



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I537244 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 06 月 11 日

(21)申請案號：099122490 (22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 07 月 08 日

(51)Int. Cl. : C07C5/25 (2006.01) B01J21/10 (2006.01)
 C07C11/08 (2006.01) C07C6/04 (2006.01)
 C07C11/06 (2006.01)

(30)優先權：2009/07/21 美國 12/506,615

(71)申請人：魯瑪斯科技股份有限公司(美國) LUMMUS TECHNOLOGY INC. (US)
 美國

(72)發明人：瑞瑪夏德倫 巴拉 RAMACHANDRAN, BALA (US)；崔守權 CHOI, SUKWON
 (KR)；札特塞德 羅伯特 J GARTSIDE, ROBERT J. (US)；格林 馬文 I GREENE,
 MARVIN I. (US)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

(56)參考文獻：
 US 6358482B1 US 2008/0312481A1

審查人員：陳依微

申請專利範圍項數：27 項 圖式數：5 共 48 頁

(54)名稱

用於乙烯及 2-丁烯之複分解以及／或雙鍵異構化之催化劑

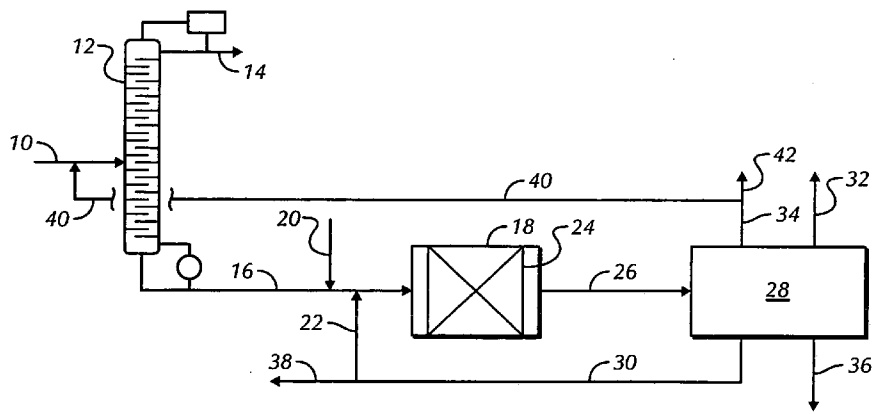
CATALYST FOR METATHESIS OF ETHYLENE AND 2-BUTENE AND/OR DOUBLE BOND
 ISOMERIZATION

(57)摘要

本發明揭示一種用於烯烴之雙鍵異構化的方法。該方法可包括使用含活化鹼金屬氧化物異構化催化劑之固定床接觸一含烯烴之流體物料流以將該烯烴之至少一部份轉化成其異構物。與習知催化劑比較，文中揭示之異構化催化劑可具有減少的逐循環(cycle to cycle)去活化作用，因此在完全催化劑生命週期內可維持較高活性。

A process for the double-bond isomerization of olefins is disclosed. The process may include contacting a fluid stream comprising olefins with a fixed bed comprising an activated basic metal oxide isomerization catalyst to convert at least a portion of the olefin to its isomer. The isomerization catalysts disclosed herein may have a reduced cycle to cycle deactivation as compared to conventional catalysts, thus maintaining higher activity over the complete catalyst life cycle.

指定代表圖：



第 3 圖

符號簡單說明：

10、14、16、20、

22、26、30、32、

34、36、38、40、

42 . . . 流動線路

12 . . . 分離器

18 . . . 複分解反應器

24 . . . 複分解催化劑及異構化反應催化劑床

28 . . . 分離系統

發明專利說明書

公告本

(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：99122490

C01C 7/5 (2006.01)

※申請日：99.7.8

※IPC 分類：B01J 2/0 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C01C 7/8 (2006.01)

用於乙烯及2-丁烯之複分解以及/或雙鍵異構化之催化劑

C01C 8/4 (2006.01)

CATALYST FOR METATHESIS OF ETHYLENE AND 2-BUTENE AND/OR
DOUBLE BOND ISOMERIZATION

C01C 7/6 (2006.01)

二、中文發明摘要：

本發明揭示一種用於烯烴之雙鍵異構化的方法。該方法可包括使用含活化鹼金屬氧化物異構化催化劑之固定床接觸一含烯烴之流體物料流以將該烯烴之至少一部份轉化成其異構物。與習知催化劑比較，文中揭示之異構化催化劑可具有減少的逐循環(cycle to cycle)去活化作用，因此在完全催化劑生命週期內可維持較高活性。

三、英文發明摘要：

A process for the double-bond isomerization of olefins is disclosed. The process may include contacting a fluid stream comprising olefins with a fixed bed comprising an activated basic metal oxide isomerization catalyst to convert at least a portion of the olefin to its isomer. The isomerization catalysts disclosed herein may have a reduced cycle to cycle deactivation as compared to conventional catalysts, thus maintaining higher activity over the complete catalyst life cycle.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(3)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

10、14、16、20、22、26、30、32、34、36、38、40、42...流動線路

12...分離器

18...複分解反應器

24...複分解催化劑及異構化反應催化劑床

28...分離系統

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

發明領域

文中揭示之實施例一般而言係有關於得自主要用於經由複分解而使C₄烯烴轉化成丙烯烴之裂解方法(諸如蒸氣或流體催化裂解)之C₃至C₆烴餾份的加工。更特定地，文中揭示之實施例係有關於用於乙烯烴及2-丁烯之複分解及/或根據平衡作用使1-丁烯轉化成2-丁烯之異構化作用或2-丁烯轉化成1-丁烯之異構化作用的催化劑。

【先前技術】

發明背景

在，諸如美國專利第7,223,895號中所闡明之典型烯烴工廠中，先後有用於移除甲烷及氫之輕餾份(front-end)去甲烷塔、及用於移除乙烷、乙烯及C₂乙炔之去乙烷塔。得自本去乙烷塔之塔底產物係由碳數範圍自C₃至C₆之化合物的混合物組成。典型上本混合物可藉分餾而分離成不同碳數化合物。

移除呈產物形式之該C₃餾份(主要為丙烯)且其最後係用於製備聚丙烯或用於，諸如環氧丙烷、異丙苯或丙烯腈之化學合成。必須藉分餾或氫化而移除甲基乙炔及丙二烯(MAPD)雜質。較佳進行氫化反應，因為這些高不飽和性C₃化合物最後會形成丙烯，藉以增加產率。

可以使用許多方法處理由C₄乙炔、丁二烯、異-及正丁烯、以及異-及正丁烷所組成之C₄餾份。典型的蒸氣裂解器

C₄餾份含有以重量%表示之以下組份：

表1.典型的C₄餾份及重量%

C ₄ 乙炔	微量
丁二烯	33%
1-丁烯	15%
2-丁烯	9%
異丁烯	30%
異-及正丁烷	13%

典型上，首先移除丁二烯及C₄乙炔。該移除步驟可藉氫化或萃取而完成。若使用萃取，殘留的1-丁烯及2-丁烯基本上仍然維持與該最初進料之1-丁烯及2-丁烯相同的比率。若使用氫化，得自丁二烯氫化反應之初產物為1-丁烯。其後，在相同反應系統內發生氫異構化反應，因此將該1-丁烯轉變成2-丁烯。本反應之程度取決於該氫化系統內之催化劑及反應條件。然而，通常的做法是限制該氫異構化程度以避免“過度氫化”及自丁烯產生丁烷。就下游操作而言，其代表丁烯進料之損失。殘留在該混合物內之丁烯由正烯烴(1-丁烯、2-丁烯)及異-烯烴(異丁烯)組成。該混合物內之C₄餾份由得自原有原料及在該等氫化步驟內所製成的異-及正-丁烷以及任何少量之未經轉化或未經回收的丁二烯所組成。

該等丁烯具有許多用途，且在許多方法中，在一特定分子內較佳進行雙鍵之異構化反應。雙鍵異構化反應為在不會改變一分子的結構下，在該分子內之雙鍵位置的移動。其不同於其中結構會改變(最典型代表異構形式與正形式間之互換)之架構異構化反應。架構異構化反應係藉完全

不同於雙鍵異構化反應之機制而進行。典型上使用經促進之酸性催化劑以進行架構異構化反應。

雙鍵異構化反應為一種受平衡限制之反應。就1-丁烯與2-丁烯(順式及反式)間之平衡而言，於較低溫度下，有利於丙烯烴(2-丁烯)。以純丁烯-1或純丁烯-2或其等之混合物開始，該反應會朝丁烯-2至丁烯-1的平衡比移動。有兩主要反應路線。其中之一者為其中該反應典型上係於較低溫度在氫存在下，在貴重金屬催化劑上進行，而另一者為其中該反應通常於較高溫度下在鹼性金屬氧化物催化劑上進行且未使用氫的非氫異構化反應。

雙鍵氫異構化反應可在氫化反應器內進行。該氫異構化反應使用貴重金屬催化劑(諸如Pt或Pd)載少量氫且於一般溫度下進行，而後者不使用氫且典型上於較高溫度下使用鹼性金屬氧化物催化劑。通常於一般溫度下進行雙鍵氫異構化反應以使該內烯烴(例如不同於1-丁烯之2-丁烯)增至最多，因為於較低溫度下，熱力學平衡有利於該內烯烴。就下游製程而言，當有需要製造內烯烴時，本技術通常較佳。使2-丁烯進行加乙烯分解反應以製造丙烯的方法為此種反應。該加乙烯分解反應(複分解)為2-丁烯+乙烯→兩個丙烯。典型上使用混合型正丁烯(1-及2-丁烯)作為用於複分解反應之進料且該複分解反應之上游係使用氫異構化反應以使進料中之2-丁烯增至最大。

然而，亦可不需要在獨立異構化反應器內使用氫或併用複分解的情況下獨立進行雙鍵異構化反應且典型上於較

高溫度下使用鹼金屬氧化物催化劑。雖然內烯烴仍然是該混合物內之主要正丁烯，但是由於溫度增加，該藉平衡而形成之 α 烯烴(1-丁烯)亦會增加。在氫不存在下使用該鹼金屬氧化物催化劑可排除起因於氫異構化系統之藉氫化反應而產生烷烴之作用。

2-丁烯之加乙烯分解反應(複分解)係於高溫(例如300°C)下在複分解催化劑上進行。然而，在本複分解反應中僅2-丁烯沈澱。1-丁烯與乙烯之複分解反應被認為是一種非生產性反應，因為本複分解反應之產物基本上與該等反應物相同。因此，最好同時在複分解期間盡量將該1-丁烯轉化成2-丁烯以因此使丙烯之產生增至最大。在這些條件下，係使用非氫異構化反應且典型上使該鹼金屬氧化物異構化反應催化劑與複分解催化劑物理性混合以同時進行這兩種反應。

