



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106103664 B

(45)授权公告日 2019.02.22

(21)申请号 201480076105.3

(22)申请日 2014.12.23

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106103664 A

(43)申请公布日 2016.11.09

(30)优先权数据
14156637.2 2014.02.25 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.08.22

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2014/079214 2014.12.23

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/128040 EN 2015.09.03

(73)专利权人 沙特基础工业公司
地址 沙特阿拉伯利雅得
专利权人 SABIC环球技术有限责任公司

(72)发明人 阿尔诺·约翰尼斯·马利亚·欧普
林斯

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

代理人 牛海军

(51)Int.Cl.
C10G 69/06(2006.01)
C10G 9/36(2006.01)
C10B 55/00(2006.01)
C10G 65/10(2006.01)
C10G 9/00(2006.01)

(56)对比文件
US 2013/0248417 A1, 2013.09.26,
CN 101268170 A, 2008.09.17,
US 4137147 A, 1979.01.30,
US 3839484 A, 1974.10.01,

审查员 王亭亭

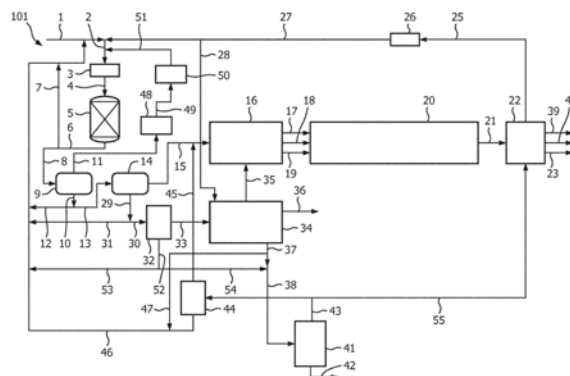
权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54)发明名称

集成加氢裂化方法

(57)摘要

本发明涉及一种用于从包含原油的烃原料生产烯属和芳族石油化学品的集成加氢裂化方法。本发明的目的是提供一种用于从包含原油的烃原料生产烯属和芳族石油化学品的集成加氢裂化方法,其中明显增加了原油被转化为LPG的部分。



1. 一种用于从包含原油的烃原料生产烯属和芳族石油化学品的集成加氢裂化方法,所述方法包括:

在第一加氢裂化区中,在氢的存在下,在有效产生具有增加的氢含量的第一流出物的条件下,处理包含原油和焦化器液体产物的原料;

将所述第一流出物分离为包含LPG的物流和液相物流;

将所述包含LPG的物流分离为选自下列各项的组的一个或多个物流:包含氢的物流、包含甲烷的物流、包含乙烷的物流、包含丁烷的物流和包含丙烷的物流;

将由此得到的所述一个或多个物流中的一个或多个在蒸汽裂化器单元以及选自丁烷脱氢单元、丙烷脱氢单元、组合的丙烷-丁烷脱氢单元、或它们的单元组合的组的至少一个单元中进一步处理,以产生一个或多个混合产物物流;

将来自所述蒸汽裂化器单元以及选自丁烷脱氢单元、丙烷脱氢单元、组合的丙烷-丁烷脱氢单元、或它们的单元组合的组的至少一个单元的所述一个或多个混合产物物流进料到第二分离区段;

在有效产生焦和所述焦化器液体产物的条件下将所述液相物流热裂化,其中将所述焦化器液体产物再循环到所述第一加氢裂化区并且其中回收石油焦;

分离所述一个或多个混合产物物流。

2. 根据权利要求1所述的方法,所述方法还包括将所述包含乙烷的物流进料到所述蒸汽裂化器单元。

3. 根据权利要求1-2中任一项所述的方法,所述方法还包括将选自下列各项的组的至少一个物流进料到选自所述丁烷脱氢单元和所述丙烷脱氢单元、或它们的组合的组的至少一个脱氢单元:所述包含丙烷的物流和所述包含丁烷的物流。

4. 根据权利要求1-2中任一项所述的方法,所述方法还包括从分离的混合产物物流中回收烯属和芳族化合物。

5. 根据权利要求1所述的方法,所述方法还包括:

在第二加氢裂化区中,在氢的存在下,在有效产生具有增加的氢含量的第二流出物的条件下,处理所述液相物流;

从来自所述第二加氢裂化区的所述第二流出物中回收包含BTXE的物流、包含LPG的物流和残余液体物流。

6. 根据权利要求5所述的方法,所述方法还包括在有效产生焦和所述焦化器液体产物的条件下将所述残余液体物流热裂化,其中将一个或多个焦化器液体产物再循环到所述第一加氢裂化区和/或第二加氢裂化区的入口,并且其中回收石油焦。

7. 根据权利要求5所述的方法,所述方法还包括将来源于所述第一加氢裂化区的包含LPG的物流与来源于所述第二加氢裂化区的包含LPG的物流合并。

8. 根据权利要求1-2中任一项所述的方法,所述方法还包括从所述焦化器液体产物中回收蒸气产物并且将由此回收的所述蒸气产物与所述包含LPG的物流合并。

9. 根据权利要求5-7中任一项所述的方法,所述方法还包括从来源于所述第一加氢裂化区的所述第一流出物和来源于所述第二加氢裂化区的所述流出物中分离残余液体馏分并且将所述残余液体馏分再循环到所述第一加氢裂化区和/或第二加氢裂化区的入口。

