

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：95107143

※ 申請日期：95/03/03

※IPC 分類：C07C 6/04 (2006.01)

B01J 23/46 23/46 23/46 (2006.01)
(2006.01) (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

烯烴類之製造方法 / PROCESS OF PRODUCING OLEFINS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

三井化學股份有限公司 / MITSUI CHEMICALS, INC. (三井化学株式会社)

代表人：(中文/英文)

藤吉建二 / FUJIYOSHI Kenji

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都港區東新橋一丁目 5 番 2 號

5-2, Higashi-Shimbashi 1-chome, Minato-ku, Tokyo, Japan

國 籍：(中文/英文)

日本 / Japan

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

(1) 高井敏浩 / TAKAI Toshihiro

(2) 窪田武司 / KUBOTA Takeshi

國 籍：(中文/英文)

(1)~(2) 日本 / Japan

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實
發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2005/03/03；2005-058731

2. 日本；2005/04/14；2005-117289

3.

4.

5.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種藉由透過使氫氣共存而改善觸媒反應性之複分解反應而製造烯烴的方法。

【先前技術】

同種或者異種之烯烴彼此進行反應而供應不同構造之烯烴的複分解反應，係相互轉換由輕油裂解設備以固定比例生產之乙烯、丙烯、丁烯類，可對應於烯烴所需之構造變化，故而可獲得較大利益。

烯烴之複分解反應，於 1931 年發現於 725℃ 之高溫下係以無觸媒之條件進行，確認其工業性價值，係於發現將鉬、鎢、銻等金屬之氧化物載持於高表面積載體上之觸媒以後。作為使用觸媒之複分解反應的最初例，飛利浦公司於 1964 年開發有使用將氧化鉬載持於 γ -氧化鋁上之觸媒，藉由丙烯彼此之複分解反應而獲得乙烯與 2-丁烯之方法。

因複分解反應為可逆反應，故而存在平衡組成。自乙烯與 2-丁烯獲得丙烯之反應的平衡組成，因溫度越低越有利於生成丙烯，故而討論有藉由改良觸媒而降低反應溫度。其中飛利浦公司開發將氧化鎢載持於二氧化矽之觸媒以及將氧化鎂作為輔觸媒使用之方法，現在，由 Lummus 公司完成丙烯製造製程。

更詳細而言，於 US4,575,575(專利文獻 1)或 Journal of Molecular Catalysis 28 卷 117 頁(1985

年)(非專利文獻 1)中報告，僅以二氧化矽載持氧化鎢觸媒，使用固定床流通裝置於 330°C 進行乙烯與 2-丁烯之複分解反應時，丁烯之轉化率僅有 31%，相對於此，組合氧化鎂作為輔觸媒使用時，轉化率提高至 67%。

進而，於 US4,754,098(專利文獻 2)中報告，同樣於 330°C 之複分解反應中，使用將氧化鎂載持於 γ -氧化鋁上之觸媒時，丁烯之轉化率提高至 75%，又，於 US4,884,760(專利文獻 3)中報告，使用將氧化鎂與氫氧化鋰載持於 γ -氧化鋁上者作為輔觸媒，即使於 270°C 之較低溫亦可將丁烯之轉化率維持於 74%。實際上，於工業化製程中實現 270°C 之反應溫度，需要加熱爐等設備，業者期待將反應溫度降低至可以更簡便之蒸汽加熱之溫度，例如 200°C 左右。

進而，作為低溫之反應觸媒之例，可列舉由 IFP (Institut Francais Du Petrol)生產之將氧化銻載持於 γ -氧化鋁上之觸媒。本觸媒係如 US4,795,734 (專利文獻 4)所揭示，於室溫附近之反應溫度、即加壓條件下，可將液化之乙烯與 2-丁烯之混合物作為原料而進行複分解反應。然而，液化之原料以及反應生成物之觸媒細孔內之擴散性低，與氣相反應相比，觸媒活性之劣化明顯。又，現實上無法為了再生劣化之觸媒而於每次再生時淨化(purge)反應器內之液化氣體，故而考慮可自固定床反應裝置之下部連續排出觸

媒，並可連續再生之移動床型反應裝置。然而，使用本方法，設備會變得複雜，運轉穩定性亦有問題。

專利文獻 1：美國專利 4,575,575 號公報

專利文獻 2：美國專利 4,754,098 號公報

專利文獻 3：美國專利 4,884,760 號公報

專利文獻 4：美國專利 4,795,734 號公報

非專利文獻 1：Jounal of Molecular Catalysis 28
卷 117 頁(1985 年)

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

本發明之目的在於提供一種解決習知法中之上述問題，藉由使氫氣共存而改善觸媒之反應性，藉由實用性低溫區域之複分解反應而製造烯烴類之方法。

[解決問題之手段]

本發明者等人為了解決上述課題而進行深入討論之結果，發現於使用含有習知之鎢、鉬、鈹等金屬元素之觸媒的烯烴複分解反應中，使用觸媒與含有 Ia 族(鹼金屬)、II a 族(鹼土類金屬)、II b 族、III a 族金屬中之至少一種金屬元素的化合物作為輔觸媒，進而使氫氣共存於反應原料中，藉此，可於實用性低溫區域中以工業上充分之反應速度進行複分解反應。

更具體而言，發現於乙烯與 2-丁烯之反應中，可減少目的之丙烯以外而生成之戊烯或己烯之副生，從而完成工業價值高之本發明。

即，本發明為一種烯烴類之製造方法，其係於使用含有鎢、鉬、銻、鈮、鉭、釩、鈦、銻、鉍、鐵、鎳中至少一種金屬元素之觸媒，使同種或異種烯烴彼此進行反應而供應不同構造之烯烴的複分解反應時，使用含有氫氣與 Ia 族(鹼金屬)、II a 族(鹼土類金屬)、II b 族、III a 族之金屬中至少一種金屬元素之化合物作為輔觸媒。

[發明效果]

根據本發明之方法，可於不需要加熱爐等特殊設備之低反應溫度下，藉由複分解反應以高收率以及選擇率製造烯烴類，進而由於可使用含有丁二烯之丁烯作為原料，故而可於安全上、製程上以及經濟上顯著有利地生產烯烴類。

【實施方式】

本發明中所使用之複分解觸媒，係至少含有一種以上公知之鎢、鉬、銻、鈮、鉭、釩、鈦、銻、鉍、鐵、鎳等金屬元素者，活性高的是鎢、鉬、銻，其中尤佳的是鎢。

該觸媒之構造，可為組成各種金屬之氧化物、硫化物、氫氧化物等之固體狀態之單體，亦可為將該等金屬之氧化物、硫化物、氫氧化物等載持於稱為載體之具有高表面積之無機化合物上者。又，由於該觸媒使用於固定床流通反應之情形時，活性劣化後係於空氣中煅燒而再生，故而較佳的是氧化物之形態。

又，因載體之酸性質會引起烯烴之寡聚物化等不良副反應，故而，只要為不具有酸性者，則可使用任一者。更詳細而言，較佳的是表面積為 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上之載體，作為較佳之例可列舉二氧化矽、 γ -氧化鋁、二氧化鈦等，特別是考慮到表面積高之方面，可選擇二氧化矽作為適合之載體。該情形時，相對於載體之金屬載持量，以氧化物換算，只要為 $0.01\%\sim 50\%$ 之範圍即可，進而較佳的是 $0.1\%\sim 20\%$ 之範圍。

上述將金屬化合物中之氧化物載持於載體之方法，可為公知方法之任一者，於金屬之硝酸鹽或氫氧化物、鎢、鉬、銻之情形時，將其聚酸、異聚酸以及聚酸之銨鹽、異聚酸之銨鹽作為起始物質，於該等之水溶液中含浸載體或者使之蒸發乾燥，於空氣環境下以 300°C 以上之溫度進行煅燒，藉此可獲得。

載體可直接使用市售者，亦可根據公知之方法，煅燒以鹼中和對應之金屬鹽而獲得之氫氧化物，取得作為氧化物之載體。

又，自對應之金屬鹽獲得載體時，亦可採用使成為觸媒之金屬鹽共存，同時進行載體合成與金屬之載持的共沈澱法。

載體之形狀無特別限制，可為球狀、圓柱狀、擠出狀、破碎狀之任一者，又，其粒子之大小，於 $0.01\text{mm}\sim 100\text{mm}$ 之範圍者中，根據反應器之大小進行選擇即可。

又，為了使鎢、鉬、銻、鈮、鉭、釩、鈦、銻、鉍、鐵等金屬元素化合物可溶於有機溶劑，亦可製成鍵結有稱為配位子之有機分子之錯合物觸媒。又，因為該等容易回收，亦可為載持至載體者。

本發明中所使用之輔觸媒係含有 Ia 族(鹼金屬)、II a 族(鹼土類金屬)、II b 族、III a 族金屬之至少一種金屬元素者，具體而言，作為金屬元素種類，可列舉鋰、鈉、鉀、銻、鎂、鈣、鋇、鋇、鋅、釷等。

飛利浦公司之 US4,575,575、US4,754,098、US4,884,760 中，均揭示有含氧化鎂之輔觸媒，但本發明中並不一定需要氧化鎂，考慮到活性方面，更佳之例子可列舉鋰、鈉、鉀。

