

公告

附件 A: 第 88116690 號專利申請案中文說明書(含申請專利範圍)修正本
民國 90 年 4 月呈

申請日期	88 年 9 月 29 日
案 號	88116690
類 別	C07C 2/66, 15/093

A4
C4

年 月 日
90. 4. 1

修正
補充

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書 448140

一、發明 名稱	中 文	以觸媒分載 (split-load) 方式進行之氣相烷基化反應
	英 文	Gas phase alkylation with split load of catalyst
二、發明 創作人	姓 名	(1) 詹姆士·米瑞爾 Merrill, James T. (2) 詹姆士·布特勒 Butler, James R. (3) 亞希·荷曲 Ghosh, Ashim Kumar
	國 籍	(1) 美國 (2) 美國 (3) 美國
	住、居所	(1) 美國德州凱帝福特拉洛米二二〇二號 2202 Fort Laramie Drive, Katy, TX 77449, U.S.A. (2) 美國德州·休斯頓·克瑞斯河大道一五七一八號 15718 Crestbrook Drive, Houston, TX 77059, USA (3) 美國德州休士頓松溪東路三四一八號 3418 East Pinebrook Way, Houston, TX 77059 U.S.A.
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 芬娜工業技術股份有限公司 Fina Technology, Inc.
	國 籍	(1) 美國
	住、居所 (事務所)	(1) 美國德克薩斯州·達拉斯第四一〇號郵政信箱 P. O. Box 410, Dallas, TX 75221, USA
	代 表 人 姓 名	(1) 米爾頓·諾伍·查爾斯 Cheairs, Milton Norwood

裝

訂

線

448140

(由本局填寫)

承辦人代碼：

A6

大類：

B6

IPC分類：

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期：

案號：

，☐有 ☐無主張優先權

美國

1998 年 11 月 17 日 09/193,310

☒有主張優先權

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明 (1)

發明範圍

本發明包含芳族烷基化法，其包含芳族基質於鋁矽石芳族烷基化反應觸媒上進行以改善反應器效率並提高所欲之烷基化反應產物產率及減少雜質和所不欲副反應產物之蒸汽相烷基化法。

發明背景

化學工業中已熟知在分子篩觸媒上進行芳族轉化反應。這樣的芳族轉化反應包括芳族基質（如：苯）製得烷基芳族物（如：乙苯、乙基苯、枯烯）或高碳芳族物的烷基化反應及多烷基苯轉化成單烷基苯的轉烷基化反應。基本上，產製單烷基苯和多烷基苯的烷基化反應器可以經由多個分離階段而與下游的轉烷基化反應器連接。這樣的烷基化和轉烷基化轉化法可以在液相、蒸汽相或在液和蒸汽相皆存在的條件下進行。

烷基化反應和轉烷基化反應可以同時在單一反應器內進行。例如，下面所描述的各種串聯的觸媒床用於轉烷基化反應器中，一般實務上於觸媒床之間進行芳族基質之階段間注入，此可增進烷基化反應器內的轉烷基化反應。例如，在苯和乙烯之產製乙苯的乙基化反應中，反應器內的烷基化產物不僅包括乙苯，還包括多乙基苯（基本上是二乙基苯和較少量的三乙基苯）及他種烷基化的芳族物（如：枯烯和丁基苯）。乙烯和苯的階段間注入不僅會導致進一步的烷基化反應，同時也會有轉烷基化反應發生，例如

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (2)

，苯和二乙苯驅動轉烷基化反應而製得乙苯。因此，即使獨立的轉烷基化反應器經由一系列的分離階段而與下游連接，也希望能夠儘量減少在烷基化反應器中之多烷基化反應，以有助於後續處理和分離步驟。

蒸汽相烷基化反應的一個例子見於 D w y e r 的美國專利案第 4, 107, 224 號。此處，苯在沸石觸媒上之蒸汽相乙基化反應係在有四個串聯的觸媒床之下游反應器中完成。反應器的輸出物通入分離系統中，於此處回收乙苯產物，多乙基苯循環回到烷基化反應器，於此處與苯進行轉烷基化反應。Dwyer 觸媒的特徵在於其強制指數 (constraint index) 介於 1 - 12 的約略範圍內，且包括 (括弧內是強制指數) Z S M - 5 (8 . 3) , Z S M - 11 (8 . 7) 、 Z S M - 12 (2) 、 Z S M - 35 (4 . 5) 、 Z S M - 38 (2) 和類似材料。

分子篩鋁矽石是習知的烷基化反應觸媒。例如，Watson 等人的美國專利案第 4, 520, 220 號描述將平均晶體尺寸低於 8 微米且二氧化矽／氧化鋁比例至少約 200 的鋁矽石觸媒用於芳族基質的乙基化反應 (如：由苯或甲苯分別製得乙苯或乙基甲苯)。如 Watson 等人所揭示者，此烷基化反應程序可以在多床烷基化反應器中於約 350 - 500 °C (以約 400 - 475 °C 為佳) 的溫度範圍內，在有或無水蒸汽一併輸入的情況下實施。Watson 等人的反應器條件是一般的蒸汽相烷基化反應條件。

使用鋁矽石及包含苯在蒸汽相反應條件下之乙基化反

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (3)

應及含有多乙基苯的產物循環回到烷基化反應器中的另一程序揭示於 Wagnespach 等人的美國專利案第

4, 922, 053 號。此處，烷基化反應在觸媒（如：鋁矽石或 Z S M - 5）上實施，實施溫度通常是 370℃ 至約 470℃，實施壓力最高至約 25 大氣壓。據描述，此觸媒對水氣敏感，所以必須要小心避免反應區中有水氣存在。此烷基化反應／轉烷基化反應器包含四個串聯的觸媒床。苯和乙苯被引至反應器頂端而進入第一個觸媒床，與循環至第一個觸媒床頂端的多乙基苯餾份及在反應器的不同點處於階段間注入的多乙基苯和苯合併。

另一方法包含使用鋁矽石作為烷基化反應觸媒，此包含烷基苯基質之烷基化反應以製得鄰位異構物含量較少的二烷基苯。因此，如 Butler 等人的美國專利案第 4, 489, 214 號所揭示者，鋁矽石作為單烷基化基質（甲苯或乙苯）之烷基化反應觸媒，以製得相關的二烷基苯（如：乙基甲苯或二乙基苯）。Butler 等人特別揭示者是於 350 - 500℃ 的溫度範圍內，於蒸汽相條件下，實施甲苯產製乙基甲苯的乙基化反應。如 Butler 所揭示者，反應產物中所存在的對乙基甲苯實質上比所用蒸汽相反應條件的熱力平衡量來得少。

W a r d 等人的美國專利案第 4, 185, 040 號揭示一種使用鈉含量低的分子篩觸媒的烷基化法，據說其於由苯和乙烯產製乙苯和由苯和丙烯產製枯烯方面特別有用。沸石中的 Na_2O 含量低於 0.5 重量%。適當的沸石

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(4)

