



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104114680 B

(45)授权公告日 2017.04.19

(21)申请号 201380006609.3

(22)申请日 2013.01.27

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104114680 A

(43)申请公布日 2014.10.22

(30)优先权数据

61/591,811 2012.01.27 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.07.25

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/023332 2013.01.27

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/112965 EN 2013.08.01

(73)专利权人 沙特阿拉伯石油公司

地址 沙特阿拉伯达兰

(72)发明人 R·沙菲 J·哈斯尔迈耶

A·布雷恩 I·A·阿巴

A·R·Z·阿赫拉斯

(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 柳冀

(51)Int.Cl.

C10G 69/06(2006.01)

C10G 9/16(2006.01)

C10G 47/22(2006.01)

C10G 45/44(2006.01)

C10K 1/00(2006.01)

B01D 19/00(2006.01)

B01D 17/02(2006.01)

B01D 53/24(2006.01)

(56)对比文件

US 2007/0090020 A1,2007.04.26,

CN 101292013 A,2008.10.22,

US 3842138 A,1974.10.15,

US 4115467 A,1978.09.19,

审查员 王亭亭

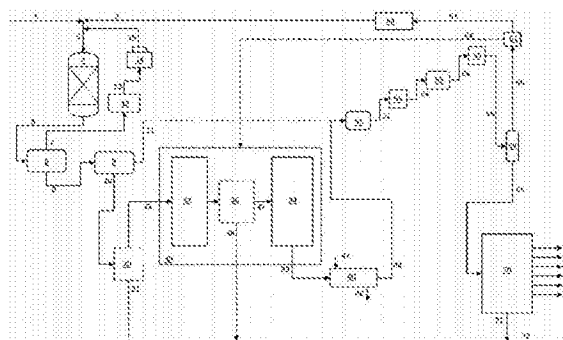
权利要求书3页 说明书10页 附图2页

(54)发明名称

用于直接加工原油的整合的加氢处理和水蒸气热解方法

(57)摘要

本发明提供一种用于直接加工原油的整合的加氢处理和水蒸气热解方法以便生产烯属和芳香族石油化学产品。将原油和氢装料至在有效于产生加氢加工的流出物的条件下操作的加氢加工区,所述加氢加工的流出物具有降低的污染物含量、增加的链烷烃含量、降低的美国矿务局关联指数以及增加的美国石油学会比重。加氢加工的流出物在存在水蒸气的情况下热裂解以产生混合的产物流,将所述产物流分离。将来自所述混合产物流的氢进行纯化并且再循环至所述加氢加工区,并且从所述分离的混合产物流回收烯烃和芳香族化合物。



1. 一种用于直接加工原油以生产烯属和芳香族石油化学产品的整合的加氢处理和水蒸气热解方法,所述方法包括:

a. 将所述原油和氢装料至在有效于产生加氢加工的流出物的条件下操作的加氢加工区,所述加氢加工的流出物具有降低的污染物含量、增加的链烷烃含量、降低的美国矿务局关联指数以及增加的美国石油学会比重;

b. 将所述加氢加工的流出物在加氢加工的流出物分离区中分离为重质馏分和轻质馏分;

c. 使步骤(b)的所述轻质馏分在存在水蒸气的情况下在水蒸气热解区中热裂解以产生混合的产物流;

d. 将所述热裂解的混合产物流分离成氢、烯烃、芳香族化合物以及热解燃料油;

e. 纯化在步骤(d)中回收的氢并且将它再循环至步骤(a);

f. 从所述分离的混合产物流回收烯烃和芳香族化合物;以及

g. 从所述分离的混合产物流回收热解燃料油。

2. 一种用于直接加工原油以生产烯属和芳香族石油化学产品的整合的加氢处理和水蒸气热解方法,所述方法包括:

a. 将所述原油和氢装料至在有效于产生加氢加工的流出物的条件下操作的加氢加工区,所述加氢加工的流出物具有降低的污染物含量、增加的链烷烃含量、降低的美国矿务局关联指数以及增加的美国石油学会比重;

a'. 在高压分离器中分离所述加氢加工的流出物以便回收被清洁并且再循环至所述加氢加工区作为另外的氢来源的高压分离器气体部分,和高压分离器液体部分;

a". 在低压分离器中将来自所述高压分离器的所述高压分离器液体部分分离成低压分离器气体部分和低压分离器液体部分;

b. 将所述低压分离器液体部分在加氢加工的流出物分离区中分离为重质馏分和轻质馏分;

c. 使步骤(b)的所述轻质馏分在存在水蒸气的情况下在水蒸气热解区中热裂解以产生混合的产物流;

d. 将所述热裂解的混合产物流分离成氢、烯烃、芳香族化合物以及热解燃料油;

e. 纯化在步骤(d)中回收的氢并且将它再循环至步骤(a);

f. 从所述分离的混合产物流回收烯烃和芳香族化合物;以及

g. 从所述分离的混合产物流回收热解燃料油。

3. 如权利要求1或2所述的方法,其中使用新鲜氢来启动该方法,和进一步其中当反应达到平衡时,从步骤(e)再循环的氢向步骤(a)中的加氢加工区提供足够的氢。

4. 如权利要求1或2所述的方法,其中步骤(b)中的所述重质馏分处于真空残余物的沸程内,所述方法进一步包括将所述重质馏分与在步骤(g)中回收的热解燃料油进行共混。

5. 如权利要求1或2所述的方法,其中所述加氢加工的流出物分离区为闪蒸分离设备。

6. 如权利要求1所述的方法,其中所述加氢加工的流出物分离区包括或者主要组成为具有进入部分和过渡部分的预旋转元件,所述进入部分具有用于接收所述加氢加工的流出物的入口和曲线形导管,