該等作為輔觸媒使用之金屬化合物，可為具有氧化物、氫氧化物、硝酸鹽、醋酸鹽等組成之固體狀態之單體，亦可為該等金屬化合物進而含有其他金屬化合物者，即，如將鋁與鎂製成各自之氧化物而成為層狀化合物之水滑石或氧化鋁與氧化鎂的固溶體之複合氧化物。或者，亦可為將該等金屬之氧化物、複合氧化物、氫氧化物、硝酸鹽、醋酸鹽等載持於稱為載體之具有高表面積之無機化合物上者。

因載體之酸性質會引起烯烴之寡聚物化等不良副反應，故而，只要為載持 Ia 族(鹼金屬)、II a 族(鹼土類金屬)、II b 族、III a 族金屬元素後亦無酸性者，則可使用任一者。更詳細而言，較佳的是表面積為 10

m^2/g 以上之載體，作為較佳之例可列舉二氧化矽、 γ -氧化鋁、二氧化鈦等，又，考慮到表面積高之方面，氧化鎂本身亦可用作載體。特別是考慮到化學穩定性， γ -氧化鋁為較佳之載體。又，較佳的是組合使用 γ -氧化鋁與氧化鎂，進而較佳的是使用鋁與鎂之複合氧化物。該情形時，相對於載體之金屬載持量，以氧化物換算，只要為 0.01%~50%之範圍即可，進而較佳的是 0.1%~20%之範圍。

載體可直接使用市售者，亦可根據公知之方法，煅燒藉由使對應之金屬鹽成為鹼性而獲得之氫氧化物，取得作為氧化物之載體。

將上述金屬化合物中之氧化物載持於載體之方法可為公知方法之任一者，可於金屬之硝酸鹽或氫氧化物之水溶液或者氧化物之水懸濁液中，含浸載體或者使之蒸發乾燥，於空氣環境下以 300℃ 以上之溫度煅燒，藉此可獲得。

又，自對應之金屬鹽獲得載體時，亦可採用使成為觸媒之金屬鹽共存，同時進行載體合成與金屬之載持之共沈澱法。

載體之形狀無特別限制，可為球狀、圓柱狀、擠出狀、破碎狀之任一者，又，其粒子之大小，係於 0.01mm~100mm 之範圍者中，根據反應器之大小進行選擇即可。

進而組合使用將鎢等金屬元素載持於載體之觸媒

與將鈉、鎂等金屬元素載持於載體之輔觸媒之情形時，亦可於一種載體上同時載持鎢等金屬元素與鈉、鎂等金屬元素。

相對於觸媒之輔觸媒之量，可為 0.1~20 之間之任意量，若過少則無法表現添加氫之效果，又若過多則因觸媒之比例減少，故而相對於合併觸媒與輔觸媒之量的活性下降，因此不佳。又，於固定床流通裝置中填充觸媒之情形時，如 Journal of Molecular Catalysis 28 卷 117 頁(1985 年)中所揭示，可將觸媒與輔觸媒物理性混合而填充，亦可自靠近原料供給方向處，以輔觸媒、觸媒之順序填充。進而，亦可列舉組合該等之方法等。

反應中添加之氫，通常以氣體狀連續供給，該方法無特別限制，可為於反應開始時添加氫氣後，在反應中停止供給，某固定時間後再次供給之間歇性供給，在液相反應之情形時，亦可使氫氣溶解於溶劑中而供給。又，在循環製程中，可與輕沸點餾分一起供給自塔頂回收之氫氣。至少，觸媒之還原處理中所使用之氫氣，即使作為於氮取代時之殘留氫而導入至反應器，於最初期可發現添加氫之效果，但因未供給新的氫，故而活性逐漸下降，最終與不添加氫氣之情形之反應成果相同，故而無法獲得如本發明之持續性效果。

添加之氫之壓力，一般與反應器之壓力相同，根據

供給氫之方法進行適當改變即可。

添加之氫氣之量，將供給於反應器之原料換算為氣體之情形時，為全體氣體之 0.1~80 體積%之比例，較佳的是 0.2~50 體積%之比例，若少於該比例，則無法表現添加效果，又，若過多則使原料烯烴之分壓降低或併發烯烴之氫化反應，故而不佳。

本發明中所示之複分解反應中所使用之烯烴之構造無特別限定，於以改善輕油裂解設備之烯烴平衡為目的而使用之情形時，低級烯烴較為適用。若列舉可作為原料使用之烯烴與所獲得之烯烴之例，可列舉自乙烯與 2-丁烯獲得丙烯、自乙烯與 2-戊烯獲得丙烯與 1-丁烯、自乙烯與 2-己烯獲得丙烯與 1-戊烯、自乙烯與 2-甲基-2-丁烯獲得丙烯與異丁烯、自乙烯與 4-甲基-1-戊烯獲得丙烯與 3-甲基-1-丁烯等，又，因係可逆反應，故而該等例示之反應之逆反應亦有效。

該等反應原料，較佳的是僅由烯烴構成者，但亦可含有甲烷、乙烷、丙烷、正丁烷、異丁烷、戊烷、己烷等烷屬烴。又，因 1-丁烯、1-戊烯、1-己烯等末端烯烴係藉由鹼性之輔觸媒而異性化為內部烯烴，故而可含有任意之量。自乙烯與 2-丁烯獲得丙烯之情形時共存之異丁烯，與生成之丙烯相反應，而供應 2-甲基-2-丁烯，故而收率方面不佳，但因不妨礙反應本身，故而可含有任意之量。

本發明中所使用之複分解觸媒，與公知技術同樣，

由於水分、碳酸氣體、巰基化合物、醇、羰基化合物而明顯損害其活性，故而必須去除該等原料中之雜質。該等之除去方法可為公知之蒸餾、吸附、萃取、洗淨等任一方法。

將兩種以上烯烴作為原料而實施本發明之情形時，相互之烯烴之使用量（重量比）無特別限制，一方為乙烯之情形時，較佳的是將其設為過剩。例如，自乙烯與 2-丁烯獲得丙烯之反應之情形時，相對於 2-丁烯之乙烯量比，較佳的是 0.1~50，進而較佳的是 0.5~5 左右。若乙烯之量比少，則丁烯彼此之間併發不良反應，又若量比過大，則回收未反應乙烯之能量增大，且導致反應器本身之大型化。使用兩種以上烯烴之情形時，可同時全量添加量比大之烯烴，亦可於反應器入口以外之反應器中段等處設置進料口，分開進行供給。

對於反應溫度，本發明中無特別限制，較佳的是 100~500℃，進而較佳的是 130~350℃ 之範圍。若反應溫度極端過低則反應速度下降，反應生成物之生產性下降。另一方面，若反應溫度極端過高，則進行不佳之副反應等，促進副成生物之增加或觸媒之劣化而無經濟性。

反應亦可於減壓、加壓以及常壓之任一狀態進行實施。考慮到反應效率（每單位體積之反應效率）之觀點，以過低之壓力實施較為不佳。通常，較佳之壓力

範圍為 0.1~200 氣壓，進而較佳的是 0.5~100 氣壓。當然，本發明並不限定於該等範圍。

又，實施本發明時，所使用之觸媒量無特別限定，例如，在使用固定床流通裝置進行反應之情形時，若以原料之單位時間供給量(重量)僅除以不含有輔觸媒而含有鎢等之觸媒的重量之值(即 WHSV)表示，期望為 1~2000/h 之範圍，進而較佳的是 2~1000/h 之範圍。若 WHSV 過低，則生成之目的之烯烴會引起逐次之複分解反應，而供應不良副生物，又，若 WHSV 過高，則無法獲得充分之反應轉化率。

實施本發明時，亦可於反應系統內對於觸媒以及反應試劑添加惰性溶劑或者氣體，於稀釋狀態下進行。具體而言，可使用上述甲烷、乙烷、丙烷、丁烷等烷屬烴或氮、氬等惰性氣體作為稀釋劑。

實施本發明時，其方法可於批次式、半批次式或者連續流通式之任一方法之條件下實施。又，亦可於液相、氣相、氣-液混合相之任一形態下實施。較佳的是考慮到反應效率之觀點，推薦以氣相反應實施。至於觸媒之填充方式，可採用固定床、流動床、懸濁床、棚段固定床等各種方式，以任一方式實施皆可。

反應後，可藉由公知之分離方法，自上述觸媒等分離回收反應生成物。作為目的生成物之烯烴，可藉由蒸餾、萃取、吸附等公知之方法自反應混合物分離，又，亦可回收未反應之原料，循環至反應系統進行再

使用。

實施本發明時，期望將觸媒以及輔觸媒以公知之方法脫水而使用。於固定床反應方式之情形時，一面向填充有觸媒以及輔觸媒之反應器中流通氮、氬等惰性氣體，一面於 300℃ 以上之溫度下保持 10 分鐘以上即可。特別是，觸媒含有之金屬元素為鎢或鉬之情形時，於此之後，實行於 300℃ 以上之溫度下流通 10 分鐘以上如一氧化碳或氫之還原性氣體的還原處理，再次於 300℃ 以上之溫度下流通 10 分鐘以上之惰性氣體，設定為特定之反應溫度即可。因本反應之特徵為使氫共存，故而於還原處理中使用氫之情形時，其亦可殘留。

