公告本

申請日期	83.02.18
案號	83101351
類別	C10G 45/00, C07C 27/00

（以上各欄由本局填註）

84.6.12
中文說明書修正本(84年6月)
A4
C4

發明 新型 專利說明書 480291

一、發明新型名稱	中文	烴重組方法及其所使用反應器系統之保護方法
	英文	"METHOD FOR REFORMING HYDROCARBONS AND THAT FOR PROTECTING REACTOR SYSTEM USED IN THE SAME"
二、發明創作人	姓名	1.鍾・V・海斯 2.伯納德・F・慕拉斯基
	國籍	均美國
	住、居所	1.美國加州克拉克特市杜帕路190號 2.美國加州懷俄法克斯市夏蘭路18號
三、申請人	姓名（名稱）	美商雪弗龍研究及工業技術公司
	國籍	美國
	住、居所（事務所）	美國加州舊金山市商場街555號
	代表人姓名	W・凱斯・德納

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（　）

本發明背景

本發明關於催化重組之改良技術，特指在低硫情形下之催化重組。更特而言之，本發明關於低硫重組方法中特別嚴重問題之發現和控制。

石油工業中催化重組為眾所周知，其係關於處理石腦油分餾物而藉由生產芳香系以改良辛烷值(octane rating)。在重組操作時發生之較重要烴反應包括環己烷脫氫為芳香系，烷基環戊烷脫氫異構(dehydroisomeri- zation)為芳香系，以及非環烴脫氫環化(dehydrocyc-lization)為芳香系。亦發生一些其他反應，包括烷基苯去烷化，石臘系異構化，以及產生輕氣態烴類（例如，甲烷，乙烷，丙烷與丁烷）之氫裂解反應(hydrocracking reactions)。由於重組時氫裂解反應會減少汽油沸騰產物(gasoline boiling products)與氫之產量，因此將氫解反應最小化有其重要性。

由於對高辛烷值汽油之需求，在改良重組觸媒和催化重組方法之發展已投入深入研究。成功於重組方法之觸媒必須具有良好選擇性。亦即，必須有效地在汽油沸騰範圍內產生高產量含高濃度高辛烷值芳香烴之液態產物。同時，輕氣態烴產量必須低。該觸媒須具有良好活性以將過度高溫最少化，而產生一定品質產物。催化亦須具有良好安定性，而可在延長操作時間中保持活性與選擇特性；或在不減損效能下可充分再生而可以作經常性再生。

化學工業中催化重組亦是一種重要方法。對於供製造不

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
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（　）

同化學品，例如，合成纖維、殺蟲劑、黏著劑、清潔劑、塑膠、合成橡膠、醫藥品、高辛烷值汽油、香水、乾燥油、離子交換樹脂、與熟習此技藝人士熟知之不同產品，之芳香烴有愈來愈大之需求。

最近在催化重組技術上有一重要突破，其涉及大孔徑沸石催化之使用。這些觸媒之進一步特徵在於，包含鹼金屬或鹼土金屬並填充一種或多種第VIII族金屬。經發現此種觸媒比先前使用之觸媒提供更高選擇性和更長觸媒生命週期。

因為已發現具有可接受循環壽命之選擇性觸媒，成功地加以商品化似乎勢在必然。但不幸地，後續發現含第Ⅷ族金屬之高選擇性、大孔徑沸石觸媒通常係易受硫毒化。參見美國專利第 4,456,527號。

通常，硫以硫化氫、有機硫化物、有機二硫化物、硫醇、與如噻吩、苯駢噻吩及相關化合物之芳香系環化合物，之形式產生於石油與合成石油原料中。

傳統上，具相當硫量之供料，例如，具超過10 ppm硫者，業經於傳統情形下以習用觸媒氫化處理(hydrotreated)，而將供料中大部份的硫轉化為硫化氫形成。然後，利用蒸餾、汽提(stripping)或相關技術將硫化氫移除。

一種移除殘留硫化氫與硫醇硫之傳統方法為使用硫吸著劑(sulfur sorbents)。參見，例如，美國專利第4,204,997與4,163,706號，專利內容併入本文以供參考。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210 X 297公釐)
83.3.10,000

五、發明說明（　）

此種形式之硫濃度可使用適當吸著劑和情形降至低於1 ppm，但已發現不易將硫移除至低於0.1 ppm或移除殘留噻吩硫。參見美國專利第4,179,361，特指該專利之實例1，專利內容併入本文以供參考。移除噻吩硫需要非常低空間速率(space velocities)，同時需使用填有吸著劑之大反應容器。即使已有這些預備措施，仍會發現微量噻吩硫。

因此，發展用於從氫化之石腦油供料中移除殘留硫，特指噻吩硫之改良方法。參見，例如，美國專利第4,741,819與4,925,549號，專利內容併入本文以供參考。這些替代性方法包括在對硫較不敏感之重組觸媒存在下、於重組條件令石腦油供料與分子氫接觸，而將微量硫化合物轉化為H_2S，並形成第一流出物。在嚴格重組情形下令第二流出物與高選擇性觸媒接觸。由此，當熟習此技藝人士使用對硫極敏感之觸媒時，便極欲從烴供料中移除硫。如此，可延長觸媒生命一段明顯時間週期。

雖然使用高選擇性大孔徑沸石觸媒之低硫系統在最初有效，但是，經發現，僅在大約數星期後便可能需令反應系統停機。試俥廠之反應器系統在如此短暫操作週期後已被完全堵塞。該堵塞據發現與結焦(coking)有關。雖然觸媒顆粒內結焦問題在烴加工中很普遍，但是結焦堵塞形成之程度與速率係遠超過預期者。

本發明摘要

於是，本發明之一標的即提供一種在低硫情形下用於重

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
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（　）

組烴類之方法，該方法可避免上述經發現與使用高敏感性重組觸媒和低硫重組方法有關之問題。

吾人已意外地發現，低硫反應器系統中結焦堵塞物包含金屬顆粒和液滴（droplets）；該液滴大小範圍高達數微米。此觀察結果令人訝異地了解到，現有新的且非常嚴重問題，該問題與加工硫量明顯較高之傳統重組技術無關。更特而言之，據發現該問題危及系統之有效和經濟操作性，以及設備之物理整體性。亦發現這些問題之出現乃由於低硫情形，和多多少少由於低水量所導致。

近四十年來，催化重組反應器系統係由一般軟鋼（例如，2.25 Cr 1 Mo）所建造成。隨著時間過去，經驗已證明，系統可成功地操作大約二十年而沒有明顯的物理強度損耗。然而，在結焦堵塞物中發現金屬顆粒和液滴終於導致對反應器系統之物理特性加以研究。相當令人意外地，發現透露整個反應器系統可能嚴重分解之徵兆之情形，該情形包括爐管、配管、反應器壁與其他環境，例如，含鐵之觸媒與反應器中之金屬篩。最後，發現該問題與因將加工碳噴至金屬造成鋼脆變（embrittlement）而使鋼過度碳化有關。可想而知，反應器系統會產生嚴重的物理失敗。

對傳統重組技術而言，碳化不僅不構成問題或顧慮；並且在低硫／低水系統中亦不會形成問題。因此推斷可以使用傳統方法設備。然而，很明顯地，傳統系統中存在之硫係有效地抑制碳化。加工硫在傳統方法中以某種方式干擾碳化反應。但對極低硫系統而言，該本有保護不再存在。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
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（　）

與碳化相關之問題僅由物理系統之碳化開始。鋼壁之碳化導致"金屬粉塵"、以及因金屬腐蝕(erosion)而釋出催化活性顆粒和金屬液滴。

活性金屬顆粒提供系統形成結焦之額外反應位置。雖然結焦使觸媒去活化一般為重組中必須解決的問題，但是此一新的重要形成結焦來源導致結焦堵塞物的新問題而使問題過度惡化。事實上，據發現，移動性活性金屬顆粒和結焦顆粒轉移結焦而遍達整個系統。活性金屬顆粒確實引起結焦於其上形成，及在顆粒在系統中積聚生成結焦堵塞的地方與放熱性脫甲烷反應之熱區域(hot regions)中形成。

另外，新反應器系統時常經加熱處理以移除壓力。此種步驟，例如，在至少1650℉空氣中加熱1-2小時，時常在347不銹鋼上產生高達50μm厚之氧化物，且在軟鋼上更厚。在碳化環境中，這些氧化物還原成對結焦極具反應性之細微顆粒狀Fe，Ni金屬，並且會對底層鋼造成碳化和孔蝕(pitting)。因此，必須避免在此種環境使用經氧化鋼和使用導致此種鋼類氧化之熱處理。

由於上述反應，使反應器系統產生無法控制及過早結焦堵塞，而導致系統在開機數星期內停機。然而，使用本發明方法和反應器系統可克服這些問題。

因此，本發明另一方面係關於一用於重組烴類之方法，該方法包括在具有經氧化表面之反應器系統中將烴類與重組催化接觸，該催化較佳為包括鹼金屬或鹼土金屬並填充

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210×297公釐)
83.3.10,000

五、發明說明（　）

一或多種第VIII族金屬之大孔徑沸石催化。

本發明又一方面係關於一反應器系統，包括用於提供對碳化和金屬塵化具抗拒性之設備，該設備在於低硫條件下利用重組觸媒，例如，包括鹼金屬或鹼土金屬並填有一或多種第VIII族金屬之大孔徑觸媒，以重組烴類之方法較傳統軟鋼系統為佳，該抗拒性使脆裂(embrittle- ment)為低於大約2.5 mm／年，較佳低於1.5 mm／年，更佳低於1 mm／年，最佳低於0.1 mm／年。

圖式之簡單說明

第1圖為347不銹鋼樣品表面之顯微照片（反射光：200倍．1 cm = 50μm），該樣品在1650℉空氣中以電爐熱處理1小時。顯微照片顯示在空氣熱處理後產生一均勻薄(5μm)黏著性氧化物塗層。

第2圖為347不銹鋼樣品表面之顯微照片（反射光：1250倍，1 cm = 8μm），該樣品在1650℉空氣中以電爐熱處理1小時。在高倍放大下，顯示出複雜氧化物污垢。內部暗帶和鄰接鋼（亮帶）之晶體係由鉻鐵礦(ferrochromite)（$FeCr_2O_4$）組成；外部較亮帶為磁鐵礦(magnetite)（基本上為Fe_3O_4）。鋼表面之扇形圖形乃由於氧化作用往往會優先攻擊粒狀邊界所造成。

第3圖為347不銹鋼樣品表面之顯微照片（反射光：1250倍，1 cm = 8μm），該樣品在1650℉空氣中以電爐熱處理1小時。在1000℉碳化氣壓下經處理5天之樣品並未結焦。但是，氧化物塗層之磁鐵礦帶完全變成在碳化環境

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210 × 297公釐)
83.3.10,000

五、發明說明（　）

中極具反應性之細微多孔鐵金屬。鉻鐵礦（暗帶）並未改變。

第4圖為347不銹鋼樣品表面之顯微照片（污垢塊在右邊），該樣品在1650℉空氣中以電爐熱處理1小時。該顯微照片為在1000℉處理5天樣品之SEM電子反向散射影像。

第5圖為347不銹鋼樣品表面之顯微照片（大約放大2倍），該樣品在1650℉空氣中以電爐熱處理1小時。該樣品在1150℉碳化氣壓下曝露5小時。該樣品在經氧化表面充分結焦但在未經氧化表面則不然。

第6圖為347不銹鋼樣品表面之顯微照片（大約放大2倍），該樣品在1650℉空氣中以電爐熱處理1小時。樣品在1150℉碳化氣壓下曝露2個星期。保護性錫塗層可防止結焦和碳化。

