



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 200940695 A1

(43)公開日：中華民國 98 (2009) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：098103677

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 02 月 05 日

(51)Int. Cl.：

*C10G11/05 (2006.01)*

*C07C4/06 (2006.01)*

*B01J29/48 (2006.01)*

*B01J27/16 (2006.01)*

*B01J21/16 (2006.01)*

*B01J21/04 (2006.01)*

*B01J21/12 (2006.01)*

*B01J37/04 (2006.01)*

*C10G35/095 (2006.01)*

*C07C11/02 (2006.01)*

(30)優先權：2008/02/05 南韓 10-2008-0011933

(71)申請人：S K 能源公司 (南韓) SK ENERGY CO., LTD. (KR)

南韓

韓國化學研究院 (南韓) KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL  
TECHNOLOGY (KR)

南韓

(72)發明人：邱大賢 CHOO, DAE HYUN (KR)；金洪贊 KIM, HONG CHAN (KR)；金奭俊 KIM, SUK JOON (KR)；金智玟 KIM, JI MIN (KR)；金泰禎 KIM, TAE JIN (KR)；崔先 CHOI, SUN (KR)；吳承勳 OH, SEUNG HOON (KR)；金容昇 KIM, YONG SEUNG (KR)；朴德守 PARK, DEUK SOO (KR)；朴鏞基 PARK, YOUNG KI (KR)；李哲偉 LEE, CHUL WEE (KR)；金希永 KIM, HEE YOUNG (KR)；崔源春 CHOI, WON CHOON (KR)；姜擎永 KANG, NA YOUNG (KR)；宋芙燮 SONG, BU SUB (KR)

(74)代理人：吳冠賜；楊慶隆；蘇建太

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：1 共 32 頁

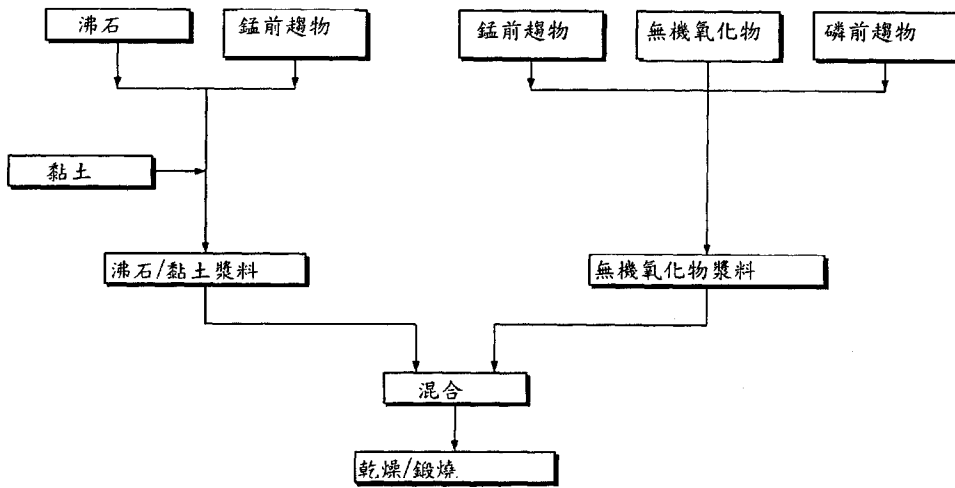
(54)名稱

低碳烯烴之碳氫裂解催化劑及其製備方法

HYDROCARBON CRACKING CATALYSTS FOR LIGHT OLEFINS AND METHOD FOR  
PREPARING THE SAME

(57)摘要

本發明係有關於一種分子篩催化劑及其製作方法，以在高溫及高濕的嚴峻條件下催化裂解石腦油以製得低碳烯烴。更詳細而言，催化劑係透過噴霧乾燥及鍛燒混合漿料所製備而成，且於混合漿料中，由沸石、黏土及無機複合物所組成之催化劑係同時包埋有 0.01~5.0 wt% 之  $MnO_2$  及 1~15 wt% 之  $P_2O_5$ 。於本發明之方法中，錳及磷酸鹽係同時包埋於沸石中，且無機複合物係用以增加所製得之球體催化劑之熱穩定性，並透過保護沸石之酸性區域以增加裂解碳氫化合物(如石腦油)之烯烴產量。為了合成所需之催化劑，本發明方法之最關鍵步驟為 Mn、P、沸石及無機複合物之混合比例及混合順序。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 200940695 A1

(43)公開日：中華民國 98 (2009) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：098103677

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 02 月 05 日

(51)Int. Cl.：

*C10G11/05 (2006.01)*

*C07C4/06 (2006.01)*

*B01J29/48 (2006.01)*

*B01J27/16 (2006.01)*

*B01J21/16 (2006.01)*

*B01J21/04 (2006.01)*

*B01J21/12 (2006.01)*

*B01J37/04 (2006.01)*

*C10G35/095 (2006.01)*

*C07C11/02 (2006.01)*

(30)優先權：2008/02/05 南韓 10-2008-0011933

(71)申請人：S K 能源公司 (南韓) SK ENERGY CO., LTD. (KR)

南韓

韓國化學研究院 (南韓) KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL  
TECHNOLOGY (KR)

南韓

(72)發明人：邱大賢 CHOO, DAE HYUN (KR)；金洪贊 KIM, HONG CHAN (KR)；金奭俊 KIM,  
SUK JOON (KR)；金智玟 KIM, JI MIN (KR)；金泰禎 KIM, TAE JIN (KR)；崔先  
CHOI, SUN (KR)；吳承勳 OH, SEUNG HOON (KR)；金容昇 KIM, YONG SEUNG  
(KR)；朴德守 PARK, DEUK SOO (KR)；朴鏞基 PARK, YOUNG KI (KR)；李哲  
偉 LEE, CHUL WEE (KR)；金希永 KIM, HEE YOUNG (KR)；崔源春 CHOI, WON  
CHOON (KR)；姜擎永 KANG, NA YOUNG (KR)；宋芙燮 SONG, BU SUB (KR)

(74)代理人：吳冠賜；楊慶隆；蘇建太

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：1 共 32 頁

(54)名稱

低碳烯烴之碳氫裂解催化劑及其製備方法

HYDROCARBON CRACKING CATALYSTS FOR LIGHT OLEFINS AND METHOD FOR  
PREPARING THE SAME

(57)摘要

本發明係有關於一種分子篩催化劑及其製作方法，以在高溫及高濕的嚴峻條件下催化裂解石腦油以製得低碳烯烴。更詳細而言，催化劑係透過噴霧乾燥及鍛燒混合漿料所製備而成，且於混合漿料中，由沸石、黏土及無機複合物所組成之催化劑係同時包埋有 0.01~5.0 wt% 之  $MnO_2$  及 1~15 wt% 之  $P_2O_5$ 。於本發明之方法中，錳及磷酸鹽係同時包埋於沸石中，且無機複合物係用以增加所製得之球體催化劑之熱穩定性，並透過保護沸石之酸性區域以增加裂解碳氫化合物(如石腦油)之烯烴產量。為了合成所需之催化劑，本發明方法之最關鍵步驟為 Mn、P、沸石及無機複合物之混合比例及混合順序。

