

201707

公告本

申請日期	81.03.14
案 號	81101943
類 別	B017 ^g /12, C07B ^g /10 ^g

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明
新 型 專 利 說 明 書

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

一、發明名稱 創作	中 文	芳族烴類選擇性烷化作用之改良催化方法
	英 文	IMPROVED CATALYTIC PROCESS FOR SELECTIVE ALKYLATION OF AROMATIC HYDROCARBONS
二、發明人 創作	姓 名	1. 諾提·派崔克·皮耶·伯那德 2. 班席里特·喬吉斯·馬利·約瑟·路克 3. 瑞米·馬克·約瑟·亨瑞 4. 拉迪諾斯·皮耶·菲那德·馬歇爾·吉斯蘭 5. 凡·郝克·馬瑞那·珍尼·麥迪蘭
	籍 貫 (國籍)	比利時
	住、居所	1. 比利時瓦瑞市杜克哥迪佛德大道16號 2. 比利時布魯克塞爾市拉提尼斯大道145 號 3. 比利時路維一拉一紐維市胡提路41號 4. 比利時洛比斯市維拉吉路46路 5. 比利時布魯克塞爾市丹尼爾班大道55號
三、申請人	姓 名 (名稱)	比利時商孟山都歐洲公司
	籍 貫 (國籍)	比利時
	住、居所 (事務所)	比利時布魯塞爾市達維倫街270 - 272 號
	代表人 姓 名	布萊克·華特·那許

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

本發明係關於使用絲光沸石型催化劑之芳族烴類選擇性烷化作用之方法。

烷化芳族烴類係化學工業之有價值產品。特定言之，二烷化單及多環芳族烴衍生物類係最令人感興趣的。此等化合物於各種領域內具有多種之用途，例如，作為無破影印紙顏色形成物 (formers) 之溶劑及作為熱傳送流體。此外，二烷化芳族烴衍生物類構成一類高需求之中間體，因為此等中間體可由氧化作用轉化官能化學劑，諸如例如二羧酸及二醇，此等化學劑對許多低及高分子量化合物諸如，例如，單體一、寡聚及聚合酯類、醯胺類、碳酸酯類及胺基甲酸乙酯類之製造在經濟上是非常重要的。此等低及高分子量化合物之物理—化學與機械性質大部分視異構物之類型及雙官能化學劑異構物混合物之純度或組成而定，而此混合物之純度或組成則依次大部分視起始中間二烷基衍生物之異構物混合物之純度或組成而定。

製造烷化單及多環芳族烴衍生物類之一種經濟上方便之方法在於芳族烴類以烯烴、烷醇、烷基鹵或任何其他合適烷化劑催化烷化。催化烷化方法通常會產生烷化芳族烴衍生物類之異構物之混合物。就某一種芳族烴而言，烷基異構物之類型與純度或異構物混合物之組成視烷化劑與催化劑之類型、及於烷化方法使用之反應條件而定。二烷基單或多環芳族衍生物之純異構物係經濟上最具吸引力的，但由於習用技術很難自異構物混合物中分離選擇之異構物，故此等純異構物很不易取得。因此，對製造選擇之烷基取

五、發明說明 (2)

代芳族烴類能以高產率及良好選擇率 (degree of selectivity) 之催化劑，有持續之需要。

吾人發現某些沸石會催促芳族烴類之烷化作用，而揭示之各種絲光沸石會以一種或多或少選擇性之方式，催促芳族烴類之烷化作用。

美國專利 3 140 253 及美國專利 3 367 854 揭示使用經酸處理之絲光沸石對單環芳族烴類進行烷化作用，但接枝烷基之數目及烷化作用位置之控制相當有限。

美國專利 3 251 897 敘述於不超過 315.5 °C (600 °F) 之溫度下，使用某些結晶矽酸鋁如經稀土金屬交換或經質子交換之 X 與 Y 型沸石來烷化單及多環芳族烴類。

日本專利 56-133224 及日本專利 58-159427 教導使用經酸處理之絲光沸石對苯與單烷基苯進行氣相烷化作用轉化成為對一二烷基苯。

美國專利 4 361 713 告知各種沸石催化劑，如用鹵素基反應物處理之 ZSM-5、ZSM-11 及 ZSM-12 於苯及甲苯之烷化作用中顯示改良之對位一選擇性但不良之轉化率。

歐洲專利一 A - 202 752 教導多環芳族烴類，例如萘，於視情況包含鎂及 / 或磷之結晶性中孔隙或大孔隙酸沸石之存在下，以作為烷化劑之烷基芳族烴烷化成 β / 或 β ， β' 一異構物。

美國專利 4 205 189 教導單環芳族烴類於具有氧化矽對氧化鋁莫耳比率至少 12 及抑制指數 (constraint index) 於約 1 至 12 範圍內之沸石之存在下，以烷化劑進行之烷化

五、發明說明()

作用。雖然反應條件可調至較高對位—或間位—異構物產率，但是異構物之控制則相當有限。

美國專利 4 731 497 教導單烷基取代苯於具有孔隙尺寸介於 6.7 與 7.5 埃之間及具有氧化矽／氧化鋁重量比自約 30：1 至 2：1 酸式沸石之存在下，以長鏈 α -烯烴進行之烷化作用。烷化作用以高產率發生於對位、具在約 70% 之反應生成物中，苯環聯結於 α -烯烴位置 2 之碳原子。

日本專利 56-156222 揭示聯苯用氧化矽—氧化鋁或沸石催化劑以產生具有對位：間位異構物比為 3：2 之單烷化聯苯異構物混合物之烷化作用。

美國專利 4 480 142 揭示聯苯使用酸處理蒙脫石以產生主要反應生成物 2-乙基聯苯之烷化作用。

日本專利公告 3298 / (1967) 揭示於鋁矽酸鹽諸如 X 沸石、Y 沸石或絲光沸石之存在下，用烯烴、烷基鹵或醇烷化芳族化合物之方法。聯苯之烷化作用以低轉化率及低對，對'—二烷基聯苯之選擇率進行。

美國專利 4 283 573 教導酚類化合物於結晶沸石如絲光沸石之存在下，與帶有 C_0 至 C_2 烷基之反應性衍生物生成酚部分較佳聯結於烷基之 2-位置上之富裕對位—烷基衍生物之反應。

歐洲專利 -A-288 582 教導芳族烴類於用含氟化合物處理之絲光沸石催化劑之存在下，與烯烴類、醇類或烷基鹵類之烷化作用。該專利揭示聯苯與丙烯之丙基化作用以良好產率選擇性地進行以生成對，對'—二異丙基聯苯。

201707
81101943

81+P 25 E
正

A6
B6

五、發明說明()

歐洲專利-A-285280揭示聯苯於使用皆具有SiO₂/Al₂O₃莫耳比率不小於10之絲光沸石型催化劑或ZSM-5沸石催化劑下，與低碳烯烴之選擇性對，對一烷化作用。

美國專利4 891 448揭示多環芳族化合物於沸石催化劑之存在下，與烯烴化學劑生成富含對位一烷化異構物之異構物混合物之烷化作用。使用之催化劑係酸性絲光沸石，其晶體結構，以X射線繞射測定，為C₂mc對稱之基塊其中分散者C₂mm對稱之區域(domains)。

儘管有許多方法與無數催化劑可用於芳族烴類之烷化作用，但仍有能使芳族烴類烷化作用於順利條件下、以高產率及高程度之數目與位置選擇率進行之改良催化方法之需要。

本發明之一項目的係提供以高產率與可控制選擇率，將芳族烴衍生物烷化成單烷基及雙烷基取代衍生物之催化方法。本發明之另一項目的係提供適合於該烷化方法使用之催化劑。

發明之簡述

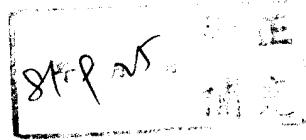
頃發現具市原子比率Si/Al至少10:1之酸式去鋁小孔隙絲光沸石，於芳族烴類之烷化方法中係一種特別有用之催化劑。催化劑兼具高烷化活性與對接枝烷基之烷化位置及數目之選擇性。此類型之催化劑與適當選擇之反應條件配合能引導烷化作用向製造所欲位置異構物進行，而特別是以改良之選擇性與改良之產率由單及多環芳族烴類向製造二烷基取代衍生物進行。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線



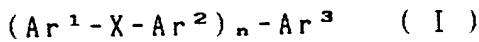
五、發明說明()

