

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4210601号  
(P4210601)

(45) 発行日 平成21年1月21日(2009.1.21)

(24) 登録日 平成20年10月31日(2008.10.31)

(51) Int.Cl. F I  
**C 1 O G 2/00 (2006.01)** C 1 O G 2/00  
**C 1 O G 45/58 (2006.01)** C 1 O G 45/58

請求項の数 27 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2003-554820 (P2003-554820)	(73) 特許権者	390023630
(86) (22) 出願日	平成14年10月4日 (2002.10.4)		エクソンモービル リサーチ アンド エンジニアリング カンパニー
(65) 公表番号	特表2005-513242 (P2005-513242A)		EXXON RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY
(43) 公表日	平成17年5月12日 (2005.5.12)		アメリカ合衆国, ニュージャージー州 08801-0900, アナンデイル, ルート 22 イースト, 1545, ピー.オー. ボックス 900
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/031746		
(87) 国際公開番号	W02003/054113	(74) 代理人	100106596
(87) 国際公開日	平成15年7月3日 (2003.7.3)		弁理士 河備 健二
審査請求日	平成17年9月27日 (2005.9.27)	(72) 発明者	マート, チャールス, ジョン
(31) 優先権主張番号	09/992, 371		アメリカ合衆国, ルイジアナ州 70810, バトン ルージュ, プランテーションオーク ドライブ 1705
(32) 優先日	平成13年11月6日 (2001.11.6)		最終頁に続く
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

(54) 【発明の名称】 下降管反応器ループ内での外部水素異性化を伴うスラリー炭化水素の合成

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

スラリーフィッシャー - トロプシュ炭化水素合成反応器内で、合成ガスからスラリー炭化水素液体を生成しつつ、生成された前記スラリー炭化水素液体を水素異性化する方法であって、前記合成反応器中の前記スラリーは、前記液体中にガス気泡および触媒粒子を含んでなり、

前記方法は、

( a ) 前記スラリーの一部と、ガス気泡を除去するための手段を接触させて、前記合成反応器中の前記スラリーよりも高い密度を有するガス気泡減少スラリーを生成する工程；

( b ) 前記合成反応器の外部にあって前記反応器内の前記スラリーと流体的に連通し、水素異性化域を定める水素異性化触媒を各々含む、1つ以上の下降管反応器内の水素異性化域に、水素処理ガスおよび前記濃密化されたガス気泡減少スラリーを送り、下向きに通す工程；

( c ) 前記水素異性化触媒の存在下、前記液体の少なくとも一部を水素異性化し、水素異性化液体を生成するのに有効な反応条件で、前記ガス気泡減少スラリーと水素を反応させる工程；および

( d ) 前記水素異性化炭化水素液体の全部または一部を前記合成反応器に戻し、そこでそれをその中の前記スラリーと混合し、前記スラリー液体の一部を形成する工程を含んでなることを特徴とするスラリー炭化水素液体を水素異性化する方法。

【請求項 2】

10

20

2つ以上の下降管反応器があることを特徴とする請求項1に記載のスラリー炭化水素液体を水素異性化する方法。

【請求項3】

少なくとも1つの下降管は、貴金属を含む水素異性化触媒を含有し、少なくとも1つ他の下降管は、非貴金属水素異性化触媒を含有することを特徴とする請求項2に記載のスラリー炭化水素液体を水素異性化する方法。

【請求項4】

前記下降管反応器を通過して下降し、前記合成反応器へ戻る前記ガス気泡減少スラリーの循環は、少なくとも部分的に、前記スラリーの密度差による密度駆動液圧により発生することを特徴とする請求項1に記載のスラリー炭化水素液体を水素異性化する方法。

10

【請求項5】

前記合成反応器で前記炭化水素スラリー液体を生成しつつ、前記スラリー炭化水素液体を、前記合成反応器から生成物液体として断続的または連続的に取り出すことを特徴とする請求項4に記載のスラリー炭化水素液体を水素異性化する方法。

【請求項6】

前記スラリーを前記水素異性化域へ下向きに送る前に、ガス気泡の除去に加えて、前記触媒粒子の少なくとも一部もまた前記スラリーから除去されることを特徴とする請求項5に記載のスラリー炭化水素液体を水素異性化する方法。

【請求項7】

前記水素異性化触媒は、モノリス触媒を含んでなることを特徴とする請求項6に記載のスラリー炭化水素液体を水素異性化する方法。

20

【請求項8】

前記水素異性化触媒は、モノリスの形態であることを特徴とする請求項7に記載のスラリー炭化水素液体を水素異性化する方法。

【請求項9】

前記モノリス触媒は、前記域内に垂直に配列された複数のモノリス触媒体を含んでなることを特徴とする請求項7に記載のスラリー炭化水素液体を水素異性化する方法。

【請求項10】

前記合成反応器から除かれた前記スラリー液体の少なくとも一部は、少なくとも分留および/または1つ以上の転化操作を含んでなる少なくとも1つの品質向上操作に送られることを特徴とする請求項9に記載のスラリー炭化水素液体を水素異性化する方法。

30

【請求項11】

前記1つ以上の下降管反応器は、前記合成反応器に連結し、そこから垂下することを特徴とする請求項10に記載のスラリー炭化水素液体を水素異性化する方法。

【請求項12】

前記モノリス体の少なくとも一部は、前記水素異性化域内で垂直に間隔をあけて配置されていることを特徴とする請求項11に記載のスラリー炭化水素液体を水素異性化する方法。

【請求項13】

前記水素処理ガスを、前記域に沿って垂直に間隔をあけて配置され、各々がモノリス触媒体の上流にある少なくとも2つの別個のガス注入手段を通して前記域へ送ることを特徴とする請求項12に記載のスラリー炭化水素液体を水素異性化する方法。

40

【請求項14】

前記モノリス体間の前記間隔の少なくとも一部に、静的混合手段が位置することを特徴とする請求項13に記載のスラリー炭化水素液体を水素異性化する方法。

【請求項15】

前記水素の少なくとも一部は、少なくとも1つの前記混合手段の上流にある前記水素異性化域に注入されることを特徴とする請求項14に記載のスラリー炭化水素液体を水素異性化する方法。

【請求項16】

50

前記ガス気泡および微粒子状固体は、前記合成反応器中の前記スラリーに浸漬されるガス気泡および固体の除去手段により前記スラリーから除去されることを特徴とする請求項 15 に記載のスラリー炭化水素液体を水素異性化する方法。

【請求項 17】

前記ガス気泡および微粒子状固体は、前記水素異性化域の上流で密度差により前記スラリー液体から除去されることを特徴とする請求項 16 に記載のスラリー炭化水素液体を水素異性化する方法。

【請求項 18】

前記ガス気泡減少スラリー液体は、前記合成反応器中の前記スラリーに浸漬される下降管手段により前記 1 つ以上の下降管反応器に供給されることを特徴とする請求項 17 に記載のスラリー炭化水素液体を水素異性化する方法。

10

【請求項 19】

合成ガスから炭化水素液体を生成しつつ、合成反応により生成される炭化水素液体を水素異性化することを含むスラリー炭化水素を合成する方法であって、

(a)  $H_2$  と  $CO$  の混合物を含んでなる前記合成ガスを、スラリーフィッシャー - トロプシュ炭化水素合成反応器内の 3 相系主要スラリー体を含むスラリー体を送る工程であって、前記スラリー体は、スラリー炭化水素液体中にガス気泡および微粒子状炭化水素合成触媒を含む工程；

(b) 前記触媒の存在下、炭化水素を生成させるのに有効な反応条件において前記  $H_2$  と  $CO$  を反応させる工程であって、前記炭化水素の一部は、前記反応条件で液体であり、前記スラリー炭化水素液体を構成する工程；

20

(c) 前記スラリー体からの前記スラリーの一部をガス気泡除去手段と接触させて、前記スラリー体を含んでなる前記スラリーよりも高い密度に濃密化されたガス気泡減少スラリーを形成する工程；

(d) 水素処理ガスおよび前記濃密化されたスラリーを、前記合成反応器の外部にあって、それと流体的に接触しており、それから垂下する 1 つ以上の下降管反応器内の水素異性化域に下向きに送り、そこでそれらをモノリス水素異性化触媒存在下で反応させて、流動点の減少した水素異性化炭化水素液体を形成する工程であって、前記 1 つ以上の下降管反応器を通して下降し、前記合成反応器へ戻る前記濃密化スラリーの循環は、少なくとも一部、前記スラリー密度差による密度駆動液圧利用により発生する工程；および

30

(e) 前記水素異性化炭化水素液体の少なくとも一部を前記合成反応器に戻し、そこでその中の前記スラリー体と混合する工程

を含んでなることを特徴とするスラリー炭化水素を合成する方法。

【請求項 20】

前記合成反応器で前記スラリー炭化水素液体を生成しつつ、前記スラリー炭化水素液体を前記合成反応器から生成物液体として断続的または連続的に取り出し、前記生成物液体の少なくとも一部を、少なくとも分留および/または 1 つ以上の転化操作を含んでなる少なくとも 1 つの品質向上操作に送ることを特徴とする請求項 19 に記載のスラリー炭化水素を合成する方法。

【請求項 21】

40

前記ガス気泡減少スラリーを前記水素異性化域内で前記水素と反応させる前に、前記ガス気泡減少スラリーの温度を前記スラリー反応器とは異なる値に変えるために熱交換手段を通過させることを特徴とする請求項 20 に記載のスラリー炭化水素を合成する方法。

【請求項 22】

モノリス水素異性化触媒は、複数の垂直に配列されたモノリス触媒体を含んでなり、その少なくとも一部が垂直に間隔をあけて配置されていることを特徴とする請求項 21 に記載のスラリー炭化水素を合成する方法。