10. 根据权利要求1-2中任一项所述的方法,所述方法还包括从所述一个或多个分离的

混合产物物流中回收甲烷并且将所述甲烷再循环到所述蒸汽裂化器以用作用于燃烧器和/或加热器的燃料。

11. 根据权利要求5-7中任一项所述的方法,所述方法还包括从所述一个或多个分离的混合产物物流中回收和纯化氢并且将其再循环到所述第一加氢裂化区和/或第二加氢裂化区的入口。

12. 根据权利要求5-7中任一项所述的方法,所述方法还包括从所述一个或多个分离的混合产物物流中回收裂解燃料油并且将所述裂解燃料油再循环到所述第一加氢裂化区和/或第二加氢裂化区的入口。

集成加氢裂化方法

[0001] 本发明涉及用于从包含原油的烃原料生产烯属和芳族石油化学品的集成加氢裂化方法。

[0002] 根据US2013/248416已知这样的方法。该US2013/248416公开了用于直接处理原油的集成方法,其中将原油和再循环的焦化器液体产物填装至在有效产生加氢处理的流出物的条件下运行的加氢处理区。在蒸汽的存在下将加氢处理流出物热裂化以产生混合产物物流。焦化器单元中,在有效产生焦和焦化器液体产物的条件下,将在热裂化单元上游或在蒸汽裂化操作的对流和裂解步骤之间回收的残余液体馏分热裂化。在回收石油焦的同时将焦化器液体产物再循环到加氢处理步骤。将来自混合产物物流的氢纯化并且再循环到加氢处理区,并且从分离的混合产物物流中回收烯烃、芳族化合物和裂解燃料油。

[0003] 在根据US2013/248416的方法中,将原油加氢裂化以产生用于随后的借助蒸汽裂化的处理的液体烃进料。重质液体进料的蒸汽裂化得到包括相对少量的高价值化学品的相对差的裂化器产物构成。这借助将这些重质烃的一些连同第一加氢裂化器的最重的流出物一起传递至焦化器而被部分地补偿,在所述焦化器中,这种重质材料被进一步裂化为液体烃蒸汽裂化器进料(可能需要首先饱和)。另外,将来自加氢处理反应区的反应器流出物在换热器中冷却并且传递至高压冷或热分离器6。将基本上处于液相的来自高压分离器的分离器底部物冷却并且之后引入至低压冷分离器。将包含氢、H₂S、NH₃和任何轻质烃(可以包括C₁-C₄烃)的剩余气体从低压冷分离器中清除并且传递以进一步处理,如燃烧处理或燃料气体处理。将氢和其他轻质烃与蒸汽裂化器产物合并为到产物分离区的组合进料。

[0004] 美国专利号4,137,147涉及由具有低于约360°C的蒸馏点并且至少含有具有至少4个碳原子/分子的正石蜡和异石蜡的装料制造乙烯和丙烯的方法,其中:(a)在氢解区中在催化剂的存在下对装料进行氢解反应,(b)将来自氢解反应的流出物进料至分离区,从所述分离区中排出(i)从顶部,甲烷和可能的氢,(ii)基本上由具有2和3个碳原子/分子的烃组成的馏分,和(iii)从底部,基本上由具有至少4个碳原子/分子的烃组成的馏分,(c)仅将基本上由具有2和3个碳原子/分子的烃组成的馏分在蒸汽的存在下进料至蒸汽裂化区,以将至少一部分具有2和3个碳原子/分子的烃转化为单烯烃;将从分离区的底部得到的基本上由具有至少4个碳原子/分子的烃组成的馏分供应至在其中将其在催化剂的存在下进行处理的第二氢解区,将来自第二氢解区的流出物供应至分离区以一方面排出至少部分再循环到第二氢解区的具有至少4个碳原子/分子的烃并且另一方面排出基本上由氢、甲烷和具有2和3个碳原子/分子的饱和烃的混合物组成的馏分;从混合物中分离氢物流和甲烷物流并且将具有2和3个碳原子的混合物的烃连同在第一氢解区域之后从分离区中回收的基本上由具有2和3个碳原子/分子的烃组成的馏分一起进料至蒸汽裂化区。除了甲烷和氢的物流以及具有2和3个碳原子/分子的石蜡烃的物流之外,在蒸汽裂化区的出口处还因此得到了具有2和3个碳原子/分子的烯烃和具有至少4个碳原子/分子的产物。

[0005] 美国专利申请号2006/287561涉及用于增加C₂-C₄轻质烯烃的产生的过程,其借助将用于由烃混合物产生芳族烃混合物和液化石油气(LPG)的过程与用于产生能够用作前一过程中的原料的烃原料的过程整合。

[0006] 美国专利号3,839,484涉及用于通过在裂解炉中在约80至450°F范围内沸腾的石脑油的裂解制备不饱和烃的方法,所述方法包含将石脑油加氢裂化以形成石蜡和异石蜡的混合物和在裂解炉中将所得的石蜡和异石蜡的混合物裂解。

[0007] US专利申请号2007/062848涉及用于将包含不小于20重量%的一种或多种含有至少两个稠合芳环的芳族化合物(化合物是未取代的或被高达两个C1-4烷基取代的)的进料加氢裂化以产生包含不小于35重量%的C2-4烷烃的混合物的产物物流的方法。根据US专利申请号2007/062848,将来自油砂的沥青进料至常规蒸馏单元,并且将来自蒸馏单元的石脑油物流进料至石脑油加氢处理器单元。顶部气体物流是轻质气体/轻质石蜡物流并且被进料至烃裂化器。将来自蒸馏单元的柴油物流进料至柴油加氢处理器单元,并且将来自蒸馏单元的瓦斯油(gas oil)物流进料至真空蒸馏单元,其中将来自真空蒸馏单元的真空瓦斯油物流进料至瓦斯油加氢处理器。将来自瓦斯油加氢处理器的轻质气体物流进料至烃裂化器。将来自真空瓦斯油加氢处理器的加氢处理的真空瓦斯油进料至催化裂化器单元。来自真空蒸馏单元的底物流是真空(重质)残留物并且被传递至产生许多物流(如被传递至石脑油加氢处理器单元的石脑油物流)的延迟焦化器,将柴油物流传递至柴油加氢处理器单元以产生加氢处理的柴油,并且将瓦斯油物流进料至真空瓦斯油加氢处理器单元,得到被进料至催化裂化器单元的加氢处理的瓦斯油物流。

