



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201245433 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 11 月 16 日

(21)申請案號：101115091

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 27 日

(51)Int. Cl. : C10G45/02 (2006.01)

C10G65/12 (2006.01)

(30)優先權：2011/04/28 美國

13/096,309

(71)申請人：杜邦股份有限公司 (美國) E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY (US)
美國

(72)發明人：滴恩狄 漢森 DINDI, HASAN (US) ; 瑪莉羅 路易斯 艾達多 MURILLO, LUIS
EDUARDO (CO)

(74)代理人：陳傳岳；郭雨嵐

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：21 項 圖式數：2 共 44 頁

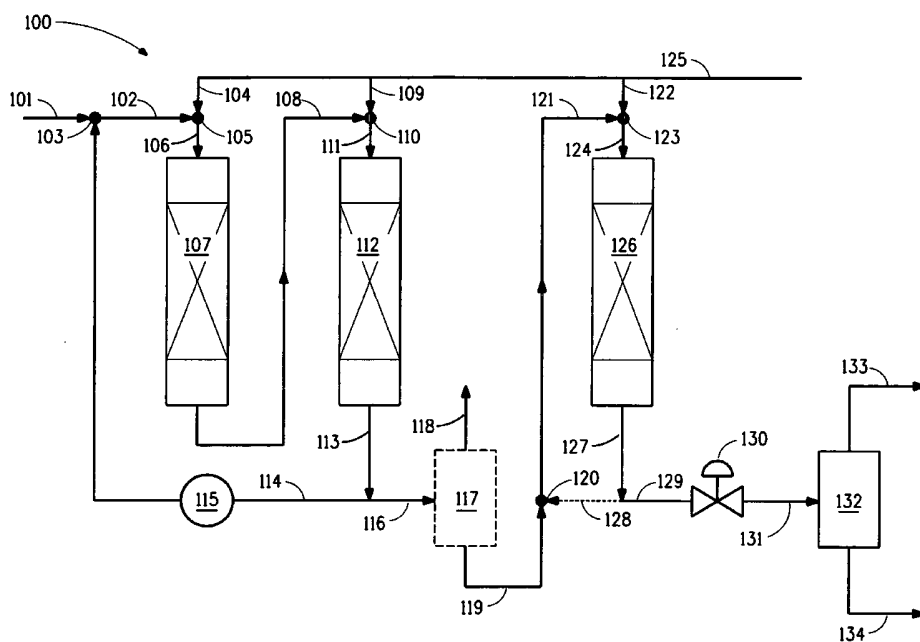
(54)名稱

使用一或更多液體循環流進行全液相氫化處理以改善脫硫

LIQUID-FULL HYDROPROCESSING TO IMPROVE SULFUR REMOVAL USING ONE OR MORE LIQUID RECYCLE STREAMS

(57)摘要

本發明提供一種用於以一或更多獨立液體循環流在全液相反應器中氫化處理烴的製程。該製程以一全液相製程運作，其中所有的氫均溶解於液相中，且循環流之一或多者可實際為零。可在該製程中轉化烴以提供液體產物，例如具有多種所欲性質的乾淨燃料。



100：氫化處理單元

101：烴給料

102：複合液體給料

103：混合點

104：線路

105：混合點

106：複合液體給料/
第一循環流/氫混合物

107：催化劑床

108：流出物

109：氫氣

110：混合點

111：複合液體流

112：催化劑床

113：流出物

114：第一循環流

115：泵

116：流出物部分

- 117：分離單元
- 118：氣體
- 119：液體流出物
- 120：混合點
- 121：給料
- 122：氫
- 123：混合點
- 124：複合烴液體溶解
氫流
- 125：主氫源
- 126：催化劑床
- 127：流出物
- 128：第二循環流
- 129：流出物部分
- 130：控制閥
- 131：流出物
- 132：分離器
- 133：氣體
- 134：總液體產物



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201245433 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 11 月 16 日

(21)申請案號：101115091

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 27 日

(51)Int. Cl. : C10G45/02 (2006.01)

C10G65/12 (2006.01)

(30)優先權：2011/04/28 美國

13/096,309

(71)申請人：杜邦股份有限公司 (美國) E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY (US)
美國

(72)發明人：滴恩狄 漢森 DINDI, HASAN (US) ; 瑪莉羅 路易斯 艾達多 MURILLO, LUIS
EDUARDO (CO)

(74)代理人：陳傳岳；郭雨嵐

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：21 項 圖式數：2 共 44 頁

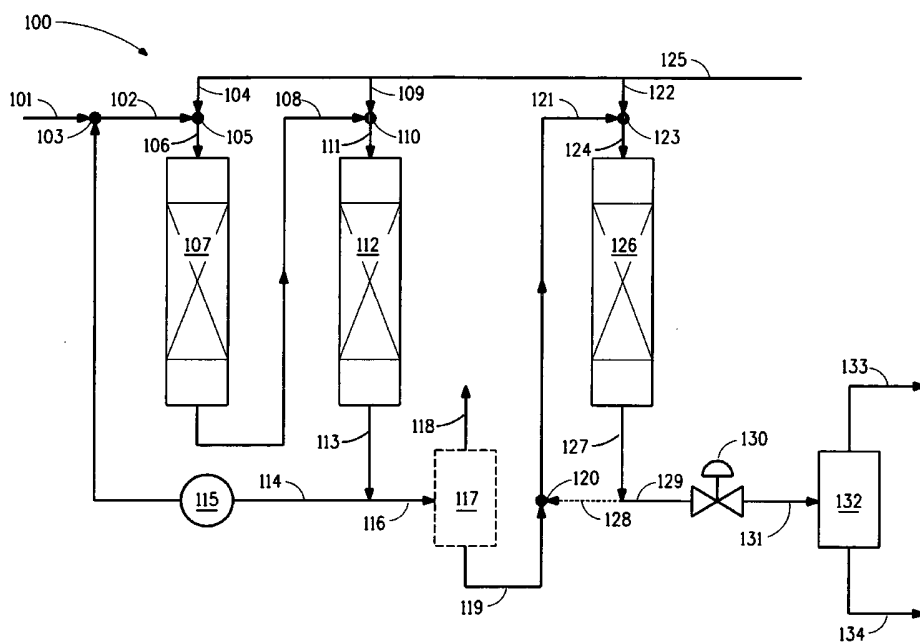
(54)名稱

使用一或更多液體循環流進行全液相氫化處理以改善脫硫

LIQUID-FULL HYDROPROCESSING TO IMPROVE SULFUR REMOVAL USING ONE OR MORE LIQUID RECYCLE STREAMS

(57)摘要

本發明提供一種用於以一或更多獨立液體循環流在全液相反應器中氫化處理煙的製程。該製程以一全液相製程運作，其中所有的氫均溶解於液相中，且循環流之一或多者可實際為零。可在該製程中轉化煙以提供液體產物，例如具有多種所欲性質的乾淨燃料。



100：氫化處理單元

101：煙給料

102：複合液體給料

103：混合點

104：線路

105：混合點

106：複合液體給料/
第一循環流/氫混合物

107：催化劑床

108：流出物

109：氫氣

110：混合點

111：複合液體流

112：催化劑床

113：流出物

114：第一循環流

115：泵

116：流出物部分

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於利用一或更多獨立液體循環流於全液相反應器內氫化處理烴給料的製程。

5

【先前技術】

因為已建立了許多的環保法規以實質降低燃料的硫含量以降低使用此種燃料造成的二氧化硫(SO₂)排放，對於乾淨燃料，例如超低硫柴油(ULSD)的全球性需求已快速上升。

10

氫化處理製程已用於處理烴給料以產生乾淨燃料。此等製程包括從給料中分別脫硫及氮的加氫脫硫(HDS)及加氫脫氮(HDN)。

15

傳統氫化處理製程使用滴流床反應器，其中氫透過液相烴給料在固體催化劑表面與該給料進行反應而從氣相轉移。因此，其中存在三相（氣相、液相及固相）。滴流床反應器運作昂貴且需要使用大量的氫，其中大量的氫都需經由昂貴的氫壓縮機循環。從極度放熱的氫化處理製程移除熱的效率並不佳。大量煤焦形成在滴流床反應器內之催化劑表面，造成催化劑失活。

20

Ackerson 於美國專利第 6,123,835 號中揭露一種二相式氫化處理系統，其不需要將氫循環通過催化劑。在該二相式氫化處理系統中，溶劑或經氫化處理過之液體流出物的循環部分用作為稀釋劑並與一烴給料混合。氫溶解於該給料/稀釋劑混合物中，以提供液相的氫。在氫化處理反應中所需的所有氫可在溶液中得到。

