

公告本

309449

309449

申請日期	83. 08. 05
案 號	83107205
類 別	Bol J 21/60

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 新 型	中 文	改良固態氧化之觸媒及其製法
	英 文	"MODIFIED SOLID OXIDE CATALYST AND PROCESS FOR PRODUCING SAME"
二、發明 人 創 作	姓 名	1. 克拉倫思·D·張 2. 法蘭克·T·迪古西皮 3. 史考特·韓 4. 喬思·G·山堤思特班 5. 大維·L·史坦
	國 籍	1. 2. 3. 5. 均美國 4. 墨西哥
三、申請人	住、居所	1. 美國紐澤西州普林斯頓市莫雷路11號 2. 美國紐澤西州伯登當市蘭卡思特路25號 3. 美國紐澤西州勞倫思山市瓦利兒巷4號 4. 美國賓夕法尼亞州亞雷市李奇巷7號 5. 美國紐澤西州普林斯頓市2區威京街39號
	姓 名 (名稱)	美商美孚石油公司
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國維吉尼亞州法爾費克斯市格羅斯路3225號
	代 表 人 姓 名	愛德華·曲·維蘭斯

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝

訂

線

五、發明說明 (1)

本發明係關於改良之固態氧化物觸媒及此觸媒之製法。此觸媒可用以，例如，異構化 C_4 至 C_8 鏈烷烴。

鏈烷烴之異構化，特別是輕鏈烷烴，為傳統上用以提供烷基化單元之額外進料，或轉化相當低碳辛烷直線鏈烷烴成可摻合於汽油池之高碳辛烷、支鏈異構物的已建立精製法。如正丁烷、正戊烷、與正辛烷之直鏈鏈烷烴，藉由使用各種型式觸媒之各種異構化方法，而轉化成對應異鏈烷烴。可使用非再生路易士與布忍斯特酸觸媒，例如，如美國專利 3,766,286；3,852,184；3,855,346；3,839,489；4,144,282；與 4,814,544 所揭示。此型之商業方法已被各公司所發展，包括菲利浦石油公司（觸媒異構化）與殼牌發展公司（液相異構化）。

用於許多商業異構化方法之變化型式之觸媒包含金屬氫化／去氫成份，通常為鉑，於多孔性撐體。此法之實例為尼克斯法（UOP），其中異構化在氫與鉑觸媒之存在下進行。艾索-凱爾法（M.W. 凱勒格）亦使用稀有金屬觸媒與氫循環，而且五環異構化（阿可／英格雷哈德特）與布塔莫（UOP）法亦使用鉑於撐體與外部氫循環。此類之方法揭示於，例如，美國專利 4,834,866（施密特）與 4,783,575（施密特）。

在撐體使用包含分子篩之金屬成份的異構化方法揭示於美國專利 3,842,114（西爾）；3,836,597（西爾）；4,778,944（沙爾奇）；與 4,374,296（哈格）。

鏈烷烴異構化觸媒亦可作為自如美國專利 4,783,575（施

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(2)

密特) 與 4,834,866 (施密特) 之改良劑進料, 移除環形芳族先質之環開放觸媒。例如, 環己烷, 一種苯之先質, 可異構化成改良劑僅部份芳族化之分支鏈烷烴之混合物, 以減少苯之產生。美國專利 3,631,117 敘述使用沸石支持第 VIII 族金屬作為環開放與鏈烷烴異構化之觸媒的環形烴氫異構化方法。環開放芳族先質之鏈烷烴異構化之用途, 特別是環己烷, 因為環境法規限制發動機汽油之芳族含量, 特別是苯含量, 而似乎變為更重要。

依照本發明之狀態, 提供一種觸媒, 包含(i)以第 VIB 族金屬之氧化陰離子改良第 IVB 族金屬氧化物而形成之酸性固態產物, 及(ii)沈積於該固態觸媒之氫化/去氫成份。

依照本發明之另一狀態, 提供一種本發明之該狀態的觸媒之製備方法, 包含以下步驟:

- (a) 以包含第 VIB 族金屬之氧化陰離子來源的水溶液, 接觸第 IVB 族金屬之氫氧化物或水合氧化物, 以形成包含氧、第 IVB 族金屬、與第 VI 族金屬之酸性固態產物; 然後
- (b) 沈積氫化/去氫成份於步驟(a)之固態產物。

依照本發明之另一狀態, 提供一種異構化 C₄ 至 C₈ 鏈烷烴進料之方法, 包含以依照本發明之該狀態的觸媒接觸進料。

在此所述之觸媒包含第 IVB 族金屬之氧化物, 較佳為氧化鋯或氧化鈦。此第 IVB 族金屬氧化物以第 VIB 族金屬之氧化陰離子改良, 如鎢之氧化陰離子, 如鎢酸根。第 IVB 族金屬氧化物與第 VIB 族金屬之氧化陰離子給予物質酸官

五、發明說明(3)

能性。第IVB族金屬氧化物，特別是氧化銻，使用第VIB族金屬之氧化陰離子之改良，特別是錳酸根，敘述於美國專利5,113,034；日本專利申請案1[1989]-288339；及K. Arata與M. Hino在第九屆國際觸媒會議記錄，第4卷，第1727-1735頁(1988)之文章。

此外，氫化／去氫成份與藉由以第VIB族金屬之氧化陰離子改良第IVB族金屬氧化物，而形成之酸性固態產物組合。在有機化合物於足夠氫化或去氫條件下，接觸改良之金屬氧化物時，此氫化／去氫成份給與物質催化氫之加入或氫自有機化合物移除之能力，如煙，視情形取代一或多個雜原子，如氧、氮、金屬或硫。

氫化／去氫成份之實例包括氧化物、氫氧化物、或自由金屬（即，零價）形式之第VIII族金屬（即，Pt、Pd、Ir、Rh、Os、Ru、Ni、Co與Fe）第IVA族金屬（即，Sn與Pb）、第VB族金屬（即，Sb與Bi）、及第VIIB族金屬（即，Mn、Tc、與Re）。觸媒較佳為包含一或多觸媒形式之一或多個貴重金屬（即，Pt、Pd、Ir、Rh、Os或Ru）。可使用此貴重或非貴重金屬之觸媒形式之組合，如Pt與Sn之組合。氫化／去氫成份之金屬的價狀態較佳為還原價狀態，例如，當此成份為氧化物或氫氧化物之形式時。如氫之還原劑包括於反應之進料時，此金屬之還原價狀態可在反應時原地而得。

為了本揭示之目的，以第VIB族金屬之氧化陰離子改良之第IVB族金屬氧化物的表示法，意圖暗示，藉由元素分

五、發明說明(4)