經過某段時間觸媒活性下降之情形時，可進行再生而恢復觸媒之活性。一般而言，淨化以氮氣吸附之烯烴，此後於 300℃ 以上之溫度，以空氣或者氮稀釋空氣進行氧化，金屬為鎢或鉬之情形時，進而在此後可以氫或一氧化碳等還原性氣體進行還原處理而進行再使用。

為維持烯烴之生產量，亦可採用輪替方式 (merry-go-round mode)，其係並聯排列兩個或三個反應器，一個反應器進行再生時，可於剩餘之一個或兩個反應器中實施複分解反應。進而於具有三個反應器之情形時，亦可採用串聯排列其他兩個反應器，以減少生產量變動之方法。又，以流動床流通反應方式

或移動床反應方式實施之情形時，藉由自反應器連續或者間斷地排出一部份或所有觸媒並補充相當量，可維持固定之活性。

於批次或者連續反應中，若為懸濁床方式，則同樣可分離、回收觸媒，若需要的話再進行再生使用。

(實施例 1)

使 0.83g 偏鎢酸銨(Aldrich 公司)溶解於 100ml 蒸餾水中，並使 5g 富士 Silysia 公司製矽膠 Q-10(表面積 $300\text{m}^2/\text{g}$ ，細孔容積 $1\text{ml}/\text{g}$ ， $150\sim 500\mu\text{m}$)懸濁，於室溫下攪拌 30 分鐘後，以蒸發器餾去水。將所得之白色固體於空氣環境下以 550°C 煅燒 6 小時。將該觸媒定為 WQ-10。物理性混合 2g WQ-10 與 3.5g 水滑石(協和化學公司製，Kyowado 500， $500\mu\text{m}$)，填充至外徑 12mm、長度 40cm 之 SUS 製反應器中，並將上下以 α -氧化鋁珠填充者作為丁烯精製塔。繼而，物理性混合 0.1g WQ-10 與 0.3g 水滑石，填充至外徑 10mm、長度 30cm 之 SUS 製反應器之中心，並將上下以 α -氧化鋁珠填充者作為反應器。

自反應器上部流通 $50\text{ml}/\text{min}$ 常壓氮氣，一面使來自下部之氣體自丁烯精製塔之下部流向上部，一面將反應器、丁烯精製塔一起升溫至 550°C ，保持 1 小時。繼而，使於 $50\text{ml}/\text{min}$ 常壓氮氣中添加有 $50\text{ml}/\text{min}$ 常壓氮氣之混合氣體以同溫度流通 30 分鐘。再次一面流通 $50\text{ml}/\text{min}$ 常壓氮氣，一面將丁烯精製塔降溫至

50℃，反應器降溫至 250℃。

將使用前蒸餾至 γ -氧化鋁(住友化學公司製 NKHD-32)上之反-2-丁烯(純度 99%，高千穗化學工業製)氣體於常壓以 2.3ml/min 之比例自丁烯精製塔之下部流通，並將自上部獲得之精製反-2-丁烯，與於常壓以 6.1ml/min 之比例供給之乙烯以及於常壓以 20 ml/min 之比例供給之氫混合，自反應器之上部以氣體狀供給。將自反應器下部獲得之混合氣體，以氣相層析法進行線上分析。根據反應開始 3 小時後之組成，自所供給之反-2-丁烯之量減去合計出口氣體中之反-2-丁烯、順-2-丁烯以及 1-丁烯之量的丁烯轉化率為 75%。此時丁烯基準之丙烯選擇率為 97%，此外生成少量戊烯。又，與丙烯同時生成丙烷，丙烷/丙烯比為 0.085。進而，此後繼續 12 小時反應，未發現轉化率下降。

(實施例 2)

於實施例 1 所揭示之方法中，將供給至反應器之常壓氫氣量設為 5ml/min，除此以外同樣實行反應。藉由分析反應開始 3 小時後之出口氣體而獲得之丁烯轉化率為 75%。此時丁烯基準之丙烯選擇率為 98%，此外生成少量戊烯。又，與丙烯同時生成丙烷，丙烷/丙烯比為 0.0094。進而，此後繼續 12 小時反應，未發現轉化率下降。

(實施例 3)

於實施例 1 所揭示之方法中，將供給至反應器之常壓氫氣之量設為 2ml/min，除此以外同樣實行反應。藉由分析反應開始 3 小時後之出口氣體而獲得之丁烯轉化率為 75%。此時丁烯基準之丙烯選擇率為 98%，此外生成少量戊烯。又，與丙烯同時生成丙烷，丙烷/丙烯比為 0.0063。進而，此後繼續 12 小時反應，未發現轉化率下降。

(實施例 4)

於實施例 3 所揭示之方法中，將反應器之溫度設為 200℃，除此以外同樣實行反應。藉由分析反應開始 3 小時後之出口氣體而獲得之丁烯轉化率為 75%。此時丁烯基準之丙烯選擇率為 98%，此外生成少量戊烯。又，與丙烯同時生成丙烷，丙烷/丙烯比為 0.0032。進而，此後繼續 12 小時反應，未發現轉化率下降。

[表 1]

使用 WQ-10 以及水滑石之丙烯合成反應

實施例	反應溫度	氫流量	丁烯轉化率	丙烯選擇率	丙烷/丙烯
1	250℃	20ml/min	75%	97%	0.085
2	250℃	5ml/min	75%	98%	0.0094
3	250℃	2ml/min	75%	98%	0.0063
4	200℃	2ml/min	75%	98%	0.0032

(實施例 5)

於實施例 3 所揭示之方法中，將填充至反應器之輔觸媒之種類改變為氧化鎂(協和化學 Kyowamagu 150，壓縮成型後分級為 150~500 μ m)，除此以外同

樣實行反應。藉由分析反應開始 3 小時後之出口氣體而獲得之丁烯轉化率為 78%。此時丁烯基準之丙烯選擇率為 98%，此外生成少量戊烯。又，與丙烯同時生成丙烷，丙烷/丙烯比為 0.011。進而，此後繼續 12 小時反應，未發現轉化率下降。

(實施例 6)

於實施例 5 所揭示之方法中，將反應器之溫度設為 200℃，除此以外同樣實行反應。藉由分析反應開始 3 小時後之出口氣體而獲得之丁烯轉化率為 78%。此時丁烯基準之丙烯選擇率為 98%，此外生成少量戊烯。又，與丙烯同時生成丙烷，丙烷/丙烯比為 0.0069。進而，此後繼續 12 小時反應，未發現轉化率下降。

(實施例 7)

於實施例 3 中所揭示之方法中，將填充至反應器之輔觸媒之種類變為氧化鈣(和光純藥，壓縮成型後分級為 150~500 μm)，除此以外同樣實行反應。藉由分析反應開始 1 小時後之出口氣體而獲得之丁烯轉化率為 78%。此時丁烯基準之丙烯選擇率為 98%，此外生成少量戊烯。又，與丙烯同時生成丙烷，丙烷/丙烯比為 0.020。

(實施例 8)

於實施例 7 中所揭示之方法中，將反應器之溫度設為 200℃，除此以外同樣實行反應。藉由分析反應開始 1 小時後之出口氣體而獲得之丁烯轉化率為 76%。

此時丁烯基準之丙烯選擇率為 98%，此外生成少量戊烯。又，與丙烯同時生成丙烷，丙烷/丙烯比為 0.0093。

(實施例 9)

於實施例 3 所揭示之方法中，將填充至反應器之輔觸媒之種類變為氧化釷(將硝酸釷添加至氨水中，以 550°C 煅燒所獲得之沈澱物，壓縮成型後，分級為 150 ~ 500 μm)，除此以外同樣實行反應。藉由分析反應開始 3 小時後之出口氣體而獲得之丁烯轉化率為 77%。此時丁烯基準之丙烯選擇率為 98%，此外生成少量戊烯。又，與丙烯同時生成丙烷，丙烷/丙烯比為 0.0024。進而，此後繼續 12 小時反應，未發現轉化率下降。

(實施例 10)

於實施例 3 所揭示之方法中，將填充至反應器之輔觸媒之種類改變為氧化鋅(和光純藥，壓縮成型後，分級為 150 ~ 500 μm)，並將反應器之溫度定為 200 °C，除此以外同樣實行反應。藉由分析反應開始 1 小時後之出口氣體而獲得之丁烯轉化率為 32%。此時丁烯基準之丙烯選擇率為 90%，此外生成少量戊烯。又，與丙烯同時生成丙烷，丙烷/丙烯比為 0.0013。

[表 2]

使用 WQ-10 與各種輔觸媒之丙烯合成反應

實施例	反應溫度	輔觸媒之種類	丁烯轉化率	丙烯選擇率	丙烷/丙烯
5	250°C	氧化鎂	78%	98%	0.011
6	200°C	氧化鎂	78%	98%	0.0069
7	250°C	氧化鈣	78%	98%	0.020
8	200°C	氧化鈣	76%	98%	0.0093
9	250°C	氧化釷	77%	98%	0.0024
10	200°C	氧化鋅	32%	90%	0.0013

