

第 095143371 號專利申請案 說明書替換本 日期：101年8月22日

公告本

發明專利說明書

雙面影印

(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：P5743771

※ 申請日期：95.11.23

※IPC 分類：

C07C 1/24, 1/04, 1/06 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

製造乙烯之方法

PROCESS FOR PRODUCING ETHYLENE

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·伯里-昂-泰晤士·查特席路

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

國籍：(中文/英文)

英國 / ENGLAND

三、發明人：(共 5 人)

姓名：(中文/英文)

1. 貝理 卡吉 / BAILEY, CRAIG
2. 波頓 萊斯里 W. / BOLTON, LESLIE WILLIAM
3. 葛瑞斯 班傑明 P. / GRACEY, BENJAMIN PATRICK
4. 李 麥可 K. / LEE, MICHAEL KEITH
5. 帕汀頓 史蒂芬 R. / PARTINGTON, STEPHEN ROY

國籍：(中文/英文)

1.-5. 英國 / ENGLAND

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. EPO、 2005/11/29、 05257320.1

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。

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種從包含乙醇之原料來製造乙烯的方法。

六、英文發明摘要：

The present invention relates to a process for the production of ethylene from a feedstock comprising ethanol.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

A...乙醇原料

A2...丙醇原料

B...產物流

C...第一流

D...第二產物流

E...醚類及未轉換的醇類流

F...水流

G...醚流

H...乙烯流

1...塔

2a...塔

3a...塔

4a...塔

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種從包含乙醇之原料來製造乙烯的方法。

5 【先前技術】

傳統上，已利用烴類之蒸氣或觸媒裂解來製造烯烴。但不可避免的是，當油資源減少時，油價將連續增加，此將使得輕烯烴之製造為一種昂貴的方法。因此，對使用非石油途徑來產生 C_2+ 烯烴(基本上為乙烯及丙烯)有不斷增加的需求。此烯烴為許多化學產品(包括聚合產品，諸如聚乙

10 烯及聚丙烯)有用的起始材料。

於最近幾年中，對 C_2+ 烯烴生產之替代材料的研究已導向使用醇類，諸如甲醇、乙醇及較長鏈的醇類。該醇類可利用發酵例如糖類及/或纖維素材料來製造。

再者，可從合成氣體(亦熟知為“合成氣體(syngas)”)來製造出醇類。合成氣體指為在合成氣體工廠中，從碳來源(諸如，天然氣、石油液體、生質能源)及含碳材料(包括煤、再循環塑膠、城市廢棄物或任何有機物質)所製造出之氫與

15 氧化碳類的組合。因此，醇及醇衍生物可提供一種以非石油為基礎、可用來製造烯烴及其它相關的烴類之途徑。

20

通常來說，可經由三個製程步驟來進行含氧化合物(主要為甲醇)之製造。此三個製程步驟為：製備合成氣體、合成甲醇及純化甲醇。在合成氣體之製備步驟中，可使用一額外階段來處理該原料，例如可在轉換成合成氣體前純化

該原料，以移除硫及其它可能的觸媒毒物。亦可在合成氣體製備後才進行此額外階段，例如當使用煤或生質能源時。

氧化碳與氫之混合物(合成氣體)的製造方法已熟知。其每種皆具有其優缺點，且從經濟及可獲得的原料流、和在從重組反應所產生之原料中想要的 $H_2:CO$ 之莫耳比率的觀點來考量時，可指定所使用的特別重組製程之選擇。可使用任何已在技藝中熟知的方法來製備該合成氣體，包括煙之部分氧化法、蒸氣重組法、氣體加熱重組法、微槽道重組法(如描述在例如US 6,284,217中，其於此以參考方式併入本文)、電漿重組法、自發熱能重組法及其任何組合。這些合成氣體製造技術之討論則提供在“煙加工(Hydrocarbon Processing)”(1999年4月，V78，N.4，87-90，92-93)及“石油技術(Petrole et Techniques)”(1998年，7月-8月，N.415，86-93)中。亦熟知可使用一在經微結構化的反應器中之煙的催化性部分氧化法來獲得該合成氣體，如例示在“IMRET 3：第三屆微反應技術國際會議之會議記錄(Proceedings of the Third International Conference on Microreaction Technology)”(著作W耳菲德(Ehrfeld)，史普林爾出版公司(Springer Verlag)，1999，第187-196頁)中。此外，可使用一含煙原料的短接觸時間催化性部分氧化法來獲得該合成氣體，如描述在EP 0303438中。典型來說，可經由一“精密重組器”方法來獲得該合成氣體，如描述在“煙工程學(Hydrocarbon Engineering)”(2000，5，(5)，67-69)；“煙加工”(79/9，34，2000年9月)；“今日之精煉廠

(Today's Refinery)" (15/8, 9, 2000年8月); WO 99/02254; 及 WO 200023689 中。

典型上，對商業合成氣體之製造來說，製造合成氣體的壓力範圍從大約20至75巴，及出去該重組器的合成氣體之溫度範圍從大約700°C至1100°C。該合成氣體所包含的氫對氧化碳之莫耳濃度比率(其依該合成氣體原料而定)範圍從0.8至3。

來自合成氣體的醇合成典型需要在1:1至2:1間之H₂:CO莫耳濃度比率。

10 該些申請人咸信從合成氣體來製造醇(諸如，乙醇)的反應可寫為： $2\text{CO}+4\text{H}_2\rightarrow\text{EtOH}+\text{H}_2\text{O}$ ，其反應化學計量為2:1。但是，除此之外，亦會容易地發生水氣轉移反應，因此，在典型的醇合成條件下之平衡強烈有利於二氧化碳及氫的生產。

15 $\text{CO}+\text{H}_2\text{O}=\text{CO}_2+\text{H}_2$

如此，全部的醇合成可寫為：

$3\text{CO}+3\text{H}_2\rightarrow\text{EtOH}+\text{CO}_2$ ，反應化學計量為1:1。

除此之外，水氣轉移反應允許使用CO₂及H₂來替代CO。如此，可就(H₂-CO₂):(CO+CO₂)來書寫該醇合成所需要的合成氣體莫耳濃度比率，且於此實例中所需要的比率為2。

但是，事實上典型會由於副產物的形成(諸如，烷烴)而讓所使用的H₂:CO莫耳濃度比率較高。亦可在能達成消耗及產生重組反應的全部能量之單一步驟中，來進行比上

述所描述的那些更熟知之合成氣體的製備(如重組)。例如，在單管蒸氣重組器中，該反應全部吸熱，然而在自發熱能重組法中，會使用燃燒某些原料及產物來平衡該熱負荷。單一步驟氣流重組器通常會導致產生過剩的氫。在較佳的可替代實例中，可使用二步驟重組製程來進行該合成氣體之製備，其結合一在管狀蒸氣重組器中的主要重組步驟與一燃燒氧的二級重組步驟(若分開使用時，其可在缺乏氫時產生該合成氣體)。隨著此組合，可調整所使用的合成氣體組成物來獲得最合適於甲醇合成的組成物。再者，自發熱能重組法可使用較低的造價來產生簡化的製程方法。該自發熱能重組法為首先讓一獨立的氧燃燒重組器來產生一缺乏氫的合成氣體，然後移除最少部分存在的二氧化碳，以獲得想要的氫對氧化碳類之莫耳濃度比率。

