



(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 201107459 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：099119149

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 06 月 11 日

(51)Int. Cl. : C10G45/34 (2006.01)

C10G45/04 (2006.01)

(30)優先權：2009/06/11 美國

61/186,035

(71)申請人：蜆殼國際研究所 (荷蘭) SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ
B.V. (NL)

荷蘭

(72)發明人：葛諾伯 丹 克拉克 GRENOBLE, DANE CLARK (US)；海米法柏 保羅 賓吉
曼 HIMELFARB, PAUL BENJERMAN (US)；崔比格 麥可 諾瑞斯 TREYBIG,
MICHAEL NORRIS (US)；凡德威普 布萊安 史考特 VANDERWILP, BRIAN
SCOTT (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：18 項 圖式數：2 共 33 頁

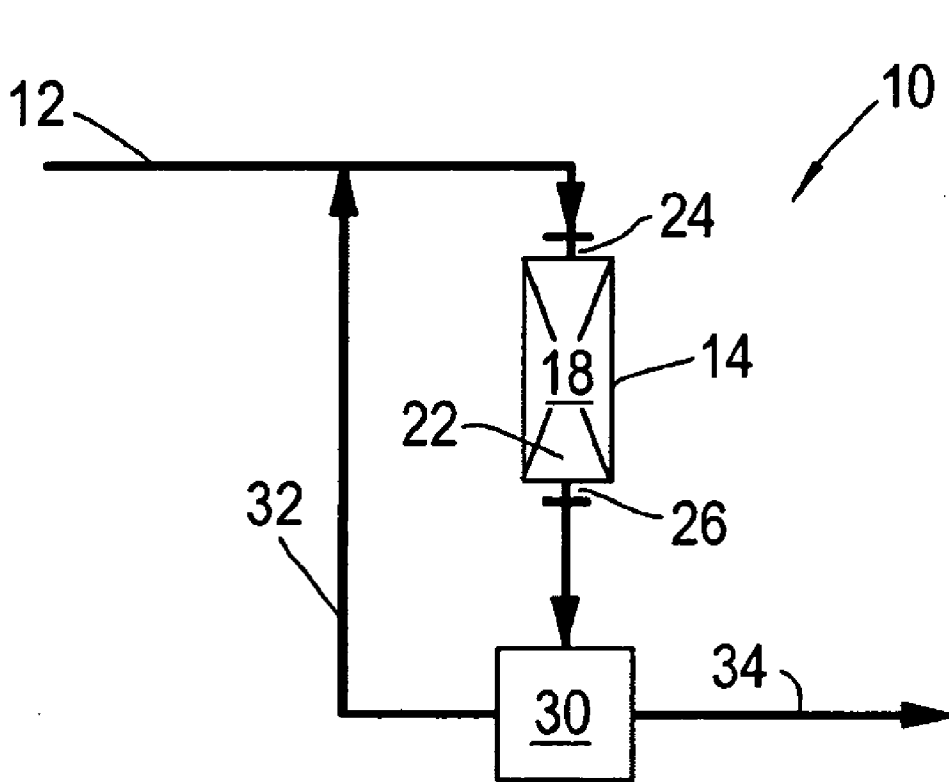
(54)名稱

熱解汽油進料之選擇性氫化及加氫脫硫之方法

A PROCESS FOR THE SELECTIVE HYDROGENATION AND HYDRODESULFURIZATION OF A
PYROLYSIS GASOLINE FEEDSTOCK

(57)摘要

本發明揭示一種用於選擇性氫化包含於熱解汽油進料流中之二烯烴及硫化合物之方法。該方法包括使用單一加氫處理反應階段，其係藉將包括二烯烴濃度及有機硫濃度之熱解汽油進料引入載有高活性加氫處理觸媒且在選擇性氫化條件下操作之反應器中。自該反應器得到具有經降低之二烯烴濃度及經降低之有機硫濃度的反應器排出流且將其分成再循環流作為反應器進料之部份。使該反應器排出流之剩餘部份向下流以供進一步加工或處理用。



- 10：製程
- 12：導管
- 14：反應器
- 18：選擇性氫化反應區域
- 22：高活性加氫處理觸媒
- 24：反應器入口
- 26：反應器出口
- 30：分離系統
- 32：導管
- 34：導管



(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 201107459 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：099119149

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 06 月 11 日

(51)Int. Cl. : C10G45/34 (2006.01)

C10G45/04 (2006.01)

(30)優先權：2009/06/11 美國

61/186,035

(71)申請人：蜆殼國際研究所 (荷蘭) SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ
B.V. (NL)

荷蘭

(72)發明人：葛諾伯 丹 克拉克 GRENOBLE, DANE CLARK (US)；海米法柏 保羅 賓吉
曼 HIMELFARB, PAUL BENJERMAN (US)；崔比格 麥可 諾瑞斯 TREYBIG,
MICHAEL NORRIS (US)；凡德威普 布萊安 史考特 VANDERWILP, BRIAN
SCOTT (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：18 項 圖式數：2 共 33 頁

(54)名稱

熱解汽油進料之選擇性氫化及加氫脫硫之方法

A PROCESS FOR THE SELECTIVE HYDROGENATION AND HYDRODESULFURIZATION OF A
PYROLYSIS GASOLINE FEEDSTOCK

(57)摘要

本發明揭示一種用於選擇性氫化包含於熱解汽油進料流中之二烯烴及硫化合物之方法。該方法包括使用單一加氫處理反應階段，其係藉將包括二烯烴濃度及有機硫濃度之熱解汽油進料引入載有高活性加氫處理觸媒且在選擇性氫化條件下操作之反應器中。自該反應器得到具有經降低之二烯烴濃度及經降低之有機硫濃度的反應器排出流且將其分成再循環流作為反應器進料之部份。使該反應器排出流之剩餘部份向下流以供進一步加工或處理用。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種用於選擇性氫化包含於熱解汽油進料中之二烯烴、烯烴及硫化合物之方法。

