

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：97139350

※申請日期：97年10月14日

※IPC分類：

C07C 6/12 (2006.01)

15/08 (2006.01)

B01J 29/06 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 重質芳族物質加工觸媒及使用該觸媒的方法

(英) Heavy aromatics processing catalyst and process of using the same

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. 瑞德 法蘭克

(英) 1. REID, FRANK E.

地址：(中) 美國德州海灣鎮海灣大道 5 2 0 0 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 1 人)

1. 姓名：(中) 拉分 杜倫
(英) LEVIN, DORON

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 ; 2007/10/31 ; 60/984,193 有主張優先權

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：97139350

※申請日期：97年10月14日

※IPC分類：

C07C 6/12 (2006.01)

15/08 (2006.01)

B01J 29/06 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 重質芳族物質加工觸媒及使用該觸媒的方法

(英) Heavy aromatics processing catalyst and process of using the same

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. 瑞德 法蘭克

(英) 1. REID, FRANK E.

地址：(中) 美國德州海灣鎮海灣大道 5 2 0 0 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 1 人)

1. 姓名：(中) 拉分 杜倫
(英) LEVIN, DORON

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 ; 2007/10/31 ; 60/984,193 有主張優先權

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明關於使重質芳族物質，尤其是 C₉+芳族物質轉化成更輕質芳族物質產物，特別為二甲苯的觸媒、方法及裝置。

【先前技術】

苯和二甲苯的來源是催化重組油，其係藉由將石油腦與氫的混合物與載於適度酸性載體（諸如經鹵素處理之氧化鋁）上的強氫化/去氫化觸媒（諸如鉑）接觸而製備。通常 C₆至 C₈餾份係從重組油分離且以對芳族或脂肪族物質具選擇性的溶劑萃取，以製造相對不含脂肪族物質之芳族化合物的混合物。該芳族化合物的混合物通常含有苯、甲苯及二甲苯（BTX）連同乙苯。

精煉廠亦專注於藉由 C₉+芳族物質及甲苯經使用含貴金屬之沸石觸媒的轉烷基化作用而製造苯及二甲苯。在 C₉+芳族物質及甲苯經使用含貴金屬之觸媒而成為高價值石油化學產品（諸如苯及二甲苯）的轉烷基化期間，典型地於該方法中產生出副產品，諸如飽和化合物。這些副產品可在與所欲之芳族產物相同的溫度範圍內沸騰，使得要分離出具有高純度水平之所欲產品有困難。例如，市售的苯產品可能需要 99.85 重量%或更高的純度。然而，在蒸餾轉烷基化反應產物之後的初苯純度典型地僅 99.2%至 99.5%，由於有共沸物（coboilers）的存在，諸如甲基環

戊烷、環己烷、2,3-二甲基戊烷、二甲基環戊烷及 3-甲基己烷。因此，通常需要額外的萃取步驟，以進一步改進苯產品純度至所欲水平。

一種解決在重質芳族物質的轉烷基化期間產生苯共沸物之問題的方法被揭示於美國專利第 5,942,651 號，且包含將包含 C_9+ 芳族烴及甲苯的進料在轉烷基化反應條件下與第一觸媒組成物接觸的步驟，該第一觸媒組成物包含具有約束指數範圍從 0.5 至 3 之沸石（諸如 ZSM-12）及氫化組份。接著將第一接觸步驟所得的流出物與第二觸媒組成物接觸，以製造包含苯及二甲苯的轉烷基化反應產物，該第二觸媒組成物包含具有約束指數範圍從 3 至 12 之沸石（諸如 ZSM-5），且可在與第一觸媒組成物分開的床或分開的反應器中。具有純度至少 99.85% 之苯產物可藉由從轉烷基化反應產物蒸餾苯而獲得，不需要額外的萃取步驟。根據 '651 專利，第二觸媒組成物佔第一與第二觸媒組成物總重量的至多 20 重量%。

美國專利第 5,905,051 號揭示一種用於轉化烴流（諸如 C_9+ 芳族化合物）成爲 C_6 至 C_8 芳族烴（諸如二甲苯）的方法，其係藉由將該烴流與包含第一觸媒組成物及第二觸媒組成物的觸媒系統接觸，其中該等觸媒組成物係出現在分開的階段中且不以物理方式混合或摻合，且其中該第一觸媒組成物爲以金屬促進型結合氧化鋁或二氧化矽之 β 沸石，而該第二觸媒組成物爲併有選自矽、磷、硫及其組合的活性促進劑的 ZSM-5。根據 '051 專利，使用分開的催

化階段會改進 C₉+芳族化合物及萘類成爲二甲苯的轉化作用，且降低產物中不希望的乙苯量。

美國專利第 5,030,787 號揭示一種改進之歧化/轉烷基化方法。該發明的改進方法係經實施使得 C₉+芳族進料之轉烷基化作用或含有甲苯及 C₉+芳族物質的進料之歧化作用係在蒸氣相中使反應區中的進料與觸媒在有效轉化該進料成爲含有實質量 C₆-C₈ 芳族化合物（例如，苯及二甲苯，尤其是後者）之產物的條件下接觸而進行，該觸媒包含具有從 1 至約 3 之如下述定義之約束指數的沸石，且較佳地已經氫、氫前驅物及/或第 VIII 族非貴金屬交換、熱處理及/或熱液處理。將流出產物分開及蒸餾，以移出所欲產物。若必要時，可將任何未反應之材料，例如甲苯及/或 C₉+化合物（類）回收。

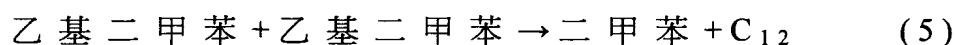
美國專利第 5,030,787 號揭示一種轉化重質芳族進料成爲較輕質芳族物質產物（諸如苯、甲苯及二甲苯）的轉烷基化方法，其係藉由使 C₉+芳族物質餾份及苯及/或甲苯與包含沸石（諸如 ZSM-12）及氫化組份（較佳爲鉑）之觸媒接觸。將具有氫化組份的觸媒加以處理，以減少芳族物質損失。該處理包括在併入氫化組份之後暴露於蒸汽及/或硫。爲了額外的穩定性及保留芳族物質，將蒸汽處理及/或硫處理之觸媒藉由共進料硫來源而硫化。在該發明的進一步具體實施例中，使用低的氫分壓以保留芳族物質。

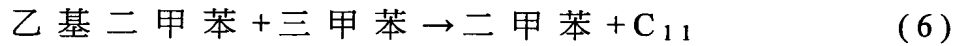
美國專利第 7,148,391 號揭示一種包含至少兩種不同

的分子篩之單階段觸媒系統，其展現對於移除在 C₉+芳族進料中的含乙基之芳族化合物的增強活性，而不會全面降低 C₉+進料成爲有用化合物（諸如二甲苯）的轉化率。

改進觸媒活性及穩定性爲大部分的觸媒轉烷基化法的挑戰。高活性觸媒一般需要較少的觸媒及/或較不嚴格的反應條件來製造相同的產物量，其意指較低的製造成本及高的製造效率。當觸媒隨著與物流接觸時間的增加而老化時，則一般需要較高的溫度來維持固定的轉化率。當達到最大的反應器溫度時，則觸媒必須被替換或再生。依據進料組成而定，就轉烷基化觸媒而言，循環時間長度（cycle length）係從數月至長達數年不等。具有高穩定性的觸媒一般需要較不頻繁的再生或更換且可長時間與物流接觸，表示較低的製造成本及高製造效率。

用於重質芳族物質轉烷基化之觸媒的老化速度一般係依據進料組成本質而定。C₉+芳族物質對 C₆-C₇ 芳族物質之比越高，則老化速度越快。另外，老化速度通常隨具有 C₁₀+芳族物質（其爲轉烷基化方法的副產物）之材料的濃度增加而增加。有許多可導致這些更重質化合物形成的化學反應，例如：





因此，對使這些重質芳族化合物的形成減至最少的觸媒系統有需求，因為該等化合物可能為形成降低觸媒活性之焦炭的前驅物。這些產生重質芳族物質之反應的一個常見特性是大部分的該等反應含有至少一種具有烷基取代基的反應物，該取代基具有 2 或多個碳原子，例如乙基或丙基。這些分子一般構成進入轉烷基化單元的進料的相當部份。有時，乙基甲苯及乙基二甲苯可構成進入轉烷基化單元的 C₉+進料的三分之一。現已發現使這些乙基及丙基芳族物質的反應減至最低會改進觸媒活性及/或老化速度。

為了使這些形成 C₁₀+的反應減至最低，故較佳的是使乙基及丙基從芳族物質分子去烷基化且使所得烯烴飽和，以避免在芳族環上再烷基化。吾等驚訝地發現藉由使進料中的乙基及/或丙基去烷基化，更重質芳族物質，亦即 C₁₀+芳族物質的形成係減至最少，因此降低觸媒老化速度。無意被任何理論限制，吾等咸信希望在進行轉烷基化反應之前使進料中的乙基及丙基去烷基化。吾等發現包含有利於去烷基化反應甚於轉烷基化反應的第一觸媒及有利於轉烷基化反應甚於去烷基化反應的第二觸媒之觸媒系統，且進料係在進料至第二觸媒之前先進料至第一觸媒。雖然不想被理論束縛，但是吾等咸信轉烷基化反應係經由聯苯類型過渡狀態而發生，且在具有大通道的沸石觸媒中得利，例如 12 員環 (12MR) 沸石，例如絲光沸石、β、ZSM-12 等。具有 10MR 結構之沸石，例如 ZSM-5 (MFI) 傾向

限制轉烷基化反應所必要的該過渡狀態的形成，因此反而有利於去烷基化反應。

因此，吾等揭示一種用於使 C_9+ 芳族物質以 C_6-C_7 芳族物質轉烷基化之觸媒系統。該觸媒系統包含 (a) 第一觸媒，其包含具有約束指數在 3-12 之範圍內的第一分子篩（例如，10MR 分子篩，諸如 ZSM-5、ZSM-11、ZSM-22 及 ZSM-23）及催化以去烷基化反應所形成之烯烴飽和化之金屬；及 (b) 第二觸媒，其包含具有約束指數小於 3 之第二分子篩（例如，12MR 分子篩，諸如 ZSM-12、MOR、 β 沸石、MCM-22 族分子篩）及任選地可與第一觸媒上的金屬相同或不同的金屬。