25

二相式氫化處理系統含有單一液體循環流，以增加整個反應器內已溶解之氫的可得性。該循環流不需要將氫氣循環通過催化劑，且提供一用於均勻溫度分布的熱匯。然而，循環具有缺點。循環導致系統發生逆混合現象，其降低轉化，例如脫硫效率。由於存在於該循環流中的反應產物，例如 H_2S 及 NH_3 ，會佔據催化劑活性區，所以逆混合現象會降低催化劑效率。此造成在動力限制區中難以與傳統滴流床反應器（其不具有液體循環）抗衡，即降低 ULSD 的硫到低於 10 ppm。「動力限制區」於本文中意指有機硫濃度非常低（例如約 10-50 ppm）之處。於包括反應產物之循環存在的情況下，在此種低硫濃度下，有機硫轉化的反應速率會降低並動力受限。使用循環流會使反應過的硫（如 H_2S ）導回到反應器（逆混合），以致降低硫轉化率。因此，脫硫效率會降低。

因此，期望能有一種可在較小型且較簡易之系統中氫化處理烴給料的製程，其具有增加的硫及氮轉化效果。

【發明內容】

本發明提供一種用於氫化處理一烴給料之製程，其包含(a)提供依序設置且液體相連通的兩個或更多反應階段，其中各反應階段含有至少一催化劑床，且各催化劑床含有至少一催化劑；(b)將該給料與(i)一稀釋劑以及(ii)氫接觸，以產生一給料/稀釋劑/氫混合物，其中該氫係溶解於該給料/稀釋劑/氫混合物中；(c)將該給料/稀釋劑/氫混合物與一第一反應階段中的一第一催化劑接

觸，以產生一第一產物流出物；(d)以約 0.1 至約 10 的一第一循環比，較佳約 0.1 至約 6 的一第一循環比，循環一部分該第一產物流出物作為一用於步驟(b)(i)中該稀釋劑內的第一循環流；以及(e)將至少一部分之一產物流出物與該最終反應階段中的一最終催化劑接觸，以產生一最終產物流出物，其中在本步驟(e)中的該產物流出物係為來自於在該最終反應階段前的該反應階段的該產物流出物，其中各接觸步驟(c)及(e)係在全液相反應條件下進行。

選擇性地，該製程在步驟(d)之後及在步驟(e)之前進一步包含一步驟(d')，其包含將至少一部分之一產物流出物與氫接觸，以產生一產物流出物/氫混合物，其中在本步驟(d')中之該產物流出物係為來自一最終反應階段前之該反應階段之產物流出物，其中該氫係溶解於該產物流出物/氫混合物中。當該製程包括此選擇性的步驟(d')時，步驟(d')之該產物流出物/氫混合物取代於步驟(e)與該最終催化劑接觸的該至少一部分之一產物流出物。

選擇性地，在該第一反應階段與該最終反應階段之間存在有一或更多反應階段，於本文中各個此種階段係被稱為「當前反應階段」。針對各當前反應階段，本發明之製程進一步包含(i)提供一在前產物流出物到該當前反應階段，該在前產物流出物係為來自該在前反應階段之該產物流出物；(ii)選擇性地，將該在前產物流出物與氫接觸；(iii)選擇性地，將該在前產物流出物與一當前循環流接觸；(iv)將該在前產物流出物與一當前催

化劑接觸，以產生一當前產物流出物；(v)選擇性地，循環一部分該當前產物流出物作為該當前循環流；以及(vi)將該當前產物流出物給料至一後續反應階段。因此，一當前反應階段可能由以下步驟所組成：(i')提供一在前產物流出物到該當前反應階段，該在前產物流出物係為來自該在前反應階段之該產物流出物；(ii')將該在前產物流出物與一當前催化劑接觸，以產生一當前產物流出物；以及(iii'')將該當前產物流出物給料至一後續反應階段。針對其中進行選擇性步驟(iii)及(v)之具有一循環流的各當前反應階段，當前循環流與來自在前反應階段之產物流出物的循環比係約 0.1 至約 10，然而前提係在一反應階段中之循環比不能大於在前反應階段中之循環比。

針對本文目的而言，一「在前階段」係意指緊接在一當前階段之前的該階段，亦即沒有中介階段介於其間。

選擇性地，在一最終階段中存在有一最終循環流。此選擇性製程包含如上所述之步驟(a)、(b)、(c)及(d)。此實施例在步驟(d)之後及在步驟(e)之前進一步包含一步驟(d'')，其包含將至少一部分之一產物流出物與一最終循環流接觸，以產生一產物流出物/最終循環流混合物，其中在本步驟(d'')中之該產物流出物係為來自一最終反應階段前之該反應階段之產物流出物。當該製程包括此選擇性步驟(d'')時，步驟(d'')之該產物流出物/最終循環流混合物取代於步驟(e)與該最終催化劑接觸的該至少一部分之一產物流出物。此製程進一步包含(f)以約

0.05 至約 5 的一最終循環比，較佳約 0.05 至約 1 的一最終循環比，循環一部分該最終產物流出物作為用於步驟(d'')中的一最終循環流，且前提係該最終循環比小於該第一循環比。

5 又另一選替製程進一步包含將氫及一最終循環流兩者與該至少一部分產物流出物接觸。此製程包含如上所述之步驟(a)、(b)、(c)及(d)，且在步驟(d)之後及在步驟(e)之前進一步包含一步驟(d''')，其包含將至少一部分之一產物流出物與一最終循環流及氫接觸，以產生一產
10 物流出物/最終循環流/氫混合物，其中在本步驟(d''')中之該產物流出物係為來自一最終反應階段前之該反應階段之產物流出物。當該製程包括此選擇性步驟(d''')時，步驟(d''')之該產物流出物/最終循環流/氫混合物取代於步驟(e)與該最終催化劑接觸的該至少一部分之一
15 產物流出物。此製程進一步包含(f')以約 0.05 至約 5 的一最終循環比，較佳約 0.05 至約 1 的一最終循環比循環一部分該最終產物流出物作為用於步驟(d''')中的一最終循環流，且前提係該最終循環比小於該第一循環比。

20 本發明之製程能提供一具有符合 ULSD 要求之較低硫及氮含量的液體產物。

 本發明之製程以一全液相製程方式運作，且各接觸步驟(c)及(f)以及選擇性步驟(iii)係在全液相反應條件下進行。「全液相製程」於本文中係意指在用於該氫化
25 處理步驟之該製程中所添加的氫全部均可溶解於該製

程液體中。「全液相反應」於本文中係意指在將氫及給料與一催化劑接觸的反應期間並無氣相氫存在。

【實施方式】

5 於本發明之製程中，在一全液相氫化處理製程中使用多個各具有一或更多獨立液體循環流的反應階段。在該等階段中控制循環，以使硫及氮的轉化增加，且整體製程變得更有效提供低硫及低氮。

10 在第二及後續循環中具有比第一循環比還小的循環比有利於降低液體逆混合，選擇性消除第二或後續循環流。降低逆混合可改善轉化。硫及氮的轉化越高使得產物符合超低硫柴油(ULSD)之 Euro V 規範(<10 ppm)的機會越大，且氮含量可被減低至低於 10 ppm。

15 本發明的製程包含(a)提供依序設置且液體相連通的兩個或更多反應階段，其中各反應階段含有至少一催化劑床，且各催化劑床含有至少一催化劑；(b)將一煙給料與(i)一稀釋劑以及(ii)氫接觸，以產生一給料/稀釋劑/氫混合物，其中該氫係溶解於該給料/稀釋劑/氫混合物中；(c)將該給料/稀釋劑/氫混合物與一第一反應階段中
20 的一第一催化劑接觸，以產生一第一產物流出物；(d)以約 0.1 至約 10 的一第一循環比，循環一部分該第一產物流出物作為一用於步驟(b)(i)中該稀釋劑內的一第一循環流；以及(e)將至少一部分之一產物流出物與一最終反應階段中的一最終催化劑接觸，以產生一最終產物流出物，其中在本步驟(e)中的該產物流出物係為來自於
25

在該最終反應階段前的該反應階段的該產物流出物。各接觸步驟(c)及(e)係在全液相反應條件下進行。

在本發明之製程的步驟(a)中提供多個反應階段。

「反應階段」於本文中係意指一組一或更多催化劑床。

5 在該第一反應階段與該最終反應階段之間可存在有一或更多反應階段。在該第一反應階段與該最終反應階段之間的各反應階段於本文中係稱為「當前反應階段」。相關的催化劑、產物流出物等係稱為「當前催化劑」、「當前產物流出物」及其類似者。

