



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I483933 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 05 月 11 日

(21)申請案號：102116544

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 05 月 09 日

(51)Int. Cl. : C07C7/13 (2006.01)

(30)優先權：2012/05/31 美國 61/653,688

2012/08/09 美國 61/681,486

(71)申請人：艾克頌美孚化學專利股份有限公司 (美國) EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC. (US)

美國

(72)發明人：希特 格林 HEETER, GLENN A. (US)；歐 約翰 OU, JOHN DI-YI (US)；蓋立克 艾倫 GAWLIK, ALLEN SCOTT (US)；奧斯比 泰倫斯 OSBY, TERRANCE C. (US)；艾比錢德尼 基文 ABICHANDANI, JEEVAN S. (US)；汀吉爾 羅勃 TINGER, ROBERT G. (US)；伊蘭斯 英都里斯 EILANDS, INDULIS J. (US)；廖 徐分 LUO, SHIFANG L. (US)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 201107271A

TW 201124521A

審查人員：陳依微

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：6 共 40 頁

(54)名稱

於對二甲苯回收製程中除去苯乙烯之方法

STYRENE REMOVAL IN PARAXYLENE RECOVERY PROCESS

(57)摘要

本發明關於由烴混合物除去苯乙烯，且更特別地，由含有高於對二甲苯平衡濃度的烴混合物除去苯乙烯。

The invention relates to removal of styrene from hydrocarbon mixtures, and more particularly, removal of styrene from hydrocarbon mixtures containing higher than equilibrium paraxylene concentrations.

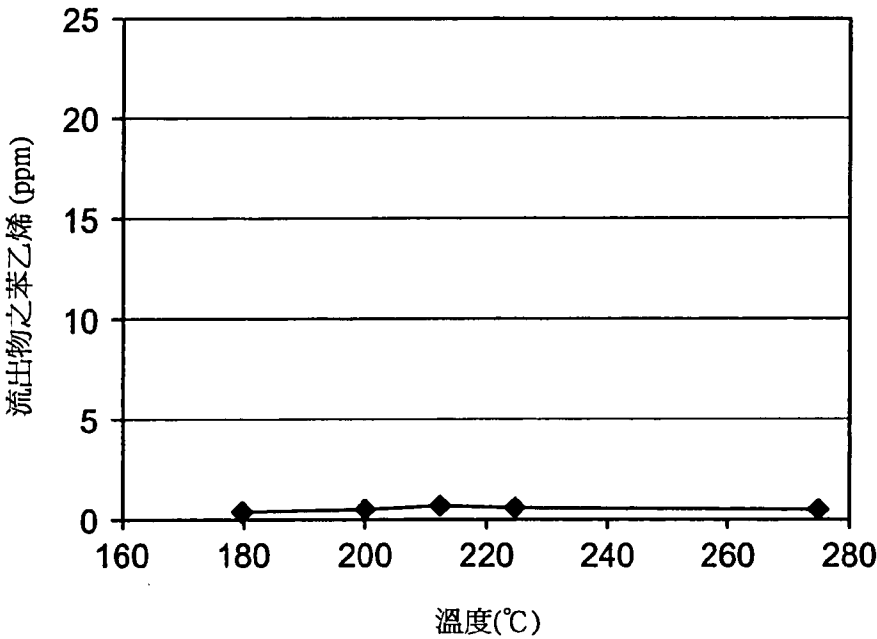


圖 3

發明摘要

公告本

※申請案號：102116544

※申請日：102 年 05 月 09 日

※IPC 分類：C07C 7/13 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

於對二甲苯回收製程中除去苯乙烯之方法

Styrene removal in paraxylene recovery process

【中文】

本發明關於由烴混合物除去苯乙烯，且更特別地，由含有高於對二甲苯平衡濃度的烴混合物除去苯乙烯。

【英文】

The invention relates to removal of styrene from hydrocarbon mixtures, and more particularly, removal of styrene from hydrocarbon mixtures containing higher than equilibrium paraxylene concentrations.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(3)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

於對二甲苯回收製程中除去苯乙烯之方法

Styrene removal in paraxylene recovery process

[相關申請案之交叉引用]

[0001] 本申請案請求在 2012 年 8 月 9 日提出申請之美國臨時申請案號 61/681,486 及在 2012 年 5 月 31 日提出申請之美國臨時申請案號 61/653,688 之優先權及權益，該二者之揭示整體藉由引用被併入本文。

【技術領域】

[0002] 本發明關於在藉由苯及/或甲苯之烷基化製造對二甲苯中之製程流的純化方法且關於由含有高於對二甲苯平衡濃度之的芳香族烴流除去苯乙烯的方法。

【先前技術】

[0003] 在包括三種二甲苯異構物及乙基苯之芳香族 C8 異構物中，對二甲苯具有特別高的價值，因為對二甲苯有用於製造合成纖維及樹脂。含該芳香族 C8 異構物之煉油廠流及化學廠流一般在熱動力平衡下，以在該流中之該二甲苯異構物重量計，僅含有約 22-24 重量%之對二甲苯。對二甲苯與其他 C8 異構物之分離需要超分餾作用及/

或多階段冷凍作用及/或吸附分離作用，這些皆是能量密集的。有需要提供一種更有效率(諸如比由煉油及化學廠流可得者更高選擇率)之製造對二甲苯的方法。

[0004] 一種已知之選擇性製造對二甲苯的方法包含利用固態酸觸媒以甲醇及/或 DME(二甲醚)烷基化甲苯及/或苯。已經報告：藉由在包含多孔性結晶材料(較佳中等孔沸石且特別是 ZSM-5，其當在 120°C 及 60 托(80 kPa)之 2,2-二甲基丁烷壓力下測量時對 2,2-二甲基丁烷具有約 $0.1\text{-}15\text{sec}^{-1}$ 之擴散參數)的觸媒存在下，使甲苯與甲醇反應，獲得超過 90 重量%之對二甲苯的選擇率(基於總 C8 芳香族產物)。參見美國專利 6,423,879 及 6,504,072。

[0005] WO 99/38823 報告一種反應性蒸餾方法，其包含在反應/蒸餾塔中，於沸石存在下，使甲苯與甲基化劑接觸，該方法產生作為副產物而可與未反應之甲醇再循環直至在該方法中耗盡的 DME。該方法在不高於 320°C 之下操作。

[0006] 近來已發現：以甲醇將苯及/或甲苯烷基化除了 DME 之外，也可製造多種含氧物質，還有其他含氧物質副產物。參見例如美國專利申請案 13/487,651。依照在 13/487,651 中所述之發明，在藉由以甲醇將苯及/或甲苯烷基化所產生之二甲苯流中，酚雜質的濃度可藉由以鹼之水溶液清洗處理一或多次而減低至微量程度，亦即低於 0.1 ppmw。視需要，在水洗以移除任何含酚鹽之溶液之後，所處理之二甲苯流然後可以再循環至該二甲苯分裂器以

生成另外之對二甲苯或可被用來作為溶劑。

[0007] 近來，在美國臨時專利申請案 61/653,698[代理人文件 2012EM113]已描述一種選擇性製造對二甲苯之方法，其係藉由：(i) 在適合觸媒存在下且在合適之條件下甲苯及/或苯與甲醇反應成包含高於平衡量之對二甲苯的製程流；(ii)使該包含高於平衡量之對二甲苯的製程流與合適吸附劑接觸以移除酚(該酚已在(i)中產生或存在於甲苯及/或苯及/或烷基化劑(甲醇及/或 DME)之進料流或其任何混合物中)，以提供一種具有酚濃度比該製程流所具有者低的產物流。

[0008] 近來也已發現：藉由利用固態酸觸媒，以包含甲醇及/或 DME 之烷基化劑將甲苯及/或苯烷基化所製造之二甲苯含有少量苯乙烯，此若不移除，則可能引起下游之對二甲苯回收製程的操作問題，或甚至另外在使用對二甲苯之製程中，諸如在對苯二甲酸及其包括聚酯纖維、膜及類似者之製造中引起操作問題。

[0009] 以此方式製造之二甲苯的數項特性使苯乙烯之移除具挑戰性。所要之產物-對二甲苯的含量係高於平衡濃度。用以移除苯乙烯之觸媒因此必須顯出最小之二甲苯類異構化活性。該觸媒也必須使苯之形成最小化，這也可能對下游處理有破壞性影響。另外，如已描述的，該產物含有多種含氧物質諸如酚。再者，烯烴化合物可經由甲苯進料流諸如催化重組單元(其是供上述烷基化反應之甲苯來源)進入烷基化反應系統。這些及其他問題使在酸觸

媒存在下之苯及/或甲苯之烷基化的產物流難以處理。

[0010] 美國專利 4,795,550 教導：藉由使烷基化反應之芳香族製程流與包含鋁矽酸鹽結晶沸石及耐火無機氧化物之固態觸媒複合物接觸，將微量烯烴雜質轉換成非烯烴之烴類。提及八面沸石為較佳之鋁矽酸鹽沸石且該耐火無機氧化物可以是氧化鋁、矽石-氧化鋁、或二者之混合物。