吾等亦驚訝地發現該觸媒系統及一種使用該觸媒系統於轉烷基化反應的新方法，其包含將 C_9+ 進料與第一觸媒接觸，形成產物，並接著將至少一部分該產物與第二觸媒接觸。此新穎方法允許以高空間速度（高觸媒活性）處理重質芳族進料，其提供轉烷基化反應更高產出（throughput）之顯著優勢。另外，吾等驚訝地發現使用此方法及/或觸媒系統造成觸媒系統較低的老化速度，藉此延長循環時間長度。

【發明內容】

在一些具體實施例中，本發明關於一種用於製造二甲苯的方法，其包含：

a. 將 C_9+ 芳族進料、氫及 C_6-C_7 芳族進料與第一觸媒

在形成第一產物的第一條件下接觸，該第一觸媒包含 0.01 至 5 重量%，較佳地 0.01 至 1 重量%之至少一種第 6-10 族第一金屬元素來源及具有約束指數在 3-12 之範圍內的第一分子篩，其中第一條件係經選擇使得第一產物實質上不含烯烴組份且第一產物含有比 C₉+芳族進料少至少 50 重量%之乙基芳族化合物及少至少 70 重量%，而較佳地少至少 75 重量%之丙基芳族化合物；接著

b. 將至少一部分第一產物與第二觸媒在第二條件下接觸，該第二觸媒包含 0 至 5 重量%，較佳地 0.01 至 1 重量%之至少一種第 6-10 族第二金屬元素來源及具有約束指數小於 3 之第二分子篩，其中第二條件足以使 C₉+芳族進料中的至少一部分 C₉+芳族化合物以 C₆-C₇ 芳族進料中的至少一部分 C₆-C₇ 芳族化合物轉烷基化，以形成包含二甲苯的第二產物，其中第二條件係經選擇使得第二產物實質上不含烯烴組份且二甲苯產量在 20 至 50 重量%之範圍內，且其中第二產物含有比 C₉+芳族進料少至少 60 重量%，較佳地少至少 65 重量%，而還更佳地少 70 重量%之乙基芳族化合物及少至少 80 重量%，而較佳地少至少 85 重量%之丙基芳族化合物；及

c. 回收二甲苯。

在另一具體實施例中，本發明關於一種方法，其包含：

a. 將 C₉+芳族進料與第一觸媒在形成第一產物的第一條件下接觸，該第一觸媒包含 0.01 至 5 重量%，較佳地

0.01 至 1 重量 % 之至少一種第 6-10 族第一金屬元素來源及具有約束指數在 3-12 之範圍內的第一分子篩，其中第一條件係經選擇使得第一產物實質上不含烯烴組份且第一產物含有比該 C₉+芳族進料少至少 50 重量 % 之乙基芳族化合物及少至少 75 重量 % 之丙基芳族化合物；接著

b. 將至少一部分第一產物與第二觸媒在形成第二產物的第二條件下接觸，該第二觸媒包含 0 至 5 重量 %，較佳地 0.01 至 1 重量 % 之至少一種第 6-10 族第二金屬元素來源及具有約束指數小於 3 之第二分子篩，其中第二條件係經選擇使得第二產物實質上不含烯烴組份且二甲苯產量在 20 至 50 重量 % 之範圍內，且其中第二產物含有比 C₉+芳族進料少至少 70 重量 % 之乙基芳族化合物及少至少 85 重量 % 之丙基芳族化合物。

在其他的具體實施例中，本發明關於一種適合使 C₉+進料轉烷基化的裝置，其包含：

a. 含有第一觸媒及接著是含有第二觸媒的反應器，該第一觸媒具有約束指數在 3-12 之範圍內的第一分子篩且該第二觸媒具有約束指數小於 3 的第二分子篩；及

b. 將 C₉+進料及 C₆-C₇ 進料與第一觸媒在第一條件下接觸且接著與第二觸媒在第二條件下接觸的構件。

在還有的其他具體實施例中，本發明關於一種適合使 C₉+芳族進料以 C₆-C₇ 芳族進料轉烷基化的觸媒系統，其包含：

a. 第一觸媒，其包含具有 0.01 至 5 重量 %，較佳地

0.01 至 1 重量%之至少一種第 6-10 族第一金屬元素來源的第一分子篩及具有約束指數在 3-12 之範圍內的第一分子篩；及

b. 第二觸媒，其包含具有 0 至 5 重量%，較佳地 0.01 至 1 重量%之至少一種第 6-10 族第二金屬元素來源之第二分子篩及具有約束指數小於 3 之第二分子篩，

其中第一觸媒對第二觸媒之重量比係在 5：95 至 75：25 之範圍內，較佳地在 20：80 至 50：50 之範圍內，且其中在該等觸媒與 C₉+芳族進料及 C₆-C₇ 芳族進料在氫的存在下接觸時，第一觸媒係設置在第二觸媒之前。

在一些方面，第一分子篩包含 ZSM-5、ZSM-11、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-35 及 ZSM-48 中之至少一者。在其他方面，第二分子篩包含沸石 β、沸石 Y、超穩定 Y (Ultrastable Y, USY)、脫鋁 Y (Dealuminized Y, Deal Y)、絲光沸石、NU-87、ZSM-3、ZSM-4 (針沸石)、ZSM-12、ZSM-18、MCM-22、MCM-36、MCM-49、MCM-56、EMM-10、EMM-10-P 及 ZSM-20 中之至少一者。在較佳的具體實施例中，第一分子篩為 ZSM-5，而第二分子篩為 ZSM-12。

在較佳的具體實施例中，第一金屬元素及第二金屬元素為 Pt、Re、Ir 及 Pd 中之至少一者。

在另一較佳的具體實施例中，第一觸媒對該第二觸媒之重量比係在 5：95 至 75：25 之範圍內，較佳地在 20：80 至 50：50 之範圍內。

在一些具體實施例中，本發明方法進一步包含調整 C_9+ 芳族進料之流速及 C_6-C_7 芳族進料之流速的步驟，使得組合之芳族進料具有介於 0.5 與 4 之間，較佳地介於 1.0 與 2.5 之間的甲基對單芳族環之莫耳比範圍。

在一些方面，第一條件係經選擇使得第一產物實質上不含烯烴組份且第一產物含有比 C_9+ 芳族進料少至少 70 重量%之乙基芳族化合物及少至少 85 重量%之丙基芳族化合物，而其中第二條件係經選擇使得第二產物實質上不含烯烴組份且二甲苯產量係在 25 至 40 重量%之範圍內，且其中第二產物含有比至少一部分第一產物少至少 80 重量%之乙基芳族化合物及少至少 95 重量%之丙基芳族化合物。

在其他方面，第一分子篩具有在 100 至 1500 之範圍內，較佳地在 300 至 500 之範圍內的 α 值。

在一些具體實施例中，於 C_9+ 芳族進料及 / 或 C_6-C_7 芳族進料含有石蠟族化合物的情況下，該方法進一步包含使 C_9+ 芳族進料及 / 或 C_6-C_7 芳族進料中的石蠟族化合物與包含具有約束指數在 3-12 之範圍內的第三分子篩之第三觸媒在足以裂解至少 50 重量%之石蠟族化合物的裂解條件下接觸的步驟。

在一些具體實施例中，於第二產物含有石蠟族化合物的情況下，該方法進一步包含使第二產物中的石蠟族化合物與包含具有約束指數在 3-12 之範圍內的第四分子篩之第四觸媒在足以裂解第二產物中至少 50 重量%之石蠟族化合物的裂解條件下接觸的步驟。

在一些方面，第一條件包含在 100 至 1000°C 之範圍內的溫度，在 790 至 7000 kPa-a (絕對千帕斯卡) 之範圍內的壓力，在 0.01 至 20 之範圍內的 H₂: HC 莫耳比，在 0.01 至 100 小時⁻¹ 之範圍內的 WHSV，且其中該第二條件包含在 100°C 至 1000°C 之範圍內的溫度，在 790 至 7000 kPa-a 之範圍內的壓力，在 0.01 至 20 之範圍內的 H₂: HC 莫耳比，在 0.01 至 100 小時⁻¹ 之範圍內的 WHSV。

在其他方面，第一條件及第二條件係經選擇使得該方法的總環損失係在 0 至 3 重量%之範圍內。

【實施方式】

本發明提供一種使包含 C₉+芳族烴、氫及 C₆-C₇ 芳族烴之進料轉化以製造含有二甲苯的方法。該方法包含將 C₉+芳族進料、氫及 C₆-C₇ 芳族進料與第一觸媒在形成第一產物的第一條件下接觸，該第一觸媒包含具有約束指數在 3-12 之範圍內的第一分子篩及 0.01 至 5 重量%，較佳地 0.01 至 1 重量%之第 6-10 族第一金屬元素，其中第一條件係經選擇使得該第一產物實質上不含烯烴組份且第一產物含有比 C₉+芳族進料少至少 50 重量%之乙基芳族化合物及少至少 75 重量%之丙基芳族化合物，並接著將至少一部分第一產物與第二觸媒在第二條件下接觸，該第二觸媒包含具有約束指數小於 3 之第二分子篩及 0 至 5 重量%，較佳地 0.01 至 1 重量%之第 6-10 族第二金屬元素，其中第二條件足以使 C₉+芳族進料中的至少一部分 C₉+芳族化

合物以 C₆-C₇ 芳族進料中的至少一部分 C₆-C₇ 芳族化合物轉烷基化，以形成包含二甲苯的第二產物，其中第二條件係經選擇使得第二產物實質上不含烯烴組份且二甲苯產量在 20 至 50 重量%之範圍內，且其中第二產物含有比至少一部分第一產物少至少 70 重量%之乙基芳族化合物及少至少 85 重量%之丙基芳族化合物。

如本說明書中所使用之術語“架構類型”係以在“Atlas of Zeolite Framework Types”, 2001 中所述之意義被使用。

如本說明書中所使用之週期表的編號方案係如在 Chemical and Engineering News, 63(5), 27(1985)中被使用。

MCM-22 族群材料係以具有包括在 12.4 ± 0.25 、 3.57 ± 0.07 及 3.42 ± 0.07 埃的最大晶格面距之 X-射線繞射圖案（煨燒或合成者）為特徵。MCM-22 族群材料亦可以具有包括在 12.4 ± 0.25 、 6.9 ± 0.15 、 3.57 ± 0.07 及 3.42 ± 0.07 埃的最大晶格面距之 X 射線繞射圖案（煨燒或合成者）為特徵。用以定出分子篩特徵所使用的 X-射線繞射數據係以使用銅的 K- α 雙線作為入射輻射的標準技術及以配備閃爍計數器且結合電腦作為收集系統的繞射儀所獲得。屬於 MCM-22 族群之材料包括 MCM-22（在美國專利第 4,954,325 號及美國專利申請案第 11/823,722 號中所述）、PSH-3（在美國專利第 4,439,409 號中所述）、SSZ-25（在美國專利第 4,826,667 號中所述）、ERB-1（在歐洲