【請求項 23】

前記域に沿って垂直に間隔をあけて配置され、各々がモノリス触媒体の上流にある少なくとも 2 つの別個のガス注入手段によって前記水素処理ガスを前記域に送ることを特徴と

50

する請求項 2 2 に記載のスラリー炭化水素を合成する方法。

【請求項 2 4】

前記スラリー液体を前記水素異性化触媒と接触させる前に、固体微粒子状もまた前記スラリーから除去し、前記ガス気泡および微粒子状固体は、前記スラリー体に浸漬されたガス気泡および固体を除去する手段により前記スラリーから除去されることを特徴とする請求項 2 3 に記載のスラリー炭化水素を合成する方法。

【請求項 2 5】

前記触媒体間の前記間隔の少なくとも一部に、静的混合手段が配置されていることを特徴とする請求項 2 4 に記載のスラリー炭化水素を合成する方法。

【請求項 2 6】

前記反応器内で生成され、水素異性化されたスラリー液体の少なくとも一部を、少なくとも 1 つの品質向上操作に送ることを特徴とする請求項 2 5 に記載のスラリー炭化水素を合成する方法。

【請求項 2 7】

前記品質向上は、分留および / または 1 つ以上の転化操作を含んでなることを特徴とする請求項 2 6 に記載のスラリー炭化水素を合成する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、外部下降管反応ループ内での液体異性化を含むスラリー炭化水素合成法に関する。より詳細には、本発明は、合成反応器内で合成された炭化水素スラリー液体を、少なくとも 1 つの外部下降管反応器を通して循環させ、そこでそれを水素異性化触媒、好ましくはモノリス触媒の存在下で水素と反応させることにより、液体を水素異性化し、その流動点を減じるスラリーフィッシャー - トロプシュ炭化水素合成法に関する。次いで前記液体を合成反応器へ戻す。

【背景技術】

【0002】

スラリーフィッシャー - トロプシュ炭化水素合成法は、現在よく知られており、特許および技術文献の双方において文書化されている。本方法は、 $H_2$  と  $CO$  の混合物を含む合成ガスを、炭化水素合成反応器内の高温反応性スラリー内に上向きに送ることを含んでなる。前記スラリーは、合成反応条件下で液体である合成された炭化水素を含んでなり、これにフィッシャー - トロプシュタイプの微粒子状触媒が分散されている。 $H_2$  と  $CO$  は触媒存在下で反応し、炭化水素を形成する。前記炭化水素液体は、反応器から継続的または断続的に取り出され、下流の 1 つ以上の品質向上操作にパイプライン輸送される。品質向上された製品としては、例えば、合成原油、種々の燃料および潤滑油留分並びにワックスを挙げることができる。下流の品質向上は、分留操作および炭化水素分子の少なくとも一部の分子構造の一部が変化を受ける転化操作（典型的には水素異性化を含む）を含んでい

【0003】

本発明は、合成された炭化水素液体の一部を、合成反応器から少なくとも 1 つの外部下降管反応器に送り、そこでそれを、水素異性化触媒、好ましくはモノリス水素異性化触媒の存在下で水素と反応させて液体を水素異性化し、次いでその液体を合成反応器内の三相スラリー（主スラリー体）に戻すフィッシャー - トロプシュ炭化水素合成法に関する。合成反応条件下で液体である合成炭化水素を含んでなるスラリー液体は、大部分がノルマルパラフィンからなり、水素異性化によりその流動点および溶融点が減少し、それによってポンプによる輸送性やパイプライン輸送性を増すことになる。下降管反応器とは、それと合成反応器との間のスラリー循環が、全部または大部分、密度駆動の液圧により達成され、流下スラリーの密度が合成反応器内よりも高いことを意味する。スラリー濃密化は、スラ

10

20

30

40

50

リーからガス気泡の少なくとも一部を除去することにより達成され、それによって、スラリーを下降管反応器内に送る前に濃密化する。1つ以上の下降管反応器はそれぞれ、単純で実質的に垂直の中空の流体導管またはパイプであり得る。この方法は、主スラリー体からの高温スラリーを、スラリー液体からガス気泡（好ましくは、ガス気泡および少なくとも一部の微粒子状固体の双方）を除去する手段と接触させ、次いでスラリー液体を、水素処理ガスと共に合成反応器から流出させて、1つ以上の外部下降管反応器に下向きに送ることを含んでなる。水素異性化触媒は、下降管反応器の内部に配置され、水素異性化域を構成する。流動点を減じたこの水素異性化炭化水素液体は、次に合成反応器内の主スラリー体へ戻される。このように、合成炭化水素液体は、合成反応器から出て1つ以上の外部下降管反応器の内部を下降し、そこを通過して合成反応器に戻る。下降管反応器は、それぞれ合成反応器の上部と下部に向かって開いている上部と下部の導管を経て、合成反応器内の主スラリー体と流体連通している。これは、スラリー液体の水素異性化を(i)合成反応器から垂下し、従って合成反応器の一部である外部反応ループ内で、(ii)合成反応器で炭化水素を生成しつつ、炭化水素合成反応を妨害することなく行うことを可能にする。合成反応器中の水素異性化炭化水素液体の濃度は、平衡状態に達するまで増加し続ける。反応器が平衡に達すると、それから除かれるスラリー液体が大部分、流動点を減じた水素異性化炭化水素からなることがある。幾つかの場合において、合成反応器から取り出された液体炭化水素生成物のさらなる水素異性化は必要ではない。従って、本発明の方法は、合成反応器の下流における、別個の単独設置の水素異性化反応器およびその関連装置の必要性を減じ、ある場合においてはなくしさえする。下流の水素異性化反応器が必要とされる場合でも、水素異性化反応器は、それに送られる合成炭化水素液体が少なくとも部分的に水素異性化されない場合よりも小型になる。典型的には、全ての水素異性化炭化水素液体は、主スラリー体に戻され、それと混合されるが、幾つかの実施形態においては、水素異性化液体の一部は、下降管反応器から直接下流操作に送られる。

#### 【0004】

1つ以上の外部ループにおけるスラリー液体の水素異性化は、それと関連する熱交換手段を用いて水素異性化温度を調整し、合成反応器内とは異なる（例えばより高い）ものとするを可能にする。より高い水素異性化温度により、より高価でない非貴金属の水素異性化触媒の利用が可能となる。ガス気泡、好ましくはスラリーガス気泡および微粒子状固体の除去手段は、好ましくは主スラリー体中に配置され、同一または別の手段を含むことができる。スラリーが下向きに水素異性化域に送られる前に、スラリー液体を少なくとも一部の触媒とその他の粒子から分離するために、種々のろ過手段を用いることができる。本発明の実施においては、ろ過を使用しない公知のスラリー固体減少手段を用いることによって、ろ過手段の使用を避けることができる。本発明での使用に好適なガス気泡および固体の除去手段は知られており、例えば、特許文献1および特許文献2に開示されており、その開示は参照により本明細書中に組み込まれる。簡便なガス気泡除去手段が、特許文献3、特許文献4および特許文献5に開示されており、その開示もまた参照により本明細書中に組み込まれる。スラリーからのガス気泡除去は、それを濃密にし、このガス気泡除去を濃密化スラリーを下降管反応器に供給しその内部を通して下方に送ることに関連して適切に使用すると（例えば、外部の水素異性化域から垂直に十分上方でスラリーを濃密にする）、スラリーを合成反応器内から外部下降管反応器内を通過して下方に、そして合成反応器へ戻して循環させる密度差駆動の液圧ヘッドを提供する。水素異性化前のスラリーからのガス気泡除去により、流体中のCOと水蒸気（そうしない場合、水素異性化水素と反応し、さらに水素異性化触媒に悪影響を与える恐れがある）の含量をも減少させる。流体の流動方向に垂直な最小固体断面積を有するモノリス水素異性化触媒は、触媒表面を下向きに横切る流体の圧力損失を最小にする。水素異性化域の上流でスラリーから触媒および他の固体微粒子（不活性熱移動粒子など）を除去することにより、モノリス触媒の摩耗や、水素異性化反応域の詰まりが減少する。

