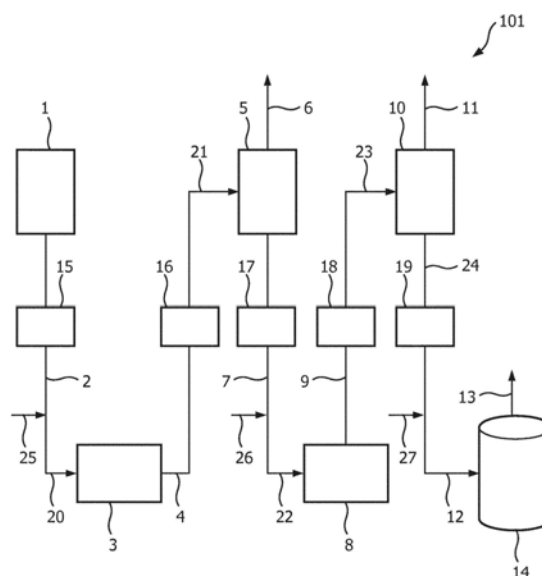




(45)授权公告日 2019.04.19



1. 一种用于在级联裂化单元中将烃原料热裂化的连续裂化方法, 其中将所述烃原料在炉中加热至预定的最高温度并且在所述级联裂化单元中热裂化, 所述方法包括以下步骤:

- a. 将所述烃原料在所述炉中加热至裂化温度T1;
- b. 将加热的烃原料引入至在温度T1运行的第一裂化单元中;
- c. 将来自所述第一裂化单元的产物物流传递至第一分馏;
- d. 从所述第一分馏回收作为单独的物流的低于370℃沸腾的轻质馏分和高于370℃沸腾的重质馏分;
- e. 将来自所述第一分馏的所述重质馏分引入至在温度T2运行的第二裂化单元中;
- f. 将来自所述第二裂化单元的产物物流传递至第二分馏;
- g. 从所述第二分馏回收作为单独的物流的低于370℃沸腾的轻质馏分和高于370℃沸腾的重质馏分;
- h. 将来自所述第二分馏的所述重质馏分引入至在温度T3运行的第三转化单元中, 其中温度T1不等于温度T2, 并且温度T2不等于温度T3, 其中所述第一裂化单元中的温度T1、所述第二裂化单元中的温度T2和所述第三转化单元T3中的温度T3处于 $T1 < T2 < T3$ 的顺序, 其中将离开所述第一裂化单元的产物在进入所述第一分馏之前通过换热器冷却至低于370℃, 并且所述第三转化单元是浆料加氢裂化器。

2. 根据权利要求1所述的方法, 其中将来自所述第一分馏的所述重质馏分在引入至所述第二裂化单元中之前加热。

3. 根据权利要求1所述的方法, 其中将来自所述第二分馏的所述重质馏分在引入至所述第三转化单元中之前加热。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的方法, 其中将离开所述第二裂化单元的产物在进入所述第二分馏之前通过换热器冷却至低于370℃。

5. 根据权利要求1至3中任一项所述的方法, 其中T1、T2和T3的温度范围分别是(250℃-430℃)、(390℃-460℃)和(300℃-530℃)。

6. 根据权利要求1至3中任一项所述的方法, 其中在所述第一分馏中占优的条件对应于在所述第二分馏中占优的条件。

7. 根据权利要求1至3中任一项所述的方法, 其中所述原料在所述第三转化单元中的停留时间长于在所述第一和第二裂化单元中任一个中的停留时间。

8. 根据权利要求1至3中任一项所述的方法, 其中所述烃原料包括来源于原油蒸馏单元(CDU)和/或减压蒸馏单元(VDU)的烃。

9. 根据权利要求1至3中任一项所述的方法, 其中将到所述第一裂化单元、所述第二裂化单元和所述第三转化单元中的至少一个的进料与溶剂混合, 之后将进料和溶剂的混合物引入至相应的单元中, 其中所述溶剂包含: 基于所述溶剂的总重量, 总浓度在60-95重量%范围内的芳族化合物加树脂。

10. 根据权利要求9所述的方法, 其中所述进料和溶剂的混合物在进入所述第一裂化单元、所述第二裂化单元和所述第三转化单元中的至少一个前具有根据ASTM D7157-12测量的大于1的S值。