從合成氣體至含氧化合物(諸如，甲醇)之反應為一放熱的平衡限制反應。每次轉換成甲醇時喜歡低溫，但是就經濟考量來說，必需在速率與轉換間維持平衡。當產生甲醇的反應顯示出體積將減少時，在非均相觸媒上亦需要高壓。如揭示在美國專利案號3,326,956中，以氧化銅-氧化鋅-氧化鋁觸媒為主的低壓甲醇合成，其典型在額定壓力5-10百萬帕及溫度範圍大約150°C至450°C下，於多種觸媒(包括CuO/ZnO/Al₂O₃、CuO/ZnO/Cr₂O₃、ZnO/Cr₂O₃、Fe、Co、Ni、Ru、Os、Pt及Pd)上操作。使用以ZnO為主的觸媒來製造甲醇及二甲基醚較佳。可從供應者中商業購得一低壓、以銅為基礎的甲醇合成觸媒，諸如貝斯拂(BASF)、大英聯

合國的ICI有限公司(ICI Ltd. of the United Kingdom)及侯朵-托普索(Haldor-Topsoe)。來自以銅為基礎的觸媒之甲醇產率通常超過所存在的CO+CO₂之99.5%轉換。水為該合成氣體轉換成含氧化合物時熟知的副產物。發表名稱為“大型甲醇工廠之技術選擇”(由黑爾舉宏-拉森(Helge Holm-Larsen)，在1994年11月30日-12月1日，於瑞士(Switzerland)之日內瓦(Geneva)的1994世界甲醇會議中提出，其於此以參考方式併入本文)之論文回顧甲醇生產的發展，且其證明進一步減低甲醇生產成本將如何造成需建構出一具有容積接近每天10,000公噸之非常大的設備。

美國專利案號4,543,435揭示出一種在含氧化合物轉換反應器中，將包含甲醇、二甲基醚或其類似物之含氧化合物原料轉換成包含C₂-C₄烯烴及C₅+烴之液體烴的方法。壓縮C₂-C₄烯烴以回收富含乙烯的氣體。將該富含乙烯之氣體再循環至該含氧化合物轉換反應器。美國專利案號4,076,761揭示出一種將含氧化合物轉換成汽油，且讓一富含氫的氣體產物返回該合成氣體設備或含氧化合物轉換反應區域之方法。

美國專利案號5,177,114揭示出一種將天然氣轉換成汽油等級的液體烴及/或烯烴之方法，其藉由將天然氣轉換成合成氣體，且將該合成氣體轉換成甲醇及/或二甲基醚粗產物，並進一步將該甲醇/二甲基醚粗產物轉換成汽油及烯烴。凱維索(Kvisle)等人之國際專利申請案案號93/13013係關於一種經改良的矽-鋁-磷酸鹽觸媒(其可利用焦炭化去活

化而更安定)之製造方法。該專利揭示出在一段時間時期後，此些使用來將甲醇轉換成烯烴(MTO)的觸媒全部會失去將甲醇轉換成烴之活性能力，此主要因為該多微孔性結晶結構已經焦炭化；也就是說，其已填充一低揮發性含碳化合物(其阻塞該孔洞結構)。可利用習知的方法來移除該含碳化合物，諸如在空氣中燃燒。

EPO公告案號0 407 038A1描述出一種二烷基醚之製造方法，其包括將一含烷基醇的流進料至一蒸餾塔反應器的進料區域中，讓該流與一固定床固體酸性催化蒸餾結構接觸，以形成相符合的二烷基醚及水，且同時發生從水中分餾出醚產物及未反應的材料。

美國專利案號5,817,906描述出一種從包含醇及水的含氧化合物原料粗產物來製造輕烯烴之方法。該方法使用二個反應階段。首先，使用反應與蒸餾來將醇轉換成醚。然後，隨後讓該醚通過一包含金屬鋁矽酸鹽觸媒之含氧化合物轉換區域來產生一輕烯烴流。

已相當熟知一種可使用來從醇製造出烯烴(即，甲醇至烯烴(MTO)方法)的化學(如描述在石油精煉方法手冊(Handbook of Petroleum refining processes)，第三版，第15.1章，R.A.美爾斯(Meyers)著作，由麥克葛羅希爾(McGraw Hill)出版)。

此MTO方法可描述為甲醇脫水耦合成烯烴。已認為此機制經由耦合由甲醇之酸催化脫水所產生的C₁斷片(或許經由甲基鋅中間物)來進行。但是，該MTO方法的主要缺點

為此系列之烯烴會一起共產生出芳香族及烷烴副產物，此依次會使得回收想要的高純度烯烴非常困難及昂貴。

已熟知分子篩(諸如，多微孔性晶狀沸石及非沸石觸媒，特別是矽鋁磷酸鹽(SAPO))可促進含氧化合物轉換成烴混合物(藉由甲醇至烯烴(MTO)化學)。多篇專利已描述出多種可使用在此方法的這些觸媒之型式，諸如：美國專利案號 3,928,483、4,025,575、4,252,479(程(Chang)等人)；4,496,786(珊帝利(Santilli)等人)；4,547,616(阿維登(Avidan)等人)；4,677,243(凱斯爾(Kaiser))；4,843,183(犬井(Inui))；10 4,499,314(誰登(Seddon)等人)；4,447,669(哈蒙(Harmon)等人)；5,095,163(巴爵(Barger))；5,191,141(巴爵)；5,126,308(巴爵)；4,973,792(路易士(Lewis))及4,861,938(路易士)。

該MTO反應具有高活化能量(或許在甲醇或二甲基醚活化步驟中)，如此經常需要高溫(例如300-450°C)以便達成15 合理速率。但是，不幸的是，在這些高溫下操作會導致諸如觸媒去活化、焦炭化及明顯形成副產物等主要問題。為了減少這些問題，可在較低溫度下操作該反應，但是此除了需要大量且昂貴地再循環中間物及反應物外，尚需要較大的反應器。

20 另一個與MTO方法相關的主要缺點為會與烯烴一起共產生芳香族及烷烴副產物，而此二者皆難以與想要的產物分離而需要昂貴地進行，例如分離乙烯與乙烷為一昂貴的製程。

先述技藝的這些及其它缺點顯示出已需要一經改良及

/或另一種可從醇類製造出C₂及C₃烯烴的方法。

【發明內容】

已由本發明提供這些及其它缺點之解答，其特別關於一種新型經由將乙醇脫水成烯烴來進行的非MTO方法。此
5 脫水反應之特徵為僅藉由消除水來形成碳-碳雙鍵，而不包括如在MTO化學實例中之耦合碳片斷。應注意的是，對乙醇之脫水來說，其會形成副產物。這些可藉由耦合烷基片斷(例如，經酸催化的烯烴寡聚化)來形成，諸如：2丙烯→己烯。

10 該副產物亦可藉由醇的脫氫作用而形成，例如乙醇→乙醛+H₂ (J. Catalysis, 1989, 117, pp135-143, Y.松村(Matsumura), K.橋本(Hashimoto)及S.吉田(Yoshida))。

