

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C10G 2/00 (2006.01)

C10G 45/00 (2006.01)

C07C 1/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02821578.8

[45] 授权公告日 2007 年 2 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 1302091C

[22] 申请日 2002.9.27 [21] 申请号 02821578.8

[30] 优先权

[32] 2001.11.6 [33] US [31] 09/992,390

[86] 国际申请 PCT/US2002/030741 2002.9.27

[87] 国际公布 WO2003/040069 英 2003.5.15

[85] 进入国家阶段日期 2004.4.29

[73] 专利权人 埃克森美孚研究工程公司

地址 美国新泽西州

[72] 发明人 查尔斯·约翰·马尔特

罗伯特·杰伊·威滕布林克

珍妮特·雷内·克拉克

珍妮弗·谢弗·菲利

[56] 参考文献

US5659108A 1997.8.19

CN1243113A 2000.2.2

审查员 宋 岩

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

代理人 郭国清 樊卫民

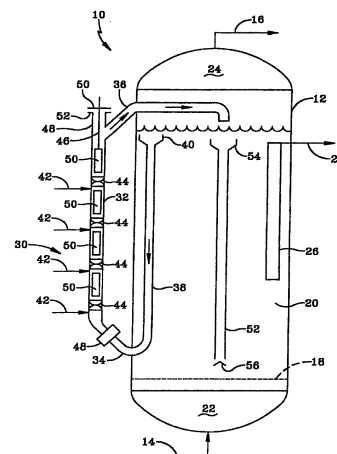
权利要求书 4 页 说明书 15 页 附图 4 页

[54] 发明名称

在外部提升反应器环路中具有异构化区域的
淤浆烃合成

[57] 摘要

一种淤浆 Fischer-Tropsch 烃合成方法，用于在合成反应器中从合成气合成液态烃，同时在反应器外部但作为反应器一部分的一个或多个外部提升反应器加氢异构环路中加氢异构合成的烃。加氢异构化使用整料催化剂，至少部分由于注入各环路的氢处理气的提升作用，从而实现淤浆在合成反应器与一个或多个环路之间的循环。



1. 一种加氢异构化淤浆 Fischer-Tropsch 烃合成反应器中产生的淤浆烃液体的方法，同时所述的反应器由合成气生成所述的液体，其中所述淤浆包括所述液体中的气泡和催化剂颗粒，该法包括：

(a) 将一部分所述的淤浆与去除气泡的装置接触，形成气泡减少的淤浆；

(b) 将氢处理气和所述的气泡减少的淤浆通入并向上通过所述合成反应器外部的，与其中所述淤浆流体连通的一个或多个提升反应器，所述的其中包含加氢异构催化剂的每一个提升反应器包括加氢异构反应区域；

(c) 在所述催化剂存在下，所述气泡减少的淤浆和氢气在有效反应条件下进行反应，使至少一部分所述液体加氢异构化，产生加氢异构的液体，及

(d) 将全部或一部分所述的加氢异构的液体返回所述的合成反应器，其中与所述的淤浆混合，成为所述浆液的一部分。

2. 按权利要求 1 所述方法，其中有不只一个降液管式反应器。

3. 按权利要求 2 所述方法，其中至少一个降液管式反应器包括含有贵金属的加氢异构催化剂，至少一个其它的降液管式反应器包含非贵金属加氢异构催化剂。

4. 按权利要求 1 所述方法，其中所述处理气也起提升气体的作用，以使所述淤浆循环通过所述提升反应器。

5. 按权利要求 4 所述方法，其中所述淤浆烃液体作为所述合成反应器的液体产物，间断或连续地被引出，同时所述合成反应器产生所述的烃浆液。

6. 按权利要求 5 所述方法，其中在所述淤浆向上通入所述加氢异构区域前，除了脱除气泡外，还要从中去除至少一部分所述的催化剂颗粒。

7. 按权利要求 6 所述方法，其中所述的加氢异构催化剂包括整料催化剂。

8. 按权利要求 7 所述方法，其中所述的加氢异构催化剂为整料形式。

9. 按权利要求 7 所述方法，其中所述的整料催化剂包括在所述区域中垂直排列的多个整料催化剂块。

10. 按权利要求 9 所述方法，其中从所述合成反应器排出的至少一部分所述的浆液通入至少一种改质操作中，所述操作至少包括精馏和/或一种或多种转化操作。

11. 按权利要求 10 所述方法，其中所述一个或多个提升反应器和所述合成反应器相连并悬挂于其上。

12. 按权利要求 11 所述方法，其中至少一部分所述整料催化剂块垂直间隔地位于所述加氢异构区域中。

13. 按权利要求 12 所述方法，其中所述氢处理气通过至少两个独立的气体注入装置通入所述的区域中，所述气体注入装置沿所述区域垂直间隔地分布，每一个在整料催化剂块的上游。

14. 按权利要求 13 所述方法，其中静态混合装置位于所述整料催化剂块之间的至少一部分空间中。

15. 按权利要求 14 所述方法，其中在至少一个所述混合装置的上游，将至少一部分所述氢气注入到所述加氢异构区域中。

16. 按权利要求 15 所述方法，其中通过浸入在所述合成反应器所述淤浆中的气泡及固体去除装置，去除所述气泡和颗粒固体。

17. 按权利要求 16 所述方法，其中密度差使所述气泡和颗粒固体从所述加氢异构区域上游的所述合成反应器的所述浆液中脱除。

18. 按权利要求 17 所述方法，其中通过浸在所述合成反应器所述淤浆中的降液管装置，使所述气泡减少的浆液进入所述提升反应器中。

19. 一种淤浆烃合成方法，其包括加氢异构由合成反应产生的烃液体，同时所述的烃液体由合成气生成，该法包括如下步骤：

(a) 将包括 H_2 和 CO 混合物的所述合成气通入淤浆 Fischer-Tropsch 烃合成反应器中包括三相淤浆的淤浆体，其中所述淤浆包括淤浆烃液体中的气泡和粒状烃合成催化剂；

(b) 在所述催化剂存在下，所述合成反应器中的所述 H_2 和 CO 在有效反应条件下反应生成烃，其中一部分在反应条件下为液体，包括所述淤浆烃液体；

(c) 将所述淤浆体中的一部分所述淤浆与去除气泡的装置接触，形成气泡减少的淤浆烃液体；

(d) 将氢处理气和所述的 (c) 中形成的气泡减少的烃液体向上通入位于所述合成反应器外部、与之流体相连通而且悬挂其上的一个或多个提升反应器的加氢异构区域，其中在整料加氢异构催化剂存在下它们进行反应，形成倾点降低的加氢异构的烃液体，其中所述处理气也起提升气体的作用，使所述淤浆从所述合成反应器循环通过所述一个或多个提升反应器，及

