



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105452423 B

(45)授权公告日 2019.04.23

(21)申请号 201480034225.7

(72)发明人 A·M·沃德 T·H·M·豪斯曼斯

(22)申请日 2014.06.30

A·J·M·奥匹林斯

(65)同一申请的已公布的文献号

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

申请公布号 CN 105452423 A

利商标事务所 11038

(43)申请公布日 2016.03.30

代理人 王翊钧

(30)优先权数据

(51)Int.Cl.

13174775.0 2013.07.02 EP

C10G 55/04(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C10G 67/04(2006.01)

2015.12.16

C10G 69/14(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

C10G 67/00(2006.01)

PCT/EP2014/063854 2014.06.30

C10G 69/00(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

(56)对比文件

W02015/000846 EN 2015.01.08

US 2374102 A, 1945.04.17, 说明书第1-2

(73)专利权人 沙特基础工业公司

页.

审查员 刘欣

地址 沙特阿拉伯利雅德

权利要求书2页 说明书14页 附图1页

专利权人 SABIC环球技术有限责任公司

(54)发明名称

从烃原料生产芳烃和轻质烯烃的方法

(57)摘要

本发明涉及从烃原料生产芳烃和轻质烯烃的方法,包括以下步骤:(a)使所述烃原料在溶剂提取单元中经历溶剂提取工艺;(b)从在步骤(a)中获得的经溶剂提取的烃原料中分离包含链烷烃的萃余物级分和包含芳烃和环烷烃的级分;(c)将所述包含芳烃和环烷烃的级分在加氢裂化单元中转化,并分离成高含量芳烃级分和轻质链烷烃含量高的料流;(d)将所述萃余物级分在蒸汽裂化单元中转化成轻质烯烃。

1. 从烃原料生产芳烃和轻质烯烃的方法,包括以下步骤:
  - (a) 使所述烃原料在溶剂提取单元中经历溶剂提取工艺;
  - (b) 从在步骤(a)中获得的经溶剂提取的烃原料中分离包含链烷烃的萃余物级分和包含芳烃和环烷烃的级分;
  - (c) 将所述包含芳烃和环烷烃的级分在加氢裂化单元中转化,并分离成高含量芳烃级分和轻质链烷烃含量高的料流,其中加氢裂化步骤的运行条件是0.5至3H<sup>-1</sup>的WHSV,2:1至4:1的H<sub>2</sub>:烃比例,100至400psig的压力和470至550℃的反应器入口温度;
  - (d) 将所述萃余物级分在蒸汽裂化单元中转化成轻质烯烃,  
其中在提取工艺之前不进行加氢脱硫。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中在进行步骤(c)之前,将包含芳烃和环烷烃的级分通过汽提工艺进一步分级,以增加其芳烃和环烷烃含量,其中所述汽提工艺基于在所述溶剂存在下的相对挥发性方面的差异。
3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中在进行步骤(c)之前,将包含芳烃和环烷烃的级分通过从溶剂提取工艺回收溶剂而进一步分级并使所述回收的溶剂返回至步骤(a)的所述溶剂提取工艺,其中所述分级基于沸点方面的差异。
4. 根据权利要求2所述的方法,其中使从包含芳烃和环烷烃的级分汽提的物质返回至步骤(a)的溶剂提取工艺。
5. 根据权利要求2或4所述的方法,其中将从包含芳烃和环烷烃的级分汽提的物质送至步骤(d)的蒸汽裂化单元。
6. 根据权利要求1、2或4中任一项所述的方法,还包括从蒸汽裂化单元回收包含副产物的热解气并使所述包含副产物的回收的热解气返回至所述溶剂提取工艺。
7. 根据权利要求1、2或4中任一项所述的方法,还包括从蒸汽裂化单元回收包含副产物的热解气并将包含副产物的所述热解气进料至所述加氢裂化单元。
8. 根据权利要求3所述的方法,还包括将所述回收的溶剂在所述溶剂提取单元中高于包含副产物的回收的热解气和所述的烃原料二者的入口点的位置处进料至溶剂提取工艺。
9. 根据权利要求3所述的方法,还包括将所述烃原料在所述溶剂提取单元中高于包含副产物的回收的热解气入口点的位置处进料至溶剂提取工艺。
10. 根据权利要求1、2或4中任一项所述的方法,还包括从所述经加氢裂化的高含量芳烃级分回收LPG级分并将所述LPG级分返回至蒸汽裂化单元。
11. 根据权利要求1、2或4中任一项所述的方法,还包括从所述经加氢裂化的高含量芳烃级分回收LPG级分并将所述LPG级分进料至脱氢单元。
12. 根据权利要求11所述的方法,还包括在从所述LPG级分中除去任何H<sub>2</sub>S、甲烷和氢气之后,从所述经加氢裂化的高含量芳烃级分回收LPG级分并将所述LPG级分进料至脱氢单元。
13. 根据权利要求10所述的方法,其中所述回收通过蒸馏单元进行。
14. 根据权利要求1、2或4中任一项所述的方法,还包括从包含链烷烃的萃余物级分中回收溶剂并将所回收的所述溶剂返回至溶剂提取工艺中。
15. 根据权利要求1、2或4中任一项所述的方法,其中所述烃原料选自具有低于200℃的沸点的全馏分石脑油,和煤油。

16. 根据权利要求1、2或4中任一项所述的方法,其中在所述加氢裂化单元中还进行加氢脱硫反应。

17. 根据权利要求1、2或4中任一项所述的方法,其中在步骤(b)之后,环烷烃的一半以上在提取物中,其是基于到溶剂提取工艺的烃原料的总量计算的。

18. 根据权利要求1、2或4中任一项所述的方法,其中将原始存在于步骤(a)的烃原料中的硫化合物在步骤(b)之后浓缩在所述包含芳烃和环烷烃的级分中。

19. 根据权利要求1、2或4中任一项所述的方法,其中所述加氢裂化单元将含硫物质转化成H<sub>2</sub>S,用于除去。

## 从烃原料生产芳烃和轻质烯烃的方法

[0001] 本发明涉及从烃原料生产芳烃和轻质烯烃的方法。

[0002] 通常,将原油经由蒸馏处理成许多馏分例如石脑油,瓦斯油和残留物。每个这些馏分具有许多潜在的用途,例如用于生产运输燃料例如汽油,柴油和煤油或者作为到一些石化和其他处理单元的进料。

[0003] 石脑油(具有约20°C至约200°C的沸点的包含正构链烷烃、异构链烷烃、环烷烃和芳香族化合物的烃的混合物)可以通过蒸汽裂化处理以生产轻质烯烃、芳香族物质(特别是苯、甲苯、二甲苯和称为C8芳烃的乙苯)和其它有价值的化学品。该技术还产生许多较低价值的副产物,包括具有9个或更多个碳原子的经取代的芳烃物质(C9+芳烃)和包含多于一个,通常具有共有碳原子的两个或更多个芳环的芳环类型结构的物质(稠合芳烃)。后者的这些物质被认为由存在于石脑油进料中的或由进料石脑油中的环烷烃形成的芳香族物质形成。

[0004] C8-芳烃以混合物形式产生,所述混合物还包含具有类似的沸点的链烷烃类、烯属二烯类和苯乙烯类物质和含硫有机物质如噻吩。该物质被称为热解汽油或简称热解气。当希望由热解气生产纯芳香族化合物时,可以将其经由两阶段加氢处理(第一阶段在于使非常有反应性的二烯和苯乙烯分子连同一些烯属分子饱和,和第二阶段在于完成烯烃的饱和和有机硫物质的加氢脱硫),然后经由溶剂提取而加工,以生产纯芳香族提取物和包含非芳香族物质的萃余物料流。