所釋放的氫狀態可不為自由態氫，而是如為經化學吸附的氫。特別是，相關聯的轉移氫化反應，例如乙烯+H₂→
15 乙烷；2乙醇→乙醛+乙烷+水。

已熟知形成相同碳數的烷烴會明顯增加純化可用於聚合物製造的烯烴之複雜性及製造成本。例如，工業上用來產生製造聚合物用的烯烴所進行之烴原料的觸媒裂解為一種資本密集的方法，其明顯比例的成本係與相同數量之烯
20 烴與烷烴分離有關。也就是說，將乙烷從乙烯中及將丙烷從丙烯中分離出(如描述在石油精煉方法手冊，第三版，第3章(R.A.美爾斯著作，由麥克葛羅希爾出版)中)。此亦對MTO方法不利(同前所述之第15.1章)。乙醇脫水成乙烯已在一些地方(諸如，巴西及印度)上商業地進行，然而其規模

小。所報導的反應條件可在例如 1-2 巴表壓 (barg)， $>350^{\circ}\text{C}$ 下達成每次通過皆能高度轉換成烯烴。其為一種高選擇性方法，但是其會產生出無法接受的烷烴程度而無法直接用來製備聚乙烯。經常引用之可接受的結合的乙烷及甲烷程度為少於 500 ppm。

現行之脫水將導致該烯烴在使用於現行聚合方法前需要昂貴的純化，亦如在 MTO 的實例中般。

美國專利案號 5,475,183 描述出一種輕烯烴的製造方法，其在氣相中於氧化鋁觸媒上脫水具有 2-4 個碳原子的短鏈醇。在實例中所提供的典型反應條件為在 $300-400^{\circ}\text{C}$ 與 8 至 18 巴表壓下，且所報導的烯烴選擇性在 65 至 97% 間。

GB 專利案號 2094829 描述出如何在複數個氣相絕熱反應器中製造出乙烯，與部分含未轉換欲再循環的醇之液體產物。所描述的反應條件為在 $400-520^{\circ}\text{C}$ 及壓力 19-39 巴表壓下充入原料。輸出產物在冷凍純化前保持至少 18 巴表壓。並無實例提供預測的選擇性。

美國專利案號 4,232,179 亦描述出如何在絕熱反應器中脫水乙醇。含有二氧化矽/氧化鋁及氧化鋁之實例顯示出在該乙烯產物中的乙烷含量大於 923-100000 ppm (以乙烯的重量為準)。此對沒有額外純化來製造聚乙烯來說並不能接受。

DD 專利案號 245866 描述出如何從合成氣體衍生的醇混合物來獲得 C_2 至 C_4 烯烴，其藉由在 $300-500^{\circ}\text{C}$ 及 200-1000 千帕間以沸石觸媒來進行氣相處理。該些實例之分析已顯

示出其已明顯發生轉換成C₅及較長鏈的煙。該些實例描述出C₁至C₇醇類混合物之脫水。實例1描述出脫水76%的甲醇、7.1%的乙醇、4.3%的乙醇、0.5%的異丙醇、4.3%的正丙醇、3.9%的異丁醇、2%的丁醇類、2.1%的戊醇、0.9%的己醇類、0.2%的庚醇類+剩餘部分的其它含氧化合物之混合物，以獲得143.2克的乙烯、96.8克的丙烯、77.9克的丁烯、174.3克的C₅+煙類。在經改質的沸石觸媒上發生短鏈碳部分已清楚明顯轉換成較長鏈的碳片斷。

美國專利案號4398050描述出混合的醇氣流之合成及純化以便獲得一乙醇與丙醇的混合物，其隨後在0.5-1巴，350-500°C下脫水(實例1)。主要申請項中有提及在脫水前移除甲醇，但是其未移除C₄及較長鏈的醇類。

美國專利案號4,423,270描述出在經支撐的磷酸觸媒與額外的水及經烷基取代的磷酸上進行乙醇的大氣壓氣相脫水。所使用的反應溫度在300-400°C間，且在大氣壓下於玻璃管中進行實驗。所報導的乙烯產率範圍從88-101%，其並無詳細揭示出副產物之形成。

美國專利案號4727214描述出在晶狀鋁矽酸鹽沸石上脫水乙醇。所主張的條件在1至10巴及126至526°C間。詳細的副產物形成則提供至小數一位，且所報導之選擇性為100%轉成乙烯。但是，從該專利並不清楚是否可製得一不需額外用來移除乙烷的純化之合適於聚合物等級的乙烯材料。

對正丙醇之脫水僅可獲得有限的實驗資訊(催化期刊

(Journal of Catalysis), 169, 67-75 (1997), G.拉森等人, J. Phy. Chem B 109/83345-3354), 吾人已發現使用類似於所報導之乙醇用的方式來進行脫水時, 會形成類似的副產物, 例如烷烴、醛類、酮類、寡聚物。但是, 寡聚物形成比例更明顯。

【實施方式】

本發明係關於從乙醇來製造乙烯的方法。

第1圖為根據本發明之製程方法的一個具體實施例。此具體實施例包含根據本發明之可選擇及/或較佳製程步驟。在第1圖中之參考文字與在本說明及所附加的申請專利範圍中所使用之那些相符合。

本發明係關於一種從乙醇原料A來製造乙烯之方法, 其特徵為下列步驟;

1. 在一氣相反應器中反應該乙醇原料A, 其中該乙醇會轉換成一包含乙烯、二乙基醚、水及未轉換的乙醇之產物流B;

2. 冷卻該產物流B;

3. 在一分離單元中分離該經冷卻的產物流B, 以獲得一包含乙烯及二乙基醚的第一流C, 及一包含水、二乙基醚及未轉換的乙醇之第二產物流D;

4. 將該產物流D進料至一除水單元, 於其中分離出水流F與二乙基醚及未轉換的乙醇流E;

5. 將該流E再循環至步驟1的脫水反應器中;

6. 冷卻該產物流C;

7. 將該經冷卻的產物流C進料至一純化單元，於其中分離出二乙基醚流G與乙烯流H；及

8. 選擇性將該乙基醚流G再循環至步驟4的除水單元，或將其直接再循環至步驟1之脫水反應器。

5 根據較佳具體實施例，本發明提供一種將煙轉換成乙烯的方法，其中於此上述的步驟1之乙醇進料A來自一混合的乙醇及丙醇含氧化合物原料之分離物。

根據另一個較佳具體實施例，本發明提供一種將煙轉換成乙烯的方法，其步驟包括：

10 a. 在一合成氣體反應器中，將一煙轉換成氧化碳與氫的混合物；

b. 於微粒觸媒存在下，在一反應器中，於溫度200至400°C間及壓力5至20百萬帕下，將來自步驟(a)的氧化碳與氫之混合物轉換成包含乙醇的原料；及

15 c. 使用至少部分包含乙醇作為該乙醇原料A之原料且進行於此上述描述的步驟1至8，及根據本發明來製造該乙烯。

任何可轉換成包含氧化碳及氫的原料之含煙進料流(合成氣體(或“合成氣體(syngas)”)最佳)在本發明之方法中
20 皆有用。

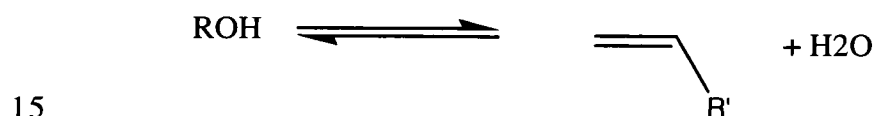
該使用來產生合成氣體的煙原料為碳素物質較佳，例如生質能源、塑膠、石油脂、精煉廠底部物、冶煉廠廢氣、城市廢棄物、煤、焦炭及/或天然氣；煤及天然氣為較佳的碳素物質，且該煙原料為天然氣最佳。

