



(21)申請案號：102124012

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 07 月 04 日

(51)Int. Cl. : C07C2/66 (2006.01) C07C15/085 (2006.01)
 C07C37/08 (2006.01) C07C39/04 (2006.01)

(30)優先權：2012/07/05 美國 61/668,284

(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：柏霍夫 羅納德 BIRKHOFF, RONALD (US)；黃世昫 HWANG, SHYH-YUAN
HENRY (US)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

CN 102171167A CN 102227397A
 US 4973790A

審查人員：林奇歐

申請專利範圍項數：17 項 圖式數：3 共 34 頁

(54)名稱

製造異丙苯的方法

PROCESS FOR PRODUCING CUMENE

(57)摘要

在一種製造異丙苯的方法中，將含有含氮雜質之異丙醇與苯在烷基化反應器中反應，以製造包含異丙苯、未反應之苯和水的流出物流。從該流出物流移除水且處理整分所得乾燥之流出物流，以移除含氮雜質及製造純化之再循環流。接著將至少一部分的該純化之再循環流再循環至該烷基化反應器。在一替代的具體例中，將異丙醇與新鮮及/或再循環之苯組合，且在進料至該烷基化反應器之前處理該組合流，以移除含氮雜質。

In a process for producing cumene, isopropanol containing nitrogenous impurities is reacted with benzene in an alkylation reactor to produce an effluent stream comprising cumene, unreacted benzene and water. Water is removed from the effluent stream and an aliquot of the resultant dried effluent stream is treated to remove nitrogenous impurities and produce a purified recycle stream. At least part of the purified recycle stream is then recycled to the alkylation reactor. In an alternative embodiment, the isopropanol is combined with fresh and/or recycled benzene and the combined stream is treated to remove nitrogenous impurities before being fed to the alkylation reactor.

指定代表圖：

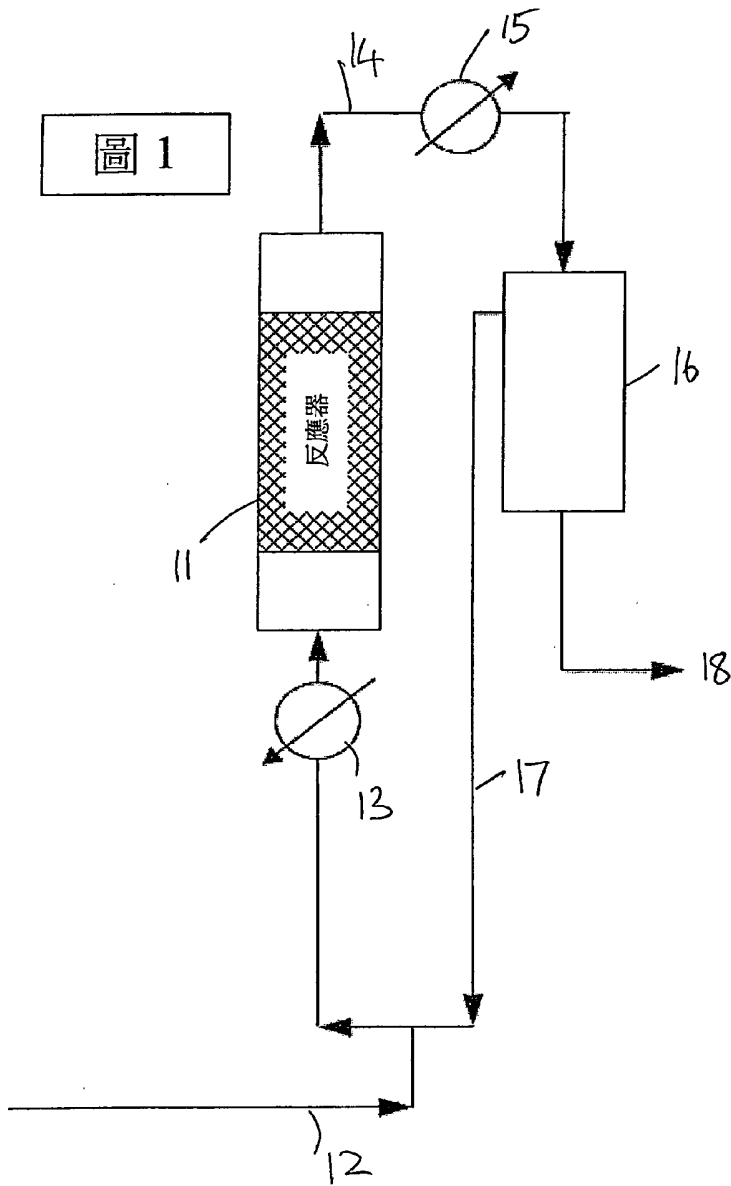


圖 1

符號簡單說明：

11 . . . 反應器

12、14、17、

18 . . . 管線

13 . . . 熱交換器

15 . . . 冷卻器

16 . . . 傾析器

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)

製造異丙苯的方法

Process for producing cumene

【技術領域】

[0001] 本發明關於一種製造異丙苯的方法，且特別關於但不僅限於一種製造異丙苯及將該異丙苯轉化成苯酚的整合方法。

【先前技術】

[0002] 異丙苯為化學及聚合物工業中重要的中間物，全球的異丙苯產量目前每年超過一千兩百萬公噸。現今全世界所製造的全部異丙苯有大部分被用於製造苯酚。由於聚碳酸酯擴大應用在電子、保健及汽車工業中，使得對用於製造雙酚-A 及後續的聚碳酸酯之苯酚的需求加速。

[0003] 然而，異丙苯、苯酚和雙酚-A 製造的快速成長已引起一些與從苯酚工廠所製造之丙酮副產物失衡有關的疑慮。由於丙酮及苯酚係從異丙苯以約 1:1 之莫耳比製得，但是以約 1:2 之莫耳比用在下游雙酚-A 製造法方中。不用於製造雙酚-A 的過量丙酮引起苯酚製造者的一些疑慮，其可能產生供-需失衡及破壞苯酚製造業的經濟

效應。

[0004] 另外，異丙苯典型地藉由將苯與丙烯在液相或混合的氣相-液相條件下在酸觸媒（特別為沸石觸媒）的存在下反應來製造。將整合的異丙苯/苯酚工廠設置在丙烯來源附近的需求結果成為製造者的重要問題。由於有利於丙烯製造的原料可取得性降低，因此在現今的烯烴市場中亦有供應從習知的來源（諸如乙烯工廠）所製造之丙烯的供需失衡。此失衡迫使苯酚製造者將其工廠建造得更接近於原料供應而非產品銷路。

[0005] 許多研究成就已指向藉由再循環在製造異丙苯的苯酚工廠中所製造之過量丙酮來解決上述的丙酮失衡及丙烯供應問題。例如，美國專利案號 5,015,786 指導一種製備苯酚的方法，其包含以下步驟：（a）將苯使用沸石觸媒在液相條件下以異丙醇烷基化，以合成異丙苯，（b）將來自步驟（a）的異丙苯以分子氧氧化成異丙苯氫過氧化物，（c）使異丙苯氫過氧化物接受酸裂解，以合成苯酚和丙酮，及（d）將來自步驟（c）的丙酮在液相條件下以氫氣氫化成異丙醇，將異丙醇再循環至步驟（a）中。

[0006] 以苯與異丙醇於沸石觸媒上的烷基化反應來製造異丙苯所涉及的一個問題為反應期間所消耗的每莫耳異丙醇製得 1 莫耳水。這不僅需要提供有效的下游處理設施來從產物移除水，並亦使大部分的觸媒在過多的水量存在下顯示出選擇性降低及老化增加。因此希望在異丙醇烷

