

發明人 2 :

姓 名 : (中文/英文)

華席德 A 慕卡丹 / MUKADDAM, WAHEED A.

住居所地址 : (中文/英文)

美國麻薩諸塞州 02139 劍橋市歡愉街 72 號

72 Pleasant St. Cambridge, MA 02139, U.S.A.

國 籍 : (中文/英文)

美國 / U.S.A.

發明人 3 :

姓 名 : (中文/英文)

法蘭西斯 A 迪摩斯 / DEMERS, FRANCIS A.

住居所地址 : (中文/英文)

美國新罕布夏州 03245 侯德尼斯市史闊湖路郵政信箱 686 號

P.O. Box 686, Squam Lakes Rd., Holderness, NH 03245, U.S.A.

國 籍 : (中文/英文)

美國 / U.S.A.

發明人 4 :

姓 名 : (中文/英文)

達納 強森 / JOHNSON, DANA

住居所地址 : (中文/英文)

美國麻薩諸塞州 01748 侯布金頓市沃提路 13 號

13 Whirly Circle, Hopkinton, MA 01748, U.S.A.

國 籍 : (中文/英文)

美國 / U.S.A.

肆、聲明事項：

本案係符合專利法第二十條第一項 第一款但書或 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎ 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；2003.03.21；60/457,084

2.

3.

4.

5.

主張國內優先權（專利法第二十五條之一）：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域及先前技術】

相關申請案的交互參照

本發明請求 2003 年 3 月 21 日申請的美國臨時申請序號 60/457,084 的優先權。

發明背景

於酸性沸石催化劑的存在下芳香烴和烯烴的催化反應已經用於大多數的烷基芳香烴化合物如異丙基苯和乙苯之高級化學製造方法中。自 1990 年代初期以來，Mobil/Badger、Dow/Kellogg、UOP 等已經開發新的基於沸石之異丙基苯技術。這些異丙基苯技術係在固體酸性沸石催化劑的存在下，於液相中，完成以丙烯來烷化苯。CDTech 所開發的方法係在一容納蒸餾裝置及沸石催化劑包 (bale) 的催化蒸餾塔中，於混合相中，完成以丙烯來烷化苯。

可用於在液相中丙烯對苯的烷化以及苯和聚異丙基苯的轉烷化作用之催化劑包括沸石 β 、沸石 Y、沸石 Ω 、ZSM-5、ZSM-12、MCM-22、MCM-36、MCM-49、MCM-56、MCM-58、MCM-68、八面沸石、絲光沸石、多孔結晶矽酸鎂及經鎢酸鹽改質之氧化鋯，它們皆是技藝中已知者。

MCM-22 及其在催化烷基芳香烴之合成的用途例如是敘述於美國專利第 4,954,325 號 (Rubin)、4,992,606 號 (Kushnerick)、5,077,445 號 (Le)、5,334,795 號 (Chu) 及 5,900,520 號 (Mazzone) 中。MCM-36 及其在烷基芳香烴之合

成的用途係敘述於美國專利第 5,250,277 號 (Kresge)、5,292,698 號 (Chu) 及 5,258,565 號 (Kresge) 中。MCM-49 及其在烷基芳香烴之合成的用途係敘述於美國專利第 5,236,575 號 (Bennett)、5,493,065 號 (Cheng) 及 5,371,310 號 (Bennett)。MCM-56 及其在催化烷基芳香烴之合成的用途係敘述於美國專利第 5,362,697 號 (Fung)、5,453,554 號 (Cheng)、5,536,894 號 (Degnan)、5,557,024 號 (Cheng) 及 6,051,521 號 (Cheng) 中。MCM-58 及其在製造烷基芳香烴之用途係敘述於美國專利第 5,437,855 號 (Valyocsik) 及 5,569,805 號 (Beck) 中。MCM-68 及其在製造烷基芳香烴之用途係敘述於美國專利第 6,049,019 號 (Calabro) 中。

經鎢酸鹽改質之氧化鋯在催化烷基芳香烴的合成之用途係敘述於美國專利第 5,563,311 號 (Chang) 中。美國專利第 5,081,323 號教導使用沸石 β 的液相烷化或轉烷化方法。在沸石 Y 上製造異丙基苯係敘述於美國專利第 5,160,497 號 (Juguin) 和 5,240,889 號 (West) 中。美國專利第 5,030,786 號 (Shamshoum) 及 5,980,859 號 (Gajda) 和歐洲專利第 0 467 007 號 (Butler) 敘述用沸石 β 、沸石 Y 及沸石 Ω 來製造烷基芳香烴。美國專利第 5,522,984 號 (Gajda)、5,672,799 號 (Perego)、5,980,859 號 (Gajda) 及 6,162,416 號 (Gajda) 教導用沸石 β 來製造異丙基苯。絲光沸石在單烷基化苯如異丙基苯和乙苯的製造之用途係敘述美國專利第 5,198,595 號 (Lee) 中。在現場外用選擇的沸石催化劑來製

造乙苯係敘述於美國專利第 5,689,025 號 (Abichandani) 中。

Mobil 及 Badger 在 1980 年代初期開發出最初的基於沸石之乙苯方法，利用以乙烯來蒸氣相烷化苯，及苯和聚乙苯的蒸氣相轉烷化作用。此初期方法的烷化及轉烷化步驟係在固體酸性 ZSM-5 催化劑的存在下進行。用 ZSM-5 來製造乙苯係敘述於美國專利第 5,175,185 號 (Chu) 中。在 1980 年代晚期及在 1990 年代 UOP/Lummus、Mobil/Badger 等開發出數個液相基於沸石的乙苯技術。以乙烯來烷化苯以及苯和聚乙苯的轉烷化作用係在液相中於固體酸性沸石催化劑的存在下進行。可用於在液相中乙烯對苯的烷化以及苯和聚異丙基苯的轉烷化作用之催化劑包括沸石 β 、沸石 Y、沸石 Ω 、ZSM-5、ZSM-12、MCM-22、MCM-36、MCM-49、MCM-56、MCM-58、MCM-68、八面沸石、絲光沸石、多孔結晶矽酸鎂及經鎢酸鹽改質之氧化鋯。CDTech 所開發的方法係在一容納蒸餾裝置及沸石催化劑包的催化蒸餾塔中，於混合相中，完成以乙烯來烷化苯。

在中間孔隙大小的沸石上製造乙苯係敘述於美國專利第 3,751,504 號 (Keown)、4,547,605 號 (Kresge) 及 4,016,218 號 (Haag) 中。美國專利第 4,169,111 號 (Wight) 及 4,459,426 號 (Inwood) 揭示在大孔隙大小的沸石如沸石 Y 上製造乙苯。沸石 ZSM-12 的合成係敘述於美國專利第 5,021,141 號 (Rubin) 中。在沸石 ZSM-12 上製造乙苯的方法係敘述於美國專利第 5,907,073 號 (Kumar) 中。在沸石絲

光沸石上製造乙苯係敘述於美國專利第 5,430,211 號 (Pogue) 中。用沸石 β 的乙苯之液相合成係敘述於美國專利第 4,891,458 號 (Innes) 和 6,060,632 號 (Takamatsu)。美國專利第 4,849,569 號 (Smith)、4,950,834 號 (Arganbright)、5,086,193 號 (Sy)、5,113,031 號 (Sy) 及 5,215,725 號 (Sy) 教導用於催化蒸餾製造烷基化芳香烴化合物的各種不同系統，該烷基化芳香烴化合物包括乙苯及異丙基苯。

美國專利第 5,902,917 號 (Collins) 教導一種製造烷基芳香烴，尤其乙苯及異丙基苯的方法，其中原料首先被送到轉烷化區，然後轉化區的全部流出物係串級地直接進入一伴有烯烴烷化劑 (尤其乙烯或丙烯) 的烷化區內。

美國專利第 6,096,935 號 (Schulz) 教導一種使用轉烷化反應區和烷化反應區來製造烷基芳香烴的方法。轉烷化反應區的流出物通往烷化反應區，其中轉烷化反應區流出物中的芳香烴係被烷化成所欲的烷基芳香烴。美國專利第 6,232,515 號及 6,281,399 號 (Schulz) 教導使用轉烷化反應區和烷化反應區來製造乙基和異丙基芳香烴的方法之更進一步細節。

美國專利第 6,313,362 號 (Green) 教導一種芳香烴烷化方法，其中烷化產物係在液相預反應步驟中與純化介質接觸，以移除雜質及形成一種純束流。該純束流然後可被液相轉烷化作用所更進一步處理，以將多烷化的芳香烴化合物轉化成單烷化的芳香烴化合物。該方法可使用大孔隙分

子篩催化劑，如 MCM-22，當作預反應步驟中的純化介質，因為其在預反應器條件下對於烷化的高反應性、催化劑毒性的強滯留性及對寡聚合反應的低反應性。宣稱藉由此方法去除烯烴、二烯烴、苯乙烯、含氧有機化合物、含硫化合物、含氮化合物及寡聚物。

