

公 告 本

申請日期	91 年 10 月 3 日
案 號	91122859
類 別	C10G 2/60

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

574359

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 新 型 名 稱	中 文	以位於外提升反應器迴圈內裏之異構化區進行的淤漿烴類合成法
	英 文	Slurry hydrocarbon synthesis with isomerization zone in external lift reactor loop
二、發明 人 創 作	姓 名	(1) 查理斯·馬特 Mart, Charles John (2) 羅伯特·威特百齡克 Wittenbrink, Robert Jay (3) 珍尼特·克拉克 Clark, Janet Renee
	國 籍	(1) 美國路易斯安納州貝頓魯基普蘭譚森橡樹路一七〇五號 1705 Plantation Oak Drive, Baton Rouge, LA 70810, U.S.A.
	住、居所	(2) 美國德克薩斯州金恩伍德理佛確斯雀爾六〇一八號 6018 Riverchase Trail, Kingwood, TX 77345, U.S.A. (3) 美國路易斯安那州貝頓盧格史萍迪爾一〇三二四號 10324 Springdale, Baton Rouge, LA 70810, USA
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 艾克頌美孚研究工程公司 ExxonMobil Research and Engineering Co.
	國 籍	(1) 美國 (1) 美國新澤西州安南達二十二路東一五四五號 1545 Route 22 East, Annandale, NJ 08801- 0900, U.S.A.
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	(1) 潔西嘉·奈其曼 Nacheman, Jessica R.

裝

訂

線

申請日期	91 年 10 月 3 日
案 號	91122859
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 新型名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(4) 珍尼佛·費禮 Feeley, Jennifer Schaefer
	國 籍	(4) 美國新澤西州黎巴嫩市老山區路五十九號 59 Old Mountain Road, Lebanon, NJ 08833, U.S.A.
三、申請人	住、居所	
	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：

國(地區) 申請專利，申請日期：

案號：

，☐有 ☐無主張優先權

美國

2001 年 11 月 6 日 09/992,390

☒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

五、發明說明(1)

發明範圍

本發明係關於淤漿烴類合成法，其包括在外提升反應器迴圈中之異構化反應。更特別地，本發明係關於淤漿費托(Fischer-Tropsch)類型的烴合成法，其中，合成反應器中之合成的烴淤漿液循環通過外提升反應器，於其中與氫在有整體氫化異構化反應觸媒存在時反應，使液體氫化異構化並降低其傾倒點。之後，此經氫化異構化處理的液體通回合成反應器中。

發明背景

淤漿費托烴類合成法是目前習知且見諸文獻(專利案和技術文獻)者。此方法包含將合成氣體(其包含 H_2 和 CO 之混合物)向上通入包含合成烴的熱反應性淤漿(其於合成反應條件下為液體且其中有細粒費托型觸媒分散)中。 H_2 和 CO 在有觸媒存在時反應並形成烴。此烴液連續或間歇地自反應器排出並以導管輸送至一或多個下游升級操作。經升級的產物可包括，如：合成粗產物、多種燃料和潤滑油餾份及蠟。下游升級包括分餾和轉化操作，基本上包含氫化異構化反應，其中，至少一些烴分子的一部分分子結構改變。如果在以管線輸送至下游操作之前，合成的烴淤漿液能夠被氫化異構化以降低其傾倒點和熔點，使得藉管線輸送更容易，此將可獲得改善。

發明概述

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(2)

本發明係關於淤漿費托型烴合成法，其中，一部分合成的烴淤漿液離開合成反應器並進入一或多個外提升反應器，於其中與氫在有氫化異構化反應觸媒(以整體氫化異構化觸媒為佳)存在時反應而使液體氫化異構化，之後通回反應器的三相淤漿(淤漿主體)中。此包含合成烴的淤漿液於合成反應條件下是液體，主要包含正烷烴，氫化異構化反應降低其傾倒點和熔點，藉此使其更可抽取和以管線輸送。外提升反應器可以包含一個簡單的直立中空流體導管或管。操作上，來自主要淤漿主體的熱淤漿與用以自淤漿液移除氣泡(以氣泡和細粒固體二者為佳)和氫處理氣體的裝置接觸，之後離開合成反應器並向上進入一或多個提升反應器。此氫化異構化觸媒位於提升反應器內部並包含氫化異構化反應區。因此，合成的烴液體離開合成反應器，向上進入和通過提升反應器內部並回到合成反應器。氫或氫處理氣體向上注入提升反應區，作為提升氣體以使得淤漿液循環於合成反應器和外管之間。淤漿循環向上進入和離開提升反應器係藉由氫處理氣體的提升作用達成，因此，外在氫化異構化反應器可以視為一種提升管或氣體提升反應器形式。提升反應器與合成反應器內的主要淤漿主體有液體連通，此藉上端和下端導管部分的開口進入反應器的上端和下端部分達成。此使得淤漿液的氫化異構化反應(i)在外反應迴圈(此因此可視為合成反應器的一部分)和(ii)合成反應器製造烴，但不干擾合成反應。合成反應器中之經氫化異構化處理的烴液濃度持續提高直到達平衡狀態。合成達

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (3)

平衡時，淤漿液中可能含有高比例之傾倒點降低之經氫化異構化處理的烴。一些情況中，由合成反應器排出的液態烴產物不必再進行進一步的氫化異構化反應。因此，本發明之方法會降低(有時甚至會消除)位於合成反應器下游之獨立氫化異構化反應器和相關裝置的必要性。須要下游氫化異構化反應器時，其尺寸會比通入其中的合成烴液未經至少部分氫化異構化的情況來得小。所有經氫化異構化的烴液基本上回到淤漿主體與之混合，一些實施例中，一部分經氫化異構化處理的液體會由提升管反應器直接進入下游操作。

使用具一或多個外氫化異構化反應迴圈的合成反應器使得氫化異構化反應溫度與合成反應區中的溫度不同(前者較高)。氫化異構化反應溫度較高使得操作者得以使用價格較低廉的非惰性金屬氫化異構化反應觸媒。氣泡移除裝置(以淤漿氣泡和固體移除裝置為佳)以位於淤漿主體內為佳並可包含相同或分離裝置。可以使用各種過濾裝置，在淤漿液通入氫化異構化反應區中之前，自至少一部分觸媒顆粒分離淤漿液，實施本發明時，使用已知淤漿固體減少裝置地免除使用過濾裝置。已經知道適用於本發明的氣泡和固體移除裝置，其揭示於，如，美國專利案第 5,886,621 和 5,962,537 號，茲將其中所揭示者列入參考。簡單的氣泡移除裝置揭示於美國專利案第 5,382,748、5,811,468 和 5,817,702 號，茲亦將其中所揭示者列入參考。自淤漿移除氣泡亦使其緻密，若亦將緻密化的淤漿液餵入氫化異構化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

反應區(例如，經由合成反應器中之淤漿主體的下導管)，則會提供具有密度差的水力前端而有助於淤漿液向上循環通過提升反應器。在氫化異構化反應之前自淤漿移除氣泡也會降低流動流體中的 CO 和水蒸汽含量，否則它們會與氫化異構化反應氫反應，也會損及氫化異構化反應觸媒效能。整體氫化異構化反應觸媒垂直於流體流動方向的固體截面積最小，此儘量降低流體向上流動及穿透觸媒表面的壓力下降程度。自氫化異構化反應區的淤漿上游移除觸媒和其他固體顆粒(如：惰性熱轉移顆粒)減少整體觸媒渣滓，管中的氫化異構化反應區之阻塞並降低液相黏度。