10 針對各當前反應階段，本發明之製程進一步包含(i)提供一在前產物流出物到該當前反應階段，該在前產物流出物係為來自該在前反應階段之該產物流出物；(ii)選擇性地，將該在前產物流出物與氫接觸；(iii)選擇性地，將該在前產物流出物與一當前循環流接觸；(iv)將
15 該在前產物流出物與一當前催化劑接觸，以產生一當前產物流出物；(v)選擇性地，循環一部分該當前產物流出物作為該當前循環流；以及(vi)將該當前產物流出物給料至一後續反應階段。當一當前階段具有一循環流時，亦即進行選擇性步驟(iii)及(v)時，當前循環流與來自在
20 前反應階段之產物流出物的循環比係約 0.1 至約 10，然而前提係在任何反應階段中之循環比不能大於在前反應階段中之循環比。

當一當前反應階段沒有循環流時，本發明之製程進一步包含(i')提供一在前產物流出物到該當前反應階段，該在前產物流出物係為來自該在前反應階段之該產
25 物流出物；(ii')將該在前產物流出物與一當前催化劑接

觸，以產生一當前產物流出物；以及(iii”)將該當前產物流出物給料至一後續反應階段。

在本發明之一實施例中，各反應階段含有一個具有一對應循環比的獨立液體循環流。各循環比及具有循環流之階段的數量取決於例如待處理烴給料之選擇等因素。一第一循環比大於一最終循環比，且一反應階段的該循環比係等同於或至少不小於一後續反應階段的該循環比。一反應階段的該循環比較佳係大於一後續反應階段的該循環比。

一第一反應階段可於一個循環流內含有至少一催化劑床，且一最終反應階段可含有至少一催化劑床而無循環流。

當一反應階段具有一循環流並僅含有一個催化劑床時，來自該催化劑床出口的部分該產物流出物將被再循環到相同催化劑床的入口。

當一反應階段具有一循環流並含有兩個或更多催化劑床時，來自該反應階段之最後催化劑床出口的部分該產物流出物將被循環到相同反應階段的第一催化劑床的入口。因此，該反應階段的所有催化劑床係包括於一單一循環流內。

當一反應階段含有兩個或更多催化劑床時，將來自一在前反應階段之最後催化劑床出口的部分產物流出物導引到一後續反應階段之第一催化劑床的入口。

在一個實施例中，本發明的製程具有兩個反應階段。第一反應階段具有第一循環比為約 0.1 至約 10 的第一循環流。第一循環流利用溶解於液體中的氫來減

少質傳的限制。第二反應階段可具有第二循環比為約 0.05 至約 1 的第一第二循環流，前提係該第二循環比小於該第一循環比。較佳情形下係沒有第二循環流，亦即該第二循環比為 0。藉由使該第二循環比等於 0，該製程在移除動力限制區中最後部分更難的（不容易的）硫方面係可與滴流床反應器抗衡。

本發明的催化劑床可存在於具有多個催化劑床的單一塔式反應器內，前提係該等床為不同且分離的。氫較佳可給料至該等床之間的位置，以增加該等床間之該產物流出物中的氫含量。可於各催化劑床的入口將新鮮的氫添加至該液體給料/稀釋劑/氫混合物或來自一在前催化劑床的流出物中，所添加的氫在與該催化劑床接觸前即先溶解於該混合物或流出物。

各反應器為固定床反應器，且可為塞流式、管式或其他設計，其係填充有一固體催化劑（即一填充床反應器）。反應器可為具有一或更多催化劑床的單一塔式反應器。各反應器以全液相反應器型態操作，其中所有的氫均溶解於該液相中，且該反應器沒有氣相。該液體給料/稀釋劑/氫混合物通過該催化劑。

在本發明之製程的步驟(b)中，係將一給料與一稀釋劑及氫接觸。該給料可先與氫接觸然後再與稀釋劑接觸，或者較佳係先與稀釋劑接觸然後再與氫接觸，以產生一給料/稀釋劑/氫混合物。

給料與稀釋劑的結合能溶解所有的氫於該液相中而無需氣相的氫。亦即，本發明之氫化處理製程為全液相製程。

舉例而言，各催化劑床於該催化劑上方可具有一區，在給料/稀釋劑/氫混合物與催化劑接觸前先將該混合物導入該區內。額外的氫氣可添加至此區，並與混合物混合及/或閃蒸，使得氫溶解於該混合物。為了使全液相反應區具有氫導入，將該氫氣與給料、稀釋劑及/或給料稀釋劑組合物接觸。若有需要，可存在有一分離器，以自給料/稀釋劑/氫混合物移除過多的氫，使製程保持為全液相製程。

稀釋劑包含循環流或（實質上）由其所組成。循環流為一部分的產物混合物，其係於將氫與給料接觸之前或之後循環及與烴給料結合，較佳係於將氫與給料接觸之前。

除了循環流外，稀釋劑可包含任一種相容於烴給料與催化劑之其他有機液體。若稀釋劑除了循環流以外還包含一有機液體，則該有機液體較佳係為一種氫於其中具有相對較高溶解度的液體。稀釋劑可包含一有機液體，其係選自於由輕烴、輕餾出液、石油腦、柴油及其中兩者或更多者之組合所組成之群組。更具體而言，該有機液體係選自於由丙烷、丁烷、戊烷、己烷及其組合所組成之群組。該稀釋劑之存在量以該給料及稀釋劑之總重量計一般不高於 90%，較佳為 20-85%，且更佳為 50-80%。

在本發明之氫化處理製程中，於一或更多的接觸步驟(c)及(e)中分別將有機氮及有機硫轉化成氮及硫化氫。在將流出物給料至後續床前，並未由來自第一催化劑床之產物流出物或來自在前床之產物流出物分離

氨、硫化氫及剩餘的氫。在氫化處理步驟後所形成的氨及硫化氫係溶解於該液體產物流出物中。在不由最終產物流出物分離氨及硫化氫及剩餘的氫的情形下，將循環流與新鮮的給料結合。此外，本發明之氫化處理製程的
5 催化劑在催化劑表面上均未出現失活或焦化現象。

將一部分該第一產物流在步驟(d)中循環作為該第一循環流。該製程使該第一循環流具有比其後循環還高的循環比。

選擇性地，將氫添加至該給料，即至少一部分來自
10 一最終反應階段之前的反應階段之該產物流出物。此選擇性製程包含如上所述之步驟(a)、(b)、(c)及(d)。該製程在步驟(d)之後及在步驟(e)之前進一步包含步驟(d')，其包含將至少一部分之一產物流出物與氫接觸，以產生一產物流出物/氫混合物，其中在本步驟(d')中之
15 該產物流出物係為來自一最終反應階段前之該反應階段之產物流出物，其中該氫係溶解於該產物流出物/氫混合物中。當該製程包括此選擇性的步驟(d')時，步驟(d')之該產物流出物/氫混合物取代於步驟(e)與該最終催化劑接觸的該至少一部分之一產物流出物。

選擇性地，將該最終階段之一部分的流出物循環至
20 該最終階段作為一最終循環流。此選擇性製程包含如上所述之步驟(a)、(b)、(c)及(d)。本實施例在步驟(d)之後及在步驟(e)之前進一步包含一步驟(d'')，其包含將至少一部分之一產物流出物與一最終循環流接觸，以產生一
25 產物流出物/最終循環流混合物，其中在本步驟(d'')中之該產物流出物係為來自一最終反應階段前之該反應階

段之產物流出物。當該製程包括此選擇性步驟(d'')時，
步驟(d'')之該產物流出物/最終循環流混合物取代於步
驟(e)與該最終催化劑接觸的該至少一部分之一產物流
5 出物。此製程進一步包含(f)以約 0.05 至約 5 的一最終
循環比，較佳約 0.05 至約 1 的一最終循環比循環一部
分該最終產物流出物作為用於步驟(d'')中的一最終循環
流，且前提係該最終循環比小於該第一循環比。

又另一選替製程包含如上所述之步驟(a)、(b)、(c)
及(d)，且進一步包含將氫及一最終循環流兩者與該至少
10 一部分產物流出物接觸。此製程在步驟(d)之後及在步驟
(e)之前包含一步驟(d''')，其包含將至少一部分之一產物
流出物與一最終循環流及氫接觸，以產生一產物流出物
/最終循環流/氫混合物，其中在本步驟(d''')中之該產物
流出物係為來自一最終反應階段前之該反應階段之產
15 物流出物。當該製程包括此選擇性步驟(d''')時，步驟(d''')
之該產物流出物/最終循環流/氫混合物取代於步驟(e)
與該最終催化劑接觸的該至少一部分之一產物流出
物。此製程進一步包含(f')以約 0.05 至約 5 的一最終循
環比，較佳約 0.05 至約 1 的一最終循環比循環一部分
20 該最終產物流出物作為用於步驟(d''')中的一最終循環
流，且前提係該最終循環比小於該第一循環比。

