

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權

法國 2000年07月31日 0010095 有 無主張優先權

有關微生物已寄存於： 寄存日期： ，寄存號碼：

裝
訂
線

五、發明說明 (1)

本發明係關於一種煙進料之改良氫化裂解法，一種具中間分離法之二階段法，其中氫化裂解法第二階段係在大於110 ppm重量比之添加氮含量存在下進行。

本發明之目的基本上為產生中間餾出液，即具最初沸點為至少150°C且最終沸點恰於殘渣最初沸點前到達(例如低於340°C或亦低於370°C)之餾份。

先前技藝

重質石油餾份之氫化裂解法係一種非常重要之煉油法，其容許從並非非常可利用之過量重質進料開始，以精煉機尋找生產較輕質餾份(如石油、噴射引擎燃料及輕質製氣油)，以生產需求之結構。一些氫化裂解法亦能夠得到高度純化之殘渣，其能夠提供優良油基。相較於催化裂煉法，催化氫化裂解法之優點在於其供應非常高品質之中間餾出液，噴射燃料及製氣油。相反而言，所產生之石油具十六烷值遠低於由催化裂煉法所生產者。

氫化裂解法為一種方法，其從三個主要元素衍生得到彈性，即所使用操作環境、所使用觸媒型態及煙進料氫化裂解法能夠以一或二階段進行之事實。事實上，氫化裂解法為一種能夠採取各種形式之方法，該主要形式為：

單階段氫化裂解法，其首先且通常包括一種徹底氫處理，其目地為在進料預先輸送至適當氫化裂解觸媒前進行徹底氫化脫氮及徹底脫硫，特定言之，該觸媒最終包括一沸石。此進料徹底氫處理僅包括將進料有限轉化為較輕質餾份，其仍然不足夠，因此必需在更多活性氫化裂解觸媒

五、發明說明(2)

上完成。然而，應該注意在二型觸媒間並未發生分離。將所有離開反應器之排出物注入適當氫化裂解觸媒上，其僅在所形成之產物分離時進行。此單階段氫化裂解法亦稱為「一次到底"once through"」氫化裂解法，變化具有一種，包括將未轉化餾份再循環至反應器，預期進料更完全轉化。

二階段氫裂化法包括如"單階段"法之第一階段，其目的為進行進料之氫化精煉，但亦達到進料轉化通常為約40至60%。來自第一階段之排出物其後進行最常稱為中間分離法之分離(蒸餾)，其目的為將轉化產物與未轉化餾份分離。在二階段氫化裂解法之第二階段中，係處理未於第一階段期間轉化之進料餾份。此分離法容許二階段氫化裂解法對於柴油之選擇性更甚於單階段法。事實上，將轉化產物中間分離避免彼等在第二階段中於氫化裂解觸媒上「過度裂解"over-cracking"」成為石腦油及氣體。此外，應該注意在第二階段中處理之進料未轉化餾份通常包含非常低NH₃含量及有機氮化合物，通常低於20 ppm重量比或甚至低於10 ppm重量比。

在一標準方式中，二階段法能夠以一種包括氫化精煉反應器及氫化裂解反應器之方法，在氫化精煉後具有中間分離法，或以一種氫化精煉第一氫化裂解及第二氫化裂解反應器係串聯之方法，在第一及第二氫化裂解反應器間具有分離法。

氫化裂解法中使用之氫化裂解觸媒為所有結合酸官能與

五、發明說明(3)

氫化官能之二官能型式。酸官能係由表示表面酸度之大型表面載體提供(通常為150至800平方公尺/克),如鹵化(尤指氯化或氟化)氧化鋁、硼及鋁氧化物之結合物、非晶形氧化矽-氧化鋁及沸石。氫化官能係由一種或多種周期表中VIII族金屬、或至少一周期表中VIB族金屬與至少一VIII族金屬之結合物提供。

通常,此等觸媒係存在單階段氫化裂解法或二階段氫化裂解法中第二階段之氫處理反應器下游。然而,該觸媒亦能夠存在第一氫化裂解階段中。

在各種形式之氫化裂解法中及二階段法中不同階段中所使用觸媒之選擇將特別取決於欲處理之進料形式以及氫化裂解器之目的:最大汽油或最大中間餾出液(煤油+製氣油)。

一般而言,二官能(酸及氫化)間之差額為基本參數,其左右觸媒之酸度及選擇性。一弱酸官能及強氫化官能將得到非常活性之觸媒,其通常於高溫(大於或等於390°C)及低空間供料速度(VVH,表示為每小時每單位體積觸媒將處理之進料體積,通常低於或等於2/小時)作用,但表現對於中間餾出液非常良好之選擇性。反之,一強酸官能及一弱氫化官能將產生活性觸媒,然而其表現對於中間餾出液之選擇性較不令人滿意。因此,尋找一適當觸媒將集中於精確選擇各官能,以調整觸媒之酸度/選擇性組合。

因此,一個氫化裂解法之大優點為表現各種標準之大彈性:關於欲使用之氫化裂解法、所使用觸媒之彈性,其造

五、發明說明 (4)

成欲處理之進料及所得到產物之選擇性變化的彈性。

第一型習知催化氫化裂解觸媒係以低酸度非晶形載體為基礎，如非晶形氧化矽-氧化鋁。此等系統尤其更常用以產生高品質中間餾出液，當其酸度非常弱時，亦產生油基質。此等觸媒通常用於二階段法。

非晶形氧化矽-氧化鋁之族係於低酸度載體中發現。

許多氫化裂解觸媒係以氧化矽-氧化鋁為基礎，抑或結合VIII族金屬，抑或當欲處理進料中雜原子毒素含量超過0.5%重量比時，較佳結合VIB及VIII族之金屬硫化物結合物。此等系統對於中間餾出液具有非常良好選擇性，且所形成之產物品質良好。此等觸媒(或其中較不酸者)亦能夠產生潤滑基。所有此等以非晶形載體為基礎之催化系統的缺點如已敘述般在於其低酸度。

其它包括FAU結構型Y沸石之習知觸媒或 β -型觸媒具有催化活性優於非晶形氧化矽-氧化鋁，但對於輕質產物表現較大選擇性。此等觸媒通常用於「一次到底」單階段法或與再循環之未轉化餾份併用。

根據先前技藝，所有此等二階段法係在無來自第二氫化裂解反應器之氨存在(或似不存在)下操作，且此基本上由於二個原因。第一個原因在於無氨存在下，第二氫化裂解反應器能夠在低於第一反應器之溫度(分別為270-370°C及300-450°C)起作用。第二原因在於無氨存在下，第二階段之觸媒能夠與貴重金屬或金屬硫化物併用。吾人常提出並使用不存在或似不存在氨。

五、發明說明 (5)

然而，美國專利第3816296號教導，當使用視需要包括沸石之觸媒時，能夠經由在沸石添加15至100 ppm重量比(相對於進料)氮量，而提高對於含低於10 ppm重量比有機氮之煙進料氮化裂解第二階段中間餾出液之選擇性。因此所添加氮量必需嚴格控制並維持於此等界限內。

與先前技藝相反，由專利申請者進行之研究已意外發現，在二階段法中，為了得到關於中間餾出液顯然改良選擇性，氮添加量能夠提高至110 ppm重量比氮以上，而保持良好觸媒活性，即使該法第二階段法中使用包括Y沸石之觸媒。

發明詳述

更明確而言，本發明敘述一種煙進料之二階段氮化裂解法，該方法包括含氮化精煉法之第一階段、中間分離轉化產物及氮化裂解至少部份殘渣之第二階段，該第二階段係在量相當於大於100 ppm氮之氮量存在下操作，氮量大於150 ppm較有利且以大於200 ppm為較佳。通常，氮量至多1000 ppm，或至多800 ppm，或至多500 ppm。

存在此等氮量使沸石觸媒能夠顯著得到關於中間餾出液之選擇性，因此選擇性變成與含例如非晶形氧化矽作為酸官能之非晶形觸媒相提並論。改良選擇性係以合理提高反應溫度而得到，同時保存沸石安定性，也就是說觸媒循環持續期間。亦項發現對於大量氮(大於150 ppm，或更佳大於200 ppm重量比)而言，關於製氣油之選擇性(例如分餾點250-380°C)較大。

五、發明說明(6)

存在額外氮係藉直接注入氮或注入氮化合物(其在反應環境下破壞為氮)而得到，注入直接發生於反應器中，例如數個反應器的點，或較佳發生於進入此反應器之進料中。能夠使用多種氮化合物，例如苯胺。

第一階段

非常多種進料能夠以根據本發明之方法處理，該進料通常包含至少20%體積比在340°C以上沸騰之化合物(常為至少80%體積比)。

進料能夠是例如LCO(輕質循環油)、常壓餾出液、真空餾出液(例如來自原油直接蒸餾法或轉化單元(如FCC、煉焦器或減黏器)之製氣油)、以及源自從潤滑油基萃取芳烴之單元之進料、或源自從潤滑油基於溶劑而移除鏈環烴之進料、或源自ATR(常壓殘渣)及/或RUV(真空下殘渣)脫硫法或氮化轉化法之進料，或者該進料能夠是一種脫瀝青油，或任何前述進料之混合物。上列者並非限制性。通常，進料之最初沸點大於340°C，較佳大於370°C。

氮含量經常為1至5000 ppm重量比，更常為200至3000 ppm重量比，且硫含量為0.1至5%重量比，更常為0.2至4%。

在第一階段中，進料進行至少一次氮化精煉法(氮化脫硫法、氮化脫硫法、轉化法)。

能夠使用標準觸媒，其包含至少一種非晶形載體及至少一種氮化-脫氮元素(通常為至少一來自VIB及VIII族之非貴重元素，且最常為至少一來自VIB族之元素及至少一來自VIII族之非貴重元素)。

