

五、發明說明 (1)

本發明係關於自 α - 烯烴類和飽和烴除去一氧化碳之方法，使該 α - 烯烴類和飽和烴適用於齊格勒-納塔 (Ziegler-Natta) 聚合法。具體言之，本發明製法可有利使用於精製熱裂法所得 C_{2-4} α - 烯烴，構成該 α - 烯烴的主要生產來源。

已知礦油熱裂所得 α - 烯烴，即使經複雜分離和精煉處理後，仍含有少量雜質，大部份含有一氧化碳，對齊格勒-納塔觸媒，尤其是高產率觸媒，通常含有承載於氯化鎂上的鹵化鈦鹵化物，以及烷基鋁化合物做為共觸媒，有致命效應。

上述 α - 烯烴中通常存在的一氧化碳量，在 0.5 - 10 ppm 範圍 (莫耳 ppm，下同此)，在此水平時，齊格勒-納塔觸媒的效率會大降。另一方面，利用簡單蒸餾，不易進一步降低 C_{2-4} α - 烯烴內之上述一氧化碳濃度，因該 α - 烯烴濃度低。尤其是，當一氧化碳的濃度低於或等於 2 ppm 時，即使從經濟觀點言，蒸餾也變成顯著的負擔。

聚合製程中因一氧化碳存在引起經濟損失，當一氧化碳濃度像經常那樣在上述範圍內波動時，會更加惡化，因而造成聚合物在聚合反應器排出口，發生類似的產率波動，逼得要採取連續而成本高昂的操作，以調節觸媒進料系統，而始終得不到正面結果。此舉證明將 α - 烯烴內的一氧化碳濃度降到 0.03 ppm 以下水準是多麼重要，使對齊格勒-納塔觸媒行為的影響可以略而不計。

迄今用來降低礦油精煉 (包含熱裂) 所得 α - 烯烴內

~ 1 ~

(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)

該一氧化碳含量之方法，包含使用若干過渡金屬化合物，尤其是銅化合物，呈水溶液型或分散於惰性固體載體（諸如氧化鋁或氧化矽）內，與一氧化碳形成錯合物。

例如，按照美國專利 3014973 號，要精製的 α - 烯烴，尤其是乙烯和丙烯，是吸收於銅銨水溶液內，隨後經選擇性吸收，與一氧化碳分離，一氧化碳則保留與銅化合物錯合。

為進一步降低一氧化碳含量，可對 α - 烯烴額外處理，令其與鹼金屬氫氧化物在高於 170 °C 的溫度接觸。

由美國專利 3014973 號並未顯示使用上述製程，可將一氧化碳濃度降至 0.03 ppm 以下。然而，上述製法複雜又耗費高，精製的烯烴還需另外液化步驟，此為丙烯和 1 - 丁烯情況常見者，要以液態單體進行聚合。

本發明自 α - 烯烴類和飽和烴除去一氧化碳之方法，包括令含有一氧化碳的 α - 烯烴類或飽和烴，在 0° 至 150 °C 溫度範圍，最好是 20° 至 95 °C，與包括下列之混合物和 / 或反應生成物的觸媒系統接觸：

(A) 選自包含 Cu, Fe, Ni, Co, Pt 和 Pd 的一種或多種金屬氧化物；和

(B) 選自包含周期表 VB, VB 或 VIB 族金屬之一種或多種金屬氧化物。

本發明方法可供自 α - 烯烴類除去一氧化碳，得以在低溫，以特別簡單而有效的方式操作，並維持 α - 烯烴類，尤其是丙烯和 1 - 丁烯於液態。

~ 2 ~

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

206241

五、發明說明 (3)

然而，同樣方法亦可用於自 α - 烯烴類聚合中做為稀釋劑存在的飽和烴，除去一氧化碳。以 α - 烯烴類而言，在輕飽和烴，特別是 C_{2-4} 情況下，一氧化碳存在的問題尤其嚴重，因其沸點低，利用蒸餾除去一氧化碳有困難。

如前所述，本發明方法可以降低 α - 烯烴類和飽和烴內的一氧化碳含量，直至濃度在 0.03 ppm 以下，尤其是濃度到 0.02 ppm 以下。

以丙烯、1 - 丁烯和容易液化的飽和烴而言，最好在液態進行操作。

雖然並非意味操作機制僅限於本發明，但已發現上述觸媒系統，包含 (A) + (B) 的混合物和 / 或反應生成物，為氧化觸媒系統，所以，可將 α - 烯烴或飽和烴內存在的一氧化碳，轉化成二氧化碳。

