



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 106029610 B

(45)授权公告日 2019.02.19

(21)申请号 201480076324.1

(22)申请日 2014.12.10

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106029610 A

(43)申请公布日 2016.10.12

(30)优先权数据

14156606.7 2014.02.25 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.08.25

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2014/077254 2014.12.10

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/128018 EN 2015.09.03

(73)专利权人 沙特基础工业公司

地址 沙特阿拉伯利雅德

专利权人 SABIC环球技术有限责任公司

(72)发明人 A·J·M·奥匹林斯

R·纳拉亚纳斯瓦迈

V·拉迦勾帕兰 A·M·沃德

J·威利根博尔万

R·维拉索科佩拉兹

E·J·M·沙厄拉埃肯斯

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 王长青

(51)Int.Cl.

C07C 2/00(2006.01)

C07C 15/00(2006.01)

C10G 47/18(2006.01)

C10G 69/04(2006.01)

C10G 69/06(2006.01)

C10G 9/00(2006.01)

C10G 9/36(2006.01)

C10G 45/50(2006.01)

C10G 45/44(2006.01)

(56)对比文件

CN 101208412 A,2008.06.25,

CN 1938245 A,2007.03.28,

WO 2013/182534 A1,2013.12.12,

CN 1902145 A,2007.01.24,

US 2007/062848 A1,2007.03.22,

US 4137147 ,1979.01.30,

US 2012/0000819 A1,2012.01.05,

审查员 承倩怡

权利要求书2页 说明书18页 附图3页

(54)发明名称

具有改进的乙烯和BTX产率的将原油转化成石油化学品的的方法和设施

(57)摘要

本发明涉及将原油转化成石油化学产品的集成方法,包括原油蒸馏、加氢裂化、芳构化和烯烃合成。此外,本发明涉及将原油转化成石油化学产品的方法设施,包括原油蒸馏单元、加氢裂化器、芳构化单元和烯烃合成单元。

1. 将原油转化成石油化学产品的集成方法,包括原油蒸馏、加氢裂化、芳构化和热解,所述方法包括:

蒸馏原油以产生选自石脑油、煤油和瓦斯油的至少一种蒸馏粗产物;

使加氢裂化器的进料经受加氢裂化从而生产乙烷、LPG和BTX;

使所述LPG经受芳构化;

使在加氢裂化过程中生产的乙烷经受热解;

其中所述加氢裂化器的进料包含所述至少一种蒸馏粗产物,和在所述方法中生产的得自精炼单元的轻质馏出物和/或得自精炼单元的中间馏出物;

其中所述热解包括在蒸汽的存在下在大气压至175kPa的表压下将乙烷加热至750-900℃的温度达50-1000毫秒的停留时间;

其中所述方法包括使得自精炼单元的轻质馏出物和/或石脑油经受加氢裂化并且使选自所述煤油和所述瓦斯油和/或所述得自精炼单元的中间馏出物的一者或多者经受芳环开链;

其中所述方法进一步包括使所述石脑油经受第一加氢裂化过程从而生产乙烷、LPG和BTX并且使至少一部分得自精炼单元的轻质馏出物经受第二加氢裂化过程从而生产乙烷、LPG和BTX。

2. 根据权利要求1所述的方法,所述方法包括:

(a) 使原油经受原油蒸馏从而生产石脑油、煤油、瓦斯油和残油;

(b) 使残油经受残油提质从而生产乙烷、LPG、轻质馏出物和中间馏出物;

(c) 使通过残油提质生产的中间馏出物和选自煤油和瓦斯油的一者或多者经受芳环开链从而生产乙烷、LPG和轻质馏出物;

(d) 使通过残油提质生产的轻质馏出物、通过芳环开链生产的轻质馏出物和石脑油经受汽油加氢裂化从而生产乙烷、LPG和BTX;

(e) 使在所述集成方法中生产的LPG经受芳构化从而生产乙烷和BTX;和

(f) 使在所述集成方法中生产的乙烷经受热解从而生产乙烯。

3. 根据权利要求2所述的方法,其中残油提质为残油加氢裂化。

4. 根据权利要求1-3任一项所述的方法,其中通过所述方法中的原油蒸馏生产的至少50重量%的组合的石脑油、煤油和瓦斯油经受加氢裂化。

5. 根据权利要求1-3任一项所述的方法,其中少于50重量%的原油转化成燃料。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一加氢裂化包括在氢气的存在下在汽油加氢裂化条件下使石脑油与汽油加氢裂化催化剂接触,其中

汽油加氢裂化催化剂包含以总催化剂重量计0.1-1重量%的加氢金属和孔径为**5-8 Å**和二氧化硅(SiO₂)与氧化铝(Al₂O₃)的摩尔比例为5-200的沸石,并且其中

汽油加氢裂化条件包括400-580℃的温度,300-5000kPa的表压和0.1-20h⁻¹的重量时空速度(WHSV)。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第二加氢裂化包括在氢气的存在下在进料加氢裂化条件下使得自精炼单元的轻质馏出物与进料加氢裂化催化剂接触,其中

进料加氢裂化催化剂包含以总催化剂重量计0.1-1重量%的加氢金属和孔径为**5-8 Å**

和二氧化硅(SiO_2)与氧化铝(Al_2O_3)的摩尔比例为5-200的沸石,并且其中

进料加氢裂化条件包括300-550℃的温度,300-5000kPa的表压和0.1-20 h^{-1} 的重量时空速度(WHSV)。

8. 根据权利要求1-3任一项所述的方法,其中所述芳环开链包括在氢气的存在下在芳环开链条件下使选自煤油和瓦斯油和/或得自精炼单元的中间馏出物的一者或多者与芳环开链催化剂接触,其中

芳环开链催化剂包含过渡金属或金属硫化物组分和载体,并且其中

芳环开链条件包括100-600℃的温度,1-12MPa的压力。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中所述芳环开链催化剂包含负载在酸性固体上的金属或金属硫化物形式的选自Pd、Rh、Ru、Ir、Os、Cu、Co、Ni、Pt、Fe、Zn、Ga、In、Mo、W和V的一种或多种元素。

10. 根据权利要求9所述的方法,其中所述酸性固体选自氧化铝、二氧化硅、氧化铝-二氧化硅和沸石。

11. 根据权利要求8所述的方法,其中所述芳环开链催化剂包括芳族加氢催化剂和开环催化剂,所述芳族加氢催化剂包含负载在耐火载体上的选自Ni、W和Mo的一种或多种元素,所述开环催化剂包含过渡金属或金属硫化物组分和载体,并且其中芳族加氢的条件包括100-500℃的温度,2-10MPa的压力和以烃原料计1-30重量%氢气的存在,并且其中开环包括200-600℃的温度,1-12MPa的压力和以烃原料计1-20重量%氢气的存在。

12. 根据权利要求1-3任一项所述的方法,其中芳构化包括在芳构化条件下使LPG与芳构化催化剂接触,其中

芳构化催化剂包含选自ZSM-5和沸石L的沸石,任选进一步包含选自Ga、Zn、Ge和Pt的一种或多种元素,并且其中

芳构化条件包括400-600℃的温度、100-1000kPa的表压和0.1-20 h^{-1} 的重量时空速度(WHSV)。

13. 根据权利要求1-3任一项所述的方法,其中所述方法进一步生产甲烷并且其中所述甲烷用作燃料气从而提供过程热。

14. 根据权利要求1-3任一项所述的方法,其中热解和/或芳构化进一步生产氢气并且其中所述氢气用于加氢裂化。

15. 根据权利要求1-3任一项所述的方法,其中所述方法中生产的经受芳构化的LPG包括得自原油蒸馏的气体馏分中包含的LPG和得自精炼单元的气体中包含的LPG。

16. 根据权利要求1-3任一项所述的方法,其中芳构化中生产的乙烷经受热解从而生产乙烯。

具有改进的乙烯和BTX产率的将原油转化成石油化学品的方 法和设施

[0001] 本发明涉及将原油转化成石油化学产品的集成方法,包括原油蒸馏、加氢裂化、芳构化和烯烃合成。此外,本发明涉及将原油转化成石油化学产品的方法设施,包括原油蒸馏单元、加氢裂化器、芳构化单元和烯烃合成单元。

[0002] 以前已经描述原油精炼可以与下游化学设备(例如热解蒸汽裂化单元)集成从而以燃料生产为代价提高高价值化学品的生产。

[0003] US 3,702,292描述了用于生产燃料和化学产品的集成原油精炼布置,包括互相关联的系统中的原油蒸馏装置、加氢裂化装置、延迟焦化装置、重整装置、包括热解蒸汽裂化单元和热解产品分离单元的乙烯和丙烯生产装置、催化裂化装置、芳族产品回收装置、丁二烯回收装置和烷基化装置从而实现原油至石油化学品的约50%的转化率和原油至燃料的约50%的转化率。

[0004] 集成炼油操作与下游化学设备从而生产石油化学品的常规装置和方法的主要缺点是所述集成方法仍然产生大量燃料。此外,集成炼油操作与下游化学设备的常规装置和方法具有在原油至石油化学品的转化方面的相对低的碳效率。例如US 3,702,292公开了在原油至石油化学品的转化方面具有小于50重量%的碳效率的方法。

[0005] 本发明的目的是提供集成炼油操作与下游化学设备的装置和方法,所述装置和方法以燃料和燃料气的生产为代价具有提高的石油化学品的生产。本发明的目的还提供集成炼油操作与下游化学设备的装置和方法,所述装置和方法具有改进的乙烯和BTX产率同时维持在原油至石油化学品的转化方面的良好碳效率。

[0006] 通过提供本文如下描述并且在权利要求中表征的实施方案实现上述问题的解决方案。

[0007] 在一个方面,本发明涉及将原油转化成石油化学产品的集成方法。该方法还显示在图1中,图1在下文中进一步描述。

[0008] 因此,本发明提供将原油转化成石油化学产品的方法,包括原油蒸馏、加氢裂化、芳构化和热解,所述方法包括使加氢裂化器的进料经受加氢裂化从而生产乙烷、LPG和BTX,使LPG经受芳构化并且使所述方法中生产的乙烷经受热解,其中所述加氢裂化器的进料包含:

