

[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 02821689. X

[45] 授权公告日 2007 年 3 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1304533C

[22] 申请日 2002.9.27 [21] 申请号 02821689. X

[30] 优先权

[32] 2001.11. 6 [33] US [31] 09/992,372

[86] 国际申请 PCT/US2002/030739 2002. 9. 27

[87] 国际公布 WO2003/040068 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 罗伯特·杰伊·威滕布林克

查尔斯·约翰·马尔特

珍妮特·雷内·克拉克

珍妮弗·谢弗·菲利

[56] 参考文献

CN1243113A 2000. 2. 2

US5659108A 1997. 8. 19

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

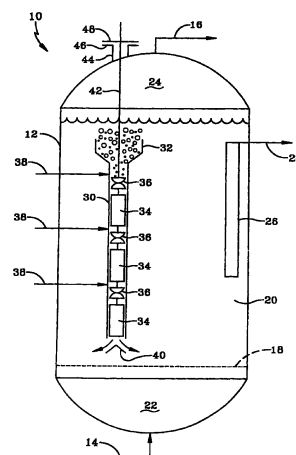
权利要求书 4 页 说明书 14 页 附图 3 页

[54] 发明名称

淤浆 Fischer – Tropsch 反应器中合成烃液体的
原位加氢异构

[57] 摘要

一种淤浆 Fischer – Tropsch 烃合成方法，用于在烃合成反应器中从合成气合成液态烃，同时在浸入合成反应器中淤浆体的一个或多个降液管式反应器中加氢异构化包含浆液的合成烃液体。一种整料催化剂优选用于加氢异构化，至少部分由于从淤浆中除去通入降液管的气泡产生的密度差驱动液压，使淤浆从周围淤浆体向下循环通过降液管式反应器。优选地，在淤浆接触催化剂前也需除去催化剂颗粒。加氢异构化与合成反应器生产烃同时进行，但并不干扰烃合成反应。



1. 一种加氢异构化淤浆烃合成反应器中产生的淤浆烃液体的方法，同时所述液体在反应器中由合成气生成，其中在所述合成反应器中的所述淤浆包括所述液体中的气泡和催化剂颗粒，所述的方法包括：

(a) 将一部分所述的淤浆与去除气泡的装置接触，以产生气泡减少的淤浆，其密度大于所述合成反应器中所述淤浆的密度；

(b) 将氢处理气和所述浓缩的气泡减少的淤浆进入并向下通过一个或多个降液管式反应器的加氢异构区域，所述的降液管式反应器浸在所述的合成反应器的淤浆中，与所述的淤浆流体连通并被所述的淤浆包围，其中每个所述的降液管式反应器其中包含加氢异构催化剂，形成加氢异构区域；

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

(d) 将全部或一部分所述加氢异构烃液体返回所述的周围淤浆中，因此形成所述浆液的一部分。

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的加氢异构催化剂。

4. 按权利要求 1 所述方法，其中所述气泡减少的淤浆向下通过所述降液管式反应器，并返回所述合成反应器中所述周围淤浆的循环，至少部分是由于所述淤浆的密度差引起的密度驱动液压产生的。

5. 按权利要求 4 所述方法，其中所述的淤浆烃液体作为所述合

成反应器的液体产物，间断或连续地被抽出，同时其产生所述的烃浆液。

6. 按权利要求 5 所述方法，其中在所述淤浆向下通入所述加氢异构区域前，除了除去气泡外，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浆液通入至少一种改质操作，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，其中所述气泡除去装置浸在所述合成反应器的所述淤浆中。

12. 按权利要求 11 所述方法，其中至少一部分所述的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射装置进入所述的区域中，所述气体注射装置沿所述区域垂直间隔地分布，每一个位于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所述空间中。

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所述加氢异构区域。

16. 按权利要求 15 所述方法，其中通过浸入所述合成反应器所述淤浆的气泡及固体去除装置，除去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所述浆液中除去。