#### 【0005】

【特許文献1】米国特許第5,866,621号明細書

10

20

30

40

50

- 【特許文献2】米国特許第5,962,537号明細書
- 【特許文献3】米国特許第5,382,748号明細書
- 【特許文献4】米国特許第5,811,468号明細書
- 【特許文献5】米国特許第5,817,702号明細書
- 【特許文献6】米国特許第5,757,920号明細書
- 【特許文献7】米国特許第5,750,819号明細書
- 【特許文献8】英国特許出願公開第2,322,633A号明細書
- 【特許文献9】米国特許第5,908,094号明細書
- 【特許文献10】米国特許第4,568,663号明細書
- 【特許文献11】米国特許第4,663,305号明細書 10
- 【特許文献12】米国特許第4,542,122号明細書
- 【特許文献13】米国特許第4,621,072号明細書
- 【特許文献14】米国特許第5,545,674号明細書
- 【非特許文献1】クリネス(Crynes)ら著、「モノリスフロスリアクター：新規な三相触媒系の開発(Monolithic Froth Reactor: Development of a novel three-Phase Catalytic System)」、米国化学工学協会誌(AIChE J)、第41巻、第2号、337-345頁(1995年2月)
- 【発明の開示】
- 【課題を解決するための手段】 20
- 【0006】
- 本発明の方法は、広い意味で、炭化水素スラリー液体の一部を、炭化水素合成反応器内の主スラリー体から取り出し、そのガス気泡含量を減少させて、合成反応器の外部にあって、合成反応器と流体連通している下降管反応器内の水素異性化域内を下向きに通過させ、そこでそれを、水素異性化触媒の存在下、炭化水素液体の少なくとも一部を水素異性化させ、流動点を減じた水素異性化炭化水素液体を生成するのに有効な反応条件で水素と反応させ、水素異性化体の少なくとも一部を合成反応器に戻すスラリーフィッシャー-トロプシュ炭化水素合成法を含んでなる。スラリーが水素異性化触媒と接触する前に、ガス気泡と微粒子状固体双方の少なくとも一部が、スラリーから除去されることが好ましい。さらなる実施形態において、本発明は、合成ガスから炭化水素液体を生成しつつ、合成反応 30
- によって生成される炭化水素液体を水素異性化することを含む炭化水素合成法を含んでなり、前記方法は、
- (a)  $H_2$  と  $CO$  の混合物を含んでなる合成ガスを、スラリーフィッシャー-トロプシュ炭化水素合成反応器中の、三相スラリーを含んでなるスラリー体を送る工程であって、前記スラリーは、スラリー炭化水素液体中にガス気泡および微粒子状炭化水素合成触媒を含んでなる工程；
- (b) 触媒存在下、炭化水素を形成するために有効な反応条件で  $H_2$  と  $CO$  を反応させる工程であって、前記炭化水素の一部は反応条件で液体であり、スラリー炭化水素液体を構成する工程；
- (c) スラリー体のスラリーの一部と、ガス気泡を除去する手段を接触させて、合成反応器内のスラリー体を構成するスラリーよりも密度が高い、ガス気泡が減少した濃密化スラリー炭化水素液体を形成する工程； 40
- (d) 水素処理ガスおよび(iii)において形成された濃密化炭化水素液体を、1つ以上の前記合成反応器の外部にあり、流体接触しており、またそこから垂下する下降管反応器内の水素異性化域へ送り、そこでそれらを、好ましくはモノリス水素異性化触媒存在下で反応させ、流動点の減じた炭化水素液体を形成する工程；および
- (e) 流動点を減じた液体を全部または一部合成反応器に戻し、そこでそれをその中の主スラリー体と混合する工程
- を含んでなる。
- 【0007】 50

合成反応器内で前記液体を合成され、水素異性化しつつ、その一部を継続的または断続的に引き出し、下流操作に送る。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

炭化水素合成反応器で合成されたワックス質スラリー液体は、典型的には500°F + 炭化水素を含んでなり、その大部分が650~750°F + 範囲の初期沸点を有する。終末沸点は少なくとも850°F、好ましくは少なくとも1050°Fであり、さらに高い(1050°F +)ことすらある。この液体はまた、大部分は(50重量%超)、典型的には90重量%超、好ましくは95重量%超、より好ましく98重量%超のパラフィン性炭化水素を含んでなり、その大部分はノルマルパラフィンであり、これは本発明の文脈中  
10  
10  
20  
30  
40  
50  
60  
70  
80  
90  
100  
110  
120  
130  
140  
150  
160  
170  
180  
190  
200  
210  
220  
230  
240  
250  
260  
270  
280  
290  
300  
310  
320  
330  
340  
350  
360  
370  
380  
390  
400  
410  
420  
430  
440  
450  
460  
470  
480  
490  
500  
510  
520  
530  
540  
550  
560  
570  
580  
590  
600  
610  
620  
630  
640  
650  
660  
670  
680  
690  
700  
710  
720  
730  
740  
750  
760  
770  
780  
790  
800  
810  
820  
830  
840  
850  
860  
870  
880  
890  
900  
910  
920  
930  
940  
950  
960  
970  
980  
990  
1000  
1010  
1020  
1030  
1040  
1050  
1060  
1070  
1080  
1090  
1100  
1110  
1120  
1130  
1140  
1150  
1160  
1170  
1180  
1190  
1200  
1210  
1220  
1230  
1240  
1250  
1260  
1270  
1280  
1290  
1300  
1310  
1320  
1330  
1340  
1350  
1360  
1370  
1380  
1390  
1400  
1410  
1420  
1430  
1440  
1450  
1460  
1470  
1480  
1490  
1500  
1510  
1520  
1530  
1540  
1550  
1560  
1570  
1580  
1590  
1600  
1610  
1620  
1630  
1640  
1650  
1660  
1670  
1680  
1690  
1700  
1710  
1720  
1730  
1740  
1750  
1760  
1770  
1780  
1790  
1800  
1810  
1820  
1830  
1840  
1850  
1860  
1870  
1880  
1890  
1900  
1910  
1920  
1930  
1940  
1950  
1960  
1970  
1980  
1990  
2000  
2010  
2020  
2030  
2040  
2050  
2060  
2070  
2080  
2090  
2100  
2110  
2120  
2130  
2140  
2150  
2160  
2170  
2180  
2190  
2200  
2210  
2220  
2230  
2240  
2250  
2260  
2270  
2280  
2290  
2300  
2310  
2320  
2330  
2340  
2350  
2360  
2370  
2380  
2390  
2400  
2410  
2420  
2430  
2440  
2450  
2460  
2470  
2480  
2490  
2500  
2510  
2520  
2530  
2540  
2550  
2560  
2570  
2580  
2590  
2600  
2610  
2620  
2630  
2640  
2650  
2660  
2670  
2680  
2690  
2700  
2710  
2720  
2730  
2740  
2750  
2760  
2770  
2780  
2790  
2800  
2810  
2820  
2830  
2840  
2850  
2860  
2870  
2880  
2890  
2900  
2910  
2920  
2930  
2940  
2950  
2960  
2970  
2980  
2990  
3000  
3010  
3020  
3030  
3040  
3050  
3060  
3070  
3080  
3090  
3100  
3110  
3120  
3130  
3140  
3150  
3160  
3170  
3180  
3190  
3200  
3210  
3220  
3230  
3240  
3250  
3260  
3270  
3280  
3290  
3300  
3310  
3320  
3330  
3340  
3350  
3360  
3370  
3380  
3390  
3400  
3410  
3420  
3430  
3440  
3450  
3460  
3470  
3480  
3490  
3500  
3510  
3520  
3530  
3540  
3550  
3560  
3570  
3580  
3590  
3600  
3610  
3620  
3630  
3640  
3650  
3660  
3670  
3680  
3690  
3700  
3710  
3720  
3730  
3740  
3750  
3760  
3770  
3780  
3790  
3800  
3810  
3820  
3830  
3840  
3850  
3860  
3870  
3880  
3890  
3900  
3910  
3920  
3930  
3940  
3950  
3960  
3970  
3980  
3990  
4000  
4010  
4020  
4030  
4040  
4050  
4060  
4070  
4080  
4090  
4100  
4110  
4120  
4130  
4140  
4150  
4160  
4170  
4180  
4190  
4200  
4210  
4220  
4230  
4240  
4250  
4260  
4270  
4280  
4290  
4300  
4310  
4320  
4330  
4340  
4350  
4360  
4370  
4380  
4390  
4400  
4410  
4420  
4430  
4440  
4450  
4460  
4470  
4480  
4490  
4500  
4510  
4520  
4530  
4540  
4550  
4560  
4570  
4580  
4590  
4600  
4610  
4620  
4630  
4640  
4650  
4660  
4670  
4680  
4690  
4700  
4710  
4720  
4730  
4740  
4750  
4760  
4770  
4780  
4790  
4800  
4810  
4820  
4830  
4840  
4850  
4860  
4870  
4880  
4890  
4900  
4910  
4920  
4930  
4940  
4950  
4960  
4970  
4980  
4990  
5000  
5010  
5020  
5030  
5040  
5050  
5060  
5070  
5080  
5090  
5100  
5110  
5120  
5130  
5140  
5150  
5160  
5170  
5180  
5190  
5200  
5210  
5220  
5230  
5240  
5250  
5260  
5270  
5280  
5290  
5300  
5310  
5320  
5330  
5340  
5350  
5360  
5370  
5380  
5390  
5400  
5410  
5420  
5430  
5440  
5450  
5460  
5470  
5480  
5490  
5500  
5510  
5520  
5530  
5540  
5550  
5560  
5570  
5580  
5590  
5600  
5610  
5620  
5630  
5640  
5650  
5660  
5670  
5680  
5690  
5700  
5710  
5720  
5730  
5740  
5750  
5760  
5770  
5780  
5790  
5800  
5810  
5820  
5830  
5840  
5850  
5860  
5870  
5880  
5890  
5900  
5910  
5920  
5930  
5940  
5950  
5960  
5970  
5980  
5990  
6000  
6010  
6020  
6030  
6040  
6050  
6060  
6070  
6080  
6090  
6100  
6110  
6120  
6130  
6140  
6150  
6160  
6170  
6180  
6190  
6200  
6210  
6220  
6230  
6240  
6250  
6260  
6270  
6280  
6290  
6300  
6310  
6320  
6330  
6340  
6350  
6360  
6370  
6380  
6390  
6400  
6410  
6420  
6430  
6440  
6450  
6460  
6470  
6480  
6490  
6500  
6510  
6520  
6530  
6540  
6550  
6560  
6570  
6580  
6590  
6600  
6610  
6620  
6630  
6640  
6650  
6660  
6670  
6680  
6690  
6700  
6710  
6720  
6730  
6740  
6750  
6760  
6770  
6780  
6790  
6800  
6810  
6820  
6830  
6840  
6850  
6860  
6870  
6880  
6890  
6900  
6910  
6920  
6930  
6940  
6950  
6960  
6970  
6980  
6990  
7000  
7010  
7020  
7030  
7040  
7050  
7060  
7070  
7080  
7090  
7100  
7110  
7120  
7130  
7140  
7150  
7160  
7170  
7180  
7190  
7200  
7210  
7220  
7230  
7240  
7250  
7260  
7270  
7280  
7290  
7300  
7310  
7320  
7330  
7340  
7350  
7360  
7370  
7380  
7390  
7400  
7410  
7420  
7430  
7440  
7450  
7460  
7470  
7480  
7490  
7500  
7510  
7520  
7530  
7540  
7550  
7560  
7570  
7580  
7590  
7600  
7610  
7620  
7630  
7640  
7650  
7660  
7670  
7680  
7690  
7700  
7710  
7720  
7730  
7740  
7750  
7760  
7770  
7780  
7790  
7800  
7810  
7820  
7830  
7840  
7850  
7860  
7870  
7880  
7890  
7900  
7910  
7920  
7930  
7940  
7950  
7960  
7970  
7980  
7990  
8000  
8010  
8020  
8030  
8040  
8050  
8060  
8070  
8080  
8090  
8100  
8110  
8120  
8130  
8140  
8150  
8160  
8170  
8180  
8190  
8200  
8210  
8220  
8230  
8240  
8250  
8260  
8270  
8280  
8290  
8300  
8310  
8320  
8330  
8340  
8350  
8360  
8370  
8380  
8390  
8400  
8410  
8420  
8430  
8440  
8450  
8460  
8470  
8480  
8490  
8500  
8510  
8520  
8530  
8540  
8550  
8560  
8570  
8580  
8590  
8600  
8610  
8620  
8630  
8640  
8650  
8660  
8670  
8680  
8690  
8700  
8710  
8720  
8730  
8740  
8750  
8760  
8770  
8780  
8790  
8800  
8810  
8820  
8830  
8840  
8850  
8860  
8870  
8880  
8890  
8900  
8910  
8920  
8930  
8940  
8950  
8960  
8970  
8980  
8990  
9000  
9010  
9020  
9030  
9040  
9050  
9060  
9070  
9080  
9090  
9100  
9110  
9120  
9130  
9140  
9150  
9160  
9170  
9180  
9190  
9200  
9210  
9220  
9230  
9240  
9250  
9260  
9270  
9280  
9290  
9300  
9310  
9320  
9330  
9340  
9350  
9360  
9370  
9380  
9390  
9400  
9410  
9420  
9430  
9440  
9450  
9460  
9470  
9480  
9490  
9500  
9510  
9520  
9530  
9540  
9550  
9560  
9570  
9580  
9590  
9600  
9610  
9620  
9630  
9640  
9650  
9660  
9670  
9680  
9690  
9700  
9710  
9720  
9730  
9740  
9750  
9760  
9770  
9780  
9790  
9800  
9810  
9820  
9830  
9840  
9850  
9860  
9870  
9880  
9890  
9900  
9910  
9920  
9930  
9940  
9950  
9960  
9970  
9980  
9990  
10000

