



(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 I469953 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 01 月 21 日

(21)申請案號：100111427

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 03 月 31 日

(51)Int. Cl. : C07C2/66 (2006.01)

B01J29/06 (2006.01)

(30)優先權：2010/03/31 美國

12/751,449

(71)申請人：環球油類產品有限公司 (美國) UOP LLC (US)

美國

(72)發明人：詹 登揚 JAN, DENG-YANG (US)；摩斯卡度 傑米 G MOSCOSO, JAIME G. (US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 590986

TW 200720224A

CN 1484615A

審查人員：陳敏君

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 28 頁

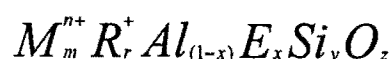
(54)名稱

使用 U Z M-37 矽酸鋁沸石之芳族物烷化方法

AROMATIC ALKYLATION PROCESS USING UZM-37 ALUMINOSILICATE ZEOLITE

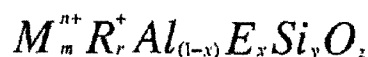
(57)摘要

本發明揭示一種使用包含新的結晶矽酸鋁沸石家族之催化劑使芳族烴烷化之方法。該等沸石係由以下經驗式表示。



其中 M 表示鉀與鈉可交換陽離子之組合，R 為諸如丙基三甲基銨陽離子之單電荷有機銨陽離子，且 E 為諸如鎢之構架元素。此等沸石之特徵為獨特的 x 射線繞射圖案及組成。

A process for the alkylation of aromatic hydrocarbons using a catalyst comprising a new family of crystalline aluminosilicate zeolites is disclosed. The zeolites are represented by the empirical formula.



where M represents a combination of potassium and sodium exchangeable cations, R is a singly charged organoammonium cation such as the propyltrimethylammonium cation and E is a framework element such as gallium. These zeolites are characterized by unique x-ray diffraction patterns and compositions.

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：100111427

※ 申請日：100.7.31

※IPC 分類：C07C 2/66 (2006.01)

B01J 29/56 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

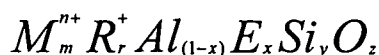
使用UZM-37矽酸鋁沸石之芳族物烷化方法

AROMATIC ALKYLATION PROCESS USING UZM-37

ALUMINOSILICATE ZEOLITE

二、中文發明摘要：

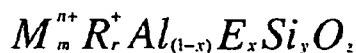
本發明揭示一種使用包含新的結晶矽酸鋁沸石家族之催化劑使芳族烴烷化之方法。該等沸石係由以下經驗式表示。



其中M表示鉀與鈉可交換陽離子之組合，R為諸如丙基三甲基銨陽離子之單電荷有機銨陽離子，且E為諸如鎵之構架元素。此等沸石之特徵為獨特的x射線繞射圖案及組成。

三、英文發明摘要：

A process for the alkylation of aromatic hydrocarbons using a catalyst comprising a new family of crystalline aluminosilicate zeolites is disclosed. The zeolites are represented by the empirical formula.



where M represents a combination of potassium and sodium exchangeable cations, R is a singly charged organoammonium cation such as the propyltrimethylammonium cation and E is a framework element such as gallium. These zeolites are characterized by unique x-ray diffraction patterns and compositions.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於沸石 UZM-37 於芳族烴烷化方法中之用途，尤其用於製備乙基苯或異丙苯之用途。在該烷化方法中，沸石 UZM-37 可作為唯一沸石組分存在於烷化催化劑中，或可與至少一種其他沸石組分組合。沸石 UZM-37 可作為未經改質之沸石 UZM-37 或作為經改質之沸石 UZM-37 存在於催化劑中。含有 UZM-37 之催化劑可採用若干形式之一，包括例如油滴成型之球形催化劑或擠壓成型之催化劑。

本申請案主張 2010 年 3 月 31 日申請之美國申請案第 12/751,449 號之優先權。

【先前技術】

沸石為結晶矽酸鋁組合物，其具有微孔且由共角 AlO_2 及 SiO_2 四面體形成。眾多天然存在與合成製備之沸石用於各種工業過程中。合成沸石係經由水熱合成，採用 Si、Al 之適合來源及諸如鹼金屬、鹼土金屬、胺或有機銨陽離子之結構導向劑來製備。該等結構導向劑處於沸石之孔隙中且主要對最終形成之特定結構負責。此等物質平衡與鋁相關之構架電荷且亦可充當空間填充劑。沸石之特徵為具有均一尺寸之孔隙開口，具有顯著離子交換能力，且能夠可逆地解吸分散於整個晶體內部空隙中之吸附相而不會顯著置換構成永久沸石晶體結構之任何原子。拓撲學沸石可用作烴轉化反應之催化劑，該等反應可在外表面上以及孔隙內

之內表面上進行。

US 4,528,171中描述EU-4沸石。在合成EU-4中使用模板氫氧化丙基三甲基銨。然而，產物EU-4之二氧化矽與氧化鋁之比率高於49.1。

US 6,892,511中描述另一種沸石UZM-15。在合成UZM-15中使用模板氫氧化丙基三甲基銨，但僅作為另一模板之添加劑；而非作為唯一模板。

在US 7,575,737中，使用氫氧化丙基三甲基銨模板與鈣聯合來合成另一種沸石UZM-27。

申請者已成功製得稱為UZM-37之物質的新家族。該等物質之拓撲學與針對MWW所觀測者類似。該等物質係經由使用簡單的市售結構導向劑(諸如氫氧化丙基三甲基銨)，使用合成沸石之電荷密度錯配方法來製備(US 7,578,993)。用於製備UZM-37沸石之有機銨化合物為非環狀化合物或含有環狀取代基且一般相當簡單。用於製備UZM-37之有機銨化合物之實例包括丙基三甲基銨(PTMA)及異丙基三甲基銨(i-PTMA)陽離子。

