

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： 97101700

※ 申請日期： 97.1.11

※IPC 分類： B01J 29/08, (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

29/90, (2006.01)

Y-85及經改質之LZ-210沸石

35/00, (2006.01)

Y-85 AND MODIFIED LZ-210 ZEOLITES

37/00 (2006.01)

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商環球油類產品有限公司

UOP LLC

代表人：(中文/英文)

法蘭克 S 默里納若

MOLINARO, FRANK S.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國伊利諾州得布蘭市東阿岡昆路25號

25 EAST ALGONQUIN ROAD, DES PLAINES, ILLINOIS 60017-5017,

U. S. A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：（共 7 人）

姓 名：（中文/英文）

1. 詹登揚
JAN, DENG-YANG
2. 羅伯特 詹姆斯 史基米德
SCHMIDT, ROBERT JAMES
3. 瑪西亞斯 保羅 柯傑克
KOLJACK, MATHIAS PAUL
4. 湯瑪斯 馬修 雷諾德
REYNOLDS, THOMAS MATTHEW
5. 克里斯多夫 瓊 賈瑞特
GARRETT, CHRISTOPHER JON
6. 伊雷納 Z 瑪若卡斯
MAURUKAS, ELENA Z.
7. 蓋 B 伍朵
WOODLE, GUY B.

國 籍：（中文/英文）

1. 美國 U.S.A.
2. 美國 U.S.A.
3. 美國 U.S.A.
4. 美國 U.S.A.
5. 美國 U.S.A.
6. 美國 U.S.A.
7. 美國 U.S.A.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2007年01月12日；11/622,896

2. 美國；2007年01月12日；11/622,925

3. 美國；2007年01月12日；11/622,941

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明揭示一種用於將多烷基芳族化合物轉化成單烷基芳族化合物，尤其係異丙苯及乙苯之催化劑，其包含Y-85或經改質之LZ-210沸石。對於異丙苯及乙苯之製造，由以無揮發物為基準計80 wt%沸石及20 wt%氧化鋁黏合劑製成之所揭示催化劑具有以下物理特徵中之一或多者：(1)如由X射線繞射(XRD)所量測之Y-85或經改質之LZ-210沸石之絕對強度較佳為至少50，及(2) Y-85或經改質之LZ-210沸石之骨架鋁較佳佔Y-85或經改質之LZ-210沸石之鋁的至少60%。

六、英文發明摘要：

Catalysts for converting polyalkylaromatics to monoalkylaromatics, particularly cumene and ethyl benzene are disclosed which comprise a Y-85 or a modified LZ-210 zeolite. For cumene and ethylbenzene production, a disclosed catalyst, made of 80 wt% zeolite and 20 wt% alumina binder on a volatile-free basis, has one or more of the following physical characteristics: (1) an absolute intensity of the Y-85 or modified LZ-210 zeolite as measured by X-ray diffraction (XRD) of preferably at least 50 and (2) a framework aluminum of the Y-85 or modified LZ-210 zeolite of preferably at least 60 % of the aluminum of the Y-85 or modified LZ-210 zeolite.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(2)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

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】

本發明揭示 Y-85 及經改質之 LZ-210 沸石以及其製造方法，其可用作使多烷基芳族化合物(例如 PIPB 及 PEB)轉烷基化成異丙苯及乙苯的催化劑。

【先前技術】

以下描述特定提及本文中所揭示之催化劑在多異丙苯(PIPB)與苯之轉烷基化以提供異丙苯中之用途，但應認識到此舉僅為達成使說明簡單明瞭之目的。本文中將頻繁提及本申請案之寬廣範疇以達到強調之目的。

異丙苯為主要商業製品，且其主要用途之一為經由使其空氣氧化且隨後酸催化分解中間物氫過氧化物而成為苯酚及丙酮之來源。

由於苯酚與丙酮作為化學商品之重要性，故更強調異丙苯之製備且文獻中充滿其製造方法。製備異丙苯之最常見且或許最直接方法為尤其使用酸性催化劑以丙烯使苯烷基化。

另一製備異丙苯之常見方法為尤其使用酸性催化劑之苯與 PIPB，尤其二異丙苯(DIPB)及三異丙苯(TIPB)之轉烷基化作用。任何商業上可行之轉烷基化方法必須滿足多烷基化芳族化合物之高轉化率及對單烷基化產物之高選擇性的要求。

苯與 PIPB 反應產生異丙苯之優勢方向符合丙基之 Markownikoff 加成規則。然而，較少但極有意義量之反應

經由反 Markownikoff 加成規則發生以提供正丙基苯 (NPB)。NPB 形成之意義在於其干擾異丙苯氧化成苯酚及丙酮且因此用於氧化之異丙苯相對於 NPB 含量而言必須十分純。

因為異丙苯與 NPB 難以藉由習知方法 (例如蒸餾) 分離，所以經由苯與 PIPB 之轉烷基化作用製造異丙苯必須以產生最少量之 NPB 為前提下進行。所考慮之一重要因素為對於轉烷基化使用酸性催化劑導致隨溫度提高 NPB 形成增加。因此，為最小化 NPB 形成，將在儘可能低的溫度下進行轉烷基化。

因為 DIPB 及 TIPB 不僅為苯與 PIPB 之轉烷基化作用之常見進料，且亦為當形成異丙苯時苯與丙烯之烷基化作用之常見副產物，所以通常與烷基化組合實施轉烷基化以便最小化低價值副產物之產生且產生額外異丙苯。在此組合方法中，通常以單個產物流形式回收由烷基化與轉烷基化兩者所產生之異丙苯。因為在烷基化中亦形成 NPB 且在烷基化中 NPB 形成之量隨溫度提高而增加，所以在烷基化與轉烷基化中必須相對於彼此控制 NPB 產生以便異丙苯產物流相對不含 NPB。

需要一種用於 (例如) 異丙苯或乙苯製造之最佳轉烷基化催化劑，其具有足夠活性以便在足夠低以避免不可接受之 NPB 形成之溫度下以可接受之反應速率實現轉烷基化。因為 Y 沸石大體上展示比許多其它沸石高之活性，所以其已作為芳族轉烷基化之催化劑受到詳細研究。然而，問題在

於Y沸石在最小化NPB形成所需之低溫下以不可接受之低速率實現轉烷基化。

因此，為使基於Y沸石之商業方法變得現實可行，必須提高催化劑活性，亦即提高給定較低溫度下異丙苯或乙苯產生之速率。

【發明內容】

為滿足前述需求，本發明揭示包含經改質之Y沸石且具有小於0.2 wt%之金屬氫化組份的催化劑。

藉由首先銨離子交換鈉Y沸石以產生含有鈉陽離子之低鈉Y沸石來製備一種經改質之Y沸石，其具有在無水基礎上以低鈉Y沸石重量計小於3 wt% Na_2O 之鈉含量且具有第一單位晶格尺寸。接著，在 550°C (1022°F)至 850°C (1562°F)範圍內之溫度下熱液蒸製低鈉Y沸石以產生含有鈉陽離子之經蒸製Y沸石，其具有第一整體 Si/Al_2 莫耳比且具有小於第一單位晶格尺寸之第二單位晶格尺寸。最後，使經蒸製Y沸石與足夠量且具有小於4之pH值(較佳2至4範圍內)之銨離子水溶液接觸歷時足夠時間以將經蒸製Y沸石中之至少一些鈉陽離子交換為銨離子且產生具有大於第一整體 Si/Al_2 莫耳比之第二整體 Si/Al_2 莫耳比且該莫耳比較佳在6.5至27範圍內的經改質之Y沸石。經改質之Y沸石之單位晶格尺寸係在24.34至24.58 Å之範圍內。

藉由以氟矽酸鹽水溶液處理起始物質(諸如Y-74或Y-54沸石)以產生具有第一單位晶格尺寸之LZ-210沸石來製備另一經改質之Y沸石。此後，使經氟矽酸鹽處理之樣品在

550°C (1022°F) 至 850°C (1562°F) 範圍內之溫度下經受蒸製以產生含有鈉陽離子之經蒸製 LZ-210 沸石，其具有第一整體 Si/Al₂ 莫耳比且具有小於第一單位晶格尺寸之第二單位晶格尺寸。最後，使經蒸製 LZ-210 沸石與足夠量且具有小於 4 之 pH 值之銨離子水溶液接觸歷時足夠時間以將經蒸製 LZ-210 沸石中之至少一些鈉陽離子交換為銨離子且產生具有大於第一整體 Si/Al₂ 莫耳比之第二整體 Si/Al₂ 莫耳比且該莫耳比在 6.5 至 20 之範圍內的經改質之 LZ-210 沸石。經改質之 Y 沸石之單位晶格尺寸係在 24.34 至 24.58 Å 之範圍內。隨後，可進行酸萃取以移除外骨架鋁。在以氟矽酸鹽處理 Y 沸石之前或之後，或在兩種情況下，可使催化劑經受銨離子交換以使催化劑之鈉含量降至 1 wt% 或更低之 Na₂O wt%，同時保持第一整體 Si/Al₂ 莫耳比。在另一實施例中，經氟矽酸鹽處理之 Y 沸石 (或 LZ-210 沸石) 可在不經受蒸製步驟之情況下經銨交換以進一步降低 Na₂O 含量而產生適合於本揭示案之物質。

如由改變之 Si/Al₂ 比率及改變之單位晶格尺寸所示，所揭示之製造方法影響外骨架鋁 (及劉易斯酸 (Lewis acid) 部位) 之數目及性質，藉此改良擴散特徵、增加催化劑活性且減少 NPB 形成。

一種所揭示之催化劑包含沸石及黏合劑且具有至少一種選自由以下各特徵組成之群的特徵：(1) 如由 X 射線繞射 (XRD) 所量測經改質之 Y 沸石之絕對強度為至少 50；及 (2) 經改質之 Y 沸石之骨架鋁較佳為至少 60%。

在一實例中，用於異丙苯製造之經加工催化劑具有大於4200的如由XRD所量測經改質之Y沸石的絕對強度與在經改質之Y沸石中鋁之骨架鋁%的乘積。

在另一實例中，用於乙苯製造之催化劑具有大於4500的如由XRD所量測經改質之Y沸石的絕對強度與在經改質之Y沸石中鋁之骨架鋁%的乘積。

本文中所揭示方法之其它實施例在實施方式中加以描述。

【實施方式】

本發明揭示包含結晶沸石分子篩之經改良催化劑。用於本文中所揭示催化劑之分子篩為Y沸石，諸如Y-85及經改質之LZ-210沸石。

Y-85沸石

對於本揭示案之Y沸石，首先參看US 3,130,007，其描述Y沸石並據此以引入的方式全部併入本文中。適用於製備本文中所揭示催化劑之經改質之Y沸石通常藉由使得Y沸石骨架結構及組成明顯改質(通常整體Si/Al₂莫耳比提高至通常高於6.5之值及/或單位晶格尺寸降低)之處理衍生自Y沸石。然而應瞭解，在使Y沸石起始物質轉化成適用於本文中所揭示方法之經改質之Y沸石中，所得經改質之Y沸石可能不完全具有與'007專利中所述之Y沸石相同的X射線粉末繞射圖案。經改質之Y沸石可具有與'007專利相似之X射線粉末繞射圖案，但d間距由於如熟習此項技術者應認識到通常對於使Y沸石轉化成催化活性及穩定形式所必

需之陽離子交換、煅燒等而稍微偏移。

本文中所揭示之經改質之Y沸石具有24.34至24.58 Å、較佳24.36至24.55 Å之單位晶格尺寸。經改質之Y沸石具有6.5至23之整體Si/Al₂莫耳比。

在製備所揭示催化劑之經改質之Y沸石組份中，起始物質可為諸如於'007專利中所描述呈鹼金屬(例如鈉)形式之Y沸石。使鹼金屬形式Y沸石與銨離子或銨離子前驅物(諸如四級銨或其它含氮有機陽離子)進行離子交換以使鹼金屬含量降至在乾燥基礎上以鹼金屬氧化物(例如Na₂O)表示低於4 wt%、較佳低於3 wt%、更佳低於2.5 wt%。如本文中所用，無水或乾燥基礎上之沸石重量意謂使沸石在900°C (1652°F)之溫度下保持約2小時之後的沸石重量。

視情況，起始沸石亦可含有或在改質程序之某一階段經離子交換以含有稀土陽離子至一定程度，在該程度下呈RE₂O₃形式之稀土含量佔沸石之0.1至12.5 wt%(在無水基礎上)、較佳8.5至12 wt%。熟習此項技術者應瞭解，在所揭示之處理方法期間沸石之引入稀土陽離子之離子交換能力降低。因此，若(例如)在製備方法之最後步驟時進行稀土陽離子交換，則可能不可能引入甚至較佳量之稀土陽離子。起始Y沸石之骨架Si/Al₂比率可在低於3至6之範圍內，但有利地大於4.8。

進行該首次銨離子交換之方式不為關鍵性因素且可藉由在此項技術中已知之方法實現。舉例而言，在高於4之pH值下進行該等習知銨離子交換。有利地使用三階段程序及

成比例之15 wt%硝酸銨水溶液以使得在各階段中銨鹽與沸石之初始重量比為1。對於各階段，沸石與交換介質之間的接觸時間為1小時且溫度為85°C (185°F)。在各階段之間以每0.45 kg(1磅)沸石7.5 l(2加侖)水洗滌沸石。隨後將經交換沸石在100°C (212°F)下乾燥至20 wt%之1000°C下燒失量(LOI)。若使用稀土陽離子，則較佳以已知方式使銨交換形式之沸石與稀土鹽之水溶液接觸。可將混合氯化稀土鹽在85至95°C範圍內之溫度下添加至經銨交換之Y沸石之含水漿料(每公克沸石0.386公克 RECl_3)中以獲得具有通常按 RE_2O_3 在8.5至12 wt%稀土範圍內之稀土含量的沸石產物。

在銨離子交換完成之後，經銨交換且視情況稀土交換之Y沸石的蒸製藉由與含有至少2 psia蒸汽且較佳100%蒸汽之蒸汽環境在550至850°C (1022至1562°F)或600至750°C (1112至1382°F)之溫度下接觸足以使單位晶格尺寸降至低於24.60 Å、較佳至24.34至24.58 Å之範圍內之時間來實現。可使用濃度為100%且溫度在600至725°C (1112至1337°F)之範圍內之蒸汽歷時1小時。應注意到，因為較高Si/ Al_2 比率賦予足夠穩定性以經受住隨後之酸萃取處理及催化劑製備及煙轉化製程，所以蒸製步驟不為如由經氟矽酸鹽處理之物質所例示具有6.5或更高之Si/ Al_2 比率的起始Y沸石所必需。