基化反應器出口處的水濃度維持在約 1 重量%。如在例如美國專利案號 6,512,153 中所揭示，此可藉由控制烷基化速率及在移除水副產物的乾燥之後再循環一部分的反應流出物而適宜地達成。

[0007] 在異丙苯的製造中，使用從來自苯酚工廠的過量丙酮所製造的異丙醇遭遇的另一個問題為丙酮傾向含有大量的氮雜質，其繼續存在於異丙醇中間產物中。此等雜質充當在下游烷基化步驟中所使用之沸石觸媒的毒物，所以必須移除或減少至非常低的程度。然而，以習知的固體酸吸附劑移除來自丙酮和異丙醇進料的該等雜質之嘗試經證實僅略微有效，其係由於丙酮和異丙醇的分子極性，其與極性氮化合物的吸附作用對抗。而且，丙酮和異丙醇對水的高溶解度排除使用水清洗，該水清洗亦常用於從烴流移除氮化合物。

[0008] 依照本發明，現已發現在異丙醇係從丙酮製造且用於苯的烷基化反應來製造異丙苯時，在異丙醇中的任何氮雜質的有害效應可藉由處理至烷基化反應器的乾燥之再循環流而有效地改善。另外，藉由完成乾燥之再循環流的處理，可使氮雜質的移除以酸性固體吸附劑（諸如分子篩或酸性黏土）吸附及/或以酸性水溶液（諸如稀釋的硫酸）處理而達成。另一選擇地，可將異丙醇與新鮮苯混合及處理所得混合物，以移除氮雜質。在此例子中，發現苯對異丙醇極性的稀釋效應足以容許在氮的移除中使用固體酸吸附劑。而且，苯/異丙醇混合物的處理可用於移除

來自新鮮苯的氮和其他雜質。

【發明內容】

[0009] 在一個態樣中，本發明關於一種製造異丙苯的方法，該方法包含以下步驟：

(a) 將苯與包含異丙醇及隨意的丙烯之 C_3 烷基化劑在烷基化條件下接觸，使得至少一部分的 C_3 烷基化劑與苯反應，以製造包含異丙苯、未反應之苯和水的烷基化流出物；

(b) 從烷基化流出物回收異丙苯；

(c) 從烷基化流出物移除水，以形成乾燥之流出物流；

(d) 處理整分乾燥之流出物流，從其移除含氮雜質及製造純化之再循環流；及

(e) 將至少一部分的純化之再循環流再循環至接觸 (a)。

[0010] 在另一態樣中，本發明關於一種製造苯酚的整合方法，該方法包含以下步驟：

(a) 將苯與包含異丙醇及隨意的丙烯之 C_3 烷基化劑在烷基化條件下接觸，使得至少一部分的 C_3 烷基化劑與苯反應，以製造包含異丙苯、未反應之苯和水的烷基化流出物；

(b) 將異丙苯與烷基化流出物分離；

(c) 從烷基化流出物移除水，以製造乾燥之流出物

流；

(d) 處理整分乾燥之流出物流，從其移除含氮雜質及製造純化之再循環流；

(e) 將至少一部分的純化之再循環流再循環至接觸(a)；

(f) 將(b)中所分離之異丙苯的至少一部分氧化，以形成異丙苯氫過氧化物；

(g) 將來自(f)之異丙苯氫過氧化物的至少一部分裂解，以形成含有苯酚和丙酮之裂解產物流；

(h) 將至少一部分的丙酮與裂解產物流分離；

(i) 將(h)中所分離之丙酮的至少一部分氫化，以製造異丙醇；及

(j) 將(i)中所製造之異丙醇的至少一部分再循環至接觸(a)。

[0011] 在一個具體例中，處理(d)包括將整分乾燥之再循環流通過固體吸附劑，諸如分子篩或酸性黏土。另一選擇地，處理(d)包括將整分乾燥之再循環流以酸性水溶液清洗。

[0012] 在處理(d)之前，適宜將新鮮苯、再循環苯及/或新鮮 C₃ 烷基化劑與整分乾燥之再循環流混合。

[0013] 在另一態樣中，本發明關於一種製造異丙苯的方法，該方法包含以下步驟：

(a) 將新鮮苯與包含異丙醇及隨意的丙烯之 C₃ 烷基化劑混合，以製造組合進料流；

(b) 處理至少一部分的該組合進料流，從其移除含氮雜質及製造純化之組合進料流；及

(c) 將該純化之組合進料流與烷基化觸媒在烷基化反應區中在烷基化條件下接觸，使得至少一部分的該異丙醇與苯反應，以製造包含異丙苯的烷基化流出物。

[0014] 在又另一態樣中，本發明關於一種製造苯酚的整合方法，該方法包含以下步驟：

(a) 將新鮮苯與包含異丙醇及隨意的丙烯之 C_3 烷基化劑混合，以製造組合進料流；

(b) 處理至少一部分的該組合進料流，從其移除含氮雜質及製造純化之組合進料流；

(c) 將該純化之組合進料流與烷基化觸媒在烷基化反應區中在烷基化條件下接觸，使得異丙醇與苯反應，以製造包含異丙苯的烷基化流出物；

(d) 從該反應產物回收異丙苯；

(e) 將 (d) 中所回收之異丙苯的至少一部分氧化，以形成異丙苯氫過氧化物；

(f) 將來自 (e) 之異丙苯氫過氧化物的至少一部分裂解，以形成含有苯酚和丙酮之裂解產物流；

(g) 將至少一部分的丙酮與裂解產物流分離；

(h) 將 (g) 中所分離之丙酮的至少一部分氫化，以製造異丙醇；及

(i) 將 (h) 中所製造之異丙醇的至少一部分再循環至該接觸 (a)。

【圖式簡單說明】

[0015] 圖 1 為藉由將苯以異丙醇烷基化來製造異丙苯之已知方法的示意圖。

[0016] 圖 2 為藉由將苯以異丙醇烷基化來製造異丙苯之根據本發明的第一實施例之方法的示意圖。

[0017] 圖 3 為藉由將苯以異丙醇烷基化來製造異丙苯之根據本發明的第二實施例之方法的示意圖。

【實施方式】

[0018] 本發明說明一種藉由苯與異丙醇在酸性觸媒（特別為分子篩觸媒）存在下的烷基化反應來製造異丙苯的方法。異丙醇的來源不重要，但是許多異丙醇來源含有相對高程度（至多 10 重量 ppm）的氮雜質，其可充當烷基化觸媒的毒物。本發明方法提供減少進料中的該等雜質量至烷基化觸媒中的有利方法，以便提高觸媒的有用壽命。

[0019] 在一個較佳的具體例中，本發明方法構成從苯製造苯酚的整合方法之一部分，其中將烷基化反應所製造之異丙苯氧化，以製造異丙苯氫過氧化物，及接著將氫過氧化物裂解，以製造苯酚和丙酮。大部分的苯酚被安排與丙酮以約 2：1 之莫耳比（苯酚對丙酮）反應來製造雙酚-A。接著可將過量丙酮氫化，以製造異丙醇，及接著再循環至以本發明方法之額外的異丙苯製造。接下來的說明因此聚焦在此整合方法。

