

發明專利說明書



(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：95135839

※申請日期：95 年 09 月 27 日

※IPC 分類：C10G 15/03, 18/16, 53/02, 67/02

一、發明名稱：

(中) 降低烴進料溴指數的方法

(英) Process for reducing bromine index of hydrocarbon feedstocks

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 艾克頌美孚化學專利股份有限公司

(英) EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.

代表人：(中) 1. 法蘭克 瑞德

(英) 1. REID, FRANK E.

地 址：(中) 美國德州海灣鎮海灣大道五二〇〇號

(英) 5200 Bayway Drive, Baytown, TX 77520, U.S.A.

國籍：(中英) 美國 U.S.A.

三、發明人：(共 3 人)

1. 姓 名：(中) 史帝芬 布朗

(英) BROWN, STEPHEN H.

國 籍：(中) 美國

(英) U.S.A.

2. 姓 名：(中) 詹姆士 華狄克

(英) WALDECKER, JAMES R.

國 籍：(中) 美國

(英) U.S.A.

3. 姓 名：(中) 凱文內特 路文尼

(英) LOURVANIJ, KHAVINET

國 籍：(中) 泰國

(英) THAILAND

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

(5)

發明專利說明書



(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：95135839

※申請日期：95 年 09 月 27 日

※IPC 分類：C10G 15/03, 18/16, 53/02, 67/02

一、發明名稱：

(中) 降低烴進料溴指數的方法

(英) Process for reducing bromine index of hydrocarbon feedstocks

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 艾克頌美孚化學專利股份有限公司

(英) EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.

代表人：(中) 1. 法蘭克 瑞德

(英) 1. REID, FRANK E.

地 址：(中) 美國德州海灣鎮海灣大道五二〇〇號

(英) 5200 Bayway Drive, Baytown, TX 77520, U.S.A.

國籍：(中英) 美國 U.S.A.

三、發明人：(共 3 人)

1. 姓 名：(中) 史帝芬 布朗

(英) BROWN, STEPHEN H.

國 籍：(中) 美國

(英) U.S.A.

2. 姓 名：(中) 詹姆士 華狄克

(英) WALDECKER, JAMES R.

國 籍：(中) 美國

(英) U.S.A.

3. 姓 名：(中) 凱文內特 路文尼

(英) LOURVANIJ, KHAVINET

國 籍：(中) 泰國

(英) THAILAND

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

(5)

I316541

851184

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1.美國 ; 2005/11/17 ; 11/282,002 ☒有主張優先權

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關一種降低烴進料（例如芳族烴進料）的溴指數（下文中稱為 BI）之方法。特別的是，本發明係有關一種降低具有低於 5 wppm 含氧化合物的氧（oxygenates-oxygen）之經萃取的烴進料的溴指數之方法，其包括令該進料與觸媒在轉換條件下接觸之步驟，其中該觸媒包括具有 MWW 型沸石結構之分子篩。

【先前技術】

烴進料（例如芳族烴進料）係由例如石腦油重組和熱裂解（高溫分解）之製程所產生。此類進料可用於多種石油化學製程，例如由含苯、甲苯和二甲苯（BTX）的芳族烴進料製備對-二甲苯之方法、甲苯的歧化反應、二甲苯的異構化反應、烷基化反應和轉烷基化反應。然而，芳族烴進料經常含有雜質包括溴反應性化合物，包括未飽和烴，例如單烯烴、多烯烴和苯乙烯。這些雜質會於下游製程中產生非所欲的副反應。因此，這些雜質在芳族烴進料用於其他製程之前應自芳族烴進料中加以去除。

芳族化合物之改良的製備方法，例如 Handbook of Petroleum Processing, McGraw-Hill, New York 1996, pp. 4.3-4.26 所揭示者，不僅增進芳族化合物的產率且亦增加雜質的含量。例如，自高壓半再生的重組器移轉至低壓移動床重組器導致實質上增加重整產物流的 BI 值。這些物

(4)

填。相對於使用黏土，分子篩系統具有長的循環時間之優點。分子篩系統的主要缺點是分子篩材料的高價格。

黏土及/或分子篩的成本使得仍然需要有效率且成本有效之去除烴進料（例如芳族烴進料）的雜質之方法。本發明經由有利地利用具有低於 5 wppm 含氧化合物的氧之烴進料而延長循環時間而解決此問題。

● 【發明內容】

於一體系中，本發明係有關一種降低具有低於 5 wppm 含氧化合物的氧之烴進料的溴指數之方法，其包括令該進料與觸媒在轉換條件下接觸以形成第一流出物之步驟，其中該觸媒包括具有 MWW 型沸石結構之分子篩。

於本發明之另一體系中，一種降低烴進料的溴指數之方法，其包括下列步驟：

（a）以足以降低該進料中之含氧化合物的氧至低於 5 wppm 的材料預處理該進料；及

（b）令該經預處理的進料與觸媒接觸以形成第一流出物，其中該觸媒包括具有 MWW 型沸石結構之分子篩。

於另一體系中，本發明係有關一種降低烴進料的溴指數之方法，其包括下列步驟：

（a）以足以降低該進料中之含氧化合物的氧至低於 5 wppm 的材料預處理該進料；

（b）令該經預處理的進料與觸媒接觸以形成第一流出物，其中該觸媒包括具有 MWW 型沸石結構之分子篩；

(5)

及

(c) 使至少一部份的該第一流出物循環至步驟 (b)

於另一較佳體系中，本發明係有關一種降低具有低於 5 wppm 含氧化合物的氧之烴進料的溴指數之方法，其包括下列步驟：

(a) 以觸媒更新現存的黏土處理器；及

(b) 令該進料與該觸媒在轉換條件下接觸，

其中該觸媒包括具有 MWW 型沸石結構之分子篩，其中該轉換條件包括溫度範圍為約 150°C 至約 270°C、壓力範圍為約 136 kPa-a 至約 6996 kPa-a、及 WHSV 為約 0.2 hr⁻¹ 至約 100 hr⁻¹，及該進料的流速是每天至少 10 公斤。

本發明之上述和其他的方面將由下列詳細說明、圖式和申請專利範圍而更為清楚。

【實施方式】

本文中所有引用的專利案、專利申請案、測試步驟、優先權文獻、文章、公開文獻、手冊、和其他被引用的文獻完全併入本文以供參考，而其內容與本發明相符合且在允許併入的權限內。

當本文中提及數值下限和上限時，涵蓋自任一下限至任一上限間之範圍。

本發明之說明性的體系雖已經特別揭示，但須明白的是在不偏離本發明之精神和範圍的情況下，熟悉此項技術

(6)

人士將會明白且可立即得到各種其他的改良。因此，附加的申請專利範圍並不限於本文之實施例和揭示內容，而是申請專利範圍涵蓋本發明之可專利的新穎性之所有特徵，包括熟悉發明所屬之技術領域的人士視為等同物之所有特徵。