芳族化合物與C2至C4烯烴之烷化及多烷基芳族化合物之轉烷化為製備單烷化芳族化合物(諸如異丙苯及乙基苯)之兩種常見反應。工業上實施以製備異丙苯(異丙基苯)之此兩種反應之實例為苯與丙烯之烷化及苯與二異丙基苯(DIPB)之轉烷化。烷化反應形成異丙苯及常見副產物，諸如DIPB及三異丙基苯(TIPB)。DIPB、TIPB及一些高碳多異丙基苯可容易由苯轉烷化以產生異丙苯。烷化與轉烷化

反應可在單一反應區或多個反應區中之一個處理單元中組合。

UZM-37 家族之物質有效進行芳族物與烷化試劑之烷化。由於 UZM-37 之特定孔隙幾何形狀及構架 Si/Al 比率，故而能夠向工業操作提供並維持烯烴（諸如乙烯及丙烯）之高轉化率、對單烷化產物（諸如乙基苯及異丙苯（異丙基苯））之高選擇性及在相關苯與烯烴莫耳比範圍內之高總烷化選擇性。UZM-37 沸石在四面體構架中含有大量 Al，其中 Si/Al 之莫耳比在 8 至 20 之範圍內。

【發明內容】

本發明係關於一種使用包含稱為 UZM-37 之矽酸鋁沸石之催化劑使芳族烴烷化的方法。該方法包含使烯烴及可烷化芳族烴與 UZM-37 沸石在烷化條件下接觸以產生烷化芳族產物。

UZM-37 矽酸鋁沸石為微孔結晶沸石，其具有至少 AlO_2 及 SiO_2 四面體單元之三維構架及在合成與無水基礎上由以下經驗式表示之經驗組成：



其中 M 表示鈉或鈉/鉀或鋰/鋇可交換陽離子之組合，「m」為 M 與 (Al+E) 之莫耳比且在 0.05 至 2 之範圍內變化，R 為單電荷有機銨陽離子氫氧化丙基三甲基銨，「r」為 R 與 (Al+E) 之莫耳比且值為 0.25 至 5.0，E 為選自由鋁、鐵、硼及其混合物組成之群的元素，「x」為 E 之莫耳分數且值為 0 至 1.0，「y」為 Si 與 (Al+E) 之莫耳比且在大於 7 至 20 之範圍

內變化，且「z」為O與(Al+E)之莫耳比且具有由以下方程式確定之值：

$$z = (m + r + 3 + 4 \cdot y) / 2$$

且該沸石之特徵為其x射線繞射圖案至少具有表A中所示之d間距及強度：

表 A

2θ	d(Å)	I/I ₀ %
3.22-3.48	25.35-27.44	m
6.62-6.92	12.76-13.34	m
7.12-7.39	11.93-12.4	s-vs
7.92-8.32	10.61-11.15	m
8.64-8.81	10.01-10.22	m
9.71-9.85	8.97-9.09	m
12.75-12.78	6.92-6.93	w
13.39-13.72	6.44-6.6	w
14.34-14.5	6.1-6.17	w
20.13-20.2	4.39-4.4	m
21.56-21.64	4.1-4.11	m
22.14-22.28	3.98-4.01	m
23.09-23.35	3.8-3.84	m
23.95-23.97	3.7-3.71	w-m
24.92-25.19	3.53-3.57	m
25.92-26.21	3.39-3.43	vs
26.7-26.77	3.32-26.7	m
28.99-29.32	3.04-3.07	w-m
31.51-31.64	2.82-2.83	w
33.3-33.69	2.65-2.68	w
37.68-37.94	2.36-2.38	w
46.05-46.29	1.95-1.96	w
48.78-48.94	1.85-1.86	w

且在高達600°C以上(在一個實施例中)及700°C以上(在另一實施例中)之溫度下為熱穩定的。BET表面積小於420 m²/g。

【實施方式】

申請者已製得矽酸鋁沸石，其拓撲結構與 *Atlas of Zeolite Framework Types* 中所述之MWW類似，該資料由國際沸石協會結構委員會(International Zeolite Association Structure Commission)保存於 <http://topaz.ethz.ch/IZA-SC/StdAtlas.htm> 上，該矽酸鋁沸石已被稱為UZM-37。如將詳細展示，UZM-37在其許多特徵方面不同於MWW。本發明之微孔結晶沸石(UZM-37)在合成形式中及在無水基礎上具有由以下經驗式表示之經驗組成：



其中M表示鈉或鈉/鉀或鋰/鋇可交換陽離子之組合。R為單電荷有機銨陽離子，其實例包括(但不限於)丙基三甲基銨陽離子、異丙基三甲基陽離子、二甲基二丙基銨陽離子(DMDPA⁺)、膽鹼 [(CH₃)₃N(CH₂)₂OH]⁺、ETMA⁺、DEDMA⁺、三甲基丁基銨、二甲基二乙醇銨、甲基三丙基銨、TEA⁺、TPA⁺及其混合物，且「r」為R與(Al+E)之莫耳比且在0.25至2.0之範圍內變化，而「m」為M與(Al+E)之莫耳比且在0.05至3之範圍內變化。矽與(Al+E)之比率由「y」表示，其在8至40之範圍內變化。E為四面體配位之元素，存在於構架中且選自由鎢、鐵及硼組成之群。E之莫耳分數由「x」表示且值為0至1.0，而「z」為O與

