



(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 I622571 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：102111883

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 04 月 02 日

(51)Int. Cl. : C07C15/08 (2006.01)

C07C2/88 (2006.01)

C07C2/66 (2006.01)

(30)優先權：2012/04/05 美國

61/620,830

2013/03/14 美國

13/830,112

(71)申請人：G T C 科技美國有限責任公司 (美國) GTC TECHNOLOGY US, LLC (US)
美國(72)發明人：丁忠義 DING, ZHONGYI (US)；金衛華 JIN, WEIHUA (CN)；簡特里 約瑟夫 C
GENTRY, JOSEPH C. (US)；奎透 莫西亞 CRETOIU, MIRCEA (US)

(74)代理人：憚軼群；陳文郎

(56)參考文獻：

US 3551510

US 2009/0000988A1

US 2011/0178356A1

審查人員：方冠岳

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：6 共 16 頁

(54)名稱

透過甲基化及轉烷化作用之整合以生產二甲苯的方法

PROCESS FOR PRODUCTION OF XYLENES THROUGH INTEGRATION OF METHYLATION AND
TRANSALKYLATION

(57)摘要

本發明方法是有關於二甲苯的生產，其是透過芳香性甲基化與轉烷化之整合。此經整合的方法使二甲苯的生產得以最大化並使苯的生產得以消除或最小化。

The inventive process is directed to the production of xylenes through integration of aromatics methylation and transalkylation. This integrated process maximizes the production of xylenes and eliminates or minimizes the production of benzene.

指定代表圖：

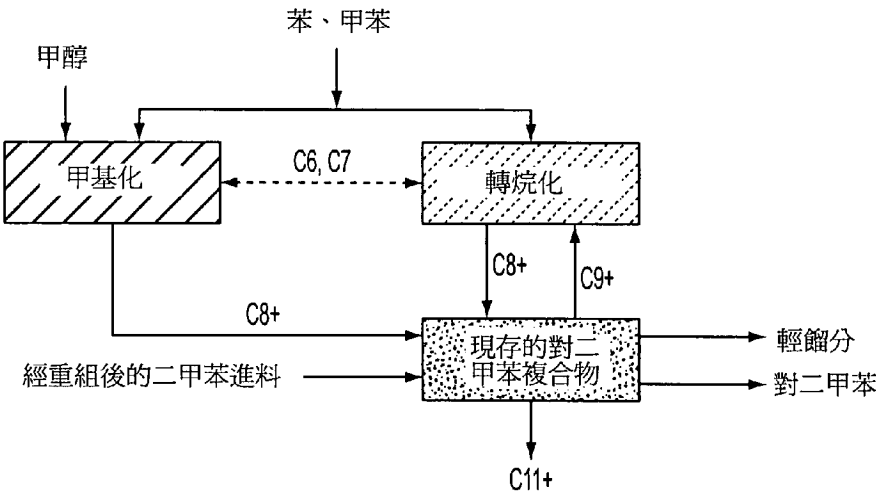


圖 1

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)

透過甲基化及轉烷化作用之整合以生產二甲苯的方法
PROCESS FOR PRODUCTION OF XYLENES
THROUGH INTEGRATION OF METHYLATION AND
TRANSALKYLATION

【技術領域】

交互參照相關申請案

[0001]本申請案係主張於2012年4月5日基於35 U.S.C. § 119(e)而申請之美國專利臨時申請案第61/620,830號案之權益，其完整內容合併於本案中以作為參考。

發明領域

[0002]本發明是關於一種方法，其是透過使用甲醇之芳香性化合物的甲基化與轉烷化的結合，以生產二甲苯。該整合過的方法使二甲苯的生產最大化，且使苯的生產得以消除或者最小化。

[0003]本發明是有關於生產C₈芳香烴的方法，包含：將一含有芳香烴之進料流予以分餾、將至少一部份自該進料流而被分餾的芳香烴予以甲基化來形成一富含經甲基化的芳香烴餾分，以及在轉烷化反應下，使至少一部份的富含經甲基化的芳香烴餾分進行反應，來提供包含有該C₈芳香烴之轉烷化出料流。

