

公 告 本

申請日期	83. 02. 18.
案 號	83101349
類 別	C10G25/00, 53/08,

A4
C4

442564

(以上各欄由本局填註)

發明 專利 說明 書

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

一、發明 名稱	中 文	於低硫重組方法中處理及脫硫經硫化之鋼
	英 文	TREATING AND DESULFIDING SULFIDED STEELS IN LOW-SULFUR REFORMING PROCESSES
二、發明 人	姓 名	1. 鍾 · V · 海斯 2. 伯納德 · F · 慕拉斯基
	籍 貫 (國籍)	1-2 均美國
三、申請人	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
	姓 名 (名稱)	美商雪弗龍研究及工業技術公司
	籍 貫 (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

五、發明說明(1)

本發明說明

本發明係關於用於觸媒重組之改良技術，特別是在低硫條件下觸媒重組。更特別的是，本發明係關於利用低硫重組方法時特別嚴重問題之發現與控制。

石油工業中觸媒重組為眾所皆知，該技術係處理石腦油(naphtha)分餾物而改良芳香系化合物所產生之辛烷值(octane rating)。重組操作時有更重要烴反應發生包括環己烷脫氫為芳香系，烷基環戊烷脫氫異構化(dehydroisomerization)為芳香系，以及無環烴去氫環化(dehydrocyclization)為芳香系。同時亦發生一些其他反應包括環苯去烷基化，石蠟烴(paraffins)異構化，以及產生輕氣態烴，例如，甲烷，乙烷，丙烷，丁烷，之氫裂化反應。由於氫裂化反應會減少汽油沸騰產品與氫產量，因此將氫裂化反應最少化有其重要性。

由於對高辛烷汽油之需求，對重組觸媒與觸媒重組方法之改良已有深入研究發展。成功的重組方法中所使用之觸媒需具有良好選擇性。亦即，觸媒須有效產生汽油沸騰範圍內高產量液態產品，包含高濃度高辛烷值芳香系烴。固時，輕氣態烴產量須低。觸媒須具有良好活性而將過高溫度最少化以製造某一程度品質之產品。觸媒亦須有良好安定性而在延長操作期間可保持活性與選擇特性；或在不影響操作特性下具足夠再生性進行經常性再生。

化學工業中觸媒重組亦是重要方法。在製造各種化學產品時對芳香系烴有逐漸越來越大之需求，該化學產品包括

(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)

合成纖維，殺蟲劑，黏著劑，清潔劑，塑膠，合成橡膠，醫藥產品，高辛烷值汽油，香料，乾燥油，離子交換樹脂，以及其他熟習此技藝人士習知之產品。

觸媒重組最近已有重要技術性突破，係關於大孔徑沸石觸媒之使用。這些觸媒進一步特徵在於含有鹼金屬或鹼土金屬並填充一種或多種第Ⅷ族金屬。此種類型觸媒已被發現比先前使用之觸媒有助於提供更高選擇性和較長觸媒生命。

由於已發現選擇性觸媒具有可接受之循環生命，成功地商業化似乎是必然的。但不幸的，後續發現含第Ⅷ族金屬之高選擇性，大孔徑沸石觸媒異常地易產生具毒性硫(sulfur poisoning)。參見U. S. Patent No. 4,456,527。

一般，硫發生於石油與syncrude原料如硫化氫，有機硫化物，有機二硫化物，硫醇，與芳香系環化合物如噻吩，苯駢噻吩與相關化合物。

傳統上，附帶實際數量硫之供料，例如，附帶超過10 ppm 硫，在傳統條件下已被傳統觸媒氫化處理(hydrotreated)，因此將供料中大部份硫轉化為硫化氫。然後以蒸餾，汽提(stripping)或相關技術將硫化氫移除。

一種用於移除殘餘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，U. S Patent Nos. 4,204,997與4,163,706，專利內容併入本文以供參

(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)

考。使用適當吸著劑與條件可將該形式硫濃度減少至低於 1 ppm，但已發現該方法不易將硫移除至低於 0.1 ppm 或移除殘餘噻吩硫。參見，例如，U. S. Patent No. 4,179,361，專利內容併入本文以供參考，特別是該專利之實例 1。移除噻吩硫需要極低空間速率(space velocities)，在填充吸著劑需要大反應容器。即使已有這些措施，仍會發現微量噻吩硫。

因此，發展由氫化處理石腦油供料移除殘餘硫，特別是噻吩硫，之改良方法，參見，例如，U. S. Patent Nos. 4,741,819 與 4,925,549，專利內容併入本文以供參考。這些替代性方法包括在有對硫較不具感應性重組觸媒存在下將石腦油供料與分子氫接觸而將微量硫化合物轉化為硫化氫，並形成第一批廢水(effluent)。將第二批廢水在嚴謹重組條件下與高選擇性重組觸媒接觸。於是，使用對硫具高感應性觸媒時，熟習此技藝人士將從烴中大量地移除硫。藉此觸媒生命將被延長一段明顯時間周期。

雖然低硫系統使用高選擇性大孔徑沸石觸媒最初有效，但是發現在僅大約數星期後反應器系統可能需要暫時停機。試驗工廠之反應器系統只要在此種短暫操作周期後一般會被堵塞。該堵塞據發現與煉焦(coking)有關。雖然在烴加工上觸媒顆粒內煉焦是一個普遍的問題，但是煉焦堵塞形成之程度與速率遠超過預期。

本發明摘要

於是，本發明標的即提供一種在低硫條件下用於重組烴

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

類之方法，該方法可避免上述被發現與使用高感應性重組觸媒和低硫重組方法有關之問題。

在詳細分析和研究重組反應器系統後，吾人發現硫與反應器壁中金屬反應形成硫化物如硫化鐵，會變成反應器表面整體部份。這些硫化金屬在典型重組條件下會釋出硫而可能使對硫具高感應性重組觸媒具毒性，同時用於減少飼入烴中硫含量之各種方法多多少少會受到反應器壁釋出硫之干擾。

因此，本發明另一觀點係關於一種用於移除經硫化反應器系統器壁上所發現硫之方法。特而言之，吾人已發現因為硫可能使此種高硫感應性觸媒具毒性，所以使此種反應器系統接觸與硫化物反應釋出硫並形成保護表面之材料，對問題解決有特別助益。

此外，低硫反應器系統中煉焦堵塞令人訝異地包含金屬顆粒與液滴(droplets)；該液滴大小範圍高達數微米。該觀察令人驚訝地了解到一些與傳統重組技術無關之新的且非常嚴重問題，其中所需處理硫的量更高。更特別的是，吾人發現既存之問題嚴重影響系統之有效和經濟運轉，以及設備之物理完整性。亦發現由於低硫條件和某程度低量水所出現之問題。

過去四十年，重組反應器系統由一般軟鋼（如2 1/4 Cr 1 Mo）。構成。經驗証明該系統在無明顯物理強度耗損情況下可成功地運轉大約二十年。但是，由於煉焦堵塞中發現金屬顆粒和液滴，導致必須調查反應器系統之物理特性。

