



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I717397 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 02 月 01 日

(21)申請案號：105132913

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 10 月 12 日

(51)Int. Cl. : C07C2/66 (2006.01)

C07C7/00 (2006.01)

C07C15/067 (2006.01)

(30)優先權：2015/10/15 世界智慧財產權組織 PCT/US15/55690

(71)申請人：美商貝吉特許有限責任公司 (美國) BADGER LICENSING LLC (US)  
美國

(72)發明人：歐勒柯希 斯勞米爾 OLEKSY, SLAWOMIR (US)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

US 4324941

US 2002/0016520A1

審查人員：蔡榮哲

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：2 共 31 頁

(54)名稱

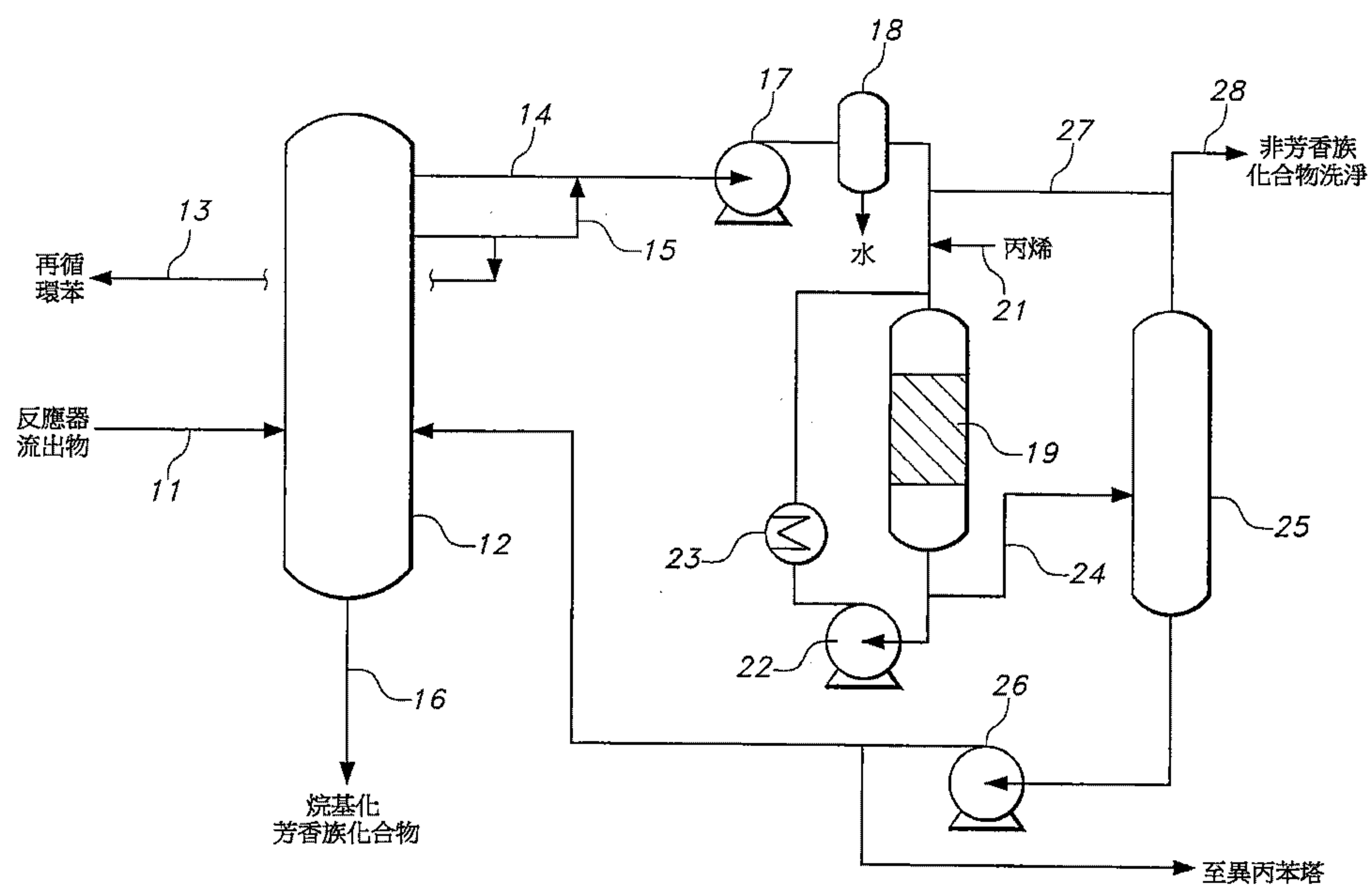
烷基芳香族化合物的產製

(57)摘要

在用於產製單烷基化芳香族產物之方法中，使苯及烷基化劑與烷基化觸媒於第一烷基化反應區中在烷基化條件下接觸以產製包含該單烷基化芳香族產物、聚烷基化芳香族產物、未反應的苯及 C<sub>5</sub>、C<sub>6</sub> 及/或 C<sub>7</sub> 非芳香族化合物之第一烷基化流出物。含 C<sub>5</sub>、C<sub>6</sub> 及/或 C<sub>7</sub> 非芳香族化合物及未反應的苯之洗淨流係自該第一烷基化流出物移除且與烷基化劑於第二烷基化反應區中在烷基化觸媒存在之下在烷基化條件下接觸以產製包含單烷基化芳香族產物、聚烷基化芳香族產物及 C<sub>5</sub>、C<sub>6</sub> 及/或 C<sub>7</sub> 非芳香族化合物之第二烷基化流出物。自該第一及第二烷基化流出物回收該單烷基化芳香族產物且洗淨該第二烷基化流出物中之至少部分該 C<sub>5</sub>、C<sub>6</sub> 及/或 C<sub>7</sub> 非芳香族化合物。

In a method for producing a monoalkylated aromatic product, benzene and an alkylating agent are contacted with an alkylation catalyst in a first alkylation reaction zone under alkylation conditions to produce a first alkylation effluent comprising the monoalkylated aromatic product, polyalkylated aromatic product, unreacted benzene and C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub> and/or C<sub>7</sub> non-aromatic compounds. A purge stream containing C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub> and/or C<sub>7</sub> non-aromatic compounds and unreacted benzene is removed from the first alkylation effluent and is contacted with an alkylating agent in a second alkylation reaction zone in the presence of an alkylation catalyst under alkylation conditions to produce a second alkylation effluent comprising monoalkylated aromatic product, polyalkylated aromatic product and C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub> and/or C<sub>7</sub> non-aromatic compounds. The monoalkylated aromatic product is recovered from the first and second alkylation effluents and at least part of the C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub> and/or C<sub>7</sub> non-aromatic compounds in the second alkylation effluent is purged.

