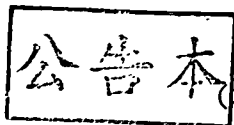


(此處由本局於收
文時黏貼條碼)

854268

發明專利說明書



(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97103509

※申請日期：97年01月30日

※IPC分類：C10G 50/00 (2006.01)

C07C 2/66 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 烷基芳族物質的改良製造方法

(英) Improved alkylaromatic production process

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 艾克頌美孚化學專利股份有限公司

(英) EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.

代表人：(中) 1. 法蘭克 瑞德

(英) 1. REID, FRANK E.

地 址：(中) 美國德州海灣鎮海灣大道五二〇〇號

(英) 5200 Bayway Drive, Baytown, TX 77520, U.S.A.

國籍：(中英) 美國 U.S.A.

三、發明人：(共 4 人)

1. 姓 名：(中) 麥可 克拉克

(英) CLARK, MICHAEL C.

國 籍：(中) 美國

(英) U.S.A.

2. 姓 名：(中) 克莉斯汀 艾利亞

(英) ELIA, CHRISTINE N.

國 籍：(中) 美國

(英) U.S.A.

3. 姓 名：(中) 佛德瑞克 洛

(英) LO, FREDERICK Y.

國 籍：(中) 美國

(英) U.S.A.

4. 姓 名：(中) 馬修 文森

(英) VINCENT, MATTHEW J.

國 籍：(中) 美國

(英) U.S.A.

四、聲明事項：◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國 ; 2007/02/09 ; 60/900,638 ☒ 有主張優先權

五、中文發明摘要

發明之名稱：烷基芳族物質的改良製造方法

本揭示內容提供一種選擇性製造所欲之單烷基化芳族化合物的方法，其包含於反應區內在至少部份液相條件下及含有多孔結晶物質之觸媒存在下將可烷基化芳族化合物與烷基化劑接觸的步驟，自擠出物中製得之該觸媒含有尺寸在約 125 微米至約 790 微米且有效因子比原始擠出物增加約 25%至約 750%的催化性微粒物質，並具有外表面積對體積比大於約 79 cm^{-1} 。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

IMPROVED ALKYLAROMATIC PRODUCTION PROCESS

The present disclosure provides a process for selectively producing a desired monoalkylated aromatic compound comprising the step of contacting in a reaction zone an alkylatable aromatic compound with an alkylating agent in the presence of catalyst comprising a porous crystalline material under at least partial liquid phase conditions, said catalyst manufactured from extrudate to comprise catalytic particulate material of from about 125 microns to about 790 microns in size, having an Effectiveness Factor increased from about 25% to about 750% from that of the original extrudate, and having an external surface area to volume ratio of greater than about 79 cm^{-1} .

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本揭示內容係關於一種製造烷基芳族化合物，特別是單烷基芳族化合物（如乙基苯、枯烯及第二丁基苯）的方法機制。

【先前技術】

舉例之，烷基芳族化合物如乙基苯及枯烯是有價值的商品型化學品，其在工業上可各別用於製造苯乙烯單體及用於共同製造苯酚與甲基乙基酮。事實上，製造苯酚之共同路徑包含牽涉到使苯與丙烯進行烷基化而製造枯烯，接著使枯烯氧化成相應之氫過氧化物，然後使氫過氧化物斷裂而製造等莫耳量之苯酚及丙酮的方法。乙基苯可藉由許多不同的化學方法而製造。已達成顯著商業上成功程度的方法之一係在實心、酸性 ZSM-5 沸石觸媒存在下使苯與乙烯進行氣相烷基化作用。此乙基苯製造方法之實例係揭示於美國專利 3,751,504 號（Keown）、4,547,605 號（Kresge）及 4,016,218 號（Haag）。

已達成顯著商業成功的另一方法係在從苯及乙烯中製造乙基苯的液相法，由於此方法係在比氣相法還低的溫度下操作，所以趨向於產生低產量之副產物。舉例之，美國專利 4,891,458 號（Innes）係揭示乙基苯與 β 沸石的液相合成，而美國專利 5,334,795 號（Chu）係揭示 MCM-22 在乙基苯之液相合成中的用途。

枯烯已藉由在 Friedel-Crafts 觸媒（特別是實心磷酸或氯化鋁）上使苯與丙烯進行液相烷基化作用而商業化製造多年。然而，對使苯之丙基化而生成枯烯而言，近年來頃發現以沸石為基礎之觸媒系統更有活性及選擇性。舉例之，美國專利 4,992,606 號（Kushnerick）係揭示 MCM-22 在苯與丙烯之液相烷基化作用中的用途。

典型地，烴轉化方法（如芳族化合物之烷基化作用）中所用之沸石觸媒係為圓柱狀擠出物。然而，如自美國專利 3,966,644 號（Gustafson）中得知，具有高表面對體積比的造形觸媒粒子（如那些具有多波瓣狀橫切面者）在受限的擴散程序（如氫化作用）中可產生增進的結果。

而且，自美國專利 4,441,990 號（Huang）中得知，具有位於中央之非圓柱狀孔徑的多波瓣觸媒粒子可減少試劑之擴散途徑及越過已裝填觸媒床的壓降，同時還可使因破碎、磨損及壓碎所致之觸媒損失量減至最低。特定言之，'990 號之實施例 8 係揭示對 410℃ 及 2169 kPa-a 壓力（千帕絕對壓）下苯之乙基化作用而言，空心之三波瓣狀及四波瓣狀 ZSM-5 觸媒比相同長度之實心圓柱狀觸媒更有活性及選擇性。在這些條件下，試劑必需係在氣相中。

最常用於這些方法機制的通用商品化觸媒為 0.159 公分圓柱狀或 0.127 公分四波瓣狀的擠出物。前者之擠出物約略為 1550 至 1600 微米尺寸，後者約略為 1250 至 1300 微米。

現有之供製造烷基芳族化合物（如乙基苯及枯烯）的

烷基化方法本質上會產生多烷基化物質及所欲之單烷基化產物。所以，正常的是以額外的芳族進料（如苯）使這些多烷基化物質轉烷基化而產生額外的單烷基化產物（如乙基苯及枯烯），或藉由使這些多烷基化物質再循環到烷基化反應器中，或更常地係藉由將這些多烷基化物質送進分開的轉烷基化反應器內。已用於芳族物質之烷基化（例如，苯與乙烯或丙烯之烷基化作用），及多烷基化物質（如聚乙基苯和聚異丙基苯）之烷基化作用的觸媒實例係列於美國專利 5,557,024 號（Cheng），其包括 MCM-49、MCM-22、PSH-3、SSZ-25、沸石 X、沸石 Y、貝它（ β ）沸石、酸脫鋁之絲光沸石及 TEA-絲光沸石。同時，在 TEA-絲光沸石之小結晶（ < 0.5 微米）形式上的轉烷基化作用係揭示於美國專利 6,984,764 號（Roth 等人）。

在烷基化步驟是於液相進行的例子中，也為人喜愛的是在液相條件下進行轉烷基化步驟。然而，在相對低溫度下操作時液相程序會對觸媒強行增加需求，特別是在轉烷基化步驟中，因其中大量的多烷基化物質必須轉化為額外的單烷基化產物且不能產生不想要的副產物。經證明在枯烯製造之例子中此為一顯著問題，因其中現有之觸媒不是已缺乏所欲之活性，就是已導致相當大量副產物（如乙基苯及正丙基苯）之生成。

