



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107226771 B

(45)授权公告日 2020.08.18

(21)申请号 201610172807.2

C07C 51/42(2006.01)

(22)申请日 2016.03.24

C07C 51/46(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C07C 53/08(2006.01)

申请公布号 CN 107226771 A

C07C 69/14(2006.01)

(43)申请公布日 2017.10.03

C07C 67/04(2006.01)

(73)专利权人 中国石油化工股份有限公司

C07C 67/035(2006.01)

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

C07C 31/08(2006.01)

专利权人 中国石油化工股份有限公司石油
化工科学研究院

C07C 35/08(2006.01)

C07C 29/149(2006.01)

C07C 5/11(2006.01)

C07C 13/20(2006.01)

C07C 5/333(2006.01)

(72)发明人 马东强 杨克勇

(74)专利代理机构 北京润平知识产权代理有限
公司 11283

代理人 刘国平 顾映芬

(56)对比文件

CN 103880598 A,2014.06.25

CN 104557465 A,2015.04.29

CN 102584575 A,2012.07.18

JP 2009191051 A,2009.08.27

(51)Int.Cl.

C07C 13/18(2006.01)

C07C 7/00(2006.01)

C07C 7/06(2006.01)

审查员 高思淼

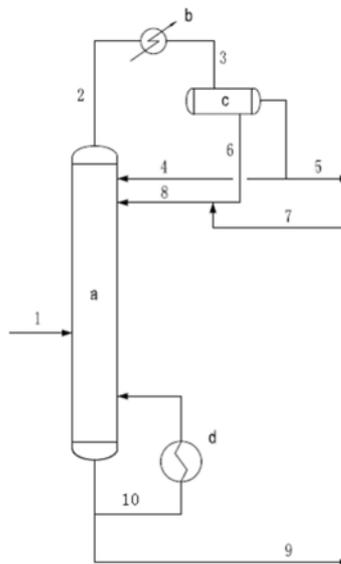
权利要求书4页 说明书21页 附图1页

(54)发明名称

含有环己烷和乙酸的物流的分离方法及乙
酸环己酯的生产方法及联产环己醇和乙醇的方
法

(57)摘要

本发明公开了一种含有环己烷和乙酸的物
流的分离方法,包括将含有环己烷和乙酸的原料
物流与共沸剂在精馏塔中进行共沸精馏,得到含
有共沸物的馏出物以及含有乙酸的塔底产物,所
述共沸剂为水,所述共沸物为水和环己烷的共沸
物;可选地使所述馏出物分成油相和水相,分别
得到环己烷和水。本发明还公开了采用所述分离
方法的乙酸环己酯的生产方法以及联产环己醇
和乙醇的方法。采用本发明的分离方法得到的环
己烷中乙酸的含量低。并且,分离出的环己烷和
水的共沸物通过常规的沉降即可分离,分离出的
水可以直接循环用作共沸剂。



CN 107226771 B

1. 一种含有环己烷和乙酸的物流的分离方法,该方法包括共沸精馏步骤以及可选的油水分离步骤:

在共沸精馏步骤中,将含有环己烷和乙酸的原料物流与共沸剂在精馏塔中进行共沸精馏,得到含有共沸物的馏出物以及含有乙酸的塔底产物,所述共沸剂为水,所述共沸物为水和环己烷的共沸物,以所述原料物流的总量为基准,所述环己烷的含量为80-95质量%,所述乙酸的含量为5-20质量%,所述精馏塔的理论塔板数为 T_1 ,水的进料位置所处的理论塔板数为 T_2 , T_2/T_1 为0.1-0.15,共沸精馏过程中,精馏塔的塔顶温度为70-95°C,以表压计,精馏塔的操作压力为0.002-0.05MPa,回流比为0.2-4;

在油水分离步骤中,使所述馏出物分成油相和水相,分别得到环己烷和回收水。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,共沸精馏过程中,精馏塔的塔顶温度为72-80°C;以表压计,精馏塔的操作压力为0.01-0.02MPa;回流比为0.5-2。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中,油水分离步骤回收的至少部分回收水作为共沸剂返回精馏塔。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述馏出物中乙酸的质量含量为350ppm以下,所述塔底产物中环己烷的质量含量为100ppm以下。

5. 根据权利要求1、2和4中任意一项所述的方法,其中,所述塔底产物中水的含量为1质量%以下。

6. 根据权利要求1、2和4中任意一项所述的方法,其中,以所述原料物流的总量为基准,所述环己烷的含量为80-90质量%,所述乙酸的含量为10-20质量%。

7. 一种乙酸环己酯的生产方法,该方法包括以下步骤:

(1) 在加成酯化催化剂的存在下,将含有环己烯和环己烷的环己烯源与乙酸接触,得到含有乙酸环己酯、环己烷和乙酸的产物物流;

(2) 将所述产物物流进行蒸馏,使得环己烷和部分乙酸以馏出物的形式被回收,乙酸环己酯和剩余部分乙酸以塔底产物的形式被回收;

(3) 采用权利要求1-6中任意一项所述的方法将所述馏出物进行分离,分别得到环己烷和乙酸。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中,步骤(1)中,所述乙酸与以环己烯计的所述环己烯源的摩尔比为大于1至20:1。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中,步骤(1)中,所述乙酸与以环己烯计的所述环己烯源的摩尔比为1.2-4:1。

10. 根据权利要求9所述的方法,其中,步骤(1)中,所述乙酸与以环己烯计的所述环己烯源的摩尔比为1.2-3:1。

11. 根据权利要求7-10中任意一项所述的方法,其中,以所述环己烯源的总量为基准,环己烯的含量为60-85质量%,环己烷的含量为15-40质量%。

12. 根据权利要求11所述的方法,其中,以所述环己烯源的总量为基准,环己烯的含量为65-80质量%,环己烷的含量为20-35质量%。

13. 根据权利要求12所述的方法,其中,以所述环己烯源的总量为基准,环己烯的含量为75-80质量%,环己烷的含量为20-25质量%。

14. 根据权利要求7-10任意一项所述的方法,其中,该方法还包括提供所述环己烯源的

步骤,该步骤采用以下方式中的一种或两种提供所述环己烯源:

方式一:由环己烷部分脱氢反应获得环己烯源;

方式二:由苯部分加氢反应获得环己烯源。

15. 根据权利要求14所述的方法,其中,提供所述环己烯源的步骤中的至少部分环己烷来自于步骤(3)分离出的环己烷。

16. 根据权利要求7-10中任意一项所述的方法,其中,所述加成酯化催化剂为固体酸。

17. 根据权利要求7-10中任意一项所述的方法,其中,步骤(1)中所述接触至少在反应精馏塔中进行,以在进行步骤(1)的同时进行步骤(2)。

18. 根据权利要求7-10中任意一项所述的方法,其中,步骤(1)所述接触的条件使得所述产物物流中环己烯的含量为1.5质量%以下。

19. 根据权利要求7-10中任意一项所述的方法,其中,该方法还包括将步骤(3)分离出的至少部分乙酸送入步骤(1)中。

20. 一种乙酸环己酯的生产方法,该方法包括以下步骤:

(1) 在加成酯化催化剂的存在下,使所述环己烯源与乙酸接触,得到产物物流,所述环己烯源含有环己烯和环己烷,所述产物物流含有乙酸环己酯、乙酸和环己烷,所述乙酸与以环己烯计的所述环己烯源的摩尔比为大于1至20:1,以所述环己烯源的总量为基准,环己烯的含量为60-85质量%,环己烷的含量为15-40质量%;

(2) 将所述产物物流与共沸剂在精馏塔中进行共沸精馏,得到含有共沸物的馏出物以及含有乙酸和乙酸环己酯的塔底产物,所述共沸剂为水,所述共沸物为水和环己烷的共沸物,所述共沸精馏塔的理论塔板数为 T_1 ,水的进料位置所处的理论塔板数为 T_2 , T_2/T_1 为0.075-0.2,共沸精馏过程中,所述共沸精馏塔的塔顶温度为70-95°C;以表压计,所述共沸精馏塔的操作压力为0.002-0.05MPa;回流比为0.2-4;

(3) 将所述馏出物分成油相和水相,分别得到环己烷和水,可选地将至少部分水作为共沸剂送入步骤(2)中。

21. 根据权利要求20所述的方法,其中,步骤(1)中,所述乙酸与以环己烯计的所述环己烯源的摩尔比为1.2-4:1。

22. 根据权利要求21所述的方法,其中,步骤(1)中,所述乙酸与以环己烯计的所述环己烯源的摩尔比为1.2-3:1。

23. 根据权利要求20-22中任意一项所述的方法,其中,以所述环己烯源的总量为基准,环己烯的含量为65-80质量%,环己烷的含量为20-35质量%。

24. 根据权利要求23所述的方法,其中,以所述环己烯源的总量为基准,环己烯的含量为75-80质量%,环己烷的含量为20-25质量%。

25. 根据权利要求20-22任意一项所述的方法,其中,该方法还包括提供所述环己烯源的步骤,该步骤采用以下方式中的一种或两种提供所述环己烯源:

方式一:由环己烷部分脱氢反应获得环己烯源;

方式二:由苯部分加氢反应获得环己烯源。

26. 根据权利要求25所述的方法,其中,提供所述环己烯源的步骤中的至少部分环己烷来自于步骤(3)分离出的环己烷。

27. 根据权利要求20-22中任意一项所述的方法,其中,所述加成酯化催化剂为固体酸。

28. 根据权利要求20-22中任意一项所述的方法,其中,步骤(1)所述接触的条件使得所述产物物流中环己烯的含量为1.5质量%以下。

29. 一种联产环己醇和乙醇的方法,该方法包括以下步骤:

(1) 在加成酯化催化剂的存在下,将含有环己烯和环己烷的环己烯源与乙酸接触,得到含有乙酸环己酯、环己烷和乙酸的产物物流;

(2) 将所述产物物流进行蒸馏,使得环己烷和部分乙酸以馏出物的形式被回收,乙酸环己酯和剩余部分乙酸以塔底产物的形式被回收,获得含有乙酸和乙酸环己酯的加氢原料物流;

(3) 采用权利要求1-6中任意一项所述的方法将所述馏出物进行分离,分别得到环己烷和乙酸;

(4) 将所述加氢原料物流与氢气在加氢催化剂的存在下进行接触,得到环己醇和乙醇。

30. 根据权利要求29所述的方法,其中,步骤(1)中,所述乙酸与以环己烯计的所述环己烯源的摩尔比为大于1至20:1。

31. 根据权利要求30所述的方法,其中,步骤(1)中,所述乙酸与以环己烯计的所述环己烯源的摩尔比为1.2-4:1。

32. 根据权利要求31所述的方法,其中,步骤(1)中,所述乙酸与以环己烯计的所述环己烯源的摩尔比为1.2-3:1。

33. 根据权利要求29-32中任意一项所述的方法,其中,以所述环己烯源的总量为基准,环己烯的含量为60-85质量%,环己烷的含量为15-40质量%。

34. 根据权利要求33所述的方法,其中,以所述环己烯源的总量为基准,环己烯的含量为65-80质量%,环己烷的含量为20-35质量%。

35. 根据权利要求34所述的方法,其中,以所述环己烯源的总量为基准,环己烯的含量为75-80质量%,环己烷的含量为20-25质量%。

36. 根据权利要求29-32任意一项所述的方法,其中,该方法还包括提供所述环己烯源的步骤,该步骤采用以下方式中的一种或两种提供所述环己烯源:

