



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103254038 B

(45) 授权公告日 2015. 05. 13

(21) 申请号 201310135408. 5

(22) 申请日 2013. 04. 18

(73) 专利权人 湖南长岭石化科技发展有限公司

地址 414012 湖南省岳阳市云溪区长岭

(72) 发明人 余喜春 向明林 李庆华

(74) 专利代理机构 岳阳市大正专利事务所

43103

代理人 皮维华

(51) Int. Cl.

C07C 35/08(2006. 01)

C07C 29/149(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1639090 A, 2005. 07. 13,

CN 101851151 A, 2010. 10. 06,

CN 86105765 A, 1987. 01. 28,

CN 102875371 A, 2013. 01. 16,

审查员 王勤耕

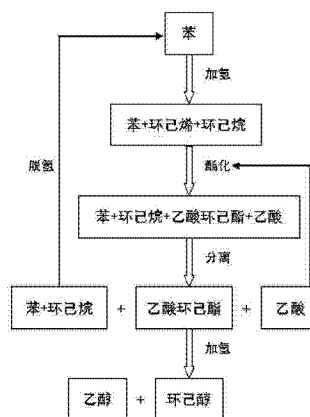
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种由苯生产环己醇的方法

(57) 摘要

本发明提供了一种由苯生产环己醇的方法, 该方法包括如下步骤:(1) 苯加氢反应、(2) 烯酸酯化反应、(3) 酯化产物分离、(4) 环己烷脱氢反应、(5) 乙酸环己酯加氢反应和 (6) 乙酸环己酯加氢产物分离。本发明方法实现了由苯生产环己醇以及乙酸生产乙醇的过程, 同时避免了环己烷的生产, 省略了苯、环己烯和环己烷的萃取精馏分离过程, 明显降低了设备投资和分离能耗。



1. 一种由苯生产环己醇的方法,其特征在于:包括如下步骤:

(1) 苯加氢反应:采用釜式连续加氢方式,苯与氢气在釜式反应器内进行选择性加氢反应,加氢产物包括苯、环己烯和环己烷;所述苯加氢反应采用釜式连续加氢方式,反应条件为:反应压力 3-8MPa,反应温度 130-170℃,反应浆液与苯进料体积比 1-5 :1,搅拌速率 600-1200 转 / 分以及苯在反应器内停留时间 5-40 分钟;

(2) 烯酸酯化反应:加氢产物在催化剂作用下,加氢产物中的环己烯与乙酸在催化蒸馏反应器内发生酯化反应生成乙酸环己酯;所述酯化反应在催化蒸馏反应器内进行,催化蒸馏反应器包括一个塔釜、一个提馏段、一个反应段、一个精馏段和一个塔顶回流冷凝器,反应段中装填强酸性阳离子交换树脂催化剂,其操作条件为:塔顶压力 0.2-0.9MPa,塔顶温度 50-90℃,反应段中部温度 80-120℃,塔釜温度 120-180℃,回流比 0.2-8.0,乙酸与加氢混合产物中的环己烯的摩尔比为 2-8,乙酸进料空速为 0.2-10h⁻¹;

(3) 酯化产物分离:酯化反应后的乙酸环己酯、乙酸、苯和环己烷的混合物经蒸馏分离,乙酸循环回酯化反应器;

(4) 环己烷脱氢反应:酯化反应中不参与反应的苯和环己烷一起经过脱氢反应器,然后循环回苯加氢反应器;

(5) 乙酸环己酯加氢反应:在含铜的非贵金属催化剂存在下,乙酸环己酯和氢气在固定床反应器内接触,加氢生成环己醇和乙醇,其中,接触条件为:反应温度 180-280℃,反应压力 0.1-10MPa,氢气与乙酸环己酯摩尔比 4-400,酯空速 0.1-1.5h⁻¹;

(6) 乙酸环己酯加氢产物分离:加氢反应后的乙酸环己酯、环己醇和乙醇混合物经蒸馏分离,乙酸环己酯循环回乙酸环己酯加氢反应器。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述反应浆液为加氢催化剂、改性剂和水的混合物,其中,加氢催化剂含量为 0.2-1.8 质量%,改性剂含量 10-30 质量%,改性剂为 ZnSO₄、FeSO₄、CoSO₄中的一种或几种。