美國專利 6,888,037 號（Dandekar 等人）揭示一製造枯烯之方法，其包含在至少部份液相條件之烷基化條件下將苯及丙烯與微粒分子篩烷基化觸媒接觸的步驟，其中該

烷基化劑觸媒之粒子具有約 80 至小於 200 英吋⁻¹之表面積對體積比。根據美國專利 6,888,037 號，苯之液相丙基化作用不像苯之液相乙基化作用般，其對粒子內（大孔性）擴散限制很敏感。特定言之，藉由選擇烷基化觸媒粒子之形狀和尺寸以使表面對體積比在特定範圍內，則無需過度地增加越過第一觸媒床的壓降即可減少粒子內之擴散距離。結果，用於苯之丙基化作用的觸媒活性便可增加。同時也可減低觸媒對不想要之多烷基化物質（如二異丙基苯（DIPB））的選擇率。

美國專利申請案序號 60/808,192 號揭示一在烷基化反應區內製造單烷基化芳族化合物之方法，該方法包含（1）在該烷基化反應區內提供可烷基化芳族化合物、烷基化劑、及催化性微粒物質的步驟；及（2）在維持烷基化條件的該烷基化反應區內將該可烷基化芳族化合物及該烷基化劑與該催化性微粒物質接觸，而形成含有該單烷基化芳族化合物之產物及多烷基化芳族化合物（類）的步驟，其中大部份之該催化性微粒物質具有大於約 79 cm⁻¹的表面積對體積比。

根據本揭示內容，出乎意料地頃發現，在一特定觸媒存在下所進行的本揭示內容之反應可使活性及選擇率產生獨特的結合，同時也使該方法不會遭受到無法接受的橫跨觸媒床之壓降，其中該觸媒係自擠出物中製得且含有尺寸在約 125 微米至約 790 微米之狹窄範圍而有效因子（下文將有所定義）比原始擠出物增加約 25%至約 750%的催化

性微粒物質。當程序牽涉到製造單烷基化產物之液相烷基化作用，特別是苯生成乙基苯或枯烯的液相烷基化作用時，此為特定之例子。在此方法中，此舉可排除在許多困難的轉烷基化反應實例中（即不想要之大量多烷基化物質的轉化作用）之需求。

【發明內容】

根據本發明，係提供一種選擇性製造所欲之單烷基化芳族化合物的改良方法，其包含於反應區內在至少部份液相條件下及含有多孔結晶物質之觸媒存在下將可烷基化芳族化合物與烷基化劑接觸的步驟，自擠出物中製得之該觸媒含有尺寸在約 125 微米至約 790 微米且有效因子（下文將有所定義）比原始擠出物增加約 25%至約 750%的催化性微粒物質。本揭示內容之方向係一種在反應區內選擇性製造單烷基化苯的改良烷基化方法，其包含在含有多孔結晶物質之烷基化觸媒存在下及足以引起烷基化的烷基化條件下使苯與烷基化劑反應的步驟，自擠出物中製得之該觸媒含有尺寸在約 125 微米至約 790 微米且有效因子（下文將有所定義）比原始擠出物增加約 25%至約 750%的催化性微粒物質。舉例之，用於本發明方法之觸媒可包括 MCM-22 家族物質、具有貝它（ β ）沸石結構之結晶分子篩、或具有在 12.4 ± 0.25 、 6.9 ± 0.15 、 3.57 ± 0.07 及 3.42 ± 0.07 埃有著 d-間距最大值之 X-射線繞射圖的分子篩，自擠出物中製得之該觸媒含有尺寸在約 125 微米至約 790 微

米且有效因子（下文將有所定義）比原始擠出物增加約 25%至約 750%的催化性微粒物質。更特定言之，用於本文之觸媒可包括具有貝它結構之結晶分子篩、MCM-22 家族物質（即 MCM-22）、或彼等之混合物。

用於本揭示內容之觸媒較佳地包含 MCM-22 家族物質，例如具有 MCM-22、PSH-3、SSZ-25、ERB-1、ITQ-1、ITQ-2、ITQ-30、MCM-36、MCM-49 或 MCM-56 之結構及彼等之混合物的結晶矽酸鹽。

【實施方式】

本文中列舉的所有專利、專利申請案、試驗步驟、優先權文獻、論文、公告、指南、及其他文獻在某程度上其揭示內容和本發明揭示內容不一致時也將全部併入供參考，且此一併入中之所有權限係被允許的。

本文所列之數字下限及數字上限乃意圖表示從任何下限至任何上限之範圍。

如本專利說明書中所使用，“框架形式”一詞係在“Atlas of Zeolite Framework Types,” 2001 所描述的情況中使用。

如本文所使用，週期表族群之編號一覽表係如 Chemical and Engineering News, 63(5), 27(1985)中所用般。

如本文所使用，“MCM-22 家族物質”（或“MCM-22 家族之物質”或“MCM-22 家族分子篩”）一詞包括如下：

由普通第一級結晶結構單位，即“具有 MWW 架構拓撲之單位晶胞”製得的分子篩。單位晶胞 (unit cell) 係為原子之空間排列，其係以三度空間鋪陳以便描述如”Atlas of Zeolite Framework Types“，Fifth edition, 2001 中所述之晶體，其全部內容將併入本文供參考。

由普通第二級結構單元製得之分子篩，係為此類 MWW 架構拓撲單位晶胞的二度空間鋪陳，而形成“一個單位晶胞厚度之單層”，較佳地為一個 c-單位晶胞厚度；

由普通第二級結構單元製得之分子篩，“為一或一個以上單位晶胞厚度之層”，其中該一個以上單位晶胞厚度之層係自堆疊、填密、或結合至少兩個具有 MWW 架構拓撲之一單位晶胞厚度的單層中製造。此類第二級結構單元之堆疊可為規則方式、不規則方式、無規方式、及彼等之任何組合；或

由具有 MWW 架構拓撲之單位晶胞經由任何規則或無規之 2 度空間或 3 度空間之組合所製得的分子篩。

MCM-22 家族物質可依具有在 12.4 ± 0.25 、 3.57 ± 0.07 及 3.42 ± 0.07 埃有著 d-間距最大值之 X-射線繞射圖（煅燒或合成）的特徵來表現。MCM-22 家族物質也可依具有在 12.4 ± 0.25 、 6.9 ± 0.15 、 3.57 ± 0.07 及 3.42 ± 0.07 埃有著 d-間距最大值之 X-射線繞射圖（煅燒或合成）的特徵來表現。用來表現該分子篩之特徵的 X-射線繞射數據係經由標準技巧並使用銅之 K- α 雙值做為入射輻射及配備閃光計數器且又連結電腦作為收集系統之繞射儀而獲得。

屬於 MCM-22 家族之物質包括 MCM-22 (揭示於美國專利 4,954,325 號) 、 PSH-3 (揭示於美國專利 4,439,409 號) 、 SSZ-25 (揭示於美國專利 4,826,667 號) 、 ERB-1 (揭示於歐洲專利 0293032 號) 、 ITQ-1 (揭示於美國專利 6,077,498 號) 、 ITQ-2 (揭示於國際專利公告案 WO97/17290 號) 、 ITQ-30 (揭示於國際專利公告案 WO 2005118476 號) 、 MCM-36 (揭示於美國專利 5,250,277 號) 、 MCM-49 (揭示於美國專利 5,236,575 號) 、 MCM-56 (揭示於美國專利 5,362,697 號) 、 UZM-8 (揭示於美國專利 6,756,030 號) 。該等專利之全部內容將併入本文供參考。

