

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：92130974

※申請日期：92年11月05日

※IPC分類：C^{07C}2/02

壹、發明名稱：

(中) 芳香族烷化方法

(外) Aromatic alkylation process

貳、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. 琳達 庫比納

(英) 1. KUBENA, LINDA A.

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.

參、發明人：(共 4 人)

1. 姓 名：(中) 愛吉特 丹德卡

(英) DANDEKAR, AJIT B.

地 址：(中) 美國維吉尼亞州菲爾費斯蓋洛斯路三二二六號

(英) 3226 Gallows Road, Fairfax, VA 22031, U.S.A.

2. 姓 名：(中) 麥可 海尼斯柴克

(英) HRYNISZAK, MICHAEL

地 址：(中) 美國新澤西州波登鎮亞德摩爾大道二十三號

(英) 23 Ardmore Drive, Bordentown, NJ 08505, U. S. A.

3. 姓 名：(中) 湯瑪士 迪南二世

(英) DEGNAN, JR., THOMAS F.

地 址：(中) 美國新澤西州摩斯鎮牧場路七三六號

(英) 736 Paddock Path, Moorsetown, NJ 08057- 2109, U.S.A.

4. 姓 名：(中) 約翰 麥克威廉

(英) MCWILLIAMS, JOHN PAUL

地 址：(中) 美國新澤西州史威保羅艾瑞卡廣場一五五號

(英) 155 Erica Court, Swedesboro, NJ 08085, U.S.A.

肆、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 ; 2002/12/06 ; 10/313,278 ☒ 有主張優先權

(英) 155 Erica Court, Swedesboro, NJ 08085, U.S.A.

肆、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 ; 2002/12/06 ; 10/313,278 ☒ 有主張優先權

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種芳香族烷化的方法，更詳言之，係關於一種製造乙基苯及枯烯(異丙基苯)之芳香族烷化的方法。

【先前技術】

乙基苯及異丙基苯為有價值的常用化學物質，在工業上它們分別用在苯乙烯單體的製造以及酚和丙酮的共製上。乙基苯可用多種不同的化學製程來製造，其中一種在商業上已獲得顯著成功的製法為將苯及乙烯於存在一種固體的酸性沸石觸媒如 ZSM-5 下進行的氣相烷化作用。此等乙烯苯製法的實例係述於美國專利第 3,751,504 號，第 4,547,605 號及第 4,016,218 號。美國專利第 4,992,606 號描述了可在芳香族化合物(如苯)與短鏈烷化劑(如乙烯及丙烯)的烷化作用中使用 MCM-22。

更近期地，研究焦點係針對以液相製程來由苯及乙烯製造乙基苯；由於液相製程係在低於氣相製程的較低溫度下進行，所以大抵上有副產物量較少的傾向。例如，美國專利第 4,891,458 號描述了以貝塔型沸石來液相合成乙基苯，而美國專利第 5,334,795 號則指出可將 MCM-22 用在乙基苯的液相合成中。

無論如何，既存的製造乙基苯的製法本質上同時會生成多烷基物種及所需的單烷基產物。所以一般或者將該多

(4)

子，且最常見者為含有約 1 到 4 個碳原子。

可用在本發明之烷化劑一般可包括任何脂族或芳香族有機化合物，只要其具有一或多個可用之烷化性脂族基團能與供烷化之芳香族化合物反應即可，例如其可具有 1 到 5 個碳原子的烷化性基團。適當的烷化劑實例包括烯烴，如乙烯、丙烯、丁烯及戊烯；醇類（包括一元醇、二元醇及三元醇），如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇及戊醇；醛類，如甲醛、乙醛、丙醛、丁醛及正戊醛；以及烷化鹵，如甲基氯、乙基氯、丙基氯、丁基氯及戊基氯等等。

在本發明的烷化過程中可使用輕烯烴混合物作為烷化劑。因此，烷化劑在此可使用乙烯、丙烯、丁烯及或戊烯的混合物，其為多種煉油流的主要成份，例如其可為可燃氣，含有乙烯、丙烯等之產氣植物廢氣，含有輕烯烴之石腦油氣裂化劑，煉油 FCC 丙烷/丙烯流等。例如，典型的 FCC 輕烯烴流具有如下成份：

(5)