該最終反應階段較佳係沒有循環流，即該循環比=
0。選替地可以約 0.05 至約 5 之一最終循環比，較佳約
0.05 至約 1 之一最終循環比，將一最終循環流加至該最
25 終反應階段。

選擇性地，可將至少一部分來自一反應階段之液體產物流出物導引到一高壓分離器或一閃蒸單元，於該處移除例如 H_2S 及 NH_3 等廢氣以產生一氣提流，之後並將該氣提流導引到後續反應階段。氣提改善一或多個後續反應階段的催化劑效率，因為硫及氮的轉化已提升。

在本發明中，將氫以一循環流之溶解成分的形式進行循環。

將至少一部分來自步驟(f)之最終產物流出物導引到一控制閥，於該處該最終產物流出物被閃蒸至大氣壓力，以產生一閃蒸流。若使用一最終循環流，則僅將部分最終產物流出物導引到該控制閥。若沒有最終循環流，則將所有的該產物流出物導引到該控制閥。將該閃蒸流導引到一分離器，於該處將較輕的產物（例如輕石油腦、硫化氫、氮、 C_1 至 C_4 的氣相烴及類似物）與主要液體產物分離，收集主要液體產物並將其稱為總液體產物(TLP)。

該烴給料可為任何含有不欲量污染物（硫、氮、金屬）及/或芳香環化合物及/或具有至少 0.5 cP 的黏度、在溫度 15.6°C (60°F) 的密度為至少 750 kg/m^3 以及終沸點約 350°C (660°F) 至約 700°C (1300°F) 範圍之烴成分。該烴給料可為礦物油、合成油、石油餾分或其中兩者或更多者之組合。石油餾分為噴射燃料、煤油、直餾柴油、輕循環油、輕煤焦製氣油、製氣油、重循環油、重煤焦製氣油、重製氣油、任何其他石油餾出液、渣油、柴油燃料、脫瀝青油、蠟、潤滑油、特殊產物或其中兩者或更多者之組合。該烴給料係較佳係選自於由噴射燃

料、煤油、直餾柴油、輕循環油、輕煤焦製氣油、製氣油、重循環油、重煤焦製氣油、重製氣油、渣油、脫瀝青油及其中兩者或更多者之組合所組成之群組。本發明之製程可用於將此種給料轉化成符合 ULSD 規範的產物。

本發明之製程可於多種不同條件下進行，從輕度條件到溫和條件到劇烈條件。本發明之製程的溫度範圍可從約 204°C 至約 450°C，較佳係從約 300°C 至約 450°C，更佳係從約 300°C 至 400°C。本發明之氫化處理製程的壓力範圍可從約 3.45 MPa (34.5 巴) 至 17.3 MPa (173 巴)。

烴給料係以一速率給料至第一催化劑床，以提供約 0.1 至約 10 hr⁻¹ 的每小時液體空間速度(LHSV)，較佳為約 0.4 至約 8 hr⁻¹，更佳為約 0.4 至約 5.0 hr⁻¹。

本發明之氫化處理製程使用兩個或更多催化劑床，其中各催化劑床含有一催化劑。各催化劑為一加氫處理催化劑或加氫裂解催化劑。「加氫處理」於本文中係意指一種在一加氫處理催化劑存在的情況下使烴給料與氫反應以移除雜原子（例如硫、氮、氧、金屬及其組合）或將烯烴及/或芳香環化合物氫化的製程。「加氫裂解」於本文中係意指一種在一加氫裂解催化劑存在的情況下使烴給料與氫反應以打斷碳-碳鍵而形成較低平均沸點及較低平均分子量之烴的製程。

在一實施例中，至少一催化劑係一加氫處理催化劑。在另一實施例中，至少一催化劑係一加氫裂解催化劑。各催化劑可為一加氫處理催化劑。一或多個含有一

加氫處理催化劑的催化劑床之後可接著一或多個含有一加氫裂解催化劑的催化劑床。

5 加氫處理催化劑包含一金屬以及一氧化物撐體。該金屬為非貴金屬，其係選自於由鎳、鈷及其組合（較佳係與鉬及/或鎢結合）所組成之群組。加氫處理催化劑撐體為一單一或混合金屬氧化物，較佳係選自於由礬土、矽土、鈦白、鋇土、矽藻土、矽土-礬土及其中兩者或更多者之組合所組成之群組。

10 加氫裂解催化劑亦包含一金屬以及一氧化物撐體。該金屬亦為非貴金屬，其係選自於由鎳、鈷及其組合（較佳係與鉬及/或鎢結合）所組成之群組。加氫裂解催化劑撐體為一沸石、非晶矽土或其組合。

15 用於本發明該等催化劑之金屬較佳為一選自於由鎳-鉬(NiMo)、鈷-鉬(CoMo)、鎳-鎢(NiW)以及鈷-鎢(CoW)所組成之群組的金屬組合。

用於本發明之該等催化劑亦可進一步包含其他材料，包括碳，例如活性炭、石墨及纖維奈米碳管，以及碳酸鈣、矽酸鈣及硫酸鋁。

20 用於本發明中的催化劑包括已知可自市面上購得的氫化處理催化劑。於本發明範疇內在一具有多床的單一塔式反應器中可使用一種以上的氫化處理催化劑。

25 催化劑較佳係以粒子形式存在，更佳為成形粒子。「成形粒子」係指催化劑以擠出物形式存在。擠出物包括圓柱體、小丸或球體。圓柱形可具有中空內部，其中包含一或多個強化肋。可使用三瓣形、苜蓿葉形、長方形及三角形管狀、十字形及 C 形催化劑。若是使用填充

床反應器，則成形催化劑粒子較佳為直徑約 0.25 至約 13 mm (約 0.01 至約 0.5 吋)。催化劑粒子更佳為直徑約 0.79 至約 6.4 mm (約 1/32 至約 1/4 吋)。此類催化劑可自市面上購得。

- 5 催化劑可於使用前或使用中進行硫化，此係藉由將催化劑與一含硫化合物在高溫下接觸而達成。適合的含硫化合物包括硫醇、硫化物、二硫化物、 H_2S 或其二者或多者之組合。催化劑可於使用前硫化(「預硫化」)或於製程期間將少量含硫化合物導入給料或稀釋劑中硫化(「硫化」)。催化劑可於原位或異位預硫化，且可定期補充含硫化合物至給料或稀釋劑以將催化劑維持於硫化條件下。
- 10

圖式簡單說明

- 15 圖 1 說明本發明一實施例之製程所使用的整合型氫化處理單元 100。為了簡潔起見，並為了針對本發明製程之主要特徵進行說明，該製程的某些細節特徵並未繪示，例如泵、壓縮機、分離設備、給料槽、熱交換器、產物回收容器及其他輔助製程設備。此等輔助特徵可為本領域具有通常知識者所理解。亦可理解的是，此等輔助及次要設備可由本領域具有通常知識者在毫無困難或不需任何過度實驗或發明下輕易設計及使用。
- 20

- 25 新鮮的烴給料 101 經由混合點 103 的泵 115 與來自床 112 的部分第一循環流 114 結合，以提供複合液體給料 102。氫氣經由線路 104 在混合點 105 與複合液體給料 102 混合，以提供足夠的氫使複合液體給料 102 飽

和。所形成的複合液體給料/第一循環流/氫混合物 106 流入第一催化劑床 107 (床 1)。床 1 及床 2 係位於一第一反應階段中。

5 主氫源 125 為提供至三個催化劑床 107(床 1)、112 (床 2) 及 126 (床 3) 的氫補給來源。

來自該第一催化劑床 107 的流出物 108 與額外新鮮的氫氣 109 於混合點 110 混合，且該複合液體流 111 流至第二催化劑床 112 (床 2)。將來自第二催化劑床 112 的流出物 113 分流，其中部分的流出物 113 通過泵 115 10 至混合點 103 送回到第一催化劑床 107 作為第一循環流 114。第一循環流 114 與新鮮烴給料 101 的比例較佳係介於 0.1 至 10 之間 (循環比)。