18. 按权利要求 16 所述方法，其中除去所述气泡的装置位于靠近所述降液管式反应器的淤浆入口处。

19. 一种淤浆烃合成的方法，其包括在所述合成反应器内的一个或多个降液管式反应器中，加氢异构淤浆烃合成反应器中产生的烃液体，同时合成反应器由合成气生成所述液体，其中所述合成反应器中的所述淤浆包括所述液体中的气泡和催化剂颗粒，所述方法包括：

(a) 将包括 H_2 和 CO 混合物的合成气通入淤浆 Fischer-Tropsch 烃合成反应器中的淤浆体中，其中所述淤浆体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 H_2 和 CO 在有效反应条件下反应生成烃，一部分在所述反应条件下为液体，而且包括所述浆液；

(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，其浓缩后的密度大于包括所述淤浆体的所述淤浆的密度；

(d) 将氢处理气和所述浓缩的淤浆进入并向下通入所述一个或多个降液管式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发生反应，形成倾点降低的加氢异构的烃液体，其中所述的

一个或多个降液管式反应器浸在所述的淤浆体中，其中至少部分由于所述淤浆密度差造成的密度驱动液压作用，使所述浓缩的淤浆向下通过所述的一个或多个降液管式反应器，及

(e) 将至少一部分所述的加氢异构的烃液体返回所述周围淤浆体中与其混合。

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，被间断或连续地抽出，同时其产生所述烃浆液，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，所述的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，其中所述气泡减少的装置至少部分浸入所述淤浆体中。

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进入所述区域中，所述气体注入装置沿所述区域垂直间隔分布，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，也要将固体颗粒除去，其中从所述淤浆中去除气泡及颗粒固体由至少部分浸在所述淤浆体中的气泡及固体去除装置完成。

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。

淤浆 Fischer-Tropsch 反应器中合成烃液体的原位加氢异构

公开背景

发明领域

本发明涉及在合成反应器中进行烃加氢异构的淤浆烃合成方法。更具体地说，本发明涉及淤浆 Fischer-Tropsch 烃合成方法，其中合成的烃浆液向下循环通过合成淤浆里的降液管式反应器，在整料加氢异构催化剂存在时液体与氢气在其中反应，从而在合成反应器中被加氢异构。

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 混合物的合成气通入烃合成反应器的热反应淤浆中，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抽出，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。如果在合成反应器内，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而不需要单独的加氢异构装置，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，其中合成的烃浆液通过在合成淤浆中一个或多个降液管式反应器中向下循环，在合成反应器中被加氢异构，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，液体再返回合成反

反应器的淤浆体中。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。降液管式反应器指其内部包含加氢异构催化剂的降液管，淤浆从淤浆体向下通过降液管式反应器的循环全部或大部分地是由于密度差液压形成，其中向下流过降液管式反应器的淤浆密度大于合成反应器中四周淤浆的密度。通过除去至少一部分淤浆中气泡，使淤浆在进入降液管式反应器之前被浓缩。一个或多个降液管式反应器都包括简易的基本垂直的中空流体管道或管子，其顶底两端有开口，被浸在合成反应器的淤浆体中。除了没有加氢异构催化剂和注入氢气处理气的装置外，专利 US 5,382,748 公开一种顶部有淤浆气泡除去装置的简易型降液管，其公开内容在此引入作为参考，这是改进后可用作本发明方法中降液管式反应器的一个例子。

本方法包括将合成反应器淤浆体中热淤浆与除去装置接触，去除浆液中气泡，优选地去除气泡和至少部分颗粒固体，使之浓缩，然后和氢气处理气一起进入一个或多个降液管式反应器内部，再返回四周淤浆中。加氢异构催化剂放在降液管式反应器内部，它包括加氢异构区域，氢气与淤浆烃液体在其中反应，使至少一部分加氢异构化，生成倾点降低的加氢异构液体。然后，倾点降低的加氢异构烃液体从降液管中抽出，回到合成反应器的四周淤浆中。这使得加氢异构浆液 (i) 在合成反应器内进行和 (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，从中移出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周围的淤浆体与之混合，但在一些实施方案中，部分加氢异构液体通过降液管式反应器，从合成反应器出来，进入下游操作。