於一方面，本發明係關於由芳族煙於絲光沸石催化劑之存在下與烷化劑反應，藉以生成所需烷基衍生物之芳族煙選擇性烷化之方法，其中催化劑係具有原子比率Si/A1至少10:1之酸式去鋁小孔隙絲光沸石。

於另一方面，本發明係關於在單及多環芳族煙類選擇性烷化反應中使用具有原子比率Si/A1至少10:1之酸式去鋁小孔隙絲光沸石作為催化劑。

本發明之詳細說明

根據本發明，芳族煙係化學式 I



之單或多環芳族煙

其中

Ar¹、Ar²及Ar³可彼此各自代表未經取代或經取代之單環或者稠合或非稠合多環芳基，

Ar³可亦代表氫，

X可不存在或代表氧原子、硫原子、巰基、磺基或C₁-C₄烯基，

n可為零或1，及，當n係零時，Ar³非為氫而(Ar¹-X-Ar²)_n為氫。

較佳地，單環及/或稠合或非稠合多環芳基係苯基、1,1'-聯苯基、對-聯三苯基、萘基、蒽基或蒽基

(anthracenyl group)，每個基皆可視情況被一個或多個選自鹵素基、羥基、C₁-C₆烷氧基、C₁-C₄烷氧基巰基、或本身可被鹵素基、羥基、C₁-C₄烷氧基、羰基或C₁-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

打

線

五、發明說明()

C₄烷氧基巽基取代之C₁-C₂₀烷基取代，及其中單環芳基之至少一個對位或間位位置。或未稠合或稠合多環芳基中之至少一個對應位置未經取代。

化學式 I 之較佳衍生物係其中 Ar¹與 Ar²皆係苯基及 Ar³係苯基、萘基或氫，且其中每個苯基與萘基可被一個或兩個分別選自鹵素基、羥基、C₁-C₆烷氧基、羧基 C₁-C₄羧基烷基、或視情況可被鹵素基、羥基、羧基或 C₁-C₆烷氧基取代之 C₁-C₁₂ 烷基取代，X 係不存在或係氧原子及 n 係零或 1，及其中當 n 係零時 Ar³ 非為氫而 (Ar¹-X-Ar²)_n 係氫者。

化學式 I 之較佳芳族烴類包括苯、C₁-C₁₂ 烷基苯、聯苯、單 C₁-C₁₂ 烷基苯基苯、對-聯三苯、二苯醚、1, 4-二苯氧基苯、及可被一個或二個 C₁-C₁₂ 烷基取代或不取代之萘。

化學式 I 之最佳衍生物係聯苯、乙苯、對-聯三苯、萘及二苯醚，特別是聯苯。

本發明之烷化劑包括 C₂-C₂₀ 烯烴、C₂-C₂ 聚烯烴、C₄-C₇ 環烯烴、C₁-C₂₀ 烷醇、C₁-C₂₀ 烷基鹵及 C₁-C₂₀ 烷基芳族烴。典型之烷化劑係 C₂-C₁₂ 烯烴、C₁-C₁₂ 烷醇、C₁-C₁₂ 烷基鹵及 C₁-C₁₂ 烷基苯衍生物，諸如例如，乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、異丁烯、1-戊烯、2-戊烯、1-己烯、2-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二烯、甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、2-甲基-1-丙醇、2-甲基

五、發明說明()

— 2 — 丙醇、1 — 戊醇、1 — 己醇、1 — 辛醇、1 — 癸醇、1 — 十二醇，及 $C_1 - C_{12}$ 烷基氯、 $C_1 - C_{12}$ 烷基溴、 $C_1 - C_{12}$ 烷基碘諸如例如甲基氯、甲基溴、甲基碘、乙基氯、1 — 氯丙烷、2 — 氯丙烷、2 — 溴丙烷、1 — 丁基氯、2 — 戊基氯、2 — 戊基溴、1 — 己基氯、2 — 己基氯、2 — 己基溴、1 — 辛基氯、1 — 癸基氯、1 — 十二烷基氯，及二異丙基苯。

較佳之烷化劑係 $C_2 - C_6$ 烯烴、 $C_1 - C_6$ 烷基鹵及 $C_1 - C_6$ 烷醇衍生物。更佳者係 $C_3 - C_4$ 烯烴及 $C_3 - C_4$ 烷醇衍生物，特別是丙烯、1 — 丁烯、2 — 丁烯、異丁烯、1 — 丙醇、2 — 丙醇、1 — 丁醇、2 — 丁醇及 2 — 甲基 — 2 — 丙醇。

最佳之烷化劑係丙烯、異丁烯、2 — 丙醇及 2 — 丁醇，特別是丙烯及 2 — 丙醇。

本發明烷化方法中使用之基本催化劑係由小孔隙絲光沸石製備。絲光沸石係通常具有原子 Si/Al 比約 5 : 1 之鋁酸矽鹽。其結構及性質已說明於 D.W. 布魯克 (D.W. Breck) 著沸石分子篩 (Zeolite Molecular Sieves) (J. Wiley, 1974) 第 122 至 124 頁及 162 至 163 頁中，其晶體結構係由一連串以 SiO_4 及 AlO_4 為基礎之四面體所構成。其等之組織產生兩種類型之通道 (channel) : 一種由八員環所界定具有 2.9 x 5.7 埃之自由孔徑 (free apertures) 及第二種由十二員環所界定具有沿 C 一軸之 6.7 x 7 埃之自由孔徑。有兩類可由其吸附性質區別之絲

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

打

線

五、發明說明 (8)

光沸石：可吸附具有約6.6埃動力直徑 (kinetic diameter) 之分子 (如苯) 之大孔隙絲光沸石，及僅可吸附具有約4.4埃動力直徑之較小分子之天然及合成小孔隙絲光沸石。存在於小孔隙絲光沸石中之擴散限制可能係由於在此種通道系統中有非晶形物質之存在、陽離子之性質、及/或於絲光沸石之C一方向中有晶體疊積缺陷之存在而產生。形態之差異亦為絲光沸石之特性：大孔隙絲光沸石通常呈現如小球體而小孔隙絲光沸石通常呈現如桿狀體。

小孔隙絲光沸石之此等特性已由F.拉提斯 (F.Raatz) 等人說明於J.Chem. Soc. Faraday Trans 1, 79, 2299to2309 (1983)，P.C.凡吉思 (P.C.van Geem) 等人說明於J.Phys. Chem, 92, 1585to1589, (1988) 及D.W.布雷克說明於沸石分子篩 (J.Wiley-1974) 第122至125頁中。

根據本發明使用之催化劑係由包含作為陽離子之鹼或鹼土金屬離子或銨離子之小孔隙絲光沸石製備，及可用已知之技術製備。

起始小孔隙絲光沸石較佳係含鹼金屬之絲光沸石，最佳係含鈉之絲光沸石。製備技術已說明於，例如，法國專利1411753中。此種起始小孔隙絲光沸石係市售者，例如La Grande Paroisse, (法國) 之ZM-060絲光沸石。

此種較佳絲光沸石具有狹窄界定之結晶學性質。絲光沸石，以習用X射線繞射測定，具有晶體結構，此種結構含

(請先閱讀背面之注意事項再填寫)

裝
訂
線

五、發明說明 (9)

有絕大部分 C_{mcm} 對稱之區域，而幾乎無 C_{mmm} 對稱之區域。

“含有絕大部分”一詞之意義為晶體結構係由通常超過 90%，較佳超過 95% 及最佳超過 99% 之 C_{mcm} 對稱區域所組成。“幾乎無”一詞之意義為以習用之 X 射線繞射測不出絲光沸石中之 C_{mmm} 對稱區域。此意義為絲光沸石之可能 C_{mmm} 對稱區域之量少於 0.5%，最佳少於 0.01%。此種起始納絲光沸石具有 0.7 之對稱指數，而大部分以桿狀體組成之聚集體形態存在。桿狀體具有約 50000 埃之平均長度而六角形截面具有約 10000 埃之平均寬度與約 3000 埃之平均高度。

通常此等桿狀體形成之聚集體具有自約 1 至 1000 微米，典型自約 1 至 100 微米之尺寸。聚集體尺寸係於使用超音波浴將絲光沸石分散於水中後，使用辛巴特克 (Sympatec) 雷射粒子分析器評定。X 射線繞射光譜係使用西門子 (Siemens) D-500 設備及使用銅之 K alpha 1 譜線作為基準線製成。

此種絲光沸石晶胞 (cell) 具有下列之基本化學式 $Na_7Al_7Si_{4.0}O_{94.24}H_2O$ 。原子 Si/Al 比介於 4.5 與 6.5 之間，典型地接近 6。乾燥絲光沸石之鈉含量係於 4 與 6.5 重量% 之間，典型地約 5.3 重量%。