美國專利第 6,479,721 號 (Gajda) 教導一種使用固體催化劑以烯烴來烷化芳香烴之方法，其中烷化催化劑床中的烯烴比及 / 或最大烯烴濃度係維持在上限之下，以減少催化劑鈍化速率及二苯基烷的形成。

PCT 公開申請案 W002062734 (Chen) 教導一種利用串聯的烷化區及轉烷化區或合併的烷化及轉烷化區，製造單烷化芳香烴產物，如乙苯和異丙基苯。此發明宣稱為芳香烴的過量減到最低程度，其被使用及需要被回收和隨後循環，因此將製造成本減到最小程度。

許多個專利文件中教導在沸石催化劑上製造二烷基芳香烴化合物的方法。例如美國專利第 4,086,287 號、4,104,319 號、4,143,084 號及 4,982,030 號 (Kaeding) 教導經二烷基取代的苯，如對乙基甲苯和對二乙基苯的製造，為藉由在結晶鋁矽酸鹽沸石催化劑上將單烷基苯如甲苯和乙苯選擇性乙基化，該催化劑例如為 ZSM-5、經鎂氧化物改質的 ZSM-5 及經鎂氧化物和磷氧化物改質的 ZSM-5。美國專利第 4,100,217 號 (Young) 教導一種選擇地製造對位經取代的苯如對二甲苯、對乙基甲苯及對二乙基苯之方法，其中甲苯或乙苯係與甲基化劑或乙基化基於一主要由

ZSM-23 所構成的催化劑之存在下進行。

美國專利第 4,117,020 號(Sun)教導一種由含有在約 240°C 以上蒸餾出的烷化反應產物餾份之焦油中回收有價值的烷基化芳香烴類之方法，為藉由在催化量的結晶鋁矽酸鹽分子篩催化劑之存在下使焦油接觸苯及/或甲苯之方法。此發明據稱有效於回收乙苯和二乙基苯，為藉由在沸石 Y 分子篩的存在下，於溫度至少約 240°C 且壓力至少約 200psi，使於氯化鋁存在下由乙烯將苯烷化而產生的焦油與苯反應。美國專利第 5,530,170 號(Beck)教導一種在沸石催化劑如 ZSM-5 上以乙烯來烷化乙苯以選擇地製造對二乙基苯之方法，該催化劑已經選擇地被矽質材料所多重處理。美國專利第 5,811,613 號(Bhat)教導一種於楛(gallo)鋁矽酸鹽沸石催化劑的存在下以乙醇來單一步驟烷化乙苯之方法。可直接由反應流出物藉由簡單蒸餾而回收產物對二乙基苯。

同樣地，數個專利文件敘述在不同的沸石催化劑上製造二異丙基苯之方法。日本專利文件 56133224(Tetsuo)教導一種藉由用一種選自烯烴、醇類及烷基鹵的烷化劑，在蒸氣相中，於催化劑的存在下，來烷化異丙基苯以選擇地獲得具有高對異丙基苯含量的二異丙基苯異構混合物之方法，該催化劑係為(a)經氫離子所交換的酸萃取絲光沸石或(b)經鹼金屬以外的金屬離子或金屬氧化物所交換及/或經金屬氧化物所浸漬的沸石中任一者。更近的專利文件美國專利第 4,822,943 號(Burress)教導一種選擇地丙基化異丙

基苯以選擇地製造間二異丙基苯及對二異丙基苯之方法，其係藉由使異丙基苯和丙烯的混合物於充分的丙基化條件下接觸 ZSM-12 催化劑。

美國專利第 5,004,841 號及 5,175,135 號 (Lee) 教導富含烷化異構物如對二異丙基苯的經取代芳香烴化合物之混合物的製法，其係藉由以烷化劑如丙烯在酸性絲光沸石催化劑的存在下來烷化苯。最近的 PCT 公開案 W00226671 (Chen) 教導一種製備經混合的二烷基苯產物如二異丙基苯之方法，其中大部分為 60 重量%以上的間二烷基苯異構物，而相當少比率為鄰二烷基苯，其係藉由適當的烯烴和芳香烴原料之液相烷化，利用一選用於增進間位異構物之形成的催化劑，接著以或組合一種間位異構物增進劑，利用一種選用於增進間位異構物形成的催化劑來製造。

自 1980 年代晚期以來，在沸石催化劑上，於液相或部分液相條件下，以乙烷和丙烯來烷化苯以製造乙苯和異丙基苯，係已經在這些烷基芳香烴化合物的生產者中獲得利益，因為與較老的競爭性技術比較下，這些技術係達成較高的產物純度及較高的產率。這些液相基於沸石的烷化技術已經取代較老且較沒有效率的基於氯化鋁和固體磷酸之技術，因為它們之較高的產品品質及較低的資金及操作成本。這些基於沸石的技術亦提供比較老技術優良的額外優點，即它們不腐蝕的且係環境友善的。

液相和部分液相的基於沸石之烷基芳香烴方法典型上包括一反應區段，其包括：(a) 烷化區，其中進料的芳香烴

與烯烴反應至所欲的烷基芳香烴產物，某些可回收的(可用的)副產物及某些不可回收的(不可用的)副產物；(b)轉烷化區，其中被回收的可回收副產物係與進料的芳香烴反應以形成額外所欲的烷基芳香烴產物，及(c)分離區，用於分離及回收所欲的烷基芳香烴產物，回收及循環未轉化的進料芳香烴及可回收的副產物，及分離和清除不可回收的副產物。或者，反應區段可包括合併的(整合的)烷化/轉烷化區。

在上述液相或部分液相烷基芳香烴烷化技術中，典型上烷化反應器的操作係在溫度介於約 150°F (66°C) 和 900°F (482°C) 間，且總芳香烴對烯烴的莫耳比典型上係在約 1:1 和 10:1 間的範圍內，以控制所產生的副產物和所欲的烷基芳香烴化合物之比例。該方法的總烯烴進料重量每小時空間速度典型上係在約 0.05 和 20 小時⁻¹間的範圍內。

液相轉烷化反應在適當的沸石轉烷化催化劑上發生，其溫度介於約 150°F (66°C) 和 900°F (482°C) 間，且總芳香烴對副產物的莫耳比典型上係在約 0.2:1 和 20:1 的範圍內，以控制所產生的副產物和所欲的烷基芳香烴化合物之比例。總轉烷化進料每小時空間速度典型上係在約 0.1 和 20 小時⁻¹間的範圍內。

以整合的烷化/轉化區，則合併的烷化/轉烷化區典型上係在溫度介於約 150°F (66°C) 和 900°F (482°C) 間且總進料芳香烴對烯烴的莫耳比在約 1:1 和 10:1 間的範圍內操作，以控制所產生的副產物和所欲的烷基芳香烴化合物之比

例，且總烯烴進料重量每小時空間速度在約 0.05 和 20 小時⁻¹ 間的範圍內。總進料芳香烴對副產物的重量比較佳係保持在約 0.2:1 和 20:1 間的範圍內，以控制所產生的副產物和所欲的烷基芳香烴化合物之量。合併的烷化/轉烷化方法可在液相或部分液相中操作。

雖然如上述在液相或部分液相中製造烷基芳香烴化合物，如乙苯和異丙基苯，可用許多不同的沸石催化劑，但是該方法中所可採用的某些沸石催化劑亦會促進進料中烯烴的寡聚合。這些沸石催化劑上所形成的某些較重烯烴寡聚物隨著時間的經過可能積聚在催化劑上而導致催化劑活性隨時間經過而逐漸降低。逐漸降低的催化劑活性若沒有及時恢復，則最後將導致催化劑無法使用於所欲的烷基芳香烴化合物之更進一步的製造，此係因為原料轉化率的下降或產物收率、選擇性及/或純度的下降。於是所採用的催化劑於再被用於所欲的烷基芳香烴化合物之更進一步製造之前，將需要被再生或再活化，或者其可能被丟棄或被新鮮的催化劑所替換。

由於芳香烴烷化反應器中烯烴的相當高濃度，典型上約 1 重量%或更高，及液相或部分液相芳香烴烷化反應中所採用的低溫，故烷化反應所用的沸石催化劑上形成烯烴寡聚物，且該寡聚物在催化劑上的積聚可能導致某些沸石催化劑的快速鈍化，因此在再生或再活化之前必須嚴格限制該些催化劑的運轉週期。為何寡聚物會積聚在沸石催化劑上而且所造成的催化劑活性之逐漸下降在液相或部分液

料、極性化合物及含氮污染物。

將由於寡聚物之積聚所鈍化的催化劑再活化的另一種方法係藉由用實質上與原料不同的鈍性烴類來汽提廢催化劑。又另一種將由於寡聚物之積聚所鈍化的催化劑再生或再活化的方法係進行一種控制式「空氣燃燒」，以便儘量氧化所有的沈積在廢催化劑上碳質材料，包括寡聚物，而形成一氧化碳、二氧化碳和水，其快速地由催化劑脫附且被再生氣所帶離。類似於以上討論的烴汽提方法，由於在「空氣燃燒」程序中採用高溫，故亦可脫附在正常使用期間已經吸附在催化劑上及佔據活性位置而將催化劑鈍化的許多鹼性材料、極性化合物及含氮污染物。

