

公告本**發明專利說明書**

100年8月5日修正替換頁

中文說明書替換頁(100年8月)

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：097108568

※ 申請日期：97.3.11

※IPC 分類：C10G 45/02, 45/32, 45/44
67/08, 69/12.**一、發明名稱：(中文/英文)**

來自蒸汽裂解流出物之烴餾份的脫硫方法

METHOD FOR DESULFURIZING HYDROCARBON FRACTIONS
FROM STEAM CRACKING EFFLUENTS**二、申請人：(共 1 人)**

姓名或名稱：(中文/英文)

法商IFP新能源公司
IFP ENERGIES NOUVELLES

代表人：(中文/英文)

艾佛瑞 艾瑪拉
ELMALEH, ALFRED

住居所或營業所地址：(中文/英文)

法國盧埃-梅瑪遜市波瓦布萊歐大道1&4號
1&4 AVENUE DE BOIS PREAU, 92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX,
FRANCE

國 籍：(中文/英文)

法國 FRANCE

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 弗羅倫特 皮卡德
PICARD, FLORENT
2. 昆汀 迪布思雀特
DEBUISSCHERT, QUENTIN
3. 安尼克 普西
PUCCI, ANNICK

國 籍：(中文/英文)

1. 法國 FRANCE
2. 法國 FRANCE
3. 法國 FRANCE

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 法國；2007年03月14日；07/01896

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種用於處理對應於熱解汽油之饋料之方法，其包含：

a)至少一個選擇性氫化該饋料之步驟，稱為HD1，

b)在一或多個蒸餾塔中分餾來自步驟a)之流出物以產生至少一種輕C5餾份、意欲用於芳族化合物生產之中間C6或C6-C7或C6-C8餾份、意欲用於汽油生產之重C7+或C8+或C9+餾份，

c)至少一個加氫脫硫及深度氫化中間餾份之步驟，稱為HD2，

d)至少一個烷基化該重C7+、C8+或C9+餾份之步驟，其係由在酸催化劑上處理以使硫化合物增重所組成，

e)至少一個蒸餾來自步驟d)之流出物之步驟，其意欲用於生產可直接用作低硫汽油基之輕餾份及用作中間餾出物或燃料油之富含硫化合物之重C11+或C12+餾份。

六、英文發明摘要：

The present invention relates to a method for treating a feed corresponding to a pyrolysis gasoline, comprising:

- a) at least one stage of selective hydrogenation of the feed, referred to as HD1,
- b) fractionating in one or more distillation columns the effluent from stage a) in order to produce at least one light C5 cut, an intermediate C6 or C6-C7 or C6-C8 cut intended for aromatics production, a heavy C7+ or C8+ or C9+ cut intended for gasoline production,
- c) at least one stage of hydrodesulfurization and deep hydrogenation of the intermediate cut, referred to as HD2,
- d) at least one stage of alkylation of the heavy C7+, C8+ or C9+ cut consisting of a treatment on an acid catalyst allowing weighting of the sulfur compounds,
- e) at least one stage of distillation of the effluent from stage d), intended to produce a light fraction that can be directly used as a low-sulfur gasoline base, and a heavy C11+ or C12+ fraction rich in sulfur compounds, used as middle distillate or fuel oil.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1	管 線
2	管 線
3	蒸 餾 塔
4	管 線
5	管 線
6	管 線
7	蒸 餾 塔
8	管 線
9	管 線
10	管 線
11	管 線
12	蒸 餾 塔
13	管 線
14	管 線

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種用於處理烴蒸汽裂解流出物之方法。蒸汽裂解法為作為生產建構嵌段化學品(尤其乙烯及丙烯)之本的已知石油化學方法。蒸汽裂解除產生乙烯及丙烯外，亦產生大量較不易蒸發之副產物，尤其在裂解丙烷或丁烷時獲得之顯著比例之芳族熱解汽油，且其在裂解石腦油、柴油或濃縮物時甚至獲得更多。

【先前技術】

粗熱解汽油常分兩步氫化，經中度分餾通常產生C5餾份，意欲用於生產芳族基及汽油基或燃料油之各種餾份。現存方法設計通常得以產生C6餾份用以萃取苯及C7+餾份或C6-C7-C8餾份用以萃取苯、甲苯及二甲苯，及C9+餾份。

根據定義，C_n餾份為基本上由具有n個碳原子之烴組成之餾份。C_n+餾份為基本上由具有至少n個碳原子之烴，至多具有12個碳原子之烴組成之餾份。此餾份通常可包含C13或甚至C14烴。舉例而言，C8+餾份基本上包含C8、C9、C10、C11、C12烴，且此餾份通常可包含C13或甚至C14烴。