[0009] 通过所述方法中的原油蒸馏生产的石脑油、煤油和瓦斯油的一者或多者;和

[0010] 在所述方法中生产的得自精炼单元的轻质馏出物和/或得自精炼单元的中间馏出物。

[0011] 在本发明的背景下,发现通过使用本文描述的方法可以改进高价值石油化学产品(例如BTX)的产率同时维持在原油至石油化学品的转化方面的良好碳效率。

[0012] 本文使用的术语“在原油至石油化学品的转化方面的碳效率”或“碳效率”表示石油化学产品中包含的碳占原油中包含的总碳的重量%,其中所述石油化学产品选自乙烯、丙烯、丁二烯、丁烯-1、异丁烯、异戊二烯、环戊二烯(CPTD)、苯、甲苯、二甲苯和乙苯。相比于通过使原油馏分经受液体蒸汽裂化生产石油化学品的的方法,与本发明的方法相关的其它优

点包括改进的氢平衡和改进的BTX生产。

[0013] 本发明的方法的另一个优点在于,可以通过改变经受芳构化的LPG的比例从而容易地调整由所述方法生产的烯烃和芳族化物的摩尔比例。这允许额外的灵活性从而使方法和产品构成适应原油进料中的变化。例如,当原油进料为相对轻质的和/或具有相对高的氢-碳摩尔比例(例如页岩油)时,相对低比例的LPG可以经受芳构化。因此,整个方法生产更多的具有相对高的氢-碳摩尔比例的烯烃,和更少的具有相对低的氢-碳摩尔比例的芳族化物。另一方面,当原油进料为相对重质的和/或具有相对低的氢-碳摩尔比例(例如阿拉伯重质原油)时,相对高比例的LPG可以经受芳构化。因此,整个方法生产更少的具有相对高的氢-碳摩尔比例的烯烃,和更多的具有相对低的氢-碳摩尔比例的芳族化物。

[0014] 因此,优选的是一部分通过加氢裂化生产的LPG经受芳构化。一部分未经受芳构化的LPG优选经受烯烃合成。

[0015] 本文使用的术语“原油”表示从地质地层提取的未精炼形式的石油。术语原油还应被理解为包括已经经受水-油分离和/或气-油分离和/或脱盐和/或稳定化的原油。任何原油适合作为本发明的方法的原材料,包括阿拉伯重质原油、阿拉伯轻质原油、其它海湾原油、布伦特原油、北海原油、北非和西非原油、印度尼西亚原油、中国原油及其混合物,以及页岩油、沥青砂、凝析油和生物基油。用作本发明的方法的进料的原油优选为通过ASTM D287标准测定的API比重大于20°API的常规石油。更优选地,本发明的方法中使用的原油为API比重大于30°API的轻质原油。更优选地,本发明的方法中使用的原油包括阿拉伯轻质原油。阿拉伯轻质原油通常具有在32-36°API之间的API比重和在1.5-4.5重量%之间的硫含量。

[0016] 本文使用的术语“石油化学品”或“石油化学产品”表示得自原油的不用作燃料的化学产品。石油化学产品包括用作生产化学品和聚合物的基础原料的烯烃和芳族化物。高价值石油化学品包括烯烃和芳族化物。典型的高价值烯烃包括但不限于乙烯、丙烯、丁二烯、丁烯-1、异丁烯、异戊二烯、环戊二烯和苯乙烯。典型的高价值芳族化物包括但不限于苯、甲苯、二甲苯和乙苯。

[0017] 本文使用的术语“燃料”表示用作能量载体的得自原油的产品。不同于石油化学品(石油化学品为定义明确的化合物的集合),燃料通常为不同的烃化合物的复杂混合物。通常通过炼油厂生产的燃料包括但不限于汽油、喷气燃料、柴油燃料、重质燃料油和石油焦炭。

[0018] 本文使用的术语“通过原油蒸馏单元生产的气体”或“气体馏分”表示在原油蒸馏过程中获得的在环境温度下为气态的馏分。因此,得自原油蒸馏的“气体馏分”主要包含C1-C4烃并且可以进一步包含杂质例如硫化氢和二氧化碳。在本说明书中,通过原油蒸馏获得的其它石油馏分被称为“石脑油”、“煤油”、“瓦斯油”和“残油”。本文使用的术语石脑油、煤油、瓦斯油和残油具有石油精炼过程领域中普遍接受的含义;参见Alfke等人(2007)的Oil Refining,Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry and Speight(2005) Petroleum Refinery Processes,Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology。就此而言,需要注意的是由于原油中包含的烃化合物的复杂混合物和原油蒸馏过程的技术限制,不同原油蒸馏馏分之间可能存在重叠。优选地,本文使用的术语“石脑油”表示通过原油蒸馏获得的沸点范围为约20-200℃,更优选约30-190℃的石油馏分。优选地,轻质石脑油

为沸点范围为约20–100℃,更优选约30–90℃的馏分。重质石脑油优选具有约80–200℃,更优选约90–190℃的沸点范围。优选地,本文使用的术语“煤油”表示通过原油蒸馏获得的沸点范围为约180–270℃,更优选约190–260℃的石油馏分。优选地,本文使用的术语“瓦斯油”表示通过原油蒸馏获得的沸点范围为约250–360℃,更优选约260–350℃的石油馏分。优选地,本文使用的术语“残油”表示通过原油蒸馏获得的沸点大于约340℃,更优选大于约350℃的石油馏分。

[0019] 本文使用的术语“精炼单元”表示用于原油至石油化学品和燃料的化学转化的石油化学设备联合装置的部段。就此而言,需要注意的是用于烯烃合成的单元(例如蒸汽裂化器)也被视为是“精炼单元”。在本说明书中,通过精炼单元生产或在精炼单元操作中生产的不同的烃流被称为:得自精炼单元的气体、得自精炼单元的轻质馏出物、得自精炼单元的中间馏出物和得自精炼单元的重质馏出物。因此,由于化学转化和之后的分馏(例如通过蒸馏或通过提取)获得得自精炼单元的馏出物,其不同于原油馏分。术语“得自精炼单元的气体”表示精炼单元中生产的产品在环境温度下为气态的馏分。因此,得自精炼单元的气体流可以包含气态化合物例如LPG和甲烷。得自精炼单元的气体流中包含的其它组分可以为氢气和硫化氢。本文使用的术语轻质馏出物、中间馏出物和重质馏出物具有石油精炼过程领域中普遍接受的含义;参见上述引文中的Speight, J.G. (2005)。就此而言,需要注意的是由于通过精炼单元操作生产的产品流中包含的烃化合物的复杂混合物和用于分离不同馏分的蒸馏过程的技术限制,不同蒸馏馏分之间可能存在重叠。优选地,得自精炼单元的轻质馏出物为在精炼单元过程中获得的沸点范围为约20–200℃,更优选约30–190℃的烃馏出物。“轻质馏出物”通常相对富含具有一个芳环的芳族烃。优选地,得自精炼单元的中间馏出物为在精炼单元过程中获得的沸点范围为约180–360℃,更优选约190–350℃的烃馏出物。“中间馏出物”相对富含具有两个芳环的芳族烃。优选地,得自精炼单元的重质馏出物为在精炼单元过程中获得的沸点大于约340℃,更优选大于约350℃的烃馏出物。“重质馏出物”相对富含具有稠合芳环的烃。

[0020] 本文使用的术语“烷烃”具有确定含义并且因此描述通式为 C_nH_{2n+2} 的无环的支链或非支链的烃,因此完全由氢原子和饱和碳原子组成;参见例如IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 第2版(1997)。术语“烷烃”因此描述非支链烷烃(“正构链烷烃”或“正链烷烃”或“正烷烃”)和支链烷烃(“异链烷烃”或“异烷烃”)但是排除环烷烃(环烷)。

[0021] 术语“芳族烃”或“芳族化物”是本领域公知的。因此,术语“芳族烃”表示稳定性(由于离域)明显大于假定局域结构(例如Kekulé结构)的环状共轭烃。用于确定给定烃的芳香性的最常见的方法是观察 1H NMR谱中的抗磁性,例如对于苯环质子,7.2至7.3ppm范围内的化学位移的存在。

[0022] 本文使用的术语“环烷烃”或“环烷”具有确定含义并且因此描述饱和环状烃。

[0023] 本文使用的术语“烯烃”具有其明确含义。因此,烯烃表示包含至少一个碳-碳双键的不饱和烃化合物。优选地,术语“烯烃”表示包含乙烯、丙烯、丁二烯、丁烯-1、异丁烯、异戊二烯和环戊二烯的两者或更多者的混合物。

[0024] 本文使用的术语“LPG”表示术语“液化石油气”的明确的首字母缩略词。LPG通常由C3–C4烃的共混物(即C3和C4烃的混合物)组成。

[0025] 本发明的方法中生产的石油化学产品之一为BTX。本文使用的术语“BTX”表示苯、

甲苯和二甲苯的混合物。优选地,本发明的方法中生产的产品包含其它有用的芳族烃,例如乙苯。因此,本发明优选提供用于生产苯、甲苯、二甲苯和乙苯的混合物(“BTXE”)的方法。生产的产品可以为不同芳族烃的物理混合物或者可以直接经受进一步分离(例如通过蒸馏)从而提供不同的纯化产品流。所述纯化产品流可以包括苯产品流、甲苯产品流、二甲苯产品流和/或乙苯产品流。

[0026] 本文使用的术语“C#烃”(其中“#”为正整数)描述具有#个碳原子的所有烃。此外,术语“C#+烃”描述具有#个或更多个碳原子的所有烃分子。因此,术语“C5+烃”描述具有5个或更多个碳原子的烃的混合物。术语“C5+烷烃”因此表示具有5个或更多个碳原子的烷烃。

[0027] 本发明的方法包括原油蒸馏,所述原油蒸馏包括基于沸点的差别分离不同的原油馏分。本文使用的术语“原油蒸馏单元”表示通过分馏将原油分离成馏分的分馏柱;参见上述引文中的Alfke等人(2007)。优选地,在常压蒸馏单元中加工原油从而分离瓦斯油和更轻质馏分与更高沸点的组分(常压渣油或“残油”)。在本发明中,不需要使残油经过减压蒸馏单元从而进一步分馏残油,并且可以单个馏分的形式加工残油。然而在相对重质原油进料的情况下,可有利的是使用减压蒸馏单元进一步分馏残油从而将残油进一步分离成减压瓦斯油馏分和减压渣油馏分。在使用减压蒸馏的情况下,可以在之后的精炼单元中分别加工减压瓦斯油馏分和减压渣油馏分。例如,减压渣油馏分可以特别地在进一步加工之前经受溶剂脱沥青。

[0028] 优选地,原油蒸馏进一步生产乙烷和LPG,其中通过原油蒸馏生产的所述乙烷可以经受热解从而生产乙烯和/或其中通过原油蒸馏生产的LPG可以经受芳构化。

[0029] 本发明的方法包括加氢裂化,所述加氢裂化包括在氢气的存在下在加氢裂化条件下使加氢裂化器的进料与加氢裂化催化剂接触。本领域技术人员可以容易地确定可用于加氢裂化的过程条件(在本文中也被称为“加氢裂化条件”);参见上述引文中的Alfke等人(2007)。