在上述三個程序中，控制式空氣燃燒通常係被視為最有效的恢復催化劑活性之方式。不僅實質上所有的寡聚(聚合)化合物、鹼性材料、極性化合物及含氮污染物可被該程序所移除，而且通常預料可實質完全恢復催化劑活性，因為本質上催化劑上所有阻礙反應物接近活性位置的碳質材料亦被移除。控制式空氣燃燒程序因此被視為是達成催化劑再生目標的傳統方式。若反應容器係設計可在再生條件下操作時，則可在現場進行控制式空氣燃燒方法，或可在場外進行，其中催化劑由反應容器被移除且在一分開設計的容器中被再生。然而，若考量催化劑損失其結構完整性時，則此種催化劑再生方法可能受限制，例如由於廢催化劑之脫鋁(當催化劑被蒸汽所高溫處理時，其由在空氣燃燒期間催化劑上沈積的碳質材料之氧化時所產生)，

及/或在控制式空氣燃燒期間的嚴苛條件下損失所欲的產物選擇性。

此外，藉由控制式空氣燃燒及在高溫以氫或實質鈍性煙類作汽提而使催化劑再活化的程序係牽涉許多個步驟及在烷化及/或轉化反應器的操作條件有重大變化。該增加的步驟典型上包括：排乾或清洗反應器以便實質上移除其內所有或大部分的程序煙，包含芳香煙化合物；於惰性物質如氮氣下將反應器加熱到所欲的高溫；將煙汽提時所需的汽提用煙、氫汽提程序中所需的氫氣或「空氣燃燒」程序中所需的氧氣以控制式方式導入以有助於寡聚物和其它污染物之經控制地移除；隨後以使用惰性物質如氮氣的額外清洗而實質上清空汽提煙、氫或氧的反應器；且最後於再導入芳香煙和烯煙原料以重新製造所欲的烷基芳香煙化合物之前，將反應器冷卻到反應溫度。這些複雜的再活化程序因此可能消耗大量的材料和公用設施且花費大量的時間，故造成可觀的材料、公用設施和勞力成本，且在反應器離線時造成生產的明顯損失。

在技藝中已經作過某些嘗試以便減少及或最小化不宜的高材料、公用設施和勞力成本、由於複雜催化劑再活化程序所造成的生產損失及/或傳統的空氣燃燒催化劑再生對於催化劑可能造成的負面影響。例如，美國專利第3,851,004(Yang)教導一種烷化方法，其中使可烷化的有機化合物與烷化劑在催化轉化區中接觸和反應，該催化轉化區含有一種催化劑組成物，其包括至少一種選自由鎳、鈦

、鈹、鈳和銩所組成族群的氫化劑及一種三次元結晶沸石分子篩，其具有孔隙直徑大到足以吸附鄰二乙基苯，鹼金屬含量以固體基準算為少於 3.5 重量%，及 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳為至少 2.0，其中反應和接觸係持續到催化劑的烷化活性已經增加為止。此專利教導在約 80°F 至 572°F 的溫度，使在具有 4 至 12 個碳原子的飽和烴中的氫液體溶液定期地接觸和氫化廢催化劑，直到改善催化劑的烷化活性為止，該溶液含有至少 0.1 莫耳%的溶解氫。

美國專利第 4,049,739 號 (Zabransky) 教導一種連續固定床催化烷及催化劑再活化方法，其使用一種模擬移動的催化劑床以在多區、固定催化劑床的不同區域中同時進行烷化和催化劑的再活化，其中反應係在一由第 VIII 族金屬氫化劑所構成的結晶鋁矽酸鹽催化劑上進行，且其中所利用的催化劑再活化介質包括可烷化的芳香烴和氫。

美國專利第 4,857,666 號 (Bargor) 教導一種用於製造單烷基化芳香烴的烷化-轉烷化方法，據稱其使所欲的單烷基芳香烴的製造達到最大化，同時限制轉烷化催化劑的鈍化。該方法包括組合烷化反應區、第一分離區、第二分離區及轉烷化反應區，其中烷化催化劑和轉烷化催化劑係不同的，且其中烷化催化劑係由磷酸材料所構成，而轉烷化材料係由結晶鋁矽酸鹽所構成。在此方法中，藉由僅轉烷化經二烷基化的芳香烴化合物而降低轉烷化催化劑的鈍化。此外，轉烷化催化劑據稱是可利用熱的液體芳香烴洗而被再生。

美國專利第 4,908,341 號(Pruden)教導一種將廢多孔結晶催化劑再生之方法，視情況伴隨著金屬成分，如貴及/或基底金屬。該方法包括於溫度介於 700°F 和 1200°F 間，在能使催化劑再活化的條件下，使廢催化劑(由於去蠟期間碳質殘渣的積聚而已經使其鈍化)接觸一或多種輕芳香烴化合物。此方法中所採用的輕芳香烴化合物係具有不高於約 220°C 的沸點且亦具有滲透催化劑的能力，俾接觸其內所含有的碳質殘留物，藉以由碳質殘留物的成分所貢獻的烷基鏈段進行烷化，然由催化劑擴散或者逃脫。

美國專利第 5,118,897 號(Khonsari)教導一種將烷化催化劑再活化的方法，包括於實質上沒有烯烴的存在下，使烷化催化劑接觸氫和苯。再活化方法可在類似於烷化反應中所採用者的條件(例如溫度、壓力)下進行。此方法更敘述在相當短的時間內於現場將催化劑再活化，而因此將催化劑的破裂降低到最小程度。

美國專利第 5,146,026 號(Tejero)教導一種在固定床催化反應器中，於液相中，在烷化催化劑上連續烷化芳香烴的方法，該烷化催化劑包括至少一種選自由天然沸石、合成沸石及黏土所組成族群者及至少一種為矽酸鋁和矽酸鎂。該方法更包括定期地再生催化劑，此係藉由使廢催化劑在循環中輪流地接觸至少一種鏈烷烴的束流及至少一種醇的束流，歷約 2 至 8 小時，在約 150°C 至 300°C 的溫度範圍內，且液體每小時空間速度為 1 至 10 小時⁻¹。

歐洲專利號數 EP 0 353 813(Tejero)教導一種在固定

床反應器中於液相中連續烷化芳香烴的方法，用於以 C_{10} - C_{14} 洗淨範圍的鏈烷烴單烯烴預期地烷化苯以產生具有高產率、純度和選擇性的相同洗淨範圍之線型單烷基苯的固體催化劑係為沸石及/或具有鋁及/或鎂矽酸鹽的基本組成之黏土。該方法更包括半連續地且週期地將催化劑再生，此係藉由使催化劑接觸鏈烷烴和其它不同極性的產物之交替和連續的束流，以獲得持久的催化效果。

美國專利第 5,212,128 號及 5,306,681 號 (Schorfheide) 教導一含有第 VI 及/或第 VIII 族金屬在鹵化耐火金屬氧化物上的加氫異構化催化劑的異構化活性之恢復方法，其係藉由使用輕芳香烴溶液在高溫，例如甲苯在 300°C ，來洗催化劑。在這些方法中，可在熱含氫的氣體汽提後，作熱芳香烴溶劑洗。可將輕芳香烴溶劑或含輕芳香烴的材料連續或定期地添加到被送到異構化催化劑的進行中。

美國專利第 6,525,234 (Dandekar) 教導一種在現場將已鈍化的芳香烴烷化催化劑至少部分活化之方法，其係藉由使它在液相中接觸至少一種極性化合物。該方法包括步驟為：(a) 於包含多孔結晶材料如 MCM-22 的烷化催化劑之存在下，於液相烷化條件下，使一含有可烷化的芳香烴如苯之進料接觸烷化劑如乙烯，以提供一種經烷化的芳香烴產物，在其接觸催化劑的期間，由於吸收進料中所存在的催化劑毒物而使用催化劑變成至少部分被鈍化；(b) 在現場活化至少部分被鈍化的催化劑，此係藉由在液相烷化中所

採用的溫度和壓力條件下，該條件足以從催化劑至少脫附催化劑毒物，而使其接觸至少一種極性化合物，如水或醋酸，其具有至少 0.05 Debyes 的偶極矩；及(c)收集經烷化的芳香烴產物。

PCT 公開申請案 W00183408(Dandekar)教導一種將可烷化的芳香烴化合物烷化之方法，其中該方法包括：(a)在烷化條件下使可烷化的芳香烴化合物和烷化劑接觸烷化催化劑；及(b)當烷化催化劑已經變成至少部分被鈍化時，於烷化催化劑再活化條件下，使烷化催化劑接觸 C_1-C_8 烴。據稱此方法所提供的催化劑活性再生係可相比擬於空氣再生。

公開的 PCT 申請案 W003/006160(Dandekar)教導一種再生含分子篩的廢芳香烴烷化或轉烷化催化劑之方法，係藉由在約 120 至約 600°C 的溫度使廢催化劑接觸含氧的氣體，然後使催化劑接觸水性介質，如硝酸銨溶液、碳酸銨溶液或醋酸溶液。