指定代表圖：



符號簡單說明：

11 · · · 烷基化反應  
器流出物

12 · · · 苯塔

13 · · · 再循環苯

14 · · · 非芳香族烴  
類

15 · · · 再循環苯

16 · · · 烷基化芳香族化合物

17 · · · 供料泵

18 · · · 乾燥器

19 · · · 第二烷基化  
反應器

21 · · · 丙烯

22 · · · 循環泵

23 · · · 冷卻器

24 · · · 第二烷基化  
反應器流出物

## 25 · · · 非芳香族化合物洗淨塔

26 · · · 泵

## 27 · · · 非芳香族化合物及苯

## 28 · · · 非芳香族化合物洗淨

I717397

## 發明摘要

※申請案號：105132913

※申請日：105 年 10 月 12 日

※IPC 分類：

C07C 2/66 (2006.01)

C07C 7/00 (2006.01)

C07C 15/067 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

烷基芳香族化合物的產製

Production of alkylaromatic compounds

【中文】

在用於產製單烷基化芳香族產物之方法中，使苯及烷基化劑與烷基化觸媒於第一烷基化反應區中在烷基化條件下接觸以產製包含該單烷基化芳香族產物、聚烷基化芳香族產物、未反應的苯及 C<sub>5</sub>、C<sub>6</sub> 及/或 C<sub>7</sub> 非芳香族化合物之第一烷基化流出物。含 C<sub>5</sub>、C<sub>6</sub> 及/或 C<sub>7</sub> 非芳香族化合物及未反應的苯之洗淨流係自該第一烷基化流出物移除且與烷基化劑於第二烷基化反應區中在烷基化觸媒存在之下在烷基化條件下接觸以產製包含單烷基化芳香族產物、聚烷基化芳香族產物及 C<sub>5</sub>、C<sub>6</sub> 及/或 C<sub>7</sub> 非芳香族化合物之第二烷基化流出物。自該第一及第二烷基化流出物回收該單烷基化芳香族產物且洗淨該第二烷基化流出物中之至少部分該 C<sub>5</sub>、C<sub>6</sub> 及/或 C<sub>7</sub> 非芳香族化合物。

## 【 英文 】

In a method for producing a monoalkylated aromatic product, benzene and an alkylating agent are contacted with an alkylation catalyst in a first alkylation reaction zone under alkylation conditions to produce a first alkylation effluent comprising the monoalkylated aromatic product, polyalkylated aromatic product, unreacted benzene and C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub> and/or C<sub>7</sub> non-aromatic compounds. A purge stream containing C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub> and/or C<sub>7</sub> non-aromatic compounds and unreacted benzene is removed from the first alkylation effluent and is contacted with an alkylating agent in a second alkylation reaction zone in the presence of an alkylation catalyst under alkylation conditions to produce a second alkylation effluent comprising monoalkylated aromatic product, polyalkylated aromatic product and C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub> and/or C<sub>7</sub> non-aromatic compounds. The monoalkylated aromatic product is recovered from the first and second alkylation effluents and at least part of the C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub> and/or C<sub>7</sub> non-aromatic compounds in the second alkylation effluent is purged.

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】：**第(2)圖。

**【本代表圖之符號簡單說明】：**

11：烷基化反應器流出物

12：苯塔

13：再循環苯

14：非芳香族烴類

15：再循環苯

16：烷基化芳香族化合物

17：供料泵

18：乾燥器

19：第二烷基化反應器

21：丙烯

22：循環泵

23：冷卻器

24：第二烷基化反應器流出物

25：非芳香族化合物洗淨塔

26：泵

27：非芳香族化合物及苯

28：非芳香族化合物洗淨

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：**無

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

烷基芳香族化合物的產製

Production of alkylaromatic compounds

## 【技術領域】

本發明關於烷基芳香族化合物，特別是乙基苯(EB)及異丙苯(cumene)的產製。

## 【先前技術】

烷基芳香族化合物，如乙基苯及異丙苯(cumene)，係化學和聚合物產業重要的中間物。例如，乙基苯係最常用於產製苯乙烯的化學商品，而所有現今世界上產製的異丙苯大都用於酚的產製。使對乙基苯及異丙苯的需求與日俱增。

烷基芳香族化合物通常藉著烷基化劑，常為烯烴(如乙烯或丙烯)，在液相或混合氣-液相條件之下在酸觸媒(特別是沸石觸媒)存在下將芳香族化合物(一般為苯)烷基化而產製。除期望的單烷基化芳香族化合物之外，該製程產製二烷基化芳香族化合物、一些三烷基化化合物及其他重質副產物，所以習慣上利用苯將該聚烷基化物種轉烷基化以提高該期望單烷基化產物的產量。接著將該轉烷基化反應的流出物與該烷基化反應產物一起供至一或多個苯塔，以

回收未反應的苯，接著供至一或多個烷基芳香族塔，以回收期望的烷基芳香族產物。使該未反應的苯再循環至該烷基化器及/或轉烷基化器，正常在該苯塔頂部段或另外可接收送至該設備的補充苯及來自苯塔的蒸氣餾出物的下游苯輕餾分塔中之水和輕餾分(C<sub>4</sub>-烴類)移除以後。該烷基芳香族塔的底部物通常於一或多個聚烷基化芳香族塔中進一步蒸餾以回收大部分該二烷基化芳香族組分及部分該三烷基化芳香族組分，該二烷基化芳香族組分及該三烷基化芳香族組分被運送至轉烷基化器與苯反應以回收額外的單烷基芳香族化合物。該三烷基化芳香族組分剩下的部分及基本上所有重質組分通常於該聚烷基化芳香族塔的底部排出當作殘餘物。由於烯烴供料中存有反應性雜質且苯供料中存有甲苯，所以有時候在該聚烷基化芳香族塔的塔頂處進行芳香族洗淨以移除該烷基化器所產製的較低分子量副產物(如在異丙苯產製案例中的丁基苯類及異丙基甲苯類，或在EB產製案例中的乙基甲苯及丙基苯類)。

在許多現存的烷基芳香族設備中，特別是異丙苯設備，把非芳香族洗淨及該芳香族洗淨皆考慮在內。該非芳香族洗淨能用以移除隨著該苯原料及該烷基化及/或轉烷基化反應區所產製的任何非芳香族化合物被加入該系統的C<sub>5</sub>、C<sub>6</sub>及/或C<sub>7</sub>非芳香族雜質。另外C<sub>5</sub>、C<sub>6</sub>及/或C<sub>7</sub>非芳香族化合物會累積於該苯再循環回路，增加設備成本及能量用量。此外，沒被洗淨的非芳香族化合物最後會在最終的烷基芳香族產物，其中其濃度必須依據下游產物加工設

定的規格控制。該非芳香族洗淨流通常代表約 0.5 重量%的產量損失，可含有至多 90 重量%苯且通常於該苯塔塔頂移除當作液體餾出物，或有的話自該苯輕餾分塔頂部移除。洗淨劑正常接著當作燃料燒掉或以比內含苯價值大打折扣的價格賣給精煉廠。

根據本發明，頃發現與芳香族烷基化製程中的非芳香族洗淨相關聯之產量損失能藉由於獨立於主烷基化反應區產製其他單烷基化及聚烷基化產物的第二烷基化反應區中之非芳香族化合物洗淨時的苯烷基化顯著降低。等到該非芳香族化合物及該未反應的苯分離以後，該單烷基化產物能接著用以補充該主烷基化反應區所獲得的產物，而該聚烷基化產物能與該主烷基化反應區所產製的聚烷基化苯一起於該轉烷基化反應區中被轉化成單烷基化產物。