例子包括 X、Y、L、B、Z S M - 5 和 Ω 晶體型分子篩，以經水蒸汽穩定的氫 Y 沸石為佳。特定揭示者是含有約 0.2% Na_2O 之經水蒸汽穩定的鉍 Y 沸石。Ward 等人的專利案揭示多種沸石形狀。使用柱狀壓出粒時，特別佳的沸石形狀是所謂的"三葉"形，其形狀類似於三葉紅花草。壓出粒的表面積／體積比應介於 $85 - 160 \text{ 英吋}^{-1}$ 的範圍內。此烷基化法可以向上或向下流動方式實施，以後者為佳，較佳情況中，所用的溫度和壓力條件使得至少有一些液相存在，至少幾乎直到所有的烯烴烷基化劑耗盡為止。Ward 等人陳述：在大多數的烷基化條件下，若無液相存在，觸媒會迅速鈍化。

Wight 的美國專利案第 4,169,111 號揭示一種用以製造乙苯的烷基化／轉烷基化法，其於烷基化和轉烷基化反應器中使用晶狀鋁矽酸鹽。烷基化和轉烷基化反應器中的觸媒可相同或相異，並包括二氧化矽／氧化鋁莫耳比介於 2 和 80 之間（以介於 4 - 12 者為佳）的低鈉沸石。沸石的例子包括 X、Y、L、B、Z S M - 5 和 Ω 晶體型分子篩，以含有約 0.2% Na_2O 之經水蒸汽穩定的氫 Y 沸石為佳。烷基化反應器以往下流模式操作，操作的溫度和壓力條件下有一些液相存在。烷基化反應器的輸出物在熱交換機中冷卻並用於苯分離管柱，於此管柱塔頂回收苯並循環回到烷基化反應器中。來自苯管柱之初較高沸點的餾底物（包含乙苯和多乙基苯）被引至初乙苯管柱中，於此回收乙苯產物。來自乙苯管柱的餾底物施用

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (5)

於第三個管柱，此管柱之操作提供實質上純淨的二乙苯塔頂餾出餾份，其中的二乙苯含量是 10 至 90 %，以 20 至 60 % 為佳。二乙苯塔頂餾出餾份循環回到烷基化反應器，含有剩餘二乙苯和三乙苯和較高分子量化合物的副餾份與苯一起用於反應器。反應器的流出物循環通過熱交換器至苯管柱。

Barger 等人的美國專利案第 4,774,377 號揭示一種烷基化／轉烷基化法，其中包含使用獨立的烷基化和轉烷基化反應區，並將轉烷基化反應的產物循環回到居中的分離區。在 Barger 法中，調整溫度和壓力條件，使得烷基化和轉烷基化反應基本上於液相進行。轉烷基化反應觸媒是鋁矽酸鹽分子篩，包括 X 型、Y 型、超穩定 Y，L 型、Ω 型和堇青石型沸石，以後者為佳。烷基化反應區中所用的觸媒是含磷酸的固態材料。也可以使用鋁矽酸鹽烷基化反應觸媒，0.01 至 6 體積 % 的水存在以用於烷基化反應區。烷基化反應區的輸出物用於第一和第二個分離區。在第一個分離區回收水。第二個分離區中，芳族中間產物和三烷基芳族物及較重質產物被分離，而提供轉烷基化反應區的進料，此進料僅含有二烷基芳族組份，或者，在乙苯的製程中是二乙苯，或者，在枯烯的製程中是二異丙基苯。苯基質亦用於轉烷基化反應的轉烷基化反應區，轉烷基化反應區的輸出物循環回到第一個分離區。此烷基化／轉烷基化區可以向下流、向上流或水平流構造操作。

Butler 的 E P A 467,007 揭示其他方法，此

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (6)

方法具有使用各種分子篩觸媒的獨立烷基化和轉烷基化反應區且轉烷基化反應器的輸出物循環回到居中的分離區。此處，苯分離區（來自餾底物的乙苯／多乙基苯餾份於此處回收，且塔頂餾出苯餾份循環回到烷基化反應器）之前有預分離區。此預分離區製造出塔頂餾出苯餾份（其與來自苯管柱的塔頂餾出物一起循環）和包含苯、乙苯和多乙基苯的餾底物。兩個連續的分離區介於苯分離區和轉烷基化反應器之間，以回收乙苯（製程產物）和較重質的殘餘餾份。來自最後一個分離區的多乙基苯餾份用於轉烷基化反應器，輸出物直接用於第二個苯分離管柱或間接通過分離器之後用於第二個苯分離管柱。Bulter 揭示烷基化反應器可以於液態操作，觸媒是沸石- β 、沸石-Y 或沸石- Ω ，或者在蒸汽相使用觸媒（如：鋁矽石或 Z S M - 5）。Bulter 法中，蒸汽相烷基化反應之後是液相轉烷基化反應，實質量的水可以含括在用於烷基化反應器的進料流中。此處，轉烷基化反應器的進料可以經脫水處理而降低水含量。此轉烷基化反應觸媒可以是沸石-Y 或沸石- Ω 形式。

發明概述

根據本發明，提出一種用於芳族基質之蒸汽相烷基化反應的方法。此藉由使包含氣相芳族基質和烷基化劑的進料與第一種分子篩芳族烷基化反應觸媒接觸，以製得反應產物，此反應產物中含有單烷基化的芳族基質、多烷基化的芳族副組份和未反應掉的進料。之後，此反應產物與第

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (7)

二種分子篩芳族烷基化反應觸媒接觸，此第二種分子篩芳族烷基化反應觸媒能夠與第一種觸媒相配伍且對於烷基化劑的轉化活性和產製多烷基化的芳族組份之活性皆與第一種觸媒不同。

烷基化反應可以在有多個串聯的觸媒床的反應區中進行。至少一個觸媒床含有第一種單斜晶型鋁矽石觸媒，其具有經選定的二氧化矽／氧化鋁比例，此比例以至少約 275 為佳，在約 300 至 350 的範圍內更佳。反應區的至少一個其他觸媒床含有第二種單斜晶型鋁矽石觸媒，其經選定的二氧化矽／氧化鋁比例比第一種觸媒來得低。此第二種觸媒的二氧化矽／氧化鋁比例低於約 275，在約 200 至 250 的範圍內更佳。單斜晶型鋁矽石觸媒也可以晶體尺寸低於一微米作為特徵。芳族基質（如：苯）和烷基化劑（如：乙烯、丙烯或 α -烯烴）進料被引至多階段反應區中，烷基化反應區的操作溫度和壓力使得芳族基質呈氣相，以於單斜晶型鋁矽石觸媒存在時，引發芳族基質的氣相烷基化反應，以製得烷基化產物。之後自反應區引出此烷基化產物。

較佳實施例中，含有第一種觸媒的觸媒床構成反應區的初階段，含有第二種觸媒的觸媒床構成反應區的較後階段。此第一種觸媒是主要觸媒或以比第二種觸媒比例來得大地存在。所用進料可以是芳族基質／烷基化劑重量比介於約 10 至 25 者。

