



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104066704 B

(45) 授权公告日 2016. 05. 25

(21) 申请号 201280050760. 2

C07C 2/74(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 09. 05

C07C 13/28(2006. 01)

C07C 409/14(2006. 01)

(30) 优先权数据

61/548, 080 2011. 10. 17 US

(56) 对比文件

WO 2009102517 A1, 2009. 08. 20,

US 3864421 A, 1975. 02. 04,

CN 102015604 A, 2011. 04. 13,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 04. 16

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/053766 2012. 09. 05

审查员 孙颖帼

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/058882 EN 2013. 04. 25

(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 H·奈尔 C·L·贝克

J·R·拉特纳 J·M·达卡

(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 45/53(2006. 01)

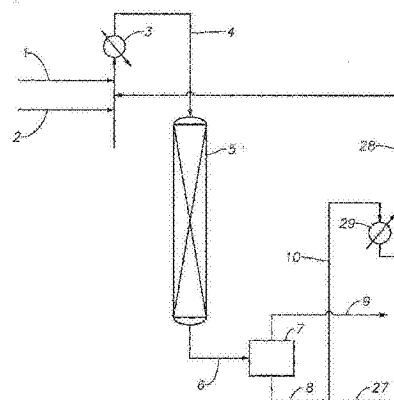
权利要求书2页 说明书16页 附图4页

(54) 发明名称

生产环己基苯的方法

(57) 摘要

在环己基苯生产的方法中,在第一反应区内,在有效地产生在蒸气相内含残留苯和在液相内含环己基苯的产物流出物的条件下,使氢气和苯接触。将产物流出物分离成与产物流出物相比,在蒸气相内富含残留苯的第一物流,和与产物流出物相比,在液相内富含环己基苯的第二物流。冷却至少一部分第一物流以冷凝至少一部分在蒸气相内的残留苯成液相并产生冷凝物流。将至少一部分冷凝物流循环到第一反应区中。



CN 104066704 B

1. 生产环己基苯的方法,该方法包括:
  - (a)在第一反应区内,在有效地产生含环己基苯和残留苯的产物流出物的条件下,使氢气和苯接触,其中至少一部分残留苯在蒸气相内,和至少一部分环己基苯在液相内;
  - (b)将该产物流出物分离成(i)与产物流出物相比,在蒸气相内富含残留苯的第一物流;和(ii)与产物流出物相比,在液相内富含环己基苯的第二物流;
  - (c)冷却至少一部分第一物流以冷凝蒸气相内的至少一部分残留苯成液相,并产生冷凝物物流;和
  - (d)循环至少一部分冷凝物物流到第一反应区中。
2. 权利要求1的方法,其中至少5wt%在产物流出物内的残留苯在蒸气相内,其中wt%基于产物流出物的重量。
3. 权利要求1或2的方法,其中至少25wt%在产物流出物内的残留苯在蒸气相内,其中wt%基于产物流出物的重量。
4. 权利要求1或2的方法,其中至少50wt%第一物流是在蒸气相内的残留苯,其中wt%基于第一物流的重量。
5. 权利要求1或2的方法,其中第一物流进一步包括环己烷,和在冷却步骤(c)中移除冷凝物物流之后,使至少一部分残留的第一物流与脱氢催化剂在有效地转化环己烷成苯的脱氢条件下接触。
6. 权利要求5的方法,其中脱氢条件包括330°C至550°C的温度,和100kPa至1000kPa的压力。
7. 权利要求1或2的方法,其中冷凝物物流含有小于0.5wt%环己基苯,基于冷凝物物流的总重量。
8. 权利要求1或2的方法,其中(c)包括冷却第一物流至少10°C。
9. 权利要求1或2的方法,其中(c)包括冷却第一物流到小于或等于150°C的温度。
10. 权利要求1或2的方法,其中在化学计量过量的氢气存在下进行接触(a)。
11. 权利要求1或2的方法,其中产物流出物进一步包括二环己基苯,和第二物流富含二环己基苯,与产物流出物相比。
12. 权利要求1或2的方法,其中将氢气在多个位置进料到第一反应区。
13. 权利要求1或2的方法,其中第一反应区含有含至少一种分子筛和至少一种氢化金属的催化剂。
14. 权利要求13的方法,其中至少一种分子筛选自沸石 $\beta$ 、丝光沸石、沸石X、沸石Y、和MCM-22族的分子筛。
15. 权利要求13的方法,其中所述至少一种氢化金属选自钯、钌、镍、锌、锡和钴。
16. 权利要求1或2的方法,其中第二物流进一步包括来自(a)的残留苯,和至少一部分第二物流被进料到第二反应区中,在此残留苯与氢气在产生含环己基苯和进一步残留苯的进一步产物流出物的加氢烷基化条件下接触,其中在进一步产物流出物内的至少一部分的进一步残留苯在蒸气相内。
17. 权利要求16的方法,其中该方法进一步包括:
  - (e)将进一步产物流出物分离成与进一步产物流出物相比,在蒸气相内富含进一步残留苯的第三物流,和与进一步产物流出物相比,在液相内富含环己基苯的第四物流;

(f)冷却至少一部分第三物流以冷凝在蒸气相内的至少一部分进一步残留苯成液相,并产生第二冷凝物物流;和

(g)循环至少一部分第二冷凝物物流到第一反应区和第二反应区的至少一个中。

18.权利要求16的方法,其中将氢气独立地供给第一反应区和第二反应区。

19.权利要求17的方法,其中在闪蒸容器内或者使用催化蒸馏,进行分离步骤(b)和(e)中的至少一个。

20.权利要求17的方法,其中至少一部分第二物流和/或第四物流被汽化并被循环到第一反应区和第二反应区中的至少一个中。

21.生产环己基苯的方法,该方法包括:

(a)在第一反应区内,在有效地产生含环己基苯和残留苯的第一产物流出物的条件下,使氢气和苯接触,其中至少一部分残留苯在蒸气相内;

(b)将第一产物流出物分离成(i)与第一产物流出物相比,在蒸气相内富含残留苯的第一物流;和(ii)与第一产物流出物相比,在液相内包括残留苯且富含环己基苯的第二物流;

(c)在第二反应区内,在有效地转化至少一部分残留苯成环己基苯并产生含环己基苯和进一步残留苯的第二产物流出物的条件下,使第二物流与氢气接触,其中至少一部分进一步残留苯在蒸气相内;

(d)将第二产物流出物分离成与第二产物流出物相比,在蒸气相内富含进一步残留苯的第三物流,和与第二产物流出物相比,在液相内富含环己基苯的第四物流;

(e)冷却至少一部分第一物流和第三物流以冷凝至少一部分残留苯和进一步残留苯,并产生冷凝物物流;和

(f)循环至少一部分冷凝物物流到第一反应区和第二反应区中的至少一个中。

22.生产苯酚的方法,该方法包括:

(a)在第一反应区内,在有效地产生含环己基苯和残留苯的产物流出物的条件下,使苯和氢气接触,其中至少一部分残留苯在蒸气相内;

(b)将该产物流出物分离成(i)与产物流出物相比,在蒸气相内富含残留苯的第一物流;和(ii)与产物流出物相比,在液相内富含环己基苯的第二物流;

(c)冷却至少一部分第一物流以冷凝至少一部分残留苯,并产生富含残留苯的冷凝物物流;

(d)循环至少一部分冷凝物物流到第一反应区中;

(e)在足以形成至少一些氢过氧化环己基苯的条件下,氧化至少一部分第二物流;和

(f)裂解至少一部分氢过氧化环己基苯以形成苯酚和环己酮。

## 生产环己基苯的方法

[0001] 优先权要求

[0002] 本申请要求2011年10月17日提交的美国临时申请序列号No.61/548,080的优先权,其公开内容在此通过参考全文引入。

### 技术领域

[0003] 本发明涉及生产环己基苯的方法和将所得环己基苯转化成苯酚和环己酮的方法。

### 背景技术

[0004] 苯酚在化学工业中是一种重要的产品,且可用于例如生产酚树脂,双酚A, $\epsilon$ -己内酰胺,己二酸和增塑剂。

[0005] 目前,生产苯酚最常见的路线是Hock法。这是一种三步法,其中第一步牵涉用丙烯烷基化苯,生产枯烯,接着氧化枯烯成相应的氢过氧化物,然后裂解该氢过氧化物,生产等摩尔量苯酚和丙酮。然而,全世界对苯酚的需求的增长比对丙酮的需求的增长快。另外,由于开发的不足导致丙烯的成本可能增加。

[0006] 因此,使用高级链烯烃替代丙烯作为原料并联合产高级酮,例如环己酮而不是丙酮的方法可能是生产苯酚的吸引人的替代路线。例如,环己酮具有增长的市场,它被用作工业溶剂,用作氧化反应中的活化剂和用在己二酸,环己酮树脂,环己酮脲,己内酰胺和尼龙6的生产中。

[0007] 例如根据美国专利No.6,037,513,可通过在含MCM-22族的分子筛和至少一种氢化金属的双功能催化剂存在下,使苯和氢气接触,生产环己基苯,所述氢化金属选自钨、钌、镍、钴和它们的混合物。所述接触在约50-350°C的温度,约100-7000kPa的压力,约0.01-100的苯与氢气摩尔比和约0.01-100的WHSV下进行。除了环己基苯以外,加氢烷基化反应的产物还包括环己烷,二环己基苯,联环己烷,和显著量的苯。所述'513专利还公开了所得的环己基苯可以被氧化成相应的氢过氧化物,所述氢过氧化物然后可以被分解成所希望的苯酚和环己酮共同产物。

