

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：。

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. 歐洲、 2005/07/06、 05254237.0

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】

本發明係相關於自包含至少一單羥基脂肪族石蠟醇之原料，製造烯類產物之方法。

5 【先前技術】

烯烴一般係經由蒸氣處理或催化裂解碳氫化合物製造。然而，不可避免地，隨著石油資源減少，石油價格增加；導致輕烯烴之生產為一昂貴之方法。因此經由非石油路徑來製造本質上為乙烯及丙烯之 C_2+ 烯烴，為一至今持續
10 增長之需求。此烯烴為很多化學產物之有用起始物質，包括聚合物產物，如聚乙烯。

近幾年來，對於 C_2+ 烯烴生產之替代原料之研究，已引導醇類，如甲醇、乙醇，及更高級醇類之使用。上述之醇類可能經由發酵例如糖及/或纖維素原料來製造。

15 或者，該醇類可自合成氣製造。合成氣係氫氣與碳氧化物之結合，其於一合成氣設備中製造，其碳原料來自如天然氣、液化石油、含生物量物質(biomass)及礦物物質，包括煤、再回收塑膠、一般廢棄物，或任何有機材料。因此，醇類及其衍生物可能提供一非基於石油路徑，以製造
20 烯烴與其他相關碳氫化合物。

通常，含氧化合物之製造，主要為甲醇，經由三步驟而產生。該三步驟為：合成氣製備、甲醇合成，及甲醇純化。於合成氣製備步驟中，可加入一個額外步驟於原料處理中，例如將原料純化，以除去硫與其他潛在之催化毒物，

在轉變為合成氣之前。該處理亦可於合成氣製備之後導入；例如，當使用煤或含生物量物質時。

製造一氧化碳與氫氣之混合物(合成氣)之各種方法為已知。每一種方法都有其優點及缺點，特定重組方法之選擇，乃經由經濟上與可獲得之進料流考慮，以及產生自該重組反應之原料中所希望之 $H_2:CO$ 莫耳比率。該合成氣可由該領域所熟知之任一方法製備，包括碳氫化合物之部分氧化法、蒸氣重組法、氣體加熱重組法、微通道重組法(例如，US 6,284,217所述，其在此列入本案以為參考資料)、電漿重組法、自發熱重組法，以及上述方法之任何組合。該合成氣製造技術之討論於“Hydrocarbon Processing” V78, N. 4, 87-90, 92-93 (April 1999)，以及“Petroleum Techniques”, N. 415, 86-93 (July-August 1998)。合成氣亦被認為可將碳氫化合物於一微結構反應裝置中，經由催化部份氧化法製造，如“IMRET 3: Proceedings of the Third International Conference on Microreaction Technology”, Editor W Ehrfeld, Springer Verlag, 1999, pages 187-196所示之例。或者，合成氣可由碳氫化合物原料經短時間接觸催化部份氧化法而製得，如EP 0303438所述。更佳為經由“小型化重組器系統”方法製得合成氣，如“Hydrocarbon Engineering”, 2000, 5, (5), 67-69；“Hydrocarbon Processing”, 79/9, 34 (September 2000)；“Today’s Refinery”, 15/8, 9 (August 2000)；WO 99/02254；以及WO 200023689所述。

一般就商用合成氣之製造而言，製造合成氣之壓力範

圍為約20至75巴，合成氣離開重組器之溫度範圍為約700°C至1100°C。該合成氣之氫氣與一氧化碳之莫耳比例乃依據該合成氣之原料，其值範圍為0.8至3。

合成氣之製備，亦稱為重組，可於單一步驟中發生，其中所有耗能之重組反應皆於單一試管蒸氣重組器中完成。該單一步驟重組器導致氫氣產物過剩。一更佳之選擇為兩步驟重組方法製備合成氣，其中試管蒸氣重組器中之主要重組步驟係與氧氣燃燒之次要重組步驟，其產生氫氣量不足之合成氣。利用該結合步驟，可調節合成氣之組成，藉此獲得合成甲醇之最適合比例。另一替代方法為自發熱重組法，其中獨立氧氣燃燒化合重組器製造出氫氣量不足之合成氣，之後下游二氧化碳之移除，可恢復所希望之氫氣與一氧化碳之莫耳比例，其可獲得低成本之簡化方法流程。該燃燒器之設計為任一氧氣燃燒步驟中之重要部分。該燃燒器混合碳氫化合物及氧氣，並藉由火焰燃燒而提供熱能轉換碳氫化合物。