[0030] 本文使用的术语“加氢裂化”具有其普遍接受的意义并且因此可以定义为通过升高的氢气分压的存在而辅助的催化裂化过程;参见例如上述引文中的Alfke等人(2007)。该过程的产品为饱和烃,并且根据反应条件例如温度、压力和空间速度和催化剂活性为包括BTX的芳族烃。用于加氢裂化的过程条件通常包括200–600°C的过程温度,0.2–20Mpa的升高的压力,在0.1–20h⁻¹之间的空间速度。加氢裂化反应通过需要酸功能和加氢功能的双功能机制进行,所述酸功能提供裂化和异构化并且提供进料中包含的烃化合物中所含的碳-碳键的断裂和/或重排。用于加氢裂化过程的许多催化剂通过组合各种过渡金属或金属硫化物与固体载体(例如氧化铝、二氧化硅、氧化铝-二氧化硅、氧化镁和沸石)而形成。

[0031] 本发明的方法中使用的加氢裂化器的进料优选包括通过方法中的原油蒸馏生产的石脑油、煤油和瓦斯油和方法中生产的得自精炼单元的轻质馏出物和得自精炼单元的中间馏出物。

[0032] 方法中生产的经受芳构化的LPG优选包括得自原油蒸馏的气体馏分中包含的LPG和得自精炼单元的气体中包含的LPG。

[0033] 本发明的方法包括芳构化,所述芳构化包括在芳构化条件下使LPG与芳构化催化剂接触。本领域技术人员可以容易地确定可用于芳构化的过程条件(在本文中也被称为“芳构化条件”);参见Encyclopaedia of Hydrocarbons (2006) 第II卷,第10.6章,第591–614

页。在所述芳构化中,除了芳族烃之外还生产其它有用产品,包括乙烷和氢气。

[0034] 本文使用的术语“芳构化”具有其普遍接受的意义并且因此可以定义为将脂族烃转化成芳族烃的过程。现有技术中描述了许多使用C3-C8脂族烃作为原材料的芳构化技术;参见例如US 4,056,575;US 4,157,356;US 4,180,689;Micropor.Mesopor.Mater 21,439;WO 2004/013095 A2和WO 2005/08515 A1。因此,芳构化催化剂可以包含优选选自ZSM-5和沸石L的沸石,并且可以进一步包含选自Ga、Zn、Ge和Pt的一种或多种元素。在进料主要包含C3-C5脂族烃的情况下,优选酸性沸石。本文使用的术语“酸性沸石”表示默认质子形式的沸石。在进料主要包含C6-C8烃的情况下,优选非酸性沸石。本文使用的术语“非酸性沸石”表示优选与碱金属或碱土金属(例如铯、钾、钠、铷、钡、钙、镁及其混合物)进行碱交换从而降低酸度的沸石。碱交换可以在沸石合成的过程中通过加入碱金属或碱土金属作为反应混合物的组分而进行,或者可以在沉积贵金属之前或之后通过结晶沸石而进行。沸石进行碱交换直至大部分或全部与铝相关的阳离子为碱金属或碱土金属的程度。碱交换之后沸石中的一价碱:铝的摩尔比例的示例为至少约0.9。优选地,催化剂选自HZSM-5(其中HZSM-5表示质子形式的ZSM-5)、Ga/HZSM-5、Zn/HZSM-5和Pt/GeHZSM-5。芳构化条件可以包括400-600℃,优选450-550℃,更优选480-520℃的温度,100-1000kPa,优选200-500kPa的表压,和0.1-20h⁻¹,优选0.4-4h⁻¹的重量时空速度(WHSV)。

[0035] 优选地,芳构化中生产的乙烷经受热解从而生产乙烯。

[0036] 优选地,芳构化包括在芳构化条件下使LPG与芳构化催化剂接触,其中芳构化催化剂包含选自ZSM-5和沸石L的沸石,任选进一步包含选自Ga、Zn、Ge和Pt的一种或多种元素,并且其中芳构化条件包括450-550℃,优选480-520℃的温度,100-1000kPa,优选200-500kPa的表压,和0.1-20h⁻¹,优选0.4-4h⁻¹的重量时空速度(WHSV)。

[0037] 优选地,所述方法包括使得自精炼单元的轻质馏出物和/或石脑油经受加氢裂化并且使选自煤油和瓦斯油和/或得自精炼单元的中间馏出物的一者或多者经受芳环开链。

[0038] 本发明的方法可以包括芳环开链,芳环开链为特定的加氢裂化过程并且包括在氢气的存在下在芳环开链条件下使选自煤油和瓦斯油和/或得自精炼单元的中间馏出物的一者或多者与芳环开链催化剂接触。本领域技术人员可以容易地确定可用于芳环开链的过程条件(在本文中也称为“芳环开链条件”);参见例如US3256176、US4789457和US 7,513,988。

[0039] 本文使用的术语“芳环开链”具有其普遍接受的意义并且因此可以定义为转化相对富含具有稠合芳环的烃的烃进料(例如轻质循环油)从而生产包含相对富含BTX的轻质馏出物(得自ARO的汽油)和优选LPG的产品流的过程。所述芳环开链过程(ARO过程)例如描述于US3256176和US4789457。所述过程可以包括单个固定床催化反应器或两个串联的所述反应器连同一个或多个分馏单元从而分离希望的产品与未转化材料,并且也可以合并将未转化材料循环至一个或两个反应器的能力。反应器可以在200-600℃,优选300-400℃的温度,3-35Mpa,优选5至20MPa的压力连同5-20重量%的氢气(以烃原料计)在双功能催化剂的存在下进行,其中所述氢气可以与烃原料并流流动或与烃原料的流动方向逆流流动,所述双功能催化剂对于加氢-脱氢和开环具有活性,其中可以进行所述芳环饱和和开环。所述过程中使用的催化剂包含负载在酸性固体上的金属或金属硫化物形式的选自Pd、Rh、Ru、Ir、Os、Cu、Co、Ni、Pt、Fe、Zn、Ga、In、Mo、W和V的一种或多种元素,所述酸性固体例如为氧化铝、二氧

化硅、氧化铝-二氧化硅和沸石。就此而言,需要注意的是本文使用的术语“负载在……上”包括提供组合一种或多种元素与催化剂载体的催化剂的任何常规方式。通过单独或组合调整催化剂组成、操作温度、操作空间速度和/或氢气分压,可以控制所述过程朝向完全饱和和之后所有的环开裂或朝向保持一个芳环不饱和和之后除了一个环之外的所有环开裂。在后一种情况下,ARO过程生产相对富含具有一个芳环和或环烷环的烃化合物的轻质馏出物(“ARO-汽油”)。在本发明的背景下,优选使用芳环开链过程,所述芳环开链过程被优化从而保持一个芳环或环烷环完整并且因此生产相对富含具有一个芳环或环烷环的烃化合物的轻质馏出物。另一种芳环开链过程(ARO过程)描述于US 7,513,988。因此,ARO过程可以包括在100-500℃,优选200-500℃,更优选300-500℃的温度,2-10Mpa的压力连同5-30重量%,优选10-30重量%的氢气(以烃原料计)在芳族加氢催化剂的存在下的芳环饱和,和在200-600℃,优选300-400℃的温度,1-12Mpa的压力连同5-20重量%的氢气(以烃原料计)在开环催化剂的存在下的开环,其中所述芳环饱和和开环可以在一个反应器或两个连续反应器中进行。芳族加氢催化剂可以为常规加氢/加氢处理催化剂,例如包含负载在耐火载体(通常为氧化铝)上的Ni、W和Mo的混合物的催化剂。开环催化剂包含过渡金属或金属硫化物组分和载体。优选地,催化剂包含负载在酸性固体上的金属或金属硫化物形式的选自Pd、Rh、Ru、Ir、Os、Cu、Co、Ni、Pt、Fe、Zn、Ga、In、Mo、W和V的一种或多种元素,所述酸性固体例如为氧化铝、二氧化硅、氧化铝-二氧化硅和沸石。就此而言,需要注意的是本文使用的术语“负载在……上”包括提供组合一种或多种元素与催化剂载体的催化剂的任何常规方式。通过单独或组合调整催化剂组成、操作温度、操作空间速度和/或氢气分压,可以控制所述过程朝向完全饱和和之后所有的环开裂或朝向保持一个芳环不饱和和之后除了一个环之外的所有环开裂。在后一种情况下,ARO过程生产相对富含具有一个芳环的烃化合物的轻质馏出物(“ARO-汽油”)。在本发明的背景下,优选使用芳环开链过程,所述芳环开链过程被优化从而保持一个芳环完整并且因此生产相对富含具有一个芳环的烃化合物的轻质馏出物。

[0040] 优选地,芳环开链包括在氢气的存在下在芳环开链条件下使选自煤油和瓦斯油和/或得自精炼单元的中间馏出物的一者或多者与芳环开链催化剂接触,其中芳环开链催化剂包含过渡金属或金属硫化物组分和载体,优选包含负载在酸性固体上的金属或金属硫化物形式的选自Pd、Rh、Ru、Ir、Os、Cu、Co、Ni、Pt、Fe、Zn、Ga、In、Mo、W和V的一种或多种元素,所述酸性固体优选选自氧化铝、二氧化硅、氧化铝-二氧化硅和沸石,并且其中芳环开链条件包括100-600℃的温度,1-12Mpa的压力。优选地,芳环开链条件进一步包括1-30重量%的氢气(以烃原料计)。

[0041] 优选地,芳环开链催化剂包括芳族加氢催化剂和开环催化剂,所述芳族加氢催化剂包含负载在耐火载体(优选氧化铝)上的选自Ni、W和Mo的一种或多种元素,所述开环催化剂包含过渡金属或金属硫化物组分和载体,优选包含负载在酸性固体上的金属或金属硫化物形式的选自Pd、Rh、Ru、Ir、Os、Cu、Co、Ni、Pt、Fe、Zn、Ga、In、Mo、W和V的一种或多种元素,所述酸性固体优选选自氧化铝、二氧化硅、氧化铝-二氧化硅和沸石,并且其中芳族加氢的条件包括100-500℃,优选200-500℃,更优选300-500℃的温度,2-10Mpa的压力和1-30重量%,优选10-30重量%氢气(以烃原料计)的存在,并且其中开环包括200-600℃,优选300-400℃的温度,1-12Mpa的压力和1-20重量%氢气(以烃原料计)的存在。

