



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102712856 B

(45)授权公告日 2019.08.13

(21)申请号 201080061828.8

(22)申请日 2010.11.19

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 102712856 A

(43)申请公布日 2012.10.03

(30)优先权数据

PCT/IB2009/056017 2009.11.20 IB

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2012.07.19

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2010/055313 2010.11.19

(87)PCT国际申请的公布数据

WO2011/061716 EN 2011.05.26

(73)专利权人 道达尔销售服务公司

地址 法国皮托

(72)发明人 C.奥布里 J.诺克曼

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
11105

代理人 宋莉

(51)Int.Cl.

C10G 45/44(2006.01)

C10G 65/08(2006.01)

(56)对比文件

EP 1447437 A1, 2004.08.18, 说明书第18-89段.

审查员 周华

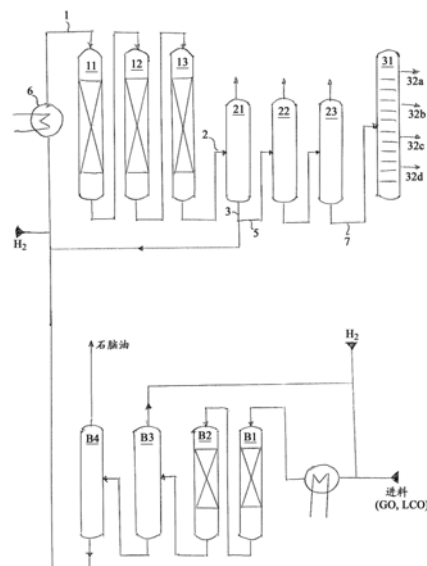
权利要求书3页 说明书10页 附图1页

(54)发明名称

用于生产具有低的芳族化合物含量的烃流体的方法

(57)摘要

本发明提供制备在100-400°C范围内沸腾且具有不超过80°C的沸程的非常低硫、非常低芳族化合物的烃流体的方法,所述方法至少包括以下两个相继的步骤:-将中间馏出物深度加氢脱硫至小于10ppm硫,和将前述步骤的经脱硫的中间馏出物在80-180°C的温度下和在60-160巴的压力下催化氢化。



1. 制备非常低硫、非常低芳族化合物的烃流体的方法,所述烃流体含有小于5ppm的硫且具有低于50ppm的芳族化合物含量、44.3-55.8重量%的环烷烃含量、30.2-38.2重量%的异链烷烃含量、13.9-17.5重量%的正链烷烃含量、在100-400℃的范围内沸腾且具有不超过80℃的沸程,所述方法至少包括如下两个相继的步骤:

-将中间馏出物深度加氢脱硫至小于10ppm的硫,所述深度加氢脱硫在固定床反应器中在加氢脱硫催化剂的存在下在高于70巴的压力和在320和370℃之间变化的反应温度下实施,和

-将前述步骤的经脱硫的中间馏出物在80-180℃的温度下和在60-160巴的压力下用含镍催化剂进行催化氢化,

其中所述中间馏出物:

a) 由常压蒸馏单元流出物产生,或者

b) 由常压蒸馏单元和催化裂化流出物产生,

这样的馏出物在180℃-400℃的范围内沸腾,所述中间馏出物含有少于70%的芳族化合物。

2. 权利要求1的方法,其中所述中间馏出物在200℃-380℃的范围内沸腾。

3. 权利要求1或2任一项的方法,其中所述中间馏出物含有超过20%的芳族化合物。

4. 权利要求1-2任一项的方法,其中经氢化的加氢脱硫的流体含有小于3ppm的硫。

5. 权利要求1-2任一项的方法,其中经氢化的脱硫的流体含有小于30ppm的芳族化合物。

6. 权利要求1-2任一项的方法,其中馏出物的深度加氢脱硫于在330和370℃之间变化的反应温度下,在高于80巴的压力下,在加氢脱硫催化剂的存在下,使用在0.5和3h⁻¹之间变化的LHSV操作。