[0005] 液体烃料流的常规蒸汽裂化的一个方面是生产低价值的副产物C9+芳烃和稠合芳烃并且需要两个阶段的加氢处理和热解气副产物的溶剂提取处理。

[0006] 简单地加氢裂化石脑油以产生纯芳烃而不需要溶剂提取的一个方面在于其需要非常大量的氢气。这是因为石脑油通常具有明显比芳香族物质更大的份额的链烷烃物质(这必须被加氢裂化成较低沸点的分子以促进经由简单的分馏的分离)。氢气需求与存在于进料中的链烷烃物质的量成正比并且因此主要随着链烷烃料流如石脑油而需要非常大量的氢气。此外,必须管理通过加氢裂化反应产生的热。对于链烷烃程度非常大的进料料流如通常的石脑油而言,这可能需要反应器和热交换器的复杂设置,其将会增加资本成本。

[0007] 使用溶剂提取技术以从通常的石脑油生产纯芳香族物质的结果在于对提取芳烃呈选择性的溶剂同样一定程度上也对溶解轻质非芳烃和环烷烃物质呈选择性,因此离开溶剂提取塔底部的溶剂料流包含高水平的这些非芳烃物质。这意味着从溶剂提取单元(有时称为汽提塔)的第一蒸馏区中的溶剂中蒸发性汽提这些物质中消耗了大量能量,以保证在最终蒸馏塔(有时称为提取塔,在此通过蒸馏将溶解的物质与溶剂分离)中产生的芳香族料流基本上不含非芳香族物质。以这样的方式将存在于到提取器的进料中的环烷烃物质汽提出溶剂并返回至提取塔,使得它们最终以非芳香族萃余物料流的形式离开提取器并因此存在于将被进料至蒸汽裂化器的脱芳烃料流中,它们在所述蒸汽裂化器处部分地转化为芳香族物质,所述芳香族物质的一些级分进一步反应以产生低价值的副产物如C9+芳烃和稠合芳香族物质。

[0008] 此外,对于溶解芳烃化合物呈选择性的溶剂还对吸附某些有机硫物质如噻吩呈选

择性。因此,可能难于通过使用常规溶剂提取技术由包含显著水平的有机硫物质的进料如通常的石脑油生产不被有机硫化合物污染的芳香族提取物质。因此,到这样的单元的进料会需要加氢脱硫,然后处理以在溶剂提取步骤之前除去有机硫物质。这会为方法增加大量成本和复杂性。

[0009] 经由分子筛技术处理石脑油以产生用于蒸汽裂化正构链烷烃料流和第二混合料流的一个方面包括这样的事实:由石脑油中的正构链烷烃物质(通常为石脑油的~30%)仅生产烯烃且因此每单位进料的烯烃收率比对于常规料流裂化而言低得多。这意味着需要若干另外的处理步骤(加氢脱硫、催化重整和溶剂提取)以使得由不送至蒸汽裂化器的混合的烃料流生产纯芳烃。此外,存在于石脑油中的异构链烷烃物质很大程度上未转化而进一步降低来自该方法的有用化学品的收率。

[0010] 轻质原油馏分例如石脑油和一些瓦斯油可以用于经由方法例如蒸汽裂化来生产轻质烯烃和单环芳香族化合物,在其中烃进料料流蒸发,并且用蒸汽稀释,然后在短的停留时间(<1秒)暴露于非常高的炉(反应器)管的温度(800°C-860°C)。在这样的方法中,当与进料分子相比时,进料中的烃分子被转化成(平均)更短的分子和具有较低的氢:碳比的分子(例如烯烃)。这种方法也产生了氢作为有用的副产物和大量的较低价值辅助产物例如甲烷和C9+芳烃和稠合芳香族物质。

[0011] 通常,将更重质(或者更高沸点)的芳香族物质例如残留物在原油精炼厂进一步处理,来使得来自原油的更轻质(可蒸馏)产物的收率最大化。这种处理可以通过方法例如加氢裂化来进行(由此将加氢裂化器进料在这样的条件下暴露于合适的催化剂,所述条件导致进料分子的一些部分破裂成更短的烃分子,同时添加氢)。重质精炼料流加氢裂化通常在高压和高温进行并因此具有高的资金成本。

[0012] 重质精炼料流如渣油的常规加氢裂化的一个方面在于它们通常在选择来实现期望的整体转化率的折衷条件下进行。因为进料料流包含一定范围内易于裂化的物质的混合物,因此这导致通过相对容易加氢裂化的物质的加氢裂化所形成的可蒸馏产物的一些部分在这样的条件下进一步转化,该条件是加氢裂化更难以加氢裂化的加氢裂化物质所必需的。这增加了与所述方法有关的氢的消耗和热管理难度,以及以更有价值的物质为代价,增加了轻质分子例如甲烷的收率。

[0013] WO2006/122275涉及用于将重质烃原油原料提质成较不稠密或较轻质且包含比原始重质烃原油原料更少的硫的油同时制造价值增加的物质如烯烃和芳烃的方法,所述方法尤其包括以下步骤:合并一部分重质烃原油与油溶性催化剂以形成反应物混合物;使经预处理的原料在相对低的氢气压力下反应以形成产物料流,其中产物料流的第一部分包括轻质油且产物料流的第二部分包括重质原油残余物和产物料流的第三部分包括轻质烃气体;和将轻质烃气体料流的一部分注入裂化单元以生产包含氢气和至少一种烯烃的料流。

[0014] WO2011/005476涉及用于使用催化加氢处理预处理方法,特别是串联使用加氢脱金属化(HDM)和加氢脱硫(HDS)催化剂处理重质油(包括原油、减压残余物、沥青砂、沥青和减压瓦斯油),以改进随后的焦化器精炼的效率的方法。

[0015] US2008/194900涉及用于蒸汽裂化含芳烃的石脑油料流的烯烃方法,包括:从蒸汽裂化炉流出物回收烯烃和热解汽油料流,加氢所述热解汽油料流并从其中回收C6-C8料流,加氢处理含芳烃的石脑油料流以获得石脑油进料,在通常的芳烃提取单元中用所述石脑油

进料料流将所述C6-C8料流脱芳烃以获得萃余物料流；和将所述萃余物料流进料至蒸汽裂化炉。

[0016] WO2008/092232涉及用于从原料如石油、天然气冷凝物或石化原料全馏程石脑油原料提取化学组分的方法，包括以下步骤：使全馏程石脑油原料经历脱硫工艺，从经脱硫的全馏程石脑油原料分离C6至C11烃级分，在芳烃提取单元中从所述C6至C11烃级分回收芳烃级分、芳烃前体级分和萃余物级分，将芳烃前体级分中的芳烃前体转化成芳烃，和从芳烃提取单元中的步骤回收芳烃。

[0017] US2010300932涉及用于从烃原料生产具有高辛烷值和低硫含量的烃级分的方法，包括至少以下阶段：烃原料的加氢脱硫阶段、至少一个用于从由所述加氢脱硫阶段获得的流出物的全部或一部分提取芳香族化合物的阶段，由此所述提取导致相对于原料富集链烷烃的萃余物和富集芳香族化合物的提取物，将其送至汽油池，其中将链烷烃萃余物的一部分送至蒸汽裂化单元以在其中生产轻质烯烃或送至催化重整单元以在其中生产芳香族化合物。

[0018] GB 1248814涉及具有对乙烯或丙烯的高选择性的在管式反应区域中裂化烃的方法，包括：(a) 处理沸点在瓦斯油范围内的石油馏出物以从所述馏出物中选择性分离芳香族化合物，(b) 混合所述经处理的进料萃余物烃与稀释料流，(c) 将所述混合物进料至管式反应区域；(d) 加热所述混合物以将经处理的进料以对乙烯或丙烯的高选择性裂化并快速冷却来自所述反应区域的流出物，并分离和回收所述乙烯或丙烯。