[0008] US专利号4,792,390涉及用于在将氢消耗最小化的同时将来自重质馏出物烃的中间馏出物最大化的方法,即用于转化富含芳族化合物的可蒸馏瓦斯油装料的方法,所述方法包括下列步骤:(a)使原料与氢在催化加氢裂化反应区中反应,(b)分离所得的加氢裂化反应区流出物以提供中间馏出物产物物流和富含石蜡的烃类物流,(d)使在步骤(b)中回收的富含石蜡的烃类物流在热焦化区中在温和的热焦化条件下反应,(e)分离热焦化区流出物以提供液体馏分和可蒸馏烃类物流,以及(f)将可蒸馏烃类物流的至少一部分再循环到步骤(a)中的催化加氢裂化反应区,其中将热焦化区流出物再循环到步骤(a)的催化加氢裂化反应区。

[0009] US专利申请号2010/122931涉及用于制备浆料加氢裂化(SHC)馏出物的集成方法,所述方法包括:(a)焦化SHC瓦斯油以获得液体焦化器产物和焦;(b)在氢的存在下通过SHC反应区传递包含至少一部分液体焦化器产物的重质烃原料以提供SHC流出物;和(b)从SHC流出物中回收SHC馏出物和SHC瓦斯油,其中从延迟焦化器或流化焦化器中得到液体焦化器产物。

[0010] 这样的集成方法的一个方面是,将大量的较重蒸汽裂化组分经过蒸汽裂化器和焦化器再循环,最终引起额外的焦/沥青的产生和增加的设备尺寸和能量需求。

[0011] 另一个方面是,液体进料(和除乙烷外的LPG)的蒸汽裂化进一步引起产生大量在蒸汽裂化炉用作燃料的甲烷。这意味着,更有价值原油的一些因此降级为甲烷燃料值。除了代表这种效率损失的碳原子之外,还存在大量归因于这种甲烷的氢损失。作为结果,需求将比所需要的多的氢加入至原油中,使得整体氢平衡不太有利。

[0012] 该集成方法的另一个方面是,首先将加氢裂化处理步骤中制备的任何LPG传递至压缩机和随后的蒸汽裂化器分离区段。其影响是尺寸的增加和在首先将所需蒸汽裂化产物用该LPG稀释(即将乙烷加入至乙烯中和将丙烷加入至要再次分离的丙烯产物中)时在这些下游分离中的能量消耗。

[0013] 本发明的目的是提供用于从包含原油的烃原料生产烯属和芳族石油化学品的集成加氢裂化方法,其中已经克服前述问题。

[0014] 本发明的另一个目的是提供用于从包含原油的烃原料生产烯属和芳族石油化学品的集成加氢裂化方法,其中明显增加了原油被转化为LPG的部分。

[0015] 本发明的另一个目的是提供用于从包含原油的烃原料生产烯属和芳族石油化学品的集成加氢裂化方法,其中加氢裂化步骤的效率和选择性通过严格性控制。

[0016] 本发明因此涉及一种用于从包含原油的烃原料生产烯属和芳族石油化学品的集成加氢裂化方法,所述方法包括:

[0017] 在第一加氢裂化区中,在氢的存在下,在有效产生具有增加的氢含量的第一流出物的条件下,处理包含原油和焦化器液体产物的原料;

[0018] 将所述第一流出物分离为包含LPG的物流和液相物流;

[0019] 将所述包含LPG的物流分离为选自下列各项的组的一个或多个物流:包含氢的物流、包含甲烷的物流、包含乙烷的物流、包含丁烷的物流、包含丙烷的物流、包含C1-负的物流、包含C3-负的物流、包含C1-C2的物流、包含C3-C4的物流、包含C2-C3的物流、包含C1-C3的物流、包含C1-C4的物流、包含C2-C4的物流、包含C2-负的物流、包含C4-负的物流;

[0020] 将由此得到的所述物流中的一个或多个至少在蒸汽裂化器单元以及选自丁烷脱氢单元、丙烷脱氢单元、组合的丙烷-丁烷脱氢单元、或它们的单元组合的组的一个单元中进一步处理,以产生一个或多个混合产物物流;

[0021] 将来自所述蒸汽裂化器单元以及选自丁烷脱氢单元、丙烷脱氢单元、组合的丙烷-丁烷脱氢单元、或它们的单元组合的组的至少一个单元的所述一个或多个混合产物物流进料到第二分离区段;

[0022] 在有效产生焦和焦化器液体产物的条件下将液相进料热裂化,其中将所述焦化器液体产物再循环到所述第一加氢裂化区并且其中回收石油焦;