低pH值銨離子交換為製備用於本文中所揭示之方法之催化劑之經改質之Y沸石成份的關鍵態樣。除至少在離子交

換程序之一些部分期間交換介質之pH值降至低於4(較佳低於3)以外，該交換可以與在初始銨交換之情況下相同之方式進行。易於藉由添加適當無機酸或有機酸至銨離子溶液中來實現pH值之降低。硝酸尤其適合於該目的。較佳地，避免形成不溶性鋁鹽之酸。在執行低pH值銨離子交換時，交換介質之pH值、交換介質相對於沸石之量及沸石與交換介質之接觸時間皆為重要因素。發現只要交換介質之pH值低於4，沸石中之鈉陽離子即交換成氫陽離子且此外至少一些鋁(主要非骨架及一些骨架鋁)經萃取。然而藉由使用比降低pH值至僅低於4所需更多之酸來酸化離子交換介質使該方法之功效得以改良。如將由以下所闡明之資料所證明，交換介質之酸性愈高，自沸石中萃取骨架以及非骨架鋁之傾向愈大。進行萃取程序至足以產生具有6.5至35之整體Si/Al₂比率的沸石產物的程度。在其它實施例中，整體Si/Al₂比率為6.5至23，更佳為6.5至20。

用於本文中所揭示方法之催化劑中具有整體矽石-氧化鋁Y改質之Y沸石的典型Y沸石含有稱為Y-85之Y沸石。US 5,013,699及5,207,892(以引入的方式併入本文中)描述Y-85沸石及其製備方法，因此本文中不必對其加以詳細描述。

如圖1-5及以下實例中所說明，所揭示之催化劑提供高催化劑活性及在異丙苯製造情況下之較低NPB形成。在由多乙苯製造乙苯之情況下(圖5)，儘管乙基之內部異構化獲得很少關注且甚至儘管乙基小於丙基，但所揭示催化劑之擴散特徵似乎為重要的。

儘管所揭示之催化劑可含有金屬氫化催化組份，但該組份並不必須。以催化劑之重量計，該金屬氫化催化組份可以根據金屬組份之各別一氧化物所計算低於0.2 wt%或低於0.1 wt%之含量存在，或催化劑可不含任何金屬氫化催化組份。若存在，則金屬氫化催化組份可以化合物形式(諸如氧化物、硫化物、鹵化物及其類似物)或以元素金屬狀態存在於最終催化劑複合物內。如本文中所用，術語"金屬氫化催化組份"包括該等各種化合物形式之金屬。若使用，則催化活性金屬可包含於沸石晶體之外表面上之沸石成份之內部吸附區域(亦即孔隙系統)內，或附著於黏合劑、稀釋劑或其它成份或由黏合劑、稀釋劑或其它成份承載。可藉由任何使得獲得高度分散狀態之方法將金屬分配至總體組合物中。其中，適當方法為浸漬、吸附、陽離子交換及強烈混合。該金屬可為銅、銀、金、鈦、鉻、鉬、鎢、銻、錳、鋅、釩或IUPAC第8-10族元素中之任一者，尤其鉑、鈀、銻、鈷及鎳。可使用金屬混合物。

經加工催化劑組合物可以10至95 wt%、較佳15至50 wt%範圍內之量含有常用黏合劑成份。該黏合劑一般為無機氧化物或其混合物。可使用非晶型與結晶型。適當黏合劑之實例為矽石、氧化鋁、矽石-氧化鋁、黏土、氧化鋇、矽石-氧化鋇及矽石-氧化硼。氧化鋁為較佳黏合劑。

對於異丙苯製造，由以無揮發物為基準計80 wt%沸石及20 wt%氧化鋁黏合劑製成之經加工催化劑較佳具有下列特徵中之一者且更佳兩者：(1)如由X射線繞射(XRD)所量測

經改質之Y沸石之絕對強度較佳為至少50、更佳至少60；及(2)經改質Y沸石之骨架鋁較佳為經改質Y沸石之鋁的至少60%、更佳至少70%。在一實例中，用於異丙苯製造之經加工催化劑具有大於4200的如由XRD所量測經改質之Y沸石的絕對強度與在經改質之Y沸石中鋁之骨架鋁%的乘積。對於乙苯製造，經加工催化劑較佳具有下列特徵中之一者且更佳兩者：(1)如由X射線繞射(XRD)所量測經改質之Y沸石之絕對強度較佳為至少65、更佳至少75；及(2)經改質Y沸石之骨架鋁較佳為經改質Y沸石之鋁的至少50%、更佳至少60%。在一實例中，用於異丙苯製造之經加工催化劑具有大於4500的如由XRD所量測經改質之Y沸石的絕對強度與在經改質之Y沸石中鋁之骨架鋁%的乘積。

在一實施例中，本文中所揭示之方法使用大體上乾燥之催化劑。低pH值銨離子交換不必接著為大體上驅除所有存在之水的煅燒步驟。已發現在本文所述之方法中催化劑之效能藉由移除水得以改良。為保持高活性及低NPB形成，已發現沸石之含水量在其用於轉烷基化方法之前必須相對較低。

過量水可減少活性部位之數目且限制擴散至其中，從而使得其並不有效催化轉烷基化。為解決此問題，可在啟動之前使用可引入轉烷基化反應區中之乾燥劑對催化劑粒子進行脫水以使其含有所需水量，同時緩慢增加反應區中之溫度直至引入芳族化合物受質或可轉烷基化芳族化合物之前。在此初始加熱期間，藉由反應區中之沸石、催化劑、

乾燥劑及水量之間在(若有的話)反應區中之溫度下的平衡來測定沸石之含水量。催化劑之沸石部分具有高度親水性且水合程度藉由調節乾燥劑經過催化劑之速率及脫水步驟期間之溫度來加以控制。乾燥劑可為移除水且並不對催化劑具有有害效應之任何試劑，諸如分子氮、空氣或苯。保持脫水步驟期間之溫度在25與500°C (77至932°F)之間。藉由量測重量燒失量(LOI)來計算催化劑之含水量，該重量燒失量通常藉由計算在900°C (1652°F)下加熱2小時後之重量損失且隨後減掉由於銨離子分解成氨而導致之重量損失之量來確定。因為含有超過所需量(亦即大於催化劑在製程啟動期間之任何時間含有之水的平衡量)之水的催化劑在啟動期間平衡得以建立後將失水，所以對於欲進行之脫水步驟不必(儘管其可能合乎需要)提供催化劑等於或低於平衡量之水量。

藉由控制煅燒擠壓催化劑顆粒之時間及溫度條件來獲得催化劑之某些所需特性(諸如抗壓強度及銨離子濃度)。在某些情況下，在較高溫度下之煅燒將在催化劑中留下所需水量且藉此使得其不必進行單獨脫水步驟。因此，如本文中所用之"脫水"及"脫水作用"不僅意謂在煅燒之後對催化劑移除水之單獨步驟，且亦涵蓋在使得所需水量保留於催化劑顆粒上之條件下進行之煅燒步驟。

如上所述之脫水程序為在製造設施中製造所揭示催化劑之實際方法之部分。然而應瞭解可使用不同於如上所述之程序在製造設施中在製造催化劑時或在一些其他時間在製

造設施或其它地方使催化劑脫水。舉例而言，可藉由使不含水之氣體(諸如無水分子氮或空氣)或無水反應物(諸如無水芳族受質(例如苯)或無水可轉烷基化芳族化合物(例如DIPB或TIPB))在相對較高溫度下經過催化劑直至催化劑含有所需水量來在轉烷基化反應器中就地使擠壓催化劑顆粒脫水。在就地脫水步驟中，缺乏水之氣體或反應物通常含有低於30 wt-ppm之水且在25°C (77°F)至500°C (932°F)之間的溫度下進行接觸。在一實例中，使催化劑與呈氣相之流動性無水氮在250°C (482°F)下接觸。使催化劑與呈液相之流動性無水苯在(例如)130°C (266°F)至260°C (500°F)、160°C (320°F)至210°C (410°F)、180°C (356°F)至200°C (392°F)或150°C (302°F)至180°C (356°F)下接觸。又，可將催化劑顆粒儲存在製造設施或其它地方以便其接觸四周氣體直至釋放出所需水量。

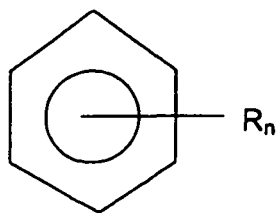
一般而言，裝填於轉烷基化反應器中之催化劑之LOI係在2至4 wt%之範圍內。在裝填於反應器中之後且較佳在使用催化劑促進轉烷基化反應之前，可使催化劑經受脫水步驟以降低催化劑之含水量。亦較佳最小化催化劑之含氮量。

所揭示之催化劑適用於可轉烷基化芳族化合物之轉烷基化作用。本文中所揭示之轉烷基化方法較佳接受與芳族受質結合之可轉烷基化烴作為進料。適用於轉烷基化方法之可轉烷基化烴由表徵為構成一或多個芳族受質環狀結構周圍之氮原子經一或多種烷基化劑化合物替代之芳族受質基

分子之芳族化合物組成。

烷基化劑化合物可選自包括下列各物之各種物質之群：單烯烴、二烯烴、聚烯烴、炔烴以及鹵代烷、醇、醚酯，後者包括烷基硫酸酯、烷基磷酸酯及羧酸之各種酯。較佳烯烴作用型化合物為包含每分子含有一個雙鍵之單烯烴的烯烴。在所揭示之方法中可用作烯烴作用型化合物之單烯烴通常為氣態或通常為液態且包括乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、異丁烯；及通常為液態之高分子量烯烴，諸如各種戊烯、己烯、庚烯、辛烯及其混合物；及較高分子量液態烯烴，後者包括各種每分子具有9至18個碳原子之烯烴寡聚物，包括三聚丙烯、四聚丙烯、五聚丙烯等。儘管未必具有等效結果，但亦可使用C₉至C₁₈普通烯烴作為環烯烴(諸如環戊烯、甲基環戊烯、環己烯、甲基環己烯等)。較佳單烯烴含有至少2個且不超過14個碳原子。更特定言之，單烯烴較佳為丙烯。烷基化劑化合物較佳為C₂-C₁₄脂族烴且更佳為丙烯。

適用作轉烷基化法之進料之一部分的芳族受質可選自個別地及混合包括苯及具有以下結構之單環狀烷基取代苯之芳族化合物之群：



其中R為含有1至14個碳原子之烴且n為1至5之整數。換言之，進料之芳族受質部分可為苯、含有1至5個烷基取代

基之苯及其混合物。該等進料化合物之非限制性實例包括苯、甲苯、二甲苯、乙苯、均三甲苯(1,3,5-三甲苯)、異丙苯、正丙基苯、丁基苯、十二烷基苯、十四烷基苯及其混合物。芳族受質尤其較佳為苯。

所揭示之轉烷基化方法可具有許多目的。其一，使用轉烷基化反應區之催化劑來移除超過多烷基化芳族化合物之環狀結構中之烷基化劑化合物的烷基化劑化合物且轉移烷基化劑化合物至先前並未經烷基化之芳族受質分子中，藉此提高由該方法所產生之所需芳族化合物之量。在一相關目的中，在轉烷基化反應區中所進行之反應包括自經取代之芳族化合物中移除所有烷基化劑組份且同時使芳族受質轉化成苯。

進料混合物具有以傳遞至反應區之可轉烷基化芳族化合物及芳族受質之重量計在組合進料中較佳低於 20 wt-ppm、更佳低於 10 wt-ppm 且更佳低於 2 wt-ppm 的水及含氧化合物之濃度。在進料混合物中獲得該等低濃度之方法不為本文中所揭示之方法的關鍵。通常提供一含有可轉烷基化芳族化合物之物流及另一含有芳族受質之物流，其中各物流具有使得藉由組合個別物流而形成之進料混合物具有所需濃度的水及含氧化合物前驅物之濃度。可藉由習知方法(諸如乾燥、吸附或汽提)自個別物流或進料混合物中移除水及含氧化合物。含氧化合物可為任何具有進料混合物中煙之分子量或沸點之範圍內的分子量或沸點之醇、醛、環氧化物、酮、酚或醚。

為使用芳族受質使多烷基芳族化合物轉烷基化，使含有莫耳比範圍為 1:1 至 50:1 且較佳為 1:1 至 10:1 之芳族受質及多烷基化芳族化合物之進料混合物在轉烷基化條件(包括 60 至 390°C (140 至 734°F) 且尤其 70 至 200°C (158 至 392°F) 之溫度)下連續或間歇引入含有所揭示之催化劑的轉烷基化反應區中。本文中適用之壓力較佳高於 1 個大氣壓 (101.3 kPa(a))，但不應超過 130 個大氣壓 (13169 kPa(a))。尤其合乎需要之壓力範圍為 10 至 40 個大氣壓 (1013 至 4052 kPa(a))。以多烷基芳族化合物進料速率及催化劑在乾燥基礎上之總重量計，0.1 至 50 小時⁻¹ 且尤其 0.5 至 5 小時⁻¹ 之重量每小時空間速度 (WHSV) 合乎需要。儘管可在氣相中進行本文中所揭示之方法，但應注意到在轉烷基化反應區中所使用之溫度及壓力組合較佳使得轉烷基化反應基本上在液相中進行。在產生單烷基芳族化合物之液相轉烷基化法中，將催化劑連續以反應物洗滌，藉此防止焦化前驅物於催化劑上累積。此使得形成於該催化劑上之碳量降低，在該情況下與焦炭形成及催化劑失活成主要問題之氣相轉烷基化法相比，催化劑循環壽命延長。另外，與催化氣相轉烷基化反應相比，對於單烷基芳族化合物產生(尤其異丙苯產生)之選擇性在本文中之催化液相轉烷基化反應中較高。

本文中所揭示之方法之轉烷基化條件包括每烷基之芳環基團之莫耳比通常為 1:1 至 25:1。莫耳比可低於 1:1 且可信莫耳比可為 0.75:1 或更低。較佳地，每烷基丙基(或在異丙

苯製造中為每丙基)之芳環基團之莫耳比低於6:1。

在轉烷基化條件下，催化劑顆粒通常含有如由卡費雪滴定法(Karl Fischer titration)所量測較佳低於4 wt%、更佳低於3 wt%且更佳低於2 wt%之量的水及如由微量(CHN)(碳-氫-氮)分析所量測較佳低於0.05 wt%之量的氮。

本文中對週期表之元素族的所有提及係提及標題為CRC Handbook of Chemistry and Physics, ISBN 0-8493-0480-6, CRC Press, Boca Raton, Florida, U.S.A., 第80版, 1999-2000之著作之扉頁中之元素週期表上的IUPAC"新符號系統(New Notation)"。