乙苯或他種經烷基化的芳族物之產製中，來自反應區

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (8)

的烷基化產物可以用於居中的回收區，以自烷基化產物中分離及回收乙苯，及分離和回收經多烷基化的芳族化合物。至少一部分經多烷基化的芳族組份用於居中回收區的轉烷基化反應區中。苯用於轉烷基化反應區，轉烷基化反應區的操作溫度和壓力引發經多烷基化的芳族組份之不對稱反應，此製得的不對稱產物中含較多的乙苯和較少之經多烷基化的芳族組份。為進行此轉烷基化反應，轉烷基化反應區可以含有沸石 Y 轉烷基化反應觸媒，並可於可以有效地使轉烷基化反應區中的進料維持液態的溫度和壓力條件下操作。

圖式簡單說明

附圖 1 是一個具體實施本發明之烷基化／轉烷基化法之理想化的方塊圖。

附圖 2 是本發明之較佳實施例的圖示，其中增加了獨立並聯的烷基化和轉烷基化反應器及居於其間之用以分離和循環組份的多階段回收區。

附圖 2 A 是包含多個可以在階段間注入進料組份的串聯觸媒床之烷基化反應區之圖示。

主要元件對照表

1 : 管線	2 : 烷基化反應區
3 : 管線	4 : 回收區
4 a , 4 b , 5 : 管線	6 : 轉烷基化反應區

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(9)

- | | |
|-----------------|--------------------|
| 7 : 管線 | 10 : 輸入管 |
| 11, 12 : 管線 | 14 : 預熱器 |
| 16 : 閥 | 18 : 烷基化反應區 |
| 19 : 管線 | 19a, 19b, 19c : 閥 |
| 20 : 烷基化反應區 | 21a, 21b, 21c : 管線 |
| 24 : 閥 | 25 : 管線 |
| 27 : 預分餾管柱 | 28, 30 : 管線 |
| 32 : 管柱 | 34, 36 : 管線 |
| 38 : 分離區 | 40, 41 : 管線 |
| 42 : 管柱 | 43 : 調節閥 |
| 44 : 管線 | 45, 46 : 轉烷基化反應區 |
| 47, 48 : 閥 | 49, 50, 51 : 管線 |
| 52, 54, 55 : 管線 | A, B, C, D : 觸媒床 |

發明詳述

本發明包含苯的蒸汽相烷基化反應，其於多階段反應區中之可相配伍之二氧化矽／氧化鋁比例不同的鋁矽石烷基化反應觸媒上進行，此能夠改善產物品質和反應效率。在蒸汽相烷基化反應中，由乙烯和苯進料形成乙苯時，除了所欲的乙苯之外，也會形成他種雜質和所不欲的副產物。這些所不欲的產物包括二甲苯、枯烯、正丙基苯和丁苯化合物，多乙基苯及沸點等於或超過 185 °C 的高沸點烷基芳族組份（有時稱為“重質物”）。如習知者，減少這些雜質和副產物是相當重要的。在二甲苯（特別是間一和

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (10)

對 - 二甲苯) 的情況中，因為二甲苯的蒸餾溫度和乙苯極接近，會使得產物的分離和純化變得困難，所以此時更是如此。應指出的是：本發明雖然特別可用以藉由苯和乙烯之反應而形成乙苯，但此方法亦可用以產製他種經烷基化的芳族物，如：使用丙烯作為烷基化劑，形成丙苯。他種烯烴也可以作為烷基化劑。

已經證實使用某些二氧化矽／氧化鋁比例較高的鋁矽石烷基化反應觸媒會在產製乙苯時降低這些所不欲產物的產率。但是，相較於二氧化矽／氧化鋁比例較低且製得較高百分比雜質的鋁矽石烷基化反應觸媒，其乙烯的總轉化率亦降低。此處與鋁矽石觸媒之二氧化矽／氧化鋁比例相關之所謂的“高”、“較高”、“低”、“較低”是一種比較用語，僅與鋁矽石觸媒彼此之間的相對二氧化矽／氧化鋁比例有關，非關於含有二氧化矽和氧化鋁的他種非鋁矽石觸媒。在烷基化反應器中以分載配置方式合併這些不同的觸媒（如下文中進一步描述者），會達到增效效果，會得到更大的反應效率，此獲致產物品質得到改善的較大產量。

本發明之實施使用多階段烷基化反應器，其具有多個充填了烷基化反應觸媒的串聯的觸媒床。一或多個觸媒床充填高二氧化矽／氧化鋁比例（更特定言之，二氧化矽／氧化鋁比例至少約 2 7 5）的單斜晶烷基化反應觸媒。較佳情況中，此含有高二氧化矽／氧化鋁比例的一或多個床位於反應區的初階段。此外，烷基化反應器的一或多個觸

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (11)

媒床充填二氧化矽／氧化鋁比例較低（更特定言之，二氧化矽／氧化鋁比例低於約 2 7 5⁻）的單斜晶鋁矽石觸媒。二氧化矽／氧化鋁比例較低的觸媒床以位於反應器之反應區的較後階段為佳。當然，用於初和較後階段之充填了觸媒的床的真實位置可視反應器是由頂部進料、底部進料或水平反應器而改變。此處所提到的實例中，所用的反應器是頂部進料型反應器，二氧化矽／氧化鋁比例高的觸媒床位於反應器的較上端，二氧化矽／氧化鋁比例較低的觸媒床位於較下端。典型的蒸汽相烷基化反應器中，反應器中可以有四至八個觸媒床。較佳情況中，反應區內使用較大比例二氧化矽／氧化鋁比例高的觸媒。因此，僅有一或兩個床充填二氧化矽／氧化鋁比例較低的觸媒，其他床則充填二氧化矽／氧化鋁比例較高的觸媒。

本發明中用於二氧化矽／氧化鋁比例較高和較低觸媒中的鋁矽石物之晶體尺寸比傳統用於芳族烷基化程序的鋁矽石來得小。如此技藝中已知者，鋁矽石是一種分子篩，其類似於 Z S M - 5 沸石，基本特徵在於二氧化矽／氧化鋁比例較高，使得鋁／單晶比小於 1，此外，一般的特徵在於平均晶體尺寸略大於一般的 Z S M 沸石。如此技藝中已知者，鋁矽石被合成出的形式之特徵在於正菱形對稱，其可以藉由鍛燒程序而被轉變成單斜晶對稱，此述於，如：DeBras 等人的美國專利案第 4, 5 9 9, 4 7 3 號。如 DeBars 等人的文獻中詳述者，"Physico-Chemical Characterization of pentasil type materials, I. Precursors and

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (12)

calcined zeolites, and II. Thermal analysis of the precursors

(五矽型材料的物化特性, I. 先質和經鍛燒的沸石及

I I. 先質之熱分析) "Zeolite, 1985, 5, 369 - 383, 此鋁矽石基本上具有相當大的晶體尺寸。因此, 平均低於1鋁原子/晶格(二氧化矽/氧化鋁比例約