C5餾份通常被再循環至蒸汽裂解器或送至汽油池中。基本上由具有6、7或8個碳原子之烴組成的下文稱為C6-C8的C6-C7-C8餾份係用作生產芳族化合物(苯、甲苯及二甲苯)之基質。C9+餾份通常用作鍋爐燃料油或用作汽車汽油

基。在後種情況下，通常必需自C9分離對應於ASTM沸點溫度高於220°C之重餾份-220°C餾份被用作與汽油餾份點相容之汽油基。

另外，熱解汽油具有高硫含量，尤其C9+餾份通常高於目前(50至150 ppm重量)或未來標準。實際上，此等汽油含有約300 ppm重量之硫，以及高反應性不飽和化合物含量，使其未經額外處理不能使用。

意欲用於生產芳族基之C6或C6-C7或C6-C8餾份在去二烯化步驟(選擇性氫化)中經處理以移除諸如二烯烴、炔系化合物及烯基芳族化合物之反應性不飽和化合物，接著在加氫脫硫步驟中經處理以移除單烯烴及硫化合物，而不氫化芳族化合物。烯基芳族化合物為由至少一個包含至少一個烯基之芳族環組成之含烴化合物。

意欲用於生產汽油之C7+或C8+或C9+餾份通常在去二烯化步驟中經處理，接著可能在分餾步驟中移除C11+或C12+化合物且獲得汽油之終點標準後直接用作汽油基。然而，其硫含量與相對於趨於降至50 ppm或30 ppm或甚至10 ppm重量以下的汽油之最大硫含量之發展標準不相容。

目前使用或考慮3種選擇來滿足此情形，尤其對於現存蒸汽裂解器而言。

1)選擇1為改良現存氫化處理設備以顯著提高其處理能力及脫硫作用。存在合適之脫硫催化劑，最常用者主要為氧化鋁載體上基於鎳及鉬、或鎳及鎢或鈷及鉬之催化劑。

2)選擇2為添加新的最終脫硫設備，其係用於氫處理對

於汽油餾份可蒸發之餾份。

此等前兩項選擇導致顯著之額外投資及氫氣消耗，氫氣是在精煉及石油化學工廠區愈加稀少之氣體，而無任何關於產物蒸發的增益，該等產物仍為相當劣質之汽油基。此外，深度脫硫伴隨著芳族化合物含量之有限減少最小化，其對辛烷值及因此對其蒸發不利。

3)選擇3為將生產之汽油餾份出售給煉油廠來達成最終脫硫。此選擇導致由此所售汽油之價格顯著貶值。

本發明之目標為尋找一種對於上述問題技術簡單且廉價之解決方法以便在石油化學工廠區自蒸汽裂解設備生產C7+或C8+或C9+餾份，該等餾份可直接用作具有低硫含量之汽油基。

文獻中已描述氫化處理來自蒸汽裂解設備之液體烴餾份的各種方法。其中一實例為專利申請案FR-2,858,981，其描述使用3種不同氫化處理步驟對於來自蒸汽裂解設備之各種餾份的生產設計。

然而，現存解決辦法或彼等單獨考慮者為進行需要在昂貴製程中存在氫之加氫脫硫步驟且其未描述藉助於基於在酸催化劑上增重硫化合物之方法處理來自蒸汽裂解設備之餾份之一的可能性。

此外，藉由在酸催化劑上處理來使烴餾份脫硫亦廣泛描述於文獻中。舉例而言，專利US-6,048,451描述如何藉助於在酸催化劑存在下使用烷基化劑將硫化合物轉化成重硫化合物之方法使來自催化裂解設備之汽油脫硫。烷基化劑

包括烯烴或醇。然而，本發明之描述係應用於催化裂解汽油且其目的為使噻吩及甲基噻吩類型之硫化合物增重。

【發明內容】

本發明係關於一種處理對應於熱解汽油之饋料之方法，其包含：

a)至少一個選擇性氫化該饋料之步驟，稱為HD1，

b)在一或多個蒸餾塔中分餾來自步驟a)之流出物以產生至少一種輕C5餾份、意欲用於芳族化合物生產之中間C6或C6-C7或C6-C8餾份、意欲用於汽油生產之重C7+或C8+或C9+餾份，

c)至少一個加氫脫硫及深度氫化中間餾份之步驟，稱為HD2，

d)至少一個烷基化該重C7+、C8+或C9+餾份之步驟，其係由在酸催化劑上處理以使硫化合物增重組成，

e)至少一個蒸餾來自步驟d)之流出物之步驟，其意欲用於生產可直接用作低硫汽油基之輕餾份，及用作中間餾出物或燃料油之富含硫化合物之重C11+或C12+餾份。

因此，雖然本發明偏離藉由氫處理減少熱解汽油硫含量之習知技術觀點，但得以生產出可直接用作汽油基且具有高辛烷值之低硫熱解汽油。此外，如本申請案中所述之步驟a)、b)、c)及e)通常存在於裝備蒸汽裂解設備之石油化學工廠中。由於僅進行硫化合物增重步驟d)，因此生產貧硫熱解汽油所需之投資較低。

