



(45)授权公告日 2019.03.15

权利要求书2页 说明书14页 附图1页

The diagram illustrates a complex signal processing architecture. It features five main processing blocks (1, 2, 3, 4, 5) and a peripheral block (23). The system is characterized by numerous input and output lines, each labeled with a reference numeral. Key connections include:

- Block 1 receiving inputs from lines 6, 17, and 26, and outputting to line 18.
- Block 2 receiving inputs from lines 18, 10, and 19, and outputting to line 14.
- Block 3 receiving inputs from lines 7 and 28, and outputting to line 12.
- Block 4 receiving inputs from lines 9, 31, and 32, and outputting to line 13.
- Block 5 receiving inputs from lines 10, 13, 22, and 25, and outputting to line 15.
- Block 23 receiving inputs from lines 10 and 20, and outputting to line 21.
- A small block 30 is connected to lines 16, 24, and 32.
- Line 27 is an output from the right side of the diagram.

1. 用于由烃原料生产轻质烯烃和芳烃的方法,包括以下步骤:

(a₀) 在芳烃提取单元中预处理烃原料,其中所述烃原料选自瓦斯油、减压瓦斯油VG0、石脑油和经预处理的石脑油或其组合;

(a) 将芳烃提取单元的底部料流进料至用于开环的反应区,其中所述用于开环的反应区中占优势的工艺条件是300-500℃的温度和2-10MPa的压力连同每1,000kg原料为100-300kg的氢气经芳族加氢催化剂,并将产生的料流在200-600℃的温度和1-12MPa的压力连同每1,000kg所述产生的料流为50-200kg的氢气经环破裂催化剂通入环破裂单元,其中所述芳族加氢催化剂包含0.0001至5重量%的一种或多种选自Ni、W和Mo的金属,和其中所述环破裂催化剂包含在载体上的0.0001至5重量%的一种或多种选自Pd、Ru、Is、Os、Cu、Co、Ni、Pt、Fe、Zn、Ga、In、Mo、W和V的金属,所述载体选自具有ZSM-5、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-23、β和MCM-22的特征的合成沸石;

(b) 将由所述反应区产生的反应产物分离成塔顶料流和侧线料流;

(c) 将来自(b)的侧线料流进料至在300-580℃的温度范围、0.1-10h⁻¹的重时空速和0.3-5MPa表压的压力范围运行的汽油加氢裂化器GHC单元,其中所述汽油加氢裂化器GHC单元在高于所述开环反应区的温度运行,和其中所述汽油加氢裂化器GHC单元在低于所述开环反应区的压力下运行;

(d) 将步骤(c)的所述汽油加氢裂化器GHC单元的反应产物分离成包含C₂-C₄链烷烃、氢气和甲烷的塔顶气体料流和包含芳族烃化合物和非芳族烃化合物的料流;

(e) 将来自芳烃提取单元的塔顶料流、来自反应区反应产物分离的塔顶料流及来自汽油加氢裂化器GHC单元的塔顶气体料流分别进料至蒸汽裂化器单元;

(f) 将来自汽油加氢裂化器GHC单元的包含芳族烃化合物和非芳族烃化合物的料流分离成富含BTX的级分和重质级分;

(g) 将蒸汽裂化器单元的反应产物进行分离获得包含C₂-烯烃、C₃-烯烃和C₄-烯烃的料流。

2. 根据权利要求1的方法,其中所述芳烃提取单元为蒸馏单元类型。

3. 根据权利要求1的方法,其中所述芳烃提取单元为溶剂提取单元类型。

4. 根据权利要求1的方法,其中所述芳烃提取单元为分子筛类型。

5. 根据权利要求3的方法,其中在所述溶剂提取单元中洗涤其塔顶料流以除去溶剂,其中将由此回收的溶剂返回至所述溶剂提取单元并将由此洗涤的塔顶料流进料至所述蒸汽裂化器单元。

6. 根据权利要求1-5中任一项的方法,还包括从所述塔顶气体料流分离C₂-C₄链烷烃和将由此分离的所述C₂-C₄链烷烃进料至蒸汽裂化器单元的炉区。

7. 根据权利要求6的方法,还包括将C₂-C₄链烷烃分离成单独的料流,每个料流分别主要包含C₂链烷烃、C₃链烷烃和C₄链烷烃,并将每个单独的料流进料至所述蒸汽裂化器单元的特定炉区。

8. 根据权利要求6的方法,其中从所述塔顶气体料流分离所述C₂-C₄链烷烃通过低温精馏或溶剂提取来进行。

9. 根据权利要求1-5中任一项的方法,还包括将所述蒸汽裂化单元的反应产物分离成包含C₂-C₆烷烃的塔顶料流、包含C₂-烯烃、C₃-烯烃和C₄-烯烃的中部料流和包含C₉+烃的第

一底部料流和包含芳族烃化合物和非芳族烃化合物的第二底部料流。

10. 根据权利要求9的方法,还包括将所述塔顶料流返回至所述蒸汽裂化单元。

11. 根据权利要求9的方法,还包括将所述第二底部料流进料至所述汽油加氢裂化器GHC单元。

12. 根据权利要求9的方法,还包括将主要包含炭黑油CBO和经裂化的馏出物CD的第一底部料流进料至所述用于开环的反应区。

13. 根据权利要求1-5中任一项的方法,还包括将来自汽油加氢裂化器GHC单元的所述塔顶料流的C3-C4级分进料至脱氢单元。

14. 根据权利要求1-5中任一项的方法,还包括将来自用于开环的反应区的所述塔顶料流的C3-C4级分进料至脱氢单元。

15. 根据权利要求1-5中任一项的方法,还包括从步骤(a)的所述烃原料回收富含单芳烃的料流并将由此回收的料流进料至所述汽油加氢裂化器GHC单元。

16. 根据权利要求1-5中任一项的方法,还包括从所述蒸汽裂化单元的反应产物回收氢气并将由此回收的氢气进料至所述汽油加氢裂化器GHC单元和/或所述用于开环的反应区。

17. 根据权利要求14的方法,还包括从所述脱氢单元回收氢气并将由此回收的氢气进料至所述汽油加氢裂化器GHC单元和/或所述用于开环的反应区。

18. 根据权利要求1-5中任一项的方法,其中所述汽油加氢裂化器GHC单元中占优势的工艺条件是450-580℃的反应温度、0.6-3MPa表压的压力、0.2-6h⁻¹的重时空速。