矽、鋁及鈉含量係使用菲力普斯 (Philips) PV8490 設備、以於 6,000 與 11,000° K 之間操作之氬電漿，進行感應偶合電漿發射光譜 (Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy) 而獲得。

五、發明說明 (10)

上述之起始小孔隙絲光沸石不會吸附顯著量之苯或聯苯。典型地，此種絲光沸石具有吸附聯苯之能力為每公克絲光沸石約0.01至0.02公克以乾燥之絲光沸石計算。聯苯之吸附係由將200℃之絲光沸石置於充滿聯苯之氮氣流中直到絲光沸石，於吸附容器下游經由火焰離子化偵檢評定已充滿氮氣流中之聯苯為止。

適合於本發明之烷化方法中作為催化劑使用之絲光沸石係由小孔隙絲光沸石之去鋁作用製得之酸式去鋁小孔隙絲光沸石。

沸石之去鋁作用係一種產生具有較高原子Si/A1比之沸石之沸石之方法。此種方法通常可藉晶體網狀結構中存在之鋁原子由例如矽原子之類質同晶型置換，或藉晶體構架中鋁原子之萃取而無非置換而進行。類質同晶型置換可例如由將絲光沸石暴露於高溫度下之 SiCl_4 蒸氣而進行。根據萃取技術，用無機或有機酸處理或者用複合劑處理可將鋁自催化劑構架中萃取出。典型地，萃取係對鈉或鉍絲光沸石進行。水熱 (Hydrothermal) 處理後接著酸瀝濾係將絲光沸石去鋁之另一種方法，此種方法通常對鉍絲光沸石進行。自絲光沸石構架中萃取鋁原子之更另外一種方法係，較佳對鉍絲光沸石，進行熱處理隨後酸瀝濾。

一般而言，去鋁作用係使起始絲光沸石經過該等去鋁技術之一處理，或者該等技術之綜合處理一次或更多次而進行。

適合於本發明作為催化劑使用之絲光沸石較佳係經由一

五、發明說明 (11)

次或多次綜合水熱及酸處理而去鋁。此等綜合處理較佳係對銨或質子形之小孔隙絲光沸石進行。

典型地，適合於本發明使用之催化劑可自銨小孔隙絲光沸石、藉綜合處理而製得，此種處理包含下列連續之步驟：

- a — 以銨離子或質子與鈉離子交換，
- b — 於蒸汽之存在下進行熱處理（此後可替換地稱為“汽蒸”或“水熱”處理），
- c — 用酸水溶液處理。

典型地，催化劑係如下製備：

a — 以銨離子置換起始絲光沸石中之鈉離子，其法係以一般高於0.5莫耳濃度之可離子化銨鹽較佳是硝酸銨或醋酸銨之水溶液，於一般介於約20℃與約150℃之溫度下處理絲光沸石。

視情況需要，此種陽離子交換可連同、或不連同中間水洗重複進行。視情況需要，鈉離子萃取可用稀無機或有機酸處理起始絲光沸石而進行。

通常，留下之鈉含量，以乾燥之催化劑計算，係少於1重量%，較佳少於0.5%，典型地少於0.1%。

b — 進行熱處理，其法係將步驟a獲得之銨絲光沸石或質子絲光沸石於一般介於約300℃與約900℃溫度下，於含有至少約1%蒸汽之大氣之存在下加熱至少10分鐘。較佳係於400℃至800℃之溫度下，於含有至少約5%蒸汽之大氣中處理絲光沸石至少20分鐘。此處理亦可以所謂自身

五、發明說明 (12)

汽蒸技術—此技術包含於封閉之大氣中煨燒絲光沸石，及以此技藝中已知之任何其他習用煨燒技術進行。處理用大氣一般包含，除了蒸汽以外，此技藝中已知之習用氣體或氣體混合物，其成分對絲光沸石無任何毒害或不良影響。適用氣體及氣體混合物有例如，氮、氬及空氣。

於水熱處理期間，銨離子被分解而產生質子（酸）式絲光沸石。

c—然後使步驟 b 之已煨燒絲光沸石接受酸處理，此種處理包含用酸水溶液，較佳用無機酸之水溶液與絲光沸石接觸。

此一處理較佳係將於一般當量濃度介於約 0.1 N 與 12N 之強無機酸溶液中絲光沸石，於約 20℃ 與約 150℃ 之間，而更佳約 80℃ 與 150℃ 之間之溫度下，攪拌至少 10 分鐘而進行。

於隨後乾燥—典型地於約 80℃ 與約 150℃ 之間進行—之前，可用酸水溶液及／或水清洗絲光沸石一次或多次。

視情況需要，於蒸汽之存在下熱處理後再酸處理可重複一次或多次。視情況需要，最後酸處理之後可接著無添加蒸汽之存在下，典型於包括約 400℃ 與約 700℃ 之間之溫度下進行熱處理。

由於水熱處理之結果，鋁原子被驅逐出催化劑之晶體構架而一般沈積於孔隙系統中。於隨後之酸處理期間，大部分之鋁物質會溶解而自催化劑中移除。藉綜合水熱及酸處理，移除之鋁物質之量一般超過總鋁含量之 50%，較佳超

五、發明說明 (13)

過 80%，更佳超過 90%。鋁物質移除之程度可由去鋁條件控制。此種去鋁處理會使原子比 Si/Al 自其典型之原來值，接近於 6，增加至至少 10:1 之原子比 Si/Al。根據本發明使用之絲光沸石通常具有原子 Si/Al 於 20:1 與 1000:1 之間，較佳於 30:1 與 200:1 之間，更佳於 60:1 與 150:1 之間，及最佳於 80:1 與 120:1 之間。

應瞭解原子 Si/Al 比係以絲光沸石中矽與鋁之總量為基準（構架加上特別之構架）之總比，及晶體基質（構架）之原子比 Si/Al 可顯著地差異，且達到高於 1000:1 之比。

於根據上述綜合處理之去鋁方法期間，小孔隙絲光沸石催化劑之孔隙性顯著地改變。於經由綜合汽蒸及酸處理將約 20% 之鋁原子自晶體構架中移除之後，孔隙系統即被打通而較大之分子如例如聯苯即可吸著於催化劑之孔隙系統中。孔隙系統打通容許動力直徑約 6.6 埃之分子諸如聯苯自由擴散是孔隙系統發生改變之信號。

小孔隙絲光沸石之孔隙系統一般包含微孔隙（半徑自約 3 至 15 埃）、中孔隙（半徑自約 15 至 1000 埃）及大孔隙（半徑大於 1000 埃）部分。

經孔隙打通，亦會產生新孔隙，如起始納小孔隙絲光沸石經綜合處理後，中孔隙及大孔隙體積增加所顯示。典型地，由於綜合水熱及酸處理之結果，聯苯吸附以乾燥催化劑計算將自約每公克絲光沸石 0.016 公克增加至每公克絲

五、發明說明 (14)

光沸石 0.05 公克至 0.12 公克之間。孔隙體積可用此技藝中已知之方法，並例如由 S. 羅威爾 (S. Lowell) 說明於粉末表面面積導論 (Introduction to Powder Surface Area) (J. Wiley, 1979) 中之方法計算。典型地，適合於本發明使用之酸式去鋁小孔隙絲光沸石所將具有之孔隙系統將使絲光沸石之中孔隙加上大孔隙系統對總孔隙系統之比在 0.2 至 0.5 之間。

根據本發明使用之典型絲光沸石催化劑之特性如下：

- 酸式，即其中實質上所有陽離子皆係質子之形態，
- 原子 Si / Al 比自約 20 : 1 至約 200 : 1，
- 對稱指數自約 0.7 至約 2.6，
- 聯苯吸附能力自約 0.05 至約 0.12 公克每公克催化劑以乾燥基準計算，
- 中孔隙加上大孔隙體積對總孔隙體積之比介於 0.2 與 0.5 之間，
- 實質上無 C_{mmm} 對稱而為 C_{mcm} 對稱之基質之晶體結構，
- 外觀是由桿狀體構成之聚集體形態。

對稱指數已由絲光沸石之 X 射線繞射光譜獲得。其定義為 (111) 與 (241) 反射之波峰高度之和除以 (350) 反射之波峰高度。此指數在起始小孔隙絲光沸石而言，一般介於 0.5 與 0.8 之間，而在於以上去鋁處理後一般介於 0.7 與 2.6 之間。

