

387877

申請日期： 87.12.4

案號： 87120157

類別：

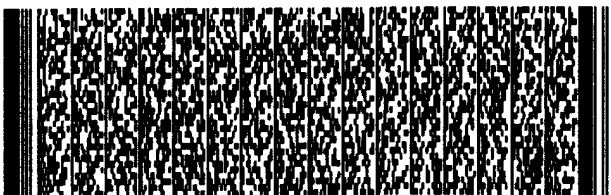
107c 6/02

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

387877

一、 發明名稱	中文	丙烯之製法
	英文	Production of Propylene
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 珍-皮埃爾. 達思 2. 盧可. 德洛姆 3. 雅克-佛朗哥斯. 格魯特詹斯 4. 澤維爾. 范黑雷
	姓名 (英文)	1. Jean-Pierre DATH 2. Luc DELORME 3. Jacques-Francois GROOTJANS 4. Xavier VANHAEREN
	國籍	1. 比利時 2. 比利時 3. 比利時 4. 比利時
	住、居所	1. 比利時貝萊爾市阿塞街53號 2. 比利時滑鐵盧市佩蒂錢普斯大道10號 3. 比利時利夫達爾市尼里勒汀偉格39號 4. 比利時根瓦市舊奇明赫伯63號
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 菲納研究公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. FINA RESEARCH S. A.
	國籍	1. 比利時
	住、居所 (事務所)	1. 比利時費盧伊市C工業區
	代表人 姓名 (中文)	1. M. 拉厄福斯 2. P. 布魯伊蘭特斯
	代表人 姓名 (英文)	1. M. Roufosse 2. P. Bruylants



387877

申請日期：

案號：

類別：

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中 文	
	英 文	
二、 發明人	姓 名 (中文)	5. 沃爾特. 弗米雷
	姓 名 (英文)	5. Walter VERMEIREN
	國 籍	5. 比利時
	住、居所	5. 比利時豪薩倫市溫寧斯特拉特4號
三、 申請人	姓 名 (名稱) (中文)	
	姓 名 (名稱) (英文)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代表人 姓 名 (中文)	
	代表人 姓 名 (英文)	



本案已向

國(地區)申請專利

申請日期

案號

主張優先權

歐洲專利機構 EP

1997/12/05 97121389.7

無

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



五、發明說明 (1)

本發明係關於一種由烯烴系進料生產丙烯之方法。

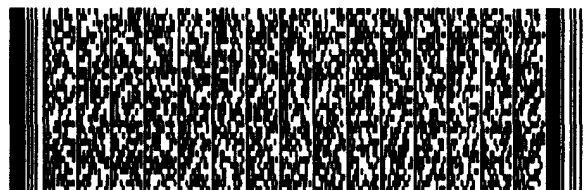
業界已知使用沸石將長鏈鏈烷烴轉成較輕質產物，例如用於石蠟進料之催化脫蠟。雖然並非脫蠟目的，但至少部分鏈烷烴系烴類被轉成烯烴類。已知此種方法使用結晶矽酸鹽類例如MFI型，三字母標示"MFI"表示如國際沸石協會結構委員會確立之特殊結晶性矽酸鹽結構。MFI型結晶性矽酸鹽之例為合成沸石ZSM-5及矽酸鹽及其它MFI型結晶性矽酸鹽為業界已知。

揭示一種由烯烴進料利用結晶性矽酸鹽觸媒特別ZSM-5去除直鏈鏈烷烴類及微分支鏈鏈烷烴類之脫蠟方法。US-A-4247388也揭示一種使用ZSM-5型結晶性矽酸鹽對石蠟及合成烴進料進行催化加氫脫蠟之方法。類似脫蠟法揭示於US-A-4284529及US-A-5614079。觸媒為結晶性鋁矽酸鹽類，前述先前技術參考文獻揭示使用廣泛Si/Al比及對揭示的脫蠟法使用不同反應條件。

GB-A-2185753揭示使用矽氧微晶觸媒脫蠟烴進料。US-A-4394251揭示以具有含鋁外殼的結晶性矽酸鹽粒子轉化烴。

業界也顯示將含直鏈及/或微分支鏈烴類之烴進料特別鏈烷烴選擇性轉化成含顯著量烯烴類之低分子量產物混合物。轉化係經由進料接觸稱作矽氧微晶之結晶性矽酸鹽進行，揭示於GB-A-2075045，US-A-4401555及US-A-4309276。矽氧微晶揭示於US-A-4061724。

矽氧微晶觸媒存在有不等矽/原子比及不同結晶型。



五、發明說明 (2)

Cosden 技術公司之EP-A-0146524及0146525揭示含單斜晶系對稱之矽氧微晶類型之結晶性矽氧類及其製法。此等矽酸鹽具有矽對鋁之原子比大於80。

WO-A-97/04871揭示以水蒸氣處理中孔沸石接著以酸性溶液處理，俾便改良沸石用於催化裂解之丁烯選擇性。

報告名稱"Dealumination of HZSM-5:Effect of steaming on acidity and aromatization activity", de Lucas et al, Applied Catalysis A: General 154 1997 221-240, published by Elsevier Science B.V. 揭示丙酮/正丁醇混合物於此種脫鋁化沸石轉成烴類。

又由US-A-4171257已知使用結性矽酸鹽觸媒如ZSM-5脫蠟石油餾出物而生產輕質烯烴餾分，如C₃至C₄烯烴餾分。典型反應器溫度達約500℃，反應器採用低烴分壓，其有利於石油餾出物轉成丙烯。脫蠟裂解鏈烷烴鏈結果導致進料餾出物黏度下降，但也由裂解鏈烷烴類生產少量烯烴類。

EP-A-0305720揭示藉催化轉化烴類生產氣態烯烴類。EP-B-0347003揭示將含烴進料轉成輕質烯烴之方法。WO-A-90/11338揭示將C₂-C₁₂鏈烷烴烯烴類轉成石油化學進料特別C₂至C₄烯烴類之方法。US-A-5043522及EP-A-0395345揭示由含4或以上個碳原子之鏈烷烴生產烯烴類。EP-A-0511013揭示使用含磷及H-ZSM-5之水蒸氣活化觸媒由烴類生產烯烴類。US-A-4810356揭示藉矽氧微晶觸媒脫蠟處理瓦斯油類之方法。GB-A-2156845揭示由丙烯或含丙烯之烴

五、發明說明 (3)

類混合物生產異丁烯。GB-A-2159833 揭示經由催化裂解輕質餾出物生產異丁烯。

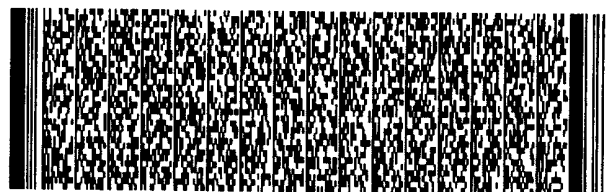
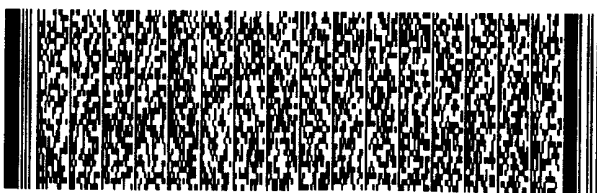
業界已知用於前文舉例說明之結晶性矽酸鹽類，長鏈烯烴傾向於比對應長鏈鏈烷烴更快速裂解。

又已知當使用結晶性矽酸鹽作為鏈烷烴轉成烯烴之觸媒時，此種轉化隨著時間之進行不穩定。轉化速率隨著汽蒸時間的增加而下降，其原因為形成焦炭(碳)沈積於觸媒上。

此等已知方法用於將重質鏈烷烴分子裂解成為較輕質分子。但當預定生產丙烯時，不僅產率低，同時結晶性矽酸鹽觸媒穩定度也低。例如於FCC單元，典型丙烯輸出為3.5 wt%。丙烯輸出可增進至約7-8wt%丙烯來自FCC單元，改良方法係經由引進已知ZSM-5觸媒至FCC單元而由接受裂解的進料中的烴進料"擠壓"出更多量丙烯。此種產率的增加不僅相當小，同時ZSM-5觸媒之FCC單元之穩定性低。

丙烯特別用於製造聚丙烯之需求量增高。

石化業目前面對由於丙烯衍生物特別聚丙烯增長結果造成丙烯利用性之重大擠壓。傳統提高丙烯生產之方法未盡滿意。例如其它可生產乙烯多於丙烯兩倍之石腦油汽蒸裂解單元是丙烯獲得上之昂貴方式，原因為進料昂貴且資本投資極高。石腦油與進料一起競爭汽蒸裂解器，原因為石腦油乃精煉業生產汽油的基礎。丙烷去氫化可得高產率丙烯，但進料(丙烷)僅於一年中有限期間具有成本效益，因而使該方法昂貴且限制丙烯的生產。丙烯係以相對低產率



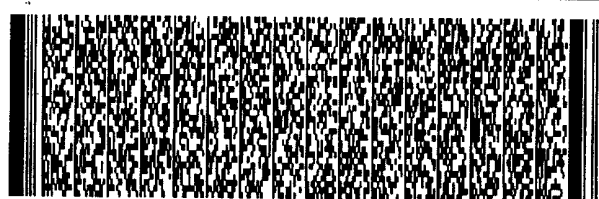
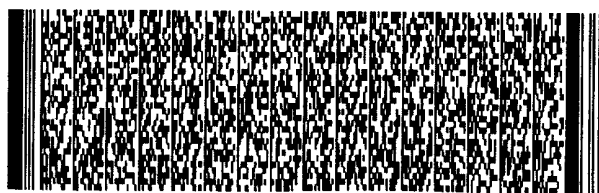
五、發明說明 (4)

得自FCC單元，但產率的增高證實昂貴且有限。又另一種稱作複分解或歧化途徑，可由乙烯及丁烯生產丙烯。經常此種技術組合汽蒸裂解器昂貴，原因為其使用乙烯作為進料而乙烯至少與丙烯同等昂貴。

如此需要有一種高產率之丙烯製法，其方便整合於煉油廠或石化廠，利用市場上較為廉價的進料(於市場上少有替代品)。

它方面，MFI型結晶性矽酸鹽亦為眾所周知之烯烴寡聚合用觸媒。例如EP-A-0031675揭示以觸媒如ZSM-5將含烯烴混合物轉成汽油。業界人士顯然易知，寡聚合反應之工作條件與裂解顯然不同。典型寡聚合反應器中溫度不超過400℃，高壓有利於寡聚合反應。

GB-A-2156844揭示以矽氧微晶作為觸媒異構化烯烴之方法。US-A-4579989揭示以矽氧微晶觸媒將烯烴轉成更高分子量烴類。US-A-4746762揭示以結晶性矽酸鹽觸媒升級輕質烯烴而生產富含C₅+之烴類。US-5-5004852揭示將烯烴轉成高級辛烷汽油之二階段式方法，其中於第一階段，烯烴被寡聚合成為C₅+烯烴。US-A-5171331揭示一種以中孔大小含矽結晶性分子篩觸媒如矽氧微晶、鹵素穩定化矽氧微晶或沸石寡聚合含C₂-C₆烯烴進料之生產汽油之方法。US-A-4414423揭示一種由通常氣態烴類製備高沸烴類之多步驟式方法，第一步驟包含進給通常氣態烴類於中孔大小含矽結晶性分子篩觸媒。US-A-4417088揭示以矽氧微晶二聚合及三聚合高碳烯烴類。US-A-4417086揭示以矽氧微晶寡



五、發明說明 (5)

聚合烯烴類之方法。GB-A-2106131及GB-A-2106132揭示以觸媒如沸石或矽氧微晶寡聚合烯烴類而生產高沸烴類。

GB-A-2106533揭示以沸石或矽氧微晶寡聚合氣態烯烴類。

本發明之目的係提供一種使用存在於煉油廠及石化廠之較低價值烯烴類作為製程進料之方法，該方法與前述先前技術方法相反，係催化轉化烯烴類成為較輕質烯烴類，及特別丙烯。

本發明之另一目的係提供一種生產具有高丙烯產率及純度之方法。

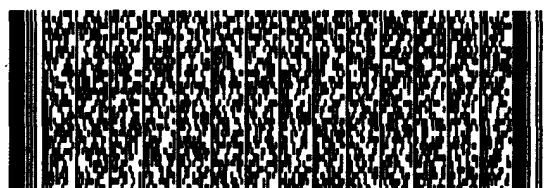
本發明之又一目的係提供此種方法其可生產含丙烯流出流，其中極為富含丙烯且至少屬於化學品級品質。

本發明之又一目的係提供一種生產隨時間之經過具有穩定丙烯轉化率及穩定產物分布之丙烯之方法。

本發明之又一目的係提供一種基於烯烴對丙烯具高產率，而與烯烴系進料來源及組成無關之烯烴系進料之轉化方法。

本發明提供一種由含一或多種 C_4 或以上烯烴類之烯烴系進料之生產丙烯之方法，該方法包含烯烴系進料接觸具有矽/鋁原子比至少約180之MFI型觸媒而生產含丙烯之流出流，基於烯烴之丙烯產率係占進料之烯烴系含量之30至50%。

如此本發明提供一種方法其中來自煉油廠及石化廠之富含烯烴之烴流(產物)選擇性裂解，不僅成為輕質烴類同時也裂解成丙烯。較佳具體例中，富含烯烴進料可於汽蒸/



五、發明說明 (6)

脫鋁處理後通過具有特定Si/Al原子比為180至1000之結晶性矽酸鹽觸媒。另外，富含烯烴進料可通過ZSM-5型市售催化劑，其已經使用有機模版藉結晶化製備，及未曾接受任何隨後之汽蒸或脫鋁製程，觸媒具有矽/鋁原子比為300至1000。進料可於500至600℃溫度，0.1至2巴烯烴分壓及10至30h⁻¹ LHSV通過觸媒獲得至少30至50%丙烯，係以進料之烯烴含量為基準。

本說明書中，"矽/鋁原子比"一詞意圖表示總材料之Si/Al原子比，其可藉化學分析決定。特別用於結晶性矽酸鹽材料，所述Si/Al比不僅適用於結晶性矽酸鹽之Si/Al架構，同時也適用於整體材料。

矽/鋁原子比大於約180。即使矽/鋁原子比小於約180，由於富含烯烴進料之催化裂解結果，輕質烯烴特別丙烯產率大於先前技術方法。進料可未稀釋或以惰性氣體如氮氣稀釋。後述例中，進料之絕對壓力構成惰性氣體之烴進料分壓。

現在將參照附圖舉例說明本發明之各方面之進一步細節。附圖中：

圖1及2為線圖顯示根據本發明實例及根據比較例，各種產物包括丙烯產率與催化裂解製程時間之關係；

圖3至6顯示對使用不同製程步驟及不同黏結劑製造的觸媒，丙烯及其它之產率與時間之關係；

圖7及8對於催化裂解前，曾經及未曾接受初步二烯氫化步驟之進料，顯示丙烯等之產率與時間之關係；及

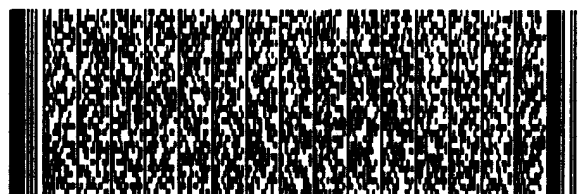
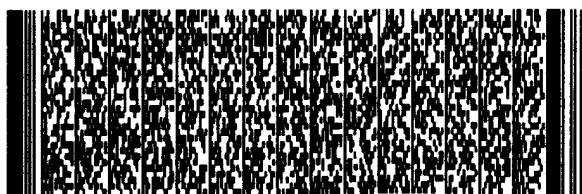