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種熱水安定多孔分子篩催化劑及其製作方法，尤指一種即使在高溫及高溼度的環境下仍具有相對穩定結構且能維持其催化活性之熱水安定多孔分子篩催化劑及其製作方法。

### 【先前技術】

具有-Si-OH-Al-基團結構之多孔無機材料因具有孔洞數量多、特定表面積大、及活性區域及酸性區域較多等特性，故廣泛應用在多孔分子篩催化劑的領域中。

例如，這類多孔分子篩催化劑係用於非均相催化反應中，如各種氧化/還原反應，其包含催化裂解反應、異構化反應及酯化反應，特別是這類多孔分子篩催化劑係用於能在高溫及高溼度之嚴峻氣氛下仍具有熱穩定性之非均相催化反應。然而，這類催化劑的缺點在於，當放置在溫度高於500°C的蒸氣環境下，會產生催化劑四面體結構脫鋁反應而導致結構崩毀，且催化劑之酸性區域會同時減少，而造成催化劑活性快速減低。此外，為了應用在大量流態催化石油化學製程以催化裂解石腦油，這類微孔分子篩催化劑需具有高機械強度，故在這些領域中需使用無機複合物及基質(黏土)以製造球狀催化劑。

因此，由於微孔分子篩催化劑包含各種成分，如黏著劑、基質、及多孔分子，故維持各個成份之熱穩定性係為

製造適當微孔分子篩催化劑之最主要的要素之一。例如，用於微孔分子篩催化劑之基質結構之崩毀，會導致石腦油催化裂解反應速率大幅減緩。

5 換言之，為了在石腦油催化裂解製程中生產出高產率之乙烯及丙烯，需控制微孔分子沸石中之酸性區域特性。若酸性區域數量過多或酸性強度相對較強，會造成脫氫反應加快，因而導致如甲烷等飽和碳氫化合物、及如苯、甲苯及二甲苯等芳香族化合物產率增加。

10 另一方面，若酸性區域的數量較少或酸性強度相對較低，則碳氫轉換率會降低而造成低碳烯烴產率減少。

如上所述，為了能夠利用催化劑進行催化裂解反應而有效從如石腦油之碳氫化合物製得低碳烯烴，催化劑必須具備有許多特性。更具體而言，因催化裂解反應通常是在高溫及高溼度環性下進行，故催化劑之熱穩定性是為一種  
15 最主要考慮之因素之一。許多研究也嘗試要增加催化劑之熱穩定性。

就提升催化劑之熱穩定性而言，美國專利第5,039,644號揭露一種使用磷酸鹽製備具高溫穩定性之催化劑之方法，其中此催化劑包含0.5~15 wt%之 $P_2O_5$ ，而 $P_2O_5$ 係包埋在  
20 如 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2-ZrO_2$ 混合物、 $TiO_2-Al_2O_3$ 混合物、或 $ZrO_2-Al_2O_3$ 混合物等之多孔金屬氧化物中。然而，此專利並未解釋如何使用沸石，以利用催化劑裂解碳氫化合物製得高產率之低碳烯烴。

美國專利第4,977,122號揭露一種熱水安定催化劑，其包含：(a) 晶型沸石；(b) 無機氧化物基質(如二氧化矽、氧化鋁、二氧化矽-氧化鋁、氧化鎂、氧化鋯、二氧化鈦、氧化硼、氧化鉻、黏土等)；以及(c) 含磷氧化鋁之分散微粒，其係分散在該基質中，且該分散顆粒係藉由將磷化合物與氧化鋁接觸所製備而成，該磷化合物係選自由磷酸或亞磷酸之鹼土金屬(Be, Mg, Ca, Sr, Ba)及其混合物所組成之群組。

美國專利第6,835,863號揭露一種藉由催化裂解石腦油(沸點：27-221°C)製做低碳烯烴之方法，其係使用一含有5-75重量百分比之ZSM-5及/或ZSM-11、25-95重量百分比之二氧化矽或高嶺土、及0.5-10重量百分比之磷之粒狀催化劑。然而，此專利並未提及具體之磷起始材料或粒狀催化劑之熱水安定性。

同時，美國專利第6,211,104號揭露一種催化裂解用之催化劑，其包含10-70 wt%之黏土、5-85 wt%之無機氧化物、及1-50 wt%之沸石。此催化劑中之沸石係由0-25 wt%之Y-型沸石或REY-型沸石、以及75-100 wt%之磷鎂改質(pentasil)型沸石( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 15-60$ ；選自由包含2-8 wt%之 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、以及0.3-3 wt%之 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 或MgO或CaO之ZSM-5、ZSM-8及ZSM-11沸石)所組成，其中該鋁或鎂或鈣化合物之起始材料係選自由其硝酸鹽、氫氟酸鹽、或硫酸鹽之水溶液。特別是，此催化劑即使在800°C且100%溼度環境下預處理4-27小時，仍能有效生產烯烴。然而，此專利並未揭示具體P化

學物質之調整/選擇及用量，而添加金屬僅侷限在Al、Mg及Ca，且因使用一般水溶性金屬鹽，使得製備催化劑過程中所產生之Al、Mg或Ca陽離子可輕易與沸石之質子離子交換，而導致酸性區域減少。因此，在特殊合成條件下，並  
5 無法簡易的製備出此專利所提出之催化劑。

美國專利公開第2005/0020867 A1號係揭露一種用於製備低碳烯烴之催化劑，該催化劑之製備步驟係包含：將經 $P_2O_5$ (1~10 wt.%)、 $RE_2O_3$ (0~10 wt.%)、過渡金屬(Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、Mn)氧化物(0.7~15 wt.%)處理過之ZSM-5  
10 乾燥及鍛燒，接著與黏土及無機黏著劑(二氧化矽、氧化鋁、二氧化矽-氧化鋁)混合，而後進行噴霧乾燥。在此之ZSM-5係為一種富矽材料(高於Si/Al比例)，故可減少芳香轉化反應及氫轉移反應。然而，富矽ZSM-5其複雜之合成方法不具有經濟效益，且由於無機黏著劑及黏土在高溫蒸氣  
15 下不穩定，故經嚴峻的熱處理後，其基質特性及結構穩定性不佳。因此，可能導致沸石催化裂解活性降低。

美國專利第6,613,710係揭露一種催化裂解反應之催化劑，其係使用P-改質黏土(40~80 wt.%)、半鹼性(semi-basic)氧化鋁(1~20 wt.%)、以及ZSM-5(0.5~15 wt.%)。P-改質黏土  
20 係將黏土及磷酸於15~40°C下處理1~16小時所製得，而半鹼性氧化鋁係為pH 7.5~9之鋁酸鈉及硫酸鋁之漿料。此催化劑可從殘餘油中，於沸點315~528°C間裂解產生較多的LPG。此專利並非用以作為LPG推進器之主要催化劑，而是用於