[0019] US 4150061涉及用于生产贫含乙基苯的二甲苯和苯的方法，其中将包含甲苯、C7-C9链烷烃、烯烃、环烷烃、乙基苯和二甲苯的经分馏的热解汽油芳烃料流与氢气混合并在包括在600°F至约1000°F范围内的温度、在约100至1000psig范围内的压力、约1:1至50:1的氢气比烃的摩尔比、在1至20秒范围内的接触时间和催化剂的条件下经历加氢脱烷基化/烷基转移反应。

[0020] US 4341622涉及用于制造芳香族烃的方法，包括：使烃石脑油在将环烷烃转化成芳香族烃的条件下在重整油反应产物中经历催化重整，蒸馏所述重整油以从重质重整油中分离少于九个碳的化合物，将所述中质重整油与沸石催化剂接触，由此将大于八个碳原子的乙基苯和烷基苯转化成苯、甲苯和二甲苯，蒸馏所述接触的产物以分离苯、甲苯和二甲苯。

[0021] 本发明的一个目的在于提供用于将石脑油提质成芳烃和蒸汽裂化器原料的方法。

[0022] 本发明的一个目的在于提供用于将石脑油提质成芳烃和脱氢单元原料的方法。

[0023] 本发明的另一个目的在于通过防止环烷烃和芳烃产生较重质的产物而使来自通常的石脑油和其它液体烃裂化器进料的高价值的产物的收率最大化。

[0024] 本发明的另一个目的在于通过防止环烷烃产生甲烷而使来自通常的石脑油和其它液体烃裂化器进料的高价值的产物的收率最大化。

[0025] 本发明涉及从烃原料回收芳烃和轻质烯烃的方法，包括以下步骤：

[0026] (a) 使所述烃原料在溶剂提取单元经历溶剂提取工艺；

[0027] (b) 从在步骤(a)中获得的经溶剂提取的烃原料中分离包含链烷烃的萃余物级分和包含芳烃和环烷烃的级分；

[0028] (c) 将所述包含芳烃和环烷烃的级分在加氢裂化单元中转化，并分离成高含量芳

烃级分和轻质链烷烃含量高的料流；

[0029] (d) 将所述萃余物级分在蒸汽裂化单元中转化成轻质烯烃。

[0030] 基于这样的方法，实现了本发明的一个或多个目的。

[0031] 根据这样的方法，即溶剂提取单元（包括三个主要烃处理塔：溶剂提取塔、汽提塔和提取塔）连同“提取加氢裂化/HDS单元”连同蒸汽裂化器的组合，来自通常的石脑油和其他液体烃裂化器进料的高价值产物的收率可以最大化。在本方法中，将溶剂提取法用于将石脑油分离成两种料流，一种仅（或几乎仅）包含链烷烃（异构和正构二者），另一种包含芳香族和环烷族分子。通过以合适的方式运行汽提塔和溶剂提取塔，可以明显避免环烷烃到萃余物的损失。

[0032] 根据本发明，提取芳香族和环烷化合物二者，然后通过加氢裂化器单元处理。这样的加氢裂化器单元优选能够将硫化合物转化成H<sub>2</sub>S并将大部分环烷烃转化成芳烃并加氢裂化（至LPG）剩余的环烷烃连同存在于提取物中的任何链烷烃。这意味着根据本发明的方法，在提取法之前不需要加氢脱硫（HDS）。根据本方法，使硫化合物进入提取器并用芳香族和环烷级分（部分或全部）提取，因为本加氢裂化单元能够将含硫物质转化成H<sub>2</sub>S而简单地除去。本方法因此涉及用芳烃共同提取环烷烃并在加氢裂化单元中将它们转化成芳烃，即设计并运行加氢裂化单元以将这些转化成芳烃。基于方法步骤(b)和(c)的表述，显而易见的是提取物包含环烷烃，优选环烷烃的一半以上在提取物中。

[0033] 来自溶剂提取法的萃余物级分基本上不含芳烃并且在环烷烃方面明显低于所述溶剂提取法的烃原料。

[0034] 在本方法中，将环烷烃料流进料至通常的蒸汽裂化器，在其中产生轻质烯烃和其他有价值的化学品的高收率。优选将热解汽油副产物（比采用未分离的石脑油低得多的收率）送至溶剂提取单元以除去蒸汽裂化器中生产的芳烃和环烷烃。将来自溶剂提取单元的提取物料流经由选择性加氢裂化器/HDS单元处理以生产纯芳香族产物和（小）LPG料流，其可以进料至裂化炉以产生烯烃。

[0035] 作为本方法的结果，本发明人发现由于在蒸汽裂化之前从进料中除去芳烃和环烷烃物质，所以极大地防止了这些物质降级C9+和稠合芳烃物质。

[0036] 根据本方法，可以通过将热解气进料至溶剂提取塔中的合适位置以使得提取热解气和石脑油进料中的芳香族和环烷烃物质，从而防止高的氢气消耗和存在于热解汽油和石脑油进料中的（较高裂化值的）非芳香族烃降级至LPG物质，同时允许存在的环烷烃物质的主要部分进行分离和在可被进料至蒸汽裂化器的萃余物料流中离开提取塔。以这样的方式，极大地减少了经加氢裂化（因此消耗氢气并降级成LPG）的热解气和石脑油进料中的环烷烃物质的量。

[0037] 此外根据本发明极大地减少了必须被加氢裂化以能够实现期望的芳香族纯度的环烷烃物质的量。这通过以下实现：在合适位置处将石脑油进料至溶剂提取塔以使得芳香族和环烷烃物质溶于溶剂中，同时使得存在于石脑油中的环烷烃物质的主要部分分离并在可被进料至蒸汽裂化器的萃余物料流中离开提取塔。这极大地减少了这些必须被加氢裂化的物质的量，因此使得氢气消耗、由于裂化值的任何降级的损失和随后的加氢裂化单元的尺寸和复杂性最小化。

[0038] 在本方法中，将液体烃进料如石脑油在溶剂提取步骤中首先与对芳烃分离呈选择

性的不可混溶的溶剂在合适的溶剂提取塔中接触。对芳烃分离呈选择性的不可混溶的溶剂的沸腾温度必须高于待分离的组分(即包含芳烃和环烷烃的提取物)的沸腾温度。不可混溶的溶剂和提取物之间的优选的温度差异在10至20℃的范围内。此外,所述不可混溶的溶剂不可在所施加的温度下分解,即所述不可混溶的溶剂在特定的处理温度时必须是温度稳定的。溶剂的实例是环丁砜、四甘醇或N-甲基吡咯烷酮。这些物质经常与其它溶剂或其它化学品(有时被称为共溶剂)如水和/或醇结合使用。为了在本方法中使破坏加氢裂化催化剂的风险最小化,优选的是使用不含氮的溶剂,如环丁砜。因为溶剂(甚至当其包含大量经溶解的烃时)具有比烃物质更高的密度,所以其倾向于分离至提取塔的底部并从中取出。该“富溶剂”(即包含未溶解的烃的溶剂)包含存在于进料液体中的芳香族物质以及一定程度上溶于溶剂中的其它物质如链烷烃、环烷烃物质以及存在于进料中的有机硫物质。采用常规技术,非芳香族烃物质的存在导致了需要在蒸馏塔中将这些物质(连同一些较低沸点的芳香族化合物)从所述“富溶剂”中提取并返回至溶剂提取塔的困难。为了保证芳香族产物物料流基本上不含非芳烃污染物,必须在从溶剂中汽提出甚至痕量的这些物质的方面消耗大量能量。