五、發明說明 (7)

圖9顯示本發明之選擇性催化裂解方法中，烯烴進料轉化量，丙烯產率，與其它成分之和及矽/鋁原子比之關係。

根據本發明，烯烴裂解表示烴流之烯烴類被裂解成為輕質烯烴類及選擇性成為丙烯。進料及流出流較佳具有大致相等烯烴含量重量比。典型流出流之烯烴含量係於占進料之烯烴含量之 $\pm 15\text{wt}\%$ ，及更佳 $\pm 10\text{wt}\%$ 以內。進料包含任一種含烯烴之烴流，但須含有一或多種 C_4 或以上之烯烴類。進料典型含10至100wt%烯烴類，此外進料可未經稀釋或以稀釋劑稀釋，稀釋劑選擇性包括非烯烴系烴。特別，含烯烴進料可為含 C_4 至 C_{10} ，及更佳 C_4 至 C_6 範圍之正烯烴及分支烯烴之烴混合物，選擇性為與正及分支鏈烷烴及/或 C_4 至 C_{10} 之碳範圍之芳族化合物之混合物。典型含烯烴流具有沸點為約 -15 至約 180°C

本發明之特佳具體例中，烴進料包含得自煉油廠及汽蒸裂解單元之 C_4 混合物。此種汽蒸裂解單元裂解多種進料，包括乙烷，丙烷，丁烷，石腦油，瓦斯油，燃料油等。最特別，烴進料包含於原油煉油廠得自流化床催化裂解(FCC)單元之 C_4 餾分，該煉油廠係用於將重油轉成汽油及較輕質產物。典型得自FCC單元之 C_4 餾分包含約50wt%烯烴。另外，烴進料包含得自原油煉油廠之一單元之 C_4 餾分，用於生產甲基第三丁基醚(MTBE)，MTBE係由甲醇及異丁烯製備。再度此種得自MTBE單元之 C_4 餾分典型包含約50wt%烯烴。此等 C_4 餾分係於FCC或MTBE單元出口分餾。烴



五、發明說明 (8)

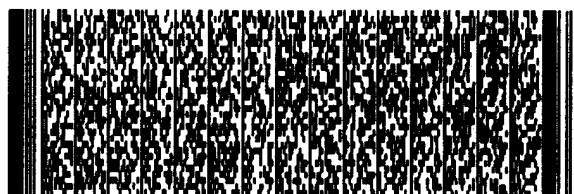
進料又含得自石化廠之石腦油汽蒸裂解單元之 C_4 餾分，其中石腦油包含沸點於約15至180℃範圍之 C_5 至 C_9 物種，經汽蒸裂解而生產包括 C_4 餾分等。此種 C_4 餾分典型包含以重量計，40至50% 1,3-丁二烯，約25%異丁烯，約15%丁烯(呈丁-1-烯及/或丁-2-烯形式)及約10%正丁烷及/或異丁烷。含烯烴之烴進料也包含於丁烯萃取後(殘油1)或丁二烯氫化後得自汽蒸裂解單元之 C_4 餾分。

進料又另可包含富含氫化丁二烯 C_4 餾分，典型含有大於50wt% C_4 作為烯烴。另外，烴進料包含石化廠生產的純烯烴進料。

含烯烴進料進一步包含輕質裂解石腦油(LCN)(亦稱輕質催化裂解醇(LCCS))或得自汽蒸裂解器之 C_5 餾分或輕質裂解石腦油，輕質裂解石腦油係於原油煉油廠由前述FCC單元之流出流分餾獲得，如前述。兩種進料皆含有烯烴類。含烯烴進料另可包含得自此種FCC單元之中度裂解石腦油，或得自減黏裂解單元之減黏裂解石腦油用於處理原油煉油之真空蒸餾單元殘餘物。

含烯烴進料也包含一或多種前述進料之混合物。

根據本發明之較佳方法，使用 C_5 餾分作為含烯烴之烴進料特別優異，原因為由有煉油生產之汽油去除 C_5 物種。原因為汽油內存在有 C_5 會增加臭氧的可能，如此增高所得汽油之石化活性。以使用輕質裂解石腦油作為含烯烴進料為例，剩餘石油餾分之烯烴含量減少，因而降低蒸氣壓，也降低汽油之石化活性。

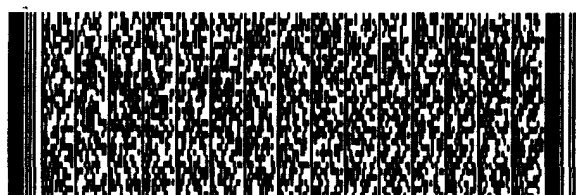
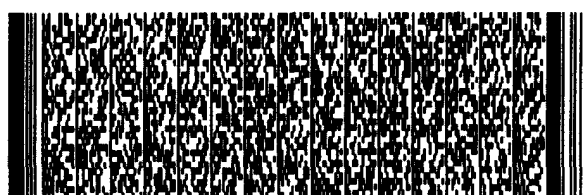


五、發明說明 (9)

當根據本發明轉化輕質裂解石腦油時，可產生 C_2 至 C_4 烯烴。 C_4 餾分極為富含烯烴，特別異丁烯，此乃MTBE單元之感興趣的進料。當轉化 C_4 餾分時，一方面生產 C_2 至 C_3 烯烴，它方面生產主要含異烯烴之 C_5 至 C_6 烯烴。剩餘 C_4 餾分富含丁烷類，特別異丁烷；其乃煉油烷化單元之感興趣進料，其中用於石油之烷酸鹽係由 C_3 及 C_5 進料混合物生產。主要含異烯烴之 C_5 至 C_6 餾分為生產第三戊基甲基醚(TAME)之令人感興趣的進料。

出乎意外地，發明人發現根據本發明方法，烯烴進料可選擇性轉化而再分配進料之烯烴含量於所得流出流。觸媒及製程條件經選擇，而使該方法基於烯烴對丙烯獲得特殊產率。特別觸媒及製程條件經選擇而使該方法基於烯烴對丙烯具有同等高產率，而與烯烴系進料之來源無關，例如來自FCC單元之 C_4 餾分，來自MTBE單元之 C_4 餾分，輕質裂解石腦油或來自輕質裂解石腦油之 C_5 餾分等。基於先前技術，此乃相當出乎意外者。基於烯烴之丙烯產率占進料之烯烴含量為30至50%。特定烯烴之基於烯烴之產率定義為流出流中該烯烴重量除以最初總烯烴含量重量比。例如對含50wt%烯烴進料而言，若流出流含有20wt%丙烯，則丙烯之基於烯烴產率為40%。此乃與該產物之實際產率相對，實際產率定義為所得產物重量除以進料重量。進料所含鏈烷烴類及芳族化合物類也根據本發明之較佳態樣略為轉化。

根據本發明之較佳態樣，烯烴裂解用觸媒包含矽氧微晶



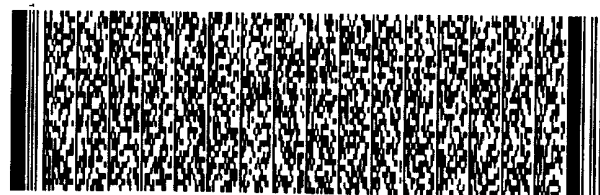
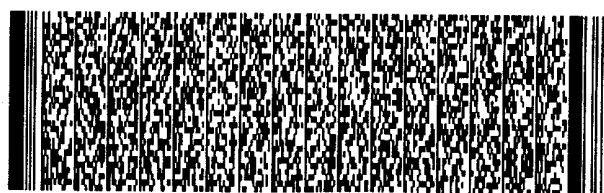
五、發明說明 (10)

類型或ZSM-5類型之結晶性矽酸鹽，其又屬於結晶性矽酸鹽之FMI族。

較佳結晶性矽酸鹽具有由十氧環及高矽/鋁原子比界定之孔隙或通道。

結晶性矽酸鹽為基於 XO_4 四面體利用共享氧原子彼此鍵聯架構之微孔結晶性無機聚合物，此處X可為三價(如Al, B, ...)或四價(例如Ge, Si...)。結晶性矽酸鹽之晶體結構係由特定順序定義，其中四面體單元網路鍵聯在一起。結晶性矽酸鹽之孔隙開口大小係由需要形成孔隙之四面體單位數目，或另外氧原子數目及存在於孔隙之陽離子性質決定。其具有下列性質之獨特組合：高內表面積；含一或多分立尺寸之均勻孔隙；離子交換性；良好熱安定性；及有機化合物吸附能力。因結晶性矽酸鹽孔隙大小類似多種實際感興趣的有機分子，故可控制反應物及產物之進出，結果導致催化反應之特殊選擇性。具MFI結構之結晶性矽酸鹽具有雙向交叉孔隙系統，具有如下孔隙直徑：沿[010]之筆直通道：0.53-0.56nm，及沿[100]之彎曲通道：0.51-0.55nm。

結晶性矽酸鹽觸媒具有結構及化學性質，且於特殊反應條件下反應使用，因而方便進行催化裂解。不同反應路徑出現於觸媒上。於較佳製程條件下，入口溫度約500至600℃，及更佳520至600℃，又更佳540至580℃，及烯烴分壓為0.1至2巴，最佳約大氣壓，方便達成進料之烯烴雙鍵移位，結果獲得雙鍵異構化反應。此外，異構化反應傾向於



五、發明說明 (11)

達成熱力學平衡。丙烯例如可直接由己烯或重質烯烴進料之催化裂解生產。烯烴系催化裂解需了解包含可透過鍵斷裂產生更短分子之方法。

觸媒具有高矽/鋁原子比，亦即至少約180，較佳約180至1000，較佳大於約200，又更佳大於約300，藉此觸媒具有相對低酸度。氫轉移反應係與觸媒之酸位置強度及密度有直接關係，此種反應較佳被壓抑而於烯烴轉化過程避免形成焦炭，否則可能降低觸媒隨時間經過之穩定性。此種氫轉移反應傾向於生產飽和產物，如鏈烷烴類，中度不穩定二烯類及環烯烴類，及芳族化合物類，其中任一者皆不利於裂解成為輕質烯烴。環烯烴類為芳族化合物前驅物，特別於固體酸亦即酸性固體觸媒存在下為仿焦炭分子。觸媒酸性可由觸媒接觸氫氣其吸附於觸媒酸位置，隨後於升高溫度使鉍解吸附後，藉差異熱重分析測量觸媒上之殘氫量測定。較佳矽/鋁比為180至1000，及最佳300至500。

本發明之特點之一為使用此種高矽/鋁比於結晶性矽酸鹽觸媒，無論來源及烯烴系進料組成如何，可達成穩定烯烴轉化率，具有基於烯烴之高丙烯產率為30至50%。如此高比可降低觸媒酸度，藉此提高觸媒穩定性。

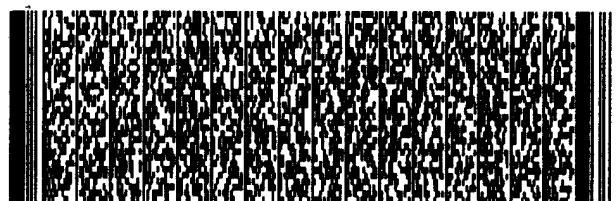
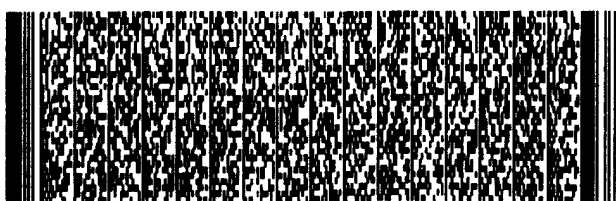
根據本發明之較佳態樣，具有高矽/鋁原子比可用於本發明之催化裂解方法之觸媒可藉由從市售矽氧微晶去除鋁製備。典型市售矽氧微晶具有矽/鋁原子比約120。根據本發明，市售矽氧微晶可藉汽蒸方法修改，該方法減少結晶性矽酸鹽主幹的四面體鋁，及將鋁原子轉成四面體鋁成不

五、發明說明 (12)

定形鋁氧形式。雖然於汽蒸步驟，鋁原子係以化學方式由結晶性矽酸鹽主幹結構去除而形成鋁氧粒子，但此等粒子造成主幹孔隙或通道的部分阻塞，如此抑制本發明之烯烴裂解方法。因此，於汽蒸步驟後，結晶性矽酸鹽接受萃取步驟，其中不定形鋁氧由孔隙去除，微孔隙容積至少部分回復。藉滲濾步驟，經由形成水溶性鋁錯合物而由孔隙物理性去除不定形鋁氧，獲得結晶性矽酸鹽脫鋁的總效果。如此降低觸媒酸度，因而減少氫轉移反應出現於裂解過程。較佳具體例中，主幹之矽/鋁比藉此方法增至至少約180，較佳約180至1000，更佳至少200，又更佳至少300，及最佳約480之值。

根據本發明之替代較佳態樣，觸媒為市售ZSM-5型觸媒（例如ZSM-5型觸媒可以商品名ZEOCAT P2-2得自瑞士CU Chemie Ueticon AG公司）具有矽/鋁原子比至少300，及較佳300至1000。

結晶性矽酸鹽亦即矽氧微晶觸媒混合黏結劑，較佳無機黏結劑及成形為預定形狀例如丸粒。黏結劑經選擇可耐受觸媒製程使用的溫度及其它條件，及隨後烯烴之催化裂解過程。黏結劑為無機材料選自黏土類，矽氧，金屬氧化物如 ZrO_2 及/或金屬，或凝膠包括矽氧與金屬氧化物之混合物。黏結劑較佳不含鋁氧。若合併結晶性矽酸鹽使用黏結劑本身具有催化活性，則可能改變觸媒之轉化率及/或選擇性。對黏結劑無活性材料適合用作稀釋劑來控制轉化量，故可經濟有序地獲得產物，而無需採用其它手段來控



五、發明說明 (13)

制反應速率。希望提供具有良好抗壓強度之觸媒。原因為於商業上使用時，需要防止觸媒破碎成粉狀材料。此種黏土或氧化物黏結劑通常僅用於改良觸媒之抗壓強度。本發明觸媒之特佳黏結劑包含矽氧。

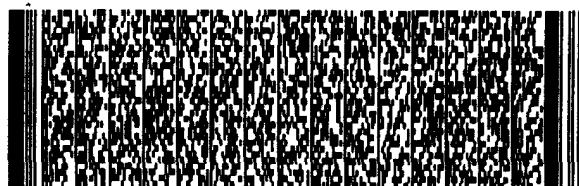
細分結晶性矽酸鹽材料及黏結劑之無機氧化物母料之相對比例可有廣泛變化。典型黏結劑含量係占複合物觸媒之5至95%重量比，更典型20至50%重量比之範圍。此種結晶性矽酸鹽與無機氧化物黏結劑之混合物稱作配方結晶性矽酸鹽。

混合觸媒與黏結劑時，觸媒需配方成丸粒，擠塑成多種形狀，或成形為噴乾粉末。

典型地，黏結劑及結晶性矽酸鹽觸媒係藉擠塑方法混合。此種製程中，黏結劑如矽氧係呈凝膠形式，混合結晶性矽酸鹽觸媒材料，所得混合物擠塑成預定形狀如丸粒。隨後配方妥之結晶性矽酸鹽於空氣或惰性氣體典型於200至900℃溫度燒結1至48小時時間。