廣義言之，本發明之方法包含一種淤漿費托烴合成法，其中，自合成反應器的淤漿主體移除一部分烴淤漿液，降低氣泡含量，及使其向上通入和通過合成反應器外部的提升反應器中之氫化異構化反應區，並與之以流體連通，其於合成反應器中與 H_2 在氫化異構化反應觸媒存在時於足以有效地使烴液氫化異構化並降低其傾倒點的條件下反應，至少一部分經氫化異構化處理的液體回到合成反應器中的淤漿主體。較佳情況中，在淤漿液與氫化異構化反應觸媒接觸之前，自淤漿液移除氣泡和細粒固體。另一實施例中，本發明包含下列步驟：

(i) 將包含 H_2 和 CO 的混合物的合成氣體通入在淤漿費托烴合成反應器中之包含三相淤漿的淤漿主體中，其中，淤漿包含氣泡和細粒烴合成觸媒於淤漿烴液中，所用反應條件有效地使該 H_2 和 CO 在觸媒存在時反應並形成烴，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(5)

其中的一部分在反應條件下為液體並包含淤漿液；

(ii) 自淤漿主體排出一部分淤漿；

(iii) 使排出的淤漿與用以移除氣泡的裝置接觸，以形成氣泡減少的淤漿烴液；

(iv) 將氫和在(iii)中形成的液體通入在合成反應器外並與之以液體連通且有關的上升反應器中之氫化異構化反應區中，其中，它們與氫化異構化反應觸媒(以整體氫化異構化反應觸媒為佳)接觸；

(v) 在氫化異構化反應觸媒存在時，氫和液體反應以使至少一部分液體氫化異構化形成傾倒點降低的液體，及

(vi) 使所有或一部分經氫化異構化的液體回到合成反應器。

附圖簡述

附圖 1 是根據本發明的一個實施例之烴合成反應器的簡單圖示，此反應器與內含整體氫化異構化反應觸媒的外提升反應迴圈連接。

附圖 2 是含有觸媒區和兩個靜態混合器的外提升器截面圖。

附圖 3(a)和 3(b)分別是整體觸媒的頂視圖和側視圖。

附圖 4 是可用於本發明之方法之下導管中之過濾裝置圖。

附圖 5 是有整體氫化異構化反應觸媒存在於試驗裝置管狀反應器中時，十六烷轉化率與溫度的關係圖。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(6)

附圖 6 是有整體氫化異構化反應觸媒存在於試驗裝置管狀反應器中時，十六烷的氫化異構化反應選擇率圖。

元件符號對照表

- 10: 烴合成反應器
- 12: 圓筒狀槽
- 14: 合成氣進料管
- 16: 氣體產物管線
- 18: 氣體注射裝置
- 20: 三相淤漿
- 22: 充滿物質的空間
- 24: 氣體收集空間
- 26: 濾器
- 28: 管線
- 30: 外提升反應器迴圈
- 32: 直立式提升部分
- 34: 輸入導管
- 36: 排放導管
- 38: 中空直立式導管
- 40: 淤漿氣體離開裝置
- 42: 氣體注入管線
- 44: 低壓降靜態混合裝置
- 46: 棍
- 48: 觸媒移除區

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(7)

50:觸媒區

52:凸緣

54:氣體排放裝置

56:簡式調節板

92:六角密封填充蜂窩

94:直立式六角通道

96:外圍

100:中空圓柱型下導管

102:圓柱形中空過濾裝置

104:簡式棍

106:下導管

詳細說明

合成反應器中合成得到的蠟質淤漿液基本上包含 500°F + 烴，其中的大部分的初沸點在 650-750°F + 範圍內。終沸點至少 850°F，以至少 1050°F 和更高(1050°F +)為佳。此液體亦包含高比例(超過 50 重量%，基本上超過 90 重量%，以超過 95 重量%為佳，超過 98 重量%更佳)的烷烴，其中大部分是正烷烴，這是本發明中所謂的"烷烴"，在烴合成觸媒包含鈷催化組份時特別是如此。確實沸點範圍、烴組成..等由合成所用觸媒和程序變數決定。其含有可忽略量的硫和氮化合物(如：低於 1wppm)。具有這些性質並可用於本發明之方法的淤漿液係由使用淤漿費托法並使用具催化性鈷組份的觸媒製得。也希望合成反應器的 Schulz-Flory α 至少 0.90

五、發明說明(8)

，在大部分情況中，以分子量較高的烴為佳。實施本發明時，以淤漿費托烴合成觸媒包含催化性鈷或鐵組份為佳。淤漿中的氣泡包含合成氣、蒸汽和合成反應的氣態產物(如： C_1-C_4 烴，特別是甲烷、 CO_2 和水蒸汽)。水蒸汽會損及此氫化異構化反應觸媒。因此，除了使淤漿緻密以外，移除氣泡也有助於下游氫化異構化反應觸媒。

氫化異構化反應觸媒具有氫化 / 去氫化功能和酸裂解功能，用以將淤漿烴液中的正烷烴予以氫化異構化。觸媒的氫化裂解作用使得一些蠟質淤漿液轉變成沸點較低的物質。使用外在氫化異構化反應區意謂氫化異構化反應溫度不限於烴合成反應器溫度。因此，相較於烴合成反應器的典型 $320-600^{\circ}F$ 溫度範圍，氫化異構化反應溫度可由 300 至 $900^{\circ}F$ ，以 $550-750^{\circ}F$ 為佳。但是，氫化異構化反應區中的壓力會大約與在烴合成反應器中相同且基本上是 $80-600\text{psig}$ 。氫處理氣體速率由 $500-5000\text{SCF/B}$ ，較佳範圍是 $2000-4000\text{SCF/B}$ 。氫和氫處理氣體是指全氫或至少 60 體積%氫及惰性稀釋氣體(如：氫或甲烷)。氫化異構化反應期間內使用過量氫以確保足夠的氫分壓及防止留在向上流動的液體中的任何 CO 對氫化異構化反應和觸媒造成負面影響。氫化異構化反應觸媒包含一或多種第 VIII 族催化性金屬組份載於酸性金屬氧化物載體上，提供觸媒用以將烴加以氫化異構化的氫化反應作用和酸作用。於相當低的氫化異構化溫度(如：烴合成反應器溫度)，催化性金屬組份基本上包含第 VIII 族貴金屬，如：Pt 或 Pd，以 Pt 為佳。但於可用於本發

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (9)

明之方法的較高溫度，較佳情況中，催化性金屬組份包含一或多種較低廉的非貴重第 VIII 族金屬(如：Co、Ni 和 Fe)，其基本上亦包括第 VIB 族金屬(如：Mo 或 W)氧化物輔助劑。此觸媒亦可具有第 IB 族金屬(如：銅)作為氫解反應抑制劑。此處所謂的族是指 Sargent-Welch Scientific Company 於 1968 年取得版權的 Sargent-Welch 元素週期表中所列的族。如已知者，觸媒之裂解和氫化活性由其特定組成決定。較佳實施例中，催化性活性金屬包含鈷和鉬。酸性氧化物載物或載體可包括矽石、氧化鋁、矽石－氧化鋁、矽石－氧化鋁－磷酸鹽、氧化鈦、氧化鋯、氧化釩和其他第 II、IV、V 或 VI 族氧化物，及 Y 型分子篩(如：超穩定 Y 型分子篩)。較佳載物包括矽石、氧化鋁和矽石－氧化鋁，更佳者是整體載體(相對於表面矽石)中的矽石濃度低於約 50 重量%(以低於 35 重量%為佳，15-30 重量%更佳)的矽石－氧化鋁。氫化異構化反應溫度較低時，須要更具活性的觸媒，因此，酸性載體的需要量比於較高溫度時為高。這樣的情況中，例如，慣用矽石－氧化鋁載體組份的酸性可能不足，以晶狀氧化鋁－矽石(如： β 型分子篩，其中的矽石 / 氧化鋁比由低於 50 : 1 至低於 20 : 1)為佳。如已知者，如果載體是氧化鋁，常摻入少量氟或氯以提高酸官能性。但在本發明之方法中，觸媒中避免使用鹵素，以免烴合成觸媒效能受損。

