

(21)申請案號：102126651

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 07 月 25 日

(51)Int. Cl.：

C07C7/12 (2006.01)

C07C2/66 (2006.01)

B01J20/08 (2006.01)

B01J20/18 (2006.01)

(30)優先權：2012/07/26

美國

61/675,949

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

美國

(72)發明人：梅爾茲 布萊恩 MAERZ, BRIAN (US)；修貝爾 道格拉斯 HUBBELL, DOUGLAS (US)；班達卡 瑪魯提 BHANDARKAR, MARUTI (US)；南達 維傑 NANDA, VIJAY (US)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：2 共 19 頁

(54)名稱

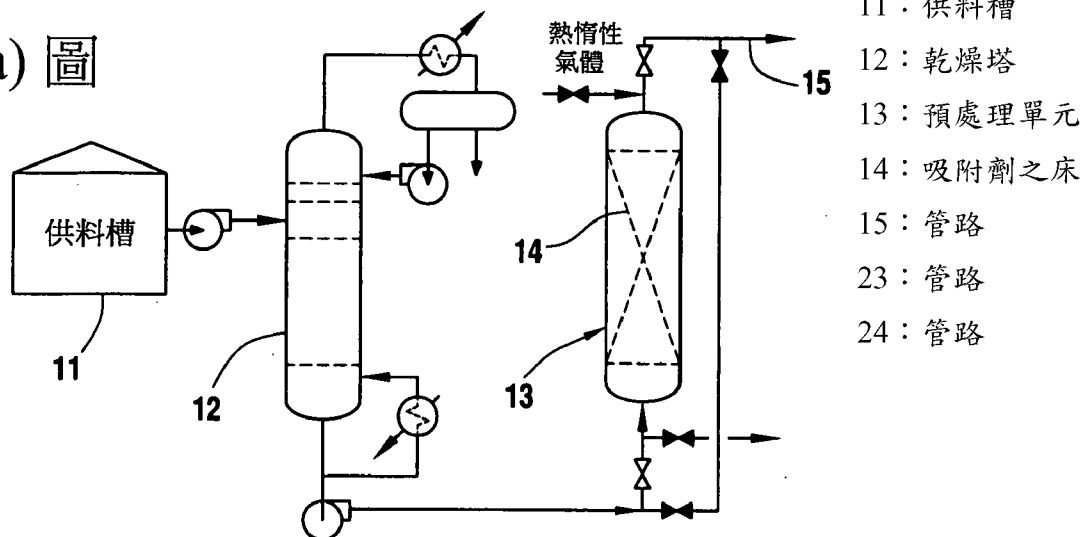
用以使芳烴烷化之方法

AROMATICS ALKYLATION PROCESS

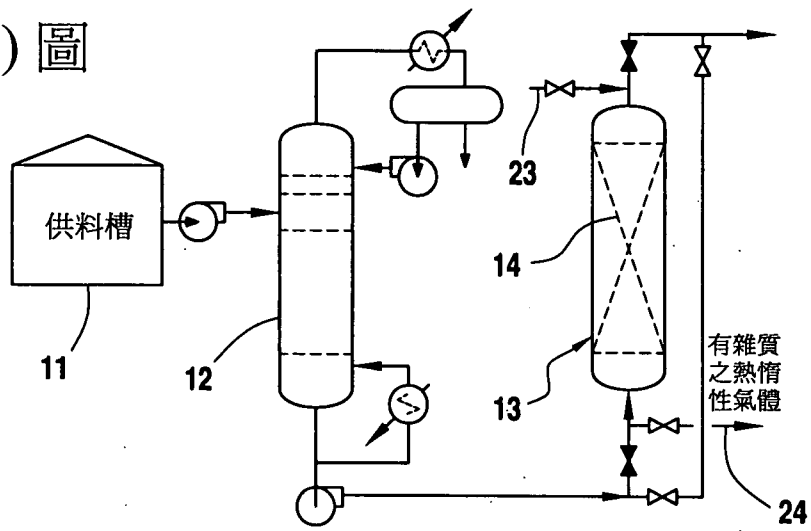
(57)摘要

在利用烯烴原料使芳烴原料烷化之方法中，使該芳烴和烯烴原子之至少一者通過含有吸附劑之預處理單元以便使該吸附劑移除該原料所含之雜質。接著終止使至少一種原料通過該預處理單元並使經加熱之惰性氣體通過該預處理單元以便使該惰性氣體自該等吸附劑脫附雜質以製造含有該脫附雜質之惰性氣體流出流。把可冷凝之流體加於該惰性氣體流出流之至少一部分以便使其中所含之雜質的至少一部分隨著該流體冷凝以留下經純化之惰性氣體流，使該經純化之惰性氣體流再循環至該預處理單元。

