(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4177909号
(P4177909)
(45)発行日　平成20年11月5日(2008.11.5)　(24)登録日　平成20年8月29日(2008.8.29)

(51)Int.Cl.　F I
ＣＯ７Ｃ　2/66　(2006.01)　ＣＯ７Ｃ　2/66
ＣＯ７Ｂ　61/00　(2006.01)　ＣＯ７Ｂ　61/00　３００

請求項の数 4　(全 21 頁)

(21)出願番号　特願平9-312865
(22)出願日　平成9年10月30日(1997.10.30)
(65)公開番号　特開平10-182508
(43)公開日　平成10年7月7日(1998.7.7)
審査請求日　平成16年7月29日(2004.7.29)
(31)優先権主張番号　08/739897
(32)優先日　平成8年10月30日(1996.10.30)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　391024559
フイナ・テクノロジー・インコーポレーテツド
ＦＩＮＡ　ＴＥＣＨＮＯＬＯＧＹ，　ＩＮＣＯＲＰＯＲＡＴＥＤ
アメリカ合衆国テキサス州７７２６７－４４１２　ヒユーストン・ピーオーボツクス６７４４１２
(72)発明者　ジエイムズ・テイ・メリル
アメリカ合衆国テキサス州７７４４９カテイ・フオートララミードライブ２２０２
(72)発明者　ジヨセフ・エイチ・トウダー
アメリカ合衆国ルイジアナ州７０８２０バトンルージユ・ランデイングコート５１３９

最終頁に続く

(54)【発明の名称】アルキル化／アルキル交換方法における熱一体化

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

アルキル化／アルキル交換方法であって、

ａ）初期床と少なくとも１つの後続床を含んでいて直列連結している（serially connected）複数の触媒床が入っている多段階アルキル化反応ゾーンにベンゼン含有原料を供給して上記複数の触媒床をいろいろな温度で操作し、

ｂ）上記反応ゾーンにC_2-C_4アルキル化剤を供給し、

ｃ）上記触媒床内で上記アルキル化剤による上記ベンゼンのアルキル化が起こってアルキルベンゼンとポリアルキルベンゼンを含有するアルキル化生成物が生じるのを促す温度および圧力条件下で上記反応ゾーンを操作し

ｄ）上記アルキル化生成物を上記反応ゾーンから回収しそして上記反応ゾーンから回収した上記生成物の少なくとも一部を並行して第一熱交換器および第二熱交換器に通した後に上記第一熱交換器および第二熱交換器に直列で続く第三熱交換器に通してベンゼン回収ゾーンに供給することでベンゼンをアルキル化生成物から分離し、

ｅ）モノアルキルベンゼンとポリアルキルベンゼンの混合物を含有する高沸点画分とベンゼンを含有する低沸点画分が得られるように上記ベンゼン回収ゾーンを操作し、

ｆ）上記ベンゼン回収ゾーンから回収したベンゼンを上記アルキル化反応ゾーンから出て来る上記アルキル化生成物と間接的に接触させて上記熱交換器に通して循環させ、

ｇ）上記熱交換器の上記１つから出て来る上記ベンゼンの第一部分を上記反応ゾーンに送り込み、

ｈ）上記熱交換器の上記１つから出て来る上記ベンゼンの第二部分を上記アルキル化生成物と間接的に接触させて上記熱交換器のもう１つに通して上記反応ゾーンに送り込み、

ｉ）上記ベンゼン回収ゾーンから回収した上記高沸点画分を第二分離ゾーンに供給し、

ｊ）モノアルキル化芳香族成分を含有する第二低沸点画分と重質ポリアルキル化芳香族成分を含有する高沸点画分が得られるように上記第二分離ゾーンを操作し、

ｋ）上記ポリアルキル化生成物に入っていた該ジアルキルベンゼンおよびトリアルキルベンゼンの実質的に全部を含む上記ポリアルキル化芳香族成分とベンゼンを上記アルキル化生成物と間接的に接触させて上記熱交換器の残りに通してアルキル交換反応ゾーンに供給し、

ｌ）上記ベンゼンが液相中に保持されそして上記ポリアルキル化芳香族画分の不均化反応が起こってポリアルキルベンゼン含有量が低下してモノアルキルベンゼン含有量が上昇した不均化生成物に到達するのを促すに有効な温度および圧力条件下で上記アルキル交換反応ゾーンを操作し、そして

ｍ）上記不均化生成物の少なくとも一部を上記ベンゼン回収ゾーンに供給する、段階を含む方法。

【請求項２】

請求項１のアルキル化／アルキル交換方法であって、上記段階ｃ）が、上記ベンゼンが気相中に保持されそして上記触媒床内で上記アルキル化剤による上記ベンゼンの気相アルキル化が起こってアルキルベンゼンとポリアルキルベンゼンを含有するアルキル化生成物が生じるのを促す温度および圧力条件下で上記反応ゾーンを操作することがら成る方法。

【請求項３】

アルキル化／アルキル交換方法であって、

ａ）初期床と少なくとも１つの後続床を含んでいて直列連結している複数の触媒床が入っている多段階アルキル化反応ゾーンにベンゼン含有原料を供給して上記複数の触媒床をいろいろな温度で操作し、

ｂ）上記反応ゾーンにC_2－C_4アルキル化剤を供給し、

ｃ）上記ベンゼンが気相中に保持されそして上記触媒床内で上記アルキル化剤による上記ベンゼンの気相アルキル化が起こってアルキルベンゼンとポリアルキルベンゼンを含有するアルキル化生成物が生じるのを促す温度および圧力条件下で上記反応ゾーンを操作し

ｄ）上記アルキル化生成物を上記反応ゾーンから回収しそして上記反応ゾーンから回収した上記生成物の少なくとも一部を第一熱交換器、第二熱交換器および第三熱交換器に通してベンゼン回収ゾーンに供給することでベンゼンをアルキル化生成物から分離し、

ｅ）モノアルキルベンゼンとポリアルキルベンゼンの混合物を含有する高沸点画分とベンゼンを主に含有する低沸点画分が得られるように上記ベンゼン回収ゾーンを操作し、

ｆ）上記ベンゼン回収ゾーンから回収したベンゼンを上記アルキル化反応ゾーンから出て来る上記アルキル化生成物と間接的に接触させて上記熱交換器の１つに通して循環させ、

ｇ）上記熱交換器の上記１つから出て来る上記ベンゼンの第一部分を上記反応ゾーンに送り込み、

ｈ）上記熱交換器の上記１つから出て来る上記ベンゼンの第二部分を上記反応ゾーンに送り込み、

ｉ）上記ベンゼン回収ゾーンから回収した上記高沸点画分を第二分離ゾーンに供給し、

ｊ）モノアルキル化芳香族成分を含有する第二低沸点画分と重質ポリアルキル化芳香族成分を含有する高沸点画分が得られるように上記第二分離ゾーンを操作し、

ｋ）上記ポリアルキル化生成物に入っていた該ジアルキルベンゼンおよびトリアルキルベンゼンの実質的に全部を含む上記ポリアルキル化芳香族成分とベンゼンを上記アルキル化生成物と間接的に接触させて上記熱交換器のもう１つに通してアルキル交換反応ゾーンに供給し、

ｌ）上記ベンゼンが液相中に保持されそして上記ポリアルキル化芳香族画分の不均化反応が起こってポリアルキルベンゼン含有量が低下してモノアルキルベンゼン含有量が上昇した不均化生成物に到達するのを促すに有効な温度および圧力条件下で上記アルキル交換反

応ゾーンを操作し、
ｍ）上記不均化生成物の少なくとも一部を上記アルキル化生成物と間接的に接触させて上記熱交換器の残りに通してフラッシュ容器に供給し、
ｎ）モノアルキルベンゼンとポリアルキルベンゼンの混合物を含有する上記不均化生成物の高沸点画分とベンゼンを主に含有する上記不均化生成物の低沸点画分が得られるように上記フラッシュ容器を操作し、
ｏ）上記不均化生成物の上記低沸点画分を上記ベンゼン回収ゾーンに供給し、
ｐ）上記不均化生成物の上記高沸点画分を上記ベンゼン回収ゾーンに供給する、
段階を含む方法。
【請求項４】
アルキル化／アルキル交換方法であって、
ａ）初期床と少なくとも１つの後続床を含んでいて直列連結している複数の触媒床が入っている多段階アルキル化反応ゾーンにベンゼン含有原料を供給して上記複数の触媒床をいろいろな温度で操作し、
ｂ）上記反応ゾーンに$Ｃ_2－Ｃ_4$アルキル化剤を供給し、
ｃ）上記ベンゼンが気相中に保持されそして上記熱触媒床内で上記アルキル化剤による上記ベンゼンの気相アルキル化が起こってアルキルベンゼンとポリアルキルベンゼンを含有するアルキル化生成物が生じるのを促す温度および圧力条件下で上記反応ゾーンを操作し
ｄ）上記アルキル化生成物を上記反応ゾーンから回収しそして上記反応ゾーンから回収した上記生成物の少なくとも一部を１つの熱交換器および上記１つの熱交換器に直列で続くもう１つの熱交換器に通してベンゼン回収ゾーンに供給することでベンゼンをアルキル化生成物から分離し、
ｅ）モノアルキルベンゼンとポリアルキルベンゼンの混合物を含有する高沸点画分とベンゼンを含有する低沸点画分が得られるように上記ベンゼン回収ゾーンを操作し、
ｆ）上記ベンゼン回収ゾーンから回収したベンゼンを上記アルキル化反応ゾーンから出て来る上記アルキル化生成物と間接的に接触させて上記熱交換器の１つに通して循環させ、
ｇ）上記熱交換器の上記１つから出て来る上記ベンゼンの第一部分を上記反応ゾーンに送り込み、
ｈ）上記熱交換器の上記１つから出て来る上記ベンゼンの第二部分を上記反応ゾーンに送り込み、
ｉ）上記ベンゼン回収ゾーンから回収した上記高沸点画分を第二分離ゾーンに供給し、
ｊ）モノアルキル化芳香族成分を含有する第二低沸点画分と重質ポリアルキル化芳香族成分を含有する高沸点画分が得られるように上記第二分離ゾーンを操作し、
ｋ）上記ポリアルキル化生成物に入っていた該ジアルキルベンゼンおよびトリアルキルベンゼンの実質的に全部を含む上記ポリアルキル化芳香族成分とベンゼンを上記アルキル化生成物と間接的に接触させて上記熱交換器の残りに通してアルキル交換反応ゾーンに供給し、
ｌ）上記ベンゼンが液相中に保持されそして上記ポリアルキル化芳香族画分の不均化反応が起こってポリアルキルベンゼン含有量が低下してモノアルキルベンゼン含有量が上昇した不均化生成物に到達するのを促すに有効な温度および圧力条件下で上記アルキル交換反応ゾーンを操作し、そして
ｍ）上記不均化生成物の少なくとも一部を上記ベンゼン回収ゾーンに供給する、段階を含む方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の分野】
本発明は、ポリアルキル化芳香族化合物のアルキル交換、より詳細には$Ｃ_2－Ｃ_4$アルキル化剤によるベンゼン原料のアルキル化を行いそしてその結果として生じたポリアルキルベンゼン類の液相アルキル交換を行うことを伴いかつ上記アルキル化生成物の処理を分離ゾーン内で行いそして上記アルキル交換反応生成物の少なくとも一部を上記分離ゾーンに循