析，包含第IVB族金屬、第VIB族金屬、與氧之物質，具有比分別形成之第IVB族金屬氧化物混合分別形成之第IVB族金屬氧化物或氧化陰離子的簡單混合物更大之酸性。本第IVB族金屬，例如，鈦，以第VIB族金屬，例如，鎢，改良之氧化物，據信由第VIB族金屬氧化物之來源與第VIB族金屬氧化物或氧化陰離子之來源的實際化學交互作用而生成。

此化學交互作用揭示於第九屆國際觸媒會議記錄，第4卷，第1727-1735頁(1988)。在此文章，建議在例如Zr之金屬之硫酸鹽與氫氧化物或氧化物反應時，形成固態過酸。這些過酸被稱為具有配位於例如Zr之金屬的雙牙團硫酸根離子之構造。在此文章，更建議在鎢酸鹽與Zr之氧化物或氫氧化物反應時，亦可形成超酸。生成之鎢酸鹽改良之氧化鈦物質理論上具有包含硫酸鹽與鈦之如上述超酸之類似構造，其中鎢原子取代雙牙團構造之硫原子。

雖然據信本觸媒可包含Arata與Hino之上述文章建議之雙牙團構造，在以第VIB族金屬之氧化陰離子改良之第IVB族金屬氧化物的催化活性位置之特定構造尚未被證實，而且並不意圖使本觸媒成份應限於任何特定之構造。

其他元素，如鹼金屬(第IA族)或鹼土金屬(第IIA族)化合物，可視情形地加入本觸媒，以改變其催化性質。此鹼金屬或鹼土金屬化合物，關於其作為氫化/去氫成份或酸成份，可強化成份之觸媒性質，例如，Pt或W。

本觸媒之第IVB族金屬(即，Ti、Zr、或Hf)及第VIB

五、發明說明(5)

族金屬(即, Cr、Mo、或W)物種不限於這些物種之任何特定之價狀態。這些物種可以物種之任何可能之正氧化價數存在於觸媒。觸媒在還原條件, 例如, 觸媒包含鎢時, 可強化觸媒之整體催化能力, 以催化特定反應, 例如, 正己烷之異構化。

第IVB族金屬氧化物之適當來源, 其用以製備本觸媒, 包括可產生特別是銦或鈦之氧化物的化合物, 如氧化氯化物、氯化物、硝酸鹽等。此金屬之烷氧化物亦可用作為第IVB族金屬氧化物之先質或來源。此烷氧化物之實例包括正丙氧化銦及異丙氧化鈦。第IVB族金屬氧化物之較佳來源為氫氧化銦, 即, $Zr(OH)_4$, 及水合氧化銦。水合氧化銦之表示法意圖暗示包含經橋接氧原子而共價地鍵聯其他銦原子之銦原子之物質, 即 $Zr-O-Zr$, 更包含可得之表面羥基。這些可得之表面羥基, 據信與如鎢之第IVB族金屬之陰離子來源反應, 而形成本酸性觸媒成份。如 K. Arata 與 M. Hino 於第九屆國際觸媒會議記錄, 第4卷, 第1727-1735頁(1988)之上述文章所建議, $Zr(OH)_4$ 在 $100^{\circ}C$ 至 $400^{\circ}C$ 之溫度的預火段燒生成較利於與鎢酸根交互作用之物種。此類火段燒據信造成 $ZrOH$ 基之縮合, 而形成具有表面羥基之聚合氧化銦物種。此聚合物種在此稱為水合氧化銦形式。

在較佳具體實施例, 水合第IVB族金屬氧化物, 如水合氧化銦, 在與如鎢酸鹽之第VIB族金屬氧化陰離子來源接觸之前, 進行水熱處理。更特別地, 水合第IVB族金屬氧化物較佳為在具有7或更高pH之水溶液回流。不希望為任

五、發明說明(6)

何理論所束縛，理論上水熱處理為有益的，因物其增加金屬氧化物之表面積。水熱處理可能以促進更需要之與以後使用之錳酸鹽來源的交互作用之方法，而改變水合氧化鋁之表面羥基，在理論上亦為可能的。

水熱條件包括至少 50 °C 之溫度，例如，至少 80 °C，例如，至少 100 °C。水熱處理可發生於密封容器，處理之較佳狀態涉及回流條件下，開放容器之使用。水合第 IVB 族金屬氧化物在液態介質之攪動，例如，藉由回流液體及／或攪動之動作，促進水合氧化物與液態介質之有效交互作用。水合氧化物與液態介質之接觸期間至少為 1 小時，例如，至少 8 小時。此處理之液態介質可具有約 7 或更高之 pH，例如，9 或更高。適當之液態介質包括水、氫氧化物溶液（包括 NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^+ 、與 Ca_2^+ 之氫氧化物）、碳酸鹽與碳酸氫鹽溶液（包括 NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^+ 、與 Ca_2^+ 之碳酸鹽與碳酸氫鹽）、吡啶與其衍生物、及烷基／羥基胺。

第 VIB 族金屬之氧化陰離子的適當來源，較佳為鉬或鎢，包括但不限於偏鎢酸鉍或偏鉬酸鉍、氯化鎢或氯化鉬、羰基鎢或羰基鉬、鎢酸或鉬酸、及鎢酸鈉或鉬酸鈉。

本觸媒之氫化／去氫成份可衍生自第 VIII 族金屬，如鉑、銥、銲、鈮、鈳、鈹、鎳、鈷、鐵、及其二或多種之混合物。這些成份可視情形地混合衍生自第 IVA 族金屬之成份，較佳為 Sn，及／或衍生自第 VIIB 金屬之成份，較佳為銻與錳。這些成份可以此技藝已知之方法加入觸媒，如離

（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)

子交換、浸漬、或物理摻合。例如，這些金屬之鹽溶液可在足以組合各成份之條件下，接觸殘餘觸媒成份。含鹽之金屬較佳為水溶性。此鹽之實例包括氯鉑酸、四胺鉑複合物、氯化鉑、硫酸錫、及氯化錫。

本觸媒可藉由，例如，以含第VIB族金屬陰離子之水溶液，較佳為錫酸根或鉬酸根，浸漬第IVB族金屬之氫氧化物或氧化物，特別是水合氧化物，繼而乾燥而製備。生成之固態酸性產物然後在500℃至900℃之溫度火段燒，較佳為700℃至850℃，更佳為750℃至825℃，較佳為在氧化大氣。火段燒時間可達48小時，較佳為0.5-24小時，更佳為1.0-10小時。在最佳具體實施例，火段燒在約800℃進行1至3小時。觸媒之氫化／去氫成份（例如，第VIII族金屬、第VIIB族金屬等），在火段燒步驟後，藉由此技藝已知之技術，如浸漬、共浸漬、共沈澱、及物理摻合，與固態酸性產物組合。氫化／去氫成份亦可在這些殘餘成份組合如下所述之黏合劑或基質物質之前或之後，組合殘餘之觸媒成份。

