



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I507517 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 11 月 11 日

(21)申請案號：099140205

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 11 月 22 日

(51)Int. Cl. : *C10G45/06 (2006.01)* *C10G45/48 (2006.01)*
C10G65/08 (2006.01)

(30)優先權：2009/11/20 世界智慧財產權組織 PCT/IB2009/056017

(71)申請人：全方位行銷服務公司 (法國) TOTAL MARKETING SERVICES (FR)
 法國

(72)發明人：奧布里 克莉絲汀 AUBRY, CHRISTINE (FR)；諾克曼 約雷 NOKERMAN,
 JOELLE (BE)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

EP	1447437A1	EP	1619232A1
JP	2002-3863A	US	2006/0161031A1

審查人員：林春佳

申請專利範圍項數：56 項 圖式數：1 共 33 頁

(54)名稱

製造具有低含量芳香族之烴流體的方法

PROCESS FOR THE PRODUCTION OF HYDROCARBON FLUIDS HAVING A LOW AROMATIC
 CONTENT

(57)摘要

本發明提供一種製造具有非常低硫含量、非常低芳香族含量的烴流體之方法，而該烴流體具有 100 至 400°C 的沸點範圍及不高於 80°C 的沸點範圍，其中該方法包含至少二個連續的下列步驟：- 使中間餾出液進行深度加氫脫硫反應至低於 10 ppm 硫，及- 使前一步驟之經脫硫的中間餾出液在 80 至 180°C 的溫度和 60 至 160 巴的壓力下進行催化氫化反應。

The invention provides a process to prepare very low sulphur, very low aromatic hydrocarbon fluids having a boiling range in the range of from 100 to 400°C and a boiling range of not more than 80°C, comprising at least the two successive steps of - deep hydrodesulphurating of middle distillate down to less than 10 ppm sulphur, and - catalytic hydrogenating the desulphurized middle distillates of preceding step at a temperature from 80 to 180°C and at a pressure from 60 to 160 bars.

- 1 . . . 管線
2 . . . 管線
3 . . . 管線
5 . . . 管線
6 . . . 熱交換器
7 . . . 管線
11 . . . 反應器
12 . . . 反應器
13 . . . 反應器
21 . . . 第一閃蒸分離器(高壓分離器)
22 . . . 第二閃蒸分離器(中壓分離器)
23 . . . 第三閃蒸分離器(低壓分離器)
31 . . . 分餾塔
32a . . . 物流
32b . . . 物流
32c . . . 物流
32d . . . 物流
B1 . . . 反應器
B2 . . . 反應器
B3 . . . 閃蒸分離器
B4 . . . 汽提器單元

公告本

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：099140205

C 109 45/06 (2006.01)

※申請日：099 年 11 月 22 日

※IPC 分類：

45/48 (2006.01)

65/08 (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

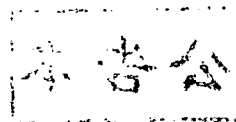
製造具有低含量芳香族之烴流體的方法

Process for the production of hydrocarbon fluids having a low aromatic content

二、中文發明摘要：

本發明提供一種製造具有非常低硫含量、非常低芳香族含量的烴流體之方法，而該烴流體具有 100 至 400℃ 的沸點範圍及不高於 80℃ 的沸點範圍，其中該方法包含至少二個連續的下列步驟：

- 使中間餾出液進行深度加氫脫硫反應至低於 10 ppm 硫，及
- 使前一步驟之經脫硫的中間餾出液在 80 至 180℃ 的溫度和 60 至 160 巴的壓力下進行催化氫化反應。



三、英文發明摘要：

The invention provides a process to prepare very low sulphur, very low aromatic hydrocarbon fluids having a boiling range in the range of from 100 to 400°C and a boiling range of not more than 80°C, comprising at least the two successive steps of

- deep hydrodesulphurating of middle distillate down to less than 10 ppm sulphur, and
- catalytic hydrogenating the desulphurized middle distillates of preceding step at a temperature from 80 to 180°C and at a pressure from 60 to 160 bars.

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：

1：管線

2：管線

3：管線

5：管線

6：熱交換器

7：管線

11：反應器

12：反應器

13：反應器

21：第一閃蒸分離器(高壓分離器)

22：第二閃蒸分離器(中壓分離器)

23：第三閃蒸分離器(低壓分離器)

31：分餾塔

32a：物流

32b：物流

32c：物流

32d：物流

B1：反應器

B2：反應器

B3：閃蒸分離器

B4：汽提器單元

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

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關具有窄沸點範圍且具有非常低芳香族含量和非常低硫含量之特殊流體的製造及其用途。本發明係有關進料品質的選擇及製程條件。

【先前技術】

烴流體已發現具有廣泛的用途：於例如黏著劑、清潔液、炸藥中用作為溶劑，用作為裝飾性塗料和印刷油墨之溶劑，於例如金屬工作或脫模和工業潤滑劑的應用中用作為輕質油，和用於鑽井液。烴流體亦可於黏著劑和密封劑系統(例如聚矽氧密封劑)中用作為增效劑油，及於塑化的聚氯乙烯調合物中用作為黏度降低劑，於作為例如水處理、採礦或造紙的凝聚劑之聚合物調合物中用作為載劑，亦可用作為印刷糊料之增稠劑。烴流體亦可於各種其他應用(例如化學反應)中用作為溶劑。

烴流體的化學性質和組成依據該流體將應用的用途而有相當大的變化。烴流體的重要性質是蒸餾範圍(通常是以 ASTM D-86 或重質材料所用之 ASTM D-1160 真空蒸餾技術檢測)、閃點、密度、苯胺點(以 ASTM D-611 檢測)、芳香族含量、硫含量、黏度、色度和折射率。流體可分類為鏈烷烴類流體、異鏈烷烴類流體、脫芳香流體、環烷烴類流體、未脫芳香流體及芳香族流體。