本文中，“操作中（on-oil 或 on-stream）”乙辭意指進料與觸媒（例如，分子篩、黏土或其任何組合）於反應器中在轉換條件下接觸。本文中，“操作時間（on-oil time）”乙辭意指觸媒於反應器中與進料在轉換條件下接觸的時間。

本文中，“循環時間”乙辭意指在黏土/分子篩觸媒改變（change-out）、恢復、或再生之前，黏土處理器或分子篩觸媒的總操作時間。循環時間是經進料組成物和黏土/分子篩觸媒的失活速率之函數變化關係。通常，高單烯烴和/或多烯烴系化合物及低黏土/分子篩床生產能力將得到短的循環時間。

本文中，“進料”（feedstock）或“原料”（feed）乙辭意指在與具有 MWW 型沸石結構之分子篩在轉換條件下接觸之前的烴。進料或原料可進行化學方法，例如蒸餾、分餾、吸附、乾燥、惰性氣體沖刷、或預處理過程（例如，蒸餾、分餾、水沖洗、吸附、乾燥、惰性氣體沖刷、或催化反應），以去除至少一部份之非所欲的雜質（例如，含氧化合物、氮化合物、或硫化合物）。

一重要的烴進料是經萃取的烴進料，例如經萃取的芳

(7)

族烴進料。萃取方法，例如 Handbook of Petroleum Processing, McGraw-Hill, New York 1996, pp. 2.13-2.22 所揭示者，提供一種由烴混合物（例如重整產物）回收高純度芳族化合物的方法。

萃取後之烴進料可能含有一些含氧化合物（例如，環丁砜、n-甲基-吡咯烷酮、吡咯烷、二甲亞砜、n-甲醯基-嗎啉、嗎啉、醇、和氧）和/或氮組份/含氮化合物（例如，吡啶、n-甲基-吡咯烷酮、吡咯烷、n-甲醯基-嗎啉、和嗎啉）。含氧化合物和/或氮組份的含量是自約 0.001 wppm 至 10 wt.%，決定於原料的來源、萃取方法、和分離/純化方法，例如蒸餾。由於含氧化合物和/或氮組份之多樣性，本發明係以含氧化合物的含氧量和/或氮組份的含氮量來定量含氧化合物和/或氮組份的含量。本文中，“含氧化合物的氧”乙辭意指進料中所含的氧元素，即自由氧加上得自含氧化合物的氧。含氧化合物的氧可藉由進料中的氧元素之重量百分比（wt.%）或重量百萬分率（wppm）加以測量。本文中“氮化合物的氮”乙辭意指進料中所含的氮元素，即自由氮加上得自氮化合物的氮。氮化合物的氮可藉由進料中的氮元素之重量百分比（wt.%）或重量百萬分率（wppm）加以測量。

本發明之方法藉由使用具有低於 1 wt.%，較佳低於 500 wppm，更佳低於 50 wppm，甚至更佳低於 10 wppm，及最佳低於 5 wppm 含氧化合物的氧之烴進料而改良循環時間。任意地，本發明之烴進料具有低於 1 wt.%，較佳

(8)

低於 500 wppm，更佳低於 50 wppm，甚至更佳低於 1 wppm，及最佳低於 0.1 wppm 之氮組份的氮。本發明之方法可另外包括預處理烴進料之步驟，而此預處理步驟可有效地降低烴進料中之含氧化合物的氧至低於 5 wppm。於一體系中，預處理步驟可與接觸步驟合併，方法是令預處理用觸媒與用於降低 BI 的觸媒混合。無意受限於任何理論，吾人相信含有分子篩之觸媒的循環時間可經由降低含氧化合物和/或氮組份而大幅改善，因為含氧化合物和/或氮化合物可使觸媒失活或有利於觸媒的失活。

原料

烴進料，例如芳族化合物流，可由重組和裂解方法得到。烴進料包括，例如，石蠟、芳族化合物、和溴反應性化合物（例如烯烴）。例如，芳族烴進料包括單環芳族烴和非所欲的烯烴（包括單烯烴、多烯烴、和苯乙烯），其初始的 BI 為約 100 至約 3000。

由於未飽和烴的實際性質可能改變，甚至可能不明，典型地使用間接方法測量未飽和烴。一種已知之測量微量未飽和烴之方法是 BI。BI 的測量法詳細揭示於 ASTM D2710-92，其全部內容併入本文以供參考。BI 使用電位滴定法而間接測量含芳族化合物的烴樣品中之烯烴含量。明確地說，BI 定義為在指定條件下 100 克烴樣品所消耗的溴的毫克數。

芳族化合物包括，例如，苯、甲苯、二甲苯、乙基苯

(9)

、 枯 烯 、 和 其 他 芳 族 化 合 物 （ 例 如 由 重 整 產 物 衍 生 而 得 者 ） 。 重 整 產 物 經 由 蒸 餾 而 分 離 成 輕 質 重 整 產 物 （ 大 部 份 是 苯 和 甲 苯 ） 、 和 重 質 重 整 產 物 （ 包 括 甲 苯 、 鄰 - 、 間 - 和 對 - 二 甲 苯 、 和 其 他 較 重 的 芳 族 化 合 物 例 如 C_9+ ） 。 萃 取 之 後 ， 芳 族 原 料 流 典 型 地 含 有 大 於 98 wt.% 芳 族 化 合 物 。 重 質 重 整 產 物 進 料 典 型 地 含 有 低 於 0.5 wt.% 甲 苯 和 低 於 250 wppm 苯 。 部 份 芳 族 化 合 物 流 （ 例 如 由 半 再 生 （ semi-regen ） 和 連 續 觸 媒 再 生 （ CCRTM ） 重 組 法 所 得 之 重 質 重 整 產 物 ） 當 出 現 於 製 程 中 時 含 有 多 烯 烴 。

烴 進 料 中 之 多 烯 烴 的 含 量 可 低 於 10 wt.% ， 較 佳 低 於 1 wt.% ， 更 佳 低 於 500 wppm ， 決 定 於 進 料 的 來 源 和 任 何 的 預 處 理 。 經 萃 取 的 苯 和 重 質 重 整 產 物 典 型 地 含 有 低 於 1000 wppm 的 多 烯 烴 。

本 發 明 之 待 加 工 的 烴 進 料 含 有 溴 反 應 性 烴 化 合 物 ， 而 其 量 是 約 0.001 至 約 10 wt.% ， 較 佳 為 約 0.001 至 約 1.5 wt.% ， 更 佳 為 約 0.005 至 約 1.5 wt.% ， 或 BI 為 約 2 至 約 20000 ， 較 佳 為 約 2 至 約 3000 ， 更 佳 為 約 10 至 約 3000 ， 或 最 佳 為 至 少 50 至 約 3000 。