自合成氣製造含氧化合物，例如甲醇，之反應，為一放熱平衡限制反應，其利於低溫反應。其亦需要於高壓下非均相催化，而產生具有較少體積之甲醇。如揭示於美國專利號3,326,956，低壓甲醇合成乃以氧化銅-氧化鋅-鋁為基礎之催化劑，其一般係以5至10 Mpa之公稱壓力與溫度範圍約150°C至450°C下操作，該催化劑之變化包括CuO/ZnO/Al₂O₃、CuO/ZnO/Cr₂O₃、ZnO/Cr₂O₃、Fe、Co、Ni、Ru、Os、Pt，及Pd。以ZnO為基礎之催化劑為製造甲

醇及二甲醚之較佳催化劑。低壓下、以銅為基礎之甲醇合成催化劑為商業上可購得，如提供自BASF, ICI Ltd. of the United Kingdom，及Haldor-Topsoe。自以銅為基礎之催化劑所得之甲醇，通常有超過99.5%轉變之CO+CO₂存在。水為合成氣轉變成含氧化合物之副產物。一篇報導之標題為

5 “Selection of Technology for Large Methanol Plants,” by Helge Holm-Larsen，出現於1994 World Methanol Conference, Nov. 30-Dec. 1, 1994, 在Geneva, Switzerland, 在此併入本案以為參考資料，其回顧了甲醇製造之發展，

10 以及顯示如何降低甲醇之製造成本，其導致很多工廠之建設，其容積可達每日近10,000公噸。

美國專利號4,543,435揭示了一方法，其於一含氧化合物轉變反應器中，將含氧化合物原料，其包含甲醇、二甲醚或其相似物，轉變成液態碳氫化合物，其包含C₂-C₄烯烴

15 及C₅@+碳氫化合物。該C₂-C₄烯烴經壓縮回收一富含乙烯之氣體。該富含乙烯之氣體再循環至含氧化合物轉變反應器。美國專利號4,076,761揭示了一方法，其將含氧化合物轉變成汽油，伴隨著將富含氫氣之氣體產物送回合成氣設備，或是含氧化合物轉變反應區。美國專利號5,177,114揭示了一方法，其將天然氣轉變成汽油等級之液態碳氫化合物及/或烯烴，其經由將天然氣轉變成合成氣，以及將合成

20 氣轉變成粗甲醇及/或二甲醚，並再進一步將粗甲醇/二甲醚轉變成汽油及烯烴。國際專利申請案號93/13013, Kvisle et al.係相關於一改良方法，其製造矽-鋁-磷酸鹽催化劑，為一

經焦炭化去活性之較穩定催化劑。該專利揭示了在經過一段時間之後，所有用於將甲醇轉變成烯烴(MTO)之此種催化劑，皆失去了將甲醇轉變成碳氫化合物之活性，主要因為其微孔晶體結構已被焦炭化；即被低揮發性之含碳化合物填滿其微孔結構。該含碳化合物可用傳統方法移除，如置於空氣中燃燒。

EPO公開號0 407 038A1敘述一製造二烷基醚之方法，其包含將一含烷基醇之流進料至蒸餾管柱反應器中，其進入一進料區，該流與一固定床固體酸性之催化蒸餾結構接觸後，形成相對應之二烷基醚與水，並同時將醚類產物與水和其它未反應材料分離。

美國專利號5,817,906敘述了一自包含醇類與水之含氧化合物粗原料，製造輕烯烴方法。該方法包含兩個反應步驟。首先，醇類經蒸餾反應轉變成醚類。該醚類接著被送至一含有金屬鋁矽酸鹽類催化劑之含氧化合物轉變區，製造一輕烯烴流。