(e) 将全部或一部分所述倾点降低的液体返回所述的合成反应

器，其中与所述的淤浆体混合。

20. 按权利要求 19 所述方法，其中所述淤浆烃液体作为所述合成反应器的液体产物，间断或连续地引出，同时所述的反应器产生所述的烃浆液，其中至少一部分所述的液体产物通入至少一种改质操作中，所述操作至少包括精馏和/或一种或多种转化操作。

21. 按权利要求 20 所述方法，其中在所述气泡减少的淤浆与所述的氢气在所述的加氢异构区域中反应前，通过热交换装置改变其温度达到与所述合成反应器不同的温度值。

22. 按权利要求 21 所述方法，其中所述整料加氢异构催化剂包括多个垂直放置的整料催化剂块，其中至少一部分垂直间隔地分开。

23. 按权利要求 22 所述方法，其中所述氢处理气通过至少两个独立的气体注入装置通入所述区域中，所述气体注入装置沿所述区域垂直间隔地分布，每一个在整料催化剂块的上游。

24. 按权利要求 23 所述方法，其中在所述浆液接触所述加氢异构催化剂之前，也要从所述淤浆中除去固体颗粒，其中从所述淤浆中去除所述气泡及颗粒固体由浸在所述淤浆体中的气泡及固体脱除装置完成。

25. 按权利要求 24 所述方法，其中静态混合装置位于所述催化剂块之间的至少一部分所述空间中。

在外部提升反应器环路中具有异构化区域的淤浆烃合成

公开背景

发明领域

本发明涉及淤浆烃合成方法，其中包括在外部提升反应器环路中进行异构化。更具体地说，本发明涉及淤浆 Fischer-Tropsch 烃合成方法，其中合成反应器中合成的烃浆液循环通过外部提升反应器，在整料加氢异构催化剂存在时与氢气在其中反应，使液体加氢异构化，降低其倾点。然后加氢异构化液体返回合成反应器。

发明背景

淤浆 Fischer-Tropsch 烃合成方法无论是在专利还是技术文献中都已为人所熟知和证实。该法包括将含有 H_2 和 CO 混合物的合成气向上通入热的反应淤浆中。该淤浆包括在合成反应条件下为液体的合成烃以及分散其中的粒状 Fischer-Tropsch 型催化剂。 H_2 和 CO 在催化剂存在时反应生成烃。烃液体连续或间断地从合成反应器中流出，通过管道进入下游的一个或多个改质操作。改质产品包括，例如合成原油、各种燃料和润滑油馏分以及蜡类。下游的改质包括分馏和转化操作，典型包括加氢异构，其中至少一些烃分子的部分分子结构发生改变。如果合成的烃浆液至少部分被加氢异构，使其倾点和熔点下降，更易用管道输送，然后再进入下游操作，这将是一个进步。

发明概述

本发明涉及淤浆 Fischer-Tropsch 烃合成方法，其中一部分合成的烃浆液从合成反应器中流出，进入一个或多个外部提升反应器，在加氢异构催化剂及优选为整料加氢异构催化剂存在时，液体与氢气在其中反应，被加氢异构后，液体再返回反应器的三相淤浆（主淤浆体）中。包括在合成反应条件下为液体的合成烃的浆液包含大部分正构链

烷烃，加氢异构化降低其倾点和熔点，从而使其更易用泵和管道输送。外部提升反应器包括简易的垂直中空流体管道或管子。操作时，将主淤浆体中热淤浆与脱除装置接触，去除浆液中气泡，优选地同时去除气泡和颗粒固体，然后和氢气处理气一起流出合成反应器，向上进入一个或多个外部提升反应器。加氢异构催化剂放在提升反应器内部，其中包括加氢异构区域。于是，合成烃液体从合成反应器中流出，向上进入并通过一个或多个外部提升反应器内部，再返回合成反应器。氢气或氢气处理气向上注入提升反应区域，它们起着提升气的作用，使浆液在合成反应器与外部管道之间循环。淤浆向上进出提升反应器依靠氢气处理气的提升作用而实现，因此，外部加氢异构反应器可被看作一种提升管或气升反应器。通过各自朝反应器上下部开口的上下管道口，提升反应器与合成反应器内主淤浆流动相连。这使得浆液加氢异构化（i）在被看作合成反应器的一部分但与之相离的外部反应环路中进行和（ii）虽然合成反应器产生烃，但不干扰烃合成反应。合成反应器中加氢异构烃液体的浓度不断提高，直到达到平衡。合成反应器达到平衡时，其中的浆液可能包括大部分倾点降低的加氢异构烃。从合成反应器出来的液体烃产品有时不需要进一步的加氢异构化。因此，本发明方法对合成反应器下游单独分离的加氢异构反应器及相关设备的需要减少，有时甚至消除。即使下游需要加氢异构反应器，其规模也比合成烃液体不经过至少部分加氢异构时小。虽然全部加氢异构烃液体典型地都返回主淤浆体与之混合，但在一些实施方案中，部分加氢异构液体从提升管反应器出来，直接进入下游操作。

采用一个或多个与合成反应器关联的外部加氢异构环路，可使加氢异构化温度不同于（例如高于）合成反应区域的温度。加氢异构温度较高就可以使用价格便宜的非贵金属加氢异构催化剂。除去气泡及优选为淤浆气泡和颗粒固体的装置也优选位于主淤浆体中，包括相同的或独立的装置。虽然许多过滤装置可用于在淤浆向上进入加氢异构区域前从至少一部分催化剂颗粒中分离出浆液，但在本发明的实施中采用已知的不用过滤的淤浆固体减少装置，以避免使用过滤装置。适

于本发明采用的去除气泡和固体的装置已为人知，在例如专利 US 5,866,621 及 5,962,537 中公开，其公开内容在此引入作为参考。简易脱除气泡的装置在专利 US 5,382,748、5,811,468 和 5,817,702 中也有公开，其公开内容也在此引入作为参考。去除淤浆中气泡也使其浓缩，如果再适当地促使浓缩浆液进入加氢异构区域（例如通过合成反应器淤浆体中的降液管），则形成密度差驱动液压压头，有助于浆液向上通过提升反应器的循环。加氢异构前除去气泡也降低流动流体中 CO 和蒸汽含量，否则它们与加氢异构氢气反应，对加氢异构催化剂也产生不利影响。整料加氢异构催化剂具有与流体流动方向垂直的最小横截面积，使得流体向上流过催化剂表面的压力降最小。从加氢异构区域上游除去催化剂及其它固体颗粒例如惰性热交换颗粒，可减少对整个催化剂的洗擦，减少管中加氢异构反应区域的堵塞，也降低液相的粘度。