做為催化劑添加劑，且此專利並未揭示有關熱水安定性之改善及低碳烯烴之製作。

美國專利第5,670,037號係揭露一種經稀土金屬改質並經磷酸鋁溶膠鍛燒之ZSM-5，以用於碳氫化合物之催化裂解反應，並提升低碳烯烴之產率。其中，藉由將 $P_2O_5$ 與沸石( $P_2O_5$ 及沸石之重量比為1:5~99)於磷酸鋁溶液中混合後，經乾燥、鍛燒、及蒸氣處理後可製得一催化劑。所製得之催化劑係由10~35 wt.%之沸石、5~90 wt.%之無機氧化物( $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3-SiO_2$ )、及0~70 wt.%之黏土所組成。磷酸鋁溶液係用於處理沸石，且此專利並未提及未使用稀土金屬時低碳烯烴之產率提升程度。

於美國專利第6,080,698號中，用於透過碳氫化合物催化裂解反應產生磷鎂改質-型沸石催化劑，係使用1~10 wt.%之經 $P_2O_5$ 處理之ZSM-5 ( $SiO_2/Al_2O_3 = 15\sim60$ )、0.3~5 wt.%之鹼土金屬氧化物、及0.3~5 wt.%之過渡金屬氧化物所製備而成。此專利僅揭示具Mg、Ni、Zn、Cu、及Ca之產物係用以處理沸石，但並未解釋鎂氧化物之產物。而磷僅用於以過渡金屬改質沸石。

於美國專利第6,080,303號中，用以利用碳氫化合物催化裂解反應製作低碳烯烴之沸石催化劑，係晶磷酸鋁( $AlPO_4$ )處理所製備而成。此催化劑之製備方法為1)製作及鍛燒經磷改質之ZSM-5，2)於pH 7~9下混合 $Al(NO_3)_3$ 及 $NH_4(H_2PO_4)$ 以形成 $AlPO_4$ ，3)使用 $AlPO_4$ 處理磷基ZSM-5並鍛燒。使用 $AlPO_4$ 處理時，乾燥狀態及濕式凝膠狀態之 $AlPO_4$

均可使用。所形成之催化劑係具有一組成物，包含0.5~10 wt.%之P、1~50 wt.%之 $\text{AlPO}_4$ 、5~60 wt.%之沸石、以及適量的黏著劑或黏土。於此發明中，P及 $\text{AlPO}_4$ 係用於增加沸石之熱水安定性，且此發明並揭示正己烷熱水處理產物之優點。然而，此發明並未揭示熱水處理前結果，且亦未解釋當僅使用P及 $\text{AlPO}_4$ 處理沸石時維持黏著劑及黏土之穩定性之方法。

於美國專利2006/0011513 A1中，由ZSM-5、 $\beta$ 沸石、絲光沸石(Mordenite)、鎂鹼沸石(Ferrierite)、及沸石(二氧化矽/氧化鋁>12)所組成之催化劑，係與硫酸鋁鹽及磷酸金屬鹽之催化劑混合，以做為FCC製程之添加劑。做為黏著劑之磷酸金屬鹽係選自由IIA族元素、鑷系元素、Sc、Y、La、Fe、La、及Ca，且磷的含量係大於5 wt.%，一般係介於4~50 wt.%之間。於此發明中，並未揭示磷酸鹽化學結構，且磷酸鹽並未用於形成酸性區域，而是做為黏著劑。再者，此專利並未揭示由錳形成之沸石可提升烯烴產率。

美國專利5,380,690係揭露一種催化劑，其包含0~70%之黏土、5~99%之無機氧化物(如 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ )、以及1~50%之沸石，該催化劑係為一種具有0~25%之Y型沸石、75~100%之 $\text{P}_2\text{O}_5$ ，之磷鎂改質型(pentasil type)沸石催化劑，ZSM-5。該催化劑係透過將經1~30%之 $\text{Re}_2\text{O}_3$ 改質之ZSM-5與磷酸鋁溶液( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5 = 1:1\sim 3$ ，重量比， $\text{P}_2\text{O}_5$ :沸石=1:5~99)均勻混合，而後鍛燒及蒸氣處理。

美國專利2006/0116544係揭露將具稀土金屬及錳或鋇之磷鎂改質型沸石進行磷處理，可提升低碳烯烴之熱水安定性及產率。此方法需將錳或鋇與稀土金屬及磷均勻包含在沸石中，以提升低碳烯烴之產率。再者，處理方法可採用將稀土金屬及錳或鋇及磷直接注入於沸石中。此方法之目的在於結構上的改善，但並未說明有關無機黏著劑或穩定性或基質含量。

美國專利4,956,075係揭露經錳或稀土金屬處理之Y型沸石催化劑，可用於催化裂解高於八個碳數之碳氫化合物。然而，相較於磷鎂改質型催化劑，此催化劑之低碳烯烴產率較低且熱水安定性較差。

文獻“Studies in Surface Science and Catalysis”, V105, 1549(1996)中指出，於ZSM-5添加錳可提升熱水安定性。然而，此文獻並未說明如何藉由催化裂解碳氫化合物製得低碳烯烴。

美國專利6,447,741係揭露經錳處理之胺基磷酸鹽，可做為催化裂解反應之催化劑，但卻未提出催化劑合成產物及碳氫化合物裂解之應用。此外，此篇專利並未考量到沸石、黏土及黏著劑之熱水安定性及催化特性。

20

### 【發明內容】

綜上所述，於碳氫化合物之催化裂解反應中，如錳之過渡金屬、磷、及稀土金屬可增加催化劑之熱穩定性及提升低碳烯烴之產率。然而，先前技術並未明顯揭示如何製

備具有高度熱穩定性且能大量生產低碳烯烴之催化劑。換言之，先前技術並未揭示本案之技術特徵，即透過將錳包埋入沸石之酸性區域、並藉由磷及錳穩定無機複合物及基質，以維持長時間之催化活性並增加低碳烯烴之產率。同時，本發明藉由減少複合物包埋步驟，而發展出一種經濟的催化劑製作方法、及複合物加工球狀催化劑。

如上列比較專利所述，磷酸鹽具有高度穩定性而能提升沸石催化劑之熱穩定性。因磷酸鹽可做為-Si-OH-Al-結構(係為一種受到蒸氣而產生脫鋁反應之布式酸(Bronsted acid)區域)之磷酸根離子( $[\text{PO}_4]^{3-}$ )，故磷酸鹽可藉由穩定Al而提升熱穩定性。

