

# 發明專利說明書

200413277

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92123626

※申請日期：92年08月27日

※IPC分類：C07C 2/00

## 壹、發明名稱：

(中) 烷基芳香族的製備

(外) Alkylaromatics production

## 貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 艾克頌美孚化學專利股份有限公司

(英) EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.

代表人：(中) 1. 戴瑞爾 泰爾斯

(英) 1. TYUS, DARRYL M.

地址：(中) 美國德州海灣鎮海灣大道五二〇〇號

(英) 5200 Bayway Drive, Baytown, TX 77520, U.S.A.

國籍：(中英) 美國 U.S.A.

## 參、發明人：(共 4 人)

1. 姓名：(中) 麥可 克拉克

(英) CLARK, MICHAEL C.

地址：(中) 美國德州西布魯克佛羅里達大道一九一八號

(英) 1918 Florida Drive, Seabrook, TX 77586, U.S.A.

2. 姓名：(中) 羅諾德 辛米尼

(英) CIMINI, RONALD J.

地址：(中) 美國德州夫連茲塢豪克希爾大道一二〇六號

(英) 1206 Hawkhill Drive, Friendswood, TX 77546, U.S.A.

3. 姓名：(中) 查理 史密斯

(英) SMITH, CHARLES M.

地址：(中) 美國德州休斯頓天閣里路三七二六號

(英) 3726 Tanglely Road, Houston, TX 77005, U.S.A.

4. 姓名：(中) 布萊恩 梅爾茲

(英) MAERZ, BRIAN

地址：(中) 美國麻州辰斯福魯塞倫路四十八號





(1)

## 玖、發明說明

### 【發明所屬之技術領域】

本發明有關一種製備烷基芳香族化合物之方法，尤其是製備乙基苯。

### 【先前技術】

乙基苯係為製造苯乙烯之關鍵起始物質，且係藉著乙烯與苯於酸觸媒存在下進行反應而製得。古老之乙基苯製造工廠——一般係於 1980 之前設立——使用  $AlCl_3$  或  $BF_3$  作為酸性觸媒。較新之工廠通常轉換成以沸石為主之酸性觸媒。

工業化之乙基苯製程一般需使用聚合物級乙烯，其純度高於 99.9 莫耳%。然而，將乙烯流純化成聚合物級係耗費成本之過程，因此，亟欲發展可使用較低等級之乙烯流操作的方法。其中一種乙烯來源係為來自石油加工廠之流化床催化裂解或蒸汽裂解單元的廢氣稀乙烯，在移除反應性雜質諸如丙烯之後，一般含有約 20 至 80 重量%之乙烯，其餘係為乙烷與少量氫、甲烷及苯。

用以製造乙基苯之乙基化反應器系統有三類，即，氣相反應器系統、液相反應器系統、及混合相反應器系統。

氣相反應器系統中，苯與乙烯之乙基化反應係於約 380 至 420°C 溫度及 9 至 15  $kg/cm^2$ -g 壓力下，在多個沸石觸媒固定床中進行。乙烯與苯放熱地反應以形成乙基苯，唯亦發生不期望之副反應。約 15% 所形成之乙基苯與乙烯

(2)

進一步反應而形成二乙基苯異構物 (DEB)、三乙基苯異構物 (TEB) 及較重質之芳香族產物。所有此等鏈反應產物皆通稱為多乙基化之苯 (PEB)。除了乙基化反應之外，因為副反應而形成二甲苯異構物微量產物。此種於氣相方法中形成二甲苯的情況會使乙基苯產物含有約 0.05 至 0.20 重量 % 二甲苯。該二甲苯於後續苯乙烯產物中成為雜質，通常相當無法令人滿意。

為了使 PEB 之形成減至最少，視程序最佳化施加化學計量過量之苯，每程約 400 至 900%。來自乙基化反應器之流出物含有約 70 至 85 重量 % 之未反應苯，約 12 至 20 重量 % 乙基苯產物及約 3 至 4 重量 % PEB。為避免產量損失，PEB 係藉附加苯之烷基轉移而轉化回乙基苯，一般係於個別烷基轉移反應器中進行。

例如，使用結晶矽酸鋁沸石 ZSM-5 之氣相乙基化係揭示於美國專利第 3,751,504 號 (Keown 等)、第 3,751,506 號 (Burress) 及第 3,755,483 號 (Burress) 中。

大部分情況下，氣相乙基化系統皆使用聚合物級乙烯進料。而且，雖已建立採用稀乙烯進料之工業化氣相方法且目前仍在使用，但此等方法所需之投資成本高，且產物含有高濃度二甲苯雜質。

近年來，業界傾向由氣相反應器轉換成液相反應器。液相反應器係於約 220 至 270°C 之溫度下操作，此溫度低於苯之臨界溫度 (290°C)。液相反應器之一優點係二甲苯及寡聚物之形成量極低。乙基化反應之速率低於氣相，但