流出物 113 的另一部分 116 直接送到床 126 (床 3) 作為給料 121，或送到分離單元 117，分離單元可為例 15 如一高壓分離器或一閃蒸單元。從分離單元 117 移除氣體 118。來自分離單元 117 的液體流出物 119 可於混合點 120 與第三催化劑床 126 的流出物 128 混合或不混合。

若床 126 沒有循環流 128，則來自分離器 117 的液體流出物 119 於混合點 123 與更多的氫 122 混合。將該 20 複合烴液體溶解氫流 124 給料至第三催化劑床 126。將床 126 之流出物 127 的至少一部分 129 傳送到控制閥 130。可將流出物 127 分流為流入第三催化劑床 126 的第二循環流 128，其為一獨立循環流。將來自控制閥 130 25 的流出物 131 給料至分離器 132。從分離器 132 頂部移除氣體 133。從分離器 132 底部移除總液體產物 134。

圖 1 中的液體流（給料、稀釋劑（包括循環流）及氫）係表示成通過床 1-3 的下向流。較佳係將該給料/稀釋劑/氫混合物及產物流出物以下向流模式給料至該等反應器。於本文中也可想到上向流製程。圖 1 顯示可選擇最終床沒有循環流的實施例。

圖 2 顯示用於一對照煙轉化製程的整合氫化處理單元 200。如圖 1 一般，為簡潔目的並未顯示用於一煙轉化製程的某些共同組件。

將新鮮的煙給料 201 導入該製程，並於混合點 203 與來自第三催化劑 218（床 3）之流出物 219 的循環流 220 結合。在混合點 205 將氫氣 204 與複合液體給料 202 混合，以添加足夠的氫使該複合液體給料飽和。所形成的複合液體給料/循環流/氫/混合物 206 流入第一催化劑床 207（床 1）。

主氫源 217 為提供至該等床的氫補給來源。

來自床 207 的流出物 208 與額外的新鮮氫氣 209 在混合點 210 混合。複合液體流 211 流到第二催化劑床 212（床 2）。來自第二催化劑床 212 的流出物 213 與更多的氫 214 在混合點 215 混合。複合液體流 216 流到第三催化劑床 218（床 3）。將來自床 218 的流出物 219 分流。部分流出物 219 係循環流 220，其通過泵 221 至混合點 203 送回到床 207 的入口以提供複合液體給料 202。循環流 220 與新鮮煙給料 201 的比例較佳係介於 0.1 至 10 之間（循環比）。

將流出物 219 的另一部分 222 送到控制閥 223，而在該處被閃蒸至大氣壓力。閃蒸流 224 從控制閥 223 被

給料至分離器 225。從分離器 225 的頂部移除輕產物 226，其可包括輕石油腦、硫化氫、氫、C₁ 至 C₄ 氣相烴及類似物。從分離器 225 的底部移除總液體產物 227。

5 流出物 131 從控制閥 130 被給料至分離器 132。從分離器 132 的頂部移除氣體 133。從分離器 132 的底部移除總液體產物 134。

實例

分析方法及術語

10 ASTM 標準。所有的 ASTM 標準均可得自 ASTM International, West Conshohocken, PA, www.astm.org。

硫、氮及鹽基態氮之數量係以重量百萬分點 wppm 表示。

15 總硫量係以 ASTM D4294 (2008) 測量，“Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry,” DOI: 10.1520/D4294-08 and ASTM D7220 (2006), “Standard Test Method for Sulfur in Automotive Fuels by Polarization X-ray Fluorescence Spectrometry,” DOI: 10.1520/D7220-06

20 總氮量係以 ASTM D4629 (2007), “Standard Test Method for Trace Nitrogen in Liquid Petroleum Hydrocarbons by Syringe/Inlet Oxidative Combustion and Chemiluminescence Detection,” DOI: 10.1520/D4629-07
25 以及 ASTM D5762 (2005), “Standard Test Method for Nitrogen in Petroleum and Petroleum Products by

Boat-Inlet Chemiluminescence,” DOI: 10.1520/D5762-05
測量。

芳香環化合物含量係以 ASTM 標準 D5186 -
03(2009)測定，“Standard Test Method for Determination
of Aromatic Content and Polynuclear Aromatic Content of
Diesel Fuels and Aviation Turbine Fuels by Supercritical
Fluid Chromatography”, DOI: 10.1520/D5186-03R09。

沸騰範圍分布係以 ASTM D2887 (2008)測定，
“Standard Test Method for Boiling Range Distribution of
Petroleum Fractions by Gas Chromatography,” DOI:
10.1520/D2887-08。

密度、比重及 API 比重係以 ASTM 標準 D4052
(2009)測量，“Standard Test Method for Density, Relative
Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density
Meter,” DOI: 10.1520/D4052-09。

「API 比重」係指美國石油協會比重，其係用於量
測一石油液體相對於水有多重或多輕的數值。若石油液
體的 API 比重大於 10，則其比水輕且會浮起；若小於
10，則其比水重且會下沉。因此，API 比重為石油液體
相對密度與水密度的反比量測值，且係用於比較石油液
體的相對密度。

由比重(SG)計算石油液體之 API 比重的公式為：

$$\text{API 比重} = (141.5/\text{SG}) - 131.5$$

溴價為石油樣本內脂族不飽和度的量測值。溴價係以 ASTM 標準 D1159, 2007 測定, “Standard Test Method for Bromine Numbers of Petroleum Distillates and Commercial Aliphatic Olefins by Electrometric Titration,” DOI: 10.1520/D1159-07。

「LHSV」代表每小時之液體空間速度, 其係液體給料之體積流速除以催化劑體積, 且以 hr^{-1} 表示。

折射率(RI)係以 ASTM 標準 D1218 (2007)進行測定, “Standard Test Method for Refractive Index and Refractive Dispersion of Hydrocarbon Liquids,” DOI: 10.1520/D1218-02R07。

「WABT」代表加權平均床溫度。

謹提供以下實例來說明本發明之特定實施例, 且該等實例不應以任何方式視為限制本發明之範圍。

實例 1

在與圖 1 所示之流程圖類似, 且含有一組三個全液相固定床反應器串接的實驗性先導單元中, 將來自煉油廠所販售且具有表 1 所示性質的直餾柴油(SRD)進行氫化處理。然而, 該先導單元將給料、循環流及氫以上向流模式導入該等反應器。

反應器#1 及#2 係位於一第一液體循環流內, 而反應器#3 係在此液體循環流外。反應器#3 並不具有一液體循環流。換言之, 反應器#3 之液體循環比為零。

表 1 直餾柴油性質

性質	單位	值
總硫量	wppm	6765
總氮量	wppm	86
20°C 下之折射率		1.4737
20°C (68°F) 下之密度	g/ml	0.8494
15.56°C (60°F) 下之密度	g/ml	0.8526
API 比重		34.3
溴價	g/ 100g	<0.5
芳香環化合物		
單芳香環化合物	wt. %	24.4
多芳香環化合物	wt. %	7.9
總芳香環化合物	wt. %	32.3
沸點分布	%	°C
IBP = 初始沸點	IBP	124
	5	207
	10	230
	20	258
	30	271
	40	283
	50	292
	60	301
	70	310
	80	322
	90	338
	95	350
	99	374
FBP = 最終沸點	FBP	386

5 各固定床反應器為 19 mm ($\frac{3}{4}$ ") OD 之 316L 不銹鋼管體，且長度約 49 cm ($19\frac{1}{4}$ ")，在各端具有漸縮管至 6 mm ($\frac{1}{4}$ ")處。反應器兩端先以金屬篩封蓋以防止催化劑洩漏。在金屬篩內，該等反應器在兩端填充一層 1 mm 的玻璃珠，之後在中段填充氫化處理催化劑。

反應器#1、#2 及#3 各填充 60 ml 的市售加氫處理催化劑，KF-767(Co-Mo 搭配 γ -Al₂O₃，其來自 Albemarle Corp., Baton Rouge, LA)。KF-767 係由直徑 1.3 mm 且長 10 mm 的四瓣體所組成。

5 將各反應器置於一溫控砂浴中，其為填有細砂之長鋼管，外徑為 7.6 cm (3")而長度為 120 cm。在各反應器入口及出口監控溫度。使用連接到溫度控制器並纏繞在 8.9 cm O.D.砂浴的加熱帶控制溫度。以兩個獨立加熱帶纏繞該砂浴管，以維持該反應器的均勻溫度。

10 將加氫處理催化劑（共 180 ml）裝入該等反應器並以總流量 300 標準立方公分每分鐘(sccm)的氫氣在 115 °C 下乾燥過夜。以通過催化劑床的炭點火用流體(CLF)將該等反應器加熱至 176°C。於 176°C 下使硫增強-CLF（1 wt%硫，以 1-十二硫醇形式添加）及氫氣混合物通過該等反應器以預硫化該等催化劑。