受控的旋流段,所述旋流段具有

通过所述曲线形导管和所述旋流段的会合点毗连至所述预旋转元件的入口，
在所述旋流段的上部端的提升管段，蒸气通过所述提升管段；
以及

液体收集器/沉降段，液体通过所述液体收集器/沉降段。

7. 如权利要求1或2所述的方法，其中：

步骤(d)包括

用多个压缩级压缩所述热裂解的混合产物流；

使所述压缩的热裂解混合产物流经受苛性碱处理以产生具有降低的硫化氢和二氧化碳含量的热裂解的混合产物流；

压缩所述具有降低的硫化氢和二氧化碳含量的热裂解的混合产物流；

使所述压缩的具有降低的硫化氢和二氧化碳含量的热裂解的混合产物流脱水；

从所述脱水的压缩的具有降低的硫化氢和二氧化碳含量的热裂解的混合产物流回收氢；以及

从所述脱水的压缩的具有降低的硫化氢和二氧化碳含量的热裂解的混合产物流的剩余部分获得如步骤(f)中的烯烃和芳香族化合物以及如步骤(g)中的热解燃料油；

以及

步骤(e)包括纯化从所述脱水的压缩的具有降低的硫化氢和二氧化碳含量的热裂解的混合产物流回收的氢以用于再循环至所述加氢加工区。

8. 如权利要求7所述的方法，其中从所述脱水的压缩的具有降低的硫化氢和二氧化碳含量的热裂解的混合产物流回收氢进一步包括单独地回收甲烷供用作所述热裂解步骤中的燃烧器和/或加热器的燃料。

9. 如权利要求1或2所述的方法，其中所述热裂解步骤包括在水蒸气热解区的对流段中加热轻质馏分，将所述加热的轻质馏分分离成蒸气馏分和液体馏分，将所述蒸气馏分传递至水蒸气热解区的热解段，并且排出所述液体馏分。

10. 如权利要求9所述的方法，其中将所述排出的液体馏分与步骤(g)中回收的热解燃料油进行共混。

11. 如权利要求9所述的方法，其中将所述加热的轻质馏分分离成蒸气馏分和液体馏分是使用基于物理和机械分离的蒸气-液体分离装置。

12. 如权利要求11所述的方法，其中所述蒸气-液体分离装置包括

具有进入部分和过渡部分的预旋转元件，所述进入部分具有用于接收所述加热的轻质馏分的入口和曲线形导管，

受控的旋流段，所述旋流段具有

通过所述曲线形导管和所述旋流段的会合点毗连至所述预旋转元件的入口，
在所述旋流段的上部端的提升管段，蒸气通过所述提升管段；

以及

液体收集器/沉降段，液体通过所述液体收集器/沉降段。

13. 如权利要求2所述的方法，其中所述加氢加工的流出物分离区包括或者主要组成为具有进入部分和过渡部分的预旋转元件，所述进入部分具有用于接收所述低压分离器液体部分的入口和曲线形导管，

受控的旋流段,所述旋流段具有
通过所述曲线形导管和所述旋流段的会合点毗连至所述预旋转元件的入口,
在所述旋流段的上部端的提升管段,蒸气通过所述提升管段;
以及
液体收集器/沉降段,液体通过所述液体收集器/沉降段。

用于直接加工原油的整合的加氢处理和水蒸气热解方法

[0001] 相关申请

[0002] 本申请要求2012年1月27日提交的美国临时专利申请号61/591,811的权益,所述申请的公开内容以引用的方式整体并入本文。

[0003] 发明背景

发明领域

[0004] 本发明涉及一种用于直接加工原油以生产石油化学产品如烯烃和芳香族化合物的整合的加氢处理和水蒸气热解方法。

[0005] 相关技术说明

[0006] 低级烯烃(即,乙烯、丙烯、丁烯以及丁二烯)和芳香族化合物(即,苯、甲苯以及二甲苯)为石油化学和化学工业中广泛使用的基本中间体。热裂解或水蒸气热解为通常在水蒸气的情况下并且在不存在氧的情况下用于形成这些材料的主要类型的方法。用于水蒸气热解的原料可以包括石油气和馏出物如石脑油、煤油以及瓦斯油。这些原料的可获得性通常是有限的并且需要原油精炼厂中的昂贵的且能量密集型的方法步骤。

[0007] 已经使用重质烃作为水蒸气热解反应器的原料进行了研究。常规重质烃热解操作中的主要缺点为焦炭形成。例如,用于重质液体烃的水蒸气裂解方法公开于美国专利号4,217,204中,其中将熔盐的雾状物引入到水蒸气裂解反应区中以试图最小化焦炭形成。在使用具有3.1重量%的康拉逊残炭值的阿拉伯轻质原油的一个实例中,裂解设备能够在存在熔盐的情况下持续操作624小时。在不添加熔盐的对比实例中,水蒸气裂解反应器在仅5小时之后由于反应器中焦炭的形成而变得阻塞且不可操作。

[0008] 此外,使用重质烃作为水蒸气热解反应器的原料的烯烃和芳香族化合物的产率和分布不同于使用轻质烃原料的那些。重质烃具有比轻质烃高的芳香族化合物含量,如由较高的美国矿务局关联指数(BMCI)所指示的。BMCI是原料的芳香性的度量并且计算如下:

[0009]
$$BMCI = 87552 / VAPB + 473.5 * (sp.gr.) - 456.8 \quad (1)$$

[0010] 其中:

[0011] VAPB=以兰氏度(degrees Rankine)计的体积平均沸点,并且

[0012] sp.gr.=原料的比重。

[0013] 随着BMCI降低,乙烯产量预期增加。因此,对于水蒸气热解来说,高链烷烃或低芳香族化合物进料通常是优选的,从而获得较高产率的所需烯烃并且避免较高的不需要的产物和反应器盘管段中的焦炭形成。

[0014] 水蒸气裂解器中的绝对焦炭形成速率已由Cai等人,“Coke Formation in Steam Crackers for Ethylene Production,”Chem.Eng.&Proc.,第41卷,(2002),199-214进行了报道。一般来说,绝对焦炭形成速率是按照烯烃>芳香族化合物>链烷烃的递增顺序,其中烯烃代表重质烯烃。

[0015] 为了能够响应于对这些石油化学产品的增长的需求,能够以较大量获得的其它类型的进料如原油对于生产者来说具有吸引力。使用原油进料将最小化或消除精炼厂在这些

