

申請日期	87. 7. 13
案 號	87111286
類 別	CO7C 209/16, 21/04, B01J 29/4



A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	甲醇轉化反應用催化劑
	英 文	CATALYSTS FOR METHANOL CONVERSION REACTIONS
二、發明人 創作	姓 名	(1)日高 敏雄 (2)橫瀨 惠美子
	國 籍	日本國
三、申請人	住、居所	(1)茨城縣築波市和台22番地、三菱瓦斯化學株式會社 總合研究所內 (2)茨城縣築波市和台22番地、三菱瓦斯化學株式會社 總合研究所內
	姓 名 (名稱)	三菱瓦斯化學股份有限公司 (株式會社)
	國 籍	日本國
	住、居所 (事務所)	東京都千代田區丸之內二丁目5番2號
	代 表 人 姓 名	大平 晃

裝

訂

線

I234556

(由本局填寫)

承辦人代碼：

C6

大類：

D6

IPC分類：

本案已向：

日本國(地區) 申請專利，申請日期：1997.07.23 案號：197232/97, 有 無主張優先權
 1997.12.26 360124/97
 1998.02.06 25832/98

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（ ）

本發明係有關矽石-改質矽鋁磷酸鹽催化劑及其製造方法，及使用此種催化劑經由甲醇轉化反應，以製造甲胺或低級稀烴類之方法。詳言之，本發明係有關在各種催化反應有用之矽石-改質矽鋁磷酸鹽之製造方法，包括經由甲醇與氨或一甲胺反應製造甲胺，及經由一甲胺之歧化反應製造二甲胺，及由甲醇製造低級稀烴類，以及使用此種催化劑而製造甲胺或低級稀烴類之方法。

甲胺，尤其二甲胺，係由二甲基甲醯胺所代表之溶劑橡膠產品，醫藥品及表面活性劑等之重要原料。稀烴類乃化學工業中之關鍵物質。

（先行技術）

使用由天然瓦斯所大量獲得之低廉甲醇，轉化於更有用之化學品，例如，稀烴類，乙二醇，乙醇等，已被曾試過各種努力。然而，這些仍未成功地達到於商業性規模。商業上重要之甲醇衍生物，則有甲醛及甲胺。已公知藉用矽鋁磷酸鹽分子篩做以催化劑，由甲醇可製造甲胺及稀烴類。甲胺，係一般使用矽石-礬土等固體催化劑，由甲醇與氨在約400℃之溫度下可製造。又被知甲胺可由甲醇與其他甲胺或經由一甲胺之歧化反應而製造。但是，在此種製造甲胺之方法中，其主要產品為最無需要之三甲胺。如此，在三個甲胺中，二甲胺為最需要者之故，被要求其更選擇性之製造法。

近年被提議，使用比以往所用之矽石-礬土催化劑較有利之沸石催化劑，製造各種甲胺類之製造法。例如，沸

五、發明說明 ()

石 A (日本專利 56-69846A 號), FU-1 (日本專利 48708A 號); ZSM-5 (美國專利 4082805 號), 鐵沸石及羊毛沸石 (日本專利 59-113747A 號)、ZK-5, RHO, 發沸石及羊毛沸石 (日本專利 61-254256A 號), 及絲光沸石 (日本專利 56-46846A 號, 日本專利 58-49340A 號, 日本專利 59-210050A 號及日本專利 59-227841A 號) 等。亦有提議使用矽鋁磷酸鹽之超過熱力學的平衡組成之一甲胺等製造方法 (日本專利 2-734A 號)。

一方面, 乙烯, 丙烯以及其他之重要烯烴類, 也可藉用沸石及矽鋁磷酸鹽之催化劑, 由甲醇衍生而被提議各種方法。其中, 矽鋁磷酸鹽, 例如由 UOP 公司所開發之 SAPO-34 催化劑 (日本專利 59-84829A), 乃由於其優異性能而被廣知。但是, SAPO-34 之細孔徑約為 0.4mm, 而需要 400 至 450°C 之高溫, 由此容易焦化且其催化劑壽命僅有幾小時之短。當依文獻所揭示之傳統方法製造矽鋁磷酸鹽類時, 例如, 日本專利 59-35018A 號, 日本專利 60-251122A 號及日本專利 60-260420 號, 其產品則具有某些不利之問題, 如結晶化時間為長, 不純物為多, 及由於殘留非晶質成分所引起之結晶化度為低等。再者, 將如此所得之矽鋁磷酸鹽做為催化劑時, 由甲醇轉化率及二甲胺選擇率而言, 均具有不充分之性能, 又做為低級烯烴類催化劑時也同樣具有不充分之活性及選擇率以及催化劑壽命等問題。

(本發明概要)

本發明之目的係提供一種克服以往催化劑的缺點之甲

五、發明說明()

胺製造用催化劑，及使用該催化劑經由甲醇反應製造甲胺或低級烯烴類之方法。

本發明人等對於甲醇所衍生之化學物，例如，二甲胺及低級烯烴類之更經濟性方法以及商業上對於該目的可使用之催化劑等，銳意研究之結果，遂完成本發明。本發明人等則發現，依照特定之步驟所製造之結晶性矽鋁磷酸鹽，如下述以矽石加以改質者，由甲醇與氨或一甲胺製造甲胺，尤其二甲胺時，意外地展示高甲醇轉化率及優異二甲胺選擇性。再者，該催化劑在甲醇轉化於低烯烴類之過程中，又展示優異之選擇性，且比以往者具有較長催化劑壽命等具有未預期之結果。

亦即，本發明乃提供可適用於各種催化劑反應之矽石-改質結晶性矽鋁磷酸鹽催化劑，包含經由甲醇與氨或一甲胺之反應，或經由甲胺之歧化反應，製造以二甲胺為主之甲胺製造法，及由甲醇製造乙烯及丙烯等低級烯烴類之方法。本發明更提供此種催化劑之製造方法。本發明再提供使用此種催化劑經由甲醇轉化反應製造甲胺或低級烯烴類之方法。