[0023] 分离所述一个或多个混合产物物流。

[0024] 根据本发明,使用任何适合的分离技术,将所述包含LPG的物流分离为选自下列各项的组的一个或多个物流:包含氢的物流、包含甲烷的物流、包含乙烷的物流、包含丁烷的物流、包含丙烷的物流、包含C1-负的物流、包含C3-负的物流、包含C1-C2的物流、包含C3-C4的物流、包含C2-C3的物流、包含C1-C3的物流、包含C1-C4的物流、包含C2-C4的物流、包含C2-负的物流、包含C4-负的物流。本方法因此关注于包含LPG的物流的产生的优化,所述包含LPG的物流被确认为用于产生烯属和芳族石油化学品的蒸汽裂解过程和/或脱氢过程的高度可用的原料。

[0025] 尤其根据经济、容量和市场需求,将低级烃馏分,如选自包含C1-C2的物流、包含乙烷的物流和包含C2-负的物流的组的至少一种物流传递至气体蒸汽裂化器区段。这意味着,没有将较重的蒸汽裂化组分经过蒸汽裂化器和焦化器单元再循环,最终引起较小的焦/沥青的产生和降低的设备尺寸和能量需求。可以使用备选的分选方案,其得到可能还被甲烷和/或乙烷稀释的组合的丙烷/丁烷物流,或可能被甲烷和/或乙烷稀释的丙烷物流。

[0026] 优选将包含乙烷的物流和/或包含C2-负的物流和/或包含C1-C2的物流进料至气体蒸汽裂化单元,并且优选将包含丙烷和丁烷的物流进料至脱氢单元。这种处理途径得到高得多的碳效率并且还产生直到LPG的高转化加氢裂化所需的量的氢。

[0027] 因此本方法包括蒸汽裂化器单元和选自下列各项的组的至少一个单元的组合以产生混合产物物流：丁烷脱氢单元、丙烷脱氢单元、组合的丙烷-丁烷脱氢单元、或它们的单元组合。这种单元的组合提供了所需产物（即烯属和芳族石油化学品）的高产率，其中明显增加了原油被转化为LPG的部分。

[0028] 根据优选的实施方案，将包含LPG的物流分离为一个或多个物流，其中包含氢的物流优选用于加氢裂化目的的氢源，包含甲烷的物流优选用作燃料源，包含乙烷的物流优选用于气体蒸汽裂化单元的进料，包含丙烷的物流优选用于丙烷脱氢单元的进料，包含丁烷的物流优选用于丁烷脱氢单元的进料，包含C1-负的物流优选用作燃料源和/或用作氢源，包含C3-负的物流优选用于丙烷脱氢单元的进料，但是根据另一个实施方案，还用作用于气体蒸汽裂化单元的进料，包含C2-C3的物流优选用于丙烷脱氢单元的进料，但是根据另一个实施方案，还用作用于气体蒸汽裂化单元的进料，包含C1-C3的物流优选用于丙烷脱氢单元的进料，但是根据另一个实施方案，还用作用于气体蒸汽裂化单元的进料，包含C1-C4丁烷的物流优选用于丁烷脱氢单元的进料，包含C2-C4丁烷的物流优选用于丁烷脱氢单元的进料，包含C2-负的物流优选用于气体蒸汽裂化单元的进料，包含C3-C4的物流优选用于丙烷或丁烷脱氢单元、或组合的丙烷和丁烷脱氢单元的进料，包含C4-负的物流优选用于丁烷脱氢单元的进料。

[0029] 如在本文中所使用的，其中“#”是正整数的术语“C#烃”或“C#”意在描述所有具有#个碳原子的烃。此外，术语“C#+烃”或“C#+”意在描述所有具有#个以上碳原子的烃分子。因此，术语“C5+烃”或“C5+”意在描述具有5个以上碳原子的烃的混合物。术语“C5+烷烃”因此涉及具有5个以上碳原子的烷烃。相应地，所述术语“C#负烃”或“C#负”意在描述具有#个以下碳原子并且包括氢在内的烃的混合物。例如，术语“C2-”或“C2负”涉及乙烷、乙烯、乙炔、甲烷和氢的混合物。例如，术语C1-C3是指包含C1、C2和C3的混合物。最后，术语“C4混合”意在描述丁烷、丁烯和丁二烯，即正丁烷、异丁烷、1-丁烯、顺式-和反式-2-丁烯、异丁烯和丁二烯的混合物。

[0030] 术语“烯烃”在本文中以其广泛接受的含义使用。因此，烯烃涉及含有至少一个碳-碳双键的不饱和烃化合物。优选地，术语“烯烃”涉及包含乙烯、丙烯、丁二烯、丁烯-1、异丁烯、异戊二烯和环戊二烯中的两种以上的混合物。

[0031] 如在本文中所使用的术语“LPG”是指术语“液化石油气”的广泛接受的首字母缩写词。LPG通常由C3-C4烃的共混物，即C3和C4烃的混合物组成。

[0032] 在本发明的方法中产生的石化产品之一是BTX。如在本文中所使用的术语“BTX”涉及苯、甲苯和二甲苯的混合物。优选地，在本发明的方法中产生的产物还包含可用的芳族烃如乙基苯。因此，本发明优选提供用于产生苯、甲苯、二甲苯和乙基苯的混合物（“BTXE”）的方法。所产生的产物可以是不同芳族烃的物理混合物或者可以直接进行进一步分离（例如通过蒸馏）以提供不同的纯化产物物流。这样的纯化产物物流可以包括苯产物物流、甲苯产物物流、二甲苯产物物流和/或乙基苯产物物流。