广义地，本发明方法包括淤浆 Fischer-Tropsch 烃合成方法，其中一部分烃浆液从合成反应器的淤浆体中流出，其中气泡含量减少后，向上通过位于合成反应器外部并与之流动相连的提升反应器中加氢异构区域，在加氢异构催化剂存在下，与氢气在有效的反应条件下在其中反应，使烃液体加氢异构化，降低其倾点，其中至少一部分加氢异构化液体返回合成反应器的主淤浆体。优选地，在接触加氢异构催化剂前，从淤浆中将气泡和颗粒固体都除去。进一步的实施方案中，本发明包括如下步骤：

(i) 将含有 H_2 和 CO 混合物的合成气通入淤浆 Fischer-Tropsch 烃合成反应器中包括三相淤浆的主淤浆体，其中淤浆包括气泡和淤浆烃液体中的粒状烃合成催化剂，在有效的反应条件下， H_2 和 CO 在催化剂存在时反应，生成烃，其中一部分在反应条件下为液体，包括淤浆液体；

(ii) 将一部分淤浆从主淤浆体中引出；

(iii) 将引出的分淤浆与去除气泡的装置接触，形成气泡减少的淤浆烃液体；

(iv) 将氢气和 (iii) 中形成的液体通入位于合成反应器外部并与之流动相连但相离的提升反应器的加氢异构区域，它们在其中与加氢异构催化剂，优选为整料加氢异构催化剂接触；

(v) 氢气与液体在加氢异构催化剂存在时反应，使至少一部分液体加氢异构化，形成倾点降低的液体，及

(vi) 将全部或一部分加氢异构化液体返回合成反应器。

附图简述

图 1 为根据本发明中一个实施方案，与含有整料加氢异构催化剂的外部提升管反应环路相连的烃合成反应器的简单示意图。

图 2 为包含催化剂部分和两个静态混合器的外部提升管的部分侧面示意图。

图 3 (a) 和 3 (b) 分别为整料催化剂块的顶面和侧面示意图。

图 4 为本发明方法使用的降液管中过滤器装置的侧面示意图。

图 5 为中间试验管式反应器中整料加氢异构催化剂存在时十六烷转化率与温度的函数关系图。

图 6 是说明在中间试验管式反应器中整料加氢异构催化剂上十六烷加氢异构的选择性的变化曲线图。

发明详述

烃合成反应器中合成的蜡状浆液典型地包括 500° F+ 烃，大多数的初始沸点为 650-750° F+。最终沸点至少为 850° F，优选为至少 1050° F，甚至更高 (1050° F+)。该液体也包括大部分 (大于 50wt%)，典型地大于 90%，优选地大于 95%，更优选地大于 98% 的链烷烃，其中大多数是正构链烷烃，特别是在烃合成催化剂包括钴催化组分时，这就是本发明上下文中“链烷烃的”所指。准确的沸程范围、烃组成等取决于合成所用催化剂和方法变量。它含有可以忽略的硫和氮化合物量 (例如小于 1wppm)。在本发明方法中使用的具有这些性质的浆液用淤浆 Fischer-Tropsch 法制得，其中催化剂含有钴组分催化。优选地，合成反应具有至少 0.90 的 Schulz-Flory α 系数，在大多数情况下

优选为更高分子量的烃。在本发明的实施中，淤浆 Fischer-Tropsch 烃合成催化剂优选包括钴或铁催化组分。淤浆中的气泡包括合成气、蒸气以及合成反应的气体产物如 C_1 - C_4 烃，特别是甲烷、 CO_2 和水蒸气。加氢异构催化剂受水蒸气的不利影响。因此，除浓缩淤浆以外，去除气泡也利于下游的加氢异构催化剂。

加氢异构催化剂既具有加氢/脱氢功能又具有酸加氢裂化功能，以使淤浆烃液体中正构链烷烃加氢异构化。催化剂的加氢裂化功能可使一些蜡状浆液转化为低沸点物质。采用外部加氢异构反应区域，意味着加氢异构反应温度不会被限制在烃合成反应器的温度范围。因此，与烃合成反应器的温度典型为 320 - $600^\circ F$ 比较，加氢异构反应温度为 300 - $900^\circ F$ ，优选为 550 - $750^\circ F$ 。但加氢异构反应区域的压力与烃合成反应器大约相同，典型为 80 - 600 psig。氢气处理气的流速为 500 - 5000 SCF/B，优选为 2000 - 4000 SCF/B。氢气处理气指全为氢气或者优选为至少 $60\text{vol}\%$ 氢气加惰性稀释气如氩气或甲烷。在加氢异构时采用过量的氢气以确保足够的氢气分压，以及阻止任何残留在向上流动的淤浆中的 CO 对加氢异构反应和催化剂产生不利影响。加氢异构催化剂包括一种或多种负载在酸金属氧化物载体上的第 VIII 族催化金属组分，这样催化剂既有加氢功能又有酸功能以使烃加氢异构化。在相对较低的加氢异构温度，例如淤浆烃合成反应器的温度，催化金属组分典型包括第 VIII 族贵金属如 Pt 或 Pd，优选为 Pt。但是，在本发明实施使用较高温度时，催化金属组分优选包括一种或多种价格较低的第 VIII 族非贵金属如 Co、Ni 和 Fe，也典型地包括第 VIB 族金属（如 Mo 或 W）氧化物助剂。催化剂也都含有第 IB 族金属如铜作为氢解抑制剂。这里族指 Sargent-Welch Scientific Company 于 1968 年出版的 Sargent-Welch 元素周期表中的族。正如所知，催化剂的裂化和加氢活性取决于其种类组成。在优选的实施方案中催化活性金属包括钴和钼。酸性氧化物载体包括硅石、氧化铝、硅石-氧化铝、硅石-氧化铝-磷酸盐、氧化钛、氧化锆、氧化钒和其它第 II、IV、V 或 VI 族的氧化物，以及 Y 分子筛如超稳 Y 分子筛。优选的载体包括硅石、氧化铝和硅石-氧化铝，