[0042] 本发明的方法包括乙烷的热解。乙烷热解的非常常见的过程包括“蒸汽裂化”。本

文使用的术语“蒸汽裂化”表示饱和烃分解成更小的通常不饱和的烃(例如乙烯和丙烯)的石油化学过程。在蒸汽裂化中,用蒸汽稀释例如乙烷、丙烷和丁烷或其混合物的气态烃进料(气体裂化)或例如石脑油或瓦斯油的液体烃进料(液体裂化)并且在炉中在不存在氧气的情况下短暂加热。通常地,反应温度为750-900℃并且仅允许非常短暂地进行反应,通常停留时间为50-1000毫秒。优选地,选择大气压至175kPa表压的相对低的过程压力。蒸汽与烃的重量比例优选为0.1-1.0,更优选0.3-0.5。优选地,烃化合物乙烷、丙烷和丁烷在相应的特定炉中分别裂化从而保证在最佳条件下裂化。达到裂化温度之后,在输送管线换热器中或急冷集管内使用急冷油使气体迅速急冷从而终止反应。蒸汽裂化造成焦炭(碳的一种形式)缓慢沉积在反应器壁上。除焦需要使炉与过程分离然后使蒸汽流或蒸汽/空气混合物穿过炉盘管。这将硬质固体碳层转化成一氧化碳和二氧化碳。一旦该反应完成,炉恢复工作。通过蒸汽裂化生产的产品取决于进料的组成、烃与蒸汽的比例和裂化温度和炉停留时间。轻质烃进料例如乙烷、丙烷、丁烷或轻质石脑油产生富含更轻质聚合物级烯烃(包括乙烯、丙烯和丁二烯)的产品流。更重质的烃(全馏程和重质石脑油和瓦斯油馏分)也产生富含芳族烃的产品。

[0043] 为了分离通过蒸汽裂化生产的不同的烃化合物,裂化气体经受分馏单元。所述分馏单元是本领域公知的并且可以包括所谓的汽油分馏器,在所述汽油分馏器中分离重质馏出物(“炭黑油”)和中间馏出物(“裂化馏出物”)与轻质馏出物和气体。在之后任选的急冷塔中,大部分通过蒸汽裂化生产的轻质馏出物(“热解汽油”或“裂解汽油”)可以通过冷凝轻质馏出物与气体分离。之后,气体可以经受多重压缩阶段,其中可以在压缩阶段之间分离剩余的轻质馏出物与气体。也可以在压缩阶段之间除去酸性气体(CO₂和H₂S)。在之后的步骤中,通过热解生产的气体可以在级联制冷系统的阶段中部分冷凝直至气相中仅剩余氢气的程度。然后通过简单蒸馏分离不同的烃化合物,其中乙烯、丙烯和C₄烯烃为通过蒸汽裂化生产的最重要的高价值化学品。通过蒸汽裂化生产的甲烷通常用作燃料气,氢气可以分离和循环至消耗氢气的过程,例如加氢裂化过程。通过蒸汽裂化生产的乙炔优选选择性地加氢形成乙烯。裂化气体中包含的烷烃可以循环至烯烃合成过程。

[0044] 优选地,本发明的方法包括:

[0045] (a) 使原油经受原油蒸馏从而生产石脑油、煤油、瓦斯油和残油;

[0046] (b) 使残油经受残油提质从而生产乙烷、LPG、轻质馏出物和中间馏出物;

[0047] (c) 使通过残油提质生产的中间馏出物和选自煤油和瓦斯油的一者或多者经受芳环开链从而生产乙烷、LPG和轻质馏出物;

[0048] (d) 使通过残油提质生产的轻质馏出物、通过芳环开链生产的轻质馏出物和石脑油经受汽油加氢裂化从而生产乙烷、LPG和BTX;

[0049] (e) 使在集成方法中生产的LPG经受芳构化从而生产乙烷和BTX;和

[0050] (f) 使在集成方法中生产的乙烷经受热解从而生产乙烯。

[0051] 通过特别地使残油经受残油提质从而生产LPG、轻质馏出物和中间馏出物并且通过使轻质馏出物和中间馏出物经受加氢裂化从而最终生产乙烷、LPG和BTX,可以进一步改进本发明的方法的碳效率。

[0052] 本发明的方法可以包括残油提质,残油提质是使残油和/或得自精炼单元的重质馏出物中包含的烃分解成更低沸点的烃的过程;参见上述引文中的Alfke等人(2007)。本文

使用的术语“残油提质单元”表示适用于残油提质过程的精炼单元。商业可得的技术包括延迟焦化器、流化焦化器、残油FCC、灵活焦化器、减粘裂化炉或催化加氢减粘裂化炉。优选地，残油提质单元可以为焦化单元或残油加氢裂化器。“焦化单元”为将残油转化成LPG、轻质馏出物、中间馏出物、重质馏出物和石油焦炭的炼油加工单元。所述过程使渣油进料中的长链烃分子热裂化成更短链分子。

[0053] 残油提质的进料优选包含方法中生产的残油和重质馏出物。所述重质馏出物可以包含通过蒸汽裂化器生产的重质馏出物，例如炭黑油和/或裂化馏出物，但是也可以包含通过残油提质生产的重质馏出物（所述重质馏出物可以循环至消失）。然而，可以从方法中吹扫相对少量的沥青流。

[0054] 优选地，本发明的方法中使用的残油提质为残油加氢裂化。

[0055] 相比于其它残油提质装置，通过选择残油加氢裂化可以进一步改进本发明的方法的碳效率。

[0056] “残油加氢裂化器”为适用于残油加氢裂化过程的炼油加工单元，残油加氢裂化过程为将残油转化成LPG、轻质馏出物、中间馏出物和重质馏出物的过程。残油加氢裂化过程是本领域公知的；参见例如上述引文中的Alfke等人（2007）。因此，在商业加氢裂化中使用3种基本反应器类型：固定床（涓流床）反应器类型、沸腾床反应器类型和浆料（气流床）反应器类型。固定床残油加氢裂化过程是确定的并且能够加工污染流（例如常压榨油和减压渣油）从而生产轻质馏出物和中间馏出物，所述轻质馏出物和中间馏出物可以进一步加工从而生产烯烃和芳族化物。固定床残油加氢裂化过程中使用的催化剂通常包含负载在耐火载体（通常为氧化铝）上的选自Co、Mo和Ni的一种或多种元素。在高度污染的进料的情况下，固定床残油加氢裂化过程中的催化剂也可以补充一定程度（移动床）。过程条件通常包括350–450℃的温度和2–20Mpa的表压。沸腾床残油加氢裂化过程也是确定的并且特别地特征在于连续更换催化剂，允许加工高度污染的进料。沸腾床残油加氢裂化过程中使用的催化剂通常包含负载在耐火载体（通常为氧化铝）上的选自Co、Mo和Ni的一种或多种元素。使用的催化剂的小粒度有效增加其活性（参考以适用于固定床应用的形式类似配制物）。相比于固定床加氢裂化单元，这两个参数允许沸腾床加氢裂化过程实现明显更高的轻质产品产率和更高的氢气添加水平。过程条件通常包括350–450℃的温度和5–25Mpa的表压。浆料残油加氢裂化过程为热裂化和催化加氢的组合，从而实现来自高度污染的残油进料的可蒸馏产品的高产率。在第一液体阶段中，在流化床中在包括400–500℃的温度和15–25Mpa的表压的过程条件下热裂化和加氢裂化反应同时发生。在反应器的底部引入残油、氢气和催化剂并且形成流化床，流化床的高度取决于流动速率和希望的转化率。在这些过程中连续更换催化剂从而实现贯穿操作周期的恒定的转化水平。催化剂可以为在反应器内原位产生的非负载金属硫化物。在实践中，仅当需要高度污染的重质流（例如减压瓦斯油）的高转化率时，与沸腾床和浆料反应器相关的额外成本才是合理的。在这些情况下，非常大的分子的有限转化和与催化剂失活相关的困难使得固定床过程在本发明的方法中相对不具吸引力。因此，由于相比于固定床加氢裂化的提高的轻质馏出物和中间馏出物的产率，沸腾床和浆料反应器类型是优选的。本文使用的术语“残油提质液体流出物”表示通过残油提质生产的产品，但排除气态产品（例如甲烷和LPG），和通过残油提质生产的重质馏出物。通过残油提质生产的重质馏出物优选循环至残油提质单元直至消失。然而，可能需要吹扫相对少量的沥青流。

从碳效率的角度来看,残油加氢裂化器比焦化单元更优选,因为焦化单元生产大量的石油焦炭,石油焦炭不能提质成高价值石油化学产品。从集成方法的氢平衡的角度来看,相比于残油加氢裂化器,可优选选择焦化单元,因为残油加氢裂化器消耗大量氢气。同样鉴于资本支出和/或操作成本,相对于残油加氢裂化器,可有利的是选择焦化单元。

[0057] 优选地,本发明的方法包括使石脑油经受第一加氢裂化过程从而生产乙烷、LPG和BTX并且使至少一部分得自精炼单元的轻质馏出物经受第二加氢裂化过程从而生产乙烷、LPG和BTX。

[0058] 石脑油的组成通常非常不同于得自精炼单元的轻质馏出物的组成,特别是在芳族化物的含量方面。通过将石脑油进料至第一加氢裂化器(“进料加氢裂化器”)并且将至少一部分得自精炼单元的轻质馏出物,优选富含芳族化物的得自精炼单元的轻质馏出物进料至第二加氢裂化器(“汽油加氢裂化器”),可以特别地使过程条件和催化剂适应于进料,造成通过所述加氢裂化器生产的LPG和/或BTX的提高了的产率和纯度。除此之外,可以例如通过调节一个或两个加氢裂化器中使用的过程温度更容易地调整所述方法从而生产更多的转化成烯烃的LPG或者生产更多的BTX,因此允许微调本发明的集成方法的整体氢平衡。