習知具有異構化反應之複分解包括如上述使混合型正丁烯(1-丁烯及2-丁烯)與乙烯反應以產生丙烯。這些反應係在第VIA或VIIA族金屬氧化物複分解催化劑(其係與鹼金屬氧化物異構化反應催化劑一起經承載或未經承載)存在下進行。用於複分解之典型催化劑為承載於氧化矽上之氧化鎢或承載於氧化鋁上之氧化銻。適於烯烴之複分解的催化劑實例描述在，例如美國專利第6,683,019號中。

然而，通常在該複分解反應器內使用雙鍵異構化反應催化劑以使1-丁烯轉化成2-丁烯並持續進行反應。典型的雙鍵異構化反應催化劑包括經承載或未經承載之鹼金屬氧化

物(第IIA族)。氫異構化反應特別不佳，因為於該反應之高溫下，所需要的氫會使該等烯烴反應物之部份餾份飽和而轉化成烷烴，因此減少該產物之產率。例如美國專利第6,875,901號揭示一種使用鹼金屬氧化物催化劑(諸如高純度氧化鎂催化劑，其可以呈粉末、小粒、擠出物等形式)使烯烴進行異構化反應的方法。氧化鎂及氧化鈣為可以與該複分解催化劑物理性混合的此等雙鍵異構化反應催化劑之實例。就異丁烯轉化成正丁烯之架構異構化反應而言，並不存在等效之輔催化劑。就兼使用複分解催化劑及共混合型雙鍵異構化反應催化劑之習知複分解系統而言，必須將丁二烯移除至小於500ppm之含量以避免該雙鍵異構化反應催化劑之快速堵塞。該複分解催化劑本身可耐受至高10,000ppm之丁二烯含量。

在該複分解反應步驟進行前，典型上自該進料移除異丁烯。該異丁烯與乙烯之反應不具生產性且在過量乙烯存在下，複分解反應本身及/或其它C₄化合物會受到限制。不具生產性的反應基本上會佔有催化劑部位但不產生產物。若使其仍維持在送至複分解單元之進料內，本非反應性物種之濃度會增加，因此造成容量的限制。對於異丁烯移除之取捨包括使其與甲醇反應以產生甲基第三丁基醚(MTBE)或藉分餾而自該等丁烯移除異丁烯。美國專利第6,358,482號揭示在複分解進行前，自C₄混合物移除異丁烯。本方案進一步在美國專利第6,075,173及第5,898,091號中有表示。美國專利第6,580,009號揭示一種用於自有限的乙烯餾份製

造丙烯及己烯的方法。就自0.05至0.60之乙烯對丁烯(以正-丁烯表示)的莫耳比而言，係使用萃剩物(raffinate)II物料流作為該C₄進料。萃剩物II物料流之定義為異丁烯移除後之物料流。如美國專利第5,087,780所述，亦可藉使用合併式催化蒸餾氫異構化反應去異丁烯塔系統將該1-丁烯異構化以形成2-丁烯而以高效率移除該異丁烯並兼回收正-丁烯來完成異丁烯自該C₄物料流之移除。

高溫雙鍵異構化反應催化劑亦可單獨用於雙鍵異構化反應，但是在複分解催化劑及/或乙烯存在下不能使用。例如1-丁烯為用於製造某些等級之聚乙烯的貴重共單體。如USP 6,875,901中所述，可經由2-丁烯之異構化反應並配合分餾而製成1-丁烯。而且如USP 6,727,396中所述，此種異構化反應催化劑可用於使內己烯異構物(2-及3-己烯)轉化成1-己烯之異構化反應。1-己烯亦為用於聚乙烯之貴重共單體。在本情況下，該複分解係在1-丁烯與其本身(1-丁烯+1-丁烯→乙烯+3-己烯)之間進行。本反應使用如上文所述之類似複分解催化劑，但精確地說，送至該複分解步驟之進料必須是高濃度1-丁烯。如USP 6,875,901所述，使用該鹼金屬氧化物異構化反應催化劑以產生高濃度1-丁烯之物料流。特定地使該1-丁烯僅進行複分解以避免在該步驟內發生異構化功能。然後使所形成3-己烯接受一各別的高溫(非氫異構化雙鍵異構化步驟)。此異構化反應之優點為就該 α 烯烴而言，於較高溫度下可獲得有利的平衡且不存在將烯烴氫化成烷烴之氫。

該等複分解催化劑及雙鍵異構化反應催化劑對毒物很敏感。毒物包括水、CO₂、含氧化合物(諸如MTBE)、硫化物、氮化合物、及重金屬。通常的做法是使用該複分解反應系統之上游保護床以確保這些毒物之移除。只要該等毒物經移除且其後不導入新的毒物，這些保護床是否直接設置在該複分解反應系統之前或另外在上游並不重要。典型的保護床吸附劑為氧化鋁及/或活化氧化鋁。亦可使用鹼金屬氧化物(諸如氧化鎂及/或氧化鈣)以作為保護床材料。於低溫下，其等可吸附水並與含氧化合物(諸如甲醇)反應以形成水及二氧化碳。其後藉其它鹼氧化物部位而吸附所形成水。

複分解反應對該烯烴雙鍵之位置及各該分子之立體結構很敏感。一對烯烴可吸附至該表面上並與該等雙鍵之各側上之碳基交換雙鍵位置。複分解反應可被分類為具生產性、半生產性或非生產性。如上述，非生產性反應會導致基本上不發生反應。當該等雙鍵經複分解反應轉移時，新的分子與原來吸附之分子相同，因此未發生生產性反應。其係為對稱烯烴間之反應或乙烯與 α 烯烴間之反應所特有。若發生完全生產性反應，則不管該等分子佔有之位置的定向如何，皆會產生新產物。可形成兩丙烯分子之乙烯與2-丁烯間所進行的反應為完全生產性反應。半生產性反應係在立體上受遮蔽。若該等烯烴對以一定向吸附，則當雙鍵轉移時，會形成新產物。或者，若其等以不同的立體構型吸附，則當該等雙鍵轉移時，會形成相同烯烴，因此

未形成新產物。於不同速率(完全生產性反應通常比半生產性反應還快速)下且對丙烯使用不同重量選擇率以進行各種複分解反應。表2摘述乙烯與各種丁烯間之反應、及丁烯本身之間的反應。

所列示反應代表使用乙烯之基礎反應(反應1、4及5)以及各種C₄烯烴間之反應。尤其重要的是區分涉及該反應之對丙烯與對總C₄烯烴(其包括異丁烯)之選擇率、及對丙烯與對正C₄烯烴之選擇率。異丁烯與2-丁烯之反應6)可產生丙烯及分支鏈C₅分子。就本反應而言，係自總C₄烯烴以37.5重量%選擇率產生丙烯(與反應2類似)，但是自正C₄烯烴(2-丁烯)以75重量%選擇率產生丙烯。就定義而言，習知複分解之定義為該C₄烯烴物料流與乙烯之反應。然而，亦可在作為進料之乙烯的不存在下，使該C₄物料流進行反應。本反應被稱為自動或自複分解。在本情況下，反應2、3、6、及7為唯一可能的反應且在取決於該進料組成之速率下進行。

表2

編號	反應	類型	速率	選擇率 重量% (得自總C ₄ 之C ₃ H ₆)	選擇率 重量% (得自正-C ₄ 之C ₃ H ₆)
1	2-丁烯+乙烯→ 2丙烯 (習知複分解)	完全 生產性	快	100	100
2	1-丁烯+2-丁烯→ 丙炔+2-戊烯	完全 生產性	快	37.5	37.5
3	1-丁烯+1-丁烯→ 乙烯+3-己烯	半生產性	慢	0	0
4	異丁烯+乙烯→ 無反應	非生產性	無反應	--	--
5	1-丁烯+乙烯→ 無反應	非生產性	無反應		
6	異丁烯+2-丁烯→ 丙烯+2-甲基2-丁烯	完全 生產性	快	37.5	75
7	異丁烯+1-丁烯→ 乙烯+2-甲基2戊烯	半生產性	慢	0	0

在用於製備丙烯之習知複分解中，注意力集中於使可產生丙烯之反應1增至最大。其可以使對丙烯之選擇率增至最大。因此，使用過量乙烯以減少丁烯與其本身之反應(反應2、3、6、及7)程度。乙烯對正-丁烯之理論比為1/1莫耳比或0.5重量比，但是在習知複分解中通常使用明顯較高的比率(典型上，1.3或更大莫耳比)以使反應2、3、6及7減至最低。在過量乙烯的條件下，且基於異丁烯與1-丁烯皆不會與乙烯反應(見反應4及5)之事實，係使用雙製程順序。第一，在複分解進行前移除該異丁烯。若未移除異丁烯，由於該等正-丁烯經再循，其可積增以獲得高產率。第二，藉包括一雙鍵異構化反應催化劑(諸如經該複分解催化劑摻合之氧化鎂)而將1-丁烯異構化以轉化成2-丁烯。應注意的是本催化劑不會導致架構異構化反應(異丁烯轉化成正丁

烯)，但僅將雙鍵自第1位置轉移至第2位置。因此，藉使用過量乙烯操作，在反應前可自該複分解進料消除異丁烯，且使利用雙鍵異構化反應催化劑之反應1增至最大。

如上述，氧化鎂催化劑可以與複分解催化劑混合以在相同反應器內兼進行雙鍵異構化反應及複分解。在此種系統內，該氧化鎂有兩種功用。第一，該氧化鎂可作為保護床，其可吸附各種含氧化合物及水以保護該複分解催化劑。於該複分解之較高溫度下，吸附能力比於更接近環境之溫度下低很多，但是本功用在經由如上述之保護床而移除大塊毒物後可提供重要的第二毒物吸附步驟。第二，如上述，乙烯及1-丁烯之反應不具生產性；因為1-丁烯基本上不會與乙烯反應，所以1-丁烯會積增在該再系統物料流內。為了避免1-丁烯積增，可使用雙鍵異構化反應催化劑(諸如氧化鎂)以將該1-丁烯異構化以產生2-丁烯，因為在該反應進行期間，該2-丁烯會耗盡。