需理解的是上述之 MCM-22 家族分子篩和習知之大孔沸石烷基化觸媒，如絲光沸石有所區別，因為 MCM-22 家族物質具有 12-環狀表面袋，其和分子篩之 10-環狀內孔系統不相通。

以視為 MWW 型拓撲之 IZA-SC 所命名的沸石物質係為多層物質，其具有因 10 及 12 員環之存在而引起的兩個微孔系統。The Atlas of Zeolite Framework Types 分類出五個具有此一相同拓撲之不同指定物質：MCM-22、ERB-1、ITQ-1、PSH-3、及 SSZ-25。

頃發現，MCM-22 家族分子篩可用於各種烴轉化方法中。MCM-22 家族分子篩之實例有 MCM-22、MCM-49、MCM-56、ITQ-1、PSH-3、SSZ-25、及 ERB-1。此類分子篩可用在芳族化合物之烷基化上。舉例之，美國專利

6,936,744 號揭示一製造單烷基化芳族化合物（特別是枯烯）的方法，其包含在至少部份液相條件及轉烷基化觸媒存在下將多烷基化芳族化合物與可烷基化芳族化合物接觸而產生單烷基化芳族化合物的步驟，其中轉烷基化觸媒包含至少兩種不同結晶分子篩之混合物，其中每一分子篩係選自貝它沸石、沸石 Y、絲光沸石及具有在 12.4 ± 0.25 、 6.9 ± 0.15 、 3.57 ± 0.07 及 3.42 ± 0.07 埃有著 d-間距最大值之 X-射線繞射圖的物質。

本揭示內容係關於一種藉由使可烷基化芳族化合物（特別是苯）進行液相或部份液相烷基化作用而製造單烷基化芳族化合物（特別是乙基苯、枯烯或第二丁基苯）的改良方法機制。更特定言之，本發明係使用一種含有多孔結晶物質的觸媒組成物，自擠出物中製得之該觸媒含有尺寸在約 125 微米至約 790 微米且有效因子（下文將有所定義）比原始擠出物增加約 25% 至約 750% 的催化性微粒物質，以尺寸在約 260 微米至約 700 微米且有效因子（下文將有所定義）比原始擠出物增加約 50% 至約 650% 更特別。用於本揭示內容之觸媒組成物將包含具有外表面積對體積比大於約 79 cm^{-1} 的催化性微粒物質，而以大於約 79 cm^{-1} 至約 374 cm^{-1} 更特別。

有效因子一般係定義為在質量輸送限制下之反應速率除以沒有質量輸送限制之反應速率。有效因子的詳細討論可在一般論文的此類主題上發現，例如“Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis” by C. N. Satterfield；及“Mass

Transfer in Heterogeneous Catalysis”, Robert Krieger Publishing Co., Malabar, FL, 1980, original edition, M.I.T. Press, Cambridge, MA, 1970, 其將併入本文供參考。在某些具體實施例中當觸媒於測量期間減活化時，反應速率常數係藉由排除觸媒減活化的結果而測量，例如在減活化之前經由外插反應速率而測量反應速率常數。在本揭示內容中，有效因子係計算為待試驗之觸媒的烷基化反應速率常數除以沒有質量傳遞限制之烷基化反應的速率常數。烷基化反應之速率常數的計算係以批次反應中之二級速率式的解答為基礎，此可於“Elements of Chemical Reaction Engineering”, Fogler, H. Scott, P T R Prentice-Hall, Inc., 1992, §8.3.1 & §5.6.2 中發現。關於批次式枯烯試驗之更多詳情可於隨後段落“Test Sequence for Cumene Manufacture in Batch Test”中發現。在沒有質量傳遞限制之條件下測量的二級速率常數係自所測得之速率中估算使用無限小的粒子時最大值反應速率為何而算出，其中速率常數係在沒有減活性的條件下測量，例如在減活化之前經由外插反應速率。

本文中關於可用作為進料之可烷基化芳族化合物之“芳族”一詞經明瞭係與此藝中的範圍一致。此乃包括經取代及未取代之單核-和多核化合物。假使在所選擇之反應條件下可維持充份的催化活性，便可使用具有雜原子之芳族特性的化合物。

本文中可被烷基化之經取代芳族化合物必須具有至少

一個氫原子直接鍵結在該芳族核上。芳族環可經一或多個烷基、芳基、烷芳基、烷氧基、環烷基、鹵素、及/或其他不會干擾烷基化反應之基團取代。

適當之芳族化合物包括苯、萘、蒽、稠四苯、菲、蒹、及菲，而以苯較佳。

一般而言，可作為芳族化合物上之取代基的烷基含有 1 至約 22 個碳原子，通常為約 1 至 8 個碳原子，最常的是約 1 至 4 個碳原子。

適當之經烷基取代的芳族化合物包括甲苯、二甲苯、異丙基苯、正-丙基苯、 α -甲基萘、乙基苯、均三甲基苯、均四甲基苯、甲基異丙基苯、丁基苯、假枯烯、鄰-二乙基苯、間-二乙基苯、對-二乙基苯、異戊基苯、異己基苯、五乙基苯、五甲基苯、1,2,3,4-四乙基苯、1,2,3,5-四甲基苯、1,2,4-三乙基苯、1,2,3-三甲基苯、間-丁基甲苯、對-丁基甲苯、3,5-二乙基甲苯、鄰-乙基甲苯、對-乙基甲苯、間-丙基甲苯、4-乙基-間-二甲苯、二甲基萘、乙基萘、2,3-二甲基蒽、9-乙基蒽、2-甲基蒽、鄰-甲基蒽、9,10-二甲基菲、及 3-甲基-菲。高分子量之烷基芳族化合物也可使用作為起始物質，其包括藉由使芳族有機物與烯烴寡聚物進行烷基化所產生之芳族有機物。此藝中此類產物通常稱為烷基化物且包括己基苯、壬基苯、十二烷基苯、十五烷基苯、己基甲苯、壬基甲苯、十二烷基甲苯、十五烷基甲苯，等。通常烷基化物係以高沸點餾份獲得，其中連接在芳族核之烷基大小係在約 C_6 至約 C_{12} 中變化。

當枯烯或乙基苯係為所欲之產物時，本發明方法會產生可接受的些微副產物，例如，各別為正-丙基苯及二甲苯。在此情況下製得之這些副產物可小於約 100 wppm。

含有苯、甲苯及/或二甲苯之重整產物係組成本揭示內容之烷基化方法的特別有用之進料。

可用於此揭示內容之方法的烷基化劑通常包括具有一或多個有用之烷基化脂族基團的任何脂族或芳族有機化合物，該烷基化脂族基團能與可烷基化芳族化合物反應，且較佳地具有 1 至 5 個碳原子之烷基化基團。適當之烷基化劑實例有烯烴、如乙烯、丙烯、丁烯類如 1-丁烯、2-丁烯或異丁烯、戊烯類；醇類（包含一元醇、二元醇、三元醇等）如甲醇、乙醇、丙醇類、丁醇類、及戊醇類；醛類如甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、及正-戊醛；及烷基鹵如甲基鹵、乙基鹵、丙基鹵類、丁基鹵類、及戊基鹵類，等等。這些化合物之混合物也可使用，例如丙烯與丙醇之混合物。