[0008] 通过在酸催化剂,例如MCM-22上加氢烷基化苯生产环己基苯的一个问题是,反应高度放热,和因此通常需要提供试剂的冷却。这方便地通过循环至少部分液相反应产物来进行,因为该产物含有高浓度的环己基苯,其无意中的结果是增加产物内不想要的二环己基苯和联环己烷的浓度并因此降低所需的环己基苯的产量。因此,寻找在加氢烷基化工艺中冷却试剂的替代方法是令人感兴趣的。

[0009] 在美国公布专利申请No.2010/0317895中公开了一种这样的方法,其中(a)将氢气和含苯的液体原料引入到反应区内,其中苯与氢气反应,生产环己基苯;(b)从所述反应区中移除含环己基苯和苯的液体流出物物流;(c)将该液体流出物物流分成至少第一和第二部分,其中流出物物流的第一部分的质量与流出物物流第二部分的质量之比为至少2:1;(d)冷却流出物物流的第一部分;和(e)将被冷却的流出物物流的第一部分循环到反应区中。

[0010] 根据本发明,提供在苯的加氢烷基化工艺中冷却试剂的替代方法,其中调节加氢烷基化条件以在反应器内产生显著量的苯汽化。这一汽化不仅提供直接的冷却,而且由于环己基苯的挥发性比苯和环己烷低得多,因此,在反应器出口处的蒸气相含有非常少的环己基苯。因此,通过冷却并冷凝蒸气相流出物和然后将冷凝的物流循环回到反应器中,实现额外的反应器冷却,同时限制了馈送回到反应器内的环己基苯量和因此最小化不想要的二环己基苯和联环己烷的产生。

[0011] 发明概述

[0012] 在一个方面中,本发明涉及生产环己基苯的方法,该方法包括:

[0013] (a)在第一反应区内,在有效地产生含环己基苯和残留苯的产物流出物的条件下,使氢气和苯接触,其中至少一部分残留苯在蒸气相内,和至少一部分环己基苯在液相内;

[0014] (b)将该产物流出物分离成(i)与产物流出物相比,在蒸气相内富含残留苯的第一物流;和(ii)与产物流出物相比,在液相内富含环己基苯的第二物流;

[0015] (c)冷却至少一部分第一物流以冷凝蒸气相内的至少一部分残留苯成液相,并产生冷凝物物流;和

[0016] (d)循环至少一部分冷凝物物流到第一反应区中。

[0017] 方便地,第一物流进一步包括环己烷,和在冷却步骤(c)中移除冷凝物物流之后,在有效地转化环己烷成苯的条件下,使至少一部分残留的第一物流与脱氢催化剂接触。

[0018] 在一个实施方案中,冷凝物物流含有小于0.5wt%环己基苯,基于冷凝物物流的总重量。

[0019] 在进一步的方面中,本发明涉及生产环己基苯的方法,该方法包括:

[0020] (a)在第一反应区内,在有效地产生含环己基苯和残留苯的第一产物流出物的条件下,使氢气和苯接触,其中至少一部分残留苯在蒸气相内;

[0021] (b)将第一产物流出物分离成(i)与第一产物流出物相比,在蒸气相内富含残留苯的第一物流;和(ii)与第一产物流出物相比,在液相内包括残留苯且富含环己基苯的第二物流;

[0022] (c)在第二反应区内,在有效地转化至少一部分残留苯成环己基苯并产生含环己基苯和进一步残留苯的第二产物流出物的条件下,使第二物流与氢气接触,其中至少一部分进一步残留苯在蒸气相内;

[0023] (d)将第二产物流出物分离成与第二产物流出物相比,在蒸气相内富含进一步残留苯的第三物流,和与第二产物流出物相比,在液相内富含环己基苯的第四物流;

[0024] (e)冷却至少一部分第一物流和第三物流以冷凝至少一部分残留苯和进一步残留苯,并产生冷凝物物流;和

[0025] (f)循环至少一部分冷凝物物流到第一反应区和第二反应区的至少一个中。

[0026] 在再进一步的方面中,本发明涉及生产苯酚的方法,该方法包括:

[0027] (a)在第一反应区内,在有效地产生含环己基苯和残留苯的产物流出物的条件下,使氢气和苯接触,其中至少一部分残留苯在蒸气相内;

[0028] (b)将该产物流出物分离成(i)与产物流出物相比,在蒸气相内富含残留苯的第一物流;和(ii)与产物流出物相比,在液相内富含环己基苯的第二物流;

[0029] (c)冷却至少一部分第一物流以冷凝至少一部分残留苯,并产生富含残留苯的冷

凝物物流；

[0030] (d)循环至少一部分冷凝物物流到第一反应区中；

[0031] (e)在足以形成至少一些氢过氧化环己基苯的条件下，氧化至少一部分第二物流；  
和

[0032] (f)裂解至少一部分氢过氧化环己基苯，形成苯酚和环己酮。

[0033] 附图简述

[0034] 图1是根据本发明的第一实施例生产环己基苯的常规方法的示意图。

[0035] 图2是根据本发明的第一实施例生产环己基苯的方法的示意图。

[0036] 图3是根据本发明的第二实施例生产环己基苯的方法的示意图。

[0037] 图4是根据本发明的第三实施例生产环己基苯的方法的示意图。

[0038] 图5是根据本发明的第四实施例生产环己基苯的方法的示意图。

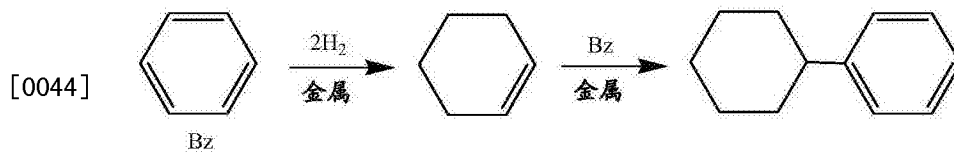
[0039] 实施方案的详细说明

[0040] 本文公开了通过苯的加氢烷基化来生产环己基苯的方法，和更特别地，生产苯酚和环己酮的一体化方法，其中首先加氢烷基化苯，生产环己基苯，然后氧化环己基苯成氢过氧化环己基苯，随后裂解氢过氧化环己基苯成所需的苯酚和环己酮。

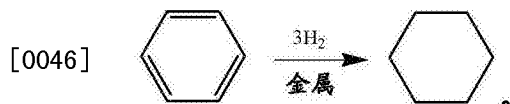
[0041] 在本发明的方法中，在使得产物流出物是含环己基苯和苯的混合相物流的条件下，进行加氢烷基化，其中环己基苯主要在液相内，但至少一部分苯在蒸气相内。然后例如在闪蒸罐(flash drum)内将产物流出物分离成含苯的蒸气相物流，和含环己基苯的液相物流。移除液相物流，以供回收环己基苯产物，同时冷却蒸气相物流，从蒸气相物流中冷凝至少一部分苯并产生富含苯的冷凝物物流。然后将该冷凝物物流循环回到加氢烷基化反应器中。在反应器内的苯部分汽化导致的冷却效应下，这一冷凝的液体循环有助于控制反应放热，同时限制反馈回到反应器内的环己基苯量到极小的量，从而最小化环己基苯成二环己基苯的不想要转化。

[0042] 生产环己基苯

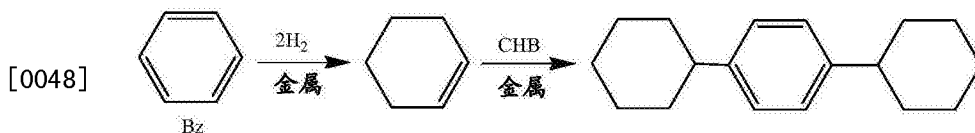
[0043] 在本发明的方法中，通过加氢烷基化苯以生产环己基苯，其中牵涉部分氢化一个苯分子成环己烯，接着用环己烯烷基化另一苯分子。采用合适的双官能催化剂，在金属官能上发生第一步和在酸官能上发生第二步。该反应可概述如下：



[0045] 烷基化反应相对于氢化较快，结果中间体环己烯的浓度最小。然而，一些苯完全氢化成环己烷。



[0047] 另外，一些中间体环己烯将烷基化环己基苯(CHB)分子，而不是苯分子，以形成二环己基苯：



[0049] 相对于环己基苯,烷基化苯的环己烯的比例大致与在催化剂周围在液相内,相对于环己基苯的苯浓度成正比。因此,正如以下详细地描述的,本发明的方法寻求最小化在加氢烷基化反应器中在液相内环己基苯的浓度。

[0050] 在加氢烷基化步骤中可以使用任何可商购的苯原料,但优选地所述苯具有至少99wt%的纯度水平。类似地,尽管氢气的来源不是关键的,但通常期望氢气是至少99wt%纯的。

[0051] 方便地,加氢烷基化步骤的总进料含有小于1000ppm,例如小于500ppm,例如小于100ppm的水。另外,所述总进料典型地含有小于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。

[0052] 氢气可以以宽的数值范围供给所述加氢烷基化步骤,但典型地被安排使得加氢烷基化进料中氢气与苯的摩尔比为约0.01:1至约20:1,例如约0.15:1至约15:1,例如约0.4:1至约4:1,例如约0.4:1至约0.9:1。在各种实施方案中,在化学计量过量的氢气存在下进行加氢烷基化反应。