如本文中所用，每烷基之芳環基團之莫耳比定義如下。此比率之分子為在規定時間內穿經反應區之芳環基團的莫耳數。芳環基團之莫耳數為不考慮芳環基團恰巧為化合物之情況下所有芳環基團之總和。舉例而言，在異丙苯製造中，一莫耳苯、一莫耳異丙苯、一莫耳DIPB及一莫耳TIPB各自對芳環基團之總和提供一莫耳芳環基團。在乙苯(EB)製造中，一莫耳苯、一莫耳EB及一莫耳二乙苯(DEB)各自對芳環基團之總和提供一莫耳芳環基團。此比率之分母為具有與所需單烷基化芳族化合物上之烷基相同數目之碳原子且在同一規定時間內穿經反應區的烷基之莫耳數。烷基莫耳數為不考慮烷基或烯基恰巧為化合物的情況下具有與所需單烷基化芳族化合物上之烷基相同數目之碳原子的所有烷基及烯基之總和，其例外為不包括石蠟。因此，丙基莫耳數為不考慮異丙基、正丙基或丙烯基恰巧為化合

物之情況下所有異丙基、正丙基及丙烯基之總和，其例外為自丙基莫耳數之計算中排除諸如丙烷、正丁烷、異丁烷、戊烷之石蠟及高碳數石蠟。舉例而言，一莫耳丙烯、一莫耳異丙苯及一莫耳NPB各自對丙基之總和提供一莫耳丙基，而一莫耳DIPB提供兩莫耳丙基且一莫耳三丙基苯提供三莫耳丙基，而不考慮三個基團在異丙基與正丙基之間的分布。一莫耳乙烯及一莫耳EB各自對乙基之總和提供一莫耳乙基，而一莫耳DEB提供兩莫耳乙基且一莫耳三乙苯提供三莫耳乙基。乙烷對乙基之莫耳數無貢獻。

如本文中所用，WHSV意謂重量每小時空間速度，其定義為每小時重量流動速率除以催化劑重量，其中重量流動速率及催化劑重量以相同重量單位計。

如本文中所用，DIPB轉化率定義為進料中之DIPB莫耳數與產物中之DIPB莫耳數之間的差值，除以進料中之DIPB莫耳數，乘以100。

本文中對表面積之所有提及係使用BET(Brunauer-Emmett-Teller)模型法並使用如ASTM D4365-95, Standard Test Method for Determining Micropore Volume and Zeolite Area of a Catalyst中及S. Brunauer等人，J. Am. Chem. Soc, 60 (2), 309-319(1938)之文章中所述之氮吸附技術，使用範圍在0.03至0.30內之氮分壓 p/p_0 資料點來計算。

如本文中所提及，藉由計算Y沸石物質之少量所選XRD峰值之正規化強度的總和且將該總和除以 α -氧化鋁NBS 674a強度標準物之少量XRD峰值之正規化強度的總和來量

測Y沸石物質之X射線粉末繞射(XRD)之絕對強度，該 α -氧化鋁NBS 674a強度標準物為原始標準物且由國家標準與技術協會 (the National Institute of Standards and Technology, NIST, 其為美國商業部(U.S. Department of Commerce)之辦事處)確認。Y沸石之絕對強度為總和之商乘以100：

$$\text{絕對強度} = \frac{(\text{Y沸石物質峰值之正規化強度}) \times 100}{(\alpha\text{-氧化鋁標準物峰值之正規化強度})}$$

Y沸石物質及 α -氧化鋁標準物之掃描參數展示於表1中。

表 1

物質	Y沸石	α -氧化鋁標準物
2 θ 範圍	4-56	24.6-26.6, 34.2-36.2, 42.4-44.4
步進時間	1秒/步或更高，取決於沸石含量	1秒/步
步長	0.02	0.01
峰值	(511,333), (440), (533), (642), (751,555) + (660,822), (664)	(012), (104), (113)

為達成本揭示案之目的，與非沸石黏合劑混合以提供乾燥基礎上Z重量份之Y沸石與(100-Z)重量份之非沸石黏合劑的混合物之Y沸石的絕對強度可使用式 $A=C(100/Z)$ 由混合物之絕對強度計算出，其中A為Y沸石之絕對強度且C為混合物之絕對強度。舉例而言，若將Y沸石與HNO₃-膠溶化Pural SB氧化鋁混合以提供乾燥基礎上80重量份之沸石與20重量份Al₂O₃黏合劑的混合物且混合物之所量測絕對強度為60，則Y沸石之絕對強度經計算為 $(60) \cdot (100/80)$ 或75。

如本文中所用，有時稱為晶格參數之單位晶格尺寸意謂使用以下方法計算之單位晶格尺寸，該方法使用分布擬合以尋找八面沸石之(642)、(822)、(555)、(840)及(664)峰值及矽(111)峰值之XRD峰值位置以進行校正。

如本文中所用，沸石之整體Si/Al₂莫耳比為如在存在於沸石中之鋁及矽(骨架及非骨架)之總量或整體量基礎上所測定的矽石與氧化鋁(SiO₂與Al₂O₃)莫耳比且有時本文中稱為總矽石與氧化鋁(SiO₂與Al₂O₃)莫耳比。整體Si/Al₂莫耳比係藉由習知化學分析獲得，包括通常存在之所有形式之鋁及矽。

如本文中所用，根據G.T. Kerr, A.W. Chester及D.H. Olson, Acta. Phys. Chem., 1978, 24, 169之文章及G.T. Kerr, Zeolites, 1989, 9, 350之文章基於整體組成及關於骨架鋁的Kerr-Dempsey等式計算沸石中作為骨架鋁之鋁的分數。

如本文中所用，乾燥基礎上意謂以在流動性空氣中在900°C (1652°F)之溫度下乾燥1小時後之重量計。

下列實例係僅為說明之目的而提供且不欲限制本揭示案之範疇。

實例1 - 比較性

將Y-74沸石之樣品於15 wt% NH₄NO₃水溶液中製成漿料且使溶液溫度達到75°C (167°F)。Y-74沸石為具有約5.2之整體Si/Al₂比率、約24.53之單位晶格尺寸及在乾燥基礎上按Na₂O計算約2.7 wt%之鈉含量的穩定化鈉Y沸石。由具有

約4.9之整體Si/Al₂比率、約24.67之單位晶格尺寸及在乾燥基礎上按Na₂O計算約9.4 wt%之鈉含量的鈉Y沸石製備Y-74沸石，該鈉Y沸石係經銨交換以移除約75%之Na且隨後在約600°C (1112°F)下藉由一般按照US 5,324,877之第4欄第47列至第5欄第2列中所描述之程序之步驟(1)及(2)進行蒸汽去鋁化。Y-74沸石由UOP LLC, Des Plaines, Illinois USA製造且自其獲得。在75°C (167°F)下接觸1小時之後，過濾漿料且將濾餅以過量溫熱去離子水洗滌。重複該等NH₄⁺離子交換、過濾及水洗步驟兩次以上且所得濾餅具有5.2之整體Si/Al₂比率、在乾燥基礎上按Na₂O所計算0.13 wt%之鈉含量、24.572 Å之單位晶格尺寸及如由X射線繞射所測定96之絕對強度。將所得濾餅乾燥至適當水分含量，與HNO₃-膠溶化Pural SB氧化鋁混合以提供乾燥基礎上80重量份之沸石與20重量份Al₂O₃黏合劑的混合物且隨後擠壓成1.59 mm(1/16吋)直徑圓柱形擠出物。將擠出物乾燥且在約600°C (1112°F)下在流動空氣中煅燒1小時。該催化劑為現有技術之代表。該催化劑具有24.494 Å之單位晶格尺寸、61.1之XRD絕對強度及以經改質Y沸石中之鋁百分數計57.2%之骨架鋁。

實例2

將用於實例1中之Y-74沸石之另一樣品於15 wt% NH₄NO₃水溶液中製成漿料。將漿料之pH值藉由添加足夠量之17 wt% HNO₃溶液而由4降至2。此後將漿料溫度加熱至75°C (167°F)且維持1小時。在75°C (167°F)下接觸1小時

之後，過濾漿料且將濾餅以過量溫熱去離子水洗滌。在 NH_4^+ 離子交換、過濾及水洗步驟存在下重複該等酸萃取一次且所得濾餅具有 11.5 之整體 Si/Al_2 比率、在乾燥基礎上按 Na_2O 所測定低於 0.01 wt% 之鈉含量及 24.47 Å 之單位晶格尺寸。將所得濾餅乾燥至適當水分含量，與 HNO_3 -膠溶化 Pural SB 氧化鋁混合以提供乾燥基礎上 80 重量份之沸石與 20 重量份 Al_2O_3 黏合劑的混合物且隨後擠壓成 1.59 mm (1/16 吋) 直徑圓柱形擠出物。將擠出物乾燥且在約 600 °C (1112 °F) 下在流動空氣中煅燒 1 小時。催化劑之特性為整體及乾燥基礎上 68.2 wt% 之 SiO_2 、乾燥基礎上 30.5 wt% 之 Al_2O_3 、乾燥基礎上按 Na_2O 計算 0.04 wt% 之鈉、乾燥基礎上 0.03 wt% 之 $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ 、24.456 Å 之單位晶格尺寸、66.5 之絕對 XRD 強度、以經改質 Y 沸石中之鋁百分數計 92.2% 之骨架鋁及 708 m^2/g 之 BET 表面積。

實例 3

將用於實例 1 中之 Y-74 沸石之另一樣品於 15 wt% NH_4NO_3 水溶液中製成漿料。經 30 分鐘之時間添加足夠量之 17 wt% HNO_3 溶液以移除部分外骨架鋁。此後將漿料溫度加熱至 79 °C (175 °F) 且維持 90 分鐘。在 79 °C (175 °F) 下接觸 90 分鐘之後，過濾漿料且將濾餅以 22% 硝酸銨溶液洗滌並接著以過量溫熱去離子水水洗。不同於實例 2，不第二次重複硝酸銨存在下之酸萃取。所得濾餅具有 8.52 之整體 Si/Al_2 比率、乾燥基礎上按 Na_2O 所測定 0.18 wt% 之鈉含量。將所得濾餅乾燥，與 HNO_3 -膠溶化 Pural SB 氧化鋁混

合，擠壓、乾燥且以實例2所描述之方式煅燒。催化劑之特性為24.486 Å之單位晶格尺寸、65.8之絕對XRD強度、以經改質Y沸石中之鋁百分數計81.1%之骨架鋁及698 m²/g之BET表面積。

實例4

在實例4中按照實例3中所描述之相同程序，其例外為與實例3相比使用33%增量之HNO₃。將用於實例1中之相同穩定化Y-74於15 wt% NH₄NO₃水溶液中製成漿料。經30分鐘之時間添加足夠量之17 wt% HNO₃溶液以移除外骨架鋁。此後將漿料溫度加熱至79°C (175°F)且維持90分鐘。在79°C (175°F)下接觸90分鐘之後，過濾漿料且將濾餅以過量溫熱去離子水洗滌。不同於實例2，不重複該等NH₄⁺離子交換、過濾及水洗步驟。所得濾餅具有10.10之整體Si/Al₂比率、乾燥基礎上按Na₂O所測定0.16 wt%之鈉含量。將所得濾餅乾燥，與HNO₃-膠溶化Pural SB氧化鋁混合，擠壓，乾燥且以實例2所描述之方式煅燒。催化劑之特性為24.434 Å之單位晶格尺寸、53.6之絕對XRD強度、以經改質Y沸石中之鋁百分數計74.9%之骨架鋁及732 m²/g之BET表面積。

實例5 - 比較性

在實例5中按照實例3中所描述之相同程序，其例外為與實例3相比使用52%增量之HNO₃。將用於實例1中之相同穩定化Y-74於15 wt% NH₄NO₃水溶液中製成漿料。經30分鐘之時間添加足夠量之17 wt% HNO₃溶液以增加整體Si/Al₂

比率。此後將漿料溫度加熱至79°C (175°F)且維持90分鐘。在79°C (175°F)下接觸90分鐘之後，過濾漿料且將濾餅以過量溫熱去離子水洗滌。不同於實例2，不重複該等 NH_4^+ 離子交換、過濾及水洗步驟。所得濾餅具有11.15之整體Si/ Al_2 比率、乾燥基礎上按 Na_2O 所測定0.08 wt%之鈉含量。將所得濾餅乾燥至適當水分含量，與 HNO_3 -膠溶化Pural SB氧化鋁混合以提供乾燥基礎上80重量份之沸石與20重量份 Al_2O_3 黏合劑的混合物，且隨後擠壓成1.59 mm(1/16吋)直徑圓柱形擠出物。將擠出物乾燥且在約600°C (1112°F)下在流動空氣中煅燒1小時。催化劑之特性為24.418 Å之單位晶格尺寸、44.8之絕對XRD強度、以經改質Y沸石中之鋁百分數計75.2%之骨架鋁及756 m^2/g 之BET表面積。

實例6

將用於實例1中之相同穩定化Y-74於15 wt% NH_4NO_3 水溶液中製成漿料。用於此實例之 HNO_3 總量與實例5中之總量相同。然而，不同於如實例5中所述以單一步驟執行酸萃取，以兩個步驟執行酸萃取，其中在第一步驟中使用總 HNO_3 酸之85%且在第二步驟中使用總酸之剩餘15%。兩個個別步驟之每一者中之酸萃取程序/條件與實例5中所描述者相同。將17 wt% HNO_3 溶液添加至由Y-74與 NH_4NO_3 溶液組成之漿料中。此後將漿料溫度加熱至79°C (175°F)且維持90分鐘。在79°C (175°F)下接觸90分鐘之後，過濾漿料且將濾餅以過量溫熱去離子水洗滌。重複 NH_4^+ 、過濾及水洗步

驟存在下之酸萃取(使用所用總 HNO_3 之剩餘15%)且所得濾餅具有11.14之整體 Si/Al_2 比率、乾燥基礎上按 Na_2O 所測定0.09 wt%之鈉含量。將所得濾餅乾燥至適當水分含量，與 HNO_3 -膠溶化Pural SB氧化鋁混合以提供乾燥基礎上80重量份之沸石與20重量份 Al_2O_3 黏合劑的混合物，且隨後擠壓成1.59 mm(1/16吋)直徑圓柱形擠出物。將擠出物乾燥且在約 600°C (1112°F)下在流動空氣中煅燒1小時。催化劑之特性為24.411 Å之單位晶格尺寸、56.1之絕對XRD強度、以經改質Y沸石中之鋁百分數計72.5%之骨架鋁及763 m^2/g 之BET表面積。

實例 7

將用於實例3中之相同穩定化Y-74於18 wt%硫酸銨溶液中製成漿料。將17%硫酸溶液經30分鐘添加至此溶液中。隨後將該批料加熱至 79°C (175°F)且維持90分鐘。停止加熱且隨後將批料以處理水驟冷以使溫度降至 62°C (143°F)且過濾。隨後將Y沸石物質於6.4 wt%硫酸銨溶液中再製成漿料且在 79°C (175°F)下保持1小時。隨後將該物質過濾且水洗。所得濾餅具有7.71之整體 Si/Al_2 比率、乾燥基礎上按 Na_2O 所測定0.16 wt%之鈉含量。將所得濾餅乾燥，與 HNO_3 -膠溶化Pural SB氧化鋁混合，擠壓，乾燥且以實例2所描述之方式煅燒。催化劑之特性為24.489 Å之單位晶格尺寸、65.3之絕對XRD強度及以經改質Y沸石中之鋁百分數計75.7%之骨架鋁。