美國專利第 5,012,021(Vors)教導一種製造烷基芳香烴之方法，其中 C_6-C_{22} 石蠟烴進料係被脫氫、選擇地氫化或汽提以實質上移除所有的 C_6-C_{22} 二烯烴及以下的輕烴，而產生一種含 C_6-C_{22} 石蠟烴和 C_6-C_{22} 單烯烴的液流，其係在一含固體烷化催化劑的烷化區中與芳香烴流反應而產生所欲的烷基芳香烴化合物。其教導說烷化反應的副產物之一係為形成膠狀聚合物，此膠狀聚合物積聚在催化劑表面上及阻斷反應位置。所建議的較佳烷化反應器配置係由二

並聯的反應器所構成，它們交替地接收進料和熱苯洗滌物，俾一個反應器係製造產物，而另一反應器係進行再生。除了苯洗，其它再生技術亦可包括對於某些催化劑如無機酸、沸石或氧化鋁-砂石的碳燒步驟。

然而上述將催化劑再活化的先前技藝方法，僅適用於在沸石催化劑液相或部分液相烷化及/或轉烷化以製造烷基芳香烴化合物以外之反應中所用的催化劑，或它們涉及使鈍化的催化劑接觸芳香烴烷化反應中所用不需要使用或產生的材料。因此，這些先前技藝方法並不直接適用於有效率且有效的技術要求，以再活化在沸石催化劑上使用液相或部分液相烷化及/或轉烷化以製造烷基芳香族化合物之製造方法中所用的鈍化催化劑，或它們在該應用中不經濟的。

因此仍需要一種有效率的方式，以恢復烷基芳香烴化合物之液相或部分液相烷化反應以製造烷基芳香烴化合物中所使用的鈍化沸石烷化催化劑之活性。較宜地，再活化方法應不需要任何與烷化方法無關的材料，如氮、氫、氧、空氣、天然氣、蒸氣、水或烴類，它們通常不需要使用或產生於烷化反應中。一種與烷化方法無關的材料有牽涉的再活化方法可能招致額外的成本，此係因為損失所有或部分的這些材料及/或製程中所通常需要、使用或產生的材料。再者，該無關材料可能造成額外的資金及操作成本，此係因為需要額外的設備、公用設施及勞力來分離及/或回收該無關材料及/或製程中所通常需要、使用或生產

的材料。所需要的額外設備可能包括需要一或多個用於汽提用氣體或汽提用煙的儲槽，一用於汽提用氣體的壓縮機，一用於汽提用煙的泵，一將再活化程序所單獨使用的材料帶到所欲的溫度之熱交換器，一分離及回收汽提用材料及/或烷化反應器中所通常需要、使用或產生者的裝置，它們的附屬裝置，及處理受污染的材料所需要的設備。

亦較宜地，適用於烷化方法的催化劑再活化程序應不需要在一必須溫度遠高於正常烷化溫度所進行的步驟，此會需要升級反應器的構成材料以容許再活化程序。此外，再活化程序應儘可能簡單地，且較佳為包括儘量少的步驟和儘量少的操作條件(如反應器溫度)變化，以減少操作的複雜性和成本，及使操作失誤的可能性降至最低程度。而且較宜地，再活化程序應在現場進行，且其操作限於反應區段，而烷基芳香煙設備的其它部分(例如其它反應器及蒸餾、分離及/或純化區段)可實質上正常或閒置地操作。藉由本發明的改良方法而完全或至少部分地克服先前技術的限制和缺陷。

【發明內容】

發明目的

因此，本發明一概括目的係提供改良的烷化方法，其在此處意思寬廣地包括藉由烷化反應以製造烷基芳香煙化合物的方法，該反應可與其它反應如轉烷化及/或異構化組合進行，以將烷化反應所產生的可回收性副產物轉化成

為所欲的產物及/或中間產物，以用於在沸石催化劑上製造烷基芳香烴化合物；以及改良的整合方法，用於恢復製程中所用的至少部分鈍化沸石催化劑之活性，藉以將與再活化程序有關的額外資金和操作成本減到最低程度。

本發明另一概括目的係提供改良的方法，用於恢復烷化方法中液相或部分液相反應中所用的至少部分鈍化沸石催化劑之活性，該烷化方法係用於製造烷基芳香烴化合物，該改良的方法係利用催化劑活化束流，其僅包括由芳香烴和烯烴來製造烷基芳香烴化合物時的烷化方法之正常操作期間所需要、使用或生產的材料。

本發明又一概括目的係提供改良的方法，用於再活化烷基芳香烴化合物之製造時所利用的至少部分鈍化沸石催化劑，其中烷化和轉烷化及/或異構化反應係在液相或部分液相中於沸石催化劑上進行，其中該改良方法採用比實施先前技藝方法所需者較少的步驟及/或反應操作條件(如溫度、壓力或化學組成)變化，俾減少催化劑再活化程序的複雜性及/或成本及/或操作失誤的可能性降至最低程度。

本發明一主要目的為提供在沸石催化劑上，於液相或部分液相操作條件下，由進料芳香烴和烯烴化合物來製造烷基芳香烴化合物之烷化方法；結合一種改良方法，為在由於至少一種選自由寡聚(聚合)化合物、鹼性材料、極性化合物及含氮的污染物所組成族群之材料積聚在催化劑上而使得沸石催化劑鈍化後，用於部分或實質恢復烷化方法

中所用的至少部分鈍化沸石催化劑之活性。

本發明一特定目的係提供在沸石催化劑上，用於在液相或部分液相操作條件下，由進料芳香烴和烯烴化合物來製造烷基芳香烴化合物的改良烷化方法；結合一種改良方法，為在主要由於寡合(聚合)材料積聚在催化劑上而使得沸石催化劑鈍化後，用於部分或實質恢復烷化方法中所用的至少部分鈍化沸石催化劑之活性。

本發明另一特定目的係提供在沸石催化劑上，用於在液相或部分液相操作條件下，由進料芳香烴和烯烴化合物來製造烷基芳香烴化合物的改良烷化方法；結合一種改良方法，為在主要由於至少一種選自由鹼性材料、極性化合物及含氮污染物所組成族群之材料積聚在催化劑上而使得沸石催化劑鈍化後，用於部分或實質恢復烷化方法中所用的至少部分鈍化沸石催化劑之活性。

本發明的其它目的和優良將部分顯示易見的且將部分出現在以下中。本發明因此包括(但非用以限制)製程、方法和相關裝置，它們牽涉數個步驟和不同成分，以及該些步驟和成分的互相關係和順序，如以下說明中所例示者。熟悉技藝者將明瞭本文中所述的方法和裝置之各種修飾例和變化例，且所有該些修飾例和變化例係視為在本發明的範圍內。

發明概述

提供改良、整合的製程和方法，其用於在沸石催化劑上製造烷基芳香烴化合物及用於再活化該方法中所採用的

至少部分鈍化沸石催化劑。該基於沸石的烷化方法包括：一反應區，其中進料芳香烴和烯烴係反應成所欲的烷基芳香烴化合物、某些可回收性副產物及某些其它不可回收性副產物；及一分離區，以分離和回收所欲的烷基芳香烴產物，回收及循環未轉化的原料和可回收性副產物，及分離和清除不可回收性副產物。

反應區段包括：烷化區，其中進料芳香烴和烯烴係在沸石烷化催化劑上反應成所欲的烷基芳香烴化合物、某些可回收性副產物及某些其它不可回收性副產物；轉烷化區，其中可回收性副產物與進料芳香烴在沸石轉烷化催化劑上反應而形成額外所欲的烷基芳香烴化合物。依本發明，烷化及轉烷化區可以三個可能的方式來操作：串聯依序地烷化-轉烷化；串聯依序地轉烷化-烷化；或並聯地進行烷化-轉烷化。為了製造二烷基芳香烴化合物，如二乙基苯及二異丙基苯，除了轉烷化區或代替轉烷化區，可使用異構化區。

或者，反應區段可包括一合併的烷化-/轉烷化及/或一合併的烷化/異構化區，其中進料芳香烴、進料烯烴與循環可回收性副產物在沸石催化劑上反應而形成所欲的烷基芳香烴化合物、某些可回收性副產物及某些其它不可回收性副產物，該催化劑係適合於烷化反應和轉烷化反應及/或烷化和異構化反應。

依本發明，烯烴進料較佳係主要由含有 2 至 4 個碳原子的烯烴所構成。更具體地，烯烴進料較佳含有至少一種

選自由乙烯、丙烯、1-丁烯、順-2-丁烯、反-2-丁烯及異丁烯所組成族群者。更宜地，烯烴進料主要由乙烯及/或丙烯所構成。芳香烴原料較佳係主要由至少一種選自由苯、甲苯、乙苯、二甲苯、異丙基苯、正丙基苯、丁基苯、二乙基苯、二異丙基苯、二丁基苯、乙基甲苯、甲基異丙基苯、丁基甲苯、乙基異丙基苯、丁基乙基苯、丁基異丙基苯及其混合物異構物所組成族群者。較宜地，所欲的烷基芳香烴化合物係一種選自由乙苯、異丙基苯、二乙基苯異構物混合物、對二乙基苯、間二乙基苯、二異丙基苯異構物混合物、對二異丙基苯和間二異丙基苯及其混合物所組成族群者。