【先前技術】

熱解汽油係由高溫熱裂解氣態碳氫化合物(諸如乙烷與丙烷)或液態碳氫化合物(諸如石腦油與柴油)以製造低碳烯烴(諸如乙烯與丙烯)所獲得通常呈液態之副產物。熱解汽油包括沸點在汽油沸騰範圍之組份，且其具高度芳香族及烯烴性。由於包含於熱解汽油中之高辛烷值組份，故其有時可用作摻入發動機汽油中之高辛烷值摻混組份。更重要地，因其高芳香族化合物濃度，熱解汽油之較佳用途係作為芳香烴之來源。然而，熱解汽油一般包含非所期望之組份，諸如(例如)二烯烴(本文有時亦稱為二烯)及硫化合物。且若熱解汽油係用作可藉由溶劑萃取方法回收之芳香烴來源，則即使不期望單烯烴存在包含於熱解汽油中且需在萃取芳香烴之前先自熱解汽油中隨二烯烴及硫將其一起去除。

專利文獻揭示用於選擇性氫化包含於熱解汽油中之二烯、單烯烴及硫化合物之各種方法。典型地，先前技術方法包括用於加氫處理熱解汽油之兩個反應階段。

U.S. 3,691,066揭示一種用於選擇性氫化蒸汽裂解汽油之方法。於此方法中，使包含二烯烴、單烯烴、芳香烴及硫化合物之熱解汽油於某些特定製程條件下通過受載鎳觸

媒，以得到具有較低二烯烴及有機硫含量之產物。觸媒含有1至50重量%主要呈元素鎳形式且較佳受載於海泡石上之鎳。該'066專利指出其方法對氫化二烯烴之選擇性係優於氫化單烯烴，但該專利並未指出其方法對氫化二烯烴或單烯烴之選擇性特別優於氫化芳香烴。該'066專利亦指出可在隨後氫化階段飽和其氫化產物之單烯烴使得可自其萃取出芳香烴，因此指出其方法無法使用單一反應階段氫化二烯烴與單烯烴兩者多於氫化芳香烴而得到可萃取出芳香烴之產物。

U.S. 4,059,504揭示一種使用受載於高表面積礬土上之鈷-鎢硫化物觸媒選擇性加氫處理熱解汽油之方法。該'504專利進一步揭示用於第一階段氫化熱解汽油加氫處理製程之兩種不同類型之先前技術觸媒。該兩種類型之觸媒係貴金屬及非貴金屬。非貴金屬觸媒包括彼等受載於高表面積礬土上之Ni-Mo或Co-Mo金屬。非貴金屬觸媒的活性通常較貴金屬觸媒者低，且其等在加氫處理期間具有產生聚合物之缺點。於熱解汽油之加氫處理中使用鈷-鎢硫化物觸媒為選擇性氫化二烯烴提供最小化使用先前技術非貴金屬觸媒一般出現之聚合物形成。該'504專利聲明其觸媒之使用提供二烯烴至單烯烴之轉化並將單烯烴及芳香烴之飽和減至最低或消除。該'504專利方法無建議選擇性飽和二烯烴與單烯烴多於飽和芳香烴。

U.S. 4,113,603揭示一種用於加氫處理含有二烯烴與硫醇性硫之熱解汽油的兩反應器階段方法。該方法之第一階段係

[S]

使用非貴金屬觸媒且在合理適中條件下操作以供脫硫而無形成過量之不期望聚合物。第二階段使用貴金屬觸媒且係在減少進料中之二烯含量之條件下操作。第一階段之非貴金屬加氫處理觸媒可僅包括鎳、鎢，或含鎢與鎳之組合或鎳及/或鎢與鈷及/或鉬之組合。值得注意：'603專利方法需要兩個反應階段以完成二烯氫化以及硫化合物之脫硫並需將貴金屬觸媒用於二烯氫化。

GB 2,131,043教示一種用於選擇性氫化包含於熱解汽油進料中之二烯的兩反應器階段方法。該方法係用以將熱解汽油進料之二烯氫化成其等相應單烯烴並避免形成聚合物與膠而沉積於觸媒上並使壓降增加。為獲得此等好處，第一階段使用具有低第8族金屬含量之受載觸媒及第二階段使用具有高第8族金屬含量之受載觸媒。第一階段觸媒含有1至5重量%第8族金屬及第二階段觸媒含有5至40重量%第8族金屬。

正努力提供加氫處理熱裂解爐之熱解汽油產品以提供處理產品之改良方法，其中該處理產品係適宜(例如)用作汽油摻混組份或經進一步加工以由其萃取出芳香烴。典型地，先前技術方法使用兩個反應器階段以氫化二烯及以自熱解汽油進料中去除硫化合物。由於硫去除經常所需之高溫加氫處理條件亦易使熱解汽油之二烯及烯烴形成聚合物，故此係必需的。此等聚合物可因沉積於設備及觸媒表面上而使製程系統結垢。先前技術方法無建議於單一反應器階段中加氫處理熱解汽油以藉由氫化包含於熱解汽油中

之有機硫、二烯烴及單烯烴化合物多於氫化芳香族化合物地選擇性去除。

期望具有一種藉由使用單一反應器階段替代兩個反應器階段加氫處理熱解汽油進料以去除硫化合物並將二烯烴氫化為所需濃度值之方法。亦期望此單一階段加氫處理方法可供選擇性氫化二烯烴與單烯烴成其等相應烷類用，但無產生相應顯著量之芳香烴氫化。

【發明內容】

因此，本發明方法提供選擇性氫化包含於具有二烯烴濃度及有機硫濃度之熱解汽油進料中之二烯烴與硫化合物。於此方法中，將包含熱解汽油之碳氫化合物流引入一載有高活性加氫處理觸媒且在選擇性氫化條件下操作之反應器中，其中該熱解汽油進料係與高活性加氫處理觸媒接觸。自該反應器得到具有經降低之二烯烴濃度與經降低之有機硫濃度之反應器排出流。將該反應器排出流分離成一反應器排出流部份及反應器排出流之剩餘部份，其中該反應器排出流部份係以再循環流形式引入該反應器中。