更优选为硅石-氧化铝，其中硅石在载体体相（相对于表面硅石）中含量小于约 50wt%，优选小于 35wt%，更优选为 15-30wt%。较低的加氢异构温度要求更活泼的催化剂，因此比较高温度时要求更具酸性的载体。在这种情况下，例如传统的硅石-氧化铝载体组成没有足够的酸度时，结晶的氧化铝-硅石就为优选，例如 β 分子筛，其硅铝比为 $<50:1 \sim <20:1$ 。正如所知，如果载体是氧化铝，经常掺入少量氟或氯以增加其酸功能。但是，本发明的方法避免在催化剂中使用卤素以免可能损害烃合成催化剂。

通过在降液管式反应器的至少一个加氢异构区域中使用含贵金属的催化剂以及在降液管式反应器的另外至少一个加氢异构区域中使用含非贵金属的催化剂，能够增强加氢异构化。

如果温度高于合成反应器温度，在提升反应器中应使用本发明实施特别优选的加氢异构催化剂，它包括负载在无定形低硅氧化铝-硅石载体上的钴和钼两种催化组分，更优选地，其中先将钴组分沉积于载体上，焙烧后再加入钼组分。该催化剂含有 10-20wt% MoO_3 和 2-5wt% CoO ，无定形低硅氧化铝-硅石载体中硅石含量为载体的 20-30 wt%。该催化剂具有优良的选择性稳定性，能阻止 Fischer-Tropsch 产生的蜡状原料中典型具有的氧化引起的失活。铜组分的加入抑制氢解。该催化剂的制备有公开，例如专利 US 5,757,920 和 5,750,819，其公开内容在此引入作为参考。

整料催化剂在汽车尾气以及下列的化学反应中为人熟知，例如 Crynes 等的文章，“Monolithic Froth Reactor: Development of a novel three-Phase Catalytic System”，AIChE J, v.41, n.2, p.337-345 (Feb. 1995)。波纹型整料催化剂已被提出用于 Fischer-Tropsch 烃合成 (GB 2,322,633A)。基本上，整料催化剂包括所需形状的陶瓷或金属载体结构，催化剂附在其表面。整料可为金属泡沫或者由催化剂组分本身或催化剂载体如分子筛制得，催化金属则沉积在整料载体上。对后一种

情况，整料磨损也不影响催化剂对加氢异构反应的作用。优选的整料通道尺寸为大于 300 μm 到小于 600 μm 。很高强度的整料催化剂可用金属基底制造，然后先后附上合适的陶瓷和催化剂。催化剂原料是最终形成的催化剂，它被压碎为小颗粒，在合适的液体如水或有机液体中形成淤浆，然后将淤浆附在整料载体表面，如同修补基面涂层，最后焙烧。也可能采用浸渍或初期润湿、然后干燥和焙烧的过程，将一种或多种催化前驱体原料附在陶瓷载体上。在本发明的实施中，在垂直于流体流动方向具有最小固体横截面积的整料催化剂为优选，这样可使流体流过催化剂表面的压降最小。这种催化剂不限于含有基本纵向的平行的流体流动通道。但是由于催化剂上的压降很重要，必须予以重视。整料的实际形状和体积必须用试验确定。微小的通道开口或者几个微米量级的开口对本申请来说不够大，但一般超过 300 微米的开口可以接受。产生低压降的合适的催化剂形状包括多孔的泡沫结构，也使用在垂直于流体的流动方向具有小横截面积的构造。这些形状包括例如外围边可有可无的拉长星形、纵向通道与流体流动方向平行的波纹构造等。许多形状都是由糊状陶瓷前驱体挤出形成，干燥后烧成生坯或者最终状态，用作催化剂材料的基底。用于加氢异构区域的全部或一些整料催化剂还可成型为低压降静态混合器形式，例如稍微扭曲或螺旋状金属条形式的 Kenics 牌静态混合器。制备这种形状的整料催化剂是将陶瓷附着在扭曲金属条上，然后在陶瓷上附着或形成催化剂。其优势在于使氢气和液体混合较彻底，避免在流过加氢异构区域时气体和液体分层流动。

在本发明的实施中，提升反应器的加氢异构区域优选包括在其中彼此垂直串联排列的整料。例如，在提升反应器包括基本垂直而延伸的中空管道如管子的情况下，多个圆柱形整料在提升反应器中沿垂直轴向，垂直排列形成加氢异构区域。垂直于流体流动方向的催化剂整料的横截面积典型地与管道内部接近。优选地，在至少一些整料之间，留出垂直方向的空间，以避免气体和液体在向上流过区域时分层。更具体地说，将低压降静态混合器例如 Kenics 牌静态混合器放置在至少

一些整料排列之间的这些空间上，确保在向上流过区域时氢气处理气与浆液足够的混合或再混合。如上所述，一些或全部催化剂整料本身就可为低压降静态混合器形式，以确保混合较好和低压降。优选地，将氢气或氢气处理气通过多个沿加氢异构区域分开垂直分布的气体注入装置注入加氢异构区域。这使得向上流动的流体与氢气很好混合，减小分层现象的程度。进一步，更优选地将氢气注入加氢异构区域中一个或多个低压降静态混合器的上游空间，使注入的气体在每个气体注入点混入上流的液体中。如上所述，加氢异构化的浆液典型地被送到合成反应器下游做进一步处理，典型包括精馏和一种或多种转化操作，其中另外的加氢异构转化可有可无。下面参照附图，进一步了解本发明。

参见图 1 可见，淤浆烃合成反应器 10 包括圆柱形容器 12，其底部有合成气进料管线 14，顶部有气体产物管线 16。包括 H_2 和 CO 混合物的合成气通过管线 14 进入容器底部的增压空间 22，然后通过简单地用虚线 18 表示的气体注入装置注入三相淤浆 20，其中包括上升的合成气气泡和烃浆液中 Fischer-Tropsch 催化剂固体颗粒，烃浆液包括在反应器温度和压力下为液体的合成烃。适合的气体注入装置包括多个横向跨置并伸过不透其它气体和液体的水平盘或板的气体注入器，正如在例如专利 US 5,908,094 中公开的，其公开内容在此引入作为参考。淤浆中 H_2 和 CO 在颗粒催化剂存在下反应，主要生成链烷烃，其中大部分在反应条件下为液体，尤其在催化剂包括催化钴组分的情况下。未反应的合成气和烃合成反应的气体产物上升后，从淤浆顶部进入反应器顶部的气体收集空间 24，由此通过管线 16 排出烃合成反应器，成为尾气。用长方形 26 简单表示的浸入淤浆中的过滤装置将反应器中烃液体与催化剂颗粒分离，合成及加氢异构烃液体通过管线 28 从反应器中流出。过滤器 26 可用烧结金属、缠绕电线等制成，使淤浆中液体产物与颗粒固体分离，由管线 28 排出的浆液典型地送去进一步处理或作为倾点降低的高精制合成原油售出。图中没有标出上方的取出和更换过滤器的装置。外部提升反应器环路 30 表示为包括