專利第 0293032 號中所述)、ITQ-1(在美國專利第 6,077,498 號中所述)、ITQ-2(在國際專利公開案第 WO97/17290 號中所述)、ITQ-30(在國際專利公開案第 WO2005118476 號中所述)、MCM-36(在美國專利第 5,250,277 號中所述)、MCM-49(在美國專利第 5,236,575 號中所述)、UZM-8(在美國專利第 6,756,030 號中所述)、MCM-56(在美國專利第 5,362,697 號中所述)、EMM-10-P(在美國專利申請案第 11/823,129 號中所述)及 EMM-10(在美國專利申請案第 11/824,742 號及第 11/827,953 號中所述)。這些專利內容以參照方式併入本文。

如本文所使用之術語“wppm”被定義成每百萬份重量計之份數。

如本文所使用之術語“實質上不含”意指少於 1 重量%，較佳地少於 0.1 重量%。例如，產物實質上不含烯烴組份意指產物具有以產物總重量為基準計少於 1 重量%，較佳地少於 0.1 重量%之烯烴組份。

如本文所使用之二甲苯產量係二甲苯異構物(對-、間-與鄰-二甲苯)總重量除以產物流總重量來計算。二甲苯異構物總重量可以產物流總重量乘以如氣相層析法所測定之二甲苯異構物重量百分比來計算。

如本文所使用之環損失係以下列公式計算：

環損失(%)=(1-產物中芳族化合物總莫耳數/進料中芳族化合物總莫耳數)×100

甲基對芳族環之比係以連接於芳族進料中的芳族環的甲基總莫耳數除以在相同的芳族進料中的單芳族環總莫耳數來計算。

術語“乙基芳族化合物”意指具有乙基連接於芳族環的芳族化合物。術語“丙基芳族化合物”意指具有丙基連接於芳族環的芳族化合物。

C₉+芳族進料的乙基含量係以具有乙基的芳族物質總莫耳分率乘以 C₂H₅ 之分子量來計算，其中以單乙基取代之芳族物質（例如，1,4-乙基甲苯）計數一次而二取代之芳族環（例如，1,2-二乙苯）計數兩次。

C₉+芳族進料的丙基含量係以具有丙基的芳族物質總莫耳分率乘以 C₃H₇ 之分子量來計算，其中以單丙基取代之芳族物質（例如，正丙苯）計數一次而二取代之芳族環（例如，1,4-二丙苯）計數兩次。

分子篩重量、結合劑重量、觸媒組成物重量、分子篩對觸媒組成物之重量比、第一觸媒對第二觸媒之重量比及結合劑對觸媒組成物之重量比係以煨燒重量（在 510℃ 下於空氣中經 24 小時）為基準來計算，亦即分子篩、結合劑及觸媒組成物的重量係以在 510℃ 下於空氣中經 24 小時煨燒之後的分子篩、結合劑及觸媒組成物的重量為基準來計算。

如本文所使用之術語“芳族物質”係依據其技術領域認知之範圍的瞭解，其包括烷基取代及未經取代之單核及多核化合物。

如本文所使用之其中 n 為正整數，例如 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12 的術語“ C_n ” 烴意指每一分子具有 n 個碳原子數的烴。例如， C_n 芳族物質意指每一分子具有 n 個碳原子數的芳族烴。如本文所使用之其中 n 為正整數，例如 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12 的術語“ C_{n+} ” 烴意指每一分子具有至少 n 個碳原子數的烴。如本文所使用之其中 n 為正整數，例如 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12 的術語“ C_{n-} ” 烴意指每一分子具有不超過 n 個碳原子數的烴。

如本文所使用之其中 n 為正整數，例如 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12 的術語“ C_n 進料” 意指 C_n 進料包含大於 50 重量%之每一分子具有 n 個碳原子數的烴。如本文所使用之其中 n 為正整數，例如 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12 的術語“ C_{n+} 進料” 意指 C_{n+} 進料包含大於 50 重量%之每一分子具有至少 n 個碳原子數的烴。如本文所使用之其中 n 為正整數，例如 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12 的術語“ C_{n-} 進料” 意指 C_{n-} 進料包含大於 50 重量%之每一分子具有不超過 n 個碳原子數的烴。如本文所使用之其中 n 為正整數，例如 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12 的術語“ C_n 芳族進料” 意指 C_n 芳族進料包含大於 50 重量%之每一分子具有 n 個碳原子數的芳族烴。如本文所使用之其中 n 為正整數，例如 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12 的術語“ C_{n+} 芳族進料” 意指 C_{n+} 芳族進料包含大於 50 重量%之

每一分子具有至少 n 個碳原子數的芳族烴。如本文所使用之其中 n 為正整數，例如 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12 的術語“ C_n -芳族進料”意指 C_n -芳族進料包含大於 50 重量%之每一分子具有不超過 n 個碳原子數的芳族烴。

觸媒組成物

在本發明方法中所使用之觸媒組成物包含：

a. 第一觸媒，其包含具有 0.01 至 5 重量%之至少一種第 6-10 族第一金屬元素來源且約束指數在 3-12 之範圍內的第一分子篩；及

b. 第二觸媒，其包含具有 0 至 5 重量%之至少一種第 6-10 族第二金屬元素來源且約束指數小於 3 之第二分子篩，及

其中第一觸媒對第二觸媒之重量比係在 5：95 至 75：25 之範圍內，且在該等觸媒與 C_9+ 芳族進料及 C_6-C_7 芳族進料在氫的存在下接觸時，第一觸媒係設置在第二觸媒之前。

約束指數為矽酸鋁或分子篩提供控制進入不同尺寸之分子至其內部結構之程度的便利指標。例如，提供高度限制進入其內部結構及從其內部結構外出之矽酸鋁具有高的約束指數值，且該種類之矽酸鋁通常具有小尺寸（例如小於 5 埃）的孔。另一方面，提供相對自由進入內部矽酸鋁結構之矽酸鋁具有低的約束指數，且通常具有大尺寸的孔

。測定約束指數的方法被完整地敘述於美國專利第 4,016,218 號中，將該方法的細節以參照方式併入本文。

具有 3-12 之約束指數的分子篩（如在美國專利第 4,016,218 號中所定義）包括 ZSM-5、ZSM-11、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-35、ZSM-48、ZSM-57 及 ZSM-58。ZSM-5 被詳細地敘述在美國專利第 3,702,886 號及 Re.29,948 中。ZSM-11 被詳細地敘述在美國專利第 3,709,979 號中。ZSM-22 被敘述在美國專利第 4,556,477 號及第 5,336,478 號中。ZSM-23 被敘述在美國專利第 4,076,842 號中。ZSM-35 被敘述在美國專利第 4,016,245 號中。ZSM-48 更特別地被敘述在美國專利第 4,234,231 號及第 4,375,573 號中。ZSM-57 被敘述在美國專利第 4,873,067 號中。ZSM-58 被敘述在美國專利第 4,698,217 號中。將所有上述專利說明書的整個內容以參照方式併入本文。

具有小於 3 之約束指數的分子篩（如在美國專利第 4,016,218 號中所定義）包括沸石 β 、沸石 Y、超穩定 Y（USY）、脫鋁 Y（Deal Y）、絲光沸石、ZSM-3、ZSM-4、ZSM-12、ZSM-18、NU-87 及 ZSM-20。沸石 ZSM-4 被敘述在美國專利第 3,923,636 號中。沸石 ZSM-12 被敘述在美國專利第 3,832,449 號中。沸石 ZSM-20 被敘述在美國專利第 3,972,983 號中。沸石 β 被敘述在美國專利第 3,308,069 號及 Re.第 28,341 號中。低鈉超穩定 Y 分子篩（USY）被敘述在美國專利第 3,293,192 號及第 3,449,070 號中。脫鋁 Y 沸石（Deal Y）可藉由在美國專利第

3,442,795 號中發現的方法製備。沸石 UHP-Y 被敘述在美國專利第 4,401,556 號中。稀土交換之 Y (REY) 被敘述在美國專利第 3,524,820 號中。絲光沸石為天然生成之材料，但是亦可以合成形式取得，諸如 TEA-絲光沸石（亦即從包含四乙基銨導向劑的反應混合物所製備之合成絲光沸石）。TEA-絲光沸石被揭示在美國專利第 3,766,093 號及第 3,894,104 號中。將所有上述專利說明書的整個內容以參照方式併入本文。

在一個具體實施例中，第一分子篩為 10 員環分子篩而第二分子篩為 12 員環分子篩。10 員環分子篩的實例為 ZSM-5、ZSM-11、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-35、ZSM-48、ZSM-57 及 ZSM-58。12 員環分子篩的實例為沸石 β 、沸石 Y、超穩定 Y (USY)、脫鋁 Y (Deal Y)、絲光沸石、ZSM-3、ZSM-4、ZSM-12、ZSM-18、NU-87 及 ZSM-20。

關於具有小於 3 之約束指數的分子篩，ZSM-12 更特別地被敘述在美國專利第 3,832,449 號中。絲光沸石係天然生成，但是亦可使用其合成形式之一，諸如 TEA-絲光沸石（亦即從包含四乙基銨導向劑的反應混合物所製備之合成絲光沸石），其被揭示在美國專利第 3,766,093 號及第 3,894,104 號中。具有所界定 X-射線繞射圖案之適合的多孔結晶狀無機氧化物材料的實例包括 MCM-22、PSH-3、SSZ-25、MCM-36、MCM-49 或 MCM-56。MCM-22 被敘述在美國專利第 4,954,325 號中，PSH-3 被敘述在在美國專利第 4,439,409 號中，SSZ-25 被敘述在美國專利第

4,826,667 號中，MCM-36 被敘述在美國專利第 5,250,277 號中，MCM-49 被敘述在美國專利第 5,236,575 號中及 MCM-56 被敘述在美國專利第 5,362,697 號中。將各上述專利說明書的整個內容以參照方式併入本文。

典型地，第一觸媒包含至少 1 重量%，較佳地至少 10 重量%，更佳地至少 50 重量%，而最佳地至少 65 重量%之第一分子篩。第二觸媒包含至少 1 重量%，較佳地至少 10 重量%，更佳地至少 50 重量%，而最佳地至少 65 重量%之第二分子篩。

