



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114206820 B

(45) 授权公告日 2024.05.10

(21) 申请号 202080054843.3

(22) 申请日 2020.07.29

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114206820 A

(43) 申请公布日 2022.03.18

(30) 优先权数据
62/879,728 2019.07.29 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.01.28

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2020/043944 2020.07.29

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/021847 EN 2021.02.04

(73) 专利权人 伊士曼化工公司
地址 美国田纳西州

(72) 发明人 大卫·尤金·斯莱文斯基
肯尼·伦道夫·帕克
威廉·刘易斯·特拉普

达里尔·贝汀

迈克尔·加里·波拉塞克 武显春

(74) 专利代理机构 北京市万慧达律师事务所
11111

专利代理师 周倩羽 王蕊

(51) Int.Cl.
C07C 45/50 (2006.01)
C07C 47/02 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 109477006 A, 2019.03.15
CN 1609169 A, 2005.04.27
US 2016264874 A1, 2016.09.15
US 2017253539 A1, 2017.09.07
US 2018142167 A1, 2018.05.24
WO 03057802 A2, 2003.07.17
CN 109844070 A, 2019.06.04

谢如刚. 现代有机合成化学. 华东理工大学出版社, 2007, 第155页.

审查员 王艳君

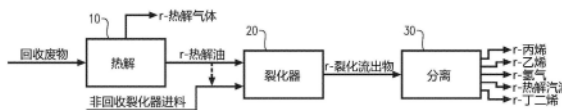
权利要求书3页 说明书135页 附图23页

(54) 发明名称

回收成分(C₄) 烷醛

(57) 摘要

将回收成分乙烯进料至反应器中以制备具有回收成分的丙醛。回收乙烯原料直接或间接衍生自回收成分热解油的裂化。热解油的裂化可以在气体炉或裂式炉中进行。



1. 一种制备回收C₄烷醛即r-C₄烷醛的方法,所述方法包括加氢甲酰化回收丙烯组合物即r-丙烯,以由此产生包含C₄烷醛的加氢甲酰化流出物,其中,所述r-丙烯直接或间接衍生自裂化回收热解油组合物即r-热解油,其中:

所述r-热解油在所述裂化之前未经加氢处理,

进行所述裂化的裂化器包括对流段、辐射段以及位于对流段和辐射段之间的交叉段,在所述辐射段中,包含所述r-热解油的进料流热裂化,

含r-热解油的进料流包含基于该进料流的总重量至少5wt.%且不超过50wt.%的r-热解油和至少50wt.%的C₂-C₃烃,

所述裂化器为气体炉,该气体炉能够容许热解油原料中的多种烃数,从而避免了使热解油原料经受分离技术以将较小或较轻烃馏分递送到裂化器的必要性,

r-热解油在蒸汽存在下裂化,并且稀释蒸汽比在0.2至0.8的范围内,

通过交叉段的进料流的温度在510至630°C的范围内,

所述进料流在辐射段中的停留时间为至少0.25秒且不超过1秒,辐射段的盘管出口温度为至少680且不超过830°C。

2. 一种在C₄烷醛中获得回收成分的方法,包括:

a. 获得被指定为具有回收成分的回收丙烯组合物即r-丙烯,和

b. 在有效制备C₄烷醛的条件下,将所述r-丙烯进料至反应器,和

其中,所述r-丙烯的至少一部分直接或间接衍生自裂化回收热解油组合物即r-热解油,其中:

所述r-热解油在所述裂化之前未经加氢处理,

进行所述裂化的裂化器包括对流段、辐射段以及位于对流段和辐射段之间的交叉段,在所述辐射段中,包含所述r-热解油的进料流热裂化,

含r-热解油的进料流包含基于该进料流的总重量至少5wt.%且不超过50wt.%的r-热解油和至少50wt.%的C₂-C₃烃,

所述裂化器为气体炉,该气体炉能够容许热解油原料中的多种烃数,从而避免了使热解油原料经受分离技术以将较小或较轻烃馏分递送到裂化器的必要性,

r-热解油在蒸汽存在下裂化,并且稀释蒸汽比在0.2至0.8的范围内,

通过交叉段的进料流的温度在510至630°C的范围内,其中

所述进料流在辐射段中的停留时间为至少0.25秒且不超过1秒,辐射段的盘管出口温度为至少680且不超过830°C。

3. 一种制备C₄烷醛的集成方法,包括:

a. 提供丙烯制造设施并制备其中至少一部分由裂化回收热解油组合物即r-热解油获得的回收丙烯组合物即r-丙烯,其中

所述r-热解油在所述裂化之前未经加氢处理,

进行所述裂化的裂化器包括对流段、辐射段以及位于对流段和辐射段之间的交叉段,在所述辐射段中,包含所述r-热解油的进料流热裂化,

含r-热解油的进料流包含基于该进料流的总重量至少5wt.%且不超过50wt.%的r-热解油和至少50wt.%的C₂-C₃烃,

所述裂化器为气体炉,该气体炉能够容许热解油原料中的多种烃数,从而避免了使热

解油原料经受分离技术以将较小或较轻烃馏分递送到裂化器的必要性,

r-热解油在蒸汽存在下裂化,并且稀释蒸汽比在0.2至0.8的范围内,

通过交叉段的进料流的温度在510至630°C的范围内,其中

所述进料流在辐射段中的停留时间为至少0.25秒且不超过1秒,辐射段的盘管出口温度为至少680且不超过830°C;和

b.提供C₄烷醛制造设施,其包括接受丙烯的反应器;以及

c.通过在所述设施之间流体连通的系统将r-丙烯从丙烯制造设施进料到C₄烷醛制造设施。

4.根据权利要求1所述的方法,其中,所述r-丙烯直接或间接衍生自在裂式炉或热蒸汽气体炉中裂化r-热解油。

5.根据权利要求2所述的方法,其中,所述r-丙烯直接或间接衍生自在气体炉中裂化r-热解油。

6.根据权利要求3所述的方法,其中,所述r-丙烯直接或间接衍生自在裂式炉或热蒸汽气体炉中裂化r-热解油。

7.根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,在其中制备r-丙烯的裂化设施与C₄烷醛形成设施连续或间歇地流体连通。

8.根据权利要求6所述的方法,其中,C₄烷醛制造商向其消费者或公众认证、表示其C₄烷醛含有回收成分、或者从含有或获自回收成分的原料获得,其中这样的回收成分声称全部或部分基于与由裂化r-热解油制成的丙烯的配额相关联的丙烯原料。

9.根据权利要求8所述的方法,其中,所述C₄烷醛制造商已获得:

a.根据认证、表示的由r-热解油制成的丙烯量,或

b.已将丙烯供应的信用额转让给C₄烷醛制造商,其足以允许C₄烷醛制造商满足认证要求或作出其表示,或

c.丙烯已经被分配给予其回收成分,在此通过一个或多个中间实体从至少部分通过裂化r-热解油获得的裂化丙烯量获得分配量。

10.根据权利要求9所述的方法,其中,所述r-热解油获自废料,所述废料包括塑料、橡胶、纺织品、木材、生物废物、改性纤维素、湿铺产品、工业污泥、油或前述任何一种的组合。

11.根据权利要求10所述的方法,其中,所述r-热解油在25°C和1atm下为液体,并且包含至少55wt.%的C₅至C₂₅烃。

12.根据权利要求11所述的方法,其中,所述r-热解油包含:

(1)C₄-C₁₂脂族化合物和C₁₃-C₂₂脂族化合物,其重量比大于1:1,各自按重量计并基于r-热解油的重量;

(2)C₁₃-C₂₂脂族化合物和C₄-C₁₂脂族化合物,其重量比大于1:1,各自按重量计并基于r-热解油的重量;

(3)链烷烃,其量为5wt.%至25wt.%,基于所述r-热解油的重量;

(4)环状脂族烃,其量为0wt.%-35wt.%,在每种情况下为基于r-热解油组合物重量计;

(5)不超过30wt.%的芳香烃,基于所述r-热解油的总重量;

(6)烯烃,其以40wt.%-85wt.%的量存在,在每种情况下为基于r-热解油的重量计;或

(7) 含氧化合物或聚合物,其量在0wt.% -20wt.%的范围内,在每种情况下为基于所述r-热解油的重量计。

13. 根据权利要求12所述的方法,其中,在所述r-热解油中具有最高浓度的两种脂族烃在C₅-C₁₆的范围内。

14. 根据权利要求13所述的方法,其中:

1. 所述r-热解油中氧原子的量为0wt.% -8wt.%,在每种情况下为基于所述r-热解油的重量计;

2. 所述r-热解油中的杂原子的量不超过5wt.%,在每种情况下为基于所述r-热解油的重量计,所述杂原子为氮、硫或磷;或

3. 所述r-热解油的硫含量不超过2.5wt.%,在每种情况下为基于r-热解油的重量计。

15. 根据权利要求14所述的方法,其中,水在1atm和25°C下在所述r-热解油中的溶解度为小于2wt.%水,在每种情况下为基于r-热解油重量计。

16. 根据权利要求11所述的方法,其中,所述r-热解油可具有以下组分含量:

(i) 碳原子含量为至少75wt.%,和/或

(ii) 氢原子含量为至少10wt.%,或

(iii) 氧原子含量为不超过10wt.%,

在每种情况下基于r-热解油的重量。

17. 根据权利要求12所述的方法,其中,链烷烃与环烷烃的重量比可为至少1:1,基于所述r-热解油的重量。

18. 根据权利要求17所述的方法,其中,所述r-热解油或到裂化器炉的裂化器进料流的90%沸点不超过350°C,90%沸点是指组合物的90重量百分比在该沸点沸腾。

19. 根据权利要求18所述的方法,其中,将所述r-热解油进料至炉中的至少一个盘管中,所述炉在炉中对流区入口处的盘管入口处接收进料重量的50%以上为蒸汽的气相进料。

20. 根据权利要求9所述的方法,其中,所述r-热解油获自废料,所述废料包括回收的润滑油、植物油、动物油或前述任何一种的组合。

21. 根据权利要求9所述的方法,其中,所述r-热解油获自废料,所述废料包括来自工业工厂的废物流。

回收成分(C₄) 烷醛

背景技术

[0001] 废料,特别是不可生物降解的废料,当在一次使用后在垃圾填埋场处置时,会对环境产生负面影响。因此,从环境的角度来看,希望尽可能多地回收废料。然而,从经济的角度来看,回收废料可能是具有挑战性的。

[0002] 虽然一些废料回收起来相对容易且便宜,但是其它废料需要大量且昂贵的处理以便重新使用。此外,不同类型的废料通常需要不同类型的回收过程。

[0003] 为了最大限度地提高回收效率,希望大规模生产设施能够处理具有源自各种废料的回收成分的原料。涉及生产不可生物降解产品或最终目的地为垃圾填埋场的产品的商业设施可极大地受益于使用回收成分原料。

[0004] 一些回收工作涉及复杂且详细的废物流分离,这导致获得回收废物成分流的成本增加。例如,常规的甲醇分解技术需要高纯度的PET流。一些下游产品也对废品上存在的染料和油墨相当敏感,并且它们的预处理和去除也导致由这些废物制成的原料的成本增加。希望建立回收成分,而无需将其分类为单一类型的塑料或废料,或者其可以容许流过原料的废物流中的各种杂质。

[0005] 在一些情况下,可能难以将具有回收成分的产物专用于特定客户或下游合成过程,以用于制备产物的衍生物,特别是如果回收成分产物为气体或难以分离的情况下。关于气体,由于气体基础设施是连续流动的,并且经常混合来自各种来源的气流,因此缺乏分离和分配专门由回收成分原料制成的气体专用部分的基础设施。

[0006] 此外,人们认识到,一些地区希望摆脱对天然气、乙烷或丙烷的唯一依赖,不再将其作为制造原料产品(例如丙烯和丙烯及其下游衍生物)的唯一来源,并且需要裂化器的替代或补充原料。

[0007] 还希望使用现有设备和方法合成化合物,而无需投资额外的昂贵设备,以便在化合物的生产中建立回收成分。

[0008] 还希望继续从裂化设施中获得用于制备(C₄) 烷醛的原料,由于从天然气田或石油生产在经济上变得没有吸引力,裂化设施本身可能被搁置。

[0009] 此外,希望(C₄) 烷醛不仅仅依赖于获得信用额以在(C₄) 烷醛中建立回收成分,以便为(C₄) 烷醛制造商提供建立回收成分各种选择。

[0010] 还希望(C₄) 烷醛能够确定建立回收成分的量和时间。(C₄) 烷醛在某些时间或对于不同的批次,可能希望建立或多或少的回收成分或没有回收成分。这种方法的灵活性而不需要增加大量的资产是所希望的。