在本揭示內容之烷基化方法中高級烯烴之混合物也可用作為烷基化劑。據此，為各種煉油廠流之主要成份的乙烯、丙烯、丁烯類、及/或戊烯類之混合物，亦即燃料氣體，含有乙烯、丙烯等之氣體工廠廢氣，含有輕質烯烴之石腦油裂解廠廢氣，煉油廠 FCC 丙烷/丙烯流等都是有用的烷基化劑。舉例說明之，典型之 FCC 輕質烯烴流具有下列組份：

	重量%	莫耳%
乙烷	3.3	5.1
乙烯	0.7	1.2
丙烷	4.5	15.3
丙烯	42.5	46.8
異丁烷	12.9	10.3
正丁烷	3.3	2.6
丁烯類	22.1	18.32
戊烷類	0.7	0.4

可自本揭示內容之方法中獲得的反應產物包括取自苯與乙烯反應的乙基苯、苯與丙烯反應之枯烯、甲苯與乙烯反應的乙基甲苯、甲苯與丙烯反應之異丙基甲苯、及苯與正-丁烯反應之第二丁基苯。本揭示內容之特別佳的方法機制係關於藉使苯與丙烯烷基化而製造之枯烯及藉使苯與乙烯烷基化而製造之乙基苯。

該等反應物可部份或全部為液相，並可為純的，也就是說，沒有故意地以其他物質混合或稀釋，或是該等反應物可藉助於載劑氣體或稀釋劑（如氫、甲烷及/或氮氣）而與觸媒組成物接觸。

本揭示內容之烷基化方法係在有效的烷基化條件下於適當之反應區中使有機反應物（即該可烷基化芳族化合物及該烷基化劑）與當前所需之觸媒接觸而進行。此類條件包括溫度約 0℃ 至約 500℃（以約 10℃ 至約 260℃ 為較佳）、壓力約 20 至約 25000 kPa-a（以約 100 至約 5500 kPa-a 為較佳）、可烷基化芳族化合物對烷基化劑之莫耳

比約 0.1 : 1 至約 50 : 1 (以約 0.5 : 1 至約 10 : 1 為較佳) 、 及以烷基化劑為基礎之進料每小時重量空間速度 (WHSV) 約 0.1 至 500 hr^{-1} (以約 0.1 至約 100 hr^{-1} 為較佳) 。

當苯與乙烯進行烷基化而生成乙基苯時，此烷基化反應較佳地係在包括溫度約 150°C 至約 300°C (以約 170°C 至約 260°C 更佳) 、 壓力至高約 20400 kPa-a (以約 2000 至約 5500 kPa-a 更佳) 、 以乙烯烷基化劑為基礎之每小時重量空間速度 (WHSV) 約 0.1 至約 20 hr^{-1} (以約 0.5 至約 6 hr^{-1} 更佳) 、 及烷基化反應區內苯對乙烯之比約 0.5 : 1 至約 100 : 1 莫耳 (以 0.5 : 1 至 50 : 1 莫耳為較佳，以約 1 : 1 至約 30 : 1 莫耳更佳，約 1 : 1 至約 10 : 1 莫耳最佳) 的條件下於液相中進行。

當苯與丙烯進行烷基化而生成枯烯時，此反應可在包括溫度至高約 250°C (以至高約 150°C 較佳，如約 10°C 至約 125°C) 、 壓力約 25000 kPa-a 或更少 (如約 100 至約 3000 kPa-a) 、 以丙烯烷基化劑為基礎之每小時重量空間速度 (WHSV) 約 0.1 hr^{-1} 至約 250 hr^{-1} (以約 1 hr^{-1} 至約 50 hr^{-1} 較佳) 、 及烷基化反應區內苯對丙烯之比約 0.5 : 1 至約 100 : 1 莫耳 (以 0.5 : 1 至 50 : 1 莫耳為較佳，以約 1 : 1 至約 30 : 1 莫耳更佳，約 1 : 1 至約 10 : 1 莫耳最佳) 的液相條件下進行。

當苯與丁烯進行烷基化而生成第二丁基苯時，此反應也可在包括溫度至高約 250°C (以至高約 150°C 較佳，如

約 10°C 至約 125°C)、壓力約 25000 kPa-a 或更少 (如約 1 至約 3000 kPa-a)、以丁烯烷基化劑為基礎之每小時重量空間速度 (WHSV) 約 0.1 hr^{-1} 至約 250 hr^{-1} (以約 1 hr^{-1} 至約 50 hr^{-1} 較佳)、及烷基化反應區內苯對丁烯之比約 $0.5:1$ 至約 $100:1$ 莫耳 (以 $0.5:1$ 至 $50:1$ 莫耳為較佳，以約 $1:1$ 至約 $30:1$ 莫耳更佳，約 $1:1$ 至約 $10:1$ 莫耳最佳) 的液相條件下進行。

舉例之，由於小微粒尺寸觸媒之故，用於本揭示內容之反應區可為以低線速度操作而不會產生不可接受之壓降的固定床反應器；連續攪拌槽反應器 (CSTR)；及以向上流模式 (up-flow mode) 操作以使觸媒依沸騰方式移動的翻騰床 (ebullating bed)；或其中觸媒及進料係經由充當反應器之管線泵送而形成鬆散漿料的漿料迴路。

用於本揭示內容之固定床係以低線速度操作以免產生不可接受之壓降，此係描述於 “Elements of Chemical Reaction Engineering”, Fogler, H. Scott, P T R Prentice-Hall, Inc., 1992, §4.4 & §8.3.2, 及 “Perry’s Chemical Engineer’s Handbook”, 7th ed., Perry Robert H. 及 Green, Don W., McGraw-Hill Companies, Inc., 1997, §23, 彼等文獻將併入本文供參考。

用於本揭示內容之連續攪拌槽反應器 (CSTR) 係描述於 “Elements of Chemical Reaction Engineering”, Fogler, H. Scott, P T R Prentice-Hall, Inc., 1992, §8.3.1 & §5.6.2, 及 “Perry’s Chemical Engineer’s Handbook”, 7th

ed., Perry Robert H. 及 Green, Don W., McGraw-Hill Companies, Inc., 1997, §23, 彼等文獻將併入本文件供參考。

用於本揭示內容之翻騰床係以向上流模式操作以使觸媒依沸騰方式移動，此係描述於 “Perry’s Chemical Engineer’s Handbook”, 7th ed., Perry Robert H. 及 Green, Don W., McGraw-Hill Companies, Inc., 1997, §23, 此文獻將併入本文件供參考。

用於本揭示內容之漿料反應器，其中觸媒及進料係在槽中攪拌或經由充當反應器之管線泵送，此係描述於 “Chemical and Catalytic Reaction Engineering, Carberry, James J., McGraw-Hill, Inc., 1976, §10.6, 及 “Perry’s Chemical Engineer’s Handbook”, 7th ed., Perry Robert H. 及 Green, Don W., McGraw-Hill Companies, Inc., 1997, §23, 彼等文獻將併入本文件供參考。