200)的鋁矽石基本上的平均晶體尺寸可能是5 - 10微米或以上。前述 Butler 等人的專利案第

4, 489, 214號揭示的實驗成果包括甲苯於晶體尺寸大於1微米(由1 - 2微米高至8微米)的鋁矽石上之乙基化反應。此鋁矽石另一特徵在於: 鋁梯度變化使得由分子篩晶體內部至表片的鋁梯度為正梯度。換言之, 鋁矽石的特徵在於核心部分的缺乏鋁, 外殼部分則富含鋁。應瞭解所謂的“富含鋁”是相對而言, 就鋁矽石而言, 即使鋁矽石外殼部分的鋁含量仍低。

使用此處所述的鋁矽石觸媒分載之蒸汽相烷基化反應通常伴隨著液相轉烷基化程序, 其中, 烷基化和轉烷基化反應器與居中的回收區成一體, 較佳情況中, 此回收區包含多個操作方式能夠有效率地提供反應器進料並且能夠將來自轉烷基化反應器的輸出物循環至位於烷基化反應器下游中之苯回收區的分離區。此整體化的操作模式中, 轉烷基化反應產物施用於苯回收區的初階段。之後的分離應步驟以提供分流進料進入轉烷基化反應器的方式實施。此烷基化反應器是多階段反應區, 其含有至少三個串聯之含有分載鋁矽石烷基化反應觸媒的觸媒床, 使用四或更多個床

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (13)

更佳。如下文中會更詳細描述者，鋁矽石烷基化反應觸媒以具有高單斜晶性和鈉含量（晶狀分子篩結構和黏合劑組份中的鈉含量）低特徵的鋁矽石為佳。轉烷基化反應器中所用的較佳觸媒是孔徑比鋁矽石觸媒孔徑來得大的分子篩。較佳情況中，轉烷基化反應觸媒是沸石 Y。如下文中會詳細描述者，烷基化反應器以於實質上比轉烷基化反應器的溫度來得高的溫度下操作為佳。本發明的一個實施例中，來自轉烷基化反應器的循環輸出物通過熱交換器，與烷基化反應器產物進料進入初苯分離區。

本發明的較佳應用是在一個系統，此系統包括有分載觸媒之多階段烷基化反應器，反應器的輸出點與四階段分離系統連接，而此分離系統供應轉烷基化反應器的多乙基苯進料。此處所述之本發明的實施例中，使用平行的烷基化反應和轉烷基化反應器。此達成較佳操作模式，其中，平行的烷基化反應器同時以烷基化反應模式操作，且週期性地使一個反應器停頓，進料流完全供應給運作中的反應器。下面說明和描述的一個實施例中，使用兩個平行反應器，但類似地，也可以使用三或更多個平行反應器。類似的構造用於轉烷基化反應器。其結果是一個反應器中進行觸媒的再生處理時，另一烷基化反應和／或轉烷基化反應器仍在操作中。假設使用兩個平行反應器，可以看出：就相同的進料流率而言，此操作模式會使得反應器於兩個不同的空間速度操作，反應器再生期間內的空間速度約是兩個平行反應器皆運作時之空間速度的兩倍。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (14)

較佳情況中，烷基化反應器包含至少四個前述觸媒床。可以使用更多觸媒床，有時在烷基化反應器中使用至少五或六個觸媒床比較有利。此反應器之操作使得蒸汽相烷基化反應（芳族基質和烷基化劑皆處於蒸汽相）的入口溫度範圍由約 630 °F - 800 °F，出口溫度約 700 °F - 850 °F。壓力可以在約 250 至 450 p s i a 的範圍內，一個床至下一個床的壓力因溫度的提高而降低。例如，供給反應器頂端的苯和乙烯可以進入溫度約 740 °F、壓力約 430 p s i a 的反應器中。此烷基化反應是放熱反應，所以溫度由第一至最後一個觸媒床逐步升高。階段間的溫度可由第一個觸媒床的 750 °F 提高至第二個觸媒床之後的 765 °F 至第三個觸媒床之後的 820 °F，及最後一個觸媒床之後的約 840 °F。

一般而言，在本發明含括類型的多階段反應區的操作中，苯-乙烯混合物於反應區的初階段引至第一個觸媒床，及於觸媒床的數個連續階段間引入。所舉的實例中，乙烯與苯一起引至位於反應器頂端或上端的第一個觸媒床。此外，在後續的觸媒床之間，於階段間注入乙烯和苯。注入烷基化反應器頂端的苯-乙烯進料重量比可介於約 1.8 至 2.2。因為在階段間注入乙烯，以及苯轉化成乙苯和多乙基苯的後續反應，所以苯-乙烯重量比隨著反應器長度而逐漸降低。本發明中的苯-乙烯重量比可介於約 1.0 - 2.5 之間。因為分載觸媒反應器的效能提高，所以如果僅使用單一觸媒，烷基化反應進料的苯-乙烯重量比可以低得多。烷基化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (15)

反應進料的苯-乙烯重量比可以低至 10 - 14，且同時能維持可被接受的產物品質和反應效率。

本發明中所用的鋁矽石烷基化反應觸媒不須有水存在以穩定觸媒，因此，有時與鋁矽石併用的水或水蒸汽輔助進料在本發明並非必要。如前述者，常於階段間注入乙烯，也可以在階段間注入苯。階段間注入點之苯和乙烯間的重量比可由 0（未注入苯）高至約 5。許多情況中，以重量計，此苯的用量低於乙烯用量。除非特別聲明，否則苯不可由觸媒床間注入，或者，若注入，則注入量相當少，即，苯和乙烯的重量比小於一。另一方面，苯/乙烯重量比可高至 5。操作溫度比蒸汽相烷基化反應所用溫度來得低。本發明的較佳實施例中，進入烷基化反應器頂端的苯流溫度是約 720 °F 或以下。此烷基化反應是一種放熱反應，因此溫度會延著烷基化反應管柱而逐漸提高。

此鋁矽石烷基化反應觸媒（此處指二氧化矽/氧化鋁比例高和低的觸媒）是高二氧化矽分子篩的五矽系列分子篩。這樣的五矽分子篩述於，如：Kokotailo 等人的 "Pentasil Family of High Silica Crystalline Materials (高矽石結晶材料的五矽系列)" Chem.Soc.Special Publ. 33, 133 - 139 (1980)。此鋁矽石分子篩烷基化反應觸媒孔隙尺寸小於轉烷基化反應器中所用之較佳的沸石-Y。此鋁矽石觸媒的有效孔隙尺寸或開口介於 5 - 6 埃的範圍內。沸石 Y 的孔隙尺寸約 7 埃。較佳的鋁矽石觸媒晶體尺寸略小於一般者，低於 1 微米。較佳情況中，此晶體

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (16)

尺寸更小些，平均晶體尺寸約 0.5 微米或以下，而前面所提到的 Butler 等人的美國專利案第 4,489,214 號中之類似的晶體之晶體尺寸是約 1 - 2 微米高至約 8 微米。