然而，如何將磷酸鹽導入沸石之方法會大大影響到熱穩定性。為了將磷酸鹽導入沸石以提升熱穩定性，以往的方式係將磷酸直接注入於沸石中。然而，這些方法會造成大量的酸性區域流失。另一種方法係同時使用磷酸及如La之稀土金屬。此方法的問題在於，若磷酸或 $\text{La}^{3+}$ 係位於沸石孔洞之開口處，則大尺寸之 $\text{La}^{3+}$ 或磷酸造成反應活性降低。此外，習知方法雖試圖僅維持沸石本身的熱穩定性，但沸石所製成之微孔分子篩催化劑仍無法展現足夠的熱穩定性。

因此，本發明係揭露①一種在高溫及高溼度的環境下仍能長時間維持催化劑穩定性之方法，以及②一種於包埋後仍維持催化劑酸性區域以提升低碳烯烴產率之方法。

相較於先前技術，本發明係揭露一種藉由裂解催化碳氫化合物以製造低碳烯烴之新方法，其可簡化催化劑製程，提高熱穩定性，並能以高產率製造低碳烯烴。

本發明之催化劑製作方法如下：

5           1. 關於製備微孔分子篩催化劑，係於加工微孔分子篩催化劑漿料的步驟時，將錳鹽包埋在沸石中以完整保護沸石之酸性區域，而並非使用在漿料加工前即先包埋有錳之沸石。

10           2. 為了提升微孔分子篩催化劑之機械強度，本發明在加工無機複合物漿料的過程中，注射適量的磷及錳成分以穩定無機複合物。

            3. 最後將沸石漿料、無機複合物漿料及黏土混合，可將錳及磷成分同時包埋在黏土、沸石及無機氧化物中，以使穩定性及分解活性達到最佳化。

15           如上所述，雖然習知技術已知將磷或過渡金屬注入沸石中可穩定催化劑結構，但本發明係首次揭露一種能有效穩定無機複合物及黏土之方法，其係在加工漿料之步驟中，而並非直接在加工沸石之先前步驟，同時將錳及磷包埋在沸石中以完整維持沸石之酸性區域，以在催化裂解C4  
20           以上之碳氫化合物的反應過程中製得高產率之低碳烯烴。

            本發明所揭露之催化劑，係用於由多於C4之碳氫化合物製備低碳烯烴，而本發明之催化劑係將0.01~5.0 wt%之MnO<sub>2</sub>、以及1~15 wt%之P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>同時包埋在催化劑組成物中所

製作而成，其中催化劑組成物係包括1~50wt%之沸石、21~70wt%之黏土、以及1~40wt%之無機氧化物。

上述之催化裂解催化劑之製作方法如下：(a) 將沸石、黏土、及無機氧化物前趨物與磷前趨物及錳前趨物混合，  
5 以製得一混合漿料；(b) 噴霧乾燥該混合漿料，而後鍛燒該上述之混合漿料。

於本發明之實施例中，將磷前趨物及錳前趨物混合在沸石、黏土及無機氧化物前趨物中之混合漿料，其製備係如圖1所示，而製備步驟係包含(i) 混合沸石及錳前趨物，  
10 而後添加黏土並攪拌該混合物，以製得一沸石及黏土漿料；(ii) 將該無機前趨物與磷前趨物及錳前趨物混合，以製得一無機氧化物漿料；以及(iii) 均勻混合該沸石/黏土漿料及該無機氧化物漿料。

於本發明另一實施例中，將磷前趨物及錳前趨物混合  
15 在沸石、黏土及無機氧化物前趨物中之混合漿料，其製備步驟係包含(i) 混合沸石及錳前趨物，以製得一沸石漿料；(ii) 將該無機前趨物與磷前趨物及錳前趨物混合，以製得一無機氧化物漿料；以及(iii) 均勻混合上述沸石漿料、黏土漿料以及無機氧化物漿料。

20 於本發明另一實施例中，將磷前趨物及錳前趨物混合在沸石、黏土及無機氧化物前趨物中之混合漿料，其製備步驟係為，同時將沸石、黏土、無機氧化物前趨物、磷前趨物及錳前趨物混合。

最後，在噴霧乾燥上述混合漿料後，本發明之裂解催化劑係在 $500\sim 700^{\circ}\text{C}$ 下鍛燒 $5\sim 10$ 小時。

5 本發明之催化劑製備方法，藉由保護沸石之酸性區域，不僅能提升碳氫化合物催化裂解之熱水穩定性，並可提升低碳烯烴之產率。若噴霧乾燥及混合製程中形成漿料之錳、磷、沸石及無機氧化物之各個成份比例不適當，則無法確保催化劑活性。

10 沸石可選自由ZSM-5( $\text{Si}/\text{Al}<200$ ，莫耳比)、ZSM-11、鎂鹼沸石(Ferrierite)、絲光沸石(Mordenite)、MCM-22、SUZ-4、X型沸石、Y型沸石、以及L型沸石所組成之群組。 $\text{Si}/\text{Al}>200$ 之沸石因酸性區域較少而活性較低，且此類沸石之合成方法並不經濟。根據本發明之研究，沸石使用量係佔整體催化劑重量之 $1\sim 50$  wt %。

15 本發明之錳前趨物可為錳之硫酸鹽、硝酸鹽、氯化物、及醋酸鹽，且錳前趨物較佳為錳之氯化物及醋酸鹽。

在製備沸石、黏土及無機氧化物之漿料混合物的步驟中，或是在製備沸石漿料之步驟中，係透過攪拌錳前趨物以保護沸石之酸性區域而提升低碳烯烴之產率。

20 Mn前趨物較佳係使用 $\text{MnO}_2$ ，其中 $\text{MnO}_2$ 係佔最終催化劑重量之 $0.01\sim 5.0$  wt%。若 $\text{MnO}_2$ 少於 $0.01$  wt%，則酸性中心保護減少且熱水安定性降低。若 $\text{MnO}_2$ 超過 $5.0$  wt%，則酸性中心會顯著減少，而導致催化劑活性降低。

於本發明中，黏土使用量係佔最終催化劑重量之 $21\sim 70$  wt%。若黏土含量少於 $21$  wt%，則會影響到如耐磨強度及

比重等物理性質。若黏土含量超過70 wt%，則會造成催化活性降低。

於本發明中， $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、或 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 均可做為無機氧化前趨物黏著劑。本發明之催化裂解催化劑之無機氧化物前趨物，其無機氧化物前趨物係為包含 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、或 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 之溶膠、凝膠、或溶液形式。無機氧化物之理想含量係佔最終催化劑之1~40wt%。當無機氧化物含量少於1 wt%，則微-球型催化劑之抗磨損強度不足，但若無機氧化物質含量超過40 wt%，則會導致催化裂解催化劑之活性降低。

本發明之磷前趨物可使用選自由 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 、 $\text{H}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_4)$ 、及 $\text{H}_2(\text{NH}_4\text{PO}_4)$ 所組成之群組之磷化合物水溶液，且於最終催化劑中 $\text{P}_2\text{O}_5$ 之含量較佳介於1~15wt%範圍內。若最終催化劑之 $\text{P}_2\text{O}_5$ 含量少於1 wt%，則會導致沸石熱水安定性降低，但若 $\text{P}_2\text{O}_5$ 含量超過15 wt%，則會因酸性中心大量流失而導致催化裂解活性降低。