	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 烯 類	0.7	0.4

本發明方法能製造的反應產物包括了用苯與乙烯反應製成的乙基苯，苯與丙烯反應製成的異丙基苯，甲苯與乙烯反應製成的乙基甲苯，甲苯與丙烯反應製成的甲基異丙基苯(繖花烴)，及苯及正丁基反應製成的第二丁基苯。

烷化過程是在有效的烷化條件下讓有機反應物，即可烷化的芳香族化合物及烷化劑，與烷化催化劑在適當的反應區內如在含有觸媒組成物之固定床之流體反應器中接觸。適當的反應條件為溫度在約 0°C 到約 500°C 之間例如在約 50°C 到約 350°C 之間，壓力在約 0.2 到約 250 大氣壓力(20 到 25250 kPa)之間例如為約 5 到 100 大氣壓力(50 到 10100 kPa)下，可烷化芳香族化合物對烷化劑的莫耳比為約 0.1:1 到約 50:1 之間例如為約 0.5:1 到約 10:1，及進料重量每小時空間速率在約 0.1 到 500 hr⁻¹ 之間例如為

(6)

0.5 到 100 hr^{-1} 。反應物可呈蒸氣相或者部份或全部呈液相；其可為純淨的，即不含刻意加入的添加物或用其它物質來稀釋，或者它們可藉助載體氣體或稀釋劑如氫或氮來與沸石催化劑組成物接觸。

在將苯用乙烯烷化以製造乙基苯時，該烷化反應可於如下反應條件以液相進行：溫度在 300 到 600°F 之間（約 150°C 到 316°C 之間）例如為 400 到 500°F （約 205 到 260°C 之間），壓力最大為約 200 大氣壓（ 20875 kPa ）例如為約 400 到 800 psig （ 2860 到 5600 kPa ）之間，以乙烯進料量計算之進料重量每小時空間速度為約 0.1 到 20 hr^{-1} 之間例如為 1 到 6 hr^{-1} ，且在烷化反應器中苯對乙烯的莫耳數比為 $1:1$ 到 $30:1$ 之間例如為約 $1:1$ 到 $10:1$ 。

在將苯用丙烯烷化以製造異丙基苯時，該烷化反應可於如下反應條件以液相進行：溫度最高約 250°C 例如最高為 150°C ，例如為約 10°C 到約 125°C 之間，壓力為約 250 大氣壓或更低例如為約 1 到約 30 大氣壓力之間，苯對丙烯的莫耳數比為 $1:1$ 到 $30:1$ 之間例如為約 $1:1$ 到 $10:1$ ，且以苯進料量計算之進料重量每小時空間速度為約 5 hr^{-1} 到約 250 hr^{-1} 之間例如為 5 hr^{-1} 到 50 hr^{-1} 。

本發明之烷化催化劑為一種結晶型分子篩，其 X 光繞射光譜之 d-間隔最大值為 12.4 ± 0.25 ， 6.9 ± 0.15 ， 3.57 ± 0.07 ，及 3.42 ± 0.07 埃。用來界定本發明觸媒所用之分子篩材料之特徵的 X 光繞射光譜係採用標準技術且以銅的 K-阿法電子偶作為入射輻射，而所使用的繞射計還配

(7)

備有閃爍計數器並結合電腦作為數據蒐集系統。

具有所需 X-光繞射型式的材料有時被稱作 MCM-22 族分子篩，其包括了 MCM-22(述於美國專利第 4,954,325 號)，PSH-3(述於美國專利第 4,439,409 號)，SSZ-25(述於美國專利第 4,826,667 號)，ERB-1(述於歐洲專利第 02930932 號)，ITQ-1(述於美國專利第 6,077,498 號)，ITQ-2(述於國際專利公開號第 WO97/17290 號)，MCM-36(述於美國專利第 5,250,277 號)，MCM-49(述於美國專利第 5,236,575 號)及 MCM-56(述於美國專利第 5,362,697 號)。該等分子篩可用傳統方式與氧化物結合劑如氧化鋁結合在一起，使得最後烷化催化劑中含有約 2 到 80 重量 % 間的分子篩。

本發明方法所用的分子篩觸媒會加入一或多種元素週期表第 1 到 4 群及第 7 到 16 群之金屬陽離子來改質，使得該觸媒含有至少 0.5 重量 % 之此(等)金屬陽離子，例如含有約 0.5 至約 5 重量 % 之此(等)金屬陽離子。於一具體例中，該觸媒含有約 1 重量 % 到約 4 重量 % 之此(等)金屬陽離子。