雙鍵異構化反應催化劑(諸如氧化鎂)目前在市面上係以具有約5毫米之有效直徑的錠劑形式使用。如文中使用，有效直徑係指若經模製成球狀物時，非球形顆粒可具有之直徑。當僅處理丁烯時，這些錠劑具有良好異構化活性。然而，這些錠劑在乙烯存在下，僅具有適於使1-丁烯進行異構化反應以產生2-丁烯，費時短時間的活性。此外，隨著反應循環數增加，其等之效能逐漸惡化。經數次再生/反應循環後，其等之異構化活性變低。本效能不足會導致經過一段時間後1-丁烯在該系統內快速積增，因此會藉液壓

性限制該再循環而限制反應器效能，且限制可合乎經濟地獲得之丁烯轉化成丙烯之總轉化率。當操作這些作為僅用於自該內烯烴製備終端烯烴之雙鍵異構化反應催化劑的催化劑時，會經歷類似的活性損失。

本工業中已熟知較小尺寸之催化劑顆粒在該等反應循環期間具有更佳效能。其原因為內質量轉移抗性減少。其可以使該等反應物更能接近催化劑部位。藉減少質量轉移抗性，可獲得改良的反應性。然而，並未改善隨著再生循環而導致的活性損失之問題。由於再生所導致的活性損失並非起因於以有效直徑為變數之簡單質量轉移限制，而係起因於藉，例如焦炭移除所需之較高溫度而產生之燒結所導致的催化劑顆粒(具任何尺寸)表面積之損失。

已進行某些嘗試以改良氧化鎂催化劑的效能。例如美國專利第6,875,901號揭示藉限制某些雜質(諸如磷、硫、過渡金屬等)而改良氧化鎂異構化反應催化劑之去活化速率的方法，然而在乙烯存在下之去活化作用仍然成為問題。

如上述，仍有需要可改良該複分解方法之總效能、增加丙烯產率及減少1-丁烯再循環滌洗之鹼金屬氧化物雙鍵異構化反應催化劑。亦有需要用於使內烯烴轉化成末端烯烴(例如2-丁烯轉化成1-丁烯、或2-己烯或3-己烯轉化成1-己烯)之該簡單雙鍵異構化反應之這些催化劑的改良物。就這些系統而言，有需要減少該逐循環去活化作用，因此可在該完全催化劑生命週期內維持較高活性。

【發明內容】

發明概要

在一方面，文中揭示之實施例係有關於用於烯烴之雙鍵異構化反應的方法，該方法包括：使用包括一含結構安定劑之活化鹼金屬氧化物異構化反應催化劑的固定床接觸含烯烴之流體物料流以將該烯烴之至少一部份轉化成其異構物。

在另一方面中，文中揭示之實施例係有關於用於烯烴之雙鍵異構化反應的方法，該方法包括：使用包括一具有在0.25毫米至4.0毫米範圍內之有效直徑之活化鹼金屬氧化物異構反應催化劑的固定床接觸含烯烴之流體物料流以將該烯烴之至少一部份轉化成其異構物。

在另一方面中，文中揭示之實施例係有關於用於製備丙烯之方法，其包括：將含正-丁烯、異丁烯、及烷烴之烴物料流分餾成包括含異丁烯之輕C₄餾份及含正-丁烯與烷烴之重C₄餾份的至少兩餾份；將乙烯及該重C₄餾份饋至包括一複分解催化劑及一含結構安定劑之活化鹼金屬氧化物異構化反應催化劑的固定床反應器內，使用該活化鹼金屬氧化物異構化反應催化劑接觸重C₄餾份以將該1-丁烯之至少一部份轉化成2-丁烯；並使用一複分解催化劑接觸乙烯及該2-丁烯之至少一部份以形成含丙烯、烯烴、任何未經反應之乙烯、及任何未經反應之1-丁烯及2-丁烯的複分解產物。

在另一方面中，文中揭示之實施例係有關於用於製備丙烯之方法，其包括：將含正-丁烯、異丁烯、及烷烴之烴

物料流分餾成包括含異丁烯之輕C₄餾份及含正-丁烯與烷烴之重C₄餾份的至少兩餾份；將乙烯及該重C₄餾份饋至含一複分解催化劑及活化鹼金屬氧化物異構化反應催化劑之固定床反應器，其中該異構化反應催化劑具有介於0.25與4.0毫米間之有效直徑且不含有安定劑；使用該活化鹼金屬氧化物異構化反應催化劑接觸該重C₄餾份以將該1-丁烯之至少一部份轉化成2-丁烯；且使用一複分解催化劑接觸該乙烯及該2-丁烯之至少一部份以形成含丙烯、烷烴、任何未經反應的乙烯、及任何未經反應的1-丁烯及2-丁烯之複分解產物。

自以下說明文及附加申請專利範圍可瞭解其它方面及優點。

圖式簡單說明

第1圖為以熱老化為變數，含結構安定劑之MgO錠劑之BET表面積之變化的圖示。

第2A及2B圖為於650°C下經激烈的熱老化後，具不同尺寸之MgO錠劑之BET表面積及細孔結構的變化之圖示(2A=5毫米，2B=3毫米催化劑有效直徑)。

第3圖為根據文中揭示之實施例，使用催化劑進行異構化反應及複分解之方法的簡化製程流程圖。

第4圖為與當在乙烯存在下使用典型氧化鎂催化劑比較，根據文中揭示之實施例，經過一段時間後，催化劑之催化劑活性的圖示。

第5圖為在用於丙烯之複分解的最初及第5次循環中，

不同程度之MgO顆粒之1-丁烯轉化率對累積老化的比較之圖示。

【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

在一方面中，文中揭示之實施例係有關於經由添加結構安定劑而改良經過多次再生之異構化反應催化劑的安定性之方法，在另一方面中，文中揭示之實施例係有關於不需添加安定劑，可藉減少異構化反應催化劑之有效直徑而改良經過多次再生之異構化反應催化劑之安定性的方法。

在另外的方面中，文中揭示之實施例一般而言係有關於得自裂解方法(諸如蒸氣或流體催化裂解)之C₃至C₆烴餾份的加工，其主要用於藉複分解而使C₄烯烴轉化成丙烯。更特定地，文中揭示之實施例係有關於用於乙烯與2-丁烯之複分解及/或使內烯烴轉化成末端烯烴(例如2-丁烯轉化成1-丁烯)之異構化反應的催化劑。

有用的異構化反應催化劑可包括鹼金屬氧化物，諸如可獨立或合併使用之氧化鎂、氧化鈣、氧化鋇、氧化鋇、及氧化鋰。可將其它氧化物(諸如氧化鈉或氧化鉀)併入該催化劑內以作為促效劑。在某些實施例中，用於異構化反應之該催化劑可以是氧化鎂(MgO)。雖然文中某些方面已根據氧化鎂加以描述，應該瞭解上述其它鹼金屬氧化物亦涵蓋在文中揭示之實施例的範圍內。

經熱循環處理(再生循環數)，氧化鎂雙鍵異構化反應催化劑會經歷老化變化。使用BET表面積及細孔大小測定法

與粉末X射線繞射法(XRD)檢查各種MgO催化劑(就5毫米錠劑而言)之熱循環處理的影響。現有資料之分析顯示在多次再生循環處置下，該等MgO催化劑具有燒結作用(隨平均細孔直徑之漸增而損失表面積)。

XRD資料亦表示隨著再生循環之漸增，主要MgO波峰變得更陡峭。其顯示根據使用德拜-謝樂(Debye-Scherrer)方程式財波峰寬度測定值所獲得的平均微晶大小估測值，MgO之平均結晶狀大小隨多循環再生處置而增加。其結果表示多循環再生會導致晶體成長。晶體之成長會導致表面積的損失，因此該XRD資料證實該去活化作用。

這些分析表示當該MgO催化劑進行多再生循環時，該BET表面積顯著減少，而平均微晶大小及平均細孔直徑相應地增加。在間歇再生下，經過多次循環，該等催化劑的物理上之變質會導致用於雙鍵異構化反應之該催化劑活性的去活化作用。由於該MgO催化劑之物理上的變質，所以發現逐漸縮短的循環長度。

使用含30重量% SiO₂(Ludox AS-30, Aldrich chemicals)在5毫米MgO錠劑(MGO)上之水性氧化矽黏合劑溶液，添加氧化矽以製備MGO-A及MGO-B。藉濕式浸漬法而製備試樣MGO-C及MGO-D。添加乾“照原樣(as is)” MgO小粒至含SiO₂之水性溶液(就MGO-C而言，Ludox+蒸餾水、或就MGO-D而言，矽酸鈉+蒸餾水)。移除少量之過量液體後，於120°C下以烘箱乾燥該等濕小粒，費時24小時。

對該等經改質之MgO及標準MgO試樣進行多BET/細

孔大小/細孔體積測定。在標準BET除氣方案(5°C加熱高至350°C，維持16小時)下，對該等經120°C烘箱乾燥之改質MgO試樣(MGO-A、MGO-B、MGO-C、及MGO-D)進行所有初BET測定。然後使用廢BET試樣以進行進一步的循環熱處置。各熱處置循環包括在不流動的空氣內以5°C/分鐘之速率急速上升至550°C下以進行12小時恆溫處置，接著冷卻至120°C在不需要任何進一步除氣(“照原樣”經測定)下對所有經熱處置過之試樣進行BET測定。

如第1圖可知，就所有MgO試樣而言，表面積之最顯著損失發生在第一次循環，而後續暴露具有相當小的影響。與原有試樣比較，所有經處置試樣顯示明顯較高的表面積改良。試樣MGO-A、MGO-B及MGO-C顯示藉添加氧化矽可影響該表面積之安定性。

MgO為具有FCC(面心立方(Face-Centered Cubic))結構之離子化合物。MgO之晶體結構內之點缺陷為蕭特基(Schottky)缺陷。當帶相反電荷之離子離開其等之晶格位置，產生空位時，則形成缺陷。就MgO而言，兼存在氧及鎂空位。然而，該燒結作用係藉氧空位之擴散而控制。添加摻質(例如NaF或LiF)至MgO可真正地調節該離子空位濃度，然而，例如Al₂O₃或SiO₂可作為用於燒結作用之抑制劑。添加具有電荷低於+2之陽離子作為摻質(例如NaF或LiF)可增加燒結速率，然而添加具有電荷高於+2之陽離子(諸如氧化矽)會抑制燒結作用。

如第1圖所示，添加少量膠態氧化矽至MgO，可在多次

熱處置循環後改良該MgO之表面積安定性。有趣的是已添加矽酸鈉之試樣MGO-D並不會抑制這些特性，因為其含有 Na^+ ， Na^+ 為具有電荷低於 Na^{2+} 之陽離子，已預期於高溫下， Na^+ 對表面積之維持具有不利影響。