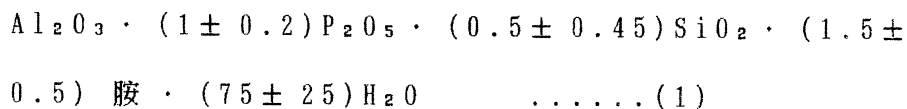
詳言之，依照本發明，催化劑為以矽石改質之結晶性矽鋁磷酸鹽分子篩。結晶性矽鋁磷酸鹽分子篩，係含有選自 SAPO-5, 11, 17, 18, 26, 31, 33, 34, 35, 42, 43, 44, 47 及 56 之至少一種做為主要成分。SAPO 之數量與 SAPO 之構造間之關係，乃於無機化學百科辭典第 8 卷 4369 (1994) 中有說明。結晶性矽鋁磷酸鹽分子篩，為 H-型，

五、發明說明()

或其一部份由選自 Li, Ti, Zr, V, Cr, Mn, Fe, Co, Zn, Be, Mg, Ca, B, Ga 及 Ge 之原子所置換。結晶性矽鋁磷酸鹽中之矽石克分子比為氧化鋁之克分子之 0.02 至 0.5 之範圍。

本發明之催化劑，係以矽石改質之結晶性矽鋁磷酸鹽分子篩者。矽石-改質乃由，例如，以矽源化合物處理催化劑，以蓄積、沉澱或覆蓋矽原子於表面，或使用四氯化矽經由化學蒸氣沉積(CVD)之氣相矽烷處理，或以有機矽化合物之矽烷處理等加以進行。

再者，結晶性矽鋁磷酸鹽也可在冷卻於 20°C 以下之胺或有機銨鹽之水溶液中添加烷醇鋁，由水解製造均一氫氧化鋁膠或水溶液，再於該膠或水溶液添加矽石或其他矽源化合物及磷酸或其他磷源化合物，以及若有需要，添加選自 Li, Ti, Zr, V, Cr, Mn, Fe, Co, Zn, Be, Mg, Ca, B, Ga 及 Ge 之金屬源，然後水熱處理其所得混合物。換言之，該結晶性矽鋁磷酸鹽，係由下式(1)所示之氧化物與胺及水所組成之原料混合物，經由水熱處理而製造。



其中，"胺"係指具有 1 至 16 個碳原子之胺類或有機銨鹽。

(圖面簡說)

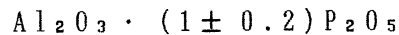
附圖係表示使用於實施例 14 及比較例 10 之反應法。在圖中符號 1 為主反應器之進料通路，2 為通路，3 為副反應器之進料通路，4 為通路，5 為三甲胺之通路，6 為二

五、發明說明 ()

甲胺之通路。MeOH, MA, DMA 及 TMA 則各為甲醇，一甲胺，二甲胺及三甲胺。

(實施形態說明)

依本發明之由矽石所改質之結晶性矽鋁磷酸鹽分子篩，如被揭示於例如，日本專利 57-77015A 號，除了結晶水及做為鑄型劑之有機鹼外由氧化物之克分子比所代表時，具有化學式(2)之結晶性磷酸鋁化合物(ALPO)之P或Al-P結合之一部，以矽所同形置換者，而一般被稱為SAPOS。



此種結晶性矽鋁磷酸鹽，乃有例如，SAPO-5, 11, 17, 18, 26, 31, 33, 34, 35, 37, 40, 41, 42, 43, 44, 47 及 56, 再有將此等化合物由Li, Ti, Zr, V, Cr, Mn, Fe, Co, Zn, Be, Mg, Ca, B, Ga 及 Ge所同形置換者。

為了選擇性獲得二甲胺，分子篩之最少有效細孔徑，宜為0.3至0.6mm之範圍內。依沸石類化合物之IUPC構造法規，則有8節環結構之ABW, AEI, AFX, APC, ATN, ATT, ATV, AWW, CHA, DDR, EAB, ERI, GIS, JBW, KFI, LEV, LTA, MER, MON, PAU, PHI, RHO, RTE, RIH, 及VNI; 9節環結構之CHI, LOV, RSN, 及VSV; 10節結構之DAC, EPI, FER, LAU, MEL, MEI, MFS, MTT, TON, 及WEI; 12節結構之AFS, AFY, ATO, CAN, GME, MAZ, MEI, MTW, OFF, RON 及VET, 而符合於此等結構之SAPO類為尤宜。詳言之有SAPO-5, 11, 17, 18, 26, 31, 33, 34, 35, 37, 40, 41, 42, 43, 44, 47 及 56, 但其中SAPO-5, 11, 17,

五、發明說明()

18, 26, 31, 33, 34, 35, 42, 43, 44, 47 及 56 為尤宜。該結晶性矽鋁磷酸鹽分子篩，可為 H-型，或 H-型之一部分由選自 Li, Ti, Zr, V, Cr, Mn, Fe, Co, Zn, Be, Mg, Ca, B, Ga 及 Ge 之原子所置換者。此種結晶性 SAPO 類，乃由鋁化合物，磷酸水溶液與矽-源，及以胺或第四級銨化合物做為鑄型劑而可容易製造。