【0009】

水素異性化触媒は、スラリー炭化水素液体中のノルマルパラフィン性炭化水素を水素異性化するための水素化/脱水素および酸性水素化分解双方の機能を有している。触媒の水素化分解機能により、幾つかのワックス質スラリー液体からの低沸点物質への転化が生じる。合成反応器に接続された外部水素異性化反応域の使用は、水素異性化反応温度が、炭化水素合成反応器の温度(内部水素異性化域についてありうる程度まで)に限定されないことを意味する。従って、水素異性化反応温度は、スラリー炭化水素合成反応器内の温度範囲320~600°Fと比較して、典型的には300~900°F、好ましくは550~750°Fの範囲であり得る。しかし、水素異性化反応域内の圧力は、炭化水素合成反応器内の圧力と概ね同一であり、典型的には80~600psigの範囲となる。水素処理ガス速度は500~5000SCF/Bであり、2000~4000SCF/Bが好ましい範囲である。水素処理ガスとは、全てが水素、または好ましくは少なくとも約60容量%の水素とアルゴンまたはメタンなどの不活性ガスを意味する。水素異性化中は、十分な水素分圧を保証するために、また流下スラリー中に残っているCOが水素異性化反応および触媒に悪影響を与えないように、過剰の水素が使用される。水素異性化触媒は、酸性金属酸化物支持体上に担持された1種以上の第V I I I族触媒金属成分を含んでなり、触媒に水素化機能および炭化水素を水素異性化するための酸機能の双方を与える。炭化水素合成反応器内温度のように比較的低い水素異性化温度では、触媒金属成分は、典型的にはPtまたはPdなどの第V I I I族貴金属、好ましくはPtを含んでなるものであってよい。しかし、本発明の方法を用いて使用できるより高い温度では、触媒金属成分は、Co  
40  
50  
60  
70  
80  
90  
100  
110  
120  
130  
140  
150  
160  
170  
180  
190  
200  
210  
220  
230  
240  
250  
260  
270  
280  
290  
300  
310  
320  
330  
340  
350  
360  
370  
380  
390  
400  
410  
420  
430  
440  
450  
460  
470  
480  
490  
500  
510  
520  
530  
540  
550  
560  
570  
580  
590  
600  
610  
620  
630  
640  
650  
660  
670  
680  
690  
700  
710  
720  
730  
740  
750  
760  
770  
780  
790  
800  
810  
820  
830  
840  
850  
860  
870  
880  
890  
900  
910  
920  
930  
940  
950  
960  
970  
980  
990  
1000  
1010  
1020  
1030  
1040  
1050  
1060  
1070  
1080  
1090  
1100  
1110  
1120  
1130  
1140  
1150  
1160  
1170  
1180  
1190  
1200  
1210  
1220  
1230  
1240  
1250  
1260  
1270  
1280  
1290  
1300  
1310  
1320  
1330  
1340  
1350  
1360  
1370  
1380  
1390  
1400  
1410  
1420  
1430  
1440  
1450  
1460  
1470  
1480  
1490  
1500  
1510  
1520  
1530  
1540  
1550  
1560  
1570  
1580  
1590  
1600  
1610  
1620  
1630  
1640  
1650  
1660  
1670  
1680  
1690  
1700  
1710  
1720  
1730  
1740  
1750  
1760  
1770  
1780  
1790  
1800  
1810  
1820  
1830  
1840  
1850  
1860  
1870  
1880  
1890  
1900  
1910  
1920  
1930  
1940  
1950  
1960  
1970  
1980  
1990  
2000  
2010  
2020  
2030  
2040  
2050  
2060  
2070  
2080  
2090  
2100  
2110  
2120  
2130  
2140  
2150  
2160  
2170  
2180  
2190  
2200  
2210  
2220  
2230  
2240  
2250  
2260  
2270  
2280  
2290  
2300  
2310  
2320  
2330  
2340  
2350  
2360  
2370  
2380  
2390  
2400  
2410  
2420  
2430  
2440  
2450  
2460  
2470  
2480  
2490  
2500  
2510  
2520  
2530  
2540  
2550  
2560  
2570  
2580  
2590  
2600  
2610  
2620  
2630  
2640  
2650  
2660  
2670  
2680  
2690  
2700  
2710  
2720  
2730  
2740  
2750  
2760  
2770  
2780  
2790  
2800  
2810  
2820  
2830  
2840  
2850  
2860  
2870  
2880  
2890  
2900  
2910  
2920  
2930  
2940  
2950  
2960  
2970  
2980  
2990  
3000  
3010  
3020  
3030  
3040  
3050  
3060  
3070  
3080  
3090  
3100  
3110  
3120  
3130  
3140  
3150  
3160  
3170  
3180  
3190  
3200  
3210  
3220  
3230  
3240  
3250  
3260  
3270  
3280  
3290  
3300  
3310  
3320  
3330  
3340  
3350  
3360  
3370  
3380  
3390  
3400  
3410  
3420  
3430  
3440  
3450  
3460  
3470  
3480  
3490  
3500  
3510  
3520  
3530  
3540  
3550  
3560  
3570  
3580  
3590  
3600  
3610  
3620  
3630  
3640  
3650  
3660  
3670  
3680  
3690  
3700  
3710  
3720  
3730  
3740  
3750  
3760  
3770  
3780  
3790  
3800  
3810  
3820  
3830  
3840  
3850  
3860  
3870  
3880  
3890  
3900  
3910  
3920  
3930  
3940  
3950  
3960  
3970  
3980  
3990  
4000  
4010  
4020  
4030  
4040  
4050  
4060  
4070  
4080  
4090  
4100  
4110  
4120  
4130  
4140  
4150  
4160  
4170  
4180  
4190  
4200  
4210  
4220  
4230  
4240  
4250  
4260  
4270  
4280  
4290  
4300  
4310  
4320  
4330  
4340  
4350  
4360  
4370  
4380  
4390  
4400  
4410  
4420  
4430  
4440  
4450  
4460  
4470  
4480  
4490  
4500  
4510  
4520  
4530  
4540  
4550  
4560  
4570  
4580  
4590  
4600  
4610  
4620  
4630  
4640  
4650  
4660  
4670  
4680  
4690  
4700  
4710  
4720  
4730  
4740  
4750  
4760  
4770  
4780  
4790  
4800  
4810  
4820  
4830  
4840  
4850  
4860  
4870  
4880  
4890  
4900  
4910  
4920  
4930  
4940  
4950  
4960  
4970  
4980  
4990  
5000  
5010  
5020  
5030  
5040  
5050  
5060  
5070  
5080  
5090  
5100  
5110  
5120  
5130  
5140  
5150  
5160  
5170  
5180  
5190  
5200  
5210  
5220  
5230  
5240  
5250  
5260  
5270  
5280  
5290  
5300  
5310  
5320  
5330  
5340  
5350  
5360  
5370  
5380  
5390  
5400  
5410  
5420  
5430  
5440  
5450  
5460  
5470  
5480  
5490  
5500  
5510  
5520  
5530  
5540  
5550  
5560  
5570  
5580  
5590  
5600  
5610  
5620  
5630  
5640  
5650  
5660  
5670  
5680  
5690  
5700  
5710  
5720  
5730  
5740  
5750  
5760  
5770  
5780  
5790  
5800  
5810  
5820  
5830  
5840  
5850  
5860  
5870  
5880  
5890  
5900  
5910  
5920  
5930  
5940  
5950  
5960  
5970  
5980  
5990  
6000  
6010  
6020  
6030  
6040  
6050  
6060  
6070  
6080  
6090  
6100  
6110  
6120  
6130  
6140  
6150  
6160  
6170  
6180  
6190  
6200  
6210  
6220  
6230  
6240  
6250  
6260  
6270  
6280  
6290  
6300  
6310  
6320  
6330  
6340  
6350  
6360  
6370  
6380  
6390  
6400  
6410  
6420  
6430  
6440  
6450  
6460  
6470  
6480  
6490  
6500  
6510  
6520  
6530  
6540  
6550  
6560  
6570  
6580  
6590  
6600  
6610  
6620  
6630  
6640  
6650  
6660  
6670  
6680  
6690  
6700  
6710  
6720  
6730  
6740  
6750  
6760  
6770  
6780  
6790  
6800  
6810  
6820  
6830  
6840  
6850  
6860  
6870  
6880  
6890  
6900  
6910  
6920  
6930  
6940  
6950  
6960  
6970  
6980  
6990  
7000  
7010  
7020  
7030  
7040  
7050  
7060  
7070  
7080  
7090  
7100  
7110  
7120  
7130  
7140  
7150  
7160  
7170  
7180  
7190  
7200  
7210  
7220  
7230  
7240  
7250  
7260  
7270  
7280  
7290  
7300  
7310  
7320  
7330  
7340  
7350  
7360  
7370  
7380  
7390  
7400  
7410  
7420  
7430  
7440  
7450  
7460  
7470  
7480  
7490  
7500  
7510  
7520  
7530  
7540  
7550  
7560  
7570  
7580  
7590  
7600  
7610  
7620  
7630  
7640  
7650  
7660  
7670  
7680  
7690  
7700  
7710  
7720  
7730  
7740  
7750  
7760  
7770  
7780  
7790  
7800  
7810  
7820  
7830  
7840  
7850  
7860  
7870  
7880  
7890  
7900  
7910  
7920  
7930  
7940  
7950  
7960  
7970  
7980  
7990  
8000  
8010  
8020  
8030  
8040  
8050  
8060  
8070  
8080  
8090  
8100  
8110  
8120  
8130  
8140  
8150  
8160  
8170  
8180  
8190  
8200  
8210  
8220  
8230  
8240  
8250  
8260  
8270  
8280  
8290  
8300  
8310  
8320  
8330  
8340  
8350  
8360  
8370  
8380  
8390  
8400  
8410  
8420  
8430  
8440  
8450  
8460  
8470  
8480  
8490  
8500  
8510  
8520  
8530  
8540  
8550  
8560  
8570  
8580  
8590  
8600  
8610  
8620  
8630  
8640  
8650  
8660  
8670  
8680  
8690  
8700  
8710  
8720  
8730  
8740  
8750  
8760  
8770  
8780  
8790  
8800  
8810  
8820  
8830  
8840  
8850  
8860  
8870  
8880  
8890  
8900  
8910  
8920  
8930  
8940  
8950  
8960  
8970  
8980  
8990  
9000  
9010  
9020  
9030  
9040  
9050  
9060  
9070  
9080  
9090  
9100  
9110  
9120  
9130  
9140  
9150  
9160  
9170  
9180  
9190  
9200  
9210  
9220  
9230  
9240  
9250  
9260  
9270  
9280  
9290  
9300  
9310  
9320  
9330  
9340  
9350

