



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106103663 B

(45)授权公告日 2018.09.11

(21)申请号 201480076307.8

(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 106103663 A

(43)申请公布日 2016.11.09

(30)优先权数据

14156629.9 2014.02.25 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.08.24

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2014/079193 2014.12.23

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/128036 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

劳尔·贝拉斯科佩莱斯

(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 李新红

(51)Int.Cl.

C10G 65/10(2006.01)

C10G 69/02(2006.01)

C10G 47/00(2006.01)

C10G 49/00(2006.01)

C10G 45/68(2006.01)

C10G 65/12(2006.01)

C10G 45/44(2006.01)

(56)对比文件

WO 2007055488 A1,2007.05.18,

EP 1779929 A1,2007.05.02,

US 2006287561 A1,2006.12.21,

US 2012205285 A1,2012.08.16,

US 2012205285 A1,2012.08.16,

US 2012083639 A1,2012.04.05,

审查员 郑晓晓

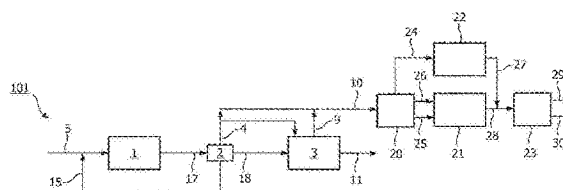
权利要求书2页 说明书13页 附图4页

(54)发明名称

用于将炼油厂重质烃改质成石油化学产品的方法

(57)摘要

本发明涉及一种用于将炼油厂重质烃改质成石油化学产品的方法,所述方法包括以下步骤:(a)将烃原料进料至开环反应区;(b)将来自(a)的流出物进料至分离单元,用于制备包含轻质沸腾烃的气体流、包含石脑油沸程烃的液体流、和包含柴油沸程烃的液体流;(c)将所述包含石脑油沸程烃的液体流进料至加氢裂化单元。



1. 一种用于将炼油厂重质烃改质成石油化学产品的方法,所述方法包括以下步骤:

(a) 将烃原料进料至用于开环的反应区,其中所述用于开环的反应区中的主要工艺条件是:100℃至500℃的温度,和2至10MPa的压力,以及50至300kg的氢/1,000kg的原料,且使用芳族氢化催化剂,并且将所得的物流在以下条件通入到环破裂单元:在200℃至600℃的温度,和1至12MPa的压力,以及50至200kg的氢/1,000kg所述的所得物流,且使用环裂解催化剂;

(b) 将来自(a)的流出物进料至分离单元,用于制备包含轻质沸腾烃的气体流、包含石脑油沸程烃的液体流、和包含柴油沸程烃的液体流;

(c) 将所述包含石脑油沸程烃的液体流进料至加氢裂化单元,其中在所述加氢裂化单元中的主要工艺条件是:300-580℃的反应温度,0.3-5MPa表压的压力,和0.1-10h⁻¹的重量时空速度;

(d) 将步骤(c)的所述加氢裂化单元的反应产物分离成包含轻质沸腾烃的塔顶气流和包含苯、甲苯和二甲苯的混合物的塔底物流,

(e) 将来自步骤(d)的所述加氢裂化单元的所述塔顶气流和来自步骤(b)的所述分离单元的所述气体流进料至蒸汽裂化单元和至少一个或多个的选自由丙烷脱氢单元、丁烷脱氢及组合的丙烷-丁烷脱氢单元组成的组中的单元。

2. 权利要求1所述的方法,其中所述步骤(e)在从所述气体流分离含氢物流之后进行。

3. 权利要求1所述的方法,所述方法还包括:将来自步骤(d)的所述加氢裂化单元的所述塔顶气流和来自步骤(b)的所述分离单元的所述气体流进料至另一个分离单元并且将如此分离的物流进料至所述蒸汽裂化单元和一个或多个所述脱氢单元。

4. 权利要求1-3中任一项所述的方法,其中在选自由丙烷脱氢单元、丁烷脱氢及组合的丙烷-丁烷脱氢单元组成的组中的至少一个或多个单元中进行的脱氢过程是催化过程,并且在所述蒸汽裂化单元中进行的蒸汽裂化过程是热裂化过程。

5. 权利要求1所述的方法,所述方法还包括在芳族化合物提取单元中预处理所述烃原料,从所述芳族化合物提取单元将它的富芳族化物流进料至所述用于开环的反应区。

6. 权利要求5所述的方法,其中所述芳族化合物提取单元选自由蒸馏单元类型、分子筛类型和溶剂萃取单元类型组成的组。

7. 权利要求5或6所述的方法,还包括在分离设备单元中预处理所述烃原料,从所述分离设备单元将石脑油沸程烃馏分直接进料至所述加氢裂化单元,并将它的较重质馏分进料至所述开环反应区。

8. 权利要求5或6所述的方法,还包括在预加氢裂化单元中预处理所述烃原料,从所述预加氢裂化单元将重质烃馏分进料至所述开环反应区,将包含石脑油沸程烃的物流直接进料至所述加氢裂化单元,并且将包含LPG的气体流进料至蒸汽裂化单元和一个或多个的选自由丙烷脱氢单元、丁烷脱氢单元和组合的丙烷-丁烷脱氢单元组成的组中的单元。

9. 权利要求5或6所述的方法,还包括在加氢脱烷基化/重整型单元中预处理所述烃原料,从所述加氢脱烷基化/重整型单元获得苯、甲苯和二甲苯的混合物物流,将重质烃馏分进料至所述开环反应区,并且将包含LPG的气体流进料至蒸汽裂化单元和一个或多个的选自由丙烷脱氢单元、丁烷脱氢单元和组合的丙烷-丁烷脱氢单元的单元。

10. 权利要求1-3中任一项所述的方法,所述方法还包括:将来自步骤(b)的所述分离单

元的所述气体流、来自所述加氢脱烷基化/重整型单元的所述气体流和来自预加氢裂化单元的所述气体流中的至少一种进料至所述加氢裂化单元。

11. 根据权利要求2-3中任何一项所述的方法,所述方法还包括将来自所述加氢裂化单元的所述塔底物流进料至烷基转移单元。

12. 权利要求1-3中任一项所述的方法,所述方法还包括将来自所述分离单元的包含柴油沸程烃的所述液体流进料至芳族化合物饱和单元。

13. 权利要求1-3中任一项所述的方法,所述方法还包括:将来自所述加氢裂化单元的所述塔顶气流、来自步骤(b)的所述分离单元的所述气体流和来自预加氢裂化单元和所述加氢脱烷基化/重整型单元的气体流分离成单独的物流,每个物流分别主要包含C2链烷烃、C3链烷烃和C4链烷烃,以及将每个单独物流进料至所述蒸汽裂化器单元的特别的炉段,其中将含氢物流送至一个或多个的氢消耗工艺单元,

还包括:将仅C3-C4馏分进料至所述脱氢单元中的至少一个。

14. 权利要求13所述的方法,其中所述一个或多个的氢消耗工艺单元是所述预加氢裂化单元和所述用于开环的反应区。

15. 权利要求13所述的方法,其中所述C3-C4馏分是分开的C3和C4流。

16. 权利要求13所述的方法,其中所述C3-C4馏分是组合的C3+C4物流。

17. 权利要求1-3中任一项所述的方法,其中在所述分离单元中的主要工艺条件是149℃至288℃的温度,和1MPa至17.3MPa的压力。

18. 权利要求1-3中任一项所述的方法,其中在所述加氢裂化单元中的主要工艺条件是:450-580℃的反应温度,0.6-3MPa表压的压力,0.2-6h⁻¹的重量时空速度。

19. 权利要求18所述的方法,其中所述反应温度是470-550℃。

20. 权利要求18所述的方法,其中所述压力是1000-2000kPa表压的压力。

21. 权利要求18所述的方法,其中所述压力是1-2MPa表压的压力。

22. 权利要求18所述的方法,其中所述压力是1.2-1.6MPa表压的压力。

23. 权利要求18所述的方法,其中所述重量时空速度为0.4-2h⁻¹。

24. 权利要求1-3中任一项所述的方法,其中在所述蒸汽裂化单元中的主要工艺条件是:750-900℃的反应温度,50-1000毫秒的停留时间,和选自大气压至175kPa表压的压力。

25. 权利要求1-3中任一项所述的方法,其中步骤(a)的所述烃原料选自由以下各项组成的组:页岩油、原油、煤油、柴油、常压瓦斯油、凝析油、蜡、减压瓦斯油、减压渣油、常压渣油、石脑油、轻质循环油、重质循环油、柴油、以及油浆、或它们的组合。