(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)

相當令人訝異地，所發現之情況透露出整個反應器系統可能嚴重物理分解之徵兆，包括爐管，配管，反應器壁與其他環境如反應器中包含鐵和金屬銻之觸媒。最後，發現該問題和因為加工破注入金屬而造成鋼脆變(embrittlement)之鋼過度滲破有關。因此，該反應器系統產生重大物理損害是可想而知的。

使用傳統重組技術時滲破不僅不是問題或顧慮，同時亦不須在低硫／低水系統中。並且，可以使用傳統加工設備。如此看來傳統系統中所含之硫似乎可有效抑制滲破。在傳統方法中加工硫以某種方式干擾滲破反應。於是，在極低硫系統中本來有的保護將不復存在。

與滲破相關之問題僅在物理系統滲硫時開始。鋼壁滲破導致“金屬塵化”(“metal dusting”)；由於金屬受侵蝕而釋出金屬之觸媒活性顆粒和熔融液滴。

活性金屬顆粒提供系統中煉焦形成之額外反應位置(sites)。在重組時須解決煉焦所造成觸媒去活化問題，因為該新的重要煉焦形成來源導致新的煉焦堵塞問題而使原本問題更加惡化。實際上，流動之活性金屬顆粒和煉焦顆粒轉移煉焦而遍及於整個系統。活性金屬顆粒實際上誘導煉焦自身形成並且該顆粒聚集在系統中產生煉焦堵塞和放熱性去甲烷反應之熱區域。結果，反應器系統發生無法控制且過早的煉焦堵塞，而導致系統在開機數星期內停機。然而，使用本發明之方法和反應器系統將克服這些問題。

五、發明說明(6)

因此，本發明另一觀點係關於一種用於重組烴類之方法，該方法包括在現有或新的具有經硫化表面之反應器系統中，將烴類與重組觸媒接觸，該重組觸媒較佳為包含鹼金屬或鹼土金屬且填充一種或多種第Ⅷ族金屬之大孔徑沸石觸媒。

本發明還有一觀點係關於提供一種反應器系統包括耐滲碳和金屬塵化設備之反應器系統，該反應器系統以一種用於重組烴類之方法改良之傳統軟鋼系統，該重組烴類之方法於低硫條件下使用重組觸媒如大孔徑沸石觸媒，其包含鹼土金屬並填充一種或多種第Ⅷ族金屬，該抗拒性將使脆變低於大約 2.5 mm/年，較佳低於 1.5 mm/年，更佳低於 1 mm/年，最佳為低於 0.1 mm/年。

圖例簡述

第1圖為經錫化 FeS 表面之照片 (200 倍)，顯示形成錫化物塗層之錫塗料和 FeS 反應產物，以及

第2圖為經錫化 FeS 表面之照片 (1250 倍)，顯示在較厚 FeSn₂ 沈積物下硫化鐵上 FeSn 之薄內層體。

較佳具實施例詳述

本文使用之冶金學名詞如同 THE METALS HANDBOOK of the American Society of Metals 中所陳述之一般冶金學涵意。例如，“硬鋼”(“carbon steels”)係指不具有特定最少量任一種合金元素(非一般可接受數量之鎂，矽，銅)之鋼，並只包含附帶數量之非碳，矽，鎂，銅，硫，與磷之任一種元素。“軟鋼”係指最高含大約 0.25% 碳

五、發明說明(7)

之碳鋼。合金鋼係指包含在用於建構合金鋼所承認限制範圍內特定量合金元素（非碳與一般可接受數量之鎂，矽，硫和磷）之鋼類，加入該特定數量合金元素改變機械或物理性質。合金鋼含低於10% 鎳。不銹鋼係指包含至少10，較佳12至30% 鎳當作主要合金元素之數種鋼中任一種。

本發明重點之一即提供一種用於重組烴類之改良方法，該方法在低硫條件下，使用重組觸媒，特別大孔徑沸石觸媒。該觸媒包含一種鹼金屬或鹼土金屬，並填充一種或多種硫感應性第Ⅷ族金屬。此種方法當然必須被證明比傳統低硫重組技術對滲碳具有更好之抗拒性，並且不含可使觸媒具毒性之硫。

對於該問題本發明提出一種解決方法即在低硫條件下重組時使用重組觸媒如上述硫感應性大孔徑觸媒而將現存經硫化反應器系統預處理以同時從反應器表面移除硫並改良對滲碳和金屬壓化之抗拒性。

本文使用之“反應器系統”包括至少一個重組反應器和其相關鍋爐及配管。反應器系統一詞亦包括在低硫條件下滲碳造成問題之反應器和其相關鍋爐及配管，或使用上述硫感應性大孔徑觸媒之系統。此種系統包括在烴類之氫化與熱去烷基化方法中使用之反應器系統。因此，本文使用之“反應條件”一詞包括那些將飼入烴類轉化為所需產物之必要條件。

上述在低硫重組中產生之問題可藉由在加工時選擇適當反應器系統材料與烴類接觸而可有效地觸決。由軟鋼，或

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(8)

合金鋼如典型鉻鋼，構成之重組反應器系統典型上會有些微滲碳與壓化。例如，在標準重組條件下，2 1/4 Cr鍋爐管可持續使用20年。但是，據發現這些鋼在低硫重組條件下不適用。這些鋼在大約1年內由於滲碳而快速脆變。例如，2 1/2 Cr 1 Mo鋼滲碳脆變超過1 mm/年。

另外，據發現在標準冶金實際操作中對煉焦及滲碳具抗拒性而被考慮使用之材料在低硫重組條件下未必具抗拒性。例如，高鎳合金如Incoloy 800與825；Inconel 600；Marcel與Haynes 230，由於過度煉焦和壓化而無法被接受。

但是，300系列不銹鋼，較佳為304，316，321與347，可用於至少部份本發明反應器系統中當作與烴類接觸之材料。這些鋼類已被發現比軟鋼及高鎳合金對滲碳更具抗拒性。

在反應器系統某些區域中，重組時局部溫度會變得過高（例如900-1250°F）。特別是發生在爐管與觸媒床中，其中焦炭球造成局部熱區域內發生放熱性去甲烷化反應。基於300系列鋼在大約1000°F會出現煉焦和壓化，所以仍是軟鋼及高鎳合金較符合需要。因此，雖然300系列不銹鋼具有其效用，但並不適於當作本發明使用之最佳材料。

高鉻不銹鋼如446和430甚至比300系列不銹鋼對滲碳更具抗拒性。但是，這些鋼在耐熱性上並未符合需要（往往會變成易碎的）。

在本發明中比300系列不銹鋼更具抗拒性之材料包括銅

（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)

，錫，砷，銻，鉍，鉻，鎳，銻，銻，與黃銅，以及金屬互化物和其合金（例如，Cu-Sn 合金，Cu-Sb 合金，錫化物，銻化物，鉍化物等等）。包含這些金屬之鋼以及高鎳合金亦可減少滲碳現象。