[0039] 在本方法中,溶剂的小时循环速率比新鲜进料(石脑油和任何热解气之和)小时速率之比可以在1:1至10:1(基于质量:质量)的范围。优选的溶剂:进料比在2:1至5:1的范围内。

[0040] 可以将溶剂和一种或多种进料二者加热(例如经由使用热交换器或蒸汽加热器)至20℃至大约90℃,选择优选的预热程度以在萃余物料流中优化地平衡溶剂容量(随着溶剂温度增加)和选择性(随着溶剂温度降低)和避免产生明显的蒸汽压。进料和溶剂的优选温度(因此在溶剂提取塔中占优势的温度)在30至60℃的范围内。

[0041] 在根据本发明的方法中,不那么需要在汽提塔中从溶剂除去全部非芳香族物质,并且会将提取物料流进料至将链烷烃物质有效转化成不与苯共同沸腾的LPG分子的加氢裂化单元。在优选的实施方案中,也将环烷烃物质保留在离开汽提塔的溶剂中,因为这些物质在随后的加氢裂化反应器中转化成芳香族物质。

[0042] 本发明人发现,在根据本发明的方法中,不需要直接从溶剂提取单元中产生商品级芳烃提取物,因为来自溶剂提取单元的芳香族提取物将会在选择性加氢裂化和加氢脱硫单元中进一步处理。该后者单元适合于保留进料中的芳香族物质,而同时使环烷烃物质的一部分脱氢成芳香族物质,将非芳香族物质(包括残留的环烷烃物质和链烷烃物质)加氢裂化成LPG物质(其可以通过简单的蒸馏而与芳烃物质简单地分离)并使存在于料流中的任何有机硫物质加氢脱硫。因此,不必或者甚至不期望从“富溶剂”中汽提出环烷烃物质,因为(至少一部分)这些将稍后在随后的处理单元中被转化成芳香族化合物。此外,不必从“富溶剂”中除去低水平的链烷烃物质,因为这些将稍后被加氢裂化,以产生可以通过简单蒸馏从芳烃分离并且如果需要则作为进料料流送至裂化器的轻质链烷烃。因此,轻质非芳香族烃汽提的程度围绕汽提富溶剂所需要的能量的价值和在稍后的加氢裂化步骤中所消耗的氢气的价值连同在随后的加氢裂化单元中所生产的LPG物质的裂化价值与将会包括在萃余物料流中(如果要将其从溶剂汽提出)的轻质非芳香族物质的裂化价值相比方面的差异而变得经济上优化。通过降低汽提“富溶剂”的程度,本发明与常规溶剂提取法相比节约了可观的能量,并且还可以降低溶剂提取单元的资本成本(因为汽提塔和相关设备在尺寸方面可

以减小),同时增加来自石脑油料流的芳烃的总体收率(因为环烷烃物质在加氢裂化单元中比使它们在蒸汽裂化器中更有效地转化成有用的芳烃)。此外因为选择性加氢裂化单元进行加氢脱硫,所以不需要在溶剂提取之前使进料脱硫。

[0043] 基于本方法,链烷烃物质(正构和异构二者)的主要部分将会存在于进料至蒸汽裂化器的萃余物料流中,因此极大地增加轻质烯属和可以从进料石脑油生产的其它有价值的产物的百分比收率。此外,极大地降低了从提取物料流(包含芳烃、环烷烃物质和低水平的其它轻质烃和有机硫)生产高纯度芳烃产物所需要的步骤,因为单个工艺保留了芳香族物质,将环烷烃物质转化成另外的芳烃,加氢裂化非芳香族烃,和使有机硫物质脱硫,从而可以通过简单的蒸馏生产纯芳烃。

[0044] 如上文所讨论,在本方法中,离开提取塔的底部且包含芳烃和环烷烃物质连同溶于溶剂中的一些轻质链烷烃物质的通过汽提工艺进一步分级,以增加其芳烃和环烷烃含量,其中所述汽提工艺基于相对挥发性方面的差异。然后将离开溶剂提取器底部的富溶剂料流在汽提塔中处理,以减少溶于溶剂中并且因此会存在于进料至加氢裂化器的提取物料流的链烷烃物质的量。使该第二塔起作用以基于物质在溶剂存在下的相对挥发性而不是简单的沸点来分离物质。

[0045] 在优选的实施方案中,将包含芳烃和环烷烃的级分通过从溶剂提取法回收溶剂和将所述回收的溶剂返回至步骤(a)的所述溶剂提取法而进一步分级,其中所述分级基于相对挥发性方面的差异。

[0046] 在根据本发明的方法的分离区域的最后的塔中,溶于溶剂中的芳烃连同(期望的)环烷烃和任何(不期望的)链烷烃将会通过蒸馏从溶剂中除去。设定溶剂回收塔中的底部温度以使溶剂蒸发最小化,同时保证蒸发基本上全部所溶解的烃物质。因此,优选的底部温度取决于所使用的具体溶剂而不同。该蒸馏可以在亚大气压下进行以使基本上完全蒸发提取物所需要的温度最低并因此减少对溶剂的任何热诱导的裂化。

[0047] 根据本发明的优选的实施方案,将烃原料中的链烷烃的大部分分离并送至蒸汽裂化单元,但是这些链烷烃的一部分例如10%仍然存在于进料至加氢裂化单元的提取物中。此外,一些这些链烷烃难于通过简单的蒸馏与芳香族物质分离。因此,加氢裂化单元的目的在于将这些链烷烃加氢裂化成较低级的物质(LPG),其易于经由简单蒸馏与BTX芳烃分离,例如在分离单元中生产C5-料流和BTX料流,并且其是适合于蒸汽裂化单元的进料。除此以外,以例如将其进料中的至少一部分环烷烃物质转化成BTX芳烃的方式运行加氢裂化单元,其中将剩余物加氢裂化成LPG物质。

[0048] 本方法还包括从蒸汽裂化单元回收包含副产物的热解气并将所述包含副产物回收的热解气返回至所述溶剂提取塔。

[0049] 如上文所讨论,将回收的溶剂在所述溶剂提取单元中高于包含副产物的回收的热解气和所述的烃原料二者的入口点的位置处进料至溶剂提取塔。

[0050] 本方法还包括将所述烃原料在所述溶剂提取单元中高于包含副产物的回收的热解气入口点的位置处进料至溶剂提取塔。

[0051] 根据优选的实施方案,所述方法还包括从所述经加氢裂化的高含量芳烃级分回收LPG级分并将所述LPG级分返回至蒸汽裂化单元,其中所述回收优选通过蒸馏单元进行。

[0052] 根据本发明的优选的实施方案,到蒸汽裂化单元的入口的进料料流包括来自溶剂

提取法的合并的萃余物。因此这样的进料料流包括烃原料中的主要部分链烷烃加上明显比存在于烃原料中的更少的量的环烷烃以及存在于烃原料中的芳香族物质的仅非常少的部分。

[0053] 根据本发明的优选的实施方案,将来自溶剂提取法的提取物进料至加氢裂化单元。这样的提取物因此包括存在于烃原料中的基本上全部芳烃物质加上存在于烃原料中的很大部分的环烷烃加上比存在于烃原料中明显更少量的链烷烃。

