

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 93102639

※ 申請日期： 93-2-5

※IPC 分類： C07C 2/00

壹、發明名稱：(中文/英文)

使用得自異構化單元之製程液流製備分支烷基芳香烴之方法
METHOD OF PREPARING BRANCHED ALKYL AROMATIC
HYDROCARBONS USING A PROCESS STREAM FROM AN
ISOMERIZATION UNIT

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

荷蘭商蜆殼國際研究所

SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.

代表人：(中文/英文)

亞伯特斯 威爾海莫斯 強司 希史崔坦

ZEESTRATEN, ALBERTUS WILHELMUS JOANNES

住居所或營業所地址：(中文/英文)

荷蘭海牙市卡爾文拜蘭特倫30號

CAREL VAN BYLANDTLAAN 30 2596 HR THE HAGUE,
THE NETHERLANDS

國 籍：(中文/英文)

荷蘭 THE NETHERLANDS

參、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

- 1.保羅 馬里 悠伯
AYOUB, PAUL MARIE
- 2.亨德利克 戴爾斯沃格
DIRKZWAGER, HENDRIK
- 3.布萊登 德蒙特 莫瑞
MURRAY, BRENDAN DERMOT
- 4.史提夫 柯隆伊斯 桑羅
SUMROW, STEVE CLOIS

住居所地址：(中文/英文)

- 1.2.均荷蘭阿姆斯特丹市貝休斯街3號
BADHUISWEG 3, NL-1031 CM AMSTERDAM,
THE NETHERLANDS
- 3.美國德州休士頓市史東尼丘陵道1118號
1118 STONEY HILL DRIVE, HOUSTON, TEXAS 77077, U.S.A.
- 4.美國德州凱提市派可維德圓環2022號
2022 PARCO VERDE CIRCLE, KATY, TEXAS 77450, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

- 1.3.4.均美國 U.S.A.
- 2.荷蘭 THE NETHERLANDS

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

☒ 本案申請前已向下列國家(地區)申請專利：

1. 美國；2003年02月05日；60/445,312

2.

3.

4.

5.

☒ 主張國際優先權(專利法第二十四條)：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國；2003年02月05日；60/445,312

2.

3.

4.

5.

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明大致關於用於製備烷基芳香烴之系統及方法。更特定言之，在此所述之具體實施例係關於用於製備分支烷基芳香烴之系統及方法。

【先前技術】

烷化芳香烴為可用於許多種應用或轉化成其他化學化合物(例如，界面活性劑、磺酸鹽)之重要化合物。界面活性劑可用於許多種應用，例如，清潔劑、皂類及油回收。

烷基芳香烴之結構組合物可影響由烷基芳香烴產生之界面活性劑及/或清潔劑之性質(例如，水溶解度、生物降解力、冷水清潔性)。例如，水溶解度可被烷基之線性影響。隨烷基之線性增加，烷基芳香烴之親水性(即，對水之親和力)降低。因此，烷基芳香界面活性劑之水溶解度及/或清潔性(性能)降低。將含最少量四級及/或三級碳原子之分支加入烷基芳香界面活性劑之烷基部份中可增加烷基芳香界面活性劑之冷水溶解度及/或清潔性，同時維持清潔劑之生物降解力。然而，烷基分支之量及型式可能降低界面活性劑及/或清潔劑之生物降解速率。

分支烷基芳香烴係由偶合芳香基之分支烷基組成。分支烷基係由具自線形烷基延伸之分支之線形烷基組成。線形烷基之分支可包括一或多個脂族烷基、線形烷基或其組合。分支可包括甲基、乙基、丙基或高碳烷基。四級及三級碳可存在於分支烷基中。四級及三級碳之數量可由烷基

中之分支型態造成。在此使用之名詞「脂族四級碳原子」指未鍵結任何氫原子且未附著芳香環系統之碳原子。

具包括四級及/或三級碳原子之分支烷基之界面活性劑可能具有較具線形或單分支烷基之界面活性劑低之生物降解速率。在此使用之「生物可降解」指可因細菌或其他天然試劑而化學地改變或分解之材料。例如，在使用多孔瓶活化淤泥處理之生物降解實驗中，2-甲基-2-十一碳基 [^{14}C]-苯磺酸鈉之生物降解速率大於5-甲基-5-十一碳基 [^{14}C]-苯磺酸鈉之生物降解速率。實驗之詳細說明敘述於Nielsen等人之 "Biodegradation of Coproducts of Commercial Linear Alkylbenzene Sulfonate," Environmental Science and Technology, 1997, 31:3397-3404。

用於製造分支烷基芳香烴之組合物及製程之實例敘述於Berg之美國專利第3,484,498號，發明名稱 "Process For The Preparation Of Aryl-Substituted Normal Paraffin Hydrocarbons"; Marinangeli等人之美國專利第6,111,158號，發明名稱 "Process For Producing Arylalkanes At Alkylation Conditions Using A Zeolite Having a NES Zeolite Structure Type"，及 Marinangeli等人之美國專利第6,187,981號，發明名稱 "Process For Producing Arylalkanes And Arylalkane Sulfonates, Compositions Produced Therefrom, and Uses Thereof"。

近來已發現，衍生自分支烯烴之界面活性劑具有異於衍生自線形烯烴之界面活性劑，更為所需之性質。例如，相較於衍生自線形烯烴之界面活性劑，衍生自分支烯烴之界面活性劑具有增加之水溶解度、改良之清潔劑性質及可接受之生物降解性質。由費-閼製程液流產生分支烯烴可增加

此液流之經濟價值。在一些具體實施例中，可使用異構化觸媒將線形烯烴轉化成分支烯烴。分支烯烴可用於產生更為所需之界面活性劑，因此對費-閼液流之製造者較具價值。費-閼製程通常趨於產生少量烯烴。增加費-閼液流之烯烴含量(例如，分支烷基烯烴含量)可增加此液流之經濟價值。

【發明內容】

在一個具體實施例中，烷基芳香烴可藉一種包括在異構化單元中將烯烴異構化之方法產生。異構化之烯烴可用於將芳香烴異構化。在將芳香烴異構化後，得自烷化製程之未反應成分可自產生之烷基芳香烴產物分離。分離液流中之鏈烷烴可接受脫氫化製程產生另外之烯烴成分。得自脫氫化製程之烯烴液流可再循環回到異構化單元中。

製程液流中烯烴之異構化可在異構化單元中發生。在一個具體實施例中，進入異構化單元之製程進料液流可包括具有7至16之平均碳數之線形烯烴與鏈烷烴。在一個具體實施例中，進入異構化單元之製程進料液流包括具有10至13之平均碳數之線形烯烴與鏈烷烴。在此使用之名詞「碳數」指分子中之總碳數。在特定具體實施例中，進入異構化單元之製程進料液流係衍生自費-閼製程。在異構化單元中，可將烴液流中之至少一部份線形烯烴異構化形成分支烯烴。分支烯烴可具有每個烯烴分子為約0.7至約2.5間之平均分支數量。分支烯烴可包括但不限於甲基分支及/或乙基分支。異構化製程可產生包括少於約0.5%之脂族四級碳原子

之分支烯烴。

在一個具體實施例中，可將一或多種烴液流組合進入異構化單元之進料液流。此烴液流可混合進料液流而改變進入異構化單元之烯烴之濃度。在異構化單元中處理進料液流後，可將含所得分支烯烴之液流送入烷化單元中。一或多種烴液流可組合此含分支烯烴之液流而改變進入烷化單元之烯烴之濃度。

