成热交换器中局部化的 (localized) 低表面温度而造成的。在要求保护的方法中,第一个冷却步骤使用源自分解段的反应混合物来实现。这样的反应混合物具有比冷却水更高的温度,并因此减少了局部化的冷却程度,并因此减少了有机酸结晶的结垢。

[0033] 相反地,在现有技术的方法中,通常通过蒸汽将热量引入至分解段之后和 / 或蒸馏段中的反应混合物。所述蒸汽能够造成热交换器的局部化的热点 (hot spot),导致形成副产物 (称为“重组分 (heavies)”,例如环己酮低聚物)。用来加热反应混合物的蒸汽的使用减少因此导致反应混合物与任何所述热点的接触时间减少。另外,由于反应混合物已经被预加热,反应混合物与热点之间的温差将更小。因此,副产物形成的量更低,反应的产率增加。

[0034] 因此,本发明的方法不仅具有在反应混合物之间进行热交换的优点,而且能在低温差下进行所述热交换来避免现有技术方法中发生的副作用。

[0035] 如本文所用,术语“被氧化的反应混合物”指的在氧化段已经被氧化但尚未在分解段被分解的反应混合物。“被氧化的”是指上述反应(I)已经发生。应当理解的是该术语并不意味着所述反应混合物被完全氧化。

[0036] 氧化段通常是串联布置的或在有中隔室的管式反应器中布置的反应器系统。通常氧气或含氧气体被提供给每个反应器或反应器部分。氧化可以是催化的或非催化的。优选地是非催化的。在氧化是非催化的情况下,氧化通常在比催化的温度更高的温度下进行。因此,对于涉及非催化氧化的方法,从氧化至分解的温度落差通常将更大。因此本发明的方法对于包括此类非催化氧化反应的方法更有益。

[0037] 氧气本身、空气(富氧或少氧)或者与氮气或其它惰性气体混合的氧气可被选择作为含氧气体。空气是优选的,但空气能够与另外的惰性气体混合来消除爆炸风险。在这种情况下,通常按照尾气的氧气浓度保持低于爆炸极值的标准将含氧气体输送到反应器中。

[0038] 如本文所用,术语“在不存在含过渡金属的催化剂的情况下”是指没有有效量的此类催化剂存在。反应混合物中可以存在微量的含过渡金属的催化剂并且没有任何明显的影响。因此,可以存在对环己基过氧化氢级分实质上没有影响的量的含过渡金属的催化剂。

[0039] 分解段包括串联排列的一个或多个分解单元。分解单元是进行上述反应(II)的反应器。如本文所用,术语“被分解的反应混合物”是指已在分解段被分解的反应混合物。“被分解的”是指上述反应(II)已经发生。应理解的是该术语并不意味着所述反应混合物被完全分解。根据定义,被分解的反应混合物已经经历了如上所述的氧化。

[0040] 每个分解单元的温度通常在 20°C 和 150°C 之间,优选地在 50°C 和 130°C 之间。环己基过氧化氢的分解通常用含过渡金属的催化剂,例如钴或铬或它们的混合物实施。为了效率,分解通常在比氧化更低的温度下进行。优选地如 EP-A-004105 或 EP-A-092867 的描述进行。

[0041] 分解段可以包括一个或多个洗涤单元。分解段可以包括一个或多个热交换器。分解段的一个实施方案包括洗涤单元后跟热交换器后跟洗涤单元。

[0042] 环己烷可以通过本领域技术人员已知的技术从被分解的反应混合物中去除。通常地,环己烷在蒸馏段从反应混合物中蒸馏。蒸馏段通常包括多个串联排列的蒸馏柱。在蒸馏段之前可以将环己烷从反应混合物部分闪蒸。部分闪蒸具有去除阻碍冷凝器/再沸器中热传递的低沸点组分包括惰性物的级分的优点。这在多个蒸馏柱串联运行的情况下特别重要。部分闪蒸对需要被输入至被分解的反应混合物来蒸馏掉环己烷的热量的影响是相当有限的。

