

公告本

申請日期	po. 7. 2
案 號	po 116146
類 別	CO7C 11/02, 5/48, C10G 11/22

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

567181

發明專利說明書

一、發明名稱	中 文	用於製造烯烴之方法
	英 文	PROCESS FOR THE PRODUCTION OF OLEFINS
二、發明人	姓 名	布萊恩 E. 梅森格
	國 籍	英 國
	住、居所	英國雪莉英格爾牧場草坪·山腰32號哈尼薩果別墅
三、申請人	姓 名 (名稱)	英商·BP化學有限公司
	國 籍	英 國
	住、居所 (事務所)	英國倫敦芬斯堡廣場1號大不列顛宅
	代 表 人 姓 名	蘇珊 J. 戴伊

裝

訂

線

B6

有關微生物已寄存於： _____，寄存日期： _____，寄存號碼： _____

線

五、發明說明 (1)

本發明係有關一種製備烯烴之方法。諸如乙烯及丙烯之烯烴可藉由烴供料之催化去氫作用或裂解作用而製備。於此說明書中，"裂解"一辭被用以包含此等化學反應。

烴之裂解係吸熱方法。因此，為使此反應發生需消耗熱量。於稱為自動熱裂解之方法中，裂解作用所需之熱係藉由燃燒一部份原始供料而產生。此係藉由使烴供料與含氧氣體之混合物通過能支撐燃燒超過富燃料之可燃性極限之催化劑而達成。烴供料被部份燃燒，且藉由燃燒反應而產生之熱被用以趨始剩餘供料之裂解作用。一種自動熱裂解方法之例子係描述於EP-A-0332289號案。

一般，於已知之自動熱裂解方法中，烴反應物流及含氧氣體通過單一催化劑床，而產生產物烯烴。典型上，催化劑床包含至少一鉑族金屬，例如，被支撐於催化劑撐體上之鉑。最近，已展開對如何改良此等催化劑對烯烴產物之選擇率之研究。一種方法係以選自元素周期表之IIIA、IVA、VA族及/或過渡金屬之金屬促進劑使催化劑改質。例如，WO 97/26987號案揭示鉑催化劑之選擇率可藉由使錫或銅併入被支撐之鉑催化劑上而促進。

於WO 97/26987號案中，被促進之鉑催化劑係藉由使催化劑撐體浸漬於含鉑之溶液內及其後浸漬於含錫或銅之促進劑之溶液內而製備。結果，鉑及銅或錫促進劑均勻分散於整個撐體。但是，於延長使用後，撐體上之促進劑之濃度會經由蒸發而減低，導致活性喪失。

依據催化作用期刊191,62-74 (2000)，促進劑喪失之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (2)

問題可藉由線上添加技術使錫添加至催化劑而著手。更特別地， SnCl_2 之水性溶液可被添加至熱操作催化劑撐體，以使薄金屬塗覆物沈積至撐體之前表面上。此補償錫因蒸發作用而損失，且恢復催化劑之起始性能。此於原位之再生技術係被描述於Catalysis Letters 63 (1999), 113-120。

被支撐之 Cr_2O_3 催化劑之催化行為於應用催化作用 A (Applied Catalysis A) (1999), 187 (1), 13-24中被詳細研究。此參考資料提出 Cr_2O_3 催化劑展現於催化劑前部之氧化環境與催化劑後部之還原環境間之明確界線之理論。於接近催化劑前表面之氧化環境中，催化劑係作為氧化去氫作用之催化劑。但是，一旦主要之氧已於催化劑之前端部消耗掉， Cr_2O_3 係作為去氫作用催化劑，其係使用催化劑前端處藉由氧化反應而產生之熱使烴供料裂解。為支撐此提論，以Pt塗覆之整料被置於一系列之 Cr_2O_3 整料前。於高 $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2$ 比例時，此配置顯示比單獨Pt-整料更高之 C_2H_4 選擇率，其確認 Cr_2O_3 可利用藉由Pt-整料上發生之放熱氧化反應而產生之熱使供料內之未反應之烴產生裂解作用。

但是，應用催化作用 A (1999), 187 (1), 13-24之教示係特別對 C_2O_3 而言。於參考資料中並未暗示其它催化劑床可被用於以相對應方式增加烯烴之選擇率。

吾等已發現包含催化劑區域之催化劑床(第一催化劑床)之選擇率可藉由於第一催化劑床下游置放第二催化劑床(其係包含至少一選自Mo、W及元素周期表IB、IIB、IIIB、IVB、VB、VIIB及VIII族所組成之族群之金屬)而促進

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (3)

。

特別地，驚人地發現使用催化劑區域(其包含作為第二催化劑床之實質上不能支持超出富燃料之可燃性極限之燃燒之催化劑(即，於自動加熱處理條件下實質上呈鈍性之催化劑)及作為第一催化劑床之實質上能支持超出富燃料可燃性極限之燃燒之催化劑)一般係達成比藉由單獨使用第一催化劑床而獲得者更大之烯烴選擇率。

因此，本發明提供一種製備烯烴之方法，該方法包含使烴及含氧氣體之混合物通過一能支持超出富燃料可燃性極限之燃燒之催化劑區域，而製備該烯烴，該催化劑區域包含至少一第一催化劑床及一第二催化劑床，且其中第二催化劑床係位於第一催化劑床之下游，係不同於第一催化劑之組成物，且係包含至少一選自Mo、W及周期表第IB、IIB、IIIB、IVB、VB、VIIB及VIII族所組成之族群之金屬。

較佳地，第一催化劑床包含能支持超出富燃料燃燒極限之燃燒之催化劑。適當地，第一催化劑床可包含VIII族金屬。適當地，VIII族金屬包含鉑、鈀、鈳、銨、銨及銨。較佳地，VIII族金屬係選自銨、鉑、鈀或其混合物。特別佳係鉑、鈀或其混合物。典型之VIII族金屬承載量範圍係0.01至100重量%，較佳係0.01至20重量%，且更佳係0.01至10重量%，例如，1-5重量%，諸如，3-5重量%。適當地，第一催化劑床係鉑或鈀，特別是鉑。

另外，第一催化劑床可包含被促進之催化劑，諸如，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (4)

被促進之VIII族金屬催化劑。促進劑可選自周期表之IIIA、IVA及VA族之元素及其混合物。另外，促進劑可為過渡金屬；過渡金屬係與諸如作為催化劑組份之VIII族金屬之金屬不同之金屬。

較佳之IIIA族金屬包含Ge、Sn及Pb。其間，Ge及Sn係較佳，特別是Sn。較佳之VA族金屬係Sb。VIII族金屬對IIIA、IVA或VA族金屬之原子比例可為1:0.1-50.0，較佳係1:0.1-12.0，諸如，1:0.3-5。

適當之過渡金屬促進劑可選自周期表之IB至VIII族之任一或更多者。特別地，選自周期表IB、IIB、VIB、VIIB及VIII族之過渡金屬係較佳。此等過渡金屬促進劑之例子包含Cr、Mo、W、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd及Hg。較佳之過渡金屬促進劑係Mo、Rh、Ru、Ir、Pt、Cu及Zn，特別是Cu。VIII族金屬對過渡金屬促進劑之原子比例可為1:0.1-50.0，較佳係1:0.1-12.0。

作為第一催化劑床之被促進之VIII族催化劑之特殊例子包含Pt/Ga、Pt/In、Pt/Sn、Pt/Ge、Pt/Cu、Pd/Sn、Pd/Ge、Pd/Cu及Rh/Sn。若VIII族金屬係Rh、Pt或Pd，Rh、Pt或Pd可包含催化劑總重量之0.01與5.0重量%間，較佳係0.01與2.0重量%之間，且更佳係0.05與1.0重量%之間。Rh、Pt或Pd對IIIA、IVA、VA族或過渡金屬促進劑之原子比例可為1:0.1-50.0，較佳係1:0.1-12.0。例如，Rh、Pt或Pd對Sn之原子比例可為1:0.1至50，較佳係1:0.1-12.0，更佳係

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (5)

1:0.2-3.0，且最佳係1:0.5-1.5。Pt或Pd對Ge之原子比例可為1:0.1至50，較佳係1:0.1-12.0，且更佳係1:0.5-8.0。Pt或Pd對Cu之原子比例可為1:0.1-3.0，較佳係1:0.2-2.0，且更佳係1:0.5-1.5。

第二催化劑床包含至少一選自Mo、W及周期表IB、IIB、IIIB、IVB、VB、VIIB及VIII族所組成之族群之金屬。特別地，第二催化劑床可包含作為催化劑之VIII族金屬。適當之VIII族金屬包含鉑、鈀、鈳、銻、鐵、鉍、鈷及鎳。較佳地，VIII族金屬係選自銻、鉑、鈀或其混合物。特別較佳者係鉑、鈀或其混合物，特別是鉑。典型之VIII族金屬承載量範圍係0.01至100重量%，較佳係0.01至20重量%，且更佳係0.01至10重量%，例如，1-5重量%，諸如，3-5重量%。

較佳地，第二催化劑床包含被促進之催化劑，諸如，被促進之VIII族金屬催化劑。促進劑可選自周期表之IIIA、IVA及VA族之元素及其混合物。另外，促進劑可為過渡金屬；過渡金屬係與作為催化劑組份之VIII族金屬之金屬不同之金屬。

較佳之IIIA族金屬包含Al、Ga、In及Tl。其間，Ga及In係較佳。較全表IVA族金屬包含Ge、Sn及Pb。其間，Ge及Sn係較佳，特別是Sn。較佳之VA族金屬係Sb。VIII族金屬對IIIA、IVA或VA族金屬之原子比例可為1:0.1-50.0，較佳係1:0.1-12.0，諸如，0.3-5。

適當之過渡金屬促進劑可選自周期表之IB至VIII族之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (6)