視情況需要，汽蒸處理或酸處理之前或之後，可使用於此技藝中已知之方法例如橫交空氣噴射研磨縮小小孔隙鈉

五、發明說明 (45)

、銨或質子絲光沸石之尺寸。在製備下文所述實例中使用之催化劑時，此一作業係用 Alpine Aeroplex 200 AFG 設備進行。尺寸縮小後之催化劑之尺寸通常自約 0.1 至約 1000 埃，而典型地自約 0.1 至約 100 埃。最佳尺寸自 0.1 至 10 埃。

絲光沸石可以此技藝中已知之任何適合形態用，作為根據本發明之催化劑，例如直接為粉末狀，或者結合或不結合本技藝中已知之適當載體及／或粘合劑，例如粉末、擠出物、顆粒、片粒、丸粒、球粒、及其類以物形態。此等載體及粘合劑物質可為惰性或者可具有與絲光沸石催化劑之催化活性相容之固有催化活性。此等物質之實例有例如氧化物如氧化鋁、矽石、鎂氧及矽石一氧化鋁；木炭，矽藻土，及各種粘土。於本發明之烷化方法中使用之催化劑之形態可根據本技藝中熟知之技藝製備。

於根據本發明之烷化方法，幾乎任何催化劑對芳香烴之重量比都可使用，但實際上此比率卻受可能不會變成不可接受慢的轉化速率所限制。催化劑：芳族烴之重量比一般維持於約 1：1000 與 1：0.1 之間，較佳於 1：500 與 1：1 之間，更佳於 2：100 與 1：10 之間，最佳約 5：100。

烷化劑：芳族烴之比可根據欲接枝於芳族烴之烷基之數目、烷化劑與芳族烴之性質、催化劑及反應條件諸如例如溫度、壓力、反應時間與反應器之類型而變動。然而一般而言，烷化劑：芳族烴之莫耳比率對每個接枝於每族烴上

五、發明說明 (16)

之烷基係維持於 0.5 與 5 之間，典型地於 0.7 與 2 之間，及較佳地約 1 : 1。

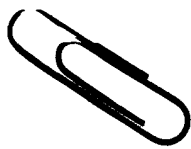
本發明之烷化方法可於此技藝中已知之任何批式或連續式烷化反應器中進行，諸如例如固定床、漿體床或流體化床反應器，逆流反應器、及其類似物。烷化作用可用液相或氣相之烷化劑及／或芳族烴，或者芳族烴或烷化劑可充當另一種之溶劑，或者視情況可使用於反應條件下維持惰性之溶劑來進行。此外，可使芳族烴於反應一開始立即，或隨反應進行漸次與需要量之烷化劑接觸。

最適反應溫度與壓力視其他反應條件、芳族烴之性質及烷化劑，及所需反應生成物之性質而定。典型地反應溫度係維持於約 100 °C 與約 400 °C 之間，較佳地於約 150 °C 與約 300 °C 之間。

烷化方法一般可於自約 1 千帕斯卡 (kPa) 至約 4000 千帕斯卡，典型地於約 10 千帕斯卡與 1000 千帕斯卡之間，較佳地於約 10 千帕斯卡與 500 千帕斯卡之間之壓力下進行。

於催化劑之存在下芳族烴與烷化劑接觸之最適時間大部份視芳族烴之性質、烷化劑、催化劑、反應器類型、其他反應條件及所需之反應生成物而定。反應時間可變化很大自數秒鐘至數小時。最適反應時間可由熟悉之士根據已知之技術容易地決定。

根據本發明之方法獲得之生成物包括烷化單或多環芳族烴類之各種異構物之混合物，其烷化異構物分佈可藉適當反應條件之選擇加以控制及調向更高量之所需對位或線型



五、發明說明 (17)

異構物及更高量之間位或糾結 (kinked) 異構物。

對位或線型烷化異構物係其中烷基聯結於芳族烴分子之末端而產生具有最小臨界直徑 (critical diameter) 之生成物者。

間位或糾結異構物係其中至少一個烷基聯結於芳族烴之間位或相當位置上者。與對位或線型烷化異構物比較，後者之分子具有較大之臨界直徑。

例如，於聯苯之烷化時，對位一烷化生成物係對，對'一二異丙基聯苯，而間位一烷化生成物係間，對'一二異丙基聯苯。例如，於萘之烷化時，線型烷化生成物係2,6一二異丙基萘，而糾結烷化生成物係2,7一二異丙基萘。

對某一種芳族烴而言，選擇之烷化芳族烴異構物或異構物混合物之最適生之適當反應條件係根據此技藝之標準技術選擇。選擇可由，例如，放出之反應生成物之組成之評估而決定（例如以氣體層析術 (GC) 或 GC-質譜分析）；此種反應生成物係於試驗中獲得，於試驗中變動一種或多種反應參數，諸如例如溫度及壓力。以下實例 4 至 19 係說明烷化異構物分佈可加以控制並調向選擇之異構物 / 異構物混合物之事實。

於根據本發明之聯苯與丙烯之烷化方法中，當維持其他反應條件實質上相同時，反應溫度例如在所需反應生成物係對，對'一二異丙基 1,1'-聯苯時最佳維持於 175 °C 與 220 °C 之間，而在所需之生成物係間，對'一二

五、發明說明 (18)

異丙基 1, 1'-聯苯時最佳維持於 200 °C 與 275 °C 之間。

為本發明之目的，芳族烴轉化成選擇性異構物之烷化作用將以起始烴之轉化率、轉化成所需異構物之選擇性、及粗烷化生成物中所得此種異構物之產率加以檢定。轉化率係指起始芳族烴於烷化反應中已轉化之莫耳百分率。

於根據本發明之烷化作用中，轉化率可隨著芳族烴、烷化劑、反應溫度與壓力、催化劑之製備、及操作之方式例如連續式操作或批式操作而廣泛地變動。對批式操作而言，轉化率至少將高於 5%，典型地至少 30%，較佳地至少 50% 及最佳地至少 70%。

對某一特定烷化異構物之選擇率係起始芳族烴已轉化成所欲之異構物之莫耳百分率。選擇率亦可以一群生成物族為基準表示，例如以特定二烷基化異構物對二烷基化異構物總量之莫耳百分率表示。於聯苯與丙烯之反應中，視反應條件及催化劑而定，粗反應生成物將包含富於對，對'一二烷基異構物，或富於間，對'一二烷基異構物，或富於間，對'一二烷基異構物與間，間'一二烷基異構物混合物之烷化物。典型地於本發明之方法中，對二烷基化聯苯族中之一種特定二烷基異構物之選擇率係自約 20 莫耳百分率至約 90 莫耳百分率。

於本發明之方法中，以二烷基化生成物族為基準計算之特定二烷基化異構物之選擇率係至少 20 莫耳百分率，較佳地至少 30 莫耳百分率，最佳地至少 50 莫耳百分率。

五、發明說明 (19)

粗烷化芳族烴中任何特定異構物之產率代表轉化率乘以選擇率之數值積。

下列實例將用以說明本發明之催化劑與方法，且不應解釋為限制本發明之範圍。除非另有說明，所有百分率皆以莫耳百分率表示。除非另有說明，“添加壓力”一詞意指反應開始時，加諸於反應混合物在設定反應溫度下之壓力上之烷化劑之壓力。於整個反應期間之內，都維持“添加壓力”之值。

起始絲光沸石係法國 La Grande Paroisse 製造之小孔隙鈉或銨絲光沸石，分別為 ZM-060 及 ZM-101。

實例 22 至 26 及 29 至 31 係比較實例且係供說明本發明催化劑之獨特催化性質之用。實例證明當使用酸式未去鋁小孔隙絲光沸石作為催化劑時，芳族烴類之烷化作用將不易進行或完全不進行，而當使用製備時未用汽蒸（水熱之）處理進行去鋁之酸式去鋁小孔隙絲光沸石時，則將以較低選擇率與產率進行。

實例 1：催化劑之製備。

將 ZM-060 小孔隙鈉絲光沸石用硝酸銨之水溶液處理轉化成銨型如下：使 400 公克鈉絲光沸石與 1 公升含有 100 公克硝酸銨之水溶液接觸。將混合物於 60℃ 攪拌 4 小時。生成之銨絲光沸石用過濾方法回收及用去礦質水清洗直到 pH 為 7。於大氣壓力下、於以每小時 250 標準公升之速率通入空氣流之臥式爐中，使銨絲光沸石接受水熱處理。將溫度以每小時 150℃ 之速率逐漸地昇高至 680℃。從約

五、發明說明 (20)