二氧化碳會影響齊格勒 - 納塔觸媒活性的上限，較一氧化碳為高，通常高於 5 ppm，即以本發明方法精製的 α - 烯烴類和飽和烴中，取代一氧化碳的二氧化碳量在 5 ppm 以下時，通常不會引起聚合問題。

所以，本發明方法最佳使用的一氧化碳初期濃度水平，係低於或等於約 5 ppm，尤其是 0.5 - 5 ppm。

必要時， α - 烯烴類和飽和烴內二氧化碳含量，按照技術報告，可藉與鹼金屬氫氧化物，特別是 Na 或 K，視需需承載於惰性載體上，諸如碳酸鈣或活性炭，加以接觸而降低。例如，可令 α - 烯烴類或飽和烴流過含有上述氫氧化物呈固體狀態的固定床，並加以均勻分配；以此方式，

五、發明說明 (4)

二氧化碳是固定成碳酸鹽。

在本發明方法所用觸媒系統中，特佳者為成份(A)，包括氧化銅(CuO)或以此製成；對成份(B)而言，較佳觸媒系統是該成份包括選自包含V, Nb, Cr, Mo, W之金屬氧化物，或以此製成。特佳的成份(B)是氧化鉻(Cr₂O₃)。

視製造方法而定，觸媒系統亦可包括氧化物(A)和(B)的反應生成物。例如，由CuO和Cr₂O₃所得觸媒系統，可包括CuCr₂O₄或以此製成。

本發明所用觸媒系統中，一般有成份(A)和(B)存在，呈混合物或反應生成物型式，(A)：(B)莫耳比在1:10至10:1範圍，以1:2至5:1為佳。特佳的觸媒系統包括CuO和Cr₂O₃，就此和/或呈CuCr₂O₄，比例如上。

本發明方法所用觸媒系統，亦可承載於惰性載體上，諸如氧化矽、氧化鋁、矽藻土和活性炭。

上述觸媒系統的製法，主要視所需化學組成份和形態而異。

舉例而言，其操作可將(A)和(B)氧化物混合，共同軋製，或將個別金屬的各種化合物之混合物加以熱分解，即可藉該熱分解轉化成氧化物。

可利用熱分解轉變成氧化物的化合物，一般係選自有機和無機酸鹽，諸如醇化物、硝酸鹽或碳酸鹽。該鹽亦可以在適當溶劑(最好是水)內之溶液型使用，以供飽浸上述惰性載體，利用溶劑蒸發和隨後熱分解，而得承載的觸媒系統。熱分解宜在空氣或氧存在下，通常在150°至800

五、發明說明 (5)

℃ 溫度加熱，而妥當進行。

上述觸媒系統有些通常以還原狀態使用於各種有機合成，即經氫處理後，呈加氫—脫氫或水合觸媒，故在商業上可行。

和上述經氫處理後的應用方法相反的是，在本發明方法中，上述觸媒系統就原使用，亦可以空氣或氧氣在 80° 至 500 °C 溫度範圍，處理 1 至 100 小時後使用。

本發明方法可有利使用的市售觸媒系統，有例如 Engelhard 產製的 Cu-0203T 和 Cu-1230E 型。觸媒 Cu 0203T 含 CuO 和 Cr₂O₃ 量，分別等於 79 % 和 17 % 重量。觸媒 Cu 1230E 含 CuO 和 Cr₂O₃ 量，分別等於 30 % 和 31 %，承載於氧化鋁上。感信其中一部份氧化物是呈 CuCr₂O₄ 型。

含一氧化碳的 α-烯烴和飽和烴，最好在液態與包括 (A) + (B) 混合物和 / 或反應生成物的觸媒系統接觸。

一般使用的操作壓力，必須相對應於使用的製法溫度，維持 α-烯烴或飽和烴於液態。例如，以丙烯或 1-丁烯而言，操作壓力常在 1 至 200 大氣壓力範圍，以 2 至 50 大氣壓力為佳。

若聚合不必將 α-烯烴或飽和烴液化，則 α-烯烴或飽和烴即可與觸媒系統在氣態接觸。在此情況下，最好在 20 至 100 大氣壓力的範圍操作。

按照本發明方法，上述觸媒系統一般是以置於固定或攪動床上的分散粒型使用。顆粒的平均直徑最佳範圍自 500 至 10,000 μm。

206241

五、發明說明(6)