[0033] 根据本方法，产生少量甲烷并且甲烷可以用作用于蒸汽裂化和脱氢炉的燃料。可以将任何较重物质再循环到所述方法的不同阶段。

[0034] 根据优选的实施方案，所述方法还包括在第二加氢裂化区中，在氢的存在下，在有效产生具有增加的氢含量的第二流出物的条件下，处理所述液相进料；

[0035] 从来自所述第二加氢裂化区的所述第二流出物中回收包含BTXE的物流、包含LPG的物流和残余液体物流。

[0036] 第二加氢裂化区的优点之一是,其通过控制严格性提供更多的对加氢裂化的效率和选择性的控制。

[0037] 根据优选的实施方案,所述方法还包括在有效产生焦和所述焦化器液体产物的条件下将所述残余液体物流热裂化,其中将所述一个或多个焦化器液体产物再循环到所述第一加氢裂化器和/或第二加氢裂化区的入口,并且其中回收石油焦。在焦化器区中,将全部重质馏分转化为可以在加氢裂化区域之一中被转化为LPG的较轻的进料。并且这些包含LPG的物流将会被传递至蒸汽裂化器单元和脱氢单元中的一个。

[0038] 本方法进一步优选包括将选自下列各项的组的至少一种物流进料至选自丁烷脱氢单元和丙烷脱氢单元、或它们的组合的组的至少一个脱氢单元:包含丙烷的物流、包含C3-C4的物流、包含C3-负的物流、包含丁烷的物流、包含C4-负的物流、包含C2-C3的物流、包含C1-C3的物流、包含C1-C4的物流和包含C2-C4的物流。

[0039] 在本方法中,从一个或多个分离的混合产物物流中回收烯属和芳族化合物。

[0040] 根据优选的实施方案,所述方法还包括将来源于所述第一加氢裂化区的所述包含LPG的物流与来源于所述第二加氢裂化区的包含LPG的物流合并。

[0041] 根据另一个优选的实施方案,所述方法还包括从所述一个或多个焦化器液体产物中回收蒸气产物并且将由此回收的所述蒸气产物与所述一个或多个包含LPG的物流合并。可以将焦化器区的气体/液体流出物再循环到最佳匹配与第二加氢裂化区的流出物(比LPG重)类似的相应物流的组成和压力的任何过程单元。在本集成方法中,这两个再循环可以混合在一起或者可以保持分离,因此它们可以到达不同的进料位置。

[0042] 根据另一个优选的实施方案,所述方法还包括从第一和第二流出物中分离残余液体馏分并且将所述残余液体馏分再循环到所述第一加氢裂化区和/或第二加氢裂化区的入口。术语“第一和第二流出物”分别是指来源于第一加氢裂化区的流出物和来源于第二加氢裂化区的流出物。

[0043] 如上所述,可以从一个或多个分离的混合产物物流中回收甲烷并且将其再循环到蒸汽裂化器以用作燃烧器和/或加热器的燃料。

[0044] 还优选的是从一个或多个分离的混合产物物流中回收和纯化氢并且将其再循环到第一和/或第二加氢裂化区的入口。

[0045] 根据优选的实施方案,所述方法还包括从所述一个或多个分离的混合产物物流中回收裂解燃料油并且将所述裂解燃料油再循环到所述第一和/或第二加氢裂化区的入口。

[0046] 用于将烷烃转化为烯烃的非常常用的方法涉及“蒸汽裂化”。如在本文中所使用的,术语“蒸汽裂化”涉及其中将饱和烃分解为较小的、通常不饱和的烃如乙烯和丙烯的石化工艺。在蒸汽裂化中,将气态烃进料如乙烷、丙烷和丁烷、或其混合物(气体裂化)或液体烃进料如石脑油或瓦斯油(液体裂化)用蒸汽稀释并且在炉中在不存在氧的情况下短暂加热。通常,反应温度非常高,在850℃左右,但是仅允许该反应非常短暂地进行,通常停留时间为50-500毫秒。优选地,将烃化合物乙烷、丙烷和丁烷在相应专用的炉中分别裂化,以确保在最佳条件下裂化。在已经达到裂化温度之后,使用冷却油将气体迅速冷却以停止传输管线换热器中或冷却集管内部的反应。蒸汽裂化导致焦(碳的形式)缓慢沉积在反应器壁

上。脱焦需要将炉与该过程分离并且之后将蒸汽或蒸汽/空气混合物的流通过炉盘管传递。这将硬固体碳层转化为一氧化碳和二氧化碳。一旦该反应完成,即将炉返回使用。通过蒸汽裂化产生的产物取决于进料的组成、烃与蒸汽的比率并且取决于裂化温度和炉停留时间。轻质烃进料如乙烷、丙烷、丁烷或轻质石脑油得到富含较轻聚合物等级烯烃(包括乙烯、丙烯、和丁二烯)的产物物流。较重的烃(全部范围重质石脑油和瓦斯油馏分)也得到富含芳族烃的产物。

[0047] 为了分离通过蒸汽裂化产生的不同烃化合物,使裂化的气体经过分馏单元。这样的分馏单元是在本领域内公知的并且可以包括所谓的汽油分馏器,其中重质馏出物(“炭黑油”)和中间馏出物(“裂化馏出物”)与轻质馏出物和气体分离。在随后的冷却塔中,通过蒸汽裂化产生的大多数轻质馏出物(“裂解汽油”或“裂解气(pygas)”)可以通过将该轻质馏出物冷凝而与气体分离。随后,可以使气体经过多个压缩阶段,其中可以在压缩阶段之间将其余轻质馏出物与气体分离。此外,可以在压缩阶段之间移除酸性气体(CO₂和H₂S)。在之后的步骤中,通过裂解产生的气体可以经过级联制冷系统的多个阶段而部分冷凝至仅氢保持气相的程度。可以随后通过简单蒸馏分离不同的烃化合物,其中乙烯、丙烯和C₄烯烃是通过蒸汽裂化产生的最重要的高价值化学品。通过蒸汽裂化产生的甲烷通常用作燃料气体,可以将氢分离并且再循环到消耗氢的过程,如加氢裂化过程。优选将通过蒸汽裂化产生的乙炔选择性氢化为乙烯。可以将裂化气体中包含的烷烃再循环到用于将烷烃转化为烯烃的过程中。