[0011] 美國專利 6,313,362 教導：在烷基化/轉烷基化製程中，包含多烷基化之芳香族化合物的芳香族烷基化製程流係在轉烷基化之前，在液相預反應步驟中，與純化介質接觸，以移除包括苯乙烯之雜質。可以使用大孔分子篩觸媒諸如 MCM-22 作為在該預反應步驟中之該純化介質，因為彼在該預反應器條件下對烷基化之高的反應性、觸媒毒之強抑制作用及對寡聚的低反應性。所設想之烷基化製程包括乙基苯、異丙苯、乙基甲苯、及異丙基甲苯之製造。

[0012] 美國專利 7,731,839 教導：以觸媒諸如 MCM-22 處理具有非所欲之烯烴類(包括苯乙烯)之芳香族烴原料，以減少非所欲之烯烴類的量。同樣地，美國專利 6,005,156 教導：一種藉由在氫化區中之處理，然後以黏土處理，以減少富芳香族烴餾份之混合物中烯烴類及二烯烴類的量的製程。雖然提及很多富芳香族之烴餾份的來源，以甲醇烷基化苯及/或甲苯的製程未受確認。類似地，美國專利 7,199,275 教導：藉由與具有小於約 5 之 Si/Al

莫耳比率之第一分子篩及具有大於約 5 之 Si/Al 莫耳比率之第二分子篩接觸，處理含有苯乙烯雜質之經部分脫水的芳香族原料。然後使用所處理之原料以供以乙烯及/或丙烷烷基化苯的反應或在該液相中之轉烷基化反應。

[0013] 其他引證資料包括法國專利 2295935，其教導藉由使富芳香族餾份進行酸催化之氣相或液相烷基化反應，減少該餾份之烯烴及二烯含量；日本專利 2138137A，其教導藉由以經改質之八面沸石選擇性吸附苯乙烯，使苯乙烯由 C8 芳族流分離出；日本專利 76026421B，其教導藉由以包含鹼或鹼土金屬之沸石吸附苯乙烯，使苯乙烯由包含苯乙烯及乙基苯及/或二甲苯異構物之烴餾份離析出。

[0014] 就本發明所知的，該先前技藝尚未著手於系統中之苯乙烯雜質的問題，該系統係用於在觸媒存在下，以選自甲醇、DME 或彼等之混合物的烷基化劑將苯及/或甲苯烷基化，藉以製造包含高於平衡量之對二甲苯的製程流且同時產生苯乙烯。

[0015] 本發明人已意外地發現一種在沒有明顯損失該所要之對二甲苯產物或沒有同時產生另外之雜質的情況下純化苯乙烯雜質之該製程流的方法。

【發明內容】

[0016] 本發明關於芳香族烴流之純化方法，其包括由製程流選擇性移除苯乙烯，該製程包含在合適烷基化劑

存在下且於合適條件下使苯及/或甲苯與烷基化劑接觸，藉以選擇性產生對二甲苯，該苯乙烯之選擇性移除包含在由該製程有效提供產物流的條件下使該製程流與適合材料接觸，該產物流具有比該製程流低之苯乙烯濃度，較佳低於 30ppm，更佳低於 20ppm。該烷基化劑較佳選自甲醇、二甲基醚(DME)或彼等之混合物。

[0017] 經處理以提供較低濃度之苯乙烯的製程流可以是饋至該製程之進料流(諸如來自催化重組單元之甲苯流)、或包含下述物質之流：在該烷基化反應器下游(諸如用以分離未反應之甲苯的分餾器(例如"脫烷基化分餾器")的上游)之二甲苯類及/或由該烷基化反應器產物二甲苯流分離出之甲醇、來自該脫烷基化分餾器(即二甲苯分離器，諸如藉以由該二甲苯產物分離出重芳香族(C9+芳香族烴)者)之底部及/或頂部產物、對二甲苯回收單元(例如吸附分離單元諸如 ParexTM 吸附分離單元或 EluxylTM 吸附分離單元、或結晶裝置)之上游或下游物質、異構化單元(其可以是串聯或平行的液相或氣相異構化單元)之上游或下游物質，其類似者。該製程流也可包含進口之製程流或任何其他形式之已吸收苯乙烯雜質(特別是諸如來自先前貨物之苯乙烯)的流。

[0018] 該製程也關於一種藉由以下步驟選擇性製造對二甲苯的製程：(i)在合適烷基化觸媒存在下及在合適條件下使甲苯及/或苯與甲醇及/或 DME 反應，藉以製造包含高於平衡量之對二甲苯及苯乙烯的製程流；(ii)使該包

含高於平衡量之對二甲苯及苯乙烯的製程流與合適材料接觸，藉以移除至少一些該苯乙烯且提供具有比該製程流低濃度之苯乙烯的產物流。

[0019] "選擇性製造對二甲苯"是指二甲苯類的製造，其中對二甲苯存在量大於在 C8 芳香族異構物之平衡混合物中所存在者，在引述 C8 芳香族異構物之混合物中的對二甲苯濃度時之"平衡混合物"或"平衡量"一般是指約 22-24 重量%。較佳地，該烷基化反應製造一產物流，其具有至少 70 重量%，諸如 75 重量%、80 重量%、85 重量%、90 重量%(在本文中所有的重量%是以 C8 芳香族異構物之總量計，除非另外說明)至約 99 重量%或甚至更高，特別是在 70-90 重量%、75-88 重量%、80-95 重量%、82-88 重量%範圍內，或在所揭示之任何下限重量%至所揭示之任何上限重量%的範圍內。

[0020] 在具體例中，在該與適合選擇性移除苯乙烯之觸媒接觸之後所存在之苯乙烯的量以芳香族烴之總量計是少於 20 重量 ppm，更佳少於 10 重量 ppm。

[0021] "苯乙烯之選擇性移除"是指在該苯乙烯移除接觸步驟中所移除之苯乙烯的量在具體例中是等於或大於在該烷基化反應中所製造之苯乙烯的量，或以致在該苯乙烯移除步驟後該最終產物是少於 20ppm 或少於 10ppm，及/或大於在該步驟中所製造之苯的量，及/或大於在該苯乙烯移除步驟中所發生之對二甲苯異構化的量。

[0022] 在具體例中，該製程流可進行另外之處理步

驟諸如分餾、吸附分離、結晶、薄膜分離、及類似者，藉以移除酚以外的物質。

[0023] 在具體例中，該接觸可以是在氫之存在下或彼可以是非於氫的存在下。

[0024] 在具體例中，該接觸係在 100 至 275°C，較佳 103 至 180°C 之溫度範圍內進行。

[0025] 在具體例中，在該苯乙炔移除步驟中苯之製造量以芳香族烴之總量計是 30 重量 ppm 或更少，及/或對二甲苯異構化之量以對二甲苯之量計是少於 1 重量%。

[0026] 在具體例中，在該苯乙炔移除步驟中所用之材料係選自 MWW 分子篩、黏土或彼等之混合物，諸如 MCM-22、MCM-36、MCM-49、MCM-56、EMM-10 分子篩及 Engelhard F-24、Filtrol 24、Filtrol 25、及 Filtrol 62 黏土、Attapulugus 黏土及 Tonsil 黏土之至少一者。該分子篩已在很多專利及公告中描述，諸如美國專利 4,954,325; 美國專利 5,229,341; 美國專利 5,236,575; 及美國專利 5,362,697，且該黏土同樣是習知的。任何這些是商業可得到的。

[0027] 本發明之一目的是要提供一種清除苯乙炔雜質以純化二甲苯進料流的連續、半連續、或分批製程，其附帶最少之苯的副產製及最少對二甲苯異構化成另一 C8 芳香族異構物。

[0028] 本發明之另一目的是要提供一種適於本發明之製程的裝置。

[0029] 這些及其他目的、特徵、及優點當參照以下之詳細說明、較佳具體例、實例、及所附申請專利範圍後將變為明顯。

【圖式簡單說明】

[0030] 圖 1 及 2 是顯示本發明之較佳具體例的概略作圖。

[0031] 圖 3-6 顯示對本發明之一或多個具體例的實驗結果。

【實施方式】

[0032] 依照本發明，藉由利用觸媒(諸如固態酸觸媒)以甲醇及/或二甲基醚(DME)烷基化甲苯及/或苯所製造之二甲苯類含有少量苯乙烯，此苯乙烯若不移除，則對下游之對二甲苯回收製程可能造成操作問題。本發明是一種移除該苯乙烯之方法，其係在足以減少苯乙烯之量卻無明顯量之苯的製造及/或對二甲苯之異構化的條件下，藉由與合適之材料接觸而進行，及關於適於該製程之裝置。

[0033] 在不希望局限於理論的狀況下，在具體例中相信：在合適條件下，利用該觸媒，將苯乙烯轉化成重芳香族產物(例如 C9 芳香族)，藉以減少苯乙烯的量，卻無明顯量之苯的產生及對二甲苯之異構化。該重質產物然後能在下游蒸餾中被移除。

[0034] 也可使用苯、甲苯或彼等之任何混合物之進

料流作為待烷基化之芳香族物質，且甲醇、二甲基醚(DME)及彼等之任何混合物之進料流作為該烷基化劑來實施本發明。

[0035] 在表 1 中顯示在固態酸觸媒存在下由甲苯與甲醇之反應所製造之二甲苯的一般組成。

表 1

化合物	重量%
甲苯	0.0950
苯乙烯	0.0648
混合之二甲苯	94.56
乙基苯	0.47
C9 芳族	4.7574
酚	0.0014
其它含氧物質	>0.05