(Al+E)之莫耳比且由以下方程式給出：

$$z=(m \bullet n+r+3+4 \bullet y)/2。$$

若M為唯一一種金屬，則加權平均價數為彼種金屬之價數，亦即+1或+2。然而，當存在一種以上M金屬時，其總量為：

$$M_m^{n+} = M_{m1}^{(n1)+} + M_{m2}^{(n2)+} + M_{m3}^{(n3)+} + \dots$$

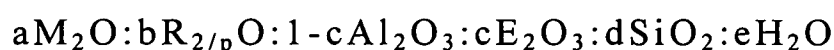
且加權平均價數「n」由以下方程式給出：

$$n = \frac{m_1 \bullet n_1 + m_2 \bullet n_2 + m_3 \bullet n_3 + \dots}{m_1 + m_2 + m_3 \dots}。$$

微孔結晶沸石UZM-37係藉由使藉由組合M、R、鋁、矽及視情況存在之E的反應性來源而製備之反應混合物進行水熱結晶來製備。鋁來源包括(但不限於)烷醇鋁、沈澱氧化鋁、鋁金屬、鋁鹽及氧化鋁溶膠。烷醇鋁之特定實例包括(但不限於)正第二丁醇鋁及正異丙醇鋁。二氧化矽來源包括(但不限於)正矽酸四乙酯、膠狀二氧化矽、沈澱二氧化矽及鹼金屬矽酸鹽。E元素之來源包括(但不限於)鹼金屬硼酸鹽、硼酸、沈澱氧(氫氧)化鎂、硫酸鎂、硫酸鐵及氯化鐵。M金屬(鉀及鈉)之來源包括各別鹼金屬之鹵化物鹽、硝酸鹽、乙酸鹽及氫氧化物。R為選自由丙基三甲基銨、異丙基三甲基銨、二甲基二丙基銨、膽鹼、ETMA、DEDMA、TEA、TPA、三甲基丁基銨、二甲基二乙醇銨及其混合物組成之群的有機銨陽離子，且來源包括氫氧化物、氯化物、溴化物、碘化物及氟化物化合物。特定實例包括(但不限於)氫氧化丙基三甲基銨、氯化丙基三甲基

銨、溴化丙基三甲基銨、氫氧化異丙基三甲基銨、氯化異丙基三甲基銨、溴化異丙基三甲基銨、氫氧化二甲基二丙基銨、氫氧化乙基三甲基銨、氫氧化二乙基二甲基銨、氫氧化四乙基銨、氫氧化四丙基銨。

含有所要組分之反應性來源的反應混合物可由下式以氧化物之莫耳比描述：



其中「a」在0.05至1.25之範圍內變化，「b」在1.5至80之範圍內變化，「c」在0至1.0之範圍內變化，「d」在8至40之範圍內變化，且「e」在25至4000之範圍內變化。若使用烷醇鹽，則較佳包括蒸餾或蒸發步驟以移除醇水解產物。現在密封反應容器中，於自生壓力下，在150℃至200℃、165℃至185℃或170℃至180℃之溫度下，使反應混合物反應1天至3週之時段且較佳5天至12天之時間。結晶完成後，藉由諸如過濾或離心之方式自異質混合物中分離固體產物，接著用去離子水洗滌且在周圍溫度至100℃下風乾。應指出，可視情況將UZM-37晶種添加至反應混合物中以加速形成沸石。

一種製備UZM-37之較佳合成方法利用US 7,578,993及 *Studies in Surface Science and Catalysis*, (2004)，第154A卷，364-372中所揭示之電荷密度錯配概念。美國專利7,578,993中所揭示之方法採用氫氧化四級銨來溶解矽酸鋁物質，同時在各別步驟中常引入諸如鹼金屬及鹼土金屬之結晶誘導劑及帶更高電荷之有機銨陽離子。一旦使用此方

法已產生一些UZM-37晶種，該等晶種即可用於使用例如氫氧化丙基三甲基銨與鹼金屬陽離子之組合進行UZM-37之單步驟合成。相對於先前採用之結構導向劑，諸如用於製備具有MWW拓撲學之矽酸鋁的六甲基亞胺，使用市售氫氧化丙基三甲基銨製備UZM-37提供巨大經濟優勢。另外，使用電荷密度錯配概念，氫氧化丙基三甲基銨可與其他便宜之有機銨氫氧化物一起用作氫氧化物或氯化物，以進一步降低成本。

自上述方法獲得之UZM-37矽酸鋁沸石之特徵為x射線繞射圖案，該圖案至少具有下表A中所示之d間距及相對強度。

表 A

2θ	$d(\text{\AA})$	$I/I_0 \%$
3.22-3.48	25.35-27.44	m
6.62-6.92	12.76-13.34	m
7.12-7.39	11.93-12.4	s-vs
7.92-8.32	10.61-11.15	m
8.64-8.81	10.01-10.22	m
9.71-9.85	8.97-9.09	m
12.75-12.78	6.92-6.93	w
13.39-13.72	6.44-6.6	w
14.34-14.5	6.1-6.17	w
20.13-20.2	4.39-4.4	m
21.56-21.64	4.1-4.11	m
22.14-22.28	3.98-4.01	m
23.09-23.35	3.8-3.84	m
23.95-23.97	3.7-3.71	w-m
24.92-25.19	3.53-3.57	m

