

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92132447

※申請日期：92年11月19日

※IPC分類：C07C21/04 (2006.01)

壹、發明名稱：

(中) 由通過非轉移鈷觸媒之自天然氣衍生之合成氣所製得之線性 α 烯類
(外) Linear alpha olefins from natural gas-derived synthesis gas over a nonshifting cobalt catalyst

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 艾克頌美孚研究工程公司
(英) EXXONMOBIL RESEARCH AND ENGINEERING CO.
代表人：(中) 1. 潔西嘉 奈其曼
(英) 1. NACHEMAN, JESSICA R.
地址：(中) 美國新澤西州安南達二十二路東一五四五號
(英) 1545 Route 22 East, Annandale, NJ 08801-0900, U.S.A.
國籍：(中英) 美國 U.S.A.

參、發明人：(共 4 人)

1. 姓名：(中) 吉伯 奇司
(英) KISS, GABOR
地址：(中) 美國新澤西州漢頓湯姆斯廣場四號
(英) 4 Thomas Court, Hampton, NJ 08827, USA
2. 姓名：(中) 洛可 費雅圖
(英) FIATO, ROCCO ANTHONY
地址：(中) 美國新澤西州貝斯金羅得市委斯佛路二十七號
(英) 27 Wexford Way, Basking Ridge, New Jersey 07920, U.S.A.
3. 姓名：(中) 法蘭克 赫斯威特
(英) HERSHKOWITZ, FRANK
地址：(中) 美國新澤西州萊伯特角萊恩路五〇九號
(英) 509 Lyons Road, Liberty Corner, NJ 07938, U.S.A.
4. 姓名：(中) 大衛 隆
(英) LONG, DAVID CHESTER

地 址：(中) 美國維吉尼亞州阿士伯恩銀席斯托廣場二〇七八六號
(英) 20786 Silver Thistle Court, Ashburn, Virginia, U.S.A.

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國 ; 2002/12/27 ; 10/330,860 有主張優先權

地 址：(中) 美國維吉尼亞州阿士伯恩銀席斯托廣場二〇七八六號
(英) 20786 Silver Thistle Court, Ashburn, Virginia, U.S.A.

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國 ; 2002/12/27 ; 10/330,860 有主張優先權

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明有關一種通過鈷觸媒自合成氣體製造線性 α 烯類之方法。本發明尤其有關一種製造具有低量含氧物之 C_4-C_{20} 線性 α 烯類的方法，其係於溫度、%CO 轉化率、 $H_2:CO$ 莫耳比及水蒸氣壓力可使數學式 $200-0.6T+0.03P_{H_2O}-0.6X_{CO}-8(H_2:CO)$ 具有大於或等於 50 之數值的反應條件下，使自天然氣製得之合成氣體中的 H_2 與 CO 通過非轉移鈷觸媒進行反應。此方法可整合於習用於製造燃料及潤滑油之費托 (Fischer-Tropsch) 烴合成法中。

【先前技術】

C_4-C_{20} 碳原子範圍內之線性 α 烯類係為用以製造 (例如) 聚合物、清潔劑、潤滑劑及 PVC 增塑劑之大型體積原料。此等烯類之需求急劇增加，尤其是具有 6 至 12 個碳原子者，諸如製造聚烯烴塑膠所需之六及八碳原子線性 α 烯類。大部分線性 α 烯類皆藉乙烯寡聚製得，該種方法中乙烯進料之成本超過該 α 烯類製造之總成本的一半。已知 α 烯類可使用鐵、鐵-鈷尖晶石、以銅增進之鈷及鈷錳尖晶石觸媒 (大部分為轉移觸媒)，自合成氣體製得。使用該種觸媒製造線性 α 烯類之實例可參照例如美國專利第 4,544,674 號、第 5,100,856 號、第 5,118,715 號、第 5,248,701 號及第 6,479,557 號。例如，U.S. 6,479,557 揭

(2)

示一種雙階方法，於第一階段製造鏈烷烴類，而於第二階段製造烯烴類。該鏈烷產物係於第一階段中，通過非轉移觸媒轉化低於化學計量之合成氣體進料（即， H_2/CO 進料比低於約 2.1:1）而製得。因為 H_2/CO 使用比例係化學計量，故第一階段之流出物的 CO 明顯耗損。第一階段之此流出物隨之用於第二階段，通過轉移費托觸媒來製造烯烴類。

雖然以鐵為主之轉移觸媒甚至可於高 CO 轉化程度下自具有高 α 烯烴含量之合成氣體製得烴類，但轉移觸媒所伴生之不期望發生的水煤氣轉移反應因為將 CO 轉化成 CO_2 而浪費一部分（高達 50%）之 CO 進料。此外，除了因為水煤氣之 CO 轉移轉化成 CO_2 而導致極大之 CO 損失之外，以鐵為主之觸媒亦產生含有多於 1 重量%，甚至高達 10 重量%之含氧物的線性 α 烯類。此等含氧物係為用以自烯類製造聚合物及潤滑劑之觸媒的毒素。因此，含氧物之濃度需降低至聚合物及潤滑劑製造可接受之水平。用以移除含氧物之方法極耗費成本，因此，極需要一種用以產生具有低含氧物含量之烯類產物的觸媒及方法。

此項技術之改良係發現 (i) 一種製造具有低含氧物濃度之線性 α 烯類之方法，尤其是使用 (ii) 非轉移觸媒，以亦可用於合成燃料及潤滑油餾份之非轉移費-托烴類合成觸媒為佳。另一改良係 (a) 線性 α 烯烴製造可整合於費-托烴合成方法中，及 (b) 採用非轉移費-托烴合成觸媒且製造燃料及潤滑油餾份烴類之烴合成反應器亦可用

(3)

於線性 α 烯烴製造，或反之亦然，而不需改變該反應器中之觸媒。

【發明內容】

本發明有關一種製造線性 α 烯類之方法，尤其是具有四至二十個碳原子、具有低於 3 重量%且較佳係低於 1 重量%含氧物之線性 α 烯類，該方法係於條件因子 (CF) 大於或等於 50 的反應條件下，於包含觸媒鈷成份之非轉移費-托烴合成觸媒存在下，使 H_2 與 CO 反應，該條件因子係定義為：

$$CF = 200 - 0.6(T) + 0.03P_{H_2O} - 0.6X_{CO} - 8(H_2:CO)$$

其中，

T = 以 $^{\circ}C$ 表示之平均反應器溫度；該平均反應器溫度係藉著將測量反應器個別區段之溫度的熱偶溫度讀數平均而計算。例如，若於固定床反應器之第一、第二及第三等體積區段的中間測量溫度，則該平均溫度係等於該三讀數之和的三分之一。

P_{H_2O} = 該反應器之合成氣體進料中的水分壓，以 kPa 表示；該進料中之水分壓係藉著將進料中之水莫耳分率乘以以 kPa 測得之進料壓力而計算。進料成份之莫耳分率可使用例如氣體層析方法測得。

X_{CO} = 以百分比表示之 CO 轉化率；該 CO 轉化率可自 CO 平衡決定。有許多可建立物質平衡之方法。此處採用基於內部標準物（諸如於費-托合成期間呈惰性之惰性氣

(4)

體或氮)的測量法。使用惰性內部標準物時，轉化率可簡單地藉由測量進料與流出物中之 CO 及內部標準物濃度而計算。此種及其他計算方法係化學工程技術界所熟知。CO 及惰性內部標準物之濃度依序可藉技術界已知之氣體層析方法測定。

$H_2:CO$ = 送至反應器之合成氣體進料的 H_2 對 CO 莫耳比；該進料中 H_2 與 CO 之濃度可藉氣體層析方法測定。

非轉移係表示在該反應條件下，於費-托合成中高達 90% CO 轉化率下，該觸媒將 CO 轉化成 CO_2 之比例低於 5 莫耳%，以低於 1 莫耳%為佳。含氧物之重量%係表示在整體所合成之 C_4-C_{20} 烴餾份中的含氧物重量%，而含氧物係表示含氧之烴分子，諸如醇類、醛類、酸類、酯類、酮類、及醚類。已發現本發明方法製得含有高於 50 重量%線性 α 烯類及低於 3 重量% (以低於 1 重量%為佳) 含氧物之 C_4-C_{20} 烴餾份。此種方法可於獨立程序形式完成，或其可附加或整合於費-托烴合成法中。非轉移費-托鈷觸媒一般對於 α 烯烴製造所具有之相對低選擇性係藉著在 CF (前式所定義) 大於或等於 50 之反應條件下操作該烴合成，而至少克服了一部分。CO 轉化率係表示該合成氣體進料中之 CO 在單程通經該反應器時轉化的量。

另一實施例中，本發明有關 (a) 自天然氣製造含有 CO 及 H_2 之合成氣體，(b) 於可達到條件因子 (CF) 大於或等於 50 之反應條件下，於非轉移鈷費-托烴合成觸媒存在下，使含有 H_2 及 CO 之合成氣體反應，合成線性 α