26. 权利要求1-3中任一项所述的方法,其中步骤(a)的所述烃原料选自由以下各项组成的组:预处理的石脑油、焦化石脑油、FCC石脑油、或它们的组合。

27. 权利要求1-3中任一项所述的方法,其中步骤(a)的所述烃原料选自由以下各项组成的组:被污染的粗制石脑油。

用于将炼油厂重质烃改质成石油化学产品的方法

[0001] 本发明涉及一种用于将炼油厂重质烃改质成石油化学产品的方法。

[0002] EP 1 779 929涉及一种用于将含硫的烃原料转换成适合用于机动车柴油的形式的方法。

[0003] 美国专利申请号2012/000819涉及一种用于生产具有高附加值的烷基苯的方法,以及用于该方法的催化剂,其中所述方法通过引起适当的加氢裂化反应而不引起不必要的环氢化(nuclear hydrogenation)的情况下允许发生最小环烷开环反应。

[0004] 美国专利号4,943,366涉及通过将从催化裂化作业获得的高度芳香性的馏分加氢裂化制备高辛烷值汽油,其中将瓦斯油(gas oil)和残渣进料在FCC单元中裂化,并且将裂化产物在裂化分馏器中和在蒸馏塔中分馏。随后将较低沸点馏分传送至加氢器,加氢器形成加氢裂化单元的第一阶段。随后将加氢的循环油通入另一个加氢裂化器,该加氢裂化器形成单元的第二阶段,其中芳族化合物的饱和继续进行,并且发生开环和环裂化,形成氢裂化的产物。在分离器中氢分离后,将加氢裂化器流出物在蒸馏塔中分馏,形成包括干气、汽油、中间馏分和底沉积物馏分的产物。

[0005] W02007/055488涉及由烃混合物制备芳烃和液化石油气(LPG)的方法,该方法包括以下步骤:(a)将烃原料混合物和氢引入到至少一个反应区;(b)在所述反应区中,在催化剂的存在下,将所述烃原料混合物(i)通过加氢裂化转化成非芳烃化合物,和(ii)通过脱烷基化/烷基转移作用转化成富含苯、甲苯和二甲苯(BTX)的芳烃化合物;和(c)通过气-液分离和蒸馏,分别从步骤(b)得到的反应产物中回收LPG和芳烃化合物。

[0006] W099/22577涉及低压加氢裂化,该方法包括以下步骤:(a)将液体进料与氢气混合,(b)在具有至少两个填充催化剂颗粒的床的混合床加氢裂化器中将所述混合物加氢裂化,制备轻质馏分和重质馏分,(c)将重质馏分的一部分通过包括以下步骤的消灭(extinction)再循环过程:(1)将待再循环的物料通到加氢裂化器,以及(2)将流出物的重质馏分再循环。

[0007] 美国专利申请号2012/205285涉及用于加氢处理烃进料的方法,所述方法包括(a)使所述进料与(i)稀释剂和(ii)氢气接触,以制备液体进料;(b)使所述液体进料与第一催化剂在第一处理区中接触,以产生第一产物流出物;(c)使所述第一产物流出物与第二催化剂在第二处理区中接触,以产生第二产物流出物;以及(d)将所述第二产物流出物的一部分作为再循环产物流再循环以用于步骤(a)中的所述稀释剂中,其中所述第一处理区包括至少两个阶段,其中所述第一催化剂为氢化处理催化剂,并且所述第二催化剂为开环催化剂,所述第一处理区和第二处理区为全液反应区。

[0008] 美国专利申请号2012/083639涉及一种用于利用稳定化的粗苯提出使高价值芳族化合物生产最大化的方法,该方法包括以下步骤:将包含C5馏分和C6至C10馏分的芳族反应器流出物分离成富苯流和至少一种液体流和至少一种气体流(贫苯的),贫苯液体流中的一种包括贫苯的C6馏分;以及从富苯流中移除C5馏分中的至少一部分。

[0009] 美国专利申请号2006/287561涉及用于增加C2-C4轻质烯烃的产生的方法,其将用于由烃混合物产生芳族烃混合物和液化石油气(LPG)的工艺与用于产生能够用作前一工艺

中的原料的烃原料的工艺结合在一起。

[0010] 美国专利申请号2007/062848涉及一种用于加氢裂化进料以生产包含不少于35重量%的C2-4烷烃混合物的产物物流的方法,该进料包含不少于20重量%的一种以上包含至少两个稠芳环的芳族化合物,该化合物是未被取代的或被至多两个C1-4烷基取代。根据美国专利申请号2007/062848,将来自油砂的沥青进料至常规的蒸馏单元,并且将来自蒸馏单元的石脑油物流进料至石脑油加氢器单元。塔顶气体物流是轻质气体/轻质链烷烃物流,并且将其进料至烃裂化器。将来自蒸馏单元的柴油物流进料至柴油加氢器单元,并且将来自蒸馏单元的瓦斯油物流进料至真空蒸馏单元,其中将来自真空蒸馏单元的减压瓦斯油物流进料至瓦斯油加氢器。将来自瓦斯油加氢器的轻质气体物流进料至烃裂化器。将来自减压瓦斯油加氢器的加氢的减压瓦斯油进料至催化裂化器单元。来自真空蒸馏单元的塔底物流是真空(重的)残油并被送到延迟焦化器,从而生产多个物流,如送至石脑油加氢器单元的石脑油物流,柴油物流送至柴油加氢器单元以生产加氢的柴油,且瓦斯油物流送至减压瓦斯油加氢器单元,产生加氢的瓦斯油物流,该加氢的瓦斯油物被流送至催化裂化单元。

[0011] 美国专利号4,137,147涉及一种用于从具有低于约360℃的蒸馏点并且至少含有每分子具有至少4个碳原子的正和异链烷烃的进料制造乙烯和丙烯的方法,其中:(a)在氢解区在催化剂的作用下对所述进料进行氢解,(b)将来自氢解反应的流出物进料至分离区,从所述分离区(i)从顶部排出,甲烷且可能有氢,(ii)基本上由每分子具有2和3个碳原子的烃组成的馏分、和(iii)从底部排出,基本上由每分子具有至少4个碳原子的烃组成的馏分,(c)仅将所述基本上由每分子具有2和3个碳原子的烃组成的馏分进料至在蒸汽的存在下的蒸汽裂化区,以将每分子具有2和3个碳原子的烃的至少一部分转变成单烯烃;将从所述分离区的底部获得的所述基本上由每分子具有至少4个碳原子的烃组成的馏分供应至第二氢解区,在这里在催化剂的作用下对它处理,将来自第二氢解区的流出物供应至分离区,以排出一方面至少部分再循环至所述第二氢解区的每分子具有至少4个碳原子的烃、另一方面基本上由氢、甲烷和每分子具有2和3个碳原子的饱和烃的混合物组成的馏分;从所述混合物分离氢物流和甲烷物流,并且将所述具有2和3个碳原子的混合物的烃与从第一氢解区之后的所述分离区回收的基本上由每分子具有2和3个碳原子的烃组成的所述馏分一起进料至所述蒸汽裂化区。在蒸汽裂化区的出口处,得到的除了甲烷和氢的物流以及每分子具有2和3个碳原子的链烷烃的物流之外,还有每分子具有2和3个碳原子的烯烃和每分子具有至少4个碳原子的产物。

[0012] EP 0 219 195涉及一种用于将包含烃化合物的进料转化成较低沸腾的、较高辛烷值烃的方法,其通过在氢的存在下将所述进料在催化剂上接触,以选择性地氢化和加氢裂化稠合的双环氢化芳香性烃化合物,以制备较低分子量、较高辛烷值的产物。

[0013] W02012/071137涉及一种用于制备气体裂化器原料的方法,所述方法包括将含有一种或多种包含4至12个碳原子的链烷烃的进料与催化剂在氢的存在下在升高的温度和升高的压力下接触,并将基于在进料中的包含4至12个碳原子的链烷烃的总重量的至少40重量%的包含4至12个碳原子的链烷烃转化成乙烷和/或丙烷,以获得包含乙烷和/或丙烷的加氢裂化气体裂化器原料。

[0014] 美国专利号6,187,984涉及一种用于将正丁烷脱氢成丁烯的方法,所述方法包括在适合于将正丁烷转化成丁烯的反应条件下在催化剂的存在下接触含有正丁烷的原料。

[0015] 美国专利申请号2003/232720涉及将可脱氢的烃脱氢的方法,所述方法包括将可脱氢的烃与脱氢催化剂复合物接触,以提供脱氢的烃。

[0016] 常规地,将原油通过蒸馏被处理为许多馏分如石脑油、瓦斯油和残油。这些馏分中的每一种具有许多潜在的用途,如用于产生运输燃料如汽油、柴油和煤油,或者作为一些石油化学产品和其他处理单元的进料。