7. 权利要求1-2任一项的方法,其中所述加氢脱硫催化剂包括氧化铝载体,所述氧化铝载体至少具有来自VIII族的金属的对。

8. 权利要求1-2任一项的方法,其中在所述氢化步骤中,液时空速(LSHV)为0.2-5h⁻¹。

9. 权利要求1-2任一项的方法,其中在所述氢化步骤中,处理比率为100-300Nm³/吨进料。

10. 权利要求1-2任一项的方法,其中在所述氢化步骤中,所述催化剂包括镍。

11. 权利要求1-2任一项的方法,其中在所述氢化步骤中,温度为120-160℃。

12. 权利要求1-2任一项的方法,其中在所述氢化步骤中,压力为100-150巴。

13. 权利要求1-2任一项的方法,其中在所述氢化步骤中,温度低于160℃,且压力高于100巴。

14. 权利要求1-2任一项的方法,其中经脱硫的馏出物的氢化在三个氢化步骤内进行,随后为分离步骤以蒸发残余的气态产物和分馏步骤。

15. 权利要求14的方法,其中在三个氢化阶段中的催化剂的量按照如下方案:0.05-0.5/0.10-0.70/0.25-0.85。

16. 权利要求14的方法,其中在三个氢化阶段中的催化剂的量按照如下方案:0.07-0.25/0.15-0.35/0.4-0.78。

17. 权利要求1-2任一项的方法,其中经脱硫的馏出物的氢化在两个氢化步骤内进行,

随后为分离步骤以蒸发残余的气态产物和分馏步骤。

18. 权利要求17的方法,其中在两个阶段中的催化剂的量按照0.05-0.5/0.5-0.95的重量量。

19. 权利要求17的方法,其中在两个阶段中的催化剂的量按照0.07-0.4/0.6-0.93的重量量。

20. 权利要求14的方法,其中第一阶段在第一反应器中操作硫捕获。

21. 权利要求1-2任一项的方法,其中经加氢脱硫的中间馏出物含有少于8ppm的硫。

22. 权利要求1-2任一项的方法,进一步包括分离步骤,由此收取未反应的氢气和收取经氢化的脱硫的中间馏出物的物流。

23. 权利要求22的方法,其中再循环所述未反应的氢气至少部分地去往所述方法的入口或去往氢化步骤。

24. 权利要求1-2任一项的方法,其中部分地再循环经氢化的脱硫的中间馏出物的物流至少部分去往所述入口或者去往氢化步骤。

25. 权利要求22的方法,其中分离步骤包括至少两个按照降低压力进行分段的闪蒸分离器。

26. 权利要求25的方法,其中在最后的闪蒸分离器中的压力为约大气压。

27. 权利要求1-2任一项的方法,进一步包括在氢化步骤之前将低硫进料预分馏为具有低于90℃的沸程的低硫进料级分的步骤,所述低硫进料级分然后进行氢化步骤。

28. 权利要求1-2任一项的方法,进一步包括将经氢化的产物分馏成限定沸程的流体的步骤。

29. 权利要求27的方法,其中预分馏步骤在10-50毫巴绝对压力的真空压力下实施。

30. 权利要求1或2任一项的方法,其中所述中间馏出物含有超过30%的芳族化合物。

31. 权利要求1-2任一项的方法,其中经氢化的加氢脱硫的流体含有小于0.5ppm的硫。

32. 权利要求1-2任一项的方法,其中所述加氢脱硫催化剂包括氧化铝载体,所述氧化铝载体至少具有镍/钼或钴/钼的金属的对。

33. 权利要求1-2任一项的方法,其中在所述氢化步骤中,液时空速 (LSHV) 为 $0.5-3\text{h}^{-1}$ 。

34. 权利要求1-2任一项的方法,其中在所述氢化步骤中,液时空速 (LSHV) 为 $0.8-1.5\text{h}^{-1}$ 。

35. 权利要求1-2任一项的方法,其中在所述氢化步骤中,处理比率为 $150-250\text{Nm}^3/\text{吨进料}$ 。

36. 权利要求1-2任一项的方法,其中在所述氢化步骤中,处理比率为 $160-200\text{Nm}^3/\text{吨进料}$ 。

37. 权利要求1-2任一项的方法,其中在所述氢化步骤中,所述催化剂包括负载的镍。

38. 权利要求1-2任一项的方法,其中在所述氢化步骤中,所述催化剂包括负载于氧化铝载体上的镍,其具有在 100 和 $250\text{m}^2/\text{g}$ 催化剂之间变化的比表面积。

39. 权利要求1-2任一项的方法,其中在所述氢化步骤中,所述催化剂包括负载于氧化铝载体上的镍,其具有在 150 和 $200\text{m}^2/\text{g}$ 催化剂之间变化的比表面积。

40. 权利要求1-2任一项的方法,其中在所述氢化步骤中,温度低于 160°C ,且压力高于 100巴 ,使用高于 $150\text{Nm}^3/\text{吨进料}$ 的处理比率。

41. 权利要求14的方法, 其中在三个氢化阶段中的催化剂的量按照如下方案: 0.10-0.20/0.20-0.32/0.48-0.70。

42. 权利要求17的方法, 其中在两个阶段中的催化剂的量按照0.10-0.20/0.80-0.90的重量量。

43. 权利要求1-2任一项的方法, 其中经加氢脱硫的中间馏出物含有少于5ppm的硫。

44. 权利要求22的方法, 其中分离步骤包括至少三个按照降低压力进行分段的闪蒸分离器。

45. 权利要求1-2任一项的方法, 进一步包括在氢化步骤之前将低硫进料预分馏为具有低于80℃的沸程的低硫进料级分的步骤, 所述低硫进料级分然后进行氢化步骤。

46. 通过权利要求1-45任一项的方法获得的烃流体, 所述烃流体含有小于5ppm的硫且具有低于50ppm的芳族化合物含量、44.3-55.8重量%的环烷烃含量、30.2-38.2重量%的异链烷烃含量、13.9-17.5重量%的正链烷烃含量、在100-400℃的范围内沸腾且具有不超过80℃的沸程。

47. 权利要求46的烃流体作为钻井液的用途。

用于生产具有低的芳族化合物含量的烃流体的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及生产具有窄的沸程且具有非常低的芳族化合物含量 (aromatic content)、极低硫水平含量的特定流体,以及其用途。本发明涉及进料 (feed) 品质选择和工艺条件。

背景技术

[0002] 烃流体发现例如在如下中作为溶剂的广泛用途: 粘合剂、清洗液 (cleaning fluid)、爆炸物 (explosive)、用于装饰涂料和印刷油墨的溶剂、用于例如金属加工或脱模的应用中的轻油、和工业润滑剂、以及钻井液。所述烃流体还可用作在粘合剂和密封剂体系例如有机硅密封剂中的增量油,和用作在增塑的聚氯乙烯配方中的减粘剂,和用作在例如在水处理、采矿操作或造纸中作为絮凝剂使用以及还作为用于印染浆 (printing paste) 的增稠剂使用的聚合物配方中的载体。烃流体还可用作在各种各样其它应用例如化学反应中的溶剂。

[0003] 烃流体的化学性质和组成根据所述流体所用于的用途而显著变化。烃流体的重要性质是馏程 (通常通过 ASTM D-86 或用于较重材料的 ASTM D-1160 真空蒸馏技术测定)、闪点、密度、苯胺点 (通过 ASTM D-611 测定)、芳族化合物含量、硫含量、粘度、颜色和折射率。流体可分为链烷烃的、异链烷烃的、脱芳构的 (dearomatised)、环烷烃的、非脱芳构的和芳族的。

