

申請日期	86 年 5 月 9 日
案 號	86106200
類 別	C.09 7/08, B.01 3/60, C.07 C 7/00 Int. Cl ⁶

A4
C4

450993

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	藉由提取蒸餾自熱解汽油回收苯乙烯之方法
	英 文	Recovery of styrene from pyrolysis gasoline by extractive distillation
二、發明 創作人	姓 名	(1) 李福民 Lee, Fu-Ming (2) 喬瑟夫·傑瑞 Gentry, Joseph C. (3) 朗達·威雀理 Wytcherley, Randi Wright
	國 籍	(1) 美國 (2) 美國 (3) 美國
	住、居所	(1) 美國德州·凱帝契琳頓大道2102號 2102 Cherrington Drive, Katy, TX 77450, USA (2) 美國德州賀斯頓威爾契斯特四一九號 419 Wilchester, Houston, TX 77079, USA (3) 美國蒙大拿州·貝爾桂德溫泉社區路6933號 6933 Springhill Community Road, Belgrade, Montana 59714, USA
	代 表 人 姓 名	(1) 利莎·卡德納 Gardner, Lisa Fries
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 格利斯國際股份有限公司 Glitsch International, Inc.
	國 籍	(1) 美國
	住、居所 (事務所)	(1) 美國德州達拉斯·薩林頓大道四九〇〇號 4900 Singleton Boulevard, Dallas, TX 75212 U.S.A.
	代 表 人 姓 名	(1) 利莎·卡德納 Gardner, Lisa Fries

裝

訂

線

五、發明說明(1)

發明之背景介紹

本發明的特色之一係關於自熱解汽油流中分離出特定的化合物，該熱解汽油主要含有帶取代基之不飽和芳香族成份。此特定的化合物係以提取蒸餾法自密集沸騰（密集沸騰）的芳香族及非芳香族碳氫化合物中分離而得。本發明的另一特色為在此提取蒸餾過程中僅使用環丁砜（四亞甲基砜）或其與水的混合物作為溶劑（或稱提取劑或霧沫劑）。

提取蒸餾法一般均知其為一種分離組成成份相對揮發性近於1（意即具有相等的揮發性或幾近相同的沸點）之混合物的技術。傳統的分餾方法不易分離此種混合物的成份。在提取蒸餾法中，溶劑先引入位於待分離混合物原料的入口之上的蒸餾管柱。此管柱中的溶劑可改變化合物的相對揮發性使其差異性加大，也因而可使相同分離效果的步驟減少，或使具有相同步驟數的過程的分離效果較大。此溶劑對於高沸點之原料成份的揮發性的影響力足以促成各種原料成份分離，並與底段餾分一起析出。詳見文獻：

"Extractive distillation Saves Energy" by Ian Sucksmith. Chemical Engineering, June 28, 1982, pages 91 - 95. 其它有關提取蒸餾技術的文獻包括："Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers" by Philip A. Schweitzer, McGraw-Hill Book Company, 1979, pages 1 - 135 to 1 - 143; 和 Perry's Chemical Engineers

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(2)

Handbook, 6th Edition, McGraw-Hill Book
Company, 1984, pages 13-53 to 13-57

由密集沸騰的芳香族和非芳香族碳氫化合物混合物(熱解汽油)中以提取蒸餾法分離出有取代基之不飽和芳香族,特別是苯乙烯,為一般均知的方法,如:U. S. Pat. Nos. 3,684,665;
3,763,015; 2,480,919;
4,031,153; 3,328,267;
2,467,197; 2,385,235;
2,380,019和3,210,259。自存在於熱解汽油流中的特定化合物分離出苯乙烯,即用提取蒸餾法自乙苯或鄰-二甲苯中分離出苯乙烯的相關專利資料如:U. S. Pat. No. 4,966,656。不過,仍需要發展比現今提取蒸餾熱解汽油所通用的溶劑更具有選擇性的溶劑。尤其宜發展一種使用更具有選擇性的溶劑及其它技術的改良式提取蒸餾製程來生產高純度苯乙烯,因為此化合物是各種塑膠的重要原料。

發明之節要

本發明之目的係在提供一種使用有選擇性的溶劑(或稱提取劑或霧沫劑)提取蒸餾內含密集沸騰的芳香族及非芳香族碳氫化合物的熱解汽油流、以生產高純度的有取代基之不飽和芳香族化合物(尤其是苯乙烯)的製造方法。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明(3)

本發明之另一目的係在提供一種內含碳氫化合物溶劑及水的提取劑混合物。

此外，根據本發明製造方法，含有大量有取代基之不飽和芳香族化合物的熱解汽油原料可用提取蒸餾的方式由其中分離出至少一種特定的該不飽和芳香族化合物，所使用的一種較佳的混合物溶劑，由水和主要成份環丁砜組成。

根據本發明的多重步驟製造方法，可以由熱解汽油原料中生產高純度苯乙烯。

根據本發明的較佳體系，此製造方法使用主要含有兩種成份的溶劑提取蒸餾含有至少一種有取代基之不飽和芳香族和至少一種密集沸騰的芳香族或非芳香族碳氫化合物原料，可自至少一種密集沸騰的芳香族或非芳香族碳氫化合物中分離出至少一種有取代基之不飽和芳香族碳氫化合物。此製造方法所產生的頂段產物含有的此至少一種有取代基之不飽和芳香族較原料少（體積百分比），其所含有的此至少一種芳香族的或非芳香族碳氫化合物較原料多（體積百分比）；而其底段產物含有溶劑，以及較原料多（體積百分比）的此至少一種有取代基之不飽和芳香族和較原料少（體積百分比）的此至少一種芳香族的或非芳香族碳氫化合物。此至少一種的有取代基之不飽和芳香族係自溶劑中分離出，並由底段產物中回收。

溶劑的成份之一宜選自下列：丙烯碳酸脂，環丁砜（四亞甲基砜），甲基二甘醇一乙醚，1-甲基-2-吡咯

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(4)

啖二酮，2-吡咯啖二酮，和其混合物，而溶劑的另一個成份則為水。此溶劑的較佳成份為環丁礬。

另一種較佳的體系中，原料中的此至少一種有取代基之不飽和芳香族為苯乙烯，而此至少一種芳香族或非芳香族碳氫化合物為鄰-二甲苯。

溶劑對原料的重量比值範圍宜在約0.5:1~50:1更宜在2:1和20:1。同時，原料沸騰的溫度範圍宜在約100℃~180℃。

該至少一種的有取代基之不飽和芳香族的沸點和該至少一種的芳香族或非芳香族碳氫化合物的沸點宜相差約0.1~10℃。

另外，根據本發明製造方法可用提取蒸餾法自至少一種密集沸騰的芳香族或非芳香族碳氫化合物的混合物中分離出苯乙烯，所使用的雙成份提取溶劑中的第一成份係選自：丙烯酸酯，環丁礬（四亞甲基礬），甲基二甘醇一乙醚，1-甲基-2-吡咯啖二酮，2-吡咯啖二酮，及其混合物，第二成份則為水，而生成一種苯乙烯含量相當高的溶劑餾分，並自該溶劑餾分中將苯乙烯移出。此至少一種的密集沸騰芳香族或非芳香族碳氫化合物特別宜為鄰-二甲苯。同時，該提取溶劑的第二成份對第一成份的重量比值宜約為0%到20%。