觸媒系統具有在 5：95 至 75：25 之範圍內，較佳地在 10：90 至 60：40 之範圍內，而更佳地在 20：80 至 50：50 之範圍內的第一觸媒對第二觸媒之重量比。

在一些具體實施例中，第一分子篩具有至少 150 之 α 值，諸如至少 300。在其他的具體實施例中，第一分子篩具有在 100-1500 之範圍內，較佳地在 300-600 之範圍內的 α 值。

在第一分子篩為 ZSM-5 時，ZSM-5 可具有包含 YO_2 對 X_2O_3 之莫耳比 = n 之組成，其中 X 為三價元素，諸如鋁、硼、鐵、銻及 / 或鎘，較佳地為鋁；Y 為四價元素，諸如矽、錫及 / 或鍺，較佳地為矽；且 n 少於 1000，諸如從 10 至少於 100。ZSM-5 可經進一步選擇使其具有少於 0.1 微米（諸如約 0.05 微米）之平均晶體尺寸，且在 100°C 之溫度及 2 托（torr）之三甲苯壓力下測量時具有就三甲苯而言至少 1000×10^{-6} 秒⁻¹（諸如至少 2000×10^{-6} 秒⁻¹）之擴散

參數， D/r^2 。

在較佳的具體實施例中，第一分子篩為 ZSM-5 及第二分子篩為 ZSM-12。

在第二分子篩為 ZSM-12 時，ZSM-12 可具有包含 YO_2 對 X_2O_3 之莫耳比 = n 之組成，其中 X 為三價元素，諸如鋁、硼、鐵、銻及 / 或鎵，較佳地為鋁； Y 為四價元素，諸如矽、錫及 / 或鍺，較佳地為矽；且 n 少於 500，諸如從 50 至少於 300。ZSM-12 可經進一步選擇使其具有少於 0.1 微米（諸如約 0.05 微米）之平均晶體尺寸，且在 100°C 之溫度及 2 托之三甲苯壓力下測量時具有就三甲苯而言至少 $1000 \times 10^{-6} \text{ 秒}^{-1}$ （諸如至少 $2000 \times 10^{-6} \text{ 秒}^{-1}$ ）之擴散參數， D/r^2 。

如本文所使用之特定多孔結晶狀材料的擴散參數被定義為 $D/r^2 \times 10^6$ ，其中 D 為擴散係數（平方公分 / 秒）及 r 為晶體半徑（公分）。所需之擴散參數可從吸著測量衍生而來，其假設的前提係以平板模式（plane sheet model）敘述擴散法。因此，就既定的吸著物負載 Q 而言， Q/Q_∞ 值（其中 Q_∞ 為平衡吸著物負載）與 $(Dt/r^2)^{1/2}$ 有數學上的關係，其中 t 為達到吸著物負載 Q 所需之時間（秒）。平板模式的圖解法係由 J.Crank 在 “The Mathematics of Diffusion”，Oxford University Press, Ely House, London, 1967 中所提供。

在一些具體實施例中，第二分子篩具有至少 20 之 α 值，諸如至少 30。在其他的具體實施例中，第二分子篩具

有在 20-500 之範圍內，較佳地在 20-100 之範圍內，也可以在 40-100 或 30-100 之範圍內的 α 值。

α 值試驗為觸媒裂解活性的量測，且被敘述在美國專利第 3,354,078 號及 *Journal of Catalysis*, Vol.4, p.527 (1965); Vol.6, p.278 (1966); 及 Vol.61, p.395 (1980) 中，將各個以其所述以參照方式併入本文。本文所使用之試驗的實驗條件包括 538°C 之恆溫及如在 *Journal of Catalysis*, Vol.61, p.395 中詳細敘述之可變流速。

可能希望將觸媒組成物中的各分子篩與對抗在本發明的轉烷基化方法中所使用之溫度及其他條件的另一材料合併。該等材料包括活性和非活性材料及合成或天然生成之沸石，以及無機材料，諸如黏土、二氧化矽及/或金屬氧化物，諸如氧化鋁。無機材料可為天然生成，或具有膠凝狀沈澱物或凝膠形式，包括二氧化矽與金屬氧化物之混合物。

與各分子篩結合使用的材料，亦即與其組合或在其合成期間存在的材料（其本身具有催化活性）可改變觸媒組成物的轉化率及/或選擇性。非活性材料適合用做為稀釋劑以控制轉化量，所以轉烷基化產物可以合乎經濟且依序方式獲得，而不使用其他方式來控制反應速度。可將這些具有催化活性或非活性材料併入例如天然生成之黏土中，如膨潤土及高嶺土中，以改進觸媒組成物在商業操作條件下的抗碎強度。希望提供具有良好的抗碎強度的觸媒組成物，因為在商業使用時希望避免觸媒組成物碎裂成為似粉

狀材料。

可作為觸媒組成物的結合劑而與各分子篩複合的天然生成黏土包括蒙脫土及高嶺土族群，這些族群包括次膨潤土，及一般已知為 Dixie、McNamee、喬治亞（Georgia）和佛羅里達（Florida）黏土的高嶺土，或其中主要礦物成份為多水高嶺土、高嶺石、地開石（dickite）、珍珠石或富矽高嶺土的其他者。該等黏土可以原始出礦的未加工狀態或以初步施予煨燒、酸處理或化學修改的狀態被使用。

除了上述材料之外，各分子篩可與多孔基質結合劑材料複合，諸如選自二氧化矽、氧化鋁、氧化鋯、氧化鈦、氧化鈷、氧化鉍、氧化鎂、及其組合的無機氧化物，該組合的例子如二氧化矽－氧化鋁、二氧化矽－氧化鎂、二氧化矽－氧化鋯、二氧化矽－氧化鈷、二氧化矽－氧化鉍、二氧化矽－氧化鈦，以及三元組成物，諸如二氧化矽－氧化鋁－氧化鈷、二氧化矽－氧化鋁－氧化鎂、二氧化矽－氧化鋁－氧化鈷、二氧化矽－氧化鋁－氧化鎂及二氧化矽－氧化鎂－氧化鋯。亦可能有利的提供至少一部份上述具有膠態形式的多孔基質結合劑材料，以利於觸媒組成物的擠壓。

各分子篩通常與結合劑或基質材料摻合，使得最終觸媒組成物含有從 5 至 95 重量%，而典型地從 10 至 60 重量%為範圍之結合劑或基質材料量。

第一觸媒包含 0.01 至 5 重量%，較佳地 0.1 至 2 重量%，更佳地 0.1 至 1 重量%之第 6-10 族第一金屬元素。第二觸媒包含 0 至 5 重量%，較佳地 0.01 至 2 重量%，更佳

地 0.01 至 1 重量%之第 6-10 族第二金屬元素。第一金屬元素及第二金屬元素可為至少一種氫化組份，諸如鎢、鈳、鉬、銻、鉻、錳、選自元素週期表第 6-10 族的金屬或其混合物。有用金屬的具體實例為鐵、鈉、鐵、鎳、鈷、銻、銻及貴金屬，諸如鉑或鈀。較佳地，氫化組份為鈀、鉑或銻。

氫化組份的量係根據氫化活性與催化官能性之間的平衡來選擇。當使用與不具強氫化活性的鈀相比而最高活性的金屬時，諸如鉑，則需要較少的氫化組份。通常，觸媒組成物含有少於 5 重量%之氫化組份，而典型地從 0.01 重量%至 2 重量%之該組份。

氫化組份可藉由共結晶作用而併入觸媒組成物中，交換至組成物中達到第 13 族元素（例如，鋁）在分子篩結構內的程度，浸漬於其中，或與分子篩及結合劑混合。該組份可浸漬於分子篩中或於其上，例如在鉑的例子中，其藉由以含有含鉑金屬之離子的溶液處理分子篩。適合於以鉑浸漬觸媒的鉑化合物包括氯鉑酸、氯化亞鉑及含有鉑胺錯合物（諸如 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）的各種化合物。

另一選擇地，氫化組份之化合物可在其與結合劑複合時，或在分子篩與結合劑已藉由擠壓或粒化而形成粒子之後加入分子篩中。

在以氫化組份處理之後，分子篩通常係藉由在 65°C 至 160°C，典型地在 110°C 至 143°C 之溫度下及在從 100 至 200kPa-a 為範圍之壓力下加熱至少 1 分鐘，而通常不超過

24 小時而乾燥。然後可將分子篩於乾氣流中（諸如空氣或氮氣）在從 260°C 至 650°C 之溫度下煨燒 1 至 20 小時。煨燒典型地在從 100 至 300kPa-a 之壓力下實施。

在使用之前，可使用觸媒組成物的蒸汽處理使觸媒組成物的芳族物質氫化活性減至最低。在蒸汽法中，觸媒組成物通常與從 5 至 100% 之蒸汽在至少 260° 至 650°C 之溫度下及在 100 至 2590kPa-a 之壓力下接觸至少 1 小時，尤其 1 至 20 小時。

另外，在觸媒組成物與烴進料接觸之前，可將氫化組份硫化。該硫化可藉由將觸媒與硫來源（諸如硫化氫）在從約 320 至 480°C 為範圍之溫度下接觸而便利地完成。可將硫來源經由例如載體氣體（諸如氫氣或氮氣）與觸媒接觸。硫化本身為已知的且氫化組份的硫化可由得知了本發明內容的所屬技藝人士在不超出例行實驗的情況下完成。

裝置

在一些具體實施例中，本發明關於適合使 C₉+ 進料轉烷基化的裝置，其包含：

a. 含有第一觸媒及接著是含有第二觸媒的反應器，該第一觸媒具有約束指數在 3-12 之範圍內的第一分子篩且該第二觸媒具有約束指數小於 3 的第二分子篩；及

b. 將 C₉+ 進料與 C₆-C₇ 進料與第一觸媒在第一條件下接觸且接著與第二觸媒在第二條件下接觸的構件。

在一個方面，第一條件與第二條件相同。在另一方面

，將第一觸媒裝載在反應器的第一反應區中及將第二觸媒裝載在反應器的第二反應區中。

在其他的具體實施例中，本發明關於適合使 C_9+ 進料轉烷基化的裝置，其包含：

a. 含有第一觸媒的第一反應器，該第一觸媒具有約束指數在 3-12 之範圍內的第一分子篩，接著是含有第二觸媒的第二反應器，該第二觸媒具有約束指數小於 3 的第二分子篩；及

b. 將 C_9+ 進料與 C_6-C_7 進料與第一觸媒在第一條件下接觸且接著與第二觸媒在第二條件下接觸的構件。

在本發明的裝置中，可將第一及第二觸媒裝載在相同的反應器中，或可裝載在兩個分開的反應器中。在所有的情況中，第一觸媒不與第二觸媒混合，並且在與第二觸媒接觸之前，先將烴進料及氫與第一觸媒接觸。在一些具體實施例中，第一觸媒可藉由間隔或藉由惰性材料（諸如氧化鋁球或沙）與第二觸媒分開。用於 C_9+ 進料及 C_6-C_7 進料與第一觸媒在第一條件下接觸及接著與第二觸媒在第二條件下接觸的構件包括：

