

公 告 本

申請日期	89. 11. 21
案 號	89121381
類 別	Colg 4/64; Bolt 2/40

A4
C4

500797

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	自礦物油餾份產製正一鏈烷類之方法以及供進行該方法之觸媒
	英 文	A process for the manufacture of n-alkanes from mineral oil fractions and a catalyst for performing the process
二、發明 創作人	姓 名	1. 威坎普 (Prof. Dr. -Ing. Jens Weitkamp) 2. 畢喬夫 (Dr. Hilmar Bischof) 3. 杜威納 (Dr. Werner Döhler) 4. 朗喬登 (Dr. Jürgen Laege)
	國 籍	1-4 均德國籍
三、申請人	住、居所	1. 德國赫柏城威克街 79 號 Weikersthalstraße 79, 72160 Horb am Neckar, Germany 2. 德國瑪爾城李克街 2 號 Rilkestraße 2, 45768 Marl, Germany 3. 德國傑森城巴倫街 49 號 Bärenkampstraße 49, 45894 Gelsenkirchen, Germany 4. 德國哈頓城史林街 14a Schlingenkamp 14a, 45721 Haltern, Germany
	代 表 人 姓 名	德威巴歐股份有限公司 Veba Oel Aktiengesellschaft 德國 德國傑森城亞歷山大街 Alexander-von-Humboldt-Straße, 45896 Gelsenkirchen, Germany 克拉特 (Bärbel Klatt-Seipelt) 柏迪克 (Dr. Dirk Berg)

裝

訂

線

申請日期	89. 11. 21
案 號	89121387
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書
~~新 型~~

一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	5. 雷奇禮 (Andreas Raichle) 6. 塔佛瑞 (Dr. Yvonne Traa) 7. 法蘭茲 (Dr. Franz Fuder)
	國 籍	5-7 均德國籍
	住、居所	5. 德國艾斯城柏格街 23 號 Bergstraße 23, 73733 Esslingen, Germany 6. 德國史塔特城海格街 51 號 Hegelstraße 51, 70174 Stuttgart, Germany 7. 德國伯特城葛萊街 140a Gladbecker Straße 140a, 46236 Bottrop, Germany
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

德 國 (地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權
西元1999年10月13日 19949211.5

有關微生物已寄存於： ， 寄存日期： ， 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

訂

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製



五、發明說明(1)

本發明之主題事件是自礦物油餾份及熱解或催化轉化工廠之餾份產製正-鏈烷類的一種方法，該餾份包含環烷類、烯類、環烯類及/或芳香族化合物，以及供進行該方法之新觸媒。

- 5 在過去幾年中，礦物油及燃料的規格已變成結果是例如：含鉛混合物不再被允許使用做為抗爆化合物。為了汽車燃料的製造，此使得必須獲得經過改變的方法，而造成更高的辛烷值及足夠抗爆的燃料。因為在方法上的改變，今天製造出具有稍微較高含量之芳香族化合物的燃料，使
- 10 得目前的燃料常具有芳香族化合物含量高至 60 體積%或更多，取決於種類(例如：一般/超級)。在德國，目前最高被容許的苯含量是 5 體積%。

- 將來意欲規定燃料中芳香族化合物濃度的限制值。結果是：芳香族化合物及形成自由基化合物之排放會被減
- 15 少。滿足這些規格的燃料必須具有減低的蒸氣壓、較低的最終沸點及減低之烯烴、苯及其他芳香族化合物的含量。此類燃料具有芳香族化合物的含量為 35 體積%或更低。

- 這些規格只在如果大量的芳香族化合物被相當的脂肪族化合物或加強劑-例如：甲基第三丁基醚(MTBE)-交換
- 20 時得到。根據以前的習知技藝，產製富含脂肪族化合物的燃料為昂貴且寶貴的。在燃料中脂肪族化合物的含量，是以前為了能夠不添加鉛而達到所需辛烷值的所選方法。因此
- 在燃料的製造上未來有相當大量的加強劑消耗。然而，

五、發明說明(2)

加強劑的持久購買也表示對燃料製造商的重大經濟缺點。

為了降低在燃料中芳香族化合物的含量，富含芳香族化合物的餾份必須被提供做新的用途。在歐洲生產乙烯及
5 丙烯的主要方法是烯烴工廠中的石油腦熱裂解。在此方法中，特別產生富含烯烴及芳香族化合物之熱解(重)汽油。在過去，此與高辛烷值的組成物混合成汽車燃料。在導入新燃料規格時，在汽車燃料中的芳香族化合物含量要被限制，使得要尋求供應熱解(重)汽油於另外的用途，而創造
10 高價值。