任一或更多者。特別地，選自周期表IB、IIB、VIB、VIIB及VIII族之過渡金屬係較佳。此等過渡金屬促進劑之例子包含Cr、Mo、W、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd及Hg。較佳之過渡金屬促進劑係Mo、Rh、Ru、Ir、Pt、Cu及Zn，特別是Cu。VIII族金屬對過渡金屬促進劑之原子比例可為1:0.1-50.0，較佳係1:0.1-12.0。

作為第二催化劑床之被促進之VIII族催化劑之特殊例子包含Pt/Ga、Pt/In、Pt/Sn、Pt/Ge、Pt/Cu、Pd/Sn、Pd/Ge、Pd/Cu及Rh/Sn。若VIII族金屬係Rh、Pt或Pd，Rh、Pt或Pd可包含催化劑總重量之0.01與5.0重量%間，較佳係0.01與2.0重量%之間，且更佳係0.05與1.0重量%之間。Rh、Pt或Pd對IIIA、IVA、VA族或過渡金屬促進劑之原子比例可為1:0.1-50.0，較佳係1:0.1-12.0。例如，Rh、Pt或Pd對Sn之原子比例可為1:0.1至50，較佳係1:0.1-12.0，更佳係1:0.2-3.0，且最佳係1:0.5-1.5。Pt或Pd對Ge之原子比例可為1:0.1至50，較佳係1:0.1-12.0，且更佳係1:0.5-8.0。Pt或Pd對Cu之原子比例可為1:0.1-3.0，較佳係1:0.2-2.0，且更佳係1:0.5-1.5。

為避免疑問，催化劑床內之VIII族金屬及促進劑可以任何型式存在，例如，金屬，或金屬化合物型式，諸如，氧化物。

第二催化劑床可包含一催化劑(諸如，VIII族金屬催化劑)，其能支持超出富燃料可燃性極限之燃燒。但是，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (7)

雖然此等催化劑可用於某些應用，但其係特別有利於作為第二催化劑床，一種實質上不能支持超出富燃料可燃性極限之燃燒之催化劑。實質上不能支持超出富燃料可燃性極限之燃燒之催化劑可選自廣範圍之已知物料，其包含傳統之去氫反應之催化劑。去氫反應之催化劑係能使飽和烴轉化成烯烴但於自動加熱條件下係實質上不能造成烴供料部份燃燒成烯烴之催化劑。因此，適當地，第二催化劑床可包含至少一選自Fe、Ru、Os、Co、Ir、Ni、Mo、W及周期表之IB、IIB、IIIB、IVB、VB及VIIB族之金屬。此等金屬之特別例子包含Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Sc、Y、La、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Ni、Co、Ir及其混合物，特別是Cu、Co、Ni、Ir及其混合物。

較佳地，包含至少一選自Fe、Ru、Os、Co、Ir、Ni、Mo、W及周期表之IB、IIB、IIIB、IVB、VB及VIIB族之金屬之催化劑係以至少一選自IVA族及過渡金屬之促進劑促進。適當之IVA族促進劑包含Ge、Sn及Pb，較佳係Sn。適當之過渡金屬促進劑包含Cr及Cu。作為第二催化劑床之適當催化劑(其係實質上不能於自動加熱條件下造成烴供料部份燃燒成烯烴)之特殊例子包含Ni/Sn、Co/Sn、Co/Cu、Cu/Cr、Ir/Sn、Fe/Sn、Ru/Sn、Ni/Cu、Cr/Cu、Ir/Cu、Fe/Cu及Ru/Cu。

適當地，催化劑區域包含第一催化劑床(其能支持超出富燃料可燃性極限之燃燒)及第二催化劑床(其實質上不能支持超出富燃料可燃性極限之燃燒)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (8)

特別有利之催化劑區域包含選自 Ni/Sn、Co/Sn、Co/Cu、Cu/Cr、Ir/Sn 及 Cu 之第二催化劑床及被支撐之僅鉑之催化劑之第一催化劑床。

另外，催化劑區域可包含皆能支持超出富燃料可燃性極限之燃燒之第一及第二之催化劑床。適當地，第一及第二催化劑床可包含 VIII 族金屬 (諸如，Rh、Pt 或 Pd)，但第二催化劑床係與第一催化劑床不同之組成物。適當地，第一催化劑可為 Rh、Pd 或 Pt，且第二催化劑床可為，例如，被促進之 VIII 族金屬，例如，以銅或錫促進之 VIII 族金屬，諸如，Pt/Sn。此等催化劑區域之特殊例子係包含僅有 Pt 之催化劑 (作為第一催化劑床) 及 Pt/Sn 催化劑 (作為第二催化劑床) 者。

催化劑區域亦可包含包含實質上不能支持超出富燃料可燃性極限之燃燒之第一催化劑及實質上能支持超出富燃料可燃性極限之燃燒之第二催化劑床。此一催化劑床區域之特殊例子包含選自 Ni/Sn、Co/Sn、Co/Cu、Cu/Cr、Ir/Sn 及 Cu 之第一催化劑床，及選自 Pt 或 Pd 或被促進之 Pt 或 Pd (諸如，以銅或錫促進之 Pt 或 Pd) 之第二催化劑床。

除第一及第二之催化劑床外，催化劑區域可包含另外之催化劑床。例如，催化劑區域可包含 3 至 10 (較佳係 3 至 5) 個催化劑床。

若催化劑區域包含多於二個催化劑床，額外床之催化劑可與用於第一或第二之催化劑床之催化劑相同或相異。適當地，用於額外床之催化劑係與第二催化劑床者相同。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (9)

例如，催化劑床可包含3個催化劑床，其中第一床係鉑，且第二及第三床皆包含以錫促進之鎳。

需瞭解催化劑內之物料濃度不易與用於製備催化劑所用之公稱濃度相同，因為非所有於製備催化劑期間被使用之金屬實際上被併入催化劑組成物內。因此，公稱金屬濃度可能需被改變以確保所欲之實際金屬濃度被達成。但是，一般，催化劑床被製備而使特殘金屬之實際濃度係公稱值之80與99%之間，較佳係90與99%之間。

用於催化劑區域內之每一催化劑可為未被支撐或被支撐。適當地，未被支撐之催化劑可為金屬網形式。較佳地，催化劑區域內之至少一催化劑係被支撐之催化劑。適當地，催化劑區域內之每一催化劑係被支撐之催化劑。用於每一催化劑之撐體可為相同或相異。雖然一範圍之撐體材料可被使用，陶瓷撐體一般係較佳。但是，金屬撐體亦可被使用。

適當地，陶瓷撐體可為於，例如，600°C與1200°C間之高溫時呈穩定之任何氧化物或氧化物之混合物。陶瓷撐體材料較佳係具有低的熱膨脹係數，且係能耐高溫時之相分離。

適當之陶瓷撐體包含堇青石、鋰鋁矽酸鹽(LAS)、氧化鋁(α -Al₂O₃)、氧化釷安定化之氧化鋁、鈦酸鋁、尼爾斯康(niascon)，及鋁氧基磷酸鈣，且特別是氧化鋁。

陶瓷撐體可藉由，例如， γ -Al₂O₃清洗塗覆。

撐體材料之結構係重要，因為結構會影響經催化劑之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (19)

流動方式。此等流動方式會影響反應物及產物於催化劑表面之運送，因此，影響催化劑活性。典型上，撐體材料可為顆粒形式，諸如，球狀或其它顆粒狀，或其可為發泡體或纖維形式，諸如，纖維質墊材。適當地，顆粒撐體材料可為氧化鋁球。較佳地，撐體之形式係單塊，其係連續之多通道陶瓷結構。此等單塊物包含蜂巢狀結構、發泡體，或纖維墊。發泡體之單塊結構之孔洞易對反應物及產物提供曲折路徑。此等發泡體單塊撐體每英吋會具有20至80(較佳係30至50)個孔洞。通道單塊物一般具有更直之通道狀孔洞。此等孔洞一般係較小，且每英吋催化劑可具有80或更多個孔洞。

較佳之陶瓷發泡體包含氧化鋁發泡體。

另外，撐體可以另一結構上之薄層或清洗塗覆物存在。

若被支撐之催化劑被使用，催化劑之金屬組份較佳係實質上均勻地分佈於整個撐體。

用於本發明之催化劑可藉由業界已知之任何方法製備。例如，膠凝方法及濕浸漬技術可被使用。典型上，撐體係以一或多種之包含金屬之溶液浸漬，乾燥，然後於空氣中燒結。撐體可以一或多個步驟浸漬。較佳地，數個浸漬步驟被使用。撐體較佳係於每一浸漬之間被乾燥及燒結，然後，使其，較佳於空氣中，作最後燒結。被燒結之撐體藉由，例如，於氫氛圍中之加熱處理而還原。

催化劑區域可以任何適當方式達成，只要反應物流(

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (11)

煙及含氧氣體)接觸第一催化劑床，藉此，自其產生流出物流體(包含反應產物及未反應供料)，且該流出物流體自第一催化劑床行至第二催化劑床。達成催化劑區域之一方便方法係使用具於催化劑床間被提供之空氣之單一反應器。此空間可藉由於催化劑床間置放實質上惰性之材料(諸如，氧化鋁、矽石，或其它耐小性材料)而提供。

另外，催化劑床間之空間係大量空隙。

催化劑床間之空間與催化劑床並無重要關係。但是，較佳地，此空間實際上係儘可能小。最佳地，於催化劑床間實質上係無空間，即，催化劑床係彼此直接相鄰。若催化劑區域包含多於二個催化劑床，催化劑床間之空間之尺寸可改變。