這些流體傾向具有窄沸點範圍，以根據 ASTM D-86

之初沸點 (IBP) 和終沸點 (FBP) 之間的狹窄範圍表示。初沸點和終沸點將依據該流體將應用的用途而選擇。然而，使用窄餾份提供精確閃點的利益，而精確閃點基於安定的理由是非常重要的。窄餾份亦提供重要的流體性質，例如較佳之明確的苯胺點或溶解力，接著是黏度、和對於乾燥是很重要的系統之明確的蒸發條件、及最後較佳之明確的表面張力。

WO-A-03/074634 和 WO-A-03/074635 均係有關包含至少 40% 環烷烴和窄沸點範圍的流體之製造。於此二文獻中，起始進料是粗真空製氣油 (VGO)，其接著進行加氫裂解反應。並揭示典型的 VGO 具有下列性質：

比重：0.86-0.94；

ASTM D-1160 蒸餾法：IBP 240-370℃，FBP 380-610℃；

芳香族化合物 wt%：1 環是自 13 至 27%，2 環是自 10 至 20%，3 環是自 7 至 11%，4 環是自 6 至 12%，總共 40 至 65%；

環烷烴 wt%：1 環是自 2 至 4%，2 環是自 4 至 7%，3 環是自 4 至 6%，4 環是自 4 至 7%，總共 16 至 27%；

鏈烷烴 wt%：自 7 至 16%；

異鏈烷烴 wt%：自 8 至 20%；

硫 wt%：自 1.75 至 3 wt% (根據 ASTM D-2622 使用 X-射線螢光法檢測)；

此 VGO 接著進行加氫裂解反應而形成原料。

此原料具有低硫含量，通常是 1 至 15 重量 ppm。這些原料亦具有低芳香族含量，通常是 3 至 30 wt% (據稱低於傳統流體製造之 15 至 40 wt% 的典型範圍)。

已經顯示較低的硫含量可以避免或減少深度加氫脫硫反應之需求，且亦可在使用氫化反應以製造脫芳香等級時，導致氫化觸媒的失活較少。較低的芳香族含量亦減少在製造脫芳香等級時之對氫化反應的嚴苛要求，如此得以打破現存氫化單元的瓶頸，或允許新的單元有較小的反應器體積。

此外亦已經顯示所得的產物具有高環烷烴含量，通常是至少 40%，較佳是至少 60%。

加氫裂解的 VGO 之氫化反應據稱是在溫度 200°C、壓力 27 巴、液體時空速度 1 hr^{-1} 、和處理速度 $200 \text{ Nm}^3/\text{噸進料}$ 之條件下操作。

雖然上述二文獻顯示最終產物具有非常低芳香族含量，但事實是高沸點產物仍然具有相當高芳香族含量。沸點範圍在 237°C 至 287°C 的產物據稱含有 42 ppm 芳香族化合物。具有更高沸點範圍 (308°C - 342°C，305°C - 364°C 和 312°C - 366°C) 的三個其他產物之芳香族含量為約 2000 ppm。

EP1447437 揭示一種將芳香族含量為至少 70% 的烴類之第一物流進行加氫脫硫反應以得到硫含量低於 50 ppm 的第一物流之方法，以及氫化步驟。於此方法中，第一物流據稱具有 145-260°C 的蒸餾間隔，實施例提供的蒸餾間

隔為 142-234℃。該文獻亦指出該經氫化的物流可被分餾成，例如，100-205℃的輕質餾份，170-270℃的中間餾份，及 200-400℃的重質餾份。然而，於其唯一的實施例中，並未進行分餾。此 EP1447437 建議對來自 FCC 單元的流出物之輕質循環油餾份(Light cycle oil fraction)進行脫硫和氫化反應。然而，結果顯示即使環烷烴含量高(86.5 wt%) (暗示具有好的溶解力)，芳香族含量仍然維持在 100 ppm。

因此，由常壓餾出液餾份在脫硫後製造流體以供得到具有非常低芳香族含量(通常低於 100 ppm)的烴流體之方法仍未揭示於先前技藝中。

因此，本發明的目標是提供一種由脫硫的常壓餾出液製造具有非常低芳香族含量(通常是低於 100 ppm)的脂族鏈烷烴類和環烷烴類流體之方法。由於相對於先前技藝的流體，這些流體具有較低的環烷烴含量和較高的異鏈烷烴含量，故這些流體在相同的蒸餾餾份範圍具有較低密度和較低黏度。

【發明內容】

發明總論

本發明提供一種製造具有非常低硫含量、非常低芳香族含量的烴流體之方法，其中該烴流體具有 100 至 400℃的沸點範圍及不高於 80℃的沸點範圍，其中該方法包含至少二個連續的下列步驟：

- 使中間餾出液進行深度加氫脫硫反應至低於 10 ppm 硫，及
- 使前一步驟之經脫硫的中間餾出液在 80 至 180 °C 的溫度和 60 至 160 巴的壓力下進行催化氫化反應。

根據一體系，中間餾出液係來自常壓蒸餾單元和 / 或催化裂解的流出物，此餾出液之沸點是 180 °C 至 400 °C，特別是 200 至 380 °C。

根據一體系，中間餾出液含有高於 20% 芳香族化合物，較佳高於 30% 芳香族化合物。根據另一體系，中間餾出液含有低於 100% 芳香族化合物，較佳低於 70% 芳香族化合物。

根據一體系，經氫化的加氫脫硫中間餾出液 (最終產物) 含有低於 5 ppm 硫，較佳是低於 3 ppm 硫，最佳是 0.5 ppm 硫。

根據一體系，經氫化的脫硫流體含有低於 100 ppm 芳香族化合物，較佳低於 50 ppm 芳香族化合物，及更佳低於 30 ppm 芳香族化合物。

根據一體系，餾出液的深度加氫脫硫反應係在反應溫度高於 300 °C，較佳是自 330 至 370 °C，壓力高於 80 巴，較佳是自 80 至 90 巴，在加氫脫硫觸媒的存在下，以及 LHSV 為 0.5 至 3 h⁻¹ 的條件下進行。

