

發明專利說明書

(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：97130615

※申請日期：97.8.12

※IPC 分類：B01J 8/06 (2006)

一、發明名稱：(中文/英文)

改良式管狀反應器及其中所使用之牽涉熱交換的觸媒反應之提昇方法
MODIFIED TUBULAR REACTOR AND PROCESS FOR EFFECTING CATALYTIC
REACTIONS INVOLVING THERMAL EXCHANGES IN WHICH IT IS USED

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

史南布洛吉地股份有限公司
SNAMPROGETTI S.P.A.

代表人：(中文/英文)

莎瓦托波多納洛/Salvatore Bordonaro

住居所或營業所地址：(中文/英文)

義大利米蘭聖度納托加斯帕里林蔭道 16 號
Viale A. De Gasperi 16, San Donato Milanese, Milan, Italy

國 籍：(中文/英文)

義大利/Italy

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 馬可迪吉洛拉莫/DI GIROLAMO, MARCO
2. 茱拉布里安提/BRIANTI, MAURA
3. 馬席莫寇特/CONTE, MASSIMO

國 籍：(中文/英文)

1.~3. 義大利/Italy

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

義大利 2007/8/14 MI2007A001675

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明敘述了一種管狀反應器，其係用於涉及熱交換的觸媒反應，特別是用於支鏈烯烴和直鏈醇之間的醚化反應、支鏈烯烴的二聚合反應或裂解反應；主要是由垂直管束交換器所構成，其中的管子含有觸媒，每一個通道側具有反應物、觸媒和熱交換液體的入口和出口噴嘴，其特徵在於：它具有一或多種位於反應器下半部較低管板外側的金屬擔體，其係用來支撐觸媒，使得相同的觸媒不僅是包含在管束的管子中，同時也在該較低管板外側的下半部還有在較高管板外側的上半部內。

六、英文發明摘要：

A tubular reactor is described, for catalytic reactions involving thermal exchanges, in particular for etherification reactions between branched olefins and linear alcohol, for dimerization reactions of branched olefins or cracking reactions, essentially consisting of a vertical tube-bundle exchanger whose tubes contain catalyst, having inlet and outlet nozzles for each passage side of the reagents, catalyst and thermal exchange liquid, characterized in that it has one or more metallic supports situated outside the lower tube plate in the lower part of the reactor for sustaining the catalyst so that the same catalyst is contained not only in the tubes of the tube-bundle but also in said lower part outside the lower tube plate and also in the upper part outside the upper tube plate.

七、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。

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。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於改良式管狀反應器及其用於涉及在液相和／或氣相中進行熱交換之觸媒反應的方法。

【先前技術】

管狀反應器一般係由垂直管束交換器所構成，其中觸媒係藉由金屬擔體而存放於管子中，然而用來釋放或移除熱量的流體則是在殼側流動。

這種型態的反應器在吸熱和放熱反應皆使用的相當成功。

吸熱反應的典型實例為 MTBE(甲基第三丁基醚)的裂解反應，其係用於高純度異丁烯的生產，其中反應熱是藉由在殼側循環熱油或蒸汽來供應。

然而，管狀反應器主要係用於放熱反應，並且其典型的應用實例為包含於 C₄ 和 C₅ 烴餾分中之支鏈烯烴(異構烯烴)的醚化反應和／或選擇性二聚合反應。

經由這些反應，事實上可能將 C₄ 和 C₅ 流中所含有最具反應性的異丁烯和異戊烯(2-甲基-1-丁烯和 2-甲基-2-丁烯)烯烴轉化成高辛烷值的化合物，如 MTBE、ETBE(乙基第三丁基醚)、TAME(甲基第三戊基醚)、TAEE(乙基第三戊基醚)等醚類和／或如異辛烯(含有至少 80% C₈ 烴之餾分)的烴流。

由於所有的這些化合物(烴類和／或含氧化合物)具有高辛烷值特性(同時包括研究法辛烷值(RON)和馬達法辛烷值(MON))、低揮發性及缺乏對環境最有害的產物(硫、芳

香產物、苯..等)，因此皆屬於要獲得可與目前環境需求更相容之汽油所高度感興趣的化合物。

爲了回應未來汽油對具有這些特性之化合物不斷增加的需求，因而有必要改善它們的生產方法，同時也要使用更簡單和更具功能性的反應器。

所有的這些化合物係在實質上類似的工廠合成，對於支鏈烯烴的醚化和二聚合反應而言，皆是使用實際上相同的反應器（管狀且絕熱）和觸媒（酸型離子交換樹脂）。

在醚化反應的情況下，使異構烯烴與直鏈醇（較佳爲甲醇和／或乙醇）反應就已足夠，如果是二聚合反應，爲了成功獲得高品質的產物（二聚物的含量高於 80 重量%），必需使用中等數量的含氧化合物（醚和／或醇），其能夠緩和觸媒活性並且因而控制反應速率，而獲得所需對二聚物的選擇率。

能夠用於 C₄ 氣流中的含氧化合物爲：

- 相對於進料中所提供的異丁烯爲亞 - 化學計量數量之一級醇 (01/06/1995 的 IT-MI95/A001140)；
- 相對於進料中所提供的異丁烯爲亞 - 化學計量數量之一級醇和／或烷基醚 (15/05/1997 的 IT-MI97/A001129)；
- 相對於進料中所提供的異丁烯爲亞 - 化學計量數量之三級醇和／或烷基醚和／或一級醇 (05/08/1999 的 IT-MI99/A001765)；
- 相對於進料中所提供的異丁烯爲亞 - 化學計量數量之三級醇 (如第三丁醇 - TBA) (27/05/1994 的 IT-MI94/A001089)。

用於醚化和/或二聚合反應的烴氣流主要係包含異丁烷、異丁烯、正丁烷、正丁烯、異戊烯和飽和及烯烴的 C₅ 烴。

雖然有許多種不同的來源可提供這些氣流，但最普遍使用的是衍生自異烴烴的脫氫方法、FCC 單元、蒸汽裂解單元或純異丁烯生產方法，如 TBA 脫水或者是 MTBE 或 ETBE 裂解；這些氣流彼此間具有不同的支鏈和直鏈烯烴含量。支鏈烯烴主要係在反應區內轉化，然而存在的部分 C₄-C₅ 烯烴也可以被轉化成有用的產物。