### 【發明內容】

於一態樣中，本發明在於一種用於產製單烷基化芳香族產物之方法，該方法包含：

(a) 使苯及烷基化劑與烷基化觸媒於第一烷基化反應區中在烷基化條件下接觸以產製包含該單烷基化芳香族產物、聚烷基化芳香族產物、未反應的苯及  $C_5$ 、 $C_6$  及/或  $C_7$  非芳香族化合物之第一烷基化流出物；

(b) 自該第一烷基化流出物移除含  $C_5$ 、 $C_6$  及/或  $C_7$  非芳香族化合物及未反應的苯之洗淨流；

(c) 使至少部分該洗淨流與烷基化劑於第二烷基化反

應區中在烷基化觸媒存在之下在烷基化條件下接觸以產製包含單烷基化芳香族產物、聚烷基化芳香族產物及  $C_5$ 、 $C_6$  及/或  $C_7$  非芳香族化合物之第二烷基化流出物；

(d) 自該第一及第二烷基化流出物回收該單烷基化芳香族產物；及

(e) 洗淨該第二烷基化流出物中之至少部分該  $C_5$ 、 $C_6$  及/或  $C_7$  非芳香族化合物。

### 【圖式簡單說明】

第 1 圖係習用異丙苯製程所用的非芳香族洗淨步驟之示意圖。

第 2 圖係根據本發明之一具體實例的異丙苯製程所用的非芳香族洗淨步驟之示意圖。

### 【實施方式】

如本文所用的，該措辭 " $C_n$ " 化合物，其中  $n$  係正整數（例如，1、2、3、4、5），意指每分子具有  $n$  個碳原子的化合物。如本文所用的，該措辭 " $C_{n+}$ " 化合物，其中  $n$  係正整數（例如，1、2、3、4、5），意指每分子具有至少  $n$  個碳原子的化合物。如本文所用的，該措辭 " $C_{n-}$ " 化合物，其中  $n$  係正整數（例如，1、2、3、4、5），意指每分子沒有多於  $n$  個碳原子的化合物。

本文所述的是一種產製單烷基化芳香族產物（特別是 EB 及異丙苯）特別是藉由苯與烷基化劑在第一烷基化觸

媒存在下於第一或主烷基化反應區中烷基化之製程。除了未反應的苯及期望的單烷基化芳香族產物以外，該主烷基化反應區的流出物包含不同重質烷基芳香族化合物(特別是聚烷基化苯，如二-及三-烷基化化合物)以及隨著該苯原料及該主烷基化反應區及/或轉烷基化反應區所產製的任何非芳香族化合物被加入該系統的若干  $C_5$ 、 $C_6$  及/或  $C_7$  非芳香族雜質。由於自苯分離這些非芳香族化合物有困難，所以其易於累積於用以將該未反應的苯送返該第一烷基化反應區的再循環管道中。因此一或多種非芳香族洗淨流係自該第一烷基化反應流出物被移除而且常被當作燃料燒掉或以大打折扣的價格賣給精煉廠。然而，如下文將更詳細地討論的，在本製程中，該非芳香族洗淨流係供至第二烷基化反應區，使其於該反應區與烷基化劑在第二烷基化觸媒存在下接觸。依此方式，至少部分該非芳香族洗淨中的苯能被轉化成有用的產物，從而使該苯原料的利用率最大化。

## 原料

被歸類成適用於烷基化的任何市售可得的苯原料皆能用於本製程。此原料通常可含有以重量計為至多 3000 ppm 的  $C_5$ 、 $C_6$  及/或  $C_7$  非芳香族化合物，如但不限於環戊烷、正戊烷、甲基戊烷類、甲基環戊烷、二甲基丁烷類、環己烷、正庚烷、甲基環己烷、甲基己烷類、二甲基戊烷類、1,1-二甲基環戊烷及乙基環戊烷。

本製程能發現廣大系列烷基化劑的效用，但是  $C_2$  及  $C_3$  烷基化劑具有特別的益處。適合的烷基化劑係烯烴類及醇類，其可能是線性、分支或環狀。於某些具體實例中，該烷基化劑係  $C_2$  烷基化劑，如乙烯或  $C_3$  烷基化劑，如丙烯及/或異丙醇。較佳地，該烷基化劑包含丙烯及/或異丙醇。

### 主烷基化反應

該主烷基化反應可批次地或以連續基礎於任何已知反應器構型中進行。例如，該反應可於一或多個固定或移動床反應器中進行。較佳為固定床操作，其通常帶有包含一或多數串聯烷基化觸媒床的烷基化反應區。

用以進行該主烷基化反應的反應條件取決於所用的特定烷基化劑，但是適合條件全都在普通熟悉此技術者的所知範圍以內。例如，利用乙烯將苯烷基化以產製乙基苯通常係於約  $120^{\circ}\text{C}$  至  $300^{\circ}\text{C}$  的溫度，較佳約  $150^{\circ}\text{C}$  至  $260^{\circ}\text{C}$  的溫度、500 至 8300 kPa-a 的壓力，較佳 1500 至 4500 kPa-a 的壓力進行，所以在該製程期間至少部分該反應混合物係保持於液相。一般，苯對乙烯莫耳比係約 1 至約 100，較佳地約 20 至約 80。在利用丙烯將苯烷基化以產製異丙苯的案例中，典型反應條件包括約  $20^{\circ}\text{C}$  至約  $350^{\circ}\text{C}$  的溫度，例如約  $50^{\circ}\text{C}$  至約  $300^{\circ}\text{C}$ ，如約  $100^{\circ}\text{C}$  至  $280^{\circ}\text{C}$ ，及約 100 kPa 至約 20,000 kPa 的壓力，例如約 500 kPa 至約 10,000 kPa，所以在該製程期間至少部分該反應混合物係保持於

液相。一般，苯對丙烯莫耳比係保持於約 1：1 至約 30：1 的範圍，通常 1.1：1 至 10：1。

任何已知的烷基化觸媒皆能用於該主烷基化反應，但是在大部分具體實例中較佳為異質固體酸觸媒，如分子篩。

於一具體實例中，該主烷基化反應所用的觸媒一般包含至少一 MCM-22 族分子篩。如本文所用的，該措辭“該 MCM-22 族分子篩”(或“該 MCM-22 族的材料”或“MCM-22 族材料”或“MCM-22 族沸石”)包括以下一或多者：

- 由一般一次結晶狀建構塊晶胞所產製的分子篩，該晶胞具有 MWW 架構拓樸(framework topology)。(晶胞係原子的空間配置，若依三維空間傾斜則其描述該晶體結構。“Atlas of Zeolite Framework Types”, Fifth edition, 2001 中有討論到此晶體結構，在此以引用的方式將其全文併入本文)；
- 由一般二次建構塊所產製的分子篩，其係此 MWW 架構拓樸晶胞的二維傾斜，其構成一個晶胞厚度的單層，較佳地一個 c-晶胞厚度；
- 由一般二次建構塊所產製的分子篩，其係比一個晶胞厚度多一或多個厚度的層，其中該多於一個晶胞厚度的層係由堆疊、填充或黏合至少兩個一個晶胞厚度的單層產製。此二次建構塊能以規則方式、不規則方式、無規方式或其任何組合堆疊；及
- 藉由具有 MWW 架構拓樸的晶胞之任何規則或無