環させることを伴うアルキル化／アルキル交換方法に関し、そしてこの過程全体で用いるいろいろな流れを加熱しそしてそれらの間で熱交換を起こさせる方法に関する。

【０００２】

【発明の背景】

芳香族変換過程がモレキュラーシーブ触媒を用いて実施されていることは化学処理産業でよく知られている。そのような芳香族変換反応は、芳香族基質、例えばベンゼンなどのアルキル化でアルキル芳香族、例えばエチルベンゼン、エチルトルエン、クメンまたは高級芳香族などを生じさせそしてポリアルキルベンゼン類のアルキル交換でモノアルキルベンゼン類を生じさせることを含む。典型的には、モノアルキルベンゼンとポリアルキルベンゼンの混合物をもたらすアルキル化反応槽を、いろいろな分離段階を通して、下流に位置するアルキル交換反応槽と組み合わせることができる。そのようなアルキル化およびアルキル交換の変換過程は液相中、気相中、または気相と液相の両方が存在する条件下で実施可能である。

【０００３】

気相アルキル化の例がＤｏｗｙｅｒの米国特許第４，１０７，２２４号に見られる。そこでは、直列連結している（ｓｅｒｉｅｓ　ｃｏｎｎｅｃｔｅｄ）４個の触媒床が入っている下降流反応槽内でゼオライト触媒を用いてベンゼンの気相エチル化が達成されている。その反応槽から出て来る産物は分離系に入り、その系内でエチルベンゼン生成物が回収され、ポリエチルベンゼンはアルキル化反応槽に再循環してその反応槽内でベンゼンとのアルキル交換反応を受ける。

【０００４】

別の例がＷａｇｎｅｓｐａｃｋの米国特許第４，９２２，０５３号に開示されており、それは、ベンゼンのエチル化を気相反応条件下で行うことと組み合わせてポリエチルベンゼン含有生成物を循環させてアルキル化反応槽に戻すことを伴う。そこでのアルキル化は、一般に、シリカライトまたはＺＳＭ－５の如き触媒を用いて大気圧から約２５気圧に及ぶ範囲の圧力下３７０℃から約４７０℃の範囲の温度で実施されている。その触媒は水分に敏感であることから反応ゾーン内に水分が存在しないようにする注意が払う必要があると記述されている。そのアルキル化／アルキル交換反応槽には直列連結している４個の触媒床が入っている。ベンゼンとエチレンを上記反応槽の上部に導入して第一触媒床に至らせることと組み合わせてポリエチルベンゼン画分を上記第一触媒床の上部に循環させるばかりでなくポリエチルベンゼンとベンゼンを上記反応槽のいろいろな地点に段間（ｉｎｔｅｒｓｔａｇｅ）注入している。

【０００５】

Ｗａｒｄ他の米国特許第４，１８５，０４０号にはナトリウム含有量が低いモレキュラーシーブ触媒を利用したアルキル化方法が開示されており、その触媒は特にベンゼンとエチレンからエチルベンゼンを製造する時に用いるに有用でありかつベンゼンとプロピレンからクメンを製造する時に用いるに有用であると述べられている。そのアルキル化過程は上昇流または下降流のいずれかで実施可能であるが、後者が好適であり、そして好適には、少なくともアルキル化剤であるオレフィンの実質的に全部が消費されるまでは液相が少なくともいくらか存在するような温度および圧力条件下で実施可能である。Ｗａｒｄ他は、液相を全く存在させないと大部分のアルキル化条件下で触媒失活が急速に起こると述べている。

【０００６】

Ｗｉｇｈｔの米国特許第４，１６９，１１１号にはアルキル化反応槽とアルキル交換反応槽で結晶性アルミノシリケート類を用いてエチルベンゼンを製造するアルキル化／アルキル交換方法が開示されている。そのアルキル化反応槽は、下降流様式で、液相がいくらか存在する温度および圧力条件下で操作されている。そのアルキル化反応槽から出て来る産物を熱交換器内で冷してベンゼン分離カラムに供給しており、そこからベンゼンを塔頂で回収してアルキル化反応槽に再循環させている。上記ベンゼンカラムから出て来る最初の高沸点釜残画分（これにはエチルベンゼンとポリエチルベンゼンが入っている）は最初の

エチルベンゼンカラムに供給され、そこからエチルベンゼンが工程産物として回収されている。上記エチルベンゼンカラムから出て来る釜残産物は第三カラムに供給され、その第三カラムは、このカラムに供給された全ジエチルベンゼン供給量の１０から９０％、好適には２０から６０％を含有していて実質的に高純度のジエチルベンゼン塔頂画分が得られるように操作されている。そのジエチルベンゼン塔頂画分をアルキル化反応槽に再循環させる一方、残りのジエチルベンゼンとトリエチルベンゼンとより高い分子量を有する化合物が入っている側溜はベンゼンと一緒に反応槽に供給されている。その反応槽から出て来る流出物を熱交換器に通してベンゼンカラムに再循環させている。

【０００７】

Ｂａｒｇｅｒ他の米国特許第４，７７４，３７７号にもアルキル化／アルキル交換方法が開示されており、その方法は、個々別々のアルキル化反応ゾーンとアルキル交換反応ゾーンを用いることを伴い、アルキル交換反応生成物を中間的分離ゾーンに再循環させている。Ｂａｒｇｅｒの方法では、アルキル化反応とアルキル交換反応が本質的に液相中で起こるように温度と圧力条件を調整している。そのアルキル化反応ゾーンから出て来る産物は第一および第二分離ゾーンに供給されている。その第一分離ゾーン内で水の回収が行われている。第二分離ゾーン内では、アルキル交換反応ゾーンにジアルキル芳香族成分のみが流れ込むように（或はエチルベンゼン製造手順の場合にはジエチルベンゼンのみが流れ込むように、或はクメン製造の場合にはジイソプロピルベンゼンのみが流れ込むように）、中間的芳香族生成物とトリアルキル芳香族と重質生成物を分離している。また、ベンゼン基質をアルキル交換ゾーンに供給してそれにアルキル交換反応を受けさせそしてそのアルキル交換反応ゾーンから出て来る産物を第一分離ゾーンに再循環させている。そのアルキル化ゾーンとアルキル交換反応ゾーンは下降流、上昇流または水平流配置で操作可能である。

【０００８】

Ｂｕｔｌｅｒのヨーロッパ特許出願公開第４６７，００７号にも個々別々のアルキル化ゾーンとアルキル交換ゾーンを用いた他の方法が開示されており、そこではいろいろなモレキュラーシーブ触媒が用いられておりそしてアルキル交換反応槽から出て来る産物を中間的分離ゾーンに再循環させている。そこでは、予備分溜ゾーンの前にベンゼン分離ゾーンを位置させており、そのゾーンの釜残からエチルベンゼン／ポリエチルベンゼン画分を回収しそして塔頂のベンゼン画分をアルキル化反応槽に再循環させている。その予備分溜ゾーンでは塔頂ベンゼン画分（これをベンゼンカラムから出て来る塔頂物と一緒に再循環させている）と釜残画分（これにはベンゼン、エチルベンゼンおよびポリエチルベンゼンが入っている）が生じる。その後に続く２つの分離ゾーンを上記ベンゼン分離ゾーンとアルキル交換反応槽の間に位置させて、工程産物としてのエチルベンゼンと重質残渣画分を回収している。最後の分離ゾーンから出て来るポリエチルベンゼン画分をアルキル交換反応槽に供給しそしてそこで得られる産物を第二ベンゼン分離カラムに直接供給するか或は分離装置に通して間接的に第二ベンゼン分離カラムに供給している。Ｂｕｔｌｅｒは、アルキル化反応槽はゼオライトーβ、ゼオライトーＹまたはゼオライトーΩなどの如き触媒を用いて液相中で操作可能であるか或はシリカライトまたはＺＳＭ－５の如き触媒を用いて気相中で操作可能であることを開示している。気相アルキル化に続いて液相アルキル交換反応を行っているＢｕｔｌｅｒの方法では、そのアルキル化反応槽に送り込む供給流れに水が実質的量で入り込む可能性がある。このような場合、そのアルキル交換反応槽に送り込む供給材料に脱水を受けさせて水含有量を低くしてもよい。

