

申請日期： 87.12.4	案號： 87120161	公 本
類別：	C10G 11/05	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

491889

一、發明名稱	中 文	烯煙之製法(一)
	英 文	Production of Olefins
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

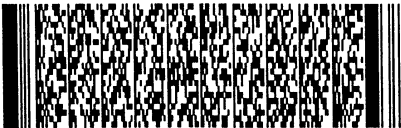


申請日期：	案號：
類別：	

(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	97121376.4	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)

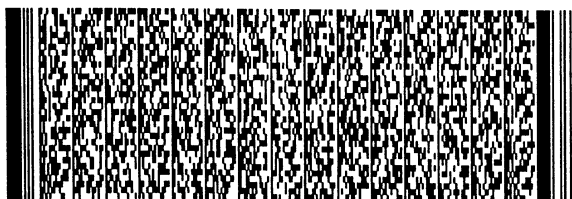
本發明係關於一種裂解富含烯烴之烴原料的方法，其對流出物中之輕烯烴具選擇性。尤其，可選擇性地轉化來自精煉廠或石化工廠之烯烴原料，以使生成流出物中之原料的烯烴含量重新分配。

技藝中已知使用沸石於將長鏈石蠟轉化成較輕產物，例如在石油原料的催化脫蠟中。雖然其目的不在於脫蠟，但有至少部分的石蠟烴轉化成烯烴。在此等方法中已知使用結晶矽酸鹽，例如MFI型結晶矽酸鹽，此三個字母「MFI」表示由國際沸石學會之結構命令(Structure Commission of the International Zeolite Association)所建立之特殊的結晶矽酸鹽結構類型。MFI型結晶矽酸鹽之例子為合成沸石ZSM-5及矽質碳類(silicalite)及其他技藝中已知之MFI型結晶矽酸鹽。

GB-A-1323710發表一種利用結晶矽酸鹽催化劑，尤其係ZSM-5，自烴原料移除直鏈石臘及輕度分支鏈石臘之脫蠟方法。US-A-4247388亦發表利用ZSM-5型之結晶矽酸鹽將石油及合成烴原料催化加氫脫蠟之方法。US-A-4284529及US-A-5614079發表類似的脫蠟方法。催化劑為結晶含鋁矽酸鹽，及以上指出的先前技藝文件發表對所揭示的脫蠟方法使用範圍寬廣的Si/Al比及不同的反應條件。

GB-A-2185753發表使用矽質碳類催化劑將烴原料脫蠟。US-A-4394251發表利用具有含鋁外殼之結晶矽酸鹽顆粒的烴轉化。

技藝中亦知進行含直鏈及／或輕度分支鏈烴之烴進料，



五、發明說明 (2)

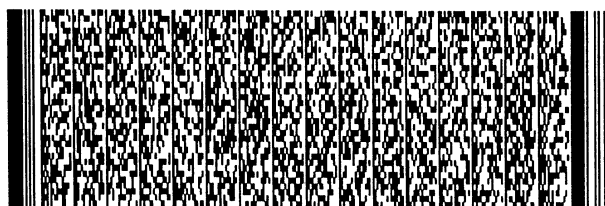
尤其係石蠟，的選擇性轉化成含顯著量烯烴較低分子量產物混合物。轉化係經由使進料與稱為矽質碳類之結晶矽酸鹽接觸而進行，如發表於GB-A-2075045、US-A-4401555及US-A-4309276。矽質碳類發表於US-A-4061724。

存在具有不同矽／鋁原子比及不同結晶形態的矽質碳類催化劑。以科斯登技術公司(Cosden Technology, Inc.)之名義發證之EP-A-0146524及0146525發表具有單斜對稱之矽質碳類類型的結晶矽石及其製法。此等矽酸鹽具有大於80的矽對鋁原子比。

WO-A-97/04871發表利用蒸氣處理中孔隙沸石，隨後再利用酸性溶液處理，以改良沸石在催化裂解中之丁烯選擇性。

de Lucas等人之論文，標題為「HZSM-5沸石之脫鋁：噴蒸氣對酸度及芳化活性之作用(Dealumination of HZSM-5 zeolite: Effect of steaming on acidity and aromatization activity)」，應用催化作用：一般(Applied Catalysis A: General) 154 1997 221-240，艾爾斯維爾科學(Elsevier Science B.V.)出版，發表在此等脫鋁沸石上將丙酮／正丁醇混合物轉化成烴。

例如，由US-A-4171257，又更知曉使用結晶矽酸鹽催化劑，諸如ZSM-5，將石油蒸餾物脫蠟，而產生輕烯烴部分，例如， C_3 至 C_4 烯烴部分。典型上，反應器溫度達到約 500°C ，及反應器係使用有利於使石油蒸餾物轉化成丙烯之低烴分壓。脫蠟使石蠟鏈裂解，而導致原料蒸餾物之黏



五、發明說明 (3)

度降低，但亦自裂解石蠟產生少量的烯烴。

EP-A-0305720 發表經由催化轉化烴而製造氣態烯烴。

EP-B-0347003 發表一種將含烴原料轉化成輕烯烴之方法。

WO-A-90/11338 發表一種將 C_2 - C_{12} 石蠟烴轉化成石化原料，

尤其係 C_2 至 C_4 烯烴之方法。US-A-5043522 及 EP-A-0395345

發表自具有四個以上碳原子之石蠟製造烯烴。

EP-A-0511013 發表使用含磷之經蒸氣活化催化劑及

H-ZSM-5 自烴製造烯烴。US-A-4810356 發表經由在矽質碳

類催化劑上脫蠟，而處理製氣油(gas oils)之方法。

GB-A-2156845 發表自丙烯或含丙烯之烴之混合物製造異丁

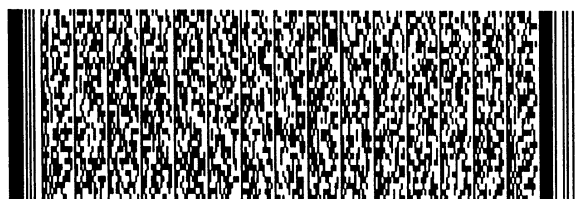
烯。GB-A-2159833 發表經由催化裂解輕蒸餾物而製造異丁

烯。

技藝中已知對例舉於上的結晶矽酸鹽，長鏈烯烴傾向於在較對應長鏈石蠟甚高之速率下裂解。

更知道當使用結晶矽酸鹽作為用於將石蠟轉化成烯烴之催化劑時，此種轉化對時間並不安定。當物流增加時轉化速率隨時間減低，其係由於生成沈積於催化劑上之煤焦(碳)所致。

使用此等已知方法將重石蠟分子裂解成較輕分子。然而，當希望製造丙烯時，不僅產率低，並且結晶矽酸鹽催化劑之安定性低。例如，在FCC單元中之典型的丙烯輸出為3.5重量百分比。可經由將已知的ZSM-5催化劑引入至FCC單元中，以將更多的丙烯自流入的待裂解烴原料「擠出」，而將丙烯輸出增加至來自FCC單元之約7-8重量百分