(5)

烯類，尤其是具有四至二十個碳原子、含有低於 3 重量%（以低於 1 重量%為佳）之含氧物的線性 α 烯類。天然氣轉化成合成氣體，依序又轉化成烴類的過程係稱為氣體轉化過程。另一實施例中，本發明方法有關整合式氣體轉化過程，其中本發明線性 α 烯烴製造過程係與主要製造燃料及潤滑油產物之烴合成過程整合。此係詳細說明於下文。

在進行本發明時，較佳係自天然氣製造合成氣體。天然氣一般主要包含甲烷，其 H:C 比例係為 4:1，因此製造合成氣體之理想進料之通稱 $H_2:CO$ 莫耳比係為 2:1 或更高，例如 2.1:1。可於 $H_2:CO$ 莫耳比 = 2:1 之合成氣體分離實質量之氫，以製得 H_2 及 $H_2:CO$ 莫耳比 1:1 之合成氣體。該 $H_2:CO$ 莫耳比 1:1 係為本發明線性 α 烯烴方法之較佳比例。因此，雖然氣體轉化工廠之生成合成氣體的反應器中所製造的合成氣體一般 $H_2:CO$ 莫耳比係為 2.1:1 或 2:1，但此合成氣體可在通入該一或多個線性 α 烯烴製造反應器內之前，先視情況完全或部分經處理，以將該氣體中之 $H_2:CO$ 莫耳比改變成較有利於 α 烯烴合成過程的比例。

已知雖然通過非轉移費-托鈷觸媒製造線性 α 烯類中所涉及的化學部分顯示，通入該線性 α 烯烴反應器之合成氣體進料中的 $H_2:CO$ 莫耳比一般以低於 2:1 為佳，但該線性 α 烯烴反應之化學計量 $H_2:CO$ 消耗莫耳比係為 2:1。此外，亦已知通過非轉移鈷觸媒製造供燃料及潤滑劑應用之鏈烷烴的習用烴合成，係採用其中 $H_2:CO$ 莫耳比係為 2.1:1 之合成氣體進料。本發明整合式氣體轉化方法中，

(6)

可附加一或多種反應器，且/或藉著將習用烴合成條件變成本發明 α 烯烴選擇性條件，調整反應參數以達到大於或等於50之CF值，而將製造燃料及潤滑劑餾份之烴合成來回切換成線性 α 烯烴製造，反之亦然。因此，自天然氣製造合成氣體針對於進行所有本發明實施例提供特別之協合作用及變通性。

大於或等於50之CF值可藉許多不同之溫度、CO轉化率、 $H_2:CO$ 比例及水分壓的組合達成。有利於達成大於或等於50之CF，因而達成高 α 烯烴選擇性及伴隨之產能的個別程序條件係包括(a)將該合成氣體進料中之 $H_2:CO$ 比例設定於低於2.1:1，以低於1.8:1為佳，(b)單程通經該反應器之CO進料轉化率低於50%，以低於30%為佳，及(c)反應溫度一般介於160及250°C之間，以介於180及240°C之間較佳。雖係視情況而定，但該合成氣體進料中以存有水為佳。因此，前式中之 P_{H_2O} 值可為零或可忽略，但以介於50至500 kPa之非零值為佳。

已知雖然前述較佳範圍為可達到大於或等於50之條件因子值的個別控制變數(即平均反應器溫度、反應器氣體進料中之水分壓及 $H_2:CO$ 比例、及CO轉化率)之一般值提供指標，但滿足本發明所述CF之控制變數組合並非個別單一變數。因此，熟習此項技術者應明瞭本發明係為條件因子所定義之控制變數線性組合。條件因子之使用使得可測定該控制變數之較佳組合。因此，例如，就經濟或程序因素而言，該反應器之進料不含蒸氣(即 $P_{H_2O}=0$ kPa

(7)

)，而該 CO 轉化率需至少為 30%，送至該線性 α 烯烴反應器之進料中的 $H_2:CO$ 比例及平均反應器溫度需設定使得 $0.6(T)$ 及 $8(H_2:CO)$ 之和係低於 $200-18-50=132$ 。就程序因素而言，若該溫度設定於 $205^\circ C$ ，則本發明方法之 $H_2:CO$ 比例需低於 $1.125:1$ 。顯然，若控制變數係針對程序或經濟因素設定，則即可計算出第四變數之較佳值範圍。熟習此項技術者亦已知若僅固定兩個控制變數，則其餘兩變數之較佳組合會界定一個二維表面，其再藉由某些技術界已知之其他一般邊界條件進一步界定，如 $H_2:CO$ 比例不可等於或小於零（不存有 H_2 時不形成烴）或反應溫度不可低於 $160^\circ C$ （就所研究之觸媒系統對本發明方法而言，此時之費-托反應速率係低至無法進行）。相同地，若僅固定一個控制變數，則較佳條件係界定一個三維空間。因此，顯然雖然前文針對個別控制變數所出示之特定較佳範圍提供合理之起點，本發明控制變數之最終組合仍需自本文所提供之條件因子表示式來演算。

因此，雖然申請人具有符合特定 CF 之 CF 輸入變數（ T 、 P_{H_2O} 、 X_{CO} 及 $H_2:CO$ ）特定較佳範圍，但輸入變數可偏離所示之範圍。因此，本文所揭示之 CF 標準係為在設定所記錄之輸入變數時需符合之標準。

通經該反應器之合成氣體進料速率增加，即可達到較低之 CO 轉化率，亦導致較短之產物滯留時間。結果，合成氣體進料速率係為另一個可用來達到所需轉化程度且因而使 CF 大於或等於 50 的變數。因此，該合成氣體進料

(8)

通經裝有諸如 US 5,945,459, US 5,968,991, US 6,090,742, US 6,136,868, US 6,319,960, RE 37,406, US 6,355,593, US 6,331,575 所揭示包含觸媒鈷成份之非轉移觸媒的反應器之速率（一般以每小時之氣體空間速度或 GHSV 表示）一般係大於 15,000 氣體標準體積（於 103 kPa 及 25°C 下測量）/觸媒體積/小時（V/V/hr），且以大於 25,000 V/V/hr 為佳。然而，已知保持本發明較佳 CO 轉化率所需之進料速率亦視該觸媒之體積產能而定。因此，如同熟習此項技術者所知，具有高出兩倍之體積活性的觸媒需要快兩倍之進料速率，方能保持相同之 CO 轉化率或 50,000 v/v/hr。

此等條件，尤其是低 CO 進料轉化率及通經該反應器之高合成進料氣體速率，在含有一或多種觸媒固定床或流體化觸媒之反應器中更易達成。烯烴合成亦可採用對於合成高分子量鏈烷烴較有效率之淤漿反應器，先決條件為保持適當之滯留時間。熟習此項技術者可因原本就較長之產物滯留時間，輕易決定該滯留時間。

為了使 C₄-C₂₀ 碳範圍內之烴產物產率達到最高，尤其是 C₄-C₂₀ 碳範圍內之線性 α 烯烴產率，該烴合成反應於 α 進行者以低於 0.9 為佳，而低於 0.8 更佳。與合成燃料及潤滑劑應用之高分子量烴類所需之 α 至少且較佳大於 0.9 之情況相反。

在廣義實施例中，本發明有關一種合成 C₄-C₂₀ 線性 α 烯類的方法，其中該方法係包括使包含 H₂ 與 CO 之混

(9)

合物的氣體進料通經線性 α 烯烴合成反應器，其於此處在足以使 H_2 與 CO 反應的反應條件下與包含觸媒鈷成份之非轉移費-托烴合成觸媒接觸，形成該線性 α 烯類，其中該反應條件係使下式具有大於或等於 50 之值：

$$200 - 0.6(T) + 0.03P_{H_2O} - 0.6X_{CO} - 8(H_2:CO)$$

且其中，

T = 以 $^{\circ}C$ 表示之平均反應器溫度

P_{H_2O} = 該反應器之合成氣體進料中的水分壓，以 kPa 表示

X_{CO} = 以百分比表示之 CO 轉化率，且

$H_2:CO$ = 送至反應器之合成氣體進料的 H_2 對 CO 莫耳比。

前式係定義條件因子 (CF)。因此，本發明方法之較佳反應條件亦可描述為平均反應溫度、該進料中之水分壓、 CO 轉化率、及進料 $H_2:CO$ 比例產生大於或等於 50 之 CF 值的組合。

【實施方式】

本發明方法中，線性 α 烯類係藉費-托烴合成反應製得，其中該進料氣體中之 H_2 與 CO 係於包含觸媒鈷成份之非轉移費-托烴合成觸媒存在下，於前述條件因子具有大於等於 50 之值所界定的反應條件下進行反應。該程序條件亦視情況調整且/或選擇該觸媒以達到低於 0.9 (以低於 0.8 為佳) 之反應 α ，使得介於 C_4-C_{20} 碳範圍內之線性

(10)