【０００９】

【発明の要約】

本発明に従い、C_2－C_4アルキル化剤による芳香族基質のアルキル化と組み合わせてモノアルキル化芳香族生成物の回収分離とポリアルキル化生成物の液相アルキル交換を伴うアルキル化／アルキル交換方法を提供する。本発明の好適な態様では、ベンゼン原料とC_2－C_4アルキル化剤を、直列連結している複数の触媒床が入っているアルキル化反応ゾーンに供給して、そのゾーンを、モノアルキルベンゼンとポリアルキルベンゼンの混合物を

含有するアルキル化生成物が生じるようにいろいろな温度で操作する。本発明のこの態様では、このアルキル化ゾーンを気相条件下で操作する。このアルキル化反応ゾーンから出て来た産物を第一分離ゾーンに供給し、この第一分離ゾーンを第一態様ではベンゼン回収ゾーンとして働かせ、これの操作を、芳香族基質を含有する低沸点画分（これはアルキル化反応ゾーンに再循環可能である）と高沸点画分（これはモノアルキル化芳香族とポリアルキル化芳香族の混合物を含有する）が生じるように行う。この高沸点画分を第二分離ゾーンに供給して、所望のモノアルキル化生成物が入っている第二低沸点画分とポリアルキル化生成物を含有する高沸点画分を生じさせる。

【００１０】

ジアルキル化芳香族とトリアルキル化芳香族を実質的に含有するポリアルキル化画分の少なくとも一部を芳香族基質と一緒にアルキル交換用モレキュラーシーブ触媒が入っているアルキル交換反応ゾーンに供給する。このアルキル交換ゾーンを、ポリアルキル化画分の不均化反応が起こってポリアルキル化芳香族含有量が低下してモノアルキル化芳香族含有量が上昇した不均化生成物に到達するのを促す液相条件下で操作する。この不均化生成物の少なくとも一部をベンゼン回収ゾーンに供給する。上記アルキル交換反応ゾーンを、ベンゼンが液相中に保持される条件下、アルキル化反応ゾーンの平均温度より低い平均温度で操作する。本発明のこの態様をベンゼンの気相エチル化に続く液相アルキル交換反応を利用した手順に特異的に応用すると、そのアルキル交換反応ゾーンの平均温度がアルキル化反応ゾーンの平均温度より少なくとも１００℃低くなる。

【００１１】

本発明の第一態様において、アルキル化反応ゾーンから出て来る産物をベンゼン回収ゾーンに供給する時、それを最初に３個の熱交換器に通す。これは最初１対の熱交換器（第一熱交換器および第二熱交換器）を並行して通った後、この２つの並列熱交換器と直列関係にある第三熱交換器の中を通って流れる。上記アルキル化反応流出物は、そこから、ベンゼン回収ゾーンに入る。

【００１２】

考察するように、このベンゼン回収ゾーンで、芳香族基質を含有する低沸点画分を分離させて、それを後でアルキル化反応ゾーンに循環させる。この低沸点画分は、アルキル化反応ゾーンに入る前に最初第三熱交換器を通り、その中で、初期アルキル化反応で生じたアルキル化反応流出液と間接的に接触する。次に、この低沸点画分は第一熱交換器の中を通り、その中で、初期アルキル化反応で生じたアルキル化反応流出液と再び間接的に接触する。１つの態様において、上記低沸点画分は、アルキル化反応ゾーンに到達するに先立って、最後に反応槽供給材料用ヒーターの中を通る。この好適な態様では、上記低沸点画分が熱交換器の中を通る前に、それのいくらかが主要群から分かれて、その代わりに、同じ反応槽供給材料用ヒーター内に位置する交互路に直接向かい、この地点の後、それは上記低沸点画分の残りの部分（これは熱交換器とヒーターの両方を通って来た）と一緒になる。この一緒になった流れは、その後、アルキル化ゾーンに向かう。

【００１３】

本発明の更に別の面において、上記ポリアルキル化画分のジアルキル化芳香族とトリアルキル化芳香族を実質的に全部含む部分をアルキル交換反応ゾーンに供給する時、これは、その供給の途中で、以下に考察する第二熱交換器を通る。これは、上記熱交換器内で、上記アルキル化ゾーンで最初に起こった反応で生じたアルキル化反応流出液と間接的に接触する。これは、その地点からアルキル交換反応ゾーンに入る。

【００１４】

第一態様は上記過程で用いる熱エネルギーを最適にする役割を果す。これを以前に存在していた構造配置と比較した時の効果は、工程全部に渡って温度を低くすることができることと、温度アウトプットを一定に維持することができることと、新しい装置をほとんど用いることなくアルキル交換用供給材料を加熱することができることである。この第一態様ではまたフラッシュ容器（ｆｌａｓｈ　ｖｅｓｓｅｌ）を用いる必要もない。

【００１５】

代替態様では、アルキル化ゾーンと第一分離ゾーンの間に配置する必要があった並列熱交換器を用いる代わりにフラッシュ容器を用いる。この代替態様におけるアルキル化ゾーンから出て来る流出液は、ベンゼン回収ゾーンに入る前に、３個の熱交換器全部の中を直列で通る。ベンゼン回収ゾーンの塔頂部分から取り出された再循環ベンゼンはただ１つの熱交換器の中をアルキル化反応流出液と間接的に接触して通る。第二分離ゾーンから出て来たアルキル交換用供給材料は１つの熱交換器の中をアルキル化反応流出液と間接的に接触して通る。そして、そのアルキル交換反応流出液（即ち、不均化反応生成物）は第三熱交換器の中をアルキル化反応流出液と間接的に接触して通る。次に、この不均化反応生成物はフラッシュ容器に送られ、その中で芳香族成分がエチルベンゼンおよびポリエチルベンゼンから分かれて、両画分がベンゼン回収ゾーンの部位に送られる。

【００１６】

熱交換器の配列を利用することができないか或はフラッシュ容器が既に取り付けられていて改造をいくらか要する用途では、熱交換器を並列に配列する代わりにフラッシュ容器を用いるのが好適であり得る。これもまた温度を全体的に下げ、温度アウトプットを一定に維持しかつアルキル交換用供給材料を加熱すると言った上記第一態様と同じ目標を達成する役割をする。

【００１７】

第三態様（これもまたある程度の改造を要する用途に適する）は、アルキル化反応流出液に関して直列連結している２つの熱交換器のみを用いることを伴う。この態様では、ベンゼン回収ゾーンから出て来る低沸点画分をアルキル化反応槽に直接送るか或は反応槽供給材料用ヒーターを通すが、いずれの場合にも、アルキル化反応流出液と関係させて熱交換器の中を通さない。このような構造配置も温度を全体的に下げ、温度アウトプットを一定に維持しかつアルキル交換用供給材料を加熱すると言った同じ目標を達成する役割をする。

【００１８】

上記態様は全部、また、他の工程を変化させることが原因で使用しなくなったライン（反応槽供給材料用ヒーター内に存在する）を用いて再循環ベンゼンのある部分を加熱することができると言った利点を示し得る。

【００１９】

【発明の詳細な記述】

本発明の好適な応用は、気相アルキル化を液相アルキル交換と組み合わせそしてそのアルキル交換反応生成物を適切に分離ゾーンに循環させることを利用して実施可能である。

【００２０】

より一般的な面において、本発明は、C_2-C_4アルキル化剤（これは幅広く述べるとオレフィン類、アルカン類、アルコハライド類、アルコール類、エーテル類およびエステル類などの如きアルキル化剤であってもよい）を用いた芳香族アルキル化と組み合わせてアルキル交換反応を行うことを伴う。最も幅広く用いられているアルキル化剤はエチレンおよびプロピレンであり、これらはそれぞれエチルベンゼンの製造およびクメンの製造で用いられている。本発明は、特に、副生成物であるキシレンの生成率が低くなるような条件下でベンゼンのエチル化を行おうとする場合に適用可能である。本発明をポリエチルベンゼン類のアルキル交換を一緒に付随させたエチルベンゼン製造を言及することで具体的に記述する。より具体的には、本発明は、アルキル化／アルキル交換方法でエチルベンゼンを製造する場合の熱相互作用を一体化して最適にしようとする時に適用可能である。

【００２１】

通常のエチルベンゼン製造方法は、エチルベンゼン生成物から分離したポリエチルベンゼン類をアルキル交換反応槽に再循環させてその反応槽内でそれらにアルキル交換反応を受けさせてエチルベンゼンを生じさせることを伴う。この手順の副生成物はキシレンであり、アルキル化反応槽から出て来る流出液にそれが入り込んでその量が上昇する。キシレンが存在していると、その下流で行う分離段階における処理が複雑になる。生成物流れにキシレンが有意な量で入っていることの特別な影響は、それによって蒸留カラム（これの釜

残であるポリエチルベンゼン画分にエチルベンゼンが実質的量、しばしば１５から２０％以上の量で含まれるような様式で、エチルベンゼンを塔頂から取り出す）の操作がしばしば左右される点である。例えば、本発明に従って生じさせるエチルベンゼンは、触媒脱水素によるスチレン生産で使用可能である。オルソーキシレンの沸点とスチレンの沸点は非常に近く、互いの沸点の差は１℃以内である。実用事項として、エチルベンゼンの仕様ではキシレン含有量が非常に低いこと、通常は２，０００ｐｐｍ未満であることが要求される。このような仕様に合致させるには、通常、エチルベンゼン用カラムの操作を中程度の蒸留条件下で操作する必要があり、その結果として、この上に記述したように、釜残画分中のエチルベンゼン含有量が高くなてしまう。本発明では、個々の反応槽におけるポリエチルベンゼンのアルキル交換反応を比較的穏やかな液相条件下で実施することができることから、製造過程におけるキシレン生成量が最小限になる。これにより、上記ポリエチルベンゼン画分中のエチルベンゼン含有量が５重量％以下に制限されることで、エチルベンゼンの再循環量を少なくすることができ、好適な触媒を用いると更にキシレン生成量が最小限になることで、エチルベンゼン再循環量を約２重量％以下にまで下げることが可能になる。