[0004] 这些流体趋向具有如通过根据 ASTM D-86 的初沸点 (IBP) 和终沸点 (FBP) 之间的窄范围表示的窄的沸点范围。根据所述流体将用于的用途选择所述初沸点和终沸点。但是,窄馏分 (切取馏分, cut) 的使用提供了精确闪点的好处,出于安全原因,精确闪点是重要的。所述窄馏分还带来重要的流体性质如更明确 (better defined) 的苯胺点或溶解力 (solvency power)、然后粘度、和对于其中干燥是重要的体系而言明确 (defined) 的蒸发条件、以及最后更明确的表面张力。

[0005] W0-A-03/074634 和 W0-A-03/074635 两者均涉及包括至少 40% 环烷化合物 (naphthenics) 和窄沸程的流体的生产。在这两篇文献中,初始进料是真空瓦斯油 (VGO), 其然后进行加氢裂化。典型的 VGO 公开为具有下列性质:

[0006] 比重: 0.86-0.94;

[0007] ASTM D-1160 蒸馏: IBP 240-370°C, FBP 380-610°C。

[0008] 芳族化合物 (aromatics) 重量%: 1 个环的为 13-27%, 2 个环的为 10-20%, 3 个环的为 7-11%, 4 个环的为 6-12%, 总共为 40-65;

[0009] 环烷烃重量%: 1 个环的为 2-4%, 2 个环的为 4-7%, 3 个环的为 4-6%, 4 个环的为 4-7%, 总共为 16-27;

[0010] 链烷烃重量%: 7-16%;

[0011] 异链烷烃重量%: 8-20%;

[0012] 硫: 1.75-3 重量% (通过 ASTM D-2622 使用 X 射线荧光测量);

[0013] 然后将该VG0加氢裂化为原料 (feedstock)。

[0014] 所述原料具有低的硫含量,典型地1-15ppm重量。这些原料还具有低的芳族化合物含量,典型地3-30重量%(据说这低于常规流体制造中15-40重量%的典型范围)。

[0015] 据指出,较低的硫含量可避免或减少对深度加氢脱硫的需求且还导致在使用氢化来生产脱芳构的等级时氢化催化剂更少的失活。更低的芳族化合物含量还减少在生产脱芳构的等级时需要的氢化苛刻度 (severity), 因此允许消除现有氢化单元的瓶颈或者对于新的单元允许更小的反应器容积。

[0016] 据进一步指出,得到的产物具有高的环烷烃含量,典型地至少40%,优选至少60%。

[0017] 据说经加氢裂化的VG0的氢化在200℃的温度、27巴的压力、 1h^{-1} 的液时空速和 200Nm^3 /吨进料的处理比率 (treat rate) 下操作。

[0018] 虽然这两篇文献指出最终的产物具有非常低的芳族化合物含量,但是事实是高沸点产物仍然含有相当高的量的芳族化合物。据说具有237℃-287℃的沸程的产物含有42ppm的芳族化合物。具有更高沸程 (308℃-342℃, 305℃-364℃和312℃-366℃) 的三种其它产物具有约2000ppm的芳族化合物含量。

[0019] EP1447437公开了一种方法,其中使具有至少70%芳族化合物含量的烃第一物流经历加氢脱硫以获得具有小于50ppm的硫含量的第一物流并经历氢化步骤。在该方法中,据说所述第一物流具有145-260℃的蒸馏区间,且实施例提供142-234℃。还指出,可将经氢化的物流分馏,例如分馏为100-205℃的轻馏分、170-270℃的中间馏分和200-400℃的重馏分。然而,在该唯一实施例中,没有进行分馏。在该EP1447437中建议对来自FCC单元的流出物的轻循环油级分 (fraction) 进行脱硫和氢化。但是,据显示,即使环烷烃含量高 (86.5重量%) (这暗示良好的溶解能力 (solvency)), 芳族化合物含量仍在100ppm。

[0020] 因此,现有技术中尚未教导从脱硫之后的常压馏出物 (distillate) 馏分生产流体以获得具有非常低的芳族化合物含量 (典型地低于100ppm) 的烃流体。

[0021] 因此,本发明的目的在于提供用于从脱硫的常压馏出物制造具有非常低的芳族化合物含量 (典型地低于100ppm) 的脂族链烷烃和环烷烃流体的方法。由于与现有技术流体相比更低的环烷烃含量和更高的异链烷烃含量,这些流体对于相同的馏分范围呈现更低的密度和更低的粘度水平。

发明内容

[0022] 本发明提供制备在100-400℃的范围内沸腾且具有不超过80℃的沸程的非常低硫、非常低芳族化合物的烃流体的方法,其至少包括如下两个相继的步骤:

[0023] -将中间馏出物深度加氢脱硫至小于10ppm硫,和

[0024] -将前述步骤的经脱硫的中间馏出物在80-180℃的温度下和在60-160巴的压力下催化氢化。

[0025] 根据一个实施方式,所述中间馏出物由常压蒸馏单元和/或催化裂化流出物产生,这样的馏出物具有180℃-400℃、特别是200-380℃的沸点。

[0026] 根据一个实施方式,所述中间馏出物含有超过20%、优选超过30%的芳族化合物。根据另一个实施方式,中间馏出物含有少于100%、优选少于70%的芳族化合物。

[0027] 根据一个实施方式,所述经氢化的加氢脱硫的中间馏出物 (最终产物) 含有少于

5ppm、优选少于3ppm、最优选0.5ppm的硫。

[0028] 根据一个实施方式,所述经氢化的脱硫的流体含有少于100ppm、优选少于50ppm、且更优选少于30ppm的芳族化合物。

[0029] 根据一个实施方式,馏出物的深度加氢脱硫在高于300℃、优选在330和370℃之间变化的反应温度下,在高于80巴、优选在80和90巴之间变化的压力下,在加氢脱硫催化剂的存在下,使用在0.5-3h⁻¹之间变化的LHSV操作。