業經發現添加呈化合物或其混合物形式之結構安定劑(諸如氧化矽、氧化鋁或氧化鋇)可以使該等MgO錠劑獲得熱安定性。根據文中揭示之實施例，結構安定劑可包括以下元素中之至少一種：Al、Si、Ti、Cr、Mn、Fe、Y、Zr、Mo及其等之組合。例如結構安定劑之使用量範圍可以是該催化劑重量之自約0.04至約40%(以該結構安定劑、催化金屬(群)、及載體材料(群)之總重計)。在某些實施例中，該結構安定劑係呈包括氧化矽、氧化鋁、及天然黏土(諸如高嶺石)中之至少一種的黏合劑形式。在其它實施例中，結構安定劑可包括 MgAlO_4 及自Mg-Al水滑石之分解所形成的混合型金屬氧化物中之至少一種。

在試驗性測試時，具有5毫米或更大之有效直徑的氧化鎂雙鍵異構化反應催化劑顯示快速的去活化作用。活性之此種快速損失，不論是就新催化劑或再生催化劑而言，使該方法在經濟上的可行性變得很低且會抑制氧化鎂作為異構化反應催化劑的更廣泛用途。

已熟知較小催化劑直徑可改良特定催化劑之效能，其係藉減少該催化劑顆粒本身內之內部質量轉移抗性。較小直徑催化劑顆粒具有較短細孔，因此分子移動以抵達活性部位之距離較短。已知減少該顆粒有效直徑可改良一反應

循環內該催化劑之總活性。

本申請案之發明者已非可預期地發現降低該等異構化反應催化劑之有效直徑事實上可減少隨時間所觀測之去活化作用。更特定地，本發明者已發現較小的有效直徑異構化反應催化劑可減少後續再生後之表面積的損失，因此可改良總效能。就併用異構化反應催化劑之複分解及僅異構化反應而言，的確如此。其優點包括較長的異構化反應催化劑循環時間、較高的總丁烯轉化率、及較高的產量，其包括當在乙烯存在下用於複分解反應器內可獲得較高丙烯產率。

該較小有效直徑之一預想不到的優點在甚至於未使用安定劑的情況下，仍可改良該MgO催化劑之安定性。第2A及2B圖表示在兩分別為5毫米及3毫米之不同粒度下，熱老化對該MgO催化劑之BET表面積的影響。於650°C下進行熱老化，費時24小時。就該MgO催化劑而言，於本650°C高溫下進行之熱老化被視為一項嚴厲的熱老化試驗。可清楚地瞭解於該3毫米之較小粒度下，在該嚴厲的熱老化後，該催化劑之BET表面積比該等5毫米顆粒之BET表面積高約55%(56米²/克對36米²/克)。

該雙鍵異構化反應催化劑之較小有效直徑的影響為兩倍。首先，在丁烯之雙鍵異構化反應期間可發現已知更高的活性。然而，非可預期地，亦可改良該催化劑之安定性，其可得到較低的逐循環去活化作用。其可直接地解釋成經過多次循環仍可維持催化劑效能且因此可顯著增加該催化

劑之壽命。

根據文中揭示之實施例的異構化反應催化劑(諸如氧化鎂)可具有一小於5.0毫米之有效直徑；在其它實施例中，小於4.0毫米；在其它實施例中，小於3.2毫米；在其它實施例中，小於3.0毫米；在其它實施例中，小於2.8毫米；在其它實施例中，小於2.5毫米；在其它實施例中，小於2.0毫米；在其它實施例中，小於1.75毫米；在其它實施例中，小於1.5毫米；在其它實施例中，小於1.4毫米；在其它實施例中，小於1.0毫米；且在又其它實施例中小於0.7毫米。催化劑顆粒的有效直徑之定義為具有一類似的表面對體積比之等效球形物的直徑。

根據文中揭示之實施例的異構化反應催化劑可以呈小粒、擠出物等之形式。雖然在美國專利第6,875,901號中，粉末被認為是有用的催化劑形式，由於與在固定或填充床內使用粉末有關之高壓降，當異構化反應催化劑係與複分解催化劑摻合且在乙烯存在下用於商業固定床反應器或用於固定床異構化反應器時，在商業上並未使用粉末。因此，典型上不用於固定床反應器之粉末及更細緻材料明確地自根據文中揭示之實施例的催化劑排除。

根據文中揭示之實施例的該等異構化反應催化劑為可用於固定床反應器或以催化劑蒸餾結構形成之催化劑，且因此在其它實施例中，呈小粒、球形物、擠出物等形式之異構化反應催化劑典型上可具有至少0.25毫米之有效直徑；在其它實施例中，至少0.3毫米；在其它實施例中，至

少0.4毫米；且在又其它實施例中，至少0.5毫米，其中該等異構化反應催化劑可含有安定劑。

此外，根據文中揭示之實施例的異構化反應催化劑為可用於固定床反應器或以催化蒸餾結構形式之催化劑，且因此呈小粒、球形物、擠出物等形式之異構化反應催化劑典型上可具有至少0.25毫米之有效直徑且當未使用安定劑時具有4.0毫米之最大有效直徑；在其它實施例中，至少0.5毫米且當未使用安定劑時，具有3.5毫米之最大有效直徑。可使用多種方法製備具有上述有效直徑之異構化反應催化劑。例如可製成具有一根據上述實施例之有效直徑的催化劑球形物。在其它實施例中，可以使較大直徑之催化劑獲得更高的表面對體積比。例如可製成空心圓柱體、三葉形顆粒、成形擠出物或具有較小直徑但較大長度之擠出物，例如可使用與美國專利第7,351,393號所揭示之擠出物類似的星形擠出物。與具同等有效直徑之球形物比較，這些成形催化劑之優點為可減少經由固定床所產生之壓降。在其它實施例中，該異構化反應催化劑可沈積在載體之表面上以形成“蛋殼(eggshell)”或在較大載體上形成活性成份之薄層(就蛋殼催化劑而言，可相對於僅經活性材料塗覆或浸漬之部份該催化劑而計算有效直徑)。可使用這些及其它技術以減少根據文中揭示之實施例之異構化反應催化劑的有效直徑。

文中揭示之雙鍵異構化反應催化劑可在固定床反應器、蒸餾柱反應器、及本項技藝中已知之其它反應器內用

於使各種內烯烴(諸如2-丁烯)轉化成 α -烯系化合物，諸如1-丁烯。雖然下文之描述係有關於丁烯，但是亦涵蓋2-戊烯轉化成1-戊烯、2-或3-己烯轉化成1-己烯、2-或3-庚烯轉化成1-庚烯等。更詳細地，根據文中揭示之實施例的催化劑可用於用以使2-丁烯轉化成1-丁烯之併發異構化反應、及可形成丙烯之2-丁烯與乙烯之複分解，其中該異構化反應可在乙烯存在下進行。

文中揭示之饋至製程的混合型 C_4 進料可包括 C_3 至 C_{6+} 烴，其包括，諸如得自蒸氣裂解器或流體催化裂解(FCC)單元之 C_4 、 C_4 至 C_5 、及 C_4 至 C_6 裂解器流出物。亦可使用含 C_4 烯烴之混合物的其它精煉烴物料流。當 C_3 、 C_5 及/或 C_6 組份存在於該進料內時，該物料流可經預分餾以得到主要 C_4 餾份、 C_4 至 C_5 餾份或 C_4 至 C_6 餾份。

該進料物料流所含之 C_4 組份可包括正-丁烷、異丁烷、異丁烯、1-丁烯、2-丁烯、及丁二烯。在某些實施例中，使該混合型 C_4 進料經預處置以提供用於該複分解反應之富含正-丁烯進料。例如當丁二烯存在於該 C_4 進料內時，可藉氫化反應或萃取而移除該丁二烯。在其它實施例中，在丁二烯氫化反應後或同時之該等混合型丁烯進料可接受氫異構化反應條件以將1-丁烯轉化成2-丁烯，且異丁烯係藉分餾而自2-丁烯物料流分離。

然後可將乙烯及正丁烯饋至含兼具複分解官能性及異構化反應官能性之催化劑的反應器內以將該1-丁烯之至少一部份轉化成2-丁烯，且使該2-丁烯與乙烯反應以形成可作

為複分解產物之丙烯。可將該乙烯饋至反應器內，其饋入速率可以維持至少0.5之乙烯對正-丁烯的比率；在其它實施例中，該比率為至少1.0；在其它實施例中，該比率在自0.5至約2.5之範圍內；且在又其它實施例中，該比率為自約1.0或1.5至約2.0。該複分解反應器內所含之催化劑可以是任何已知複分解催化劑，其包括載體載第VIB族及第VIIB族金屬之氧化物。催化劑載體可具任何形狀且可包括氧化鋁、氧化矽、其等之混合物、氧化鋯、及沸石。除了該複分解催化劑外，該複分解反應器內所包含之催化劑包括具有如上述之有效直徑之雙鍵異構化反應催化劑，諸如氧化鎂或氧化鈣且此外，可或可不含有安定劑以在經過多次循環後可維持安定的雙鍵烯烴異構化反應活性。

可使用根據文中揭示之實施例之催化劑的複分解方法之一實例闡明在第3圖中。可經由流動線路10將含正-丁烯、異丁烯、及烷烴之混合型C₄物料流饋至分離器12，於其中該C₄物料流可分離成至少兩餾份，其包括輕C₄餾份(其包括異丁烯)、及重C₄餾份(其包括正-丁烯)。該輕C₄餾份係經由流動線路14而呈塔頂餾份形式自分離器12回收。

該重C₄餾份可以呈塔底餾份形式經由流動線路16而回收並饋至複分解反應器18。乙烯可經由流動線路20及/或22共饋至反應器18內。複分解反應器18可含有一或多個具有根據文中揭示之習知複分解催化劑及異構化反應催化劑的床24。該複分解及異構化反應催化劑可在單一床內摻合或可放置在串連之反應器內，諸如藉連續將該等催化劑裝填

在單一床內或將該等催化劑放置在反應器內之各床內。

得自複分解反應器18之流出物可經由流動線路26饋至分離系統28，其可包括，例如用於將該流出物分離成碳數群組之蒸餾裝置。如所述，分離系統28可將該複分解產物分餾成至少4種餾份，其包括經由流動線路30而回收之含乙烯餾份、經由流動線路32而回收之含丙烯餾份、經由流動線路34而回收之C₄餾份、及經由流動線路36而回收之C₅₊餾份。

