

發明專利說明書

200418758

(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： 93102685

※ 申請日期： 93.2.5

※IPC 分類： C09C2/00

壹、發明名稱：(中文/英文)

使用得自二聚化單元之製程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 A
DIMERIZATION 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；60/445,311

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；60/445,311

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，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"；Threlkel等人之美國專利第5,196,624號，發明名稱 "Detergent Grade to C_{10} to C_{28} Olefins, (C_{10} to C_{28} Alkyl)Benzenes and (C_{10} to C_{28} Alkyl)Benzene Sulfonates and Process for Preparing Same Using A Phosphite Containing Catalyst"；Threlkel等人之美國專利第5,196,625號，發明名稱 "Detergent Grade to C_{10} to C_{28} Olefins, (C_{10} to C_{28} Alkyl)Benzenes and (C_{10} to C_{28} Alkyl)Benzene Sulfonates and Process for Preparing Same Using A Phosphite Containing Catalyst"；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-閼製程流產生分支烯烴可增加此流之經濟價值。在一些具體實施例中，可使用二聚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-閼流之烯烴含量(例如，分支烷基烯烴含量)可增加此流之經濟價值。

【發明內容】

在特定具體實施例中，將進料流進料至產生二聚化烯烴之二聚化單元中。產生之二聚化烯烴可包括分支二聚化烯烴。在一些具體實施例中，進入二聚化單元之製程進料流係衍生自費-閼製程。在一個具體實施例中，至少一部份二聚化烯烴可自進料流分離。在一些具體實施例中，可將至少一部份分離之進料流引入二聚化單元中。產生之二聚化烯烴可用於將芳香烴烷化。在將芳香烴烷化後，至少一部份得自烷化製程之未反應成分可自烷基芳香烴產物分離。

二聚化單元中之製程條件可為使得所得分支烯烴具有每個烯烴分子為約0.7至約2.5間之平均分支數量。此分支烯烴可包括但不限於甲基及/或乙基分支。此二聚化製程可產生

包括少於約0.5%四級脂族碳原子之分支烯烴。在一個具體實施例中，進入二聚化單元之進料流包括具有4至8之平均碳數之 α -烯烴。由具有4至8之平均碳數之 α -烯烴二聚化產生之分支烯烴可具有8至16之平均碳數。

至少一部份未反應成分及產生之二聚化烯烴可分離而產生未反應烴流及產生之二聚化烯烴流。至少一部份未反應烴流可再循環至二聚化單元。

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，得自二聚化單元之烯烴流及芳香烴可進入烷化單元。在此烷化單元中，可以烴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流。

得自烷化反應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流與烷基芳香烴產物流。在一些具體實施例中，可將未反應烴流進一步分離形成鏈烷烴及未反應烯烴流與芳香烴流。至少一部份未反應芳香烴流可再循環至烷化單元。

在特定具體實施例中，可將至少一部份烷基芳香烴產物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-閼製程由合成氣體(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-閼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-閼製程之產物可用於產生燃料(例如，汽油、柴油)、潤滑油與蠟。費-閼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-閼製程流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。使用一部份製程流產生線形烯烴可增加費-閼製程流之經濟價值。

烴進料流可得自費-閼製程或乙烯寡聚合製程。可選擇費-閼觸媒及反應條件以在反應產物流中提供特定之產物混合物。例如，可選擇費-閼觸媒及反應條件以增加流中烯烴之量及降低鏈烷烴與氧化物之量。或者，可選擇觸媒及反應條件以增加流中鏈烷烴之量及降低烯烴與氧化物之量之量。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-閼流，應了解任何製程產生之任何流(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流係經由鏈烷烴蠟裂解或烯烴寡聚合而得。乙烯寡聚合製造之商業

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，處理進料流而產生包括分支烯烴之烴流。分支烯烴可用於將芳香烴烷化而產生分支烷基芳香烴。此進料流可具有進料流之約 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，進料流可具有大於約 90 重量%鏈烷烴之鏈烷烴含量。此進料流亦可包括烯烴。進料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，進料流可具有大於 90 重量%烯烴之烯烴含量。進料流之組合物可包括具有大於 4 之平均碳數之烴。烴之平均碳數範圍可為 4 至 6。在特定具體實施例

