



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201127785 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 16 日

---

(21)申請案號：099120468

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 06 月 23 日

(51)Int. Cl. : C07C2/84 (2006.01)

(30)優先權：2009/06/29 美國 12/494,138

(71)申請人：芬娜工業技術股份有限公司 (美國) FINA TECHNOLOGY, INC. (US)  
美國

(72)發明人：琴塔 席瓦汀納瑞亞那 CHINTA, SIVADINARAYANA (IN)；托曼 喬斯福  
THORMAN, JOSEPH LYNDON (US)；布特勒 詹姆士 BUTLER, JAMES R.  
(US)；杭特 喬伊 HUNTER, JOE (US)；瑞維斯 泰勒 RIVES, TAYLOR (US)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：5 共 38 頁

---

(54)名稱

烴類氧化性耦合之方法

PROCESS FOR THE OXIDATIVE COUPLING OF HYDROCARBONS

(57)摘要

一種烴類氧化性耦合之方法，諸如甲烷氧化性耦合甲苯的方法，其包括在反應器內部提供氧化性觸媒，及在一組反應條件下進行該氧化性耦合反應。該氧化性觸媒包括(A)至少一種選自由鎳、Mg、Ca、及週期表第 4 族之元素(Ti、Zr、及 Hf)組成群組的元素；(B)至少一種選自由 Li、Na、K、Rb、Cs 之第 1 族元素、週期表第 3 族(包括 La 及 Ac)及第 5-15 族之元素組成群組之元素；(C)至少一種選自由 Li、Na、K、Rb、Cs 之第 1 族元素及 Ca、Sr、及 Ba 之元素組成群組之元素；及(D)氧。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201127785 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 16 日

---

(21)申請案號：099120468

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 06 月 23 日

(51)Int. Cl. : **C07C2/84 (2006.01)**

(30)優先權：2009/06/29 美國 12/494,138

(71)申請人：芬娜工業技術股份有限公司 (美國) FINA TECHNOLOGY, INC. (US)  
美國

(72)發明人：琴塔 席瓦汀納瑞亞那 CHINTA, SIVADINARAYANA (IN)；托曼 喬斯福  
THORMAN, JOSEPH LYNDON (US)；布特勒 詹姆士 BUTLER, JAMES R.  
(US)；杭特 喬伊 HUNTER, JOE (US)；瑞維斯 泰勒 RIVES, TAYLOR (US)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：5 共 38 頁

---

(54)名稱

烴類氧化性耦合之方法

PROCESS FOR THE OXIDATIVE COUPLING OF HYDROCARBONS

(57)摘要

一種烴類氧化性耦合之方法，諸如甲烷氧化性耦合甲苯的方法，其包括在反應器內部提供氧化性觸媒，及在一組反應條件下進行該氧化性耦合反應。該氧化性觸媒包括(A)至少一種選自由鎳、Mg、Ca、及週期表第 4 族之元素(Ti、Zr、及 Hf)組成群組的元素；(B)至少一種選自由 Li、Na、K、Rb、Cs 之第 1 族元素、週期表第 3 族(包括 La 及 Ac)及第 5-15 族之元素組成群組之元素；(C)至少一種選自由 Li、Na、K、Rb、Cs 之第 1 族元素及 Ca、Sr、及 Ba 之元素組成群組之元素；及(D)氧。

## 六、發明說明

[相關申請案之交叉參考]

本發明係關於標題為：Catalysts For Oxidative Coupling Of Hydrocarbons；及 Process For The Oxidative Coupling Of Methane 之同在申請中之申請案，二案皆由 Fina Technology, Inc. 在與本申請案之相同日期提出申請。

### 【發明所屬之技術領域】

本發明大體上關於烴類的氧化性耦合。

### 【先前技術】

聚苯乙烯是一種在很多應用中被使用之塑膠。塑膠可被擠出、射出成形、或吹塑以製造如塑膠杯及器皿之物品及 CD 用盒。聚苯乙烯也可與橡膠諸如聚丁二烯一同被成形以製造高衝擊聚苯乙烯(即 HIPS)，其比一般聚苯乙烯更耐衝擊。HIPS 可用在玩具、器具用盒、及食物及藥品用容器。聚苯乙烯最受認可的形式之一是其發泡型，其可用在包裝材料中且可以模製成容器、盤、杯及其他形狀。

苯乙烯單體普遍經由乙基苯之脫氫作用製造。此反應可有數項缺點，其一是副產物諸如苯、甲苯及未反應之乙基苯的形成。另一缺點是乙基苯及苯乙烯具有類似沸點而可使其難以分離。

乙基苯依次通常經苯與乙烯之烷基化作用製造。此反

應可以產生數種副產物，諸如多烷基化之苯。此反應之明顯的缺點是需要相對昂貴之反應物。乙烯及苯二者可以從精煉之石油獲得。乙烯主要是從烴類(諸如乙烷、丙烷、丁烷或石腦油)之熱裂解獲得，且通常進行數個蒸餾循環以獲得某種純度。由這些來源所得之乙烯可以包括多種非所欲之產物，包括二烯烴類及乙炔，其與乙烯之分離可能是昂貴的。用於製造相對純之乙烯的熱裂解及分離技術可以導致明顯的製造成本。

當聚苯乙烯的製造依賴以乙烯將苯加以烷基化及乙基苯之脫氫作用以獲得苯乙烯單體時，與聚苯乙烯製造相關之成本可被認為是顯著的。會需要有更經濟之製造乙基苯及苯乙烯的替代方法。

#### 【發明內容】

本發明之具體實例大致上包括一種烴類的氧化性耦合方法，諸如甲烷氧化性耦合甲苯。此方法可以包括製備氧化性觸媒及依照一組反應條件在反應器內利用該氧化性觸媒進行該氧化性耦合反應的步驟。

本發明之一具體實例是觸媒之製備及／或用途，該觸媒包括(A)至少一種選自由鈾系、Mg、Ca、及週期表第4族之元素(Ti、Zr、及Hf)組成群組的元素。該觸媒另外包括(B)至少一種選自由Li、Na、K、Rb、Cs之第1族元素、週期表第3族之元素(包括La及Ac)及第5-15族之元素組成群組之元素；(C)至少一種選自由Li、Na、K、

Rb、Cs 之第 1 族元素及元素 Ca、Sr、及 Ba 組成群組之元素；及 (D) 氧。若週期表第 1 族之元素被用於 (B) 中，則其不能用在 (C) 中。然後可將該觸媒乾燥、煅燒、及篩選後放置於反應器內部。該觸媒可以藉由加熱該觸媒至高溫，諸如在 750°C 以上煅燒。

選自 (A) 中的元素可佔該觸媒之 40 至 90 重量%。選自 (B) 中的元素可佔該觸媒之 0.01 至 40 重量%。選自 (C) 中的元素可佔該觸媒之 0.01 至 40 重量%。在 (D) 中之氧可佔該觸媒之 10 至 45 重量%。

該氧化性耦合反應之產物分布可以藉由調節反應器溫度來改變。調節溫度也可以改變氧化性耦合所產生之放熱。

本發明之一具體實例是一種將甲烷氧化性耦合甲苯的方法，其包括提供包括甲烷及甲苯之烴進料流且在反應器內部提供氧化性觸媒。該觸媒包括 (A) 至少一種選自由鈾系、Mg、Ca、及週期表第 4 族之元素 (Ti、Zr、及 Hf) 組成群組的元素，該 (A) 元素佔該觸媒之 40 至 90 重量%；(B) 至少一種選自由 Li、Na、K、Rb、Cs 之第 1 族元素、週期表第 3 族元素 (包括 La 及 Ac) 及第 5-15 族之元素組成群組之元素，該 (B) 元素佔該觸媒之 0.01 至 40 重量%；(C) 至少一種選自由 Li、Na、K、Rb、Cs 之第 1 族元素及 Ca、Sr、及 Ba 之元素組成群組之元素，該 (C) 元素佔該觸媒之 0.01 至 40 重量%；及 (D) 氧，其佔該觸媒之 10 至 45 重量%；其中若在 (B) 中使用週期表第 1 族之元素，則

該元素不能用於(C)中；其中該觸媒在該等元素組合之後被煅燒。將該烴進料流及氧源饋至該反應器，其中依照一組反應條件利用該氧化性觸媒進行甲烷氧化性耦合甲苯的反應。由該反應器回收包含苯乙烯及乙基苯之產物流。