五、發明說明 (7)

非常有利而言，在根據本發明之二階段氫化裂解法中，係在氫存在下使欲處理之進料與氫化精煉觸媒接觸，該觸媒包括至少一基質、至少一選自由周期表中VIB及VIII族元素所形成之群選擇之氫化-脫氫元素、視需要至少一沉積於觸媒上且選自由磷、硼及矽所組成群之促進劑元素、視需要至少一選自VIIB族之元素(以鎂為較佳)、視需要至少一選自VB族之元素(以鈮為較佳)。

本觸媒較佳包含硼及/或矽作為促進劑元素，視需要可加磷作為另一促進劑元素。該硼、矽及磷含量因而為0.1-20%，較佳0.1-15%，0.1-10%甚至更有利。

本身能夠使用或於混合物中使用之基質，以非限制性實例，為氧化鋁、鹵化氧化鋁、矽、氧化矽-氧化鋁、黏土(例如天然黏土，如高嶺土或膨潤土)、鎂、氧化鈦、氧化硼、氧化鋯、磷酸鋁、磷酸鈦、磷酸鋯、碳及鋁酸鹽。

使用含氧化鋁之基質較佳，以所有諳熟此藝者已知之此等形式，甚至以更佳之氧化鋁形式，例如 γ 氧化鋁。

氫化-脫氫官能之角色較佳以至少一來自VI及VIII族之非貴重金屬或金屬化合物滿足，較佳選自鉬、鎢、鎳及鈷。較佳此官能係以結合至少一G VIII族之元件(Ni, Co)與至少一VIB族之元素(Mo, W)滿足。

此觸媒較佳能夠包含磷；事實上在先前技藝中已知此化合物賦予氫處理觸媒二個優點：浸漬鎳及鉬溶液期間顯著易於製備，及較佳氫化活性。

在一較佳觸媒中，VI族及VIII族金屬氧化物之總濃度係

五、發明說明 (8)

介於5及40%重量比之間(較佳介於7及30%之間)，且表示為VIB族金屬對VIII金屬之金屬氧化物重量比較佳介於20及1.25之間，介於10及2之間更佳。氧化磷 P_2O_5 濃度將低於15%重量比，且較佳低於10%重量比。

另一包含硼及/或矽(硼及矽較佳)之較佳觸媒通常包含(表示為相對於觸媒質量之%重量比)至少一選自以下群組且具有以下含量之金屬：

- 3至60%至少一種VIB族金屬(以3至45%為較佳，3至30%尤其更佳)，且視需要可包含
- 0至30%至少一種VIII族金屬(以0至25%為較佳，0至20%尤其更佳)，

該觸媒亦包含至少一種選自以下群組且具有以下含量之載體：

- 0至99%至少一非晶形或不良結晶之基質(0.1至99%較有利，以10至98%為較佳，15至95%尤其更佳)，

該觸媒特徵在於亦包含，

- 0.1至20%硼(以0.1至15%為較佳，0.1至10%尤其更佳)，及/或0.1至20%矽(以0.1至15%為較佳，0.1至10%尤其更佳)，且視需要可包含，
- 0至20%磷(以0.1至15%為較佳，0.1至10%尤其更佳)，視需要亦可包含，
- 0.1至20%至少一種選自VIIA族之元素(以0.1至15%為較佳，0.1至10%尤其更佳)，以氟為較佳。

通常，具有以下原子比例之化學式較佳：

五、發明說明 (9)

- VIII族金屬對VIB族金屬之原子比例介於0及1之間，
- B/VIB族金屬原子比例介於0.01及3之間，
- Si/VIB族金屬原子比例介於0.01及1.5之間，
- P/VIB族金屬原子比例介於0.01及1之間，
- VIIA族金屬/VIB族金屬之原子比例介於0.01及2之間。

根據芳族烴氫化法及氫化脫氮法與氫脫硫法，此一觸媒之活性大於無硼及/或矽之觸媒化學式，且關於氫化裂解之活性及選擇性亦大於先前技藝中已知觸媒化學式。具硼及矽之觸媒特別有利。不希望受限於任何特殊原理，似乎具硼及矽之觸媒活性特別高係由於在基質上同時存在硼及矽而強化觸媒酸度，其一方面誘發改良氫化法、氫化脫硫法及氫化脫氮法性質，另一方面改良相較於氫轉化中氫化精煉反應常態使用之觸媒氫化裂解活性。

較佳觸媒為氧化鋁上NiMo及/或NiW觸媒，經至少一種元素(包括於由磷、硼、矽及氟所形成之原子群組內)添補之氧化鋁上NiMo及/或NiW觸媒，或氧化矽-氧化鋁上、或經至少一種元素(包括於由磷、硼、矽，氟及所形成之原子群組內)添補或否之氧化矽-氧化鋁-氧化鈦上NiMo及/或NiW觸媒。

氫化精煉中另一特別較佳之觸媒形式(尤其關於改良活性)包含一種部份非晶形Y沸石，此觸媒將於後續第二階段中敘述。

通常，第一階段氫化精煉觸媒包含：

- 5-40%重量比至少一VIB及VIII族非貴重元素(氧化物

五、發明說明 (10)

%)，

- 0-20% 至少一選自磷、硼、矽之促進劑元素(氧化物%)，較佳0.1至20%；較佳存在硼及/或矽，視需要可存在磷，
- 0-20% 至少一VIIB族元素(例如鎂)；
- 0-20% 至少一VIIA族元素(例如氟、氯)；
- 0-60% 至少一VB族元素(例如鈮)；
- 0.1-95% 至少一基質，以氧化鋁為較佳。

上述觸媒通常用以提供亦稱為氫處理階段之氫化精煉法。氫化精煉階段後能夠是中間分離法(未轉化排出物其後進入第二階段)，或將全部離開氫化精煉階段之排出物以第一階段氫化裂解觸媒處理。

此第一階段氫化裂解法係例如於另一反應器或於反應器內發生氫化精煉法之額外觸媒床中進行。繼之完成預裂解，其使能夠在第一階段達到希望之轉化速率。在此第一階段氫化裂解階段中，所使用觸媒具有至少一個氫化脫氫官能，較高酸度使能夠補足預裂解。此較高酸度能夠由酸固體提供，如非晶形氧化矽-氧化鋁或沸石。該氫化裂解觸媒與第二階段(如後述)者相等，或不同，且較佳為沸石。

在注入進料前，在根據本發明方法中使用之觸媒較佳預先進行硫化處理，使能夠在接觸欲處理進料前將金屬形式轉變(至少部份)為硫。此藉硫化之活化處理為諳熟此藝者所熟知，且能夠以文獻中項敘述之任何方法進行，抑或就

五、發明說明 (11)

地，即於反應器中，或者非就地。

一種諳熟此藝者熟知之標準硫化法係由在硫化氫(純質或例如在氫/硫化氫混合物流動下)存在下加熱至溫度介於150及800°C之間(以250至600°C為較佳)組成，通常位於交叉床反應區中。

在方法第一階段中，進料係在溫度介於330及450°C之間(以360-420°C為較佳)，壓力介於5及25 Mpa之間(以低於20 Mpa為較佳)，空間速度介於0.1及6小時⁻¹之間(以0.2-3小時⁻¹之間)，在氫存在下與至少一如前述之觸媒接觸，氫導入量使得每公升氫對每公升煙之體積比為100至2000公升/公升。

在此階段期間，完成有機氮及硫化合物及縮合多環芳族煙含量相當地降低。在此等環境中，進料中大部份之有機氮及硫產物亦轉變為H₂S及NH₃。此操作因此夠脫除二型已知為沸石觸媒抑制劑之化合物。

在根據本發明之方法中，在離開第一階段之排出物中有機氮化合物含量係低於20 ppm重量比，較佳低於10 ppm重量比。

此第一階段(包括氫化精煉及視需要之氫化裂解)亦使欲處理之進料能夠進行預裂解。

此調整較佳能夠藉使用第一階段中使用之觸媒本質及量/或此第一階段之操作環境而進行。在根據本發明之方法中，於第一階段期間，轉化(以沸點低於340°C之產物表示，或較佳低於370°C)係大於20%，且較佳大於30%，介於40及60%間甚至更佳。

五、發明說明 (12)

中間分離法

將源自此第一階段之排出物輸送至分離裝置(例如分離瓶)，其目的係進行分離在此第一階段期間產生之氨(NH₃)及硫化氫(H₂S)。由此分離法產生之煙排出物將進行常壓蒸餾，且在一些情況中係進行常壓蒸餾及真空蒸餾之結合法。蒸餾的目的係進行分離轉化煙產物(也就是說通常沸點低於340°C，較佳低於370°C者)與未轉化液體餾份(殘渣)。

蒸餾法較佳能夠在常壓進行以得到數個轉化餾份(例如汽油、煤油、製氣油，沸點至多340°C者)及殘渣餾份(例如最初沸點大於340°C或甚至大於370°C者)。

爲了改良分離，能夠添加真空蒸餾法。此將係例如爲了更有效蒸餾柴油，或當希望移除來自通過第二階段之殘渣的重質餾份時。該液體、殘渣、包含產物，其沸點高於340°C或甚至確實高於370°C且源自蒸餾法，係至少部份(較佳全部)被導入根據本發明方法之第二階段中。

第二階段

源自中間分離法並輸送至第二階段之殘渣餾份稱爲「乾淨」，也就是說包含低於10 ppm重量比有機氮及低於10 ppm重量比有機硫，即包括於有機化合物中之氮及硫。

根據本發明，將至少一種在第二階段環境中能夠於氨中分解之氮化合物或直接將氮添加於進料或注入於第二階段反應器中。

在可使用之氮化合物中，可以以實例列舉且非毫無遺漏

五、發明說明 (13)