用於本發明中之觸媒的較佳鋁矽石與氧化鋁黏合劑壓成公稱直徑約 1 / 16 英吋的"三葉"形，此壓出粒長約 1 / 8 - 1 / 4 英吋。如下文中所討論者，此鋁矽石觸媒的鈉含量低，藉由使用下文中詳述之高純度和大孔徑的氧化鋁黏合劑可以完成本發明的較佳實施例。"三葉"截面形狀通常是三葉形。此形狀的目的是要提高壓出觸媒的表面積以優於一般柱形壓出粒所預期者。所用的鋁矽石之特徵在於其為單斜晶鋁矽石。單斜晶型鋁矽石可以如 Cahen 等人的美國專利案第 4,781,906 號和 DeClippeleir 等人的美國專利案第 4,772,456 號所揭示者製得。較佳情況中，以觸媒是接近 100% 單斜晶性，但 70 - 80% 單斜晶性和約 20 - 30% 正菱形對稱性可用於本發明的較佳實施例中。此鋁矽石的存在量是 75 - 80 重量%，氧化鋁黏合劑的存在量是 20 - 25 重量%。此鋁矽石的 α 值約 20 - 30。此" α 值"的定義是觸媒裂解己烷的活性，此述於 Shihabi 等人的美國專利案第 4,284,529 號和 Shihabi 等人的美國專利案第 4,559,314 號。此鋁矽石觸媒基本上含有少量的鈉和鐵。

如前述者，此鋁矽石烷基化反應觸媒的晶體結構特徵

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (17)

在於富含鋁的外殼和相較於外殼之缺乏鋁的內部。此鋁矽石觸媒乾燥且水含量低。特定言之，此鋁矽石觸媒的鈉含量以不高超過約 200 p p m 為佳，不超過約 100 p p m 更佳，鐵含量不超過 500 p p m，以不超過 300 p p m 為佳。氧化鋁黏合劑是高純度氧化鋁，如：“catapal alumina”。較佳情況中，此氧化鋁黏合劑具有超乎尋常的高孔徑和超乎尋常的低鈉含量。如前面所提到者，此鋁矽石本身晶體結構中的鈉含量低。藉由維持氧化鋁中的低鈉含量，鋁矽石結構中的大部分觸媒位址維持活性氫形式，換言之，因為黏合劑中的鈉和觸媒中的酸位址之間的離子交換，所以，黏合劑的低鈉含量意欲儘量降低結晶觸媒位址的中和性。氧化鋁黏合劑的進一步特徵在於觸媒壓出和分成顆粒之後的孔徑相當大。特定言之，黏合劑的平均孔徑（可以用“最大”孔徑稱之，以免與鋁矽石本身的孔徑混淆）是約 1000 埃或以上，以在 1000 至 4000 埃的範圍內為佳。較佳的孔徑尺寸範圍介於約 1000 至約 1800 埃。相對大孔徑黏合劑在用於觸媒顆粒本身時，能夠藉由避免或至少儘量降低氧化鋁擴散機構，藉此有助於使鋁矽石分子篩進入觸媒顆粒中，並因此而增進觸媒效能。分子篩結構本身的孔徑通常是約 5 - 6 埃。鋁矽石觸媒以僅含有少量鈉（約 70 - 200 p p m 鈉）及僅含少量鐵（約 200 - 500 p p m）為佳。觸媒合成期間內，此觸媒不須含有額外的“促進劑”金屬摻雜。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (18)

現回到附圖，首先參考附圖 1，所示者是實施根據本發明之烷基化反應／轉烷基化反應程序的方塊圖。如附圖 1 所示者，包含乙烯和苯且苯／乙烯重量比約 10 至 25 的產物流經由管線 1 進入烷基化反應區 2。烷基化反應區 2 包含一或多個多階段反應器，此多階段反應器有多個串聯的觸媒床含有分載的鋁矽石烷基化反應觸媒（此將詳述於下文中）。此烷基化反應區的操作溫度和壓力使得烷基化反應維持蒸汽相，即，芳族基質處於蒸汽相，進料速率使得空間速度有助於乙苯產製並阻礙二甲苯產製。

烷基化反應器的輸出物經由管線 3 進入居中的回收區 4，其用以分離及回收乙苯產物。因此，乙苯自回收區 4 經由管線 4 a 被排出而用於任何適當用途，如：產製乙烯基苯。回收區 4 的一般特徵在於有多個下文所述之串聯的蒸餾管柱且會形成重質多烷基化的產物流，其經由管線 5 到達轉烷基化反應區 6。基本上，也可以經由管線 4 b 由居中的回收區回收苯。如所示者，此苯可以藉由虛線所示者循環回到烷基化反應器，也可以循環回到轉烷基化反應區。轉烷基化反應區內，苯和二乙苯驅動不對稱反應，形成乙苯含量提高且苯和二乙基苯含量減少的產物。基本上，轉烷基化反應區輸出物將經由管線 7 循環進入分離區 4。

參考附圖 2，此處更詳細說明適當系統，其中含括用於分離和循環烷基化反應／轉烷基化反應程序中含括組份的多階段居中回收區。如附圖 2 所示者，輸入進料流由新

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (19)

到的乙烯經由管線 1 1 和新到的苯經由管線 1 2 供給。管線 1 2 配備有預熱器 1 4 將苯流加熱至烷基化反應所欲溫度。此進料經由兩向、三方閥 1 6 和輸入管 1 0 運送至平行的烷基化反應區 1 8 和 2 0 之一或二者頂部，烷基化反應區包含多個串聯的觸媒床，每一個觸媒床都含有鋁矽石烷基化反應觸媒，此述於下文中。反應器的平均操作溫度以介於 $700^{\circ}\text{F} - 800^{\circ}\text{F}$ 之間為佳，操作壓力約 200 至 350 p s i a，以使苯維持氣態。

附圖 2 所示之系統的一般操作中，在大部分的操作循環期間內，反應區 1 8 和 2 0 以平行操作模式操作，它們同時運作。此時，調整閥 1 6 使得管線 1 0 中的輸入流粗分為二，以約等量流入兩個反應器中。一個反應器週期性地停頓以再生觸媒。在反應器 2 0 中的觸媒床再生時，調整閥 1 6 使得所有來自管線 1 0 的進料可以進入反應器 1 8，反之亦然。下文中將更詳細地描述此再生程序，但相對於以平行烷基化反應模式操作的反應器，再生程序的時間一般都相當短。反應器 2 0 中的觸媒床再生完全時，之後此觸媒可以回復運作，於適當點，可以使反應器 1 8 停頓以再生。各個觸媒床以相當低的空間速度長時間操作，當一個反應器週期性地停頓相當短的時間時，另一者以增進、相對較高的速度操作。舉例言之，在反應器 1 8 和 2 0 皆運作的系統一般操作期間內，進料流進入各個反應器中，使得空間速度約 $35 \text{ 小時}^{-1} \text{ L H S V}$ 。反應器 2 0 停頓時，進料速率維持不變，反應器 1 8 的空間速度約兩

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (20)