【００２２】

本発明の好適な面は、ジエチルベンゼンの実質的部分を分離してアルキル化ゾーンに再循環させるか或はトリアルキル芳香族を分離してジアルキルベンゼンのみにアルキル交換反応を受けさせるのとは対照的に、より高い分子量を有する化合物に入っているポリエチルベンゼン画分（これにはジエチルベンゼンとトリエチルベンゼンの両方が含まれる）をアルキル交換反応槽に供給することを伴う。これに関して、アルキル交換反応槽の界面の形態そしてポリエチルベンゼンもしくは他の分離ゾーンの形態に応じて、ジエチルベンゼンの実質的に全部とトリエチルベンゼン含有量のいくらかまたは有意部分をアルキル交換反応槽に供給する。いずれの場合にも、本発明のこの態様が示す実際の効果は、アルキル化反応槽に再循環させる成分がベンゼンおよび軽質成分、例えばエチレンなどに制限される一方、最終的にベンゼンとエチルベンゼンに変化させる系内にジエチルベンゼンと一緒にトリエチレンベンゼンの大部分（全部でないにしても）が保持される点である。これにより、この上に記述したようにキシレン生成量が低くなるばかりでなく最終的な生成物の収率の意味で従来技術の方法に比べて有意な利点が得られる。

【００２３】

本発明では上記過程における熱伝達系を修飾して熱エネルギーの使用を最適にする。アルキル交換反応段階を伴わない以前の方法では、アルキル化反応流出液に関しては直列配列している一方で再循環ベンゼンに関しては並列配列している２つの熱交換器が用いられていた。この２つの熱交換器を利用して再循環ベンゼンとアルキル化反応流出液の間で熱交換を起こさせる。本発明の好適な態様では３番目の熱交換器を加え、これを、上記２つの以前に用いられていた熱交換器の１つと一緒にアルキル化反応流出液に関して並列に位置させる。また、アルキル交換反応供給材料もアルキル化反応流出液と間接的に接触させて上記新規熱交換器に通す。このような機能はいずれも以前に存在していた系には全く存在していなかった。全体的な効果は、工程全体に渡って温度を低くすることができること、温度アウトプットを一定に維持することができること、および新しい装置をほとんど用いることなくアルキル交換用供給材料を加熱することができることである。

【００２４】

本発明の代替態様では第三熱交換器に加えてフラッシュ容器を加える。フラッシュ容器は、必要に応じてベンゼン回収ゾーン内で良好な比率が得られるように不均化反応生成物に入っているベンゼンをエチルベンゼンおよびポリエチルベンゼンから分離する働きをする。加うるに、再循環ベンゼンの一部を熱交換器に通す代わりに、上記不均化反応生成物がフラッシュ容器に到達する前にそれを熱交換器の１つに通す。また、この代替態様も温度を低くし、温度アウトプットを一定にしかつアルキル交換用供給材料を加熱する役割を果すばかりでなく、ベンゼン回収段階におけるベンゼンとアルキル化ベンゼン比の管理が向上する。

【００２５】
最後に、本発明の両態様の別の面は、反応槽供給材料用ヒーター内で予備のコイル（他の工程を変化させることで使用されなくなった）を用いる態様である。両態様において、再循環ベンゼンのいくらかを熱交換器の回りで分流して、上記予備コイルに通した後、その再循環ベンゼン流れに戻して入り込ませる。このような分流により、この過程に存在する利用可能な熱および装置を有効に用いることが可能になる。

【００２６】
本図を参照して、図１から図２に本発明のいろいろな態様を例示する図式的流れ図を示す。考察を行う目的で、本発明をエチレンとベンゼンを反応させることによるエチルベンゼンの製造に応用してアルキル化反応をシリケートまたはＺＳＭ－５の如き触媒を用いた気相反応として実施する一方でゼオライト触媒を用いたアルキル交換反応をベンゼンが液相中に保持されかつポリアルキル化ベンゼンの不均化反応が起こってポリアルキルベンゼン含有量が低下してモノアルキルベンゼン含有量が向上した不均化反応生成物に到達するのを促すに有効な温度および圧力条件下で実施すると仮定する。本発明に関する触媒および工程要求および方法に関するいろいろな態様および追加的詳細は、Ｊａｍｅｓ　Ｍｅｒｒｉｌｌ他が本出願と同じ日付で提出した表題が「気相アルキル化－液相アルキル交換方法（Ｇａｓ　Ｐｈａｓｅ　Ａｌｋｙｌａｔｉｏｎ－Ｌｉｑｕｉｄ　Ｔｒａｎｓａｌｋｙｌａｔｉｏｎ　Ｐｒｏｃｅｓｓ）」で更に代理人処理予定番号ＦＩＮＴ　Ｂ８１５２で識別する同時係属中の出願Ｓ／Ｎ____（これの開示は引用することによって本明細書に組み入れられる）に記述した如きアルキル化／アルキル交換方法に組み入れられる。

【００２７】
本出願の焦点である熱一体化面に戻り、最初に図１を参照して、ライン１に通して供給するエチレン含有供給流れ３５ａとベンゼンが豊富な流れ３４を最初アルキル化反応ゾーン４に入れる。アルキル化反応槽［これには直列連結している複数の触媒床を含めることができ、この複数の触媒床をいろいろな温度で操作し（１つの態様では段階的に温度を上昇させ）そしてエチレンとベンゼンを段間注入する］の操作を、通常は、ベンゼンが気相中に保持されるように行う。好適な態様では、アルキル化反応ゾーンにこの上に記述した反応槽を１対含め、その結果として、両方の反応槽を稼働させてもよいか、或は１つの反応槽を稼働させる一方でもう１つの反応槽を工程ループからそらして触媒再生で用いてもよい。流れ３５ｂと流れ３１が一緒になって生じる流れ３を、アルキル化反応槽の初期段階（エチレンとベンゼンを注入する）の後に続く段階、即ち触媒床に供給してもよい。

【００２８】
アルキル化反応槽の流れに由来する流出流れ５を、２つの熱交換器［第一熱交換器６と第二熱交換器７（これらを流れ５に関して互いに並列に取り付ける）］の各々に一部が入る一方で３番目の部分が上記２つの熱交換器両方を迂回するように分割する。上記流出流れは、熱交換器６および７内で、それぞれ再循環ベンゼン流れ３０（これは再循環ベンゼン流れ２９の一部を構成する）およびアルキル交換用供給流れ２４に間接的に接触する。このような熱交換器６および７内における間接的な接触により、アルキル化反応流出液の分割流れ５が熱をそれぞれ再循環ベンゼン流れ３０およびアルキル交換用供給流れ２４に与えると言った熱交換関係が生じる。そのアルキル化生成物流れは、上記２つの熱交換器を出た後、互いにそして上記２つの熱交換器を迂回して来た流れと再び一緒になって共通流れ８が生じ、次に熱交換器９の中を通る。流れ８は熱交換器９内で再循環ベンゼン流れ２９と間接的に接触する。このような熱交換器９内における間接的な接触により、再び混ざり合って流れ８になるアルキル化反応槽流出液の全体が熱を再循環ベンゼン流れ２９に与えると言った熱交換関係が生じる。この再び混ざり合ったアルキル化反応流出流れ８は流れ１０として熱交換器９を出てベンゼン回収ゾーン（この例示する態様では多段階分溜系を含む）に到達する。

【００２９】
流れ１０は、最初、予備分溜カラム１１、即ちベンゼン回収ゾーンの第一段階に入るが、この第一段階の操作を、ベンゼンを含む軽質塔頂画分（これを流れ１２として取り出して

アルキル化反応槽に循環させる）が得られるように行う。この予備分溜カラム１１では、また、ベンゼンとエチルベンゼンとポリエチルベンゼンを含有する重質液状画分も生じる。

【００３０】

上記ベンゼン回収ゾーン内の予備分溜カラムから出て来る上記重質画分を、流れ１３により、分溜用、即ちベンゼン分離用カラム１４（これはベンゼン回収ゾーンにおける第二段階を構成する）に供給する。カラム１４では、ベンゼンを含有する塔頂画分（これを、流れ１５により、アルキル化反応槽に循環させる）と重質釜残画分が生じる。分溜カラム１４から出て来る重質釜残画分を、流れ１６により、エチルベンゼン分離ゾーンまたは第二分離ゾーンに供給する。

【００３１】

この第二分離ゾーンは、図１の態様において、２つの追加的カラム１７および２０の一部を取る。分溜カラム１４から出て来る重質釜残画分をエチルベンゼン分離カラム１７に供給する。エチルベンゼン分離カラム１７から出て来る塔頂画分は、勿論、エチルベンゼンを含有しており、これを流れ１８の形態で貯蔵槽または適切な何らかの産物目的地に送る。例として、このエチルベンゼンはスチレンプラント（エチルベンゼンの脱水素でスチレンを生産）に向かう供給流れとして使用可能である。

【００３２】

エチルベンゼン分離カラム１７の釜残画分［これにはポリエチルベンゼン類と重質芳香族が入っておりそして入っているエチルベンゼン量が好適には少量のみである］を、流れ１９により、上記第二分離ゾーン内の第二カラム（これはポリエチルベンゼン分離カラム２０として働く）に供給する。カラム２０の釜残画分には流れ２２の形態で残渣が入っている。

