

公告本

408095

申請日期	86 年 12 月 26 日
案 號	86117327
類 別	107C 2/66

A4
C4

Int. C16

(以上各欄由本局填註)

408095

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	以提高之觸媒安定性進行之烷基化法
	英 文	Alkylation process with enhanced catalyst stability
二、發明 創作	姓 名	(1) 馬克·庫盛明斯特 Kuchenmeister, Mark E. (2) 詹姆士·布特勒 Butler, James R.
	國 籍	(1) 美國 (2) 美國
	住、居所	(1) 美國德州·佛蘭德伍德·邵頓角大道一六〇一〇號 16010 Salton Point Drive, Friendswood, Texas 77546, USA (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
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

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

408095

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

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 1996年11月18日 08/749,524 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

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

修正 88.9.24 民國 88 年 9 月呈
本 年 月 日
補充

五、發明說明 (5)

在本發明之具體實施例中，觸媒包含以 7408095 100 % 單斜層和 0 - 30 % 正菱形層為其特徵的矽酸鹽，其含有 10 - 60 % 耐火氧化物之黏合劑。已發現氧化鋁為一種適合之黏合劑。該矽 / 鋁莫耳比為 50 - 500 且其平均結晶大小小於 0.5 微米。該觸媒另以 1000 - 1800 埃之黏合劑最大孔尺寸和小於約 50 ppm 之鈉容量為其特徵。

本發明所用的矽酸鹽觸媒係依習知方法與耐火氧化物之黏合劑調配而成。但該耐火氧化物黏合劑之孔尺寸較大（相較於習知用來形成分子篩觸媒粒子者）。明確言之，用於將矽酸鹽觸媒併入觸媒粒子所用之黏合劑的最大孔尺寸為約 1000 - 1800 埃。該矽酸鹽分子篩本身較好具有約 0.5 微米以下之平均結晶大小。矽酸鹽晶體結構通常之孔尺寸為約 5 至 6 埃，通常不超過 7 埃。

用於本發明之較佳耐火黏合劑為平均最大孔尺寸約 1000 - 1800 埃之氧化鋁。推測使用上述較大孔尺寸之黏合劑，如氧化鋁，則當以矽酸鹽作為烷基化反應觸媒時，該黏合劑不致產生限制擴散因素，但本案發並不限於此理論。本發明中，觸媒粒子本身可為任何尺寸，但典型地具有 0.3 公分（1 / 8 英寸）之直徑。

圖示之簡單說明

- 第 1 圖是本發明之方法的概要圖示；
- 第 2 - 5 圖為顯示自共進料之 3 % 蒸氣物至 Z S M -

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝
訂
線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

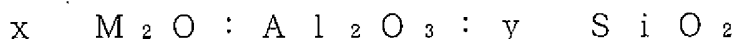
發明領域

本發明係關於使用一種五面體型式觸媒進行之多種芳香族化合物烷基化法，其中以添加水至反應區來提高該觸媒的安定性。

發明背景

多種烷基芳香族化合物例如乙基苯，乙基甲苯，異丙基苯和類似物在製造多種乙烯基芳香族單體時有如前驅物般重要。使用該多種合成的乙烯基芳香族單體以製得各式各樣有用的聚合物材料例如苯乙烯樹脂。多種烷基芳香族化合物係以典型商業方法在提高的溫度下以觸媒烷基化而得。

上述之烷基化法所用之改良觸媒已改善多種烷基芳香族化合物的商業製造法之效率。一群特別有效率之觸媒為多種五面體型式觸媒物質。該多種五面體物質包含 Z S M - 5 和矽酸鹽型式沸石，經 Debras 等人詳細測試記錄在“五面體型式物質之物理化學特性，I . 多種前驅物與鍛燒沸石，和 I I . 多種前驅物之熱分析”，Zeolites, 1985, 第 5 冊，第 369-383 頁。所有的矽酸鹽和 Z S M - 5 型式觸媒兩者皆以下列氧化物莫耳比表示其極共通的特性：



其中：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(5-1)

5 觸媒所得的實驗結果的圖表；

第 6 - 8 圖為第 2 - 5 圖之 Z S M - 5 觸媒再生後的功效之圖表；

第 9 - 11 圖為顯示以共進料之 3 % 蒸氣至具有減小粒子大小之矽酸鹽觸媒的實驗結果；和

第 12 圖為在進料裡低濃度水對轉化率之影響的圖表。

圖號說明

- | | |
|---------------------|-----------------|
| 8 : 進流 | 10 : 烷基化反應器 |
| 12 : 反應器 10 中之多層觸媒床 | |
| 14 : 出流 | 16 : 苯分餾塔 |
| 18 : 塔 16 之頂部物流 | 20 : 塔 16 之底部物流 |
| 22 : 乙基苯分餾塔 | 24 : 乙基苯產物物流 |
| 26 : 塔 22 之底部物流 | 28 : 第三分餾塔 |
| 30 : 塔 28 之頂部物流 | |
| 32 : 清除物流 | 40 : 乾燥塔 |

發明內容之詳細敘述

本發明之方法可以使用一種多樣的實驗方法來實行，包括一個反應容器，該反應容器定義為包含觸媒物質之反應區。可以使用單一或多層觸媒床為反應區。在以苯與乙烯進行烷基化以產生乙基苯得情況裡，可將乙烯與苯反應物在進入反應區之前混合或先預熱。本反應區可以由單一

(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)

408095

M 是一種鹼金屬陽離子，通常為鈉

X 是鹼金屬氧化物對鋁之莫耳比，和

Y 是矽／鋁之莫耳比。

雖然所有矽酸鹽和 Z S M - 5 沸石皆歸類為五面體物質，但該 Z S M - 5 物質具有如 Argauer 等人之美國專利第 3,702,886 號所述的矽酸鋁或具有如 Dwyer 之 Re 29,948 (高矽／鋁莫耳比) 的金屬有機矽酸鹽特色。另一方面，多種矽酸鹽已描述在 Grose 等人的美國專利第 4,061,724 號。該五面體型式矽酸鹽只包含較少量的鋁雜質。96 個 SiO₂ 組成之四面體單元的每一單位空隙中，矽酸鹽的鋁含量小於一個鋁原子。所以該矽酸鹽具有約 200 或更多的矽／鋁之莫耳比。Debras 等人在 supra 雜誌上詳述二種物質之間的幾個差異，包括在結構上與合成方法上之差異。

使用一種觸媒在多種烷基化過程上所遭遇問題之一為觸媒會失去促使全程烷基化的能力。也就是觸媒使烷基化時間延長而芳香族進料烷基化得愈來愈少。此烷基化單元最後必須停下來且該觸媒需再生或置換，對化學製造廠而言是一可觀的費用。該觸媒活性之損耗是因為長鍊聚合物累積在觸媒結構之表面和孔上。這種多種聚合物的累積現象通常稱為"焦結"。

雖然多種五面體型式觸媒已改善烷基化／烷基移轉化之多種特性，但焦結問題仍存在於使用觸媒之烷基化方法裡。特別地，已廣泛注意到極少水量使 Z S M - 5 型式觸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(9)

$$\frac{\text{烷基芳香產物莫耳數} \times 100}{\text{烷化劑莫耳數}}$$

顯示在實施例 1 所示之轉化值是高的且一致的。

所有的參數指出全程之觸媒安定性和明確地未顯示出先前技術所預期到的觸媒降解。

在實施例 2 裡，來自實施例 1 的觸媒係以普通之方式再生並使用實施例 1 之程序再測試以確定水對觸媒之長期影響。由試驗所得之出流組份係顯示在第 3 表。觸媒回到大概相同於與水接觸之前之反應效率，如第 6 圖所示之反應溫度安定性。出人意料地，ZSM-5 觸媒不受大量蒸氣損害。第 7 圖顯示乙基苯和二乙基苯在測試期間之濃度，而第 8 圖顯示轉化百分比和選擇性。所有的值皆在正常範圍內。

使用具 70% - 100% 單斜層和 0% - 30% 正菱形層之矽酸鹽觸媒進行同樣的實驗室規模之烷基化測試。此矽 / 鋁莫耳比為 50 - 500 且其平均結晶大小小於 0.5 微米。該觸媒另以 1000 - 1800 埃之黏合劑最大孔尺寸和小於約 50 ppm 鈉容量為其特徵。

先前的技術揭示係為蒸氣共進流至矽酸鹽觸媒以延長每一次再生期間之烷基化循環週期。Watson 等人的美國專利第 4,387,260 號和 Butler 等人的美國專利第 4,774,379 號揭示將濃度 10,000 至 100,000 ppm 水 (1% - 10%) 之蒸氣共進

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

408095

五、發明說明(3)

媒降解。(請參考,例如Watson等人的美國專利第4,387,260號,Forward等人的美國專利第4,490,570號,和Shihabi的美國專利第4,559,314號)。威信水逐漸使多種沸石結晶結構脫鋁酸鹽,不可逆地鈍化。一般工業方法會要求當使用ZSM-5觸媒時芳香族進料在烷基化法開始之前須進行脫水程序。

另一方面,Watson等人之美國專利第4,387,260號揭示多種芳香族化合物經由矽酸鹽觸媒烷基化,其中水共進料含有較佳為20,000-60,000 ppm的水。Butler等人的美國專利第4,774,379號和Watson等人的美國專利第4,387,260號也揭示在烷基化過程中將水加入以延伸矽酸觸媒之有效壽命。然而須注意,在美國專利第4,387,260號所述之蒸氣共進料裡,該案揭示觸媒的老化時間為幾小時,且有些觸媒在蒸氣為共進料時降解。

所以,經改善之多種烷基化方法需要有在全程時間中提高之五面體觸媒安定性。

發明概述

本發明係提供一種使用五面體型式觸媒經由烷化劑進行芳香族基質烷基化之方法,其中水為流至反應區之共進料用以提高觸媒安定性,其水之濃度範圍為自100

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(4)

ppm - 60,000 ppm。由具有特定範圍之結晶大小的矽酸鹽觸媒顯示該觸媒之安定程度高於先前在 supra. 資料所紀錄。在以多種測試 ZSM-5 觸媒的情況裡，所得之提高觸媒安定性的結果令人驚奇，因為其係違反所有先前有關水對 ZSM-5 觸媒之不利影響。本發明方法的結果是不再需要將芳香族進料在經由五面體觸媒烷基化之前乾燥；本發明使得在工廠操作上明顯地節省成本。