倍，達 $70 \text{ 小時}^{-1} \text{ L H S V}$ 。反應器 20 再生完全之時，使其再度運作，各個反應器的空間流動速度降低至 $35 \text{ 小時}^{-1} \text{ L H S V}$ 直到反應器 18 停頓為止，反應器 18 停頓時，反應器 20 的流率當再度提高至 $70 \text{ 小時}^{-1} \text{ L H S V}$ 。

較佳的反應器構造示於附圖 2 A。如此附圖中所示者，反應器 18 包含四個串聯的觸媒床 A、B、C 和 D。所示的實施例中，床 A、B 和 C 的上部或上端充填前述二氧化矽／氧化鋁比例較高的鋁矽石觸媒，即，二氧化矽／氧化鋁比例至少 2.75 的鋁矽石觸媒。最後一個床（床 D）底端充填二氧化矽／氧化鋁比例較低的鋁矽石觸媒，即，二氧化矽／氧化鋁比例低於 2.75 的鋁矽石觸媒。乙烯進料流經由管線 19 和調節閥 19 a、19 b 和 19 c 供應以提供乙烯的適當階段間注射。苯亦可由第二組苯供應管線 21 a、21 b 和 21 c 而由觸媒階段間引入。如已知者，平行反應器 20 可以設計成具有類似於如附圖 2 A 的反應器 18 所示之含有較高和較低二氧化矽／氧化鋁比例鋁矽石觸媒及類似歧管的分載觸媒床者。

回到附圖 2，來自烷基化反應器 18 和 20 之一或二者的流體由兩向三方輸出閥 24 和輸出管線 25 進入二階段苯回收區，此回收區的第一階段是預分餾管柱 27。操作管柱 27，得到包括苯的輕質塔頂餾出餾份，其經由管線 28 到達加熱器 14 的入口處，於此處與管線 12 中的苯混合，之後進入烷基化反應器輸入管線 10。含苯、乙

五、發明說明 (21)

苯和多乙基苯的重質液態餾份經由管線 3 0 到達苯分離區的第二個階段 3 2。階段 2 7 和 3 2 可以是任何適當類型的蒸餾管形式，基本上，是具有約 2 0 - 6 0 個盤的管柱。含有剩餘的苯之管柱 3 2 的塔頂餾出物經由管線 3 4 回到烷基化反應器輸入口。因此，管線 3 4 相當於附圖 1 的輸出管線 4 b。管柱 3 2 的重質餾底物經由管線 3 6 到達第二個分離區 3 8 以回收乙苯。來自管柱 3 8 的塔頂餾出物包含相當純淨的乙苯，其經由管線 4 0 用於儲存或用於任何適當的產物目的，管線 4 0 相當於附圖中的輸出線 4 a。舉例言之，此乙苯可以作為由乙苯之脫氫反應產製苯乙烯之設備的進料流。此餾底餾份含有多乙基苯、重質芳族物（如：枯烯和丁苯），且通常僅含少量乙苯，此餾底餾份經由管線 4 1 進入第三個多乙基苯分離區 4 2。如下文中所述者，管線 4 1 配備有調節閥 4 3，此閥可用以將一部分的餾底物導入轉烷基化反應器中。管柱 4 2 的塔底餾出物包含渣質，此渣質可以經由管線 4 4 由設備中引出以任何適當方式用於進一步用途。來自管柱 4 2 的塔頂餾出物包含多烷基化的芳族組份（含有二乙基苯和通常相當少量的三乙基苯）和次要量的乙基苯，此塔頂餾出物被引至轉烷基化反應區。類似前文中與烷基化反應器相關之描述，平行的轉烷基化反應器 4 5 和 4 6 以閥 4 7 和 4 8 而連接輸入和輸出點，反應器 4 5 和 4 6 可以同時運作，使得它們以平行模式操作。或者，僅有一個轉烷基化反應器運作，另一者進行再生操作以藉由儘量減少由管柱 3 8

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (22)

底部回收的乙苯量而去除觸媒床的焦炭，可以維持轉烷基化反應進料中的低乙苯含量，以使得轉烷基化反應朝產製乙苯的方向進行。由管柱 42 塔頂餾出物中引出的多乙基苯餾份通過管線 49 而與經由管線 50 供應的苯混合。之後，此混合物經由管線 51 用於運作中的轉烷基化反應器 45。較佳情況中，由管線 50 供應的苯進料的水含量相當低，約 0.05 重量% 或以下。較佳情況中，此水含量降低至約 0.02 重量% 或以下，不超過 0.01 重量% 更佳。此轉烷基化反應以前述方式操作以使得轉烷基化反應器內的苯和烷基化的苯維持液態。基本上，烷基化反應器和轉烷基化反應器可以在使得轉烷基化反應器的平均溫度約 150 °F - 550 °F 且平均壓力約 600 p s i 的條件下操作。轉烷基化反應器中所用的較佳觸媒是具有前述特徵的沸石 Y。苯與多乙基苯之間的重量比應至少 1 : 1，以介於 1 : 1 至 4 : 1 的範圍內為佳。

來自轉烷基化反應器的輸出物含有苯、乙苯和極少量的多乙基苯，其經由管線 52 進入苯回收區的初階段。此操作模式與前述 Butler 的 E P A 467, 007 中所揭示的一般操作模式不同。如此處所揭示者，來自轉烷基化反應器的輸出物進入苯回收區的第二階段（相當於附圖 2 的管柱 32）。其操作模式可以根據本發明，較佳情況中，如附圖 2 所示者，轉烷基化反應器輸出物可用於苯回收區的初階段 27。此提供了流體的苯和乙苯組成與來自烷基化反應器之流體大約相同的優點。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (23)

目前所述的操作中，來自乙苯分離管柱 3 8 的整個餾底餾份與來自此區域的塔頂餾出物一起進入第三個分離管柱 4 2，之後用於轉烷基化反應器。此操作模式提供了觸媒在轉烷基化反應器中，觸媒再生以提高觸媒活性的循環長度相當長的優點。本發明的另一實施例係藉由使得一部分的乙苯分離管柱輸出物經由閥 4 3 導至轉烷基化反應器中而達到此優點。令人訝異地，根據本發明地使蒸汽相烷基化反應與液態轉烷基化反應結合，可以使來自乙苯管柱之餾底物中的大部分直接導至轉烷基化反應器中，因此而降低此程序耗失的殘餘物量。與烷基化反應器併用以阻礙轉烷基化反應及增進乙苯產製時，此操作模式能夠相配合且特別有利。申請人的本發明不限於理論，相信將來自乙苯分離區之輸出物的絕大部分直接施用於轉烷基化反應器，使得因為初時引至轉烷基化反應中之低水含量而導致的製程蒸汽中的水含量低，至少能夠部分達到此效果。