[0053] 除所述苯和氢气外,在加氢烷基化条件下基本上惰性的稀释剂可以被供给所述加氢烷基化反应。典型地,所述稀释剂是所需的环烷基芳族产物(在本案中为环己基苯)可溶于其中的烃,例如直链烷属烃,支链烷属烃,和/或环状烷属烃。合适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,因为它是所述加氢烷基化反应的一种不想要的副产物。

[0054] 尽管稀释剂的量不被狭窄地限定,但通常所述稀释剂的加入量使得所述稀释剂与所述芳族化合物的重量比为至少1:100,例如至少1:10,但是不超过10:1,典型地不超过4:1。

[0055] 所述加氢烷基化反应中采用的催化剂是包含分子筛和氢化金属的双官能催化剂。分子筛通常选自以下的至少一种:沸石 $\beta$ ,丝光沸石,沸石X,沸石Y,和MCM-22族的分子筛。优选地,分子筛包括MCM-22族材料。本文中使用的术语“MCM-22族材料”(或“MCM-22族材料”或“MCM-22族的分子筛”)包括以下中的一种或多种:

[0056] • 由普通第一级结晶性结构单元(building block)晶胞构成的分子筛,其晶胞具有MWW结构布局(晶胞是原子的空间排列,其如果在三维空间中铺放,则描绘该晶体结构。上述的晶体结构在“Atlas of Zeolite Framework Types”,第5版,2001中讨论,其全部内容在此通过参考引入);

[0057] • 由普通第二级结构单元构成的分子筛,2-维铺放上述的MWW结构布局晶胞,形成单层的一个晶胞厚度、优选一个c-晶胞厚度;

[0058] • 由普通第二级结构单元构成的分子筛,是一个或多个晶胞的层厚度,其中具有多于一个晶胞的厚度的该层由堆叠、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。这样第二级结构单元堆叠可以是整齐的形式、不规则的形式、随机形式,或者其任何组合;以及

[0059] • 通过具有MWW结构布局的晶胞的任何整齐的或者无规的2维或者3维的组合而得

的分子筛。

[0060] MCM-22族的分子筛通常具有下述X-射线衍射图案,所述X-射线衍射图案包括在 $12.4 \pm 0.25$ ,  $6.9 \pm 0.15$ ,  $3.57 \pm 0.07$ 和 $3.42 \pm 0.07$ 埃处的d-间距最大值。通过标准技术,使用K- $\alpha$ 铜偶极子(doublet)作为入射辐射线和配有闪烁计数器和相关计算机作为收集体系的衍射仪,获得表征材料(b)所使用的X-射线衍射数据。MCM-22族的分子筛包括MCM-22(如美国专利No.4,954,325中所述),PSH-3(如美国专利No.4,439,409中所述),SSZ-25(如美国专利No.4,826,667中所述),ERB-1(如欧洲专利No.0293032中所述),ITQ-1(如美国专利No6,077,498中所述),ITQ-2(如国际专利申请No.W097/17290中所述),MCM-36(如美国专利No.5,250,277中所述),MCM-49(如美国专利No.5,236,575中所述),MCM-56(如美国专利No.5,362,697中所述),UZM-8(如美国专利No.6,756,030中所述),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。

[0061] 可在加氢烷基化催化剂中使用任何已知的氢化金属,但合适的金属包括钨,钼,镍,锌,锡和钴,且钨是尤其有利的。一般地,在催化剂内存在的氢化金属的用量为催化剂的约0.05-约10wt%,例如约0.1-约5wt%。在其中MCM-22族分子筛是铝硅酸盐的一个实施方案中,所存在的氢化金属量使得在分子筛内的铝与氢化金属的摩尔比为约1.5-约1500,例如约75-约750,例如约100-约300。

[0062] 例如通过浸渍或离子交换,氢化金属可直接负载在MCM-22族分子筛上。然而,在更优选的实施方案中,至少50wt%,例如至少75wt%,和通常基本上所有的氢化金属负载在独立于分子筛但与之复合的无机氧化物上。特别地,发现与其中氢化金属负载在分子筛上的相当的催化剂相比,通过在无机氧化物上负载氢化金属,催化剂的活性和它对环己基苯与二环己基苯的选择率增加。

[0063] 没有狭窄地定义在这一复合加氢烷基化催化剂中所使用的无机氧化物,条件是它在加氢烷基化反应的条件下稳定且惰性。合适的无机氧化物包括元素周期表第2,4,13和14族的氧化物,例如氧化铝,氧化钛,和/或氧化锆。与Richard J.Lewis Sr.,HAWLEY'S CONDENSED CHEMICAL DICTIONARY(第14版,John Wiley&Sons,Inc.2001)中一样,使用此处所使用的元素周期表的编号方案。

[0064] 在含金属的无机氧化物与所述分子筛复合之前,方便地通过浸渍,将氢化金属沉积在无机氧化物上。典型地,通过共造粒生产催化剂复合材料,其中分子筛与含金属的无机氧化物的混合物在高压(通常约350kPa-约350,000kPa)下,或者通过共挤出形成为粒料,其中在所述共挤出工艺中,分子筛和含金属的无机氧化物,任选地与独立的粘结剂的淤浆一起强制通过模头。视需要,随后可在所得催化剂复合材料上沉积额外的氢化金属。

[0065] 合适的粘结剂材料包括合成或天然存在的物质以及无机物质,例如粘土,二氧化硅和/或金属氧化物。后者可以是或者天然存在的或者为胶状沉淀或凝胶形式,其中包括二氧化硅和金属氧化物的混合物。可用作粘结剂的天然存在的泥土包括蒙脱土和高岭土族的那些,所述族包括次膨润土(subbentonite)和通常称为Dixie,McNamee,Georgia和Florida粘土的高岭土,或者其中主要的矿物成分是多水高岭石,高岭石,地开石,珍珠陶土或蠕陶土的其他物质。可使用在最初开采的原始状态下的这些粘土或者对这些粘土最初进行过煅烧,酸处理或化学改性。合适的金属氧化物粘结剂包括二氧化硅,氧化铝,氧化锆,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,二氧化硅-氧化钛,以及三元组合物,例如二氧化硅-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,和二氧化硅-氧化镁-氧化锆。

[0066] 可在宽范围的反应器结构内进行加氢烷基化反应,其中包括固定床,淤浆反应器,和/或催化蒸馏塔。另外,可在单一反应区内或者在多个反应区内(例如,在1-10个反应区,或2-7反应区,或2-5反应区,或3反应区内)进行加氢烷基化反应,其中分段引入至少氢气到该反应中。合适的反应温度为约100°C-约400°C,例如约125°C-约250°C,同时合适的反应压力为约100kPa-约7,000kPa,例如约500kPa-约5,000kPa。

[0067] 在本发明的方法中,控制到达加氢烷基化反应器内的进料中氢气与苯的摩尔比,以便尽管在液相内发生加氢烷基化反应,但该反应器内的至少一部分苯在蒸气相内。结果,离开反应器的产物流出物是混合相组合物,其中大多数环己基苯产物在液相内,和至少5wt%,例如至少10wt%,例如至少25wt%,甚至至少50wt%苯在蒸气相内,基于产物流出物的总重量。任何环己烷副产物主要在蒸气相内,同时任何二环己基苯主要在液相内。

[0068] 在离开反应器之后,将产物流出物进料到分离器,例如闪蒸罐中,将流出物分离成(i)与产物流出物相比,蒸气相内富含苯的第一物流(也称为“残留苯”,这意味着在发生加氢烷基化反应之后残留在来自原料物流的产物流出物内的苯)(即,第一物流在蒸气相内含有较高苯wt%,基于第一物流的总重量,与基于产物流出物的重量,产物流出物内在蒸气相内的苯wt%相比);和(ii)与产物流出物相比,在液相内富含环己基苯的第二物流(即,第二物流含有较高在液相内的环己基苯wt%,基于第二物流的总重量,与基于产物流出物的重量,在产物流出物内在液相内的环己基苯wt%)。

[0069] 在各种实施方案中,第一物流含有大于50wt%在蒸气相内的残留苯,或大于70wt%,或大于90wt%,或大于95wt%,或大于99wt%在蒸气相内的苯,其中wt%基于第一物流的总重量。在各种实施方案中,第二物流含有大于50wt%在液相内的环己基苯,或大于70wt%,或大于90wt%,或大于95wt%,或大于99wt%在液相内的环己基苯,基于第二物流的总重量。

[0070] 在各种实施方案中,第一物流含有氢气,苯和环己烷以及少量的其他反应产物,例如环己基苯,二环己基苯,和联环己烷。第一物流可含有例如小于5wt%单独或结合的其他反应产物,或小于1wt%,或小于0.1wt%,或小于0.01wt%单独或结合的其他反应产物,基于第一物流的总重量。第二物流可含有环己基苯和苯,以及大多数重质的副产物,例如二环己基苯和联环己烷,以及少量的氢气和环己烷。

[0071] 然后冷却在分离器内产生的第一物流以从第一物流中冷凝至少一部分苯和因此产生相对于第一物流,富含苯(即,与基于第一物流的总重量,在第一物流内的苯wt%相比,冷凝物物流含有较高wt%的苯,基于冷凝物物流的总重量)并含有小于10wt%,例如小于5wt%,例如小于0.5wt%环己基苯的冷凝物物流。方便地,将第一物流冷却至少10°C,例如冷却到小于或等于150°C的温度,例如到小于或等于130°C的温度。然后循环冷凝物物流回到加氢烷基化反应器中,其用量取决于操作条件,但通常是到达反应器的新鲜组成苯的进料流量的约0.1至约50倍。在移除富含苯的冷凝物之后残留的第一物流的残余物主要由氢气组成,且可在有或无纯化的情况下,循环回到加氢烷基化反应器中,或者用作不同工艺的氢气原料。