第 1(a) 圖



第 1(b) 圖



(21)申請案號：102126651

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 07 月 25 日

(51)Int. Cl.：

C07C7/12 (2006.01)

C07C2/66 (2006.01)

B01J20/08 (2006.01)

B01J20/18 (2006.01)

(30)優先權：2012/07/26

美國

61/675,949

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

美國

(72)發明人：梅爾茲 布萊恩 MAERZ, BRIAN (US)；修貝爾 道格拉斯 HUBBELL, DOUGLAS (US)；班達卡 瑪魯提 BHANDARKAR, MARUTI (US)；南達 維傑 NANDA, VIJAY (US)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：2 共 19 頁

(54)名稱

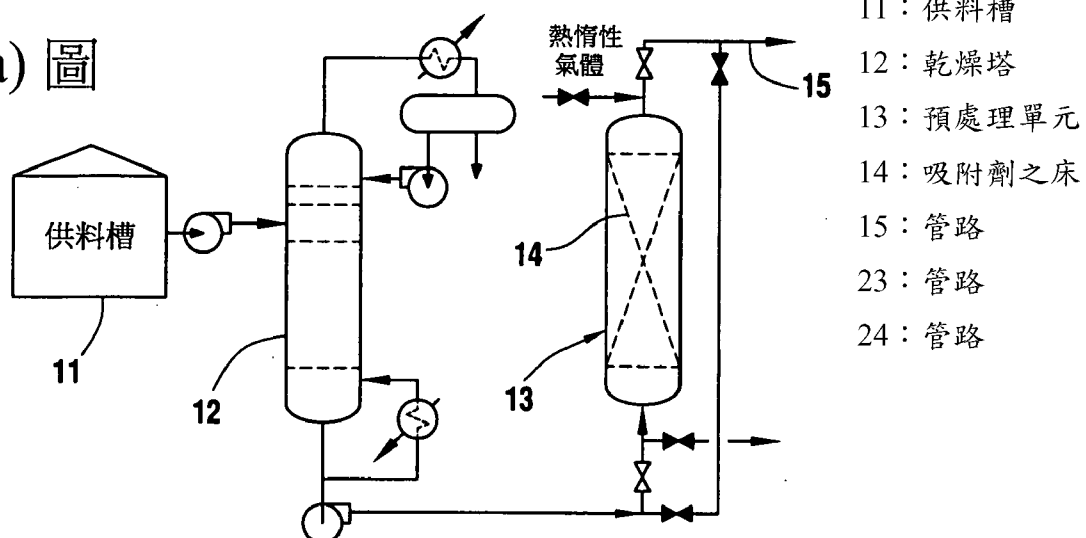
用以使芳烴烷化之方法

AROMATICS ALKYLATION PROCESS

(57)摘要

在利用烯烴原料使芳烴原料烷化之方法中，使該芳烴和烯烴原子之至少一者通過含有吸附劑之預處理單元以便使該吸附劑移除該原料所含之雜質。接著終止使至少一種原料通過該預處理單元並使經加熱之惰性氣體通過該預處理單元以便使該惰性氣體自該等吸附劑脫附雜質以製造含有該脫附雜質之惰性氣體流出流。把可冷凝之流體加於該惰性氣體流出流之至少一部分以便使其中所含之雜質的至少一部分隨著該流體冷凝以留下經純化之惰性氣體流，使該經純化之惰性氣體流再循環至該預處理單元。

第 1(a) 圖



發明摘要

※申請案號：102126651

※申請日：102 年 07 月 25 日

※IPC 分類：

C07C21/12 (2006.01)
B66 (2006.01)
B01J20/08 (2006.01)
B01J20/10 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