如附圖 2 所示者，來自第二個分離區 3 8 流通管柱 4 2 的一部分的餾底物直接經由閥 4 3 和管線 5 4 進入轉烷基化反應器 4 5。乙苯管柱之餾底餾份的第二部分經由閥 4 3 和管線 5 5 施用於第三個分離管柱 4 2。管柱 4 2 的塔頂餾出餾份與管線 5 4 中的流通流體混合，所得的混合物經由管線 4 7 進入轉烷基化反應器。藉由使管柱 3 8 之餾底產物的實質部分通過管柱 4 2，可以減少系統漏失的渣質量。較佳情況中，此操作模式中，管柱 3 8 之餾底產物的實質部分通過多乙基苯管柱 4 2 直接導至轉烷基化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (24)

反應器。通常，經由管線 5 4 導至轉烷基化反應中的第一部分與初時經由管線 5 5 引至多乙基苯中的第二部分之間的重量的應介於約 1 : 2 至約 2 : 1 的範圍內。但是，此相對量可以在第一部分和第二部分之間的重量的比由約 1 : 3 至 3 : 1 的範圍內有很大的變化。由下列實例可以進一步瞭解本發明。

實例

在如附圖 2 和 2 a 所示的平行反應器中產製乙苯。觸媒床分別充填單斜晶型鋁矽石觸媒（稱為觸媒 A 和 B）。觸媒 A 的二氧化矽／氧化鋁比例通常介於約 2 0 0 至 2 7 5。觸媒 B 的二氧化矽／氧化鋁比介於約 2 7 5 至 3 5 0。以所用的觸媒單獨及合併地進行三個獨立的試驗。每個試驗的反應條件維持相同。單獨使用觸媒 A 和 B 的試驗，皆使用四觸媒床反應器。觸媒合併使用時，使用五觸媒床反應器，觸媒 B 用於初或較高處的四個觸媒床，觸媒 A 用於較低處的觸媒床。各個試驗的平均乙烯轉化和二甲苯含量列於下面的附表 1。

附表 1

	乙烯轉化率	二甲苯含量(ppm)
僅觸媒 A	99.4%	1070
僅觸媒 B	99.15%	819
觸媒 A/B	99.69%	950

五、發明說明 (25)

多階段烷基化反應器之反應區內使用合併的較高和較低二氧化矽／氧化鋁比例鋁矽石觸媒可以有效地降低雜質量及減少多烷基化的芳族物形成，並使得烷基化劑有較高的總轉化率。前述乙苯之產製中，二氧化矽／氧化鋁比例較高的鋁矽石觸媒之特徵在於雜質和所不欲的副產物（基本上是二甲苯、二乙基苯、枯烯和“重質物”，即，超過 185℃ 的餾份）較少，但乙烯總轉化率略為降低（如：由約 99.5% 至約 99.2%）。二氧化矽／氧化鋁比例較低的鋁矽石觸媒之特徵在於活性較高，使得乙烯總轉化率較高，但雜質略多。因此，在反應區初階段未被轉化之未反應掉的乙烯在離開反應器之前，可以藉由在反應區的最後或較後階段中使用二氧化矽／氧化鋁比例較低的鋁矽石觸媒而轉化。此不會使二甲苯或其他雜質產量顯著提高。二氧化矽／氧化鋁比例較高和較低的鋁矽石觸媒於反應區之不同階段的合併及合作效果使得產物整體品質獲得改善及反應器效率較高。反應區的初階段使用二氧化矽／氧化鋁比例較高的鋁矽石觸媒之烷基化反應亦使得較高的乙烯注入速率成為可能，此相當於較低的苯／乙烯比例和更高的輸出量。相較於使用二氧化矽／氧化鋁比例介於約 200 至 250 的之鋁矽石觸媒情況，使用二氧化矽／氧化鋁比例介於 300 和 350 之間的鋁矽石，輸出率提高 10 至 25%。在反應區的較後階段合併使用二氧化矽／氧化鋁比例較低的觸媒時，乙烯烷基化劑的耗失減少，雜質和多乙基苯渣質減少。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

編

五、發明說明 (26)

已經描述了本發明的特定實施例，應瞭解此能夠提供關於此技術者修飾建議，希望能含括所附申請專利範圍內所有這樣的修飾。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

綴

四、中文發明摘要 (發明之名稱：以觸媒分載 (split-load) 方式進行之氣相烷基化反應)

藉烷基化反應在分載之具有不同二氧化矽／氧化鋁比例的單斜晶鋁矽石 (silicalite) 烷基化反應觸媒上產製乙苯。含苯和乙烯的進料被供至具有多個串聯觸媒床的多階段烷基化反應區。至少一個觸媒床含有二氧化矽／氧化鋁比例至少 275 的第一種單斜晶型鋁矽石觸媒。至少一個其他觸媒床含有二氧化矽／氧化鋁比例低於約 275 的第二種單斜晶型鋁矽石觸媒。此烷基化反應區的操作溫度和壓力使得苯呈氣相，以於單斜晶型鋁矽石觸媒存在時，引發芳族基質的氣相烷基化反應，以製得烷基化產物。之後自反應區引出此烷基化產物以便分離及回收。相較於僅使用其中一種觸媒時，使用分載的觸媒能夠以經改善的效率製得純度較高的乙苯產物。

英文發明摘要 (發明之名稱：

GAS PHASE ALKYLATION WITH SPLIT LOAD OF CATALYST

Ethylbenzene is produced by alkylation over a split load of monoclinic silicalite

alkylation catalysts having different silica/alumina ratios. A feedstock containing benzene and ethylene is applied to a multi-stage alkylation reaction zone having a plurality of series-connected catalyst beds. At least one catalyst bed contains a first monoclinic silicalite catalyst having a silica/alumina ratio of at least 275. At least one other catalyst bed contains a second monoclinic silicalite catalyst having a silica/alumina ratio of less than about 275. The alkylation reaction zone is operated at temperature and pressure conditions in which the benzene is in a gaseous phase to cause gas-phase alkylation of the aromatic substrate in the presence of the monoclinic silicalite catalysts to produce an alkylation product. The alkylation product is then withdrawn from the reaction zone for separation and recovery. The use of the split load of catalyst allows a higher purity ethylbenzene product to be produced at improved efficiencies than if only one of the catalysts were used by itself.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

1. 一種用於芳族基質之蒸汽相烷基化反應的方法，其特徵為其包含：

使用有多個串聯觸媒床的多階段烷基化反應區，其中，至少一個觸媒床含有選定的二氧化矽／氧化鋁比例的第一種單斜晶型鋁矽石觸媒，且至少一個其他後續觸媒床含有選定的二氧化矽／氧化鋁比例比第一個觸媒床來得低的第二種單斜晶型鋁矽石觸媒，此第二種觸媒能夠與第一種觸媒相配伍且對於烷基化劑的轉化活性與第一種觸媒不同，產製多烷基化的芳族組份之活性也與第一種觸媒不同；

將芳族基質和烷基化劑進料引至多階段反應區中；

烷基化反應區於使得芳族基質處於氣相的溫度和壓力條件下操作，以於單斜晶型鋁矽石觸媒存在的情況下，引發芳族基質的氣相烷基化反應而產製烷基化反應產物，此反應產物中含有單烷基化的芳族組份與多烷基化的芳族組份；及