者為芳族胺(例如苯胺)、脂肪族胺(例如正丁胺)、吡咯、吡啶；尿素；硝酸化、亞硝酸或亞硝基衍生物；一級、二級或三級胺；具銨之化合物等等。

添加於根據本發明氫化裂解法第二階段反應器之氨(NH_3)量使得在該反應器中，氮含量相對於進入反應器之進料之重量比(表示為ppm重量比)大於110 ppm，較佳大於150 ppm，大於200 ppm重量比甚至更佳。

此外，第二階段觸媒(就該反應而言為含硫物)，吾人建議使其保持與足夠 H_2S 分壓接觸，以避免在氫存在下及在反應溫度脫硫。最後，標準而言，係將硫化氫或至少一種在第二階段環境中於 H_2S 內分解之硫化合物添加於進料或直接進入反應器。

可以列舉作為硫化合物者為二硫化二甲基(DMDS)、二硫化碳(CS_2)、有機聚硫化物、巰醇、硫化物、二硫化物、氧化硫化合物、元素硫，係經溶解及/或部份懸浮。

添加於根據本發明氫化裂解法之第二階段反應器內之硫化氫(H_2S)量相當於硫含量相對於進入反應器之進料之重量比(表示為ppm)大於20 ppm，較佳大於50 ppm，大於200 ppm重量比甚至更佳。

NH_3 及 H_2S 量能夠在整個反應中由操作者調節。當第二階段包括數個反應器時，添加係於至少一個反應器中發生(添加於進料或直接添加於反應器中)。

注入根據本發明氫化裂解法第二階段之氨(NH_3)及硫化氫(H_2S)，較佳來自至少部份在方法第一階段產生並於中

五、發明說明 (14)

間分離法期間所得到氨及硫化氫之再循環。

較佳至少部份在第一階段產生並分離之氨將用以作為氨來源。此能夠為含 NH_3 、 H_2S 、 H_2 及氣-液分離器中所分離輕質煙之氣體。較佳該氣體能夠是在以水沖洗第一階段排出物、分離水性相並將此水性相以產生含少量氨及少量輕質氣體之氨氣的方式汽提後所得到之更純化氣體。後者具體實施例將參考附圖於下文中敘述。

根據本發明方法第二階段中使用之操作環境為：溫度大於 200°C (常為 $250-480^\circ\text{C}$ ， $320-450^\circ\text{C}$ 較有利， $330-425^\circ\text{C}$ 較佳)，壓力大於 0.1 MPa (常為 $5-25\text{ MPa}$ ，較佳低於 20 MPa ，大於 9 MPa 更有利，或大於 10 MPa 更佳)，空間速度為 $0.1-20\text{ 小時}^{-1}$ (較佳 $0.1-6\text{ 小時}^{-1}$ ，較佳 $0.2-3\text{ 小時}^{-1}$)，氨導入量使得氨公升數/煙公升數體積比為 80 至 5000 公升/公升，最常為 100 至 2000 公升/公升。

此等根據本發明方法第二階段中使用之操作環境使能夠得到每次通過之轉化率，以沸點低於 340°C (較佳低於 370°C)之產物而言，係大於 30% ，介於 40 及 60% 之間甚至更佳。

第二階段觸媒包括至少一種Y沸石、至少一種基質及一氫化-脫氫官能。視需要亦能夠包含至少一種選自硼、磷及矽之元素、至少一種來自G VIIA族之元素(例如氟、氯)、至少一種來自G VIIB族之元素(例如鎂)、至少一種來自G VB族之元素(例如鈮)。

觸媒包含至少一種多孔或不良結晶之氧化物型礦物基質。可以列舉之非限制性實例為氧化鋁、氧化矽、氧化矽

五、發明說明 (15)

-氧化鋁、鋁酸鹽、氧化硼鋁、鎂、氧化矽-鎂、鋯、氧化鈦、黏土，單獨使用或為混合物。

氮化-脫氫官能通常由至少一種元素周期表中VIB族之元素(例如鉬及/或鎢)及/或至少一種非貴重VIII族之元素(例如鈷及/或鎳)滿足。

一種較佳觸媒基本上包含至少一種VI族之金屬、及/或至少一種VIII族之非貴重金屬、一Y沸石及氧化鋁。

一種甚至更佳之觸媒基本上包含鎳、鉬、Y沸石及氧化鋁。

觸媒較佳包含至少一種選自由硼、矽及磷所形成群之元素。觸媒較佳視需要可包含至少一種VIIA族元素(較佳氯及氟)，視需要可包含至少一種VIIB族元素(例如鎂)，視需要可包含至少一種VB族元素(例如鈮)。

硼、矽及/或磷能夠於基質及沸石中，或較佳係沉積於觸媒上，因而主要位於基質上。一種較佳之觸媒包含B及/或矽作為沉積促進劑元素，較佳亦具有磷促進劑。摻入量為以觸媒氧化物計0.1-20%重量比。

主要位於載體基質上之摻入元素(尤指矽)特徵能夠是技術，如凱斯坦(Castaing)微探針(各種元件之分佈輪廓)、以偶合觸媒組份X分析透射之電子顯微鏡檢察法、或以電子微探針建立存在觸媒中之元素的分佈圖。

通常，第二階段觸媒較佳包含：

- 0.1-80%重量比沸石Y
- 0.1-40%重量比至少一種來自VIB及VIII族之元素(氧化

五、發明說明 (16)

物%)

- 0.1-99.8%重量比基質(氧化物%)，
- 0-20%重量比至少一種選自由P、B、Si所形成群組之元素(氧化物%)，以0.1-20%為較佳，
- 0-20%重量比至少一種來自VIIA之元素，較佳0.1-20%，
- 0-20%重量比至少一種來自VIIB之元素，較佳0.1-20%，
- 0-60%重量比至少一種來自VB之元素，較佳0.1-60%，

至於矽，在添加矽中僅計入0-20%，且不計沸石。

沸石視需要能夠以金屬元素添補，例如來自稀土類之金屬，尤指釧及鈾，或來自VIII族之貴重或非貴重金屬，如鉑、鈮、銻、銻、銻、銻、鐵及其它金屬，如錳、鋅及鎂。

能夠使用不同Y沸石。

一種特別較佳之H-Y酸沸石特徵為不同規格：整體 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比例為約6至70，且較佳為約12至50；在 1100°C 煨燒之沸石上測定之鈉含量低於0.15%重量比；晶格之結晶參數為 24.58×10^{-10} 公尺至 24.24×10^{-10} 公尺，以 24.38×10^{-10} 公尺至 24.26×10^{-10} 公尺為較佳；鈉離子吸收力CNa(表示為每100克經中和並煨燒之改質沸石中Na克數)大於約0.85；由B.E.T.法測定之比表面積大於約400平方公尺/克，較佳大於550平方公尺/克，對於分壓2.6托耳(即34.6 MPa)於 25°C 之蒸氣吸收力大於約6%，以氮物理吸收法測定之沸石孔分佈較佳為5至45%，且較佳沸石全部孔

五、發明說明 (17)

體積中5至40%包含於直徑為 20×10^{-10} 公尺至 80×10^{-10} 公尺之孔中，全部沸石孔體積中5至45%(較佳5至40%)包含於直徑大於 80×10^{-10} 公尺且通常低於 1000×10^{-10} 公尺，其餘孔體基係包含於直徑低於 20×10^{-10} 公尺之孔中。

一種使用此型沸石之較佳觸媒包含一種基質，至少一結晶參數為2.424毫微米至2.455毫微米之脫鋁Y沸石(以2.426至2.438毫微米為較佳)，整體 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比例大於8，鹼土金屬或鹼陽離子及/或稀土族陽離子含量(如 $(n \times \text{M}^{n+})$)含量/Al原子比低於0.8(以低於0.5為較佳，甚至0.1)，以B.E.T.法測定之比表面積大於400平方公尺/克(較佳大於550平方公尺/克)，對於 P/P_0 為0.2在 25°C 之水吸收力大於6%重量比，該觸媒亦包括至少一種氫化-脫氫金屬，及沉積於觸媒上之矽。

在一根據本發明之有利較佳具體實施例中，係於氫化裂解法(第二階段及視需要之第一階段)使用一種包括部份非晶形Y沸石之觸媒。

部份非晶形Y沸石係表示一種存在以下各項之固體：

- i/ 尖峰強度低於0.40，較佳低於約0.30；
- ii/ 晶體分率(以相對於鈉形式(Na)中參考Y沸石而表示)低於約60%，較佳低於約50%，其係以X射線繞射法測定。

包括於根據本發明之觸媒組合物中之固體、部份非晶形Y沸石，具有至少一項以下特徵(較佳皆具備)：

- iii/ 整體Si/Al比大於15，以大於20為較佳，且低於

五、發明說明 (18)

150，

- iv/ Si/Al^{iv} 框架比大於或等於整體 Si/Al，
- v/ 固體之孔體積為至少 0.20 毫升/克，其中 8% 至 50% 之分率係由直徑至少 5 毫微米之孔構成，即 50 埃；
- vi/ 比表面積為 210-800 平方公尺/克，以 250-750 平方公尺/克為較佳，300-600 平方公尺/克較有利。

尖峰強度及晶體分率係使用衍生自 ASTM D3906-97 法「含八面沸石型材料之相關 X-射線繞射強度測定 (Determination of Relative X-ray Diffraction Intensities of Faujasitic-Type-Containing Materials)」之階段以 X 射線繞射測定。吾人可以參考應用該階段之一般環境，尤指製備樣品及參考物。