根 據 本 發 明 ， 加 工 後 之 烴 進 料 的 BI 值 將 低 於 烴 進 料 的 BI 值 。 於 一 體 系 中 ， 本 發 明 之 加 工 後 的 烴 進 料 的 BI 值 不 大 於 烴 進 料 的 BI 值 之 50% ， 較 佳 不 大 於 20% ， 更 佳 不 大 於 10% 。 於 一 較 佳 體 系 中 ， 至 少 一 部 份 處 理 過 的 烴 進 料 在 轉 換 條 件 下 循 環 至 觸 媒 床 或 至 另 一 觸 媒 床 ， 例 如 包 括 至 少 一 種 通 道 尺 寸 為 約 2 Å 至 19 Å 的 分 子 篩 、 黏 土 、 和 其

(10)

任何組合之觸媒。較佳至少 5 wt.%，更佳至少 10 wt.%，還更佳至少 20 wt.%，甚至更佳至少 30 wt.%，及最佳至少 40 wt.%之處理過的烴進料在轉換條件下循環至觸媒床。循環產物使產物與進料回混 (back-mix)。藉由循環一部份之處理過的烴進料至觸媒床，可降低合併的進料中之二烯含量，因為處理過的烴物流中之二烯含量較低。循環率越高，則反應器越接近連續攪拌槽反應器 (CSTR) 的操作方式。無意受限於理論，吾人相信進料中之二烯的反應性比烯烴高 10 倍以上。以類似於 CSTR 的方式操作反應器降低進料中之二烯的濃度。較低的二烯濃度降低二烯間反應之可能性 (二烯被認為具有較高的焦炭選擇性)。結果，循環可延長觸媒的循環時間。較長的觸媒循環時間可降低觸媒的成本。本發明之烴進料較佳含有至少 50 wt.%的 C_6 - C_7 芳族化合物，更佳至少 90 wt.%的 C_6 - C_7 芳族化合物，甚至更佳至少 95 wt.%的 C_6 - C_7 芳族化合物，及最佳至少 98 wt.%的苯和甲苯。於另一體系中，烴進料較佳含有至少 60 wt.%的苯，更佳至少 90 wt.%的苯，甚至更佳至少 95 wt.%的苯，及最佳至少 98 wt.%的苯。於另一體系中，烴進料較佳含有至少 50 wt.%的 C_6 - C_9 芳族化合物，更佳至少 90 wt.%的 C_6 - C_9 芳族化合物，甚至更佳至少 95 wt.%的 C_6 - C_9 芳族化合物，及最佳至少 98 wt.%的 C_6 - C_9 芳族化合物，其中 C_8 芳族化合物是乙基苯、對-二甲苯、間-二甲苯、和鄰-二甲苯， C_9 芳族化合物包括枯烯和假枯烯。

(11)

於一體系中，本發明之烴進料的流速是每天至少 10 公斤，較佳的是每天大於至少 100 公斤，更佳的是每天至少 200 公斤。

方法的條件

催化性去除溴反應性化合物之反應可為任何可有效降低 BI 之反應。這些反應的例子是：烴進料中之烯烴系化合物的聚合反應、石蠟和/或芳族化合物與烯烴系化合物的烷基化反應、及烯烴系化合物的碳-碳雙鍵之飽和反應和/或羥基化反應。

根據本發明，上述之烴進料可與分子篩和/或黏土系統在適合的轉換條件下接觸以去除多烯烴和單烯烴。這些轉換條件的例子包括溫度為約 38°C 至約 538°C，較佳為 93°C 至約 371°C，更佳為 150°C 至約 270°C，壓力為約 136 kPa-a 至約 6996 kPa-a，較佳為約 205 kPa-a 至約 5617 kPa-a，更佳為約 205 kPa-a 至約 3549 kPa-a，重時空速（WHSV）為約 0.1 hr⁻¹ 至約 200 hr⁻¹，較佳為約 0.2 hr⁻¹ 至約 100 hr⁻¹，更佳為約 2 hr⁻¹ 至約 50 hr⁻¹。WHSV 是基於觸媒的總重，即活性觸媒及任何所用的黏合劑之總重。

於一體系中，烴進料經預處理用觸媒（例如氧化矽、氧化鋁、氧化矽-氧化鋁、高表面積的碳（例如，表面積大於 100 m²/g，較佳大於 200 m²/g，更佳大於 400 m²/g）、分子篩、沸石、或黏土）預處理以去除含氧化合物和/或氮組份至所欲的程度。含氧化合物和鹼性氮化合物之選

(13)

的黏土觸媒反應器中之至少 10 wt.%, 較佳 25 wt.%, 更佳 50 wt.%, 最佳至少 50 wt.%之現存的黏土觸媒之方法。於另一較佳體系中, 本發明係有關一種以包括至少一種分子篩觸媒之觸媒取代現存的黏土處理器中之全部的黏土觸媒之方法。本發明之另一體系包括添加具有至少一種分子篩觸媒之觸媒至現存的黏土處理器之步驟。

於另一體系中, 分子篩觸媒和黏土觸媒亦可充填於不同的反應器內。當分子篩觸媒和黏土觸媒於不同的反應器時, 各個反應器可有不同的操作條件。分子篩催化性處理區和黏土催化性處理區可為任何可有效達到所欲之降低 BI 的程度之種類和構造。可使用向上流動式或向下流動式, 其中以向下流動式為較佳。分子篩和黏土觸媒系統區中之壓力應是足以維持液相條件者。此壓力通常是約 136 kPa-a 至約 13891 kPa-a。壓力較宜設定在比位於分子篩/黏土區的入口溫度之烴的蒸氣壓高約 345 kPa 者。此溫度較宜在約 132°C 至約 246°C 的範圍內。分子篩和黏土催化性轉換反應可在廣泛的重時空速 (WHSV) 範圍下進行。此變數通常係由所欲之分子篩和黏土的操作壽命 (on-stream life) 所設定, 範圍是自低於 0.5 hr⁻¹ 至約 100 hr⁻¹, 較佳是約 0.5 hr⁻¹ 至約 10 hr⁻¹, 更佳是 1.0 hr⁻¹ 至 5.0 hr⁻¹, 決定於待處理的烴進料。

觸媒

可預期的是, 本發明之方法中可使用具有適合於催化

(14)

性去除溴反應性化合物之孔隙尺寸之任何多孔性微粒材料。大孔（介孔（mesopores）和巨孔）之孔隙率、孔隙尺寸和孔隙尺寸分佈率經常具有重大的意義，尤其是在質傳影響製程的效能之情況。多孔性微粒材料的表面性質亦可能對於在指定應用上之材料的表現是非常重要的。多孔性微粒材料（例如，分子篩）的形態對於在本發明中之材料的表現亦可為另一重要因子。例如，小粒子尺寸的形態或薄層/薄板材料的形態可有大的可接近界面。任意地，本發明所用之分子篩具有小粒子尺寸的形態，例如平均粒子尺寸為低於 $1\ \mu\text{m}$ ，較佳低於 $0.1\ \mu\text{m}$ ，更佳低於 $0.05\ \mu\text{m}$ ，或為薄層/薄板的形態，而其厚度對另二維的平均值之比率低於 0.5，較佳低於 0.1，更佳低於 0.05，更佳低於 0.01，更佳低於 0.005，更佳低於 0.001。