(實施例 11)

將 3g γ -氧化鋁(住友化學公司製 NKHD-32, 表面積 $250\text{m}^2/\text{g}$)懸濁於使 0.40 g 氫氧化鈣(和光純藥)溶解於 100ml 蒸餾水而成之溶液中, 於室溫下攪拌 30 分鐘後, 以蒸發器餾去水。將所得之白色固體於空氣環境下於 550°C 煅燒 6 小時。將所得之 γ -氧化鋁載持 CaO 中之 0.3g 與 0.1g WQ-10 物理性混合, 填充於外徑 10mm、長度 30cm 之 SUS 製反應器之中心, 並將上下以 α -氧化鋁珠填充者作為反應器。

除使用上述反應器以外, 以與實施例 4 揭示之相同方法進行反應。藉由分析反應開始 3 小時後之出口氣體而獲得之丁烯轉化率為 74%。此時丁烯基準之丙烯選擇率為 97%, 此外生成少量戊烯。又, 與丙烯同時生成丙烷, 丙烷/丙烯比為 0.0018。進而, 此後繼續 12 小時反應, 未發現轉化率下降。

(實施例 12)

除將實施例 11 中載持至 γ -氧化鋁之氫氧化鈣之

量定為 0.2g 以外，同樣進行輔觸媒之製備，此外以與實施例 4 揭示之相同方法進行反應。藉由分析反應開始 3 小時後之出口氣體而獲得之丁烯轉化率為 77%。此時丁烯基準之丙烯選擇率為 97%，此外生成少量戊烯。又，與丙烯同時生成丙烷，丙烷/丙烯比為 0.0025。進而，此後繼續 12 小時反應，未發現轉化率下降。

(實施例 13)

除將實施例 11 中載持至 γ -氧化鋁之氫氧化鈣之量定為 0.1g 以外，同樣進行輔觸媒之製備，此外以與實施例 4 揭示之相同方法進行反應。藉由分析反應開始 3 小時後之出口氣體而獲得之丁烯轉化率為 75%。此時丁烯基準之丙烯選擇率為 96%，此外生成少量戊烯。又，與丙烯同時生成丙烷，丙烷/丙烯比為 0.0022。進而，此後繼續 12 小時反應，未發現轉化率下降。

(實施例 14)

除將實施例 11 中載持至 γ -氧化鋁之化合物定為 0.55g 硝酸鎂(和光純藥)以外，同樣進行輔觸媒之製備，此外以與實施例 5 揭示之相同方法進行反應。藉由分析反應開始 3 小時後之出口氣體而獲得之丁烯轉化率為 16%。此時丁烯基準之丙烯選擇率為 87%，此外生成少量戊烯。又，與丙烯同時生成丙烷，丙烷/丙烯比為 0.0036。進而，此後繼續 12 小時反應，未

發現轉化率下降。

(實施例 15)

除將實施例 11 中載持至 γ -氧化鋁之化合物定為 0.35g 硝酸鋅(和光純藥)以外，同樣進行輔觸媒之製備，此外以與實施例 4 揭示之相同方法進行反應。藉由分析反應開始 3 小時後之出口氣體而獲得之丁烯轉化率為 66%。此時丁烯基準之丙烯選擇率為 94%，此外生成少量戊烯。又，與丙烯同時生成丙烷，丙烷/丙烯比為 0.0016。進而，此後繼續 12 小時反應，未發現轉化率下降。

(實施例 16)

除將實施例 11 中載持至 γ -氧化鋁之化合物定為 0.35g 硝酸鋅(和光純藥)以及 0.038g 氫氧化鈉(和光純藥)以外，同樣進行輔觸媒之製備，此外以與實施例 4 揭示之相同方法進行反應。藉由分析反應開始 3 小時後之出口氣體而獲得之丁烯轉化率為 76%。此時丁烯基準之丙烯選擇率為 95%，此外生成少量戊烯。又，與丙烯同時生成丙烷，丙烷/丙烯比為 0.0021。進而，此後繼續 12 小時反應，未發現轉化率下降。

(實施例 17)

除將實施例 11 中載持至 γ -氧化鋁之化合物定為 0.076g 氫氧化鈉(和光純藥)以外，同樣進行輔觸媒之製備，此外以與實施例 4 揭示之相同方法進行反應。藉由分析反應開始 1 小時後之出口氣體而獲得之丁烯

轉化率為 75%。此時丁烯基準之丙烯選擇率為 98%，此外生成少量戊烯。又，與丙烯同時生成丙烷，丙烷/丙烯比為 0.0033。

(實施例 18)

除將實施例 11 中載持至 γ -氧化鋁之化合物定為 0.038g 氫氧化鈉(和光純藥)以外，同樣進行輔觸媒之製備，此外以與實施例 3 揭示之相同方法進行反應。藉由分析反應開始 3 小時後之出口氣體所得之丁烯轉化率為 76%。此時丁烯基準之丙烯選擇率為 97%，此外生成少量戊烯。又，與丙烯同時生成丙烷，丙烷/丙烯比為 0.001。進而，此後繼續 12 小時反應，未發現轉化率下降。

[表 3]

使用 WQ-10 與各種氧化鋁載持輔觸媒之丙烯合成反應

實施例	載持至氧化鋁之化合物	用於載持之重量 (*)	丁烯 轉化率	丙烯 選擇率	丙烷/丙烯
11	氫氧化鈣	0.4g	74%	97%	0.0018
12	氫氧化鈣	0.2g	77%	97%	0.0025
13	氫氧化鈣	0.1g	75%	96%	0.0022
14	硝酸鎂	0.55g	16%	87%	0.0036
15	硝酸鋅	0.35g	66%	94%	0.0016
16	硝酸鋅以及氫 氧化鈉	分別為 0.35g、 0.038g	76%	95%	0.0021
17	氫氧化鈉	0.076g	75%	98%	0.0033
18	氫氧化鈉	0.038g	76%	97%	0.0010

(*)相對於 3g 氧化鋁之使用量

(實施例 19)

除將實施例 18 中之反應溫度定為 200℃ 以外，同樣進行輔觸媒之製備，此外以與實施例 4 揭示之相同方法進行反應。藉由分析反應開始 3 小時後之出口氣體而獲得之丁烯轉化率為 78%。此時丁烯基準之丙烯選擇率為 98%，此外生成少量戊烯。又，與丙烯同時生成丙烷，丙烷/丙烯比為 0.00081。進而，此後繼續 12 小時反應，未發現轉化率下降。

(實施例 20)

除將實施例 18 中之反應溫度定為 175℃ 以外，同樣進行輔觸媒之製備，此外以與實施例 4 揭示之相同方法進行反應。藉由分析反應開始 3 小時後之出口氣體而獲得之丁烯轉化率為 74%。此時丁烯基準之丙烯選擇率為 97%，此外生成少量戊烯。又，與丙烯同時生成丙烷，丙烷/丙烯比為 0.00053。進而，此後繼續 12 小時反應，未發現轉化率下降。

(實施例 21)

除將實施例 18 中之反應溫度定為 150℃ 以外，同樣進行輔觸媒之製備，此外以與實施例 4 揭示之相同方法進行反應。藉由分析反應開始 1 小時後之出口氣體而獲得之丁烯轉化率為 30%。此時丁烯基準之丙烯選擇率為 92%，此外生成少量戊烯。又，與丙烯同時生成丙烷，丙烷/丙烯比為 0.0029。

(實施例 22)

除將實施例 11 中載持至 γ -氧化鋁之化合物定為

0.019g 氫氧化鈉(和光純藥)以外，同樣進行輔觸媒之製備，此外以與實施例 4 揭示之相同方法進行反應。藉由分析反應開始 3 小時後之出口氣體而獲得之丁烯轉化率為 78%。此時丁烯基準之丙烯選擇率為 98%，此外生成少量戊烯。又，與丙烯同時生成丙烷，丙烷/丙烯比為 0.0067。進而，此後繼續 12 小時反應，未發現轉化率下降。

(實施例 23)

實施例 19 中改變為 γ -氧化鋁，對將硝酸鋁添加至氨水中所得之凝膠狀氫氧化鋁進行水洗後，於 100°C 乾燥而獲得氫氧化鋁，除使用該氫氧化鋁以外，同樣進行輔觸媒之製備，除使用所得之氧化鋁載持 Na_2O 作為輔觸媒以外，以與實施例 4 中揭示之相同方法進行反應。藉由分析反應開始 3 小時後之出口氣體而獲得之丁烯轉化率為 78%。此時丁烯基準之丙烯選擇率為 98%，此外生成少量戊烯。又，與丙烯同時生成丙烷，丙烷/丙烯比為 0.0045。進而，此後繼續 12 小時反應，未發現轉化率下降。

(實施例 24)

除將實施例 23 中之反應溫度定為 175°C 以外，同樣進行輔觸媒之製備，此外以與實施例 4 揭示之相同方法進行反應。藉由分析反應開始 1 小時後之出口氣體而獲得之丁烯轉化率為 58%。此時丁烯基準之丙烯選擇率為 94%，此外生成少量戊烯。又，與丙烯同時生

成丙烷，丙烷/丙烯比為 0.0015。

[表 4]