第7圖為347不銹鋼樣品表面之照片，該樣品在1650℉空氣中以電爐熱處理1小時。該樣品在1025℉碳化氣壓下僅24小時後，在經氧化表面上嚴重地結焦。右邊碎片為生347不銹鋼。

第8圖為347不銹鋼樣品表面之照片，該樣品在1650℉空氣中以電爐熱處理1小時。在1200℉碳化氣壓中僅2 1/2小時後，在經氧化表面上發生充分結焦。右邊碎片為304不銹鋼。

第9圖為347不銹鋼樣品表面之顯微照片（反射光：200倍，1 cm = 50μm），該樣品在1650℉空氣中以電爐熱

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210 X 297公釐)
83.3.10,000

五、發明說明（　）

處理1小時。該樣品在1200℉碳化氣壓中曝露2 1/2小時。在活性結焦氧化物層底下鋼表面上形成金屬塵化破缺（中央處）。在未經氧化表面上並未發生塵化。

第10圖為347不銹鋼樣品表面之顯微照片（反射光：1250倍，1 cm = 8μm），該樣品如第9圖所述。該樣品在1200℉下於大部份表面上發生碳化。有殘留之高鉻氧化物層（灰色帶）可防止結焦。

第11圖為347不銹鋼樣品表面之顯微照片（反射光：1250倍，1 cm = 8μm），該樣品在1650℉空氣中以電爐熱處理1小時。該樣品以錫塗料塗覆。鉻鐵礦層與晶體（暗帶）殘留在鋼表面（亮帶，中央處）。磁鐵礦層完全被一系列鐵錫化物（灰色帶）取代。

第12圖為347不銹鋼樣品表面之顯微照片（反射光：250倍，1 cm = 8μm），該樣品在1650℉空氣中以電爐熱處理1小時。在未經氧化表面上，保護性錫塗層直接與鋼反應形成一系列鎳鐵錫化物。

第13圖為347不銹鋼樣品表面之顯微照片（反射光：1250倍，1 cm = 8μm），該樣品在1650℉空氣中以電爐熱處理1小時。在1150℉碳化氣壓下曝露2星期後，含錫保護性層中之錫耗損鉻鐵礦層與晶體中之鐵，穿透氧化鉻層，並起反應而在底層鋼上形一鎳鐵錫化物連續層體。殘留氧化物為eskolaite(Cr_2O_3)。

第14圖為347不銹鋼樣品表面之顯微照片（反射光：1250倍，1 cm = 8μm），該樣品在1650℉空氣中以電爐熱

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210 X 297公釐)
83.3.10,000

五、發明說明（　）

處理1小時。在1150℉ 2星期後，在未經氧化鋼表面上形成一較厚鎳鐵錫化物（暗帶）連續層體。在錫化物底下薄的較亮層體為高鉻、低鎳鋼層。

第15圖為347不銹鋼樣品表面之顯微照片（污垢塊在右邊），該樣品在1650℉空氣中以電爐熱處理1小時。該新鮮錫化（stannided）樣品在鉻鐵礦氧化層（暗帶）上出現錫化物層（亮帶）。鋼在左邊。

第16圖為347不銹鋼樣品表面之顯微照片（污垢塊在右邊），該樣品在1650℉空氣中以電爐熱處理1小時。在1150℉碳化氣壓下2星期後，該錫化物在eskolaite (Cr_2O_3)層底下（暗帶）遷移。

第17圖為347不銹鋼樣品表面之顯微照片（反射光：200倍，1 cm = 50μm），該樣品在1650℉空氣中以火焰爐（flame furance）熱處理2.5小時。此種處理比在電爐中處理產生更厚氧化物污垢。該污垢大約40μm厚。

第18圖為347不銹鋼樣品表面之顯微照片（反射光：1250倍，1 cm = 8μm），該樣品在1650℉空氣中以火焰爐（flame furance）熱處理2.5小時。該污垢比在電爐中處理所獲得之污垢更複雜。最外層（亮帶）為赤鐵礦（Fe_2O_3）。在赤鐵礦層底下為磁鐵礦層（較暗帶）。在磁鐵礦層底下為鉻鐵礦層並射出一細微，高鎳金屬塵。一純鉻鐵礦之薄層（最暗帶）塗覆在鋼表面（非常亮）。

第19圖為347不銹鋼樣品照片（大約2倍），該樣品在1650℉空氣中以火焰爐處理2.5小時。樣品1050℉碳化氣

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210 × 297公釐)
83.3.10,000

五、發明說明（　）

壓中曝露3小時後，在經氧化表面上充分結焦。此外，在未經氧化表面上亦形成結焦。

第20圖為347不銹鋼樣品之照片，該樣品在1650℉空氣中以火焰爐熱處理2.5小時。已具有錫塗漆保護塗層之樣品在1150℉ 5天後幾乎未發生結焦。

第21圖為347不銹鋼樣品之顯微照片（反射光：200倍，1 cm = 50μm），該樣品在1650℉空氣中以火焰爐熱處理2.5小時。在1150℉碳化氣壓中5天後，錫化物層（亮灰帶）在已塗上普通錫塗料之鋼表面上形成一氧化物層（較暗帶）。該錫化物在氧化物留下深刻紋路。未反應錫球滯留在錫化物表面。

第22圖為347不銹鋼樣品表面之顯微照片（反射光：200倍，1 cm = 50μm），該樣品在1650℉空氣中以火焰爐熱處理2.5小時。在已塗上Fe_2O_3改質錫塗料之經氧化表面上，外部錫化物層偏部分歧曝露至底層氧化物。此即為第20圖圖示之表面。

第23圖為347不銹鋼樣品表面之顯微照片（反射光：1250倍，1 cm = 8μm），該樣品在1650℉空氣中以火焰爐熱處理2.5小時。在以普通錫塗料處理之表面上，在氧化物底下之鋼上形成一錫化物連續層體（灰帶）。

第24圖為347不銹鋼樣品表面之顯微照片（反射光：1250倍，1 cm = 8μm），該樣品在1650℉空氣中以火焰爐熱處理2.5小時。塗上含鐵塗料之側面在氧化物底下出現稀疏且不連續錫化物。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210×297公釐)
83.3.10,000

五、發明說明（　）

第25圖為347不銹鋼樣品表面之顯微照片（反射光：200倍，1 cm = 50μm），該樣品在1650℉空氣中以電爐熱處理2.5小時。在熱處理時樣品外部曝露至空氣中。結果生成與在火焰爐中產生相同之複雜氧化物污垢但較薄。第26圖為347不銹鋼樣品表面之顯微照片（反射光：200倍，1 cm = 50μm），該樣品在1650℉ N_2 中以電爐熱處理2.5小時。僅微量氧化物生成。

第27圖為347不銹鋼樣品表面之顯微照片（反射光：1250倍，1 cm = 8μm），該樣品在1650℉空氣中以電爐熱處理2.5小時。該圖顯示出外層為赤鐵礦（灰帶），其次為磁鐵礦（灰帶），再其次為鉻鐵礦（暗帶）並射出細微金屬顆粒。

第28圖為347不銹鋼樣品表面之顯微照片（反射光：1250倍，1 cm = 8μm），該樣品在1650℉ N_2中以電爐熱處理2.5小時。該圖顯示在曝露至氮之側面上，散佈之凹處填有氧化物與氮化物（暗帶）以及邊緣區域填有許多顆粒狀邊界碳化物或可能是氮化物。該含高碳化物區域大約15μm厚。

第29圖為347不銹鋼樣品表面之顯微照片（反射光：200倍，1 cm = 50μm），該樣品在1650℉空氣中以電爐熱處理2.5小時。該樣品在900℉碳化氣壓下曝露5天後，氧化物表面出現結焦。

第30圖為第29圖圖示之347不銹鋼樣品表面之顯微照片（反射光：1250倍，1 cm = 8μm），該氧化物被還原為細

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210 × 297公釐)
83.3.10,000

五、發明說明（　）

微多孔性金屬（白色亮帶）與沉積在該金屬上之結焦（暗帶）。鋼表面（白色亮帶）在底部。

較佳具體實施例之詳述

本文使用之冶金名詞係如如THE METALS HANDBOOK of the American Society of Metals所述之一般冶金學上涵義。例如，"碳鋼"為不具有特定最小量任一種合金元素（異於一般鎂，矽和銅之普遍可接受量）之鋼類，並且該鋼類僅含附隨量之除了含碳，矽，鎂，鉬，硫與磷之任一元素。"軟鋼"為最高具有大約0.25%碳之碳鋼。合金鋼為包含在用於結構合金鋼類所認知限制範圍內之特定量合金元素（異於鎂，銅，矽，硫與磷之普通可接受數量），添加後可改變機械和物理性質。合金鋼包含低於10%鉻。不銹鋼為包含至少10，較佳12至30%鉻當作主要合金元素之數種鋼類其中任一種。

本發明重點之一即，提供一種用於重組烴類之改良方法，該方法在低硫情形下使用一種重組催化，特指大孔徑沸石催化，其包括鹼金屬或鹼土金屬並填有一種或多種對硫敏感之第VIII族金屬。此種方法必須表現出比傳統低硫重組技術對碳化更具抗拒性，並且不含可使催化具毒性之硫。

解決本發明所指問題之方法即，預處理現有經氧化反應器系統以避免氧化物污垢還原成細微多孔性Fe、Ni金屬，並且在低硫情形下利用重組催化，例如，上述硫敏感性大孔徑沸石催化，在重組時改良對碳化與金屬塵化之抗拒性

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

A7
B7

五、發明說明（　）

。

本文使用"反應器系統"一詞必須包括至少一個重組反應器和其對應之鍋爐設備及配管。該名詞亦包括其他在低硫情形下碳化構成問題之反應器與對應鍋爐及配管，或使用上述硫感應性大孔徑沸石催化之系統。此種系統包括將烴類脫氫與熱去烷基化加工中所使用之反應器系統。因此，本文使用"反應情形"一詞包括將飼入烴類轉化成所需產物之必要情形。

在加工中選擇適當與烴類接觸之反應器系統材料可有效解決上述與低硫重組有關之問題。重組反應器系統典型上由軟鋼或合金鋼（如典型鉻鋼）建造成，結焦及塵化並不明顯。例如，在標準重組情形下，2.25 Cr 爐管可持續使用二十年。但是，據發現，這些鋼在低硫重組情形下不適用。這些鋼在大約一年內即因碳化而快速脆裂。例如，經發現2.5 Cr 1 Mo鋼發生碳化且脆裂超過1 mm／年。

此外，據發現，在實際冶金操作中對結焦和碳化具抗拒性之材料在低硫重組情形下未必具抗拒性。例如，高鎳合金如Incoloy 800 與825; Inconel 600; Marcel與Haynes 230 因出現過度結焦和塵化而無法被接受。

但是，300 系不銹鋼，較佳為304，316，321與347可被接受用來當作與烴類接觸之本發明至少部份反應器系統之材料。這些鋼類比軟鋼和高鎳合金對碳化更具抗拒性。

在反應器系統某些區域中，重組時侷部溫度會變得極高（例如，900-1250℉）。此種情況特別是發生在爐管，以

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線

五、發明說明（ ）

修正 本90年12月31日 補充

及在一般產生焦炭球內發生放熱性去甲烷反應而造成局部熱區域之催化牀。由於300系列不銹鋼確實會在大約1000℉出現結焦和塵化，所以仍偏好軟鋼及高鎳合金。雖然300系列不銹鋼有其用處，但對本發明而言並非最佳材料。

高鉻不銹鋼，例如，446與430，甚至比300系列不銹鋼對碳化更具抗拒性。但是，這些鋼之耐熱性並不符合需求（往往會脆裂）。

本發明使用優於300系列不銹鋼之抗拒性材料包括銅、錫、砷、銻、鉍、鉻、鍺、鈀、硒、碲、黃銅、以及金屬互化物與其合金（例如，Cu-Sn合金、Cu-Sb合金、錫化物、銻化物、鉍化物等等）。包含這些金屬之高鎳合金及鋼亦可用來減少碳化。

