

申請日期	90 年 2 月 14 日
案 號	90103273
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 新型名稱	中 文	
	英 文	
二、發明人 創作	姓 名	(4) 尼可拉斯·考特 Coute, Nicolas P. (5) 史帝芬·凡谷 Vaughn, Stephen N. (6) 曹春社 Cao, Chunshe
	國 籍	(4) 美國德州豪斯登良景山廣場一六五一四號 16514 Scenic Peaks Court, Houston, TX 77059, U.S.A.
	住、居所	(5) 美國德州肯烏德南方高地 1 1 1 1 號 1111 Southern Hills, Kingwood, TX 77339, USA
		(6) 美國華盛頓州肯威克南亞瑟廣場二四四四號 2444 S. Arthur Court, Kenewick, WA 99338, U.S.A.
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

裝
訂
線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權

美國 2000 年 2 月 18 日 09/506,843 ☒有主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明(1)

發明領域：

本發明係關於一種將含氧化合物轉化成烯屬烴的方法。更特別的是，本發明關於反應程序的控制，以維持分壓—速度補償因子至少為 $0.1 \text{ psia}^{-1} \text{ hr}^{-1}$ ，以使主要烯屬烴選擇性至少可維持在 45 wt.%。

發明背景：

烯屬烴，特別是主要烯屬烴（即乙烯及丙烯），習知係以石化原料催化或蒸汽裂解製造。但是，含氧化合物已成為製造主要烯屬烴較希望的原料，特別希望的含氧化合物為如甲醇及乙醇的醇類、甲醚、甲乙醚、乙醚、二甲基碳酸酯及甲酸甲酯。可用不同的來源製造許多含氧化合物，包括衍生自天然氣的合成氣體、石化液體、包括煤的碳系物質、回收的塑膠、市鎮廢棄物、或任何適當的有機物質。因為來源廣泛，醇類、醇的衍生物及其他含氧化合物皆有希望可作為製造輕質烯屬烴的經濟、非石化來源。

製造烯屬烴的一種方法為利用矽鋁磷酸鹽(SAPO)分子篩觸媒使甲醇催化性轉化，例如，Kaiser 之 U.S.專利 No. 4,499,327 揭示利用多種 SAPO 分子篩觸媒，從甲醇製造烯屬烴。本程序可在溫度為 300°C 與 500°C 之間、壓力在 0.1 至 100 大氣壓下及每小時之重量空間速度(WHSV)為 0.1 至 40 hr^{-1} 之間進行。

通常希望原料在高分壓下操作的反應器中製造主要烯屬烴，因為相對於較低分壓的原料而言，在一定時間內較

(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)

大質量的原料可在一定的反應器尺寸/體積內移動。或者，對處理一定質量原料的反應器而言，用於較高分壓原料的反應器尺寸相對於在較低分壓原料下操作的反應器可更小且較便宜。

亦希望反應器在較高的每小時之重量空間速度(WHSV)下操作。對一定產量而言，較高 WHSVs 下的操作可減少反應器體積及觸媒體積。

再者，通常希望使用相對低比例的稀釋劑操作反應器。隨著稀釋劑含量增加，反應器體積也必須增加，但並未相對應地增加原料的產能。使用顯著量的稀釋劑也會增加製造烯屬烴整個程序的複雜性，因必須分離及回收稀釋劑，而在製程中需要額外的設施。

因此，特別希望在相對低稀釋劑濃度下，達到較希望的高原料分壓濃度及 WHSV，以提升含氧化合物做為替代原料的商業需求。不幸的是，在含氧化合物反應程序中，增加反應器含氧化合物的分壓常常會對反應預期產物的選擇性有不利效應，特別是主要烯屬烴，而較不希望在一定分壓以上操作。減少原料中的稀釋劑含量也會增加反應器中含氧化合物的分壓，但會導致對主要烯屬烴的選擇性降低。同樣地，增加 WHSV 也會降低含氧化合物的轉化。所以，需要有能使含氧化合物轉化程序中維持主要烯屬烴選擇性可接受程度的操作參數，否則，以含氧化合物原料製造主要烯屬烴的替代用途便無法超越習知的石化製程。

五、發明說明(3)

發明節要：

爲了使主要烯屬烴在工業尺度下，含氧化合物受催化性轉化成爲烯屬烴產物的選擇性能維持希望的水準，本發明在一具體實例中提供以含有含氧化合物之原料製造烯屬烴產物的方法，此方法包含提供一種非沸石觸媒，及在反應器中以含有含氧化合物之原料與觸媒接觸，含氧化合物分壓大於 20 psia，較佳至少爲 25 psia，更加至少爲 30 psia。

較希望的是觸媒以每小時之重量空間速度大於 2 hr^{-1} 與原料接觸，較佳爲在 5 hr^{-1} 至 1000 hr^{-1} 的範圍，更佳爲在 5 hr^{-1} 至 500 hr^{-1} 的範圍。亦希望含氧化合物以含氧化合物比例指數至少 0.5 供應至反應器，較佳至少爲 0.6，更加至少爲 0.7。

含有含氧化合物之原料較佳含有至少一種選自以下的化合物：甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、 $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ 醇類、甲乙醚、甲醚、乙醚、二異丙醚、甲醛、二甲基碳酸酯、丙酮、醋酸及其混合物。特別希望的含氧化合物爲甲醇和甲醚。

本程序使用的非沸石觸媒較佳含有矽鋁磷酸鹽分子篩及黏結劑，希望的矽鋁磷酸鹽分子篩係由下列各物中選出：
SAPO-5、SAPO-8、SAPO-11、SAPO-16、SAPO-17、SAPO-18、SAPO-20、SAPO-31、SAPO-34、SAPO-35、SAPO-36、SAPO-37、SAPO-40、SAPO-41、SAPO-42、SAPO-44、SAPO-47、SAPO-56、其含有金屬的形式及其混合物。特別希望的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

矽鋁磷酸鹽分子篩為 SAPO-34 或 SAPO-18，最特別則為 SAPO-34。

含有含氧化合物之原料可在寬廣的溫度範圍下接觸，較佳為含有含氧化合物之原料在 200℃ 至 700℃ 下，與矽鋁磷酸鹽觸媒接觸。

在替代的具體實例中，平均氣體表觀速度維持在最低值之上。較希望的是含有含氧化合物之原料以大於每秒 1 米的平均氣體表觀速度與矽鋁磷酸鹽觸媒在反應器中接觸。

在另一替代的具體實例中，本發明提供一種將含氧化合物操作成為烯屬烴的反應方法。此方法包含提供一種非沸石觸媒；以氧比例指數至少 0.5，提供一種含有含氧化合物之原料；觸媒與含有含氧化合物之原料在反應器中接觸，由反應器所提供的產物具有主要烯屬烴選擇性至少 45 wt.%；藉由控制每小時之重量空間速度及含氧化合物加入反應器的莫耳流率，維持分壓－速度補償因子至少在 0.1 psia⁻¹hr⁻¹ 的值。

在一較佳具體實例中，控制每小時之重量空間速度及含氧化合物加入反應器的莫耳流率，以維持分壓－速度補償因子至少為 0.15 psia⁻¹hr⁻¹，更佳為至少 0.2 psia⁻¹hr⁻¹。

控制含氧化合物至烯屬烴反應程序中，特別希望以相對高的含氧化合物比例指數操作，特別希望以含氧化合物比例指數至少為 0.6 操作，甚至更希望以含氧化合物比例指數至少為 0.7 操作。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

封

五、發明說明(5)

含氧化合物成爲烯屬烴的反應方法可在寬廣的每小時之重量空間速度範圍內控制，但是特別希望以每小時之重量空間速度至少爲 2 hr^{-1} 下操作，此程序較佳爲每小時之重量空間速度在範圍爲 2 hr^{-1} 至 1000 hr^{-1} 下操作，更佳爲在 5 hr^{-1} 至 500 hr^{-1} 範圍。