发明内容

[0011] 现在提供了一种制备回收(C₄) 烷醛(r-(C₄) 烷醛)的方法,所述方法包括加氢甲酰化回收丙烯组合物(r-丙烯),以由此产生包含(C₄) 烷醛的加氢甲酰化流出物,其中所述r-丙烯直接或间接衍生自裂化回收热解油。

[0012] 还提供了一种获得(C₄) 烷醛中回收成分的方法,包括:

- [0013] a. 获得指定为具有回收成分的丙烯组合物, 以及
- [0014] b. 在有效制备(C₄) 烷醛的条件下, 将所述丙烯进料至反应器中, 以及
- [0015] 其中, 无论该指定是否如此指明, 所述丙烯组合物的至少一部分直接或间接衍生自裂化回收热解油组合物。
- [0016] 此外, 现在提供了一种处理回收丙烯组合物的方法, 该回收丙烯组合物的至少一部分直接或间接衍生自裂化回收热解油(r-丙烯), 该方法包括将r-丙烯进料至加氢甲酰化反应器, 在该反应器中制备(C₄) 烷醛。
- [0017] 该方法也可以是一种制备(C₄) 烷醛的集成方法, 包括:
- [0018] a. 提供丙烯制造设施并制备丙烯组合物, 该丙烯组合物的至少一部分获自裂化回收热解油(r-丙烯), 以及
- [0019] b. 提供(C₄) 烷醛制造设施, 该设施包括接收丙烯的反应器; 以及
- [0020] c. 通过在所述设备之间液体或气体连通的系统, 将丙烯从丙烯制造设施进料至(C₄) 烷醛制造设施。
- [0021] 还提供了一种集成的回收丙烯组合物生成和消耗系统, 包括:
- [0022] a. 丙烯制造设施, 其适于制造丙烯组合物, 该丙烯组合物的至少一部分获自裂化回收热解油(r-丙烯), 以及
- [0023] b. 提供(C₄) 烷醛制造设施, 该设施包括接收丙烯的反应器; 以及
- [0024] c. 连接两个设施的管道系统, 可选地具有中间设备或储存设备, 能够从丙烯制造设施中提取丙烯, 并在气化设施中接收丙烯。
- [0025] 一种引入或建立(C₄) 烷醛中的回收成分的方法, 包括:
- [0026] a. 获得回收丙烯组合物(r-丙烯) 分配量(allocation) 或信用额(credit),
- [0027] b. 在合成过程中转化丙烯以制备(C₄) 烷醛,
- [0028] c. 指定(C₄) 烷醛的至少一部分对应于r-丙烯分配量或信用额的至少一部分, 以及可选地
- [0029] d. 提供出售或出售含有或获得的(C₄) 烷醛, 其回收成分与该指定相对应。
- [0030] 还提供了一种在化合物中引入或建立回收成分的方法, 包括:
- [0031] a. 丙烯供应商裂化包含回收热解油的裂化器原料, 以制备丙烯组合物, 该丙烯组合物的至少一部分通过裂化所述回收热解油(r-丙烯) 获得, 以及
- [0032] b. (C₄) 烷醛制造商:
- [0033] i. 从供应商或转让所述分配量或信用额的第三方获得与所述丙烯相关的分配量或信用额,
- [0034] ii. 由丙烯制备(C₄) 烷醛, 以及
- [0035] iii. 将分配量或信用额的至少一部分与(C₄) 烷醛的至少一部分相关联, 无论用于制备(C₄) 烷醛的丙烯是否含有r-丙烯分子。
- [0036] 还提供了一种引入或建立(C₄) 烷醛中回收成分的方法, 包括:
- [0037] a. 获得回收丙烯组合物, 其至少一部分直接衍生自裂化回收热解油(dr-丙烯),
- [0038] b. 用包含dr-丙烯的原料制备(C₄) 烷醛,
- [0039] c. 将(C₄) 烷醛的至少一部分指定为含有与原料中所含dr-丙烯的量的至少一部分相对应的回收成分, 以及可选地