300 °C，將蒸汽引進空氣中。蒸汽量以飽和器調節。水流量接近每小時80公克。於680 °C，於此等條件下5小時後，切斷爐之加熱及於300 °C時停止蒸汽流入。然後將絲光沸石於90 °C下用6當量濃度硝酸水溶液於劇烈攪拌下處理3小時。將催化劑過濾分離及用去離子水於70 °C清洗兩次。最後將固體於150 °C乾燥10小時。催化劑之分析顯示下列之結果：原子Si / Al比100 : 1；總孔隙體積0.328毫升 / 公克；對稱指數1.68；中孔隙加上大孔隙對總孔隙之比0.33。

實例 2：催化劑之製備。

如於實例 1 中敘述，將 ZM-060 小孔隙絲光沸石用硝酸銨之水溶液處理轉化成銨型。然後於大氣壓力下，於 560 °C 加熱及以連續式基礎操作之臥式轉動管式爐中，使銨絲光沸石接受水熱處理。將銨絲光沸石不斷地加入轉爐中及於此種高溫度下與蒸汽接觸。調整爐之操作，以便提供絲光沸石於高溫度區域內 1 小時之停留時間。以相當於 25 °C 下測量每小時 80 公克水之流量將水加入爐中。然後於大氣壓力下，於以每小時 250 標準公升之流量通入空氣流之固定爐中處理絲光沸石。將溫度以 150 °C / 小時之速率逐漸升高至 680 — 700 °C。從約 300 °C，將蒸汽引進空氣中：以飽和器調節其量。水流量係接近 80 公克 / 小時。

於 680 — 700 °C 之間，於此等條件下歷 4 小時之一段時間之後，停止爐之加熱，及於 300 °C 停止蒸汽之流入。然後將絲光沸石於 90 °C 下用 6 當量濃度硝酸水溶液於劇烈攪

五、發明說明 (21)

拌下處理 3 小時。將催化劑過濾回收及用去離子水於 70℃ 清洗兩次，然後用 1 當量濃度硝酸水溶液於 60℃ 清洗一次及最後用去離子水於 70℃ 清洗。然後將絲光沸石於 150℃ 乾燥 10 小時。此種催化劑之分析顯示下列之結果：原子 Si/A1 比 80:1；總孔隙體積 0.257 毫升/公克；對稱指數 1.63；中孔隙加上大孔隙對總孔隙之比 0.35。

實例 3：催化劑之製備。

將 ZM-060 小孔隙鈉絲光沸石加入 Alpine Aeroplex 200 AFG 設備中，以 5×10^5 帕斯卡之引進壓力，於室內溫度下，以 4 公斤/小時之近似流通量操作。以約每分鐘 11,000 轉操作粒子選擇器 (particle selector) 以便獲得大小自約 0.9 至 6 微米之絲光沸石。首先如實例 1 中敘述，使此種尺寸縮小之絲光沸石進行鉍交換，然後如實例 2 中敘述，於 620℃ 下，於臥式轉動管式爐中進行第一次水熱處理然後進行酸處理。然後如實例 2 中敘述，使絲光沸石接受於 680℃ 與 700℃ 之間進行之第二次水熱處理，隨後進行第二次酸處理及最後之乾燥步驟。此種催化劑之分析顯示下列之結果：原子 Si/A1 比 90:1；總孔隙體積 0.303 毫升/公克；對稱指數 1.61；中孔隙加上大孔隙對總孔隙之比 0.40。

實例 4：乙苯之烷化作用—對位選擇率

使乙苯 (700 公克) 及實例 1 之催化劑 (35 公克或乙苯之 5 重量%) 於 160℃ 之溫度下，於攪拌下之 2 公升帕爾 (Parr) 壓力熱壓器中，以 0.8×10^5 帕斯卡之丙烯添加

五、發明說明 (22)

壓力與丙烯接觸 2 小時。反應混合物用氣體層析術之分析顯示轉化率為 79.6%，間一異丙基乙苯之產率為 20.6%，對一異丙基乙苯之產率為 54.6%。單一異丙基乙苯異構物之和代表總轉化之 95.4%。轉化成對一異丙基乙苯之選擇率為 68.5% 及轉化成間一異丙基乙苯之選擇率為 25.9%。

實例 5：乙苯之烷化作用—間位選擇率

使乙苯 (700 公克) 及實例 2 之催化劑 (35 公克或乙苯之 5 重量%) 於 250 °C 之溫度下，於攪拌下之 2 公升帕爾壓力熱壓器中，以 0.3×10^5 帕斯卡之丙烯添加壓力與丙烯接觸 5 小時。反應混合物用氣體層析術之分析顯示轉化率為 95.1%，間一異丙基乙苯之產率為 49.7%，對一異丙基乙苯之產率為 33.1%。單一異丙基乙苯異構物之和代表總轉化之 88.3%。轉化成對一異丙基乙苯之選擇率為 34.8% 及轉化成間一異丙基乙苯之選擇率為 52.3%。

實例 6：1, 1'-聯苯之烷化作用—對位選擇率

使 1, 1'-聯苯 (80 公克) 及實例 3 之催化劑 (4 公克或聯苯之 5 重量%) 於 250 °C 之溫度下，於攪拌下之 300 毫升帕爾壓力熱壓器中，以 1×10^5 帕斯卡之丙烯添加壓力與丙烯接觸 6 小時。反應混合物用氣體層析術之分析顯示轉化率為 93.5%，對，對'-二異丙基聯苯之產率為 65%，間，對'-二異丙基聯苯之產率為 12.7%。二異丙基聯苯生成物之和代表總轉化之 84.2%。轉化成對，對'-二異丙基聯苯之選擇率為 69.5% 及轉化成間，對'-

五、發明說明 (23)

二異丙基聯苯之選擇率為 13.6%。

實例 7：1, 1' - 聯苯之烷化作用 - 對位選擇率

使 1, 1' - 聯苯 (800 公克) 及實例 1 之催化劑 (40 公克或聯苯之 5 重量%) 於 200 °C 之溫度下，於攪拌下之 2 公升帕爾壓力熱壓器中，以 0.8×10^5 帕斯卡之丙烯添加壓力與丙烯接觸 6 小時。反應混合物用氣體層析術之分析顯示轉化率為 62.4%，對，對' - 二異丙基聯苯之產率為 34.2%，間，對' - 二異丙基聯苯之產率為 7.6%。二異丙基聯苯生成物之和代表總轉化之 66.1%。轉化成對，對' - 二異丙基聯苯之選擇率為 54.7% 及轉化成間，對' - 二異丙基聯苯之選擇率為 10.7%。

實例 8：1, 1' - 聯苯之烷化作用 - 對位選擇率

使 1, 1' - 聯苯 (800 公克) 及實例 1 之催化劑 (40 公克或聯苯之 5 重量%) 於 250 °C 之溫度下，於攪拌下之 2 公升帕爾壓力熱壓器中，以 7×10^5 帕斯卡之丙烯添加壓力與丙烯接觸 5 小時。反應混合物用氣體層析術之分析顯示轉化率為 87.0%，對，對' - 二異丙基聯苯之產率為 40.5%，間，對' - 二異丙基聯苯之產率為 20.2%。二異丙基聯苯生成物之和代表總轉化之 72.7%。轉化成對，對' - 二異丙基聯苯之選擇率為 46.6% 及轉化成間，對' - 二異丙基聯苯之選擇率為 23.2%。

實例 9：1, 1' - 聯苯之烷化作用 - 對位選擇率

將 200 毫克實例 1 催化劑裝入置於 200 °C 烘箱中之玻璃微量反應器 (microreactor) 中。使此種催化床於 200 °C

五、發明說明 (24)

與含有 1.6×10^3 帕斯卡 1, 1' - 聯苯及 4×10^4 帕斯卡丙烯之氮氣流接觸。氣體混合物之總流量係 36 毫克 / 分鐘及聯苯之 W.H.S.V. (重量小時空間速度) 係每小時及每公克催化劑 1.2 公克聯苯。於 70 分鐘之一段時間之後，反應混合物之氣體層析術分析顯示轉化率為 36.7%，對，對' - 二異丙基聯苯之產率為 20.5%，間，對' - 二異丙基聯苯之產率為 3.3%。二異丙基聯苯生成物之和代表總聯苯轉化之 66.5%。轉化成對，對' - 二異丙基聯苯之選擇率為 55.8% 及轉化成間，對' - 二異丙基聯苯之選擇率為 9.0%。