可在進料至任何反應區域前進行包含一氧化碳與氫的原料(例如，合成氣體)之純化。可使用已在技藝中熟知的方法來進行該合成氣體之純化。參見例如，威蛇莫(Weissermel) K.及阿佩(Arpe) H.-J.，工業有機化學，第二、經修訂及加
5 長版，1993，pp.19-21。

根據本發明，經由脫水該醇類來進行該從醇類製造烯
烴的方法。這些脫水反應可與前述提及的MTO方法有所區
別，其中雖然在該脫水方法中不需要耦合碳片斷，但可在
水消除期間形成C-C雙鍵，結果可達成高選擇性。通常來
10 說，在MTO方法中所使用的條件比在描述於本文之醇脫水
中所使用的那些更更嚴苛。

咸信可使用下列方式來進行根據本發明之原料的脫
水：直接脫水成烯烴及水；

方程式1



或經由醚中間物；

方程式2



方程式3



其中R為乙基，R'為氫(Chem. Eng Comm. 1990，vol

95，pp27-39，C.L.程，A. L. 狄維拉(DeVera)及D.J.米勒(Miller))。

亦已報導出醚直接轉換成二莫耳的烯烴及水(Chem. Eng. Res and Design，1984，vol 62，pp81-91)。

5 上述顯示的全部反應典型由路易士及/或布忍斯特(Bronsted)酸來催化。方程式1顯示出醇吸熱直接消除成烯烴及水；方程式2及3會與方程式1競爭，即，放熱的醚化反應(方程式2)及醚的吸熱消除以產生烯烴及醇(方程式3)。但是，醇類脫水反應成烯烴整體可說成吸熱。

10 如上述提及，根據本發明之方法以一種包含乙醇與丙醇(例如，乙醇與正丙醇及/或異丙醇之混合物)之經氧化的原料開始。

該含氧化合物原料可包含這些醇類之同及混合醚類，例如二乙基醚、正丙基醚、乙基正丙基醚、乙基異丙基醚、
15 正丙基異丙基醚及異丙基醚。

該經氧化的原料僅包含乙醇及正丙醇之混合物作為該醇類較佳。

根據本發明，在經分離成乙醇進料A的含氧化合物原料中，乙醇與正丙醇之莫耳濃度比率高於1：2但是低於20：1
20 較佳，且高於1：1但是低於10：1更佳，高於2：1但是低於5：1最佳。

根據本發明的較佳具體實施例，該含氧化合物原料及/或該原料A之異丙醇含量少於5重量%，且少於1重量%較佳，少於0.1重量%最佳及理想為不含異丙醇。

根據本發明的較佳特徵部分為該含氧化合物原料及/或該原料A具有總C₃+醇(其定義為含有至少4個碳原子的醇類，例如正丁醇、異丁醇、戊醇)含量少於5重量%，且少於1重量%較佳，少於0.1重量%最佳及理想為不含C₃+醇類。

- 5 根據本發明，可使用習知的蒸餾來從相符合的原料A中減低/消除C₃+。

更確切來說，本申請人已意外發現，C₃+醇類之存在對本發明之烯烴製造方法有害，例如本申請人咸信它們是在烯烴製造期間使得烷烴增加的原由。

- 10 根據本發明的另一個較佳具體實施例為該含氧化合物原料及/或該原料A之甲醇含量少於5重量%，且少於2重量%較佳，少於0.5重量%最佳及理想為無甲醇。相符合的優點可來自消除甲醇，即：

- (i) 防止二甲基醚形成(與二乙基醚比較，DME難以從
15 丙烯及乙烯中分離出)；

(ii) 防止MTO化學；

(iii) 防止烯烴烷基化，例如丙烯變至丁烯；

(iv) 防止甲基乙基醚形成(其較難以從乙烯中分離
出)；

- 20 (v) 較少廢棄物；

(vi) 較低毒性；

(vii) 較低蒸氣壓，較易運輸；

(viii) 在裝運原料中較好的C：O比率，即較少水產生。

根據本發明，可使用習知的蒸餾來從相符合之原料中

減低/消除甲醇及C₃+醇類。

當從於此上述步驟b)獲得一混合的乙醇及丙醇原料時，然後進行將該乙醇及丙醇原料分離成乙醇原料A及丙醇原料A2較佳。在習知的蒸餾塔中進行該分離較佳。

5 使用所產生的乙醇原料可容許某些丙醇存在之此方法來進行該分離較佳。因此，該原料A的丙醇含量為至少50 ppm較佳，至少0.1重量%的丙醇更佳或至少1重量%丙醇。根據本發明的較佳具體實施例，該原料A包含少於10重量%的丙醇，少於2重量%更佳。

10 根據本發明的步驟1之氣相脫水的較佳反應條件，可在該反應器中發生適當地轉換成烯烴。在烯烴移除後之液體產物流包含大部分未反應的醇類、醚類及水。較佳的是，在移除水副產物後，將主要部分的醇類及醚類再循環至脫水反應器。

15 對本發明及所附加的申請專利範圍之目的來說，該乙醇原料A適當地轉換成乙烯意謂著每次通過會有10至80% (更佳為20至60%)引進該脫水反應器中之乙醇轉換。其中“轉換”定義為在所產生的乙烯莫耳數對進料至該氣相脫水反應器之乙醇與在醚類中由乙醇所衍生出的片斷之莫耳數
20 間的比率。

根據本發明，對該乙烯產生器來說，在脫水階段期間可產生出某些乙醇及選擇性有限量之丙醇所衍生出的醚，諸如二乙基醚、正丙基醚、乙基正丙基醚、乙基異丙基醚、正丙基異丙基醚及異丙基醚。根據本發明，使用額外的分

離階段來進行較佳；因此，從烯烴中分離出至少 80 重量%的醚較佳、至少 90 重量%更佳、至少 99 重量%最佳、至少 99.9 重量%甚至更佳。然後，將所分離出的醚至少部分(較佳為全部)再循環至該各別的氣相脫水反應器中較佳。

- 5 根據本發明的較佳具體實施例，在輸入步驟 1 之氣相脫水反應器前，該醚再循環有至少部分(較佳為全部)與新鮮的乙醇進料(流 A)預混合。

醚類之形成為熱動力學有利。此醚形成可使水從再循環中分離容易。乙醇、正丙醇及異丙醇全部皆完全或明顯
10 可與水溶混且容易形成水共沸物，其因此會阻礙水(反應副產物)從再循環流中分離出。但是，醚類(諸如，二乙基醚及二正丙基醚，此二者具有有限的水可溶混性及非常低的水含量共沸性)之形成允許使用油水分離器來回收水，甚至於未反應的醇類存在下。