催化劑床之尺寸可彼此改變。

催化劑床可以垂直或水平方式配置。

煙可為任何於所用之部份燃燒條件下可被轉化成烯烴(較佳係單烯烴)之煙。

本發明方法可被用以使液態及氣態之煙轉化成烯烴。適當之液態煙包含石腦油、氣態油、真空氣態油及其混合物。但是，較佳地，氣態煙(諸如，乙烷、丙烷、丁烷及其混合物)被使用。適當地，煙係含有具至少二個碳原子之煙之含鏈烷烴之供料。

煙供料與任何適當之含氧氣體混合。適當地，含氧氣體係分子氧、空氣，及/或其混合物。含氧氣體可與惰性氣體(諸如，氮或氬)混合。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (13)

若有的話，額外之供料組份可被包含。適當地，甲烷、氫、一氧化碳或水蒸氣可被共同供應於反應物流體內。

烴對含氧氣體之任何莫耳比例係適合的，只要所欲烯烴於本發明方法中被製備即可。烴對含氧氣體之較佳化學計量比例係用以使烴完全燃燒成二氧化碳及水所需之烴對含氧氣體之化學計量比例之5至16(較佳係5至13.5，較佳係6至10)倍。

烴係以大於10,000小時⁻¹(較佳係高於20,000小時⁻¹，且最佳係大於100,000小時⁻¹)之氣體每小時之空間速率通過催化劑。但需瞭解最佳之氣體每小時空氣速率係依壓力及供料組成物之性質而定。

較佳地，氫係與烴及含氧氣體一起供應於反應區域內。氫對含氧氣體之莫耳比例可於任何可操作範圍改變，如要所欲之烯烴產物被製備即可。適當地，氫對含氧氣體之莫耳比例係0.2至4之範圍，較佳係1至3之範圍。

氫共同供料係有利的，因為於催化劑存在中，相較於烴，氫係優先燃燒，藉此，係增加整體方法之烯烴選擇率。

較佳地，烴及含氧氣體(及選擇性之氫共同供料)之反應物混合物係於與催化劑接觸前被預熱。一般，反應物混合物被預熱至低於反應物混合物之自燃溫度之溫度。

有利地，熱交換器被用以於與催化劑接觸前使反應混合物預熱。熱交換器之使用能使反應物混合物被加熱至高預熱溫度，諸如，於反應物混合物之自燃溫度或高於此溫

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (13)

度。高預熱溫度之使用係有利的，因為其需較少之氧反應物，其導致經濟上之節省。另外，高預熱溫度之使用會造成烯烴產物之改良選擇率。其亦發現高預熱溫度之使用促進催化劑內反應之安定性，藉此，導致較高之可維持之表面供料速率。

需瞭解反應物混合物之自燃溫度係依壓力及供料組成而定：其非絕對值。典型上，於自動加熱裂解方法中，若烴係2大氣體之壓力之乙烷，最高達450°C之預熱溫度可被使用。

本發明方法可適合地於600°C至1200°C範圍(較佳係於850°C至1050°C範圍，且最佳係900°C至1000°C範圍)之催化劑出口溫度完成。

本發明方法可於大氣壓或升高壓力完成。適當地，壓力可於0至2巴(較佳係1.5至2巴，例如，1.8巴)之範圍。例如，2至50巴之升高壓力亦適合。

若本發明方法係於升高壓力時完成，反應產物於自反應腔室流出時可被驟冷，以避免進一步反應產生。

本發明方法中產生之任何結焦可藉由機械裝置或用諸如EP-A-0 709 446號案(其教示內容在此併入本案以為參考資料)中所描述之去結集方法之一者移除。

本發明現將藉由範例及參考第1圖及下列範例作例示說明。

第1圖係以示意圖形式表示適用於本發明方法之裝置。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (14)

第2圖係圖示相較於僅Pt之催化劑之單一催化劑床，使用Sn促進之Pt催化劑之多催化劑床之對乙烯選擇率之作用。

第3圖係圖示相較於僅Pt之催化劑之三催化劑床，使用Pt及Ni-Sn催化劑之三催化劑床之對乙烯選擇率之作用。

第4圖係圖示相較於僅Pt之催化劑之雙催化劑床，使用Pt及Sn促進之Co催化劑之雙催化劑床之對乙烯選擇率之作用。

第5圖係圖示相較於僅Pt之催化劑之雙催化劑床及Cu促進之Co催化劑之單一催化劑床，使用Pt及Cu促進之Co催化劑之雙催化劑床之對乙烯選擇率之作用。

第6圖係圖示相較於僅Pt及Sn促進之Pt之催化劑之單一催化劑床，使用Pt及Sn促進之Pt催化劑之雙催化劑床之對乙烯選擇率之作用。

第7圖係圖示相較於僅Pt之催化劑之雙催化劑床，使用Pt及Sn促進之Ir催化劑之雙催化劑床之對乙烯選擇率之作用。

第1圖描述包含藉由電加熱爐14圍繞之石英反應器12之裝置10。反應器係被耦合至含氧氣體供應器16及烴供料供應器18。選擇性地，烴供料可包含諸如氫之共同供料，及諸如氮之稀釋劑。使用中，反應器12係設有催化劑區域20，其係能支持超過富燃料可燃性極限之燃燒，且包含1至3個之間之催化劑床22，24及26。催化劑床22，24及26係

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

總

五、發明說明 (15)

置放於LAS加熱護罩28, 30之間。

使用中，火爐14被設定為使熱損失達最小，且反應物係經由管線32引入反應器內。當反應物接觸催化劑床22,24,26時，一些煙供料燃燒產生水及碳氧化物。選擇性之氫共同供料亦燃燒產生水。此二燃燒反應皆係放熱，且自其產生之熱被用以趨始煙之裂解反應而產生烯煙。

催化劑之製備

催化劑A(於氧化鋁上之1重量%Pt)

氧化鋁發泡體塊(28mm直徑，30mm深，每英吋30個孔洞)以四胺鉑(II)氯化物之水溶液重複浸漬。四胺鉑(II)氯化物溶液係藉由足夠之鹽達成若鹽內之所有金屬被併入最後催化劑配方物時之1重量%公稱Pt承載量而製備。用於四胺鉑溶液內所用之去離子水之體積係等於氧化鋁發泡體塊體積之3倍。於浸漬之間，過量溶液自發泡體塊移除。然後，發泡體塊於120-140°C之空氣中乾燥約30分鐘，且其後於450°C之空氣內燒結約30分鐘(於發泡體表面上使Pt鹽分解成Pt金屬)。一旦所有溶液已被吸附於發泡體上(典型上需三次浸漬)，發泡體塊被乾燥，且於1200°C賦與最後之空氣燒結6小時。

催化劑B(於氧化鋁上之1重量%Pt，4重量%Sn)

氧化鋁發泡體塊(99.5%氧化鋁；28mm直徑，30mm深，每英吋30個孔洞)交替地以四胺鉑(II)氯化物及氯化錫

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (16)

(II)/HCl之水溶液浸漬。水溶液係以足夠的鹽產生1重量%鉑及4重量%錫之最後承載量(其係假設100%之吸收率)而製備，且去離子水之體積係等於欲被浸漬之撐體材料體積之3倍。於浸漬之間，過量溶液自發泡體塊移除，且發泡體塊於120-140°C之空氣中乾燥，然後，於450°C之空氣內燒結約30分鐘。一旦所有溶液已被吸附於發泡體上，發泡體塊被乾燥，且於600°C之空氣燒結6小時。

催化劑C(於氧化鋁上之3重量%Pt)

用於催化劑A之製備被重複，但所用之四胺鉑(II)氯化物溶液係足以產生具3重量%之公稱Pt承載量之催化劑之濃度。

催化劑D(於氧化鋁上之0.2重量%Ni，4重量%Sn)

用於催化劑B之製備被重複，但氧化鋁發泡體塊係以足夠濃度之硝酸鎳(II)及氯化錫(II)/稀釋HCl之水溶液交替地浸漬而產生具0.2重量%Ni及4重量%錫之公稱承載量之催化劑。

催化劑E(於氧化鋁上之1重量%Ni，4重量%Sn)

用於催化劑D之製備被重複，但所用之硝酸鎳(II)溶液之濃度係用以產生具1重量%之公稱Ni承載量之催化劑者。

五、發明說明 (17)

催化劑F(於氧化鋁上之1重量%Co，4重量%Sn)

用於催化劑B之製備被重複，但氧化鋁發泡體塊係以足夠濃度之硝酸鈷(II)及氯化錫(II)/稀釋HCl之水溶液交替浸漬而製備具1重量%Co及4重量%錫之公稱承載體之催化劑。

催化劑G(於氧化鋁上之1重量%Co，0.3重量%Cu)

用於催化劑B之製備被重複，但氧化鋁發泡體塊以足夠濃度之硝酸鈷(II)及氯化銅(II)之水溶液交替浸漬而產生具1重量%Co及0.3重量%Cu之公稱承載量之催化劑。

催化劑H(氧化鋁上之1重量%Pt，4重量%Sn)

乙醇溶液被製備，其係包含六氯鉑酸 H_2PtCl_6 、氯化錫(II) $SnCl_2$ 及小量之氫氯酸。溶液含有足夠之鉑及錫之鹽類，以達成於浸漬期間所有鹽被吸附於撐體材料上時之1重量%鉑及4重量%之錫之最後承載量。所用乙醇之體積係等於被作為撐體材料之氧化鋁發泡體塊之體積之3倍。氧化鋁發泡體塊(每英吋30個孔洞，28mm直徑，30mm深)係以乙醇溶液重複浸漬至所有深液被吸附於發泡體塊上為止(需四次浸漬)。於浸漬之間，過量溶液自發泡體塊移除，且發泡體塊於120-140°C之空氣中乾燥，然後，於450°C之空氣內燒結約30分鐘。一旦所有溶液已被吸附於發泡體上，發泡體塊被乾燥，且於600°C賦與最後之空氣燒結6小時。

五、發明說明 (18)