一可用於自醇類製得烯烴之化學為已知，即，被稱為自甲醇製造烯烴-MTO-方法。

該方法-MTO方法-可描述為一自甲醇脫水偶合為烯烴之反應。該反應機制被認為經由C1片段之偶合，其產生自酸催化之甲醇脫水反應，其可能經由一甲基陽離子中間物，而產生。然而上述MTO方法之主要缺點為某些製得之烯烴會伴隨有芳香族與烷類副產物，將使回收所希望之烯烴，變得困難及昂貴。

分子篩，如微孔晶體沸石及非沸石催化劑，特別是矽鋁磷酸鹽(SAPO)，其增進含氧化合物轉變成碳氫化合物混合物，已為人所熟知，其經由如甲醇轉變為烯烴(MTO)之化學。許多專利說明該方法之各種形式催化劑：美國專利
5 號3,928,483, 4,025,575, 4,252,479 (Chang et al.); 4,496,786 (Santilli et al.); 4,547,616 (Avidan et al.); 4,677,243 (Kaiser); 4,843,183 (Inui); 4,499,314 (Seddon et al.); 4,447,669 (Harmon et al.); 5,095,163 (Barger); 5,191,141 (Barger); 5,126,308 (Barger); 4,973,792 (Lewis); 及4,861,938
10 (Lewis)。

該反應有一高活化能步驟-可能是在甲醇或二甲醚之活化步驟中-因此要達到高度轉變通常需要高溫，例如450°C，來驅使反應進行。一般而言，各式方法如加熱催化循環，及downtherm加熱系統已用於該系統，以獲得高溫條
15 件。然而，不幸地，以上述高溫操作將導致一些主要問題，如催化劑去活性、焦碳化及副產物形成。為了避免這些問題，反應可於低溫下操作，但這必然導致一昂貴之中間物與反應物再循環。

相關於本方法，另一主要不利條件為芳香族與烷類之
20 副產物會與烯烴一起產出，將該兩副產物自所希望之產物分離出是相當困難且昂貴的，例如將乙烯與乙烷分離便為一昂貴之方法。

先前技術之這些與其他不利條件顯示，目前需要一自醇類製造C2+烯烴之經改良及/或替代方法。

【發明內容】

本發明提供了一特別相關於非MTO方法之新穎解決方案，其將經由C2+醇類脫水反應製得烯烴。

一種自包含至少一具有2至3個碳原子之單羥基脂肪族石蠟醇之原料製作烯類產物之方法，其中該含2至3個碳原子之單羥基脂肪族石蠟醇經脫水反應成相對應之相同碳數之烯類，其特徵在於，存在原料中之醇類以乙醇及丙醇所組成，較佳為乙醇及正丙醇及/或異丙醇，最佳為乙醇及正丙醇。意即，原料不包含C3+醇類，例如丁醇或更多碳數之醇類。

【實施方式】

根據較佳實施例，本發明提供一種將碳氫化合物轉換成烯類之方法，包含步驟

a. 於合成氣反應器中，將碳氫化合物轉變成一氧化碳及氫氣之混合物，

b. 將上述步驟a之一氧化碳及氫氣之混合物，在微粒狀催化劑存在下，置於一反應器中，於溫度200至400°C、壓力50至200巴下，轉變為包含至少一具有2至3個碳原子之單羥基脂肪族石蠟醇之原料，

c. 處理得自步驟b之上述原料，以除去C3+醇類及/或其甲醇，以及

d. 將得自步驟c經處理之原料進行脫水，形成相對應之相同碳數之烯類。

根據本發明之較佳實施例，該脫水反應步驟，於高壓

與高溫下，在氣相或液相反應器中進行，例如批次、流式、半連續批次式反應器，及反應蒸餾管柱，以製造相對應之相同碳數之烯類，及選擇性地，醚類。

根據本發明之一實施例，於脫水反應步驟之操作壓力大於0.5MPa，但小於4.0MPa，較佳為大於1.8MPa，但小於2.7MPa。該脫水反應步驟使用之溫度，由特定組成物於特定壓力下之沸點來控制，其較佳溫度為低於300°C，更佳為低於250°C。外部溫度與壓力之限制並未排除在外，然而不能低於本發明之較佳實施例。