先前曝露於烴供料（含硫）之反應器系統使用上述硫感應性大孔徑沸石觸媒系統時，結果並非很好。在此種系統中，硫與反應器系統之金屬形成，例如，FeS。在後續使用反應器系統時，特別是在使用硫感應性沸石觸媒時，由於高溫下反應器壁釋出硫而可能使系統過早停機並且可能使觸媒具毒性。

這些先前經硫化之鋼可根據本發明加以處理或鈍化（passivated），而從反應器將硫移除與／或將硫固定以避免其從反應器壁釋出，並在反應器壁塗覆一種在反應條件下可明顯減少煉焦，滲碳及金屬塵化之材料。

在較佳具體實施例中，這些材料電鍍，金屬包被，塗料（如氧化物塗料）或其他塗層形式提供至基本結構材料上。因為利用這些材料處理只與烴類接觸之表面因此仍可使用傳統結構材料如軟鋼，所以這些材料特別有用。在這些材料中，錫與表面反應提供一種在高溫下對滲碳具優良抗拒性之塗層，並且可防止塗層剝落及結片（flaking），因此使用效果特別好。同時，含錫層體可薄至1/10微米仍可耐滲碳。此外，已觀察到在使用此種反應器系統時，錫會攻擊含FeS之經硫化金屬表面而取代硫並釋出H₂S。因此，反應器系統使用抗拒性材料如錫可避免煉焦，滲碳和金

（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)

屬壓化，而應用至先前經硫化反應器系統時亦可保護硫感應性觸媒。

在實際操作上，該抗拒性材料較佳以類塗料配方（後文稱為“塗料”）應用於新的或現有反應器系統。此種塗料可噴霧，塗刷，清理（pigged）至反應器系統表面，例如，軟鐵或不銹鋼。此種塗料最佳為可分解，具反應性，並為含錫塗料，在高溫還原氣壓下變為具反應性錫且形成金屬性錫化合物（例如，鐵錫化合物與鎳鐵錫化合物）。

上述塗料最佳包含至少四種成份（或其官能當量）：（i）一種氫可分解之錫化合物，（ii）一種溶劑系統，（iii）一種微分錫金屬以及（iv）當作一種可還原吸取／分散／接合劑之氧化錫。該塗料必須包含微分固體將沈降物最少化，並且不可包含會阻礙具反應性錫與反應器系統表面反應之不具反應性材料。

辛酸錫或新癸酸錫當作氫可分解錫化合物特別有用。該化合物之商業配方可取得且在鋼表面上會部份乾燥至幾乎類似口香糖之層體；該層體並不會破裂和／或分裂。由於塗覆材料在使用氫處理前須貯存數個月，因此本文所使用任一種塗覆組合物需具備此種性質。因此，如果在裝配前部份塗覆，則在建造時必須防止破缺（chipping）。辛酸錫在商業上可取得。辛酸錫價格合理，且平穩地分解成反應性錫層，該反應性錫層在低至600°F溫度於氫中形成鎳錫化合物。

但是，辛酸錫不可單獨被使用在塗料中，且不具足夠黏

（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)

性。甚至在溶劑蒸發時，剩餘液體會滴落且在塗覆表面移動。在實際操作中，例如，如果用來塗覆水平爐管時，則將集中於管子底部。

成份(iv)，當作吸取／分散／接合劑之氧化錫是一種可吸取有機金屬性錫化合物之多孔性含錫化合物，並在還原氣壓中仍可還原為活性錫。此外，氧化錫經由膠體研磨機加工可製造防止快速沈降之非常細微顆粒。添加氧化錫可提供一種觸感乾燥且防止移動之塗料。

所選擇之成份(iv)並不像典型塗料增稠劑，以致在還原時即變成塗層之具反應性部份。成分(iv)純性不像砂石；典型塗料增稠劑在處理後會留下未反應表面塗層。

添加微分錫金屬，成份(iii)，確保在儘可能低溫下，甚至在非還原氣壓中，可取得金屬性錫與欲塗覆表面反應。錫顆粒大小較佳為1至5微米以使錫金屬將欲塗覆表面覆蓋的非常好。在乾燥塗料和焊接配管連接處時可進行非還原條件。有金屬性錫存在可確保即使部份塗層未完全還原，存在之錫金屬會起反應並形成所需錫化物層。

溶劑須為不具毒性具有效使塗料具有必要之可噴霧性及可散佈性。亦必須快速蒸發並與氫可分解錫化合物具相容之溶劑性質。異丙醇最佳，如果有需要的話，亦可使用己烷及戊烷。丙酮往往會使有機錫化合物沈澱。

在具體實施例中，可使用含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，錫金屬粉末與異丙醇。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(12)

錫塗料可用許多方式應用。例如，反應器系統之爐管可各別或以組件(modules)為單位上漆。本發明重組反應器系統可包含各種數目之適當寬度，長度與高度(例如，大約10呎長，大約4呎寬，大約40呎高)爐管組件(例如，大約24個爐管組件)。每一組件包括2個適當直徑之集管箱(headers)，直徑較佳為大約2呎，由大約4至10個適當長度(例如，大約42呎長)U型管連接成。因此，組件中欲上漆之總表面積可廣泛地變化；例如，在某一個具體實施例中可達大約16,500呎²。

以組件為單位比各別對管子上漆至少在四方面較具有利；(i)對組件而不對各別管子上漆可避免錫塗料遭熱破壞，因此製造組件成份時一般在極高溫下經熱處理；(ii)組件上漆比管子各別上漆可能更快且較經濟；(iii)組件上漆在製造計劃安排時更具效率；以及(iv)組件上漆可使焊接處上漆。

但是，組件上漆未必可使管子完全被漆料塗覆，如同各別上漆管子一樣。如果塗料不足，則可各別塗覆管子。

塗料較佳以噴霧方式應用至管子與集管箱。須有足夠塗料以完全塗覆管子與集管箱。組件噴漆後，接續利用低流動加熱氮氣(例如，大約在150°F大約24小時)乾燥大約24小時。之後，較佳應用第二塗層，亦以上述步驟乾燥。使用塗料後，較佳將組件保持在微弱氮氣壓下，且在安裝前不可曝露至超過大約200°F溫度下，同時，水測試時除外，亦不可曝露至水中。

五、發明說明(13)

含鐵反應性塗料亦可使用於本發明中。此種含鐵反應性塗料較佳包含各種錫化合物，其中加入之鐵量高達1/3 Fe/Sn 重量比。

鐵可以，例如 Fe_2O_3 形式添加。將鐵添加至含錫塗料須可提供顯著益處；特別是：(i) 必須促進塗料反應以形成錫化合物藉以充當助熔劑(flux)；(ii) 必須稀釋錫化合物層中鏽濃度並對煉焦提供更佳之抗拒性；以及(iii) 即使底面(underlying surface)未反應良好，必須生成保護鐵錫化合物抗煉焦塗料。