以苯製造異丙苯的烷基化反應

[0020] 在本發明方法的第一階段中，將苯以包含異丙醇之 C_3 烷基化劑與隨意地添加之丙烯一起在分子篩烷基化觸媒的存在下烷基化。烷基化反應較佳地在使得至少一部分的反應混合物在過程期間維持在液相的條件下進行。典型的條件包括約 20°C 至約 350°C 之溫度，例如約 60°C 至約 300°C ，約 100 kPa 至約 $20,000\text{ kPa}$ 之壓力，例如約 500 kPa 至約 $10,000\text{ kPa}$ ，及約 $0.1:1$ 至約 $100:1$ 之苯對 C_3 烷基化劑之莫耳比，諸如約 $1:1$ 至約 $10:1$ 。在 C_3 烷基化劑含有丙烯時，則異丙醇對丙烯之莫耳比典型為約 1 比 100 至約 100 比 1 。

[0021] 烷基化反應通常在直接添加至烷基化反應進料中或存在於從下文所述之丙酮氫化階段再循環之反應器流出物中的氫存在下進行。因此發現氫有助於移除在烷基化步驟中與異丙苯共同製造之水，從而減少觸媒與水之間的接觸及由此減少水使觸媒去活化的任何傾向。就一些觸媒而言，在烷基化階段期間存在的氫亦減少在觸媒上形成的焦炭所引起之去活化。然而，應避免過量的氫，因為其可導致苯成為環己烷的非所欲損失。在該第二反應區中的氫對異丙醇之莫耳比適宜為約 $0:1$ 至約 $100:1$ ，諸如約 $0:1$ 至約 $10:1$ 。

[0022] 在烷基化步驟中所使用之觸媒可包含至少一種具有 $2-12$ 之約束指數的中孔分子篩（如美國專利案號 $4,016,218$ 中所定義）。適合的中孔分子篩包括 ZSM-5、

ZSM-11、ZSM-12、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-35 和 ZSM-48。ZSM-5 詳細說明於美國專利案號 3,702,886 和 Re. 29,948 中。ZSM-11 詳細說明於美國專利案號 3,709,979 中。ZSM-12 說明於美國專利案號 3,832,449 中。ZSM-22 說明於美國專利案號 4,556,477 中。ZSM-23 說明於美國專利案號 4,076,842 中。ZSM-35 說明於美國專利案號 4,016,245 中。ZSM-48 更特別說明於美國專利案號 4,234,231 中。

[0023] 另一選擇地，烷基化觸媒可包含一或多種具有少於 2 之約束指數的大孔分子篩。適合的大孔分子篩包括沸石 β 、沸石 Y、超穩定 (Ultrastable) Y (USY)、脫鋁型 (Dealuminized) Y (Deal Y)、絲光沸石、ZSM-3、ZSM-4、ZSM-18 和 ZSM-20。沸石 ZSM-14 說明於美國專利案號 3,923,636 中。沸石 ZSM-20 說明於美國專利案號 3,972,983 中。沸石 β 說明於美國專利案號 3,308,069 和 Re. No. 28,341 中。低鈉超穩定 Y 分子篩 (USY) 說明於美國專利案號 3,293,192 和 3,449,070 中。脫鋁型 Y 沸石 (Deal Y) 可以美國專利案號 3,442,795 中所見之方法製備。沸石 UHP-Y 說明於美國專利案號 4,401,556 中。絲光沸石係天然生成材料，但亦可以合成形式取得，諸如 TEA-絲光沸石 (亦即從包含四乙基銨導向劑之反應混合物所製備的合成絲光沸石)。TEA-絲光沸石揭示於美國專利案號 3,766,093 和 3,894,104 中。

[0024] 然而，烷基化觸媒較佳地包含 MCM-22 家族中之至少一種分子篩。如本文所使用之術語“MCM-22 家族之分子篩”（或“MCM-22 家族之材料”或“MCM-22 家族材料”或“MCM-22 家族沸石”）包括下列中之一或多者：

- 從常見的一級結晶狀構件單位晶胞所組成的分子篩，其單位晶胞具有 MWW 架構拓樸。（單位晶胞為說明若以三維空間鋪砌時之晶體結構的原子空間排列。此等晶體結構討論於 2001 年的第五版“Atlas of Zeolite Framework Types”中，併入其整個內容作為參考）；
- 從常見的二級構件所組成的分子篩，其為 2-維鋪砌的此等 MWW 架構拓樸單位晶胞，形成一個單位晶胞厚度的單層，較佳為一個 c-單位晶胞厚度；
- 從常見的二級構件所組成的分子篩，其為一個或超過一個單位晶胞厚度的層，其中超過一個單位晶胞厚度的層係從堆疊、填充或黏結至少兩個各一個單位晶胞厚度的單層所製得。此等二級建構塊之堆疊可呈規則形式、不規則形式、無規則形式或其任何組合；及
- 由具有 MWW 架構拓樸之單位晶胞的任何規則或無規則的 2-維或 3-維組合所組成的分子篩。

[0025] MCM-22 家族之分子篩包括那些具有在

12.4±0.25、6.9±0.15、3.57±0.07 和 3.42±0.07 埃之晶格面距最大值的 X-射線繞射圖案之分子篩。使材料特徵化所使用之 X-射線繞射數據係藉由使用銅的 K- α 雙重線作為入射輻射的標準技術及配備有閃爍計數器且結合電腦作為收集系統的繞射儀而獲得。

[0026] MCM-22 家族之材料包括 MCM-22 (在美國專利案號 4,954,325 中所述)、PSH-3 (在美國專利案號 4,439,409 中所述)、SSZ-25 (在美國專利案號 4,826,667 中所述)、ERB-1 (在歐洲專利案號 0293032 中所述)、ITQ-1 (在美國專利案號 6,077,498 中所述)、ITQ-2 (在國際專利發表案號 WO97/17290 中所述)、MCM-36 (在美國專利案號 5,250,277 中所述)、MCM-49 (在美國專利案號 5,236,575 中所述)、MCM-56 (在美國專利案號 5,362,697 中所述) 及其混合物。相關的沸石 UZM-8 亦適合用作為本發明的烷基化觸媒。

[0027] 上述分子篩可用作為烷基化觸媒而無須任何黏合劑或基質，亦即所謂自黏合 (self-bound) 形式。另一選擇地，分子篩可與耐烷基化反應中所使用之溫度和其他條件的另一材料複合。此等材料包括活性和非活性材料及合成或天然生成沸石，以及無機材料，諸如黏土及/或氧化物，諸如氧化鋁、氧化矽、氧化矽-氧化鋁、氧化鋯、氧化鈦、氧化鎂或該等與其他氧化物之混合物。後者可為天然生成或呈凝膠狀沉澱物或凝膠形式，包括氧化矽與金屬氧化物之混合物。亦可包括具有氧化物型黏合劑之

黏土，以修改觸媒的機械性質或有助於其製造。本身具有催化活性的材料與分子篩之結合使用（亦即與分子篩組合或在分子篩合成期間存在）可改變觸媒的轉化率及/或選擇性。非活性材料適合作為稀釋劑以控制轉化之量，所以可在經濟上且有序地獲得產物而無須使用其他手段來控制反應速率。可將此等材料併入天然黏土中，例如膨潤土和高嶺土，以改進觸媒在商業操作條件下的壓碎強度及作為觸媒之黏合劑或基質起作用。分子篩及無機氧化物基質之相對比例有廣泛的變化，分子篩含量係從約 1 至約 90 重量%，且特別在製備呈珠粒形式的複合物時，該含量更經常在複合物的約 2 至約 80 重量%之範圍內。

[0028] 烷基化步驟可以分批或連續方式進行。而且，反應可在固定床或移動床反應器中進行。然而，以固定床操作為佳，典型地以包含一或複數個串聯的烷基化觸媒床的烷基化反應區。