（a）當烴進料從頂端向下流動時，則將第一觸媒裝載在第二觸媒頂端上；

（b）當烴進料從底部向上流動時，則將第二觸媒裝載在第一觸媒頂端上；

（c）當烴進料從內向外流動時，則將第一觸媒裝載在反應器的內部中及第二觸媒在裝載之第一觸媒的外面；

或

(d) 當烴進料從外向內流動時，則將第二觸媒裝載在反應器的內部中及第一觸媒在裝載之第二觸媒的外面。

用於 C_9+ 進料及 C_6-C_7 進料與第一觸媒在第一條件下接觸及接著與第二觸媒在第二條件下接觸的構件包括管線排列、控制閥、流動計、幫浦或其任何組合。用於 C_9+ 進料及 C_6-C_7 進料與第一觸媒在第一條件下接觸及接著與第二觸媒在第二條件下接觸的其他構件包括泵抽或供給 C_9+ 進料及 C_6-C_7 進料至觸媒及接著泵抽或供給第一接觸步驟的產物至第二觸媒。

進料

在本發明方法中所使用之芳族進料包含一或多種含有至少 9 個碳原子的芳族化合物。在典型的進料中所發現之特定的 C_9+ 芳族化合物包括三甲苯（1,3,5-三甲苯）、四甲苯（1,2,4,5-四甲苯）、連三甲苯（1,2,4-三甲苯）、假枯烯（1,2,4-三甲苯）、1,2-甲基乙苯、1,3-甲基乙苯、1,4-甲基乙苯、經丙基取代之苯、經丁基取代之苯及和二甲基乙苯。適合的 C_9+ 芳族物質來源為任何得自任何富含芳族物質的任何精煉法之 C_9+ 餾份。該芳族物質餾份含有高比例之 C_9+ 芳族物質，例如至少 80 重量%之 C_9+ 芳族物質，其中較佳地至少 80 重量%，而更佳地超過 90 重量%之烴係以從 C_9 至 C_{12} 為範圍。可能有用且典型的精煉餾份包括催化重組油、FCC 石腦油或 TCC 石腦油。

本發明方法的進料亦包括苯或甲苯。在一個實際的具體實施例中，轉烷基化反應器的進料包含 C₉+芳族物質烴及甲苯。進料亦可包括再循環/未反應之甲苯及藉由蒸餾轉烷基化反應本身的流出產物所獲得的 C₉+芳族進料。典型地，甲苯構成 0 至 90 重量%，諸如從 10 至 70 重量%之轉烷基化反應的總進料，反之，C₉+芳族物質組份構成從 10 至 100 重量%，諸如從 30 至 85 重量%之轉烷基化反應的總進料。

進料可以甲基對單芳族環之莫耳比為特徵。在一些具體實施例中，組合之進料（C₉+與 C₆-C₇ 芳族進料之組合）具有在從 0.5 至 4，較佳地從 1 至 2.5，更佳地從 1.5 至 2.25 之範圍內的甲基對單芳族環之莫耳比。甲基對單芳族環之莫耳比可藉由調整 C₉+及 C₆-C₇ 芳族進料之相對流速及/或 C₆-C₇ 芳族進料的 C₆/C₇ 之相對比而調整。

烴轉化法

在一些具體實施例中，本發明關於一種用於製造二甲苯的方法，其包含：

a. 將 C₉+芳族進料、氫及 C₆-C₇ 芳族進料與第一觸媒在形成第一產物的第一條件下接觸，該第一觸媒包含 0.01 至 5 重量%，較佳地 0.01 至 1 重量%之至少一種第 6-10 族第一金屬元素來源及具有約束指數在 3-12 之範圍內的第一分子篩，其中第一條件係經選擇使得第一產物實質上不含烯烴組份且第一產物含有比 C₉+芳族進料少至少 50 重

量%之乙基芳族化合物及少至少 75 重量%之丙基芳族化合物；接著

b.將至少一部分第一產物與第二觸媒在第二條件下接觸，第二觸媒包含 0 至 5 重量%，較佳地 0.01 至 1 重量%之至少一種第 6-10 族第二金屬元素來源及具有約束指數小於 3 之第二分子篩，其中第二條件足以使 C₉+芳族進料中的至少一部分 C₉+芳族化合物以 C₆-C₇ 芳族進料中的至少一部分 C₆-C₇ 芳族化合物轉烷基化，以形成包含二甲苯的第二產物，其中第二條件係經選擇使得第二產物實質上不含烯烴組份且二甲苯產量在 20 至 50 重量%之範圍內，且其中第二產物含有比 C₉+芳族進料少至少 60 重量%，較佳地少至少 65 重量%，還更佳地少至少 70 重量%之乙基芳族化合物及少至少 70 重量%，較佳地少至少 75 重量%，還更佳地少至少 85 重量%之丙基芳族化合物；及

c.回收二甲苯。

在另一具體實施例中，本發明關於一種方法，其包含：

a.將 C₉+芳族進料與第一觸媒在形成第一產物的第一條件下接觸，該第一觸媒包含 0.01 至 5 重量%，較佳地 0.01 至 1 重量%之至少一種第 6-10 族第一金屬元素來源及具有約束指數在 3-12 之範圍內的第一分子篩，其中第一條件係經選擇使得第一產物實質上不含烯烴組份且第一產物含有比 C₉+芳族進料少至少 50 重量%之乙基芳族化合物及少至少 75 重量%之丙基芳族化合物；接著

b. 將至少一部分第一產物與第二觸媒在形成第二產物的第二條件下接觸，該第二觸媒包含 0 至 5 重量%，較佳地 0.01 至 1 重量%之至少一種第 6-10 族第二金屬元素來源及具有約束指數小於 3 之第二分子篩，其中第二條件係經選擇使得第二產物實質上不含烯烴組份且二甲苯產量在 20 至 50 重量%之範圍內，且其中第二產物含有比 C₉+芳族進料少至少 60 重量%，較佳地少至少 65 重量%，還更佳地少 70 重量%之乙基芳族化合物及少至少 70 重量%，較佳地少至少 75 重量%，還更佳地少至少 85 重量%之丙基芳族化合物。

該方法可在任何適當的反應器中實施，包括徑向流、固定床、連續向下流動或流體床反應器。第一條件及/或第二條件包含在 100 至 1000°C 之範圍內，較佳地在 300 至 500°C 之範圍內的溫度；在 790 至 7000 kPa-a (絕對千帕斯卡) 之範圍內，較佳地在 2170 至 3000 kPa-a 之範圍內的壓力；在 0.01 至 20 之範圍內，較佳地在 1-10 之範圍內的 H₂: HC 莫耳比；在 0.01 至 100 小時⁻¹ 之範圍內，較佳地在 1-20 之範圍內的 WHSV。第二條件包含在 100 至 1000°C 之範圍內的溫度，在 790 至 7000 kPa-a 之範圍內的壓力，在 0.01 至 20 之範圍內的 H₂: HC 莫耳比，在 0.01 至 100 小時⁻¹ 之範圍內的 WHSV。

第一及/或第二條件可能相同。第一及第二條件足以轉化重質芳族進料成爲含有比組合進料更多二甲苯的產物。

在一些具體實施例中，第一條件係經選擇使得第一產物實質上不含烯烴組份且第一產物含有比 C_9+ 芳族進料少至少 50 重量%，較佳地少至少 70 重量%之乙基芳族化合物及少至少 75 重量%，較佳地少至少 85 重量%之丙基芳族化合物。

在其他的具體實施例中，第二條件足以將在 C_9+ 芳族進料中的至少一部分 C_9+ 芳族化合物以在 C_6-C_7 芳族進料中的至少一部分 C_6-C_7 芳族化合物轉烷基化，以形成包含二甲苯的第二產物，其中第二條件係經選擇使得第二產物實質上不含烯烴組份且二甲苯產量在 20 至 50 重量%之範圍內，且其中第二產物含有比至少一部分第一產物少至少 70 重量%，較佳地少至少 80 重量%之乙基芳族化合物及少至少 85 重量%，較佳地少至少 95 重量%之丙基芳族化合物。

在一些具體實施例中，其中 C_9+ 芳族進料及 / 或 C_6-C_7 芳族進料含有石蠟族化合物，該方法進一步包含使 C_9+ 芳族進料及 / 或 C_6-C_7 芳族進料中的石蠟族化合物與包含具有約束指數在 3-12 之範圍內的第三分子篩之第三觸媒在足以裂解至少 50 重量%之石蠟族化合物的第一裂解條件下接觸的步驟。

在一些具體實施例中，其中第二產物含有石蠟族化合物，該方法進一步包含使第二產物中的石蠟族化合物與包含具有約束指數在 3-12 之範圍內的第四分子篩之第四觸媒在足以裂解在第二產物中的至少 50 重量%之石蠟族化合

物的第二裂解條件下接觸的步驟。

第一裂解條件及/或第二裂解條件包含在 100 至 1000 °C 之範圍內，較佳地在 300 至 500°C 之範圍內的溫度；在 790 至 7000 kPa-a (絕對千帕斯卡) 之範圍內，較佳地在 2170 至 3000kPa-a 之範圍內的壓力；在 0.01 至 20 之範圍內，較佳地在 1-10 之範圍內的 H₂:HC 莫耳比；在 0.01 至 100 小時⁻¹ 之範圍內，較佳地在 1-20 之範圍內的 WHSV。

第二條件包含在 100°C 至 1000°C 之範圍內的溫度；在 790 至 7000 kPa-a 之範圍內，較佳地在 2170 至 3000kPa-a 之範圍內的壓力；在 0.01 至 20 之範圍內的 H₂:HC 莫耳比；在 0.01 至 100 小時⁻¹ 之範圍內的 WHSV。