【先前技術】

發明背景

[0004]對二甲苯)是一種高價的化學中間物，其被使用於生產對苯二甲酸，也被使用以生產聚合物，諸如聚對苯二甲酸三亞甲酯(PTT)、聚對苯二甲酸丁二酯(PBT)與聚對苯二甲酸乙二酯(PET)。有鑒於PET塑料與纖維以及其他自對二甲苯所生產的終產物之龐大的市場，對於高純度的對二甲苯是有廣大的需求。

[0005]觸媒重組(Catalytic reforming)一般指的是用以作為原油分餾物的石腦油烴(naphtha hydrocarbon)進料，轉化(或稱『芳香化』(aromatization))至苯、甲苯，以及二甲苯異構物之主要產物。為藉由使用該來自該重組方法之芳香性化合物以最大化對二甲苯的生產，可用之甲基基團的短缺量必須被補足。芳香性甲基化(aromatic methylation)與轉烷化的整合，解決了這個問題，且此整合對於在芳香環上增加甲基基團，以及使二甲苯與對二甲苯的混合物的產量被最大化，是個有效的手段。此外，藉由增加進料流之芳香性化合物甲基化程度，可使苯的生產被最小化，甚至消除。

【發明內容】

[0006] 發明概要

[0007]本發明的一實施例是有關於一種用以生產二甲苯的方法，其是透過以甲醇來進行之芳香性甲基化與芳香性轉烷化的整合。甲基基團的短缺量則在轉烷化步驟之前，藉由使用來自甲醇之甲基而在該芳香性甲基化單元(aromatics methylation unit)中被滿足。

[0008] 本發明是關於藉由非C₈芳香烴(例如C₆與C₇芳香烴)之轉烷化，而用以製造C₈芳香烴的方法。轉烷化所指的反應是，使一個分子，經引入一轉烷化反應(transalkylation reaction)而獲得一烷基，而另一個分子，則經引入該轉烷化反應而失去一烷基。

【圖式簡單說明】

[0009] 圖1所示的是一種依據本發明的一個實施例的可使用於一芳香性複合物(aromatic complex)之代表性方法，其係用以製備C₈芳香烴(尤其是對二甲苯)；

[0010] 圖2所示的是一種依據本發明的一個實施例之用以製備對二甲苯的方法；

[0011] 圖3所示的是一種依據本發明的一個實施例之藉甲基之添加以使對二甲苯之產量得以最大化的方法；

[0012] 圖4所示的是一種依據本發明的一個實施例之藉由甲基化與轉烷化兩步驟的整合以使對二甲苯之產量得以最大化的方法；

[0013] 圖5所示的是一種依據本發明的一個實施例之藉由甲基化與轉烷化兩步驟的整合以使對二甲苯之產量得以最大化，並使苯的產量得以消除的方法；及

[0014] 圖6所示的是一種依據本發明的一個實施例之藉由甲基化與轉烷化兩步驟的整合以使對二甲苯之產量得以最大化，並使苯的產量得以消除的方法。

【實施方式】

示範例之詳細說明

[0015] 依據本發明之各方面，進料流是指任何包含有芳香烴，特別是包含有C₉或C₁₀芳香烴的流體。代表性的進料流，則包含重組物(亦即，觸媒重組出料流(catalytic reforming effluent))的餾分。

[0016] 具代表性的方法包含：分餾該進料流以提供一芳香性餾分(aromatics fraction)。如圖1所示，來自於該進料流之該芳香性餾分接受一個甲基化步驟(methylation step)，而生產了富含經甲基化的芳香烴餾分。在本發明之一實施例中，芳香性餾分是使用甲醇來作為甲基予體(methyl-donor)，而被甲基化。該甲基化步驟則為銜接於後續的轉烷化步驟之對二甲苯產量的增加，提供了基礎。富含經甲基化的芳香烴餾分接受轉烷化步驟，而形成對二甲苯(PX)。在本發明的某些實施例中，被使用於轉烷化步驟之富含經甲基化的芳香烴餾分，是由自重組方法所得的芳香性餾分而來。在本發明的其他實施例中，在該轉烷化步驟中所使用的富含經甲基化的芳香烴餾分，是從進料流的芳香性餾分之甲基化衍生而來。在本發明的某些實施例中，該轉烷化步驟使用至少一部份之在該甲基化步驟中所生產的富含經甲基化的芳香烴餾分。