2θ	$d(\text{\AA})$	$I/I_0 \%$
25.92-26.21	3.39-3.43	vs
26.7-26.77	3.32-26.7	m
28.99-29.32	3.04-3.07	w-m
31.51-31.64	2.82-2.83	w
33.3-33.69	2.65-2.68	w
37.68-37.94	2.36-2.38	w
46.05-46.29	1.95-1.96	w
48.78-48.94	1.85-1.86	w

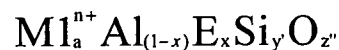
如將在實例中詳細展示，UZM-37物質在高達至少600°C之溫度下及在高達700°C下(在另一實施例中)為熱穩定的。與典型鍛燒UZM-37樣品相關之特徵繞射線展示於表B中。

表 B

2θ	$d(\text{\AA})$	$I/I_0 \%$
7.28-7.45	11.84-12.1	s-vs
8.04-8.18	10.79-10.98	m
10.02-10.21	8.64-8.82	m
12.91-13.15	6.72-6.81	m
14.52-14.69	6.02-6.08	m-s
19-19.16	4.62-4.66	w
19.79-19.92	4.45-4.48	w-m
20.36-20.53	4.32-4.33	m
22.03-22.15	4-4.03	m
22.8-22.9	3.88-3.89	s-vs
23.82-24.02	3.7-3.73	m
25.24-25.3	3.51-3.52	m
26.2-26.36	3.37-3.39	vs
27.06-27.24	3.27-3.29	m
27.88-27.97	3.18-3.19	m
28.15-28.33	3.14-3.16	m

經合成之UZM-37物質在其孔隙中將含有一些可交換陽離子或電荷平衡陽離子。此等可交換陽離子可交換為其他陽離子，或在有機陽離子之情況下，其可藉由在受控條件下加熱來移除。UZM-37沸石可依許多方式進行改質以使其適合用於特定應用。改質包括煅燒、離子交換、蒸汽處理、各種酸萃取、六氟矽酸銨處理或其任何組合，如US 6,776,975 B1中針對UZM-4M之情況所概述，該文獻以全文引用的方式併入。經改質之性質包括孔隙率、吸附性、Si/Al比率、酸度、熱穩定性等。

藉由'975專利中所述之一或多種技術改質之UZM-37組合物(本文中稱為UZM-37HS)在無水基礎上由以下經驗式描述：



其中M1為至少一種選自由鹼金屬、鹼土金屬、稀土金屬、銨離子、氫離子及其混合物組成之群的可交換陽離子，「a」為M1與(Al+E)之莫耳比且在0.05至50之範圍內變化，「n」為M1之加權平均價數且值為+1至+3，E為選自由鎂、鐵、硼及其混合物組成之群的元素，「x」為E之莫耳分數且在0至1.0之範圍內變化，y'為Si與(Al+E)之莫耳比且在大於4至實際上純之二氧化矽的範圍內變化，且z'為O與(Al+E)之莫耳比且具有由以下方程式確定之值：

$$z' = (a \cdot n + 3 + 4 \cdot y') / 2。$$

實際上純之二氧化矽意謂實際上所有鋁及/或E金屬已自構架中移除。眾所周知，實際上不可能移除所有鋁及/或E

金屬。以數字表示，當 y' 之值為至少 3,000、較佳 10,000 且最佳 20,000 時，沸石為實際上純之二氧化矽。因此， y' 之範圍為 4 至 3,000，較佳大於 10 至 3,000；為 4 至 10,000，較佳大於 10 至 10,000；且為 4 至 20,000，較佳大於 10 至 20,000。

在本文中指定沸石起始物質之比例或沸石產物之吸附性質及其類似者之情況下，除非另有規定，否則沸石之「無水狀態」將為所欲的。術語「無水狀態」在本文中用於指代實質上不含物理吸附與化學吸附之水的沸石。

如上文所概述之 UZM-37 沸石或其改質形式用作芳族烴之各種烷化反應中之催化劑或催化劑載體。沸石較佳與宜形成催化劑粒子之黏合劑以 5 至 100 質量% 沸石與 0 至 95 質量% 黏合劑之比例混合，其中沸石較佳佔複合物之 10 至 90 質量%。黏合劑較佳應為多孔的，表面積為 5 至 800 m^2/g ，且相對耐受用於烴轉化方法之條件。黏合劑之非限制性實例為氧化鋁、二氧化鈦、氧化鋯、氧化鋅、氧化鎂、氧化硼、二氧化矽-氧化鋁、二氧化矽-氧化鎂、氧化鉻-氧化鋁、氧化鋁-氧化硼、磷酸鋁、二氧化矽-氧化鋯、二氧化矽、矽膠及黏土。較佳黏合劑為非晶形二氧化矽及氧化鋁，包括 γ -氧化鋁、 η -氧化鋁及 θ -氧化鋁，其中 γ -氧化鋁及 η -氧化鋁尤佳。

有或無黏合劑之沸石可成形為各種形狀，諸如丸粒、糰粒、擠出物、球體等。較佳形狀為擠出物及球體。擠出物係藉由習知方式製備，其涉及在添加金屬組分之前或之後

混合沸石與黏合劑及適合膠溶劑，以形成具有恰當水分含量之均質團狀物或稠漿料，從而可形成具有可接受之完整性的擠出物以經受住直接煅燒。接著使該團狀物擠壓通過模具以產生成型擠出物。可能存在眾多不同擠出物形狀，包括(但不限於)圓柱形、苜蓿葉形、啞鈴形及對稱與不對稱多裂片形。亦在本發明之範疇內的是，擠出物可進一步藉由此項技術已知之任何方式成型為任何所要形式，諸如球體。