根據本發明，自醇類製造烯類之方法，其經由C2及C2+醇類之脫水而得；為此必須存在一個或更多之 α 氫，例如酚類、新戊二醇；例如2,2,二甲基-1-丙醇無法經由該反應機制脫水，而乙醇、正丙醇及第三丁醇可以。該脫水反應與上述之MTO方法之區別在於，雖然在脫水反應方法並無碳片段偶合，但在水脫去反應時會形成C-C雙鍵，此導致一高度之選擇性。一般而言，MTO方法所使用的條件比醇類脫水反應嚴格的多。有益地，根據較佳之實施例，本發明之方法，即，將原料轉變成烯類，及選擇性之醚類係於單一反應蒸餾管柱中進行，因此可減少財政及能源花費。

原料之脫水相信可經任一直接脫水反應至烯類和水；

方程式1

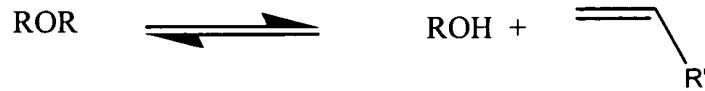


或經由一醚類中間物；

方程式2



方程式3



5 於此R和R'為乙基、丙基、丁基或戊基。

如上所示之發生於反應蒸餾管柱之主要反應，皆由酸
 催化劑催化。方程式1顯示了醇類吸熱直接脫去反應得烯類
 與水。與方程式1競爭之反應為方程式2與3；放熱醚化反應
 (方程式2)，與醚類吸熱脫去反應製得烯類與醇類(方程式
 10 3)。然而，醇類脫水反應成醚類之總反應為一吸熱程序。

方程式1，2與3皆受平衡限制。然而，根據本發明，該
 三個反應皆於反應蒸餾管柱中發生，對於該平衡限制反
 應，其轉變程度增加，因其可經由蒸餾持續將產物移除。
 該優點被認為係基於勒沙特略原理，其說明如施加任何干
 15 擾於一平衡系統，該系統會自動反應調節至恢復其平衡。
 因此本發明之平衡限制反應之增加遠超過其熱力學限制，
 因其經蒸餾可持續將產物移除，使反應物濃度增加。因此
 於反應蒸餾管柱頂端之烯烴產物濃度增加，此名為頂端產
 物(the head product)；而在反應蒸餾管柱底端之水濃度增
 20 加，此為底端產物(the base product)。該含水共沸混合物之
 醇類與醚類，具有其中間之沸點，並集中於反應蒸餾管柱
 之反應區。

已知於氣相中使用非均相催化劑時，乙醇會抑制乙醚

之脫去反應，因其具較強之催化劑交互作用。這將導致一連串之反應。例如，當乙醇被送入一含有脫水催化劑之流式反應器中，主要反應為方程式1與2，直到乙醇濃度降至某一程度，醚類才能有效地競爭該催化位置。該兩反應物對於活化位置之競爭描述於 Langmuir Hinselwood mechanism (例如 Chemical Kinetics 3rd edition author K.J.Laidler P 249-251, Harper and Row publishers New York)。此種交互作用對於批次或流式反應器之影響已發現會降低乙烯之製造速率，直到大部分乙醇被消耗，例如 Collection of czechoslovak chemical comms 1986 51 (4) p763-73 V. Moravek and M. Kraus 中所述。

然而，根據一較佳之實施例，本發明經由反應與蒸餾之結合，該限制可被克服。例如於反應蒸餾管柱中，醚類與醇類依據其共沸混合物與其沸點來加以分離。所以醚類可濃縮於管柱中與醇類不同位置之催化劑上，因此可減少醇類對於反應之抑制。

所引入之反應蒸餾管柱係指蒸餾管柱與反應器之結合。該反應蒸餾管柱之內部安排為可提供複數個理論版數，其可協助產物自反應物分離出。該管柱內部通常即一般蒸餾所使用之內部，例如篩板、無結構與結構支撐物，泡罩及其之混合。該特殊設備可有效地促進氣相/液相接觸，因此可自反應物分餾出產物。所使用之催化劑可為均相或非均相，而均相催化劑為較佳之選擇。