繞射圖包括來自樣品晶體分率之特徵直線及背景，其基本上由來自樣品中非晶形或微晶分率之擴散引起(微弱信號能夠與裝置、空氣、樣品載劑等等連結)。沸石尖峰比例為在預設角區(當使用 $K\alpha$ 銅曲線($\lambda=0.154$ 毫微米)時，典型上為 8° 至 $40^\circ 2\theta$) 內沸石直線(尖峰)面積除以繞射圖整體面積(尖峰+背景)之比例。此尖峰/(尖峰+背景)比例與材料中結晶沸石量成比例。為了估算 Y 沸石樣品之晶體分率，將樣品之尖峰比例與認定為 100% 結晶之參考物(例如 NaY)比較。較佳結晶 NaY 沸石之尖峰比例為約 0.55 至 0.60。

標準 USY 沸石之尖峰比例為 0.45 至 0.55；其相對於完美結晶 NaY 之結晶分率為 80% 至 95%。形成本發明主題之固體

五、發明說明 (19)

之尖峰比例係低於0.4，較佳低於0.35。其結晶分率因此低於70%，較佳低於60%。

部份非晶形沸石係根據通常用以脫鋁之技術從市售Y沸石製備；即該沸石通常具有高結晶度(至少80%)。更一般而言，能夠使用結晶分率至少60%或至少70%之沸石。

常用於氫化裂解觸媒之Y沸石係藉改質市售Na-Y沸石製造。此改質能夠產生稱之經安定化、紫外安定化或脫鋁之沸石。此改質係以至少一種脫鋁技術進行，例如藉水熱處理或酸攻擊。此改質較佳以結合諳熟此藝者已知之三型操作而進行：水熱處理、離子交換及酸攻擊。

另一種特別有利之沸石為一種非整體脫鋁且非常高酸度之沸石。

非整體脫鋁一詞表示一種根據W.M.梅爾(Meier)，D.H.奧森(Olson)及Ch.貝羅卻(Baerlocher)之「沸石結構型態圖表集(Atlas of zeolite structure types)」，1996年第四修訂版，艾斯維(Elsevier)中所發展命名原則之Y沸石(結構型態FAU，八面沸石)。此沸石之結晶參數可以藉在製備期間從結構或框架萃取氧化鋁而降低，但整體 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比並未隨未化學萃取之氧化鋁改變。此一非整體脫鋁沸石因此具有矽及氧化鋁組成(表示為整體 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比例)等於起始未脫鋁Y沸石。以下將敘述參數值($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比例及晶格參數)。此整體未脫鋁Y沸石能夠是氫形式或與金屬陽離子至少部份交換，例如使用原子序57至71(包括57及71)之鹼土金屬及/或稀土金屬陽離子。較佳使用於不含稀土金屬

五、發明說明 (20)

及鹼土金屬之沸石，用於觸媒亦然。

該非整體脫鋁Y沸石通常具有晶格參數大於2.438毫微米、整體 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比例低於8、框架 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比低於21且大於整體 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比。非整體脫鋁沸石能夠以任何不會從樣品萃取氧化鋁之處理得到，如水蒸氣處理、以 SiCl_4 處理等等。

另一型較佳用以氫化裂解之觸媒包含一經磷添補之氧化鋁型態酸性非晶形氧化物基質、一非整體脫鋁且高度酸性Y沸石及視需要至少一種來自VIIA族之元素，尤指氟。

本發明並不限於上列較佳Y沸石，該方法中能夠使用其它型式Y沸石。

在進料注入根據本發明之方法第二階段前，將觸媒進行硫化處理，使觸媒能夠在接觸欲處理之進料前將金屬型態變換(至少部份)為硫。此藉硫化法之活化處理為諳熟此藝者所熟知，且能夠使用任何項述於文獻之方法進行，抑或原地(即於反應器中)，抑或非原地。

一種諳熟此藝者所熟知之標準硫化法係由在硫化氫(純質或例如在氫/硫化氫混合物通量下)存在下，於 $150-800^\circ\text{C}$ 之溫度(以 250°C 至 600°C 為較佳)，通常於橫床反應區中加熱而組成。

離開根據本發明氫化裂解法第二階段之排出物係進行所謂最終分離法(例如以常壓蒸餾，視需要繼之真空蒸餾)，以便分離氣體(如氨(NH_3)及硫化氫(H_2S)，以及另一存在之輕質氣體，氫及視需要之轉化產物等等)。得到至少一種

五、發明說明 (21)

液體殘渣餾份，其包含沸點通常大於 340°C 之產物，將該餾份至少部份於該方法第二階段中再循環。

最終分離法較佳以中間分離法之裝置進行(如附圖所示般)，當此等包括常壓蒸餾法且視需要包括真空蒸餾法時。

本發明因此亦關於一種裝置以進行二階段氫化裂解法，該裝置包括：

- 至少一第一階段氫化精煉反應器(2)，其包括至少一觸媒床以進行進料之氫化精煉法，
- 至少一導管(1)，以將進料導入第一階段之第一反應器中(其為一種氫化精煉反應器)，至少一導管(3)，以將氫帶動至該反應器，及至少一第一階段中最後反應器之出口導管(4)，
- 至少一氣-液分離器(5)，以分離離開第一階段之排出物，至少一種氣體經由導管(6)離開，
- 至少一塔(8)，以分離第一階段期間轉化之產物，因此得到一種殘渣，
- 至少一第二階段氫化裂解反應器(14)，其包括至少一觸媒床以進行至少部份殘渣之氫化裂解法，
- 至少一導管(16)，以便將氫導入至少第二階段之第一氫化裂解反應器中，至少一出口導管(17)，供來自最後第二階段反應器之第二階段排出物，
- 至少一分離裝置(18)，以分離離開第二階段最後反應器之排出物氣體，及至少一塔以分離至少部份排出物、轉化

五、發明說明 (22)

產物及殘渣，

- 至少一導管(13)，以將至少部份殘渣再循環於第二階段氫化裂解反應器(14)中，

該裝置亦包括

- 至少一導管(16)，以便將氫至少導入第二階段之第一反應器中。

附圖敘述

附圖將說明本發明：

- 圖1表示本發明及裝置之簡化圖，
- 圖2表示一較佳具體實施例，
- 圖3A、3B及3C表示導入氫或氫先質之各種可能性。

在圖1中，欲處理之進料經由管(1)進入包含至少一氫化精煉觸媒床之第一階段氫化精煉反應器(2)中。該進料與由管(3)帶動之氫混合此能夠是一種補充氫及/或再循環氫，如圖2所述般。

氣體與經由管(4)離開第一階段之排出物分離進入氣-液分離器(5)，例如分離器燒瓶。氣體係由管(6)回收並由管(7)回收產生之液體排出物。

根據二階段法，液體排出液接著進行中間分離法(例如於管(8)中)，以便分離經轉化產物，其在圖1中用於輕質烴(C1-C4)管經由管(9)離開，汽油經由(10)，煤油經由(11)，製氣油經由(12)。

將由管(13)從塔底部(8)離開之未轉化排出物(殘渣)至少部份輸入含至少一氫化裂解觸媒床之第二階段反應器(14)

五、發明說明 (23)

中。

將氮或氮先質化合物經由管(15)添加於到來之殘渣，且由管(16)添加氮(補充及/或再循環)。

從由管(17)從離開第二階段之排出物分離氣體(管20)進入氣-液分離器(18)中。由管(19)離開之產生液體，通常至少部份再循環於二階段法中，較佳進入塔(8)中，以便分離第二階段期間轉化之產物。另一部份液體不能夠再循環且從再循環迴路被移除，其稱為「流出(bleed)」或沖洗。

較佳將分離器(5)及(18)填補水，繼之分離三相：氣相、水性及有機相。氣相基本上包括氮且組成再循環氮，其能夠非常有利地用以將氮帶入第一及第二階段反應器中。在水性相中，硫化銨溶解，且如此從再循環氣體脫除大部份 NH_3 及 H_2S 。有機相基本上包含烴產物，且經並輸入塔(8)中。

圖2將更詳細表示這些分離器。

將經由管(1)進入之進料(參考後述之圖2)例如輸入第一階段進料瓶(22)中，以便由第一階段進料唧筒(23)吸取。將該進料與管(24)帶動之補充氮混合，視需要可與由管(25)導入且分別由補充壓縮機(26)及再循環壓縮機(27)壓縮之第一階段再循環氣體混合。混合物較佳連續輸入第一階段熱交換器列(28)，繼之進入第一階段爐(29)中，以便到達反應溫度。

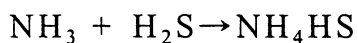
該混合物接著由管(30)導入一個或多個第一階段反應器(31)中，其中氮化精煉法視需要可於氮化裂解後發生。

五、發明說明 (24)

反應器包括一個或多個固定觸媒床，視需要可由驟冷注入(冷卻液體，通常為氫)分離。將經由管(32)離開反應器之排出物，其尤其包含所產生氫 NH_3 及硫化氫 H_2S 分子，與由管(33)導入之清洗水混合。使混合物於熱交換器(28)列中冷卻，視需要繼之為冷卻塔，以便收集於氣-液分離瓶(34)中。

從此燒瓶回收三相：

- 一蒸氣相，其能夠經導管(36)部份沖洗，其中至少部份能夠以再循環壓縮機(27)及導管(25)輸入反應器中，另一部份能夠由導管(44)輸入根據該方法之第二階段中，
- 一煙液相(包含氫化裂解法第一階段之產物)，其經由導管(37)離開，
- 一水性相，其經由導管(38)離開，並包含溶解由反應產生之硫化銨：