用以使芳烴烷化之方法

Aromatics alkylation process

【中文】

在利用烯烴原料使芳烴原料烷化之方法中，使該芳烴和烯烴原子之至少一者通過含有吸附劑之預處理單元以便使該吸附劑移除該原料所含之雜質。接著終止使至少一種原料通過該預處理單元並使經加熱之惰性氣體通過該預處理單元以便使該惰性氣體自該等吸附劑脫附雜質以製造含有該脫附雜質之惰性氣體流出流。把可冷凝之流體加於該惰性氣體流出流之至少一部分以便使其中所含之雜質的至少一部分隨著該流體冷凝以留下經純化之惰性氣體流，使該經純化之惰性氣體流再循環至該預處理單元。

【 英文 】

In a process for alkylating an aromatic hydrocarbon feedstock with an olefin feedstock, at least one of the aromatic hydrocarbon and olefin feedstocks is passed through a pretreatment unit containing an adsorbent such that the adsorbent removes impurities contained by the feedstock. Passage of the at least one feedstock through the pretreatment unit is then terminated and a heated inert gas is passed through the pretreatment unit such that the inert gas desorbs impurities from the adsorbent to produce an inert gas effluent stream containing the desorbed impurities. A condensable fluid is added to at least part of the inert gas effluent stream such that at least a portion of the impurities contained therein condense with said fluid to leave a purified inert gas stream, which is recycled to the pretreatment unit.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1(a)、1(b))圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

11：供料槽

12：乾燥塔

13：預處理單元

14：吸附劑之床

15：管路

23：管路

24：管路

【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)

用以使芳烴烷化之方法

Aromatics alkylation process

【技術領域】

本發明關於一種用以使芳烴烷化之方法。

【先前技術】

在芳烴烷化時，芳族化合物，例如苯，與烯烴，例如乙烯或丙烯，在觸媒存在下接觸以製造烷化芳族化合物，例如乙基苯或異丙基苯。在工業規模時，一般必須使該烯烴和芳族供料通過一或多個預處理單元以縮減某些感信能被製程觸媒吸附之雜質的量，而使該等製程觸媒之活性降低。通常，此類預處理單元包括一或多個吸附劑床，方便的是由分子篩或活性氧化鋁(activated alumina)構成，該吸附劑床選擇性地吸附該供料中的有害雜質。各吸附床係於使用該床自一或多個烷化供料移除有害雜質之吸附循環與使熱惰性氣體，例如氮，通過該床以脫附該床所含的有害雜質之再活化循環之間循環。因為該惰性氣體單次通過該吸附床不經濟，所以許多工廠使用一個氣體再循環系統以降低惰性氣體使用率。

此類氣體再循環系統典型包括壓縮器、加熱器、冷卻

器、急冷器及氣/液分離器。此類系統之設計暗示可冷凝之化合物將會存在於排出該預處理單元之惰性氣體中，且在每次通過該預處理單元時脫附之至少一部分有害雜質將會排出在該氣/液分離器收集的液體中系統的假設。來自該分離器之惰性氣體係壓縮，加熱，並返回該預處理單元。通常僅一小部分之惰性氣體循環係洗淨，所以要剔除僅在該洗淨流中之有害雜質可能無用。此已知方法之一問題是在所有可冷凝之化合物已經脫附並冷凝之後該等有害雜質可能長時間持續脫附。結果，該經再循環之惰性氣體可能仍舊含有相當大量之有害雜質且所以可能無法達到使該吸附床完全再活化之目的。根據本發明，此問題可藉由將可冷凝之流體加於再活化循環時自該等吸附床流出之惰性氣體改善或克服。該可冷凝之流體提供能於該氣/液分離器中移除有害雜質的媒介，所以再循環至該吸附床之惰性氣體具有比沒添加該可冷凝之液體獲得者更低許多的雜質量。

【發明內容】

在一方面中，本發明在於一種利用烯烴使芳烴烷化之方法，該方法包含：

- (a) 使選自該芳烴和該烯烴之原料通過含有吸附劑之預處理單元以便使該吸附劑移除該原料所含之雜質；
- (b) 終止使該原料通過該預處理單元；
- (c) 使經加熱之惰性氣體通過該預處理單元以便使該