(3)

液相反應之較低設計溫度通常可在經濟層面補償較大觸媒體積所帶來的負面影響。因此，因為液相觸媒所產生之較低乙基化溫度動力學，形成 PEB 之鏈形成速率相對較低；約 5 至 8% 之乙基苯於液相反應中轉化成 PEB，相對的氣相反應中有 15 至 20% 轉化。因此，液相系統中之化學計量過量苯一般係為 150 至 400%，相對的氣相系統為 400 至 800%。

使用  $\beta$ -沸石作為觸媒之液相苯乙基化係揭示於美國專利第 4,891,458 號及歐洲專利公告編號 0432814 及 0629549 中。最近揭示 MCM-22 及其結構同質物已應用於此等烷基化/烷基轉移反應中；參照例如美國專利第 4,992,606 號 (MCM-22)、美國專利第 5,258,565 號 (MCM-36)、美國專利第 3,371,310 號 (MCM-49)、美國專利第 5,453,554 號 (MCM-56)、美國專利第 5,149,894 號 (SSZ-25)、美國專利第 6,077,498 號 (ITQ-1)；國際專利公告編號 WO97/17290 及 WO01/21562 (ITQ-2)。

工業液相乙基苯工廠一般採用聚合物級乙烯。而且，雖然工廠可設計成藉著增加操作壓力以接受含有最高達 30 莫耳 % 乙烷之乙烯流，但此等工廠之設計及操作成本極高。

亦發展一種於混合相中使用反應性蒸餾製備乙基苯的方法。該方法係描述於美國專利第 5,476,978 號中。混合相方法可使用稀乙烯流，因為乙基化反應器之反應溫度低於稀乙烯/苯混合物之露點，但遠高於始沸點。乙烯進料

(4)

、乙烷、甲烷及氫之稀釋劑基本上保持於氣相。反應器中之苯係分成氣相及液相，而乙基苯與PEB反應產物基本上保持於液相。然而，反應性蒸餾單元複雜且昂貴，而觸媒易因產生乙烯寡聚物而減活。

美國專利第6,252,126號揭示一種製備乙基苯的混合相方法，其係使含有3至50莫耳%乙烯之稀乙烯流與含有75至100重量%苯之苯流進行反應。該反應係於反應器之等溫乙基化區段進行，反應器亦包括苯汽提區段，未反應之苯在此自乙基化產物熱提出來。該乙基化區段與該苯汽提區段之間保持整體、逆流之蒸汽與液體流通。

#### 【發明內容】

本發明有關一種製備烷基芳香族化合物的方法，其係於包括多個各含有烷基化觸媒之串聯烷基化反應區域的多階反應系統中，使可烷基化之芳香族化合物與包含烯及烷之進料進行反應，該方法包括以下步驟：

(a)於可在該烷基化觸媒存在下使該芳香族化合物與該烯進行烷基化的溫度及壓力條件下操作至少一個該烷基化反應區，該溫度及壓力係使該芳香族化合物係部分為氣相且部分為液相；

(b)自該一烷基化反應區取出一流出物，其包含該烷基芳香族化合物、未反應可烷基化芳香族化合物、任何未反應烯及該烷；

(c)自該一烷基化反應區流出物移除至少一部分該烷

(5)

，以產生一烷貧化流出物；及

(d)將該烷貧化流出物提供至另一該烷基化反應區。

一般，該進料係包含至少 20 重量%之該烯，諸如 20 至 80 重量%之該烯。該烷一般具有與該烯相同的碳原子數。

於一實施例中，該可烷基化芳香族化合物係包括苯，該烯係包括乙烯，而該烷係包括乙烷。

於該實施例中，步驟(a)中之條件係包括 150 至 270°C 之溫度及 675 至 8300 kPa 之壓力。

該烷基化觸媒可簡便地選自 MCM-22、PSH-3、SSZ-25、ERB-1、ITQ-1、ITQ-2、MCM-36、MCM-49、MCM-56、八面沸石、絲光沸石及  $\beta$ -沸石。

#### 【實施方式】

本發明提出一種自稀烯原料製備烷基芳香族化合物的方法，其中該原料亦包括烷及一般其他雜質。雖然該方法特別針對於自稀乙烯製備乙基苯，但亦可應用於製備其他  $C_2$ - $C_6$  烷基芳香族化合物，諸如枯烯，及  $C_6+$  烷基芳香族，諸如  $C_8$ - $C_{16}$  直鏈烷基苯。當原料係為稀乙烯時，所含雜質一般係包括乙烷、甲烷及/或氫。

該方法係包括在包括至少第一及第二(一般至少三個)串聯之烷基化反應區的多階烷基化反應系統中，使可烷基化之芳香族化合物與稀烯原料進行反應，該反應區各含有烷基化觸媒，且一般係位於單一反應容器中。至少第一烷