依本發明的烷化反應可在液相或部分液相中，於適當的沸石烷化催化劑上，在溫度介於約 150°F (66°C) 和 900°F (482°C) 間，較佳介於約 180°F (82°C) 和 600°F (316°C) 間進行。在液相烷化的情況中，烷化反應器壓力係保持在某一最小壓力以上，以確保在整個烷化反應區中，反應混合物仍處於液相。在部分液相操作的情況中，根據反應溫度及反應混合物在液相和蒸氣相之間的預定最佳分佈，來建立烷化反應壓力。

可在總芳香烴對烯烴的莫耳比典型上在約 1:1 至 10:1 的範圍內，進行液相和部分液相烷化反應，以控制所產生的副產物以及所欲的烷基芳香烴化合物之比例，較佳為介於 1:1 和 4:1 之間，以最小化過多的進料芳香烴之量，該過多的進料芳香烴必須在下游分離區段中被回收及循環回

到反應區段。總烯烴進料重量每小時空間速度係在介於約 0.01 和 50 小時⁻¹間的範圍內，較佳介於約 0.1 和 5 小時⁻¹間。烷化區含有至少一種酸性沸石催化劑，選自由沸石 β 、沸石 Y、ZSM-5、ZSM-12、MCM-22、MCM-36、MCM-49、MCM-56、MCM-58、MCM-68、八面沸石、絲光沸石、磷酸鋅、多孔結晶矽酸鎂及其混合物所組成族群。烷化區可位於一或多個烷化容器內。各烷化容器可具有一或多個催化劑床，其含有相同或不同的烷化催化劑或催化劑混合物。烷化區的全部流出物之一部分可被循環回到某些或全部烷化床，有或無冷卻，以便控制反應器溫度及/或反應物組成。

依本發明的液相轉烷化反應可在適當的沸石轉烷化催化劑，於溫度介於約 150°F (66°C) 和 900°F (482°C) 間，較佳介於約 180°F (82°C) 和 600°F (316°C) 間進行。總轉烷化器進料重量每小時空間速度典型上係在介於約 0.02 和 100 小時⁻¹間的範圍內，較佳介於約 0.2 和 10 小時⁻¹間。轉烷化反應器壓力係保持在某一最小壓力以上，以確保在整個烷化反應區中，反應混合物仍處於液相。可在總芳香烴對副產物的重量比典型上在約 0.1:1 至 50:1 的範圍內，進行液相轉烷化反應，以控制所產生的副產物以及所欲的烷基芳香烴化合物之比例，較佳為介於 0.2:1 和 5:1 之間，以最小化過多的進料芳香烴之量，該過多的進料芳香烴必須在下游分離區段中被回收及循環回到反應區段。轉烷化區含有一或多種酸性沸石催化劑，選自由沸石 β 、沸石 Y、

ZSM-5、ZSM-12、MCM-22、MCM-36、MCM-49、MCM-56、MCM-58、MCM-68、八面沸石、絲光沸石、磷酸鋁、多孔結晶矽酸鎂及其混合物所組成族群。轉烷化區可位於一或多個轉烷化容器內。各轉烷化容器可具有一或多個催化劑床，其含有相同或不同的轉烷化催化劑或催化劑混合物。

液相異構化反應，若可用的話，依本發明係可在適當的沸石異構化催化劑上，於溫度介於約 150°F (66°C) 和 900°F (482°C) 間，較佳介於約 180°F (82°C) 和 600°F (316°C) 間進行。總異構化反應器進料重量每小時空間速度典型上係在介於約 0.02 和 100 小時⁻¹ 間的範圍內，較佳介於約 0.2 和 10 小時⁻¹ 間。異構化反應器壓力係保持在某一最小壓力以上，以確保在整個異構化反應區中，反應混合物仍處於液相。可在總芳香烴對副產物的重量比典型上在約 0.1:1 至 50:1 的範圍內，進行液相異構化反應，以控制所產生的副產物以及所欲的烷基芳香烴化合物之比例，較佳為介於 0.2:1 和 5:1 之間，以最小化過多的進料芳香烴之量，該過多的進料芳香烴必須在下游分離區段中被回收及循環回到反應區段。異構化區含有一或多種酸性沸石催化劑，選自由沸石 β、沸石 Y、ZSM-5、ZSM-12、MCM-22、MCM-36、MCM-49、MCM-56、MCM-58、MCM-68、八面沸石、絲光沸石、磷酸鋁、多孔結晶矽酸鎂及其混合物所組成族群。異構化區可位於一或多個異構化容器內。各異構化容器可具有一或多個催化劑床，其含有相同或不同的異構化催化劑或催化劑混合物。

依本發明之合併的烷化/轉烷化及/或烷化/異構化區係可在溫度介於約 150°F (66°C) 和 900°F (482°C) 間，較佳介於約 180°F (82°C) 和 600°F (316°C) 間，及總進料芳香烴對烯烴的莫耳比在約 1:1 至 10:1 的範圍內進行，以控制所產生的副產物以及所欲的烷基芳香烴化合物之比例，較佳為介於 1:1 和 4:1 之間，以最小化過多的進料芳香烴之量，該過多的進料芳香烴必須在下游分離區段中被回收及循環回到反應區段。總烯烴進料重量每小時空間速度係在介於約 0.01 和 50 小時⁻¹ 間的範圍內，較佳介於約 0.1 和 5 小時⁻¹ 間。總進料芳香烴對副產物的重量比可在約 0.1:1 至 50:1 的範圍內，以控制所產生的副產物以及所欲的烷基芳香烴化合物之比例，較佳為介於 0.2:1 和 5:1 之間，以最小化過多的進料芳香烴之量，該過多的進料芳香烴必須在分離區段中被回收及循環回到反應區段。

合併的烷化/轉烷化區可在液相或部分液相中操作且含有一或多種酸性沸石催化劑，選自由沸石 β、沸石 Y、ZSM-5、ZSM-12、MCM-22、MCM-36、MCM-49、MCM-56、MCM-58、MCM-68、八面沸石、絲光沸石、磷酸鋁、多孔結晶矽酸鎂及其混合物所組成族群。在液相操作的情況中，反應壓力係保持在某一最小壓力以上，以確保在整個反應區中，反應混合物仍處於液相。在部分液相操作的情況中，根據反應溫度及反應混合物在液相和蒸氣相之間的預定最佳分佈，來建立烷化反應壓力。合併的烷化/轉烷化區可位於一或多個烷化/轉烷化容器內。各烷化/轉烷化容器內可具有

一或多個催化劑床，其含有相同或不同的催化劑或催化劑混合物。合併的烷化/轉烷化區之全部流出物的一部分可被循環回到某些或全部烷化/轉烷化床，有或無冷卻，以便控制反應器溫度及/或反應物組成。

合併的烷化/異構化區可在液相或部分液相中操作且含有一或多種酸性沸石催化劑，選自由沸石 β 、沸石 Y、ZSM-5、ZSM-12、MCM-22、MCM-36、MCM-49、MCM-56、MCM-58、MCM-68、八面沸石、絲光沸石、磷酸鋁、多孔結晶矽酸鎂及其混合物所組成族群。在液相操作的情況中，反應壓力係保持在某一最小壓力以上，以確保在整個反應區中，反應混合物仍處於液相。在部分液相操作的情況中，根據反應溫度及反應混合物在液相和蒸氣相之間的預定最佳分佈，來建立烷化反應壓力。合併的烷化/異構化區可位於一或多個烷化/異構化容器內。各烷化/異構化容器內可具有一或多個催化劑床，其含有相同或不同的催化劑或催化劑混合物。合併的烷化/異構化區之全部流出物的一部分可被循環回到某些或全部烷化/異構化床，有或無冷卻，以便控制反應器溫度及/或反應物組成。

依本發明用於再活化反應區中所採用的至少部分鈍化沸石催化劑的整合方法係包括至少以下連續程序。

(a)停止或實質上減少對反應區的正常加料；導入催化劑再活化劑，較佳為芳香烴汽提用束流，其主要由至少一種選自由進料芳香烴化合物、所欲的烷基芳香烴產物及製程中所產生的某些副產物所組成族群者，該導入的重量每

小時空間速度係介於約 0.02 和 200 小時⁻¹ 間，較佳介於約 0.2 和 50 小時⁻¹ 間；將反應區溫度提高到正常反應區操作溫度以上約 10 至 200°C，較佳約 20 至 140°C 的高溫；

(b)讓該至少部分鈍化催化劑實質或至少部分地被再活化，同時維持該升高的反應區溫度歷約 1 小時至 30 天的期間，較佳為約 6 小時至 7 天，或更佳為約 12 小時至 4 天，同時維持其餘設備的操作在實質上相同於正常操作時的條件，或閒置至少一部的設備之操作；藉由在現存的裝置中蒸餾，藉由清除，及/或藉由以適當的吸附劑來選擇性吸附，以移除催化劑污染物及鈍化材料，如經汽提的寡聚物、其鏈段及/或衍生物、及/或其它污染物、它們的鏈段及/或衍生物；