低硫反應器系統中防止滲碳，煉焦，與金屬塵化還有另一種方法包括應用金屬塗層或包被至包括在反應器系統中之含高鉻鋼上。這些金屬塗層或包被可包括錫，銻，鉍或砷。錫特佳。這些塗層或包被可利用各種方法加以應用，該方法包括電鍍，蒸氣沈積，以及將高鉻鋼浸漬(soaking)在熔融金屬浴中。

據發現在滲碳，煉焦與金屬塵化特別有問題之反應器系統中，於高鉻，含鏽之鋼上塗覆一層錫實際上產生雙重保護層。除了內部高鉻層可防止滲碳，煉焦，與金屬塵化，外部錫層亦可防止滲碳，煉焦，與金屬塵化。此乃由於塗覆於高鉻鋼之錫曝露至典型重組溫度時，例如，大約1200下，錫與鋼形成高鏽量鐵鏽錫化合物。因此，將鏽優先從鋼表面浸提出而留下一層高鉻鋼。有時可能需要從不銹鋼移除鐵鏽錫化合物以曝露出高鉻鋼層。

例如，將錫金屬包被應用於304級不銹鋼並在大約1200

(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)

下加熱時，生成包含大約17% 鉻與大體上無鎳之高鎳鋼層，而可與430 級不銹鋼作一比較。

將錫金屬塗層或包被應用至高鉻鋼時，可能需要改變金屬塗層或包被之厚度，以達到對滲破，煉焦，與金屬壓化所需抗拒性。例如，調整高鉻鋼在熔融錫浴中浸漬時間即可改變其厚度。如此亦將影響生成高鉻鋼層之厚度。為了控制高鉻鋼中鉻濃度可能亦需要改變操作溫度，或改變被塗覆高鉻鋼之組合物。

另外，吾人已發現經錫塗覆鋼藉由後處理加工可進一步防止滲破，金屬壓化，與煉焦，該後處理加工係關於薄氧化物塗層之應用，較佳為氧化鉻，例如， Cr_2O_3 。該塗層須薄至數 μm 。低硫重組條件下應用此種氧化鉻可保護經鋁與錫塗覆鋼，例如，Alonized鋼。

藉由不同方法可應用氧化鉻層，該方法包括：應用鉻酸鹽或二鉻酸鹽塗料後進行還原加工；利用有機鉻化合物進行蒸氣處理；或在應用鉻金屬電鍍後將生成經鉻電鍍之鋼氧化。

檢視已在低硫重組條件下一段時間之鍍錫鋼後，該結果已証明當錫化物層表面上或在錫化物層下產生氧化鉻時，該氧化鉻層不但未引起錫化物層變質(deterioration)，並且似乎使鋼更進一步防止滲破，煉焦與金屬壓化。於是，將氧化鉻層應用至經錫或鋁塗覆之鋼上，在低硫重組條件下使鋼更進一步防止滲破與煉焦。後處理加工在處理經錫或鉻塗覆之鋼上有特殊應用，該應用在延長曝露至低硫

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(15)

重組條件下需要維修。

為了不受限於理論，咸信根據不同材料對滲碳氣壓之反應而可對適合本發明不因材料加以選擇和分類。例如，鐵，鈷，鎳形成相當不安定碳化物，後續會發生滲碳，煉焦，與塵化。鉻，鈮，鈳，鎢，鉬，鉭與錒等元素形成安定碳化物，對滲碳，煉焦與塵化更具抗拒性。錫，銻與鉍等元素並未形成碳化物或煉焦。這些化合物在重組條件下可與許多金屬，例如，鐵，鎳與銅，形成安定化合物。錫代物，銻化物，鉍化物，以及鉛，汞，砷，銻，銻，碲，碲，鉍，硫和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，以及耐火氧化物如矽與鋁。這些材料具抗拒性且不形成碳化物，或在重組條件下滲碳環境中與一些金屬反應。

由於本發明反應器系統不同區域（例如，爐中不同區域）曝露至大範圍溫度下，可將材料選擇和塗層厚度加以分段而使曝露至最高溫中之系統區域具有較佳滲碳抗拒性。無論如何在總量上必須使用耐滲碳塗層以使存於反應器系統中金屬硫化物不致消耗掉整個保護塗層。最好將經硫化表面中剩餘硫固定。本文使用“固定”一詞係指在經硫化金屬上應用耐滲碳塗層以使硫大體上不致從塗覆表面釋出。

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，比其未經氧化抗衡部份（counterparts）對煉焦和滲碳更具活性。例如，347 不銹

五、發明說明(16)

鋼之經空氣烘烤樣品比相同鋼之未氧化樣品明顯地更具活性。咸信由於經氧化鋼再還原會製造出極細微顆粒狀鐵與／或鎳金屬。此種金屬對滲碳與煉焦特別具有活性。因此，在氧化性再生加工時，例如，觸媒重組所使用之典型加工，有必要儘可能避免使用這些材料。但是，已發現塗覆錫之經空氣烘烤300系列不銹鋼與塗覆相同錫之300系列不銹鋼未烘烤樣品對煉焦與滲碳皆可提供相同抗拒性。

另外，吾人須明瞭在與觸媒之硫感應性無關且使用硫鈍化金屬表面之系統中氧化將會是個問題。如果此種系統中硫含量經常不足，則在金屬表面已形成之任一種金屬硫化物在氧化與還原後會還原為細微顆粒狀金屬。該金屬對煉焦與滲碳具高度反應性。該結果可能造成重大冶金挫敗，或形成較大煉焦事件。

當焦炭球(cokeballs)內放熱性去甲烷化反應形成局部熱區域時，觸媒牀中會發生過高溫度。這些熱點(hot spots)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，已觀察到重組器中央管篩偏部變薄且有孔洞生成；最後導致觸媒遷移。傳統重組加工中，在形成與燃燒焦炭球內溫度似乎高至足以壓制加工硫使煉焦，滲碳，與壓化具毒性之能力。因而金屬篩滲碳並對再生時顆粒間氧化作用(一種腐蝕類型)之耗損更具感應性。篩開口增大且有孔洞生成。

因此，本發明內容可應用至傳統重組，以及其他化學與

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(17)

石油化學加工領域。例如，可使用上述之電鍍，金屬包被，與塗層製備中央管篩以避免過度孔洞生成腐蝕遷移。此外，本發明內容可應至任一種必須經過滲碳，煉焦與壓化之爐管，例如煉焦爐中之爐管。

另外，因為在極高溫下可使用本文所述技術控制滲碳，煉焦，與金屬壓化，所以在大約1400°至大約1700°下操作之裂化爐中可使用該技術。例如，在這些溫度下操作裂化爐中發生之鋼變質可應用不同金屬塗層加以控制。這些金屬塗層可藉由熔化，電鍍，與上漆加以應用。上漆特佳。