(7)

行所需之烷基化反應，亦用以移除進料中任何反應性雜質，諸如氮化合物，否則此雜質會使其餘烷基化觸媒中毒。該防護床中之觸媒因此需較其餘烷基化觸媒更頻繁地進行再生及/或置換，因此該防護床一般係配置有旁通管，以便在該防護床無法使用時，將該烷基化原料直接餵至該串聯烷基化反應區。該反應性防護床可於液相或混合相中並以並流向上流動或向下流動操作。

本發明方法中所使用之多階烷基化反應系統一般操作係使該稀烯原料中之烯基本上完全轉化。然而，就某些應用而言，可能期望於低於 100% 烯轉化率下操作，且於該多階烷基化反應系統下游採用另一個精煉反應器(未示)。該精煉反應器亦含有烷基化觸媒，此觸媒可與該多階烷基化反應系統使用之觸媒相同或相異，且可在氣相、液相或混合相烷基化條件下操作。

本發明方法所使用之多階烷基化反應系統對於所需之單烷基化產物(諸如乙基苯)具有高度選擇性，但一般至少產生一部分多烷基化物質。因此，來自最終烷基化階段之流出物在通經烷分離系統且回收單烷基化產物之後，餵至烷基轉移反應器，此反應器一般與烷基化反應器係不同反應器，藉著該多烷基化物質與其他芳香族化合物反應而製得附加之單烷基化產物。

反應物

本發明方法所使用之反應物係包括可烷基化之芳香族

(8)

化合物及烯烷基化劑。

本發明中可烷基化化合物中之「芳香族」一辭在技術界公認係包括經烷基取代及未經取代單環及多環化合物。亦可使用具有雜原子之芳香性化合物，其先決條件為其在所選擇之反應條件下不會成為觸媒毒素。

可在本發明中烷基化之經取代芳香族化合物需具有至少一個直接鍵結於芳香族環上之氫原子。該芳香族環可經一或多個烷基、芳基、烷芳基、烷氧基、芳氧基、環烷基、鹵基及/或其他不干擾烷基化反應的基團所取代。

適當之芳香族烴係包括苯、萘、蒽、丁省、茈、暈苯、及菲，以苯為佳。

可於芳香族化合物上作為取代基之烷基通常含有約 1 至 22 個碳原子，通常含有約 1 至 8 個碳原子，且最常有約 1 至 4 個碳原子。

適當之經烷基取代的芳香族化合物係包括甲苯、二甲苯、異丙基苯、正丙基苯、 $\alpha$ -甲基萘、乙基苯、三甲基苯、杜烯、繖花烴、丁基苯、假枯烯、鄰-二乙基苯、間-二乙基苯、對-二乙基苯、異戊基苯、異己基苯、五乙基苯、五甲基苯；1,2,3,4-四乙基苯；1,2,3,5-四甲基苯；1,2,4-三乙基苯；1,2,3-三甲基苯、間丁基甲苯；對-丁基甲苯；3,5-二乙基甲苯；鄰-乙基甲苯；對-乙基甲苯；間-丙基甲苯；4-乙基-間-二甲苯；二甲基萘；乙基萘；2,3-二甲基蒽；9-乙基蒽；2-甲基蒽；鄰-甲基蒽；9,10-二甲基菲；及 3-甲基-菲。較高分子量烷基芳香族烴亦可作為

(9)

起始物質，包括芳香族烴，諸如使用烯烴寡聚物將芳香族烴烷基化所製得。該產物在業界經常稱為烷基化物，包括己基苯、丁基苯、十二基苯、十五基苯、己基甲苯、壬基甲苯、十二基甲苯、十五基甲苯等。烷基化物極常係於高沸點餾份形式下製得，其中烷基係連接於由約 C<sub>6</sub> 至約 C<sub>12</sub> 大小之芳香族環。

含有實質量之苯、甲苯及 / 或二甲苯之重整物成為特別可使用於本發明烷基化方法的進料。

可使用於本發明方法之烷基化劑係包括稀烯進料，其含有至少一種烷及一般至少一種具有與烯相同碳原子數之烷。例如，當烯係乙烯時，烷可為乙烷。一般該稀烯進料係包括至少 20 重量 % 之烯，諸如 20 至 80 重量 % 之烯。特別可使用之進料係為來自石油加工廠之流化床催化裂解的廢氣稀乙烯流。

本發明方法中之反應物以苯及稀乙烯為佳，而所期望之反應產物係為乙基苯。

烷基化及烷基轉移觸媒

本發明方法所使用之烷基化及烷基轉移觸媒不重要，但一般包含選自 MCM-22、PSH-3、SSZ-25、ERB-1、ITQ-1、ITQ-2、MCM-36、MCM-49 及 MCM-56 之分子篩。

