



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106062149 B

(45)授权公告日 2018.09.21

(21)申请号 201480076217.9

(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 106062149 A

(43)申请公布日 2016.10.26

(30)优先权数据
14156636.4 2014.02.25 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.08.23

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2014/079238 2014.12.23

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/128045 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 65/10(2006.01)
C10G 9/36(2006.01)
C10G 47/26(2006.01)
C10G 49/22(2006.01)

(56)对比文件
CN 101268170 A, 2008.09.17,
US 2013248417 A1, 2013.09.26,
US 4137147 A, 1979.01.30,
US 3839484 A, 1974.10.01,

审查员 李良伟

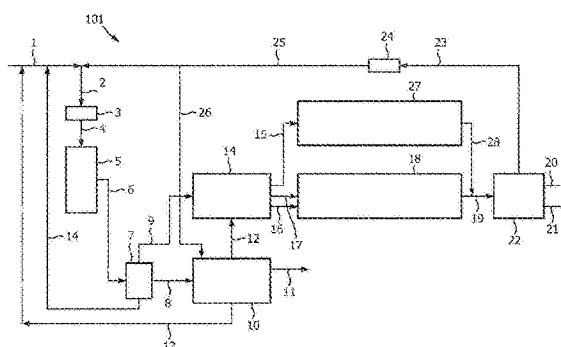
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(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原油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,处理包含原油和残余液体物流的原料;

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;

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、所述丙烷脱氢单元、所述组合的丙烷-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。

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的物流和所述残余液体物流。

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。

7. 根据权利要求5所述的方法,所述方法还包括将来自所述第二加氢裂化区的所述残余液体物流和/或所述液相物流再循环至所述第一加氢裂化区的入口。

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至所述蒸汽裂化器以用作燃烧器和/或加热器的燃料。

9. 根据权利要求5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至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5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至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] 根据美国专利申请号2013/248418已知这样的方法。该美国专利申请号2013/248418公开了用于从原油原料生产烯属和芳族石油化学品的集成的浆料加氢处理和蒸汽裂解方法。在加氢处理区中,在氢的存在下,在有效产生具有增加的氢含量的流出物的条件下,将原油、蒸汽裂解残余液体馏分和浆料残留物合并和处理。在有效产生混合产物物流和蒸汽裂解残余液体馏分的条件下将流出物用蒸汽热裂化。将混合产物物流分离并且回收烯属和芳族化合物并且将氢纯化并再循环。在根据美国专利申请号2013/248418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。

[0003] 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:在氢解区中在催化剂的存在下对所述装料进行氢解反应,(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)仅将所述基本上由具有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;将从所述分离区的底部得到的所述基本上由具有至少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至所述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;从所述混合物中分离氢物流和甲烷物流并且将具有2和3个碳原子的所述混合物的烃连同在第一氢解区域之后从所述分离区中回收的所述基本上由具有2和3个碳原子/分子的烃组成的馏分一起进料至所述蒸汽裂化区。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。

[0004] 美国专利号3,842,138涉及用于将烃原料热裂化以将其转化为含有大比例的烯烃的较低分子量产物的方法,包括在加热反应器中,在反应器出口读出的范围为约10巴至约70巴的超大气压下,在氢的存在下,在高于约625°C至约1100°C的反应器出口温度下,以短于约0.5秒至约0.005秒的反应区段内停留时间进行所述方法。在运行条件下,乙烯与乙烷以及丙烯与丙烷的摩尔比,对于第一个来说在0.3至2变化,并且对于第二个来说在1至8之间变化。在热加氢裂化中,温度大幅高于催化过程中,并且在这样的裂解条件下,装料向气态产物的转化率较高,并且至少对于石蜡烃来说,可以几乎是全部。对于芳族化合物来说,归因于更稳定的核结构,根据运行条件的严格性,仅侧链受影响并且经历或多或少的强脱烷基化。

[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,所述方法包含将所述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] 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再循环,最终引起增加的设备尺寸和能量需求。

[0008] 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。

[0009] 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。

[0010] 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。

[0011] 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。

[0012] 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。

[0013] 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:

[0014] 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,处理包含原油和残余液体物流的原料;

[0015] 将所述第一流出物分离为包含LPG的物流和液相物流;

[0016] 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;

[0017] 将由此得到的所述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,以产生混合产物物流;

[0018] 将来自所述蒸汽裂化器单元以及选自所述丁烷脱氢单元、所述丙烷脱氢单元、所述组合的丙烷-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;