應加以了解地本發明方法所用之分子篩在剛被合成時，除了含有合成所用的有機導向劑以外通常還會含有鹼金屬陽離子。然而，在剛合成之材料中的鹼金屬陽離子份量通常很小且顯著少於該分子篩材料的 0.5 重量 %。事實上，通常該鹼金屬陽離子及任何的有機導向劑會透過此技術習知的方法從剛合成材料中被去除掉，而使得該分子篩

(8)

被轉化成活性氫型式。根據本發明，則可將所需的第 1 到 4 族及第 7 到 16 族陽離子(或諸陽離子)併入該等氫型分子篩中，其份量高出剛合成材料中的鹼金屬陽離子之含量。然而，也可以保留出現在剛合成分子篩中的鹼金屬陽離子，再併入額外的第 1 到 4 族及第 7 到 16 族陽離子，使得陽離子總量足以達到觸媒之 0.5 重量%之最低底限值。

於一具體例中，金屬陽離子係選自第 1-4 及 12-16 群；於此例中，典型的陽離子包括 K、Mg、Ca、Ba、B、Al、Ga、Sn、Zn、La、Ce、Ti、Zr、V、Mo 及 W。於另一具體例中，金屬陽離子係選自第 7-11 群；於此例中，典型的陽離子包括 Mn、Re、Fe、Ru、Co、Pd、Pt、Cu 及 Ag。

有許多方法可將金屬陽離子併入觸媒中。此技術習知的實例包括濕式浸漬及離子交換樹脂。

令人驚訝地，現在發現到在本發明的分子篩觸媒中併入至少 0.5 重量%金屬陽離子可以增進觸媒的選擇性；相較於相同但沒有金屬陽離子存在的觸媒，此等含金屬陽離子的觸媒可選擇性地促使更多單烷基化合物(超越多烷基化合物之量)生成。若金屬陽離子的濃度低於 0.5 重量%，則對單烷基化合物選擇性增加的程度則小得難以偵測到。再者，雖然金屬陽離子含量的上限對於單烷基化合物的選擇性並不十分重要，不過如果陽離子的含量過高則會導致觸媒活性降低，而對烷化物產量有不良影響。

雖然本發明的烷化方法對於製造單烷基芳香族產物有著高度選擇性，不過在烷化反應的流出物中通常還是會含

(9)

有多烷基產物、未反應的芳香族進料及所需的單烷基物種。未反應的芳香族進料通常會蒸餾回收且再循環到烷化反應器中。苯蒸餾後的底層物會再進一步地蒸餾，來將單烷基產物與任何多烷基產物及較重物質分離開來。視烷化反應流出物中存在之多烷基產物的份量而定，可能會需要將多烷基產物用額外的芳香族進料轉烷基化，來讓所需單烷基物種的產量達到最高。然而，如果在烷化階段中芳香族進料對烷化劑的莫耳數比夠高(例如約 5:1)，那麼可能可以去除對個別轉烷基化步驟的需要。在任何情形下，與使用不含金屬陽離子添加物之傳統觸媒比較，在使用本發明觸媒時需要作轉烷基化處理之多烷基產物的份量會顯著降低。

當使用額外的芳香族進料來轉烷基化由烷化反應器排出物分離出的多烷基產物時，此作用通常是用一個適當的轉烷基化觸媒如 MCM-22 族觸媒、貝塔型沸石、Y 型沸石或絲光沸石，在一個與烷化反應器分開之個別的轉烷基化反應器中進行。該轉烷基化反應典型地係在至少部份液相的條件下進行，使得多烷基芳香族物質能與額外的芳香族進料反應以製造出更多的單烷基產物。適當的轉烷基化條件包括溫度 100°C 到 260°C，壓力 10 到 50 barg (1100-5100 kPa)，總進料之重量每小時空間速率為 1 到 15，且苯/多烷基苯之重量比為 0.5:1 到 6:1。

當多烷基芳香族物質為多乙基苯且係與苯反應以製造乙基苯時，該轉烷基化條件較佳地溫度為 220°C 到 260

(10)