本發明之另一方法提供選擇性氫化包含於一包括單烯烴濃度、二烯烴濃度、芳香烴濃度及有機硫濃度之熱解汽油進料中之單烯烴、二烯烴及硫化合物。於此方法中，將包含熱解汽油進料之碳氫化合物流引入載有高活性加氫處理觸媒且在選擇性氫化條件下操作之反應器中，且其中該碳氫化合物流係與該高活性加氫處理觸媒接觸。自該反應器之反應器出口得到一具有經降低之單烯烴濃度、經降低之 [S]

二烯烴濃度、經降低之有機硫濃度及芳香烴含量為反應器入口芳香烴含量之至少90重量%之反應器排出流。

【實施方式】

本發明方法提供具有非所需高濃度有機硫化合物、二烯烴(二烯)及(視熱解汽油進料之所需用途而定)單烯烴之熱解汽油進料之處理。不似一般先前技術之熱解汽油加氫處理方法，本發明方法使用單一反應階段以去除有機硫及氫化二烯，但無顯著形成導致系統結垢之聚合物或膠或無顯著氫化包含於熱解汽油進料中之芳香烴。於一較佳實施例中，該方法使用單一反應階段以藉由氫化以包含於熱解汽油進料中之芳香族化合物之低飽和量地自熱解汽油進料中選擇性去除有機硫、二烯烴及單烯烴化合物。

許多典型先前技術之熱解汽油加氫處理方法係使用兩個獨立反應階段，其中第一反應階段係在相對低嚴苛反應條件下操作以將熱解汽油進料之二烯烴及烯基芳香烴氫化成其等相應單烯烴及具分支鏈之芳香族化合物且第二反應階段係在提供脫硫及視需要單烯烴氫化時避免或最小化芳香烴之飽和之條件下操作。於此等方法中，第一反應階段將使用貴金屬觸媒或部份硫化之鎳觸媒及第二反應階段將使用有限活性之鎳-鉬或鈷-鉬觸媒。

熟習熱解汽油加氫處理之技術者已依慣例將熱解汽油進料於第一反應階段中直接加氫脫硫視為不可行，因為包含於熱解汽油進料中之高反應性成份，諸如(例如)二烯烴、單烯烴、苯乙烯及烯基芳香烴之高濃度及其易在加氫脫硫

所需之更嚴苛的反應條件下聚合之故。因此，於先前技術中，熱解汽油之加氫處理通常係以兩階段製程完成，其中反應性二烯烴及烯基芳香烴先在第一反應器階段中氫化，隨後在第二反應器階段中完成加氫脫硫及烯烴飽和。然而，本發明方法提供用於選擇性加氫處理熱解汽油進料，其係藉由使用單一反應階段以最小化熱解汽油進料中高度反應性成份之聚合及之芳香烴之飽和的方式進行。熱解汽油進料可包含其他碳氫化合物流，例如鉑媒重組油。

熱解汽油進料係用於藉由熱裂解碳氫化合物進料來源(包括(但不限於)乙烷、丙烷、石腦油、柴油、丁烷、蠟油或其組合)製造低碳烯烴之熱或蒸氣裂解製程之通常呈液態之副產物。熱解汽油之組份通常具有在汽油沸騰範圍中之沸點溫度(在大氣壓力下)，其可在10°C (50°F)至215°C (419°F)之範圍內。熱解汽油之組份係彼等每分子具有4至11個碳原子之碳氫化合物，但亦可包括每分子具有大於11個碳原子之碳氫化合物，且包括烯烴，其包括單烯烴、二烯烴及烷基芳香烴、石蠟烴、環烷烴及芳香烴。熱解汽油亦包含有機硫化合物，其可包括噻吩化合物、硫醇化合物、硫醇化合物、苯并噻吩化合物及/或其他有機硫化合物，包括有機硫化物及二硫化物化合物。

熱解汽油具有顯著芳香烴含量。熱解汽油之芳香族化合物可係彼等選自由苯、甲苯、C₈化合物(二甲苯、乙苯及苯乙烯)、C₉芳香族化合物及其任兩種或多種之組合組成之群者。在該等芳香烴中，彼等主要存在者為苯及甲苯， [S]

其中C₈芳香烴及C₉芳香烴通常係以相對低濃度存在。熱解汽油之芳香烴含量可在總流之10重量%至80重量%之範圍內。更典型地，芳香烴含量係在20重量%至70重量%之範圍內，最典型為30重量%至60重量%。

熱解汽油進料之有機硫濃度或含量一般超過50 ppmw，但一般係在0.01重量%(100 ppmw)至1.5重量%(15,000 ppmw)之範圍內。更一般地，有機硫含量係在0.025重量%(250 ppmw)至1.0重量%(10,000 ppmw)之範圍內且最一般係500 ppmw至5,000 ppmw。

熱解汽油進料之二烯烴或二烯含量一般超過3重量%且可在3重量%至30重量%之範圍內，更一般為4至25重量%且最一般為5至20重量%。

存在於熱解汽油進料中之單烯烴濃度係在1至20重量%之範圍內，更一般為1至15重量%及最一般為2至12重量%。

熱解汽油進料之石蠟烴與環烷烴可在高至20重量%之範圍內，但更一般地，石蠟烴含量係在1至20重量%之範圍內。

於本發明方法中，將包含具有如上所定義之性質的熱解汽油進料之碳氫化合物流及氫裝入或引入一含有高活性加氫處理觸媒之反應器中。反應器係在選擇性氫化條件下操作。令碳氫化合物流與氫在反應器內與高活性加氫處理觸媒一起接觸。

該方法之反應器可係界定任何包含一定體積之高活性加

氫處理觸媒之至少一選擇性氫化反應區域且提供熱解汽油進料在氫之存在中及選擇性氫化反應條件下與高活性加氫處理觸媒接觸之構件或設備，諸如容器。

通常，反應器係一界定選擇性氫化反應區域之容器且裝備有一提供將作為入口進料之熱解汽油進料收入容器中之構件的反應器入口(進料入口)及提供自該容器排出反應器排出流之構件的反應器出口。