[0030] 根据一个实施方式,所述加氢脱硫催化剂包括氧化铝载体,所述氧化铝载体至少具有来自第VIII族的金属的对、优选例如镍/钼或钴/钼的金属的对。

[0031] 优选的氢化催化剂含有镍;更优选地,所述催化剂是镍负载催化剂。

[0032] 根据一个实施方式,经脱硫的馏出物的氢化在三个步骤内进行,所述三个步骤包括:氢化步骤,然后的分离步骤以蒸发残余的气态产物,和分馏步骤。

[0033] 根据一个实施方式,所述氢化步骤包括在从0.2到5h⁻¹变化的液时空速(LHSV)下的三个氢化阶段。处理比率可为100-300Nm³/吨进料。氢化催化剂可包括在氧化铝载体上的镍,其具有在100和250m²/g催化剂之间、优选在150和200m²/g催化剂之间变化的比表面积。在所述三个氢化阶段中的催化剂的量按照如下方案(sheme):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且最优选0.10-0.20/0.20-0.32/0.48-0.70。第一反应器可为硫捕获(trap)反应器。

[0034] 替换地,所述方法可包括两个氢化步骤,其中在该两个阶段中的催化剂的量按照0.05-0.5/0.5-0.95、优选0.07-0.4/0.6-0.93且最优选0.10-0.20/0.80-0.90的重量量。

[0035] 根据一个实施方式,所述方法进一步包括分离阶段,由此未反应的氢气被收取和经氢化的脱硫的中间馏出物的物流被收取,且优选地被再循环到所述方法的入口。可再循环所述未反应的氢气至少部分地去往所述方法的入口或者所述氢化阶段。可部分地再循环经氢化的脱硫的中间馏出物的物流,至少部分地去往所述入口或所述氢化阶段。

[0036] 根据一个实施方式,所述分离阶段可包括至少两个、优选三个按照降低压力来进行分段的闪蒸分离器。

[0037] 根据一个实施方式,在最后的闪蒸分离器中的压力可为约大气压。

[0038] 根据一个实施方式,所述方法进一步包括在氢化之前将低硫进料预分馏为具有低于90℃、优选80℃的沸程的级分的步骤。

[0039] 根据一个实施方式,所述方法进一步包括将经氢化的产物分馏成限定沸程的流体的步骤。

[0040] 根据一个实施方式,所述预分馏步骤可在10-50毫巴绝对压力的真空压力下实施。

[0041] 本发明还提供通过本发明的方法获得的流体作为钻井液、作为工业溶剂、在涂布液中、在爆炸物中、在混凝土脱模配方中、在粘合剂中、在印刷油墨中、在金属加工液中、作为切削液、作为轧制油、作为EDM液、防锈剂、在工业润滑剂中、作为增量油、在具有硅树脂(silicone,有机硅)的聚合物配方或密封剂中、作为在增塑的聚氯乙烯配方中的减粘剂、在树脂中、作为作物保护液(crop protecton fluid)、在药物产品中、在用于水处理、造纸、或印染浆的聚合物、和清洁溶剂(cleaning solvent)中的用途。

附图说明

[0042] 附图1是在本发明中使用的单元的示意图。

具体实施方式

[0043] 本发明提供深度加氢脱硫方法与随后进行的低硫、几乎无硫的进料的氢化条件的特定组合。

[0044] 典型的进料对应于典型地包括最高达30重量%芳族化合物的经脱硫的常压馏出物。可处理更高的芳族化合物含量,最高达100%。其它进料能够有可能使用本发明进行处理,例如FCC单元的流出物如脱硫的轻循环油(LCO),但是优选与脱硫后的一些常压馏出物混合。

[0045] 公知的进料是通过深度加氢脱硫而具有降低至小于10ppm的硫含量的经脱硫的常压馏出物,所述深度加氢脱硫在本发明中是使用在固定床反应器中在脱硫催化剂的存在下在高于70巴的高压和超过300℃、优选在320和370℃之间变化的高温下工作的加氢脱硫单元实施的。所述加氢脱硫催化剂包括氧化铝载体,所述氧化铝载体至少具有来自VIII族的金属的对、优选例如镍/钼或钴/钼的金属的对,镍/钼是优选的。这样的脱硫方法和单元的描述可参见“Procedes de transformation”(Technip editions ISBN2-7108-0730-0 (Volume 3), P leprince chapter 16)。

[0046] 脱硫后的氢化进料典型地包括少于3ppm的硫,但是可处理更高的量,例如最高达8ppm。较低的值是优选的。对于该较低的值没有限制;通常硫含量为至少1ppm。因此,典型的低硫进料将包括0.5-1.5ppm的硫。

[0047] 在进入所述氢化单元之前,可进行预分馏。使越窄的沸程进入到所述单元允许在出口处具有越窄的沸程。经预分馏的馏分的典型沸程为150℃-220℃、220-310℃。

[0048] 所述进料然后进行氢化。

[0049] 用在所述氢化单元中的氢气典型地是高纯度氢气,如具有超过99%的纯度,虽然也可使用其它级别。

[0050] 在一个或多个反应器中进行氢化。所述反应器可包括一个或多个催化床。催化床通常为固定床。

[0051] 使用催化剂进行氢化。典型的氢化催化剂包括但是不限于:在二氧化硅和/或氧化铝载体或沸石上的镍、铂、钯、铈、铈、钨酸镍、镍钼、钼、钼酸钴、钼酸镍。优选的催化剂是基于氧化铝载体的镍,其具有在100和250m²/g催化剂之间、优选在100和200m²/g催化剂之间变化的比表面积。

[0052] 所述氢化条件典型地如下:

[0053] 60-160巴、优选100~150巴且最优选105-130巴

[0054] 温度:80-180℃、优选120-170℃且最优选130-160℃

[0055] 液时空速(LHSV):0.2-5h⁻¹、优选0.5-3且最优选0.8-1.5

[0056] 氢化处理比率:100-300Nm³/吨进料、优选150-250且最优选160-200。

[0057] 与现有技术相反,使用高压、低温氢化条件和有效的氢化用含Ni催化剂以及高的处理比率提供了若干优点,特别是没有裂化发生。在现有技术方法中,基本上没有加氢脱硫发生:痕量的残余硫化物被捕获到催化剂之中或之上,而不是作为H₂S排放。在所述条件

中,最终产物即使具有高沸程(典型地高于300℃或甚至高于320℃),也仍然含有非常低的芳族化合物含量,典型地少于100ppm。

[0058] 本发明的方法可在若干阶段中实施。可存在两个或三个阶段、优选三个阶段。第一阶段将进行硫捕获、基本上所有不饱和物的氢化和芳族化合物的最高达约90%的氢化。从第一反应器离开的流(flow)基本上不含硫。在第二阶段中,所述芳族化合物的氢化继续,且将芳族化合物的最高达99%氢化。第三阶段是完成阶段,其允许低至100ppm或甚至更低例如低于50ppm或甚至低于30ppm的芳族化合物含量,即使对于高沸点产物也是这样。

[0059] 所述催化剂可以变化或基本上相同的量存在于各个反应器中,例如对于三个反应器而言,按照如下重量量:0.05-0.5/0.10-0.70/0.25-0.85、优选0.07-0.25/0.15-0.35/0.4-0.78且最优选0.10-0.20/0.20-0.32/0.48-0.70。

[0060] 具有两个反应器替代三个也是可能的。

[0061] 具有两个反应器代替三个也是可能的。

[0062] 第一阶段将进行硫捕获、基本上所有不饱和物的氢化、和芳族化合物的最高达约90%的氢化。从第一反应器离开的流基本上不含硫。在第二阶段中,芳族化合物的氢化继续,且将芳族化合物的超过99%氢化,优选地允许低至100ppm或甚至更低例如低于50ppm或甚至低于30ppm的芳族化合物含量,即使对于高沸点产物也是这样。

[0063] 所述催化剂可以变化或基本上相同的量存在于各个反应器中,例如对于两个反应器,按照如下重量量:0.05-0.5/0.5-0.95、优选0.07-0.4/0.6-0.93且最优选0.10-0.20/0.80-0.90。

[0064] 第一反应器由以摇摆(swing)模式交替运行的并联(twin)反应器构成也是可能的。这对于催化剂的装载和卸载是有益的:因为第一反应器包括首先中毒的催化剂(基本上所有的硫被捕获在催化剂之中和/或之上),因此,其应当经常更换(change)。

[0065] 可使用一个反应器,其中可安装两个、三个或更多个催化床。

[0066] 可为必要的是,在再循环上插入骤冷器以冷却反应器或催化床之间的流出物,以控制反应温度并且因此控制氢化反应的水热平衡。在优选的实施方式中,这样的冷却或骤冷是不必要的。

[0067] 在所述方法使用2或3个反应器的情况下,第一反应器将担当硫捕获器,如已经表明的,特别是对于被认为是最难以深度加氢脱硫的化合物的苯并噻吩和二苯并噻吩。该第一反应器将捕获基本上所有的硫。所述催化剂将因此非常快地被饱和且可不时地更新(renew);当再生或复原(rejuvenation)对于这样的饱和的催化剂而言不可能时,第一反应器被认为是牺牲反应器,所述牺牲反应器的尺寸和催化剂含量取决于催化剂更新频率。

[0068] 在一个实施方式中,将得到的产物和/或经分离的气体部分地再循环到氢化阶段的入口。该稀释帮助将反应的放热性保持在受控的限度内,特别是在第一阶段。再循环还允许在反应之前的热交换且还允许温度的更好控制。

[0069] 离开氢化单元的物流含有经氢化的产物和氢气。使用闪蒸分离器将流出物分离为气体(主要是残余的氢气)和液体(主要是经氢化的烃)。所述方法可使用三个闪蒸分离器实施,一个高压,一个中压且一个低压(非常接近大气压)。

[0070] 在闪蒸分离器的顶部收集的氢气可再循环到氢化单元的入口或再循环到反应器之间的氢化单元中的不同的水平(level)处。

[0071] 因为最终的分离产物处于约大气压,因此可直接进料至分馏阶段,所述分馏阶段优选地在处于约在10-50毫巴之间、优选约30毫巴的真空压力下实施。

[0072] 可进行所述分馏阶段,使得可从分馏塔同时取出各种烃流体,且其沸程可预先确定。

[0073] 因此,氢化反应器、分离器和分馏单元可直接连接,而不必使用中间罐(现有技术文献中的情况通常如此)。通过调节进料,特别是进料的初沸点和终沸点,可在没有中间存储罐的情况下直接生产具有期望的初沸点和终沸点的最终产物。此外,氢化和分馏的该集成允许具有减少的设备数量的最优化的热集成、和能源节约。

[0074] 将通过参照附图公开本发明的方法。完整的单元包括氢化单元10、分离单元20和分馏单元30以及加氢脱硫单元40。

[0075] 加氢脱硫单元40在高于70巴、优选高于85巴的压力下操作。这样的单元包括在330-360°C的温度下工作的两个反应器B1和B2,在入口处氢气对进料的处理比率为例如 $100\text{Nm}^3/\text{m}^3$ 且LHSV从0.5到 3h^{-1} 变化。所述单元包括闪蒸分离器B3和用于所回收的分离的氢气的再循环管道。此外,经加氢脱硫的产物在汽提(提馏,strip)单元B4中汽提成石脑油,且将由此收取的经氢化处理的中间馏出物作为反应进料送至氢化单元。

[0076] 氢化单元在此处包括三个串联连接的反应器11、12和13。反应进料通过管线1进入反应器11,然后穿过第二反应器和最终穿过第三反应器。经反应的物流通过管线2离开反应器13。可将管线2的反应产物的一部分再循环到氢化反应器的入口,但是优选图中描绘的模式。管线2进入高压分离器21,且通过管线3离开。管线3分成两条管线4和5。