在其他方面，第一條件及第二條件係經選擇使得該方法的總環損失係在 0 至 3 重量%之範圍內，較佳地在 0.5-1.5 重量%之範圍內。

本發明現以參考下列的實例更予以特別敘述。

實例

比較性實例 1

將具有 ~87 之 Si/Al₂ 比及 2-4 微米之晶體尺寸的 ZSM-5 沸石使用 Versal 300 氧化鋁調配成 1/20" 方格形擠壓物，使得沸石晶體對氧化鋁之質量比為 1:1。該擠壓物係藉由以 NH₄NO₃ 交換及接著藉由煨燒而轉化成酸性形式，並接著蒸汽化，以調節觸媒活性至約 450 之 α 值。接著將 0.5% 之銻經由那些熟習本技藝者已知的初濕技術加入觸媒中。接著將該觸媒在固定床微單位中測試。反應器壓力為

350 psig 及 $H_2 : HC$ 之比為 2 : 1。反應器的進料含有 85% 之重質芳族物質及 15% 之苯 + 甲苯。進料的詳細分析顯示在表 1 中。在引入進料之前，先將觸媒在氫氣中於 400°C 及 2500 kPa-a 下經 1 小時還原。觸媒活性係以從 380 至 420°C 之跨距範圍的反應器溫度為函數測定。以每公克觸媒每小時計的進料公克表示的總進料流速 (WHSV) 為 10 小時⁻¹。產物分析係以具有 60m DB-WAX 管柱的線上 GC-FID 得到。所製造之輕質氣體的個別離線分析係使用具有 60m DB-1 管柱的 GC-FID 得到。

表 1

進料組成物	%
C5-氣體	0.00
苯	8.55
甲苯	6.39
乙苯	0.00
二甲苯	0.21
乙基甲苯	22.93
三甲苯	39.09
丙苯	2.65
1,n-乙基二甲苯	10.56
四甲苯	2.45
其他 C10 芳族物質	5.31
其他 C11 芳族物質	0.30
其他 C12 芳族物質	0.00
二氫化茚	0.74
烷基二氫化茚	0.00
萘	0.01
烷基萘	0.00
重質物	0.00
未經鑑定者	0.80

用於使重質芳族物質在 420°C 下去烷基化的觸媒之性能分析顯示在表 2 中。

比較性實例 2

將具有 ~57 之 Si/Al₂ 比及 ~0.05-0.1 微米之晶體尺寸的 ZSM-5 沸石使用 Versal 300 氧化鋁調配成 1/16" 圓柱形擠壓物，使得沸石晶體對氧化鋁之質量比為 1.86 : 1。該擠壓物係藉由以 NH₄NO₃ 交換及接著藉由煨燒而轉化成酸性形式，並接著蒸汽化成以 α 試驗所測量類似於在比較性實例 1 中的觸媒之觸媒活性。接著將 0.5% 之銻經由那些熟習本技藝者已知的初濕技術加入觸媒中。接著將該觸媒在固定床微單位中以與比較性實例 1 中的觸媒相同的方式測試。用於使重質芳族物質在 420°C 下去烷基化的該觸媒之性能分析顯示在表 2 中。

比較性實例 3

將具有 ~56 之 Si/Al₂ 比及 1-2 微米之晶體尺寸的 ZSM-5 沸石使用 Versal 300 氧化鋁調配成 1/16" 圓柱形擠壓物，使得沸石晶體對氧化鋁之質量比為 1.86 : 1。該擠壓物係藉由以 NH₄NO₃ 交換及接著藉由煨燒而轉化成酸性形式，並接著蒸汽化成以 α 試驗所測量類似於在比較性實例 1 中的觸媒之觸媒活性。接著將 0.5% 之銻經由那些熟習本技藝者已知的初濕技術加入觸媒中。接著將該觸媒在固定

床微單位中以與比較性實例 1 中的觸媒相同的方式測試。用於使重質芳族物質在 420°C 下去烷基化的該觸媒之性能分析顯示在表 2 中。

表 2

	實例 1	實例 2	實例 3
總二甲苯	5.3	14.5	9.8
乙苯	2.7	2.6	2.3
PX/總二甲苯	25.9%	24.2%	24.6%
PX 純度	17.1%	21.5%	19.9%
苯轉化率	-8.0%	-7.0%	-8.8%
甲苯轉化率	-192.7%	-228.2%	-212.9%
乙基甲苯轉化率	76.2%	87.9%	81.8%
乙基二甲苯轉化率	13.9%	63.4%	31.2%
1,3,5TMB 轉化率	-7.0%	-6.8%	-4.7%
1,2,4TMB 轉化率	5.4%	24.9%	19.8%
1,2,3TMB 轉化率	2.5%	26.5%	7.1%
C9 轉化率	34.4%	48.2%	42.8%
C10 轉化率	38.3%	60.5%	48.7%
C9/C10 轉化率	35.2%	50.8%	44.0%
甲苯+C9/C10 轉化率	17.2%	28.6%	23.7%
總 TMB	36.43	30.36	32.39
總 TeMB	2.27	2.69	2.26
總 C11+	2.18	2.62	3.00
去乙基化%	59.2%	82.7%	68.0%
去丙基化%	94.0%	98.6%	96.1%
總飽和物	0.00	0.02	0.00
輕質氣體	6.2	8.2	7.5

觸媒的性能分析顯示這些觸媒非常有效於使進料去烷基化。在 420°C 下的乙基甲苯轉化率從 76.2% 至 87.9% 變動，且通常隨 ZSM-5 之晶體尺寸降低而增加。在 420°C 下

的總去乙基化率（包括乙基甲苯、乙基二甲苯及二乙基芳族物質）從 59.2%至 82.7%變動。佔優勢的枯烯及正丙苯的去丙基化率就較大晶體而言為 94.0%，而就較小晶體而言為 98.6%。具有低的重質組份（例如，烷基二氫化茛、萘、烷基萘等）生產力。這些數據說明用於使重質芳族物質去烷基化的該觸媒之適用性。該去烷基化之進料此刻更適合於在第二觸媒床中的轉烷基化反應，因為 C_9+ ： C_7+C_6 之比已降低。

比較性實例 4

將具有 ~56 之 Si/Al_2 比及 ~0.05-0.1 微米之晶體尺寸的 ZSM-5 沸石使用 Versal 300 氧化鋁調配成 1/20" 方格形擠壓物，使得沸石晶體對氧化鋁之質量比為 1.86：1。該擠壓物係藉由以 NH_4NO_3 交換及接著藉由煨燒而轉化成酸性形式，並接著蒸汽化成以 α 試驗所測量類似於在比較性實例 1 中的觸媒之觸媒活性。接著將 0.075 重量%之鉑經由那些熟習本技藝者已知的初濕技術加入觸媒中。接著將該觸媒在固定床微單位中以與比較性實例 1 中的觸媒相同的方式測試。用於使重質芳族物質在 420°C 下去烷基化的該觸媒之性能分析顯示在表 3 中。

比較性實例 5

將具有 ~56 之 Si/Al_2 比及 ~0.05-0.1 微米之晶體尺寸的 ZSM-5 沸石使用 Versal 300 氧化鋁調配成 1/20" 方格形擠

壓物，使得沸石晶體對氧化鋁之質量比為 1.86 : 1。該擠壓物係藉由以 NH_4NO_3 交換及接著藉由煨燒而轉化成酸性形式，並接著蒸汽化成以 α 試驗所測量類似於在比較性實例 1 中的觸媒之觸媒活性。接著將 0.075 重量%之鉑及 0.3 重量%之銻經由那些熟習本技藝者已知的初濕技術加入觸媒中。接著將該觸媒在固定床微單位中以與比較性實例 1 中的觸媒相同的方式測試。用於使重質芳族物質在 420°C 下去烷基化的該觸媒之性能分析顯示在表 3 中。

比較性實例 6

將具有 ~56 之 Si/Al_2 比及 ~0.05-0.1 微米之晶體尺寸的 ZSM-5 沸石使用 Versal 300 氧化鋁調配成 1/16" 圓柱形擠壓物，使得沸石晶體對氧化鋁之質量比為 1.86 : 1。將約 0.115 重量%之鉑在製備期間加入觸媒中。該擠壓物係藉由以 NH_4NO_3 交換及接著藉由煨燒而轉化成酸性形式，並接著蒸汽化成以 α 試驗所測量類似於在比較性實例 1 中的觸媒之觸媒活性。接著將該觸媒在固定床微單位中以與比較性實例 1 中的觸媒相同的方式測試。用於使重質芳族物質在 420°C 下去烷基化的該觸媒之性能分析顯示在表 3 中。

比較性實例 7

將具有 ~56 之 Si/Al_2 比及 ~0.05-0.1 微米之晶體尺寸的 ZSM-5 沸石使用 Versal 300 氧化鋁調配成 1/20" 方格形擠壓物，使得沸石晶體對氧化鋁之質量比為 1 : 1。該擠壓物

係藉由以 NH_4NO_3 交換及接著藉由煨燒而轉化成酸性形式，並接著蒸汽化成以 α 試驗所測量類似於在比較性實例 1 中的觸媒之觸媒活性。接著將 0.075% 之鉑經由那些熟習本技藝者已知的初濕技術加入觸媒中。接著將該觸媒在固定床微單位中以與比較性實例 1 中的觸媒相同的方式測試。用於使重質芳族物質在 420°C 下去烷基化的該觸媒之性能分析顯示在表 3 中。

表 3

	實例 4	實例 5	實例 6	實例 7
總二甲苯	14.1	13.2	13.7	12.8
乙苯	0.5	0.7	0.3	1.1
PX/總二甲苯	24.1%	24.2%	24.1%	24.2%
PX 純度	23.3%	23.0%	23.5%	22.3%
苯轉化率	-0.3%	-6.0%	-3.0%	-1.6%
甲苯轉化率	-222.8%	-226.3%	-221.9%	-218.9%
乙基甲苯轉化率	96.2%	95.3%	97.7%	92.6%
乙基二甲苯轉化率	61.1%	57.2%	70.8%	53.3%
1,3,5TMB 轉化率	-11.2%	-12.0%	-14.2%	-8.3%
1,2,4TMB 轉化率	18.5%	16.6%	14.9%	18.8%
1,2,3TMB 轉化率	18.0%	17.2%	20.7%	14.8%
C9 轉化率	47.6%	46.4%	46.5%	46.5%
C10 轉化率	64.4%	61.5%	68.2%	59.9%
C9/C10 轉化率	51.1%	49.5%	51.1%	49.3%
甲苯+C9/C10 轉化率	29.4%	27.7%	29.4%	28.0%
總 TMB	32.71	33.27	33.71	32.55
總 TeMB	2.59	2.73	2.80	2.63
總 C11+	2.59	2.73	2.88	3.04
去乙基化%	86.6%	84.9%	90.3%	81.9%
去丙基化%	99.3%	99.1%	99.1%	98.9%
總飽和物	0.32	0.14	0.10	0.15
輕質氣體	10.7	9.2	13.7	9.6