[0019] 分离所述一个或多个混合产物物流。

[0020] 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。

[0021] 优选将包含乙烷的物流、和/或包含C1-C2的物流和/或包含C2-负的物流进料至气体蒸汽裂化单元。这意味着,没有将较重的蒸汽裂化组分经过蒸汽裂化器再循环,最终引起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。此外,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。

[0022] 请注意,在这里以术语“物流”提及的物流是指在本方法中生成的物流,即不是来自“外部”的物流。

[0023] 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。

[0024] 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。

[0025] 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作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作蒸汽裂化单元的进料,包含丙烷的物流优选用作丙烷脱氢单元的进料,包含丁烷的物流优选用作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-负的物流优选用作丙烷脱氢单元的进料,但是根据另一个实施方案,还用作用于蒸汽裂化单元的进料,包含C2-C3的物流优选用作丙烷脱氢单元的进料,但是根据另一个实施方案,还用作用于蒸汽裂化单元的进料,包含C1-C3的物流优选用作丙烷脱氢单元的进料,但是根据另一个实施方案,还用作用于蒸汽裂化单元的进料,包含C1-C4丁烷的物流优选用作丁烷脱氢单元的进料,包含C2-C4丁烷的物流优选用作丁烷脱氢单元的进料,包含C2-负的物流优选用作蒸汽裂化单元的进料,包含C3-C4的物流优选用作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-负的物流优选用作丁烷脱氢单元的进料。

[0026] 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。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。例如,术语C1-C3意指包含C1、C2和C3的混合物。

[0027] 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。

[0028] 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。

[0029] 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。

[0030] 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至所述方法的不同阶段。

[0031] 本方法还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、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。

[0032] 本方法中还包括从分离的混合产物物流中回收烯属和芳族化合物。

[0033] 根据优选的实施方案,所述方法还包括:

[0034] 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;

[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。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。

[0036] 此外,优选的是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。可以将这样的合并的包含LPG的物流进一步分离为如以上所讨论的单独物流并且相应处理。

[0037] 根据优选的实施方案,所述方法还包括将来自所述第二加氢裂化区的所述残余液体物流和/或所述液相物流再循环至所述第一加氢裂化区的入口。

[0038] 如之前所讨论的,优选的是,从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至蒸汽裂化器以用作用于燃烧器和/或加热器的燃料。

[0039] 根据优选的实施方案,所述方法还包括从一个或多个分离的混合产物物流中回收氢并且可以将氢纯化并且将其再循环至第一和/或第二加氢裂化区的入口。

[0040] 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至所述第一和/或第二加氢裂化的入口。

[0041] 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。

[0042] 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至消耗氢的过程,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至用于将烷烃转化为烯烃的过程中。

[0043] 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。因此,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 0 192 059 A1和GB 2 162 082 A。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。

[0044] 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。

[0045] 图1中示出了包括集成的加氢裂化方法和蒸汽裂解方法的工艺流程图。集成系统101包括选择性加氢裂化区、蒸汽裂解区、脱氢区和产物分离区。

[0046] 提供共混区3,其包括用于接收进料1、再循环氢物流25、来自第二加氢裂化区10的转化的残余液体物流13、来自分离单元7的液相物流14的一个或多个入口。因此将混合物流2传递至共混区3,其还包括用于排出混合物流4的出口。加氢裂化区5包括用于接收混合物流4和根据需要的补充氢(未示出)的入口。加氢裂化区5还包括用于排出加氢裂化流出物6的出口。将加氢裂化流出物6传递至分离单元7,得到包含LPG的物流9、液相物流8和可能的残余液体馏分14。在优选的实施方案中(在这里未示出),分离单元7还提供包含氢的物流,所述物流可以被发送至加氢裂化区5的入口。根据另一个实施方案(在这里未示出),将流出物6传递至高压分离器并且也将由此分离的氢发送至加氢裂化区5的入口。

[0047] 将包含LPG的物流9传递至分离单元14以被分离为选自下列各项的组的一个或多个气态物流15、16、17: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。尽管附图仅显示来自分离单元14的物流15、16、17,然而可以在分离单元14中得到更多的单独物流。例如,物流15是包含C2-负的物流,物流17是包含丙烷的物流并且物流16是包含丁烷的物流。基于物流15的组成,优选将该物流15传递至分离单元27,即气体蒸汽裂解器单元27。将来自蒸汽裂解器单元27的流出物28传递至分离单元22。分离单元22可以包括多个单独的分离单元。尽管仅示出了三个单独物流15、16、17,本发明不限于任何数量的单独物流。在第二加氢裂化区10中处理液相物流8,产生包含LPG的物流12、包含BTXE的物流11和残余液体物流13。优选将物流13再循环至第一加氢裂化区5的入口。在具体的实施方案中,尤其是当物流13含有足够量的烯烃时,可以将物流13(部分)传递至分离单元22。