【００３３】

ポリエチルベンゼン分離カラム２０から出て来る塔頂画分［これにはポリエチルベンゼン類（これにはジエチルベンゼンおよびトリエチルベンゼンが含まれる）（通常は比較的少量）と少量のエチルベンゼンが入っている］を、流れ２１により、アルキル交換反応用サージドラム（ｓｕｒｇｅ　ｄｒｕｍ）２３に供給する。好適な態様では、流れ１９のいくらかをポリエチルベンゼン分離カラムから迂回させて流れ２１と一緒にしてアルキル交換用サージドラム２３に輸送してもよい。また、この工程の他のどこかで生じたベンゼンの流れも流れ３６として上記アルキル交換用サージドラムに供給する。エチルベンゼン分離カラム１７の釜残から回収するエチルベンゼンの量を最小限にすることでアルキル交換用供給流れのエチルベンゼン含有量を低く保つことにより、アルキル交換反応をエチルベンゼン生産の方向に向かわせる。

【００３４】

流れ２１で塔頂から取り出されたポリエチルベンゼン画分を流れ３６で供給するベンゼン（これはこの工程の他のどこかから再循環可能である）と混合した後、その結果として生じたアルキル交換用供給流れ２４を第二熱交換器７に供給する。このアルキル交換用供給流れ２４は第二熱交換器７の中を通りながらアルキル化反応流出流れ３７と間接的に接触する。このような熱交換器７内で起こる間接的接触の結果として、流れ３７によるアルキル化反応流出液の全体が熱をアルキル交換用供給流れ２４に与えると言った熱交換関係が生じる。アルキル交換用供給流れはその地点から流れ２５として出てアルキル交換反応ゾーン２６に送られる。好適な態様におけるアルキル交換反応ゾーンは１対のアルキル交換反応槽を含み、その結果として、両方の反応槽を稼働させてもよいか、或は１つの反応槽を稼働させる一方でもう１つの反応槽を工程ループからそらして触媒再生で用いてもよい。アルキル交換反応ゾーンから出て来る産物（これはベンゼンを含有しそしてエチルベンゼンを上昇した量で含有していてポリエチルベンゼンを減少した量で含有する）を、流れ２７で、ベンゼン回収ゾーンに供給する。好適な態様では、流れ２７を特にベンゼン回収ゾーンの第一段階、即ち予備分溜カラム１１に供給する。

【００３５】

図１に記述する態様では、流れ１２と１５、即ちベンゼン回収ゾーン内の分離カラム１１および１４の塔頂画分を一緒にすることを通してベンゼンを再利用するが、また、追加的に「新鮮な」ベンゼンをライン２から導入することも可能であり、その結果として、流れ１２と１５およびライン２に入っている材料が一緒になって流れが生じる。次に、この一緒になった流れは流れ２８と２９に分かれる。流れ２９は第三熱交換器９の中を通り、その中で、アルキル化反応流出液が移動して流れ８から流れ１０になる時にそれと間接的に接触する。この熱交換器９内における間接的な接触により、再び混ざり合って流れ８になるアルキル化反応流出液全体が熱を再循環ベンゼン流れ２９に与えると言った熱交換関係が生じる。再循環ベンゼンは熱交換器９の中を通った後、流れ３０と３１に分かれる。流れ３０は第一熱交換器６に入り、この中で、アルキル化反応流出液が移動して流れ５から流れ８になる時にそれと間接的に接触する。比較として、流れ３１は流れ３５ｂと一緒になって流れ３になり、流れ３は、アルキル化ゾーン内の初期触媒床の後に続く床の中に注入可能である。

【００３６】

流れ３０は、第一熱交換器６を通った後、再循環ベンゼンの流れ３２として出て、次に反応槽供給材料用ヒーター３３に送られる。流れ２８は、熱交換器９および６を通ることなく、反応槽供給材料用ヒーター３３に直接向かう。流れ３２は反応槽供給材料用ヒーター３３のコイルを通った後、もう１つの側で出て、出て来る流れ２８と一緒になって流れ３４になる。流れ２８は反応槽供給材料用ヒーター３３内の分離（ｓｅｐａｒａｔｅ）コイルを通って反応槽供給材料用ヒーター３３から出て一緒になって流れ３４になる。流れ３４は流れ３５ａと一緒になって流れ４２になり、エチレンとベンゼン成分としてアルキル化ゾーンの初期段階に送られてその中に入る。

【００３７】

バイパス流れ２８をなくして、ベンゼンをそれぞれ第三および第一熱交換器９および６を通して循環させて反応槽供給材料用ヒーター３３に通すように、図１の態様を修飾してもよい。このように、反応槽供給材料用ヒーター３３に入っている予備のコイルに再循環ベンゼンを入れない。しかしながら、本発明の好適な態様では、個々の熱交換器を出た後に結果として得られる流れの温度管理をより良好にする目的で、また、熱交換器６、７および９の各々にそれを通る流れ各々のバイパスを伴わせる（示していない）。

【００３８】

図２に本発明の別の態様を例示し、ここで同様な構成要素に関してはそれらを図１で用いたのと同じ参照番号で示す。図２に示す代替態様は、フラッシュ容器３９を用いることに関連させて構造配置をいくつか変えることを伴う。図２では、第一および第二熱交換器６および７を図１の構造配置では並列に配置したが、その代わりにそれぞれ、アルキル化反応流出流れ５ａに関して直列に配置して第三熱交換器９（これもまたアルキル化反応流出流れ５ａに関して直列である）を後に位置させる。このように、アルキル化反応流出流れ５ａは最初に第一熱交換器６を通る。次に、これは熱交換器６を出た後、流れ３７により、第二熱交換器７に入る。次に、これは熱交換器７を出た後、流れ８により、第三熱交換器９に入り、そして次にベンゼン回収ゾーンに入る。

【００３９】

更に図２の態様において、アルキル交換反応ゾーン２６から出る流出流れは、流れ２７ａに入り、第一熱交換器６の中をアルキル化ゾーンから流れ５ａで出て来る流出流れと間接的に接触して通る（上記アルキル化反応流出液は、その後、熱交換器７および９を通る）。この熱交換器６内で起こる間接的な接触により、流れ５ａによるアルキル化反応流出流れ全体が熱をアルキル交換反応流出流れ２７ａに与えると言った熱交換関係が生じる。アルキル交換反応ゾーンから出て来た流出液は、熱交換器６を出た後、流れ３８により、フラッシュ容器３９に向かう。このフラッシュ容器の操作は圧力低下を伴い、それによって、ベンゼンが豊富な相（これは流れ４０で取り出される）と残りの重質画分（これは流れ４１で出る）の分離が起こる。次に、流れ４０はベンゼン回収ゾーンの第一段階、即ち予備分溜カラム１１に供給される。流れ４１はベンゼン回収ゾーンの第二段階、即ち分溜カ

ラム１４に供給され、その中で予備分溜カラム１１から出て来る釜残画分と一緒に混ざり合う。示していない代替態様では、複数の床、トレー、段または充填カラムを伴う予備分溜カラム１１内で流れ４０は予備分溜カラム１１内の初期床にか或は初期床の１つに供給される一方、エチルベンゼンとポリエチルベンゼン類を含有する流れ４１も予備分溜カラム１１に供給されるが、これは中間的床または後期の床に供給される。

【００４０】

また、流れ１２および１５に入った再循環ベンゼン（これらに加えてライン２から来る「新鮮な」ベンゼン）は更に流れ２８と２９に分割されて流れ２９が熱交換器９の中を通ることを注目することができる。再循環ベンゼンは熱交換器９を出た後再び流れ３１（これはアルキル化ゾーン内の後続触媒床に向かう）と流れ３０ａに分かれる。しかしながら、流れ３０ａは、第一熱交換器６を迂回して、第三熱交換器９から反応槽供給材料用ヒーター３３に直接向かう（熱交換器９から出る再循環ベンゼンが熱交換器６に供給される図１の態様とは異なり）。一方、流れ２８は熱交換器９を迂回して反応槽供給材料用ヒーター３３内の交互コイルまたは予備コイルに向かい、次に、反応槽供給材料用ヒーター３３を出る流れ３０ａと一緒に出てそれと一緒になって流れ３４になる。この上で図１を参照して記述したのと同様に代替態様でも流れ２８を利用せずかつ反応槽供給材料用ヒーター３３内の予備コイル（再循環ベンゼンを加熱するための）を利用しない。

【００４１】

図３に本発明の３番目の態様を例示し、ここでは２つの熱交換器７と９のみを用いる。図３の鍵となる差は熱交換器６を存在させないことである。その結果として、流れの様式が図１とは２つ異なる。この場合のアルキル化反応流出流れ５は１つの熱交換器７に直接入って流れ８として出た後、直列で、別の熱交換器９の中を通る。全ての熱交換器に関して上で考察したように、バイパスを存在（示していない）させて流れ５のある一部または全部を熱交換器７から迂回させるか或は全く迂回させずそして流れ８のある一部または全部を熱交換器９から迂回させるか或は全く迂回させないのが好適である。

【００４２】

流れ様式が図１に例示した態様とは異なるもう１つの差は、再循環ベンゼンが図２と同様に熱交換器９を出た後再び流れ３１（これはアルキル化ゾーン内の後続触媒床に向かう）と流れ３０ａ（これはもう１つの熱交換器を通らないで熱交換器９から反応槽供給材料用ヒーター３３に直接向かう）に分かれる点である。

【００４３】

本発明の特定態様を記述してきたが、それの修飾形が本分野の技術者に思い浮かぶ可能性があり、そのような修飾形は全部その範囲内であるとしてそれらを添付請求の範囲の範囲内に包含させことを意図することは理解されるであろう。

【００４４】

本発明の特徴および態様は以下のとおりである。

【００４５】

１．　アルキル化／アルキル交換方法であって、

ａ）直列連結している複数の触媒床が入っている多段階アルキル化反応ゾーンにベンゼン含有原料を供給して上記複数の触媒床をいろいろな温度で操作し、

ｂ）上記反応ゾーンにC_2－C_4アルキル化剤を供給し、

ｃ）上記ベンゼンが気相中に保持されそして上記触媒床内で上記アルキル化剤による上記ベンゼンの気相アルキル化が起こってアルキルベンゼンとポリアルキルベンゼンを含有するアルキル化生成物が生じるのを促す温度および圧力条件下で上記反応ゾーンを操作し