19. 根据权利要求18的方法,其中所述汽油加氢裂化器GHC单元中占优势的工艺条件是470-550℃的反应温度、1-2MPa表压的压力、0.4-2h⁻¹的重时空速。

20. 根据权利要求1-5中任一项的方法,其中所述蒸汽裂化单元中占优势的工艺条件包括750-900℃的反应温度、50-1000毫秒的停留时间和大气压直至175kPa表压的压力。

21. 根据权利要求1-5中任一项的方法,其中不将在步骤(d)中获得的所述包含芳族烃化合物和非芳族烃化合物的料流再循环至所述用于开环的反应区和所述汽油加氢裂化器GHC单元的任一个。

22. 根据权利要求1-5中任一项的方法,其中在步骤(e)中将来自汽油加氢裂化器GHC单元的塔顶气体料流直接进料至所述蒸汽裂化器单元的炉区。

从烃原料生产轻质烯烃和芳烃的方法

[0001] 本发明涉及从烃原料生产轻质烯烃和芳烃的方法。

[0002] 通常,将原油经由蒸馏处理成许多馏分例如石脑油,瓦斯油和残油。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它处理单元的进料。

[0003] 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如蒸汽裂化来生产轻质烯烃和单环芳族化合物,在其中使烃进料料流蒸发,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(800–860℃)。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气作为有用的副产物和大量的较低价值的辅助产物例如甲烷和C9+芳烃和缩合芳族物质(包含两个或者更多个共享边的芳环)。

[0004] 典型地,更重质(或者更高沸点)的芳族物质例如残油在原油精炼厂进一步处理,以使来自原油的更轻质(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级分裂解成更短的烃分子,同时添加氢)。重质精炼料流加氢裂化典型地在高的压力和温度进行,并因此具有高的资金成本。

[0005] 原油蒸馏和轻质蒸馏馏分的蒸汽裂化的这样的组合的一个方面是资金和与原油分馏相关的其它成本。重质原油馏分(即沸点超过~350℃的那些)是相对富含取代的芳族物质的,特别是取代的缩合的芳族物质(包含两个或更多个共享边的芳环),并且在蒸汽裂化条件下,这些材料产生大量的重质副产物如C9+芳烃和缩合的芳烃。因此,原油蒸馏和蒸汽裂化的常规组合的结果在于大部分原油没有经由蒸汽裂化器处理,因为来自于重质馏分的有价值的产物的裂化收率不被认为是足够高的或者至少与替代性精炼厂价值相比不够高。

[0006] 上文所讨论的技术的另一方面是甚至当仅轻质原油馏分(例如石脑油)经由蒸汽裂化处理时,大部分的进料料流也被转化成低价值的重质副产物如C9+芳烃和缩合的芳烃。使用典型的石脑油和瓦斯油,这些重质副产物会占总产物收率的2%–25%(表VI,第295页,Pyrolysis:Theory and Industrial Practice,Lyle F.Albright等人,Academic Press,1983)。虽然这表示在常规蒸汽规模上较低价值材料中昂贵的石脑油的明显财政降级,但是这些重质副产物的收率典型地不值得这样的资金投入,即,将这些材料提质(例如通过加氢裂化)成能够产生大量更高价值的化学品的料流所需的资金投入。这部分是因为加氢裂化设备具有高的资金成本,并且当使用大部分的石化方法时,这些单元的资金成本典型地与以0.6或者0.7的次方增加的通过量成比例。因此,小规模加氢裂化单元的资金成本通常被认为过高,而不值得这样的投资来处理蒸汽裂化器重质副产物。

[0007] 重质精炼料流例如残油的常规加氢裂化的另一方面是这典型地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,所以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级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物质所必需的。这增加

了与所述处理有关的氢消耗和热管理难度,以及以更有价值的物质为代价,还增加了轻质分子如甲烷的收率。

[0008] 原油蒸馏和轻质蒸馏馏分的蒸汽裂化的这样的组合的结果在于蒸汽裂化炉管典型地不适于处理这样的馏分,其包含显著量的沸点大于 $\sim 350^{\circ}\text{C}$ 的材料,因为它难以确保在混合烃和蒸汽料流暴露于促进热裂化所需的高温之前,这些馏分完全蒸发。如果液体烃的液滴存在于裂化管的热区中,则焦炭快速沉积到该管表面,这降低了传热并且增加了压降并且最终削减了裂化管的运行,使得必需使该管停机来进行脱焦。归因于这种难点,显著比例的初始原油不能经由蒸汽裂化器处理成轻质烯烃和芳族物质。

[0009] UOP的LC0联合加氢裂化方法使用部分转化加氢裂化以简单的一次通过流方案生产高质量汽油和柴油库存。将原料经预处理催化剂处理,然后在相同的阶段加氢裂化。随后分离产品而不需要液体再循环。所述LC0联合加氢裂化方法可以被设计为用于较低压力运行,即压力需求将在一定程度上高于高苛刻度的加氢但是明显低于常规的部分转化和完全转化加氢裂化单元设计。经提质的中间馏出物产品成为合适的超低硫柴油(ULSD)调配组分。来自LC0低压加氢裂化的石脑油产品具有超低的硫和高辛烷并且可以直接混入超低硫汽油(ULSG)库。

[0010] US 7,513,988涉及处理包含两个或更多个稠合芳环化合物以饱和至少一个环和然后将产生的饱和环从所述化合物的芳族部分裂解以生产C2-4烷烃料流和芳烃料流的方法。这样的方法可以与烃(例如乙烯)(蒸汽)裂化器整合,从而来自裂化器的氢气可以被用于饱和和裂解包含两个或更多个芳环的化合物并且可以将所述C2-4烷烃料流进料至烃裂化器,或者可以与烃裂化器(例如蒸汽裂化器)和乙苯单元整合,即处理来自加工油砂、沥青砂、页岩油或具有高含量的稠合环芳族化合物的任何油的重质渣油,以生产适合于石化生产的料流。

[0011] US2005/0101814涉及用于改进到蒸汽裂化单元的原料的链烷烃含量的方法,包括:将包含含有C5-C9正构链烷烃的C5-C9烃的进料料流通入开环反应器,所述开环反应器包括在将芳族烃转化成环烷烃的条件运行的催化剂和在将环烷烃转化成链烷烃的条件下运行的催化剂,并产生第二进料料流;和使所述第二进料料流的至少一部分通入蒸汽裂化单元。