根據一體系，加氫脫硫觸媒包括具有至少一對第 VIII 族金屬之氧化鋁載體，較佳的金屬對是例如鎳 / 鉬或鈷 / 鉬

較佳的氫化觸媒含有鎳；更佳的是，該觸媒是鎳經承載的觸媒。

根據一體系，脫硫餾出液的氫化反應係於三個步驟進行，包含氫化步驟，接著是蒸發殘餘的氣體產物的分離步驟，及分餾步驟。

根據一體系，氫化步驟包含在 0.2 至 5 hr^{-1} 的液體時空速度 (LHSV) 之三個氫化階段。處理速度可為 100 至 $300 \text{ Nm}^3/\text{噸進料}$ 。氫化觸媒可包括經氧化鋁載體承載的鎳，該觸媒之比表面積為 100 至 $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 觸媒，較佳是 150 至 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 觸媒。該三個氫化階段中之觸媒的用量可按計劃為 $0.05-0.5/0.10-0.70/0.25-0.85$ ，例如 $0.07-0.25/0.15-0.35/0.4-0.78$ ，及最佳是 $0.10-0.20/0.20-0.32/0.48-0.70$ 。第一反應器可為一硫阱反應器。

或者，本發明方法可包括二個氫化步驟，其中該二個氫化階段中之觸媒的用量可按計劃為 $0.05-0.5/0.5-0.95$ ，較佳是 $0.07-0.4/0.6-0.93$ ，及最佳是 $0.10-0.20/0.80-0.90$ 。

根據一體系，本發明方法另外包括分離階段，如此以回收未反應的氫氣，及回收經氫化的脫硫中間餾出液之物流，且較佳是再循環至本發明方法製程的入口。未反應的氫氣可至少部份被再循環至本發明方法製程的入口或至氫化階段。經氫化的脫硫中間餾出液之物流可部份，至少部份，被再循環至本發明方法製程的入口或至氫化階段。

根據一體系，分離階段可包括至少二個，較佳三個，根據下降的壓力而區分的閃蒸分離器。

根據一體系，最後一個閃蒸分離器中的壓力可為約大氣壓。

根據一體系，本發明方法另外包括在氫化反應之前將低硫進料預分餾成具有小於 90°C ，較佳是小於 80°C ，的沸點範圍之餾份的步驟。

根據一體系，本發明方法另外包括將氫化產物分餾成具有所界定的沸點範圍之流體的步驟。

根據一體系，分餾步驟可在 10 至 50 毫巴的絕對真空壓力之情況下進行。

本發明亦提供由本發明方法所得的流體之用途，其係用作為鑽井液、作為工業溶劑、用於塗覆液、用於炸藥、用於混凝土脫模調合物、用於黏著劑、用於印刷油墨、用於金屬工作液、作為切削液、作為軋油、作為 EDM 流體、作為工業潤滑劑中的防鏽劑、作為增效劑油、用於含聚矽氧的密封劑或聚合物調合物、作為塑化的聚氯乙烯調合物中之黏度降低劑、用於樹脂、作為農作物保護液、用於藥學產物、用於水處理、造紙或印刷糊料的聚合物、和作為清潔溶劑。

【實施方式】

發明體系之詳細說明

本發明提供深度加氫脫硫法及繼之低硫（幾乎是無硫）

進料的氫化條件之特殊的組合。

典型的進料將對應於通常含有高達 30 wt% 芳香族化合物之經脫硫的常壓餾出液。高達 100% 之較高的芳香族含量亦可被加工處理。亦可以使用本發明方法加工處理其他進料，例如 FCC 單元的流出物，例如脫硫的輕質循環油 (LCO)，但較佳是與脫硫後的一些常壓餾出液之混合物。

一種已知的進料是藉由深度加氫脫硫作用而降低硫含量至低於 10 ppm 之脫硫的常壓餾出液，而該深度加氫脫硫作用在發明中係使用在高於 70 巴的高壓和高於 300°C 的高溫 (較佳是 320 至 370°C) 操作之深度加氫脫硫單元，在脫硫觸媒的存在下於固定床反應器中進行。加氫脫硫觸媒包括具有至少一對第 VIII 族金屬之氧化鋁載體，較佳的金屬對是例如鎳/鉬或鈷/鉬，較佳是鎳/鉬。此種脫硫方法和單元的描述可參見 "Procédés de transformation" from P leprince chapter 16 from Technip editions ISBN 2-7108-0730-0 (volume 3)。

脫硫後之氫化進料通常含有低於 3 ppm 硫，但較高的含量亦可被加工處理，例如高達 8 ppm。較低的值是較佳的。對較低的值並沒有限制；一般而言，硫含量是至少 1 ppm。因此，典型的低硫進料將含有 0.5 至 1.5 ppm 硫。

在進入氫化單元之前，可先進行預分餾。較窄的沸點範圍進入單元將使得在出口有較窄的沸點範圍。預分餾的餾份之典型的沸點範圍是 150°C 至 220°C，220 至 310°C。

進料接著被氫化。

氫化單元所用的氫氣通常是高純度氫氣，例如純度高於 99%，然而亦可使用其他等級的氫氣。

氫化反應於一或多個反應器內進行。反應器可包括一或多個催化床。催化床通常是固定床。

氫化反應使用觸媒來進行。典型的氫化觸媒包含但不限於：承載在矽石和/或氧化鋁載體或沸石上之鎳、鉑、鈀、銻、銻、鎢、鎢酸鎳、鎳鉬、鉬、鉬酸鈷、鉬酸鎳。較佳的觸媒是以鎳為主且承載在氧化鋁載體上，具有比表面積 100 至 250 m²/g 觸媒，較佳是 150 至 200 m²/g 觸媒。