垂直提升部分 32 的中空液体管道，其淤浆入口和出口管道 34 和 36 伸入合成反应器内，如所示。虽然为方便起见，仅显示一个这样的加氢异构环路，但可使用多个这样的环路。流体入口管道 34 在合成反应器内向上弯曲，延伸到淤浆底部附近，成为垂直中空管道 38，其流体入口包括顶部的淤浆气体分离装置 40。如所示，装置 40 全部浸入主淤浆体 20 中，包括一个向上开口的杯状物。为使气泡减少的浆液的液压压头最大，也因为淤浆顶部处催化剂颗粒浓度最小，所以将装置 40 放在淤浆上部。由于淤浆顶部处催化剂颗粒浓度最小，将 40 放在顶部附近可使下流的气泡减少的浆液中颗粒固体的浓度最小。为简便起见，杯状物 40 的具体说明可参见上面提及的专利 US 5,382,748 的公开内容。气泡已减少的淤浆向下通过垂直降液管的流速可为基本量，但当用于将脱气浆液送进提升反应器时，由于注入提升反应器中加氢异构区域底部的氢气处理气的提升作用，流速就提高到相对较高的水平。有时，这种降液管和氢气或氢气处理气的提升作用共同形成的较高流速既不需要也不期望。这在于实施者的选择，取决于 (i) 期望的液体流速和 (ii) 加氢异构催化剂上的压降以及提升反应器的高度。专利 US 5,382,748 公开，在用 30 英尺高淤浆烃合成反应器的实验中，采用垂直的降液管管子顶部的简易气体分离杯，在 3 英寸降液管管子中形成 12 ft/sec 的向下液体流速，60vol% 气泡中只有一半被从中除去。

通过多个气体注入管线 42，将氢气处理气向上注入提升反应器管道 32，提供加氢异构氢气。在此实施方案中，如所示，氢气或氢气处理气被注入提升反应器中每部分整料催化剂 50 的上游。在每个气体注入点下游，但在每部分整料催化剂的上游，又装有低压降静态混合装置 44，以保证上流气体与淤浆烃液体很好混合，从而减小加氢异构时出现气液分层和气体沟流现象。虽然为简单起见，只显示简易的脱气装置，但优选地，在进入 38 前，装置 40 既脱气又减少淤浆中固体含量，特别是合成反应器不是降落床形式运转的情况下。至于简易的气体优选为气体和固体去除装置，例如在上述专利 '621 和 '537 中

公开的，优选的装置例如传统过滤器、磁性或离心固体分离装置，原因在于它们不需要泵或者昂贵的设备。它们也能产生因密度差引起的液压压差，有助于淤浆从合成反应器向上循环进出加氢异构环路 30。金属杆或其他适当的连接到整料催化剂部分的装置向上延伸通过催化剂排出口 48，显示为上部延伸的 32。金属杆 46 通过法兰 52 与可移动板 50 相连，实现催化剂的移出和更换。催化剂部分与静态混合器固定在一起，作为一个可移动单元。板 50 通过螺丝与法兰 52 连接。通过装置 40，排出气泡后，浆液得到浓缩，从而使 38 中向下流动的气泡减少的浆液具有液压压头。气体减少的、优选为气体和固体减少的淤浆向下通过管道 38 以及表示为长方形 48 的热交换器，其中的间接热交换装置使其要么变热要么冷却（更典型为变热）。热交换流体典型地不是蒸汽就是水。在返回较冷的合成反应器之前，图中未显示的间接热交换装置和流体出口管道 36 一起将热的加氢异构液体冷却。每一循环的烃液体加氢异构程度随着催化剂类型、催化剂表面积大小、反应条件、氢气和烃液体流速、残留在液体中的水及 CO 含量（如果存在）、烃液体中正构链烷烃组分含量等变化。在浆液连续循环通过加氢异构环路的同时，典型地通过管线 28 间断或连续地从装置排出，主淤浆体中总异构化程度最终会达到平衡条件。加氢异构化烃液体通过管道 36 返回合成反应器 12，在本实施方案中管道横向延伸进合成反应器，其端点在一个或多个已知的、专利 ‘748 公开的简易混合降液管 52 的上方，后者顶部具有气体分离装置 54，底部附近具有简易挡板。这既提高淤浆催化剂在合成反应器里分布的均一性，又加强加氢异构淤浆与主淤浆体的混合，同时使加氢异构化液体在与主淤浆体混合前返回加氢异构区域的流动最小。可采用多个这样的混合降液管。如果需要，一部分加氢异构液体排出外部环路，而其余部分返回合成反应器。通过管线 28 从烃合成反应器排出的烃液体包括大部分沸点为 650-750° F+的正构链烷烃和异构链烷烃的混合物，尤其是合成催化剂包括钴催化组分时。图中没有画出合成反应器中用于撤热以保持反应器温度在期望的合成反应温度的热交换装置。

图 2 为提升管 32 中部分加氢异构区域的简单示意侧视图，它包含单个整料催化剂块或者包括多个整料块 50 的单个催化剂区域。低压降静态混合器 44 刚好位于每个块和/或区域上游的每个气体注入点的上游。即使氢气没有注入每个静态混合器的上游，静态混合器也能在进入上游整料前，重新使气体与液体很好混合。图 3 (a) 和 3 (b) 为适合本发明使用的整料催化剂块的顶面和侧面示意图，包括六边形紧密堆积的蜂巢 92。多个垂直的六边形通道 94 向下延伸穿过整料，每个都具有大约 1/2 英寸的相同直径。整料的四周外围 96 为棱状，以增大催化剂的外围表面积。六边形紧密堆积使面积与质量比最大。尽管如此，如上所述，可以采用其它许多形状。现在看图 4，它表示图 1 所示中空圆柱状降液管的一部分 100，上端到降液管 52 的浸在合成反应器浆液中的简易气体分离杯 54 (未显示)。其内部放置圆柱状中空过滤器装置 102，用简易金属杆 104 或其它合适装置固定其位置，以及向上移出和更换过滤器装置 (未显示) 的装置 (未显示)，类似于提升反应器中整料催化剂块的情况。102 外表面能被液体通过，但不能被淤浆固体通过。由于去除气泡而浓缩并含有颗粒固体的淤浆冲下降液管管子 100，经过 100 内壁和 102 外壁之间的空隙，通过过滤器 102，然后往下，从降液管底部出来，如图 1 降液管 52 所示。当浆液流过过滤器时，由于经过过滤器内部，一部分与颗粒固体分离，成为滤出物。浓缩淤浆向下流过过滤器外表面时的较高流速阻止了包括颗粒淤浆固体的滤饼在外表面的聚集。此时滤出物为气体和固体都减少的浆液，它继续往下，从终端在降液管 106 上的过滤器底部出来，流经 106，向上进入提升反应器 32。如果需要或者期望，在降液管管道 100 顶部也可使用固体去除装置。