[0054] 根据本发明的优选的实施方案,来自加氢裂化单元的轻质产物主要包括乙烷、丙烷和丁烷并且基本上不含包含六个或更多个碳原子的物质。

[0055] 出于溶剂效率的观点,优选的是从包含链烷烃的萃余物级分回收溶剂并将所述回收的溶剂返回至溶剂提取法。

[0056] 如上文所讨论,可以将LPG级分进料至加氢单元,特别是其C3-C4级分。

[0057] 待在本方法中处理的合适的烃原料的实例选自全馏程石脑油、具有低于200°C的沸点的烃馏出物,和煤油。

[0058] 尽管具有低至20°C的初馏点的进料适合于本发明的方法,但是优选的原料将会是沸点仅稍低于沸点最低的期望的提取物产物(苯和环己烷)的沸点的烃混合物。本发明人假设这是因为具有低沸点的链烷烃适当地溶于芳香族选择性溶剂中并且会因此被提取,并且需要在汽提塔中与溶剂分离。如果将汽提器塔顶料流直接通向蒸汽裂化器,则在提取塔之前预蒸馏进料以除去这些轻质物质不存在真正的有利之处,但是如果将汽提器塔顶通回提取塔(以使芳香族损失最小化),则(很大)部分已在汽提塔中分离的轻质链烷烃物质将会倾向于重新溶于溶剂中并因此在提取塔与提取塔之间循环并消耗大量能量。

[0059] 加氢裂化单元中的工艺条件和催化剂为还优选使得进行加氢脱硫反应。将来自提取塔的提取物进料至加氢裂化/加氢脱硫单元,在此将非芳烃物质加氢裂化(在链烷烃物质的情况下)或转化为芳香族物质(主要在环烷烃物质的情况下)。在该单元中,将含硫的物质转化成H<sub>2</sub>S和使提取物有效脱硫的轻质烃。因为含氮化合物会在该单元中生成氨并且将会预期氨充当该方法中所使用的催化剂的毒物,所以优选的是将不含氮的溶剂(如在前文提到的环丁砜)用于提取步骤或将提取物在加氢裂化工艺区域中处理之前经由酸性粘土床(其吸收含氮物质)处理。

[0060] 加氢裂化/HDS方法步骤的优选运行条件是0.5至3H<sup>-1</sup>的WHSV,2:1至4:1的H<sub>2</sub>:烃比例,100至400psig的压力和470至550°C的反应器入口温度。该加氢裂化/加氢脱硫处理步骤的合适的催化剂包括包含负载在载体材料如氧化铝和酸形式沸石如HZSM-5上的贵金属如Pt和Pd的催化剂。这些运行条件优选基于对未提取的热解气产生有利的结果的那些。

[0061] 在提取塔中的芳烃和非芳香族物质的分离基于这些类型的分子在所选择的溶剂中的不同的相对溶解度。

[0062] 本文中所使用的术语“原油”指的是从地质地岩层中提取的处于它的未精炼形式的石油。任何原油适于作为本发明方法的原材料,包括阿拉伯重质油,阿拉伯轻质油,其他海湾原油,布伦特,北海原油,北非和西非原油,印尼原油,中国原油及其混合物,但是还可以是页岩油,沥青砂和生物基油。所述原油优选是API比重大于20°API的常规石油,如通过ASTM D287标准来测量的。更优选地,所使用的原油是API比重大于30°API的轻质原油。最优先地,所述原油包含阿拉伯轻质原油。阿拉伯轻质原油通常API比重是32-36°API并且硫含

量是1.5–4.5wt%。

[0063] 本文中所使用的术语“石化品”或者“石化产品”涉及来源于原油的化学产品，其不用作燃料。石化产品包括烯烃和芳烃，其被用作生产化学品和聚合物的基本原料。高价值石化品包括烯烃和芳烃。通常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。通常高价值芳烃包括但不限于苯，甲苯，二甲苯和乙基苯。

[0064] 本文中所使用的术语“燃料”涉及用作能量载体的原油来源的产品。不同于石化品（其是明确限定的化合物的集合），燃料通常是不同的烃化合物的复杂混合物。通过炼油厂通常所生产的燃料包括但不限于汽油，喷气机燃料，柴油燃料，重质燃料油和石油焦。

[0065] 术语“芳香族烃”或者“芳烃”是本领域公知的。因此，术语“芳香族烃”涉及成环共轭烃，其具有明显大于假设的定域结构（例如Kekulé结构）的稳定性（归因于离域）。测定给定烃的芳香性最常用的方法是观察<sup>1</sup>H NMR光谱中的横向性，例如就苯环质子而言的7.2–7.3ppm范围的化学位移的存在。

[0066] 本文中所使用的术语“环烷的烃”或者“环烷烃”或者“环烷”具有它公知的含义，并且因此涉及在它们的分子化学结构中具有一个或多个碳原子环的烷烃类型。

[0067] 本文中所使用的术语“烯烃”具有它公知的含义。因此，烯烃涉及含有至少一个碳-碳双键的不饱和的烃化合物。优选地，术语“烯烃”涉及包含下面的两种或更多种的混合物：乙烯、丙烯、丁二烯、1-丁烯、异丁烯、异戊二烯和环戊二烯。

[0068] 本文中所使用的术语“LPG”指的是术语“液化石油气”的公知的首字母缩写。LPG通常由C2–C4烃的共混物组成，即，C2、C3和C4烃的混合物。

[0069] 本文中所使用的术语“BTX”涉及苯、甲苯和二甲苯的混合物。

[0070] 本文中所使用的术语“C#烃”（其中“#”是正整数）意指描述了具有#个碳原子的全部烃。此外，术语“C#+烃”意指描述了具有#或者更多个碳原子的全部烃分子。因此，术语“C5+烃”意指描述具有5个或更多个碳原子的烃的混合物。术语“C5+烷烃”因此涉及具有5个或者更多个碳原子的烷烃。

[0071] 本文中所使用的术语“加氢裂化器单元”或“加氢裂化器”涉及精炼单元，在其中进行加氢裂化方法，即通过升高的氢分压的存在来辅助的催化裂化方法；参见例如Alfke等人（2007）（在此引用）。这种方法的产物是饱和烃，并且取决于反应条件例如温度，压力和空速和催化剂活性，芳香族烃包括BTX。用于加氢裂化的工艺条件通常包括处理温度200–600 °C，0.2–20MPa的升高的压力，空速0.1–10h<sup>-1</sup>。

[0072] 加氢裂化反应通过需要酸功能的双功能机构来进行，其提供裂化和异构化并且其提供了进料所含的烃化合物所含的碳-碳键的断裂和/或重排，和加氢功能。用于加氢裂化方法的许多催化剂通过将各种的过渡金属或者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，氧化镁和沸石复合形成。

[0073] 如本文中所使用的术语“加氢裂化器”可以是指“汽油加氢裂化单元”或“GHC”，其是指用于进行加氢裂化工艺的精炼单元，其适合于将相对富集芳香族烃化合物的复杂的烃进料如来源于精炼单元的轻质馏出物，包括，但不限于，重整器汽油、FCC汽油和热解气（pygas）转化为LPG和BTX，其中将所述工艺优化以使GHC进料流中所包含的芳烃的一个芳环保持完整，但是从所述芳环除去大部分侧链。因此，通过汽油加氢裂化生产的主要产物是BTX，和可以使工艺优化以提供化学品级BTX。优选地，经历汽油加氢裂化的烃进料包含来源

于精炼单元的轻质馏出物。更优选地，经历汽油加氢裂化的烃进料优选不包含多于1wt-%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°C，更优选450–580°C且甚至更优选470–550°C的温度。必须避免较低的温度，因为芳环的加氢变得有利。然而，在催化剂包含降低所述催化剂的加氢活性的另外的元素如锡、铅或铋的情况下，可以选择较低的温度用于汽油加氢裂化；例如参见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)的收率下降且甲烷的收率上升。因为催化剂活性可能随着催化剂的寿命期间下降，有利的是在催化剂的寿命期间逐渐增加反应器温度以保持加氢裂化转化速率。这意味着在运行循环开始时优化的温度优选在加氢裂化温度范围的下限端。优化的反应器温度将随着催化剂失活上升，从而使得在循环结束时(在替换或再生催化剂之前不久)，优选在加氢裂化温度范围的上限端选择所述温度。