【實施方式】

步驟 a)

稱為熱解汽油之饋料係自一或多種蒸汽裂解汽油分餾獲得且其對應於沸點溫度通常在 0°C 與 250°C 之間、較佳在 10°C 與 220°C 之間之範圍內的餾份。通常，此饋料基本上由C5-C11及痕量(數wt%)之C3、C4、C12、C13、C14()所組成。

通常使此饋料經選擇性氫化步驟a)且將來自步驟a)之流出物送至步驟b)。

對於此稱為HD1之選擇性氫化步驟而言，可使用貴金屬催化劑(尤其鈀型，諸如由Axens Company出售之LD265/LD465催化劑)或非貴金屬催化劑(例如鎳型，諸如由Axens Company出售之LD341/LD441催化劑)。步驟a)為使待處理之饋料在一或多個含有氫化催化劑之反應器中與過量引入之氫接觸。將氫流動速率調節為具有對於理論上氫化所有二烯烴、炔系化合物及烯基芳族化合物及維持在反應器出口處氫過量之足夠量。為限制反應器中之溫度梯度，宜再循環部分流出物至反應器入口中。熟習此項技術者已知選擇性氫化步驟HD1，亦稱為氫化去二烯化步驟，且其特別描述於Petrochemical Processes，第1卷，Technip編，A. Chauvel and G. Lefebvre，第155-160頁中。

在步驟a)期間之運作溫度通常在 50°C 與 200°C 之間之範圍內，每小時空間速度係在 1 h^{-1} 與 6 h^{-1} 之間之範圍內，且壓力係在1.0 MPa與4.0 MPa之間之範圍內。

步驟 b)

其為在一或多個蒸餾塔中分餾饋料或步驟a)之流出物之步驟，以產生至少一種基本上由C5組成之輕餾份、通常意欲用於生產芳族化合物之基本上由C6或C6-C7或C6-C8組成之中間餾份及通常意欲用於生產汽油之基本上由C7+或C8+或C9+組成之重餾份。

根據本發明之一較佳實施例，使饋料經兩次連續蒸餾以產生3種餾份。第一次蒸餾產生基本上由C5組成之輕餾份及C6+餾份。將C6+餾份送至第二蒸餾塔中，產生意欲用於生產芳族化合物之基本上由C6或C6-C7或C6-C8組成之中間餾份及意欲用於生產汽油之基本上由C7+或C8+或C9+組成之重餾份。

根據另一實施例，首先使饋料經第一次蒸餾以獲得基本上由C5組成之輕餾份及送至步驟a)之C6+餾份中。接著使來自步驟a)之流出物經蒸餾以獲得意欲用於生產芳族化合物之基本上由C6或C6-C7或C6-C8組成之中間餾份及意欲用於生產汽油之基本上由C7+或C8+或C9+組成之重餾份。接著將中間餾份送至加氫脫硫及深度氫化步驟c)，而將重餾份送至烷基化步驟d)。接著將來自烷基化步驟d)之流出物送至蒸餾步驟e)。

步驟c)

其為加氫脫硫及深度氫化中間餾份之步驟，稱為HD2。步驟c)為使待處理之中間餾份在一或多個含有氫化及加氫脫硫催化劑之反應器中與氫接觸。此步驟亦為熟習此項技術者所熟知且其特別描述於Petrochemical Processes，第1

卷，Technip編，A. Chauvel and G. Lefebvre，第160頁中。

步驟c)之運作溫度通常在220°C與380°C之間之範圍內，每小時空間速度係在1 h⁻¹與6 h⁻¹之間之範圍內，且壓力係在1.0 MPa與4.0 MPa之間之範圍內。

例如可使用一連串由Axens Company所售之LD145及HR406催化劑來進行此步驟c)。

步驟d)

烷基化步驟d)為處理重C7+、C8+或C9+餾份之步驟，其為在酸催化劑上處理使得藉由使硫化合物增重而無需供氫使汽油中沸騰之部分該餾份脫硫。

根據一較佳實施例，在烷基化步驟d)中處理之饋料為來自蒸汽裂解設備之烴餾份。

根據另一較佳模式，饋料對應於在氫化設備HD1中經預處理之C7+、C8+或C9+餾份。步驟a)中使用之設備HD1意欲用於選擇性氫化二烯烴、炔系化合物及部分烯基芳族化合物。饋料通常為烯烴、芳族、石蠟及環烷化合物，以及比例為20 ppm重量至1000 ppm重量之硫的混合物。