磷及錳係溶解於混合漿料中，且包埋在沸石、黏土及無機氧化物質中。這類成分可保護沸石之酸性中心，且提升沸石、黏土及無機氧化物質之熱水安定性，以最佳化催化劑之穩定性及活性。

最後，本發明之催化裂解用之催化劑，係藉由噴霧乾燥、以及於 $500\sim 700^\circ\text{C}$ 下鍛燒5~10小時所製備而成。

本發明所製備之催化劑係用以做為微球狀型態催化劑，係於流態催化製程中，以高產率及高選擇性自碳氫化

合物(碳數為4或以上)製備乙烯及丙烯。其中，該碳氫化合物(碳數為4或以上)係指沸點為30~200°C之碳氫化合物。

5 同時，即使在高溼度及高溫環境下，本發明之催化劑仍具有高裂解活性及穩定性。因本發明催化劑具有這樣的特徵，故不僅能用在催化裂解反應，更可用於需要高熱水安定性之異構化反應、烷基化反應、酯化反應、以及氧化/還原反應。

### 【實施方式】

10 接下來，將透過實施例詳細說明本發明。但應了解的是，這些實施例並非用來限制本發明。

#### 比較例1：製備P-La-Mn/ZSM-5

15 將40.5 g之 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶解在3000 mL之蒸餾水中。而後，緩慢加入200g之ZSM-5，並於室溫攪拌3小時。接著，真空乾燥此溶液，而後鍛燒(650°C，6小時)。將89 g之 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在3000mL之蒸餾水中，而後將200g之鍛燒樣品添加至此溶液，並於室溫下攪拌3小時。接著，真空乾燥此溶液，鍛燒(650°C，6小時)。而後，將25.5g之85%  
20  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 溶解在3000mL蒸餾水中，並將200g之鍛燒樣品加入此溶液中，於室溫下攪拌3小時。接著，真空乾燥此溶液，再鍛燒(650°C，6小時)。

#### 比較例2：製備P-Mn/ZSM-5

將 40.5 g 之  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  溶解在 3000 mL 之蒸餾水中。而後，緩慢加入 200g 之 ZSM-5，並於室溫攪拌 3 小時。接著，真空乾燥此溶液，而後鍛燒 ( $650^\circ\text{C}$ ，6 小時)。而後，將 25.5g 之 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶解在 3000mL 蒸餾水中，並將 200g 之鍛燒樣品加入此溶液中，於室溫下攪拌 3 小時。接著，真空乾燥此溶液，再鍛燒 ( $650^\circ\text{C}$ ，6 小時)。

#### 比較例 3：製備 P/ZSM-5

將 25.5g 之 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶解在 3000mL 蒸餾水中，並將 200g 之 ZSM-5 加入此溶液中，於室溫下攪拌 3 小時。接著，真空乾燥此溶液，再鍛燒 ( $650^\circ\text{C}$ ，6 小時)。

#### 比較例 4~6

催化裂解用之微球狀催化劑，係使用比較例 4-6 之樣品，依下列步驟製備。

將 120g 之比較例 1 樣品添加至 200g 之蒸餾水中，並攪拌，而製得沸石漿料。將 144g 之黏土添加至 176g 之蒸餾水中，並攪拌，而製得黏土漿料。439g 之氧化鋁溶膠 (固體含量為 8.4%， $\text{pH}2\sim3$ ) 係用以黏著沸石及黏土，以製得微球狀催化劑。將沸石漿料、黏土漿料及氧化鋁溶膠均勻攪拌，並噴霧且乾燥之。接著，將上述所準備之材料於  $650^\circ\text{C}$  下鍛燒 6 小時，而形成比較例 4 之球型催化劑。依相同的製程及方法，可使用比較例 2 及 3 之沸石，製備比較例 5 及 6 之球型催化劑。

## 比較例 7

將120g之比較例1樣品緩慢添加至200g之蒸餾水中，並攪拌，而製得沸石漿料。將144g之黏土緩慢添加至176g之蒸餾水中，並攪拌，而製得黏土漿料。將439g之氧化鋁溶膠(固體含量為8.4%，pH2~3)及33.1g之85%  $H_3PO_4$ 均勻混合，以製得用以形成微球狀催化劑之無機黏著劑。將沸石漿料、黏土漿料及氧化鋁溶膠- $H_3PO_4$ 混合物均勻攪拌，並噴霧且乾燥之。接著，將混合物於650°C下鍛燒6小時，而形成比較例7之球型催化劑。

10 比較例4-7之催化劑化學組成係整理於表1。

表 1

催化劑	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
組成物，wt%				
沸石	29.3	33.9	37.0	27.5
黏土	47.9	47.9	47.9	44.8
$Al_2O_3$	12.3	12.3	12.3	11.5
$SiO_2$	-	-	-	-
$P_2O_5$	2.9	2.9	2.9	9.1
LaO	5.1	-	-	4.7
$MnO_2$	2.6	3.0	-	2.5

## 實施例 1-2

15 將4.5g之 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 添加至376mL之蒸餾水中，並將120g之ZSM-5添加至此溶液中，於60°C下攪拌6小時。接著，使用高黏度漿料攪拌器，將144g之黏土緩慢加至此溶

液中，並攪拌3小時。而後，將439g之氧化鋁溶膠(固體含量8.4%，pH2~3)、30.5g之85%  $H_3PO_4$ 以及1.8g之 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 於35°C下混合8小時，以製備無機黏著劑。將上述沸石-黏土漿料、以及無機黏著劑均勻混合，而後噴霧、乾燥。接著，於650°C下鍛燒6小時後，可製得實施例1之催化劑。

除了樣品含量不同外(11.2g之 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 係用於形成ZSM-5，3.1g之 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 及43.8g之 $H_3PO_4$ 係用於形成無機黏著劑)，使用如實施例1相同之製程，可製得實施例2之催化劑。

10

#### 實施例3-4

將4.5g之 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 添加至376mL之蒸餾水中，並將120g之ZSM-5添加至此溶液中，於60°C下攪拌6小時。接著，使用高黏度漿料攪拌器，將144g之黏土緩慢加至此溶液中，並攪拌3小時。而後，將56.7g之擬薄水鋁石(Pseudo Boehmite， $Al_2O_3$ 含量為72%)分散在498g之蒸餾水中。接著，將此分散之擬薄水鋁石溶液、30.5g之85%  $H_3PO_4$ 以及1.8g之 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 於35°C下混合8小時，以製備無機黏著劑。再將5.32g之甲酸添加至此混合物，並攪拌直到穩定可製得無機黏著劑。將上述沸石-黏土漿料、以及無機黏著劑均勻混合，而後噴霧、乾燥。接著，於650°C下鍛燒6小時後，可製得實施例3之催化劑。