- 15 根據本發明，允許在欲脫水的乙醇及丙醇原料 A 中含有水；該原料 A 可包含最高 50 重量%的水，但是該原料 A 包含少於 25 重量%的水較佳，及該原料包含少於 20 重量%的水最佳。但是由於加工成本(諸如反應器尺寸、蒸發熱及水的熱容量)，使用含較低程度的水(例如，少於 10 重量%，且少於
20 5 重量%的水較佳)之原料來操作較佳。當使用雜多元酸作為觸媒時，與觸媒接觸的水程度會影響該觸媒之穩定性及活性。例如，雜多元酸在低程度的水(<1 重量%)下會顯示出減低的觸媒穩定性，及在高程度之水(>50 重量%)下將減少活性。已由熟知技藝之人士明瞭的是，最理想的水程度將依

一些變量的複雜設定之交互作用而決定，該些變量包括醇原料組成物、壓力、溫度及所使用的雜多元酸本質。也就是說，此方法具有好的分離出水之能力，因此可使得生質酒精及其它生質醇之使用容易。在再循環期間，於煤質轉換與水移除的操作上具有允許朝向該方法之最理想反應條件收斂的優點。存在於該進料中的水亦會增加醇分離困難，此由於該醇水共沸物之存在會提供用來分離的沸點差異縮小。

根據本發明的最佳具體實施例，該乙醇及二乙基醚與水一起以至少 90 重量% 存在，且為該引進氣相脫水反應器之原料 A 的至少 99 重量% 較佳。

可將其它乙醇來源加入至該醇分離塔或直接加至該反應器進料，例如將生質酒精加入至流 A。

根據本發明，在溫度 160 至 270°C 下操作該使用來脫水乙醇原料 A 的氣相反應器較佳，在 180 至 270°C 間較佳，在 190 至 260°C 間更佳及在 200 至 250°C 間最佳。

在壓力大於 0.1 百萬帕但是低於 4.5 百萬帕下操作該使用來脫水根據本發明之乙醇原料 A 的氣相反應器較佳，在壓力大於 1.5 百萬帕但是低於 3.5 百萬帕更佳及在壓力大於 1.8 百萬帕但是低於 2.8 百萬帕最佳。

根據本發明，該操作條件為總是在氣相狀態下操作該脫水製程。該脫水製程的較佳具體實施例為操作壓力總是至少 0.1 百萬帕(較佳為 0.2 百萬帕)，但低於露點壓力；及/或該脫水製程的操作溫度高於輸入該氣相脫水反應器的進

料(醇進料混合物及/或產生自再循環加入之混合物)與存在於該脫水反應器內之產物組成物的露點溫度至少 10°C 。後者將依諸如起始進料組成物及在該反應器中的轉換程度等因素而定。

- 5 對本發明及所附加的申請專利範圍之目的來說，“露點溫度”定義為臨限溫度。例如，對所提供的混合物來說，在所提供的壓力下，若該系統之溫度提昇至高於露點溫度時，該混合物將以一乾燥氣體存在。同樣地，低於露點溫度時，該混合物將以一包含某些液體的蒸氣存在。類似地，
- 10 “露點壓力”定義為臨限壓力。例如，對所提供的混合物來說，在所提供之溫度下，若該系統的壓力低於露點壓力時，該混合物將以一乾燥氣體存在；當大於露點壓力時，該混合物將以一包含某些液體的蒸氣存在。

- 該反應器經設計以便可處理該放熱的醚形成及吸熱的
- 15 脫水成烯烴。該反應溫度維持在小溫度範圍內較佳，當溫度太低時，烯烴製造速率會減低且會導致反應物縮合；而溫度太高時，其會導致該烯烴受到不能接受的副產物(諸如，相同碳數的烷烴)程度污染。該觸媒床的溫度曲線低於 30°C 較佳，低於 15°C 更佳及低於 10°C 最佳。對單床絕熱反
- 20 應器來說，整體吸熱反應(若允許進行熱力學平衡的話)可能造成理論溫度下降 180°C 。此問題明顯為該反應器設計的熱管理問題之一。合適的反應器設計包括能處理熱變遷通量的那些，諸如含有中間階段加熱器的固定床、流化床、多管及多重固定床反應器。可藉由在該反應器床中的一些位

置處注入經預熱的新鮮醇進料來選擇性改良該熱管理，在此位置處，該放熱的醚化反應可部分抵消該整體吸熱。該進料亦可進一步加熱至高於反應溫度，以提供一額外的熱源。亦可沿著該具有額外加熱的反應器，在一些位置處加入部分的再循環流，但是在該反應器的前端加入主要比例的此流較佳。

根據本發明的另一個具體實施例，不在反應性蒸餾塔中進行由本發明所描述之脫水方法。其中“反應性蒸餾塔”指為一蒸餾塔與反應器的組合。

已由本申請人驚人地發現，使用混合的醚及醇進料可對烯烴產生較高的產率及選擇性。此驚人的發現已顯示出，使用再循環操作本發明之方法對該烯烴製造方法的產率及選擇性優良。除此之外，本發明的一個具體實施例亦有在脫水前，於醇原料上選擇性進行分離的醚化作用。

因此，根據本發明的較佳具體實施例，該乙醇原料A包含至少10重量%(較佳為至少15重量%，較佳為至少30重量%及最佳為至少50重量%)的醚類，但是少於或等於85重量%的醚類。該醚類為乙醇所衍生的醚較佳，諸如用於原料A之二乙基醚。當在該乙醇原料A中亦可容忍丙醇時，該醚類亦可為丙醇所衍生的醚，諸如二正丙基醚、正丙基異丙基醚、二異丙基醚、正丙基乙基醚及異丙基乙基醚。該醚類可在脫水階段期間、在醇類合成階段期間、在個別的醚化其它階段期間產生，或可簡單地加入至該原料。

根據本發明的較佳特徵部分為該原料A含有C₁醚(例如

甲基乙基醚、甲基丙基醚)及 C_3+ 衍生的醚(其定義為具有至少一個4個碳原子鏈，例如，正丁基乙基醚、丁基丙基醚)含量少於5重量%，且少於1重量%較佳，少於0.1重量%最佳及理想為不存在有 C_1 及/或 C_3+ 衍生的醚類。

5 根據本發明的另一個具體實施例，已經發現存在於該含氧化合物原料及/或該原料A中之醛類對觸媒壽命有害。因此，在該原料中的醛類含量少於1重量%較佳且少於0.1重量%更佳。為了達成所需要的缺乏醛類，讓該醇原料接受下列任何一種處理，以從欲脫水的醇原料中移除該醛類

10 較佳：亞硫酸氫鹽清洗、硼氫化物氫化反應、氫氫化反應或蒸餾處理。該蒸餾處理可與一化學處理結合(諸如，腐蝕性催化的醛醇縮合或硼氫化物處理)，以改良其醛移除效率。該脫水反應亦會產生小量的醛，其藉由處理類似地移除較佳。

15 根據本發明的另一個具體實施例，該含氧化合物原料及/或該原料A及/或該再循環流應該實質上無揮發性鹼及金屬離子(其會造成觸媒去活化)較佳。過渡金屬離子(諸如，常見的腐蝕金屬，例如，Cu、Fe及Ni)亦會催化氫轉移反應，而導致烯烴流的品質將由於造成醛及烷烴增加而減