以烯烴將芳香烴烷化可在烷化單元中發生。在一個具體實施例中，得自異構化單元之烯烴液流及芳香烴可進入烷化單元。在此烷化單元中，可以烴液流中之至少一部份烯烴將至少一部份芳香烴烷化而產生烷基芳香烴。至少一部份產生之烷基芳香烴可包括分支烷基。烴液流之至少一部份未反應成分、至少一部份未反應芳香烴與至少一部份產生之烷基芳香烴可形成烷化反應液流。

得自烷化反應液流之至少一部份鏈烷烴、未反應烯烴、芳香烴與烷基芳香烴可分離而產生未反應烴液流與烷基芳香烴產物液流。在一些具體實施例中，可將未反應烴液流進一步分離形成鏈烷烴及未反應烯烴液流與芳香烴液流。至少一部份未反應芳香烴液流可再循環至烷化單元。

鏈烷烴之脫氫化可在脫氫化單元中發生。在一個具體實施例中，至少一部份鏈烷烴與未反應烯烴液流可進入脫氫化單元。在脫氫化單元中，可將鏈烷烴中之至少一部份鏈烷烴與未反應烯烴液流脫氫而產生烯烴。至少一部份產生之烯烴可離開脫氫化單元形成烯烴液流。得自脫氫化製程

之烯烴液流可藉由將烯烴液流送回異構化單元中及/或進入異構化單元之液流中，而再循環回到主製程液流中。

在特定具體實施例中，可將得自上述製程之至少一部份烷基芳香烴產物液流磺化形成烷基芳香磺酸鹽。在一些具體實施例中，此烷基芳香磺酸鹽可包括分支烷基。

【實施方式】

烴產物可使用費-闕製程由合成氣體(即，氫與一氧化碳之混合物)合成。合成氣體可衍生自煤或由天然氣重組。費-闕製程將合成氣體催化地轉化成為包括主要之飽和烴、特定量之烯烴與少量含氧產物之產物混合物。得自費-闕製程之產物可用於產生燃料(例如，汽油、柴油)、潤滑油與蠟。費-闕製程產生之燃料及其他產物通常具有低含量之硫、氮及/或金屬，而且含極少或無環形化合物(例如，芳香族、萘)。

費-闕製程液流亦可用於製備經濟上有價值之商業產物。例如，線形烯烴為可用於產生界面活性劑之商業產物。使用一部份製程液流產生線形烯烴可增加費-闕製程液流之經濟價值。為了降低產生烷基芳香烴之製造成本，首先可將含大量鏈烷烴與少量烯烴之液流異構化，然後烷化形成烷基芳香烴。在烷化前經異構化單元處理低碳烯烴進料液流可節省低碳烯烴製程液流之製造時間，觸媒成本，及/或增加整體經濟實用性。

如在此所述，烴進料液流組合物可包括鏈烷烴與烯烴。至少一部份烴液流可由具有至少4個碳原子及至多16個碳

原子之線形鏈烷烴與烯烴組成。烴進料液流可得自費-閼製程及/或乙烯寡聚合製程。可選擇費-閼觸媒及反應條件以在反應產物液流中提供特定之產物混合物。利於在費-閼製程中製造所需烴物種之觸媒及/或觸媒組合通常為已知的。

雖然參考費-閼液流，應了解任何製程產生之任何液流(包括烯烴與飽和烴)可為用於在此揭示之製程之適當原料。許多種費-閼液流可含5%至99%烯烴，其餘為飽和烴及其他之化合物。

在一些具體實施例中，含烯烴與鏈烷烴之進料液流係經由鏈烷烴蠟裂解及/或烯烴寡聚合而得。乙烯寡聚合產生之商業烯烴產物係由Chevron Chemical Company、Shell Chemical Company (商標名NEODENE)、及British Petroleum在美國上市。鏈烷烴蠟裂解而產生 α -烯烴與鏈烷烴進料液流敘述於Sie之美國專利第4,579,986號，發明名稱"Process For The Preparation Of Hydrocarbons"，及Ansorge等人之美國專利申請案序號第10/153,955號，發明名稱"Process For The Preparation of linear Olefins and Use Thereof To Prepare Linear Alcohols"。用於由乙烯製備線形烯烴之指定步驟敘述於Mason之美國專利第3,676,523號，發明名稱"Alpha-Olefin Production"；Mason之美國專利第3,686,351號，發明名稱"Alpha-Olefin Production"；Mason之美國專利第3,737,475號，發明名稱"Alpha-Olefin Production"，及Kister等人之美國專利第4,020,121號，發明名稱"Oligomerization Reaction System"。大部份上述製程產生 α -烯烴。高碳線形內烯烴可商業地產生，例如，藉由將鏈烷烴氯化脫氫、將鏈烷烴脫

氫或將 α -烯烴異構化。

在一個具體實施例中，處理進料液流而產生包括分支烯烴之烴液流。分支烯烴可用於將芳香烴烷化而產生分支烷基芳香烴。此進料液流可具有進料液流之約50重量%至約90重量%間之鏈烷烴含量範圍。在特定具體實施例中，進料液流可具有大於約90重量%鏈烷烴之鏈烷烴含量。此進料液流亦可包括烯烴。進料液流之烯烴含量可為約10重量%至約50重量%之間。在其他具體實施例中，進料液流可具有大於90重量%烯烴之烯烴含量。進料液流之組合物可包括具有範圍為4至30之平均碳數之烴。在一個具體實施例中，進料液流中烴之平均碳數範圍可為4至24。在其他具體實施例中，進料液流之平均碳數範圍可為4至16、7至16或10至13。進料液流可包括少量具有高於及/或低於所需碳數範圍之碳數之烴。在一些具體實施例中，進料液流可衍生自包括較大範圍碳數之製程液流之蒸餾。

在一個具體實施例中，用於異構化單元之進料液流包括單烯烴及/或鏈烷烴。此單烯烴可具有線形或分支結構。此單烯烴可具有 α 或內雙鍵。此進料液流可包括其中存在之烯烴分子中50%或更多為線形(直鏈)碳骨架結構之 α -烯烴之烯烴。在特定具體實施例中，至少約70%之烯烴為線形碳骨架結構之 α -烯烴。其中全部烯烴分子中大於約70%為線形碳骨架結構之 α -烯烴之烴液流可用於芳香烴烷化之特定具體實施例。此液流可衍生自費-閼製程。在一些具體實施例中，進料液流包括其中存在之烯烴分子中至少約50%為內

烯烴之烯烴。

芳香族化合物(例如，芳香烴)可包括苯或經取代苯。在一個具體實施例中，經烷基取代苯在製程中作為經取代苯。經烷基取代苯可為單-及/或多-取代低碳烷基苯。經烷基取代苯之烷基取代基可具有範圍為1至5，或在一些具體實施例中為1至2之碳數。芳香族化合物之適當實例包括但不限於苯、甲苯、二甲苯、乙苯、異丙苯、正丙苯及其他之單-與多-低碳烷基苯。在一些具體實施例中，可使用單一芳香族化合物及/或二或更多種芳香族化合物之混合物作為進料來源。芳香烴可直接或在加入烷化單元前於適當非反應性有機溶劑中混合，而進料至反應器中。

圖1中之系統100敘述產生分支烷基芳香烴之方法之具體實施例。含烯烴與鏈烷烴之第一烴液流可經第一導管120進入異構化單元110。第一烴液流可包括具有7至16，或在一些具體實施例中為10至13之平均碳數之烴。在一些具體實施例中，第一烴液流包括 α -烯烴。在特定具體實施例中，第一烴液流為衍生自費-閥製程之液流。第一烴液流之 α -烯烴含量可大於第一烴液流中烯烴總量之約70%。在異構化單元110中，可將第一烴液流中之至少一部份烯烴異構化成為分支烯烴而產生第二烴液流。