惰性氣體自該吸附劑脫附雜質以製造含有該等脫附雜質之惰性氣體流出流；

(d) 把可冷凝之流體加於該惰性氣體流出流之至少一部分以便使其中所含之雜質的至少一部分隨著該流體冷凝以留下經純化之惰性氣體流；及

(e) 使該經純化之惰性氣體流再循環至(c)。

一般，該通過步驟(a)係於第一溫度進行且該惰性氣體係於(c)中加熱至比該第一溫度高至少 50°C 之第二溫度。通常，當該原料係前述芳烴時，該第一溫度係約 100°C 至 170°C，較佳約 110°C 至 130°C。當該原料係前述烯烴時，該第一溫度係 20°C 至 100°C，較佳約 40°C 至 70°C。

在一具體實施例中，該惰性氣體包含氮且該可冷凝之流體係選自乙基苯工廠殘餘物、異丙基苯工廠殘餘物、乙基苯、異丙基苯、苯、水及其混合物。

通常，該芳烴原料包含苯且該烯烴原料包含乙烯或丙烯。

方便的是，前述至少一種原料中之雜質係選自含有氮、硫、磷或氧原子之無機或有機化合物。

方便的是，該惰性氣體流出流係通過液冷式急冷器到氣/液分離器，前述雜質在該氣/液分離器中與該經冷凝之流體一起移除。在一具體實施例中，該可冷凝之流體係加於在該急冷器上游之惰性氣體流。在另一個具體實施例中，該可冷凝之流體係加於在該急冷器下游但是在該氣/液分離器上游之惰性氣體流。

【圖式簡單說明】

第 1(a)和(b)圖係自供給芳烴烷化程序之芳烴原料移除雜質之預處理單元的示意圖。

第 2 圖係第 1 圖所示之預處理單元的氣體再循環系統之流程圖。

【實施方式】

本文所述的是一種利用烯烴原料使芳烴烷化之方法，其中該烯烴和芳烴原料之一或二者係預熱以藉由使該原料通過至少一個含有吸附劑之預處理單元以便選擇性地吸附來自該原料之雜質而移除有害雜質。隨後藉由利用經加熱之惰性氣體再活化自該吸附劑移除吸附之雜質並接著把可冷凝之流體加於該惰性氣體以助於自該惰性氣體分離脫附之雜質並製造經純化之惰性氣體流。該經純化之惰性氣體流係接著再加熱並再循環至該再活化程序。

所述之預熱程序可配合使芳烴烷化之方法的任何芳烴或烯烴原料應用，但是一般預期用於製造乙基苯之沸石催化法的苯及/或乙烯供料之純化或用於製造異丙基苯之沸石催化法的苯及/或丙烯供料之純化。此類方法之實例係揭露於，例如，美國專利第 5,334,795 號和第 7,868,215 號，在此以引用的方式將其全文併入本文。

該烯烴和芳烴原料二者在此情形下預熱，對各原料採用單獨之預處理單元。

在該或各預處理單元中使用之吸附劑取決於欲處理之原料是否係烯烴或芳烴並把雜質之本質定作目標。可能有損於該沸石烷化觸媒之典型雜質包括含有氮、硫、磷或氧原子之無機和有機化合物。例如，在工業用苯原料中發現之特別不利雜質包括嗎啉、N-甲醯基嗎啉、正甲基吡咯烷酮、二乙二醇、單乙醇胺、二乙醇胺及對-二噁烷，而乙烯和丙烯原料中設定之雜質包括氨、二甲基甲醯胺、二甲基胺、乙腈、甲醇及乙二醇。典型芳族和烯屬烴原料可佔以這些雜質之重量計 0.05 至 2 ppm。用於移除這些雜質之適合吸附劑能再活化並包括活性氧化鋁及分子篩，例如沸石 13X。

該或各預處理單元中能裝設單一個吸附劑床或該(等)預處理單元中能佈置相同或不同吸附劑之多重堆疊床。同樣地，在按照串聯方式佈置多數預處理單元之情形中，能將相同或不同吸附劑供應於不同單元中。

一般，該或各預處理單元中之條件係經挑選以便使目標雜質之吸附作用最大化而不會造成與該原料之不欲的副反應。因此，當該原料係芳烴，例如苯，時處理溫度係約 100°C 至 170°C，較佳約 110°C 至 130°C。當該原料係烯烴，例如乙烯或丙烯，時處理溫度係約 20°C 至 100°C，較佳約 40°C 至 70°C。在這樣的條件及使用以上討論之吸附劑之下該原料中之雜質量能被降至以重量計約 0.01 至 0.1 ppm 之程度。