ｄ）上記アルキル化生成物を上記反応ゾーンから回収しそして上記反応ゾーンから回収した上記生成物の第一部分を逐次的に第一熱交換器および第二熱交換器に通してベンゼン回収ゾーンに供給してベンゼンをアルキル化生成物から分離し、

ｅ）モノアルキルベンゼンとポリアルキルベンゼンの混合物を含有する高沸点画分とベンゼンを含有する低沸点画分が得られるように上記ベンゼン回収ゾーンを操作し、

ｆ）上記ベンゼン回収ゾーンから回収したベンゼンを上記アルキル化反応ゾーンから出て

来る上記アルキル化生成物と間接的に接触させて上記第二熱交換器に通して循環させ、
ｇ）上記第二熱交換器から出て来る上記ベンゼンの第一部分を上記反応ゾーン内の少なくとも１つの中間的床に送り込み、
ｈ）上記第二熱交換器から出て来る上記ベンゼンの第二部分を上記アルキル化生成物と間接的に接触させて上記第一熱交換器に通して上記反応ゾーンの上記中間的床の前に位置する床に送り込み、
ｉ）上記ベンゼン回収ゾーンから回収した上記高沸点画分を第二分離ゾーンに供給し、
ｊ）モノアルキル化芳香族成分を含有する第二低沸点画分と重質ポリアルキル化芳香族成分を含有する高沸点画分が得られるように上記第二分離ゾーンを操作し、
ｋ）上記ポリアルキル化生成物に入っていた該ジアルキルベンゼンおよびトリアルキルベンゼンの実質的に全部を含む上記ポリアルキル化芳香族成分の少なくとも一部とベンゼンを、上記第一熱交換器と並列連結している第三熱交換器に通して、アルキル交換用ゼオライト触媒が入っているアルキル交換反応ゾーンに供給し、
ｌ）上記ベンゼンが液相中に保持されそして上記ポリアルキル化芳香族画分の不均化反応が起こってポリアルキルベンゼン含有量が低下してモノアルキルベンゼン含有量が上昇した不均化生成物に到達するのを促すに有効な温度および圧力条件下で上記アルキル交換反応ゾーンを操作し、そして
ｍ）上記不均化生成物の少なくとも一部を上記ベンゼン回収ゾーンに供給する、段階を含む方法。
【００４６】
２．　アルキル化／アルキル交換方法であって、
ａ）初期床と少なくとも１つの後続床を含んでいて直列連結している複数の触媒床が入っている多段階アルキル化反応ゾーンにベンゼン含有原料を供給して上記複数の触媒床をいろいろな温度で操作し、
ｂ）上記反応ゾーンにC_2－C_4アルキル化剤を供給し、
ｃ）上記ベンゼンが気相中に保持されそして上記触媒床内で上記アルキル化剤による上記ベンゼンの気相アルキル化が起こってアルキルベンゼンとポリアルキルベンゼンを含有するアルキル化生成物が生じるのを促す温度および圧力条件下で上記反応ゾーンを操作し
ｄ）上記アルキル化生成物を上記反応ゾーンから回収しそして上記反応ゾーンから回収した上記生成物の少なくとも一部を並行して第一熱交換器および第二熱交換器に通した後に上記第一熱交換器および第二熱交換器に直列で続く第三熱交換器に通してベンゼン回収ゾーンに供給することでベンゼンをアルキル化生成物から分離し、
ｅ）モノアルキルベンゼンとポリアルキルベンゼンの混合物を含有する高沸点画分とベンゼンを含有する低沸点画分が得られるように上記ベンゼン回収ゾーンを操作し、
ｆ）上記ベンゼン回収ゾーンから回収したベンゼンを上記アルキル化反応ゾーンから出て来る上記アルキル化生成物と間接的に接触させて上記熱交換器に通して循環させ、
ｇ）上記熱交換器の上記１つから出て来る上記ベンゼンの第一部分を上記反応ゾーンに送り込み、
ｈ）上記熱交換器の上記１つから出て来る上記ベンゼンの第二部分を上記アルキル化生成物と間接的に接触させて上記熱交換器のもう１つに通して上記反応ゾーンに送り込み、
ｉ）上記ベンゼン回収ゾーンから回収した上記高沸点画分を第二分離ゾーンに供給し、
ｊ）モノアルキル化芳香族成分を含有する第二低沸点画分と重質ポリアルキル化芳香族成分を含有する高沸点画分が得られるように上記第二分離ゾーンを操作し、
ｋ）上記ポリアルキル化生成物に入っていた該ジアルキルベンゼンおよびトリアルキルベンゼンの実質的に全部を含む上記ポリアルキル化芳香族成分の少なくとも一部とベンゼンを上記アルキル化生成物と間接的に接触させて上記熱交換器の残りに通してアルキル交換反応ゾーンに供給し、
ｌ）上記ベンゼンが液相中に保持されそして上記ポリアルキル化芳香族画分の不均化反応が起こってポリアルキルベンゼン含有量が低下してモノアルキルベンゼン含有量が上昇した不均化生成物に到達するのを促すに有効な温度および圧力条件下で上記アルキル交換反

応ゾーンを操作し、そして
ｍ）上記不均化生成物の少なくとも一部を上記ベンゼン回収ゾーンに供給する、段階を含む方法。
【００４７】
３．　第２項のアルキル化／アルキル交換方法であって、
段階ｆ）における上記熱交換器の上記１つが上記第三熱交換器であり、
段階ｇ）における上記熱交換器の上記１つが上記第三熱交換器であり、
段階ｇ）における上記ベンゼンの上記第一部分を上記熱交換器の上記１つから上記反応ゾーン内の上記少なくとも１つの後続床に送り、
段階ｈ）における上記熱交換器の上記１つが上記第三熱交換器であり、
段階ｈ）における上記熱交換器の上記もう１つが上記第一熱交換器であり、
段階ｈ）における上記ベンゼンの上記第二部分を、上記反応ゾーンの、上記後続床の前に位置していて上記熱交換器の上記１つから出て来る上記ベンゼンの上記第一部分を受け取る床に循環させ、
段階ｋ）における上記熱交換器の上記残りが上記第二熱交換器であり、
段階ｋ）における上記アルキル交換反応ゾーンにアルキル交換用ゼオライト触媒を入れておく、
方法。
【００４８】
４．　第２項のアルキル化／アルキル交換方法であって、
段階ｇ）における上記ベンゼンの上記第一部分を上記熱交換器の上記１つから上記反応ゾーン内の上記少なくとも１つの後続床に送り、
段階ｈ）における上記ベンゼンの上記第二部分を、上記反応ゾーンの、上記後続床の前に位置していて上記熱交換器の上記１つから出て来る上記ベンゼンの上記第一部分を受け取る床に循環させる、
方法。
【００４９】
５．　第２項のアルキル化／アルキル交換方法であって、段階ｈ）における上記反応ゾーンの上記後続床の前に位置していて上記熱交換器の上記１つから出て来る上記ベンゼンの上記第一部分を受け取る上記床が上記反応ゾーンの上記初期床である方法。
【００５０】
６．　第２項のアルキル化／アルキル交換方法であって、
段階ｆ）における上記熱交換器の上記１つが上記第三熱交換器であり、
段階ｇ）における上記熱交換器の上記１つが上記第三熱交換器であり、
段階ｈ）における上記熱交換器の上記１つが上記第三熱交換器であり、
段階ｈ）における上記熱交換器の上記もう１つが上記第一熱交換器であり、
段階ｋ）における上記熱交換器の上記残りが上記第二熱交換器である、
方法。
【００５１】
７．　第２項のアルキル化／アルキル交換方法であって、
段階ｋ）における上記アルキル交換反応ゾーンにアルキル交換用ゼオライト触媒を入れておく、
方法。
【００５２】
８．　第２項のアルキル化／アルキル交換方法であって、
段階ｅ）における上記ベンゼン回収ゾーンを第一段階と第二段階で操作し、各々の段階でモノアルキルベンゼンとポリアルキルベンゼンの混合物が入っている高沸点画分と主にベンゼンが入っている低沸点画分を生じさせる、
方法。
【００５３】