規的二維或三維組合所產製的分子篩。

該 MCM-22 族分子篩包括具有  $d$ -間隔極大值於  $12.4 \pm 0.25$ 、 $6.9 \pm 0.15$ 、 $3.57 \pm 0.07$  及  $3.42 \pm 0.07$  埃的 X-射線繞射圖之分子篩。用以敘述該材料的特徵之 X-射線繞射數據係藉由使用銅的  $K-\alpha$  雙線峰當作入射輻射的標準技術及配備閃爍計數器及關聯電腦當作收集系統之繞射儀獲得。

該 MCM-22 族材料包括 MCM-22 (如美國專利第 4,954,325 號所述)、PSH-3 (如美國專利第 4,439,409 號所述)、SSZ-25 (如美國專利第 4,826,667 號所述)、ERB-1 (如歐洲專利第 0293032 號所述)、ITQ-1 (如美國專利第 6,077,498 號所述)、ITQ-2 (如國際專利公開案第 WO97/17290 號所述)、MCM-36 (如美國專利第 5,250,277 號所述)、MCM-49 (如美國專利第 5,236,575 號所述)、MCM-56 (如美國專利第 5,362,697 號所述)、UZM-8 (如美國專利第 6,756,030 號所述)、UZM-8HS (如美國專利第 7,713,513 號所述)及其混合物。

除該 MCM-22 族材料外或替代地，該主烷基化觸媒可包含至少一種約束指數 (Constraint Index) 為 2 至 12 的中孔分子篩 (如美國專利第 4,016,218 號所界定的)。適合的中孔分子篩包括 ZSM-5、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-35 及 ZSM-48。ZSM-5 在美國專利第 3,702,886 號及再頒發專利第 29,948 號詳細描述過。ZSM-11 在美國專利第 3,709,979 號中詳細描述過。ZSM-12 在

美國專利第 3,832,449 號中詳細描述過。ZSM-22 在美國專利第 4,556,477 號中描述過。ZSM-23 在美國專利第 4,076,842 號中描述過。ZSM-35 在美國專利第 4,016,245 號中描述過。ZSM-48 在美國專利第 4,234,231 號中更具體描述過。

選擇性地，該主烷基化觸媒可包含一或多種約束指數小於 2 的大孔分子篩。適合的大孔分子篩包括 $\beta$ 沸石、Y 沸石、超穩定型 Y (USY)、超疏水型 Y (UHP-Y)、脫鋁型 Y (Deal Y)、絲光沸石、ZSM-3、ZSM-4、ZSM-14、ZSM-18、ZSM-20 及其混合物。沸石 ZSM-3 在美國專利第 3,415,736 號中描述過。沸石 ZSM-4 在美國專利第 4,021,947 號中描述過。沸石 ZSM-14 在美國專利第 3,923,636 號中描述過。沸石 ZSM-18 在美國專利第 3,950,496 號中描述過。沸石 ZSM-20 在美國專利第 3,972,983 號中描述過。 $\beta$ 沸石在美國專利第 3,308,069 號及再頒發專利第 28,341 號中描述過。低鈉超穩定型 Y 分子篩(USY)在美國專利第 3,293,192 號及第 3,449,070 號中描述過。超疏水型 Y (UHP-Y)在美國專利第 4,401,556 號中描述過。脫鋁型 Y 沸石(Deal Y)可藉由美國專利第 3,442,795 號中見到的方法製備。沸石 Y 及絲光沸石是天然界的材料但是也能以合成方式獲得，如 TEA-絲光沸石(即，由包含四乙基銨導向劑(tetraethylammonium directing agent)的反應混合物製備的合成絲光沸石)。TEA-絲光沸石在美國專利第 3,766,093 號及第 3,894,104

號中揭露過。

以上分子篩可用作該烷基化觸媒而不需任何黏合劑或基質，即，以所謂的自黏合方式(self-bound form)。選擇性地，該分子篩可與能耐該烷基化反應所用的溫度及其他條件之另一種材料複合在一起。此材料包括活性和非活性材料及合成或自然界的沸石以及無機材料如黏土及/或氧化物如氧化鋁、氧化矽、氧化矽-氧化鋁、氧化鋯、氧化鈦、氧化鎂或各種不同氧化物的混合物。後者可能在自然界或呈包括氧化矽及金屬氧化物的凝膠狀沉積物(gelatinous precipitate)或凝膠之形態。黏土也可與該氧化物型黏合劑合在一起以改變該觸媒的機械性質或助於其產製。與該分子篩聯合使用，即，與該分子篩結合或在其合成時出現的材料本身具有催化活性可改變該觸媒的轉化率及/或選擇性。非活性材料適合用作控制轉化量的稀釋劑，所以產物可以經濟且規律的方式獲得而不需使用其他控制反應速率的手段。這些材料可加入自然界的黏土(例如，膨潤土及高嶺土)以在工業用操作條件之下改良該觸媒的壓碎強度且擔任該觸媒的黏合劑或基質。該分子篩及無機氧化物基質的相對比例隨著介於約 1 至約 90 重量%的篩含量且更常地，特別是當該複合材料係製成珠粒形態時，介於該複合材料的約 2 至約 80 重量%廣泛地變動。

#### 主烷基化反應流出物

除期望的單烷基化芳香族產物外，該主烷基化反應的

流出物可含有顯著量之未反應的苯，加上較小量之聚烷基化物種，例如於異丙苯製程時二異丙苯(DIPB)及一些三異丙苯(TIPB)及於乙基苯製程時二乙基苯(DEB)及一些三乙基苯(TEB)。再者，於某些具體實例中，該烷基化反應流出物也可含有隨著該苯原料及該烷基化反應器所產製的任何非芳香族化合物被加入該系統的 C<sub>5</sub>、C<sub>6</sub> 及/或 C<sub>7</sub> 非芳香族雜質。在產製異丙苯的製程中，此 C<sub>6</sub> 非芳香族副產物的實例包括 2,3-di 甲基丁烷、2-甲基戊烷、3-甲基戊烷及 2-乙基-1-丁烯。因此該主烷基化反應的流出物係供至獨立系統以便回收該單烷基化芳香族產物且進一步加工該副產物及雜質。

該獨立系統可包括一或多個苯蒸餾塔，其中未反應的苯以塔頂或側流的方式自該流出物移走以供再循環至該主烷基化反應器及/或轉烷基化反應器(如下文討論的)。輕餾分及水可以塔頂餾出物(overhead distillate)方式自該苯塔或自也能用以將補充苯乾燥的下游輕餾分塔移除，且將該輕餾分塔的底部物與該苯塔塔頂物合併。

該苯塔的底部物能接著被供至一或多個單烷基化物蒸餾塔以回收期望的單烷基化芳香族產物。該單烷基化物塔的底部物含有比期望的單烷基化物產物重的大部分該烷基化反應副產物。此底部流可接著被供至一或多個聚烷基化物蒸餾塔以分離含有大部分該二烷基化副產物及部分該三烷基化副產物的聚烷基化芳香族產物流，以供任意地移往轉烷基化反應器。該三烷基化副產物剩下部分及基本上所