微孔性微粒材料包括晶狀分子篩。分子篩之特徵在於其為具有明確定義的尺寸範圍（不連續地自約 $2\ \text{\AA}$ 至約 $20\ \text{\AA}$ ）的孔隙之微孔性微粒材料。大多數的有機分子，不論是氣相、液相或固相，室溫下的尺寸落在此範圍內。因此，選擇具有適合和不連續的孔隙尺寸之分子篩組成物使得以經由選擇性吸附作用而將特定的分子自其與具有不同尺寸的其他分子的混合物中分離出，因此稱為“分子篩”。除了選擇性吸附和選擇性分離未帶電荷的分子篩粒子之外，分子篩之明確定義且不連續的孔隙系統使得以進行帶電荷粒子的選擇性離子交換和選擇性催化作用。於後二者的情況，微孔結構以外之顯著性質包括，例如，離子交換能

(15)

力、比表面積和酸性。

目前有關分子篩的製備、改良和鑑識之技術的總述揭示於“Molecular Sieves - Principles of Synthesis and Identification” (R. Szostak, Blackie Academic & Professional, London, 1998, Second Edition)。除了分子篩以外，不定形的材料，主要是氧化矽、矽酸鋁和氧化鋁，已用作為觸媒載體。許多長期已知的技術，例如噴灑乾燥、粒化、壓丸和擠壓，已經且目前用於製備微孔隙和其他類型的多孔性材料之巨型結構體（例如，球型粒子、擠壓物、丸粒和錠劑形態），以用於催化、吸附和離子交換。這些技術的總述揭示於“Catalyst Manufacture”, A. B. Stiles and T. A. Koch, Marcel Dekker, New York, 1995。

共生 (integrown) 分子篩相是分子篩架構之無序的平面共生。對於共生分子篩相之詳細說明概括地揭示於“Catalog of Disordered Zeolite Structures”, 2000 Edition, published by the Structure Commission of the International Zeolite Association 及 “Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites”, M. M. J. Treacy and J. B. Higgins, 2001 Edition, published on behalf of the Structure Commission of the International Zeolite Association。

規則的晶狀固體於三維空間中是週期性地有序的。結構上無序的結構體在低於三維，即二、一或零維的空間上顯示週期性有序。此現象稱為結構上不變之週期性結構單

(16)

元之堆疊無序。當所有三維空間均達到週期性有序時，由週期性結構單元構成之晶狀結構體稱為端員（end-member）結構體。無序的結構體是指週期性結構單元之堆疊序列脫離週期性有序至統計學上的堆疊序列之結構體。

本發明所用之觸媒可為共生分子篩相，而其中至少一部份的該共生分子篩相具有 MWW 型沸石結構。較佳至少 1 wt.%，更佳至少 50 wt.%，甚至更佳至少 95 wt.%，及最佳至少 99 wt.%之共生分子篩相包括具有 MWW 型沸石結構之分子篩。

本文中，“新鮮的分子篩”乙辭意指未曾在轉換條件下暴露於烴進料一段實質的時間（例如 24 小時）之分子篩。新鮮的分子篩之例子是在煨燒前或後之新近合成的 MCM-22。本文中，“已耗（spent）分子篩”乙辭意指非新鮮的分子篩，即分子篩已在轉換條件下暴露於烴進料一段實質的時間（例如 24 小時）。已耗分子篩之例子是在轉烷基化條件下暴露於轉烷基化進料或在烷基化條件下暴露於烷基化進料後之再生或恢復的 MCM-22。典型地，已耗分子篩比對應之新鮮的分子篩具有較低的催化活性。

本發明所用之分子篩/沸石包括任何天然發生或合成的晶狀分子篩。這些沸石的例子包括大孔沸石、中等孔隙尺寸沸石、和小孔沸石。這些沸石和其同型（isotype）揭示於“Atlas of Zeolite Structure Types”，Eds. W. H. Meier, D. H. Olson and Ch. Baerlocher, Elsevier, Fourth Edition, 1996，其內容併入本文以供參考。大孔沸石之孔

(17)

隙尺寸通常是至少約 7 Å，包括 LTL、VFI、MAZ、MEI、FAU、EMT、OFF、*BEA、MTW、MWW、和 MOR 型結構的沸石 (IUPAC Commission of Zeolite Nomenclature)。大孔沸石的例子包括針沸石 (mazzite)、鉀沸石 (offretite)、沸石 L、VPI-5、沸石 Y、沸石 X、omega、Beta、ZSM-3、ZSM-4、ZSM-12、ZSM-18、ZSM-20、SAPO-37、和 MCM-22。中等孔隙尺寸沸石之孔隙尺寸通常是約 5 Å 至約 7 Å，包括，例如，MFI、MEL、MTW、EUO、MTT、MFS、AEL、AFO、HEU、FER、和 TON 型結構的沸石 (IUPAC Commission of Zeolite Nomenclature)。中等孔隙尺寸沸石的例子包括 ZSM-5、ZSM-11、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-34、ZSM-35、ZSM-385、ZSM-48、ZSM-50、ZSM-57、矽沸石 (silicalite) 1、和矽沸石 2。小孔隙尺寸沸石之孔隙尺寸是約 3 Å 至約 5.0 Å，包括，例如，CHA、ERI、KFI、LEV、SOD、和 LTA 型結構的沸石 (IUPAC Commission of Zeolite Nomenclature)。小孔沸石的例子包括 ZK-4、ZSM-2、SAPO-34、SAPO-35、ZK-14、SAPO-42、ZK-21、ZK-22、ZK-5、ZK-20、沸石 A、羥基方鈉石 (hydroxysodalite)、毛沸石 (erionite)、菱沸石 (chabazite)、沸石 T、鈉菱沸石 (gmelinite)、ALPO-17、和斜發沸石 (clinoptilolite)。

本發明所用之分子篩通常是大孔隙尺寸沸石或中等孔隙尺寸沸石，而其氧化矽-對-氧化鋁之莫耳比為至少約 2，特別是約 2 至 100。氧化矽對氧化鋁的比率係由慣用的

(18)