、Ni、Feなどの、より高価でない1種以上の非貴金属の第V I I I族金属を含んでなることが好ましく、典型的には、第V I B族金属酸化物（例えばMoまたはW）プロモータをも含む。触媒はまた、水素化分解抑制剤として銅などの第I B族金属を有していてもよい。ここでいう族とは、サージェント・ウェルチサイエンティフィック社（S e r g e n t - W e l c h S c i e n t i f i c）社により1968年に著作権のサージェント・ウェルチの元素周期律表に見られる族をいう。知られているように、触媒の分解および水素化活性は、特定の組成物によって決定される。好ましい実施形態において、触媒活性金属は、コバルトおよびモリブデンを含んでなる。酸性酸化物の支持体または担体としては、シリカ、アルミナ、シリカ-アルミナ、シリカ-アルミナ-ホスフェート、チタニア、ジルコニア、バナジア、および他の第I I族、第I V族、第V族または第V I族酸化物、ならびに超安定YシーブなどのYシーブを挙げることができる。好ましい支持体としては、シリカ、アルミナおよびシリカ-アルミナ、より好ましくは、バルク支持体中のシリカ濃度（表面シリカに対して）が約50重量%未満、好ましくは35重量%未満、より好ましくは15~30重量%未満であるシリカ-アルミナを挙げることができる。公知のように、支持体がアルミナである場合、しばしば少量のフッ素または塩素がそれに組み込まれて酸機能性を増加する。しかし本発明の方法においては、炭化水素合成触媒の損傷を防ぐために触媒中のハロゲンの使用は避けるべきである。

#### 【0010】

下降管反応器内の少なくとも1つの水素異性化域内において貴金属を含有する触媒を、下降管反応器内の他の少なくとも1つの水素異性化域内において非貴金属を含有する触媒を用いることによって、水素異性化を促進することができる。

#### 【0011】

本発明の実施において特に好ましい水素異性化触媒は、非晶質低シリカアルミナ-シリカ支持体に担持されたコバルトおよびモリブデン触媒成分を含んでなり、最も好ましくは、コバルト成分が支持体上に堆積され、モリブデン成分が加えられた後で焼成したものである。この触媒は、シリカ含量が支持体の20~30重量%である非晶質アルミナ-シリカ支持体に担持された、10~20重量%の $MoO_3$ および2~5重量%の $CoO$ を含有する。この触媒は、良好な選択性保持能と、酸素化物（フィッシャー-トロプシュ法で生成されたワックス質原料に典型的に見出される）による不活化に対する耐性を有することが判明した。銅成分の添加は水素化分解を抑制する。この触媒の調製は、例えば、特許文献6および特許文献7に開示され、その開示は、参照により本明細書中に組み込まれる。

#### 【0012】

モノリス触媒は、自動車排気ガス用として、また、例えば非特許文献1に記載されているような論文に示される化学反応に関して知られている。さらに、波型タイプのモノリス触媒がフィッシャー-トロプシュ炭化水素合成用に示唆されている（特許文献8）。モノリス触媒は基本的に、その表面に触媒が塗布された、所望の形状のセラミックまたは金属担持構造体を含んでなる。モノリスは、金属発泡体でもよく、触媒組成物自体からも調製でき、またモノリス支持体上に堆積された触媒金属を有する触媒支持体（例えばモレキュラーシーブ）からも調製できる。この後者の場合、モノリスが磨耗しても、触媒はまだ水素異性化反応に利用できる。モノリスにとって好ましいチャンネルサイズは、 $> 300 \mu m \sim 600 \mu m$ 未満の範囲である。非常に高い強度のモノリス触媒は、金属土台から、その上に好適なセラミック、次いで触媒を塗布して組立てることができる。触媒材料は、小粒径に粉碎され、水または有機液体などの適切な液体中でスラリー化し、次いで前記スラリーにより、ウォッシュコートとしてモノリス支持体表面に塗布され、焼成された仕上げ触媒であり得る。含浸または初期湿潤により、触媒前駆体材料のセラミック支持体への1回以上を塗布し、次いで乾燥および焼成することも可能である。本発明の実施において、流体の流動方向に垂直な最小固体断面積を有するモノリス触媒は、触媒表面を横切って流れる流体の圧力損失を最小にするために好ましい。このような触媒は、実質的に長手方向に平行な流体の流動チャンネルを含有するものに限定されない。しかし、触媒を横切る圧力損失は重要であるから、これを考慮に入れなければならない。ミクロンサイズのチャン

10

20

30

40

50

ネル開口や、2、3ミクロンオーダーの開口は、本願にとって十分に大きくはないが、一般に300ミクロンを超える開口は許容できると考えられる。圧力損失を小さくするのに好適な触媒形状としては、連続気泡発泡体構造が挙げられ、流体の流動方向に垂直な断面積が小さい形状も使用できる。このような形状としては、例えば延伸星型（外周壁は有っても無くてもよい）、流体の流動方向に平行な長手方向のチャンネルを有する波型構造、流体の流動方向に実質的に平行な複数の開口流動チャンネルを有するハチの巣状などが挙げられる。多くのこれらの形状は、プレセラミックペーストから押出され、乾燥に次いで、グリーン状態または最終状態まで完全に焼かれ、触媒材料用の土台を提供する。さらにまた、水素異性化域に使用されるモノリス触媒の全部または幾つかは、わずかにねじれるか、または螺旋形をした金属片の形態であるケニックス（Kenics（登録商標））静的混合器のような、低圧力損失の静的混合器の形態とすることができる。この形状を有するモノリス触媒は、ねじれた金属片上にセラミックを塗布し、次いでセラミック上に触媒を塗布または形成することにより調製できる。この利点は、水素と液体のより密な混合を提供し、ガスおよび液体が水素異性化域を通過して下方へ流れる際の層別化を防ぐことである。