在使用氫氧化物或水合氧化物之來源時，需要此物質與錫之氧化陰離子來源的組合之火段燒，例如，在大於500℃之溫度，以引發給予整體物質所需程度酸性之理論化學反應。然而，在使用較多之氧化鉍之反應性來源時，不需此高火段燒溫度為可能的。

在本觸媒，第IVB族氧化物中，氧化鉍較佳；第VIB族陰離子中，錫酸根較佳；及氫化／去氫成份中，鉑及／或

五、發明說明(8)

鉑-錫較佳。

定性而言，本觸媒之元素分析顯示第IVB族金屬、第VIB族與氧之存在。在此分析測量之氧量視許多因素而定，如第IVB族金屬與第VIB族金屬之價狀態、氫化／去氫成份之形式、水份含量等。因此，在本觸媒組成物之特徵，存在之氧量不為教育性的。在功能方面，本觸媒之第VIB族氧化陰離子量以增加第IVB族氧化物酸性之量而表示。此量在此稱為酸性增加量。本觸媒之元素分析可用以測定第IVB族金屬與第VIB族金屬在催化劑之相對量。由這些量可計算 XO_2/YO_3 形式之莫耳比例，其中X為該第IVB族金屬，假設為 XO_2 之形式，而Y為該第VIB族金屬，假設為 YO_3 之形式。然而，應了解，這些形式之氧化物，即 XO_2 與 YO_3 ，實際上不存在，而且在此僅為了計算X與Y在本觸媒之相對量而如此稱呼。本觸媒可計算以 XO_2/YO_3 形式表示之莫耳比例，其中X為至少一個第IVB族金屬（即，Ti、Zr、與Hf），而且Y為至少一個第VIB族金屬（即，Cr、Mo、或W），至1000，例如，達300，例如，2至100，例如，4至30。

存在於觸媒之氫化／去氫成份之量可方便地包含0.001至5重量%之觸媒，較佳為0.1至2重量%，特別是當此成份為貴重金屬時。

在此所述之觸媒可用作為異構化 C_4 至 C_8 鏈烷烴用之觸媒，較佳為異構化正己烷至2,2-二甲基丁烷。適當之進料包含大量之正及／或單分歧低碳辛烷 C_4 至 C_8 烴。進料亦可含

五、發明說明(9)

大量之C₆至C₇環形鏈烷烴，其進行環開放反應。

本異構化方法可藉由在液或氣相，於小於500℃之溫度，較佳為90至425℃，更佳為150至370℃，及100至20,000 kPa（1至200大氣），較佳為100至10,000 kPa（1至100大氣），更佳為500至5,000 kPa（5至50大氣），以固態觸媒接觸烴進料而進行。異構化方法可在氫之存在下或無而進行，更佳為在氫之存在下。氫對烴之莫耳比例一般在0.01:1至10:1之範圍，較佳為0.5:1至2:1。

希望以其他物質加入本觸媒，以改良其性質。此物質包括活性與非活性物質，及合成或天然發生沸石，及如黏土、矽石、及／或金屬氧化物之無機物質。特別地，觸媒可與基質物質複合，以形成最終形式之觸媒，而且為了此目的，如氧化鋁、矽石-氧化鋁與矽石之習知基質物質為適合的，較佳地使矽石成為非酸性黏合劑。可使用其他黏合劑物質，例如，氧化鈦、氧化鋯、及其他金屬氧化物或黏土。活性觸媒可以基於重量為80:20至20:80之量而與基質複合，例如，80:20至50:50活性觸媒：基質。複合可藉由習知方法而完成，包括一起研磨物質，繼而片化擠製成所需之最終觸媒顆粒。

觸媒可藉由習知預硫化處理而處理，例如，藉由在硫化氫之存在下加熱，以轉化氧化物形式之金屬成份成為其對應硫化物。

在本異構化方法，正鏈烷烴與單甲基分歧鏈烷烴成份異構化成高分歧鏈烷烴，其通常為較佳之辛烷助爆劑，藉由

五、發明說明(10)

描述之方式，這些反應之重要性可由以下得自編者 P. H. 艾米特，觸媒，第 VI 卷(1958)之純烴辛烷數表之瀏覽而蒐集。

純烴之辛烷數

烴	摻合研究辛烷數(清澈)
鏈烷烴：	
正庚烷	0
2-甲基己烷	41
3-甲基己烷	56
2,2-二甲基戊烷	89
2,3-二甲基戊烷	87
2,2,3-三甲基丁烷	113

本方法之進料可為含大量 C_5+ 正及 / 或稍微分歧之鏈烷烴。此外，進料可含單環芳族化合物及 / 或環形鏈烷烴，如環己烷。在進料具有 6 或更少碳數之烴中，至少 1 重量%，例如，至少 5 重量%，例如，至少 10 重量%，例如，至少 20 重量%，例如，至少 30 重量% 之這些烴可為環形烴，例如，芳族或環形鏈烷烴。

本觸媒可用以異構化 C_4-C_8 鏈烷烴，純化合物或混合物。在精製操作，鏈烷烴一般存在於混合物，而且除了 C_4-C_8 物質，可含在此範圍以外沸騰之烴。因此，進料包含 C_4-C_8 鏈烷烴，如丁烷、戊烷、己烷，而且其存在於精製

五、發明說明(11)

流，如來自溶劑萃取單元之萃餘物、來自乙烯裂解物之改良進料或熱解汽油。進料亦可含環形烴，例如，以 C_6+ 萘形式；在此進料之環形物質在觸媒之存在下，與其伴隨之金屬成份進行環開放反應，而形成鏈烷烴，其然後進行異構化成異烯烴，其藉分餾使環形物再循環至消光，而自環形物分離。除了純鏈烷烴進料(C_4-C_8)，可使用含大量含量烯烴之混合鏈烷烴-烯烴進料。

較高之異構化活性可藉包括具有路易士或布忍斯特酸活性之額外物質於觸媒而提供，特別是在觸媒包含多孔性黏合劑物質時。因此，可使用液態與固態酸物質。適當之額外酸性物質之實例包括三氯化鋁、三氟化硼、及三氟化硼與例如，水、低碳醇或酯之複合物。可加入之最大量由支持物質，特別是黏合劑物質，吸收加入之成份之能力所設定，而且易於由實驗而決定。

本觸媒可用作為單一或多重觸媒床之絕對異構化觸媒，或者可以與其他異構化觸媒組合使用。例如，進料可以首先接觸包含本觸媒之觸媒床，繼而接觸包含不同觸媒之第二觸媒床，例如，Pt於絲光沸石、Pt於沸石貝他或氯化鉑-氧化鋁觸媒，如美國專利4,783,575與4,834,866所述。第一觸媒床之溫度比第二觸媒床之溫度高。當本觸媒被引出而造成廣泛之環開放，特別是在起初之觸媒床時，可使用相當高溫，例如，高達 $500^{\circ}C$ ，及/或相當高壓，例如，高達20,000 kPa (200大氣)。