從包含環烷類及芳香族化合物之礦物油餾份中製造非環狀及異-烷類的不同方法，是從習知技藝中已知的。

因此美國專利 5,831,139 敘述一種製造脂肪族燃料的方法，該燃料有較低濃度的芳香族化合物及較低的沸點。
15 在該方法中，高沸點石油腦含量被轉化為異丁烷及其他異構烷屬烴衍生物，且環狀化合物的含量被大大地減少。對這些燃料組合物的製造而言，石油腦餾份首先經由氫化觸媒被加以氫化，是為了將所得的芳香族化合物因此轉化成環烷化合物。對此氫化而言，使用一般的氫化觸媒，其較
20 佳地包含從鉑族，例如：鉑、鈮、鈦、銻、鐵及銻的金屬百分比。這些金屬被置於無機氧化物載體上，該載體較佳地由氧化鋁所組成。

在氫化之後，在第二反應階段進行選擇性的異構烷屬

五、發明說明(3)

烴合成。為此，使用異構烷屬烴合成觸媒，其可例如：包含沸石類之 MOR、FAU、LTL、MAZ、MEL、MFI、MTW 及 β 。在此情況下，沸石 MOR、FAU、MAZ 及 β 為較佳。此類沸石是從習知技藝已知的，並且在下列專利說明書中敘述(美國專利 4,083,886 及美國專利 4,826,801[MOR]、美國專利 3,130,007 及美國專利 4,401,556[FAU]、美國專利 3,216,789 及美國專利 4,503,023[LTL]、美國專利 4,241,036 及美國專利 5,192,727[MAZ]、美國專利 3,709,979[MEL]、美國專利 3,702,886[MFI] 及美國專利 3,832,449[MTW]、美國專利 3,308,069/再頒發 28 341 及美國專利 5,095,169 [β])。

異構烷屬烴合成之容易揮發的產物被分離，並且不易揮發的內容物被供應到開環階段。對開環階段而言，使用非酸觸媒，其由在無機氧化物及/或沸石上的 Pt、Pd、Ru、Rh、Os、Ir 或其混合物所組成，但較佳地為 0.9 重量%之在 θ -氧化鋁上的 Pt 及 0.8 K。使用非酸、廣孔徑，即：非形狀選擇性沸石做為沸石，較佳為沸石 L。開環的產物再供應給選擇性的異構烷屬烴合成。

以該方法，脂肪族低汽油組成物是以開環及異構烷屬烴合成來製造，因此高度分支的異-烷類儘可能地被產生，與進料的烯烴比較並不減少碳數。產物的辛烷值是儘可能地高。甲基環戊烷，其可比有六環結構的烷類更容易被加以開環反應，是較佳被用做起始烯烴。

五、發明說明(4)

世界專利 97/09288 A1 也敘述一個用於石油腦的開環方法，是藉著將餾份與含有鈷或鈦或其混合物之含金屬觸媒接觸。該餾份在戊烷中包含 20 重量%的正-丁基環己烷，並且被轉化成包含至少 10% C₁₀ 烷屬烴的物質混合物，選擇性為至少 0.2，該選擇性被定義為 C₁₀ 烷屬烴%含量產生 C₁₀ 開環的%含量。該方法在氫氣存在下、150 至 400°C 的溫度及總壓每平方吋絕對 0 至 3000 磅下進行。

所用的觸媒較佳地包含鈷、鈦及銻做為金屬組成物。只有幾個酸中心且不是形狀選擇性之擁有八面沸石 (faujasite) 結構的沸石被用做觸媒。如果 ECR-32 被用做沸石，該金屬添加較佳為 0.9 重量%的鈷。

高級柴油或航空渦輪燃料是從六環以縮環縮成五環、接著在金屬上開環的方法生產的。也以此方法與進料的烯烴比較，沒有發生碳數的減少。較高烷類的製造是想要的。因此，產物具有較高的沸騰範圍。產物也具有最高的可能十六烷值。

丁基環己烷較佳地被用做起始烴。

美國專利 5,334,792 及美國專利 5,831,139 敘述一個用於芳香族化合物及環脂肪族化合物的開環方法，以及用於環脂肪族化合物的異構化方法。在此方法中所用的餾份包含 C₆-環烷屬烴或苯。該方法在至少兩個反應器中進行，其一個接在另一個後面。在反應條件下操作、造成開環的沸石觸媒被包含於第一個反應器中。後續的反應器在帶來

五、發明說明(5)

§1.4.15

脂肪族化合物異構化的反應條件下操作。使用帶有金屬組成物 0.01 至 20 重量%之雙官能基沸石觸媒做為第一反應區(開環反應)的觸媒。具有緊密(constraint)指數 12 或更低的沸石被用做沸石。此觸媒被用來開環，較佳為帶有相對應金屬比例之鉑的 β 或 Y 種類沸石。包含鉑的氧化鋁被用做第二階段反應-異構化-的觸媒。

本方法的目的是減少在燃料中的芳香族化合物，且特別是自芳香族化合物、以雙官能基沸石觸媒開環、續以異構化來製造高辛烷之烷屬烴汽油。以異烷類的製造為較佳。碳數的減少也不會發生。