在特定具體實施例中，異構化單元110可具有數個入口以適應各種組合物之製程液流。製程液流可得自其他之處理單元及/或儲存單元。製程液流之實例包括但不限於稀釋劑烴液流及/或包括衍生自其他製程之烯烴與鏈烷烴之其他

烴液流。在此使用之「進入異構化單元中」為製程液流經一或多個入口進入異構化單元中。

可控制異構化單元110中之烯烴異構化條件，使得異構化條件前後之烯烴中碳原子數實質上相同。Murray之美國專利第5,648,584號，發明名稱"Process for Isomerizing Linear Olefins to Isoolefins"，及Murray等人之美國專利第5,648,585號，發明名稱"Process for Isomerizing Linear Olefins to Isoolefins"，敘述將線形烯烴骨架地異構化成為分支烯烴之觸媒及製程條件。

在一個具體實施例中，第一烴液流中之線形烯烴係在異構化單元110中藉由使至少一部份第一烴液流接觸沸石觸媒而異構化。此沸石觸媒可具有至少一個具範圍為大於4.2埃至小於約7埃之結晶自由通道直徑之通道。此沸石觸媒可具有大到足以使線形烯烴進入且至少部份地使分支烯烴擴散之橢圓形孔度。沸石觸媒之孔度亦可小到足以阻礙煤焦形成。在此使用之「煤焦」為分子成為較小分子之熱降解產物。

進行烯烴異構化之溫度範圍為約200°C至約500°C。在一些具體實施例中，將異構化單元110中之溫度保持低於烯烴廣泛地裂解之溫度。在此使用之「裂解」指將分子熱降解成為較小分子之製程。為了抑制裂解，在低進料速率可使用低溫。在特定具體實施例中，在存在於製程液流中之氧化物之量低時可使用較低之溫度。為了增加異構化產物之製造速率，需要較高之進料速率。在一些具體實施例中，在較高反應溫度操作時可使用較高之進料速率。然而，反

應溫度應設定為使得裂解成為低沸產物最小。例如，在230℃大於90%之線形烯烴可以每小時60克之進料速率轉化成為分支烯烴且裂解最小。異構化單元110中維持之壓力可為範圍為約0.1大氣壓力(10 kPa)至約20大氣壓力(2026 kPa)之烴分壓。在一個具體實施例中，此分壓範圍可為大於約0.5大氣壓力(51 kPa)至約10大氣壓力(1013 kPa)。

異構化單元110中產生之分支烯烴可包括甲基、乙基及/或較長碳鏈分支。異構化烯烴組合物之分析可使用氫核磁共振(^1H NMR)技術實行。分支烯烴可包括四級及/或三級脂族碳。在特定具體實施例中，可使異構化單元中產生之四級及/或三級脂族碳之量最小。異構化單元產生之烯烴之分析可顯示烴液流中烯烴之異構化程度。

四級碳原子之存在可使用碳13 (^{13}C) NMR技術測定。分支型式(例如，甲基、乙基、丙基或較大基)可藉烯烴混合物之氫化，然後氫化烯烴溶液之 ^{13}C NMR分析而測定。

在一個具體實施例中，每個存在於分支烯烴組合物中之烯烴分子之平均分支數量為約0.1至約2.5。在其他具體實施例中，每個存在於分支烯烴組合物中之烯烴分子之平均分支數量為約0.7至約2.5。在特定具體實施例中，在進料液流含大於70%之線形烯烴時，每個存在於分支烯烴組合物中之烯烴分子之平均分支數量為約0.2至約1.5。產物中之分支程度可藉由控制用於異構化單元之製程條件而控制。例如，高反應溫度及低進料速率可造成較高之分支程度。甲基分支可為存在於烯烴分子中之分支總數之約20%至約

99%之間。在一些具體實施例中，甲基分支可為大於烯烴分子中分支總數之約50%。在特定具體實施例中，烯烴分子中之乙基分支數量可為小於分支總數之約30%。在其他具體實施例中，如果存在，乙基分支數量可為分支總數之約0.1%至約2%之間。如果存在，甲基或乙基以外之分支可小於分支總數之約10%。

存在於分支烯烴組合物中之脂族四級及/或三級碳原子數量可小於存在之碳原子之約2%。在一個具體實施例中，存在之脂族四級及/或三級碳小於存在之碳原子之約1%。對於其中生物降解力重要之應用，脂族四級碳原子數量可小於存在之碳原子之約0.5%。在一個具體實施例中，脂族四級及/或三級碳原子數量小於存在之碳原子之約0.3%。在其他具體實施例中，存在於分支烯烴組合物中之脂族四級碳原子數量為存在之脂族碳原子之約0.01%至約0.3%。

在特定具體實施例中，可使用另外之烴液流控制反應條件及/或使異構化單元110中之鏈烷烴與未反應烯烴濃度最適化。在一個具體實施例中，可將至少一部份鏈烷烴液流經異構化單元110上游之第二導管130引入第一導管120中而產生組合液流。此組合液流可經第一導管120進入異構化單元110。在其他具體實施例中，將鏈烷烴液流經一或多個入口直接引入異構化單元110中。

組合液流中之至少一部份烯烴可在異構化單元110中異構化成為分支烯烴而產生第二烴液流。將鏈烷烴液流加入異構化單元110可用以使異構化單元110中之烯烴濃度最適

化，及控制所產生烯烴之分支程度。鏈烷烴液流中之鏈烷烴濃度可為約10%至約99%重量比之間。此鏈烷烴液流亦可含其他之烴及/或烯烴。在特定具體實施例中，鏈烷烴濃度範圍可為約10%至約50%重量比之間。在一些具體實施例中，鏈烷烴濃度範圍可為約25%至約75%重量比之間。

回到圖1所述之系統100，異構化單元110可產生包括烯烴與鏈烷烴之第二烴液流。至少一部份第二烴液流含分支烯烴。第二烴液流可經第三導管140離開異構化單元110且引入烷化單元150中。

藉異構化單元110中產生之至少一部份分支烯烴將芳香烴烷化可使用各種型式之反應器進行。在特定具體實施例中，此製程可藉由將觸媒及芳香烴加入反應器，將混合物加熱至反應溫度，然後將烯烴或芳香烴加入加熱之混合物，而以分批方式進行。反應溫度之控制可藉由使熱轉移流體經反應器外套循環，蒸發性冷卻芳香烴，或使用冷凝器而得。在一些具體實施例中，可使用以上流或下流模式操作之固定床反應器，或以共流或逆流觸媒與烴液流流動操作之移動床反應器。固定床反應器可含單一觸媒床或多個床，而且可裝設用於烯烴加入與冷卻。連續去除使用後觸媒以再生及以新鮮或再生觸媒取代可使用移動床反應器實行。在其他具體實施例中，亦可使用催化蒸餾反應器。催化蒸餾反應器敘述於Gao等人之美國專利第6,291,719號，發明名稱"Methods And Equipments Of Using Dual Functional Catalyst Of Packing Type 2"，及Chen之美國專利第5,866,736號，發

明名稱 "Process For Production Of Alkyl Benzene"。

烷化單元150可具有數個入口以適應另外之製程液流之進入。在此使用之「進入烷化單元之液流」定義為製程液流經一或多個入口進入烷化單元中。此製程液流之實例包括但不限於得自異構化單元110之液流、稀釋劑烴液流、包括衍生自其他製程之烯烴與鏈烷烴之氣體及/或其他烴液流。