本發明也包含依據本方法所提供製造的產品。產品包括直接由含氧化合物反應方法製造的烯屬烴產品，及主要烯屬烴的衍生物產品，特別希望的產品爲聚烯烴，其可由本發明的主要烯屬烴製造而得。

在特別希望的具體實例中，觸媒與含有含氧化合物之原料在反應器中接觸，由具有主要烯屬烴選擇性至少 62 wt.% 的反應器提供產物，藉由控制每小時之重量空間速度及含氧化合物加入反應器的莫耳流率，分壓－速度補償因子至少維持在 $0.1 \text{ psia}^{-1} \text{ hr}^{-1}$ 的值。較佳的是反應器以主要烯屬烴選擇性至少 70 wt.% 提供產物，且藉由控制每小時之重量空間速度及含氧化合物加入反應器的莫耳流率，分壓－速度補償因子至少維持在 $0.15 \text{ psia}^{-1} \text{ hr}^{-1}$ 的值。

本發明之詳細敘述：

本發明提供一種將含氧化合物轉化成烯屬烴的反應方法，以製造產物中具有主要量（即高選擇性）爲希望的主要烯屬烴化合物。在此所用的主要烯屬烴係指產物中乙烯及丙烯的混合物，因此，主要烯屬烴選擇性定義爲產物中乙烯及丙烯的重量百分比選擇性的和。選擇性僅以反應產

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(6)

物定義，不考慮未反應的原料及稀釋劑。反應中特定物種的重量百分比選擇性的決定方式為以其在反應產物中的重量百分比除以反應產物中所有非原料及非稀釋劑物種的重量百分比的和。

含氧化合物轉化成烯屬烴的反應係利用非沸石分子篩觸媒進行，其進料含有相對高濃度的含氧化合物。藉由將特定參數控制在預期的範圍內，利用進料中相對高濃度的含氧化合物，以提供主要烯屬烴的高選擇性。

在一具體實例中，藉由控制含氧化合物加入反應器的莫耳流率及每小時之重量空間速度（WHSV），主要烯屬烴選擇性至少可達到 45 wt.%。每小時之重量空間速度在此定義如下：

$$\left(\text{每小時進到反應器的含氧化合物重量} + \text{每小時進到反應器的反應性烴重量} \right) \div \text{反應器內分子篩的重量}$$

含氧化合物加入反應器的莫耳流率及每小時之重量空間速度係控制在最低氧比例指數及最低分壓－速度補償因子之上。

含氧化合物比例指數在此定義為：

$$\frac{\text{每小時進到反應器的含氧化合物莫耳數}}{\left(\text{每小時進到反應器的含氧化合物莫耳數} + \text{每小時進到反應器的稀釋劑莫耳數} \right)}$$

較佳的是，控制含氧化合物加入反應器的莫耳流率及

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

編

五、發明說明(7)

每小時之重量空間速度，使含氧化合物比例指數至少維持在 0.5 的值，更佳至少為 0.6，最佳至少為 0.7。

分壓－速度補償因子在此定義為 WHSV 除以反應器入口處的含氧化合物分壓。為了本發明的目的，含氧化合物加入反應器的分壓計算可用每小時進入反應器的含氧化合物總莫耳數乘以總反應器壓力，其乘積再除以每小時進入反應器中所有物種的總莫耳數。反應器中存在著壓力梯度的情況時，總反應器壓力係以反應器中最低壓力決定，通常位在反應器的出口。在具有多重反應器入口位置的情況時，加入反應器的含氧化合物莫耳數係以每小時從所有入口進到反應器的含氧化合物莫耳數的和，所有物種的總莫耳數係以每小時從所有入口進到反應器的所有物種莫耳數的和。含氧化合物加入反應器的分壓較佳至少為 20 psia，更佳為至少 25 psia，最希望為至少 30 psia。

分壓－速度補償因子在此定義為以 WHSV 除以含氧化合物加入反應器的分壓。較佳為控制含氧化合物加入反應器的莫耳流率及每小時之重量空間速度，以維持分壓－速度補償因子至少為 $0.1 \text{ psia}^{-1}\text{hr}^{-1}$ ，較佳為至少 $0.15 \text{ psia}^{-1}\text{hr}^{-1}$ ，更佳為至少 $0.2 \text{ psia}^{-1}\text{hr}^{-1}$ ，最希望為至少 $0.5 \text{ psia}^{-1}\text{hr}^{-1}$ 。在一希望的具體實例中，反應器在分壓－速度補償因子於 0.1 及 $100 \text{ psia}^{-1}\text{hr}^{-1}$ 之間操作，較佳在 0.15 及 $50 \text{ psia}^{-1}\text{hr}^{-1}$ 之間，最希望在 0.2 及 $25 \text{ psia}^{-1}\text{hr}^{-1}$ 之間。

藉由將分壓－速度補償因子維持在最低值之上，可維持主要烯屬烴選擇性的希望值。例如，將分壓－速度補償

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

結

五、發明說明(8)

因子維持在至少 $0.1 \text{ psia}^{-1}\text{hr}^{-1}$ 的值，更佳為至少約 $0.15 \text{ psia}^{-1}\text{hr}^{-1}$ ，可維持主要烯屬烴選擇性至少約為 62 wt.%。更進一步，將分壓－速度補償因子維持在至少 $0.15 \text{ psia}^{-1}\text{hr}^{-1}$ 的值，更佳為至少約 $0.2 \text{ psia}^{-1}\text{hr}^{-1}$ ，可維持主要烯屬烴選擇性至少約為 70 wt.%。

本發明所用的觸媒含有非沸石分子篩，此類型分子篩具有 $[\text{AlO}_2]$ 三維微孔結晶網狀結構及 $[\text{PO}_2]$ 四面體單元。非沸石分子篩習知的製造方法為以 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5$ 莫耳分率大於約 0.3 的含磷化合物及含鋁化合物製備其水溶液混合物，並在適於分子篩結晶生成的條件下保持此混合物。該分子篩的實例包括揭示於 U.S. 專利 No. 4,310,440、4,440,871、4,500,651、4,554,143、4,567,029、4,683,217、4,684,617、4,686,093、4,744,970、4,758,419、4,935,216、4,943,424、和 4,973,785 及 5,879,655，其所包含的說明亦納入參考。

特別佳的非沸石分子篩包括矽鋁磷酸鹽分子篩 (SAPO)，SAPO 分子篩微孔結晶網狀結構中也含有 $[\text{SiO}_2]$ 四面體單元。被包入結構中的 Si 可用 ^{29}Si MAS NMR 決定，參見 Blackwell 及 Patton 所著的 *J. Phys. Chem.*，92，3965(1998)。希望的 SAPO 分子篩在 ^{29}Si MAS NMR 會表現出一個或多個尖峰，化學位移 $\Delta(\text{Si})$ 在 88 至 96 ppm 範圍內，且在其範圍內的總合尖峰面積至少為化學位移 $\Delta(\text{Si})$ 在 88 至 115 ppm 範圍內所有尖峰的總尖峰面積的 20%， $\Delta(\text{Si})$ 以外加的四甲基矽烷 (TMS) 為參考基準。

本發明所用的矽酸鋁磷酸鹽分子篩較佳具有相對低的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(9)

Si/Al₂ 比率，通常 Si/Al₂ 比率越低，飽和的 C₁-C₄ 的選擇性越低，特別是丙烷的選擇性。較希望的 Si/Al₂ 比率為小於 0.65，Si/Al₂ 比率較佳為不大於 0.4，Si/Al₂ 比率特別佳為不大於 0.32，Si/Al₂ 比率最佳為不大於 0.2。

矽鋁磷酸鹽分子篩通常以具有 8、10 或 12 員環結構的微孔物質加以分類，這些環結構的平均孔徑範圍可為 3.5-15 埃，較佳為平均孔徑約 3.5 至 5 埃的小孔隙 SAPO 分子篩，更佳為 4.0 至 5.0 埃。這些孔徑為典型具有八員環的分子篩。