[0017] 在本發明的某些實施例中，該甲基化步驟是實施於420 - 600°C之溫度及每平方吋10-100磅(psig)的壓力下。在一些實施例中，一沸石催化劑(zeolite catalyst)是被使用的；該沸石催化劑是選自於由X型、Y型，與β型沸石(zeolite)、絲光沸石(mordenite)、矽磷酸鋁

(silico-alumino-phosphate)、H-ZSM-5、ZSM-5、ZSM-11、TS-1、鐵-矽沸石(Fe-silicalite)、TNU-9，與HIM-5所構成之群組。

[0018]依據本發明之實施例的方法，除了提供富含經甲基化的芳香烴餾分的步驟之外，更包含：在一轉烷化反應區中使該餾分反應，以提供一包含有C₈芳香烴之轉烷化出料流。

[0019]在本發明的某些實施例中，該轉烷化步驟是實施於300- 600°C之溫度與每平方吋100 – 500磅的壓力下。在一些實施例中，沸石催化劑是被使用，其是選自於由X型、Y型，與β型沸石、絲光沸石、矽磷酸鋁、H-ZSM5、ZSM-5、ZSM-11、TS-1、鐵-矽沸石、TNU-9，與HIM-5所構成之群組。

[0020]於圖2中所提及之一典型的重組方法中，一芳香性餾分接受了轉烷化(TA)步驟。在本發明之一實施例中，供該轉烷化步驟所用之進料為甲苯(T)與C₉以上的芳香性化合物(C₉ plus aromatic, C₉A⁺)。在本發明的某些實施例中，在該轉烷化步驟裡所使用的C₉芳香性化合物是三甲基苯(TMB)。在本發明之一實施例中，於一典型的重組方法裡之自該轉烷化步驟所形成的產物，是C₈芳香性化合物(二甲苯異構物)與苯以大約1：3的比例而存在的混合物。苯於該混合物中的存在，可被歸因於源自重組方法之典型重組物裡之甲基欠缺。

[0021]如圖3中所示的，添加甲基至轉烷化反應增加了

轉烷化出料流中C₈芳香性化合物相較於苯的產率。如圖3中所示的，該轉烷化出料流中之苯與C₈芳香性化合物(二甲苯異構物)的比率大約為1：8。在圖3所顯示的實施例中，於該轉烷化反應裡所存在之甲基與苯基的比例大約為2：1。需被注意的是，此比例高於於典型的重組方法中所存在之甲基與苯基的比例1.2：1。因此，依據本發明實施例，所欲的是使轉烷化反應中之甲基與苯基的比例是在1.5：1至2.2：1的範圍內。在本發明的某些較佳實施例中，在轉烷化反應中之甲基與苯基的比例，是在1.95：1至2.05：1的範圍內。

[0022]本發明的一個實施例是有關於一種用以製造二甲苯的方法，其是藉由使用苯、甲苯，與C₉以上之芳香性化合物。該方法包含了用以生產經混合的二甲苯與重芳香性化合物之苯與甲苯的甲基化，並結合了仍存在的苯、甲苯，與重芳香性化合物之轉烷化；而在該轉烷化步驟中，該重芳香性化合物的至少一部分是來自於該甲基化步驟。

[0023]一具代表性而非用以限制本發明之實施例，係如圖4所示，其可在全部芳香性複合物中的各種整合方法的情況下來實施，以生產對二甲苯以及其他產物。在此實施例中，來自該進料流之反應器出料流內的該芳香性餾分接受了甲基化步驟，以生產富含經甲基化的芳香烴餾分。具體說來，該出料流中的甲苯(T)接受了甲基化。在某些實施例中，該甲基化步驟是使用甲醇而被實施。甲基化方法製出C₈芳香性化合物(諸如二甲苯)與C₉以上之芳香性化合物的