α 烯烴產量達到最大。反應 α 係表示藉所合成之烴類的分子量分佈所測定之 Schultz-Flory α ，且可如 J. Eilers 等人於 Catalysis Letters Vol.7 (1990) p.253-270 之 The Shell Middle Distillate Synthesis Process (SMDS) 中所記錄般地測定。在特定 H_2 對 CO 莫耳比下，該 α 係藉 (a) 增加反應溫度，及 (b) 降低反應壓力而降低。

本發明線性 α 烯烴製造方法中所使用之包含觸媒鈷成份之非轉移烴合成觸媒係包含未經承載之鈷，或經承載之費-托烴合成觸媒，此係鈷或促進之鈷與一或多種載體成份之複合物。已發現可使用於製造本發明線性 α 烯類之未經承載或散裝、以銻促進之鈷觸媒係描述於下文實施例之前言中。下文亦描述可用於製造本發明線性 α 烯類者係為經承載、以銻促進之鈷觸媒，其已用於根據本發明方法製造線性 α 烯類，且亦用於主要生產（例如 90 重量%）具有低於 6 重量%烯烴（所合成之 C_4-C_{20} 餾份中低於 10 重量%烯烴）之飽和正鏈烷烴的淤漿費-托烴合成反應器，其中該載體係包括二氧化鈦與二氧化矽-氧化鋁之複合物。就線性 α 烯烴合成及合成高分子量、主要為鏈烷之液態烴產物（包括潤滑油餾份）兩情況而言，含有觸媒鈷成份之經承載費-托烴合成觸媒所用的較佳載體係包括二氧化鈦、二氧化矽、及經改質二氧化鈦及二氧化矽，諸如例如經 ZrO_2 改質之 TiO_2 ，可使用或不使用黏合劑。以包括二氧化鈦之載體成份為佳。經承載觸媒中之鈷存在量可為該觸媒之 1 至 50 重量%，以 2 至 40 重量%為佳，而 2 至 25 重

(11)

量%更佳。若使用促進劑諸如銻，則鈷對該促進劑之重量比係 30:1 至 2:1，以 20:1 至 5:1 為佳。可使用之觸媒及其製備係已知，且說明（但非限制）實例可於例如 US 5,945,459, US 5,968,991, US 6,090,742, US 6,136,868, US 6,319,960, RE 37,406, US 6,355,593, US 6,331,575 中取得。

整體合成之 C_4-C_{20} 烴餾份係藉分餾與亦藉本發明線性 α 烯烴製造方法所合成之較低及較高碳數（ C_3 -及 C_{21} -）烴類分離。所分離出來之含有所需線性 α 烯烴之 C_4-C_{20} 烴餾份亦含有內烯烴、鏈烷、及少量因合成反應所形成之含氧物。因此，一般係藉適當之方式進一步處理該線性 α 烯烴，以回收所需之 C_4-C_{20} 線性 α 烯烴。所有已知之線性 α 烯烴回收方法皆相當複雜且因此相當昂貴。是故，較佳係製造線性 α 烯烴濃度儘可能高之粗製 α 烯烴產物，以降低回收之複雜度及成本。一種已知自含有含氧物之整體合成 C_4-C_{20} 烴餾份回收線性 α 烯類之方法係使已分離之 C_4-C_{20} 餾份中之線性 α 烯類與醇類反應以形成醚類。所形成之醚類隨之藉由分餾（參照德國專利公告 DE 19825295 及 DE 19833941）與所分離之 C_4-C_{20} 餾份中之其餘烴類分離。所分離之醚類經化學處理，以轉化回線性 α 烯類。因為醚類本身係含氧物，所分離之整體 C_4-C_{20} 烴餾份中存在含氧物則增加了藉此方法回收該線性 α 烯烴之困難度及成本。因此，本發明方法之重要優點係為該方法所合成之整體 C_4-C_{20} 烴餾份中低於 3 重量%（以低於 1 重量%為佳

) 之極低含氧物濃度。此低含氧物濃度遠低於使用費-托烴合成觸媒製得之一般至少 8 至 10 重量%含氧物的量。含氧物總含量可藉氣體層析或高解析度 NMR 測定。另一種自相同沸點範圍之飽和烴類及內烯烴分離線性 α 烯類之已知方法可參照例如美國專利第 5,877,378 號。此方法中 (亦因含氧物例如醇類及酸類之存在而受到負面影響), 線性 α 烯類係選擇性地轉化成三烷基鋁化合物, 其隨之自未轉化之其他烴類分離, 且轉化回醚類。進行本發明所得之低含氧物含量及高線性 α 烯烴產量亦使得藉此方法回收該線性 α 烯烴產物時的成本大幅降低。

本發明線性 α 烯烴製造方法可整合於費-托烴類合成程序工廠 (整合式方法) 或其可包括具有自己的合成氣體來源之個別設備 (獨立方法)。如發明內容所述, 所有程序實施例皆以包括轉化成轉化程序為佳, 該轉化程序係包括自天然氣製造合成氣體進料。自天然氣衍生之合成氣係提供本發明採用非轉移而以鈷為主之費-托合成觸媒的線性 α 烯烴合成方法所需之化學計量。本發明線性 α 烯烴製造方法亦為一種費-托烴合成方法, 但係為將烯烴產量最大化至至少整體合成烴類之 50 重量%者, 即該線性 α 烯烴反應器中所製得之整體合成 C_4-C_{20} 烴類的至少 50 重量%係為線性 α 烯類。此點使其異於本發明稱為烴合成方法者, 該烴合成方法主要 (例如至少 85 重量%) 完全製得飽和 (即鏈烷) 烴, 所合成之 C_4-C_{20} 烴餾份中一般含有低於 5 重量%之線性 α 烯類。因此, 為簡便計, 在本發明

(13)

內容中，後一種方法在本發明中稱為烴合成方法，而本發明所述具有大於或等於 50 之 CF 的方法係稱為線性 α 烯烴合成方法。

在本發明整合式線性 α 烯烴及烴合成 (HCS) 方法中，合成氣體係進料至該 LAO 或 HCS 反應器。來自該反應器之尾氣則作為其他反應器之進料氣體。此外，來自該兩程序 (烴合成及線性 α 烯烴合成) 中之一的產物可與來自另一程序之產物結合。

較佳係將具有例如 2:1 之 $H_2:CO$ 莫耳比之整合式程序合成氣送入該 HCS 反應器，而 $H_2:CO$ 莫耳比低於 2:1 之合成氣則送至 LAO 反應器，因為 LAO 程序之消耗比例係為 2:1，來自該 LAO 反應器之尾氣則富含 CO 且少含 H_2 或耗盡 H_2 。來自兩單元之尾氣隨之結合，以於該 LAO 反應器提供具有低於 2:1 之更佳 $H_2:CO$ 莫耳比的進料氣體。如此，達成整合式方法。或來自該 HCS 反應器之尾氣可單獨作為該 LAO 反應器之進料氣體。

本發明用以製造線性 α 烯類之一或多個反應器可配置成為烴合成工廠之一部分，其係稍後附加上去，或係為一或多個已暫時或永久轉換成為線性 α 烯烴製造的烴合成反應器。另一整合式線性 α 烯烴方法實施例中，構建用於線性 α 烯烴製造的工廠或設備 (此兩辭彙係同義) 中，可附加一或多個烴合成反應器，或一或多個線性 α 烯烴製造反應器可暫時或永久轉換成烴合成反應器。烴合成反應器裝有包含觸媒鈷成份之非轉移合成觸媒的實施例中，當其自

(14)

烴合成轉換成線性 α 烯烴合成時，不必更換觸媒，提供了獨特優點。此外，當線性 α 烯烴合成反應器轉換成烴合成時，不必因為轉換而改變該反應器中之觸媒。

本發明整合式線性 α 烯烴合成方法之一特定實施例中，一或多個線性 α 烯烴合成反應器係使用來自一或多個費-托烴合成反應器之尾氣，以作為用以製造該線性 α 烯烴的所有或部分合成氣體，反之亦然。此類實施例之說明但非限制實例中，使用至少兩個合成反應器，至少一反應器，位於線性 α 烯烴反應器上游之費-托烴合成反應器係於充分高反應 α （例如 ≥ 0.9 ）下使用包含觸媒鈷成份及載體成份之非轉移鈷烴合成觸媒操作，自 $H_2:CO$ 莫耳比低於化學計量（2.1:1） $H_2:CO$ 消耗比（例如 2.0:1 或更低）之合成氣體進料（以自天然氣製得為佳）同時產生燃料及潤滑油烴餾份，而另一反應器係於高 CO 轉化程度（例如 80% 或更高）下操作。該烴合成反應器可為淤漿反應器、固定床反應器或流體床反應器。淤漿反應器以使沸點介於潤滑油範圍內之高分子量烴類最大化為佳。該整合式線性 α 烯烴方法之線性 α 烯烴及烴合成反應器兩者分可含有相同或相異之包含觸媒鈷成份的非轉移烴合成觸媒。該烴合成反應器產生反應器尾氣，其含有未反應之 H_2 及 CO ，具有較低之 $H_2:CO$ 莫耳比。自該尾氣移除至少一部分 C_2+ 烴類及（選擇性） H_2O 之後，含有較低（例如 1:1） $H_2:CO$ 莫耳比之其餘物質送入該線性 α 烯烴合成反應器內。該線性 α 烯烴合成反應器之條件係設定使該 CF 值（