製造本發明之矽石-改質結晶性矽鋁磷酸鹽分子篩原料之結晶性矽鋁磷酸鹽之製造方法，已有日本專利 59-35018A 所揭示之已知技術。但是，為了製造適用於本發明之甲胺或低級胺用之具有優異特性之催化劑，必須控制原料之添附順序及溫度範圍。若溫度超過 20℃ 時，則生成結晶性氫氧化鋁而會做以不純物殘留。因此，較宜溫度為 20℃ 以下。由此，宜在 0 至 10℃ 之溫度下將烷醇鋁添加於水溶性胺或有機銨鹽水溶液中，以水解作均一水溶性氫氧化鋁膠或水溶液，然後在該膠或水溶液中，添加矽石或其他矽-源化合物及磷酸或其他磷-源化合物，若有需要，添加選自 Li, Ti, Zr, V, Cr, Mn, Fe, Co, Zn, Be, Mg, Ca, B, Ga 及 Ge 之金屬源而將所得混合物加以水熱處理，以製造催化劑。

使用於原料之較宜鋁源，乃有假鍊化物及具有 3 至 24 個碳原子之烷醇鋁，而其中異丙醇鋁為最宜。較宜矽-源乃有矽石、矽石液膠及原-矽酸。尤宜磷-源乃有原一磷酸但非限於此。較宜鑄型劑，乃具有至 24 個碳原子之胺及有機銨鹽。例如，三甲胺，三乙胺，三乙醇胺，異丙胺，二

五、發明說明()

丁胺，二戊胺，二己胺，哌啶，氨，嗎啉，環己胺，2-甲基吡啶，4-甲基吡啶，三丙胺，奎寧環，N-甲環己胺，N,N-二甲苳胺，N,N-二甲基乙醇胺，N,N-二乙基-己醇胺，N,N-二甲基哌嗪，四乙基氫氧化銨，四丙基氫氧化銨，四丁基氫氧化銨等。

若有需要可添加之金屬源，宜為硝酸鹽，硫酸鹽，氯化物等之所欲金屬之水溶性鹽。

製造結晶性矽鋁磷酸鹽之原料混合物之尤宜組成，宜以基於一克分子之氧化鋁為0.8至1克分子之五氧化二磷，0.05至0.95克分子之矽石，0.5至2克分子之鑄型劑胺，及50至100克分子之水。該原料混合物之組成在所得結晶性矽鋁磷酸鹽分子篩中，宜調整為矽石對氧化鋁之克分子比為0.02至0.5之範圍。

原料混合物之水熱處理，宜在特氟隆化之加壓容器中以100至250°C溫度之自生壓力下，通常反應1至200小時以獲得結晶性矽鋁磷酸鹽。然後，由過濾，傾析，或遠心分離將結晶加以分離。次，以水洗至該洗滌液成中性。該結晶一般在80至150°C下乾燥，次在空氣流中或其他氧化大氣中以350至700°C，宜以500至600°C之溫度下燒成。

如此製造之結晶性矽鋁磷酸鹽分子篩，對於甲醇與氨或一甲胺反應，做為催化劑特別有用但不被限制於此。上述之結晶性矽鋁磷酸鹽分子篩，又可用於一甲胺等甲胺經由歧化反應轉化於二甲胺。再者，該矽鋁磷酸鹽分子篩，又可用於自甲醇製造低級烯烴類做為催化劑。但是，為了

五、發明說明()

改善催化劑之選擇性及壽命，該結晶性矽鋁磷酸鹽分子篩，較宜再使用礦酸或螯合劑進行浸漬處理，水蒸氣熱處理，或矽石-改質等，其中矽石-改質最為有效。

矽石-改質，例如以矽-源化合物處理催化劑，由此蓄積沉澱或覆蓋矽原子於其表面，使用四氯化物經由CVD之氣相矽烷處理，或以有機矽化合物之矽烷處理等。其中，以有機矽化合物之矽烷處理較為宜，而簡便之液相矽烷處理為尤宜。

使用於矽烷處理之有機矽化合物，乃有烷基或芳基矽烷如三乙矽烷，甲苯矽烷，苯矽烷，二苯矽烷及三乙矽烷等；氯矽烷如甲基二氯矽烷，乙甲基氯矽烷，二甲基二氯矽烷及苯甲基氯矽烷等；烷氧基矽烷如三甲氧矽烷，四甲氧矽烷，三乙氧矽烷，四乙氧矽烷，二乙氧甲基矽烷及芳氧甲基矽烷等；甲矽烷胺如N,N-二甲胺基三甲基矽烷，N,N-二甲胺基二甲基矽烷及三個(N,N-二甲胺基)甲基矽烷等；以及甲矽烷醯胺如N,O-雙(三甲基甲矽烷)醋酸醯胺，N-三甲基甲矽烷醋酸醯胺及雙三甲基甲矽烷脲等。其中，由於其經濟成本；氯矽烷及烷氧基矽烷較為宜，而烷氧基矽烷最尤宜。經由矽烷處理之矽石-改質，乃將該結晶性分子篩，在250至750℃之溫度加以水蒸氣熱處理，使用酸、胺或螯合劑加以浸漬處理，及適當之濕度-控制處理等事先適當進行處理更為宜。

一概規定矽烷處理之條件並非容易，但在室溫至700℃之溫度下，96小時之浸漬時間，在0.1以下或30MPa以

五、發明說明()

下之氣相或液相或超臨界狀態下，可處理之。為確保有效之矽烷處理，乃將浸漬處理，加熱振動，超音波分散，等在適當之醇，酯及碳化物等之溶劑中，適當進行。矽烷處理之濃度並不限制，但通常為1至30重量%之範圍。

矽烷處理後，由過濾，洗滌，乾燥該催化劑後，較宜在氧化大氣下以400至750℃燒成2至24小時，以改善其催化活性及選擇性。

將如此所獲得之矽石-改質催化劑則可直接使用。或者，可與同樣被矽石-改質之其他鋁矽化物分子篩，如菱沸石、絲光沸石、羊毛沸石、柱沸石，斜矽沸石，泡令沸石，鈣十字石，插晶菱沸石，沸石-A，RH0，ZK-5，FU-1及ZSM-5等，相組合之。此等催化劑可直接成型。或者，以適當之粘合劑粘土礦物，如高嶺土，多水高嶺土，珍珠母土，蒙脫土，芥草土，等加以成型。此種成型物可使用於各種反應，例如，甲胺或低級烯烴類之製造等。