在一個具體實施例中，在烷化單元150中使用各種烷化條件使異構化單元110產生之第二烴液流之至少一部份烯烴接觸芳香烴(例如，苯)。所得烷基芳香烴之至少一部份為具有分支烷基之單烷化芳香烴。使其他烷化產物(如二烷化與高烷化產物)最少可藉烷化單元150中之製程條件(例如，莫耳比例、反應溫度、觸媒型式及反應物濃度)控制。

在一個具體實施例中，第二烴液流中之鏈烷烴與其他非反應性成分在烷化步驟中作為稀釋劑。烷化單元150中稀釋劑之存在可助於控制烷化反應之溫度。烷化單元150中之稀釋劑亦可改良烷化製程之選擇性。增加烷化單元150中之反應溫度可造成副產物(例如，二烷化與高碳烷化產物)之形成。

烷化反應之化學計量為每莫耳全部單烯烴僅需要一莫耳芳香烴化合物。然而，使用1:1莫耳條件可能造成烯烴寡聚物及/或聚合物、單烷基芳香烴、二烷基-、三烷基-與可能之高多烷化芳香烴或未反應烯烴之混合物。儘量接近1:1之莫耳比例可使芳香烴之利用最大化，及使未反應芳香烴或

未反應烯烴之再循環最小。芳香烴對全部單烯烴之莫耳比例可影響烷化反應之轉化率及選擇性。在特定具體實施例中，每莫耳全部單烯烴之全部芳香烴莫耳比例可設為約3:1至約100:1之間，以使單烷基芳香烴之形成最大化。在一些具體實施例中，芳香烴對烯烴比例可為約5:1至約50:1。在其他具體實施例中，芳香烴對烯烴比例可為約5:1至約35:1。在特定具體實施例中，芳香烴對全部烯烴比例可為約8:1至約30:1。

在特定具體實施例中，可使用另外之烴液流控制反應條件及/或使烷化單元150中之鏈烷烴與未反應烯烴濃度最適化。在特定具體實施例中，可將至少一部份第三烴液流經烷化單元150上游之第四導管160引入第三導管140中而形成混合液流。然後可將混合液流經第三導管140引入烷化單元150中。混合液流中之至少一部份烯烴可烷化至少一部份芳香烴。在一些具體實施例中，可將第三烴液流經一或多個入口直接引入烷化單元150中。應了解，製程液流之稀釋可藉由僅經第二導管130、僅經第四導管160、僅直接加入烷化單元150中或藉其組合加入稀釋劑液流而完成。

第四導管160中之第三烴液流可用以使烷化單元150中之烯烴濃度最適化，而使芳香烴之單烷化及產物中之烷基分支之量最大化。第三烴液流可得自如第一烴液流之相同來源。或者，第三烴液流可為包括烯烴、鏈烷烴及/或衍生自其他來源之烴溶劑之烴液流。第三烴液流可衍生自如經第二導管130引入之鏈烷烴液流之相同來源。

第三烴液流可包括烯烴與鏈烷烴。在特定具體實施例中，第三烴液流中之烴之平均碳數範圍為7至16。第三烴液流之鏈烷烴含量可為約45%至約99%重量比之間。在特定具體實施例中，第三烴液流之鏈烷烴含量可為約60%至約90%重量比之間。在一些具體實施例中，鏈烷烴含量可大於約80重量%。

在一個具體實施例中，第三烴液流之烯烴含量範圍相對總烴含量為約1%至約99%之間。在特定具體實施例中，第三烴液流之烯烴含量相對總烴含量可為約5%至約15%之間。在其他具體實施例中，第三烴液流之烯烴濃度可大於約80重量%。

在一些具體實施例中，第三烴液流可包括線形烯烴。在異構化單元下游加入包括線形烯烴之液流可製造包括線形與分支烯烴之混合物之烷化進料液流。藉由將包括分支與線形烯烴之混合物引入烷化單元150中，可得到分支與線形烷基芳香族產物之混合物。改變加入烷化進料液流之線形烯烴之量可控制線形對分支烷基芳香族產物之比例。在轉化成為烷基芳香族界面活性劑時，分支與線形烷基芳香烴之混合物可具有改良之性質。改良性質之實例包括但不限於低皮膚與眼睛刺激性、起泡性質、生物降解力、冷水溶解度及冷水清潔性。這些界面活性劑之應用包括但不限於個人保養產品、家庭及工業洗衣劑、手洗洗碗產品、機械潤滑劑添加劑及潤滑油調配物。

在一個具體實施例中，用於在烷化單元150中將芳香烴烷

化之烷化條件可包括使用夫-夸觸媒型式。夫-夸觸媒可為酸性無機材料。酸性無機材料之實例包括但不限於礦物酸，如含少於約10%水之硫酸、含少於約10%水之氫氟酸、液化無水氟化氫及/或組合氫氟酸使用之其他無機材料。其他無機材料包括但不限於路易士酸，如無水氯化鋁、無水溴化鋁與三氟化硼。

在特定具體實施例中，烷化觸媒可為分子篩，如酸形式之ITQ-21。分子篩觸媒之合成及結構敘述於Corma等人之"A large-cavity zeolite with wide pore windows and potential as an oil refining catalyst," *Nature*, 2002, 418:514。

在特定具體實施例中，用於烷化單元150之觸媒係以沸石觸媒為主，其可或不經金屬或金屬化合物修改。此沸石觸媒可具有至少一個具範圍為大於約4埃至小於約9埃之結晶自由通道直徑之通道，應了解在此孔具橢圓形時，較大孔度尺寸為考量之尺寸。在一個具體實施例中，此孔度尺寸範圍可為約5.5埃至約7埃。觸媒之更詳細說明可發現於美國專利申請案序號第10/075,318號，發明名稱"A Process For Preparing (Branched-Alkyl) Arylsulfonates and (Branched-Alkyl) Arylsulfonate Composition"，Marinangeli等人之美國專利第6,111,158號，發明名稱"Process For Producing Arylalkanes At Alkylation Conditions Using A Zeolite Having a NES Zeolite Structure Type"，及Schoennagel等人之美國專利第5,041,402號，發明名稱"Thermally Stable Noble Metal-Containing Zeolite Catalyst"。

在烷化單元150中，第二煙液流中之至少一部份烯烴及至

少一部份芳香烴可在於烷化觸媒存在下在烷化條件下反應。用於烷化反應之反應溫度範圍可為大於約30°C至小於約300°C。在特定具體實施例中，反應溫度範圍可為大於約100°C至小於約250°C。此烷化反應可在至少部份液相中、在全液相中或在超臨界條件進行。在特定具體實施例中，烷化單元中之壓力足以使反應物維持為液相。用於烷化單元150之壓力視烯烴之身分、芳香烴之身分及/或反應溫度而定。烷化單元150中之壓力範圍可為約3大氣壓力至約70大氣壓力之間(304 kPa-7095 kPa)。在特定具體實施例中，此壓力範圍可為約20大氣壓力至約35大氣壓力之間(2025-3545 kPa)。

烷化單元150中之烷化條件可維持為使分支烯烴之骨架異構化最小。烷化條件亦可維持為產生具有對應異構化單元110所產生烯烴之分支之烷基之烷基芳香烴。在此使用之「烷化時之骨架異構化」指在烷化時之異構化，其改變烯烴或烷基芳香烴產物之分支。因此，烷化條件可設定為使得在烷化反應時，烯烴與烷基芳香烴產物中之四級脂族碳原子數保持不變。

烷化單元150中產生之分支烷基芳香族化合物之一般種類特性為化學式R-Y，其中Y表示芳香烴基團(例如，苯基)及R表示衍生自異構化單元110中產生之烯烴之基團。烯烴可具有範圍為7至16之碳數。在特定具體實施例中，烯烴碳數範圍可為10至16。在其他具體實施例中，烯烴碳數範圍可為10至13。R可為分支烷基。分支烷基上之分支可包括但