氫化條件通常如下：

壓力：60 至 160 巴，較佳是 100 至 150 巴，最佳是 105 至 130 巴；

溫度：80 至 180℃，較佳是 120 至 170℃，最佳是 130 至 160℃；

液體時空速度(LHSV)：0.2 至 5 hr⁻¹，較佳是 0.5 至 3 hr⁻¹，最佳是 0.8 至 1.5 hr⁻¹；

氫處理速度：100 至 300 Nm³/噸進料，較佳是 150 至 250 Nm³/噸進料，最佳是 160 至 200 Nm³/噸進料。

不同於先前技術，使用高壓、低溫的氫化條件和有效的含 Ni 氫化觸媒，加上高處理速度，提供數種優點，特別是不發生裂解。實質上不發生加氫脫硫反應：少量之殘餘的硫化合物被捕捉在觸媒內或觸媒上，而不是如先前技術的方法般地以 H₂S 形式排放。在這些條件中，最終產物

，即使具有高沸點範圍，通常高於 300℃ 或甚至高於 320℃，仍含有非常低的芳香族含量，通常低於 100 ppm。

本發明方法可以數個階段進行。可為二個或三個階段，較佳是三個階段。第一階段將是捕捉硫，實質上氫化所有不飽和物，氫化高達約 90% 的芳香族化合物。由第一反應器排出的物流實質上不含硫。於第二階段中，繼續氫化芳香族化合物，高達 99% 的芳香族化合物被氫化。第三階段是精練階段，使芳香族含量降低至 100 ppm 或甚至更低，例如低於 50 ppm 或甚至低於 30 ppm，即使高沸點產物亦如此。

觸媒可以不同量或實質上等量存在於各反應器中，例如對於三個反應器而言，觸媒的重量可為 0.05-0.5/0.10-0.70/0.25-0.85，較佳是 0.07-0.25/0.15-0.35/0.4-0.78，最佳是 0.10-0.20/0.20-0.32/0.48-0.70。

亦可能使用二個反應器，而不是三個反應。

第一階段捕捉硫，實質上氫化所有不飽和物，氫化高達約 90% 的芳香族化合物。由第一反應器排出的物流實質上不含硫。於第二階段中，繼續氫化芳香族化合物，高於 99% 的芳香族化合物被氫化，較佳是使芳香族含量降低至 100 ppm 或甚至更低，例如低於 50 ppm 或甚至低於 30 ppm，即使高沸點產物亦如此。

觸媒可以不同量或實質上等量存在於各反應器中，例如對於二個反應器而言，觸媒的重量可為 0.05-0.5/0.5-0.95，較佳是 0.07-0.4/0.6-0.93，最佳是 0.10-0.20/0.80-

0.90。

第一反應器亦可能由以擺動模式交替操作的雙反應器組成。此種反應器有利於觸媒的進料和排放：因為第一反應器包括會首先被毒化的觸媒(實質上所有的硫被捕捉在此觸媒內和/或觸媒上)，因此應經常更換觸媒。

可使用安裝有二、三或更多個催化床的反應器。

可能必須在循環中插入驟熄劑以冷卻反應器之間或催化床之間的流出物以控制反應溫度和因而控制氫化反應的水熱平衡(hydrothermal equilibrium)。於一較佳體系，不需要此種中間冷卻或驟熄。

在使用 2 或 3 個反應器的方法中，第一反應器將用作為硫阱(捕捉器)，特別是對於苯並噻吩和二苯並噻吩及其衍生物，其被認為是對深度加氫脫硫反應而言最難處理的硫化合物。此第一反應器將捕捉實質上所有的硫。因而觸媒將非常快速地飽和，可能需要不時地進行復活；當此飽和的觸媒無法再生或恢復時，第一反應器被認為是犧牲反應器，其大小和觸媒含量決定於觸媒復活的頻率。

於一體系中，所得的產物和/或分離的氣體至少部份循環至氫化階段的入口。此稀釋作用有助於維持反應的放熱度在控制的限度內，特別是在第一階段。循環亦使得在反應之前進行熱交換，亦是一種較佳的溫度控制方式。

由氫化單元排出的物流含有氫化產物和氫氣。使用閃蒸分離器將流出物分離成氣體(主要是殘餘的氫氣)和液體(主要是氫化的烴)。本發明方法可使用三個閃蒸分離器來

進行，一是高壓，一是中壓，及一是低壓（非常接近大氣壓）。

在閃蒸分離器的頂部收集的氫氣可被循環至氫化單元的入口或至氫化單元中反應器之間不同的部位。

因為最終分離產物是在約大氣壓，可以直接進料至分餾階段，分餾階段較佳是在約 10 至 50 毫巴，更佳是約 30 毫巴，的真空壓力下進行。

分餾階段可操作成可同時由分餾塔抽取不同的烴流體，且其沸點範圍可以預先決定。

氫化反應器、分離器和分餾單元因而可直接連結，不必使用中間槽，而使用中間槽係先前技藝文獻經常發生的情況。藉由改變進料，特別是進料的初沸點和終沸點，可以不必使用中間貯存槽而直接製造具有所欲初沸點和終沸點的最終產物。此外，此種氫化和分餾的整合使得以最佳化熱整合，且減少設備的數量及節省能源。

本發明方法將參考圖式（圖 1）而加以說明。完整的單元包括氫化單元 10、分離單元 20、分餾單元 30、及加氫脫硫單元 40。

加氫脫硫單元 40 係在高於 70 巴，較佳高於 85 巴的壓力下操作。此單元包含在 330 至 360°C 的溫度工作之二個反應器 B1 和 B2，氫氣對進料的處理比在入口是例如 $100 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ 及 LHSV 是 0.5 至 3 h^{-1} 。此單元包含閃蒸分離器 B3 和供回收之分離的氫氣用之循環導管。此外，加氫脫硫產物於汽提器單元 B4 中汽提成石腦油，而所回收