引入反應器之選擇性氫化反應區域中之熱解汽油進料或包含熱解汽油進料之碳氫化合物流具有二烯烴濃度、單烯烴濃度、有機硫濃度及芳香烴含量，所有皆如以上詳細所述般。將熱解汽油進料在選擇性氫化反應條件所需反應器入口溫度下引入該反應器中。

本發明方法之顯著特徵係本發明方法之選擇性氫化反應條件相較於其他一般脫硫加氫處理方法之條件係相對溫和。此等較溫和之反應條件使熱解汽油流之高反應性成份較少聚合。高活性加氫處理觸媒之使用，全部或所選比率之經處理反應器排出流之再循環，及本發明方法之其他特徵允許熱解汽油進料進行單一階段選擇性氫化及加氫脫硫，以及最低芳香烴飽和量及最少聚合物形成。

因此，該方法之進料入口溫度應在 100°C (212°F)至 260°C (500°F)之範圍內，且較佳地，其係在 120°C (248°F)至 250°C (482°F)之範圍內。更佳地，進料入口溫度應係在 150°C (302°F)至 240°C (464°F)之範圍內。

反應器操作壓力(反應器入口壓力與反應器出口壓力之 [S]

平均)係在 10 bara至 100 bara之範圍內，或 15 bara至 70 bara 或 20 bara至 60 bara。

熱解汽油進料進入反應器之進料速度應係使每小時之重量空間速度(亦即每小時裝入反應器中之熱解汽油進料之質量流量速度(除再循環以外)除以包含於反應器中之觸媒質量)係在 0.2至 40小時⁻¹，或 0.5至 30小時⁻¹，或 1至 20小時⁻¹之範圍內。

隨熱解汽油進料裝入反應器中的氫量可係以提供每立方米之熱解汽油進料中高至約 50,000 莫耳氫(mol/m³)之範圍內之氫處理速度之量。氫處理速度較佳係在 100 mol/m³至 50,000 mol/m³之範圍內。更典型地，氫處理速度係在 500 mol/m³至 25,000 mol/m³之範圍內。

得自反應器之反應器排出流具有相對熱解汽油進料之二烯烴濃度經降低之二烯烴濃度及相對熱解汽油進料之有機硫濃度經降低之有機硫濃度。經降低之二烯烴濃度應低於 10 ppmw之反應器排出流(不包括氫)，其較佳係低於 5 ppmw。反應器排出流最佳係具有低於 1 ppmw之經降低的二烯烴濃度。反應器排出流之經降低的有機硫濃度應係低於 3 ppmw(以不包括氫之反應器排出流計)且更佳係低於 2 ppmw。反應器排出流最佳係具有低於 1 ppmw之經降低之有機硫濃度或甚至較佳係低於 0.5 ppmw之經降低之有機硫濃度。

於本發明方法之較佳實施例中，選擇性氫化亦可包括使包含於熱解汽油進料中單烯烴之實質部份飽和且因此反應

器排出流將具有相對於熱解汽油進料之單烯烴濃度經降低之單烯烴濃度。反應器排出流之單烯烴濃度可藉由測定該流之溴值而量得，其中溴值係定義為100克樣品所吸收之溴量，以克計。反應器排出流之溴值較佳係低於1，更佳低於0.4且最佳低於0.2。溴值可在0.05至0.4之範圍內或在0.1至0.2之範圍內。

如先前所述般，本發明方法之尤其顯著的特徵係其可提供於單一反應階段中組合轉化去除熱解汽油進料之有機硫、二烯烴及單烯烴，而包含於熱解汽油進料中之芳香烴無過度飽和(氫化)。因此，通常而言，反應器出口芳香烴含量(亦即反應器排出流中芳香烴之含量)應係反應器入口芳香烴含量之至少90重量%。反應器入口芳香烴含量係定義為裝入反應器之總進料中芳香烴之含量。裝入反應器之總進料可僅包括熱解汽油進料，或包含具有碳氫化合物稀釋劑之熱解汽油進料或上述一或兩種與再循環流之組合。由於該方法對熱解汽油進料之烯烴及硫化化合物之氫化轉化具特定選擇性，故反應器出口芳香烴含量可係反應器入口芳香烴含量之至少95莫耳%。較佳地，反應器出口芳香烴含量係反應器入口芳香烴含量之至少97莫耳%，且更佳地，反應器出口芳香烴含量係反應器入口芳香烴含量之至少98莫耳%。

本發明方法實施例中之一者之重要態樣係反應器排出流之一部份作為進料隨熱解汽油進料再循環至反應器中。再循環流對引入反應器中之熱解汽油進料之比應足夠高以提

[S]

供本發明方法所需益處。於本發明方法之此實施例中，將反應器排出流分離成反應器排出流之一部份及反應器排出流之剩餘部份。如本文使用此等術語時，用作再循環之該反應器排出流部份可為離開反應器之全部或總反應器排出流之一部份且其不僅包括通常呈液態之碳氫化合物，而且包括包含於總反應器排出流中之氣態碳氫化合物及氫，或其可係藉由離開反應器之反應器排出流之一或多個相分離所獲得之液體分餾物的一部份，或其可係藉由上述一或多個相分離所獲得之液體分餾物之一或多個蒸餾餾分之一部份，或再循環流可係上述反應器排出流之任何組合。

再循環流對引入反應器之熱解汽油進料之重量比應係大於1:1。由於過高再循環比所造成之巨大操作成本及較少之益處，故通常再循環比期望有上限。因此，該方法之再循環流對熱解汽油進料之重量比應係在1:1至25:1之範圍內。再循環流對熱解汽油進料之重量比之較佳範圍係2:1至20:1，更佳係3:1至15:1及最佳係3:1至10:1。應瞭解如本文所用之術語，再循環流對熱解汽油進料之再循環比係就實際裝入反應器之新鮮熱解汽油進料所算得，除了任何可伴隨熱解汽油進料之稀釋劑(諸如再循環流本身)以外。