MCM-22 及其催化烷基芳香族(包括乙基苯)之合成的應用係描述於美國專利第 4,992,606 號、第 5,077,445 號及第 5,334,795 號中。PSH-3 係描述於美國專利第

(10)

4,439,409 號中。SSZ-25 及其於芳香族烷基化中之應用係描述於美國專利第 5,149,894 號中。ERB-1 係描述於歐洲專利第 0293032 號中。ITQ-1 係描述於美國專利第 6,077,498 號中。ITQ-2 係描述於國際專利公告編號 WO97/17290 及 WO01/21562 中。MCM-36 係描述於美國專利第 5,250,277 號及第 5,292,698 號中。美國專利第 5,258,565 號描述烷基芳香族(包括乙基苯)之合成，使用包含 MCM-36 之觸媒。MCM-49 係描述於美國專利第 5,236,575 號中。MCM-49 用以催化烷基芳香族(包括乙基苯)之合成的應用係描述於美國專利第 5,493,065 號及第 5,371,310 號中。MCM-56 係描述於美國專利第 5,362,697 號中。MCM-56 催化烷基芳香族(包括乙基苯)之合成的應用係描述於美國專利第 5,557,024 號及第 5,453,554 號中。所有前述專利說明書之整體內容皆以引用方式併入本文中。

或該烷基化及烷基轉移觸媒可包含具有 2 至 12 之約束指數(constraint index)的中孔型分子篩(如美國專利第 4,016,218 號所定義)，包括 ZSM-5、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-35 及 ZSM-48。ZSM-5 係詳述於美國專利第 3,702,886 號及 Re. 29,948 中。ZSM-11 係詳述於美國專利第 3,709,979 號中。ZSM-12 係描述於美國專利第 3,832,449 號中。ZSM-22 係描述於美國專利第 4,556,477 號中。ZSM-23 係描述於美國專利第 4,076,842 號中。ZSM-35 係描述於美國專利第 4,016,245 號中。

(11)

ZSM-48 特別描述於美國專利第 4,234,231 號中。所有前述專利說明書之整體內容皆以引用方式併入本文中。

另外，該烷基化及烷基轉移觸媒可包含限制指數小於 2 之大孔型分子篩。適當之大孔型分子篩係包括  $\beta$ -沸石、沸石 Y、超穩定 Y(Ultrastable Y) (USY)、脫鋁 Y (Deal Y)、絲光沸石、ZSM-3、ZSM-4、ZSM-18、及 ZSM-20。沸石 ZSM-14 係描述於美國專利第 3,923,636 號。沸石 ZSM-20 係描述於美國專利第 3,972,983 號。 $\beta$ -沸石係描述於美國專利第 3,308,069 號及 Re. 28,341。低鈉超穩 Y 分子篩 (USY) 係描述於美國專利第 3,293,192 號及第 3,449,070 號。脫鋁 Y 沸石 (Deal Y) 可藉美國專利第 3,442,795 號之方法製備。沸石 UHP-Y 係描述於美國專利第 4,401,556 號。絲光沸石係天然材料，亦可為合成形式，諸如 TEA-絲光沸石 (即自包含四乙基銨定向劑之反應混合物所製備之合成絲光沸石)。TEA-絲光沸石係描述於美國專利第 3,766,093 號及第 3,894,104 號中。所有前述專利說明書之整體內容皆以引用方式併入本文中。

前述分子篩可於本發明方法中作為烷基化或烷基轉移觸媒，而不需任何黏合劑或基質，即所謂自黏形式。或該分子篩可與其他材料製成複合材料，以對抗溫度及其他在烷基化反應中所使用的條件。該材料係包括活性及惰性材料及合成或天然沸石，及無機材料，諸如黏土及 / 或氧化物，諸如氧化鋁、二氧化矽、二氧化矽-氧化鋁、氧化鋇、二氧化鈦、氧化鎂或此等與其他氧化物之混合物。後者

(12)

可為天然或為膠狀沉澱物形式或為包括二氧化矽與金屬氧化物之混合物的凝膠。黏土亦可包含氧化物形式黏合劑，以修飾觸媒之機械性質或幫助製造。該材料與本身係催化活性之分子篩結合使用(即與其結合或存在其合成過程中)時，可能改變觸媒之轉化率及/或選擇性。惰性材料適於作為稀釋劑，以控制轉化之量，以經濟且受控地製得產物，而不採用其他用以控制反應速率的手段。此等材料可摻入天然黏土(例如膨潤土及高嶺土)中，以改善觸媒於工業操作條件下之抗碎強度，且作為觸媒用之黏合劑或基質。分子篩與無機氧化物基質之相對比例可大幅變動，分子篩含量係為約 1 至約 90 重量百分比，尤其當該複合材料係製備成珠粒形式時，係為該複合材料之約 2 至約 80 重量百分比。