例如，應用至含鐵鋼上之鎳塗層在所述裂化條件下可防止這些鋼被滲碳，煉焦，與金屬壓化。實際上，含鐵鋼之鎳塗料在1600°下可防止滲碳，煉焦，與金屬壓化。

高鎳鋼合金（例如，INCONEL 600）之鎳塗層在裂化條件下可防止這些鋼被滲碳，煉焦，與金屬壓化。該結果已在高達1600°下証實過。

含鎳塗層亦可應用至含鐵鋼並在裂化條件下防止滲碳，金屬壓化，與煉焦。亦可使用包含混合鎳，鎳，與／或錫之金屬塗層。

再考慮低硫重組方面，亦可使用一些技術解決本發明發現之問題。該技術可結合適當材料之選擇而用於反應器系統，或單獨使用。在額外技術中較佳為重組加工時添加非硫，抗滲碳，與抗煉焦試劑。加工時這些試劑可持續添加並與接觸烴類之反應器系統表面作用，或作為反應器系統之預處理。

五、發明說明(18)

為了不受限於理論，咸信這些試劑，可藉由分解和攻擊表面與反應器系統表面作用而形成鐵與／或鎳金屬互化物，例如，錫化物，銻化物，鉍化物，鍺化物，銻化物，硒化物，碲化物，鉛化物，砷化物等等。此種金屬互化物可防止滲碳，煉焦與壓化並可保護底層冶金。同時，此種試劑可從經預硫化反應器系統將硫以 H_2S 形式移除。此外，金屬互化物比使用 H_2S 鈍化金屬之系統中所形成之金屬硫化物更安定。這些化合物不像金屬硫化物一樣可被氫還原。結果這些化合物比金屬硫化物更不可能離開系統。因此，須將隨著供料持續添加之滲碳抑制劑最少化。

較佳非硫，抗滲碳和抗煉焦試劑包括有機金屬化合物，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，和有機鉛化合物。適用有機鉛化合物包括四乙基和四甲基鉛。有機鉛化合物特佳為，例如，四丁基和三甲基氫化錫。

另外特定有機金屬化合物包括新癸酸鉍，辛酸鉍，環烷酸銅，羧酸鎂，新癸酸鉍，新癸酸銀，四丁基鍺，三丁基銻，三苯基銻，三苯基砷，與辛酸鉍。

如何以及在何處將這些試劑添加至反應器系統並不具關鍵性，其主要依據特殊加工設計特性而定。例如，這些試劑可隨著供料連續或間斷地添加。

但是，因為這些試劑往往會積聚在反應器系統最開始部份，所以將試劑添加至供料並不是很好。因此在一些系統區域中未必提供足夠保護作用。

五、發明說明(19)

較佳在建造前，開機前，或當場（即在現有系統中）以塗層形式提供該試劑。如果當場添加，則可在觸媒再生後提供。可應用極薄塗層。例如，在使用有機錫化合物時，薄至0.1微米之鐵錫化物塗層即具效力。

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之較佳方法為在大約900°F溫度下氫氣壓中將有機金屬化合物分解。例如利用該方法在管表面將有機錫化合物製成具反應性金屬性錫。在這些溫度下錫進一步與表面金屬反應而將表面金屬鈍化。

最適塗覆溫度依據特殊有機金屬化合物，或如果需要合金時，依據化合物之混合物而定。典型上以高氫氣流速將過量有機金屬塗覆試劑有規律地送至爐管，以煙霧形式將塗覆試劑佈滿系統。然後將流速減低讓塗覆金屬霧塗覆並與爐管或反應器表面反應。另外，亦可以蒸氣形式將化合物引入，而在還原氣壓中分解並與熱管壁或反應器壁反應。

容易被滲破，金屬塵化與煉焦之重組反應器系統可藉由將包含可分解有機金屬性錫化合物之可分解塗層應用至最容易被滲破之反應器系統區域而加以處理。此種方法對溫控鍋爐特別有效。

然而，此種控制未必存在。在有機金屬性化合物可分解形成沈積物之反應器系統中，特別是爐管中，有“熱點”產生。因此，本發明另一觀點即有關一種溫度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沈積物

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝
訂
線

五、發明說明(20)

之方法。

此種方法係利用熱氫氣流體將整個反應器系統預熱至 750 至 1150°F，較佳 900 至 1100°F，最佳大約 1050°F。預熱後，將包含經氣化有機金屬性錫化合物與氫氣之較冷氣態流體，溫度為 400 至 800°F，較佳 500 至 700°F，最佳大約 550°F，引至經預熱反應器系統。將氣體混合物以逆流(upstream)方式引入，而提供一種分解“液”傳遞整個反應器系統。由於熱氫氣產生一均勻加熱表面，所以當較冷有機金屬性氣體以液形式傳遞反應器系統時該表面將較冷有機金屬性氣體分解。包含有機金屬性錫化合物之較冷氣體在熱表面會分解並塗覆該表面。有機金屬性錫蒸氣會持續以液形式移動而以逆流方式處理反應器系統中較熱表面。因此，整個反應器系統可被有機金屬性錫化合物均勻塗覆。為確保整個反應器系統已均勻塗覆有機金屬性錫化合物，有必要進行數次此種熱—冷溫度循環。

操作本發明重組反應器系統時，可將石腦油重組成芳香系化合物。石腦油供料為輕烴，較佳在大約 70°F 至 450°F 範圍內沸騰，更佳大約 100 至 350°F。石腦油供料包含脂肪系或石臘系烴。這些脂肪系化合物在重組反應區中至少部份轉化為芳香系。

在本發明“低硫”系統中，供料較佳包含低於 100 ppm 硫，更佳低於 50 ppm。當使用大孔徑沸石觸媒時，供料較佳包含低於 100 ppb 硫，更佳低於 50 ppb，更佳低於 10 ppb，再更佳低於 5 ppb 硫。如果需要的話，可使用硫吸

(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)

著劑移除小部份過量硫。

較佳重組加工條件包括溫度在700與1050°F之間，較佳在850與1025°F之間；壓力在0與400 psig之間，更佳在15與150 psig之間；再生氫速率須足夠產生重組反應區供料中氫對烴莫耳比率在0.1與20之間，更佳在0.5與10之間以及烴供料經過重組觸媒之每小時液體空間速率在0.1與10之間。在這些溫度下，錫與經硫化金屬反應而以錫取代金屬中之硫且／或將硫固定以避免硫釋出至反應器系統。

為達到適當重組器溫度，經常須要將爐管加熱至高溫。這些溫度時常在600至1800°F範圍內，一般在850至1250°F範圍內，更常在900與1200°F範圍內。

如上述，已發現在低硫系統中滲碳，煉焦與金屬壓化問題與反應器系統之過高之局部加工溫度有關，尤其在具有特別高溫特徵之系統爐管中特別嚴重。在高硫量之傳統重組技術中，操作結束時爐管外殼典型溫度高達1175°F。但是並未發現過度滲碳，煉焦與金屬壓化。然而，溫度超過950°F之CrMo鋼，與溫度超過1025°F之不銹鋼，已發現有過度且快速滲碳，煉焦與金屬壓化現象發生。