烷基化步驟d)係在可包含一或多個反應器之烷基化區段中進行。

步驟d)之主要目標為藉由饋料中所存在之單烯烴之加成使硫化合物增重。可能反應之硫化合物為烷基噻吩型之噻吩化合物，及在較少情況下為硫醇型化合物。此等反應不包括芳族化合物之轉化，因為此等化合物具有大大低於烯烴及硫化合物之反應性，因此其不轉化，此對維持辛烷值

有利。

令人驚奇的是已發現藉助於包含7個或7個以上碳原子之單烯烴及烯基芳族化合物可能烷基化烷基包含1至4個碳原子之烷基噻吩，特別是乙基噻吩、二甲基噻吩、丙基噻吩及丁基噻吩類型之烷基噻吩。然而，長鏈烯烴之反應性低於短鏈烯烴之反應性，有利的為將饋料與含有丁烷或戊烷之物流混合。

烷基化步驟d)通常為使待處理之餾份與固體酸催化劑在所選擇以促進單烯烴及烯基芳族化合物加成至硫化合物之流動速率、溫度及壓力條件下接觸。由此形成之重硫化合物通常具有高於汽油典型終點，亦即約220°C之沸點溫度。因此，其通常可藉由簡單蒸餾自汽油中分離。

烷基化步驟d)中所用之催化劑較佳為固體酸催化劑。任何可能促進不飽和烴化合物加成至硫化合物之催化劑均可用於本發明中。通常使用沸石、黏土、官能化二氧化矽、具有酸性或酸官能基之接枝載體之矽鋁酸鹽或酸離子交換樹脂。

較佳使用酸離子交換樹脂，更佳為諸如磺酸樹脂之聚合酸離子交換樹脂。對於本申請案而言，可使用Rohm & Haas Company所售之名為Amberlyst 15、Amberlyst 35或Amberlyst 36之樹脂。亦可使用Axens Company所售之TA801樹脂。

亦可使用如專利US-6,736,963中所述之基於磷酸之催化劑，其係藉由共混合磷酸及矽藻土型非晶形二氧化矽來獲

得。

在本發明之範疇內，除負載型酸外亦可使用基於包括氧化鋁、二氧化矽、二氧化矽-氧化鋁之無機氧化物之酸，且更特定言之諸如以下沸石之沸石：八面沸石、絲光沸石、L、 Ω 、X、Y、 β 、ZSM-3、ZSM-4、ZSM-5、ZSM-18及ZSM-20。催化劑亦可由各種路易斯酸(Lewis acid)(例如 BF_4 、 BCl_3 、 SbF_5 及 AlCl_3)與諸如二氧化矽、氧化鋁或二氧化矽-氧化鋁之非沸石金屬氧化物之混合物組成。

運作溫度通常根據所選擇之催化劑調節以達到所需硫化合物轉化率。溫度通常在 30°C 與 300°C 之間之範圍內，較佳在 40°C 與 250°C 之間之範圍內。

在所用催化劑為酸離子交換樹脂之情況下，溫度不超過 200°C 且較佳為 150°C 以保持催化劑之完整性。

若所用催化劑為二氧化矽上之磷酸，則溫度為高於 100°C 及低於 250°C ，較佳高於 140°C 及低於 220°C 。

所用催化劑體積為使得待處理之饋料之體積流動速率與催化劑體積之比(亦稱為每小時空間速度)通常在 0.05 h^{-1} 與 5 h^{-1} 之間之範圍內，較佳在 0.07 h^{-1} 與 3 h^{-1} 之間之範圍內且更佳在 0.1 h^{-1} 與 2 h^{-1} 之間之範圍內。

通常將壓力調節為使反應混合物保持液相。通常壓力在 1.0 MPa 與 4.0 MPa 之間之範圍內，較佳在 1.5 MPa 與 4.0 MPa 之間之範圍內。

通常在至少一個固定床圓柱式反應器中進行烷基化步驟d)。然而，較佳使用若干串聯或並聯運作之反應器以在不

論催化劑是否去活性之狀況下確保連續運作。根據本發明之一較佳實施例，烷基化步驟在2個相互連接之相同反應器中進行，一者處於運作中而另一者停止且載入備用新鮮催化劑。此裝置特別允許在替換階段期間或在原位再生用過的催化劑階段期間連續運作設備。