雖然在以上已強調本觸媒在異構化之用途，應了解此觸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (12)

媒可用於各種有機物之化合物轉化法，例如，烴，特別是
需要雙官能(1)酸性與(2)氫化／去氫觸媒之用途者。此轉
化法之非限制性實例包括水裂解烴，反應條件包括 100 °C
至 700 °C 之溫度，10 至 3,000 kPa (0.1 至 30 大氣) 之壓力，
0.1 至 20 之重量小時空間速度，及 0 至 20 之氫／烴莫耳比例
；去氫烴化合物，反應條件包括 300 °C 至 700 °C 之溫度，10
至 1,000 kPa (0.1 至 10 大氣) 之壓力，及 0.1 至 20 之重量小時
空間速度，轉化鏈烷烴成芳族，反應條件包括 100 °C 至 700
°C 之溫度，10 至 6,000 kPa (0.1 至 60 大氣) 之壓力，0.5 至
400 之重量小時空間速度，及 0 至 20 之氫／烴莫耳比例；轉
化烯烴成芳族，例如，苯、甲苯、與二甲苯，反應條件包
括 100 °C 至 700 °C 之溫度，10 至 6,000 kPa (0.1 至 60 大氣) 之
壓力，0.5 至 400 之重量小時空間速度，及 0 至 20 之氫／烴
莫耳比例；在聚烷基芳族烴之存在下，轉烷基化芳族烴，
反應條件包括 200 °C 至 500 °C 之溫度，100 至 20,000 kPa (1 至
200 大氣) 之壓力，10 至 1000 之重量小時空間速度，及
0.3 / 1 至 20 / 1 之芳族烴／聚烷基芳族烴莫耳比例；及 0 至 20
之氫／烴莫耳比例；及自鏈烷烴轉移氫至烯烴，反應條件
包括 -25 °C 至 400 °C 之溫度，例如，75 °C 至 200 °C，低於
100 kPa 至 34,500 kPa (低於大氣至 5000 psig) 之壓力，例如，
100 至 7,000 kPa (1 至 1000 psig)，1:2 至 500:1 之總鏈烷烴
對總烯烴之莫耳比例，例如，5:1 至 100:1；及基於烯烴為 0.01
至 100 之重量小時空間速度，例如，0.05 至 5。

本觸媒亦可用於各種水處理反應，如金屬、氮及／或硫

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (13)

自進料之移除，如殘油，包括此元素，特別是雜原子之形式。這些水處理反應包含在足以移除金屬、氮及／或硫之條件下，以本觸媒接觸進料與足量之氫。

實例 1

此實例敘述經鎢酸鹽改良之氧化鋯觸媒之製備。1 重量份之氯化氧鋯， $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ，加入 3 重量份之 10 M NH_4OH 溶液。生成之漿液， $Zr(OH)_4$ ，過濾及以 5 重量份之蒸餾去離子水清洗，然後在 140 °C 風乾 8 小時。大約 7.5 重量份之生成 $Zr(OH)_4$ ，經 2.2 重量份之含 1 重量份偏鎢酸鉍， $(NH_4)_6H_6W_{12}O_{40}$ 的水溶液之初期濕度而浸漬。生成物質在 120 °C 乾燥 2 小時，然後在 800 °C 於流動空氣火段燒 2 小時。樣品在催化試驗前，在流動氮氣下，於 500 °C 火段燒 1 小時。此樣品具有 11.6 之 ZrO_2/WO_3 計算莫耳比例。

實例 2

藉由 H_2PtCl_6 與 $(NH_4)_6H_6W_{12}O_{40}$ 在 $Zr(OH)_4$ 之消光濕度共浸漬，而製備經鉑與鎢酸鹽改良之氧化鋯觸媒之製備。更特別地，在 181.5 重量份之 $Zr(OH)_4$ ，經消光濕度浸漬，加入 54.5 份之含 24.4 份 $(NH_4)_6H_6W_{12}O_{40}$ 在與 1 重量份 H_2PtCl_6 之水溶液。生成物質然後在 120 °C 乾燥 2 小時，然後在 800 °C 風乾 2 小時。此含鉑觸媒樣品在催化試驗前，在流動氮氣下，於 500 °C 火段燒 1 小時。然後以流動之氫於在 300 °C 還原約 2 小時。此觸媒具有 11.6 之 ZrO_2/WO_3 計算莫耳比例，並且基於觸媒總重

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (14)

量含 100 ppm 之 pt。

實例 3

以如實例 2 之相同方法製備觸媒，除了較多之 H_2PtCl_6 用於共浸漬步驟。此觸媒具有 11.6 之 ZrO_2/WO_3 計算莫耳比例，並且基於觸媒總重量含 0.2 重量% 之 pt。

實例 4

以如實例 2 之相同方法製備觸媒，除了較多之 H_2PtCl_6 用於共浸漬步驟。

此觸媒具有 11.6 之 ZrO_2/WO_3 計算莫耳比例，並且基於觸媒總重量含 2 重量% 之 Pt。

實例 5-8

在正己烷之異構化試驗實例 1-4 之觸媒。正己烷異構化反應在固定床下流反應器進行。液態正己烷使用高壓泵而進料至反應器內。經物質流動控制器而裝載氫。藉氣相層析術而分析產物。實驗在 260 °C 實行，LHSV = 1.8 cc n-C₆ 每 cc 觸媒每小時，3,200 kPa (450 psig)，及 1.4 之 $H_2/n-C_6$ 莫耳比例。

示於表 1 之實驗結果顯示少量鉑在觸媒之加入，大為改良正己烷異構化活性，而產生所需之高辛烷二甲基丁烷。

在以下之表，應了解以下之簡寫：n-C₆ (正己烷)；3-MP (3-甲基戊烷)；2-MP (2-甲基戊烷)；2,3-DMB (2,3-

五、發明說明 (15)

二甲基丁烷) ; 2,2-DMB (2,2-二甲基丁烷) ; i-C₅ (異戊烷) ; n-C₅ (正戊烷) ; C₄- (具有4或更少之碳原子之烴) ; C₇+ (具有7或更多之碳原子之烴) ; CH (環己烷) ; MCP (甲基環戊烷) ; BZ (苯) ; C₃- (具有3或更少之碳原子之烴) ; i-C₄ (異丁烷) ; n-C₄ (正丁烷) ; 及 C₅+ (具有5或更多之碳原子之烴) 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (16)

表 1

實例	觸媒 (wt.%)	轉化 (wt.%)	n-C ₆	3-MP	2-MP	2,3-DMB	2,2-DMB	i-C ₅	n-C ₅	C ₄ -	其他*
5	實例 1	67.1	32.9	19.1	28.9	7.8	3.7	2.9	0.6	2.0	2.0
6	實例 2	73.2	26.8	21.3	32.2	8.8	4.7	2.5	0.5	1.2	2.0
7	實例 3	79.9	20.1	20.3	30.0	8.0	9.3	4.9	1.6	3.4	2.2
8	實例 4	84.3	15.7	18.7	29.1	8.5	15.5	5.4	1.7	2.3	3.2