[0072] 在分离器内产生的第二物流主要由环己基苯和苯组成(即,>50wt%第二物流的结合重量),且通常将其进料到分离系统中,所述分离系统包括一个或更多个蒸馏单元以供回

收环己基苯产物。另外,取决于在第二物流内的苯量,至少一部分第二物流(通常在回收环己基苯产物之后)可被进料到第二加氢烷基化反应区中,在此苯与氢气在加氢烷基化条件下接触,产生含环己基苯和苯的进一步产物流出物(也称为“进一步残留苯”,这意味着在发生第二加氢烷基化反应之后残留在来自第二物流的进一步产物流出物内的苯),其中至少一部分苯在蒸气相内。然后可将这种进一步产物流出物分离成第三物流和第四物流,其中第三物流含有主要在蒸气相内的苯,和第四物流含有主要在蒸气相内的环己基苯。然后,冷却至少一部分第三物流以冷凝出富含苯的进一步的冷凝物物流,并将至少一部分进一步的冷凝物物流循环回到第一和/或第二反应区中。

[0073] 在各种实施方案中,产物流出物含有二环己基苯,和第二物流富含二环己基苯,相对于产物流出物(即,与基于冷凝物物流的重量,在冷凝物物流内的二环己基苯wt%相比,第二物流含有较高wt%二环己基苯,基于第二物流的总重量)。

[0074] 尽管本发明的方法寻求最大化环己基苯的含量和最小化二环己基苯的含量,但来自加氢烷基化反应的流出物必不可少地含有一些二环己基苯副产物。取决于该二环己基苯的含量,可期望或者(a)用额外的苯烷基转移二环己基苯,或(b)使二环己基苯脱烷基化,以最大化所需的单烷基化物种的生产。

[0075] 典型地,在独立于加氢烷基化反应器的烷基转移反应器内,在合适的烷基转移催化剂,例如MCM-22族分子筛,沸石 $\beta$ ,MCM-68(参见美国专利No.6,014,018),沸石Y和丝光沸石上用额外的苯进行烷基转移。典型地在至少部分液相条件下进行烷基转移反应,所述条件合适地包括约100°C-约300°C的温度,约800kPa-约3500kPa的压力,基于全部进料,约1hr<sup>-1</sup>至约10hr<sup>-1</sup>的重时空速,和约1:1-约5:1的苯/二环己基苯的重量比。

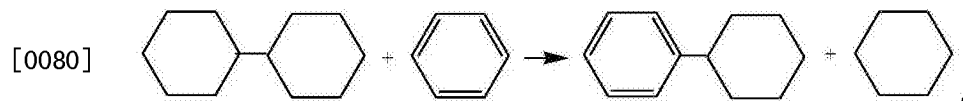
[0076] 还典型地在独立于加氢烷基化反应器的反应器,例如反应型蒸馏单元内,在约150°C-约500°C的温度和15psig-500psig(200kPa-3550kPa)压力下,在酸催化剂,例如铝硅酸盐,铝磷酸盐,硅铝磷酸盐,无定形二氧化硅-氧化铝,酸性粘土,混合金属氧化物,例如WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>,磷酸,硫酸化氧化锆及其混合物上进行脱烷基化或裂解。一般地,酸催化剂包括FAU, AEL, AFI和MWW族中的至少一种铝硅酸盐,铝磷酸盐,或硅铝磷酸盐。与烷基转移不同的是,可在没有外加苯存在的情况下进行脱烷基化,但可期望添加苯到脱烷基化反应中,以降低焦炭的形成。在这一情况下,在到达脱烷基化反应的原料中苯与多-烷基化芳烃化合物的重量比典型地为0-约0.9,例如约0.01-约0.5。类似地,尽管可在没有外加氢气存在的情况下进行脱烷基化反应,但通常将氢气引入到脱烷基化反应器中,辅助减少焦炭。合适的氢气添加速率使得到达脱烷基化反应器内的全部原料中氢气与多-烷基化芳烃化合物的摩尔比为约0.01-约10。

[0077] 如上所述,加氢烷基化反应的另一重要的副产物是环己烷,在本发明的方法中,环己烷主要在富含苯的冷凝物物流内。由于苯和环己烷的沸点类似,因此难以通过简单蒸馏从冷凝物物流中除去环己烷。取决于在冷凝物物流内的环己烷量,可期望循环在冷凝物物流内的具有苯的环己烷到加氢烷基化反应器中,提供一些或所有的以上提及的稀释剂。

[0078] 在某些情况下,可能希望将至少一些冷凝物物流供给脱氢反应区,在那里所述冷凝物物流与脱氢催化剂在足以将所述冷凝物物流中的环己烷的至少一部分转化成苯的脱氢条件下接触,所述苯又可以被循环到所述加氢烷基化反应中。所述脱氢催化剂通常包含:(a)载体;(b)加氢-脱氢组分;和(c)无机促进剂。方便地,所述载体(a)选自二氧化硅,硅酸

盐,硅铝酸盐,氧化锆和碳纳米管,并优选包含二氧化硅。合适的加氢-脱氢组分(b)包含至少一种选自元素周期表第6-10族的金属,例如铂,钯,和它们的化合物与混合物。典型地,所述加氢-脱氢组分的存在量是所述催化剂的约0.1wt%和约10wt%之间。合适的无机促进剂(c)包含选自元素周期表第1族的至少一种金属或其化合物,例如钾化合物。典型地,所述促进剂的存在量是所述催化剂的约0.1wt%和约5wt%之间。合适的脱氢条件包括约250°C-约550°C的温度,约大气压至约500psig(100kPa-3550kPa)的压力,约0.2hr<sup>-1</sup>至50hr<sup>-1</sup>的重时空速,和约0至约20的氢气与烃进料摩尔比。

[0079] 所述加氢烷基化反应的其它不利的杂质是联环己烷(BCH)和甲基环戊基苯(MCPB)异构体,由于它们的沸点相似,因此它们难以通过蒸馏与所需的环己基苯分离。而且,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/裂解步骤中容易被转化成苯酚和甲基环戊酮(它们是有价值的产物),但1,1-甲基环戊基苯(1-MCPB)对所述氧化是基本上惰性的,并且因此,如果不被除去的话,其将在C<sub>12</sub>物流中累积。类似地,联环己烷(BCH)可以导致下游的分离问题。因此,可以用催化剂在从所述产物中除去至少1,1-甲基环戊基苯和/或联环己烷的条件下处理所述加氢烷基化反应产物的至少一部分。所述催化剂通常是酸催化剂,例如硅铝酸盐沸石,和尤其是八面沸石,并且所述处理在约100°C-约350°C,例如约130°C-约250°C的温度下进行约0.1-约3小时,例如约0.1-约1小时的时间。所述催化处理据信将所述1,1-甲基环戊基苯异构化成可更容易氧化的1,2-甲基环戊基苯(2-MCPB)和1,3-甲基环戊基苯(3-MCPB)。所述联环己烷据信与所述加氢烷基化反应产物中存在的苯反应,按照以下反应产生环己烷和更多所需的环己基苯:



[0081] 所述催化处理可以在所述加氢烷基化反应的直接产物进行,或者在所述加氢烷基化反应产物蒸馏以分离C<sub>6</sub>和/或重质馏分后进行。

[0082] 将来自所述加氢烷基化反应和除去以上讨论的杂质的任何下游反应中的环己基苯产物与反应流出物相分离,并将其进料到下面更详细描述氧化反应中。

[0083] 环己基苯的氧化

[0084] 为了将所述环己基苯转化成苯酚和环己酮,最初将环己基苯氧化成相应的氢过氧化物。这通过使所述环己基苯与含氧气体,如空气和各种空气衍生物接触来实现。例如,可使用压缩并过滤除去了粒状物的空气,压缩并冷却以冷凝并除去了水的空气,或者经过富含空气的膜,深冷分离空气或者其他方便的方式,富含氧气高于空气中自然的约21mol%氧气的空气。

[0085] 在催化剂存在下进行氧化。合适的氧化催化剂包括美国专利No.6,720,462中描述的N-羟基取代的环酰亚胺,对于这一目的来说,在此通过参考将其引入。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-羟基氯桥酰亚胺(hetimide),N-羟基雪松酰亚胺(himimide),N-羟基偏苯三酰亚胺,N-羟基苯-1,2,4-三甲酰亚胺(carboximide),N,N'-二羟基(均苯四酰二亚胺),N,N'-二羟基(二苯甲酮-3,3',4,4'-四甲酰二亚胺),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-氧杂双环[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-羟基萘二甲酰亚胺的钠盐或N-羟基-*o*-苯二磺酰亚胺。优选地,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''-三羟基异氰脲酸。

[0086] 这些氧化催化剂可以或者单独使用或者与自由基引发剂结合使用,且可进一步用作液相、均相催化剂,或者可负载在固体载体上,以提供非均相的催化剂。典型地,使用用量为环己基苯重量0.0001wt%-15wt%,例如0.001wt%-5wt%的N-羟基取代的环酰亚胺或N,N',N''-三羟基异氰脲酸。