中，烴之平均碳數範圍可為4至8。進料流可包括少量具有高於或低於所需碳數範圍之碳數之烴。在一些具體實施例中，進料流可衍生自包括較大範圍碳數之製程流之蒸餾。

在一個具體實施例中，用於二聚化單元之進料流包括單烯烴及/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 -烯烴之烴流可用於芳香烴烷化之特定具體實施例。此流可衍生自費-閥製程。在一些具體實施例中，進料流包括其中存在之烯烴分子中至少約50%為內烯烴之烯烴。

分支鏈烯烴可作為用於芳香族烷化反應之進料來源。芳香族烷化反應使用進入流中之烯烴將芳香族化合物烷化。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之碳數。在一個具體實施例中，烷基取代基之碳數為1至2。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。

費-閥進料流可含低碳數(例如，4、5、6、7、8)之烯烴與鏈烷烴。一般而言，低碳數進料流可銷售作為燃料，送至廢料及/或再循環至其他處理單元。低碳數之烯烴與鏈烷烴使流較無法用於清潔劑製造。一般而言，清潔劑係由具有大於8之碳數之烯烴製造。進料流中烯烴轉化成為具較高平均碳數(例如，8至16)之分支烯烴可造成低碳數進料流之較具商業價值用途(例如，可處理產生清潔劑及/或界面活性劑之進料流)。烷基之分支量及型式可增加進料流之價值。在此敘述將低碳數烯烴轉化成為較高碳數烯烴之製程。

參考圖1所述之系統100，可將包括烯烴與鏈烷烴之第一烴流經第一導管120引入二聚化單元110中。在特定具體實施例中，第一烴流中之烴可具有4至8之平均碳數。在其他具體實施例中，第一烴流中之烴可具有4至6之平均碳數。在一些具體實施例中，第一烴流可衍生自費-閥製程。在二聚化單元110中，可將至少一部份烯烴二聚化。至少一部份二聚化烯烴經第二導管130離開二聚化單元110成為第二烴流。視觸媒之選擇而定，可使所得二聚化烯烴分支。在二聚化單元110中產生之烯烴之分支可包括甲基、乙基及/或較長碳鏈。在一個具體實施例中，二聚化烯烴可含大於約50%之甲基分支。在一些具體實施例中，所得二聚化烯烴可含大於約90%之甲基分支。

用於二聚化單元110之二聚化觸媒可為同質或異質觸媒。在特定具體實施例中，用於二聚化單元110之二聚化觸

媒可為包括第III族、第IVA族、第IVB族、第VIIIA族之氧化物或其組合之觸媒。此氧化物之實例包括但不限於氧化鎳、二氧化矽、二氧化鈦、氧化鋁、或二氧化鋯。此觸媒可包括如矽石(SiO_2)撐體表面上之分散大量單層而存在之非晶氧化鎳(NiO)。矽石撐體表面亦可包括少量鋁、鎵或銦之氧化物，使得氧化鎳對存在於觸媒中之金屬氧化物之比例在約4:1至約100:1之範圍內。二聚化觸媒可藉由將水不溶性鎳鹽沈澱於已以金屬氧化物浸漬之矽石撐體表面上而製備。或者，二聚化觸媒可藉由將水不溶性鎳鹽沈澱於矽石-氧化鋁撐體上而製備，其已脫鋁使得所得氧化鎳/氧化鋁比例在約4:1至約100:1之範圍內。此觸媒可藉由在氧存在下於約300°C至約700°C範圍內之溫度煅燒而活化，在一些具體實施例中為約500°C至約600°C之溫度範圍。