11. 根据权利要求9所述的方法, 其中所述溶剂是来自石油原油蒸馏的在350-550℃范围内沸腾的减压瓦斯油馏分。

12. 根据权利要求9所述的方法, 其中所述溶剂选自下列各项的组: 原油常压塔底产物、原油减压塔底产物、蒸汽裂化器裂化馏出物和混合塑料热解油、或它们的组合。

## 连续裂化方法

[0001] 本发明涉及一种用于在级联裂化单元中将烃原料热裂化的连续热裂化方法,其中将烃原料在炉中加热至预定的最高温度并且之后在级联裂化单元中热裂化。

[0002] EP 0 005 643涉及将石油残油转化为馏出物产物和优质焦炭的方法。将具有高于340℃的初沸点的重质液体烃类物质与氢供体稀释剂合并并且进料至在温度480至540℃的温度和10.5至70kg/cm<sup>2</sup>的压力运行的裂化炉。炉流出物传递至分馏器,在此将气体和馏出物经由管线从上区段取出,并且将气-油馏分从分馏器的中间部分取出、与氢合并、并且在催化加氢处理器中氢化以重新用作氢供体稀释剂。将来自加氢处理器14的加氢处理的气-油的一部分与来自分馏器的底部的高于510℃沸腾的沥青馏分合并,并且传递至焦化器炉,在此其被加热至焦化温度。之后将焦化器炉流出物传递至延迟焦化塔用于形成优质焦炭。将来自焦化塔的蒸气返回至分馏器,并且将焦炭从焦化塔的底部取出。该文献还教导了增加第二级裂化炉和闪蒸以将轻质尾料从焦化器原料中移除,其中将氢供体稀释剂的第一部分在经过加氢处理器之后进料至第二级裂化炉,并且将第二部分进料至焦化器炉。

[0003] US专利号1 958 959涉及用于生产较低沸腾产物如汽油或石脑油馏出物的烃油的裂化,其包括使新鲜的洁净填装油经过加热区,在此在压力下将其升高至裂化温度,使所得的热油在一级裂化区中在超大气压力下经历裂化温度以进行裂化和蒸发,对放出的蒸气进行分馏以形成轻质馏出物的蒸气馏分和较高沸点的冷凝物,将冷凝物从分馏区中取出,传递如此取出的冷凝物以将油加热至比在一级裂化区中得到的裂化温度高的裂化温度,将由此加热的油引导至扩大的消化区中并且将其中的油维持在比在一级裂化区中得到的温度高的基本恒定的温度和在较高的压力下以进行裂化和消化,使来自扩大区的裂化产物膨胀以进入一级裂化区用于蒸馏并且防止裂化的残余产物进入加热区。

[0004] GB 2 138 840涉及一种用于将重质烃油热裂化的方法,其包括下列步骤:(a)将重质烃油进料至第一热裂化区中以将重质烃油热裂化并且得到第一热裂化产物;(b)将第一产物引入至第二热裂化区中以将第一产物热裂化并且得到第二热裂化产物和沥青产物,第二裂化区具有多个串联的裂化反应器,通过其连续传递第一产物并且向其中的每一个供应气态热转移介质,以将其中的液相(包括第一产物)维持在足以进行热裂化的温度下并且以将所得的可蒸馏裂化组分从液相中汽提,一个反应器中的所述热裂化温度被控制为使得高于其相邻的上游侧反应器的热裂化温度,在相应的反应器中的可蒸馏裂化组分作为第二产物从其顶部移除,在下游端反应器中的液相从其中排出以作为沥青产物回收;(c)将第二产物分离为重质馏分和轻质馏分,(d)将轻质馏分作为轻质产物油回收,(e)将重质馏分引入至第三热裂化区以将其热裂化并且得到含有焦油的产物;和(f)将含有焦油的产物再循环至第二热裂化区的反应器中的至少一个。在第二热裂化区中,在第一裂化反应器中的热裂化在400至420℃之间的温度下进行,并且在第二反应器中的热裂化在410至430℃之间的温度下进行,并且在第三反应器中的热裂化在420至440℃之间的温度下进行。

[0005] US专利号3,245,900涉及一种烃转化方法,其中将蒸馏后的原油进料供应至减压蒸馏塔,其中将轻质瓦斯油传递至加氢裂化区,将汽油和包括C<sub>4</sub>-烃的较轻馏分经由管线8从系统中取出,将重质瓦斯油传递至催化裂化区,将轻质循环油传递至加氢裂化区,将重质