#### 【0013】

本発明の実施において、下降管反応器内の水素異性化域は、水素異性化域において互いの頂部に垂直に配列された複数のモノリスを含んでなることが好ましい。例えば、垂直に延びた実質的に垂直の下降管導管の場合、複数の円筒状のモノリスが、垂直に配列または下降管導管内の垂直軸の沿って配列されて、水素異性化域を形成できる。流体の流動方向に垂直な触媒モノリスの断面積は、典型的には、導管内部のそれに近い。前記域を通過してガスおよび液体が下方へ流れる際の層別化を防ぐために、少なくとも幾つかのモノリスの間に垂直に間隔があることが好ましい。より好ましくは、前記域を通過して下方へ流れる水素処理ガスおよびスラリー液体の十分な混合および再混合を保証するために、少なくとも幾つかのアレイの間隔に、ケニックス（Kenics（登録商標））静的混合器のような低圧力損失静的混合器が配置される。触媒モノリス自体の幾つかまたは全部が、良好な混合および低圧力損失を保証するために、低圧力損失静的混合器の形態であり得る。水素または水素処理ガスを、水素異性化域に沿って垂直に離れた複数のガス注入手段を経由して水素異性化域に注入することが好ましい。これは、ガスのリフト作用および層別化を減じ、流下する流体と水素の良好な混合を保証するのを助ける。各ガス注入点で注入ガスを流下する液体中に混合するために、水素異性化域内における1つ以上の低圧力損失静的混合器上流のこのような間隔に、水素が注入されることがより好ましい。本発明は、図を参照することによりさらに理解されよう。

#### 【0014】

図1を参照すると、スラリー炭化水素合成反応器10は、底部に合成ガス供給ライン14、頂部にガス生成物ライン16を備えた円筒形容器12を含んでなるように示されている。H<sub>2</sub>とCOの混合物を含んでなる合成ガスは、供給ライン14を経由して容器底部のプレナム間隔22に導入され、次いで点線18により簡単に示されるガス注入手段を通して上向きに注入され、スラリー体20へ入るが、これは、反応器内の温度および圧力で液体である合成炭化水素を含んでなる炭化水素スラリー液体中に、上昇する合成ガスの気泡、合成反応のガスおよび蒸気生成物と共に、フィッシャー-トロプシュ触媒の固体微粒子を含んでなる三相スラリーである。好適なガス注入手段は、例えば特許文献9（その開示は参照により本明細書中に組み込まれる）に開示されるように、複数のガスインジェクタを含んでなり、これらは水平トレイまたはプレート（ガスインジェクタ以外の部分ではガスおよび液体不浸透性）に水平に配列され、且つそれを横切って延びる。スラリー中のH<sub>2</sub>とCOは、微粒子状触媒の存在下で反応して、主としてパラフィン性の炭化水素を形成し、特に触媒が触媒コバルト成分を含んでいる場合、その大部分は反応条件において液体である。未反応合成ガスおよび炭化水素合成反応のガス状生成物が上昇し、スラリーの頂部から出て反応器頂部のガス回収空間24に入り、そこからライン16を経てテールガスとして炭化水素合成反応器から除去される。ボックス26により簡単に示される、スラリー

10

20

30

40

50

ーに浸漬されたフィルタ手段は、反応器内の炭化水素液体を触媒粒子から分離し、合成・水素異性化された炭化水素液体をライン28を経て反応器から流出させる。フィルタ26は、焼結金属、巻かれたワイヤなどから組立てることができ、液体生成物をスラリー中の微粒子状固体から分離し、ライン28を経て取り出された水素異性化スラリー液体は、典型的にはさらなる処理に送られるか、流動点の減じた高精製シンクルードとして販売される。オーバーヘッド除去およびフィルタ交換手段は示していない。外部反応器ループ30は、示されるように、スラリー入口および出口導管34および35を備えた垂直下降管32を含んでなる、合成反応器内の三相スラリー20と自由に流体連通する中空液体導管として示されている。便宜上、このような水素異性化ループが1つだけ示されているが、このようなループを複数使用してもよい。導管34に対する流体入口は、スラリー体20の頂部近くで上向きに開いている上向き開口カップの形態の、ガス解放手段36を含んでなる。これは、特許文献3に開示されているような簡単なガス気泡解放カップであり得る。34に入るガス気泡減少スラリーの液圧ヘッドを最大にするために、またスラリー20内の触媒濃度が、典型的には頂部で最も低いことから、手段36は、全体がスラリーに浸漬され、スラリーの上部に配置される。簡単のため、簡便なガス気泡除去手段のみを図示しているが、導管34に対する流体入口に近いが、またはそれを含んでなる、ガス気泡と微粒子状固体の双方を除去する手段が使用されることが好ましい。導管34は、下向きに曲げられた下降管を含んでなるものとして示され、36のようなガス気泡および/またはガス気泡除去手段と組み合わせた場合、垂直から離れた角度以外、特許文献3、特許文献1および特許文献2に開示されたものと同様である。簡単のため、簡便な脱気手段のみを図示しているが、スラリーが34を流下し38に送られる前に、手段36でスラリーを脱気し、かつ固体含量を減じることが好ましい。従来のフィルター、磁気式または遠心分離式固体分離手段などの手段にとっては、上記に引用の特許文献1および特許文献2に開示されたもののような、簡単なガス(好ましくはガスおよび固体)解放手段が好ましい。なぜならば、それらはポンプあるいは高価な装置を必要としないからである。それらはまた、密度差液圧ヘッドを提供し、スラリーを合成反応器から水素異性化ループ30へ下降させ、そこから排出させて循環させる。手段36において形成された、ガス(好ましくはガスと固体)が減少したスラリーは導管34を流下し、ボックス38として示される熱交換器を通過して、そこで間接的熱交換手段により冷却されるか、加熱される(より典型的には加熱される)。水素異性化する炭化水素液体を加熱または冷却する熱交換手段の使用は任意であり、また水素異性化触媒、および水素異性化に望ましい温度に対しての合成反応器内のスラリーの温度と圧力に依存する。水素異性化域と下降管の流体出口46の間の他の熱交換器は示していないが、これは、必要ならば、水素異性化炭化水素液体が下降管を出て、導管35を経て合成反応器に送られ、主スラリー体20に入り、それと混合する際に、水素異性化スラリーを加熱または冷却する。ループ30の垂直部分32の内部は水素異性化域を含んでなり、1つ以上のモノリス水素異性化触媒セクション40を含んでなる1つ以上のセクションを含んでいる。典型的には、また好ましくは、水素異性化域は、複数のモノリス触媒セクション40を含んでなり、それぞれ1つ以上の別個の本体を含んでなり、また垂直に離れており、各段階の上流で注入された水素異性化水素ガスが、下流の触媒セクションと接触する前に流下液体と混ざり合うことが可能である。水素処理ガスは、複数のガス注入ライン42により水素異性化域に注入される。水素処理ガスのこの複数のガス注入により、示された5段階の水素異性化セクションまたは域それぞれの前に、水素と流下液体のより効率的かつ完全な混合を提供し、ガス/液体層別化を減少し、また、外部ループ30と合成反応器10の間の液圧循環を妨害しがちな注入ガスのリフト作用を減じて、全部の水素が一点で下降管に注入された場合に遭遇する妨害よりも少なくする。水素異性化の間、水素は一部消費される。従って、水素異性化域の垂直軸に沿って垂直に離れた複数の水素注入点は、ガスのリフト作用を最小にし、ガスと液体のより効率的な混合を提供する。各触媒セクション間の垂直間隔に位置している、低圧力損失の静的混合器(例えば、金属板のねじれた細片を含んでなるケニックス(Kenics(登録商標))静的混合器)は図1に示していない。1つ以上のこのような静的混合器が、各水素注

10

20

30

40

50

入点の下流であり、且つ次の連続的な触媒セクションの上流である位置にあり、流下するスラリーが次の触媒セクションに入る前に、水素ガスとスラリーを混合、再混合する。ループ通過1回当たりの、炭化水素液体の水素異性化の程度は、触媒の種類、触媒表面積の大きさ、反応条件、水素ガスと炭化水素液体の流速、液体中の残留水分量および残留CO量(あれば)、炭化水素液体中のノルマルパラフィン性成分の濃度などによって変わる。水素異性化反応域から流出する炭化水素液体は、ノルマルパラフィンと流動点の減少した水素異性化成分の混合物を含んでなる。これらは、導管35を経て合成反応器に流下し、その中でスラリーと混合する。所望ならば、この混合物の一部を、示されていない手段により、水素異性化合成反応器の生成物液体として外部ループから取り出し、残りを合成反応器に戻すことができる。出口導管35の流体出口末端46近くの簡単なバッフルプレート44は、合成ガスの気泡および合成反応水が外部ループに入らないようにする。所望ならば、ループ30から合成反応器に入る液体混合物に対して、矢印により示された水平な流れ成分を付与するために、他の簡単なバッフル48をバッフル44の上方に置いてよい。すなわち、バッフル44は、合成ガスの気泡および合成反応水が外部ループに入らないようにすることに加えて、液体に対して上向きの流れ成分を付与でき、次いで液体は、合成反応器底部のより近くで、より完全かつ効率的に流体を混合するために、バッフルプレート48によって再度より水平に方向付けされる。また、水素異性化液体は、中にガスの気泡を有し、それがバッフル44にかかわりなく前記液体を上昇する傾向にさせることとなる。バッフル44の末端と合成反応器内壁の間に間隔が残り、解放触媒粒子が主スラリー体に落下することを可能にし、上昇する合成ガス原料によりスラリー液体にそれらが再分散される。また、スラリーに浸漬された頂部に上向き開口ガス解放カップ52を有するガス気泡解放下降管50が、合成反応器10に示されている。これは、特許文献3に開示されたものに類似しており、スラリー20の頂部と底部の間のより均一な触媒粒子分布を生じさせることを意図するものである。このような下降管が複数使用できる。複数の水素異性化ループは、合成反応器の外周を取り巻いて、合成反応器の外壁からも、また互いにも横に離れた配列とすることができる。反応器温度を所望の合成反応温度に維持するために、発熱性炭化水素合成反応の熱をいくらか除去する熱交換手段は、合成反応器内に示されていない。水素異性化域上方の、モノリス触媒を除去し、交換するための手段(ロッド、触媒除去ポートなど)も示されていない。