[0043] 热交换器是用于将热量从一种流体流(fluid stream)传递至另一个流体流的装置。热交换器可以是直接的(其中流体流被混合)或间接的(其中流体流仍然由分隔壁保持分离)。工艺内热交换器是间接热交换器,其中来自方法的一部分的工艺液体将热量传递给方法的另一部分的工艺液体。在被氧化的反应混合物和被分解的反应混合物进入工艺内热交换器之前,被氧化的反应混合物的温度比被分解的反应混合物的温度更高。因此,在本发明中,被氧化的反应混合物被用来加热被分解的反应混合物。换句话说,工艺内热交换器被构造成使得被氧化的反应混合物加热被分解的反应混合物并且被分解的反应混合物冷却被氧化的反应混合物。

[0044] 间接热交换器对本领域技术人员是熟知的。适合于本发明的间接热交换器的实例

是壳管式 (shell&tube)、板式 (plate) 和管式 (tubular)。通常地,间接热交换器包括管壳式间接热交换器。壳管式间接换热器是优选的,因为其能够处理大流量。

[0045] 被氧化的反应混合物和被分解的反应混合物的组分都主要是环己烷。因此,这两种反应混合物的比热容量大约是相等的。被分解的反应混合物的流速由于氧化和分解反应的副产物的去除(以及任选地由于在进入分解段之前被氧化的反应混合物的膨胀)可以比被氧化的反应混合物的流速更低。

[0046] 冷却单元被用来降低被氧化的反应混合物的温度。冷却单元优选地使用膨胀冷却,但是冷却也能通过热交换器,例如通过在间接热交换器中施用冷却水来实施。如果施用膨胀,一部分环己烷被蒸发(通常与一些 C_1-C_6 组分)。蒸发的环己烷优选地被进料回至氧化段。由于膨胀,将要被分解的环己基过氧化氢发生同步浓缩。

[0047] 在一个实施方案中,本发明提供了一种方法,进一步包括,在步骤 d) 之后,e) 纯化所述环己酮和环己醇的混合物。纯化通常通过本领域已知的方法进行。一般地,纯化的环己酮和环己醇的混合物通过蒸馏得到。通过蒸馏,沸点低于环己酮和环己醇的沸点的组分和沸点高于环己酮和环己醇的沸点的组分都能够被去除。此外,环己醇还可以被转化为环己酮。

[0048] 通常 $T_2 \geq T_4$ 。通常 $T_1 \geq T_5$ 。优选地,在本发明中 $T_2 \geq T_4$ 且 $T_1 \geq T_5$ 。

[0049] 通常 T_1 是 130°C 至 180°C 。优选地 T_1 是 140°C 至 170°C 例如 160°C 。

[0050] 通常 T_3 是 40°C 至 80°C 。优选地 T_3 是 50°C 至 70°C 。

[0051] 通常 T_4 是 80°C 至 130°C 。优选地 T_4 是 90°C 至 110°C 。

[0052] 两个温度 X 和 Y 之间的差可以以 $\Delta T_{x,y}$ 的形式表示。在这种情形下 $\Delta T_{x,y} = T_x - T_y$ 。在本发明方法中,通常 $\Delta T_{1,2}$ 是 40°C 至 70°C ,其中 $\Delta T_{1,2} = T_1 - T_2$ 。优选地, $\Delta T_{1,2}$ 是 50°C 至 65°C ,更优选地 $\Delta T_{1,2}$ 约为 60°C 。