20

除了樣品含量不同外(15.5g之 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 係用於形成ZSM-5，4.8g之 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 及51.3g之 $H_3PO_4$ 係用於形成無機

黏著劑)，使用如實施例3相同之製程，可製得實施例4之催化劑。

#### 實施例5-6

5 將4.5g之 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 添加至376mL之蒸餾水中，並將120g之ZSM-5添加至此溶液中，於60°C下攪拌6小時。接著，使用高黏度漿料攪拌器，將144g之黏土緩慢加至此溶液中，並攪拌3小時。而後，將23.6g之水玻璃( $\text{SiO}_2$  29%)添加至199g之硫酸鋁溶液( $\text{Al}_2\text{O}_3$  8%)，並混合之。接著，將此  
10 溶液、15.95g之85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 以及1.8g之 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 於35°C下混合8小時，以製備無機黏著劑。再將上述沸石-黏土漿料、以及無機黏著劑均勻混合，而後噴霧、乾燥。接著，於650°C下鍛燒6小時後，可製得實施例5之催化劑。

15 除了樣品含量不同外(11.4g之 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 係用於形成ZSM-5，5.8g之 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 及71.2g之 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 係用於形成無機黏著劑)，使用如實施例5相同之製程，可製得實施例6之催化劑。

實施例1-6之催化劑化學組成係整理於表2。

表2

催化劑	實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	實施例6
組成份，wt%						
沸石	37.2	35.9	36.7	34.8	40.2	35.5
黏土	44.7	43.1	44.1	41.6	48.1	42.6
$\text{Al}_2\text{O}_3$	11.4	11.0	12.5	11.8	5.3	4.7

SiO <sub>2</sub>	-	-	-	-	2.3	2.0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5.8	8.1	5.8	9.2	3.3	13.0
LaO	-	-	-	-	-	-
MnO <sub>2</sub>	0.9	1.9	0.9	2.6	0.8	2.2

### 實施例 7-8

將 4.5g 之 MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 添加至 376mL 之蒸餾水中，並將 90g 之 ZSM-5 添加至此溶液中，於 60°C 下攪拌 6 小時。接著，使用高黏度漿料攪拌器，將 144g 之黏土緩慢加至此溶液中，並攪拌 3 小時。而後，將 62.4g 之 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 添加至 220mL 之蒸餾水中，再於 35°C 下與 21.5g 之 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 及 1.3g 之 MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 混合 8 小時。接著，將上述沸石-黏土漿料與此溶液均勻混合，而後噴霧、乾燥。接著，於 650°C 下鍛燒 6 小時後，可製得實施例 7 之催化劑。

除了樣品含量不同外(使用 120g 之 ZSM-5，11.4g 之 MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 係用於形成 ZSM-5，5.8g 之 MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 及 61.2g 之 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 係用於形成無機黏著劑)，使用如實施例 7 相同之製程，可製得實施例 8 之催化劑。

### 比較例 8

將 120g 之 ZSM-5 添加至 376mL 之蒸餾水中，並於室溫下攪拌 6 小時。接著，使用高黏度漿料攪拌器，將 144g 之黏土緩慢加至此溶液中，並攪拌 3 小時。而後，將 62.4g 之 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 添加至 220mL 之蒸餾水中，並與 21.5g 之 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 混合。接著，將上述沸石-黏土漿料與此溶液均勻混

合，而後噴霧、乾燥。接著，於650°C下鍛燒6小時後，可製得比較例8之催化劑。

### 比較例9

- 5 將13.2g之85%  $H_3PO_4$ 添加至576mL之水溶液(溶解有22.8g之 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 及222.6g之 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ )中，並攪拌3小時。而後以氨水滴定此溶液，至pH=11。於移除沉澱物後，於°C下乾燥，再於650°C下鍛燒5小時，製得 $MnAlPO_x$ 。接著，將32.6g之 $MnAlPO_x$ 及120g之ZSM-5添加至200g之蒸餾水中，並混合以形成 $MnAlPO_x/ZSM-5$ 漿料。將111.4g之黏土及176g之蒸餾水進行上述製程，可製得黏土漿料。而後，將439g之氧化鋁溶膠(固體含量8.4%，pH2~3)、沸石漿料及黏土漿料均勻混合，而後噴霧、乾燥，再於650°C下鍛燒6小時後，可製得比較例9之催化劑。
- 10

- 15 實施例7-8及比較例8-9之催化劑化學組成係整理於下表3。

表3

催化劑	實施例 7	實施例 8	比較例 8	比較例 9
組成份，wt%				
沸石	34.8	37.8	42.0	39.9
黏土	55.8	45.3	50.4	37.0
$Al_2O_3$	3.3	2.7	3.0	20.0
$SiO_2$	-	-	-	-
$P_2O_5$	5.1	11.9	4.6	1.4
LaO	-	-	-	-

MnO <sub>2</sub>	1.0	2.38	-	1.7
------------------	-----	------	---	-----

※催化劑活性評估※

將上述比較例4至9及實施例1至8之14種催化劑樣品於760°C且100%溼度環境下，蒸氣處理24小時，以評估催化劑活性。評估測試條件係於675°C之反應溫度下，重量時空速度(weight hourly space velocity, WHSV)為8/hr，並使用6g之催化劑，且反應物是採用石腦油(沸點30~135°C)。測試結果係整理於表4~6。

由測試結果得知，本發明之導入有Mn及P之微球型催化劑，具有良好的反應轉換率及高的低碳烯烴產率。Mn及P可有效穩定沸石、無機黏著劑及黏土。同時，Mn及P可保護沸石之酸性中心，以提升低碳烯烴產率。

表4

	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
產物分布，wt%						
C <sub>2</sub> =	16.5	14.4	13.5	13.3	11.2	14.4
C <sub>3</sub> =	19.6	19.4	19.4	19.2	18.1	19.2
C <sub>2</sub> -	7.8	7.0	8.5	6.4	5.6	7.5
C <sub>3</sub> -	4.9	4.3	6.0	3.2	2.3	4.1
C <sub>4</sub>	10.6	10.8	10.2	10.1	9.5	10.7
C <sub>5</sub> (iso-C <sub>5</sub> 、 n-C <sub>5</sub> )	7.4	9.3	10.6	10.6	12.3	6.8

表 5

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5
產物分布，wt%					
C <sub>2</sub> =	19.5	19.4	21.8	21.7	20.5
C <sub>3</sub> =	21.4	20.9	20.0	19.8	21.5
C <sub>2</sub> -	9.1	9.6	10.1	10.1	9.1
C <sub>3</sub> -	5.8	5.8	4.5	4.3	3.9
C <sub>4</sub>	9.3	9.7	7.4	7.3	8.4
C <sub>5</sub> (iso-C <sub>5</sub> 、n-C <sub>5</sub> )	4.4	4.2	1.6	1.4	3.6