除去气泡及优选为淤浆气泡和颗粒固体的装置也位于合成反应器的淤浆体中，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下进入加氢异构区域前从至少一部分催化剂和其它颗粒中分离出浆液，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。除所述专利 ‘748 以外，简易除去气泡的装置在专利 US 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。虽然除去气泡和固体的装置可为可不为降液管式反应器的一部分，但在这四篇专利中，除去气泡和固体的装置都浸入淤浆体中，都包括降液管顶部的淤浆入口。如上所述，淤浆中气泡去除后得到浓缩，如果再适当地促使其向下通过降液管式反应器（例如，在外部加氢异构区域之上使淤浆充分浓缩），则形成密度差驱动液压压头，使淤浆从合成反应器淤浆体中向下循环，通过内部降液管式反应器，再返回四周淤浆体。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有不利影响。整料加氢异构催化剂具有基本垂直的流体流动通道和与流体流动方向垂直的最小横截面积，使流体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，可减少整料催化剂的洗擦，及减少加氢异构反应区域的堵塞。

本发明包括淤浆 Fischer-Tropsch 烃合成方法，其中合成的烃浆液在烃合成期间，通过从合成反应器的淤浆体向下循环经过降液管式反应器的加氢异构区域，在合成反应器中被加氢异构化，降液管式反应器浸入淤浆体中，在加氢异构催化剂存在下，淤浆烃液体与氢气在其中反应。淤浆在降液管式反应器和淤浆体之间的循环通过除去淤浆中气泡使其浓缩来实现。至少一部分浆液被加氢异构，使其倾点降低。加氢异构淤浆离开降液管式反应器，其全部或大部分再返回周围的淤浆体与之混合。优选地，加氢异构催化剂包括整料催化剂，在接触加

氢异构催化剂前，将固体和气泡二者中至少一部分从淤浆中除去。更具体地说，本发明包括一种烃合成方法，它包括加氢异构合成反应产生的烃液体，而烃液体从合成气产生，该方法的步骤包括：

(a) 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淤浆体，其中淤浆包括气泡和淤浆烃液体中的烃合成粒状催化剂；

(b) 在催化剂存在下，在有效的反应条件下， H_2 和 CO 反应生成烃，其中一部分在反应条件下为液体，包括淤浆烃液体；

(c) 将淤浆体中一部分淤浆与去除气泡的装置接触，形成气泡减少的浓缩淤浆，其密度大于合成反应器中包括淤浆体的淤浆密度；

(d) 将氢气处理气和浓缩淤浆通入浸在合成反应器的淤浆体中的一个或多个降液管式反应器的加氢异构区域，氢气和烃浆液在优选为整料加氢异构催化剂存在时反应，形成倾点降低的烃液体，及

(e) 将全部或一部分倾点降低的液体返回周围的淤浆体。

尽管液体在合成反应器中合成和加氢异构化后，其中一部分连续或间断地抽出，送至下游操作。但在淤浆向下进入加氢异构区域之前，优选从中除去至少一部分，更优选为尽可能多的颗粒固体。