[0017] 轻质原油馏分如石脑油和一些瓦斯油可以用于通过如蒸汽裂化的工艺产生轻质烯烃和单环芳族化合物,在蒸汽裂化中将烃进料物流蒸发并用蒸汽稀释并且之后在短停留时间(<1秒)炉(反应器)管中暴露于非常高的温度(750℃至900℃)。在这样的工艺中,将在进料中的烃分子转化为(平均上)当与进料分子相比时较短的分子和具有较低的氢碳比的分子(如烯烃)。该工艺还生成作为有用的副产物的氢和显著量的较低价值的副产物如甲烷和C9+芳族化合物和稠合的芳族化合物种(含有更多具有共用边的芳环)。

[0018] 典型地,在原油炼油厂中进一步处理较重(或较高沸点)的芳族化合物种,如残油,以使来自原油的较轻(可蒸馏)的产物的收率最大化。这种处理可以通过如加氢裂化(其中将加氢裂化器进料在引起进料分子的一些馏分在同时加入氢的情况下被断裂为较短烃分子的条件暴露于适合的催化剂)的工艺来进行。重质炼油厂物流加氢裂化典型地在高压和高温下进行并且因此具有高资金成本。

[0019] 较重原油馏分相对富含取代的芳族化合物种并且尤其富含取代的稠合芳族化合物种(含有两个以上具有共用边的芳环),并且在蒸汽裂化条件下,这些物质得到实质量的重质副产物如C9+芳族化合物和稠合芳族化合物。因此,原油蒸馏和蒸汽裂化的常规组合的结果是优选没有通过蒸汽裂化器处理实质量的原油馏分,原因在于认为来自较重馏分的有价值产物的裂化收率与备选炼油厂燃料价值相比不足够高。

[0020] 以上讨论的技术的另一个方面是,即使当仅通过蒸汽裂化处理轻质原油馏分(如石脑油)时,也将进料物流的显著量的馏分转化为低价值的重质副产物如C9+芳族化合物和稠合芳族化合物。对于典型的石脑油和瓦斯油来说,这些重质副产物可以占总产物收率的2至25%(Lyle F. Albright等人,热解:理论和工业实践(Pyrolysis: Theory and Industrial Practice),第295页,表VI,Academic Press,1983)。尽管这表示在常规蒸汽裂化器的规模上昂贵石脑油和/或瓦斯油在较低价值物质中的明显金融降级,这些重质副产物的收率通常典型地没有证明将这些物质升级(例如通过加氢裂化)为可以制备显著量的较高价值的化学品的物流所需的资本投入的合理性。这部分是因为加氢裂化设备具有高资金成本,并且与大多数石油化学产品工艺一样,这些单元的资金成本典型地与产量的0.6或0.7次方成比例。因此,通常认为小规模加氢裂化单元的资金成本太高,以至于不能证明对处理蒸汽裂化器重质副产物的投资的合理性。

[0021] 重质炼油厂物流如残油的常规加氢裂化的另一个方面是,这些典型地在被选择以实现所需整体转化率的折衷条件下进行。因为进料物流含有一定范围内易于裂化的物种的混合物,这使得通过相对容易加氢裂化的物种的加氢裂化形成的可蒸馏产物的一些馏分在将更难以加氢裂化的物种加氢裂化所需的条件下进一步转化。这增加了与该工艺相关的氢消耗和热管理难度,并且还以更有价值的物种为代价增加了轻质分子如甲烷的收率。

[0022] 原油蒸馏和较轻蒸馏馏分的蒸汽裂化这样组合的结果是,蒸汽裂化炉通常不适合于处理含有大量具有大于~350℃的沸点的物料的馏分,因为难以确保在将混合的烃和蒸

汽流暴露至促进热裂化所需的高温之前这些馏分的完全蒸发。如果在裂化管的热段中存在液体烃的液滴,则焦炭迅速沉积在管表面上,这降低了热交换并且增加了压降,并且最终提前结束裂化管的作业,必须使炉停机,以允许除焦。由于这一困难,相当一部分原始的原油不能经由蒸汽裂化被处理成轻质烯烃和芳族化合物种。

[0023] US2009/173665涉及一种用于增加包含多核芳族的烃原料的单芳族化合物含量的催化剂和方法,其中可以通过汽油/柴油收率的增加和同时减少不想要的化合物,来达成单芳族化合物的增加,从而提供了一种用于将包含大量多核芳族的烃改质的路线。

[0024] 在W02009/008878中公开的UOP的LC0 Unicracking或LC0-X过程使用部分转化加氢裂化,从而以简单的单程流程方案制备出高品质汽油和柴油物料。将原料经过预处理的催化剂进行加工,并随后在同一阶段中加氢裂化。随后在不需液体再循环的情况下将产品分离。LC0 Unicracking过程可以设计为用于较低压力作业,意味着压力要求将比高严苛性加氢高一些,但明显低于常规部分转化和完全转化加氢裂化单元设计。改质的中间馏分产物造成合适的超低硫柴油(ULSD)共混组分。来自LC0-X的低压加氢裂化的石脑油产物具有超低硫和高辛烷值,并且可以直接共混到超低硫汽油(ULSG)池中。

[0025] US 7,513,988涉及一种处理包含两个以上稠芳环的化合物以饱和至少一个环,然后从该化合物的芳香部分裂开所获得的饱和环以产生C2-4烷烃物流和芳族化合物物流的方法。这样的方法可以与烃(例如乙烯)(蒸汽)裂化器联合,使得来自裂化器的氢可以被用来饱和和裂开包含两个以上芳环的化合物并且可以将该C2-4烷烃物流进料至烃裂化器,或者可以与烃裂化器(例如,蒸汽裂化器)和乙苯单元结合,其处理来自加工油砂、焦油砂、页岩油类或任何具有高含量的稠环芳族化合物的油的重质残油以制备适于石油化学产品生产的物流。

[0026] US2005/0101814涉及一种用于改进进入蒸汽裂化单元的原料中的链烷烃含量的方法,包括:将包含C5至C9烃(包括C5至C9正烷烃)的进料流通到开环反应器中,该开环反应器包含在将芳族烃转化成环烷烃的条件下作业的催化剂和在将环烷烃转化成链烷烃的条件下作业的催化剂,并制备第二进料流;以及将第二进料流的至少一部分通入到蒸汽裂化单元。

[0027] US 7,067,448涉及一种用于从含有环烷烃、烯烃、环烯烃和/或芳族化合物的矿物油馏分和来自热或催化转化工厂的馏分制备正-烷烃的方法。更具体地,该公开指的是一种用于加工富含芳族化合物的矿物油馏分的方法,其中,将在芳族化合物的氢化之后获得的环烷烃转化成正-烷烃,其链长度尽可能小于充入的碳。

[0028] 以上讨论的LC0方法涉及LC0向石脑油的完全转化加氢裂化,其中LC0是含有单-芳族化合物和二-芳族化合物的物流。完全转化加氢裂化的结果是,获得高环烷、低辛烷值石脑油,这样的石脑油必须将其重整,以制备产品共混所需的辛烷。

[0029] W02006/122275涉及一种方法,该方法用来将重质烃原油原料改质为较低密度或较轻的、比原始重质烃原油原料含有较少硫的油,同时制造例如烯烃和芳族化合物的价值更高的物料,该方法包括以下步骤等:一部分所述重质烃原油与油溶性催化剂混合以形成反应混合物,使预处理的原料在相对低的氢压力下反应以形成产物流,其中产物流的第一部分包括轻质油,且产物流的第二部分包括重质原油残油,且产物流的第三部分包括轻质烃气体,以及将一部分所述轻质烃气体流注入裂化单元以产生含氢和至少一种烯烃的流。

[0030] W02011005476涉及一种用于使用催化加氢处理预处理过程重油的处理的方法,所述重油包括原油、减压渣油、焦油砂、沥青和减压瓦斯油,具体地,顺序使用加氢脱金属(HDM)和加氢脱硫(HDS)催化剂,以提高后续焦化厂(coker refinery)的效率。

[0031] US2008/194900涉及一种用于蒸汽裂化一种含有芳族化合物的石脑油的链烯烃方法,所述方法包括:从蒸汽裂化炉流出物中回收烯烃和热解的汽油物流,将热解的汽油物流氢化并从中回收C6-C8物流,将含有芳族化合物的石脑油物流加氢处理,以获得石脑油进料,在通用的芳族化合物提取单元中将C6-C8物流用石脑油进料物流脱芳构化,以获得残液流;以及将残液流进料至蒸汽裂化炉。