載入本發明方法之反應器中的高活性加氫處理觸媒係包含於該反應器內且形成一由該反應器所界定之反應區域部分。用於該方法中之高活性加氫處理觸媒可係任何可如本文所述般在選擇性氫化條件下提供選擇性氫化熱解汽油進料之二烯烴、單烯烴及硫化合物之適宜觸媒組合物。

一用於本發明方法中之尤其較佳之高活性加氫處理觸媒包含受載於多孔耐火氧化物上之鉬組份與鎳組份或鈷組份，或鎳與鈷組份兩者。典型地，鉬組份可以氧化物形式(例如 MoO_3)以高活性加氫處理觸媒之總重量計3重量%至30重量%之範圍內的濃度存在於高活性加氫處理觸媒中且假定鉬係以 MoO_3 之氧化物形式存在。鎳組份或鈷組份可以氧化物形式(例如 NiO 或 CoO)以高活性加氫處理觸媒之總重量計1重量%至10重量%之範圍內的濃度存在於高活性加氫處理觸媒中且假定鎳係以如 NiO 之氧化物形式存在，或若有鈷存在，則假定鈷係以如 CoO 之氧化物形式存在。若鎳組份與鈷組份兩者皆存在於高活性加氫處理觸媒中，則鎳組份與鈷組份之總量係在以高活性觸媒之總重量計1重量%至10重量%之範圍內。

高活性加氫處理觸媒之一或多種活性金屬係受載於多孔耐火氧化物載體上。高活性加氫處理觸媒之載體較佳係藉使載體材料(一般為選自由氧化鋁、氧化矽、氧化鈦、氧化鋇及其兩種或多種之組合組成之群的多孔耐火氧化物)成形或形成一可經或不可煨燒之團塊，諸如壓出物、錠劑、球狀物或任何其他聚結塊的方式製成。然後以含有所需量之活性金屬組份(亦即鉬及鎳或鉬及鈷或鉬、鎳及鈷)之浸漬溶液浸漬載體。

載體可包括一基底鎳組份，且若存在，基底鎳之濃度可係在高至載體總重量之3重量%之範圍內且假定鎳係以氧化物形式存在於載體中。若載體具有一基底鎳組份，則一 [S]

般其係以範圍從載體總重量之0.1重量%至2重量%之濃度存在。

用作本發明方法之高活性加氫處理觸媒之適宜觸媒組合物實例係詳細描述於2009年3月4日申請之美國專利申請案第12/397,980號中及2009年3月4日申請之美國專利申請案第12/398,009號中。此等專利申請案之揭示內容係以引用之方式併入本文中。用作本發明方法之高活性加氫處理觸媒之尤其期望之觸媒組合物係詳細描述於2008年8月4日申請，2009年2月12日以US 2009/0038993公開之美國專利申請案第12/185,209號及2009年3月19日申請之美國專利申請案第12/407,479號中，此等案之揭示內容均係以引用之方式併入本文中。用作高活性加氫處理觸媒之最佳觸媒組合物係彼等描述於上述美國專利申請案第12/407,479號中者。

圖1呈現用於選擇性氫化包含於熱解汽油進料中之二烯烴及硫化合物之本發明製程10之一般化流程的簡略圖。

於製程10中，使熱解汽油進料流經導管12並將其餵入反應器14中。反應器14可係熟習此項技術者所習知之任何設備，諸如界定含有高活性加氫處理觸媒22之至少一選擇性氫化反應區域18之容器。反應器14係裝備有提供用於將熱解汽油進料收入反應器14中之構件的反應器入口24及提供用於將反應器排出流自反應器14排出之構件的反應器出口26。反應器14亦提供用於使熱解汽油進料與高活性加氫處理觸媒22在適宜選擇性氫化條件下接觸之構件。

反應器排出流係得自反應器14且流向分離系統30。分離系統30提供用於將反應器排出流分離或分割成一可藉由導管32再循環並以進料形式引入反應器14中之部份及藉由導管34向下流以進行進一步加工或處理(未顯示)之剩餘部份的方法。

分離系統30可包括任何用於將反應器排出流分離或分割成反應器排出流之兩個或多個部份之構件或方法，其中其該等部份中至少一者可用作反應器14之再循環進料。分離構件可僅包括導管或管道中之裂縫伴隨使用流量控制閥，或其可包括使用一或多個提供一或多種液體分餾物及蒸氣分餾物之高壓或低壓相分離器，其中任何一種液體或蒸氣分餾物或其部份皆可用作反應器14之再循環進料，或其可包括藉多種構件，，例如藉由相分離或藉由分餾，或藉由分割或藉由任何其他適宜構件進行之多個分離步驟。

圖2呈現包括本發明方法之若干特徵及實施例之製程單元200之流程的概要圖。

於製程單元200中，使具有二烯烴濃度及有機硫濃度之熱解汽油進料流經導管202以進料形式引入反應器206中。反應器206界定一含有高活性加氫處理觸媒210之選擇性氫化反應區域208。反應器206提供用於使熱解汽油進料與高活性加氫處理觸媒210在適宜選擇性氫化條件下接觸之構件。

自反應器206得到一反應器排出流，其具有相較熱解汽油進料中之二烯烴、單烯烴及有機硫含量經降低之二烯 [S]

烴、單烯烴及有機硫含量。反應器排出流係自反應器206排出且藉由導管214流向分離系統216。分離系統216供以將反應器排出流分離成一或多個可用作欲隨熱解汽油進料餵入反應器206之再循環流的反應器排出流之部份及一或多個再循環或者向下流以進一步加工或處理之反應器排出流之剩餘部份。