表2概述實例1-7中所製備之催化劑的特性。

表 2

實例	1	2	3	4	5	6	7
實例類型	比較性	實例	實例	實例	比較性	實例	實例
圖w操作資料	1-5	1-2,5	1-2	1-2	1-2	無	1-4
Y沸石整體Si/Al ₂ 比率，莫耳	5.20	11.50	8.52	10.10	11.15	11.14	7.71
Y沸石單位晶格尺寸，Å	24.494	24.456	24.486	24.434	24.418	24.411	24.489
催化劑XRD絕對強度	61.1	66.5	65.8	53.6	44.8	56.1	65.3
Y沸石XRD絕對強度	76.4	83.1	82.3	67	56	70.1	81.6
Y沸石骨架鋁，總鋁之原子%	57.2	92.2	81.1	74.9	75.2	72.5	75.7
催化劑BET表面積，m ² /g	—	708	698	732	756	763	—

實例 8

使用含有苯及多烷基化苯之進料測試實例 1-5 及 7 中所製備催化劑之轉烷基化效能。藉由摻合獲自之商業轉烷基化單元之多烷基化苯與苯來製備該進料。所製備之進料摻合物代表具有約 2.3 之芳環基團與丙基莫耳比的典型轉烷基化進料組合物。藉由本文中所揭示之方法製備之催化劑已展示當以大體上較低或較高莫耳進料比加工進料時提供相同優勢。如由氣相層析所量測之進料組成概述於表 3 中。於固定床反應器上以單程模式在 3447 kPa(g)(500 psi(g)) 反應器壓力、芳環基團與丙基之莫耳比為 2.3 且在反應溫度範圍內 0.8 小時⁻¹ DIPB WHSV 的條件下進行測試。使反應器在各反應溫度下達到基本上穩態之條件且對產物取樣以供分析。在測試期間基本上未出現催化劑失活。在引入進

料之前，使各催化劑藉由與含有低於 10 wt-ppm 水之流動氮氣流在 250°C (482°F) 下接觸 6 小時而經受乾燥程序。

表 3

組份	濃度，wt%
苯	63.832
非芳族化合物	0.038
甲苯	0.002
乙苯	0.000
異丙苯	0.880
NPB	0.002
丁基苯	0.071
戊基苯	0.021
間DIPB	20.776
鄰DIPB	0.520
對DIPB	13.472
己基苯	0.308
1,3,5-TIPB	0.029
1,2,4-TIPB	0.012
四異丙基苯	0.003
壬基苯	0.004
未知	0.030
合計	100.000

該等實例展示在使多烷基化物轉烷基化為異丙苯中歸因於由本文中所揭示之方法製備之催化劑的高活性及產物純度的益處。

實例 9 - 再生

如先前所描述，以實例 8 中所描述之方式測試實例 7 中所製備之催化劑之樣品。在測試之後，將廢催化劑置於陶瓷平皿中，將該陶瓷平皿置於馬弗爐 (muffle furnace) 中。當流動空氣流經馬弗爐時，將爐溫以每分鐘 1°C (1.8°F) 之速

率由 70°C (158°F) 升至 550°C (1022°F)，在 550°C (1022°F) 下保持 6 小時，且隨後冷卻至 110°C (230°F)。繼再生之後，再次以實例 8 中所描述之方式測試催化劑。

圖 3 及 4 展示再生前(標示為"實例 7")及再生後(標示為"實例 9")之催化劑的測試結果。結果表明在再生前後之催化劑具有相似活性及產物純度，其皆優於實例 1 催化劑之曲線，且因此表明良好催化劑可再生性。

實例 10

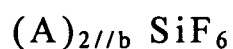
關於多乙基苯之轉烷基化評估實例 1 及 2 中所製備之催化劑之樣品。使用由 63.6 wt% 苯與 36.4 wt% 對二乙苯 (p-DEB) 之摻合物組成的進料測試各催化劑。將催化劑裝填至反應器中且隨後將催化劑藉由與含有低於 10 wt-ppm 水之流動氮氣流在 250°C (482°F) 下接觸 6 小時來乾燥。以 2 小時⁻¹之 p-DEB WHSV 及在 170°C (338°F) 至 230°C (446°F) 之反應溫度範圍內進行各測試。使反應器在各反應溫度下達到基本上穩態之條件且對產物取樣以供分析。在測試期間基本上未出現催化劑失活。圖 5 呈現兩種催化劑之結果。該等結果表明，實例 2 中所製備之催化劑具有與實例 1 中所製備之催化劑的曲線相似或更佳之活性及穩定性且可用於商業多乙基苯轉烷基化操作。

圖 1-5 提供資料之總結。在圖 1 中，實例 2-4 及 7 之 DIPB 轉化率大體上高於實例 1 及 5 所顯示之轉化率，其中實例 1 由線 101 表示。在圖 2 中，與由線 201 表示之實例 1 相比，實例 2-4 及 7 之 NPB/異丙苯比率較低。在圖 3 中，與圖 1 之線 101

表示之實例1相比，實例7之未再生催化劑及實例9之再生催化劑的DIPB轉化率較高。在圖4中，與圖2之線201表示之實例1相比，實例7及9之未再生及再生催化劑的NPB/異丙苯比率分別較低。且在圖5中，實例2顯示優於由線501表示之實例1之優良DEB轉化率。咸信比較實例5中所製備之催化劑之較低活性及較差產物純度係歸因於過於嚴格之酸萃取條件。因此，嚴格酸萃取條件可降低Y沸石之結晶度。

LZ-210

Y沸石可用於本文中所揭示之方法，其可藉由使具有低於5之總矽石與氧化鋁莫耳比之Y沸石去鋁化來製備且詳細描述於US 4,503,023、4,597,956、4,735,928及5,275,720中，該等專利據此以引入的方式併入本文中。'023專利揭示另一使Y沸石去鋁化之程序，其包括使用避免在無矽取代之情況下的鋁萃取之受控比例、溫度及pH值條件使Y沸石與氟矽酸鹽之水溶液接觸。'023專利揭示使用氟矽酸鹽作為鋁萃取劑以及作為插入Y沸石結構中替代經萃取鋁之外來矽的來源。該等鹽具有以下通式：



其中A為不為 H^+ 並具有價數"b"之金屬或非金屬陽離子。以"A"表示之陽離子為烷基銨、 NH_4^+ 、 Mg^{++} 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ba^{++} 、 Cd^{++} 、 Cu^{++} 、 H^+ 、 Ca^{++} 、 Cs^+ 、 Fe^{++} 、 Co^{++} 、 Pb^{++} 、 Mn^{++} 、 Rb^+ 、 Ag^+ 、 Sr^{++} 、 Ti^+ 及 Zn^{++} 。

此組Y沸石之一較佳成員稱為LZ-210，一種'023專利中

所描述之沸石鋁矽酸鹽分子篩。便利地由Y沸石起始物質製備LZ-210沸石及此組之其他沸石。在一實施例中，LZ-210沸石具有5.0至11.0之總矽石與氧化鋁莫耳比。單位晶格尺寸在24.38至24.50埃之範圍內，較佳在24.40至24.44埃之範圍內。用於本文中所揭示之方法及組合物中之LZ-210類沸石具有按照氧化物莫耳比以下式表示的組成：



其中"M"為具有價數"n"之陽離子且"x"具有5.0至11.0之值。

一般而言，可藉由使用氟矽酸鹽水溶液(較佳六氟矽酸銨溶液)將Y型沸石去鋁化來製備LZ-210沸石。可藉由將Y沸石(通常但未必經銨交換之Y沸石)置於反應介質水溶液(諸如乙酸銨水溶液)中且緩慢添加氟矽酸銨水溶液來實現去鋁化。在使反應進行之後，產生具有較高總矽石與氧化鋁莫耳比的沸石。增加之量級至少部分取決於與沸石接觸之氟矽酸鹽溶液之量及所允許之反應時間。通常，10與24小時之間的反應時間足夠達到平衡。可藉由習知過濾技術自反應介質水溶液分離之所得固態產物為LZ-210沸石形式。在某些情況下，此產物可藉由在此項技術中所熟知之方法經受蒸汽煅燒。舉例而言，可使該產物與水蒸氣於至少1.4 kPa(a)(0.2 psi(a))之分壓下在482°C (900°F)與816°C (1500°F)之間的溫度下接觸1/4至3小時之間的時間，以提供較大結晶穩定性。在某些情況下，蒸汽煅燒之產物可藉由在此項技術中所熟知之方法經受銨交換。舉例而言，該

產物可用水製成漿料，此後再將銨鹽添加至漿料中。通常將所得混合物加熱數小時，過濾且以水洗滌。蒸製及銨交換 LZ-210 沸石之方法描述於 US 4,503,023、4,735,928 及 5,275,720 中。

在一實施例中，在銨交換後接著以氟矽酸鹽水溶液處理以提高 Si/Al₂ 比率，增強熱液穩定性且降低形成外骨架鋁之傾向。

可以與在 Y 沸石(及/或如以上所討論之 LZ-210 沸石)之初始銨交換的情況下相同之方式進行 LZ-210 沸石之較佳最終低 pH 值銨離子交換，其例外處為交換介質之 pH 值至少在離子交換程序之一些部分期間降低至低於 4、較佳低於 3。易於藉由添加適當無機或有機酸至銨離子溶液中來實現 pH 值降低。硝酸尤其適合於此目的。較佳地，避免形成不溶性鋁鹽之酸。在進行低 pH 值銨離子交換時，交換介質之 pH 值、交換介質相對於沸石之量及沸石與交換介質之接觸時間皆為重要因素。發現只要交換介質處於低於 4 之 pH 值時，沸石中鈉陽離子即經交換成氫陽離子且此外至少一些鋁(主要非骨架及一些骨架)經萃取。然而藉由使用比降低 pH 值至恰低於 4 所需更多之酸來酸化離子交換介質使該方法之功效得以改良。如將由以下所闡明之資料而明顯，交換介質之酸性愈高，則自沸石中萃取骨架以及非骨架鋁之傾向愈大。進行萃取程序至足以產生具有範圍在 6.5 至 27 內之整體 Si/Al₂ 比率的沸石產物之程度。在其它實施例中，整體 Si/Al₂ 比率為 6.5 至 23，或更佳為 6.5 至 20。

下列LZ-210實例僅為說明之目的而提供且不欲限制本揭示案之範疇。

實例11 - 比較性

將Y-74沸石之樣品於15 wt% NH_4NO_3 水溶液中製成漿料且使溶液溫度達到75°C (167°F)。Y-74沸石為具有約5.2之整體Si/ Al_2 比率、約24.53之單位晶格尺寸及乾燥基礎上按 Na_2O 所計算約2.7 wt%之鈉含量的穩定化鈉Y沸石。Y-74沸石係由具有約4.9之整體Si/ Al_2 比率、約24.67之單位晶格尺寸及乾燥基礎上按 Na_2O 計算約9.4 wt%之鈉含量的鈉Y沸石製備，該鈉Y沸石經銨交換以移除約75%之Na且隨後在約600°C (1112°F)下藉由一般按照US 5,324,877之第4欄第47列至第5欄第2列中所描述之程序之步驟(1)及(2)進行蒸汽去鋁化。Y-74沸石由UOP LLC, Des Plaines, Illinois USA製造且由其獲得。在75°C (167°F)下接觸1小時之後，過濾漿料且將濾餅以過量溫熱去離子水洗滌。重複該等 NH_4^+ 離子交換、過濾及水洗步驟兩次以上且所得濾餅具有5.2之整體Si/ Al_2 比率、乾燥基礎上按 Na_2O 所計算0.13 wt%之鈉含量、24.572 Å之單位晶格尺寸及如由X射線繞射所測定96之絕對強度。將所得濾餅乾燥至適當水分含量，與 HNO_3 -膠溶化Pural SB氧化鋁混合以提供乾燥基礎上80重量份之沸石與20重量份 Al_2O_3 黏合劑的混合物，且隨後擠壓成1.59 mm (1/16吋)直徑圓柱形擠出物。將擠出物乾燥且在約600°C (1112°F)下在流動空氣中煅燒1小時。該催化劑為現有技術之代表。該催化劑具有24.494 Å之單位晶格尺

寸、61.1之XRD絕對強度及以經改質Y沸石中之鋁百分數計57.2%之骨架鋁。

實例 12

使經合成之Y-54沸石經銨交換且隨後根據US 4,503,023中所描述之程序以氟矽酸銨處理。Y-54沸石為具有約4.9之整體Si/Al₂比率、24.67之單位晶格尺寸及乾燥基礎上按Na₂O所計算9.4 wt%之鈉含量的鈉Y沸石。Y-54沸石由UOP LLC, Des Plaines, Illinois USA製造且由其獲得。將具有6.5之整體Si/Al₂莫耳比之所得Y沸石以100%蒸汽在600°C (1112°F)下蒸製1小時且隨後經銨交換。將所得濾餅乾燥至適當水分含量，與HNO₃-膠溶化Pural SB氧化鋁混合以提供乾燥基礎上80重量份之沸石與20重量份Al₂O₃黏合劑的混合物，且隨後擠壓成1.59 mm(1/16吋)直徑圓柱形擠出物。將擠出物乾燥且在約600°C (1112°F)下在流動空氣中煅燒1小時。所得催化劑具有24.426 Å之單位晶格尺寸、81.6之絕對XRD強度及以經改質Y沸石中之鋁百分數計63.2%之骨架鋁。

實例 13

使所合成之Y-54沸石經銨交換且隨後根據US 4,503,023中所描述之程序以氟矽酸銨處理。將具有9.0之整體Si/Al₂莫耳比且稱為LZ-210(9)之所得Y沸石以100%蒸汽在600°C (1112°F)下蒸製1小時。首先製備由228 g經蒸製LZ-210(9)及672 g H₂O組成之漿料。隨後將由212 g H₂O及667 g 50 wt% (NH₄)NO₃組成之NH₄NO₃溶液添加至經蒸製LZ-210(9)