[0032] W02008/092232涉及用于从原料(如石油、天然气冷凝物或石化原料,如全程(full range)石脑油原料)提取化学组分的方法,所述方法包括以下步骤:对全程石脑油原料进行脱硫过程,从脱硫的全程石脑油原料分离C6至C11馏分,在芳族化合物提取单元中从C6至C11馏分回收芳族化合物馏分、芳族化合物前体馏分和残液馏分,将芳族化合物前体馏分中的芳族化合物前体转化成芳族化合物,以及从在芳族化合物提取单元中的步骤回收芳族化合物。

[0033] 本发明的一个目的是提供一种用于将重质烃原料改质成芳族化合物(BTXE)和LPG的方法。

[0034] 本发明的另一个目的是提供一种用于从重质烃原料制备轻质烯烃和芳族化合物的方法,其中可以获得高的芳族化合物收率。

[0035] 本发明的另一个目的是提供一种用于将原油原料改质成具有高的碳效率和氢的整合(a high carbon efficiency and hydrogen integration)的石油化学产品的方法。

[0036] 本发明因此涉及一种用于将炼油厂重质烃改质成石油化学产品的方法,所述方法包括以下步骤:

[0037] (a) 将烃原料进料至开环反应区;

[0038] (b) 将来自(a)的流出物进料至分离单元,用于制备包含轻质沸腾烃的气体流、包含石脑油沸程烃的液体流、和包含柴油沸程烃的液体流;

[0039] (c) 将所述包含石脑油沸程烃的液体流进料至加氢裂化单元,

[0040] (d) 将步骤(c)的所述加氢裂化单元的反应产物分离成包含轻质沸腾烃的塔顶气流和包含BTX(苯、甲苯和二甲苯的混合物)的塔底物流,

[0041] (e) 将来自步骤(d)的所述加氢裂化单元的所述塔顶气流和来自步骤(b)的所述分离单元的所述气体流进料至蒸汽裂化单元和至少一个或多个选自由以下各项组成的组中的单元:丙烷脱氢单元、丁烷脱氢及组合的丙烷-丁烷脱氢单元,优选在从所述气流分离含氢物流之后。

[0042] 本发明的发明人假定,通过将开环过程与加氢裂化单元(即所谓的汽油加氢裂化单元/进料加氢裂化单元("GHC/FHC"))组合,总的过程不再产生除了LPG和BTXE之外的燃料,而仅仅产生LPG和BTXE。后者当BTXE的所有共沸物(co-boiler)都被裂化时还可以作为纯化的物流直接获得。LPG可以用在蒸汽裂化和/或PDH/BDH中。那里产出的氢可以用于向这些氢加工(hydro processing)步骤进料。如果需要加氢脱硫(HDS),可以根据催化剂/工艺要求实施加氢脱氮(HDN)。本文中,术语“加氢裂化”以其通常接受的意义使用,并且因此可以定义为由升高的氢分压的存在所辅助的催化裂化过程;见例如Alfke等(2007)。此过程的

产品是饱和的烃,并且,取决于反应条件如温度、压力和空速和催化剂活性,是包含BTX的芳族烃。

[0043] 如在本文中所使用的术语“LPG”是指用于术语“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。

[0044] 在本发明的方法中生产的石油化学制品之一是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,在本发明的方法中生产的产物进一步包含有用的芳族烃如乙苯。因此,本发明优选提供用于产生苯、甲苯、二甲苯和乙苯的混合物(“BTXE”)的方法。所生产的产物可以是不同芳族烃的物理混合物或者可以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/或乙苯产物物流。术语“环烷烃(naphthenic hydrocarbon)”或“环烷(naphthene)”或“环烷烃(cycloalkane)”在本文中以其已确立的含义使用并且因此涉及在其分子的化学结构中具有一个或多个碳原子环的烷烃类型。

[0045] 将来自开环过程的液体流出物或甚至全部反应器流出物(优选在仅仅将含有多环组分的较重的再循环物流分离出去之后)进料至加氢裂化单元(“GHC/FHC”)。这大大简化了开环过程并减少了所需的分离单元的冗余。请注意,在另一个实施方案中,将液体流出物在进入加氢裂化单元之前蒸发。因此,进入加氢裂化单元的进料可以是液相、气相或混合的气-液相。氢回路可以围绕两个单元即开环反应区和加氢裂化单元(“GHC/FHC”)实施,采用多个氢的添加和注入点。根据另一个实施方案,仅将石脑油物流或其一部分送至FHC/GHC反应段,并且可能将所有较重物料再循环以进一步转化,因此简化了流程图。

[0046] 本方法还包括将步骤(c)的所述加氢裂化单元的反应产物分离成包含轻质沸腾烃的塔顶气流和含BTX的塔底物流。从包含轻质沸腾烃的塔顶气流可以分离出含氢气体流。

[0047] 本方法还优选包括:将来自步骤(d)的所述加氢裂化单元的所述塔顶气流和来自步骤(b)的所述分离单元的所述气体流进料至另一个分离单元并且将如此分离的物流进料至所述蒸汽裂化单元和一个或多个所述脱氢单元。

[0048] 根据本发明,脱氢过程是催化过程并且蒸汽裂化过程是热裂化过程。

[0049] 根据一个优选的实施方案,所述方法还包括:将来自加氢裂化单元的塔顶物流和来自分离单元的气体物流进料至蒸汽裂化单元和选自由以下各项组成的组中的一个或多个单元:丙烷脱氢单元,丁烷脱氢及组合的丙烷-丁烷脱氢单元,优选在从气流中分离含氢物流之后进行。

[0050] 通过增加开环,能够加工更重的进料,这些更重的进料将能够被直接送至FHC/GHC单元。此外,在开环过程之前添加分离单元,使得FHC/GHC单元将在石脑油范围中沸腾的进料物流中的任何环烷都转化成芳族化合物/BTX。当与仅开环相比时,这种方式可以获得更高的BTX收率,因为这些环烷否则会在开环过程中裂化,产生LPG而不是BTX。

[0051] 根据一个优选的实施方案,本方法还包括在分离设备单元中预处理所述烃原料,从所述分离设备单元将石脑油沸程烃直接进料至加氢裂化单元并且将它的较重的馏分进料至开环反应区。

[0052] 本方法还优选包括在芳族化合物提取单元中预处理所述烃原料,从所述芳族化合物提取单元将它的富芳族化合物物流进料至所述用于开环的反应区,其中所述芳族化合物提取单元选自以下各种类型:蒸馏单元类型、分子筛类型和溶剂萃取单元类型。

[0053] 除了如上所述的分离设备,还可以通过使用加氢裂化技术将进料“预裂化”来进一步改进BTX的收率。基于可以在FHC/GHC段中受到加工以制备最大的BTX的进料物料的类型,这样的优选方法可以制备高环烷的和芳族的石脑油范围物料,因为再一次地,当与直接进料至开环过程相比,甚至更多的环烷被转化成BTX。

[0054] 可以将用于三个反应段的氢回路对于纯度、级联(cascading)、压力水平优化。可以将将在开环反应器的出口处的重质未转化的物料再循环至开环过程或再循环至第一加氢裂化步骤。

[0055] 因此,本方法还包括优选在预加氢裂化单元中预处理所述烃原料,从所述预加氢裂化单元将包含LPG的气体流进料至蒸汽裂化单元和至少一个或多个选自由以下各项组成的组中的单元:丙烷脱氢单元、丁烷脱氢单元和组合的丙烷-丁烷脱氢单元,将它的重质烃馏分进料至所述开环反应区并且将包含石脑油沸程烃的物流直接进料至所述加氢裂化单元。

[0056] 本发明的发明人发现,在另一个实施方案中,可以用加氢脱烷基化/重整过程代替第一预加氢裂化步骤,从而导致高纯度BTXE物流。作为结果,因为在重整型的第一反应器中的“活性的”附加芳族化合物制备,所以与预加氢裂化步骤的实施方案相比甚至可以制备更多的BTX,这意味着,不仅使环烷芳构化,而且肯定发生一些附加的成环。

[0057] 因此,本发明方法还优选包括在加氢脱烷基化/重整型单元中预处理所述烃原料,从所述加氢脱烷基化/重整型单元,获得BTXE物流,将包含LPG的气体流进料至一个或多个选自由以下各项组成的组中的单元:蒸汽裂化单元、丙烷脱氢单元、丁烷脱氢单元和组合的丙烷-丁烷脱氢单元,并且将它的较重的烃馏分进料至开环反应区。

[0058] 本发明方法还包括优选将塔底物流(例如加氢裂化单元的富BTX物流)进料至烷基转移单元。

[0059] 此外,本发明方法还包括优选将来自分离单元的包含柴油沸程烃的液体流进料至芳族化合物饱和单元。

[0060] 本方法还包括优选将来自分离单元的气体流、来自加氢脱烷基化/重整型单元的气体流和来自预加氢裂化单元的气体流中的至少一种进料至加氢裂化单元。根据另一个实施方案,将来自加氢脱烷基化/重整型单元的物流和来自预加氢裂化单元的物流中的至少一种送至用于开环的反应区。这样的物流可以是气体流。