[0012] US 7,067,448涉及从矿物油级分和包含环烷烃、烯烃、环烯烃和/或芳族化合物的来自热或催化转化厂的级分制造正烷烃的方法。更详细地,该公开涉及处理富含芳族化合物的矿物油级分的方法,其中将在芳族化合物加氢之后获得的环烷烃转化成尽可能比装料的碳少的链长度的正烷烃。

[0013] US2009/173665涉及增加烃原料(其包括多核芳烃)的单芳烃含量的催化剂和方法,其中单芳烃的增加可以使用如下方式来实现:增加汽油/柴油收率和同时减少不想要的化合物,由此提供用于提质烃的路线,该烃包括显著量的多核芳烃。

[0014] US 4,137,147(对应于FR 2 364 879和FR 2 366 239)涉及用于生产轻质烯属烃的选择性方法,所述轻质烯属烃主要是每分子分别具有2和3个碳原子的那些,尤其是乙烯和丙烯,其通过氢解或加氢裂化然后蒸汽裂化获得。

[0015] US 3842138涉及在石油的烃的装料的氢存在下热裂化的方法,其中在反应器的出口处5和70巴的压力下以0.01和0.5秒的非常短的停留时间和在反应器的出口处为625-

1000℃的温度范围进行加氢裂化处理。

[0016] 上文所讨论的LC0方法涉及LC0到石脑油的完全转化加氢裂化,其中LC0是包含单芳烃和二芳烃的料流。完全转化加氢裂化的结果在于获得高环烷族的低辛烷的石脑油,其必须被重整以生产产物调配所需要的辛烷。

[0017] 本发明的一个目标是提供将石脑油、石脑油冷凝物和重质尾部进料提质成芳烃和LPG裂化器进料的方法。

[0018] 本发明的另一个目标是提供用于由烃原料生产轻质烯烃和芳烃的方法,其中可以达到乙烯和丙烯的高收率。

[0019] 本发明的另一个目标是提供用于由烃原料生产轻质烯烃和芳烃的方法,其中可以处理宽谱的烃原料,即高的进料灵活性。

[0020] 本发明的另一个目标是提供用于由烃原料生产轻质烯烃和芳烃的方法,其中可以达到芳烃的高收率。

[0021] 本发明涉及用于增加由烃原料生产轻质烯烃烃化合物的方法,包括以下步骤:

[0022] (a) 将烃原料进料至用于开环的反应区;

[0023] (b) 将由所述反应区产生的反应产物分离成塔顶料流和侧线料流;

[0024] (c) 将来自(b)的侧线料流进料至汽油加氢裂化器(GHC)单元;

[0025] (d) 将步骤(c)的所述GHC的反应产物分离成包含C2-C4链烷烃、氢气和甲烷的塔顶气体料流和包含芳族烃化合物和非芳族烃化合物的料流;

[0026] (e) 将来自汽油加氢裂化器(GHC)单元的塔顶气体料流进料至蒸汽裂化器单元。

[0027] 基于这些步骤(a)-(e),可以实现一个或多个本发明的目标。本发明人发现,可以使用完全转化加氢裂化步骤,导致在所述GHC中所产生的环烷石脑油直接转化成高品质的BTX料流和非常好的LPG裂化器进料。不同于LC0-X方法,除了保留芳环(或在二芳烃和三芳烃开环的情况下的最后的芳环)以外,本发明还在单步骤方法中将环烷物质大部分转化成BTX,这是GHC中的特定条件的结果,其不需要不生成适合于蒸汽裂化的高价值LPG产物的重整器,其也不直接生产高品质的BTX。当使用开环步骤时,GHC处理步骤的有利之处在于,将获得的芳族产物提质,以生产BTX和LPG而不是将不适合于化学品生产而仅在汽油调配中具有价值的高级单芳烃的混合物。本发明更关注于使用GHC平台以直接生产高品质BTX和高价值LPG裂化器进料,即还使LC0方法中产生的高级单芳烃的“侧链”提质。此外,根据本发明,将使链烷烃物质转化成高价值的LPG(和进一步在下游回收的氢气)并且将使环烷物质转化成BTX,即保留芳环并破坏保留最后的芳环的多芳族组分。本发明中的方法步骤的组合有效地允许本发明人控制变成轻质烯烃的LPG的量比所获得的BTX的量。

[0028] 用于开环的反应区的优选的工艺条件包括将所述进料料流在300-500℃的温度和2-10MPa的压力连同每1,000kg原料为100-300kg的氢气经芳族加氢催化剂通入环饱和单元,并将产生的料流在200-600℃的温度和1-12MPa的压力连同每1,000kg所述产生的料流为50-200kg的氢气经环破裂催化剂通入环破裂单元。可以将产生的产物分离成C2-4烷烃料流、液体链烷烃料流和芳族料流。所述芳族加氢催化剂包含0.0001至5重量%的一种或多种选自Ni、W和Mo的金属。所述环破裂催化剂包含在载体上的0.0001至5重量%的一种或多种选自Pd、Ru、Ir、Os、Cu、Co、Ni、Pt、Fe、Zn、Ga、In、Mo、W和V的金属,即所述载体选自具有ZSM-5、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-23、 β 和MCM-22的特征的合成沸石。

[0029] 在优选的实施方案中,本发明还包括在芳烃提取单元中预处理烃原料,从所述芳烃提取单元中将其底部料流进料至所述用于开环的反应区并将其塔顶料流进料至所述蒸汽裂化器单元。

[0030] 芳烃提取单元选自以下类型:蒸馏单元、溶剂提取单元和分子筛,或者甚至其组合。

[0031] 在溶剂提取单元的实施方案中,洗涤其塔顶料流以除去溶剂,其中将由此回收的溶剂返回至所述溶剂提取单元并将由此洗涤的塔顶料流进料至所述蒸汽裂化器单元。在这样的提取单元中,使液体烃进料在溶剂提取步骤中首先与合适的溶剂提取塔中的对芳烃分离呈选择性的不可混溶的溶剂接触。对芳烃分离呈选择性的不可混溶的溶剂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。不可混溶的溶剂与提取物之间优选的温度差异在10-20℃范围内。此外,所述不可混溶的溶剂必须在施加的温度不分解,即不可混溶的溶剂在特定的处理温度必须是温度稳定的。溶剂的实例是环丁砜、四甘醇或N-甲基吡咯烷酮。这些物质通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”(即包含溶解的烃的溶剂)包含存在于进料液体中的芳族物质以及一定程度上溶于溶剂中的其它物质如轻质链烷烃、环烷物质以及一些存在于进料中的有机硫物质。采用常规技术,非芳族烃物质的存在导致了需要在蒸馏塔中将物质(连同一些较低沸点的芳族化合物)从所述“富溶剂”中提取并返回溶剂提取塔的困难。为了保证芳族产物流基本上不含非芳烃污染物,必须在从溶剂中提取出甚至次痕量的这些物质的方面消耗大量能量。