本發明的另一特色是此製造方法可自含苯乙烯和至少一種密集沸騰的芳香族或非芳香族碳氫化合物的原料中生產苯乙烯：將該原料投入蒸餾區中，再投入雙成份提取溶

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明(5)

劑，該溶劑主要含的第一成份係選自：丙烯碳酸脂，環丁砜（四亞甲基砜），甲基二甘醇一乙醚，1-甲基-2-吡咯啉二酮，2-吡咯啉二酮，及其混合物，第二成份則為水，在該蒸餾區以該提取溶劑將供料蒸餾以產生苯乙烯含量較之於原投入蒸餾區之溶劑為高的溶劑餾分，及一個頂段餾分，其內含該至少一種密集沸騰的芳香族或非芳香族碳氫化合物，且其苯乙烯含量較原料高，自該蒸餾區取出該溶劑餾分及該頂段餾分。

在一種較佳的該製造方法中，該雙成份提取溶劑的雙成份係分別投入該蒸餾區中。較佳的原料係為熱解汽油。

在本發明的一種更佳的體系中，該原料係由熱解汽油分餾而形成，所產生的C₈流主要為含8個碳的碳氫化合物，該C₈流即構成投入該蒸餾區的原料。此外該C₈流在投入該蒸餾區前尚可先行氫化反應以使其中任何乙炔氫化，而此C₈流氫化反應宜在不致於使大量的苯乙烯轉化成乙基苯的條件下達成。

進行本發明時更宜使一部份該頂段餾分氫化以產生含甲苯及二甲苯的混合物。

此外，上述溶劑餾分宜投入一個剝離區，以使苯乙烯、一部份該芳香族或非芳香族碳氫化合物及水自溶劑中分離到剝離頂段流，再構成一個溶劑較少的底段流，再回收到該蒸餾區中充作該雙成份提取溶劑的第一成份。此剝離頂段流宜投入苯乙烯純化區中，在此區中碳氫化合物的成

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(6)

份(包括較苯乙烯和水輕的環戊二烯)均被分離成苯乙烯精煉頂段流,純化了的苯乙烯被分離成苯乙烯精煉支流,而內含部份該提取蒸餾溶劑的第一成份的苯乙烯精煉底段流則在該苯乙烯純化區中形成。之後宜將此苯乙烯精煉底段流加以處理以便回收一部份該提取蒸餾溶劑的第一成份供該製造方法重覆使用。

上述製造方法中,宜將水由頂段流中分離出,此頂段流係自該提取蒸餾區、該剝離區及該苯乙烯純化區排出者,並再回流到該蒸餾區作為該雙成份提取溶劑的部份第二成份。

該雙成份提取溶劑對該原料的重量比值宜介於約1:1~20:1,此原料沸騰的溫度範圍約在100℃~180℃,在該苯乙烯與該至少一種密集沸騰的芳香族碳氫化合物的沸點差距宜在約0.1℃~10℃。

其它目的及優點將可在下列詳述及申請專利範圍中呈現。

本發明的詳細說明

在提取蒸餾法中,將試劑(稱為“溶劑”或“提取劑”或“霧沫劑”)加入待分離混合物原料中,以改變混合物成份的相對揮發性,使生成的成份揮發性差異加大,並得以達成以蒸餾分離。所加入的溶劑通常係選用對於待分離的成份具有高選擇性的溶劑。高選擇性一詞與混合物成份的揮發性因溶劑的存在而導致變化有關。混合物成份的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(7)

相對揮發性差異愈大，愈易以分餾法分離這些成份。因此，高選擇性溶劑能引起混合物成份相對揮發性差異加大，這些混合物成份的分離蒸餾步驟較少，其回流量較少，產物純度較高。“密集沸騰”一詞係指原料成份在蒸餾的條件下幾乎具有相同的沸點。

任何含有至少一種有取代基之不飽和芳香族和至少一種芳香族的或非芳香族碳氫化合物、且為密集沸騰的碳氫化合物原料均可使用本發明的製造方法。

適用的原料成份（非僅限於此）包括：苯乙烯，鄰二甲苯，茴香油素，甲苯，二環戊二烯，p-二甲苯，乙基苯，2，5-二甲基塞吩，6，6-二甲基fulvene，苯基乙炔，m-二甲苯，異丙基苯，乙烯基原荛烯和烯丙苯，均常見於熱解汽油中。此類成份也可在其它碳氫化合物原料中發現，如：煤焦油液和觸媒改造的石腦油。

溶劑對此含碳氫化合物的原料混合物的重量比值不拘。溶劑對原料的重量比值範圍宜在約0.5：1～50：1，更宜在約2：1～20：1。

適用的管柱總高度、充填的管柱高度、管柱直徑及提取蒸餾管柱的數目不拘。確實的管柱規格設計須視其工作量、原料的實際成份、溶劑的實際組成、預定回收率及其後有取代基之不飽和芳香族產物的純度以及其它考量而定。

下列實施例係用以進一步的說明本發明，而非過度地侷限本發明的領域。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

紙

五、發明說明(8)

實施例 I

本實施例係在展示用以提取蒸餾熱解汽油原料的幾種溶劑。

在含有 35.3% 甲苯，4.3% 乙烯基原莖烯，11.8% 乙苯，3.3% p-二甲苯，0.2% 2,5-二甲基-硫二烯伍環，5.5% 鄰-二甲苯，0.5% 二環戊二烯，27.9% 苯乙烯，0.1% 烯丙基苯，0.3% 6,6-二甲基富烯(重量%)的熱解汽油原料中加入幾種不同溶劑：原料比值的提取溶劑。將全體混合物(包括提取溶劑)在回流狀態下進行加熱，使其在含有一個理論階段和配備著總回流冷凝器的氣相-液相平衡蒸餾器中維持約 20-60 分鐘。在加入溶劑之前將原料和熱解汽油的平衡氣態樣品取出。將溶劑以 1:1 和 5:1 的溶劑：原料比值加入蒸餾器中。在達成平衡之後，自座落在總回流冷凝器下的隔板將一小部份冷凝的氣態樣品取出。以氣相層析儀分析此樣品及氣相中原料成份的重量分率。其相對揮發性 R^1 則以下式計算：

$$R^1 = (Y_1 / Y_2) / (X_1 / X_2) \\ = (Y_1 / X_1) / (Y_2 / X_2)$$

在本實施例中， Y_1 和 Y_2 分別為氣相中鄰-二甲苯和苯乙烯的重量分率，而 X_1 及 X_2 分別為液相中鄰-二甲苯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明(9)