催化劑I(於氧化鋁上之1重量%Ir，0.3重量%Sn)

用於催化劑B之製備被重複，但氧化鋁發泡體塊以足夠濃度之氯化銨(III)及氯化錫(II)/稀釋HCl之水溶液交替浸漬而產生具1重量%Ir及0.3重量%Sn之公稱承載量之催化劑。

催化劑J(於氧化鋁上之3重量%Pt)

用於催化劑A之製備被重複，但直徑15mm、深度30mm及每英吋30個孔洞之氧化鋁發泡體塊被使用，且此發泡體塊以足夠濃度之四胺鉑(II)氯化物溶液浸漬達成3重量%之公稱Pt承載量。

催化劑K(於氧化鋁上之1重量%Cu)

用於催化劑A之製備被重複，但直徑15mm、深度30mm及每英吋30個孔洞之氧化鋁發泡體塊被使用，且此發泡體塊以足夠濃度之硝酸銅(II)溶液浸漬達成1重量%之公稱Cu承載量。

催化劑L(於氧化鋁球上之3重量%Pt)

氧化鋁球(1.8mm直徑，約210公尺²/克之表面積，由Condea供應)於1200℃之空氣中預燒結6小時，以便移除與球締結之任何殘餘孔洞性。

用於此製備之球之重量被測量，用以產生3重量%之最後”目標”鉑承載量所需之鉑金屬重量係使用下述方程式

五、發明說明 (19)

計算：

所需之元素鉑(克)=3/100 x 氧化鋁球之重量(克)

相對應於被計算之鉑金屬質量之四胺鉑(II)之量之氯化物被溶於等於氧化鋁球之床體積之體積之去離子水內。

球被置於鉑溶液內約20分鐘。過量之鉑溶液被移除，且球被轉移至矽石乾燥盤，且濕氣於設定為120°C且保持於此溫度30分鐘之乾燥爐內移除。然後，球被轉移至設定為450°C且於450°C保持30分鐘之燒結爐，轉移至乾燥爐而冷卻至120°C，然後冷卻回室溫。然後，剩餘之鉑溶液被吸附於球上，且乾燥及燒結程序被重複至鉑溶液被吸附於球上為止。於450°C之最後燒結後，球被賦與於1200°C時之額外高溫燒結6小時(以5°C/分鐘從450°C上升至1200°C)，然後使其冷卻至室溫。

催化劑M(於氧化鋁球上之1重量%Cu)

用於催化劑L之製備被重複，但Pt溶液係藉由足夠之硝酸銅(II)溶液取代，產生1重量%之最後目標之銅承載量。

實驗1(雙床-於氧化鋁上之1重量%Pt；於氧化鋁上之1重量%Pt)

催化劑A之二催化劑床彼此依序被置放於第1圖之反

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明（²⁰）

應器內，作為催化劑床22及24（催化劑床22係第一催化劑床）。催化劑床之尺寸係14mm直徑，30mm深度，及每英吋30個孔洞之孔洞性。反應器之內直徑係28mm。

反應器爐係設定為750°C。

然後，氧、乙烷、氫及氮係以36.9 nl/分鐘之固定總氣體流速通過催化劑床。氣體流速係使用 Bronkhorst HiTech BV提供之熱質流控制器控制。體積H₂:O₂供料比例被保持於約2:1之比例，而供料內之氮濃度係保持於10%，以達成質量平衡。於反應期間，氧:乙烷之供料比例被調整，以使乙烷轉化率由約50%改變至90%。乙烯選擇率之相對應變化被測量，且結果係如下述第2圖顯示。

產物組成藉由配置導熱性及火焰離子化之檢測器之氣相色譜分析術分析。

範例1(雙床-氧化鋁上之1重量%；氧化鋁上之1重量%Pt，4重量%Sn)

實驗1被重複，但催化劑A被作為催化劑床22，且催化劑B被作為催化劑床24，且於反應前，催化劑床22及24於原位藉由於750°C時使約1.0 nl/分鐘之氫及1.5 nl/分鐘之氮通過催化劑床1小而還原。

所獲得之乙烯選擇率係例示於第2圖。

可看出包含位於鉑催化劑床下游之以錫促進之鉑催化劑床之催化劑區域產生比實驗1(其間催化劑區域包含2個僅鉑催化劑之床)所獲得者更高之乙烯選擇率。

五、發明說明 (21)

範例2(三床-於氧化鋁上之1重量%Pt；氧化鋁；於氧化鋁上之1重量%Pt，4重量%Sn)

範例1被重複，但氧化鋁塊被置於催化劑床22與24之間。所獲得之乙烯選擇率係例示於第2圖。由第2圖可看出，使用包含依序之鉑床、氧化鋁床及以錫促進之鉑床之催化劑區域獲得之乙烯選擇率係比自包含單一鉑床之催化劑區域獲得者更高，但比自包含以錫促進之鉑催化劑床(其係位於僅鉑催化劑床之下游)之催化劑區域獲得者更低。

實驗2(三床-3重量%Pt；3重量%Pt；3重量%Pt)

三個催化劑C之床被依序載入第1圖之反應器內，作為催化劑床22、24及26。然後，此三個催化劑床係於原位藉由於750°C使約1.0 nl/分鐘之氫及1.5 nl/分鐘之氮通過該等床1小時而還原。

然後，氧、乙烷、氫及氮係如實驗1所述者通過催化劑床。乙烯選擇率之相對應變化被測量，且結果係如第3圖所示。

範例3(三床-氧化鋁上之3重量%Pt；氧化鋁上之0.2重量%Ni，4重量%Sn；氧化鋁上之0.2重量%，4重量%)

實驗2被重複，但催化劑C係作為催化劑床22，且催化劑D係作為催化劑床24及26，且此三催化劑床係於原位藉由於750°C時使約1.0 nl/分鐘之氫及1.5 nl/分鐘之氮通過此等催化劑床1小時而還原。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

後

五、發明說明（²²）

範例3所獲得之乙烯選擇率係例示於第3圖。結果顯示使用包含2個以錫促進鎳催化劑床(其係被置於僅鉑催化劑床之下游)之催化劑區域導致比實驗2(其間催化劑床係包含三個Pt之床)中觀察者更高之乙烯選擇率。

範例4(三床-氧化鋁上之3重量%Pt；氧化鋁上之1重量%Ni；4重量%Sn；氧化鋁上之1重量%Ni；4重量%Sn)

範例3被重複，但催化劑E被作為催化劑床24及26。

範例3所獲得之乙烯選擇率係例示於第3圖。結果顯示使用包含位於僅鉑之催化劑之下游之二個1重量%Ni，4重量%Sn床之催化劑區域導致比實驗2(其間係使用3個僅Pt之催化劑床之催化劑區域)所觀察者更高之乙烯選擇率。但是，相較於範例3所獲得之選擇率，可看出於較高之鎳承載量時，選擇率於高乙烷轉化率時降至更大程度。

實驗3(雙床-氧化鋁上之3重量%Pt；氧化鋁上之3重量%Pt)

二催化劑C床被依序載入第1圖之反應器內，作為催化劑床22及24。

然後，氧、乙烷、氫及氮係如實驗1所述者通過催化劑床。乙烯選擇率之相對應變化被測量，且結果係如第4圖所示。

範例5(雙床-氧化鋁上之3重量%；氧化鋁上之1重量%，4重量%Sn)

五、發明說明 (23)

實驗3被重複，但催化劑F係作為催化劑床24，且催化劑床22及24係於原位藉由於750°C時使約1.0 nl/分鐘之氫及1.5 nl/分鐘之氮通過此等催化劑床1小時而還原。

範例5所獲得之乙烯選擇率係例示於第4圖。結果顯示使用包含一以錫促進之鈷催化劑床(其係被置於僅鉑催化劑床之下游)之催化劑區域導致比實驗3(其間2個僅鉑之催化劑床之催化劑區域被使用)中觀察者更高之乙烯選擇率。

實驗4(單一床-氧化鋁上之1重量%Co，0.3重量%Cu)

催化劑G被載入第1圖之反應器內，作為唯一之催化劑床(22)。然後，催化劑床於原位藉由於750°C時使約1.0 nl/分鐘之氫及1.5 nl/分鐘之氮通過此催化劑床1小時而還原。

然後，氧、乙烷、氫及氮係如實驗1所述者通過催化劑。乙烯選擇率之相對應變化被測量，且結果係如第5圖所示。

實驗4A(雙床-氧化鋁上之3重量%Pt；氧化鋁上之3重量%Pt)

實驗4被重複，但使用2個催化劑C床(22,24)。

範例6-雙床-氧化鋁上之3重量%Pt；氧化鋁上之1重量%Co，0.3重量%Cu)

五、發明說明（²⁴）

實驗4被重複，但催化劑C被作為催化劑床22，且催化劑G被作為催化劑床24。

範例6獲得之乙烯選擇率係例示於第5圖。如第5圖所見者，使用包含鉑催化劑床及以銅促進之鈷催化劑床之催化劑區域能賦與比包含單一之以銅促進之鈷催化劑床之催化劑區域更優之乙烯選擇率。

亦例示於第5圖係實驗室4A獲得之乙烯選擇率。由第5圖可看出自包含鉑催化劑床及以銅促進之鈷催化劑床之催化劑區域獲得之乙烯選擇率亦係優於自包含僅鉑催化劑之床之催化劑區域而獲得者。

實驗5(單一床-氧化鋁上之1重量%Pt，4重量%Sn)

催化劑H可被載入第1圖之反應器內，作為唯一之催化劑床(22)。然後，催化劑床於原位藉由於750°C時使約1.0 nl/分鐘之氫及1.5 nl/分鐘之氮通過該床1小時而還原。

然後，氧、乙烷、氫及氮係如實驗1所述者通過催化劑。乙烯選擇率之相對應變化被測量，且結果係如第6圖所示。可看出使用藉由使用催化劑H之乙醇製備方法製得之催化劑床獲得之烯烴選擇率係相對較差。