附图简述

图 1 为根据本发明中一个实施方案，包含加氢异构区域的烃合成反应器的简单示意图。

图 2 为中间试验管式反应器中，在整料加氢异构催化剂存在下十六烷转化率与温度的函数关系图。

图 3 是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。

发明详述

烃合成反应器中合成的蜡状浆液典型地包括 $500^{\circ}F$ +烃，大多数的初始沸点为 $650-750^{\circ}F$ 。最终沸点至少为 $850^{\circ}F$ ，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 1 wppm)。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, 其中催化剂含有钴催化组分。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。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。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 C1-C4 烃, 特别是甲烷、CO₂ 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。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, 期望大流速以抵消注入降液管式反应器加氢异构区域的氢气处理气的提升作用。高的液体流速可阻止氢气处理气将下流的淤浆向上带出降液管式反应器, 同时阻止气体上升而在加氢异构化发生前离开加氢异构区域。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。

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。由于加氢异构区域在烃合成反应器中, 因此加氢异构化的温度和压力与烃合成反应器基本相同, 除非要用装置加热或冷却通过降液管式反应器的气体减少的淤浆。因此, 虽然加氢异构化在 300-900° F、优选为 550-750° F 的反应温度下广义上讲可实现, 但淤浆烃合成反应器的温度典型为 320-600° F。加氢异构区域的压力与合成反应器相同, 约为 80-600 psig。然而, 专利 US 5,268,344 公开了调节浸入烃合成反应器淤浆的垂直的催化剂再生通风

管中温度的装置，这些装置也可用于调节本发明实施中降液管式反应器内部温度，其公开内容在此引入作为参考。但是，这意味着，淤浆合成反应器中用于排除合成反应放热的热交换装置也不得不排除一些加进加氢异构区域的热量，而加进这些热量是为了使加氢异构化温度高于合成温度。这是不可行或不希望的。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约 60vol%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下流动的淤浆中的 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，如果在本发明的实施中用装置使加氢异构区域的温度提升到足够高的水平，则催化金属组分典型地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。不管用哪种第VIII族金属组分，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%。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。

如果降液管式反应器使用的温度高于合成反应器，本发明实施特别优选的非贵金属加氢异构催化剂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%MoO₃ 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 20-30wt%。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。优选的整料通道体积为 300-600μm。

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，必须依予重视。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、有许多基本平行于流体流动方向的端开口流动通道的蜂巢结构等。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完全烧成最终状态，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。

在本发明的实施实施中，降液管式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，在垂直延伸及基本垂直的降液管式管道情况下，多个圆柱形整料在降液管式管道中沿垂直轴向，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下流过区域时分层。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，确保在向下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。这有助于减小气体的提升作用和分层作用，同时确保向上流动的氢气与烃较好混合。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下流的液体中。下面参照附图 1，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进淤浆体 20，其中包括上升的合成气、蒸汽和合成反应气体产物的气泡，以及烃浆液中 Fischer-Tropsch 催化剂固体颗粒，和烃浆液包括的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 从反应器中抽出。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。降液管式升反应器 30 为整个浸入周围淤浆体 20 的垂直中空管道，其顶底均有开向四周淤浆体的开口。虽然为方便起见，仅显示一个降液管式反应器，但可在淤浆体中采用多个这样的反应器。降液管 30 的流体入口包括气体分离装置 32，形状为对着淤浆体 20 顶部的向上开口杯。这就是如专利 US 5,382,748 公开的简易气泡分离杯。装置 32 全部浸入淤浆体并位于淤浆上部以使气泡减少的淤浆进入 30 的液压压差最大，也因为淤浆体中催化剂浓度在顶部典型地最低。虽然为简单起见只显示简易的气泡去除装置，但优选地，在淤浆向下通过 30 前，应从中把气泡和固体颗粒都除去。至于简易的气体优选为气体和固体去除装置，例如在所述专利 '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。它们通过去除气泡而浓缩淤浆，也能产生因密度差引起的液压压差，使淤浆从周围淤浆体顶部向下循环进入降液管式反应器并从其底部出来。在 32 中形成的气体减少的、优选为气体和固体减少的淤浆向下通过降液管式反应器 30 内部，在其中存在系列整料加氢异构催化剂区域 34 时与氢气反应，由此定义降液管式反应器内部的加氢异构区域。在下游的各个串联催化剂区域的上游位置，氢气或氢气处理气通过多根氢气处理气管线 38 进入降液管式反应器内。典型而优选地，加氢异构区域包括多个整料催化剂分区或区域，为说明起见，图中显示三个。每个分区 34 包括一个或多个相互垂直叠放但并不垂直相接的不连续整料催化剂块，以使在每段上游注入的加氢异构氢气先与下流的液体混合，再与下游的催化剂区域接触。多点注入氢气处理气使得氢气与下流的液体在进入各个加氢异构阶段前都能混合，与在降液管式反应器一点注入全部氢气的情况相比，明显减少了气/液分层，也减小了与淤浆在 30 中的液压下流循环相反的注入气提升作用。在加氢异构期间，一些氢气被消耗。因此，沿加氢异构区域垂直轴垂直分离分布的多点氢气注入使气体的提升作用最小，气/液混合更有效。如图 1 显示，低压降静态混合器 36 如 Kenics 牌静态混合器，它包括位于各个催化剂区域之间垂直空间的扭曲条状金属片。一个或多个这样的静态混合器位于各个氢气注入点的下游和下一个串联催化剂区域的上游，以使氢气进入下一个催化剂区域前与下流的淤浆混合及再混合。如所示，简易挡板 40 垂直位于 30 的淤浆出口下面，以阻止合成气的上升气泡进入下流式反应器。也使水平流动的组分进入下流的淤浆中，如两个箭头所示，使加氢异构淤浆与四周的淤浆体更好地混合。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。抽出加氢异构反应区域的烃液体包括正构链烷烃与倾点降低的加氢异构组分的混合物。如果需要，一部分下流的加氢异构淤浆可用未标出的装置从 30 中排出，由合成反应器进入下游设备，进行处理。