要達到高選擇率，使用管狀反應器是非常重要的，藉由使用具有相同性能之最小數量的觸媒，其可去除反應熱、在醚化反應時限制副產物形成，並且在二聚化反應時避免烯烴受到高溫影響而開始進行低聚合和聚合反應。

在這些反應器中，如第 1 圖所示，觸媒係位於管子中，回火的水則是在殼側流動，以移除反應熱，因而得到放熱反應的最適溫度曲線；在這個例子中，如第 2 圖所示，事實上在觸媒床最前面部分的溫度相當高，以確保反應的動力維持，並且在反應器出口處的溫度要儘可能低，以使得熱力轉換達到最大並且使副產物的產生降至最低。

這種特殊的熱曲線也會使管狀反應器具有更高的耐毒性，因為只有觸媒床的初始部分有效地牽涉在合成反應中，而剩下的部分(用來達成平衡轉換)實際上是做為觸媒儲備料。

因此，儘管只有一部分的觸媒被真正使用到，這個反

應器所使用的觸媒數量比絕熱反應器還要少很多，但具有相同的性能。

在觸媒去活化時，也可以使用回火的水來提供反應熱支撐。

回火的水可以相對於方法流體同向流或逆向流的方向流動，其係與被去除的熱量相關，並且它在外部交換器中冷卻到所需的溫度之後將藉由泵再循環。

這個反應器具有相當大的操作彈性，因為它可以藉由修改反應物的入口溫度和回火水的溫度及流速來控制內部溫度，以及最後可控制反應速率。

方法流體向上流經管子而限制了觸媒的密集現象，並且明顯減低了壓降，但它偶爾也可以由頂部向下進料。

這種反應器在非常濃和極端稀釋進料之情況下的行為是相同的，因而使得管狀反應器可以無差別的處理任何類型的進料；基於此，在第一及可能也在第二階段的醚化和／或二聚合工廠中用來做為前端反應器（大多數的轉化是在該處實現）。

有許多不同種類的固態酸觸媒可用於這種型態的反應器，但是較佳為具有磺酸基做為觸媒中心的苯乙烯 - 二乙烯苯聚合樹脂，例如在醚化和二聚合反應中的 Amberlyst 15 和 35，以及在烷基醚裂解反應中的氧化矽和／或氧化鋁。

可以使用相當寬廣範圍的操作條件；所需的反應可以在氣相（對裂解反應為較佳情況）、在液 - 氣相或是在液相

- (對醚化和二聚合反應為較佳情況) 中進行。

壓力較佳為超氣壓並且一般係低於 5 MPa，更佳係在 0.2-3.0 MPa 之間。溫度會隨著反應型態而改變，並且通常對於裂解反應是在 300°C 以下，並且對醚化和二聚合反應較佳為 30 至 120°C。

這些反應器通常是由碳鋼或不銹鋼所製成，但也可以使用這兩種材料的組合；例如，可以在製造反應器時只將不銹鋼用於製作管子。

這種型態的反應器很明顯地會比簡單的絕熱反應器昂貴，但是它有很多的操作優勢，使得它相當具有競爭力。

另一方面，這種型態之反應器的主要限制是觸媒的裝料和卸料程序非常冗長和繁複；事實上，觸媒係維持在管子的內部，而它藉著使用特殊的金屬擔體、網形繞阻和彈簧使得位於每一個管子兩端的數目可能達到好幾千個（如第 1 圖所示），而這些都必需要裝料和卸料時重新安裝和移除。

【發明內容】

現在已發現一種適當修改的管狀反應器，在管中沒有金屬支撐的裝置，其在觸媒的裝料和卸料操作上更具彈性、更有效率也更容易管理。

本發明的目標為用於涉及熱交換之觸媒反應的管狀反應器，基本上是由垂直管束交換器所構成，其中的管子含有觸媒，每一個通道側具有反應物、觸媒和熱交換液體的入口和出口噴嘴，其特徵在於：它具有一或多個位於反應

器下半部較低管板外側的金屬擔體，其係用來支撐觸媒，使得相同的觸媒不僅是包含在管束的管子中，同時也在該較低管板外側的下半部還有在較高管板外側的上半部內。

特別是在上半部，觸媒相對於較高管板的高度以高於 10 毫米為佳，並且以高於 50 毫米為更佳。

金屬擔體較佳係位於靠近反應器的較低入口／出口噴嘴處或是在其之上。

進料分配器也可以與反應器較低入口／出口噴嘴相連通，其較佳係包含一系列垂直和／或側面的孔洞。

分配器較佳係必須位於距離管板大於 10 毫米處，更佳為大於 50 毫米。可能部分穿孔的導流板可以存在於分配器的上方。

反應器可以具有數個進料噴嘴，較佳為兩或四個，與反應器的垂直軸等距，分別皆與進料分配器彼此連通，上方可配置一個導流板，較佳為穿孔的導流板。

該種位於每一個分配器上方的導流板可以是傾斜的：其較佳為具有 5 至 80 度傾斜角，更佳為具有 10 至 70 度傾斜角之穿孔平板。

另外的反應物中央進料噴嘴可以存在於反應器底部。

本發明之反應器可由碳鋼或不銹鋼或者是使用這兩種材料的組合所製成。

本發明的第二目的係關於在液相或氣相中進行涉及熱交換之觸媒反應（同時包括放熱和吸熱反應）的方法，其特徵在於使用本發明之反應器。

在液相中進行觸媒反應的方法，較佳為放熱反應，其特徵在於還包含以下基本方面：

- 方法流體較佳係向上流動；
- 冷卻流體係在殼側以相對於與被交換熱量有關之反應物等向流或逆向流的方向流動；
- 離開反應器的冷卻流體在被再循環送回反應器之前會在適當的外部項目中被冷卻到所需溫度。