球體可藉由US 2,620,314中所述之熟知油滴成型法(oil-drop method)來製備，該文獻以引用的方式併入。該方法涉及將沸石與(例如)氧化鋁溶膠及膠凝劑之混合物滴入維持於高溫下之油浴中。混合物液滴保持於油浴中直至其固定並形成水凝膠球體為止。接著自油浴中連續抽出球體且通常在油及氨溶液中對其進行特定老化處理，以進一步改良其物理特徵。接著洗滌所得老化並膠凝之粒子且在50至200°C之相對低溫下乾燥，且在450至700°C之溫度下對其進行煅燒程序持續1至20小時之時段。此處理實現水凝膠至相應氧化鋁基質之轉化。

饋料分子與催化劑之相互作用在催化中極為重要。此相互作用可由接觸時間表徵。接觸時間係藉由將催化劑體積除以饋料流速來計算。較短接觸時間指示饋料與催化劑之相互作用較小，而較長接觸時間指示饋料與催化劑之相互作用較大。可藉由改變接觸時間來改變對特定產物之選擇性。對於諸如芳族烴烷化之反應，當含有可烷化烴之原料

與包含至少一種烯烴之物流均於催化劑上通過時，使用烯烴或組合饋料速率計算接觸時間。

芳族化合物之烷化(及較佳單烷化)涉及使用上述沸石催化劑使可烷化芳族化合物與諸如烯烴之烷化試劑反應。可用於本發明方法之烯烴為含有2至6個碳原子之任何烯烴。此等烯烴可為分支鏈或直鏈烯烴及末端或內部烯烴。較佳烯烴為乙烯、丙烯、丁烯及戊烯。

可烷化芳族化合物可選自由苯、萘、蒽、菲及其經取代之衍生物組成之群，其中苯及其衍生物為最佳芳族化合物。可烷化意謂芳族化合物可由烯烴化合物烷化。可烷化芳族化合物可具有一或多個選自由以下組成之群的取代基：烷基(具有1至20個碳原子)；羥基；及烷氧基，其烷基亦含有1至20個碳原子。當取代基為烷基或烷氧基時，苯基亦可在烷基鏈上經取代。儘管未經取代及經單取代之苯、萘、蒽及菲最常用於實施本發明，但亦可採用經多取代之芳族物。除上文所列者以外之適合可烷化芳族化合物之實例包括聯苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、丙基苯、丁基苯、戊基苯、己基苯、庚基苯、辛基苯、苯酚、甲酚、苯甲醚、乙氧基苯、丙氧基苯、丁氧基苯、戊氧基苯、己氧基苯等。

涉及芳族烴烷化之反應為此項技術中熟知之方法且包括乙基苯及異丙苯之製備。可用於此等方法之特定反應條件及饋料類型闡述於US 7,498,472、US 7,525,003、US 7,525,004、US 7,420,098、US 7,525,005、US 7,525,006

中，該等文獻皆藉此以全文引用的方式併入。在一個實施例中，該方法在1:1至30:1之芳族物:烯烴(例如苯:烯烴)比率、0.3至10 h⁻¹之液體每小時空間速度(LHSV)、50°C至400°C之溫度及1379 kPa g至6895 kPa g(200至1000 psig)之壓力下進行。

如最後實例中可見，與平衡上限相比，使用UZM-37作為芳族物烷化催化劑或作為芳族物烷化催化劑之組分使得芳族烴之總烷化較高。在含有極大量之所要產物的產物構成下，產生極少量之不合需要之副產物。此外，該方法在較低苯與烯烴比率下取得成功，此有助於降低方法之成本及效用。

本文所用之UZM-37沸石之結構係藉由x射線分析來確定。使用標準x射線粉末繞射技術獲得以下實例中所呈現之x射線圖案。輻射源為在45 kV及35 ma下操作之高強度x射線管。藉由基於電腦之適當技術獲得來自銅K- α 輻射之繞射圖案。在2°至56°(2 θ)下連續掃描壓平之粉末樣品。自以 θ 表示之繞射峰位置獲得以埃為單位之晶面間距(d)，其中 θ 為自數位化資料所觀測之布拉格角(Bragg angle)。由減去背景後之繞射峰積分面積來測定強度，「 I_0 」為最強線或峰之強度，且「 I 」為各其他峰之強度。

如熟習此項技術者應瞭解，參數2 θ 之測定易發生認為誤差與機械誤差，兩者之組合可對2 θ 之各報導值施加 $\pm 0.4^\circ$ 之不準量。當然，此不準量亦表現於自2 θ 值計算之 d 間距之報導值中。此不精確性在此項技術中普遍存在且不足以妨

礙本發明結晶物質彼此區分及與先前技術之組合物區分。在所報導之一些x射線圖案中，d間距之相對強度由符號vs、s、m及w指示，其分別表示極強、強、中等及弱。根據 $100 \times I/I_0$ ，上述代號定義為：

$$w=0-15; m=15-60; s=60-80; \text{ 且 } vs=80-100。$$

在某些情況下，合成產物之純度可參考其x射線粉末繞射圖案來評估。因此，舉例而言，若陳述樣品為純的，則僅預期該樣品之x射線圖案不含由結晶雜質產生之線，而非不存在非晶形物質。