[0087] 氧化步骤的合适条件包括约70℃-约200℃,例如约90℃-约130℃的温度,和约50kPa-10,000kPa的压力。可添加碱性缓冲剂,使之与在氧化过程中可能形成的酸性副产物反应。另外,可引入水相。可以以间歇或连续流动的方式发生反应。

[0088] 氧化反应所使用的反应器可以是便于引入氧气到环己基苯中的任何类型的反应器,且可进一步有效地提供氧气与环己基苯接触,进行氧化反应。例如,氧化反应器可包括具有含氧气物流的分配器入口的单一的大部分敞开的容器。在各种实施方案中,氧化反应器可具有引出和泵送一部分其内容物经过合适的冷却装置并返回冷却部分到反应器中的方式,从而管理氧化反应的放热。或者,提供间接冷却,即借助冷却水的冷却盘管,可在氧化反应器内操作,以除去生成的热量。在其他实施方案中,氧化反应器可包括多个串联的反应器,其中各自进行一部分氧化反应,所述氧化反应任选地在不同条件下操作,其中选择所述条件,在相关转化率范围下提高每一反应器内环己基苯或氧气或者这二者的氧化反应。氧化反应器可以按照间歇,半间歇或连续流动的方式操作。

[0089] 典型地,环己基苯的氧化反应产物含有至少5wt%,例如至少10wt%,例如至少15wt%,或至少20wt%环己基-1-苯基-1-氢过氧化物,基于氧化反应流出物的总重量。一般地,氧化反应流出物含有不大于80wt%,或不大于60wt%,或不大于40wt%,或不大于30wt%,或不大于25wt%环己基-1-苯基-1-氢过氧化物,基于氧化反应流出物的总重量。氧化反应流出物可进一步包括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含量为至少50wt%,或至少60wt%,或至少65wt%,或至少70wt%,或至少80wt%,或至少90wt%的未反应的环己基苯,基于氧化反应流出物的总重量。

[0090] 至少一部分氧化反应流出物可在有或无经历任何在先的分离或处理情况下,进行裂解反应。例如,所有或部分氧化反应流出物可进行高真空蒸馏,以生成富含未反应的环己基苯的产物,并留下残余物,所述残余物浓缩了所需的环己基-1-苯基-1-氢过氧化物,且进行裂解反应。然而,一般地,既不需要也不优选环己基-1-苯基-1-氢过氧化物的这种浓缩。另外或或者,可冷却所有或部分氧化流出物,或者所有或部分真空蒸馏残余物,引起未反应的酰亚胺氧化催化剂结晶,然后可或者通过过滤或者通过从进行结晶所使用的换热器表面上刮擦来分离。减少了或者不含酰亚胺氧化催化剂的至少一部分所得氧化组合物可进行裂解反应。

[0091] 作为另一实例,所有或部分氧化流出物可进行水洗,然后穿过吸附剂,例如3A分子筛,分离水和其他可吸附的化合物,并提供水或酰亚胺含量减少了的氧化组合物,可对所述氧化组合物进行裂解反应。类似地,所有或部分氧化流出物可经历化学或物理基吸附,例如在碳酸钠床上流过,除去酰亚胺氧化催化剂(例如,NHPI)或其他可吸收的组分,并提供氧化催化剂或其他可吸附组分含量减少了的氧化组合物,可对所述氧化组合物进行裂解反

应。另一可能的分离牵涉使所有或部分氧化流出物与含碱的液体,例如碱金属碳酸盐或碳酸氢盐的水溶液接触,形成含酰亚胺氧化催化剂盐的水相,和酰亚胺氧化催化剂减少了的有机相。通过碱性物质处理而分离的一个实例公开于国际公布No. W02009/025939中。

[0092] 氢过氧化物裂解

[0093] 将环己基苯转化成苯酚和环己酮的最后的反应性步骤牵涉酸催化裂解氧化步骤中产生的环己基-1-苯基-1-氢过氧化物。

[0094] 一般地,在裂解反应中所使用的酸催化剂至少部分可溶于裂解反应混合物中,在至少185°C的温度下稳定,且挥发性低于环己基苯(具有较高的正常沸点)。典型地,酸催化剂还至少部分可溶于裂解反应产物中。合适的酸催化剂包括,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。

[0095] 在各种实施方案中,裂解反应混合物含有至少50重量份/百万份(wppm)且不大于5000wppm的酸催化剂,或者或至少100wppm且不大于3000wppm,或至少150wppm且不大于2000wppm的酸催化剂,或至少300wppm且不大于1500wppm的酸催化剂,基于裂解反应混合物的总重量。

[0096] 在其他实施方案中,使用非均相酸催化剂用于裂解反应,例如分子筛,和尤其孔度超过7Å的分子筛。合适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,分子筛包括晶胞尺寸小于24.35 Å,例如小于或等于24.30 Å,甚至小于或等于24.25 Å的FAU型沸石。可使用未结合形式的沸石,或者沸石可与粘结剂,例如二氧化硅或氧化铝结合,以便总的催化剂(沸石加上粘结剂)占沸石的约20wt%-约80wt%。

[0097] 裂解反应混合物可含有极性溶剂,例如含小于6个碳的醇,例如甲醇,乙醇,异丙醇和/或乙二醇;腈类,例如乙腈和/或丙腈;硝基甲烷;和含小于或等于6个碳的酮,例如丙酮,甲乙酮,2-或3-戊酮,环己酮和甲基环戊酮。优选的极性溶剂是苯酚和/或在冷却之后从裂解产物中循环的环己酮。一般地,添加极性溶剂到裂解反应混合物中,以便混合物内极性溶剂与氢过氧化环己基苯的重量比范围为约1:100-约100:1,例如约1:20-约10:1,和该混合物包括约10wt%-约40wt%氢过氧化环己基苯。发现添加极性溶剂不仅增加裂解反应中氢过氧化环己基苯的转化度,而且增加对苯酚和环己酮的选择率。尽管机理没有得到充分地认识,但认为,极性溶剂减少自由基诱导的氢过氧化环己基苯转化成非所需的产物,例如己酮和苯基环己醇。

[0098] 在各种实施方案中,裂解反应混合物包括含量为至少50wt%,或至少60wt%,或至少65wt%,或至少70wt%,或至少80wt%,或至少90wt%的环己基苯,基于裂解反应混合物的总重量。

[0099] 一般地,在包括约20°C-约200°C,例如约40°C-约120°C的温度,和约100kPa-约2000kPa,例如约100kPa-约1000kPa的压力的条件下进行裂解反应,以便在裂解反应过程中,裂解反应混合物完全或者主要在液相内。

[0100] 进行裂解反应所使用的反应器可以是本领域技术人员已知的任何类型的反应器。例如,裂解反应器可以是以近-连续的搅拌罐反应器模式操作的简单的大部分敞开的容器,或者以近-活塞流反应器模式操作的简单的敞开长度的管道(simple, open length of

pipe)。在其他实施方案中,裂解反应器包括串联的多个反应器,其中每一反应器进行一部分转化反应,任选地以不同的模式和在不同的条件下操作,其中选择所述条件,在相关转化率范围内加强裂解反应。在一个实施方案中,裂解反应器是催化蒸馏单元。

[0101] 在各种实施方案中,可操作裂解反应器,将一部分内容物传输经过冷却装置并将冷却的部分返回到裂解反应器,从而管理裂解反应的放热。或者,可绝热地操作反应器。在一个实施方案中,在裂解反应器内操作的冷却线圈除去所生成的任何热量。

[0102] 环己基-1-苯基-1-氢过氧化物的裂解反应的主要产物是苯酚和环己酮,它们以基本上等摩尔的比例存在,且可通过任何已知的方法从裂解流出物中回收。

[0103] 现通过参考附图和下述实施例,更加特别地描述本发明。

[0104] 参考图1,示出了常规的加氢烷基化反应器体系。物流1含有氢气和物流2含有苯。在物流1内氢气与物流2内苯的摩尔流量之比可从0.1变化到100。物流28含有苯和反应产物例如环己烷,环己基苯,二环己基苯和联环己烷。物流1,2和28被供给反应器5,并可单独地或者在结合之后,使用加热器3,加热到所需的反应温度。

[0105] 加氢烷基化反应器5可以是负载有合适的催化剂且在约50°C-350°C的温度和约100kPa-7000kPa的压力下操作的填充床反应器。在加氢烷基化反应中所使用的催化剂是双官能催化剂,所述双官能催化剂包括具有酸官能的分子筛和氢化金属。合适的分子筛包括沸石 $\beta$ ,沸石X,沸石Y,和MCM-22族的分子筛。

[0106] 正如美国专利公布No.2011/0037022中公开的,当苯和氢气与以上提及的催化剂在加氢烷基化条件下接触时,获得在液相内的流出物物流6(它含有苯,环己基苯,环己烷,二环己基苯,联环己烷)与少量溶解的氢气。在其中氢气没有完全被消耗的条件下,流出物物流6还具有蒸气相组分,所述蒸气相组分主要由氢气,苯,环己烷和少量挥发性较小的环己基苯,二环己基苯和联环己烷组成。物流6的温度典型地比进料温度高1-100°C。可期望最小化这一升温,以便在大致等温的条件下发生该反应。

[0107] 可通过闪蒸容器7,分离蒸气相与液相,所述闪蒸容器7在物流6的温度和压力下操作,从而导致液体物流8和蒸气物流9。物流8含有苯,环己基苯,环己烷,二环己基苯和联环己烷且是来自该工艺的产物物流。物流9主要含有氢气,苯,环己烷和少量挥发性较小的环己基苯,二环己基苯和联环己烷,且具有闪蒸容器7的温度。