五、發明說明 (4)

比丙烯。不僅此產率的增加相當小，並且ZSM-5催化劑在FCC單元中具有低安定性。

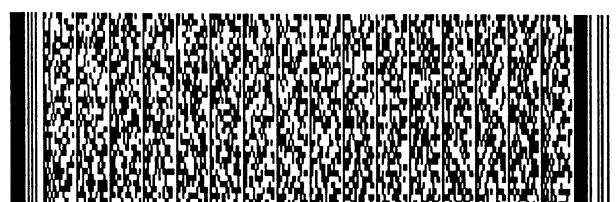
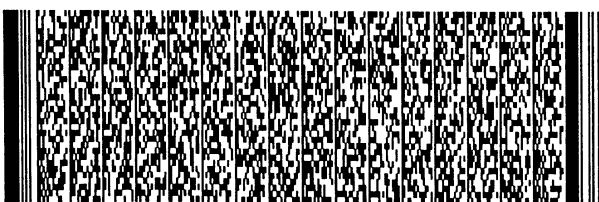
對於丙烯有增加的需求，尤其係為製造聚丙烯。

由於丙烯衍生物，尤其係聚丙烯之成長，因而石化工業目前在丙烯的取得性上面對主要的剝削。增加丙烯製造的傳統方法並不完全令人滿意。例如，製造出為丙烯之約兩倍多量之乙烯之另外的石油腦蒸氣裂解單元係產生丙烯的昂貴方式，由於原料係有價值且資本投資非常高。石油腦係蒸氣裂解器的競爭原料，其係在精煉廠中用於製造汽油之基礎。丙烷脫氫產生高產率的丙烯，但原料(丙烷)只有在有限年間成本實際，而使方法昂貴及限制丙烯之製造。丙烯係自FCC單元製得，但係以甚低產率製得，且經證實要使產率增加之成本昂貴且效果有限。稱為複分解

(metathesis)或歧化之又另一路徑使丙烯可自乙烯及丁烯製得。通常與蒸氣裂解器結合之此技術昂貴，由於其係使用至少與丙烯同樣有價值的乙烯作為原料。

因此，有需要一種高產率的丙烯製造方法，其可容易地整合至精煉廠或石化工廠，並係利用對於市場較無價值的原料(在市場上具有極少替代品)。

另一方面，MFI類型的結晶矽酸鹽亦係使烯烴寡聚的熟知催化劑。例如，EP-A-0031675發表使含烯烴混合物在諸如ZSM-5之催化劑上轉化成汽油。如熟悉技藝人士所明白，寡聚反應的操作條件明顯地不同於用於裂解之條件。典型上，在寡聚反應器中，溫度不超過約400℃，及高壓



五、發明說明 (5)

有利於寡聚反應。

GB-A-2156844 發表使烯烴在作為催化劑之矽質碳類上異構化之方法。US-A-4579989 發表在矽質碳類催化劑上使烯烴轉化成較高分子量的烴。US-A-4746762 發表在結晶矽酸鹽催化劑上使輕烯烴升級，而產生富含 C_5^+ 液體之烴。

US-A-5004852 發表使烯烴轉化成高辛烷汽油之兩段式方法，其中在第一段中，將烯烴寡聚成 C_5^+ 烯烴。

US-A-5171331 發表一種製造汽油之方法，其包括使含 C_2 - C_6 烯烴之原料在中孔隙大小的含矽結晶分子篩催化劑，諸如矽質碳類、經鹵素安定的矽質碳類或沸石上寡聚。

US-A-4414423 發表一種自常態的氣態烴製備高沸點烴之多步驟方法，第一步驟包括將常態的氣態烯烴供應於中孔隙大小的含矽結晶分子篩催化劑上。US-A-4417088 發表使高碳烯烴在矽質碳類上二聚及三聚。US-A-4417086 發表烯烴在矽質碳類上之寡聚方法。GB-A-2106131 及 GB-A-2106132 發表烯烴在諸如沸石或矽質碳類之催化劑上行寡聚作用，而製造高沸點的烴。GB-A-2106533 發表氣態烯烴在沸石或矽質碳類上之寡聚作用。

本發明之一目的在於提供一種使用存在於精煉廠及石化工廠中之價值較低的烯烴作為原料，而用於相對於以上所提之先前技術方法，將烯烴催化轉化成較輕烯烴，及尤其係丙烯之方法。

本發明之另一目的在於提供一種製造具高丙烯產率及純度之丙烯之方法。



五、發明說明 (6)

本發明之再一目的在於提供可製造至少在化學等級品質內之烯烴流出物之此一方法。

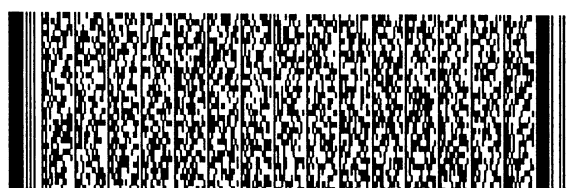
本發明之又再一目的在於提供一種製造具有隨時間之穩定烯烴濃度及穩定產物分佈之烯烴之方法。

本發明之又再一目的在於提供一種轉化烯烴原料之方法，其不管烯烴原料之起源及組成為何，其對丙烯具有以烯烴計的高產率。

本發明提供一種對流出物中之輕烯烴具選擇性之催化裂解富含烯烴之原料的方法，此方法包括使含一或多種烯烴之烴原料與具有至少約300之矽／鋁原子比之MFI型結晶矽酸鹽催化劑，在自500至600℃之入口溫度，在自0.1至2巴(bar)之烯烴分壓下接觸，及使原料在自10至30小時⁻¹之LHSV下通過催化劑之上，而製造具有較原料低之分子量之烯烴內容物的流出物。

因此，本發明可提供一種將來自精煉廠及石化工廠之富含烯烴的烴物流(產物)不僅選擇性地裂解成輕烯烴，並且尤其裂解成丙烯之方法。可使富含烯烴之原料通過具有至少約300之特殊Si/Al原子比之MFI型結晶矽酸鹽催化劑上。此催化劑為使用有機母體經由結晶製備得，且未進行任何後續之噴蒸氣或脫鋁程序的市售催化劑較佳。可使原料在500至600℃範圍內之溫度，自0.1至2巴之烯烴分壓及自10至30小時⁻¹之LHSV下通過催化劑之上，而產生以原料中之烯烴含量計為至少30至50%之丙烯。