可藉由在下導管反應器中的至少一個氫化異構化反應區使用含貴金屬的觸媒及在下導管反應器中的至少一個其

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (10)

他氫化異構化反應反應區使用含非貴金屬的觸媒地促進氫化異構化反應。

如果溫度高於合成反應器溫度且此觸媒易用於提升反應器，實施本發明之方法之特別佳的氫化異構化反應觸媒包含鈷和鉬催化性組份載於非晶狀低矽石氧化鋁—矽石載體上，最佳者中的鈷組份澱積於載體上並於添加鉬組份之前鍛燒。此觸媒含有 10-20 重量%MoO₃和 2-5 重量%CoO 於非晶狀氧化鋁—矽石載體上，其中，矽石含量是 20-30 重量%載體。已發現此觸媒具有良好選擇性維持性和抵抗被費托反應製得的蠟質進料中常見含氧物鈍化的能力。添加銅組份抑制氫解反應。此觸媒之製備揭示於，如：美國專利案第 5,757,920 和 5,750,819 號，茲將其中所揭示者列入參考。

已經知道用於汽車排氣和用於化學反應的整體觸媒，例如，Crynes 等人，"Monolithic Froth Reaction : Development of a novel three-Phase Catalytic System (整體反應：新穎三相催化系統之發展)"，AICHE J, 41(2), 337-345 (1995 年 2 月)。甚至曾建議將一種波形整體觸媒用於費托烴合成 (GB2,322,633A)。基本上，整體觸媒包含所欲形狀的陶瓷或金屬載體結構，而觸媒施用於其表面上。此整體物可為金屬泡沫材料或可由觸媒組成物本身製成或由觸媒載體(如：分子篩)製成，催化性金屬澱積於整體載體上。後者中，整體磨耗仍會有觸媒可用於氫化異構化反應。整體物的較佳通道尺寸>300 微米並低於 600 微米。極佳強度整體觸媒可

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (11)

製自金屬基礎物，其上施以適當陶瓷，之後施以觸媒。催化性材料可以是經修整的觸媒，其經研磨至小顆粒尺寸，在適當液體(如：水或有機液體)中漿化，之後此漿料以塗層施於整體載體表面上並鍛燒。也可以藉浸潤或初潤及之後乾燥和鍛燒的方式，一或多次將催化性先質材料施用於陶瓷載體上。實施本發明時，與流體流動方向垂直之實心截面積最小的整體載體是較佳者，此可儘量減少流體通過催化性表面的壓力下降情況。這樣的觸媒不限於含有實質上縱向和平行流體流通道者。但因為穿越觸媒的壓力下降情況重要，所以必須將此列入考慮。必須藉實驗定出整體物的確實形狀和尺寸。微米尺寸通道開口或約幾微米開口未能大至足以因應此應用，但開口超過 300 微米便可接受。提供低壓降的適當形狀包括開口網眼泡沫結構，也可以使用其構形具有低截面積垂直於流體流動方向者。這樣的形狀包括，如：有和無外開口壁的拉長星狀、有縱向通道平行於流體流動方向的波狀構造之類。許多這些形狀可由陶瓷先質膏壓出，乾燥和之後燃燒至新或最終狀態，以提供用於觸媒材料的基礎物。此外，氫化異構化反應區中所用的所有或一些整體觸媒可製成低壓降靜態混合器形式，如：略為扭曲或螺旋狀金屬條形式的 Kenics®靜態混合器。具此形狀的整體觸媒可製自：將陶瓷施用於扭曲的金屬條上，之後在陶瓷上施以或形成觸媒。此優點在於提供氫和液體的更徹底混合及防止氣體和液流於它們向下流動通過氫化異構化反應區時層化。

五、發明說明(12)

實施本發明時，上升反應器的氫化異構化反應區以包含多個整體物在氫化異構化反應區中垂直排列於彼此上方為佳。例如，以包含拉長和實質上直立中空導管(如：管線)的提升反應器為例，許多圓柱形整體物可以直立排列或延著提升反應器導管內部的直立軸排列，以形成氫化異構化反應區。觸媒整體物垂直於流體流動方向的截面基本上約與導管內部相同。較佳情況中，至少一些整體物之間有直立空間，以防止氣體和液體在向上流動通過區域時成層。更佳情況中，低壓降靜態混合器(如：Kenis®靜態混合器)位於至少一些列之間的空間中，以確保氫處理氣體和淤漿液在向上流動通過此區域時之足夠混合和再混合。此外，如前述者，一些或所有的觸媒整體物本身可為低壓降靜態混合器形式，以確保良好混合和低壓降。較佳情況中，氫或氫處理氣體經由多個氣體注射裝置(沿著氫化異構化反應區空間分離地直立排列)注入氫化異構化反應區。此使得向上流動的流體和氫混合更佳，並降低層化程度。此外，更希望氫注入氫化異構化反應區中之一或多個低壓降靜態混合器上游中的這樣的空間中，以使注入的空氣於各個氣體注入點混入向上流動的液體中。如前述者，經氫化異構化的淤漿液基本上於合成反應器下游被送至進一步加工且此基本上包括分餾和一或多個轉化操作，此可包括或不包括額外氫化異構化反應。參考附圖會更瞭解本發明。

參考附圖 1，所示淤漿烴合成反應器 10 含有圓筒狀槽 12，此槽備有合成氣進料管 14 位於底端和氣體產物管線 16

五、發明說明 (13)

位於頂端。包含 H_2 和 CO 之混合物的合成氣於槽底端經由進料管 14 輸至充滿物質的空間 22，之後向上注入通過氣體注射裝置(簡單地以虛線 18 表示)並進入三相淤漿 20，其包含向上升起的合成氣泡沫及在烴淤漿液(其包含在反應器溫度和壓力條件下為液體的合成烴)中的費托觸媒固態顆粒。適當氣體注射裝置包含多個氣體注射器橫跨其他氣體和液體可穿透的淺板或盤地平行排列，此如美國專利案第 5,908,094 號中所揭示者，茲將其中所述者列入參考。淤漿中的 H_2 和 CO 於細粒觸媒存在時反應，主要形成烷烴，其中的大部分於反應條件下為液體，在觸媒包括催化性鈷組份時特別是如此。未反應的合成氣和烴合成反應之氣體產物上升離開淤漿頂端並進入反應器頂端的氣體收集空間 24，自此經由管線 16 自烴合成反應器以尾氣形式移除。過濾裝置沒於淤漿中，其簡單地以盒 26 表示，自觸媒顆粒分離反應器中的烴液並使合成及經氫化異構化的烴液經由管線 28 離開反應器。濾器 26 可製自燒結金屬、纏繞的金屬線之類，以自淤漿中的細粒固體分離液態產物，經由管線 28 移出的淤漿液基本上被送至進一步加工或以傾倒點降低之高度純化的合成粗產物形式銷售。用以移除塔頂餾出物和取代濾器的裝置未示於附圖中。所示外提升反應器迴圈 30 是中空液體導管，其包含直立式提升部分 32，如所示者，其配備淤漿輸入和排放導管 34 和 36 通入合成反應器中。為便利計，僅顯示一個這樣的氫化異構化反應迴圈，可以使用多個這樣的迴圈。流體輸入導管 34 向上轉至合成反應器