溫度可以是  $500^{\circ}\text{C}$  至  $800^{\circ}\text{C}$ ，任意地是  $550^{\circ}\text{C}$  至  $700^{\circ}\text{C}$ 。甲烷對氧之莫耳比例可以是 1:1 至 100:1，任意地是 4:1 至 80:1。甲烷對甲苯之莫耳比例可以是 1:1 至 50:1，任意地是 8:1 至 30:1。該觸媒可以在用於烴類之氧化性耦合之前在反應器中預處理，該預處理係由在空氣流下將該反應器加熱至  $750^{\circ}\text{C}$  以上至少 1 小時所組成。

產物烴類之組成可以藉由調節該反應之溫度而調節。該組成也可以藉由調節該反應之空間速度而調節。

### 【實施方式】

氧化性耦合反應之結果可受很多因素影響，諸如反應條件、進料之來源及含量、反應器設計影響。該反應所用之觸媒可為最重要因素之一。該反應之有效性可以從轉化率、選擇率、及產率測量。轉化率是指進行化學反應之反應物(諸如甲烷)的百分比。選擇率是指關於混合物中一特定化合物的觸媒相對活性。選擇率量化為一特定產物相對於所有其他產物的比例。

本發明之一具體實例是一種甲苯之氧化性烷甲化(OMT)方法，以及其他烴類之氧化性耦合方法，其包括提供觸媒且依照一組反應條件使反應器運轉的步驟。此方法

可以包括諸如製備氧化性觸媒、在反應器內部預處理該氧化性觸媒、及依照一組反應條件在該反應器內部進行氧化性耦合的步驟。觸媒之製備及預處理及反應條件可以影響 OMT 及其他耦合反應之轉化率、選擇率、及產率。

本發明之方法之一方面牽涉到用於 OCM 之觸媒的製備。本發明之觸媒通常包括基材、一或多種金屬促進劑及氧。該觸媒在其活性、可用之運作壽命 (useful run life) 及其他特徵上可以改變。此種改變可受該基材之選擇及由該基材所支撐之金屬促進劑的組合所影響。

依照一具體實例，本發明之觸媒可以包括一基材，該基材佔該觸媒之 40 至 90 重量%，該基材係由一或多種由以下元素組成之 A 組元素所製成：鏷系 (La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Th、Yb、Lu)、Mg、Ca、及週期表第 4 族之元素 (Ti、Zr、及 Hf)。該基材支撐第一促進劑，此第一促進劑佔該觸媒之 0.01 至 40 重量%，選自一或多種由以下元素組成之 B 組元素：Li、Na、K、Rb、Cs、週期表第 3 族 (包括 La 及 Ac) 及第 5-15 族元素。該基材另外支撐第二促進劑，此第二促進劑佔該觸媒之 0.01 至 40 重量%，選自一或多種由 Li、Na、K、Rb、Cs、Ca、Sr、及 Ba 所組成之 C 組元素。若元素週期表之第 1 族元素 (Li、Na、K、Rb、Cs) 作為 B 組之催化性元素，則其不能做為 C 組之催化性元素。該觸媒另外包括 10 至 45 重量%之由氧組成的 D 組。所有百分比是就煅燒後之觸媒而言。

該觸媒含有至少一種分別選自 A、B、C、及 D 組且在以上所給定之範圍內的元素。在煅燒程序後之最終觸媒組成中，至少 90 重量 % 之該觸媒係由 A、B、C 組之元素及氧構成。任意地，在煅燒程序後之最終觸媒中，至少 95 重量 % 之該觸媒係由 A、B、C、及 D 組元素構成。殘餘之陰離子例如硝酸根、鹵離子、硫酸根及乙酸根可以存在於最終觸媒中。該觸媒在其活性、其鹼性、其壽命 (lifetime)、及其他特徵方面可以改變。此種改變可受選自 A、B、C、及 D 組之元素的選擇及其在該觸媒中的個別含量所影響。

構成該觸媒之各種元素可以衍生自任何合適之來源，諸如以其元素形式、或以有機或無機本質之化合物或配位錯合物形式，諸如碳酸鹽類、氧化物、氫氧化物、硝酸鹽類、乙酸鹽類、氯化物、磷酸鹽類、硫化物及磺酸鹽類。該等元素及／或化合物可以藉由在此技藝中已知之製備此種材料用之任何適合方法製備。

“基材”一詞並不意指此種成分需是鈍性而其他金屬及／或促進劑是活性的物質。相反地，該基材可以是該觸媒的活性部分。“基材”一詞僅要暗指該基材構成明顯量，通常佔整個觸媒之 40 重量 % 或更多。促進劑個別地可佔該觸媒之 0.01 重量 % 至 40 重量 %，任意地 0.01 % 至 10 %。若多於一種促進劑被組合，這些促進劑一起通常可佔該觸媒之 0.01 重量 % 至高達 50 重量 %。該觸媒組成物之元素可以由任何適合之來源提供，諸如呈元素形式、鹽

形式、配位化合物形式等。

爲改良該觸媒物性，添加載體材料在本發明內是可能的。黏合劑材料、擠出助劑或其他添加劑可被添加至該觸媒組成物，或最終觸媒組成物可被添加至提供載體結構之結構材料。例如，最終觸媒組成物可以藉由包含氧化鋁或鋁酸鹽構造的結構材料所支撐。此種黏合劑材料、擠出助劑、結構材料或其他添加劑及其個別的煅燒產物的含量將不被考慮在本文所述之 A-D 組百分比範圍內。作爲另外之實例，可含有在 A-D 組內所含之元素的黏合劑材料可以被添加至該觸媒組成物。在煅燒時，這些元素可被改變，諸如經由氧化作用會增加最終觸媒結構內氧的含量。該黏合劑材料元素及煅燒產物不被考慮在本文所述之 A-D 組百分比範圍內。本發明之觸媒與額外要素諸如黏合劑、擠出助劑、結構材料或其他添加劑及其個別之煅燒產物之組合係包括在本發明之範圍內。

一方面，本發明是一種用於製備 OMT 或其他氧化性耦合反應之氧化性觸媒的方法。在一具體實例中，該觸媒可以藉由以下方式製備：將選自至少一種 A 組元素的基材與至少一種選自 B 組之促進劑元素、至少一種選自 C 組之促進劑元素、及 D 組之氧組合。本發明不受該觸媒製備方法所限制，且所有適合的方法應被視爲在本文範圍內。特別有效的技術是用於製備固體觸媒者。習用方法包括，單獨地或以各種組合方式地，利用自水性、有機或組合溶液一分散液的共沉澱、浸漬、乾混合、濕混合或類似

者。通常，可以使用任何提供含有有效量之指定成份的物質組成物的方法。依照一具體實例，該基材經由起初潤濕的浸漬作用而裝填促進劑。其他浸漬技術諸如濕漬、孔體積浸漬、或滲濾可任意地被使用。替代的方法諸如離子交換、洗塗覆(wash coat)、沉澱、及凝膠形成也可被使用。用於觸媒製備之各種方法及程序列於 the International Union of Pure and Applied Chemistry, Volume 67, Nos8/9, pp. 1257-1306 由 J. Haber, J.H.Block 及 B. Dolmon 所發表之技術報告 Manual of Methods and Procedures for Catalyst Characterization 中，其整個併入本文中。

在一具體實例中，該基材可以是 A 組之一或多種元素的金屬氧化物。有用於本發明之氧化物基材的實例是氧化鎂 MgO。該氧化物基材可以在商場上取得或在實驗室製造。例如，金屬氧化物可以藉由在至高達 750°C 之高溫下熱分解其對應鹽而製造。用以製造該氧化物基材之先質鹽的選擇可對最後觸媒之效能有一些影響。

當製備漿液、沉澱物或類似者時，彼等通常將被乾燥，經常地在足以揮發水或其他載體的溫度下，諸如約 100°C 至約 250°C 被乾燥。在所有的情況中，不管各成分如何組合且不管各成分來源為何，乾燥的組成物通常在含游離氧(free oxygen)之氣體存在下煅燒，經常地在約 300°C 至約 900°C 之溫度下 1 至約 24 小時。該煅燒可以在還原性或惰性氣氛中或在含氧氣氛中。