方式一:由环己烷部分脱氢反应获得环己烯源;

方式二:由苯部分加氢反应获得环己烯源。

37. 根据权利要求36所述的方法,其中,提供所述环己烯源的步骤中的至少部分环己烷来自于步骤(3)分离出的环己烷。

38. 根据权利要求29-32中任意一项所述的方法,其中,所述加成酯化催化剂为固体酸。

39. 根据权利要求29-32中任意一项所述的方法,其中,步骤(1)中所述接触至少在反应精馏塔中进行,以在进行步骤(1)的同时进行步骤(2)。

40. 根据权利要求29-32中任意一项所述的方法,其中,步骤(1)所述接触的条件使得所述产物物流中环己烯的含量为1.5质量%以下。

41. 根据权利要求29-32中任意一项所述的方法,其中,该方法还包括将步骤(3)分离出的至少部分乙酸送入步骤(1)中。

42. 一种联产环己醇和乙醇的方法,该方法包括以下步骤:

(1) 在加成酯化催化剂的存在下,使所述环己烯源与乙酸接触,得到产物物流,所述环己烯源含有环己烯和环己烷,所述产物物流含有乙酸环己酯、乙酸和环己烷,所述乙酸与以

环己烯计的所述环己烯源的摩尔比为大于1至20:1,以所述环己烯源的总量为基准,环己烯的含量为60-85质量%,环己烷的含量为15-40质量%;

(2) 将所述产物物流与共沸剂在精馏塔中进行共沸精馏,得到含有共沸物的馏出物以及含有乙酸和乙酸环己酯的塔底产物,所述共沸剂为水,所述共沸物为水和环己烷的共沸物,所述共沸精馏塔的理论塔板数为 T_1 ,水的进料位置所处的理论塔板数为 T_2 , T_2/T_1 为0.075-0.2,共沸精馏过程中,所述共沸精馏塔的塔顶温度为70-95℃;以表压计,所述共沸精馏塔的操作压力为0.002-0.05MPa;回流比为0.2-4;

(3) 将所述馏出物分成油相和水相,分别得到环己烷和水,可选地将至少部分水作为共沸剂送入步骤(2)中;

(4) 将所述含有乙酸和乙酸环己酯的塔底产物与氢气在加氢催化剂的存在下进行接触,得到环己醇和乙醇。

43. 根据权利要求42所述的方法,其中,步骤(1)中,所述乙酸与以环己烯计的所述环己烯源的摩尔比为1.2-4:1。

44. 根据权利要求43所述的方法,其中,步骤(1)中,所述乙酸与以环己烯计的所述环己烯源的摩尔比为1.2-3:1。

45. 根据权利要求42-44中任意一项所述的方法,其中,以所述环己烯源的总量为基准,环己烯的含量为65-80质量%,环己烷的含量为20-35质量%。

46. 根据权利要求45所述的方法,其中,以所述环己烯源的总量为基准,环己烯的含量为75-80质量%,环己烷的含量为20-25质量%。

47. 根据权利要求42-44任意一项所述的方法,其中,该方法还包括提供所述环己烯源的步骤,该步骤采用以下方式中的一种或两种提供所述环己烯源:

方式一:由环己烷部分脱氢反应获得环己烯源;

方式二:由苯部分加氢反应获得环己烯源。

48. 根据权利要求47所述的方法,其中,提供所述环己烯源的步骤中的至少部分环己烷来自于步骤(3)分离出的环己烷。

49. 根据权利要求42-44中任意一项所述的方法,其中,所述加成酯化催化剂为固体酸。

50. 根据权利要求42-44中任意一项所述的方法,其中,步骤(1)所述接触的条件使得所述产物物流中环己烯的含量为1.5质量%以下。

含有环己烷和乙酸的物流的分离方法及乙酸环己酯的生产方法及联产环己醇和乙醇的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种含有环己烷和乙酸的物流的分离方法,本发明还涉及一种采用所述分离方法的乙酸环己酯的生产方法,本发明又涉及一种联产环己醇和乙醇的方法。

背景技术

[0002] 乙酸环己酯是一种具有水果香气的无色油状液体,对于树脂等有良好的溶解性能,因此常用作涂料、油漆等的溶剂以及食品工业和化妆品的香料配料中,还可用于配制苹果、香蕉和草莓等口味的香精,并广泛用于软饮料、冰淇淋等食品中。乙酸环己酯还可以作为化工原料,用于生产其它精细化学品。例如,可以将乙酸环己酯进行加氢,从而制备环己醇。

[0003] 乙酸环己酯可以通过将环己烯酯化而得到。由环己烯酯化生产乙酸环己酯的典型工艺流程为:

[0004] (1) 将苯选择性加氢,反应得到的混合物进行萃取,分离出苯,从而得到含有环己烯和环己烷的混物流;或者将环己烷部分脱氢,从而得到含有环己烯和环己烷的混物流;

[0005] (2) 将含有环己烯和环己烷的混物流与乙酸接触,使环己烯与乙酸进行加成酯化反应得到乙酸环己酯。

[0006] 上述工艺流程的加成酯化反应步骤中,可以在多级串联的反应器中进行,以使环己烯基本完全转化,从而得到含有乙酸环己酯、乙酸和环己烷的混物流。含有乙酸环己酯、乙酸和环己烷的混物流根据具体需要可以进行分离,以得到精制乙酸环己酯;也可以分离出其中的环己烷,得到含有乙酸环己酯和乙酸的混物流继续进行加氢反应,从而得到环己醇和乙醇。

[0007] 在上述工艺流程的加成酯化反应步骤中,也可以在反应精馏塔中,在进行加成酯化反应的同时进行产物分离,以在反应精馏塔的塔顶得到含有环己烷和部分乙酸的馏出物,在塔底得到含有乙酸环己酯和剩余部分乙酸的塔底产物。含有乙酸环己酯和乙酸的塔底产物根据具体需要可以进行分离,以得到精制乙酸环己酯;也可以继续进行加氢反应,从而得到环己醇和乙醇。塔顶馏出物含有大量环己烷,这部分环己烷可循环用于制备苯或者环己烷,但是在循环之前需要脱除其中的乙酸。

[0008] 可见,在加成酯化反应步骤中,不可避免会涉及对同时含有环己烷和乙酸的物流进行分离的操作。然而,环己烷与乙酸是一个典型的二元共沸体系,在采用常规精馏方法对同时含有环己烷和乙酸的物流进行分离时,很难将环己烷与乙酸完全分离开。尽管可以以水作为萃取剂进行萃取,将环己烷与乙酸分离,但是萃取分离得到的环己烷中乙酸的含量仍然较高,并且萃取得到的乙酸稀液需要进一步进行浓缩,一方面增加了装置的投资成本和运行成本,另一方面还增加了操作的复杂性。

[0009] 因此,开发能有效分离环己烷和乙酸的混合物系的方法具有极其重要的实用价

值。

发明内容

[0010] 本发明的目的在于提供一种能有效地分离含有环己烷和乙酸的混合物系的方法，该方法能有效地分离环己烷和乙酸。

[0011] 根据本发明的第一个方面，本发明提供了一种含有环己烷和乙酸的物流的分离方法，该方法包括共沸精馏步骤以及可选的油水分离步骤：

[0012] 在共沸精馏步骤中，将含有环己烷和乙酸的原料物流与共沸剂在精馏塔中进行共沸精馏，得到含有共沸物的馏出物以及含有乙酸的塔底产物，所述共沸剂为水，所述共沸物为水和环己烷的共沸物；

[0013] 在油水分离步骤中，使所述馏出物分成油相和水相，分别得到环己烷和回收水。

[0014] 根据本发明的第二个方面，本发明提供了一种乙酸环己酯的生产方法，该方法包括以下步骤：

[0015] (1) 在加成酯化催化剂的存在下，将含有环己烯和环己烷的环己烯源与乙酸接触，得到含有乙酸环己酯、环己烷和乙酸的产物物流；

[0016] (2) 将所述产物物流进行蒸馏，使得环己烷和部分乙酸以馏出物的形式被回收，乙酸环己酯和剩余部分乙酸以塔底产物的形式被回收；

[0017] (3) 采用本发明第一个方面所述的方法将所述馏出物进行分离，分别得到环己烷和乙酸。

[0018] 根据本发明的第三个方面，本发明提供了一种乙酸环己酯的生产方法，该方法包括以下步骤：

[0019] (1) 在加成酯化催化剂的存在下，使所述环己烯源与乙酸接触，得到产物物流，所述环己烯源含有环己烯和环己烷，所述产物物流含有乙酸环己酯、乙酸和环己烷；

[0020] (2) 将所述产物物流与共沸剂在精馏塔中进行共沸精馏，得到含有共沸物的馏出物以及含有乙酸和乙酸环己酯的塔底产物，所述共沸剂为水，所述共沸物为水和环己烷的共沸物；

[0021] (3) 将所述馏出物分成油相和水相，分别得到环己烷和水，可选地将至少部分水作为共沸剂送入步骤(2)中。

[0022] 根据本发明的第四个方面，本发明提供了一种联产环己醇和乙醇的方法，该方法包括以下步骤：

[0023] (1) 采用本发明第二个方面所述的方法或者本发明第三个方面所述的方法获得含有乙酸和乙酸环己酯的加氢原料物流；

[0024] (2) 将所述加氢原料物流与氢气在加氢催化剂的存在下进行接触，得到环己醇和乙醇。

[0025] 本发明以水作为共沸剂对含有环己烷和乙酸的混合物系进行共沸精馏，能有效地打破环己烷与乙酸形成的共沸体系，将环己烷与乙酸分离，分离得到的环己烷中乙酸的含量低。并且，分离出的环己烷和水的共沸物通过常规的沉降即可分离，分离出的水可以直接循环用作共沸剂。

附图说明

[0026] 附图是用来提供对本发明的进一步理解,并且构成说明书的一部分,与下面的具体实施方式一起用于解释本发明,但并不构成对本发明的限制。

[0027] 图1是采用本发明的方法对含有环己烷和乙酸的混合物流进行分离的一种优选实施方式。

[0028] 附图标记说明

- | | | |
|--------|-----------------|---------|
| [0029] | 1:含有环己烷和乙酸的原料物流 | 2:馏出物 |
| [0030] | 3:冷凝物 | 4:回流环己烷 |
| [0031] | 5:输出环己烷 | 6:回收水 |
| [0032] | 7:补充水 | 8:共沸剂 |
| [0033] | 9:输出乙酸 | 10:再沸介质 |
| [0034] | a:精馏塔 | b:冷凝器 |
| [0035] | c:液液分离罐 | d:再沸器 |