3. 根据权利要求 2 所述的方法,其特征在于:所述加氢催化剂的活性组分元素为 Ru,助剂组分元素为 Zn、Fe、La、Ce、Co 中的一种或几种,其中,助剂组分元素与活性组分元素的摩尔比为 1 :1-15。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述脱氢反应采用负载型铂催化剂,Pt 含量为 0.1-0.8 质量%,载体为 Al₂O₃、SiO₂、ZrO₂、TiO₂中的一种或几种。

5. 根据权利要求 4 所述的方法,其特征在于:所述脱氢反应条件为:反应温度为 380-460℃,反应压力 0.3-1MPa,以环己烷计,空速 3-9h⁻¹,稀释气与混合原料的体积比为 100-10000。

一种由苯生产环己醇的方法

技术领域

[0001] 本发明属于化工生产领域,具体涉及一种由苯生产环己醇的方法。

背景技术

[0002] 环己醇是一种优良的中高沸点的有机化工产品,在化工生产的各个领域有着广泛的应用。环己醇主要用于生产己内酰胺和己二酸,进而用于生产尼龙-6和尼龙-66。环己醇也是制备各种乙烯树脂漆的主要原料,并且被广泛的用作高分子聚合物的溶剂,以及用于制备增塑剂、杀虫剂和香料等。因此,环己醇在有机化工工业、涂料、纺织工业等方面有着重要的应用和广泛的市场。

[0003] 随着苯选择性加氢技术的发展,由环己烯水合制备环己醇工艺也得到了较大的发展。苯首先进行选择性加氢反应,得到苯、环己烯和环己烷的混合物,混合物经过三塔萃取精馏得到环己烯,然后环己烯进行水合反应得到环己醇。但该方法也存在一些不足之处,环己烯是经过萃取精馏获得的,设备投资和分离能耗均较大,操作比较复杂;另外,由于受热力学的限制,环己烯水合反应速率慢,环己醇收率太低,同时还副产少量甲基环戊烯、甲基环戊醇、二聚环己醇和环己基醚等。CN101851151A公开了一种由环己烯制备环己醇的方法,该方法是在同一个反应釜内,羧酸和分子筛催化剂存在下,由环己烯与羧酸先在一定条件进行酯化反应,然后加入一定量的水,改变反应条件继续进行水解反应制备环己醇,但该方法环己烯转化率低、产物比较复杂,后续分离困难。

发明内容

[0004] 本发明的目的是为克服现有技术的不足,提供一种由苯生产环己醇的新方法。

[0005] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的:

[0006] 一种由苯生产环己醇的方法,该方法包括如下步骤:(1) 苯加氢反应:苯与氢气在加氢反应器内进行选择性加氢反应,加氢产物包括苯、环己烯和环己烷;(2) 烯酸酯化反应:加氢产物在催化剂作用下,加氢产物中的环己烯与乙酸发生酯化反应生成乙酸环己酯;(3) 酯化产物分离:酯化反应后的乙酸环己酯、乙酸、苯和环己烷的混合物经蒸馏分离,乙酸循环回酯化反应器;(4) 环己烷脱氢反应:酯化反应中不参与反应的苯和环己烷一起经过脱氢反应器,然后循环回苯加氢反应器;(5) 乙酸环己酯加氢反应:在加氢催化剂存在下,乙酸环己酯和氢气在加氢反应器内接触,加氢生成环己醇和乙醇;(6) 乙酸环己酯加氢产物分离:加氢反应后的乙酸环己酯、环己醇和乙醇混合物经蒸馏分离,乙酸环己酯循环回乙酸环己酯加氢反应器。

[0007] 所述由苯生产环己醇的方法,其中,附属的分离步骤包括酯化反应后乙酸环己酯的分离和乙酸环己酯加氢反应后环己醇的分离,这些附属的分离可以采用常规的蒸馏装置即可满足要求,其操作参数均可参照类似的工艺参数控制。因此,本发明中对所述分离纯化条件没有特别的限定。

[0008] 根据本发明方法,所述苯加氢反应,即在催化剂和反应条件下,苯与氢气在加氢反

反应器内接触,加氢产物为苯、环己烯和环己烷的混合物。该反应采用贵金属催化剂,在反应改性剂作用下进行,反应器及反应方式可以采用釜式连续加氢反应工艺,也可以采用管式连续加氢反应工艺。