石油化学产品的生产过程中出现瓶颈现象的可能性。

[0016] 虽然水蒸气热解方法良好发展并且适合于其预定目的,但原料的选择一直非常有限。

[0017] 发明概述

[0018] 本文的系统和方法提供一种与加氢加工区整合的水蒸气热解区以便允许直接加工原油原料来生产石油化学产品,包括烯烃和芳香族化合物。

[0019] 提供一种用于直接加工原油的整合的加氢处理和水蒸气热解方法,以生产烯属和芳香族石油化学产品。将原油和氢装料至在有效于产生加氢加工的流出物的条件下操作的加氢加工区,所述加氢加工的流出物具有降低的污染物含量、增加的链烷烃含量、降低的美国矿务局关联指数以及增加的美国石油学会比重。加氢加工的流出物在存在水蒸气的情况下热裂解以便产生混合的产物流,将所述产物流分离。将来自所述混合产物流的氢进行纯化并且再循环至所述加氢加工区,并且从所述分离的混合产物流回收烯烃和芳香族化合物。

[0020] 如本文所用,术语“原油”应被理解为包括来自常规来源的全原油、已经经历一些预处理的原油。术语原油还将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。

[0021] 本发明的方法的其它方面、实施方案以及优点在以下详细讨论。此外,应理解前述信息与以下详述都仅是各种方面和实施方案的说明性实例,并且旨在提供用于理解所要求保护的特征和实施方案的性质和特性的概观或框架。附图是说明性的并且被提供来进一步理解本发明的方法的不同方面和实施方案。

[0022] 附图简述

[0023] 本发明将在以下并且参照附图进行进一步详细描述,其中:

[0024] 图1是本文所描述的整合方法的实施方案的方法流程图;并且

[0025] 图2A至图2C是按照本文所描述的整合方法中的水蒸气热解单元的某些实施方案中所使用的蒸气-液体分离装置的透视图、俯视图以及侧视图进行的示例性说明。

[0026] 发明详述

[0027] 在图1中示出包括整合的加氢加工和水蒸气热解方法和系统的方法流程图。所述整合的系统总体上包括选择性催化加氢加工区、任选的分离区20、水蒸气热解区30以及产物分离区。

[0028] 选择性加氢加工区包括具有入口的加氢加工反应区4,所述入口用于接收原油进料1与从水蒸气热解产物流再循环的氢2的混合物和在必要时补充氢。加氢加工反应区4进一步包括用于排出加氢加工的流出物5的出口。

[0029] 来自所述一个或多个加氢加工反应器的反应器流出物5在热交换器(未示出)中进行冷却并且送至高压分离器6。分离器顶部物7在胺单元12中进行清洁并且所得到的富含氢的气体流13被传递至再循环压缩机14以便在所述加氢加工反应器中用作再循环气体15。来自高压分离器6的呈大致上液相形式的底部物流8进行冷却并且引入至低压冷分离器9,在所述低压冷分离器中所述底部物流被分离成气体流和液体流10。来自低压冷分离器的气体包括氢、H₂S、NH₃以及任何轻质烃如C₁-C₄烃。通常这些气体被送去进一步加工如燃烧加工(flare processing)或燃料气体加工。根据本文的某些实施方案,通过将包含氢、H₂S、NH₃以

及任何轻质烃如C₁-C₄烃的水蒸气气体流11与水蒸气裂解器产物44进行组合来回收氢。液体流10的全部或一部分用作水蒸气热解区30的进料。

[0030] 在某些实施方案中,采用任选的分离区20(如在图1中用虚线所指示的)以便从低压分离器9去除底部物流10的重质尾部馏分,即液相加氢加工区流出物。分离区20总体上包括接收液体流10的入口、用于排出包含轻质组分的轻质馏分22的出口以及用于排出包含重质组分的重质馏分21的出口,所述重质馏分可以与来自产物分离区70的热解燃料油进行组合。在某些实施方案中,分离区20包括一个或多个闪蒸器。

[0031] 在另外的实施方案中,分离区20包括旋流相分离装置、或基于蒸气和液体的物理或机械分离的其它分离装置或基本上由其组成(即,在不存在闪蒸区的情况下操作)。蒸气-液体分离装置的一个实例通过并且参照图2A至图2C进行说明。蒸气-液体分离装置的类似安排还描述于美国专利公布号2011/0247500中,所述专利以引用的方式整体并入本文。在所述分离区包括基于蒸气和液体的物理或机械分离的分离装置或基本上由其组成的实施方案中,分馏点可以基于气化温度和进入装置的材料流体速度进行调整,例如,以便去除真空残余物的范围中的馏分。

[0032] 水蒸气热解区30总体上包括对流段32和热解段34,所述热解段可以基于本领域已知的水蒸气热解单元操作来进行操作,即在存在水蒸气的情况下将热裂解进料装料至所述对流段。此外,在如本文所描述的某些任选的实施方案中(如在图1中用虚线所指示的),蒸气-液体分离段36包括在段32与段34之间。来自对流段32的加热的水蒸气裂解进料通过的蒸气-液体分离段36可以是基于蒸气和液体的物理或机械分离的分离装置。

[0033] 在一个实施方案中,蒸气-液体分离装置通过并且参照图2A至图2C进行说明。蒸气-液体分离装置的类似安排还描述于美国专利公布号2011/0247500中,所述专利以引用的方式整体并入本文。在这种装置中,蒸气和液体以旋流几何形状流动通过,由此所述装置等温地并且在非常低的停留时间下操作。一般来说,蒸气以环形模式涡旋以产生力,其中较重的液滴和液体被捕获并且引导穿过至液体出口作为燃料油38,例如,其被添加至热解燃料油共混物,并且蒸气被引导穿过蒸气出口作为热解段34的装料37。气化温度和流体速度被改变以调整近似温度分界点,例如在某些实施方案中与残余燃料油共混物相容,例如约540℃。

[0034] 淬火区40包括与水蒸气热解区30的出口处于流体连通的入口、用于容许淬火溶液42进入的入口、用于排出中间经过淬火的混合的产物流44的出口以及用于排出淬火溶液46的出口。