先前已曝露至氧化性氣壓之反應器系統在使用上述硫敏感性大孔徑沸石催化系統時，結果並非很好。例如，在空氣中加熱此種反應器系統以移除應力時會形成氧化物污垢。當這些氧化物污垢還原時，可能形成細微多孔性Fe、Ni金屬，而對結焦極具反應性且使底層鋼碳化及孔蝕。

根據本發明，利用耐碳化材料處理這些先前經氧化鋼以防止細微多孔性Fe、Ni金屬形成，而可在反應情形下明顯減少結焦、碳化、與金屬塵化。此種材料亦可利用可能釋出之水而從反應器壁將氧移除以及／或在氧化物上形成連續保護性塗層而將氧化物固定。

在較佳具體實施例中，這些材料以電鍍、金屬包被

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（　）

(cladding)、上漆（例如，氧化物塗料）或其他塗覆形式提供至基本結構材料上。由於傳統結構材料，例如，軟鋼，仍可在僅有表面與欲處理烴類接觸時使用，所以這些材料特別有用。在這些材料中錫為特佳，因為錫與表面反應而提供一種在較高溫下對碳化具優良抗拒性之塗層，並可防止塗層剝落與結片(flaking)。咸信含錫層體薄至1/10微米仍可防止碳化。

此外，吾人已觀察到，使用此種反應器系統時，錫會攻擊包括FeS之經硫化金屬表面而取代硫並釋出H_2S。因此，將抗拒性材料如錫，應用至反應器系統以防止結焦，碳化和金屬塵化，同時在施用至先前已被硫化反應器系統時亦可保護硫敏感性催化。

在實際操作中，該抗拒性材料較佳以類塗料配方（下文稱為"塗料"）應用至新的或現有反應器系統。此種塗料可利用噴霧、粉刷、上漆(pigged)等方式應用至反應器系統，例如，軟鋼或不銹鋼表面。此種塗料最佳為可分解、具反應性、含錫之塗料，該塗料在還原氣壓加熱時還原成具反應性錫並形成金屬性錫化物（例如，鐵錫化物和鎳／鐵錫化物）。

上述塗料最佳含至少四種成份（或功能上相當物）；(i)一種氫可分解之錫化合，(ii)一種溶劑系統，(iii)一種微分錫金屬以及(iv)當可還原吸取／分散／接合劑之氧化錫。該塗料應含細分固體以使沉降最少化，並且不含會阻礙反應性錫與反應器系統反應之非反應性材料。

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝　訂　線

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210×297公釐)　83.3.10,000

五、發明說明（　）

以氫可分解錫化合物而言，辛酸錫或新癸酸錫特別有用。此種化合物之商業配方可被取得且在鋼表面部份乾燥至幾乎類似口香糖之層體；該層體並不會裂開。由於可預期的，該塗覆材料在以氫處理前須貯存數個月，所以本文使用之任何塗層組合物須具備此種性質。同時，如果裝配前部份塗覆，則在建構時該材料須防止破缺(chipping)。辛酸錫在商業上可取得、價格合理、且可平順地分解為具反應性錫層而在低至 600℉於氫中形成鐵錫化物。

但是，辛酸錫不可單獨使用在塗料中且黏性不足。即使將溶劑蒸乾，殘留液體會滴落並在塗覆表面上移動。在實際操作中，例如，如果將辛酸錫塗覆在水平爐管，則將積聚在管子底部。

成份(iv)為當作海棉／分散／黏著劑之氧化錫，是一種多孔性含錫化合物可吸取有機金屬性錫化合物，且在還原氣壓中可還原成活性錫。此外，氧化錫經膠體研磨器加工可製出抵抗快速沉降之極細顆粒。添加氧化錫可提供一種觸感乾燥且防止移動之塗料。

不像典型塗料增稠劑，成份(iv)之選擇為使其還原時變成塗層之具反應性部份。同時該成份(iv)不具形成矽石之鈍性；典型塗料增稠劑在處理後將留下不具反應性之表面塗層。

添加細分錫金屬成份(iii)，以確保在儘可能低溫度下，甚至在非還原氣壓中，可取得與欲塗覆表面反應之金屬錫。錫顆粒大小較佳為1至5微米於欲以錫金屬塗覆之表

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210×297公釐)
83.3.10,000

五、發明說明（　）

面有優良覆蓋。在乾燥塗料和焊接配管接點時會產生非還原情形。在有金屬性錫存在情況下可確保即使在部份塗層未完全還原時，有錫金屬存在而起反應且形成所需錫化物層。

溶劑須不具毒性且如果需要的話，可有效地使塗料具可噴霧性和可分散性。該溶劑亦須快速蒸發並對氫可分解錫化合物具相容之溶劑性質。異丙醇最佳，但如果需要的話，亦可使用乙烷和戊烷。丙酮往往會使有機性錫化合物沉澱。　在具體實施例中，使用含20百分比Tin Ten-Cem(溶於辛酸之辛酸亞錫或溶於新癸酸之新癸酸亞錫）之錫塗料，氧化錫，錫金屬粉末以及異丙醇。

錫塗料可使用許多方式應用。例如，反應器系統之爐管可以各別或以組件為單位上漆。本發明之重組反應器系統包括不同數目具適合寬度、長度與高度（例如，大約10呎長，大約4呎寬，大約40呎高）之爐管組件。每一組件典型上包括2個適合直徑，較佳大約2呎，之管集箱(header)，該管集箱由大約4至10個具適當長度（例如，大約42呎長）之u型管連接成。因此，組件中欲上漆之總表面積變化非常大；例如，在某一具體實施例中大約為16,500呎平方。

在組件而非在管子各別上漆至少在四方面較便利；(i)在組件而非在管子各別上漆，由於組件成份在製造時一般經極高溫熱處理過，因此可避免錫塗料遭熱破壞；(ii)在組件上漆可能比在管子各別上漆更快且較不昂貴；(iii)

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210×297公釐)
83.3.10,000

五、發明說明（　）

在組件上漆在製造安排時應更具效率，以及(iv)在組件上漆可將焊接處上漆。

但是，在組件上漆就未必可如同在管子各別上漆一樣使管子完全塗覆塗料。如果塗層不足，則可將管子各別塗覆。

該塗料較佳以噴霧方式應用至管子與管集箱。須有足夠塗料將管子與集管箱完全塗覆。在組件噴霧後，須乾燥大約24小時，並應用緩慢流動加熱氮氣(例如，大約150℉大約24小時）。之後，較佳施用第二塗料之塗覆並以上述步驟乾燥。在已施用塗料後，須將組件較佳保持在微弱氮氣壓下，並且在安裝前不可曝露至超過大約 200℉溫度下，除氫化測試外亦不可曝露至水中。

含鐵反應性塗料亦可用於本發明。此種含鐵反應性塗料較佳包含已加入總量高達1/3 Fe/Sn 重量比鐵之不同錫化合物。

鐵可以，例如，Fe_2O_3 之形式添加。將鐵添加至含錫塗料而可提供明顯便利之處；特別是：(i) 促進塗料反應以形成鐵錫化物而充當助熔劑(flux)；(ii)稀釋錫化物層中鎳濃度而對結焦提供較佳抗性；以及(iii) 生成一種塗料，其即使在底層表面並未反應良好情況下仍對鐵錫化物提供抗結焦保護。

另外一種用於低硫反應器系統中防止碳化，結焦與金屬塵化之方法包括，應用一種金屬塗層或金屬包被至包含在反應器系統內之高鉻鋼上。這些金屬塗層或包被可由錫、

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210×297公釐)
83.3.10,000

五、發明說明（　）

銻、鉍、鍺、銦、硒、碲或砷組成。錫特佳。這些塗層或包被可使用不同方式施用，包括電鍍、蒸氣沉積、與將高鉻鋼浸漬在熔融金屬浴中。

已發現在碳化、結焦、與金屬塵化特別有問題之反應器系統中，高鉻、含鎳鋼上附帶一錫層而產生雙重保護層。生成之內部高鉻層可防止碳化、結焦，與金屬塵化，外部錫層示可防止碳化、結焦、及金屬塵化，此結果乃因為塗覆錫之高鉻鋼曝露至典型重組溫度時，例如大約1200℉，錫與鋼反應形成高鎳之鐵鎳錫化物。因此最好從鋼表面將鎳浸提（leached）出來而留下一高鉻鋼層。有時可能需要從不銹鋼將鐵鎳錫化物層移除以曝露出高鉻鋼層。

例如，經發現，將錫包被施用至304級不銹鋼並在大約1200℉加熱時，生成包含大約17%鉻和大體上無鎳之高鉻鋼層，而可與430級不銹鋼作一比較。

將錫金屬塗層或包被施用至高鉻鋼時，可能需要改變金屬塗層或包被厚度而達到對碳化、結焦、與金屬塵化所需抗性。例如，可經調整高鉻鋼浸漬在熔融錫浴之時間而達到效果。此亦影響生成高鉻鋼層之厚度。亦可能需要改變操作溫度，或改變被塗覆高鉻鋼之組合物，以控制高鉻鋼層中鉻濃度。

另外已發現，經錫塗覆鋼可藉由後處理（post-treatment）方法進一步防止碳化、金屬塵化、與結焦，該方法係涉及施用一薄氧化物塗層，較佳為氧化鉻，例如，Cr_2O_3。該塗層可薄至數微米。在低硫重組情形下施用此

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210×297公釐)
83.3.10,000

五、發明說明（　）

種氧化鉻可保護鋁以及錫塗覆鋼。

氧化鉻層可藉由不同方法加施用，包括：施用鉻酸鹽或二鉻酸鹽塗料後再還原；利用有機鉻化合物作蒸氣處理；或施用鉻金屬電鍍後將生成之經鉻電鍍鋼氧化。

檢視已在低硫重組情形下一段時間之經錫電鍍鋼後證明，在錫化物層表面或在錫化物層之下製造氧化鉻層時，氧化鉻層不但未損害錫化物層，並且似乎有助於鋼進一步抗拒碳化、結焦、與金屬塵化。於是，在經錫或鋁塗覆鋼上施用氧化鉻層，將使鋼在低硫重組情形下對碳化與結焦有進一步之抗性。該後處理方法對在延長曝露至低硫重組情形下而須要維修之經錫處理或鋁塗覆之鋼上具有特殊施用。

在不受限於理論下，咸信不同材料對本發明之適合性可根據其對碳化氣壓之反應而加以選擇與分類。例如，鐵、鈷、鎳形成相當不安定碳化物且後續發生碳化、結焦與塵化。鉻、鈮、釩、鎢、鉬、鉭與鋯等元素形成安定碳化物而對碳化、結焦、和塵化更具抗性。錫、銻、鉍等元素並未形成碳化物或結焦。這些化合物與許多金屬，例如，鐵、鎳與銅，在重組情形下形成安定化合物。錫化物、銻化合物與鉍化物，以及鉛、汞、砷、鍺、銦、碲、硒、鉈、硫與氧之化合物亦具抗拒性。最後一類材料包括銀、銅、金、鉑等元素以及耐火氧化物，例如，矽石和鋁。這些材料具抗性但並未形成碳化物或在重組情形下於碳化環境中未與其他金屬反應。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210×297公釐)
83.3.10,000

五、發明說明（　）

由於本發明反應器系統之不同區域（例如，鍋爐中不同區域）可曝露至廣範圍溫度下，所以可將材料選擇與塗層厚度加以分段，而使在最高溫度之系統區域具較佳碳化抗性。無論如何，耐碳化塗層之使用量為使反應器系統中存在之金屬氧化物不會消損整個保護塗層。最好將經氧化表面中殘餘氫化物固定。本文使用"固定"一詞係指在經氧化金屬上施用耐碳化塗層以使該氧化物不會形成對結焦極具反應性且可能造成底層鋼碳化與破缺之細微多孔性Fe、Ni金屬等等。