(15)

併入前述較低進料比) 高於 50。本發明整合式方法實施例之另一說明中，合成氣體製造單元係自天然氣產生含有莫耳至少 2:1 之 H_2 及 CO 的合成氣體，作為一或多個烴合成反應器的進料。此合成氣體之一部分或滑流送至物理或化學分離裝置，以自該合成氣體移除部分氫，產生其中 $H_2:CO$ 莫耳比低於 2.1:1 (例如 1:1) 之將氫減量的合成氣體。該將氫減量之合成氣體送入一或多個線性 α 烯烴合成反應器內。該線性 α 烯烴合成反應器之條件再次設定，使該 CF 值大於或等於 50。用以自該合成氣體分離 H_2 之物理分離方法 (裝置) 係包括吸收-解吸、膜分離及其組合，皆為眾所周知且係市售者。吸收-解吸方法係包括溫度擺動吸附 (TSA) 及壓力擺動吸附 (PSA)，兩者皆包括多個週期性操作而裝有吸附劑之容器。化學裝置包括水煤氣轉移反應器，其一般結合有物理分離裝置。

本發明方法所使用之合成氣體以自天然氣製得為佳，可包含高達 92 莫耳%之甲烷，其餘主要為 C_2+ 烴類、氮及 CO_2 。甲烷具有 4:1 H:C 比例，因此極適於製造 (以結合部分氧化及蒸氣重整為佳) $H_2:CO$ 莫耳比通稱為 2.1:1 (此係烴合成所使用之非轉移鈷觸媒所使用之化學計量莫耳比) 之合成氣體。硫及其他氫原子化合物係自該天然氣移除，在某些情況下，氮及 CO_2 亦然。其餘富含甲烷之氣體，與氧或空氣及蒸氣一起送入合成氣體生成器內。氧優於空氣，因其不會將氮導入合成氣體生成器 (反應器) 內。在合成氣體反應期間，氮可形成 HCN 及 NH_3 ，兩者皆為

(16)

鈷費-托觸媒之毒素，因此需將其移除至低於 1 ppm 之程度。若未自天然氣移除氮，且/或使用空氣作為氧來源，則需在送入烴合成反應器之前，先自合成氣體移除 HCN 及 NH_3 。用於製造合成氣體之已知方法係包括自熱重整及流體床合成氣體生成，兩者皆採用氧，且藉部分氧化及催化蒸氣重整來形成合成氣體。此等及其他製造合成氣體及其相對優點之評論可參照例如美國專利第 5,883,138 號。

因為相關表面化學之性質，送至反應器之進料中的氫對一氧化碳莫耳比一般以低於 2:1 為佳，低於 1.8:1 較佳，約 1:1 更佳，以達到大於或等於 50 之較佳 CF 值，因而通過包含觸媒鈷成份之非轉移合成觸媒於高選擇性下製得線性 α 烯類。然而，該線性 α 烯烴合成反應所消耗之 H_2 與 CO 的化學計量 $\text{H}_2:\text{CO}$ 莫耳比係為 2:1，而單程通過該合成反應器時，該合成氣體進料氣體中被該反應消耗之 CO 一般低於 50%。此點意謂著該線性 α 烯烴合成氣體反應器產生尾氣，其 (i) 富含價值之未反應 CO，(ii) 耗盡 H_2 且 (iii) $\text{H}_2:\text{CO}$ 莫耳比低於送入該反應器之進料氣體。此種包含未反應 CO 及氫之尾氣的至少一部分再循環，與進料之新鮮合成氣體進料一起回到該線性 α 烯烴合成反應器。若該線性 α 烯烴合成反應器流出氣體再循環，則送入該程序之新鮮補充氣體一般具有高於該反應器進料中 $\text{H}_2:\text{CO}$ 比例之 $\text{H}_2:\text{CO}$ 比例，且基本上會依循該線性 α 烯烴合成程序之化學計量，即一般為 2:1。重要的是瞭解當流出物再循環時，用以計算條件因子之 $\text{H}_2:\text{CO}$ 比例非

該補充氣體者，而是該線性 α 烯烴合成反應器之進料的 $H_2:CO$ 比例。該反應器之進料係藉著摻合循環物與補充氣流而生成，因此該反應器進料一般因為再循環之尾氣成份缺少 H_2 ，而具有較低之 $H_2:CO$ 比例。氫可自具有（例如）2:1 或 2.1:1 之相對高 $H_2:CO$ 莫耳比的合成氣體分離，以產生氫及具有較低 $H_2:CO$ 莫耳比的合成氣體。一或多種較高或較低莫耳比之合成氣體及所分離之氫可與再循環之富含 CO 的尾氣結合，以於送入該線性 α 烯烴合成反應器內之結合合成氣流中提供所需之 $H_2:CO$ 莫耳比。然而，已知不論送至該反應器之進料 $H_2:CO$ 比例為何，本發明線性 α 烯烴方法之 $H_2:CO$ 消耗比例仍為 2:1。此消耗比例接近於使用非轉移以鈷為主之觸媒製造鏈烷燃料及潤滑產物的習用烴合成方法所需之 2.1:1 比例。如前文所討論，自天然氣衍生之合成氣體中的 $H_2:CO$ 比例亦為 2:1，因此與習用烴合成及線性 α 烯烴合成方法兩者之消耗比例一致。結果，使用天然氣製造合成氣體對於本發明線性 α 烯烴方法及與烴合成整合之實施例皆有利。

費-托烴合成方法係眾所周知，且包括在可使 H_2 及 CO 在轉移或非轉移條件下進行反應以形成烴之反應條件下，使包含 H_2 及 CO 之混合物的合成氣體與費-托合成觸媒接觸。本發明線性 α 合成方法係使用非轉移條件及非轉移觸媒。此點意指當該合成氣體單程通經反應器時，該合成氣體進料中有低於 5 重量%（以低於 1 重量%為佳）之 CO 轉化成 CO_2 。用於烴合成之費-托型觸媒可包括位於適

當之無機載體材料（以包括一或多種耐火金屬氧化物者為佳）上之例如一或多種第 VIII 族觸媒金屬，諸如 Fe、Ru、Co 及 Ni，及選擇性一或多種促進劑，諸如 Re、Pt、Th、Zr、Hf、U、Mg 及 La。本發明線性 α 烯烴反應器中使用觸媒金屬成份係包含鈷之非轉移觸媒，該觸媒中一般不使用鐵。所合成之烴部分係為液體，部分為固體（例如蠟），而部分在環境溫度及壓力條件下為氣體，尤其是使用具有觸媒鈷成份之觸媒時。使用鈷觸媒時，淤漿費-托烴合成方法經常有利於製造相對高分子量之鏈烷烴，但不利於製造線性 α 烯烴。烴合成方法之 $H_2:CO$ 莫耳比可為約 0.5 至 4 之寬幅範圍，但更一般係介於約 0.7 至 2.75 範圍內。此等 $H_2:CO$ 莫耳比範圍係藉由用以製造合成氣體之反應類型及反應條件而達成。

圖 1 係為本發明獨立式線性 α 烯烴方法的簡易方塊流程圖。工廠 10 包括固定床、下流式線性 α 烯烴反應器 12，其合成 C_4-C_{20} 線性 α 烯烴（及其他烴類，諸如 C_4-C_{20} 鏈烷及內烯烴， C_3 -及 C_{21+} 烴類等），及分離單元 14 及 16。包含 H_2 及 CO 及合成氣體係經由管線 18 自合成氣體生成單元（未示）（包括自氣體移除硫、HCN 及 NH_3 之氣體清洗裝置）送入反應器 12 內，此反應器裝有一或多個非轉移費-托觸媒的固定床。此例中，該觸媒係包含未經承載、以銻促進之微粒鈷。反應器 12 中，該合成氣體中之 H_2 與 CO 於觸媒存在下反應，形成線性 α 烯類，包括 C_4-C_{20} 線性 α 烯類（及飽和鏈烷）。反應器 12 於滿足條