- [0040] d. 提供出售或出售含有或获得的(C₄) 烷醛,其回收成分与该指定相对应。
- [0041] 直接或间接衍生自裂化回收热解油(r-丙烯)的回收丙烯组合物的用途,包括在合成过程中转化r-丙烯以制备(C₄) 烷醛。
- [0042] 还提供了回收丙烯组合物(r-丙烯)配额的新用途,包括:
- [0043] a. 在合成过程中转化丙烯以制备(C₄) 烷醛,以及
- [0044] b. 指定(C₄) 烷醛的至少一部分与r-丙烯配额相对应。
- [0045] 另外,提供了一种系统,包括:
- [0046] a. (C₄) 烷醛,以及
- [0047] b. 与所述(C₄) 烷醛相关联的回收成分标识符,所述标识符为所述(C₄) 烷醛含有或源自回收成分表示。
- [0048] (C₄) 烷醛的组成也可以不同,提供了一种(C₄) 烷醛组合物,包含:
- [0049] a. (C₄) 烷醛;以及
- [0050] b. 至少一种杂质,包含甲醛、二氯甲烷或其醇醛缩合产物。
- [0051] 还提供了一种将杂质引入(C₄) 烷醛组合物的方法,包括:
- [0052] a. 用第一丙烯原料制备(C₄) 烷醛;以及
- [0053] b. 用第二丙烯原料制备(C₄) 烷醛,该第二丙烯原料的至少一部分是通过裂化回收热解油获得的,且包含第一丙烯原料中不存在的或比第一丙烯原料中存在的更多的杂质,其来源为回收热解油的裂化;以及
- [0054] c. 由步骤(b)制备包含(C₄) 烷醛和所述杂质的(C₄) 烷醛组合物;以及
- [0055] d. 可选地回收含有所述杂质的所述(C₄) 烷醛组合物。
- [0056] 还提供了一种用于制备(C₄) 烷醛的从原材料到最终产品(cradle to final product)的方法,包括:
- [0057] a. 通过热解回收原料(r-热解油)制备回收热解油组合物;以及
- [0058] b. 裂化r-热解油以制备第一回收丙烯组合物,其至少一部分获自裂化r-热解油(r-丙烯);以及
- [0059] c. 在合成工艺中转化r-丙烯的至少一部分,以制备(C₄) 烷醛。
- [0060] 还提供了通过下述任何方法获得的(C₄) 烷醛组合物。

附图说明

- [0061] 图1是使用回收成分热解油组合物(r-热解油)将一种或多种回收成分组合物制备成r-组合物的工艺的图示。
- [0062] 图2是将一种或多种回收废物,特别是回收塑料废物至少部分转化成各种有用的r-产物的示例性热解系统的图示。
- [0063] 图3是通过生产含烯烃的产品的热解处理的示意图。
- [0064] 图4是示出与用于生产由裂化r-热解油和非回收裂化器进料获得的r-组合物的系统的裂化炉和分离区相关的步骤的流程框图。
- [0065] 图5是适用于接收r-热解油的裂化炉的示意图。
- [0066] 图6示出了具有多个管的炉盘管构造。
- [0067] 图7示出了r-热解油进入裂化炉的各种进料位置。

- [0068] 图8示出了具有蒸气液体分离器的裂化炉。
- [0069] 图9是示出回收成分炉流出物的处理的框图。
- [0070] 图10示出了分离和隔离主要r-组合物的分离部分的分馏方案,包括脱甲烷塔、脱乙烷塔、脱丙烷塔和分馏塔,主要r-组合物包括r-丙烯、r-乙烯、r-丁烯等。
- [0071] 图11示出了实验室规模的裂化装置设计。
- [0072] 图12说明了基于工厂的将r-热解油实验性进料至气体进料裂化炉的设计特征。
- [0073] 图13是通过气相色谱分析得到的具有74.86% C₈+、28.17% C₁₅+、5.91% 芳烃、59.72% 链烷烃和13.73% 未鉴定组分的r-热解油的沸点曲线图。
- [0074] 图14为通过气相色谱分析获得的r-热解油的沸点曲线图。
- [0075] 图15为通过气相色谱分析获得的r-热解油的沸点曲线图。
- [0076] 图16为在实验室中蒸馏且通过色谱分析获得的r-热解油的沸点曲线图。
- [0077] 图17为在实验室中蒸馏的r-热解油的沸点曲线图,其中至少90% 沸腾为350℃, 50% 沸腾为95℃和200℃之间,至少10% 沸腾为60℃。
- [0078] 图18为在实验室中蒸馏的r-热解油的沸点曲线图,其中至少90% 沸腾为150℃, 50% 沸腾为80℃和145℃之间,至少10% 沸腾为60℃。
- [0079] 图19为在实验室中蒸馏的r-热解油的沸点曲线图,其中至少90% 沸腾为350℃, 至少10% 沸腾为150℃, 50% 沸腾为220℃和280℃之间。
- [0080] 图20是在具有90% 沸点在250-300℃之间的实验室中蒸馏的r-热解油的沸点曲线图。
- [0081] 图21是在具有50% 沸点在60-80℃之间的实验室中蒸馏的r-热解油的沸点曲线图。
- [0082] 图22是在具有34.7% 芳香烃含量的实验室中蒸馏的r-热解油的沸点曲线图。
- [0083] 图23是在具有约40℃的初沸点的r-热解油的沸点曲线图。
- [0084] 图24是工厂试验中使用的热解油的碳分布的图。
- [0085] 图25是工厂试验中使用的热解油的碳分布的图。