通常，矽鋁磷酸鹽分子篩分子網狀結構邊角為 [AlO₂]、[PO₂] 及 [SiO₂] 所共有的四面體單元，這類型的網狀結構有助於將不同含氧化合物轉化成烯屬烴產物。

非沸石分子篩網狀結構中的 [AlO₂] 四面體單元可由許多組成所提供，這些含鋁組成的實例包括如異丙氧基鋁的鋁烷基氧化物、磷酸鋁、氫氧化鋁、偏鋁酸鈉及蘇朶波乙麥特 (pseudoboehmite)。含鋁組成在適當條件下與反應性含磷組成混合，以製造分子篩。

非沸石分子篩網狀結構中的 [PO₂] 四面體單元可由許多組成所提供，這些含磷組成的實例包括磷酸、如磷酸三乙酯的有機磷酸鹽及磷酸鋁。含磷組成在適當條件下與反應性含鋁組成混合，以製造分子篩。

在較佳 SAPO 非沸石分子篩中，網狀結構中的 [SiO₂] 四面體單元可由許多組成所提供，這些含矽組成的實例包括矽膠溶體及如四乙基正矽酸鹽的矽烷基氧化物。含矽組成

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

在適當條件下與反應性含鋁及含磷組成混合，以製造分子篩。

較佳的是 Me 代表原子如 Zn、Mg、Mn、Co、Ni、Ga、Fe、Ti、Zr、Ge、Sn 及 Cr。這些原子穿過 $[\text{MeO}_2]$ 四面體單元，插入四面體的網狀結構中， $[\text{MeO}_2]$ 四面體單元依金屬取代基的電價狀態攜帶一靜電荷，當金屬成份為 +2、+3、+4、+5 或 +6 的電價狀態時，靜電荷介於 -2 及 +2 之間。通常在合成分子篩時加入金屬成份，以使其含有金屬成份，但是，也可以用後合成離子交換。

適當的矽鋁磷酸鹽分子篩包括 SAPO-5、SAPO-8、SAPO-11、SAPO-16、SAPO-17、SAPO-18、SAPO-20、SAPO-31、SAPO-34、SAPO-35、SAPO-36、SAPO-37、SAPO-40、SAPO-41、SAPO-42、SAPO-44、SAPO-47、SAPO-56、其含有金屬的形式、其混合物及其間之成長物。較佳為 SAPO-18、SAPO-34、SAPO-35、SAPO-44 及 SAPO-47，特別是 SAPO-18 及 SAPO-34，包含其含有金屬的形式、其混合物及內生長物。如在此所用的混合物一詞為組合的同義字，並視為具有二種或多種不同比例的物質組成，而不論其物理

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

綠

五、發明說明(11)

狀態。內生長物(或其複數)一詞意為分子篩並非簡單的結晶構造的混合物，而是分子篩具有超過一種以上型態的網狀結晶構造。例如，結晶構造以 SAPO-34 為主結構，尚有 SAPO-18 的內生長物或其為結晶構造的一部份。

鋁磷酸鹽(ALPO)分子篩為另一可用在本發明的非沸石分子篩較佳具體實例。鋁磷酸鹽分子篩為結晶微孔的氧化物，具有 $AlPO_4$ 網狀結構，在網狀結構內可有其他元素，通常具有約 3 埃至約 10 埃範圍的均勻孔隙尺度，可依大小選擇性分離分子物種。據報導已有超過二十多種結構型態，包括沸石的地質特性相似物。更詳細的背景說明及鋁磷酸鹽的合成見於 U.S.專利 No. 4,310,440，在此將其全部納入參考。較佳的 ALPO 結構為 ALPO-5、ALPO-11、ALPO-18、ALPO-31、ALPO-34、ALPO-36、ALPO-37 及 ALPO-46。

ALPOs 在網狀結構中也可包含金屬取代基，金屬較佳為由下列各物中選出：鎂、錳、鋅、鈷及其混合物。這些物質較佳表現出類似於鋁矽酸鹽、鋁磷酸鹽及矽鋁磷酸鹽分子篩組成的吸附、離子交換及/或催化性質。此類物質及其製備描述於 U.S.專利 No. 4,567,029，在此將其全部納入參考。

含 ALPOs 金屬具有 MO_2 、 AlO_2 及 PO_2 四面體單元的三維微孔結晶網狀結構，這些製造的結構(在鍛燒前含有模板)可用乾基的經驗化學組成代表，如：



其中「R」代表出現在結晶內孔隙系統中至少一個的有

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

編

五、發明說明 (12)

機模板劑 (templating agent)，「m」代表每莫耳 $(M_xAl_yP_z)O_2$ 中的「R」的莫耳數，且其值從零至 0.3，每一情況下的最大值視模板劑分子大小及所含特殊金屬鋁磷酸鹽的孔隙系統可用的空隙體積而定，「x」、「y」及「z」分別代表以四面體氧化物存在的金屬「M」（即鎂、錳、鋅及鈷）、鋁及磷的莫耳分率。

有時亦以 MeAPO 的第一個字母縮寫指含 ALPOs 的金屬，當組成中的金屬「Me」為鎂時，組成即使用首字母縮寫的 MAPO。同樣地，ZAPO、MnAPO 及 CoAPO 使用於分別含有鋅、錳及鈷的組成。為鑑別構成每一次分類 MAPO、ZAPO、CoAPO 及 MnAPO 不同的結構物種，每一物種皆指定一編號並鑑別，例如 ZAPO-5、MnAPO-11 及 CoAPO-34 等。

非沸石分子篩係以習知的水熱結晶方法合成，將反應性鋁及磷成份混合在一起以產生反應混合物，或可選用反應性矽或其他反應性金屬成份，連同至少一種模板。通常較佳在自生的壓力下，將混合物密封並加熱至溫度至少為 100°C ，較佳為 $100-250^{\circ}\text{C}$ ，直到結晶產物產生。結晶產物可從約 2 小時至長達 2 週的任何時候產生，有時攪拌或以結晶物質植種可促進產物生成。

通常分子篩產物會在溶液中產生，可用標準方法取出，例如離心或過濾。產物亦可清洗，以相同方法取出並乾燥。

由於結晶程序的結果，取出的篩在其孔隙內至少含有

(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)

一部份製造起始反應混合物的模板。結晶構造實質上包覆在模板的周圍，且必須去除模板，使分子篩可以表現出觸媒活性。一旦去除模板後，剩下的結晶構造具有常謂的結晶內孔隙系統。

視最終生成產物的特性而定，許多時候模板可能會過大而無法自結晶內孔隙系統沖提出，此時，可用熱處理方法將模板移除。例如，使含模板的篩接觸含氧氣體，並在溫度自 200℃ 至 900℃ 加熱，讓模板在含氧氣體中鍛燒或實質上為燃燒。有時可能希望在低氧濃度的環境下加熱，但是有時結果常會是模板崩解成更小的成份，而非燃燒。此類方法可用以部分或完全去除結晶內孔隙系統的模板。在使用較小模板的其他情況中，從篩完全或部分去除可用習知的脫附方法達成，如用於製造標準沸石的方法。

反應混合物可含有一種或多種模板。模板為結構定向或結構影響劑，通常含有氮、磷、氧、碳、氫或其組合物，且亦可含有至少一種烷基或芳基，烷基或芳基內具有 1 至 8 個碳。二種或多種模板的混合物可產生不同篩的混合物，或某一模板的定向作用較其他更強時，則主要產生一種篩。

代表性的模板包括四乙基銨鹽、環戊胺、胺甲基環己烷、六氫吡啶、三乙胺、環己胺、三乙基羥基乙胺、1,4-氧氮六環、二丙胺(DPA)、吡啶、異丙胺及其組合物。較佳的模板為三乙胺、環己胺、1,4-氧氮六環、吡啶、異丙胺、四乙基銨鹽、二丙胺及其混合物。四乙基銨鹽包含氫氧化四