[0074] 优选地，烃进料料流的汽油加氢裂化在0.3–5MPa表压的压力，更优选在0.6–3MPa表压的压力，特别优选在1–2MPa表压的压力且最优选在1.2–1.6MPa表压的压力进行。通过升高反应器压力，可以增加C5+非芳烃的转化率，但是这也增加了甲烷的收率和芳环到可以被裂化成LPG物质的环己烷物质的加氢。这导致随着压力上升的芳香族收率的降低并且因为一些环己烷及其异构体甲基环戊烷没有完全加氢裂化，在1.2–1.6MPa的压力存在所产生的苯的纯度方面的优化。

[0075] 优选地，烃进料料流的汽油加氢裂化在0.1–10h<sup>-1</sup>的重时空速(WHSV)，更优选0.2–6h<sup>-1</sup>的重时空速，且最优选在0.4–2h<sup>-1</sup>的重时空速进行。当空速过高时，并非加氢裂化所有BTX共沸链烷烃组分，因此将不能通过反应器产物的简单蒸馏获得BTX规格。在过低的空速下，甲烷的收率上升，这以丙烷和丁烷为代价。通过选择优化的重时空速，令人惊讶地发现实现了苯共沸器的足够完全的反应来以BTX规格生产而不需要液体再循环。

[0076] 因此，优选的汽油加氢裂化条件由此包括450–580°C的温度、0.3–5MPa表压的压力和0.1–10h<sup>-1</sup>的重时空速。更优选的汽油加氢裂化条件包括470–550°C的温度、0.6–3MPa表压的压力和0.2–6h<sup>-1</sup>的重时空速。特别优选的汽油加氢裂化条件包括470–550°C的温度、1–2MPa表压的压力和0.4–2h<sup>-1</sup>的重时空速。

[0077] 如本文中所使用的术语“加氢裂化器”还可以是指“进料加氢裂化单元”或者“FHC”，其指的是精炼单元，其用于进行加氢裂化方法，该方法适于将复杂的烃进料(其相对富含环烷烃和链烷烃化合物，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，进行进料加氢裂化的烃进料包含石脑油。因此，通过进料加氢裂化所生产的主产物是LPG，其被转化成烯烃(即，作为进料用于烷烃到烯烃的转化)。该FHC方法可以优化来保持FHC进料料流中所含芳烃的一个芳环的完整性，但是从所述的芳环上除去大部分侧链。在这样的情况下，用于FHC的工艺条件是与用于上述的GHC方法的工艺条件相当的。可选择地，该FHC方法可以优化来打开FHC进料料流所含芳香族烃的芳环。这可以通过增加催化剂的加氢活性，任选地与选择较低工艺温度相组合，任选地与降低空速相组合，来改变本文中所描述的GHC方法而实现。在这样的情况下，优选的进料加氢裂化条件因此包括温度300–550°C，压力300–5000kPa表压和重时空速0.1–10h<sup>-1</sup>。更优选的进料加氢裂化条件包括温度300–450°C，压力300–5000kPa表压和重时空速0.1–10h<sup>-1</sup>。优化来使芳香族烃开环的甚至更优选的FHC条件包括温度300–400°C，压力600–3000kPa表压和重时空速0.2–2h<sup>-1</sup>。

[0078] 本文中所使用的术语“脱芳构化单元”涉及精炼单元，其用于从混合的烃进料中分

离芳香族烃例如BTX。这样的脱芳构化方法描述在Folkins (2000) Benzene, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry中。因此,存在这样的方法,其用于将混合的烃料流分离成第一料流(其富含芳烃)和第二料流(其富含链烷烃和环烷烃)。优选的从芳香族烃和脂肪族烃混合物中分离芳香族烃的方法是溶剂提取;参见例如W02012135111A2。用于芳香族溶剂提取中的优选的溶剂是环丁砜,四甘醇和N-甲基吡咯烷酮,其是商业芳烃提取方法中通常使用的溶剂。这些物质经常与其他溶剂或者其他化学品(有时候称作助溶剂)例如水和/或醇组合使用。不含氮的溶剂例如环丁砜是特别优选的。商业应用的脱芳构化方法对于沸点超过250°C,优选200°C的烃混合物的脱芳构化是不太优选的,因为这样的溶剂提取中所用的溶剂的沸点需要低于待提取的芳香族化合物的沸点。重质芳烃的溶剂提取是本领域描述的;参见例如US5,880,325。可选择地,除了溶剂提取,其他已知的方法例如分子筛分离或者基于沸点的分离,可以用于脱芳构化方法中的分离重质芳烃。

[0079] 将混合的烃料流分离成主要包含链烷烃的料流和包含主要芳烃和环烷烃的第二料流的方法包括在溶剂提取单元中处理所述的混合烃料流,该提取单元包含三个主要的烃处理塔:溶剂提取塔,汽提塔和提取塔。选择用于提取芳烃的常规的溶剂也是就溶解轻质环烷烃和较少程度的轻质链烷烃物质而言有选择性的,因此离开溶剂提取塔底部的料流包含溶剂以及溶解的芳烃,环烷烃和轻质链烷烃物质。离开溶剂提取塔顶部的料流(经常称作提余物料流)包含相对不溶性的(相对于所选择的溶剂而言)链烷烃物质。该离开溶剂提取塔底部的料流然后在蒸馏塔中进行蒸发汽提,在其中在溶剂存在下物质是基于它们的相对挥发性来分离的。在溶剂存在下,轻质链烷烃物质具有相比于具有相同数目的碳原子的环烷烃物质和特别是芳香族物质更高的相当挥发性,因此大部分轻质链烷烃物质会在来自于蒸发性汽提塔的顶部料流中浓缩。这种料流可以与来自于溶剂提取塔的提余物料流合并或者作为单独的轻质烃料流收集。归因于它们相对低的挥发性,大部分环烷烃和特别是芳香族物质保留在合并的溶剂和离开这个塔底部的溶解烃料流中。在提取单元最后的烃处理塔中,通过蒸馏将溶剂与溶解的烃物质分离。在这个步骤中,具有相对高的沸点的溶剂是作为来自于所述塔的底部料流回收的,而溶解的烃(主要包含芳烃和环烷烃物质)是作为离开该塔顶部的蒸气料流回收的。这种后者的料流经常称作提取物。

[0080] 本发明的方法会需要从某些原油级分中除硫,来防止在下游精炼方法例如催化重整或者流体催化裂化中催化剂失活。这样的加氢脱硫方法是在“HDS单元”或者“加氢处理器”中进行的;参见Alfke (2007) (在此引用)。通常,该加氢脱硫反应在固定反应器中,在200–425°C,优选300–400°C的高温和1–20MPa表压,优选1–13MPa表压的高压,在催化剂存在下进行的,该催化包含选自Ni,Mo,Co,W和Pt的元素,具有或者不具有促进剂,负载于氧化铝上,其中该催化剂处于硫化物的形式。

[0081] 本文中所使用的术语“气体分离单元”涉及精炼单元,其分离了通过粗蒸馏单元生产的气体和/或来源于精炼单元的气体中所含的不同的化合物。可以在气体分离单元中分离成单独的料流的化合物包含乙烷,丙烷,丁烷,氢气和主要包含甲烷的燃料气体。可以使用任何适合于分离所述气体的常规方法。因此,所述气体可以经历多个压缩阶段,其中在压缩阶段之间可以除去酸性气体例如CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>S。在随后的步骤中,所产生的气体可以在级联的冷冻系统的阶段中部分冷凝到大约其中仅仅氢气保留在气态相中。