矽石撐體表面積可在約100平方米/克至約450平方米/克之範圍內。在一個具體實施例中，矽石表面積可在約200平方米/克至約400平方米/克之範圍內。分散於矽石撐體內之氧化鎳含量範圍可為約7%至約70%重量比。視用於製備觸媒之特定撐體之表面積而定，在特定具體實施例中，氧化鎳含量可為約20%至約50%重量比。對於具有約300平方米/克之表面積之矽石撐體，在一些具體實施例中，氧化鎳含量範圍可為約21%至約35%重量比。在其他具體實施例中，氧化鎳含量範圍可為約28重量%。

在氧化鎳先質化合物沈澱於其表面上之前，矽石撐體可為無水顆粒形式或為水凝膠形式。矽石水凝膠可藉由混合

水溶性矽酸鹽(例如，矽酸鈉或鉀)與礦物酸，然後以水清洗以去除水溶性離子而製備。所得矽石水凝膠可部份地或完全地乾燥。

氧化鎳先質可包括水不溶性鎳鹽，如碳酸鎳、磷酸鎳、硝酸鎳、或氫氧化鎳。水不溶性鎳鹽可藉由形成矽膠與水溶性鎳鹽之水性混合物而原位產生。鎳鹽可包括但不限於硝酸鎳、磺酸鎳、羧化鎳、鹵化鎳。鹼可加入此水性混合物以誘使水不溶性鎳鹽沈澱。可能形成之水不溶性鎳鹽可以精細分割形式沈澱於晶格內及矽石撐體表面上。然後可回收經處理矽石撐體，清洗數次及乾燥。

二聚化觸媒中之第二成分可為三價金屬氧化物。此三價金屬氧化物包括但不限於鋁、鎵或銦或其組合。雖然上述之氧化鎳及/或矽石觸媒對烯烴二聚化為活性的，其可快速地發生鈍化。鈍化可能為保持附著表面且成為煤焦先質之大型寡聚物形成之結果。觸媒內存在少量三價金屬氧化物產生酸位置。酸位置可促進催化活性而不促進不欲及/或過度之寡聚物形成。

此三價金屬氧化物可藉任何適當之技術(例如，上述之沈澱法或藉由以水溶性鹽之形式直接浸漬)加入矽石撐體中。在一個具體實施例中，三價金屬氧化物可藉由加入水溶性鹽而如水溶液浸漬於矽石撐體中。水溶性金屬鹽可包括但不限於金屬硝酸鹽、金屬氯化物或金屬硫酸鹽。一但以金屬鹽浸漬，可將矽石撐體乾燥及煅燒以將金屬鹽還原成為氧化物形式。以三價氧化物活化之所得矽石撐體然後

可進一步處理而加入矽石-三價金屬氧化物撐體上之氧化鎳層中。

在一些具體實施例中，矽石-三價金屬氧化物撐體可包括矽石/氧化鋁、矽石/氧化鎵或矽石/氧化銦凝膠。在特定具體實施例中，存在於撐體中之金屬氧化物(例如，氧化鋁)之含量可比氧化鎳之含量低。因此，為了降低氧化鋁之含量，相當高氧化鋁含量(例如，高於約5重量%)之矽石/氧化鋁凝膠之脫鋁為必要的。脫鋁可藉此技藝已知之技術(例如，以有機或無機酸萃取鋁)完成。有機或無機酸可包括但不限於硝酸、硫酸、氫氯酸、氯乙酸、或乙二胺四乙酸。萃取可藉由將酸加入鋁矽酸鹽之水性分散液，繼而攪拌，傾析及以水清洗而完成。此製程可重複一或多次直到得到所需之氧化鋁含量。然後可如上所述將固體乾燥，煅燒及進一步處理，以將氧化鎳層加入矽石/氧化鋁撐體上。

在一些具體實施例中，三價金屬氧化物含量相對存在於矽石撐體中之氧化鎳含量可為顯著的，以就二聚物產率及存在於二聚物產物中之最小平均甲基分支而言得到改良之結果。在特定具體實施例中，在三價金屬氧化物含量低時，例如，高於約100比1之氧化鎳對三價金屬氧化物比例，則二聚物產率降低且觸媒可能趨於快速地鈍化。在特定具體實施例中，在三價金屬氧化物含量高時(例如，低於約4比1之氧化鎳對三價金屬氧化物比例)，則二聚物產率可能趨於降低且二聚物產物中之甲基分支平均含量可能趨於增加。在特定具體實施例中，三價金屬氧化物之含量可為使得氧