於是，本發明另一觀點即降低爐管內部金屬表面，輸送管路／或重組系統之反應器溫度至上述溫度以下。例如，在反應器系統不同位置接上熱電耦(thermocouples)可監測溫度。以爐管而言，可將熱電耦接至其外壁，較佳在鍋爐最熱處（一般接近鍋爐出口）。當需要時，可調整操作

五、發明說明(22)

方法將溫度保持在所需範圍。

有一些技術可用來減少系統表面曝露至不良高溫下。例如，在溫度通常是最高之最後階段，於熱轉移區域使用抗拒性（一般較昂貴）配管。

此外，在重組系統之反應器間可添加過熱氫氣。亦可使用較大觸媒裝料。並且該觸媒可經常性再生。觸媒再生最好使用移動牀法(moving bed process)，該方法將觸媒從最後牀收回，再生，以及填充至最初牀。

在本發明低硫重組反應器系統中使用某些新穎設備構造和加工條件亦可將滲碳和金屬壓化最少化。例如，可利用分段式加熱器和／或配管建造反應器系統。換言之，反應器系統中必須經過極端溫度條件之加熱器或配管須使用比傳統用來建造重組反應器系統之材料對滲碳更具抗拒性之材料組成；該材料如上文所述。無須經過極端溫度之加熱器或配管可繼續由傳統材料建造。

在反應器系統中藉由使用此種分段式設計可能減少系統整體費用（因為耐滲碳材料一般比傳統材料更昂貴），但仍提供一種在低硫重組條件下足以防止滲碳與金屬壓化之反應器系統。另外，該設計將促進現有重組反應器系統式樣翻新，以助該系統在低硫操作條件下防止滲碳與金屬壓化；此乃因為反應器系統較小部份需要利用分段式設計加以取代或改良。

亦可使用至少2個溫度區操作該反應器系統；至少1個較高溫，1個較低溫。該方法乃根據金屬壓化具有最大與

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(23)

最小溫度，在該溫度以上和以下時壓化將被減至最低。因此，“較高”溫度意即比在重組反應器系統中傳統使用之溫度高，且比壓化最大溫度高。“較低”溫度意即在或大約為重組加工時傳統使用之溫度，且該溫度低於壓化形成問題之溫度。

在不同溫度區域操作部份反應器系統可減少壓化，因為較少反應器系統在同一個有助於金屬壓化溫度下。此外，此種設計之優點包括改良熱輸送效率，以及因為在較高溫度下操作部份系統而可縮減設備大小。然而，在有助於金屬壓化溫度以上和以下操作部份反應器系統只能將金屬壓化發生溫度範圍最小化，而無法完全避免。此結果乃由於每天操作重組反應器系統時所產生之溫度變動；特指在系統停機與開機時之溫度變動，循環時溫度變動，以及在反應器系統中加熱加工流體時發生之溫度變動。

另一種將金屬壓化最少化之方法係利用過熱原料（例如，氫）提供熱量至系統，因而將經由爐壁加熱烴類所需之熱量最少化。

還有另一種加工設計方法係提供一種預存（pre-existing）重組反應器系統，其附帶有較大管徑和／或較高管速（tube velocities）。使用較大管徑和／或較高管速可將反應器系統之加熱表面曝露至烴類最少化。

如上述，石油工業中觸媒重組為眾所周知，其係處理石腦油分餾物，以藉由生產芳香系化合物改良辛烷值。在重組操作時發生之更重要烴反應包括環己烷去氫化為芳香系

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(24)

，烷基環戊烷去氫異構化為芳香系，無環烴去氫環化為芳香系。此外，亦發生一些反應包括烷基苯類之去烷基化，石蠟系之異構化，以及產生輕氣態烴，例如，甲烷，乙烷，丙烷與丁烷，之氫裂化反應，因為氫裂化反應減少石油沸騰產物和氫，所以在重組時必須將氫裂化反應最少化。因此，本文使用之“重組”係指經由一種或多種製造芳香系之反應處理烴供料，而提供一種含高芳香系產物（即，芳香系含量大於供料之產物）。

雖然本發明主要係關於觸媒重組，但是在低硫條件下由不同烴供料製造芳香烴時觸媒重組亦非常有用。亦即，雖然觸媒重組典型上係關於石腦油之轉化，但是其他原料亦可經處理而提供一種含高芳香系之產物。因此，石腦油轉化是一個較佳具體實施例，而本發明可用於各種供料之轉化或芳香化，該供料包括，例如，石蠟烴，烯烴，乙炔烴，環系石蠟烴，環系烯烴，和其混合物，以及特殊飽和烴。

石蠟烴包括具有6至10個碳原子之石蠟烴，例如，正己，甲基戊烷，正庚烷，甲基己烷，二甲基戊烷和正辛烷。乙炔烴實例包括具有6至10個碳原子之乙炔烴，例如，己炔，庚炔與辛炔。無環石蠟烴實例包括具有6至10個碳原子之無環石蠟烴，例如，甲基環戊烷，環己烷，甲基環己烷與二甲基環己烷。典型環烯烴實例包括6至10個碳原子之環烯烴，例如，甲基環戊烯，環己烯，甲基環己烯，與二甲基環己烯。

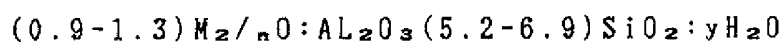
五、發明說明(25)

本發明亦可用於在低硫條件下利用各種不同觸媒重組。此種觸媒包括，但不限於，耐火無機氧化物上之第Ⅷ族貴金屬，例如，鋁之鉑，鋁之Pt/Sn與鋁之Pt/Re；在沸石上之第Ⅷ族貴金屬，例如，在沸石上，例如，L-zeolites，ZSM-5，silicalite與beta，之Pt/Sn與Pt/Re；以及在鹼金屬與鹼土金屬交換型L-zeolites上之第Ⅷ族貴金屬。

本發明較佳具體實施例係使用包括一種鹼金屬或鹼土金屬並填充一種或多種第Ⅷ族金屬之大孔徑沸石觸媒。在最佳具體實施例中，重組石腦油原料時即使用此種觸媒。

“大孔徑觸媒”一詞通常係指具有6至15 Angstroms有效孔徑之沸石。本發明使用之較佳大孔徑結晶沸石包括type L zeolite, zeolite X, zeolite Y與faujasite。這些沸石表觀孔徑大小級數在7至9 Angstroms。最佳沸石為type L zeolite。

type L zeolite組合物以氧化物莫耳比率表示可由下列通式代表：



在上述通式中，M代表陽離子，n代表價數，y可以是0至大約9任一數值。Zeolite L之X射線繞射圖，性質，以及製法詳述於，例如，U.S. Patent No. 3,216,789，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將實際通式加以變化。例如，矽對鋁(Si/Al)莫耳比率可在1.0至3.5間變動。

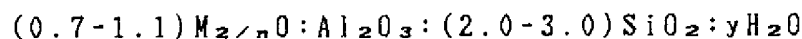
五、發明說明(26)