循环油传递至加氢裂化区。将残油传递至溶剂脱沥青,其中将脱沥青的油传递至加氢裂化区、至焦化区或至热裂化区。

[0006] US专利申请号2012/298552公开了一种用于将全原油在延迟焦化单元中热裂化的延迟焦化方法,其中将全原油进料物流在炉中加热并且引入至延迟焦化单元中,其中将来自延迟焦化单元的气态和液体产物物流传递至延迟焦化单元分馏塔以从分馏塔中回收作为单独的侧物流的石脑油、轻质瓦斯油和重质瓦斯油,并且将重质瓦斯油的一部分再循环并且将其与焦化单元产物物流一起再引入至分馏塔中。将分馏塔底产物的至少一部分与全原油进料物流混合以形成混合进料物流并且引入至炉中。

[0007] 延迟焦化是在石油炼油厂中用于将典型为来自原油的常压和减压蒸馏的底部物的石油残油提质和转化为液体和气体产物物流而剩下石油焦作为固体浓缩碳材料的热裂化方法。在该方法中使用燃烧加热器或炉(例如,水平管式)以达到485℃至505℃的热裂化温度。在炉管中短的停留时间的情况下,进料物质的焦化因此被“延迟”,直到其被排出至加热器下游的大焦化塔中。

[0008] 在延迟焦化方法的实施中,将烃油在炉或其他加热装置中加热至焦化温度并且将加热的油引入至焦化塔中以产生气相产物,其还形成液体烃、和焦炭。可以通过液压方式或通过机械方式将塔除焦。在延迟焦化方法的大多数配置中,首先将到焦化单元的新鲜烃类进料引入至通常用于热交换目的的焦化器产物分馏塔或分馏器中,在此其与作为底部物再循环至焦化单元加热器的重质焦化器油产物合并。

[0009] 在连续过程如流化焦化中,焦化反应在流化焦化床反应器(450-500℃)中进行,同时将来自反应器的新形成的焦的一部分连续取出并且用空气(500-600℃)在单独的加热器容器中加热。将此完成以将单元热平衡并且维持反应器温度。

[0010] 本发明的发明人认为,裂化反应在对于要形成的焦前体如二烯烃来说足够高的固定温度下进行,这进而将会需要更苛刻的下游提质以转化为可用的中间馏出物。另外,来自这些方法的焦化产率预期是高的,原因在于将饱和物(saturate)转化为焦前体如二烯烃并且加速来自这些前体的焦形成的竞争性副反应。

[0011] 本发明的一个目的是提供其中降低焦炭形成的连续裂化的方法。

[0012] 本发明的另一个目的是提供其中增加可用产物如中间馏出物的形成的连续裂化的方法。

[0013] 本发明的另一个目的是提供其中防止沥青质聚集的连续裂化的方法。

[0014] 本发明因此涉及一种用于在级联裂化单元中将烃原料热裂化的连续裂化方法,其中将所述烃原料在炉中加热至预定的最高温度并且在所述级联裂化单元中热裂化,所述方法包括以下步骤:

[0015] a.将所述烃原料在所述炉中加热至裂化温度T1;

[0016] b.将加热的烃原料引入至在温度T1运行的第一裂化单元中;

[0017] c.将来自所述第一裂化单元的产物物流传递至第一分馏;

[0018] d.从所述第一分馏回收作为单独的物流的低于370℃沸腾的轻质馏分和高于370℃沸腾的重质馏分;

[0019] e.将来自所述第一分馏的所述重质馏分引入至在温度T2运行的第二裂化单元中;

[0020] f.将来自所述第二裂化单元的产物物流传递至第二分馏;

[0021] g.从所述第二分馏回收作为单独的物流的低于370℃沸腾的轻质馏分和高于370℃沸腾的重质馏分；

[0022] h.将来自所述第二分馏的所述重质馏分引入至在温度T3运行的第三转化单元中，其中温度T1不等于温度T2，并且温度T2不等于温度T3，其中所述第一裂化单元中的温度T1、所述第二裂化单元中的温度T2和所述第三转化单元T3中的温度T3处于 $T1 < T2 < T3$ 的顺序。