可經由流動線路38而自該系統滌洗經由流動線路30而回收的部份該C₂餾份。若必要，可以使經由流動線路30而回收之該乙烯的至少一部份呈乙烯進料形式經由流動線路22再循環至複分解反應器18。

可經由流動線路40而使經由流動34而回收之該C₄餾份的至少一部份再循環至分離器12，且若必要可經由流動線路42而滌洗一部份。雖然未闡明，可另外使經由流動線路34而回收之該C₄餾份再循環至複分解反應器18或至另外的下游加工單元。另外，當該煙物料流含有丁烯時，該方法可包括能在分離器12內分餾該煙進料前，氫化該等丁二烯之至少一部份的氫化階段。

根據文中揭示之實施例的異構化反應催化劑亦可用於其中該異構化反應催化劑可暴露於乙烯之其它方法中，諸如除了別的以下，可揭示在美國專利第6,777,582號、第7,214,841號、及第7,223,895號之一或多者中的方法。

實例

添加氧化矽至5毫米市售MgO錠劑以作為結構安定劑。添加呈膠態氧化矽黏合劑形式或矽酸鈉形式之氧化矽至該等5毫米MgO錠劑。藉測量在多次熱循環後該等5毫米錠劑之BET表面積而測定該等錠劑之熱安定性。藉於550°C下在空氣中處理該等錠劑，費時12小時而進行各熱循環。

實例1

藉以含30重量%氧化矽(Ludox, AS-30, Aldrich chemicals)之膠態氧化矽溶液進行5毫米MgO錠劑(MGO)之濕浸漬而製成催化劑MGO-A。浸漬後，於120°C下乾燥該催化劑，費時24小時。藉XRF而測定之MGO-A的氧化矽含量為0.81重量%。於350°C下經標準BET除氣，費時16小時後，測定初BET表面積。於550°C下進行熱循環處理，費時12小時。經各熱處置後，在進行下一熱循環前，使該催化劑冷卻至120°C，費時12小時。第1圖表示經該熱老化處理後，催化劑MGO-A之BET表面積降低。在第一次熱循環後發現BET表面積顯著減少。然而，經第二次熱循環後，MGO-A之BET表面積安定。相較下，在每一次循環(高至第4次熱循環)後，未經處置之5毫米MgO錠劑(MGO)仍持續損失BET表面積。

實例2

以類似催化劑MGO-A之方法，藉以含30重量%氧化矽(Ludox, AS-30, Aldrich chemicals)之膠態氧化矽溶液進行5毫米MgO錠劑(MGO)之濕浸漬而製成催化劑MGO-B。浸漬後，於120°C下乾燥該催化劑，費時24小時。藉XRF而測定

之MGO-B的氧化矽含量為0.81重量%。於350°C下進行標準BET除氣，費時16小時後，測定初BET表面積。於550°C下進行熱循環處理，費時12小時。經各熱處置後，在進行下一熱循環前，使該催化劑冷卻至120°C，費時12小時。第1圖表示經熱老化處理後，催化劑X052-L2之BET表面積降低。在第一次熱循環後發現BET表面積顯著減少。然而，經第二次熱循環後，MGO-B之BET表面積安定。相較下，經每一次循環後，未經處置之5毫米MgO錠劑(MGO)仍持續損失BET表面積。

實例3

以類似實例1及2之方式藉以含30重量%氧化矽(Ludox, AS-30, Aldrich chemicals)之膠態氧化矽溶液進行5毫米MgO錠劑(MGO)之濕浸漬而製成催化劑MGO-C。浸漬後，於120°C下乾燥該催化劑，費時24小時。藉XRF而測定之MGO-C的氧化矽含量為1.14重量%。於350°C下進行標準BET除氣，費時16小時後，測定初BET表面積。於550°C下進行熱循環處理，費時12小時。經各熱處置後，在進行下一熱循環前使該催化劑冷卻至120°C，費時12小時。第1圖表示經熱老化處理後，催化劑MGO-C之BET表面積降低。在第一次熱循環後發現BET表面積顯著減少。然而，在第二次熱循環後，MGO-C之BET表面積安定。相較下，經每一次循環後，未經處置之5毫米MgO錠劑(MGO)仍持續損失BET表面積。

實例4

藉以矽酸鈉之溶液進行5毫米MgO錠劑(MGO)之濕浸漬而製成催化劑MGO-D。浸漬後，於120°C下乾燥該催化劑，費時24小時。藉XRF而測定之MGO-D的氧化矽含量為1.40重量%。於350°C下進行標準BET除氣，費時16小時後測定初BET表面積。於550°C下進行熱循環處理，費時12小時。經各熱處置後，在進行下一熱循環前，使該催化劑冷卻至120°C，費時12小時。第1圖表示經熱老化處理後，催化劑MGO-D之BET表面積降低。經第一次熱循環後，發現BET表面積顯著減少。在每一次循環(至高第4次熱循環)時，MGO-D持續損失BET表面積。MGO-D含有Na⁺(其係為電荷低於Mg²⁺之陽離子)，已預期於高溫下，其對表面積之維持有不利影響。MGO-D與亦在每一次循環後會持續損失BET表面積的該5毫米MgO錠劑(MGO)類似。

如上文實例所述，可藉添加結構安定劑而改善該MgO錠劑之結構安定性。

亦業經發現使用較小有效直徑，甚至在未添加安定劑之情況下亦可改良該MgO催化劑的安定性。於650°C下進行熱老化處理，費時24小時，於650°C之本較高溫度下進行之熱老化處理被視為用於該MgO催化劑之嚴厲的熱老化試驗。

實例5

藉於650°C下處理未使用安定劑所製成之5毫米MgO錠劑，費時24小時而進行嚴厲的熱老化處理。第2圖表示經嚴厲的熱老化處理後，該錠劑之孔隙體積以及BET表面積的

變化。該5毫米MgO錠劑之初BET表面積為202米²/克且經熱老化處理後，其表面積減至36米²/克。而且，平均孔徑自3-10奈米之較廣範圍但較小直徑增至約28奈米。熱老化處理後，半最大全寬(FWHM)經測定為15.2奈米。

實例6

使用相同MgO但未使用安定劑以製成3毫米MgO錠劑。藉於650°C下處理該錠劑，費時24小時而進行嚴厲的熱老化處理。第2圖表示經嚴厲的熱老化處理後，該錠劑之孔隙體積以及BET表面積的變化。該5毫米MgO之初BET表面積為183米²/克且經熱老化處理後，其表面積減至56米²/克。而且，平均孔徑自約8奈米之較小直徑增至約18奈米。經熱老化處理後，半最大全寬(FWHM)經測定為6.2奈米。比較實例5之該5毫米MgO錠劑及實例6之3毫米MgO錠劑，經嚴厲的熱老化處理後，較小有效直徑之錠劑可保有較高BET表面積。而且，與該5毫米錠劑比較，經熱老化處理後，該3毫米MgO錠劑之平均孔徑較低。如藉這兩種大小之半最大全寬(FWHM)的差異可知，與該5毫米MgO錠劑比較，經熱老化處理後，該3毫米MgO錠劑之細孔分佈亦較窄。與該5毫米錠劑之FWHM(15.2奈米)比較，該3毫米錠劑之FWHM為6.2奈米。

如上文實例所述，藉使用具較低有效直徑之催化劑可改良MgO催化劑之安定性。

在用於使1-丁烯轉化成2-丁烯之異構化反應的乙烯存在下且未使用複分解催化劑的情況下，比較根據文中揭示

之實施例之氧化鎂催化劑的效能及習知氧化鎂催化劑之效能。除了進行催化劑之比較外，值得注意的是該異構化反應具平衡限制性；在平衡狀態下，當於600°F之溫度下操作時，純2-丁烯之C₄進料的轉化率為約72至75%。其相當於在反應溫度下，約3.6之2-丁烯/1-丁烯平衡比。類似地，純1-丁烯之進料的轉化率為約22%才可達到該相同平衡比。

實例7

製成具有5.5之長度對直徑比之呈5毫米小粒的氧化鎂催化劑。將該催化劑裝填入異構化反應器內並於350°C下在無水惰性氣氛中加熱，費時60小時以移除實質上所有可影響活性之水及二氧化碳數量。

然後測試在乙烯存在下用於使1-丁烯轉化成2-丁烯之異構化反應之該催化劑的異構化活性。於400psig及600°F以及5.4之重量時空速度(WHSV)下進行該異構化反應。將乙烯及1-丁烯(其比率為1.8:1)饋至該反應器內。

實驗結果提供在第4圖內。先以如第4圖中所示之純1-丁烯(2-丁烯/1-丁烯比為零)開始，甚至於較低WHSV下，該催化劑最初並不能達到平衡，其僅達到1.5之2-丁烯對1-丁烯之比率。該催化劑之活性隨著累積老化而快速降低。

實例8

製備具有2.9毫米有效直徑之氧化鎂催化劑(寬6長8之網狀結構)。將該催化劑裝填入異構化反應器內並於350°C下在無水惰性氣氛中加熱，費時60小時以移除實質上所有會影響活性之水及二氧化碳數量。

然後在乙烯存在下，測試用於使1-丁烯轉化成2-丁烯之異構化反應之該催化劑的異構化活性。以和實例7相同的方式進行該實驗。

實驗結果亦提供在第4圖內。在類似條件下，具有較小有效直徑(2.9毫米)之催化劑可首先達到平衡，但是活性隨時間而快速降低。

實例9

製備具有1.35毫米之有效直徑的氧化鎂催化劑(寬12長18之網狀結構)。將該催化劑裝填入異構化反應器內並於350°C下在無水惰性氣氛中加熱，費時60小時以移除實質上所有會影響活性之水及二氧化碳數量。

然後在乙烯存在下，測試用於使1-丁烯轉化成2-丁烯之異構化反應之該催化劑的異構化反應活性。於與實例7及8相同之條件下進行該異構化反應。

該實驗之結果亦提供在第4圖內。如第4圖可知，具有1.35毫米之有效直徑的該等催化劑顆粒首先達到平衡，其產物之2-丁烯對1-丁烯的比率為約3.5。另外，該較小有效直徑之催化劑在經過一段長時間後仍可維持活性/效能，經約2400克正-丁烯進料/每克氧化鎂之累積老化後，其產物之2-丁烯對1-丁烯比率降至約3.3。

實例10

製備具有0.64毫米之有效直徑的氧化鎂催化劑(寬20長10網狀結構)。將該催化劑裝填入異構化反應器內並於350°C下在無水惰性氣氛中加熱，費時60小時以移除實質上所