不限於甲基、乙基及/或較長碳鏈。每個存在於烷基組合物中之烷基分子之平均分支數量可等於異構化單元110中產生之烯烴之分支數量(例如，0.1至2.0之間)。

烷化反應混合物液流可經第五導管180進入分離器170。在分離器170中產生至少兩種液流，未反應烴液流與烷基芳香烴液流。自產生之分支烷基芳香烴分離至少一部份未反應烴可藉此技藝已知之方法(例如，蒸餾、固/液分離、吸附、溶劑萃取等)完成。

在特定具體實施例中，可將烷化單元150中產生之至少一部份烷化反應液流送經固/液分離器(例如，過濾器或離心器)以去除固態觸媒且產生無觸媒烷化液流。其次，可將至少一部份無觸媒烷化液流送經一或多個蒸餾管柱以產生烷基芳香烴液流、芳香烴液流、鏈烷烴、與未反應烯烴液流或其組合。在特定具體實施例中，可將至少一部份芳香烴液流與至少一部份鏈烷烴及未反應烯烴液流製成單一液流，而且使用蒸餾技術進一步分離成為芳香烴液流與鏈烷烴及未反應烯烴液流。至少一部份分離之芳香烴液流可經第六導管190再循環至烷化單元150。至少一部份分離之鏈烷烴及未反應烯烴可經第七導管210進入脫氫化單元200。在其他具體實施例中，在自烷化反應混合物分離後，可將至少一部份鏈烷烴及未反應烯烴液流轉移至其他之處理單元及/或儲存容器。

在特定具體實施例中，鏈烷烴及未反應烯烴液流中之烴之平均碳數範圍可為7至16。在一些具體實施例中，鏈烷烴

及未反應烯烴之平均碳數範圍可為10至16。在其他具體實施例中，鏈烷烴及未反應烯烴液流中之烴之平均碳數範圍可為10至13。

在一些具體實施例中，烷基芳香烴液流可含不欲之較高分子量產物。使至少一部份烷基芳香烴液流通過蒸餾管柱以分離烷基芳香烴產物與重副產物可進一步純化烷基芳香烴液流。至少一部份純化之烷基芳香烴產物液流可經第八導管220轉移而於定位儲存，商業地銷售，異地運輸及/或用於其他之處理單元。

回到圖1所述之系統100，可將至少一部份鏈烷烴及未反應烯烴液流經第七導管210引入脫氫化單元200中。烴液流中之至少一部份未反應鏈烷烴可使用選自廣泛範圍觸媒型式之觸媒脫氫，而產生烯烴液流。例如，此觸媒可以沈積於多孔性撐體上之金屬或金屬化合物為主。此金屬或金屬化合物可選自但不限於氧化鉻、氧化鐵與貴重金屬。在此使用之「貴重金屬」指包括鉑、鈀、銨、鈦、鎳與鎳之群組之金屬。

製備觸媒、用於實行脫氫化步驟及用於實行附帶之分離步驟之技術在此技藝為已知的。例如，用於製備觸媒及實行脫氫化步驟之適當步驟敘述於Vora等人之美國專利第5,012,021號，發明名稱"Process For the Production of Alkyl Aromatic Hydrocarbons Using Solid Catalysts"; Moore等人之美國專利第3,274,287號，發明名稱"Hydrocarbon Conversion Process and Catalyst"; Abell等人之美國專利第3,315,007號，發明名稱"Dehydrogenation of Saturated

Hydrocarbons Over Noble-Metal Catalyst"; Abell等人之美國專利第3,315,008號，發明名稱"Dehydrogenation of Saturated Hydrocarbons Over Noble-Metal Catalyst"; Rausch之美國專利第3,745,112號，發明名稱"Platinum-Tin Uniformly Dispersed Hydrocarbon Conversion Catalyst and Process"; Imai等人之美國專利第4,506,032號，發明名稱"Dehydrogenation Catalyst Composition"，及Imai等人之美國專利第4,430,517號，發明名稱"Dehydrogenation Process Using a Catalytic Composition"。

脫氫化單元200中之反應條件可改變以控制不欲副產物(例如，煤焦、二烯、寡聚物、環化烴)及控制烯烴中之雙鍵位置。在特定具體實施例中，溫度範圍可為大於約300°C至小於約700°C。在其他具體實施例中，反應溫度範圍可為約450°C至約550°C。在脫氫化反應時，脫氫化單元200中之壓力範圍可為大於約1.0大氣壓力(101 kPa)至小於約15大氣壓力(1520 kPa)。在特定具體實施例中，脫氫化單元200中之壓力範圍可為約1.0大氣壓力(101 kPa)至約5.0大氣壓力(510 kPa)。為了防止煤焦形成，可將氫隨鏈烷烴與未反應烯烴液流一起進料至脫氫化單元200中。氫對鏈烷烴莫耳比例可設定為約0.1莫耳氫對約20莫耳鏈烷烴。在一些具體實施例中，氫對鏈烷烴莫耳比例為約1至10。

製程液流保持在脫氫化單元200中之時間(例如，停留時間)之量可某些程度地決定產生之烯烴量。通常製程液流保持在脫氫化單元200中越長，則鏈烷烴成為烯烴之轉化程度增加，直到得到烯烴-鏈烷烴熱動力平衡。可選擇鏈烷烴與

未反應烯烴液流在脫氫化單元200中之停留時間，使得鏈烷烴成為烯烴之轉化程度可保持低於50莫耳%。在特定具體實施例中，鏈烷烴成為烯烴之轉化程度可保持在5至30莫耳%之範圍。藉由保持低轉化程度，可抑制側反應(例如，二烯形成及環化反應)。

脫氫化單元200可自分離單元170接收至少一部份鏈烷烴及未反應烯烴液流，而且產生烯烴液流。此烯烴液流可包括鏈烷烴。烯烴液流中之烯烴濃度可為5至50重量%之間。在特定具體實施例中，烯烴濃度範圍可為10至20重量%之間。在脫氫化單元200中產生之烯烴可主要為線形烯烴。烯烴液流中之烴之平均碳數範圍可為7至16。在特定具體實施例中，烯烴液流中之烴之平均碳數範圍可為10至16。在其他具體實施例中，烯烴液流中之烴之平均碳數範圍可為10至13。

在特定具體實施例中，至少一部份未轉化鏈烷烴可自烯烴液流分離，而且如果需要，則可將未轉化鏈烷烴再循環至脫氫化單元200中以進行進一步之脫氫化。此分離可藉萃取、蒸餾或吸附技術完成。

回到圖1所述之系統100，可將烯烴液流經第九導管240組合第一導管120中之第一烴液流。組合液流可進入異構化單元110，而且可將存在於組合液流中之至少一部份烯烴異構化成為分支烯烴。在一些具體實施例中，烯烴液流可離開脫氫化單元200且經一或多個入口直接引入異構化單元110中。

烷基芳香烴產物液流可在磺化單元中磺化形成芳香磺酸鹽。在特定具體實施例中，此烷基芳香烴可含分支烷基。烷基芳香烴產物液流中至少一部份芳香烴之磺化可藉此技藝已知之任何磺化方法實行。此方法之實例包括使用硫酸、氯磺酸、發煙硫酸或三氧化硫磺化。涉及空氣/三氧化硫混合物之磺化方法之細節敘述於Brooks等人之美國專利第3,427,342號，發明名稱"Continuous Sulfonation Process"。在一個具體實施例中，用於磺化之三氧化硫對烷基芳香族產物莫耳比例為1.03。