觸媒較佳是由具有磺酸基做為官能中心的苯乙烯 - 二乙烯苯聚合樹脂所構成。

反應器內的線性速率以低於 4.5 公分/秒為佳。

冷卻液體較佳為水。

較高管板上方之觸媒的最小高度較佳為至少 10 毫米，更佳為至少 50 毫米。

涉及熱交換的觸媒反應較佳為支鏈烯烴和直鏈醇之間的醚化反應或是支鏈烯烴的二聚合反應。

用於支鏈烯烴和直鏈醇之間的醚化反應之方法較佳是在溫度在 30 至 120°C 的範圍內且壓力在 0.2 至 3.0 MPa 的範圍內進行。

直鏈醇較佳係選自甲醇和 / 或乙醇。

支鏈烯烴具有的碳原子數較佳是在 4 至 7 的範圍內。

用於支鏈烯烴二聚合反應之方法較佳是在溫度在 30 至 120°C 的範圍內且壓力在 0.2 至 3.0 MPa 的範圍內進行。

支鏈烯烴具有的碳原子數較佳是在 4 至 7 的範圍內。

二聚合反應較佳是在有直鏈醇和 / 或烷基醚和 / 或支

- 鏈醇存在時進行。

烷基醚較佳係選自 MTBE、ETBE、MSBE(甲基第二丁基醚)、ESBE(乙基第二丁基醚)、TAME、TAEE 或其混合物。

支鏈醇具有的碳原子數較佳是在 4 至 7 的範圍內。

直鏈醇較佳係選自甲醇和 / 或乙醇。

其它可能出現在進料中的烯烴也可以反應形成醚化和二聚合反應的高辛烷產物。

支鏈烯烴的醚化和二聚合反應也可以同時進行。

在氣相中進行觸媒反應的方法，較佳為吸熱反應，其特徵在於還包含以下基本方面：

- 方法流體較佳係向下流動；
- 加熱器流體係在殼側以相對於與被交換熱量有關之反應物等向流或逆向流的方向流動；
- 離開反應器的加熱器流體在被再循環送回反應器之前會在適當的外部項目(烘箱或鍋爐)中被調整到所需溫度。

加熱器流體較佳為蒸汽或熱油。

涉及熱交換的吸熱觸媒反應較佳為醚(選自 MTBE、ETBE、MSBE、ESBE、TAME、TAEE 或其混合物)或者是支鏈醇(較佳係具有 3 至 7 個碳原子數，最佳為 TBA)的裂解反應。

對於這些裂解反應而言，觸媒較佳係實質上由氧化矽和 / 或氧化鋁所構成。

較高管板上方之觸媒的最小高度較佳為至少 10 毫米，更佳為至少 50 毫米。

裂解反應之方法較佳是在溫度低於 300°C 且壓力在 0.2 至 3.0 MPa 的範圍內進行。

本發明還有一個目的係關於將本發明之反應器用於涉及熱交換的觸媒反應的用途。

特別是，需要使用本發明反應器的涉及熱交換之觸媒反應為支鏈烯烴和直鏈醇之間的醚化反應、支鏈烯烴的二聚化反應和烷基醚的裂解反應。

【實施方式】

藉由所附第 3、5、6、7、8 和 9 圖的幫助，可對本發明的較佳實施實例提供更好的說明，然而，這些並不應被視為對本發明本身範疇予以設限。

第 3 圖係說明改良式管狀反應器的架構圖，其說明了觸媒如何可以類似於絕熱反應器的方式很容易且快速地由反應器的上方進料及由底部卸料。或者是，為了對反應溫度有更好的控制，也可以使用惰性材料填充反應器的底部，以確保反應只會在有恆溫調節流體出現的區域被啟動。

原則上，在這種反應器結構中，即使是當觸媒密集的可能性很大而不推薦使用這種解決方法時，方法流體仍可由上向下進料。

在這種結構中，在管板內部沒有支撐物，方法流體很明顯地可以在管束中分佈良好並且具有可維持觸媒床輕微膨脹的最大流速，可避免樹脂流體化和挾帶現象而造成管子清空和產生優先通道的結果。

流體為避免造成挾帶而在管子中必須具有的速率係依

據反應器的特殊幾何形狀來決定，以低於 4.5 公分/秒為佳，又以低於 2.5 公分/秒為更佳。

因此，本發明要具有使方法流體能夠有效分佈的系統同時又不會阻礙去活化觸媒的排放操作，這是極為重要的。

如果是傳統上具有觸媒擔體的管狀反應器，其係經由中央管子來進行液體分配，如第 4 圖所示，其所顯示的是反應器底部的簡圖。

然而，這種系統並不能用於本發明之改良式管狀反應器，由於反應器中央部分中的流體速率會比最小流體化速率為高，使得反應器底部和進料噴嘴中的管板及裝置(網形繞阻)上方的觸媒會阻擋反應器中的觸媒；因此，必須發現新的解決方案來改善液體的分佈。

第 5 和 6 圖所顯示的是兩種可能的傳統分配器修改方式，其可允許反應器中央區域的流體速率降低。

在第 5 圖中，實質上為管子的中央分配器已經被改良成有一系列的圓孔，使得液體也能夠橫向排放，在第 6 圖中，除了側孔之外還將一個平板置入分配器中，做為導流板，其係在距離中央孔洞一段適當距離的位置，因此可以進一步降低中央流動而有利於側向流動。這個平板可是是完全閉合的，或者是帶有適當數目的孔洞。

如果是新的反應器，可以將完全不同的解決方案用於方法流體的分佈。

因此，第 7 圖所顯示的是與前述不同之反應器的其它可能結構，其沒有反應物入口用的中央噴嘴；在這個例子

中，方法流體由位於水平板下方的至少 2 個噴嘴進入反應器底部，然而，除了還有一個特別用來排放去活化觸媒的中央孔洞之外，水平板上至少帶有 2 個孔洞，很清楚的偏移反應物入口處。