在本說明書中，術語「矽／鋁原子比」係用來指示整體



五、發明說明 (7)

材料之Si/Al原子比，其可經由化學分析測得。尤其，對於結晶矽酸鹽材料，所說明的Si/Al比不僅只適用於結晶矽酸鹽之Si/Al架構，並且適用於整體材料。

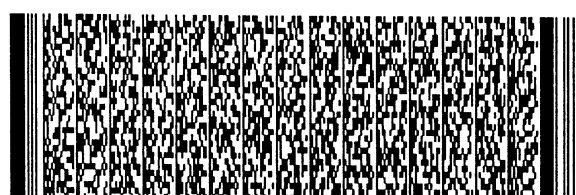
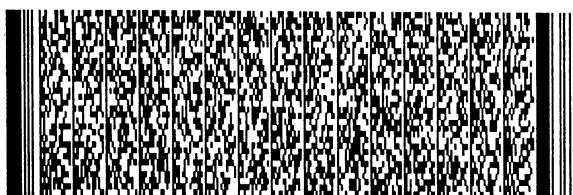
原料可不經稀釋或經惰性氣體諸如氮稀釋而供應。在後一情況，原料之絕對壓力構成烴原料在惰性氣體中之分壓。

然而，現將僅參照伴隨圖示而以實例更詳細地說明本發明之各種態樣，其中：

圖1顯示在烯烴原料轉化率、丙烯產率、及其他成份之總和之量與本發明之催化裂解方法中之矽／鋁原子比之間的關係。

根據本發明，烯烴之裂解係以使烴物流中之烯烴裂解成較輕烯烴，及選擇性地裂解成丙烯之方式進行。原料及流出物以實質上具有相同的烯烴重量含量較佳。典型上，流出物之烯烴含量係在原料之烯烴含量的 ± 15 重量百分比之內，在 ± 10 重量百分比之內更佳。原料可包含任何種類的含烯烴烴物流。原料典型上可包含自10至100重量百分比之烯烴，及其更可經稀釋或經稀釋劑稀釋而供應，此稀釋劑視需要可包括非烯烴類烴。尤其，含烯烴原料可為包含在自 C_4 至 C_{10} 碳範圍之正常及分支鏈烯烴之烴混合物，在 C_4 至 C_6 之碳範圍更佳，其視需要可在與正常及分支鏈石蠟及／或 C_4 至 C_{10} 碳範圍之芳族化合物之混合物中。典型上，含烯烴物流具有自約 -15 至約 180°C 之沸點。

在本發明之特佳具體例中，烴原料包含來自精煉廠及蒸

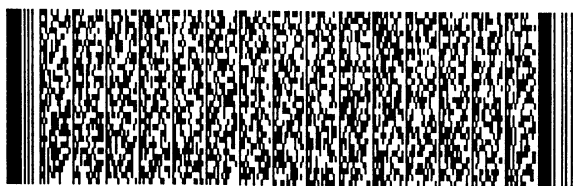


五、發明說明 (8)

氣裂解單元之 C_4 混合物。此種蒸氣裂解單元可裂解各式各樣的原料，包括乙烷、丙烷、丁烷、石油腦、製氣油、燃料油等等。尤其，烴原料可包括來自用於將重油轉化成汽油及較輕產物之原油精煉廠中之流體化床催化裂解(FCC)單元之 C_4 類型產物。典型上，來自FCC單元之此一 C_4 類型產物包含約50重量百分比之烯烴。或者，烴原料可包括來自用於製造甲基第三丁基醚(MTBE)之原油精煉廠內之單元的 C_4 類型產物，其中甲基第三丁基醚係由甲醇及異丁烯製備得。來自MTBE單元之此一 C_4 類型產物同樣係典型上包含約50重量百分比之烯烴。此等 C_4 類型產物係在各別FCC或MTBE單元之出口處分餾得。烴原料尚可更包括來自石化工廠之石油腦蒸氣裂解單元之 C_4 類型產物，在此蒸氣裂解單元中，將包含具有自約15至180℃沸點範圍之 C_5 至 C_9 種類之石油腦蒸氣裂解，而尤其產生 C_4 類型產物。此一 C_4 類型產物典型上包含以重量計為40至50%之1,3-丁二烯、約25%之異丁烯、約15%之丁烯(以1-丁烯及/或2-丁烯之形式)及約10%之正丁烷及/或異丁烷。含烯烴烴原料亦可包括來自蒸氣裂解單元，於丁二烯萃取後(萃餘物1)，或於丁二烯氫化後之 C_4 類型產物。

或者，原料尚可更包含富含氫化丁二烯之 C_4 類型產物，其典型上包含大於50重量百分比之 C_4 為烯烴。或者，烴原料可包括在石化工廠中製得之純烯烴原料。

或者，含烯烴原料尚可更包含輕裂解石油腦(LCN)(或稱為輕催化裂解精(LCCS))或來自蒸氣裂解器或輕裂解石油



五、發明說明 (9)

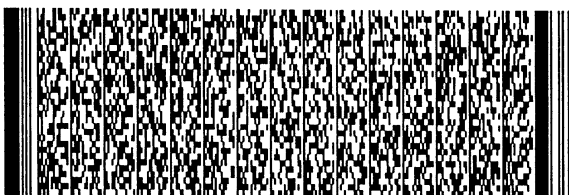
腦之 C_5 類型產物，輕裂解石油腦係由論述於上之在原油精煉廠中之FCC單元之流出物分餾得。此兩原料皆包含烯烴。或者，含烯烴原料尚可更包含來自此一FCC單元之中度裂解石油腦，或得自用於處理原油精煉廠中之真空蒸餾單元之殘留物之減黏單元的減黏石油腦。

含烯烴原料可包含一或多種前述原料之混合物。

使用 C_5 類型產物作為根據本發明之較佳方法之含烯烴烴原料具有特殊的優點，由於在任何情況中需自由煉油廠所產生之汽油移除 C_5 種類。此係由於在汽油中存在 C_5 會增加臭氣位能，及因此而增加生成汽油之光化學活性。在使用輕裂解石油腦作為含烯烴原料之情況中，殘留汽油部分之烯烴含量降低，因而蒸氣壓降低，且汽油之光化學活性亦降低。

當轉化輕裂解石油腦時，可根據本發明之方法製造 C_2 至 C_4 烯烴。 C_4 部分非常富含烯烴，尤其係異丁烯，其係MTBE單元之重要進料。當轉化 C_4 類型產物時，一方面製得 C_2 至 C_3 烯烴，及另一方面製得主要包含異烯烴之 C_5 至 C_6 烯烴。其餘的 C_4 類型產物富含丁烷，尤其係異丁烷，其係煉油廠之烷化單元的重要原料，其中由 C_3 及 C_5 原料之混合物製得使用於汽油之烷化物。主要包含異烯烴之 C_5 至 C_6 類型產物係用於製造第三戊基甲基醚(TAME)之重要進料。