習知技藝的方法通常將芳香族或環脂肪族化合物轉化產生異烷類或更高的 C₃-C₆ 烷類，在該情況下，與起始化合物比較，在兩個轉化中的碳原子數目很少改變，或只有稍微的減少。

因此，根據本發明之方法的技術目標是：獲得將富含芳香族化合物之礦物油餾份加工的一個方法，其中在氫化芳香族化合物之後所得的環烷類被轉化成長鏈的正-鏈烷類，其鏈長儘可能地小於進料的碳鏈長。

此技術目標可藉著自礦物油餾份、及熱解或催化轉化工廠之餾份來製造正-鏈烷類而達到，該餾份包含環烷類、烯類、環烯類及/或芳香族化合物，其以下列步驟為特徵。

礦物油餾份以寬敞(spaciousness)指數 $SI \leq 20$ 及改進緊

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

修正
備用

五、發明說明(6)

密指數 $CI^* > 1$ 之沸石觸媒轉化。在反應期間氫氣的壓力為 5 至 200 巴(bar)，較佳為 40 至 80 巴，且特佳為 50 至 70 巴，並且最佳為 60 巴。反應溫度是 150 至 550°C，較佳為 300 至 500°C 且最佳為 400°C。觸媒的進料(重量每小時間隔速度，下文稱為"WHSV")為 0.1 至 20 小時⁻¹，較佳為 0.5 至 3.0 小時⁻¹，且最佳為 1.66 小時⁻¹。環烴類以該方法轉化成正-鏈烷類，特別是乙烷、丙烷及正-丁烷。

選自包含經取代或未經取代之苯、甲苯、混合二甲苯、甲基環己烷的化合物，是較佳地被用做環烷類或芳香族化合物。

在較佳具體實例中，在反應產物中無甲烷及無 H₂ 之正-鏈烷類的百分比為 50 至 95 重量%，較佳為 66 至 90 重量%，且在反應產物中的環烷類百分比為 ≤0.2 重量%，藉此與起始產物比較，芳香族化合物的含量並沒有增加。

根據本發明之方法的特色在於：其轉化芳香族化合物主要成為比起始物質具有更低碳數的正-鏈烷類。因此主要產生正-鏈烷類，例如：乙烷、丙烷及正-丁烷。這些化合物可被用於蒸氣裂解器中，並且以高產率轉化成目標產物丙烯及乙烯。另一個優點是在蒸氣裂解器中產生的丙烯是隨高份量的丙烷而增加。因此與根據習知技藝的可能比較，該方法開啟了影響蒸氣裂解器中產率結構至更大範圍的可能性。

礦物油餾份或自轉化工廠之餾份，一般在上游反應階

(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)

段中被氫化。在另一個反應階段中，這些礦物油餾份然後被加以本發明特定的方法，並且產生相對應的正-鏈烷類化合物。

基本上也可能在一個反應器中進行氫化步驟及本發明特定之方法。然而在此情況下，必須注意：氫化通常是在比根據本發明方法製造正-鏈烷類的更低溫度下進行。因此，當反應器進口區域的溫度是約 250°C 且出口區域的溫度是約 400°C 時，在一個反應器中進行為可能。進料到反應器中的觸媒，然後必須連續地從習知技藝的已知氫化觸媒改變成根據本發明之方法的觸媒。此溫度控制及觸媒的排置容許在氫化期間所產生的氫化熱被使用，而加熱該氣體高至正-烷屬烴形成所需的溫度。在另一個情況下，所產生的氫化熱必須被散出，以避免系統的過熱並因此損壞觸媒。

在進料流包含芳香族化合物的轉化情況下，為了儘可能地避免副產物的形成，這些是以相當冷的條件被供應，並且只將氫化溫度直接帶到反應區之前。此較佳地是將熱的、已氫化的產物混合到熱循環製程中進行。此步驟容許非常精確的溫度控制，在氫化所需的溫度下產生短暫的滯留時間，並且另外造成在進料流之組成物的稀釋效應，其具有形成副產物的趨勢。對此則不需要熱交換器或類似的裝置。

被用於氫化之富含芳香族化合物的礦物油餾份，包含



五、發明說明(8)

約 80 至 95 重量%的芳香族化合物、及 1 至 20 重量%的烯烴化合物。在氫化期間，這些幾乎完全被轉化成環狀脂肪族化合物。

以根據本發明之方法，可將這些包含高至 95 重量%之環烷類的餾份轉化成 C₂-C₄ 正-鏈烷類。在此情況下，避免發生在較高溫度下之芳香族化合物的形成。異烷類及環烷類的含量也非常低。