有會影響活性之水及二氧化碳數量。

然後在乙烯存在下測試用於使1-丁烯轉化成2-丁烯之異構化反應之該催化劑的異構化反應活性。於與實例7-9相同的條件下進行該異構化反應。

實驗結果亦提供在第4圖內。如第4圖可知，該等具有0.64毫米之有效直徑的催化劑顆粒可首先達到平衡，其產物之2-丁烯對1-丁烯比為約3.5。另外，經過一段長時間後，該較少有效直徑的催化劑仍可維持活性/效能，經過約4000克正-丁烯進料/每克氧化鎂之累積老化後，其產物之2-丁烯對1-丁烯比減至約3.2。

熟悉本項技藝者可預期如根據減少的質量轉移極限，具有較小有效直徑之催化劑能改善用於使1-丁烯轉化成2-丁烯之異構化反應的動力學。該減少的質量轉移抗性會導致如上文觀測到之作用，亦即使達到平衡之異構化反應的活性更長時間地增加。

然而，如上述，除了在一次循環內之活性外，使用具較小有效直徑之MgO催化劑非可預期地發現經過多次循環後，催化劑活性可改良。

業經發現經由使用較小的有效直徑，可改良該MgO催化劑之安定性。亦業經發現經由使用較小的有效直徑，可改良該MgO催化劑耐逐循環再生之安定性。在可製備丙烯之複分解條件下兼測試未添加安定劑之5毫米MgO錠劑及3毫米MgO錠劑，其兼包括使1-丁烯轉化成2-丁烯之異構化反應、及可形成丙烯之乙烯與2-丁烯所進行的複分解。

由於該複分解反應僅發生在2-丁烯與乙烯(1-丁烯及乙
烯為非生產性反應)之間，所以一僅由乙烯及1-丁烯所組成
之進料可提供達到特定複分解轉化所需之最高異構化反應
效率。此外，根據該進料純度，在1-丁烯與2-丁烯之間有額
外的相互轉換作用，若達到平衡，則在該排出物內可得到
約3.6之2-丁烯對1-丁烯比。若於反應溫度下，該進料之1-
丁烯含量比率高於平衡比，則在一次循環內及經過多次循
環後本比率會隨該異構化反應催化劑老化而降低。

實例11

在含該等用於異構化反應之MgO錠劑、及用於複分解
之WO₃/SiO₂催化劑的混合床內進行試驗。該試驗係於315
°C之溫度、12之WHSV、及400psig之壓力下進行。該進料
係由純1-丁烯及乙烯(乙烯/1-丁烯之莫耳比為1.8)所組成。
以相同方式製成兩種催化劑，但其例外為其中之一者經壓
製成具有3毫米有效直徑之錠劑，而另一者經壓製成具有5
毫米有效直徑之錠劑。然後使其等各進行相同的測試方
案。該測試方案係由以下順序所組成：

1. 如上述，活化該催化劑並於315°C下接受反應循
環。使該反應進行直到如藉1-丁烯轉化率之損失所
顯示而注意到去活化反應為止。
2. 藉燃燒於500°C下所沈積之焦炭，繼而於550°C下進
行N₂滌洗而再生該催化劑。然後冷卻該催化劑並活
化以使用於下一反應循環。
3. 完成24小時之第二反應循環以將部份焦炭沈積在

該催化劑上。經24小時後，如步驟2所述，再生本催化劑。

4. 再重複步驟3兩次以因此形成已經歷總共4次循環之催化劑混合物。
5. 然後完成第5次反應循環，使該反應進行，直到如藉1-丁烯轉化率之損失所顯示而注意到去活化作用為止。

第5圖中顯示該3毫米MgO錠劑及5毫米錠劑之循環1-與循環5間的1-丁烯轉化率。轉化率係以相對的1-丁烯轉化率計表示。例如該平衡1-丁烯轉化率係以1.0之相對轉化率表示。

可知該3毫米MgO錠劑之循環1效能接近平衡且安定性高達已饋入1200千克正-丁烯/每千克催化劑之累積老化。在累積老化之進一步增加的情況下，發現催化劑去活化作用且於已饋入2600千克正-丁烯/每千克催化劑之累積老化下，發現0.66相對1-丁烯轉化率。進一步可知該3毫米MgO錠劑之循環5效能稍低於平衡且很類似該循環1轉化率。而且，循環5之1-丁烯轉化率的安定性高達已饋入1100千克正-丁烯/每千克催化劑之累積老化。在累積老化之進一步增加下，發現催化劑去活化作用且於已饋入1800千克正-丁烯/每千克催化劑之累積老化下，發現0.81相對1-丁烯轉化率。

就該5毫米錠劑而言，可知該5毫米MgO錠劑之循環1效能遠低於平衡(0.91之相對1-丁烯轉化率)。而且，該試驗從頭至尾，在該5毫米MgO錠劑上進行之循環1的1-丁烯轉

化率顯著低於在該3毫米MgO錠劑上進行之循環1的1-丁烯轉化率。循環1中之該5毫米MgO的1-丁烯轉化率從未具安定性且自操作開始，持續地發生去活化作用。於已饋入1975千克正-丁烯/每千克催化劑之累積老化下，發現僅0.46相對1-丁烯轉化率。

可知該5毫米MgO錠劑之循環5效能亦遠低於平衡(0.90之相對1-丁烯轉化率)。就各別之第5次循環而言，該5毫米MgO錠劑之去活化速率亦遠高於該3毫米MgO錠劑。循環5中之該5毫米MgO錠劑的去活化速率亦顯著高於其在第一循環內之去活化速率。其與該3毫米MgO錠劑之循環5結果顯然有大不同。與該3毫米MgO錠劑比較，就該5毫米MgO錠劑而言，自循環1至循環5之催化劑效能的變質非常嚴重。於已饋入1044千克正-丁烯/每公斤催化劑之累積老化下，發現僅0.44相對1-丁烯轉化率。

熟悉本項技藝者可預期如基於減少的質量轉移局限，該等具有較小有效直徑之催化劑可改良使1-丁烯轉化成2-丁烯之異構化反應的動力學。其可解釋循環1之該3毫米與5毫米有效直徑間的效能差異。然而，使用具有較小有效直徑之MgO催化劑非可預期地發現在一循環其間該等去活化速率亦顯著地降低。亦發現藉使用具較小有效直徑之催化劑可減少逐循環效能變質。其並不能由較低有效直徑之質量轉移抗性的單純減少來加以解釋。

如上述，文中揭示之實施例提供用於使1-丁烯轉化成2-丁烯之該異構化反應、及可形成丙烯之2-丁烯與乙烯所進

行之複分解的催化劑。具有小於約3.2毫米之有效直徑的文中所揭示之異構化反應催化劑甚至在乙烯存在下可顯示用於使1-丁烯轉化成2-丁烯之該異構化反應的優異活性。另外，此等催化劑在乙烯存在下經過一段時間後仍顯示減少去活化速率、及較長的催化劑壽命。有利的是，根據文中揭示之實施例的催化劑可改良該合併異構化反應/複分解反應器之總效能，其包括較長的異構化反應催化劑循環時間、較高的總丁烯轉化率、及較高的製造量，其包括當在乙烯存在下用於複分解反應器內可獲得之更高丙烯產率。

雖然該揭示文包括有限的實施例數，但是熟悉本項技藝者根據本揭示文之優點，可瞭解只要不違背本揭示文之範圍可想出其它實施例。因此，該範圍應僅受限於附加申請專利範圍。

【圖式簡單說明】

第1圖為以熱老化為變數，含結構安定劑之MgO錠劑之BET表面積之變化的圖示。

第2A及2B圖為於650°C下經激烈的熱老化後，具不同尺寸之MgO錠劑之BET表面積及細孔結構的變化之圖示(2A=5毫米，2B=3毫米催化劑有效直徑)。

第3圖為根據文中揭示之實施例，使用催化劑進行異構化反應及複分解之方法的簡化製程流程圖。

第4圖為與當在乙烯存在下使用典型氧化鎂催化劑比較，根據文中揭示之實施例，經過一段時間後，催化劑之

催化劑活性的圖示。

第5圖為在用於丙烯之複分解的最初及第5次循環中，不同程度之MgO顆粒之1-丁烯轉化率對累積老化的比較之圖示。

【主要元件符號說明】

10、14、16、20、22、26、30、32、34、36、38、40、42...流動線路

12...分離器

18...複分解反應器

24...複分解催化劑及異構化反應催化劑床

28...分離系統

七、申請專利範圍：

1. 一種用於烯烴之雙鍵異構化反應的方法，該方法包括：
將一含烯烴之流體物料流與一固定床接觸，以將該烯烴之至少一部份轉化成其異構物，該固定床包含一含有一結構安定劑的活化鹼金屬氧化物異構化反應催化劑。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該鹼金屬氧化物異構化反應催化劑包含氧化鎂、氧化鈣、氧化鋇、氧化鋇、氧化鋇、及其等之組合中之至少一者。
3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該鹼金屬氧化物異構化反應催化劑包含氧化鎂。
4. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該結構安定劑包含元素Al、Si、Ti、Cr、Mn、Fe、Y、Zr、Mo、及其等之組合中之至少一者。
5. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該催化劑包含0.04重量%至40重量%之結構安定劑。
6. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該結構安定劑係呈含氧化矽、氧化鋁、及天然黏土中之至少一者的黏合劑形式。
7. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該結構安定劑包含一化合物及一混合物中之至少一者。
8. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該催化劑具有一在自約0.25毫米至約5.0毫米範圍內之有效直徑。
9. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該催化劑具有一在

第 99122490 號專利申請案 申請專利範圍替換本 104 年 11 月 17 日

自約 0.5 毫米至約 3.2 毫米範圍內之有效直徑。

10. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該催化劑係呈錠劑或擠出物形式。

11. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中如藉於 600°F 之溫度及 400psig 之壓力下，在至少一等莫耳量之乙烯存在下，使純 1-丁烯轉化成 2-丁烯來測定，該鹼金屬氧化物異構化反應催化劑之初活性為至少 3.0 之 2-丁烯對 1-丁烯產物比。