使用 WQ-10 與載持於各種載體之 Na_2O 輔觸媒之丙烯合成反應

實施例	反應溫度	載體之種類	用於載持之 NaOH 重量(*)	丁烯 轉化率	丙烯 選擇率	丙烷/丙烯
19	200°C	氧化鋁	0.038g	78%	98%	0.00081
20	175°C	氧化鋁	0.038g	74%	97%	0.00053
21	150°C	氧化鋁	0.038g	30%	92%	0.0029
22	200°C	氧化鋁	0.019g	78%	98%	0.0067
23	200°C	氧化鋅	0.038g	78%	98%	0.0045
24	175°C	氧化鋅	0.038g	58%	94%	0.0015

(*)相對於 3g 載體之使用量

(實施例 25)

除將實施例 11 中載持至 γ -氧化鋁之化合物定為 0.064g 硝酸鉀(和光純藥)以外，同樣進行輔觸媒之製備，此外以與實施例 3 揭示之相同方法進行反應。藉由分析反應開始 3 小時後之出口氣體而獲得之丁烯轉化率為 76%。此時丁烯基準之丙烯選擇率為 98%，此外生成少量戊烯。又，與丙烯同時生成丙烷，丙烷/丙烯比為 0.0020。進而，此後繼續 12 小時反應，未發現轉化率下降。

(實施例 26)

除將實施例 25 中載持至 γ -氧化鋁之化合物量定為 0.128g 以外，同樣進行輔觸媒之製備，此外以與實施例 3 揭示之相同方法進行反應。藉由分析反應開始 3 小時後之出口氣體而獲得之丁烯轉化率為 77%。

此時丁烯基準之丙烯選擇率為 96%，此外生成少量戊烯。又，與丙烯同時生成丙烷，丙烷/丙烯比為 0.00057。進而，此後繼續 12 小時反應，未發現轉化率下降。

(實施例 27)

除將實施例 11 中載持至 γ -氧化鋁之化合物定為 0.041g 硝酸鉍(和光純藥)以外，同樣進行輔觸媒之製備，此外以與實施例 4 揭示之相同方法進行反應。藉由分析反應開始 3 小時後之出口氣體而獲得之丁烯轉化率為 76%。此時丁烯基準之丙烯選擇率為 98%，此外生成少量戊烯。又，與丙烯同時生成丙烷，丙烷/丙烯比為 0.00095。進而，此後繼續 12 小時反應，未發現轉化率下降。

(實施例 28)

除將實施例 27 中載持至 γ -氧化鋁之化合物之量定為 0.082g 以外，同樣進行輔觸媒之製備，此外以與實施例 4 揭示之相同方法進行反應。藉由分析反應開始 3 小時後之出口氣體而獲得之丁烯轉化率為 75%。此時丁烯基準之丙烯選擇率為 97%，此外生成少量戊烯。又，與丙烯同時生成丙烷，丙烷/丙烯比為 0.0013。進而，此後繼續 12 小時反應，未發現轉化率下降。

[表 5]

使用 WQ-10 與各種氧化鋁載持輔觸媒之丙烯合成

反應

實施例	載持至氧化鋁之化合物	用於載持之重量 (*)	丁烯轉化率	丙烯選擇率	丙烷/丙烯
25	硝酸鉀	0.064g	76%	98%	0.0020
26	硝酸鉀	0.128g	77%	96%	0.00057
27	硝酸鉍	0.041g	76%	98%	0.00095
28	硝酸鉍	0.082g	75%	97%	0.0013

(*) 相對於 3g 氧化鋁之使用量

(實施例 29)

除將實施例 4 中所使用之反應原料自反-2-丁烯改變為 1-丁烯(高千穗化學工業製, 純度 99.5%)以外, 以同樣之方法進行反應。藉由分析反應開始 3 小時後之出口氣體而獲得之丁烯轉化率為 76%。此時丁烯基準之丙烯選擇率為 98%, 此外生成少量戊烯。又, 與丙烯同時生成丙烷, 丙烷/丙烯比為 0.0041。進而, 此後繼續 12 小時反應, 未發現轉化率下降。

[表 6]

使用各種丁烯之 200°C 下使用 WQ-10 以及水滑石之丙烯合成反應

實施例	作為原料之丁烯	丁烯轉化率	丙烯選擇率	丙烷/丙烯
4	反-2-丁烯	75%	98%	0.0032
29	1-丁烯	76%	98%	0.0041

(實施例 30)

以實施例 3 所示之方法進行反應。藉由分析反應開始 3 小時後之出口氣體而獲得之丁烯轉化率為 75%。此時丁烯基準之丙烯選擇率為 98%, 此外生成少量戊烯。又, 與丙烯同時生成丙烷, 丙烷/丙烯比為

0.0063。反應開始 3 小時後停止對反應器供給氫，直接繼續反應。藉由分析停止後 1 小時後之出口氣體而獲得之丁烯轉化率降低為 48%。進而藉由分析停止氫氣供應後 5 小時後之出口氣體而獲得之丁烯轉化率仍為 48%。再次開始對反應器供給氫氣，繼續反應。藉由分析再次開始供給氫氣後 3 小時後之出口氣體而獲得之丁烯轉化率提高至 72%。進而，藉由分析再次開始供給氫氣 8 小時後之出口氣體而獲得之丁烯轉化率為 74%。

[表 7]

250°C 下添加氫的轉化試驗(實施例 30)

實施例	取樣時間	丁烯轉化率
3	反應開始 3 小時後	75%
30	反應開始 3 小時後	75%
	反應開始 4 小時後(停止供給氫 1 小時後)	48%
	反應開始 8 小時後(停止供給氫 5 小時後)	48%
	反應開始 11 小時後(再次供給氫 3 小時後)	72%
	反應開始 16 小時後(再次供給氫 8 小時後)	74%

(實施例 31)

使 0.49g 偏鎢酸銨(Aldrich 公司)溶解於 100ml 蒸餾水中，並使 5g 富士 Silysia 公司製矽膠 Q-15(表面積 $200\text{m}^2/\text{g}$ ，細孔容積 $1\text{ml}/\text{g}$ ， $150\sim 500\mu\text{m}$)懸濁，於室溫下攪拌 30 分鐘後，以蒸發器餾去水。將所得之白色固體於空氣環境下以 550°C 煅燒 6 小時。將該觸媒定為 MoQ-15。物理性混合 2g WQ-10 與 3.5g 水滑石(協和化學公司製，Kyowado 500， $500\mu\text{m}$)，

填充至外徑 12mm、長度 40cm 之 SUS 製反應器中，並將上下以 α -氧化鋁珠填充者作為丁烯精製塔。繼而，物理性混合 0.1g MoQ-15 與 0.3g 水滑石，填充至外徑 10mm、長度 30cm 之 SUS 製反應器之中心，並將上下以 α -氧化鋁珠填充者作為反應器。

除將反應器之溫度定為 300℃ 以外，與實施例 3 同樣進行反應。藉由分析反應開始 1 小時後之出口氣體而獲得之丁烯轉化率為 47%。此時丁烯基準之丙烯選擇率為 89%，此外生成少量戊烯。又，與丙烯同時生成丙烷，丙烷/丙烯比為 0.015。

(實施例 32)

除將實施例 31 中之反應溫度設為 350℃ 以外，以相同之方法進行反應。藉由分析反應開始 1 小時後之出口氣體而獲得之丁烯轉化率為 53%。此時丁烯基準之丙烯選擇率為 90%，此外生成少量戊烯。又，與丙烯同時生成丙烷，丙烷/丙烯比為 0.0014。

[表 8]

使用 MoQ-15 與水滑石之丙烯合成反應

實施例	反應溫度	丁烯轉化率	丙烯選擇率	丙烷/丙烯
31	300℃	47%	89%	0.015
32	350℃	53%	90%	0.0014

(實施例 33)

於實施例 1 中，物理性混合 0.6g WQ-10 與 2.4g 水滑石，填充至外徑 18mm、長度 400mm 之 SUS 製反應器之中心，並將上下以 α -氧化鋁珠填充者作為反應

器。自反應器上部以 100ml/min 流通常壓氮氣，一面使來自下部之氣體自丁烯精製塔之下部流向上部，一面將反應器、丁烯精製塔一起升溫至 500℃，保持 1 小時。繼而，以同溫度使常壓氮氣以 100ml/min 流通 120 分鐘。一面流通 50ml/min 常壓氮氣以及 50ml/min 常壓氫氣，一面將丁烯精製塔降溫至 50℃，反應器降溫至 200℃。

將使用前蒸餾至 γ -氧化鋁(住友化學公司製 NKHD-32)上之液化反-2-丁烯(純度 99%，高千穗化學工業製)，使用柱塞泵以 0.10g/min 之比例流通至丁烯精製塔下部，將自上部獲得之液化精製反-2-丁烯，與加壓至 3.5MPa 以 64.5ml/min 之比例供給之乙烯、以及加壓至 3.5MPa 以 7.0ml/min 之比例供給之氫混合，通過加熱至 200℃ 之預熱層後，自反應器上部以氣體狀供給。以自反應器下部獲得之混合氣體經由背壓閥變為常壓之狀態，以氣相層析法進行線上分析。根據反應開始 10 小時後之組成，自所供給之反-2-丁烯之量減去合計出口氣體中之反-2-丁烯、順-2-丁烯以及 1-丁烯之量的丁烯轉化率為 71%。此時丁烯基準之丙烯選擇率為 90%，此外生成少量戊烯以及己烯。又，與丙烯同時生成丙烷，丙烷/丙烯比為 0.01。進而，此後繼續 12 小時反應，未發現丁烯轉化率下降。(實施例 34)