[0053] 一个完全有效的工艺内换热器是其中离开热回收单元的被加热的反应混合物的温度与进入工艺内热交换器的热的反应混合物的温度相同的热交换器。这样一个完全有效的系统的优点是加热和冷却系统的成本降低了。在实践中,希望这些温度尽可能接近。换句话说,在本发明中, T_5 尽可能接近 T_1 。在一个实施方案中,本发明提供了一种方法,其中 $\Delta T_{1,5}$ 小于 20°C ,其中 $\Delta T_{1,5} = T_1 - T_5$ 。优选地 $\Delta T_{1,5}$ 小于 10°C ,更优选地 $\Delta T_{1,5}$ 小于 5°C 。

[0054] 通常地,步骤 d) 包括蒸馏。通过蒸馏,环己烷在一个或多个蒸馏柱的顶部被去除。优选地,步骤 d) 任选地包括部分闪蒸,后跟一个或多个蒸馏柱的蒸馏。

[0055] 在本发明的装置中,环己烷回收段, d), 通常包括部分闪蒸器后跟一个或多个蒸馏柱。部分闪蒸器通过蒸发来去除部分低沸点组分(如溶解的惰性物)。

[0056] 优选地,环己烷回收段,步骤 d), 包括一连串的蒸馏柱。更优选地有三个或四个蒸馏柱。蒸馏柱优选地是有效运行的(operated-in-effect)。换句话说,第一蒸馏柱的蒸汽用来加热第二蒸馏柱,第二蒸馏柱的蒸汽被用来加热第三蒸馏柱并且任选地第三蒸馏柱的蒸汽被用来加热第四蒸馏柱。优选地,所述环己烷回收段 d) 包括一连串的蒸馏柱,所述蒸馏柱是集成的使得第一蒸馏柱的顶部物流被用作第二蒸馏柱的热源。

[0057] 图 1 表示了现有技术方法的一个实施方案,其中没有实施本发明。新鲜的环己烷通过进料 (11) 以及在环己烷回收段 (F) 去除的环己烷通过进料 (16) 进入含有一个或多个氧化反应器的氧化段 (A)。含氧气体通过进料 (12) 被进料至 (A)。包含环己酮、环己醇、环

己基过氧化氢、副产物和未反应的环己烷的被氧化的反应混合物通过进料 (1) 进入包括一个或多个间接热交换器的冷却单元 (C)。冷却的被氧化的反应混合物然后进入包括一个或多个分解反应器和一个或多个液 / 液相分离器的分解段 (D)。含有含过渡金属的催化剂的苛性碱水溶液通过进料 (13) 进入分解段 (D); 分离的水相通过进料 (14) 被去除。被分解的反应混合物通过进料 (4) 进入包括一个或多个蒸馏柱的环己烷回收段 (F)。被去除的环己烷通过进料 (16) 进入氧化段 (A)。主要包含环己酮、环己醇、环己烷的混合物通过进料 (15) 退出。

[0058] 图 2 表示了根据本发明方法的一个实施方案。新鲜的环己烷通过进料 (11) 以及在环己烷回收段 (F) 去除的环己烷通过进料 (16) 进入含有一个或多个氧化反应器的氧化段 (A)。含氧气体通过进料 (12) 进料至 (A)。包含环己酮、环己醇、环己基过氧化氢、副产物和未反应的环己烷的被氧化的反应混合物通过进料 (1) 进入包括一个或多个工艺内热交换器的工艺内热交换单元 (B), 在此被冷却。冷却的被氧化的反应混合物然后通过进料 (2) 被传递至冷却单元 (C), 在此被进一步冷却。进一步冷却的被氧化的反应混合物然后被传递进入包含一个或多个分解反应器以及一个或多个液 / 液相分离器的分解段 (D)。含有含过渡金属的催化剂的苛性碱水溶液溶液通过进料 (13) 进入分解段 (D); 分离的水相通过进料 (14) 被去除。被分解的反应混合物通过进料 (4) 进入工艺内热交换单元 (B) 并在此被加热。加热的被分解的反应混合物通过进料 (5) 进入包含一个或多个闪蒸器的部分闪蒸段 (E), 在此一部分的低沸点组分通过闪蒸被去除。被分解的闪蒸的反应混合物然后通过进料 (6) 进入包括一个或多个蒸馏柱的环己烷回收段 (F)。去除的环己烷通过进料 (16) 进入氧化段 (A)。任选地, 闪蒸段 (E) 被加了支路并且加热的被分解的反应混合物通过进料 (5) 直接进入环己烷回收段 (F) (未在图 2 中表示)。主要包含环己酮、环己醇、环己烷的混合物通过进料 (15) 退出。