本發明方法之烷基轉移區及烷基化區可同時使用相同觸媒。然而，較佳係在兩區選擇不同觸媒，以針對其中所催化之特定反應來進行調整。例如，在一實施例中，MCM-22(鍵結或未鍵結)係使用於反應性防護床及串聯烷基化反應區中，而烷基轉移區中係使用適當之烷基轉移觸媒。該實施例中，任何精煉反應器皆可包括供液相操作使用之 MCM-22 或供氣相操作使用之 ZSM-5。

#### 反應條件

本發明方法中，在該串聯烷基化反應區中之至少第一個(一般係每一個)中的烷基化反應係於混合液相/氣相條件

(6)

基化反應區(一般係各個烷基化反應區)係於可在烷基化觸媒存在下使該芳香族化合物與該烯進行烷基化的溫度及壓力條件下操作，該溫度及壓力係使該芳香族化合物部分為氣相且部分為液相。

來自第一烷基化反應區之流出物係包含所需之烷基芳香族化合物、未反應之可烷基化芳香族化合物、任何未反應之烯(預測烯轉化率係為98-99.99%)及烷雜質。在餵入第二烷基化反應區之前，該第一烷基化反應區流出物係送至分離系統，此系統包括(例如)閃蒸鼓，至少移除一部分之烷雜質。該烷貧化流出物隨之餵入第二烷基化反應區，添加其他稀烯原料以於此處與未反應之芳香族化合物進行反應。於該第一與第二烷基化反應區之間移除烷雜質增加液體對蒸汽比例，因此，增加第二烷基化反應區中之烯轉化率。當該方法採用兩個以上之烷基化反應區時，來自各區之流出物係餵入分離系統，之後送至後續區或送至烷基轉移單元。或來自每個第二床或每個第三床等之流出物可餵至分離系統，視個別工廠之經濟性及最佳性能而定。

該烷基化反應系統除串聯烷基化反應區之外，亦包括位於其上游之可旁通反應性防護床，一般係位於與其餘烷基化系統分隔的初步反應器中。該反應性防護床亦充填烷基化觸媒，此觸媒可與該多階烷基化反應系統相同或相異，且係保持於環境或最多達烷基化環境下。該可烷基化芳香族化合物及稀烯原料係通經反應性防護床，之後進入該串聯烷基化反應區之第一區內。該反應性防護床不僅可進

(13)

下進行，使得該可烷基化芳香族化合物係部分為氣相，而部分為液相。

用以進行苯與乙烯之混合相烷基化的特定條件可包括由約 150 至 270°C 之溫度，約 675 至約 8300 kPa 之壓力；諸如約 170 至 220°C 之溫度及約 1500 至 4000 kPa 之壓力，以乙烯計之 WHSV 係約 0.1 至約 10 小時<sup>-1</sup>，而苯對乙烯之莫耳比係約 1 至約 10。

因為該烷基化系統包括反應性防護床，故可在液相條件或氣相條件或混合液相/氣相條件下操作，但以於液相條件下操作為佳。該防護床較佳係於介於 20 及 270°C 間之溫度及介於約 675 至約 8300 kPa 間之壓力下操作。

該烷基轉移反應亦可於液相條件或氣相條件或混合液相/氣相條件下進行，但以於液相條件下進行為佳。用以進行苯與多乙基苯之液相烷基轉移的特定條件可包括約 150°C 至約 260°C 之溫度，7000 kPa 或以下之壓力，以送至反應區之整體液體進料的重量計約 0.5 至約 100 小時<sup>-1</sup>的 WHSV，及由 1:1 至 30:1 之苯對多乙基苯莫耳比。

附圖出示本發明方法之一實施例，其中可烷基化之芳香族化合物係為苯，而烷基化劑係為稀乙烯流。

參照圖式，該實施例顯示苯進料 11 係送至乾燥塔 12，苯之水含量以減低至 20 ppm 以下為佳。苯自塔 11 經由用以移除觸媒毒素(尤其是來自苯之含氮及含硫之有機物質)之處理器 13 送至容器 14。苯自容器 14 泵至熱交換器 15，苯於此處藉高壓蒸汽間接加熱，之後餵至反應性防護

(14)

床 16。

該反應性防護床 16 亦容納來自壓縮器 18(可有可無)之稀乙烯進料 17，使得苯與稀乙烯並流向下通經該防護床中之烷基化觸媒床。或該流動可為並流向上。防護床 16 一般係於 100% 乙烯轉化率或接近此值下操作，但可在較低轉化率下操作(或乙烯不導至該防護床)，使得離開該防護床之流出物 18 包含乙基苯、未反應之苯及來自稀乙烯進料之未反應輕質雜質(主要為乙烷)。該防護床流出物 18 隨之送至位於主要烷基化反應器 19 中之頂床，此反應器包括多個垂直間隔、串聯之觸媒床 21。各床 21 亦接收稀乙烯進料 17，使得來自防護床 16 或先前床 21 之含有乙烯及苯的流出物並流向下通經該床。該反應器 19 之各床 21 一般仍於 100% 或接近 100% 的乙烯轉化率下操作。