除將實施例 33 中之反應器溫度設為 175℃ 以外，以

相同之方法進行反應。藉由分析反應開始 10 小時後之出口氣體而獲得之丁烯轉化率為 61%。又，丙烯選擇率為 92%。此外生成少量戊烯以及己烯。又，與丙烯同時生成丙烷，丙烷/丙烯比為 0.01。進而，此後繼續 12 小時反應，未發現丁烯轉化率下降。

(實施例 35)

實施例 33 中，除將液化反-2-丁烯與加壓至 1.0MPa 之乙烯以及加壓至 1.0MPa 之氫混合以外，以同樣之方法進行反應。藉由分析反應開始 10 小時後之出口氣體而獲得之丁烯轉化率為 71%。又，丙烯選擇率為 91%。此外生成少量戊烯以及己烯。又，與丙烯同時生成丙烷，丙烷/丙烯比為 0.0026。進而，此後繼續 12 小時反應，未發現丁烯轉化率下降。

(實施例 36)

實施例 33 中，除將液化反-2-丁烯與加壓至 0.5MPa 之乙烯以及加壓至 0.5MPa 之氫混合以外，以同樣之方法進行反應。藉由分析反應開始 10 小時後之出口氣體而獲得之丁烯轉化率為 72%。又，丙烯選擇率為 92%。此外生成少量戊烯以及己烯。又，與丙烯同時生成丙烷，丙烷/丙烯比為 0.0012。進而，此後繼續 12 小時反應，未發現丁烯轉化率下降。

[表 9]

加壓下使用 WQ-10 以及水滑石之丙烯合成反應

實施例	反應溫度	反應壓力(錶壓)	丁烯轉化率	丙烯選擇率	丙烷/丙烯
33	200℃	3.5MPa	71%	90%	0.010
34	175℃	3.5MPa	61%	92%	0.010
35	200℃	1.0MPa	71%	91%	0.0026
36	200℃	0.5MPa	72%	92%	0.0012

(實施例 37)

使 15g γ -氧化鋁(住友化學公司製 NKHD-32, 表面積 $250\text{m}^2/\text{g}$)懸濁於使 0.08g 氫氧化鈉(和光純藥)溶解於 500ml 蒸餾水而成之溶液中, 於室溫下攪拌 30 分鐘後, 以蒸發器餾去水。將所得之白色固體於空氣環境下以 550°C 煅燒 6 小時。除使用 2.4g 所得之固體代替水滑石, 並將反應溫度定為 175°C 以外, 以與實施例 33 相同之方法進行反應。藉由分析反應開始 10 小時後之出口氣體而獲得之丁烯轉化率為 69%。又, 丙烯選擇率為 94%。此外生成少量戊烯以及己烯。又, 與丙烯同時生成丙烷, 丙烷/丙烯比為 0.0066。進而, 此後繼續 12 小時反應, 未發現丁烯轉化率下降。

[表 10]

加壓下使用 WQ-10 以及氧化鋁載持 Na_2O 之丙烯合成反應

實施例	反應溫度	反應壓力(錶壓)	丁烯轉化率	丙烯選擇率	丙烷/丙烯
37	175°C	3.5MPa	69%	94%	0.0066

(實施例 38)

將 0.1g 之實施例 1 記載的觸媒 WQ-10 與 0.5g 水滑石進行物理性混合, 填充至外徑 10mm、長度 30cm

之 SUS 製反應器之中心，並將上下以 α -氧化鋁珠填充者作為反應器。另一方面，物理性混合 2g WQ-10 與 3.5g 水滑石（協和化學公司製，Kyowado 500，500 μm ），填充至外徑 12mm、長度 40cm 之 SUS 製反應器中，並將上下以 α -氧化鋁珠填充者作為丁烯精製塔。自反應器上部以 50 ml/min 流通常壓氮氣，一面使來自下部之氣體自丁烯精製塔之下部流向上部，一面將反應器、丁烯精製塔一起升溫至 550°C，保持 1 小時。繼而，使於 50ml/min 常壓氮氣中添加有 50 ml/min 常壓氫氣之混合氣體於同溫度下流通 30 分鐘。再次一面以 50 ml/min 流通常壓氮氣，一面將丁烯精製塔降溫至 50°C，反應器降溫至 200°C。

將使用前蒸餾於 γ -氧化鋁（住友化學公司製 NKHD-32）上之 1-丁烯（純度 99%，含有 230ppm 1,3-丁二烯，高千穗化學工業製）氣體，於常壓以 8ml/min 之比例自丁烯精製塔下部流通。自上部所得之精製 1-丁烯中之 1,3-丁二烯濃度為 0 ppm。將不含有該丁二烯之 1-丁烯，與於常壓以 12ml/min 之比例供給之乙烯以及於常壓以 1ml/min 之比例供給之氫混合，自反應器之上部以氣體狀供給。將自反應器下部獲得之混合氣體，以氣相層析法進行線上分析。根據反應開始 2 小時後之組成，自供給之 1-丁烯之量減去合計出口氣體中之反-2-丁烯、順-2-丁烯以及 1-丁烯之量的丁烯轉化率為 17.5%。又，與丙烯同時生成丙烷，丙烷/

丙烯比為 0.00022。

(實施例 39)

除將實施例 38 中之反應溫度定為 225°C 以外，以相同之方法進行反應。根據反應開始 3 小時後之組成，自供給之 1-丁烯之量減去合計出口氣體中之反-2-丁烯、順-2-丁烯以及 1-丁烯之量的丁烯轉化率為 69%。又，丙烯選擇率為 94%。此外生成少量戊烯以及己烯。又，與丙烯同時生成丙烷，丙烷/丙烯比為 0.00047。進而，此後繼續 12 小時反應，未發現丁烯轉化率下降。

(實施例 40)

除將實施例 38 中之反應溫度定為 250°C 以外，以相同之方法進行反應。根據反應開始 3 小時後之組成，自供給之 1-丁烯之量減去合計出口氣體中之反-2-丁烯、順-2-丁烯以及 1-丁烯之量的丁烯轉化率為 69%。又，丙烯選擇率為 94%。此外生成少量戊烯以及己烯。又，與丙烯同時生成丙烷，丙烷/丙烯比為 0.00040。進而，此後繼續 12 小時反應，未發現丁烯轉化率下降。

(實施例 41)

除將實施例 38 中丁烯精製塔之吸附劑變更為 γ -氧化鋁以外，同樣進行反應。此時供給至反應器之 1-丁烯含有 230ppm 之 1,3-丁二烯。根據反應開始 3 小時後之組成，自供給之 1-丁烯之量減去合計出口氣體

中之反-2-丁烯、順-2-丁烯以及 1-丁烯之量的丁烯轉化率為 21%。

(實施例 42)

除將實施例 41 中之反應溫度定為 225℃ 以外，同樣進行反應。根據反應開始 3 小時後之組成，自供給之 1-丁烯之量減去合計出口氣體中之反-2-丁烯、順-2-丁烯以及 1-丁烯之量的丁烯轉化率為 70%。又，丙烯選擇率為 94%。此外生成少量戊烯以及己烯。又，與丙烯同時生成丙烷，丙烷/丙烯比為 0.00036。

(實施例 43)

除將實施例 41 中之反應溫度定為 250℃ 以外，同樣進行反應。根據反應開始 3 小時後之組成，自供給之 1-丁烯之量減去合計出口氣體中之反-2-丁烯、順-2-丁烯以及 1-丁烯之量之丁烯轉化率為 70%。又，丙烯選擇率為 94%。此外生成少量戊烯以及己烯。

[表 11]

使用含有 230ppm 丁二烯之原料的使用 WQ-10 以及水滑石之丙烯合成反應

實施例	反應溫度	供給至反應器之 1-丁烯中之丁二烯濃度	丁烯轉化率
38	200℃	0	17%
39	225℃	0	69%
40	250℃	0	69%
41	200℃	230ppm	21%
42	225℃	230ppm	70%
43	250℃	230ppm	70%

(實施例 44)

除將實施例 38 中填充至反應器之觸媒改變成 0.1g 之 WQ-10 以及 0.5g 之實施例 18 中製備之 γ -氧化鋁載持 Na_2O 以外，同樣於 200℃ 下進行反應。根據反應開始 3 小時後之組成，自供給之 1-丁烯之量減去合計出口氣體中之反-2-丁烯、順-2-丁烯以及 1-丁烯之量的丁烯轉化率為 69%。又，丙烯選擇率為 93%。此外生成少量戊烯以及己烯。又，與丙烯同時生成丙烷，丙烷/丙烯比為 0.00021。

(實施例 45)