[0059] 在图中, 温度 T_1 至 T_5 对应以下的点: T_1 是离开氧化段 (A) 的被氧化的反应混合物的温度; T_2 是离开工艺内热交换器 (B) 的冷却的被氧化的反应混合物的温度; T_3 是离开冷却单元 (C) 的冷却的被氧化的反应混合物的温度; T_4 是离开分解段 (D) 的被分解的反应混合物的温度; 以及 T_5 是离开工艺内热交换器 (B) 的加热的被分解的反应混合物的温度。

[0060] 本发明通过以下实施例来说明, 但不限于以下实施例。

实施例

[0061] 对比例

[0062] 实施例在运行的环己酮设备中进行。为了方便与本发明的实施例比较, 对比例的数据通过建模与实施例设备容量相同的环己酮设备来计算。

[0063] 由非催化的环己烷氧化反应段、冷却单元、分解段、环己烷回收段和环己酮纯化段组成的如上所述参照图 1 的环己酮设备, 在清洁整个设备 (包括环己烷回收段中第一蒸馏柱的再沸器) 之后, 以每小时 500 公吨的离开分解段的被分解的反应混合物的质量流运行。分解后获得的有机流中环己醇与环己酮的重量分数之和保持在 3.4%。在该对比例中, 氧化段由 5 个以空气作为氧源的氧化反应器串联组成。冷却段由一连串的 6 个壳管式间接热交换器组成。离开非催化的环己烷氧化反应段的被氧化的反应混合物的温度约为 165°C, 压力约为 1.2MPa 并且流经热交换器的管内。水被用作冷却剂并且在冷却段的热交换器的管外

部流动。离开冷却段的冷却下来的被氧化的反应混合物被进料至分解段。

[0064] 分解段由预中和段和双相分解段组成。在预中和段,进入的被氧化的反应混合物用从分解段回收的废苛性碱水溶液洗涤。在两相分解段,被洗涤的有机相用苛性碱水溶液在含 Co 的均相催化剂的存在下被分解,接着是得到的有机相和废碱液的相分离。在预中和的洗涤之后回收的苛性碱水溶液流被处理掉。在分解段,有机相的温度由于中和反应和环己基过氧化氢分解的反应热的释放而升高。离开分解段的有机流(被分解的反应混合物)的温度通过调整冷却段的水流保持在约 94℃。被分解的反应混合物被进料至环己烷回收段。

[0065] 环己烷回收段由 3 个有效运行的蒸馏柱组成。换句话说,第一蒸馏柱的蒸汽被用于加热第二蒸馏柱,第二蒸馏柱的蒸汽被用于加热第三蒸馏柱。被分解的反应混合物被进料至配备有蒸汽驱动的再沸器的第一环己烷蒸馏柱。这三个蒸馏柱的柱头压分别约为 0.5MPa、0.3MPa 和 0.1MPa。所有这些蒸馏柱用回流运行来回收顶部物,主要是环己烷和低浓度的环己酮和环己醇。回收的顶部物在氧化段被再次使用。最后蒸馏柱的底部流含有约 66wt% 的环己烷,其余主要为环己酮、环己醇、轻组分(lights)和重组分。最后蒸馏柱的底部流被送至环己酮纯化段用于进一步纯化并用于环己醇转化成环己酮。

[0066] 在这些条件下,计算了环己酮设备的下列性能:

[0067]