為實行本發明之方法，係將芳香族進料和水送至反應區內並使其與五面體型式觸媒接觸反應。也將烷化劑送至較佳在維持芳香族基質為氣相狀態之溫度和壓力下操作的反應區。

該操作條件是選擇在五面體型式觸媒存在之下以促進芳香族基質烷基化，其包括一個約 250°C 至約 500°C 之溫度和 200 psig 至 500 psig 之壓力。

本發明之較佳應用是苯與乙烯之烷基化以產生乙基苯。該方法較佳在氣相狀態實行。本發明之方法可以在多層床反應器中進行，其中該反應器裡具有相對於乙烯濃度之過多化學計量的苯。在較佳具體實施例中，該反應器出流係進行連續分餾以分離苯，乙基苯，多種聚烷基化組份和重分子之殘留物進入分離物流中。該乙基苯產物可在分離之後回收。

該多種聚烷基組份的物流係接至分離式烷基移轉化反應器或回流至烷基化反應器以進行烷基移轉化至所想要之單烷基化產物，其係與芳香族進料之烷基化同時進行。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

修正 88.9.24 民國 88 年 9 月呈
本 年 月 日
補充

五、發明說明 (5)

在本發明之具體實施例中，觸媒包含以 7408095 100 % 單斜層和 0 - 30 % 正菱形層為其特徵的矽酸鹽，其含有 10 - 60 % 耐火氧化物之黏合劑。已發現氧化鋁為一種適合之黏合劑。該矽 / 鋁莫耳比為 50 - 500 且其平均結晶大小小於 0.5 微米。該觸媒另以 1000 - 1800 埃之黏合劑最大孔尺寸和小於約 50 ppm 之鈉容量為其特徵。

本發明所用的矽酸鹽觸媒係依習知方法與耐火氧化物之黏合劑調配而成。但該耐火氧化物黏合劑之孔尺寸較大（相較於習知用來形成分子篩觸媒粒子者）。明確言之，用於將矽酸鹽觸媒併入觸媒粒子所用之黏合劑的最大孔尺寸為約 1000 - 1800 埃。該矽酸鹽分子篩本身較好具有約 0.5 微米以下之平均結晶大小。矽酸鹽晶體結構通常之孔尺寸為約 5 至 6 埃，通常不超過 7 埃。

用於本發明之較佳耐火黏合劑為平均最大孔尺寸約 1000 - 1800 埃之氧化鋁。推測使用上述較大孔尺寸之黏合劑，如氧化鋁，則當以矽酸鹽作為烷基化反應觸媒時，該黏合劑不致產生限制擴散因素，但本案發並不限於此理論。本發明中，觸媒粒子本身可為任何尺寸，但典型地具有 0.3 公分（1 / 8 英寸）之直徑。

圖示之簡單說明

第 1 圖是本發明之方法的概要圖示；

第 2 - 5 圖為顯示自共進料之 3 % 蒸氣物至 Z S M -

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(5-1)

5 觸媒所得的實驗結果的圖表；

第 6 - 8 圖為第 2 - 5 圖之 Z S M - 5 觸媒再生後的功效之圖表；

第 9 - 11 圖為顯示以共進料之 3 % 蒸氣至具有減小粒子大小之矽酸鹽觸媒的實驗結果；和

第 12 圖為在進料裡低濃度水對轉化率之影響的圖表。

圖號說明

- | | |
|---------------------|-----------------|
| 8 : 進流 | 10 : 烷基化反應器 |
| 12 : 反應器 10 中之多層觸媒床 | |
| 14 : 出流 | 16 : 苯分餾塔 |
| 18 : 塔 16 之頂部物流 | 20 : 塔 16 之底部物流 |
| 22 : 乙基苯分餾塔 | 24 : 乙基苯產物物流 |
| 26 : 塔 22 之底部物流 | 28 : 第三分餾塔 |
| 30 : 塔 28 之頂部物流 | |
| 32 : 清除物流 | 40 : 乾燥塔 |

發明內容之詳細敘述

本發明之方法可以使用一種多樣的實驗方法來實行，包括一個反應容器，該反應容器定義為包含觸媒物質之反應區。可以使用單一或多層觸媒床為反應區。在以苯與乙烯進行烷基化以產生乙基苯得情況裡，可將乙烯與苯反應物在進入反應區之前混合或先預熱。本反應區可以由單一

(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)

或多層觸媒床組成，其中反應物在反應條件下與觸媒接觸。該反應產物在一可控制之滯留時間之後自反應區取出且然後以傳統技術收集和分離。

烷基化反應之產物包含乙基苯、未反應的苯、多種聚烷基芳香族和重分子之殘留物。過多的苯與多種聚烷基芳香族通常回流至反應區而重分子之殘留物則當作清除物流退出。另一選擇性方法係將多種聚烷基芳香族送入多種聚烷基芳香族可反應至乙基苯後停止的分離式烷基移轉化反應器。

本發明方法所用之觸媒選擇在約 250 °C 至約 500 °C 之溫度和在約 200 psi 至約 500 psi 之壓力下產生乙基苯。該烷基化反應是放熱反應，導致自反應器進口到反應器出口之正溫度差約為 20 - 100 °C。

烷化劑對可烷基化芳香族基質的莫耳比可根據所想要的反應產物而改變。通常使用相對於烷化劑之幾乎過多計量的芳香族進料。例如，當乙烯用於苯的烷基化以產生乙基苯時，該可烷基化基質對乙烯的莫耳比應在苯比乙烯為 2 : 1 - 20 : 1 的範圍內。無論如何，使用幾乎超過化學計量之可烷基化基質。

烷基化 / 烷基移轉化反應的另一個決定性因素是反應物與觸媒床接觸的時間，以空間速率表示。根據可烷基化之基質的空間速率通常為 30 - 200 小時⁻¹。烷基化本發明之多種芳香族化合物所用的方法參數和程序的更進一步細節請參考 Butler 等人之美國專利第 4,744,379

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明(7)

號。

第1圖係顯示一個適合本發明方法之烷基化/烷基移轉化反應的程序的例子。包含多種芳香烴(例如典型為苯)之進流係通過乾燥塔40。該苯可包含如700ppm之多水量,但現在目前工廠標準需要芳香族進料的最大水量小於50ppm。典型地,該乾燥塔40係以蒸餾法將水和苯分離,雖然也可以使用其他乾燥進料之方法。

一種烷化劑(例如乙烯)同時注入至包含多層觸媒床12的反應器。因烷基化反應是高放熱性,反應物為了程序控制目的可以注入反應器裡的多重位置。源自反應器

10之出流14係接到一或多個自反應器出流分離苯的苯分餾塔16。頂部物流18自苯分餾塔回流至進流8並合流至烷基化反應器10。源自苯分餾塔16之底部物流

20係接至分離和發現乙基苯產物物流24的乙基苯分餾塔22。源自苯分餾塔之底部物流26係接至第三分餾塔28,該塔中將包含多種聚烷基芳香物的頂部物流30,分離並回流至烷基反應器進行烷基移轉化。經回流之聚烷基芳香物物流可以包含例如多種二-和三乙基苯,二甲苯,苯乙烯,對異丙基苯,丙基苯。二者擇其一地,該聚烷基芳香物物流可以接至分離烷基移轉化單元(未顯示)。

將較高沸點之重分子殘留物質自第三分餾塔28清除至清除物流32。該清除物流可能包含例如萘、二-和三丙基甲烷和乙烷及其他高碳數之芳香族化合物。

傾發現五面體物質,特別是ZSM-5和矽酸鹽型式

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明(8)

沸石，為烷基化／烷基移轉化方法之所適用觸媒。雖然結構相似但該觸媒也展現與前述觸媒諸多顯然不同處。最重要的差別之一已知是廣泛揭示的 Z S M - 5 型式觸媒對極少量水之敏感性。本申請人已研究使用矽酸鹽和市售可獲得之 Z S M - 5 觸媒進行之多種烷基化／烷基移轉化方法，而得到另人驚訝的結果，當用於上述方法時觸媒之安定性皆未因水加入程序中而惡化。相對的，安定性增加。當如此應用時，應了解安定性係指觸媒將進料轉化成所要產物的能力，該能力係以使反應持續進行期間內之時間為函數作測量。

在一組實驗中，將水 (3 0 , 0 0 0 p p m) 加至反應器，如此可快又清楚地確定水之添加效率。第 1 表顯示使用在以下詳述之各個例子之操作參數。

如第 2 表所示，在將幾乎完全的水量加入反應之後 Z S M - 5 觸媒持續有效地催化烷基化反應。這是一個驚人的結果並與此項授與引證案相違背，其係清楚地描述極少量的水會快速地使 Z S M - 5 觸媒鈍化。第 2 圖表示在反應容器上各個不同的點之所得溫度。測試期間溫度維持相當穩定常數，指出烷基反應持續放熱和觸媒幾乎沒有降解。特別地，當水在運轉的第二天開始飼進時沒有明顯看到溫度改變。第 3 和 4 圖顯示出流的各種不同組份。對二甲苯是乙基苯產物裡主要的污染物質。所有這些組份濃度皆在預期範圍之內。第 5 圖顯示製造乙基苯時的轉化百分比和程序選擇性。為此，轉化率係為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明(9)

$$\frac{\text{烷基芳香產物莫耳數} \times 100}{\text{烷化劑莫耳數}}$$

顯示在實施例 1 所示之轉化值是高的且一致的。

所有的參數指出全程之觸媒安定性和明確地未顯示出先前技術所預期到的觸媒降解。

在實施例 2 裡，來自實施例 1 的觸媒係以普通之方式再生並使用實施例 1 之程序再測試以確定水對觸媒之長期影響。由試驗所得之出流組份係顯示在第 3 表。觸媒回到大概相同於與水接觸之前之反應效率，如第 6 圖所示之反應溫度安定性。出人意料地，ZSM-5 觸媒不受大量蒸氣損害。第 7 圖顯示乙基苯和二乙基苯在測試期間之濃度，而第 8 圖顯示轉化百分比和選擇性。所有的值皆在正常範圍內。

使用具 70% - 100% 單斜層和 0% - 30% 正菱形層之矽酸鹽觸媒進行同樣的實驗室規模之烷基化測試。此矽/鋁莫耳比為 50 - 500 且其平均結晶大小小於 0.5 微米。該觸媒另以 1000 - 1800 埃之黏合劑最大孔尺寸和小於約 50 ppm 鈉容量為其特徵。