[0036] 在該產物中所發現之代表性的物質包括 1,2,4-三甲基苯、1-甲基-4-乙基苯、正-壬烷、萘、1,4-二甲基-2-乙基苯、聯苯、蒽、C16 芳香族烷基化物、苯甲酸、4-甲基苯甲酸、鄰-甲酚、2,4-二甲基酚及類似者。在富對二甲苯(亦即高於平衡量之對二甲苯)之二甲苯類的流中一般不會預期有苯乙烯之存在。

[0037] 本發明較佳參照圖 1 來了解，該圖 1 是本發明之較佳具體例的概略說明。精於此技藝而擁有本揭示之人士將了解：本發明可以在非如圖 1 中所特定說明的情況下進行，且該說明非意圖作為限制。

[0038] 在圖 1 中，裝置 1 是適合在固態酸觸媒存在

下進行苯及/或甲苯之烷基化的反應器，該固態酸觸媒係諸如 ZSM-5，特別是含磷 ZSM-5，且更特別是已在 1000 °F 程度之溫度下用蒸氣處理的含磷 ZSM-5。裝置 1 之細節並不形成本發明之一部份，除非在本文中另外指明，但確切地，其已在很多先前技藝之專利、專利申請案及公告中描述。

[0039] 1 之流出物(其為富含對二甲苯之芳香族烴流，諸如 70 重量%或更高，如在本文中更詳細描述的，其一般組成顯示於以上表 1 中)經由導管 11 通至苯乙烯移除單元 2A。該單元 2A 用虛線說明，因為彼僅是此種單元之可能的配置，儘管依照本發明之具體例是較佳的。富含對二甲苯且已耗盡苯乙烯的流經由導管 12 通至分餾塔或分離器 3，其中該流分成一經由導管 13 通至該製程下游之已加增對二甲苯的塔頂餾出物及一經由管線 14 通至該製程下游之已耗盡對二甲苯的底部產物。

[0040] 苯乙烯移除單元 2B 說明依照本發明之苯乙烯移除單元的第二可能配置。2A 及 2B 之一或二者可用在依照本發明之製程的具體例中。苯乙烯移除單元可包含一或多個含有例如 MCM-22 之槽。此種單元本質上在此技藝中是已知的。

[0041] 該來自分離器 3 之已加增對二甲苯的塔頂餾出物經由導管 15 通至隨意之第二分餾塔 7，或在不存在單元 2A 的情況中通至第一苯乙烯移除單元 2B。現在已藉由苯乙烯移除單元 2A 及/或 2B 之一或二者處理之已加增

對二甲苯的流 15 則經由導管 15 通至分餾器 7，藉以移除重質諸如多種芳香族 C₉+s₂₁ 且使包含已加增對二甲苯且耗盡苯乙烯之流(相對流出物 11)的塔頂餾出物 16 進一步通至該製程下游。此流 16 可隨意地在裝置 4 中被處理，藉以移除其他雜質諸如含氧物質，例如藉由基於吸附劑之酚吸附作用及/或諸如藉由鹼洗。參見例如美國臨時專利申請案 61/653,698 及美國專利申請案 13/487,651。該流 17 則送至在此技藝中已知形式之對二甲苯移除單元 5 諸如吸附分離單元(例如 Parex 單元或 Eluxyl 單元)或藉由結晶分離。經由導管 18 將最後所要之高純度對二甲苯流取出且將已耗盡對二甲苯之流 22(與對二甲苯移除單元相關地也已知是殘液)送至在此技藝中習知形式之液相異構化單元 6，其中該已耗盡對二甲苯之殘液被異構化至平衡濃度的二甲苯類(亦即約 22-24 重量%之對二甲苯)。該異構化可以是液相或氣相，二者在此技藝中是本質已知的。在異構化後，可經由管線 20 將該平衡的二甲苯流再循環至分餾器 7 或在其他情況下視需要地被處理。

[0042] 本發明藉由參照圖 2 仍可更佳地被了解，該圖 2 是本發明之另一較佳具體例的概略說明。精於此技藝且擁有本揭示之人士將了解：本發明可在圖 1 或 2 之任一者所特定說明以外的情況下實施，且該說明無意作為限制。

[0043] 圖 2 說明烷基化反應器的下游裝置，該烷基化反應器為方便檢視之故並未顯示。在圖 2 中，包含選自

甲醇、DME 或彼等之混合物之烷基化劑及/或選自苯、甲苯或彼等之混合物之待烷基化的芳香族物質的新鮮進料 **100** 通過酚移除單元 **101**，然後經由導管 **102** 通至苯乙烯移除單元 **103**，然後經過導管 **104** 通至分餾器 **110**，其移除待送至該烷基化反應器之甲苯塔頂餾出物，如在下文中另外描述的。本發明優點之一是：可以使用經萃取的或未經萃取的甲苯之一或多者，且因為很多甲苯來源以及很多甲醇及/或 DME 烷基化劑來源可用在使用固態酸觸媒之烷基化反應器中。因此，有利的是要在如圖 2 中所列之單元 **101** 及 **103** 之一或二者中有進料的預處理，但此種預處理之使用是隨意的。也察知：該烷基化劑及苯及/或甲苯可同時分開地送入，且同樣地對於每一分開的進料流可獨立地選擇是否要藉由單元 **101** 及 **103** 之一或二者以任一順序預處理。也有利地將水添加至該上游烷基化反應器且可與進料 **100** 一同加入由該烷基化反應器(未顯示)及在圖 2 中所顯示之裝置的整體所代表的系統，或水可分開地添加至該系統而直接至該烷基化反應器；水之添加及添加位置是隨意的。有利地，添加於該烷基化反應器之水的量足以減少該觸媒之焦化。該等進料之一或多者可預熱地添加且該等進料可以液態或氣態形式添加至反應器 **100**。

[0044] 接續圖 2，**105** 代表該再循環之反應器產物之一或多者，其有利地經預處理以移除氣態產物(例如輕烯烴類)且可能將水乾燥，雖然如上述，可添加水以作為部份進料。氣態產物及/或水之移除未顯示於圖 2 中，因為

彼本質上並不形成本發明之一部份，且可藉由精於此技藝而擁有本揭示之人士所完成。一般，未反應之甲醇及/或 DME 及未反應之苯及/或甲苯經由管線 105 再循環或彼可分開地再循環，或二方式結合，且因此藉由酚移除單元 106 及/或經由管線 107 流體連通 106 且經由管線 109 流體連通反應器 110 的苯乙烯移除單元 108 之預處理是有利的。

[0045] 接續圖 2，分餾器塔 110(或脫烷基塔)移除甲苯塔頂餾出物且該甲苯在經由導管 115 被再循環至該烷基化反應器(再次未顯示)之前，可隨意地經由一或多個導管 111 傳送經過酚移除單元 112 及藉由導管 113 流體連通之苯乙烯移除單元 114。將察知：該甲苯流 111 在於單元 112 及/或 114 中處理之前，可藉由未顯示之已知方法隨意地冷卻成液體，且察知：在該脫烷基塔 110 與該烷基化反應器之間是否要有酚移除步驟及/或苯乙烯移除步驟及其順序可獨立地藉由一般精於此技藝而擁有本揭示之人士所決定。

[0046] 包含所要之已加增對二甲苯的烷基化反應器產物的脫烷基塔 110 之底部產物通過導管 116 離開 110 且可隨意地藉由該酚移除單元 117 及/或藉由導管 118 流體連通之該苯乙烯移除單元 119 之一或多者處理，然後經由導管 120 通至二甲苯分離器 121，藉以經由導管 122 移除重質產物(亦即 C9+芳香族烴類)作為塔底產物。該 C9+可有利地用在與圖 2 中所示之系統整合的轉烷基化單元中，

且事實上在圖 2 中所示之整個裝置及未顯示之烷基化反應器可有利地與其他產生二甲苯類及/或其他芳香族產物之已知方法整合以致有較大之進料流使用效率、熱(此在具體例中係藉由烷基化反應器產生)之整合等。

[0047] 來自二甲苯分離器 121 之塔頂餾出物 123 也可隨意地，在經由導管 127 送至隨意之第二的二甲苯分離器 128 之前，藉由酚移除單元 124 及經由導管 125 流體連通之苯乙烯移除單元 126 之一或二者處理，該二甲苯分離器 128 類似於分離器 121，將所要之已加增對二甲苯之二甲苯流塔頂餾出物由塔底產物 129 分離出而流至導管 130，該塔底產物 129 可再次以與塔底產物 122 相同方式被廢棄。

[0048] 該塔頂餾出物 130 可藉由酚移除單元或苯乙烯移除單元之一或二者處理，且在圖 2 之具體例中係藉由單一單元 131(其可代表一或多個此等單元)說明。

[0049] 圖 2 之其餘部份類似於本質已知之二甲苯迴路，但與依照本發明之苯乙烯移除步驟整合，且因此該已加增對二甲苯之流 132 通至對二甲苯回收單元 133，其可以是吸附單元(例如 Parex 吸附單元或 Eluxyl 吸附單元)、或結晶單元、或薄膜單元及類似者，其中對二甲苯由其 C8 芳香族異構物中分離出以經由導管 134 產生極高純度之對二甲苯，其還可另外藉由以單一裝置 135 所代表之酚移除單元及/或苯乙烯移除單元之一或多者處理，藉以產生高純度且高度加增對二甲苯之產物，其在具體例中具有