[0023] 根据本方法，将烃原料如常压或减压残油进料至连续裂化方法，其中在温度T1运行的第一裂化单元（优选具有高表面积设计的管式反应器）中，将反应器的温度维持在低于在温度T2运行的第二裂化单元的温度的数值下。在这些管式反应器中的停留时间足够短以防止焦前体形成。将来自在温度T1运行的第一裂化单元的流出物传递至第一分馏分离器，其运行以使得将370℃馏分作为气态产物取出并且将任何较重的物质传递至在温度T2运行的第二裂化单元。调节分馏温度以将沥青质保持在溶液中。在优选与第一分馏类似的条件下将来自在温度T2运行的第二裂化单元的流出物传递至第二分馏，并且将较重的液体残油传递至在温度T3运行的第三转化单元，在此允许进行进一步裂化以引起焦炭和另外的产物的形成。温度T3高于温度T2，并且用于这个第三转化步骤的焦化器塔具有与上游转化反应器相比高得多的反应时间。

[0024] 应当进行在第一和第二分馏二者中的分离步骤，即分离器，从而防止不需要的焦炭形成。因此，应当保持停留时间和温度为低的。将分馏在有最小内部构件并且可以具有特定入口和出口的设备中进行以解决结垢。优选将会在进入分馏步骤之前通过换热器将离开第1裂化单元或第2裂化单元或第3转化单元的产物冷却至低于370℃。这样的换热器的实例是进料-流出物交换器类型或使用用于进行该冷却的专用公用工程的换热器。由分馏得到的流出物优选具有足够用于下游气体处理的出口气体压力，例如0-1barg。这将会确保离开分馏的液体产物具有非常少的低于370℃沸腾的物质。将离开该分馏的液体产物泵压至随后的反应阶段所需的压力。在该分馏中的停留时间优选为5分钟以下。根据一个优选的实施方案，将会通过闪蒸和/或热交换、或这些的组合，将离开第1裂化单元或第2裂化单元或第3转化单元的产物冷却。

[0025] 在本方法中，优选的是将来自所述第一分馏的高于370℃沸腾的重质馏分在将其引入至所述第二裂化单元中之前加热。还优选的是将来自所述第二分馏的高于370℃沸腾的重质馏分在将其引入至所述第三转化单元中之前加热。需要这些加热步骤以实现在相应裂化单元中的所需的热裂化温度。这些加热步骤可以在不同的加热器炉或具有不同的加热坡度 (bank) 的相同的炉中进行。加热步骤需要短的停留时间以防止焦炭形成。

[0026] 因此，本方法提供了一系列裂化单元，其中所述第一裂化单元中的温度T1、所述第二裂化单元中的温度T2和所述第三转化单元T3中的温度T3处于 $T1 < T2 < T3$ 的顺序，尤其是T1、T2、和T3的温度范围是(250℃-430℃)、优选(380℃-420℃)，(390℃-460℃)、优选(410℃-460℃)，和(300℃-530℃)、优选(450℃-500℃)。如果第三转化单元是焦化器塔类型的，则T3优选在440℃-530℃的范围内。如果第三转化单元是所述加氢裂化单元类型的，则T3优选在300℃-530℃的范围内。要指出的是，在此提到的T1、T2和T3的范围可以显示出重叠，但是根据本方法从T1到T2到T3的温度将会增加。

[0027] 根据一个优选的实施方案，在第一分馏中占优的条件对应于在第二分馏中占优的条件。在第1裂化单元和第2裂化单元中的运行条件使得离开这些单元的物流具有在其溶解

状态下的沥青质。已经选择了用于从分馏中收集液体的370℃的分馏点,从而在离开相应单元的物流中维持足够数量的树脂和芳族化合物,从而将沥青质保持在溶解状态。此外,选择370℃以下的分馏点,从而根据沸点将适当提质的物流从转化区中移除。

[0028] 混合进料的转化在第一和第二反应器中是受限的从而确保沥青质留在溶液中。根据本发明,仅以有限的方式将全部进料的饱和物、芳族化合物、树脂(SAR)部分进行裂化,从而沥青质(As)不沉淀。在饱和物(S)、芳族化合物(A)、树脂(R)、沥青质(As)中,转化为轻质馏分的难度顺序为 $As > R > A > S$ 。因此,以将沥青质的转化最大化而不沉淀为目的的情况下,本方法限制R、A、S至的转化以将As保持在溶液中。这是在头两个裂化单元中规定低停留时间的原因。因此,停留时间和温度的本规定是有意的。因为在裂化的每个阶段之后,优选加入贫沥青质的溶剂,所以在组合进料中的沥青质的整体组成连续减小,同时S、A、R的浓度连续增加。因此,本发明人发现适合沥青质完全转化,而S、A、R逐步转化。本方法的最终步骤可以是仅SAR转化。本发明的发明人发现,可以在将会无论如何有助于将较轻溶剂保持为液态的较高压力下进行本热裂化步骤中的任何一个。