有關於材料選擇方面，據發現經氧化第VIII族金屬表面，例如，鐵、鎳、與鈷，對結焦與碳化比其未經氧化之對應部份更具活性。例如，經空氣烘烤之347不銹鋼樣品比未經氧化之相同鋼樣品明顯地更具活性。此乃由於經氧化鋼再還原產生極細顆粒狀鐵與／或鎳金屬。此種金屬對碳化與結焦具特別活性。因此，在氧化性再生步驟中，例如催化重組時典型上使用之步驟，有必要儘可能避免使用這些材料。但是，吾人已發現塗覆錫之經空氣烘烤300系列不銹鋼與經相同錫塗覆300系列不銹鋼之未烘烤樣品，一樣對結焦和碳化可提供相同抗性。

此外，吾人了解到，在催化之硫敏感性並不具關鍵性以及使用硫以鈍化金屬表面之系統中，氧化會構成問題。如果此種系統中硫量不足，則在金屬表面上已形成之任一種金屬硫化物，在氧化和還原後會還原為細微顆粒狀金屬。該金屬對結焦和碳化具高度反應性。此結果可能造成冶金

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210×297公釐)
83.3.10,000

五、發明說明（　）

重大挫敗，或造成較大結焦事件。

如上述，在焦炭球內放熱性去甲烷反應造成侷部高溫區時，於催化牀中會發生過高溫度。這些熱區域在傳統重組反應器系統中（以及其他化學與石油化學加工領域）亦形成問題。

例如，重組器之中央配管篩業經發現會侷部變薄並且有孔洞生成；最後造成催化遷移。傳統重組方法中，在形成與燃燒時焦炭球內之溫度似乎高至足以在壓制加工硫毒化結焦、碳化、與塵化之能力。因此，金屬篩碳化且在再生時由於顆粒間氧化（一種腐蝕類型）而更易變薄。篩開口變大且有孔洞生成。

因此，本發明內容可施用至傳統重組，以及其他化學和石油化學加工領域中。例如，在製備中央配管篩可使用上述電鍍、金屬包被與塗層方式，以避免過度孔洞生成和催化遷移。此外，本發明內容可施用至必須經過碳化，結焦與金屬塵化之任何一種爐管，例如，結焦器鍋爐之爐管。

另外，因為使用本文所述技術在過高溫下可控制碳化、結焦、與金屬塵化，所以可將該技術用於在大約1400°至大約1700℉操作之裂解鍋爐。例如，在這些溫度操作之裂解鍋爐所發生之鋼變質，可藉由施用不同金屬塗層而加以控制。這些金屬塗層可利用熔融、電鍍、與上漆方式而加以施用。上漆特佳。

例如，施用至含鐵鋼之銻塗層，在上述裂解情形下可防止這些鋼碳化、結焦、與金屬塵化。事實上，施用至含鐵

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210×297公釐)
83.3.10,000

五、發明說明（　）

鋼之銻塗料在1600℉提供鋼防止碳化，結焦，與金屬塵化之保護。

施用至高鎳鋼合金（例如，INCONEL 600）之鉍塗層可保護這些鋼在裂解情形下防止碳化、結焦、與金屬塵化。鉍塗層亦可施用至含鐵鋼上並提供在裂解情形下防止鋼碳化、金屬塵化、與結焦之保護。亦可使用包括混合鉍、銻與／或錫之金屬塗層。

再看到低硫重組方面，亦可使用一些技術解決根據本發明所發現之問題。這些技術可結合反應器系統之適當材料選用，或單獨使用。這些額外技術中較佳為在重組方法中添加非硫、抗碳化、且抗結焦之試劑。這些試劑在加工時可連續添加，並與接觸烴類之反應器系統表面作用，或當作預處理而施至反應器系統。

在不受限於理論下，咸信這些試劑係藉由分解和表面攻擊而與反應器系統表面作用而形成鐵及／或鎳之金屬互化物，例如，錫化物、銻化物、鉍化物、鉛化物、砷化物等等。此種金屬互化物對碳化、結焦、與塵化具抗性並可保護底層冶金。

咸信金屬互化物比金屬硫化物更安定，該金屬硫化物在利用H_2S鈍化金屬之系統中形成。這些化合物並未與金屬硫化物一樣被氫還原。結果這些化合物比金屬硫化物更不可能離開系統。因此，可將隨著供料而連續添加之碳化抑制劑最少化。

較佳之非硫、抗碳化且抗結焦試劑包括，有機金屬性化

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
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（　）

合物，例如，有機錫化合物、有機銻化合物、有機鉍化合物、有機砷化合物、與有機鉛化合物。適用有機鉛化合物包括四乙基與四甲基鉛。有機錫化合物特佳，例如，四丁基錫與三甲基錫氫化物。

另外特定有機金屬性化合物包括，新癸酸鉍、辛酸鉻、環烷酸酮、羧酸鎂、新癸酸鉑、新癸酸銀、四丁基錳、三丁基銻、三苯基銻、三苯基砷、與辛酸鋯。

如何與在何處將這些試劑添加至反應器系統並不重要，主要根據特定加工設計特性而定。例如，這些試劑可隨著供料連續或不連續添加。

但是，因為這些試劑會積聚在反應器系統最開始部份，所以在供料中添加這些試劑並不是很好。如此在一些系統區域中可能無法提供足夠保護。

該試劑較佳在建造前、開機前、或當場（即，在現有系統中）以塗層方式提供。如果當場添加，則必須在催化再生後進行。可施用極薄塗層。例如，咸信當使用有機錫化合物時，薄至0.1 微米之鐵錫化物塗層仍可發生效用。

將試劑塗覆在現有或新的反應器表面、或者是新的或現有爐管上之較佳方法為，在大約900 ℉氫氣壓中將有機金屬性化合物分解。例如，對有機錫化合物而言，在配管表面產生具反應性金屬錫。在這些溫度下，錫將進一步與表面金屬反應而將其鈍化。

最適塗覆溫度將依據特定有機金屬性化合物，或，如果需要合金的話，依據化合物之混合物而定。典型上，可在

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210 × 297公釐)
83.3.10,000

五、發明說明（　）

高氫流速下將過量有機金屬性塗覆試劑輸送至爐管而將塗覆試劑以霧狀形式送達整個系統。然後減低流速讓塗覆金屬霧塗覆或與爐管或反應器表面反應。另外，亦可將化合物以蒸氣形式輸入，而在還原氣壓下分解並且與爐管或反應器之熱壁反應。

如上論及易於碳化、金屬塵化與結焦之重組反應器系統可藉由將含可分解有機金屬錫之可分解塗層施用至反應器系統最易碳化之區域而處理之。此種方法在溫控(temperature controlled)鍋爐中使用效果特別好。

但是，此種控制未必存在。在反應器系統，特別是在鍋爐中，有"熱點"生成，在該處有機金屬化合物會分解並形成沉積物。因此，本發明另一方面即提供一種在溫度並未緊密控制且出現高溫熱點區域之重組反應器系統中避免此種沉積之方法。

此種方法涉及利用熱氫氣流體將整個反應器系統預熱至750至1150℉，較佳900至1100℉，最佳大約1050℉。在預熱後，將包含經蒸發有機金屬錫化合物與氫氣之較冷氣態流體於溫度為400至800℉，較佳500至700℉，最佳大約550℉，輸入經預熱反應器系統中。逆流輸入該氣體混合物且可提供一種遍達整個反應器系統之分解"波"。

基本上該方法奏效乃是因為熱氫氣產生均勻熱表面，而以波形式遍達整個反應器系統時分解較冷有機金屬氣體。包含有機金屬錫化合物之較冷氣體會在熱表面分解並塗覆在表面上。有機金屬錫蒸氣以波形式持續移動而處理反應

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210×297公釐)
83.3.10,000

五、發明說明（　）

器系統中順流之較熱表面。因此，整個反應器系統具有一均勻有機金屬錫化合物塗層。有必要進行數次此種熱－冷溫度循環，以確保整個反應器系統已被均勻塗覆有機金屬錫化合物。

操作本發明之重組反應器系統，可將石腦油重組成芳香系。石腦油供料為輕烴，較佳在大約70℉至 450℉範圍內沸騰，更佳大100至350℉。石腦油供料包含脂肪系或石臘系烴類。在重組反應區中將這些脂肪系至少部份轉化為芳香系。

在本發明"低硫"系統中，供料較佳含低於100 ppm 硫，更佳低於50 ppm硫。使用大孔徑沸石催化時，供料較佳含低於100 ppb 硫，更佳低於10 ppb硫，更佳低於10 ppb 硫，再更佳低於5 ppb 硫。如果需要的話，可使用硫吸著劑單元(unit)以移除小部份過量硫。

較佳重組加工條件包括溫度在700 與1050℉間，更佳在850 與1025℉間；壓力在0 與400 psig間，更佳在15與150 psig間；回流氫速率須足以在重組反應區之進料產生氫對烴莫耳比率在0.1 與20間，更佳在0.5 與10間；以及烴供料經過重組催化之液體每小時空間速率在0.1 與10間，更佳在0.5 與5 間。在這些溫度下，將錫與經氧化金屬反應而利用錫取代金屬中氧。

為達到適當重組溫度，經常須要將爐管加熱至高溫。這些溫度經常在600 至1800℉範圍內，一般為850 至1250℉，更經常為900 至1200℉。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210 X 297公釐)
83.3.10,000

五、發明說明（　）

低硫系統中碳化，結焦與金屬塵化問題據發現與反應器系統之過高侷部加工溫度有關，並且在具有特別高溫特徵系統之爐管特別嚴重。在存有高硫量情形之傳統重組技術中，操作終結時爐管外殼溫度典型上高達1175℉。然而，並未觀察到過度碳化、結焦與金屬塵化。倒是在低硫系統中溫度超過950 ℉之CrMo鋼和溫度超過1025℉不銹鋼發生過度且快速碳化、結焦與金屬塵化。

於是，本發明另一方面即將爐管、輸送管路和／或重組系統之反應器內部金屬表面之溫度降至上述溫度之下。例如，使用熱電耦（thermocouples）接至反應器系統不同位置監測溫度。以爐管而言，可將熱電耦接至外管壁，較佳在鍋爐最熱處（通常靠近鍋爐出口）。如果有需要的話，可調整加工操作以保持在所需溫度。

有一些技術可用來減少系統表面曝露至不良高溫下。例如，在溫度一般為最高之最後階段中之熱傳輸區域上可使用抗性管路（一般較昂貴）。

此外，在重組系統之反應器間可添加過熱氫。亦可使用較大催化裝料。且該觸媒可更經常性地再生。以催化再生而言，使用移動牀法為最佳完成方式，該方法將催化從最後牀收回，再生，然後填有至最初牀。

藉由使用某些新穎設備構造與加工情形亦可將本發明低硫重組反應器系統中碳化和金屬塵化最少化。例如，可利用分段式加熱器和／或管路組成反應器系統。換言之，將反應器系統中必須受最極端溫度情形之加熱器或管路使用

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
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（　）

比傳統用於建造重組反應器系統之材料對碳化更具抗拒性之材料建造；此種材料如上述。不必經過極端溫度之加熱器或管路可繼續由傳統材料建造。

在反應器系統中藉由此種分段式設計，除了減少系統整體價格外（因為耐碳化材料通常比傳統材料昂貴），仍可提供一種在低硫重組情形下對碳化和金屬塵化具足夠抗拒性之反應器系統。此外，此設計可促使現有重組反應器系統翻新而使其在低硫操作情形下對碳化與金屬塵化具抗拒性；因為一小部份反應器系統須要利用分段式設計加以取代或改良。