[0108] 在常规流程图中,物流8将被分成物流10和物流27,其中物流10是来自该工艺的产物,和物流27被循环到反应器中。物流10和27具有与物流8相同的组成。可使用换热器12,进一步冷却物流27到较低温度。将所得物流28循环到反应器5中。

[0109] 实施例1

[0110] 采用1:1.5的氢气与苯原料的摩尔比,模拟根据图1的常规实施方案。在表1中报道了结果。

[0111] 参考图2所示的本发明的实施方案,通过管线11和12供应氢气(例如,新鲜氢气)和苯(例如,新鲜苯),并在管线13内结合,之后进料到加热器14,在此升高试剂的温度到所需的反应温度。加热的原料然后通过管线15进料到反应器16中,所述反应器16含有加氢烷基化催化剂17且在汽化一部分苯原料并产生混合相产物流出物的条件下操作,在所述产物流出物内,大多数环己基苯在液相内,和一部分苯在蒸气相内。该流出物通过管线18离开反应器16,并进料到闪蒸罐19中,闪蒸罐19将流出物分离成液体物流和蒸气物流。

[0112] 通过管线21从闪蒸罐19中移除液体物流以供回收环己基苯产物,同时通过管线22移除蒸气物流,并借助换热器23进料到进一步的闪蒸罐24中。排列换热器23以冷却蒸气物流,使得苯冷凝出蒸气物流,和进一步的闪蒸罐24将冷却的蒸气物流分离成富含苯的冷凝物物流和进一步的蒸气物流。在管线25内,从进一步的闪蒸罐24中移除富含苯的冷凝物物流并在没有通过加热器14的情况下,作为低温液体物流循环到反应器16中。在管线26内,从进一步的闪蒸罐24中移除进一步的蒸气物流(它主要由氢气组成)以供与氢气和苯混合,之后将后者进料到加热器14中。

[0113] 实施例2

[0114] 采用1:1的氢气与苯的原料摩尔比,模拟图2的发明。在表2中提供了结果。

[0115] 实施例3

[0116] 采用1:1.5的氢气与苯的原料摩尔比,模拟图2的发明。在表3中提供了结果。

[0117] 参考图3所示的本发明的实施方案,在第二实施例中,在多个反应区中进行苯的加氢烷基化,其中氢气在各区之间分布。将苯(例如,新鲜苯)通过管线31引入到该工艺中,并通过加热器32加热到所需的反应温度。然后加热的苯通过管线33与在管线34内的第一氢气物流(例如加热的氢气)一起进料到反应器38内部串联连接的三个含催化剂的反应区35,36和37中的第一个内。要理解,可如图3所示排列反应区,或者反应区可以是单独的反应器。第一反应区35维持在部分苯原料汽化和部分苯原料转化成第一混合相产物的条件下,在所述第一混合相产物中,大多数环己基苯在液相内,和一部分苯在蒸气相内。

[0118] 第一液相(主要是环己基苯)产物流出第一反应区35并与在管线39内的第二氢气物流(例如,加热的氢气)混合,之后流入到第二反应区36内。视需要,可调节第二氢气物流的温度,进行第一液相产物的冷却。再者,在维持一部分苯原料在蒸气相内且更多的苯原料转化成第二混合相产物的条件下,操作第二反应区36,在所述第二混合相产物中,大多数环己基苯在液相内,和一部分苯在蒸气相内。

[0119] 第二液相产物流出第二反应区36并与在管线41内的第三加热的氢气物流混合,之后进入第三反应区37。再者,可调节第三加热的氢气物流的温度,进行第二液相产物的冷却。另外,在维持一部分苯原料在蒸气相内和较多的苯原料转化成第三混合相产物的条件下,操作第三反应区37,在所述第三混合相产物中,大多数环己基苯在液相内,和一部分苯在蒸气相内。第三液相产物通过管线42离开反应器以供回收所需的环己基苯。

[0120] 第一,第二和第三蒸气相产物分别经管线43,44和45离开它们各自的反应区35,36和37,并结合和通过管线46进料到换热器47中。结合的蒸气相物流通过换热器47冷却,结果苯从该物流中冷凝。冷却的蒸气物流然后流动到闪蒸罐48,闪蒸罐48将冷却的蒸气物流分离成富含苯的冷凝物物流和进一步的蒸气物流。在管线49中从闪蒸罐48移除富含苯的冷凝物物流,并循环到管线31中,以供与新鲜的苯原料混合。在管线51中,从闪蒸罐48中移除进一步的蒸气物流(它主要由氢气组成)并可循环到任何或所有的反应区35,36和37中。

[0121] 实施例4

[0122] 采用1:1的氢气与苯的原料摩尔比,模拟图3的发明。在表4中提供了结果。

[0123] 在表5中提供了来自实施例1-4的结果的概述。正如所示的,对于反应器内相当的转化率和升温来说,本发明允许(a)氢气与苯之比降低;(b)循环到反应器中的环己基苯减少;和(c)从该工艺中生产的二环己基苯减少。

[0124] 现参考图4,提供本发明的另一实施例,其中在催化蒸馏单元内进行苯的加氢烷基化。在这一实施例中,苯和氢气分别通过管线61和62进料到催化蒸馏塔63中,所述催化蒸馏塔63临近塔顶,容纳催化剂床64。氢气临近塔63底部引入,并将苯引入到容纳催化剂床64的一部分塔63内。苯与氢气在催化剂床64内反应,且塔内的条件使得环己基苯产物在液相产物物流内流出该床并在向塔下方流动,从而防止进一步反应成非所需的产物。液相产物物流经管线65离开该塔。

[0125] 来自塔63的塔顶物流主要由氢气,苯和环己烷组成,且经管线66离开塔顶,并被导引到换热器67中。塔顶物流通过换热器67冷却,然后通过管线68进料到闪蒸罐69,闪蒸罐69将冷却的塔顶物流分离成富含苯的冷凝物物流和进一步的蒸气物流。在管线71内,从闪蒸罐69中移除富含苯的冷凝物物流并分流成物流72和物流73,其中所述物流72被循环到塔顶63和物流73从该工艺中移除,以维持副产物(例如环己烷)浓度在所需极限内。在管线74内,从闪蒸罐69中移除进一步的蒸气物流(它主要由氢气组成),并可将其循环到塔底63中。

[0126] 图5阐述了第四实施例,它类似于图4的实施例,但包括额外的分离区和再沸器,以辅助回收在环己基苯产物物流内夹带的任何苯。在第四实施例中,苯借助管线81引入到容纳催化剂床84的催化蒸馏塔83的上部部分中,而氢气借助管线82引入到催化剂床84和与塔顶83相邻地布置的分离区85之间的塔83的中心部分。与前面一样,苯与氢气在催化剂床84内反应,且塔内的条件使得在液相产物物流内的环己基苯产物物流出该床并向塔下方流动,从而防止进一步反应成非所需的产物。液相产物物流经管线86离开塔83并分流成两个产物物流87和88。从该工艺中引出物流87以供回收环己基苯产物,而物流88通过换热器89汽化并作为蒸气物流91返回到塔83中。蒸气物流91向上穿过分离区85,和通过这样,汽化在向下流经分离区的液体环己基苯产物物流内夹带的苯。汽化的苯然后流回到催化剂床84内,以便可获得以供加氢烷基化反应。

[0127] 与第三实施例中的情况一样,塔顶塔物流(overhead tower)83(它主要由氢气,苯,和环己烷组成)经管线92离开塔顶,并被导引到换热器93中。塔顶物流(overhead)通过换热器93冷却,然后通过管线94进料到闪蒸罐95,闪蒸罐95将冷却的塔顶物流分离成富含苯的冷凝物物流和进一步的蒸气物流。在管线内,从闪蒸罐95中移除富含苯的冷凝物物流,并分流成物流97和物流98,所述物流97被循环到塔83的顶部和物流98从该工艺中移除。在管线99内,从闪蒸罐95中移除进一步的蒸气物流(它主要由氢气组成),并在管线82内将其与新鲜的氢气一起循环到塔83中。

[0128] 尽管通过参考特定的实施方案描述并阐述了本发明,但本领域的技术人员要理解,本发明本身不必然导致在此处阐述的各种变化。为此,应当仅仅参考所附权利要求,为的是确定本发明的真实范围。



[0129]

表1-常规									
物流#	1	2	4	6	8	9	10	27	28
相	蒸气	液体	混合	混合	液体	蒸气	液体	液体	液体
温度(℃)	145.00	145.00	145.00	154.77	154.77	154.77	154.77	154.77	50.00
压力(巴)	12.39	12.39	12.39	12.39	12.39	12.39	12.39	12.39	12.39
总质量流量 (kg/hr)	201.59	11717.04	33065.55	33065.50	25869.90	7195.61	21146.26	4723.65	21146.26
质量流量(kg/hr)									
氢气	201.59	0.00	203.96	180.09	2.91	177.18	2.37	0.53	2.37
苯	0.00	11717.04	29515.82	28723.10	21775.33	6947.79	17799.32	3976.01	17799.32
甲基环戊烷	0.00	0.00	0.52	0.91	0.64	0.27	0.52	0.12	0.52
环己烷	0.00	0.00	94.32	156.71	115.39	41.32	94.32	21.07	94.32
环己基苯	0.00	0.00	2980.99	3674.24	3645.84	28.41	2980.14	665.70	2980.14
联环己烷	0.00	0.00	2.43	2.99	2.96	0.03	2.42	0.54	2.42
二环己基苯	0.00	0.00	170.54	208.39	208.33	0.06	170.29	38.04	170.29