先前的技術揭示係為蒸氣共進流至矽酸鹽觸媒以延長每一次再生期間之烷基化循環週期。Watson 等人的美國專利第 4,387,260 號和 Butler 等人的美國專利第 4,774,379 號揭示將濃度 10,000 至 100,000 ppm 水 (1% - 10%) 之蒸氣共進

(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)

流係流至烷基化反應器。然而在上述紀錄的降解測試中看出有一些。

第4表顯示以矽酸鹽觸媒進行出流組成物之實驗室反應器測試。經由矽酸鹽觸媒而產生並顯示在第4表的烷基化反應器之出流組成物，其係皆在可接受之範圍內。第9圖是一個乙基苯和二-乙基苯之全程濃度的圖表和第10圖表示轉化百分比和選擇性。所有參數皆在可接受之範圍內。

在實施例3所示的在實驗程序期間，測試第9天時中斷苯進料，只留乙烯和水與觸媒接觸。預期乙烯將在觸媒裡立即聚合，造成大量的焦結且完全停止實驗室運作。明顯地，在修改實驗錯誤後，觸媒操作如測試前一樣好，其可在第11圖看到證明。

實施例4說明本發明之ZSM-5觸媒忍受低濃度水(例如苯進料裡所含)而不用進行乾燥程序之能力，如此發現。使用第1圖表示之一般設備配置圖以進行一個工廠規模試驗。第12圖顯示進料水量在轉化百分比沒有明顯的效應。申請者已能排除自烷基化程序中移除水之步驟，其係可明顯節省成本。

本發明之方法可以利用下列實施例進一步地舉例說明，但並不以此限制本發明之範圍，

本發明之範圍在僅以附錄之專利申請範圍說明之。

實施例1

五、發明說明 (11)

將具有 20 到 40 網目之粒子大小分佈之十公撮市售之 Z S M - 5 型式觸媒導入實驗室規模反應器。觸媒在進行本運轉之前已再生 4 次。整晚加熱以乾燥觸媒直到在周圍壓力下氮流量達溫度 150 °C。溫度增加至 200 °C 時，將苯與約 10 % 之多種聚烷基苯混合，再以 11.6 毫升 / 分鐘的速率流至反應器。之後將壓力增加至 300 p s i g 且溫度上升至 400 °C。當整個反應器的溫度穩定之後，乙烯以 1 莫耳對 10 莫耳苯進料的比率流入反應器。在正常條件之下操作反應器 2 天以獲得基準狀況。在第二天時，開始將水泵以 0.31 毫升 / 分鐘之速率的水共飼進或 3 % 重量之苯飼進。該測試運轉 14 天。其測試條件概述如下：

第 1 表 - 測試條件

<u>參數</u>	<u>值</u>
溫度	400 °C
壓力	300 p s i g
進料速率	11.6 毫升 / 分鐘
苯 L H S V	70 每小時
乙烯速率	291 標準毫升 / 分鐘
苯 / 乙烯	10 / 1 莫耳
水速率	0.31 毫升 / 分鐘

使用 Z S M - 5 觸媒之測試結果概述在第 2 表。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(12)

第2表 - 出流組份

測試期間(天數)	乙基苯(重量%)	苯(重量%)	間-二-乙基苯(重量%)	轉化率(%)
2	14.07	77.88	2.24	99.0
3	14.12	77.92	2.24	99.0
4	13.33	78.13	2.54	98.9
7	12.77	78.13	2.54	98.9
8	12.75	78.41	2.73	99.7
9	12.64	78.63	2.71	99.2
11	12.89	77.86	2.89	98.9
12	12.78	77.65	3.01	98.9
13	12.75	78.03	2.88	99.0

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

實施例 2

實施例 1 所用之觸媒以普通方式再生，直到物流裡全是 100% 空氣，沒有反應產生的熱存在。然後在溫度 500℃ 下加熱反應器經 12 小時將再生作用完成。以氮氣和空氣之混合物來清洗系統，直到反應產生的熱通過反應器。慢慢增加清除物流之空氣量並以相同程序重復該測試。結果顯示在下列第 3 表。

五、發明說明(13)

第3表 - 出流組份

測試期間(天數)	乙基苯(重量%)	苯(重量%)	間-二-乙基苯(重量%)	轉化率(%)
2	13.51	77.35	2.59	99.5
3	13.52	77.06	2.77	99.2
4	13.47	77.16	2.77	99.7
5	13.13	77.57	2.79	99.5
6	13.09	77.47	2.87	99.5
7	13.22	77.13	2.95	99.7
8	14.15	76.22	2.96	99.8
9	13.25	77.13	2.96	99.6
10	13.19	77.01	2.98	99.6
11	13.04	77.29	2.99	99.4
12	12.84	77.48	2.99	99.2
13	12.86	76.46	3.30	99.5

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

實施例3

重複實施例1之程序，不同的是觸媒是一種具有76-93%之結晶度，64%單斜層，平均結晶大小為0.41微米，最大孔體積為1763埃和Si/Al莫耳比為114之矽酸鹽。結果顯示在第4表。

五、發明說明(14)

第4表 - 出流組份

測試期間(天數)	乙基苯(重量%)	苯(重量%)	間-二-乙基苯(重量%)	轉化率(%)
1	13.74	79.14	2.29	99.3
2	13.64	79.31	2.26	99.5
3	13.68	79.24	2.28	99.5
4	13.91	78.82	2.34	99.3
5	13.56	79.29	2.31	99.3
6	13.16	79.28	2.42	99.1
7	14.13	76.57	2.97	99.0
8	13.07	78.10	2.80	98.4
9	12.76	79.34	2.51	99.1
10	12.36	79.87	2.45	99.5
11	12.49	78.93	2.71	99.5
12	12.46	78.66	2.80	98.9
13	12.66	78.45	2.80	99.2
14	12.34	78.84	2.77	98.8

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

實施例 4

將 Z S M - 5 觸媒以標準裝載程序載入工廠規模烷基化反應器。觸媒物質之平均裝載密度為 27.7 磅 / 立方英尺。然後在下列條件下操作反應器：

溫度： 350 - 450 °C

壓力： 200 - 500 p s i

五、發明說明(15)

苯進料速率：40,000 - 46,000 10^6 磅/天

乙烯速率：800 - 1,800 10^6 磅/天

一天取一次苯進料樣品並測定水量。每天偵測轉化百分比。

上述之具體實施例是用來詳細說明本發明之目的，特徵及功效，對於熟悉該項技藝人士而言，根據上述說明可能對該具體實施例作部分變更或修改，而不脫離出本發明之精神範疇，所以，本發明之專利範圍，僅是由附錄之申請專利範圍來加以說明。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱：以提高之觸媒安定性進行之烷基化法)
 本發明係關於使用一種五面體型式觸媒進行多種烷基芳香族基質的方法，其中該觸媒因水之存在而安定。芳香族基質(例如苯)經由包含ZSM-5與矽酸鹽型式的五面體型式觸媒與烷化劑(例如乙烯)進行反應。本發明之方法可使用芳香族進料而不須乾燥以去除水。一直以來需要藉由例如蒸餾法以移除進料內的水，因為已發現極微量水明顯地使多種五面體型式觸媒降解。本發明之方法揭示在100-100,000 ppm水量存在之下使用多種五面體觸媒進行烷基化，可提高觸媒之安定性。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱：)

ALKYLATION PROCESS WITH ENHANCED CATALYST STABILITY

A process for alkylating aromatic substrates using a pentasil type catalyst is disclosed wherein the catalyst is stabilized by the presence of water. An aromatic substrate, such as benzene, is reacted with an alkylating agent, such as ethylene, over a pentasil type catalyst, including ZSM-5 and silicalite types. The aromatic feedstock may be used without drying to remove water in the process of the present invention. It has been heretofore necessary to remove water from the feedstock by, for instance distillation, since even trace amounts of water had been found to markedly degrade many catalysts of the pentasil type. The process of the present invention discloses the use of pentasil catalysts for alkylation in the presence of 100-100,000 ppm water to yield enhanced catalyst stability.

訂

線

修正 88.9.29
本 年 2 月 日
補充

六、申請專利範圍

附件 A : 第 86117327 號 專利 申請 案
中文 申請 專利 範圍 修正 本

民國 88 年 9 月 修正

1 . 一 種 芳 香 族 化 合 物 烷 基 化 之 方 法 ， 該 方 法 之 步 驟 包 括 :

(a) 將 包 含 芳 香 族 基 質 之 進 料 送 入 反 應 區 ， 該 進 料 包 含 超 過 1 0 0 p p m 水 ；

(b) 將 進 料 與 五 面 體 型 式 觸 媒 接 觸 ；

(c) 將 烷 化 劑 送 至 反 應 區 ；

(d) 在 溫 度 和 壓 力 條 件 下 反 應 區 以 烷 化 劑 進 行 芳 香 族 基 質 的 烷 基 化 ； 和

(e) 自 反 應 區 回 收 經 烷 基 化 之 芳 香 族 基 質 。

2 . 根 據 申 請 專 利 範 圍 第 1 項 的 方 法 ， 其 中 進 料 包 括 1 0 0 - 7 0 0 p p m 水 。

3 . 根 據 申 請 專 利 範 圍 第 1 項 的 方 法 ， 其 中 芳 香 族 基 質 包 含 苯 和 烷 化 劑 包 含 乙 烯 。

4 . 根 據 申 請 專 利 範 圍 第 1 項 的 方 法 ， 其 中 五 面 體 觸 媒 包 括 Z S M - 5 沸 石 。

5 . 根 據 申 請 專 利 範 圍 第 1 項 的 方 法 ， 其 中 五 面 體 觸 媒 包 括 一 種 矽 酸 鹽 型 沸 石 。

6 . 根 據 申 請 專 利 範 圍 第 5 項 的 方 法 ， 其 中 五 面 體 觸 媒 的 平 均 結 晶 大 小 小 於 0 . 5 0 微 米 ， 黏 合 劑 最 大 孔 尺 寸 為 1 0 0 0 - 1 8 0 0 埃 和 S i / A l 原 子 莫 耳 比 範 圍 為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

修正 88.9.29
本 年 2 月 日
補充

六、申請專利範圍

附件 A : 第 86117327 號 專利 申請 案
中文 申請 專利 範圍 修正 本

民國 88 年 9 月 修正

1 . 一種 芳香 族 化合物 烷基 化 之 方法 , 該 方法 之 步驟 包括 :