用於本揭示內容之觸媒可包括具有貝它沸石（揭示於美國專利 3,308,069 號）或 MWW 結構型式之結晶分子篩，例如那些在 12.4 ± 0.25 、 6.9 ± 0.15 、 3.57 ± 0.07 及 3.42 ± 0.07 埃有著 d-間距最大值之 X-射線繞射圖者。MWW 結構型式物質之實例包括 MCM-22（揭示於美國專利 4,954,325 號）、PSH-3（揭示於美國專利 4,439,409 號）、SSZ-25（揭示於美國專利 4,826,667 號）、ERB-1（揭示於歐洲專利 0293032 號）、ITQ-1（揭示於美國專利 6,077,498 號）、ITQ-2（揭示於美國專利 6,231,751

號)、ITQ-30(揭示於國際專利公告案 WO 2005-118476 號)、MCM-36(揭示於美國專利 5,250,277 號)、MCM-49(揭示於美國專利 5,236,575 號)、MCM-56(揭示於美國專利 5,362,697 號)。該觸媒可包括未經結合或自行結合形式之分子篩,或替代地,該分子篩可依習知方式與下文中詳述之氧化物黏合劑組合。至於本揭示內容的改良為,自擠出物中製造之該觸媒的平均粒度必須是約 125 微米至約 790 微米大小,且具有之有效因子比原始擠出物增加約 25%至約 750%。更特定言之,自擠出物中製得之該觸媒尺寸在約 260 微米至約 700 微米且有效因子比原始擠出物增加約 50%至約 650%。同時,觸媒之外表面積對體積比將大於約 79 cm^{-1} ,以大於約 79 cm^{-1} 至約 374 cm^{-1} 為較佳。

關於本揭示內容之反應程序,烷基化反應器流出物含有過量之芳族進料、單烷基化產物、多烷基化產物、及各種雜質。芳族進料係藉由蒸餾並再循環至烷基化反應器內。通常會自再循環流中進行小小的卸放而自迴路中排除未反應雜質。來自蒸餾之底部產物將進一步蒸餾而使單烷基化產物與多烷基化產物及其他重質份分離。

自烷基化反應器流出物中分離之任何多烷基化產物可於轉烷基化反應器中並在適當之轉烷基化觸媒上與從烷基化反應器中分離之額外的芳族進料反應。此轉烷基化觸媒可包括具有貝它沸石、沸石 Y、絲光沸石或 MCM-22 家族物質(具有在 12.4 ± 0.25 、 6.9 ± 0.15 、 3.57 ± 0.07 及 $3.42 \pm$

0.07 埃有著 d-間距最大值的 X-射線繞射圖) 之結構的結晶分子篩中之一者或其混合物。

用來表現上述分子篩結構之特徵的 X-射線繞射數據係經由標準技巧並使用銅之 K- α 雙值做為入射輻射及配備閃光計數器且又連結電腦作為收集系統的繞射儀而獲得。舉例之，具有上述 X-射線繞線的物質包括 MCM-22 (揭示於美國專利 4,954,325 號)、PSH-3 (揭示於美國專利 4,439,409 號)、SSZ-25 (揭示於美國專利 4,826,667 號)、ERB-1 (揭示於歐洲專利 0293032 號)、ITQ-1 (揭示於美國專利 6,077,498 號)、ITQ-2 (揭示於美國專利 6,231,751 號)、ITQ-30 (揭示於國際專利公告案 WO 2005-118476 號)、MCM-36 (揭示於美國專利 5,250,277 號)、MCM-49 (揭示於美國專利 5,236,575 號)、MCM-56 (揭示於美國專利 5,362,697 號)，而以 MCM-22 特別佳。

貝它沸石係揭示於美國專利 3,308,069 號。沸石 Y 及絲光沸石係天然發生但也可以其合成形式中之一者來使用，例如超穩定 Y (USY) 揭示於美國專利 3,449,070 號，稀土金屬交換之 Y (REY) 揭示於美國專利 4,415,438 號，及 TEA-絲光沸石 (亦即從含有四乙銨定向劑之反應混合物中製備的合成絲光沸石) 揭示於美國專利 3,766,093 號及 3,894,104 號。然而，在 TEA-絲光沸石用為轉烷基化觸媒的情況中，描述於上述該等專利中的特定合成方式係製造由主要地大晶體組成之絲光沸石產物，其

尺寸大於 1 微米，典型地約 5 至 10 微米。頃發現，控制該合成以使所得之 TEA-絲光沸石具有小於 0.5 微米之平均晶體大小，在液相芳族轉烷基化中將導致能實質提高活性之轉烷基化觸媒。

欲用於轉烷基化的小晶體 TEA-絲光沸石可自具有下列範圍之莫耳組成的合成混合物中經結晶作用而製造：

		有用的	較佳的
R/R+Na+	=	>0.4	0.45-0.7
OH-/SiO ₂	=	<0.22	0.05-0.2
Si/Al ₂	=	>30-90	35-50
H ₂ O/OH	=	50-70	50-60

此合成混合物之結晶作用係在 90 至 200℃ 溫度下進行 6 至 180 小時。

用於本揭示內容之觸媒可含有無機氧化物物質基質或黏合劑。此類基質物質包括合成或天然發生之物質以及如黏土、二氧化矽及 / 或金屬氧化物之無機物質。後者可為天然發生或包括二氧化矽與金屬氧化物之混合物的凝膠狀沉澱物或凝膠型式。可與無機氧化物物質合成之天然發生的黏土包括那些蒙脫石及高嶺土家族，此家族包括變膨潤土及習知為迪克西、McNamee、喬治亞州及佛羅里達州黏土的高嶺土，或主要礦物成份為多水高嶺石、高嶺石、地開石、珍珠陶土或富矽高嶺石的其他物質。此類黏土可以原始採礦的生礦狀態使用，或初步地進行煨燒、酸處理或化學改質。

本文所用之特別有效的觸媒基質或黏合劑物質包括二氧化矽、氧化鋁、氧化鋯、氧化鈦、二氧化矽-氧化鋁、二氧化矽-氧化鎂、二氧化矽-氧化鋯、二氧化矽-氧化鈦、二氧化矽-氧化鉍、二氧化矽-氧化鈦以及三元組成物，如二氧化矽-氧化鋁-氧化鈦、二氧化矽-氧化鋁-氧化鋯、二氧化矽-氧化鋁-氧化鎂及二氧化矽-氧化鎂-氧化鋯。該基質可為共凝膠形式。也可使用這些組份之混合物。

若存在有黏合劑或基質時，結晶分子篩與黏合劑或基質之相對比例可隨著結晶分子篩含量而在約 1 至約 99 重量比的範圍內寬廣地變化，更常地係以總觸媒計約 30 至約 80 重量比之範圍。當然，觸媒可包含自行結合之分子篩或未經結合之分子篩，依此則為約 100%之結晶分子篩。

用於本揭示內容之觸媒，或其結晶分子篩組份，可含有或不含添加之官能度，例如第 6 族金屬（如 Cr 及 Mo）、第 7 族（如 Mn 及 Re）或第 8、9、和 10 族（如 Co、Ni、Pd 及 Pt）、或磷。

用於本揭示內容之觸媒必須自擠出物中製造且具有約 125 至約 790 微米狹窄範圍的平均粒徑而有效因子比原始擠出物增加約 25%至約 750%，例如，尺寸在約 260 微米至約 700 微米而有效因子比原始擠出物增加約 50%至約 650%。舉例之，此舉可藉由壓碎及篩分而使 0.159 公分圓柱狀擠出物或 0.127 公分造形（如三波瓣或四波瓣）之擠出物的粒度減小。以分子篩之製造、改質及描述來看，分