20 低。揮發性胺類可藉由一些處理(諸如，蒸餾及/或使用防護床，典型為酸性離子交換樹脂床)來方便地移除。金屬離子亦可使用防護床方便地移除，但是小心地設計進料及蒸餾單元可提供明顯的保護。

在聚合物製造中(藉由使用在聚合時之觸媒的高活性

及轉換數)，所使用的烯烴(諸如，乙烯及丙烯)容許存在有低量的雜質，這些雜質可使用已熟知用於烯烴之處理來移除。再者，可藉由預處理該原料來移除這些雜質某些(諸如，可存在於生質酒精中的硫化合物)。

5 根據本發明的較佳具體實施例，在經由上述方法來分離及脫水成烯烴前，從一遠端場所運送存在於該含氧化合物原料中之醇類。對本發明及所附加的申請專利範圍之目的來說，名稱“遠端場所”指為一離該醇脫水單元多於100公里之場所。

10 根據本發明的較佳具體實施例，使用來脫水該乙醇原料A的觸媒為一非均相觸媒。其包括(但不限於)雜多元酸、經磺化的載體(例如，納菲翁(Nafion)及離子交換樹脂、經磺化的氧化鋯、Pt經磺化的氧化鋯)、鈮氧(Niobia)、在含矽載體(二氧化矽、矽藻土、黏土)上的磷酸、沸石、經金屬改質的沸石、絲光沸石及其混合物；雜多元酸及離子交換樹脂較佳；雜多元酸類更佳；及12-鎢矽酸、12-磷鎢酸、18-磷鎢酸及18-鎢矽酸及其部分鹽最佳。

如使用於本文且遍及本發明之說明，名稱“雜多元酸”尤其視為包括雜多元酸之鹼金、鹼土、銨、自由態酸、龐大的陽離子鹽及/或金屬鹽(其中該鹽可為完全或部分鹽)。

20 因此，在本發明中所使用之雜多元酸可為包含氧連結的多價金屬原子之複雜的高分子量陰離子。典型來說，每個陰離子包含12-18個氧連結的多價金屬原子。該多價金屬原子(熟知為周圍原子)以對稱方式包圍一或多個中心原子。該周

圍原子可為一或多個鈿、鎢、釩、鈷、鉭或任何其它多價金屬。該些中心原子為矽或磷較佳，但是其可再者包含來自元素週期表I-VIII族之大量多種原子的任何一種。這些包括銅、鈹、鋅、鈷、鎳、硼、鋁、鎵、鐵、鈾、砷、銻、

5 鈇、鉻、銻、矽、鍺、錫、鈦、鋳、釩、硫、碲、錳、鎳、鉑、鈦、鉛、鈾、砷、釩、銻離子、碲及碘。合適的雜多元酸包括科近(Keggin)、威爾斯-刀森(Wells-Dawson)及安得森-伊望斯-裴洛弗(Anderson-Evans-Perloff)雜多元酸。合適的雜多元酸之特定實例如下：

10	18-磷鎢酸	-	$H_6[P_2W_{18}O_{62}] \cdot xH_2O$
	12-磷鎢酸	-	$H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$
	12-磷鉬酸	-	$H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$
	12-鎢矽酸	-	$H_4[SiW_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$
	12-鉬矽酸	-	$H_4[SiMo_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$
15	鎢矽酸氫鈉	-	$CS_3H[SiW_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$

及下列雜多元酸之自由態酸或部分鹽：

	磷鎢酸單鉀	-	$KH_5[P_2W_{18}O_{62}] \cdot xH_2O$
	12-鎢矽酸單鈉	-	$NaK_3[SiW_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$
	磷鎢酸鉀	-	$K_6[P_2W_{18}O_{62}] \cdot xH_2O$
20	磷鉬酸鈉	-	$Na_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$
	二磷鉬酸銨	-	$(NH_4)_6[P_2Mo_{18}O_{62}] \cdot xH_2O$
	磷鉬二釩酸鉀	-	$K_5[PMoV_2O_{40}] \cdot xH_2O$

此外，可使用不同的雜多元酸及鹽類之混合物。使用在由本發明所描述的方法中之較佳的雜多元酸可為任何一

或多種以科近或威爾斯-刀森結構為主之雜多元酸；所選擇可
使用在由本發明所描述之方法中的雜多元酸為下列之任何一
或多種更佳：矽鎢酸、磷鎢酸、矽鉬酸及磷鉬酸；且所選擇
可
使用在由本發明所描述的方法中之雜多元酸為任何一或多種
矽鎢酸最佳。

根據本發明所使用的雜多元酸之分子量高於700及低於8500，
且高於2800及低於6000較佳。此雜多元酸亦包括二聚的複
合物。

該經支撐的觸媒可藉由將所選擇的雜多元酸溶解在合適的
溶劑中方便地製備，其中該合適的溶劑包括極性溶劑，諸如水、
醚類、醇類、羧酸類、酮類及醛類；蒸餾水及/或乙醇為最佳
溶劑。所產生的酸性溶液所含有的雜多元酸濃度在10至80重
量%間較佳，且20至70重量%更佳及30至60重量%最佳。然
後，將此溶液加入至所選擇的載體(或再者將載體浸入該溶液
中)。加入至該載體的酸性溶液之實際體積並無限制，因此可
足夠達成初溼或濕式含浸，其中該濕式含浸(即，使用過量的
酸性溶液體積(相對於載體之孔洞體積)來製備)為本發明之
目的較佳方法。

所產生之經支撐的雜多元酸可經改質，然後，可在該酸性
溶液浸漬到該載體上之前或在此期間，讓該經支撐的雜多元
酸接受與合適的金屬鹽溶液進行一延長接觸，或可加入磷酸
及/或其它無機酸，以在該水溶液中形成多種雜多元酸的鹽
類。

當使用一可溶的金屬鹽來改質該載體時，在含有雜多

元酸溶液中採用一想要的鹽濃度。然後，讓該載體遺留在該酸性溶液中浸泡一段合適的時期(例如，數小時)，並週期性攪拌或搖晃，在此時間後，使用合適的設備來過濾其，以便移除任何過量的酸。

- 5 當該鹽不溶時，以HPA來浸漬該觸媒，然後以該鹽前驅物triflate較佳。此方法可改良該HPA鹽之分散。亦可使用其它技術，諸如真空浸漬。

然後，可清洗及乾燥該經浸漬的載體。此可使用任何習知的分離技術來達成，包括例如傾析及/或過濾。一旦回收，可乾燥該經浸漬的載體，藉由將該載體放置在高溫烘箱中較佳。此外或額外地，可使用乾燥器。在商業規模下，經常藉由充入熱惰性氣體(諸如，氮)來達成此乾燥階段。

該已浸漬在所產生的載體上之雜多元酸量的合適範圍為10重量%至80重量%且20重量%至50重量%較佳，以該雜多元酸及載體的總重量為準。

可使用所使用的觸媒之乾燥重量及載體重量來提供該觸媒負載量，其藉由從前者扣除後者來獲得該酸在該載體上的重量，且以“克雜多元酸/公斤觸媒”來表示。亦可使用熟知或經測量之該載體的容積密度來計算該觸媒負載量，且以“克雜多元酸/升載體”來表示。該雜多元酸的較佳催化負載為150至600克HPA/公斤觸媒。