大於 99.0 重量%(以該流總內容物計)之對二甲苯，且另外特徵在於以下之一或多者：(i)少於 30wppm 之苯乙烯含量，及(ii)少於 1wppm 之酚含量。

[0050] 最後，接續圖 2 所示之具體例的描述，來自該對二甲苯移除單元 133 且經由導管 137 離開之殘液(已耗盡對二甲苯之流)可以混合的二甲苯 139 形式被回收，其隨意但有利地藉由再次以單一裝置 138 所代表之苯乙烯移除單元及/或酚移除單元之一或多者處理，及/或經由導管 140 通至由裝置 143 所代表之異構化單元，隨意但有利地藉由苯乙烯移除單元及/或酚移除單元之一或多者(其再次以經由導管 142 流體連通異構化單元 143 之單一裝置 141 所代表)處理。該異構化單元之產物如習知的將是二甲苯類之平衡流，其則可有利地再循環回二甲苯分離器 128 及/或經由導管 145 送至乙基苯清除器(未顯示)，隨意地藉由再次以單一單元 146 所代表之酚移除及/或苯乙烯移除單元之一或多者處理，經由導管離開該單元 147，若有該單元。

[0051] 該異構化單元 143 可以是液相或氣相，或二者可被連續或並聯使用。液相及氣相異構化製程及待用於該製程中之單元在此技藝中皆是習知的。

[0052] 在例如一或多個單元 2A 及/或 2B(諸如在圖 1 所概略說明的)或單元 103、108、115、119、126 以及 131、135、138、141、及 146(諸如在圖 2 所概略說明的)之一或多者中可依照本發明用於移除苯乙烯的材料包括 MWW

族沸石的成員(MCM-22、MCM-49、MCM-56 等)、及黏土。可用多種調合物，包括與黏土、氧化鋁、或矽石黏合者或自身黏合之調合物製造這些沸石。不但可以使用新製或再生觸媒，也可以使用已在不同應用(諸如乙基苯或異丙苯製造)中使用之後經再處理的觸媒。可用於由這些二甲苯流移除苯乙烯之另一形式的觸媒是黏土。也可以使用含有黏土及 MWW 族沸石觸媒之混合層的觸媒床。MWW 及製造彼之方法、其分子式、及其他特徵化方法在此技藝中本質上是習知的；參見例如美國專利 5,001,295。

[0053] 在具體例中，藉由與合適觸媒接觸將苯乙烯由二甲苯流(其係藉由甲醇與苯及/或甲苯之反應所製造)移除的製程可使用固定床絕熱反應器，其係在諸如 100-300 °C 溫度及諸如 1.0-100 hr⁻¹ 之 WHSV 下，較佳利用足以維持液相條件之高壓下操作。

[0054] 酚之移除-美國臨時專利申請案 61/653,698[代理人文件 2012EM113]之主題且更完全地在其中說明-可藉由多種措施，包括固定床吸附劑諸如氧化鋁、矽石、離子交換樹脂、及沸石之使用來完成。特別有利之吸附劑是那些可被再生的，諸如藉由包括以下之一或多種技術再生的：(1)在諸如>150°C 之高溫下以熱 N₂ 沖洗；(2)在諸如>20 °C 之溫度下以 N₂ 與至少一種有機溶劑諸如芳香族、醇類、酮類等或至少一種無機溶劑諸如水、CO₂、CS₂ 及類似者之混合物沖洗；(3) 在諸如>20°C 之溫度下，在液相或氣相中，以有機溶劑諸如芳香族、醇類、酮類等或無機溶

劑諸如水、 CO_2 、 CS_2 及類似者沖洗，接著在諸如 $>100^\circ\text{C}$ 之高溫下以 N_2 之沖洗；(4) 在諸如 $>25^\circ\text{C}$ 之溫度下以至少一種有機溶劑及至少一種無機溶劑之混合物沖洗，接著在諸如 $>150^\circ\text{C}$ 之高溫下以 N_2 沖洗；或(5)在諸如 $>150^\circ\text{C}$ 之高溫下以空氣、氧及氮之混合物、水蒸氣、或彼等之混合物沖洗。

[0055] 爲要更完全了解本發明，描述以下詳細之實驗。要了解：該實驗並無意要作爲限制，反之本發明可以用所特別描述者以外之方式實施。

實驗操作 1

[0056] 在 9.8 WHSV 及 265 psig(1827 kPa)下，將包含 650 ppm(重量)之苯乙烯且無重質(多種 A9+)或含氧物質之二甲苯流饋至含有 65% MCM-22/35%氧化鋁黏合劑之觸媒的反應器。氫不存在。出口流之分析(諸如藉由氣相層析法(GC))顯示：高的苯乙烯轉化率可以在 $103\text{-}108^\circ\text{C}$ 之溫度下達成(苯乙烯少於 20 重量 ppm，通常少於 10 重量 ppm，且常少於 5 重量 ppm)。經過 760 小時之時間，苯之形成低於 70ppm。在這些條件下見到可忽略之二甲苯異構化。

實驗操作 2

[0057] 持續以上之操作(亦即相同反應器及觸媒)，但該進料切換成含有重質及含氧物質之二甲苯進料，當在以

上操作中該反應器溫度達到 275°C 時。具有重質及含氧物質之新進料加速觸媒之鈍化。藉由提高該反應器溫度及/或添加氫(諸如 15 重量 ppm 之 H₂)以維持類似之苯乙烯轉化率。當該溫度達到 275°C 且出口之苯乙烯濃度增至約 45 重量 ppm 以上時停止該反應。

[0058] 表 2 比較實驗操作 1 結束時與隨後之實驗操作 2 開始時之結果。在第二操作中，在 275°C 及在 SOR(操作開始)，利用 MCM-22 有明顯之二甲苯異構化及苯形成。然而，在第一操作中，在接近 EOR(操作結束)時利用去邊之觸媒並無見到異構化及可接受之苯製造。"TOS"是在流上之時間。WHSV 是重量小時空間速度。每百萬份是基於重量(wppm)。

表 2

苯乙烯移除程序 #	1	2
TOS (小時)	1923	68
觸媒	65% MCM-22	65% MCM-22
反應器溫度 (deg C)	275	275
WHSV (hr ⁻¹)	9.8	9.8
進料 H ₂ (ppm)	15	15
苯乙烯產物 (ppm)	38	0.42
苯產物 (ppm)	26	303
PX產物選擇率 (%)	79.1	56.2

[0059] 低反應器溫度之啓動可達成足夠的苯乙烯轉化，同時避免過多二甲苯異構化及苯產生。隨著該觸媒老化，該溫度可被提升及/或氫可被導入，藉以維持苯乙烯轉化，同時持續避免過多二甲苯異構化及苯製造。

[0060] 以下是另外的實例，彼等也非意圖作為限制。這些實例是由利用 65% MCM-22/35%氧化鋁之觸媒的烷

基化製程的二甲苯產物移除苯乙烯的代表。對於在非本文中所特別列述者之條件下，利用其他固態酸觸媒所得之其他非烯烴之烴流中的其他烯烴化合物而言，會預期有類似結果。

[0061] 圖 3、4、及 5 顯示由下述之實驗室實驗所得之結果：使用 65% MCM-22/35%氧化鋁黏合劑觸媒，在 2.5 WHSV 及 265 psig 下操作，使用具有大於平衡濃度(標稱 79%)且由於 650ppm 苯乙烯而突增的對二甲苯的二甲苯進料。在起初數日的操作期間，該反應器溫度在 180-275 °C 之範圍內變化。

[0062] 溫度對流出物之苯乙烯濃度、流出物之苯濃度及因異構化所致之對二甲苯損失的影響分別顯示於圖 3、4 及 5。在整個溫度範圍，流出物之苯乙烯濃度始終如一地維持在<1wppm 之程度上，但流出物之苯濃度及對二甲苯損失基本上隨溫度增加而增加。這顯示：控制床溫度可減少非所欲之副反應，同時保持良好之移除效率。

[0063] 表 3 顯示在二種不同 WHSV 下在下述狀況下之實驗室實驗的結果：使用 65%MCM-22/ 35%氧化鋁黏合劑觸媒，在 225°C 之床溫度及 265psig 下操作，使用具有大於平衡(標稱 79%)濃度且由於 650wppm 之苯乙烯而突增之對二甲苯的二甲苯進料。反應器是在 9.8WHSV 下且流速降至 2.5 WHSV。該流出物之苯乙烯濃度隨著流速降低而急劇地下降，但該流出物之苯濃度僅少許增加且該對二甲苯損失不改變。這顯示：控制床流速可維持良好的移除