子篩及 / 或沸石的摘述係說明於“Molecular Sieves - Principles of Synthesis and Identification”, (R. Szostak, Blackie Academic & Professional, London, 1998, Second Edition) 一書中。除了分子篩之外，無定形物質，首要為二氧化矽、矽酸鋁及氧化鋁已用作為吸附劑及觸媒載體。許多熟知之技巧，如噴霧乾燥、製粒、製成顆粒及擠壓已用於或正用於製造如球狀粒子形式之大結構物，具有微孔及其他形式之多孔物質的擠出物、顆粒及錠片則用於催化、吸附及離子交換。這些技巧之概述係說明於“Catalyst Manufacture”, A. B. Stiles 及 T. A. Koch, Marcel Dekker, New York, 1995。

本揭示內容之牽涉到烷基化機制的非限制性實例係參考下列實驗而說明。在這些實驗中，觸媒活性係參考動力速率常數而定義（其係藉由假定二級反應動力學而測量）。關於動力速率常數之測量的討論，可參考“Heterogeneous Reactions: Analysis, Examples, and Reactor Design, Vol. 2: Fluid-Fluid-Solid Reactions” by L. K. Doraiswamy 及 M. M. Shanna, John Wiley & Sons, New York(1994) 及 “Chemical Reaction Engineering” by O. Levenspiel, Wiley Eastern Limited, New Delhi(1972)。

試驗用之觸媒

在這些實驗中，待試驗之觸媒物質係如下列：

“物質 1”係為 MCM-49 觸媒，其係藉由將 80 重量 %

MCM-49 觸媒及 20 重量 % 氧化鋁之混合物擠壓成具有直徑 0.127 公釐及長度 0.635 公釐的實心四波瓣狀擠出物（本文以下為“MCM-49 四波瓣狀觸媒”）。所得之觸媒粒子具有 78 cm^{-1} 的表面積對體積比且有效因子為 0.18。

“物質 2”係藉由將該 0.127 公釐之 MCM-49 四波瓣狀觸媒壓碎及篩分為 250 至 297 微米之粒度範圍而自物質 1 中製備。所得之觸媒粒子具有 344 cm^{-1} 的表面積對體積比且有效因子為 0.65。有效因子比物質 1 觸媒增多 261%。

“物質 3”係為 MCM-22 觸媒，其係藉由將 65 重量 % MCM-22 觸媒及 35 重量 % 氧化鋁之混合物擠壓成具有直徑 0.159 公釐及長度 0.635 公釐的實心圓柱狀擠出物（本文以下為“MCM-22 圓柱狀觸媒”）。所得之 MCM-22 圓柱狀觸媒粒子具有 34.6 cm^{-1} 的表面積對體積比且有效因子為 0.08。

“物質 4”係藉由將該 0.159 公釐之 MCM-22 圓柱狀觸媒壓碎及篩分為 250 至 297 微米之粒度範圍而自物質 3 中製備。所得之觸媒粒子具有 344 cm^{-1} 的表面積對體積比且有效因子為 0.55。有效因子比物質 3 觸媒增多 587%。

“物質 5”係為貝它沸石觸媒，其係藉由將 80 重量 % 貝它沸石觸媒及 20 重量 % 氧化鋁之混合物擠壓成具有直徑 0.127 公釐（1/20 英吋）及長度 0.635 公釐的實心四波瓣狀擠出物（本文以下為“貝它四波瓣狀觸媒”）。所得之貝它四波瓣狀觸媒粒子具有 78 cm^{-1} 的表面積對體積比且以二級速率常數為基礎（其係在滅活化之前及沒有質量輸送

限制下外插反應速率而測量)的有效因子為 0.21。

“物質 6”係藉由將該 0.127 公釐之貝它四波瓣狀觸媒壓碎及篩分為 250 至 297 微米之粒度範圍而自物質 5 中製備。所得之觸媒粒子具有 344 cm^{-1} 的表面積對體積比且以二級速率常數為基礎(其係在滅活化之前及沒有質量輸送限制下外插反應速率而測量)的有效因子為 0.73。有效因子比物質 5 觸媒增多 347%。

觸媒反應率測量步驟

批次試驗之實驗

各別地將用於枯烯製造之 300 毫升 Parr 批次反應容器及用於乙基苯製造之 600 毫升 Parr 批次反應容器裝配一攪拌棒及靜態觸媒籃，以使用於活性及選擇率測量上。使該等反應容器安裝兩個用來各別導入苯及丙烯或乙烯的可移除容器。

進料之預處理

苯

苯係自商品化來源中獲得。將苯通過含有等份(體積比)之分子篩 13X、分子篩 4A、Engelhard F-24 黏土、及 Selextorb CD(依序從入口到出口)的預處理容器(2 公升 Hock 容器)，然後通過含有 MCM-22 觸媒之 250 毫升容器。所有進料預處理物質係於使用前在 260°C 烤箱中乾燥 12 小時。

丙烯及乙烯

丙烯及乙烯係在商品化特殊產品氣體來源中獲得且為聚合物等級。將丙烯及乙烯通過一含有依下列次序之預處理物質的 300 毫升容器：

- a. 150 毫升分子篩 5A
- b. 150 毫升 Selexsorb CD

此兩種護床係於使用前在 260℃ 烤箱中乾燥 12 小時。

氮氣

氮氣為超高純度等級且係自商品化特殊產品氣體來源中獲得。將氮氣通過一含有依下列次序之預處理物質的 300 毫升容器：

- a. 150 毫升分子篩 5A
- b. 150 毫升 Selexsorb CD

此兩種護床係於使用前在 260℃ 烤箱中乾燥 12 小時。

觸媒預處理及裝填

在空氣中將 2 公克觸媒試樣放在 260℃ 烤箱中乾燥 2 小時。自烤箱中移出該觸媒並立刻稱重 1 公克觸媒。使用石英碎片排列在籃子底部，接著將該觸媒裝填在第一層石英的上方而裝填到籃子內。然後再將石英碎片放置在觸媒上方。在空氣中將含有觸媒及石英碎片的籃子放在 260℃ 烤箱內乾燥至過夜約 16 小時。

在每一實驗之前以適當溶劑（如甲苯）清洗該反應器及所有管線。清洗後在空氣中乾燥反應器及所有管線以排除所有微量清洗溶劑。自烤箱中移出含有觸媒及石英碎片的籃子並立刻放在反應器內並立即裝配該反應器。

批次試驗中枯烯製造的試驗順序

反應器溫度設定在 170°C 並以 100 sc cm 的超高純度氮氣清洗 2 小時。氮氣清洗反應器 2 小時之後，將反應器溫度減低至 130°C ，停止氮氣清洗並將反應器出口關閉。在封閉系統中將 156.1 公克數量之苯裝入 300 毫升移轉容器。以超高純度氮氣將苯容器加壓至 790 kPa-a 並將苯轉移到反應器。攪拌機速度設定在 500 rpm 並讓反應器平衡達 1 小時。

然後，使 75 毫升 Hoke 移轉容器裝滿 28.1 公克的液體丙烯並連接到反應器容器，然後再與 2169 kPa-a 超高純度氮氣連接。待苯一小時攪拌過去後，將丙烯自 Hoke 容器中轉移到反應器。在整個運轉期間維持 2169 kPa-a 氮氣來源使接連到丙烯容器並通向反應器，以便於試驗期間維持固定的反應壓力。丙烯加入後在 30、60、120、150、180 及 240 分鐘處取出液體產物試樣。