[0048] 如在本文中所使用的术语“丙烷脱氢单元”涉及其中将丙烷进料物流转化为包含丙烯和氢的产物的石化过程单元。相应地,术语“丁烷脱氢单元”涉及用于将丁烷进料物流转化为C₄烯烃的过程单元。总之,将用于低级烷烃如丙烷和丁烷的脱氢的过程描述为低级烷烃脱氢过程。用于低级烷烃的脱氢的过程是本领域中公知的并且包括氧化氢化过程和非氧化脱氢过程。在氧化脱氢过程中,通过进料中的一种或多种低级烷烃的部分氧化来提供工艺热。在本发明上下文中优选的非氧化脱氢过程中,通过外部热源如通过燃料气体燃烧得到的热烟道气或蒸汽提供用于吸热脱氢反应的工艺热。例如,在含有负载于氧化铝上的铂的催化剂的存在下,在移动床反应器中,UOP Oleflex方法允许丙烷脱氢形成丙烯和(异)丁烷脱氢形成(异)丁烯(或其混合物);参见例如US 4,827,072。在负载于锌-氧化铝尖晶石上的助催化的铂催化剂的存在下,Uhde STAR方法允许丙烷脱氢形成丙烯或丁烷脱氢形成丁烯;参见例如US 4,926,005。STAR方法最近已经通过应用氧脱氢的原理而改进。在反应器中的二级绝热区中,将来自中间产物的部分氢用添加的氧选择性地转化以形成水。这将热力学平衡移动至更高的转化率并且实现了更高的产率。此外,通过放热的氢转化部分提供吸热脱氢反应所需的外部热量。Lummus Catofin方法采用了许多基于循环运行的固定床反应器。催化剂是用18-20重量%铬浸渍的活性氧化铝;参见例如EP 0 192 059A1和GB 2 162 082A。Catofin方法据报道是稳固的并且能够处理将会使铂催化剂中毒的杂质。通过丁烷脱氢过程产生的产物取决于丁烷进料的性质和所使用的丁烷脱氢过程。此外,Catofin方法允许丁烷脱氢形成丁烯;参见例如US 7,622,623。

[0049] 以下详细讨论本发明的方法的其他方面、实施方案、和优点。此外,应该理解的是,前述的信息和之后的详细描述二者仅是各个方面和实施方案的说明性实例,并且意在提供用于理解权利要求的特征和实施方案的性质和特征的概述或框架。附图是说明性的并且提

供其以促进对本发明的方法的各个方面和实施方案的理解。

[0050] 图1中示出了包括如由附图编号101表示的集成加氢处理方法和系统的工艺流程图。集成系统101通常包括选择性加氢处理区、蒸汽裂解区、产物分离区和焦化器区。

[0051] 选择性加氢处理区包括加氢处理反应区5,即第一加氢裂化器单元,其具有用于接收含有原油进料1、来自焦化器单元区41的焦化器液体产物物流46、从单元20和/或单元56(即选自下列各项的组的单元:气体蒸汽裂化器单元、丁烷脱氢单元、丙烷脱氢单元、组合的丙烷-丁烷脱氢单元、或它们的单元组合)再循环的氢27以及根据需要的补充的氢(未示出)的混合物3的入口4。加氢处理反应区5还包括用于排出加氢处理流出物6的出口。可以将加氢处理流出物6作为物流7部分再循环到加氢处理反应区5,即第一加氢裂化器单元的入口。

[0052] 将来自加氢处理反应区5的反应器流出物6的其余部分8传递至高压分离器9。在胺单元48中清洗分离器顶部物11并且将所得的富含氢的气体物流49传递至再循环压缩机50以在加氢处理反应器中用作再循环气体51。将基本上液相的来自高压分离器9的底部物流10冷却并且作为物流13引入至低压冷分离器14,在那里其被分离为气体物流15(包含LPG的物流)和液体物流29。可以将来自高压分离器9的残余液相12和来自低压冷分离器14的残余液相31再循环到加氢处理反应区5,即第一加氢裂化器单元的入口。来自低压冷分离器14的气体15包括氢、H₂S、NH₃和任何轻质烃如C₁-C₄烃。

[0053] 在单元16中将包含LPG的物流15进一步分离为选自下列各项的组的一个或多个单独物流17、18、19:包含氢的物流、包含甲烷的物流、包含乙烷的物流、包含丁烷的物流、包含丙烷的物流、包含C₁-负的物流、包含C₃-负的物流、包含C₁-C₂的物流、包含C₃-C₄的物流、包含C₂-C₃的物流、包含C₁-C₃的物流、包含C₁-C₄的物流、包含C₂-C₄的物流、包含C₂-负的物流、包含C₄-负的物流。尽管仅示出了三个物流17、18、19,当然可以具有更多个单独的物流。将物流17传递至气体蒸汽裂化器单元56,并且将气体蒸汽裂化器单元流出物57传递至分离区段22。物流17的实例是包含乙烷的物流、包含C₁-C₂的物流和包含C₂-负的物流。