黏結劑較佳未含任何鋁化合物例如鋁氧。原因為前述用於本發明之較佳觸媒經脫鋁而提高結晶性矽酸鹽之矽/鋁比。若黏結步驟係於鋁萃取步驟之前進行，則黏結劑存在有鋁氧導致額外過量鋁氧。若含鋁黏結劑係於鋁萃取步驟後混合結晶性矽酸鹽觸媒，則造成觸媒再度鋁化。黏結劑存在有鋁氧，傾向於降低觸媒之烯烴選擇性，及降低觸媒隨時間之經過之穩定性。

此外，觸媒混合黏結劑可於汽蒸步驟及萃取步驟之前或



五、發明說明 (14)

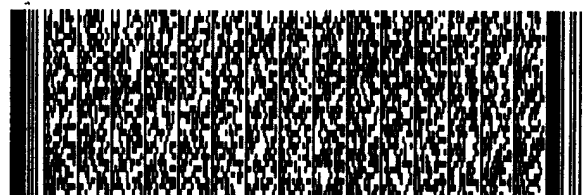
之後進行。

汽蒸處理係於升高溫度，較佳於425至870℃，更佳於540至815℃之範圍，及於大氣壓及水分壓為13至200kpa進行。較佳汽蒸處理係於含5至100%水蒸氣之氣氛下進行。汽蒸處理較佳進行1至200小時，及更佳20至100小時時間。如前述，汽蒸處理傾向於藉由形成鋁氧而降低結晶性矽酸鹽主幹內的四面體鋁含量。

汽蒸處理後，進行萃取過程俾便藉滲濾將觸媒脫鋁。鋁較佳藉錯合劑其傾向於與鋁氧形成可溶性錯合物，而由矽氧微晶中萃取去除鋁。錯合劑較佳為水溶液。錯合劑包含有機酸如檸檬酸，甲酸，草酸，酒石酸，丙二酸，丁二酸，戊二酸，己二酸，馬來酸，酞酸，間酞酸，反丁烯二酸，腈基三乙酸，羥伸乙基二胺三乙酸，伸乙基二胺四乙酸，三氯乙酸，三氟乙酸或此等酸之鹽(如鈉鹽)或兩種或多種酸或鹽之混合物。鋁錯合劑較佳與鋁形成水溶性錯合物，特別去除於汽蒸處理步驟由矽氧微晶形成的鋁氧。特佳錯合劑包含胺，較佳伸乙基二胺四乙酸(EDTA)或其鹽，特別鈉鹽。

脫鋁步驟後，觸媒經煅燒，例如於400至800℃溫度於大氣壓歷1至10小時時間。

多種較佳本發明觸媒具有高度穩定性，特別可經歷數日例如達10日提供穩定丙烯產率。如此可使烯烴裂解製程連續於二平行"擺動"反應器進行，其中當一反應器操作時，另一反應器進行觸媒再生。本發明觸媒也可再生數次。觸



五、發明說明 (15)

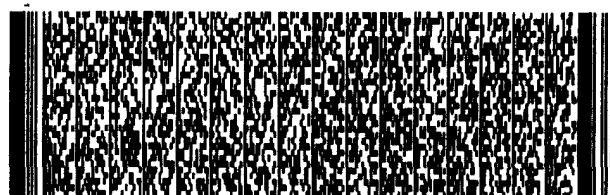
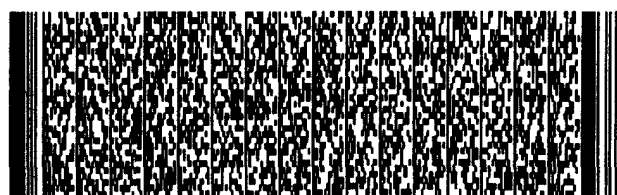
媒之彈性為其可用於裂解多種進料，包括純質或混合物，來自煉油廠或石化廠等不同來源且具有不同組成。

根據本發明之烯烴催化裂解過程中，發明人發現當二烯類存在於含烯烴進料時，二烯類可觸發觸媒之更快速失活化。如此，使觸媒生產預定烯烴如丙烯之基於烯烴之產率於汽蒸時隨著時間的增加而大減。發明人發現當二烯類存在於接受催化裂解之進料時，產生由觸媒上形成的二烯衍生得之樹膠，而其又降低觸媒活性。根據本發明方法希望觸媒隨時間之經過，典型至少10日具有穩定活性。

根據本發明之此一態樣，於烯烴催化裂解前，若含烯烴進料含有二烯類，則進料接受選擇性氫化製程俾便去除二烯類。氫化製程要求控制為防止單烯烴類之飽和。氫化製程較佳包含基於鎳或基於鈀觸媒或其它典型用於第一階段熱解汽油(Pygas)氫化之觸媒。此種基於鎳之觸媒用於C₄餾分時，無法防止單烯烴藉氫化顯著轉成鏈烷烴類。如此，此種基於鈀之觸媒其對二烯氫化具有較高選擇性，較為適合用於C₄餾分。

特佳觸媒為基於鈀之觸媒，例如支載於鋁氧且含0.2-0.8wt%鈀，以觸媒重量為基準。氫化製程較佳於5至50巴，及更佳10至30巴之絕對壓力，及於40至200℃之入口溫度進行。典型氫/二烯重量比至少為1，更佳1至5，及最佳約3。較佳液體每小時空間速度(LHSV)至少為2h⁻¹，更佳2至5h⁻¹。

進料之二烯類較佳經去除，而提供進料之最高二烯含量

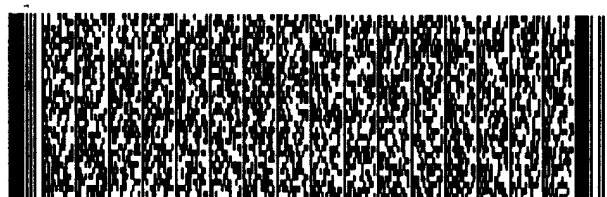
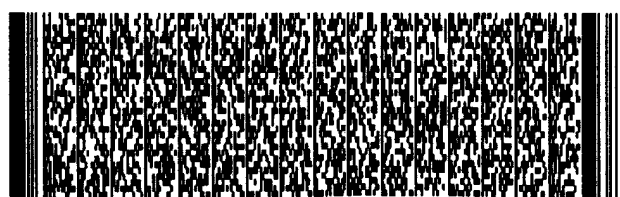


五、發明說明 (16)

約為0.1%重量比，較佳約0.05%重量比，及更佳約0.03%重量比。

催化裂解過程中，製程條件經選擇而提供對丙烯之高度選擇性，隨時間之經過穩定烯烴轉化率，及於流出流之穩定烯烴產物分布。達成此等目標之有利條件係使用觸媒之低酸密度(亦即高Si/Al原子比)結合低壓，高入口溫度及短接觸時間，所有此等製程參數皆交互關聯，提供總體累加效果(例如較高壓可藉又更高入口壓力補償)。製程條件經選擇而不利於氫移轉反應，結果導致形成鏈烷烴，芳族化合物及焦炭前驅物。製程工作條件使用高空間速度，低壓力及高反應溫度。較佳LHSV係於10至30h⁻¹之範圍。烯烴分壓較佳由0.1至2巴，及更佳由0.5至1.5巴。特佳烯烴分壓為大氣壓(亦即1巴)。烴進料較佳於總入口壓力足夠輸送進料通過反應器之壓力進給。烴進料可未經稀釋或稀釋於惰性氣體如氮氣進給。較佳反應器之總絕對壓力為0.5至10巴。發明人發現使用低烯烴分壓例如大氣傾向於降低裂解過程之氫移轉反應發生率，而其又減少傾向於降低觸媒穩定性之焦炭形成的可能性。烯烴類之裂解較佳於進料入口溫度為500至600℃，更佳520至600℃，又更佳540至580℃，及典型約560至570℃進行。

催化裂解過程可於固定床反應器、活動床反應器或流化床反應器進行。典型流化床反應器為用於煉油之流化床催化裂解之FCC之一型反應器。典型活動床反應器為連續催化重整型反應器。如前述，製程可使用一對平行"擺動"反



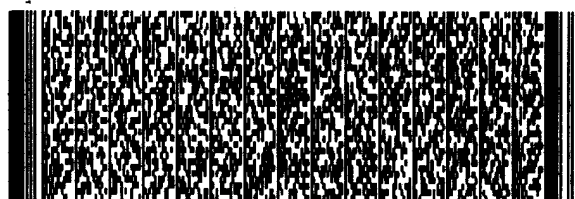
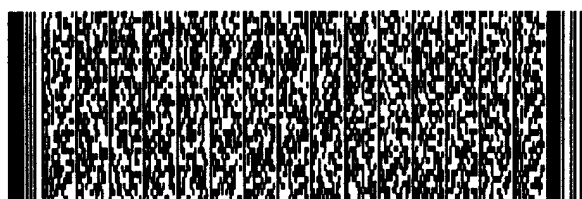
五、發明說明 (17)

應器連續進行。

因觸媒具有長期對烯烴轉化之高穩定性，典型至少約10日，故觸媒之再生頻率低。更特別，觸媒具有超過一年的壽命。

本發明之烯烴裂解過程通常為吸熱。典型由 C_4 進料生產的丙烯傾向於比來自 C_5 或輕質裂解石腦油進料之丙烯生產更少吸熱。例如用於丙烯產率約18.4%之輕質裂解石腦油(參考實例1)，含入為429.9kcal/kg及含出為346.9kcal/kg。 C_5 -exLCN之對應值(參考實例2)為產率16%，含進437.9kcal/kg及含出358.3kcal/kg；而對 C_4 -exMTBE進料(參考實例3)則為產率15.2%含進439.7kcal/kg及含出413.7kcal/kg。典型，反應器係於絕熱條件下操作，最典型條件為進料入口溫度約570℃，烯烴分壓力為大氣壓，及進料之LHSV為約25h⁻¹。因所用特定進料之催化裂解過程為吸熱，故輸出流出流之溫度相對降低。例如對於前述液體裂解石腦油， C_5 -exLCN及 C_4 -exMTBE進料，由於吸熱過程結果典型絕熱 ΔT 分別為109.3，98.5及31.1℃。

如此用於 C_4 烯烴流，於絕熱反應器將出現約30℃之溫降；而對LCN及 C_5 -exLCN流，溫降顯著較高，亦即分別為109及98℃。當兩種進料合併一起進給至反應器時，可能導致選擇性裂解過程之總熱負荷降低。如此攪混 C_4 餾分與 C_5 餾分或輕質裂解石腦油可降低製程之總熱負荷。如此例如若來自MTEB單元之 C_4 餾分組合輕質裂解石腦油而生產複



五、發明說明 (18)

合進料，如此可降低製程之熱負荷，導致需要較少能來製造等量丙烯。

催化裂解過程後，反應器流出流送至分餾器，預定烯烴由流出流中分離。當催化裂解製程用於生產丙烯時，含至少95%丙烯之 C_3 餾分被分離，及隨後純化俾便去除全部污染物例如硫物種，砷等。大於 C_3 之較為重質烯烴可再循環利用。

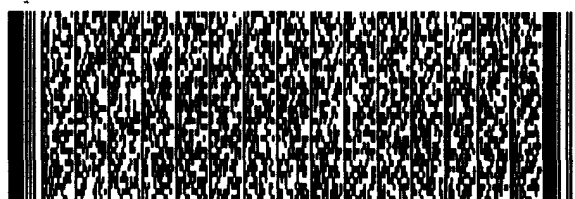
發明人發現使用根據本發明之矽氧微晶觸媒其已經經過汽蒸及萃取，對於觸媒活性受典型存在於進料之含硫-、氮-及氧-化合物減低(亦即中毒)特別具有抗性。

產業進料含有數種雜質其可能影響用於裂解之觸媒，如甲醇， C_4 流之硫醇類及腈類，及輕質裂解石腦油之硫醇類，噻吩類，腈類及胺類。

進行若干試驗而模擬含毒劑之進料，其中1-己烯進料攙雜正丙基胺或丙腈，各自產生100ppm重量比N；2-丙基硫醇或噻吩各自產生100ppm重量比S；及甲醇產生100或2000ppm重量比O。此等攙雜劑就觸媒隨時間之經過之活性而言，不影響觸媒性能。

根據本發明之多種態樣，不僅多種不同烯烴進料可用於裂解過程，同時藉由適當選擇製程條件及使用之特定觸媒，烯烴轉化反應可控制為於所得流出流產生選擇性特定烯烴分布。

例如根據本發明，來自煉油廠或石化廠的富含烯烴流被裂解為丙烯。流出流之輕質餾分，亦即 C_2 及 C_3 餾分含有多



五、發明說明 (19)

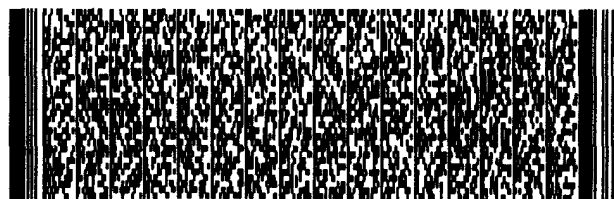
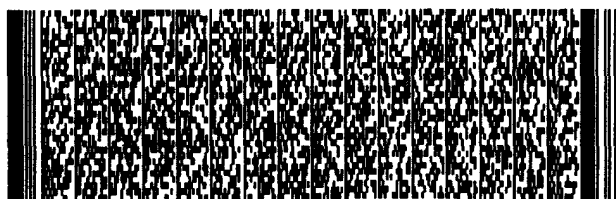
於95%丙烯。此種餾分具有效純度可構成化學品級丙烯進料。發明人發現此製程之丙烯之基於烯烴產率係占含一或多種 C_4 或以上烯烴的進料之烯烴含量之30至50%範圍。製程中，流出流比較進料具有不同烯烴分布，但大致烯烴總含量相等。

本發明之多種態樣可參照下列非限制性實例舉例說明如後。

實例1

本例中，輕質裂解石腦油(LCN)以結晶性矽酸鹽裂解。觸媒為矽氧微晶，以黏結劑配方，黏結劑事先藉加熱(於水蒸氣中)前處理(容後詳述)，使用鋁錯合劑接受脫鋁處理，因而由其中萃取出鋁，及最終煅燒。隨後觸媒用於裂解烴進料之烯烴，藉催化裂解方法生產的流出流大致具有進料至相等烯烴含量。

觸媒前處理中，市面上以商品名S115得自UOP公司分子篩廠(P.O. Box 11486, Linde Driver, Chickasaw, AL 36611, USA)所得矽氧微晶與包含沈澱矽氧之黏結劑共同擠塑為丸粒，黏結劑包含50wt%所得矽氧微晶/黏結劑組合。詳言之，538g沈澱矽氧微晶(市面上以商品名FK500得自德國法蘭克福Degussa AG)混合1000ml蒸餾水。所得料漿藉硝酸調整至pH1，及混合30分鐘時間。隨後520g矽氧微晶S115，15g甘油及45g纖維素乙酸鈉加至料漿。料漿蒸發至獲得糊狀物。糊狀物經擠塑形成2.5mm直徑之圓柱形擠塑產物。擠塑產物於110℃乾燥16小時時間，然後於600℃溫



五、發明說明 (20)