[0061] 可以将来自所述加氢裂化单元的塔顶流、来自所述分离单元的气体流和可能的来自所述预加氢裂化单元和所述加氢脱烷基化/重整型单元的气体流分离成单独的物流,每个物流分别主要包含C2链烷烃、C3链烷烃和C4链烷烃,以及将每个单独物流进料至蒸汽裂化器单元的特别的炉段,其中将含氢物流送至一个或多个的氢消耗处理单元,如加氢裂化单元和用于开环的反应区。

[0062] 根据一个优选的实施方案,将送至蒸汽裂化器单元的气体流部分送至脱氢单元,其中优选的是仅将C3-C4馏分送至脱氢单元,特别是作为分离C3和C4物流,更优选作为组合的C3+C4物流。

[0063] 因此,本方法包括蒸汽裂化器单元和选自由以下各项组成的组中的至少一种单元的组合:丁烷脱氢单元、丙烷脱氢单元、组合的丙烷-丁烷脱氢单元、或其单元的组合,以制备混合产物流。单元的此组合提供想要的产物即烯族的和芳族的石油化学产品的高收率,

其中明显增加了转化至LPG的原油的部分。

[0064] 根据一个优选的实施方案,将气体流(例如来自步骤(d)的加氢裂化单元的塔顶气流和来自步骤(b)的分离单元的气体流)分离成一个或多个的物流,其中优选使用包含氢的物流作为用于加氢裂化目的的氢源,优选使用包含甲烷的物流作为燃料源,优选使用包含乙烷的物流作为蒸汽裂化单元的进料,优选使用包含丙烷的物流作为丙烷脱氢单元的进料,优选使用包含丁烷的物流作为丁烷脱氢单元的进料,优选使用包含C1-以下(minus)的物流作为燃料源和/或作为氢源,优选使用包含C3-以下的物流作为丙烷脱氢单元的进料,但是根据另一个实施方案,也作为蒸汽裂化单元的进料,优选使用包含C2-C3的物流作为丙烷脱氢单元的进料,但是根据另一个实施方案,也作为蒸汽裂化单元的进料,优选使用包含C1-C3的物流作为丙烷脱氢单元的进料,但是根据另一个实施方案,也作为蒸汽裂化单元的进料,优选使用包含C1-C4丁烷的物流作为丁烷脱氢单元的进料,优选使用包含C2-C4丁烷的物流作为丁烷脱氢单元的进料,优选使用包含C2-以下的物流作为蒸汽裂化单元的进料,优选使用包含C3-C4的物流作为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,优选使用包含C4-以下的物流作为丁烷脱氢单元的进料。

[0065] 本发明方法还包括从一个或多个选自由蒸汽裂化单元、丙烷脱氢单元、丁烷脱氢单元和组合的丙烷-丁烷脱氢单元组成的组中的单元的反应产物回收氢,并且将这样回收的氢进料至加氢裂化单元和用于开环的反应区,特别是还包括从脱氢单元回收氢,并且将这样回收的氢进料至任何氢消耗单元,如加氢裂化单元和用于开环的反应区。

[0066] 用于开环的反应区中的主要工艺条件优选包括:100℃至500℃的温度,和2至10MPa的压力,以及每1,000kg的原料使用50至300kg的氢,并且使用芳族氢化催化剂,并且将所得的物流通到环裂解单元,所述环裂解单元在200℃至600℃的温度,和1至12MPa的压力,以及每1,000kg的所得的物流使用50至200kg的氢,并且使用环裂解催化剂。

[0067] 术语“(芳族)环开环单元”指的是用于进行加氢裂化过程的精炼单元,适合于将比较富含具有在煤油和瓦斯油沸点范围中的沸点的芳族烃的进料转化以制备LPG,并且取决于工艺条件,制备轻馏分(源自ARO的汽油)。这样的芳环开环工艺(ARO工艺)例如描述于US 7,513,988。因此,ARO工艺可以包括在300-500℃的温度,2-10MPa的压力以及10-30重量%的氢(与烃原料有关),在芳族氢化催化剂的存在下进行的芳环饱和,以及在200-600℃的温度,1-12MPa的压力以及5-20重量%的氢(与烃原料有关),在环断裂催化剂的存在下进行的环断裂,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。芳族氢化催化剂可以是常规氢化/加氢处理催化剂如包含在难熔载体(典型地,氧化铝)上的Ni、W和Mo的混合物的催化剂。环断裂催化剂包含金属组分和载体,优选选自由下列各项组成的组的一种或多种金属: Pd、Rh、Ru、Ir、Os、Cu、Co、Ni、Pt、Fe、Zn、Ga、In、Mo、W和V。通过调整在芳环饱和条件下的停留时间,可以将该工艺引导至所有环的完全饱和以及随后的断裂(在芳环饱和条件下比较长的停留时间)或者引导至保持一个芳环不饱和且随后除一个环外所有环的断裂(在芳环饱和条件下比较短的停留时间)。在后一种情况中,ARO工艺产生相对富含具有一个芳环的烃化合物的轻质馏出物(“ARO-汽油”)。

[0068] 在分离单元中的主要工艺条件优选包括:149℃至288℃的温度,和1MPa至17.3MPa的压力。

[0069] 在加氢裂化单元中的主要工艺条件优选包括:300-580℃、优选450-580℃、更优选

470-550℃的反应温度,0.3-5MPa表压的压力,优选0.6-3MPa表压的压力,特别优选的1000-2000kPa表压的压力,最优选1-2MPa表压的压力,最优选1.2-1.6MPa表压的压力,0.1-10h-1、优选0.2-6h-1、更优选0.4-2h-1的重量时空速度(WHSV)。

[0070] 在蒸汽裂化单元中的主要工艺条件优选包括:约750-900℃的反应温度,50-1000毫秒的停留时间,和选自大气压至175kPa表压的压力。

[0071] 一种非常通用的用于将烷烃转化成烯烃的方法包括“蒸汽裂化”。如本文所使用的,术语“蒸汽裂化”涉及一种石化工艺,其中将饱和的烃裂解成较小的、常常是不饱和的烃,如乙烯和丙烯。在蒸汽裂化中,用蒸汽将气态烃进料如乙烷、丙烷和丁烷,或是它们的混合物(气体裂化),或液体烃进料如石脑油或瓦斯油(液体裂化)稀释,并且在不存在氧的炉中短暂加热。典型地,反应温度非常高,在约850℃,但是仅允许反应非常短暂地发生,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门化的炉中分别裂化,以确保在最佳条件下裂化。在已经达到裂化温度之后,使用急冷油将气体迅速猝冷以停止传输管线换热器中或猝冷头内部的反应。蒸汽裂化导致碳形式的焦炭缓慢沉积在反应器壁上。脱焦需要将炉与该工艺分离并且之后将蒸汽或蒸汽/空气混合物的流传递通过炉盘管。这将硬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、丁烷或轻质石脑油产生富含较轻质聚合物等级的烯烃,包括乙烯、丙烯和丁二烯。较重质烃(全程和重质石脑油和瓦斯油馏分)也产生富含芳族烃的产物。

[0072] 为了将通过蒸汽裂化制备的不同的烃化合物分离,使裂化的气体经过分馏单元。这样的分馏单元是本领域熟知的,并且可以包含通常所说的汽油分馏器,其中将重馏分(“炭黑油”)和中馏分(“裂化的馏分”)与轻馏分和气体分离。在后续的急冷塔中,可以将通过蒸汽裂化制备的轻馏分(“热解汽油”或“pygas”)的大部分通过冷凝轻馏分而从气体中分离。随后,可以对气体进行多个压缩阶段,其中可以在压缩阶段之间将轻馏分的剩余部分与气体分离。还可以在压缩阶段之间除去酸性气体(CO₂和H₂S)。在后面的步骤中,可以将通过热解制得的气体经过级联冷冻系统的多个阶段而部分冷凝至大约仅仅在气相中剩余氢的情况。可以随后通过简单蒸馏将不同的烃化合物分离,其中乙烯、丙烯和C₄烯烃是通过蒸汽裂化制备的最重要的高价值化学品。通过蒸汽裂化制备的甲烷通常用作燃料气体,可以将氢分离和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制得的乙炔选择性地氢化成乙烯。在裂化的气体中包含的烷烃可以再循环至用于将烷烃转化成烯烃的过程。