或者是，如第 8 圖中所示的構造，可以使用至少 2 個噴嘴來進料反應流體，其係位於傾斜穿孔之平板的下方，去活化的觸媒可由其中心回收。這個平板的傾斜角較佳是在 5 到 80 度的範圍內，更佳係介於 10 至 70 度之間。

在第 9 圖中也顯示了這種分配系統的其它改良方式，除了有至少 2 個噴嘴位於傾斜穿孔之平板的下方之外，還有小的中央噴嘴用來引入部分的方法流體。

【圖式簡單說明】

第 1 圖：習知技術之反應器之架構圖。

第 2 圖：使用第 1 圖之反應器所得之烯烴轉化率與反應溫度變化之曲線圖。

第 3 圖：本發明一實施例之改良式管狀反應器之架構圖。

第 4 圖：習知技術之反應器底部之架構圖。

第 5 圖：本發明一實施例之反應器底部之架構圖。

第 6 圖：本發明一實施例之反應器底部之架構圖。

第 7 圖：本發明一實施例之反應器底部之架構圖。

第 8 圖：本發明一實施例之反應器底部之架構圖。

第 9 圖：本發明一實施例之反應器底部之架構圖。

104 年 2 月 24 日 修正 頁(本) 對線

修正頁
(2015 年 2 月 24 日)

【主要元件符號說明】

11、21	產物出口
12、14、22、24	入口 / 出口
13、23	冷卻水
15、25	反應物入口
26	觸媒進料
27	觸媒卸料

十、申請專利範圍：

1. 一種管狀反應器，用於涉及熱交換的觸媒反應，基本上係由垂直管束交換器所構成，其中的管子含有觸媒，每一個通道側具有反應物、觸媒和熱交換液體的入口和出口噴嘴，其特徵在於：它具有一或多個位於反應器下半部(lower part)較低管板外側的金屬擔體，其係用來支撐觸媒，使得相同的觸媒不僅是包含在管束的管子中，同時也在該較低管板外側的下半部還有在較高管板外側的上半部(upper part)內。
2. 如申請專利範圍第 1 項之反應器，其中金屬擔體位於靠近反應器的較低入口／出口噴嘴處或是在其之上。
3. 如申請專利範圍第 1 項之反應器，其中還有與反應器較低入口／出口噴嘴相連通的進料分配器。
4. 如申請專利範圍第 3 項之反應器，其中分配器包含一系列垂直和／或側面的孔洞。
5. 如申請專利範圍第 3 或 4 項之反應器，其中有導流板位於分配器上方。
6. 如申請專利範圍第 5 項之反應器，其中導流板被部分穿孔。
7. 如申請專利範圍第 5 項之反應器，其中可穿孔的導流板係位於與兩個噴嘴相連通的每一個分配器上方。
8. 如申請專利範圍第 1 或 3 項之反應器，其中具有至少兩個進料噴嘴，每一個皆與進料分配器相連通，與反應器的垂直軸等距。

9. 如申請專利範圍第 8 項之反應器，其中可穿孔的導流板係位於與兩個噴嘴相連通的每一個分配器上方。
10. 如申請專利範圍第 9 項之反應器，其中位於每一個分配器上方的穿孔式導流板為傾斜的。
11. 如申請專利範圍第 10 項之反應器，其中導流板為具有 5 至 80 度傾斜角的穿孔平板。
12. 如申請專利範圍第 11 項之反應器，其中穿孔的傾斜角在 10 至 70 度的範圍內。
13. 如申請專利範圍第 10 項之反應器，其中在反應器底部進一步存在有反應物的中央進料噴嘴。
14. 如申請專利範圍第 1 項之反應器，其中反應器是由碳鋼或不銹鋼或者是使用這兩種材料的組合所製成。
15. 一種實施涉及熱交換的觸媒反應之方法，其特徵在於使用如申請專利範圍第 1 至 14 項中至少一項之反應器。
16. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其係用於液相觸媒反應，其特徵在於還包含以下基本方面：
 - 方法流體向上流動；
 - 恆溫調節流體係在殼側以相對於與被交換熱量有關之反應物同向流或逆向流的方向流動；
 - 離開反應器的恆溫調節流體在被再循環送回反應器之前會在適當的外部項目中被帶回到所需溫度。
17. 如申請專利範圍第 16 項之方法，其中觸媒反應為放熱反應。
18. 如申請專利範圍第 16 項之方法，其中觸媒是由具有磺酸

基做為官能中心的苯乙烯 - 二乙烯苯聚合樹脂所構成。

19. 如申請專利範圍第 16 項之方法，其中反應器內的線性速率低於 4.5 公分/秒。
20. 如申請專利範圍第 16 項之方法，其中恆溫調節流體為水。
21. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其係用於氣相觸媒反應，其特徵在於還包含以下基本方面：
 - 方法流體向下流動；
 - 恆溫調節流體係在殼側以相對於與被交換熱量有關之反應物等向流或逆向流的方向流動；
 - 離開反應器的恆溫調節流體在被再循環送回反應器之前會在適當的外部項目中被帶回到所需溫度。
22. 如申請專利範圍第 21 項之方法，其中觸媒反應為吸熱反應。
23. 如申請專利範圍第 21 項之方法，其中觸媒實質上是由氧化矽和 / 或氧化鋁所構成。
24. 如申請專利範圍第 21 項之方法，其中加熱器流體為蒸汽或熱油。
25. 如申請專利範圍第 15 或 16 項之方法，其中涉及熱交換之觸媒反應為支鏈烯烴和直鏈醇之間的醚化反應。
26. 如申請專利範圍第 25 項之方法，其中支鏈烯烴和直鏈醇之間的醚化反應是在溫度在 30 至 120°C 的範圍內且壓力在 0.2 至 3.0 MPa 的範圍內進行。
27. 如申請專利範圍第 25 項之方法，其中直鏈醇係選自甲醇和 / 或乙醇。