*其他為 C₇⁺，環己烷 (CH)，及甲基環戊烷 (MCP)

A7
B7

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(17)

實例 9 與 10

實例 3 之觸媒 (0.2 重量% 之 Pt 及 11.6 之 ZrO_2/WO_3 計算莫耳比例) 在低溫 220 °C 及低 LHSV 試驗。結果表示於表 2，並且顯示得到高產率之異構物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (18)

表 2

實 例	LHSV (hr ⁻¹)	轉 化 (wt.%)	n-C ₆	3-MP	2-MP	2,3-DMB	2,2-DMB	i-C ₃	n-C ₃	C ₄ -	其 他 *
9	0.4	86.4	13.6	16.8	26.5	7.8	16.7	8.0	2.8	4.8	2.9
10	0.6	83.1	16.9	20.1	31.8	9.3	11.7	3.7	0.7	2.5	3.2

* 其他為 C₇+, 環己烷 (CH), 及甲基環戊烷 (MCP)

五、發明說明 (19)

實例 11

在此實例，於 800 °C 空氣循環步驟後，鉑加入經錳酸鹽改良之氧化鋯物質。如實例 1 而製備之 72.5 重量份 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 以 21.7 份含 12.2 份 $(\text{NH}_4)_6\text{H}_6\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ 之水溶液浸漬。生成物質在 120 °C 乾燥 2 小時，然後在空氣中於 800 °C 火段燒 2 小時。冷卻至室溫後，實行第二消光濕度浸漬；此時，加入 1 份之 H_2PtCl_6 溶於 21.7 份之蒸餾水。觸媒在 120 °C 乾燥 2 小時，於流動空氣下，在 350 °C 火段燒 3 小時，然後以氫於 300 °C 還原約 2 小時。此觸媒基於觸媒總重量含 0.5 重量 % 之 pt。

實例 12

在 260 °C，3,200 kPa (450 psig)， $\text{LHSV} = 0.6 \text{ hr}^{-1}$ ，及 1.4 之 $\text{H}_2/\text{n-C}_6$ 莫耳比例，試驗實例 11 之經鉑與錳酸鹽改良之觸媒的正己烷異構化。結果示於表 3。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

A7
B7

五、發明說明 (20)

表 3

實例	觸媒	轉化 (wt.%)	n-C ₆	3-MP	2-MP	2,3-DMB	2,2-DMB	i-C ₅	n-C ₅	C ₄ -	其他*
12	實例	11	83.4	16.6	19.6	29.9	8.3	17.5	3.4	1.5	2.9
											殘量

* 其他為 C₇+, 環己烷 (CH), 及甲基環戊烷 (MCP)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (21)

實例 13

藉由在 10 M NH_4OH 溶液快速水解 Zr(O)Cl_2 ，而合成氫氧化鋯 Zr(OH)_4 。漿液然後粉碎 30 分鐘、過濾、以 DI 水清洗、真空乾燥 4 小時、及在 140 °C 乾燥 8 小時。

經錫酸鹽改良之氧化鋯藉由以偏錫酸銨 $(\text{NH}_4)_6\text{H}_6\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ 浸漬 Zr(OH)_4 而製備。生成樣品之乾燥在 120 °C 實行 2 小時，然後在 800 °C 火段燒 2 小時。物質在 pt 經使用 H_2PtCl_6 之消光濕度而加入之前，次卻至周圍溫度。含鉑觸媒在 400 °C 於流動空氣下火段燒 2 小時，然後以流動之氫於 300 °C 還原約 2 小時。此觸媒具有 11.6 之 ZrO_2/WO_3 計算莫耳比例，並且基於觸媒總重量含 0.5 重量% 之 pt。

實例 14 與 15

這些實例描述 C_6 環形烴之同時環開放與正己烷異構化在實例 13 之觸媒所得之結果。具有表 4 所示組成物之合成進料用於這些實驗。產物組成物及操作條件表示於表 5。結果顯示本發明之觸媒呈現對環開放之高活性，而維持高 C_5+ 產率，及對較高分歧鏈烷烴之高碳鏈烷烴異構化選擇性。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (22)

表 4

進料組成物

成份	wt. %
正己烷(n-C ₆)	50.0
甲基環戊烷(MCP)	14.5
環己烷(CH)	31.7
苯(BZ)	3.9

表 5

實 例	2	3
反應條件		
反應器溫度(°C)	260	288
反應器壓力(psig)	450	450
(kPa)	3,200	3,200
LHSV(hr ⁻¹)	0.54	0.54
H ₂ /C ₆ 混合物(莫耳/莫耳)	2	2
產物組成物(wt. %)		
C ₃ -	tr	0.7
i-C ₄	1.3	5.3
n-C ₄	0.4	2.0
i-C ₅	2.4	7.5
n-C ₅	0.9	3.7
2,2-DMB	9.3	11.4
2,3-DMB	6.1	6.2
2-MP	22.3	22.8
3-MP	14.7	15.3
n-C ₆	12.6	13.5
MCP	20.4	8.4
CH	6.3	2.0
BZ	0	0
C ₇ +	3.3	1.1
C ₅ +產率(wt. %)	98.3	92.0
反應物轉化(%)		
環開放	46.6	79.2
n-C ₆	74.8	73.0

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (23)

實例 16

此實例敘述水合 ZrO_2 撐體之製備。1 重量份之氯化氧鋯， $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ，溶於 10 份之 H_2O ，並且加入濃縮 NH_4OH (水性)，直到溶液 pH 為 ~ 9 。生成之漿液， $\text{Zr}(\text{OH})_4$ ，過濾及以 10 份蒸餾、去離子水清洗。固體在 130°C 風乾 16 小時。

實例 17

此實例敘述 WO_x/ZrO_2 觸媒由實例 16 所述氧化鋯撐體之製備。約 5.6 重量份得自實例 16 之乾燥產物，經消光濕度，而以 4.2 份之含 1 份偏錫酸鉍 $(\text{NH}_4)_6\text{H}_6\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ 之水溶液浸漬。生成物質在空氣乾燥，然後在空氣於 825°C 火段燒 3 小時。

實例 18

此實例敘述 $\text{Pt}/\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$ 觸媒由實例 17 所述生成產物之製備及用途。在 1 份之 8% H_2PtCl_6 溶液，加入 2.5 份之 H_2O 。此混合物然後用以藉消光濕度而浸漬 7 份得自實例 17 之乾燥產物（於 130°C ）。觸媒然後在空氣於 300°C 火段燒 2 小時。此觸媒稱為觸媒 A。在催化實驗，觸媒 A 在 300°C 及大氣壓力，以 H_2 （100 cc / 分鐘）還原 4 小時。此單元然後帶入所欲條件，而且引入己烷進料。催化數據及結果示於表 6。