根據本發明之另一實施例，烷基化步驟係在可並聯或串聯運作之3個反應器中進行。在後種情況中，饋料連續供給兩個反應器，第一者含有部分用過的催化劑且第二者含有新鮮催化劑。第三反應器保持靜止，載入新鮮催化劑且備用。當第一反應器之催化劑去活性時，該反應器停止，隨後第二反應器係在第一位置處運作且最初靜止之第三反應器係在第二位置處運作。接著可卸載已停止之第一反應器且將其催化劑用一批新鮮催化劑替換。

烯烴二聚反應與硫化合物烷基化反應同時在該反應器中發生，其包括使經處理之烴餾份增重。然而，芳族型化合物在該反應器中幾乎不轉化或甚至不轉化。一般而言，芳族化合物轉化率低於10%，較佳低於5%，其可維持該餾份之辛烷值。硫化合物烷基化及烯烴二聚反應具有放熱特徵，亦即其在低溫下係有利的且其釋放熱量。為限制熱釋放及不使反應器達到過高溫度，宜將反應器之部分流出物再循環至反應器入口。再循環率之定義為再循環流出物之流動速率除以新鮮饋料之流動速率，其通常在0.2與4之間之範圍內，較佳在0.5與2之間之範圍內。

在所用催化劑為離子交換樹脂之特定情況下，宜使用所

謂膨脹床中之催化劑。因此，通常將饋料以足以引起催化劑球懸浮之線速度注入反應器底部。此類型之實施例提供限制反應器中之溫度梯度(亦即反應器之出口與入口間之溫度差)及提供反應器中液體烴饋料之良好分布及優良熱均一性的優點。

根據一較佳實施例，可將催化劑添加/收回系統加入反應器中以達成連續收回用過催化劑及補充新鮮催化劑之目的。

根據本發明之較佳實施例，使用酸離子交換樹脂型催化劑，因為其為非常活潑的催化劑，其允許反應器在低溫下(通常低於 200°C)運作，此允許限制膠狀物及聚合物形成，此等產物易由中間蒸汽裂解餾份中之聚烯烴或烯基芳族型不飽和化合物之縮合反應形成。因此，調節每小時空間速度(HSV)以允許在與所需效能相容之可能最低溫度下運作。通常，反應器可以每小時空間速度在 0.1 h^{-1} 與 2 h^{-1} 之間之範圍內及低於 80°C 之溫度下運作。當催化劑去活性時，必需逐漸提高溫度以維持效能。隨後溫度可逐漸增加直至其達到通常 150°C 或 200°C 之最高值。

用過的催化劑可在反應器中(當反應器自環路中分離時)或在反應器外(當提供添加/收回系統時)經再生處理。根據所用催化劑類型，可進行以下處理中之至少一者：

- 以氧化化合物洗滌，
- 以芳族化合物洗滌，
- 氣體汽提(氮、氫、蒸汽)

-稀釋空氣燃燒。

根據一較佳實施例，將一部分輕 C5 餾份注入重 C7+、C8+ 或 C9+ 餾份中，接著送至烷基化步驟。此混合物使得反應性單烯烴之量增加且因此有利於硫化合物之轉化。

步驟 e)

其為蒸餾來自步驟 d) 之流出物之步驟，其意欲用於生產可直接用作汽油基之輕餾份，及富含硫化合物且用作中間餾出物或燃料油之重 C11+ 或 C12+ 餾份。該輕餾份具有通常低於 230°C 且較佳低於 220°C 之終點。

實例

下列實例以非限制性方式描述可用於本發明之方法中之催化劑及運作條件。

在流出物處理設備中分餾石腦油蒸汽裂解流出物，其包含初級蒸餾，以特別產生熱解汽油餾份 α ，其基本上包含 C5 及至高 210°C ASTM 終點之重烴。

此熱解汽油餾份 α 具有下列特徵：

-硫含量：200 ppm 重量

-熱解汽油餾份 α 之組成(重量%)

	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12+	合計
正石蠟	0.0	0.1	3.6	1.3	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	5.2
異石蠟		0.0	2.7	1.4	0.3	0.4	0.1	0.0	0.0	0.0	4.9
單烯烴	0.2	0.6	5.3	1.7	0.7	1.0	0.4	0.3	1.0	0.9	12.1
二烯烴	0.0	1.1	10.3	3.9				3.4	1.8	0.1	20.8
環烷			0.5	1.3	0.5	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	2.5
芳族化合物				26.6	11.8	4.2	2.0	1.9	0.7	0.1	47.3
烯基芳族化合物						3.5	3.1	0.5	0.0	0.0	7.1
合計	0.2	1.8	22.4	36.4	13.5	9.2	5.6	6.2	3.6	1.1	100.0

根據圖1中所述之方法設計處理此熱解汽油餾份。

第一氫化處理步驟HD1之催化劑及運作條件

用於步驟HD1之催化劑由0.3重量%沈積於多孔氧化鋁載體上之鈀組成。該催化劑係安置於具有允許注入流體之裝置的反應器中之兩個床中，該流體特別意欲用於在兩床之間冷卻反應混合物。