具体实施方式

[0036] 以下对本发明的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是,此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明,并不用于限制本发明。

[0037] 根据本发明的第一个方面,本发明提供了一种含有环己烷和乙酸的物流的分离方法,该方法包括共沸精馏步骤以及可选的油水分离步骤。本发明中,“可选”表示非必要,可以理解为“包含或不包含”,“包括或不包括”。

[0038] 在共沸精馏步骤中,将含有环己烷和乙酸的原料物流与共沸剂在精馏塔中进行共沸精馏,得到含有共沸物的馏出物以及含有乙酸的塔底产物,所述共沸剂为水,所述共沸物为水和环己烷的共沸物。

[0039] 含有环己烷和乙酸的原料物流中环己烷和乙酸的含量随该物流的来源而有所不同,本发明对此没有特别限定。

[0040] 在本发明的一种实施方式中,以所述含有环己烷和乙酸的原料物流的总量为基准,环己烷的含量可以为80-95质量%,优选为80-90质量%;乙酸的含量可以为5-20质量%,优选为10-20质量%。根据该实施方式的原料物流可以为由含有环己烯和环己烷的原料与乙酸进行加成酯化反应制备乙酸环己酯的工艺过程中产生的物流,例如:将含有环己烯和环己烷的原料与乙酸在加成酯化催化剂的存在进行加成酯化反应,使得环己烯基本转化,将得到的反应物流进行蒸馏,以脱出环己烷时得到的馏出物。

[0041] 所述含有环己烷和乙酸的原料物流,根据其具体来源还可以含有少量其它物质。例如,在所述含有环己烷和乙酸的原料物流为由含有环己烯和环己烷的原料与乙酸进行加成酯化反应制备乙酸环己酯的工艺过程中产生的物流时,还可以含有环己烯和/或苯,环己烯和苯的含量可以在较宽的范围内变动,本发明对此没有特别限定。具体地,以所述原料物流的总量为基准,环己烯的质量含量可以在100ppm至2%的范围内,优选在0.1-1%的范围内,如在0.5-0.6%的范围内;苯的质量含量可以在100ppm至2%的范围内,优选在200ppm至1%的范围内,如在260-300ppm的范围内。通过共沸蒸馏,所述原料物流中的环己烯和苯基本以馏出物的形式回收,这样能有效地降低塔底产物中环己烯和苯的含量。

[0042] 作为共沸剂的水的用量以足以与原料物流中的环己烷形成共沸物,从而将原料物流中的环己烷全部或基本全部蒸出为准。一般地,作为共沸剂的水与原料物流中环己烷的质量比值可以为0.2-1:1,这样足以将原料物流中的环己烷蒸出,同时还能使得塔底产物具有较低的水含量。优选地,作为共沸剂的水与原料物流中环己烷的质量比值为0.3-0.6:1,如0.4-0.5:1。

[0043] 作为共沸剂的水的进料位置可以根据精馏塔的理论塔板数进行选择,优选将水从精馏塔的上部送入。更优选地,所述精馏塔的理论塔板数为 T_1 ,水的进料位置所处的理论塔板数为 T_2 , T_2/T_1 为0.02-0.2,这样能更为有效地降低馏出物中乙酸的含量以及塔底产物中环己烷的含量。进一步优选地, T_2/T_1 为0.1-0.15。本发明中,理论塔板数是以塔顶作为起始位置(计为1),向下数的理论塔板数。

[0044] 作为共沸剂的水优选为脱盐水,以避免在蒸馏体系引入其它杂质。所述脱盐水的含盐量一般为5mg/L以下,优选为4mg/L以下。可以采用常规方法得到所述脱盐水,例如,将含盐水进行蒸馏、离子交换和电渗析中的一种或两种以上处理,从而得到脱盐水。

[0045] 所述原料物流的进料位置没有特别限定。一般地,可以将所述原料物流由精馏塔的中部引入。具体地,所述精馏塔的理论塔板数为 T_1 ,所述原料物流的进料位置所处的理论塔板数为 T_3 , T_3/T_1 为0.5-1,优选为0.6-0.8。

[0046] 作为共沸剂的水的进料温度一般可以为20-40℃,优选为30-40℃,如40℃。所述原料物流的进料温度没有特别限定,可以为常规选择。一般地,所述原料物流的温度可以为常温(即,环境温度,如15-40℃,优选为20-30℃,如25℃)。

[0047] 本发明中,精馏塔的理论塔板数可以根据具体的要求进行选择。具体地,所述精馏塔的理论塔板数可以为20-150。优选地,所述共沸精馏塔的理论塔板数为50-120。更优选地,所述共沸精馏塔的理论塔板数为60-100,这样能在分离效果与操作能耗之间获得良好的平衡。所述精馏塔的具体型式没有特别限定,可以为常规选择。例如,所述精馏塔可以为板式塔或者填料塔,优选为板式塔,如浮阀塔、筛板塔或泡罩塔。

[0048] 在进行共沸精馏的过程中,共沸精馏塔的操作条件以能使水与环己烷形成共沸物并从塔顶以馏出物的形式取出为准。具体地,在共沸精馏过程中,共沸精馏塔塔顶温度可以为70-95℃,优选为70-90℃,更优选为72-80℃,如72℃、73℃、74℃、75℃、76℃、77℃、78℃、79℃、80℃;以表压计,共沸精馏塔的操作压力可以为0.002-0.05MPa,优选为0.005-0.05MPa,更优选为0.01-0.02MPa,如0.01MPa。在共沸精馏的过程中,共沸精馏塔的回流比可以为0.2-4,优选为0.5-2,如1。

[0049] 根据本发明的分离方法,塔底产物基本不含环己烷,馏出物中乙酸的含量低。一般地,共沸精馏步骤得到的塔底产物中环己烷的质量含量为100ppm以下,优选为80ppm以下,更优选为70ppm以下,进一步优选为50ppm以下,如20ppm以下;馏出物中乙酸的质量含量为350ppm以下,优选为300ppm以下,更优选为280ppm以下,进一步优选为120ppm以下,更进一步优选为100ppm以下,如40ppm以下。根据本发明的分离方法,塔底产物中水的含量也较低,一般为1质量%以下,优选为0.7质量%以下,更优选为0.2质量%以下。

[0050] 在油水分离步骤中,使所述馏出物分成油相和水相,分别得到环己烷和水。

[0051] 由本发明的分离方法得到的馏出物含有水和环己烷的共沸物,馏出物经冷凝后,通过常规的油水分离方法即可将水与环己烷分离。例如,可以将馏出物进行沉降,分成油相

和水相,从而分别得到包含于油相中的环己烷以及回收水。在所述原料物流含有环己烯和/或苯时,环己烯和苯基本处于馏出物中,此时油相还含有环己烯和/或苯。

[0052] 根据本发明的分离方法,油水分离步骤分离出的回收水可以直接用作共沸剂返回精馏塔中。

[0053] 根据本发明的分离方法,油水分离步骤分离出的环己烷中的一部分可以循环送入精馏塔中。可以根据精馏塔的回流比来确定循环送入精馏塔中环己烷的量。剩余部分环己烷可以输出,例如:用作生产环己烯或者苯的原料。

[0054] 图1所示为根据本发明的分离方法的一种优选工艺流程。以下结合图1对该优选工艺流程进行说明。如图1所示,含有环己烷和乙酸的原料物流1由中部进入精馏塔a中与由塔上部送入的作为共沸剂8的水接触,进行共沸精馏,共沸物以馏出物2的形式从塔顶抽出,乙酸以塔底产物的形式从塔底抽出。抽出的塔底产物中,一部分作为再沸介质10进入再沸器d中进行再沸后送入塔釜中作为加热介质,另一部分作为输出乙酸9送出分离装置(例如,可以送入环己烯加成酯化反应装置中与环己烯进行加成酯化)。馏出物2经塔顶冷凝器b冷凝后,进入液液分离罐c中分离成为含有环己烷的油相和水相。分离出的环己烷,一部分作为输出环己烷5送出蒸馏装置(例如,可以送入环己烷部分脱氢反应装置和/或送入苯部分加氢装置中作为生产苯的原料),另一部分作为回流环己烷4返回精馏塔a。分离出的回收水6直接与补充水7一起作为共沸剂8进入精馏塔a中。

[0055] 根据本发明的分离方法,能有效地对含有环己烷和乙酸的混合物流进行分离,而且操作简洁,特别适于与反应装置耦合,对含有环己烷和乙酸的中间物流或者产物物流进行分离。

[0056] 根据本发明的第二个方面,本发明提供了一种乙酸环己酯的生产方法,该方法包括:

[0057] (1) 在加成酯化催化剂的存在下,将含有环己烯和环己烷的环己烯源与乙酸接触,得到含有乙酸环己酯、环己烷和乙酸的产物物流;

[0058] (2) 将所述产物物流进行蒸馏,使得环己烷和部分乙酸以馏出物的形式被回收,乙酸环己酯和剩余部分乙酸以塔底产物的形式被回收;

[0059] (3) 采用本发明第一个方面所述的方法将所述馏出物进行分离,分别得到环己烷和乙酸。

[0060] 本发明中,“加成酯化”是指羧酸对烯烃双键加成生成酯。

[0061] 所述环己烯源中环己烯和环己烷的含量随该环己烯源的来源而定。一般地,以所述环己烯源的总量为基准,环己烯的含量可以为60-85质量%,优选为65-80质量%,更优选为75-80质量%;环己烷的含量可以为15-40质量%,优选为20-35质量%,更优选为20-25质量%。

[0062] 所述环己烯源可以采用常规方法获得。一般地,可以采用以下方式中的一种或两种提供所述环己烯源:

[0063] 方式一:由环己烷部分脱氢反应获得环己烯源;

[0064] 方式二:由苯部分加氢反应获得环己烯源。

[0065] 在方式一中,可以用任何已知的方法将苯部分加氢获得环己烯源。加氢反应所用的催化剂可以为常见的各种对苯部分加氢制环己烯反应具有催化作用的物质。

[0066] 在一种实施方式中,所述催化剂可以为含有元素周期表中第VIB族和/或第VIII族元素,例如钨、钼、镍和铂中的一种或多种作为活性成分的催化剂。该催化剂具体可以为铂/铝氧化物或钨-镍合金。可以在气相中,在该催化剂的存在下,将苯与氢气接触反应,得到环己烯。所述反应的温度可以为100-400℃,优选为110-200℃,更优选为120-150℃;所述反应的压力可以为0.01-5MPa(以表压计),优选为1-5MPa(以表压计),更优选为4-5MPa(以表压计)。本领域技术人员可自行查阅EP 0055495中关于该工艺过程的适合实施方案。