流(进料编号)	1	3	4
质量流(每小时公吨)	508	508	500
温度(℃)	165	60	94
组分 (以质量分数表示)			
环己烷	95.26%	95.26%	96.07%
On/Ol/CHHP [*])	3.78%	3.78%	3.55%
其他	0.96%	0.96%	0.38%

[0068] ^{*}On/Ol/CHHP:环己酮、环己醇和环己基过氧化氢的总和

[0069] 在这些条件下,第一环己烷蒸馏柱的再沸器的蒸汽消耗为 121.5GJ/hr。然而,预计该再沸器有结垢,导致能量转移随着时间推移恶化。为了维持设备的适当运行,设备预计需要在每年关停约 3 个星期来将结垢从再沸器去除。由于关停来去除结垢,能够计算的环己酮设备的实际年产能亏损约为 8,250 公吨每年。被传递至冷却段的冷却水的热量为 133.2GJ/hr。

[0070] 实施例

[0071] 由非催化的环己烷氧化反应段、工艺内热交换器、冷却单元、分解段和环己烷回收段组成的如上所述参照图 2 的环己酮设备,其中闪蒸器单元(E)被加了支路,在清洁整个设备(包括环己烷回收段中第一蒸馏柱的再沸器)之后,以每小时 500 公吨的离开分解段的被分解的反应混合物的质量流运行。分解后获得的有机流中环己醇与环己酮的重量分数之和保持在 3.4%。

[0072] 在本实施例中,每个工艺内热交换器和冷却段由一连串的 3 个壳管式间接热交换

器组成。离开非催化的环己烷氧化反应段的被氧化的反应混合物温度约为 165℃，压力约为 1.2MPa。离开非催化的环己烷氧化反应段的被氧化的反应混合物在工艺内热交换器的热交换器的管外部绕流。离开分解段的被分解的反应混合物流经工艺内热交换器的热交换器的管内部。在冷却单元中，水被用作冷却剂并在冷却段的热交换器的管外部流动。离开热回收段的被氧化的反应混合物流经热交换器的管内。

[0073] 分解段由预中和段和双相分解段组成。在预中和段，进入的被氧化的反应混合物用从分解段回收的废苛性碱水溶液洗涤。在两相分解段，被洗涤的有机相用苛性碱水溶液在含 Co 的均相催化剂的存在下被分解，接着是得到的有机相和废碱液的相分离。在预中和的洗涤之后回收的苛性碱水溶液流被处理掉。在分解段，有机相的温度由于中和反应和环己基过氧化氢分解的反应热的释放而升高。离开分解段的有机流（被分解的反应混合物）的温度通过调整冷却段的水流保持恒定。被分解的反应混合物被进料至环己烷回收段。

[0074] 环己烷回收段由 3 个有效运行的蒸馏柱组成。换句话说，第一蒸馏柱的蒸汽被用于加热第二蒸馏柱，第二蒸馏柱的蒸汽被用于加热第三蒸馏柱。被分解的反应混合物被进料至配备有蒸汽驱动的再沸器的第一环己烷蒸馏柱。这三个蒸馏柱的柱头压分别约为 0.5MPa、0.3MPa 和 0.1MPa。所有这些蒸馏柱用回流运行来回收顶部物，主要是环己烷和低浓度的环己酮和环己醇。回收的顶部物在氧化段被再次使用。最后一个蒸馏柱的底部流含有约 66wt% 的环己烷，其余主要为环己酮、环己醇、轻组分 (lights) 和重组分。最后一个蒸馏柱的底部流被输送用于进一步纯化并用于环己醇转化成环己酮。

[0075] 在这些条件下，计算了环己酮设备的下列性能：

[0076]

流（进料编号）	1	2	3	4	5	6
质量流（每小时公吨）	508	508	508	500	500	497
温度（℃）	165	108	60	94	152	151
组分 （以质量分数表示）						
环己烷	95.26%	95.26%	95.26%	96.07%	6.07%	96.11%
On/Ol/CHHP [*])	3.78 %	3.78 %	3.78 %	3.55 %	3.55 %	3.56 %
其他	0.96 %	0.96 %	0.96 %	0.38 %	0.38 %	0.33 %