度煅燒10小時時間。隨後所得與黏結劑配方之矽氧微晶觸媒於550℃溫度及大氣壓接受汽蒸。大氣包含72 vol%水蒸氣於氮氣，汽蒸進行48小時時間。隨後145.5g經過汽蒸之觸媒以鋁之錯合物處理，該錯合物包含伸乙基二胺基四乙酸酯(EDTA)於溶液(611 ml)呈其鈉鹽及濃度約為0.05M Na_2EDTA 。溶液回流16小時，然後料漿以水徹底洗滌。然後觸媒於回流條件下於 NH_4Cl (對各100g觸媒為480ml之0.1N溶液)進行離子交換，及最終洗滌，於110℃乾燥，及於400℃煅燒3小時。脫鋁化過程可將矽氧微晶之Si/Al比由初值約220提升至約280之值。

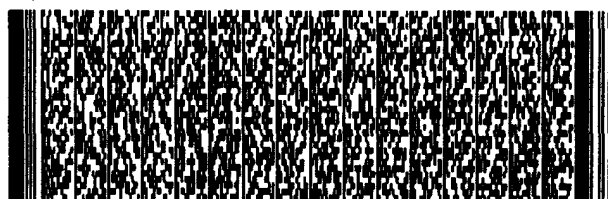
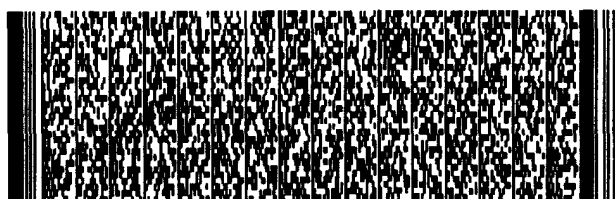
所得矽氧微晶具有單斜晶系結晶結構。

然後觸媒軋碎至粒徑為35-45篩目。

然後觸媒用於裂解輕質裂解石腦油。10ml軋碎觸媒置於反應器管內，及加壓熱至560-570℃溫度。輕質裂解石腦油進料於入口溫度約547℃，出口煙壓力1巴(亦即大氣壓)及LHSV速率約 10h^{-1} 注入反應器管內。

於實例1及其餘實例中，規定出口煙壓力。包含烯烴分壓及流出流之任何非烯烴系烴類分壓之和。例如對任何特定出口煙壓力而言，烯烴分壓可方便基於流出流之烯烴之莫耳含量計算，例如若流出流烴類含有50mol%烯烴，則出口烯烴分壓為出口煙壓力之半。

輕質裂解石腦油之進給接受初步氫化過程，俾便去除二烯類。氫化過程中，輕質裂解石腦油及氫氣通過觸媒，觸媒包含0.6wt%鈀於鋁載體，入口溫度約為130℃，絕對壓



五、發明說明 (21)

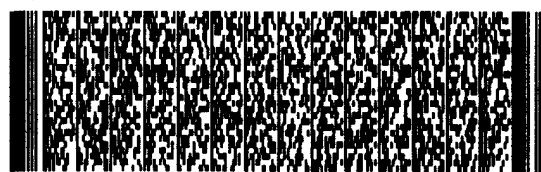
力約為30巴及LHSV約為 2h^{-1} ，有氫氣共存且氫/二烯之莫耳比約為3。

表1顯示於二烯氫化過程後，最初LCN進料之 C_1 至 C_8 化合物連同隨後加氫處理進料之組成。初LCN具有蒸餾曲線(藉ASTM D1160測量)定義如後。

蒸餾	於
1 vol%	14.1 °C
5	28.1
10	30.3
30	37.7
50	54.0
70	67.0
90	91.4
95	100.1
98	118.3

表1中，字母P表示鏈烷烴物種，字母O表示烯烴系物種，字母D表示二烯物種，及字母A表示芳族物種。表1也顯示於催化裂解製程後流出流的組成。

由表1可知於催化裂解製程後，進料及流出流大致具有相等烯烴含量。換言之，LCN包含約45wt%烯烴及流出流包含約46wt%烯烴。但根據本發明，流出流之烯烴組成大致受催化裂解過程改變，可見流出流之丙烯含量由初值0增至流出流之值18.3805wt%。如此，提供催化裂解製程之丙烯之基於烯烴產率為40.6%。如此驗證本發明方法可於本



五、發明說明 (22)

例以高度丙烯產物提供烯烴類催化裂解成為其它烯烴類。

LCN 包含 C_4 至 C_8 烴類，流出流中大於40%例如約51%烯烴類存在為 C_2 至 C_3 烯烴類。如此驗證本發明之催化裂解製程可由輕質裂解石腦油進料生產高產率低碳烯烴類。流出流之烯烴類包含約39wt%丙烯。

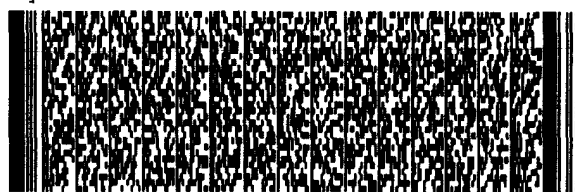
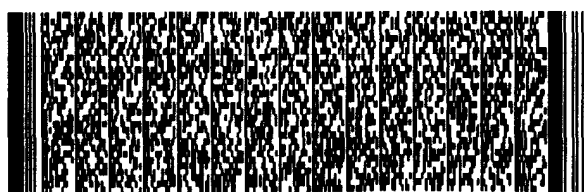
催化裂解製程可顯著提高流出流相對於LCN進料之 C_2 至 C_4 烯烴類，如此，相對於LCN進料可顯著降低流出流之 C_5+ 烴物種量。表2明白顯示流出流之 C_5+ 物種量比較LCN進料之初值約96wt%顯著降至約63wt%值。表2也顯示初LCN進料，氫化LCN進料及流出流之 C_5+ 物種組成。流出流之 C_2 至 C_4 物種增加導致該等物種容易呈較輕質烯烴由流出流分餾。如此，又獲得表2所示組成之 C_5+ 液體產物，LNC之烯烴含量比較初LCN進料顯著更低。此乃初LCN進料之 C_5+ 烯烴已經轉成 C_2 至 C_4 較輕質烯烴的結果。

參照表3，顯示初LCN進料，氫化LCN進料及流出流之 C_2 至 C_4 物種之烴值。由流出流之 C_3 物種可知，LCN進料並無 C_3 物種，大致全部 C_3 皆呈丙烯存在。如此，若 C_3 物種係由流出流分餾，則丙烯純度對 C_3 餾分夠高，而可用作聚合物起始物料用於製造聚丙烯。

實例2

重複實例1但使用不同進料，包含得自輕質裂解石腦油之分餾 C_5 餾分替代輕質裂解石腦油。此外，催化裂解製程中入口溫度為548℃。烴出口壓力約為1巴(亦即大氣壓)。

表4顯示得自LCN之 C_5 餾分進料，已經如實例1接受二烯



五、發明說明 (23)

氫化製程之加氫處理進料，及裂解過程後之流出流之烴物種分布。可見進料最初大致包含 C_5 物種，而於催化裂解製程後烯烴含量保持大致相等，但流出流之 C_5 物種含量比初進料之 C_5 物種含量顯著降低。再度， C_2 至 C_4 較輕質烯烴容易由流出流中分餾，留下 C_5 +液體產物具有表5所示組成。表6顯示 C_2 至 C_4 烴物種組成。再度，可知催化裂解過程具有高丙烯之基於烯烴產率約為34%。流出流中，約49.5%烯烴呈 C_2 至 C_3 烯烴存在，流出流中大於35%烯烴包含丙烯。此外，大於95% C_2 至 C_3 化合物呈 C_2 至 C_3 烯烴存在。

流出流具有烯烴含量，其中約49.5%烯烴含量係呈 C_2 至 C_3 烯烴。本例顯示 C_2 至 C_3 烯烴可由 C_5 烯烴系進料生產。

實例3

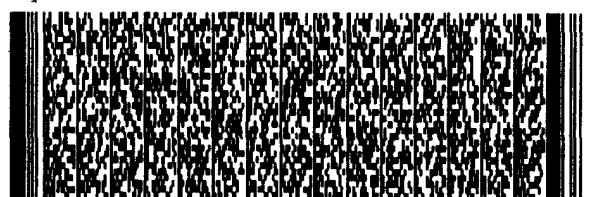
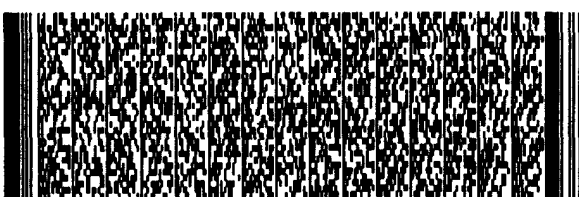
重複實例1，但使用得自煉油廠MTBE單元之 C_4 殘油(殘油II)作為進料，替代輕質裂解石腦油。此外，進料入口溫度約為560℃。烴出口壓力約為1巴(大氣壓)。

由表7至9可知 C_2 及主要 C_3 烯烴係由根據本發明之 C_4 烯烴系進料生產。流出流中，約34.5%烯烴含量係呈 C_2 及/或 C_3 烯烴類。 C_2 及/或 C_3 烯烴類方便由流出流分餾。基於烯烴之丙烯產率為29%。

實例4

本例示例說明含1-己烯之烯烴進料以矽氧微晶之催化裂解，矽氧微晶已經接受汽蒸及脫鋁處理及煅燒，催化裂解過程係於多種入口溫度對進入反應器管之進料進行。

矽氧微晶觸媒包含矽氧微晶具有矽/鋁比約為120，具有



五、發明說明 (24)

矽氧微晶尺寸為4至6微米，及表面積(BET)399m²/g。矽氧微晶經壓縮、洗滌及保留35-45篩目部分。矽氧微晶於72vol%水蒸氣及28vol%氮氣之氣氛下於550℃溫度於大氣壓經歷48小時接受汽蒸製程。11g經汽蒸的矽氧微晶以EDTA溶液(100ml含有0.0225M Na₂ EDTA)處理，於回流下歷6小時將矽氧微晶脫鋁。然後料漿以水徹底洗滌。觸媒以氯化銨(100ml 0.05 N/10g觸媒)於回流下接受離子交換，洗滌，於110℃脫水及最終於400℃煅燒3小時，採用方式類似實例1所述。觸媒具有脫鋁處理後之矽/鋁原子比約180。

矽氧微晶係呈單斜晶系結晶形。

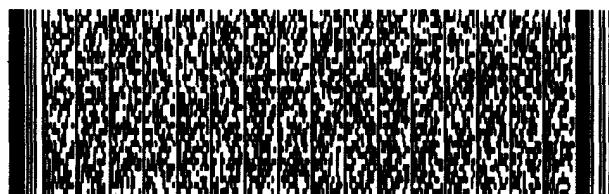
然後軋碎的觸媒置於反應器管內及加熱至約580℃溫度。1-己烯進料以表10規定之多種入口溫度注入，出口煙壓力為1巴(大氣壓)及LHSV約為25h⁻¹。表10顯示於入口溫度約為507至580℃之各回合1-5生產之流出流之C₁至C₆+物種組成。因進料包含100%烯烴，故表10所述產率表示丙烯之基於烯烴產率及丙烯之實際產率，定義為丙烯重量/進料重量×100%。

可知丙烯之基於烯烴產率隨入口溫度之增高而增加，由約507℃溫度之約28增至約580℃入口溫度值約47。

可知流出流含有定量烯烴其具有比較原先1-己烯進料更輕質的烯烴含量。

實例5

本例中，進料包含含C₄流包含於煉油廠得自MTBE單元之



五、發明說明 (25)

殘油II流。 C_4 進料具有表11規定之最初組成。

催化裂解過程中，觸媒包含根據實例4所述條件製備的矽氧微晶觸媒。

如此，矽氧微晶觸媒具有單斜晶系結晶結構及矽/鋁原子比約180。

觸媒置於反應器管內及加熱至約 550°C 溫度。隨後 C_4 殘油II進料以某種速率注入反應器管內，該速率具有LHSV進料約 30h^{-1} ，及於表11對回合1及2規定的變化入口溫度及出口煙壓力。回合1之出口煙壓力為1.2巴拉(bara)，及回合2之出口煙壓力為3巴拉。所得流出流組成示於表11。如此顯示壓力對丙烯產率及鏈烷烴形成(亦即烯烴喪失)的影響。

由回合1及2可知，流出流含有顯著量之丙烯，合回1之丙烯量及丙烯基於烯烴產率較高，回合1係於出口煙壓力1.2巴進行，而與合回2相反，後者係於出口煙壓力3巴進行。

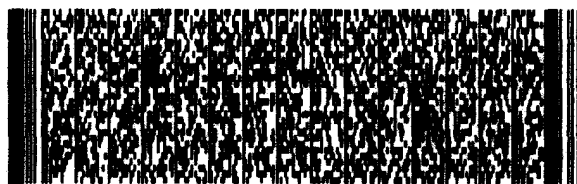
回合1中，丙烯之基於烯烴產率為34.6%，及回合2為23.5%。

可知回合1之裂解過程由主要為 C_4 烯烴進料生產 C_3 烯烴類。可知回合1至少約95% C_3 化合物係存在呈 C_3 烯烴類。

回合2係於較高壓力，可生產比回合1更大量鏈烷烴類(丙烷，P5's)及重質化合物(C_6+)。

實例6

本實例以矽氧微晶粉末調配黏結劑，生產具高矽/鋁原



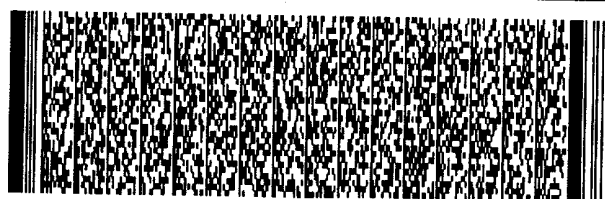
五、發明說明 (26)

子比之結晶矽酸鹽觸媒，特別矽氧微晶。

黏結劑包含矽氧。為了形成黏結劑，538g 沈澱矽氧(以商品名FK500得自德國法蘭克福GBAC D-6000之Degussa AG)混合 1000ml 蒸餾水。所得料漿以硝酸還原至pH 1，及混合約30分鐘時間。隨後，矽氧微晶觸媒及矽氧黏結劑藉添加520g 矽氧微晶(以商品名S115得自P.O. Box 11486, Linde Drive, Chickasaw, AL 36611, USA, UPO公司分子篩工廠)連同15g 甘油及45%纖維素乙酸鈉添加至料漿。料漿蒸發至獲得糊狀物。糊狀物擠塑形成直徑2.5mm之圓柱形擠塑產物。擠塑產物於約110℃溫度乾燥約16小時時間。隨後乾丸粒於約600℃溫度煅燒約10小時時間。黏結劑係占複合觸媒之50wt%。

以矽氧作為黏結劑調配之矽氧微晶於水蒸氣中進行觸媒加熱步驟及隨後由觸媒萃取鋁，俾提高觸媒之Si/Al原子比。最初矽氧微晶觸媒具有Si/Al原子比220。呈擠塑形式之與矽氧黏結劑調配之矽氧微晶於含72 vol%水蒸氣及28 vol%氮氣之水蒸氣氣氛下於約550℃溫度於大氣壓處理48小時時間。水分壓為72kPa。隨後145.5g經過汽蒸之觸媒浸沒於611ml含0.05M Na₂EDTA水溶液，溶液回流16小時時間。然後所得料漿以水徹底洗滌，然後料漿與氯化銨以480ml 0.1N NH₄Cl/100g觸媒量於回流條件下進行離子交換。最終觸媒經洗滌，於約110℃溫度乾燥，及於約400℃溫度煅燒約3小時時間。

所得觸媒具有Si/Al原子比高於280及單斜晶系結晶結



五、發明說明 (27)