[0029] 通常操作烷基化步驟以便使 C_3 烷基化劑（異丙醇加上任何添加之丙烯）達成實質上完全的轉化，於是來自烷基化反應器的流出物主要由異丙苯、共同製造之水、未反應之苯和其他反應產物所組成。若氫存在於進料中，則氫亦存在於流出物中。水與若存在的氫初步從流出物移除，接著將整分所得乾燥之流出物流分離且再循環至烷基化反應區，以便控制反應溫度及控制烷基化反應器中的水含量。

[0030] 若氫存在於流出物中，則氫的移除典型地藉

由將來自烷基化反應器的流出物直接前進至蒸氣/液體分離器中，將流出物分成富含氫之蒸氣流及缺乏氫之液體流。接著可將富含氫之蒸氣流再循環至烷基化反應器，通常係在壓縮及冷卻以分離任何夾帶之水及芳族物之後。接著將缺乏氫之液體流分離成富含水之水流及包含異丙苯、未反應之苯和其他反應產物的缺乏水之芳族物流。若氫不存在於流出物中，則可將來自烷基化反應器的流出物流冷卻，分離成富含水之水流及包含異丙苯、未反應之苯和其他反應產物的缺乏水之芳族物流。

[0031] 在分離及再循環整分乾燥之流出物流之後，將剩餘的乾燥之流出物流前進至蒸餾塔，在此回收異丙苯及分離含有未反應之苯的苯再循環流，以便再循環回到烷基化反應區。

異丙苯氧化反應

[0032] 將從烷基化反應流出物回收之異丙苯以液相氧化法轉化成異丙苯氫過氧化物，該氧化法較佳地在複數個串聯的反應器中進行。氧化法係在含氧氣體（通常為空氣）的存在下，在從 50 至 120°C 之溫度及 0 至 1 MPaG（計示壓）之壓力下進行。在氧化反應器中的總滯留時間通常為從 3 至 20 小時。

[0033] 氧化反應可以或不以觸媒進行。在使用觸媒時，適合的觸媒包括鹼性材料，諸如鹼金屬（諸如鋰、鈉和鉀）及鹼土金屬（諸如鈣和鎂）之碳酸鹽和氫氧化物化

合物。該等化合物可以固體或水溶液形式使用。觸媒量（以金屬為基準）經常以每 1 公噸異丙苯計不超過 10 公克當量，較佳為 0.1 至 6 公克當量。

[0034] 氧化反應產物包含由含有夾帶之異丙苯的廢空氣所組成之氣相及液相（其通常包含 20 至 50 重量%之異丙苯氫過氧化物及 50 至 80 重量%之未反應之異丙苯），與主要由二甲基苯基甲醇（dimethyl phenyl carbinol）（DMPC）所組成的各種副產物。

[0035] 將來自氧化階段之氣相產物冷卻及接著通過照例包含木炭的一連串吸附床，在此移除夾帶之異丙苯，然後將廢空氣排放至大氣或燒掉。以木炭吸附劑收集之異丙苯係藉由低壓蒸汽脫附，接著冷凝蒸汽及傾析有機相和水相而回收。接著將有機相進料至下文更詳細說明之異丙苯再循環系統。

[0036] 將來自氧化階段之液相產物在一或多個階段中加熱，典型地在真空下，以移除大部分的未反應之異丙苯及濃縮在產物中的異丙苯氫過氧化物至 75 至 85 重量%，然後將產物進料至裂解步驟。將從液相產物移除之異丙苯蒸氣冷卻且與過程中所製造的其他異丙苯再循環流（諸如從廢空氣回收之異丙苯）合併，然後送至異丙苯再循環系統。

異丙苯氫過氧化物裂解

[0037] 將來自氧化階段的濃縮之異丙苯氫過氧化物

在逆混式 (backmixed) 反應器中在酸觸媒 (照例為硫酸) 的存在下分解或裂解成主要的苯酚和丙酮，且將大部分的 DMPC 副產物轉化成 α -甲基苯乙烯 (AMS)。裂解反應典型地在約 40°C 至約 60°C 之溫度及約 0 kPa 至約 500 kPa 之壓力下進行。

[0038] 必須將添加至裂解反應器的酸觸媒中和，以防止由於副反應的產量損失及避免下游分餾區段的腐蝕。此典型地藉由在流出物前進至分餾區段前注入苛性鹼至裂解反應器流出物中而達成。

[0039] 在中和之後，裂解流出物開始前進至包含至少粗製丙酮回收塔及精製丙酮回收塔的丙酮回收區段。在粗製丙酮回收塔中，將流出物分離成粗製苯酚塔底流，將其進料至苯酚回收區段，及粗製丙酮塔頂流。接著將塔頂流進料至精製丙酮回收塔，在此移除成為塔底流的未反應之異丙苯及水，且回收成為塔頂流的丙酮產物。在移除水之後，將未反應之異丙苯送至異丙苯再循環系統。

[0040] 將丙酮回收區段中移除之粗製苯酚流進料至再次包含多塔蒸餾區段的苯酚回收區段，在此移除混合的異丙苯/AMS 流，然後使粗製苯酚經歷各種化學處理及分餾，然後回收精製苯酚產物。

[0041] 將苯酚回收區段中移除之混合的異丙苯/AMS 流開始接受苛性鹼清洗，以移除任何殘餘酸，及接著前進至氫化反應器，在此使 AMS 在鉑觸媒的存在下經歷溫和的氫化作用，以製造具有高選擇性的異丙苯。接著將所得

富含異丙苯之產物送至異丙苯再循環系統。

[0042] 從裂解反應流出物回收之苯酚和丙酮通常係以 2 : 1 之莫耳比用於製造雙酚 A，由此造成淨剩餘丙酮。

丙酮氫化作用

[0043] 在本發明方法中，將來自裂解階段的過量丙酮氫化，以製造再循環至烷基化階段之異丙醇。丙酮氫化作用可藉由將過量丙酮與氫在含金屬觸媒的存在下接觸而完成。觸媒通常為雷氏鎳，但是其他有用的觸媒包括鎳、銅-鎘、雷氏鎳-銅、銅-鋅和鉑族金屬，例如在活性碳、鋁和其他載劑上的鉑、鈀、鈳、銻及類似金屬。反應溫度可在從 20°C 至約 350°C 之範圍內，但是通常更在約 40°C 與 250°C 之間，諸如在約 60°C 與 200°C 之間。氫化作用可以液相、氣相或混合的氣相-液相反應進行。壓力可在從 100 kPa 至 20,000 kPa 之範圍內，諸如從約 500 至約 10,000 kPa。氫氣通常以相對於丙酮反應物而從 0.1 : 1 至 100 : 1 之莫耳比存在，諸如從 1 : 1 至 10 : 1。

[0044] 氫化作用可在反應介質的存在或不存在下進行。適合的介質實例包括醇類，諸如甲醇、乙醇、丙醇和丁醇。亦有用的是二醇類，諸如乙二醇、丙二醇、二甘醇和三甘醇；及醚類，諸如二異丙醚、二丁醚、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚 (diglyme) (二甘醇二甲醚) 和三乙二醇二甲醚。亦可使用非質子性極性溶劑，例如二甲基

甲醯胺、二甲基乙醯胺、乙腈和二甲亞砷。亦有用的是飽和烴，諸如己烷、庚烷、環庚烷和環己烷。亦可使用水作為氫化反應中的溶劑。

[0045] 氫化步驟可以分批或連續方式進行。反應可取決於所使用之特定觸媒的形狀而以使用粉末觸媒的流化床或使用顆粒觸媒的固定床進行。鑒於觸媒與反應混合物分離的容易性及反應系統的簡單性，以固定床操作較佳。