反應器 19 之各床 21 的流出物(除底床外)送至熱交換器及閃蒸鼓(總標為 22)，於此處將流出物冷卻且分離成液流 23 及氣流 24。該液流 23—主要含有苯及乙基苯—係送至反應器 19 中之後續觸媒床。該氣流 24 一般主要含有乙烷，但(就其揮發性而言)可含有約 10 至約 90% 之苯，此需在該乙烷作為(例如)燃料來源之前先移除。氣流 24 因此通至初步分餾器 25(大部分苯冷凝)，隨之送至滌氣器 26，以較乙基苯重之液流(例如，製程中所產生之多乙基化之苯或殘留物)吸附其餘苯。

來自反應器 19 之底床的流出物 20(含有所需之乙基苯產物及未反應之苯與少量多乙基化之苯及乙烷)先餵至

(15)

初步分餾器 25，在此移除塔頂之乙烷，且通至滌氣器 26。來自初步分餾器 25 之塔底餾份通至苯塔 27，在此於塔頂聚出未反應之苯，並再循環至該容器 14。來自苯塔之塔底餾份係通至乙基苯塔 28，在此於塔頂回收所需之乙基苯，塔底餾份通至 PEB 塔 29。自 PEB 塔 29 之塔頂取出多乙基化之苯，大部分為二乙基苯。來自 PEB 塔 29 取出塔底餾份殘留物。較佳情況係該多乙基化之苯或殘留物至少一部分通經該滌氣器 26，之後餵至烷基轉移器 31。該烷基轉移器 31 亦接收來自容器 14 之苯供料，於使 20 至 80% 多乙基化之苯轉化成乙基苯的條件下進行操作。來自烷基轉移器之流出物 32 在通至初步分餾器 25 時與來自反應器 19 之流出物 20 結合，之後通經塔 27、28 及 29。

現在參照以下實施例更詳細地描述本發明。

#### 實施例

四床式乙基苯反應器之第一及第四床係於絕熱固定床實驗室流動反應器中進行模擬，該反應器中充填四克之適當沸石觸媒，以幫助苯與乙烯之烷基化。

該第一床液體進料係為純苯，而模擬之第四床液體進料係具有下列組成：

苯	77.80%
乙基苯	20.86%
二乙基苯	1.18%
三乙基苯	0.04%

(16)

該模擬第一床氣體進料係為乙烯與乙烷之莫耳比為 65:35 的混合物。第一床之模擬操作係為溫度 200℃，壓力 350 psig (2514 kPa)，WHSV 0.68 (以乙烯計)且芳香族：乙烯比例以重量計為 57:1。乙烯轉化率係為 98.0%。

於一模擬中(在階段與階段中間未移除乙烷)，模擬第四床氣體進料係為乙烯與乙烷於 33:67 莫耳比下之混合物。第四床之模擬操作係於與第一床相同的條件下進行，乙烯轉化率係為 88.0%。

另一模擬中(在階段與階段中間移除乙烷)，模擬第四床氣體進料係為乙烯與乙烷於 67:33 莫耳比下之混合物。第四床之模擬操作係於與第一床相同的條件下進行，但此時乙烯轉化率增至 99.5%。

#### 【圖式簡單說明】

附圖出示本發明方法之一實施例，其中可烷基化之芳香族化合物係為苯，而烷基化劑係為稀乙烯流。

圖式代號說明：

11-苯進料

12-乾燥塔

13-處理器

14-容器

15-熱交換器

16-反應性防護床

(17)

- 17-稀 乙 烯 進 料
- 18-流 出 物
- 19-反 應 器
- 20-流 出 物
- 21-床
- 22-熱 交 換 器 及 閃 蒸 鼓
- 23-液 流
- 24-氣 流
- 25-初 步 分 餾 器
- 26-滌 氣 器
- 27-苯 塔
- 28-乙 基 苯 塔
- 29-PEB 塔
- 31-烷 基 轉 移 器
- 32-流 出 物

### 伍、中文發明摘要

發明之名稱：烷基芳香族的製備

本發明描述一種製備烷基芳香族化合物的方法，其係於至少包括第一及第二串聯烷基化反應區--各含有烷基化觸媒--之多階反應系統中，使可烷基化芳香族化合物與包含烯與烷之進料進行反應。至少第一烷基化反應區係於可在烷基化觸媒存在下使芳香族化合物與烯進行烷基化的溫度與壓力條件下操作，該溫度及壓力係使該芳香族化合物係部分處於氣相且部分處於液相。自第一烷基化反應區取出一包含烷基芳香族化合物、未反應可烷基化芳香族化合物、任何未反應之烯及烷的流出物，且自該流出物移除至少一部分烷，以產生一烷貧化流出物。該烷貧化流出物隨之送至該第二烷基化反應區。