分析方法測得。此比率表示（儘可能地接近）分子篩架構中之莫耳比，且排除通道中之於結合劑中或呈陽離子或其他形態的矽和鋁。

於一體系中，用於選擇性去除單烯烴和多烯烴系化合物之分子篩包括，例如，大孔沸石，特別是具有 MWW 型沸石結構之分子篩，例如，MCM-22（US 4,954,325）、MCM-49（US 5,236,575）、MCM-56（US 5,362,697）、和 ITQ-1（US 6,077,498）。較佳的觸媒包括 MCM-22、MCM-49、MCM-56、或 ITQ-1 中至少一者。最佳的是 MCM-22 族分子篩，其包括 MCM-22、MCM-49 和 MCM-56。MCM-22 型材料可視為含有類似之共同的層狀結構單元。此結構單元揭示於 U.S.專利案 5,371,310、5,453,554、5,493,065 和 5,557,024，此段落中揭示分子篩材料之各個專利案均併入本文以供參考。

於另一體系中，其他之具有 10 至 12 或更多員的環結構之天然或合成的晶狀分子篩亦可與具有 MWW 型沸石結構之分子篩一起使用。可作為觸媒之晶狀分子篩包括，但不限於，大孔沸石 ZSM-4（omega）（US 3,923,639）、絲光沸石（mordenite）、ZSM-18（US 3,950,496）、ZSM-20（US 3,972,983）、沸石 Beta（US 3,308,069 和 Re 28,341）、八面沸石（Faujasite）X（US 2,882,244）、八面沸石 Y（US 3,130,007）、USY（US 3,293,192 和 US 3,449,070）、REY 和其他形態的 X 和 Y、及介孔性材料例如 M41 S（US 5,102,643）和 MCM-41（US 5,098,684

(19)

）。更佳的分子篩包括 12 員氧環結構體 ZSM-12、絲光沸石（mordenite）、沸石 Beta、USY、層狀材料、和介孔性材料。

由於進料中之較低量的含氧化合物和/或較低量的氮組份，及任意地，較低量的二烯，本發明之觸媒因而具有較長的循環時間，因此本發明之觸媒可在比慣用的黏土觸媒更嚴苛的轉換條件（例如較高的溫度和較高的空間速度）下操作。因此，本發明之觸媒具有更長的循環時間、較寬的操作窗口、及較高的生產量潛力。如實例所示，利用本發明，可確保有至少 2 倍或更大的循環時間之改良。熟悉此項技術人士已知在不變的條件下增加循環時間的優點經常可在類似循環時間下交換得到較高的生產量。因此，本發明之方法給予使用黏土作為黏土處理器的觸媒之現存的工廠提供突破瓶頸的潛力。或者本發明之方法可用於節省資本成本。使用低至慣用之酸處理過的黏土的重量之 1/10 之量，本發明之方法可達到 3 至 12 個月之典型的黏土循環時間。本發明之方法亦可解除目前的黏土系統對環境所造成的負擔。此外，本發明之沸石觸媒是可再生的且可多次使用。

一種測量沸石的酸活性之方法是 α 值（ α 數）。 α 值概略地顯示觸媒酸活性，給予相對的速率常數（單位時間單位觸媒體積之正常己烷轉錄率）。基準是將高度活性氧化矽-氧化鋁裂解觸媒的活性之 α 值視為 1（速率常數 = 0.16 秒^{-1} ）。 α 值揭示於 US 3,354,078、Journal of

(20)

Catalysis, Vol. 4, p. 527 (1965); Vol. 6, p. 278 和 Vol. 61, p. 395 (1980), 其內容分別併入本文以供參考。所用的測試之實驗條件包括固定的溫度 538°C 和可變的流速, 如 Journal of Catalysis, Vol. 61, p. 395 (1980) 所揭示。

於一體系中, 分子篩之 α 值是至少 1, 較佳是至少 10, 更佳是至少 50, 甚至更佳是至少 100, 最佳是至少 300。

晶狀分子篩可以結合的形態使用, 即, 與基質材料複合, 而此基質材料包括合成和天然生的物質, 例如黏土、氧化矽、氧化鋁、氧化鋯、氧化鈦、氧化矽-氧化鋁和其他的金屬氧化物。其他的多孔性基質材料包括氧化矽-氧化鎂、氧化矽-氧化鋯、氧化矽-氧化鈦、氧化矽-氧化鈹、氧化矽-氧化鈦, 以及三元組成物例如氧化矽-氧化鋁-氧化鈦、氧化矽-氧化鋁-氧化鋯、氧化矽-氧化鋁-氧化鎂、和氧化矽-氧化鋁-氧化鋯。觸媒可以擠出物、葉片形態 (例如三葉狀)、或粉末的形態使用。

可用於本發明之黏土觸媒通常是酸性之天然發生的黏土或合成的黏土材料。天然發生的黏土包括蒙脫土和高嶺土家族的黏土。本文中所用之黏土觸媒系統係指烴物流通過具有與存在於烴物流中之烯烴系化合物反應的能力之接觸材料的固定床之通道。接觸材料較佳是酸性矽酸鋁。其可為天然發生的材料 (例如鋁礬土 (bauxite) 或絲光沸石 (mordenite) 黏土) 或合成材料, 可包含氧化鋁、氧化矽、氧化鎂或氧化鋯或展現類似性質之一些其他的化合物

(21)

。較佳的黏土是由 Engelhard Corporation 所製造的 F-24 黏土。然而，數種其他類型的黏土可由市面購得且適合於本發明，包括由 Filtrol Corporation 所製造的 Filtrol 24、Filtrol 25 和 Filtrol 62，及棒石（Attapulugus）黏土和白土（Tonsil）黏土。於一較佳體系中，黏土是經濃 HCl 或 H₂SO₄ 酸預處理過。

如上所述，黏土觸媒系統目前是在約 93°C 至約 371°C 之廣泛的溫度範圍下進行。黏土觸媒系統所用的條件決定於烴進料和所用之黏土觸媒的種類。

根據烴進料和操作條件，可以交替（即搖擺）的方式使用二或多個不同的黏土處理器槽以得到連續操作。當取代或再生分子篩時，黏土反應器亦可以搖擺反應器的形式用於分子篩床。

令人驚訝地，本發明之觸媒已經證明具有高度安定性和活性。無欲受限於理論，吾人相信降低進料中之含氧化合物和氮組份顯著地改良觸媒壽命。任意地，使與新鮮的進料相混合之加工過的進料之至少一部份再循環利用可減少進料中二烯的含量，如此可更進一步延長觸媒壽命。改良之降低 BI 的方法相較於慣用的方法可有利地操作至更高的循環終點溫度。慣用的方法典型地在不高於 210°C 的溫度下操作。改良的方法可以在高達 270°C 的溫度下操作。

不管進料中微量含氧化合物的含量，黏土具有類似的壽命。因此，利用具有分子篩觸媒的觸媒以降低待加工的

(22)