[0073] 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工艺单元。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烯烃的工艺单元。总之,将用于低级烷烃如丙烷和丁烷的脱氢的工艺描述为低级烷烃脱氢工艺。用于低级烷烃的脱氢的工艺是本领域中公知的并且包括氧化氢化工艺和非氧化脱氢工艺。在氧化脱氢工艺中,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工艺中,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工艺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工艺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工艺最近已经通过应用氧化脱氢的原理而改进。在反应器中的二级绝热区中,将来自中间产物的一部分氢利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并且实现了更高的收率。此外,通过放热的氢转化而部分地供应吸热脱氢反应所需的外部热量。Lummus Catofin工艺采用了许多基于循环运行的固定床反应器。催化剂是浸渍有18-20重量%铬的活性氧化铝;参见例如EP 0 192 059 A1和GB 2 162 082 A。Catofin工艺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。通过丁烷脱氢工艺产生的产物取决于丁烷进料的性质和所使用的丁烷脱氢工艺。此外,Catofin工艺允许丁烷脱氢形成丁烯;参见例如US 7,622,623。

[0074] 步骤(a)的烃原料选自以下各项组成的组:页岩油、原油、煤油、柴油、常压瓦斯油(AGO)、气体凝析油(gas condensates)、蜡、被污染的粗制石脑油、减压瓦斯油(VGO)、减压渣油、常压渣油、石脑油和预处理的石脑油或它们的组合。其它优选的进料原料是轻质循环油/重质循环油(LCO/HCO)、焦化石脑油(coker naphtha)和柴油、FCC石脑油和柴油,并且甚至是浆油。

[0075] 以下将结合附图更详细地描述本发明,其中相同或类似的元件通过相同的编号表示,并且其中:

[0076] 图1是本发明的方法的一个实施方案的示意性图示。

[0077] 图2是本发明的方法的另一个实施方案。

[0078] 图3是本发明的方法的另一个实施方案。

[0079] 图4是本发明的方法的另一个实施方案。

[0080] 图5是本发明的方法的另一个实施方案。

[0081] 图6是本发明的方法的另一个实施方案。

[0082] 现在参考在图1中示意性描绘的方法和装置,其显示了用于将炼油厂重质烃改质成石油化学产品的方法101。将烃原料5送至开环反应区1,并将它的流出物17送至分离单元2,制备包含LPG的气体流4、包含石脑油沸程烃的液体流18和包含柴油沸程烃的液体流15。优选将包含柴油沸程烃的物流15再循环至开环反应区1的入口。将包含石脑油沸程烃的物流18送至加氢裂化单元3,制备包含LPG的塔顶气流9和包含芳族烃如BTX的塔底物流11。将物流4和物流9组合成物流10,并进一步在蒸汽裂化器单元和选自由以下各项组成的组中的脱氢单元中加工:丙烷脱氢单元、丁烷脱氢单元和组合的丙烷/丁烷脱氢单元。在此实施方案中,首先将气体流10在分离单元20中分离成单独的物流24、25、26。然而,物流的数量不受限制。将轻质烃馏分24送至气体蒸汽裂化器单元22,并将它的流出物送至另外的分离段23,该分离段23可以包含多个分离单元。物流25、26在脱氢段21中被处理,该段21可以包含多个脱氢单元,如丙烷脱氢单元、丁烷脱氢单元和组合的丙烷/丁烷脱氢单元。将脱氢的流出物28送至分离单元23,并分离成单独的物流29、30,例如包含烯烃的物流。然而,物流的数量不受限制。根据另一个实施方案,可以将物流4(部分地)送至加氢裂化单元3,制备包含LPG的塔顶气流9、和包含芳族烃如BTX的塔底物流11。

[0083] 根据过程201(见图2),将烃原料5在分离设备单元5中预处理,制备包含石脑油沸程烃的物流16。将物流16直接送至加氢裂化单元3。将包含重质烃的分离设备单元5的流出

物送至开环反应区1。开环反应区1制备流出物物流17,将物流17送至分离单元2,制备包含LPG的气体流4、包含石脑油沸程烃的液体流18和包含柴油沸程烃的物流15。优选将包含柴油沸程烃的物流15再循环至开环反应区1的入口。将物流18在加氢裂化单元3中进一步转化,制备包含LPG的塔顶气流9和包含BTX的塔底物流11。将物流4和物流9组合成物流10,并可以如上图1的讨论中所述的进行进一步加工。根据另一个实施方案,可以将物流4(部分地)送至加氢裂化单元3,制备包含LPG的塔顶气流9、和包含芳族烃如BTX的塔底物流11。

[0084] 除了如上图2中讨论的分离设备单元5,BTX的收率可以通过提供预加氢裂化单元6进一步提高。根据图3的方法301,将烃原料5在预加氢裂化单元6中预加氢裂化,制备气体流13和包含石脑油的塔底物流8。将物流8直接送至加氢裂化单元3。将来自预加氢裂化单元6的重馏分送至开环反应区1。在开环反应区1中,将来自预热加氢裂化单元6的烃转化成流出物17。将流出物17送至分离单元2,制备包含LPG的气体流4、包含石脑油沸程烃的液体流18和包含柴油沸程烃的物流15。将包含柴油沸程烃的物流15再循环至预加氢裂化单元6的入口。将物流18进料至加氢裂化单元3,制备包含LPG的塔顶气流9、和包含BTX的塔底物流11。将气体流4和9组合成物流10,可以如上在图1中讨论那样,将该物流10进一步加工。根据另一个实施方案,可以将物流4和物流13(部分地)送至加氢裂化单元3,制备包含LPG的塔顶气流9、和包含芳族烃如BTX的塔底物流11。此外,可以将物流13(部分地)送至开环反应区1。

[0085] 根据另一个实施方案,现在是在图4中的方法401,可以用加氢脱烷基化单元7代替如上在图3中讨论的第一加氢裂化步骤,从该单元7获得BTXE物流12、和包含LPG的气体流14。将来自单元7的较重质馏分送至开环反应区1,并且得到流出物17。将来自开环反应区1的流出物17送至分离单元2,制备包含LPG的气体流4、包含石脑油沸程烃的液体流18和包含柴油沸程烃的物流15。将包含柴油沸程烃的物流15再循环至加氢脱烷基化单元7的入口。将物流18送至加氢裂化单元3,制备包含LPG的塔顶气流9、和包含BTX的塔底物流11。可以将单位7中制备的富BTXE物流在加氢裂化单元3中进一步处理。将气体流14、4和9组合成物流10,物流10可以如上在图1中讨论的进一步加工。根据另一个实施方案(未示出),可以将物流4和物流14(部分地)送至加氢裂化单元3,制备包含LPG的塔顶气流9、和包含芳族烃如BTX的塔底物流11。此外,可以将物流14(部分地)送至开环反应区1。

[0086] 在一个优选的实施方案中,如图5中所示,根据用于将炼油厂重质烃改质成石油化学产品的方法501,将烃原料5送至开环反应区1,并将它的流出物17送至分离单元2,制备包含LPG的气体流4、包含石脑油沸程烃的液体流18和包含柴油沸程烃的液体流15。可以将包含柴油沸程烃的物流15(部分地)再循环至开环反应区1的入口。图5还显示,将包含柴油沸程烃的物流15作为物流49送至芳族化合物饱和单元50,制备出物流51。剩余的工艺单元和物流类似于在上图1中提及的那些。根据另一个实施方案,可以将物流4(部分地)送至加氢裂化单元3,制备包含LPG的塔顶气流9、和包含芳族烃如BTX的塔底物流11。

[0087] 根据另一个优选的实施方案,将苯和甲苯的至少一部分以及9和10个碳数芳族化合物引入至烷基转移区中。根据作为方法601示于图6中的此实施方案,将物流11引入至烷基转移区60中,以增强二甲苯化合物的制备,产生物流62。还将单程的富氢气体流61引入至烷基转移区60中。此气体流61可以由其他氢制备单元获得,如从蒸汽裂化单元和脱氢单元的反应产物回收的氢。优选在烷基转移区中使用的作业条件包括177℃至525℃的温度和在0.2至10hr范围内的液时空速。在烷基转移区中可以使用任何合适的烷基转移催化剂。优

选的烷基转移催化剂含有分子筛、耐火无机氧化物和还原的非框架弱金属 (reduced non-framework weak metal)。优选的分子筛是沸石硅铝酸盐、如MFI型沸石,其可以是具有大于10的二氧化硅:氧化铝比率和5-8埃的孔径的那些沸石中的任何一种。根据另一个实施方案,可以将物流4(部分地)送至加氢裂化单元3,制备包含LPG的塔顶气流9、和包含芳族烃如BTX的塔底物流11。