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (14)

內側並向上延伸接近淤漿頂端，成為中空直立式導管 38，其頂端備有包含淤漿氣體離開裝置 40 的流體入口。如所示者，裝置 40 完全沒入淤漿主體 20 中並包含一個向上的開口杯狀物。裝置 40 位於淤漿上端以儘量增大氣體減少的淤漿液的水力前端，這也是因為淤漿頂端的細粒固體濃度最低之故。因為淤漿頂端的觸媒顆粒濃度最低，使 40 的位置接近頂端會儘量降低向下流動之氣泡減少的淤漿液中的細粒固體濃度。此特別的說明中，為加以簡化，杯狀物 40 是美國專利案第 5,382,748 號中所述類型。氣泡減少的淤漿向下通過直立式下導管的流率有其重要性，用以將經除氣的淤漿液餵至提升反應器中時，注入提升反應器之底部氫化異構化反應區中的氫處理氣體之提升作用會製造相當高流率。一些情況中，可能不須要或不希望有由下導管和氫或氫處理氣體的提升作用之組合造成的此較高流率。此由業者決定且與(i)所欲液體流率和(ii)橫跨氫化異構化反應觸媒的壓降及提升反應器高度有關。一個實驗中，使用 300 英呎高的淤漿烴合成反應器，使用位於直立式下導管頂端之簡式氣體排放杯(美國專利案第 5,382,748 號所提出的類型)，下導管下方 3 英呎處的液體流率是 12 英呎 / 秒，自此僅移除 60 體積 % 氣泡中的半數。

氫處理氣體經由多個氣體注入管線 42 向上注入提升反應器導管 32，以提供氫化異構化反應氫。此實施例中，如所示者，氫或氫處理氣體被注入各整體觸媒 50 的提升反應器上游。此外，低壓降靜態混合裝置 44 位於各氣體注入點

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (15)

下游，但位於各整體觸媒上游，以確保向上流動的氣體和淤漿烴液充分混合及儘可能降低在氫化異構化反應期間內的氣－液層化情況和形成氣體通道情況。為加以簡化，僅示出簡單的脫氣裝置，較佳情況中，裝置 40 在淤漿向下通過 38 之前，脫氣及降低淤漿的固體含量，在合成反應器非於下降床模式操作時更是如此。較佳情況中，簡單氣體排放裝置(以氣體和固體排放裝置為佳)(如前述'621 和'537 專利案中所揭示者)是指如：慣用濾器、磁性或離心固體分離裝置，這是因為它們不須幫浦、昂貴或複雜裝置之故。它們也提供密度差水力前端以有助於淤漿自合成反應器向上進入和離開氫化異構化反應迴圈 30 之循環。棍 46 或其他適當裝置接在整體觸媒上，向上延伸通過觸媒移除區 48，此如 32 的上端延伸所示者。棍 46 以凸緣 52 接於可移除的板 50 上，有處於觸媒移除和替換。觸媒區和靜態混合器固定在一起成為移除用單元。板 50 以螺釘接在凸緣 52 上。在裝置 40 中移除氣泡使得淤漿液緻密，藉此使得向下流動之氣泡減少的淤漿液 38 具有水力前端。氣體減少(以氣體和固體減少為佳)的淤漿向下通過導管 38 並通過如盒 48 所示的熱交換器，於其中被間接熱交換裝置加熱或冷卻(基本上是加熱)。基本上以水蒸汽或水作為熱交換流體。與流體離開導管 36 有關的間接熱交換裝置未示於附圖中，其用以在經氫化異構化反應的熱液體未回到經冷卻的合成反應器中之前將其加以冷卻。每次通過迴圈的烴液氫化異構化反應程度與觸媒類型、催化表面積、反應條件、氫氣及烴液流

五、發明說明 (16)

率、液體中的殘餘水和 CO(若有的話)量、烴液中的正烷烴組份濃度..等有關。至於連續循環通過氫化異構化反應迴圈的淤漿液，淤漿液基本上間歇或連續經由管線 28 自單元排出，淤漿主體的總異構化程度會自然達到平衡。經氫化異構化的烴液經由導管 36 回到合成反應器 12，此實施例中，導管 36 於側邊延伸進入合成反應器且終點位於一或多個已知的簡單混合下導管 52('749 專利案揭示類型)上方，此下導管 52 有氣體排放裝置 54 位於頂端和簡式調節板 56 接近底端。此有助於淤漿觸媒均勻分佈於合成反應器及經氫化異構化的淤漿與淤漿主體之混合，並儘可能減少經氫化異構化的液體在與淤漿主體混合之前就回流進入氫化異構化反應區。可以使用數個這樣的混合下導管。有須要時，一部分經氫化異構化的液體可由外迴圈排出，餘者通回合成反應器。經由管線 28 自烴合成反應器移出的烴液包含大部分是 650-750°F + 正烷烴和異烷烴，在合成觸媒包含催化性鈷組份時特別是如此。用以移除熱以使反應器溫度維持於所欲合成反應溫度之位於合成反應器中的熱交換裝置未示於附圖中。

附圖 2 是提升器 32 中之氫化異構化區的簡單和簡化圖，此提升器含有單一整體觸媒主體或包含許多整體物主體的單一觸媒區 50。低壓降靜態混合裝置 44 位於緊鄰各主體和 / 或區的各氣體注入點上游的上游處。即使氫未引至各靜態混合器上游，靜態混合器也會在其通過上游整體物之前，重新建立一個充分混合的氣體和液體混合物。附圖

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (17)

3(a)和 3(b)是適用於本發明之整體觸媒主體的頂視和側視圖，其包含六角密封填充蜂窩 92。多個直立式六角通道 94 向下延伸通過整體物，其各者直徑約 1/2 英吋。整體物外圍 96 有凹槽以提高催化表面的外表面積。六角密封填充使得面積 / 質量比極大化。但如前述者，可以使用許多其他形狀。現回到附圖 4，所示者是附圖 1 所示類型的中空圓柱型下導管 100 截面，其上端終端位於是類型 54 中之用於下導管 54 的簡單氣體排放杯(未示)，此杯沒於合成反應器的淤漿液中。圓柱形中空過濾裝置 102 位於其內部並以簡式棍 104 或其他適當裝置及用以向上移除和替代過濾裝置的裝置(未示)固定位置，此與用於提升反應器中之觸媒主體者類似。外表面 102 讓液體通過，但無法讓淤漿固體通過。藉由移除氣泡而緻密化並含有細粒固體的此淤漿湧至下導管 100 並在介於內壁 100 和外壁 102 之間的空間通過濾器 102，之後向下及離開下導管底部，此如附圖 1 中所示下導管 52。至於通過濾器的淤漿液，藉由以濾液形式通入濾器內部，一部分與細粒固體分離。相當高速度的緻密化淤漿向下通過濾器外表面，以免包含細粒淤漿固體的濾餅積聚在其外表面上。濾液(現為氣體和固體減少的淤漿液)向下通過及離開濾器底端(其終點為下導管 106)，向下通過 106 並向上進入提升反應器 32。有需要或希望如此時，下導管 100 頂端也可以使用移除固體的裝置。