[0046] 氫化反應為放熱，且為了避免過度的溫度上升，可將主要由異丙醇所組成之反應流出物的一部分冷卻及再循環至氫化反應器入口。在一個具體例中，再循環液體對丙酮進料之重量比係介於約 1 : 1 與約 100 : 1 之間。

[0047] 另外，可將氫化反應流出物中的未反應之氫的一部分再循環至氫化反應器入口，以便減少至烷基化步驟的含異丙醇進料中的氫量。

● 異丙醇再循環系統的處理

[0048] 實際上，在本文所述之方法中所製造之異丙醇將含有相對高程度（至多 10 重量 ppm）的氮化合物，該氮化合物係由於使用胺作為中和劑及在氧化和裂解階段過程中的腐蝕抑制劑而產生。若在異丙醇再循環至烷基化階段之前未移除或降低濃度，則該等氮化合物將充當分子篩烷基化觸媒的毒物，而因此減少觸媒的循環壽命。

[0049] 在第一具體例中，烷基化觸媒的循環壽命係藉由從整分乾燥之烷基化流出物流移除含氮雜質而提高，

然後將此整分再循環至烷基化反應器。在此具體例中，含氮雜質因此不直接從再循環之異丙醇移除，但是減少烷基化反應器之總進料（異丙醇加上再循環之苯）中的該等雜質濃度，典型地減少至少於 0.2 重量 ppm。

[0050] 在第一具體例的修改中，其中 C₃ 烷基化劑包含再循環之異丙醇，可將一些或全部的異丙醇進料與整分乾燥之流出物流混合，然後處理所得組合流以移除含氮雜質。同樣地，可將一些或全部的新鮮苯進料與來自產物回收區段的一些或全部的再循環苯在純化前添加至整分乾燥之流出物流中。在此方式中，亦可實現從異丙醇及/或新鮮苯移除一些氮雜質。

[0051] 在第二具體例中，烷基化觸媒壽命的改進係藉由將再循環之異丙醇與新鮮苯組合及接著處理此組合流以移除在再循環之異丙醇及苯進料二者中的含氮雜質而達成。接著將組合流進料至烷基化反應器。若有要求時，可將乾燥之再循環流納入組合流中，然後處理流以移除含氮雜質。

[0052] 在上述具體例之各者中，移除含氮雜質的處理通常係藉由下列者來進行：（a）將相關流通過一或多個含有至少一種固體吸附劑（諸如分子篩、樹脂、酸性黏土或薄膜）之容器；及/或（b）以酸性水溶液（諸如稀釋的硫酸）清洗流。在此方式中，可將烷基化反應之總進料的氮含量減少至少於 0.2 重量 ppm。在一個具體例中，至少一種固體吸附劑包含黏土。適合的黏土包括膨潤土或其

他含蒙脫石之黏土。在一些具體例中，黏土可藉由以酸（諸如硫酸）處理而活化。典型地使用成爲顆粒或粉末材料的黏土。適合於本發明方法使用的黏土吸附劑之實例爲 BASF 供應的 F-24 系列黏土。

[0053] 本發明現將參考以下的非限制性實施例及所附圖形而予以更特別的說明。

● 實施例 1 - 以購得的異丙醇之烷基化反應

[0054] 參考圖 1，苯與購得的異丙醇之烷基化試驗係在固定床反應器 11 中進行，該固定床反應器係從直徑 3/4 英吋（19 毫米）及總長度 34 英吋（864 毫米）之 Schedule 40 不鏽鋼 316 管所製成。將多點熱電偶探針沿著反應器 11 的中心軸放置，所以可監測在反應器中的許多點之溫度。使用正排量泵（未顯示）以管線 12 的方式供應來自儲存槽的苯與異丙醇之混合物至熱交換器 13 及接著至反應器 11。苯/異丙醇混合物的流速係由泵設定所訂定且以電子秤監測。反應器操作條件係以自動控制系統控制及監測。將來自反應器 11 的流出物以管線 14 進料至冷卻器 15，流出物在此冷卻至幾乎周圍溫度，然後進料至傾析器 16。在傾析器 16 中移除流出物的自由水，且將一部分的脫水之反應器流出物以離心泵經由管線 17 循環回到反應器 11，以控制反應器 11 中的溫度上升及水分含量。剩餘的脫水之反應器流出物係經由管線 18 從傾析器 16 移除，以回收異丙苯。

[0055] 原料及反應器流出物係以兩臺 Hewlett Packard 5890 Series II 氣相層析儀分析，一臺氣相層析儀配備有內徑 0.25 毫米、膜厚度 0.5 微米及長度 60 公尺之 Chrompack CP-Wax 52CB 管柱，及另一臺氣相層析儀配備有內徑 0.25 毫米、膜厚度 0.5 微米及長度為 100 公尺之 Agilent DB-1 管柱。

[0056] 在試驗中，將 60 公克 MCM-22 家族觸媒裝載至固定床反應器中，且以苯在 150°C 下經 4 天乾燥。將由 79.6 重量%之苯與購自 Sigma-Aldrich 的 20.4 重量%之異丙醇所組成的進料（相當於 3 : 1 之苯對異丙醇之莫耳比）以每小時 150 公克進料至反應器，得到 0.5 小時⁻¹之異丙醇 WHSV。在此購得的異丙醇中未偵測出氮化合物。調整反應器循環，在反應器流出物中得到約 1.0 重量%之水分含量。入口溫度為 210°C，反應器壓力維持在約 4,700 kPa，且反應係發生在液相中。因為異丙醇轉化率在整個此實施例期間係維持在 100%，所以觸媒穩定性亦由在 22%之觸媒裝載的溫度上升百分比（PTR₂₂）來監測，其定義於下：

$$PTR_{22} = [T_{22} - T_{inlet}] / [T_{outlet} - T_{inlet}] \times 100\%$$

其中 T_{inlet} 和 T_{outlet} 分別為在觸媒床入口和出口所測量之反應器溫度，及 T_{22} 為從觸媒床入口起之長度的 22% 處所測量之溫度。因為異丙醇烷基化反應為放熱反應，所以在反應器中的反應混合物溫度在轉化率增加時向上升且在反應完成時到達最後溫度。在前 22%之觸媒裝載所測量

的溫度上升百分比 PTR_{22} 給出在前 22%之觸媒床的轉化率示值。當觸媒穩定時，在前 22%之觸媒床的轉化率是穩定的且 PTR_{22} 基本上維持不變。當觸媒去活化時，在前 22%之觸媒床的轉化率逐漸向下降（而剩餘的觸媒床繼續使反應完成）及 PTR_{22} 向下降。穩定的 PTR_{22} 因此代表觸媒床是穩定的，而降低的 PTR_{22} 代表觸媒正去活化。

[0057] 以 Sigma-Aldrich 異丙醇進料經 68 天， PTR_{22} 是非常穩定的，每天以少於 0.05%之幾乎不可測量的平均遞減率。異丙醇轉化率在相同的期間內維持 100%。該等表示所測試之 MCM-22 家族觸媒具有非常高的活性且以購得的 Sigma-Aldrich 異丙醇進料仍非常穩定。

實施例 2 - 丙酮氫化成異丙醇

[0058] 將從苯酚/丙酮商業工廠所獲得的一批丙酮藉由將丙酮進料與氫在鎳氫化觸媒的存在下在約 80°C 之溫度及約 3,600 kPa 之壓力下接觸而氫化成異丙醇。將一部分的反應器流出物再循環回到反應器入口，以保持少於約 30°C 之溫度上升。丙酮轉化率為約 99%。將異丙醇產物以配備有氮-磷偵測器（NPD）之氣相層析儀分析且發現其含有約 0.2 wtpm 之氮。