[0059] 本文使用的术语“汽油加氢裂化”或“GHC”表示特别适用于将相对富含芳族烃化合物的复合烃进料(例如得自精炼单元的轻质馏出物)转化成LPG和BTX的加氢裂化过程,其中所述过程被优化从而保持GHC进料流中包含的芳族化物的一个芳环完整,但是从所述芳环中除去大部分侧链。因此,通过汽油加氢裂化生产的主要产品为BTX并且所述过程可以优化从而提供化学级BTX。优选地,经受汽油加氢裂化的烃进料进一步包含轻质馏出物。更优选地,经受汽油加氢裂化的烃进料优选不包含多于1重量%的具有多于一个芳环的烃。优选地,汽油加氢裂化条件包括300–580℃,更优选400–580℃,甚至更优选430–530℃的温度。必须避免更低的温度,因为芳环的加氢变得有利,除非使用特定调整的加氢裂化催化剂。例如,在催化剂包含降低催化剂的加氢活性的其它元素(例如锡、铅或铋)的情况下,对于汽油加氢裂化可以选择更低的温度;参见例如WO 02/44306 A1和WO 2007/055488。在反应温度过高的情况下,LPG(特别是丙烷和丁烷)的产率下降并且甲烷的产率升高。由于催化剂活性可随着催化剂的寿命降低,有利的是随着催化剂的寿命逐渐增加反应温度从而维持加氢裂化转化率。这意味着操作周期开始时的最佳温度优选处于加氢裂化温度范围的较低端。最佳反应器温度随着催化剂的失活而升高使得在周期结束时(紧接着更换或再生催化剂之前)温度被优选选择成处于加氢裂化温度范围的较高端。

[0060] 优选地,烃进料流的汽油加氢裂化在0.3–5Mpa的表压,更优选0.6–3Mpa的表压,特别优选1–2Mpa的表压和最优选1.2–1.6Mpa的表压下进行。通过增加反应器压力,C5+非芳族化物的转化率可以增加,但是这也增加甲烷的产率和芳环至环己烷物质的加氢,所述环己烷物质可以裂化成LPG物质。这造成芳族化物的产率随着压力的增加而降低,并且由于一些环己烷及其异构体甲基环戊烷不完全加氢裂化,在1.2–1.6Mpa的压力下所得苯的纯度最佳。

[0061] 优选地,烃进料流的汽油加氢裂化以0.1–20h⁻¹的重量时空速度,更优选0.2–15h⁻¹的重量时空速度,最优选0.4–10h⁻¹的重量时空速度(WHSV)进行。当空间速度过高时,并非所有的BTX共沸链烷烃组分加氢裂化,因此不可能通过反应器产品的简单蒸馏实现BTX规格。在过低的空间速度下,甲烷的产率以丙烷和丁烷为代价升高。通过选择最佳的重量时空速

度,出人意料地发现实现苯共沸物(co-boiler)的充分完全的反应从而生产规格BTX而无需液体循环。

[0062] 优选地,第一(汽油)加氢裂化包括在氢气的存在下在加氢裂化条件下使得自精炼单元的轻质馏出物和/或石脑油与加氢裂化催化剂接触,其中加氢裂化催化剂包含以总催化剂重量计0.1-1重量%的加氢金属和孔径为**5-8 Å**和二氧化硅(SiO_2)与氧化铝(Al_2O_3)的摩尔比例为5-200的沸石,并且其中加氢裂化条件包括400-580°C的温度,300-5000kPa的表压和0.1-20 h^{-1} 的重量时空速度(WHSV)。加氢金属优选为选自元素周期表第10族的至少一种元素,最优选Pt。沸石优选为MFI。优选使用420-550°C的温度,600-3000kPa的表压和0.2-15 h^{-1} 的重量时空速度,更优选430-530°C的温度,1000-2000kPa的表压和0.4-10 h^{-1} 的重量时空速度。

[0063] 选择上文所述的该特定加氢裂化催化剂的一个优点是加氢裂化的进料不需要进行脱硫。

[0064] 因此,优选的汽油加氢裂化条件因此包括400-580°C的温度、0.3-5MPa的表压和0.1-20 h^{-1} 的重量时空速度。更优选的汽油加氢裂化条件包括420-550°C的温度、0.6-3MPa的表压和0.2-15 h^{-1} 的重量时空速度。特别优选的汽油加氢裂化条件包括430-530°C的温度、1-2MPa的表压和0.4-10 h^{-1} 的重量时空速度。

[0065] 本文使用的术语“进料加氢裂化单元”或“FHC”表示用于进行加氢裂化过程的精炼单元,所述加氢裂化过程适用于将相对富含环烷烃和链烷烃化合物的复合烃进料,例如直馏馏分,包括但不限于石脑油,转化成LPG和烷烃。优选地,经受进料加氢裂化的烃进料包括石脑油。因此,通过进料加氢裂化生产的主要产品为LPG,LPG待转化成烯烃(即待用作烷烃至烯烃的转化的进料)。FHC过程可以被优化从而保持FHC进料流中包含的芳族化物的一个芳环完整,但是从所述芳环中除去大部分侧链。在所述情况下,用于FHC的过程条件与上文描述的用于GHC过程的过程条件相当。替代性地,FHC过程可以被优化从而使FHC进料流中包含的芳族烃的芳环开链。这可以通过提高催化剂的加氢活性,任选结合选择更低的过程温度,任选结合降低的空间速度来修改本文描述的GHC过程而实现。

[0066] 优选地,第二(进料)加氢裂化包括在氢气的存在下在进料加氢裂化条件下使得自精炼单元的轻质馏出物与进料加氢裂化催化剂接触,其中进料加氢裂化催化剂包含以总催化剂重量计0.1-1重量%的加氢金属和孔径为**5-8 Å**和二氧化硅(SiO_2)与氧化铝(Al_2O_3)的摩尔比例为5-200的沸石,并且其中进料加氢裂化条件包括300-550°C的温度,300-5000kPa的表压和0.1-20 h^{-1} 的重量时空速度(WHSV)。更优选的进料加氢裂化条件包括300-450°C的温度、300-5000kPa的表压和0.1-16 h^{-1} 的重量时空速度。优化至芳族烃开环的甚至更优选的进料加氢裂化条件包括300-400°C的温度、600-3000kPa的表压和0.2-14 h^{-1} 的重量时空速度。

[0067] 优选地,热解包括在蒸汽的存在下在大气压至175kPa的表压下将乙烷加热至750-900°C的温度达50-1000毫秒的停留时间。

[0068] LPG中包含的未经受芳构化的C3和/或C4烃可以经受烯烃合成。合适的烯烃合成方法包括热解,例如蒸汽裂化和脱氢。优选地,LPG中包含的未经受芳构化的C3和/或C4烃经受脱氢。通过选择包括脱氢的烯烃合成,可以改进集成方法的整体氢平衡。将脱氢方法并入集成方法的另一个优点是生产高纯度的氢气流,所述氢气流可以用作加氢裂化器/芳环开链

的进料而无需进行昂贵的纯化。

[0069] 本文使用的术语“丙烷脱氢单元”表示石油化学过程单元,在所述石油化学过程单元中丙烷进料流转化成包含丙烯和氢气的产品。因此,术语“丁烷脱氢单元”表示将丁烷进料流转化成C4烯烃的过程单元。低级烷烃(例如丙烷和丁烷)的脱氢过程被统称为低级烷烃脱氢过程。低级烷烃的脱氢过程是本领域公知的并且包括氧化脱氢过程和非氧化脱氢过程。在氧化脱氢过程中,通过进料中的低级烷烃的部分氧化提供过程热。在非氧化脱氢过程(在本发明的背景下是优选的)中,通过外部热源(例如通过燃烧燃料气或蒸汽获得的热烟道气)提供吸热脱氢反应的过程热。在非氧化脱氢过程中,过程条件通常包括540-700℃的温度和25-500kPa的绝对压力。例如,UOP Oleflex过程允许在移动床反应器中在包含负载在氧化铝上的铂的催化剂的存在下丙烷脱氢形成丙烯并且(异)丁烷脱氢形成(异)丁烯(或其混合物);参见例如US 4,827,072。Uhde STAR过程允许在负载在锌-铝尖晶石上的铂促进催化剂的存在下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。近年来通过使用氧化脱氢的原理改进了STAR过程。在反应器的次级绝热区域中,来自中间产物的一部分氢与加入的氧气选择性地转化形成水。这使热力平衡朝向更高的转化率移动并且实现更高的产率。也通过放热氢转化部分地供应吸热脱氢反应需要的外部热。Lummus Catofin过程使用在循环基础上操作的多个固定床反应器。催化剂为使用18-20重量%铬浸渍的活化氧化铝;参见例如EP 0 192 059 A1和GB 2 162 082 A。Catofin过程的优点是稳健并且能够处理可能使铂催化剂中毒的杂质。通过丁烷脱氢过程生产的产品取决于丁烷进料的性质和使用的丁烷脱氢过程。Catofin过程也允许丁烷脱氢形成丁烯;参见例如US 7,622,623。

[0070] 因此,烯烃合成进一步包括丁烷脱氢。LPG中包含的一种或多种丁烷物质(例如异丁烷或丁烯-1)可以经受丁烷脱氢从而生产丁烯和氢气,相比于热解其为用于生产烯烃的碳效率更高的方法,因为在丁烷脱氢过程中,基本上不生产甲烷。

[0071] 在本发明的方法包括丙烷脱氢和丁烷脱氢的情况下,丙烷和丁烷的混合物可以用作组合丙烷/丁烷脱氢过程的进料。

[0072] 优选地,通过原油蒸馏单元生产的气体馏分和得自精炼单元的气体经受气体分离从而分离不同的组分,例如从LPG中分离甲烷。

[0073] 优选地,通过方法中的原油蒸馏生产的至少50重量%,更优选至少60重量%,甚至更优选至少70重量%,特别优选至少80重量%,更特别优选至少90重量%,最优选至少95重量%的组合的石脑油、煤油和瓦斯油经受加氢裂化。因此,在本发明的方法中,优选少于50重量%,更优选少于40重量%,甚至更优选少于30重量%,特别优选少于20重量%,更特别优选少于10重量%,最优选少于5重量%的原油转化成燃料。

[0074] 优选地,所述方法进一步生产甲烷并且其中所述甲烷用作燃料气从而提供过程热。优选地,所述燃料气可以用于为乙烷裂化、加氢裂化、芳环开链和/或芳构化提供过程热。

[0075] 优选地,热解和/或芳构化进一步生产氢气并且其中所述氢气用于加氢裂化和/或芳环开链。

[0076] 本文使用的术语“气体分离单元”表示分离得自精炼单元的气体和/或通过原油蒸馏单元生产的气体中包含的不同化合物的精炼单元。可以在气体分离单元中分离为分离的

流的化合物包括乙烷、丙烷、丁烷、氢气和主要包含甲烷的燃料气。在本发明的背景下可以使用适合分离所述气体的任何常规方法。因此，气体可以经受多重压缩阶段，其中可以在压缩阶段之间除去酸性气体例如CO₂和H₂S。在之后的步骤中，产生的气体可以经级联制冷系统的阶段部分冷凝直至气相中仅剩余氢气的程度。之后可以通过蒸馏分离不同的烃化合物。