沸石觸媒被用做本發明特定之方法的觸媒。其具有寬敞指數 SI ≤ 20 及改進緊密指數 CI* > 1。這些指數值是目前可為該沸石特徵的參數。在這方面，參照：J. 威特肯普 (Weitkamp)、S. 恩司特 (Ernst) 及 R. 庫瑪 (Kumar) 之應用觸媒 (Appl. Catal.) 27 期 (1986 年，207-210 頁) 及 J. A. 瑪登斯 (Martens)、M. 提林 (Tielen)、P.A. 傑寇伯斯 (Jacobs)、J. 威特肯普 (Wietkamp) 之沸石 (Zeolites)，4 期 (1984 年，98-107 頁)。在此術語“沸石”以最廣泛的觀念定義為微孔性物質。其特別包括不只是有矽酸鋁之化學組合物的沸石，也有任何化學組合物，例如：也有磷酸鋁類 (AlPO₄)、磷酸矽鋁 (SAPO)、矽酸鎳等。而所有寬敞指數 SI 或改進緊密指數 CI* 落入上述範圍的沸石類材質，為根據本發明之方法的觸媒，沸石 ZSM-5 之 H 形式就屬於較佳觸媒。此觸媒藉著美國專利 3,702,886 之實例來敘述。

根據本發明為形式之沸石觸媒可直接使用其 H 形式，即：其不必經過具有氫化行動之金屬改質。同樣地，

(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)

本發明包含藉著任何方法而帶有氫化活性金屬之沸石觸媒。如果觸媒以具有氫化作用之金屬改質，該金屬含量在 0.0001 及 5 重量%之間移動，較佳為 0.001 及 2 重量%之間。該金屬較佳地選自包含 Pd、Rh、Ru、Ir、Os、Cu、
5 Co、Ni、Pt、Fe、Zn、Ga、In、Mo、W、V。

0.01 重量%之金屬含量為完全最佳。

再者，使用形狀選擇性的沸石觸媒為較佳。此意為：觸媒的選擇使得沸石孔徑及反應物尺寸具有相同級數的大小。與稍微形狀不適的異烷類比較，此造成在產物混合物中有較大比例的正-鏈烷類。此外，避免了形成芳香族
10 化合物及焦炭之前趨物的形成，其會造成觸媒的失活。有八面沸石結構的沸石在習知技藝中被使用到一定的程度，非常快速地失活並其特徵為 $CI^* \leq 1$ 且 $SI > 20$ 。該觸媒較佳地以其 H 形式被使用。因此對照習知技藝中的觸媒，
15 該觸媒具有非常酸的中心，其使得酸催化裂解或氫裂解能夠開環成比進料烴中有更低碳數的產物。結果是：在產物中有較低碳數之正-鏈烷類的比例大大地增加。

在根據本發明之方法的發展期間，確定的是：當在相當高的溫度下使用無金屬含量的觸媒時，會形成芳香族化合物。因此這些觸媒的最佳反應溫度是稍微低於有相對應低
20 金屬含量的觸媒。

本發明之另一個主題事件是用於自含環烷類及/或芳香族化合物之礦物油餾份製造正-鏈烷類的觸媒。此觸媒

五、發明說明(10)

包含寬敞指數 $SI \leq 20$ 及改進緊密指數 $CI^* > 1$ 之沸石，該觸媒包含 0.0001 至 0.1 重量%的金屬，較佳為 0.01 重量%，該金屬是選自包含 Pd、Rh、Ru、Ir、Os、Cu、Co、Ni、Pt、Fe、Zn、Ga、In、Mo、W、V 或其混合物。該觸媒較佳為 MFI 結構類型的沸石，例如：敘述於美國專利 3,702,886 中的 ZSM-5。該觸媒較佳以其 H 形式存在。

在根據本發明之觸媒可以其只擁有非常低的金屬含量之事實，與前面已知的沸石觸媒區別。一般觸媒被分為單官能基及雙官能基觸媒。單官能基觸媒如其催化活性組成物，只包含酸中心但無金屬。在另一方面，雙官能基觸媒的特徵是其具有兩個酸中心以及氫化/脫氫活性組成物的事實，一般為 0.2 至 2 重量%的氫化活性貴金屬。

對照單官能基及雙官能基觸媒，根據本發明之觸媒可以其具有這些氫化活性金屬只有 0.0001 至 0.1 重量%之微量的事實來區別。因此，觸媒的性質本質上是以酸中心來決定，然而在該情況下，金屬含量仍足夠氫化同時在酸中心形成之芳香族化合物或烯烴化合物到相同程度。結果是：觸媒的失活也被減少，其為使用根據本發明之觸媒的進一步優點。

圖 1 顯示在產物中所得之變化，取決於 Pd/H-ZSM-5 觸媒的金屬含量。反應在 400°C 下進行，而觸媒的在 300°C 的溫度下活化。進料(WHSV)為 0.71 小時^{-1} 。甲基環己烷被轉化。從結果可見：無鈀(左手列)的觸媒如一般的單官

(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)

能基觸媒，造成正-鏈烷類：乙烷、丙烷、正-丁烷及 $n_c > 4$ 之正-鏈烷的產率為 66.0%。然而除了異烷類及甲烷之外，芳香族化合物及環烷類也在反應期間形成。