實施例 3 - 使用防護床（Guard Bed）之從丙酮製造異丙醇的烷基化反應

[0059] 在此實施例中使用與實施例 1 中所述相同的

反應器設置及觸媒裝載，且另外設置裝載 30 公克新鮮 BASF F-24 黏土之防護床 19 來處理包含乾燥之流出物再循環流及組合之苯/異丙醇進料的總反應器進料。包括防護床 19 之反應器系統的示意圖顯示於圖 2 中。防護床 19 係在 86 天的在線反應期 (on-stream) 之後投入運作，同時使其他的操作條件保持與實施例 1 的那些條件相同。以防護床 19 及另一批購得的異丙醇進料使觸媒非常穩定，顯示沒有可測量的 PTR_{22} 遞減率。

[0060] 在 94 天的在線反應期之後，將由 79.6 重量%之苯與實施例 2 中所製造的 20.4 重量%之異丙醇所組成的進料代替苯與購得的異丙醇之混合物引入反應器 11 中。立即開始可測量且連續遞減的 PTR_{22} 。將由 79.6 重量%之苯與實施例 2 中所製造的 20.4 重量%之異丙醇所組成的進料連續 100 天，同時維持防護床 19 在總個時間運作，及使其他的操作條件保持與實施例 1 的那些條件相同。該等 100 天的平均 PTR_{22} 遞減率為每天約 0.5%。在此相同的期間內的異丙醇轉化率維持在 100%。

實施例 4 - 使用防護床之從丙酮製造異丙醇的烷基化反應

[0061] 在此實施例中使用與實施例 3 中所述相同的反應器設置及觸媒裝載，除了設置裝載 6 公克新鮮 BASF F-24 黏土之防護床 21 來處理組合之苯/異丙醇進料以外，但是沒有乾燥之流出物再循環流。包括防護床 21 之反應器系統的示意圖顯示於圖 3 中。防護床 21 係在 194 天的

在線反應期之後投入運作。在防護床 21 置入在線反應期之後 3 小時略過防護床 19。將由 79.6 重量%之苯與實施例 2 中所製造的 20.4 重量%之異丙醇所組成的進料連續進料至反應器 11 再經 21 天，同時維持防護床 21 運作及在總個時間皆略過防護床 19。使其他的操作條件保持與實施例 1 的那些條件相同。該等 21 天的平均 PTR₂₂ 遞減率為每天約 0.7%。

● [0062] 在 215 天的在線反應期之後，將防護床 21 以含有 12 公克新鮮 BASF F-24 的較大防護床替換。將由 79.6 重量%之苯與實施例 2 中所製造的 20.4 重量%之異丙醇所組成的進料連續進料至反應器 11 中再經 22 天，同時維持新的防護床 21 運作及在總個時間皆略過防護床 19。使其他的操作條件保持與實施例 1 的那些條件相同。該等 22 天的平均 PTR₂₂ 遞減率維持與之前相同的每天約 0.7%。在 194 和 237 天的在線反應期之異丙醇轉化率分別為 100%和 99.9986%。當以防護床 21 運作時，在此 43 天期間內的平均異丙醇轉化率之遞減率因此為每天約 0.00003%。

● 實施例 5 -無防護床之從丙酮製造異丙醇的烷基化反應

[0063] 在此實施例中使用與實施例 3 和 4 中所述相同的反應器設置及觸媒裝載。在 237 天的在線反應期之後略過防護床 19 和 21 兩者。將由 79.6 重量%之苯與實施例 2 中所製造的 20.4 重量%之異丙醇所組成的進料連續進料

至反應器 11 再經 11 天，同時皆略過防護床 19 和 21 兩者。使其他的操作條件保持與實施例 1 的那些條件相同。該等 11 天的平均 PTR₂₂ 遞減率為每天約 2.2%。在此期間的異丙醇轉化率從在 237 天的在線反應期之 99.9986% 下降至在 248 天的在線反應期之 99.9963%。平均異丙醇轉化率之遞減率因此為每天 0.00021%。

[0064] 將實施例 3-5 中所觀察之平均 PTR₂₂ 和異丙醇轉化率之遞減率列示於表 1 中。應注意沒有任何防護床（實施例 5）之 PTR₂₂ 和異丙醇轉化率二者之平均遞減率遠比那些以防護床 19（實施例 3）和防護床 21（實施例 4）所觀察之平均遞減率高。

[0065] 上述實施例清楚地論證觸媒去活化速率可藉由移除在從丙酮所製造之異丙醇進料中所含有的含氮種類而大幅減低。

表 1：以所製造之異丙醇的平均遞減率

	以防護床 19	以防護床 21	沒有防護床
運作期長度	100 天	43 天	11 天
平均 PTR ₂₂ 遞減率	每天 0.5%	每天 0.7%	每天 2.2%
平均異丙醇轉 化率的遞減率	未偵測出	每天 0.00003%	每天 0.00021%

【符號說明】

[0066]

11：反應器

12、14、17、18：管線

13：熱交換器

15：冷卻器

16：傾析器

19、21：防護床

發明摘要

※申請案號：102124012

※申請日：102年07月04日

※IPC分類：

C07C 2/66 (2005.01)
 5/085 (2005.01)
 37/08 (2005.01)
 3P/04 (2005.01)

【發明名稱】(中文/英文)