[0048] 在单元18中进一步处理单独物流16、17以产生混合产物物流19,其中单元18是选自下列各项的组的至少一个单元: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18还包括用于将混合产物物流19、28分离为单独物流20、21的分离区段22。可以从单独物流20、21中回收烯属和芳族化合物。尽管仅示出了两个单独物流20、21,本发明不限于任何数量的单独物流。物流23是包含氢的物流。可以在单元22中分离甲烷部分并且将其再循环至单元18的蒸汽裂解器和/或丁烷脱氢单元、丙烷脱氢单元和组合的丙烷-丁烷脱氢单元,以用作用于燃烧器和/或加热器的燃料。之后任选将氢物流23传递至氢纯化单元24,如变压吸附(PSA)单元以获得具有99.9%+的纯度的氢物流25,或膜分离单元以获得具有约95%的纯度的氢物流25,或任何其他适合的氢纯化技术。之后将纯化氢物流25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26再循环回来以充当用于第二加氢裂化区10的必需的氢的主要部分。液相物流8充当到第二加氢裂化区10的进料。可以从混合产物物流19中回收裂解燃料油并且将其再循环至所述

第一和/或第二加氢裂化区5、10的入口。

[0049] 尽管已经在这里将第二加氢裂化区10显示为单个框,在本说明书中,附图编号10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)。

[0050] 优选的FHC条件包括300–550℃的温度、300–5000kPa表压的压力和0.1–10h⁻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0.1–10h⁻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、和0.1–20h⁻¹之间的空速。

[0051] 在优选的实施方案中,加氢裂化区5是残油加氢裂化器。残油加氢裂化过程是在本领域内公知的;参见例如Alfke等人(2007) Oil Refining, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry和Speight(2005) Petroleum Refinery Processes, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology。因此,在商业加氢裂化中采用三种基本反应器类型,其为固定床(滴流床)反应器类型、沸腾床反应器类型和浆料(夹带流)反应器类型。固定床残油加氢裂化过程是广泛接受的并且能够处理污染的物流如大气压残留物和真空残留物以产生轻质馏出物和中间馏出物,其可以进一步处理以产生烯烃和芳族化合物。在固定床残油加氢裂化过程中使用的催化剂通常包含在难熔载体(通常为氧化铝)上的选自由Co、Mo和Ni组成的组的一种或多种元素。在高度污染的进料的情况中,还可以将固定床残油加氢裂化过程中的催化剂补充至一定程度(移动床)。工艺条件通常包括350–450℃的温度和2–20MPa表压的压力。沸腾床残油加氢裂化过程也是广泛接受的,并且尤其是特征在于连续更换该催化剂,以允许处理高度污染的进料。在沸腾床残油加氢裂化过程中使用的催化剂通常包含在难熔载体(通常为氧化铝)上的选自由Co、Mo和Ni组成的组的一种或多种元素。所采用的催化剂的小粒度有效地增加了它们的活性(参照适用于固定床应用的形式类似配制物)。当与固定床加氢裂化单元相比时,这两种因素允许沸腾加氢裂化过程实现轻质产物的明显较高的产率和较高的加氢水平。工艺条件通常包括350–450℃的温度和5–25MPa表压的压力。浆料残油加氢裂化过程代表了热裂化和催化氢化的组合,以由高度污染的残油进料实现可蒸馏产物的高产率。在第一液体阶段中,热裂化和加氢裂化反应在流化床中在包括400–500℃的温度和15–25MPa表压的压力的工艺条件下同时进行。在反应器的底部引入残油、氢和催化剂,并且形成流化床,其高度取决于流量和所需的转化率。在这些过程中,