根據本發明，當使用非均相催化劑時，該催化劑係經

定位，使其與反應物及反應中間物有最大之交互作用；此可經由將催化劑支撐於管柱內部而達成，例如經支撐之離子交換樹脂；或是支撐於布包裡、篩板上、玻璃纖維、甲基第三丁基醚(MTBE)反應蒸餾板中。該催化劑亦提供管柱

5 填充，例如其可經塗覆、擠出、塑型為拉西環或其它已熟知之管柱填充型式。該催化劑已可以未經修飾之管柱填充法進行內部分散。對於分離反應物與產物相當繁瑣時，即其分離是藉由物理性質來達成，例如過濾，非均相催化劑便具有額外之優點。

10 根據本發明，適當之非均相催化劑包括，但不侷限於，不溶之雜聚酸、經磺化之支撐物(例如全氟磺酸樹脂(Nafion)與離子交換樹脂)沸石、經金屬修飾之沸石、絲光沸石，及其混合物；較佳為雜聚酸與離子交換樹脂；更佳為雜聚酸；最佳為12-鎢硅酸與18-磷鎢酸之鹽類。

15 本發明之雜聚酸係一複雜、具高分子量之陰離子，其包含與氧連接之多價金屬原子。一般而言，每一陰離子包含有12-18個與氧連接之多價金屬原子。該多價金屬原子，即外圍原子，其以對稱方式圍繞一個或更多中心原子。該外圍原子可能為一個或更多之鉬、鎢、釩、鈮、鉭，或其

20 他多價金屬。中心原子較佳為矽或磷，但可包含元素週期表中I至VIII族多樣化之原子。包括銅、鈹、鋅、鈷、鎳、硼、鋁、鐵、鈾、砷、銻、鈹、鉻、銻、矽、鍺、錫、鈦、鈳、釩、鈾、碲、錳鎳、鉑、鈷、鈳、鈾、砷、釩、鎢、碲與碘。適當之雜聚酸包含Keggin，Wells-Dawson及

Anderson-Evans-Perloff雜聚酸。下列為適當之雜聚酸之特
例：

- 18-磷鎢酸 - $H_6[P_2W_{18}O_{62}].xH_2O$
- 12-磷鎢酸 - $H_3[PW_{12}O_{40}].xH_2O$
- 5 12-鉬磷酸 - $H_3[PMo_{12}O_{40}].xH_2O$
- 12-鎢硅酸 - $H_4[SiW_{12}O_{40}].xH_2O$
- 12-鉬硅酸 - $H_4[SiMo_{12}O_{40}].xH_2O$
- 鎢硅氫鉍 - $Cs_3H[SiW_{12}O_{40}].xH_2O$

及下列雜聚酸之游離酸或部份鹽類：

- 10 磷鎢鉀 - $K_6[P_2W_{18}O_{62}].xH_2O$
- 鉬硅鈉 - $Na_3[PMo_{12}O_{40}].xH_2O$
- 鉬磷銨 - $(NH_4)_6[P_2Mo_{18}O_{62}].xH_2O$
- 磷酸鉬釩 - $K_5[PMoV_2O_{40}].xH_2O$

本發明所使用之雜聚酸之分子量大於700、小於8500，
15 較佳為大於2800、小於6000。該雜聚酸亦包括二聚體複合
物。

製備有益於本發明所使用之催化劑，該催化劑支撐物
係以雜聚酸之非水溶液灌注，該催化劑則經原處製備之低
溶性鹽類沉澱。該溶液之製備為將雜聚酸溶解於一非水溶
20 劑中。適當之溶劑包括極性溶劑，如醇類、酮類及醛類。
適當之醇類包括 C_1 至 C_8 醇類，較佳為 C_1 至 C_4 醇類，最佳為
甲醇及乙醇。適當之酮類為 C_2 至 C_4 酮類，例如丙酮。該含
有雜聚酸之溶液濃度較佳為10至80%重，更佳為20至60%
重，最佳為30至50%重。