範例7(雙床-氧化鋁上之3重量%；氧化鋁上之1重量%Pt，4重量%之Sn)

實驗5被重複，但二催化劑床(22,24)被使用。催化劑C作為催化劑床22，且催化劑H被作為催化劑床24。

五、發明說明 (25)

範例7獲得之乙烯選擇率係例示於第6圖。由第6圖之檢視，可看出使用包含以錫促進之鉑催化劑床(其係被置於僅鉑之催化劑床之下游)顯示比包含單一之以錫促進之鉑催化劑床之催化劑區域者更優之烯烴選擇率。

於第6圖中亦例示使用包含二個3重量%Pt催化劑床(催化劑C)之催化劑區域所獲得之乙烯選擇率。由第6圖可看出使用包含以錫促進之鉑催化劑(其被置於僅鉑之催化劑床之下游)之催化劑區域而獲得之烯烴選擇率係優於使用包含二個僅鉑之催化劑床之催化劑區域而獲得者。

範例8(雙床-氧化鋁上之3重量%Pt；氧化鋁上之1重量%Ir，4重量%Sn)

催化劑C及催化劑I被依序載入第1圖之反應器內，個別作為催化劑床22及24。然後，此等床係於原位藉由於750℃使約1.0 nl/分鐘之氫及1.5 nl/分鐘之氮通過此等床1小時而還原。

然後，氧、乙烷、氫及氮係如實驗1所述者通過催化劑。乙烯選擇率之相對應變化被測量，且結果係如第7圖所示。第7圖亦顯示使用包含二個3重量%Pt之催化劑床(催化劑C)之催化劑區域而獲得之乙烯選擇率。可看出使用包含被置於僅鉑之催化劑床下游之以錫促進之鉑催化劑床之催化劑區域而獲得之烯烴選擇率係優於包含二個僅鉑之催化劑床之催化劑區域者。

五、發明說明 (26)

範例 9(雙床-氧化鋁上之 3 重量 %Pt；氧化鋁上之 1 重量 %Ir，4 重量 %Sn)

於相同處理條件下重複範例 8。如第 7 圖所見者，被達成之乙烯選擇率係實質上與範例 8 獲得者相同。

實驗 6(單一床-氧化鋁上之 3 重量 %Pt)

具有 15mm 直徑、60mm 深度及 10.60 公分³之體積之尺寸之催化劑床被載入第 1 圖之反應器內。

催化劑係於反應壓力氮氣下加熱至約 200°C。氧、乙烷、氫及氮供料被混合並預熱至約 175°C，然後，於下述第 1 表所示之條件下與催化劑接觸。反應壓力係 1 巴。

由供料及產物流速及組成之分析，乙烷轉化率及乙烯選擇率係使用下述方程式計算：

$$\text{乙烷轉化率(\%)} = 100 * \frac{\text{供料內之乙烷(克/分鐘)} - \text{產物內之乙烷(克/分鐘)}}{\text{供料內之乙烷(克/分鐘)}}$$

$$\text{乙烯選擇率(\%)} = \frac{100 * \text{產物內之乙烯(克/分鐘)}}{(\text{每 100 克被轉化之乙烷之克數}) * (\text{供料內之乙烷(克/分鐘)} - \text{產物內之乙烷(克/分鐘)})}$$

結果係如第 1 表所示。

範例 10(雙床-氧化鋁上之 3 重量 %Pt；氧化鋁上之 1 重量 %Cu)

實驗 6 被重複，但反應器被載以置放於最接近催化劑 J 下游之催化劑 K 床，如此，催化劑床間係無間隙。催化劑

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (27)

K之床係15mm直徑、60mm深度之尺寸。

範例10獲得之乙烯選擇率係如第1表所示。

第1表

催化劑區域	預熱溫度(°C)	催化劑表面溫度(°C)	催化劑出口溫度(°C)	C ₂ H ₆ nl/分鐘	H ₂ nl/分鐘	O ₂ nl/分鐘	供料N ₂ nl/分鐘	至反應器總量	O ₂ /C ₂ H ₆ 供料比例(wt/wt)	乙烷轉化率(%)	每100克被轉化之乙烷之C ₂ H ₄ 選擇率
範例6	180	491	912	6.46	6.30	3.15	1.77	17.68	0.65	63.30	71.66
範例6	180	500	924	6.18	6.49	3.24	1.78	17.69	0.70	69.98	69.83
範例6	178	507	933	5.92	6.66	3.33	1.76	17.67	0.75	76.30	67.92
範例6	176	514	945	5.68	6.82	3.41	1.74	17.65	0.80	81.77	65.35
範例10	182	621	911	7.48	5.61	2.81	1.56	17.46	0.50	47.43	79.07
範例10	181	635	919	7.11	5.86	2.93	1.55	17.45	0.55	53.46	78.18
範例10	181	652	928	6.77	6.06	3.05	1.53	17.41	0.60	60.67	76.35
範例10	175	662	933	6.46	6.30	3.15	1.54	17.45	0.65	67.04	74.79
範例10	178	680	941	6.18	6.49	3.24	1.52	17.43	0.70	73.25	76.20
範例10	179	694	950	5.92	6.66	3.33	1.52	17.43	0.75	78.50	70.70
範例10	177	717	968	5.68	6.82	3.41	1.54	17.45	0.80	85.03	67.05

由第1表可看出使用包含置於僅鉑之催化劑床下游之僅銅之催化劑床之催化劑區域顯示比包含單一之僅鉑之催化劑床之催化劑區域者更優異之烯烴選擇率。

實驗7(單一床-氧化鋁球上之3重量%Pt)

催化劑L係以被支撐於尺寸為15mm直徑、10mm深度及每英吋30個孔洞之孔洞性之氧化鋁發泡體塊上之球體封裝床而測試。催化劑床之尺寸係15mm直徑及60mm深度及10.60公分³之體積。催化劑床被置於具石英襯裡且配置壓力夾套之金屬反應器(內直徑15mm)內。壓力夾套未被施以外部加熱。

催化劑床係於1.8巴之氮氣下吹掃，且入口氣體溫度係使用電加熱器上升至約200°C。

乙烷、氫、氧及氮流體被混合，然後通過具如第2表

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (28)

所示組成之催化劑床。

產物組成藉由配置導熱性及火焰離子化分析器之氣相色譜分析器分析。氣體供料速率係藉由熱質流控制器(例如, Bronkhorst Hi Tec BV)控制。

由供料及產物之流速及組成之分析, 乙烷轉化率及乙烯選擇率係使用於上述實驗6之下所示之方程式計算, 且結果係如第2表所示。

範例 11(雙床-氧化鋁球上之3重量%Pt; 氧化鋁球上之1重量%Cu)

實驗7之程序被重複, 但雙床催化劑床被使用。催化劑M之床(15mm直徑; 30mm深度)被置於最接近催化劑L床(15mm直徑; 30mm深度)之下游, 如此, 此二床間無間隙。催化劑M被支撐於尺寸為15mm直徑、10mm深度及每英吋30個孔洞之孔洞性之氧化鋁發泡體塊上。

所達成之乙烯選擇率係如第2表所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (29)

第 2 表

催化劑	供料溫度(°C)	催化劑表面溫度(°C)	催化劑出口溫度(°C)	C ₂ H ₆ nl/分鐘	H ₂ nl/分鐘	O ₂ NI/分鐘	N ₂ nl/分鐘	至反應器總量nl/分鐘	O ₂ /C ₂ H ₆ 供料比例(wt/wt)	C ₂ H ₆ 轉化率(%)	每100克被轉化之乙烷之C ₂ H ₄ 選擇率
L	247	744	816	41.64	31.04	15.61	3.10	91.39	0.50	37.11	68.80
L	249	754	836	39.45	32.61	16.29	3.08	91.44	0.55	44.67	67.16
L	246	764	852	37.56	33.85	16.93	0.00	88.33	0.60	50.11	68.07
L	246	775	865	35.89	34.85	17.48	3.04	91.26	0.65	55.56	66.23
L	245	774	875	34.30	35.97	18.01	3.06	91.34	0.70	62.74	66.12
L	245	778	885	32.89	36.87	18.49	3.12	91.37	0.75	68.41	63.28
L	244	781	895	31.57	37.88	18.96	3.08	91.50	0.80	73.80	63.09
L	244	779	907	30.31	38.66	19.33	3.08	91.39	0.85	78.89	60.95
L及M	240	950	920	41.62	31.16	15.61	4.42	92.80	0.50	56.66	76.68
L及M	241	905	931	39.47	32.61	16.31	4.32	92.72	0.55	63.45	75.55
L及M	241	861	941	37.60	33.85	16.94	4.15	92.53	0.60	70.20	72.17
L及M	241	848	951	35.90	34.97	17.47	4.07	92.40	0.65	74.95	71.84
L及M	242	851	963	34.32	35.97	18.01	3.99	92.29	0.70	80.62	67.67
L及M	242	860	975	32.90	36.98	18.51	3.92	92.31	0.75	84.74	66.23
L及M	242	873	989	31.57	37.88	18.95	3.86	92.26	0.80	88.58	63.00
L及M	242	887	1006	30.32	38.66	19.33	3.80	92.11	0.85	91.82	59.19

催化劑L=氧化鋁上之3重量%Pt

催化劑M=氧化鋁上之1重量%Cu

第2表明確證明包含置於僅鉑之催化劑下游之銅催化劑床之催化劑區域達成比包含僅一之鉑催化劑床之催化劑區域者更大之烯烴選擇率。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (30)

元件符號對照表：

10 裝置

12 石英反應器

14 電加熱爐

16 含氧氣體供應器

18 煙供料供應器

20 催化劑區域

22, 24 及 26 催化劑床

28, 30 LAS 加熱護罩

32 管線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱：

用於製造烯烴之方法

)