已知在 Fischer-Tropsch 烃合成方法中，液体和气体烃产物通过包括 H_2 和 CO 混合物的合成气与 Fischer-Tropsch 催化剂接触而形成，其中 H_2 和 CO 在转移或非转移条件、优选为非转移条件下反应生成烃，在非转移条件下很少或不发生水气转移反应，特别在催化金属包括 Co、Ru 或其混合物的情况。合适的 Fischer-Tropsch 反应的催化剂包

括例如一种或多种第 VIII 族催化金属如 Fe、Ni、Co 和 Ru。在一个实施例中催化剂包括负载于适合无机载体材料，优选包括一种或多种耐火金属氧化物的载体材料上具有催化效果含量的 Co 及 Ru、Fe、Ni、Th、Zr、Hf、U、Mg 和 La 中一种或几种。含 Co 催化剂的优选载体包括氧化钛，特别在淤浆烃合成方法中期望得到较大分子量的主要为链烷烃的液体烃产物时。有效的催化剂及其制备方法已为人知并有说明，但并不限于发现的这些，例如专利 US 4,568,663；4,663,305；4,542,122；4,621,072 及 5,545,674。固定床、流化床和淤浆烃合成方法已为人熟知，在文献中有成文描述。在所有这些方法中，合成气都是在适合 Fischer-Tropsch 型烃合成催化剂存在时，在有效的反应条件下形成烃。在 25°C、1atm 的标准室温条件下这些烃中一些为液体，一些为固体（如蜡），一些为气体，特别在使用含催化钴组分的催化剂时。经常优选采用淤浆 Fischer-Tropsch 烃合成方法，因为它在用钴催化剂时能产生较大分子量的链烷烃。

在本发明实施采用的非转移条件下的淤浆烃合成方法中，合成气中 H₂ 和 CO 的摩尔比约为 0.5-4 的宽范围，但计量消耗摩尔比典型约为 2.1/1。包括 H₂ 和 CO 混合物的合成气被注入或者鼓泡进入合成反应器中淤浆体底部，在浆液中粒状 Fischer-Tropsch 烃合成催化剂存在时 H₂ 和 CO 进行反应，在有效反应条件下生成烃，其中一部分在反应条件下为液体，它包括烃浆液。合成的烃液体通过装置如简易过滤与催化剂颗粒分离成为滤出物，也可采用其它分离装置。一些合成烃为蒸气，从合成反应器出来成为顶部产物或者与未反应的合成气及气体反应产物一起成为尾气。典型地，一些顶部烃蒸气浓缩变为液体，与烃液体滤出物合在一起。因此滤出物的初始沸点视一些浓缩烃蒸气是否合在一起而不同。淤浆烃合成方法的条件一定程度上随催化剂和期望产物的不同而改变。在淤浆烃合成方法使用包括负载钴组分的催化剂时，生成的烃包括大部分 C₅₊链烷烃（如 C₅₊-C₂₀₀）、优选为 C₁₀₊链烷烃的典型有效条件包括如温度、压力和气体空速，各约为 320-600 ° F、80-600 psig 和 100-40,000 V/hr/V，后者表示每单位体积催化剂

上每小时通过的气相 CO 和 H₂ 混合物的标准体积 (60° F, 1atm)。

在合成反应条件下为液体并包括按本发明实施所加氢异构的烃液体的烃典型地要进行精馏，形成的馏分中一种或多种要进行一种或多种另外的转化操作。转化是指一种或多种操作，其中至少一部分烃的分子结构发生改变，包括非催化过程（例如蒸气裂解）和馏分与适合催化剂接触的催化过程，氢气或其它共反应物可有可无。如果氢气是反应物，这种处理过程典型地称为加氢转化，包括例如进一步加氢异构、加氢裂化、加氢精制和被称为加氢处理的更强烈的加氢精制。举例说明但并不限于这些例子，改质产生的适合的产物包括一种或多种合成原油、液体燃料、烯烃、溶剂、润滑油、工业用油或药用油、石蜡烃、氮气和含氧化合物等。液体燃料包括一种或多种马达汽油、柴油、喷气发动机燃料和煤油。润滑油又包括例如汽车、飞机、涡轮和金属加工用油。工业用油包括钻井流体、农业用油、热交换流体等。

下面参照实施例进一步理解本发明。

实施例

实施例 1

四种双功能整料加氢异构催化剂都以商业上圆柱形多孔 α 氧化铝泡沫作为整料载体，每种都由酸裂解组分和加氢/脱氢金属组分组成。每个氧化铝泡沫圆柱的直径为 0.5 英寸，长为 1 英寸。使用两种不同孔单元，一种为每英寸有 20 孔 (ppi)，另一种为 65ppi。平均孔尺寸大约 1000 μ m 和 300 μ m。使用两种不同的分子筛作为酸组分以制备两种不同的加氢异构催化剂。它们是 LZY-82 及 β 分子筛。每种分子筛都先采用初始润湿技术浸渍 0.5wt%Pt，干燥后 400°C 焙烧 4 小时。将分子筛料在水/醋酸 (5%) 中打成淤浆，然后采用多次浸渍焙烧 (600°C, 2h) 法将它如涂层状附着在 α 氧化铝泡沫上。四种最终的整料催化剂列于表 1。

表 1

催化剂描述	整料体积 in. ³	平均负载量 g/in. ³
Pt/beta (20ppi)	0.196	1.82
Pt/beta (65ppi)	0.196	1.78
Pt/LZY-82 (20ppi)	0.196	1.35
Pt/LZY-82 (65ppi)	0.196	1.67