(c)於再活化程序結束後終止芳香煙汽提用束流的流動，再建立正常的反應區操作條件及正常的反應區加料，及再開始所欲的烷基芳香煙化合物之正常製造。

因為本發明之整合催化劑再活化方法並沒有利用與製程無關的材料，因此不需要額外的設備來轉送、儲存或添加催化劑再活化/汽提用劑給製程。而且，不需要額外的裝置來分離及/或回收再活化/汽提用劑，除了製程中所正常需要、使用或製造者外。此外，因此沒有無關的汽提用氣體，如氫、氮氣、空氣或氧被使用於本發明中，故不需要典型上需要用於循環汽提用氣體的裝置，而能將汽提用材料，如氣體冷卻器、冷凝器、氣-液分離器、壓縮機或氣體加熱器的成本減到最小程度。

藉由在現存裝置中的蒸餾，清除，及或藉由以適當的吸附劑作選擇性吸附，係可從汽提用束流中實質地去除在催化劑再活化期間從至少部分鈍化催化劑所移除的寡聚物、鹼性材料、極性化合物、含氮污染物、及/或上述化合物的鏈段及/或衍生物。某些寡聚物、其鏈段以及在催化劑再活化程序期間由催化劑所脫附的某些其它較重污染物，係可容易地由汽提用氣體移除，當作較重的清除物，在現存的蒸餾塔之底部或附近。某些這些較重的污染物可能與新鮮原料進入製程，或可能形成在催化劑上，此係藉由原料中它們的前驅物污染物與進料烯烴化合物及/或催化劑上所存在的芳香烴化合物反應。某些較輕的寡聚物鏈段及較輕的污染物可容易地與現存蒸餾塔中的汽提用束流分離及移除在現存在蒸餾塔頂部或附近的輕質清除物中。某些這些較輕的污染物可能與原料進入製程中，或可能由催化劑上所存在的較重污染物之裂解而形成。

為了藉由選擇性吸附而從汽提用束流移除經吸附的污染物，可用於本發明的適當吸附劑包括至少一種選自由酸性黏土、沸石、沸石催化劑、分子篩、矽酸鹽、氧化鋁、活性氧化鋁、活性碳、矽凝膠及離子交換樹脂者。因為僅在至少部分鈍化催化劑被再活化時才需要吸附劑，故在需要時且可方便地將使用過的吸附劑再活化，而設備係正常地操作且不用吸附劑。藉由在有利的條件下移除所吸附的污染物，可以再生廢(用過的)吸附劑。依本發明，可在高溫下使吸附劑經歷惰氣(例如，相對於吸附劑及所吸附的

污染物係惰性的)如氮氣、空氣、天然氣、液化石油氣、甲烷、乙烷、丙烷或蒸汽的流動，或經歷惰性液體如正戊烷、環戊烷、正己烷、環己烷、苯、甲苯或二甲苯的流動，而達成廢吸附劑的再生。另外，可藉由其它化合物來置換所吸附的污染物以再生某些吸附劑，該其它化合物較佳為比污染物更強地吸附在吸附劑上。因為水係典型非常強地吸附在大多數的上述吸附劑上，故典型上可用水或含有水含量的混合物來有效率地由吸附劑移除污染物。亦可藉由酸處理，如用酸性混合物束流來洗而再生某些吸附劑。

因為廢吸附劑的再生，若需要的話，可方便地進行，且在設備正常操作的期間，此程序不會影響所欲之烷基芳香烴化合物的製造。再者，所需要的選擇性吸附劑之量係遠少於所用的催化劑量，而且比習用技術之催化劑再生，如氫汽提或空氣燃燒比較下，廢吸附劑的再生典型上需要較不嚴苛的條件，尤其在較低的溫度。由於需要比較少量的吸附劑，故若需要時，可以單程方式來使用吸附劑再生氣體，以將資金成本降低到最小程度。與廢催化劑之再生有關的總成本因此遠低於以習知氫汽提或空氣燃燒將鈍化催化劑再活化有關的成本。

【實施方式】

較佳具體態樣之說明

以下實施例係供用於說明而已，且應非以任何方式構成對所附申請專利範圍的限制。

實施例 1

將一批 24 克 MCM-22 型催化劑裝填入實驗工廠的烷化反應器中及供用於異丙基苯合成試驗。在 4,698 和 4,770 小時的催化劑操作中，苯的添加係每小時約 168 克，而丙烯的添加係每小時約 23 克。反應器入口溫度係維持在約 148°C，而丙烯轉化率已經下降至約 97.2%。反應器壓力係維持在約 320psig 以上，以確保液相操作條件。在 4,769 小時操作時，停止丙烯的添加，而繼續苯的添加，且將反應器入口溫度提高至 167°C。依本發明，於 4,819 小時操作時，在反應器入口溫度降低回到約 148°C 之前，反應器入口溫度被提高至且維持在 200-215°C，歷約 20 小時。隨後再進行丙烯的添加。在 4,838 小時操作時，測得丙烯轉化率係約 98.7%。丙烯轉化率由 97.2%改善至 98.7%，暗示由於本發明的催化劑再活化結果，催化劑活性有明顯恢復。

然後，再度停止丙烯的添加，而繼續苯的添加，且反應器入口溫度再度提高至 210-233°C，維持此溫度約 20 小時。然後使溫度降低回到 148°C，且再進行丙烯的添加。在 4,910 小時操作時，測得丙烯轉化率係約 99.2%，為稍早之 98.7%轉化程度以上的更進一步改善。丙烯轉化率由 97.2 至 99.2%的總改善，表示催化劑活性的明顯恢復，且證明依本發明可稱為熱芳香烴洗催化劑再活化程序之功效。

實施例 2

將一批 60 克的另一 MCM-22 型催化劑裝填入實驗工廠的烷化反應器中及供用於異丙基苯合成試驗。在 5,100 和 5,340 小時間的催化劑操作中，苯的添加係每小時約 65 克，而丙烯的添加係每小時約 30 克。反應器入口溫度係維持在約 128°C，而丙烯轉化率係大於 99.999%。反應器壓力係維持在約 320psig 以上，以確保液相操作條件。

在 5,341 小時操作時，將準備好之含有 2ppm 正甲基吡咯烷酮(NMP)當作典型氮進料污染物的苯進料導引經過一含有選擇性吸附劑的防護床，及本質上如前維持反應器條件。雖然受污染的苯進料通經防護床，但是偵測到丙烯轉化率並沒有下降。在 5,437 小時操作時，繞過防護床，而其後不久見到丙烯轉化率的稍微下降。在此時不久後再度使用乾淨的苯。在 5,627 小時操作時，測得丙烯轉化率係 99.997%。在 5,631 小時操作時，將準備好之含有 50ppmNMP 的苯進料導引經過一含有選擇性吸附劑的防護床，及本質上如前維持反應器條件。在 5,651 小時操作時，測得丙烯轉化率仍同樣為 99.997%。在 5,652 小時操作時，繞過防護床，將含 NMP 的苯進料直接送入反應器，同時本質上如前維持反應器條件。隨後，再度用純的苯進料置換含 NMP 的苯進料。在 5,747 小時操作時，測得丙烯轉化率為少於 99.97%，表示烷化反應器中的催化劑活性已經明顯地被 NMP 毒化所減少。

在 5,749 小時操作時，停止丙烯的添加，及將苯的添加增加至每小時約 120 克。同時，依本發明將反應器入口

溫度提高及維持在 240°C。在 5,773 小時操作時，使反應器入口溫度降低回到 128°C，及使苯的添加速率回到每小時約 65 克。然後使丙烯的添加回復到每小時約 30 克。在 5,795 小時操作時，測得丙烯轉化率已經增加至大於 99.999%。在 5,774 和 6,155 小時間的操作中，反應條件本質上保持不變，而在此期間丙烯轉化率仍一致地大於 99.999%。此實施例證明依本發明的熱芳香烴洗催化劑再活化程序在回復因 NMP 毒化所損失的催化劑活性之功效。

實施例 3

以相同於實施例 2 所述的實驗反應器來試驗異丙基苯合成。在 5,774 和 6,156 小時間的催化劑操作中，苯的添加係每小時約 65 克，而丙烯的添加係每小時約 30 克。反應器入口溫度係維持在約 128°C，而丙烯轉化率係大於 99.999%。反應器壓力係維持在約 320psig 以上，以確保液相操作條件。

在 6,157 小時操作時，用準備好之含有 80ppmNMP 的苯進料代替純的苯進料。稍後，用純的苯進料代替含 NMP 的苯進料。在 6,251 小時操作時，測得丙烯轉化率已經下降至約 99.995%，而表示 NMP 所致的催化劑毒化會損害催化劑活性。

在 6,254 小時操作時，停止丙烯的添加，及將苯的添加增加至每小時約 120 克。時，依本發明將反應器入口溫度提高及維持在 240°C。在 6,248 小時操作時，使反應器入口溫度降低回到約 128°C，及使苯的添加速率回到每小