進料中之含氧化合物和氮化合物，及任意地二烯，是有利的。

分子篩和/或黏土可在再生的條件下再生。於本發明之一體系中，分子篩和/或黏土是在包括溫度範圍為約 30 至 900℃、壓力範圍為約 10 至 20000 kPa-a、及 WHSV 為約 0.1 hr⁻¹ 至約 1000 hr⁻¹ 之再生條件下再生，其中該再生條件包括一含有氧化劑（例如空氣、氧和氮氧化物）之原料。

分子篩和/或黏土可在恢復條件下恢復。於本發明之另一體系中，分子篩和/或黏土係在包括溫度範圍為約 30℃ 至約 900℃、壓力範圍為約 10 至 20000 kPa-a，及 WHSV 為約 0.1 hr⁻¹ 至約 1000 hr⁻¹ 之恢復條件下恢復，其中該恢復條件包括一含有還原劑（例如氫、He/H₂ 或 N₂/H₂）之原料。

下列實施例將詳細說明示範的較佳體系。

觸媒與原料之 EOR BI（升/公斤）是每公斤觸媒轉換的 BI 量（升）。EOR BI（升/公斤）可以經由空時速乘以操作時數、平均 BI 轉換率、和進料的平均 BI 值除以進料的密度（公斤/升）而計算得到，如下所示：

$$\text{EOR BI (升/公斤)} = \frac{\text{WHSV} \times \text{平均 BI 轉換率} \times \text{進料的平均 BI} \times \text{TOS}}{\text{密度 (公斤/升)}}$$

下列實例中使用具有不同含量的烯烴系化合物之二種烴進料。這些進料係利用標準氣相層析法（“GC”）和 ASTM BI 試驗法（BI）加以分析。本發明中之多烯烴（主

(23)

要是二烯)係以下列方法分析: 0.50 克順丁烯二酸酐 (Sigma-Aldrich Corporation, Milwaukee, WI, USA) 加至含有 300 克烴進料之圓底燒瓶內。燒瓶配備有冷凝管, 置於加熱罩內, 使之加熱至回流。20 小時後, 燒瓶冷卻至室溫。利用旋轉蒸發器使燒瓶的全部內容物在 75°C 和低於 0.67 kPa-a 的壓力下濃縮。得白色晶狀產物, 秤重, 及根據 L. B. Alemany and S. H. Brown, *Energy and Fuels*, 1995, 9:257-268 所揭示的方法以 NMR 分析。NMR 顯示產物主要為順丁烯二酸酐/二烯加合物。烴進料之多烯烴含量係根據對應之白色晶狀產物中的多烯烴的重量除以分析用的烴進料的總重 (即 300 克) 而計算得到。這些進料的組成示於表 1。

表 1

烴進料	原料 A	原料 B
BI	106-190	85-105
烯烴系化合物總量 (wppm)	500	250
二烯 (wppm)	200	未檢測
含氧化合物的氧 (wppm)	21-206	低於 1
氮化合物總量 (wppm)	低於 1	低於 1
石蠟總量 (wt.%)	低於 0.5	低於 0.5
芳族化合物總量 (wt.%)	大於 97	大於 97
其他 (wt.%)	低於 1	低於 1

實例 1

MCM-22 觸媒 ($\text{Si}/\text{Al}_2=25$, 粒子尺寸約 1 mm) 充填於固定床反應器內。在 2170 kPa-a、232°C、和 WHSV 40

(24)

hr^{-1} 的條件下利用唧筒使原料 A (表 1) 通過反應器。對產物進行取樣及分析進料中之溴反應性分子 (主要是烯烴和二烯) 的轉換率。轉換率係以時間的函數加以監視。結果繪圖於圖 1 中。

實例 2

重覆實例 1 的實驗且將乾燥的矽膠床置於固定床反應器的上游。原料 A 首先在 $\text{WHSV } 0.2 \text{ hr}^{-1}$ 和室溫下通過矽膠，之後通過 MCM-22 觸媒。矽膠的目的是去除進料中微量的含氧化合物。結果繪圖於圖 1 中。

原料 A 的分析確定含氧化合物 (包括四乙二醇溶劑和塑化劑) 的存在。四乙二醇的含量為約 21 至約 200 wppm。矽膠已知為選擇性去除進料中的含氧化合物至低於 5 wppm 含氧化合物的氧之有效的工具。如圖 1 所示，實例證明在 BI 降低的方面上 MCM-22 觸媒的安定性決定於進料中含氧化合物的含量。去除含氧化合物使觸媒的安定性得到大幅的改善。

實例 3

MCM-22 觸媒 ($\text{Si}/\text{Al}_2=25$ ，粒子大小約 1 mm) 置於固定床反應器內。在 2170 kPa-a、 210°C 、和 $\text{WHSV } 100 \text{ hr}^{-1}$ 的條件下利用唧筒使原料 B (表 1) 通過反應器。對產物進行取樣及分析進料中之溴反應性分子的轉換率。轉換率係以時間的函數加以監視。結果繪圖於圖 2 中。

(25)

MCM-22 觸媒與原料 B 之 EOR BI (升/公斤) 是 2.95×10^6 BI (升/公斤)。

實例 4

MCM-22 觸媒 ($\text{Si}/\text{Al}_2=25$, 粒子尺寸約 1 mm) 充填於固定床反應器內。在 2170 kPa-a、210°C、和 WHSV 100 hr^{-1} 的條件下利用唧筒使原料 A (表 1) 通過反應器。對產物進行取樣及分析進料中之溴反應性分子的轉換率。轉換率係以時間的函數加以監視。結果繪圖於圖 2 中。MCM-22 觸媒與原料 A 之 EOR BI (升/公斤) 是 1.93×10^6 BI (升/公斤)。

原料 A 中含氧化合物的氧的範圍是約 21 至約 200 wppm。原料 B 中含氧化合物的氧的範圍是約 0.1 至 10 wppm。如圖 2 所示，觸媒顯示原料 B 相對於原料 A 有至少 10 倍之安定性的改良。發明人相信，對於原料 B 的效能而言，步驟變化的改良部份地是由於原料 B 中低含量的含氧化合物的氧所導致的結果。

實例 5

黏土觸媒 (F-24) 充填於固定床反應器內。在 2170 kPa-a、210°C、和 WHSV 2 hr^{-1} 的條件下利用唧筒使原料 A (表 1) 通過反應器。對產物進行取樣及分析進料中之溴反應性分子的轉換率。轉換率係以時間的函數加以監視。EOR BI (升/公斤) 是 1.05×10^6 BI (升/公斤)。

實例 6

黏土觸媒 (F-24) 充填於固定床反應器內。在 2170 kPa-a、210°C、和 WHSV 2 hr^{-1} 的條件下利用唧筒使原料 B (表 1) 通過反應器。對產物進行取樣及分析進料中之溴反應性分子的轉換率。轉換率係以時間的函數加以監視。EOR BI (升/公斤) 是 0.38×10^6 BI (升/公斤)。