有比該三烷基化副產物重的化合物可於該聚烷基化物塔底部當作殘餘物排掉。

此外，為了防止非芳香族化合物累積於該苯再循環物中，該分離系統能供用於自該烷基化反應器流出物移除至少一種非芳香族洗淨流，例如以該苯蒸餾塔的塔頂流的方式或以該苯蒸餾塔的部分含苯側抽物(benzene-containing side draw)的方式或以苯輕餾分塔塔頂餾出物的方式。該非芳香族洗淨流含有未反應的苯以及被洗淨的  $C_5$ 、 $C_6$  及/或  $C_7$  非芳香族雜質且，如下文更詳細描述地，係供至第二烷基化反應器以便在該洗淨流剩下部分自該系統排出以前將至少部分該未反應的苯進一步轉化成單-及聚-烷基化產物。

### 轉烷基化反應

於某些具體實例中，把該產物分離系統所回收的聚烷基化芳香族產物流供至可能與該主烷基化反應器分開的轉烷基化反應器，其中使該聚烷基化芳香族產物與添加的苯在轉烷基化觸媒存在下反應以將至少部分該聚烷基化芳香族產物轉化成額外的單烷基化產物。該轉烷基化觸媒較佳地包含選自 MCM-22、PSH-3、SSZ-25、MCM-36、MCM-49、MCM-56 及 $\beta$ 沸石的分子篩。此外，該轉烷基化觸媒可包含 ZSM-5、沸石 X、沸石 Y 或絲光沸石，如 TEA-絲光沸石。該轉烷基化觸媒可能與該烷基化觸媒相同或不同。利用苯將聚乙基苯類及聚異丙基苯類(polyisopropylbenzenes)

轉烷基化的適合條件包括 50°C 至 300°C 的溫度、100 KPa 至 20,000 KPa 的壓力、以總供料為基準計為 0.2 至 20 的每小時重量空間速度及 0.5 : 1 至 10 : 1 的苯/聚烷基化物重量比。該轉烷基化條件經常被控制成使該聚烷基化芳香族產物及苯至少部分或主要處於液相。

除期望的單烷基化產物外，該轉烷基化反應的流出物一般含有未反應的聚烷基化產物、未反應的苯及，在一些案例中，該轉烷基化反應時所產生的額加非芳香族烴類。此化合物的實例包括 2,3-二甲基丁烷、2-甲基戊烷、3-甲基戊烷及 2-乙基-1-丁烯。該轉烷基化反應流出物可接著被供至上述產物分離系統以回收額外的單烷基化產物，分離該未反應的苯並移除該非芳香族洗淨流中的 C<sub>5</sub>、C<sub>6</sub> 及 / 或 C<sub>7</sub> 非芳香族烴類。

#### 非芳香族洗淨流的烷基化

在本製程中，自該主烷基化反應器流出物移除的至少部分該非芳香族洗淨流，且適合的話，該轉烷基化反應流出物被供應至與該主烷基化反應器分開的至少一個第二烷基化反應器，其中使該非芳香族洗淨流與烷基化劑，較佳地該主烷基化反應器中所用的烷基化劑，在第二烷基化觸媒存在下在能有效將該洗淨流中的至少部分苯轉化成單-及聚-烷基化苯之烷基化條件之下接觸。於某些具體實例中，水可在該洗淨流被供至該第二烷基化反應器以前自該非芳香族洗淨流被移除，例如使用吸附劑。經常地，被供

至該第二烷基化反應器的非芳香族洗淨流包含至少 5 重量%或至少 10 重量%，如至少 15 重量%，例如至少 20 重量%的  $C_5$ 、 $C_6$  及/或  $C_7$  非芳香族烴類且至多 70 重量%，如至多 60 重量%，例如至多 50 重量%的  $C_5$ 、 $C_6$  及/或  $C_7$  非芳香族烴類。於某些具體實例中，該非芳香族洗淨流包含至少 30 重量%，如至少 40 重量%，例如至少 50 重量%的苯且至多 90 重量%，如至多 80 重量%，例如至多 70 重量%的苯。

該第二烷基化反應器所用的條件可能與該主烷基化反應器中所用者相同。於某些具體實例中，特別是在丙烯當作該烷基化劑的案例中，該第二烷基化反應器所用的條件包含介於  $100^{\circ}\text{C}$  至  $270^{\circ}\text{C}$  (如  $120^{\circ}\text{C}$  至  $250^{\circ}\text{C}$ ) 的入口溫度及 0.3 : 1 至 3 : 1 (例如 0.6 : 1 至 2 : 1，如 0.8 : 1 至 1.2 : 1) 的苯對烷基化劑莫耳比。該第二烷基化反應器的壓力可被保持使該反應物及產物處於液相。

該第二烷基化觸媒能選自適用於該主烷基化反應的任何上列觸媒。此外，該第二烷基化反應器能含有單一觸媒床或多床且能包含多於一個串聯或並聯連接的反應器。此外，因為烷基化反應係高放熱性，部分該第二反應器流出物能被冷卻且再循環回該第二烷基化反應器入口。

該第二烷基化反應器的流出物包含烷基苯類(大部分為單-及二-烷基化物種)、未反應的苯及  $C_5$ 、 $C_6$  及/或  $C_7$  非芳香族烴類。至少部分此流出物係供至非芳香族化合物洗淨塔，其中該苯及非芳香族化合物係以塔頂物方式移除

且該烷基苯類以底部物方式離開。該烷基苯類能接著經由該苯塔或該單烷基化物塔供回該產物分離系統以便回收該單-及聚-烷基化苯。

部分該非芳香族化合物洗淨塔的塔頂物可被再循環至該第二烷基化反應器，而剩下部分自該系統被剔除。

本發明現在將參照附圖更具體加以描述。

第 1 圖係例示習用異丙苯製程所用的非芳香族洗淨步驟之示意圖。在第 1 圖所示的製程中，該異丙苯烷基化反應器(沒顯示)的流出物係藉由管道 11 供至苯塔 12。再循環苯係於該苯塔 12 的頂部以下幾階處以側流 13 的方式自該塔移除，讓該 C<sub>5</sub> 及/或 C<sub>6</sub> 非芳香族烴類能被濃縮於自該塔頂部移除的餾出物中以便經由管道 14 洗淨。該側流 13 中的再循環苯可經由管道 15 進行額外的洗淨以移除該側流 13 中具有比該管道 14 的餾出物中高濃度之 C<sub>7</sub> 非芳香族烴類。該管道 14 和 15 所含的苯及 C<sub>5</sub>、C<sub>6</sub> 及/或 C<sub>7</sub> 非芳香族烴類係自該系統洗淨，造成有價值的苯原料之損失。烷基化芳香族係以底部流的方式經由管道 16 自該苯塔 12 回收。

第 2 圖係根據本發明之一具體實例的異丙苯製程所用之非芳香族洗淨步驟的示意圖。於第 1 和 2 圖中用類似編號表示類似組件。在第 2 圖所示的製程中，將該管道 14 的餾出物及該管道 15 的任意洗淨劑合併且，不自該系統洗淨，而是經由供料泵 17 通過任意乾燥器 18 供至第二烷基化反應器 19。丙烯係經由管道 21 供至保持於使該管道