效率，卻不增加非所欲之副反應。

表 3

WHSV	9.8	2.5
流出物之苯乙烯濃度, wppm	50.7	4.1
流出物之苯濃度, wppm	0.0	7.4
對二甲苯損失, %	0.5	0.5

[0064] 圖 6 顯示在下述狀況下之實驗室實驗的結果：使用 65%MCM-22/ 35% 氧化鋁黏合劑觸媒，在 9.8WHSV 及 265psig 下操作，使用具有大於平衡(標稱 79%)濃度且由於 650ppm 之苯乙烯而突增之對二甲苯的二甲苯進料。在圖 6 中繪製該流出物之苯乙烯濃度與累積之經轉化的 BI-bbl/磅觸媒(BI/bbl 是"溴指數/桶"，二者本質上是習知的)的關係。在此實驗室實驗中的反應器溫度起初是在 180℃ 下且每當該流出物之苯乙烯接近或超過 20wppm 之目標值時會增加。這些結果顯示：藉由提高該反應器溫度以補償因觸媒老化所致之活性損失，該苯乙烯轉化可維持在規格內一段時間。

[0065] 在本文中所用之烷基化製程可利用任何包含甲苯及/或苯之芳香族進料，雖然通常較佳是該芳香族進料含有至少 90 重量%、特別是至少 99 重量%之苯、甲苯或彼等之混合物。含有至少 99 重量%之甲苯的芳香族進料是特別令人滿意的。同樣地，雖然該含甲醇之進料的組成並不嚴苛，利用含有至少 90 重量%(尤其是至少 99 重量%)之甲醇的進料，通常是令人滿意的。

[0066] 在該烷基化製程中所利用之觸媒通常是多孔性結晶材料且在一較佳具體例中是多孔性結晶材料，其當在 120°C 及 60 托(8kPa)之 2,2-二甲基丁烷壓力下測量時具有每秒約 0.1-15 之 2,2-二甲基丁烷擴散參數。

[0067] 如本文中所用的，特別之多孔性結晶材料的擴散參數定義為 $D/r^2 \times 106$ ，其中 D 是擴散係數(平方公分/秒)且 r 是晶體半徑(公分)。擴散參數可衍生自吸收量度，只要假設：該平片模式描述該擴散過程。因此，對於特定之吸著負載 Q 而言， Q/Q_{eq} 值(其中 Q_{eq} 是平衡之吸著負載)在數學上與 $(Dt/r^2)^{1/2}$ 相關，其中 t 是達到該吸著負載 Q 所需之時間(秒)。該平片模式之圖解由 J. Crank 在 "The Mathematics of Diffusion", Oxford University Press, Ely House, Lodon, 1967 中給予。

[0068] 該多孔性結晶材料較佳是中等孔大小之鋁矽酸鹽沸石。中等孔沸石通常定義為具有約 5 至約 7 埃孔大小者，以使該沸石自由地吸收分子諸如正己烷、3-甲基戊烷、苯及對二甲苯。中等孔沸石之另一普遍定義包含描述於美國專利 4,016,218 中之限制指數測試，該專利藉由引用被併入本文中。在此情況中，中等孔沸石具有約 1-12 之限制指數，如在不導入氧化物改質劑且在任何蒸氣處理以調節該觸媒之擴散性之前僅對該沸石所測量的。除了該中等孔大小之鋁矽酸鹽沸石之外，可以在本製程中使用其他中等孔酸性金屬矽酸鹽諸如矽鋁磷酸鹽類(SAPOs)。

[0069] 適合之中等孔沸石之特別實例包括 ZSM-5、

ZSM-11、ZSM-12、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-35 及 ZSM-48，以 ZSM-5 及 ZSM-11 為特佳。在一具體例中，在本發明之製程中所利用之沸石是具有至少 250 之矽石對氧化鋁莫耳比(如在處理該沸石以調節其擴散性之前所測得)的 ZSM-5。

[0070] 沸石 ZSM-5 及其一般的製備方法係描述於美國專利 3,702,886 中。沸石 ZSM-11 及彼等之一的製備方法係描述於美國專利 3,709,979 中。沸石 ZSM-12 及彼等之一的製備方法係描述於美國專利 3,832,449 中。沸石 ZSM-23 及彼等之一的製備方法係描述於美國專利 4,076,842 中。沸石 ZSM-35 及其彼等之一的製備方法係描述於美國專利 4,016,245 中。沸石 ZSM-48 及彼等之一的製備方法係於美國專利 4,375,573 中教導。這些美國專利之整體揭示藉由引用被併入本文中。

[0071] 上述之中等孔沸石對於本製程是較佳的，因為其孔之大小及形狀傾向製造對二甲苯過於其他二甲苯異構物。然而，一般形式之這些沸石所具有之擴散參數比本製程所要之範圍多 0.1-15 秒。但是，所要之擴散性可藉由嚴格地蒸氣處理該沸石以將該觸媒之微孔體積經控制地減少至不少於未經蒸氣處理之觸媒者的 50%，且較佳是其 50-90%。藉由在 90°C 及 75 托之正己烷壓力下，於蒸氣處理之前及之後，測量該沸石之正己烷吸收容量而監控微孔體積之減少。

[0072] 藉由在蒸氣存在下，於至少約 950°C，較佳約

950 至約 1075°C，且最佳約 1000 至 1050°C 之溫度下，將材料加熱約 10 分鐘至約 10 小時，較佳 30 分鐘至 5 小時，可進行蒸氣處理，藉以達成所要之該多孔性結晶材料之微孔體積的減少。

[0073] 為實現所要之擴散性及微孔體積之經控制的減少，在蒸氣處理之前，該多孔性結晶材料與至少一種氧化物改質劑(其較佳選自週期表(IUPAC 版)之 IIA、IIIA、IIIB、IVA、VA、VB 及 VIA 族元素之氧化物)之結合可以是令人滿意的。方便地，該至少一種氧化物改質劑是選自硼、鎂、鈣、鐳的氧化物且較佳是磷的氧化物。在一些情況中，該多孔性結晶材料與多於一種氧化物改質劑之結合，例如磷與鈣及/或鎂之結合可以是令人滿意的，因為以此方式，可能降低達成目標擴散性之值所需之蒸氣處理之嚴苛度。在該觸媒中所存在之氧化物改質劑總量，如基於元素所測量的，可以在約 0.05 及約 20 重量%之間，諸如在約 0.1 及約 10 重量%之間，此係以該最後之觸媒重量計。

[0074] 在該改質劑包括磷的情況中，在該烷基化觸媒中改質劑之合併方便地藉由在美國專利 4,356,338；5,110,776；5,231,064；及 5,348,643 中所述之方法達成，這些之整體揭示藉由引用併入本文中。利用含磷化合物之處理可容易地藉由使該多孔性結晶材料單獨地或與黏合劑或基質材料結合地與合適之磷化合物的溶液接觸，接著乾燥且鍛燒，藉以將該磷轉化成其氧化物型而完成。與含磷

化合物之接觸通常是在約 25℃ 至約 125℃ 之溫度下進行約 15 分鐘至約 20 小時之時間。該磷在該接觸混合物中之濃度可以在約 0.01 至約 30 重量%之間。

[0075] 可被使用以將氧化磷改質劑併入本發明之觸媒的代表性的含磷化合物包括由 PX_3 、 RPX_2 、 R_2PX 、 R_3P 、 X_3PO 、 $(XO)_3PO$ 、 $(XO)_3P$ 、 $R_3P=O$ 、 $R_3P=S$ 、 RPO_2 、 RPS_2 、 $RP(O)(OX)_2$ 、 $RP(S)(SX)_2$ 、 $R_2P(O)OX$ 、 $R_2P(S)SX$ 、 $RP(OX)_2$ 、 $RP(SX)_2$ 、 $ROP(OX)_2$ 、 $RSP(SX)_2$ 、 $(RS)_2PSP(SR)_2$ 、及 $(RO)_2POP(OR)_2$ 所代表的衍生物群組，其中 R 是烷基或芳香基諸如苯基，且 X 是氫、R、或鹵化物。這些化合物包括一級(RPH_2)、二級(R_2PH)及三級(R_3P)磷類諸如丁基磷、三級氧化磷類(R_3PO)諸如三丁基氧化磷、三級硫化磷(R_3PS)、一級($RP(O)(OX)_2$)、及二級($R_2P(O)(OX)$) 磷酸類諸如苯磷酸、對應之硫衍生物諸如 $RP(S)(SX)_2$ 及 $R_2P(S)SX$ 、該磷酸之酯類諸如磷酸二烷酯($(RO)_2P(O)H$)、烷基磷酸二烷酯($(RO)_2P(O)R$)、及二烷基次磷酸烷酯($(RO)P(O)R_2$)；亞磷酸(R_2POX)諸如二乙基亞磷酸、一級($(RO)P(OX)_2$)、二級($(RO)_2POX$)、及三級($(RO)_3P$)亞磷酸鹽、及其酯諸如單丙酯、二烷基亞磷酸烷酯($(RO)PR_2$)、及烷基亞磷酸二烷酯($(RO)_2PR$)。也可利用對應之硫衍生物，包括 $(RS)_2P(S)H$ 、 $(RS)_2P(S)R$ 、 $(RS)P(S)R_2$ 、 R_2PSX 、 $(RS)P(SX)_2$ 、 $(RS)_2PSX$ 、 $(RS)_3P$ 、 $(RS)PR_2$ 、及 $(RS)_2PR$ 。亞磷酸酯之實例包括亞磷酸三甲酯、亞磷酸三乙酯、亞磷酸二異丙酯、亞磷酸丁酯、及焦亞磷酸酯諸