漿料中。隨後使所得混合物升溫至85°C (185°F)且隨後混合15分鐘。將5.7 g 66 wt% HNO₃添加至此混合物中且將所得混合物保持在85°C (185°F)下並連續攪動60分鐘。在酸萃取結束時，將混合物過濾且將濾餅以1000 ml H₂O洗滌且隨後在100°C (212°F)下乾燥隔夜。在第二部分中，將200 g乾燥濾餅添加至由667 g 50 wt% (NH₄)NO₃及650 g H₂O組成之溶液中，向其中添加20 g 66 wt% HNO₃。將所得漿料混合60分鐘。此後，將混合物過濾，以1000 ml H₂O洗滌且將濾餅在100°C (212°F)下烘乾隔夜。所得沸石具有10.82之整體Si/Al₂比率及0.026 wt% Na₂O。將沸石粉末與HNO₃-膠溶化Pural SB氧化鋁混合以提供乾燥基礎上80重量份之沸石與20重量份Al₂O₃黏合劑的混合物，調節水分以提供合適糊團質地且隨後擠壓成1.59 mm(1/16吋)直徑圓柱形擠出物。將擠出物乾燥且在約600°C (1112°F)下在流動空氣中煅燒1小時。所得催化劑具有24.430 Å之單位晶格尺寸、78.4之絕對XRD強度、77.8%骨架鋁及661 m²/g之BET表面積。

實例 14

使所合成之Y-54沸石經銨交換且隨後根據US 4,503,023中所描述之程序以氟矽酸銨處理。將具有9.0之整體Si/Al₂莫耳比且稱為LZ-210(9)之所得Y沸石以100%蒸汽在600°C (1112°F)下蒸製1小時。將量為256 g之經蒸製LZ-210(9)添加至1140 g 22 wt% NH₄NO₃中。將368 g 17 wt% HNO₃經30分鐘之時間緩慢添加至沸石漿料中。隨後將漿料加熱至80°C (176°F)且在80°C (176 °F)下保持90分鐘。在酸萃取結束

時，將漿料以 1246 g H_2O 驟冷，過濾，以 1140 g 22 wt% NH_4NO_3 洗滌，以 1000 ml H_2O 洗滌且在 100°C (212°F) 下烘乾隔夜。所得沸石具有 14.38 之 Si/Al_2 比率及 0.047 wt% Na_2O 。將所得沸石粉末與 HNO_3 -膠溶化 Pural SB 氧化鋁混合以提供乾燥基礎上 80 重量份之沸石與 20 重量份 Al_2O_3 黏合劑的混合物，調節水分以提供合適糊團質地且隨後擠壓成 1.59 mm (1/16 吋) 直徑圓柱形擠出物。將擠出物乾燥且在約 600°C (1112°F) 下在流動空氣中煅燒 1 小時。所得催化劑具有 24.393 Å 之單位晶格尺寸、79.6 之絕對 XRD 強度、81.8% 骨架鋁及 $749 \text{ m}^2/\text{g}$ 之 BET 表面積。

實例 15

使所合成之 Y-54 沸石經銨交換且隨後根據 US 4,503,023 中所描述之程序以氟矽酸銨處理。將具有 12 之整體 Si/Al_2 莫耳比且稱為 LZ-210(12) 之所得 Y 沸石以 100% 蒸汽在 600°C (1112°F) 下蒸製 1 小時。首先製備由 231 g 經蒸製 LZ-210(12) 及 668 g H_2O 組成之漿料。隨後將由 212 g H_2O 及 667 g 50 wt% $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ 組成之 NH_4NO_3 溶液添加至經蒸製 LZ-210(12) 漿料中。隨後使所得混合物升溫至 85°C (185°F) 且隨後混合 15 分鐘。將 33.4 g 66 wt% HNO_3 添加至此混合物中且將所得混合物保持在 85°C (185°F) 下並連續攪動 60 分鐘。在酸萃取結束時，將混合物過濾且將濾餅以 1000 ml H_2O 洗滌且隨後在 100°C (212°F) 下乾燥隔夜。在第二部分中，將 200 g 乾燥濾餅添加至由 667 g 50 wt% $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ 及 650 g H_2O 組成之溶液中，向其中添加 10 g 66 wt% HNO_3 。

將所得漿料混合60分鐘。此後，將混合物過濾，以1000 ml H₂O洗滌且將濾餅在100°C (212°F)下烘乾隔夜。所得沸石具有17.24之Si/Al₂比率及0.01 wt% Na₂O。將所得沸石粉末與HNO₃-膠溶化Pural SB氧化鋁混合以提供乾燥基礎上80重量份之沸石與20重量份Al₂O₃黏合劑的混合物，調節水分以提供合適糊團質地且隨後擠壓成1.59 mm(1/16吋)直徑圓柱形擠出物。將擠出物乾燥且在約600°C (1112°F)下在流動空氣中煅燒1小時。所得催化劑具有24.391 Å之單位晶格尺寸、81.2之絕對XRD強度、94.9%骨架鋁及677 m²/g之BET表面積。

實例16

將250 g來自實例15(在蒸製之前)之LZ-210(12)添加至由500 g 50% NH₄NO₃及625 g H₂O組成之NH₄NO₃溶液中。將漿料加熱至95°C (203°F)且在此溫度下保持2小時。隨後將該漿料過濾且水洗。隨後將濾餅經NH₄NO₃交換且根據同一程序第二次水洗。將濾餅在100°C (212°F)下烘乾隔夜。所得沸石具有12.62之整體Si/Al₂比率及0.05 wt% Na₂O。將經乾燥沸石與HNO₃-膠溶化Pural SB氧化鋁混合以提供乾燥基礎上80重量份之沸石與20重量份Al₂O₃黏合劑的混合物，調節水分以提供適當糊團質地且隨後擠壓成1.59 mm(1/16吋)直徑圓柱形擠出物。將擠出物乾燥且在約600°C (1112°F)下在流動空氣中煅燒1小時。所得催化劑具有24.431 Å之單位晶格尺寸、77.3之絕對XRD強度、89.2%骨架鋁及660 m²/g之BET表面積。

表 4 概述實例 11-16 中所製備之催化劑的特性。

表 4

實例	11	12	13	14	15	16	18
實例類型	比較性	實例	實例	實例	實例	實例	實例
圖 w 操作資料	6-9	無	無	6-9	6-7	6-7	6-7
Y 沸石整體 Si/Al ₂ 比率， 莫耳	5.20	8.61	10.82	14.38	17.24	12.62	12.62
Y 沸石單位晶 格尺寸，Å	24.494	24.426	24.430	24.393	24.391	24.431	24.439
催化劑 XRD 絕對強度	61.1	81.6	78.4	79.6	81.2	77.3	72.5
Y 沸石 XRD 絕 對強度	76.4	102	98	99.5	101.5	96.6	90.6
Y 沸石骨架 鋁，總鋁之 原子%	57.2	63.2	77.8	81.8	94.9	89.2	92.6
催化劑 BET 表 面積，m ² /g	—	—	661	749	677	660	660

實例 17

使用含有苯及多烷基化苯之進料測試實例 11 及 14-16 中所製備之催化劑之轉烷基化效能。藉由混合獲自商業轉烷基化單元之多烷基化苯與苯來製備該進料。如由氣相層析所量測之進料組成概述於上表 2 中。於固定床反應器上以單程模式在 3447 kPa(g)(500 psi(g)) 反應器壓力、芳環基團與丙基之莫耳比為 2.3 且在反應溫度範圍內 0.8 小時⁻¹ DIPB WHSV 的條件下進行測試。使反應器在各反應溫度下達到基本上穩態之條件且對產物取樣以供分析。在測試期間基本上未出現催化劑失活。在引入進料之前，使各催化劑藉

由與含有低於 10 wt-ppm 水之流動氮氣流在 250°C (482°F) 下接觸 6 小時而經受乾燥程序。

圖 6 及 7 展示實例 11 及 14-16 中所製備之催化劑的測試結果。在圖 6 中，實例 14-16 中所製備之催化劑與實例 11 之曲線 601 相比展示較高活性(亦即在給定溫度下較高 DIPB 轉化率)。在圖 7 中，實例 14-16 中所製備之催化劑亦顯示比實例 1 中所製備之催化劑之曲線 701 較佳的產物純度(亦即在給定 DIPB 轉化率下較低 NPB/異丙苯)。參看圖 6 及 7，實例 16 之資料表明在催化劑製備中無需蒸製及酸萃取步驟，此係因為甚至在省略兩者時仍可實現良好效能。仍參看圖 6 及 7，實例 14 之資料表明儘管酸萃取條件為更嚴格，但可使用單步後蒸製酸萃取替代實例 15 之兩步酸萃取來實現優良活性及可比產物純度。

實例 18

如先前所描述，以實例 17 中所描述之方式測試實例 16 中所製備之催化劑的樣品。在測試之後，將廢催化劑置於陶瓷平皿中，將該陶瓷平皿置於馬弗爐中。當流動空氣流經馬弗爐時，將爐溫以每分鐘 1°C (1.8°F) 之速率由 70°C (158°F) 升至 550°C (1022°F)，在 550°C (1022°F) 下保持 6 小時，且隨後冷卻至 110°C (230°F)。再生催化劑具有 24.439 Å 之單位晶格尺寸、72.5 之絕對 XRD 強度、92.6% 骨架鋁及 660 m²/g 之 BET 表面積。表 4 概述再生催化劑之特性。繼再生之後，再次以實例 17 中所描述之方式測試催化劑。在再生前後之催化劑具有相似活性(亦即在給定溫度下之 DIPB 轉化

率)及產物純度(亦即在給定DIPB轉化率下之NPB/異丙苯)且因此表明良好催化劑可再生性。

實例 19

如先前所描述，以實例 17 中所描述之方式測試實例 14 中所製備之催化劑的樣品。在測試之後，以實例 18 中所描述之方式再生廢催化劑。繼再生之後，再次以實例 17 中所描述之方式測試催化劑。

圖 8 及 9 圖解說明再生前(標示為"實例 14")及再生後(標示為"實例 19")之催化劑之測試結果。該等結果表明在再生前後之催化劑具有相似活性(亦即在給定溫度下之DIPB轉化率)及產物純度(亦即在給定DIPB轉化率下之NPB/異丙苯)，其皆分別優於實例 11 催化劑之圖 8、9 之曲線 601、701 且因此表明良好催化劑可再生性。

上述實例展示在使多烷基化物(諸如DIPB及TIPB)轉烷基化為異丙苯及使DEB轉烷基化為EB中歸因於由上述文中所揭示之方法所製備之催化劑之高活性及產物純度的益處。

儘管所揭示之催化劑可含有金屬氮化催化組份，但該組份不為必要條件。以催化劑之重量計，該金屬氮化催化組份可以按金屬組份之各別一氧化物計算低於0.2 wt%或低於0.1 wt%之含量存在，或該催化劑可缺乏任何金屬氮化催化組份。若存在，則金屬氮化催化組份可以化合物(諸如氧化物、硫化物、鹵化物及其類似物)形式或以元素金屬狀態存在於最終催化劑複合物內。如本文中所用，術語"金屬氮化催化組份"包括該等各種化合物形式之金屬。若

使用，則催化活性金屬可包含於沸石晶體之外表面上沸石成份之內部吸附區域(亦即孔隙系統)內，或附著於黏合劑、稀釋劑或其它成份或由黏合劑、稀釋劑或其它成份承載。可藉由任何使得獲得高度分散狀態之方法將金屬分配至總體組合物中。其中，適當方法為浸漬、吸附、陽離子交換及強烈混合。該金屬可為銅、銀、金、鈦、鉻、鉬、鎢、銻、錳、鋅、釩或IUPAC第8-10族中元素之任一者，尤其鉑、鈀、銲、鈷及鎳。可使用金屬之混合物。

經加工催化劑組合物可以10至95 wt%、較佳15至50 wt%範圍內之量含有常用黏合劑成份。該黏合劑一般為無機氧化物或其混合物。可使用非晶型與結晶型。適當黏合劑之實例為矽石、氧化鋁、矽石-氧化鋁、黏土、氧化鋇、矽石-氧化鋇及矽石-氧化硼。氧化鋁為較佳黏合劑。

對於異丙苯製造，由以無揮發物為基準計80 wt%沸石及20 wt%氧化鋁黏合劑製成之經加工催化劑較佳具有下列特徵中之一者且更佳兩者：(1)如由X射線繞射(XRD)所量測經改質之Y沸石之絕對強度較佳為至少50、更佳至少60；及(2)經改質Y沸石之骨架鋁較佳為經改質Y沸石之鋁之至少60%、更佳至少70%。在一實例中，用於異丙苯製造之經加工催化劑具有大於4200的如由XRD所量測經改質之Y沸石的絕對強度與經改質Y沸石中鋁之骨架鋁%的乘積。對於乙苯製造，經加工催化劑較佳具有下列特徵中之一者且更佳兩者：(1)如由X射線繞射(XRD)所量測經改質之Y沸石之絕對強度較佳為至少65、更佳至少75；及(2)經改質

Y沸石之骨架鋁較佳為經改質Y沸石之鋁之至少50%、更佳至少60%。在一實例中，用於異丙苯製造之經加工催化劑具有大於4500的如由XRD所量測經改質之Y沸石的絕對強度與經改質Y沸石中鋁之骨架鋁%的乘積。

儘管僅闡明某些實施例，但替代方案及修改將因上述描述而對熟習此項技術者顯而易見。認為該等及其它替代方案等效且在本揭示案及隨附申請專利範圍之精神及範疇內。

【圖式簡單說明】

圖1圖解說明根據本揭示案之實例2-4及7及相對比較實例1及5所製備之催化劑的DIPB轉化率(Y軸，%)對溫度(X軸， $^{\circ}\text{C}$)之變化；

圖2圖解說明本揭示案之實例2-4及7及相對比較實例1及5之催化劑的產物中NPB與異丙苯之比率(Y軸，wt-ppm)對DIPB轉化率(X軸，%)之變化；

圖3圖解說明在再生前之實例3(實例7)及在再生後之實例3(實例9)及相對比較實例1之催化劑的DIPB轉化率(Y軸，%)對溫度(X軸， $^{\circ}\text{C}$)之變化；

圖4圖解說明在再生前之實例3(實例7)及在再生後之實例3(實例9)及相對比較實例1之催化劑的產物中NPB與異丙苯之比率(Y軸，wt-ppm)對DIPB轉化率(X軸，%)之變化；
且

圖5圖解說明本揭示案之實例2及相對比較實例1之催化劑的DEB轉化率(Y軸，%)對溫度(X軸， $^{\circ}\text{C}$)之變化，藉此

確定所揭示之催化劑對除丙基以外之烷基表現良好；

圖6圖解說明根據本揭示案之實例14-16及相對比較實例11所製備之催化劑的DIPB轉化率(Y軸，%)對溫度(X軸， $^{\circ}\text{C}$)之變化；

圖7圖解說明本揭示案之實例14-16及相對比較實例11之催化劑的產物中NPB與異丙苯之比率(Y軸，wt-ppm)對DIPB轉化率(X軸，%)之變化；

圖8圖解說明在再生前之實例14及在再生後之實例14(實例19)及相對比較實例11之催化劑的DIPB轉化率(Y軸，%)對溫度(X軸， $^{\circ}\text{C}$)之變化；且