矽石-改質矽鋁磷酸鹽分子篩，可用於甲醇與氨或一甲胺之反應或一甲胺之岐化反應而製造甲胺，或自甲醇製造低級烯烴類。此等反應，宜在氣相固定床，或通過流動床等進行，但本發明並非被限制於此種反應方式。

由甲醇與氨或一甲胺或由一甲胺之岐化反應製造甲胺之方法，其反應溫度宜為200至400℃，尤宜為250至350℃。反應壓力並無限制。亦即，可減於超大氣壓下。較宜，反應乃在0.1至10MPa之壓力下進行之。

由甲醇與氨製造甲胺之最重要二甲胺，較宜則如下，

五、發明說明()

則過程包括二步驟，亦即，在第一步驟使用主要由甲醇與氨所成之原料，以催化劑進行反應以製造含有一甲胺及二甲胺之甲胺類，而在第二步驟乃將由第一步驟所得之一甲胺以催化劑加以歧化反應以轉化於二甲胺。在第一步驟及第二步驟之最少一，乃使用矽石-改質結晶性矽鋁磷酸鹽做為催化劑。

製造方法乃在主反應器進行第一步驟而在副反應器進行第二步驟。在步驟一，乃將主要由甲醇與氨所成之原料，在催化劑之存在下進行反應，以生成含有一甲胺及二甲胺之甲胺類。反應後，回收含有一甲胺之氨，回收三甲胺，脫水後回收一甲胺及二甲胺。此種回收通常由蒸餾進行之。回收之氨及三甲胺乃再循環於第一步驟主反應器。回收之一甲胺乃送於第2步驟之副反應器，經由歧化反應轉化於二甲胺。雖可將回收之一甲胺再循環於主反應器以歧化反應，但為了將該回收之一甲胺有效轉化於二甲胺，較宜設置歧化反應用之副反應器。如此，在第一及第二步驟可生成二甲胺目的物。在第一步驟及第二步驟之反應，宜在氣相固定床或通過於流動床而進行，但本發明並不限於此種反應方式。該主反應器及副反應器，可設各單獨或複數個。

在第一步驟之原料為甲胺與氨，但可含有二甲基醚或甲胺。在第二步驟之原料為一甲胺，但可含有甲醇及二甲基醚以及其他甲胺類。各第一步驟及第二步驟之反應，宜在200至400℃之溫度下進行。由二甲胺選擇性及催化劑

五、發明說明 ()

活性之觀點而言，溫度尤宜為 250 至 350℃。充填於主反應器及副反應器之催化劑，可為同一者或不同者。催化劑可做為單層或複數層加以充填。由反應熱之除去，催化劑層之溫度上昇所產生的副反應之抑制及避免催化劑壽命之減低等觀點而言，設複數個催化劑充填層及將原料分別供給於各複數催化劑層為尤宜。

在第一步驟及第二步驟之反應壓力，宜為在 0.1 至 10 MPa 之範圍，尤宜為 0.5 至 2 MPa。在第一步驟及第二步驟之原料供給比 (GHSV 1/h)，乃由生產性而言愈大愈宜，但太高時會引起原料轉化率之減少。在本發明一般較宜之 GHSV 為每小時 100 至 10,000。以上述之反應條件，在主反應器之出口則可獲得甲胺混合物，而該混合物及通常基於全甲胺量含有 20 至 40 重量% 一甲胺及 60 至 80 重量% 二甲胺之組成。在甲胺混合物中則很少有三甲胺。因此，以將一甲胺有效轉化於二甲胺之第二步驟，再改進二甲胺之收獲率。

自甲醇製造具有 2 至 4 個碳原子之低級烯烴類時，原料為甲醇，二甲基醚，或其混合物。為了反應之加速或滯留防止，可供給水，氮或其他惰性氣體。反應溫度宜為 250 至 500℃ 之範圍，尤宜為 350 至 450℃。反應壓力並無限制，而可在減壓至超大氣壓下進行之。通常，較宜為 0.01 至 10 MPa 之壓力範圍。

(實施例)

茲以下述實施例，參考例及比較例，詳細說明本發明

五、發明說明 ()

。在此種實施例及比較例，乃具備原料槽，原料進料磊，隨性氣體導入裝置，反應管(SUS 316L製，13 ϕ 內徑及300mm長度)，採樣槽，背壓閥等之流通反應裝置而進行反應。反應達到穩定狀態之2至4小時後，以約一小時之時間採取試料，由氣體色層分離法加以分析，以評估生成物之組成分布。

調製催化劑 1

矽石-改質 SAPO-34:

將151.47g之四乙基氫氧化銨水溶液與84.2g之純水，冷卻於0 $^{\circ}$ C以3分鐘逐漸添加81.7g之異丙氧化鋁，而進行高速攪拌15分鐘。然後，添加12g之矽石液膠而進行高速攪拌5分鐘使之均勻反應，再添加46.1g之85%磷酸。如上述攪拌5分鐘後，進行碾製反應1小時。將所得混合物在壓熱器中以200 $^{\circ}$ C加熱4小時，而將所得之固體生成物由遠心分離，水洗4次後於110 $^{\circ}$ C乾燥一夜，然後在600 $^{\circ}$ C空氣中燒成4小時，以獲得40g之無色結晶粉末。此種粉末之XRD分析，乃展示SAPO-34之衍射花樣。該生成物乃具有高度之結晶性而依掃描電子顯微鏡(SEM)觀察，其粒子大小為均勻平坦。將此種結晶生成物之水分含量調整於10重量%而浸漬於含有13%四乙氧基矽烷(TEOS)之乾燥甲苯溶液中16小時。然後，將結晶物過濾分離而在120 $^{\circ}$ C減壓乾燥4小時，再在600 $^{\circ}$ C空氣中燒成3小時，以獲得37.9g之標題矽石-改質SAPO-34(催化劑1)。