之經加氫處理的中間餾出液被輸送至氫化單元作為反應進料。

氫化單元在此包括串聯式連結的三個反應器 11、12 和 13。反應用進料經由管線 1 進入反應器 11，接著將通過第二反應器和最後通過第三反應器。反應後的物流經由管線 2 而離開反應器 13。可以將管線 2 的一部份反應產物循環至氫化反應器的入口，但是圖式中所描述的模式是較佳的。管線 2 進入高壓分離器 21，經由管線 3 而排出。管線 3 分支成二個管線 4 和 5。

管線 4 含有循環的物流。循環的物流仍然包括氫氣。其將與氫氣源和進料合併，最後將流經管線 1。使用熱交換器 6 以調整進入氫化單元的混合物之溫度。

決定於進料品質，反應器內的溫度通常是約 150-160 °C，且壓力通常是約 140 巴，而時空速度通常是約 0.8，處理速度通常是約 100 至 180 Nm³/噸進料。

離開氫化區 10 的物流將進入第一閃蒸分離器，離開第一分離器的物流部份被循環且部份被送至第二分離器。其循環比是介於 2 和 20，通常是約 4 至約 5。

第一閃蒸分離器是高壓分離器，操作的壓力範圍是例如自約 60 至約 160 巴，較佳是自約 100 至約 150 巴，及特別是約 100-120 巴。

第二閃蒸分離器 22 是中壓分離器，操作的壓力範圍是例如自約 10 至約 40 巴，較佳是自約 20 至約 30 巴，及特別是約 27 巴。

接著使用第三閃蒸分離器，即低壓分離器 23。此第三分離器的操作壓力範圍較佳是例如自約 0.5 至 5 巴，較佳是自約 0.8 至約 2 巴，及特別是約大氣壓。

不含氫的產物物流由管線 7 抽取並直接輸送至分餾塔。

分餾塔 31 較佳是在真空壓力下操作，例如約 30 毫巴絕對壓力。該塔的溫度變化曲線係依據將取得的產物之沸騰性質而設定。

可由塔頂至塔底，包含在側面、中間的不同高度，抽取不同的物流 32a、32b、32c、32d。

最終產物接著被輸送至貯存。

由本發明所製得的流體在苯胺點或溶解力、分子量、蒸汽壓、黏度、對乾燥是重要的系統而言之明確的蒸發條件、及明確的表面張力等方面具有優異的性質。

由本發明所製得的流體亦表現較高的安全性，因為具有非常低的芳香族含量，低於 100 ppm，通常低於 50 ppm，及較佳是低於 30 ppm。使得其適合用作為對使用者友善的溶劑。其低密度和低黏度性質使得其更特別適合用於鑽井液。

最終產物的沸點範圍較佳是不大於 75°C，較佳是不大於 65°C，更佳是不大於 50°C。

本發明的流體亦具有極低的硫含量，低於 0.5 ppm，而此含量太低以致無法用一般的低硫分析器檢測。

由本發明所製得的流體具有多種用途，例如，用於鑽

井液、工業溶劑、油漆組成物、炸藥、印刷油墨，和作為金屬工作液（例如切削液、EDM（放電加工）流體、防鏽劑、塗覆液和鋁軋油），和用於混凝土脫模調合物。其亦可用於工業潤滑劑（例如吸震劑、絕緣油、液壓油、齒輪油、渦輪機油、紡織油），及變速器油（例如自動變速器油或手動變速箱調合物）。在所有可預見的應用中，初沸點至終沸點的沸點範圍係根據特定用途和組成物而選擇。所述之流體亦可用作為黏著劑、密封劑或聚合物系統（例如聚矽氧密封劑、改質的矽烷聚合物調合物）的組份（在此其係用作為增效劑油）、和作為 PVC 糊料或 Plastisol（塑料顏料）調合物之黏度降低劑。

由本發明所製得的流體可亦用作為新穎和改良的溶劑，特別是用作為樹脂的溶劑。所述之溶劑-樹脂組成物可包括溶於該流體中之樹脂組份，且該流體的含量為該組成物總體積之 5 至 95%。

由本發明所製得的流體可取代目前用於油墨、塗料和類似物中的溶劑。

由本發明所製得的流體可亦用於溶解下列樹脂，例如：

- a) 丙烯酸系熱塑性塑料；
- b) 丙烯酸系熱固性塑料；
- c) 含氯橡膠；
- d) 環氧樹脂（單成份型或雙成份型）；
- e) 烴類（例如烯烴、萜烯樹脂、松香酯、石油樹脂、香豆酮-茛樹脂、苯乙烯-丁二烯、苯乙烯、甲基-苯乙烯、乙烯基-甲苯、聚氯丁二烯、聚醯胺、聚氯乙烯和異丁烯）；
- f) 酚醛樹脂；
- g) 聚酯和醇酸樹脂；
- h) 聚胺基甲酸酯和改質的聚胺基甲

酸酯；i)聚矽氧和改質的聚矽氧(MS 聚合物)；j)尿素樹脂；及 k)乙烯聚合物和聚乙酸乙烯酯。

可使用流體和流體-樹脂摻合物之特定應用類型的範圍包含塗料、清潔組成物和油墨。關於塗料，所述之摻合物較佳具有高樹脂含量，即 20 體積%至 80 體積%之樹脂含量。關於油墨，所述之摻合物較佳含有較低濃度的樹脂，即 5 體積%至 30 體積%。