[0029] 根据一个优选的实施方案,优选的是,原料在第三转化单元中的停留时间长于在第一和第二裂化单元中任一个中的停留时间。为了防止第一和第二裂化单元二者中的不需要的焦炭形成,短停留时间是优选的。可以通过注入蒸汽来缩短停留时间。在第一和第二裂化单元中的停留时间分别为0-5分钟和0-5分钟。

[0030] 本发明的发明人发现,如果缺少氢,则第三转化单元优选为焦化器塔。根据另一个实施方案,如果存在现场可用的氢,则第三转化单元是浆料加氢裂化器。

[0031] 如上所述,优选的是将来自所述第一分馏的高于370℃沸腾的重质馏分在将其引入至所述第二裂化单元中之前加热。还优选的是将来自所述第二分馏的高于370℃沸腾的重质馏分在将其引入至所述第三转化单元中之前加热。位于第一裂化单元和第二裂化单元上游的加热器的停留时间是0-5分钟,优选0-3分钟。这样的加热器是根据停留时间和进料速率具有适合的反应盘管长度的炉。加热以及转化在该炉中进行。在第一裂化单元和第二裂化单元的反应室中的炉之后提供0-3分钟的额外停留时间,其将引起进一步的裂化和焦炭沉积。用于第三转化单元的加热器将会具有0-5分钟的停留时间并且随后将会是反应室。如果反应室是焦化器塔,则在这个反应室R-3中的停留时间将会是10分钟-8小时。如果反应室R-3是加氢裂化器,则采用0.1-10hr<sup>-1</sup>的WHSV。在反应室R-1或R-2之前的加热器入口中的压力(即用于第一裂化单元和第二裂化单元)在10-30barg的范围内。来自R-1和R-2的出口压力是0-10barg。在R-3(焦化器)中的压力是0-10barg,而在R-3(加氢裂化器)中的压力是50-200barg。

[0032] 为了防止进料中的沥青质的聚集,优选的是将到第1裂化单元、第2裂化单元和第3转化单元的进料中的至少一个的进料与溶剂混合。这意味着,将到例如第1裂化单元的进料与溶剂混合,并且随后将进料和溶剂的混合物引入至第1裂化单元中。

[0033] 因此,根据一个优选的实施方案,将到第1裂化单元、第2裂化单元和第3转化单元中的任何一个或全部的进料与溶剂混合并且之后引入至反应器之前的相应加热器中。所使用的溶剂在第1裂化单元、第2裂化单元和第3转化单元或它们的进料加热器中占优的条件下主要是液体。溶剂在这些反应器和加热器中的运行的条件下下降解,优选部分地降解。进料和溶剂在第1裂化单元、第2裂化单元和第3转化单元的任何反应器中的转化被限制为确

保沥青质保持为溶解状态并且不沉淀出来。所使用的溶剂优选富含芳族化合物和树脂并且与待裂化的进料相比贫沥青质,从而进料和溶剂的合并混合物在进入第1裂化单元、第2裂化单元和第3转化单元或它们加热器之前具有根据ASTMD7157-12测量的大于1的S值。优选的溶剂是来自石油原油蒸馏的在350-550℃范围内沸腾的减压瓦斯油馏分。适用于本申请的其他溶剂是原油常压塔底产物、原油减压塔底产物、蒸汽裂化器裂化馏出物、混合塑料热解油和其他富含芳族化合物的此类物流,其将会提供根据以上标准的稳定混合物。也可以使用以上提到的溶剂的混合物,只要它们满足ASTMD7157-12要求即可。溶剂与进料以在混合物中溶剂与进料的1-99重量%的比例而混合。优选地,溶剂与进料混合,得到在合并的混合物中25-95重量%的溶剂。本发明的发明人发现,优选的溶剂包含:基于溶剂的总重量,总浓度在60-95重量%范围内的芳族化合物加树脂。