化鎳對三價金屬氧化物之比例在約4:1至約30:1之範圍內。在其他具體實施例中，三價金屬氧化物之含量可為使得氧化鎳對三價金屬氧化物之比例為約5:1至約20:1之間。在特定具體實施例中，氧化鎳對三價金屬氧化物之比例可為約8:1至約15:1之間。

在特定具體實施例中，以氧化鎳總重量計，二聚化觸媒可含約21%至約35%重量比之氧化鎳及約1%至約5%重量比之三價金屬氧化物。在特定具體實施例中，以氧化鎳、三價金屬氧化物與矽石之總重量計，二聚化觸媒可包括約1.5%至約4%重量比之三價金屬氧化物。

二聚化觸媒之製備敘述於Vicari等人之美國專利第5,849,972號，發明名稱 "Oligomerization Of Olefins To Highly Linear Oligomers, and Catalyst For This Purpose" 及 Saleh等人之美國專利第5,169,824號，發明名稱 "Catalyst Comprising Amorphous NiO On Silica/Alumina Support"。

二聚化單元110中第一烴進料流中之烯烴成為二聚物之轉化可如分批、連續(例如，使用固定床)、半分批、或多段製程而進行。在分批製程中，二聚化觸媒可以第一烴進料流漿化。二聚化反應之溫度範圍可為約120°C至約200°C。在一個具體實施例中，反應溫度範圍可為約150°C至約165°C。反應溫度可藉蒸發冷卻控制，例如，自反應混合物蒸發較輕烴餾份控制反應溫度。

產生之二聚化烯烴可在第二烴流中經第二導管130離開二聚化單元。第二烴流可運送至其他處理單元(例如，分離

單元、烷化單元、氫甲醯化單元)。在一些具體實施例中，第二烴流可包括具8至16之平均碳數之烯烴。在其他具體實施例中，第二烴流可包括具8至12之平均碳數之烯烴。在一些具體實施例中，第二烴流可包括大於50重量%之烯烴含量。

二聚化單元110中產生之分支烯烴可包括甲基、乙基及/或較長碳鏈分支。可實行異構化烯烴組合物之氫核磁共振(^1H NMR)技術。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，可使二聚化單元中產生之四級及/或三級脂族碳之量最小。烯烴之 ^1H NMR分析可顯示烴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二聚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%之間。

如果需要，可經此技藝已知之技術(例如，分餾蒸餾)將產生之二聚化烯烴自反應混合物分離。在一個具體實施例中，至少一部份之第二烴流可經導管220離開二聚化單元110且進入分離單元210，如圖2所述。反應混合物可在分離單元210中經分餾蒸餾分離成為產生之二聚化烯烴流及鏈烷烴與未反應烯烴流。在此使用之「分餾蒸餾」指將液體蒸餾繼而收集按沸點決定之液體餾份。鏈烷烴與未反應烯烴流可含碳數小於8之烴。至少一部份鏈烷烴與未反應烯烴流可經導管240引入二聚化單元110中。產生之二聚化烯烴流可離開分離單元210且經導管260引入第二導管130中。

在特定具體實施例中，二聚化單元110可具有數個入口以

適應各種組合物中不同之製程流。製程流可得自其他之處理單元及/或儲存單元。製程流之實例包括但不限於稀釋劑烴流及/或包括衍生自其他製程之烯烴與鏈烷烴之其他烴流。在此使用之「進入二聚化單元中」為製程流經一或多個入口進入二聚化單元中。

至少一部份產生之二聚化烯烴流可經第二導管130引入烷化單元140中。藉二聚化單元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，烷化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。