反應器系統亦可利用至少兩個溫度區操作；至少一個較高溫與一個較低溫。該方法乃根據觀得金屬塵化具有最大與最小溫度，在該溫度之上和之下塵化將被最少化。因此，"較高"溫係指那些比在重組反應器系統中傳統使用之溫度以及塵化最大溫度高之溫度。"較低"溫係指在或大約傳統進行重組方法之溫度，以及低於塵化構成問題時之溫度。

因為較少反應器系統處於一個有助於金屬塵化之溫度下，所以在不同溫度區操作部份反應器系統可減少金屬塵化。同時，此種設計之其他優點包括，熱傳輸效率之改良與由於在較高溫下操作部份系統而縮減設備大小。但是，在有助於金屬塵化溫度之上與之下操作部份反應器系統只能將金屬塵化發生之溫度範圍最少化而無法完全避免。此種結果乃由於在每天操作重組反應器系統時發生溫度變動

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210 X 297公釐)
83.3.10,000

五、發明說明（　）

(fluctuations)；特指在系統關機與開機之溫度變動，循環時之溫度變動，以及在反應器系統中加熱加工流體所發生之溫度變動。

另一個將金屬塵化最少化之方法係使用經過熱之原料（例如，氫）而提供系統熱，因而將經由鍋爐壁加熱烴類之需要最少化。

還有另一個加工設計方法係提供一種具有較大管徑與／或較高管速率之預存(pre-existing)重組反應器系統。使用較大管徑與／或較高管速率可減少反應器系統中熱表面曝露至烴類。

石油化學工業中催化重組為眾所週知，其係處理石腦油分餾物而生產芳香系以改良辛烷值。重組操作中發生之較重要烴反應包括環己烷脫氫為芳香系，烷基環戊烷脫氫異構(dehydroisomerization)為芳香系，以及無環烴脫氫環化(dehydrocyclization)為芳香系。此外，亦發生其他反應包括烷基苯去烷基化，石臘之異構化，以及產生輕氣態烴類，例如，甲烷，乙烷，丙烷與丁烷，之氫裂解反應，由於這些氫裂解反應會減少汽油沸騰產物與氫之產量，所以在重組時必須將其最少化。因此，本文使用之"重組"係指使用一種或多種產生芳香系之反應處理烴供料以提供芳香系產物（即，芳香系含量大於供料之產物）。

雖然本發明主要與催化重組有關，但是本發明一般可在低硫情形下由各式烴供料製造芳香烴。亦即，雖然催化重組典型上係指在石腦油之轉化，但是亦可處理其他供料而

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210 X 297公釐)
83.3.10,000

五、發明說明（　）

提供高芳香系產物。因此，雖然石腦油為較佳具體實施例，但是本發明可用於各種供料之轉化或芳香化，例如，石臘烴、烯烴、乙炔烴、環系石臘烴、環系烯烴、與其混合物、以及特殊飽和烴。

石臘烴之例子為具6至10個碳者，例如，正己烷、甲基戊烷、正庚烷、甲基己烷、二甲基戊烷與正辛烷。具有6至10個碳原子之乙炔烴例子，例如，乙炔、庚炔與辛炔。具有6至10個碳原子之無環石臘烴之例子，例如，甲基環戊烷、環己烷、甲基環己烷與二甲基環己烷。具有6至10個碳原子之環系烯烴例子，例如，甲基環戊烯、環己烯、甲基環己烯、與二甲基環己烯。

本發明亦可使用在低硫情形下利用各種不同重組催化進行重組。此種催化包括，但不限於，在耐火無機氧化物上之第VIII族貴金屬，例如，在鋁上之鉑，在鋁上之Pt/Sn與在鋁上之Pt/Re；在沸石上之第VIII族貴金屬，例如，在沸石上之Pt, Pt/Sn, Pt/Re，例如，L-沸石，ZSM-5，矽沸石(silicalite)與beta；以及經鹼金屬與鹼土金屬交換L-沸石上之第VIII族貴金屬。

本發明之較佳具體實施例係指使用一種大孔徑沸石催化，其包括鹼金屬和鹼土金屬並填有一種或多種第VIII族金屬。在重組石腦油供料時使用此種催化為最佳具體實施例。

"大孔徑沸石"一詞通常係指具6至15埃有效孔徑之沸石。本發明使用之較佳大孔徑結晶沸石包括 L型沸石，沸石

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
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（　）

X，沸石 Y 與八面沸石 。這些沸石的表現孔徑在7 至9 埃級數。最佳沸石為L型沸石。

L 型沸石組合物以氧化物莫耳比率表示可由下列通式代表：

$$(0.9\text{-}1.3)M_{2/n}O:AL_2O_3(5.2\text{-}6.9)SiO_2:yH_2O$$

在上述通式中，M 代表陽離子，n 代表M 之價數，y 可以是0 至大約9 之任一數值。沸石 L之X 射線繞射圖，性質，製法詳述於，例如，美國專利第3,216,789 號，該專利內容併入本文以供參考。在不改變結晶結構情況下可變化該實際通式。例如，矽對鋁之莫耳比率Si/Al 可由1.0 變化至3.5 。

沸石 Y 化學通式以氧化物莫耳比率表示可寫成：

$$(0.7\text{-}1.1)Na_2O:Al_2O_3:xSiO_2:yH_2O$$

在上述通式中，x 為大於3 且最高大約6 之數值。y 可以是高達大約9 之數值。沸石 Y具有一特徵X 射線粉體繞射圖，可用來鑑定上述通式。 沸石 Y 詳述於美國專利第3,130,007 號，該專利內容併入本文以供參考。

沸石 X為合成結晶沸石分子篩，可由下列通式代表：

$$(0.7\text{-}1.1)M_{2/n}O:Al_2O_3:(2.0\text{-}3.0)SiO_2:yH_2O$$

在上述通式中，M 代表金屬，特指鹼金屬與鹼土金屬，n 為M 之價數，y 根據M 本身和結晶沸石之水合度而定可以是高達大約8 之任一數值。沸石 X 之X射線繞射圖、性質、與製法詳述於美國專利第2,882,244號 ，該專利內容併入本文以供參考。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210 X 297公釐)
83.3.10,000

五、發明說明（　）

在大孔徑沸石中較佳存有鹼金屬或鹼土金屬。鹼土金屬可以是鋇、鍶、或鈣，較佳為鋇。藉由合成、浸漬(impregnation)或離子交換方式可將鹼土金屬加入沸石。由於鋇產生較低酸性觸媒，所以鋇優於其他鹼土金屬。催化中不適合強酸性，因為強酸性會促進裂解，並造成較低選擇性。

在另一個具體實施例中，使用習知沸石離子交換技術可利用鋇與交換至少部份鹼金屬。該方法係將沸石與過量 Ba^{++} 離子溶液接觸。在此具體實施例中，鋇較佳佔該沸石0.1％至35％重量比。

本發明使用之大孔徑沸石催化填有一種或多種第VIII族金屬，例如，鎳、釕、銠、鈀、銥或鉑。較佳第VIII族金屬為銥與特別是鉑。這兩個金屬對脫氫環化較具選擇性，且在脫氫環化反應情形下比其他第VIII族金屬更安定。如果使用的話，催化中鉑之較佳重量百分比在0.1％與5％間。

藉由合成、浸漬或在適當鹽水溶液中交換可將第VIII族金屬加入大孔徑沸石。如果需要將兩種第VIII族金屬加至沸石，則可同時或連續地進行操作。

為了讓本發明完全被理解，列舉出下列實例說明本發明之特定方面。但是，吾人必須了解到本發明並不限於其中所陳述之特定細節。

實例

在建造精煉反應器與鍋爐系統時將高溫釋壓步驟施用至

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210 X 297公釐)
83.3.10,000

五、發明說明（　）

空氣中之鋼會產生氧化物污垢。此種氧化物污垢在碳化環境中具反應性。下文將檢視在典型氧化處理中（在1650℉空氣中1或2小時），所產生之污垢；這些污垢在碳化環境中如何作用；以及這些污垢如何回應至直接施用之保護性錫塗料。

研究之材料為在1650℉空氣中以電爐熱處理1小時所製備之347型不銹鋼樣品。樣品以電爐和火焰爐於空氣中處理至達2.5小時。在氧化狀態下製備這些材料時加以檢視。將另外樣品曝露至一組碳化裝置之碳化情形下、在850℉至1200℉各持續數小時至1星期。將其他樣品塗上保護性錫塗料，硬化（還原）並檢視。將其他被保護樣品曝露至1150℉碳化情形下高達兩星期。

岩石顯微分析指出，在高溫形成之氧化物污垢厚且複雜，典型上由三層組成。最外層為赤鐵礦-Fe_2O_3；中層為磁鐵礦-Fe_3O_4；最內層為鉻鐵礦-$FeCr_2O_4$。磁鐵礦可包含某些鉻。鉻鐵礦層可包含細微、高鎳金屬包含物。在碳化環境中，氧化物大量還原成細微顆粒狀多孔性鐵金屬沉積物，該鐵金屬沉積物極具反應性且在低至850℉溫下結焦。基於此因素，經氧化表面會產生嚴重結焦問題。

保護性塗層，例如，錫塗料，可直接施用至經氧化鋼表面。錫與氧化物污垢中之鐵反應生成結焦抑制層，例如，在氧化鉻上之鐵錫化物。如果污垢不夠厚而無法將錫完全消耗，則殘留錫穿透氧化鉻層而與鋼表面反應。

下文即敘述在檢視已曝露至氧化與／或碳化氣壓下之

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210×297公釐)
83.3.10,000

五、發明說明（　）

347 不銹鋼樣品時所作不同觀察。這些觀察將進一步說明於圖1-30。上述及一些觀察說明如下。

將在1650℉空氣中熱處理1小時之347不銹鋼爐管切成適於岩石檢視之小片。將新鮮樣品安置於環氧樹脂中、研磨、磨光以利用岩石掃描電子顯微鏡檢視。

在一組碳化裝置中、於氫中含大約1％甲苯溶於7％烷之氣壓下、在不同時期於1000℉、1025℉、1050℉、1150℉與1200℉測試另外樣品。然後製備這些樣品作岩石顯微分析。

使用錫塗料將另一樣品錫鈍化(tin-passivated)，將塗料乾燥整晚。然後將樣品在有4％氫之氮氣中以每小時200℉加熱至950℉，保持20小時。然後將該樣品曝露至1150℉碳化氣壓下兩星期。一星期後，暫時插入碳化測試以檢視該樣品。

該新鮮，經熱處理鋼之岩石顯微分析透露出在曝露至空氣之表面上有均勻微薄(5μm)且具黏著性之氧化物污垢（第1圖）。在高倍放大下，顯示出雙層污垢由散佈鉻鐵礦結晶之薄內層和磁鐵礦較厚外層所組成（第2圖）。氧化物污垢沿著顆粒邊界淺淺地穿透鋼表面而產生扇形圖。

SEM-EDX分析顯示，鋼表面缺乏鉻，但含高鎳量。因此，咸信該組合物在碳化環境中比未經氧化之一般347型不銹鋼組合物更具反應性。

鋼表面組合物改變說明氧化物污垢含高鉻量、缺乏鎳。每一層體中Cr、Fe與Ni之重量％如下所列。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210×297公釐)
83.3.10,000