#### 【0015】

図2は、2つのモノリス触媒体40を含有し、各モノリスのすぐ上流に圧力損失の非常に低い静的混合器90を備えた水素異性化域の一部を示す簡易略側面図である。水素または水素処理ガスは、水素と流下液体との密な混合を保証するために、各静的混合器の上のライン42を経て、各モノリスの上の間隔41に注入され、混合物は次いで下のモノリス触媒に送られる。便宜上、モノリス体と静的混合器を2つだけ示してある。モノリス触媒体は、各々単一体として示されているが、各々互いに頂部に積み重ねられた複数の本体から作成でき、また典型的にはそのように作成される。静的混合器は、流下するガス-液体混合物の層別化をも減じる。従って、水素が各静的混合器の上に導入されなかった場合でも、静的混合器が、密なガス-液体混合物を、下のモノリス触媒体を通過する前に再確立する。図4-aおよび4-bは、本発明の使用に好適なモノリス触媒体の形状の上部平面図と側面図であり、六方稠密八ニカム92を含んでなる。複数の垂直な六角形チャンネル94が、モノリスを貫通して下方に延び、その直径は各々約1/2インチで等しい。モノリスの外側周辺部96は、外側の触媒表面積を増加させるように縦溝が彫られている。六方稠密充填は、面積対質量比を最大にする。しかし、使用できる他の多くの形状がある。

#### 【0016】

フィッシャー・トロプシュ炭化水素合成法においては、 $H_2$ とCOの混合物を含んでなる合成ガスをフィッシャー・トロプシュ触媒と接触させることによって、液状およびガス状の炭化水素生成物が形成されることが知られており、ここで $H_2$ とCOは、シフト条件下または非シフト条件下で反応して炭化水素を形成するが、特に触媒金属がCo、Ruまたはその混合物を含んでなる場合、水性ガスシフト反応がほとんど、または全く生じない

非シフト条件下が好ましい。好適なフィッシャー・トロプシュ反応タイプの触媒は、例えば Fe、Ni、Co、Ru などの 1 種以上の第 V I I I 族触媒金属を含んでなる。一実施形態において、触媒は、Co と共に、Ru、Fe、Ni、Th、Zr、Hf、U、Mg および La のうち 1 種以上を、触媒として効果的な量、好適な無機支持物質、好ましくは 1 種以上の耐熱性金属酸化物を含んでなるものに担持されて含んでなる。Co 含有触媒のための好ましい支持体は、特に、高分子量の主としてパラフィン性の液体炭化水素生成物が望まれるスラリー炭化水素合成法を用いる場合、チタニアを含んでなる。有用な触媒とそれらの調製は公知であり、その具体例は、例えば特許文献 10、特許文献 11、特許文献 12、特許文献 13 および特許文献 14 に見出すことができるが、これらに限定されない。固定床、流動床およびスラリー炭化水素合成法は周知であり、文献に文書化されている。これら全ての方法において、好適なフィッシャー・トロプシュ型の炭化水素合成触媒の存在下、炭化水素を形成させるのに効果的な反応条件で合成ガスを反応させる。特に、触媒コバルト成分を有する触媒を使用する場合、標準室温条件（温度 25、圧力 1 気圧）において、これらの炭化水素のいくらかは液体、いくらかは固体（例えばワックス）、いくらかは気体である。スラリーフィッシャー・トロプシュ炭化水素合成法は、触媒コバルト成分を有する触媒を使用する場合、比較的高分子量のパラフィン性炭化水素を生成することができるために、しばしば好まれている。スラリー炭化水素合成法（好ましくは、本発明の実施に用いられる非シフト条件下で実施）においては、 $H_2$  と  $CO$  の混合物を含んでなる合成ガスを、炭化水素合成反応器内のスラリー中に上向きにバブリングさせる。スラリーは、反応条件で液体である合成反応の炭化水素生成物を含んでなる炭化水素スラリー液体中に、微粒子状フィッシャー・トロプシュ炭化水素合成触媒を含んでなる。水素対一酸化炭素のモル比は、約 0.5 ~ 4 の広範囲であり得るが、より典型的には、約 0.7 ~ 2.75 の範囲内であり、好ましくは約 0.7 ~ 2.5 の範囲である。フィッシャー・トロプシュ反応の化学量論的なモル比は 2.0 であるが、本発明の実施においては、炭化水素合成反応以外で所望の水素量を合成ガスから得るために、このモル比を増加することができる。スラリー法において、特に触媒コバルト成分を含んでなる合成触媒を使用する場合、 $H_2$  対  $CO$  のモル比は、典型的には約 2.1 / 1 である。スラリー炭化水素合成法の条件は、触媒および所望の生成物に依存していくらか変わる。担持されたコバルト成分を含んでなる触媒を使用するスラリー法において、大部分が  $C_{5+}$  パラフィン（例えば、 $C_{5+} \sim C_{200}$ ）、好ましくは、 $C_{10+}$  パラフィンを含んでなる炭化水素を形成するのに有効な典型的な条件には、例えば、それぞれ 320 ~ 600 °F の温度、80 ~ 600 psi の圧力および 100 ~ 40,000 V / 時間 / V のガス空間速度（毎時）（1 時間当たり、触媒 1 容積当たりの、 $CO$  と  $H_2$  のガス状混合物の標準状態（60 °F、1 気圧）における容積として表したもの）が含まれる。

#### 【0017】

合成反応条件において液体であり、本発明の実施によって水素異性化するスラリー液体を含んでなる炭化水素は、典型的には分留され、生じた留分の 1 種以上は 1 つ以上のさらなる転化操作を受ける。転化とは、炭化水素の少なくとも一部の分子構造が変化する 1 つ以上の操作を意味し、非触媒的方法（例えばスチームクラッキング）、および水素または他の共反応体の存在下または非存在下、留分を好適な触媒と接触させる触媒法の双方を含む。水素が反応物として存在している場合、このような方法の工程は、典型的には水素化転化と称され、例えばさらなる水素異性化、水素化分解、水素化精製および水素化処理と称されるより過酷な水素化精製を含む。品質改良により形成される好適な生成物の具体的な例としては、合成原油、液体燃料、オレフィン、溶媒、潤滑油、工業用油、医療用油、ワックス質炭化水素、窒素および酸素含有化合物などのうちの 1 種以上が挙げられるが、これらに限定されない。液体燃料としては、自動車ガソリン、ディーゼル燃料、ジェット燃料および灯油のうちの 1 種以上が挙げられ、潤滑油としては、例えば自動車油、ジェット油、タービン油および金属加工油が挙げられる。工業用油としては、削井流体、農業用油、伝熱流体などが挙げられる。

#### 【0018】

10

20

30

40

50

本発明は、下記の実施例を参照して、さらに理解されるであろう。

【実施例】

【0019】

実施例 1

各々酸性分解成分と水素化/脱水素化金属成分からなる、4つの二官能性モノリス水素異性化触媒を、市販の円筒形連続気泡 - アルミナ発泡体をモノリス支持体として用いて調製した。円筒形アルミナ発泡体は、各々直径0.5インチ、長さ1インチであった。2つの異なるセルサイズを用い、1つは1インチ当たり(ppi)20細孔、他方は65ppiを有した。平均細孔サイズは約1000 $\mu$ mと300 $\mu$ mであった。酸性成分として2つの異なるゼオライトを用い、2種類の水素異性化触媒を作製した。これらのゼオライトは、LZY-82とゼオライトベータであった。まず、標準的な初期湿潤法を用いて、各ゼオライトに0.5重量%Ptを含浸し、乾燥し、400で4時間焼成した。このゼオライト物質を水/酢酸(5%)中でスラリー化し、次に複数回浸すことにより、ウォッシュコートとして、 - アルミナ発泡体上に塗布し、続いて焼成(600、2時間)した。仕上げた4つのモノリス触媒を表1にまとめた。

10

【0020】

【表1】

触媒の種類	モノリス容量 立方インチ	平均充填量 g/立方インチ
Pt/ベータ (20ppi)	0.196	1.82
Pt/ベータ (65ppi)	0.196	1.78
Pt/LZY-82 (20ppi)	0.196	1.35
Pt/LZY-82 (65ppi)	0.196	1.67

20

【0021】

実施例 2

フィッシャー - トロプシュ合成炭化水素液体を代表する原料としてヘキサデカン( $n-C_{16}H_{34}$ )を用い、これら4つの触媒を、重質ワックス質パラフィン性炭化水素に対する水素化転化の有効性について評価した。水素化転化実験は、水素圧750psig、公称処理ガス速度2500SCF/B、重量空間速度(WHSV)2.3~3.1で操作する小型の上方流パイロットプラントにおいて実施した。転化の程度は、温度を400°Fから550°Fに調整することで変化した。各反応器には、円筒状触媒モノリスを5つ直列に充填し、反応域の前部と後部にppi等級が同様の - アルミナ発泡体を装備した。各実験に関する反応器条件を表2にまとめた。