烷化單元140可具有數個入口以適應另外之製程流之進入。在此使用之「進入烷化單元之流」指製程流經一或多個入口進入烷化單元中。此製程流之實例包括但不限於得自二聚化單元110之流、稀釋劑烴流、包括衍生自其他製程之烯烴與鏈烷烴之氣體及/或其他烴流。

在一個具體實施例中，在烷化單元140中使用各種烷化條件使二聚化單元110產生之第二烴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140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，用於在烷化單元140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140之觸媒係以可或未經金屬或金屬化合物修改之沸石觸媒為主。沸石烷化觸媒敘述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"。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。沸石之孔度尺寸敘述於W. M. Meier等人之"Atlas of Zeolite Structure Types"，第四更新版，1996，Elsevier。

在烷化單元140中，第二煙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140之壓力視烯烴身分、芳香烴身分及/或反應溫度而定。烷化單元140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140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二聚化單元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」為在烷化時之異構化，其改變烯烴或烷基芳香烴產物之分支位置。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140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表示衍生自二聚化單元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二聚化單元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莫耳條件趨於產生烯烴寡聚物及/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。然而，希望使莫耳比例儘量接近1:1以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，希望視烯烴流來源而調整烯烴與鏈烷烴濃度。鏈烷烴流可在烷化單元上游加入含大於約50%單烯烴之製程流，以產生小於約50%單烯烴之製程流。在一些具體實施例中，可將含約20%線形烯烴與80%鏈烷烴之製程流加入含主要為分支烯烴之製程流。以組合流將芳香烴烷化可造成含分支與線形烷基芳香烴之混合流。

至少一部份第三烴流可經第三導管150引入第二導管130中而產生組合烴流。此組合流可進入烷化單元140。組合流中之至少一部份烯烴可將烷化單元140中之芳香烴烷化而

產生烷化反應混合物流。在一個具體實施例中，第三烴流之烯烴含量相對總烴含量範圍為約1%至約99%。在特定具體實施例中，第三烴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，第三烴流之烯烴含量相對總烴流可為大於80%。

在一些具體實施例中，第三烴流可包括線形烯烴。在二聚化單元下游加入包括線形烯烴之流可製造包括線形與分支烯烴之混合物之烷化進料流。藉由將包括分支與線形烯烴之混合物引入烷化單元140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、家庭及工業洗衣產品、手洗洗碗產品、機械潤滑劑添加劑及潤滑油調配物。

烷化反應混合物流可經第四導管170進入分離器160。在分離器160中可產生至少兩種流，未反應烴流與烷基芳香烴流。未反應烴流可使用此技藝已知之技術(例如，蒸餾、固/液分離、吸附、溶劑萃取)分離成為芳香烴流及鏈烷烴與未反應烯烴流。分離之芳香烴流可經第五導管180離開分離器160且再循環至烷化單元140。烷基芳香烴產物流可經第六導管190離開分離器160及運輸而於定位儲存，商業地銷

售，異地運輸及/或用於其他之處理單元。至少一部份之鏈烷烴與未反應烯烴可經第七導管195離開分離器160且組合其他之製程流，送至其他之處理單元及/或於定位儲存。在特定具體實施例中，鏈烷烴與未反應烯烴可進一步分離成為包括碳數小於8之鏈烷烴與未反應烯烴之烴流。包括碳數小於8之鏈烷烴與未反應烯烴之烴流可引入二聚化單元110之上游及/或其中。

產生之烷基芳香烴產物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，其提供鹽之陽離子。

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總性能。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NH₄⁺。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。

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1：1-己烯之二聚化：藉Saleh等人之美國專利第5,169,824號，發明名稱"Catalyst Comprising Amorphous NiO On Silica/Alumina Support"之實例1所述之方法，製備用於C₆烯烴流二聚化之氧化鎳二聚化觸媒。二聚化結果列於表1。