實例 19

此實例敘述使用實例 16 所述之氧化鋯撐體的另一種 WO_x/ZrO_2 觸媒之製備。約 2.4 重量份得自實例 16 之乾燥產物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (24)

經消光濕度浸漬以 2.6 份之含 1 份偏錳酸鉍之水溶液。生成物質在空氣乾燥，然後在空氣於 825 °C 火段燒 3 小時。

實例 20

此實例敘述 Pt/WO_x/ZrO₂ 觸媒由實例 19 所述生成產物之製備及用途。在 1 份之 8% H₂PtCl₆ 溶液，加入 2.5 份之 H₂O。此混合物然後用以藉消光濕度而浸漬 7 份得自實例 19 之乾燥產物（於 130 °C）。觸媒然後在空氣於 300 °C 火段燒 2 小時。此觸媒稱為觸媒 B。在催化實驗，觸媒 B 在 300 °C 及大氣壓力，以 H₂（100 cc / 分鐘）還原 18 小時。此單元然後帶入所欲條件，而且引入己烷進料。催化數據及結果示於表 7。

實例 21

此實例敘述水熱處理氧化鋇摻體之製備。1 重量份得自實例 16 之過濾濕塊混合 10 份之蒸餾。去離子水，而且混合物之 pH 以濃縮 NH₄OH_(水性) 設為 ~9。此混合物回流 16 小時、乾燥、過濾、及以 10 份之水清洗。固體在 130 °C 風乾 16 小時。

實例 22

此實例敘述使用實例 21 所述之氧化鋇摻體的另一種 WO_x/ZrO₂ 觸媒之製備。約 5.6 重量份得自實例 21 之乾燥產物經消光濕度浸漬以 4.2 份之含 1 份偏錳酸鉍之水溶液。生成物質在空氣乾燥，然後在空氣於 825 °C 火段燒 3 小時。

五、發明說明 (25)

實例 2 3

此實例敘述 $\text{Pt}/\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$ 觸媒由實例 2 2 所述生成產物之製備及用途。在 1 份之 8% H_2PtCl_6 溶液，加入 2.5 份之 H_2O 。此混合物然後用以藉消光濕度而浸漬 7 份得自實例 2 2 之乾燥產物（於 130°C ）。觸媒然後在空氣於 300°C 火段燒 2 小時。此觸媒稱為觸媒 C。在催化實驗，觸媒 C 在 300°C 及大氣壓力，以 H_2 （100 cc / 分鐘）還原 4 小時。此單元然後帶入所欲條件，而且引入己烷進料。催化數據及結果示於表 8。

實例 2 4

此實例敘述使用實例 2 1 所述之氧化銻撐體的另一種 WO_x/ZrO_2 觸媒之製備。約 3.4 重量份得自實例 2 1 之乾燥產物經消光濕度浸漬以 2.6 份之含 1 份偏錫酸鉍之水溶液。生成物質在空氣乾燥，然後在空氣於 825°C 火段燒 3 小時。

實例 2 5

此實例敘述 $\text{Pt}/\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$ 觸媒由實例 2 4 所述生成產物之製備及用途。在 1 份之 8% H_2PtCl_6 溶液，加入 2.5 份之 H_2O 。此混合物然後用以藉消光濕度而浸漬 7 份得自實例 2 4 之乾燥產物（於 130°C ）。觸媒然後在空氣於 300°C 火段燒 2 小時。此觸媒稱為觸媒 D。在催化實驗，觸媒 D 在 300°C 及大氣壓力，以 H_2 （100 cc / 分鐘）還原 18 小時。此單元然後帶入所欲條件，而且引入己烷進料。催化數據及結果示於表 9。

五、發明說明 (26)

在可比擬之 H_2 還原時間，使用鹼性溶液加熱而處理之觸媒（觸媒 C 與 D）顯示，在變化之溫度，比未處理之觸媒（觸媒 A 與 B）改良之異構化 2,2-二甲基丁烷產物產率。

表 6

使用觸媒 A 之己烷異構化的催化數據

溫度，°C	230	240
壓力，psig	450	450
(kPa)	3,200	3,200
LHSV	0.6	0.6
H_2/HC	1.4/1	1.4/1
己烷轉化，wt. %	70.6	77.9
選擇性，wt. %		
C ₁ -C ₅	0.5	0.8
2,2-二甲基丁烷	7.9	11.6
2,3-二甲基丁烷	11.1	12.0
2-甲基戊烷	49.3	46.1
3-甲基戊烷	31.2	9.5
產率，wt. %		
2,2-二甲基丁烷	5.6	9.0

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (27)

表 7

使用觸媒 B 之己烷異構化的催化數據

溫度, °C	200	210	220	230
壓力, psig	450	450	450	450
(kPa)	3200	3200	3200	3200
LHSV	0.6	0.6	0.6	0.6
H ₂ /HC	1.4/1	1.4/1	1.4/1	1.4/1
己烷轉化, wt. %	80.5	82.0	82.9	84.0
選擇性, wt. %				
C ₁ -C ₅	0.4	1.2	2.0	2.8
2,2-二甲基丁烷	12.6	14.8	19.9	21.8
2,3-二甲基丁烷	13.0	12.6	11.8	11.6
2-甲基戊烷	45.8	43.6	40.4	37.8
3-甲基戊烷	28.2	27.8	25.9	23.9
產率, wt. %				
2,2-二甲基丁烷	10.1	12.1	16.5	18.4

表 8

使用觸媒 C 之己烷異構化的催化數據

溫度, °C	230	240
壓力, psig	450	450
(kPa)	3200	3200
LHSV	0.6	0.6
H ₂ /HC	1.4/1	1.4/1
己烷轉化, wt. %	80.4	81.7
選擇性, wt. %		
C ₁ -C ₅	0.5	1.4
2,2-二甲基丁烷	14.7	19.0
2,3-二甲基丁烷	12.2	11.8
2-甲基戊烷	44.1	40.9
3-甲基戊烷	28.5	26.9
產率, wt. %		
2,2-二甲基丁烷	11.9	15.5

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (28)

表 9

使用觸媒 D 之己烷異構化的催化數據

溫度, °C	200	210	220	230
壓力, psig	450	450	450	450
(kPa)	3200	3200	3200	3200
LHSV	0.6	0.6	0.6	0.6
H ₂ /HC	1.4/1	1.4/1	1.4/1	1.4/1
己烷轉化, wt. %	81.9	82.1	83.4	84.3
選擇性, wt. %				
C ₁ -C ₅	0.9	1.1	2.5	6.5
2,2-二甲基丁烷	18.3	18.1	22.5	23.4
2,3-二甲基丁烷	12.3	12.3	11.4	10.6
2-甲基戊烷	41.7	41.6	38.6	36.2
3-甲基戊烷	26.7	26.9	25.0	23.3
產率, wt. %				
2,2-二甲基丁烷	15.0	14.8	18.8	19.7