[0067] 在另一种实施方式中,所述催化剂为钨系催化剂,更优选为含钨和/或钼的钨系催化剂。具体地,所述催化剂可以为钨黑的悬浮催化剂或将钨负载在载体上的催化剂。可以在液相中,在该催化剂的存在下,将苯与氢气接触反应,得到环己烯。所述反应的温度可以为25-300℃,优选为50-200℃,更优选为100-180℃,进一步优选为120-150℃;所述反应的压力可以为0.3-6MPa(以表压计),优选为1-6MPa(以表压计),更优选为4-5MPa(以表压计)。本领域技术人员可自行查阅US 4665274、WO 2010/073481、WO 2009/031216中关于该工艺过程的适合实施方案。

[0068] 在方式二中,可以用任何已知的方法将环己烷部分脱氢获得环己烯源。例如可以在温度为200-650℃且压力为0.001-1MPa(以表压计)的条件下,将环己烷和空气通过沸石催化剂,使环己烷发生氧化脱氢反应来制备环己烯。所用的氧气/环己烷摩尔比最好在1:2至3:2的范围内。本领域技术人员可以自行查阅在动力学与催化(Kinetics and catalysis)第20卷(2),第323-321页(1979年)中所叙述的方法。

[0069] 根据本发明的方法,环己烯源可以由外界提供,也可以在本发明的方法中耦合生产环己烯源的环节,此时,本发明的方法可以包括提供环己烯源的步骤。所述提供环己烯源的步骤优选采用前文所述的两种方式中的一种或两种来提供所述环己烯源,这样可以将本发明方法步骤(3)分离出的环己烷循环送入提供环己烯源的步骤中,用于部分脱氢生产环己烯,或者用于生产作为部分加氢原料的苯。步骤(3)分离出的环己烷优选进一步脱除其中微量存在的乙酸后用于提供环己烯源的步骤,以降低对设备的腐蚀。可以采用常规方法脱除分离出的环己烷中的乙酸,例如:采用吸附的方法脱除乙酸。

[0070] 步骤(1)中,乙酸的用量以能将环己烯完全或基本完全转化成为乙酸环己酯为准。一般地,乙酸的用量使得得到的产物物流中环己烯的质量含量为1.5质量%以下,优选为1质量%以下,更优选为0.8质量%以下,进一步优选为0.6质量%以下。具体地,所述乙酸与以环己烯计的所述环己烯源的摩尔比可以为大于1,优选为1.2以上。在能确保使环己烯完全或基本完全转化的前提下,从进一步降低成本的角度出发,乙酸与以环己烯计的所述环己烯源的摩尔比可以为20以下,优选为10以下,更优选为4以下,进一步优选为3以下。

[0071] 所述加成酯化催化剂为酸催化剂,既可以是液体酸催化剂,也可以是固体酸催化剂。所述液体酸催化剂既可以是无机酸,如硫酸、磷酸等;也可以是有机酸,如甲基苯磺酸、氨基磺酸等。由于液体酸难以从产物物流中分离,因此本发明优选采用固体酸催化剂。所述固体酸催化剂可以为选自强酸型离子交换树脂、杂多酸和分子筛中的一种或多种。

[0072] 所述强酸型离子交换树脂可以为普通的磺酸型离子交换树脂,如磺酸型聚苯乙烯-二乙烯基苯树脂,也可以为经卤素原子改性后的磺酸型离子交换树脂,如经卤素原子改性后的磺酸型聚苯乙烯-二乙烯基苯树脂。所述强酸型离子交换树脂可以为大孔型离子交换树脂,也可以为凝胶型离子交换树脂,优选为大孔型离子交换树脂。这类树脂很容易从市

场中购得,也可以按经典文献记载的方法制取,本文不再详述。

[0073] 在普通强酸性离子交换树脂的骨架中引入卤素原子,如氟、氯和溴中的一种或多种,可进一步提高树脂的耐温性能和酸强度。这种含卤素的强酸性耐高温树脂至少可以通过以下两种途径获得。一种途径是在磺化苯乙烯树脂骨架的苯环上引入卤素原子,例如氯原子,由于卤素元素的强吸电子作用不仅可使苯环稳定,而且还可以提高苯环上磺酸基团的酸性,这样可使树脂催化剂的酸强度函数(Hammett函数) $H_0 \leq -8$,而且可以在150℃以上长期使用,此类树脂可从市场上方便购买到,比如国外ROHM&HASS公司生产的Amberlyst 45树脂,国内河北冀中化工厂生产的D008树脂等。另一种途径是将树脂骨架上的氢全部用氟取代,由于氟的强吸电子性,使其具有超强的酸性和超高的热稳定性,酸强度函数(Hammett函数) H_0 可小于-12,而耐热温度达到250℃以上,这类耐高温强酸性树脂的典型例子是DuPont公司的Nafion树脂。

[0074] 所述杂多酸既可以是杂多酸和/或杂多酸酸式盐,也可以是负载有杂多酸和/或杂多酸酸式盐的负载型催化剂。杂多酸及其酸式盐的酸强度函数 H_0 可小于-13.15,而且可以在高达300℃以上长期使用。所述杂多酸及其酸式盐包括Keggin结构、Dawson结构、Anderson结构和Silverton结构的杂多酸及其酸式盐中的一种或多种,优选Keggin结构的杂多酸及其酸式盐,如十二磷钨酸($H_3PW_{12}O_{40} \cdot xH_2O$)、十二硅钨酸($H_4SiW_{12}O_{40} \cdot xH_2O$)、十二磷钼酸($H_3PMo_{12}O_{40} \cdot xH_2O$)和十二磷钼钒酸($H_3PMo_{12-y}V_yO_{40} \cdot xH_2O$)中的一种或多种。所述杂多酸酸式盐优选酸式磷钨酸铯盐($CS_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$),其酸强度函数 H_0 小于-13.15,而且比表面积可达100m²/g以上。所述负载有杂多酸和/或杂多酸酸式盐的负载型催化剂中,载体一般为SiO₂和/或活性炭。

[0075] 所述加成酯化固体酸催化剂还可以是分子筛。所述分子筛可以是常见的各种氢型分子筛,优选为HB、HY和HZSM-5中的一种或多种,更优选是用氟或磷改性的氢型分子筛,如用氟或磷改性的HB、HY和HZSM-5中的一种或多种。

[0076] 步骤(1)中,环己烯源与乙酸的接触可以在常规反应器中进行,如釜式反应器、固定床反应器、流化床反应器、沸腾床反应器、反应精馏塔之一或其任意组合中进行接触。从进一步提高环己烯的转化率的角度出发,优选将两个以上反应器串联使用。

[0077] 步骤(1)中,环己烯与乙酸接触的条件以能使环己烯和乙酸发生加成酯化反应为准。一般地,反应温度可以为50-200℃,优选为60-120℃,更优选为90-110℃;以表压计,压力可以为常压至10MPa,优选为常压至1MPa,更优选为常压至0.5MPa,进一步优选为常压至0.1MPa;在加成酯化催化剂以床层的形式装填于反应器中时,液体进料空速可以为0.1-20h⁻¹,优选为0.2-5h⁻¹。

[0078] 环己烯与乙酸接触得到的混合物不仅含有反应生成的乙酸环己酯,还含有未参与反应的环己烷,同时含有剩余的乙酸。可以采用蒸馏的方法将环己烷脱出。在进行蒸馏的过程中,环己烷与乙酸形成共沸物,使得馏出物不仅含有环己烷,同时还含有乙酸;塔底产物含有乙酸环己酯和剩余部分乙酸。

[0079] 含有乙酸和环己烷的馏出物可以采用本发明第一个方面所述的方法进一步进行分离,以分别得到乙酸和环己烷,分离出的环己烷可以输出,在本发明的方法还包括提供环己烯源的步骤时,可以循环送入该步骤中;分离出的乙酸则可以循环送入步骤(1)中作为加成酯化反应的原料。

[0080] 含有乙酸环己酯和剩余部分乙酸的塔底产物可以进一步进行分离,以得到乙酸环己酯;也可以不进行分离而是直接作为中间物流使用,例如用作加氢反应的原料,以制备环己醇和乙醇。

[0081] 根据本发明的方法,步骤(1)和步骤(2)可以各自在酯化加成反应器和精馏塔中进行。所述酯化加成反应器可以为釜式反应器、固定床反应器、流化床反应器、沸腾床反应器之一或其任意组合。

[0082] 在本发明的一种优选的实施方式中,步骤(1)中的接触至少在反应精馏塔中进行,这样能在进行反应的同时进行产物分离。本发明中,“接触至少在反应精馏塔中进行”是指环己烯源与乙酸的整个接触过程均在反应精馏塔中进行,或者环己烯源与乙酸的部分接触过程在反应精馏塔中进行。

[0083] 所述反应精馏塔在形式上与普通精馏塔相同,一般由塔体、塔顶冷凝器、回流罐、回流泵、塔釜和再沸器组成。塔的类型可以是板式塔,也可以是填料塔,还可以是两者的组合。可采用的板式塔类型包括浮阀塔、筛板塔或泡罩塔。填料塔所使用的填料可采用散堆填料,如鲍尔环、θ环、马鞍型填料和阶梯环填料中的一种或多种;也可以采用规整填料,如波纹板填料和/或波纹丝网填料。

[0084] 根据本发明的方法,在反应精馏塔内布置有固体酸催化剂。本领域技术人员清楚地知道,反应精馏塔中的催化剂布置方式应满足以下两点要求:(1)要能提供足够的用于汽液两相通过的通道,或有比较大的床层空隙率(一般要求至少50%以上),以保证汽液两相能够流通过,而不造成液泛;(2)要有良好的传质性能,反应物要从流体相传递到催化剂内进行反应,同时反应产物要从催化剂中传递出来。现有文献中已公开多种催化剂在反应精馏塔中的布置方式,这些布置方式均可为本发明所采用。

[0085] 现有催化剂在反应塔中的布置方式可分为以下三种:(1)将催化剂以精馏填料的方式直接布置在塔中,主要方式有将一定大小和形状的催化剂颗粒与精馏填料机械混合、或将催化剂夹在规整填料之间与规整填料组成整体填料,或将催化剂直接制成精馏填料形状;(2)将催化剂装入气液可透过的小容器内并将其布置于反应塔的塔板上,或将催化剂布置在反应塔的降液管中;(3)将催化剂直接以固定床方式装入反应塔中,液相直接流过催化剂床层,而为气相设立专用的通道,采用这种方式在装有催化剂的部位,由催化剂床层和精馏塔盘交替设置,塔盘上的液体经降液管和再分布器进入下一催化剂床层,在床层中进行加成反应,催化剂床层下部的液体通过液体收集器进入下一塔盘。