(a) 將 包含 芳香 族 基質 之 進料 送入 反應 區 , 該 進料 包含 超過 1 0 0 p p m 水 ;

(b) 將 進料 與 五面 體 型式 觸媒 接觸 ;

(c) 將 烷化 劑 送至 反應 區 ;

(d) 在 溫度 和 壓力 條件 下 反應 區 以 烷化 劑 進行 芳香 族 基質 的 烷基 化 ; 和

(e) 自 反應 區 回收 經 烷基 化 之 芳香 族 基質 。

2 . 根據 申請 專利 範圍 第 1 項 的 方法 , 其中 進料 包括 1 0 0 - 7 0 0 p p m 水 。

3 . 根據 申請 專利 範圍 第 1 項 的 方法 , 其中 芳香 族 基質 包含 苯 和 烷化 劑 包含 乙 烯 。

4 . 根據 申請 專利 範圍 第 1 項 的 方法 , 其中 五面 體 觸媒 包括 Z S M - 5 沸石 。

5 . 根據 申請 專利 範圍 第 1 項 的 方法 , 其中 五面 體 觸媒 包括 一種 矽 酸 鹽 型 沸石 。

6 . 根據 申請 專利 範圍 第 5 項 的 方法 , 其中 五面 體 觸媒 的 平均 結晶 大小 小於 0 . 5 0 微米 , 黏合 劑 最大 孔 尺寸 為 1 0 0 0 - 1 8 0 0 埃 和 S i / A l 原子 莫耳 比 範圍 為

(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

50 - 500。

7. 根據申請專利範圍第6項的方法，其中五面體觸媒具有小於50 ppm 鈉容量。

8. 根據申請專利範圍第6項的方法，其中五面體觸媒的90%結晶具有小於0.70微米之粒子大小。

9. 根據申請專利範圍第1項的方法，其中溫度與壓力條件包括250℃至500℃之溫度和200 psi至500 psi之壓力。

10. 根據申請專利範圍第1項的方法，其中進料也包含多烷基化的烴類。

11. 根據申請專利範圍第10項的方法，其中多烷基化的烴類包含幾乎10%之進料物質。

12. 一種芳香族化合物烷基化之方法，該方法之步驟包括：

(a) 將包含芳香族物質之進料送入一個反應區；

(b) 將一有效水量注入反應區；

(c) 將進料與ZSM-5型式觸媒接觸；

(d) 將烷化劑送至反應區；

(e) 在溫度和壓力條件下反應區以烷化劑進行芳香族基質的烷基化；和

(f) 自反應區回收經烷基化之芳香族基質。

13. 根據申請專利範圍第12項的方法，其中將佔芳香族化合物重量700 - 100,000 ppm的水送入反應區中。

六、申請專利範圍

1 4 . 根據申請專利範圍第 1 2 項的方法，其中將佔芳香族化合物重量 3 0 , 0 0 0 p p m 的水送入反應區中。

1 5 . 根據申請專利範圍第 1 2 項的方法，其中轉化條件包含 2 5 0 ° C 至 5 0 0 ° C 之溫度和 2 0 0 p s i 至 5 0 0 p s i 之壓力。

1 6 . 根據申請專利範圍第 1 2 項的方法，其中芳香族基質是苯且烷化劑為乙烯。

1 7 . 一種芳香族化合物烷基化之方法，該方法之步驟包括：

(a) 將包含芳香族物質之進料送入反應區；

(b) 將有效水量注入反應區；

(c) 進料與矽酸鹽型式觸媒接觸，該矽酸鹽型式觸媒具有小於 0 . 5 0 微米之平均結晶大小，S i / A l 原子莫耳比範圍為 5 0 - 5 0 0 ，並具有 1 0 0 0 - 1 8 0 0 埃之黏合劑最大孔尺寸，

(d) 將烷化劑送至反應區，

(e) 在溫度和壓力條件下反應區以烷化劑進行芳香族基質的烷基化；和

(f) 自反應區回收經烷基化之芳香族基質。

1 8 . 根據申請專利範圍第 1 7 項的方法，其中芳香族基質包含苯和烷化劑包含乙烯。

1 9 . 根據申請專利範圍第 1 7 項的方法，其中 9 0 % 結晶度的觸媒具有小於 0 . 7 0 微米之粒子大小。

(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

20 . 根據申請專利範圍第 17 項的方法，其中觸媒具有小於 50 p p m 之鈉容量。

21 . 根據申請專利範圍第 17 項的方法，其中溫度與壓力條件中包括 250 °C 至 500 °C 之溫度和 200 p s i 至 500 p s i 之壓力。

22 . 根據申請專利範圍第 17 項的方法，其中用水量為用芳香族化合物之重量為基礎的 700 p p m 至 100,000 p p m 。

23 . 根據申請專利範圍第 17 項的方法，其中用水量為用芳香族化合物之重量為基礎的 30,000 p p m 。

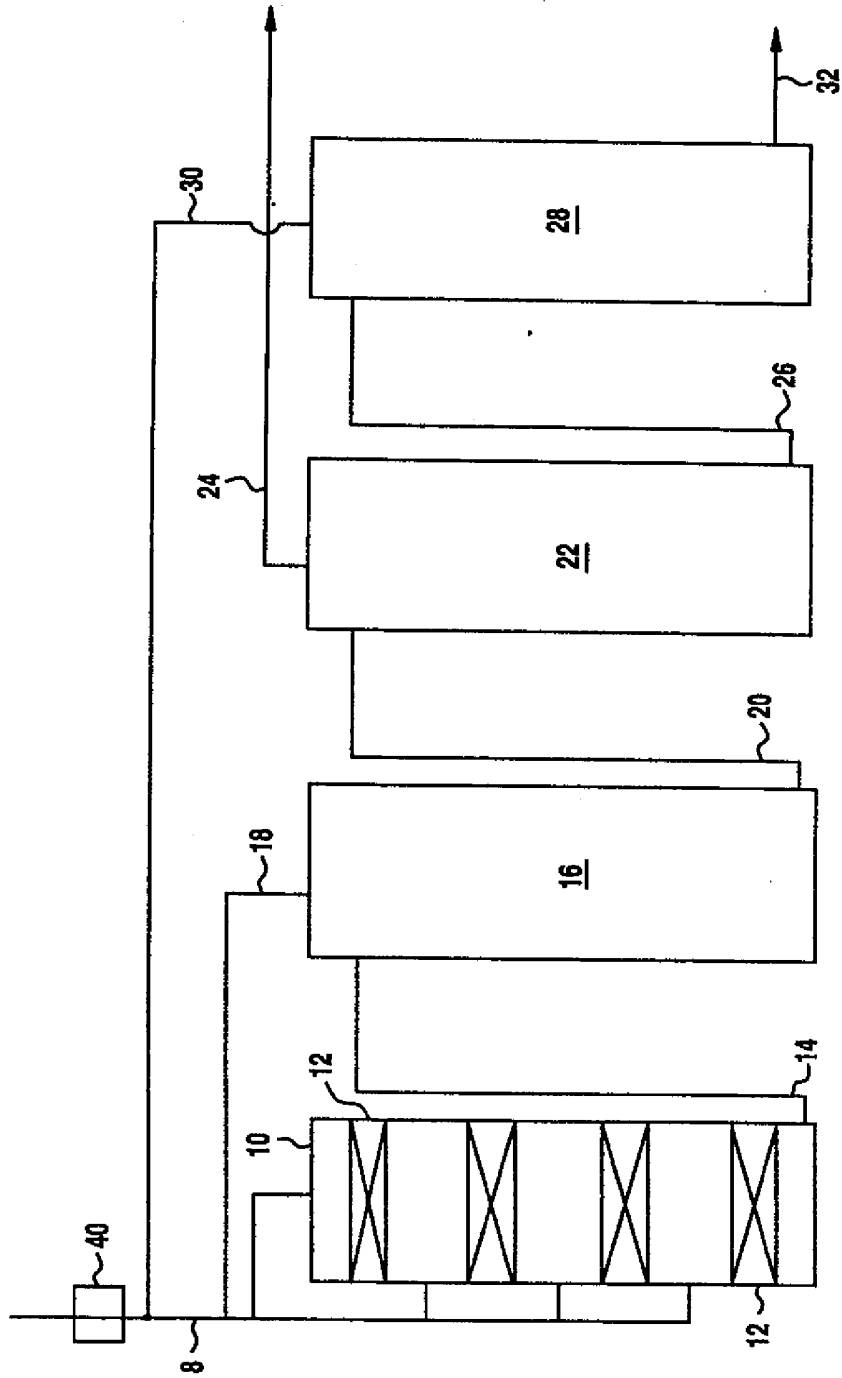
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