15 壓力為 6.9 MPa (1000 psig 或 69 巴)。將各反應器的溫度逐步上升至 320°C。在 320°C 下持續進行預硫化，直到在反應器#3 的出口觀察到硫化氫(H₂S)貫穿。

20 在預硫化之後，在 320°C 至 355°C 之溫度及 6.9 MPa (1000 psig 或 69 巴)之壓力下將直餾柴油(SRD)流過該等反應器之催化劑 10 小時以安定該催化劑。

25 在壓力(6.9 MPa)下以 SRD 預硫化及安定該催化劑後，將反應器床中的溫度(WABT)調整至 304°C。針對 2.0 hr⁻¹ 的加氫處理 LHSV，將該正排量式給料泵的流速調整至 6 ml/分鐘。該總氫給料率以該新鮮 SRD 給料計為 47.5 l/l (267 scf/bbl)。該壓力為 4.6 MPa (675 psig,

46.5 巴)。第一階段的循環比係 4。將該等反應器維持在上述條件下至少 12 小時，以確保該催化劑被完全預焦化且該系統被線路輸出 SRD 給料，同時測定總硫量及密度。

5 使用專門的質量流量控制器計量從壓縮氣體鋼瓶給料的氫氣。在各反應器前方之 6 mm OD 316L 不鏽鋼管體中，將該氫與該液體 SRD 給料流及來自反應器#2 的部分該流出物（第一液體循環流）混合。以一下向流模式將該液體 SRD/氫/循環流在該溫控砂浴之 6 mm OD
10 管體中預熱，然後以一上向流模式導入反應器#1。

 流出反應器#1 後，將額外的氫溶解於反應器#1 的該液體產物中（給料到反應器#2 的給料）。以一下向流模式將給料到反應器#2 的該給料在一第二溫控砂浴之 6 mm OD 管體中再次預熱，然後以一上向流模式導入反應器#2。
15

 流出反應器#2 後，該流出物被分流為一循環流以及一中間產物流。使用一 Eldex 活塞式計量泵抽送該循環流，而與反應器#1 上游之額外新鮮 SRD 給料結合。該循環流用作為用於該製程中溶解額外 H₂ 的稀釋劑。

20 將來自反應器#2 的該中間產物流與進入反應器#3 前溶解於該液體流的額外氫混合，反應器#3 係一在任何循環流外的單通式催化劑床。然後將來自反應器#3 的該產物閃蒸、冷卻以及分離為氣體及液體產物流。

 在穩定狀態條件下收集一總液體產物(TLP)樣本以及一排氣樣本。量測硫及氮含量，並使用一 GC-FID 計
25

算整體材料平衡，以說明該排氣中的輕端。結果如表 2 所示。

由該總氫給料及該排氣中之氫，計算該氫消耗量為 20.4 l/l (115 scf/bbl)。

5 可發現在該測試期間所收集之該 TLP 樣本的該硫及氮含量分別為 1921 ppm 及 38 ppm。亦發現在此實驗期間所收集之 TLP 樣本在 15.6°C (60°F) 的密度為 848.4 kg/m³，產生 35.1 的一 API 比重。

10 實例 2-4

依據以下改變重複實例 1 的製程。實例 2-4 各在 1.3 hr⁻¹ 的 LHSV 下進行。實例 2-4 分別在溫度 338°C (640°F)、321°C 以及 304°C 下進行。這些條件以及結果如表 2 所示。

15

表 2 實例 1 至 4 概述

實例	LHSV, hr ⁻¹	WABT, °C	RR	密度 ^{15.6°C} g/cc	S wppm
給料				0.8526	6765
1	2.0	304	4	0.8484	1921
2	1.3	338	4	0.8443	265
3	1.3	321	4	0.8461	766
4	1.3	304	4	0.8478	1615

RR 係循環比。

20

結果顯示增加該反應的劇烈性(較低的 LHSV 以及較高的 WABT) 會減少該 TLP 中的硫含量。產物硫從 1921 在實例 1 (304°C 及 2.0 hr⁻¹) 中為 1921 wppm，而

硫在最高溫度及較低空間速度（ 338°C 及 1.3 hr^{-1} ）下降
低至 265 ppm。

比較例 A 至 D

5 在比較例 A 至 D 中，將實例 1-4 使用的直餾柴油
在圖 2 所示之一反應器組態中進行氫化處理，類似實例
1-4，但將給料、循環流以及氫以一上向流模式導入該
等反應器。這些比較例代表現今的全液相氫化處理技
術。

10 在這些比較例中，僅使用一單一液體循環，且三個
串接的反應器全部放在此單一液體循環流內。所有的三
個反應器各填充 60 ml 用於實例 1 至 4 中的相同催化劑
(KF-767)。分別在比較例 A-D 中重複實例 1-4 的溫度及
空間速度。

15 在比較例 A-D 中，將來自反應器#3 的總液體產物
分流為循環物及產物。使用質量流量控制器從壓縮氣體
鋼瓶進行氫氣給料，並在各反應器前將氫氣注入液體流
中。

20 在以上向流模式進入反應器#1 之前，在一溫控砂
浴中之一 6 mm OD 的不鏽鋼管體中將該 SRD/氫/循環
流混合物預熱。

25 將額外的氫注入流出反應器#1 的該液體產物（送
到反應器#2 的給料）。然後在以一上向流模式進入反應
器#2 前，在另一砂浴中預熱反應器#1 的該流出物。針
對反應器#3 也重複上述程序。

將反應器#3 的該液體流出物分流為一循環流以及一最終產物流。然後將來自反應器#3 的該最終產物閃蒸、冷卻以及分離為一氣體及一液體產物流。

藉由一活塞式計量泵在所有的三個反應器周圍抽送該循環流，且將該泵的該排出物與新鮮 SRD 給料混合。該循環流用作為溶解額外 H_2 的稀釋劑以及媒介。

如實例 1 所述般，將該加氫處理催化劑裝入、乾燥、預硫化以及安定化。以 6 ml/min 的新鮮 SRD 流量 (LHSV 為 2.0 hr^{-1})、47.5 l/l (267 scf/bbl) 的總 H_2 給料速度以及循環比 4，將該等反應器溫度 (WABT) 調整至 304°C 。該壓力保持固定在 4.6 MPa (675 psig, 46.5 巴)。將反應器維持於這些條件下 12 小時，以預焦化該催化劑並使該系統被線路輸出。

收集 TLP 以及一排氣樣本。結果如表 3 所示。

表 3 比較例 A 至 D 概述

比較例	LHSV, hr^{-1}	WABT, $^\circ\text{C}$	RR	密度 $^{15.6^\circ\text{C}}$ g/cc	S wppm
給料				0.8526	6765
A	2.0	304	4	0.8487	2194
B	1.3	338	4	0.8444	398
C	1.3	321	4	0.8462	780
D	1.3	304	4	0.8479	1725

RR 係循環比

比較表 2 及 3 中的結果，顯示比較例 A 至 D 中的硫含量高於 (轉化較少) 實例 1 至 4 中的硫含量。若將最後的反應器置於該液體循環流外時，則於最後床中沒

有逆混合發生。硫轉化以驚人的方式大量增加，使得該全液相氫化處理更有競爭力。

5 相較於比較例 A-D，雖然在實例 1-4 中的脫氮效率可增加，然而所用之該 SRD 給料的氮含量極低，使在所有實例中於產物中的氮實質為零。

比較實例 1-4 的結果與比較例 A-D 的結果，顯示使用全液相氫化處理反應器用於脫硫的實用性。

【圖式簡單說明】

10 圖 1 為說明本發明以一循環流外之一最終催化劑床進行一烴轉化製程的流程圖。

圖 2 為說明以所有催化劑床均於一單一循環流內進行一對照烴轉化製程的流程圖。

【主要元件符號說明】

- 100...氫化處理單元
- 101...煙給料
- 102...複合液體給料
- 103...混合點
- 104...線路
- 105...混合點
- 106...複合液體給料/第一循環流/氫混合物
- 107...催化劑床
- 108...流出物
- 109...氫氣
- 110...混合點
- 111...複合液體流
- 112...催化劑床
- 113...流出物
- 114...第一循環流
- 115...泵
- 116...流出物部分
- 117...分離單元
- 118...氣體
- 119...液體流出物
- 120...混合點
- 121...給料
- 122...氫
- 123...混合點
- 124...複合煙液體溶解氫流
- 125...主氫源
- 126...催化劑床
- 127...流出物
- 128...第二循環流
- 129...流出物部分