[0086] 所述反应精馏塔应当具有足够的理论塔板数和反应塔板数才能满足反应和分离要求。本发明中,所述反应精馏塔的理论塔板数可以为10-150,优选为30-100,在理论塔板数的1/3至2/3位置之间布置固体酸催化剂。所述固体酸催化剂的装填量可以根据装置的处理量进行选择。一般地,在所述理论塔板数的1/3至2/3位置之间选择5-30块板布置所述加成酯化催化剂。

[0087] 本发明中,需要保证反应物有足够的停留时间,以实现环己烯的完全转化。相对于催化剂的总装填体积,液体进料的重时空速可以为 $0.1-20\text{h}^{-1}$,优选为 $0.2-5\text{h}^{-1}$,更优选为 $0.2-1\text{h}^{-1}$ 。

[0088] 本发明中,反应精馏塔的操作压力可以在负压、常压和加压条件下操作。一般地,以表压计,反应精馏塔的操作压力可以为 -0.0099MPa 至 5MPa ,优选为常压至 1MPa ,更优选为

常压至0.5MPa。

[0089] 反应精馏塔的操作温度与反应精馏塔的压力有关,可通过调节反应塔的操作压力来调节反应塔的温度分布,使催化剂装填区的温度在催化剂的活性温度范围内。催化剂装填区的温度一般在40-200℃之间,优选在60-160℃之间,更优选在90-110℃之间。

[0090] 反应精馏塔的回流比应同时满足分离和反应的要求,一般情况下,增大回流比有利于提高分离能力和反应转化率,但同时会增大过程能耗。本发明中,所述回流比可以为0.1:1至全回流,优选为0.1-100:1,更优选为0.5-10:1,进一步优选为1-5:1,如2:1。

[0091] 在上述反应条件下,加成酯化反应的环己烯转化率接近于100%,产物物流中环己烯的质量含量能达到1.5%以下,一般为1%以下,如0.6%以下。

[0092] 在一种更为优选的实施方式中,环己烯源与乙酸的部分接触在反应精馏塔中的进行。具体地,步骤(1)中,所述接触包括依次进行的第一接触和第二接触,在所述第一接触中,在加成酯化催化剂的存在下,使所述环己烯源与乙酸接触;在所述第二接触中,将第一接触得到的混合物于加成酯化反应条件下在反应精馏塔中进行反应和分离,使得环己烷和部分乙酸以馏出物的形式被回收,乙酸环己酯和剩余部分环己烷以塔底产物的形式被回收。

[0093] 在第一接触中,环己烯源与乙酸可以在釜式反应器、固定床反应器、流化床反应器、沸腾床反应器之一或其任意的组合中进行接触。

[0094] 在第一接触中,优选采用一个或多个并联的管式固定床反应器,更优选采用一个或多个并联的管壳列管式反应器。反应器的操作方式既可以是间歇的方式,也可以是连续的方式,优选采用连续操作方式。固定床反应器可采用绝热或等温方式操作。绝热反应器可采用筒式反应器,催化剂固定在反应器中,反应器外壁进行保温绝热,由于加成酯化反应为放热反应,因此需要控制反应物浓度以控制反应器床层温升,或采用部分反应产物冷却后循环至反应器入口以稀释反应物浓度。等温反应器可采用管壳列管式反应器,催化剂固定在列管中,在壳程通过冷却水以移走反应放出的热量。

[0095] 在第一接触中,反应温度一般为50-200℃,优选反应温度为60-120℃。

[0096] 在第一接触中,所述加成酯化反应的压力与反应温度有关。由于加成酯化反应在液相中进行,因此反应压力应保证反应处于液相状态。一般来说,以表压计,反应压力为常压至10MPa,优选为常压至1MPa。

[0097] 在第一接触中,在采用连续的方式进行时,液体进料的重时空速一般为0.5-20h⁻¹,优选为0.5-5h⁻¹,更优选1-5h⁻¹。

[0098] 第二接触中,反应精馏塔及其操作条件与前文所述相同,此处不再详述。

[0099] 采用反应精馏塔将环己烯源与乙酸接触反应,得到乙酸环己酯的具体方法也可以参见中国专利CN103664586B和CN103664587B。

[0100] 以水作为共沸剂不仅可以用于对主要含有环己烷和乙酸物流进行分离,还可以对含有乙酸环己酯、环己烷和乙酸的物流进行分离,从而将环己烷与乙酸环己酯和乙酸分离。

[0101] 由此,根据本发明的第三个方面,本发明提供了一种乙酸环己酯的生产方法,该方法包括以下步骤:

[0102] (1) 在加成酯化催化剂的存在下,使所述环己烯源与乙酸接触,得到产物物流,所述环己烯源含有环己烯和环己烷,所述产物物流含有乙酸环己酯、乙酸和环己烷;

[0103] (2) 将所述产物物流与共沸剂在精馏塔中进行共沸精馏,得到含有共沸物的馏出物以及含有乙酸和乙酸环己酯的塔底产物,所述共沸剂为水,所述共沸物为水和环己烷的共沸物;

[0104] (3) 将所述馏出物分成油相和水相,分别得到环己烷和水,可选地将至少部分水作为共沸剂送入步骤(2)中。

[0105] 所述加成酯化催化剂以及环己烯源在根据本发明第二个方面所述方法中已经进行了详细的说明,此处不再详述。

[0106] 步骤(1)中,环己烯源与乙酸的接触可以在常规反应器中进行,如釜式反应器、固定床反应器、流化床反应器、沸腾床反应器之一或其任意组合中进行接触。从进一步提高环己烯转化率的角度出发,优选将两个以上反应器串联使用,例如:将环己烯与乙酸在多个串联的固定床反应器中进行接触。

[0107] 步骤(1)中,环己烯与乙酸接触的条件以能使环己烯和乙酸发生加成酯化反应为准。一般地,反应温度可以为50-200℃,优选为60-120℃,更优选为90-110℃;以表压计,压力可以为常压至10MPa,优选为常压至1MPa,更优选为常压至0.5MPa,进一步优选为常压至0.1MPa;在加成酯化催化剂以床层的形式装填于反应器中时,液体进料空速可以为0.1-20h⁻¹,优选为0.2-5h⁻¹。

[0108] 步骤(1)得到的产物物流除含有乙酸环己酯、乙酸和环己烷外,还可以含有少量未反应的环己烯。根据步骤(1)接触反应的条件不同,环己烯的含量可以在较宽的范围内变动,本发明对此没有特别限定。一般地,以所述原料物流的总量为基准,环己烯的质量含量可以在20ppm至2%的范围内,例如可以在0.1-0.5%的范围内。另外,在环己烯源采用苯部分加氢的方法获得时,还可以含有少量苯。一般地,以所述原料物流的总量为基准,苯的质量含量可以在20ppm至1%的范围内,例如可以在50-800ppm的范围内,或者可以在100-400ppm的范围内。

[0109] 步骤(2)中,作为共沸剂的水的用量以足以与原料物流中的环己烷形成共沸物,从而将原料物流中的环己烷全部或基本全部脱出为准。一般地,作为共沸剂的水与原料物流中环己烷的质量比值可以为0.2-2.5:1,这样足以将原料物流中的环己烷脱出,同时还能使得塔底产物具有较低的水含量。优选地,作为共沸剂的水与原料物流中环己烷的质量比值为0.3-2:1,优选为0.4-1.9:1,更优选为0.45-1.85:1。

[0110] 作为共沸剂的水的进料位置可以根据共沸精馏塔的理论塔板数进行选择,优选将水从共沸精馏塔的上部送入。更优选地,所述共沸精馏塔的理论塔板数为T₁,水的进料位置所处的理论塔板数为T₂,T₂/T₁为0.02-0.2,这样能更为有效地降低馏出物中乙酸的含量以及塔底产物中环己烷的含量。进一步优选地,T₂/T₁为0.04-0.1。更进一步优选地,T₂/T₁为0.075-0.09。本发明中,理论塔板数是以塔顶作为起始位置(计为1),向下数的理论塔板数。

[0111] 作为共沸剂的水优选为脱盐水,以避免在蒸馏体系引入其它杂质。所述脱盐水的含盐量一般为5mg/L以下,优选为4mg/L以下。可以采用常规方法得到所述脱盐水,例如,将含盐水进行蒸馏、离子交换和电渗析中的一种或两种以上处理,从而得到脱盐水。

[0112] 所述原料物流的进料位置没有特别限定。一般地,可以将所述原料物流由共沸精馏塔的中部引入。具体地,所述共沸精馏塔的理论塔板数为T₁,所述原料物流的进料位置所处的理论塔板数为T₃,T₃/T₁可以为0.4-0.85,优选为0.5-0.7。

[0113] 作为共沸剂的水的进料温度优选与回收水的温度相同,一般为20-40℃。所述原料物流的进料温度没有特别限定,可以为常规选择。一般地,所述原料物流的温度可以为常温(即,环境温度,如25℃)。

[0114] 本发明中,共沸精馏塔的理论塔板数可以根据具体的要求进行选择。具体地,所述共沸精馏塔的理论塔板数可以为20-150。优选地,所述共沸精馏塔的理论塔板数为50-120。更优选地,所述共沸精馏塔的理论塔板数为80-100,这样能在分离效果与操作能耗之间获得更好的平衡。所述共沸精馏塔的具体型式没有特别限定,可以为常规选择。例如,所述共沸精馏塔可以为板式塔或者填料塔,优选为板式塔,如浮阀塔、筛板塔或泡罩塔。

[0115] 在进行共沸精馏的过程中,共沸精馏塔的操作条件以能使水与环己烷形成共沸物并从塔顶以馏出物的形式取出为准。具体地,在共沸精馏过程中,共沸精馏塔塔顶温度可以为70-95℃,优选为72-90℃,更优选为75-80℃,如75℃、76℃、77℃、78℃、79℃、80℃;以表压计,共沸精馏塔的操作压力可以为0.002-0.05MPa,优选为0.005-0.05MPa,更优选为0.01-0.02MPa,如0.01MPa。在共沸精馏的过程中,共沸精馏塔的回流比可以为0.2-4,优选为0.5-2,如1。

[0116] 步骤(2)中,塔底产物基本不含环己烷,馏出物中乙酸的含量低。一般地,共沸精馏步骤得到的塔底产物中环己烷的质量含量为100ppm以下,优选为80ppm以下,更优选为60ppm以下,进一步优选为40ppm以下,如20ppm以下;馏出物中乙酸的质量含量为350ppm以下,优选为120ppm以下,更优选为80ppm以下,如50ppm以下。根据本发明的分离方法,共沸精馏步骤得到的塔底产物中水的含量也较低,一般为0.1-0.5质量%,优选为0.2-0.3质量%。