於另一體系中，可添加各種顏料或添加劑。

由本發明所製得的流體可用作為除去烴類用之清潔組成物，或用於塗料或黏著劑的調合物。

本發明的流體亦可用於清潔組成物中，例如用於除去油墨，更明確地說是用於除去印刷機的油墨。

在套版印刷工業中，可快速且完全除去印刷表面的油墨而不會傷害印刷機的金屬或橡膠組件是很重要的。此外，傾向於要求清潔組成物是環境友善的，該清潔組成物不含或幾乎不含任何揮發性芳香族有機化合物和/或含鹵化合物。另外一個趨勢是組成物要符合嚴格的安定性規定。為了符合安定性規定，較佳是組成物的閃點高於 62℃，更佳是閃點為 90℃ 或更高。此使得組成物在運輸、貯存和使用時非常安全。由本發明所製得的流體經發現可提供良好的效能，油墨可立即被除去且符合上述的要求。

由本發明所製得的流體亦可用作為鑽井液，例如含有本發明的流體充作連續油相之鑽井液。本發明的流體亦可用作為滲透率增進劑，其包括含有本發明所製得的流體分

散於其中之連續水相。

在考量作為鑽井液製造商之候選的流體時，供海外或國內應用的流體需要展現可接受的生物可降解率、人類生態毒性、生態累積和不具視覺光澤。此外，鑽井時所用的流體需要具有可接受的物理特性。這些特性一般包含在 40°C 的黏度低於 4.0 cSt，閃點低於 100°C，及為了寒冷氣候應用，傾點為 -40°C 或更低。這些性質通常只能藉由使用昂貴的合成流體而得到，例如氫化的聚 α 烯烴，以及未飽和的內烯烴和直鏈 α 烯烴和酯類。然而所述之性質可由一些本發明所製得的流體而得到。

鑽井液可分類為水基或油基的，視流體的連續相主要是油或主要是水而定。然而，水基的流體可能含有油，而油基的流體可能含有水，由本發明所製得的流體特別適合作為油相。

對於流體的應用而言，通常較佳的 ASTM D-86 沸點範圍是印刷油墨溶劑(有時稱為餾出液)的沸點範圍為 235°C 至 265°C、260°C 至 290°C、及 280°C 至 315°C。較佳用作為鑽井液的流體之沸點範圍為 195°C 至 240°C、235°C 至 265°C、及 260°C 至 290°C。較佳用於炸藥、混凝土脫模、工業潤滑劑、變速器油和金屬工作流體的流體之沸點範圍為 185°C 至 215°C、195°C 至 240°C、235°C 至 365°C、260°C 至 290°C、和 280°C 至 325°C。較佳作為密封劑的填充劑之流體的沸點範圍為 195°C 至 240°C、235°C 至 265°C、260°C 至 290°C、及 280°C 至 325°C。較佳作為聚氯乙烯

plastisols (塑料顏料)的黏度降低劑之流體的沸點範圍為 185℃ 至 215℃、195℃ 至 240℃、235℃ 至 265℃、260℃ 至 290℃、及 280℃ 至 315℃。

較佳作為供水處理、採礦操作或印刷糊料用之聚合物組成物的載體之流體的沸點範圍為 185℃ 至 215℃、195℃ 至 240℃、235℃ 至 265℃、260℃ 至 290℃、和 280℃ 至 315℃。

對於藥理的應用，流體的沸點範圍在 275℃ 至 330℃ 之間。

對於油漆組成物和清潔應用，最佳的沸點範圍是在 140 至 210℃ 和 180 至 220℃ 之間。具有初沸點高於 250℃ 且終沸點接近 330℃ 或較佳是接近 290℃ 之流體較佳用於低 VOC 塗料調合物。

【實施方式】

以下實例說明本發明但不限制本發明。

實例 1

本實例的目的是說明本發明的烴流體之製造，及與先前技藝製得的烴流體作比較，例如由加氫裂解的真空餾出液之氫化反應所得者，例如專利申請案 WO03/074634 和 / 或 WO03/074635 所揭示者。由這些專利製得之脫芳香的脫硫餾出液經分餾成具 65℃ 溫度間隔之餾份 Ti。這些餾份的特性示於下表 1。

在本發明中，一些來自常壓蒸餾之具有沸點範圍 180 °C 至 300 °C 的輕質餾出液已經於經氧化鋁承載的鎳/鉬觸媒上在壓力為 88 巴和溫度為 330 °C 至 360 °C 及 LHSV 為 2 h⁻¹ 的條件下以上述的處理速率進行脫硫反應，得具有下列性質的中間產物：

硫含量：0.5 ppm，

芳香族含量：21.9 wt%，

密度：0.830。

經脫硫的輕質餾出液進一步根據本發明在鎳氫化觸媒的存在下，在壓力為 105 巴、液體時空速度 (LHSV) 為 1 h⁻¹、及溫度為 155 至 160 °C 的條件下，進行氫化反應以使脫芳香。接著所得之經氫化的脫硫餾出液經分餾成溫度範圍小於 65 °C 之餾份 Di。這些餾份的特性示於下表 1。

表 1

特性	單位	方法	T 1	T 2	D1	D2	D3
在15°C的密度	kg/m3	ASTM D4052	842	847	823	823	822
Saybolt 色度		ASTM D56		30	30	>+30	>+30
硫 ppm	ppm	ASTM D5453			< 1	< 1	< 1
蒸餾 IBP	°C	ASTM D86	237	305	231	243	278
蒸餾 FBP	°C	ASTM D86	287	364	266	286	309
閃點	°C	ASTM D93	100	154	100	109	138
苯胺點	°C	ASTM D611	76	89	79	84	89
在40°C的黏度	mm ² /s	ASTM 445	3.0	5.2	2.4	3.0	4.0
傾點°C	°C	ASTM D97	-40	-12	-33	-21	-12
芳香族化合物	ppm	UV 法	42	1840	12	24	48
環烷烴	%wt	GC	78.9	71.7	55.8	52.1	44.3
單環烷烴	%wt	GC	25.3	22.9	20.8	20.3	18.4
多環烷烴	%wt	GC	53.6	48.8	35.0	31.8	25.8
鏈烷烴	%wt	GC	21.1	28.3	44.2	47.9	55.7
異鏈烷烴	%wt	GC	15.1	20.9	30.2	32.0	38.2
正鏈烷烴	%wt	GC	6.0	7.4	13.9	15.9	17.5