混合物。該C₉以上之芳香性化合物被轉移至一用以實施該轉烷化步驟的轉烷化單元。在該轉烷化出料流中，苯與C₈芳香性化合物(二甲苯異構物)之比例大約為1：8。

[0024]由於就二甲苯之製造而言，甲基與苯基的較佳莫耳比為2，因此該轉烷化單元是以大約2之甲基與苯基的莫耳比來操作。在某些實施例中，於該轉烷化單元裡，甲基與苯基之莫耳比是在1.5至2.2的範圍內。在其他實施例中，甲基與苯基的莫耳比則是在1.95至2.05的範圍內。在本發明的某些實施例中，來自該反應器出料流之一部分的苯與甲苯被轉移至甲基化步驟。在其他的實施例中，來自該反應器出料流的所有苯與甲苯皆被轉移至該甲基化步驟。

[0025]在本發明的某些實施例中，於該甲基化步驟裡，苯與甲苯是共同進料(co-fed)至一反應器中，或者是各自地進料至不同的反應器內。在本發明的某些實施例中，反應器出料流之一部分的苯與甲苯被轉移至甲基化步驟。在其他的實施例中，反應器出料流內所有的苯與甲苯皆被轉移至甲基化步驟。在本發明的某些實施例中，爲了要滿足轉烷化步驟中甲基與苯基之1.5至2.2的莫耳比，甲基化步驟中之一部分的苯及/或甲苯被轉移至轉烷化步驟。在本發明的其他實施例中，爲了要滿足轉烷化步驟中甲基與苯基之1.95至2.05的莫耳比，甲基化步驟中之一部分的苯及/或甲苯被轉移至轉烷化步驟。

[0026]在本發明之一實施例中，來自於該甲基化步驟與轉烷化步驟的出料流共用同一個分隔區。在本發明的某些

實施例中，苯與甲苯，無論是混合的或是經分離的，皆被轉移至該甲基化步驟與轉烷化步驟。

[0027] 圖5顯示的是一種依據本發明的一個實施例之用以製造二甲苯的方法。如圖5所示，來自於該反應器出料流的苯與甲苯接受了甲基化步驟。在本發明的某些實施例中，是使用甲醇來進行甲基化。該甲基化步驟生產了二甲苯混合物。在轉烷化步驟中，來自於該反應器出料流之C₉以上的芳香性化合物，或者是自該甲基化步驟而得之C₉以上的芳香性化合物，在甲基/苯基比值為大約2時接受甲基化步驟。從該轉烷化步驟所得的產物為二甲苯混合物。被注意到的是，僅有極微量甚至沒有苯在該混合物中被發現。

[0028] 圖6所示的是一種依據本發明的一個實施例之用以製造二甲苯的方法。如圖5所示，來自該反應器出料流的甲苯接受甲基化步驟。在本發明的某些實施例中，是使用甲醇來進行甲基化。該甲基化步驟生產二甲苯的混合物。在轉烷化步驟中，來自該反應器出料流之C₉以上的芳香性化合物，或者是自該甲基化步驟而得之C₉以上的芳香性化合物，在甲基/苯基比值為大約1.7下接受甲基化步驟。自該轉烷化步驟所得的產物為二甲苯的混合物。被注意到的是，僅有極微量甚至沒有苯在該混合物中被發現。

[0029] 本發明全部方面都是有關於用以製造C₈芳香烴的方法，包含：使一經甲基化的芳香烴在一轉烷化反應中進行反應，以提供一包含有C₈芳香烴之轉烷化出料流。其優點在於，該經甲基化的芳香烴是存在於一輸送至該轉烷

化反應區之富含經甲基化的芳香烴餾分中。具備本領域技藝之人士自本發明之揭露內容中獲得知識後，將會了解到可在此等C₈芳香烴製備方法中進行各種變化，而不會脫離本發明之範疇。用以解釋理論或者所觀察到之現象或結果的機制，應被解釋為僅是說明性的且非用以藉任何形式來限制所附之申請專利範圍。

【符號說明】

(無)

發明摘要

※ 申請案號：102111883

※ 申請日：102/04/02

※IPC 分類：C07C 15/08 (2006.01)
C07C 2/88 (2006.01)
C07C 2/66 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

透過甲基化及轉烷化作用之整合以生產二甲苯的方法

PROCESS FOR PRODUCTION OF XYLENES THROUGH
INTEGRATION OF METHYLATION AND TRANSALKYLATION

【中文】

本發明方法是有關於二甲苯的生產，其是透過芳香性甲基化與轉烷化之整合。此經整合的方法使二甲苯的生產得以最大化並使苯的生產得以消除或最小化。

【英文】

The inventive process is directed to the production of xylenes through integration of aromatics methylation and transalkylation. This integrated process maximizes the production of xylenes and eliminates or minimizes the production of benzene.