[0117] 步骤(3)中,馏出物含有水和环己烷的共沸物,馏出物经冷凝后,通过常规的油水分离方法即可将水与环己烷分离。例如,可以将馏出物进行沉降,分成油相和水相,从而分别得到包含于油相中的环己烷以及水相。在所述产物物流含有环己烯和/或苯时,环己烯和苯基本处于馏出物中,此时油相还含有环己烯和/或苯。

[0118] 步骤(3)分离出的水可以直接作为共沸剂返回精馏塔中。

[0119] 步骤(3)分离出的环己烷中的一部分可以循环送入精馏塔中。可以根据精馏塔的回流比来确定循环送入精馏塔中环己烷的量。剩余部分环己烷可以输出,在本发明的方法包括提供环己烯源的步骤时,可以将分离出的环己烷用于部分脱氢生产环己烯,或者用于部分加氢生产苯。

[0120] 采用本发明第二个方面所述的方法在步骤(2)中得到的塔底产物或者第三个方面所述的方法在步骤(2)中得到的塔底产物可以继续分离,以得到精制乙酸环己酯,也可以将其作为中间物流用于生产其它有机化学品,例如,将含有乙酸环己酯和乙酸的塔底物流进行加氢,以生产环己醇并产乙醇。

[0121] 由此,根据本发明的第四个方面,本发明提供了一种联产环己醇和乙醇的方法,该方法包括以下步骤:

[0122] (1) 采用本发明第二个方面所述的方法或者本发明第三个方面所述的方法获得含有乙酸和乙酸环己酯的加氢原料物流;

[0123] (2) 将所述加氢原料物流与氢气在加氢催化剂的存在下进行接触,得到环己醇和乙醇。

[0124] 在采用本发明第二个方面所述的方法获得加氢原料物流时,所述加氢原料物流为

本发明第二个方面所述的方法在步骤(2)中得到的塔底产物;在采用本发明第三个方面所述的方法获得加氢原料物流时,所述加氢原料物流为第三个方面所述的方法在步骤(2)中得到的塔底产物。

[0125] 步骤(2)中,所述加氢反应优选按以下方式进行:在羧酸加氢催化剂的存在下和羧酸加氢反应条件下,将所述加氢原料物流与氢气接触,使乙酸发生加氢反应,得到乙醇;然后将得到的物流与氢气在酯加氢催化剂的存在下和酯加氢反应条件下接触,使乙酸环己酯发生加氢反应,得到环己醇。

[0126] 所述羧酸加氢催化剂可以为常见的各种对于羧酸加氢反应具有催化作用的物质,优选为含有催化活性成分的负载型催化剂。具体地,所述羧酸加氢催化剂可以含有载体以及负载在所述载体上的主活性组分和助剂;其中,所述主活性组分可选自铂、钯、钌、钨、钼和钴中的一种或多种;所述助剂可选自锡、铬、铝、锌、钙、镁、镍、钛、锆、铈、镧、钍和金中的一种或多种;所述载体可选自氧化硅、氧化铝、氧化钛、氧化锆、活性炭、石墨、纳米炭管、硅酸钙、沸石和硅酸铝中的一种或多种。所述主活性成分和助剂的含量可以根据具体种类进行适当的选择。一般地,以催化剂的总质量为基准,所述主活性组分的含量可以为0.1-30质量%,所述助剂的含量可以为0.1-25质量%,所述载体的含量可以为45-99.8质量%。

[0127] 羧酸加氢的反应条件可以包括:反应温度为100-400℃,以表压计,反应压力为0.1-30MPa,氢气与乙酸的摩尔比(即,氢酸摩尔比)为1-500:1,以及液体进料的重时空速为0.1-5h⁻¹。优选地,羧酸加氢的反应条件包括:反应温度为180-300℃,以表压计,反应压力为2-10MPa,氢酸摩尔比为5-50:1,以及液体进料的重时空速为0.2-2h⁻¹。

[0128] 酯的加氢一般采用铜系催化剂、钌系催化剂以及贵金属系催化剂,以铜系催化剂最为常用。

[0129] 铜系酯加氢催化剂以铜为主催化剂,再添加铬、铝、锌、钙、镁、镍、钛、锆、钨、钼、钌、铂、钯、铈、镧、钍和金中的一种或多种组分作为助催化剂或添加剂组分。

[0130] 铜系酯加氢催化剂可方便地从市场中购得,也可以采用共沉淀法进行制取。通常的制备方法是将各金属的可溶性盐在pH值为8-12的条件下进行共沉淀,并将得到的沉淀物进行还原。具体地,可以将各金属的可溶性盐溶液放入中和釜中,在一定的温度和搅拌速率下,加入碱溶液(氢氧化钠、碳酸钠、氨水、尿素等)中和至pH8-12生长沉淀,沉淀物经老化、过滤、洗涤、干燥、焙烧和成型等工序,最后在氢气气氛中还原即可制成最终的酯加氢催化剂。

[0131] 钌系催化剂一般的组成为Ru/Al₂O₃或Ru-Sn/Al₂O₃。贵金属系催化剂一般的组成为Pt/Al₂O₃、Pd-Pt/Al₂O₃或Pd/C。

[0132] 本发明中,所述酯加氢催化剂可以为选自铜系催化剂、钌系催化剂和贵金属系催化剂中一种或多种,优选为铜系催化剂,更优选为含锌和/或铬的铜系催化剂。

[0133] 乙酸环己酯的加氢反应温度与选择的加氢催化剂的种类有关,对于铜系加氢催化剂,一般加氢反应温度为150-400℃,优选为200-300℃。以表压计,反应压力可以为常压至20MPa,优选为4-10MPa。

[0134] 乙酸环己酯的加氢反应中,氢气与乙酸环己酯的摩尔比(即,氢酯摩尔比)的控制很重要。高的氢酯摩尔比有利于酯的加氢,但过高的氢酯摩尔比将会增加氢气压缩循环的能耗。一般地,氢酯摩尔比可以为1-1000:1,优选为5-100:1。

[0135] 加氢反应中,反应进料空速的大小与选用催化剂的活性有关。高活性催化剂可采用较高的空速。对于选定的催化剂,反应转化率随反应空速的增加而降低。为了满足一定的转化率,必须将空速限定在一定范围内。一般液体进料的重时空速为 $0.1\text{--}20\text{h}^{-1}$,优选为 $0.2\text{--}2\text{h}^{-1}$ 。如果采用间歇式反应,则反应时间为 $0.5\text{--}20\text{h}$,优选为 $1\text{--}5\text{h}$ 。

[0136] 另外,中国专利CN103664586B和CN103664587B中对加氢反应及其条件进行了详细的描述,本领域技术人员可以参照这些专利中描述的方法和条件进行加氢反应,从而得到环己醇和乙醇。

[0137] 以下结合实施例详细说明本发明,但并不因此限制本发明的范围。

[0138] 以下实施例和对比例中,采用气相色谱法方法确定混合物流的组成。

[0139] 实施例1-8用于说明本发明。

[0140] 实施例1

[0141] (1) 将苯和氢气按摩尔比 $1:3$ 注入装填有钨颗粒催化剂的加氢反应器,在反应温度为 135°C 、压力为 4.5MPaG 、停留时间为 15min 的条件下进行苯加氢反应,反应产物分离出氢气后,收集液体产物。对收集到的液体产物进行气相色谱分析,确定其组成(质量百分含量)为:苯 53.3% ,环己烯 35.4% ,环己烷 11.3% 。然后利用环丁砜为溶剂对反应产物进行萃取精馏,塔顶得到环己烯和环己烷的混合组分。对环己烯和环己烷进行气相色谱分析,确定塔顶得到的混合组分的组成(质量百分含量)为:环己烯 75.7% ,环己烷 24.3% ,苯 500ppm 。

[0142] (2) 采用的反应精馏模式反应塔的主体为直径(内径)为 50mm ,高为 3m 的不锈钢塔,塔的下部连接体积为 5L 的塔釜,釜内配置有 10kW 的电加热棒,此加热棒由智能控制器通过可控硅(SCR)控制塔釜加热量。塔顶连接有换热面积为 0.5m^2 的冷凝器,塔顶蒸汽经此冷凝器冷凝成液体后进入一个体积为 2L 的回流罐。回流罐中的液体经回流泵部分回流至反应塔,部分采出作为轻组分。塔的操作参数由智能型自动化控制仪表显示和控制。塔回流量由回流调节阀控制,塔顶采出量由回流罐的液位控制器控制。塔釜采出量由塔釜液位控制器调节塔釜排料阀进行控制。乙酸和环己烯原料分别装入 30L 储罐中,并通过计量泵打入相应的预热器中预热到一定温度后进入反应塔,进料速度由计量泵控制、电子秤精确计量。

[0143] 将耐高温磺酸型离子交换树脂(牌号为Amberlyst 45,由Rohm&Hass公司生产)用多级高速粉碎机粉碎成粒度小于 200 目(0.074mm)的粉料,加入制孔剂、润滑剂、抗氧剂和粘合剂在高速混合机上混合均匀,再在密炼机上于 180°C 密炼 10min ,使物料完全塑化,之后注入模具中制成直径为 5mm 、高 5mm 且壁厚为 1mm 拉西环型树脂催化剂填料。

[0144] 将拉西环型树脂催化剂填料 2500mL 装入模式反应塔的中部(高度为 1.2m ,相当于 5 块理论塔板),上下各装入直径为 3mm 、长 6mm 的玻璃弹簧填料(高度各自为 0.6m 、 0.9m ,各自相当于 12 、 18 块理论塔板)。将环己烯和环己烷的混合组分以及乙酸分别由计量泵打入预热器预热后分别从催化剂层下端和上端送入反应塔,进行反应,从塔釜得到含有乙酸和乙酸环己酯的产物物流,其中,乙酸与环己烯的摩尔比为 $3:1$,反应塔内反应段的温度为 $90\text{--}102^\circ\text{C}$,压力为 0.02MPaG ,液体进料的重时空速为 0.2h^{-1} ,回流比为 2 。从反应塔的塔顶得到含有环己烷和乙酸的混合物流。经气相色谱分析,确定含有环己烷和乙酸的混合物流(质量百分含量)中,环己烷含量为 84.4% ,乙酸含量为 14.9% 。

[0145] (3) 本实施例使用的精馏塔为浮阀塔,其理论塔板数为 60 。本实施例中采用图1示出的工艺流程对含有环己烷和乙酸的混合物流进行分离。

[0146] 在理论塔板数为42的塔板处将含有环己烷和乙酸的混合物流(即,环己烷-乙酸进料)送入精馏塔中,在理论塔板数为6的塔板处将共沸剂(即,水进料,含盐量为4mg/L以下)送入精馏塔中,进行共沸精馏,其中,混合物流的进料量及其组成、水的进料量、精馏塔的操作条件以及分馏结果在表1中列出。