(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)

乙銨 (TEAOH)、磷酸化四乙銨、氟化四乙銨、溴化四乙銨、氯化四乙銨及乙酸化四乙銨。較佳的四乙基銨鹽為氫氧化四乙銨及磷酸化四乙銨。

SAPO 分子篩結構可利用模板的組合物有效地控制。例如，一特別佳的具體實例中，利用 TEAOH 及二丙胺的模板組合物製造 SAPO 分子篩。組合的結果產生特別希望的 SAPO 結構，以轉化特別是甲醇及甲醚的含氧劑，成為如乙烯及丙烯的烯屬烴。

通常矽鋁磷酸鹽分子篩會摻合（扮合）其他物質，扮合後的組成通常即所謂 SAPO 觸媒，為含有 SAPO 分子篩的觸媒。

可與分子篩扮合的物質可為許多種鈍性或催化活性物質，或許多黏結物質，這些物質的組成包括如高嶺石及其他黏土、不同形式的稀土金屬、金屬氧化物、其他非沸石觸媒成份、沸石觸媒成份、鋁或鋁膠溶體、二氧化鈦、二氧化鋯、氧化鎂、二氧化鈦、氧化鋁、石英、矽或矽膠溶體及其混合物。這些成份也能特別有效降低整個觸媒成本，其具有熱消滅作用，以輔助再生過程中對觸媒的熱遮蔽，聚集 (densifying) 觸媒及增加催化強度。特別希望此在觸媒中作為熱消滅的鈍性物質所具有的熱容自約 0.05 至約 1 cal/g-°C，較佳為約 0.1 至約 0.8 cal/g-°C，最佳為約 0.1 至約 0.5 cal/g-°C。

外加的烯屬烴生成分子篩物質可作為 SAPO 觸媒組成的一部分，或若需要可在與 SAPO 觸媒混合物中自成另一分子

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(15)

篩觸媒。適用於本發明的小孔隙分子篩的結構型態包括 AEI、AFT、APC、ATN、ATT、ATV、AWW、BIK、CAS、CHA、CHI、DAC、DDR、EDI、ERI、GOO、KFI、LEV、LOV、LTA、MON、PAU、PHI、RHO、ROG、THO 及其取代的形式。適用於本發明的中孔隙分子篩的結構型態包括 MFI、MEL、MTW、EUO、MTT、HEU、FER、AFO、AEL、TON 及其取代的形式。這些小及中孔隙分子篩詳細說明於 W.M.Meier 及 D.H.Olsen, Butterworth Heineman 於 1997 年所著的沸石結構型態圖解(Atlas of Zeolite Structural Types)第三版，在此將其詳細描述明確地納入參考。較佳的分子篩可與矽鋁磷酸鹽觸媒組合，包括 ZSM-5、ZSM-34、埃利歐耐特(erionite)及菱沸石。

觸媒組成較佳含有分子篩重量的約 1%至約 99%，更佳約 5%至約 90%，最佳約 10%至約 80%。觸媒組成的粒徑也較佳為自約 20T 至約 3,000T，更佳約 30T 至約 200T，最佳約 50T 至約 150T。

觸媒可進行許多處理，以達到所需的物理及化學特性。此處理包括但不須要僅限於水熱處理、鍛燒、酸處理、鹼處理、展碾、球磨、研磨、噴霧乾燥及其組合者。

本發明的其他具體實例包含由含氧劑原料製造烯屬烴產物。在適當的含氧化合物分壓、每小時之重量空間速度及含氧化合物比例指數配合下，可達到實質上高的主要烯屬烴選擇性。

本發明的方法中，進料含有含氧化合物及選擇性的稀

五、發明說明(16)

釋劑或碳氫化合物，其可分別加入或先與含氧化合物混合，進料與含有 SAPO 分子篩觸媒在反應區和體積內接觸。接觸發生所在的體積在此成為「反應器」，其可為「反應裝置」或「反應系統」的一部分。通常有一原料入口接到反應區，並有一反應產物的出口，但是，也可以用多重的原料入口接到反應區，或是從反應區有多處的反應產物出口，這些都涵蓋於本發明中。在此情況下，使用原料的發明參數是以進到反應區所有入口的所有原料的總量為基礎，反應產物的發明參數則以反應區任一出口為基礎。反應系統的其他部分可為「再生器」，包含一種體積，來自於烯屬烴轉化反應的觸媒上的碳系沈積物（或焦炭），經過觸媒與再生介質接觸而去除。

本發明的含氧化合物原料包含至少一種含有至少一個氧原子的有機化合物，如脂肪族的醇類、醚類、羰基化合物（醛類、酮類、羧酸、碳酸酯類、酯類及其類似者）。當含氧化合物為醇時，其可包含具有 1 至 10 個碳原子的脂肪族本質，更佳為 1 至 4 個碳原子。代表性的醇類包含但不需要限於較低的直鏈及支鏈的脂肪族醇類與其不飽和的相對應成分。適當的含氧劑化合物實例包括但不限於甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、C₄-C₂₀ 醇類、甲乙醚、甲醚、乙醚、二異丙基醚、甲醛、二甲基碳酸酯、丙酮、醋酸及其混合物。較佳的含氧化合物化合物為甲醇、甲醚或其混合物。

本發明中製造較佳烯屬烴產物的方法可包括從碳氫化

五、發明說明(17)

合物製造成這些組成的額外步驟，此碳氫化合物例如為油、煤、水答砂、頁岩、生物質體及天然氣，製造這些組成的方法在本技藝中已知的方法。這些方法包含將醇或醚發酵，為製造合成氣體、然後再將合成氣體轉換成醇或醚。合成氣體可用已知的方法製造，如蒸汽重組、自熱重組及部分氧化。

原料中可存在一種或多種惰性的稀釋劑，以維持含氧化合物比例指數至少為 0.5，稀釋劑在此的定義為基本上在分子篩觸媒上不反應的組成，且主要作用是讓原料中的含氧化合物濃度變低。典型的稀釋劑包括但不限於氫、氫、氮、一氧化碳、二氧化碳、水、基本上不反應的石蠟烴（特別是如甲烷、乙烷及丙烷的烷類）、基本上不反應的炔類、基本上不反應的芳族化合物及其混合物。較佳的稀釋劑為水及氮，水可用液體或蒸汽形式注入。

碳氫化合物也包含作為原料一部分，即為共進料。原料所含的碳氫化合物在此定義為當與分子篩觸媒接觸時，轉換成另一化學重組物的碳氫組成。這些碳氫化合物可包含烯屬烴、反應性的石蠟烴、反應性的烷基芳族、反應性的芳族或其混合物。較佳的碳氫共進料包括丙烯、丁烯、戊烯、 C_4^+ 碳氫混合物、 C_5^+ 碳氫化合物及其混合物。更佳的共進料為 C_4^+ 碳氫混合物，最佳則為自反應產物分離及回收所獲得的 C_4^+ 碳氫混合物。

本發明的程序中，焦黑的觸媒與再生的介質接觸，以去除所有或部分焦黑沈積物而再生。再生可在反應器中週

五、發明說明 (18)

期地進行，藉由停止進料流入反應器、導入再生介質、停止再生介質流，然後重新導入進料至部分或完全再生的觸媒。再生也可週期或連續地在反應器外部進行，藉由將一部份去活化觸媒移至一獨立的再生器，於再生器中再生焦黑的觸媒，隨後再將再生後的觸媒重新導入反應器中。

反應器中已與進料接觸的觸媒在此定義為「進料暴露」，進料暴露的觸媒可產生烯屬烴轉化反應產物，此產物基本上比使用新的及再生的觸媒具有更低的丙烷及焦炭含量。當觸媒暴露於較多進料時，通常產生較低量的丙烷，不論在一定進料率下增加時間或在一定時間下增加進料率。