℃，壓力 20 到 30 barg，總進料之重量每小時空間速率為 2 到 10，且苯/PEB 之重量比為 1:1 到 6:1。

當多烷基芳香族物質為多異丙基苯且係與苯反應以製造異丙基苯時，該轉烷基化條件較佳地溫度為 100℃ 到 200℃，壓力 20 到 30 barg，總進料之重量每小時空間速率為 1 到 15，且苯/PIPB 之重量比為 1:1 到 6:1。

轉烷基化反應器的排出流會與烷基化反應器的排出流混合在一起，且此結合流會經由蒸餾來將所需的單烷基產物分離出來。

提供如下實施例以供例示用且此等實施例並不用以限制本發明之範圍。

實施例說明：

實施例 1

第一個實例係在比較使用選自第 1-4 族及第 12-16 族之金屬離子來浸漬 MCM-22 觸媒後的結果。

用來作為基礎比較物之 MCM-22 觸媒係藉著將 65 重量 %MCM-22 結晶與 35 重量 %氧化鋁擠壓成 1/16" (1.6 mm) 的擠製物來製備。將一公克此等觸媒以及苯 (195 克) 及乙烯 (20 克) 的混合物裝填到等溫且充份混合之帕爾高溫壓殺菌釜反應器中。反應是在 220℃ (428°F) 及 3890 kPa (550 psig) 下進行 4 小時。以固定的間隔時間抽取出少量產物樣本且用氣體層析來分析。觸媒的效能係用乙烯轉化之動力活性二級速率常數以及在 100% 乙烯轉化率時的乙基苯

(11)

選擇性來評估(見表 2)。

浸漬樣本的製備需先量取含金屬之鹽類(各樣本所用的份量係示於表 1)，而後溶於約 50 公克蒸餾水來製成不同 pH 值的溶液。製得的溶液利用溼式浸漬法來浸漬 50 公克的 MCM-22 新鮮樣本。經過浸漬的觸媒在空氣中用 120°C (250°F) 乾燥 12 小時，接著用 360°C 到 540°C (680 - 1000°F) 在流通空氣中煅燒 4 小時。

表 1

樣本	含金屬之鹽類	所用份量 (以公克計)	金屬陽離子(佔觸 媒重量之重量%)
1	KNO_3	0.64	1.6
2	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	5.28	1.0
3	$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$	10.60	1.0
4	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	13.92	2.0
5	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	1.82	0.8
6	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	1.24	0.8
7	$\text{La}(\text{NO}_3)_3$	1.24	0.8
8	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot$ $x\text{H}_2\text{O}$	1.02	1.6
9	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ $\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	5.20	0.8

根據述於 MCM-22 基礎製備之步驟，來評估一公克終

(12)

觸媒烷化乙烯與苯之效能。觸媒效能係與未經改質的 MCM-22 作比較且示於表 2。將可發現到金屬改質作用降低了反應產物中多烷基物種的份量。

表 2

樣本	活性 參數	DiEB/EB (重量%)	TriEB/EB (重量%)	DiEB 減少 量(重量%)	TriEB 減少量 (重量%)
基礎樣本	41	8.5	0.35	-	-
1(K)	20	4.6	0.1	45.8	71.4
2(Mg)	17	4.6	0.1	45.8	71.4
3(Ga)	40	6.8	0.22	20.0	37.1
4(Al)	36	7.0	0.25	17.6	28.5
5(Zn)	30	5	0.1	41.1	71.4
6(Ce)	30	5.6	0.15	34.1	57.1
7(La)	34	5.1	0.1	40.0	71.4
8(Zr)	30	6	0.16	29.4	54.2
9(Mo)	5	5	0.1	41.1	71.4

實施例 2

第二個實例係在比較使用選自第 7-11 族之金屬離子來浸漬 MCM-22 觸媒後的結果。

用來作為基礎比較物之 MCM-22 觸媒是依照實施例 1 製造基礎樣本的同樣方法來製備。

(13)

浸漬樣本的製備需先量取含金屬之鹽類(各樣本所用的份量係示於表 3)，而後溶於約 50 公克蒸餾水來製成不同 pH 值的溶液。製得的溶液利用溼式浸漬法來浸漬 50 公克的 MCM-22 新鮮樣本。經過浸漬的觸媒在空氣中用 120°C (250°F) 乾燥 12 小時，接著用 360°C (680°F) 在流通空氣中煅燒 4 小時。