实施例

[0088] 此处使用的工艺流程是按照图1中所示的工艺流程。将烃原料5进料至用于开环的反应区1,并且将它在反应区生成的反应物17通过单元2分离成塔顶物流4、侧物流18和塔底物流15。将侧物流18进料至汽油加氢裂化器 (GHC) 单元3,其中将GHC单元3的反应产物分离成包含轻质组分如C2-C4链烷烃、氢和甲烷的塔顶气流9,和主要包含芳族烃化合物和非芳族烃化合物的物流11。将来自汽油加氢裂化器 (GHC) 单元3的塔顶气流9与源自单元2的物流4组合。

[0089] 根据情况1(根据本发明的实施例),将作为原料的煤油送至用于开环的反应区,并将其侧物流送至汽油加氢裂化器 (GHC) 单元,LPG馏分从单元2的塔顶物中分离。

[0090] 根据情况2(根据本发明的实施例),将作为原料的轻质减压瓦斯油 (LVGO) 送至用于开环的反应区,并将其侧物流送至汽油加氢裂化器 (GHC) 单元,LPG馏分从单元2的塔顶物中分离。

[0091] 煤油和LVGO的特性可在表1中找到。表2显示了进料中单芳族化合物和具有多于一个环的芳族分子(二+芳族化合物)的分布。表3示出了生产区产品构成(原料的重量%)。

[0092] 表1:煤油和LVGO的特性

		煤油	LVGO	
	正链烷烃	重量%	23.7	18.3
	异链烷烃	重量%	17.9	13.8
	环烷烃	重量%	37.4	35.8
	芳族化合物	重量%	21.0	32.0
	密度 60F	Kg/L	0.810	0.913
[0093]	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

[0094] 表2:作为煤油和LVGO中的芳环数量的函数的芳族分子的分类

		煤油	LVGO
[0095]	总芳族化合物	进料的重量%	21.0
	单芳族化合物	进料的重量%	12.5
	二+芳族化合物	进料的重量%	8.5
[0096] 表3:生产区产品构成(原料的重量%)			
组分		情况 1: 煤油	情况 2: LVGO
[0097]	LPG	87.8	89.4
	乙烷	24.8	25.3
	丙烷	54.1	55.1
	正丁烷	7.1	7.2
	异丁烷	1.8	1.8
	BTX	12.2	10.6
	苯	3.3	2.9
	甲苯	5.9	5.1
	二甲苯类	3.0	2.6

[0098] 上面显示的数据表示,用于将进料的开环和汽油加氢裂化 (GHC) 的反应区的存在将多环芳族分子转化成更有价值的单环芳族化合物和LPG。此外,还从环烷烃向单环芳族化合物的脱氢获得BTX。