五、發明說明（　）

重量%	內層氧化物 ($FeCr_2O_4$)	外層氧化物 (Fe_3O_4)
% Cr	65.0	6.8
Fe	28.6	91.2
Ni	6.8	1.0

將該經氧化鋼之樣品曝露於1000℉碳化氣壓中5天。該樣品在測試中並未結焦。氧化物污垢之磁鐵礦層完全轉變為多孔性細微顆粒狀鐵金屬（第3圖與第4圖）。

氧化物污垢在碳化氣壓中往往會還原為細微反應性金屬如第5圖所示。在1150℉僅5小時後，經氧化表面已充分地結焦，但是生鋼上只輕微沾污。

在1150℉ 2星期之錫塗料塗層可防止包括經氧化表面之所有表面結焦與碳化，如第6圖所示。

在曝露至1025℉碳化氣壓下25小時，與曝露至1200℉ 2.5小時之樣品觀察到經氧化表面上一樣有充分結焦。（第7圖與第8圖）。

曝露至1200℉碳化氣壓之樣品顯微照片（第9圖）證明，不只氧化鐵已完全分解，並且在底層鋼本身已侷部有破洞與碳化發生。此結果證明氧化物污垢或氧化物顆粒之積聚使具抗拒性鋼受到結焦問題之影響。該樣品生表面只有被沾污。在高倍放大下，證明高鉻氧化物對鋼持續提供相同保護（第10圖）。

第11圖與第12圖證明在高倍放大下錫塗料經由還原步驟

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210×297公釐)
83.3.10,000

五、發明說明（　）

已各自與經氧化鋼和生鋼表面反應。第11圖證明氧化鐵層已完全與錫反應而產生一系列鐵錫化物。該層體與鉻鐵礦結晶殘留在錫化物底下。一些過量錫殘留在錫化物上面，鉻鐵礦之SEM-EDX 分析結果為：

%	Cr	58.7
	Fe	30.4
	Ni	2.3
	Nb	4.1
	No	0.2
	Sn	6.9

在生鋼表面上（第12圖）形成一大約4μm厚之平坦連續錫化物層（兩相）。

因為錫化物並未塗覆在經氧化鋼表面，所以據推測將保護性錫塗料直接施用至經氧化表面可能不具實用性。但是，意外地發現效果非常好。更令人訝異地，錫化物層在1150℉碳化氣壓中兩星期後已遷移經過鉻鐵礦層而向下攻擊鋼表面，並直接在鋼表面上形成連續錫化物塗層（第13，15與16圖）。大部份鉻鐵礦已還原為eskolaite (Cr_2O_3)。該實驗亦證明eskolaite 和錫化物可抑制結焦。eskolaite 之SEM-EDX 分析結果：

%	Cr	72.7
	Fe	7.1
	Ni	1.3
	Nb	15.5

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210 × 297公釐)
83.3.10,000

五、發明說明（　）

Mo　0.0

Sn　9.2

第14圖證明將錫塗料直接施用至生鋼表面而在鋼上產生一平坦且連續錫化物塗層。該塗層在1150℉碳化氣壓下兩星期後大約15μm厚。據推測在不同樣品上錫化物層厚度會不同。但是，在此樣品上大部份厚度之差異乃由於可取得之錫與底層鋼不同程度反應結果（與第12圖作一比較）。

將在空氣中以經氣體加熱之爐中熱處理2.5小時之347不銹鋼爐管樣品在曝露至1050℉氫氣中含大約1％甲苯溶於7％丙烷之碳化氣壓下加以檢視。另一樣品具有一經氧化表面和四個漆上附帶Fe_2O_3之含鐵錫塗料之生表面，其他經氧化表面漆上普通錫塗料-PM 300 A2。含鐵塗料在950 ℉ 50/50 H_2N_2中已被還原。普通塗料在曝露至碳化氣壓前並未被還原。然後將樣品在1150℉碳化氣壓中處理5天。

第17與第18圖證明，該熱處理比先前處理產生更厚且更複雜之氧化物污垢。污垢厚度平均為大約40μm。該污垢之組成為外層赤鐵礦-Fe_2O_3；中層磁鐵礦-Fe_3O_4；內層鉻鐵礦並射出細微（＜1μm顆粒）高鎳金屬；以及微薄之最內層純鉻鐵礦。在鉻鐵礦層中電狀金屬顆粒咸信為鐵酸鹽型(wustite-type)相之低溫分解結果。該樣品鋼表面之缺鉻、高鎳區並未像經氧化樣品一樣被偵測出。該氧化物之SEM-EDX 分析結果：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝　訂　線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210×297公釐)　83.3.10,000

五、發明說明（　）

重量%	鉻鐵礦	磁鐵礦	赤鐵礦
Cr	48.2	1.2	0.5
Fe	44.7	98.6	99.8
Ni	5.9	0.2	0.0
Nb	0.8	0.0	0.0
Mo	0.9	0.5	0.0

該經氧化表面在1050℉僅3小時後已充分地結焦（第19圖）。在鄰近生表面亦發生一些結焦。但是，令人訝異地，該錫塗料在1150℉5天後對結焦與碳化之抗拒仍提供幾乎完全之保護（第20圖）。

在第20圖中樣品底面已漆上普通錫塗料。顯微照片（第21圖）證明生成之錫化物有效地塗覆且在鉻鐵礦層上形成紋路，而將具反應性高鎳金屬顆粒密封並保護底層鋼。

在第20圖中樣品頂面已漆上各種含鐵之錫塗料，該錫塗料包含5%細微粉末狀Fe_2O_3。吾人已意外地觀察到存在之細微顆粒狀氧化鐵有助於塗料與不銹鋼反應，而產生較厚錫化物塗層。

第22圖證明錫化物已有效塗覆大部份鉻鐵礦。但是，錫化物塗層偏部被突破而將底層鉻鐵礦與鋼曝露至碳化氣壓。這些偏部區域之活性塗層剝落一些保護性錫化物，而曝露出更多鋼受到攻擊。

在第23圖高倍放大下證明普通錫塗料可穿透鉻鐵礦層而直接在鋼上產生連續錫化物塗層。第24圖中，證明某些錫

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝　訂　線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210×297公釐)
83.3.10,000

五、發明說明（　）

化物直接在鋼表面形成但大部份為污點且不連續。

上述結果證明可以直接將保護性錫塗料施用至鋼之氧化物厚層體上，但氧化物較佳不可太厚否則會影響塗料中之錫。因此，較佳施用足夠錫與底層鋼反應。這些結果亦證明，由於氧化物污垢中有充分鐵，無需添加氧化鐵至塗料配方中。

將347不銹鋼爐管樣品在空氣與N_2中以電爐熱處理2.5小時並曝露至900℉氫氣中含大約1％甲苯溶於7%丙烷之碳化氣壓中5天。

一新鮮，經熱處理鋼樣品在曝露至空氣之表面上出現厚且複雜氧化物污垢（第25圖與第27圖）。曝露至氮之表面受到微量氧化物與氯化物攻擊（第26與28圖），且更特別地，具含高量高鉻碳化物顆粒分佈之10μm邊緣區域。某些碳化物或可能是氮化物沿著鋼表面分佈。在1300℉空氣中加熱24小時之不銹鋼樣品中已出現相同碳化物。這些碳化物被認為與CO_2產生反應。

將經熱處理鋼樣品曝露至900℉碳化氣壓中5天。在經氧化表面上觀察到某些結焦和塵化（第29與30圖）。第30圖證明氧化物最初還原為細微多孔性鐵金屬，然後與碳化氣壓反應。

結論

在高溫空氣中於鋼上形成之氧化物污垢厚且複雜。該污垢典型包含三層。最外層為赤鐵礦-Fe_2O_3；中層為磁鐵礦-Fe_3O_4；最內層為鉻鐵礦-$FeCr_2O_4$。磁鐵礦可包含一些鉻

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210×297公釐)
83.3.10,000

五、發明說明（　）

。鉻鐵礦層可包含細微、高鎳金屬包含體。在碳化環境中，氧化物大量地還原成細微顆粒狀鐵金屬，該鐵金屬極具反應性且在低至 850℉溫度下結焦。基於此原因，經氧化表面由於碳化而會造成嚴重結焦問題。

藉由將，例如，錫塗料之保護塗層直接施用在經氧化鋼表面，該塗層會與氧化物污垢中之鐵反應而在氧化鉻上形成鐵錫化物之碳化抑制層。如果污垢不會厚至將錫完全消耗掉，則殘留錫將穿透氧化鉻層而與鋼表面反應。藉此在鋼上可形成一保護性錫化物之連續層體。

雖然在上文中已經以較佳具體實施例敘述過本發明，但是吾人須了解到可以進行改變及改良。此種對於上述較佳具體實施例之改變與改良對於熟悉此技藝之人士為明顯的，且被視為在由下列申請專利範圍定義之本發明範圍內。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210 × 297公釐)
83.3.10,000

A5
B5

四、中文發明摘要（發明之名稱：　烴重組方法及其所使用反應器系統之保護方法

一種烴重組方法，包括將部份反應器系統塗覆一種對碳化作用較具抗性之材料、令該材料與塗覆前與存於該部份反應器中之金屬氧化物反應、固定或移除至少一部份該金屬氧化物中之氧化物、以及在低硫情形下於反應器系統中重組烴。

英文發明摘要（發明之名稱：　"METHOD FOR REFORMING HYDROCARBONS AND THAT FOR PROTECTING REACTOR SYSTEM USED IN THE SAME"

A method for reforming hydrocarbons comprising coating portions of a reactor system with a material more resistant to carburization, reacting the material with metal oxides existing in the portions of the reactor system prior to coating, fixating or removing at least a portion of the oxide in the metal oxides, and reforming hydrocarbons in the reactor system under conditions of low sulfur.

附註：本案已向　國（地區）申請專利，申請日期：　案號：

美　1993.1.4　08/000,286

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝　訂　線

經濟部中央標準局印製

公告本

第83101351號專利申請案
中文申請專利範圍修正本(91年元月)
A8
B8
C8
D8

六、申請專利範圍

修正本(91年1月21日)
補充

1. 一種重組烴之方法，其包括(i)處理於重組反應器系統中之氧化物積垢，其至少一表面係曝置於烴，該處理係藉以選自銅、錫、砷、銻、鉍、鉻、鍺、銦、硒、碲及黃銅之抗滲碳性物質塗覆至少一部份該氧化物積垢表面，使該物質與該表面上之鐵氧化物、鉻氧化物、鎳氧化物及/或鈷氧化物之金屬氧化物反應並自反應器系統固定或移除至少一部份該金屬氧化物，及(ii)於有效於重組該等烴之情況下及少於100 ppm硫之情況下於該反應器系統中重組烴。
2. 根據申請專利範圍第1項之重組烴之方法，其中至少一部份該氧化物積垢包括赤鐵礦最外層、磁鐵礦中間層及鉻鐵礦最內層。
3. 根據申請專利範圍第1項之重組烴之方法，其中該重組步驟包括於包含鹼金屬或鹼土金屬及填充以一或多種第VIII族金屬之大孔徑沸石催化劑存在下重組。
4. 根據申請專利範圍第3項之重組烴之方法，其中石腦油與包含鹼金屬或鹼土金屬及填充以一或多種第VIII族金屬之大孔徑沸石催化劑接觸，且其中至少部份之反應器系統具於少於100 ppm硫情況下較軟鋼為大之抗滲碳性。
5. 根據申請專利範圍第1項之重組烴之方法，其

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

六、申請專利範圍

包括於少於100 ppm硫之情況下，於至少一部份反應器系統具較軟鋼為大之抗滲碳性者中重組。

6. 根據申請專利範圍第1項之重組烴之方法，其包括於少於100 ppm硫之情況下，於至少一部份反應器系統具較鋁化鋼為大之抗滲碳性者中重組。

7. 根據申請專利範圍第1項之重組烴之方法，其包括於少於100 ppm硫之情況下，於至少一部份反應器系統具較合金鋼為大之抗滲碳性者中重組。

8. 一種重組烴之方法，其包括(i)處理重組反應器系統，其至少一面係曝置於烴，該處理係藉以選自銅、錫、砷、銻、鉍、鉻、鍺、銦、硒、碲及黃銅之較塗覆前之氧化物積垢具較好抗滲碳性之物質塗覆該重組反應器系統表面之具二或更多氧化物層之氧化物積垢之至少一部份，使該物質與在該氧化物積垢之鐵氧化物、鉻氧化物、鎳氧化物及/或鈷氧化物之金屬氧化物反應並自反應器系統固定或移除於該金屬氧化物之至少一部份氧化物，及(ii)於有效於重組該等烴之情況下及少於100 ppm硫之條件下於該反應器系統中重組烴。