這些觸媒的性能分析顯示該等非常有效於使重質芳族進料去烷基化。以這些觸媒的總去乙基化率從 81.9%至 90.3%變動，而總去丙基化率從 98.9%至 99.3%變動。雖然不想被任何理論束縛，但是咸信金屬的高烯烴飽和活性增強總去烷基化活性，因為烯烴有機會於芳族環上去烷基化之前飽和。然而，如果金屬活性太高，則芳族環飽和可出現且環損失可增加。

比較性實例 8

將具有 ~200 之 Si/Al_2 比及 ~0.1 微米之晶體尺寸的 ZSM-12 沸石使用 Versal 300 氧化鋁調配成 1/16" 圓柱形擠壓物，使得沸石晶體對氧化鋁之質量比為 1.86 : 1。將約 0.1 重量%之鉑在製備期間加入觸媒中。該擠壓物係藉由以 NH_4NO_3 交換及接著藉由煨燒而轉化成酸性形式，並接著蒸汽化，以調節觸媒活性。接著將該觸媒在固定床微單位中測試。反應器壓力為 2514 kPa-a 及 H_2 : HC 之比為 2 : 1。反應器的進料含有 85 重量%之 C_9+ 及 15 重量%之苯 + 甲苯。進料的詳細分析顯示在表 1 中。在引入進料之前，先將觸媒在氫氣中於 427°C 及 350 psig 下初步還原，接著以在觸媒上的每莫耳鉑計 5 莫耳之 H_2S 硫化。反應器溫度係經設定以維持 ~57.5±0.5 重量%之總 C_9+C_{10} 轉化率。以每公克觸媒每小時計的進料公克表示的總進料流速 (WHSV) 為 3 小時⁻¹。產物分析 (參見表 4) 係以具有 60m

DB-WAX 管柱的線上 GC-FID 得到。

表 4

物流日期(Day-on-Stream)(開始)	12.0
平均 RX T(°F)	783
去乙基化率(%)	65.4
去丙基化率(%)	99.4
轉化率(%)	
苯	49.9
C9	60.9
C10	48.3
C9+C10	58.1
甲苯+C9+C10	41.5
產量(重量%)	
輕質氣體(C5-)	7.2
苯	4.3
甲苯	17.6
乙苯	2.8
二甲苯	25.8
C9 芳族物質	25.3
C10 芳族物質	9.5
C11+芳族物質	5.9
TMB	17.5
TetraMB	3.3
萘	0.4
烷基萘	1.4

就該觸媒而言，以維持恆定轉化率所需增加之溫度表示的老化率為每月 6.2°C。如在表 4 中的數據顯示，單床系統製造大量的更重質組份，尤其為 C₁₁+芳族物質。

實例 1

以苯及甲苯的重質芳族物質的轉烷基化作用以在固定床微單位中之本發明的雙床系統論證。頂層床為已以 0.5 重量%之 Re 浸漬的 1/20" 方格形擠壓物，具有 50 : 50 之 ZSM-5 : Al₂O₃，與在比較性實例 1 中所測試之觸媒相同。底層床為含有 0.1 重量%之 Pt 的 1/16" 圓柱形擠壓物，具有 65 : 35 之 ZSM-12 : Al₂O₃，如在比較性實例 8 中所使用之觸媒。頂層床對底層床之比為 3 : 7。反應器壓力為 2514 kPa-a 及 H₂ : HC 之比為 2 : 1。反應器的進料含有 85 重量%之 C₉+芳族進料及 15 重量%之苯+甲苯。進料的詳細分析顯示在表 1 中。反應器溫度在 412°C 與 432°C 之間變動，且重量時空間速度 (WHSV) 在 2.8 與 4 小時⁻¹ 之間變動。在開始時，在引入進料之前，先將觸媒床在氫氣中於 420°C 及 350 psig 下還原，且接著以在觸媒上的每莫耳鉑及銻計 5 莫耳之 H₂S 硫化。在引入進料之後，將觸媒床以莫耳比 1 之 H₂ : HC 流動第一個 48 小時而去邊緣化。產物分析 (參見表 5) 係以具有 60m DB-WAX 管柱的線上 GC-FID 得到。

表 5

物流日期(Day-on-Stream)(開始)	10.0
平均 RX T(°F)	791
去乙基化率(%)	72.5
去丙基化率(%)	100.0
轉化率(%)	
苯	42.7
C9	61.1
C10	54.7
C9+C10	59.7
甲苯+C9+C10	40.9
產量(重量%)	
輕質氣體(C5-)	7.9
苯	4.9
甲苯	19.4
乙苯	2.3
二甲苯	28.3
C9 芳族物質	25.1
C10 芳族物質	8.3
C11+芳族物質	3.0
TMB	19.0
TetraMB	3.5
萘	0.2
烷基萘	0.6

如表 5 中的數據顯示，雙床觸媒系統具有較高的總去烷基化率，雖然事實上使用較高的空間速度。另外，重質組份量，尤其為 C₁₁+芳族物質下降幾乎 2 倍。結果，就該觸媒而言，以維持恆定轉化率所需增加之溫度表示的老化率為每月 1.6°C，較單床的比較性實例具顯著的改進。

如本發明所顯示，用於重質芳族物質轉烷基化的雙床

系統提供比現有技術更顯著的好處。雙床系統允許加工更重質進料，且允許加工經由反應器而有較高的生產量之進料，藉此增加生產力。另外，該雙床系統的低老化率允許更長的觸媒循環週期，且從減少觸媒更換或觸媒再生所導致的停工時間縮減會致使顯著的財務節約。

雖然許多具體實施例被詳述於上，且還有甚至更多的具體實施例可由熟習本發明所屬技藝的一般人輕易明白，但是可將一些特別佳的具體實施例指出如下：一種用於製造二甲苯之方法，其包含：(a) 將 C_9+ 芳族進料、氫及 C_6-C_7 芳族進料與第一觸媒在形成第一產物的第一條件下接觸，該第一觸媒包含 0.01 至 5 重量%之至少一種第 6-10 族第一金屬元素來源及具有約束指數在 3-12 之範圍內的第一分子篩，其中該第一條件係經選擇使得該第一產物實質上不含烯烴組份且該第一產物含有比 C_9+ 芳族進料少至少 50 重量%之乙基芳族化合物及少至少 75 重量%之丙基芳族化合物；接著 (b) 將至少一部分該第一產物與第二觸媒在第二條件下接觸，該第二觸媒包含 0 至 5 重量%之至少一種第 6-10 族第二金屬元素來源及具有約束指數小於 3 之第二分子篩，其中該第二條件足以使該 C_9+ 芳族進料中的至少一部分 C_9+ 芳族化合物以該 C_6-C_7 芳族進料中的至少一部分 C_6-C_7 芳族化合物轉烷基化，以形成包含二甲苯的第二產物，其中該第二條件係經選擇使得該第二產物實質上不含烯烴組份且二甲苯產量在 20 至 50 重量%之範圍內，且其中該第二產物含有比 C_9+ 芳族進料少至少 60

重量%，較佳地少至少 65 重量%，還更佳地少至少 70 重量%之乙基芳族化合物及少至少 70 重量%，較佳地少至少 75 重量%，還更佳地少至少 85 重量%之丙基芳族化合物；及 (c) 回收該二甲苯；且更特別為下列更佳的具體實施例中之一，可將熟習本發明所屬技藝的一般人可明白的該等方式組合，亦即：一種方法，其中該第一分子篩包含 ZSM-5、ZSM-11、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-35 及 ZSM-48 中之至少一者；及/或其中該第二分子篩包含沸石 β 、沸石 Y、超穩定 Y (USY)、脫鋁 Y (Deal Y)、絲光沸石、NU-87、ZSM-3、ZSM-4 (針沸石)、ZSM-12、ZSM-18、MCM-22、MCM-36、MCM-49、MCM-56、EMM-10、EMM-10-P 及 ZSM-20 中之至少一者；及/或其中該第一觸媒對該第二觸媒之重量比係在 5:95 至 75:25 之範圍內；及/或進一步包含調整該 C₉+芳族進料之流速及該 C₆-C₇芳族進料之流速的步驟，使得組合之芳族進料具有介於 0.5 與 4 之間，較佳地介於 1.0 與 3.0 之間的甲基對單芳族環之莫耳比範圍；及/或其中該第一分子篩具有在 100 至 1500 之範圍內的 α 值；及/或其中該第二分子篩具有在 20 至 500 之範圍內的 α 值；及/或其中該第一金屬元素及該第二金屬元素為 Pt、Pd、Ir 及 Re 中之至少一者；及/或其中該第二產物含有石蠟族化合物，該方法進一步包含使該第二產物中的該石蠟族化合物與包含具有約束指數在 3-12 之範圍內的第三分子篩之第三觸媒在足以裂解在該第二產物中的至少 50 重量%之該石蠟族化合物的裂解條件下接觸

的步驟；及/或其中該第一條件包含在 100°C 至 1000°C 之範圍內的溫度，在 790-7000 kPa-a 之範圍內的壓力，在 0.01 至 20 之範圍內的 H₂：HC 莫耳比，在 0.01 至 100 小時⁻¹ 之範圍內的 WHSV，且其中該第二條件包含在 100°C 至 1000°C 之範圍內的溫度，在 790-7000 kPa-a 之範圍內的壓力，在 0.01 至 20 之範圍內的 H₂：HC 莫耳比，在 0.01 至 100 小時⁻¹ 之範圍內的 WHSV；及/或其中該第一條件及該第二條件係經選擇使得該方法的總環損失係在 0 至 3 重量%之範圍內；及/或其中該第一分子篩為 ZSM-5，而該第二分子篩為 ZSM-12；及/或其中該 ZSM-5 具有小於 1 微米之粒徑，且該 ZSM-12 具有小於 0.5 微米之粒徑。還另一較佳的具體實施例為一種適合使 C₉+芳族進料以 C₆-C₇ 芳族進料轉烷基化之觸媒系統，其包含：(a) 第一觸媒，其包含具有約束指數在 3-12 之範圍內的第一分子篩及 0.01 至 5 重量%之至少一種第 6-10 族第一金屬元素來源；及 (b) 第二觸媒，其包含具有約束指數小於 3 之第二分子篩及 0 至 5 重量%之至少一種第 6-10 族第二金屬元素來源，其中該第一觸媒對該第二觸媒之重量比係在 5：95 至 75：25 之範圍內，且在該等觸媒與該 C₉+芳族進料及該 C₆-C₇ 芳族進料在氫的存在下接觸時，該第一觸媒係設置在該第二觸媒之前；其同樣可以還更佳的具體實施例修改，可將該等如熟習本發明所屬技藝的一般人可明白的方式組合，亦即：其中該第一分子篩包含 ZSM-5、ZSM-11、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-35 及 ZSM-48 中之至少一者，