[0035] 一般来说,中间经过淬火的混合的产物流44被转化成中间产物流65和氢62,氢在本发明方法中进行纯化并且在加氢加工反应区4中用作再循环氢气流2。中间产物流65通常在分离区70中分馏成最终产物和残余物,所述分离区可以为一个或多个分离单元,如多个分馏塔,包括脱乙烷塔,脱丙烷塔以及脱丁烷塔,例如如本领域的普通技术人员所已知的。例如,适合的设备描述于“Ethylene,”Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry,第12卷,第531页至581页,具体地说图24、图25以及图26中,所述文献以引用的方式并入本文。

[0036] 一般来说,产物分离区70包括与产物流65和多个产物出口73至78处于流体连通的入口,所述多个产物出口包括用于排出甲烷的出口78、用于排出乙烯的出口77、用于排出丙

烯的出口76、用于排出丁二烯的出口75、用于排出混合的丁烯的出口74以及用于排出热解汽油的出口73。此外,提供用于排出热解燃料油71的出口。任选地,来自闪蒸区20的重质馏分21和来自蒸气-液体分离段36的燃料油部分38中的一者或两者与热解燃料油71相组合并且可被抽出作为热解燃料油共混物72,例如,有待在非现场精炼厂中进行进一步加工的低硫燃料油共混物。应注意,虽然示出了六个产品出口,可以取决于(例如)所采用的分离单元的安排以及产量和分布要求而提供更少或更多产品出口。

[0037] 在采用图1中所示的安排的方法的实施方案中,原油原料1与有效量的氢2和15进行混合并且混合物3在300℃至450℃范围中的温度下装料至选择性加氢加工反应区4的入口。在某些实施方案中,加氢加工反应区4包括如共同拥有的美国专利公布号2011/0083996和PCT专利申请公布号W02010/009077、W02010/009082、W02010/009089以及W02009/073436中描述的一个或多个单元操作,所述专利全部以引用的方式整体并入本文。例如,加氢加工区可以包括含有有效量的加氢脱金属催化剂的一个或多个床,和含有有效量的具有加氢脱芳构化、加氢脱氮、加氢脱硫和/或加氢裂解功能的加氢加工催化剂的一个或多个床。在另外的实施方案中,加氢加工反应区4包括多于两个催化剂床。在其它实施方案中,加氢加工反应区4包括各自含有一个或多个(例如)不同功能的催化剂床的多个反应容器。

[0038] 加氢加工反应区4在有效于使原油原料加氢脱金属、加氢脱芳构化、加氢脱氮、加氢脱硫和/或加氢裂解的参数下操作。在某些实施方案中,使用以下条件进行加氢加工:在300℃至450℃范围中的操作温度;在30巴至180巴范围中的操作压力;以及在 0.1h^{-1} 至 10h^{-1} 范围中的液时空速。值得注意的是,证明了使用原油作为加氢加工区中的原料的优点,例如,如与常压残余物所采用的相同加氢加工单元操作相比。例如,在370℃至375℃范围中的起始或运行温度下,失活速率为约 $1^\circ\text{C}/\text{月}$ 。相比之下,如果残余物待被加工,则失活速率将更接近约 $3^\circ\text{C}/\text{月}$ 至约 $4^\circ\text{C}/\text{月}$ 。常压残余物的处理通常采用约200巴的压力,而处理原油的本发明的方法可在低至100巴的压力下操作。另外,为了实现进料的氢含量的增加所需的高水平饱和度,当与常压残余物相比时这种方法可在高通量下操作。LHSV可以高达0.5,而常压残余物的LHSV通常为0.25。出人意料的发现是,当加工原油时失活速率的方向与通常所观察到的方向相反。在低通量(0.25hr^{-1})下的失活为 $4.2^\circ\text{C}/\text{月}$ 并且在更高通量(0.5hr^{-1})下的失活为 $2.0^\circ\text{C}/\text{月}$ 。使用在工业中所考虑的每种进料,观察到相反的情况。这可能是归因于催化剂的洗涤作用。

[0039] 来自加氢加工区4的反应器流出物5在交换器(未示出)中进行冷却并且送至高压冷或热分离器6。分离器顶部物7在胺单元12中进行清洁并且所得到的富含氢的气体流13被传递至再循环压缩机14以便在加氢加工反应区4中用作再循环气体15。呈大致上液相的来自高压分离器6的分离器底部物8进行冷却并且然后引入至低压冷分离器9。包含氢、 H_2S 、 NH_3 以及任何轻质烃(其可以包括 C_1 - C_4 烃)的剩余气体流11可常规地从低压冷分离器吹扫出并且送去进一步加工,如燃烧加工或燃料气体加工。在本发明的方法的某些实施方案中,通过将流11(如由虚线所指示)与来自水蒸气裂解器产物的裂解气体流44组合来回收氢。来自低压分离器9的底部物10被任选地送至分离区20或直接传递至水蒸气热解区30。

[0040] 加氢加工的流出物10包含降低的污染物(即,金属、硫以及氮)含量、增加的链烷烃含量、降低的BMCI、以及增加的美国石油学会(API)比重。加氢加工的流出物10被任选地输送至分离区20以去除重质尾部馏分作为底部物流21并且提供剩余的更轻截馏分作为热解

进料22。在未使用分离区20的某些实施方案中,加氢处理的流出物10用作热解进料流,而无需分离底部物。

[0041] 例如具有对应于进料的初始沸点和在约370℃至约600℃范围中的最终沸点的热解进料流在存在有效量的水蒸气(例如经由水蒸气入口容许进入的)的情况下被输送至对流段32的入口。在对流段32中,混合物被加热至预定温度,例如,使用一个或多个废热流或其它适合的加热安排。热解进料流与另外水蒸气的经过加热的混合物被传递至热解段34以便产生混合的产物流39。在某些实施方案中,使来自段32的加热的混合物通过蒸气-液体分离段36,其中部分38被排出作为适合于与热解燃料油71共混的燃料油组分。