表 1

測試結果	實例1
轉化率(重量%)	59
C ₁₂ 烯烴(重量%)	22
分支C ₁₂ 烯烴對全部C ₁₂ 烯烴之轉化率%	77

實例2：稀釋1-己烯之二聚化：藉Saleh等人之美國專利第5,169,824號，發明名稱"Catalyst Comprising Amorphous NiO On Silica/Alumina Support"之實例1所述之方法，製備用於C₆烯烴流二聚化之氧化鎳二聚化觸媒。將熱壓器單元之15毫升反應器管線裝以NiO觸媒(0.335克)、1-己烯(1.675克)、己烷(1.675克)、及氣相層析術標準品(0.67克線形十四碳烷)。二聚化結果列於表2。

表2

測試結果	實例2
轉化率(重量%)	54
C ₁₂ 烯烴(重量%)	8
分支C ₁₂ 烯烴對全部C ₁₂ 烯烴之轉化率%	82

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敘述一種使用二聚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。

圖2敘述一種自反應混合物分離產生之二聚化烯烴之分離單元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, 200	系統
110	二聚化單元
120	第一導管
130	第二導管
140	烷化單元
150	第三導管
160	分離器
170	第四導管
180	第五導管
190	第六導管
195	第七導管
200	脫氫化單元
210	分離單元
220, 240, 260	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。此系統可包括一烯烴二聚化單元、一烷化單元及/或一或多個分離單元。用於產生分支烷基芳香烴之方法可包括將製程流中之烯烴二聚化及/或異構化。產生之二聚化烯烴可用於將芳香烴烷化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 olefin dimerization unit, an alkylation unit and/or one or more separation units. Methods for producing branched alkyl aromatic hydrocarbons may include dimerization and/or isomerization of olefins in a process stream. The produced dimerized 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流引入二聚化單元中，其中二聚化單元設計為將第一烴流中之至少一部份烯烴二聚化產生二聚化烯烴，及其中第一烴流之至少一部份未反應成分與至少一部份產生之二聚化烯烴形成第二烴流，及其中至少一部份二聚化烯烴為分支烯烴；及其中二聚化單元包含設計為將至少一部份烯烴二聚化之二聚化觸媒，此觸媒包含氧化鎳；及

將至少一部份第二烴流與芳香烴引入烷化單元中，其中烷化單元設計為以得自第二烴流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，其中至少一部份產生之烷基芳香烴包含分支烷基。

2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中第一烴流係由費-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，其中第一烴流包含具4至8之碳數或4至6之碳數之烯烴。
4. 根據申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，其中第一烴流中之烯烴組合物包含線形與分支烯烴，及/或約50%至約99%間之烯烴。
5. 根據申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，其中第一烴流包含約50%至約99%間之烯烴。
6. 根據申請專利範圍第1至5項中任一項之方法，其中二聚化單元係在約120℃至約200℃間或約150℃至約165℃間

之溫度操作。

7. 根據申請專利範圍第1至6項中任一項之方法，其中二聚化單元設計為產生大於20%之分支二聚物化合物。
8. 根據申請專利範圍第1至7項中任一項之方法，其中第二烴流之烯烴組合物包含具10至16之碳數或8至12之碳數之線形與分支烯烴。
9. 根據申請專利範圍第1至7項中任一項之方法，其中第二烴流之烯烴組合物包含具10至16之碳數之線形與分支烯烴，及其中至少一部份分支烯烴包含甲基與乙基分支。
10. 根據申請專利範圍第1至9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。
11. 根據申請專利範圍第1至10項中任一項之方法，其中一部份分支烯烴包含甲基與乙基分支。
12. 根據申請專利範圍第1至11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%之乙基及/或小於約5%之非甲基或乙基之基。
13. 根據申請專利範圍第1至12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。
14. 根據申請專利範圍第1至13項中任一項之方法，其進一步包含：

將產生之二聚化烯烴自第二烴流分離形成產生之二聚

化烯烴流及鏈烷烴與未反應烯烴流，其中鏈烷烴與未反應烯烴流包含碳數小於7之烴；及

將至少一部份鏈烷烴與未反應烯烴流引入二聚化單元中。

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第三烴流加入烷化單元中，或藉由將至少一部份第三烴流加入烷化單元中，其中第三烴流包含大於約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。