要精製的 α -烯烴類或飽和烴，在上述觸媒床上流過，空間速度一般在2至20 h⁻¹範圍。操作一般為連續式，持續10至500小時，以40至250小時為佳。該時期相當於觸媒系統的壽命，即觸媒系統可維持一氧化碳除去效率在滿意程度的時期，主要視所用觸媒系統的化學組成份、物理和形態結構，使用條件，以及所要精製的 α -烯烴和飽和烴內存在之一氧化碳和其他雜質含量而定。

在上述條件下操作可除去一氧化碳量，等於每100公斤觸媒系統大約1公斤CO，因此精製的液體丙烯，含1-3 ppm 一氧化碳。

本發明方法的另一優點是，前述觸媒系統可以再生和再用。

再生是將觸媒系統在空氣或氧氣內加熱至80°-500°C，最好是150°-200°C，經1-100小時，最好是4-30小時為之。

以下實施例用以說明，而非限制本發明。

在所有實施例中，CO和CO₂的濃度是以氣體層析法測定。

對照例 1

為證明觸媒系統在自液體丙烯除去一氧化碳時的效率，使用下法，在高濃度一氧化碳進行試驗。

在裝設攪拌器和矽光油加熱裝置的1.8公升不銹鋼壓熱器內，於氮氛圍下，引進事先以空氣流在170°C處理過4小時的50克 Engelhard Cu 1230E/16-3F 觸媒。添加 676 克

五、發明說明 (7)

液體丙烯，含 1500 ppm 一氧化碳和約 2 ppm CO₂。

壓熱器在攪拌下，於 44 °C 保持 6.5 小時，於 31 °C 維持 15.5 小時，然後，就液體丙烯取樣。對該樣品進行氣體層析，顯示 CO 和 CO₂ 含量分別為 660 ppm 和 816 ppm，證明 CO 已大量轉移成 CO₂。

對照例 2

重複對照例 1，惟所用丙烯的 CO 含量等於 1800 ppm，CO₂ 約 2 ppm，壓熱器在 42° - 47 °C 溫度範圍維持 21 小時。最後 CO 含量為 640 ppm，又表示 CO 已大量轉移成 CO₂。

對照例 3 (比較例)

重複對照例 1，惟所用丙烯的 CO 含量等於 1300 ppm，CO₂ 約 2 ppm，加 50 克 Engelhard B 038A-006-06-T 1/8 觸媒，同時維持壓熱器在 45 °C 經 31 小時。

上述觸媒基本上由承載於氧化矽上的 CuO 製成。

最後 CO 含量為 1200 ppm，表示單純基於氧化銅的觸媒，在自液體丙烯除去一氧化碳方面，沒有效果。

實施例 4

使用對照例 1 所用同樣觸媒，於一連串三次試驗液體丙烯的精製，含有「聚合級」工業生產丙烯常見範圍內的 CO 量。

所用裝置包括 20 公升不銹鋼容器，以供加料液體丙烯，該容器裝有進料管，用以引進丙烯、CO 和氮（為維持液體丙烯一定進料壓力所必須）。

~ 7 ~

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (8)

容器底部為取樣設備，以供分析初期 CO 含量，以及欲精製丙烯的排放管。該排放管係經水 / 蒸汽預熱器連接於精製器下部。預熱器為不銹鋼圓筒製成，內徑 50 mm，高 500 mm，兩端設有圓盤和濾網，以防觸媒漏出。圓筒利用外夾套內循環的水 / 蒸汽，加熱至所需溫度。自底部進入的丙烯，與觸媒接觸至所需長度的時間，精製後自圓筒頂部出去；排放之前，取樣設備容許正規除去樣品，以供分析最後 CO 含量。

所有試驗均使用 659 克觸媒。主要操作參變數，以及 CO 最初和最後濃度，如表 1 所示。

實施例 5

使用實施例 4 同樣裝置，所有實驗中均採用 325 克 Engelhard Cu-0203T 1/8" 觸媒，進行三次液體丙烯精製試驗。

主要操作參變數，以及 CO 最初和最後濃度，如表 1 所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝訂線

表 1

實施例 4

試驗次	T (°C)	P (atm)	時間 (小時)	C ₃ (1/hr)	CO ¹ (ppm)	CO ² (ppm)	滯留時間	LHSV (hr ⁻¹)
1	44	20	15	1.6	1.16	< 0.03	26	2.3
2	44	20	58	4	3.6	< 0.03	10.5	5.7
3	44	20	62.5	4	2.3	< 0.03	7.5	8