圖9圖解說明在再生前之實例14及在再生後之實例14(實例19)及相對比較實例11之催化劑的產物中NPB與異丙苯之比率(Y軸，wt-ppm)對DIPB轉化率(X軸，%)之變化。

十、申請專利範圍： P.1-7

1. 一種製備經改質之 Y 沸石之方法，其包含：
 - (a) 以氟矽酸鹽水溶液處理 Y 沸石以產生具有第一整體 Si/Al₂ 莫耳比及第一單位晶格尺寸之第一 LZ-210 沸石；
 - (b) 在約 550℃ 至約 850℃ 之溫度下熱液蒸製該第一 LZ-210 沸石，以產生具有與該第一整體 Si/Al₂ 莫耳比大約相同之整體 Si/Al₂ 莫耳比且具有小於該第一單位晶格尺寸之第二單位晶格尺寸的第二 LZ-210 沸石；
 - (c) 使該第二 LZ-210 沸石與足量的具有低於約 4 之 pH 值之銨離子水溶液接觸足夠長時間，以使該第二 LZ-210 沸石中之至少一些鈉陽離子交換成銨離子及氫離子；且
 - (d) 產生具有大於該第一整體 Si/Al₂ 莫耳比且範圍在約 6.5 至約 27 內之第二整體 Si/Al₂ 莫耳比的經改質之 LZ-210 沸石，其中該經改質之 LZ-210 沸石中之 63% 至 95% 之鋁為骨架鋁。
2. 如請求項 1 之方法，其中部分 (c) 之該水溶液包含選自由硝酸根離子及硫酸根離子組成之群的離子。
3. 如請求項 1 之方法，其中部分 (c) 之該水溶液係藉由混合硝酸銨、硝酸及水而形成。
4. 如請求項 1 之方法，其中部分 (c) 之該水溶液係藉由混合硫酸銨、硫酸及水而形成。
5. 如請求項 1 之方法，其在以氟矽酸鹽處理 Y 沸石之前進一

步包含以下步驟：

銨離子交換該Y沸石中之鈉，以使其鈉含量降至於無水基礎上以該Y沸石之重量計低於約3 wt%之 Na_2O 。

6. 如請求項1之方法，其中部分(a)在以氟矽酸鹽處理Y沸石之後進一步包含以下步驟：

銨離子交換該第一LZ-210沸石中之鈉，以進一步使其鈉含量降低至於無水基礎上以該第一LZ-210沸石之重量計低於約3 wt%之 Na_2O 。

7. 如請求項6之方法，其中該經改質之LZ-210沸石係在被用於轉烷基化條件下之前與黏合劑混合。

8. 如請求項1之方法，其中部分(c)進一步包含：

使該第二LZ-210沸石與具有低於4之pH值的銨離子之第一水溶液接觸以形成第一混合物，過濾該第一混合物以回收濾餅，且視情況使該濾餅與具有低於4之pH值的銨離子之第二溶液接觸。

9. 如請求項1之方法，其中該經改質之LZ-210沸石係與具有低於30 wt-ppm之水濃度的脫水劑接觸，且該脫水劑之接觸期間溫度為在約25°C至約500°C範圍內。

10. 如請求項1之方法，其中該熱液蒸製係在約600°C至約725°C範圍內之溫度進行。

11. 如請求項1之方法，其中該經改質之LZ-210沸石具有在約24.34Å至約24.58Å之範圍內之第三單位晶格尺寸、50或更高之絕對XRD強度及在約6.5至約27範圍內之第三整體Si/ Al_2 莫耳比。

12. 如請求項1之方法，其中該經改質之LZ-210沸石具有至少50之由X射線繞射所量測之絕對強度。
13. 如請求項1之方法，其中該經改質之LZ-210沸石具有在900°C下小於3.5 wt%之燒失量(LOI)。
14. 如請求項1之方法，其中該經改質之LZ-210沸石具有小於3.5 wt%之由卡費雪滴定法(Karl Fischer titration)所量測之水含量。
15. 如請求項1之方法，其進一步包含：
 - (e) 提供金屬氫化組份；及
 - (f) 將小於0.2 wt%之該金屬氫化組份併入至該經改質之LZ-210沸石，藉以使該經改質之LZ-210沸石具有小於0.2 wt%之該金屬氫化組份。
16. 如請求項1之方法，其中該經改質之LZ-210沸石可不含任何金屬氫化組份。
17. 如請求項1之方法，其進一步之特徵在於在部分(c)之後，使該經改質之LZ-210沸石與具有低於30 wt-ppm之水濃度的脫水劑在約25°C至約500°C範圍內之溫度下接觸。
18. 一種製備具有小於0.2 wt%之金屬氫化組份之經改質之LZ-210沸石之方法，其包含：
 - (a) 以氟矽酸鹽水溶液處理Y沸石以產生具有6.5或更高之第一整體Si/Al₂莫耳比之第一LZ-210沸石；
 - (b) 銨離子交換該第一LZ-210沸石，以產生具有第一單位晶格尺寸及降至1 wt%或更低之Na₂O wt%之該第一

LZ-210沸石，同時至少大體上保持該第一整體Si/Al₂莫耳比；

- (c) 在約550°C至約850°C範圍內之溫度下熱液蒸製部分(b)或(a)之該第一LZ-210沸石，以產生具有該第一整體Si/Al₂莫耳比且具有小於該第一單位晶格尺寸之第二單位晶格尺寸的第二LZ-210沸石；
- (d) 使該第二LZ-210沸石與足量的具有低於約4之pH值之銨離子水溶液接觸足夠長時間，以使該第二LZ-210沸石中之至少一些鈉陽離子交換成銨離子；
- (e) 產生具有大於該第一整體Si/Al₂莫耳比且範圍在約6.5至約27內之第二整體Si/Al₂莫耳比的經改質之LZ-210沸石；
- (f) 提供金屬氫化組份；及
- (g) 將小於0.2 wt%之該金屬氫化組份併入至該經改質之LZ-210沸石；

其中該經改質之LZ-210沸石之至少63%至95%之鋁為骨架鋁，該經改質LZ-210沸石具有小於0.2 wt%之金屬氫化組份，且該經改質LZ-210沸石具有至少80之由X射線繞射所量測之絕對強度。

19. 一種製備經改質之LZ-210沸石之方法，其包含：

- (a) 以氟矽酸鹽水溶液處理Y沸石以產生具有第一整體Si/Al₂莫耳比及第一單位晶格尺寸之第一LZ-210沸石；
- (b) 在約550°C至約850°C範圍內之溫度下熱液蒸製該第

一 LZ-210 沸石，以產生具有與該第一整體 Si/Al₂ 莫耳比大約相同之整體 Si/Al₂ 莫耳比且具有小於該第一單位晶格尺寸之第二單位晶格尺寸的第二 LZ-210 沸石；

(c) 使該第二 LZ-210 沸石與足量的具有低於約 4 之 pH 值之銨離子水溶液接觸，以製得經酸化之沸石漿料；

(d) 將該經酸化沸石漿料加熱至自約 80°C 至約 85°C 之溫度約 1 小時至約 1.5 小時之時間，以將該經酸化沸石漿料中之至少一些鈉陽離子交換成銨離子且移除該經酸化沸石漿料中之至少一些鋁；且

(e) 由該經酸化沸石漿料產生具有大於該第一整體 Si/Al₂ 莫耳比且範圍在約 6.5 至約 27 內之第二整體 Si/Al₂ 莫耳比之經改質 LZ-210 沸石，

其中該經改質之 LZ-210 沸石中之鋁之 63% 至 95% 為骨架鋁。

20. 如請求項 19 之方法，其進一步包含下列步驟：

(f) 混合乾燥基礎上約 80 重量份之經改質 LZ-210 沸石與乾燥基礎上約 20 重量份 Al₂O₃ 以製得混合物；

(g) 擠壓該混合物以製得至少一種擠出物體；及

(h) 在約 600°C 下煅燒該至少一種擠出物體約 1 小時。

21. 一種製備具有小於 0.2 wt% 之金屬氫化組份之經改質之 LZ-210 沸石之方法，其包含：

(a) 以氟矽酸鹽水溶液處理 Y 沸石以產生具有 6.5 或更高之第一整體 Si/Al₂ 莫耳比之第一 LZ-210 沸石；

- (b) 銨離子交換該第一 LZ-210 沸石，以產生具有第一單位晶格尺寸及降至 1 wt% 或更低之 Na_2O wt% 之該第一 LZ-210 沸石，同時至少大體上保持該第一整體 Si/Al_2 莫耳比；
- (c) 在約 550°C 至約 850°C 範圍內之溫度下熱液蒸製部分 (b) 或 (a) 之該第一 LZ-210 沸石，以產生具有該第一整體 Si/Al_2 莫耳比且具有小於該第一單位晶格尺寸之第二單位晶格尺寸的第二 LZ-210 沸石；
- (d) 使該第二 LZ-210 沸石與足量的具有低於約 4 之 pH 值之銨離子水溶液接觸，以製得經酸化之沸石漿料；
- (e) 將該經酸化沸石漿料加熱至自約 80°C 至約 85°C 之溫度約 1 小時至約 1.5 小時之時間，以將該經酸化沸石漿料中之至少一些鈉陽離子交換成銨離子且移除該經酸化沸石漿料中之至少一些鋁；且
- (f) 由該經酸化沸石漿料產生具有大於該第一整體 Si/Al_2 莫耳比且範圍在約 6.5 至約 27 內之第二整體 Si/Al_2 莫耳比之經改質 LZ-210 沸石；
- (g) 提供金屬氫化組份；及
- (h) 將小於 0.2 wt% 之該金屬氫化組份併入至該經改質之 LZ-210 沸石；

其中該經改質之 LZ-210 沸石之至少 63% 至 95% 之鋁為骨架鋁，該經改質 LZ-210 沸石具有小於 0.2 wt% 之金屬氫化組份，且該經改質 LZ-210 沸石具有至少 80 之由 X 射線繞射所量測之絕對強度。

22. 如請求項21之方法，其進一步包含下列步驟：

- (i) 混合乾燥基礎上約80重量份之經改質LZ-210沸石與乾燥基礎上約20重量份 Al_2O_3 以製得混合物；
- (j) 擠壓該混合物以製得至少一種擠出物體；及
- (k) 在約 600°C 下煅燒該至少一種擠出物體約1小時。