運作條件如下：

反應器出口溫度：110°C

反應器出口壓力：3.0 MPa

每小時空間速度：2.4 h⁻¹。

氫比率(反應器入口處之總氣體)：每m³饋料90 Nm³氫

蒸餾由此處理之產物以分離C5、C6-C8及C9+餾份。

稱為餾份β之C9+餾份具有以下特徵：

ASTM蒸餾範圍：145°C-218°C

密度：0.9

硫含量：300 ppm重量

芳族化合物含量：58重量%，包括1.0重量%雙環芳族化合物

單烯烴+石蠟+石腦油含量：37重量%

二烯烴+烯基芳族化合物含量：5重量%。

烷基化步驟之催化劑及運作條件

用於烷基化步驟之催化劑為由Axens Company所售之TA801酸催化劑。該催化劑係安置於單個床中。

運作條件如下：

反應器入口溫度：80℃

反應器出口壓力：3.0 MPa

每小時空間速度：0.25 h⁻¹。

由此回收且稱為汽油 γ 之產物具有以下特徵：

ASTM蒸餾範圍：145℃-285℃

密度：0.92

硫含量：300 ppm重量

芳族化合物含量：57重量%，包括1%雙環芳族化合物

烯烴含量：33重量%。

接著蒸餾汽油 γ 以回收沸騰範圍對應於汽油餾份之第一輕餾份 γ_1 及重餾份 γ_2 。

汽油 γ_1 之特徵如下：

ASTM蒸餾範圍：145℃-220℃

密度：0.9

硫含量：46 ppm重量

芳族化合物含量：58重量%，包括1%雙環芳族化合物

烯烴含量：27重量%。

汽油 γ_1 之終點可根據各國汽油標準調節。

汽油 γ_2 之特徵如下：

ASTM蒸餾範圍：220℃-285℃

硫含量：1300 ppm重量。

汽油 γ_1 可直接併入低硫汽油池中。

汽油 γ_2 可用作鍋爐燃料油。

【圖式簡單說明】

圖 1

圖 1 展示本發明之一較佳實施例。饋料經由管線 1 供給且在選擇性氫化設備 HD1 中經處理以達成顯著去二烯化及烯基芳族化合物之預先還原。經去二烯化饋料經由管線 2 循環且其於蒸餾塔 3 中分餾成 C5 餾份，其經由管線 4 循環，通常再循環用於蒸汽裂解或用作汽油基，及 C6+ 餾份，其於管線 5 中循環。此 C6+ 餾份於蒸餾塔 7 中分餾成於管線 8 中循環之 C6-C_n 餾份 (其中 n=7 或 8) 及於管線 9 中循環之 C_{n+1}+ 餾份。C6-C_n 餾份供給至氫化處理設備 HD2，其達成 C6-C_n 餾份之深度脫硫及單烯烴之深度氫化。例如可使用由 Axens Company 所售之 LD145/HR406 催化劑來進行此步驟。舉例而言，經由管線 10 排出之經處理 C6-C_n 餾份可具有小於 1 ppm 重量硫及小於 50 ppm 重量單烯烴。通常設法使此餾份中芳族化合物之氫化最小化以便最大化其為石油化學應用之進一步回收。離開塔 7 底部之 C_{n+1}+ 餾份經由管線 9 供給至烷基化區段 ALK 以產生烷基化餾份，其係經由管線 11 回收。可藉助於管線 6 將一部分來自塔 3 之 C5 餾份注入烷基化區段之饋料中以增加反應性烯烴之數量且因此有利於硫化合物之轉化。將烷基化區段 ALK 中產生之餾份經由管線 11 送至蒸餾塔 12 中以在頂部產生貧硫 C_{n+1}-C12 餾份，其係經由管線 13 回收且意欲用作汽油基，及在底部產生 C12+ 餾份，其係經由管線 14 回收，可用作鍋爐燃料油，且其中在烷基化區段中烷基化之硫化合物經濃縮。經由管線 13 回收之 C_{n+1}-C12 餾份通常含有小於 100 ppm 硫，或甚至小於 50

ppm硫，或考慮到生產極低硫汽油而小於10 ppm硫。

圖 2

圖 2 展示烷基化步驟 d) 之一較佳實施例。該烷基化區段由可並聯運作之兩個反應器 R1 及 R2 組成。可將經由管線 9 自蒸餾塔 7 回收之 C_{n+1} (其中 $n=7$ 或 8) 餾份與經由管線 6 之一部分 C5 餾份混合。將由此獲得之混合物 (管線 9a) 經由管線 9b 送至反應器 R1 中且經由管線 9d 回收烷基化產物。在此步驟期間，反應器 R2 載入新鮮活性催化劑，且其保持靜止。當反應器 R1 中所含之催化劑去活性時，反應器 R1 停止且待處理之饋料經由管線 9c 送至反應器 R2 中。經由管線 9e 回收烷基化產物。其間卸載反應器 R1 中所含之催化劑且替換新鮮催化劑。此特別裝置甚至在催化劑去活性時亦允許維持連續運作。