28. 如申請專利範圍第 25 項之方法，其中支鏈烯烴具有 4 至 7 個碳原子。
29. 如申請專利範圍第 25 項之方法，其中可能出現在進料中的其它烯烴也會反應形成高辛烷產物。
30. 如申請專利範圍第 25 項之方法，其中支鏈烯烴的醚化和二聚合反應係同時進行。
31. 如申請專利範圍第 15 或 16 項之方法，其中涉及熱交換之觸媒反應為支鏈烯烴的二聚合反應。
32. 如申請專利範圍第 31 項之方法，其中支鏈烯烴的二聚合反應是在溫度在 30 至 120°C 的範圍內且壓力在 0.2 至 3.0 MPa 的範圍內進行。
33. 如申請專利範圍第 31 項之方法，其中支鏈烯烴具有 4 至 7 個碳原子。
34. 如申請專利範圍第 31 項之方法，其中二聚合反應是在有直鏈醇和 / 或烷基醚和 / 或支鏈醇存在時進行。
35. 如申請專利範圍第 34 項之方法，其中烷基醚係選自 MTBE、ETBE、MSBE、ESBE、TAME、TAEE 或其混合物。
36. 如申請專利範圍第 34 項之方法，其中支鏈醇具有 4 至 7 個碳原子。
37. 如申請專利範圍第 34 項之方法，其中直鏈醇係選自甲醇和 / 或乙醇。
38. 如申請專利範圍第 31 項之方法，其中可能出現在進料中的其它烯烴也會反應形成高辛烷產物。
39. 如申請專利範圍第 31 項之方法，其中支鏈烯烴的醚化和

107年12月22日修正頁(本)
對線

二聚合反應係同時進行。

40. 如申請專利範圍第 15 或 16 項之方法，其中涉及熱交換之觸媒反應為烷基醚的裂解反應。
41. 如申請專利範圍第 40 項之方法，其中烷基醚係選自 MTBE、ETBE、MSBE、ESBE、TAME、TAE 或其混合物。
42. 如申請專利範圍第 40 項之方法，其中裂解反應是在溫度低於 300°C 且壓力在 0.2 至 3.0 MPa 的範圍內進行。
43. 如申請專利範圍第 15 或 21 項之方法，其中涉及熱交換之觸媒反應為支鏈醇的裂解反應。
44. 如申請專利範圍第 43 項之方法，其中支鏈醇具有 3 至 7 個碳原子。
45. 如申請專利範圍第 43 項之方法，其中裂解反應是在溫度低於 300°C 且壓力在 0.2 至 3.0 MPa 的範圍內進行。
46. 如申請專利範圍第 15、16 或 21 項之方法，其中較高管板上方之觸媒的最小高度為至少 10 毫米。
47. 如申請專利範圍第 46 項之方法，其中較高管板上方之觸媒的最小高度為至少 50 毫米。
48. 如申請專利範圍第 15 或 16 或 21 項之方法，其中由較低管板到分配器的最小距離超過 10 毫米。
49. 一種如申請專利範圍第 1 至 14 項中至少一項之反應器在涉及熱交換的觸媒反應之用途。
50. 如申請專利範圍第 49 項之用途，其中涉及熱交換的反應為支鏈烯烴和直鏈醇的醚化反應。
51. 如申請專利範圍第 49 項之用途，其中涉及熱交換的反應

2014年12月22日 修正頁(本)