該灌注可以初溼含浸技術完成，其以部份中和步驟來製備一不溶之催化劑。任一適當之乾燥技術皆可使用，其較佳為於一標準桌上型旋轉蒸餾器中揮發。

或者，該催化支撐物係浸於水溶液中，之後靜置浸泡，
5 之後加入一相對離子溶液，將HPA沉澱至支撐物上。再將該經灌注之支撐物清洗並乾燥。該步驟可由使用任何一般分離技術來完成，包括，如，傾析及/或過濾。一旦回收，該經灌注之支撐物可進行乾燥，較佳可將該支撐物置於一烘箱中。或者，或額外地，同時使用一乾燥器。該經灌注
10 之支撐物之雜聚酸量，適當範圍為10%至60%重，較佳為30%至50%重，依據為雜聚酸及支撐物之總重。

適當之催化劑支撐物包含矽支撐物，如矽膠支撐物，以及由 SiCl_4 火焰水解法所製得之支撐物。較佳之支撐物為實質上游離之外來金屬或元素，其對於系統之催化活性有
15 不良影響。因此，適當之矽支撐物至少99%重純度。其不純度少於1%重，較佳小於0.60%重，最佳小於0.30%重。該支撐物之微孔體積為0.3-1.2 ml/g，較佳為0.6-1.0 ml/g。該支撐物之平均微孔半徑(之前使用)為10至500Å，較佳為30至100Å。該支撐物具抗壓強度至少2 Kg力，適當為至少5Kg
20 力，較佳為6 Kg，最佳為7 Kg。該支撐物之總體密度至少為380 g/l，較佳為至少440 g/l。

適當之矽膠支撐物包括Grace 57及1371，Grace No. 1371為較佳。Grace No. 1371具平均顆粒大小0.1-3.5 mm。然而，如果希望更小之顆粒，這些顆粒可經由輾碎和篩濾

出更小之顆粒，例如0.5-2 mm。

適當之支撐物可經由將 SiCl_4 火焰水解法來製造，其可由AEROSIL® 200顆粒(例如 Degussa)來製備。該支撐物之例子為 Support 350。該適當之顆粒製造方法已敘述於美國
5 專利號5,086,031，尤其是其範例。該顆粒之平均直徑為2至10 mm，較佳為4至6mm。

本發明之另一實施例為，本發明所使用之催化劑支撐物首先以氟化劑處理；一般相信由於氟之高陰電性本質，將使催化劑支撐物之電子性質改變，並有以下之優點：支
10 撐物惰性及/或增進之酸度，因此增進催化劑之全體選擇性及/或酸度。

可用於處理該支撐物之氟化劑可包含，但並不限制於；氟化氫、氫氟酸水溶液，及氫氟酸與較少量之其它酸，如氫氟酸、醋酸、含已加入某鋁鹽之酸液、或含鋁鹽之氫
15 氟酸溶液之混合物。上述經氫氟酸水溶液處理之催化劑支撐物，可經由將該催化劑顆粒浸泡於1至8%酸液中1至24小時來達成。然後該氟化之支撐物可以所選擇之催化劑來灌注。

根據本發明，均相催化劑亦可使用於將原料脫水成醇
20 類之反應中。

根據本發明之一實施例，均相催化劑亦可於反應蒸餾管柱中使用。較佳之均相催化劑具有較反應物與產物更高之沸點，因此主要以液相存在於管柱中，最後聚集於反應壺。上述於反應區之催化劑與反應物之相互作用，可經由

改變再循環至反應蒸餾管柱之催化劑量，以及經由改變管柱內部來增加攔截液體量，來控制。經由冷卻再沸器上方主要為純水之蒸汽流，以達成將均相催化劑與聚集於再沸器之水分離。使用均相催化劑之優點為催化劑濃度可自由
5 調整。且去活性催化劑易於自系統中移除，並以新鮮催化劑取代。自再沸器回收之均相催化劑溶液，之後再循環至管柱。可使用一或更多添加點，以濃縮該處所需之催化劑。