在磺化反應結束後，可將磺化反應混合物老化約30分鐘然後以約1%水水解。所得酸混合物可以鹼中和而產生分支烷基芳香烴磺酸鹽。適當之中和鹼可為鹼金屬與鹼土金屬之氫氧化物，及氫氧化銨，其如在此所述提供鹽之陽離子M。

分支烷基芳香烴磺酸鹽之一般種類特性為化學式 $(R-A'-SO_3)_nM$ 。R可為衍生自分支烯烴之基團，其具有4至16範圍之平均碳數。在一個具體實施例中，平均碳數範圍為7至16。在另一個具體實施例中，平均碳數範圍為10至13。A'可為二價芳香烴基團(例如，苯基)。M可為選自鹼金屬、鹼土金屬、銨離子及/或其混合物之陽離子，及n可為視陽離子M之價數而定之數，使得此複合物之總電荷為零。在一個具體實施例中，M可為鈉、鎂或鉀離子。鎂與鉀離子可促進烷基芳香烴磺酸鹽之水溶解度及性能。銨離子之實例可包括但不限於單乙醇胺、二乙醇胺與三乙醇

胺。在特定具體實施例中，銨離子可為 NH_4^+ 。所得烷基芳香烴磺酸鹽可成為溶液(例如，30%水溶液)、漿液(例如，60%水性漿液)及/或屑片(例如，90%乾燥屑)而儲存及/或銷售。

在上述製程中產生之分支烷基芳香磺酸鹽可用於廣泛範圍之應用。應用之實例包括清潔劑調配物。清潔劑調配物包括但不限於粒狀洗衣清潔劑調配物、液態洗衣清潔劑調配物、液態洗碗清潔劑調配物及各種調配物。各種調配物之實例包括但不限於一般目的清潔劑、肥皂水、洗髮精與液態沖洗劑。

實例

實例1：在費-閼法衍生烴液流中之烯烴異構化：使一氧化碳與烴在費-閼製程條件下反應而產生線形鏈烷烴、線形烯烴、少量二烯與少量氧化物之烴混合物。使用分餾蒸餾技術將費-閼烴液流分離成為不同之烴液流。得到含有具8至10間之平均碳原子數量之烯烴與鏈烷烴之烴液流。表1所列之所得 C_8 - C_{10} 烴液流之組合物係藉氣相層析術分析。

表 1

費-閼烴液流組合物	重量%
C_7 及較輕烴	0.12
C_8 分支烯烴	0.02
C_8 線形烯烴	0.75
1-辛烯	0.69
正辛烷	2.21
C_9 分支烯烴	0.16
C_9 線形烯烴	8.52
1-壬烯	8.07

費-閼煙液流組合物	重量%
正壬烷	20.03
C ₁₀ 分支烯烴	0.28
C ₁₀ 線形烯烴	22.92
1-癸烯	20.87
正癸烷	41.12
C ₁₁ 及較重烴	0.21
C ₉ -C ₁₁ 醇類	3.56

用於在煙液流中將線形烯烴異構化之沸石觸媒係以以下
方式製備。將具5.4%燃燒損失且具以下性質之鉍-鎂鹼沸石
(645克)：62:1之莫耳矽石對氧化鋁比例、每克為369平方米
之表面積(P/Po=0.03)、480 ppm之鈉鹼含量與每100克鎂鹼
沸石為7.3克之正己烷吸附力，裝入Lancaster混合研磨機
中。將具25.7%燃燒損失之CATAPAL® D氧化鋁(91克)加入
研磨機。在5分鐘研磨期間，將152毫升去離子水加入氧化
鋁/鉍-鎂鹼沸石混合物。其次，將6.8克冰醋酸、7.0克檸檬
酸與152毫升去離子水之混合物緩慢地加入研磨機中之氧
化鋁/鉍-鎂鹼沸石混合物，以將氧化鋁粒化。將所得氧化鋁
/鉍-鎂鹼沸石/酸混合物研磨10分鐘。經15分鐘時間，將0.20
克硝酸四胺鈉於153克去離水中之混合物加入研磨之氧化
鋁/鉍-鎂鹼沸石/酸混合物。所得混合物具90:10比例之沸石
對氧化鋁及43.5%之燃燒損失。藉由使混合物經2.25英吋
Bonnot擠壓器之不銹鋼模板(1/16"孔)擠壓而使沸石/氧化鋁
混合物成形。

潮濕之沸石/氧化鋁擠壓物在125℃乾燥16小時。乾燥
後，人工地將沸石/氧化鋁擠壓物拉長破裂。使沸石/氧化鋁
擠壓物在200℃流動空氣中煅燒2小時。將溫度提高至500℃

之最高溫度且將沸石/氧化鋁擠壓物煅燒又2小時而產生異構化觸媒。使此異構化觸媒在乾燥器中於氮大氣下冷卻。

使用1英吋OD，0.6英吋ID及26英吋長之不銹鋼管線作為異構化反應器。熱井自不銹鋼反應器管線上方20英吋。為了裝載反應器管線，將反應器管線反轉，及將一片玻璃絨轉移至反應器管線壁下方，熱井上方且置於反應器管線底部，作為反應器管線之栓。將碳化矽(20篩目)加入反應器管線至約6英吋之深度。將第二片玻璃絨置於碳化矽上方。將6.0克異構化觸媒顆粒(6-20篩目)與45克新鮮碳化矽(60-80篩目)之混合物分兩次加入反應器管線。此兩次加入使異構化觸媒均勻地分布於反應器管線中且造成長度約10英吋之異構化觸媒床。將第三片玻璃絨加入反應器管線中之觸媒上方。將碳化矽(20篩目)層壓於第三片玻璃絨上。將第四片玻璃絨置於碳化矽上作為反應器管線底部之栓。為了監測反應器管線中各處之反應溫度，將多點熱偶插入反應器管線之熱井中。監測觸媒床之上、之下及三個不同處之溫度。將反應器管線反轉且裝設於爐中。將反應器管線在流動氮下經4小時期間加熱至280℃之操作溫度。一旦得到280℃之溫度，將反應器管線保持在操作溫度又2小時以調節異構化觸媒。

在調節異構化觸媒後，經反應器管線以60克/小時之流速泵取烴液流。使6公升/小時流速之氮隨烴液流同時通過異構化觸媒。烴液流在接觸異構化觸媒前蒸發。反應器管線係以高於大氣壓力20 kPa之出口壓力操作。

表2列出異構化0小時之烴液流中，及24與48小時後反應器管線溶離液中之C₈-C₁₀分支烯烴、C₈-C₁₀線形烯烴與C₈-C₁₀鏈烷烴之重量%。烴液流中大於90%之線形烯烴在異構化反應器中轉化成為分支烯烴。在異構化步驟時，由裂解側反應產生少量低於C₈之材料沸騰。此外，存在於進料中之一部份C₉-C₁₁醇類脫水而產生產物中另外之烯烴。產物中C₈-C₁₀烯烴上之烷基分支之平均數量發現為1.0，如¹H NMR技術所測定。

表 2

異構化反應時之費- 閥烴液流組合物	0小時 重量%	24小時 重量%	48小時 重量%
C ₈ -C ₁₀ 分支烯烴	0.46	33.04	33.16
C ₈ -C ₁₀ 線形烯烴	32.19	2.52	2.54
C ₈ -C ₁₀ 鏈烷烴	63.19	63.32	63.27
分支對線形C ₈ -C ₁₀ 烯烴比例	0.1	13.1	13.1