表 6

	實施例 6	實施例 7	實施例 8
產物分布，wt%			
C <sub>2</sub> =	20.8	21.7	21.9
C <sub>3</sub> =	20.3	21.0	22.3
C <sub>2</sub> -	9.8	9.5	9.8
C <sub>3</sub> -	4.7	3.7	4.1
C <sub>4</sub>	8.5	7.6	7.0
C <sub>5</sub> (iso-C <sub>5</sub> 、n-C <sub>5</sub> )	2.0	2.4	2.4

- 5 綜上所述，本發明之催化劑之特徵，係利用Mn處理沸石之酸性中心以提升低碳烯烴之產率，且為了使處理後之沸石其催化結構仍具有高活性，更使用P及Mn穩定無機氧化劑黏著劑及基質組成份。相較於習知催化劑製備方法，

即一般係採用複雜之沸石包埋步驟，本發明提供了一種更加經濟之方法以製備催化劑。

上述實施例僅係為了方便說明而舉例而已，本發明所主張之權利範圍自應以申請專利範圍所述為準，而非僅限於上述實施例。

**【圖式簡單說明】**

圖1係製備本發明催化劑之流程圖。

**10 【主要元件符號說明】**

無。

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：98103677

※ 申請日：98.2.5

※IPC 分類：

C10G 1/05 (2006.01)

C07C 4/06 (2006.01)

B01J 29/48 (2006.01)

B01J 29/16 (2006.01)

B01J 21/16 (2006.01)

B01J 21/04 (2006.01)

B01J 21/2 (2006.01)

B01J 37/04 (2006.01)

C10G 37/05 (2006.01)

C07C 1/2 (2006.01)

## 一、發明名稱：(中文/英文)

低碳烯烴之碳氫裂解催化劑及其製備方法

Hydrocarbon Cracking Catalysts for Light Olefin

## 二、中文發明摘要：

本發明係有關於一種分子篩催化劑及其製作方法，以在高溫及高濕的嚴峻條件下催化裂解石腦油以製得低碳烯烴。更詳細而言，催化劑係透過噴霧乾燥及鍛燒混合漿料所製備而成，且於混合漿料中，由沸石、黏土及無機複合物所組成之催化劑係同時包埋有 0.01~5.0 wt%之  $MnO_2$  及 1~15 wt%之  $P_2O_5$ 。於本發明之方法中，錳及磷酸鹽係同時包埋於沸石中，且無機複合物係用以增加所製得之球體催化劑之熱穩定性，並透過保護沸石之酸性區域以增加裂解碳氫化合物(如石腦油)之烯烴產量。為了合成所需之催化劑，本發明方法之最關鍵步驟為 Mn、P、沸石及無機複合物之混合比例及混合順序。

### 三、英文發明摘要：

Disclosed are a molecular sieve catalyst and a preparation method thereof to produce light olefins from cracking naphtha catalytically in severe environments of high temperature and high moisture. In detail, the catalyst is prepared by spray-drying and calcining the mixed slurry, in which 0.01~5.0 wt% of  $\text{MnO}_2$  and 1~15 wt% of  $\text{P}_2\text{O}_5$  are simultaneously imbedded in catalyst which consists of zeolite, clay and inorganic complex. According to the present invention, the method that manganese and phosphate are imbedded simultaneously in zeolite and inorganic complex is used to increase thermal-stability of obtained spherical catalyst, and increase olefin yield of cracking hydrocarbon such as naphtha by protecting acid-site of zeolite. To synthesize the required catalyst, the important procedures are mixing ratio and mixing sequence of Mn, P, zeolite, and inorganic complex.

## 七、申請專利範圍：

1. 一種碳氫裂解催化劑，其係用於由C4或多於C4之碳氫化合物製備低碳烯烴，包括：

0.01~5.0 wt%之 $\text{MnO}_2$ ；以及

5 1~15 wt%之 $\text{P}_2\text{O}_5$ ，

其中， $\text{MnO}_2$ 及 $\text{P}_2\text{O}_5$ 係同時支撐在一催化劑組成物上，該催化劑組成物係包括1~50wt%之沸石、21~70wt%之黏土、以及1~40wt%之無機氧化物。

2. 如申請專利範圍第1項所述之催化劑，其中該沸石之Si/Al莫耳比係小於或等於200，且該沸石係選自由ZSM-5、ZSM-11、鎂鹼沸石(Ferrierite)、絲光沸石(Mordenite)、MCM-22、SUZ-4、X型沸石、Y型沸石、以及L型沸石所組成之群組。

3. 如申請專利範圍第1項所述之催化劑，其中該無機氧化物係為 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、或 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 。

4. 如申請專利範圍第1項所述之催化劑，其中該C4或多於C4之碳氫化合物之沸點係為30~200°C。

5. 一種裂解催化劑之製備方法，該裂解催化劑係用於由C4或多於C4之碳氫化合物製備低碳烯烴，該方法包括步驟：

(a) 將沸石、黏土、及無機氧化物前趨物與磷前趨物及錳前趨物混合並攪拌，以製得一混合漿料；以及

(b) 噴霧乾燥該混合漿料，而後鍛燒該乾燥之混合漿料。

6. 如申請專利範圍第5項所述之方法，其中該步驟(a)係包括：

(i) 混合沸石及錳前趨物，而後添加黏土並攪拌該混合物，以製得一沸石/黏土漿料；

5 (ii) 將該無機前趨物與磷前趨物及錳前趨物混合並攪拌，以製得一無機氧化物漿料；以及

(iii) 均勻混合該沸石/黏土漿料及該無機氧化物漿料。

7. 如申請專利範圍第5項所述之方法，其中該步驟(a)係包括：

10 (i) 混合沸石及錳前趨物，以製得一沸石漿料；

(ii) 將該無機前趨物與磷前趨物及錳前趨物混合並攪拌，以製得一無機氧化物漿料；以及

(iii) 均勻混合該沸石漿料、該無機氧化物漿料、以及黏土。

15 8. 如申請專利範圍第5項所述之方法，其中該步驟(a)係於攪拌下，同時將沸石、黏土、及無機氧化物前趨物與磷前趨物及錳前趨物混合。

20 9. 如申請專利範圍第5項所述之方法，其中該沸石之Si/Al莫耳比係小於或等於200，且該沸石係選自由ZSM-5、ZSM-11、鎂鹼沸石、絲光沸石、MCM-22、SUZ-4、X型沸石、Y型沸石、以及L型沸石所組成之群組。

10. 如申請專利範圍第5項所述之方法，其中該無機氧化物前趨物係包含 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、或 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ，且該無機氧化物前趨物係為溶膠、凝膠、或溶液形式。

11. 如申請專利範圍第5項所述之方法，其中該C4或多於C4之碳氫化合物之沸點係為30~200°C。

12. 如申請專利範圍第5項所述之方法，其中該錳前趨物係為錳之硫酸鹽、硝酸鹽、氯化物、或醋酸鹽。

5 13. 如申請專利範圍第5項所述之方法，其中該磷前趨物係為選自由 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 、 $\text{H}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_4)$ 、及 $\text{H}_2(\text{NH}_4)\text{PO}_4$ 所組成之群組之磷化合物水溶液。