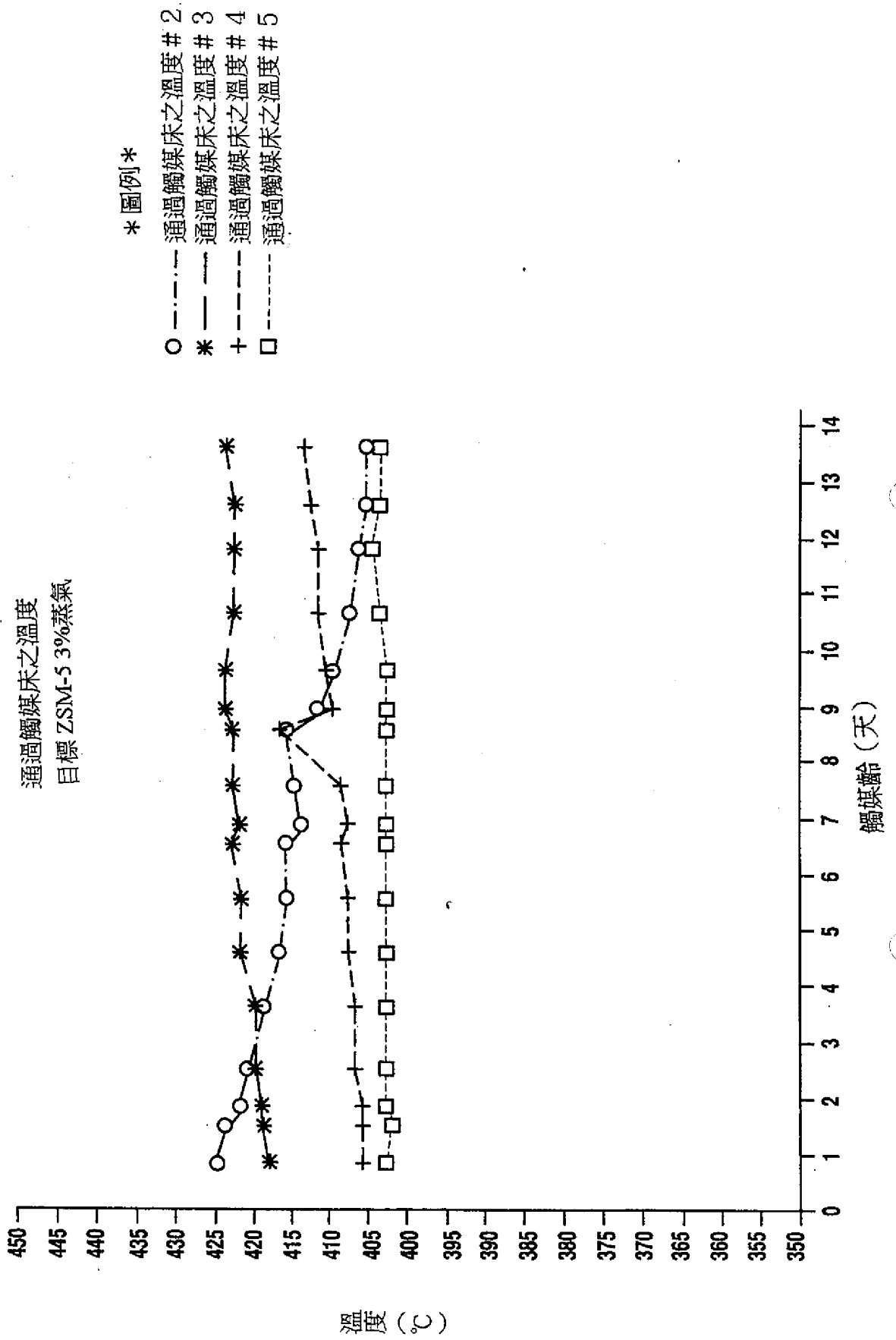
12/18

第 1 圖



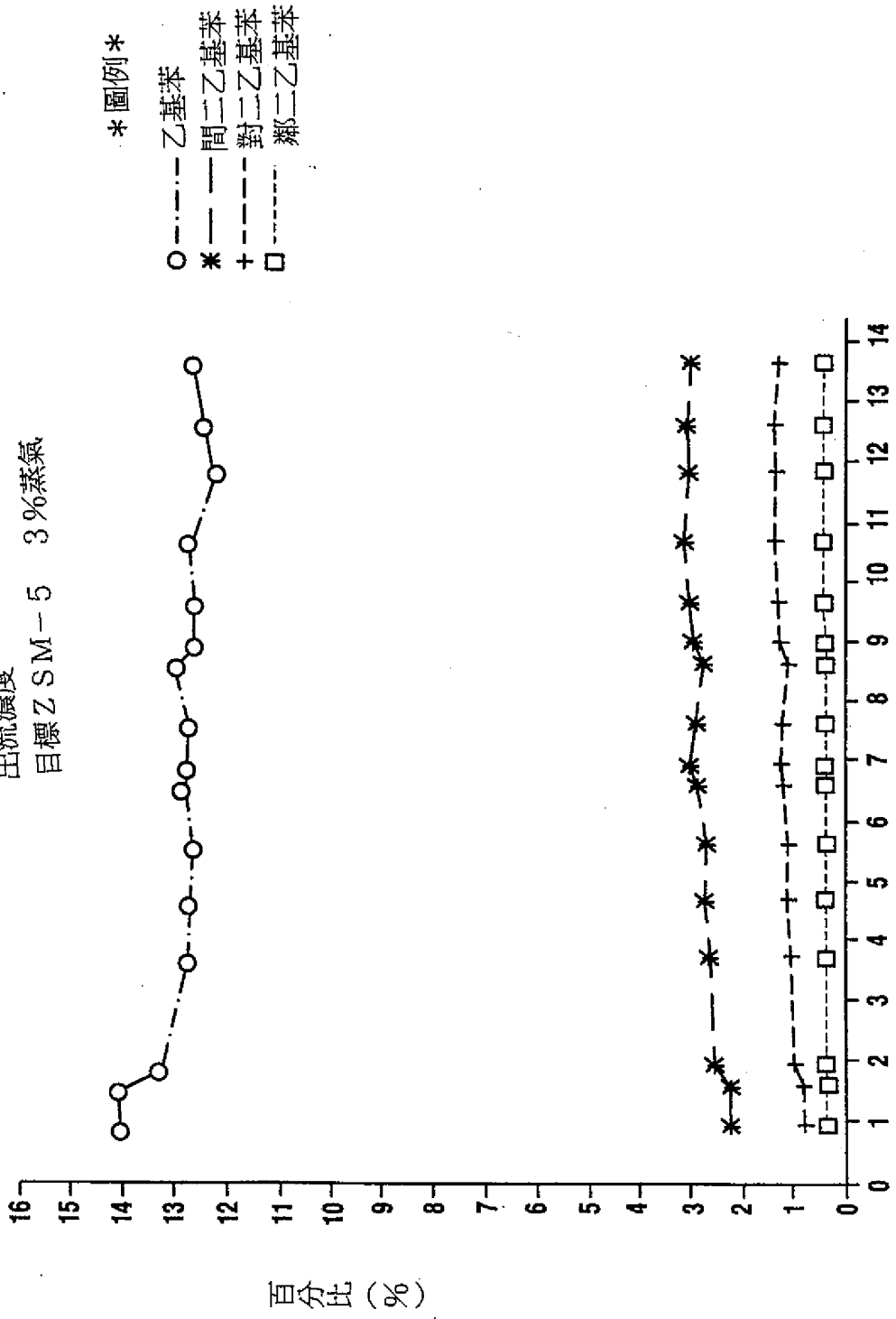
第.2 圖

通過觸媒床之溫度
目標 ZSM-5 3%蒸氣



第 3 圖

出流濃度
目標 Z SM-5 3% 蒸氣

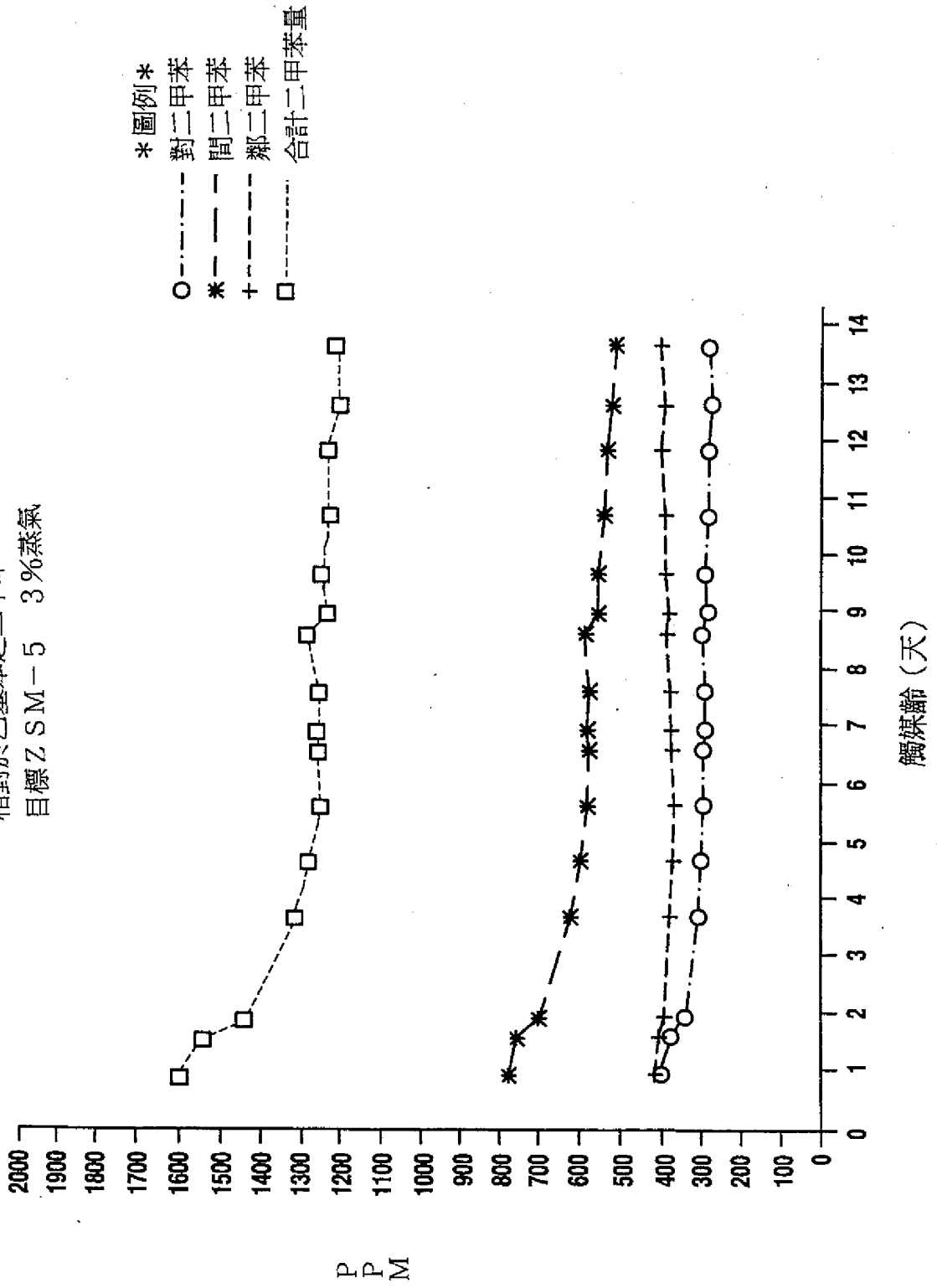


觸媒齡 (天)