五、發明說明 ()

製備催化劑 2

矽石-改質 SAPO-17:

除鑄型劑之四乙基氫氧化銨由環己胺取代外，如同催化劑 1 反覆操作。在 200°C 水熱處理 24 小時後，獲得結晶性粉末 35g。清晰的 XRD 衍射花樣乃展示該高結晶性產物為 SAPO-17，而如同製備催化劑 1 加以矽烷處理，以獲得標題之矽石-改質 SAPO-17 (催化劑 2)。

製備催化劑 3

矽石-改質 SAPO-18:

在 49.0g 之 40% 四乙基氫氧化銨水溶液及 36g 之純水混合液加以冷卻於 0°C 者中，慢慢添加 27.2g 之異丙醇鋁 3 分鐘，再加以高速攪拌 15 分鐘。然後，滴下 0.2g 之 37% 氯化氫，再添加 12g 之矽石液膠，而加以高速攪拌 5 分鐘，以生成均勻反應物，其中再添加 15.1g 之 85% 磷酸。如上述攪拌 5 分鐘後，加以碾製反應 1 小時。將此混合物在壓熱器中以 200°C 加熱 120 小時，而將該固體生成物由遠心分離加以分離，再水洗 4 次後於 110°C 乾燥一夜，然後在 600°C 空氣中燒成 4 小時，以獲得 40g 之無色結晶粉末。此種粉末之 XRD 分析，乃展示 SAPO-8 之衍射花樣。如同製備催化劑 1 加以矽烷處理以獲得標題之矽石-改質產物 (催化劑 3)。

製備催化劑 4

矽石-改質 CoSAPO-34:

除以 2.5g 之醋酸鈷做為金屬源外，如同製備催化劑 1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 ()

反覆操作，以獲得含有鈷之 SAPO-34，其如上述加以矽烷處理，以獲得標題之矽石-改質 CoSAPO-34 (催化劑 4)。

製備催化劑 5

矽石-改質 TiSAPO-34:

除使用異丙醇鈦做為鈦-源以取代醋酸鈷外，如同製備催化劑 1 反覆操作，以獲得 TiSAPO-34，然後加以矽烷處理以獲得標題之矽石-改質產物 (催化劑 5)。

製備催化劑 6

在 151.47g 之 35% 四乙基氫氧化銨水溶液及 84.2g 之純水混合物，保持於 30°C 者中，慢慢添加 81.7g 之異丙醇鋁 3 分鐘，再加以高速攪拌 15 分鐘。然後添加 12g 之矽石液膠於其中，而加以高速攪拌 5 分鐘以獲得均勻反應物，再添加 46.1g 之 85% 磷酸於其中。如上述攪拌 5 分鐘後，加以碾製反應 1 小時。將生成混合物在壓熱器中以 200°C 加熱 4 小時，再由遠心分離加以分離該固體生成物，水洗 4 次後於 110°C 乾燥一夜，然後在 600°C 之空氣中燒成 4 小時，以獲得 40g 之無色結晶粉末。此種粉末之 XRD 分析乃展示 SAPO-34 之衍射花樣，但花樣不太清晰之故應為低結晶性物。依照 SEM 觀察，該粉末大小並非平坦且存在有不純物。將該結晶物如同製備催化劑 1 加以矽烷處理，以獲得矽石-改質 SAPO-34 (催化劑 6)。

製備催化劑 7

依照揭示於日本專利 5935018A 號之先行技術，製備催化劑如下：在 51.3g 之 85% 磷酸及 160g 之水混合物中，

五、發明說明 ()

攪拌添加 90.7g 之異丙醇鋁。再添加 12g 之 30 重量% 矽石液膠於其中，而攪拌於生成均勻物，再添加 40% 四乙基氫氧化銨水溶液。混合攪拌後，將該混合物在壓熱器以 200℃ 加熱 40 小時。將該固體產物由遠心分離加以分離，水洗 4 次後於 110℃ 乾燥一夜，然後在 600℃ 之空氣中燒成 4 小時，以獲得 40g 之無色結晶粉末。該粉末之 XRD 分析則展示 SAPO-34 之衍射花樣，但其花樣與催化劑 1 相比較時不太清晰，而其結晶度為小。經 SEM 觀察則展示該結晶粉末並非平坦。將該結晶物調整於 10 重量% 濕度含量，而浸漬於乾燥含有 13% 之四乙氧基矽烷 (TEOS) 16 小時。然後將結晶物以過濾分離後在 120℃ 減壓乾燥 4 小時，然後在 600℃ 之空氣中燒成 3 小時以獲得矽石-改質 SAPO-34 (催化劑 7)。

製備比較催化劑 1

使用絲光沸石 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=16$) 做為分子篩，如同上述加以矽烷處理，以獲得矽石-改質絲光沸石 (使用於比較例 9)。

(甲胺類之製造)

實施例 1

在充填有 4.5g (10ml 容量) 之催化劑 1 反應器中，以每小時 15g，1,500 空間速度 (GHSV:1/小時) 注入原料混合物 (甲醇: 氮 = 1:1)，而在 320℃ 之溫度及 2MPa 之壓力下進行反應。甲醇轉化率為 99.4%，而一，二，及三甲胺之選擇率，各為 35 重量%， 63 重量% 及 2 重量%。

五、發明說明()

實施例 2

除空間速度改為 3,500 以取代 1,500 外，反覆進行實施例 1 之操作。甲醇轉化率為 93.1% 而一，二及三甲胺之選擇率各為 38 重量%，61 重量% 及 1 重量%。