[0082] 用于将烷烃转化成烯烃的方法包括“蒸汽裂化”或者“热解”。如本文所使用的术语

“蒸汽裂化”涉及石化方法，在其中饱和烃分裂成较小的，经常不饱和的烃例如乙烯和丙烯。在蒸汽裂化气态烃进料如乙烷，丙烷和丁烷或者其混合物中，(气体裂化)或者液体烃进料如石脑油或者瓦斯油(液体裂化)是用蒸汽稀释和在炉中短暂加热的，并且不存在氧。通常，反应温度是750–900°C，但是该反应仅仅允许非常短暂的发生，通常停留时间是50–1000毫秒。优选选择相对低的处理压力，所述相对低的处理压力是大气压到最高175kPa表压。优选烃化合物乙烷，丙烷和丁烷是在因此专用的炉中分别裂化的，来确保在最佳条件裂化。在达到裂化温度后，使用骤冷油将该气体快速骤冷来停止转移管线热交换器中或者冷却集管内的反应。蒸汽裂化导致焦炭(碳的形式)缓慢沉积到反应器壁上。脱焦需要将所述炉与所述方法分离，然后将蒸汽的流或者蒸汽/空气混合物送过该炉盘管。这将硬固体碳层转化成一氧化碳和二氧化碳。一旦这个反应完成，则将所述炉返回投入使用。通过蒸汽裂化所产生的产物取决于进料的组成，烃与蒸汽之比和裂化温度和炉停留时间。轻质烃进料例如乙烷，丙烷，丁烷或者轻质石脑油产生了富含轻质聚合物级烯烃的产物料流，包括乙烯，丙烯和丁二烯。重质烃(全馏程和重质石脑油和瓦斯油级分)也产生了富含芳香族烃的产物。

[0083] 为了分离蒸汽裂化所产生的不同的烃化合物，使裂化的气体经历分馏单元。这样的分馏单元是本领域公知的，并且可以包含所谓的汽油分馏器，在这里重质馏出物(“炭黑油”)和中质馏出物(“裂化的馏出物”)与轻质馏出物和气体分离。在随后任选的骤冷塔中，蒸汽裂化所产生的大部分轻质馏出物(“热解汽油”或者“热解气”)可以通过冷凝该轻质馏出物而与气体分离。随后，该气体可以经历多个压缩阶段，其中在该压缩阶段之间其余的轻质馏出物可以与气体分离。同样酸性气体( $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{S}$ )可以在压缩阶段之间除去。在随后的步骤中，热解所产生的气体可以在级联的冷冻系统的阶段中部分冷凝到大约其中仅仅氢气保留在气态相中。不同的烃化合物可以随后通过简单蒸馏进行分离，其中乙烯，丙烯和C4烯烃是蒸汽裂化所产生的最重要的高价值化学品。蒸汽裂化所产生的甲烷通常用作燃料气体，氢气可以分离和再循环到消耗氢气的方法，例如加氢裂化方法。蒸汽裂化所产生的乙炔优选选择性加氢成乙烯。裂化气体中所含的烷烃可以再循环到用于烯烃合成的方法。

[0084] 本文中所使用的术语“丙烷脱氢单元”涉及石化处理单元，其中将丙烷进料料流转化为包含丙烯和氢气的产物。因此，术语“丁烷脱氢单元”涉及用于将丁烷进料料流转化成C4烯烃的处理单元。用于将低级烷烃如丙烷和丁烷脱氢的处理一起被描述为低级烷烃脱氢处理。用于将低级烷烃脱氢的处理是本领域公知的并且包括氧化性脱氢处理和非氧化性脱氢处理。在氧化性脱氢处理中，通过进料中的(一种或多种)低级烷烃的部分氧化提供过程热。在非氧化性脱氢处理(其在本发明范围内是优选的)中，通过外部热源如通过燃烧燃料气体获得的热烟道气或蒸汽提供用于吸热脱氢反应的过程热。在非氧化性脱氢处理中，工艺条件通常包括540–700°C的温度和25–500kPa绝对压力。例如，UOP Oleflex工艺在包含负载于氧化铝上的铂的催化剂存在下在移动床反应器中使丙烷脱氢形成丙烯和使(异)丁烷脱氢形成(异)丁烯(或其混合物)；例如参见US4,827,072。Uhde STAR工艺在负载在锌-氧化铝尖晶石上的经促进的铂催化剂存在下使丙烷脱氢形成丙烯或使丁烷脱氢形成丁烯；例如参见US4,926,005。最近通过应用氧化脱氢的原理改进了所述STAR工艺。在反应器中的次级绝热区域中，来自中间产物的氢气的一部分选择性地与所添加的氧气转化以形成水。这使热力学平衡移动至较高的转化率并实现了较高的收率。同样，吸热脱氢反应所需要的外部热部分地通过放热氢转化部分地提供。Lummus Catofin工艺使用在循环基础上运行的许多

固定床反应器。催化剂为用18-20重量%的铬浸渍的经活化的氧化铝;例如参见EP 0 192 059 A1和GB 2 162 082 A。Catofin工艺的有利之处在于其为强烈的并且能够处理会毒化铂催化剂的杂质。通过丁烷脱氢工艺生产的产物取决于丁烷进料的本质和所使用的丁烷脱氢方法。同样,Catofin工艺使得丁烷脱氢形成丁烯;例如参见US 7,622,623。

[0085] 本发明将在下面的实施例中讨论,该实施例不应当解释为限制保护范围。

[0086] 唯一的附图是从烃原料生产芳烃和轻质烯烃的本方法的实施方案。

## 实施例

[0087] 工艺方案可见于唯一的附图中。将石脑油作为原料11送至溶剂提取单元2并分离成包含芳烃、环烷烃、轻质链烷烃和溶剂的底部料流15和包含正构和异构链烷烃和溶剂的萃余物24。为了使溶剂损失最小化,可以通过用水(未示出)洗涤萃余物料流24将从萃余物24中分离溶剂,这产生了基本上不含溶剂的萃余物料流和包含一些溶剂的水料流。然后可以蒸馏后一料流以蒸发水,并将萃余物料流24送至蒸汽裂化器单元1。可以将由此回收的溶剂与富溶剂的料流17合并。由此可以纯化料流24以回收任何溶剂并产生待被送至蒸汽裂化器单元1的基本上不含溶剂的萃余物料流。

[0088] 将底部料流15送至汽提塔3并分离成富含芳烃和环烷烃的溶剂料流16和包含所汽提的轻质链烷烃的料流12。料流12可以返回至溶剂提取单元2或可以作为料流22送至蒸汽裂化器单元1。将包含正构和异构链烷烃的料流7即萃余物24和料流22的组合送至蒸汽裂化器单元1。

[0089] 富含芳烃和环烷烃的溶剂料流16送至蒸馏塔4并分离成包含芳烃和环烷烃的提取物13和富含溶剂的料流17,其中将料流17返回至溶剂提取单元2。在加氢裂化单元5中进一步处理提取物13。将因此加氢裂化的料流18送至分离器6,例如蒸馏塔6。将来自蒸馏塔6的顶部料流21作为料流10送至蒸汽裂化器单元1。此外,还可以将顶部料流21送至脱氢单元25。顶部料流21将包含LPG物质、未使用的氢气、甲烷和在加氢裂化单元5中经由加氢脱硫工艺制造的任何H<sub>2</sub>S的混合物。在合适的处理以除去氢气、甲烷和H<sub>2</sub>S之后,LPG物质可以送至蒸汽裂化器1单元或送至脱氢单元25。用于进行该分离的合适的方法包括低温蒸馏。可以将来自蒸馏塔6的底部料流14用于进一步处理。在蒸汽裂化单元1中,优选将包含料流23的热解气送至溶剂提取单元2。在另一实施方案中,将包含料流26的热解气送至加氢裂化单元5。