在任何瞬間，反應器中的部分觸媒會是新鮮的、部分再生的及部分焦黑或部分因尚未再生而焦黑，所以，反應器中不同部分的觸媒會在不同時程暴露於進料。因為可改變流進反應器中的進料率，流至不同部分觸媒的進料量亦會變化。為解釋此變化，以平均觸媒進料暴露(ACFE)指數量化定義反應器中整個觸媒的已受進料暴露的程度。

在此所用的 ACFE 指數為進料總重除以送到反應器中的分子篩總重（亦即排除觸媒組成中的黏結劑、無活性者等），包含新的及再生的觸媒。測量應該在相同的時間間距下進行，且時間間距應足夠長而可平滑化觸媒的變動，或依反應器的進料率及所選的再生步驟以使系統基本上可視為連續的。就週期性再生的反應器而言，可自小時至數天或更久。就基本上固定再生的反應器而言，分鐘或小時即

五、發明說明(19)

已足夠。

可用許多方法測量觸媒的流率。用在攜帶反應器與再生器之間觸媒的設備設計中，觸媒的流率可用反應器中給定的焦炭產率、離開反應器的觸媒上的平均焦黑程度及離開再生器的觸媒上的平均焦黑程度進行測定。在以連續觸媒流的操作單元中，可用許多測量技術，許多該技術已述於例如 Grace, Avidan & Knowlton 於 1997 所編的「循環流體化床」中 Michel Louge 所著的「實驗技術」(336-337)中，在此亦特意將其納入參考。

本發明中，只有送至反應器中的觸媒的分子篩可用以決定 ACFE 指數。然而，送至反應器中的觸媒可為新的、再生過的或二者的組合。循環進出反應器設備中的反應器的分子篩（即經由導管、管線或環狀區域）及未再生或不含新觸媒的分子篩，不能用以決定 ACFE 指數。

在本發明的較佳具體實例中，以含有含氧化合物的進料及可分開或與含氧化合物混合的可選用的碳氫化合物與含有 SAPO 的分子篩觸媒接觸，在程序條件有利於反應器中製造烯屬烴下，觸媒所具有的 ACFE 指數至少約為 1.0，較佳至少為 1.5。在約 1.0 至 20 範圍的 ACFE 指數為有效的，較希望在 1.5-15 的範圍，特別佳的範圍為 2-12。

程序可在大於 20 psia 的含氧化合物分壓下有效地進行，含氧化合物的分壓較佳至少約為 25 psia，更佳至少約為 30 psia。為了實際設計的目的，希望在甲醇分壓不大於約 500 psia 下操作，較佳不大於約 400 psia，最佳不大於約

五、發明說明(20)

300 psia。

可使用任何標準的反應器系統，包含固定床、流體化床或移動床系統。較佳的反應器為同向上升管反應器及接觸時間短、逆向流的自由墜落反應器，其中含氧化合物以WHSV至少約為 2 hr^{-1} 與分子篩觸媒接觸，較佳在自約 2 hr^{-1} 至 1000 hr^{-1} 的範圍，最佳在自約 5 hr^{-1} 至 500 hr^{-1} 的範圍。WHSV在此的定義為含氧化合物及任何可選擇地在進料中的碳氫化合物的重量，每小時每重量的觸媒的分子篩含量。因為觸媒或原料可含有其他作為惰性物或稀釋劑的物質，WHSV以輸入的含氧化合物重量為基礎計算，其可能含有碳氫化合物，而觸媒中可能含有分子篩。

可依據希望的氣體表觀速度(GSV)操作本方法。平均氣體表觀速度較佳為在反應器中維持大於約每秒1米(m/s)，較佳的平均氣體表觀速度大於約 2 m/s ，更佳的平均氣體表觀速度介於 $2\text{-}6\text{ m/s}$ 範圍。

氣體表觀速度在此的定義為原料（包括含氧化合物、碳氫化合物及任何稀釋劑）的體積流率除以反應器的截面積，因為原料在流經反應器過程會轉化成烯屬烴產物，原料的體積流率在整個反應中會改變。此外，依據反應器的設計，反應器的截面積也可以在反應器內任一處變化。所以，在此所用的平均氣體表觀速度代表整個反應器中的平均氣體表觀速度。

當平均氣體表觀速度大於約 1 m/s 時，可使反應器中的氣體逆混合減至最低，如此會增加對希望的輕質烯屬烴的

五、發明說明(21)

選擇性，即乙烯及/或丙烯，並增加流經反應器氣體的塞流行為。在反應器特定截面的速度分佈大致為平坦的，且少有軸向擴散或流體單元的逆混合。當勻相流體反應物的單元流經反應器時，以塞狀流平行於反應器軸流動，則可發生理想的塞流行為。

本發明亦能在維持穩定的 POS 下，增加反應器的容量。穩定的 POS 在此的定義為基本上使用 100%含氧化合物為原料在 25 psig 的壓力下，所獲得的約 10 wt.%之內，較佳為約 5 wt.%。

本發明亦能在維持穩定的含氧化合物轉化下，增加反應器的容量。穩定的含氧化合物轉化在此的定義為基本上使用 100%含氧化合物為原料在 25 psig 的壓力下，所獲得的約 15 wt.%之內，較佳為約 10 wt.%。維持穩定的 POS 的同時，也能維持此穩定的含氧化合物轉化。

含氧化合物原料較佳為以蒸汽相與觸媒接觸，含氧化合物原料亦可以液體或混合的蒸汽/液體相輸送。當程序是以液相或混合的蒸汽/液體相進行時，視觸媒及反應條件，會導致原料對產物不同的轉化及選擇性。

通常程序可在寬廣的溫度範圍下進行。有效的操作溫度範圍自約 200°C 至 700°C，較佳為自約 300°C 至 600°C，更佳為自約 350°C 至 550°C。在溫度範圍的較低邊界下，產生希望的烯屬烴產物的很低；在溫度範圍的較高邊界下，程序可能無法產生最佳的產量。

含氧化合物轉化製造輕質烯屬烴可在許多催化反應器

五、發明說明(22)

中進行。反應器型態包括固定床反應器、流體化床反應器及同向上升管反應器，其描述於「流體化工程」中 D. Kunii 及 O. Levenspiel 所著的「自由墜落反應器」，由 Robert E. Krieger (NY)公司於 1977 出版，在此特別納入參考。此外，在轉化程序中亦可使用逆向流的自由墜落反應器，其描述於 US-A-4,068,136 及「流體化及流體顆粒系統」中 F. A. Zenz 及 D. F. Othmo 所著的「上升管反應器」，由 Reinhold (NY)公司於 1960 出版，在此亦將其詳細描述特別納入參考。

在連續操作的較佳具體實例中，僅有一部份觸媒自反應器中移除，並送至再生器以去除催化反應中產生累積的焦炭沈積物。在再生器中，觸媒與含有氧氣或其他氧化劑的再生介質接觸，其他氧化劑的實例包括 O_3 、 SO_3 、 N_2O 、 NO 、 NO_2 、 N_2O_5 及其混合物。較佳以空氣形式供給 O_2 。空氣可用氮氣、 CO_2 或煙道氣稀釋，也可加入蒸汽。較希望的是減少再生器中的 O_2 濃度達到一控制的水準，以減少衰竭的或去活性觸媒的過熱或熱點的產生。去活性觸媒也可用 H_2 、 CO 及其混合物或適當的還原劑進行還原再生。也可合併使用氧化性再生及還原性再生。

基本上在再生程序中去除觸媒的焦黑沈積物，以產生再生的觸媒，然後再生的觸媒回到反應器進一步與進料接觸。一般的再生溫度在 $250-700^{\circ}C$ 範圍，希望在 $350-700^{\circ}C$ 範圍，再生較佳則是在 $450-700^{\circ}C$ 溫度範圍下進行。