[0147] 表1

操作条件				
操作压力	0.01MPaG			
塔顶温度	72℃			
塔釜温度	118℃至 120℃			
回流比	1			
物料	环己烷-乙酸进料	水进料	塔顶采出	塔釜采出
位置	第 42 块塔板	第 6 块塔板	塔顶回流泵出口	塔釜出料口
[0148] 流量 kg/h	400	150	339	61
温度 ℃	常温 (为 25℃)	40	40	118-120
组成 (质量分数)				
苯	300ppm	-	352ppm	-
环己烯	0.6%	-	0.6%	-
水	0.1%	100%	0.2%	0.7%
环己烷	84.4%	-	99.2%	50ppm
乙酸	14.9%	-	95ppm	99.3%

[0149] 实施例2

[0150] 本实施例采用与实施例1步骤(3)相同的方法对含有环己烷和乙酸的混合物流进行分离,不同的是,操作条件如表2所示。精馏结果在表2中列出。

[0151] 表2

操作条件				
操作压力	0.01MPaG			
塔顶温度	72℃			
塔釜温度	118℃至 120℃			
回流比	1			
物料	环己烷-乙酸进料	水进料	塔顶采出	塔釜采出
位置	第 60 块塔板	第 2 块塔板	塔顶回流泵出口	塔釜出料口
[0152] 流量 kg/h	400	150	342	58
温度 ℃	常温 (为 25℃)	40	40	118-120
组成 (质量分数)				
苯	300ppm	-	352ppm	-
环己烯	0.6%	-	0.6%	-
水	0.1%	100%	0.2%	0.7%
环己烷	84.4%	-	99.2%	80ppm
乙酸	14.9%	-	280ppm	99.3%

[0153] 对比例1

[0154] 采用与实施例1步骤(3)相同的方法对含有环己烷和乙酸的混合物流进行分离,不同的是,不是进行共沸精馏,而是采用普通精馏,精馏条件和结果在表3中列出。

[0155] 表3

操作条件				
操作压力	0.01MPaG			
塔顶温度	81℃			
塔釜温度	84℃至 86℃			
回流比	1			
物料	环己烷-乙酸进料	水进料	塔顶采出	塔釜采出
位置	第 60 块塔板	-	塔顶回流泵出口	塔釜出料口
[0156] 流量 kg/h	400	-	309	91
温度 ℃	常温 (为 25℃)	-	40	84-86
组成 (质量分数)				
苯	300ppm	-	388ppm	-
环己烯	0.6%	-	0.8%	-
水	0.1%	-	431ppm	0.1%
环己烷	84.4%	-	92%	58.6%
乙酸	14.9%	-	7.2%	41.3%

[0157] 实施例3

[0158] (1) 提供环己烯源的步骤

[0159] 将苯和氢气按摩尔比1:3注入装填有钨颗粒催化剂的加氢反应器,在反应温度为130℃、压力为5.0MPaG、停留时间为20min的条件下进行苯加氢反应,反应产物分离出氢气后,收集液体产物。对收集到的液体产物进行气相色谱分析,确定其组成(质量百分含量)为:苯50.8%,环己烯39.4%,环己烷9.8%。然后利用环丁砜为溶剂对反应产物进行萃取精馏,塔顶得到环己烯和环己烷的混合组分。对环己烯和环己烷进行气相色谱分析,确定塔顶得到的混合组分的组成(质量百分含量)为:环己烯79.1%,环己烷20.9%,苯400ppm。

[0160] (2) 将环己烯和环己烷的混合组分以及乙酸分别由计量泵打入预热器预热后分别从催化剂层下端和上端送入反应塔(同实施例1),进行反应,从塔釜得到含有乙酸和乙酸环己酯的产物流,乙酸与环己烯的摩尔比为3:1,反应塔内反应段的温度为90-102℃,压力为0.02MPaG,液体进料的重时空速为 0.2h^{-1} ,回流比为2。从反应塔的塔顶得到含有环己烷和乙酸的混合物流。经气相色谱分析,确定含有环己烷和乙酸的混合物流(质量百分含量)中,环己烷含量为84.8%,乙酸含量为14.6%。

[0161] (3) 本实施例中采用图1示出的工艺流程对含有环己烷和乙酸的混合物流进行分离,使用的精馏塔为浮阀塔,其理论塔板数为60。

[0162] 在理论塔板数为42的塔板处将含有环己烷和乙酸的混合物流(即,环己烷-乙酸进料)送入精馏塔中,在理论塔板数为9的塔板处将共沸剂(即,水进料,含盐量为4mg/L以下)送入精馏塔中,进行共沸精馏,其中,混合物流的进料量及其组成、水的进料量、精馏塔的操作条件以及分馏结果在表4中列出。

[0163] 表4

操作条件				
操作压力	0.01MPaG			
塔顶温度	72℃			
塔釜温度	118℃至 120℃			
回流比	1			
物料	环己烷-乙酸进料	水进料	塔顶采出	塔釜采出
位置	第 42 块塔板	第 9 块塔板	塔顶回流泵出口	塔釜出料口
[0164] 流量 kg/h	400	150	341	59
温度 ℃	常温 (为 25℃)	40	40	118-120
组成 (质量分数)				
苯	280ppm	-	328ppm	-
环己烯	0.5%	-	0.6%	-
水	0.1%	100%	586ppm	0.2%
环己烷	84.8%	-	99.3%	20ppm
乙酸	14.6%	-	40ppm	99.8%

[0165] 实施例4

[0166] 本实施例采用与实施例3步骤(3)相同的方法对含有环己烷和乙酸的混合物流进行分离,不同的是,操作条件如表5所示。精馏结果在表5中列出。

[0167] 表5

操作条件				
操作压力	0.01MPaG			
塔顶温度	72℃			
塔釜温度	118℃至 120℃			
回流比	1			
物料	环己烷-乙酸进料	水进料	塔顶采出	塔釜采出
位置	第 42 块塔板	第 12 塔板	塔顶回流泵出口	塔釜出料口
[0168] 流量 kg/h	400	150	342	58
温度 ℃	常温 (为 25℃)	40	40	118-120
组成 (质量分数)				
苯	280ppm	-	328ppm	-
环己烯	0.5%	-	0.6%	-
水	0.1%	100%	586ppm	0.2%
环己烷	84.8%	-	99.3%	70ppm
乙酸	14.6%	-	105ppm	99.8%

[0169] 实施例1-4的结果证实,采用本发明的分离方法能有效地对含有环己烷和乙酸的混合物流进行分离,分离得到的环己烷中的乙酸含量低。

[0170] 实施例5

[0171] (1) 将苯和氢气按摩尔比1:3注入装填有钨颗粒催化剂的加氢反应器,在反应温度为135℃、压力为4.5MPaG、停留时间为15min的条件下进行苯加氢反应,反应产物分离出氢气后,收集液体产物。对收集到的液体产物进行气相色谱分析,确定其组成(质量百分含量)为:苯53.3%,环己烯35.4%,环己烷11.3%。然后利用环丁砜为溶剂对反应产物进行萃取精馏,塔顶得到环己烯和环己烷的混合组分。对环己烯和环己烷进行气相色谱分析,确定塔顶得到的混合组分的组成(质量百分含量)为:环己烯75.7%,环己烷24.3%,苯500ppm。

[0172] (2) 将耐高温磺酸型离子交换树脂(牌号为Amberlyst 45,由Rhom&Hass公司生产)用多级高速粉碎机粉碎成粒度小于200目(0.074mm)的粉料,加入制孔剂、润滑剂、抗氧化剂和

粘合剂在高速混合机上混合均匀,再在密炼机上于180℃密炼10min,使物料完全塑化,之后注入模具中制成直径为5mm,高5mm,壁厚为1mm拉西环型树脂催化剂填料。

[0173] 将拉西环型树脂催化剂填料2500mL装入模式反应塔的中部,上下各装入直径为3mm、长6mm的玻璃弹簧填料。将步骤(1)得到的环己烯和环己烷的混合组分以及乙酸分别由计量泵打入预热器预热后送入反应塔,进行反应得到含有环己烷、乙酸和乙酸环己酯的产物物流,乙酸与环己烯的摩尔比为3:1,反应塔内反应段的温度为90-102℃,压力为0.02MPaG,液体进料的重时空速为0.2h⁻¹。经气相色谱分析,确定得到的含有环己烷、乙酸和乙酸环己酯的产物物流(质量百分含量)中,环己烷11.0%,乙酸44.6%,乙酸环己酯43.4%,环己烯0.5%,水0.1%,重杂质0.4%。

[0174] (3) 本实施例使用的共沸精馏塔为浮阀塔,其理论塔板数为80。

[0175] 在理论塔板数为40的塔板处将含有环己烷、乙酸和乙酸环己酯的产物物流(即,加成酯化反应产物进料)送入共沸精馏塔中,在理论塔板数为6的塔板处将共沸剂(即,水进料,含盐量不高于4mg/L)送入共沸精馏塔中,进行共沸精馏,得到含有环己烷和水的馏出物以及含有乙酸和乙酸环己酯的塔底产物。馏出物冷凝后进行油水分离,分别得到环己烷和回收水,部分环己烷循环送入共沸精馏塔中,剩余部分环己烷输出,回收水和补充水一起送入共沸精馏塔中作为共沸剂。具体操作条件以及共沸精馏结果在表6中列出。

[0176] 表6

操作条件				
操作压力	0.01MPaG			
塔顶温度	75℃			
塔釜温度	125℃至 130℃			
回流比	1			
物料	加成酯化反应产物进料	水进料	塔顶采出	塔釜采出
位置	第 40 块板	第 6 块板	塔顶回流泵出口	塔釜出料口
流量 kg/h	400	20	46	354
温度 ℃	常温 (25℃)	40	40	118 至 120
组成 (质量含量)				
苯	350ppm	-	0.3%	-
环己烯	0.5%	-	4.3%	-
水	0.1%	100%	0.9%	0.3%
环己烷	11.0%	-	94.5%	40ppm
乙酸	44.6%	-	80ppm	50.2%
乙酸环己酯	43.4%	-	-	49.1%
重杂质	0.4%	-	-	0.4%

[0177] 实施例6

[0179] 采用与实施例5步骤(3)相同的方法对步骤(2)得到的含有环己烷、乙酸和乙酸环己酯的产物物流进行分离,不同的是,操作条件以及共沸精馏结果如表7所示。

[0180] 表7

操作条件				
操作压力	0.01MPaG			
塔顶温度	75℃			
塔釜温度	125℃至 130℃			
回流比	1			
物料	加成酯化反应产物进料	水进料	塔顶采出	塔釜采出
位置	第 40 块板	第 3 块板	塔顶回流泵出口	塔釜出料口
流量 kg/h	400	20	48	352
温度 ℃	常温 (25℃)	40	40	118 至 120
组成 (质量含量)				
苯	350ppm	-	0.3%	-
环己烯	0.5%	-	4.2%	-
水	0.1%	100%	0.9%	0.2%
环己烷	11.0%	-	94.6%	80ppm
乙酸	44.6%	-	350ppm	50.2%
乙酸环己酯	43.4%	-	-	49.2%
重杂质	0.4%	-	-	0.4%