製造異丙苯的方法

Process for producing cumene

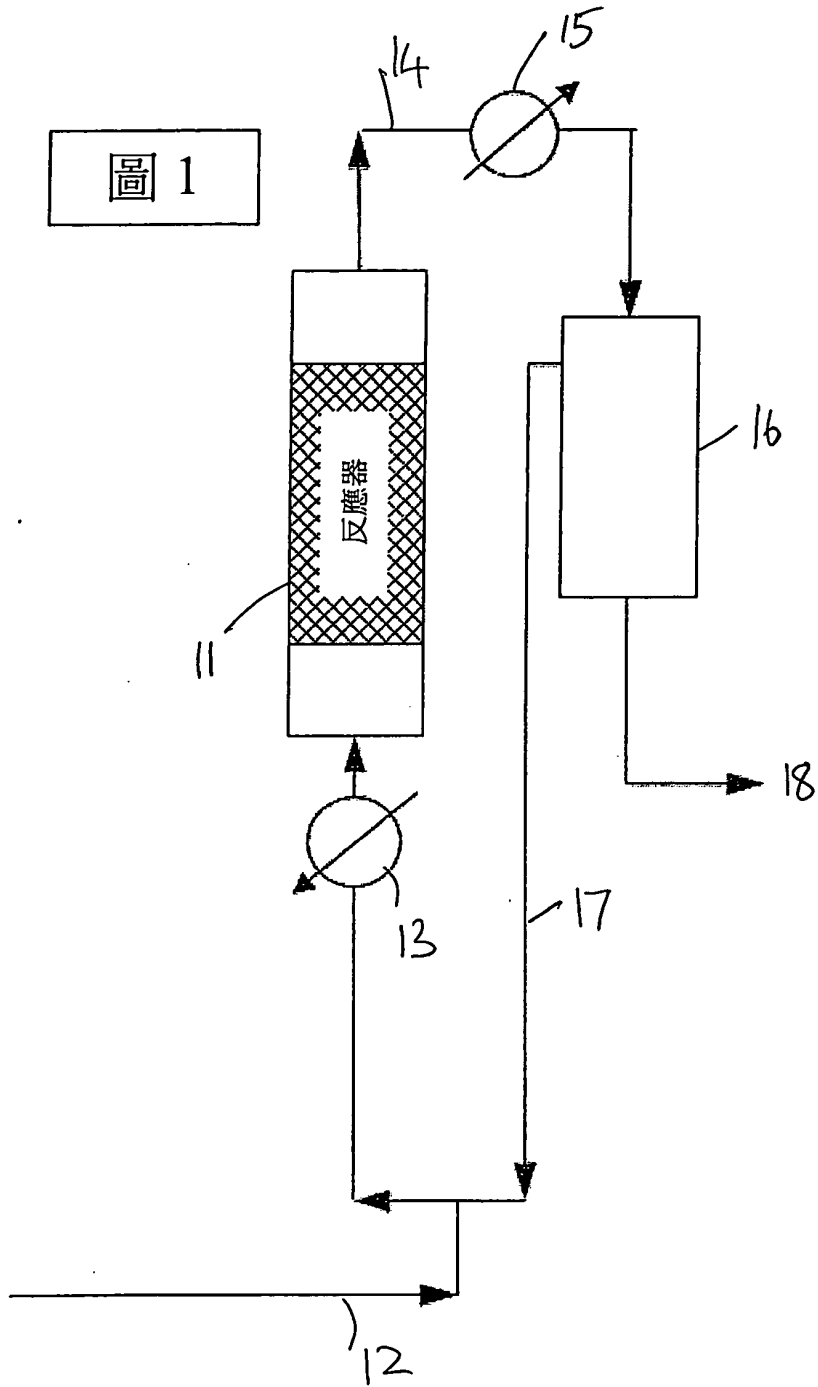
【中文】

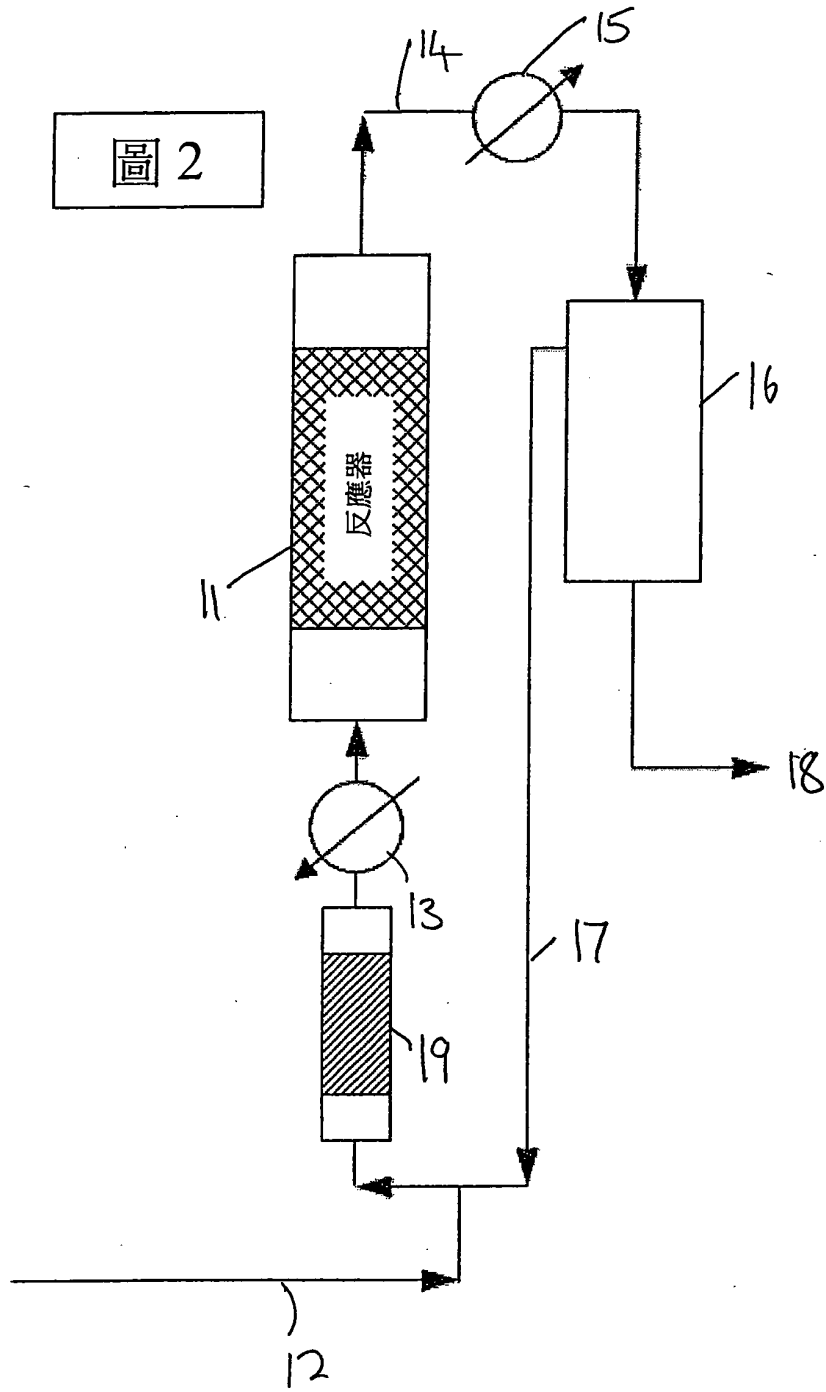
在一種製造異丙苯的方法中，將含有含氮雜質之異丙醇與苯在烷基化反應器中反應，以製造包含異丙苯、未反應之苯和水的流出物流。從該流出物流移除水且處理整分所得乾燥之流出物流，以移除含氮雜質及製造純化之再循環流。接著將至少一部分的該純化之再循環流再循環至該烷基化反應器。在一替代的具體例中，將異丙醇與新鮮及/或再循環之苯組合，且在進料至該烷基化反應器之前處理該組合流，以移除含氮雜質。

