

申請日期	87 年 7 月 21 日
案 號	87111887
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書		
一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(4) 藤原 薰 (5) 大橋 満広
	國 籍	(4) 日本 (5) 日本 (4) 日本國岡山縣倉敷市潮通二丁目一番地 株式会社ジャパンエナジー水島製油所内
	住、居所	(5) 日本國岡山縣倉敷市潮通二丁目一番地 株式会社ジャパンエナジー水島製油所内
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

日本

國（地區）

申請專利，申請日期：

1997 年 7 月 22 日

案號：

9-195719

☐有

☐無主張優先權

☒有主張優先權

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明係有關由各種工業上之流體去除氯化物之技術，特別是有關由接觸改質石油，接觸改質瓦斯等碳化氫流可有效去除氯化物之吸收劑。

先行技術中，含於石油系碳化氫之氯化物係原於原油由來者與觸媒反應後之物。又，其形態係存在於無機氯化物與有機氯化物者。原於原油之無機氯化物，有機氯化物係含於直餾石蠟油，於後段流出。此氯化物有造成下流裝置腐蝕等問題。

另，由重質石蠟油製造石油基材之接觸改質觸媒係利用有機氯化物等附與活性。因此，使用此觸媒時，於反應工程中有機氯化物分解後所產生之氯化物脫落後，與生成物同時排出反應器外。特別是，氯化物等再生劣化之觸媒時，濃度極高之氯化氫及有機氯化物於反應器外被排出。又，反應工程與再生工程分離之利動床式接觸改質過程中藉由氧氯化作用被再生之觸媒於反應工程中因具有氯，因此，一樣於反應器內產生氯化氫及有機氯化物後，伴隨生成物排出反應器外。

此氯化物中，氯化氫一般利用鹼系吸收劑或鹼性洗淨液去除者。做為固體吸收劑之例者如載於特公昭 5 2 - 3 5 0 3 6 號公報之以氧化鋅與氧化鈣做為吸收成份，其中以添加黏土礦物做為不活性結合劑之吸收劑者。另外如特表平 7 - 5 0 6 0 4 8 號公報中公開有利用擔載鹼金屬之活性氧化鋁吸收碳化氫中之氯化物之方法者。為防止裝置之腐蝕，於觸媒層後設置吸收劑層之例者如特開平 7 -

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

後

五、發明說明(2)

88315號被公開之。此例之吸收劑係以氧化鈣，氧化鈉等氧化物做為不易脫落吸著之氯化氫者擔載於沸石等之耐火性氧化物之使用者。

此吸著劑其充填後無機氯化物之吸收雖然良好，於工業規模使用中，卻多有吸著容量不足之處。特別是以活性氧化鋁等做為主成份之吸著劑其初期填充時吸著速度極快，惟吸著容量卻少。另外，操作條件改變時，使吸著之氯化氫等之無機氯化物脫落有問題。更且，業界有所不知者，即有機氯化物由初期極易漏出，且其濃度比石油原料之濃度更高。此係藉由物理吸著吸著氯化物時，多成份吸著其吸著力弱之有機氯化物被吸著力強之鹽酸趕走所致。以擔載鹼金屬活性氧化鋁等做為主成之吸著劑進行處理之方法雖可改善吸著容量卻無法解決吸著氯化物脫離之問題。

另外，使用特公昭52-35036號公報所載之氧化鋅氧化鈣之吸收劑其吸收速度比活性氧化鋁稍差，而理論上其吸收容量較大，且藉由化學結合使維持所吸收之氯化氫等不易脫落之較佳吸收劑者。惟，實際上使用時，理論吸收量僅為數%之吸著度，甚至與理論相反。此乃，處理流體中之氯化物相互繫應後生成氯化鈣等藉由含於碳化氫等之微量水份潮解後明顯促進吸收劑強度之劣化，使用中吸收劑呈粉化或軟化，吸收劑層本身之固結，後續阻塞濾網，觸媒層等造成加大壓力損失。特別於常溫附近使用後，且共存水份較多之使用條件時，其吸收劑之粉化或軟化更是劇增。

五、發明說明(3)

本發明以解決以上問題，而提供一種不因以上述氧化鋅做為主成份，藉由石油原料中之水份，潮解後明顯強度劣化，粉化或軟化後吸收劑層本身之固結造成阻塞濾網，觸媒層等之理想吸收劑者。此問題解決後，使石油原料中之氯化物可長期吸收，同時無氯化物脫離，可大幅減低因氯化物之腐蝕等困擾。