[0042] 水蒸气热解区30在有效于使馏分22(或未采用分离区20的实施方案中的流出物10)裂解成所需产物(包括乙烯、丙烯、丁二烯、混合的丁烯和热解汽油)的参数下操作。在某些实施方案中,使用以下条件进行热解段中的水蒸气裂解:对流段中和热解段中400℃至900℃范围中的温度;对流段中0.3:1至2:1范围的水蒸气与烃比例;以及对流段中和热解段中0.05秒至2秒范围中的停留时间。

[0043] 在某些实施方案中,蒸气-液体分离段36包括一个或多个如图2A至2C中所示的蒸气液体分离装置80。蒸气液体分离装置80是操作经济的并且无需维护的,因为它不需要电力或化学供应。一般来说,装置80包括三个端口,包括用于接收蒸气-液体混合物的入口端口、分别用于排出和收集所分离的蒸气和液体的蒸气出口端口和液体出口端口。装置80基于以下现象的组合进行操作,包括进入的混合物的线速度通过全局流动预旋转段转化成旋转速度、用于使蒸气与液体(残余物)预分离的受控离心作用、以及用于促进蒸气与液体(残余物)的分离的旋流作用。为了获得这些作用,装置80包括预旋转段88、受控的旋流垂直段90以及液体收集器/沉降段92。

[0044] 如图2B中所示,预旋转段88包括在截面(S1)与截面(S2)之间的受控的预旋转元件和与受控的旋流垂直段90连接并且位于截面(S2)与截面(S3)之间的连接元件。来自具有直径(D1)的入口82的蒸气液体混合物在截面(S1)处切向进入设备。根据以下等式,进入流的进入段(S1)的面积为入口82的面积至少10%:

$$[0045] \quad \frac{\pi \cdot (D1)^2}{4} \quad (1)$$

[0046] 预旋转元件88界定曲线流动路径并且其特征为从入口截面S1至出口截面S2恒定的、减少的或增加的截面。受控的预旋转元件的出口截面(S2)与入口截面(S1)之间的比例在某些实施方案中在 $0.7 \leq S2/S1 \leq 1.4$ 的范围中。

[0047] 混合物的旋转速度取决于预旋转元件88的中心线的曲率半径(R1),其中所述中心线被定义为连结预旋转元件88的连续截面表面的所有中心点的曲线线条。在某些实施方案中,曲率半径(R1)在 $2 \leq R1/D1 \leq 6$ 的范围中,其中开口角在 $150^\circ \leq \alpha R1 \leq 250^\circ$ 的范围中。

[0048] 虽然被描绘为总体上正方形的,但入口段S1处的截面形状可以为矩形、圆角矩形、圆形、椭圆形、或其它直线形、曲线形或上述形状的组合。在某些实施方案中,沿流体通过的预旋转元件38的曲线路径的截面的形状(例如)从总体上正方形形状渐进地变化至矩形形状。元件88的截面渐进地变化成矩形形状有利地使开口面积最大化,从而允许气体在早期阶段与液体混合物分离并且得到均匀的速度分布,并且使流体流动中的剪切应力最小化。

[0049] 来自受控的预旋转元件88的流体流从截面(S2)经过段(S3)通过所述连接元件到

达受控的旋流垂直段90。所述连接元件包括为打开的并且连接至受控的旋流垂直段90中的入口或与其成整体的开口区域。流体流在高旋转速度下进入受控的旋流垂直段90以产生旋流作用。连接元件出口截面(S3)与入口截面(S2)之间的比例在某些实施方案中在 $2 \leq S3/S1 \leq 5$ 的范围中。

[0050] 混合物在高旋转速度下进入旋流垂直段90。动能减小并且蒸气在旋流作用下与液体分离。旋流在旋流垂直段90的上部水平90a和下部水平90b中形成。在上部水平90a中,混合物以高蒸气浓度为特征,而在下部水平90b中,混合物以高液体浓度为特征。

[0051] 在某些实施方案中,旋流垂直段90的内径D2在 $2 \leq D2/D1 \leq 5$ 的范围内并且沿其高度可为恒定的,上部部分90a的长度(LU)在 $1.2 \leq LU/D2 \leq 3$ 的范围内,并且下部部分90b的长度(LL)在 $2 \leq LL/D2 \leq 5$ 的范围内。

[0052] 旋流垂直段90的接近蒸气出口84的末端连接至部分打开的释放提升管并且连接至水蒸气热解单元的热解段。部分打开的释放提升管的直径(DV)在某些实施方案中在 $0.05 \leq DV/D2 \leq 0.4$ 的范围中。

[0053] 因此,在某些实施方案中,并且取决于进入的混合物的特性,其中的大体积分数的蒸气通过具有直径DV的部分打开的释放管从出口84离开装置80。具有低的蒸气浓度或不存在蒸气浓度的液相(例如,残余物)通过旋流垂直段90的具有截面区域S4的底部部分离开,并且收集在液体收集器和沉降管92中。

[0054] 旋流垂直段90与液体收集器和沉降管92之间的连接区域在某些实施方案中具有 90° 的角度。在某些实施方案中,液体收集器和沉降管92的内径在 $2 \leq D3/D1 \leq 4$ 的范围中并且为跨管道长度恒定的,并且液体收集器和沉降管92的长度(LH)在 $1.2 \leq LH/D3 \leq 5$ 的范围中。具有低蒸气体积分数的液体通过具有直径DL并且位于所述沉降管的底部或接近其底部处的管道86从设备去除,所述直径DL在某些实施方案中在 $0.05 \leq DL/D3 \leq 0.4$ 的范围中。

[0055] 虽然各种构件分开地进行了描述并且具有单独的部分,但本领域的普通技术人员应理解,设备80可形成一个整体结构,例如,它可以是浇铸的或模制的,或它可以从单独的零件进行组装,例如,通过焊接或以另外的方式将单独的部件附接在一起,所述零件可能或可能不精确地对应于本文所描述的构件和部分。