實例 10: 1, 1' - 聯苯之烷化作用 - 對位選擇率

使 1, 1' - 聯苯 (800 公克) 及實例 1 之催化劑 (40 公克或聯苯之 5 重量%) 於 250 °C 之溫度下，於攪拌下之 2 公升帕爾壓力熱壓器中，以 0.8×10^5 帕斯卡之丙烯添加壓力與丙烯接觸 6 小時。反應混合物用氣體層析術之分析顯示轉化率為 93.6%，對，對' - 二異丙基聯苯之產率為 11.4%，間，對' - 二異丙基聯苯之產率為 35.4% 及間，間' - 二異丙基聯苯之產率為 8.0%。二異丙基聯苯生成物之和代表總轉化之 59.8%。轉化成對，對' - 二異丙基聯苯之選擇率為 12.2%，轉化成間，對' - 二異丙基聯苯之選擇率為 37.8% 及轉化成間，間' - 二異丙基聯苯之選擇率為 8.5%。

實例 11: 1, 1' - 聯苯之烷化作用 - 間位選擇率

使 1, 1' - 聯苯 (800 公克) 及實例 1 之催化劑 (

五、發明說明 (25)

40公克或聯苯之5重量%)於275℃之溫度下，於攪拌下之2公升帕爾壓力熱壓器中，以 0.2×10^5 帕斯卡之丙烯添加壓力與丙烯接觸6小時。反應混合物用氣體層析術之分析顯示轉化率為94.1%，對，對'一二異丙基聯苯之產率為8.2%，間，對'一二異丙基聯苯之產率為26.9%及間，間'一二異丙基聯苯之產率為17.1%。二異丙基聯苯生成物之和代表總轉化之57.4%。轉化成對，對'一二異丙基聯苯之選擇率為8.7%，轉化成間，對'一二異丙基聯苯之選擇率為28.6%及轉化成間，間'一二異丙基聯苯之選擇率為18.2%。

實例 12：1, 1' 一聯苯之烷化作用—間位選擇率

使1, 1' 一聯苯(800公克)及實例1之催化劑(40公克或聯苯之5重量%)於200℃之溫度下，於攪拌下之2公升帕爾壓力熱壓器中，以 0.2×10^5 帕斯卡之丙烯添加壓力與丙烯接觸5小時。反應混合物用氣體層析術之分析顯示轉化率為92.2%，對，對'一二異丙基聯苯之產率為11.3%，間，對'一二異丙基聯苯之產率為32.0%及間，間'一二異丙基聯苯之產率為11.0%。二異丙基聯苯生成物之和代表總轉化之60.0%。轉化成對，對'一二異丙基聯苯之選擇率為12.3%，轉化成間，對'一二異丙基聯苯之選擇率為34.6%及轉化成間，間'一二異丙基聯苯之選擇率為11.9%。

實例 13：1, 1' 一聯苯之烷化作用—間位選擇率

將200毫克實例1催化劑引入置於200℃烘箱中之玻璃

五、發明說明 (26)

微量反應器中。使此種催化床於 200 °C 與含有 1.6×10^3 帕斯卡 1, 1'-二聯苯及 8×10^3 帕斯卡異丙醇之氮氣流接觸。氣體混合物之總流量係 36 毫克 / 分鐘及聯苯之 W.H.S.V. (重量小時空間速度) 係每小時及每公克催化劑 1.2 公克聯苯。於 70 分鐘之一段時間之後，反應混合物之氣體層析術分析顯示轉化率為 59.3%，對，對'-二異丙基聯苯之產率為 9.8%，間，對'-二異丙基聯苯之產率為 26.4% 及間，間'-二異丙基聯苯之產率為 5.3%。二異丙基聯苯生成物之和代表總聯苯轉化之 70%。轉化成對，對'-二異丙基聯苯之選擇率為 16.5%，轉化成間，對'-二異丙基聯苯之選擇率為 44.5% 及轉化成間，間'-二異丙基聯苯之選擇率為 8.9%。

實例 14：二苯醚之烷化作用—對位選擇率

使二苯醚 (800 公克) 及實例 1 之催化劑 (40 公克或二苯醚之 5 重量%) 於 225 °C 之溫度下，於攪拌下之 2 公升帕爾壓力熱壓器中，以 1×10^5 帕斯卡丙烯添加壓力與丙烯接觸 5 小時。反應混合物用氣體層析術之分析顯示轉化率為 76.6%，對，對'-二異丙基二苯醚產率為 35.3%。間，對'-二異丙基二苯醚之產率為 16.5%。二異丙基二苯醚生成物之和代表總轉化之 69.6%。轉化成對，對'-二異丙基二苯醚之選擇率為 46.0% 及轉化成間，對'-二異丙基二苯醚之選擇率為 21.5%。

實例 15：二苯醚之烷化作用—間位選擇率

使二苯醚 (80 公克) 及實例 1 之催化劑 (4 公克或二苯

五、發明說明 (27)

醚之 5 重量%) 於 250 °C 之溫度下，於攪拌下之 300 毫升帕爾壓力熱壓器中，以 0.8×10^5 帕斯卡之丙烯添加壓力與丙烯接觸 5 小時。反應混合物用氣體層析術之分析顯示轉化率為 92.4%，對，對' 一二異丙基二苯醚產率為 27.5%，間，對' 一二異丙基二苯醚之產率為 36.0%。二異丙基二苯醚生成物之和代表轉化之 74.8%。轉化成對，對' 一二異丙基二苯醚之選擇率為 29.7% 及轉化成間，對' 一二異丙基二苯醚之選擇率為 39.0%。

實例 16：萘之烷化作用—線型選擇率

使萘 (80 公克) 及實例 1 之催化劑 (4 公克或萘之 5 重量%) 於 220 °C 之溫度下，於攪拌下之 300 毫升帕爾壓力熱壓器中，以 0.8×10^5 帕斯卡之丙烯添加壓力與丙烯接觸 3 小時。反應混合物用氣體層析術之分析顯示轉化率為 89.0%，2, 2 一二異丙基萘之產率為 34.4%，2, 7' 一二異丙基萘之產率為 11.8%。二異丙基萘之和代表總轉化之 51.7%。轉化成 2, 6 一二異丙基萘之選擇率為 38.7% 及轉化成 2, 7 一二異丙基萘之選擇率為 13.3%。

實例 17：萘之烷化作用—糾結選擇率

使萘 (800 公克) 及實例 2 之催化劑 (40 公克或萘之 5 重量%) 於 250 °C 之溫度下，於攪拌下之 2 公升帕爾壓力熱壓器中，以 0.8×10^5 帕斯卡之丙烯添加壓力與丙烯接觸 1 小時 30 分鐘。反應混合物用氣體層析術之分析顯示轉化率為 83.3%，2, 6 一二異丙基萘之選擇率為 15.0% 及

五、發明說明 (28)

2, 7-二異丙基萘之產率為9.4%。二異丙基萘之和代表轉化之32.5%。轉化成2, 6-二異丙基萘之選擇率為18.2%及轉化成2, 7-二異丙基萘之選擇率為11.5%。

實例 18: 1, 1'-聯苯之烷化作用—對位選擇率

使聯苯(80公克)及實例1之催化劑(4公克或聯苯之5重量%)於225℃之溫度下,於攪拌下之300毫升帕爾壓力熱壓器中,以 1.1×10^5 帕斯卡之1-丁烯添加壓力與1-丁烯接觸8小時。反應混合物用氣體層析術之分析顯示轉化率為79.7%,對,對'-二異丁基聯苯之產率為43.9%,間,對'-二異丁基聯苯之產率為6.8%。二異丁基聯苯之和代表總轉化之64.3%。轉化成對,對'-二異丁基聯苯之選擇率為55.0%及轉化成間,對'-二異丁基聯苯之選擇率為8.5%。

實例 19: 1, 1'-聯苯之烷化作用—間位選擇率

使聯苯(80公克)及實例1之催化劑(4公克或聯苯之5重量%)於250℃之溫度下,於攪拌下之300毫升帕爾壓力熱壓器中,以 1.1×10^5 帕斯卡之1-丁烯添加壓力與1-丁烯接觸7小時。反應混合物用氣體層析術之分析顯示轉化率為86.9%,對,對'-二異丁基聯苯之產率為17.9%,間,對'-二異丁基聯苯之產率為19.4%。二異丁基聯苯之和代表總轉化之45.2%。轉化成對,對'-二異丁基聯苯之選擇率為20.6%及轉化成間,對'-二異丁基聯苯之選擇率為22.3%。

五、發明說明 (29)