130...控制閥
131...流出物
132...分離器
133...氣體
134...總液體產物
206...複合液體給料/循環流/氫/混合物
207...第一催化劑床
208...流出物
209...氫氣
210...混合點
211...複合液體流
212...第二催化劑床
213...流出物
214...氫
215...混合點
216...複合液體流
217...主氫源
218...第三催化劑床
219...流出物
220...循環流
221...泵
222...流出物部分
223...控制閥
224...閃蒸流
225...分離器
226...輕產物
227...總液體產物

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101115011

※申請日：101.4.21

※IPC 分類：

C10G45/52 (2006.01)

65/12 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

使用一或更多液體循環流進行全液相氫化處理以改善
脫硫

LIQUID-FULL HYDROPROCESSING TO IMPROVE
SULFUR REMOVAL USING ONE OR MORE LIQUID
RECYCLE STREAMS

二、中文發明摘要：

本發明提供一種用於以一或更多獨立液體循環流在全液相反應器中氫化處理烴的製程。該製程以一全液相製程運作，其中所有的氫均溶解於液相中，且循環流之一或多者可實際為零。可在該製程中轉化烴以提供液體產物，例如具有多種所欲性質的乾淨燃料。

三、英文發明摘要：

The present invention provides a process for hydroprocessing hydrocarbons in liquid full reactors with one or more independent liquid recycle streams. The process operates as a liquid-full process, wherein all of the hydrogen dissolves in the liquid phase and one or more of the recycle streams may actually be zero. Hydrocarbons can be converted in the process to provide

201245433

liquid products such as clean fuels with multiple desired properties.

七、申請專利範圍：

1. 一種用於氫化處理一烴給料之製程，其包含：(a)提供依序設置且液體相連通的兩個或更多反應階段，其中各反應階段含有至少一催化劑床，且各催化劑床含有至少一催化劑；(b)將該給料與(i)一稀釋劑以及(ii)氫接觸，以產生一給料/稀釋劑/氫混合物，其中該氫係溶解於該給料/稀釋劑/氫混合物中；(c)將該給料/稀釋劑/氫混合物與一第一反應階段中的一第一催化劑接觸，以產生一第一產物流出物；(d)以約 0.1 至約 10 的一第一循環比，較佳約 0.1 至約 6 的一第一循環比，循環一部分該第一產物流出物作為一用於步驟(b)(i)中該稀釋劑內的第一循環流；以及(e)將至少一部分之一產物流出物與一最終反應階段中的一最終催化劑接觸，以產生一最終產物流出物，其中在本步驟(e)中的該產物流出物係為來自於在該最終反應階段前的該反應階段的該產物流出物，其中各接觸步驟(c)及(e)係在全液相反應條件下進行。
2. 如請求項 1 所述之製程，其中該製程在步驟(d)之後及在步驟(e)之前進一步包含一步驟(d')，其包含將至少一部分之一產物流出物與氫接觸，以產生一產物流出物/氫混合物，其中在本步驟(d')中之該產物流出物係為來自一最終反應階段前之該反應階段之產物流出物，其中該氫係溶解於該產物流出物/氫混合物中，且其中步驟(d')之該產物流出物/氫混合物包括於步驟(e)與該最終催化劑接觸的該至少一部分之一產物流出物。

3. 如請求項 1 所述之製程，其中該製程在步驟(d)之後及在步驟(e)之前進一步包含一步驟(d'')，其包含將至少一部分之一產物流出物與一最終循環流接觸，以產生一產物流出物/最終循環流混合物，其中在本步驟(d'')中之該產物流出物係為來自一最終反應階段前之該反應階段之產物流出物，且其中步驟(d'')之該產物流出物/最終循環流混合物取代於步驟(e)與該最終催化劑接觸的該至少一部分之一產物流出物，且進一步包含(f)以約 0.05 至約 5 的一最終循環比循環一部分該最終產物流出物作為一用於步驟(d'')中的最終循環流，前提係該最終循環比小於該第一循環比。
4. 如請求項 1 所述之製程，其中該製程在步驟(d)之後及在步驟(e)之前進一步包含一步驟(d''')，其包含將至少一部分之一產物流出物與一最終循環流及氫接觸，以產生一產物流出物/最終循環流/氫混合物，其中在本步驟(d''')中之該產物流出物係為來自一最終反應階段前之該反應階段之產物流出物，且其中步驟(d''')之該產物流出物/最終循環流/氫混合物取代於步驟(e)與該最終催化劑接觸的該至少一部分之一產物流出物，且進一步包含(f')以約 0.05 至約 5 的一最終循環比循環一部分該最終產物流出物作為一用於步驟(d''')中的最終循環流，前提係該最終循環比小於該第一循環比。
5. 如請求項 1 所述之製程，其中該第一循環比係約 0.1 至約 6。

6. 如請求項 1 所述之製程，其中在該第一反應階段與該最終反應階段之間存在有一或更多當前反應階段。

7. 如請求項 6 所述之製程，其中針對各當前反應階段，該製程進一步包含(i')提供一在前產物流出物到該當前反應階段，該在前產物流出物係為來自該在前反應階段之該產物流出物；(ii')將該在前產物流出物與一當前催化劑接觸，以產生一當前產物流出物；以及(iii'')將該當前產物流出物給料至一後續反應階段。

8. 如請求項 6 所述之製程，其中針對各當前反應階段，該製程進一步包含(i)提供一在前產物流出物到該當前反應階段，該在前產物流出物係為來自該在前反應階段之該產物流出物；(ii)將該在前產物流出物與氫接觸；(iii)將該在前產物流出物與一當前循環流接觸；(iv)將該在前產物流出物與一當前催化劑接觸，以產生一當前產物流出物；(v)循環一部分該當前產物流出物作為該當前循環流；以及(vi)將該當前產物流出物給料至一後續反應階段，其中當前循環流與來自該在前反應階段之產物流出物的該循環比係約 0.1 至約 10，然而前提係在一反應階段中之該循環比不能大於在該在前反應階段之該循環比。

9. 如請求項 1 所述之製程，其中至少兩個反應階段之各反應階段含有一具有一對應循環比之獨立液體循環流，其中一第一循環比大於一最終循環比，且一在前反應階段的該循環比不小於一後續反應階段之該循環比。

10. 如請求項 9 所述之製程，其中一反應階段之該循環比大於一後續反應階段之該循環比。
- 5 11. 如請求項 1 所述之製程，其中該第一反應階段在一循環流內含有至少一催化劑床，且該最終反應階段含有至少一催化劑床而無循環流。
- 10 12. 如請求項 1 所述之製程，其中該烴給料係礦物油、合成油、石油餾分或其兩者或更多者的組合。
- 15 13. 如請求項 12 所述之製程，其中該烴給料係選自於由噴射燃料、煤油、直餾柴油、輕循環油、輕煤焦製氣油、製氣油、重循環油、重煤焦製氣油、重製氣油、渣油、脫瀝青油以及其兩者或更多者的組合所組成的群組。
- 20 14. 如請求項 1 所述之製程，其中各催化劑床具有一約 204 °C 至約 450°C 的溫度以及一約 3.45 MPa (34.5 巴) 至 17.3 MPa (173 巴) 的壓力以及一可提供約 0.1 至約 10 hr⁻¹ 的每小時液體空間速度(LHSV)之烴給料率。
- 25 15. 如請求項 1 所述之製程，其中該稀釋劑包含循環流以及一選自於由輕烴、輕餾出液、石油腦、柴油、丙烷、丁烷、戊烷、己烷以及其組合所組成之群組的有機液體。

16. 如請求項 1 所述之製程，其中各反應階段含有至少一催化劑床，且新鮮的氫係在各催化劑床的入口添加。
- 5 17. 如請求項 1 所述之製程，其中至少一催化劑係一加氫處理催化劑。
18. 如請求項 1 所述之製程，其中至少一催化劑係一加氫裂解催化劑。
- 10 19. 如請求項 1 所述之製程，其中一或多個含有一加氫處理催化劑的催化劑床之後接著一或多個含有一加氫裂解催化劑的催化劑床。
- 15 20. 如請求項 1 所述之製程，其中該催化劑包含一金屬，其為一選自於由鎳-鉬(NiMo)、鈷-鉬(CoMo)、鎳-鎢(NiW)以及鈷-鎢(CoW)所組成之群組的金屬組合。
21. 如請求項 1 所述之製程，其中該催化劑係經硫化。