批次試驗中乙基苯製造的試驗順序

反應器溫度設定在 170°C 並以 100 sc cm 的超高純度氮氣清洗 2 小時。氮氣清洗反應器 2 小時之後，將反應器

溫度減低至 220°C ，停止氮氣清洗並將反應器出口關閉。在封閉系統中將 195 公克數量之苯裝入 600 毫升移轉容器。以超高純度氮氣將苯容器加壓至 790 kPa-a 並將苯轉移到反應器。攪拌機速度設定在 500 rpm 並讓反應器平衡達 1 小時。待苯一小時攪拌過去後，將 39.4 公克乙烯導入反應器內。在整個運轉期間維持 2169 kPa-a 氮氣來源並使接連到反應容器，以便於試驗期間維持固定的反應壓力。乙烯加入後在 30、60、120、150、180 及 240 分鐘處取出液體產物試樣。

固定床試驗中枯烯製造的試驗順序

這些實驗係在向下游結構的固定床 3/8" 或 3/4" OD 管狀反應器中進行。反應爐以等溫模式控制。觸媒在填入反應器之前係以離線方式於 260°C 的空氣中乾燥 2 小時。實驗係以整個擠出物之觸媒裝填在 3/8" 反應器中而進行。觸媒床係軸向地集中在中段熔爐區。所用之觸媒為擠出物形式、噴霧乾燥形式、或壓碎之擠出物，視實驗而定其尺寸係在 250 微米至 297 微米。所有觸媒都以惰性沙塞滿以填滿空隙空間。反應條件為 125°C 、2169 kPa-a 且苯/丙烯莫耳比為 2.8/1。實驗期間每小時之重量空間速度調整在以丙烯計為 0.1 hr^{-1} 至 320 hr^{-1} 。

反應器啟動時，以超高純度氮氣使反應器達到 2169 kPa-a 之反應壓力，並在導入進料前加熱到 125°C 的反應溫度。在收集據據之前讓觸媒平衡 1 至 2 天而達到穩態。

根據該枯烯批次試驗步驟來測驗該 MCM-49 四波瓣狀觸媒（物質 1）、該 MCM-22 圓柱狀觸媒（物質 3）、及藉由壓碎及篩分而從彼等中製備之該 250 微米至 297 微米觸媒（平均值為 274 微米）（各別為物質 2 及 4）。根據該乙基苯批次試驗步驟來測驗該 MCM-49 四波瓣狀觸媒（物質 1）及藉由壓碎及篩分而從物質 1 中製備之該 250 微米至 297 微米觸媒（平均值為 274 微米）（物質 2）。根據該枯烯固定床步驟來測驗該 MCM-49 四波瓣狀觸媒（物質 1）、該貝它圓柱狀觸媒（物質 5）、及藉由壓碎及篩分而從彼等中製備之該 250 微米至 297 微米觸媒（平均值為 274 微米）（各別為物質 2 及 6）。

實施例 1

在這些實驗中，枯烯係藉由在批次漿料反應器中使用上文關於批次試驗中枯烯製造的試驗順序所詳述的步驟，並在所選擇之各別取自物質 1、2 及 3 的觸媒上使 5.55 重量份之苯與 1 重量份之丙烯接觸而製造。自每一實驗中收集所產生之枯烯（異丙基苯，IPB）及二異丙基苯（DIPB），頃發現，用於本揭示內容之觸媒，即物質 2，可使 DIPB/IPB 比率降低約 30%。同時，物質 2 也產生比物質 1 高出約 288% 的活性，及比物質 3 高出約 600% 的活性。

實施例 2

在這些實驗中，枯烯係藉由在批次漿料反應器中使用上文關於批次試驗中枯烯製造的試驗順序所詳述之步驟，並在含有 0.127 公分 MCM-49 四波瓣狀觸媒（物質 1）及藉由壓碎及篩分而從物質 1 中製備之 250 微米至 297 微米觸媒（物質 2）的觸媒上使 5.55 重量份之苯與 1 重量份之丙烯接觸而製造。自每一實驗中收集所產生之枯烯（異丙基苯，IPB）及二異丙基苯（DIPB），頃發現，物質 2 再次地使 DIPB/IPB 比率降低 30%。

實施例 3

在這些實驗中，枯烯係藉由在批次漿料反應器中使用上文關於批次試驗中枯烯製造的試驗順序所詳述的步驟，並在含有 MCM-22 圓柱狀觸媒（物質 3）及藉由壓碎及篩分而從物質 3 中製備之 250 微米至 297 微米觸媒（物質 2）的觸媒上使 5.55 重量份之苯與 1 重量份之丙烯接觸而製造。自每一實驗中收集所產生之枯烯（異丙基苯，IPB）及二異丙基苯（DIPB），頃發現，觸媒物質 4 可使 DIPB/IPB 比率降低 13%。

實施例 4

在這些實驗中，乙基苯係藉由在批次漿料反應器中使用上文關於批次試驗中乙基苯製造的試驗順序所詳述的步驟，並在含有 0.127 公分 MCM-49 四波瓣狀觸媒（物質 1）及藉由壓碎及篩分而從物質 1 中製備之 250 微米至 297

微米觸媒（物質 2）的觸媒上使 0.95 重量份之苯與 1 重量份之乙烯接觸而製造。自每一實驗中收集所產生之乙基苯（EB）及二乙基苯（DEB），頃發現，物質 2 可使 DEB/EB 比率降低 23%。

實施例 5

在這些實驗中，枯烯係藉由在固定床微反應器中使用上文關於固定床試驗中枯烯製造的試驗順序所詳述的步驟，並在含有 0.127 公分 MCM-49 四波瓣狀觸媒（物質 1）及藉由壓碎及篩分而從物質 1 中製備之 250 微米至 297 微米觸媒（物質 2）使 5.2 重量份之苯與 1 重量份之丙烯接觸而製造。自每一實驗中收集所產生之枯烯（異丙基苯，IPB）及二異丙基苯（DIPB），頃發現，實施例 8 可使 DIPB/IPB 比率降低約 54%。

實施例 6

在這些實驗中，枯烯係藉由在批次漿料反應器中使用上文關於批次試驗中枯烯製造的試驗順序所詳述的步驟，並在含有貝它四波瓣觸媒（物質 5）及藉由壓碎及篩分而從物質 5 中製備之 250 微米至 297 微米觸媒（物質 6）的觸媒上使 5.2 重量份之苯與 1 重量份之丙烯接觸而製造。自每一實驗中收集所產生之枯烯（異丙基苯，IPB）及二異丙基苯（DIPB），頃發現，觸媒物質 6 在減活化之前可使 DIPB/IPB 比率降低 65%。

實施例 7

在一於 130°C 、 2413 kPa-a 入口壓力及以丙烯為基礎之 WHSV 為 76.5 hr^{-1} 下並在液相中進行的模擬 CSTR 反應中，觸媒體積 16.8 立方公尺且包含觸媒物質 1，進料含有 25 重量份丙烯及 75 重量份苯，丙烯轉化率 32.4% 。以含有 MCM-49 四波瓣狀觸媒且已壓碎及篩分為 250 微米至 297 微米大小的觸媒（物質 2）來模擬相同的 CSTR 反應，頃發現，丙烯轉化率 66.2% 。此實施例顯示，在連續攪拌槽反應器中尺寸在本揭示內容所要求內的觸媒粒子在液相之丙烯與苯的反應中可有效地增加丙烯轉化率。