本發明人驚奇地發現根據本發明之方法，可選擇性地裂解烯烴原料，以使生成流出物中之原料的烯烴含量重新分配。選擇催化劑及方法條件，由此方法對原料中之特定烯



五、發明說明 (10)

烴具有以烯烴計的特殊產率。典型上，選擇催化劑及方法條件，由此使方法對丙烯具有以烯烴計的相同高產率，而不管烯烴原料之起源為何，例如，為來自FCC單元之 C_4 類型產物，來自MTBE單元之 C_4 類型產物，輕裂解石油腦或來自輕裂解石油腦之 C_5 類型產物等等。此以先前技藝為基礎，係相當意想不到的。以原料之烯烴含量計，丙烯產率以烯烴計典型上係自30至50%。以特殊烯烴之烯烴計的產率係定義為流出物中之該烯烴之重量除以起始的總烯烴重量含量。例如，對於具有50重量百分比烯烴之原料，如流出物包含20重量百分比之丙烯，則以烯烴計之丙烯產率為40%。此係對比於定義為產生產物之重量除以進料重量之產物的實際產率。根據本發明之較佳態樣，包含於原料中之石蠟及芳族化合物僅有輕度轉化。

根據本發明之較佳態樣，用於裂解烯烴之催化劑包括MFI族的結晶矽酸鹽，其可為沸石、矽質碳類或該族中之任何其他矽酸鹽。

較佳的結晶矽酸鹽具有由10個氧環所界定的孔隙或通道及高矽／鋁原子比。

結晶矽酸鹽為以藉由共同氧離子彼此鏈結之 XO_4 四面體之架構為基礎的微孔隙性結晶無機聚合物，其中X可為三價（例如Al、B等等）或四價（例如，Ge、Si等等）。結晶矽酸鹽之晶體結構係由四面體單元之網狀結構鏈結在一起的特定次序所定義。結晶矽酸鹽孔隙開口之大小係由四面體單元之數目，或者由形成孔隙所需之氧原子及存在於孔隙

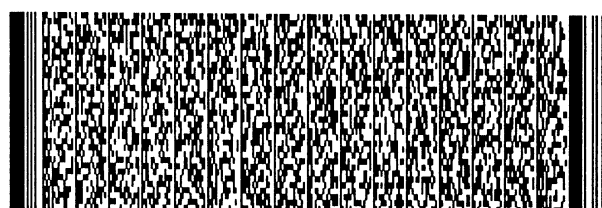
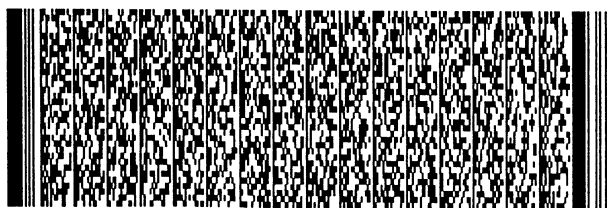


五、發明說明 (11)

中之陽離子之性質所決定。其具有下列性質的獨特組合：高內表面積；具有一或多個不連續尺寸的均勻孔隙；離子交換力；良好的熱安定性；及吸附有機化合物之能力。由於此等結晶矽酸鹽之孔隙大小與實際上受關注的許多有機分子類似，因而其控制反應物及產物之進出，以致對催化反應具有特殊選擇性。具MFI結構之結晶矽酸鹽擁有雙向相交孔隙系統，其具有以下的孔隙直徑：沿[010]之直通道：0.53-0.56毫微米，及沿[100]之正弦曲線通道：0.51-0.55毫微米。

結晶矽酸鹽催化劑具有結構及化學性質，且係在特殊的反應條件下使用，因而催化裂解可容易地進行。在催化劑上可能會發生不同的反應路徑。在具有約500至600℃之入口溫度，以自520至600℃較佳，540至580℃又更佳，及自0.1至2巴之烯烴分壓，約為大氣壓最佳之方法條件下，可容易地達到原料中之烯烴之雙鍵的移動，而造成雙鍵異構化。此外，此種異構化傾向於達到熱力平衡。丙烯可例如，經由催化裂解己烯或較重的烯烴原料而直接製得。可將烯烴催化裂解理解為包括經由鍵斷裂而產生較短分子之方法。

催化劑以具大於約300之高矽／鋁原子比較佳，由此催化劑具有相當低的酸度。氫轉移反應與催化劑上之酸性部位之強度及密度直接相關，及抑制此種反應以避免在烯烴之轉化過程中生成煤焦較佳，否則其將依序使催化劑之安定性隨時間而降低。此種氫轉移反應傾向於產生飽和物諸

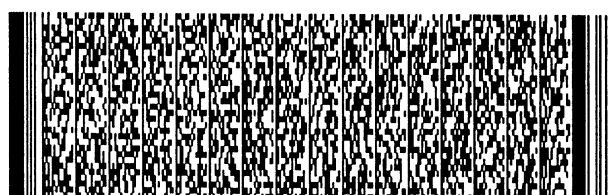
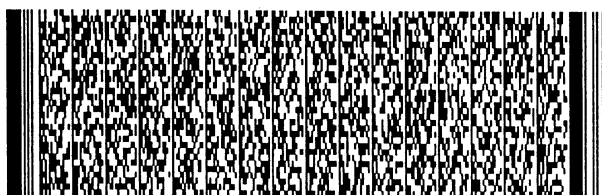


五、發明說明 (12)

如石蠟、中間體不安定二烯及環烯烴、及芳族化合物，其皆不利於裂解成輕烯烴。環烯烴係芳族化合物及似煤焦分子之前身，尤其係在固體酸，即酸性固體催化劑之存在下。催化劑之酸度可經由使催化劑與吸附至催化劑上之酸性部位之氮接觸，接著再在高溫下使氮脫附後，利用示差熱失重分析所測得之在催化劑上之氮的殘留量測定。矽／鋁比自300至1000較佳，自300至500為最佳。

本發明之一特色為藉由在結晶矽酸鹽催化劑中之此種高矽／鋁比，可獲致自30至50%之以烯烴計的高丙烯產率之安定的烯烴轉化率，而無論烯烴原料之起源及組成為何。此種高比例使催化劑之酸度降低，因而使催化劑之安定性增加。