已經知道在費托烴合成法中，液態和氣態烴產物係藉由使包含 H_2 和 CO 之混合物的合成氣與費托觸媒接觸而形

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (18)

成，其中， H_2 和 CO 在轉移或非轉移條件下(以在轉移條件下為佳)反應形成烴，其中水氣轉移反應極少發生或不發生，在催化性金屬包含 Co 、 Ru 或它們的混合物時特別是如此。適當的費托反應觸媒類型包含，如：一或多種第 VIII 族催化性金屬，如： Fe 、 Ni 、 Co 和 Ru 。一個實施例中，觸媒包含催化有效量的 Co 和 Ru 、 Fe 、 Ni 、 Th 、 Zr 、 Hf 、 U 、 Mg 和 La 中的一或多者載於適當無機載體材料(以包含一或多種耐火金屬化合物為佳)上。用於含 Co 觸媒的較佳載體包含氧化鈦，所用的淤漿烴合成法所欲產物是分子量較高之主要為烷烴的液態烴產物時特別是如此。可資利用的觸媒和其製備為已知者，其述於但不限於，如：美國專利案第 4,568,663、4,663,305、4,542,122、4,621,072 和 5,545,674 號。固定床、流化床和淤漿烴合成法為習知者並見於文獻中。在所有的這些方法中，合成氣體在有適當費托型烴合成觸媒存在時，於有效形成烴的反應條件下反應。如果所用觸媒具有催化性鈷組份，這些烴中的一部分在標準室溫和壓力為 $25^\circ C$ 和一大氣壓時是液體、一些固體(如：蠟)和一些氣體。淤漿費托烴合成法通常是較佳者，這是因為使用鈷觸媒時，它們能夠製造相當高分子量的烷烴之故。

實施本發明的淤漿烴合成法於非轉移條件下進行時，合成氣中的 H_2/CO 莫耳比範圍廣泛，由約 0.5 至 4，但消耗的化學計量比基本上約 2.1/1。包含 H_2 和 CO 之混合物的合成氣注入或氣泡向上通入合成反應器中的淤漿主體底部，其中， H_2 和 CO 於細粒費托烴合成觸媒存在於淤漿液中時，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (19)

於有效形成烴的條件下反應，其中的一部分在反應條件下是液體且其包含烴淤漿液。藉簡單過濾，自觸媒顆粒分離合成的烴液(濾液)，但也可以使用其他分離裝置。一些合成烴是蒸汽並以塔頂餾出物或尾氣形式與未反應的合成氣和氣態反應產物一起離開烴合成反應器。這些塔頂餾出烴蒸汽中的一部分基本上凝結成液體並與烴液濾液合併。因此，濾液的初沸點與凝結的烴蒸汽中的一部分是否與之合併有關。淤漿烴合成條件一部分與觸媒和所欲產物有關。在淤漿烴合成法中，使用包含經負載鈷組份的觸媒，有效形成大部分包含 C_{5+} 烷烴(如： $C_{5+}-C_{200}$ ，以 C_{10+} 烷烴為佳)的典型條件包括，如：溫度、壓力和每小時氣體空間速度範圍分別由約 $320-600^{\circ}\text{F}$ 、 $80-600\text{psi}$ 和 $100-40,000$ 體積 / 小時 / 體積，此以氣態 CO 和 H_2 混合物(60°F 、1 大氣壓)的標準體積 / 小時 / 觸媒體積表示。

於合成反應條件下為液體並包含淤漿液產物(其為經本發明之方法氫化異構化者)的烴基本上經分餾，一或多個所得餾份接受一或多個額外轉化操作。所謂的轉化是指一或多個至少一部分烴的分子結構改變的操作，其包括非催化處理(如：水蒸汽裂解)和催化處理(其中，有或無氫或其他輔助反應物存在時，餾份與適當觸媒接觸)。如果氫存在作為反應物，基本上將這樣的處理步驟稱為氫化轉化並包括，如：額外氫化異構化反應、氫化裂解、氫化精煉和更嚴格的氫化精煉(水熱)。藉升級而形成的適當產物之說明但非限制例包括一或多種合成粗油、液體燃料、烯烴、溶劑、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (20)

潤滑劑、工業或藥用油、蠟質烴、含氮和氧的化合物之類。液體燃料包括一或多種汽油、柴油、噴射燃料和煤油，潤滑油包括，如：汽車、噴射、渦輪和金屬操作用油。工業油包括鑽井流體、農業油、熱轉移流體之類。

將參考下列實例進一步說明本發明。

實例

實例 1

使用圓柱形市售開口網眼 α 氧化鋁泡沫作為整體觸媒，製得四種二官能性氫化異構化反應整體觸媒，各者由酸性裂解組份和氫化反應 / 去氫化反應金屬組份構成。此氧化鋁泡沫圓柱物各者直徑 0.5 英吋，長 1 英吋。使用兩種不同網眼尺寸時，一者具有 20 個孔 / 英吋 (ppi)，另一者具有 65ppi。平均孔洞尺寸約 1000 微米和 300 微米。使用兩種不同沸石作為酸性組份以製得兩種不同的氫化異構化反應觸媒。這些沸石是 LZY-82 和 β 沸石。各沸石先以標準初潤技巧以 0.5 重量 %Pt 浸潤，乾燥，於 400°C 鍛燒 4 小時。沸石材料在水 / 醋酸 (5%) 中漿化，之後使用多重浸泡和之後的鍛燒 (600°C 2 小時) 以塗層形式施用於 α 氧化鋁泡沫上。此四種最終整體觸媒列於附表 1。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (21)

觸媒描述	整體體積 (立方英吋)	平均載量 (克 / 立方英吋)
Pt/ β (20ppi)	0.196	1.82
Pt/ β (65ppi)	0.196	1.78
Pt/LZY-82(20ppi)	0.196	1.35
Pt/LZY-80(65ppi)	0.196	1.67

實例 2

評估這四種觸媒於重質蠟質烷烴的氫化轉化效能，此處使用十六烷($n\text{-C}_{16}\text{H}_{38}$)作為費托合成烴液的代表進料。此氫化轉化於向上流動的小規模試驗裝置中進行，所用氫壓和公稱處理速率是 750psig 和 2500SCF/B，每小時重量空間速度(WHSV)是 2.3 至 3.1。溫度變化於 400-550°F 之間改變轉化程度。各反應器的反應區正面和背面引入 5 個 ppi 類似的 α 氧化鋁泡沫圓柱型催化性整體物。各次實驗的反應條件示於附表 2。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (22)

進料	十六烷	十六烷	十六烷	十六烷
觸媒描述	0.5 重量% Pt/ β (20ppi)	0.5 重量% Pt/ β (65ppi)	0.5 重量% Pt/LZY(20ppi)	0.5 重量% Pt/LZY(20ppi)
條件				
WHSV, 克 / 小時 / 克	2.3	2.4	3.1	2.5
溫度, °F	400-500			
H ₂ 速率, SCF	2500			
進料, 克 / 小時	4.1			