[0077] ^{*}On/Ol/CHHP：环己酮、环己醇和环己基过氧化氢的总和

[0078] 在这些条件下，第一环己烷蒸馏柱的再沸器的蒸汽消耗为 49.9GJ/hr。该再沸器的结垢预计会被显著减少。由于再沸器结垢的减少，设备预计能够运行超过 12 个月而不需关停来清洁再沸器。这导致环己酮设备实际年产能的显著增加，经计算与对比比例相比超过每年 8,250 公吨。被传递至冷却段的冷却水的热量为 55.7GJ/hr。

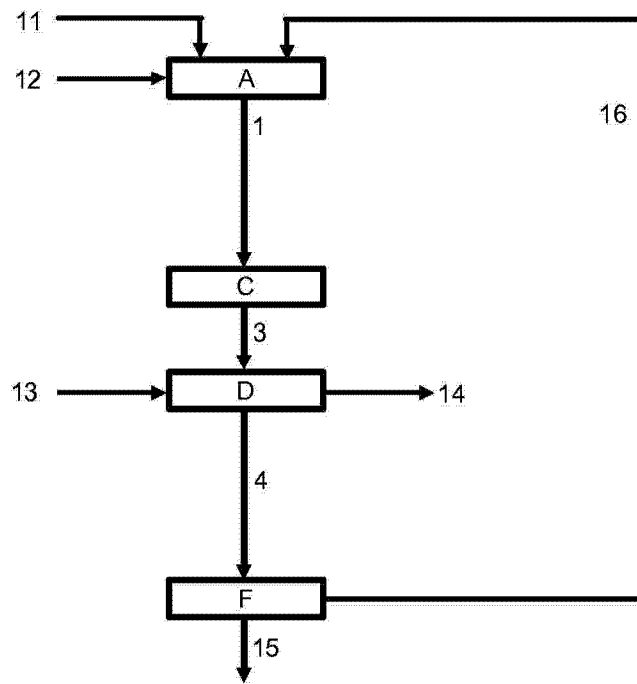


图 1

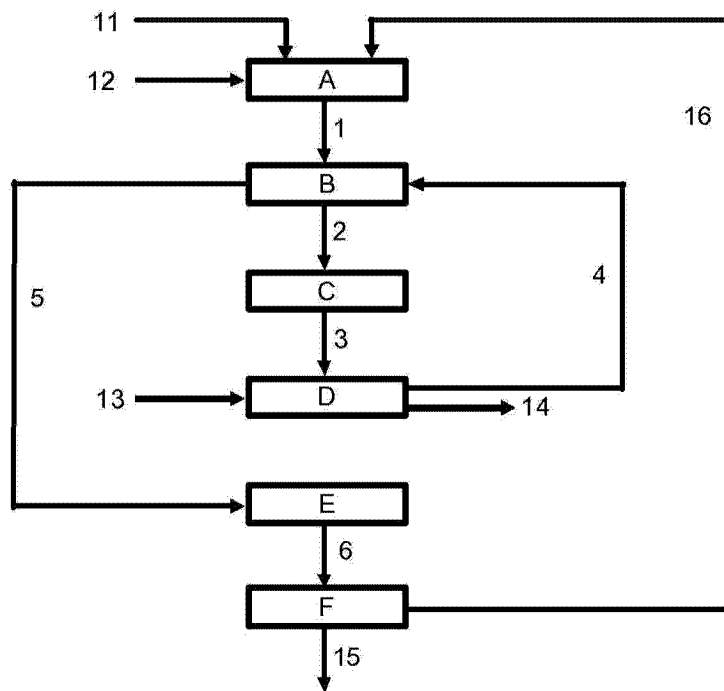


图 2