如焦亞磷酸四乙酯。在所述之化合物中的烷基較佳含有 1 至 4 個碳原子。

[0076] 其他合適之含磷化合物包括磷酸氫鉍、鹵化磷諸如三氯化磷、溴化磷及碘化磷、二氯磷酸烷酯 $((RO)PCl_2)$ 、氯磷酸二烷酯 $((RO)_2PCl)$ 、二烷基磷氯 (R_2PCl) 、烷基磷酸烷酯氯 $((RO)(R)P(O)Cl)$ 、二烷基亞磷酸氯 $(R_2P(O)Cl)$ 及 $RP(O)Cl_2$ 。可應用之對應的硫衍生物包括 $(RS)PCl_2$ 、 $(RS)_2PCl$ 、 $(RS)(R)P(S)Cl$ 、及 $R_2P(S)Cl$ 。

[0077] 特別的含磷化合物包括磷酸鉍、磷酸二氫鉍、磷酸氫二鉍、二苯基磷氯、亞磷酸三甲酯、三氯化磷、磷酸、苯基磷氯、磷酸三甲酯、二苯基亞磷酸、二苯基次磷酸、氯硫磷酸二乙酯、甲基酸磷酸酯、及其他醇- P_2O_5 反應產物。

[0078] 可被使用以將氧化硼改質劑併入本發明之觸媒中的代表性含硼化合物包括硼酸、硼酸三甲酯、氧化硼、硫化硼、氫化硼、丁基硼二甲氧化物、丁基硼酸、二甲基硼酸酐、六甲基硼氮炔、苯基硼酸、三乙基硼烷、二硼烷及三苯基硼。

[0079] 代表性之含鎂化合物包括乙酸鎂、硝酸鎂、苯甲酸鎂、丙酸鎂、2-乙基己酸鎂、碳酸鎂、甲酸鎂、氫氧化鎂、溴化鎂、氫化鎂、乳酸鎂、月桂酸鎂、油酸鎂、棕櫚酸鎂、水楊酸鎂、硬脂酸鎂及硫化鎂。

[0080] 代表性之含鈣化合物包括乙酸鈣、乙醯基丙酮酸鈣、碳酸鈣、氯化鈣、甲氧化鈣、萘酸鈣、硝酸鈣、

磷酸鈣、硬脂酸鈣及硫酸鈣。

[0081] 代表性之含鋇化合物包括乙酸鋇、乙醯基丙酮酸鋇、碳酸鋇、氯化鋇、氫氧化鋇、硝酸鋇、磷酸鋇及硫酸鋇。

[0082] 在本發明之製程中所用之多孔性結晶材料可以與多種對在該製程中所利用之溫度及其他條件具抗性之黏合劑或基質材料混合。此種材料包括活性及鈍性材料諸如黏土、矽石及/或金屬氧化物諸如氧化鋁。後者可以是天然生成或包含矽石及金屬氧化物之混合物的凝膠狀沉澱物或凝膠形式。活性材料的使用易於改變觸媒之轉化率及/或選擇率，且因此通常並非較佳的。鈍性材料適合作為稀釋劑以在特定製程中控制轉化量，以致可經濟且有整齊地獲得產物，卻不需利用其他控制反應速率之措施。這些材料可被併入天然生成之黏土(諸如皂土及高嶺土)中，藉以改良該觸媒在商業操作條件下之壓碎強度。該等材料(亦即黏土、氧化物等)功能是作為觸媒之黏合劑。想要提供一種具有良好壓碎強度之觸媒，因為在商業使用時想要防止該觸媒破裂成粉末狀材料。這些黏土及/或氧化物黏合劑一般僅已被用於改良該觸媒之壓碎強度的目的。

[0083] 可與該多孔性結晶材料複合之天然生成的黏土包括蒙脫土及高嶺土族類；這些族類包括變膨潤土及一般已知為 Dixie、McNamee、Georgia 及 Florida 之高嶺土或其他所含之主要礦物質成份為多水高嶺土、高嶺土、地開石、珍珠石或多矽高嶺土者。此種黏土可以如原初開採

或起初受到鍛燒、酸處理或化學改質之原料狀態被使用。

[0084] 除了前述材料之外，該多孔性結晶材料可與多孔性基質材料(諸如矽石-氧化鋁、矽石-氧化鎂、矽石-氧化鋯、矽石-氧化鈦、矽石-氧化鉍、矽石-氧化鈦以及三元組成物諸如矽石-氧化鋁-氧化鈦、矽石-氧化鋁-氧化鋯、矽石-氧化鋁-氧化鎂、及矽石-氧化鎂-氧化鋯)複合。

[0085] 多孔性結晶材料與無機氧化物基質之相對比例變化極廣，而前者含量範圍佔該複合物之約 1 至約 90 重量%，且更常地特別當該複合物被製成丸形時，約 2 至約 80 重量% 的範圍內。

[0086] 可以在任何已知的反應槽內進行烷基化製程，但一般該甲醇及芳香族進料與上述觸媒接觸，而該觸媒粒子經配置在一或多個流化床中。可在單一階段中將該甲醇及芳香族進料之每一者注入該流化的觸媒中。然而，在一具體例中，可在多階段中，於該芳香族反應物注入該流化的觸媒的位置下游的一或多個位置上，將該甲醇注入該流化的觸媒中。例如，可將該芳香族進料注入單一垂直之觸媒流化床的下方部份，而在該床之多個垂直間隔的中間部份上將該甲醇注入該床，且產物由該床上方移出。可選擇地，可將該觸媒配置在多個垂直間隔的觸媒床中，而將該芳香族進料注入第一流化床的下方部份且將部份的甲醇注入第一床的中間部份且將部份的甲醇注入觸媒床下游或其附近。

[0087] 在本製程之烷基化階段中所利用之條件並未

狹窄地受限，但在甲苯之甲基化情況中，通常包括以下範圍：(a)溫度在約 500 及約 700°C 之間，諸如在約 500 及約 600°C 之間；(b)壓力在約 1 大氣壓及約 1000psig 之間(在約 100 及約 7000kPa 之間)，諸如在約 10psig 及約 200psig 之間(在約 170 及約 1480kPa 之間)；(c)在反應器裝填物中之甲苯莫耳數/甲醇莫耳數至少約 0.2，諸如約 0.2 至約 20；及(d)進入反應器之總氫進料的重量小時空間速度("WHSV")約 0.2 至約 1000，該芳香族反應物諸如約 0.5 至約 500，混合之甲醇試劑階段流約 0.01 至約 100，這些係以反應器中之總觸媒計。

[0088] 該甲醇及該芳香族進料間之反應的產物是包含對二甲苯及其他二甲苯異構物、水蒸氣、未反應之甲苯及/或苯、未反應之甲醇、酚類雜質、輕烯烴及其他輕氣體副產物及通常一些 C9+芳香族副產物之氣態流出物。此外，在該製程係於流化觸媒床中進行的情況下，該流出物將含有一些夾帶的固態觸媒及觸媒微粒。因此，離開該(最後)流化床反應器之氣態流出物通常通過整合的旋風分離器以移除一些所夾帶的觸媒固體且使其返回該烷基化反應器。

[0089] 該產物流出物離開在高溫下(一般在約 500 及約 600°C 之間)的烷基化反應器系統，且起初可使其通過熱交換器以致在該流出物流中之廢熱可被回收且用來加熱其他製程流。然而，較佳地，該產物流之任何起初的冷卻被限制以使該流出物蒸氣遠在露點之上，一般在約 240°F

(116°C)。

[0090] 在另外的冷卻之後，將該流出物蒸氣流饋至分離系統，其可包含一或多個分餾塔，其中未反應之甲醇及芳香族被回收且再循環至該烷基化步驟，該輕及重烴類被移除且其餘的流出物分成富含二甲苯之有機液相及廢水流。部份的酚類雜質在該富二甲苯的有機相中被濃縮且部份溶在該廢水流中以使該廢水流變酸性。

[0091] 一般，該酚類雜質包括酚、甲基酚及二甲基酚且在該二甲苯濾液中的含量是約 0.2ppmw 至約 1000ppmw 的酚，約 0.2ppmw 至約 1000ppmw 之甲基酚，及約 0.5ppmw 至約 1000ppmw 之二甲基酚。

[0092] 本發明可與其他使用甲苯及苯流之系統整合，諸如與甲苯之選擇性歧化作用及/或甲苯及芳香族 C9+ 物質之轉烷基化作用整合。

[0093] 本發明在以上已引用很多具體例及特定實例描述。對於精於此技藝者而言，鑒於以上詳細描述，很多變化將自動地受啟發。

[0094] 本文中所用之商品名係以 TM 符號或®符號指明，指明該名可受某些商標權保護，例如彼可以是在多個管轄區中之註冊商標。在本文中所引證之所有專利及專利申請案、測試程序(諸如 ASTM 方法、UL 方法及類似者)、及其他文件係藉由引用被整體併入，至此等揭示並非與本發明不一致的程度，且為供所有在此種合併被允許之管轄區之用。當數字下限及數字上限在本文中列述時，由

任何下限制至任何上限的範圍被預期。雖然本發明之說明性具體例已特別地描述，將了解：多種其他改良型對精於此技藝者是明顯且易於完成，卻於偏離本發明之精神及範圍。因此，本文所附之申請專利範圍的範圍並無意受限於在本文中所列述之實例及描述，反之，該等申請專利範圍可視為包含所有本發明所在之可專利之新穎性的特徵，包括將作為其同等物被精於本發明之相關技藝者所處理的所有特徵。