连续更换催化剂以在整个运行周期中实现一致的转化水平。催化剂可以是在反应器内原位生成的未负载的金属硫化物。在实施中,当需要高度污染的重质物流如真空瓦斯油的高转化时,与沸腾床和浆料反应器相关的额外成本仅是合理的。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工艺在本发明的方法中相对不吸引人。因此,沸腾床和浆料反应器类型是优选的,这归因于当与固定床加氢裂化相比时它们的提高的轻质馏出物和中间馏出物的产率。术语“残油提质液体流出物”涉及通过残油提质产生的产物,而不包括通过残油提质产生的气态产物如甲烷和LPG和重质馏出物。优选将通过残油提质产生的重质馏出物再循环至残油提质单元,直到消失。然而,可能会需要清除较小的沥青物流。从碳效率的观点来看,残油加氢裂化器比焦化单元优选,因为后者产生相当大量的不能提质为高价值石化产品的石油焦。从集成方法的氢平衡的观点来看,可以优选的是选择焦化单元而不是残油加氢裂化器,因为后者消耗相当大量的氢。此外,考虑到资金支出和/或运行成本,可以有利的是选择焦化单元而不是残油加氢裂化器。

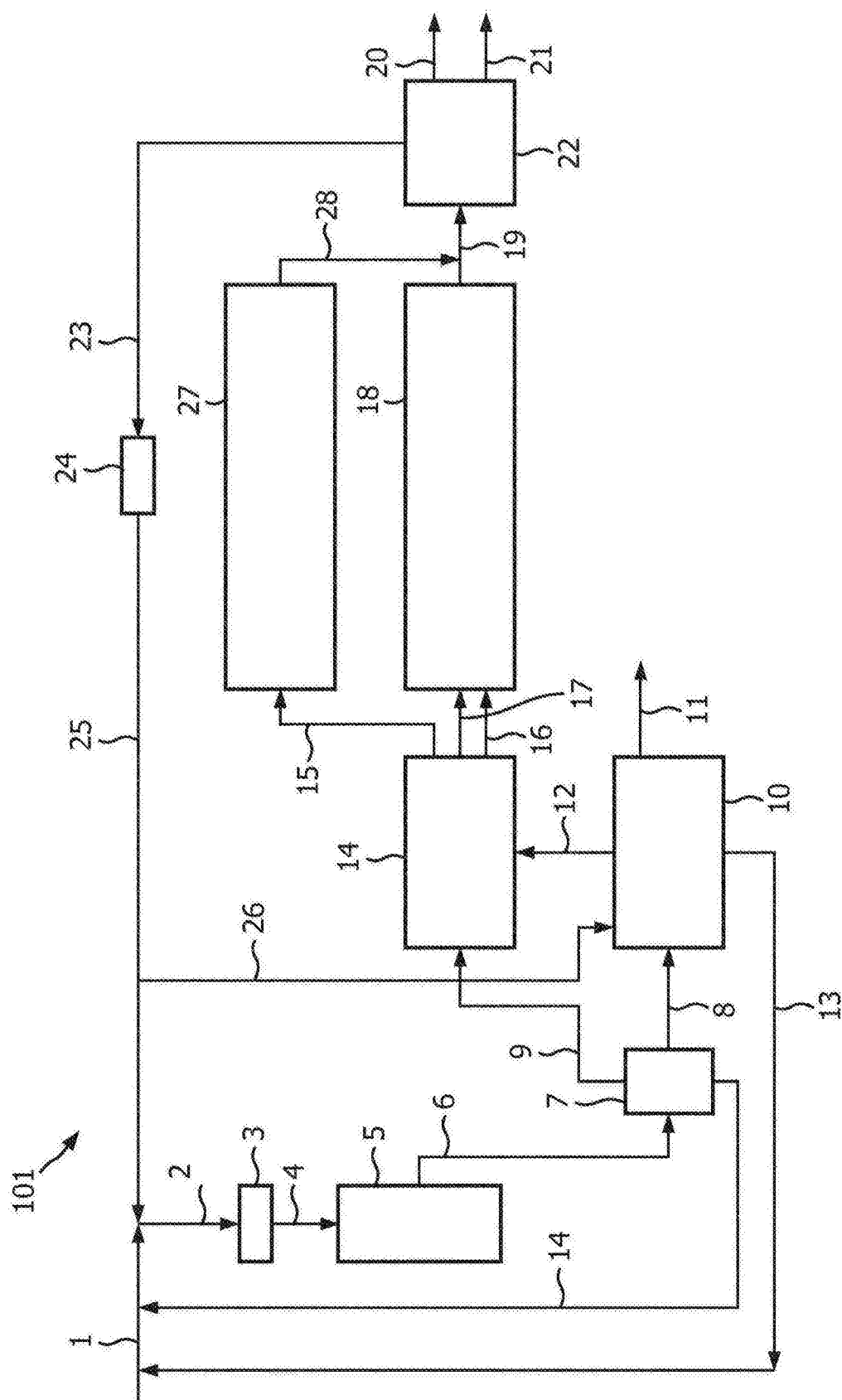


图 1