### 陸、英文發明摘要

發明之名稱：ALKYLAROMATICS PRODUCTION

A process is described for producing an alkylaromatic compound by reacting an alkylatable aromatic compound with a feed comprising an alkene and an alkane in a multistage reaction system comprising at least first and second series-connected alkylation reaction zones each containing an alkylation catalyst. At least the first alkylation reaction zone is operated under conditions of temperature and pressure effective to cause alkylation of the aromatic compound with the alkene in the presence of the alkylation catalyst, the temperature and pressure being such that the aromatic compound is partly in the vapor phase and partly in the liquid phase. An effluent comprising the alkylaromatic compound, unreacted alkylatable aromatic compound, any unreacted alkene and the alkane is withdrawn from the first alkylation reaction zone and at least part of the alkane is removed from the effluent to produce an alkane-depleted effluent. The alkane-depleted effluent is then supplied to the second alkylation reaction zone.

(1)

### 拾、申請專利範圍

1. 一種製備烷基芳香族化合物的方法，其係於包括多個各含有烷基化觸媒之串聯烷基化反應區域的多階反應系統中，使可烷基化之芳香族化合物與包含烯及烷之進料進行反應，該方法包括以下步驟：

(a) 於可在該烷基化觸媒存在下使該芳香族化合物與該烯進行烷基化的溫度及壓力條件下操作至少一個該烷基化反應區，該溫度及壓力係使該芳香族化合物部分為氣相及部分為液相；

(b) 自該一烷基化反應區取出一流出物，其包含該烷基芳香族化合物、未反應的可烷基化芳香族化合物、任何未反應的烯及該烷；

(c) 自該一烷基化反應區流出物移除至少一部分該烷，以產生一烷貧化流出物；及

(d) 將該烷貧化流出物提供至另一該烷基化反應區。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該進料係包含至少 20 重量%之該烯。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該進料係包含約 20 至約 80 重量%之該烯。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該烷係具有與該烯相同的碳原子數。

5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該可烷基化芳香族化合物係包括苯。

6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該烯係包

(2)

括乙烯，且該烷係包括乙烷。

7.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該烯係包括乙烯，且該烷基芳香族化合物係包括乙基苯。

8.如申請專利範圍第 7 項之方法，其中該步驟(a)中之條件係包括 150 至 270°C 之溫度及 675 至 8300 kPa 之壓力。

9.如申請專利範圍第 7 或 8 項之方法，其中該步驟(a)中之條件係包括 170 至 220°C 之溫度及 1500 至 4000 kPa 之壓力。

10.如前述申請專利範圍中任一項之方法，其中該烷基化觸媒係包括選自 MCM-22、PSH-3、SSZ-25、ERB-1、ITQ-1、ITQ-2、MCM-36、MCM-49 及 MCM-56 之分子篩。

11.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該烷基化觸媒係包括限制指數係約 2 至約 12 之分子篩。

12.如申請專利範圍第 11 項之方法，其中該烷基化觸媒係包括選自 ZSM-5、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-35 及 ZSM-48 之分子篩。

13.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該烷基化觸媒係包括限制指數小於 2 之分子篩。

14.如申請專利範圍第 13 項之方法，其中烷基化觸媒係包括選自  $\beta$ -沸石、沸石 Y、超穩定 Y (Ultrastable Y) (USY)、脫鋁 Y (Deal Y)、絲光沸石、ZSM-3、ZSM-4、ZSM-18、及 ZSM-20 的分子篩。

(3)

15.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該移除步驟(c)係包括使該一烷基化反應區流出物通過一閃蒸鼓。