實施例 3

除空間速度改為 5,000 以取代 1,500 外，反覆進行實施例 1 之操作。甲醇轉化率為 90.4%，而一，二，及三甲胺之選擇率，各為 43 重量%，57 重量% 及 0 重量%。

參考例 1

使用經水蒸氣處理之絲光沸石鈉催化劑，以製造先行技術之一之日本專利 59-227841A 所揭示的實施例 3 之三甲胺，其轉化反應結果，乃如下。

反應溫度：320℃

壓力：1.8MPa

原料組成：甲醇及氨之同量混合物

空間速度 (1/小時)：1420 4280

甲醇轉化率 (%)：95.8 68.5

選擇率 (重量%)：

一 甲 胺 34.7 45.6

二 甲 胺 56.3 50.8

三 甲 胺 9.0 3.6

實施例 4 至 6

使用催化劑 3 至 5，如同實施例 1 之方法各進行氨與甲醇之反應，結果乃如第 1 表所示，其中 MA，DMA 及 TMA

五、發明說明 ()

，係各表示一甲胺，二甲胺及三甲胺。

實施例 7

使用如表示於製備催化劑 6 的以原料混合溫度 30℃ 之催化劑 6，如同實施例 1 之方法進行甲醇與氨之反應，其結果乃如下：

甲醇轉化率：	89.5%
選擇率：	
一甲胺	29重量%
二甲胺	57重量%
三甲胺	14重量%

實施例 8

使用依照先行技術的一(日本專利 59-35018A 號)所製備之如製備催化劑 7 所示之催化劑 7，如同實施例 1 進行反應，其結果乃如下：

甲醇轉化率：	83.5%
選擇率：	
一甲胺	40重量%
二甲胺	38重量%
三甲胺	22重量%

比較例 1

依照如同製備催化劑 1 之方法，製備 SAPO-34。使用未經砒石-改質之 SAPO-34 做為催化劑。如同實施例 1 之方法進行反應，其結果乃如下：

甲醇轉化率：	83%
--------	-----

五、發明說明()

選擇率：

一甲胺	30重量%
二甲胺	30重量%
三甲胺	40重量%

比較例 2

使用矽-鋁催化劑(日東化學製： $\text{NH-H}_3\text{N}$ ，稱為平衡型催化劑)，在 390°C 之溫度，2MPa壓力、1,400/小時之GHSV下進行反應。其結果乃如下：

甲醇轉化率： 99.8%

選擇率：

一甲胺	24重量%
二甲胺	25重量%
三甲胺	51重量%

比較例 3 及 4

各使用如同催化劑3及4之方法所製備之催化劑，但不經矽石-改質，如實施例1進行甲醇與氨之反應。其結果乃集中表示於第1表。

實施例 9

在充填有4.5g (10ml 容量)的催化劑1之反應器中，以80空間速度(GHSV:1/小時)注入原料混合物(含有10重量% 甲醇之一甲胺)，在 320°C 溫度及2MPa壓力下進行反應，其結果乃如下：

一甲胺轉化率：	76 重量%
甲醇轉化率：	99.9 重量%

五、發明說明()

選擇率：

二甲胺 96 重量%

三甲胺 4 重量%

實施例 10

在充填有 2.0g (4.0ml 容量) 的催化劑 1 之反應器中，以 500 空間速度 (GHSV:1/小時) 注入一甲胺，而在 320℃ 溫度及 2MPa 壓力下進行歧化反應，以生成氨及二甲胺。其結果乃如下：

一甲胺轉化率： 80.0%

選擇率：

二甲胺 99 重量%

三甲胺 1 重量%

實施例 11至 13

各使用如同催化劑 2 至 4，如同實施例 10 在 320℃ 溫度及 2MPa 之壓力下，進行一甲胺之歧化反應。其結果乃集中列於第 1 表。

比較例 5 至 8

各使用催化劑 1 至 4 之方法所製備之催化劑，但不經矽石-改質，如同實施例 10 進行一甲胺之歧化反應。其結果乃集中列於第 1 表。

比較例 9

使用矽石-改質絲光沸石，如同實施例 10 進行一甲胺之歧化反應。其結果乃表示於第 1 表。

五、發明說明()

第1表 實施例及比較例之結果
(甲胺類之製造)

	催 化 劑	溫 度 ℃	GHSV 1/小時	轉 化 (重量%)	選擇率重量%		
					MA	DMA	TMA
實施例1	催化劑1(矽石-改質SAPO-34)	320	1500	99.4	35	63	2
實施例2	催化劑1(矽石-改質SAPO-34)	320	3500	93.1	38	61	1
實施例3	催化劑1(矽石-改質SAPO-34)	320	5000	90.4	43	57	0
參考例1	納-絲光沸石	320	1420	95.8	34.7	56.3	9.0
	納-絲光沸石	320	4280	68.5	45.6	50.8	3.6
實施例4	催化劑3(矽石-改質SAPO-18)	320	1500	98.8	37	61	2
實施例5	催化劑4(矽石-改質SAPO-34)	320	1500	98.6	38	60	2
實施例6	催化劑5(矽石-改質SAPO-34)	320	1000	99.6	37	62	1
實施例7	催化劑6(矽石-改質SAPO-34)	320	1500	89.5	29	57	14
實施例8	催化劑7(矽石-改質SAPO-34)	320	1500	83.5	40	38	22
比較例1	SAPO-34	320	1500	83.0	30	30	40
比較例2	平衡型矽-鋁催化劑	390	1400	99.8	24	25	51
比較例3	SAPO-18	320	1500	82.0	28	30	42
比較例4	CoSAPO-34	320	1500	88.0	33	30	34
實施例9	催化劑1(矽石-改質SAPO-34)	320	800	76/99.9		96	4
實施例10	催化劑1(矽石-改質SAPO-34)	320	500	80.0		99	1
實施例11	催化劑2(矽石-改質SAPO-17)	320	500	76.8		98	2
實施例12	催化劑3(矽石-改質SAPO-18)	320	500	79.2		98	2
實施例13	催化劑4(矽石-改質SAPO-34)	320	500	78.8		97	3
比較例5	SAPO-34	320	500	71.0		91	9
比較例6	SAPO-17	320	500	70.8		90	10
比較例7	SAPO-18	320	500	73.4		90	10
比較例8	CoSAPO-34	320	500	67.5		92	8
比較例9	矽石-改質絲光沸石	320	500	67.2		69	31