和苯乙烯的重量分率。本實施例選用鄰-二甲苯和苯乙烯係因為其分離的困難度。此二化合物的測試結果則在表 I 中概述。

下列係為測試的溶劑：1-甲基-2-吡咯啉二酮，環丁酮，脂肪腈，1-(2-氨基乙基)哌嗪，n-甲基鹽基嗎啡啉，2-吡咯啉二酮，丙稀碳酸脂，甲基二甘醇一乙醚。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (10)

表 I

溶劑 : Feed 重量比	溶劑	相對揮發性 ox/sty
0:1	無溶劑	1.0
1:1	1-甲基-2-吡咯啉二酮	1.4
1:1	環丁酮	1.4
1:1	脂肪腈	1.3
1:1	1-(2-氨基乙基)哌嗪	1.2
1:1	N-甲醯基嗎啡啉	1.3
1:1	2-吡咯啉二酮	1.4
1:1	丙烯酸酯	1.3
1:1	甲基二甘醇一乙醚	1.2
5:1	1-甲基-2-吡咯啉二酮	1.6
5:1	環丁酮	1.7
5:1	脂肪腈	1.4
5:1	1-(2-氨基乙基)哌嗪	1.3
5:1	N-甲醯基嗎啡啉	1.5
5:1	2-吡咯啉二酮	1.7
5:1	丙烯酸酯	1.4
5:1	甲基二甘醇一乙醚	1.4

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (11)

表 I 中的測試結果清楚的顯示出所選用的幾種提取試劑具有較高的相對揮發性，因此，根據本發明，對於自密集沸騰之芳香族和非芳香族碳氫化合物中分離出有取代基之不飽和芳香族（尤其是苯乙烯）應為較有效的溶劑（提取劑）。

實施例 I I

此實施例係在展示以環丁酮作為提取溶劑來提取蒸餾實施例 I 中所描述的原料混合物。蒸餾的裝置係根據實施例 I 的描述。此實驗中，將 75 克熱解汽油原料加入氣相—液相平衡蒸餾器中，再將原料及氣態樣品取出分析。將溶劑以 1 : 1（加入 75 g r a m s）和 5 : 1（加入 375 g r a m s）的溶劑：原料比值加入蒸餾器中。在達成平衡之後，在達成平衡之後，自座落在總回流冷凝器下的隔板將一小部份冷凝的氣態樣品取出。以氣相層析儀分析此樣品及氣相中原料成份的重量分率。測試結果則在表 I I 中概述。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (12)

表 I I

成份	內容	相對	相對	相對
		揮發性	揮發性	揮發性
		A/B	A/B	A/B
		無溶劑	1:1溶劑 ¹ :原料	5:1溶劑 ¹ :原料
A	鄰-二甲苯	1.0	1.4	1.7
	甲苯	3.1	3.6	4.5
	乙苯	1.4	1.8	2.2
	對-二甲苯	1.3	1.8	2.3
	2,5-二甲基	1.3	1.7	2.1
	噻吩			
	二環戊二烯	0.5	0.9	1.2
	6,6-二甲基	0.6	0.6	0.6
	富烯			
	乙烯原莖烯	1.3	2.5	3.8
	烯丙苯	0.7	0.8	0.9
B	苯乙烯			

¹使用環丁酮作為提取劑

實施例 I I 中的結果可與實施例 I I I 中的結果比較。
 其中涉及測試 2-吡咯啉二酮 (實施例 I 中所見的一種

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

紙

五、發明說明 (13)

化合物)，使其與以環丁酮作為提取劑分離鄰—二甲苯和苯乙烯以達成理想的分離結果相同。

實施例 I I I

本實施例係在展示以 2-吡咯啉二酮為提取劑來提取蒸餾實施例 I 中的原料混合物。蒸餾的裝置係根據實施例 I 的描述。此實驗中，將 75 克熱解汽油原料加入氣相—液相平衡蒸餾器中，再將原料及氣態樣品取出分析。將溶劑以 1 : 1 (加入 75 g r a m s) 和 5 : 1 (加入 3.75 g r a m s) 的溶劑：原料比值加入蒸餾器中。在達成平衡之後，自座落在總回流冷凝器下的隔板將一小部份冷凝的氣態樣品取出。以氣相層析儀分析此樣品及氣相中原料成份的重量分率。測試結果則在表 I I I 中概述。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (14)

表 I I I

成份	內容	相對	相對	相對
		揮發性	揮發性	揮發性
		A/B	A/B	A/B
		無溶劑	1:1溶劑 ¹ :原料	5:1溶劑 ¹ :原料
A	鄰-二甲苯	1.0	1.4	1.7
	甲苯	3.1	4.0	4.3
	乙苯	1.4	1.8	2.2
	對-二甲苯	1.3	1.8	2.2
	2,5-二甲基	1.3	1.7	2.0
	噻吩			
	二環戊二烯	0.5	0.8	1.1
	6,6-二甲基	0.6	0.6	0.7
	富烯			
	乙烯原烯	1.3	2.4	3.5
B	烯丙苯	0.7	0.8	0.9
	苯乙烯			

¹使用 2-吡咯烷酮作為提取劑

從表 I I 及表 I I I 中的結果可看出環丁酮和 2-吡咯啉二酮具有類似的選擇性。不過以環丁酮較佳，對於分離密集沸騰的芳香族的及非芳香族的碳氫化合物中的有取

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (15)

代基之不飽和芳香族、尤其是苯乙烯時具有較高的沸點。

實施例 I V

本實施例係在展示使用水和環丁酮的混合物溶劑來提取蒸餾熱解汽油原料中的苯乙烯。

本實施例展示以水和環丁酮的混合物為提取溶劑來提取蒸餾實施例 I 中的原料混合物。蒸餾的裝置係根據實施例 I 的描述。此實驗中，將 25 克熱解汽油原料加入氣相—液相平衡蒸餾器中，再將原料及氣態樣品取出分析。將溶劑以 5 : 1 (加入 125 g r a m s) 和 10 : 1 (加入 250 g r a m s) 的溶劑：原料比值加入蒸餾器中。同時將水加入蒸餾器，並使其濃度在各比值下維持為總溶劑重量的 3 %。在達成平衡之後，自座落在總回流冷凝器下的隔板將一小部份冷凝的氣態樣品取出。以氣相層析儀分析此樣品及氣相中原料成份的重量分率。測試結果則在表 I V 中概述。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (16)