在此实施方案中也显示了催化剂支撑杆 42，它与降液管 30 的加氢异构区域中整料催化剂部分及静态混合器相连。这使整料催化剂块和静态混合器可通过合成反应器 10 顶部的管口或管道 44 拆卸下来以更换和维护。可移动板 48 可拆卸地通过穿过法兰 46 的螺栓（未标出）与 44 相连。

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 HCS 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。在本发明实施优选的淤浆烃合成方法中，优选在非转移条件下进行的情况下，包括 H_2 和 CO 混合物的合成气作为第三相被向上鼓泡进入反应器的淤浆中，反应器包括分散悬浮在浆液中的粒状 Fischer-Tropsch 烃合成催化剂，其中浆液包括在反应条件下为液态的合成反应烃产物。氢气和一氧化碳的摩尔比约为 0.5-4 的宽范围，但更典型约为 0.7-2.75，优选约为 0.7-2.5。

Fischer-Tropsch 反应的计量摩尔比为 2.0，但在本发明实施中，可将它提高以从合成气中获得比烃合成反应高的期望氢气量。在淤浆方法中， H_2 和 CO 的摩尔比典型约为 2.1/1。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 C_{5+} 链烷烃（如 $C_{5+}-C_{200}$ ）、优选为 C_{10+} 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 H_2 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。平均孔体积大约 1000 μm 和 300 μm 。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 $^{\circ}\text{C}$ 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 $^{\circ}\text{C}$, 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 ($\text{n-C}_{16}\text{H}_{38}$) 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，重量空速 (WHSV) 为 2.3-3.1。转化程度随温度在 400-550 $^{\circ}\text{F}$ 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 2 和 3 中。图 2 为 Pt/beta 催化剂上十六烷转化率与温度的函数关系图。图 3 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 3 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，在所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修改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所述精确的描述中，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。