除將實施例 44 中丁烯精製塔之吸附劑變更為 γ -氧化鋁以外，同樣進行反應。此時供給至反應器之 1-丁烯含有 230ppm 之 1,3-丁二烯。根據反應開始 3 小時後之組成，自供給之 1-丁烯之量減去合計出口氣體中之反-2-丁烯、順-2-丁烯以及 1-丁烯之量的丁烯轉化率為 69%。又，丙烯選擇率為 93%。此外生成少量戊烯以及己烯。又，與丙烯同時生成丙烷，丙烷/丙烯比為 0.00019。

[表 12]

使用含有 230ppm 丁二烯之原料的使用 WQ-10 以及 γ -氧化鋁載持 Na_2O 之丙烯合成反應

實施例	反應溫度	供給至反應器之 1-丁烯中之丁二烯濃度	丁烯轉化率
44	200℃	0	69%
45	200℃	230ppm	69%

(實施例 46)

實施例 41 中，除使用於 200g 之 1-丁烯中以 2g 之

比例混合 1,3-丁二烯之原料，於 250°C 進行反應以外，同樣進行反應。此時供給至反應器之 1-丁烯含有 1.04% 之丁二烯。根據反應開始 10 小時後之組成，自供給之 1-丁烯之量減去合計出口氣體中之反-2-丁烯、順-2-丁烯以及 1-丁烯之量的丁烯轉化率為 67%。
(實施例 47)

除於實施例 46 中以 275°C 進行反應以外，同樣進行反應。根據反應開始 5 小時後之組成，自供給之 1-丁烯之量減去合計出口氣體中之反-2-丁烯、順-2-丁烯以及 1-丁烯之量的丁烯轉化率為 68%。
(實施例 48)

除於實施例 46 中以 300°C 進行反應以外，同樣進行反應。根據反應開始 3 小時後之組成，自供給之 1-丁烯之量減去合計出口氣體中之反-2-丁烯、順-2-丁烯以及 1-丁烯之量的丁烯轉化率為 68%。
(實施例 49)

實施例 44 中，除使用於 200g 之 1-丁烯中以 2g 之比例混合 1,3-丁二烯之原料，於 250°C 進行反應以外，同樣進行反應。此時供給至反應器之 1-丁烯含有 1.04% 之丁二烯。根據反應開始經過 20 小時而到達最高活性時之反應器出口之組成，自供給之 1-丁烯之量減去合計出口氣體中之反-2-丁烯、順-2-丁烯以及 1-丁烯之量的丁烯轉化率為 58%。此時，未生成丙烷。
(實施例 50)

除於實施例 49 中以 275℃ 進行反應以外，同樣進行反應。根據反應開始經過 15 小時而到達最高活性時之反應器出口之組成，自供給之 1-丁烯之量減去合計出口氣體中之反-2-丁烯、順-2-丁烯以及 1-丁烯之量的丁烯轉化率為 68%。此時，未生成丙烷。

(實施例 51)

除於實施例 49 中以 300℃ 進行反應以外，同樣進行反應。根據反應開始經過 2 小時而到達最高活性時之反應器出口之組成，自供給之 1-丁烯之量減去合計出口氣體中之反-2-丁烯、順-2-丁烯以及 1-丁烯之量的丁烯轉化率為 69%。此時，未生成丙烷。

[表 13]

使用含有 1.04% 之 1,3-丁二烯的丁烯之丙烷合成反應

實施例	觸媒	反應溫度	丁烯轉化率
46	WQ-10 + 水滑石	250℃	67%
47		275℃	68%
48		300℃	68%
49	WQ-10 + γ -氧化鋁載持 Na_2O	250℃	58%
50		275℃	68%
51		300℃	69%

(實施例 52)

除於實施例 1 中自丁烯精製塔之下以 2g WQ-10、繼而 3.5g 水滑石(協和化學公司製，Kyowado 500，500 μm)之順序進行填充以外，與實施例 1 同樣製作丁烯精製塔。繼而，除將填充於反應器之觸媒，自 WQ

— 10 與水滑石之混合物改變為 WQ—10 與使 15g 氧化鎂與 80mg 氫氧化鈉懸濁於 200 ml 之水溶液後進行蒸發乾燥、煅燒(550℃×8 小時)而獲得之 Na₂O/氧化鎂的混合物以外，同樣填充，製成反應器。繼而，自反應器上部以 50ml/min 流通常壓氮氣，一面使來自下部之氣體自丁烯精製塔之下部流向上部，一面將反應器、丁烯精製塔一起升溫至 550℃，保持 1 小時。繼而，使於 50ml/min 常壓氮氣中添加有 50ml/min 常壓氮氣之混合氣體於同溫度下流通 30 分鐘。再次一面以 50ml/min 流通常壓氮氣，一面將丁烯精製塔降溫至 150℃，反應器降溫至 175℃。

將使用前蒸餾至 γ -氧化鋁(住友化學公司製 NKHD—32)上之 1-丁烯(純度 99%，高千穗化學工業製)氣體，於常壓以 12ml/min 之比例自丁烯精製塔之下部流通，並將自上部獲得之精製 1-丁烯，與於常壓以 18ml/min 之比例供給之乙烯以及於常壓以 1.5ml/min 之比例供給之氫混合，自反應器之上部以氣體狀供給。將自反應器下部獲得之混合氣體，以氣相層析法進行線上分析。根據反應開始 3 小時後之組成，自供給之 1-丁烯之量減去合計出口氣體中之反-2-丁烯、順-2-丁烯以及 1-丁烯之量的丁烯轉化率為 40%。
(實施例 53)

除將實施例 52 中填充至反應器之觸媒，自 WQ—10 與水滑石之混合物改變為 WQ—10 與使 15g 水滑石(協

和化學，Kyowado 500)與 80mg 氫氧化鈉懸濁於 200ml 之水溶液後進行蒸發乾燥、煅燒(550℃×8 小時)而獲得之 Na_2O /氧化鎂的混合物以外，同樣進行反應。將自反應器下部獲得之混合氣體，以氣相層析法進行線上分析。根據反應開始 3 小時後之組成，自供給之 1-丁烯之量減去合計出口氣體中之反-2-丁烯、順-2-丁烯以及 1-丁烯之量之丁烯轉化率為 52%。

(實施例 54)

除將實施例 52 中填充至反應器之觸媒，自 WQ-10 與水滑石之混合物改變為 WQ-10 與使 15g 氧化鋁・氧化鎂固溶體(協和化學，Kyowado 2000)與 40mg 氫氧化鈉懸濁於 200ml 水溶液後進行蒸發乾燥、煅燒(550℃×8 小時)而獲得之 Na_2O /氧化鎂的混合物以外，同樣進行反應。將自反應器下部獲得之混合氣體，以氣相層析法進行線上分析。根據反應開始 3 小時後之組成，自供給之 1-丁烯之量減去合計出口氣體中之反-2-丁烯、順-2-丁烯以及 1-丁烯之量的丁烯轉化率為 58%。

(實施例 55)

除將實施例 52 中填充至反應器之觸媒，自 WQ-10 與水滑石之混合物改變為 WQ-10 與使 15g 氧化鋁・氧化鎂固溶體(協和化學，Kyowado 2000)與 40 mg 硝酸鉀懸濁於 200ml 水溶液後進行蒸發乾燥、煅燒(550℃×8 小時)而獲得之 K_2O /氧化鋁・氧化鎂的混合

物以外，同樣進行反應。將自反應器下部獲得之混合氣體，以氣相層析法進行線上分析。根據反應開始 3 小時後之組成，自供給之 1-丁烯之量減去合計出口氣體中之反-2-丁烯、順-2-丁烯以及 1-丁烯之量的丁烯轉化率為 62%。

[表 14]

175°C 下使用 WQ-10 與各種輔觸媒之丙烯合成反應

實施例	輔觸媒之載體之種類	載持於輔觸媒之金屬之種類 (自加入重量求得之量)	丁烯轉化率
52	氧化鎂(Kyowamagu 150)	氧化鈉(0.5%)	40%
53	水滑石(Kyowado 500)	氧化鈉(0.5%)	52%
54	氧化鎂・氧化鋁固溶體 (Kyowado 2000)	氧化鈉(0.25%)	58%
55	氧化鎂・氧化鋁固溶體 (Kyowado 2000)	氧化鉀(0.125%)	62%

[比較例 1]

於實施例 1 中，反應器、丁烯精製塔皆同樣實行前處理、還原處理、氮取代後，不向反應器流通氫，而以與實施例 1 相同之比例供給乙烯與反-2-丁烯。藉由分析反應開始 3 小時後之出口氣體而獲得之丁烯轉化率為 49%。此時丁烯基準之丙烯選擇率為 91%，此外生成少量戊烯。

[比較例 2]

於實施例 4 中，反應器、丁烯精製塔皆同樣實行前處理、還原處理、氮取代後，不向反應器流通氫，而以與實施例 1 相同之比例供給乙烯與反-2-丁烯。藉由分析反應開始 3 小時後之出口氣體而獲得之丁烯轉

化率為 1%。此時丁烯基準之丙烯選擇率為 89%，此外生成少量戊烯。

[比較例 3]