[0009] 根据本发明方法,苯加氢反应优选采用釜式加氢反应方法,在加氢催化剂和改性剂作用下,以及反应压力 3-8MPa,反应温度 130-170℃,反应浆液与苯进料体积比 1-5:1,搅拌速率 600-1200 转/分和停留时间 5-40 分钟的条件下进行加氢反应,加氢产物为苯、环己烯和环己烷的混合物。

[0010] 根据本发明加氢方法,所述反应浆液为加氢催化剂、改性剂和水的混合物,其中,反应浆液中加入催化剂含量为 0.2-1.8 质量%、改性剂含量 10-30 质量%。

[0011] 根据本发明加氢方法,所述加氢催化剂包括活性组分元素和助剂组分元素,活性组分元素为 Ru;助剂组分元素为 Zn、Fe、La、Ce、Co 中的一种或几种。其中,助剂组分元素与活性组分元素的摩尔比为 1:1-15,采用常规方法制备。

[0012] 根据本发明加氢方法,所述改性剂为 $ZnSO_4$ 、 $FeSO_4$ 、 $CoSO_4$ 中的一种或几种。

[0013] 根据本发明方法,所述烯酸酯化反应,即加氢产物在催化剂和反应条件下,与乙酸在酯化反应器内接触,加氢产物中的环己烯与乙酸发生酯化反应生成乙酸环己酯。该反应可以采用连续反应,如催化蒸馏反应器,催化剂采用固体酸,如强酸性阳离子交换树脂、固体超强酸、杂多酸或分子筛等。该反应也可以采用间歇反应,如釜式反应器,催化剂可以采用液体酸,如硫酸、离子液体等,也可以采用固体酸,如强酸性阳离子交换树脂、固体超强酸、杂多酸或分子筛等。根据本发明所述的酯化反应方法,所述加氢产物与乙酸的酯化反应可以根据常规的烯酸酯化反应条件实施。针对本发明方法,加氢产物与乙酸的酯化反应优选在催化蒸馏反应器内进行,催化剂为固体酸催化剂。

[0014] 所述催化蒸馏反应器包括一个塔釜、一个提馏段、一个反应段、一个精馏段和一个塔顶回流冷凝器,反应段中装填固体酸催化剂。加氢产物与乙酸在催化剂上逆流接触,其操作条件为:塔顶压力 0.2-0.9MPa,塔顶温度 50-90℃,反应段中部温度 80-120℃,塔釜温度 120-180℃,回流比 0.2-8.0,乙酸与加氢产物中的环己烯的摩尔比为 2-8,乙酸进料空速为 0.2-10h⁻¹。

[0015] 所述固体酸催化剂优选强酸性阳离子交换树脂,树脂催化剂在使用前需按照本领域已知方法进行预处理。

[0016] 根据本发明方法,所述脱氢反应,即在催化剂和反应条件下,酯化反应中不参与反应的苯和环己烷一起经过固定床反应器进行脱氢反应,未反应的苯与环己烷脱氢生成的苯一起循环回苯加氢反应器。该反应可以采用铂催化剂,也可以采用镍催化剂,或者两者的改进催化剂。

[0017] 针对本发明方法,环己烷与苯的混合物的脱氢反应采用负载型铂催化剂,Pt 含量为 0.1-0.8 质量%,载体为 Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 TiO_2 中的一种或几种。环己烷与苯的混合物可以不用气体稀释,也可以用气体稀释,如氢气、氮气、氩气等。

[0018] 根据本发明的所述脱氢反应方法,环己烷与苯的混合物的脱氢反应可以根据常规的脱氢反应条件实施,因此,本发明中对所述脱氢反应条件没有特别的限定。通常情况下,所述脱氢反应条件可以包括:反应温度为 360-480℃,反应压力 0.1-3.0MPa,空速为 1-10h⁻¹。针对本发明方法,环己烷与苯的混合物的脱氢反应条件优选为:反应温度为

380-460℃,反应压力 0.3-1MPa,以环己烷计,空速 3-9h⁻¹。脱氢原料优选氢气稀释,氢气与原料(环己烷与苯的混合物)体积比为 100-10000。

[0019] 根据本发明方法,所述乙酸环己酯加氢反应,即在加氢催化剂和反应条件下,乙酸环己酯与氢气在加氢反应器内接触,生成环己醇和乙醇。该反应可以采用间歇反应,如高压反应釜,也可以采用连续反应,如固定床反应器,催化剂可以采用贵金属催化剂,如钯、钌等,也可以采用非贵金属催化剂,如铜或镍等。通常情况下,所述酯加氢反应条件可以包括:反应温度为 100-300℃,反应压力为 0.1-20MPa,反应时间为 0.1-10 小时。