[0032] 根据优选的实施方案,将所述蒸汽裂化单元的反应产物分离成包含C2-C6烷烃的塔顶料流,包含C2-烯烃、C3-烯烃和C4-烯烃的中部料流和包含C9+烃的第一底部料流和包含芳族烃化合物和非芳族烃化合物的第二底部料流。

[0033] 本方法还包括将所述塔顶料流返回至所述蒸汽裂化单元。

[0034] 在本发明的优选实施方案中,将所述第二底部料流进料至所述汽油加氢裂化器(GHC)单元。还优选将主要包含炭黑油(CBO)和经裂化的馏出物(CD)的第一底部料流进料至所述用于开环的反应区。根据另一实施方案,将来自所述汽油加氢裂化器(GHC)单元的反应产物的底部料流分离成富含BTX的级分和重质级分。

[0035] 优选将来自汽油加氢裂化器(GHC)单元的塔顶料流进料至脱氢单元,特别是其C3-C4级分。此外,还优选将来自用于开环的反应区的所述塔顶料流进料至脱氢单元,特别是其C3-C4级分。

[0036] 根据本发明,因此可以将富含LPG的级分送至所述蒸汽裂化器单元和/或所述脱氢单元。这提供了高度的灵活性和产物多样性。来自用于开环的反应区的塔顶料流和来自汽油加氢裂化器(GHC)单元的塔顶气体料流可以被表示为富含LPG的级分。

[0037] 将用于低级烷烃如丙烷和丁烷脱氢的方法描述为低级烷烃脱氢方法。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成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。

[0038] 本方法还包括从步骤(a)的所述烃原料回收富含单芳烃的料流并将由此回收的料

流进料至所述汽油加氢裂化器 (GHC) 单元, 和从所述芳烃提取单元的所述底部料流回收富含单芳烃的料流并将由此回收的料流进料至所述汽油加氢裂化器 (GHC) 单元。

[0039] 出于氢气消耗的观点, 优选从所述蒸汽裂化单元的反应产物回收氢气并将由此回收的氢气进料至所述汽油加氢裂化器 (GHC) 单元和/或所述用于开环的反应区, 特别是从所述脱氢单元回收氢气并将由此回收的氢气进料至所述汽油加氢裂化器 (GHC) 单元和/或所述用于开环的反应区。

[0040] 待进料至所述用于开环的反应区的优选的烃原料的实例选自瓦斯油、减压瓦斯油 (VGO)、石脑油和经预处理的石脑油或其组合。

[0041] 上文已提及所述用于开环的反应区中占优势的工艺条件。

[0042] 所述汽油加氢裂化器 (GHC) 单元中占优势的工艺条件包括300–450℃的温度、300–5000kPa表压的压力和0.1–10h⁻¹的重时空速, 优选300–400℃的温度、600–3000kPa表压的压力和0.2–2h⁻¹的重时空速。

[0043] 所述蒸汽裂化单元中占优势的工艺条件将在下文讨论。

[0044] 在本方法中, 待直接送至所述蒸汽裂化单元的原料的优选实例包括未在一系列一个或多个用于开环的反应区和一个或多个汽油裂化器 (GHC) 单元中处理的烃原料。

[0045] 本发明还涉及多级经开环加氢裂化的烃原料的气态轻质级分作为蒸汽裂化单元的原料的用途。

[0046] 本文中所使用的术语“原油”是指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, 其它海湾原油, 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。最优选地, 所述原油包含阿拉伯轻质原油。阿拉伯轻质原油典型地具有32–36°API的API比重和1.5–4.5重量%的硫含量。

[0047] 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。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。典型的高价值芳烃包括但不限于苯, 甲苯, 二甲苯和乙苯。

[0048] 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), 燃料典型地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, 喷气燃料, 柴油燃料, 重质燃料油和石油焦。

[0049] 本文中所使用的术语“通过粗蒸馏单元生产的气体”或“气体级分”是指在原油蒸馏方法中获得的在环境温度下为气态的级分。因此, 来源于粗蒸馏的“气体级分”主要包含C1–C4烃, 并且可以还包含杂质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级分被称为“石脑油”、“煤油”、“瓦斯油”和“渣油”。本文中所使用的术语“石脑油”、“煤油”、“瓦斯油”和“渣油”具有它们在石油精炼工艺领域中通常接受的含义; 参见 Alfke 等人 (2007) Oil Refining, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry and Speight (2005) Petroleum Refinery Processes, Kirk-Othmer Encyclopedia of

Chemical Technology。在此方面,应注意的是,由于原油中所包含的烃化合物的复杂的混合物和对原油蒸馏工艺的技术限制而在不同的原油蒸馏级分之间可能存在重叠。优选地,本文中所使用的术语“石脑油”涉及具有约20–200℃、更优选约30–190℃沸程的通过原油蒸馏获得的石油级分。优选地,轻质石脑油是沸程为约20–100℃、更优选约30–90℃的级分。重质石脑油优选具有约80–200℃、更优选约90–190℃的沸程。优选地,本文中所使用的术语“煤油”涉及具有约180–270℃、更优选约190–260℃的沸程的通过原油蒸馏获得的石油级分。优选地,本文中所使用的术语“瓦斯油”涉及具有约250–360℃、更优选约260–350℃的沸程的通过原油蒸馏获得的石油级分。优选地,本文中所使用的术语“渣油”涉及具有高于约340℃、更优选高于约350℃的沸点的通过原油蒸馏获得的石油级分。

[0050] 术语“芳族烃”或者“芳烃”是本领域公知的。因此,术语“芳族烃”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¹H NMR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。