[0130]

表 2									
物流#	11	12	15	18	21	22	11	26	25
相	蒸气	液体	混合	混合	液体	蒸气	混合	液体	蒸气
温 度 (℃)	145.00	145.00	145.00	154.22	154.22	154.22	50.00	50.00	50.00
压 力 (巴)	12.39	12.39	12.39	12.39	12.39	12.39	12.39	12.39	12.39
总质量 流 量 (kg/hr)	302.39	11717.04	23701.16	23701.16	11413.93	12287.24	12287.24	11681.72	605.52
质量流量(kg/hr)									
氢气	302.39	0.00	303.79	279.01	1.25	277.76	277.76	1.35	276.41
苯	0.00	11717.04	23302.26	22465.39	10554.47	11910.93	11910.93	11585.06	325.87
甲基环 戊烷	0.00	0.00	0.49	0.86	0.34	0.52	0.52	0.49	0.03
环己烷	0.00	0.00	72.79	135.57	59.44	76.13	76.13	72.92	3.21
环己基 苯	0.00	0.00	21.51	794.59	773.08	21.51	21.51	21.51	0.00
联环己 烷	0.00	0.00	0.00	0.12	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00
二环己 基苯	0.00	0.00	0.01	9.51	9.50	0.01	0.01	0.01	0.00

[0131]

表 3														
物流#	11	12	15	18	21	22	11	26	25					
相	蒸气	液体	混合	混合	液体	蒸气	混合	液体	蒸气					
温度(℃)	145.00	145.00	145.00	156.89	156.89	156.89	50.00	50.00	50.00					
压力(巴)	12.39	12.39	12.39	12.39	12.39	12.39	12.39	12.39	12.39					
总质量流量 (kg/hr)	201.59	11717.04	20237.08	20237.08	11534.23	8702.86	8702.86	8318.44	384.41					
质量流量(kg/hr)														
氢气	201.59	0.00	202.55	177.67	1.21	176.46	176.46	0.96	175.50					
苯	0.00	11717.04	19968.56	19118.27	10659.76	8458.52	8458.52	8251.54	206.97					
甲基环戊烷	0.00	0.00	0.35	0.71	0.34	0.36	0.36	0.35	0.02					
环己烷	0.00	0.00	49.04	107.79	56.86	50.93	50.93	49.01	1.92					
环己基苯	0.00	0.00	16.29	806.25	789.97	16.29	16.29	16.29	0.00					
联环己烷	0.00	0.00	0.00	0.12	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00					
二环己基苯	0.00	0.00	0.01	9.69	9.68	0.01	0.01	0.01	0.00					
表 4														
物流#	31	33	34	36	43	39	44	41	42	45	46	52	49	51
相	液体	液体	蒸气	混合	蒸气	蒸气	蒸气	蒸气	液体	蒸气	蒸气	混合	液体	蒸气
温 度 (℃)	145.00	127.59	145.00	135.21	145.27	145.00	145.36	145.00	145.12	145.12	145.25	50.00	50.00	50.00
压 力 (巴)	12.39	12.39	12.39	12.39	12.39	12.39	12.39	12.39	12.39	12.39	12.39	12.39	12.39	12.39
总质量 流 量 (kg/hr)	11717.04	14586.38	39.91	14626.30	999.91	39.91	1032.66	41.12	11631.14	1043.62	3076.19	3076.19	2869.35	206.84
质量流量(kg/hr)														
氢气	0.00	0.33	39.91	40.25	30.12	39.91	31.61	41.12	1.40	32.95	94.67	94.67	0.33	94.34
苯	11717.04	14562.44	0.00	14562.44	965.15	0.00	992.88	0.00	10824.44	998.60	2956.64	2956.64	2845.46	111.21
甲基环戊烷	0.00	0.10	0.00	0.10	0.02	0.00	0.04	0.00	0.41	0.05	0.11	0.11	0.10	0.01
环己烷	0.00	21.00	0.00	21.00	4.25	0.00	7.33	0.00	100.13	10.69	22.27	22.27	20.99	1.28
环己基苯	0.00	2.46	0.00	2.46	0.36	0.00	0.80	0.00	686.58	1.30	2.46	2.46	2.46	0.00
联环己烷	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
二环己基苯	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	8.26	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

[0132]

参数	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
进入该工艺中的苯流量(kg/hr)	150	150	150	150
进入反应器内的氢气与苯之比	1:1.5	1:1	1:1.5	0.4:1
苯转化率(%)	6.8	7.1	7.3	6.7
反应器内的升温(°C)	9.8	9.2	11.9	10.1(床 1), 10.4(床 2)和 10.8(床 3)
循环的环己基苯量(kg mol/hr)	18.6	0.134	0.101	0.015
来自该工艺的产物内二环己基苯的含量(kg mol/hr)	0.157	0.039	0.04	0.034

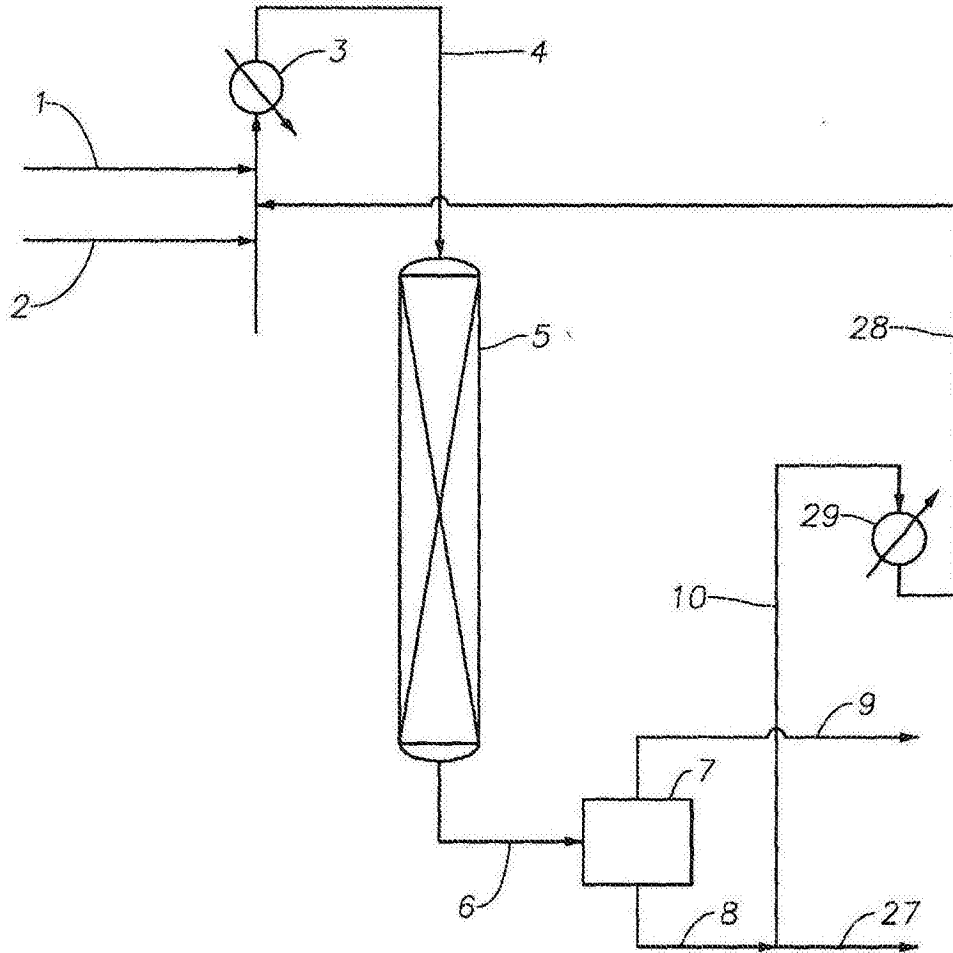


图1(常规)