希望至少能脫去一些揮發性有機成份，此成份可能在

五、發明說明(23)

進入再生器前已吸附在觸媒上或位於小孔隙結構內。作法可將觸媒上脫出的氣體通過汽提塔或汽提槽，其可位於反應器內或另一獨立的容器內。脫除用的氣體基本上可為常用的惰性介質，脫除用的氣體實例有蒸汽、氮、氫、氫、甲烷、 CO_2 、 CO 、煙道氣及氫。

希望在再生的觸媒送回到反應器之前，至少能將一部分冷卻至較低溫，位於再生器外部的熱交換器可用來去除從再生器出來的觸媒的熱。再生的觸媒冷卻後，較希望能將其冷卻至比從反應器出來的觸媒溫度高於約 200°C 至低於約 200°C ，更希望將其冷卻至從反應器出來的觸媒溫度以下的約 $10\text{-}200^\circ\text{C}$ 。然後冷卻後的觸媒可送回反應器、再生器或其二者的某些部分。當從再生器出來的再生觸媒返回反應器時，可回到反應器的觸媒分散區、反應區及/或入口區。將冷卻的觸媒導入反應器或再生器，可降低反應器或再生器中的平均溫度。

在一具體實例中，反應器及再生器的裝配使再生觸媒在返回反應器之前與進料接觸。在另一個具體實例中，反應器及再生器的裝配使再生觸媒在返回反應器之後與進料接觸。另外一個具體實例中，進料可分流，使再生觸媒在返回反應器之前及返回反應器之後能與進料接觸。

較佳的是反應器中的觸媒所具有的焦炭平均濃度，能在有助於對乙烯及/或丙烯選擇性的範圍內。較佳使觸媒上的平均焦炭濃度自約 2 wt.%至約 30 wt.%，更佳的是自約 2 wt.%至約 20 wt.%。為了維持觸媒上此平均焦炭濃度，觸媒

五、發明說明(24)

整個體積可在有利於維持希望的觸媒上焦炭含量條件下，作部分的再生。但是，較佳的是只循環一部分未再生焦黑的觸媒與進料接觸。循環可在反應器的內部或外部進行。待再生的焦黑觸媒部分較佳是在有利於獲得具有以下性質的再生觸媒的條件下再生：焦炭含量小於 2 wt. %，較佳小於 1.5 wt. %，且最佳小於 1.0 wt. %。

爲了彌補於再生和反應程序中觸媒的耗損，須加入新的觸媒。較佳的是在再生觸媒從再生器移除出來後再加入新觸媒，然後二者再加入反應器。但是，新觸媒可不和再生觸媒一起而另外加入反應器中。可加入任意量的新觸媒，但較佳維持 ACFE 指數至少爲 1.5。

熟悉此技藝者也會讚賞本發明以含氧化合物對烯屬烴轉化反應製造的烯屬烴，可聚合產生聚烯烴，特別是聚乙烯及聚丙烯。從烯屬烴製造聚烯烴的方法在本技藝中爲熟知的方法，較佳爲催化性程序，特別佳爲金屬絡合物、齊格勒/納他(Ziegler/Natta)及酸催化系統。例如，參見 U.S. 專利 Nos. 3,258,455、3,305,538、3,364,190、5,892,079、4,659,685、4,076,698、3,645,992、4,302,565 及 4,243,691，其每一個觸媒及方法描述在此皆特別納入參考。通常，這些方法含有在有利於產生烯屬烴產物的壓力及溫度下，讓烯屬烴產物與聚烯烴生成觸媒接觸。

較佳的聚烯烴生成觸媒爲金屬絡合物觸媒。較佳的操作溫度範圍介於 50 至 240°C 之間，且反應可在低、中和高壓力下進行，任何位置在約 1 至 200 bars 的範圍。對於在

五、發明說明(25)

溶液內進行的程序，可使用惰性的稀釋劑，且較佳的操作壓力範圍在 10 至 150 bars 之間，較佳的溫度範圍在 120 至 230℃ 之間。對於氣相的程序，通常較佳的溫度範圍在 60 至 160℃ 之間，且操作壓力在 5 至 50 bars 之間。

除了聚烯烴以外，許多其他烯屬烴衍生物可自回收的烯屬烴中產生。這些包括但不限於醛類、醇類、醋酸、直鏈 α 烯屬烴、醋酸乙烯酯、二氯乙烯及氯乙烯、乙基苯、環氧乙烷、異丙苯、異丙醇、丙烯醛、3-氯丙烯、環氧丙烷、丙烯酸、乙烯丙烯橡膠、丙烯腈、及乙烯、丙烯或丁烯的三聚物及雙聚物。這些衍生物的製造方法在本技藝中相當著名，所以不在此討論。

參考以下實例可更加了解本發明，用以說明在本發明申請專利的整個範圍內的特殊具體實例。

實例 1

使用觸媒 SAPO-34 (50% SAPO-34/50%黏結劑)進行實驗，在流體化批次循環(FBR)反應器中，氣體循環速率為每秒 10 個循環。此循環速率遠高於反應速率，且反應器可視為非梯度批次反應器。觸媒顆粒放在以二個燒結孔隙圓盤為邊界的籃子中。葉片以 6000-7000 rpm 旋轉，使氣體在反應器中由籃子的上方經由環狀空間至籃子下方之間循環。氣體進入籃子下方的速度足以使觸媒顆粒流動化，懸浮中以相當有限的氣泡量使觸媒顆粒處於紊流的流動狀態。氣體滯留時間以時間規劃閥控制，將反應器氣體排至一個大的

五、發明說明(26)

真空槽。氣相層析(GC)採樣閥設在氣體降壓(depressure)通道中，以捕捉氣體樣品進行產物組成分析。

反應器最初填充 0.3 g 觸媒及足夠的氬以達 60 psia 反應器壓力，此為確保葉片快速旋轉使氬氣循環，在甲醇注入之前可讓觸媒顆粒流體化，使甲醇與流體化的觸媒顆粒能有良好的接觸。預設 5 秒時間排除反應器氣體以控制反應時間，在預設時間時，打開排氣閥，將氣體排經 GC 採樣閥至真空槽。以 GC 分析決定氣體組成。反應產物從反應器移除及以氬氣沖洗反應器後、在進行下一次甲醇注入之前，以氬氣加壓至 60 psia，並操作葉片使觸媒顆粒流體化。

反應在一定的反應器體積 108 cc 下進行，所以，在 450 °C 下注入 0.3 cc 甲醇至反應器中會快速汽化而使反應器壓力增加 60 psia，此時甲醇的濃度為 $60/(60+60)=50$ mole%。

在前數次甲醇注入中（活化程序），可觀察到觸媒活性明顯增加，其後則維持固定。在此活化程序後，進行壓力對觸媒成效的影響效應。

活化的觸媒留在反應器中，將氬氣導入反應器，使反應器壓力提升至 60 psia。藉由改變甲醇注入到反應器中的體積，變化甲醇的分壓。實驗以 0.1 cc 間距從 0.3 至 0.5cc 進行，提供含氧化合物進料分壓為 60、80 及 100 psia，含氧化合物濃度分別為 50、57 及 62.5 mole%。

空間速度（反應器容量）以下式計算。

g 甲醇 / gSAPO-34 / 氣體滯留時間

$$=[(0.3\text{cc} \times 0.7914\text{g/cc}) / 0.3\text{g} \times 50\% \times 5\text{sec}] \times 3600\text{sec/hr}$$

五、發明說明 (27)

$$=(0.23742/0.15) \times (3600/5) \text{ g/g/hr}$$

$$=380 \text{ hr}^{-1}$$

將含氧化合物分壓從 60 增加至 80 及 100 psia 時，空間速度分別從 1140 增加至 1520 及 1900 hr^{-1} 。結果如表 1 所示。