30

【0022】

40

【表 2】

原料	ヘキサデカン	ヘキサデカン	ヘキサデカン	ヘキサデカン
触媒の種類	0.5重量% Pt/ベータ (20ppi)	0.5重量% Pt/ベータ (65ppi)	0.5重量% Pt/LZY (20ppi)	0.5重量% Pt/LZY (20ppi)
条件				
WHSV、g/時間/g	2.3	2.4	3.1	2.5
温度、° F	400-500			
H <sub>2</sub> 速度、SCF	2500			
原料、grs/時間	4.1			

10

## 【0023】

操作の結果は、図3と図4とに示している。図3は、Pt/ベータ触媒を用いるヘキサデカン転化のプロットを、温度の関数として示している。図4は、Pt/ベータ触媒に関するヘキサデカンからC<sub>16</sub>イソパラフィンへの転化選択性のプロット(ガスクロマトグラフィで決定)を、反応器温度の関数として示している。Pt/LZY-82触媒の結果は示していない。これは、比較的高温の550°Fにおいても、この触媒が本質的に不活性であったからである。図4に示されたPt/ベータ触媒に関する結果は、ヘキサデカンからイソパラフィンへの転化を明らかに証明している。触媒の分解活性は、所望より高かったが、それでもこの結果は、モノリス水素異性化触媒を用いたn-パラフィンからイソ

20

## 【図面の簡単な説明】

## 【0024】

【図1】本発明の一実施形態による、内部に水素異性化域を含有する炭化水素合成反応器を示す簡易模式的工程系統図である。

【図2】水素異性化域における静的混合器を示す略図である。

【図3-a】モノリス触媒体の略上部平面図である。

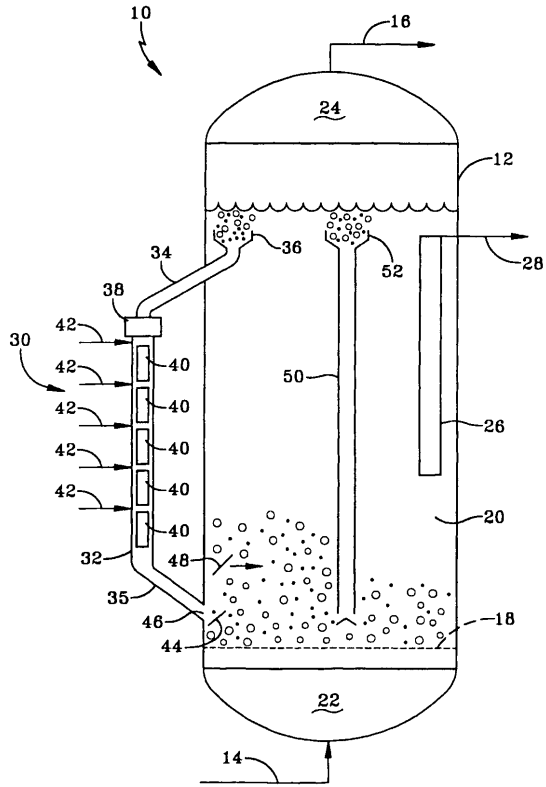
【図3-b】モノリス触媒体の略側面図である。

【図4】パイロットプラント管状反応器における、モノリス水素異性化触媒の存在下でのヘキサデカン転化率の、温度の関数としてのプロットを示す図である。

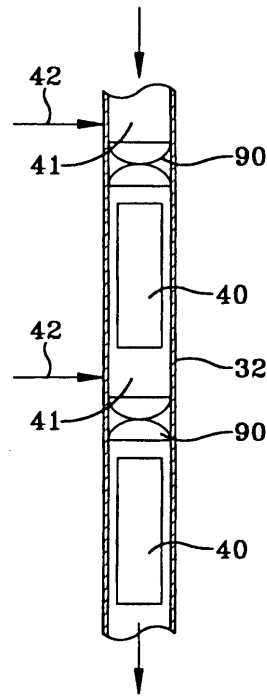
30

【図5】パイロットプラント管状反応器における、モノリス水素異性化触媒上でのヘキサデカン水素異性化選択性を示すグラフである。

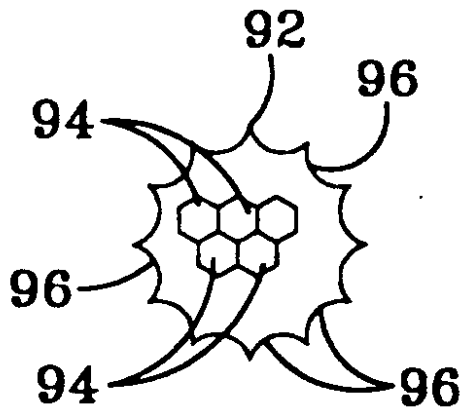
【 図 1 】



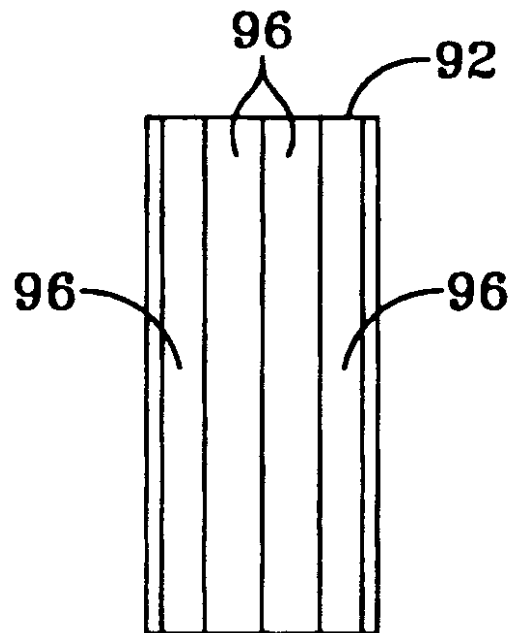
【 図 2 】



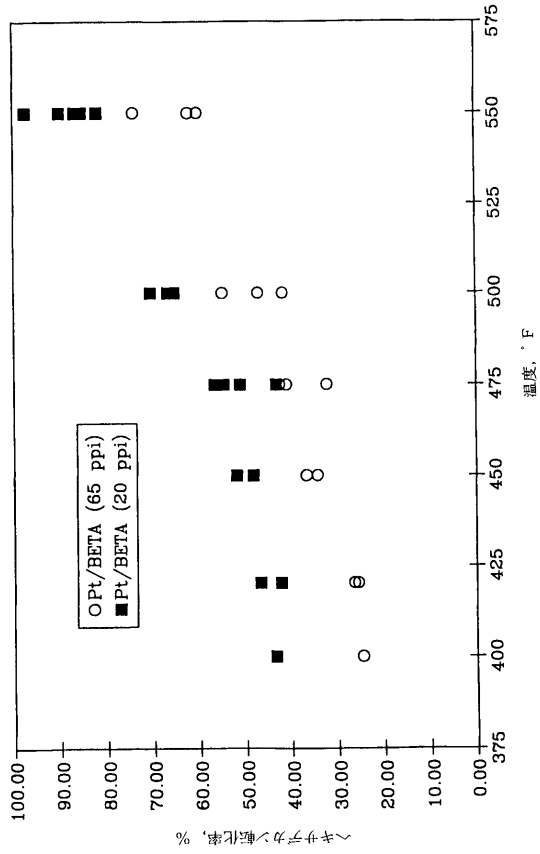
【 図 3 - a 】



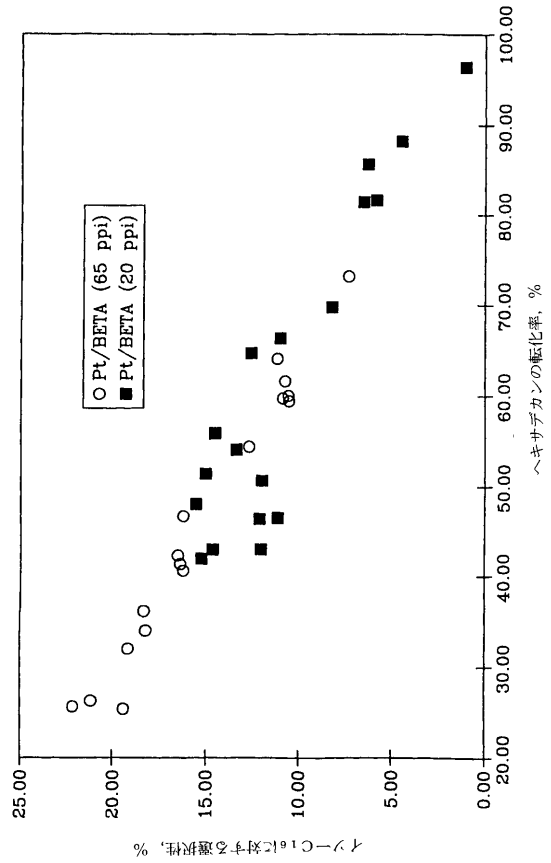
【 図 3 - b 】



【 図 4 】



【 図 5 】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 ウィッテンブリック, ロバート, ジェイ  
アメリカ合衆国, テキサス州 77345, キングウッド, リバーチェイス トレイル 6018
- (72)発明者 クラーク, ジャネット, レニー  
アメリカ合衆国, ルイジアナ州 70810, バトン ルージュ, スプリングデイル 10324
- (72)発明者 フィーラー, ジェニファー, シェイファー  
アメリカ合衆国, ニュージャージー州 08833, レバノン, オールド マウンテン ロード  
59

審査官 澤村 茂実

- (56)参考文献 特開昭59-105081(JP, A)  
特開平10-249206(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C10G 1/00-75/04