表 3

樣本	含金屬之鹽類	所用份量 (以公克計)	金屬陽離子(佔觸 媒重量之重量%)
1、	CuNO_3	1.9	1.0
2	AgNO_3	0.63	0.8
3	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1.65	0.8
4	NH_4ReO_7	0.58	0.8
5	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	3.62	1.0
6	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	1.98	0.8
7	$(\text{NH}_3)_6\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$	12.6	1.0

根據述於 MCM-22 基礎製備之步驟，來評估一公克終觸媒烷化乙烯與苯之效能。觸媒效能係與未經改質的 MCM-22 作比較且示於表 2。將可發現到金屬改質作用降低了反應產物中多烷基物種的份量。

(14)

表 4

樣 本	活 性 參 數	DiEB/EB (重 量 %)	TriEB/EB (重 量 %)	DiEB 減 少 量 (重 量 %)	TriEB 減 少 量 (重 量 %)
基 礎 樣 本	41	8.5	0.35	-	-
1(Cu)	28	4.8	0.1	43.5	71.4
2(Ag)	38	6.7	0.2	21.1	42.8
3(Mn)	32	5.1	0.1	40.0	71.4
4(Re)	37	5.7	0.12	32.9	65.7
5(Fe)	32	5.9	0.15	30.5	57.1
6(Co)	10	5.7	0.12	32.9	65.7
7(Pt)	20	6.0	0.12	29.4	65.7

實 施 例 3

第三個實例係在比較使用不同份量的銅來浸漬 MCM-22 觸媒後的結果。

用來作為基礎比較物之 MCM-22 觸媒是依照實施例 1 製造基礎樣本的同樣方法來製備。

浸漬樣本的製備需先量取含金屬之鹽類(各樣本所用的份量係示於表 5)，而後溶於約 50 公克蒸餾水來製成不同 pH 值的溶液。製得的溶液利用溼式浸漬法來浸漬 50 公克的 MCM-22 新鮮樣本。經過浸漬的觸媒在空氣中用 120°C (250°F) 乾燥 12 小時，接著用 360°C (680°F) 在流通空氣中煅燒 4 小時。

(15)

表 5

樣 本	含 金 屬 之 鹽 類	所 用 份 量 (以 公 克 計)	金 屬 陽 離 子 (佔 觸 媒 重 量 之 重 量 %)
1	CuNO_3	0.38	0.2
2	CuNO_3	0.95	0.5
3	CuNO_3	1.52	0.8
4	CuNO_3	1.9	1.0
5	CuNO_3	3.8	2.0
6	CuNO_3	9.5	5.0
7	CuNO_3	19.0	10.0

根據述於 MCM-22 基礎製備之步驟，來評估一公克終觸媒烷化乙烯與苯之效能。觸媒效能係與未經改質的 MCM-22 作比較且示於表 6。

(16)

表 6

樣 本	活 性 參 數	DiEB/EB (重 量 %)	TriEB/EB (重 量 %)	DiEB 減 少 量 (重 量 %)	TriEB 減 少 量 (重 量 %)
基 礎 樣 本	41	8.5	0.35	-	-
1(0.1%Cu)	40	8.5	0.34	-	2.9
2(0.5%Cu)	35	5.0	0.12	41.5	65.7
3(0.8%Cu)	32	5.2	0.1	38.8	71.4
4(1.0%Cu)	28	4.8	0.1	43.5	71.4
5(2.0%Cu)	24	4.8	0.1	43.5	71.4
6(5.0%Cu)	12	4.9	0.1	42.4	71.4
7(10%Cu)	2	4.8	0.1	43.5	71.4

從表 6 可以發現到僅含有 0.1 重量%銅之觸媒基本上顯示出與未改質觸媒相同的單烷基化合物選擇性；但是含有 0.5 重量%銅之觸媒之產物較未改質觸媒之產物減少 41%二乙基苯及 66 重量%三乙基苯。還可以發現到銅含量增加到高於 5 重量%時單烷基化合物選擇性增加有限，但伴隨有觸媒活性顯著降低的現象。

實施例 4

從實施例 1 及 2 選出六種代表性的經金屬-浸漬之 MCM-22 觸媒樣本，各取一公克此等觸媒樣本且根據下文所述步驟評估此等觸媒烷化苯及丙烯以製造異丙基苯的能

(17)