在右手列的觸媒有金屬含量 0.19 重量%的鈦，為一般的雙官能基觸媒。在此，於反應期間無芳香族化合物及環烷類產生，但是有較大百分比的異-烷類。正-鏈烷類的產率為 65.5%。

中間列顯示：有金屬含量 0.01 重量%的觸媒。在反應期間，幾乎無芳香族化合物及環烷類形成，且正-鏈烷類的產率比以單官能基及雙官能基觸媒產生之正-鏈烷是相對地更高到 78.7%。

對故意結焦而言，例如：以甲基環己烷、甲苯或 2-甲基，其可能進一步以該觸媒增加正-鏈烷類的產率。

下列的表 1 顯示混合物的組成物，以重量%計，其是以 0.01 Pd/H-ZSM-5、在 400°C 下及 WHSV 為 0.71 及 1.66 小時⁻¹之甲基環己烷的轉化期間所獲得的。

從表中可見：在甲基環己烷的轉化期間，產生超過 70 重量%的正-鏈烷類，如：乙烷、丙烷及正-丁烷。

20 表 1

WHSV/h ⁻¹	0.71	1.66
甲烷	3.68	2.74
乙烷	11.39	10.87
丙烷	51.19	50.30
正-丁烷	15.03	14.23

五、發明說明(12)

正-戊烷	1.03	1.37
正-己烷	0.03	0.04
異-丁烷	13.82	13.84
異-戊烷	3.15	4.74
異-己烷	0.23	0.45
異-庚烷	0.00	0.03
環戊烷	0.06	0.13
C ₆ -環烷	0.03	0.02
C ₇ -環烷	0.11	0.03
C ₈ -環烷	0.00	0.01
苯	0.01	0.07
甲苯	0.09	0.35
C ₈ 芳香族化合物	0.12	0.55
C ₉ 芳香族化合物	0.05	0.24

對於已知的雙官能基觸媒而言，根據本發明之觸媒的製造因為低貴金屬的含量而相對地更便宜。

另一個對觸媒品質重要的事實是形狀選擇性。下列表 5 2 顯示在 400°C 及 6 百萬帕斯卡(MPa) 下，以不包含貴金屬且具有不同孔徑幾何形狀之觸媒轉化甲基環己烷的結果。沸石 Y 是具有大孔徑直徑及大孔洞的寬孔徑沸石。不適形狀的異烷類及焦炭可容易地用其 H 形狀形成。使用此種類之沸石時，正-鏈烷類產率對異烷類產率的比率是相當不理想 ($Y_{\text{正-鏈烷}}/Y_{\text{異-烷}}=1.1$)。再者，要注意到強烈的失活(在 1/2 小時進行時間之後轉化率為 100%，在 8 小時進行時間之後轉化率只有 75%)。

五、發明說明(13)

表 2 在 400°C 及 6 百萬帕斯卡(MPa) 下，以不同孔徑尺寸之沸石的甲基環己烷轉化

沸石	H-ZSM-22	H-ZSM-5	H-ZSM-12	H-Y
孔徑系統 (孔徑直徑 /毫微米)	1-d 10-R (0.55×0.44)	2-d 10-R (0.56×0.53 及 0.55×0.51)	1-d 12-R (0.59×0.55)	3-d 12-R (0.74) 超級籠狀: d-1.3 毫微米
N_{Si}/n_{Al}	39	19	58	2.5
WHSV/小時 ⁻¹	0.71	0.73	0.71	0.92
$X_{1/2 \text{ 小時}}^1 / \%$	23.3	100	99.6	100
$X_{8 \text{ 小時}} / X_{1/2 \text{ 小時}}^2 / \%$	100	100	99.7	74.7
Y _{甲烷} ³ / %	0.9	4.3	1.1	0.5
Y _{正-烷} ^{3,4} / %	15.9	70.7	53.9	47.3
Y _{異-烷} ³ / %	5.3	22.0	39.6	43.8
Y _{環烷} ³ / %	1.1	0.1	1.7	1.3
Y _{芳香族化合物} ³ / %	0.0	2.9	3.2	7.1
Y _{正-丁烷} ³ / Y _{異-丁烷} ³	1.01	0.70	0.54	0.39
Y _{正-鏈烷} ^{3,4} / Y _{異-烷} ³	3.00	3.21	1.36	1.08
Y _{乙烷} ³ / Y _{丙烷} ³	1.03	1.61	0.61	0.47
Y _{C4+-kw} ³				

¹ 在 1/2 小時進行時間之後的甲基環己烷轉化率

² 在 8 小時進行時間後之轉化率對 1/2 小時進行時間後之

5 轉化率的比率

³ 在 30 分鐘進行時間之後的產率

⁴ 無甲烷

五、發明說明(14)