[0051] 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。

[0052] 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、丁烯-1、异丁烯、异戊二烯和环戊二烯。

[0053] 本文中所使用的术语“LPG”是指术语“液化石油气”的公知的首字母缩写。LPG通常由C2–C4烃的调配物组成,即,C2、C3和C4烃的混合物。

[0054] 本文中所使用的术语“BTX”涉及苯、甲苯和二甲苯的混合物。

[0055] 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。

[0056] 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,即通过升高的氢气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如温度、压力和空速和催化剂活性,芳族烃包括BTX。用于加氢裂化的工艺条件通常包括200–600℃的处理温度,0.2–20MPa的升高的压力,0.1–10h⁻¹的空速。

[0057] 加氢裂化反应通过需要酸功能的双功能机制来进行,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金属硫化物与固体载体如氧化铝、二氧化硅、氧化铝–二氧化硅、氧化镁和沸石复合形成。

[0058] 本文中所使用的术语“汽油加氢裂化单元”或“GHC”涉及用于进行加氢裂化方法的精炼单元,其适合于将相对富含芳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汽油和热解汽油(热解气))转化成LPG和BTX,其中将所述方法最优化以使GHC进料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,和可以使所述方法最

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450–580℃且甚至更优选470–550℃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率。这意味着在运行循环开始时最优化的温度优选在加氢裂化温度范围的下限端。最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。

[0059] 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为LPG物质的环己烷物质的加氢。这导致随着压力上升的芳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最优化。

[0060] 优选地,烃进料料流的汽油加氢裂化在0.1–10h⁻¹的重时空速(WHSV)、更优选在0.2–6h⁻¹的重时空速且最优选在0.4–2h⁻¹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实现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。通过选择最优化的重时空速,令人惊讶地发现实现了苯共沸器(co-boilers)的足够完全的反应来以BTX规格生产而不需要液体再循环。

[0061] 因此,优选的汽油加氢裂化条件由此包括450–580℃的温度、0.3–5MPa表压的压力和0.1–10h⁻¹的重时空速。更优选的汽油加氢裂化条件包括470–550℃的温度、0.6–3MPa表压的压力和0.2–6h⁻¹的重时空速。特别优选的汽油加氢裂化条件包括470–550℃的温度、1–2MPa表压的压力和0.4–2h⁻¹的重时空速。

[0062] “芳族开环单元”是指精炼单元,在其中进行芳族开环方法。芳族开环是特定的加氢裂化方法,其特别适于将进料(其相对富含沸点处于煤油和汽油沸程内的芳族烃)转化来生产LPG,和取决于工艺条件,轻质馏出物(ARO来源的汽油)。这样的芳族开环方法(ARO方法)例如描述在US3,256,176和US4,789,457中。这样的方法可以包括单一固定床催化反应器或者串联的两个这样的反应器以及一个或多个将期望的产物与未转化的原料分离的分馏单元,并且还可以并入将未转化的原料再循环到反应器之一或者二者的能力。反应器可以在200–600℃、优选300–400℃的温度,3–35Mpa、优选5–20MPa的压力以及5–20重量%的氢气(相对于烃原料)进行,其中所述氢气可以在用于加氢–脱氢和环裂解二者的双功能催化剂活性的存在下与烃原料顺流或者与烃原料的流动方向逆流,其中可以进行所述芳环饱和和环裂解。用于这样的方法中的催化剂包含选自下面的一种或多种元素: Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Cu, Co, Ni, Pt, Fe, Zn, Ga, In, Mo, W和V,其处于金属或者金属硫化物的形式,并且负载于酸性固体如氧化铝、二氧化硅、氧化铝–二氧化硅和沸石上。在这方面,要注意的是本文中所使用

的术语“负载于”包括提供使一种或多种元素与催化载体相组合的催化剂的任何常规方式。另一芳族开环方法(ARO方法)描述在US7,513,988中。因此,该ARO方法可以包括在芳族加氢催化剂存在下,在100-500℃、优选200-500℃和更优选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(相对于烃原料)进行芳环饱和,和在环裂解催化剂存在下,在200-600℃、优选300-400℃的温度,1-12MPa的压力连同5-20重量%的氢气(相对于烃原料)进行环裂解,其中所述芳环饱和和环裂解可以在一个反应器或者在两个连续的反应器中进行。所述芳族加氢催化剂可以是常规的加氢/加氢处理催化剂如包含难熔载体(典型地为氧化铝)上的Ni、W和Mo的混合物的催化剂。所述环裂解催化剂包含过渡金属或者金属硫化物组分和载体。优选地,所述催化剂包含选自下面的一种或多种元素: Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Cu, Co, Ni, Pt, Fe, Zn, Ga, In, Mo, W和V,其处于金属或者金属硫化物的形式,负载于酸性固体例如氧化铝、二氧化硅、氧化铝-二氧化硅和沸石上。通过采用单一或者相组合的催化剂组合物,运行温度,运行空速和/或氢气分压,可以使所述方法朝向完全饱和并且随后裂解全部的环,或者朝向保持一个芳环不饱和和随后裂解除一个环外的全部环。在后者的情况中,该ARO方法产生了轻质馏出物(“ARO汽油”),其相对富含具有一个芳环的烃化合物。

[0063] 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)。优选的从芳族烃和脂族烃混合物中分离芳族烃的方法是溶剂提取;参见例如W02012135111A2。用于芳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。这些物质经常与其它溶剂或者其它化学品(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程超过250℃,优选200℃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使用的溶剂的沸点需要低于待提取的芳族化合物的沸点。本领域描述了重质芳烃的溶剂提取;参见例如US5,880,325。可选地,除了溶剂提取的其它已知的方法例如分子筛分离或者基于沸点的分离可以被用于脱芳构化方法中的重质芳烃的分离。

[0064] 将混合的烃料流分离成主要包含链烷烃的料流和主要包含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的烃料流,该溶剂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。选择性用于提取芳烃的常规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连同溶解的芳族物质、环烷物质和轻质链烷物质。离开溶剂提取塔顶部的料流(经常称作提余物料流)包含相对不溶的(相对于所选择的溶剂而言)链烷物质。然后将离开溶剂提取塔底部的料流在蒸馏塔中经受蒸发汽提,其中在溶剂存在下将物质基于它们的相对挥发性分离。在溶剂存在下,轻质链烷物质具有相比于具有相同数目的碳原子的环烷物质和特别是芳族物质更高的相对挥发性,因此大部分轻质链烷物质会在来自于蒸发汽提塔的顶部料流中浓缩。该料流可以与来自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。由于它们相对低的挥发性,大部分环烷物质和特别是芳族物质保留在离开该塔底部的合并的溶剂和溶解的烃料流中。在提取单元的最后的烃处理塔中,通过蒸馏将溶剂与溶解的烃物质分离。在这个步骤中,将具有相对高的沸点的溶剂作为来自于所述塔