一種用於自烴(諸如，乙烷)製造烯烴(諸如，乙烯)之方法。此方法包含使烴及含氧氣體之混合物通過一能支持超出富燃料之可燃性極限之燃燒之催化劑區域。此催化劑區域包含至少一第一催化劑床及一第二催化劑床。第二催化劑床係位於第一催化劑床之下游，且係與第一催化劑床不同之組成物，且包含至少一選自Mo、W及周期表第IB、IIB、IIIB、IVB、VB、VIIB及VIII族所組成之族群之金屬。適當地，第一催化劑床包含鉑，且第二催化劑床包含以錫-或銅-促進之鎳、鈷或銱催化劑或僅銅之催化劑。

英文發明摘要(發明之名稱：

PROCESS FOR THE PRODUCTION OF OLEFINS

)

A process for the production of olefins such as ethylene from a hydrocarbon such as ethane. The process involves passing a mixture of the hydrocarbon and an oxygen-containing gas through a catalyst zone which is capable of supporting combustion beyond the fuel rich limit of flammability to produce the olefin. The catalyst zone comprises at least a first catalyst bed and a second catalyst bed. The second catalyst bed is located downstream of the first catalyst bed, is of different composition to the first catalyst bed and comprises at least one metal selected from the group consisting of Mo, W, and Groups IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIIB and VIII of the Periodic Table. Suitably, the first catalyst bed comprises platinum and the second catalyst bed comprises tin- or copper-promoted nickel, cobalt or iridium catalyst or a copper-only catalyst.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

1. 一種製造烯烴之方法，該方法包含使烴及含氧氣體之混合物通過一能支持超出富燃料之可燃性極限之燃燒之催化劑區域以製造該烯烴，該催化劑區域包含至少一第一催化劑床及一第二催化劑床，且其中該第二催化劑床係位於該第一催化劑床之下游，且係與該第一催化劑床不同之組成物，且包含至少一選自Mo、W及周期表第IB、IIB、IIIB、IVB、VB、VIIB及VIII族所組成之族群之金屬。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該第一催化劑床包含一能支持超出該富燃料之可燃性極限之燃燒之催化劑。
3. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中該第一催化劑床包含VIII族金屬。
4. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中該第一催化劑床包含選自銻、鉑、鈮或其混合物之VIII族金屬。
5. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中該第一催化劑床包含鉑。
6. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中該第一催化劑床包含被促進之催化劑。
7. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中該促進劑係選自過渡金屬及周期表之IIIA、IVA及VA族及其混合物，但若該促進劑係過渡金屬，則作為該促進劑之該過渡金屬係與作為該催化劑之該過渡金屬不同。
8. 如申請專利範圍第7項之方法，其中該促進劑係選自銅

六、申請專利範圍

及錫所組成之族群。

9. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該第一催化劑床係選自Pt/Ga、Pt/In、Pt/Ge、Pt/Cu、Pt/Sn、Pd/Ge、Pd/Sn、Pd/Cu及Rh/Sn所組成之族群。
10. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該第二催化劑床係包含一實質上不能支持超出富燃料之可燃性極限之燃燒之催化劑。
11. 如申請專利範圍第10項之方法，其中該催化劑係去氫反應之催化劑。
12. 如申請專利範圍第10項之方法，其中該催化劑包含選自Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Sc、Y、La、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Ni、Co、Ir及其混合物所組成之族群。
13. 如申請專利範圍第10至12項之任一項之方法，其中該催化劑係以至少一選自周期表IVA族及過渡金屬所組成之族群之促進劑促進。
14. 如申請專利範圍第13項之方法，其中該促進劑係選自Sn、Cr及Cu所組成之族群。
15. 如申請專利範圍第1或2或10項之方法，其中該第二催化劑床係選自Ni/Sn、Co/Sn、Co/Cu、Cu/Cr、Ir/Sn、Fe/Sn、Ru/Sn、Ni/Cu、Cr/Cu、Ir/Cu、Fe/Cu、Ru/Cu及Cu所組成之族群。
16. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該第二催化劑床包含VIII族金屬。

六、申請專利範圍

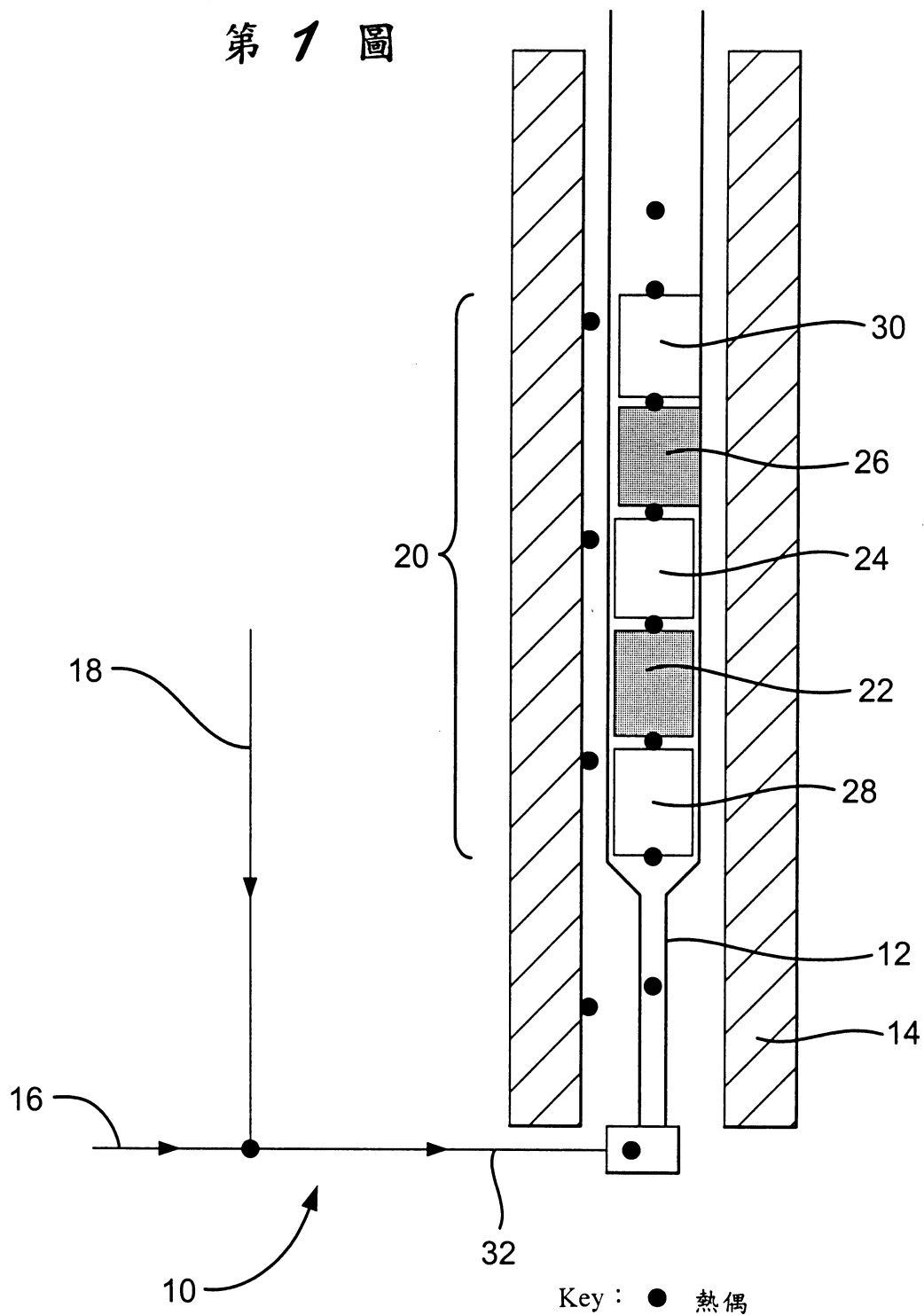
17. 如申請專利範圍第16項之方法，其中該VIII族金屬係選自銠、鉑、鈀或其混合物。
18. 如申請專利範圍第16或17項之方法，其中該VIII族金屬係以至少一選自過渡金屬及周期表之IIIA、IVA及VA族及其混合物所組成之族群之促進劑促進，但若該促進劑係過渡金屬，則作為該促進劑之該過渡金屬係與作為該催化劑之該過渡金屬不同。
19. 如申請專利範圍第18項之方法，其中該促進劑係選自Sn、Cr、Mo、W、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd及Hg。
20. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中該第二催化劑床係選自Pt/Ga、Pt/In、Pt/Ge、Pt/Cu、Pt/Sn、Pd/Ge、Pd/Sn、Pd/Cu及Rh/Sn。
21. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該催化劑區域包含一實質上不能支持超出富燃料之可燃性極限之燃燒之第一催化劑床及一實質上能支持超出富燃料之可燃性極限之燃燒之第二催化劑床。
22. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中該第一催化劑及/或該第二催化劑床被支撐。
23. 如申請專利範圍第22項之方法，其中該撐體係陶瓷撐體。
24. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中該催化劑區域進一步包含額外之催化劑床。
25. 如申請專利範圍第24項之方法，其中該催化劑區域包