表 I V

成份	內容	相對	相對	相對
		揮發性	揮發性	揮發性
		A/B	A/B	A/B
		無溶劑	1:1溶劑 ¹ :原料	5:1溶劑 ¹ :原料
A	鄰-二甲苯	1.0	1.8	1.8
	甲苯	2.9	4.6	4.2
	乙苯	1.4	2.4	2.5
	對-二甲苯	1.3	2.4	2.5
	2,5-二甲基	1.3	2.1	2.2
	噻吩			
	二環戊二烯	0.5	1.4	1.6
	6,6-二甲基	0.6	0.6	0.6
	富烯			
	乙烯原茨烯	1.3	4.4	4.9
B	烯丙苯	0.7	0.9	1.0
	苯乙烯			

¹使用環丁酮 + 3 % 水作為提取劑

從表 I I 及表 I V 中的結果可看出環丁酮（四亞甲基酮）在與水形成混合物溶劑後，對於分離密集沸騰的芳香族的及非芳香族的碳氫化合物中的有取代基之不飽和芳香

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

錄

五、發明說明 (17)

族、尤其是苯乙炔較為有效。

實施例 V

使用由環丁礪組成的提取溶劑混合物，在管內充有 24 feet 金屬網目不銹鋼填料 (Goodloes Style # 773) 的提取蒸餾管柱 (直徑為 3 - i n c h) 中進行實驗工廠測試。管柱以隔絕物予以隔熱避免熱流失。使用一種雙迴路的溫差環流系統重沸器 (熱輸入最高功率 4000 watts) 在管柱中產生沸騰。使用冷凝管將頂端蒸氣冷凝。將一部份由收集器收集到的冷凝液回流到提取蒸餾管柱的上端，並將其餘液體自收集器中取出作為殘留產物。提取蒸餾管柱的詳細結構如圖 1 所示。

在圖 1 中，用泵 2 將熱解汽油原料 (碳氫化合物原料) 由原料存放桶 1 經管路 1 移送到提取蒸餾管柱 S，其移送速度為 45 ml / min。物流在進入提取蒸餾管柱 5 之前係用熱油在距離管柱底部 14 feet 處以熱交換器 4 加熱到 58 °C。其原料組成物列於表 V 中。內含 0.1 ~ 0.3 wt % 水的環丁礪以泵 7 經管路 8 投入提取蒸餾管柱 5 中距管柱底部 21 feet 處。環丁礪的投入速度為 435 ml / min，物流係以熱交換器 9 中的熱油加熱到 59 °C。將去離子水以泵 21 經由管路 22 以 20 ml / min 的速度投入重沸器之上的提取蒸餾管柱 5。使用真空泵在減壓狀態 (絕對壓 65 mm Hg) 下操作此管柱。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (18)

重沸器以約 3 2 0 0 ~ 3 5 0 0 w a t t s 在管柱中產生沸騰。其殘留液蒸氣流經管路 1 0 由提取蒸餾管柱 5 的上端排出，並以內含乙二醇／水混合冷凍劑的冷卻器 1 1 冷凝。其冷凝器殘留液經管路 1 1a 移送到收集器 1 2 的頂端，在此處碳氫化合物及水即進行分離。部份碳氫化合物相以 0 . 3 : 1 . 0 的回流比回流到管柱，其餘者則取出作為殘留產物（速度 3 7 m l / m i n . ）。水相則由水平控制自收集器 1 2 中移除。提取蒸餾管柱 5 在穩態運轉時的失壓約為 1 6 ~ 1 8 m m H g 。由提取蒸餾管柱 5 底端提取的提取流含 9 9 . 3 重量 % 環丁酮、0 . 6 8 重量 % 苯乙烯、至多 1 p p m w 的鄰 - 二甲苯、至多 1 5 p p m w 的烯丙基苯，及 0 . 1 重量 % 以下的水。提取流及 raffinate 流的組成則列入表 V 中。

環丁酮溶劑係以圖 2 中樣品剝離器 2 6 回收。此系統包括：一個直徑為 3 - i n c h 的管柱，其剝離段內部充有 6 feet GempakX 4 BG 波紋狀結構的不銹鋼填料，而精餾段部份則充有 4 feet Goodloes 編織金屬網目不銹鋼填料（Style # 7 7 9）；一個冷凝器分管和傾析器；一個頂端水收集系統；一個苯乙烯粗產物流的回流分流器；一個原料預熱及計量系統；及一個專為收集已去除溶劑的系統。

如圖 2 所示，將自提取蒸餾管柱 5（富含溶劑）排出的提取流從提取桶 2 0 以泵 2 4 經由管路 2 3 移送加到樣品剝離器 2 6。此提取流的投入速度為 7 0 0 m l /

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (19)

m i n . , 且在進入樣品剝離器 2 6 之前以熱交換器 2 5 加熱到 $93 \sim 95^{\circ}\text{C}$ 。將約 $75 \text{ grams} / \text{min}$ 的水自水桶 2 7 經管路 2 8 移送到物流產生器 2 9 以便在 200°C 下產生超受熱物流，再投入物流剝離器 2 6 的底端。此鍋中可容納約 1 2 公升水並以加熱罩維持在 160°C 。剝離器係在絕對壓 70 mm Hg 下操作。

將頂端蒸氣流經由管路 3 0 移出並以冷卻器 3 1 冷凝，再排放到頂端收集器 3 2，在此將部份的碳氫化合物相以回流比值 2 : 1 回流到剝離器中。其餘的冷凝液則經管路 3 5 以 $12 \sim 14 \text{ ml} / \text{min}$ 的速度取出作為苯乙炔粗產物。將其頂端蒸氣冷凝液經管路 3 5 以 $56 \sim 65 \text{ ml} / \text{min}$ 的速度收集器 3 2 取出。將此溶劑（內含 $99.8 \text{ wt} \%$ 環丁酮， $0.1 \sim 0.3 \text{ wt} \%$ 水，及少量碳氫化合物）自鍋壺中經管路 3 7 取出，以冷卻器 3 8 冷卻，再以 $680 \sim 690 \text{ ml} / \text{min}$ 的速度排放到容器 3 9。經管路 3 4 的苯乙炔粗產物內含 $99.9 \text{ wt} \%$ 苯乙炔。

為了將粗苯乙炔中的少量重成份移除，以及改善產物的顏色，便在管柱的頂端進行總批蒸餾以便蒸餾此純化的苯乙炔。此總批蒸餾管柱的簡圖如圖 3 所示。使用一個直徑為 3 - i n c h 的管柱 4 0。其內充有 1 2 f e e t 的 G o o d l o e X 編織金屬網目不銹鋼填料（S t y l e # 7 7 3）。此系統尚包括：線上回流分流器及冷凝器 4 1，頂端產物收集系統 4 2，及配上電加熱罩

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

錄

五、發明說明 (20)

的 1 2 公升的鍋壺 4 3 作為重沸器的熱源。以 5 : 1 的回流比率，鍋壺溫度在 7 5 °C 及 4 9 m m H g 絕對管柱壓下，將此純化的苯乙烯（純度 9 9 . 9 + % ）自管柱頂端回收。