[0020] 针对本发明方法,乙酸环己酯的加氢反应优选在固定床反应器内进行,采用非贵金属催化剂,进一步优选为含铜的催化剂。根据本发明方法,所述乙酸环己酯加氢条件为反应温度 180-280℃,反应压力 0.1-10MPa,氢气与乙酸环己酯摩尔比 4-400,酯空速 0.1-1.5h⁻¹。

[0021] 本发明方法可以最大限度的利用苯生产环己醇,避免了低附加值环己烷的生产,同时省略了苯、环己烯和环己烷的萃取精馏分离过程,明显降低了设备投资和分离能耗。另外,本发明方法还将乙酸转化成乙醇产品,为产能严重过剩的乙酸提供新的利用途径,具有较好的经济效益。

附图说明

[0022] 图 1 为本发明的工艺流程图。

具体实施方式

[0023] 以下通过实施例和附图中的工艺流程图对本发明的具体实施方式及实施效果进行详细说明。应当理解的是,对本领域普通技术人员来说,可以根据上述说明加以改进或变换,而所有这些改进和变换都应属于本发明所附权利要求的保护范围。

[0024] 实施例 1-5 为苯加氢制环己烯反应。

[0025] 实施例 1

[0026] 在釜式反应器中进行苯加氢制环己烯反应,反应浆液和苯连续进入高压反应釜,其中,反应浆液与苯的体积流量比值为 3:1,反应浆液中催化剂含量为 0.8 质量%(Zn/Ru 摩尔比为 1:8),ZnSO₄浓度为 15 质量%。加氢反应条件为:反应压力 6MPa、反应温度 140℃、搅拌速率 800 转/分和停留时间 20 分钟,加氢产物连续的从高压加氢釜进入产品缓冲罐,其为含苯、环己烯、环己烷的油相以及含催化剂和 ZnSO₄的水相,经油水分离后,含催化剂、ZnSO₄和水的反应浆液循环回高压加氢釜继续参与反应,苯、环己烯和环己烷进入产品罐。其中苯占 47 质量%,环己烯占 44 质量%,其余为环己烷。

[0027] 实施例 2

[0028] 在釜式反应器中进行苯加氢制环己烯反应,反应浆液和苯连续进入高压反应釜,其中,反应浆液与苯的体积流量比值为 5:1,反应浆液中催化剂含量为 0.2 质量%(Co/Ru 摩尔比为 1:15),CoSO₄浓度为 30 质量%。加氢反应条件为:反应压力 8MPa、反应温度 170℃、搅拌速率 1200 转/分和停留时间 5 分钟,加氢产物连续的从高压加氢釜进入产品缓冲罐,其为含苯、环己烯、环己烷的油相以及含催化剂和 CoSO₄的水相,经油水分离后,含催化剂、CoSO₄和水的反应浆液循环回高压加氢釜继续参与反应,苯、环己烯和环己烷进入产品罐。

其中苯占 58 质量%，环己烯占 36 质量%，其余为环己烷。

[0029] 实施例 3

[0030] 在釜式反应器中进行苯加氢制环己烯反应，反应浆液和苯连续进入高压反应釜，其中，反应浆液与苯的体积流量比值为 1 :1，反应浆液中催化剂含量为 1.8 质量%(Ce/Ru 摩尔比为 1 :1)，ZnSO₄浓度为 10 质量%。加氢反应条件为：反应压力 3MPa、反应温度 130℃、搅拌速率 600 转 / 分和停留时间 40 分钟，加氢产物连续的从高压加氢釜进入产品缓冲罐，其为含苯、环己烯、环己烷的油相以及含催化剂和 ZnSO₄的水相，经油水分离后，含催化剂、ZnSO₄和水的反应浆液循环回高压加氢釜继续参与反应，苯、环己烯和环己烷进入产品罐。其中苯占 37 质量%，环己烯占 45 质量%，其余为环己烷。