[0090] 本文中所提供的实验数据通过在Aspen Plus中的流程建模获得。严格地考虑蒸汽裂化动力学(用于蒸汽裂化器产物构成计算的软件)。

[0091] 施加的蒸汽裂化器炉条件:

[0092] 乙烷和丙烷炉:COT(盘管出口温度)=845°C和蒸汽:油之比=0.37,C4-炉和液体炉:盘管出口温度=820°C和蒸汽:油之比=0.37。将脱芳构化单元建模为到两个料流的分离器,一个料流包含全部芳香族和环烷烃组分和另一个料流包含全部正构链烷烃和异构链烷烃组分。

[0093] 对于汽油加氢裂化而言,基于实验数据使用反应方案。

[0094] 使用石脑油作为原料11(参见表1)

[0095] 表1:石脑油的特性

[0096]

石脑油		
正构烷烃	重量%	36.3
异构烷烃	重量%	27.4
环烷烃	重量%	24.1
芳烃	重量%	12.3
密度 60F	kg/L	0.728
IBP	℃	20
BP50	℃	120.0
FBP	℃	178

[0097] 正构链烷烃、异构链烷烃、环烷烃和芳烃的具体分布可见于表2中。

[0098] 表2:

[0099]

C-#	正构链烷烃	异构链烷烃	环烷烃	芳烃	总和
5	6.6	3.1	0.4	0.0	10.1
6	7.7	5.9	2.2	0.5	16.3
7	7.3	5.6	3.3	1.8	18
8	6.6	6.7	3.8	3.7	20.8
9	5.7	6.6	6.3	4.4	23
10	3.3	7.2	0.0	1.0	11.5
总和	37.2	35.1	16.0	11.4	

[0100] 本文中所公开的实施例区分了其中将石脑油通过蒸汽裂化器单元处理的方法(情形1)与根据唯一的附图的本发明的方法(情形2)。情形1是对比实施例。情形2是根据本发明的实施例。

[0101] 界区产物构成(进料的重量%)可见于表3。

[0102] 从表3中可以看出,将石脑油的环烷烃部分送至加氢裂化单元导致BTX(苯、甲苯、二甲苯)增加。本发明人假设加氢裂化单元将环烷烃转化成芳烃。

[0103] 本发明人还发现,通过防止环烷烃和芳烃被蒸汽裂化,较重质的产物(C9树脂进料、经裂化的馏出物和炭黑油)的生产从8.5%减少至2.6%。

[0104] 此外,甲烷生产减少,很可能是因为环烷烃没有被蒸汽裂化而是被送至加氢裂化单元。

[0105] 此外,高价值的化学品总体含量从75.3%增加至80.5%。

[0106] 基于情形1(对比实施例)与情形2(根据本发明的实施例)的对比可以得出的结论是,根据本方法来自通常的石脑油的高价值产物的收率可以通过在蒸汽裂化器中防止环烷烃和芳烃产生较重质的产物而最大化。

[0107] 表3

[0108]

进料:石脑油	情形1	情形2
界区产物构成	SC	DEARO+SC+GHC
H2	0.8	1.3

CH4	15.3	13.2
乙烯	33.6	32.8
丙烯	17.3	14.9
丁二烯	5.1	4.1
1-丁烯	1.8	1.6
异丁烯	2.1	1.7
苯	7.2	8.9
TX馏分	5.8	18.7
苯乙烯	1.2	0.0
其它C7-C8	1.3	0.0
C9树脂进料	2.2	0.4
CD	1.9	1.0
CB0	4.4	1.2
高价值化学品%	75.3	80.5

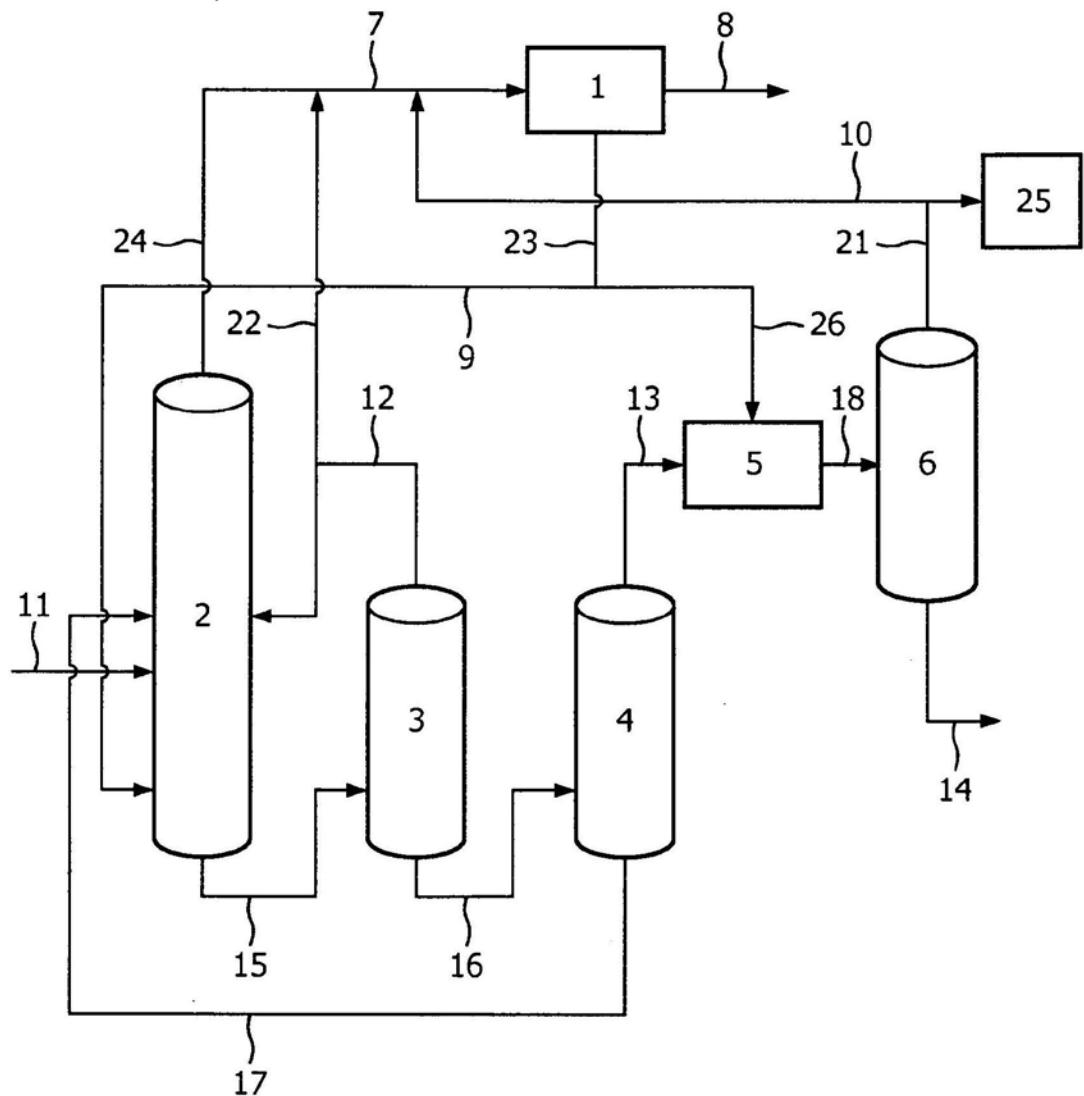


图1