實驗結果示於附圖 5 和 6。附圖 5 是十六烷轉化率與溫度關係圖，此處使用 Pt/ β 觸媒。附圖 6 是使用 Pt/ β 觸媒，十六烷轉化成 C₁₆ 異烷烴的選擇率(以氣相層析法測定)與反應器溫度的關係圖。未列出 Pt/LZY-82 觸媒結果，因為此觸媒基本上不具活性，即使於相當高溫 550°F 亦然。附圖 6 中所示關於 Pt/ β 觸媒的結果清楚顯示十六烷轉化成異烷烴的轉化率。使用整體氫化異構化反應觸媒，將正烷烴加以氫化異構化成異烷烴的效能結果證實觸媒的裂解活性比所欲者為高。

應瞭解關於此技術者知道在不違背前述本發明目的和精神的狀況下，實施本發明的各種其他實施例和修飾。據此，此處所附申請專利範圍之範圍不欲限於前述確實描述者，申請專利範圍意欲含括屬本發明之可提出專利申請之新標的的所有特徵，包括關於此技術者以附屬於本發明之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (23)

對等方式處理的所有特徵和實施例。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 以位於外提升反應器迴圈內裏之異)
構化區進行的淤漿烴類合成法

一種用以在合成反應器中自合成氣合成液態烴並將合成的烴在反應器外但屬反應器一部分的一或多個外提升反應器之氫化異構化迴圈中加以氫化異構化的淤漿費托烴合成法。一種整體觸媒用於氫化異構化反應，藉注入各迴圈中的氫處理氣體的提升作用，至少部分達到合成反應器和一或多個迴圈之間的淤漿循環。

英文發明摘要 (發明之名稱：)

SLURRY HYDROCARBON SYNTHESIS WITH
ISOMERIZATION ZONE IN EXTERNAL LIFT REACTOR LOOP

A slurry Fischer-Tropsch hydrocarbon synthesis process for synthesizing liquid hydrocarbons from synthesis gas in a synthesis reactor also hydroisomerizes the synthesized hydrocarbons in one or more external lift reactor hydroisomerizing loops outside of the reactor, but which are a part of the reactor. A monolithic catalyst is used for the hydroisomerization and slurry circulation between the synthesis reactor and one or more loops is achieved, at least in part, by the lift action of a hydrogen treat gas injected into each loop.

六、申請專利範圍

1

1.一種將淤漿費托烴合成反應器中製得的淤漿烴液予以氫化異構化的方法，該反應器由合成氣製得該液體，其中，該淤漿包含氣泡和觸媒顆粒於該液體中，該方法包含：

(a)使一部分該淤漿與用以移除氣泡的裝置接觸，製得氣泡減少的淤漿；

(b)使氫處理氣體和該氣泡減少的淤漿向上通過一或多個位於該合成反應器外並與其中的該淤漿流體連通的提升反應器中，各個該提升反應器內含氫化異構化反應觸媒並含有氫化異構化反應區；

(c)使該氣泡減少的淤漿和氫在該觸媒存在時於有效使至少一部分該液體氫化異構化的反應條件下反應，製得經氫化異構化的液體，及

(d)將所有或一部分該經氫化異構化的液體通回該合成反應器，於其中與其中的該淤漿混合，形成該淤漿液的一部分。

2.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中有超過一個下導管反應器。

3.如申請專利範圍第 2 項之方法，其中至少一個下導管含有含惰性金屬的氫化異構化反應觸媒且其中至少一個其他下導管含有非惰性金屬氫化異構化反應觸媒。

4.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該處理氣體亦作為提升氣體，以製造該淤漿通過該提升反應器之循環。

5.如申請專利範圍第 4 項之方法，其中該淤漿烴液間歇或連續以產物液形式自該合成反應器排出，該合成反應器

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍 2

製造該烴淤漿液。

6.如申請專利範圍第 5 項之方法，其中除移除氣泡以外，亦在該淤漿向上通入該氫化異構化反應區之前，自該淤漿移除至少一部分該觸媒顆粒。

7.如申請專利範圍第 6 項之方法，其中該氫化異構化反應觸媒包含整體觸媒。

8.如申請專利範圍第 7 項之方法，其中該氫化異構化反應觸媒為整體形式。

9.如申請專利範圍第 7 項之方法，其中該整體觸媒包含多個直立排列於該區中的整體觸媒主體。

10.如申請專利範圍第 9 項之方法，其中自該合成反應區移除的至少一部分該淤漿液通至至少一個至少包含分餾的升級操作和 / 或一或多個轉化操作。

11.如申請專利範圍第 10 項之方法，其中該一或多個提升反應器連接於該合成反應器並與之有關。

12.如申請專利範圍第 11 項之方法，其中至少一部分該整體物主體直立分隔排列於該氫化異構化反應區中。

13.如申請專利範圍第 12 項之方法，其中該氫處理氣體以沿著該區直立分隔排列的至少兩個皆位於整體觸媒主體上游的氣體注入裝置通入該區中。

14.如申請專利範圍第 13 項之方法，其中一個靜態混合裝置位於該介於該整體物主體之間的至少一部分空間中。

15.如申請專利範圍第 14 項之方法，其中至少一部分該氫注入位於至少一個該混合裝置上游的該氫化異構化反應

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍 3

區中。

16.如申請專利範圍第 15 項之方法，其中藉沒於該合成反應器之該淤漿中的氣泡和固體移除裝置自該淤漿移除該氣泡和細粒固體。

17.如申請專利範圍第 16 項之方法，其中藉密度差而自該合成反應器中和該氫化異構化反應區上游中的該淤漿移液移除該氣泡和細粒固體。

18.如申請專利範圍第 17 項之方法，其中藉沒於該合成反應器中之該淤漿中的下導管裝置，該氣泡減少的淤漿液被餵至該提升反應器中。

19.一種淤漿烴合成法，其包括將藉合成反應製得的烴液加以氫化異構化，而該烴液製自合成氣，其包含下列步驟：

(a)將包含 H_2 和 CO 之混合物的合成氣體通入在淤漿費托烴合成反應器中之包含三相淤漿的淤漿主體中，其中淤漿包含氣泡和細粒烴合成觸媒於淤漿烴液中；

(b)於該觸媒存在時，在有效形成烴的反應條件下，使該 H_2 和 CO 於該合成反應器中反應，所形成烴的一部分於反應條件下為液體並包含該淤漿烴液；

(c)使來自該淤漿主體的一部分該淤漿與用以移除氣泡的裝置接觸，以形成氣泡減少的淤漿烴液；

(d)將氫處理氣體和(c)中形成之該氣泡減少的烴液向上通入位於該合成反應器外且與流體連通並相關的一或多個提升反應器的氫化異構化反應區中，它們於其中在有氫化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝

六、申請專利範圍 4

異構化反應整體觸媒存在時，反應形成傾倒點降低之經氫化異構化的烴液，其中該處理氣體亦作為提升氣體以製造該淤漿自該合成反應器通過該一或多個提升反應器之循環；

(e)將所有或一部分該傾倒點降低的液體通回該合成反應器，於其中與其中的該淤漿主體混合。

20.如申請專利範圍第 19 項之方法，其中於製造該烴淤漿液時，該淤漿烴液間歇或連續以產物液形式自該合成反應器排出，其中至少一部分該產物液通至至少一個至少包含分餾的升級操作和 / 或一或多個轉化操作。

21.如申請專利範圍第 20 項之方法，其中該氣泡減少的淤漿與該氫於該氫化異構化反應區中反應之前，通過熱交換裝置以將其溫度改變至與在該合成反應器中不同的值。

22.如申請專利範圍第 21 項之方法，其中該整體氫化異構化反應觸媒包含多個直立排列的整體觸媒主體，其至少一部分為直立式空間分隔。

23.如申請專利範圍第 22 項之方法，其中該氫處理氣體以直立分隔各者沿著該區排列的至少兩個皆位於整體觸媒主體上游的氣體注入裝置通至該區中。

24.如申請專利範圍第 23 項之方法，其中在該淤漿液與該氫化異構化反應觸媒接觸之前，亦自該淤漿移除固體顆粒，其中藉沒於該淤漿主體中的氣泡和固體移除裝置自該淤漿移除該氣泡和細粒固體。