12. 一種用於製備丙烯之方法，其包含：

將一含正-丁烯、異丁烯、及烷烴之烴物料流分餾成包括含異丁烯之輕 C₄ 餾份及含正-丁烯與烷烴之重 C₄ 餾份的至少兩餾份；

將乙烯及該重 C₄ 餾份饋至含一複分解催化劑及一含結構安定劑之活化鹼金屬氧化物異構化反應催化劑的固定床反應器，

將該重 C₄ 餾份與該活化鹼金屬氧化物異構化反應催化劑接觸，以將該 1-丁烯之至少一部份轉化成 2-丁烯；
並

將乙烯及該 2-丁烯之至少一部份與一複分解催化劑接觸，以形成含丙烯、烷烴、任何未經反應之乙烯、及任何未經反應之 1-丁烯與 2-丁烯之複分解產物。

13. 如申請專利範圍第 12 項之方法，其進一步包括分餾該複分解產物以回收一乙烯餾份、一丙烯餾份、及一 C₄ 餾份。

14. 如申請專利範圍第 12 項之方法，其進一步包括再循環該

第 99122490 號專利申請案 申請專利範圍替換本 104 年 11 月 17 日

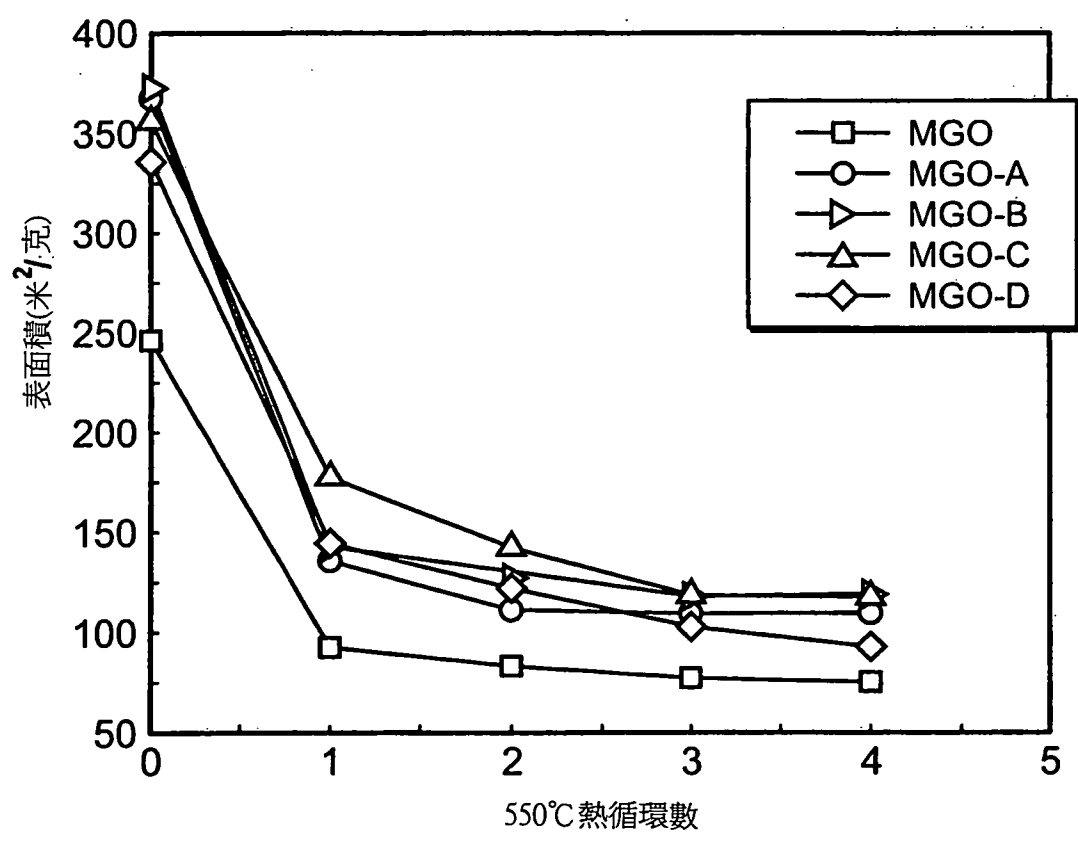
C₄餾份之至少一部份以分餾煙物料流。

15. 如申請專利範圍第12項之方法，其進一步包括使該乙烯餾份之至少一部份再循環至該固定床反應器。
16. 如申請專利範圍第12項之方法，其進一步包括維持已饋至該固定床反應器之乙烯對正-丁烯比在自約0.5至約2.5範圍內。
17. 如申請專利範圍第16項之方法，其中所饋入之該乙烯對正-丁烯比為至少1.0。
18. 如申請專利範圍第12項之方法，其中該複分解催化劑係與該異構化反應催化劑摻合。
19. 如申請專利範圍第12項之方法，其中該固定床反應器包含一複分解催化劑之床及一異構化反應催化劑之床。
20. 如申請專利範圍第12項之方法，其中該煙物料流進一步包含丁二烯，該方法進一步包括在進行分餾前，氫化該丁二烯之至少一部份。
21. 如申請專利範圍第12項之方法，其中該鹼金屬氧化物異構化反應催化劑包含氧化鎂、氧化鈣、氧化鋇、氧化鋇、氧化鋇、及其等之組合中之至少一者。
22. 如申請專利範圍第12項之方法，其中該鹼金屬氧化物異構化反應催化劑包含氧化鎂。
23. 如申請專利範圍第12項之方法，其中該結構安定劑包含元素Si、Al、Zr、Mn、Cr、Fe、Y及其等之組合中之至少一者。
24. 如申請專利範圍第12項之方法，其中該催化劑包含0.04

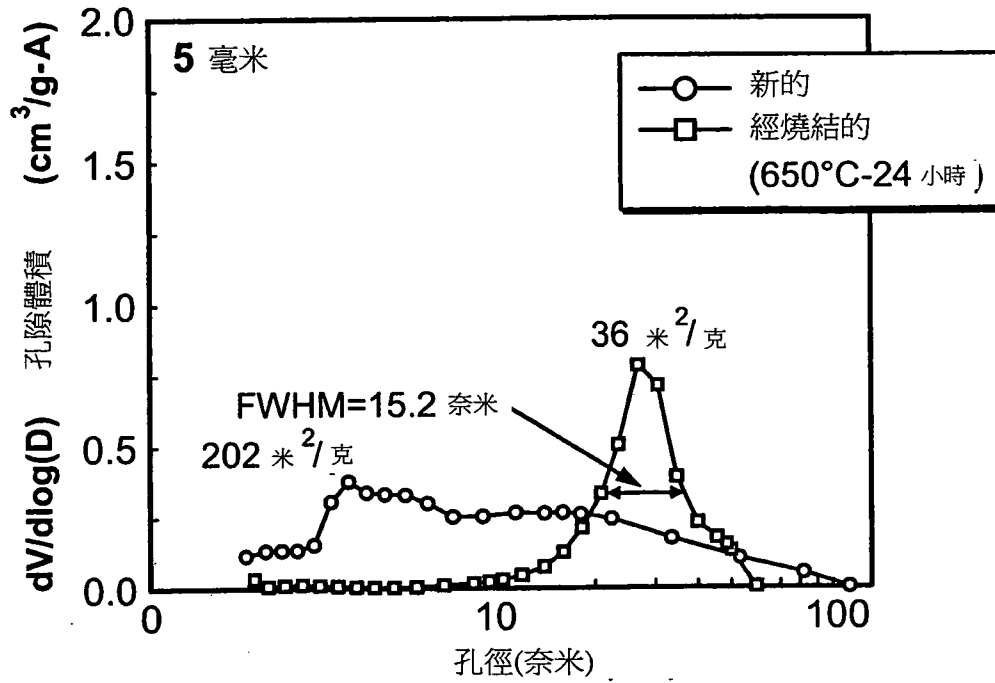
第 99122490 號專利申請案 申請專利範圍替換本 104 年 11 月 17 日

重量%至40重量%之結構安定劑。

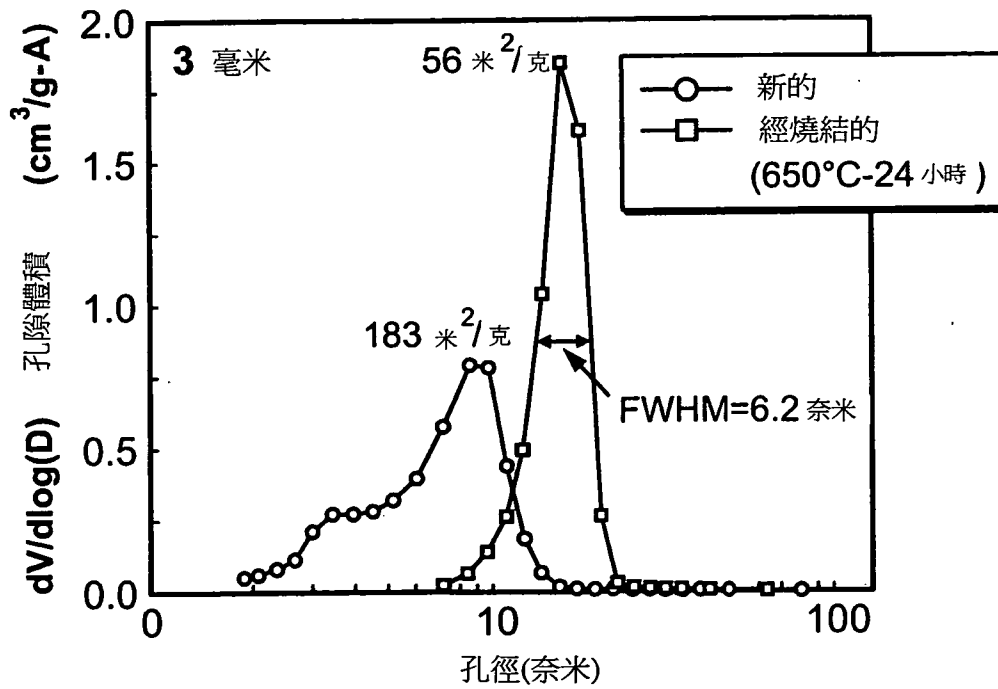
25. 如申請專利範圍第12項之方法，其中該結構安定劑係呈含氧化矽、氧化鋁、及天然黏土中之至少一者的黏合劑形式。
26. 如申請專利範圍第12項之方法，其中該催化劑具有一在自約0.25毫米至約5.0毫米範圍內之有效直徑。
27. 如申請專利範圍第12項之方法，其中該催化劑具有一在自約0.5毫米至約3.2毫米範圍內之有效直徑。