本發明者為解決上述問題將氧化鋅系吸收劑之組成改變進行各種試驗精密研討之。其結果發現先行技術中為有效吸收氯化物之必須鹼性成份或氧化鋅並無效果。更進一步研討結果發現，改以配合多孔質耐火性無機物代表氧化鈣其（單位重量份）氯化物吸收劑性能並無低減，且不會因石油原料中之水份造成吸收劑之崩散，強度降低等問題，進而完成本發明。

亦即，10重量份之氧化鋅時，配合不活性結合材為2～15重量份，多孔質耐火性無機載體為5～25重量份之吸收劑使用後則可解決上述問題。此吸收劑因含多孔質耐火性無機物，因此具大的細孔，藉其水銀壓入法細孔容積為 $0.35 \sim 0.65 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 。

本發明之固體氯化物吸收劑係適用於以活性化處理氯化物等觸媒處理石油餾份之過程所產生之氯化氫等氯化物之去除，原於原油之氯化物之去除。使用上述之活化處理之觸媒之工程係於石蠟油餾份之接觸改質，移動床式接觸改質過程中含氧氯化作用等之觸媒再生工程，觸媒之乾燥，氫還元等之前處理工程，芳香族化等之反應工程等等。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明（4）

做為石油餾份者如：重質石蠟油，輕質石蠟油等等。又，藉由氯化物處理之活化觸媒者如：接觸改質上述重質石蠟油後為製造石油基材之觸媒，由輕質石蠟油為製造苯之觸媒，由重質石蠟油為製造 B T X 之觸媒等等。此觸媒之具體例如：於一般接觸改質觸媒，各種沸石擔載周期表第 8 ~ 10 族之貴金屬之觸媒者。

本發明吸收劑係由氧化鋅，不活性結合材與結構中具有多數細孔之多孔質耐火性無機物所組成者。多孔質耐火性無機物其結構中只要具有多數之大細孔者即可，例如：矽藻土，多孔質二氧化矽，多孔質氧化鋁，陶瓷粒子等例。此添加物之配合量以吸收劑中之鋅化合物做為氧化物者，當 10 重量份時為 5 ~ 25 重量份，較理想者為 10 ~ 17 重量份者。若多孔質耐火性無機物大於 25 重量份則吸收氯化物成份之氧化鋅含量將減低，結果因氯化物之吸收量降低而不理想。反之，小於 5 重量份則吸收劑內部之氧化鋅將失去使用價值，同樣造成氯化物吸收容量低減不理想。

氧化鋅並無特別限定，由氯化物之吸收性能面觀之，其比表面積為 $20 \sim 100 \text{ m}^2 / \text{g}$ ，較佳者為 $30 \sim 80 \text{ m}^2 / \text{g}$ ，更理想者為 $40 \sim 70 \text{ m}^2 / \text{g}$ 者為較適使用者。此氧化鋅係於 $350 \sim 400^\circ \text{C}$ 下。

氫氧化鋅，碳酸鋅，鹽基性碳酸鋅等之後取得者。此氫氧化鋅，碳酸鋅，鹽基性碳酸鋅等以由水溶液結晶化者為宜，例如：由碳酸銨鋅水溶液沈澱後之碳酸鋅，均一沈

五、發明說明 (5)

澱法所取得之氫氧化鋅等為較佳使用者。

於以上吸收劑主成份中配合不活性結合劑。結合劑係一般市販之黏土，矽膠，水玻璃，鋁膠，氫氧化鋁，勃姆石型含水氧化鋁等均可使用。黏土一般只要具可塑性者均使用。如：陶土，蛙目黏土，不節黏土，膨土等等。其中又以輕易得手之陶土，膨潤土，為較佳使用者。此可以乾燥粉末狀者使用之，而以濕式混合，混煉時含水黏土狀者亦可使用之。

不活性結合材之配合量以吸收劑中之鋅化合物做為氧化為 10 重量份時，為 2 ~ 15 重量份，較佳者為 5 ~ 10 重量份者。若不活性結合材大於 15 重量份時，則吸收氯化物之成份氧化鋅之含量將降低，結果氯化物之吸收量降低極不理想。又，不活性結合材之存在係為維持吸收劑強度所必要者。因此，若量小於 2 重量份時，強度將低減而不理想。

氧化鋅，不活性結合及多孔質耐火性無機物藉由一般公知之方法混合形成後可做為本發明之吸收劑。其形狀及尺寸因其使用形態而異，通常直為 1 ~ 6 mm，長為 3 ~ 20 mm 之圓柱狀顆粒為較適者，各種不同形狀，尺寸之顆粒，錠劑形狀，顆粒狀及破碎粒，且藉由噴霧乾燥之微粒子等均無特別限定。