[0077] 管线4包括再循环的物流。所述再循环的物流仍然包括氢气。将其与进料和氢气的来源组合,且最终流经管线1。使用热交换器6调节进入氢化单元的混合物的温度。

[0078] 所述反应器中的温度典型地为约150-160°C且压力典型地为约140巴,同时时空速度典型地为约0.8且所述处理比率典型地为约100-180 Nm^3 /吨进料,取决于进料的品质。

[0079] 离开氢化段10的物流将进入第一闪蒸分离器,离开该第一分离器的物流被部分地再循环且被部分地送到第二分离器。该再循环比为2-20,典型地约4-约5。

[0080] 所述第一闪蒸分离器为在范围例如为约60-约160巴、优选约100-约150巴且尤其是在约100-120巴的压力下操作的高压分离器。

[0081] 所述第二闪蒸分离器22是在范围例如为约10-约40巴、优选约20-约30巴且尤其是在约27巴的压力下操作的中压分离器。

[0082] 然后,使用第三低压闪蒸分离器23。该第三分离器优选地在范围例如为约0.5-约5巴、优选约0.8-约2巴且尤其是在约大气压的压力下操作。

[0083] 不含氢气的产物的流通过管线7取出且直接送到分馏塔。

[0084] 分馏塔31优选在真空压力例如约30毫巴绝对压力下操作。所述塔的温度分布(profile)取决于待收取产物的沸腾性质设置。

[0085] 可从所述塔的顶部到底部(包括在侧向、中间水平处)取出不同物流32a、32b、32c、32d。

[0086] 然后将最终产物送去存储。

[0087] 根据本发明生产的流体具有突出的性质、苯胺点或溶解力、分子量、蒸气压、粘度、对于其中干燥是重要的体系而言明确的蒸发条件、和明确的表面张力。

[0088] 由于小于100ppm、典型地小于50ppm且优选小于30ppm的非常低的芳族化合物含量,根据本发明生产的流体还呈现提高的安全性。这使得它们适合用作用户友好的(user friendly)溶剂。它们的低密度和低粘度使得它们更特别适合于钻井液。

[0089] 最终产物的沸程优选不超过75℃、优选不超过65℃,更优选不超过50℃。

[0090] 本发明的流体还具有处于太低而无法通过常用的低硫分析仪检测的水平的小于0.5ppm的极低的硫含量。

[0091] 通过本发明生产的流体具有在例如钻井液中、在工业溶剂中、在油漆(paint)组合物中、在爆炸物中、在印刷油墨中和作为金属加工液例如切削液、EDM(放电加工)液、防锈剂、涂布液和铝轧制油、和在混凝土脱模配方中的多种用途。它们还可用在工业润滑剂如震动吸收剂(shock absorber)、绝缘油、液压油、齿轮油、涡轮机油、纺织用油)中,和用在传动液例如自动传动液或手动齿轮箱配方中。在所有该预见到的用途中,根据具体的用途和组成选择初沸点到终沸点的沸程。所述流体还可用作在粘合剂、密封剂或聚合物体系例如有机硅密封剂、改性硅烷聚合物配方(其中所述流体充当增量油)中的组分;和用作用于PVC糊或增塑溶胶(plastisol)配方中的减粘剂。

[0092] 根据本发明生产的流体还可用作新型的且改进的溶剂,特别是作为用于树脂的溶剂。所述溶剂-树脂组合物可包括溶解在所述流体中的树脂组分,所述流体占所述组合物总体积的5-95%。

[0093] 根据本发明生产的流体可用于代替目前用于油墨、涂料等的溶剂。

[0094] 根据本发明生产的流体还可用于溶解树脂,例如:a)丙烯酸类热塑性材料;b)丙烯酸类热固性材料;c)氯化橡胶;d)环氧树脂(单组分或双组分);e)烃(如烯烃、萜烯树脂、松香酯、石油树脂、苯并呋喃-茚、苯乙烯-丁二烯、苯乙烯、甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、聚氯乙烯、聚酰胺、聚氯乙烯和异丁烯);f)酚醛树脂;g)聚酯和醇酸树脂;h)聚氨酯和改性聚氨酯;i)硅树脂(有机硅,silicone)和改性硅树脂(MS聚合物);j)脲;和k)乙烯基聚合物和聚乙酸乙烯酯。

[0095] 所述流体和所述流体-树脂共混物可用于的具体应用的类型的实例包括涂料、清洁(cleaning)组合物和油墨。对于涂料,所述共混物优选具有高的树脂含量,20体积%-80体积%的树脂含量。对于油墨,所述共混物优选含有较低浓度的树脂,即,5体积%-30体积%。

[0096] 在又一实施方式中,可添加各种颜料或添加剂。

[0097] 通过本发明生产的流体可用作用于除去烃的清洁组合物或者用在涂料或粘合剂的配方中。

[0098] 所述流体还可用在例如用于除去油墨、更特别地用于从印刷机除去油墨的清洁组合物中。

[0099] 在胶版印刷工业中,可将油墨快速且彻底地从印刷表面除去而不损害印刷机的金属或橡胶部件是重要的。此外,存在需要如下的趋向:所述清洁组合物为环境友好的,因为它们不含有或几乎不含有任何芳族挥发性有机化合物和/或含卤素的化合物。进一步的趋势是所述组合物满足严格的安全规程。为了满足所述安全规程,优选的是所述组合物具有超过62℃的闪点、更优选地90℃或更高的闪点。这使得它们对于运输、存储和使用是非常安全的。已经发现根据本发明生产的流体提供优良的性能,因为容易除去油墨同时满足这些要求。

[0100] 根据本发明生产的流体还可用作钻井液,例如具有本发明的流体作为连续油相的钻井液。所述流体还可用作某一等级的促渗剂 (penetration enhancer), 其包括包含分散于其中的根据本发明生产的流体的连续水相。