件因子 (CF) 大於或等於 50 之標準的反應條件下操作，在此非限制實例中，包括 $H_2:CO$ 莫耳比為 1:1 之合成氣體，CO 轉化率 12 至 15%，溫度 205°C，合成氣體進料空間速度 38,000 V/V/hr，壓力 2000 kPa。所合成之烴類及未反應之合成氣體向上離開反應器，藉管線 20 自底部取出。烴類與氣體之混合物送入分離單元 14，於其中將氣體與烴類分離，而該烴類係分成 C_{20} -餾份及 C_{20+} 餾份。未反應之合成氣體經管線 26 自 14 取出，再經管線 18 循環回至烴合成反應器 12，於其中與來自該合成氣體生成單元之新鮮合成氣體進料混合。該氣體一部分經管線 28 清除，以防止正常為氣體之烴類（例如 C_1-C_4 ）累積於該再循環氣體中。該合成氣體生成器中所製得之合成氣體中的 $H_2:CO$ 莫耳比係經調整，使得進入反應器 12 之新鮮合成氣體與再循環氣體的混合物含有所需之 $H_2:CO$ 莫耳比的 H_2 與 CO ，此例中，係為 1:1。分離單元 14 含要必要冷卻器及分離轉筒，以冷凝由合成反應所生成之水及烴類，並分離水、未反應之合成氣體及氣態烴類、與液態烴類。若需要或必要，則所分離之水用以潤濕管線 18 中之進料氣體，以增加欲送入反應器 12 內之進料中的水分壓。該液態烴類亦於 14 中藉分餾分離成 C_{21+} 烴類及含線性 α 烯烴之 C_{20} -餾份。該 C_{20} -餾份係經管線 22 自 14 取出，送入線性 α 烯烴分離器 16 內。 C_{20+} 餾份係經管線 24 自 14 取出。在單元 16 中，該線性 α 烯烴與該 C_{20} -烴餾份之其他成份分離。技術界已知有數種方法來自費-托合成烴流回

收線性 α 烯類，此等方法中之任一種皆可用以回收本發明產物 C_4 - C_{20} α 烯類。該線性 α 烯類一般係選擇性轉化成另一物質，如醚類（參照德國專利公告 DE 19825295 及 DE 19833941）或烷基金屬，如烷基鋁（US 5,877,378）。此等經化學轉變之線性 α 烯烴衍生物又藉分餾與其餘未轉化之 C_{20} -烴類（諸如鏈烷及內烯烴等）分離。最後，所分離之線性 α 烯烴衍生物係化學轉化回線性 α 烯類。該線性 α 烯烴產物係經管線 30 自該線性 α 烯烴回收單元 16 取出，其餘 C_{20} -烴類則經管線 32 取出，送入管線 24，在此與 C_{21+} 烴類結合。管線 24 將此等結合之 C_{21+} 及 C_{20} -烴類送至進一步處理處。

圖 2 中，整合式線性 α 烯烴合成單元 50 係包括淤漿烴合成反應器 52、線性 α 烯烴合成反應器 12、及分離單元 14 及 16。反應器 12 及單元 14 與 16 係與圖 1 相同，如同具有與圖 1 相同編號之流動管線。淤漿烴合成反應器 52 含有烴淤漿，其中分散有包括位於二氧化鈦載體上以銻促進之鈷的微粒費-托烴觸媒（例如以觸媒總重計有 11 重量% Co 及 1 重量% Re）。可使用於烴合成之觸媒實例係描述於例如 US 5,945,459, US 5,968,991, US 6,090,742, US 6,136,868, US 6,319,960, RE 37,406, US 6,355,593, US 6,331,575 中。此實施例中，包含 2.1:1 莫耳比之 H_2 與 CO 的合成氣體進料係經管線 54 送入反應器 52。反應器 52 於 $\alpha \geq 0.9$ 下操作，且主要產生（例如 ≥ 90 重量%）鏈烷，包括沸點為燃料及潤滑劑範圍內之烴類。該反應器中

之單程 CO 轉化率係為 80%。所合成於反應條件下為液體之烴類係經過濾（未示）自觸媒粒子 52 分離，且經管線 56 自反應器取出。經管線 58 自反應器取出現在含有低於 2:1 莫耳比（有利於線性 α 烯烴合成）之 H_2 及 CO 的未反應合成氣體，送入線性 α 烯烴合成反應器 12。可自未反應之合成氣體取出一部分烴合成反應水，以將該線性 α 烯烴合成氣體進料流 58 中之水蒸氣壓調整至所需水平。大部分 C_{4+} 烴類亦在在該氣體送入反應器 12 之前取出。反應器 12 及單元 14 及 16 係與圖 1 相同，其操作及功能不必再此重複。因此，反應器 12 所產生之線性 α 烯烴係經管線 30 自 16 取出。然而，於 12 中合成且經管線 24 及 32（如同圖 1）自 14 及 16 取出之其他 C_{20+} 及 C_{20-} 烴類係送入管線 56 內，於其中與自該烴合成反應器 52 取出之液態烴類混合。此混合物送至升級操作。

現在參照圖 3，整合式氣體轉化工廠 60 係包括合成氣體生成單元 62、烴合成單元 64、烴升級單元 66 及氫分離單元 68，同時有線性 α 烯烴合成反應器 12，及伴隨之線性 α 烯烴產物分離單元 14 及 16。單元 12、14、16 及所伴隨之流動管線係與圖 1 及 2 相同。天然氣、氧及蒸氣係個別經管線 70、72 及 74 送至該合成氣體生成單元 62 內，藉部分氧化及蒸氣重整而自天然氣生成合成氣體，其包含 2:1 莫耳比之 H_2 與 CO 混合物。此氣體一部分係經管線 76 送入單元 64 內。該烴合成單元 64 係含有一或多個烴合成反應器，製造沸點主要在潤滑油及燃料沸點範圍內

之烴類。每個反應器各含有烴合成觸媒，諸如例如承載於二氧化鈦上而以銻促進之鈷觸媒成份。該單元亦含有熱交換器及分離轉筒，用以冷卻及自該氣體中之 C_4+ 烴類分離出該合成反應水。所合成之 C_4+ 烴類係經管線 78 自單元 64 送至烴升級單元 66。單元 66 係含有一或多個分餾器，及一或多個加氫處理反應器，諸如異構化單元，以降低該鏈烷烴類之傾點。升級後之烴類經管線 67 自 66 取出。合成氣體滑流係自管線 76 流出，經管線 80，送入單元 68。單元 68 係分離氫及合成氣體，以產生富含 CO 之合成氣體流，此流經管線 82 自 68 取出。此氣流中之 $H_2:CO$ 莫耳比係在當與來自反應器 12 之再循環未反應合成氣體混合時，進入 12 之進料氣體的 $H_2:CO$ 莫耳比低於 2:1，以低於 1.8:1 為佳，而約 1:1 更佳。結合之進料流經管線 82 送入 α 烯烴合成反應器 12。反應器 12 於如圖 1 實施例般的反應條件下操作，進料氣體中包括低 $H_2:CO$ 莫耳比，以滿足條件因子大於或等於 50 之要求。反應器 12 於高產率下製造線性 α 烯類，其與未反應之合成氣體一起經由管線 20 送至分離單元 14。若所需之 α 烯烴餾份碳原子範圍介乎 4 至 20 之間，則較佳係於反應器 12 中製得主要在石腦油及低燃料沸點範圍內沸騰之烴類。於單元 68 中分離之氫係經由管線 84 送至烴升級單元 66。在 14 中分離之未反應合成氣體係經由管線 26 送回管線 82，在此與 68 中所形成之富含 CO 的氣體混合。如圖 1 及 2 所示，再循環氣體之一部分係經管線 28 排除，作為低 BTU 燃料氣體

，或再使用於 62 中之合成氣體再生。12 中所製得且於 14 中與 C_{20} -線性 α 烯類分離之 C_{21+} 烴類係經管線 24 自 14 取出，且送入管線 78，以於單元 66 中進一步處理。反應器 12 之線性 α 烯烴產物係經管線 30 自單元 16 取出。管線 32 將自 C_{20} -線性 α 烯烴分離之 C_{20} -烴類送至石腦油及低 BTU 值燃料之進一步處理。

烴合成方法所製得之烴類中至少一部分（包括本發明線性 α 烯烴製造方法所製得之飽和物）係升級成更有價值之產物。該升級係包括一或多個分餾及轉化。轉化表示一或多個將烴之至少一部分分子結構改變的操作，一般係於觸媒存在下進行。加氫處理係為一種轉化，其中烴類係於觸媒存在下與氫反應，且包括例如加氫異構化、加氫裂解、加氫脫蠟、加氫精製，皆於文獻中眾所周知的條件下進行。本發明中，轉化亦意指化學處理該線性 α 烯類，以與所分離之 C_4 - C_{20} 餾份中之其他烴類分離，且藉任何適當之方式（包括前述醚化及金屬烷基化方法）處理所分離之物質，以將其轉化回所需之線性 α 烯烴產物。

參照以下實施例可進一步明瞭本發明。

實施例

所有實施例中，反應器皆下流式等溫管狀反應器，裝有藉石英毛固定之微粒觸媒（粒徑小於 80 目）固定床。該觸媒床係以低於 80 目之石英或 SiC 稀釋，以確定等溫條件。在所有情況下，皆於 20 大氣壓（2000 kPa）總壓