10 14. 如申請專利範圍第5項所述之方法，其中該裂解催化劑係具有一催化劑組成物，該催化劑組成物係包含1~50wt%之沸石、21~70wt%之黏土、以及1~40wt%之無機氧化物，其中該催化劑組成物係同時支撐0.01~5.0 wt%之 $\text{MnO}_2$ 及1~15 wt%之 $\text{P}_2\text{O}_5$ 。

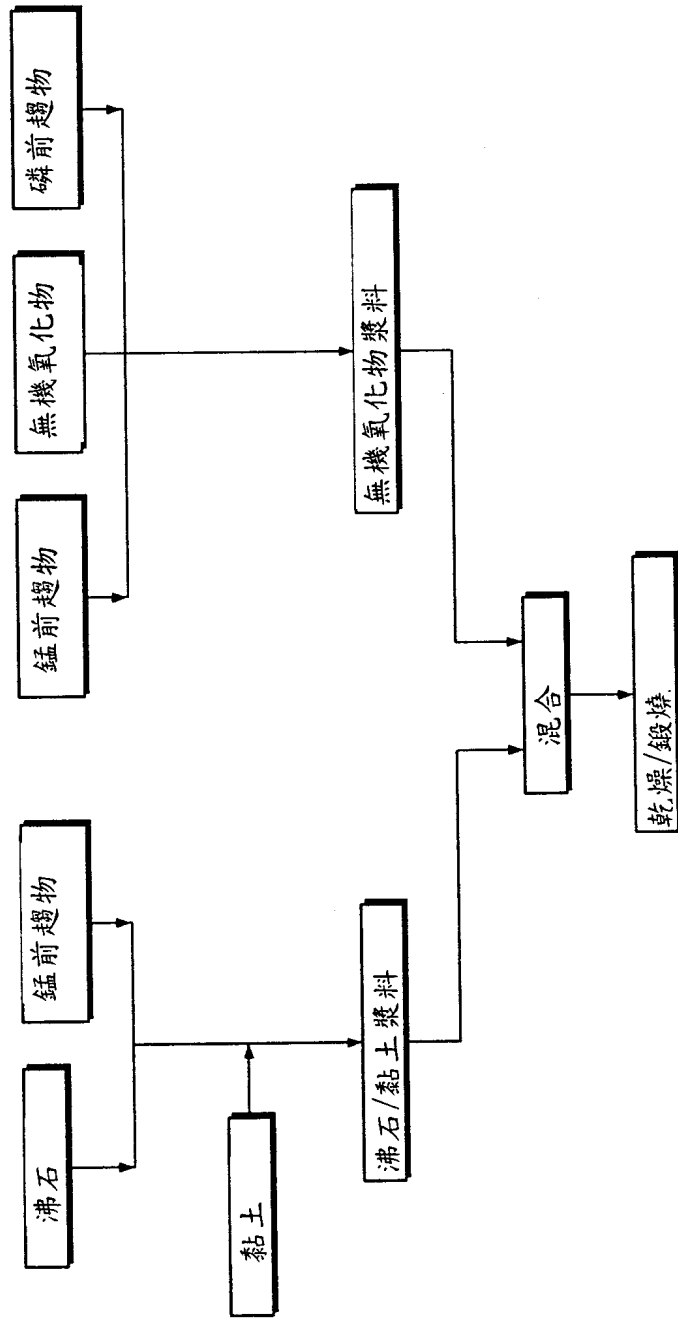


圖1

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖（ 1 ）。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

98.9.16 修正  
年 月 日 補充

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：98103677

※ 申請日：98.2.5

※IPC 分類：

## 一、發明名稱：(中文/英文)

低碳烯烴之碳氫裂解催化劑及其製備方法

Hydrocarbon Cracking Catalysts for Light Olefins and  
Method for Preparing the Same

## 二、中文發明摘要：

本發明係有關於一種分子篩催化劑及其製作方法，以在高溫及高濕的嚴峻條件下催化裂解石腦油以製得低碳烯烴。更詳細而言，催化劑係透過噴霧乾燥及鍛燒混合漿料所製備而成，且於混合漿料中，由沸石、黏土及無機複合物所組成之催化劑係同時包埋有 0.01~5.0 wt%之  $\text{MnO}_2$  及 1~15 wt%之  $\text{P}_2\text{O}_5$ 。於本發明之方法中，錳及磷酸鹽係同時包埋於沸石中，且無機複合物係用以增加所製得之球體催化劑之熱穩定性，並透過保護沸石之酸性區域以增加裂解碳氫化合物(如石腦油)之烯烴產量。為了合成所需之催化劑，本發明方法之最關鍵步驟為 Mn、P、沸石及無機複合物之混合比例及混合順序。

98.9.16 修正  
年 月 日 補充

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：98103677

※ 申請日：98.2.5

※IPC 分類：

## 一、發明名稱：(中文/英文)

低碳烯烴之碳氫裂解催化劑及其製備方法

Hydrocarbon Cracking Catalysts for Light Olefins and  
Method for Preparing the Same

## 二、中文發明摘要：

本發明係有關於一種分子篩催化劑及其製作方法，以在高溫及高濕的嚴峻條件下催化裂解石腦油以製得低碳烯烴。更詳細而言，催化劑係透過噴霧乾燥及鍛燒混合漿料所製備而成，且於混合漿料中，由沸石、黏土及無機複合物所組成之催化劑係同時包埋有 0.01~5.0 wt%之  $MnO_2$  及 1~15 wt%之  $P_2O_5$ 。於本發明之方法中，錳及磷酸鹽係同時包埋於沸石中，且無機複合物係用以增加所製得之球體催化劑之熱穩定性，並透過保護沸石之酸性區域以增加裂解碳氫化合物(如石腦油)之烯烴產量。為了合成所需之催化劑，本發明方法之最關鍵步驟為 Mn、P、沸石及無機複合物之混合比例及混合順序。

### 三、英文發明摘要：

Disclosed are a molecular sieve catalyst and a preparation method thereof to produce light olefins from cracking naphtha catalytically in severe environments of high temperature and high moisture. In detail, the catalyst is prepared by spray-drying and calcining the mixed slurry, in which 0.01~5.0 wt% of  $\text{MnO}_2$  and 1~15 wt% of  $\text{P}_2\text{O}_5$  are simultaneously imbedded in catalyst which consists of zeolite, clay and inorganic complex. According to the present invention, the method that manganese and phosphate are imbedded simultaneously in zeolite and inorganic complex is used to increase thermal-stability of obtained spherical catalyst, and increase olefin yield of cracking hydrocarbon such as naphtha by protecting acid-site of zeolite. To synthesize the required catalyst, the important procedures are mixing ratio and mixing sequence of Mn, P, zeolite, and inorganic complex.