【符號說明】

1：裝置(適合進行苯及/或甲苯之烷基化的反應器

2A,2B：苯乙烯移除單元

3：分餾塔或分離器

4：裝置

5：對二甲苯移除單元

6：液相異構化單元

7：分餾器

11,12,13,14,15,18：導管

16：塔頂餾出物

17：流

20：管線

21：芳香族 C₉+s

22：已耗盡對二甲苯之流

100：新鮮進料

101,106,112,117,124：酚移除單元

102,104,113,115,116,118,120,122,125,127,134,137,140,142
,145,147：導管

103,108,114,119,126：苯乙烯移除單元

105：再循環之反應器產物

107,109：管線

110：反應器(分餾器塔,脫烷基塔)

111：甲苯流

121,128：二甲苯分離器

123,130：塔頂餾出物

129：塔頂產物

131,146：單一單元

132：已加增對二甲苯之流

133：對二甲苯回收單元

135,138,141：單一裝置

139：混合的二甲苯

143：異構化單元

申請專利範圍

1. 一種包括選擇性除去苯乙烯之芳香族烴流之純化方法，其包含於 100 至 275℃ 之溫度和等於或低於 9.8 WHSV 之流速下使含有苯乙烯及對二甲苯之該芳香族烴製程流與 MWW 分子篩/氧化鋁黏合劑觸媒接觸，藉以提供具有苯乙烯濃度低於 30ppm 的產物流且未增加該產物流之苯含量和對二甲苯之異構化。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該製程流包含烷基化製程下游的流出物，該烷基化製程包含使選自甲醇、二甲基醚(DME)或彼等之混合物之烷基化劑與苯及/或甲苯在適合之烷基化觸媒存在及合適條件下反應，藉以提供該製程流。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該方法選擇性地包括對二甲苯之製造，且包含：

使甲苯及/或苯與甲醇及/或 DME 在適合觸媒存在及合適條件下反應，藉以提供包含高於平衡量之對二甲苯以及苯乙烯之芳香族烴製程流。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在該芳香族烴製程流中對二甲苯的量以在該製程流中 C8 芳香族物質之總量計為大於 24 重量%。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該製程流進行選自分餾、結晶或吸附分離之至少一種另外的製程。

6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該方法是於氫的存在下。

7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該方法是非於氫之存在下。

8. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該 MWW 分子篩係選自 MCM-22、MCM-49 或 MCM-56。

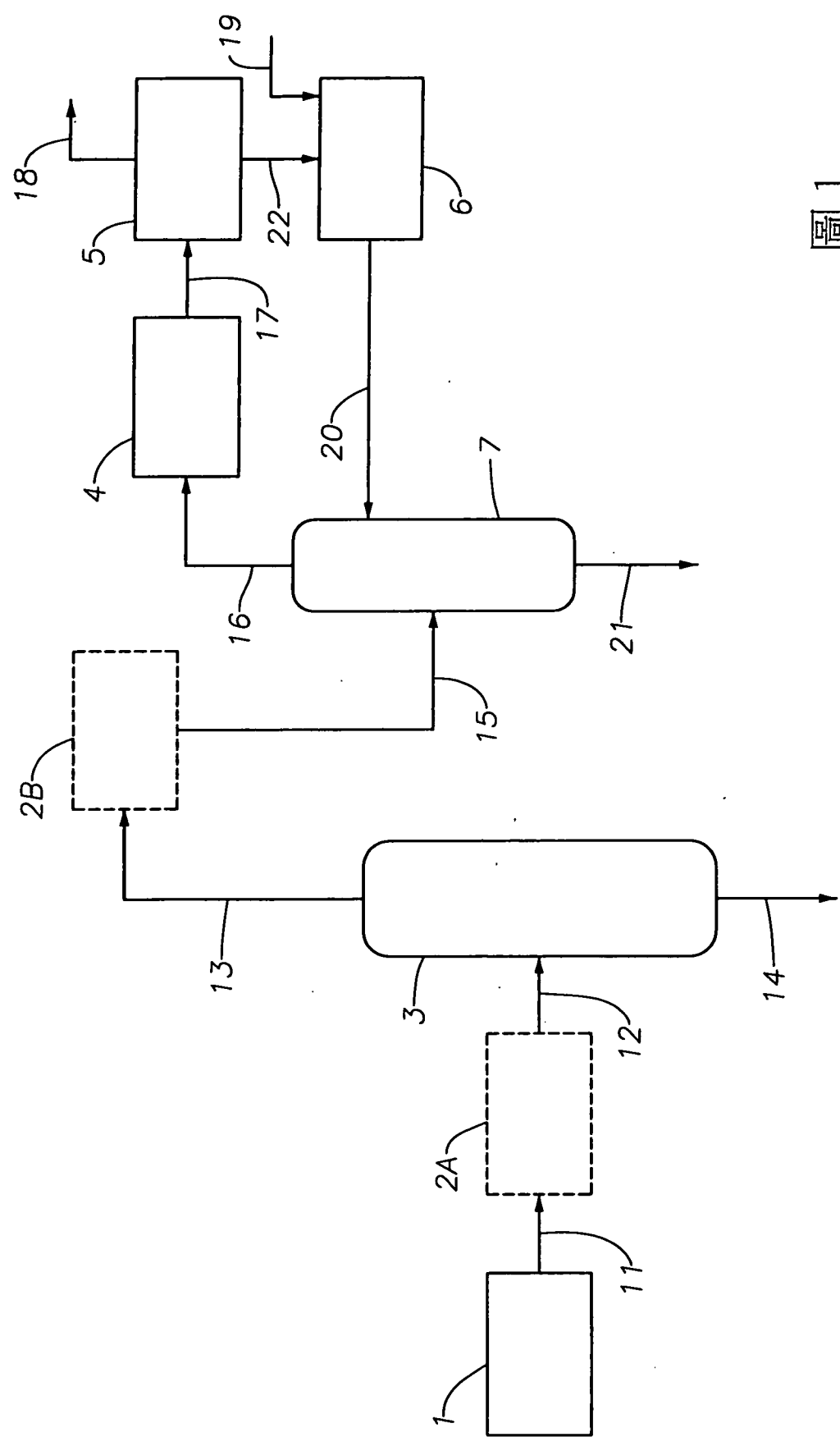
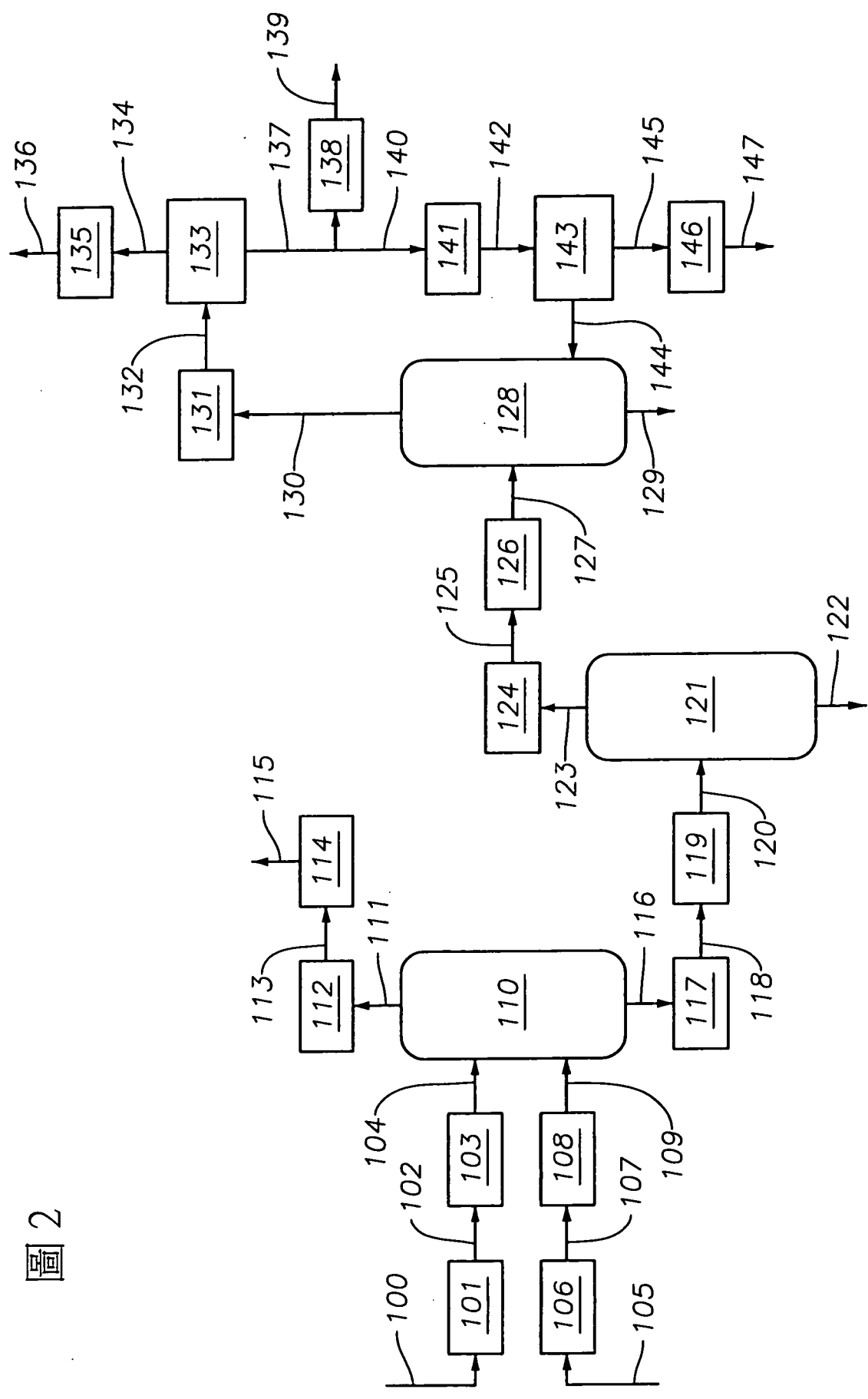