視該觸媒，該觸媒之預處理可以是或可以不是必需

的。在一具體實例中，本發明牽涉用於 OMT 或其他氧化性耦合反應之氧化性觸媒的預處理。所製備之觸媒可被粉碎、加壓及篩選並裝填於反應器中。該反應器可以是在此技藝中已知之製作觸媒粒子的任何形式，諸如固定床、流化床、或搖擺床反應器。反應器的設置可以任意地包括循環流。任意地，可以使用惰性材料諸如石英片以支撐觸媒床且使該觸媒安放於該床內。為供該預處理，該反應器可利用空氣流(諸如 100ml/min)被加熱至高溫，諸如 800℃至 900℃且保持在這些條件下一段時間，諸如 1 至 3 小時。然後，該反應器可被冷卻至在該反應器之操作溫度附近的溫度，例如 500℃至 650℃，或任意地冷卻至大氣溫度或其他想要之溫度。該反應器可以保持在惰性清除劑(purge)下，諸如在氮氣下。

另一方面，本發明涉及用於 OMT 或其他氧化性耦合反應之反應條件。數項參數，包括進料組成、烴反應物對氧之莫耳比例、溫度、壓力、處理時間(time on stream)、製備方法、粒子尺寸、孔隙度、表面積、接觸時間及其他可以影響該反應之結果。對於幾乎每一反應條件而言，可以有最適合於氧化性耦合的數值範圍。通常採取增加轉化率及選擇率之措施。

雖然應避免可能明顯干擾該氧化性耦合反應的污染物，但微量的反應調節劑的添加可能是有用的。反應調節劑可以用來控制或改變特定觸媒之轉化率、選擇率、或活性，或反映某些反應條件。可能之反應調節劑的非限制性

實例包括氫、乙烯及一氧化碳。

惰性稀釋劑諸如氫及氮可被包括在進料中以調節氣體分壓。任意地， $\text{CO}_2$  或水(蒸汽)可以被包括在進料流中，因為這些成分可以具有有益性質，諸如在防止焦炭沉積物。用於氧化性耦合反應之壓力通常可以在 1 psia 至 200 psia 或更高之範圍內。反應壓力並非有關本發明的限制因素，且任何適合的條件被認為是在本發明範圍內。

用於氧化性耦合反應之溫度通常可以在  $500^\circ\text{C}$  至  $800^\circ\text{C}$ ，任意地在  $600^\circ\text{C}$  至  $750^\circ\text{C}$  範圍內。反應溫度並非有關本發明的限制因素，且任何適合的條件被認為是在本發明範圍內。

任何適合的空間速度可視為在本發明之範圍內。如本文中所述的，空間速度應定義為：空間速度 = [蒸氣型之進料流速 ( $\text{cm}^3/\text{h}$ ) / [觸媒重量 (g)]。使用標準參考溫度及壓力 ( $72^\circ\text{F}$  及 14.7 psia) 以將在這些條件下之液體(諸如甲苯)轉變成進料蒸氣流。例如： $0.076\text{cm}^3/\text{min}$  之液態甲苯被轉變成分子，然後使用 22.4 升 / 莫耳(彷彿其為理想氣體)將彼轉變成  $16\text{cm}^3/\text{min}$  之蒸氣流。空間速度通常可以在  $15,000\text{cm}^3\text{g}^{-1}\text{h}^{-1}$  至  $100,000\text{cm}^3\text{g}^{-1}\text{h}^{-1}$ ，任意地在  $20,000\text{cm}^3\text{g}^{-1}\text{h}^{-1}$  至  $85,000\text{cm}^3\text{g}^{-1}\text{h}^{-1}$  範圍內。此範圍指示可能之空間速度，諸如用於固定床反應器者。當然，改變觸媒組成、惰性材料的量等可以改變該空間速度在此範圍之外。並且，將反應器由固定床改變成替代之設計諸如流化床也可以劇烈地改變相對空間速度且可以在上述之範圍之外。

所給之空間速度範圍對本發明不構成限制且任何適合的條件被認為是在本發明範圍內。

在 OMT 情況中，進料將包括甲苯與甲烷及氧。藉由以下方式甲苯可以被氣化且導至反應器：使氧及甲烷氣體混合物通過反應器管之入口前的甲苯蒸氣飽和器；或利用注射器抽吸液態甲苯於該氣體流中且使其在進入反應器之前在預熱區 ( $250^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ ) 中氣化。甲烷對氧之莫耳比例可以在 1:1 至 100:1，任意地 4:1 至 80:1 範圍內。甲烷對甲苯之莫耳比例可以是 1:1 至 50:1，任意地 8:1 至 30:1。溫度可以是  $300^{\circ}\text{C}$  至  $900^{\circ}\text{C}$ ，任意地  $350^{\circ}\text{C}$  至  $750^{\circ}\text{C}$ 。

雖然甲烷及甲苯被認為是 OMT 之主要反應物，氧可以是該進料之另一重要成分。氧是用於氧化耦合之進料的必要成分。甲烷可以從天然氣或從有機來源(諸如經由發酵之廢棄物的分解)獲得。不管來源為何，在 OMT 中所用之甲烷應不含有可以明顯干擾或破壞性地影響該氧化性耦合反應的污染物。氧源可以是任何適合提供氧至反應區的來源，諸如純氧、富含氧之空氣或空氣。含氧之氣體應不含有任何可以明顯干擾該氧化性耦合反應的污染物。也可以使用替代之氧源，諸如硝基苯、氧化亞氮(nitrous oxide)或其他含氧之化合物。

對於本發明，甲烷對氧之莫耳比例可以是 1:1 至 30:1，任意地 4:1 至 10:1。氧可以間歇地饋入，與烴流交替地饋入，或任意地與烴反應物同時饋入反應器。

離開反應器之產物可以用氣體層析法或藉由一些其他

方法監測。產物可以使用蒸餾或某些其他方法分離。

以下實例意欲使人更了解本發明的多種具體實例，但決不欲限制本發明之範圍。

#### 比較用實例 A

製備包含用 Ba 促進之 MgO 基材的氧化性觸媒。Ba/MgO 觸媒被用在甲烷之氧化性耦合及甲苯之氧化性甲基化。該觸媒包括 5 重量 % 之 Ba 且係由硝酸鋇 (6.53 克)(Sigma Aldrich, 98.0%) 及 MgO (23.46 克)(Fisher, 99%)，藉由在水溶液中之起初濕浸漬方法製備。混合物在 120°C 下乾燥 3 小時，然後在空氣中在 850°C 下煅燒 1 小時。觸媒被粉碎、加壓且篩選成 20-40 網眼尺寸 (420-810 微米)，且 0.577 克之觸媒被裝填於使用石英棉塞及石英碎片將觸媒床固持在合適位置的石英反應器中。爲了觸媒預處理，反應器在 100 ml/min 空氣下被加熱至 850°C 且維持 2 小時。反應器然後在氮氣下冷卻至 600°C 以供 OMT 實驗。

爲了 OMT 實驗，在 550°C 與 650°C 之間的反應溫度下進行四項測試。溫度以外之所有反應條件在該四項測試期間保持恆定。氧源是空氣。甲烷對氧之莫耳比例是 5:1。甲烷對甲苯之莫耳比例是 15:1。氣體之總流速是 500 m<sup>3</sup>/min (空氣 240 m<sup>3</sup>/min、甲烷 244 m<sup>3</sup>/min、液態甲苯 0.076 m<sup>3</sup>/min)，且該空間速度是 51,993 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>。產物樣品在 20 分鐘之運作時間後被取出且分析產物分布。測

試結果顯示於下表。

表1 利用Ba/MgO觸媒之OMT結果

| 反應溫度            | 550°C | 570°C | 600°C | 650°C |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|
| 甲苯轉化率(莫耳%)      | 3.2   | 6.8   | 7.3   | 9.9   |
| 苯選擇率(%)         | 65.8  | 85.4  | 74.5  | 49.3  |
| 乙基苯選擇率(%)       | 3.6   | 5.0   | 5.8   | 7.0   |
| 二甲苯總選擇率(%)      | 2.9   | 2.0   | 2.2   | 2.5   |
| 苯乙烯選擇率(%)       | 9.6   | 18.5  | 25.5  | 41.4  |
| 苯甲醛選擇率(%)       | 29.5  | 1.2   | 0.6   | 0.3   |
| 1,2-二苯乙烯總選擇率(%) | 0.2   | 0.3   | 0.4   | 0.3   |