沸石 ZSM-22 是只有一維孔徑系統的中孔徑沸石。因此，以其 H 形狀形成高比例的正-鏈烷類($Y_{\text{正-鏈烷}}/Y_{\text{異-烷}}=3.0$)。當然孔徑系統是狹窄到析出的甲基環己烷很難得以接近，即：孔徑的擴散受阻礙。因此理由，在反應期間的轉化率只有 23%。中孔徑沸石 ZSM 之三維孔徑系統理想地落於沸石 ZSM-22 及 Y 的孔徑系統之間。甲基環己烷可容易地擴散到沸石中，使得觀察到 100% 的轉化率。然而，孔徑夠窄，使得不適形狀之異烷類及焦炭的形成非常不利地被影響，其以 8 小時進行時間之相當時段內的轉化率維持在恆定 100%，且正-鏈烷類對異-烷類的產率比率為 3.2 的事實來表現。

事實上沸石 ZSM-12 具有比沸石 ZSM-5 稍微較大的孔徑開口，但是其清楚地小於沸石 Y 的孔徑；另外，ZSM-12 的孔徑系統是一維的，且不像沸石 Y 具有大的籠狀(cage)，為此理由，用 H-ZSM-12 之正-鏈烷類產率對異烷類產率的比率為 1.4，即：大大地小於用 ZSM-5。然而，與沸石 Y 的孔徑系統比較，該孔徑系統是夠狹窄，而避免在考慮的時段內因焦炭形成之快速轉化率減少。

沸石 ZSM-5 不只當做本發明之內容中的理想沸石實例。取決於實驗條件，可使用孔徑系統提供比沸石 Y 更小空間的每一種沸石，即： $SI \leq 20$ 及 $CI^* > 1$ ，其限制條件為：起始物質仍得以接近此沸石的孔徑系統。

如上述已提的，根據本發明之方法也可以一階段進

五、發明說明(15)

行。首先，進行富含芳香族化合物之進料混合物氫化成環烷類，並然後這些環烷類以相同的觸媒轉成正-鏈烷類。

在此方法中，當觸媒的金屬含量是至少 0.01 重量%時，也可能使用根據本發明之觸媒。較佳的金屬為鈀。下列圖 2

5 顯示以具有鈀含量 0.19 重量%之 ZSM-5，在 400°C、1.59

小時⁻¹的濃度(WHSW)下將甲苯轉化。從此圖中可見：在甲

苯轉化期間，在 30 分鐘進行時間後，產物流中所得之正-

鏈烷類比例已經是 72.9 重量%。得到 24.9 重量%的異-烷

類及 2.3 重量%的甲烷。當進行時間增加，無甲烷之正-鏈

10 烷類的比例因為觸媒中度的結焦而增加。在此情況下，觸

媒的孔徑被變窄。在 600 分鐘進行時間後，正-鏈烷類比

例升到 77.9 重量%，產物流中之異-烷類及甲烷的比例分

別被減少到 19.7 及 1.8 重量%。環烷類及芳香族化合物的

含量總共是 0.7 重量%。

15 下列表 3 顯示在甲苯轉化期間的組成物，使用在 300

°C 下活化之 0.01 Pd/H-ZSM-5、或是在 400°C 下活化之 0.19

Pd/H-ZSM-5，反應溫度為 400°C 且 WHSV 為 0.7 小時⁻¹。

該表顯示：用稍微較高的金屬含量，廣泛地發生甲苯轉化

成乙烷、丙烷及正-丁烷，而芳香族化合物的含量多少為 0

20 重量%。

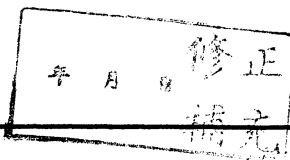
五、發明說明(16)

表 3

Pd 含量/重量%	0.01	0.19
甲烷	0.38	2.99
乙烷	1.50	6.51
丙烷	4.96	47.54
正-丁烷	0.99	16.46
正-戊烷	0.05	0.32
異-丁烷	1.29	25.62
異-戊烷	0.18	0.55
異-己烷	0.03	0.00
環烷	0.41	0.00
苯	11.39	0.00
甲苯	61.13	0.00
C ₈ 芳香族化合物	16.06	0.00
C ₉ 芳香族化合物	1.60	0.00
C ₁₀ 芳香族化合物	0.03	0.00

因為關於稍微結焦的觸媒，可達到無甲烷的正-鏈烷類較高產率，同時清楚地有較小的甲烷產率，所以根據本發明之方法包括：將例如：甲基環己烷、甲苯或 2-甲基之芳香族化合物的轉化及環烷類的轉化兩者、前述結焦之觸的使用。

富含芳香族化合物之流可以根據本發明之方法提供到新的應用上。在氫化並將富含芳香族化合物之餾份開環後，飽和的液態氣體被維持，其大大地適於乙烯及丙烯的生產。以此，將來不適做汽車燃料組成物的物流被進料到蒸氣裂解器中被重新估量，一般蒸氣裂解的進料被減少，並且熱裂解重汽油的發生率被避免或至少減低。