比較實例 3 和 4 與實例 5 和 6，可明顯得知 MCM-22 觸媒相對於黏土觸媒具有較長的觸媒壽命。

【圖式簡單說明】

圖 1 為實例 1 和 2 之物流的 BI 轉換率對時間之作圖。

圖 2 為實例 3 和 4 之 BI 降低量對 EOR BI (升/公斤) 之作圖。

五、中文發明摘要

發明之名稱：降低烴進料溴指數的方法

本發明係有關一種降低具有低於 5 wppm 含氧化合物的氧之烴進料的溴指數之方法，其包括令該進料與觸媒在轉換條件下接觸以形成第一流出物之步驟，其中該觸媒包括具有 MWW 型沸石結構之分子篩。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

PROCESS FOR REDUCING BROMINE INDEX OF HYDROCARBON FEEDSTOCKS

This invention relates to a process for reducing the Bromine Index of a hydrocarbon feedstock having less than 5 wppm oxygenates-oxygen, comprising the step of contacting the feedstock with a catalyst at conversion conditions to form a first effluent, wherein the catalyst includes a molecular sieve having a zeolite structure type of MWW.

圖 1

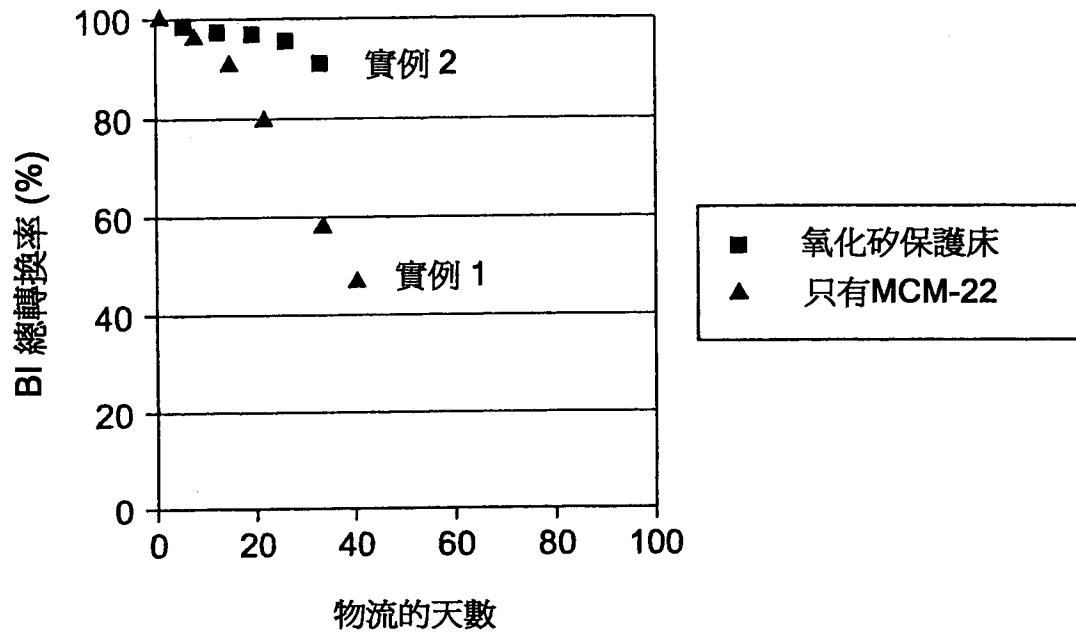
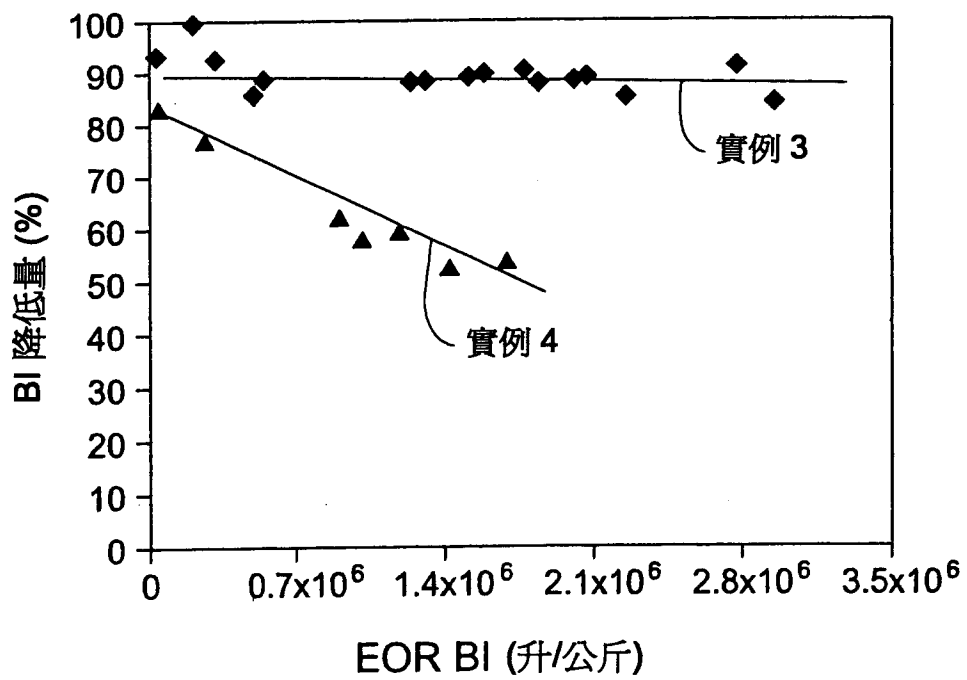


圖 2



七、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

流是供下游製程所用的芳族烴進料。此導致更需要有更有效和更便宜之除去芳族烴進料（例如重整產物流）的烴雜質之方法。

芳族烴進料中的烯烴（單烯烴和多烯烴）在商業上是利用加氫處理（hydrotreating）的方法而去除的。商業上之加氫處理用的觸媒已經證明在實質上轉換其中所含的多烯烴成為寡聚物及部份轉換該烯烴成為烷基芳族化合物的方面上具有活性及安定性。

本文中，“單烯烴”乙辭意指每個分子中含有一個碳-碳雙鍵之烯烴系化合物。單烯烴的例子是乙烯、丙烯、丁烯類、己烯類、苯乙烯、和辛烯類。本文中，“多烯烴”乙辭意指每個分子中含有至少二個碳-碳雙鍵之烯烴系化合物。多烯烴的例子是丁二烯類、環戊二烯類、和異戊間二烯類。

烴類的黏土處理廣泛地運用於石油和石油化學工業中。許多製程中，黏土觸媒是用於去除烴進料中的雜質。以黏土觸媒系統處理這些烴進料的理由中最普遍的是去除非所欲的烯烴（包括多烯烴和單烯烴）以符合各種不同的品質規格。本文中，“烯烴系化合物”或“烯烴系材料”乙辭意指單烯烴和多烯烴二者。對於某些製程，例如苯的硝基化反應，芳族烴中低於數個重量百萬分率（wppm）之極低濃度的烯烴系化合物可能是令人討厭的。