結果也顯示於圖 1 中。圖 1 是表 1 中所呈現之數據的作圖表示。x 軸顯示 540°C 至 650°C 之溫度。該圖左側之 y 軸對應於甲苯之轉化率(%)。可以看出的是，甲苯轉化率隨著溫度增加由 3% 增至 10%。該作圖右側之 y 軸對應於所有反應產物之選擇率(%)。產物包括苯、乙基苯、二甲苯、苯乙烯、苯甲醛、及 1,2-二苯乙烯。苯是具有最高選擇率之產物。然而，其選擇率在 570°C 下達顛峰且之後穩定地降低。另一方面，二苯乙烯隨著溫度穩定地增加。因為關鍵產物之轉化率及選擇率可隨溫度變化，故可能基於溫度調節產物選擇率。例如苯及苯乙烯二者可以是有價值之產物。對於這些產物之需求可能有變化，因此能藉由調節溫度以控制二者中何者為 OMT 之主要產物，可能是有用的。其他產物之選擇率較不可變。對於苯甲醛而言，選擇率快速地由 30% 降至少於 1%(在 575°C)。乙基苯選擇率、二甲苯類總選擇率、及 1,2-二苯乙烯選擇率在所有測試運作中仍是低的。

## 比較用實例 B

製備包含用 Li 促進之氧化物基材 (MgO) 的氧化性觸媒。Li/MgO 觸媒被用在甲苯之氧化性甲基化。該觸媒包括 2.5 重量 % Li 且係由碳酸鋰鹽 (13.96 克) (Sigma Aldrich, 98.0%) 及 MgO (16.304 克) (Fisher, 99%)，藉由在水溶液中之起初濕浸漬方法製備。混合物在 120°C 下乾燥 3 小時，然後在空氣中在 850°C 下煅燒 1 小時。觸媒被粉碎且篩選成 20-40 網眼尺寸，且 0.542 克之觸媒被裝填於使用石英棉塞及石英碎片以將觸媒床固持在合適位置的石英反應器中。觸媒預處理的形式為，反應器在 100 ml/min 空氣下被加熱至 850°C 且維持 2 小時。反應器然後在氮氣下冷卻至 600°C 以供 OMT 實驗。

為供甲苯之氧化性甲基化，反應溫度是 650°C，氧源是空氣，氣體總流速是 335 m<sup>3</sup>/min (空氣 150 m<sup>3</sup>/min、甲烷 150 m<sup>3</sup>/min、液態甲苯 0.167 m<sup>3</sup>/min)，甲烷對氧之莫耳比例是 5:1，且甲烷對甲苯之莫耳比例是 15:1。該反應是在二種不同之空間速度下進行二次。對於第一次測試而言，空間速度是 37,085 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>。對於第二次測試而言，藉由以氮氣稀釋進料 (空氣 150 m<sup>3</sup>/min、甲烷 150 m<sup>3</sup>/min、液態甲苯 0.167 m<sup>3</sup>/min、氮氣 300 m<sup>3</sup>/min)，而將空間速度調整成 70,295 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>。空間速度與反應器中的滯留時間是逆相關的，且空間速度之調節影響反應物與觸媒之間的接觸時間。在較高空間速度下，滯

留時間及接觸時間較低，且更多反應物在給定時間內越過該觸媒。

二次 OMT 測試之結果顯示於下表 2 中。在 20 分鐘時分析氣體及液體樣品之產物分布。

表2 利用Li/MgO觸媒之OMT結果

| 空間速度 ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}\text{h}^{-1}$ ) | 37,085 | 70,295 |
|--------------------------------------------------|--------|--------|
| 甲烷轉化率(莫耳%)                                       | 1.3    | -      |
| 乙炔選擇率(%)                                         | 0.000  | 0.000  |
| CO <sub>2</sub> 選擇率(%)                           | 18.0   | 13.0   |
| 乙烷選擇率(%)                                         | 0.0    | 0.3    |
| 乙烯選擇率(%)                                         | 0.0    | 0.0    |
| CO 選擇率(%)                                        | 5.6    | 3.8    |
| 甲苯轉化率(莫耳%)                                       | 4.3    | 3.7    |
| 苯選擇率(%)                                          | 58.6   | 58.3   |
| 乙基苯選擇率(%)                                        | 2.6    | 2.3    |
| 苯乙烯選擇率(%)                                        | 9.9    | 10.4   |
| C <sub>8</sub> 選擇率(%)                            | 15.0   | 16.0   |
| 1,2-二苯乙烯選擇率(%)                                   | 2.6    | 8.1    |

在較高空間速度下，苯乙烯有較高選擇率(10.4%相較於 9.9%)。對於甲苯而言，轉化率由 4.3%降至 3.7%。苯及乙基苯形成之選擇率並未隨著空間速度增加而改變。然而，1,2-二苯乙烯選擇率由 2.6 莫耳%劇烈地增至 8.1 莫耳%。

#### 實例 C

製備一種包含用 Na、Cs、及 Re 促進之 MgO 基材的

氧化性觸媒。Na/Cs/Re/MgO 觸媒被用在甲苯之氧化性甲基化。該觸媒藉由在水溶液中之起初濕浸漬方法包括 5 重量%來自氯化鈉(3.811 克)的 Na，5 重量%來自硝酸銻(2.199 克)的 Cs，及 0.01 重量%來自氯化銻(0.5856 克)的 Re 及 MgO(23.4033 克)(Fisher, 99%)。混合物在 120℃ 下乾燥 3 小時，然後在空氣中在 850℃ 下煅燒 1 小時。觸媒被粉碎且篩選成 20-40 網眼尺寸(420-841 微米)，且 0.597 克之觸媒被裝填於且使用石英棉塞及石英碎片以將觸媒床維持在合適位置的石英反應器中。為了觸媒預處理，反應器在 100 ml/min 空氣下被加熱至 850℃ 且維持 2 小時。反應器然後在氮氣下冷卻至 600℃ 以供 OMT 實驗。

在 550℃ 及 750℃ 之間的反應溫度下進行 5 項 OMT 測試。在所有測試中，氧源是空氣，氣體總流速為 500 m<sup>3</sup>/min(甲烷 244 m<sup>3</sup>/min、空氣 240 m<sup>3</sup>/min、液態甲苯 0.076 m<sup>3</sup>/min)，甲烷對氧之莫耳比例是 5:1，甲烷對甲苯之莫耳比例是 15:1，且空間速度是 50,251 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>。產物樣品在前 20 分鐘之運作時間後被取出且分析產物分布。測試結果顯示於下表。

表3 利用Na/Cs/Re/MgO之OMT結果

| 溫度             | 550°C | 600°C | 650°C | 700°C | 750°C |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 甲苯轉化率(%)       | 1.7   | 1.9   | 3.3   | 12.1  | 39.9  |
| 苯選擇率(%)        | 56.1  | 74.1  | 57.9  | 33.3  | 25.1  |
| 二甲苯總選擇率(%)     | 3.6   | 3.3   | 3.4   | 2.9   | 1.9   |
| 1,2-二苯乙烯選擇率(%) | 3.3   | 0.9   | 0.5   | 0.2   | 0.2   |
| 苯甲醛選擇率(%)      | 30.6  | 12.6  | 6.3   | 2.0   | 2.0   |
| 乙基苯選擇率(%)      | 3.7   | 5.0   | 8.4   | 8.6   | 4.5   |
| 苯乙烯選擇率(%)      | 11.6  | 16.7  | 29.0  | 46.2  | 49.4  |

圖 2 及 3 是表 3 中所示數據的圖示。圖 2 顯示甲苯轉化率的數據，其中溫度係在 x 軸上且轉化率 % 係在 y 軸上。甲苯轉化率從 550°C 下之 1.7% 增至 750°C 下之 39.9%。圖 3 顯示選擇率數據。在 550°C 至約 685°C 之溫度下，苯是主要產物，而選擇率是在 50% 以上。在約 685°C 下，苯之選擇率及苯乙烯之選擇率交錯，且在 685°C 以上苯乙烯是主要產物。此 685°C 之約略溫度也標示苯乙烯形成速率的變換。苯乙烯選擇率從 550°C 至 685°C 明顯地提昇（從 11.6% 至 46.2%），且在 685°C 以上則上升程度相對較小（從 46.2% 至 49.4%）。

其他產物之選擇率在所研究之溫度內減低或保持低的。例如，苯甲醛選擇率由 550°C 之 30.6% 減至 750°C 之 2.0%。

苯乙烯是最普遍想要之 OMT 產物。然而，依照需求及方法需要，也可能想要其他產物。例如乙基苯可以是想要的產物，因為已良好地建立經由脫氫作用將彼轉化成苯乙烯的技術。因此，此方法之有用特徵是：產物分布可受