[0034] 上述溶剂在裂化单元或它们进料预加热器中的占优的条件下基本是液体。这确保了溶剂的溶剂化能力不降低。与现有技术相比,本发明因此使用溶剂的较宽沸腾范围。典型地,裂化馏出物或倾析油或热解焦油(在以上讨论的EP 0 005 643中提到的溶剂)将会在裂化单元/炉中的热裂化条件下基本上蒸发,作为其结果,它们将沥青质保持在溶液中的全部溶剂化能力没有得到利用。

[0035] 适合的烃原料的一个实例包括来源于原油蒸馏单元(CDU)和/或减压蒸馏单元(VDU)的烃。

[0036] 本发明还涉及级联裂化单元用于将烃原料裂化的用途,其中从第一到随后的一个或多个裂化单元的热裂化条件从最不苛刻增加到最苛刻。通过以连续方式并且在逐渐增加运行的苛刻性的情况下进行本裂化方法,延迟了焦前体的形成,直到该方法的最后步骤,从而得到低于已知方法如延迟焦化和流化焦化的现有技术水平的整体焦产率。这意味着在来自本方法的最终液体产物中的较低重量%的焦前体如二烯烃和多芳族化合物,这进而意味着用于将液体产物进一步提质(在比如加氢裂化的过程中)的氢需求与常规方法相比较低。

[0037] 另外,本发明涉及级联裂化单元用于将烃原料热裂化以减少焦炭形成的用途。

[0038] 本发明的发明人还认为,由于在本方法中不存在任何氢需求,连续裂化方法可以是昂贵的残油加氢裂化方法的可能的备选方案。另一个实施方案涉及在第一和第二裂化单元中连续裂化,之后是用针对H<sub>2</sub>消耗优化的浆料加氢裂化器代替焦化塔。

[0039] 以下将结合附图更详细地描述本发明。

[0040] 图1是本发明的方法的一个实施方案的示意图。

[0041] 现在参照在唯一附图中示意性地描绘的方法和装置101,示出了原油蒸馏单元(CDU)/减压蒸馏单元(VDU)1,底物流2从其传递至加热器15。在一个优选的实施方案中,将溶剂物流25在进入第一裂化单元3之前与物流2混合。将由此加热的物流20传递至在温度T<sub>1</sub>运行的第一裂化单元3。将来自第一裂化单元3的流出物4传递至冷却器16并且将其流出物21传递至第一分馏5。第一分馏将来自第一裂化单元3的流出物4分离为低于370℃沸腾的轻质馏分6和高于370℃沸腾的重质馏分7。此处的分离应当以使得结垢最小化的方式进行,例如具有最小的内部构件和特别设计的入口端和出口端。将重质馏分7传递至加热器17并且将其流出物22传递至在温度T<sub>2</sub>运行的第二裂化单元8。在一个优选的实施方案中,将溶剂物流26在进入第二裂化单元8之前与物流7混合。将来自第二裂化单元8的流出物9传递至冷却器18并且将其流出物23传递至第二分馏10,所述分馏10提供低于370℃沸腾的轻质馏分11

和高于370℃沸腾的重质馏分24。将来自第二分馏10的重质馏分24传递至加热器19并且将其流出物12传递至在温度T3运行的焦化单元14,例如焦化器塔。在个个优选的实施方案中,将溶剂物流27在进入焦化单元14之前与流出物12混合。焦化单元14提供流出物13。在冷却器单元16、18中的冷却的步骤可以通过闪蒸和/或热交换、或它们的组合而进行。

[0042] T1、T2和T3的温度范围分别是(250–430)℃、(390–450)℃和(440–530)℃。

[0043] 应当理解的是,以下实施例仅是示例性的,并且并非意在限制。

### 实施例

[0044] 合并进料通过将10重量%阿拉伯重质减压残油(SARA分析5.4/10.4/60.3/23.9)与90重量%Jinzhou减压残油(17.2/29.6/51.3/1.9)在第一裂化单元上游混合,并且将其加热至410℃的温度来制备。通过分馏将来自第一裂化单元反应器的流出物分离为气体物流和高于370℃沸腾的液体物流。在第2加热器中将高于370℃沸腾的液体加热至450℃并且进料至第二裂化单元R-2。将来自R-2的流出物再次分离为气体物流和高于370℃沸腾的液体。将该高于370℃沸腾的液体进料至在450–530℃运行的焦化器塔。备选地,将来自第2分馏的高于370℃沸腾的该液体进料至在300–530℃运行的加氢裂化器,优选浆料加氢裂化器。根据ASTM D7157–12评价到第一裂化单元反应器的组合进料以及离开第一裂化单元反应器和第二裂化单元反应器或它们加热器的物流,以确保沥青质是稳定的并且溶解的。调节反应器或加热器温度以确保这些稳定的溶液。