[0056] 应理解虽然各种尺寸被作为直径列出,但这些值在所述部件零件不为圆柱形的实施方案中也可以是等效直径。

[0057] 混合的产物流39被传递至淬火区40的入口,其中淬火溶液42(例如,水和/或热解燃料油)经由单独的入口引入,以产生具有降低的温度(例如约 300°C)的中间经过淬火的混合产物流44,并且废淬火溶液46被排出。来自裂解器的气体混合物流出物39通常是氢、甲烷、烃、二氧化碳以及硫化氢的混合物。在用水或油淬火冷却后,混合物44在多级压缩机区51中(通常4至6级中)进行压缩以产生压缩的气体混合物52。压缩的气体混合物52在苛性碱处理单元53中进行处理以产生耗尽硫化氢和二氧化碳的气体混合物54。气体混合物54在压缩机区55中进一步压缩,并且所得到的裂解气体56通常在单元57中经受低温处理以便脱水,并且通过使用分子筛进行进一步干燥。

[0058] 来自单元57的冷的裂解气体流58被传递至脱甲烷塔59,从该塔产生含有来自所述裂解气体流的氢和甲烷的塔顶物流60。来自脱甲烷塔59的底部物流65然后被送去在产物分离区70进一步加工,所述产物分离区包括多个分馏塔,包括脱乙烷塔、脱丙烷塔以及脱丁烷

塔。还可以采用具有不同顺序的脱甲烷塔、脱乙烷塔、脱丙烷塔以及脱丁烷塔的工艺配置。

[0059] 根据本文的方法,在脱甲烷塔59处与甲烷分离和在单元61中氢回收之后,获得具有通常80体积%-95体积%的纯度的氢62。单元61中的回收方法包括低温回收(例如,在约-157℃的温度下)。氢气流62然后被传递至氢纯化单元64,如变压吸附(PSA)单元,以获得具有99.9%+纯度的氢气流2;或膜分离单元,以获得具有约95%纯度的氢气流2。纯化的氢气流2然后再循环回来以用作加氢加工区的必需氢的主要部分。此外,小比例可以用于乙炔、丙炔以及丙二烯的氢化反应(未示出)。此外,根据本文的方法,甲烷流63可以任选地再循环至水蒸气裂解器中以便用作燃烧器和/或加热器的燃料。

[0060] 来自脱甲烷塔59的底部物流65被输送至产物分离区70的入口以便被分离成分别经由出口78、77、76、75、74以及73排出的甲烷、乙烯、丙烯、丁二烯、混合的丁烯以及热解汽油。热解汽油通常包含C5-C9烃,并且可以从这种截馏分提取苯、甲苯以及二甲苯。任选地,来自闪蒸区20的未气化的重质液体馏分21和来自蒸气-液体分离段36的排出部分38中的一者或两者与热解燃料油71(例如,在高于最低沸点C10化合物的沸点的温度下沸腾的材料,被称为“C10+”流)组合,并且混合流可被抽出作为热解燃料油共混物72(例如,低硫燃料油共混物)以便在非现场精炼厂进行进一步加工。

[0061] 在某些实施方案中,选择性加氢加工或加氢处理方法可以通过芳香族化合物(尤其是聚芳香族化合物)的饱和、接着温和的加氢裂解来增加原料的链烷烃含量(或降低BMCI)。当加氢处理原油时,污染物如金属、硫以及氮可以通过使原料通过一系列执行脱金属化、脱硫和/或脱氮的催化功能的层状催化剂去除。

[0062] 在一个实施方案中,用于进行加氢脱金属化(HDM)和加氢脱硫(HDS)的催化剂的顺序是如下:

[0063] a. 加氢脱金属化催化剂。HDM段中的催化剂一般是基于 λ 氧化铝载体,具有约140-240m²/g的表面积。这种催化剂被最佳描述为具有非常高的孔隙体积,例如,超过1cm³/g。孔隙大小本身通常主要是大孔的。要求这一点以提供催化剂表面和任选的掺杂剂上的金属摄取的大容量。通常催化剂表面上的活性金属为按照比例Ni/Ni+Mo<0.15的镍和钼的硫化物。镍的浓度在HDM催化剂上比其它催化剂低,因为一些镍和钼预期在去除过程中从原料本身沉积,从而充当催化剂。所使用的掺杂剂可以为一种或多种磷(参见,例如,美国专利公布号US2005/0211603,其以引用的方式并入本文)、硼、硅以及卤素。催化剂可以是呈氧化铝挤出物或氧化铝珠粒的形式。在某些实施方案中,氧化铝珠粒用于在金属摄取在床的顶部处将在30%至100%的范围时促进反应器中的催化剂HDM床的卸载。

[0064] b. 中间催化剂也可以用于进行HDM与HDS功能之间的过渡。它具有中间金属负载和孔隙大小分布。HDM/HDS反应器中的催化剂基本上为呈挤出物形式的基于氧化铝的载体,任选地存在来自第VI族的至少一种催化金属(例如,钼和/或钨),和/或来自第VIII族的至少一种催化金属(例如,镍和/或钴)。所述催化剂还任选地包含至少一种选自硼、磷、卤素以及硅的掺杂剂。物理特性包括约140-200m²/g的表面积,至少0.6cm³/g的孔隙体积和为中孔并且在12至50nm范围中的孔。

[0065] c. HDS段中的催化剂可包括具有基于 γ 氧化铝的载体材料的那些,具有朝向HDM范围的较高端的典型表面积,例如约180-240m²/g的范围。HDS的这种所需的更高表面产生相对较小的孔隙体积,例如,低于1cm³/g。所述催化剂包含至少一种来自第VI族的元素(如钼)

和至少一种来自第VIII族的元素(如镍)。所述催化剂还包含至少一种选自硼、磷、硅以及卤素的掺杂剂。在某些实施方案中,钴用于提供相对较高水平的脱硫。活性相的金属负载为较高的,因为所需活性较高,这样使得Ni/Ni+Mo的摩尔比在0.1至0.3的范围中,并且(Co+Ni)/Mo摩尔比在0.25至0.85的范围中。

[0066] d.最终催化剂(其可任选地替代第二和第三催化剂)被设计来进行原料的氢化(而不是加氢脱硫的主要功能),例如如Appl.Catal.AGeneral,204(2000)251中所描述。所述催化剂也将通过Ni促进并且载体将是孔 γ 氧化铝。物理特性包括朝向HDM范围的较高端的表面积,例如180-240m²/ggr.HDS的这种所需的更高表面产生相对较小的孔隙体积,例如,低于1cm³/g。