圖式

1/3

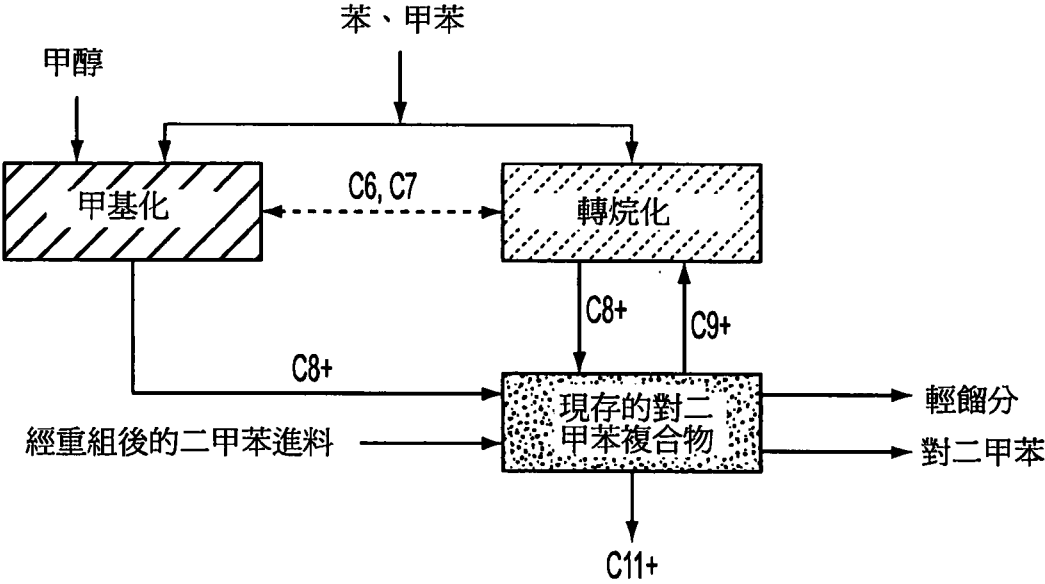


圖 1

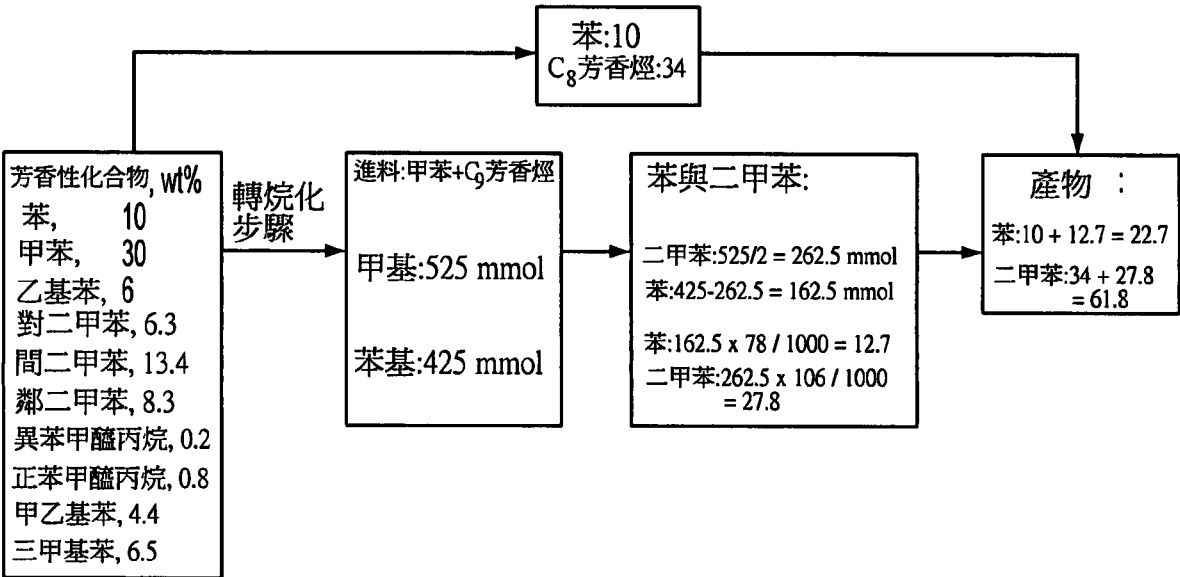


圖 2

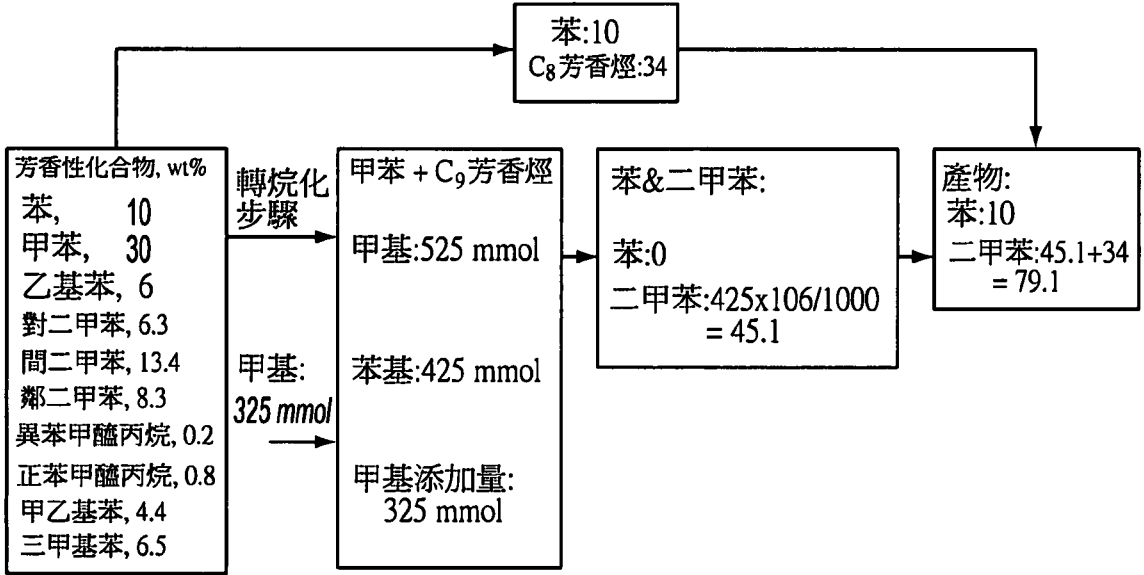


圖 3

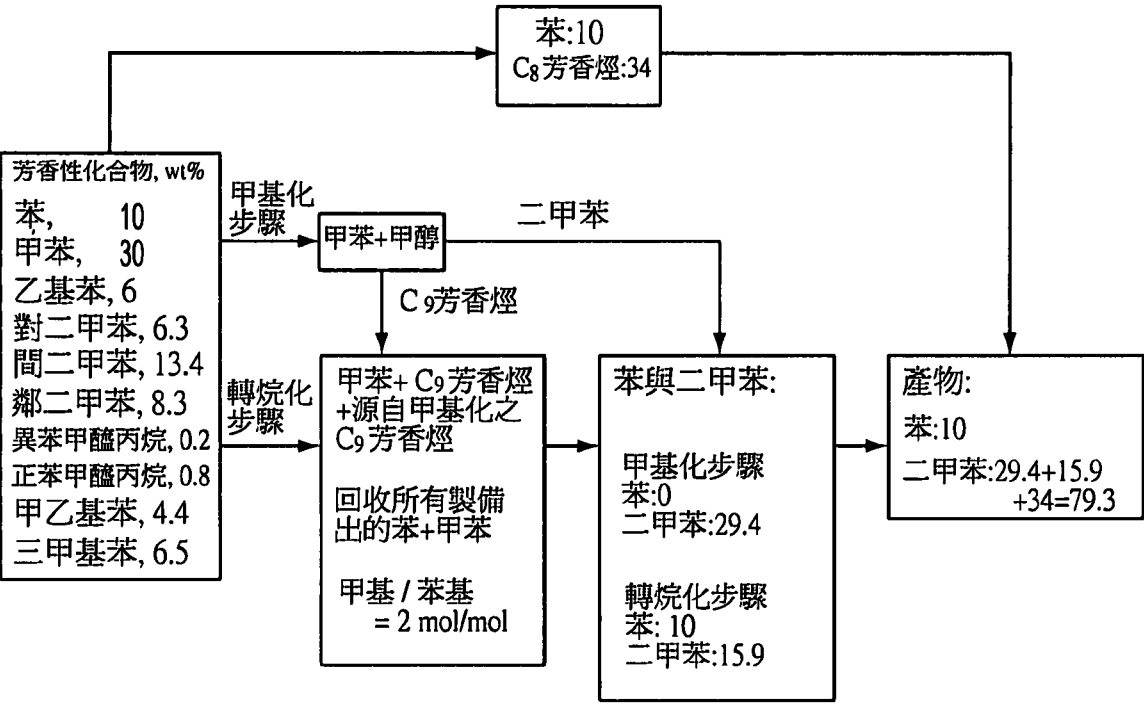


圖 4

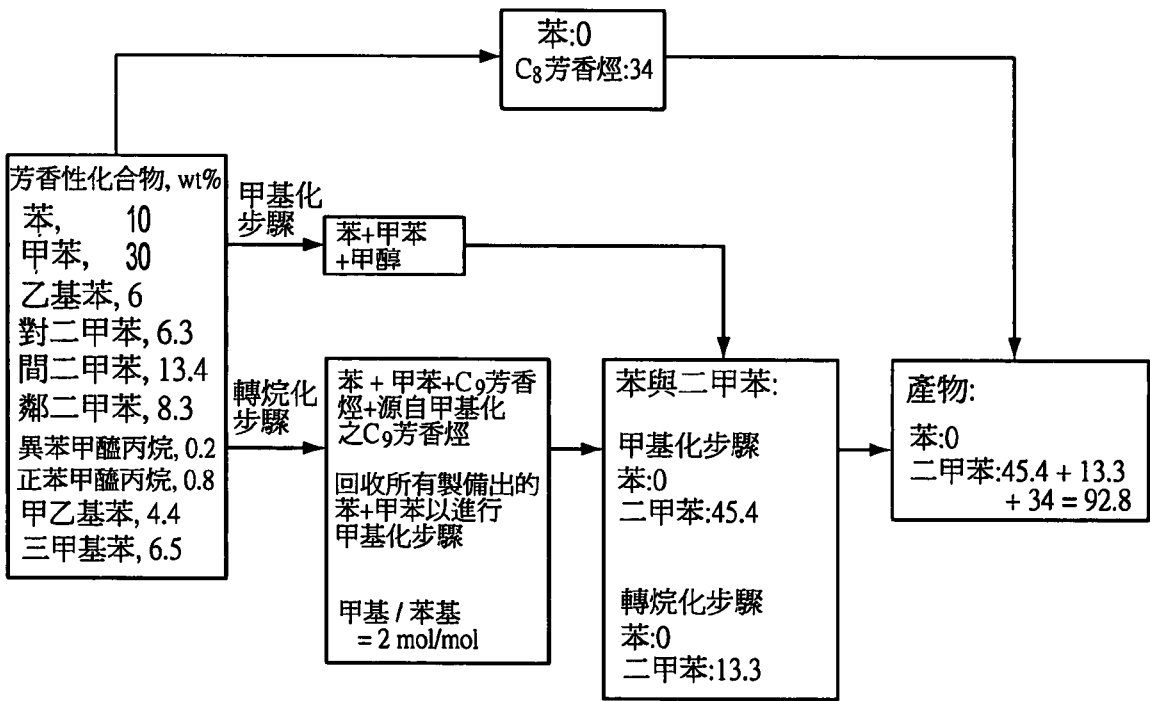


圖 5

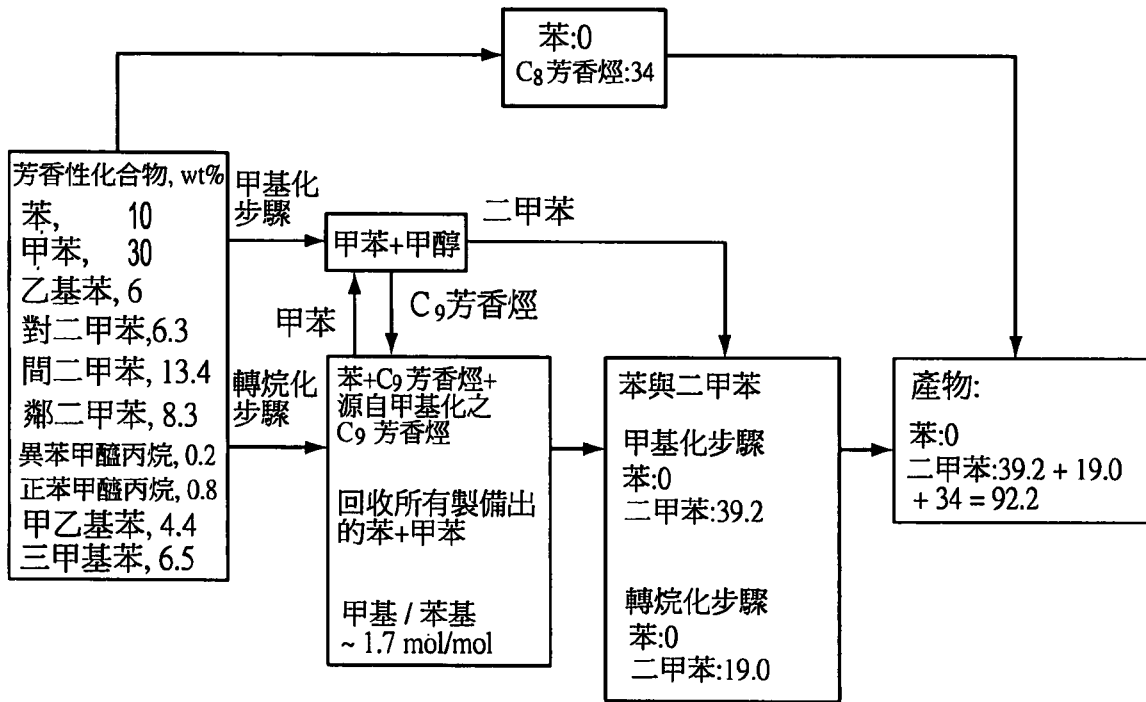


圖 6

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

(無)