【主要元件符號說明】

1	管 線
2	管 線
3	蒸 餾 塔
4	管 線
5	管 線
6	管 線
7	蒸 餾 塔
8	管 線
9	管 線
9a	管 線

9b	管 線
9c	管 線
9d	管 線
9e	管 線
10	管 線
11	管 線
12	蒸 餾 塔
13	管 線
14	管 線

十、申請專利範圍：

1. 一種用於處理對應於具有 0°C 與 250°C 之間之範圍內的沸點溫度之餾份之烴蒸汽裂解流出物的方法，其包含：
 - a)至少一個選擇性氫化該饋料之步驟，稱為HD1，
 - b)在一或多個蒸餾塔中分餾來自步驟a)之流出物以產生至少一種輕C5餾份、意欲用於芳族化合物生產之中間C6或C6-C7或C6-C8餾份、意欲用於汽油生產之重C7+或C8+或C9+餾份，
 - c)至少一個加氫脫硫及深度氫化該中間餾份之步驟，稱為HD2，
 - d)至少一個烷基化該重C7+、C8+或C9+餾份之步驟，其中在該烷基化步驟之前，將一部分該輕C5餾份注入該重C7+、C8+或C9+餾份中，該步驟係在 30°C 與 300°C 之間之範圍內的溫度， 0.05h^{-1} 與 5^{-1} 之間之範圍內的每小時空間速度及1.0 MPa與4.0 MPa之間之範圍內的壓力下運作，其中該烷基化步驟係由在選自由以下各物組成之群的固體酸催化劑上處理所組成：酸離子交換樹脂、沸石、黏土、官能化二氧化矽、具有酸性及酸官能基之接枝載體之矽鋁酸鹽，
 - e)至少一個蒸餾來自步驟d)之流出物之步驟，其係意欲用於生產可直接用作低硫汽油基之輕餾份，及用作中間餾出物或燃料油之富含硫化合物之重C11+或C12+餾份。
2. 如請求項1之方法，其中該催化劑係選自由酸離子交換

樹脂組成之群。

3. 如請求項1或2之方法，其中烷基化步驟d)係在若干串聯或並聯運作之反應器中進行。
4. 如請求項3之方法，其中烷基化步驟d)係在兩個相互連接之相同反應器中進行，其中一者係處於運作中而另一者停止且載入備用新鮮催化劑。
5. 如請求項3之方法，其中將一部分烷基化步驟d)之該等流出物再循環至該等烷基化反應器之入口。
6. 如請求項2之方法，其中該催化劑係用於一膨脹床中。
7. 如請求項3之方法，其中將一催化劑添加/收回系統添加至該等步驟d)之反應器中以便連續收回用過的催化劑及補充新鮮催化劑。
8. 如請求項1或2之方法，其中該(等)步驟d)所用的催化劑係在該反應器中(當反應器自環路中分離時)或在該反應器外(當提供一催化劑添加/收回系統以達成連續收回用過的催化劑及補充新鮮催化劑時)經再生處理。