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 ()

實施例 14

請參考附圖。

在主反應器充填 20ml 之催化劑 1，及在副反應器充填 4ml 催化劑，各在 320℃ 溫度，2MPa 壓力下進行反應。

在主反應器則將甲醇及氨以及由蒸餾系統所再循環的含有甲胺之氨，以 1580 空間速度 (GHSV:1/小時) 進料。將由蒸餾系統所分離回收之一甲胺，以 407 空間速度進料於副反應器。在操作中所流動之物質均衡，乃表示於第 2 表。此時，生成之二甲胺量為每小時 9.1g。

比較例 10

仍請參考附圖

在主反應器充填 20ml 的經水蒸氣處理過之絲光沸石納 (依照日本專利 59-227841A 號說明所製備者) 及在副反應器充填 4ml 之砒-鋁催化劑 (日東化學公司製: $\text{NH}-\text{H}_3\text{N}$)，各在 320℃ 溫度，2MPa 之壓力下進行反應。

在主反應器則將甲醇與氨及由蒸餾系統所再循環的含有甲胺之氨，以 1,550 空間速度 (GHSV: 1/小時) 進料。將由蒸餾系統所分離回收之一甲胺及三甲胺，以 800 空間速度進料於副反應器。在操作中所流動之物質均衡，乃表示於第 2 表。此時，生成之二甲胺量為每小時 6.0g。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 ()

第 2 表
物質均衡 (單元：公克 / 小時)

流路號碼	1	2	3	4	5	6
實施例 14						
NH ₃	15.5	11.3		11.9		
MA	2.3	4.3	2.6	4.8		
DMA		7.8		9.2	0.1	9.1
TMA		0.2		0.2	0.1	
MeOH	13.7	0.1		0.1		
H ₂ O		7.7		7.7		
合計	31.5	31.4	2.6	33.9	0.2	9.1
比較例 14						
NH ₃	15.5	11.3		11.3		
MA	2.3	4.2	0.8	5.0	0.1	
DMA		6.1	0.8	6.9	0.1	6.0
TMA		1.2	1.1	2.5	1.1	
MeOH	13.6	1.0		1.0		
H ₂ O		7.0		7.0		
合計	31.0	30.8	2.7	33.7	1.3	6.0

MA : 一 甲 胺

DMA : 二 甲 胺

TMA : 三 甲 胺

MeOH: 甲 醇

(低級烯烴類之製造)

實施例 15

使用矽石-改質之催化劑 1, 在 420℃ 之溫度, 0.1MPa 之壓力下以 1WHSV (1/小時) 之甲醇進料率, 進行甲醇轉

五、發明說明()

化於烯徑類之反應。結果乃如第3表所示，其中壽命意指至生成1%以上之二甲基醚之催化劑壽命以小時所表示者。

實施例 16

使用依照以往方法且以矽石-改質所製備之催化劑7，如同實施例15之方法進行反應。結果乃表示於表3。

比較例 11

使用由UOP所製之未經矽石-改質SAPO-34，如同實施例15進行反應。結果乃如表3所示。

第 3 表

	溫度	甲醇轉化 克分子%	選擇率(克分子%)				壽命 小時
			C ₂ '	C ₃ '	C ₄ '	合計	
實施例 15	催化劑 1 420	100	50	40	4	94	15
實施例 16	催化劑 7 420	100	50	32	5	87	9
比較例 11	SAPO-34 420	100	50	30	7	87	5

(由UOP製)

C₂' : 乙烯C₃' : 丙烯C₄' : 丁烯

四、中文發明摘要(發明之名稱： 甲醇轉化反應用催化劑)

本發明係提供在矽石-改質結晶性矽鋁磷酸鹽分子篩或矽石-改良SAPO之催化劑存在下，由甲醇與氨或一甲胺之反應或與一甲胺之歧化反應，製造二甲胺之方法。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱：CATALYSTS FOR METHANOL CONVERSION REACTIONS)