Zeolite Y 化學通式以氧化物莫耳比率表示可寫成：



在上述通式中，x 為大於 3 且高達大約 6 之數值。y 可以是高達大約 9 之數值。Zeolite Y 具有可用來確認上述通式之具特徵 X 射線粉體繞射圖形。Zeolite Y 詳述於 U.S. Patent No. 3,130,007，專利內容併入本文以供參考。

Zeolite X 為合成結晶沸石分子篩，可由下列通式代表：



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 本身與結晶沸石水和程度而可高達大約 8 之任一數值。Zeolite X 之 X 射線繞射圖形，性質，與製法詳述於 U.S. Patent No. 2,882,244，專利內容併入本文以供參考。

大孔徑沸石中較佳含有鹼金屬或鹼土金屬。鹼土金屬可以是鋇，鐳或鈣，較佳為鋇。鹼土金屬可藉由合成，浸漬 (impregnation) 或離子交換而加入沸石。因為鋇生成稍微低酸性觸媒，所以較優於其他鹼土金屬。由於強酸性會促進裂化而造成較低選擇性，因此觸媒中不需要強酸性。

在另一個具體實施例中，以習知技術用鋇交換至少部份鹼金屬而可用於沸石離子交換。該方法係將沸石與含過量 Ba^{++} 離子之溶液接觸。在此具體實施例中，鋇較佳佔沸石 0.1% 至 35% 重量比。

五、發明說明()

本發明使用之大孔徑沸石觸媒填充一種或多種第Ⅷ族金屬，例如，鎳，鈦，銩，鈮，鉍或鉑。較佳第Ⅷ族金屬為鉍與特別是鉑。這些金屬比其他第Ⅷ族金屬對去氫環化更具選擇性，並且在去氫環化反應條件下亦要安定。如果使用鉑則觸媒中鉑之較佳重要百分比在0.1%與5%之間。

藉由合成，浸漬或在適當鹽類水溶液中交換可將第Ⅷ族金屬加至大孔徑沸石中。當需要將兩種第Ⅷ族金屬加至沸石時，可同時或連續操作。

為了使本發明更完全地被理解，舉出下列實例說明本發明觀點。然而，吾人必須明瞭，本發明並不侷限於本文所列舉出之特定細節。

實例

為了測定錫如何與硫化鐵反應，在950°F 氫中含大約1%甲苯溶於7%丙烷之滲碳氣壓中將兩片幾乎純一硫化鐵處理3小時，其中之一塗覆含20%辛酸亞錫、氧化錫、錫金屬粉末及異丙醇之錫塗料。在這些條件下並未發生煉焦，亦無預期之現象發生。然後，將兩片一硫化鐵研磨成新鮮平面。將其中一片之平面利用錫塗料處理，並將兩片皆曝露至950°F 滲碳氣壓下3小時。實驗結果相同。

將樣品置於環氧樹脂中，碾磨，並磨光，然後用照像掃描電子顯微鏡加以檢視。第1圖是一張顯微照片（反射光，200倍，1 cm=50 μ m）證明錫與硫化鐵反應生成由鐵錫化合物FeSn與FeSn₂組成之15 μ m均勻厚度連續層體。第2圖是一張顯微照片（反射光，1250倍，1 cm=8 μ m）證明硫化鐵上之FeSn薄內層在較厚FeSn₂沈積物之下。亦存有

五、發明說明(28)

某些未反應錫。FeSn與FeSn₂層固定經硫化金屬中之剩餘硫以防止硫從金屬表面後續釋出。

這些結果證明在存有少量H₂S情況下鐵錫化物是安定的。該結果亦證明直接應用保護性錫塗層至經硫化鋼表面以使反應器系統從含硫轉變成無硫狀態。該錫可提供煉焦保護以及一種在硫感應性加工中將反應器系統去硫之方法。

雖然上文已利用較佳具體實施例敘述過本發明，但是可使用不同改變和改良。此種對上述較佳具體實施例加以改變與改良對熟習此技藝人士顯而易懂，並且必須被視為在以下列申請專利範圍所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

四、中文發明摘要(發明之名稱：於低硫重組方法中處理及脫硫經硫化之鋼)

一種重組(reforming)烴類之方法，包括將一部份反應器系統塗覆一種對滲碳(carburization)更具抗拒性之材料，塗覆前將該材料與存在於部份反應器系統之金屬硫化物反應，固定(fixating)並移除至少一部份金屬硫化物中之硫，以及於低硫條件下在反應器系統中重組烴類。

英文發明摘要(發明之名稱： TREATING AND DESULFIDING SULFIDED STEELS IN LOW-SULFUR REFORMING PROCESSES)

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

附註：本案已向 美 國(地區)申請專利、申請日期：1993.1.4 案號：08/000,285

六、申請專利範圍



1. 一種催化重組烴之方法，包括(i)處理重組反應器系統之含鐵硫化物鋼材表面，該處理係藉由將包含該鐵硫化物之重組反應器系統之至少一部份表面塗覆一種比該部份未塗覆前對滲碳更具抵抗力之材質，將該材質與該表面之鐵硫化物反應，並從反應器系統固定或移除至少一部份鐵硫化物中的硫，以及(ii)在硫濃度低於100 ppm條件下，於該反應器系統中重組烴類，其中該重組方法係於700至1050°F之溫度，以及0至400 psig之壓力下進行，其中該耐滲碳材質包括銅，錫，砷，銻，鉍，鉻，鎢，銨，硒，碲或黃銅。
2. 根據申請專利範圍第1項之方法，包含在該反應器系統中，低硫條件下及大孔徑沸石觸媒存在下重組烴類，該觸媒包含鹼金屬或鹼土金屬，並且裝填有一或多種VIII族金屬。
3. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其中該耐滲碳材質包括錫。
4. 根據申請專利範圍第3項之方法，其中錫係以塗漆、電鍍、蒸氣沈積或浸漬於熔融浴之方法使用。
5. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其中在低硫條件下至少一部份之反應器系統比軟鋼對滲碳作用更具抵抗力。
6. 根據申請專利範圍第5項之方法，其中在低硫條件下至少一部份之反應器系統比鋁化鋼對滲碳作用更具抵抗力。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

六、申請專利範圍

7. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其中該材質以電鍍，金屬包被，上漆或塗覆方式提供至基本結構材質。
8. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其中表面部份係至少一部份之反應器系統之爐管與烴類接觸者。
9. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其中該材質氧化後可有效維持對滲碳之抵抗力。
10. 一種於烴類反應中抑制反應器系統滲碳作用之方法，包括(i)於烴類反應前，處理反應器系統之含鐵硫化物鋼材表面，該處理係藉由將包含該鐵硫化物之反應器系統之至少一部份表面塗覆一種比該部份未塗覆前對滲碳作用更具抵抗力之材質，將該材質與該表面之鐵硫化物反應，並從反應器系統固定或移除至少一部份鐵硫化物中的硫，其中該耐滲碳材質包括銅，錫，砷，銻，鉍，鉻，鎳，鎢，硒，碲或黃銅，以及(ii)於該反應器系統中進行烴反應。
11. 根據申請專利範圍第10項之方法，包括在低硫條件下，於該反應器系統中進行烴反應。
12. 根據申請專利範圍第10或11項之方法，其中該耐滲碳材質包括錫。
13. 根據申請專利範圍第12項之方法，其中錫係以塗漆、電鍍、蒸氣沈積或浸漬於熔融浴之方法使用。
14. 根據申請專利範圍第10或11項之方法，其中在低硫條件下至少一部份之反應器系統比軟鋼對滲碳作用更具抵抗力。