力。

將一公克此等觸媒以及苯(156 克)及丙烯(28 克)的混合物裝填到等溫且充份混合之帕爾高溫壓殺菌釜反應器中。反應是在 130°C (266°F) 及 2070 kPa (300 psig) 下進行 4 小時。以固定的間隔時間抽取出少量產物樣本且用氣體層析來分析。觸媒的效能係用丙烯轉化之動力活性二級速率常數以及在 100% 異丙烯苯轉化率時的異丙基苯選擇性來評估(見表 7)。

表 7

樣本	活性 參數	DiEB/EB (重量%)	TriEB/EB (重量%)	DiE B 減少量 (重量%)	TriEB 減少量 (重量%)
基礎樣本	80	17.1	1.6	-	-
1(Cu)	65	13.1	0.9	23.4	43.8
2(Pd)	55	11.5	0.7	32.7	56.3
3(Fe)	40	13.7	1.1	19.9	31.3
4(Al)	62	13.4	1.1	21.6	31.3
5(Mn)	60	12.1	0.8	29.2	50.0
6(La)	61	12.2	0.8	40.2	50.0

伍、中文發明摘要

發明之名稱：芳香族烷化方法

在一種製造單烷基芳香族化合物的方法中，將一種芳香族進料與一種烷化劑於存在一種包含分子篩且該分子篩的 X-光繞射型式之 d-間隔最大值為 12.4 ± 0.25 、 6.9 ± 0.15 、 3.57 ± 0.07 、及 3.42 ± 0.07 埃之觸媒。該觸媒還含有至少一種選自元素週期表第 1-4 群及第 7-16 群之金屬陽離子，其中該金屬陽離子的存在量為至少該觸媒之 0.5 重量%，而與不含該等金屬陽離子之相同觸媒比較時，此種觸媒會製造較多單烷基化合物及較少多烷基化合物，而增加對單烷基化合物之選擇性。

陸、英文發明摘要

發明之名稱：Aromatic alkylation process

In a method for producing monoalkylated aromatic compounds, an aromatic feed is contacted with an alkylating agent in the presence of a catalyst comprising a molecular sieve having an X-ray diffraction pattern including d-spacing maxima at 12.4 ± 0.25 , 6.9 ± 0.15 , 3.57 ± 0.07 , and 3.42 ± 0.07 Angstrom. The catalyst also contains at least one metal cation selected from Groups 1-4 and 7-16 of the Periodic Table of Elements, wherein the metal cation is present in an amount of at least 0.5% by weight of the catalyst, whereby selectivity of the catalyst to produce monoalkylates over polyalkylates is improved as compared with the identical catalyst but without the metal cation present.

柒、（一）、本案指定代表圖為：第____圖

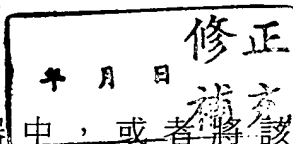
（二）、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

(2)



烷基物種再循環到烷化反應器中，或者將該多烷基物種進料到一個獨自的轉烷基化反應器中，再用苯將多烷基物種轉烷基化以製得額外的乙基苯。所以將多烷基產物轉化回單烷基產物的轉化作用成爲一項額外的步驟，此增加了該製法的複雜性及成本。在此再循環步驟中每單位單烷基化合物中雜質及較重副產物的量典型地會高於最初烷化步驟中的量。

所以我們需要一種方法，其能減少用烷化劑來將芳香族物質轉化成單烷基化合物時之初轉化過程中所形成的多烷基化合物的份量，藉此降低了需被轉化成單烷基化合物之多烷基化合物的份量以及後續地此等製法中基本上會形成的副產物份量。

【發明內容】

於一態樣中，本發明係關於一種製造單烷基芳香族化合物的方法，其包含將一種芳香族進料與一種烷化劑在存在一種觸媒下相接觸，該觸媒包含一種 X-光繞射型式之 d-間隔最大值爲 12.4 ± 0.25 、 6.9 ± 0.15 、 3.57 ± 0.07 、及 3.42 ± 0.07 埃之分子篩，還含有至少一種選自元素週期表第 1-4 群及 7-16 群之金屬陽離子，其中該金屬陽離子的存在量爲至少該觸媒之 0.5 重量%，而與不含該等金屬陽離子之同樣觸媒比較時，此等觸媒會製造較多單烷基化合物及較少多烷基化合物，而增加對單烷基化合物之選擇性。

(3)