反應條件諸如溫度之調節所影響。苯是具有最高選擇率之產物。然而，其選擇率在  $600^{\circ}\text{C}$  下達顛峰且在此之後穩定地降低。另一方面，苯乙烯隨著溫度穩定地增加。因為關鍵產物之轉化率及選擇率可以隨著溫度變化，故可能基於溫度調整產物選擇率。例如苯及苯乙烯二者皆可以是有價值產物。對這些產物之需求可能變化，因此能藉由調整溫度以控制二者中何者為 OMT 之主要產物可能是有用的。

#### 實例 D

製備一種包含用 Ca 及 La 促進之氧化物基材 (MgO) 的氧化性觸媒。Ca/La/MgO 觸媒被用在甲烷氧化性耦合甲苯。該觸媒包括 5 重量%來自氧化鈣 (2.10 克) 的 Ca 及 5 重量%來自氧化鏷 (3.51 克) 的 La 且係由氧化鈣鹽、 $\text{La}_2\text{O}_3$  (Sigma Aldrich, 98.0%) 及 MgO (24.38 克) (Fisher, 99%)，藉由在水溶液中之起初濕浸漬方法製備。混合物在  $120^{\circ}\text{C}$  下乾燥 3 小時，然後在空氣中在  $850^{\circ}\text{C}$  下煅燒 1 小時。觸媒被粉碎且篩選成 20-40 網眼尺寸，且 0.661 克之觸媒被裝填於使用石英棉塞及石英碎片以將觸媒床維持在合適位置之石英反應器中。觸媒預處理之形式為，反應器在 100 ml/min 空氣下被加熱至  $850^{\circ}\text{C}$  且維持 2 小時。反

應器然後在氮氣下冷卻至  $600^{\circ}\text{C}$  以供 OMT 實驗。

在  $550^{\circ}\text{C}$  至  $700^{\circ}\text{C}$  溫度下利用該 Ca/La/MgO 觸媒進行四項 OMT 測試。溫度以外之反應條件保持恆定。氧源是空氣。氣體之總流速是  $498\text{ m}^3/\text{min}$  (甲烷  $244\text{ m}^3/\text{min}$ 、

空氣  $240\text{m}^3/\text{min}$ 、液態甲苯  $0.067\text{m}^3/\text{min}$ )。甲烷對氧之莫耳比例是 5:1。甲烷對甲苯之莫耳比例是 15:1。空間速度是  $45,204\text{ cm}^3\text{g}^{-1}\text{h}^{-1}$ 。產物在 20 分鐘後分析產物分布。下表顯示該四項 OMT 之測試結果。

表4 利用Ca/La/MgO之OMT結果

| 溫度               | 550°C | 600°C | 650°C | 750°C |
|------------------|-------|-------|-------|-------|
| 甲苯轉化率(%)         | 3.0   | 5.8   | 7.5   | 12.6  |
| 苯選擇率(莫耳%)        | 60.6  | 40.4  | 39.5  | 28.1  |
| 二甲苯總選擇率(莫耳%)     | 5.0   | 4.6   | 4.1   | 3.5   |
| 1,2-二苯乙烯選擇率(莫耳%) | 0.3   | 0.2   | 0.4   | 0.0   |
| 苯甲醛選擇率(莫耳%)      | 1.4   | 0.1   | 0.0   | 0.0   |
| 乙基苯選擇率(莫耳%)      | 5.9   | 5.7   | 5.2   | 4.5   |
| 苯乙烯選擇率(莫耳%)      | 39.7  | 49.7  | 50.4  | 58.2  |

圖 4 是表 4 中所示數據的圖示。甲苯轉化率隨溫度增加而增加，由 550°C 之約 3% 的轉化率至 700°C 之接近 13% 的轉化率。產物分布也隨著溫度而變化。苯乙烯選擇率由 550°C 之約 40% 增至 700°C 之接近 60%。所有其他產物具有低的選擇率且通常選擇率隨著溫度上升而減低。

#### 實例 E

製備一種包含用 Sr 及 La 促進之氧化物基材 (MgO) 的氧化性觸媒。該 Sr/La/MgO 觸媒被用在甲苯之氧化性甲基化中。該觸媒包括 5 重量%來自硝酸銦 (3.62 克) 的 Sr 及 5 重量%來自氧化釷 (3.51 克) 的 La 且係由  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  鹽、 $\text{La}_2\text{O}_3$  (Sigma Aldrich, 98.0%) 及 MgO (22.85 克) (Fisher, 99%)，藉由在水溶液中之起初濕浸漬方法製備。混合物在

120℃ 下乾燥 3 小時，然後在空氣中在 850℃ 下煅燒 1 小時。觸媒被粉碎且篩選成 20-40 網眼尺寸，且 0.855 克之觸媒被裝填於使用石英棉塞及石英碎片以將觸媒床維持在合適位置的石英反應器中。觸媒預處理的形式為，反應器在 100 ml/min 空氣下被加熱至 850℃ 且維持 2 小時。反應器然後在氮氣下被冷卻至 600℃ 以供 OMT 實驗。

在 500℃ 至 650℃ 溫度下利用 Sr/La/MgO 觸媒進行四項 OMT 測試。溫度以外之所有反應條件在這些測試期間保持恆定。氧源是空氣。氣體之總流速是 498 m<sup>3</sup>/min (甲烷 244 m<sup>3</sup>/min、空氣 240 m<sup>3</sup>/min、液態甲苯 0.067 m<sup>3</sup>/min)。甲烷對氧之莫耳比例是 5:1。甲烷對甲苯之莫耳比例是 15:1。空間速度是 34,947 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>。產物在 20 分鐘後被採樣且分析產物分布。下表顯示該四項 OMT 測試之結果。

表5 利用Sr/La/MgO觸媒之OMT結果

| 溫度               | 550℃ | 600℃ | 650℃ | 750℃ |
|------------------|------|------|------|------|
| 甲苯轉化率(重量%)       | 3.0  | 5.8  | 7.5  | 12.6 |
| 苯選擇率(莫耳%)        | 60.6 | 40.4 | 39.5 | 28.1 |
| 二甲苯總選擇率(莫耳%)     | 5.0  | 4.6  | 4.1  | 3.5  |
| 1,2-二苯乙烯選擇率(莫耳%) | 0.3  | 0.2  | 0.4  | 0.0  |
| 苯甲醛選擇率(莫耳%)      | 1.4  | 0.1  | 0.0  | 0.0  |
| 乙基苯選擇率(莫耳%)      | 5.9  | 5.7  | 5.2  | 4.5  |
| 苯乙烯選擇率(莫耳%)      | 39.7 | 49.7 | 50.4 | 58.2 |

圖 5 是表 5 中所示數據的圖示。甲苯轉化率隨溫度增加而增加，由 500℃ 之約 0.4 重量%至 650℃ 之 15.8 重量%。苯乙烯選擇率也顯示隨著溫度增加而增加，由 500℃

之 4.5 莫耳 % 增至 600°C 之 43.0 莫耳 %。苯選擇率顯出選擇率之起初增加，而在 550°C 下具有 51 莫耳 % 之顛峰。然而在溫度超過 550°C 下，苯選擇率降至 650°C 之 16.2 莫耳 %。在約 595°C 下，苯及苯乙烯選擇率在約 42.0 莫耳 % 交錯。此溫度也似乎標示苯乙烯形成速率之改變。在低於 595°C 之溫度，苯乙烯選擇率隨著溫度增加而穩定地增加，但在此溫度以上苯乙烯選擇率改變極少。除了苯及苯乙烯以外之所有產物顯出選擇率通常隨著溫度上升而減低。

苯乙烯是最普遍想要之 OMT 產物。然而，依照需求及方法需要，也可能想要其他產物。例如乙基苯可以是想要的產物，因為已良好地建立經由脫氫作用將彼轉化成苯乙烯的技術。因此，此方法之有用特徵是：產物分布可受反應條件諸如溫度之調節所影響。

圖式在本文中被使用以說明數據，其以在作圖上之數據點形式顯示。使用連接數據點之線以導引目光且輔助說明該數據之一般趨勢。該等線不欲預測額外之數據點必然落於何處，若這些點是可用的。