十一、圖式：

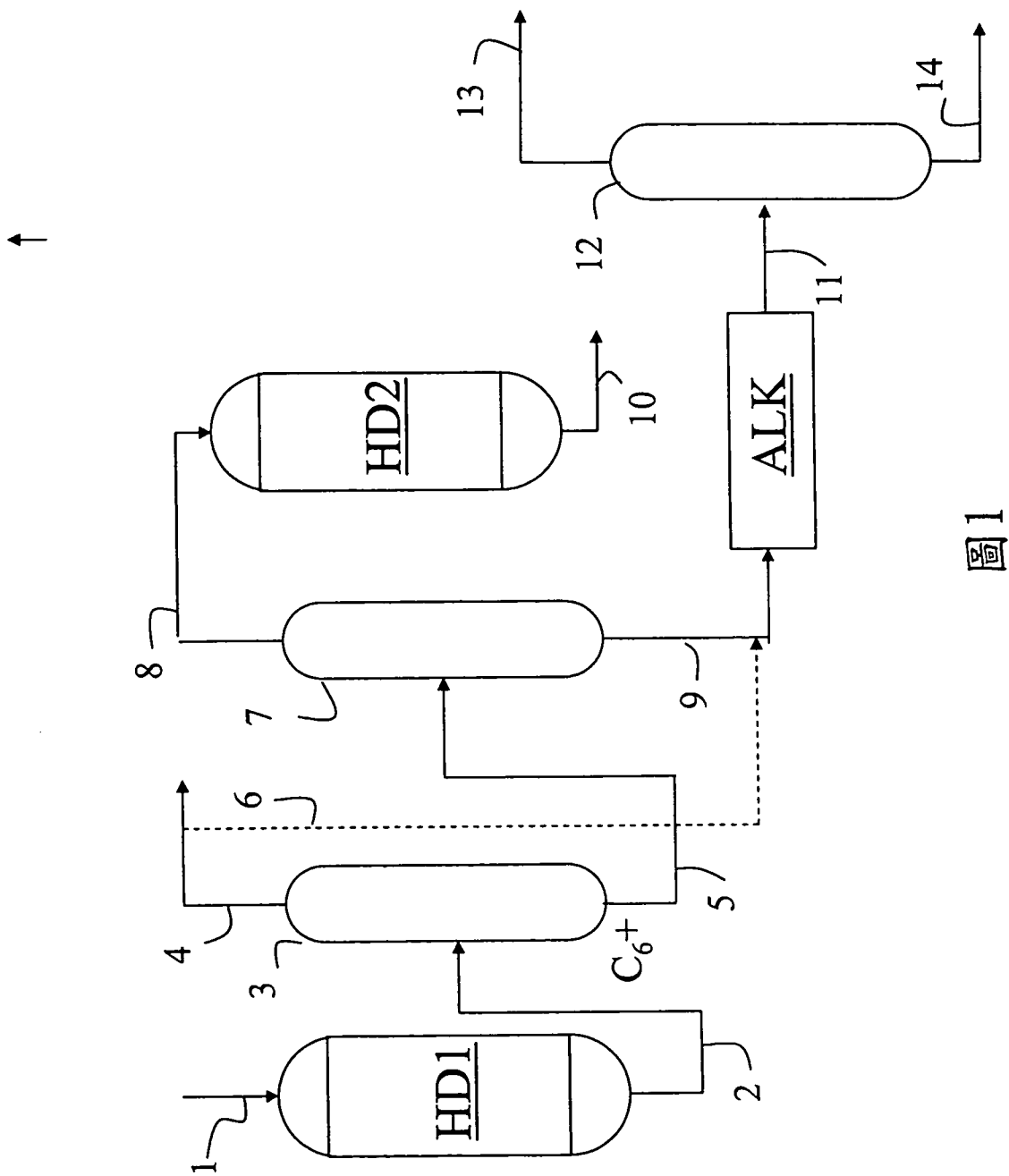


圖1

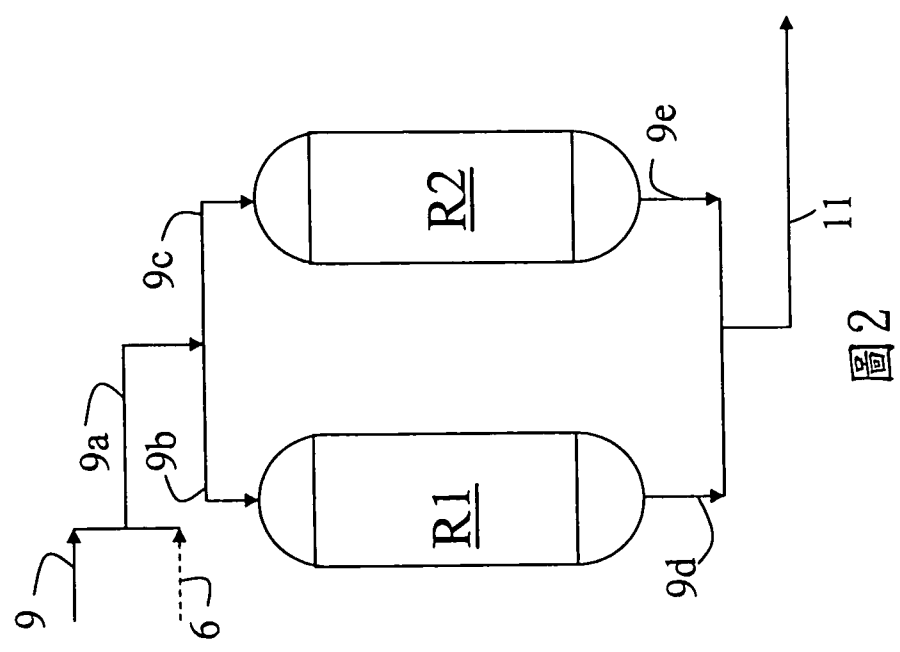


圖 2