[0067] 对比实施例如以下表1和表2中所示的进行。常压残余物用作加氢加工单元的原料。原始原油进行蒸馏以产生轻质石脑油馏分、重质石脑油馏分、煤油馏分、柴油馏分以及在370℃以上沸腾的常压残余物馏分。常压残余物馏分进行加氢处理以产生含有轻质石脑油馏分、重质石脑油馏分、煤油馏分、柴油馏分、在370℃以上沸腾的常压残余物馏分以及在540℃以上沸腾的真空残余物馏分的加氢处理的流出物。不包括真空残余物馏分的加氢处理的流出物被传递至水蒸气热解反应器以产生乙烯。来自原始原油的乙烯产率为6.5wt%,或来自水蒸气热解的进料的乙烯产率为21.6wt%。

[0068] 在另一种操作中,根据相对于图1所描述的方法加工整个原油原料。产生含有以下的加氢处理的流出物:轻质石脑油馏分、重质石脑油馏分、煤油馏分、柴油馏分、在370℃与540℃之间沸腾的瓦斯油馏分和在540℃以上沸腾的真空残余物馏分。不包括减压残余物馏分的加氢处理的流出物被传递至水蒸气热解反应器以产生乙烯。乙烯产率基于全原油进料的质量为19.1wt%,或基于水蒸气热解区的进料的质量为23.3wt%。这种方法中基于作为原料的全原油的乙烯产率是使用常压残余物作为水蒸气热解区的进料的的方法的产率的约3倍。

[0069]

表1: 常压残余物的加工与全原油的加的比较		
	常压残余物加工	全原油加工

[0070]

		原始粗产物 蒸馏		水蒸气B6 (常压残余物)的加氢处理		水蒸气D1-D6 ex HT的水蒸气热解		加氢处理的阿拉伯轻油		水蒸气H1-H5的水蒸气热解	
流速, kg/hr		56,975		25,229		17,054		56,975		46,599	
		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
水蒸气 编号	馏分	产率 wt%	流速 (kg/hr)	产率 wt%	流速 (kg/hr)		流速 (kg/hr)	产率 wt%	流速 (kg/hr)	产率 wt%	流速 (kg/hr)
1	轻质石脑油	7.9	4,524	2.0	494			4.5	2,575		
2	重质石脑油	10.2	5,817	2.5	641			8.5	4,863		
3	煤油	17.0	9,680	6.7	1,683			19.9	11,321		
4	柴油	20.6	11,725	13.3	3,363			19.6	11,176		
5	GO (370°C-540°C)	-		-				29.2	16,664		
6	370+ 常压残余物	44.3	25,229	43.1	10,873						
7	真空残余物, 540°C+	-	-	32.4	8,174			18.2	10,376		
8	乙烯产率, wt% FF	-	-	-	-	21.6	3,680			23.3	10,858
9	乙烯产率, wt%粗产物	-	-	-	-	6.5				19.1	10,858
	总计	100.0	56,975	100	25,229			100.0	56,975		

[0071] 如以下表2中所示,加工全原油而不是常压残余物的另外优点包括显著降低的氢消耗、基于原料的更高乙烯产物产率以及最小化的总体加工和资本投资成本。

[0072]

表2: 常压残余物与全原油相比的加工的比较		
	常压残余物加工	全原油加工
操作压力	>150巴	100-150巴
LHSV	0.25	0.5-0.7
失活速率	4°C-5°C/月	1°C-2°C/月
氢消耗	1000 scf/bbl	377 scf/bbl
产物硫含量	5000-10,000 ppmw	<500 ppmw
蒸馏成本	是, 仅常压	否

[0073] 本文的方法和系统提供优于已知的水蒸气热解裂解方法的改进:

[0074] 使用原油作为原料以产生石油化学产品如烯烃和芳香族化合物;

[0075] 水蒸气热解区的进料的氢含量针对高产率的烯烃进行富集;

[0076] 在某些实施方案中,焦炭前体从初始全原油显著去除,这允许辐射盘中减少的焦炭形成;以及

[0077] 另外杂质如金属、硫以及氮化合物也从起始进料显著去除,这避免了最终产物的后处理。

[0078] 此外,从水蒸气裂解区产生的氢再循环至加氢加工区,以最小化对新鲜氢的需求。在某些实施方案中,本文所描述的整合的系统仅需要新鲜氢来启动操作。一旦反应达到平衡,氢纯化系统可提供足够的高纯度氢气,以维持整个系统的操作。