構。

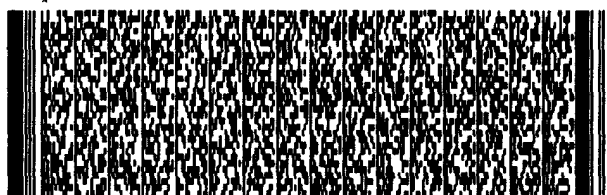
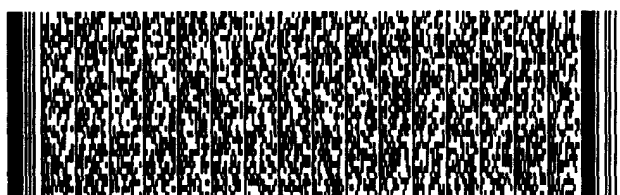
實例7

本例中，具有高矽/鋁原子比且基於矽氧微晶之結晶性矽酸鹽觸媒係使用與實例6所述不同步驟順序生產。實例7中，矽氧微晶係於觸媒汽蒸及脫鋁後與黏結劑調配。

初步汽蒸處理步驟中，矽氧微晶(市面上以S115商品名得自P.O. Box 11486, Linde Drive, Chickasaw, AL 36611, USA之UPO公司分子篩工廠)具有Si/Al原子比220係於約550℃使用水蒸氣於含72vol%水蒸氣及28vol%氮氣之氣氛下於大氣壓處理48小時時間。水分壓為72kPa。隨後，2Kg經過汽蒸之觸媒浸沒於8.4升含0.05M Na₂EDTA水溶液內，及回流約16小時時間。所得料漿以水徹底洗滌。接著觸媒以氯化銨(4.2升 0.1N NH₄Cl/1kg觸媒)於回流條件下進行離子交換。最終觸媒經洗滌，於約110℃溫度乾燥，及於約400℃溫度煅燒約3小時時間。

所得矽氧微晶觸媒具有Si/Al原子比約280及單斜晶系結晶結構。

隨後矽氧微晶與矽氧無機黏結劑調配。矽氧係呈沈澱矽氧形式，市面上以商品名FK500得自德國法蘭克福GBAC D-6000, Degussa AG公司。215g矽氧混合850ml蒸餾水，料漿以硝酸還原至pH1，及混合1小時時間。隨後850g經前述處理之矽氧微晶，15g甘油及45g纖維素乙酸鈉加至料漿。然後料漿蒸發至獲得糊。糊經擠塑形成直徑1.6mm之圓柱形擠塑產物。擠塑產物於約110℃溫度乾燥約16小時



五、發明說明 (28)

時間，及隨後於約600℃溫度煅燒約10小時時間。

黏結劑係占複合觸媒之20wt%。

實例8及比較例1及2

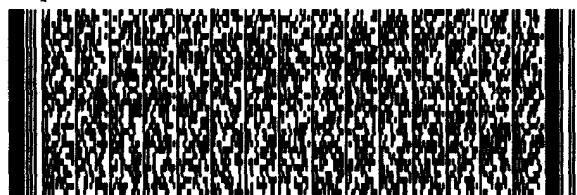
實例8中，已經藉萃取接受汽蒸及脫鋁處理的矽氧微晶觸媒用於催化裂解含丁烯進料。觸媒為根據實例4製備之經過汽蒸且經脫鋁的矽氧微晶觸媒，具有矽/鋁原子比180。

催化裂解過程中，含丁烯進料具有組合物規定如表12a。

催化裂解製程係於入口溫度545℃，出口烴壓力為大氣壓及LHSV為30h⁻¹進行。

表12a顯示流出流中存在之丙烯，異丁烯及正丁烯之分解量。可知丙烯量相當高。也發現矽氧微晶於催化裂解過程具有隨時間經過之穩定性，於流上(TOS)20小時及164小時後丙烯選擇性相等。如此，使用根據本發明生產之觸媒可提供隨時間之經過之穩定烯烴轉化率及獲得及低度形成鏈烷烴類，特別丙烷。

相反地，比較例1及2使用大致相同進料及裂解條件，但比較例1中，觸媒包含如實例4之相同起始矽氧微晶，其未曾接受任何汽蒸及萃取過程；比較例2中觸媒包含實例4之相同起始矽氧微晶物，其已經如實例4接受相同汽蒸過程，但未經萃取過程。結果分別示於表12b及12c。比較例1及2中，不存在有萃取過程由矽氧微晶主幹中去除鋁，結果導致觸媒具有比實例8觸媒顯著更低的矽/鋁原子比。



五、發明說明 (29)

可知對比較例1及比較例2而言，觸媒不具穩定性。換言之，觸媒催化裂解過程的能力隨時間之經過而減低。相信原因為觸媒上形成焦炭，而其又來自於使用低矽/鋁原子比之觸媒，結果導致觸媒酸度相對較高。

至於比較例1也顯著形成鏈烷烴類如丙烷。

實例9及10

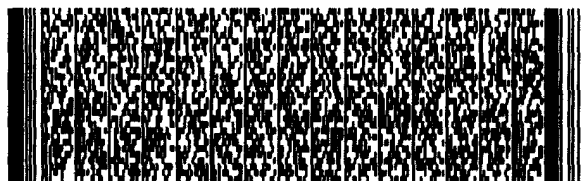
實例9及10示例說明藉由提供高矽/鋁原子比之矽氧微晶觸媒用於烯烴催化裂解過程，可改進觸媒穩定性。

圖1示例說明類似實例1使用之矽氧微晶觸媒之產率與時間間之變化，觸媒具有初矽/鋁原子比約220，但該比可使用實例1所述之汽蒸及脫鋁步驟增高。可知丙烯產率並未隨時間之經過而顯著下降。如此示例說明觸媒穩定度高。進料含出空二烯類之 C_4 進料。

圖2顯示於實例10具有低矽/鋁原子比之矽氧微晶觸媒如何導致觸媒穩定性降低，顯現為觸媒裂解過程中丙烯產率隨時間之經過而減低。實例10中，觸媒包含實例9之起始觸媒，具有矽氧微晶之矽/鋁原子比為約220。

實例11-13及比較例3

實例11-13中，對實例11檢視出空二烯類之含 C_4 烯烴系進料之催化裂解過程中，丙烯產率隨時間之變化。觸媒包含具初矽/鋁原子比220之矽氧微晶觸媒，其已經接受擠塑步驟，使用含矽氧黏結劑獲得擠塑觸媒/黏結劑複合物之50wt%矽氧含量。此種擠塑過程類似參照實例6揭示者。後文與黏結劑調配之矽氧微晶接受類似實例6揭示之汽蒸及



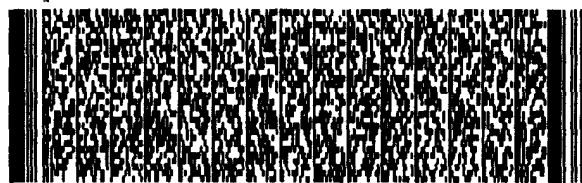
五、發明說明 (30)

萃取過程。圖3示例說明催化裂解過程中丙烯產率隨時間之變化。可知丙烯產率於流上時間(TOS)長達500小時僅略為下降。

至於實例12，採用相同觸媒但係以類似實例7之方式，汽蒸及鋁萃取步驟係於擠塑步驟前進行，其中矽氧微晶觸媒與黏結劑調配，黏結劑係占複合觸媒之50wt%矽氧。由圖4可知對實例12而言，丙烯產率隨時間之經過之降低比實例11更顯著。如此，示例說明對配方矽氧微晶觸媒中黏結劑含量約50%而言，較佳擠塑步驟係於汽蒸與萃取步驟前進行。

實例13類似實例12，其中於觸媒裂解過程丙烯隨時間之產率係使用類似實例11之觸媒進行研究，但其僅含20wt%矽氧黏結劑，以矽氧微晶與黏結劑調配至觸媒重量為基準。由圖5可知，丙烯產率不會如同實例11之觸媒含較大含量黏結劑者般隨時間之經過大減。如此本實例顯示對較低黏結劑含量而言，汽蒸與萃取步驟可於擠塑步驟(其中觸媒沈積於黏結劑上)前進行，而對烯烴系進料之催化裂解過程中，丙烯產率隨時間之經過而顯著下降。

比較例3中，以類似實例12之方式形成矽氧微晶觸媒，但黏結劑包含鋁氧而非矽氧，鋁氧黏結劑係占矽氧微晶/黏結劑複合催化劑之50wt%。所得觸媒用於C₄(出空二烯類)烯烴進料之催化裂解，結果示於圖6。可知當使用含鋁黏結劑特別鋁氧時，得自催化裂解過程之丙烯產率隨時間之經過而顯著降低。相信含鋁黏結劑之酸度高導致觸媒上



五、發明說明 (31)

形成焦炭，而其又於烯烴之觸媒裂解過程導致觸媒活性隨時間之經過而減低。

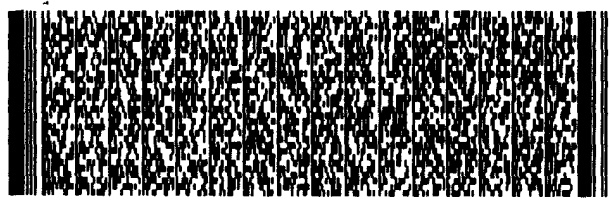
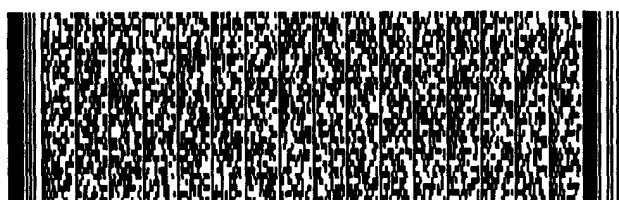
實例14 及 比較例4

實例14 及 比較例4 示例說明偏好使用二烯去除之進料，特別藉氫化進料中之二烯去除二烯。

實例14 中，使用具如下性質之矽氧微晶(得自AKZO公司): Si/Al 原子比111，表面積 $389\text{m}^2/\text{g}$ ，及微晶大小2至5微米。矽氧微晶經壓縮、軋碎及保留35-45篩目部分。該部分使用含72vol% 水蒸氣及28vol% 氮氣之水蒸氣氣氛於大氣壓下於 553°C 溫度處理約48小時時間。104g 經汽蒸之觸媒浸沒於1000ml 含0.025 M Na_2EDTA 水溶液及回流16小時時間。料漿以水徹底洗滌。接著觸媒於回流條件下與 NH_4Cl (1000ml 0.05N/100g 觸媒)交換。最終洗滌觸媒，於 110°C 乾燥，及於 400°C 煅燒3小時。脫鋁過程後之最終 Si/Al 原子比為182。

然後觸媒用於裂解含37wt% 烯烴類之輕質裂解石腦油進料，該進料事先經處理而氫化二烯類。製程條件為入口溫度 557°C ，出口烴壓力為大氣壓及LHSV為 25h^{-1} 。圖7顯示乙烯，丙烯， C_1 至 C_4 鏈烷烴類及丁烯隨時間之經過之產率之分布。由圖7可知丙烯之生產對試驗時間而言為穩定，且未形成額外鏈烷烴類。

相反地，比較例4 中矽氧微晶觸媒用於烯烴裂解過程，其中進料未經前加氫處理而氫化二烯。觸媒為根據實例4 生產之相同觸媒，具有脫鋁後之 Si/Al 原子比為180。觸媒



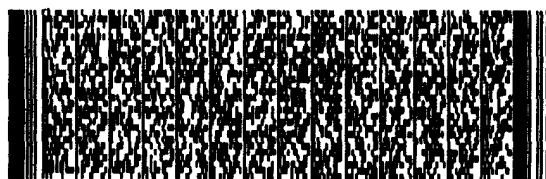
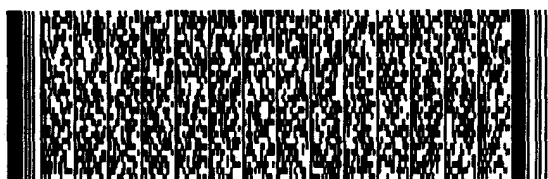
五、發明說明 (32)

用於裂解過程，LCN進料含49wt%烯烴類，進料含0.5wt%烯烴類。製程條件為出口烴壓力為大氣壓，入口溫度為570℃及LHSV為27h⁻¹。

圖8顯示當含二烯之低碳裂解石腦油以矽氧微晶選擇性裂解時，多種烯烴系成分及丙烷產率相對於時間之關係。由比較例4可知，丙烯產率隨時間之經過而顯著降低。相信其原因為進料中存在有二烯引起樹膠沈積於觸媒上，而隨時間之經過降低其活性。

實例15

本實例中，進料包含第一烴流含C₄烯烴類特別C₄流其已經接受示二烯氫化及含有C₄烯烴類作為主要成分；及第二烴流包含輕質裂解石腦油。二烴流及所得混合物組成示於表11。混合進料以進料之入口溫度約550℃，烴壓力為大氣壓及進料之LHSV為約23h⁻¹進給於矽氧微晶觸媒上。由此混合進料可知，所得流出流大致包括進料混合物之相同烯烴含量，流出流包含16.82%丙烯。如前述，使用C₄烯烴流及LCN混合物可能導致本發明之催化裂解製程之總熱負荷降低。



五、發明說明 (33)

表 1

組成 化合物		進料 LCN	進料 加氫處理	裂解後
		入 [wt%]	入 [wt%]	出 [wt%]
C ₁	P1	0.0000	0.0000	0.2384
C ₂	P2	0.0000	0.0000	0.3110
	O2	0.0000	0.0000	5.2737
C ₃	P3	0.0000	0.0000	0.3598
	O3	0.0000	0.0000	18.3805
	D3	0.0000	0.0000	0.0030
C ₄	iP4	0.2384	0.2182	0.5046
	nP4	0.5550	0.5509	0.8968
	iO4	0.0000	0.2932	4.56
	nO4	2.7585	3.0342	8.46
	D4	0.0073	0.0000	0.0000
C ₅	iP5	16.5821	17.1431	18.2679
	nP5	2.4354	2.5395	2.6388
	cP5	0.4171	0.4239	0.7441
	iO5	11.7637	12.1856	4.1256
	nO5	9.6023	10.0095	2.1724
	cO5	0.9141	0.9697	0.4796
	D5	0.3803	0.0299	0.2446
C ₆	iP6	14.5310	14.3130	13.4783
	nP6	1.9391	1.8239	1.3217
	cP6	3.5696	3.4544	2.6066
	iO6	8.7439	8.5702	0.4966
	nO6	6.6270	6.0716	1.4201
	cO6	0.1956	0.1548	0.0748
	D6	0.0000	0.0000	0.0000
	A6	2.5282	2.8300	1.9257
C ₇	iP7	5.6996	5.2747	4.3614
	nP7	0.3809	0.3565	0.2911
	cP7	2.3709	2.2277	1.6086
	nO7	2.5260	2.3606	0.1396



五、發明說明 (34)

C ₈	iO7	0.6311	0.5455	0.0907
	cO7	1.0705	1.0960	0.3972
	D7	0.0000	0.0000	0.0000
	A7	2.2029	2.0668	3.0112
	iP8	1.0876	0.9917	0.9031
	nP8	0.0000	0.0000	0.0000
	cP8	0.2420	0.2217	0.1983
	iO8	0.0000	0.0000	0.0000
	nO8	0.0000	0.0000	0.0000
	cO8	0.0000	0.0000	0.0000
總量	A8	0.0000	0.2432	0.0000
		100.0000	100.0000	100.0000
鏈烷烴	P1-P8	50.05	49.54	48.73
烯烴類	O2-O8	44.83	45.29	46.08
二烯類	D3-D8	0.39	0.03	0.25
芳族化合物	A6-A8	4.73	5.14	4.94