如本文中所用之“C<sub>2</sub> 選擇率”是乙炔、乙烷及乙烯之累積選擇率。

如本文中所用之縮寫“OMT”係指甲苯之氧化性甲基化以形成新的化合物。例如，甲苯可與甲烷耦合以形成乙基苯及／或苯乙烯。

與申請專利範圍之任何要素相關之“任意地”一詞的

使用是企圖要指明：該標的要素是需要的或是不需要的。此二選項意圖在該申請專利範圍之範圍內。應理解：較廣義之用語（諸如包含、包括、具有等）之使用是要對較狹義之用語（諸如由…組成、基本上由…組成、實質上包含等）提供支持。

如本文中所用的，空間速度應定義為：空間速度 = [蒸氣形式之進料流速 ( $\text{cm}^3/\text{h}$ )]/[觸媒重量 (g)]。

依照上下文，在本文中所稱之“發明”在某些情況中可以僅指明某些特定具體實例。在其他情況中，彼可以指明在一或多項（但不一定是全部的）申請專利範圍請求項中所提及之標的。雖然上文係關於本發明之具體實例、變化型及實例，彼等被包括以在本專利中之資料與可取得之資訊及技術結合時，令此技術領域中具有通常技藝之人士能完成及使用本發明，但本發明不僅限於這些特別的具體實例、變化型及實例。可以衍生本發明之其他具體實例、變化型及實例卻不致偏離其基本範圍且其範圍藉由以下申請專利範圍來決定。

### 【圖式簡單說明】

圖 1 是顯示在比較用實例 A 中所進行之 OMT 測試的數據（包括轉化率及選擇率）的作圖。

圖 2 是顯示由實例 C 中所進行之 OMT 測試所得之甲苯轉化率對不同溫度的作圖。

圖 3 是顯示由實例 C 中所進行之 OMT 測試所得之不

同產物的選擇率的作圖。

圖 4 是顯示在實例 D 中所進行之 OMT 測試的數據(包括轉化率及選擇率)的作圖。

圖 5 是顯示在實例 E 中所進行之 OMT 測試的數據(包括轉化率及選擇率)的作圖。

|                      |
|----------------------|
| 99年12月2日<br>修正<br>補充 |
|----------------------|

# 發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：099120468

※申請日：099年06月23日

※IPC分類：C07C 2/84 (2006.01)

## 一、發明名稱：(中文／英文)

烴類氧化性耦合之方法

Process for the oxidative coupling of hydrocarbons

## 二、中文發明摘要：

一種烴類氧化性耦合之方法，諸如甲烷氧化性耦合甲苯的方法，其包括在反應器內部提供氧化性觸媒，及在一組反應條件下進行該氧化性耦合反應。該氧化性觸媒包括(A)至少一種選自由鈾系、Mg、Ca、及週期表第4族之元素(Ti、Zr、及Hf)組成群組的元素；(B)至少一種選自由Li、Na、K、Rb、Cs之第1族元素、週期表第3族(包括La及Ac)及第5-15族之元素組成群組之元素；(C)至少一種選自由Li、Na、K、Rb、Cs之第1族元素及Ca、Sr、及Ba之元素組成群組之元素；及(D)氧。

### 三、英文發明摘要：

A method for the oxidative coupling of hydrocarbons, such as the oxidative coupling of methane to toluene, includes providing an oxidative catalyst inside a reactor, and carrying out the oxidative coupling reaction under a set of reaction conditions. The oxidative catalyst includes (A) at least one element selected from the group consisting of the Lanthanoid group, Mg, Ca, and the elements of Group 4 of the periodic table (Ti, Zr, and Hf); (B) at least one element selected from the group consisting of the Group 1 elements of Li, Na, K, Rb, Cs, and the elements of Group 3 (including La and Ac) and Groups 5 – 15 of the periodic table; (C) at least one element selected from the group consisting of the Group 1 elements of Li, Na, K, Rb, Cs, and the elements Ca, Sr, and Ba; and (D) oxygen.

## 七、申請專利範圍

1. 一種將甲烷氧化性耦合甲烷以外之烴的方法，其包括：

提供包含甲烷及甲烷以外之烴類的烴進料流；

在反應器內部提供氧化性觸媒，該氧化性觸媒包括(A)至少一種選自由鈾系、Mg、Ca、及週期表第4族之元素(Ti、Zr、及Hf)組成群組的元素；(B)至少一種選自由Li、Na、K、Rb、Cs之第1族元素、週期表第3族(包括La及Ac)及第5-15族之元素組成群組之元素；(C)至少一種選自由Li、Na、K、Rb、Cs之第1族元素及Ca、Sr、及Ba之元素組成群組之元素；及(D)氧；其中若在(B)中使用週期表第1族之元素，則該元素不能用於(C)中；

將該烴進料流及氧來源饋至該反應器；

依照一組反應條件利用該氧化性觸媒進行甲烷氧化性耦合甲烷以外之烴的反應；及

由該反應器回收產物烴類。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該至少一種選自(A)中的元素佔該觸媒之40至90重量%。

3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該至少一種選自(B)中的元素佔該觸媒之0.01至40重量%。

4. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該至少一種選自(C)中的元素佔該觸媒之0.01至40重量%。

5. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該在(D)中之氧佔該觸媒之10至45重量%。

6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該觸媒係在該等元素被組合之後被煅燒。

7. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中該觸媒之煅燒包含加熱至 750°C 以上。

8. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該進料流包括甲苯且產物烴類包括乙基苯及苯乙烯。

9. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中甲烷及甲烷以外之烴的氧化性耦合係在反應器中於 500°C 至 800°C 溫度下發生。

10. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中甲烷對甲苯之莫耳比例可為 1:1 至 50:1。

11. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該觸媒在用於烴類的氧化性耦合之前經預熱至 750°C 以上。

12. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該甲烷對氧之莫耳比例是在 1:1 至 100:1 之範圍內。

13. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中可以藉由調節該反應之溫度調節產物烴類之組成。

14. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中可以藉由調節該反應之空間速度調節產物烴類之組成。

15. 一種甲烷及甲苯之氧化性耦合方法，其包含：  
提供包含甲烷及甲苯之烴進料流；在反應器內部提供氧化性觸媒，該氧化性觸媒包括 (A) 至少一種選自由鈾系、Mg、Ca、及週期表第 4 族之元素 (Ti、Zr、及 Hf) 組成群組的元素，該 (A) 元素佔該觸媒之 40 至 90 重量 %；

(B)至少一種選自由 Li、Na、K、Rb、Cs 之第 1 族元素、週期表第 3 族(包括 La 及 Ac)及第 5-15 族之元素組成群組之元素，該(B)元素佔該觸媒之 0.01 至 40 重量%；(C)至少一種選自由 Li、Na、K、Rb、Cs 之第 1 族元素及 Ca、Sr、及 Ba 之元素組成群組之元素，該(C)元素佔該觸媒之 0.01 至 40 重量%；及(D)氧，其佔該觸媒之 10 至 45 重量%；其中若在(B)中使用週期表第 1 族之元素，則該元素不能用於(C)中；其中該觸媒在該等元素組合之後被煅燒；

將該烴進料流及氧來源饋至該反應器；

依照一組反應條件利用該氧化性觸媒進行甲烷氧化性耦合甲苯的反應；及

由該反應器回收包含乙烯及苯乙烯之產物烴類。

16. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其中甲烷氧化性耦合甲苯之反應係在反應器中在甲烷對氧之莫耳比例範圍在 1:1 至 100:1 之條件下發生。

17. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其中甲烷氧化性耦合甲苯之反應係在反應器中在甲烷對甲苯之莫耳比例範圍在 1:1 至 50:1 之條件下發生。

18. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其中該觸媒在用於烴類之氧化性耦合之前被預處理，該預處理包含將該觸媒加熱至 750°C 以上。

19. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其中可藉由調節該反應之溫度調節該產物烴類之組成。

20. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其中可藉由調節該反應之空間速度調節該產物烴類之組成。