根據本發明，不僅需達到以烯烴計的高丙烯產率，並且需要在流出物之 C_3 種類中獲致高純度的丙烯，結合在原料中有高百分比的烯烴裂解成烯烴，而非裂解成石蠟或芳族化合物。丙烯具有至少93%之純度較佳。原料中有至少85重量百分比之烯烴裂解成烯烴，或以起始的烯烴存在較佳。此外，根據本發明，就催化劑之活性並不會由於煤焦逐漸沈積或形成於催化劑上而降低來看，催化劑在裂解程序中具有高安定性亦較佳。本發明人發現此種煤焦的生成會導致催化劑以高丙烯產率裂解烯烴之能力隨時間而顯著地降低。在裂解程序中之所有此等期望結果，根據本發明，可經由在MFI型之結晶矽酸鹽催化劑中提供至少約300之矽／鋁原子比，結合所需的溫度及壓力之方法參數而達

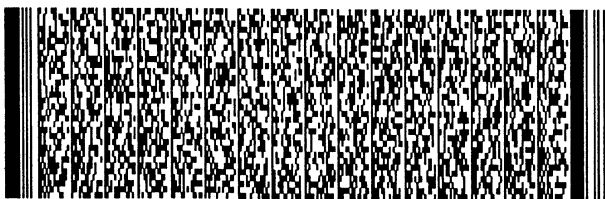


五、發明說明 (13)

成。

經發現本發明之各種較佳催化劑可展現高安定性，尤其係可在數天，例如，直至十天，產生安定的丙烯產率。如此使烯烴裂解程序可在兩並聯的「擺動」反應器中連續進行，其中當一反應器操作時，另一反應器進行催化劑再生。本發明之催化劑亦可再生數次。催化劑亦有可用於裂解來自煉油廠或石化工廠中之不同來源，且具有不同組成之純化合物或混合物之各種原料的彈性。

在催化裂解方法中，選擇方法條件以提供對丙烯之高選擇性，安定的烯烴隨時間之轉化率，及流出物中之安定的烯烴產物分佈。經由在催化劑中使用低的酸密度(即高的Si/Al原子比)，結合低壓、高入口溫度、及短接觸時間，而可有利於此等目的，所有此等方法參數皆互有關聯，且其提供整體的累積效果(即較高的壓力可由再更高的入口溫度抵銷或彌補)。選擇方法條件，使不利於導致生成石蠟、芳族化合物及煤焦前身之氫轉移反應。因此，方法操作條件採用高空間速度、低壓及高反應溫度。LHSV之範圍為自10至30小時⁻¹較佳。烯烴分壓之範圍係自0.1至2巴，自0.5至1.5巴更佳。特佳的烯烴分壓為大氣壓力(即1巴)。在足以將原料輸送通過反應器之總入口壓力下供應烯烴原料較佳。烴原料可未經稀釋，或稀釋於惰性氣體，例如氮中，而供應。反應器中之總絕對壓力之範圍係自0.5至10巴較佳。本發明人發現使用低烯烴分壓，例如大氣壓力，傾向於使裂解程序中之氫轉移反應的發生降低，其依



五、發明說明 (14)

序使傾向於降低催化劑安定性之煤焦生成的可能降低。烯烴之裂解係在自500至600℃之原料之入口溫度下進行，自520至600℃更佳，自540至580℃又更佳，典型上為約560℃至570℃。

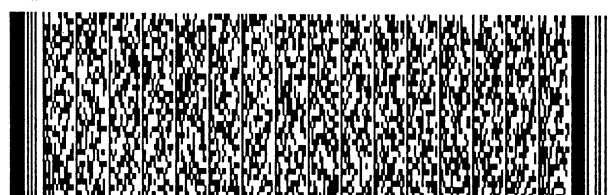
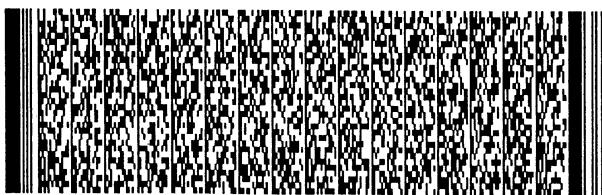
催化裂解方法可於固定床反應器、移動床反應器或流體化床反應器中進行。典型的流體化床反應器係用於煉油廠中之流體化床催化裂解的一種FCC類型。典型的移動床反應器為連續催化重組類型。如以上所論述，方法可使用一對並聯的「擺動」反應器而連續進行。

由於催化劑在延長期間內對烯烴轉化展現高安定性，典型上為至少約十天，因而催化劑的再生頻率低。尤其，催化劑因此而可具有超過一年的壽命。

於催化裂解方法之後，將反應器流出物送至分餾器，並自流出物分離出期望的烯烴。當使用催化裂解方法於製造丙烯時，分餾出包含至少93%丙烯之C₃類型產品，之後將其純化，以移除所有的污染物，諸如硫種類、腈等等。可將大於C₃之較重烯烴再循環。

根據本發明之各種態樣，不僅可在裂解方法中使用各種不同的烯烴原料，並且經由適當地選擇方法條件及所使用的特定催化劑，而可控制烯烴轉化程序，以在所生成之流出物中選擇性地製造特殊的烯烴分佈。

例如，根據本發明之一主要態樣，將來自精煉廠或石化工廠之富含烯烴的物流裂解成輕烯烴，尤其係丙烯。流出物之輕質部分，即C₂及C₃類型產物，可包含多於95%之烯



五、發明說明 (15)

烴。此種類型產物夠純，而可構成化學等級的烯烴原料。本發明人發現在此一方法中以包含一或多種 C_4 以上之烯烴原料之烯烴含量計之以烯烴計的丙烯產率可自30至50%。在此方法中，流出物具有不同於原料的烯烴分佈，但其實質上具有相同的總烯烴含量。

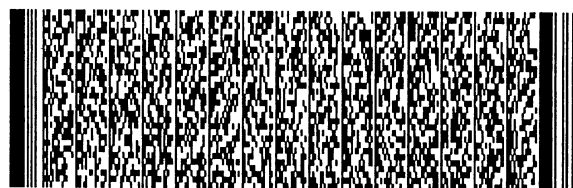
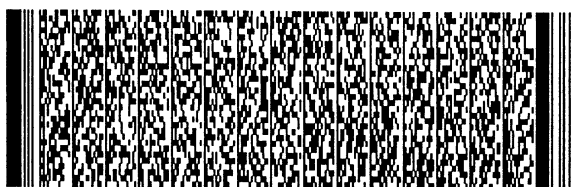
在另一具體例中，本發明之方法自 C_5 烯烴原料製造 C_2 至 C_3 烯烴。催化劑為具有至少300之矽／鋁比之結晶矽酸鹽，及方法條件為自500至600℃之入口溫度，自0.1至2巴之烯烴分壓，及10至30小時⁻¹之LHSV，其產生至少40%之烯烴含量以 C_2 至 C_3 烯烴存在之烯烴流出物。