六、申請專利範圍

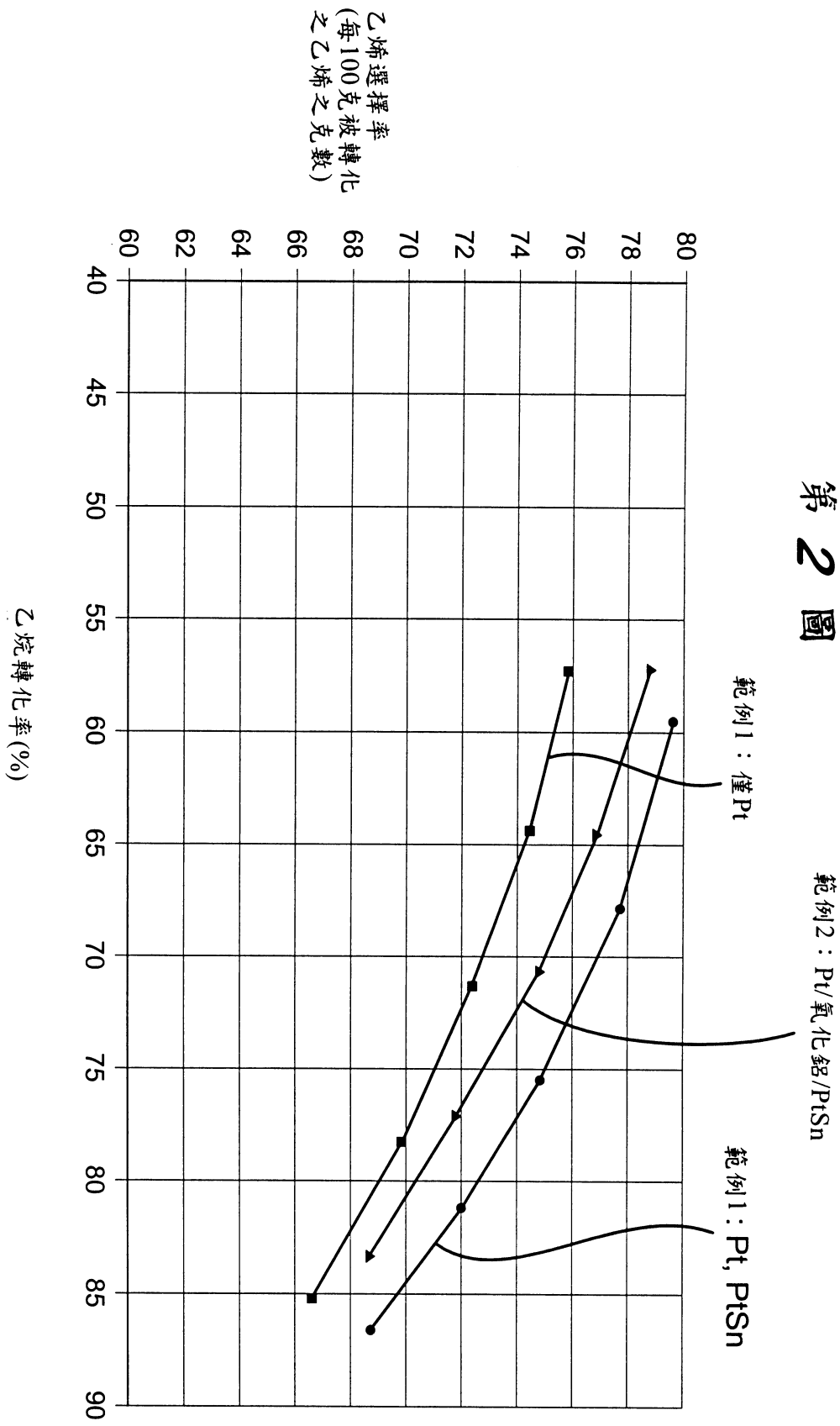
含3至10個床。

26. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中該第一及第二催化劑床係彼此直接鄰接。
27. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中一空間係於該第一與第二之催化劑床間提供。
28. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中該烴係具有至少2個碳原子之含鏈烷烴之烴供料。
29. 如申請專利範圍第28項之方法，其中該烴係選自乙烷、丙烷、丁烷、石腦油、氣態油、真空氣態油及其混合物所組成之族群。
30. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中該烴對該含氧氣體之莫耳比例係二氧化碳及水之完全燃燒所需之烴對含氧氣體之化學計量比例之5至16倍。
31. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中該氫係共同供料。
32. 如申請專利範圍第31項之方法，其中該氫對含氧氣體之莫耳比例係0.2至4之範圍。
33. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中該方法係於大於10,000/小時之氣體每小時之空間速率進行。