圖1

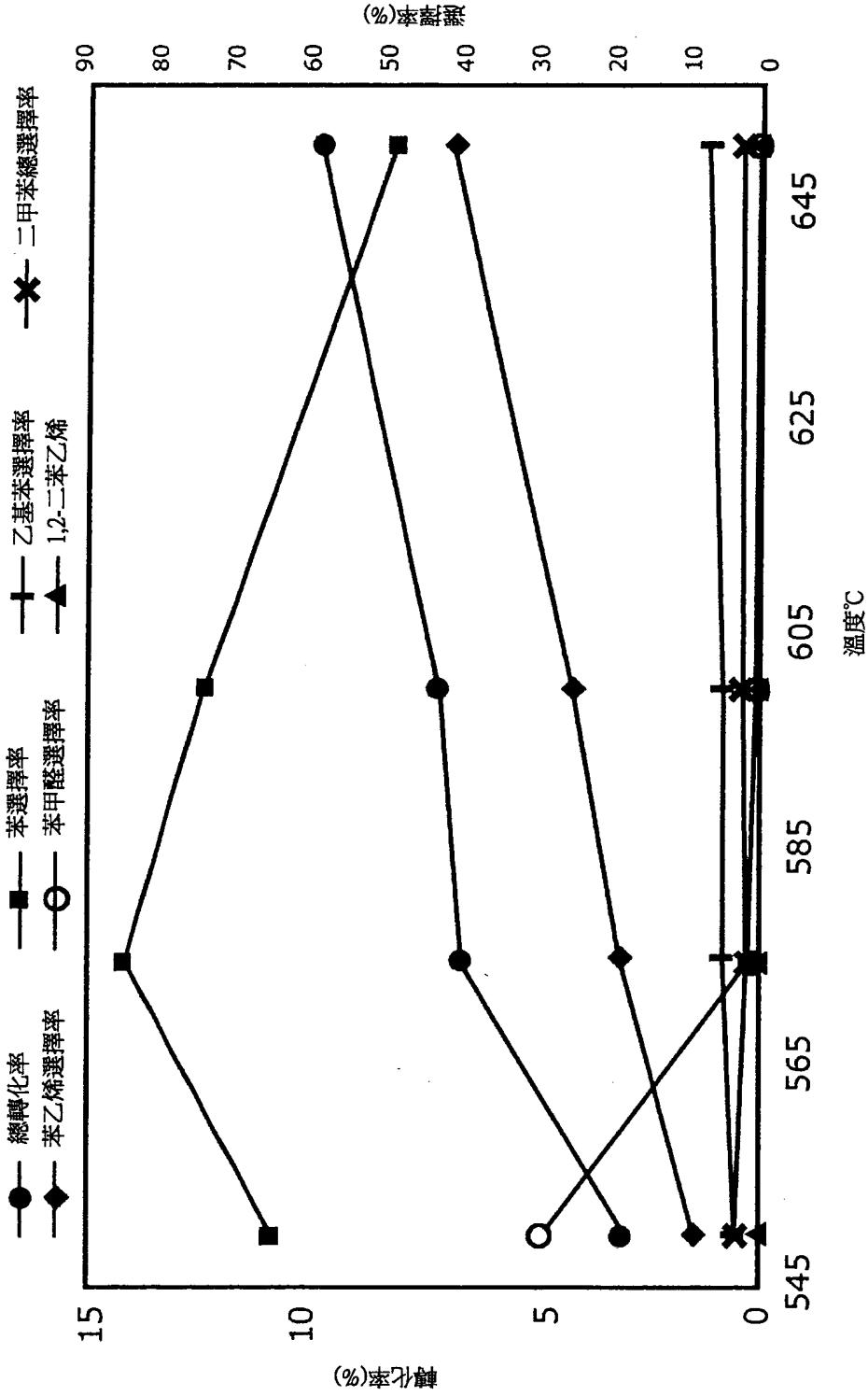


圖2

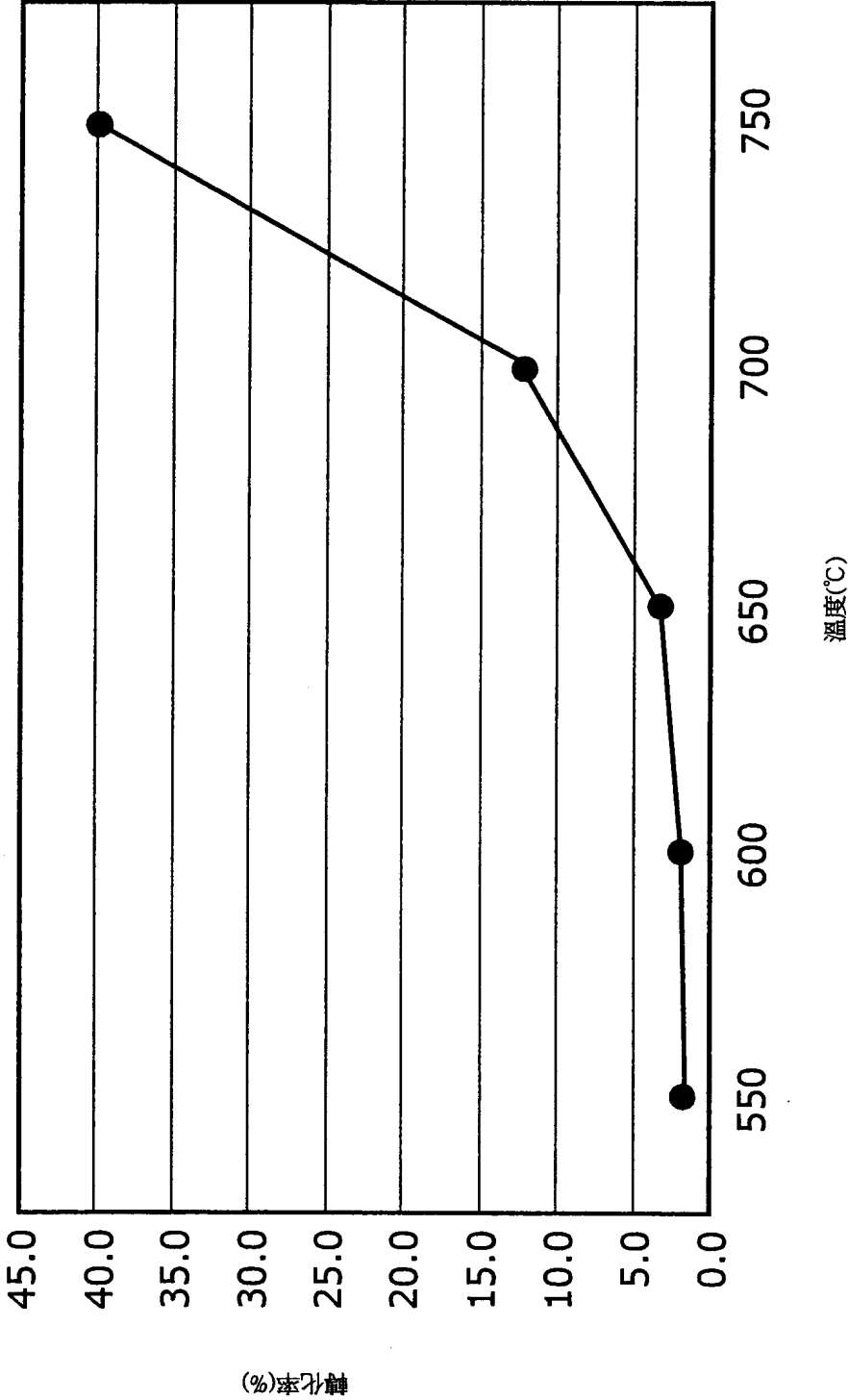


圖3

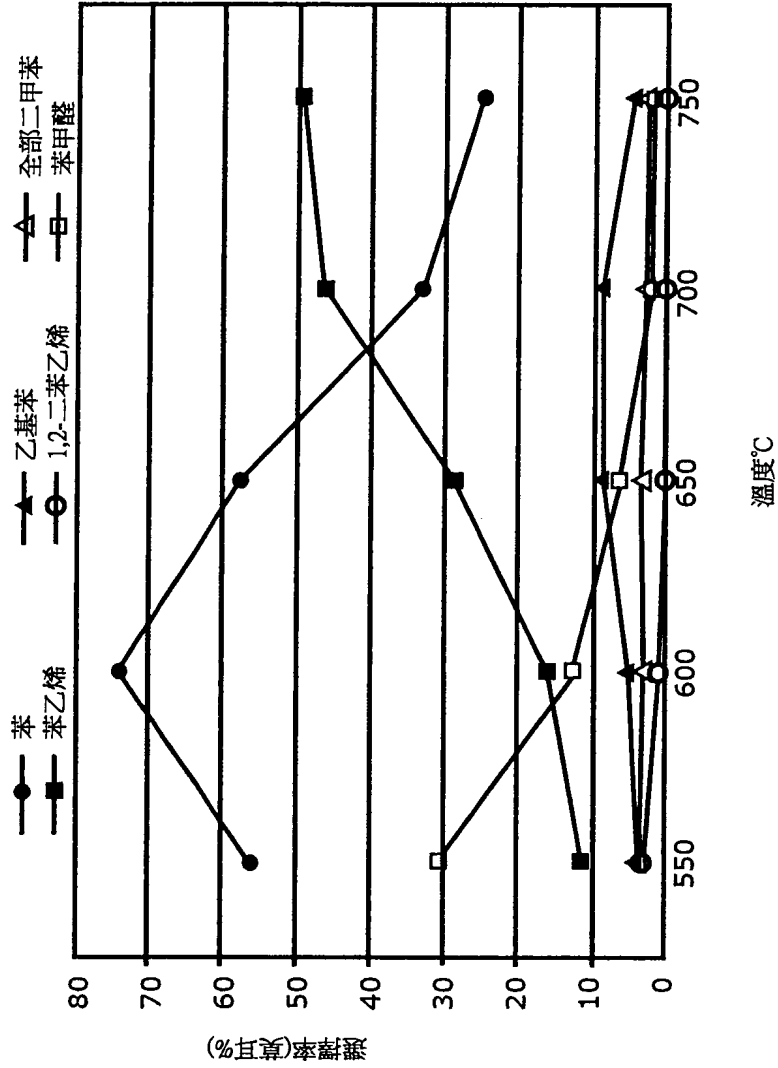


圖4

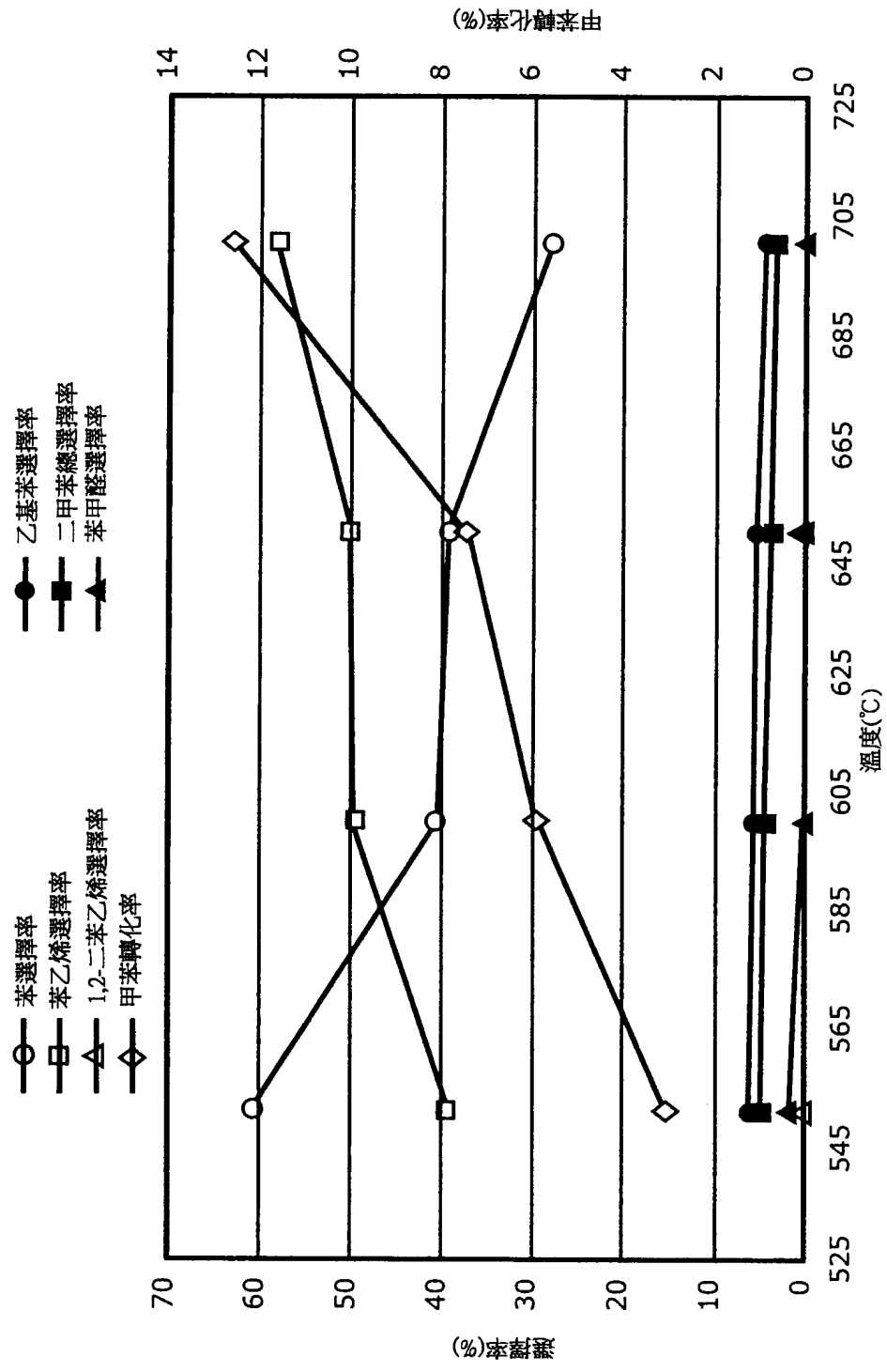