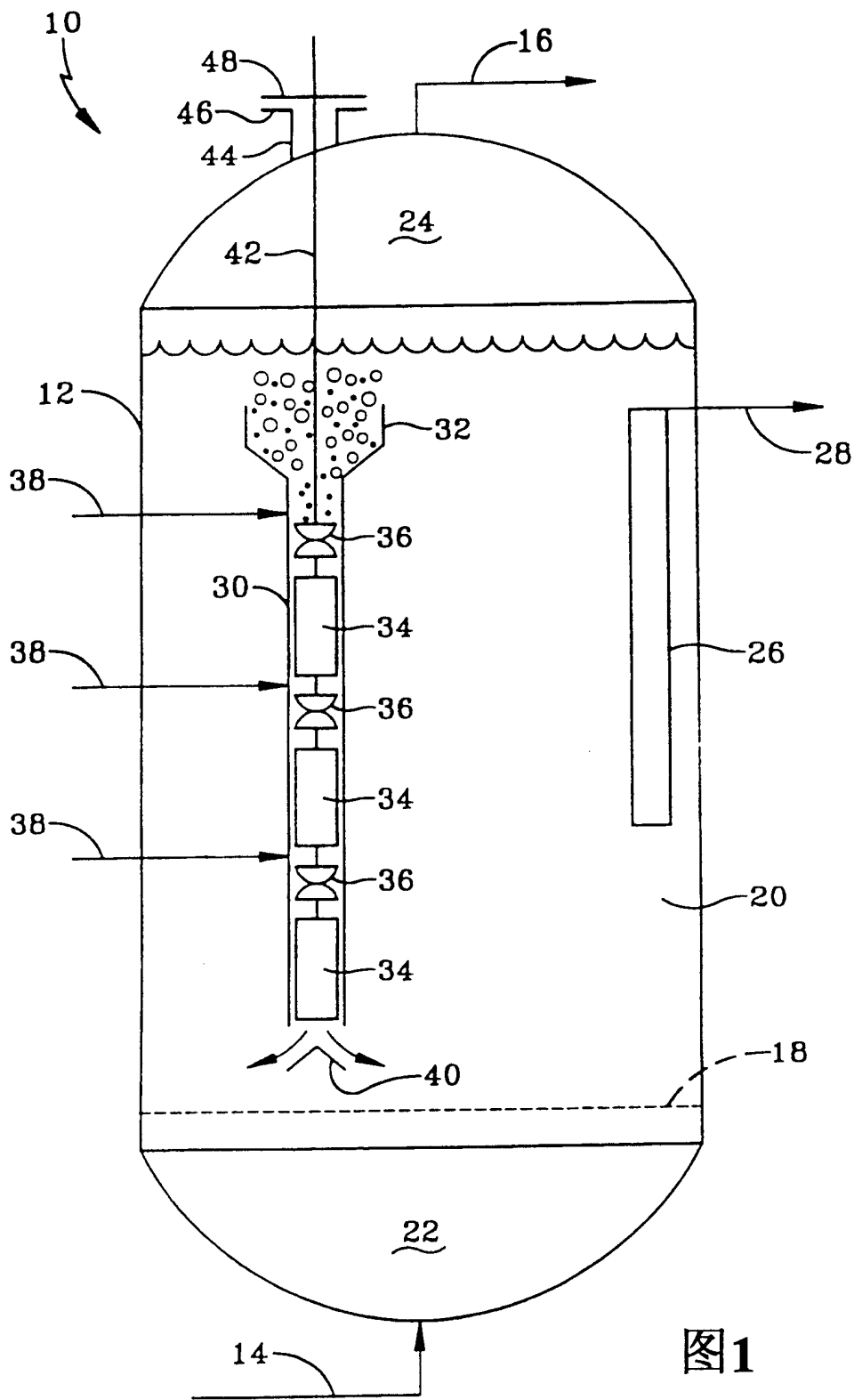


图1