本發明之另一較佳具體例提供一種自輕裂解石油腦製造 C_2 至 C_3 烯烴之方法。使輕裂解石油腦與具有至少300之矽／鋁比之結晶矽酸鹽催化劑接觸，以經由裂解而產生其中至少40%之烯烴含量以 C_2 至 C_3 烯烴存在之烯烴流出物。在此方法中，方法條件包括500至600℃之入口溫度，自0.1至2巴之烯烴分壓，及10至30小時⁻¹之LHSV。

本發明之各種態樣參照隨後的非限制性實施例而說明於下。

實施例1

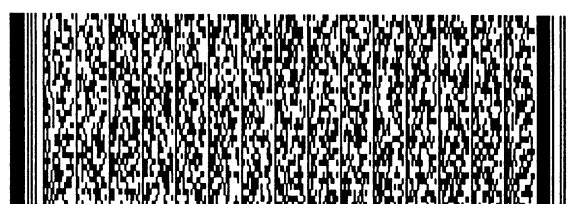
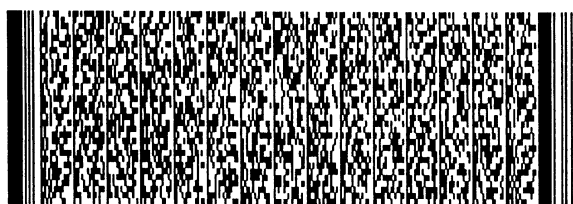
在此實施例中，使包含1-己烯之原料在約580℃之入口溫度、大氣壓力之出口烴壓力及約25小時⁻¹之LHSV下，供應通過反應器中之可於市面購自瑞士CU Chemie Ueticon AG公司之商品名為ZEOCAT P2-2之ZSM-5型催化劑上。此可於市面購得之催化劑係使用有機母體經由結晶製備得，且



五、發明說明 (16)

未進行任何後續的噴蒸氣或脫鋁程序。此催化劑具有50、200、300及490之不同的矽／鋁原子比。各催化劑之晶體大小係自2至5微米，及顆粒大小係自35至45網目。進行許多次試驗，及對各次試驗檢查流出物之組成，以對各種Si/Al原子比值得到流出物中之各烯烴、飽和物及芳族化合物之總和的指示。彼等試驗於5小時後在物流上所得之結果說明於圖1。圖1顯示於本發明之烯烴催化裂解程序後，在流出物中之丙烯產率、1-己烯烯烴原料之百分轉化率、及流出物中之飽和物、烯烴及芳族化合物之總和。以流出物中之C₃種類之丙烯量計的丙烯純度對增加Si/Al原子比之四個試驗為70%、91%、93%及97%。

對自約200至300之在商業催化劑中之矽／鋁原子比，流出物中之烯烴產率及以烯烴計之丙烯產率兩者皆分別較85%及30%之期望值低。丙烯純度亦低於93%之商業上的典型期望值。此顯示需要經由如前文所述之噴蒸氣及脫鋁及如前文所述之脫鋁，而增加市售催化劑之Si/Al原子比，典型上增加至高於300。相對地，當採用此種噴蒸氣及脫鋁程序時，所產生之Si/Al比以僅大於180較佳，以得到期望的流出物中之烯烴含量、以烯烴計之丙烯產率、及丙烯純度。在未經噴蒸氣及脫鋁前處理之市售催化劑中大於約300之Si/Al原子比下，原料中之烯烴有至少約85%裂解成烯烴或以起始的烯烴存在。因此，在大於300之Si/Al原子比下，在原料及流出物中實質上具有原料及流出物之烯烴重量含量在彼此的±15重量百分比內之程度的烯烴重量含



五、發明說明 (17)

量。此外，在此一市售未經處理催化劑中之至少約300之Si/Al原子比下，以烯烴計之丙烯產率至少為約30重量百分比。在此一市售未經處理催化劑中之約490之Si/Al原子比下，流出物之烯烴含量大於原料之烯烴含量的約90重量百分比，及以烯烴計之丙烯產率接近40%。

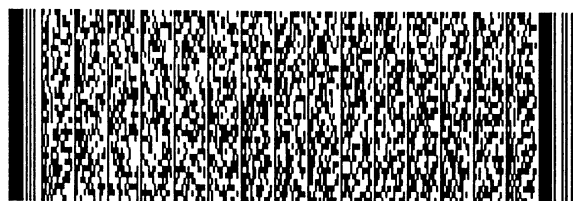
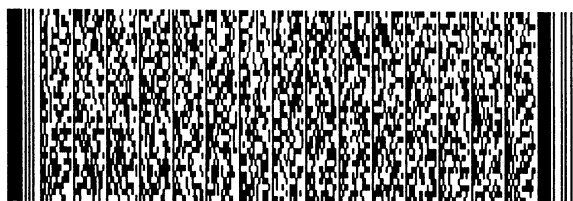
實施例2

在此實施例中，使用具有不同矽／鋁原子比之各種不同的MFI型結晶矽酸鹽於催化裂解烯烴原料。MFI矽酸鹽包括ZSM-5型之沸石，尤其係在商業上以H-ZSM-5之商品名銷售，購自PQ公司(PQ Corporation)(美國賓州19482-0840鍛鑪谷(Valley Forge)郵政信箱840南點(Southpoint))之沸石。此結晶矽酸鹽具有自35-45網目之顆粒大小，且未經先前的處理改質。

將結晶矽酸鹽裝入至反應器管中，並加熱至約530℃之溫度。其後在60秒之期間內，將1克之1-己烯注入至反應器管中。注射速率具有20小時⁻¹之WHSV，及3之催化劑對油重量比。在1巴(大氣壓力)之出口烴壓力下進行裂解程序。

表1顯示以生成流出物中之各種成份之重量百分比計的產率，以及在反應器管中在催化劑上產生之煤焦量。

可以看到對於具有低Si/Al原子比之結晶矽酸鹽，在催化劑上生成明顯程度的煤焦。當應用於烯烴之催化裂解程序時，其依序將導致催化劑隨時間的不良安定性。相對地，可以看到對於具有高矽／鋁原子比之結晶矽酸鹽催化



五、發明說明 (18)

劑，及此例子為約350，在催化劑上未產生煤焦，以致催化劑有高安定性。

可以看到對於高Si/Al原子比(350)之催化劑，在流出物中之以烯烴計之丙烯產率為約28.8，其顯著地高於使用低Si/Al原子比之兩試驗的丙烯產率。因此，可以看到使用具有高矽／鋁原子比之催化劑將使在將烯烴催化裂解產生其他烯烴中之以烯烴計的丙烯產率增加。