於比較例 2 中，反應器、丁烯精製塔皆同樣實行前處理、還原處理、氮取代後，不向反應器流通氫，而以與實施例 1 相同之比例供給乙烯與反-2-丁烯，將反應溫度定為 300℃ 以外，進行同樣操作。藉由分析反應開始 3 小時後之出口氣體而獲得之丁烯轉化率為 74%。此時丁烯基準之丙烯選擇率為 95%，此外生成少量戊烯。

[比較例 4]

於實施例 31 中，反應器、丁烯精製塔皆同樣實行前處理、還原處理、氮取代後，不向反應器流通氫，而以與實施例 1 相同之比例供給乙烯與反-2-丁烯。藉由分析反應開始 1 小時後之出口氣體而獲得之丁烯轉化率為 8%。

[比較例 5]

於實施例 32 中，反應器、丁烯精製塔皆同樣實行前處理、還原處理、氮取代後，不向反應器流通氫，而以與實施例 1 相同之比例供給乙烯與反-2-丁烯。藉由分析反應開始 1 小時後之出口氣體而獲得之丁烯轉化率為 22%。

[比較例 6]

於實施例 33 中，反應器、丁烯精製塔皆同樣實行

前處理、還原處理、氮取代後，以 100ml/min 氮流量，將丁烯精製塔降溫至 50℃、反應器降溫至 200℃，不向反應器流通氫，而以與實施例 34 相同之比例供給乙烯與反-2-丁烯。藉由分析反應開始 10 小時後之出口氣體而獲得之丁烯轉化率為 7.8%。

[比較例 7]

於實施例 33 中，反應器、丁烯精製塔皆同樣實行前處理、還原處理後，以 100ml/min 氮流量，將丁烯精製塔降溫至 50℃、反應器降溫至 250℃，不向反應器流通氫，而以與實施例 34 相同之比例供給乙烯與反-2-丁烯。藉由分析反應開始 1 小時後之出口氣體而獲得之丁烯轉化率為 71%。

[表 15]

不使氫氣共存於原料中之丙烯合成反應

比較例	觸媒之名稱	輔觸媒之種類	反應溫度	壓力	丁烯轉化率
1	WQ-10	水滑石	250℃	常壓	49%
2	同上	同上	200℃	同上	1%
3	同上	同上	300℃	同上	74%
4	MoQ-15	同上	300℃	同上	8%
5	同上	同上	350℃	同上	22%
6	WQ-10	同上	200℃	3.5MPa	7.8%
7	同上	同上	250℃	同上	71%

[比較例 8]

於實施例 38 中，反應器、丁烯精製塔皆同樣實行前處理、還原處理後，以 100ml/min 氮流量，將丁烯精製塔降溫至 50℃、反應器降溫至 275℃，不向反應

器流通氫，而以與實施例 38 同樣之比例供給乙烯與 1-丁烯。藉由分析反應開始 1 小時後之出口氣體而獲得之丁烯轉化率為 44%。

[比較例 9]

除將比較例 8 中之丁烯精製塔內的吸附劑改變為 γ -氧化鋁以外，同樣不使氫共存於反應器中而進行反應。此時供給至反應器之 1-丁烯含有 230ppm 之丁二烯。藉由分析反應開始 1 小時後之出口氣體而獲得之丁烯轉化率為 38%。又，自反應開始 5 小時發現觸媒顯著劣化。

[比較例 10]

除將比較例 8 中之反應溫度定為 300°C 以外，同樣不使氫共存於反應器中而進行反應。藉由分析反應開始 1 小時後之出口氣體而獲得之丁烯轉化率為 61%。

[比較例 11]

除將比較例 9 中之反應溫度定為 300°C 以外，同樣不使氫共存於反應器中而進行反應。藉由分析反應開始 1 小時後之出口氣體而獲得之丁烯轉化率為 47%。又，自反應開始 5 小時發現觸媒顯著劣化。

[比較例 12]

除將實施例 46 中之反應溫度定為 300°C，不向反應器供給氫氣以外，同樣將含有 1.04% 的丁二烯之丁烯作為原料而進行反應。藉由分析反應開始 1 小時後之出口氣體而獲得之丁烯轉化率為 17%。

[比較例 13]

除將比較例 12 中之反應溫度定為 350℃ 以外，同樣不向反應器中供給氫而進行反應。藉由分析反應開始 1 小時後之出口氣體而獲得之丁烯轉化率為 68%。即，使用含有 1.04% 的丁二烯之原料之情形時，相對於以不含有丁二烯之原料，如比較例 10 所示，於 300℃ 之轉化率為 61%，而若如本例所示般將溫度提高至 350℃，則轉化率難以超過 60%。

[表 16]

使用含有丁二烯之原料的使用 WQ-10 以及水滑石之丙烯合成反應

比較例	反應溫度	供給至反應器之 1-丁烯中之丁二烯濃度	丁烯轉化率
8	275℃	0	44%
9	275℃	230ppm	38%
10	300℃	0	61%
11	300℃	230ppm	47%
12	300℃	1.04%	17%
13	350℃	1.04%	68%

[參考例 1]

於實施例 1 中，反應器、丁烯精製塔皆同樣進行前處理、還原處理，進行氮取代時，代替氮氣而使用氮/氫 = 1/1 之混合氣體，並降溫至特定之溫度，不向反應器中流通氫而以與實施例 1 相同之比例供給乙烯與反-2-丁烯。藉由分析反應開始 1 小時後之出口氣體而獲得之丁烯轉化率為 75%。藉由分析反應開始 5 小時後之出口氣體而獲得之丁烯轉化率為 48%。進而，

此後繼續 12 小時反應，未發現轉化率變化。

如此，藉由使氫氣共存於反應原料中，可以低於習知反應溫度之低溫進行複分解反應。又，無需如習知之高壓，以低壓亦可獲得充分之反應速度。進而，使用含有丁二烯之丁烯作為原料之情形時，亦具有與習知之複分解觸媒相比劣化較少之重要優點。其特徵在於，對於藉由供給氫而提高反應活性方面具有應答性，即，若暫時停止供給氫而再次開始供給，可恢復藉由添加氫而活性提高之效果。如此之特性，於工業性生產上非常有利於運轉穩定性。又，一般若使烯烴與氫氣共存，則擔心副生石蠟，但與預想相反，石蠟之副生較少，特別是將輔觸媒定為氧化鋁載持氧化鈉之情形時，可大幅度降低石蠟之副生。

五、中文發明摘要：

本發明提供一種改善觸媒之反應性，並藉由實用性低溫區域中之複分解反應而製造烯烴類之方法。

本發明之烯烴類之製造方法，係於使用含有鎢、鉬、銻等金屬元素之觸媒的烯烴之複分解反應中，使用含有 Ia 族(鹼金屬)、II a 族(鹼土類金屬)、II b 族、III a 族金屬中之至少一種金屬元素之化合物作為輔觸媒，進而藉由使氫氣共存於反應原料中，而於實用性低溫區域內以工業上充足之反應速度進行複分解反應。

六、英文發明摘要：

A process of producing olefins by a metathesis reaction in a practical low temperature range by improving the reactivity of the catalyst is provided.

The process of producing olefins according to the present invention allows a metathesis reaction of olefins, which uses a catalyst containing metal elements such as tungsten, molybdenum, rhenium or the like, to proceed at an industrially sufficient reaction rate in a practical low temperature range, by using a compound containing at least one metal element selected from the metals of Group Ia (alkali metals), Group IIa (alkaline earth metals), Group IIb and Group IIIa as co-catalyst and allowing hydrogen gas to co-exist with the reaction raw material.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

十、申請專利範圍：

1. 一種烯烴類之製造方法，其特徵為，於碳數 2~6 的同種或異種烯烴彼此進行反應而供應碳數 2~6 的不同構造之烯烴的複分解反應中，使用載持於二氧化矽之含有鎢、鉬中之至少一種金屬元素的觸媒以及作為輔觸媒之含有 Ia 族(鹼金屬)、II a 族(鹼土類金屬)、II b 族、III a 族金屬中之至少一種金屬元素的化合物，使氫氣共存於反應中而實行。

2. 如申請專利範圍第 1 項之烯烴類之製造方法，其中，輔觸媒中所含有之金屬元素之至少一種為鋰、鈉、鉀、鎂、鈣、釷、鋅。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之烯烴類之製造方法，其中，輔觸媒為選自氧化鎂、氧化鈣、氧化釷、氧化鋅、水滑石及氧化鋁與氧化鎂的固溶體之化合物。

4. 如申請專利範圍第 2 項之烯烴類之製造方法，其中，輔觸媒中所含有之金屬元素之至少一種為鋰、鈉或鉀。

5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之烯烴類之製造方法，其中，輔觸媒係被載持於載體的構造。

6. 如申請專利範圍第 5 項之烯烴類之製造方法，其中，載持輔觸媒之載體為氧化鋁或氧化鋇。

7. 如申請專利範圍第 1 項之烯烴類之製造方法，其中，使乙烯與正丁烯反應而獲得丙烯。

8. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之烯烴類之製造方法，其中，將供給至反應器之原料換算為氣體之情況，共存之氫

氣之量為全體氣體中之 0.1~80 體積%。

9. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之烯烴類之製造方法，其中，相對於觸媒之輔觸媒的量比係為 0.1~20。