含氧化 合物比 例指數	含氧化 合物分 壓 (psia)	WHSV (hr^{-1})	PPVCF ($1/\text{psia}$ -hr)	含氧化 合物轉 化 (wt.%)	乙 烯 選 擇 性 (wt.%)	丙 烯 選 擇 性 (wt.%)	POS (wt.%)
0.5	60	1140	19	82	32	47	79
0.57	80	1520	19	73	31	44	75
0.625	100	1900	19	76	29	47	76

數據顯示隨著相對應反應器容量的增加，反應器選擇性成效會有優異的穩定度。增加反應器容量係指從相同的反應器體積可製造更多的主要烯屬烴，因此，操作含有固定反應器體積的含氧化合物轉化製程時，可利用本發明從製程中增加有價值的產品，而不需要花實質成本增加反應器體積（例如加入另外的反應器、加長現有反應器，在其他方法中）。本實例顯示本發明特別希望的具體實例，在廣泛變化的含氧化合物分壓及 WHSV 範圍中，具有穩定的轉化及穩定的 POS。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明(28)

實例 2

使用正排量泵以固定進料速率傳送甲醇液體，經由毛细不鏽鋼管線往上至接到反應器下方的 4 向 Valco™ 閥。甲醇管線接到接頭 1，氮管線接到接頭 2，接頭 3 與反應器入口相接，接頭 4 則接至排氣口。

反應器為 1/2"×1/2 ft 不鏽鋼管設有 1.5"加熱包，置於電阻爐內，並維持定溫以利恆溫操作。以玻璃棉塞支撐觸媒床，以 5 點內部熱偶記錄及控制觸媒床內的溫度。

反應器放流流經維持在 300℃ 的 1/8"毛细不鏽鋼管，其內以 150 SCCM 氮混合。以放流管線上的背壓調節器控制反應器壓力。約 70 SCCM 分流流至氣相層析(GC)採樣系統，GC 採樣系統包含兩個連續的自動 16 向 Valco™ 閥，此閥可每 5 秒對放流採樣。樣品以習知的樣品迴圈隔離。GC 採樣系統維持在 300℃，樣品隨後注入 GC 並在每批次結束時分析。

通常甲醇速率為 0.7 g/min，並調整觸媒以獲得希望的 WHSV。首先以流經反應器的氮及流至排氣口（即反應器入口閥的接頭 4）的甲醇穩定反應器溫度。當切換反應器入口閥使甲醇流經反應器時，便開始批次，以自動啟動 GC 採樣系統。結果如表 2 所示。

五、發明說明 (29)

表 2

批次	含氧化合物 比例指數 (OPI)	含氧化合 物分壓 (psia)	含氧化合 物轉化 (wt.%)	WHSV (1/hr)	PPVCF (1/psia-hr)	C2=選擇性	C3=選擇性	POS(wt.%)
1	1.0	94.7	99.4%	2.00	0.02	26.3%	21.7%	48.0%
2	1.0	95.7	99.3%	5.00	0.05	32.1%	29.9%	61.9%
3	1.0	91.2	99.7%	10.00	0.11	32.2%	33.2%	65.4%
4	1.0	94.7	87.2%	25.0	0.26	34.9%	41.4%	76.3%
5	1.0	95.7	64.7%	50.0	0.52	31.8%	42.5%	74.2%
6	1.0	39.7	99.0%	2.5	0.06	32.6%	28.3%	60.9%
7	1.0	39.7	99.5%	5.0	0.13	35.2%	32.9%	68.1%
8	1.0	39.7	99.5%	10.0	0.25	37.6%	35.5%	73.0%
9	1.0	39.7	42.4%	50.0	1.26	33.4%	41.5%	74.9%
10	1.0	39.7	37.6%	79.9	2.01	32.2%	42.2%	74.4%
11	1.0	39.7	41.8%	80.1	2.02	34.2%	42.5%	76.7%
12	1.0	39.7	15.4%	95.0	2.39	31.7%	42.8%	74.5%
13	1.0	39.7	5.4%	150.1	3.78	30.7%	41.9%	72.6%
14	0.58	12.0	98.9%	2.0	0.17	36.2%	32.3%	68.5%
15	0.58	12.0	98.6%	5.0	0.42	41.4%	35.5%	76.9%
16	0.58	12.0	92.5%	10.1	0.84	40.9%	35.0%	75.9%
17	0.58	12.0	45.9%	25.0	2.08	40.2%	38.9%	79.1%
18	0.58	12.0	33.1%	50.0	4.17	38.6%	38.3%	76.9%

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(30)

表 2 中的數據顯示當 PPVCF 約為 0.1 及更大時，可增進 POS；此外，亦支持表 1 提供的數據，當維持 PPVCF 為 0.1 或更大時，顯示穩定的 POS。例如在批次 7 及批次 14 中，以分別接近 0.13 及 0.17 的 PPVCF，POS 分別在 68.1% 及 68.5% 皆能穩定。考量含氧化合物分壓及 WHSV 差異超過 2.5 倍，此為優異、非預期的結果。批次 7 及批次 14 也顯示本發明的一種情形，提供含氧化合物原料穩定的轉化，並且再一次顯示本發明獨特的能力，反應器容量增加提供高 POS，如實例 1 所討論。

本發明已描述完全，在不偏離本發明的精神與範疇內，熟悉本技藝者將會欣賞本發明可在專利申請範圍內的寬廣範圍內的參數進行。

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 在高甲醇分壓下進行烯屬烴之催化性製備)

本專利揭示一種在烯屬烴轉化反應中操作含氧化化合物的催化方法，使產物中以主要烯屬烴為主要量。藉由在希望的每小時之重量空間速度及含氧化合物分壓參數內操作提供產物。反應操作為以含氧化合物比例指數至少 0.5 供應，藉由控制每小時之重量空間速度及含氧化合物加入反應器的莫耳流率，維持分壓－速度補償因子至少在 $0.1 \text{ psia}^{-1} \text{ hr}^{-1}$ ，可維持主要烯屬烴選擇性至少為 45 wt.%。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要 (發明之名稱：)

CATALYTIC PRODUCTION OF OLEFINS AT HIGH METHANOL PARTIAL PRESSURES

Disclosed is a catalytic method for operating an oxygenate to olefins conversion reaction to provide a substantial quantity of prime olefin in the product. The product is provided by operating within desired parameters of weight hourly space velocity and oxygenate partial pressure. Operating the reaction to supply oxygenate at an oxygenate proportion index of at least 0.5, and controlling weight hourly space velocity and molar flow rate of oxygenate to the reactor to maintain a partial pressure-velocity compensation factor of at least $0.1 \text{ psia}^{-1} \text{ hr}^{-1}$, a prime olefin selectivity of at least 45 wt.% can be maintained.

訂

線

六、申請專利範圍 2

10、如申請專利範圍第 9 項之方法，其中矽鋁磷酸鹽分子篩係由下列各物中選出：SAPO-5、SAPO-8、SAPO-11、SAPO-16、SAPO-17、SAPO-18、SAPO-20、SAPO-31、SAPO-34、SAPO-35、SAPO-36、SAPO-37、SAPO-40、SAPO-41、SAPO-42、SAPO-44、SAPO-47、SAPO-56、其含有金屬的形式、其混合物及其內生長物。

11、如申請專利範圍第 1 項之方法，其中含有含氧化合物之原料是在 200℃ 至 700℃ 下與矽鋁磷酸鹽接觸。

12、如申請專利範圍第 1 項之方法，其中平均氣體表觀速度每秒大於 2 米。

13、如申請專利範圍第 1 項之方法所製造的烯屬烴產物。

14、如申請專利範圍第 1 項之方法，其中烯屬烴產物是在有利於製造聚烯烴條件下，與聚烯烴生成觸媒接觸。

15、如申請專利範圍第 14 項之程序所製造的聚烯烴。

16、一種將含氧化合物轉變成為烯屬烴的方法，該方法包含提供一種非沸石觸媒；提供一種含氧化合物比例指數至少 0.5 之含有含氧化合物之原料；觸媒與含有含氧化合物之原料在反應器中接觸，由反應器所提供的產物具有主要烯屬烴選擇性至少 45 wt.%，其中含有含氧化合物之原料係以平均氣體表觀速度每秒大於 1 米在反應器內與觸媒接觸；藉由控制每小時之重量空間速度及含氧化合物加入反應器的莫耳流率，維持分壓－速度補償因子至少在 $0.1 \text{ psia}^{-1} \text{ hr}^{-1}$ 的值。