[0077] 本发明的方法可需要从特定原油馏分中除去硫从而避免下游精炼过程（例如催化重整或流体催化裂化）中的催化剂失活。所述加氢脱硫过程在“HDS单元”或“加氢处理器”中进行；参见上述引文中的Alfke (2007)。通常地，在固定床反应器中在200–425℃，优选300–400℃的升高的温度，1–20Mpa，优选1–13Mpa的升高的表压下在包含负载在氧化铝上的选自Ni、Mo、Co、W和Pt的元素并且具有或不具有促进剂的催化剂的存在下进行加氢脱硫反应，其中催化剂为硫化物形式。

[0078] 本发明的方法可以进一步包括BTX的加氢脱烷基化从而生产苯。在所述加氢脱烷基化过程中，BTX（或仅生产的所述BTX的甲苯和二甲苯馏分）在合适的条件下与氢气接触从而生产包含苯和主要由甲烷组成的燃料气的加氢脱烷基化产品流。

[0079] 用于从BTX生产苯的过程步骤可以包括其中在加氢脱烷基化之前分离加氢裂化产品流中包含的苯与甲苯和二甲苯的步骤。该分离步骤的优点是加氢脱烷基化反应器的容量增加。可以通过常规蒸馏从BTX流中分离苯。

[0080] 包含C₆–C₉芳族烃的烃混合物的加氢脱烷基化过程是本领域公知的并且包括热加氢脱烷基化和催化加氢脱烷基化，参见例如WO 2010/102712 A2。在本发明的背景下优选催化加氢脱烷基化，因为该加氢脱烷基化过程相比于热加氢脱烷基化通常具有朝向苯的更高的选择性。优选使用催化加氢脱烷基化，其中加氢脱烷基化催化剂选自负载的氧化铬催化剂、负载的氧化钼催化剂、二氧化硅或氧化铝上的铂和二氧化硅或氧化铝上的氧化铂。

[0081] 本领域技术人员可以容易地确定可用于加氢脱烷基化的过程条件（在本文中也被称为“加氢脱烷基化条件”）。用于热加氢脱烷基化的过程条件例如描述于DE 1668719 A1并且包括600–800℃的温度，3–10Mpa的表压和15–45秒的反应时间。用于优选的催化加氢脱烷基化的过程条件描述于WO 2010/102712 A2并且优选包括500–650℃的温度，3.5–8Mpa，优选3.5–7Mpa的表压和0.5–2h⁻¹的重量时空速度。加氢脱烷基化产品流通常通过冷却和蒸馏的组合分离成液体流（包含苯和其它芳族化合物物质）和气体流（包含氢气、H₂S、甲烷和其它低沸点烃）。液体流可以通过蒸馏进一步分离成苯流、C₇至C₉芳族化物流和任选相对富含芳族化物的中间馏出物流。C₇至C₉芳族化物流可以进料返回反应器部段从而增加整体转化率和苯产率。包含多环芳族物质（例如联苯）的芳族化物流优选不循环至反应器而是作为分离的产品流排出并且作为中间馏出物（“通过加氢脱烷基化生产的中间馏出物”）循环至集成方法。气体流包含大量的氢气并且可以经由循环气体压缩机循环返回至加氢脱烷基化单元或本发明的方法中包括的使用氢气作为进料的任何其它精炼单元。可以使用循环气体吹扫从而控制反应器进料中的甲烷和H₂S的浓度。

[0082] 显示进行本发明的方法的特定实施方案的代表性工艺流程图描述于附图1–4。附图1–4被理解为呈现本发明和/或涉及的原理的图示。

[0083] 在另一方面，本发明还涉及适合进行本发明的方法的方法设施。该方法设施和所述方法设施中进行的方法特别呈现于附图1–4（图1–4）。

[0084] 因此，本发明提供将原油转化成石油化学产品的方法设施，所述方法设施包括

[0085] 原油蒸馏单元(10),所述原油蒸馏单元(10)包括原油(100)的入口和石脑油、煤油和瓦斯油的一者或多者(310)的至少一个出口;

[0086] 加氢裂化器(20),所述加氢裂化器(20)包括加氢裂化器进料(301)的入口、乙烷(240)的出口、LPG(210)的出口和BTX(600)的出口;芳构化单元(91),所述芳构化单元(91)包括通过集成方法设施生产的LPG的入口和BTX(610)的出口,和

[0087] 乙烷裂化器(31),所述乙烷裂化器(31)包括通过集成石油化学方法设施生产的乙烷的入口和乙烯(510)的出口,

[0088] 其中所述加氢裂化器进料包含:

[0089] 通过原油蒸馏单元(10)生产的石脑油、煤油和瓦斯油的一者或多者;和

[0090] 在集成石油化学方法设施中生产的得自精炼单元的轻质馏出物和/或得自精炼单元的中间馏出物。

[0091] 本发明的该方面显示于附图1(图1)。

[0092] 本文使用的术语“X的入口”或“X的出口”(其中“X”为给定的烃馏分等)表示包含所述烃馏分等的流的入口或出口。在X的出口直接连接至包括X的入口的下游精炼单元的情况下,所述直接连接可以包括其它单元(例如换热器、分离和/或纯化单元)从而除去所述流中包含的不希望的化合物等。

[0093] 如果在本发明的背景下用多于一种进料流进料精炼单元,所述进料流可以组合从而形成精炼单元的单个入口或者可以形成精炼单元的单独的入口。

[0094] 原油蒸馏单元(10)优选进一步包括气体馏分(230)的出口。通过加氢裂化生产的乙烷(240)和通过原油蒸馏获得的气体馏分中包含的乙烷和集成方法中除了通过加氢裂化之外生产的得自精炼单元的乙烷(241)可以组合从而形成通过集成方法设施生产的乙烷的入口。通过加氢裂化生产的LPG(210)和通过原油蒸馏获得的气体馏分中包含的LPG和集成方法中除了通过加氢裂化之外生产的得自精炼单元的LPG(221)可以组合从而形成通过集成石油化学方法设施生产的LPG的入口。此外,通过原油蒸馏单元生产的石脑油、煤油和瓦斯油的一者或多者(310)可以与在集成石油化学方法设施中生产的得自精炼单元的轻质馏出物和/或得自精炼单元的中间馏出物(320)组合从而形成加氢裂化器进料(301)的入口。

[0095] 优选地,本发明的方法设施包括:

[0096] 芳环开链单元(22),所述芳环开链单元(22)包括选自煤油和瓦斯油的一者或多者(330)和得自精炼单元的中间馏出物(331)的入口和通过芳环开链生产的LPG(222)的出口和通过芳环开链生产的轻质馏出物(322)的出口。本发明的该方面显示于附图2(图2)。芳环开链单元(22)可以进一步生产乙烷,乙烷可以经受乙烷裂化从而生产乙烯。

[0097] 在该实施方案中,加氢裂化器(20)优选包括加氢裂化器进料的入口,所述加氢裂化器进料包含通过原油蒸馏单元生产的石脑油(311),其优选与在集成石油化学方法设施中生产的得自精炼单元的轻质馏出物(321)组合。

[0098] 此外,原油蒸馏单元(10)可以包括气体馏分(230)、石脑油(311)、煤油和瓦斯油的一者或多者(330)和残油(400)的一个或多个出口;参见图4。

[0099] 本发明的方法设施可以进一步包括残油提质单元(40),所述残油提质单元(40)包括残油(400)和得自精炼单元的重质馏出物(401)的入口和通过残油提质生产的LPG(223)的出口,通过残油提质生产的轻质馏出物(323)的出口和通过残油提质生产的中间馏出物

(333)的出口。残油提质单元(40)可以进一步包括通过残油提质生产的重质馏出物(420)的出口,所述重质馏出物(420)可以循环至残油提质单元(40)从而进一步提质所述重质馏出物。残油提质单元(40)可以进一步生产乙烷,乙烷可以经受乙烷裂化从而生产乙烯。

[0100] 优选地,本发明的方法设施包括至少两个不同的加氢裂化器,其中第一加氢裂化器(23) (“进料加氢裂化器”)包括石脑油(311)的入口和通过进料加氢裂化生产的乙烷(242)的出口,通过进料加氢裂化生产的LPG(212)的出口和BTX(600)的出口;并且第二加氢裂化器(24) (“汽油加氢裂化器”)包括至少一部分得自精炼单元的轻质馏出物(325)的入口和通过汽油加氢裂化生产的乙烷(243)的出口,通过汽油加氢裂化生产的LPG(213)的出口和BTX(600)的出口。本发明的该方面显示于附图3(图3)。

[0101] 进料裂化器(23)优选包括包含通过原油蒸馏单元生产的石脑油(311)的加氢裂化器进料的入口,所述通过原油蒸馏单元生产的石脑油(311)可以与在集成石油化学方法设施中生产的得自精炼单元的轻质馏出物(321),优选具有相对低的芳族化物含量的得自精炼单元的轻质馏出物组合。

[0102] 优选地,本发明的方法设施进一步包括:

[0103] 气体分离单元(50),所述气体分离单元(50)包括在集成方法中生产的气体(211)的入口,乙烷(240)的出口和LPG(200)的出口;

[0104] 乙烷裂化器(31),所述乙烷裂化器(31)包括乙烷(240)的入口和乙烯(510)的出口;和

[0105] 芳构化单元(91),所述芳构化单元(91)包括LPG(200)的入口和通过芳构化生产的BTX(610)的出口。本发明的该方面显示于附图4(图4)。因此,对于集成方法中生产的气体(211),在本发明的方法设施中包括的一个或多个精炼单元中生产的乙烷和LPG可以组合成混合气态流,或者可以为分开流的形式。

[0106] 气体分离单元(50)可以进一步包括甲烷(701)的出口。甲烷裂化器(31)可以进一步包括通过乙烷裂化生产的氢气(810)的出口和通过乙烷裂化生产的甲烷(710)的出口。芳构化单元(91)可以进一步包括通过芳构化生产的氢气(610)的出口。

[0107] 气体分离单元(50)可以进一步包括分离的C3和/C4烃(560)的出口,所述C3和/C4烃(560)不经受芳构化。所述C3和/C4烃可以用于不同目的,例如烯烃合成的进料。

[0108] 本发明进一步提供根据本发明的方法设施用于将原油转化成包含烯烃和BTX的石油化学产品的用途。

[0109] 本发明的另一个优选特征是所有不希望的产品(例如非高价值石油化学品)可以循环至合适单元从而将所述不希望的产品转化成希望的产品(例如高价值石油化学品)或适合作为不同单元的进料的产品。本发明的该方面显示于附图4(图4)。因此,通过残油提质生产的轻质馏出物(323),其具有相对低的芳族化物含量,可以循环至加氢裂化,优选进料加氢裂化。此外,通过残油提质生产的中间馏出物(333)可以循环至加氢裂化,优选芳环开链。