於圖2所示之一本發明實施例中，可將反應器排出流分割成反應器排出流之總反應器排出流部份及反應器排出流之總反應器排出流剩餘部份。術語「總反應器排出流」係用以指分離或分割成再循環流及剩餘流而其不需先進行中間分離步驟之全部或整個通過反應器206之反應器排出流。然後使總反應器排出流部份(所用字詞「總」之意義為經再循環之反應器排出流部份係包括氫及其他平常呈氣態之組份而無進行事先自其分離一些反應器排出流組份之全反應器排出流範圍)流經導管220以用作欲伴隨熱解汽油進料餵入反應器206之總再循環流。然而，應瞭解較佳係在再循環總反應器排出流之一部份之前先將其分離成其他組份地分割之。藉由導管222使反應器排出流之總反應器排出流剩餘部份向下流至相分離器224。就製程單元200之所有導管而言，可將熱交換器(未顯示)插入導管222中以在將其引入相分離器224之前自反應器排出流移除熱或必要時加入熱。

相分離器224界定相分離區域226並供以將經由導管214與222流出反應器206之反應器排出流分離成液體分餾物與

蒸氣分餾物。引入相分離器224之反應器排出流可係離開反應器206之全部反應器排出流或其任何部份，包括(例如)總反應器排出流剩餘部份。所繪示之相分離器224亦可包括兩個或多個彼此流體連通串聯放置之額外相分離器(分離階段)。可於用以冷卻經分離之蒸氣相之各相分離階段間另外使用中間冷卻並提供進一步冷凝該經分離蒸氣相之組份。

液體分餾物係經由導管228流出相分離器224及蒸氣分餾物係經由導管230流出相分離器224。蒸氣分餾物包含顯著比之氫且因此其可用作欲作為進料伴隨熱解汽油進料及製程單元200之其他再循環流引入反應器206中之氫再循環流。全部液體分餾物或其任何部份係經由導管234流向蒸餾分餾器236。

於一本發明方法之實施例中，將液體分餾物分離或分割成液體分餾物部份與液體分餾物剩餘部份。液體分餾物部份係流經導管238以用作第一再循環流及作為再循環流伴隨熱解汽油進料一起餵入反應器206中。液體分餾物之液體分餾物剩餘部份係經由導管234餵入蒸餾分餾器236中。

蒸餾分餾器236係界定蒸餾分離區域240並提供用以將液體分餾物或液體分餾物剩餘部份分離成輕餾分及重餾分之構件。重餾分主要包含具有9個碳原子或更多碳原子之液體分餾物之碳氫化合物組份(C₉+化合物)及輕餾分主要包含具有8個碳原子或更少碳原子之液體分餾物之碳氫化合物組分(C₈-化合物)。

[S]

氫餾分係經由導管244以頂流形式流出蒸餾分餾器236。重餾分係經由導管246以底流形式流出蒸餾分餾器236，且全部重餾分或其任何部份係經由導管248向下流。重餾分可被分割或分離成重餾分部份及重餾分剩餘部份。重餾分之重餾分部份流經導管250以用作欲作為再循環流以伴隨熱解汽油進料一起餵入反應器206之第二再循環流或重餾分再循環流。

提供下列實例僅為達闡述本發明之目的且因此不應將其視為限制申請專利之發明的範圍。

實例(計算)

此計算實例展示藉由執行一本發明方法之實施例的電腦模擬模型所產生之若干結果概要。

就此模擬而言，該方法包括一具有用以接收自反應器之反應器排出流並將該反應器排出流分離成液體分餾物與蒸氣分餾物之熱高壓分離器(相分離器)的單一反應器階段。在將反應器排出流引入熱高壓分離器之前，藉由間接熱交換(例如藉由管殼式熱交換器的使用)使反應器排出流與欲引入反應器中之進入熱解汽油進料進行熱交換。來自熱高壓分離器之蒸氣分餾物係(例如)藉由空氣冷卻熱交換器(諸如徑向散熱片熱交換器)冷卻，然後使其通過並引入一用以將經冷卻之蒸氣分餾物分離成第二蒸氣分餾物及第二液體分餾物之冷高壓分離器中。該第二蒸氣分餾物包含顯著比之氫且作為進料再循環至反應器中。

該方法使用一明顯高再循環比且較佳再循環流係來自熱

高壓分離器之液體分餾物。因此，液體分餾物之一部份係以進料行式再循環至反應器中而液體分餾物之剩餘部份係流向並引入分餾器中。該分餾器供以將第二液體分餾物及未再循環至反應器之液體分餾物剩餘部份蒸餾分離成重C9+餾分及輕C8-餾分。

表1呈現此實例中所述單一反應器階段製程之操作條件與其他特徵。

表1-反應器詳細資訊及操作條件

反應器類型	滴流相
新鮮進料速率	79.7公噸/小時
總觸媒體積(質量)	56.8 m ³ (42,570 kg)
入口壓力	32 bara
再循環比(液體分餾物/新鮮進料)	8
H ₂ 消耗量	11,755 Sm ³ /小時
入口溫度	180°C
出口溫度	210°C
入口硫	500 ppm
產物硫	0.08 ppm

下表2呈現單一反應器階段製程之熱解汽油進料及反應器排出流(在反應器出口處)之組成(不包括氫含量)。

表2-新鮮進料與反應器排出流之組成(X-氫)

	新鮮進料 (重量%)	反應器 出口 (重量%)
硫	500 ppm	0 ppm
C4二烯烴	0.64	0.00

C4烯烴	0.27	0.00
C4石蠟烴	0.50	1.44
異戊二烯	3.41	0.00
2MB2	0.86	0.08
異戊烷	4.91	9.19
環戊二烯	4.02	0.00
環戊烯	0.83	0.00
環戊烷	1.04	6.07
C5二烯烴	1.62	0.00
C5烯烴	2.96	0.00
C5石蠟烴	8.03	12.63
C6二烯烴	3.4	0.00
C6烯烴	0.88	0.00
C6石蠟烴	5.64	9.98
苯	30.64	28.99
環己烷	0.36	1.69
C7二烯烴	0.00	0.00
C7烯烴	0.08	0.00
C7石蠟烴	0.94	1.01
甲苯	12.89	12.00
MCH	0.18	0.94
苯乙烯	3.35	0.00
乙苯	1.38	4.46
C8芳香烴	1.76	1.66
C8環烷烴	0.12	0.48
C8石蠟烴	0.26	0.25
節	1.14	0.00
1,2-二氫節	0.10	1.17
C9烯基芳香烴	1.29	0.00