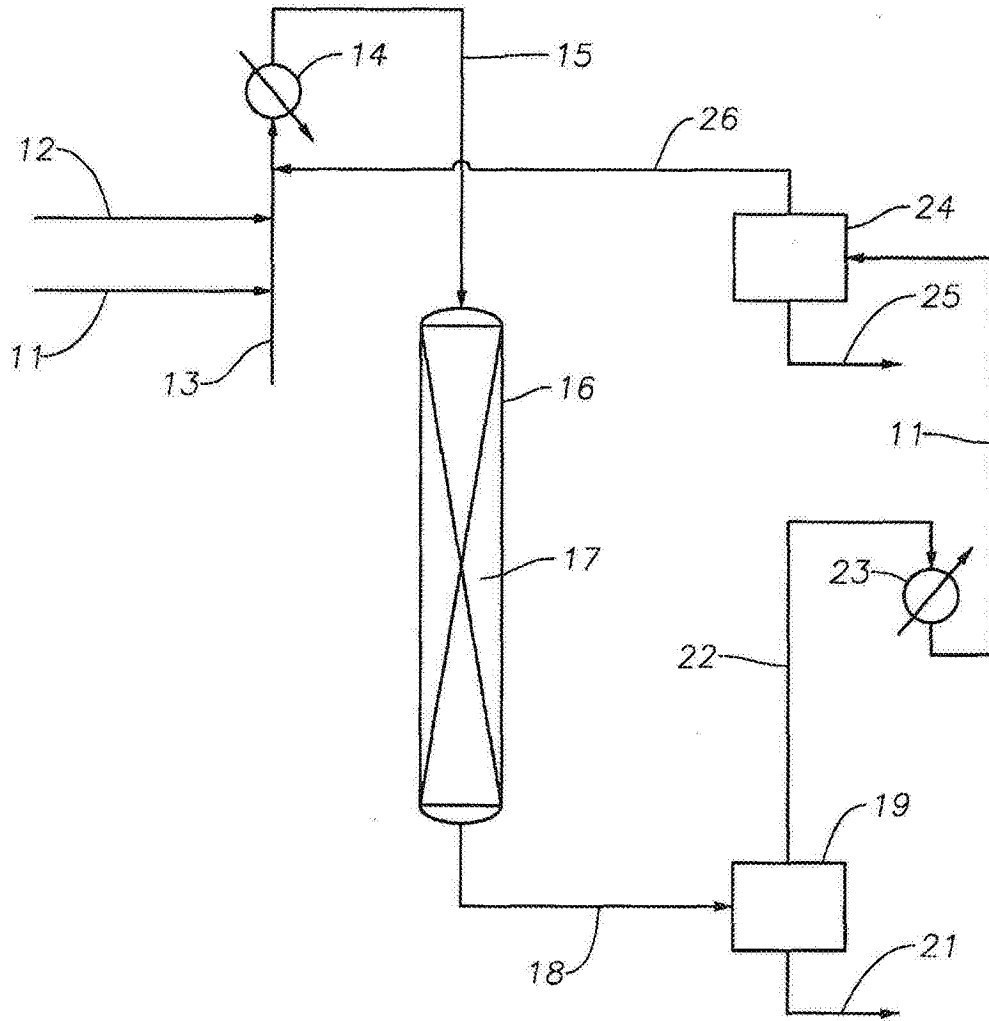


图2

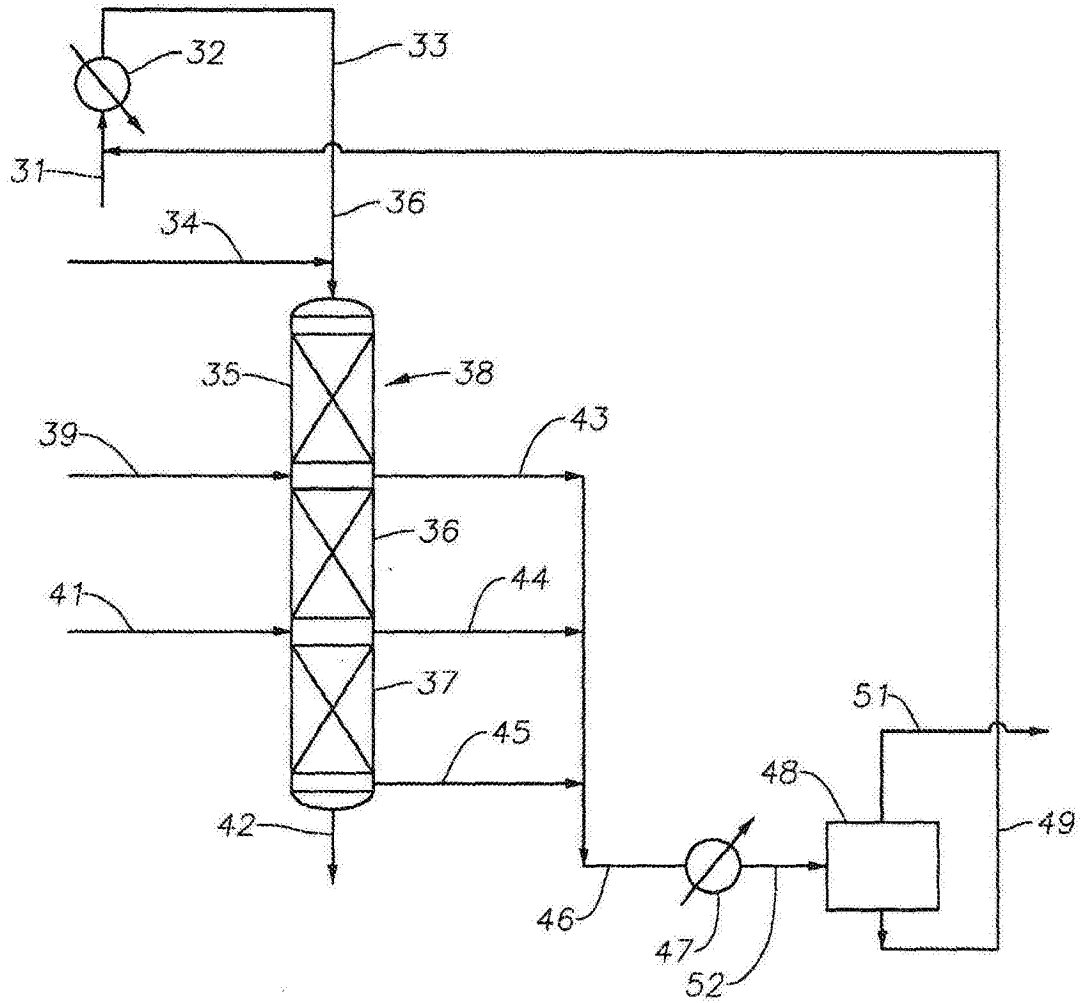


图3

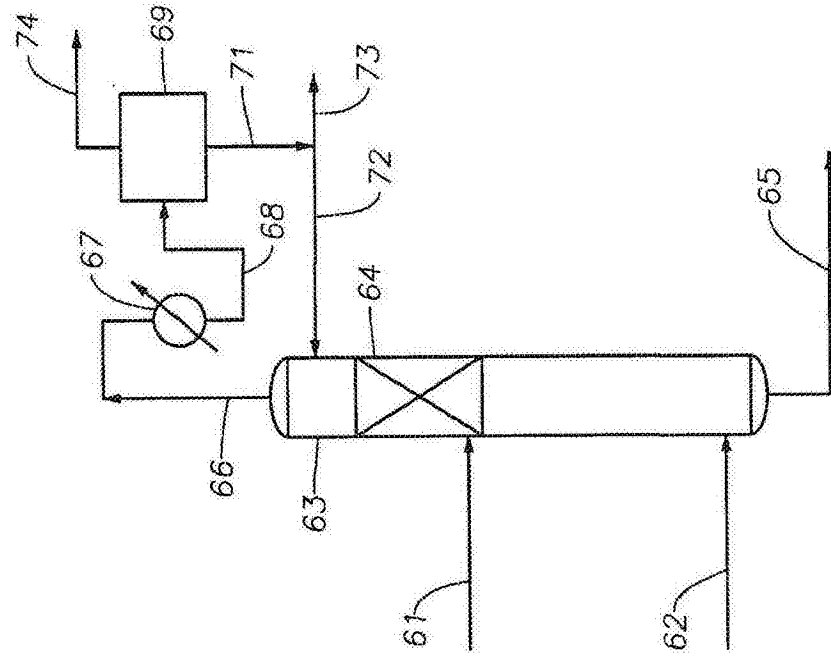


图4

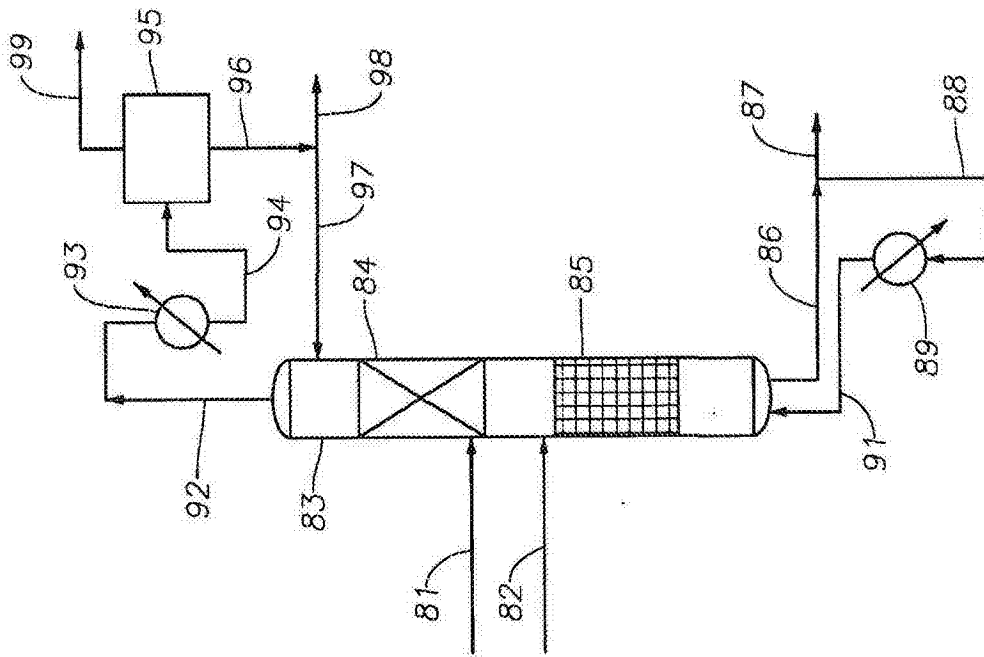


图5