實例 20：催化劑之製備。

如實例 1，用硝酸鉍處理 ZM-060 小孔隙鈉絲光沸石以用鉍陽離子交換鈉。如實例 1，於蒸汽之存在下進行熱處理以脫去催化劑之鋁，此種處理係於 620 °C 下進行 5 小時。於冷卻之後，將催化劑於 90 °C 下用 6 當量濃度硝酸水溶液於劇烈攪拌下處理 3 小時。將催化劑過濾分離及用去離子水於 70 °C 清洗兩次。最後將固體於 150 °C 乾燥 10 小時。催化劑之分析顯示下列之結果：原子 Si / Al 比 50 : 1；對稱指數 1.85；總孔隙體積 0.32 毫升 / 公克；中孔隙加上大孔隙對總孔隙之比 0.422。

實例 21：催化劑之製備。

如實例 1，於蒸汽之存在下進行熱處理以進一步去除實例 20 之催化劑之鋁，此種處理係於 700 °C 下進行 5 小時。於冷卻之後，將催化劑於 110 °C 下用 8 當量濃度硝酸水溶液於劇烈攪拌下處理 4 小時。將催化劑過濾分離及用去離子水於 70 °C 清洗兩次。最後將固體於 150 °C 乾燥 10 小時。催化劑之分析顯示下列之結果：原子 Si / Al 比 150 : 1；對稱指數 2.18；總孔隙體積 0.31 毫升 / 公克；中孔隙加上大孔隙對總孔隙之比 0.45。

實例 22：催化劑之製備。

將 ZM-060 小孔隙鈉絲光沸石用 1 當量濃度氫氟酸水溶液處理轉化成酸式如下：於劇烈攪拌下使 20 公克之鈉小孔隙絲光沸石於室內溫度下與 200 毫升之 1 當量濃度氫氟酸水溶液接觸 30 分鐘。將生成之氫絲光沸石過濾回收及用去離

五、發明說明 (30)

子水清洗直到 pH 為 7。將回收之固體於空氣中，於 100 °C 下乾燥，於空氣之流動中於 700 °C 下加熱 2 小時，然後冷卻至室內溫度。然後於劇烈攪拌下以 6 當量濃度硝酸水溶液回流，處理絲光沸石 2 小時。將催化劑過濾回收及用去離子水清洗直到 pH 7。催化劑之分析顯示下列之結果：原子 Si / Al 比 10 : 1；對稱指數 1.58；總孔隙體積 0.216 毫升 / 公克；中孔隙加上大孔隙對總孔隙之比 0.18。使用前，在空氣中，於 700 °C 下加熱 2 小時使催化劑活性化。

實例 23：催化劑之製備。

將 ZM-060 小孔隙鈉絲光沸石於 700 °C 下，於空氣流動中加熱 2 小時，然後冷卻至室內溫度。然後於劇烈攪拌下以 6 當量濃度之硝酸水溶液於回流下，處理絲光沸石 2 小時。將催化劑過濾回收然後用去離子水清洗直到 pH 為 7。催化劑之分析顯示下列之結果：原子 Si / Al 比 20 : 1；對稱指數 1.56；總孔隙體積 0.285 毫升 / 公克；中孔隙加上大孔隙對總孔隙之比 0.42。使用之前，於空氣中，於 700 °C 下加熱 2 小時將催化劑活性化。

比較實例 24：1, 1'-聯苯之烷化作用。

使聯苯 (80 公克) 及實例 22 之催化劑 (1.6 公克或聯苯之 2 重量%) 於 250 °C 之溫度下，於 8.2×10^5 帕斯卡之總壓力下，於攪拌下操作之 300 毫升帕爾壓力熱壓器中丙烯接觸 4 小時。反應混合物用氣體層析術之分析顯示轉化率為 2.15% 及對，對'-二異丙基聯苯之產率為 0.1%。二異丙基聯苯衍生物之和代表總轉化之 7.3%。轉化成對

五、發明說明 (31)

，對'一二異丙基聯苯之選擇率為5.48%。

比較實例 25：1，1'-聯苯之烷化作用

使聯苯（80公克）及實例 23 之催化劑（1.6 公克或聯苯之 2 重量%）於 250 °C 之溫度下，於 8.2×10^5 帕斯卡之總壓力下，於攪拌下操作之 300 毫升帕爾壓力熱壓器中與丙烯接觸 4 小時。反應混合物用氣體層析術之分析顯示轉化率為 36.0% 及對，對'一二異丙基聯苯之產率為 4.9%
，間，對'一二異丙基聯苯之產率為 0.7%。二異丙基聯苯衍生物之和代表總轉化之 16.6%。轉化成對，對'一二異丙基聯苯之選擇率為 13.7% 及轉化成間，對'一二異丙基聯苯之選擇率為 2.1%。

比較實例 26：1，1'-聯苯之烷化作用。

使聯苯（80公克）及實例 22 之催化劑（4 公克或聯苯之 5 重量%）於 250 °C 之溫度下，於攪拌下操作之 300 毫升帕爾壓力熱壓器中，以 5×10^5 帕斯卡之丙烯添加壓力與丙烯接觸 4 小時。反應混合物用氣體層析術之分析顯示轉化率為 5.6% 及對，對'一二異丙基聯苯之產率為 0.2%
。二異丙基聯苯之和代表總轉化之 4.7%。轉化成對，對'一二異丙基聯苯之選擇率為 3.5%。

比較實例 27：1，1'-聯苯之烷化作用。

使聯苯（80公克）及實例 20 之催化劑（4 公克或聯苯之 5 重量%）於 200 °C 之溫度下，於攪拌下操作之 300 毫升帕爾壓力熱壓器中，以 0.8×10^5 帕斯卡之丙烯添加壓力與丙烯接觸 4 小時。反應混合物用氣體層析術之分析顯示

五、發明說明 (32)

轉化率為 33.4% 及對，對' 一二異丙基聯苯之產率為 12.0%，間，對' 一二異丙基聯苯之產率為 1.3%。二異丙基聯苯之和代表總轉化之 40.8%。轉化成對，對' 一二異丙基聯苯之選擇率為 35.9% 及轉化成間，對' 一二異丙基聯苯之選擇率為 3.9%。

比較實例 28：1，1'-聯苯之烷化作用。

使聯苯（80公克）及實例 21 之催化劑（4公克或聯苯之 5 重量%）於 200℃ 之溫度下，於攪拌下操作之 300 毫升帕爾壓力熱壓器中，以 0.8×10^5 帕斯卡之丙烯添加壓力與丙烯接觸 4 小時。反應混合物用氣體層析術之分析顯示轉化率為 0.8% 及對，對' 一二異丙基聯苯之產率為 1.3%，間，對' 一二異丙基聯苯之產率為 0.1%。二異丙基聯苯之和代表總轉化之 18.5%。轉化成對，對' 一二異丙基聯苯之選擇率為 16.2% 及轉化成間，對' 一二異丙基聯苯之選擇率為 1.7%。

比較實例 29：催化劑之製備。

將具有原子比 Si/A15.8 : 1 之 ZM-101 小孔隙鉸絲光沸石以 150℃ / 小時之速率，於通入空氣氣流之固定爐中逐漸加熱至 600℃。獲得之固體於冷卻後之分析顯示催化劑呈酸式。

比較實例 30：1，1'-聯苯之烷化作用。

使聯苯（80公克）及實例 29 之催化劑（4公克或聯苯之 5 重量%）於 200℃ 之溫度下，於攪拌下操作之 300 毫升帕爾壓力熱壓器中，以 0.8×10^5 帕斯卡之之添加丙烯壓

五、發明說明 (33)

力與丙烯接觸 5 小時。反應混合物用氣體層析術之分析顯示轉化率為 0.4 % 及間，對' 一二異丙基聯苯之產率為 0.02% 及對，對' 一二異丙基聯苯之產率為 0.05%。

比較實例 31: 1, 1' 一聯苯之烷化作用。

將 200 毫克實例 29 催化劑引入置於 200 °C 烘箱中玻璃微量反應器中。使此種催化床於 200 °C 與含有 1.6×10^3 帕斯卡 1, 1' 一聯苯及 6×10^4 帕斯卡丙烯之氮氣流接觸。氣體混合物之總流量係 36 毫升 / 分鐘及聯苯之 W.H.S.V. (重量小時空間速度) 係每小時及每公克催化劑 1.2 公克聯苯。於 70 分鐘之一段時間之後，反應混合物之氣體層析術分析顯示轉化率為 1.6 % 及單一異丙基聯苯之產率為 1.6 %。未偵檢出二異丙基聯苯。

(請先閱讀請背面之注意事項再填寫) (只)

第 811201707 號專利申請案

中文說明書修正頁 (81年9月)