[0182] 对比例2

[0183] 采用与实施例5步骤 (3) 相同的方法对步骤 (2) 得到的含有环己烷、乙酸和乙酸环己酯的产物物流进行分离,不同的是,不是采用共沸精馏,而是采用常规精馏,具体操作条件以及精馏结果在表8中列出。

[0184] 表8

操作条件				
操作压力	0.01MPaG			
塔顶温度	79℃			
塔釜温度	125℃至 130℃			
回流比	1			
物料	加成酯化反应产物进料	水进料	塔顶采出	塔釜采出
位置	第 60 块板	-	塔顶回流泵出口	塔釜出料口
流量 kg/h	400	-	53.6	346.4
温度 ℃	常温 (25℃)	-	40	118 至 120
组成 (质量含量)				
苯	350ppm	-	0.3%	-
环己烯	0.5%	-	37ppm	-
水	0.1%	-	0.7%	115ppm
环己烷	11.0%	-	82.0%	20ppm
乙酸	44.6%	-	16.8%	49.4%
乙酸环己酯	43.4%	-	0.3%	50.2%
重杂质	0.4%	-	-	0.4%

[0186] 将实施例5与对比例2进行比较可以看出,采用本发明的方法对含有环己烷、乙酸和乙酸环己酯的混合物系进行分离,能有效地将环己烷与乙酸和乙酸环己酯分开,得到的含有乙酸和乙酸环己酯的物流中,环己烷的含量极低,因而含有乙酸和乙酸环己酯的物流既可以直接用作下一步反应的原料,也可以采用常规的分选方法进一步分离出具有较高纯度的乙酸环己酯,并足以用作下游反应的原料。

[0187] 实施例7

[0188] (1) 提供环己烯源的步骤

[0189] 将苯和氢气按摩尔比1:3注入装填有钨颗粒催化剂的加氢反应器,在反应温度为130℃、压力为5.0MPa、停留时间为20min的条件下进行苯加氢反应,反应产物分离出氢气后,收集液体产物。对收集到的液体产物进行气相色谱分析,确定其组成(质量百分含量)为:苯50.8%,环己烯39.4%,环己烷9.8%。然后利用环丁砜为溶剂对反应产物进行萃取精馏,塔顶得到环己烯和环己烷的混合组分。对环己烯和环己烷进行气相色谱分析,确定塔顶得到的混合组分的组成(质量百分含量)为:环己烯79.1%,环己烷20.9%,苯400ppm。

[0190] (2) 将拉西环型树脂催化剂(同实施例1)填料2500mL装入模式反应塔的中部,上下各装入直径为3mm、长6mm的玻璃弹簧填料。将步骤(1)得到的环己烯和环己烷的混合组分以及乙酸分别由计量泵打入预热器预热后进入反应塔,进行反应得到含有环己烷、乙酸和乙酸环己酯的产物物流,乙酸与环己烯的摩尔比为3:1,反应塔内反应段的温度为90-102℃,压力为0.02MPaG,液体进料的重时空速为0.2h⁻¹。经气相色谱分析,确定得到的含有环己烷、乙酸和乙酸环己酯的产物物流(质量百分含量)中,环己烷6.9%,乙酸47.2%,乙酸环己酯45.3%,环己烯0.1%,水0.1%,重杂质0.4%。

[0191] (3) 本实施例使用的共沸精馏塔为浮阀塔,其理论塔板数为100。

[0192] 本实施例中采用图1示出的工艺流程对步骤(2)得到的含有环己烷、乙酸和乙酸环己酯的产物物流进行分离,具体工艺流程如下。

[0193] 在理论塔板数为70的塔板处将含有环己烷、乙酸和乙酸环己酯的产物物流(即,加成酯化反应产物进料)送入共沸精馏塔中,在理论塔板数为9的塔板处将共沸剂(即,水进料,含盐量不高于4mg/L)送入共沸精馏塔中,进行共沸精馏,得到含有环己烷和水的馏出物以及含有乙酸和乙酸环己酯的塔底产物。馏出物冷凝后进行油水分离,分别得到环己烷和回收水,部分环己烷循环送入共沸精馏塔中,剩余部分环己烷输出,回收水和补充水一起送入共沸精馏塔中作为共沸剂。具体操作条件以及共沸精馏结果在表9中列出。

[0194] 表9

操作条件				
操作压力	0.01MPaG			
塔顶温度	76℃			
塔釜温度	125℃至130℃			
回流比	1			
物料	加成酯化反应产物进料	水进料	塔顶采出	塔釜采出
位置	第70块板	第9块板	塔顶回流泵出口	塔釜出料口
流量 kg/h	400	50	28	372
温度 ℃	常温(25℃)	40	40	118至120
组成(质量含量)				
苯	120ppm	-	0.2%	-
环己烯	0.1%	-	1.4%	-
水	0.1%	100%	0.1%	0.2%
环己烷	6.9%	-	98.3%	20ppm
乙酸	47.2%	-	50ppm	50.8%
乙酸环己酯	45.3%	-	-	48.6%
重杂质	0.4%	-	-	0.4%

[0196] (4) 加氢生产环己醇和乙醇

[0197] 采用步骤(3)得到的含有乙酸和乙酸环己酯的塔底产物为加氢原料,反应系统由单个固定床反应器组成,反应器为带有夹套的钛质钢管,尺寸为 $\phi 20 \times 2.5 \times 800\text{mm}$ 。催化剂分两层装入反应器。上层装入20g二氧化硅负载的铂钯锡乙酸加氢催化剂(组成为Pt(10质量%)-Pd(5质量%)-Sn(5质量%)/SiO₂,由20-40目的大孔二氧化硅载体(BET比表面积为400m²/g,孔容为0.35mL/g)浸渍氯铂酸、氯化钯和氯化亚锡的混合溶液,再经120℃干燥,500℃焙烧制得);下层装入20g铜铬酯加氢催化剂(太原市欣吉达化工有限公司生产,牌号为C1-XH-1,CuO质量含量为55%,直径为5mm片剂破碎成10-20目颗粒)。催化剂装入反应器的中部恒温区,两层催化剂间由玻璃纤维布隔开,反应器两端填充一定量的石英沙,作为原料加热气化区或填料。反应器夹套中可通入导热油控制反应温度。

[0198] 反应器中装入催化剂后,连接反应系统,并完成系统气密试验后,通入氢气(500mL/min)在280℃、6MPa条件下还原24h后,降至反应的温度(为240℃)和压力(为6MPaG)。将步骤(3)得到的含有乙酸和乙酸环己酯的塔底产物由计量泵以重量空速为0.5h⁻¹打入反应器中,氢气经质量流量控制器进入反应系统进行加氢反应,通过反应管外部夹套中通入导热油控制反应温度,通过反应器出口背压阀控制反应器压力。

[0199] 反应产物通过反应器后部的直线取样阀取样进行在线色谱分析,确定得到含有环己醇和乙醇的产物物流的组成(质量百分含量)为:环己醇67.2%,乙醇30.8%,乙酸环己酯1.8%,水0.2%。

[0200] 实施例8

[0201] 采用与实施例7步骤(3)相同的方法对步骤(2)得到的含有环己烷、乙酸和乙酸环己酯的产物物流进行分离,不同的是,操作条件以及共沸精馏结果如表10所示。

[0202] 表10

操作条件				
操作压力	0.01MPaG			
塔顶温度	76℃			
塔釜温度	125℃至 130℃			
回流比	1			
物料	加成酯化反应产物进料	水进料	塔顶采出	塔釜采出
位置	第 70 块板	第 4 块板	塔顶回流泵出口	塔釜出料口
流量 kg/h	400	50	28	372
温度 ℃	常温 (25℃)	40	40	118 至 120
组成 (质量含量)				
苯	120ppm	-	0.2%	-
环己烯	0.1%	-	1.3%	-
水	0.1%	100%	0.1%	0.2%
环己烷	6.9%	-	98.4%	60ppm
乙酸	47.2%	-	120ppm	50.7%
乙酸环己酯	45.3%	-	-	48.7%
重杂质	0.4%	-	-	0.4%

[0203] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于上述实施方式中的具体细节,在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,这些简单变型均属于本发明的保护范围。

[0204] 另外需要说明的是,在上述具体实施方式中所描述的各个具体技术特征,在不矛

盾的情况下,可以通过任何合适的方式进行组合,为了避免不必要的重复,本发明对各种可能的组合方式不再另行说明。

[0206] 此外,本发明的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合,只要其不违背本发明的思想,其同样应当视为本发明所公开的内容。

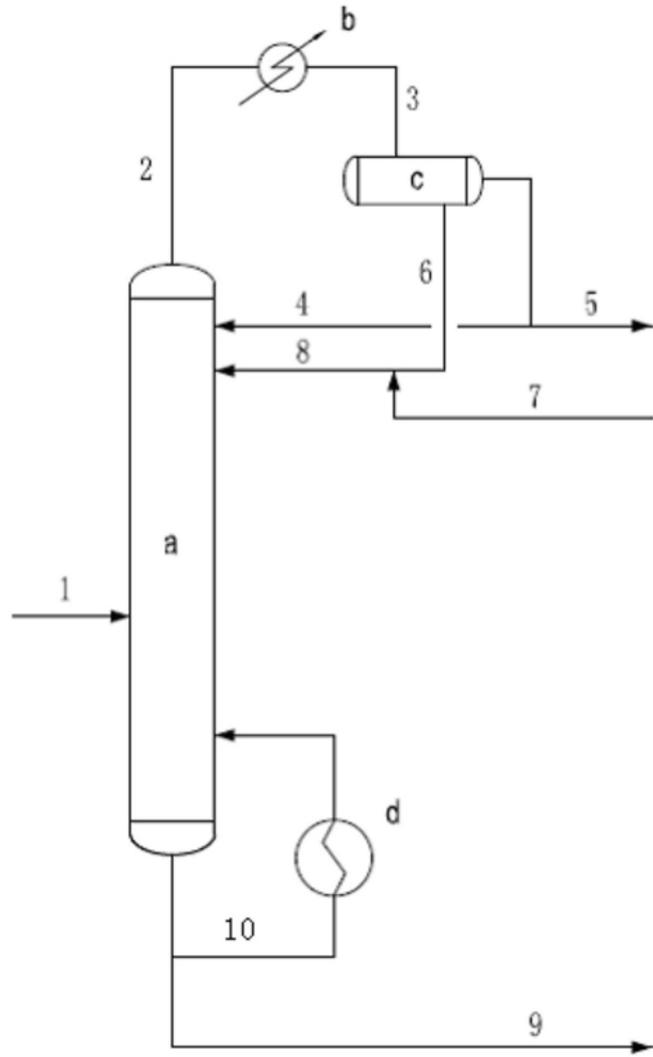


图1