14 和 15 的供料中之至少部分苯烷基化的條件之下的反應器 19 以產製異丙苯及聚丙烷化苯類。

該第二烷基化反應器 19 的部分流出物係通過循環泵 22 及冷卻器 23 泵抽回該反應器 19 以控制該反應器的入口溫度，而該剩下的流出物係藉由管道 24 供至非芳香族化合物洗淨塔 25。該第二烷基化反應器 19 的流出物中之烷基化芳香族係以底部流的方式自該非芳香族化合物洗淨塔 25 回收且藉由泵 26 泵抽至該苯塔 12 或異丙苯塔(沒顯示)。該第二烷基化反應器 19 的流出物中之非芳香族化合物及苯係以餾出物的方式自該非芳香族化合物洗淨塔 25 移除經由管道 27 再循環至該第二烷基化反應器 19 或通過管道 28 自該系統洗淨。

下列非限定例係供進一步例示本發明的製程。

#### 實施例 1

利用  $C_3$  烷基化劑的非芳香族洗淨流的烷基化試驗係於總長 34 吋(864 mm)的  $\frac{3}{4}$  吋(19 mm)的直徑 Schedule 40 Stainless Steel 316 導管所產製的固定床反應器中進行。保存槽係用於該非芳香族洗淨流且另一個槽係用於丙烯。正排量式泵(positive displacement pump)係用於將該非芳香族洗淨流供入該反應器且另一個正排量式泵係用於將丙烯供入該反應器。該非芳香族洗淨流及丙烯的流速係藉由泵設定調設且藉由電子重量標度監視。該反應器操作條件係藉由自動控制系統控制且監視。一部分該反應器流出物

係藉由離心泵循環回該反應器入口以將橫過該觸媒床的溫度升量控制在 20°C 以下。控制該反應器壓力以保持液相操作。該原料及反應器流出物係藉由兩個 Hewlett Packard 5890 Series II 氣體層析儀分析，一個配備內徑 0.25 mm、膜厚度 0.5  $\mu\text{m}$  且長度 60 米的 Chrompack CP-Wax 52CB 塔，且另一個配備內徑 0.25 mm、膜厚度 0.5  $\mu\text{m}$  且長度 100 米的 Agilent DB-1 塔。

為了進行該試驗，將 30 克的 MCM-22 族觸媒裝入該固定床反應器。將包含 80 重量%苯及 20 重量%  $\text{C}_6$  非芳香族烴類的非芳香族洗淨流以約 56 克/小時加入該反應器。該丙烯供料係約 30 克/小時。該供料的苯對丙烯莫耳比係 0.8 : 1，且該反應器入口溫度係 128°C。據發現該反應器流出物包含非芳香族烴類、未轉化的苯、異丙苯、DIPB、TIPB 及重質烷基化苯類。該苯轉化率係 82% 且苯對異丙基苯類(包括異丙苯、DIPB 及 TIPB)的選擇性係 99.0 莫耳%。

## 實施例 2

本實施例使用實施例 1 所述的反應器設定、觸媒裝載量及原料。該反應器入口溫度自 128°C 升至 160°C。該苯轉化率自 82% 提高至 84% 且苯對異丙基苯類的選擇性係 99.1 莫耳%。

## 實施例 3

本實施例使用實施例 1 所述的反應器設定、觸媒裝載量及原料。該非芳香族洗淨流供料速率自 56 升至 84 克/小時且該丙烯供料係維持於約 30 克/小時。該供料的苯對丙烯莫耳比係 1.2 : 1 且該反應器入口溫度係 128°C。該苯轉化率係 62% 且苯對異丙基苯類的選擇性係 99.5 莫耳%。

#### 實施例 4

本實施例使用實施例 1 所述的反應器設定及觸媒裝載量。將包含 60 重量% 苯及 40 重量% C<sub>6</sub> 非芳香族烴類的非芳香族洗淨流以約 111 克/小時加入該反應器。該丙烯供料係約 30 克/小時。該供料的苯對丙烯莫耳比係 1.2 : 1，且該反應器入口溫度係 128°C。該苯轉化率係 62% 且該苯對異丙基苯類的選擇性係 99.3 莫耳%。

#### 實施例 5

本實施例使用實施例 1 所述的反應器設定及觸媒裝載量。將包含 80 重量% 苯、19.4 重量% C<sub>6</sub> 非芳香族烴類及 0.6 重量% 異丙醇的非芳香族洗淨流以約 56 克/小時加入該反應器。該非芳香族洗淨流所含的異丙醇係當作此及接下來三個實施例中的 C<sub>3</sub> 烷基化劑之一部分。因為當異丙醇與苯反應產生異丙基苯類時也會產生水，所以其也使該反應器中的水含量提高。於該非芳香族洗淨流中的 0.6 重量% 異丙醇相當於該流中的約 0.2 重量% 水。該丙烯供料係約 30 克/小時。該供料的苯對丙烯莫耳比係 0.8 : 1，且該

反應器入口溫度係 180℃。據發現該苯轉化率係 79%且該苯對異丙基苯類的選擇性係 98.5 莫耳%。

#### 實施例 6

本實施例使用實施例 5 所述的反應器設定、觸媒裝載量及原料。該反應器入口溫度自 180℃ 升至 210℃。該苯轉化率自 79%提高至 82%且該苯對異丙基苯類的選擇性自 98.5 莫耳%稍微降至 98.4 莫耳%。

#### 實施例 7

本實施例使用實施例 5 所述的反應器設定、觸媒裝載量及原料。該非芳香族洗淨流供料速率自 56 升至 84 克/小時且該丙烯供料係維持於約 30 克/小時。該供料的苯對丙烯莫耳比係 1.2 : 1 且該反應器入口溫度係 180℃。該苯轉化率係 61%且苯對異丙基苯類的選擇性係 99.2 莫耳%。

#### 實施例 8

本實施例使用實施例 1 所述的反應器設定及觸媒裝載量。將包含 60 重量%苯、39.4 重量% C<sub>6</sub> 非芳香族烴類及 0.6 重量%異丙醇的非芳香族洗淨流以約 111 克/小時加入該反應器。該丙烯供料係約 30 克/小時。該供料的苯對丙烯莫耳比係 1.2 : 1，且該反應器入口溫度係 180℃。該苯轉化率係 60%且該苯對異丙基苯類的選擇性係 98.5 莫耳%。

### 實施例 9

進行下列系統的電腦模擬。將包含 80 重量%苯及 20 重量% C<sub>6</sub>非芳香族烴類的非芳香族烴類洗淨流供入於 160 °C 且藉著 0.8 : 1 的苯對丙烯莫耳比操作之第二烷基化反應器。將該反應器流出物送至包含 16 個理論階的非芳香族洗淨塔之第 8 階。於塔頂移除該未反應的苯及 C<sub>6</sub>非芳香族烴類。該非芳香族烴類洗淨流所含的苯中之 81%係以異丙基苯類的方式於該塔底部回收。這些異丙基苯類能於根據本發明的下游轉烷基化反應器及蒸餾塔中回收當作額外的異丙苯。因此本實施例證實該非芳香族烴類洗淨流的苯損失根據本發明能減少 81%。