八、圖式：

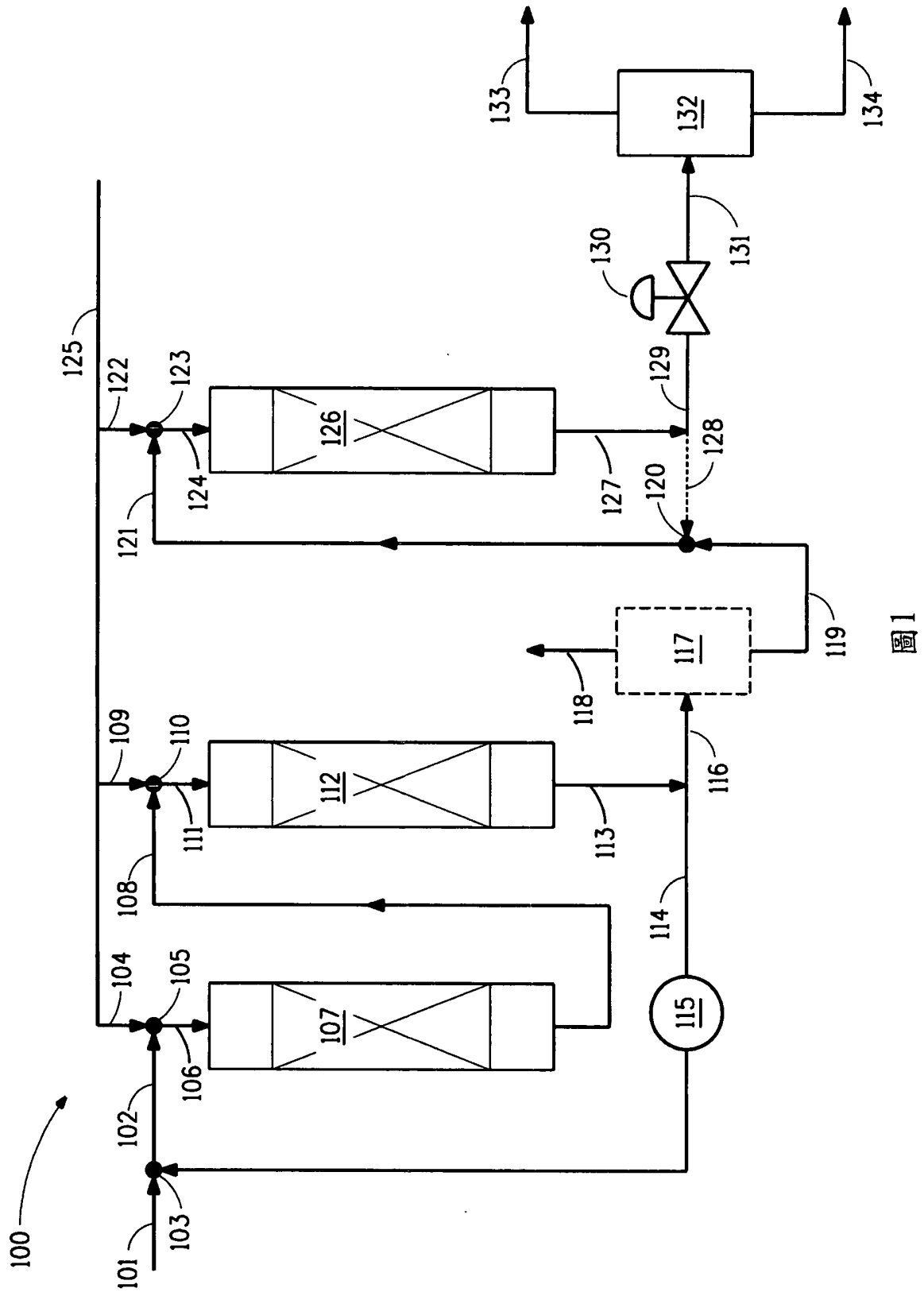


圖 1

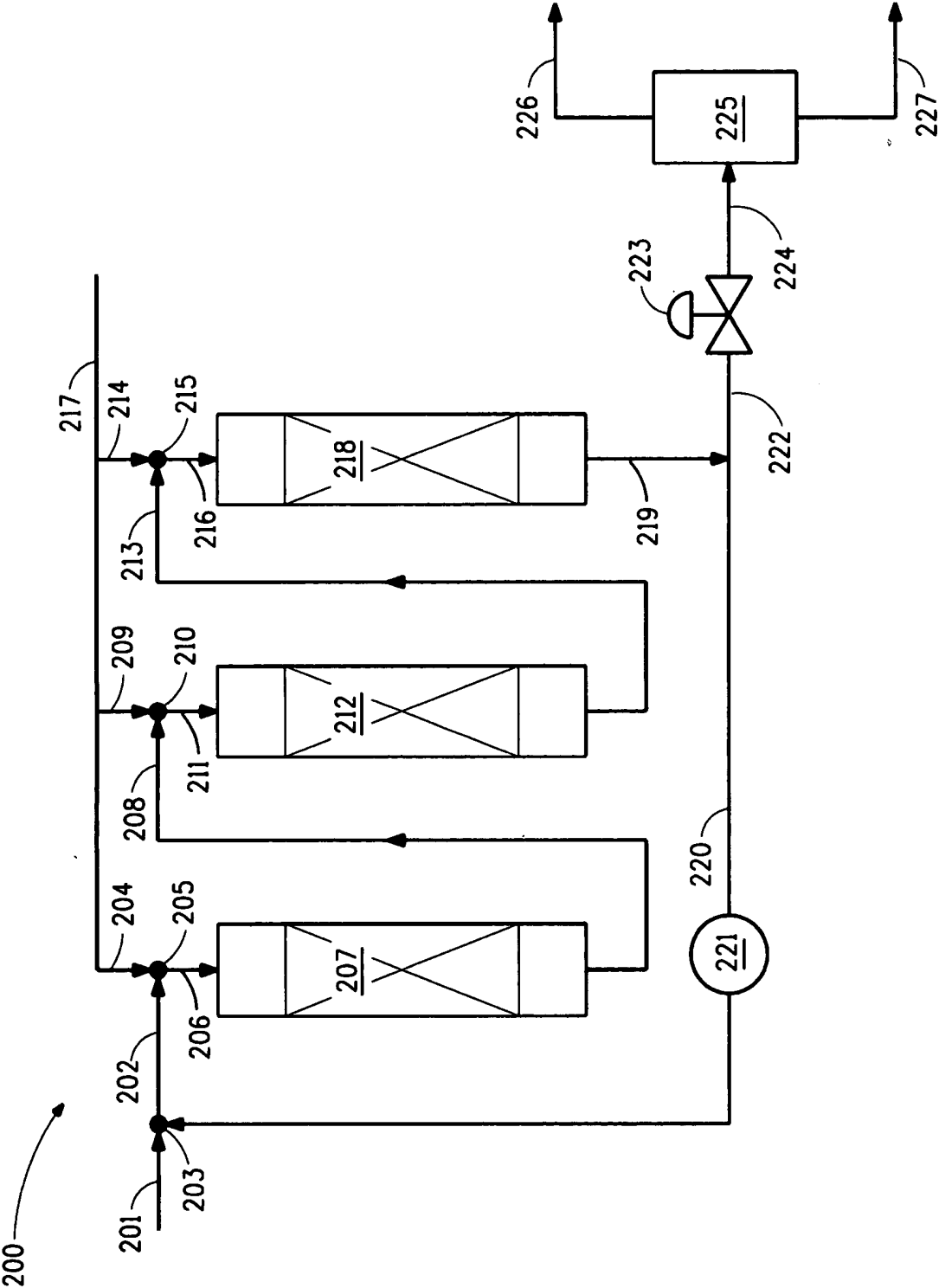


圖 2

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（一）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- 100...氫化處理單元
- 101...烴給料
- 102...複合液體給料
- 103...混合點
- 104...線路
- 105...混合點
- 106...複合液體給料/第一循環流/氫混合物
- 107...催化劑床
- 108...流出物
- 109...氫氣
- 110...混合點
- 111...複合液體流
- 112...催化劑床
- 113...流出物
- 114...第一循環流
- 115...泵
- 116...流出物部分
- 117...分離單元
- 118...氣體
- 119...液體流出物
- 120...混合點
- 121...給料
- 122...氫
- 123...混合點
- 124...複合烴液體溶解氫流
- 125...主氫源
- 126...催化劑床
- 127...流出物

128...第二循環流

129...流出物部分

130...控制閥

131...流出物

132...分離器

133...氣體

134...總液體產物

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無