亦發現增加Si/Al原子比可降低丙烷之生成。

比較實施例1及2

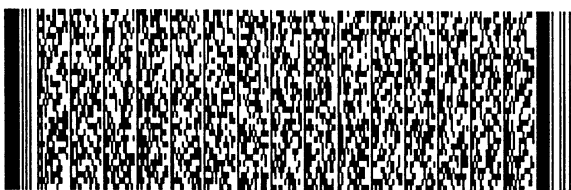
在此等比較實施例中，將尚未進行噴蒸氣及經由萃取而脫鋁之程序之市售矽質碳類催化劑使用於催化裂解包含丁烯之原料。

在催化裂解程序中，含丁烯之原料具有詳細說明於表2a及2b之組成。

催化裂解程序係在545℃之入口溫度、大氣壓力之出口烴壓力及30小時⁻¹之LHSV下進行。

表2a及2b顯示丙烯之分析、存在於流出物中之異丁烯及正丁烯量。

在比較實施例1中，催化劑包含具有約120之矽／鋁比，及具有自4至6微米之結晶大小及399平方米／克之表面積(BET)之矽質碳類。將矽質碳類加壓，洗滌及保留35-45網目之部分。催化劑未進行任何的噴蒸氣及鋁化萃取程序。在比較實施例2中，催化劑包含與比較實施例1相同的起始矽質碳類，其已在72體積百分比物流及28體積百分比氮之



五、發明說明 (19)

大氣中，在550℃之溫度，在大氣壓力下進行噴蒸氣程序48小時，但未進行鋁萃取程序。結果分別示於表2a及2b。

可以看到關於比較實施例1及比較實施例2，催化劑並未展現安定性。換句話說，催化劑催化裂解程序之能力隨時間而降低。據信此係由於在催化劑上生成煤焦，其依序係由在催化劑中使用低矽／鋁原子比所造成，而導致催化劑有相當高的酸度。

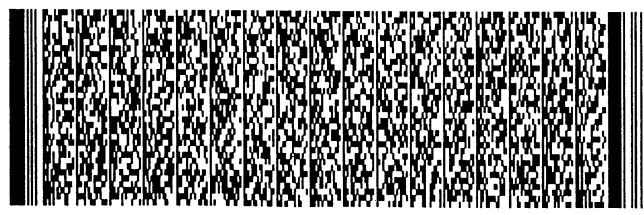
對於比較實施例1，亦有顯著的石蠟生成，例如丙烷。

表1

	產率 / wt%		氣體#	煤焦
	丙烷	丙烯		
H-ZSM-5[25]	28	5.8	59.3	4.35
H-ZSM-5[40]	19.8	10	60.4	1.44
H-ZSM-5[350]	1.8	28.8	63.8	0

氣體=H₂、C₂至C₄烯烴及石蠟

表 2a

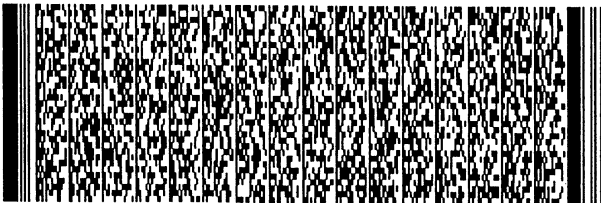


五、發明說明 (20)

比較實施例1

晶體矽酸鹽未改質

T(℃)		549		
LHSV(h ⁻¹)		30		
TOS(h)		5 169		
		進料	流出物	流出物
正丁烯之轉化率(%)		85.2	55.9	
C ₁	P1	0.00	0.41	0.997
C ₂	P2	0.00	0.51	0.0000
	02	0.00	8.64	0.8974
C ₃	P3	0.30	3.80	0.3988
	03	0.10	20.36	8.4753
C ₄	iP4	31.10	31.57	30.7106
	nP4	12.80	13.27	13.0620
	i04	3.70	5.14	13.4608
	n04	51.00	7.76	22.4257
C ₅	iP5+nP5+cP5	0.00	0.93	0.4985
	i05+n05+c05	0.20	4.11	6.9797
C ₆	C6+	0.80	3.50	2.9913
烯烴	02-06	55.00	46.01	52.24
石蠟	P1-P6	44.20	50.49	44.77
未知物		0.80	3.50	2.99



五、發明說明 (21)

表 2b

比較實施例2

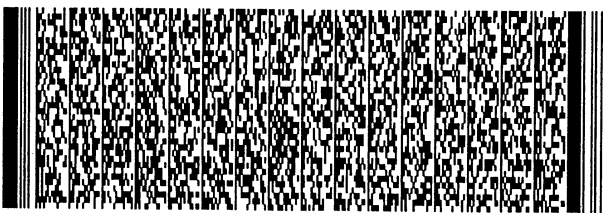
晶體矽酸鹽經噴蒸汽

T(℃) 549

LHSV(h⁻¹) 29.6

TOS(h) 16 72

		進料	流出物	流出物
正丁烯之轉化率(%)			73.1	70.1
C ₁	P1	0.0000	0.2022	0.1005
C ₂	P2	0.0000	0.1011	0.0000
	02	0.0000	2.7297	1.7084
C ₃	P3	0.1000	0.4044	0.3015
	03	0.3000	17.8949	14.2704
C ₄	iP4	33.4000	33.8689	33.1636
	nP4	9.7000	10.1001	10.1501
	i04	2.4000	10.1101	10.7530
	n04	53.2000	14.4684	15.9856
C ₅	iP5+nP5+cP5	0.5000	0.5055	0.5025
	i05+n05+c05	0.1000	7.1782	8.5421
C ₆	C6+	0.4000	2.4264	4.5223
烯烴	02-06	56.00	52.38	51.26
石蠟	P1-P6	43.70	45.19	44.22



0.40

2. 43

4. 52

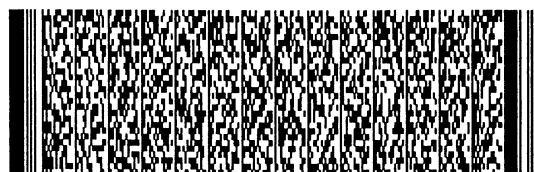


四、中文發明摘要 (發明之名稱：烯烴之製法(一))

一種對流出物中之輕烯烴具選擇性之催化裂解富含烯烴之原料的方法，此方法包括使含一或多種烯烴之烴原料與具有至少約300之矽／鋁原子比之MFI型結晶矽酸鹽催化劑，在自500至600℃之入口溫度，在自0.1至2巴之烯烴分壓下接觸，及使原料在自10至30小時⁻¹之LHSV下通過催化劑之上，而製造具有較原料低之分子量之烯烴含量的流出物。

英文發明摘要 (發明之名稱：Production of Olefins)

A process for the catalytic cracking of an olefin-rich feedstock which is selective towards light olefins in the effluent, the process comprising contacting a hydrocarbon feedstock containing one or more olefins, with a MFI-type crystalline silicate catalyst having a silicon/aluminium atomic ratio of at least about 300 at an inlet temperature of from 500 to 600°C, at an olefin partial pressure of from 0.1 to 2 bars and the feedstock being passed over the catalyst at an



四、中文發明摘要 (發明之名稱：烯烴之製法(一))

英文發明摘要 (發明之名稱：Production of Olefins)

LHSV of from 10 to 30h^{-1} , to produce an effluent with an olefin content of lower molecular weight than that of the feedstock.