實例 26

此實例敘述另一種水熱處理 (pH~7) 氧化鋯撐體之製備。1 重量份得自實例 16 之過濾濕塊混合 10 份之蒸餾、去離子水，而且混合物攪拌回流 16 小時。混合物冷卻、過濾、及以 10 份之水清洗。固體在 130 °C 風乾 16 小時。

實例 27

此實例敘述使用實例 26 所述之氧化鋯撐體的另一種 WO_x/ZrO₂ 觸媒之製備。約 5.6 重量份得自實例 26 之乾燥產物經消光濕度浸漬以 4.2 份之含 1 份偏錳酸鉍之水溶液。生成物質在空氣乾燥，然後在空氣於 825 °C 火段燒 3 小時。

五、發明說明 (29)

實例 28

此實例敘述 $\text{Pt}/\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$ 觸媒由實例 27 所述生成產物之製備及用途。在 1 份之 8% H_2PtCl_6 溶液，加入 2.5 份之 H_2O 。此混合物然後用以藉消光濕度而浸漬 7 份得自實例 22 之乾燥產物（於 130°C ）。觸媒然後在空氣於 300°C 火段燒 2 小時。此觸媒稱為觸媒 E。在催化實驗，觸媒 E 在 300°C 及大氣壓力，以 H_2 （100 cc / 分鐘）還原 18 小時。此單元然後帶入所欲條件，而且引入己烷進料。催化數據及結果示於表 10。

在可比擬之 H_2 還原時間，使用水溶液在 pH 7-9 加熱而處理之觸媒（觸媒 C、D 與 E）顯示，在變化之溫度，比未處理之觸媒（觸媒 A 與 B）改良之異構化 2,2-二甲基丁烷產物產率。

表 10

使用觸媒 E 之己烷異構化的催化數據

溫度， $^\circ\text{C}$	200	210	220
壓力，psig	450	450	450
(kPa)	3200	3200	3200
LHSV	0.6	0.6	0.6
H_2/HC	1.4/1	1.4/1	1.4/1
己烷轉化，wt. %	77.8	84.0	83.7
選擇性，wt. %			
$\text{C}_1\text{-C}_5$	0.4	4.3	3.7
2,2-二甲基丁烷	9.9	19.7	21.4
2,3-二甲基丁烷	12.8	12.4	4.0
2-甲基戊烷	46.6	39.4	46.2
3-甲基戊烷	30.3	24.2	24.7
產率，wt. %			
2,2-二甲基丁烷	7.7	16.5	18.0

五、發明說明 (30)

實例 29

此實例敘述水合氧化鋇撐體之製備。1 重量份之氯化氧鋇， $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ，溶於 10 份之 H_2O ，並且加入濃縮 NH_4OH (水性)，直到溶液 pH 為 ~ 9 。生成之漿液， $Zr(OH)_4$ ，過濾及以 10 份蒸餾、去離子水清洗。此固體混合 10 份之蒸餾、去離子水，而且混合物之 pH 以 NH_4OH (水性) 設為 pH ~ 9 。混合物回流 16 小時、冷卻、過濾、及以 10 份之水清洗。固體在 $130^\circ C$ 風乾 16 小時。

實例 30

此實例敘述使用實例 29 所述之氧化鋇撐體的另一種 WO_x/ZrO_2 觸媒之製備。約 3.3 重量份得自實例 29 之乾燥產物，經消光濕度浸漬以 2.6 份之含 1 份偏錳酸銨之水溶液。生成物質在空氣乾燥，然後在空氣於 $825^\circ C$ 火段燒 3 小時。生成產物稱為觸媒 F。

實例 31

類似觸媒 F 而製備觸媒 G，除了使用 1.17 份之偏錳酸銨。

實例 32

類似觸媒 F 而製備觸媒 H，除了使用 1.67 份之偏錳酸銨。

實例 33-35

火段燒後，觸媒 F、G、與 H 然後經消光濕度，使用 2.5 份

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (31)

H₂O 與 1 份 8% H₂PtCl₆ 之溶液與 Pt 浸漬。觸媒封乾，然後在空氣於 300 °C 火段燒 2 小時。

實例 36 與 37

對己烷異構化試驗得自實例 33 之觸媒 F。在兩個分別之進行，在接觸進料己烷之前，在 300 °C 以 H₂ (100 cc / 分鐘) 試驗新鮮觸媒 4 與 18 小時。實驗條件與觸媒結果示於表 11。

實例 38 與 39

類似實例 36 與 37，對己烷異構化試驗得自實例 34 之觸媒 G。實驗條件與觸媒結果示於表 12。

實例 40 與 41

對己烷異構化試驗得自實例 35 之觸媒 H。在兩個分別之進行，在接觸進料己烷之前，在 300 °C 以 H₂ (100 cc / 分鐘) 試驗新鮮觸媒 4 與 72 小時。實驗條件與觸媒結果示於表 13。

對於觸媒 F、G、與 H，使用相同之觸媒，以氫處理 18 小時而非 4 小時，觀察到在定溫之增加異構化產物產率。對於觸媒 H，實行涉及 H₂ 預處理 72 小時之額外實驗。雖然在 72 小時之預處理後，仍存在己烷異構化活性仍，但是 2,2-二甲基丁烷在定溫之產率遠比 4 小時之 H₂ 預處理後所得之產率為低。

五、發明說明 (32)

表 1 1

使用觸媒 F 之己烷異構化的催化數據

	4小時			18 小時		
溫度, °C	200	220	200	210	220	230
壓力, psig	450	450	450	450	450	450
(kPa)	3200	3200	3200	3200	3200	3200
LHSV	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
H ₂ /HC	1.4/1	1.4/1	1.4/1	1.4/1	1.4/1	1.4/1
己烷轉化, wt. %	75.3	82.0	80.5	82.1	82.9	84.0
選擇性, wt. %						
C ₁ -C ₅	0.2	1.6	0.4	1.2	1.8	4.8
2,2-二甲基丁烷	8.4	16.1	12.6	14.8	19.9	21.8
2,3-二甲基丁烷	13.1	12.3	13.0	12.6	11.8	11.6
2-甲基戊烷	47.8	42.4	45.7	43.5	40.5	37.9
3-甲基戊烷	30.5	27.6	28.1	27.7	26.0	23.9
產率, wt. %						
2,2-二甲基丁烷	6.3	13.2	10.1	12.1	16.5	18.4