應注意的是，先前所描述及如以某些特定化合物的典型式所表示之雜多元酸的多價氧化狀態及水合狀態僅合適於在將其浸漬到載體上前(特別在其接受脫水製程條件前)

之新鮮的酸。該雜多元酸的水合程度會影響該支撐觸媒之酸性，因此其活性及選擇性。因此，這些浸漬及脫水製程之任一種或二者的作用可改變該金屬在該雜多元酸中之水合及氧化狀態，即，在所提供之製程條件下，所使用的實際催化物種不會產生該金屬在使用來浸漬該載體之雜多元酸中的水合/氧化狀態。因此，自然地預期此水合及氧化狀態亦會與在反應後的廢觸媒不同。

合適的觸媒載體可為粉末形式或可為顆粒、丸粒、球形或擠壓物，且包括(但不限於)絲光沸石(例如，蒙脫石)、黏土、斑脫土、矽藻土、二氧化鈦、活性碳、氧化鋁、二氧化矽-氧化鋁、二氧化矽-二氧化鈦共凝膠、二氧化矽-氧化鋁共凝膠、碳塗敷氧化鋁、沸石、氧化鋅、經火焰熱解的氧化物。該載體可為混合的氧化物、中性或弱鹼性氧化物。二氧化矽載體較佳，諸如矽凝膠載體及藉由 SiCl_4 之火焰水解所製造的載體。較佳的載體實質上並無會相反影響該系統的催化活性之外來金屬或元素。因此，合適的二氧化矽載體之純度為至少99%w/w。雜質總計少於1%w/w，少於0.60%w/w較佳及少於0.30%w/w更佳。該載體之孔洞體積多於0.50毫升/克較佳，多於0.8毫升/克較佳。該載體之平均孔洞半徑(在使用前)為10至500Å，較佳為30至175Å，更佳為50至150及最佳為60至120Å。該BET表面積在50至600平方公尺/克間較佳及在150至400平方公尺/克間最佳。該載體之平均單一顆粒抗壓強度為至少1公斤力，其可合適地為至少2公斤力，且至少6公斤力較佳及至少7公斤力更佳。該載

體的容積密度為至少380克/升，且至少395克/升較佳。

使用美克美新(Mecmesin)測力計來測量單一顆粒抗壓強度，其可度量出在平行板間碾碎顆粒時所需要之最小力量。該抗壓強度以一組50顆觸媒顆粒所測量之平均為準。

- 5 使用微莫里第克斯崔斯達(Micromeritics Tristar) 3000 靜態容積吸附分析器，在77K下，從氮吸附等溫線測量來測量該BET表面積、孔洞體積、孔洞尺寸分佈及平均孔洞半徑。所使用的程序應用英國標準方法BS 4359：部分1：1984，“對氣體吸附(BET)方法之推薦”；及BS 7591：部分2：10 1992，“材料的多孔性及孔洞尺寸分佈”，利用氣體吸附來評估的方法。使用BET方法(在壓力範圍0.05-0.20 P/Po內)及巴瑞特(Barrett)、裘依拿(Joyner)&海倫達(Halenda)(BJH)方法(用於孔洞直徑20-1000Å)來還原所產生的資料，以各別產生表面積及孔洞尺寸分佈。

- 15 合適於上述資料還原方法的參考資料有布魯諾爾(Brunauer)，S，埃梅特(Emmett)，PH&特勒(Teller)，E，J. Amer. Chem. Soc. 60，309，(1938)；及巴瑞特，EP，裘依拿，LG&海倫達，PP，J. Am Chem. Soc.，1951 73 373-380。

- 20 讓該載體的樣品在分析前，於120°C下，在真空 5×10^{-3} 托耳中除氣16小時。

合適的二氧化矽載體包括(但不限於)葛雷絲大衛森(Grace Davison) G57、葛雷絲大衛森1252、葛雷絲大衛森1254、富士西利西亞卡利艾克特(Fuji Silysia CariAct) Q15、富士西利西亞卡利艾克特Q10、愛羅李斯特(Aerolyst)

3045及愛羅李斯特3043。該載體顆粒的平均直徑為2至10毫米，較佳為3至6毫米。但是，若必要時，可將這些顆粒壓碎及篩選至較小尺寸，例如，0.5-2毫米。

5 本發明的進一步具體實施例為首先以一氟化劑來處理所選擇的觸媒載體；本申請人相信藉由滿足此具體實施例，該觸媒將變成更惰性及/或酸性，從而改良該觸媒在前述提及的脫水製程期間之選擇性及/或效率。

使用來描述出各別原料/產物流之字母與在上述文字及所附加的申請專利範圍中所提供之定義相符合。

10 【圖式簡單說明】

第1圖為根據本發明之製程方法的一個具體實施例。此具體實施例包含根據本發明之可選擇及/或較佳的製程步驟。

【主要元件符號說明】

A...乙醇原料	G...醚流
A2...丙醇原料	H...乙烯流
B...產物流	1...塔
C...第一流	2a...塔
D...第二產物流	3a...塔
E...醚類及未轉換的醇類流	4a...塔
F...水流	

十、申請專利範圍：

雙面影印

1. 一種從乙醇原料來製造乙烯之方法，其特徵為使用下列步驟；

1. 在一氣相脫水反應器中反應該乙醇原料A，其中該乙醇係於在160至270°C之間內的溫度下及高於0.1 MPa但低於4.5MPa的壓力下轉換成一包含乙烯、二乙基醚、水及未轉換的乙醇之產物流B；