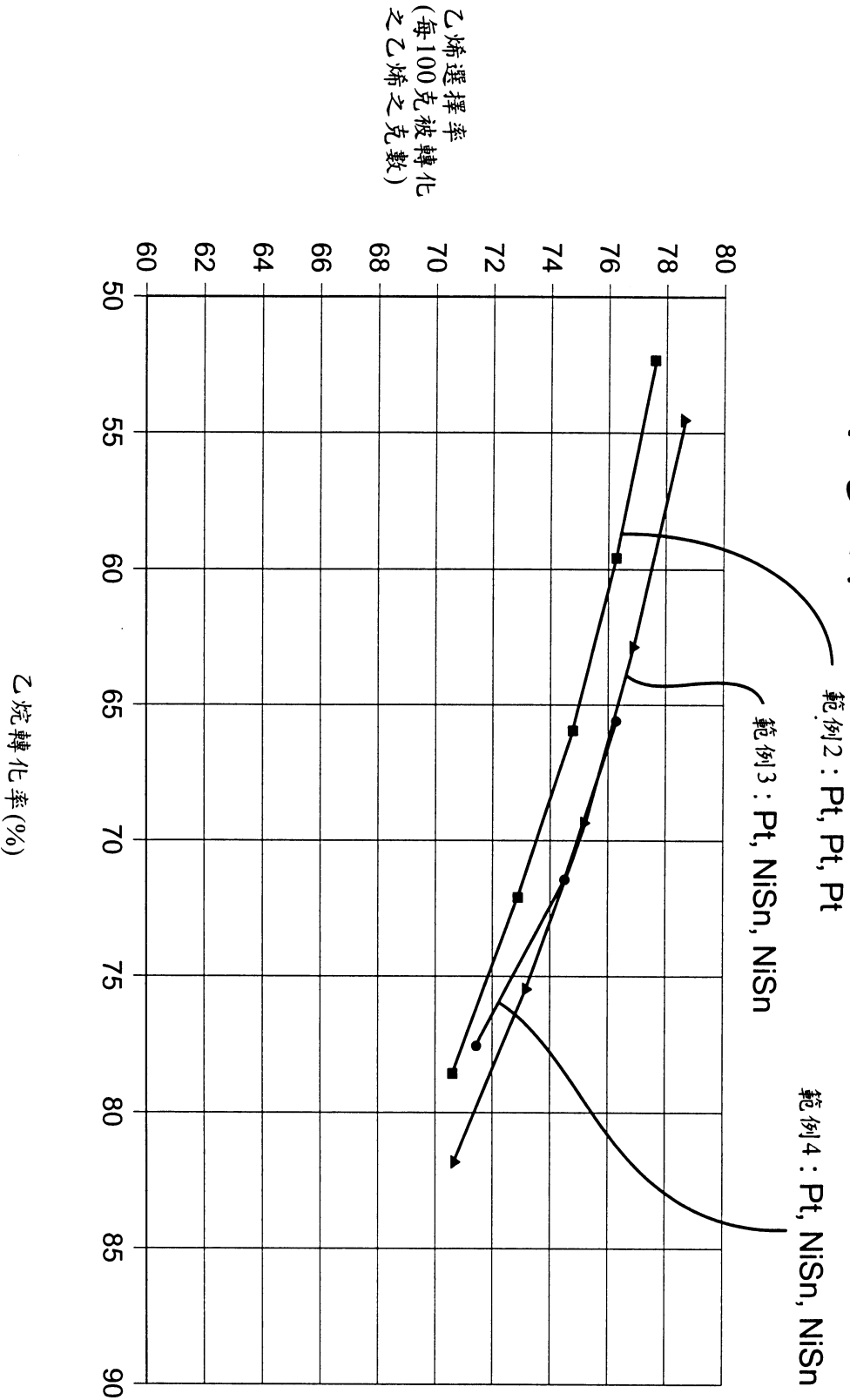
第 1 圖



第 2 圖

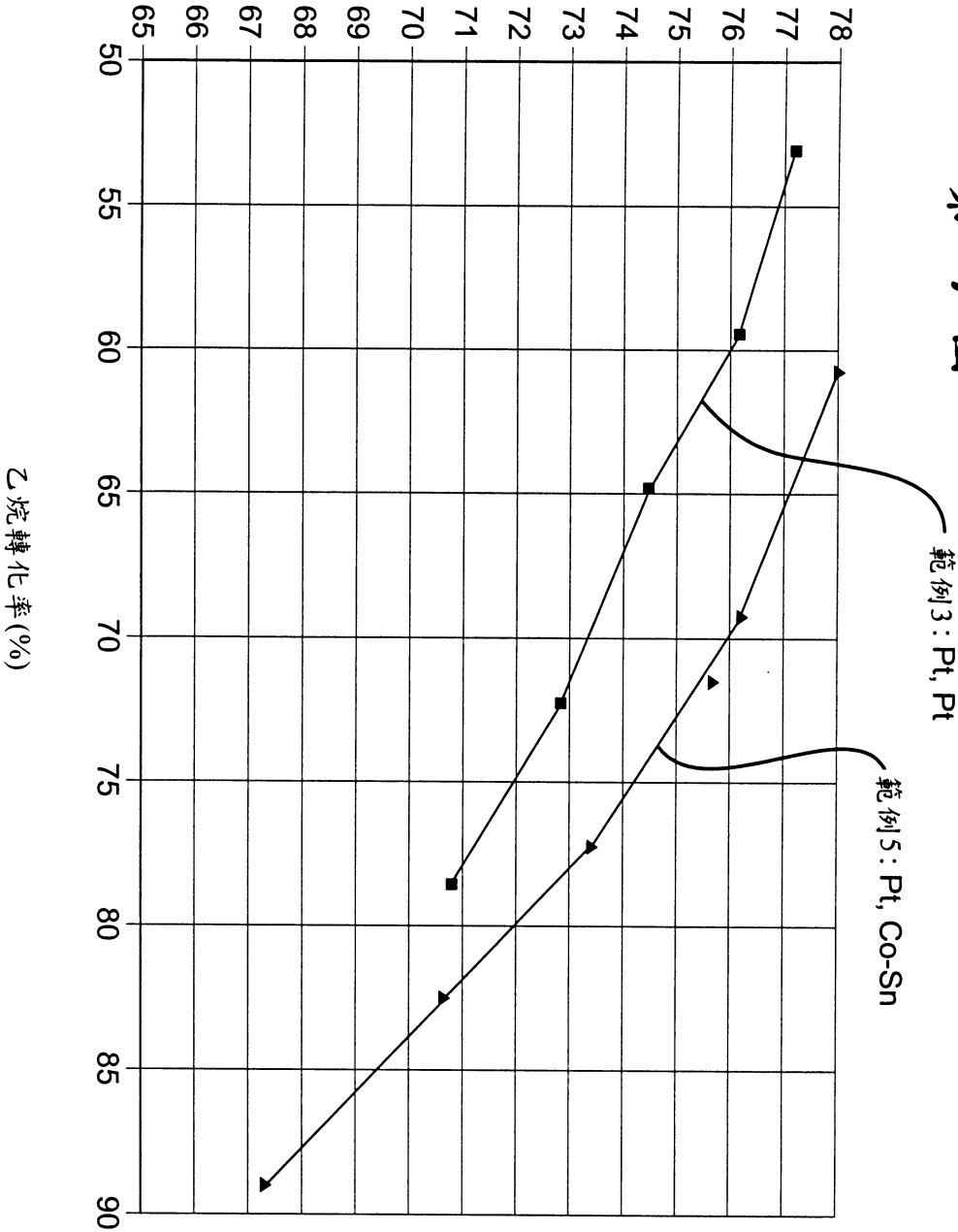


第 3 圖

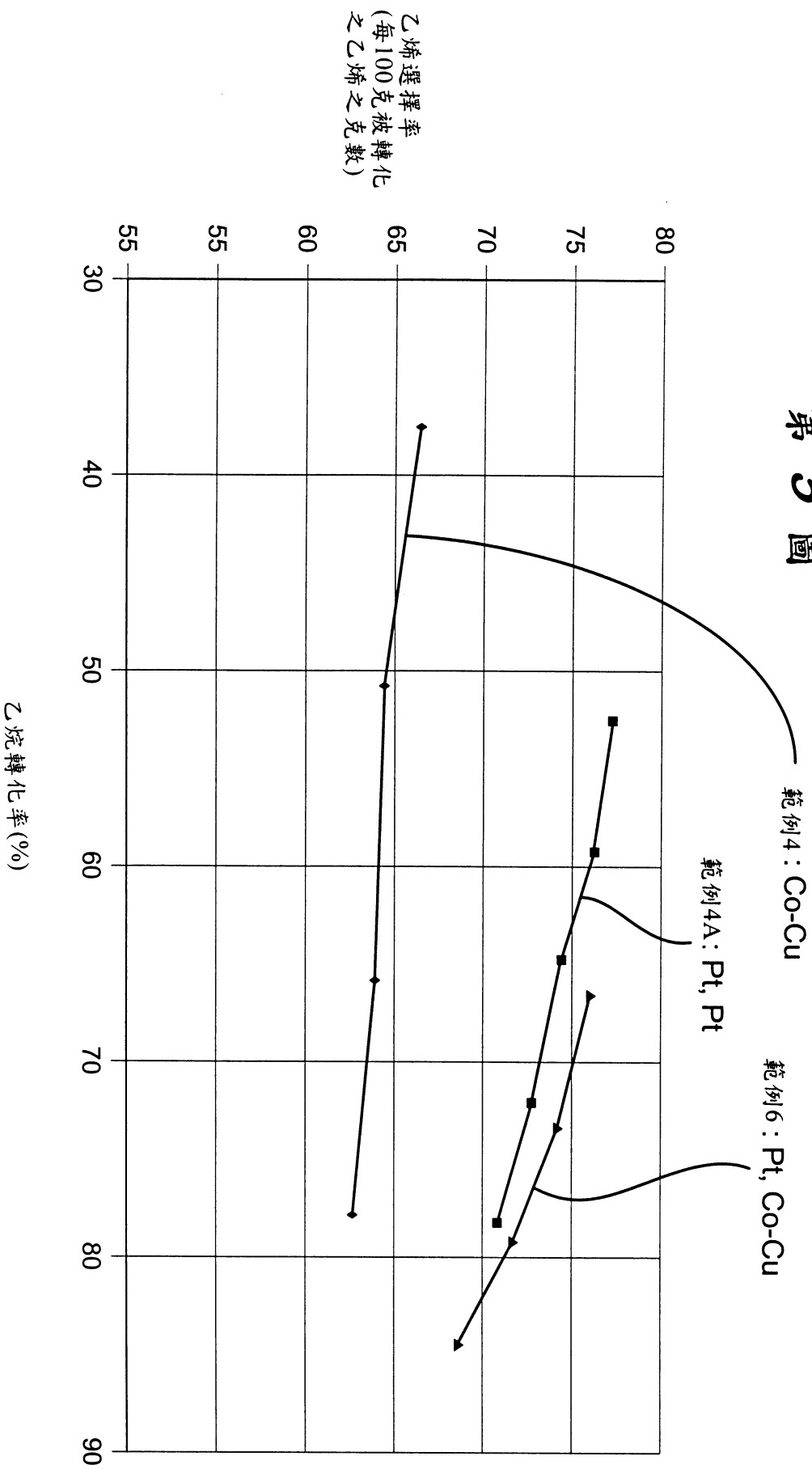


乙烯選擇率
(每100克被轉化
之乙烯之克數)

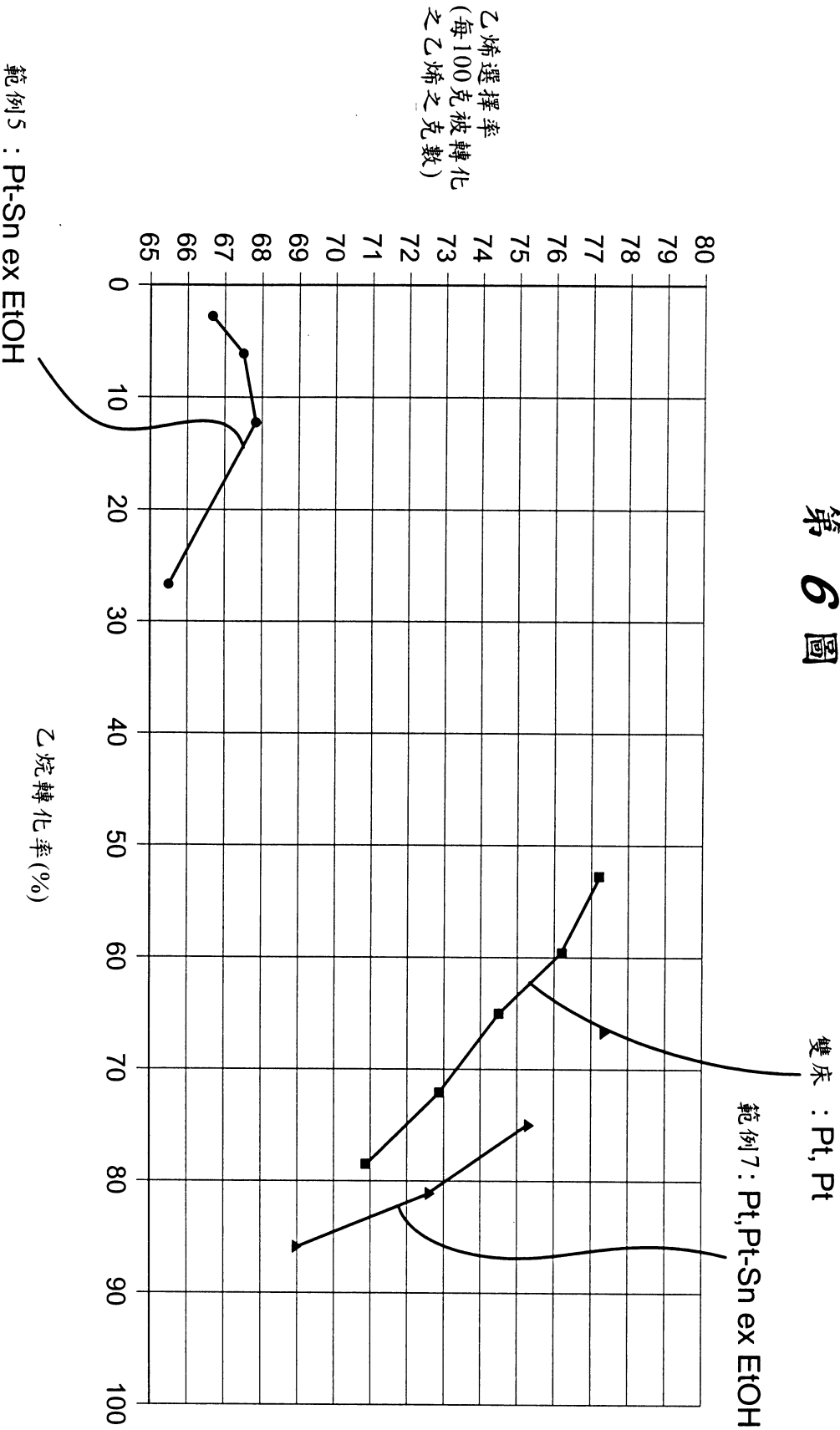
第 4 圖



第 5 圖



第 6 圖



乙烯選擇率
(每100克被轉化
之乙烯之克數)

第 7 圖