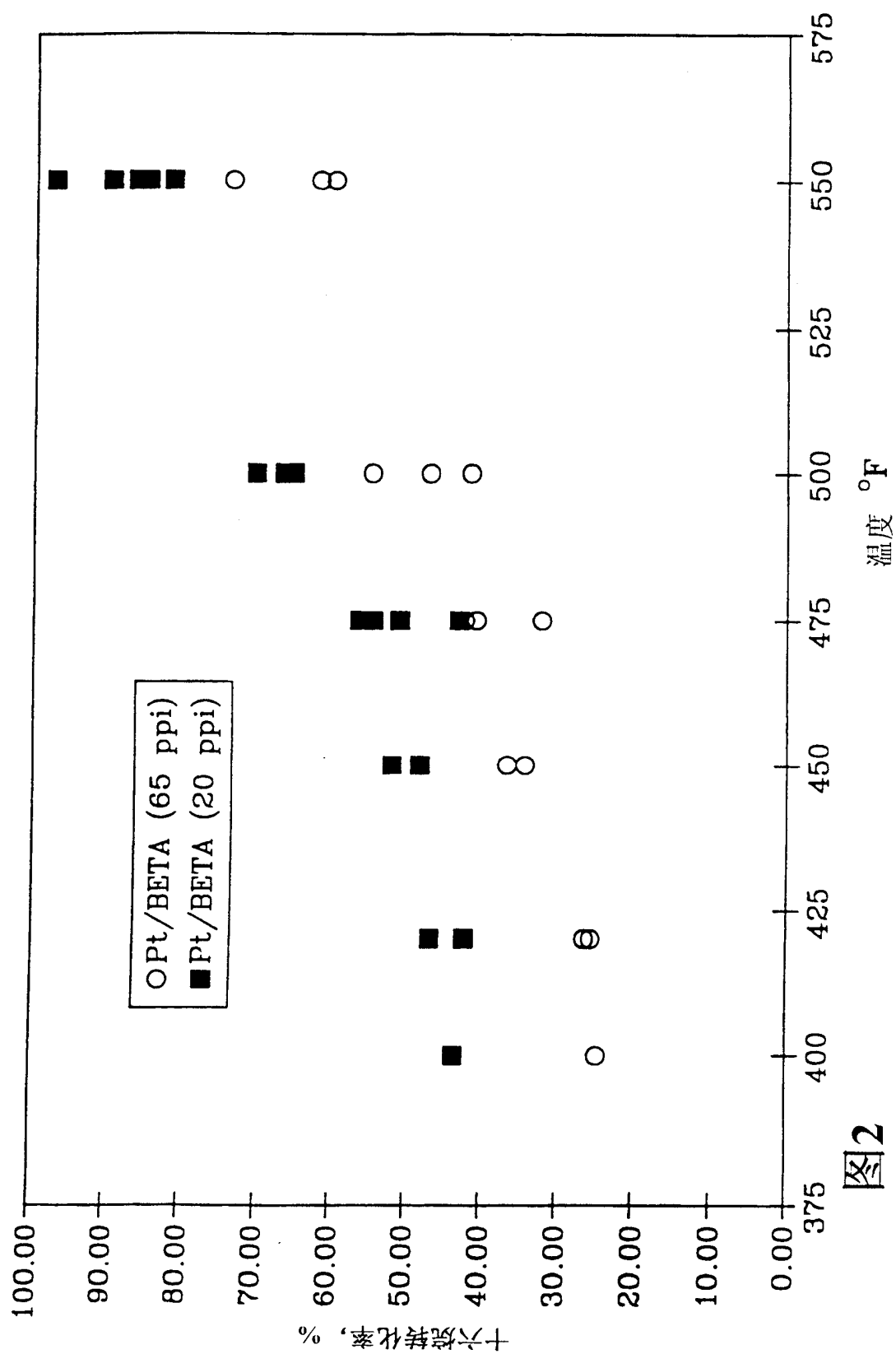


图2