的底部料流回收,而溶解的烃(主要包含芳族物质和环烷物质)作为离开该塔顶部的蒸气料流回收。这种后者的料流经常被称作提取物。

[0065] 本发明的方法可能需要从某些原油级分中除硫,以防止在下游精炼方法例如催化重整或流体催化裂化中催化剂失活。这样的加氢脱硫方法在“HDS单元”或者“加氢处理器”中进行;参见Alfke (2007) (在此引用)。通常,该加氢脱硫反应在固定床反应器中,在200-425℃、优选300-400℃的升高的温度和1-20MPa表压、优选1-13MPa表压的升高的压力,在催化剂存在下进行,该催化剂包含选自Ni、Mo、Co、W和Pt的元素,具有或者不具有助催化剂,负载于氧化铝上,其中该催化剂呈硫化物形式。

[0066] 在另一实施方案中,该方法进一步包括加氢脱烷基化步骤,其中将BTX(或者仅所生产的所述BTX的甲苯和二甲苯级分)与氢气在适合生产包含苯和燃料气体的加氢脱烷基化产物料流的条件下接触。

[0067] 由BTX生产苯的处理步骤可以包括这样的步骤,其中在加氢脱烷基化之前,将该加氢裂化产物料流中所含的苯与甲苯和二甲苯分离。该分离步骤的有利之处在于增加了加氢脱烷基化反应器的能力。苯可以通过常规蒸馏从BTX料流中分离。

[0068] 用于包含C6-C9芳族烃的烃混合物的加氢脱烷基化方法是本领域公知的,并且包括热加氢脱烷基化和催化加氢脱烷基化;参见例如W02010/102712A2。催化加氢脱烷基化是优选的,因为这种加氢脱烷基化方法通常相比于热加氢脱烷基化而言具有对于苯更高的选择性。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,二氧化硅或氧化铝载铂和二氧化硅或氧化铝载氧化铂。用于加氢脱烷基化的工艺条件(在本文中也描述为“加氢脱烷基化条件”)可以由本领域技术人员容易地确定。用于热加氢脱烷基化的工艺条件例如描述在DE1668719A1中,并且包括600-800℃的温度,3-10MPa表压的压力和15-45秒的反应时间。用于优选的催化加氢脱烷基化的工艺条件描述在W02010/102712A2中,并且优选包括500-650℃的温度,3.5-8MPa表压,优选3.5-7MPa表压的压力和0.5-2h⁻¹的重时空速。该加氢脱烷基化产物料流典型地通过冷却和蒸馏的组合而分离成液体料流(包含苯和其它芳族物质)和气体料流(包含氢、H₂S、甲烷和其它低沸点烃)。该液体料流可以通过蒸馏进一步分离成苯料流、C7-C9芳烃料流和任选的相对富含芳烃的中间馏出物料流。C7-C9芳族料流可以作为再循环供给回反应器区,以增加整体转化率和苯收率。芳族料流(其包含聚芳族物质例如联苯)优选不再循环至反应器,而是可以作为单独的产物料流输出和作为中间馏出物(“通过加氢脱烷基化产生的中间馏出物”)再循环到整合的方法。气体料流包含大量氢气,其可以经由再循环气体压缩机再循环回到加氢脱烷基化单元或者到任何其它使用氢气作为进料的精炼器。再循环气体净化可以用于控制反应器进料中甲烷和H₂S的浓度。

[0069] 本文中所使用的术语“气体分离单元”涉及精炼单元,其分离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CO₂和H₂S。在随后的步骤中,所产生的气体可以经级联冷冻系统的阶段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蒸馏进行分离。

[0070] 用于将烷烃转化成烯烃的方法包括“蒸汽裂化”或者“热解”。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(气体裂化)或液体烃进料如石脑油或瓦斯油(液体裂化)中是用蒸汽稀释和在炉中短暂加热的,并且不存在氧。典型地,反应温度是750-900℃,但是该反应仅允许非常短暂地发生,通常停留时间是50-1000毫秒。优选地,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。优选将烃化合物乙烷、丙烷和丁烷在相应地专用的炉中单独裂化,以确保在最佳条件下裂化。在已达到裂化温度之后,使用骤冷油将气体快速骤冷,以停止输送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(呈碳形式)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,然后将蒸汽或者蒸汽/空气混合物的流送过该炉盘管。这将硬固体碳层转化成一氧化碳和二氧化碳。一旦该反应完成,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。轻质烃进料如乙烷、丙烷、丁烷或者轻质石脑油产生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)还产生了富含芳香族烃的产物。

[0071] 为了分离通过蒸汽裂化所产生的不同的烃化合物,使裂化气体经历分馏单元。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,通过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,其中其余的轻质馏出物可以在该压缩阶段之间与气体分离。同样酸性气体(CO₂和H₂S)可以在压缩阶段之间除去。在随后的步骤中,通过热解产生的气体可以经级联冷冻系统的阶段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,可以氢气分离并再循环到消耗氢气的方法,例如加氢裂化方法。通过蒸汽裂化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。

[0072] 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成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方法一起被描述为低级烷烃脱氢方法。用于将低级烷烃脱氢的方法是本领域公知的并且包括氧化性脱氢方法和非氧化性脱氢方法。在氧化性脱氢方法中,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。在非氧化性脱氢方法(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。在非氧化性脱氢方法中,工艺条件通常包括540-700℃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US 4,827,072。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US 4,926,005。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

热力学平衡移动至更高的转化率并实现了更高的收率。同样,吸热脱氢反应所需要的外部热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特性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。

[0073] 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。

[0074] 唯一的附图提供了本发明实施方案的示意性流程图。

实施例

[0075] 工艺方案可见于唯一的附图中。将烃原料29进料至用于开环的反应区4并将由所述反应区产生的其反应产物分离成塔顶料流9和侧线料流13。将侧线料流13进料至汽油加氢裂化器(GHC)单元5,其中将所述GHC单元5的反应产物分离成包含轻质组分C2-C4链烷烃、氢气和甲烷的塔顶气体料流33和主要包含芳族烃化合物和非芳族烃化合物的料流15。将来自汽油加氢裂化器(GHC)单元5的塔顶气体料流33作为原料8进料至蒸汽裂化器单元1。