[0079] 在以上和所附附图中已描述了本发明的方法和系统；然而，修改对于本领域的普通技术人员来说将是清楚的，并且本发明的保护范围将由以下权利要求书所限定。

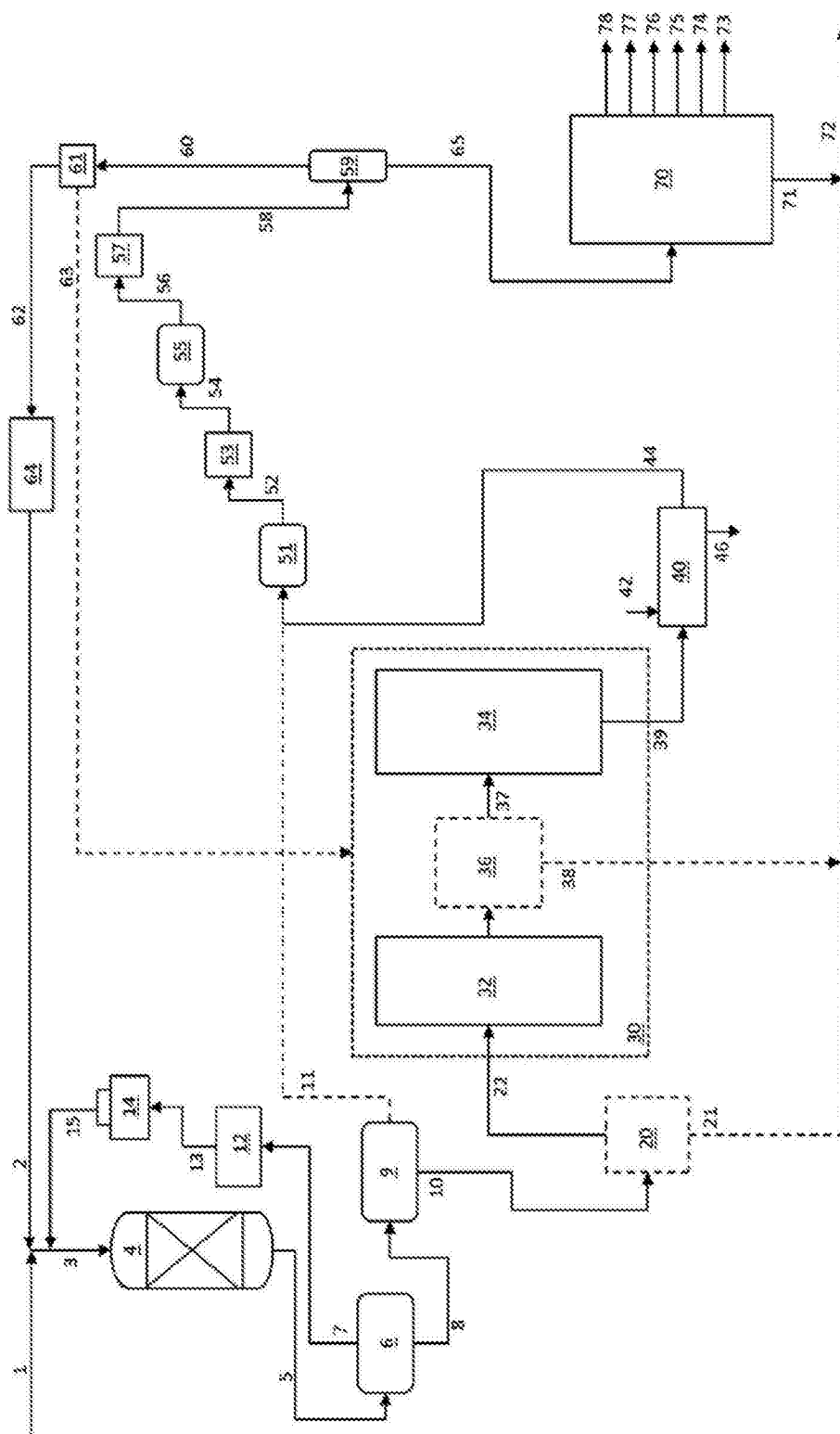
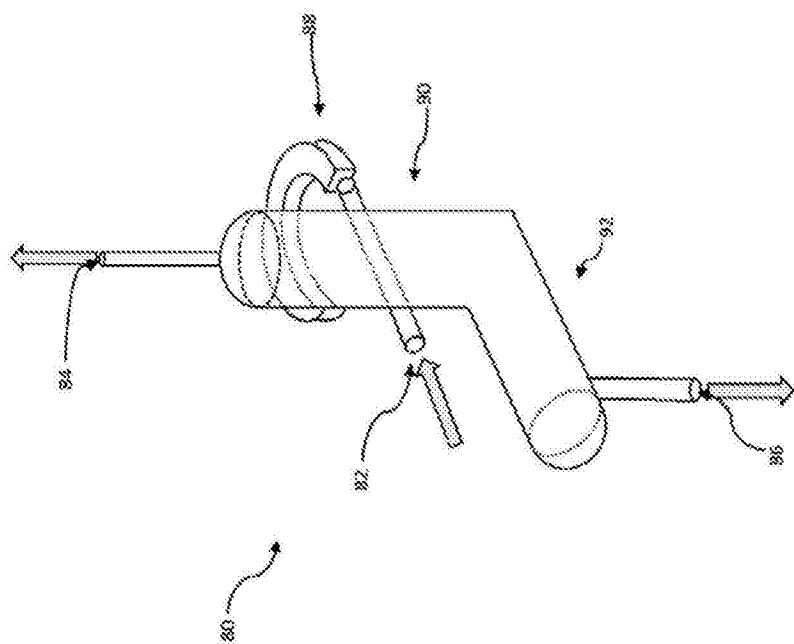


图1



替换页(细则第26条)

图2A

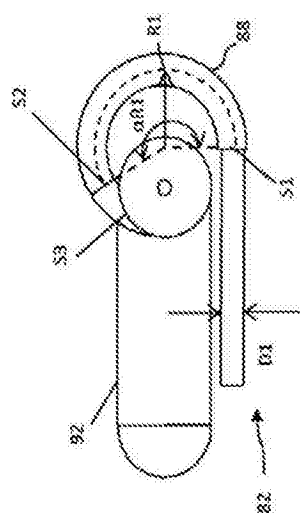


图2B

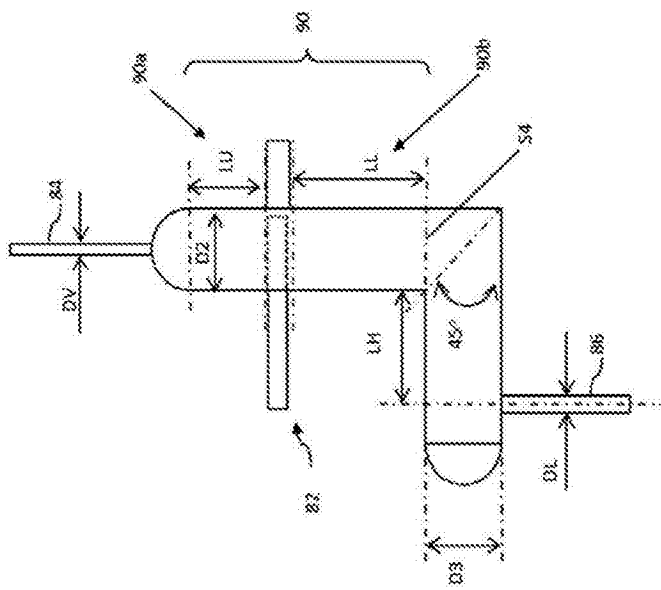


图2C