將煙液體37導入蒸餾線39。此線由一個或多個蒸餾塔組成，並能夠分別經由導管40a、40b、40c及40d回收該氣體、汽油、煤油及柴油。至於未由反應轉化之產物(殘渣)，係在塔底部(39)回收，並經由導管(41)輸送至第二階段進料瓶(42)中，以便由第二階段進料唧筒(43)吸收。與經由導管(44)帶動通過再循環壓縮機(27)之第二階段再循環氫混合後，將此流體以交換器群組(45)加熱，繼之以爐(46)加熱，最後由管(47)導入第二階段反應器(48)中。必要時，亦能夠導入補充氫。

五、發明說明 (25)

將來自此第二階段反應器且經由管(49)離開之排出物於交換器列(45)中至少部份冷卻，並輸入二階段常見之分離瓶(34)中。

因此得到中間餾出液(煤油、汽油及製氣油)及視需要從來自最終分離單位(中間分離法共用塔(39))由出口管(41)上管(54)(滲出)從回收之較重質餾份，成為可利用之煙產物。

在所述圖中，補充壓縮機(26)、再循環壓縮機(27)及分離瓶(34)為二階段共用。一種特殊熱交換系統項以圖2之實例敘述，但所有其它安排皆適合。

根據所考慮之方法，第二細節能夠改變，如進料之相對注入位置、再循環氣體及氫補充氣體、熱交換器之數目和排列、或反應器、壓縮機或分離瓶數目。該二氫化裂解階段能夠具有一種共用或分離、再循環壓縮機及分離瓶。此等細節對於此處所述之本發明不具有任何影響。

此外，圖2表示一種單一第一階段反應器，因而該反應器為一種氫化裂化反應器，但能夠使用數個反應器，其能夠包括一個或氫化裂解反應器。

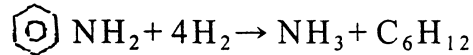
根據本發明添加氫能夠根據各種方法進行。

在圖2所示之方法中，將需要之氫量以含氮化合物形式注入。此化合物係經反應器內溫度及壓力環境之方式選擇，且在氫存在下進行分解作用而成為氫 NH_3 。一種完全分解為 NH_3 及煙之化合物將較佳。在可使用之化合物中，可以例舉苯胺或任何在反應中具有相同官能之其它化合

五、發明說明 (26)

物。

苯胺之分解反應如下：



此化合物係根據圖2經由管(50)導入單元之進料瓶(42)中。注入唧筒(51)及含經由導管(53)供應含氮液體化合物之燒瓶(52)亦頃由說明圖之方式表示。

含氮液體化合物亦能夠在位於反應器(48)上游之單元任何點導入，例如在唧筒(43)及經由導管(44)導入氫之間。

在另一方法中，導入反應區之含氮化合物為氣體形式。為了如此，必需利用含氮之氣體。吾人非常建議此氣體中氮濃度儘可能高，較佳大於5%體積比。

在圖3A、3B及3C中，頃提出各種導入方法，以下未包括圖中對應圖2之其它元件。

根據圖3A、3B及3C，此氣體係經由導管(57)注入於反應區中，通常以壓縮機(56)，氣體經由導管(58)帶動至壓縮機，且能夠提供氣體瓶(55)。注入點能夠位於再循環壓縮機之入口處(圖3A)、位於高壓區中任何點(圖3B)及/或位於進料瓶內(圖3C)。最後的方法較佳，因為能夠將氮壓縮機之成本減至最低。

更一般而言，吾人能夠說導管(57)將氮排出物導入導管(44)中，將來自第二階段氮化裂解反應器中氣-液反應器之氣體再循環。

或者，根據圖3C，導管(57)將氮排出物導入導管(41)中，將殘渣帶入第二階段反應器中。

五、發明說明 (27)

以下實例係說明本發明，然而未限制其範疇。

實例1：製備含Y沸石之第二階段氫化裂解觸媒

於本實例中使用一種脫鋁USY沸石，其整體Si/Al莫耳比等於15.2，Si/Al框架比為29，晶體參數24.29埃，包含0.03%重量比Na，晶體分率為85%，以製備氫化裂解觸媒。含此Y沸石之氫化裂解觸媒載體係如以下方式製造：

將20克上述Y沸石與80克包括超細勃姆石片或或氧化鋁凝膠組成之基質(由康迪化學公司(Condea Chemie GmbH)以SB3之名銷售)混合，此粉末混合物繼之與含66%重量比硝酸之水溶液混合，接著揉捏15分鐘。於此揉捏終點，將得到之膏劑通過具有直徑等於1.4毫米圓錐孔之模具。其後將擠製材料在120°C空氣中乾燥過夜，然後在550°C空氣中煅燒。該擠製材料載體(包含Y沸石)浸漬於七鉬酸銨、硝酸鎳及正磷酸之混合物水溶液，在120°C空氣乾燥過夜，最後於550°C空氣中煅燒。所得到NiMoPY觸媒之氧化物含量重量比如表1所示。

表1：觸媒特徵

觸媒	NiMoPY
MoO ₃ (重量%)	14.1
NiO(重量%)	3.0
P ₂ O ₅ (重量%)	4.5
SiO ₂ (重量%)	14.3
補足至100% Al ₂ O ₃ (重量%)	64.1

五、發明說明 (28)

實例 2：製備第二階段進料

第二階段進料係將以每小時空間速度為 0.55 小時⁻¹，溫度為 395°C，在氫存在下，於預觸媒公司 (Procatalyse) 銷售之 IIR360 觸媒上之真空餾出液氫處理而製造。在 380°C 成為產物之轉化為約 50 重量比。分離階段後，收集 380°C + 餾份，並將作為第二階段之進料。此進料之物化特徵如下：

表 2：第二階段進料特徵

密度 (20/4)	0.853
硫 (ppm 重量比)	2.5
氮 (ppm 重量比)	1.4
模擬蒸餾法	
最初點	322°C
5% 點	364°C
10% 點	383°C
50% 點	448°C
90% 點	525°C
最終點	589°C

實例 3：根據本發明於 NH₃ 存在下測試

將實例 2 製備之進料注入包括固定床反應器之第二階段氫化裂解測試單元中，使進料向上循環 (<<向上流動>>)，導入 50 毫升實例 1 所製備之觸媒。注入進料前，將觸媒以製氣油 + 二硫化二甲基 (DMDS) + 苯胺混合物硫化至 350°C。一旦進行硫化法，便能夠處理表 2 所述之進料。測試單元

五、發明說明 (29)

之操作環境如下：

表3：操作環境

總壓力	14 Mpa
觸媒	50毫升
溫度	320-420°C
氮流速	50公升/小時
進料流速	50毫升/小時

於表2所述之進料添加量相當於500 ppm重量比氮含量之苯胺量，及量相當於2000 ppm重量比硫含量之DMDS。在觸媒存在下及在表3所述觸媒操作環境下注入反應器之苯胺將會分解，造成形成氮 NH_3 及成爲 H_2S 之DMDS。

在這些環境中得到之觸媒性能係述於本實例之表4。觸媒性能表示爲到達原油轉化率爲70%所需之溫度，及對於此轉化關於150-380°C中間餾出液之原油選擇性，此等觸媒性能僅於觀察安定期時間後於觸媒上測量，通常至少48小時。

取得之原油轉化CC等於：

$$\text{CC} = \% \text{ 排出物在 } 380^\circ\text{C} \text{ 之 } \% \text{ 重量比}$$

所取得中間餾出液之原油選擇性CS等於：

$$\text{CS} = [\text{排出物餾份}(150^\circ\text{C} - 380^\circ\text{C}) \text{ 重量}] / [\text{排出物之 } 380^\circ\text{C} \text{ 餾份重量}] * 100, \text{ 以重量}\% \text{ 表示。}$$