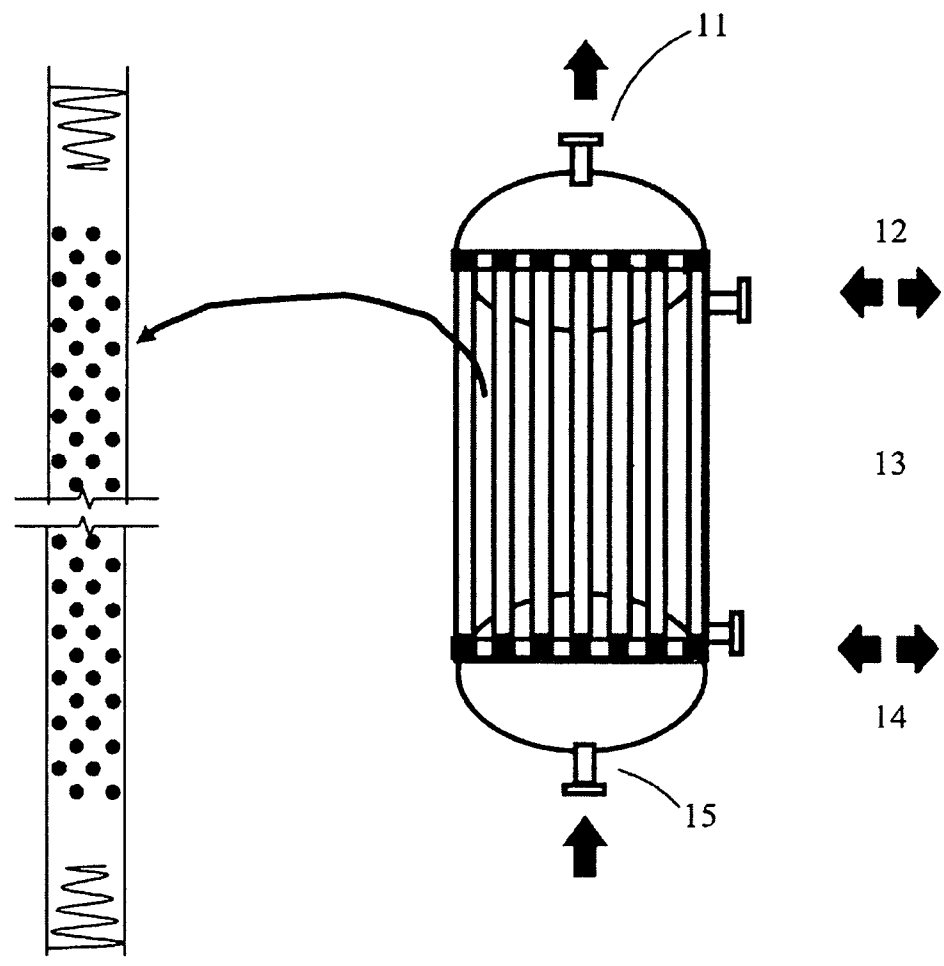
為支鏈烯烴的二聚合反應。

52. 如申請專利範圍第49項之用途，其中涉及熱交換的反應為烷基醚的裂解反應。
53. 如申請專利範圍第49項之用途，其中涉及熱交換的反應為支鏈醇的裂解反應。
54. 一種管狀反應器，用於涉及熱交換的觸媒反應，基本上係由垂直管束交換器所構成，其中的管子含有觸媒，每一個通道側具有反應物、觸媒和熱交換液體的入口和出口噴嘴，其特徵在於：它具有一或多個位於反應器下半部較低管板外側的金屬擔體，其係用來支撐觸媒，但在該管子中並無用於該觸媒的金屬支撐裝置，使得相同的觸媒不僅是包含在管束的管子中，同時也在該較低管板外側的下半部還有在較高管板外側的上半部內。