五、發明說明(17)

富含芳香族化合物之汽油餾份可以其被加工為生產烯烴之高級組成物、而供應於新經濟用途的事實，證明根據本發明之方法的另一個優點。

圖式簡單說明

圖 1：顯示在產物中所得之變化，其取決於 Pd/H-ZSM-5 觸媒的金屬含量；

圖 2：顯示轉化或產率與滯留時間的關係。

(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:

自礦物油餾份產製正-鏈烷類

之方法以及供進行該方法之觸媒

本發明之主題事件是自礦物油餾份及熱解或催化轉
 5 化工廠之餾份產製正-鏈烷類的一種方法，該餾份包含環
 烷類、烯類、環烯類及/或芳香族化合物，以及供進行該
 方法之新觸媒。

10

英文發明摘要(發明之名稱: A process for the manufacture of n-
 alkanes from mineral oil fractions and a
 15 catalyst for performing the process

The subject matter of the invention is a process for the
 manufacture of n-alkanes from mineral oil fractions and
 fractions from thermal or catalytic conversion plants
 20 containing cyclic alkanes, alkenes, cyclic alkenes and/or
 aromatic compounds as well as a new catalyst for
 performing the process.

91. 4. 15

公告本

六、申請專利範圍

修正
補充

專利申請案第 89121381 號
 ROC Patent Appln. No.89121381
 修正之申請專利範圍中文本 - 附件一
Amended Claims in Chinese - Encl.I
 (民國 91 年 4 月 15 日送呈)
 (Submitted on April 15, 2002)

5

1. 一種自礦物油餾份及來自熱解或催化轉化工廠之餾份
 產製正-鏈烷類的方法，該餾份包含環烷類、烯類、環
 10 烯類及/或芳香族化合物，

其特徵在於下列的步驟：

- 該礦物油餾份以寬敞(spaciousness)指數 $SI \leq 20$ 及改進
 緊密指數 $CI^* > 1$ 之沸石觸媒轉化；
- H_2 的壓力為 5 至 200 巴(bar)；
- 15 •溫度為 150 至 550°C；
- 進料(WHSV)為 0.1 至 20 小時⁻¹；
- 環烴類被轉化為正-鏈烷類。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中：在反應產物
 中無甲烷及無 H_2 的正-鏈烷類比例為 50 至 95 重量%，
 20 較佳為 66 至 90 重量%，且在反應產物中的環烷類百分
 比為 ≤ 0.2 重量%，且與起始產物比較，芳香族化合物的
 含量沒有增加。

3. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中：主要產
 生選自包含乙烷、丙烷、正-丁烷的正-鏈烷類。

- 25 4. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中：以其 H-形式
 之 ZSM-5 被用做沸石觸媒。

5. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中： H_2 的壓力為
 40 至 80 巴，較佳為 50 至 80 巴。

六、申請專利範圍

6. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中：反應溫度為 300 至 500°C。
7. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中：進料(WHSV) 為 0.5 至 3.0 小時⁻¹，較佳為 1.3 至 1.9 小時⁻¹。
- 5 8. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中：沸石觸媒包含 0.0001 及 5 重量%之氫化活性金屬，該金屬選自包含 Pd、Rh、Ru、Ir、Os、Cu、Co、Ni、Pt、Fe、Zn、Ga、In、Mo、W、V 或其混合物。
9. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中：該沸石觸媒
- 10 10. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中：該沸石觸媒是具形狀選擇性的，且選擇使得沸石孔徑及反應物是相同尺寸。
10. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中：該礦物油餾份或來自轉化工廠之餾份是在上游反應階段中被氫化。
- 15 11. 根據申請專利範圍第 10 項之方法，其中：氫化及產製正-鏈烷類在一個反應器中進行，藉此然後進行觸媒進料，使得首先商業可得之氫化觸媒且然後沸石觸媒被通過，且因此反應器的溫度從進口的 250°C 升高到出口的 400°C。
- 20 12. 根據申請專利範圍第 10 項之方法，其中：氫化及產製正-鏈烷類在沸石為基礎之相同觸媒上進行，該觸媒擁有寬敞指數 $SI \leq 20$ 及改進緊密指數 $CI^* > 1$ ，且氫化活性金屬的金屬含量是多於 0.01 重量%，而氫化活性金屬是選自包含 Pd、Rh、Ru、Ir、Os、Cu、Co、Ni、Pt、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