典型地，金屬陽離子的存在量為該觸媒重量之約 0.5 重量%到約 5.0 重量%之間。

於一具體例中，該分子篩係選自 MCM-22、PSH-3、SSZ-25、ERB-1、ITQ-1、ITQ-2、MCM-36、MCM-49 及 MCM-56 所組成之群組。

於一具體例中，該金屬陽離子係選自元素週期表的第 1-4 群及第 12-16 群。於另一具體例中，該金屬陽離子係選自元素週期表的第 7-11 群。

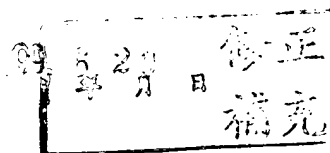
芳香族進料可包含苯且烷化劑可包含乙烯或丙烯。

【實施方式】

本明係關於一種高濃度製造單烷基芳香族化合物如乙基苯或異丙基苯(枯烯)的方法，其係使一種芳香族原料如苯與一種烷化劑如乙烯或丙烯在存在一種 MCM-22 催化劑下反應，該催化劑含有至少 0.5 重量%之至少一種選自週期表第 1-4 群或 7-16 群(ACS 版)之金屬陽離子。

術語"芳香族"係指可烷基化之化合物，在此使用時其意義係根據此技術所認知的範圍來理解，係包括了烷基取代或無取代之單環及多環化合物。亦可使用含有雜原子且具有芳香族特性的化合物，惟此等化合物在所選用的反應條件下不會發生觸酶毒害作用。

適當的芳香族烴包括苯、萘、蒽、稠四苯、茈、蒹、及菲，以苯為佳。通常可當作芳香族化合物上之取代基的烷基含有 1 到約 22 個碳原子，及一般為約 1 到 8 個碳原



拾、申請專利範圍

附件 5A：

第 92130974 號 專 利 申 請 案

中 文 申 請 專 利 範 圍 替 換 本

99 年 6 月 29 日 修 正

1. 一種選擇性製造單烷基化之芳香族化合物之方法，該方法包含使芳香族進料與烷化劑在含有分子篩和至少一種金屬陽離子之觸媒存在下接觸，以在當與不含該等金屬陽離子之同樣觸媒相比較時製造出經減量之多烷基化物，該金屬陽離子的存在量為該觸媒之至少 0.5 重量%，該分子篩係選自 MCM-22、PSH-3、SSZ-25、ERB-1、ITQ-1、ITQ-2、MCM-36、MCM-49 及 MCM-56，該金屬陽離子係選自 K、Mg、Ca、Ba、B、Al、Ga、Sn、Zn、Ce、Ti、Zr、V、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Pd、Pt、Cu 和 Ag，其中該接觸係在溫度為約 0℃ 到約 500℃，壓力為約 0.2 到約 250 大氣壓力 (20 到 25250 kPa)，芳香族進料對烷化劑之莫耳比為約 0.1:1 到約 50:1，及進料重量每小時空間速率在約 0.1 到約 500 hr⁻¹ 時進行。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該金屬陽離子的存在量為觸媒之約 0.5 重量%到 5.0 重量%。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該金屬陽離子的存在量為觸媒之約 1.0 重量%到 4.0 重量%。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該接觸係在溫度為約 50℃ 到約 350℃，壓力為約 5 到約 100 大氣壓力

(50 到 10100 kPa)，芳香族進料對烷化劑的莫耳比為約 0.5:1 到約 10:1，及進料重量每小時空間速率為約 0.5 到約 100 hr⁻¹ 時進行。

5.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該芳香族進料包括苯。

6.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該烷化劑為乙烯或丙烯。

7.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該芳香族進料包括苯，該烷化劑為乙烯，及該接觸係在溫度為約 300°F 到約 600°F (約 150°C 到 316°C)，在壓力為從約 0.2 高至約 200 大氣壓 (20875 kPa)，以乙烯進料量計算之進料重量每小時空間速度為約 0.1 到 20 hr⁻¹，及苯對乙烯的莫耳數比為約 1:1 到約 30:1 時進行。

8.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該芳香族進料包括苯，該烷化劑為丙烯，及該接觸係在溫度為約 10°C 到約 125°C，壓力為約 1 到約 30 大氣壓力 (100 到 3000 kPa)，以苯進料量計算之進料重量每小時空間速度為約 5 hr⁻¹ 到約 50 hr⁻¹，及苯對丙烯的莫耳數比為約 1:1 到約 10:1 時進行。