且該第二分子篩包含沸石 β 、沸石 Y、超穩定 Y (USY)、脫鋁 Y (Deal Y)、絲光沸石、NU-87、ZSM-3、ZSM-4 (針沸石)、ZSM-12、ZSM-18、MCM-22、MCM-36、MCM-49、MCM-56、EMM-10、EMM-10-P 及 ZSM-20 中之至少一者；及/或其中該第一觸媒包含 0.01 至 1 重量%之該第一金屬元素，而該第二觸媒包含 0.01 至 1 重量%之該第二金屬元素；及/或其中該第一金屬元素及該第二金屬元素為 Pt；及/或其中該第一分子篩為 ZSM-5，而該第二分子篩為 ZSM-12，特別為其中該 ZSM-5 具有小於 1 微米之粒徑，且該 ZSM-12 具有小於 0.5 微米之粒徑的例子。亦涵括如在說明書中所陳述之方法或觸媒系統，且特別為在包括使該第一及該第二觸媒中之至少一者在該接觸步驟之前先硫化的步驟之該段落中具體指明的方法或觸媒系統。

在本文所使用之術語意義應採用其在本技藝中的一般意義；應特別參考 Handbook of Petroleum Refining Processes, Third Edition, Robert A. Meyers, Editor, McGraw-Hill (2004)。另外，將本文所引述之所有專利和專利申請案、試驗程序（諸如 ASTM 方法）及其他文件均以該揭示內容不與本發明不一致且以法律管轄權允准該等併入的程度完整地併入本文以供參考。同樣地，當本文陳列出數字下限與數字上限時，則其涵括從任何下限至任何上限間的範圍。進一步注意在本文所使用之商品名稱係以™符號或®符號表示，顯示該名稱可受到某些商標權保護

，例如該等可以各種商標登錄於法律管轄權中。

雖然已特別敘述本發明的例示性具體實施例，但是應瞭解各種其他的修改將為那些熟習本技藝者所明白且可輕易地達成而不違背本發明的精神和範圍。因此，不想使本文所附之申請專利範圍受限於本文所陳述之實例及敘述，而應將該申請專利範圍解釋為涵括屬於本發明的所有可取得專利新穎性的特點，包括由熟習本技藝者可以其同等物處理的所有附屬於本發明的特點。

五、中文發明摘要

發明之名稱：重質芳族物質加工觸媒及使用該觸媒的方法

本發明關於一種適合使 C₉+芳族進料以 C₆-C₇ 芳族進料轉烷基化之觸媒系統，其包含：(a)第一觸媒，其包含具有約束指數在 3-12 之範圍內的第一分子篩及 0.01 至 5 重量%之至少一種第 6-10 族第一金屬元素來源；及(b)第二觸媒，其包含具有約束指數小於 3 之第二分子篩及 0 至 5 重量%之至少一種第 6-10 族第二金屬元素來源，其中第一觸媒對第二觸媒之重量比係在 5：95 至 75：25 之範圍內，且在該等觸媒與 C₉+芳族進料及 C₆-C₇ 芳族進料在氫的存在下接觸時，第一觸媒係設置在第二觸媒之前。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

HEAVY AROMATICS PROCESSING CATALYST AND
PROCESS OF USING THE SAME

This disclosure relates to a catalyst system adapted for transalkylation a C₉+ aromatic feedstock with a C₆-C₇ aromatic feedstock, comprising: (a) a first catalyst comprising a first molecular sieve having a Constraint Index in the range of 3-12 and 0.01 to 5 wt.% of at least one source of a first metal element of Groups 6-10; and (b) a second catalyst comprising a second molecular sieve having a Constraint Index less than 3 and 0 to 5 wt.% of at least one source of a second metal element of Groups 6-10, wherein the weight ratio of the first catalyst over the second catalyst is in the range of 5:95 to 75:25 and wherein the first catalyst is located in front of the second catalyst when they are brought into contacting with the C₉+ aromatic feedstock and the C₆-C₇ aromatic feedstock in the present of hydrogen.

十、申請專利範圍

1. 一種用於製造二甲苯之方法，其包含：

a. 將 C_9+ 芳族進料、氫及 C_6-C_7 芳族進料與第一觸媒在形成第一產物的第一條件下接觸，該第一觸媒包含 0.01 至 5 重量%之至少一種第 6-10 族第一金屬元素來源及具有約束指數在 3-12 之範圍內的第一分子篩，其中該第一條件係經選擇使得該第一產物實質上不含烯烴組份且該第一產物含有比該 C_9+ 芳族進料少至少 50 重量%之乙基芳族化合物及少至少 75 重量%之丙基芳族化合物；接著

b. 將至少一部分該第一產物與第二觸媒在第二條件下接觸，該第二觸媒包含 0 至 5 重量%之至少一種第 6-10 族第二金屬元素來源及具有約束指數小於 3 之第二分子篩，其中該第二條件足以使該 C_9+ 芳族進料中的至少一部分 C_9+ 芳族化合物以該 C_6-C_7 芳族進料中的至少一部分 C_6-C_7 芳族化合物轉烷基化，以形成包含二甲苯的第二產物，其中該第二條件係經選擇使得該第二產物實質上不含烯烴組份且二甲苯產量在 20 至 50 重量%之範圍內，且其中該第二產物含有比該 C_9+ 芳族進料少至少 60 重量%之乙基芳族化合物及少至少 70 重量%之丙基芳族化合物；及

c. 回收該二甲苯。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該第一分子篩包含 ZSM-5、ZSM-11、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-35 及 ZSM-48 中之至少一者。

3. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該第二分子

篩包含沸石 β 、沸石 Y、超穩定 Y (Ultrastable Y, USY)、脫鋁 Y (Dealuminized Y, Deal Y)、絲光沸石、NU-87、ZSM-3、ZSM-4 (針沸石)、ZSM-12、ZSM-18、MCM-22、MCM-36、MCM-49、MCM-56、EMM-10、EMM-10-P 及 ZSM-20 中之至少一者。

4. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該第一觸媒對該第二觸媒之重量比係在 5 : 95 至 75 : 25 之範圍內。

5. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其進一步包含調整該 C_9+ 芳族進料之流速及該 C_6-C_7 芳族進料之流速的步驟，使得組合之芳族進料具有介於 0.5 與 4 之間的甲基對單芳族環之莫耳比範圍。

6. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該第一分子篩具有在 100 至 1500 之範圍內的 α 值。

7. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該第二分子篩具有在 20 至 500 之範圍內的 α 值。

8. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該第一金屬元素及該第二金屬元素為 Pt、Pd、Ir 及 Re 中之至少一者。

9. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該第二產物含有石蠟族化合物，該方法進一步包含使該第二產物中的該石蠟族化合物與包含具有約束指數在 3-12 之範圍內的第三分子篩之第三觸媒在足以裂解在該第二產物中的至少 50 重量%之該石蠟族化合物的裂解條件下接觸的步驟。

10. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該第一條

件包含在 100°C 至 1000°C 之範圍內的溫度，在 790-7000 kPa-a 之範圍內的壓力，在 0.01 至 20 之範圍內的 H₂ : HC 莫耳比，在 0.01 至 100 小時⁻¹之範圍內的 WHSV，且其中該第二條件包含在 100°C 至 1000°C 之範圍內的溫度，在 790-7000 kPa-a 之範圍內的壓力，在 0.01 至 20 之範圍內的 H₂ : HC 莫耳比，在 0.01 至 100 小時⁻¹之範圍內的 WHSV。

11. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該第一條件及該第二條件係經選擇使得該方法的總環損失係在 0 至 3 重量%之範圍內。

12. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該第一分子篩為 ZSM-5 而該第二分子篩為 ZSM-12。

13. 根據申請專利範圍第 12 項之方法，其中該 ZSM-5 具有小於 1 微米之粒徑，且該 ZSM-12 具有小於 0.5 微米之粒徑。

14. 一種適合使 C₉+芳族進料以 C₆-C₇ 芳族進料轉烷基化之觸媒系統，其包含：

a. 第一觸媒，其包含具有約束指數在 3-12 之範圍內的第一分子篩及 0.01 至 5 重量%之至少一種第 6-10 族第一金屬元素來源；及

b. 第二觸媒，其包含具有約束指數小於 3 之第二分子篩及 0 至 5 重量%之至少一種第 6-10 族第二金屬元素來源

其中該第一觸媒對該第二觸媒之重量比係在 5 : 95 至

75 : 25 之範圍內，且在該等觸媒與該 C₉+芳族進料及該 C₆-C₇ 芳族進料在氫的存在下接觸時，該第一觸媒係設置在該第二觸媒之前。

15. 根據申請專利範圍第 14 項之觸媒系統，其中該第一分子篩包含 ZSM-5、ZSM-11、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-35 及 ZSM-48 中之至少一者，且該第二分子篩包含沸石 β、沸石 Y、超穩定 Y (USY)、脫鋁 Y (Deal Y)、絲光沸石、NU-87、ZSM-3、ZSM-4 (針沸石)、ZSM-12、ZSM-18、MCM-22、MCM-36、MCM-49、MCM-56、EMM-10、EMM-10-P 及 ZSM-20 中之至少一者。

16. 根據申請專利範圍第 14 項之觸媒系統，其中該第一觸媒包含 0.01 至 1 重量%之該第一金屬元素而該第二觸媒包含 0.01 至 1 重量%之該第二金屬元素。

17. 根據申請專利範圍第 14 項之觸媒系統，其中該第一金屬元素及該第二金屬元素為 Pt。

18. 根據申請專利範圍第 14 項之觸媒系統，其中該第一分子篩為 ZSM-5 而該第二分子篩為 ZSM-12。

19. 根據申請專利範圍第 18 項之觸媒系統，其中該 ZSM-5 具有小於 1 微米之粒徑，且該 ZSM-12 具有小於 0.5 微米之粒徑。

20. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其包括使該第一及該第二觸媒中之至少一者在該接觸步驟之前硫化的步驟。

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