實例4：對照測試

本測試係於同實例3之環境中進行，除了苯胺添加量相當於100 ppm重量比氮之外。

公告本

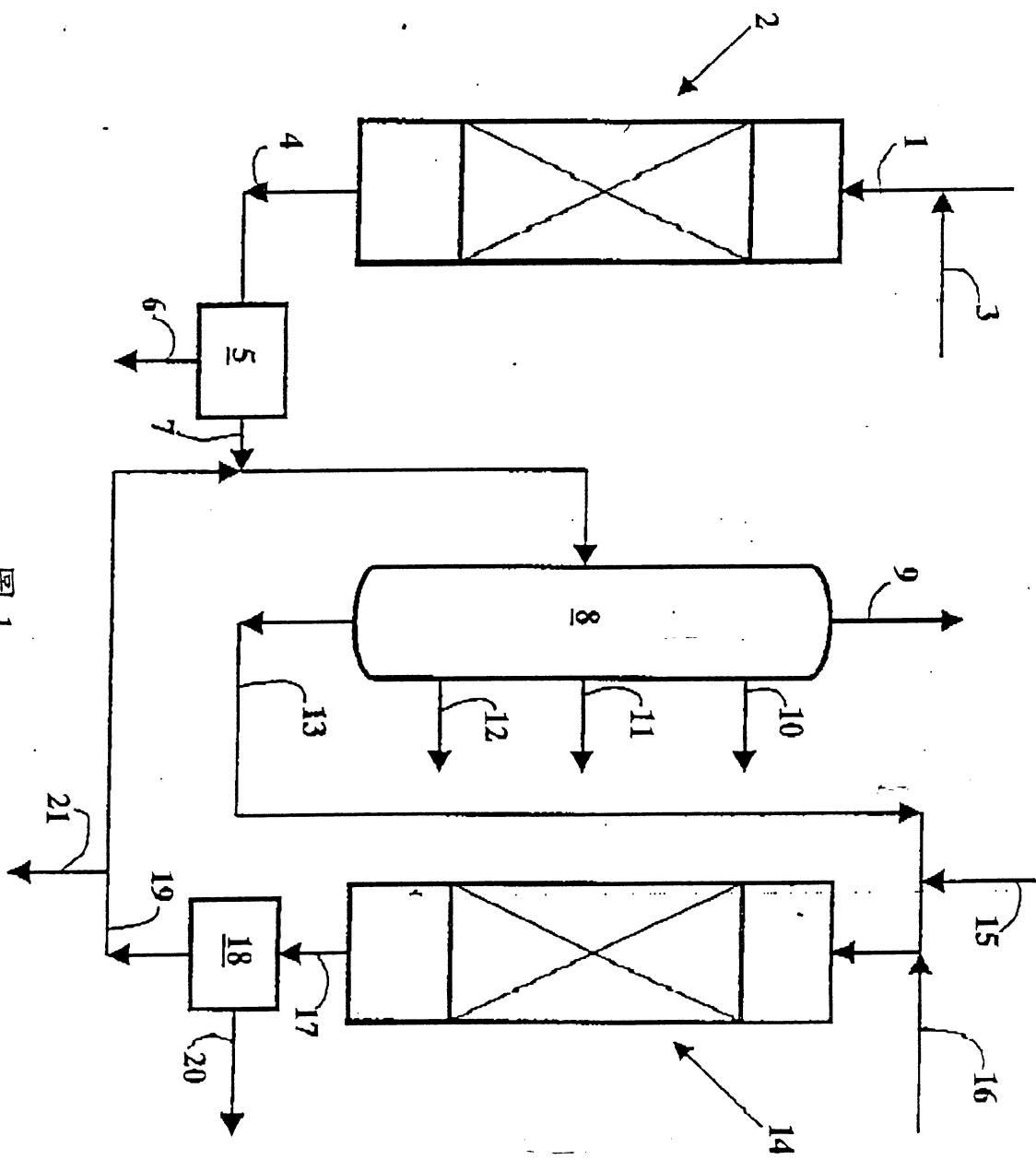


圖 1

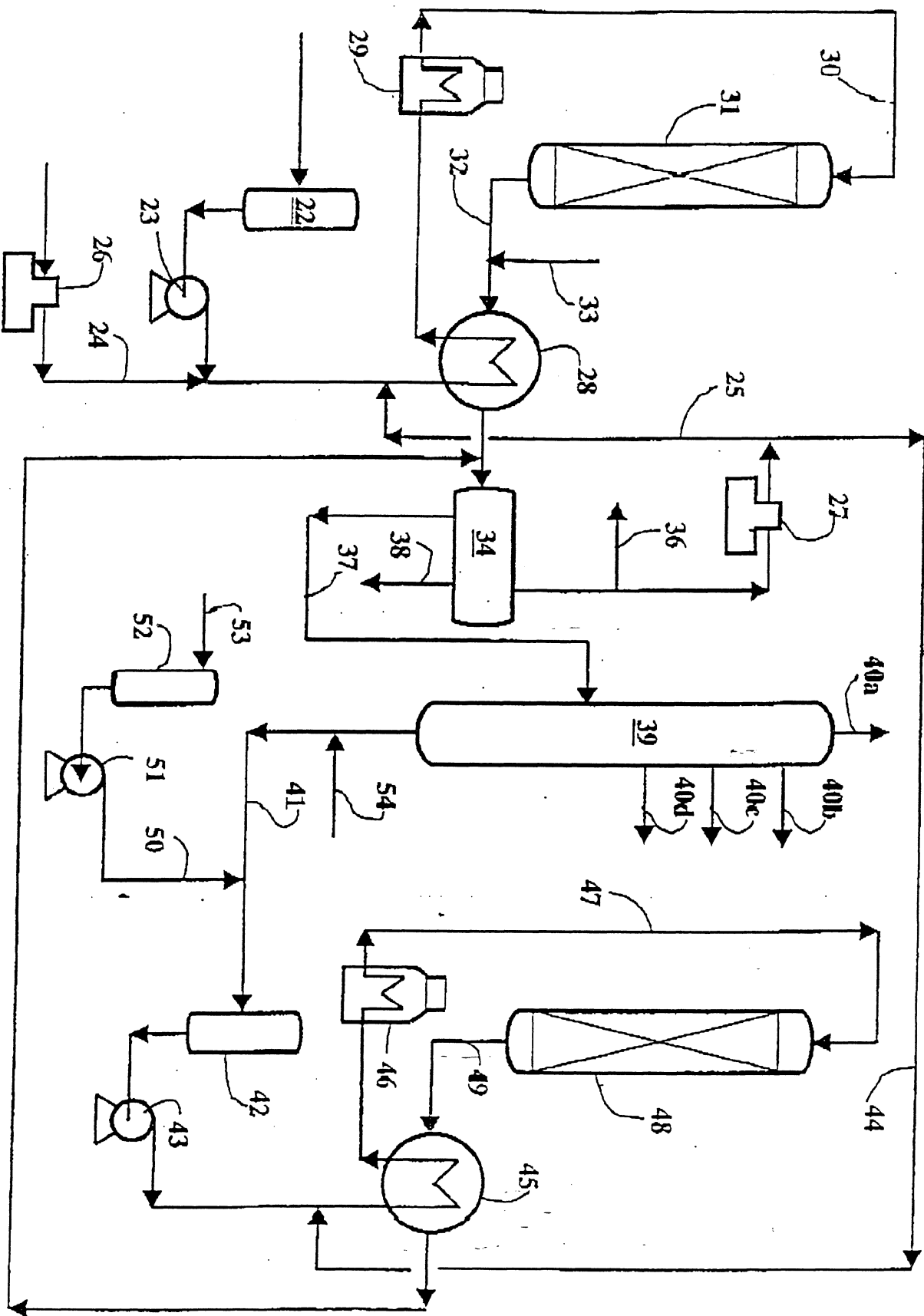


圖 2

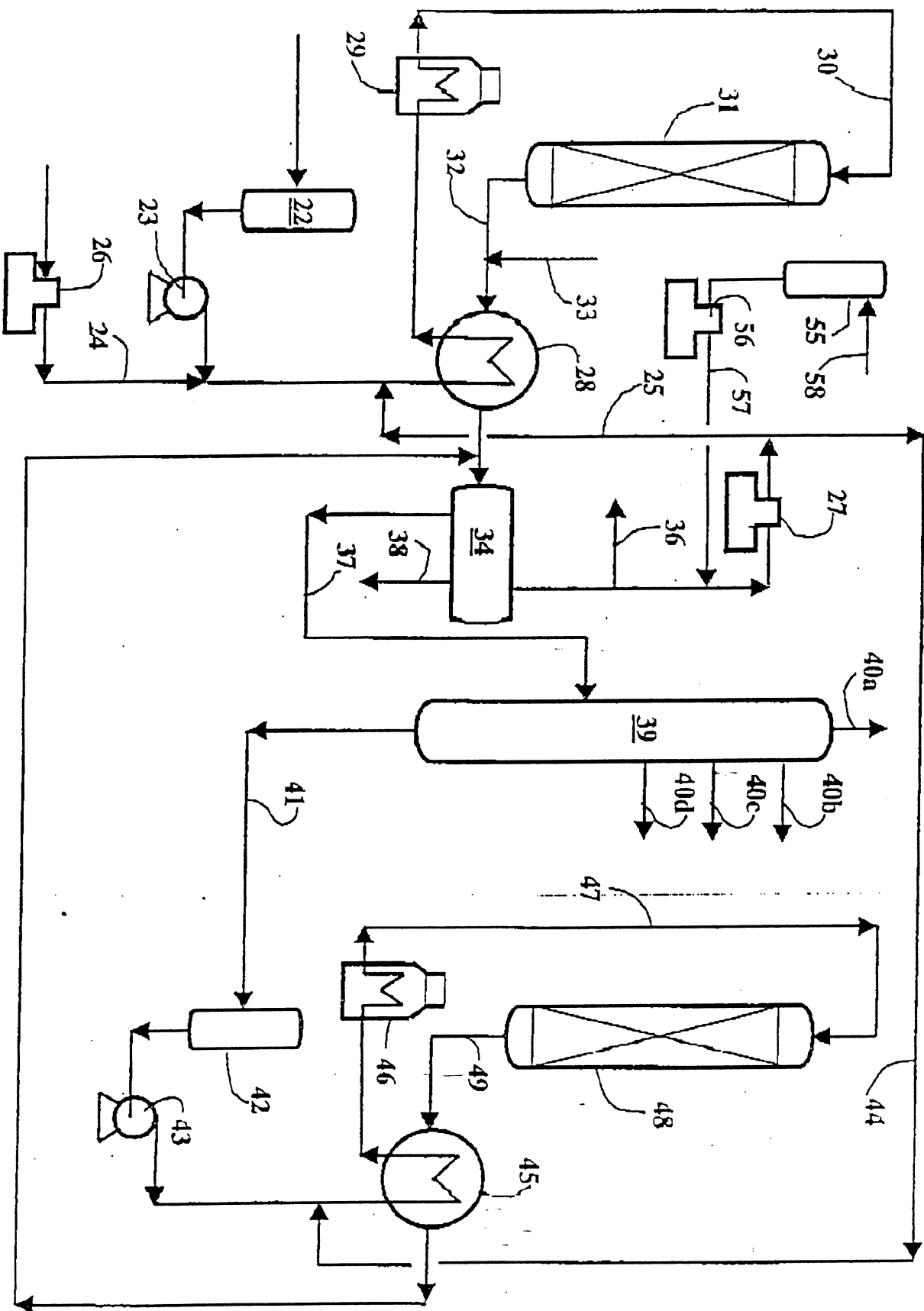


圖 3 A

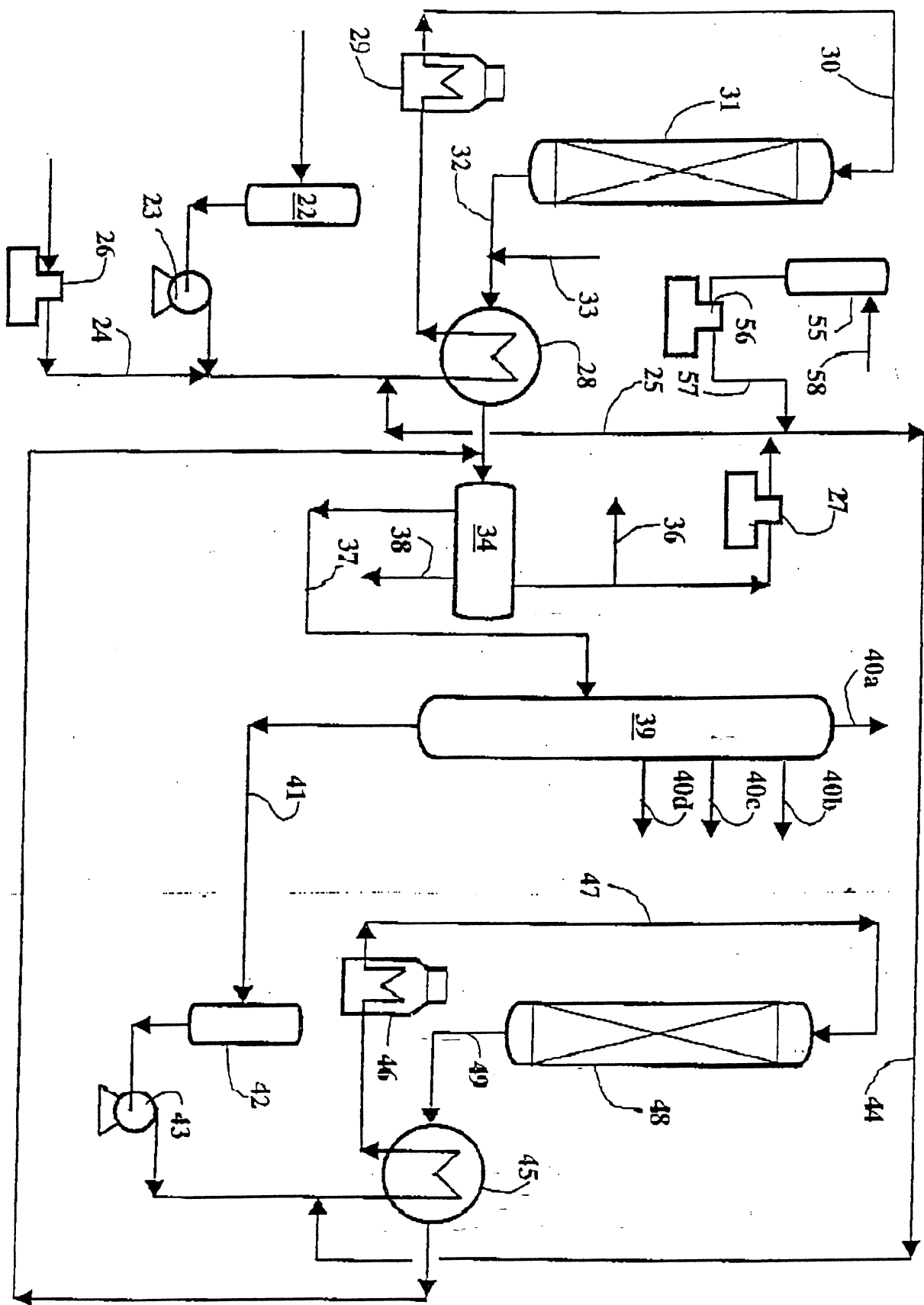


圖 3 B

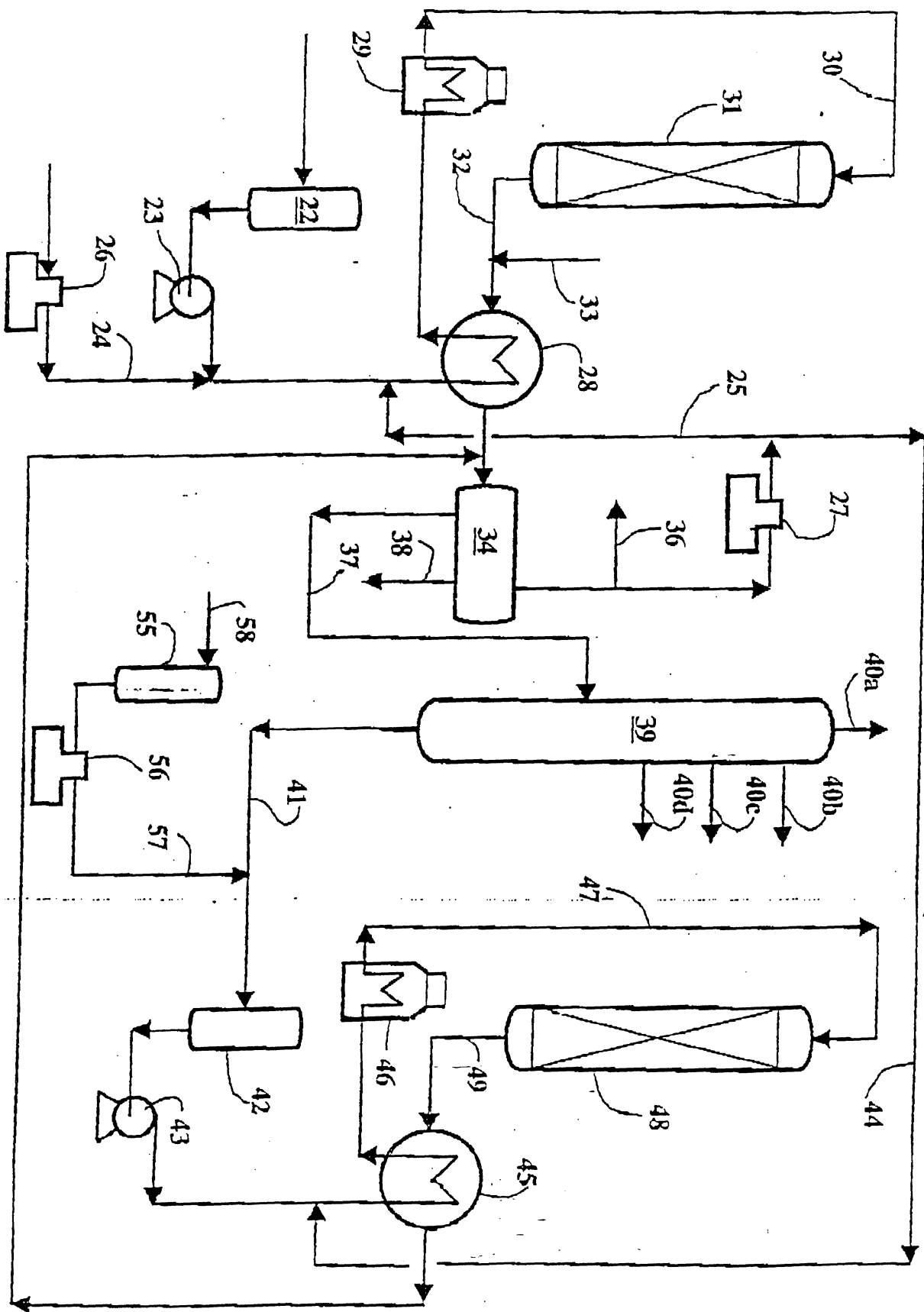


圖 3 C

公告本

93年3月3日 修正

申請日期	90.1.31
案 號	090118653
類 別	C10G 65/12

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

中文說明書替換頁(93年3月)

發 明 專 利 說 明 書		589368
發 新 型		
一、發明 名稱	中 文	煙進料之二階段氫化裂解方法
	英 文	"2-STAGE HYDROCRACKING PROCESS OF HYDROCARBON CHARGES"
二、發明 創作人	姓 名	1. 艾利克 比納奇 2. 珍-瑪利亞 迪維斯 ERIC BENAZZI JEAN-MARIE DEVES 3. 皮爾 馬里昂 4. 克里斯多夫 古瑞特 PIERRE MARION CHRISTOPHE GUERET 5. 艾蘭 畢隆 6. 派翠克 包吉斯 ALAIN BILLON PATRICK BOURGES