實施例 5

試驗次	T (°C)	P (atm)	時間 (小時)	C ₃ (1/hr)	CO ¹ (ppm)	CO ² (ppm)	滯留時間	LHSV (hr ⁻¹)
1	45	19	18	0.78	3.21	0.006	13.46	4.457
2	45	19	24.5	0.79	1.81	0.025	13.29	4.514
3	45	19	42	0.84	3.82	0.02	12.5	4.800

表 1 註 :

- P = 進料壓力
- C₃ = 加料之丙烯
- CO¹ = CO 最初濃度
- CO² = CO 最後濃度
- LHSV = 空間速度

五、發明說明 (9)

206241

A 6
B 6

206241

82年3月24日修正

申請日期	81.10.8
案號	81107991
類別	C08F 2/00

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明
專利說明書

發明 專利說明書	
一、發明 名稱	中文 自丙烯除去一氧化碳之方法 英文 PROCESS FOR THE REMOVAL OF CARBON MONOXIDE FROM PROPYLENE
二、發明 人	姓名 (1)費拉米尼 FLAMMINI, Roberto (2)佩卓西尼 PATRONCINI, Giovanni 籍貫 (國籍) 義大利 住、居所 (1)義大利費拉拉市皮札爾街5號 (2)義大利費拉拉市費拉里拉街16號
三、申請人	姓名 (名稱) 美商·希蒙特公司 Himont Incorporated 籍貫 (國籍) 美國 住、居所 (事務所) 美國德拉威州維明頓市中央維爾路2801號 代表人 姓名 亞泊拜

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

206241

A5
B5

四、中文發明摘要(發明之名稱：自丙烯除去一氧化碳之方法)

α -烯烴類和飽和烴，尤指 α -烯烴類和C₂₋₄飽和烴內所含一氧化碳之除去方法，係利用該 α -烯烴類和飽和烴在0°至150°C溫度範圍，與包括下列混合物和/或反應生成物之觸媒系統接觸：

(A) 選自包含Cu, Fe, Ni, Co, Pt, Pd之一種或多種金屬氧化物；和

(B) 選自包含周期表VB, VB或VIB族金屬之一種或多種金屬氧化物；

因而將一氧化碳含量降至0.03 ppm以下數值。

英文發明摘要(發明之名稱：PROCESS FOR THE REMOVAL OF CARBON MONOXIDE FROM PROPYLENE)

The carbon monoxide contained in α -olefins and saturated hydrocarbons, in particular α -olefins and C₂₋₄ saturated hydrocarbons, is removed, by contacting such α -olefins and saturated hydrocarbons, at a temperature ranging from 0° to 150°C, with a catalyst system comprising a mixture and/or the reaction product of:

A) one or more oxides of metals selected from the group consisting of Cu, Fe, Ni, Co, Pt, Pd; and

B) one or more oxides of metals selected from the group consisting of metals of groups V B, VI B, or VII B of the Periodic Table;

thus reducing the content of carbon monoxide to values lower than 0.03 ppm.

附註：本案已向 義大利 國(地區) 申請專利，申請日期：1991年10月8日

案號：MI 91A 002666

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

1. 一種自丙烯除去一氧化碳之方法，包括令含有該一氧化碳之該丙烯，在 0°C 至 150°C 溫度範圍，與包括下列混合物或反應生成物或二者之觸媒系統接觸：

(A) 選自包含 Cu, Fe, Ni, Co, Pt, Pd 之一種或多種金屬氧化物；以及

(B) 選自包含周期表 VB, VB 或 VIB 族金屬之一種或多種金屬氧化物者。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該觸媒系統具有 (A) : (B) 莫耳比為 1:10 至 10:1 者。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該觸媒系統的成份 (A) 包括 CuO 或以此製成，而成份 (B) 包括選自包含 V, Nb, Cr, Mo 和 W 之金屬氧化物或以此製成者。

4. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中，該觸媒系統之成份 (B) 係包括 Cr_2O_3 或以此製成者。

5. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中，該觸媒系統含 CuCr_2O_4 者。

6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該觸媒系統是在 $80^{\circ} - 500^{\circ}\text{C}$ 空氣或氧氣流內預熱 1 - 100 小時者。

7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，要精製之該丙烯含 0.05 - 5 ppm 莫耳一氧化碳者。

8. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，丙烯係在液體狀態與該觸媒系統接觸者。