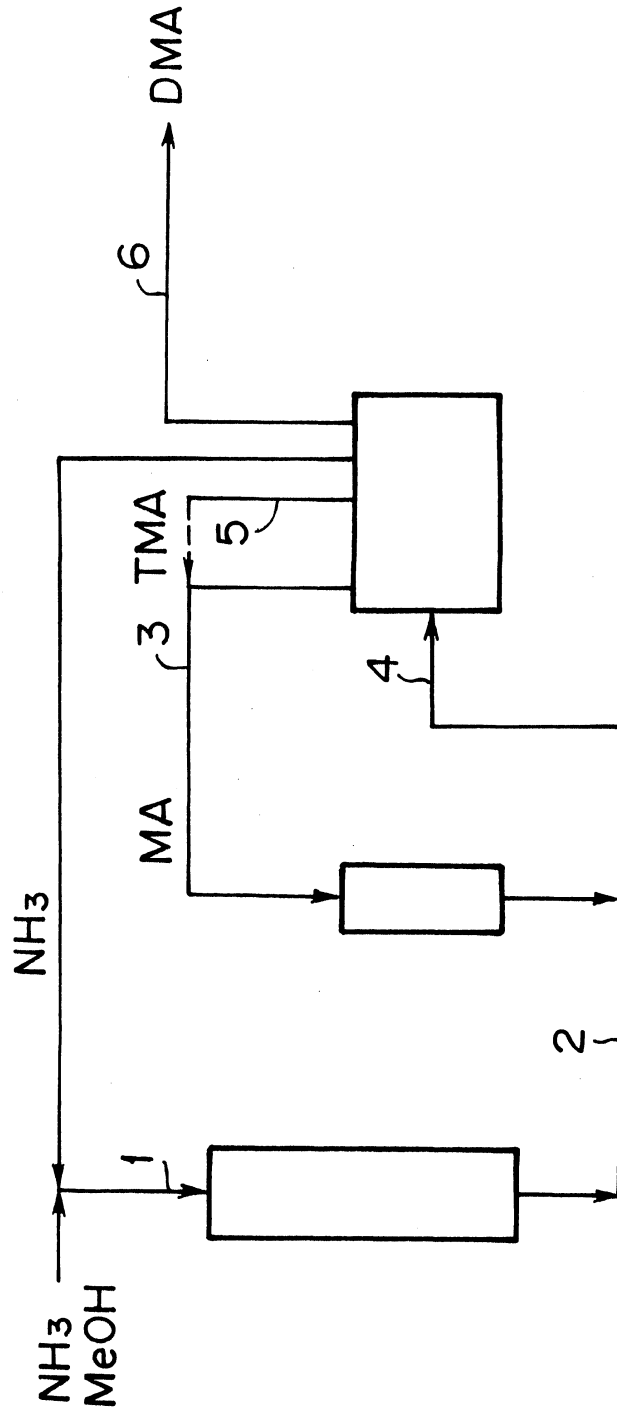
Dimethylamine is prepared from a reaction of methanol with ammonia or monomethylamine or a disproportionation reaction of monomethylamine, in the presence of a catalyst of silica-modified crystalline silicoaluminophosphate molecular sieve or silica-modified SAPO.

訂

線

圖式

第 1 圖



(請先閱讀背面之注意事項再行繪製)

裝

訂

六、申請專利範圍

修正
93年2月 日

1. 一種催化劑，其係包括有矽石-改質結晶性矽鋁磷酸鹽分子篩，其中，矽原子係通過化學蒸氣沈積，利用一氣相矽烷處理 (silane treatment) 或利用以有機矽化合物的矽烷處理而被聚積、沈澱、或被覆於其表面者。

2. 如申請專利範圍第1項所述之催化劑，其中該矽石-改質結晶性矽鋁磷酸鹽分子篩，係選自SAPO-5、11、17、18、26、31、33、34、35、42、43、44、47及56之最少一種結晶性矽鋁磷酸鹽，經由矽石-改質所製備者。

3. 如申請專利範圍第1項所述之催化劑，其中該矽石-改質結晶性矽鋁磷酸鹽分子篩，係H-型結晶性矽鋁磷酸鹽分子篩之一部分，由選自Li、Ti、Zr、V、Cr、Mn、Fe、Co、Zn、Be、Mg、Ca、B、Ga及Ge之原子所置換或不置換，而經由矽石-改質所製備者。

4. 一種製備申請專利範圍第1項之含有矽石-改質結晶性矽鋁磷酸鹽分子篩催化劑之方法，係包括將醇鋁添加於冷卻至20°C以下之胺或有機醇水溶液中，接著，由水解使之生成均勻氫氧化鋁膠或水溶液，再添加矽石或其他矽-源化合物及磷酸或其他磷-源化合物至膠質或溶液中，若有需要，添加選自Li、Ti、Zr、V、Cr、Mn、Fe、Co、Zn、Be、Mg、Ca、B、Ga及Ge之金屬源於其中，然後水熱處理其混合物以製備結晶性矽鋁磷酸鹽分子篩，然後通過化學蒸氣沈積，利用一氣相矽烷處理或利用以有機矽化合物的矽烷處理以其表面之矽石-改質該結晶性矽鋁磷酸鹽分子篩等之步驟者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

六、申請專利範圍

5. 一種甲胺類之製造方法，其係包括將甲醇與氨，接觸於所述矽石-改質結晶性矽鋁磷酸鹽分子篩而成者，其中矽原子係通過化學蒸氣沈積，利用一氣相矽烷處理(silane treatment)或利用以有機矽化合物的矽烷處理而被聚積、沈澱、或被覆於其表面，而有機矽化合物含有(a)甲醇與氨，或(b)甲醇與一甲胺，或含有一或多甲胺類之供給原料，由此生成具有比供給原料較高二甲胺含量之甲胺類者。

6. 如申請專利範圍第5項所述之甲胺類製造方法，其中該供給原料係為一甲胺者。

7. 如申請專利範圍第5項之甲胺類之製造方法，其包括以氨接觸甲醇之程序，而其中在第一步驟乃為主要包括甲醇與氨於催化劑存在下反應以形成含有一甲胺及二甲胺之甲胺類，而第二步驟則將於第一步驟所得之一甲胺，在催化劑存在下進行岐化反應，以轉化於二甲胺之方法；其中第一步驟及第二步驟之最少一種催化劑，係為所述矽石-改質結晶性矽鋁磷酸鹽分子篩，而矽原子係被聚積、沈澱、或被覆於其表面者。

8. 一種製造具有2至4個碳原子的低級烯徑類之方法，其係將甲醇接觸於所述矽石-改質結晶性矽鋁磷酸鹽分子篩，以生成低級烯徑類，其中，矽原子係通過化學蒸氣沈積，利用一氣相矽烷處理(silane treatment)或利用以有機矽化合物的矽烷處理而被聚積、沈澱、或被覆於其表面者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線