[0101] 对于钻井液制造商而言,为了将用于海上或陆上应用的流体考虑作为候选流体,它们需要呈现出可接受的可生物降解性、人性 (human)、生态毒性、生态积累、和没有看得见的油膜 (sheen) 凭据 (credential)。此外,在钻探用途中使用的流体需要具有可接受的物理属性。这些通常包括在40℃下小于4.0cSt的粘度、低于100℃的闪点、和对于寒冷天气应用的-40℃或更低的倾点。这些性质过去典型地是通过使用昂贵的合成流体如氢化的聚 α 烯烃以及不饱和的内烯烃和线型 α 烯烃和酯才能实现的。但是,所述性质能够在根据本发明生产的一些流体中获得。

[0102] 钻井液可分为基于水的或基于油的,这取决于该流体的连续相主要是油还是主要是水。但是,基于水的流体可含有油和基于油的流体可含有水,而且根据本发明生产的所述流体作为油相是特别有用的。

[0103] 对于所述流体的使用的典型地优选的ASTM D-86沸程是印刷油墨溶剂 (有时称为馏出物) 具有在范围235℃-265℃、260℃-290℃和280℃-315℃中的沸程。对于作为钻井液的用途而优选的流体具有在范围195℃-240℃、235℃-265℃和260℃-290℃的沸程。对于爆炸物、混凝土脱模、工业润滑剂、传动液和金属加工液而优选的流体具有在范围185℃-215℃、195℃-240℃、235℃-365℃、260℃-290℃和280℃-325℃中的沸程。作为用于密封剂的增量剂而优选的流体具有在范围195℃-240℃、235℃-265℃、260℃-290℃、280℃-325℃中的沸程。作为用于聚氯乙烯增塑溶胶的减粘剂而优选的流体具有在范围185℃-215℃、195℃-240℃、235℃-265℃、260℃-290℃、280℃-315℃中的沸程。

[0104] 作为用于在水处理、采矿操作或印染浆中使用的聚合物组合物的载体而优选的流体具有在范围185℃-215℃、195℃-240℃、235℃-265℃、260℃-290℃、280℃-315℃中的沸程。

[0105] 对于药物学应用,流体具有在275℃-330℃之间的区间中的沸程。

[0106] 对于油漆组合物和清洁应用,最优选的沸程在区间140-210℃和180-220℃中。显示高于250℃的初沸点和接近330℃或优选接近290℃的终沸点的流体对于低VOC涂料配方是优选的。

[0107] 实施例

[0108] 下面的实施例说明本发明而不限本本发明

[0109] 实施例1

[0110] 本实施例的目的是描述根据本发明的烃流体的制备和与根据现有技术制备的烃流体 (例如通过经加氢裂化的真空馏出物的氢化而获得的那些,例如专利W03/074634和W03/074635中所公开的) 的比较。将根据这些专利制备的脱芳构的脱硫的馏出物分馏成65℃温度区间的馏分Ti。这些馏分的特性在下表1中给出。

[0111] 在本发明中,具有180℃-300℃的沸程的来自常压蒸馏的一些轻质馏出物已经在位于氧化铝载体上的镍/钼催化剂上、在88巴下、在从330℃到360℃变化的温度下、在2h⁻¹的LHSV下、使用以上处理比率脱硫,从而获得具有下列特性的中间产物:

[0112] 硫含量:0.5ppm,

[0113] 芳族化合物含量:21.9%重量

[0114] 密度:0.830。

[0115] 经脱硫的轻质馏出物已经进一步在根据本发明的镍氢化催化剂的存在下、在105巴的压力下、在 1h^{-1} 的液时空速(LHSV)下和在155-160℃的温度下氢化以脱芳构。随后将得到的氢化的脱硫的馏出物分馏成具有小于65℃的温度范围的馏分Di。这些馏分的特性在下文的表1中给出。

[0116] 表1

[0117]

特性	单位	方法	T1	T2	D1	D2	D3
在15℃的密度	kg/m^3	ASTM D4052	842	847	823	823	822
赛波特色度		ASTM D56		30	30	>+30	>+30
硫ppm	ppm	ASTM D5453			<1	<1	<1
蒸馏IBP	℃	ASTM D86	237	305	231	243	278
蒸馏FBP	℃	ASTM D86	287	364	266	286	309
闪点	℃	ASTM D93	100	154	100	109	138
苯胺点	℃	ASTM D611	76	89	79	84	89
在40℃的粘度	mm^2/s	ASTM 445	3.0	5.2	2.4	3.0	4.0
倾点℃	℃	ASTM D97	-40	-12	-33	-21	-12
芳族化合物	ppm	UV法	42	1840	12	24	48
环烷烃	重量%	GC	78.9	71.7	55.8	52.1	44.3

[0118]

单环烷烃	重量%	GC	25.3	22.9	20.8	20.3	18.4
多环烷烃	重量%	GC	53.6	48.8	35.0	31.8	25.8
链烷烃	重量%	GC	21.1	28.3	44.2	47.9	55.7
异链烷烃	重量%	GC	15.1	20.9	30.2	32.0	38.2
正链烷烃	重量%	GC	6.0	7.4	13.9	15.9	17.5

[0119] 来自现有技术的产物与本发明的那些的比较显示:

[0120] 一根据本发明的产物不含硫且呈现非常低的芳族化合物含量。

[0121] 一根据本发明的产物的芳族化合物含量比现有技术的那些低得多(对于最高沸程,小于100ppm而不是约2000ppm)