81年9月25日 補充

A5
B5

四、中文發明摘要(發明之名稱： 芳族烴類選擇性烷化作用之改良催化方法

本發明敘述芳族烴類之選擇性烷化作用之催化方法。芳香烴與烷化劑反應藉以產生烷基取代之衍生物，其特徵為該催化劑為呈酸形式之去鋁小孔隙絲光沸石，以一種或多種綜合水熱及酸處理進行小孔隙絲光沸石之去鋁作用而製得，該絲光沸石催化劑係呈桿狀體之聚集體形態，具有 Si/Al 原子比為 20:1 至 1000:1，對稱指數為 0.7 至 2.6，聯苯吸附能力為 0.05 至 0.12 公克 / 公克催化劑 (以乾燥催化劑為基準計算) 以及中孔隙加上大孔隙體積對總孔隙體積之比介於 0.2 與 0.5 之間，並且其進一步之特徵為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

英文發明摘要(發明之名稱： IMPROVED CATALYTIC PROCESS FOR SELECTIVE ALKYLATION OF AROMATIC HYDROCARBONS)

A catalytic process and method for the selective alkylation of an aromatic hydrocarbon is described wherein the aromatic hydrocarbon is reacted with an alkylating agent in the presence of a zeolite catalyst to thereby yield the alkyl substituted derivative, characterised in that the catalyst is an acid form of a dealuminated small pore mordenite, prepared by dealumination of a small pore mordenite by one or more combined hydrothermal and acid treatments, which is in the form of aggregates of rods, having an atomic Si/Al ratio of 20:1 to 1000:1, a symmetry index from 0.7 to 2.6, a biphenyl sorption capacity from 0.05 to 0.12 g per g of catalyst, calculated on the dried catalyst, and a ratio of mesoporous plus macroporous

附註：本案已向 EP 國(地區) 申請專利，申請日期：1991.3.21 案號： 91870050.1

經濟部中央標準局印製

裝 訂 線

201707

81101P43

81-9月25日

A5
B5

四、中文發明摘要(發明之名稱：

係晶體結構，此結構以X射線繞射測定，其含有絕大部分之 C_{mcm} 對稱而幾乎不含 C_{mmm} 對稱，反應係于 150°C 至 300°C 溫度間、 10 kPa 至 1000 kPa 之烷化試劑添加壓力，觸媒與芳香烴重量比為 $1:500$ 至 $1:1$ 及烷化試劑與芳香烴之莫耳比為 $0.7:1$ 至 $2:1$ 之條件下進行。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

英文發明摘要(發明之名稱：

volumes to total porous volume comprised between 0.2 and 0.5, and is further characterised by a crystalline structure, as determined by X-ray diffraction, which contains a majority of domains of C_{mcm} symmetry and which is substantially free of domains of C_{mmm} symmetry, and the reaction is carried out at a temperature between 150°C and 300°C , an added pressure of alkylating agent between 10 kPa and 1000 kPa , at a weight ratio catalyst: aromatic hydrocarbon between $1:500$ and $1:1$ and at a mole ratio alkylating agent: aromatic hydrocarbon between $0.7:1$ and $2:1$.

附註：本案已向

國(地區)申請專利，申請日期：

案號：

經濟部中央標準局印製

201707

A7
B7
C7
D7

第 81101P42 號專利申請案
申請專利範圍修正本(81年9月)

六、申請專利範圍

81.9.25 補正

公 告 本

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

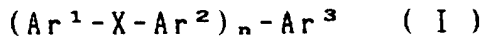
打

線

1. 一種芳香烴之選擇性烷化方法，其係於沸石催化劑存在下，使芳香烴與烷化劑反應藉以產生烷基取代之衍生物，其特徵為該催化劑為呈酸形式之去鋁小孔隙絲光沸石，以一種或多種綜合水熱及酸處理進行小孔隙絲光沸石之去鋁作用而製得，該絲光沸石催化劑係呈桿狀體之聚集體形態，具有Si/A1原子比為20:1至1000:1，對稱指數為0.7至2.6，聯苯吸附能力為0.05至0.12公克/公克催化劑（以乾燥催化劑為基準計算）以及中孔隙加上大孔隙體積對總孔隙體積之比介於0.2與0.5之間，並且其進一步之特徵為係晶體結構，此結構以X射線繞射測定，其含有絕大部分之C_{2c}對稱而幾乎不含C_{3c}對稱，反應係于150℃至300℃溫度間、10 kPa至1000 kPa之烷化試劑添加壓力，觸媒與芳香烴重量比為1:500至1:1及烷化試劑與芳香烴之莫耳比為0.7:1至2:1之條件下進行。
2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中催化劑具有Si/A1原子比為80:1至120:1之間。
3. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中催化劑係由小孔隙納型絲光沸石以包含下列連續步驟之處理而製得：
 - (a) 用銨離子或質子交換鈉離子，
 - (b) 於蒸汽之存在下進行熱處理，及
 - (c) 用酸水溶液處理。
4. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中芳族烴係化學式
(I)

經濟部中央標準局印製

六、申請專利範圍



之單或多環芳族烴

其中 Ar^1 、 Ar^2 及 Ar^3 可彼此各自代表未經取代或經取代單環或者稠合或非稠合多環芳基，

Ar^3 亦可代表氫，

X 可不存在或代表氧原子、硫原子、巰基、磺基或 C_1-C_4 烯基，

n 可為零或 1，及其中當 n 係零時， Ar^3 非為氫而

$(\text{Ar}^1-\text{X}-\text{Ar}^2)_n$ 為氫。

5. 根據申請專利範圍第 4 項之方法，其中於化學式 (I) 之芳族烴中， Ar^1 與 Ar^2 皆係苯基而 Ar^3 係苯基、萘基或氫，及其中萘基與每個苯基可被一個或二個獨立選自鹵素、羥基、 C_1-C_6 烷氧基、羰基、 C_1-C_4 羧基烷基，或視情況被鹵素、羥基、羰基或 C_1-C_6 烷氧基取代之 C_1-C_{12} 烷基之基取代，X 可不存在或為氧原子及 n 為零或 1，及其中當 n 為零時 Ar^3 非為氫，而當 n 為 0 時， $(\text{Ar}^1-\text{X}-\text{Ar}^2)_n$ 為氫。
6. 根據申請專利範圍第 5 項之方法，其中化學式 (I) 之芳族烴係聯苯、對一聯三苯、二苯醚、萘或乙苯，較佳為聯苯。
7. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中烷化劑係 C_2-C_{20} 烯烴、 C_2-C_{20} 聚烯烴、 C_4-C_7 環烯烴、 C_1-C_{20} 烷醇、 C_1-C_{20} 烷基鹵或 C_1-C_{20} 烷基芳族烴。
8. 根據申請專利範圍第 7 項之方法，其中烷化劑係 C_2-C_6

六、申請專利範圍

- 烯烴、 C_1-C_{20} 烷基鹵或 C_1-C_{20} 烷醇，較佳為丙烯或2-丙醇。
9. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中聯苯係以丙烯行二烷化作用。
10. 一種選擇性烷化芳族烴類之方法，包含使用酸式去鋁小孔隙絲光沸石，此種沸石以一種或多種綜合水熱及酸處理進行小孔隙絲光沸石之去鋁作用而製得，該絲光沸石催化劑具有Si/Al原子比為20:1至1000:1，對稱指數為0.7至2.6，聯苯吸附能力為0.05至0.12公克/公克催化劑（以乾燥催化劑為基準計算）以及中孔隙加上大孔隙體積對總孔隙體積之比介於0.2與0.5之間，並且其進一步之特徵為係晶體結構，此結構以X射線繞射測定，其含有絕大部分之 C_{2h} 對稱而幾乎不含 C_{2v} 對稱，反應係于 $150^{\circ}C$ 至 $300^{\circ}C$ 溫度間、10 kPa至1000 kPa之烷化試劑添加壓力，觸媒與芳香烴重量比為1:500至1:1及烷化試劑與芳香烴之莫耳比為0.7:1至2:1之條件下進行。
11. 根據申請專利範圍第10項之方法，其中催化劑具有Si/Al原子比介於80:1與120:1之間，芳族烴係乙苯、聯苯、對一聯三苯、苯或二苯醚及烷化劑係 C_2-C_{20} 烯烴、 C_1-C_{20} 烷基芳族烴、 C_1-C_{20} 鹵烷基鹵或 C_1-C_{20} 烷醇。
12. 根據申請專利範圍第11項之方法，其中芳族烴係聯苯及化劑係丙烯或2-丙醇。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

打

線