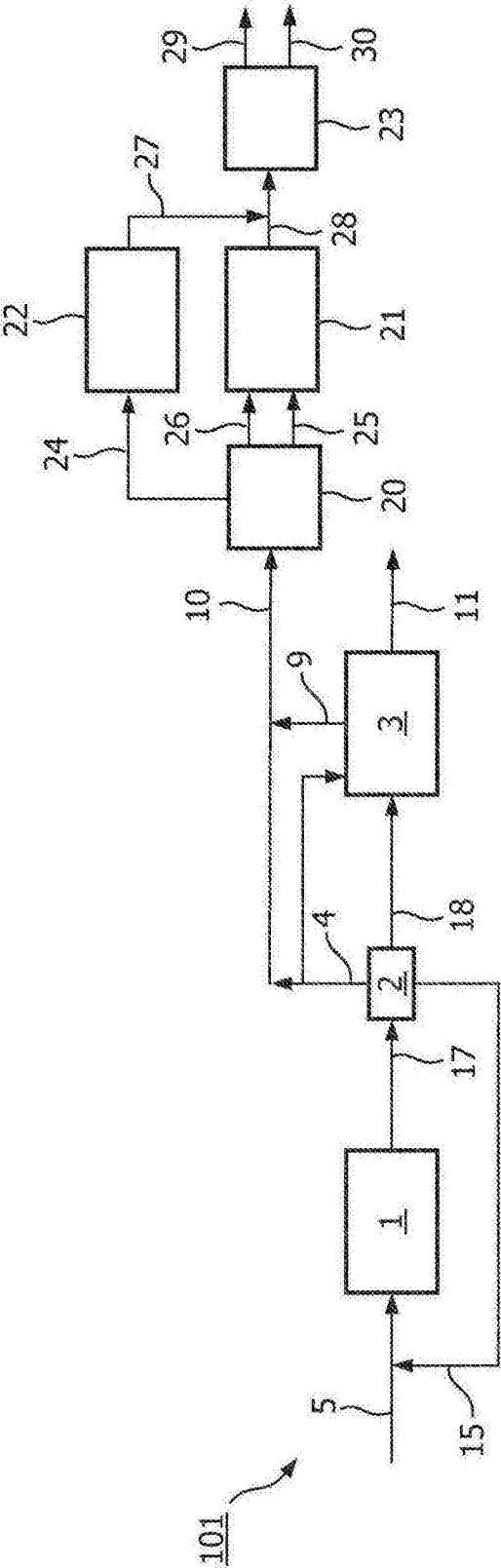


图1

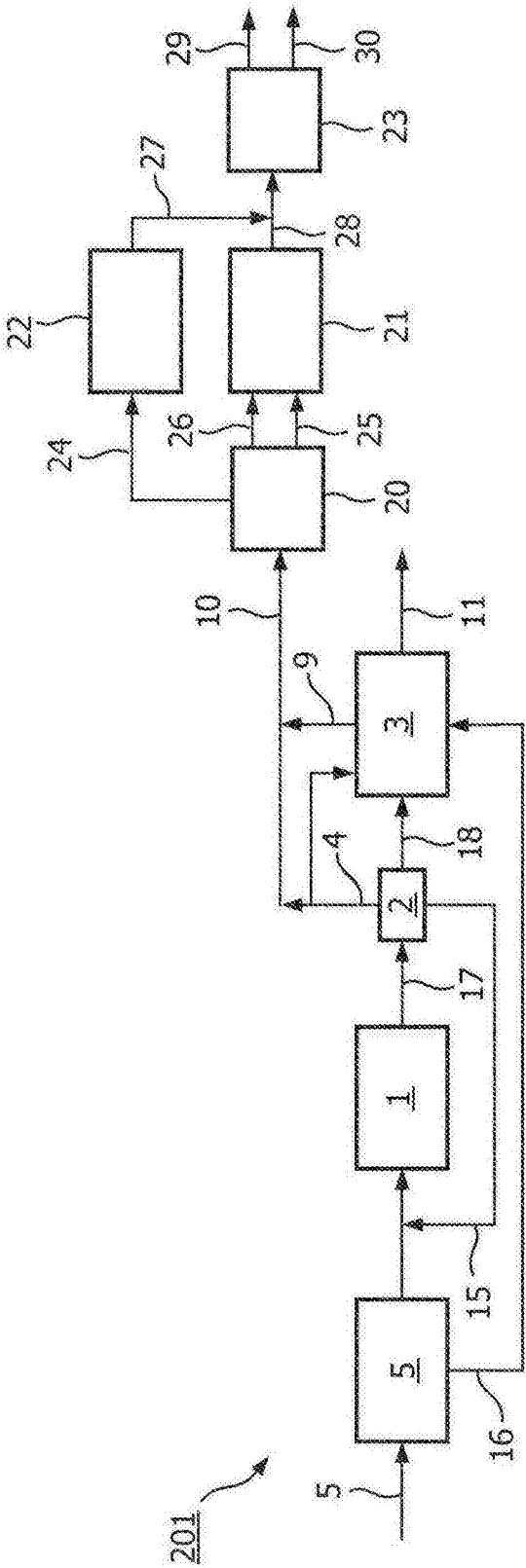


图2

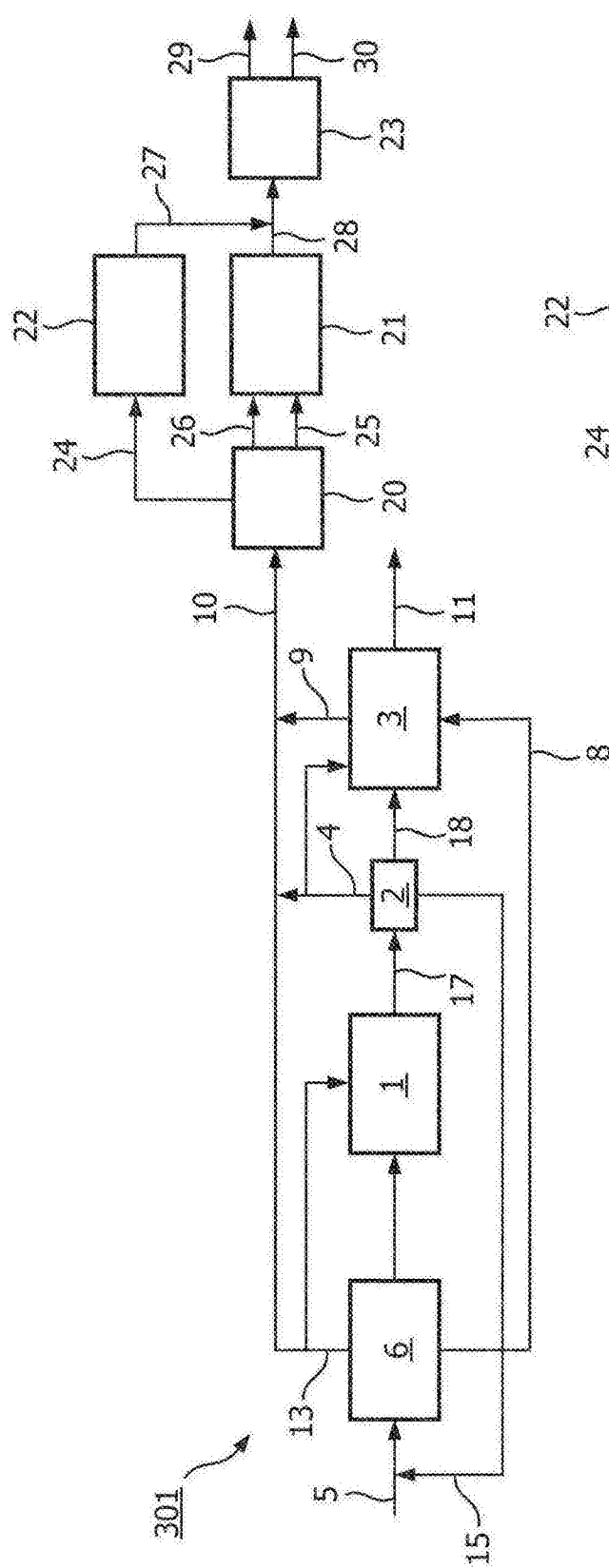


图 3

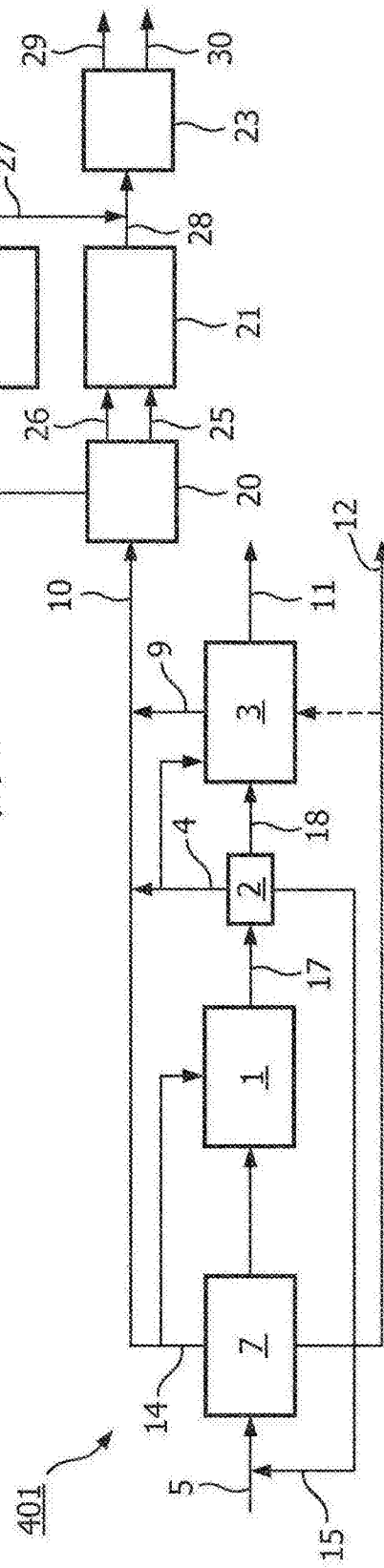


图 4

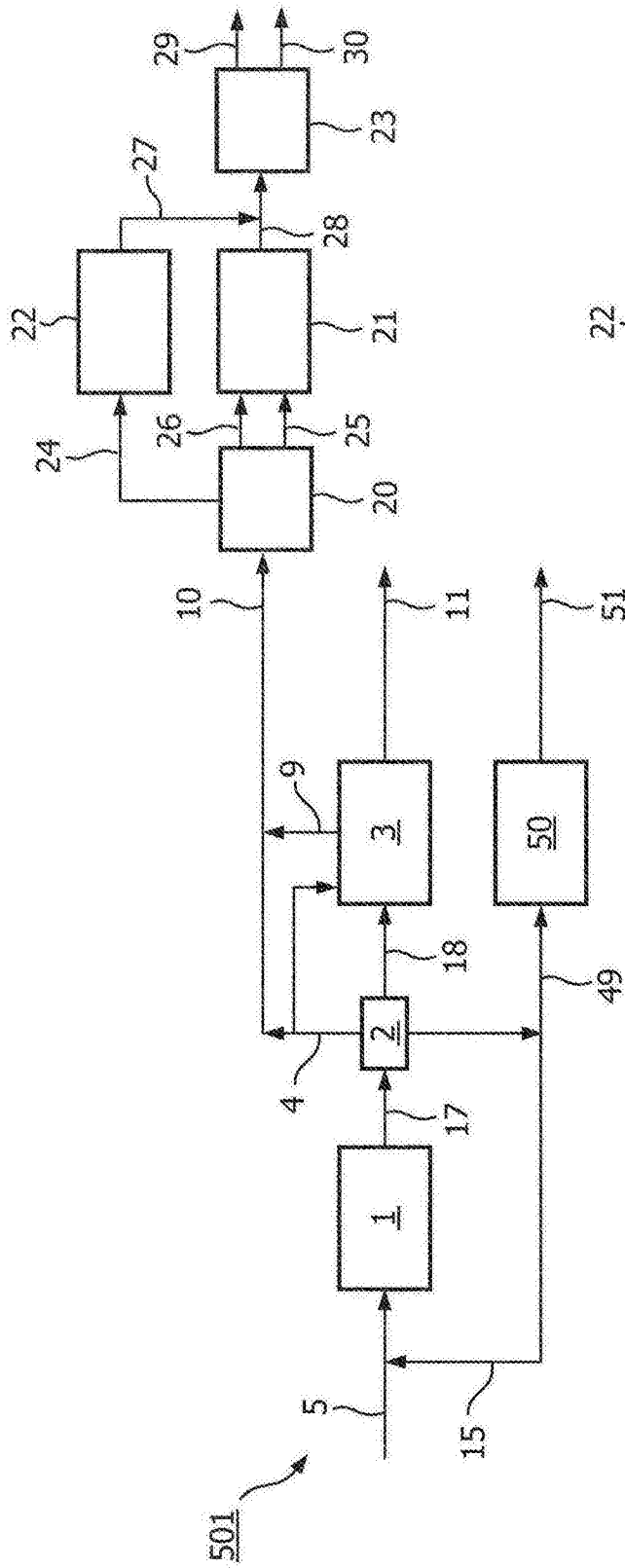


图 5

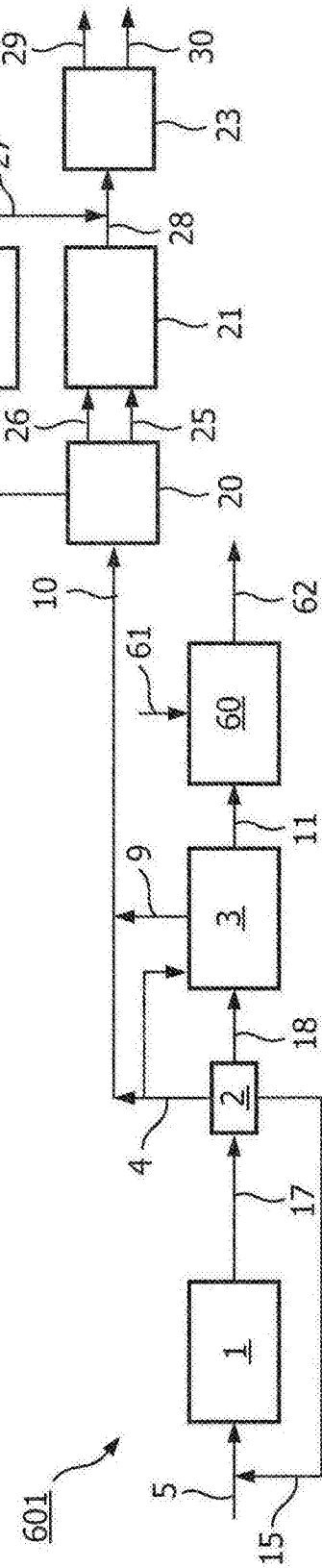


图 6