实施例 2

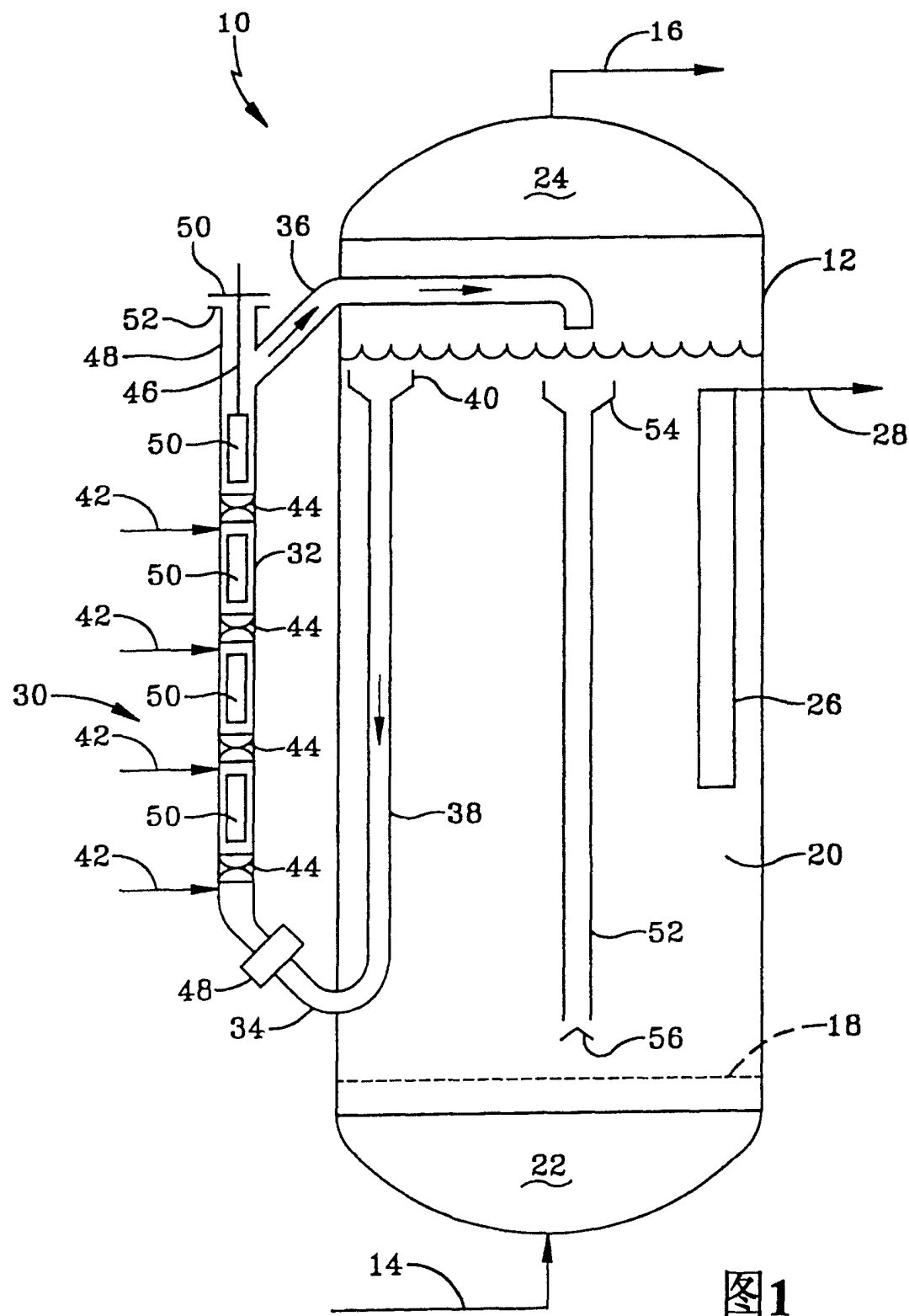
以十六烷 ($n\text{-C}_{16}\text{H}_{38}$) 代表 Fischer-Tropsch 合成的烃液体原料, 评价这四种催化剂的重质石蜡链烷烃加氢转化效果。加氢转化试验在小型上流式中间试验装置上进行, 氢气压力及额定处理速率分别为 750 psig 和 2500 SCF/B, 重时空速 (WHSV) 为 2.3-3.1。转化程度随温度在 400-550° F 之间调节而改变。每个反应器装有 5 个圆柱形催化整料系列, 在反应区域前后 α 氧化铝泡沫的 ppi 率相同。每个试验的反应器条件列于表 2。

表 2

原料	十六烷	十六烷	十六烷	十六烷
催化剂	0.5wt%	0.5wt%	0.5wt%	0.5wt%
描述	Pt/beta (20ppi)	Pt/beta (65ppi)	Pt/LZY (20ppi)	Pt/LZY (20ppi)
条件				
WHSV,	2.3	2.4	3.1	2.5
g/hr/g	400-500			
温度, ° F	2500			
H ₂ 流速,	4.1			
SCF				
原料, grs/hr				

试验结果示于图 5 和 6 中。图 5 为 Pt/beta 催化剂上十六烷转化率与温度的函数关系图。图 6 为 Pt/beta 催化剂上十六烷转化为 C₁₆ 异构烷的选择性与反应器温度的函数关系图，其中 C₁₆ 异构烷用气相色谱测得。催化剂 Pt/LZY-82 的结果未显示，因为它即使在 550° F 的较高温度下也基本无活性。图 5 显示的 Pt/beta 催化剂的结果清楚地证明了十六烷转化为异构链烷烃的转化率。虽然催化剂的裂解活性比期望的大，但结果仍然证明了整料加氢异构催化剂上正构链烷烃加氢异构化为异构链烷烃的效果。

应当理解，在上述本发明的范畴和精神内，按本发明实施的其它各种实施例及变化对本领域的普通技术人员来说都是显而易见的，都很容易做到。因此，所附权利要求的范畴并不意欲限制在上述精确的描述中，却应当解释为包含本发明中可取得专利的创新点的全部特征，包括被本发明所属领域的普通技术人员看作等同情况的所有特征和实施例。