在以下實例中，使用UOP方法964-98測定物質之BET表面積及微孔體積。

為更充分地說明本發明，闡述以下實例。應瞭解，該等實例僅作為說明且不欲對如隨附申請專利範圍中所闡述之本發明之廣泛範疇有不當限制。

實例 1

藉由首先在劇烈攪拌下混合39.81克氫氧化鋁(28.22% Al)與1371.36 g氫氧化丙基三甲基銨(21.9%溶液)來製備矽酸鋁溶液。充分混合後，添加952.5 g LudoxTM AS-40(39.8% SiO₂)。用高速機械攪拌器再均化反應混合物1小時，且將其置於100°C烘箱中隔夜。分析顯示所得矽酸鋁溶液含有7.58重量% Si及0.49重量% Al，得到14.86之Si/Al比率。

在劇烈攪拌下向實例1所製備之矽酸鋁溶液之1000 g部分中添加含有溶解於100.0 g蒸餾水中之21.16 g NaCl(98%)之NaCl水溶液，且再均化反應混合物30分鐘。將反應混合

物之 1067 g 部分轉移至 2000 ml 帕爾不鏽鋼高壓釜 (Parr stainless steel autoclave) 中，加熱至 175°C 且在彼溫度下維持 168 小時。藉由過濾回收固體產物，用去離子水洗滌，且在 100°C 下乾燥。

藉由 xrd 鑑別產物為 UZM-37。針對產物所觀測之代表性繞射線展示於表 1 中。藉由元素分析確定產物組成，其由以下莫耳比組成：Si/Al=13.02，Na/Al=0.57，N/Al=1.32，C/N=5.94。藉由在空氣中勻變至 600°C 維持 2 小時，隨後在空氣中靜置 2 小時來鍛燒一部分物質。測得 BET 表面積為 378 m²/g 且微孔體積為 0.16 cc/g。

表 1

2θ	d(Å)	I/I ₀ %
3.37	26.12	m
6.77	13.03	m
7.26	12.16	s
8.16	10.82	m
8.64	10.22	m
9.71	9.09	m
12.75	6.93	w
14.44	6.12	w
20.15	4.4	m
21.64	4.1	m
22.14	4.01	m
23.3	3.81	m
23.95	3.71	m
25.08	3.54	m
26.07	3.41	vs
26.72	3.33	m

2θ	$d(\text{\AA})$	$I/I_0 \%$
29.26	3.04	w
31.62	2.82	w
33.69	2.65	w
37.88	2.37	w
46.15	1.96	w
48.83	1.86	w
51.3	1.77	w

掃描電子顯微術(SEM)揭示板狀形態之晶體，其尺寸為約 400 nm×600 nm。在 600°C 下於空氣中鍛燒此樣品 2 小時。針對產物所觀測之代表性繞射線展示於表 2 中。

表 2

2θ	$d(\text{\AA})$	$I/I_0 \%$
4.06	21.74	w
7.28	12.13	s
8.12	10.87	m
10.04	8.8	m
12.91	6.84	m
14.52	6.09	m
16.03	5.52	m
19.16	4.62	w
20.36	4.35	m
22.06	4.02	m
22.8	3.89	s
24.02	3.7	m
25.3	3.51	m
26.2	3.39	vs
27.09	3.28	m
27.97	3.18	w
46.54	1.94	w

實例 2

在劇烈攪拌下向實例1所製備之矽酸鋁溶液之1000 g部分中添加含有溶解於100.0 g蒸餾水中之15.87 g NaCl(98%)之NaCl水溶液，且再均化反應混合物30分鐘。將反應混合物之1050 g部分轉移至2000 ml帕爾不鏽鋼高壓釜中，加熱至175°C且在彼溫度下維持168小時。藉由過濾回收固體產物，用去離子水洗滌，且在100°C下乾燥。

藉由xrd鑑別產物為UZM-37。針對產物所觀測之代表性繞射線展示於表3中。藉由元素分析確定產物組成，其由以下莫耳比組成： $\text{Si}/\text{Al}=13.21$ ， $\text{Na}/\text{Al}=0.45$ ， $\text{N}/\text{Al}=1.37$ ， $\text{C}/\text{N}=5.90$ 。藉由在空氣中勻變至600°C維持2小時，隨後在空氣中靜置2小時來鍛燒一部分物質。測得BET表面積為 $401 \text{ m}^2/\text{g}$ 且微孔體積為 0.164 cc/g 。掃描電子顯微術(SEM)揭示板狀形態之晶體，其尺寸為約 $500 \text{ nm} \times 600 \text{ nm}$ 。

表 3

2θ	$d(\text{\AA})$	$I/I_0 \%$
3.31	26.59	m
6.77	13.02	m
7.24	12.19	vs
8.12	10.87	m
8.81	10.01	m
9.28	9.52	m
12.78	6.92	w
13.58	6.51	w
15.84	5.58	w
20.19	4.39	m

2θ	$d(\text{\AA})$	$I/I_0 \%$
21.63	4.1	m
22.18	4	m
22.76	3.9	m
23.35	3.8	m
23.53	3.77	m
23.77	3.73	m
23.97	3.7	w
25.11	3.54	m
26.07	3.41	vs
26.76	3.32	m
28.99	3.07	w
31.64	2.82	w
33.69	2.65	w
37.82	2.37	w
46.29	1.95	w
48.94	1.85	w
51.62	1.76	w