(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

15. 根據申請專利範圍第14項之方法，其中在低硫條件下至少一部份之反應器系統比鋁化鋼對滲碳作用更具阻抗力。
16. 根據申請專利範圍第10或11項之方法，其中該材質以電鍍，金屬包被，上漆或塗覆方式提供至基本結構材質。
17. 根據申請專利範圍第10或11項之方法，其中表面部份係至少一部份之反應器系統之爐管與煙類接觸者。
18. 根據申請專利範圍第10或11項之方法，其中該材質氧化後可有效維持對滲碳之阻抗力。
19. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其中該耐滲碳材質包括錫、砷、銻或鉍。
20. 根據申請專利範圍第10或11項之方法，其中該耐滲碳材質包括錫、砷、銻或鉍。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

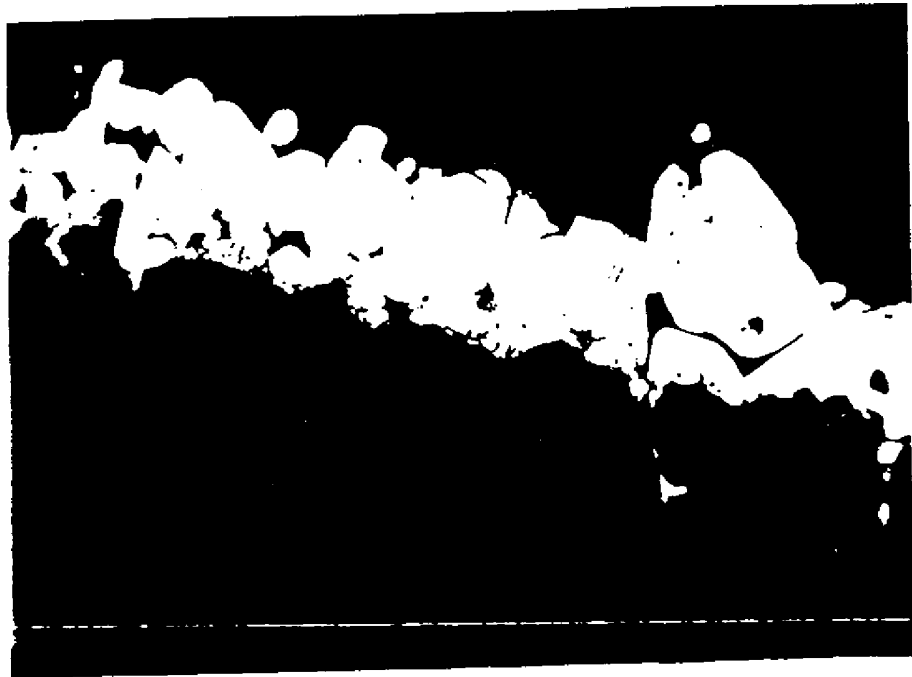
442564

25232 (TSW)

第 1 圖



第 2 圖



五、發明說明()

本發明使用之大孔徑沸石觸媒填充一種或多種第Ⅷ族金屬，例如，鎳，鈦，銩，鈮，鉍或鉑。較佳第Ⅷ族金屬為鉍與特別是鉑。這些金屬比其他第Ⅷ族金屬對去氫環化更具選擇性，並且在去氫環化反應條件下亦要安定。如果使用鉑則觸媒中鉑之較佳重要百分比在0.1%與5%之間。

藉由合成，浸漬或在適當鹽類水溶液中交換可將第Ⅷ族金屬加至大孔徑沸石中。當需要將兩種第Ⅷ族金屬加至沸石時，可同時或連續操作。

為了使本發明更完全地被理解，舉出下列實例說明本發明觀點。然而，吾人必須明瞭，本發明並不侷限於本文所列舉出之特定細節。

實例

為了測定錫如何與硫化鐵反應，在950°F 氫中含大約1%甲苯溶於7%丙烷之滲碳氣壓中將兩片幾乎純一硫化鐵處理3小時，其中之一塗覆含20%辛酸亞錫、氧化錫、錫金屬粉末及異丙醇之錫塗料。在這些條件下並未發生煉焦，亦無預期之現象發生。然後，將兩片一硫化鐵研磨成新鮮平面。將其中一片之平面利用錫塗料處理，並將兩片皆曝露至950°F 滲碳氣壓下3小時。實驗結果相同。

將樣品置於環氧樹脂中，碾磨，並磨光，然後用照像掃描電子顯微鏡加以檢視。第1圖是一張顯微照片（反射光，200倍，1 cm=50 μ m）證明錫與硫化鐵反應生成由鐵錫化合物FeSn與FeSn₂組成之15 μ m均勻厚度連續層體。第2圖是一張顯微照片（反射光，1250倍，1 cm=8 μ m）證明硫化鐵上之FeSn薄內層在較厚FeSn₂沈積物之下。亦存有

六、申請專利範圍



1. 一種催化重組烴之方法，包括(i)處理重組反應器系統之含鐵硫化物鋼材表面，該處理係藉由將包含該鐵硫化物之重組反應器系統之至少一部份表面塗覆一種比該部份未塗覆前對滲碳更具抵抗力之材質，將該材質與該表面之鐵硫化物反應，並從反應器系統固定或移除至少一部份鐵硫化物中的硫，以及(ii)在硫濃度低於100 ppm條件下，於該反應器系統中重組烴類，其中該重組方法係於700至1050°F之溫度，以及0至400 psig之壓力下進行，其中該耐滲碳材質包括銅，錫，砷，銻，鉍，鉻，鎳，銻，碲或黃銅。
2. 根據申請專利範圍第1項之方法，包含在該反應器系統中，低硫條件下及大孔徑沸石觸媒存在下重組烴類，該觸媒包含鹼金屬或鹼土金屬，並且裝填有一或多種VIII族金屬。
3. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其中該耐滲碳材質包括錫。
4. 根據申請專利範圍第3項之方法，其中錫係以塗漆、電鍍、蒸氣沈積或浸漬於熔融浴之方法使用。
5. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其中在低硫條件下至少一部份之反應器系統比軟鋼對滲碳作用更具抵抗力。
6. 根據申請專利範圍第5項之方法，其中在低硫條件下至少一部份之反應器系統比鋁化鋼對滲碳作用更具抵抗力。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