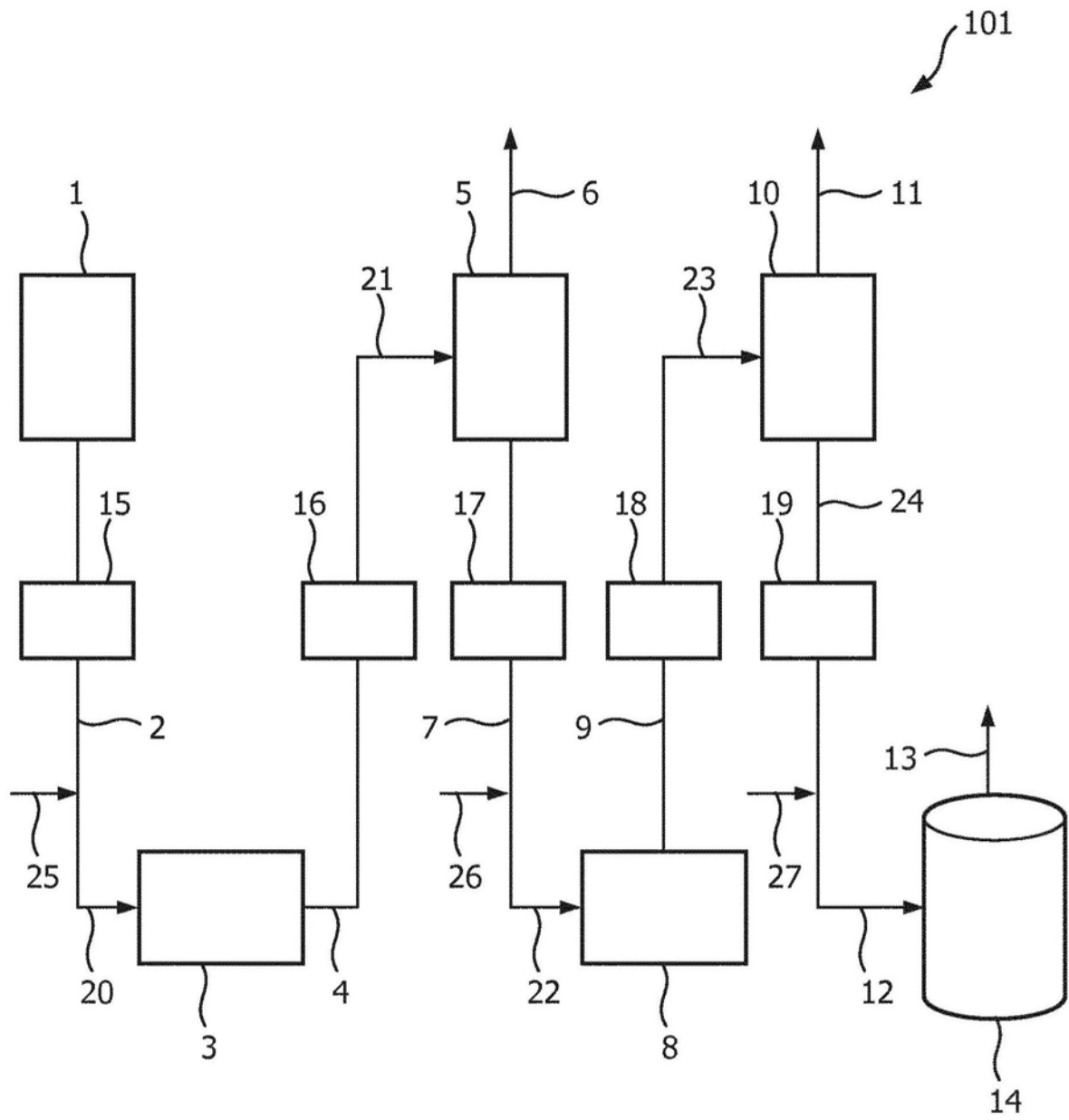


图1