更最近地，分子篩，特別是沸石，已經被建議在除去芳族烴進料中的烯烴系化合物時作為黏土的替代物。US

(3)

年 月 日修正
98. 3. 10

6,368,496 (Brown 等人) 揭示一種藉由先提供具有可忽略量的二烯濃度之芳族原料流以去除芳族化合物流中的溴反應性烴雜質之方法。原料流與酸活性觸媒組成物在足以去除單烯烴的條件下接觸。芳族化合物流可經由令該物流與黏土、氫化反應或加氫處理用觸媒在足以實質上去除二烯而非單烯烴的條件下接觸而預處理以去除二烯。

US 6,500,996 (Brown 等人) 揭示一種經由令芳族化合物重整產物流與加氫處理用觸媒及/或分子篩接觸而除去芳族化合物重整產物中的烴雜質(例如二烯和烯烴)之方法。加氫處理用觸媒實質上轉換全部的二烯成為寡聚物及部份地轉換烯烴成為烷基芳族化合物。分子篩轉換該烯烴成為烷基芳族化合物。該方法提供一種烯烴耗盡的產物,其可通過黏土處理器以實質上轉換殘餘的烯烴成為烷基芳族化合物。加氫處理用觸媒具有鎳、鈷、鉻、釩、鉬、鎢、鎳-鉬、鈷-鎳-鉬、鎳-鎢、鈷-鉬或鎳-鎢-鈦之金屬成份,較佳的是鎳鉬/氧化鋁觸媒。分子篩是中等孔洞尺寸的沸石,較佳的是 MCM-22。可利用任何適合於處理烴的黏土來進行黏土處理。

經萃取的芳族進料可能含有高含量之含氧化合物和氮組份。含氧化合物及/或氮組份可使黏土和分子篩觸媒二者失活,而減短觸媒的循環時間(cycle-length)。

用於處理芳族烴進料之黏土處理器通常是以擺動床單元的形式操作。當黏土被消耗時,芳族烴進料被導引至含有新鮮黏土的第二反應器中,同時清空第一反應器並再充

擇性去除典型地在接近環溫、壓力為約 136 至約 1480 kPa-a 和 WHSV 為約 0.1 至約 5 hr⁻¹ 之條件下進行。

此預處理步驟包括，但不限於，吸收方法，其中烴進料與吸收劑在足以去除至少一部份的所述之含氧、含氮或甚至含硫的雜質之吸收條件下接觸。較佳的是，吸收劑包括一或多種黏土材料，包括上文所述之黏土材料或氧化鋁化合物 (Al₂O₃)，例如購自 Almatix AC, Inc 之 Selexsor® CD。較佳的是，吸收條件包括溫度為自環溫至 500℃，更佳的是自環溫至 200℃，或最佳的是自環溫至 100℃；壓力為足以維持液相條件者；重時空速為 0.5 hr⁻¹ 至約 100 hr⁻¹，更佳為約 0.5 hr⁻¹ 至約 10 hr⁻¹，最佳為 1.0 hr⁻¹ 至 4.0 hr⁻¹，決定於待處理的烴進料。於一體系中，預處理用觸媒位於不同的槽中，在填充有降低 BI 用的觸媒的槽之前。於另一體系中，預處理用觸媒於相同的槽中與降低 BI 用的觸媒混合或填充在降低 BI 用的觸媒的頂部。

於一體系中，本發明係有關一種以包括至少一種分子篩觸媒之觸媒更新現存的黏土觸媒反應器（“黏土處理器”）之方法。於一較佳體系中，本發明係有關一種以包括至少一種分子篩觸媒之觸媒取代現存的黏土觸媒反應器中之至少一部份之現存的黏土觸媒之方法。上述之較佳體系可另外包括添加包括至少一種分子篩觸媒之觸媒至現存的黏土處理器之步驟。於一較佳體系中，本發明係有關一種以包括具有 MWW 型沸石結構的分子篩觸媒之觸媒取代現存

十、申請專利範圍

附件 5A：第 95135839 號專利申請案

中文申請專利範圍替換本

98. 3. 10 年 月 日修(更)正

民國 98 年 3 月 10 日修正

1. 一種降低具有至少 90 wt.% C₆-C₇ 芳族化合物之烴進料的溴指數之方法，包括以下步驟：

(a) 以一觸媒或吸收劑預處理該進料，使該進料中含氧化合物的氧降為低於 5 wppm；及

(b) 使該預處理過的進料與一觸媒接觸，以形成第一流出物，

其中步驟 (b) 裡的觸媒包括具有 MWW 型沸石結構之分子篩。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中步驟 (a) 裡的觸媒或吸收劑包括氧化矽、氧化鋁、氧化矽-氧化鋁、高表面積的碳、分子篩、沸石、及黏土中至少一者。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該進料具有至少 95 wt.% C₆-C₇ 芳族化合物。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該進料具有至少 98 wt.% 苯。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該具有 MWW 型沸石結構之分子篩包括 MCM-22、MCM-49、MCM-56、及 ITQ-1 中至少一者。

6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該分子篩包括

已耗分子篩。

7.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該觸媒另外包括黏土。

8.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該進料之溴指數為至少 5。

9.如申請專利範圍第 1 項之方法，其另外包括將至少一部份該第一流出物循環到步驟 (b) 之步驟。

10.如申請專利範圍第 1 項之方法，其另外包括將至少一部份該第一流出物循環到步驟 (a) 之步驟。

11.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該第一流出物具有低於 5 wppm 之二烯類。

12.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該觸媒足以使該進料的溴指數降低至少 50%。

13.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該轉換條件包括溫度範圍為約 150°C 至約 270°C、壓力範圍為約 136 kPa-a 至約 6996 kPa-a、及 WHSV 為約 0.2 hr⁻¹ 至約 100 hr⁻¹。

14.如申請專利範圍第 1 項之方法，其另外包括以氧化劑在溫度範圍為約 30 至 900°C、壓力範圍為約 10 至 20000 kPa-a、及 WHSV 為約 0.1 hr⁻¹ 至約 1000 hr⁻¹ 之再生條件下使該觸媒再生之步驟。

15.如申請專利範圍第 1 項之方法，其另外包括以還原劑在溫度範圍為約 30 至 900°C、壓力範圍為約 10 至 20000 kPa-a、及 WHSV 為約 0.1 hr⁻¹ 至約 1000 hr⁻¹ 之恢

復條件下使該觸媒恢復之步驟。

16.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該進料的流速是每天至少 100 公斤。

17.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該第一流出物具有低於 5 wppm 之二烯類。