第 4 圖

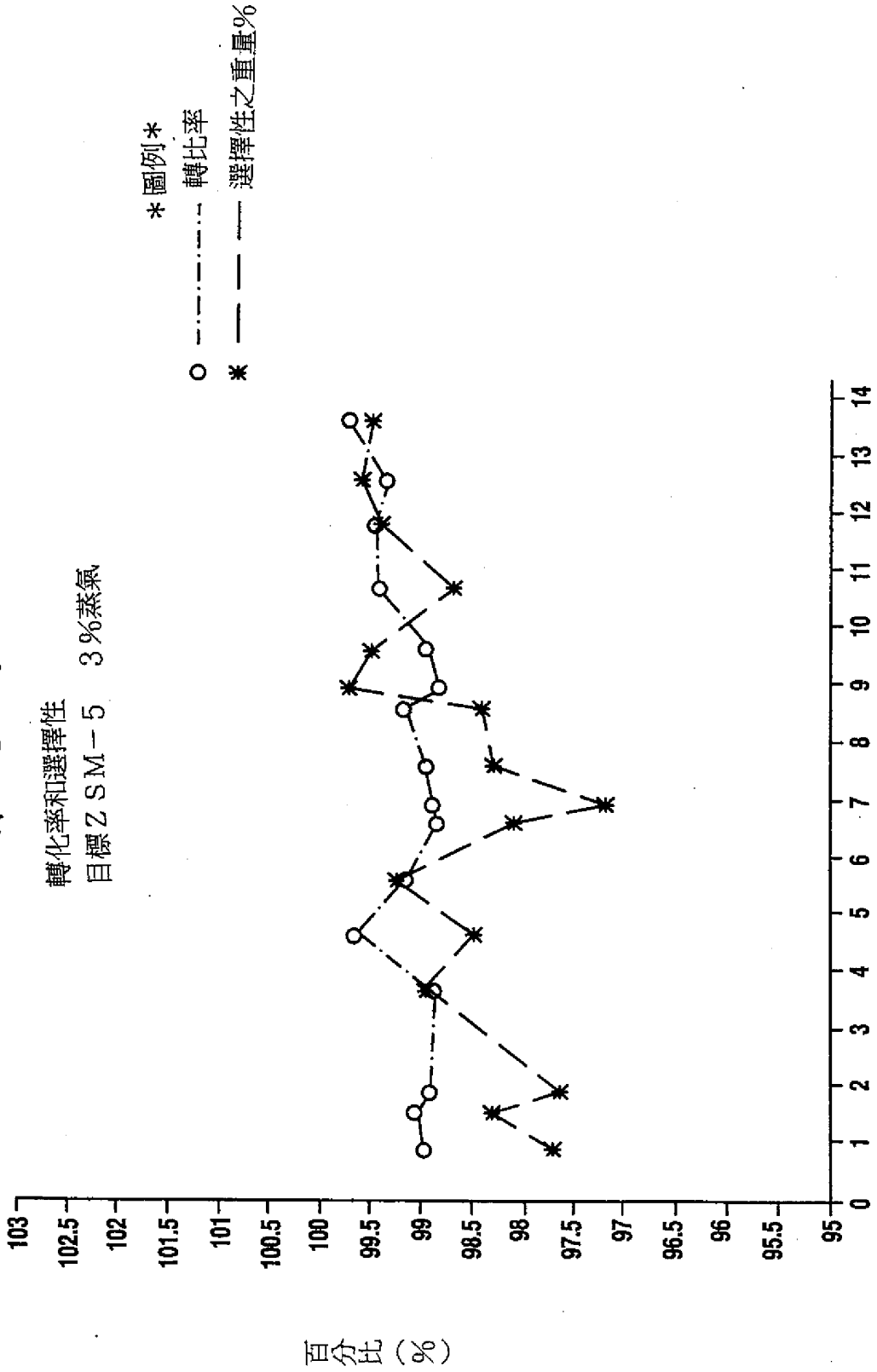
相對於乙基苯之二甲苯
 目標 ZSM-5 3% 蒸氣



觸媒齡 (天)

第 5 圖

轉化率和選擇性
目標 ZSM-5 3% 蒸氣

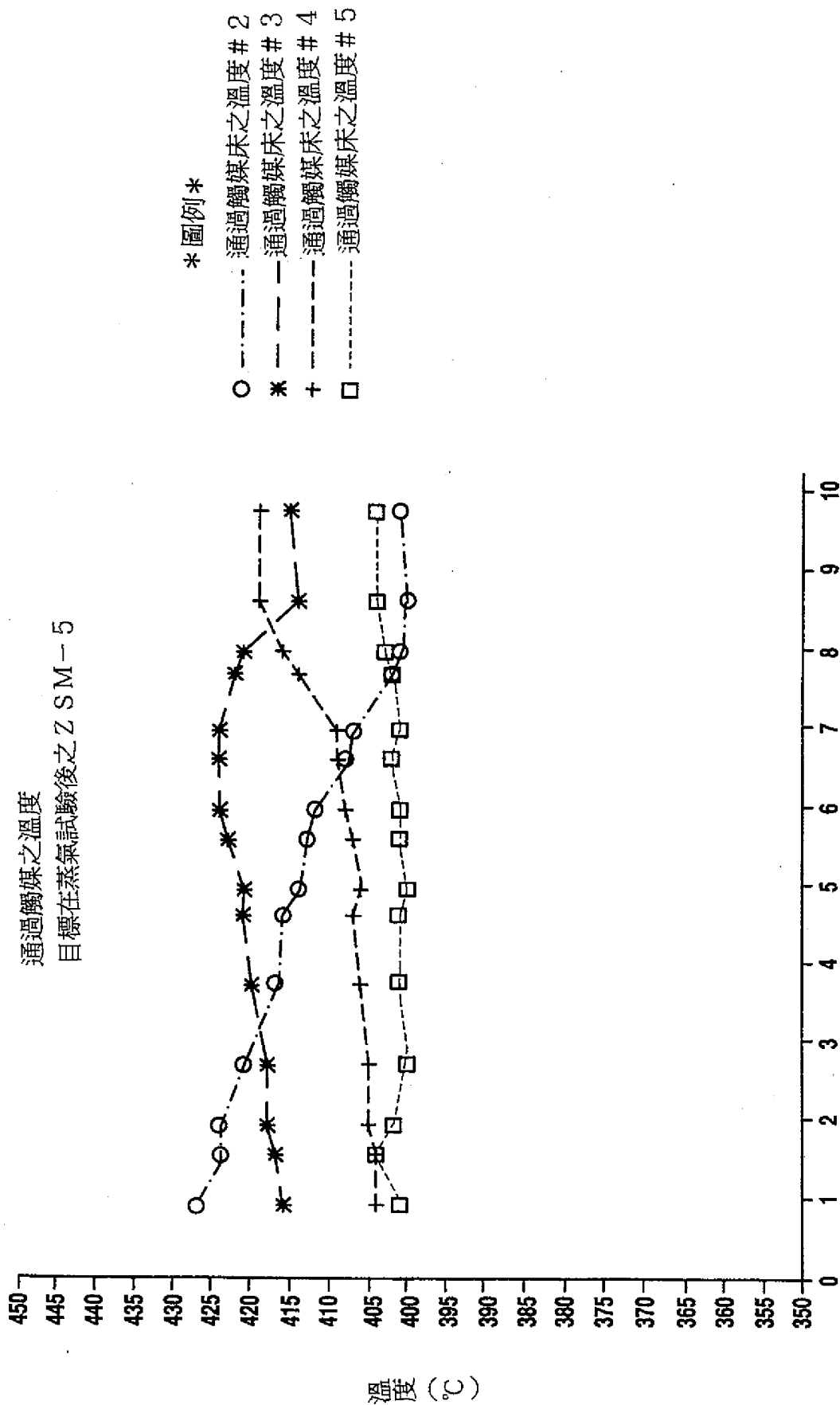


觸媒齡 (天)

百分比 (%)

第 6 圖

通過觸煤之溫度
目標在蒸氣試驗後之 Z SM-5

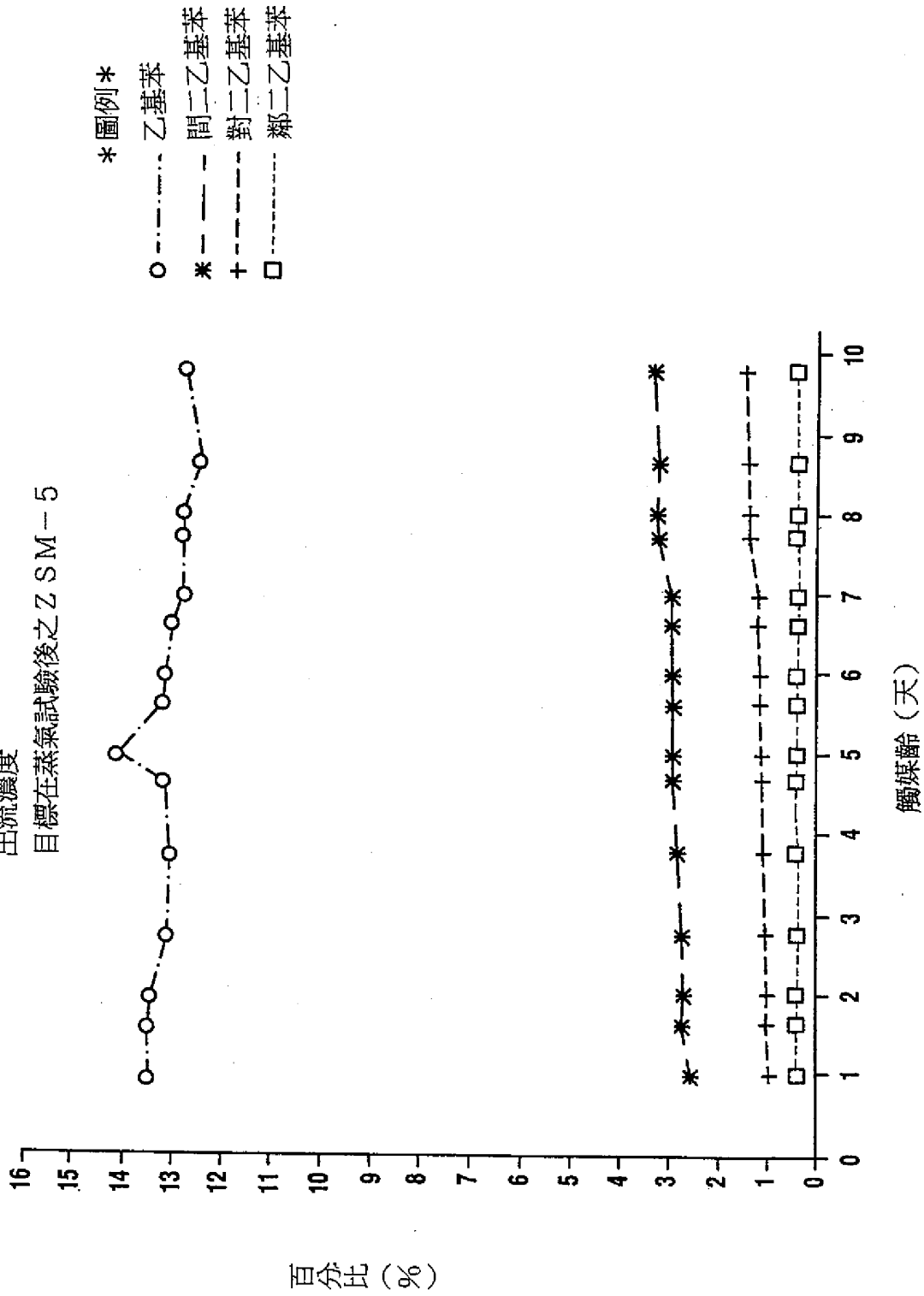


觸煤齡 (天)