表 V

內 容	原 料	頂 端	底 端
二環戊二烯	0.26	0.40	<1 PPM
苯	0.22	0.23	<1 PPM
甲苯	35.81	36.54	<1 PPM
乙烯原茨烯	3.73	3.95	<1 PPM
乙苯	12.03	13.47	<1 PPM
p-二甲苯	2.97	3.13	<1 PPM
m-二甲苯	7.45	7.84	<1 PPM
茴香油素	395 PPM	431 PPM	<1 PPM
o-二甲苯	4.52	5.79	<1 PPM
苯乙烯	23.82	18.91	0.68
烯丙苯	390 PPM	573 PPM	15 PPM
水	0.076	<50 PPM	0.0109
非芳香族	8.93	9.57	<1 PPM
2,5-二甲基噻吩	172 PPM	195 PPM	<1 PPM
溶劑（環丁酮）	0	0.37	99.3

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (21)

圖 4 則展示本發明施行在工業工廠的立視圖器。其中工廠 50 宜使用 (但是非必要) 分餾器 51，將熱解汽油經管路 52 投入，以造成 C_8 緊密分離，再經管路 53 離開蒸餾塔，使 $C-7$ 及較輕的物質離開經管路 54 此分餾器 51，而 $C-9$ 和較重物質以底段經管路 55 離開蒸餾塔。

宜將此緊密分離的 C_8 流 (但是非必要) 經管路 57 投經氫化器 56。此氫化過程係溫和進行，因而可選擇性的將任何乙炔化合物 (如：苯乙炔) 予以氫化，而不致於將苯乙烯轉化成乙苯。由於此乃是一道附加的程序，故而在圖中以繞道管路 58 及適切或裝閥表示可乎以省略。氫化器的輸出係經管路 59，與經由管路 58 傳送的富含苯乙烯原料，或與經管路 60 傳送的任何來源共同供料至提取蒸餾管柱 61。管柱 61 則以充填塔展示。精餾溶劑係自下文即將討論的工廠部份經管路 62 引入塔中。其係經管路 60 在富含苯乙烯之物質進料之上供料。以位於精餾溶劑輸入管路中的加熱器 63 及位於管柱底部的重沸器電路 63a 對此塔加熱。水 (根據本發明係為提取蒸餾溶劑中的第二個成份) 即經管路 64 引入提取蒸餾管柱 61。

在提取蒸餾管柱 61 中，蒸餾的條件被精餾溶劑及水成份所改良，以致於苯乙烯易於向下流經塔，與溶劑一併經底端管路 65 排出，而其它芳香族及非芳香族化合物則自頂端經管路 66 蒸餾。此物流中的芳香族基本上為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (22)

C₈' s，如：乙苯及對－、鄰－、間－二甲苯，而非芳香族頂端物質基本上則為C－9環烷烴及C－9烷烴。在管路66中的頂段流經冷凝器67流到分離鼓68，在將一部份樣品取出經管路69重新進料回流。頂段冷凝液中其餘的有機部份經管路70進料至水處理器71，在此被氫化產生基本上為甲苯／二甲苯的混合物，經管路72到一個甲苯／二甲苯提取裝置（未展示）。水處理器中的氫係經管路73供應。將水由冷凝鼓68經管路74取出，進料至水鼓水鼓75。

將提取蒸餾管柱61的底部管路65中富含苯乙烯的溶劑進料至溶劑剝離器76（以充填塔顯示）。剝離所需的熱部份由重沸器電路77供應至塔中。在溶劑剝離器76中造成苯乙烯由溶劑中分離，此苯乙烯經頂端管路78離開剝離器，流經冷凝器79進入冷凝鼓80。取出部份冷凝液並經管路81進料至剝離塔76回流。其餘的碳氫化合物流則經管路82進料到苯乙烯純化管柱83。水由冷凝鼓80的長腳取出經管路84送達水鼓75。溶劑剝離器76的底段流為精餾溶劑，自塔中流出經管路90及經蒸氣生產器91以便在經管路62回流至提取管柱61之前將熱移去。溶劑再生器92配備有一個重沸器電路93及淨化管94。其藉著側管路96自精餾溶劑管路90收集到一些精餾溶劑，及經管路95自生產器91收集蒸氣。再生器92的出口則經管路97向溶劑剝離器的底部。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

紙

四、中文發明摘要(發明之名稱：

藉由提取蒸餾自熱解汽油回收苯乙烯之方法

一種可自熱解汽油混合物分離出有取代基之不飽和芳香族(至少一種)的提取蒸餾過程。此熱解汽油混合物含有該芳香族及至少一種密集沸騰的芳香族或非芳香族碳氫化合物。此提取蒸餾過程的提取溶劑為含(a)環丁砜(四亞甲基砜)及(b)水的混合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱：

RECOVERY OF STYRENE FROM PYROLYSIS
GASOLINE BY EXTRACTIVE DISTILLATION

An extractive distillation process for separating at least one substituted unsaturated aromatic from a pyrolysis gasoline mixture, containing said aromatic and at least one close-boiling aromatic or non-aromatic hydrocarbon, employing an extractive solvent mixture of (a) sulfolane (tetramethylene sulfone) and (b) water.

訂

線

六、申請專利範圍

附件 2(A) 第 8 6 1 0 6 2 0 0 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 8 8 年 2 月修正

1. 一種自至少一種密集沸騰的芳香族或非芳香族碳氫化合物中分離出苯乙烯的製備方法，包括以雙成份提取溶劑提取蒸餾混合物，其中雙成份提取溶劑的第一成份係選自：丙烯碳酸脂，環丁砜（四亞甲基砜），甲基二甘醇一乙醚，1-甲基-2-吡咯啉二酮，2-吡咯啉二酮，及其混合物，而其第二成份則為水，以便產生一個富含苯乙烯的溶劑餾分，並自該溶劑餾分中汽提苯乙烯，

其中該雙成份提取溶劑對該原料的重量比值約介於 1 : 1 和約 20 : 1 ；

該原料在約 100 °C ~ 180 °C 之間的溫度沸騰；

該苯乙烯和該至少一種密集沸騰的芳香族或非芳香族碳氫化合物的沸點差距約為 0.1 °C ~ 10 °C ；及

該提取溶劑的第二成份對第一成份的重量比例約為 0 % ~ 20 % 。

2. 如申請專利範圍第 1 項之製備方法，其中該至少一種密集沸騰的芳香族或非芳香族碳氫化合物為鄰-二甲苯。

3. 一種自含有苯乙烯及至少一種密集沸騰的芳香族或非芳香族碳氫化合物的原料中生產苯乙烯的方法，其包括：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