六、申請專利範圍

1. 一種對流出物中之輕烯烴具選擇性之催化裂解富含烯烴之原料的方法，此方法包括使含一或多種烯烴之烴原料與具有300至1000之矽／鋁原子比之MFI型結晶矽酸鹽催化劑，在自500至600℃之入口溫度，在自0.1至2巴之烯烴分壓下接觸，及使原料在自10至30小時⁻¹之LHSV下通過催化劑之上，而製造具有較原料低之分子量之烯烴含量的流出物。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該催化劑係使用有機母體經由結晶製備得，且未進行任何後續之噴蒸氣或脫鋁程序。

3. 如申請專利範圍第2項之方法，其中該催化劑包括ZSM-5型催化劑。

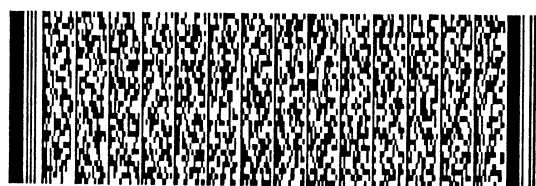
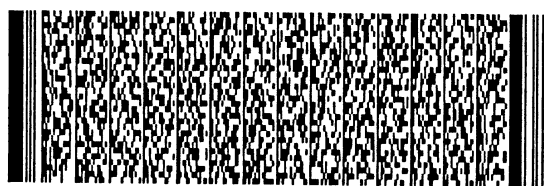
4. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該原料包括C₄至C₁₀烴類。

5. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該方法對於流出物中之丙烯具選擇性，以藉此使該流出物富含丙烯。

6. 如申請專利範圍第5項之方法，其中該丙烯包含存在於流出物中之至少93%的C₃化合物。

7. 如申請專利範圍第5或6項之方法，其中該催化裂解以原料之烯烴含量計，具有自30至50%之以烯烴計的丙烯產率。

8. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該催化裂解方法裂解原料中之烯烴，以形成較輕烯烴，藉此使原料及流出物之烯烴重量含量係在彼此的±15%內。

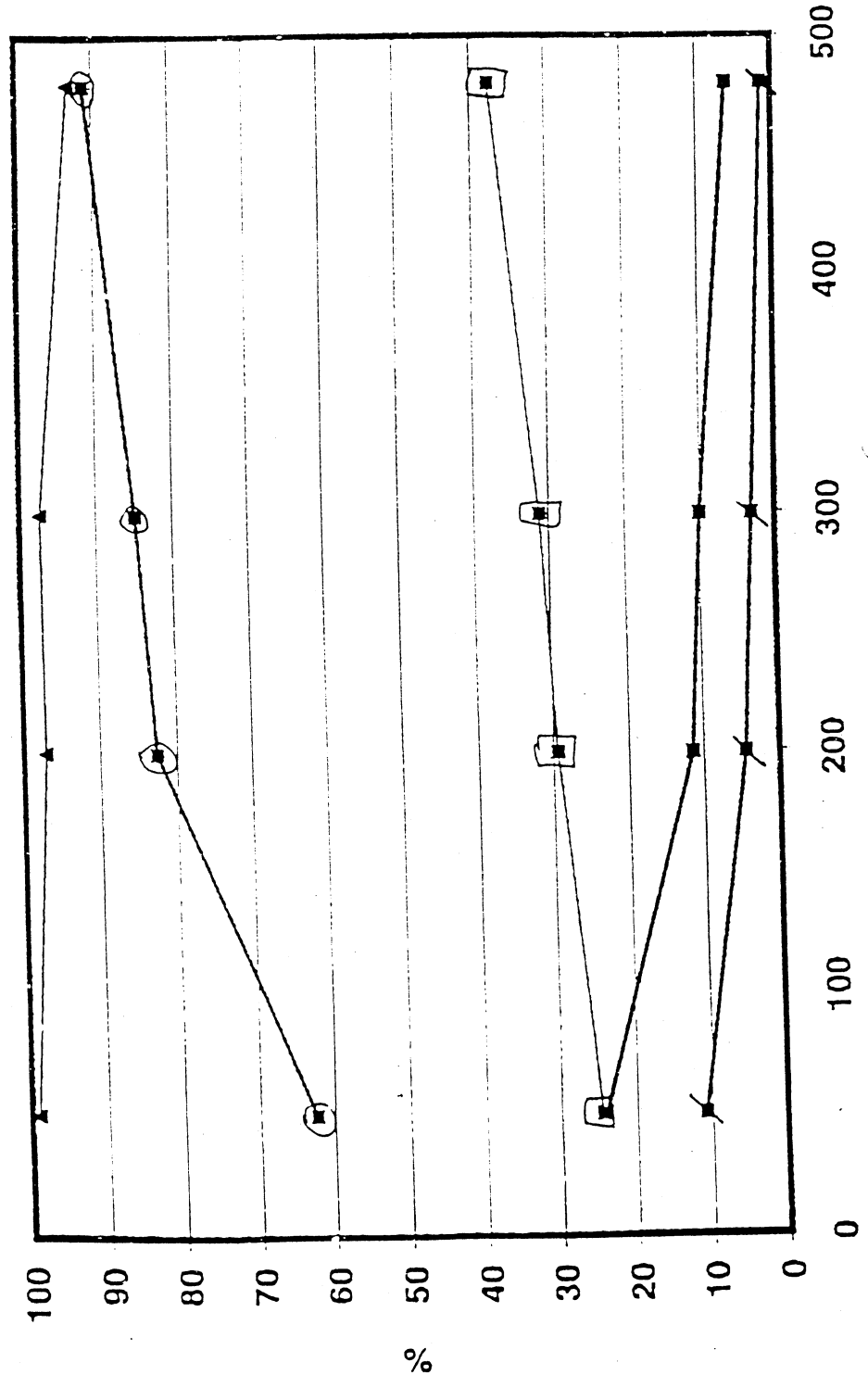


六、申請專利範圍

9. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該入口溫度係自540至580℃。



圖 1



Si/Al 原子

1/1