[0076] 在优选的实施方案中,可以将烃原料7分成进料28和进料12,其中在芳烃提取单元3中预处理进料28。从芳烃提取单元3中将其底部料流34进料至所述用于开环的反应区4并将其塔顶料流26进料至所述蒸汽裂化器单元1。所述芳烃提取单元3选自以下类型:蒸馏单元、溶剂提取单元和分子筛,或甚至其组合。例如,轻质石脑油6是直接被送至蒸汽裂化器单元1的原料。

[0077] 在优选的实施方案中,从所述塔顶气体料流33分离C2-C4链烷烃并将由此分离的C2-C4链烷烃送至蒸汽裂化器单元1的炉区。在另一优选的实施方案中,将C2-C4链烷烃分离成单独的料流,每个料流分别主要包含C2链烷烃、C3链烷烃和C4链烷烃,并将每个单独的料流进料至蒸汽裂化器单元1的特定炉区。这样的从所述塔顶气体料流33分离C2-C4链烷烃通过低温精馏或溶剂提取来进行。

[0078] 将所述蒸汽裂化单元1的反应产物18在分离器2中分离成包含C2-C6烷烃的塔顶料流17,包含C2-烯烃、C3-烯烃和C4-烯烃的中部料流14和包含C9+烃的第一底部料流19,和包含芳族烃化合物和非芳族烃化合物的第二底部料流10。第二底部料流10包含热解气。也可以从分离器2中回收氢气和甲烷并在其它位置重新使用。将所述塔顶料流17返回至所述蒸汽裂化单元1。将第二底部料流10进料至所述汽油加氢裂化器(GHC)单元5。主要包含炭黑油(CBO)和经裂化的馏出物(CD)的第一底部料流19进料至所述用于开环的反应区4。

[0079] 在优选的实施方案中,将来自所述汽油加氢裂化器(GHC)单元5的料流15进一步分离成富含BTX的级分和重质级分(未示出)。将来自汽油加氢裂化器(GHC)单元5的塔顶料流33分成料流8和料流20,其中将料流20进料至脱氢单元23。如前文所提及,优选仅将塔顶料流33的C3-C4级分送至脱氢单元23。也可以将来自用于开环的反应区4的塔顶料流9进料至脱氢单元23和/或进料至蒸汽裂化器单元1。并且对于该料流9而言,也优选仅将料流9的C3-C4级分送至脱氢单元23。根据优选的实施方案,在单个处理单元中从料流9和料流33二者回收C3-C4级分并将这些C3-C4级分送至脱氢单元23。这意味着在合适的处理之后,从料流9和料流33除去氢气和甲烷,然后将料流20送至脱氢单元23。

[0080] 在优选的实施方案中,从所述烃原料24回收富含单芳烃的料流25并将由此回收的料流25直接进料至所述汽油加氢裂化器 (GHC) 单元5。将原料24的剩余部分32送至用于开环的反应区4。

[0081] 可以从所述蒸汽裂化单元1的反应产物18回收氢气27并可以将由此回收的氢气27分别经由管线22和管线31送至所述汽油加氢裂化器 (GHC) 单元5和/或所述用于开环的反应区4。在另一实施方案中,还可以从所述脱氢单元23回收氢气21并可以将由此回收的氢气21进料至所述汽油加氢裂化器 (GHC) 单元5和/或所述用于开环的反应区4。

[0082] 根据附图的工艺方案,可以将原料7分成原料28和原料12,其中原料12不经历芳烃提取单元3中的提取。如果合适的话,可以将原料12与其它类型的原料29混合,并且如果必要的话,将合并的原料16 (在混合之后) 与单元3的底部料流34现指定为附图标记24。在优选的实施方案中,在单元30中从原料24分离单芳烃25并将由此获得的料流32进料至单元4。

[0083] 本文中所公开的实施例在若干种情形之间存在区别。

[0084] 根据情形1,将煤油作为原料直接送至蒸汽裂化器单元 (对比实施例)。

[0085] 根据情形2 (根据本发明的实施例),将煤油作为原料送至用于开环的反应区并将其侧线料流送至汽油加氢裂化器 (GHC) 单元,蒸汽裂化来自GHC的LPG级分。

[0086] 根据情形3 (根据本发明的实施例),将煤油作为原料首先在芳烃提取单元中预处理,其中将链烷烃级分送至蒸汽裂化器单元并将环烷烃和芳烃级分送至用于开环的反应区并将其侧线料流送至汽油加氢裂化器 (GHC) 单元,蒸汽裂化来自GHC的LPG级分。

[0087] 情形4 (根据本发明的实施例) 类似于情形2,但情形4中的原料现在为LVGO。

[0088] 煤油和LVGO的特性可见于表1中。

[0089] 表1:煤油和LVGO的特性

[0090]

| | | 煤油 | LVGO |
|-------|------|-------|-------|
| 正构链烷烃 | 重量% | 23.7 | 18.3 |
| 异构链烷烃 | 重量% | 17.9 | 13.8 |
| 环烷烃 | 重量% | 37.4 | 35.8 |
| 芳烃 | 重量% | 21.0 | 32.0 |
| 密度60F | kg/L | 0.810 | 0.913 |
| IBP | °C | 174 | 306 |
| BP10 | °C | 196 | 345 |
| BP30 | °C | 206 | 367 |
| BP50 | °C | 216 | 384 |
| BP70 | °C | 226 | 404 |
| BP90 | °C | 242 | 441 |
| FBP | °C | 266 | 493 |

[0091] 该蒸汽裂化器的条件如下:乙烷和丙烷炉:盘管出口温度=845℃,蒸汽:油比例=0.37,C4-炉:盘管出口温度=820℃,蒸汽:油比例=0.37,液体炉:盘管出口温度=820℃,蒸汽:油比例=0.37。