具体实施方式

- [0086] “包含(containing)”和“包括(including)”一词与包含(comprising)同义。当指示数字序列时,应理解,每个数字被修改成与数字序列或句子中的第一个数字或最后一个数字相同,例如,每个数字视情况而定是“至少”或“高达”或“不超过”;并且每个数字是“或”关系。例如,“至少10、20、30、40、50、75wt. %...”是指与“至少10wt. %,或至少20wt. %,或至少30wt. %,或至少40wt. %,或至少50wt. %,或至少75wt. %”等相同;并且“不超过90wt. %、85、70、60...”是指与“不超过90wt. %,或不超过85wt. %,或不超过70wt. %...”等相同;并且“按重量计至少1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%或10%...”是指与“至少1wt. %,或至少2wt. %,或至少3wt. %...”等相同;并且“至少5、10、15、20和/或不超过99、95、90重量百分比”是指与“至少5wt. %,或至少10wt. %,或至少15wt. %,或至少20wt. %,和/或不超过99wt. %,或不超过95wt. %,或不超过90重量百分比...”等相同;或“至少500、600、750℃...”是指与“至少500℃,或至少600℃,或至少750℃...”等相同。
- [0087] 用于制备回收(C₄) 烷醛的方法开始于将回收丙烯组合物(“r-丙烯”)进料至用于

制备(C₄)烷醛的反应器,其中r-丙烯直接或间接衍生自裂化r-热解油。

[0088] 热解/裂化系统和工艺

[0089] 除非另有说明,所有浓度或量均以重量计。“含烯烃流出物”是通过裂化含有r-热解油的裂化器进料获得的炉流出物。“含非回收烯烃流出物”是通过裂化不含r-热解油的裂化器进料而获得的炉流出物。烃质量流率, MF1和MF2的单位以千磅/小时(klb/hr),除非另外说明为摩尔流率。

[0090] 图1是图示说明用于采用回收成分热解油组合物(r-热解油)制备一种或多种回收成分组合物(例如乙烯、丙烯、丁二烯、氢气和/或热解汽油)(r-组合物)的工艺的实施例或与本文提及的任何实施例组合的示意图。

[0091] 如图1中所示,可使回收废物在热解单元10中经历热解以产生包含回收成分热解油组合物(r-热解油)的热解产物/流出物。可将r-热解油与非回收裂化器进料(例如丙烷、乙烷和/或天然汽油)一起进料至裂化器20。可以从裂化器中产生回收成分裂化流出物(r-裂化流出物),然后在分离机列(separation train)30中进行分离。在一个实施例中,或者与本文提及的任何实施例组合,可以从r-裂化流出物中分离和回收r-组合物。r-丙烯流可以主要含有丙烯,而r-乙烯流可以主要含有乙烯。

[0092] 如本文所用,炉包括对流区和辐射区。对流区包括在对流箱内部的管和/或盘管,所述管和/或盘管也可以在对流箱的入口处的盘管入口的下游在对流箱外部延续。例如,如图5所示,对流区310包括在对流箱312内的盘管和管道,并且可以可选地延伸到对流箱312外并返回对流箱312内的管道314或与其互连。辐射区320包括辐射盘管/管324和燃烧器326。对流区310和辐射区320可包含在单个的整体盒中,或包含在分开的离散盒中。对流箱312不必是单独的分立箱。如图5所示,对流箱312与燃烧室322集成在一起。