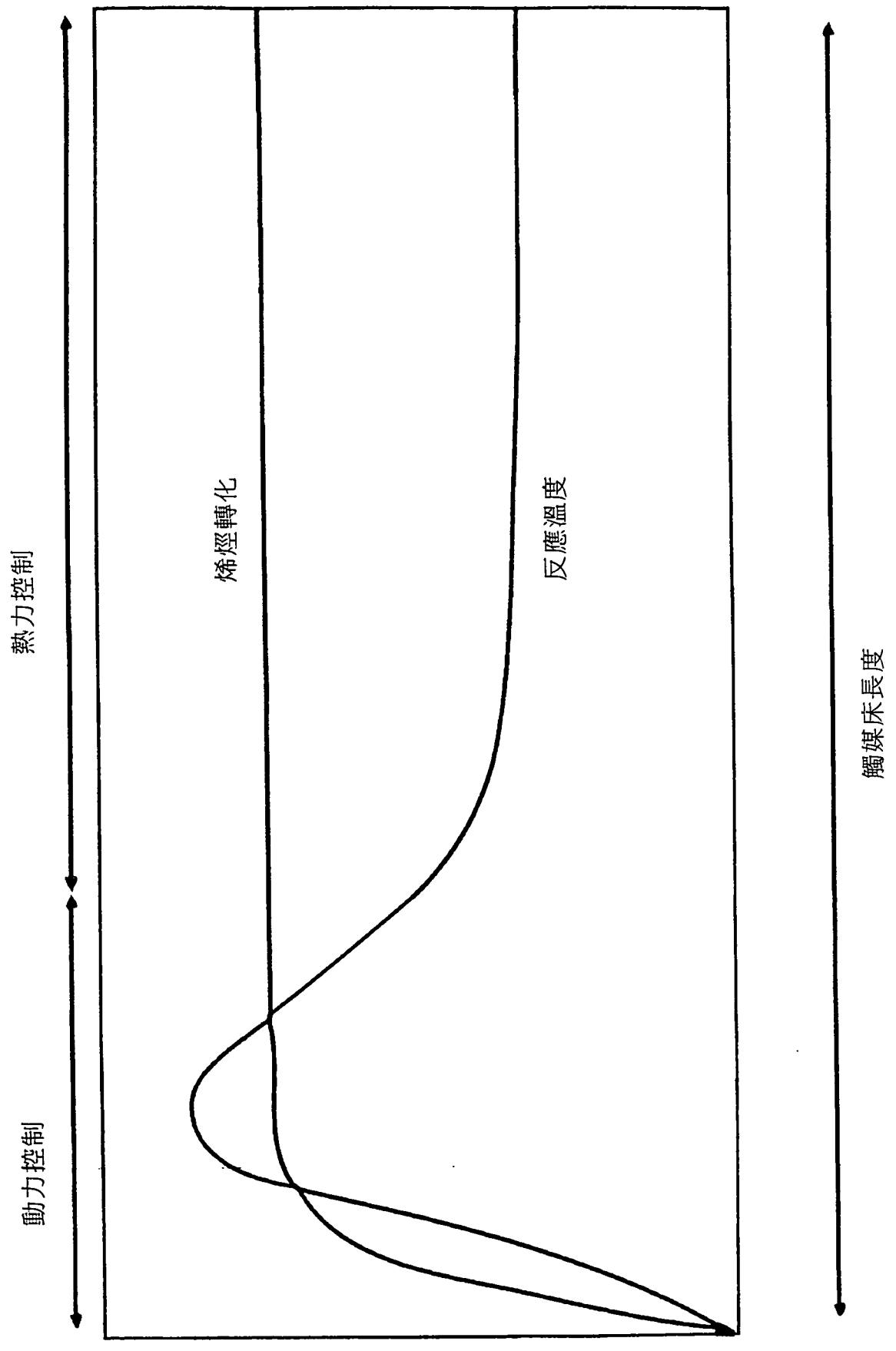
104年2月24日 修正頁(案)
對線

十一、圖式：

第 1 圖

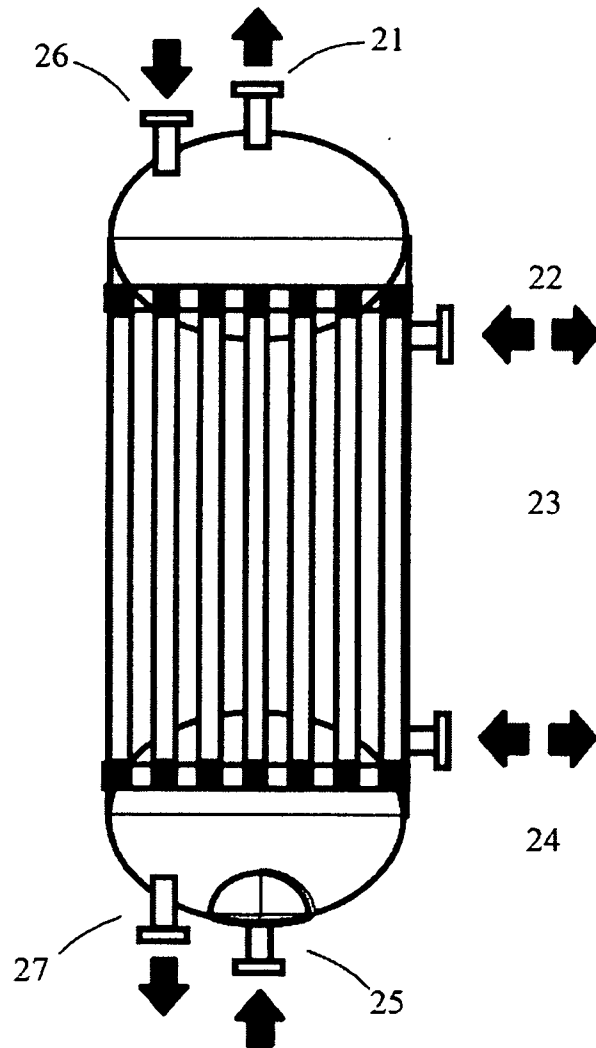


第 2 圖

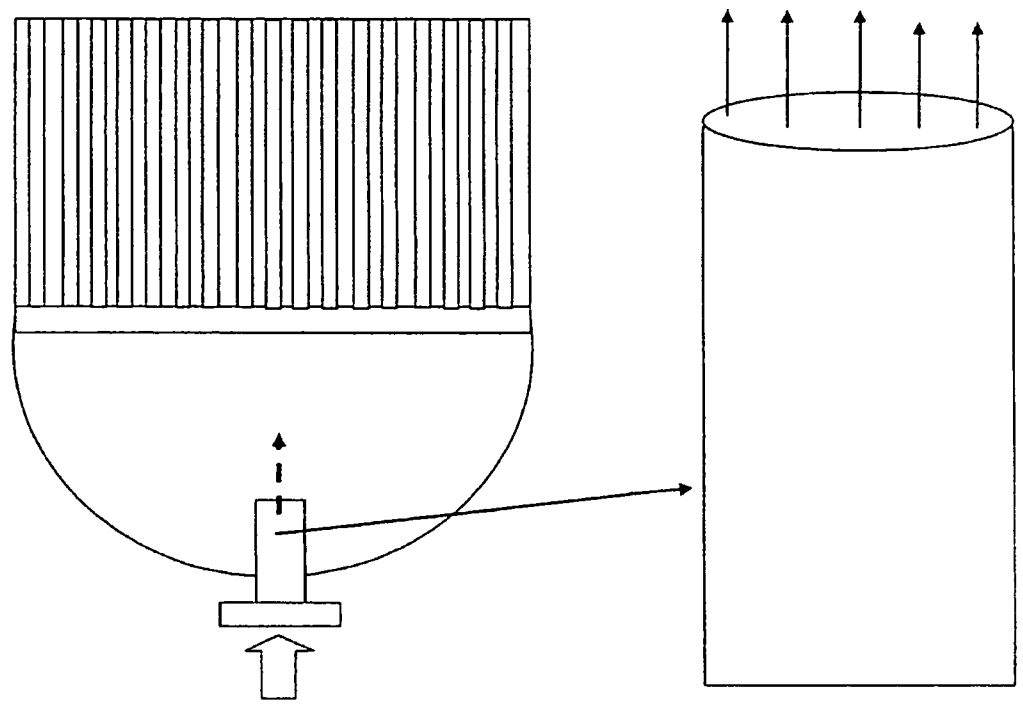


10
修正頁(來)
第 3 圖