當任何特定預處理單元中之吸附劑耗盡時，越過該單

元且通常將該原料導至不同單元。在苯原料之案例中，當該吸附劑耗盡時，把該預處理單元之液態內容物加壓排至相關芳烴烷化系統之蒸餾裝置列。在耗盡之乙烯吸附劑的案例中，使該預處理單元之內容物卸壓排至燃燒塔。當該預處理單元之內容物已經移除時，藉由使經加熱之惰性氣體，例如氮，通過該吸附劑開始該耗盡之吸附劑的再活化。氣體溫度係經調整以致於該吸附床之溫度每小時提高 20 至 30℃ 直到達成目標最大床溫度，正常比吸附步驟時使用之溫度高至少 50℃，例如高約 50℃ 至約 200℃。

該熱惰性氣體自該吸附劑滌除雜質且該脫附之雜質係利用該惰性氣體自該預處理單元移除。等到排出該預處理單元之後，把該含有雜質之惰性氣體冷卻並供至氣/液分離器，在該惰性氣體再循環至該預處理單元之前在該氣/液分離器中移除雜質。當來自該預處理單元之流出物不再含有可冷凝之雜質時(即，該氣/液分離器中之液體累積速率滑落至接近 0)把可冷凝之流體加於該氣/液分離器上游之惰性氣體以便助於來自該惰性氣體流之雜質的進一步冷凝。適合之可冷凝之流體係選自乙基苯工廠殘餘物、異丙基苯工廠殘餘物、乙基苯、異丙基苯、苯、水及其混合物，且較佳為水。

現在本發明將參照附圖更具體地描述，其中第 1 圖例示用於自苯原料移除雜質之預處理單元，而第 2 圖例示與第 1 圖之預處理單元相關的惰性氣體再循環系統。第 1 圖所示之預處理單元於第 1(a)圖所示之吸附循環，其中該單

元自苯烴原料吸附雜質，與第 1(b)圖所示之再活化循環，在其中移除先前吸附循環吸附之雜質，之間循環。

特別是，如第 1(a)圖所示，在各吸附循環時，含有雜質之新鮮苯係自供料槽 11 經由乾燥塔 12 泵抽至預處理單元 13。該單元 13 含有吸附劑之床 14，其於各吸附循環時係保持於約 110 至 130°C 之第一溫度。苯供料係泵抽至該預處理單元 13 之一端並流過該吸附床 14，在經處理之苯流通過管路 15 排出該單元 13 之相反端之前，在該吸附床 14 移除至少一部分雜質。

等到該床 14 已經獲得預定量之雜質之後，即認為該吸附劑已經耗盡且給該單元 11 之新鮮苯的供應越過該單元並供給另一個預處理單元(未顯示)。接著，等到該床 14 實質上洗掉苯之後，開始再活化循環。如第 1(b)和 2 圖所示，在各再活化循環期間，惰性氣體係於壓縮器 21 中壓縮並接著在經由管路 23 供給該預處理單元 13 之前通過加熱器 22。該經加熱之惰性氣體與各吸附循環期間通過該床之液體流動逆流流過該吸附床 14，並將該床之溫度提高至第二溫度，該第二溫度一般比該第一溫度高至少 50°C，例如高 50 至 200°C。在一個具體實施例中，該第二溫度係約 200 至 300°C。在這些條件之下，該惰性氣體在先前吸附循環時自苯移除雜質所以熱的含雜質之惰性氣體流通過管路 24 排出該預處理單元 13。該熱的惰性氣體接著於空氣冷卻器 25 接著水冷式熱交換器 26 中冷卻，所以可冷凝之化合物，包括自該床 14 脫附之雜質，自該惰

性氣體冷凝並分離。由於混合之氣/液相流排出該熱交換器 26 並由管路 27 供給氣/液分離器 28 的結果，液體組分在該氣/液分離器 28 中被移除並通過管路 29 洗淨。