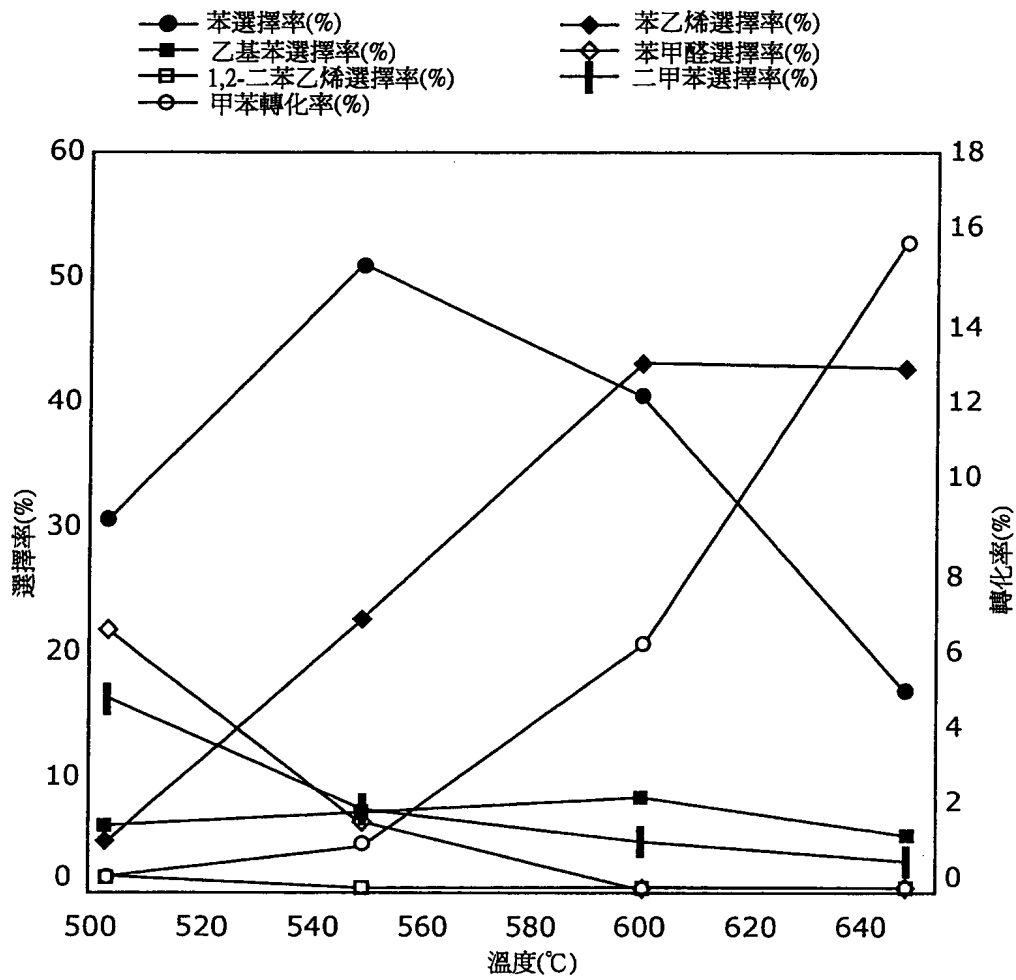


圖5



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：無

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