由反應區引出烷基化反應產物。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，芳族基質是苯，烷基化劑是乙基化劑或丙基化劑。

3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，至少一個含有第一種觸媒的觸媒床構成反應區的初階段，至少一個含有第二種觸媒的其他觸媒床構成反應區的較後階段。

4. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，進料的芳族基質／烷基化劑重量比介於1.0至2.5的範圍內。

5. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，第一種觸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

媒的二氧化矽／氧化鋁比例為至少 2 7 5，第二種觸媒的二氧化矽／氧化鋁比例為低於 2 7 5。

6．如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，第一種觸媒的二氧化矽／氧化鋁比例在 3 0 0 至 3 5 0 的範圍內，第二種觸媒的二氧化矽／氧化鋁比例在 2 0 0 至 2 5 0 的範圍內。

7．如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，反應區包含 4 至 8 個觸媒床。

8．如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，第一和第二種觸媒的晶體尺寸分別低於一微米。

9．如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，烷基化劑是 α -烯烴。

1 0．一種用於苯之蒸汽相乙基化反應的方法，其特徵在於其包含：

使用有多個串聯觸媒床的多階段烷基化反應區，其中，至少一個觸媒床含有二氧化矽／氧化鋁比例為 3 0 0 至 3 5 0 的第一種單斜晶型鋁矽石烷基化觸媒，且此觸媒在烷基化反應區中轉化乙烯的活性相對低且相對於在該烷基化反應區中生產乙苯的效率，多烷基化的芳族組份產率相對低，而至少一個其他觸媒床含有二氧化矽／氧化鋁比例低於 2 0 0 至 2 5 0 的第二種單斜晶型鋁矽石烷基化觸媒，且相較於第一種觸媒，第二種分子篩烷基化反應觸媒的乙烯轉化活性相對高且多烷基化的芳族組份之產率比第一種觸媒來得高；

六、申請專利範圍

將大部分的第一種分子篩烷基化反應觸媒摻於至少一個觸媒床中，大部份的第二種分子篩烷基化反應觸媒摻入至少一個其他的觸媒床中；

將苯和乙烯以苯／乙烯重量比為10至25的比例引至多階段反應區中；

烷基化反應區於使得苯呈氣相的溫度和壓力條件下操作，以於單斜晶型鋁矽石觸媒存在的情況下，引發苯的氣相乙基化反應而產製烷基化反應產物，此烷基化反應產物包含乙苯和多烷基化的芳族組份（包括二甲苯和二乙基苯）之混合物；及

由反應區引出烷基化反應產物及

供應烷基化反應產物至居中的回收區，而自烷基化反應產物中分離和回收乙苯及分離和回收多烷基化的芳族組份，至少一部分的多烷基化芳族組份用於居中回收區的轉烷基化反應區，且其中，苯用於轉烷基化反應區，轉烷基化反應區的操作溫度和壓力條件引發多烷基化的芳族組份之不對稱反應而製得不對稱產物，此不對稱產物中的乙苯含量提高，多烷基化的芳族組份含量降低。

11．如申請專利範圍第10項之方法，其中，轉烷基化反應區含有沸石Y轉烷基化反應觸媒，且操作溫度和壓力足以使得轉烷基化反應區中的進料維持液態。

12．如申請專利範圍第10項之方法，其中，至少一個含有第一種觸媒的觸媒床構成反應區的初階段，至少一個含有第二種觸媒的其他觸媒床構成反應區的較後階段

六、申請專利範圍

。

1 3 . 如申請專利範圍第 1-0 項之方法，其中，反應區包含 4 至 8 個觸媒床。

1 4 . 如申請專利範圍第 1 0 項之方法，其中，第一和第二種觸媒的晶體尺寸分別低於一微米。

1 5 . 如申請專利範圍第 1 0 項之方法，其中，相較於存在於烷基化反應器中的第二種觸媒，第一種觸媒存在於烷基化反應器中作為主要觸媒。

1 6 . 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，芳族基質是苯，烷基化劑是乙烯，單烷基化的芳族基質是乙苯。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

公告

附件 A: 第 88116690 號專利申請案中文說明書(含申請專利範圍)修正本
民國 90 年 4 月呈

申請日期	88 年 9 月 29 日
案 號	88116690
類 別	C07C 2/66, 15/093

A4
C4

年 月 日
90. 4. 1

修正
補充

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書 448140

一、發明 名稱	中 文	以觸媒分載 (split-load) 方式進行之氣相烷基化反應
	英 文	Gas phase alkylation with split load of catalyst
二、發明 創作人	姓 名	(1) 詹姆士·米瑞爾 Merrill, James T. (2) 詹姆士·布特勒 Butler, James R. (3) 亞希·荷曲 Ghosh, Ashim Kumar
	國 籍	(1) 美國 (2) 美國 (3) 美國
	住、居所	(1) 美國德州凱帝福特拉洛米二二〇二號 2202 Fort Laramie Drive, Katy, TX 77449, U.S.A. (2) 美國德州·休斯頓·克瑞斯河大道一五七一八號 15718 Crestbrook Drive, Houston, TX 77059, USA (3) 美國德州休士頓松溪東路三四一八號 3418 East Pinebrook Way, Houston, TX 77059 U.S.A.
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 芬娜工業技術股份有限公司 Fina Technology, Inc.
	國 籍	(1) 美國
	住、居所 (事務所)	(1) 美國德克薩斯州·達拉斯第四一〇號郵政信箱 P. O. Box 410, Dallas, TX 75221, USA
	代 表 人 姓 名	(1) 米爾頓·諾伍·查爾斯 Cheairs, Milton Norwood

裝

訂

線

六、申請專利範圍

1. 一種用於芳族基質之蒸汽相烷基化反應的方法，其特徵為其包含：

使用有多個串聯觸媒床的多階段烷基化反應區，其中，至少一個觸媒床含有選定的二氧化矽／氧化鋁比例的第一種單斜晶型鋁矽石觸媒，且至少一個其他後續觸媒床含有選定的二氧化矽／氧化鋁比例比第一個觸媒床來得低的第二種單斜晶型鋁矽石觸媒，此第二種觸媒能夠與第一種觸媒相配伍且對於烷基化劑的轉化活性與第一種觸媒不同，產製多烷基化的芳族組份之活性也與第一種觸媒不同；

將芳族基質和烷基化劑進料引至多階段反應區中；

烷基化反應區於使得芳族基質處於氣相的溫度和壓力條件下操作，以於單斜晶型鋁矽石觸媒存在的情況下，引發芳族基質的氣相烷基化反應而產製烷基化反應產物，此反應產物中含有單烷基化的芳族組份與多烷基化的芳族組份；及

由反應區引出烷基化反應產物。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，芳族基質是苯，烷基化劑是乙基化劑或丙基化劑。

3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，至少一個含有第一種觸媒的觸媒床構成反應區的初階段，至少一個含有第二種觸媒的其他觸媒床構成反應區的較後階段。

4. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，進料的芳族基質／烷基化劑重量比介於1.0至2.5的範圍內。

5. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，第一種觸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