十一、圖式：

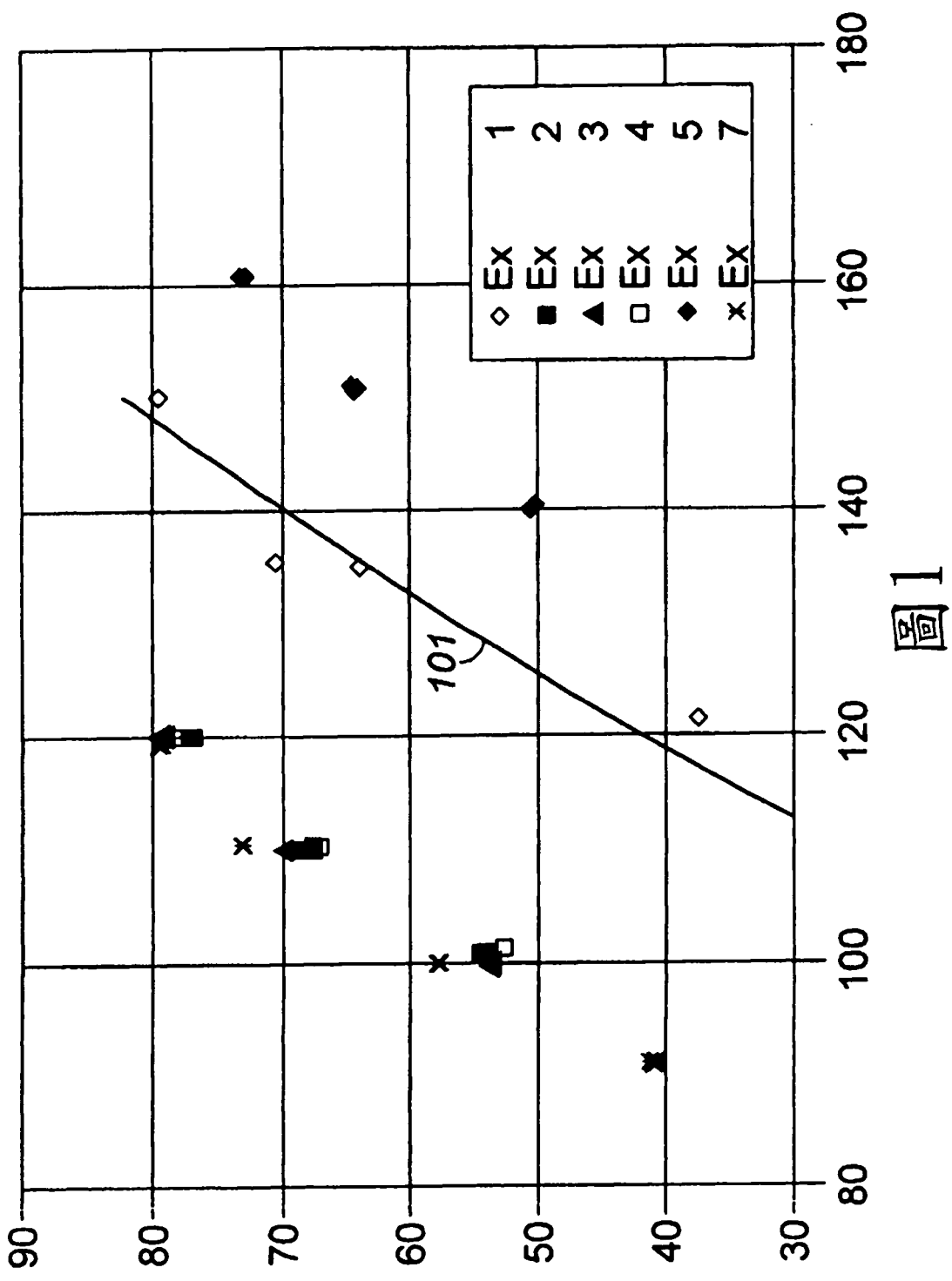


圖1

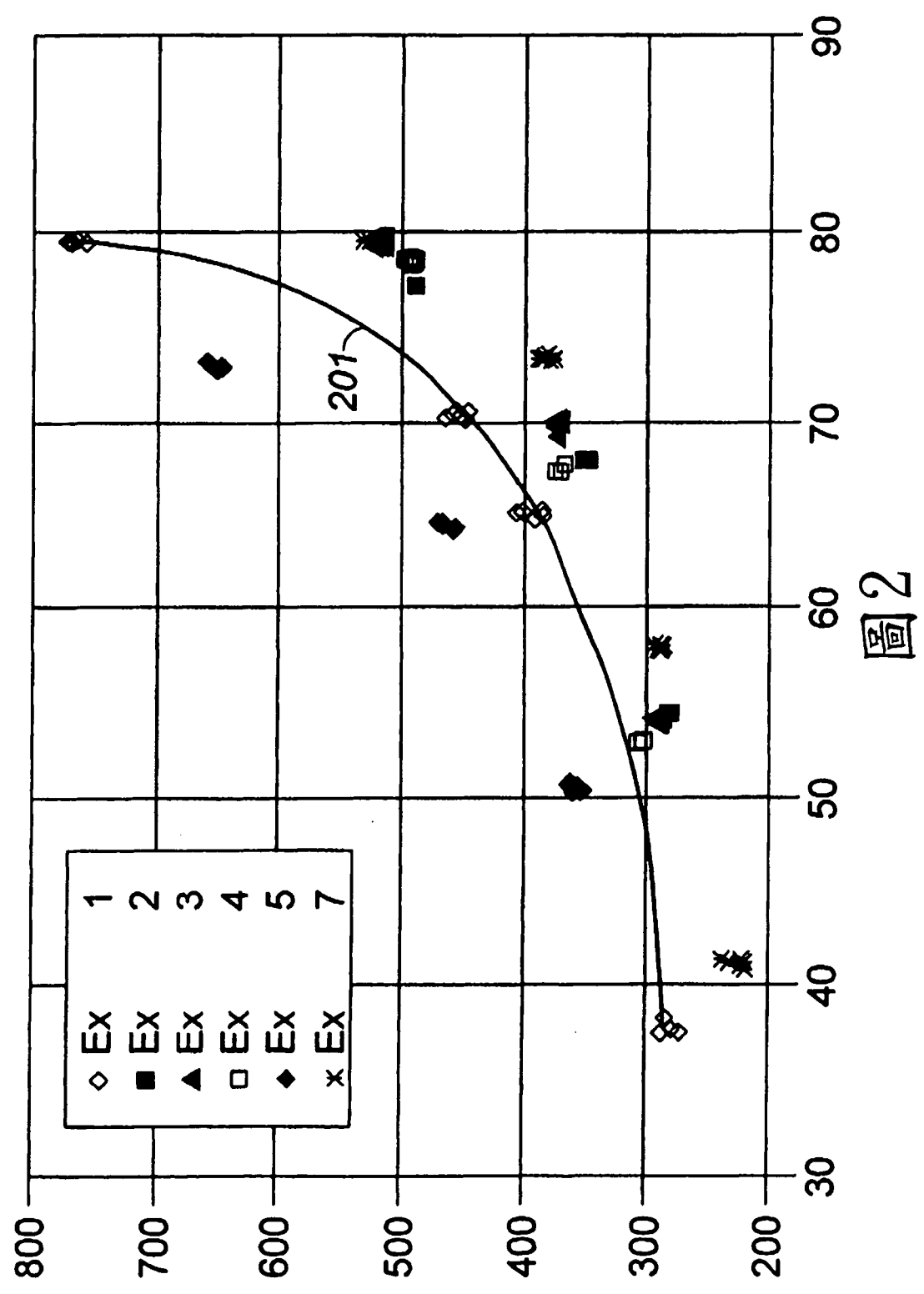


圖2

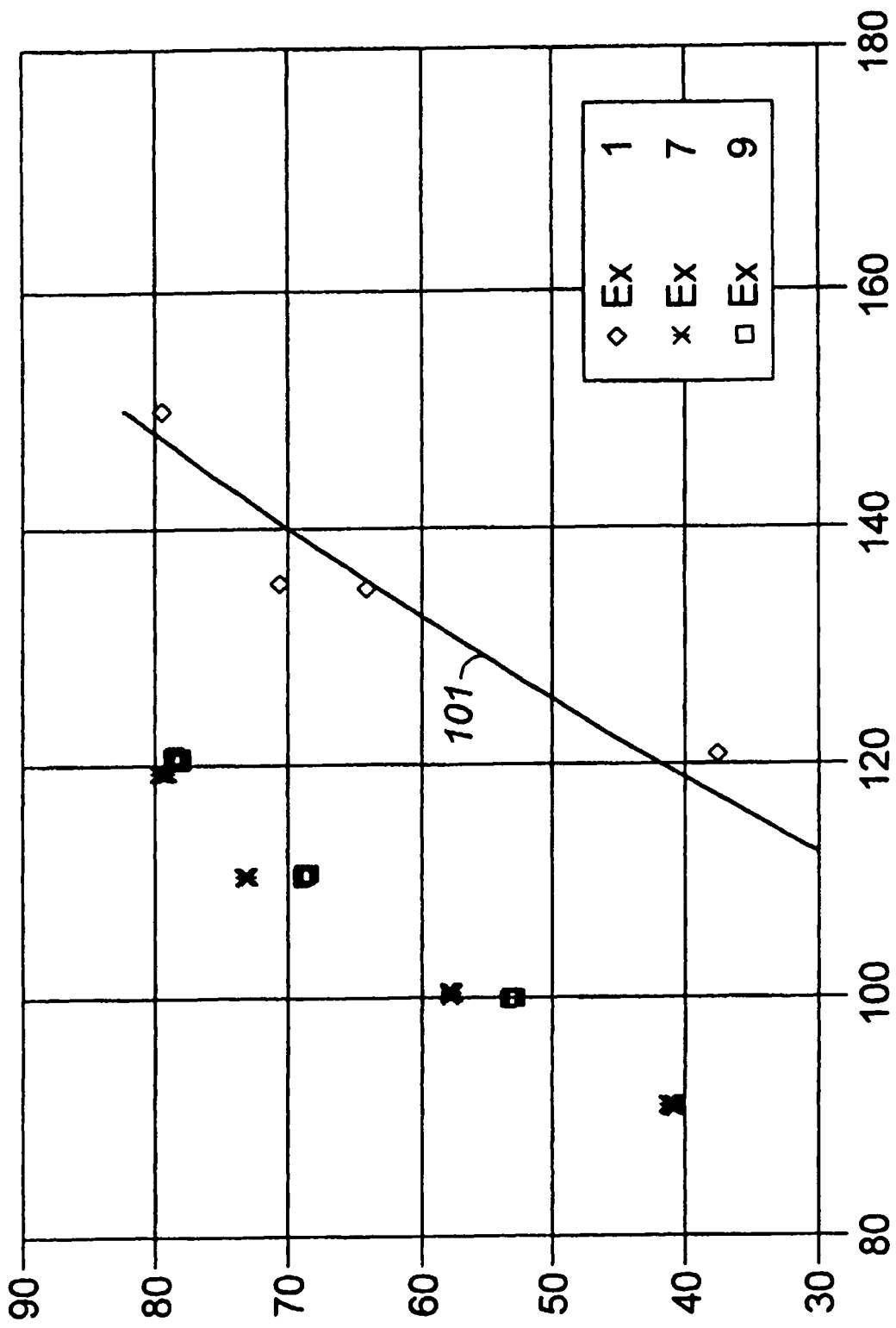


圖3

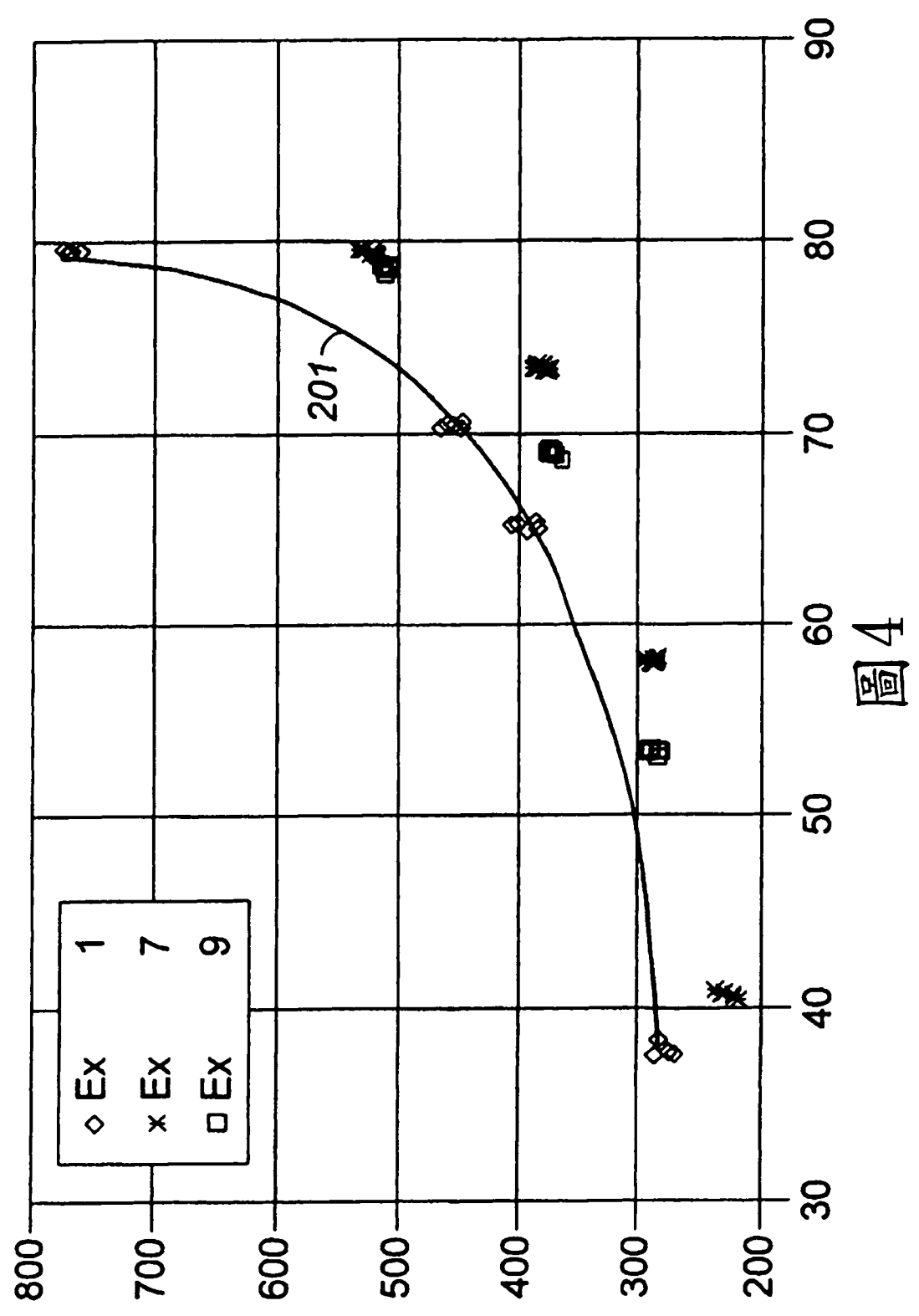


圖4