五、發明說明 (35)

表 2

組成 化合物	進料 LCN		進料加氫處理	裂解後
	入 [wt%]	入 [wt%]	入 [wt%]	出 [wt%]
C ₅ +液體產物	96.4409	95.9035		60.9980
C ₅ +組成				
C ₅				
iP5	17.1940	17.8753		29.9484
nP5	2.5253	2.6480		4.3260
cP5	0.4325	0.4420		1.2199
iO5	12.1978	12.7061		6.7635
nO5	9.9567	10.4370		3.5615
cO5	0.9479	1.0111		0.7862
D5	0.3943	0.0312		0.4010
C ₆				
iP6	15.0672	14.9244		22.0963
nP6	2.0106	1.9019		2.1668
cP6	3.7014	3.6019		4.2733
iO6	9.0666	8.9362		0.8141
nO6	6.8716	6.3310		2.3281
cO6	0.2028	0.1615		0.1226
D6	0.0000	0.0000		0.0000
A6	2.6215	2.9509		3.1569
C ₇				
iP7	5.9099	5.5000		7.1501
nP7	0.3949	0.3717		0.4773
cP7	2.4584	2.3229		2.6371
nO7	2.6193	2.4614		0.2289
iO7	0.6544	0.5689		0.1486
cO7	1.1100	1.1428		0.6511
D7	0.0000	0.0000		0.0000
A7	2.2842	2.1551		4.9365
C ₈				
iP8	1.1277	1.0340		1.4806
nP8	0.0000	0.0000		0.0000
cP8	0.2509	0.2312		0.3251



五、發明說明 (36)

	i08	0.0000	0.0000	0.0000
	n08	0.0000	0.0000	0.0000
	c08	0.0000	0.0000	0.0000
	A8	0.0000	0.2536	0.0000
總量		100.0000	100.0000	100.0000



五、發明說明 (37)

表 3

組成 化合物	進料 LCN	進料加氫處理 入 [wt%]	裂解後 出 [wt%]
	入 [wt%]	入 [wt%]	出 [wt%]
每碳數之分解			
C ₂ 's			
乙烷			5.5683
乙烯			94.4317
C ₃ 's			
丙烯			98.0643
丙烷			1.9194
丙二烯			0.0162
C ₄ 's			
異丁烷	6.6982	5.3261	3.4953
正丁烷	15.5935	13.4477	6.2125
丁烯類	77.5043	81.2262	90.2922
丁二烯	0.2040	0.0000	0.0000



五、發明說明 (38)

表 4

組成 化合物		進料	進料加氫處理	裂解後
		C5 餾分 LCN 入 [wt%]	入 [wt%]	出 [wt%]
C ₁	P1	0.0000	0.0000	0.2200
C ₂	P2	0.0000	0.0023	0.3150
	O2	0.0000	0.0701	6.7750
C ₃	P3	0.0000	0.0509	0.3180
	O3	0.0000	0.4950	16.7970
	D3	0.0000	0.0000	0.0027
C ₄	iP4	0.3920	0.3140	0.6245
	nP4	1.0295	0.8188	1.2416
	iO4	0.0000	0.2889	4.6400
	nO4	5.6372	4.4752	8.6200
	D4	0.0098	0.0028	0.0000
C ₅	iP5	40.7065	40.4353	40.0408
	nP5	5.4447	5.6559	5.4248
	cP5	0.9484	0.8503	1.2787
	iO5	21.9994	21.9264	5.6684
	nO5	18.0459	18.4788	2.9835
	cO5	1.5376	1.6388	0.5625
	D5	0.5270	0.0434	0.2064
C ₆	iP6	1.2635	1.6486	1.3138
	nP6	0.0000	0.0305	0.0299
	cP6	0.0000	0.0945	0.1634
	iO6	1.1777	2.0074	0.4388
	nO6	0.9080	0.2499	0.7593
	cO6	0.0000	0.0033	0.0000
	D6	0.0100	0.0000	0.0000
	A6	0.0000	0.0561	0.5017
C ₇	iP7	0.0000	0.1211	0.0879
	nP7	0.0000	0.0080	0.0683
	cP7	0.0000	0.0524	0.0422
	nO7	0.0028	0.0561	0.1380



五、發明說明 (39)

C ₈	iO7	0.0000	0.0070	0.0282
	cO7	0.0000	0.0235	0.1594
	D7	0.0000	0.0000	0.0000
	A7	0.0000	0.0514	0.4556
	iP8	0.0000	0.0325	0.0647
	nP8	0.0000	0.0000	0.0000
	cP8	0.0000	0.0042	0.0144
	iO8	0.0000	0.0000	0.0000
	nO8	0.0000	0.0000	0.0000
	cO8	0.0000	0.0000	0.0000
總量		100.0000	100.0000	100.0000
鏈烷烴	P1-P8	49.78	50.12	51.25
烯烴類	O2-O8	49.67	49.72	47.59
二烯類	D3-D8	0.55	0.05	0.21
芳族化合物	A6-A8	0.00	0.11	0.96



五、發明說明 (40)

表 5

組成 化合物		進料 C ₅ 餾分 LCN 入 [wt%]	進料加氫處理 入 [wt%]	裂解後 出 [wt%]
C ₅ +液體產物		32.9315	93.4821	60.4308
C ₅ +組成				
C ₅	iP5	43.8026	43.2546	66.2589
	nP5	5.8588	6.0502	8.9769
	cP5	1.0206	0.9096	2.1160
	iO5	23.6727	23.4552	9.3800
	nO5	19.8059	19.7672	4.9371
	cO5	1.6546	1.7531	0.9308
	D5	0.5671	0.0465	0.3416
C ₆	iP6	1.3597	1.7636	2.1741
	nP6	0.0000	0.0327	0.0495
	cP6	0.0000	0.1011	0.2705
	iO6	1.2673	2.1473	0.7262
	nO6	0.9771	0.2673	1.2565
	cO6	0.0000	0.0036	0.0000
	D6	0.0107	0.0000	0.0000
C ₇	A6	0.0000	0.0600	0.8302
	iP7	0.0000	0.1295	0.1454
	nP7	0.0000	0.0085	0.1130
	cP7	0.0000	0.0560	0.0698
	nO7	0.0030	0.0601	0.2283
	iO7	0.0000	0.0075	0.0467
	cO7	0.0000	0.0252	0.2638
C ₈	D7	0.0000	0.0000	0.0000
	A7	0.0000	0.0550	0.7539
	iP8	0.0000	0.0348	0.1071
	nP8	0.0000	0.0000	0.0000
	cP8	0.0000	0.0044	0.0239



五、發明說明 (41)

	iO8	0.0000	0.0000	0.0000
	nO8	0.0000	0.0000	0.0000
	cO8	0.0000	0.0000	0.0000
	A8	0.0000	0.0071	0.0000
總量		100.0000	100.0000	100.0000



五、發明說明 (42)

表 6

組成 化合物	進料	進料加氫處理	裂解後
	C ₅ 餾分 LCN 入 [wt%]	入 [wt%]	出 [wt%]
每碳數之分解			
C ₂ 's			
乙烷			4.4429
乙烯			95.5571
C ₃ 's			
丙烯			98.1266
丙烷			1.8575
丙二烯			0.0160
C ₄ 's			
異丁烷	5.5455	5.3219	4.1244
正丁烷	14.5642	13.8795	8.2001
丁烯類	79.7517	80.7518	87.6755
丁二烯	0.1385	0.0468	0.0000



五、發明說明 (43)

表 7

組成 化合物		進料 C ₄ ex-MTBE 入 [wt%]	進料加氫處理 入 [wt%]	裂解後 出 [wt%]
C ₁	P1	0.0000	0.0000	0.1603
C ₂	P2	0.0000	0.0000	0.1326
	O2	0.0000	0.0000	2.8470
C ₃	P3	0.2197	0.2676	0.4435
	O3	0.0948	0.0969	15.1889
	D3	0.0000	0.0000	0.0033
C ₄	iP4	33.9227	35.7281	35.7701
	nP4	10.9638	11.6048	12.1288
	iO4	0.0000	0.0000	8.5300
	nO4	54.2396	52.0149	15.8000
	D4	0.1861	0.0000	0.0000
C ₅	iP5	0.1433	0.1459	0.2292
	nP5	0.0000	0.0000	0.0557
	cP5	0.0000	0.0000	0.2266
	iO5	0.2271	0.1342	3.8673
	nO5	0.0030	0.0039	2.0472
	cO5	0.0000	0.0000	0.1716
	D5	0.0000	0.0000	0.1625
C ₆	iP6	0.0000	0.0010	0.0000
	nP6	0.0000	0.0000	0.0135
	cP6	0.0000	0.0000	0.0668
	iO6	0.0000	0.0000	0.2930
	nO6	0.0000	0.0000	0.5241
	cO6	0.0000	0.0000	0.0514
	D6	0.0000	0.0000	0.0000
	A6	0.0000	0.0000	0.4443
C ₇	iP7	0.0000	0.0000	0.0240
	nP7	0.0000	0.0000	0.0000
	cP7	0.0000	0.0000	0.0590
	nO7	0.0000	0.0000	0.1388



五、發明說明 (44)

C ₈	iO7	0.0000	0.0000	0.0661
	cO7	0.0000	0.0000	0.1594
	D7	0.0000	0.0000	0.0000
	A7	0.0000	0.0006	0.2915
	iP8	0.0000	0.0000	0.0480
	nP8	0.0000	0.0000	0.0000
	cP8	0.0000	0.0000	0.0110
	iO8	0.0000	0.0000	0.0000
	nO8	0.0000	0.0000	0.0000
	cO8	0.0000	0.0000	0.0000
總量	A8	0.0000	0.0021	0.0000
		100.0000	100.0000	100.0000
鏈烷烴	P1-P8	42.25	47.75	49.37
烯烴類	O2-O8	54.56	52.25	49.73
二烯類	D3-D8	0.19	0.00	0.17
芳族化合物	A6-A8	0.00	0.00	0.74



五、發明說明 (45)

表 8

組成 化合物	進料		進料加氫處理	裂解後
	C ₄ ex-MTBE			
	入 [wt%]	入 [wt%]	出 [wt%]	
C ₅ +液體產物	0.3733	0.2876	8.9513	
C ₅ +組成				
C ₅	iP5	38.3749	50.7180	2.5610
	nP5	0.0000	0.0000	0.6222
	cP5	0.0000	0.0000	2.5317
	iO5	60.8206	46.6722	43.2043
	nO5	0.8045	1.3418	22.8709
	cO5	0.0000	0.0000	1.9174
	D5	0.0000	0.0000	1.8154
C ₆	iP6	0.0000	0.3469	0.0000
	nP6	0.0000	0.0000	0.1509
	cP6	0.0000	0.0000	0.7467
	iO6	0.0000	0.0000	3.2734
	nO6	0.0000	0.0000	5.8548
	cO6	0.0000	0.0000	0.5748
	D6	0.0000	0.0000	0.0000
C ₇	A6	0.0000	0.0000	4.9631
	iP7	0.0000	0.0000	0.2681
	nP7	0.0000	0.0000	0.0000
	cP7	0.0000	0.0000	0.6589
	nO7	0.0000	0.0000	1.5501
	iO7	0.0000	0.0000	0.7386
	cO7	0.0000	0.0000	1.7804
C ₈	D7	0.0000	0.0000	0.0000
	A7	0.0000	0.1991	3.2571
	iP8	0.0000	0.0000	0.5368
	nP8	0.0000	0.0000	0.0000
	cP8	0.0000	0.0000	0.1233



五、發明說明 (46)

iO8	0.0000	0.0000	0.0000
nO8	0.0000	0.0000	0.0000
cO8	0.0000	0.0000	0.0000
A8	0.0000	0.7220	0.0000
總量	100.00	100.00	100.00



五、發明說明 (47)

表 9

組成 化合物	進料 C ₄ ex-MTBE 入 [wt%]	進料加氫處理 入 [wt%]	裂解後 出 [wt%]
每碳數之分解			
C ₂ 's 乙烷			4.4489
乙烯			95.5511
C ₃ 's 丙烯	30.1496	26.5887	97.1426
丙烷	69.8504	73.4113	2.8364
丙二烯	0.0000	0.0000	0.0209
C ₄ 's 異丁烷	34.1577	35.9626	49.4929
正丁烷	11.0397	11.6810	16.7819
丁烯類	54.6152	52.3564	33.7252
丁二烯	0.1874	0.0000	0.0000



五、發明說明 (48)

表10

	回合1	回合2	回合3	回合4	回合5
T 入 (°C)	507	521	550	558	580
LSHV (h ⁻¹)	25	25	25	25	25
C ₁	0.05	0.07	0.23	0.12	0.43
C ₂	0.06	0.08	0.27	0.17	0.47
C ₂ -	2.86	3.32	4.91	4.17	5.69
C ₃	0.6	0.59	0.79	0.44	0.65
C ₃ -	28.13	31.96	40.49	42.21	46.8
C ₄	0.66	0.53	0.51	0.2	0.24
C ₄ -	19.68	18.81	18.29	16.09	14.9
C ₅	0.19	0.14	0	0	0.14
C ₅ -	11.94	9.85	8.39	7.87	5.62
C ₆	3.08	2.91	2.22	3.09	3.25
C ₆ -	24.96	27.76	17.95	20.01	15.77
C ₆ +	7.79	3.98	5.95	5.63	6.04
轉化率	73.5	71.67	82.05	75.31	82.98
產率	28.13	31.96	40.49	42.21	46.8



五、發明說明 (49)

表 11

			回 合 1	回 合 2	
T 入 (°C)			545	549	
LHSV (h ⁻¹)			30	30	
壓力/巴拉			1.2	3	
		進 料	流 出 流	流 出 流	
C ₁	P1	0	0.2	0.4	
C ₂	P2	0	0.1	0.4	
	O2	0	4.4	5.3	
C ₃	P3	0.3	1.1	4.3	
	O3	0.1	19.6	13.3	
C ₄	iP4	32.6	32.3	29.9	
	nP4	10.2	10.8	10.7	
	iO4	2.6	7.3	4.3	
	nO4	53.5	11.2	6.6	
C ₅	iP5+nP5+cP5		0.1	0.6	1.5
	iO5+nO5+cO5		0.4	5.6	4.1
C ₆	C ₆ +	0.3	6.9	19.4	
和		100	100	100	
烯烴類	O2-O6	56.6	48.1	33.6	
鏈烷烴	P1-P6	43.2	45.1	47.2	
未知		0.3	6.9	19.4	



五、發明說明 (50)

表 12a

實例 8

矽氧微晶經汽蒸及萃取

T入 (°C)		545		
LHSV (h ⁻¹)		30		
TOS (h)			20	164
		進料	流出流	流出流
正丁烯類之轉化率			79.2	75.1
C ₁	P1	0	0.2	0.1
C ₂	P2	0	0.1	0.1
	O2	0	4.4	3.6
C ₃	P3	0.3	1.1	0.9
	O3	0.1	19.6	19.6
C ₄	iP4	32.6	32.3	32.7
	nP4	10.2	10.8	10.5
	iO4	2.6	7.3	9
	nO4	53.5	11.2	13.4
C ₅	iP5+nP5+cP5	0.1	0.6	0.4
	iO5+nO5+cO5	0.4	5.6	5.8
C ₆	C6+	0.3	6.9	4
烯烴類				
	O2-O6	56.6	48.1	51.4
鏈烷烴				
	P1-P6	43.2	45.1	44.7
未知		0.3	6.9	4