[0054] 在单元20中进一步处理这些单独物流18、19,其中单元20应被理解为选自下列各项的组的产生一个或多个混合产物物流21的至少一个单元:丁烷脱氢单元、丙烷脱氢单元、组合的丙烷-丁烷脱氢单元、或它们的单元组合。单元20还包括用于将一个或多个混合产物物流21分离为尤其用于从一个或多个分离的混合产物物流21中回收烯属和芳族化合物的单独物流39、40、23的分离区段22。分离区段22可以包括多个分离单元。在这里尽管仅示出了三个物流39、40、23,当然可以具有更多个单独的物流。另外,如果来自单元22的物流包括重质烃,例如来自一个或多个混合产物物流21的回收的裂解燃料油,可以将裂解燃料油再循环到第一和/或第二加氢裂化区的入口。物流25是主要包含氢的物流。可以在单元22中分离包含甲烷的物流并且将其再循环到单元20的蒸汽裂化器而且还再循环到单元20的脱氢单元,以在那里用作燃烧器和/或加热器的燃料。之后将氢物流25传递至氢纯化单元26,如变压吸附(PSA)单元以获得具有99.9%+的纯度的氢物流27,或膜分离单元以获得具有约95%的纯度的氢物流27,或任何其他适合的氢纯化技术。之后将纯化氢物流27再循环回来以充当用于加氢处理反应区5的必需的氢的主要部分,或者将其部分28再循环回来以充当用于第二加氢裂化区34的必需的氢的主要部分。

[0055] 尽管已经在这里将第二加氢裂化区34显示为单个框,在本说明书中,附图编号34应被理解为包括分离区段的加氢裂化区,即包括选自下列各项的组的一个或多个单元的加

氢裂化区：进料加氢裂化 (FHC)、汽油加氢裂化 (GHC)、芳族开环、加氢裂化 (真空瓦斯油) 和残油加氢裂化 (真空残油)。

[0056] 液体物流30的全部或一部分充当到第二加氢裂化区34的进料33。第二加氢裂化区34产生第二流出物，其含有包含BTXE的物流36、包含LPG的物流35、和液体残余物流37。可以将物流37作为物流38在焦化器单元区41中进一步处理，或者作为物流47传递至第一加氢裂化区5。

[0057] 在另外的实施方案中，在区段34的上游包括分离区32。例如通过蒸馏或闪蒸将物流30分馏为残余液相52 (要传递至焦化器单元41) 和较轻相33 (要传递至第二加氢裂化区34)。可以将残余液相52分离为至少两个物流，即物流53和物流54，其中将物流53传递至加氢处理反应区5并且将物流54传递至焦化器单元41。在不存在第二加氢裂化区34的实施方案中，在焦化器区41中，在有效产生焦42和焦化器液体产物43的条件下，将液相进料或物流30热裂化，其中将焦化器液体产物43再循环到第一加氢裂化区5并且其中回收石油焦；

[0058] 焦化器区41可以包括焦化器单元 (或一系列单元操作，包括预处理单元)，其将较低价值的残留物或底部物转化为低分子量烃气体、石脑油、轻质和重质瓦斯油、和石油焦。

[0059] 在采用图1中所示的构造的方法中，将原油原料1和焦化器液体产物46与有效量的氢27和51 (和任选的补充氢，未示出) 混合，并且将混合物4在200℃至600℃范围内的温度下填装至选择性加氢处理反应区5的入口。

[0060] 加氢处理反应区5在有效将油原料 (在某些实施方案中为原油) 加氢脱金属化、加氢脱芳构化、加氢脱氮、加氢脱硫和/或加氢裂化的参数下运行。在某些实施方案中，使用以下条件进行加氢处理：在200℃至600℃范围内的运行温度；在0.2至20MPa范围内的运行压力；和在 0.1h^{-1} 至 10h^{-1} 范围内的液时空速 (LHSV)。

[0061] 可以在原料调节单元 (未示出) 中制备残余液体馏分38以产生干燥焦化器原料。可以在焦化过程单元中将这种到焦化器单元区41的原料调节至有效温度，例如400–500℃，引起产生焦和焦化器液体产物的热裂化。在煅烧前，焦42从焦桶中移除，并且在某些实施方案中具有明显低于3.0重量%的硫含量，并且在另外的实施方案中低于1.5重量%。这得到了在低硫阳极等级焦范围内的焦的等级。所产生的物质的余量是焦化器顶部液体43，其是高度不饱和的。可以将轻质馏分45在单元44中与该焦化器顶部液体43分离，并且与包含LPG的物流15合并。焦化器顶部液体43的其余部分将会作为物流46被传递至第一加氢裂化器单元5的入口，作为重质馏分，其中物质是饱和的以使烯属和芳族产物的产率最大化。在具体的实施方案中，尤其是当物流43含有足够量的烯烃时，可以将物流43作为物流55 (部分) 传递至分离单元22。在另一个具体的实施方案 (未示出) 中，还可以将 (一部分) 物流45直接传递至分离单元22。对于残余液体物流37来说，还可以作为物流47绕过焦化器区41，所述物流47作为物流46返回至第一加氢裂化区5的入口。在具体的实施方案中，对于物流46来说，还可以被 (部分) 传递至高压分离器9，即绕过第一加氢裂化区5。

[0062] 如上所述，第二加氢裂化区34是包括选自下列各项的组的一个或多个单元的加氢裂化区：进料加氢裂化 (FHC)、汽油加氢裂化 (GHC)、芳族开环、加氢裂化 (瓦斯油) 和残油加氢裂化 (真空残油)。优选的FHC条件包括300–550℃的温度、300–5000kPa表压的压力和 $0.1\text{--}10\text{h}^{-1}$ 的重时空速。更优选的进料加氢裂化条件 (FHC) 包括300–450℃的温度、300–5000kPa表压的压力和 $0.1\text{--}10\text{h}^{-1}$ 的重时空速。为了芳族烃的开环而优化的甚至更优选的FHC条件包