一般有擠壓後製造圓柱狀顆粒之方法，將所定量之氧化鋅粉末與矽藻土粉末等之多孔質耐火性無機物及黏土等不活性結合劑粉末於捏合器或 Mahler 等混煉裝置下充份乾

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(6)

式混合後，當 1 重量份之混合粉末時，以 0.2 ~ 0.5 重量份，較佳者為 0.3 ~ 0.4 重量份加水混煉之，加水時為防止產生混煉物之不均質以分數次投入者宜。所取得混煉物於擠壓成形機或造粒器下，以一定形狀之模成形圓柱狀顆粒。此於 200 ~ 500℃，較佳者 250 ~ 400℃ 之溫度下乾燥後，必要時粉碎所需之長度。取得乾燥物過篩後，用於吸收處理。

本發明吸收劑亦可省去乾式混合工程直接以濕式混煉製造之。此時，分散不易之黏土等，務必於混煉前充份分散狀態下添加之。因此，預先以多量水充份分散者為較有效之方法者。若分散不完全則無法取得均勻混合物，壓碎強度將低減。

藉此取得吸收劑之水銀壓入法之細孔容積為 0.35 ~ 0.65 cm^3/g 之範圍。由氯化物吸收性之面觀之，較適當之細孔容積以 0.4 ~ 0.6 cm^3/g 為宜，更理想者為 0.42 ~ 0.60 cm^3/g 者。當小於 0.35 cm^3/g 則氧化鋅之利用效率降低，造成吸收劑之粉化或軟化。反之，大於 0.65 cm^3/g 則吸收劑之填充密度明顯降低，壽命變短。

本發明吸收劑於較高溫度下可吸收氯化物，於氣體狀之氯化氫等氯化物於室溫附近亦可使用之。因此，室溫 ~ 400℃ 之廣範圍下均可使用，一般以 10 ~ 140℃，特別是 10 ~ 130℃ 為最適使用者。對於含於液體狀之烴基之氯化物者以 50 ~ 400℃，較佳者為 70 ~

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(7)

250℃，特別理想者為100～200℃之範圍者最為有效。本發明吸收劑由於氯化氫等之氯化物經化學性吸收後，以安定之化合物固定之，因此不易引起吸收氯化物之脫離。

〔實施例〕

(氣體狀鹼基之吸收性能試驗)

將成形於3/16inch之顆粒狀吸收劑填入1m³之吸收塔中。此於GHSV:2300h⁻¹，溫度：30℃，壓力：3.4×10⁶pa，進行連續性試驗。測定每5日進行1次，測定項目為吸收塔入口之壓力與相繼於吸收塔出口之濾網之出口之壓力差壓以及無機及有機氯化物吸收率。

無機氯化物之吸收率，使吸收前後之氣體於鹼性溶液（碳酸鈉，碳酸氫鈉水溶液）被吸收，於離子色譜儀測定氯化物離子濃度，由吸收前後之氯化物離子濃度之差算出去除率。

有機氯化物之吸收率係於有機溶媒中吸收吸收前後之氣體，藉由燃燒法測定氯化物濃度，同法算出去除率。

試驗氣體係重質石蠟油之接觸改質氣體者，試驗期中之平均無機氯化物濃度為氯化物6ppm，平均有機氯化物濃度為氯1ppm，水份濃度為100ppm。

(細孔容積之測定)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(8)

細孔容積之測定係以島津製作所製之 Autoboa III 9420 進行之。細孔半徑之可測定範圍依其測定條件有所差異，大約為 25 ~ 70000 Å。

(實施例 1)

將 6.7 kg 之黏土粉，10 kg 之氧化鋅粉末及 16.7 kg 之矽藻土粉末於捏合器中進行 10 分鐘乾式混合。乾式混合後繼續於捏合器中以 10 分鐘漸次加入 10 kg 之水混合之，之後混煉 10 分鐘。所取得之混煉物以 3 / 16 inch 之顆粒狀擠壓成形之，於 270 °C 下乾燥 1 小時。乾燥後進行含於氣體狀烴基（重質石蠟油之接觸改質氣體）之氯化物吸收試驗。其結果示於表 1。

(實施例 2)

除改以 5 kg 之黏土粉末，10 kg 之氧化鋅粉末及 10 kg 之矽藻土粉末之外，與實施例 1 同法進行試驗。結果示於表 1。

(比較例 1)