五、發明說明 (51)

表 12b

比較例 1

矽氧微晶未經改質

T 入 (°C)		549		
LHSV (h ⁻¹)		30		
TOS (h)			5	169
		進料	流出流	流出流
正丁烯類之轉化率 (%)			85.2	55.9
C ₁	P1	0.00	0.41	0.0997
C ₂	P2	0.00	0.51	0.0000
	O2	0.00	8.64	0.8974
C ₃	P3	0.30	3.80	0.3988
	O3	0.10	20.36	8.4753
C ₄	iP4	31.10	31.57	30.7106
	nP4	12.80	13.27	13.0620
	iO4	3.70	5.14	13.4608
	nO4	51.00	7.76	22.4257
C ₅	iP5+nP5+cP5	0.00	0.93	0.4985
	iO5+nO5+cO5	0.20	4.11	6.9797
C ₆	C6+	0.80	3.50	2.9913
烯烴類				
	O2-O6	55.00	46.01	52.24
鏈烷烴				
	P1-P6	44.20	50.49	44.77
未知		0.80	3.50	2.99



五、發明說明 (52)

表 12c

比較例 2

矽氧微晶經汽蒸

T 入 (°C)		549		
LHSV (h ⁻¹)		29.6		
TOS (h)			16	72
		進料	流出流	流出流
正丁烯類之轉化率			73.1	70.1
C ₁	P1	0.0000	0.2022	0.1005
C ₂	P2	0.0000	0.1011	0.0000
	O2	0.0000	2.7297	1.7084
C ₃	P3	0.1000	0.4044	0.3015
	O3	0.3000	17.8949	14.2704
C ₄	iP4	33.4000	33.8689	33.1636
	nP4	9.7000	10.1001	10.1501
	iO4	2.4000	10.1101	10.7530
	nO4	53.2000	14.4684	15.9856
C ₅	iP5+nP5+cP5	0.5000	0.5055	0.5025
	iO5+nO5+cO5	0.1000	7.1782	8.5421
C ₆	C6+	0.4000	2.4264	4.5223
烯烴類				
	O2-O6	56.00	52.38	51.26
鏈烷烴				
	P1-P6	43.70	45.19	44.22
未知		0.40	2.43	4.52



五、發明說明 (53)

表 13

組成化合物		C ₄ -ex-EHPN	LCN	MIX	
		入 [wt%]	入 [wt%]	入 [wt%]	出 [wt%]
鏈烷烴：		45.10	58.99	52.25	53.07
烯烴類：		54.86	37.03	45.44	43.02
二烯類：		0.04	0.01	0.05	0.28
芳族化合物：		0.00	3.97	2.26	3.64
總量：		100.00	100.00	100.00	100.00
總量摘述					
C ₁	P1	0.01	0.00	0.00	0.26
C ₁	P2	0.00	0.00	0.00	0.36
	O2	0.00	0.00	0.00	4.56
C ₃	P3	0.22	0.00	0.08	0.85
	O3	0.06	0.00	0.02	16.82
	D3	0.01	0.00	0.00	0.00
C ₄	iP4	29.40	1.04	12.32	13.60
	nP4	15.41	1.07	7.26	7.47
	iO4	2.55	0.23	3.71	5.48
	nO4	52.15	3.99	22.90	8.56
	D4	0.03	0.01	0.05	0.12
C ₅	iP5	0.07	24.31	14.01	13.88
	nP5	0.00	3.42	1.95	1.97
	cP5	0.00	0.51	0.29	0.56
	iO5	0.09	11.09	6.35	3.11
	nO5	0.00	9.00	5.11	1.61
	cO5	0.00	0.68	0.38	0.23
	D5	0.00	0.00	0.00	0.15
C ₆	iP6	0.00	14.66	8.19	7.72
	nP6	0.00	1.56	0.87	0.69
	cP6	0.00	3.27	1.83	1.31
	iO6	0.00	5.50	3.10	0.65
	nO6	0.01	3.45	2.15	1.35
	cO6	0.00	0.10	0.07	0.07



五、發明說明 (54)

D6	0.00	0.00	0.00	0.00
A6	0.00	1.91	1.07	1.01
C ₁ IP7	0.00	5.40	3.17	2.75
NP7	0.00	0.37	0.21	0.16
CP7	0.00	2.26	1.30	0.91
NO7	0.00	1.86	0.92	0.20
IO7	0.00	0.47	0.31	0.09
CO7	0.00	0.67	0.42	0.29
D7	0.00	0.00	0.00	0.00
A7	0.00	2.01	1.14	1.80
C ₁ IP8	0.00	0.88	0.57	0.45
NP8	0.00	0.00	0.00	0.00
CP8	0.00	0.24	0.21	0.12
IO8	0.00	0.00	0.00	0.00
NO8	0.00	0.00	0.00	0.00
CO8	0.00	0.00	0.00	0.00
A8	0.00	0.04	0.05	0.83
	100.00	100.00	100.00	100.00
C ₃ +1液體	0.17	93.66	53.67	41.90
C ₃ +之				
C ₃ IP5	39.23	25.96	26.10	33.13
NP5	0.00	3.65	3.63	4.71
CP5	0.00	0.55	0.54	1.33
IO5	53.28	11.84	11.84	7.43
NO5	0.00	9.61	9.52	3.85
CO5	0.00	0.72	0.71	0.56
D5	0.00	0.00	0.00	0.36
C ₃ IP6	0.00	15.65	15.26	18.43
NP6	0.00	1.66	1.62	1.64
CP6	0.00	3.49	3.41	3.12
IO6	0.00	5.87	5.78	1.55
NO6	7.49	3.69	4.00	3.22
CO6	0.00	0.11	0.13	0.16
D6	0.00	0.00	0.00	0.00
A6	0.00	2.04	2.00	2.41
C ₁ IP7	0.00	5.76	5.91	6.56
NP7	0.00	0.40	0.39	0.39
CP7	0.00	2.41	2.43	2.17
NO7	0.00	1.99	1.72	0.47
IO7	0.00	0.50	0.58	0.21
CO7	0.00	0.72	0.78	0.69
D7	0.00	0.00	0.00	0.00
A7	0.00	2.15	2.12	4.28
C ₃ IP8	0.00	0.94	1.07	1.08
NP8	0.00	0.00	0.00	0.00
CP8	0.00	0.26	0.38	0.28
IO8	0.00	0.00	0.00	0.00
NO8	0.00	0.00	0.00	0.00
CO8	0.00	0.00	0.00	0.00
A8	0.00	0.05	0.10	1.98

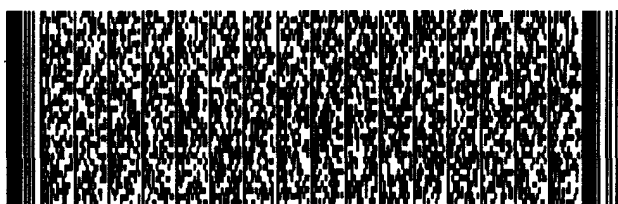


四、中文發明摘要 (發明之名稱：丙烯之製法)

一種由含一或多種 C_4 或以上之烯烴的烯烴系進料生產丙烯之方法，該方法包含烯烴系進料接觸具有矽/鋁原子比至少約180之MFI型觸媒而生產含丙烯之流出流，基於烯烴之丙烯產率係占進料之烯烴系含量之30至50%。

英文發明摘要 (發明之名稱：Production of Propylene)

A process for the production of propylene from an olefinic feedstock containing one or more olefins of C_4 or greater, the process comprising contacting the olefinic feedstock with a catalyst of the MFI-type having a silicon/aluminium atomic ratio of at least about 180 to produce an effluent containing propylene, the propylene yield on an olefin basis being from 30 to 50% based on the olefinic content of the feedstock.



補充

六、申請專利範圍

1. 一種丙烯之製法，丙烯係由含一或多種 C_4 或以上之烯烴類之烯烴系進料生產，該方法包含烯烴系進料接觸矽/鋁原子比為180至1000之MFI型觸媒，且入口溫度為500至600℃而生產含丙烯流出流，丙烯之基於烯烴產率以進料之烯烴含量為基準為30至50%。

2. 如申請專利範圍第1項之製法，其中，該進料包含輕質裂解石腦油。

3. 如申請專利範圍第1項之製法，其中，該進料包含於煉油廠得自流化床催化裂解單元之 C_4 餾分，於煉油廠得自甲基第三丁基醚生產單元之 C_4 餾分，或得自汽蒸裂解單元之 C_4 餾分。

4. 如申請專利範圍第1項之製法，其中，該進料包含得自汽蒸裂解器或輕質裂解石腦油之 C_5 餾分。

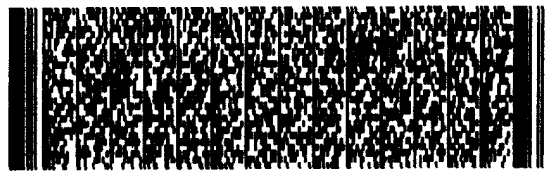
5. 如申請專利範圍第1項之製法，其中，至少95wt%任一種流出流之 C_3 化合物係呈丙烯存在。

6. 如申請專利範圍第5項之製法，其中，該入口溫度為540至580℃。

7. 如申請專利範圍第1項之製法，其中，該進料係於烯烴分壓為0.1至2巴接觸觸媒。

8. 如申請專利範圍第1項之製法，其中，該進料係於LHSV由10至30h⁻¹通過觸媒。

9. 如申請專利範圍第1項之製法，其中，該觸媒已經經由水蒸氣加熱觸媒，及以鋁之錯合劑處理觸媒將觸媒脫鋁接受前處理，前處理將觸媒之矽/鋁原子比提高為180至



補充

六、申請專利範圍

1. 一種丙烯之製法，丙烯係由含一或多種 C_4 或以上之烯烴類之烯烴系進料生產，該方法包含烯烴系進料接觸矽/鋁原子比為180至1000之MFI型觸媒，且入口溫度為500至600℃而生產含丙烯流出流，丙烯之基於烯烴產率以進料之烯烴含量為基準為30至50%。

2. 如申請專利範圍第1項之製法，其中，該進料包含輕質裂解石腦油。

3. 如申請專利範圍第1項之製法，其中，該進料包含於煉油廠得自流化床催化裂解單元之 C_4 餾分，於煉油廠得自甲基第三丁基醚生產單元之 C_4 餾分，或得自汽蒸裂解單元之 C_4 餾分。

4. 如申請專利範圍第1項之製法，其中，該進料包含得自汽蒸裂解器或輕質裂解石腦油之 C_5 餾分。

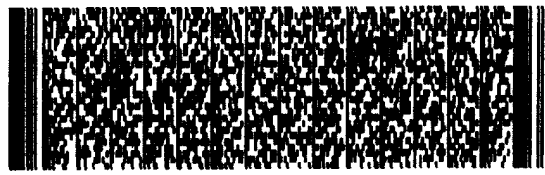
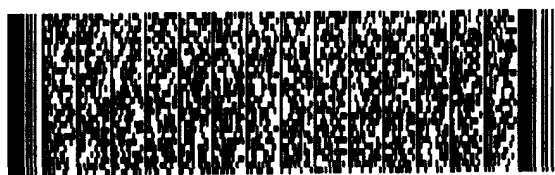
5. 如申請專利範圍第1項之製法，其中，至少95wt%任一種流出流之 C_3 化合物係呈丙烯存在。

6. 如申請專利範圍第5項之製法，其中，該入口溫度為540至580℃。

7. 如申請專利範圍第1項之製法，其中，該進料係於烯烴分壓為0.1至2巴接觸觸媒。

8. 如申請專利範圍第1項之製法，其中，該進料係於LHSV由10至30h⁻¹通過觸媒。

9. 如申請專利範圍第1項之製法，其中，該觸媒已經經由水蒸氣加熱觸媒，及以鋁之錯合劑處理觸媒將觸媒脫鋁接受前處理，前處理將觸媒之矽/鋁原子比提高為180至



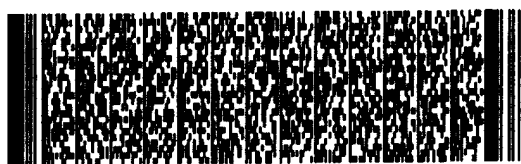
六、申請專利範圍

1000 之值。

10. 如申請專利範圍第1項之製法，其中，該MFI型觸媒係屬於矽氧微晶型。

11. 如申請專利範圍第1項之製法，其中，該MFI型觸媒係屬於ZSM-5型。

12. 如申請專利範圍第1項之製法，其中，該觸媒係屬於ZSM-5型，且已經經由使用有機模版結晶化製備，而未曾接受任何隨後之汽蒸或脫鋁過程，觸媒具有矽/鋁原子比由300至1000。