25.如申請專利範圍第 24 項之方法，其中一個靜態混合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

5

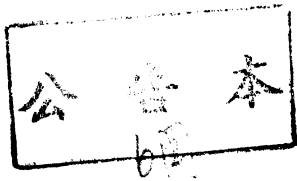
裝置位於該介於該觸媒主體之間的至少一部分空間中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線



839622

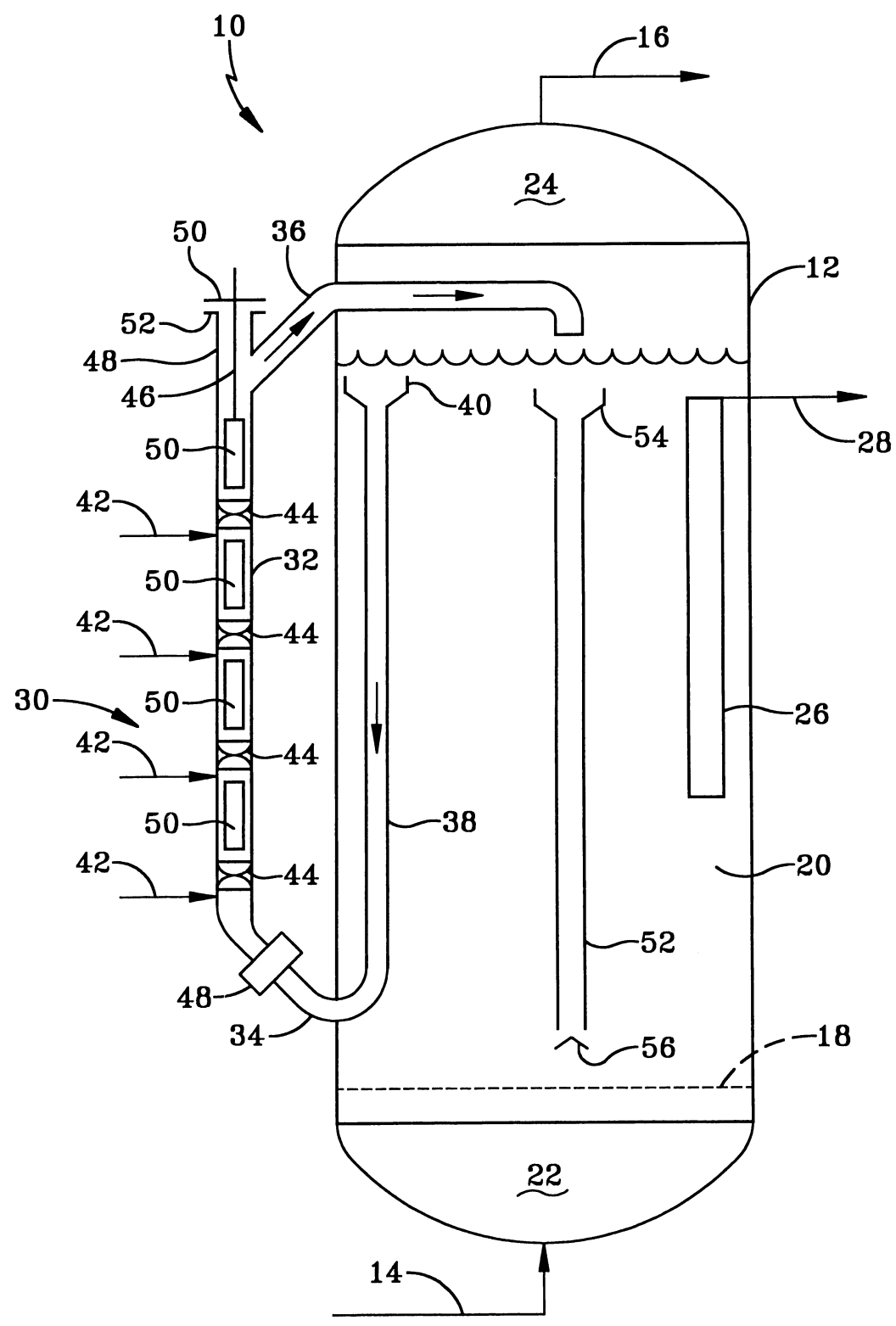


圖 1

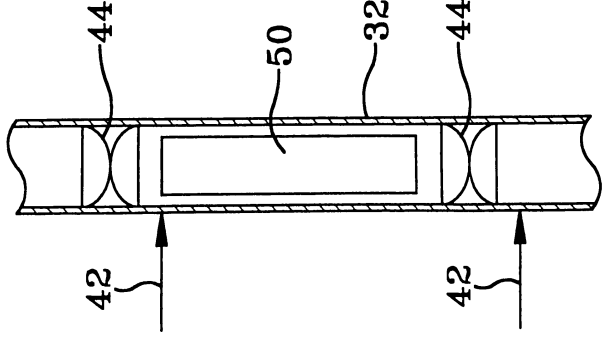


圖 2

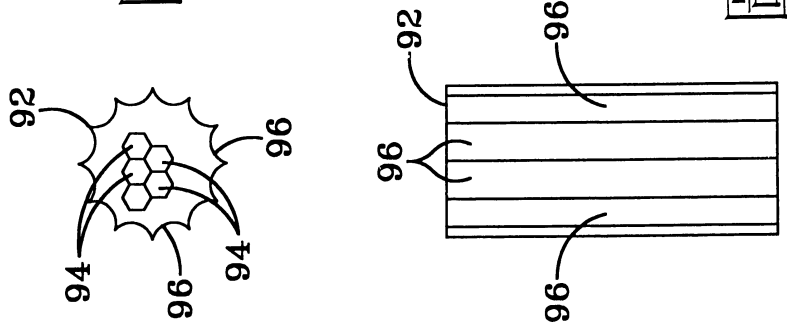


圖 3(a)

圖 3(b)