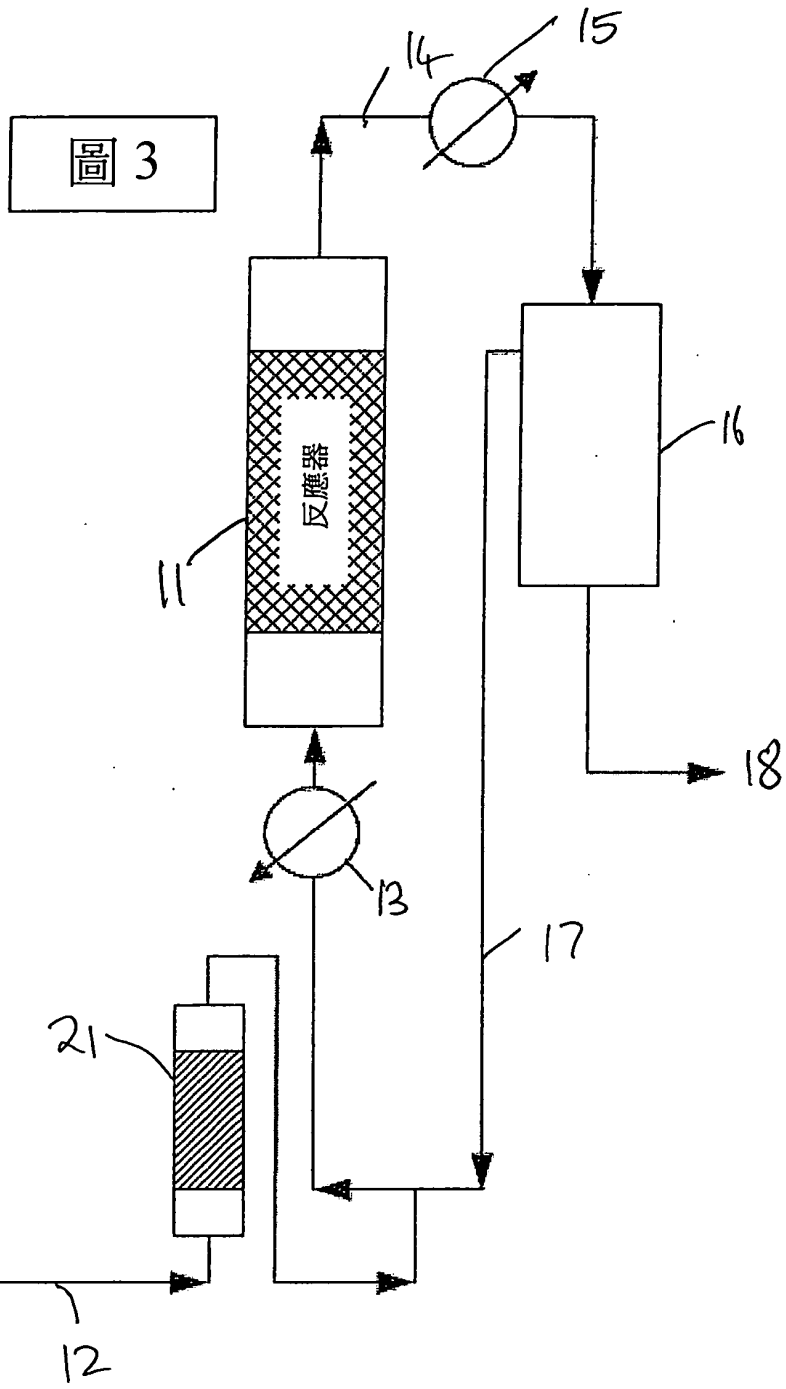
【英文】

In a process for producing cumene, isopropanol containing nitrogenous impurities is reacted with benzene in an alkylation reactor to produce an effluent stream comprising cumene, unreacted benzene and water. Water is removed from the effluent stream and an aliquot of the resultant dried effluent stream is treated to remove nitrogenous impurities and produce a purified recycle stream. At least part of the purified recycle stream is then recycled to the alkylation reactor. In an alternative embodiment, the isopropanol is combined with fresh and/or recycled benzene and the combined stream is treated to remove nitrogenous impurities before being fed to the alkylation reactor.

圖式







【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

11：反應器

12、14、17、18：管線

13：熱交換器

15：冷卻器

16：傾析器

【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

106年1月24日修正
劃線頁(本)

1. 一種製造異丙苯的方法，該方法包含以下步驟：
 - (a) 將苯與包含異丙醇及隨意的丙烯之 C₃ 烷基化劑在烷基化條件下接觸，使得至少一部分的該 C₃ 烷基化劑與苯反應，以製造包含異丙苯、未反應之苯和水的烷基化流出物；
 - (b) 從該烷基化流出物回收異丙苯；
 - (c) 從該烷基化流出物移除水，以形成乾燥之流出物流；
 - (d) 處理整分乾燥之流出物流，以從其移除含氮雜質及製造純化之再循環流；及
 - (e) 將至少一部分的該純化之再循環流再循環至該接觸 (a)。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該接觸 (a) 係發生在分子篩烷基化觸媒的存在下。
3. 根據申請專利範圍第 2 項之方法，其中該烷基化觸媒包含至少一種選自包含下列者之群組的沸石觸媒：ZSM-3、ZSM-4、ZSM-5、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-14、ZSM-18、ZSM-20、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-35、ZSM-48、沸石 β、沸石 Y、超穩定 (Ultrastable) Y (USY)、脫鋁型 (Dealuminized) Y (Deal Y)、絲光沸石、MCM-22、PSH-3、SSZ-25、ERB-1、ITQ-1、ITQ-2、MCM-36、MCM-49、MCM-56 和 UZM-8。
4. 根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，

其中該烷基化條件包含 20°C 至 350°C 之溫度，100 kPa 至 20,000 kPa 之壓力，及 0.1 : 1 至 100 : 1 之進料至該烷基化反應區的苯對 C₃ 烷基化劑（異丙醇加上任何丙烯）之莫耳比。

5. 根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中該 C₃ 烷基化劑包含異丙醇與丙烯的混合物，異丙醇對丙烯之莫耳比為約 100 : 1 至約 1 : 100。

6. 根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中將新鮮苯、再循環苯及/或新鮮 C₃ 烷基化劑在該處理 (c) 之前先與整分乾燥之再循環流混合。

7. 根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中該處理 (d) 包括將整分乾燥之再循環流通過至少一種固體吸附劑。

8. 根據申請專利範圍第 7 項之方法，其中該至少一種固體吸附劑係選自分子篩、樹脂、酸性黏土和薄膜。

9. 根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中該處理 (d) 包括將整分乾燥之再循環流以酸性水溶液清洗。

10. 根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中該異丙苯係在 (b) 中從在分離用於處理 (d) 的整分之後剩餘的乾燥之流出物流的一部分回收。

11. 一種製造苯酚的整合方法，其包含如申請專利範圍第 1 至 10 項中任一項所主張之製造異丙苯的方法及下列額外的步驟：

(f) 將 (b) 中所回收之異丙苯的至少一部分氧化，以形成異丙苯氫過氧化物；

(g) 將來自 (f) 之該異丙苯氫過氧化物的至少一部分裂解，以形成含有苯酚和丙酮之裂解產物流；

(h) 將至少一部分的丙酮與該裂解產物流分離；

(i) 將 (h) 中所分離之該丙酮的至少一部分氫化，以製造異丙醇；及

(j) 將 (i) 中所製造之該異丙醇的至少一部分再循環至該接觸 (a)。

12. 一種製造異丙苯的方法，該方法包含以下步驟：

(a) 將新鮮及/或再循環之苯與包含異丙醇及隨意的丙烯之 C₃ 烷基化劑混合，以製造組合進料流；

(b) 處理至少一部分的該組合進料流，以從其移除含氮雜質及製造純化之組合進料流；及

(c) 將該純化之組合進料流與烷基化觸媒在烷基化反應區中在烷基化條件下接觸，使得至少一部分的該異丙醇與苯反應，以製造包含異丙苯的烷基化流出物。

13. 根據申請專利範圍第 12 項之方法，其中該處理 (b) 包括將至少一部分的該組合進料流通過至少一種固體吸附劑。

14. 根據申請專利範圍第 13 項之方法，其中該至少一種固體吸附劑係選自分子篩、樹脂、酸性黏土和薄膜。

15. 根據申請專利範圍第 12 項之方法，其中該處理 (b) 包括將至少一部分的該組合進料流以酸性水溶液清

洗。

16. 根據申請專利範圍第 12 至 15 項中任一項之方法，其中該烷基化流出物亦包含水和未反應之苯，且該方法另外包含：

(i) 從至少一部分的烷基化流出物移除水，以形成乾燥之流出物流；及

(ii) 將該乾燥之流出物流包括在 (a) 中所製造的該組合進料流中。

17. 一種製造苯酚的整合方法，其包含如申請專利範圍第 12 至 15 項中任一項所主張之製造異丙苯的方法及下列額外的步驟：

(d) 將 (c) 中所製造之異丙苯的至少一部分氧化，以形成異丙苯氫過氧化物；

(e) 將來自 (d) 之該異丙苯氫過氧化物的至少一部分裂解，以形成含有苯酚和丙酮之裂解產物流；

(f) 將至少一部分的丙酮與該裂解產物流分離；

(g) 將 (f) 中所分離之該丙酮的至少一部分氫化，以製造異丙醇；及

(h) 將 (g) 中所製造之該異丙醇的至少一部分再循環至該混合 (a)。