本文中列舉的所有專利、專利申請案、試驗步驟、論文、公告、及其他文獻在某程度上其揭示內容和本發明揭示內容不一致時也將全部併入供參考，且此一併入中之所有權限係被允許的。

當數字下限及數字上限列於本文中時，任何下限至任何上限之範圍都可涵蓋。

雖然本揭示內容之解說性具體實施例已特別說明，但可明瞭的是各種其他修正係顯見的，且只要不違背本揭示內容之精神及範圍熟諳此藝者都可輕易地進行。因此，隨附之申請專利範圍並不意圖限制本文所述之實施例及說明，而是該等申請專利範圍可認作為涵蓋本揭示內容中所有專利上新穎之特徵，其包括本揭示內容所屬之被熟諳此藝者視為相等物的所有特徵。

附件 1B : 第097103509號申請專利範圍修正本

民國 100 年 1 月 11 日

修正
補充

十、申請專利範圍

1. 一種在反應區內製造單烷基化芳族化合物的方法，該方法包含在烷基化反應條件下將含有可烷基化芳族化合物及烷基化劑之進料與催化性微粒物質接觸，其改良之處為該催化性微粒物質係自擠出物中製造且含有尺寸在約 125 微米至約 790 微米而有效因子比原始擠出物增加約 25% 至約 750% 之粒子，並具有外表面積對體積比大於約 79 cm^{-1} 。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該催化性微粒物質含有尺寸在約 260 微米至約 700 微米而有效因子比原始擠出物增加約 50% 至約 650% 之粒子，並具有外表面積對體積比大於約 79 cm^{-1} 至約 374 cm^{-1} 。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該可烷基化芳族化合物係選自苯、萘、蒽、稠四苯、茈、薹、菲及彼等之混合物。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該可烷基化芳族化合物係選自甲苯、二甲苯、異丙基苯、正丙基苯、 α -甲基萘、乙基苯、均三甲基苯、均四甲苯、甲基異丙基苯類、丁基苯、假枯烯、鄰-二乙基苯、間-二乙基苯、對-二乙基苯、異戊基苯、異己基苯、五乙基苯、五甲基苯、1,2,3,4-四乙基苯、1,2,3,5-四甲基苯、1,2,4-三乙基苯、1,2,3-三甲基苯、間-丁基甲苯、對-丁基甲苯、3,5-二乙基

甲苯、鄰-乙基甲苯、對-乙基甲苯、間-丙基甲苯、4-乙基-間-二甲苯、二甲基萘類、乙基萘、2,3-二甲基蒽、9-乙基蒽、2-甲基蒽、鄰-甲基蒽、9,10-二甲基菲、3-甲基-菲及彼等之混合物。

5.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該進料含有烷基化物及重整產物（reformate）中的至少一者。

6.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該烷基化劑係選自烯烴、醇類、醛類、烷基鹵及彼等之混合物。

7.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該反應條件包括溫度約 0°C 至約 500°C ，壓力約 0.2 至約 25000 kPa-a、可烷基化芳族化合物對烷基化劑之莫耳比約 0.1 : 1 至約 50 : 1，及以該烷基化劑為基礎之進料每小時重量空間速度（WHSV）約 0.1 至 500 hr^{-1} 。

8.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該催化性微粒物質含有選自 MCM-22 家族物質、貝它（ β ）及彼等之混合物的多孔結晶物質。

9.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該反應區係位於固定床反應器、連續攪拌槽反應器、及以向上流模式（up-flow mode）操作之翻騰床反應器（ebullating bed reactor）中之至少一者內。

10.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該反應區係位於漿料迴路反應器內，其中該催化性微粒物質及進料形成鬆散漿料，係經由管線泵送。

11.如申請專利範圍第 3 項之方法，其中該烷基化劑

包含選自乙烯、丙烯、丁烯類、戊烯類及彼等之混合物之烯烴。

12.如申請專利範圍第 4 項之方法，其中該烷基化劑包含選自乙烯、丙烯、丁烯類、戊烯類及彼等之混合物之烯烴。

13.如申請專利範圍第 5 項之方法，其中該烷基化劑包含乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯或異丁烯。

14.如申請專利範圍第 11 項之方法，其中該可烷基化芳族化合物為苯，而該烷基化劑包含乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯或異丁烯。

15.如申請專利範圍第 3 項之方法，其中該烷基化劑為乙烯，該可烷基化芳族化合物為苯，而該單烷基化芳族化合物為乙基苯。

16.如申請專利範圍第 3 項之方法，其中該烷基化劑為丙烯，該可烷基化芳族化合物為苯，而該單烷基化芳族化合物為異丙基苯。

17.如申請專利範圍第 15 項之方法，其中該反應條件包括溫度約 150°C 至約 300°C ，壓力至高約 20400 kPa-a、以乙烯烷基化劑為基礎之每小時重量空間速度 (WHSV) 約 0.1 至約 20 hr^{-1} ，及反應區內苯對乙烯之比例約 $0.5:1$ 至約 $50:1$ 莫耳。

18.如申請專利範圍第 16 項之方法，其中該反應條件包括溫度至高約 250°C ，壓力約 25000 kPa-a 或更少、以丙烯烷基化劑為基礎之每小時重量空間速度 (WHSV) 約 0.1

hr^{-1} 至約 250 hr^{-1} ，及反應區內苯對丙烯之比例約 0.5 : 1 至約 50 : 1 莫耳。

19.如申請專利範圍第 3 項之方法，其中該催化性微粒物質包含具有結構為貝它沸石、MCM-22 家族物質或彼等之混合物的結晶分子篩。

20.如申請專利範圍第 4 項之方法，其中該催化性微粒物質包含具有結構為貝它沸石、MCM-22 家族物質或彼等之混合物的結晶分子篩。

21.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該催化性微粒物質包含具有 X-射線繞射圖含括 12.4 ± 0.25 、 6.9 ± 0.15 、 3.57 ± 0.07 及 3.42 ± 0.07 埃之 d-間距最大值的結晶分子篩。

22.如申請專利範圍第 19 項之方法，其中該 MCM-22 家族物質包含具有結構為 MCM-22、PSH-3、SSZ-25、ERB-1、ITQ-1、ITQ-2、ITQ-30、MCM-36、MCM-49 或 MCM-56 之結晶矽酸鹽。

23.如申請專利範圍第 20 項之方法，其中該 MCM-22 家族物質包含具有結構為 MCM-22、PSH-3、SSZ-25、ERB-1、ITQ-1、ITQ-2、ITQ-30、MCM-36、MCM-49 或 MCM-56 之結晶矽酸鹽。

24.如申請專利範圍第 14 項之方法，其中該烷基化劑包含 1-丁烯、2-丁烯或異丁烯，而該單烷基化芳族化合物為第二丁基苯。

25.如申請專利範圍第 24 項之方法，其中該反應條件

包括溫度至高約 250°C ，壓力約 25000 kPa-a 或更少，以丙烯烷基化劑為基礎之每小時重量空間速度 (WHSV) 約 0.1 hr^{-1} 至約 250 hr^{-1} ，及反應區內苯對丙烯之比例約 $0.5:1$ 至約 $100:1$ 莫耳。