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

(無)

申請專利範圍

1. 一種用以生產二甲苯的方法，包含：
 - 提供富含芳香烴之進料；
 - 一甲基化步驟，其生產C₈與C₉以上芳香性化合物的一混合物；以及
 - 一轉烷化步驟，其使C₉以上的芳香性化合物轉換為C₈芳香性化合物，其中，在該轉烷化步驟中之甲基與苯基的莫耳比是在1.5至2.2的範圍內。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，在該轉烷化步驟中之甲基與苯基之莫耳比是在1.95至2.05的範圍內。
3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，在該轉烷化步驟中，該反應器出料流中的至少一部分的苯與甲苯被轉移至轉烷化單元。
4. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，在該轉烷化步驟中，該反應器出料流中的所有苯與甲苯皆被轉移至該轉烷化步驟。
5. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，在該甲基化步驟中，苯與甲苯被共同進料至一單一的反應器中。
6. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，在該甲基化步驟中，苯與甲苯被共同進料至不同的反應器中。
7. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，在該甲基化步驟中，該反應器出料流內的至少一部分之苯與甲苯被轉移

第 102111883 號專利案申請專利範圍替換本 修正日期：106.11.2

至甲基化單元。

8. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，在該甲基化步驟中，該反應器出料流內所有苯與甲苯皆被轉移至甲基化單元。
9. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，該甲基化單元內之一部分的苯與甲苯被轉移至該轉烷化單元，以滿足該轉烷化單元中之甲基與苯基的莫耳比為1.5至2.2。
10. 如申請專利範圍第2項之方法，其中，該甲基化單元中之一部分的苯與甲苯被轉移至該轉烷化單元，以滿足該轉烷化單元中之甲基與苯基的莫耳比為1.95至2.05。
11. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，來自於該甲基化步驟之出料流與來自於轉烷化步驟之出料流共用一個分隔區。