[0092] 表2显示了界区产物构成 (原料的重量%)。

[0093] 表2:界区产物构成(原料的重量%)。

[0094]

| | 情形 1 | 情形 2 | 情形 3 | 情形 4 |
|-------------------------------|--------|--------------------|--------------------------------------|-----------------------|
| 界区产物构成 | 煤油至 SC | 煤油至部分开环 +GHC+SC | 煤油至 DEARO, 链烷烃至 SC, 芳烃+链烷烃至 PARO-GHC | LVGO 至部分开环 +GHC+SC |
| H ₂ 生产(SC) | 0.6 | 2.5 | 1.6 | 2.5 |
| H ₂ 消耗 (P-ARO+GHC) | 0 | 3.5 | 2.1 | 4.5 |
| CH ₄ | 14.4 | 18.6 | 15.8 | 18.9 |
| 乙烯 | 29.0 | 47.7 | 42.6 | 48.6 |
| 丙烯 | 15.1 | 12.4 | 15.4 | 12.6 |
| 丁二烯 | 4.9 | 2.4 | 4.1 | 2.5 |
| 异丁烯 | 2.0 | 0.5 | 0.9 | 0.5 |
| 苯 | 7.9 | 5.4 | 7.2 | 5.0 |
| TX 馏分 | 4.0 | 6.4 | 7.1 | 5.6 |
| 苯乙烯 | 1.6 | 3.0 | 3.2 | 2.6 |
| 其它 C7-C8 | 2.3 | 0.3 | 0.6 | 0.3 |
| C9 树脂进料 | 4.8 | 0.1 | 0.2 | 0.1 |
| CD | 1.6 | 0.0 | 0.2 | 0.0 |
| CBO | 11.6 | 0.5 | 1.0 | 0.6 |
| 高价值化学品% | 66.8 | 78.1 | 81.1 | 77.7 |

[0095] 对于每种情形而言,计算氢平衡。分别地,对于情形1而言,H₂平衡为+0.6%;对于情形2而言,H₂平衡为-1.0%;对于情形3而言,H₂平衡为-0.5%;并且对于情形4而言,H₂平衡为-2.0%。

[0096] 上述数据表明,存在用于开环的反应区和柴油的汽油加氢裂化(GHC)将芳烃转化成BTX和LPG并将环烷烃转化成LPG。来自该LPG的蒸汽裂化器产物包含增加的烯烃收率(乙烯和丙烯)、增加的CH₄收率和降低的C9+收率(与如情形1的直接蒸汽裂化柴油相比)。本发明人已发现,该效果还适用于LVGO和HVGO。应注意的是,用于开环的反应区需要另外的H₂,即对于情形2、3和4而言的负的氢平衡。此外,当应用丙烷脱氢(PDH)/丁烷脱氢(BDH)选项

时,可以实现正的氢平衡。此外,在根据本发明的方法中还有乙烯的显著增加。

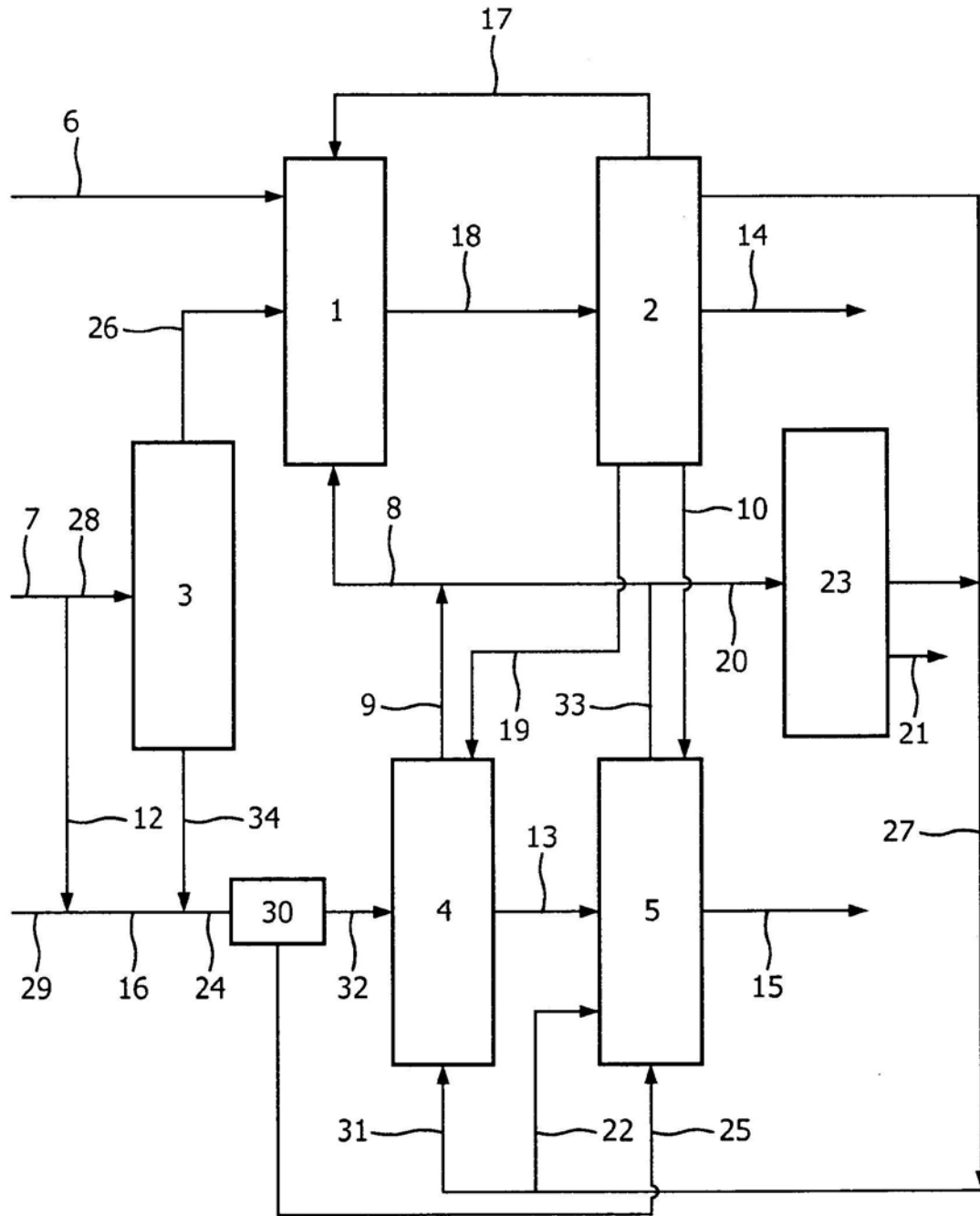


图1