實例 3

藉由首先在劇烈攪拌下混合 13.27 g 氫氧化鋁 (28.22% Al) 與 457.12 g 氫氧化丙基三甲基銨 (21.9% 溶液) 來製備矽酸鋁溶液。充分混合後，添加 317.50 g LudoxTM AS-40 (39.8% SiO₂)。用高速機械攪拌器再均化反應混合物 1 小時，且將其置於 100°C 烘箱中隔夜。分析顯示所得矽酸鋁溶液含有 7.71 重量% Si 及 0.49 重量% Al，得到 15.15 之 Si/Al 比率。

將矽酸鋁溶液之 790 g 部分置於容器中，且在劇烈攪拌下添加含有溶解於 80.0 g 蒸餾水中之 16.71 g NaCl (98%) 之 NaCl 水溶液，且再均化反應混合物 30 分鐘。將反應混合物

之 850 g 部分轉移至 2000 ml 帕爾不鏽鋼高壓釜中，加熱至 175°C 且在彼溫度下維持 144 小時。藉由過濾回收固體產物，用去離子水洗滌，且在 100°C 下乾燥。

藉由 xrd 鑑別產物為 UZM-37。針對產物所觀測之代表性繞射線展示於表 4 中。藉由元素分析確定產物組成，其由以下莫耳比組成：Si/Al=12.86，Na/Al=0.55，N/Al=1.40，C/N=5.7。藉由在空氣中勻變至 600°C 維持 2 小時，隨後在空氣中靜置 2 小時來鍛燒一部分物質。測得 BET 表面積為 342 m²/g 且微孔體積為 0.14 cc/g。

表 4

2 θ	d(Å)	I/I ₀ %
3.22	27.44	m
6.62	13.34	m
7.12	12.40	s
7.92	11.15	m
8.79	10.04	m
9.85	8.97	m
13.39	6.60	w
14.34	6.17	w
20.13	4.40	m
21.56	4.11	m
22.18	4.00	m
23.25	3.82	m
24.92	3.57	m
25.92	3.43	vs
26.7	3.33	m
29.01	3.07	m

2 θ	d(Å)	I/I ₀ %
31.51	2.83	w
33.65	2.68	w
37.68	2.38	w
46.05	1.96	w
48.78	1.86	w

實例 4

藉由首先在劇烈攪拌下混合 13.27 g 氫氧化鋁 (28.22% Al) 與 457.12 g 氫氧化丙基三甲基銨 (21.9% 溶液) 來製備矽酸鋁溶液。充分混合後，添加 317.50 g Ludox™ AS-40 (39.8% SiO₂)。用高速機械攪拌器再均化反應混合物 1 小時，且將其置於 100°C 烘箱中隔夜。分析顯示所得矽酸鋁溶液含有 7.47 重量 % Si 及 0.47 重量 % Al，得到 15.3 之 Si/Al 比率。

將矽酸鋁溶液之 55 g 部分置於容器中，且在劇烈攪拌下添加含有溶解於 10.0 g 蒸餾水中之 0.19 g NaOH (98%) 及 0.26 g KOH 之 NaOH 與 KOH 水溶液，且再均化反應混合物 30 分鐘。將上述反應混合物之 20 g 部分轉移至 45 ml 帕爾不鏽鋼高壓釜中，加熱至 175°C 且在彼溫度下維持 240 小時。藉由過濾回收固體產物，用去離子水洗滌，且在 100°C 下乾燥。

藉由 xrd 鑑別產物為 UZM-37。針對產物所觀測之代表性繞射線展示於表 5 中。藉由元素分析確定產物組成，其由以下莫耳比組成：Si/Al=12.68，Na/Al=0.10，K/Al=0.07，N/Al=1.13，C/N=6.0。藉由在空氣中勻變至 600°C 維持 2 小時，隨後在空氣中靜置 2 小時來鍛燒一部分物質。測得

BET表面積為 $352 \text{ m}^2/\text{g}$ 且微孔體積為 0.14 cc/g 。

表 5

2θ	$d(\text{\AA})$	$I/I_0 \%$
3.48	25.35	m
6.92	12.76	m
7.39	11.93	s
8.32	10.61	m
9.83	8.98	m
13.72	6.44	w
14.50	6.10	w
20.20	4.39	m
22.28	3.98	m
23.09	3.84	m
23.95	3.71	m
25.19	3.53	m
26.21	3.39	vs
26.77	3.32	m
29.32	3.04	w
33.3	2.68	w
37.94	2.36	w

實例 5

將根據實例 1 合成之 UZM-37 調配於含有 70% 沸石及 30% 氧化鋁之催化劑中。在催化劑製備中，首先每公克 Capatal B 氧化鋁使用 0.17 公克 HNO_3 ，用硝酸使 Capatal B 氧化鋁膠溶。接著將膠溶氧化鋁添加至含有沸石之研磨機中。在混合下再將水添加至研磨機中，直至形成具有適當紋理之團狀物以供擠壓。擠壓該團狀物以形成 1/16" 直徑之圓柱

體，在100℃下乾燥隔夜，接著將尺寸定訂成長度與直徑之比率約為3。在烘箱中於600℃下以流動空氣鍛燒乾燥擠出物2小時以移除模板。接著在70℃下使用10重量% NH_4NO_3 溶液交換經鍛燒之載體1小時。隨後每公克沸石使用10公克水進行 H_2O 洗滌。重複兩次 NH_4NO_3 交換及水洗滌。接著在120℃下乾燥擠出物4小時，接著在550℃下活化。測得成品催化劑之BET表面積為328 m^2/g 。