適當之均相催化劑並不限於磺酸類，如甲基磺酸、對-
10 甲苯磺酸、三氟甲烷硫磺酸、硫酸、雜聚酸，及磷酸；較佳為磷酸及有機磺酸類。

當使用反應蒸餾管柱，上述製造之醚類，其實質上為自C2-C3醇類所衍生之醚類，如乙醚、正丙醚、異丙醚，及其混合物；如乙基異丙基醚。

熱力學研究已顯示本發明之乙醇與正丙醇之混合物經
15 脫水反應成相對應之烯類，可經由一高選擇性與非預期之高度轉換。上述之高度轉換可大幅地降低本方法之經濟成本，因其沒有副產物，將不需要昂貴之分離副產物方法，如MTO方法。

用於經脫水反應成烯類之含氧化合物粗原料，係包含
20 至少一C₂-C₃之醇類，其可為，例如乙醇、正丙醇、異丙醇，及其混合物，含氧化合物原料可包含這些醇類之同質(homo)及混合醚類。一般而言，至少兩個醇類之混合物將被使用，其選自具有2至3個碳原子之單羥基脂肪族石蠟醇，較佳為至少兩個醇類之混合物將被使用，其選自具有2至3個碳原

子之單羥基脂肪族石蠟醇，最佳為使用乙醇及正丙醇之混合物。

根據本發明之一特徵，使用於脫水反應之原料不包含C3+醇類。用於本發明與後附之申請專利範圍之目的，“不
5 包含C3+醇類”，意指所有C3+之醇類，即，含有碳原子數超過3個之醇類(例如正丁醇、異丁醇、戊醇)，其含量小於脫水原料之1%重，較佳為小於0.1%重。

甚至，申請人無意中發現C3+醇類之存在不利於本發明之烯類製造方法。根據本發明一般蒸餾方法可用來還原/排
10 除來自醇類原料之C3+醇類。

本發明另一較佳實施例，其醇類原料不包含甲醇。用於本發明與後附之申請專利範圍之目的，“不包含甲醇”，意指甲醇含量占醇類原料小於5%重，較佳為小於1%重，更佳為小於0.1%重。

15 根據本發明，一般蒸餾方法可用來還原/排除來自醇類原料之甲醇。

根據本發明，水可存在於含氧化合物粗原料中；於一較佳之操作模式中，含氧化合物粗原料可包含水至多50%重。於另一模式中，可利用反應蒸餾管柱有效分離水、粗
20 生物乙醇，及其他生物醇類之能力。

根據本發明之最佳實施例，C2-C3醇類與水代表加入反應蒸餾管柱中之含氧化合物粗原料之至少90%重。

於一較佳之實施例中，該反應蒸餾可有一含醚類流共進料流，如上定義。

【圖式簡單說明】

(無)

【主要元件符號說明】

(無)

五、中文發明摘要：

本發明係相關於一種自包含有至少乙醇及/或丙醇之原料中製備烯類之方法。

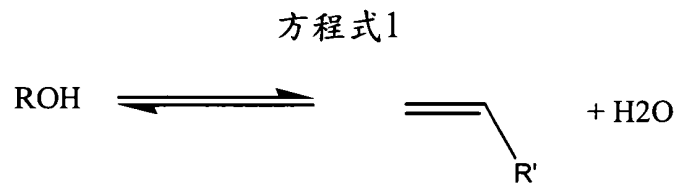
六、英文發明摘要：

The present invention relates to a process for the production of alkene(s) from a feedstock comprising of at least ethanol and/or propanol(s).

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

公告本

發明專利說明書

修正
101年9月13日

(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：P5124454

※ 申請日期：P5.7.5

※IPC 分類：C07C 1/02, 7/00, 4/00
(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

混合醇類之去氫作用

THE DEHYDROGENATION OF MIXED ALCOHOLS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

BP 化學有限公司 / BP CHEMICALS LIMITED

代表人：(中文/英文)

戴伊 蘇珊 J. / DAY, SUSAN JANET

住居所或營業所地址：(中文/英文)

英國密德塞斯·桑伯里-昂-泰晤士·查特席路

Chertsey Road, Sunbury-on-Thames, Middlesex TW16 7 BP, United Kingdom

國籍：(中文/英文)

英國 / ENGLAND

三、發明人：(共 1 人)

姓名：(中文/英文)