力下操作，合成氣體流速為 6,000 或 40,000 V/V/hr。送入該反應器之合成氣體係包含作為反應物之 H_2 及 CO ，及作為稀釋劑之 Ar 及 / 或 Ne 與用以建立質量平衡之內標準物。亦使用 He 稀釋劑來平衡該反應物與內標準物之總壓力。自進料流速及藉氣體層析 (GC) 或 GC-質譜 (GC-MS) 分析所得之進料及產物組成來計算質量平衡。 CO 轉化率係藉已知方法使用內標準物計算。Hewlett-Packard 5890 GC 及耦合於 Hewlett-Packard 5890 GC (GC-MS 模式) 係使用檢定氣體摻合物校正。 H_2 對 CO 莫耳比係自 1:1 變化至高於 2:1。在所有實驗中， CO 轉化率皆係藉著調整該進料速率而調至標的 12%。其中兩程 (實施例 7 及 8) 中，觸媒包含位於二氧化鈦上而以銻促進之鈷 (11 重量 % Co ，1 重量 % Re)，係為使用於淤漿合成反應器中之費-托煙合成的類型。其餘實施例，實施例 1 至 6，使用未經承載而經銻促進之鈷觸媒。此觸媒係藉著將鈷粉浸漬以硝酸鈷及高銻酸之活化溶液而製備。該浸漬溶液係藉著將 26.3 克 $Co(NO_3)_2$ 及 2.3 克高銻酸 (54 重量 % Re) 溶解於蒸餾去離子水中而製備。於固定混合下，將 34.8 克之量的該溶液緩緩添加於 50.2 克 2 微米大小之鈷粉中。藉著緩慢之添加速率及攪拌來控制放熱反應。該添加係進行三十分鐘。經處理之鈷粉隨之於 $60^\circ C$ 下於空氣中乾燥四小時。乾燥之粉末使用 1 體積 % 氧於乾燥氮中鍛燒，於 $2^\circ C/min$ 下緩緩升溫至 $300^\circ C$ ，隨之於 $300^\circ C$ 下保持一小時。冷卻之後，將乾燥粉末置入反應器中，以進行煙合成。

八程實驗之條件及結果係出示於下表中。

實施例 1

此實驗中，反應器係於 210°C 下操作，合成氣體進料中之 H₂ 對 CO 莫耳比係為 1:1，合成使用前述未經承載之鈷觸媒。該反應器中 H₂ 及 CO 兩者之分壓係為 500 kPa。此實驗中之 CF 值係為 59。

實施例 2

此實驗中，藉著於 221°C 下操作反應器，而測試溫度之影響。所有其他條件皆與實施例 1 相同。實驗中之 CF 值係為 52。

實施例 3

此實驗中，測試 H₂:CO 比例之影響。反應器係於與實施例 1 相同之條件下操作，不同處係進料 H₂ 及 CO 分壓個別係為 500 kPa 及 250 kPa。該程之 CF 值係為 51。

實施例 4

此實驗中，測試合成氣體總壓力之影響。反應器係於與實施例 1 相同之條件下操作，不同處係反應器進料中之 H₂ 及 CO 分壓，皆僅為 250 kPa，而與實施例 1 中之 500 kPa。該 CF 值係為 59。

實施例 5

此實驗證明進料氣體中之 H_2O 蒸氣的影響。反應器係如實施例 3 般操作，不同處係此程中，藉著更換進料中等濃度（分壓）之惰性稀釋劑，添加 400 kPa 蒸氣於該進料氣體。實驗中之 CF 值係為 63。

對照例 6、7 及 8（非本發明範圍）

實施例 6

此實驗證明若 CF 值不高於 50，則僅有降低 CO 轉化率無法保證高度烯烴選擇性。反應器中 H_2 及 CO 之個別分壓係為 1000 kPa 及 500 kPa，使乾燥進料氣體中之 $H_2:CO$ 比例為 2:1。該 CO 轉化率係設定於 12%，恰如同實施例 1 至 5。溫度少為 220°C。此實驗之整體 CF 值係為 45。

實施例 7

此實驗中，觸媒異於實施例 1 至 6 所使用者，且包含承載於二氧化鈦上之經銻促進的鈷（11 重量% Co，1 重量% Re）觸媒成份。反應器係於與實施例 6 相同條件下操作：220°C，合成氣體進料中 H_2 對 CO 莫耳比係為 2:1，且反應器中 H_2 與 CO 之個別分壓各係為 1000 kPa 及 500 kPa。結果，實驗中之 CF 值亦與實施例 6 相同，即 45。

實施例 8

此實驗亦使用與實施例 7 相同之承載於二氧化鈦上而經銻促進的鈷。反應器係於類似溫度 219°C 下操作，合成氣體進料中 H₂ 對 CO 莫耳比約為 2.2:1，且反應器中 H₂ 與 CO 之個別分壓各係為 1420 kPa 及 650 kPa。進料氣體中不使用 H₂O 蒸氣。然而，實施例 1 至 7 之 CO 轉化率低，僅有 12%，此實驗中，其接近典型烴合成條件，即 61%。實驗中之 CF 值最低，15。

實例 #	Catalyst	Temp.	CO conv.	P _{H₂}	P _{CO}	CF*	P _{H₂O}	C ₄ -C ₁₀ 1-烯	1-辛烯/辛烷
		°C	%	kPa	kPa		kPa	%	
1	Co	210	12	500	500	59	0	61	1.92
2	Co	221	12	500	500	52	0	62	1.76
3	Co	210	12	500	250	51	0	55	1.18
4	Co	210	12	250	250	59	0	64	1.94
5	Co	210	12	500	250	63	400	66	1.99
6	Co	220	12	1000	500	45	0	26	0.32
7	Co-Re/TiO ₂	220	12	1000	500	45	0	35	0.34
8	Co-Re/TiO ₂	219	61	1420	650	15	0	18	0.13

* 註：CF=200-0.6T + 0.03P_{H₂O} - 0.6X_{CO} - 8(H₂:CO)

其中，

T=以 °C 表示之平均反應器溫度

P_{H_2O} = 該反應器之合成氣體進料中的水分壓，以 kPa 表示

X_{CO} = 以百分比表示之 CO 轉化率，且

$H_2:CO$ = 送至反應器之合成氣體進料的氫對 CO 莫耳比

實驗 1 至 5 中（皆為本發明範圍），含氧物選擇性可忽略，即所合成之 C_4-C_{10} 烴產物中藉氣體層析使用火焰離子化偵測器未測得含氧物。所實驗中之 CO_2 選擇性亦可忽略，一般約 0.5% 或更低，明確地顯示所使用之鈷觸媒的非轉移性質。

現在參照表中之數據，顯然實施例 1 及 2 兩例皆於 $H_2:CO$ 莫耳比為 1:1 下進行， H_2 及 CO 兩分壓係為 500 kPa，但處於不同溫度。此兩實驗之結果比較之下，顯示兩溫度皆在反應器所合成之 C_4-C_{10} 烴餾份中產生約略同量的線性 α 烯類，顯示溫度對於 α 烯烴選擇性之影響相對小。較低合成溫度 210°C 對於 C_8 線性 α 烯類產生稍大之選擇性。然而，整體比較顯示反應溫度可用以調整該費-托合成 α ，因此增加整體 α 烯烴產率，尤其是低沸點範圍者。

實施例 3 結果顯示 $H_2:CO$ 莫耳比自 1:1 增至 2:1 導致所合成 C_4-C_{10} 烴餾份之線性 α 烯烴含量大幅降低，由約 62% 降至 55%， C_8 烯烴選擇性更由 1.92 降至 1.18。降低之 α 烯烴產率及選擇性與邊界 CF 值 51 關係密切。此實施例亦證明僅有低 CO 轉化率並非高 α 烯烴選擇性及產率

的充分條件。另一方面，本發明條件因子值 a 可界定操作條件，並預期高 α 烯烴產率。

實施例 4 結果與實施例 1 (僅有 H_2 及 CO 反應物壓力相異) 比較之下，顯示進料中 H_2 及 CO 兩反應物之分壓改變對於線性 α 烯類於 C_4-C_{10} 烴餾份中之總分率或 C_8 線性 α 烯類選擇性並不具有負面影響。實施例 3 及 3 之結果比較顯示添加 H_2O 蒸氣於該進料氣體的優點。該進料氣體中 400 kPa 水補償較高之 $H_2:CO$ 莫耳比 2:1。因此， C_4-C_{10} 烴餾份之線性 α 烯烴含量係自實施例 3 之 55% 躍升至實施例 4 之 66%。同時， C_8 線性 α 烯烴之選擇性係自 1.18 增至 1.99，幾乎增加兩倍。此實施例再次證明用以製造線性 α 烯烴之較佳條件的選擇並非顯而易見，選擇使本發明條件因子具有大於或等於 50 之值的操作條件可使所需線性 α 烯類具有高產率。