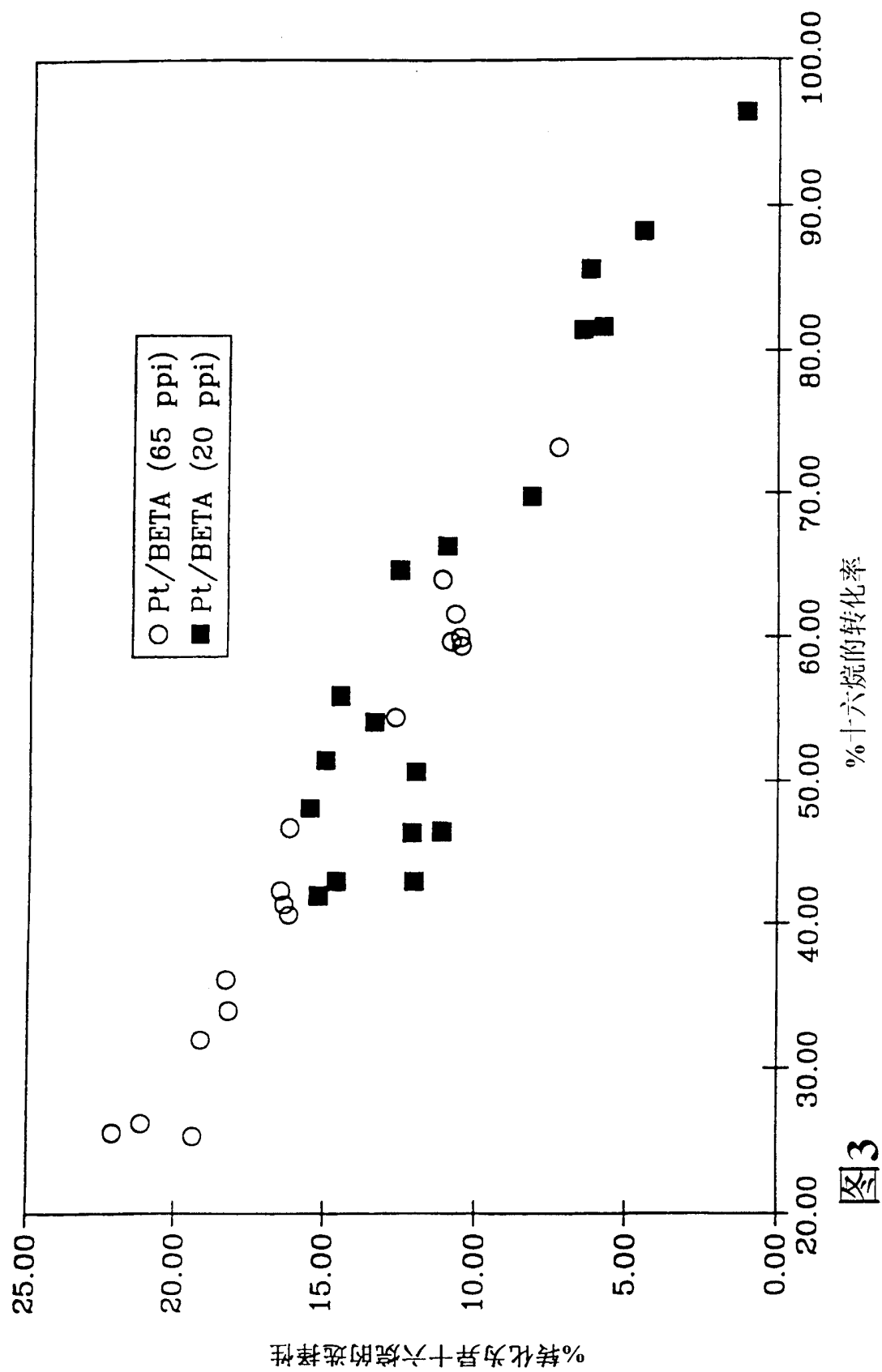


图3