圖 1

圖 2



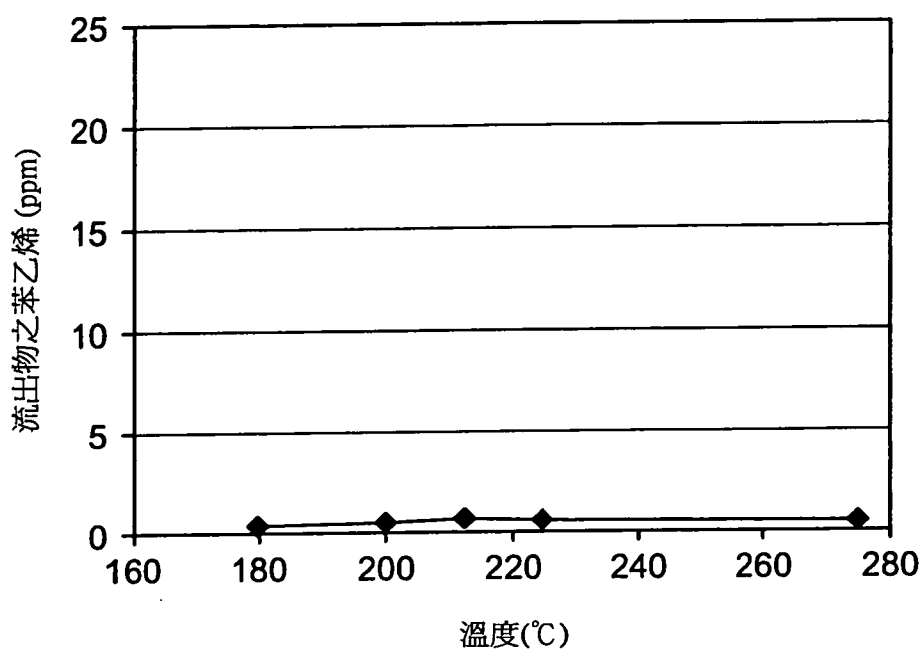


圖 3

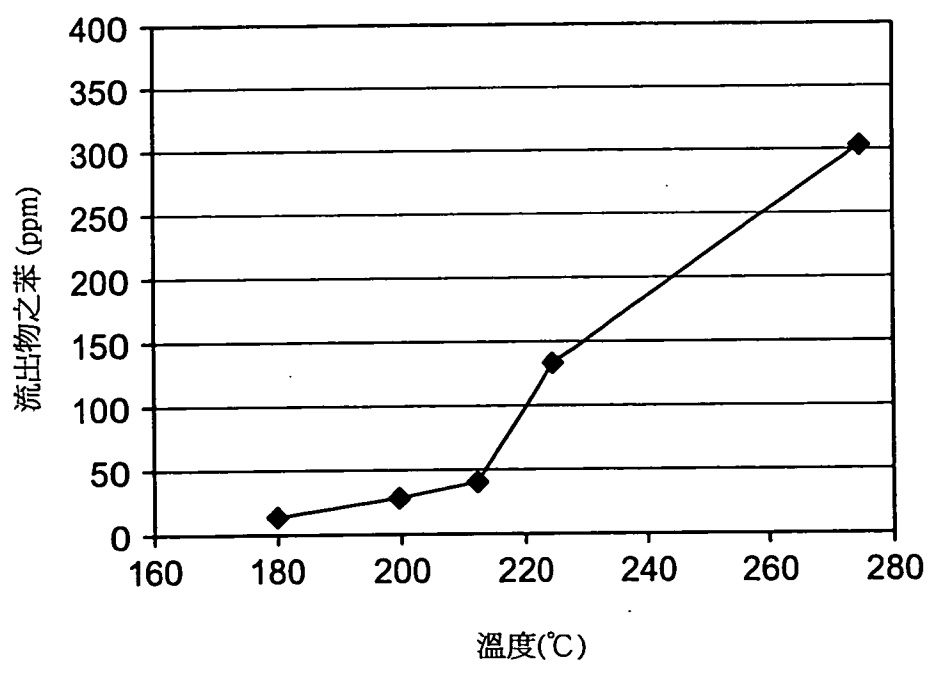


圖 4

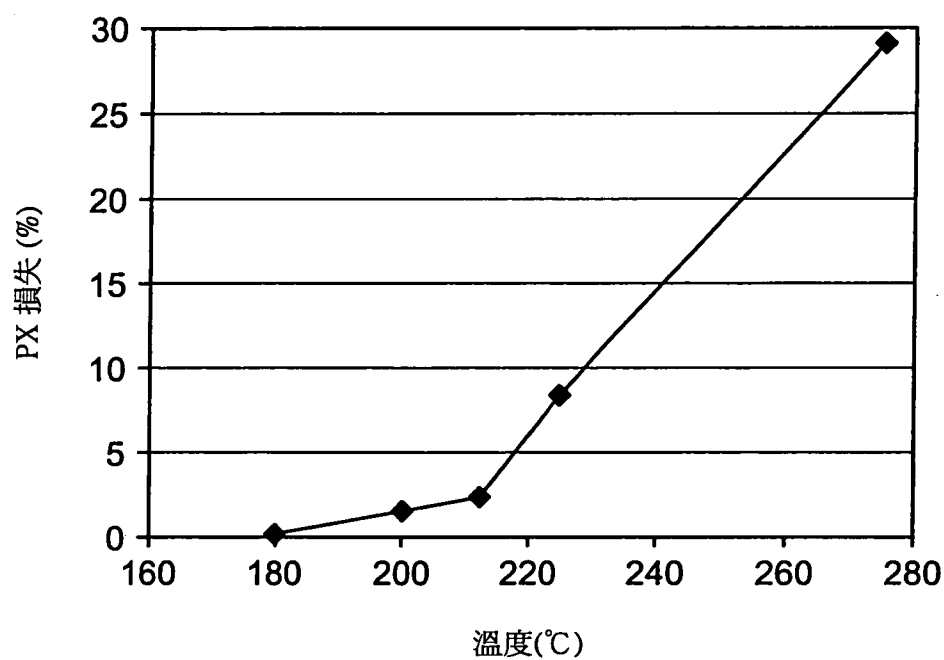


圖 5

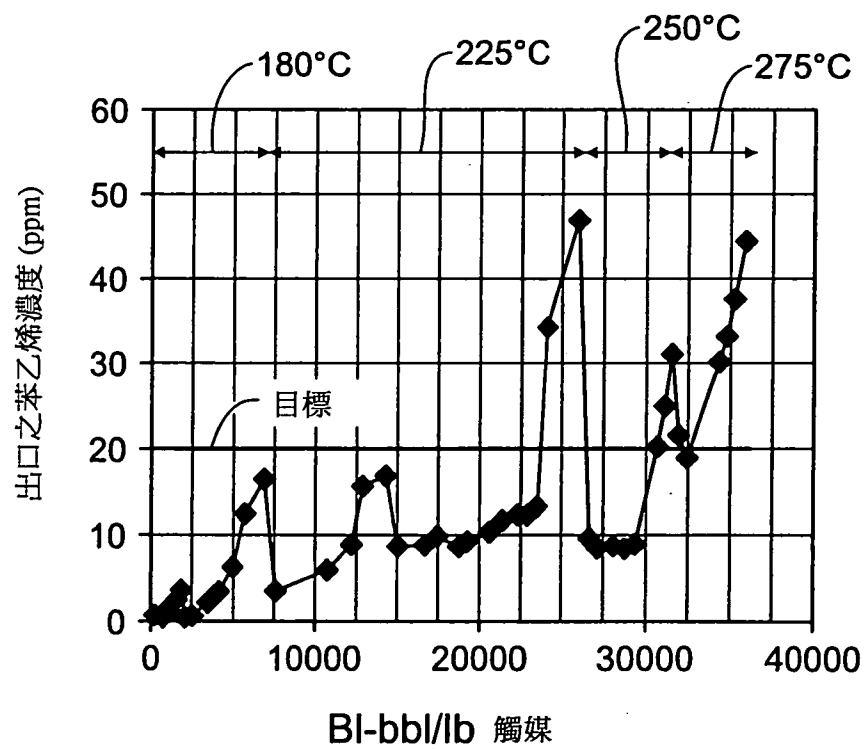


圖 6