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂

六、申請專利範圍

9. 根據申請專利範圍第8項之重組烴之方法，其中至少一部份該氧化物積垢包括赤鐵礦層及磁鐵礦層。

10. 根據申請專利範圍第9項之重組烴之方法，其中至少一部份該氧化物積垢包括鉻鐵礦層。

11. 根據申請專利範圍第1項之重組烴之方法，其中該抗滲碳性物質係選自由錫、砷、銻及鉍所組成之群。

12. 根據申請專利範圍第11項之重組烴之方法，其中該抗滲碳性物質包含錫。

13. 根據申請專利範圍第1項之重組烴之方法，其中該抗滲碳性物質包含鉻。

14. 根據申請專利範圍第8項之重組烴之方法，其中該物質係以電鍍、金屬包被、塗料或其它塗層提供至基材結構物質。

15. 根據申請專利範圍第8項之重組烴之方法，其中該較好抗滲碳性物質為藉電鍍、蒸氣沈積、或浸漬於熔融浴中而塗敷之錫塗層。

16. 根據申請專利範圍第8項之重組烴之方法，其中該物質於氧化作用後可保留其抗滲碳性。

17. 一種保護具氧化物積垢之金屬表面的方法，其包括(i)處理反應器系統，其至少一面係曝至於烴，該處理係藉以選自銅、錫、砷、銻、鉍、鉻、鍺、銦、硒、碲及黃銅之較塗

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂

六、申請專利範圍

覆前之氧化物積垢具較好抗滲碳性之物質塗覆該重組反應器系統表面之具二或更多氧化物層之氧化物積垢之至少一部份，使該物質與在該氧化物積垢之鐵氧化物、鉻氧化物、鎳氧化物及/或鈷氧化物之金屬氧化物反應並自反應器系統固定或移除於該金屬氧化物之至少一部份氧化物，及(ii)於有效於反應該等烴之情況下及少於100 ppm之條件下於該反應器系統中反應烴。

18. 根據申請專利範圍第17項之方法，其中該抗滲碳性物質包括錫。

19. 根據申請專利範圍第1項之重組烴之方法，其中該重組步驟包括在填充第VIII族貴金屬之L-沸石存在下重組。

20. 根據申請專利範圍第19項之重組烴之方法，其中該第VIII族貴金屬為鉑。

21. 根據申請專利範圍第8項之重組烴之方法，其中該重組步驟包括於大孔徑沸石催化劑存在下重組。

22. 根據申請專利範圍第21項之重組烴之方法，其中該大孔徑沸石催化劑包括填充以第VIII族貴金屬之L-沸石。

23. 根據申請專利範圍第22項之重組烴之方法，其中該第VIII族貴金屬為鉑。

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂

六、申請專利範圍

24. 一種催化重組烴以形成芳族化合物之方法，該方法包括(i)以含錫塗料塗覆將與烴接觸之重組反應器系統之至少部份之經氧化鋼表面，(ii)於減壓下加熱塗層表面以產生包含錫化物之抗滲碳性表面，及(iii)於少於100 ppm硫之情況下於該反應器系統中重組烴。

25. 根據申請專利範圍第24項之重組烴之方法，其中該重組包括於L-沸石催化劑存在下重組。

26. 根據申請專利範圍第25項之重組烴之方法，其中該L-沸石催化劑係填充以第VIII族貴金屬。

27. 根據申請專利範圍第26項之重組烴之方法，其中該第VIII族貴金屬為鉑。

28. 根據申請專利範圍第24項之重組烴之方法，其中該經氧化鋼表面包含呈積垢形態之金屬氧化物。

29. 根據申請專利範圍第28項之重組烴之方法，其中該積垢具二或更多氧化物層。

30. 根據申請專利範圍第29項之重組烴之方法，其中該氧化物積垢包括赤鐵礦最外層、磁鐵礦中間層及鉻鐵礦最內層。

31. 根據申請專利範圍第24項之方法，其中該塗料包括(i)氫可分解之錫化合物，(ii)溶劑系

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

六、申請專利範圍

統，(iii)細分散之錫金屬及(iv)氧化錫。

32. 根據申請專利範圍第24項之方法，其中該抗滲碳表面包含錫化鐵(iron stannide)。

33. 根據申請專利範圍第24項之方法，其中該於減壓下加熱該塗層表面以產生抗滲碳表面係於使該塗層表面接受滲碳氛圍之前發生。

34. 根據申請專利範圍第24項之方法，其中該於減壓下加熱該塗層表面以產生抗滲碳表面係於重組方法條件下發生。

35. 一種催化重組烴以形成芳族化合物之方法，該方法包括(i)以含金屬或金屬化合物之塗料物質塗覆至少一部份於重組反應器系統之經氧化的鋼表面，該塗料物質於減壓下與該經氧化的鋼表面接觸將形成較該經氧化的鋼表面為佳之抗滲碳性表面，(ii)於減壓下加熱塗層表面以產生抗滲碳性表面，及(iii)於少於100 ppm硫之情況下，於該反應器系統中重組烴。

36. 根據申請專利範圍第35項之重組烴方法，其中該重組包括於L-沸石催化劑存在下重組。

37. 根據申請專利範圍第36項之重組烴之方法，其中該L-沸石催化劑係填充以第VIII族貴金屬。

38. 根據申請專利範圍第37項之重組烴之方法，

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

六、申請專利範圍

其中該第VIII族貴金屬為鉑。

39. 根據申請專利範圍第35項之重組烴之方法，其中該經氧化鋼表面包括呈積垢形態之金屬氧化物。

40. 根據申請專利範圍第39項之重組烴方法，其中該積垢具二或更多氧化物層。

41. 根據申請專利範圍第40項之重組烴之方法，其中該氧化物積垢包括赤鐵礦最外層、磁鐵礦中間層及鉻鐵礦最內層。

42. 根據申請專利範圍第35項之重組烴方法，其中該於減壓下加熱該塗層表面以產生抗滲碳性表面係於使該塗層表面接受滲碳氛圍前發生。

43. 根據申請專利範圍第35項之重組烴方法，其中該於減壓下加熱該塗層表面以產生抗滲碳性表面係於重組方法條件下發生。

44. 根據申請專利範圍第35項之重組烴方法，其中該塗料物質包括錫、砷、銻或鉍。

45. 根據申請專利範圍第44項之重組烴方法，其中該塗料物質包括錫。

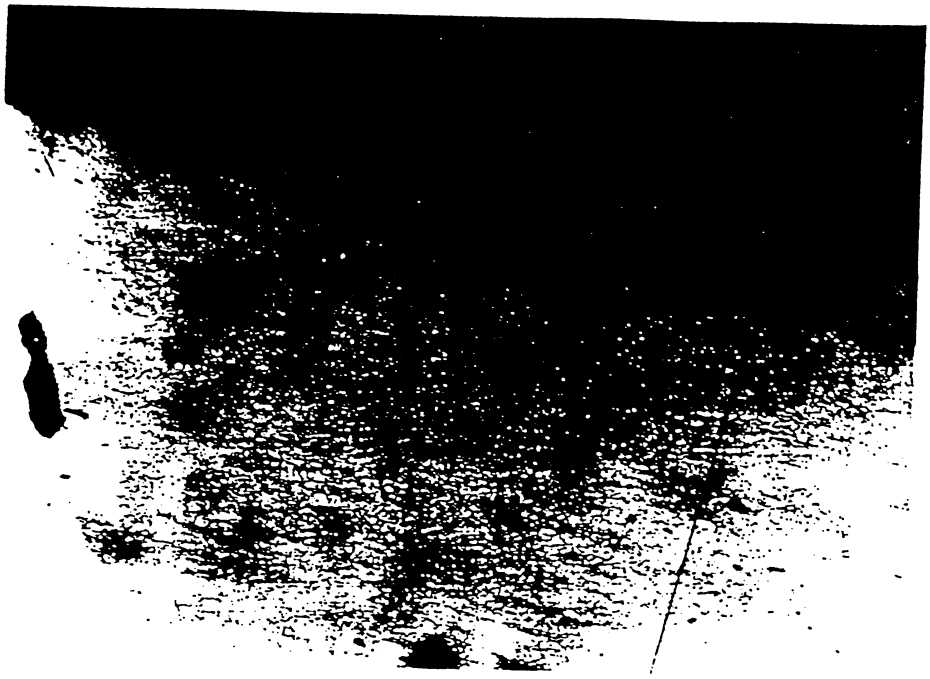
46. 根據申請專利範圍第45項之重組烴方法，其中該抗滲碳性表面包含錫化鐵(iron stannide)。