９．　第８項のアルキル化／アルキル交換方法であって、
段階ｆ）における上記ベンゼン回収ゾーンから上記熱交換器の１つに通して循環させる上記ベンゼンが上記ベンゼン回収ゾーンの上記第一段階に由来するものであり、そして
上記ベンゼン回収ゾーンの上記第二段階から出て来るベンゼンの少なくとも一部を上記アルキル化反応ゾーンから出て来る上記アルキル化生成物と間接的に接触させて上記熱交換器の上記１つに通して循環させる追加的段階ｆ１）を段階ｆ）と段階ｇ）の間に含める、
方法。
【００５４】
１０．　第８項のアルキル化／アルキル交換方法であって、段階ｍ）における上記不均化反応生成物の上記部分を上記ベンゼン回収ゾーンの上記第一段階に供給する方法。
【００５５】
１１．　第２項のアルキル化／アルキル交換方法であって、
段階ｆ）における上記ベンゼン回収ゾーンから上記熱交換器の上記１つに通して循環させる上記ベンゼンが上記ベンゼン回収ゾーンから出て来る上記ベンゼンの第一部分を構成し、
段階ｈ）における上記熱交換器の上記１つから出て来る上記ベンゼンの上記第二部分を直列で上記熱交換器の上記もう１つに通しそして反応槽供給材料用ヒーターに通して上記反応ゾーンに送り、そして
上記ベンゼン回収ゾーンから出て来るベンゼンの第二部分を上記反応槽供給材料用ヒーター内の分離コイルに通して上記反応ゾーンに循環させる追加的段階ｈ１）を段階ｈ）と段階ｉ）の間に含める、
方法。
【００５６】
１２．　アルキル化／アルキル交換方法であって、
ａ）初期床と少なくとも１つの後続床を含んでいて直列連結している複数の触媒床が入っている多段階アルキル化反応ゾーンにベンゼン含有原料を供給して上記複数の触媒床をいろいろな温度で操作し、
ｂ）上記反応ゾーンにC_2-C_4アルキル化剤を供給し、
ｃ）上記ベンゼンが気相中に保持されそして上記触媒床内で上記アルキル化剤による上記ベンゼンの気相アルキル化が起こってアルキルベンゼンとポリアルキルベンゼンを含有するアルキル化生成物が生じるのを促す温度および圧力条件下で上記反応ゾーンを操作し
ｄ）上記アルキル化生成物を上記反応ゾーンから回収しそして上記反応ゾーンから回収した上記生成物の少なくとも一部を第一熱交換器、第二熱交換器および第三熱交換器に通してベンゼン回収ゾーンに供給することでベンゼンをアルキル化生成物から分離し、
ｅ）モノアルキルベンゼンとポリアルキルベンゼンの混合物を含有する高沸点画分とベンゼンを主に含有する低沸点画分が得られるように上記ベンゼン回収ゾーンを操作し、
ｆ）上記ベンゼン回収ゾーンから回収したベンゼンを上記アルキル化反応ゾーンから出て来る上記アルキル化生成物と間接的に接触させて上記熱交換器の１つに通して循環させ、
ｇ）上記熱交換器の上記１つから出て来る上記ベンゼンの第一部分を上記反応ゾーンに送り込み、
ｈ）上記熱交換器の上記１つから出て来る上記ベンゼンの第二部分を上記反応ゾーンに送り込み、
ｉ）上記ベンゼン回収ゾーンから回収した上記高沸点画分を第二分離ゾーンに供給し、
ｊ）モノアルキル化芳香族成分を含有する第二低沸点画分と重質ポリアルキル化芳香族成分を含有する高沸点画分が得られるように上記第二分離ゾーンを操作し、
ｋ）上記ポリアルキル化生成物に入っていた該ジアルキルベンゼンおよびトリアルキルベンゼンの実質的に全部を含む上記ポリアルキル化芳香族成分の少なくとも一部とベンゼンを上記アルキル化生成物と間接的に接触させて上記熱交換器のもう１つに通してアルキル交換反応ゾーンに供給し、
ｌ）上記ベンゼンが液相中に保持されそして上記ポリアルキル化芳香族画分の不均化反応

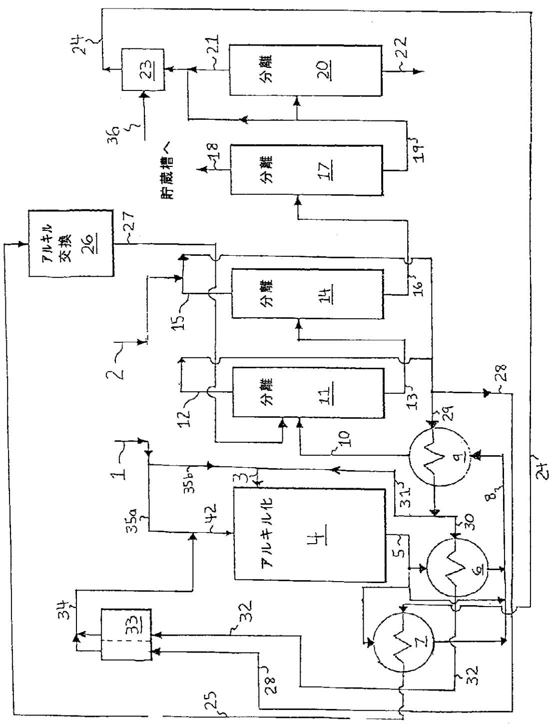
が起こってポリアルキルベンゼン含有量が低下してモノアルキルベンゼン含有量が上昇した不均化生成物に到達するのを促すに有効な温度および圧力条件下で上記アルキル交換反応ゾーンを操作し、
ｍ）上記不均化生成物の少なくとも一部を上記アルキル化生成物と間接的に接触させて上記熱交換器の残りに通してフラッシュ容器に供給し、
ｎ）モノアルキルベンゼンとポリアルキルベンゼンの混合物を含有する上記不均化生成物の高沸点画分とベンゼンを主に含有する上記不均化生成物の低沸点画分が得られるように上記フラッシュ容器を操作し、
ｏ）上記不均化生成物の上記低沸点画分を上記ベンゼン回収ゾーンに供給し、
ｐ）上記不均化生成物の上記高沸点画分を上記ベンゼン回収ゾーンに供給する、段階を含む方法。
【００５７】
１３．　第１２項のアルキル化／アルキル交換方法であって、
段階ｄ）における上記反応ゾーンから出て来る上記生成物の上記一部を直列で上記第一熱交換器、第二熱交換器および第三熱交換器に通して送る、
方法。
【００５８】
１４．　第１２項のアルキル化／アルキル交換方法であって、
段階ｇ）における上記ベンゼンの上記第一部分を上記熱交換器の上記１つから上記反応ゾーン内の上記少なくとも１つの後続床に送り、
段階ｈ）における上記ベンゼンの上記第二部分を、上記反応ゾーンの、上記後続床の前に位置していて上記熱交換器の上記１つから出て来る上記ベンゼンの上記第一部分を受け取る床に循環させる、
方法。
【００５９】
１５．　第１４項のアルキル化／アルキル交換方法であって、
段階ｈ）における上記反応ゾーンの上記後続床の前に位置していて上記熱交換器の上記１つから出て来る上記ベンゼンの上記第一部分を受け取る上記床が上記反応ゾーンの上記初期床である、
方法。
【００６０】
１６．　第１２項のアルキル化／アルキル交換方法であって、
段階ｅ）における上記ベンゼン回収ゾーンを第一段階と第二段階で操作し、各々の段階でモノアルキルベンゼンとポリアルキルベンゼンの混合物が入っている高沸点画分と主にベンゼンが入っている低沸点画分を生じさせる、
方法。
【００６１】
１７．　第１６項のアルキル化／アルキル交換方法であって、
段階ｆ）における上記ベンゼン回収ゾーンから上記熱交換器の１つに通して循環させる上記ベンゼンが上記ベンゼン回収ゾーンの上記第一段階に由来するものであり、そして
上記ベンゼン回収ゾーンの上記第二段階から出て来るベンゼンの少なくとも一部を上記アルキル化反応ゾーンから出て来る上記アルキル化生成物と間接的に接触させて上記熱交換器の上記１つに通して循環させる追加的段階ｆ１）を段階ｆ）と段階ｇ）の間に含める、
方法。
【００６２】
１８．　第１２項のアルキル化／アルキル交換方法であって、
段階ｆ）における上記熱交換器の上記１つが上記第三熱交換器であり、
段階ｇ）における上記熱交換器の上記１つが上記第三熱交換器であり、
段階ｈ）における上記熱交換器の上記１つが上記第三熱交換器であり、
段階ｋ）における上記熱交換器の上記もう１つが上記第二熱交換器であり、

段階ｍ）における上記熱交換器の上記残りが上記第一熱交換器である、
方法。
【００６３】
１９．　第１２項のアルキル化／アルキル交換方法であって、
段階ｋ）における上記アルキル交換反応ゾーンにアルキル交換用ゼオライト触媒を入れておく、
方法。
【００６４】
２０．　第１２項のアルキル化／アルキル交換方法であって、
段階ｏ）における上記不均化反応生成物の上記低沸点画分を上記ベンゼン回収ゾーンの上記第一段階に供給し、
段階ｐ）における上記不均化反応生成物の上記高沸点画分を上記ベンゼン回収ゾーンの上記第二段階に供給する、
方法。
【００６５】
２１．　第１２項のアルキル化／アルキル交換方法であって、
段階ｆ）における上記ベンゼン回収ゾーンから上記熱交換器の上記１つに通して循環させる上記ベンゼンが上記ベンゼン回収ゾーンから出て来る上記ベンゼンの第一部分を構成し、
段階ｈ）における上記熱交換器の上記１つから出て来る上記ベンゼンの上記第二部分を反応槽供給材料用ヒーターに通して上記反応ゾーンに送り、そして
上記ベンゼン回収ゾーンから出て来るベンゼンの第二部分を上記反応槽供給材料用ヒーター内の分離コイルに通して上記反応ゾーンに循環させる追加的段階ｈ１）を段階ｈ）と段階ｉ）の間に含める、
方法。
【００６６】
２２．　アルキル化／アルキル交換方法であって、
ａ）初期床と少なくとも１つの後続床を含んでいて直列連結している複数の触媒床が入っている多段階アルキル化反応ゾーンにベンゼン含有原料を供給して上記複数の触媒床をいろいろな温度で操作し、
ｂ）上記反応ゾーンにC_2－C_4アルキル化剤を供給し、
ｃ）上記ベンゼンが気相中に保持されそして上記触媒床内で上記アルキル化剤による上記ベンゼンの気相アルキル化が起こってアルキルベンゼンとポリアルキルベンゼンを含有するアルキル化生成物が生じるのを促す温度および圧力条件下で上記反応ゾーンを操作し
ｄ）上記アルキル化生成物を上記反応ゾーンから回収しそして上記反応ゾーンから回収した上記生成物の少なくとも一部を１つの熱交換器および上記１つの熱交換器に直列で続くもう１つの熱交換器に通してベンゼン回収ゾーンに供給することでベンゼンをアルキル化生成物から分離し、
ｅ）モノアルキルベンゼンとポリアルキルベンゼンの混合物を含有する高沸点画分とベンゼンを含有する低沸点画分が得られるように上記ベンゼン回収ゾーンを操作し、
ｆ）上記ベンゼン回収ゾーンから回収したベンゼンを上記アルキル化反応ゾーンから出て来る上記アルキル化生成物と間接的に接触させて上記熱交換器の１つに通して循環させ、
ｇ）上記熱交換器の上記１つから出て来る上記ベンゼンの第一部分を上記反応ゾーンに送り込み、
ｈ）上記熱交換器の上記１つから出て来る上記ベンゼンの第二部分を上記反応ゾーンに送り込み、
ｉ）上記ベンゼン回収ゾーンから回収した上記高沸点画分を第二分離ゾーンに供給し、
ｊ）モノアルキル化芳香族成分を含有する第二低沸点画分と重質ポリアルキル化芳香族成分を含有する高沸点画分が得られるように上記第二分離ゾーンを操作し、
ｋ）上記ポリアルキル化生成物に入っていた該ジアルキルベンゼンおよびトリアルキルベ