16.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其包括以下額外步驟：

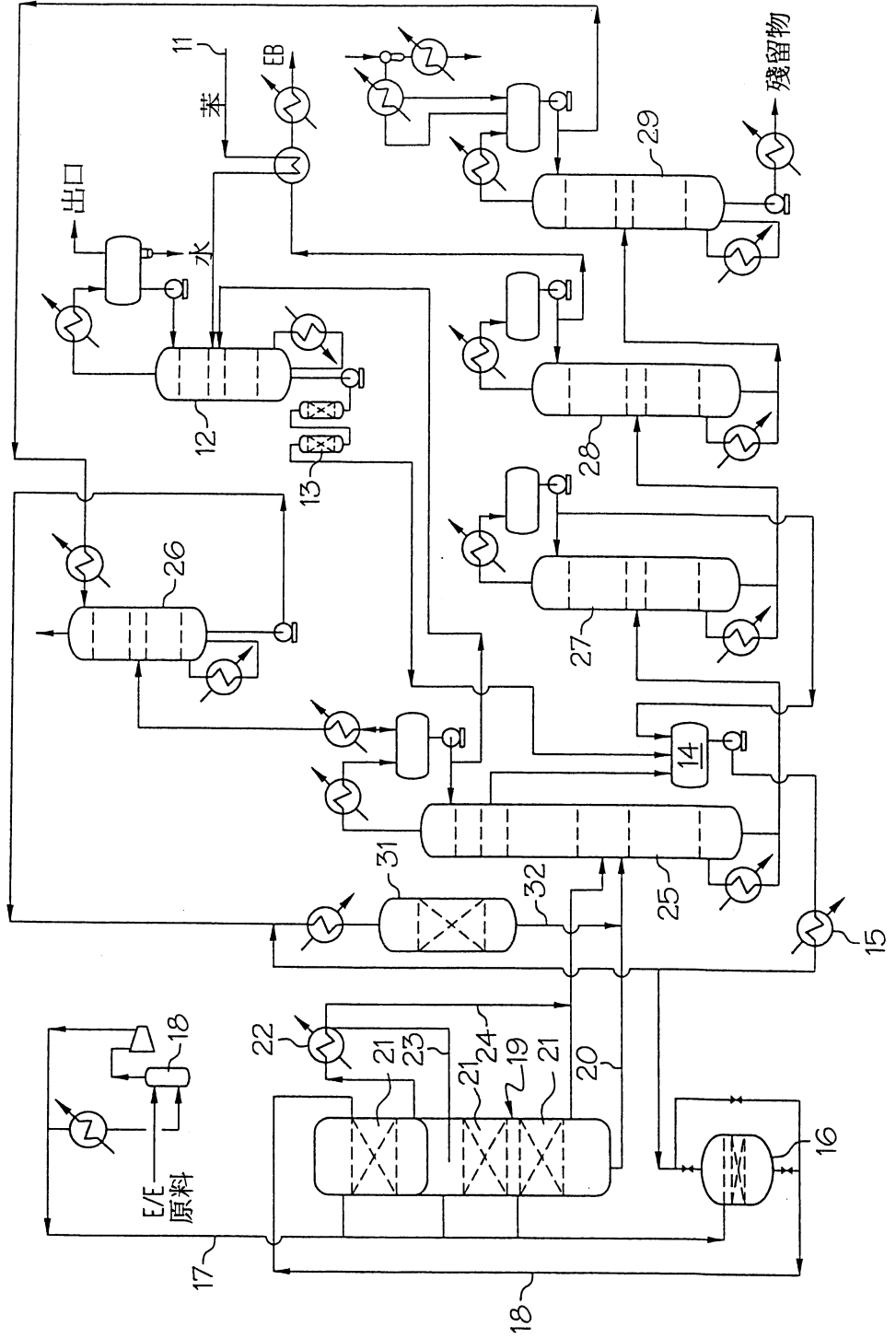
(i)自最終烷基化反應區之流出物分離多烷基化芳香族餾份，及

(ii)於烷基轉移觸媒存在下，在烷基轉移條件下，使該多烷基化芳香族餾份之至少一部分與烷基轉移芳香族化合物接觸。

17.如申請專利範圍第 16 項之方法，其包括另外步驟：使步驟(c)所取出之烷與該多烷基化芳香族餾份之至少一部分接觸，使得該多烷基化芳香族餾份吸附該烷中所含之未反應的芳香族化合物。

18.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其包括另外步驟：使該可烷基化之芳香族化合物及該進料於可旁通之初步反應器中與烷基化觸媒接觸，該初步反應器與該多階反應系統係不同反應器且係位於其上游。

19.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其包括另外步驟：在精煉反應器中，使未反應之可烷基化芳香族化合物及來自該多階反應系統之未反應烯於烷基化條件下與烷基化觸媒接觸，該精煉反應器與該多階反應系統係不同反應器且係位於其下游。



柒、(一)、本案指定代表圖為：第1圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

- |             |          |
|-------------|----------|
| 11 苯進料      | 28 乙基苯塔  |
| 12 乾燥塔      | 29 PEB 塔 |
| 13 處理器      | 31 烷基轉移器 |
| 14 容器       | 32 流出物   |
| 15 熱交換器     |          |
| 16 反應性防護床   |          |
| 17 稀乙烯進料    |          |
| 18 流出物      |          |
| 19 反應器      |          |
| 20 流出物      |          |
| 21 床        |          |
| 22 熱交換器及閃蒸鼓 |          |
| 23 液流       |          |
| 24 氣流       |          |
| 25 初步分餾器    |          |
| 26 滌氣器      |          |
| 27 苯塔       |          |

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

本案指定代表化學式為：