六、申請專利範圍

將該原料進料到蒸餾管柱；

將雙成份提取溶劑進料到該蒸餾管柱，該溶劑的第一成份基本上選自：丙烯酸酯，環丁砜（四亞甲基砜），甲基二甘醇一乙醚，1-甲基-2-吡咯啉二酮，2-吡咯啉二酮，及其混合物，而其第二成份則為水；

將該原料在該蒸餾管柱中於該提取溶劑存在下蒸餾，以生成：

（a）一個比投入於該蒸餾區的溶劑更富含苯乙烯的溶劑餾分；及

（b）一個頂段餾分，包括該至少一種密集沸騰芳香族或非芳香族的碳氫化合物，所含的苯乙烯較該原料所含的苯乙烯少；

由該蒸餾管柱取出該溶劑餾分；及

由該蒸餾管柱取出該頂段餾分，

其中該雙成份提取溶劑對該原料的重量比值約介於 1 : 1 和約 20 : 1 ；

該原料在約 100℃ ~ 180℃ 之間的溫度沸騰；

該苯乙烯和該至少一種密集沸騰的芳香族或非芳香族碳氫化合物的沸點差距約為 0.1℃ ~ 10℃ ；及

該提取溶劑的第二成份對第一成份的重量比例約為 0 % ~ 20 % 。

4. 如申請專利範圍第 3 項之製備方法，其中該雙成份提取溶劑的兩種成份係分別投入該蒸餾管柱。

5. 如申請專利範圍第 3 項之製備方法，其中該原料

六、申請專利範圍

為熱解汽油。

6. 如申請專利範圍第3項之製備方法，其中該原料是以分餾熱解汽油而形成，以生成主要含碳氫化合物（含8個碳）的C₈流，該C₈流構成投入該蒸餾管柱的原料。

7. 如申請專利範圍第6項之製備方法，其中該C₈流在投入該蒸餾管柱之前先進行氫化反應以便將其中任何乙炔化合物氫化。

8. 如申請專利範圍第7項之製備方法，其中該C₈流的氫化反應係在不致於使大量的苯乙烯轉化成乙基苯的條件下達成。

9. 如申請專利範圍第3項之製備方法，其中將至少一部份該頂段餾分予以氫化以生成含有甲苯和二甲苯的混合物。

10. 如申請專利範圍第3項之製備方法，其中將該溶劑餾分投入一個汽提區，使苯乙烯、一部份該芳香族或非芳香族的碳氫化合物和水由構成精餾溶劑底段流的溶劑中離析成一個汽提器頂段流，再循環回收至該蒸餾管柱作為該雙成份提取溶劑的第一成份。

11. 如申請專利範圍第10項之製備方法，其中將該汽提器頂段流投入一個苯乙烯純化區，在此碳氫化合物成份，包括環戊二烯（較苯乙烯及水輕）被離析成苯乙烯精煉頂段流，純化了的苯乙烯被離析成苯乙烯純化支流，和一個含有該提取蒸餾溶劑第一成份的苯乙烯精煉底段流即在該苯乙烯純化區中形成。