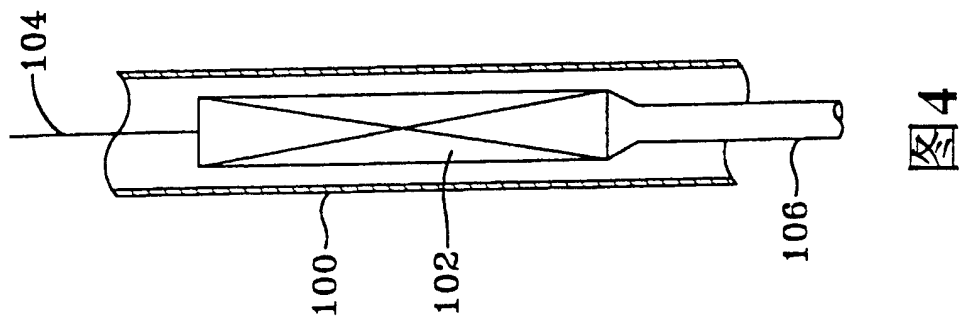


图4

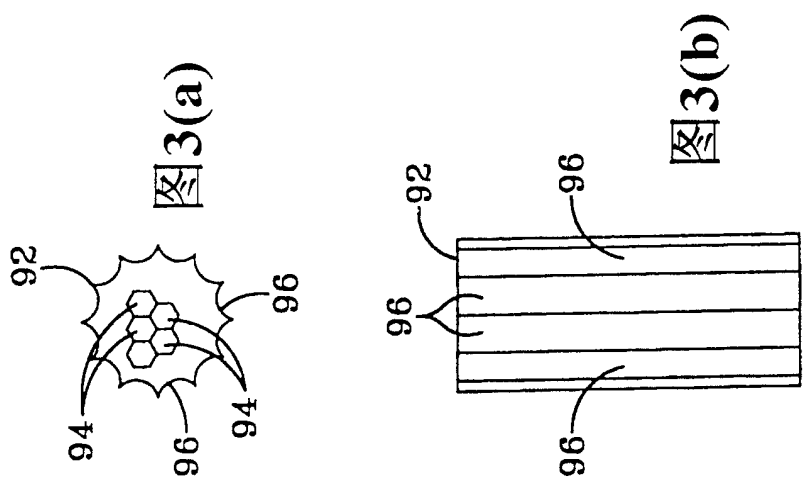


图3(a)

图3(b)

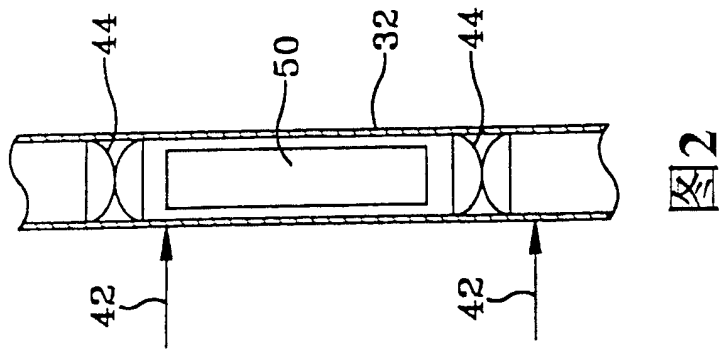


图2

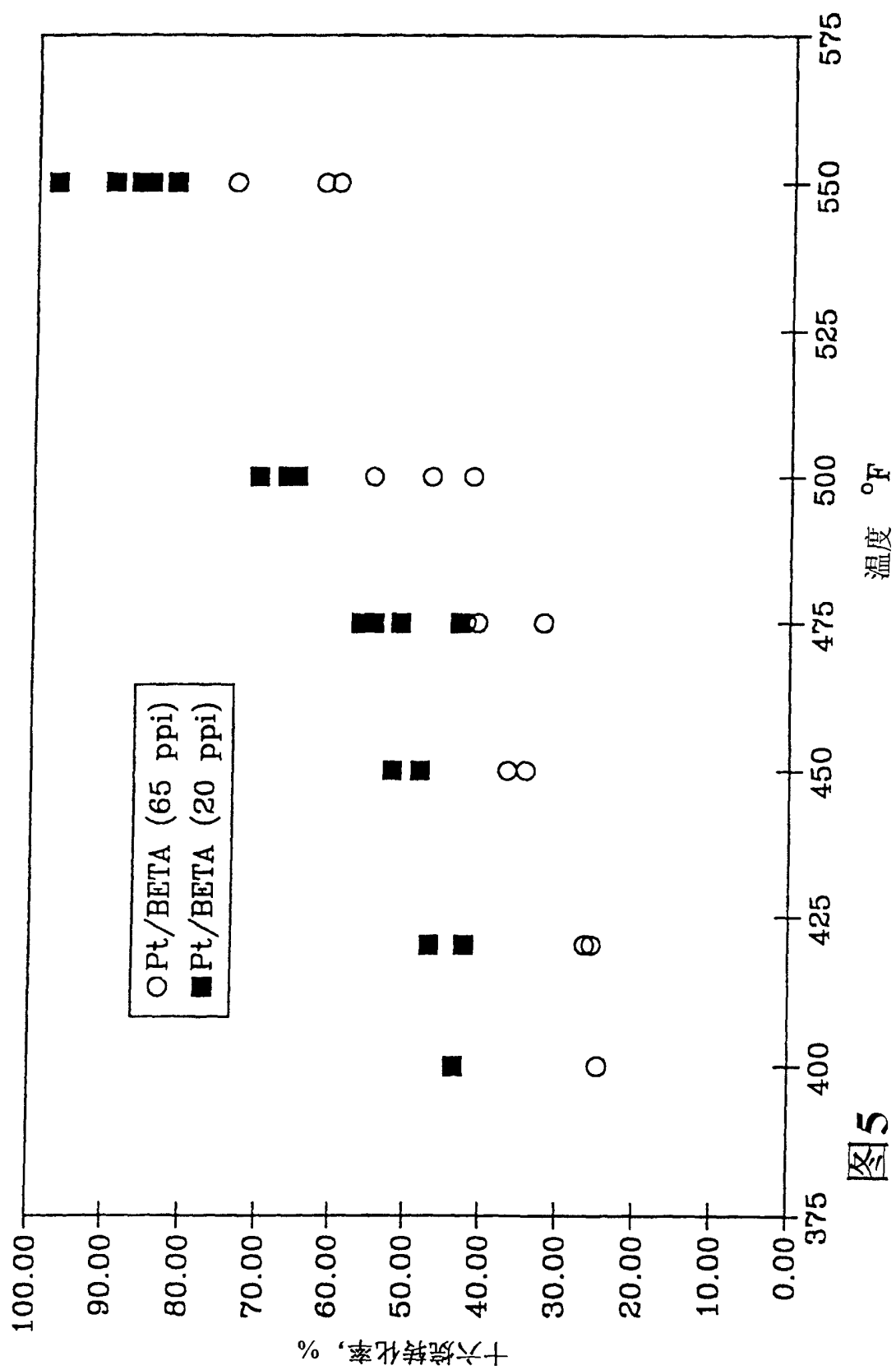


图5