在配備有線上GC之固定床反應器中於3447 kPa表壓(500 psig)、115℃入口溫度、1.9至4.0之苯與烯烴莫耳比及1.0 hr^{-1} 之烯烴WHSV的條件下進行實驗。使產物排出物之一部分再循環(再循環排出物與新鮮饋料之比率為7.4重量/重量)以減少反應熱。效能概述於表6中。顯然，含有UZM-37之催化劑使得在苯與烯烴比率之範圍內總烷化選擇性極高，且單烷化選擇性極接近平衡，同時烯烴轉化完全。

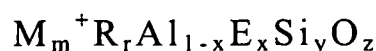
表 6

B/P莫耳比	2.99	2.4	2
GC，重量%			
苯，重量%	58.8	52.0	44.6
異丙苯，重量%	36.3	40.9	44.6
DIPB，重量%	4.5	6.5	9.7
TIPB，重量%	0.2	0.4	0.8
活性區末端處之活性，以床%計	40	40	40
異丙苯/(異丙苯+DIPB+TIPB)mol%	91.4	89	85.5
總烷化選擇性	99.81	99.8	99.76

七、申請專利範圍：

103年11月0日	修正頁(本)
-----------	--------

1. 一種使芳族烴烷化之方法，其包含使包含至少一種可烷化芳族物之烴原料及包含至少一種具有2至6個碳原子之烯烴之物流與催化劑在烷化條件下接觸及產生烷化芳族產物，其中該催化劑包含UZM-37微孔結晶沸石，該微孔結晶沸石具有至少 AlO_2 及 SiO_2 四面體單元之三維構架及在合成與無水基礎上由以下經驗式表示之經驗組成：



其中M表示鈉或鉀與鈉可交換陽離子之組合，「m」為M與 $(\text{Al}+\text{E})$ 之莫耳比且在0.05至2之範圍內變化，R為單電荷丙基三甲基銨陽離子，「r」為R與 $(\text{Al}+\text{E})$ 之莫耳比且值為0.25至3.0，E為選自由鎳、鐵、硼及其混合物組成之群的元素，「x」為E之莫耳分數且值為0至1.0，「y」為Si與 $(\text{Al}+\text{E})$ 之莫耳比且在大於8至40之範圍內變化，且「z」為O與 $(\text{Al}+\text{E})$ 之莫耳比且具有由以下方程式確定之值：

$$z = (m + r + 3 + 4 \cdot y) / 2$$

且該沸石之特徵為其x射線繞射圖案至少具有表A中所示之d間距及強度：

表 A

2θ	d(Å)	I/I ₀ %
3.22-3.48	25.35-27.44	m
6.62-6.92	12.76-13.34	m
7.12-7.39	11.93-12.4	s-vs
7.92-8.32	10.61-11.15	m

2θ	$d(\text{\AA})$	$I/I_0 \%$
8.64-8.81	10.01-10.22	m
9.71-9.85	8.97-9.09	m
12.75-12.78	6.92-6.93	w
13.39-13.72	6.44-6.6	w
14.34-14.5	6.1-6.17	w
20.13-20.2	4.39-4.4	m
21.56-21.64	4.1-4.11	m
22.14-22.28	3.98-4.01	m
23.09-23.35	3.8-3.84	m
23.95-23.97	3.7-3.71	w-m
24.92-25.19	3.53-3.57	m
25.92-26.21	3.39-3.43	vs
26.7-26.77	3.32-26.7	m
28.99-29.32	3.04-3.07	w-m
31.51-31.64	2.82-2.83	w
33.3-33.69	2.65-2.68	w
37.68-37.94	2.36-2.38	w
46.05-46.29	1.95-1.96	w
48.78-48.94	1.85-1.86	w

且在高達至少 600°C 之溫度下為熱穩定的且 BET 表面積小於 420 m²/g。

- 如請求項 1 之方法，其中該沸石之微孔體積為 0.12 cc/g 至 0.18 cc/g。
- 如請求項 1 之方法，其中該等烷化條件包括 50°C 至 400°C 之溫度、1379 kPag 至 6895 kPag(200 至 1000 psig) 之壓力、1:1 至 30:1 之可烷化芳族物與烯烴莫耳比、及 0.1 秒至 1 小時之接觸時間。

4. 如請求項2之方法，其中該等烷化條件包括50°C至400°C之溫度、1379 kPag至6895 kPag(200至1000 psig)之壓力、1:1至30:1之可烷化芳族物與烯烴莫耳比、及0.1秒至1小時之接觸時間。
5. 如請求項1之方法，其中該催化劑包含UZM-37及黏合劑，兩者之比例為5至100質量%沸石及0至95質量%黏合劑。
6. 如請求項2之方法，其中該催化劑包含UZM-37及黏合劑，兩者之比例為5至100質量%沸石及0至95質量%黏合劑。
7. 如請求項5或6之方法，其中該催化劑包含UZM-37沸石及黏合劑，兩者之比例為10至95質量%沸石及5至90質量%黏合劑。
8. 如請求項1至6中任一項之方法，其中該烴原料包含苯或經單取代之苯且該烯烴物流包含乙烯。
9. 如請求項1至6中任一項之方法，其中該烴原料包含苯或經單取代之苯且該烯烴物流包含丙烯。
10. 如請求項1之方法，其中「x」為0。