[0122] 一粘度和密度低得多,这使得它们非常适合于钻井液。

[0123] 此外,在异链烷烃和环烷烃方面的组成是不同的。

[0124] 实施例2

[0125] 本实施例的目的是描述使用两个或三个氢化阶段的根据本发明的烃流体的制备。

[0126] 在两个或三个阶段内进行的氢化步骤的操作条件在下面的表2中给出。相同进料根据两种可能的方法处理:其是具有小于3ppm的硫含量、和25%的总芳族化合物含量、和220-350℃馏程的深度脱硫的馏出物(通过对含有75%的常压馏出物和25%的轻循环油或LC0的原始进料进行深度加氢脱硫而获得)。

[0127] 表2还报道两个实施方式之间的比率,其中所述比率表示考虑催化剂更换(replacement)需求和在给定的期间(在所述实施例中:五个操作年)关闭的氢化单元的数

量的技术收益 (technical gain) 比率。所述比率以%表示且是贡献给催化剂的百分比 (其中高的百分比没有低的百分比有价值) 和贡献给单元停机 (unit stop) 的百分比 (同样, 其中高的百分比没有低的百分比有价值) 之和。催化剂%表示更换需求 (且间接地表示成本), 和单元停机%表示需要的停机的数量 (且因此也间接地表示成本)。

[0128] 表2

[0129]

	催化剂%	温度℃		压力	技术比率 三个阶段/两个阶段		
	重量比	进	出	巴绝对压力	催化剂/年	单元停机	总计
两个阶段							
第一反	0.1	130	160	110	41%	53%	94%

[0130]

应器							
第二反 应器	0.9	157	161	105	3%	5%	6%
三个阶段							
第一反 应器	0.15	130	155	106	38%	35%	73%
第二反 应器	0.3	155	158	105	3%	3%	6%
第三反 应器	0.55	158	156.5	103	0.5%	0.5%	1%

[0131] 根据上表, 清楚的是, 可将所述技术比率降低20%。通过使用三个反应器代替两个也实现了类似的经济收益, 因为催化剂更换成本减少和在给定的期间 (在所述实施例中: 五个操作年) 关闭的氢化单元的数量降低。因此, 三个阶段方法提供了相对于两个阶段方法的优点。

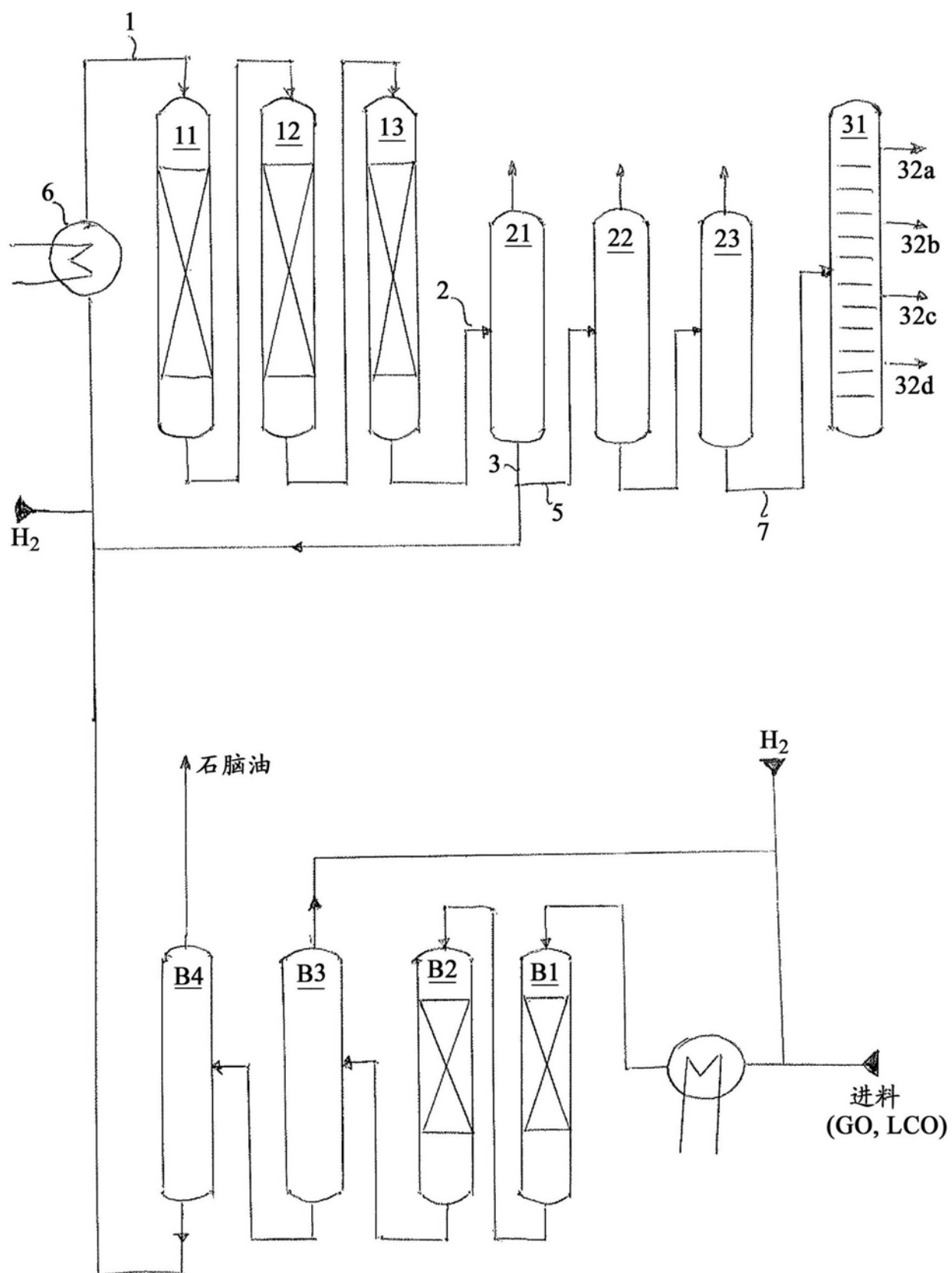


图1