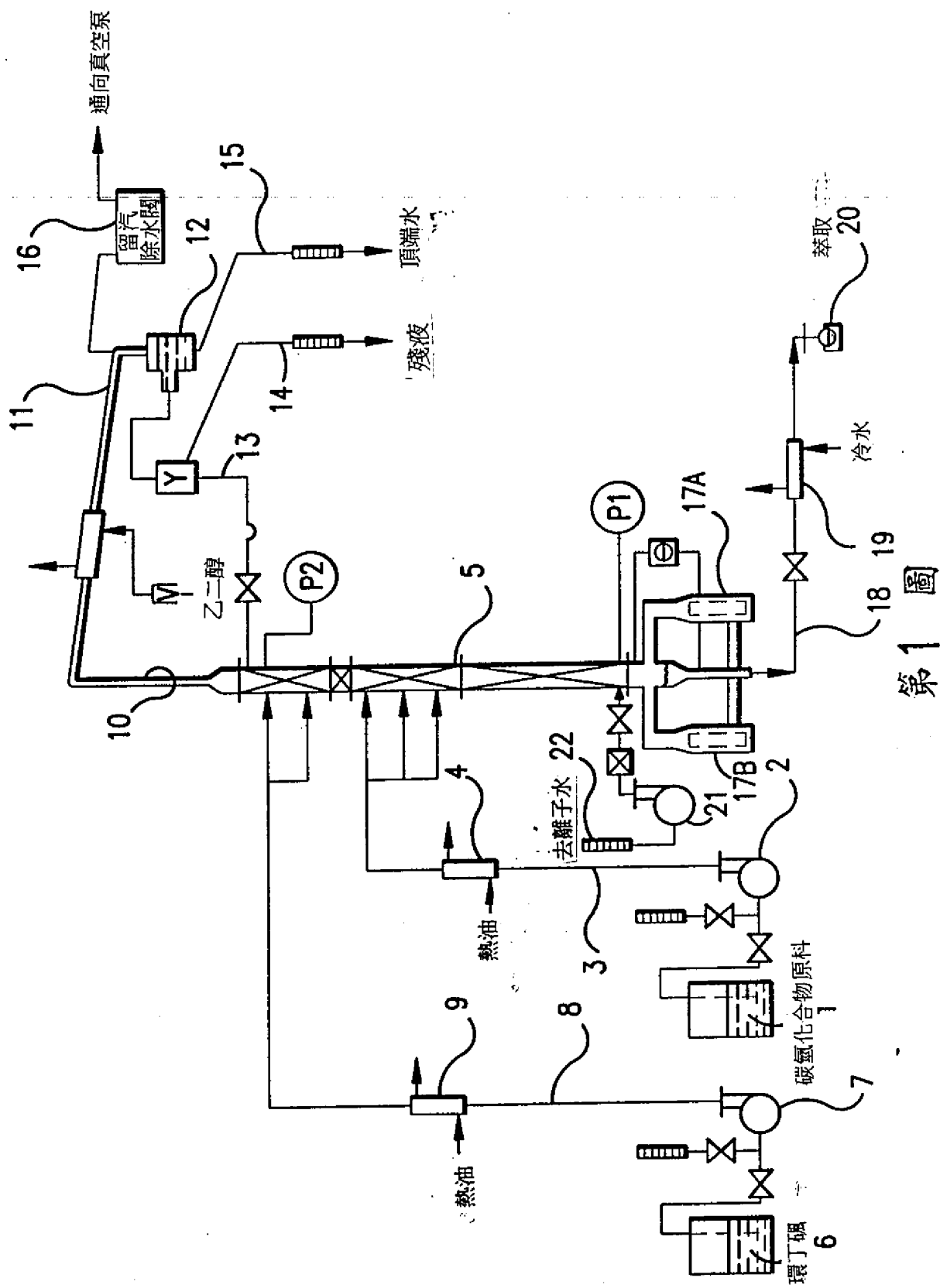
六、申請專利範圍

1 2 . 如申請專利範圍第 1 1 項之製備方法，其中將該苯乙烯精煉底段流加以處理以回收一部份該提取蒸餾溶劑的第一成份供製備方法再利用。

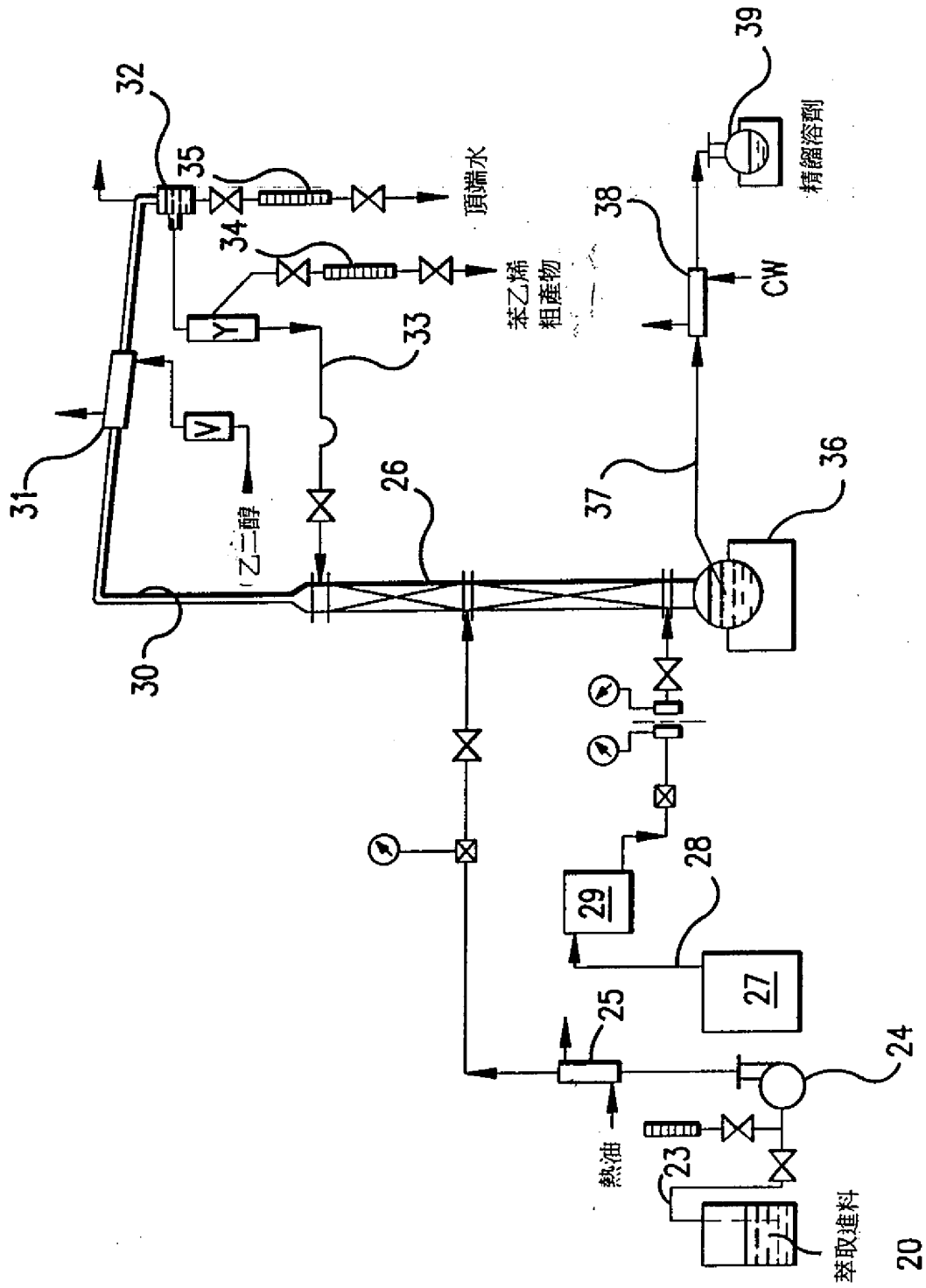
1 3 . 如申請專利範圍第 1 1 項之製備方法，其中水由流自該提取蒸餾管柱、該汽提區及該苯乙烯純化區的頂段流中離析，再回到該蒸餾管柱以作為至少一部份該雙成份提取溶劑的第二成份。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