C9芳香烴	0.87	2.03
C9環烷烴	0.01	0.21
DCPD	4.03	0.00
二氫DCPD	0.01	0.00
C10環烷烴	1.27	5.35
C11重餾份	0.36	0.35
總和	100.00	100.00

【圖式簡單說明】

圖1係一本發明實施例之一般化製程流程之簡略圖。

圖2係包括本發明若干實施例之更特定製程流程之概要圖。

【主要元件符號說明】

10	製程
12	導管
14	反應器
18	選擇性氫化反應區域
22	高活性加氫處理觸媒
24	反應器入口
26	反應器出口
30	分離系統
32	導管
34	導管
200	製程單元
202	導管
206	反應器

[S]

208	選擇性氫化反應區域
210	高活性加氫處理觸媒
214	導管
216	分離系統
220	導管
222	導管
224	相分離器
226	相分離區域
228	導管
230	導管
234	導管
236	蒸餾分餾器
238	導管
240	蒸餾分離區域
244	導管
246	導管
248	導管
250	導管

發明專利說明書

(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：99119149

※申請日：99.6.11

※IPC 分類：

C10G 45/34 (2006.01)

C10G 45/34 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

熱解汽油進料之選擇性氫化及加氫脫硫之方法

A PROCESS FOR THE SELECTIVE HYDROGENATION AND
HYDRODESULFORIZATION OF A PYROLYSIS GASOLINE
FEEDSTOCK

二、中文發明摘要：

本發明揭示一種用於選擇性氫化包含於熱解汽油進料流中之二烯烴及硫化合物之方法。該方法包括使用單一加氫處理反應階段，其係藉將包括二烯烴濃度及有機硫濃度之熱解汽油進料引入載有高活性加氫處理觸媒且在選擇性氫化條件下操作之反應器中。自該反應器得到具有經降低之二烯烴濃度及經降低之有機硫濃度的反應器排出流且將其分成再循環流作為反應器進料之部份。使該反應器排出流之剩餘部份向下流以供進一步加工或處理用。

三、英文發明摘要：

Disclosed is a process for the selective hydrogenation of diolefins and sulfur compounds that are contained in a pyrolysis gasoline feedstream. The process includes utilizing a single hydrotreating reaction stage by introducing the pyrolysis gasoline feedstock that includes a diolefin concentration and an organic sulfur concentration into a reactor that is loaded with a high activity hydrotreating catalyst and which is operated under selective hydrogenation conditions. A reactor effluent having a reduced diolefin concentration and a reduced organic sulfur concentration is yielded from the reactor and is separated into a portion that is recycled as a reactor feed. The remaining portion of the reactor effluent is passed downstream for further processing or handling.

七、申請專利範圍：

1. 一種用於選擇性氫化包含於具有二烯烴濃度及有機硫濃度之熱解汽油進料中之二烯烴及硫化合物之方法，其中該方法包括：

將包含該熱解汽油進料之碳氫化合物流引入一載有高活性加氫處理觸媒且在選擇性氫化條件下操作之反應器中，其中該碳氫化合物流係與該高活性加氫處理觸媒接觸；

自該反應器得到一具有經降低之二烯烴濃度及經降低之有機硫濃度之反應器排出流；

將該反應器排出流分離成該反應器排出流之一部份及該反應器排出流之剩餘部份；及

將作為再循環流之該反應器排出流之該部份引入該反應器中。

2. 如請求項1之方法，其中該二烯烴濃度超過3重量%及該經降低之二烯烴濃度係低於10 ppmw，且其中該有機硫濃度超過50 ppmw及該經降低之有機硫濃度係低於3 ppmw。
3. 如請求項2之方法，其中來自該反應器之反應器出口的該反應器排出流具有一反應器入口芳香烴含量之至少90重量%之芳香烴含量。
4. 如請求項3之方法，其中該再循環流對該碳氫化合物流之重量比係大於1:1。
5. 如請求項4之方法，其中該選擇性氫化條件包括在100℃

[S]

至 250°C 之範圍內之該反應器的進料入口溫度，於 10 bara 至 100 bara 之範圍內之反應器操作壓力，及於 0.2 至 40 小時⁻¹之範圍內之每小時之重量空間速度。

6. 如請求項 5 之方法，其中該熱解汽油進料進一步包含濃度在 1 至 20 重量%之範圍內之單烯烴及濃度在 10 重量%至 80 重量%之範圍內之芳香烴，且其中該反應器排出流具有如藉由低於 1 之溴值所量得經降低之單烯烴濃度及該碳氫化合物流之至少 95 重量%之芳香烴含量。
7. 如請求項 5 之方法，其中該高活性加氫處理觸媒包含受載於礬土上之鉬及鎳或鈷。
8. 如請求項 7 之方法，其中該反應器係一界定含有該高活性加氫處理觸媒之至少一選擇性氫化反應區域之容器且其具有一用於將該碳氫化合物流及該再循環流收納入該容器中之反應器入口及用於排出該反應器排出流之反應器出口。
9. 如請求項 8 之方法，其中分離該反應器排出流之該步驟包括：

將該反應器排出流分離成該反應器排出流之總反應器排出流部份及該反應器排出流之總反應器排出流剩餘部份；及

利用該總反應器排出流部份作為該再循環之總再循環流。

10. 如請求項 8 之方法，其中分離該反應器排出流之該步驟包括：

使該反應器排出流流向一用於將該反應器排出流分離成液體分餾物及蒸氣分餾物之分離器；

使該液體分餾物流向一用於將該液體分餾物分離成輕餾分及重餾分之分餾器；

將該重餾分分離成該重餾分之重餾分部份及該重餾分之重餾分剩餘部份；及

利用該重餾分之該重餾分部份作為該再循環之重餾分再循環流。

11. 如請求項8之方法，其中分離該反應器排出流之該步驟包括：

使該反應器排出流流向一用於將該反應器排出流分離成液體分餾物及蒸氣分餾物之分離器；

將該液體分餾物分離成該液體分餾物之液體分餾物部份及該液體分餾物之液體分餾物剩餘部份；及

利用該液體分餾物之該液體分餾物部份作為該再循環之第一再循環流。

12. 如請求項11之方法，其中分離該反應器排出流之該步驟進一步包括：

使該液體分餾物之該液體分餾物剩餘部份流向一用於將該液體分餾物之該液體分餾物剩餘部份分離成輕餾分與重餾分之分餾器；

將該重餾分分離成該重餾分之重餾分部份及該重餾分之重餾分剩餘部份；及

利用該重餾分之該重餾分部份作為該再循環之第二再 [S]