### 實施例 10

進行下列系統的電腦模擬。將包含 80 重量%苯及 20 重量% C<sub>6</sub>非芳香族烴類的非芳香族烴類洗淨流供入於 160 °C 且藉著 0.8 : 1 的苯對丙烯莫耳比操作之第二烷基化反應器。將該反應器流出物送至包含 16 個理論階的非芳香族洗淨塔之第 8 階。使該非芳香族洗淨塔塔頂所回收之 67%未反應的苯及 C<sub>6</sub>非芳香族烴類再循環回該第二烷基化反應器，同時將其餘部分自該系統洗淨。該非芳香族烴類洗淨流所含的苯中之 93%係以異丙基苯類的方式於該非芳香族洗淨塔底部回收。這些異丙基苯類能於根據本發明的下游轉烷基化反應器及蒸餾塔中回收當作額外的異丙苯。

因此本實施例證實該非芳香族烴類洗淨流的苯損失根據本發明能減少 93%。

以上的實施例證實該非芳香族烴類洗淨流的苯損失能根據本發明減少至少約 60 至 93%，因此顯著降低了異丙苯產製的原料成本。藉著該第二烷基化反應器及該未反應的苯之再循環的操作條件之進一步優化，根據本發明的苯損失減量可能大於 93%，從而使異丙苯產製的原料成本降低又更多。

儘管本發明已經參照特定具體實例加以描述且例示，但是熟悉此技術者咸明白本發明適於不同變動而不一定例示於此。因為這樣，於是要判定本發明的真實範疇應該僅引用後附申請專利範圍。

#### 【符號說明】

- 11：烷基化反應器流出物
- 12：苯塔
- 13：再循環苯
- 14：非芳香族烴類
- 15：再循環苯
- 16：烷基化芳香族化合物
- 17：供料泵
- 18：乾燥器
- 19：第二烷基化反應器
- 21：丙烯

22：循環泵

23：冷卻器

24：第二烷基化反應器流出物

25：非芳香族化合物洗淨塔

26：泵

27：非芳香族化合物及苯

28：非芳香族化合物洗淨

## 申請專利範圍

1.一種用於產製單烷基化芳香族產物之方法，該方法包含：

(a) 使苯及烷基化劑與烷基化觸媒於第一烷基化反應區中在烷基化條件下接觸以產製包含該單烷基化芳香族產物、聚烷基化芳香族產物、未反應的苯及  $C_5$ 、 $C_6$  及/或  $C_7$  非芳香族化合物之第一烷基化流出物；

(b) 藉由第一蒸餾設備自該第一烷基化流出物移除含  $C_5$ 、 $C_6$  及/或  $C_7$  非芳香族化合物及未反應的苯之洗淨流；

(c) 使至少部分該洗淨流與烷基化劑於第二烷基化反應區中在烷基化觸媒存在之下在烷基化條件下接觸以產製包含單烷基化芳香族產物、聚烷基化芳香族產物及  $C_5$ 、 $C_6$  及/或  $C_7$  非芳香族化合物之第二烷基化流出物；

(d) 藉由第二蒸餾設備自該第一及第二烷基化流出物回收該單烷基化芳香族產物；及

(e) 洗淨該第二烷基化流出物中之至少部分該  $C_5$ 、 $C_6$  及/或  $C_7$  非芳香族化合物。

2.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在(a)和(c)各者中所使用之該烷基化劑皆包含  $C_2$  或  $C_3$  烷基化劑。

3.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中在(a)和(c)各者中所使用之該烷基化劑皆包含  $C_3$  烷基化劑。

4.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中在(a)和(c)各者中所使用之該烷基化劑皆包含丙烯及/或異丙醇，且該單烷基化芳香族產物包含異丙苯。

5.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中在(b)中移除之該洗淨流包含至少 5 重量%之  $C_5$ 、 $C_6$  及/或  $C_7$  非芳香族化合物。

6.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中在(b)中移除之該洗淨流包含至少 5 重量%之  $C_5$ 、 $C_6$  及/或  $C_7$  非芳香族化合物，該非芳香族化合物係選自環戊烷、正戊烷、甲基戊烷類、甲基環戊烷、環己烷、正庚烷、二甲基丁烷類、2-乙基-1-丁烯、甲基環己烷、甲基己烷類、二甲基戊烷類、1,1-二甲基環戊烷及乙基環戊烷。

7.如申請專利範圍第 1 項之方法，其另包含：

(f) 將至少部分該第一烷基化流出物供應至第一蒸餾設備；及

(g) 以該第一蒸餾設備底部流的方式回收單烷基化及聚烷基化芳香族產物，以該第一蒸餾設備側流的方式回收未反應的苯，且以該第一蒸餾設備塔頂流的方式回收該洗淨流。

8.如申請專利範圍第 1 項之方法，其另包含：

(f) 將至少部分該第一烷基化流出物供應至第一蒸餾設備；

(g) 以該第一蒸餾設備底部流的方式回收單烷基化及聚烷基化芳香族產物，且以該第一蒸餾設備塔頂流的方式回收未反應的苯及  $C_5$ 、 $C_6$  及/或  $C_7$  非芳香族化合物；

(h) 自該塔頂流回收苯及餾分；及

(i) 將至少部分該餾分供應至輕餾分塔以將該餾分分

成 C<sub>4</sub>-輕餾分流及該洗淨流。

9.如申請專利範圍第 7 或 8 項之方法，其另包含：

(j) 將至少部分該第二烷基化流出物供應至第二蒸餾設備；

(k) 以底部流的方式回收單烷基化及聚烷基化芳香族產物且以塔頂流的方式回收 C<sub>5</sub>、C<sub>6</sub> 及/或 C<sub>7</sub> 非芳香族化合物；及

(l) 將(k)中回收到的至少部分該底部流引至該第一蒸餾設備。

10.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中在該接觸步驟(c)之前自(b)產製的該非芳香族洗淨流移除水。

11.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中將一部分該第二烷基化流出物再循環至該第二烷基化反應區之入口。

12.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中將一部分該第二烷基化流出物經由冷卻器再循環至該第二烷基化反應區之入口。

13.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中在該接觸步驟(c)之該烷基化條件包含介於 100℃ 至 270℃ 之入口溫度。

14.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中在該接觸步驟(c)之該烷基化條件包含 0.3：1 至 3：1 之苯對烷基化劑莫耳比。