爲了使該氣/液分離器 28 中之雜質的移除量最大化，當該分離器 28 中之液體產生減至近乎 0 時，於該預處理單元 13 與該氣/液分離器 28 之間的一或多個點處把可冷凝之流體，例如水，加於惰性氣體流。適合之點係示於第 2 圖中並包括通過該空氣冷卻器 25 上游之管路 31，通過該空氣冷卻器 25 下游但是該熱交換器 26 上游之管路 32，並通過該熱交換器 26 下游但是該氣/液分離器 28 上游之管路 33。

等到排除該氣/液分離器 28 中之經冷凝的液體組分之後，該惰性氣體流之一小部分，一般少於離開該分離器 28 之惰性氣體的 20 體積%，係通過管路 34 洗淨。該惰性氣體流之剩餘部分結合構成之惰性氣體，通過管路 35 引進，並再循環至該壓縮器 21。各再活化循環持續進行直到該吸附床返回其初始吸附劑容量之約 50 與約 90%之間，其通常得花約 8 至約 72 小時。

儘管圖式所示之預處理單元預期自供給芳烴烷化程序之芳烴原料移除雜質，類似之設備可用於自該供料之烯烴組分移除雜質。

在實務上，芳烴烷化工廠通常具有多數經佈置之預處理單元所以至少一個預處理單元一直處於吸附模式而其他預處理單元係處於再活化模式，藉以讓苯供料能連續純

化。

現在本發明將參照下列實施例更具體地描述。

實施例 1

使苯原料通過含有 13X 分子篩吸附劑之床的預處理單元，該床於 110°C 之溫度操作以便將該原料中之含氮雜質縮減到少於以重量計 0.05 ppm。經過 90 天之生產，含氮雜質之濃度超越目標值，且該吸附劑視為被耗盡。等到自該預處理單元排掉液態苯之後，停止苯之供應，使經壓縮且加熱之氮流與該吸附循環流動方向逆流通過該床以將該床之溫度提高至 260°C 並自該床脫附該等含氮雜質。離開該床之熱的含雜質氮流先於空氣冷卻器中冷卻至 65°C 之溫度並接著於冷凍水冷式熱交換器中冷卻至 15°C 使可冷凝之化合物冷凝並自氮分離出來。接著把所得之混合性氮/液相流供給氣/液分離器，該液體組分在該氣/液分離器中移除以留下經純化之氮流，把該經純化之氮流再循環至該預處理單元。經過 36 小時周期之後終止該再活化程序。分析該吸附劑樣品之殘餘含氮雜質含量。

在單獨試驗中重複進行上述程序但是有一個試驗中在該混合性氮/液相流進入該氣/液分離器之前把液態水流加於該混合性氮/液相流。經過 36 小時之後終止該再活化程序且採取該吸附劑之樣品並依照上述分析。據發現與沒添加水之試驗相比於活化後吸附劑經水之添加將減少該吸附劑保留之含氮雜質量減少 50%。

【符號說明】

11：供料槽

12：乾燥塔

13：預處理單元

14：吸附劑之床

15：管路

21：壓縮器

22：加熱器

23：管路

24：管路

25：空氣冷卻器

26：水冷式熱交換器

27：管路

28：氣/液分離器

29：管路

31：管路

32：管路

33：管路

35：管路

申請專利範圍

1.一種利用烯烴使芳烴烷化之方法，該方法包含：

(a) 使選自該芳烴和該烯烴之原料通過含有吸附劑之預處理單元以便使該吸附劑移除該原料所含之雜質；

(b) 終止使該原料通過該預處理單元；

(c) 使經加熱之惰性氣體通過該預處理單元以便使該惰性氣體自該吸附劑脫附雜質以製造含有該等脫附雜質之惰性氣體流出流；

(d) 把可冷凝之流體加於該惰性氣體流出流之至少一部分以便使其中所含之雜質的至少一部分隨著該流體冷凝以留下經純化之惰性氣體流；及

(e) 使該經純化之惰性氣體流再循環至(c)。

2.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該通過步驟(a)係於第一溫度進行且該惰性氣體係於(c)中加熱至比該第一溫度高至少 50℃ 之第二溫度。

3.如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該原料係前述芳烴且前述第一溫度係 100℃ 至 170℃。

4.如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該原料係前述芳烴且前述第一溫度係 110℃ 至 130℃。