溫度 (°C)

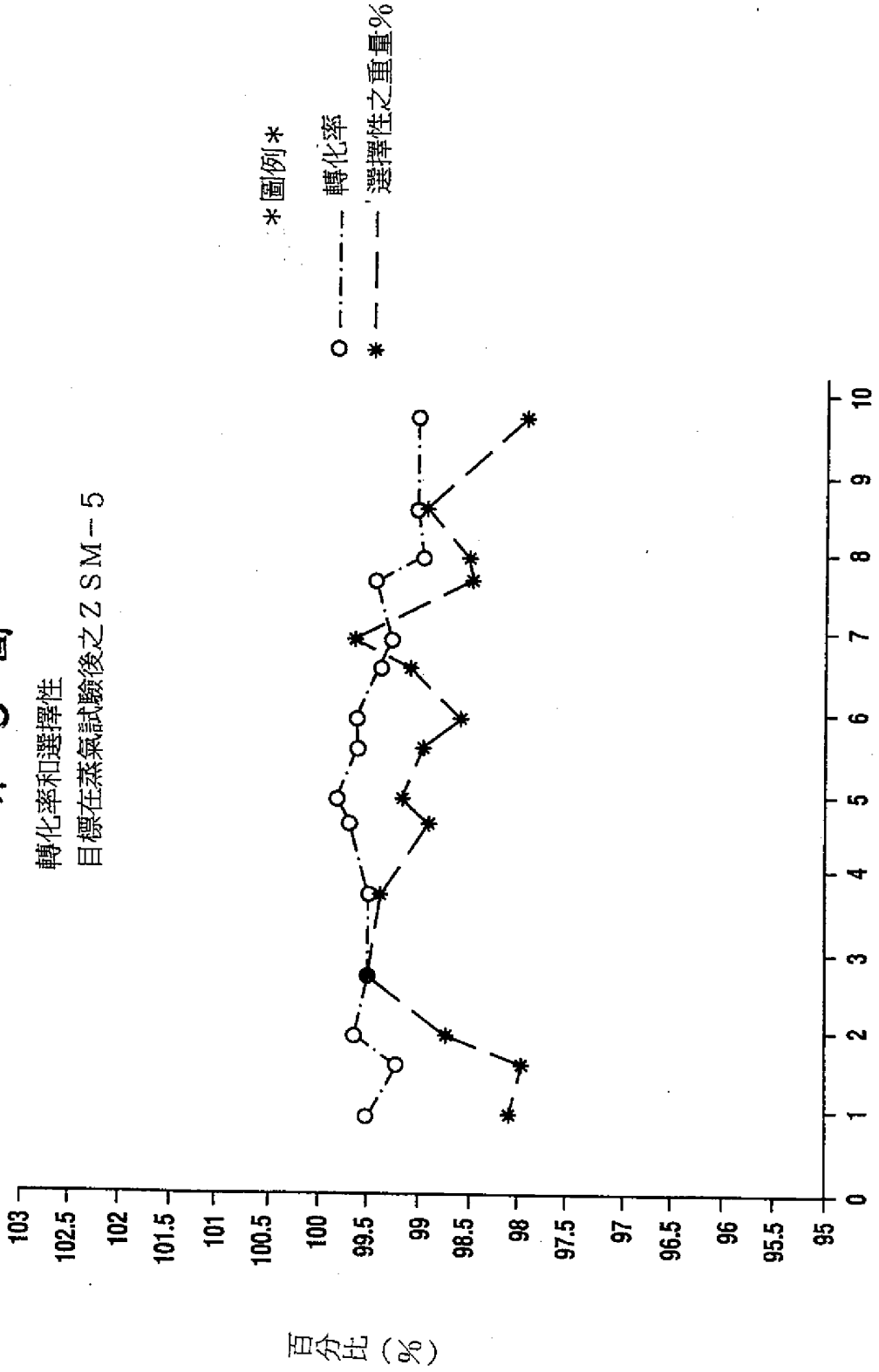
第 7 圖

出流濃度
目標在蒸氣試驗後之 ZSM-5



第 8 圖

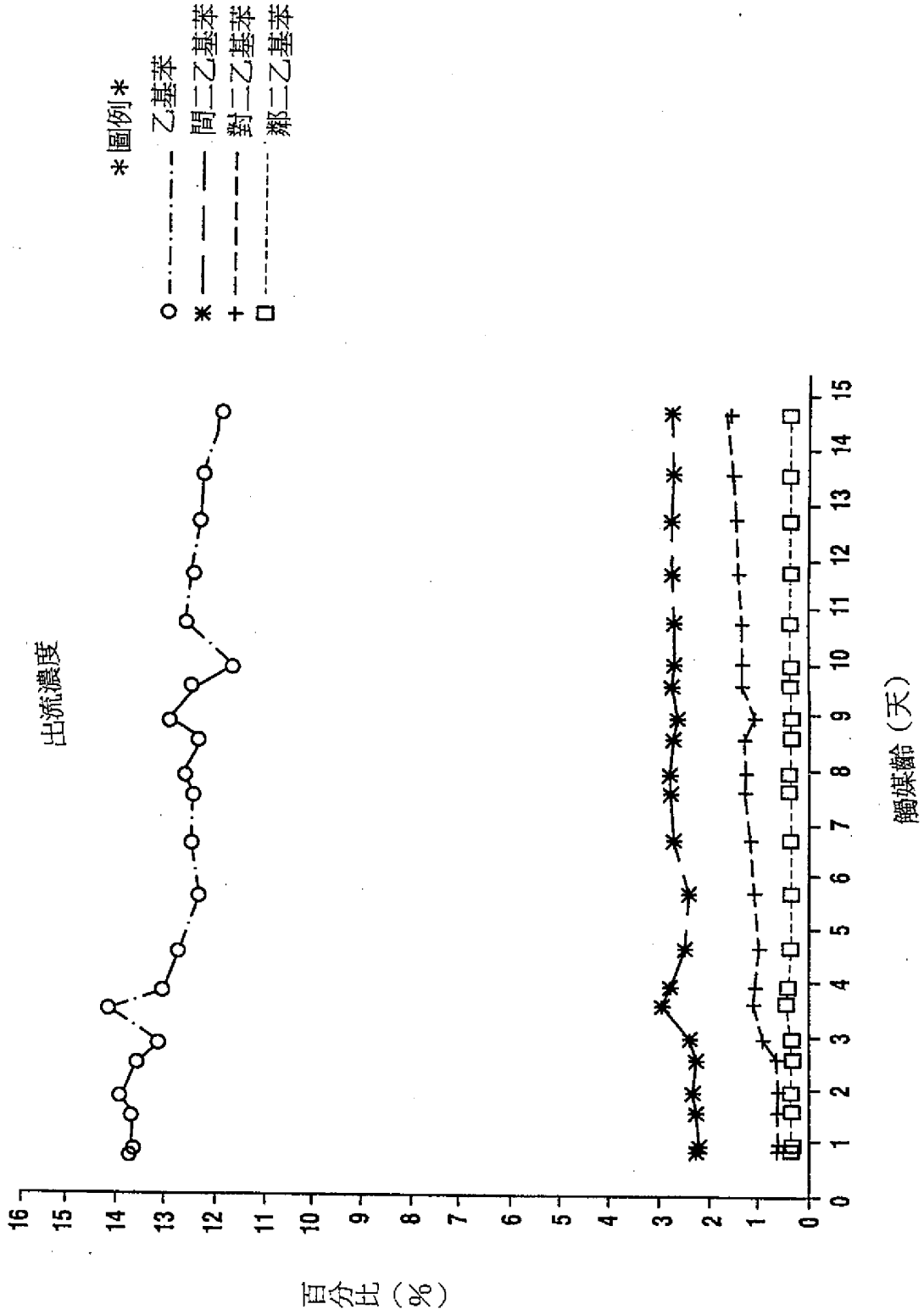
轉化率和選擇性
目標在蒸氣試驗後之 ZSM-5



觸媒齡 (天)