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂

公告本

第 1 圖



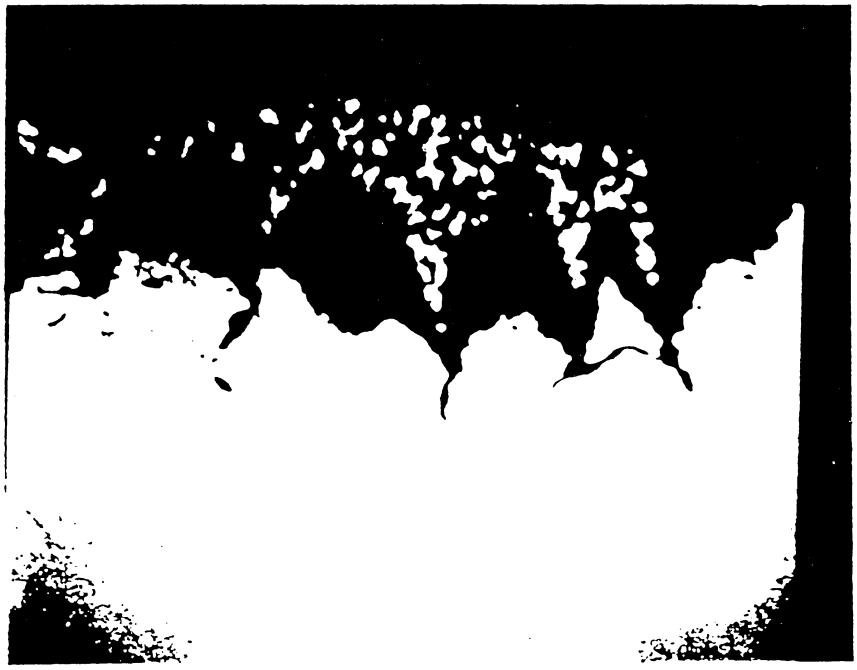
第 2 圖



第 3 圖



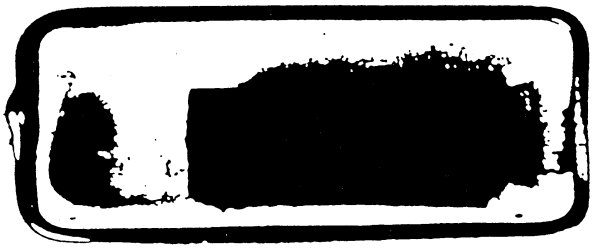
第 4 圖



第 5 圖



第 6 圖



第 7 圖



第 8 圖



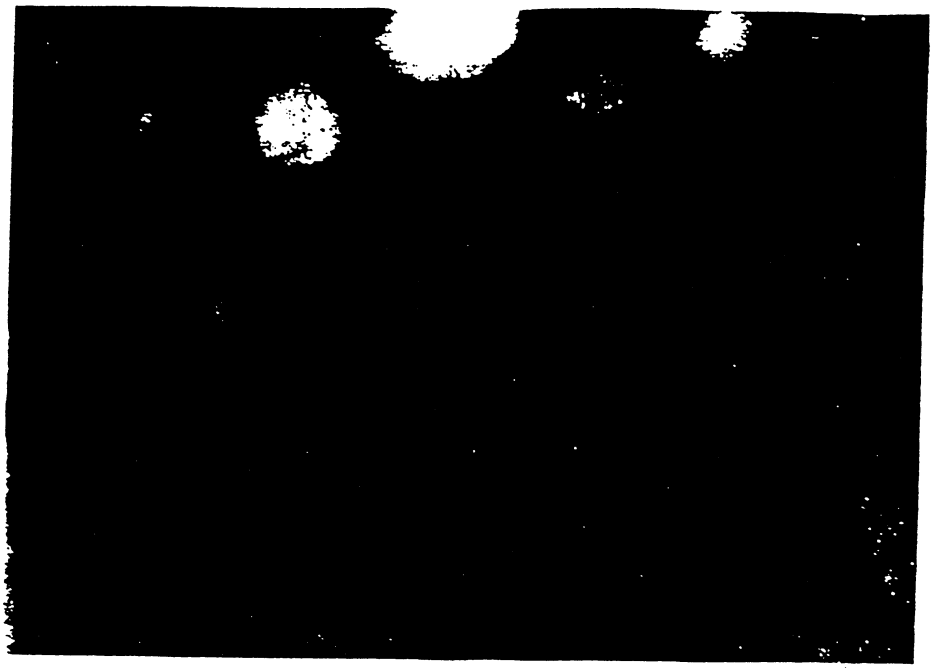
第 9 圖



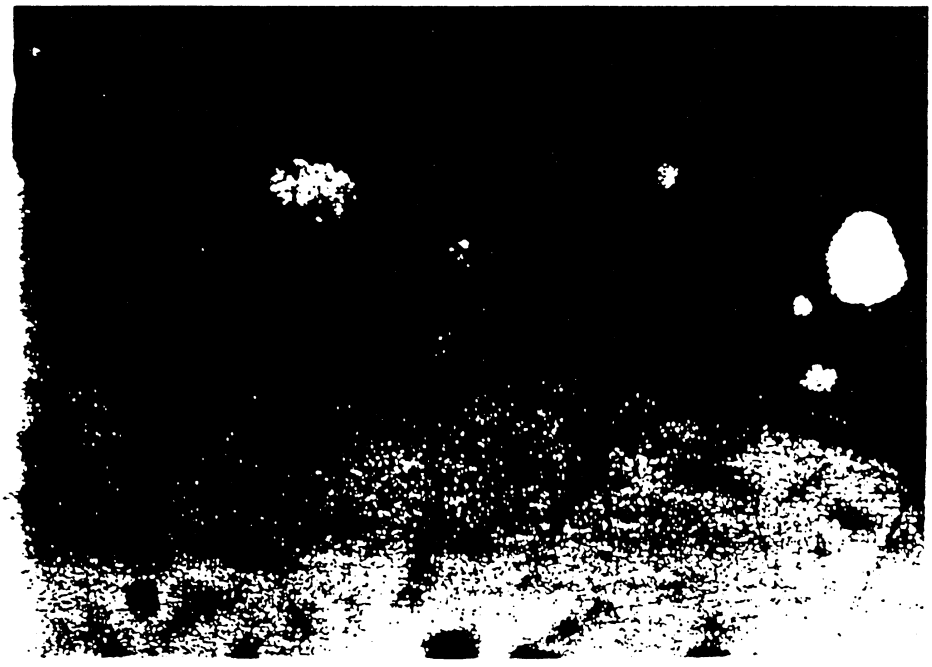
第 10 圖



第 11 圖



第 12 圖



第 13 圖



第 14 圖



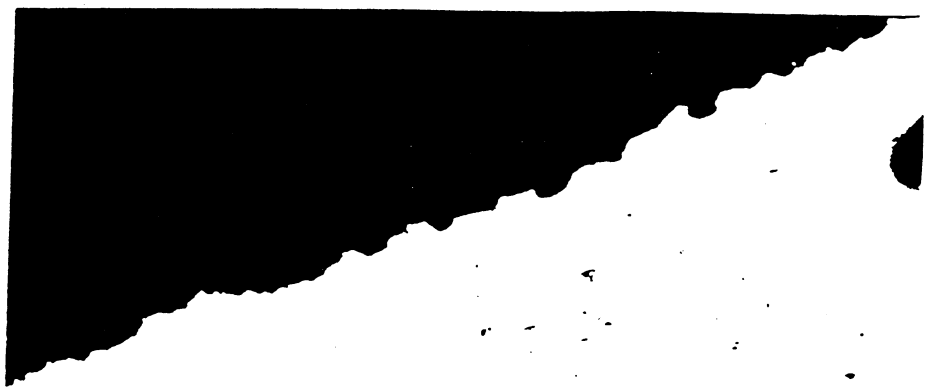
第 15 圖



第 16 圖



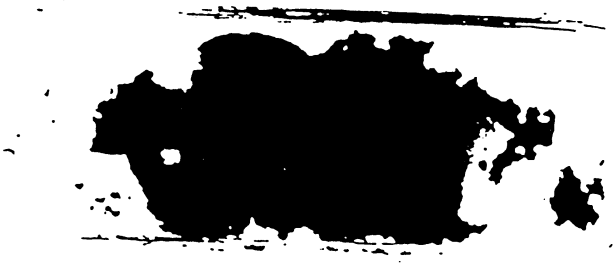
第 17 圖



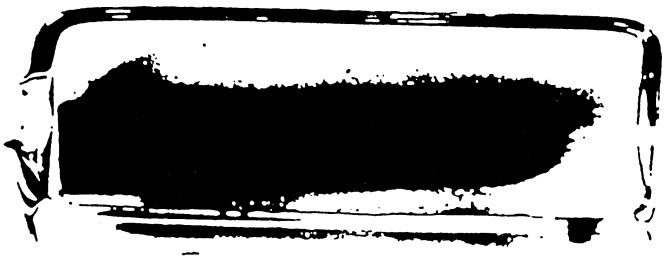
第 18 圖



第 19 圖



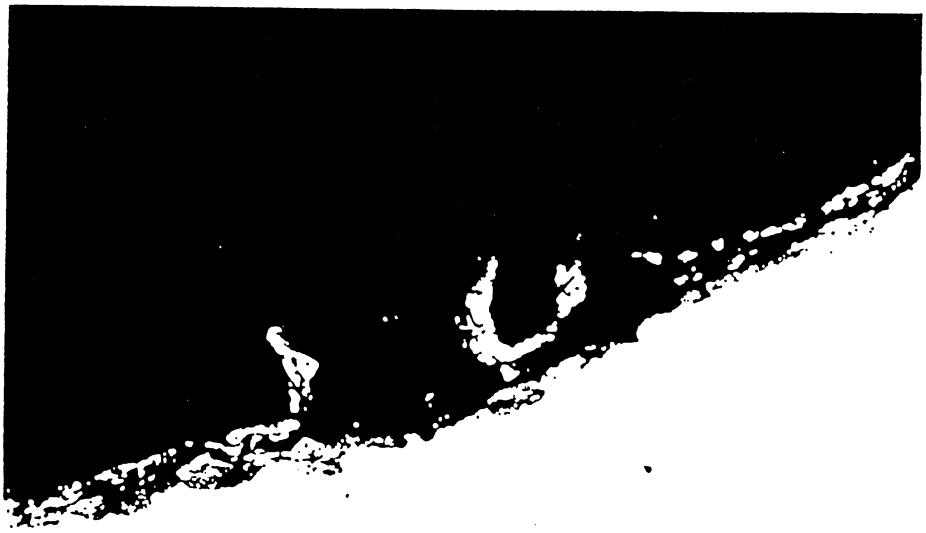
第 20 圖



第 21 圖



第 22 圖



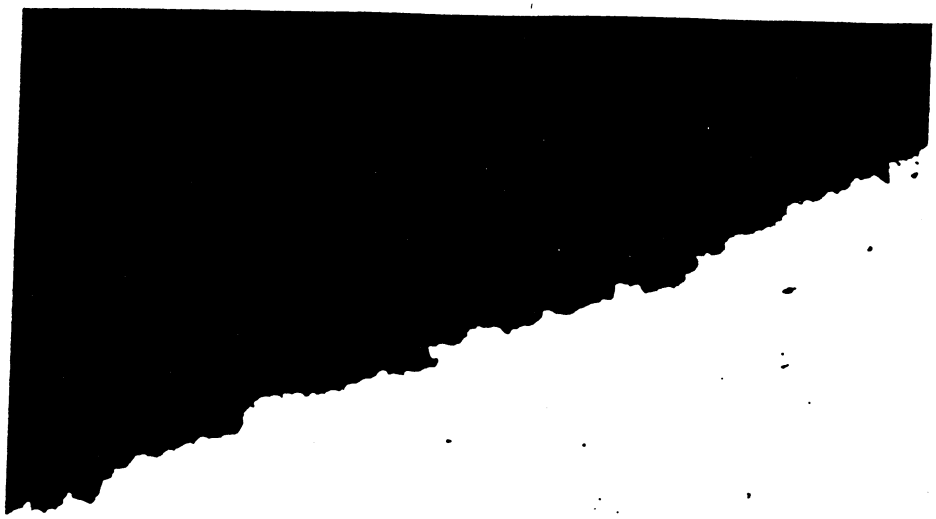
第 23 圖



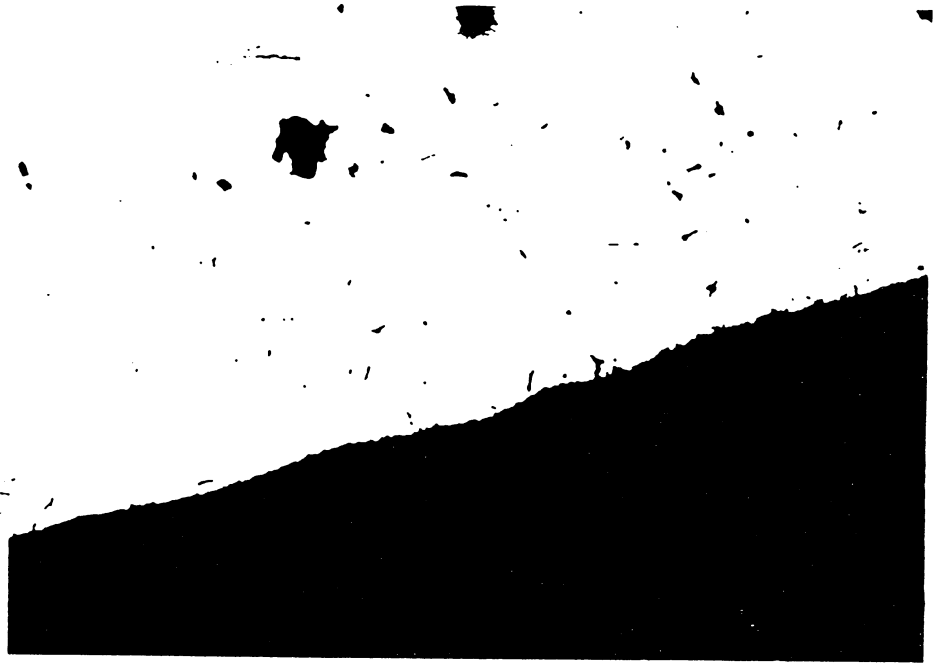
第 24 圖



第 25 圖



第 26 圖



第 27 圖



第 28 圖



第 29 圖



第 30 圖