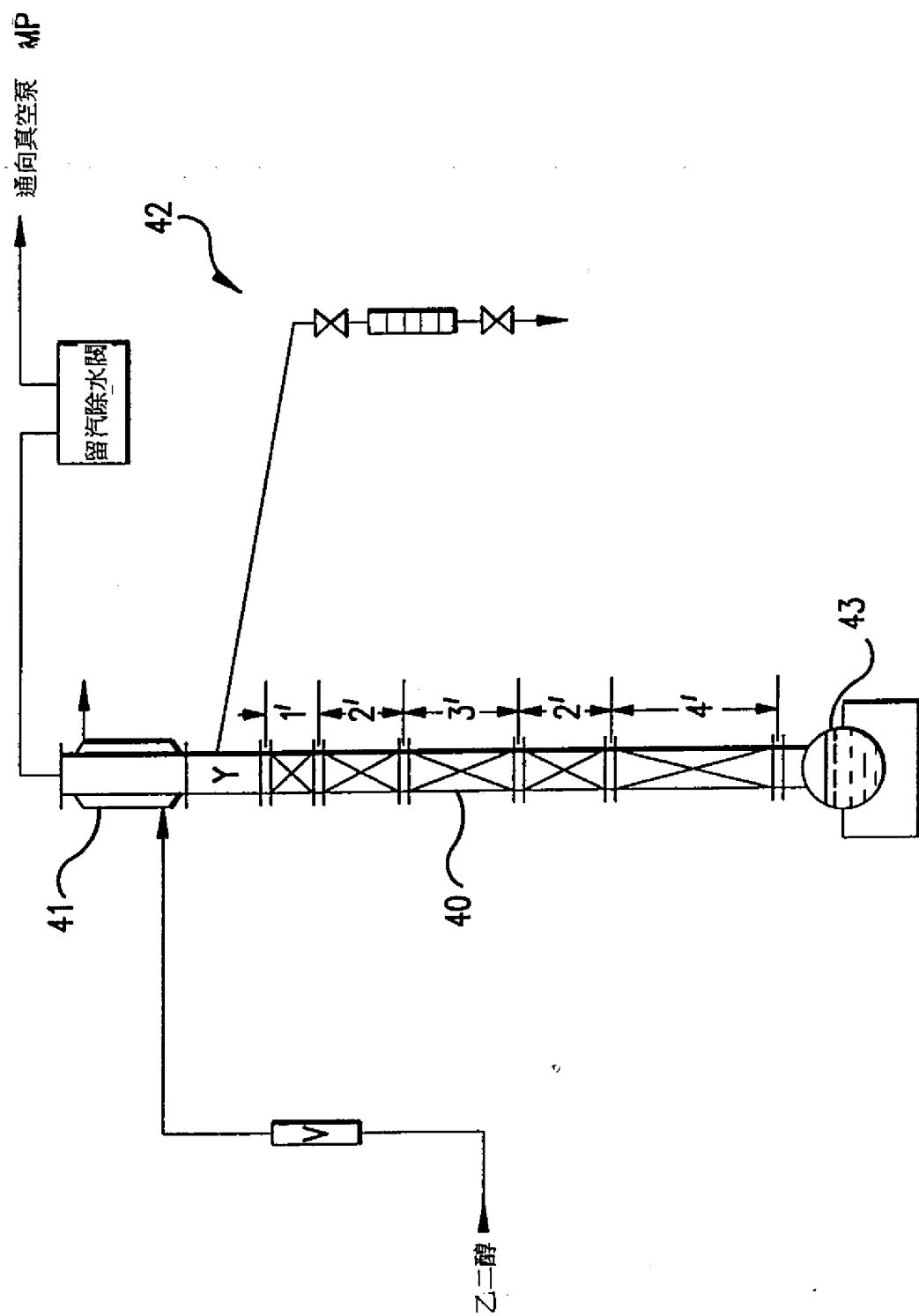
訂



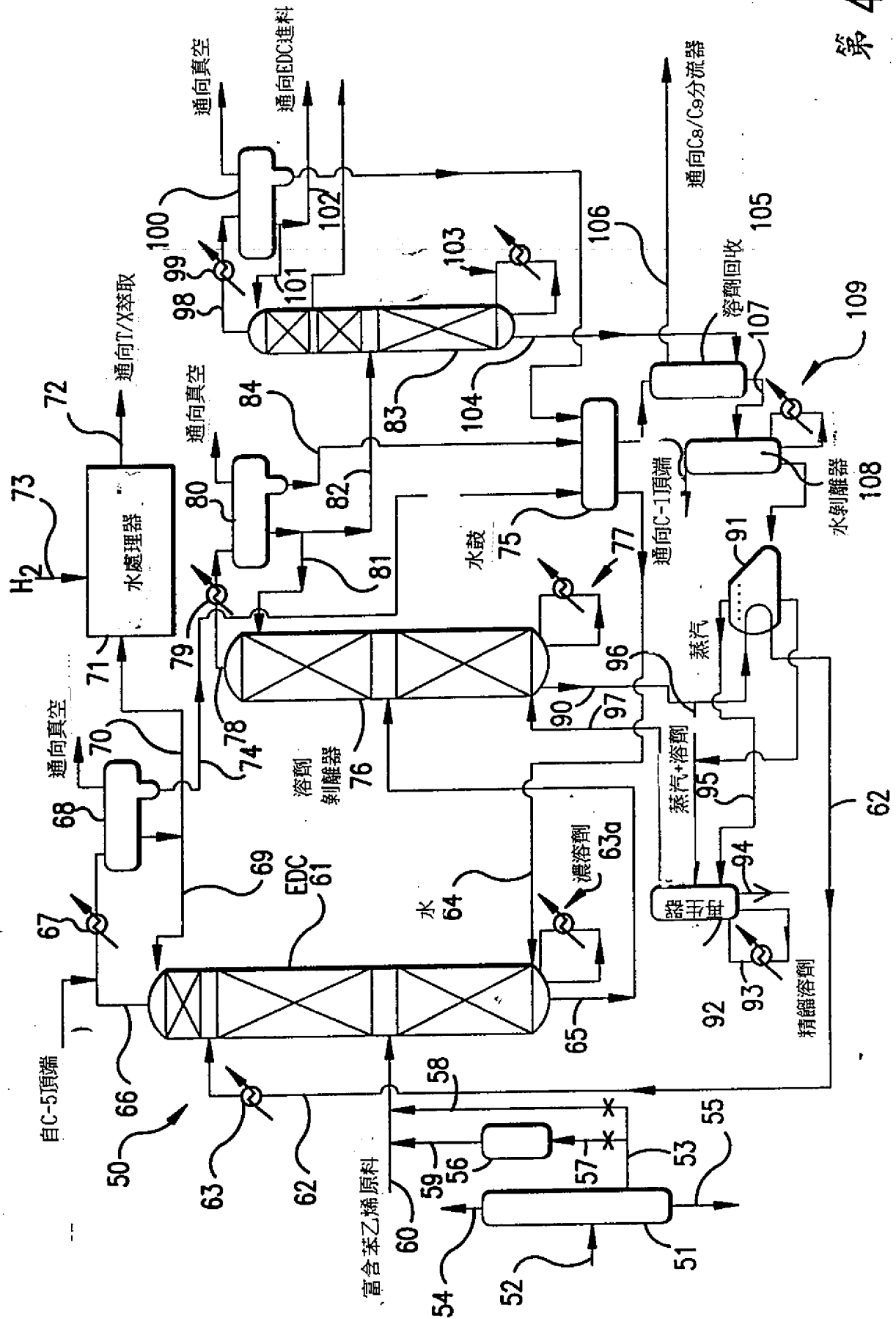
第1圖



第 2 圖



第3圖



六、申請專利範圍

附件 2(A) 第 8 6 1 0 6 2 0 0 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 8 8 年 2 月修正

1. 一種自至少一種密集沸騰的芳香族或非芳香族碳氫化合物中分離出苯乙烯的製備方法，包括以雙成份提取溶劑提取蒸餾混合物，其中雙成份提取溶劑的第一成份係選自：丙烯碳酸脂，環丁砜（四亞甲基砜），甲基二甘醇一乙醚，1-甲基-2-吡咯啉二酮，2-吡咯啉二酮，及其混合物，而其第二成份則為水，以便產生一個富含苯乙烯的溶劑餾分，並自該溶劑餾分中汽提苯乙烯，

其中該雙成份提取溶劑對該原料的重量比值約介於 1 : 1 和約 20 : 1 ；

該原料在約 100 °C ~ 180 °C 之間的溫度沸騰；

該苯乙烯和該至少一種密集沸騰的芳香族或非芳香族碳氫化合物的沸點差距約為 0.1 °C ~ 10 °C ；及

該提取溶劑的第二成份對第一成份的重量比例約為 0 % ~ 20 % 。

2. 如申請專利範圍第 1 項之製備方法，其中該至少一種密集沸騰的芳香族或非芳香族碳氫化合物為鄰-二甲苯。

3. 一種自含有苯乙烯及至少一種密集沸騰的芳香族或非芳香族碳氫化合物的原料中生產苯乙烯的方法，其包括：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