表 1 2

使用觸媒 G 之己烷異構化的催化數據

	4小時			18 小時		
溫度, °C	210	220	230	210	220	230
壓力, psig	450	450	450	450	450	450
(kPa)	3200	3200	3200	3200	3200	3200
LHSV	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
H ₂ /HC	1.4/1	1.4/1	1.4/1	1.4/1	1.4/1	1.4/1
己烷轉化, wt. %	81.6	82.7	83.6	82.1	83.4	84.2
選擇性, wt. %						
C ₁ -C ₅	0.4	0.9	2.5	1.1	2.5	6.5
2,2-二甲基丁烷	9.5	17.4	21.6	18.1	22.5	23.4
2,3-二甲基丁烷	12.5	12.2	11.3	12.3	11.4	10.6
2-甲基戊烷	47.4	42.2	39.3	41.6	38.6	36.2
3-甲基戊烷	30.2	27.3	25.4	26.9	25.0	23.3
產率, wt. %						
2,2-二甲基丁烷	6.8	14.2	17.9	14.8	18.8	19.7

五、發明說明 (33)

表 1 3

使用觸媒 H 己烷異構化的催化數據

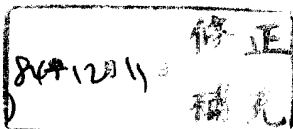
	4小時		72 小時	
溫度, °C	200	220	200	220
壓力, psig	450	450	450	450
(kPa)	3200	3200	3200	3200
LHSV	0.6	0.6	0.6	0.6
H ₂ /HC	1.4/1	1.4/1	1.4/1	1.4/1
己烷轉化, wt. %	79.8	84.5	48.9	76.7
選擇性, wt. %				
C ₁ -C ₅	0.5	3.1	0.0	0.4
2,2-二甲基丁烷	14.5	25.1	2.6	10.9
2,3-二甲基丁烷	21.0	11.3	11.1	12.7
2-甲基戊烷	36.6	37.3	52.9	46.1
3-甲基戊烷	27.4	23.3	33.4	29.9
產率, wt. %				
2,2-二甲基丁烷	11.6	21.3	1.3	8.44

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線



四、中文發明摘要(發明之名稱：

改良固態氧化之觸媒及其製法)

一種改良之固態氧化物觸媒，包含(i)以VIB族金屬之含氧陰離子改良IVB族金屬氧化物而形成之酸性固態產物，及(ii)沈積於該固態產物上之VIII族金屬之氫化／去氫成份，以及包含2至100之 XO_2/YO_3 的計算莫耳比例，其中X為該IVB族金屬，而Y為該VIB族金屬，並且該氫化／去氫成份佔觸媒總重量之0.001重量%至5重量%。

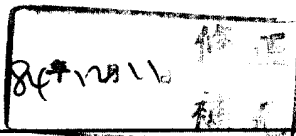
一種製備根據申請專利範圍第1項之觸媒之方法，包含以下步驟：

英文發明摘要(發明之名稱："MODIFIED SOLID OXIDE CATALYST AND)
PROCESS FOR PRODUCING SAME")

A modified solid oxide catalyst comprising (i) an acidic solid product formed by modifying a Group IVB metal oxide with an oxyanion of a Group VIB metal and (ii) a Group VIII metal hydrogenation/dehydrogenation component deposited on said solid product, and comprising a calculated mole ratio of XO_2/YO_3 , where X is said Group IVB metal and Y is said Group VIB metal, of from 2 to 100 and from 0.001 wt% to 5 wt% of said hydrogenation/dehydrogenation component, based upon the total weight of the catalyst.

A process for producing the catalyst of claim 1 comprising the steps of:

(a) contacting the hydroxide or hydrated oxide of a Group IVB metal with an aqueous solution comprising a source of an oxyanion of a Group VIB metal to form an acidic solid product comprising oxygen, Group IVB metal and Group VIB metal;



四、中文發明摘要(發明之名稱:)

- (a) 令IVB族金屬之氫氧化物或水合氧化物與包含VIB族金屬之含氧陰離子來源的水溶液接觸，以形成含氧、IVB族金屬、與VIB族金屬之酸性固態產物；
- (b) 500- 900°C溫度下煅燒步驟(a)之固態產物；及
- (c) 步驟(b)之前或之後，結合VIII族金屬之氫化／去氫成份與步驟(a)之產物。

英文發明摘要(發明之名稱:)

- (b) calcining the solid product of step (a) at a temperature of 500-900°C; and
- (c) before or after step (b), combining a Group VIII metal hydrogenation/dehydrogenation component with the product of step (a).

六、申請專利範圍

1. 一種改良之固態氧化物觸媒，包含(i)以VIB族金屬之含氧陰離子改良IVB族金屬氧化物而形成之酸性固態產物，及(ii)沈積於該固態產物上之VIII族金屬之氫化／去氫成份，以及包含2至100之 XO_2/YO_3 的計算莫耳比例，其中X為該IVB族金屬，而Y為該VIB族金屬，並且該氫化／去氫成份佔觸媒總重量之0.001重量%至5重量%。
2. 根據申請專利範圍第1項之觸媒，其中該莫耳比例為4至30，並且該氫化／去氫成份包含佔觸媒總重之0.1重量%至2重量%。
3. 根據申請專利範圍第1或2項之觸媒，其中該氫化／去氫成份包含鉑。
4. 根據申請專利範圍第1項之觸媒，其中該IVB族金屬氧化物包含氧化鋯或二氧化鈦。
5. 根據申請專利範圍第1項之觸媒，其中該VIB族金屬之含氧陰離子為鉬或鎢之含氧陰離子。
6. 根據申請專利範圍第5項之觸媒，其中該VIB族金屬之含氧陰離子來源選自偏鎢酸銨、偏鉬酸銨、氯化鎢、氯化鉬、羰基鎢、羰基鉬、鎢酸、鎢酸鈉與鉬酸鈉。
7. 一種製備根據申請專利範圍第1項之觸媒之方法，包含以下步驟：
 - (a) 令IVB族金屬之氫氧化物或水合氧化物與包含VIB族金屬之含氧陰離子來源的水溶液接觸，以

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

形成含氧、IVB族金屬、與VIB族金屬之酸性固態產物；

(b) 500- 900°C 溫度下煅燒步驟(a)之固態產物；及

(c) 步驟(b)之前或之後，結合VIII族金屬之氫化／去氫成份與步驟(a)之產物。

8. 根據申請專利範圍第7項之方法，其中步驟(a)之固態產物在步驟(b)之前，於500至900°C之溫度下煅燒。

9. 根據申請專利範圍第7項之方法，其中該VIB族金屬在步驟(b)之前被施以水熱處理。

10. 根據申請專利範圍第9項之方法，其中水熱處理包括在至少80°C之溫度，至少7之pH下，以水或氫氧化物水溶液接觸水合氧化物。

11. 根據申請專利範圍第7項之方法，其中IVB族金屬之氫氧化物或水合氧化物，在步驟(a)之前，於100至400°C溫度下煅燒。

12. 根據申請專利範圍第1項之觸媒，係用于C₄至C₈鏈烷烴進料之異構作用中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線