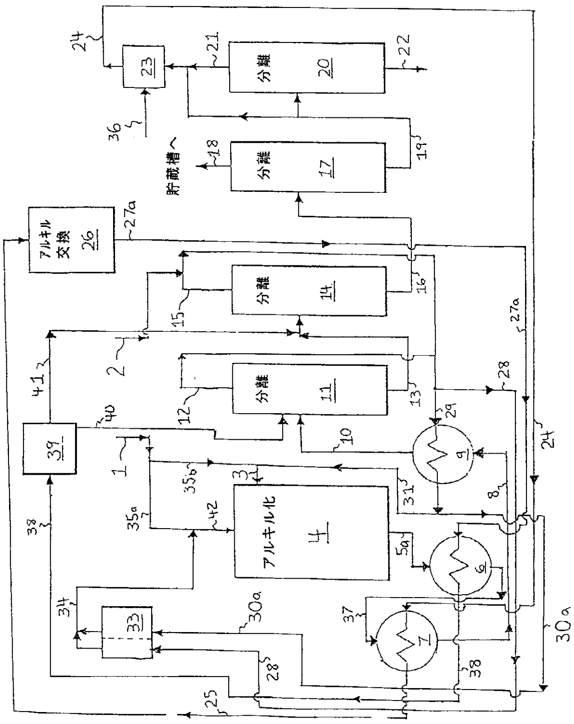
ンゼンの実質的に全部を含む上記ポリアルキル化芳香族成分の少なくとも一部とベンゼンを上記アルキル化生成物と間接的に接触させて上記熱交換器の残りに通してアルキル交換反応ゾーンに供給し、
ｌ）上記ベンゼンが液相中に保持されそして上記ポリアルキル化芳香族画分の不均化反応が起こってポリアルキルベンゼン含有量が低下してモノアルキルベンゼン含有量が上昇した不均化生成物に到達するのを促すに有効な温度および圧力条件下で上記アルキル交換反応ゾーンを操作し、そして
ｍ）上記不均化生成物の少なくとも一部を上記ベンゼン回収ゾーンに供給する、段階を含む方法。
【００６７】
２３．　第２２項のアルキル化／アルキル交換方法であって、
段階ｆ）における上記熱交換器の上記１つが上記もう１つの熱交換器であり、
段階ｇ）における上記熱交換器の上記１つが上記もう１つの熱交換器であり、
段階ｇ）における上記ベンゼンの上記第一部分を上記熱交換器の上記１つから上記反応ゾーン内の上記少なくとも１つの後続床に送り、
段階ｈ）における上記熱交換器の上記１つが上記もう１つの熱交換器であり、
段階ｈ）における上記ベンゼンの上記第二部分を、上記反応ゾーンの、上記後続床の前に位置していて上記熱交換器の上記１つから出て来る上記ベンゼンの上記第一部分を受け取る床に循環させ、
段階ｋ）における上記熱交換器の上記残りが上記１つの熱交換器であり、
段階ｋ）における上記アルキル交換反応ゾーンにアルキル交換用ゼオライト触媒を入れておく、
方法。
【００６８】
２４．　第２２項のアルキル化／アルキル交換方法であって、
段階ｇ）における上記ベンゼンの上記第一部分を上記熱交換器の上記１つから上記反応ゾーン内の上記少なくとも１つの後続床に送り、
段階ｈ）における上記ベンゼンの上記第二部分を、上記反応ゾーンの、上記後続床の前に位置していて上記熱交換器の上記１つから出て来る上記ベンゼンの上記第一部分を受け取る床に循環させる、
方法。
【００６９】
２５．　第２２項のアルキル化／アルキル交換方法であって、段階ｈ）における上記反応ゾーンの上記後続床の前に位置していて上記熱交換器の上記１つから出て来る上記ベンゼンの上記第一部分を受け取る上記床が上記反応ゾーンの上記初期床である、
方法。
【００７０】
２６．　第２２項のアルキル化／アルキル交換方法であって、
段階ｆ）における上記熱交換器の上記１つが上記もう１つの熱交換器であり、
段階ｇ）における上記熱交換器の上記１つが上記もう１つの熱交換器であり、
段階ｈ）における上記熱交換器の上記１つが上記もう１つの熱交換器であり、
段階ｋ）における上記熱交換器の上記残りが上記１つの熱交換器である、
方法。
【００７１】
２７．　第２２項のアルキル化／アルキル交換方法であって、
段階ｋ）における上記アルキル交換反応ゾーンにアルキル交換用ゼオライト触媒を入れておく、
方法。
【００７２】
２８．　第２２項のアルキル化／アルキル交換方法であって、

段階ｅ）における上記ベンゼン回収ゾーンを第一段階と第二段階で操作し、各々の段階でモノアルキルベンゼンとポリアルキルベンゼンの混合物が入っている高沸点画分と主にベンゼンが入っている低沸点画分を生じさせる、
方法。
【００７３】
２９．　第２８項のアルキル化／アルキル交換方法であって、
段階ｆ）における上記ベンゼン回収ゾーンから上記熱交換器の１つに通して循環させる上記ベンゼンが上記ベンゼン回収ゾーンの上記第一段階に由来するものであり、そして
上記ベンゼン回収ゾーンの上記第二段階から出て来るベンゼンの少なくとも一部を上記アルキル化反応ゾーンから出て来る上記アルキル化生成物と間接的に接触させて上記熱交換器の上記１つに通して循環させる追加的段階ｆ１）を段階ｆ）と段階ｇ）の間に含める、
方法。
【００７４】
３０．　第２８項のアルキル化／アルキル交換方法であって、段階ｍ）における上記不均化反応生成物の上記部分を上記ベンゼン回収ゾーンの上記第一段階に供給する方法。
【００７５】
３１．　第２２項のアルキル化／アルキル交換方法であって、
段階ｆ）における上記ベンゼン回収ゾーンから上記熱交換器の上記１つに通して循環させる上記ベンゼンが上記ベンゼン回収ゾーンから出て来る上記ベンゼンの第一部分を構成し、
段階ｈ）における上記熱交換器の上記１つから出て来る上記ベンゼンの上記第二部分を反応槽供給材料用ヒーターに通して上記反応ゾーンに送り、そして
上記ベンゼン回収ゾーンから出て来るベンゼンの第二部分を上記反応槽供給材料用ヒーター内の分離コイルに通して上記反応ゾーンに循環させる追加的段階ｈ１）を段階ｈ）と段階ｉ）の間に含める、
方法。
【図面の簡単な説明】
【図１】図１は、並列に配置した２つの熱交換器の後に直列に配置した１つの熱交換器をアルキル化ゾーンと第一分離ゾーンの間で用いる本発明の１つの態様を例示する簡潔化した図式的流れ図である。
【図２】図２は、アルキル化ゾーンの後に続く並列配置の熱交換器を用いる代わりにフラッシュ容器を用いるように図１の工程を修飾した工程を示す図式図である。
【図３】図３は、アルキル化ゾーンの後にただ２つの熱交換器を用いるように図１の工程を修飾した工程を示す図式図である。

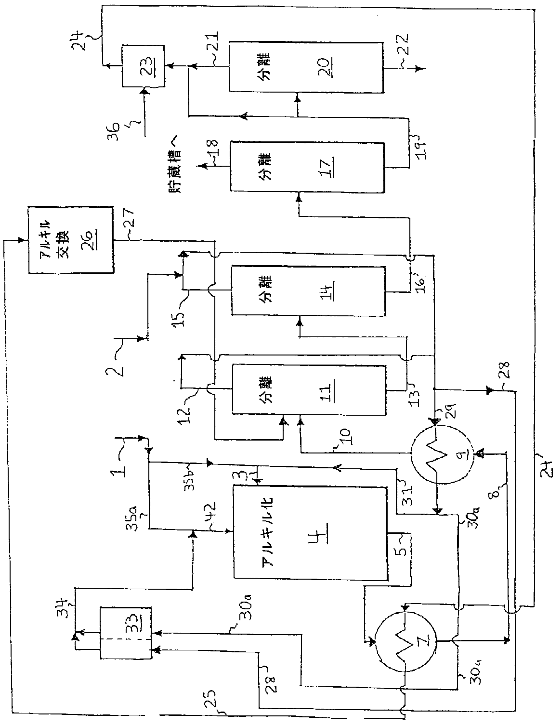
【図１】


分離
アルキル化
アルキル交換
貯蔵槽へ

【図２】


分離
アルキル化
アルキル交換
貯蔵槽へ

【図３】


分離
アルキル化
アルキル交換
貯蔵槽へ

フロントページの続き

審査官　吉住　和之

(56)参考文献　特開平０４－１８７６４７（ＪＰ，Ａ）
特表平０４－５０２４５１（ＪＰ，Ａ）
米国特許第０４１６９１１１（ＵＳ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C07C　2/66
CA(STN)