87120157

圖 1

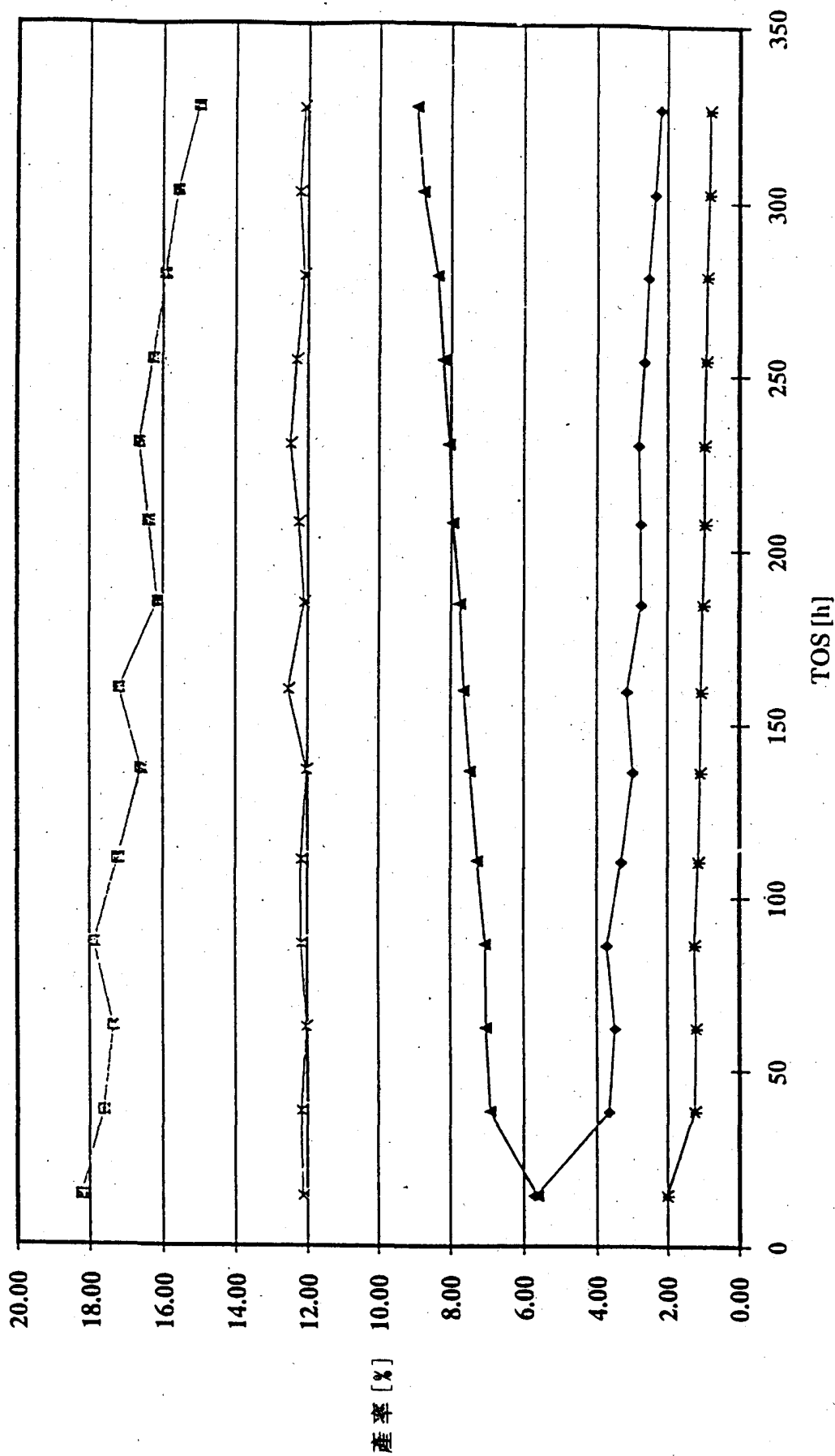


圖 2

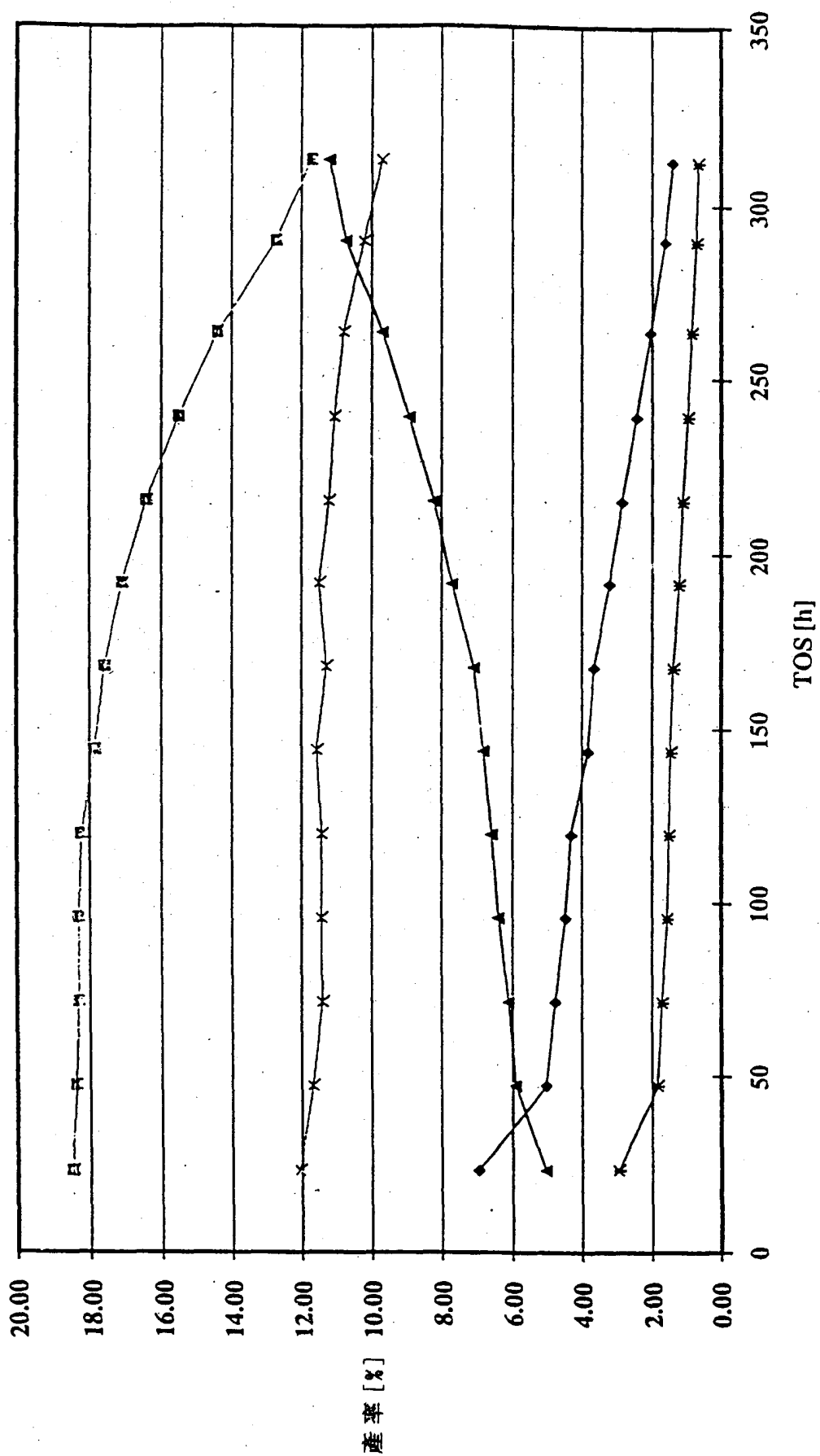


圖 3

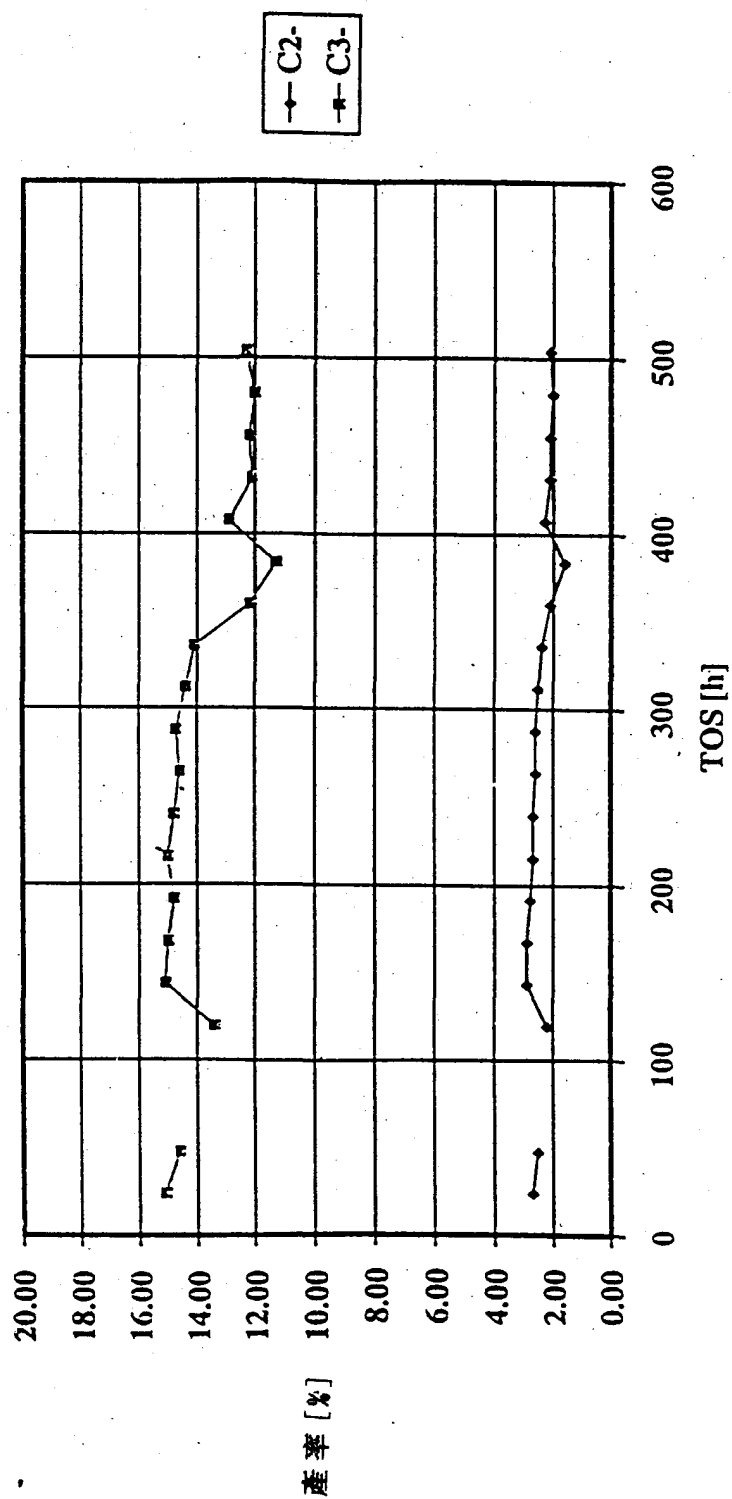


圖 4

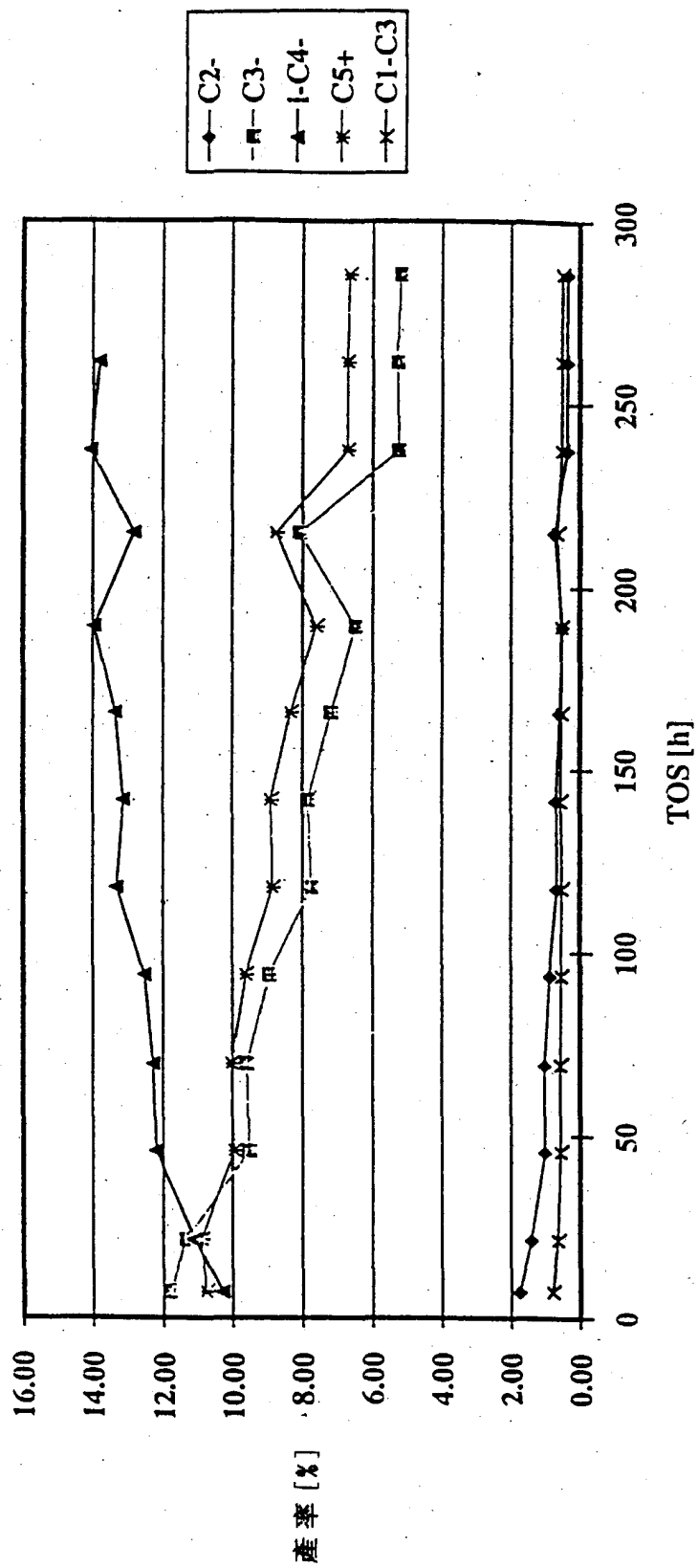


圖 5

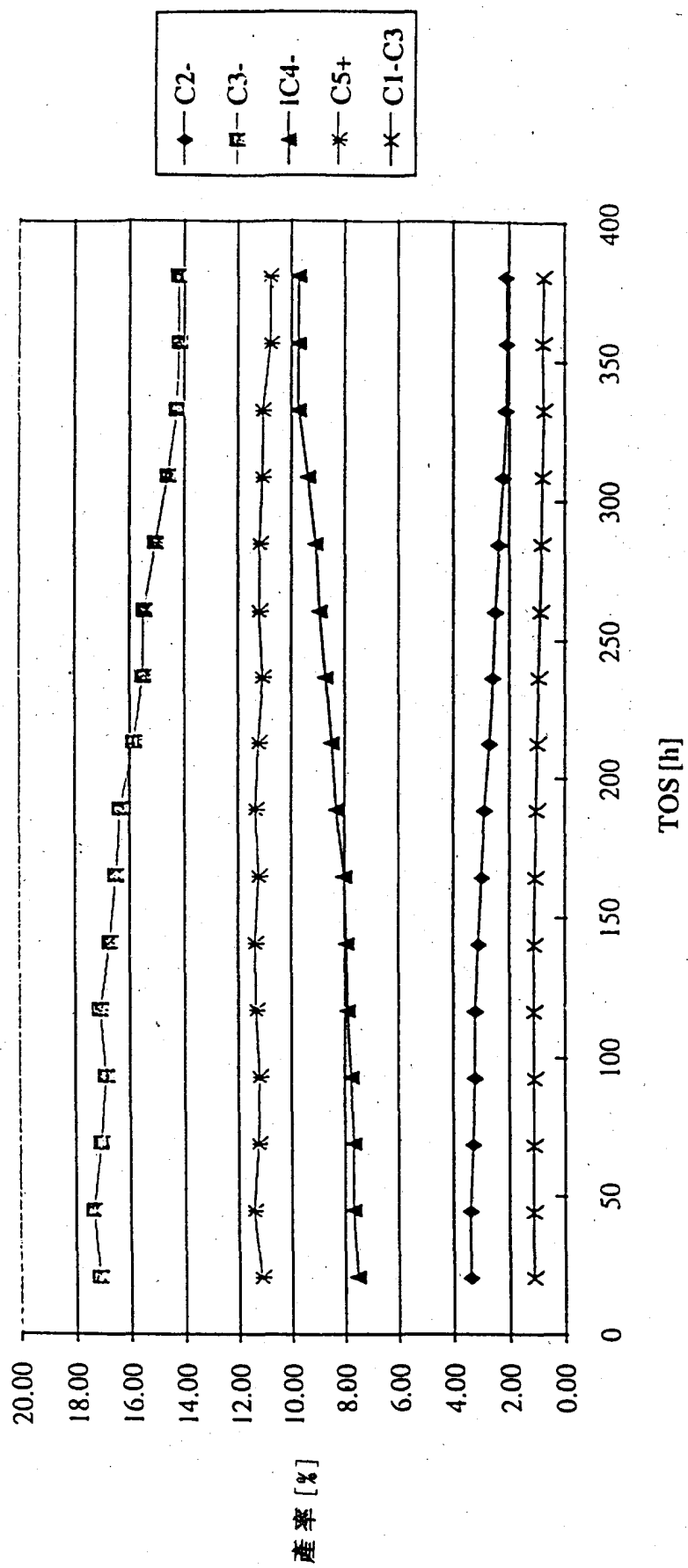


圖 6