[0031] 实施例 4

[0032] 在釜式反应器中进行苯加氢制环己烯反应，反应浆液和苯连续进入高压反应釜，其中，反应浆液与苯的体积流量比值为 2 :1，反应浆液中催化剂含量为 0.4 质量%(Fe/Ru 摩尔比为 1 :4)，FeSO₄浓度为 18 质量%。加氢反应条件为：反应压力 5MPa、反应温度 145℃、搅拌速率 900 转 / 分和停留时间 15 分钟，加氢产物连续的从高压加氢釜进入产品缓冲罐，其为含苯、环己烯、环己烷的油相以及含催化剂和 FeSO₄的水相，经油水分离后，含催化剂、FeSO₄和水的反应浆液循环回高压加氢釜继续参与反应，苯、环己烯和环己烷进入产品罐。其中苯占 52 质量%，环己烯占 41 质量%，其余为环己烷。

[0033] 实施例 5

[0034] 在釜式反应器中进行苯加氢制环己烯反应，反应浆液和苯连续进入高压反应釜，其中，反应浆液与苯的体积流量比值为 3 :1，反应浆液中催化剂含量为 0.6 质量%(La/Ru 摩尔比为 1 :11)，FeSO₄浓度为 24 质量%。加氢反应条件为：反应压力 4.3MPa、反应温度 147℃、搅拌速率 1000 转 / 分和停留时间 13 分钟，加氢产物连续的从高压加氢釜进入产品缓冲罐，其为含苯、环己烯、环己烷的油相以及含催化剂和 FeSO₄的水相，经油水分离后，含催化剂、FeSO₄和水的反应浆液循环回高压加氢釜继续参与反应，苯、环己烯和环己烷进入产品罐。其中苯占 57 质量%，环己烯占 35 质量%，其余为环己烷。

[0035] 实施例 6-9

[0036] 实施例 6-9 为乙酸与加氢产物（苯、环己烯和环己烷）的酯化反应。在催化蒸馏塔内，加氢产物与乙酸分别在不同的固体酸催化剂表面上逆流接触，经催化酯化合成乙酸环己酯，具体数据见表 1。

[0037] 表 1 乙酸与环己烯催化蒸馏合成乙酸环己酯

[0038]

项目	实施例			
	6	7	8	9
催化剂	D002 树脂	DNW-II 树脂	A-16W 树脂	磷钨杂多酸
塔顶温度/℃	75	65	50	90
反应段中部温度/℃	105	80	95	120
塔釜温度/℃	140	120	150	180
塔顶压力/MPa	0.8	0.9	0.5	0.2
回流比	8	0.2	3	5
酸烯摩尔比	8	2	6	3
乙酸空速/h ⁻¹	10	0.2	6.0	3.5
环己烯转化率/%	99.5	99.2	99.9	100
乙酸环己酯选择性/%	99.7	100	99.9	99.3

[0039] 实施例 10-13

[0040] 实施例 10-13 为苯与环己烷混合物的固定床脱氢反应, 苯与环己烷的混合物为脱氢原料。其中, 空速是以混合物中的环己烷计, 氢油体积比是以氢气与混合物体积的比值计。反应条件及结果见表 2。

[0041] 表 2 苯与环己烷的混合物脱氢反应结果

[0042]

实施 例	催化剂	温度 /℃	压力 /MPa	空速 /h ⁻¹	稀释 气	氢油 体积比	环己烷 转化率/%	苯选择性 /%
10	PtAl ₂ O ₃ (0.3%)	380	0.3	3	—	—	94.2	100
		400	0.4	6	—	—	95.4	100
		435	0.7	8	氢气	1000	99.6	100
		460	1.0	9	氢气	10000	100	100
11	PtSiO ₂ (0.1%)	435	0.3	3	氢气	700	93.6	100
		445	0.6	5	氢气	5000	92.9	99.8
		460	0.7	9	氢气	8000	90.5	99.5
12	PtZrO ₂ (0.4%)	380	0.3	6	氮气	100	93.9	100
		425	0.7	8	氮气	3000	99.1	100
		445	1.0	9	氮气	10000	100	98.7
13	PtTiO ₂ (0.8%)	380	0.3	5	—	—	87.2	100
		405	0.5	6	—	—	89.3	99.9
		425	0.8	8	氢气	5000	94.8	99.5
		460	1.0	9	氢气	10000	99.1	97.9

[0043] 实施例 11-12

[0044] 实施例 11 为含铜催化剂上乙酸环己酯加氢制备环己醇反应, 结果见表 3; 实施例 12 为含镍催化剂上乙酸环己酯加氢制备环己醇反应, 结果见表 4。