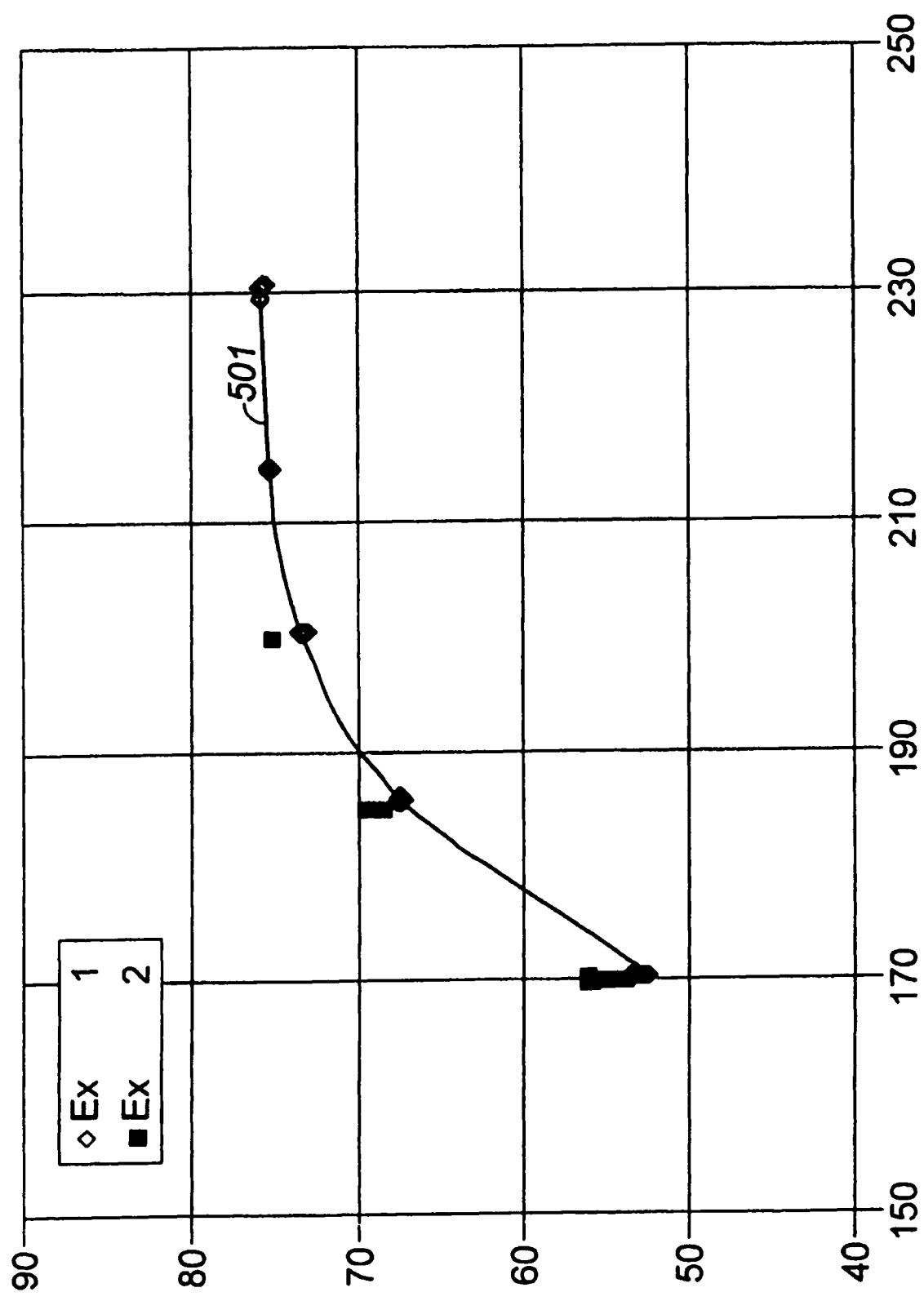


圖5

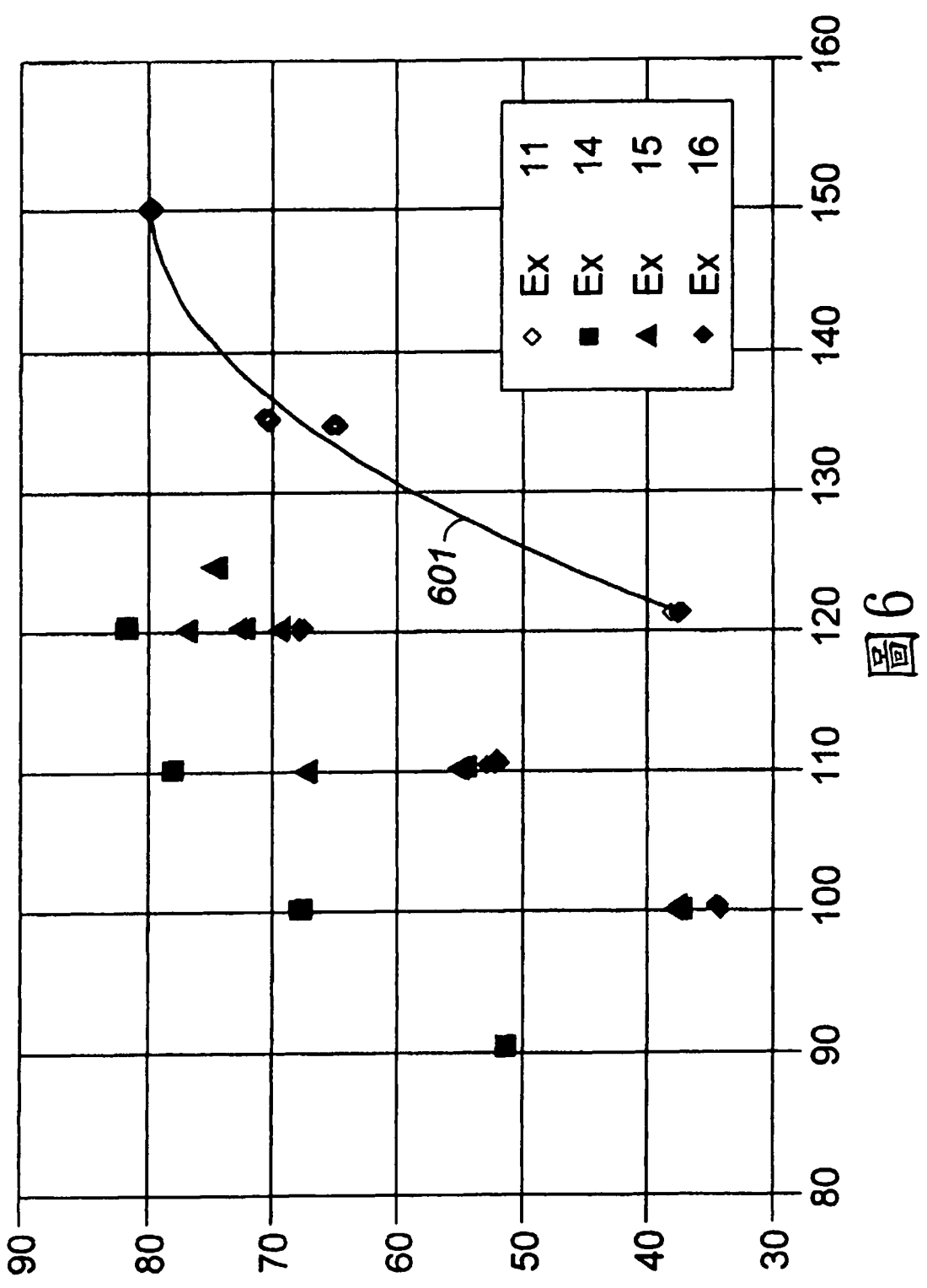


圖6

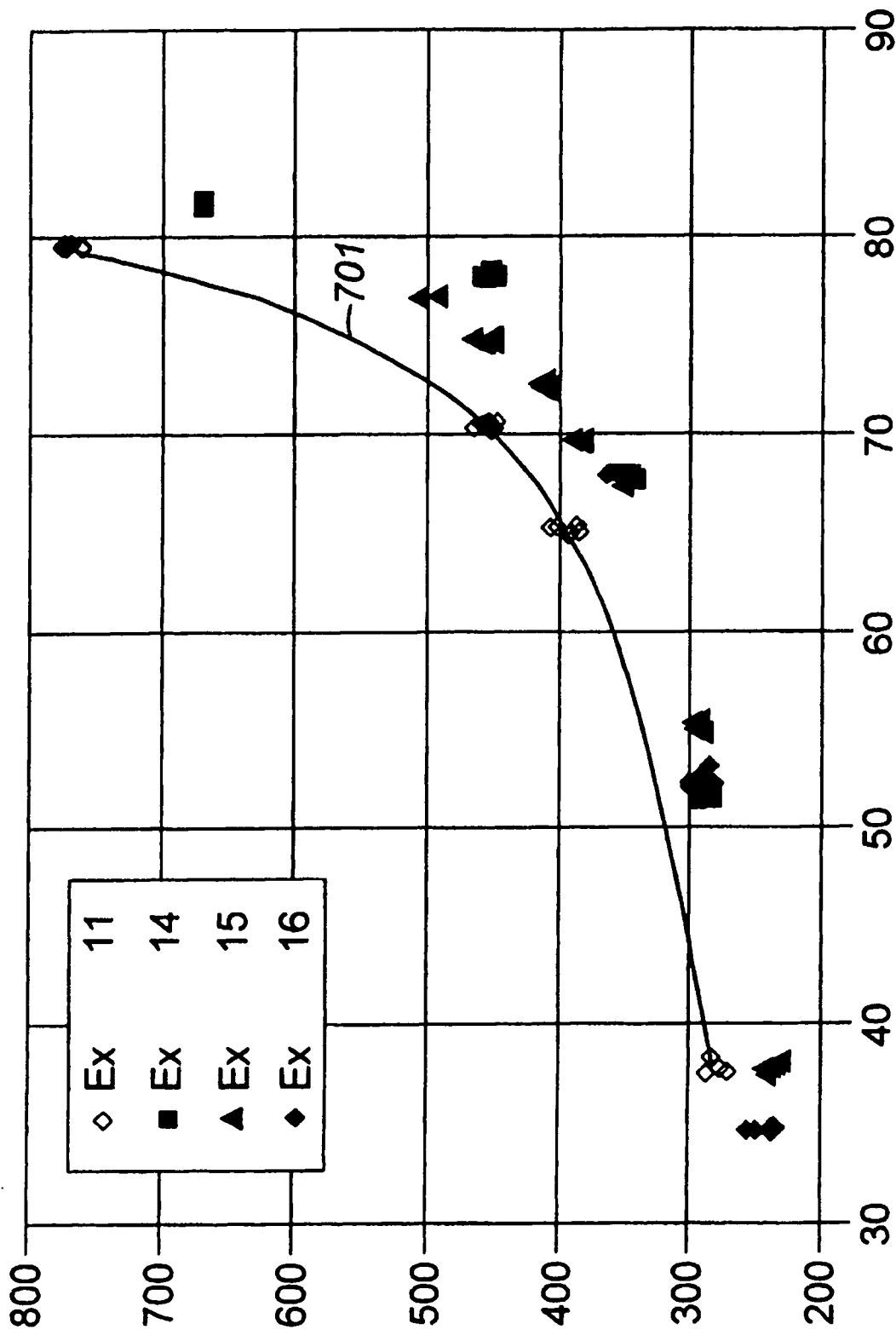


圖7

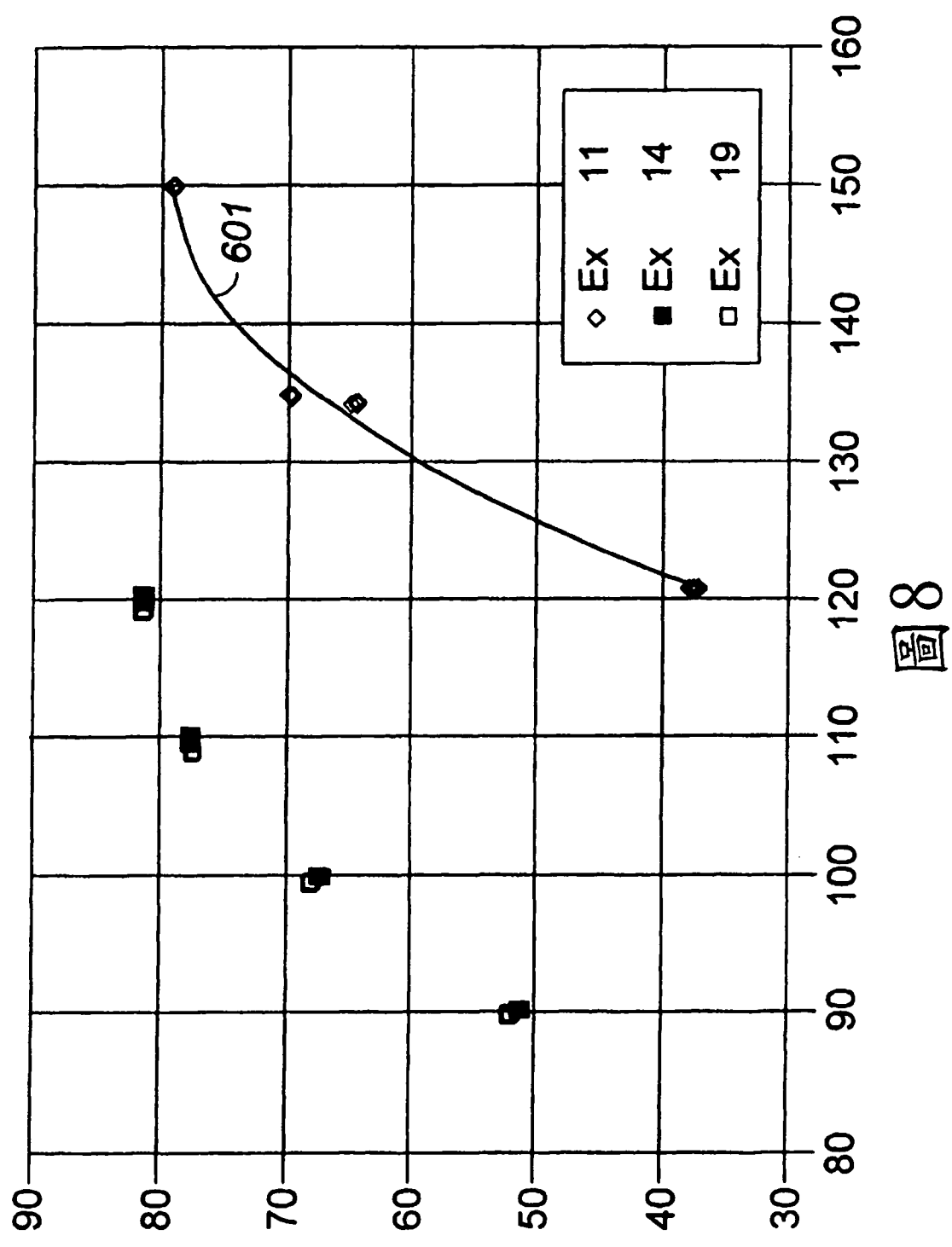


圖8

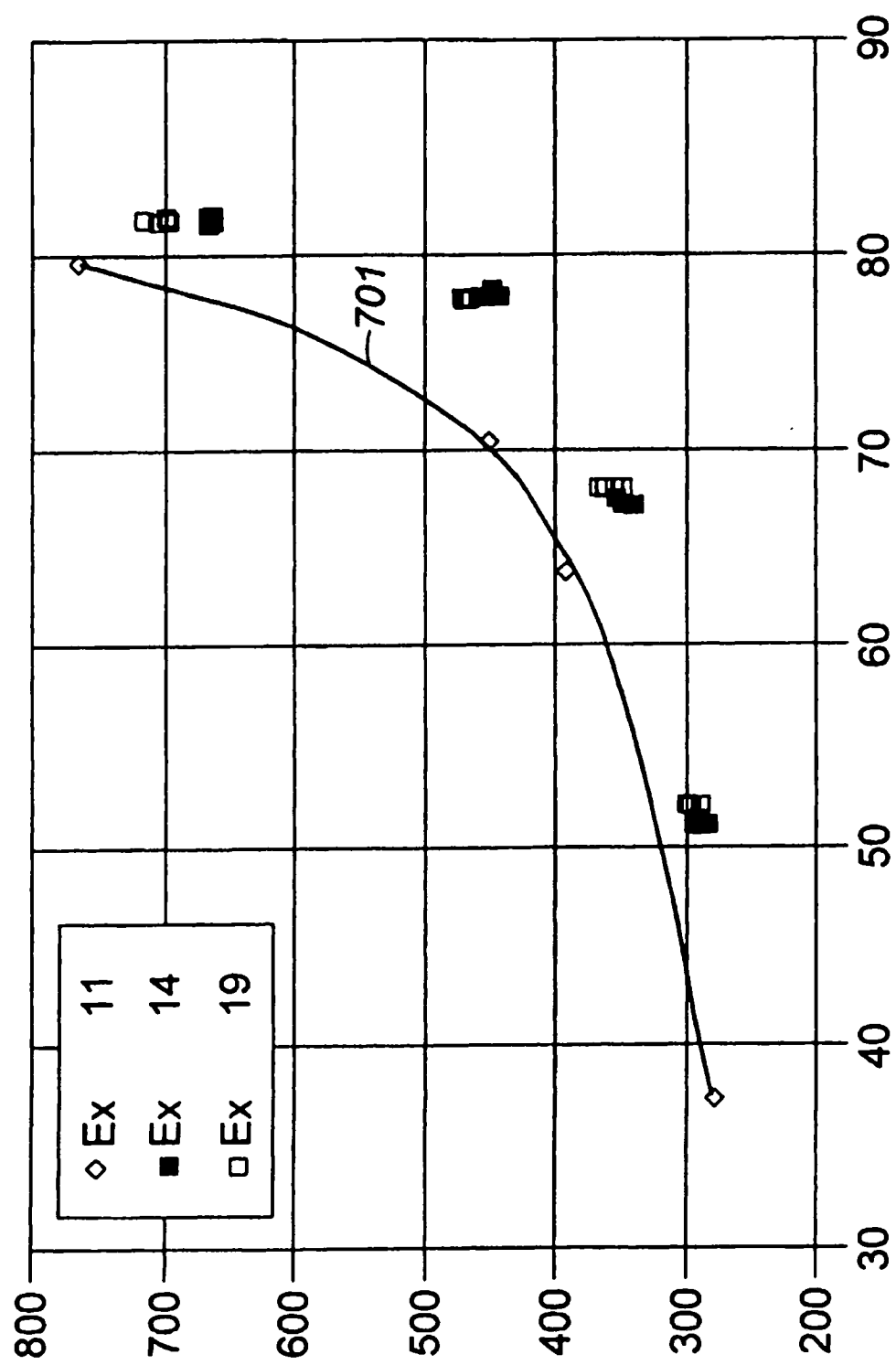


圖9