(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 3

17、如申請專利範圍第 16 項之方法，其中藉由控制每小時之重量空間速度及含氧化合物加入反應器的莫耳流率，維持分壓－速度補償因子至少在 $0.15 \text{ psia}^{-1} \text{ hr}^{-1}$ 的值。

18、如申請專利範圍第 17 項之方法，其中藉由控制每小時之重量空間速度及含氧化合物加入反應器的莫耳流率，維持分壓－速度補償因子至少在 $0.2 \text{ psia}^{-1} \text{ hr}^{-1}$ 的值。

19、如申請專利範圍第 16 項之方法，其中含有含氧化合物之原料的含氧化合物比例指數至少為 0.6。

20、如申請專利範圍第 16 項之方法，其中含有含氧化合物之原料的含氧化合物比例指數至少為 0.7。

21、如申請專利範圍第 16 項之方法，其中每小時之重量空間速度至少為 2 hr^{-1} 。

22、如申請專利範圍第 16 項之方法，其中每小時之重量空間速度在 2 hr^{-1} 至 1000 hr^{-1} 範圍內。

23、如申請專利範圍第 16 項之方法，其中每小時之重量空間速度在 5 hr^{-1} 至 500 hr^{-1} 範圍內。

24、如申請專利範圍第 16 項之方法，其中含有含氧化合物之原料含有至少一種選自以下的化合物：甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、 $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ 醇類、甲乙醚、甲醚、乙醚、二異丙醚、甲醛、二甲基碳酸酯、丙酮、醋酸及其混合物。

25、如申請專利範圍第 16 項之方法，其中含有含氧化合物之原料含有甲醇或甲醚。

26、如申請專利範圍第 16 項之方法，其中含有含氧化合物之原料含有甲醇。

六、申請專利範圍 4

27、如申請專利範圍第 16 項之方法，其中非沸石觸媒含有矽鋁磷酸鹽分子篩及黏結劑。

28、如申請專利範圍第 27 項之方法，其中矽鋁磷酸鹽分子篩係由下列各物中選出：SAPO-5、SAPO-8、SAPO-11、SAPO-16、SAPO-17、SAPO-18、SAPO-20、SAPO-31、SAPO-34、SAPO-35、SAPO-36、SAPO-37、SAPO-40、SAPO-41、SAPO-42、SAPO-44、SAPO-47、SAPO-56、其含有金屬的形式、其混合物及其內生長物。

29、如申請專利範圍第 28 項之方法，其中矽鋁磷酸鹽分子篩為 SAPO-34 或 SAPO-18。

30、如申請專利範圍第 29 項之方法，其中矽鋁磷酸鹽分子篩為 SAPO-34。

31、如申請專利範圍第 16 項之方法，其中含有含氧化合物之原料是在 200℃ 至 700℃ 下與矽鋁磷酸鹽接觸。

32、如申請專利範圍第 16 項之方法，其中平均氣體表觀速度每秒大於 2 米。

33、如申請專利範圍第 17 項之方法所製造的烯屬烴產物。

34、如申請專利範圍第 16 項之方法，進一步包含自烯屬烴產物分離出的主要烯屬烴。

35、如申請專利範圍第 34 項之方法，進一步包含將主要烯屬烴分離成含有乙烯及丙烯成份。

36、如申請專利範圍第 35 項之方法，進一步包含以乙烯或丙烯與聚烯屬烴生成觸媒接觸，以製造聚乙烯及聚丙烯。

六、申請專利範圍 5

烯。

37、如申請專利範圍第 36 項之程序製造的聚乙烯。

38、如申請專利範圍第 36 項之程序製造的聚丙烯。

39、如申請專利範圍第 16 項之方法，其中觸媒與含有含氧化合物之原料在反應器中接觸，由具有主要烯屬烴選擇性至少 62 wt.% 的反應器提供產物，且藉由控制每小時之重量空間速度及含氧化合物加入反應器的莫耳流率，分壓－速度補償因子至少維持在 $0.1 \text{ psia}^{-1} \text{ hr}^{-1}$ 的值。

40、如申請專利範圍第 39 項之方法，其中觸媒與含有含氧化合物之原料在反應器中接觸，由具有主要烯屬烴選擇性至少 70 wt.% 的反應器提供產物，且藉由控制每小時之重量空間速度及含氧化合物加入反應器的莫耳流率，分壓－速度補償因子至少維持在 $0.15 \text{ psia}^{-1} \text{ hr}^{-1}$ 的值。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

公告本	
申請日期	90 年 2 月 14 日
案 號	90103273
類 別	C07C 1/50

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

572870

發明專利說明書		
一、發明 名稱	中 文	在高甲醇分壓下進行烯屬烴之催化性製備
	英 文	Catalytic production of olefins at high methanol partial pressures
二、發明 創作人	姓 名	(1) 馮順創 Fung, Shun Chong (2) 凱思·古契爾 Kuechler, Keith H. (3) 傑佛瑞·史密斯 Smith, Jeffrey Scott
	國 籍	(1) 美國新澤西州·橋水市·白萍路八五五號 855 Papen Road, Bridgewater, NJ 08807, USA
	住、居所	(2) 美國德州弗蘭德司伍德蘋果林路九一二號 912 Applewood Drive, Friendswood, TX 77546 U. S. A. (3) 美國德州海溪區大湖路二五四一號 2541 Du Lac Trace, Seabrook, TX 77586, USA
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 艾克頌美孚化學專利股份有限公司 ExxonMobil Chemical Patents Inc.
	國 籍	(1) 美國
	住、居所 (事務所)	(1) 美國德州海灣鎮海灣大道五二〇〇號 5200 Bayway Drive, Baytown, TX 77520, U.S.A.
	代 表 人 姓 名	(1) 瑪格瑞特·哈瑞斯 Harris, Margaret L.

裝

訂

線

六、申請專利範圍 1

1、一種以含有含氧化合物之原料製造烯屬烴產物的方法，該方法包含：提供一種非沸石觸媒；及在反應器中以含有含氧化合物之原料與觸媒接觸，其含氧化合物分壓大於 20 psia，每小時之重量空間速度大於 2 hr^{-1} ，平均氣體表觀速度每秒大於 1 米，且含氧化合物比例指數至少 0.5，藉此製造烯屬烴產物。

2、如申請專利範圍第 1 項之方法，其中含氧化合物分壓至少為 25 psia。

3、如申請專利範圍第 1 項之方法，其中含氧化合物分壓至少為 30 psia。

4、如申請專利範圍第 1 項之方法，其中每小時之重量空間速度在 2 hr^{-1} 至 1000 hr^{-1} 範圍內。

5、如申請專利範圍第 1 項之方法，其中每小時之重量空間速度在 5 hr^{-1} 至 500 hr^{-1} 範圍內。

6、如申請專利範圍第 1 項之方法，其中含氧化合物比例指數至少 0.6。

7、如申請專利範圍第 1 項之方法，其中含氧化合物比例指數至少 0.7。

8、如申請專利範圍第 1 項之方法，其中含有含氧化合物之原料含有至少一種選自以下的化合物：甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、 $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ 醇類、甲乙醚、甲醚、乙醚、二異丙醚、甲醛、二甲基碳酸酯、丙酮、醋酸及其混合物。

9、如申請專利範圍第 1 項之方法，其中觸媒含有矽鋁磷酸鹽分子篩及黏結劑。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線