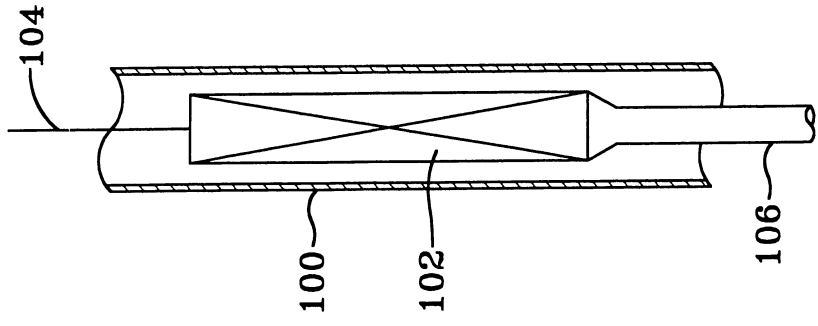


圖 4

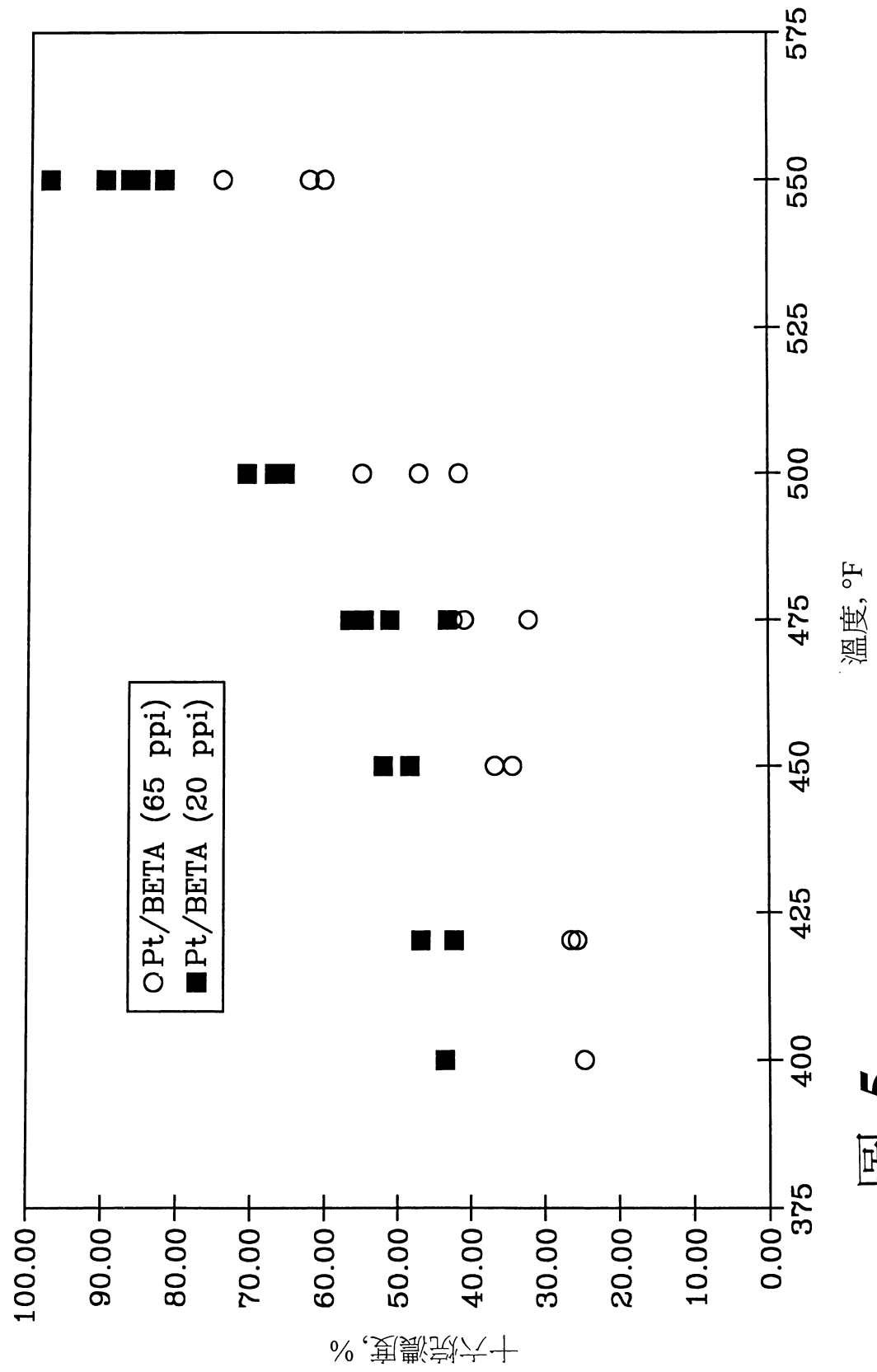


圖 5

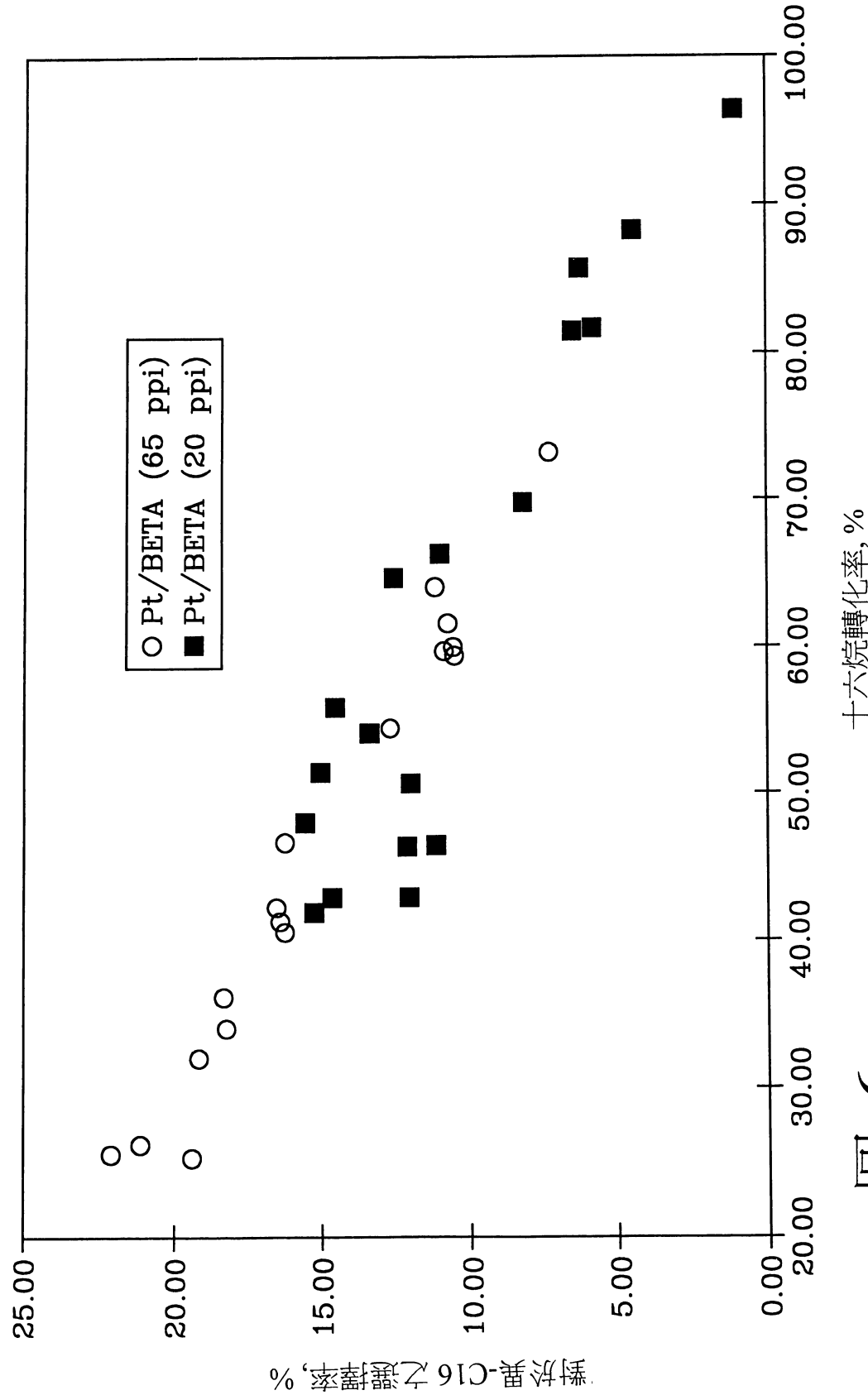


圖 6