	國 籍	1-6.均法國
住、居所	住、居所	1. 法國查圖市華沙布隆路44號 2. 法國弗諾利特市艾利弗格路30號 3. 法國安東尼市路易巴宋路15號 4. 法國聖羅曼市格倫普蘭路43號 5. 法國里維西尼市安格列特大道24號 6. 法國洛埃馬美生市查堤路27號
	代 表 人 姓 名	
三、申請人	姓 名 (名稱)	法國石油協會 INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE
	國 籍	法國
住、居所 (事務所)	住、居所 (事務所)	法國洛埃馬美生市保士普勞大道1&4號
	代 表 人 姓 名	艾佛瑞 艾瑪拉 ALFRED ELMALEH

裝 訂 線

五、發明說明 (30)

表 4：結果

進料之氮含量 (ppm重量比)	到達70% CC之反應 溫度	150/380中間餾出液 於70% CC之CS
100	356	61
500	378	66

表4表示使用包括Y沸石之觸媒，在根據本發明之二階段氫化裂解法環境中，造成異轉化為70%重量比，具關於中間餾出液(150-380°C餾份)之選擇性，相較於非根據本發之方法(100 ppm重量比氮)所記錄者，選擇性清楚地已經改良，同時依然能夠使用完全適合工業循環持續時間之反應溫度。