括300-400℃的温度、600-3000kPa表压的压力和0.2-2h⁻¹的重时空速。优选的汽油加氢裂化条件 (GHC) 包括300-580℃,更优选400-580℃并且甚至更优选430-530℃的温度,0.3-5MPa表压的压力,更优选在0.6-3MPa表压的压力下,特别优选在1-2MPa表压的压力下并且最优选在1.2-1.6MPa表压的压力下,和0.1-20h⁻¹的重时空速 (WHSV),更优选在0.2-15h⁻¹的重时空速下并且最优选在0.4-10h⁻¹的重时空速下。芳环开环过程 (ARO过程,参见例如US 7,513,988) 可以包括在100-500℃,优选200-500℃,更优选300-500℃的温度,2-10MPa的压力以及1-30重量%,优选5-30重量%的氢(与烃原料有关)下,在芳族氢化催化剂的存在下的芳环饱和,以及在200-600℃,优选300-400℃的温度,1-12MPa的压力以及1-20重量%的氢(与烃原料有关)下,在环断裂催化剂的存在下的环断裂,其中可以在一个反应器中或在两个连续反应器中进行所述芳环饱和以及环断裂。用于加氢裂化的工艺条件通常包括200-600℃的工艺温度、0.2-20MPa的高压、0.1-20h⁻¹之间的空速。

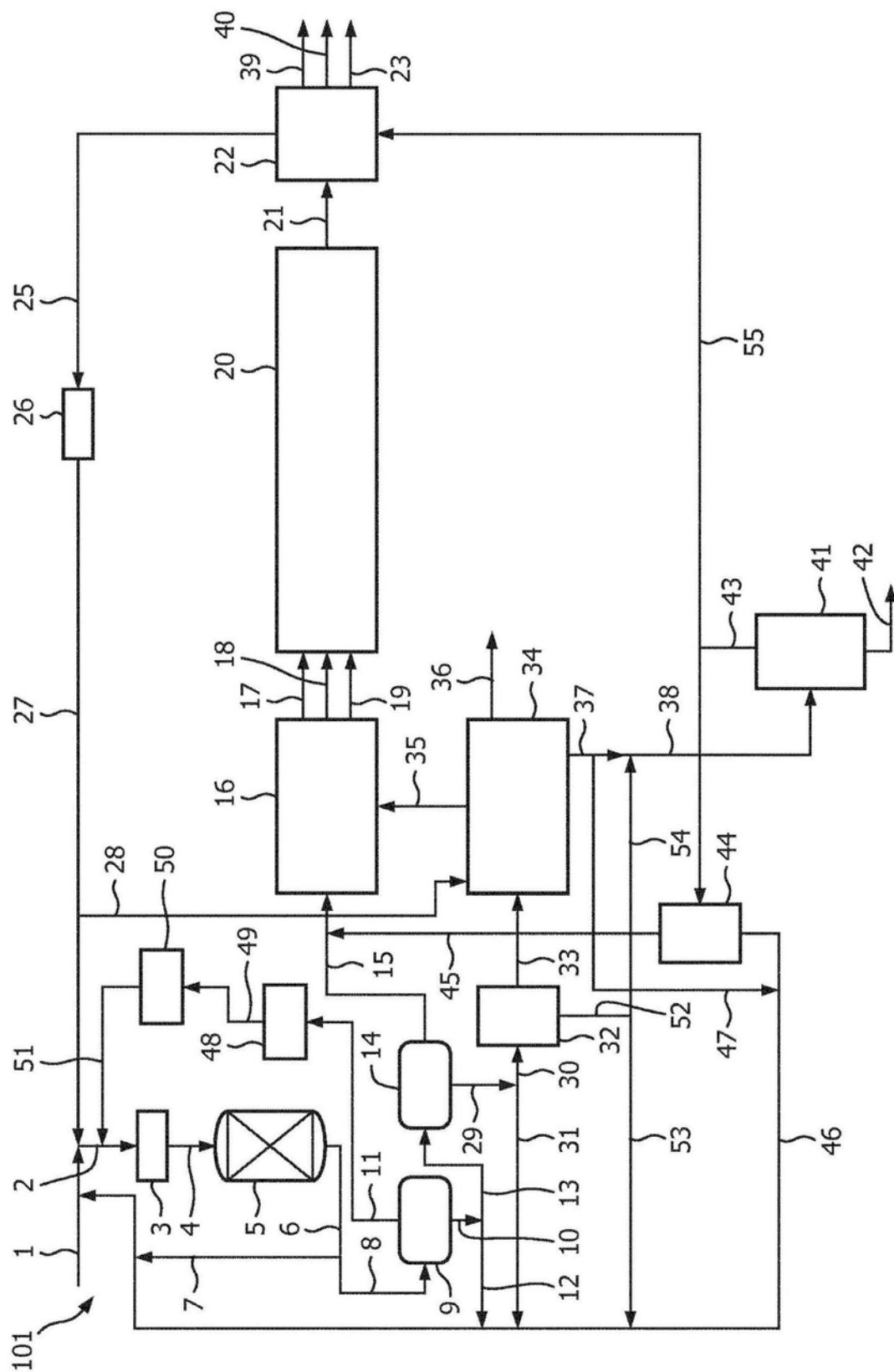


图1