對照例 6 至 8 皆於約 $220^\circ C$ 之較高反應溫度及至少 2:1 之較不期望的高 $H_2:CO$ 反應物莫耳比下進行，兩者皆於低 (12%) 及高 (61%) CO 轉化率下進行。此等實驗證明當條件因子降至臨界值 50 以下時， α 烯烴選擇性遽降。亦比較未經承載而以銻促進之 Co 觸媒與使用於費-托烴製法承載於二氧化鈦上而以銻促進之鈷 (11 重量% Co 及 1 重量% Re) 觸媒。在 12% 之相同 CO 轉化度下，實施例 7 之經承載費-托烴合成觸媒產生較實施例 6 之未經承載 $Re-Co$ 觸媒多的線性 α 烯類。此時具有兩項結論。第一是習用經承載之費-托觸媒可用於線性 α 烯烴製造。第二是

該反應及費-托反應器中之進料條件，即使用經承載之鈷觸媒連線合成餾出物燃料及潤滑油烴類，可經調整以增加線性 α 烯烴產量，而不需中斷反應器操作來更換觸媒，相反亦然。因此，若存有或疇設費-托烴合成程序工廠，則可包括用以製造線性 α 烯類之另一合成單元，而不需用以製造氫及一氧化碳氣體混合物的個別單元或工廠。線性 α 烯烴合成可藉著設定操作條件，使得條件因子值大於或等於50而達成。

實施例8得到最差之 α 烯烴選擇性，其中 H_2 及CO反應物之總分壓係為2070 kPa， $H_2:CO$ 莫耳比約2.2:1，而CO反應物轉化率係遠高於許多之61%。實施例8顯示針對製造燃料及潤滑油基料之習用烴合成條件，CF值15係本發明範圍外。比較實施例7及實施例8結果，顯示在較低CO轉化率下之烯烴選擇性約為較高CO轉化率61%的兩倍（35%對18%）。然而，實施例7亦說明雖然降低CO轉化率較佳，但僅有較低之CO轉化率並不足以達到有效製造 α 烯烴之程度。此項事實係反映於實施例7及8實驗中低於可接受值的CF。

【圖式簡單說明】

圖1係為本發明獨立線性 α 烯烴方法的方塊流程圖。

圖2係為本發明整合式線性 α 烯烴及烴類合成方法之一實施例的方塊流程圖。

圖3係為本發明另一整合式線性 α 烯烴及烴合成方法

之一實施例的方塊流程圖。

元件符號對照表

10	工廠
12	線性 α 烯烴反應器
14	分離單元
16	分離單元
18	管線
20	管線
24	管線
26	管線
28	管線
30	管線
32	管線
52	烴合成反應器
54	管線
56	管線
58	管線
60	工廠
62	合成氣體生成單元
64	烴合成單元
66	烴升級單元
67	管線
68	氫分離單元

I296614

(32)

70	管線
72	管線
74	管線
76	管線
78	管線
80	管線
82	管線
84	管線

伍、中文發明摘要

發明之名稱：由通過非轉移鈷觸媒之自天然氣衍生之合成氣所製得之線性 α 烯類

具有四至二十個碳原子及低量含氧物之線性 α 烯類係藉著自天然氣製造含有 H_2 及 CO 之合成氣體，使其於溫度、% CO 轉化率及氣體進料 $H_2:CO$ 莫耳比與水蒸氣壓力可使數學式 $200 - 0.6T + 0.03P_{H_2O} - 0.6X_{CO} - 8(H_2:CO)$ 具有大於或等於 50 之數值的反應條件下通過非轉移鈷觸媒而合成。此種方法可整合於習用於製造燃料及潤滑油之費托 (Fischer-Tropsch) 烴合成法中。

陸、英文發明摘要

發明之名稱：

LINEAR ALPHA OLEFINS FROM NATURAL GAS-DERIVED SYNTHESIS GAS OVER A NONSHIFTING COBALT CATALYST

Linear alpha olefins having from four to twenty carbon atoms and low amounts of oxygenates are synthesized, by producing a synthesis gas containing H_2 and CO from natural gas and passing it over a non-shifting cobalt catalyst at reaction conditions of temperature, % CO conversion, and gas feed $H_2:CO$ mole ratio and water vapor pressure, effective for the mathematical expression $200 - 0.6T + 0.03P_{H_2O} - 0.6X_{CO} - 8(H_2:CO)$ to have a numerical value greater than or equal to 50. This process can be integrated into a conventional Fischer-Tropsch hydrocarbon synthesis process producing fuels and lubricant oils.

(1)

拾、申請專利範圍

1. 一種製造具有四至二十個碳原子之線性 α 烯類的氣體轉換方法，其包括使自天然氣製得而包含 H_2 與 CO 之混合物的合成氣體通入線性 α 烯烴合成反應器，該 H_2 與 CO 於此處於包含觸媒銻成份之非轉移費-托烴合成觸媒存在下，在條件因子 (F) 大於或等於 50 之所界定的反應條件下進行反應製得烴類，包括包含該線性 α 烯類之 C_4-C_{20} 烴餾份，其中該條件因子係定義為：

$$CF = 200 - 0.6(T) + 0.03P_{H_2O} - 0.6X_{CO} - 8(H_2:CO)$$

其中，

T = 以 $^{\circ}C$ 表示之平均反應器溫度

P_{H_2O} = 該線性 α 烯類反應器之合成氣體進料中的水分壓，以 kPa 表示

X_{CO} = 以百分比表示之 CO 轉化率，且

$H_2:CO$ = 送至線性 α 烯類反應器之合成氣體進料的 H_2 對 CO 莫耳比。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該 C_4-C_{20} 烴餾份係含有低於 3 重量%之含氧物。

3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中至少 50 重量%的該合成之 C_4-C_{20} 烴餾份包含該線性 α 烯類。

4. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中該通入該線性 α 烯烴合成反應器之合成氣體係具有於低於 2:1 之 $H_2:CO$ 莫耳比。

5. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中該合成氣體中

(2)

低於 5 莫耳 % 之 CO 於該反應器中轉化成 CO₂。

6. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中該 C₄-C₂₀ 烴餾份係含有低於 1 重量 % 之含氧物。

7. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中至少 50 重量 % 的該合成之 C₄-C₂₀ 烴餾份包含該線性 α 烯類。

8. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中在單程通經該反應器時，該合成氣體中低於 1 莫耳 % 之 CO 轉化成 CO₂。

9. 如申請專利範圍第 8 項之氣體轉化方法，其包括至少一個用以自合成氣體合成烴類之烴合成反應器，且其中自該烴合成反應器產生之反應器尾氣係作為供該線性 α 烯烴反應器使用的進料氣體。

10. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該合成氣體係於送入該線性 α 烯烴反應器之前先行處理，以降低其氫濃度。

11. 如申請專利範圍第 10 項之整合式氣體轉化方法，其包括至少一個費-托烴合成反應器，用以自含有至少 2:1 莫耳比之 H₂ 與 CO 的合成氣體合成包含沸點介於燃料及潤滑油範圍內之餾份的烴類，其中至少一部分的該合成氣體係送入該烴合成反應器，以作為該烴合成之進料。

12. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中該至少一個線性 α 烯烴及烴合成反應器各產生含未反應之 H₂ 及 CO 之反應器尾氣，且其中來至該至少一個烴合成反應器及線性 α 烯烴合成反應器中任一者或兩者之尾氣係單獨或與新

(3)

鮮合成氣體結合，而作為該至少一個烴合成反應器或線性 α 烯烴反應器中任一者或兩者之進料氣體。

13.如申請專利範圍第 12 項之方法，其中於該一或多個線性 α 烯烴反應器中合成之 C_4-C_{20} 烴餾份係含有低於 1 重量%之含氧物。

14.如申請專利範圍第 13 項之方法，其中至少 50 重量%的該合成之 C_4-C_{20} 烴餾份包含該線性 α 烯類。

15.如申請專利範圍第 14 項之方法，其中合成氣體送入該至少一個烴或線性 α 烯烴合成反應器中任一者以作為進料的該至少一部分係藉著處理自該天然氣製得之合成氣體，以自其分離氫，產生氫及具有較低 H_2 對 CO 莫耳比之合成氣體而製得。

16.如申請專利範圍第 15 項之方法，其中該經分離之氫的至少一部分係送入該至少一個烴或線性 α 烯烴合成反應器內，以調整送入其中之合成進料氣體的 H_2 對 CO 莫耳比。

17.如申請專利範圍第 16 項之方法，其中藉著改變該反應器操作條件而非該觸媒，將該烴合成反應器係轉換成線性 α 烯烴反應器，或將該線性 α 烯烴反應器係轉換成烴合成反應器。

18.如申請專利範圍第 17 項之方法，其中該 C_4-C_{20} 烴餾份係含有低於 3 重量%之含氧物。

19.如申請專利範圍第 18 項之方法，其中該 C_4-C_{20} 烴餾份係含有低於 1 重量%之含氧物，及至少 50 重量%之該

(4)

線性 α 烯類。

20. 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中製自該線性 α 烯烴反應及該烴合成反應器之產物被合併。