實例 2. 1-十二碳烯之異構化：1-十二碳烯係得自 Shell Chemical Co.。藉氣相層析術檢驗之1-十二碳烯之組合物列於表3。

表 3

1-十二碳烯組合物	重量%
1-十二碳烯	98.0
其他之C ₁₀ -C ₁₄ 烯烴	1.2
<C ₁₀ 烴	0.2
>C ₁₄ 烴	0.2
鏈烷烴	0.4
全部C ₁₀ -C ₁₄ 烴	99.6

使用如實例1所述之相同反應器管線設計及異構化觸媒製備，將1-十二碳烯異構化。經反應器管線以90克/小時之

流速泵取1-十二碳烯液流。使6公升/小時流速之氮隨1-十二碳烯液流同時通過異構化觸媒。1-十二碳烯液流在接觸異構化觸媒前蒸發。反應器管線係以高於大氣壓力20 kPa之出口壓力及290°C之溫度操作。

表4為0小時之1-十二碳烯中，及168與849小時後反應器管線溶離液中碳數小於 C_{10} 、 C_{10} - C_{14} 及大於 C_{14} 分子之烴之重量%之表列。線形 C_{10} - C_{14} 烯烴在168小時處理時間後以94%之產率轉化成為分支 C_{10} - C_{14} 烯烴。在異構化步驟時，由裂解側反應產生3重量%低於 C_{10} 之材料沸騰。產物中 C_{10} - C_{14} 烯烴上之烷基分支之平均數量由 ^1H NMR技術測定為1.3。

表4

異構化反應時之1-十二碳烯液流組合物	0小時 重量%	168小時 重量%	849小時 重量%
< C_{10} 烴	0.2	2.5	2.4
C_{10} - C_{14} 烴	99.6	97.2	97.4
> C_{14} 烴	0.2	0.3	0.2
分支 C_{10} - C_{14} 烯烴	0.6	93.2	93.4
線形 C_{10} - C_{14} 烯烴	99.0	2.8	2.9
鏈烷烴	1.0	2.0	1.9

就此說明而言，本發明各種態樣之進一步修改及替代性具體實施例對熟悉此技藝者為顯而易知的。因此，此說明僅視為描述性，而且為教示熟悉此技藝者進行本發明之一般方式之目的。應了解，在此所示及所述之本發明形式係為目前較佳之具體實施例。在此描述及所述之元件及材料可取代，份數及製程可轉換，及本發明之特定特點可獨立地利用，由本發明之說明其對熟悉此技藝者均為顯而易知的。在此所述之元件可改變而不背離以下申請專利範圍所

述之本發明之精神及範圍。此外應了解，可組合在此於特定具體實施例中獨立地敘述之特點。

【圖式簡單說明】

本發明之優點因以上具體實施例之詳細說明及參考附圖而對熟悉此技藝者為顯而易知，其中：

圖1敘述一種使用烯烴異構化單元產生分支烷基芳香烴之系統之具體實施例之略示圖。

雖然本發明易於接受各種修改及替代形式，其指定具體實施例係以圖中實例之方式顯示，而且在此不詳述。應了解，圖式及其詳細說明不意圖將本發明限於揭示之特定形式，相反地，本發明涵蓋如所附申請專利範圍定義之本發明精神及範圍內之所有修改、等致物及替代方案。

【圖式代表符號說明】

100	系統
110	異構化單元
120	第一導管
130	第二導管
140	第三導管
150	烷化單元
160	第四導管
170	分離器
180	第五導管
190	第六導管
200	脫氫化單元

210 第七導管

220 第八導管

伍、中文發明摘要：

本發明敘述產生分支烷基芳香烴之系統及方法。此系統可包括一異構化單元、一脫氫化單元、一烷化單元及一分離單元。用於產生分支烷基芳香烴之方法可包括將製程液流中之烯烴異構化。產生之烯烴可用於將芳香烴烷化以形成分支烷基芳香烴。在將芳香烴烷化後，得自烷化製程之未反應成分可自烷基芳香烴分離。得自烷化製程之未反應成分可再循環回到主製程液流中或送至其他之處理單元。

陸、英文發明摘要：

Systems and methods to produce branched alkyl aromatic hydrocarbons are described. Systems may include an isomerization unit, a dehydrogenation unit, an alkylation unit and a separation unit. Methods for producing branched alkyl aromatic hydrocarbons may include isomerization of olefins in a process stream. The produced olefins may be used to alkylate aromatic hydrocarbons to form branched alkyl aromatic hydrocarbons. After alkylation of the aromatic hydrocarbons, unreacted components from the alkylation process may be separated from the alkyl aromatic hydrocarbons. The unreacted components from the alkylation process may be recycled back into the main process stream or sent to other processing units.

拾、申請專利範圍：

1. 一種用於產生烷基芳香烴之方法，其包含：

將包含烯烴與鏈烷烴之第一烴液流引入異構化單元中，其中異構化單元設計為將第一烴液流中之至少一部份烯烴異構化成為分支烯烴，及其中第一烴液流中之至少一部份未反應成分與至少一部份產生之分支烯烴形成第二烴液流；

將至少一部份第二烴液流與芳香烴引入烷化單元中，其中烷化單元設計為以第二烴液流中之至少一部份烯烴將至少一部份芳香烴烷化產生烷基芳香烴，其中至少一部份產生之烷基芳香烴包含分支烷基，及其中第二烴液流之至少一部份未反應成分、至少一部份芳香烴、與至少一部份產生之烷基芳香烴形成烷化反應液流；

將烷基芳香烴自烷化反應液流分離而產生未反應烴液流與烷基芳香烴液流，此未反應烴液流包含第二烴液流之至少一部份未反應成分與芳香烴；

將至少一部份鏈烷烴與至少一部份烯烴自未反應烴液流分離而產生芳香烴液流及鏈烷烴與未反應烯烴液流；
及

將至少一部份鏈烷烴與未反應烯烴液流引入脫氫化單元中，其中脫氫化單元設計為將鏈烷烴中之至少一部份鏈烷烴及未反應烯烴液流脫氫而產生烯烴，及其中至少一部份產生之烯烴離開脫氫化單元而形成烯烴液流；及
將至少一部份烯烴液流引入異構化單元中。

2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中第一烴液流係由烯烴寡聚合製程或由費-闕製程(Fischer-Tropsch process)產生。
3. 根據申請專利範圍第1至2項中任一項之方法，其中第一烴液流包含具10至13之碳數或10至16之碳數之烯烴與鏈烷烴。
4. 根據申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，其中異構化單元係在約200°C至約500°C間之反應溫度操作。
5. 根據申請專利範圍第1至4項中任一項之方法，其中異構化單元係在約0.1大氣壓力至約10大氣壓力間之反應壓力操作。
6. 根據申請專利範圍第1至5項中任一項之方法，其中至少一部份分支烯烴包含甲基與乙基分支。
7. 根據申請專利範圍第1至5項中任一項之方法，其中一部份分支烯烴包含每個全部烯烴分子為至少0.7，約0.7至約1.5間，約0.7至約2.0間，約1.0至約1.5間，或小於約2.5之平均分支數量。
8. 根據申請專利範圍第1至7項中任一項之方法，其中分支烯烴上之分支基為大於約50%之甲基，小於約10%之乙基，或小於約5%之非甲基或乙基之基。
9. 根據申請專利範圍第1至8項中任一項之方法，其中分支烯烴具有小於約0.5%之脂族四級碳原子或小於約0.3%之脂族四級碳原子。
10. 根據申請專利範圍第1至9項中任一項之方法，其中烷化