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：

藉由在烷化單元上游組合至少一部份第三烴流與至少一部份第二烴流形成組合流；藉由在烷化單元上游組合至少一部份第三烴流與至少一部份第二烴流形成組合流，其中第三烴流包含大於約90重量%之鏈烷烴；或藉由在烷化單元上游組合至少一部份第三烴流與至少一部份第二烴流形成組合流，其中第三烴流包含具10至16之碳數之鏈烷烴與烯烴，而調整引入烷化單元中之烯烴對鏈烷烴比例；及

將組合流引入烷化單元中。

17. 根據申請專利範圍第1至16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。

18. 根據申請專利範圍第1至17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。

19. 根據申請專利範圍第1至18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。
20. 根據申請專利範圍第1至19項中任一項之方法，其中烷基芳香烴之分支烷基包含0.5%或更少之脂族四級碳原子，及每個烷基為至少0.7之平均分支數量，此分支包含甲基與乙基分支。
21. 根據申請專利範圍第1至20項中任一項之方法，其進一步包含：

形成烷化反應流，其中烷化反應流包含至少一部份芳香烴、第二烴流之至少一部份未反應成分、與至少一部份產生之烷基芳香烴；

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

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

將至少一部份芳香烴流引入烷化單元中。

22. 根據申請專利範圍第21項之方法，其進一步包含將烯烴自鏈烷烴與未反應烯烴流分離而產生烯烴流，其中烯烴流中之烯烴具有4至8之碳數，及將至少一部份烯烴流引入二聚化單元中。

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

包含將至少一部份烷基芳香烴流引入磺化單元中，其中磺化單元設計為將烷基芳香烴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；及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。

24. 一種用於產生烷基芳香烴之系統，其設計為實行根據申請專利範圍第1至23項中任一項之方法。

拾壹、圖式：

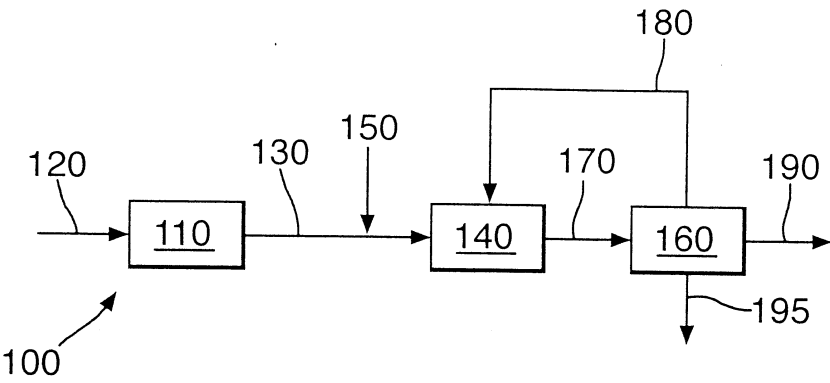


圖 1

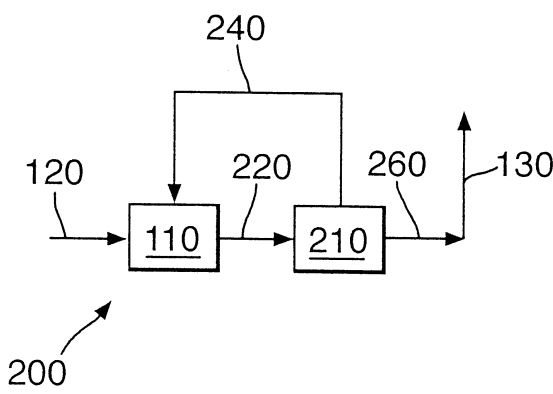


圖 2

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	二 聚 化 單 元
120	第 一 導 管
130	第 二 導 管
140	烷 化 單 元
150	第 三 導 管
160	分 離 器
170	第 四 導 管
180	第 五 導 管
190	第 六 導 管
195	第 七 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)