[0045] 表 3 铜催化剂上乙酸环己酯加氢制备环己醇反应结果

温度 /℃	压力 /MPa	空速 /hr ⁻¹	氢酯 摩尔比	酯转化率 /%	环己醇选择性 /%	乙醇选择性 /%
180	3	0.1	4	98.3	100	99.8
200	4	0.5	30	98.7	100	100
220	6	0.6	60	99.6	100	100
230	10	0.8	120	99.7	100	100
240	5	0.9	200	100	100	100
260	7	1.3	300	99.8	99.5	98.7
280	0.1	1.5	400	100	99.3	98.1

注：催化剂采用商用 CuZnAl 催化剂(型号 XNC-98)。

[0047] 表 4 镍催化剂上乙酸环己酯加氢制备环己醇反应结果

[0048]

温度 /℃	压力 /MPa	空速 /hr ⁻¹	氢酯 摩尔比	酯转化率 /%	环己醇选择性 /%	乙醇选择性 /%
180	3	0.1	20	92.3	100	99.8
200	5	0.4	70	96.7	99.6	100
220	7	0.7	60	98.3	99.3	99.2
230	8	1.1	150	97.8	98.7	99.5
240	10	1.5	70	99.6	97.8	97.6
260	6	0.5	200	100	96.5	98.7

注：催化剂采用 Ni-Al₂O₃ 催化剂(Ni 含量 13%)。

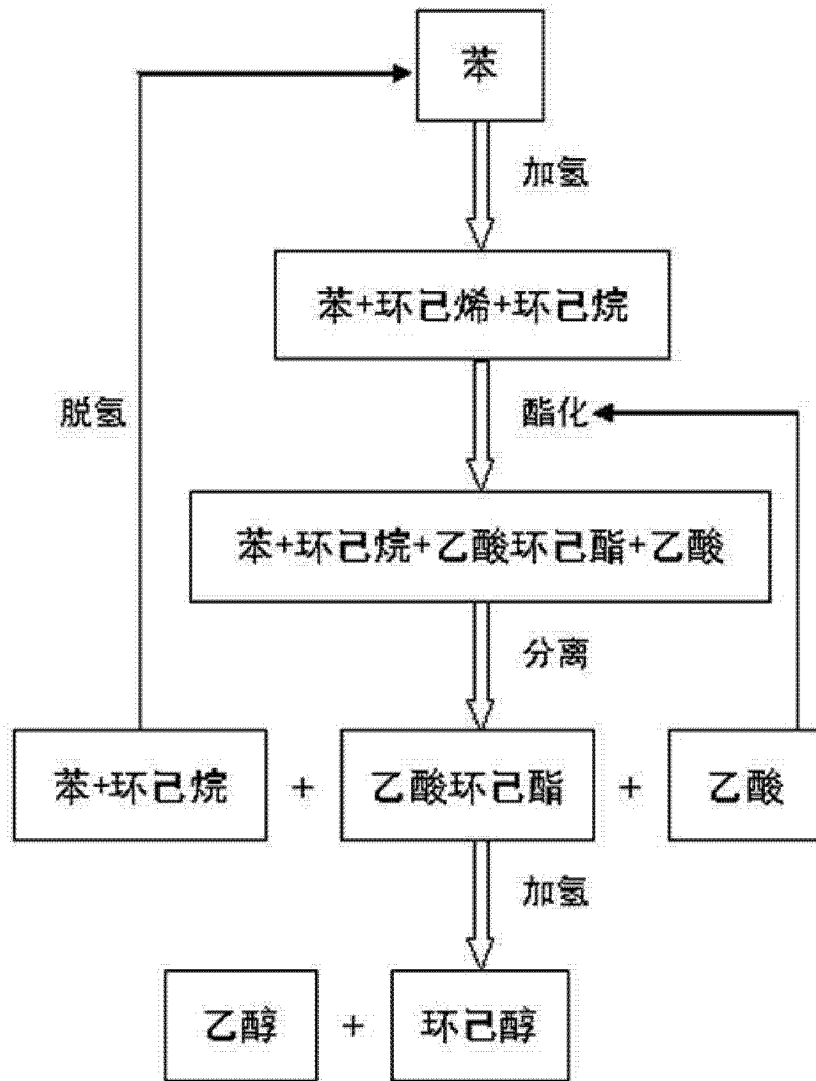


图 1