圖 1

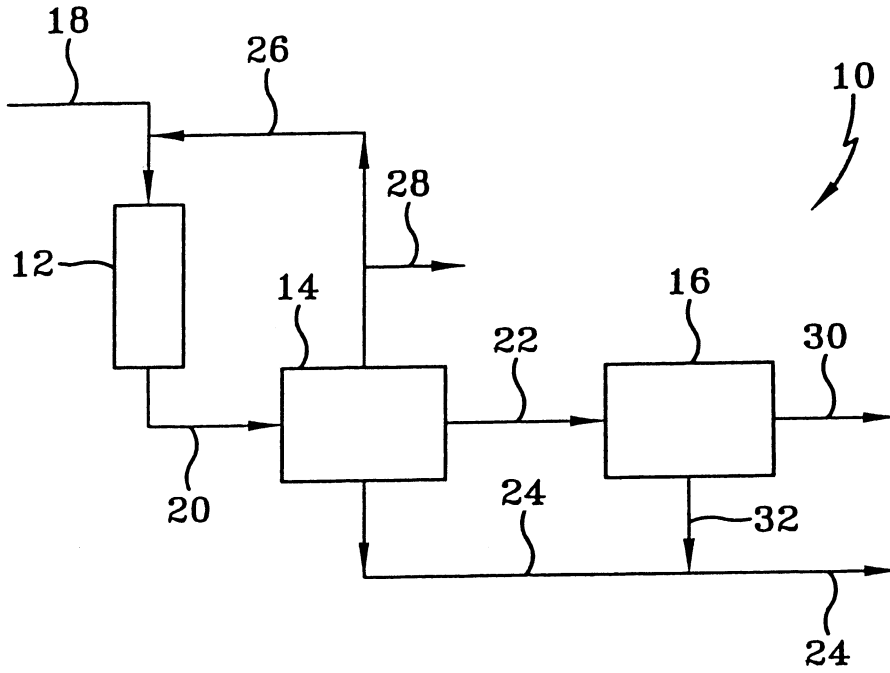


圖 2

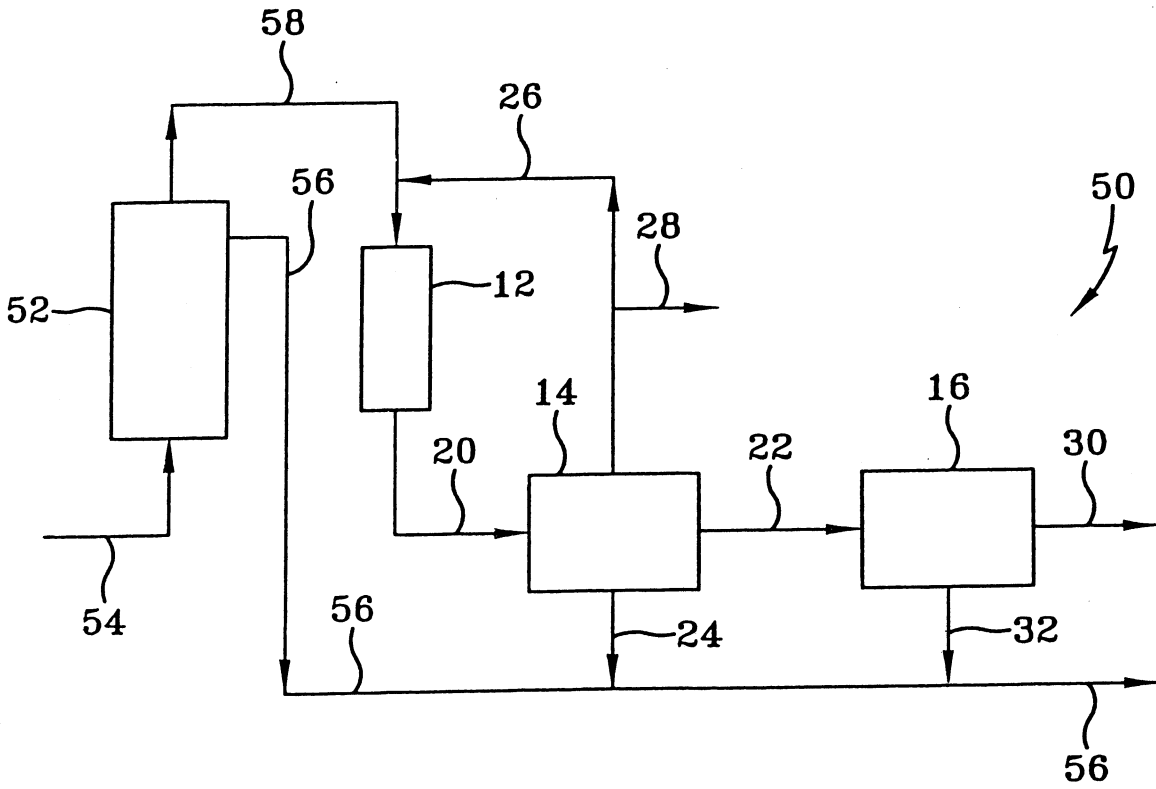
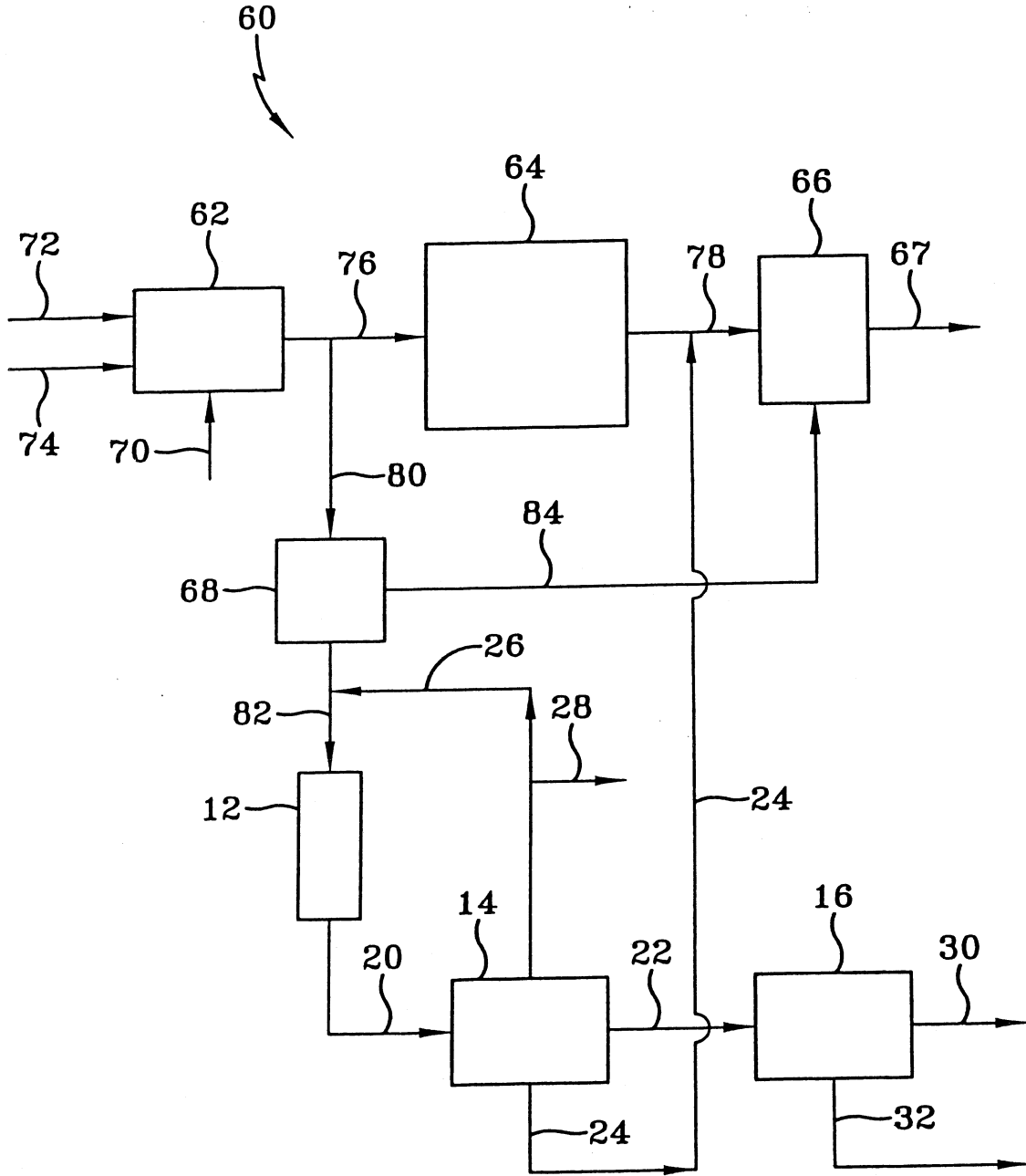


圖3



柒、(一)、本案指定代表圖為：第 1 圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

10	工廠
12	線性 α 烯烴反應器
14	分離單元
16	分離單元
18	管線
20	管線
24	管線
26	管線
28	管線
30	管線
32	管線

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無