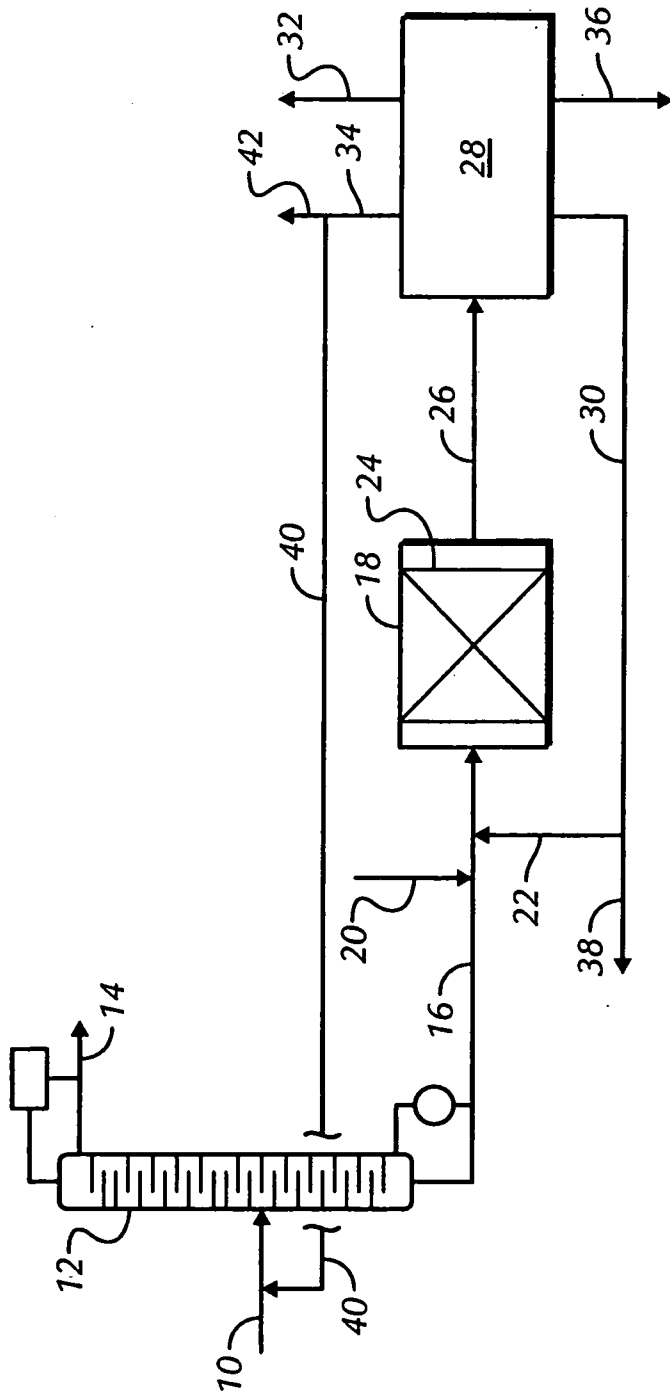
第 1 圖



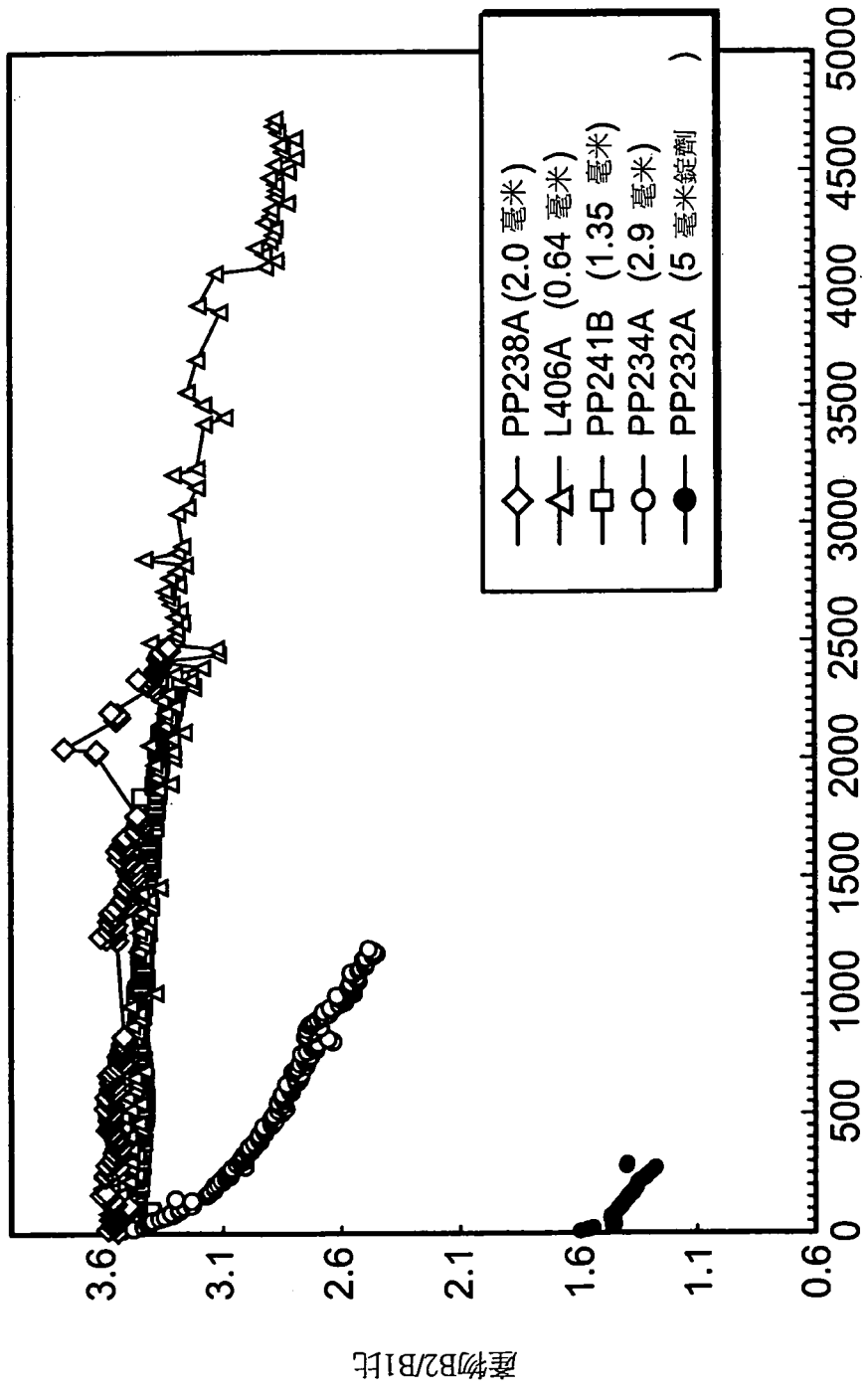
第 2A 圖



第 2B 圖

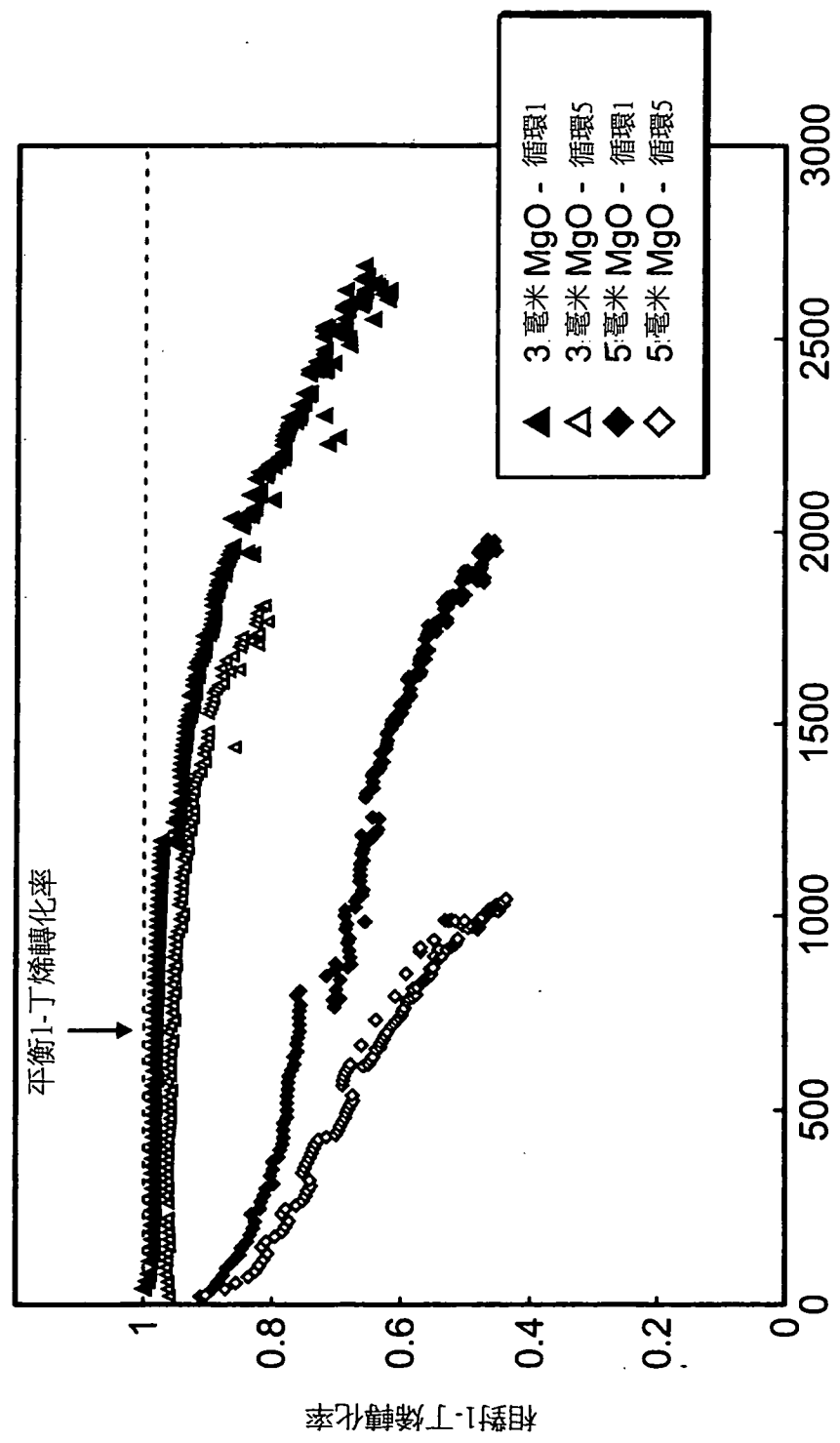


第3圖



累積老化，已饋入之克數正-丁烯/每克MgO

第4圖



累積老化(已饋入千克之正-丁烯/每千克催化劑)

第5圖