單元設計為產生大於約50%或大於約85%之單烷化芳香烴。

11. 根據申請專利範圍第1至10項中任一項之方法，其中烷化單元中芳香烴對分支烯烴之莫耳比例為約0.1至約2.0之間。
12. 根據申請專利範圍第1至11項中任一項之方法，其中烷化單元係在約30°C至約300°C間之反應溫度操作。
13. 根據申請專利範圍第1至12項中任一項之方法，其中芳香烴包含苯。
14. 根據申請專利範圍第1至12項中任一項之方法，其中芳香烴包含烷基苯。
15. 根據申請專利範圍第1至14項中任一項之方法，其進一步包含藉由將至少一部份鏈烷烴液流加入異構化單元中；或藉由在異構化單元上游組合鏈烷烴液流與至少一部份第一烴液流形成組合液流且將組合液流引入異構化單元中，而調整引入異構化單元中之烯烴對鏈烷烴比例。
16. 根據申請專利範圍第1至14項中任一項之方法，其進一步包含藉由將至少一部份第三烴液流加入烷化單元中；或藉由將至少一部份第三烴液流加入烷化單元中，其中第三烴液流包含大於約90重量%之鏈烷烴，而調整引入烷化單元中之烯烴對鏈烷烴比例。
17. 根據申請專利範圍第1至14項中任一項之方法，其進一步包含：

藉由在烷化單元上游組合至少一部份第三烴液流與至

少一部份第二烴液流形成組合液流；藉由在烷化單元上游組合至少一部份第三烴液流與至少一部份第二烴液流形成組合液流，其中第三烴液流包含大於約80，大於約90，或85至95重量%之鏈烷烴；藉由在烷化單元上游組合至少一部份第三烴液流與至少一部份第二烴液流形成組合液流，其中第三烴液流包含具10至16之碳數之鏈烷烴與烯烴；藉由在烷化單元上游組合至少一部份第三烴液流與至少一部份第二烴液流形成組合液流，其中第三烴液流包含線形烯烴；藉由在烷化單元上游組合至少一部份第三烴液流與至少一部份第二烴液流形成組合液流，其中至少一部份第二烴液流包含分支烯烴；藉由在烷化單元上游組合至少一部份第三烴液流與至少一部份第二烴液流形成組合液流，其中至少一部份第三烴液流包含線形烯烴且至少一部份第二烴液流包含分支烯烴；及將組合液流引入烷化單元中，而調整引入烷化單元中之烯烴對鏈烷烴比例。

18. 根據申請專利範圍第1至14項中任一項之方法，其進一步包含：

藉由在異構化單元上游組合至少一部份鏈烷烴液流與至少一部份第一烴液流形成組合液流，而調整引入異構化單元中之烯烴對鏈烷烴比例；

將組合液流引入異構化單元中；

藉由在烷化單元上游組合至少一部份第三烴液流與至少一部份第二烴液流形成組合液流，而調整引入烷化單元中之烯烴對鏈烷烴比例；及

將組合液流引入烷化單元中。

19. 根據申請專利範圍第1至18項中任一項之方法，其中脫氫化單元係在約300°C至約700°C間之溫度操作。
20. 根據申請專利範圍第1至19項中任一項之方法，其中脫氫化單元係在約1.0大氣壓力至約15大氣壓力間之壓力操作。
21. 根據申請專利範圍第1至20項中任一項之方法，其中在脫氫化單元中至少一部份未反應烴液流之停留時間為使得未反應烴液流組合物中之鏈烷烴成為烯烴之轉化程度小於約50莫耳%。
22. 根據申請專利範圍第1至21項中任一項之方法，其中將烯烴液流引入異構化單元中包含在異構化單元上游組合至少一部份烯烴液流與至少一部份第一烴液流而產生組合液流，及將至少一部份組合液流引入異構化單元中。
23. 根據申請專利範圍第1至22項中任一項之方法，其進一步包含自烯烴液流分離未轉化鏈烷烴，及將自烯烴液流分離之至少一部份未轉化鏈烷烴引入脫氫化單元中。
24. 根據申請專利範圍第1至23項中任一項之方法，其進一步包含將至少一部份烷基芳香烴液流引入磺化單元中，其中磺化單元設計為將烷基芳香烴液流中之至少一部份烷基芳香烴磺化而產生烷基芳香磺酸鹽，其中至少一部份產生之烷基芳香磺酸鹽包含分支烷基芳香磺酸鹽。
25. 一種用於產生烷基芳香烴之系統，其設計為進行根據申請專利範圍第1至25項中任一項之方法。

拾壹、圖式：

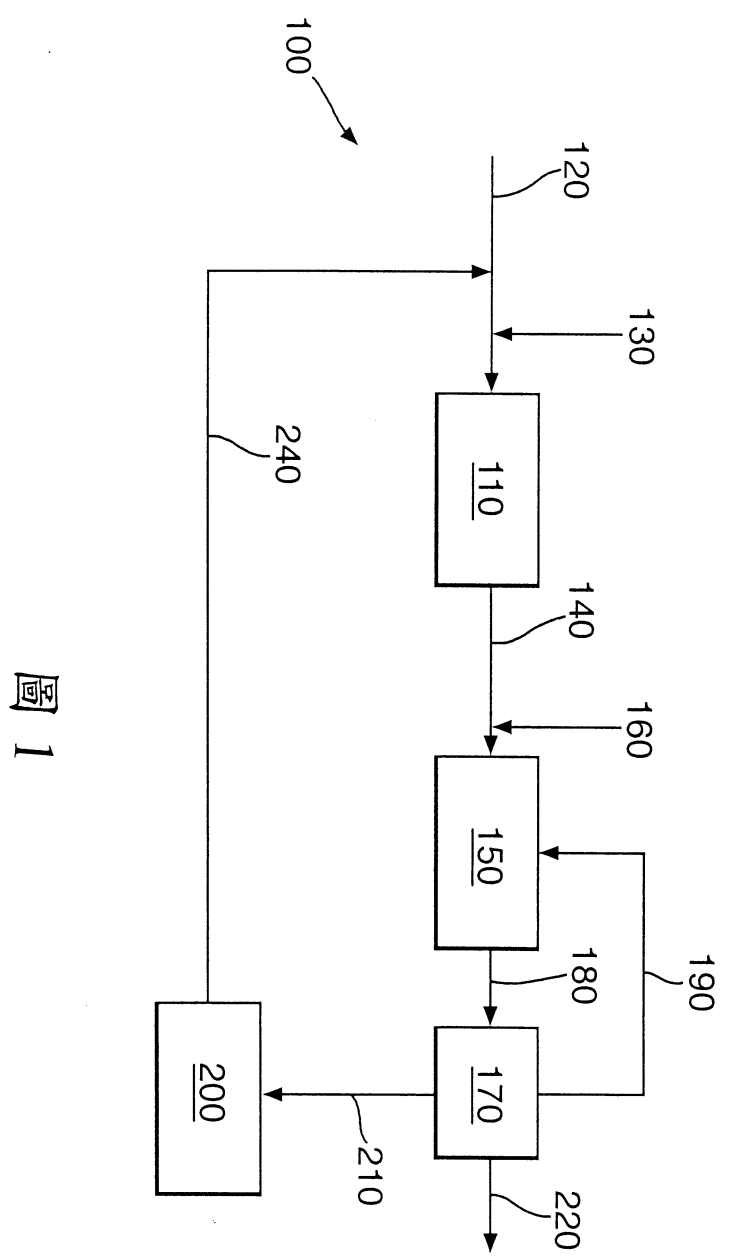


圖 1

柒、指定代表圖：

(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：

100	系 統
110	異 構 化 單 元
120	第 一 導 管
130	第 二 導 管
140	第 三 導 管
150	烷 化 單 元
160	第 四 導 管
170	分 離 器
180	第 五 導 管
190	第 六 導 管
200	脫 氫 化 單 元
210	第 七 導 管
220	第 八 導 管

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)