由先前技藝得到的產物與由本發明得到的產物之比較顯示：

- 本發明的產物不含硫且存在有非常低的芳香族含量。
 - 本發明產物的芳香族含量非常低於先前技藝產物的芳香族含量(對最高沸點範圍而言，低於 100 ppm，而不是約 2000 ppm)。
 - 黏度和密度非常低，使其非常適合用於鑽井液。
- 此外，異鏈烷烴和環烷烴之組成並不相同。

實例 2

本實例的目的是說明使用二或三個氫化階段以製造本發明的烴流體。

在二或三個階段內操作之氫化步驟的操作條件是如下表 2 所示。相同的進料已經以上述二個可能的方法處理：為深度脫硫餾出液(由含有 75%常壓餾出液和 25%輕質循環油(Light cycle oil 或 LCO)的原始進料進行深度加氫脫硫反應而得)，具有低於 3 ppm 硫含量和 25%總芳香族含量以及蒸餾範圍為 220 至 350°C。

表 2 亦報告二個體系之間的比率，其中該比率表示技術增益比，考量觸媒更換的需求和氫化單元在指定期間(此實例中：5 個操作年)內停工的次數。該比率以 %表示，且為觸媒%(低 %者優於高 %者)和單元停工%(同樣地，低 %者優於高 %者)之總和。觸媒 %表示更換需求(間接表示成

本)，單元停工%表示需要的停工次數(亦間接表示成本)。

表 2

	觸媒%	溫度℃		壓力	技術比 三個階段/二個階段		
	重量比	入口	出口	絕對巴	觸媒/年	單元 停止	總計
二個階段							
第一反應器	0.1	130	160	110	41%	53%	94%
第二反應器	0.9	157	161	105	3%	5%	6%
二個階段							
第一反應器	0.15	130	155	106	38%	35%	73%
第二反應器	0.3	155	158	105	3%	3%	6%
第三反應器	0.55	158	156.5	103	0.5%	0.5%	1%

由上表可知，吾人可以降低 20% 的技術比。藉由使用三個反應器以取代二個反應，由於減少觸媒的更換成本和減低指定期間(此實例：5 個操作年)內之氫化單元停工的次數，所以亦可得到類似的經濟增益。因此，三個階段方法提供優於二個階段方法的利益。

【圖式簡單說明】

圖式(圖 1)是本發明所用單元之概要說明圖。

【主要元件符號說明】

- 1：管線
- 2：管線
- 3：管線
- 4：管線
- 5：管線
- 6：熱交換器
- 7：管線
- 10：氫化單元
- 11：反應器
- 12：反應器
- 13：反應器
- 20：分離單元
- 21：第一閃蒸分離器(高壓分離器)
- 22：第二閃蒸分離器(中壓分離器)
- 23：第三閃蒸分離器(低壓分離器)
- 30：分餾單元
- 31：分餾塔
- 32a：物流
- 32b：物流
- 32c：物流
- 32d：物流
- 40：加氫脫硫單元
- B1：反應器
- B2：反應器

B3：閃蒸分離器

B4：汽提器單元

七、申請專利範圍：

1. 一種製造具有非常低硫含量、非常低芳香族含量的烴流體之方法，而該烴流體含有低於 5 ppm 硫和低於 100 ppm 芳香族化合物，且該烴流體具有 100 至 400℃ 的沸點範圍及不高於 80℃ 的沸點範圍，其中該方法包含至少二個連續的下列步驟：

- 使中間餾出液進行深度加氫脫硫反應至低於 10 ppm 硫，及
- 使前一步驟之經脫硫的中間餾出液與含鎳觸媒在 80 至 180℃ 的溫度和 60 至 160 巴的壓力下進行催化氫化反應，

其中該中間餾出液係來自大氣蒸餾單元流出物或來自大氣蒸餾單元和催化裂解的流出物，其中該餾出液的沸點範圍為 180℃ 至 400℃。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該中間餾出液的沸點範圍為 200 至 380℃。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該中間餾出液含有高於 20% 芳香族化合物。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該中間餾出液含有高於 30% 芳香族化合物。

5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該中間餾出液含有低於 100% 芳香族化合物。

6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該中間餾出液含有低於 70% 芳香族化合物。

7. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該經氫化的加氫脫硫流體含有低於 3 ppm 硫。

8. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該經氫化的加氫脫硫流體含有低於 0.5 ppm 硫。

9. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該經氫化的脫硫流體含有低於 50 ppm 芳香族化合物。

10. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該經氫化的脫硫流體含有低於 30 ppm 芳香族化合物。

11. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中餾出液的深度加氫脫硫反應係在反應溫度高於 300℃，壓力高於 80 巴，在加氫脫硫觸媒的存在下，及 LHSV 為 0.5 與 3 h⁻¹ 之間的條件下操作。

12. 如申請專利範圍第 11 項之方法，該反應溫度為 330 與 370℃ 之間。

13. 如申請專利範圍第 11 項之方法，該壓力為 80 與 90 巴之間。

14. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該加氫脫硫觸媒包括具有至少一對選自第 VIII 族之金屬之氧化鋁載體。

15. 如申請專利範圍第 14 項之方法，其中該至少一對選自第 VIII 族之金屬之氧化鋁載體係例如鎳/鉬或鈷/鉬之金屬對。

16. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中於該氫化步驟中，液體時空速度 (LSHV) 是 0.2 至 5 hr⁻¹。

17. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中於該氫化步驟中，液體時空速度(LSHV)是 0.5 至 3 hr^{-1} 。

18. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中於該氫化步驟中，液體時空速度(LSHV)是 0.8 至 1.5 hr^{-1} 。

19. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中於該氫化步驟中，處理速度為 100 至 300 $\text{Nm}^3/\text{噸進料}$ 。

20. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中於該氫化步驟中，處理速度為 150 至 250 $\text{Nm}^3/\text{噸進料}$ 。

21. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中於該氫化步驟中，處理速度為 160 至 200 $\text{Nm}^3/\text{噸進料}$ 。

22. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中於該氫化步驟中，該觸媒包括鎳經承載，而該觸媒的比表面積是 100 與 250 m^2/g 觸媒之間。

23. 如申請專利範圍第 22 項之方法，其中該鎳經承載係承載於氧化鋁載體上。

24. 如申請專利範圍第 22 項之方法，其中該觸媒的比表面積是 150 與 200 m^2/g 觸媒之間。

25. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中於該氫化步驟中，該溫度是 80 至 180 $^{\circ}\text{C}$ 。

26. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中於該氫化步驟中，該溫度是 120 至 160 $^{\circ}\text{C}$ 。

27. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中於該氫化步驟中，該壓力是 60 至 160 巴。

28. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中於該氫

化步驟中，該壓力是 100 至 150 巴。

29. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中於該氫化步驟中，該溫度是低於 180℃ 及該壓力是高於 60 巴。

30. 如申請專利範圍第 29 項之方法，其中該溫度是低於 160℃。

31. 如申請專利範圍第 29 項之方法，其中該壓力是高於 100 巴。

32. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中於該氫化步驟中，處理速度高於 100 Nm³/噸進料。

33. 如申請專利範圍第 32 項之方法，其中該處理速度高於 150 Nm³/噸進料。

34. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該脫硫餾出液的氫化反應係於三個氫化步驟中進行，繼之進行分離步驟以蒸發殘餘的氣體產物，及分餾步驟。

35. 如申請專利範圍第 34 項之方法，其中於該三個氫化階段中之觸媒的用量按計劃是 0.05-0.5/0.10-0.70/0.25-0.85。

36. 如申請專利範圍第 34 項之方法，其中於該三個氫化階段中之觸媒的用量按計劃是 0.07-0.25/0.15-0.35/0.4-0.78。

37. 如申請專利範圍第 34 項之方法，其中於該三個氫化階段中之觸媒的用量按計劃是 0.10-0.20/0.20-0.32/0.48-0.70。

38. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該脫硫

餾出液的氫化反應係於二個氫化步驟中進行，繼之進行分離步驟以蒸發殘餘的氣體產物，及分餾步驟。

39. 如申請專利範圍第 38 項之方法，其中於該二個階段中之觸媒的用量以重量計是 0.05-0.5/0.5-0.95。

40. 如申請專利範圍第 38 項之方法，其中於該二個階段中之觸媒的用量以重量計是 0.07-0.4/0.6-0.93。

41. 如申請專利範圍第 38 項之方法，其中於該二個階段中之觸媒的用量以重量計是 0.10-0.20/0.80-0.90。

42. 如申請專利範圍第 34 項之方法，其中第一反應器是硫阱反應器，其中該第一階段係於阱反應器中進行。

43. 如申請專利範圍第 38 項之方法，其中該第一反應器是硫阱反應器，其中該第一階段係於阱反應器中進行。

44. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該經加氫脫硫的中間餾出液含有低於 8 ppm 硫。

45. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該經加氫脫硫的中間餾出液含有低於 5 ppm 硫。

46. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其另外包含分離階段，如此以回收未反應的氫氣，及回收經氫化的脫硫中間餾出液之物流。

47. 如申請專利範圍第 46 項之方法，其中該未反應的氫氣至少部份再循環至方法的入口或至氫化階段。

48. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該經氫化的脫硫中間餾出液之物流係部份，至少部份，再循環至

入口或至氫化階段。

49. 如申請專利範圍第 46 項之方法，其中該分離階段包含至少二個依據下降的壓力而區分的閃蒸分離器。

50. 如申請專利範圍第 46 項之方法，其中該分離階段包含至少三個依據下降的壓力而區分的閃蒸分離器。

51. 如申請專利範圍第 49 項之方法，其中該最後閃蒸分離器的壓力是約大氣壓。

52. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其另外包含在氫化反應之前將該低硫進料預分餾成沸點範圍小於 90℃ 的低硫進料餾份之步驟，接著使該低硫進料餾份進行氫化反應。

53. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其另外包含在氫化反應之前將該低硫進料預分餾成沸點範圍小於 80℃ 的低硫進料餾份之步驟，接著使該低硫進料餾份進行氫化反應。

54. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其另外包含將該氫化產物分餾成具有所界定的沸點範圍之流體的步驟。

55. 如申請專利範圍第 54 項之方法，其中該預分餾步驟係在 10 至 50 毫巴的絕對真空壓力下進行。

56. 一種由如申請專利範圍第 1 至 55 項中任一項之方法所製得的產物之用途，其係用作為鑽井液、作為工業溶劑、用於塗覆液、用於炸藥、用於混凝土脫模調合物、用於黏著劑、用於印刷油墨、用於金屬工作液、作為切削

液、作為軋油、作為 EDM 流體、作為工業潤滑劑中的防鏽劑、作為增效劑油、用於含聚矽氧的密封劑或聚合物調合物、作為塑化的聚氯乙烯調合物中之黏度降低劑、用於樹脂、作為農作物保護液、用於藥學產物、用於水處理、造紙或印刷糊料的聚合物、和作為清潔溶劑。

圖 1