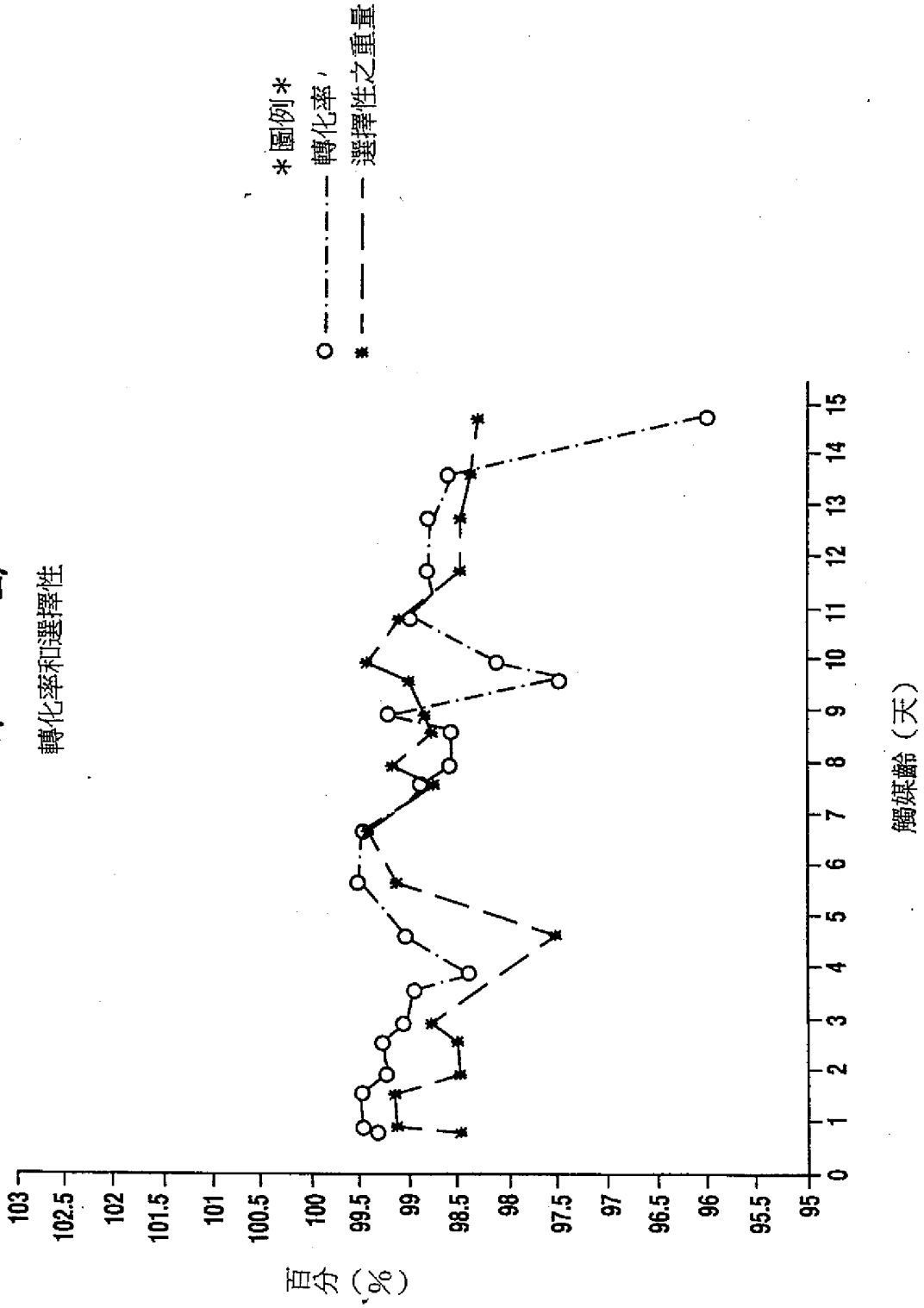
百分比 (%)

第 9 圖



408095

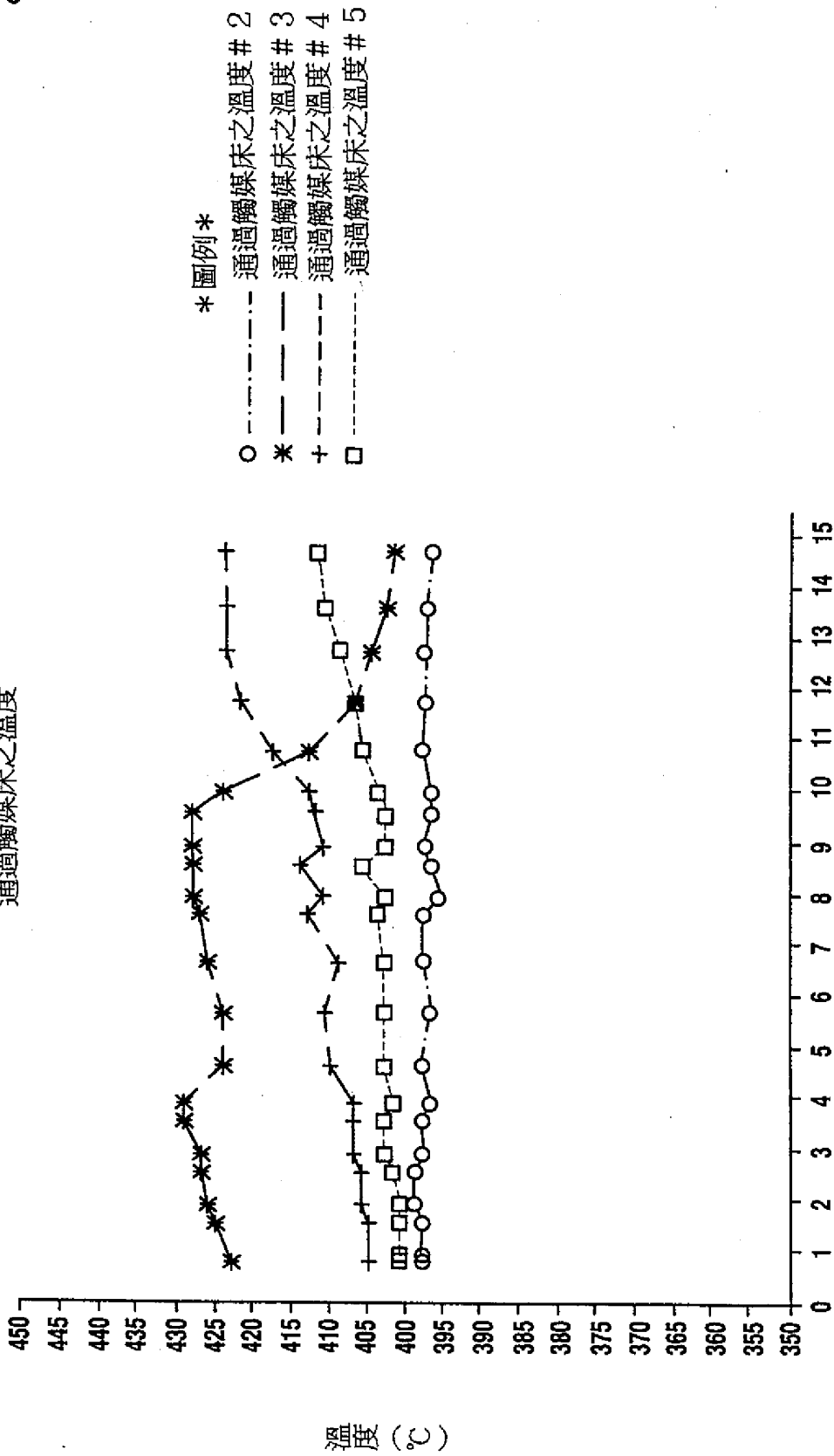
第10圖
轉化率和選擇性



408095

第11圖

通過觸媒床之溫度



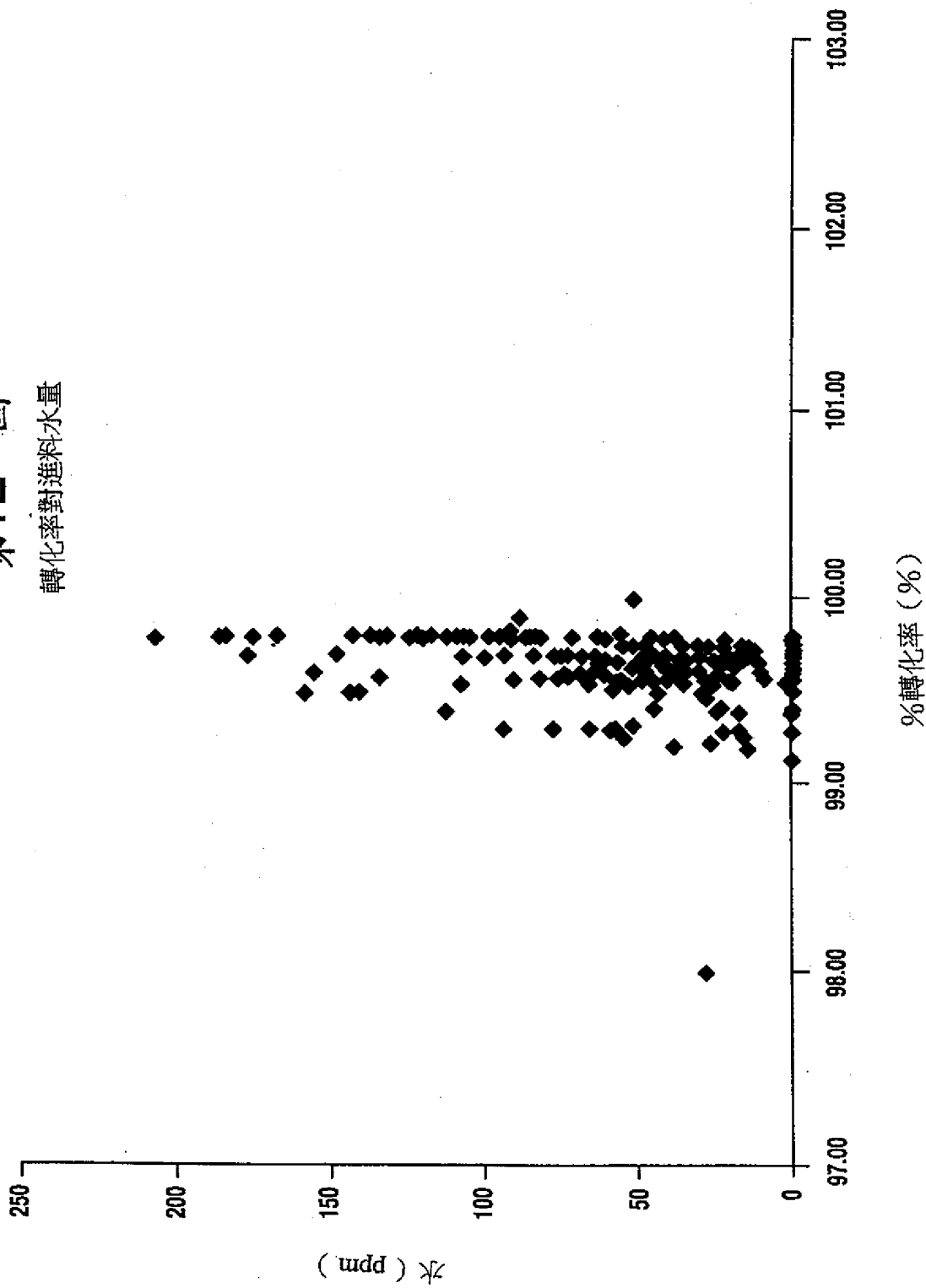
觸媒齡 (天)

溫度 (°C)

408095

第12圖

轉化率對進料水量



Handwritten notes and markings on the right side of the page, including a circled 'C' and some illegible characters.