5.如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該原料係前述烯烴且前述第一溫度係 20℃ 至 100℃。

6.如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該原料係前述烯烴且前述第一溫度係 40℃ 至 70℃。

7.如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之方法，其中

該惰性氣體包含氮。

8.如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之方法，其中該可冷凝之流體係選自乙基苯工廠殘餘物、異丙基苯工廠殘餘物、乙基苯、異丙基苯、苯、水及其混合物。

9.如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之方法，其中該芳烴原料包含苯且該烯烴原料包含乙烯或丙烯。

10.如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之方法，其中前述至少一種原料中之雜質係選自含有氮、硫、磷或氧原子之無機或有機化合物。

11.如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之方法，其另外包含在該預處理(a)之後使該芳烴和該烯烴在沸石烷化觸媒存在下反應。

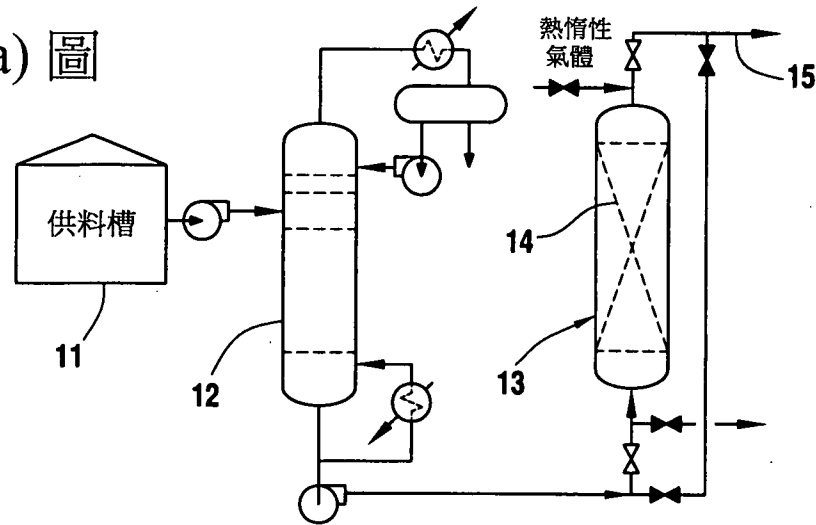
12.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該惰性氣體流出流係通過液冷式急冷器到氣/液分離器，其中前述雜質在該氣/液分離器中部分與該經冷凝之流體一起移除。

13.如申請專利範圍第 12 項之方法，其中該可冷凝之流體係加於在該急冷器上游之惰性氣體流出流。

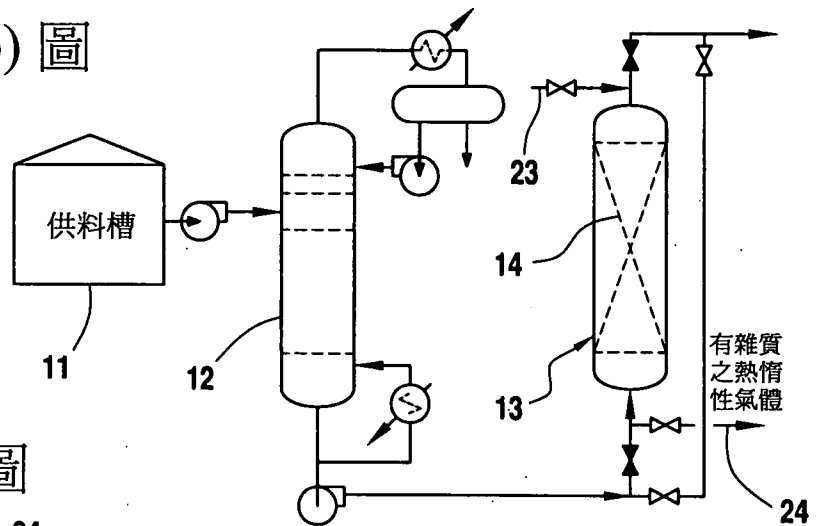
14.如申請專利範圍第 12 項之方法，其中該可冷凝之流體係加於在該急冷器下游但是在該氣/液分離器上游之惰性氣體流出流。

圖式

第 1(a) 圖



第 1(b) 圖



第 2 圖