除改以 4 kg 之黏土粉末，10 kg 之氧化鋅粉末及 8 kg 氫氧化鈣做為氧化鈣之添加外，與實施例 1 同法製成顆粒，進行氯化物之吸收試驗。結果示於表 1。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (9)

〔表1〕

	矽藻土 (重量份)	黏土 (重量份)	其他 (重量份)	細孔容積 (cm ³ /g)	差壓超出 1.0 x 10 ⁴ Pa 為止 之期間(日)	氯化物除去率小 於 90%為止之期 間(日)
實施例 1	16.7	6.7		0.47	140 以上 1	140
實施例 2	10.0	5.0		0.42	140 以上 1	140
比較例 1		4.0	8.0(CaO)	0.31	50	(180)

· 氧化鋅為 10 重量份

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(10)

本發明吸收劑其氯化物除去率小於90%為止之期間未出現差壓之增加。此乃顯示吸收劑之崩散性極小。反之，比較例所顯示之先行技術之吸收劑其填充密度890 kg/m³與實施例1吸收劑之填充密度720 kg/m³，或實施例2之吸收劑填充密度730 kg/m³相比較後，其單位體積之鋅含量柱高，小於90%氯化物去除率為止之（單位體積之）期間極長，吸收劑中之氧化鋅重量吸收能力下降5~40%左右。且，出現差壓之上昇而有由開始吸收初期階段至吸收劑之崩散，粉化後之吸收劑往後段漏出之慮。

本發明固體狀氯化物吸收劑係適用於以藉由氯化物活化處理之觸媒處理石油餾分之過程所產生氯化物去除，原於原油之氯化物之去除之用者。本發明吸收劑不但強度高且不會因石油原料中之水而降低強度，亦不易引起粉化。因此，不僅接近吸收劑吸著容量之理論值可長期使用外，更不易引起吸收氯化物之脫落，極具產業上之可利用價值者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱：

固體狀之氯化物吸收劑

藉由有機氯化物等活化後由利用觸媒處理重質石蠟油等過程流出之氯化氫等之無機氯化物，或原於原油之無機氯化物，可有被吸收，且氯化物之吸收後不會引起粉化，軟之吸收劑。

使用由氧化鋅，多孔質耐火性無機物及不活性結合劑所組成之氯化物吸收劑後，其氯化物吸收後不致產生粉化，軟化，不僅可長期使用，所吸收之氯化物亦不易脫落。無選擇圖。

英文發明摘要(發明之名稱：

Solid Chloride Absorbent

The present invention provides an absorbent which can effectively absorb chlorides such as inorganic chlorides derived from crude oil, or hydrogen chloride generated in a heavy naptha fraction treating process using a catalyst activated by organic chlorides. The absorbent after having absorbed chlorides does not become powdered or softened.

The chloride absorbent of the present invention is composed of zinc oxide, a porous refractory inorganic carrier and an inert binder. The absorbent after having absorbed chlorides does not become powdered or softened, and the absorbent can absorb chlorides over a long time and never releases them.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

1 . 一種固體狀之氯化物吸收劑，其特徵係氧化鋅
10 重量份時配合不活性結合材 2 ~ 15 重量份，多孔質
耐火性無機載體 5 ~ 25 重量份者。

2 . 如申請專利範圍第 1 項之固體狀之氯化物吸收劑
，其中藉由上述固體狀氯化物吸收劑之水銀壓入法之細孔
容積為 $0.35 \sim 0.65 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

公告本

I226844

88 10 7

申請日期	87 年 7 月 21 日
案 號	87111887
類 別	B01D 53/02 B01J 20/02

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書 (修正頁)

一、發明 名稱	中 文	固體狀之氯化物吸收劑
	英 文	Solid chloride absorbent
二、發明 人	姓 名	(1) 高瀬經義 (2) 林信義 (3) 塩谷靖
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本
	住、居所	(1) 日本國東京都港區赤坂一丁目九番一三號 東洋シーシーアイ株式会社内 (2) 日本國東京都港區赤坂一丁目九番一三號 東洋シーシーアイ株式会社内 (3) 日本國東京都港區赤坂一丁目九番一三號 東洋シーシーアイ株式会社内
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 東洋思喜愛股份有限公司 東洋シーシーアイ株式会社 (2) 日本能源股份有限公司 株式会社ジャパンエナジー
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國東京都港區赤坂一丁目九番一三號 (2) 日本國東京都港區虎ノ門二丁目一〇番一號
	代 表 人 姓 名	(1) 木村哲夫 (2) 野見山昭彦

裝

訂

線