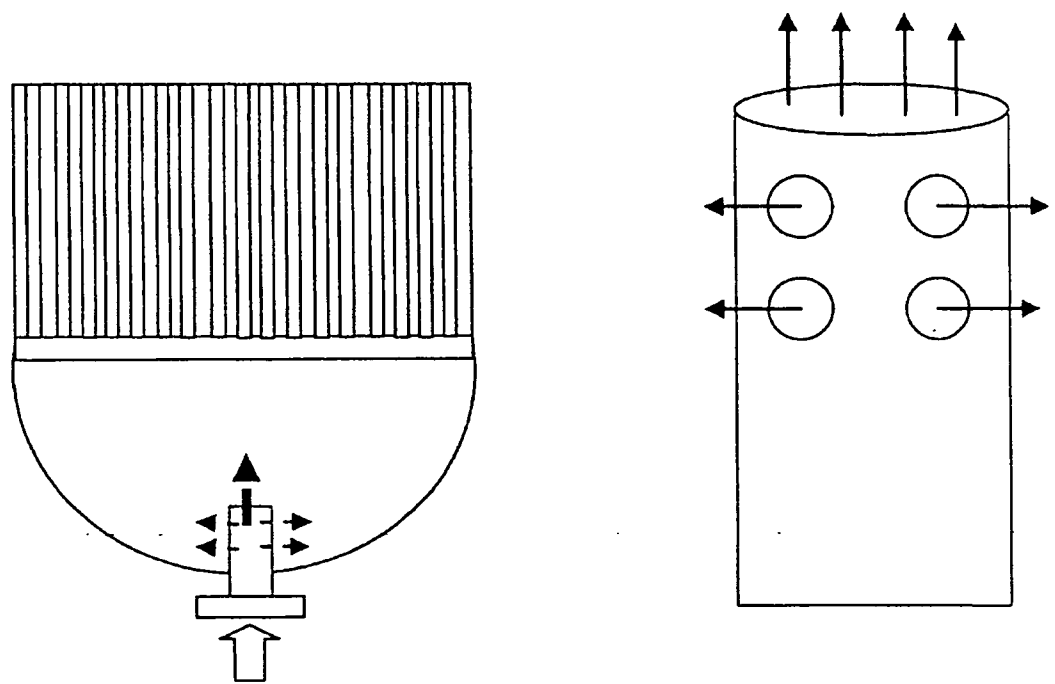
第 3 圖



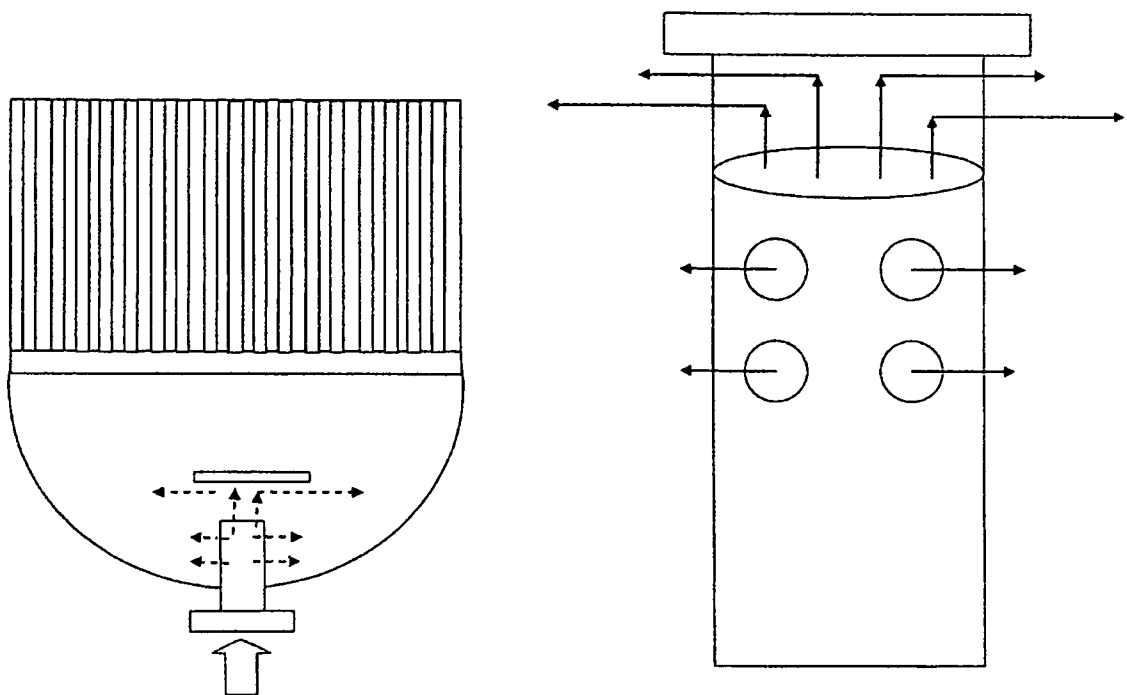
第 4 圖



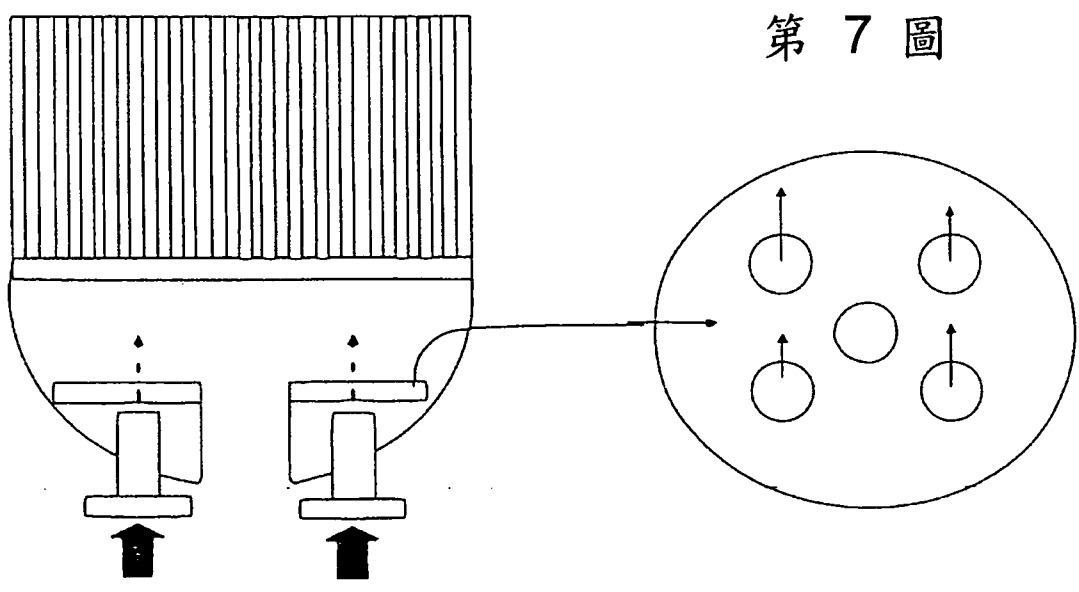
第 5 圖



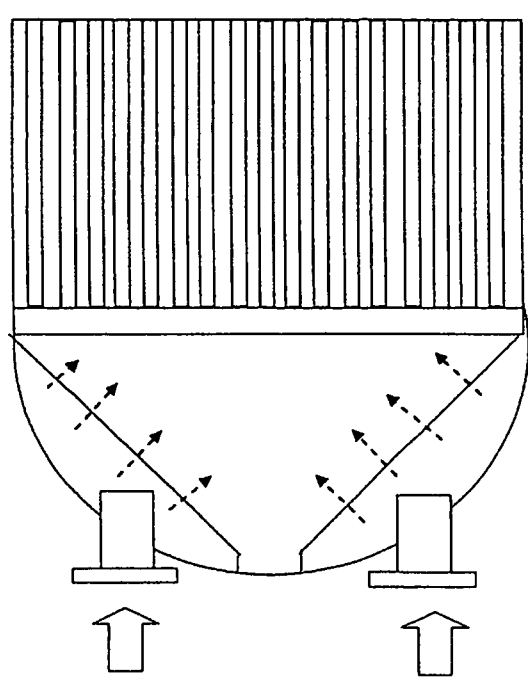
第 6 圖



第 7 圖



第 8 圖



第 9 圖