該實例因此表示於第二階段反應器添加合理氮量將使Y沸石裂解活性靜止，因此能夠提高關於中間餾出液之選擇性。達到之選擇性與使用氧化矽-氧化鋁相同，但具較大活性。

根據本發明之方法因此提供煉油者在得到石腦油最大生產(在第二階段中具低氮含量及在第一階段中具低轉化)，及製氣油最大生產(在第二階段中具高氮含量及在第一階段中具高轉化)之間的合理彈性。以第二階段使用之氧化矽-氧化鋁並未達到此彈性。

圖式符號簡單說明

- 1 表示一導管；
- 2 表示一第一階段氫化精煉反應器；
- 3 表示一導管；

五、發明說明 (31)

- 4 表示一導管；
- 5 表示一氣-液分離器；
- 6 表示一導管；
- 7 表示一導管；
- 8 表示一塔；
- 9 表示一用於輕質烴 (C₁-C₄) 之導管；
- 10 表示一用於汽油之導管；
- 11 表示一用於煤油之導管；
- 12 表示一用於製汽油之導管；
- 13 表示一導管；
- 14 表示一第二階段反應器；
- 15 表示一導管；
- 16 表示一導管；
- 17 表示一導管；
- 18 表示一氣-液分離器；
- 19 表示一導管；
- 20 表示一導管；
- 21 表示一導管；
- 22 表示一第一階段進料瓶；
- 23 表示一第一階段進料唧筒；
- 24 表示一導管；
- 25 表示一導管；
- 26 表示一補充壓縮機；
- 27 表示一循環壓縮機；
- 28 表示一第一階段熱交換器；
- 29 表示一第一階段爐；
- 30 表示一導管；

93年3月3日 修正

五、發明說明 (32)

- 31 表示一第一階段反應器；
- 32 表示一導管；
- 33 表示一導管；
- 34 表示一氣-液分離瓶；
- 36 表示一導管；
- 37 表示一導管；
- 38 表示一導管；
- 39 表示一蒸餾線；
- 40a 及 40b 表示導管；
- 40c 及 40d 表示導管；
- 41 表示一導管；
- 42 表示一第二階段進料瓶；
- 43 表示一第二階段進料唧筒；
- 44 表示一導管；
- 45 表示一交換器；
- 46 表示一爐；
- 47 表示一導管；
- 48 表示一第二階段反應器；
- 49 表示一導管；
- 50 表示一導管；
- 51 表示一注入唧筒；
- 52 表示一燒瓶；
- 53 表示一導管；
- 55 表示一氣體瓶；
- 56 表示一壓縮機；
- 57 表示一導管；及
- 58 58 表示一導管。

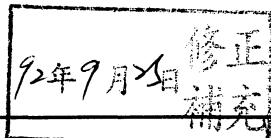
四、中文發明摘要(發明之名稱: 烴進料之二階段氫化裂解方法)

本發明係關於一種具中間分離法之烴進料改良二階段氫化裂解法，其中氫化裂解法第二階段係在大於110 ppm重量比之添加氮含量存在下進行。

英文發明摘要(發明之名稱: "2-STAGE HYDROCRACKING PROCESS OF HYDROCARBON CHARGES")

The present invention relates to an improved hydrocracking process, of hydrocarbon charges, in two-stages with intermediate separation, in which the second-stage of hydrocracking is carried out in the presence of an added nitrogen content which is greater than 110 ppm by weight.

Figure 1 to be published.



六、申請專利範圍

1. 一種用以生產中間餾出物之烴進料二階段氫化裂解之方法，該方法包括含氫化精煉法之第一階段、轉化產物之中間物分離，及將至少部份殘渣氫化裂解之第二階段，該第二階段係在量相當於高於110 ppm重量比氮之氮存在下，且在含至少一種基質、至少一種Y沸石及至少一種氫化-脫氮元素之觸媒存在下操作。
2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中第二階段係在硫化氫存在下操作。
3. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中氮量大於150 ppm。
4. 根據申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，其中氮量大於200 ppm。
5. 根據申請專利範圍第4項之方法，其中Y沸石為一種氫型沸石，其具有 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比例為6-70、鈉含量低於0.15%重量比、結晶參數為2.424毫微米至2.458毫微米、鈉離子吸收力大於0.85、比表面積大於400平方公尺/克、水蒸氣吸收力大於6%、且以氮物理吸收法測定之孔分佈為沸石全部孔體積中5至45%包含於直徑為 20×10^{-10} 公尺至 80×10^{-10} 公尺之孔中，且全部沸石孔體積中5至45%包含於直徑大於 80×10^{-10} 公尺且通常低於 1000×10^{-10} 公尺之孔中，其餘孔體積係包含於直徑低於 20×10^{-10} 公尺之孔中。
6. 根據申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，其中該觸媒包含一基質、至少一種脫鋁Y沸石，該沸石具有結晶參數為2.424毫微米至2.455毫微米、整體 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

六、申請專利範圍

莫耳比例大於8、鹼土金屬或鹼金屬陽離子及/或稀土族陽離子含量(如 $(n \times M^{n+})$)/Al原子比低於0.8、以B.E.T.法測定之比表面積大於400平方公尺/克、對於 P/P_0 為0.2，在25°C之水吸收力大於6%重量比，該觸媒亦包括至少一種氫化-脫氫金屬，及沉積於觸媒上之矽。

7. 根據申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，其中氫化裂解或氫化精煉觸媒包括至少一種基質、至少一種選自由VIII族及VIB族元素所形成群組之元素、及一種部份非晶形Y沸石，其存在：
 - i/尖峰強度低於0.4；
 - ii/晶體分率(以相對於鈉形式(Na)參考Y沸石表示)低於約60%。
8. 根據申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，其中該觸媒包含至少一種經磷摻雜之基質、至少一種非常酸之非整體脫鋁Y沸石，該沸石之結晶參數為2.438毫微米、整體 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比例低於8、框架莫耳比低於21且大於整體 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比。
9. 根據申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，其中該觸媒亦包含至少一促進劑元素，其沉積於觸媒表面上並選自由磷、硼及矽所形成之群組。
10. 根據申請專利範圍第9項之方法，其中該觸媒包含硼及/或矽、及視需要之磷作為促進劑元素。
11. 根據申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，其中第一階段氫化精煉觸媒包括至少一種基質、至少一種選

六、申請專利範圍

自由 VIIB 族及 VIII 族非貴重元素所形成群之氫化-脫氫元素、及至少一種沉積於觸媒上且選自由磷、硼及矽所形成群組之促進劑。

12. 根據申請專利範圍第 11 項之方法，其中該觸媒包含硼及/或矽，及視需要之磷作為促進劑。
13. 根據申請專利範圍第 12 項之方法，其中該觸媒亦包含至少一選自由 VIIA、VIIB 及 VB 族元素所形成群組之元素。
14. 根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中第一階段係以沸點低於 340°C 之產物轉化率為 40 至 60% 進行。
15. 根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中含沸點大於 340°C 之煙產物的未轉化液體殘渣係以蒸餾法分離。
16. 根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中方法第一階段亦包括一種氫化裂解階段，其在與第二階段氫化裂解觸媒相同或相異之氫化裂解觸媒上進行。
17. 根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中在觸媒與進料接觸前，將觸媒進行硫化處理，且其中第一階段係在 330-450°C、5-25 MPa、空間速度為 0.1-6 小時⁻¹且 H₂/進料體積比為 100-2000 公升/公升進行，且第二階段係在溫度大於 200°C、壓力大於 0.1 MPa、空間速度為 0.1-20 小時⁻¹且 H₂/進料體積比為 80-5000 公升/公升進行。

六、申請專利範圍

18. 根據申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，其中第二階段係在硫化氫存在下操作。
19. 一種用以進行二階段氫化裂解方法之裝置，其包括：
- 至少一第一階段氫化精煉反應器(2)，其包括至少一觸媒床以進行該進料之氫化精煉，
 - 至少一導管(1)，以將進料導入第一階段之第一反應器中，其為一種氫化精煉反應器，至少一導管(3)以將氫帶入該反應器，及至少一導管(4)作為來自第一階段中最後反應器之排出物出口，
 - 至少一氣-液分離器(5)，以分離離開第一階段之排出物，至少一氣體經由導管(6)離開，
 - 至少一塔(8)，以分離在第一階段期間轉化之產物，因此得到一種殘渣，
 - 至少一第二階段氫化裂解反應器(14)，其包括至少一觸媒床以進行至少部份該殘渣之氫化裂解，
 - 至少一導管(16)以便將氫導入至少該第一第二階段氫化裂解反應器中，至少一導管(17)作為來自第二階段反應器之第二階段排出物出口，
 - 至少一分離裝置(18)以便自離開最後第二階段反應器之排出物分離氣體，及至少一塔以分離至少部份該排出物、轉化產物及殘渣，
 - 至少一導管(13)以將至少部份殘渣再循環於第二階段氫化裂解反應器(14)中；
- 該裝置亦包括，

六、申請專利範圍

- 至少一導管(16)，以便將氮導入至少第二階段之第一反應器中。
- 20. 根據申請專利範圍第19項之裝置，其中導管(57)用以將氮排出物導入導管(44)，將來自第二階段氮化裂解反應器中氣-液分離器之氣體再循環。
- 21. 根據申請專利範圍第19項之裝置，其中導管(57)用以將氮排出物導入導管(41)，將殘渣供給第二階段反應器。