時約 65 克。然後使丙烯的添加回復到每小時約 30 克。在 6,299 小時操作時，測得丙烯轉化率已經增加至大於 99.999%。在 6,285 和 6,828 小時間的操作中，反應條件本質上保持不變，而在此期間測得丙烯轉化率係一致地大於 99.999%。此實施例更進一步證明依本發明的熱芳香煙洗催化劑再活化程序在回復因 NMP 毒化所損失的催化劑活性之功效。

將熱芳香煙洗催化劑程序中所收集的反應器流出物蒸餾以回收塔頂苯餾份，其經分析係為約 99.99% 苯純度且實質上不含 NMP 和其它氮化合物。測得蒸餾塔底部樣品係含有約 1.3ppm 的氮化合物。用乾淨的苯進料以 1:1.5 的重量比來稀釋所回收的塔頂餾份，用分子篩吸附劑來處理，及當作苯進料送到反應器直到其實質上被耗盡為止，且在 7,071 小時操作時再導入乾淨的苯進料。在 7,071 和 7,212 小時間的操作中，反應器條件實質上維持如前，且測得丙烯轉化率一致地為在 99.999% 以上。

總言之，此實施例更進一步證明苯原料中 NMP 污染物的催化劑毒化效果，即減少在沸石催化劑上製造異丙基苯時丙烯的轉化率。其亦證明依本發明的熱芳香煙洗程序可實質地恢復由於 NMP 毒化效果所致的催化劑活性損失。此實施例亦證明可用依本發明已經可取得的蒸餾設備來回收、不昂貴地處理用過後的汽提或洗用液體，然後再使用於異丙基苯的其它製造。

熟悉技藝者將明瞭在上述用於進行烷化方法及用於定

期恢復由於至少一種選自由寡聚物(或聚合化合物)、鹼性材料、極性化合物及含氮污染物的材料積聚在催化劑表面上而損失的催化劑活性之裝置、製程和方法中，可作出其它變化和修飾例，而不脫離本發明的範圍，且意欲將上述說明中所含有的全部內容解釋為說明性而非限制性。

所有上述專利和專利申請案因此全體以引用方式納入本文中。

【圖式簡單說明】

無

伍、中文發明摘要：

提供改良的方法，用於使用沸石催化劑來製造烷基芳香烴化合物，及用於定期地在現場再活化已經至少變鈍化的沸石催化劑。本發明的方法典型上係在與裝載有催化劑的反應區段中進行，其中由進料芳香烴和烯烴化合物來製造所欲的烷基芳香烴化合物，接著在一分離區段中分離及回收所欲的產物。在反應區段中所發生的烷化、轉烷化及/或異構化反應係於液相或部分液相中於該沸石催化劑上進行。反應區段中所採用的至少一部沸石催化劑係在現場被再活化，定期地或當需要時，為藉由使鈍化的催化劑在高溫和實質上烯烴原料的不存在下與芳香烴汽提用束流接觸以恢復其之活性，該芳香烴汽提用束流包括進料芳香烴化合物、所欲的烷基芳香烴產物、製程中形成的副產物、或其混合物。

陸、英文發明摘要：

Improved processes are provided for the production of alkyl aromatic compounds using zeolite catalyst(s) and for periodic reactivation in situ of zeolite catalyst(s) that have at least in part become deactivated. Processes according to this invention are typically carried out in a reaction section loaded with catalyst(s) wherein a desired alkyl aromatic compound is produced from feed aromatic and olefin

compounds followed by a separation section in which the desired product is isolated and recovered. Alkylation, transalkylation, and/or isomerization reactions that occur in the reaction section are carried out in liquid phase or partial liquid phase over the said zeolite catalyst(s). At least a portion of the zeolite catalyst(s) employed in the reaction section is (are) reactivated in situ, periodically or when deemed necessary, by contacting the deactivated catalyst(s), at elevated temperature and in the substantial absence of olefin feedstock, with an aromatic stripping stream comprising the feed aromatic compound, the desired alkyl aromatic product, byproducts formed in the process, or mixtures thereof, to restore its (their) activity.

柒、指定代表圖：

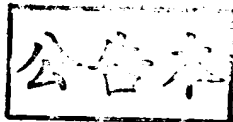
(一)本案指定代表圖為：第(無)圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無



發明專利說明書

96年8月23日修(更)正替換頁

(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：093/07415

※ 申請日期：93.3.19

※ IPC 分類：B01J²⁹/04 (2006.01)

C07C¹⁵/02 (2006.01)

壹、發明名稱：(中文/英文)

藉由催化劑再生來生產烷基芳香烴化合物

PRODUCTION OF ALKYL AROMATIC COMPOUNDS WITH
CATALYST REACTIVATION

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

史東暨韋伯斯特公司 / Stone & Webster, Inc.

代表人：(中文/英文)

詹姆斯 H 拉赫曼 / LEHMANN, JAMES H.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國德州 77077 休士頓市艾克雷弗公園路 1430 號

1430 Enclave Parkway, Houston, TX 77077, U.S.A.

國籍：(中文/英文)

美國 / U.S.A.

參、發明人：(共 4 人)

發明人 1：

姓名：(中文/英文)

旭元 亨利 黃 / HWANG, SHYH-YUAN HENRY

住居所地址：(中文/英文)

美國麻薩諸塞州 02467 紐頓市提瑞爾路 31 號

31 Tirrell Crescent, Newton, MA 02467, U.S.A.

國籍：(中文/英文)

美國 / U.S.A.

99年10月26日

相操作中係特別嚴重，一個主要因素為該操作中所採用的低烷化反應溫度係不會促進寡聚物由沸石催化劑表面上有效率地去除，如藉由將寡聚物裂解成較輕的烴化合物及/或藉由寡聚物和其鏈段的擴散。

再者，現代液相或部分液相烷化、轉烷化及合併的烷化/轉烷化操作中所採用的低反應溫度容許原料中的實質鹼性材料、極性化合物及含氮污染物吸收及積聚在沸石催化劑的活性位置上，因此阻止芳香烴和烯烴反應物接近活性位置，故隨時間經過逐漸降低催化劑活性。來自原料的鹼性材料、極性化合物及/或含氮污染物之長期積聚會明顯減少反應物所可利用的活性位置數目，而因此將催化劑活性降低到使得催化劑實質上不能用於所欲的烷基芳香烴化合物之生產，此係因為原料轉化率的下降或是因為產物收率、選擇性及/或純度的下降。於是所採用的催化劑於再被用於所欲的烷基芳香烴化合物之更進一步製造之前，將需要被再生或再活化，或者其可能被丟棄或被新鮮的催化劑所替換。

由於寡聚物積聚在催化劑上而被鈍化的催化劑可能有時候至少部分被再生或再活化，此係藉由在高溫以氫汽提廢催化劑而移除這些寡聚物，因此將廢催化劑上的寡聚物部分地氫化或裂解成輕烴，其由催化劑脫附且被汽提用氣體所帶離。由於該氫汽提程序需要高溫來進行，故亦可裂解及/或脫附在正常使用期間也已經積聚在催化劑上及佔據活性位置而導致額外的催化劑鈍化之至少部分的鹼性材

拾、申請專利範圍：

99年10月26日第(三)次

1. 一種用於在一反應區段中之一或多個反應區中再活化至少部分鈍化沸石催化劑之方法，其中反應係在用於製造烷基芳香烴化合物的液相或部分液相中進行，其中該烷基芳香烴係藉由使至少一進料烯烴與至少一進料芳香烴在沸石催化劑上反應而製造，其中在該反應期間，該催化劑由於受到選自鹼性材料、極性化合物及含氮污染物之至少一污染物的污染而鈍化，該催化劑再活化方法包括下列步驟：

(a) 停止或實質上減少至少一至該一或多個反應區的經選擇進料；

(b) 以重量每小時空間速度介於約 0.02 小時^{-1} 和 200 小時^{-1} 間，將催化劑再活化劑導入該一或多個反應區內；

(c) 將該一或多個反應區溫度提高到正常反應區操作溫度以上約 10°C 至 200°C 的提高了的溫度；

(d) 讓該至少部分鈍化催化劑在該一或多個反應區中以該提高了的溫度被至少部分地再活化 1 小時至 30 天的期間，以自該鈍化催化劑汽提至少一部份該污染物至該催化劑再活化劑中；

(e) 終止該催化劑再活化劑的流動；

(f) 再建立正常反應區操作條件及該經選擇的反應區進料；及

(g) 在該一或多個反應區中再開始該烷基芳香烴化合物的製造。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其更包括藉由蒸餾、清除、以適當的吸附劑選擇性吸附或其組合來移除催化劑鈍化材料、催化劑污染物及製程污染物。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中可進行該催化劑再活化步驟，同時在一用於製造烷基芳香烴化合物的設備中進行實質上所有的其它操作。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該催化劑再活化劑包括一種芳香烴汽提用束流，主要由至少一種選自由進料芳香烴、烷基芳香烴產物及製程副產物所組成族群者。

5. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中該芳香烴汽提用束流係以空間速度在約 0.2 小時^{-1} 至 50 小時^{-1} 的範圍內導入，且該溫度係提高至該操作溫度以上的約 20°C 至 140°C ，且其中該期間係約 6 小時至約 7 天。

6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該期間係 12 小時至 4 天。

7. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中該汽提用束流包括苯。

8. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該催化劑污染物包括至少一種選自由寡聚物、鹼性材料、極性化合物、含氮材料及上述化合物的鏈段及/或衍生物所組成族群者。

9. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中較重的污染物係在蒸餾塔底部被清除，且其中較輕的污染物在一或多個

蒸餾塔中與該再活化劑分離，且係在該蒸餾塔頂部的輕質清除物中由其移除。

10. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中以一包含至少一種選自由酸性黏土、沸石、沸石催化劑、分子篩、矽酸鹽、氧化鋁、活性氧化鋁、活性碳、矽凝膠及離子交換樹脂者的適當吸附劑，藉由選擇性吸附由該再活化劑移除所脫附的污染物。

11. 如申請專利範圍第 10 項之方法，其更包括將廢吸附劑再生，其中可進行該再生，同時在用於製造烷基芳香烴化合物的設備中實質上進行所有的其它操作。

12. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中該吸附劑再生更包括使該吸附劑在高溫下經歷惰性材料的流動，該惰性材料包括至少一種選自由氮氣、空氣、天然氣、液化石油氣、甲烷、乙烷、丙烷、蒸汽、正戊烷、環戊烷、正己烷、環己烷、苯、甲苯及二甲苯所組成族群者。

13. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中藉由吸附在該吸附劑上，較佳在該污染物上，的其它化合物來置換該經吸附的污染物以將該吸附劑再生。

14. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該烷基芳香烴化合物的製造係包括以下步驟：

(a) 在反應區中使進料芳香烴與進料烯烴反應，以產生所欲的烷基芳香烴化合物、可回收性副產物及不可回收性副產物；

(b) 在分離區中分離及回收該所欲的烷基芳香烴產物

(c)在該分離區中回收及循環未轉化的原料及該可回收性副產物；及

(d)分離及清除該不可回收性產物。

15.如申請專利範圍第 14 項之方法，其中該反應區包括：烷化區，用於在沸石烷化催化劑上使該進料芳香烴和進料烯烴反應，以產生第一烷基芳香烴成分、可回收性副產物及不可回收性副產物；及轉烷化區，用於在沸石轉烷化催化劑上使可回收性副產物與進料芳香烴反應，以形成另外的烷基芳香烴成分、可回收性副產物及不可回收性副產物；且其中該烷化區與該轉烷化區各包含一或多個反應區。

16.如申請專利範圍第 15 項之方法，其中該烷化區及轉烷化區係串聯依序排列，以該烷化區位於上游且該轉烷化區位於下游。

17.如申請專利範圍第 15 項之方法，其中該烷化區及轉烷化區係串聯依序排列，以該轉烷化區位於上游且該烷化區位於下游。

18.如申請專利範圍第 15 項之方法，其中該烷化區及轉烷化區係並聯排列。

19.如申請專利範圍第 14 項之方法，其中該反應區更包括一用於製造二烷基芳香烴化合物的異構化區，其中該異構化區包含一或多個反應區。

20.如申請專利範圍第 14 項之方法，其中該反應區包

括一合併的烷化/轉烷化區，用於使該進料芳香烴、該進料烯烴及該循環可回收性副產物反應以形成烷基芳香烴化合物、可回收性副產物及不可回收性副產物，該反應係在適合於烷化反應及轉烷化反應的沸石催化劑之存在下發生，其中該烷化區/轉烷化區包含一或多個反應區。

21. 如申請專利範圍第 14 項之方法，其中該反應區包括一合併的烷化/異構化區，用於使該進料芳香烴、該進料烯烴及該循環可回收性副產物反應以形成烷基芳香烴化合物、可回收性副產物及不可回收性副產物，該反應係在適合於烷化反應及異構化反應的沸石催化劑之存在下發生，其中該合併的烷化/異構化區包含一或多個反應區。

22. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該進料烯烴主要由含有 2 至 4 個碳原子的烯烴所構成，且該進料芳香烴主要由至少一種選自由苯、甲苯、乙苯、二甲苯、異丙基苯、正丙基苯及丁基苯異構物所組成族群者所構成。

23. 如申請專利範圍第 22 項之方法，其中該烯烴進料係選自由乙烯和丙烯所組成族群者，且該芳香烴進料係主要由苯所構成。

24. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該沸石催化劑係選自由沸石 β 、沸石 γ 、沸石 Ω 、ZSM-5、ZSM-12、MCM-22、MCM-36、MCM-49、MCM-56、MCM-58、MCM-68、八面沸石、絲光沸石、多孔結晶矽酸鎂及磷酸鋁所組成族群者。

25. 一種用於再活化在一反應區段中之一或多個反應

區所用的至少部分鈍化沸石催化劑之方法，其中反應係在用於製造烷基芳香烴化合物的液相或部分液相中藉由使至少一包含 2 至 5 個碳原子之進料烯烴與至少一芳香烴化合物在沸石催化劑上反應而進行，其中在該反應期間，該催化劑由於受到選自鹼性材料、極性化合物及含氮污染物之至少一污染物的污染而鈍化，該催化劑再活化方法包括下列步驟：

(a) 停止或實質上減少至少一至該一或多個反應區的經選擇進料；及以重量每小時空間速度介於約 0.02 小時^{-1} 和 200 小時^{-1} 間，將催化劑再活化劑導入該一或多個反應區內；及將反應區溫度提高到正常反應區操作溫度以上約 10°C 至 200°C 之溫度；

(b) 讓該至少部分鈍化催化劑在該一或多個反應區中以該提高的溫度被至少部分地再活化介於 1 小時至 30 天的期間，以自該鈍化催化劑汽提至少一部份該污染物至該催化劑再活化劑；

(c) 終止該催化劑再活化劑的流動；及再建立正常反應區操作條件及該經選擇的反應區進料；以及

(d) 在該一或多個反應區中再開始該烷基芳香烴化合物的製造。

26. 如申請專利範圍第 25 項之方法，其中該烯烴反應物包含 2 至 4 個碳原子。

27. 一種用於再活化在一反應區段中之一或多個反應區所用的沸石催化劑之方法，該沸石催化劑係被原料污染

物所至少部份鈍化，在該反應區段中反應係在用於製造烷基芳香烴化合物的液相或部分液相中藉由使至少一包含 2 至 5 個碳原子之烯烴與至少一芳香烴化合物在沸石催化劑上反應而進行，其中在該反應期間，該催化劑由於受到選自鹼性材料、極性化合物及含氮污染物之至少一污染物的污染而鈍化，該催化劑再活化方法包括下列步驟：

(a) 停止或實質上減少至少一至該一或多個反應區的經選擇進料；及以重量每小時空間速度介於約 0.02 小時^{-1} 和 200 小時^{-1} 間，將催化劑再活化劑導入該一或多個反應區內；及將反應區溫度提高到一或多個正常反應區之一或多個操作溫度以上約 10°C 至 200°C 之溫度；

(b) 讓該至少部分鈍化催化劑在該一或多個反應區中在該一或多個提高的溫度下被至少部分地再活化介於 1 小時至 30 天的期間，以自該鈍化催化劑汽提至少一部份該原料污染物至該催化劑再活化劑；

(c) 終止該催化劑再活化劑的流動；及再建立一或多個正常反應區操作條件及該一或多個經選擇的反應區進料；以及

(d) 在該一或多個反應區中再開始該烷基芳香烴化合物的製造。

28. 一種用於再活化在一或多個反應區之一反應區段中所用的沸石催化劑之方法，該催化劑係被由原料中所含有的烯烴所形成的污染物所至少部份鈍化，在該反應區段中該反應係在用於製造烷基芳香烴化合物的液相或部分液

相中藉由使至少一包含 2 至 5 個碳原子之烯烴與至少一芳香烴化合物在沸石催化劑上反應而進行，其中在該反應期間，該催化劑由於受到選自鹼性材料、極性化合物及含氮污染物之至少一污染物的污染及前述化合物的鏈段及/或衍生物而鈍化，該催化劑再活化方法包括下列步驟：

(a) 停止或實質上減少至少一至該一或多個反應區的經選擇進料；及以重量每小時空間速度介於約 0.02 小時^{-1} 和 200 小時^{-1} 間，將催化劑再活化劑導入該一或多個反應區內；及將一或多個反應區溫度提高到一或多個正常反應區之一或多個操作溫度以上約 10°C 至 200°C 之一或多個溫度；

(b) 讓該至少部分鈍化催化劑在該一或多個反應區中在該一或多個提高的溫度下被至少部分地再活化介於 1 小時至 30 天的期間，以自該鈍化催化劑汽提至少一部份該污染物至該催化劑再活化劑；

(c) 終止該催化劑再活化劑的流動；及再建立一或多個正常反應區操作條件及該一或多個經選擇的反應區進料；以及

(d) 在該一或多個反應區中再開始該烷基芳香烴化合物的製造。

拾壹、圖式：

無