[0110] 在本发明的方法和方法设施中,收集所有生产的甲烷并且优选经受分离过程从而提供燃料气。所述燃料气优选用于以通过燃烧燃料气或者通过形成蒸汽生产的热烟道气的形式提供过程热。替代性地,甲烷可以经受蒸汽重整从而生产氢气。通过例如蒸汽裂化生产的不希望的副产品也可以循环。例如,通过蒸汽裂化生产的炭黑油和裂化馏出物可以循环

至芳环开链。

[0111] 此外通过将某些过程(例如烯烃合成)中生产的氢气作为进料流进料至需要氢气作为进料的过程(例如加氢裂化)从而集成本发明的方法或方法设施中操作的不同单元。在方法和方法设施为净消耗氢气的方法和方法设施的情况下(即在方法或方法设施的启动过程中或者由于所有消耗氢气的过程消耗比所有氢气生产过程生产的更多的氢气),相比于通过本发明的方法或方法设施生产的燃料气,可需要重整额外的甲烷或燃料气。

[0112] 图1-4中使用如下附图标记:

[0113] 10 原油蒸馏单元

[0114] 20 加氢裂化器单元

[0115] 22 芳环开链单元(保持一个芳环完整)

[0116] 23 进料加氢裂化器(偏向LPG)

[0117] 24 汽油加氢裂化器(偏向BTX)

[0118] 31 乙烷裂化器

[0119] 40 残油提质单元,优选残油加氢裂化器

[0120] 50 气体分离单元

[0121] 91 芳构化

[0122] 100 原油

[0123] 200 集成方法中生产的LPG

[0124] 210 来自加氢裂化的LPG

[0125] 211 集成方法中生产的乙烷和LPG

[0126] 212 来自进料加氢裂化的LPG

[0127] 213 来自汽油的LPG

[0128] 221 集成方法中除了通过加氢裂化之外生产的LPG

[0129] 222 通过芳环开链生产的LPG

[0130] 223 通过残油提质生产的LPG

[0131] 230 通过原油蒸馏单元生产的轻质气体

[0132] 240 乙烷

[0133] 241 集成方法中除了通过加氢裂化之外生产的乙烷

[0134] 242 来自进料加氢裂化的乙烷

[0135] 243 来自汽油的乙烷

[0136] 244 通过残油提质生产的乙烷

[0137] 301 加氢裂化器进料

[0138] 302 芳环开链进料

[0139] 310 石脑油、煤油和瓦斯油(通过原油蒸馏生产)的一者或多者

[0140] 311 石脑油(通过原油蒸馏生产)

[0141] 320 得自精炼单元的轻质馏出物和/或得自精炼单元的中间馏出物(在集成方法中生产)

[0142] 321 得自精炼单元的轻质馏出物(在集成方法中生产)

[0143] 322 得自芳环开链的轻质馏出物

- [0144] 323 得自残油提质的轻质馏出物
- [0145] 325 至少一部分得自精炼单元的轻质馏出物
- [0146] 330 石脑油、柴油和瓦斯油(通过原油蒸馏生产)的一者或多者
- [0147] 331 至少一部分得自精炼单元的中间馏出物
- [0148] 333 得自残油提质的中间馏出物
- [0149] 400 残油
- [0150] 401 得自精炼单元的重质馏出物
- [0151] 420 通过残油提质生产的重质馏出物
- [0152] 510 通过乙烷裂化生产的乙烯
- [0153] 560 分离的C3和/或C4烃
- [0154] 600 BTX
- [0155] 610 通过芳构化生产的BTX
- [0156] 701 通过气体分离生产的甲烷
- [0157] 710 通过乙烷裂化生产的甲烷
- [0158] 810 通过乙烷裂化生产的氢气
- [0159] 850 通过芳构化生产的氢气
- [0160] 注意到本发明涉及本文描述的特征,特别是权利要求中所述的特征的所有可能的组合。
- [0161] 还注意到术语“包含”、“包括”不排除其它元素的存在。然而,还应理解对包含某些组分的产品的描述也公开了由这些组分组成的产品。相似地,还应理解对包括某些步骤的方法的描述也公开了由这些步骤组成的方法。
- [0162] 现在通过如下非限制性实施例更详细地描述本发明。
- [0163] 实施例1(对比)
- [0164] 通过Aspen Plus中的流程建模获得本文提供的实验数据。严格考虑蒸汽裂化动力学(蒸汽裂化器产品构成计算软件)。使用如下蒸汽裂化器炉条件:乙烷和丙烷炉:COT(盘管出口温度)=845℃并且蒸汽-油比例=0.37,C4炉和液体炉:盘管出口温度=820℃并且蒸汽-油比例=0.37。对于进料加氢裂化,使用基于实验数据的反应方案。对于芳环开链和之后的汽油加氢裂化,使用其中所有多芳族化合物转化成BTX和LPG并且所有环烷烃和链烷烃化合物转化成LPG的反应方案。来自丙烷脱氢和丁烷脱氢的产品构成基于文献数据。残油加氢裂化器基于文献数据进行建模。
- [0165] 在实施例1中,在常压蒸馏单元中蒸馏阿拉伯轻质原油。首先,蒸馏的石脑油馏分在FHC单元中转化从而产生BTX(产品)、乙烷和LPG(中间体)。该LPG分离成丙烷馏分和丁烷馏分,所述丙烷馏分和丁烷馏分进行蒸汽裂化。乙烷也进行蒸汽裂化。此外,煤油和瓦斯油馏分(分馏点350℃)经受芳环开链,所述芳环开链在维持1个芳环的过程条件下操作。来自芳环开链单元的流出物在GHC单元中进一步处理从而产生BTX(产品)、乙烷和LPG(中间体)。该LPG分离成丙烷馏分和丁烷馏分。将乙烷引入蒸汽裂化器而将丙烷和丁烷分别进料至丙烷脱氢单元和丁烷脱氢单元,其中丙烷至丙烯的最终选择性为90%,并且正丁烷至正丁烯的最终选择性为90%,异丁烷至异丁烯的最终选择性为90%。
- [0166] 此外,裂化器流出物的重质部分(C9树脂进料,裂化馏出物和炭黑油)循环至残油

加氢裂化器。残油加氢裂化器中的最终转化率接近完全(残油加氢裂化器的沥青为原油的1.7重量%)。

[0167] 下文提供的表1显示了来自整个联合装置的以总原油的重量%计的总产品构成。产品构成还包含加氢裂化器的沥青。

[0168] 对于实施例1,BTXE产量为总进料的17.3重量%。

[0169] 实施例2(对比)

[0170] 在实施例2中,在常压蒸馏单元中蒸馏阿拉伯轻质原油。首先,在催化重整器单元中处理原油蒸馏的石脑油。来自重整器的包含氢气、甲烷、乙烷和LPG的轻质物被送至蒸汽裂化器,乙烷和LPG进行蒸汽裂化。石脑油重整产品被送至蒸汽裂化器的汽油处理单元。此外,原油蒸馏的煤油和瓦斯油馏分(分馏点350℃)在脱芳构化单元中重新分配成2个流,一个流包含所有的芳族组分,另一个流包含所有的环烷烃、异链烷烃和正链烷烃。芳族组分的流经受芳环开链,所述芳环开链在维持1个芳环(BTX)的过程条件下操作,而进料中的环烷烃和链烷烃馏分转化成LPG(中间体)。该LPG分离成乙烷馏分、丙烷馏分和丁烷馏分,所述乙烷馏分、丙烷馏分和丁烷馏分进行蒸汽裂化。来自脱芳构化单元的包含所有环烷烃、异链烷烃和正链烷烃的流进行蒸汽裂化。

[0171] 此外,裂化器流出物的重质部分(C9树脂进料,裂化馏出物和炭黑油)循环至芳环开链单元。

[0172] 残油在残油加氢裂化器中提质从而生产气体、轻质馏出物、中间馏出物、重质馏出物和残渣。通过残油加氢裂化生产的气体进行蒸汽裂化。

[0173] 通过残油加氢裂化生产的轻质馏出物和中间馏出物被送至脱芳构化单元并且遵循与原油蒸馏塔的煤油和瓦斯油馏分相同的处理途径。

[0174] 来自加氢裂化器的重质馏出物和残渣被送至FCC单元从而生产轻质物和FCC石脑油。轻质物被送至蒸汽裂化器,在蒸汽裂化器中轻质物中的烯烃与LPG分离。该LPG分离成乙烷馏分、丙烷馏分和丁烷馏分,所述乙烷馏分、丙烷馏分和丁烷馏分进行蒸汽裂化。FCC石脑油被送至蒸汽裂化器的汽油处理单元。来自FCC单元的LCO(轻质循环油)循环至芳环开链单元。

[0175] 通过Aspen Plus中的流程建模获得本文提供的实验数据。严格考虑蒸汽裂化动力学(蒸汽裂化器产品构成计算软件)。使用如下蒸汽裂化器炉条件:乙烷和丙烷炉:COT(盘管出口温度)=845℃并且蒸汽-油比例=0.37,C4炉和液体炉:盘管出口温度=820℃并且蒸汽-油比例=0.37。脱芳构化单元以分流器的形式建模,分成2个流,一个流包含所有的芳族组分,另一个流包含所有的环烷烃、正链烷烃和异链烷烃组分。催化重整器单元基于文献数据进行建模。对于汽油加氢裂化,使用基于实验数据的反应方案。对于芳环开链,使用其中所有芳族化合物转化成BTX和LPG并且所有环烷烃和链烷烃化合物转化成LPG的反应方案。残油加氢裂化器单元和FCC单元基于文献数据进行建模。

[0176] 下文提供的表1显示了来自整个联合装置的以总原油的重量%计的总产品构成。产品构成还包含残油加氢裂化器的沥青和来自FCC单元的焦炭(原油的4重量%)。

[0177] 对于实施例2,BTXE产量为总进料的32.3重量%。

[0178] 实施例3

[0179] 除了如下方面之外,实施例3与实施例1相同:

[0180] 将整个联合装置的不同单元中生产的C3和C4烃(除了丁二烯)进料至芳构化单元,在芳构化单元中生产BTXE(产品)、C9+芳族化物和气体。分离芳构化单元的气体出口中包含的乙烷并且进料至乙烷蒸汽裂化器。