2. 冷卻該步驟1之產物流B；

3. 在一分離單元中分離該經冷卻的產物流B，以提供一包含乙烯及二乙基醚的第一流C，及一包含水、二乙基醚及未轉換乙醇的第二產物流D；

4. 將該第二產物流D進料至一除水單元，於其中分離出該水流F與該二乙基醚及未轉換的乙醇流E；

5. 將該流E再循環至步驟1的氣相脫水反應器中；

6. 冷卻該步驟3之第一產物流C；

7. 將該經冷卻的第一產物流C進料至一純化單元，於其中分離出該二乙基醚流G與該乙烯流H；及

8. 可擇地，將該乙基醚流G再循環至步驟4的除水單元，或將其直接再循環至步驟1的氣相脫水反應器。

2. 一種將烴轉換成乙烯的方法，其步驟包括：

a) 在一合成氣體反應器中，將烴轉換成一氧化碳與氫的混合物；

b) 於顆粒式觸媒存在下，在該反應器中，於溫度200至400°C及壓力5至20百萬帕間，將來自步驟(a)的該氧化

碳與氫之混合物轉換成一包含乙醇的含氧化合物原料；及

- 5 c) 使用至少部分的該包含乙醇之含氧化合物原料來作為該乙醇原料A並進行如申請專利範圍第1項的步驟1至8，以製造該乙烯。
3. 如申請專利範圍第1或2項的方法，其中該含氧化合物原料及/或該原料A具有低於5重量%的異丙醇含量。
4. 如申請專利範圍第3項之方法，其中該含氧化合物原料及/或該原料A具有低於1重量%的之異丙醇含量。
- 10 5. 如申請專利範圍第3項之方法，其中該含氧化合物原料及/或該原料A具有低於0.1重量%的之異丙醇含量。
6. 如申請專利範圍第3項之方法，其中該含氧化合物原料及/或該原料A不含異丙醇。
- 15 7. 如申請專利範圍第1或2項的方法，其中該含氧化合物原料及/或該原料之C₃+醇含量少於5重量%。
8. 如申請專利範圍第7項之方法，其中該含氧化合物原料及/或該原料A之C₃+醇含量少於1重量%。
9. 如申請專利範圍第7項之方法，其中該含氧化合物原料及/或該原料A之C₃+醇含量少於0.1重量%。
- 20 10. 如申請專利範圍第7項之方法，其中該含氧化合物原料及/或該原料A不含C₃+醇。
11. 如申請專利範圍第1或2項的方法，其中該含氧化合物原料及/或該原料A之甲醇含量少於5重量%。
12. 如申請專利範圍第11項的方法，其中該含氧化合物原料

及/或該原料A之甲醇含量少於2重量%。

13. 如申請專利範圍第11項的方法，其中該含氧化合物原料
及/或該原料A之甲醇含量少於0.5重量%。

14. 如申請專利範圍第11項的方法，其中該含氧化合物原料
5 及/或該原料A之不含甲醇。

15. 如申請專利範圍第1或2項的方法，其中該乙醇、二乙基
醚與水的量為引進該氣相脫水反應器的乙醇原料A之至
少90重量%。

16. 如申請專利範圍第15項的方法，其中該乙醇、二乙基醚
10 與水的量為引進該氣相脫水反應器的乙醇原料A之至少
99重量%。

17. 如申請專利範圍第1或2項的方法，其中該乙醇原料A包
含至少10重量%的醚類，但是少於或等於85重量%的醚
類；該醚類為二乙基醚及選擇性可為二正丙基醚、及/
15 或正丙基異丙基醚、及/或二異丙基醚。

18. 如申請專利範圍第17項的方法，其中該乙醇原料A包含
至少15重量%的醚類，但是少於或等於85重量%的醚
類；該醚類為二乙基醚及選擇性可為二正丙基醚、及/
或正丙基異丙基醚、及/或二異丙基醚。

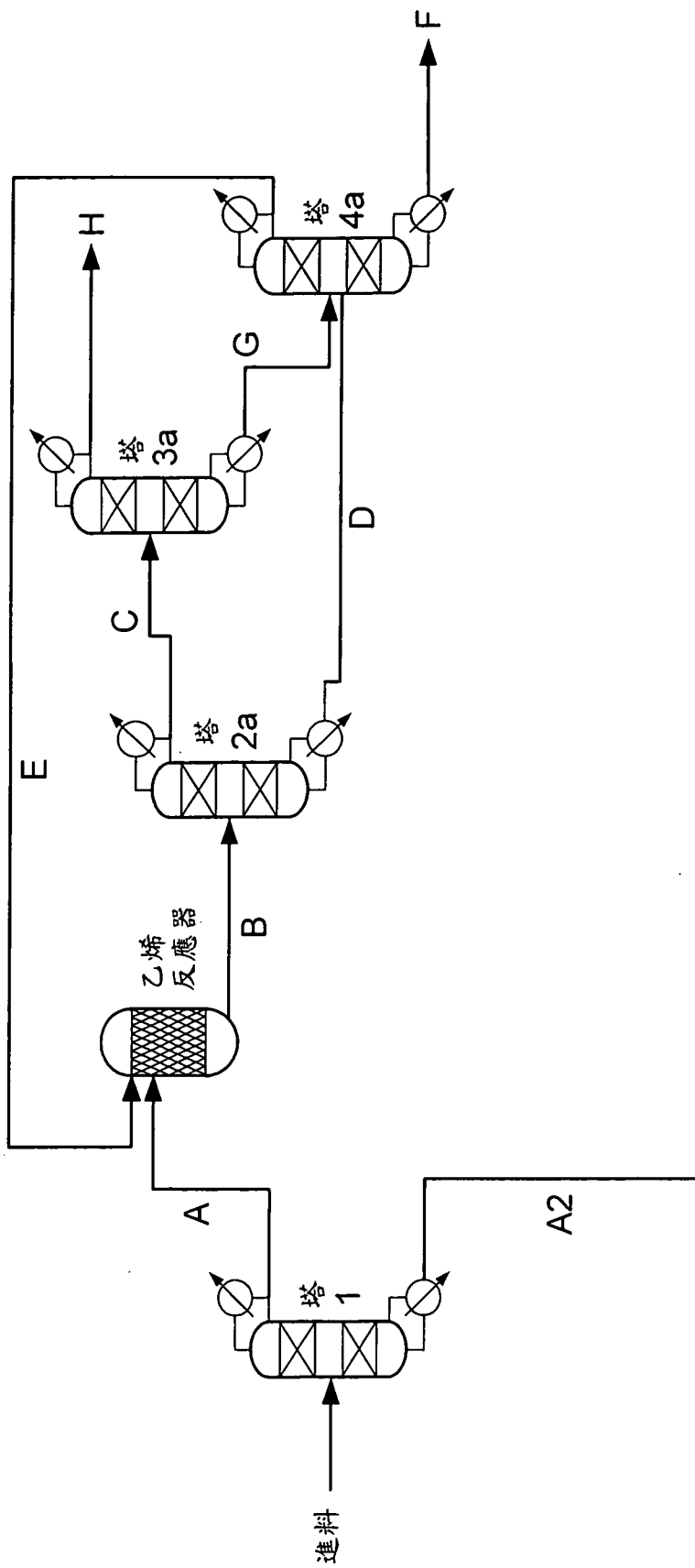
20 19. 如申請專利範圍第17項的方法，其中該乙醇原料A包含
至少30重量%的醚類，但是少於或等於85重量%的醚
類；該醚類為二乙基醚及選擇性可為二正丙基醚、及/
或正丙基異丙基醚、及/或二異丙基醚。

20. 如申請專利範圍第17項的方法，其中該乙醇原料A包含

至少 50 重量%的醚類，但是少於或等於 85 重量%的醚類；該醚類為二乙基醚及選擇性可為二正丙基醚、及/或正丙基異丙基醚、及/或二異丙基醚。

21. 如申請專利範圍第 1 或 2 項的方法，其中，該乙醇原料 A
5 包含少於 5 重量%的 C_1 醚類及/或 C_{3+} 所衍生之醚類。
22. 如申請專利範圍第 1 或 2 項的方法，其中，該乙醇原料 A
包含少於 1 重量%的 C_1 醚類及/或 C_{3+} 所衍生之醚類。
23. 如申請專利範圍第 1 或 2 項的方法，其中，該乙醇原料 A
包含少於 0.1 重量%的 C_1 醚類及/或 C_{3+} 所衍生之醚類。
- 10 24. 如申請專利範圍第 1 或 2 項的方法，其中，該乙醇原料 A
不含 C_1 醚類及/或 C_{3+} 所衍生之醚類。

公告本



第 1 圖