循環流。

13. 如請求項10、11及12中任一項之方法，其進一步包括：

將該蒸氣分餾物伴隨該碳氫化合物流及該再循環流一起引入該反應器中。

14. 一種用於選擇性氫化包含於熱解汽油進料中之單烯烴、二烯烴及硫化合物之方法，其中該熱解汽油進料具有單烯烴濃度、二烯烴濃度、芳香烴濃度及有機硫濃度且其中該方法包括：

將包含該熱解汽油進料之碳氫化合物流引入一載有高活性加氫處理觸媒且在選擇性氫化條件下操作之反應器中，其中該碳氫化合物流係與該高活性加氫處理觸媒接觸；

自該反應器之反應器出口得到一具有經降低之單烯烴濃度、經降低之二烯烴濃度、經降低之有機硫濃度及反應器入口芳香烴含量之至少90重量%之芳香烴含量的反應器排出流。

15. 如請求項14之方法，其中該單烯烴濃度係在1至20重量%之範圍內，該二烯烴濃度超過3重量%，該芳香烴濃度係在10重量%至80重量%之範圍內，及該有機硫濃度超過50 ppmw，且其中該經降低之單烯烴濃度係藉由低於1之溴值所量得，該經降低之二烯烴濃度係低於10 ppmw，及該經降低之有機硫濃度係低於3 ppmw。

16. 如請求項15之方法，其進一步包括：

將該反應器排出流之一部份作為再循環流以一可提供

大於1:1之再循環流對碳氫化合物流之重量比之速率引入具有該碳氫化合物流之該反應器中。

17. 如請求項16之方法，其中該選擇性氫化條件包括於100℃至250℃之範圍內之該反應器之進料入口溫度，於10 bara至100 bara之範圍內之反應器操作壓力，及於0.2至40小時⁻¹之範圍內之每小時之重量空間速度。
18. 如請求項17之方法，其中該高活性加氫處理觸媒包含受載於礬土上之鉬及鎳或鈷。

八、圖式：

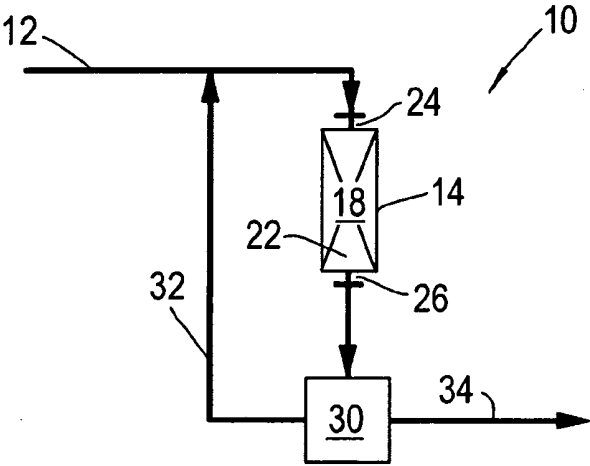


圖 1

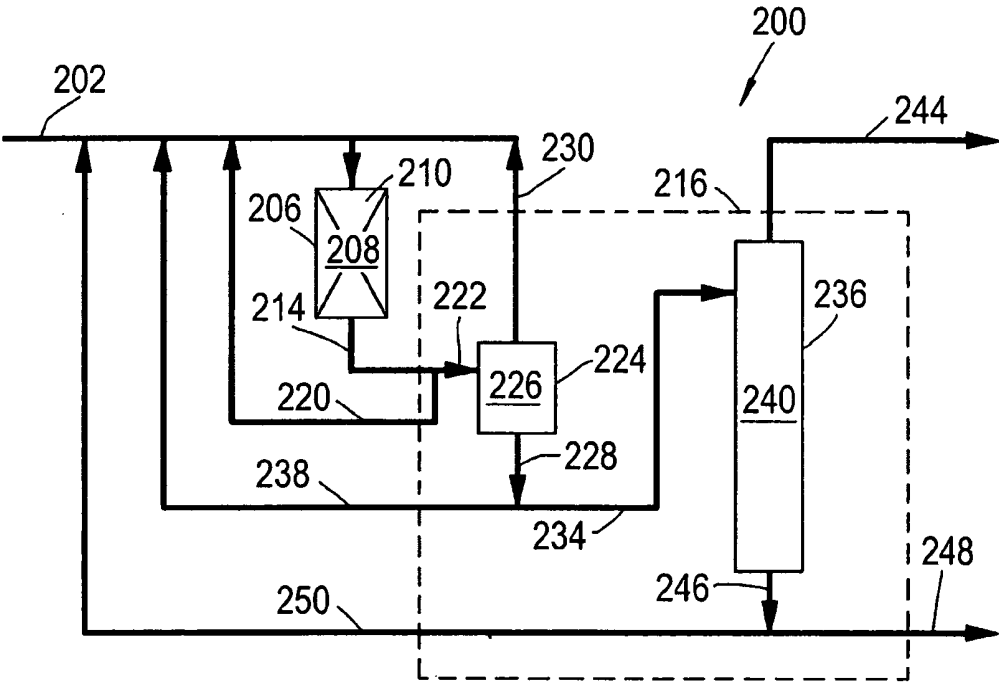


圖 2

四、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：

10	製程
12	導管
14	反應器
18	選擇性氫化反應區域
22	高活性加氫處理觸媒
24	反應器入口
26	反應器出口
30	分離系統
32	導管
34	導管

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)