[0181] 通过文献获得由于原料组成(例如烯烃含量)的变化造成的不同的产率模式并且应用于模型从而确定界区产品构成(表1)。

[0182] 实施例3中的氢平衡比实施例1和2更正:H2剩余为总进料的0.95重量%,相比于总进料的0.08重量%(实施例1)和总进料的0.61重量%(实施例2)。

[0183] 对于实施例3,BTXE产率为总进料的41.4重量%。

[0184] 表1.界区产品构成

[0185]

产品	实施例 1	实施 2	实施 3
	进料的重量%	进料的重量%	进料的重量%
沥青	1.6%	3.9%	1.7%
CO/CO2	0.1%	0.1%	0.1%
氢气	3.7%	2.0%	4.3%
甲烷	5.0%	10.9%	16.1%
乙烯	20.8%	25.6%	32.3%
丙烯	41.3%	16.1%	2.6%
丁二烯	0.5%	2.6%	1.1%
1-丁烯	7.7%	3.4%	0.1%
异丁烯	2.0%	2.0%	0.0%
异戊二烯	0.0%	0.3%	0.0%
CPTD	0.1%	0.9%	0.2%
苯	3.9%	11.3%	12.4%
甲苯	8.4%	12.9%	20.2%
二甲苯	5.0%	7.9%	6.8%
乙苯	0.1%	0.1%	2.0%
总 BTXE	17.3%	32.3%	41.4%

[0186] *表1中显示的氢气量表示系统中生产的氢气而不是界区产品构成。

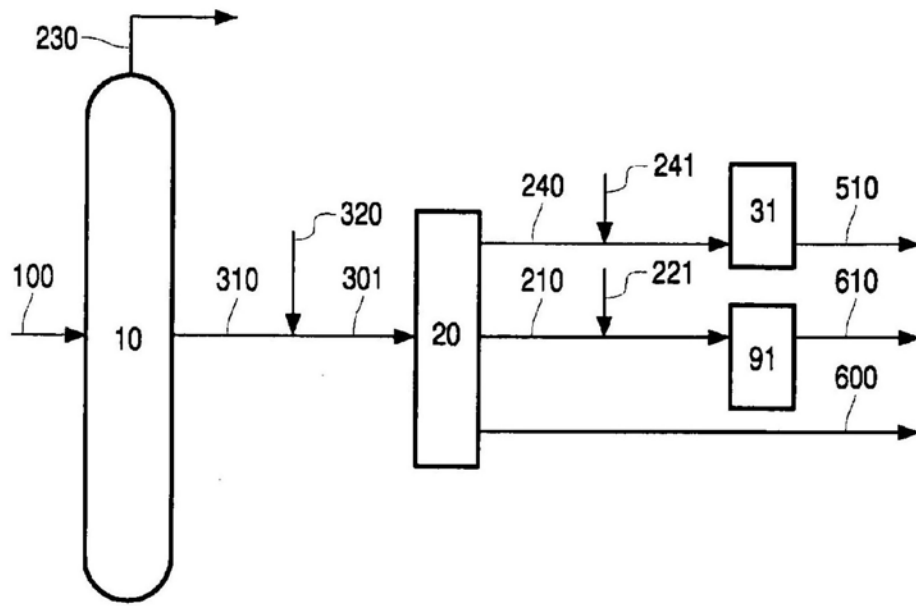


图1

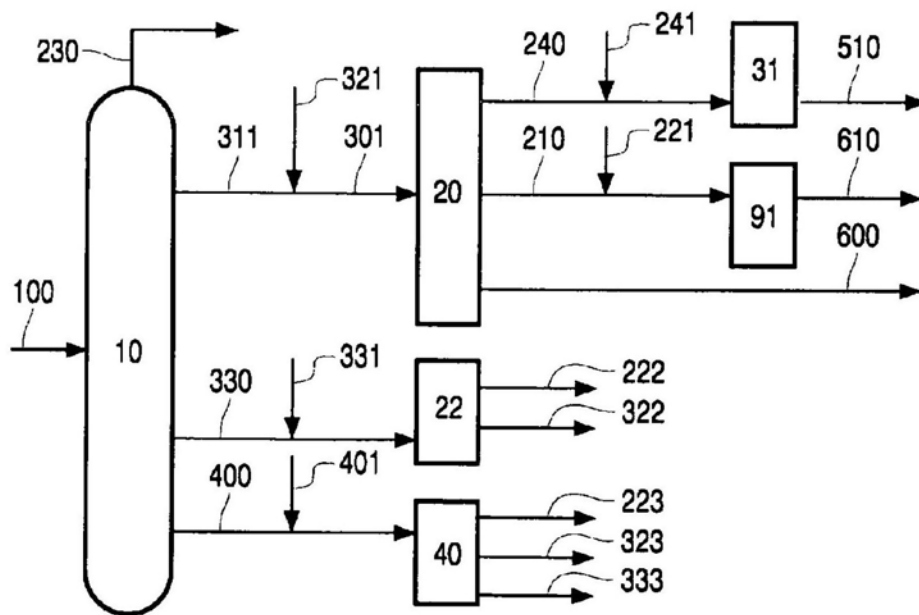


图2

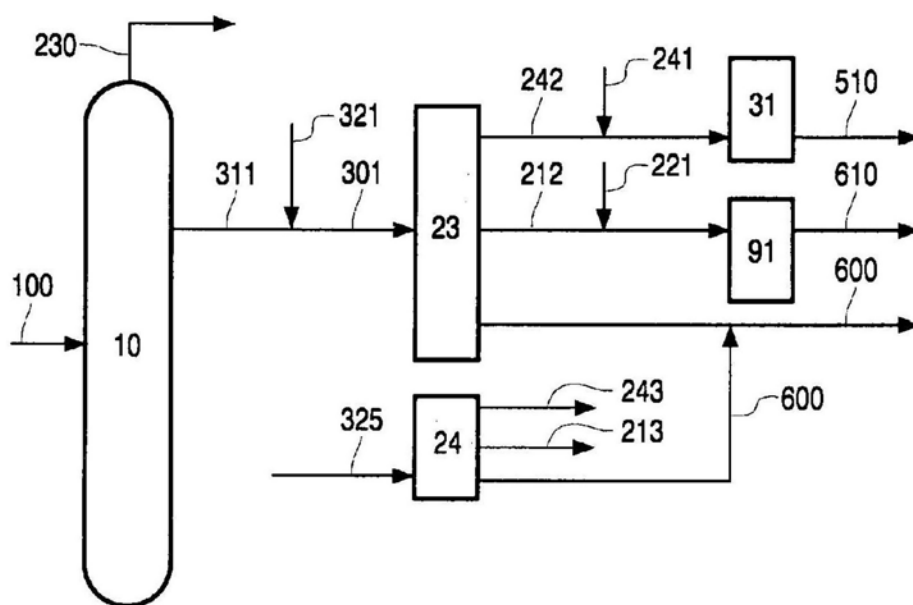


图3

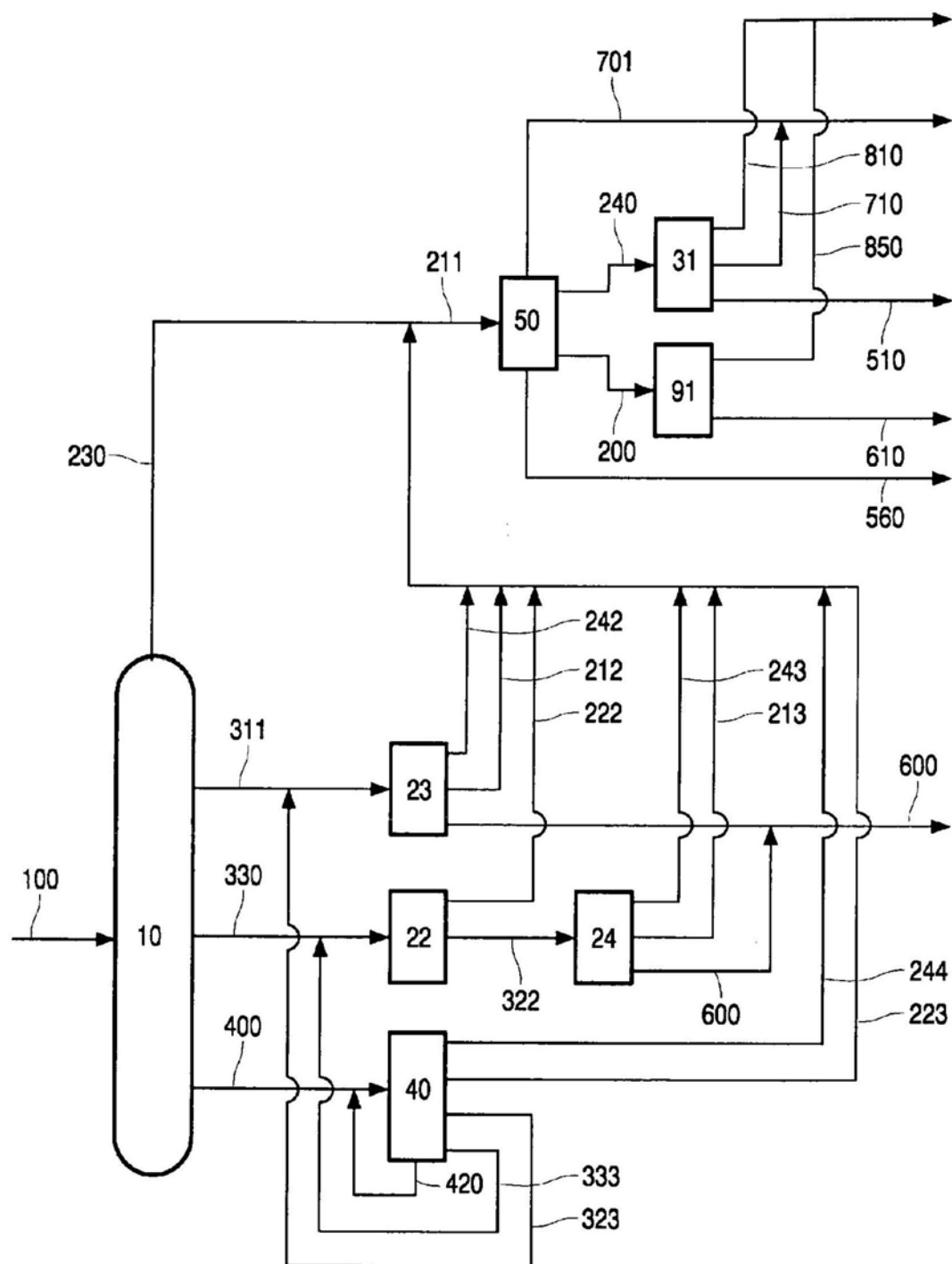


图4