葛雷斯 班傑明 P. / GRACEY, BENJAMIN PATRICK

國籍：(中文/英文)

英國 / ENGLAND

十、申請專利範圍：

1. 一種從包含具有2至3個碳原子之單羥基脂肪族石蠟醇的原料製作烯類產物之方法，該方法包括：
 - 5 使該具有2至3個碳原子之單羥基脂肪族石蠟醇經脫水反應成相對應之相同碳數的烯類，
 - 其中，存在於該原料中之醇類係包含：乙醇、丙醇、小於1重量%的甲醇及小於1重量%的C3+醇；且其中該脫水反應步驟係於高於0.5MPa但低於4.0MPa的壓力及低於300°C的溫度下進行。
- 10 2. 一種將碳氫化合物轉化為烯類之方法，包含下列步驟：
 - a. 於合成氣反應器中，將碳氫化合物轉變成一氧化碳及氫氣之混合物，
 - b. 於一反應器中，在顆粒狀催化劑的存在下，及溫度200至400°C、壓力50至200巴下，將上述步驟a之一氧化碳及氫氣之混合物轉變為包含至少一具有2至3個碳
15 原子之單羥基脂肪族石蠟醇之原料，以及
 - c. 處理得自步驟b之上述原料，以使其具有小於1重量%的甲醇及小於1重量%的C3+醇，以及
 - d. 於高於0.5MPa但低於4.0MPa的壓力及低於300°C
20 的溫度下，將得自步驟c之經處理原料進行脫水反應，形成相對應之相同碳數之烯類。
3. 如申請專利範圍第2項之方法，其中甲醇及C3+醇類皆由步驟b之原料中移除。
4. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該用於將醇類脫水

- 反應為烯類之催化劑，為非均相催化劑，其選自於由下列物質所構成的群組：不溶性雜聚酸、經磺化之支撐物、沸石、經金屬修飾之沸石、絲光沸石，及其混合物。
5. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該用於將醇類脫水反應為烯類之催化劑，為均相催化劑。
- 5
6. 如申請專利範圍第5項之方法，其中該催化劑係選自於由以下所構成之群組：磺酸類、硫酸類、雜聚酸類，及磷酸。
7. 如申請專利範圍第1項之方法，其中存在於要被脫水成烯類之原料中的該具有2至3個碳原子之單羥基脂肪族石蠟醇，係由乙醇及丙醇、乙醇及正丙醇、或乙醇及異丙醇所構成。
- 10
8. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該脫水成烯類之原料，亦包含乙醇及/或丙醇之同質(homo)及/或混合醚類。
- 15
9. 如申請專利範圍第7項之方法，其中該具有2至3個碳原子之單羥基脂肪族石蠟醇係由乙醇與正丙醇之混合物組成。
10. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該脫水反應為烯類之該原料係包含小於0.1重量%之甲醇。
- 20
11. 如申請專利範圍第1項之方法，其中要被脫水反應為烯類之該原料係包含小於小於0.1重量%之C3+醇類。
12. 如申請專利範圍第1項之方法，其中係加入一額外之醚類進料至脫水之該醇類進料中。
13. 如申請專利範圍第1項之方法，其中於該脫水反應步驟

之操作壓力係大於1.8MPa，但小於2.7MPa。

14. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該在脫水反應步驟中所使用之溫度低於250°C。
- 5 15. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該用於將醇類脫水反應為烯類之催化劑，係選自於由不溶性雜聚酸及離子交換樹脂所構成之群組的非均相催化劑。
16. 如申請專利範圍第15項之方法，其中該用於將醇類脫水反應為烯類之催化劑，係選自於不溶性雜聚酸的非均相催化劑。
- 10 17. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該用於將醇類脫水反應為烯類之催化劑，係選自於由12-鎢硅酸與18-磷鎢酸之鹽類所構成之群組的非均相催化劑。
18. 如申請專利範圍第8項之方法，其中該用於將醇類脫水反應為烯類之催化劑，係具有較反應物與產物更高之沸點。
- 15 19. 如申請專利範圍第8項之方法，其中該催化劑係選自於由磷酸及有機磺酸所構成之群組。