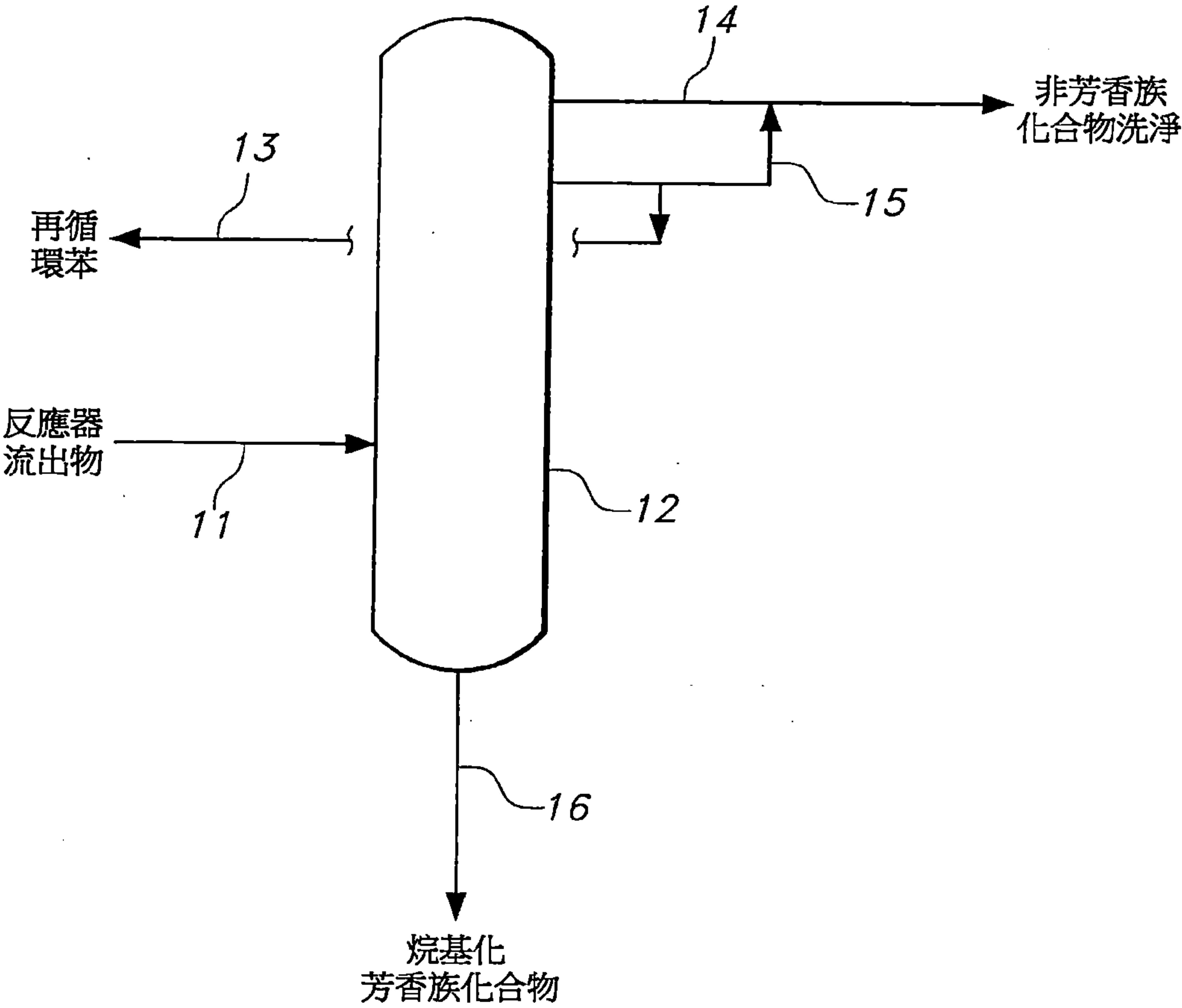
15.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其另包含：

(m) 自該第一及第二烷基化流出物回收聚烷基化芳香族產物；及

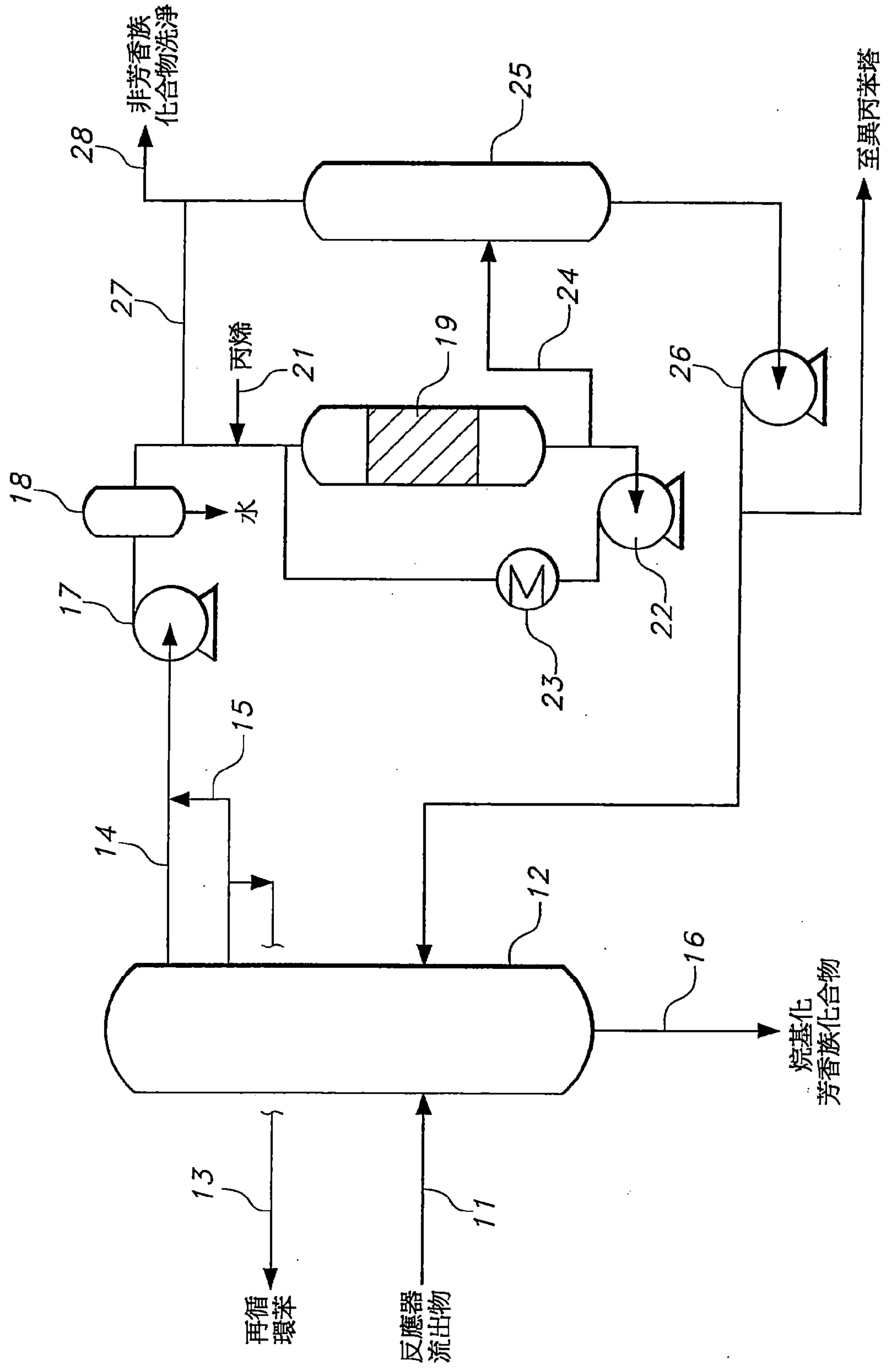
(n) 使該聚烷基化芳香族產物與苯在轉烷基化觸媒存在之下於轉烷基化反應區中在轉烷基化條件下接觸以產製包含該單烷基化芳香族產物之轉烷基化流出物；及

(o) 自該轉烷基化流出物回收單烷基化芳香族產物。

圖式



第 1 圖



第2圖