編

六、申請專利範圍

Fe、Zn、Ga、In、Mo、W、V 或其混合物。

13. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中：在反應期間產生的反應熱被用於產製正-鏈烷類的加熱。
14. 一種自礦物油餾份及來自熱解或催化轉化工廠之餾份
5 產製正-鏈烷類的觸媒，該餾份包含環烷類及/或芳香族化合物，該觸媒具有寬敞指數 $SI \leq 20$ 及改進緊密指數 $CI^* > 1$ 的沸石，其中該觸媒包含 0.0001 及 0.1 重量的金屬，其是較佳地選自包含 Pd、Rh、Ru、Ir、Os、Cu、Co、Ni、Pt、Fe、Zn、Ga、In、Mo、W、V 或其
10 混合物。
15. 根據申請專利範圍第 14 項之觸媒，其中：該沸石是結構種類 MFI(ZSM-5)的沸石。
16. 根據申請專利範圍第 14 或 15 項之觸媒，其中：該觸媒是以其 H-形式存在。
- 15 17. 根據申請專利範圍第 14 項之觸媒，其中：有目的地結焦觸媒以增加正-鏈烷類之產率。
18. 根據申請專利範圍第 1 至 13 項之方法所製造之產物的用途，做為煙工廠(蒸氣裂解器)的進料。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

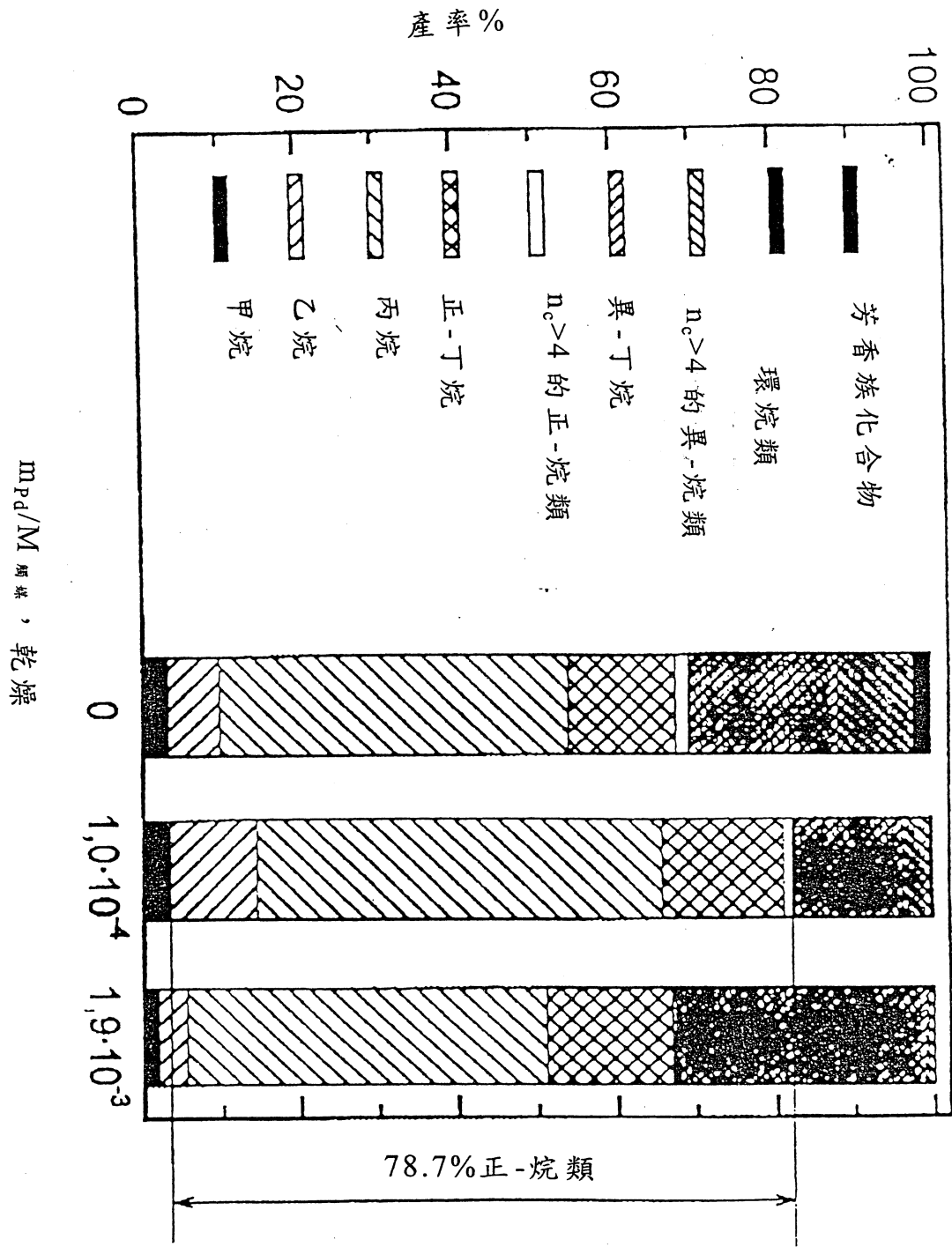
裝

訂

線

本 告 公

圖 1



mPd/M 類樣，乾燥

78.7% 正-烷類