[0093] 除非另有说明,本文提供的所有组分量(例如对于进料、原料、流、组合物和产物)均以干基表示。

[0094] 如本文所用,“r-热解油(r-pyoil)”或“r-热解油(r-pyrolysis oil)”可互换,并且是指当在25℃和1个大气压下测量时为液体的物质组合物,并且其至少一部分获自回收废物(例如废塑料或废物流)的裂化。

[0095] 如本文所用,“r-乙烯”是指包含以下的组合物:(a)由含有r-热解油的裂化器进料裂化获得的乙烯,或(b)具有归因于至少一部分乙烯的回收成分值的乙烯;并且“r-丙烯”是指包含(a)由含有r-热解油的裂化器进料裂化获得的丙烯,或(b)具有归因于至少一部分丙烯的回收成分值的丙烯的组合物。

[0096] 对“r-乙烯分子”的引用是指直接衍生自含有r-热解油的裂化器进料的裂化的乙烯分子。对“r-丙烯分子”的引用是指直接衍生自含有r-热解油裂化的裂化器进料的丙烯分子。

[0097] 如本文所用,“(C₄)烷醛”是指包含丁醛、异丁醛、或其组合的组合物,无论丁醛或异丁醛是否具有回收成分。

[0098] 如本文所用,“r-(C₄)烷醛”是指包含丁醛、异丁醛、或其组合的组合物,其具有回收成分。

[0099] 如本文所用,术语“主要”是指大于50重量百分比,除非以摩尔百分比表示,在这种情况下它是指大于50mol%。例如,主要为丙烷的流、组合物、原料或产物是含有大于50重量

百分比丙烷的流、组合物、原料或产物,或者如果以mol%表示,是指含有大于50mol%丙烷的产物。

[0100] 如本文所用,术语“回收成分”用于i)作为名词指源自r-热解油的物理组分(例如,化合物、分子或原子)或ii)作为形容词修饰特定组合物(例如,原料或产品),所述特定组合物的至少一部分直接或间接衍生自r-热解油。

[0101] 如本文所用,“直接衍生自”裂化热解油的组合物具有至少一种可追溯至r-组合物的物理组分,该r-组合物的至少一部分通过裂化r-热解油获得或与裂化r-热解油一起获得,而“间接衍生自”裂化r-热解油的组合物具有与其相关的回收成分配额,且可含有或可不含有可追溯至r-组合物的物理组分,该r-组合物的至少一部分通过裂化r-热解油或与裂化r-热解油一起获得。

[0102] “回收成分值”是表示来源为r-热解油的材料量的测量单位。回收成分值可源于任何类型的r-热解油和用于裂化r-热解油的任何类型的裂化炉。

[0103] 具体的回收成分值可以通过质量平衡方法或质量比或百分比或任何其它测量单位来确定,并且可以根据用于追溯、分配和/或存贷各种组合物中的回收成分的任何系统来确定。回收成分值可从回收成分存量中扣除并应用于产品或组合物,以将回收成分归因于产品或组合物。除非另有说明,否则回收成分值并非必须源自制造或裂化r-热解油。在一个实施例中或与任何提及的实施例组合,还在如贯穿本文的一个或多个实施例所述的裂化炉中裂化从中获得配额的r-热解油的至少一部分。

[0104] 在一个实施例中或与任何提及的实施例组合,从r-热解油获得存入至回收成分存量中的回收成分配额或回收成分值的至少一部分。期望地,以下的至少60%,或至少70%,或至少80%,或至少90%,或至少95%,或至多100%:

[0105] a. 配额,或

[0106] b. 存入到回收成分存量中,或

[0107] c. 回收成分存量中的回收成分值,或

[0108] d. 应用于组合物以制备回收成分产品、中间体或制品(回收PIA)的回收成分值是从r-热解油获得的。

[0109] 回收PIA是可以包括化合物或含有化合物或聚合物的组合物的产物、中间体或制品,和/或具有相关回收成分值的制品。PIA不具有与其相关联的回收成分值。如本文所用,术语“回收成分配额”或“配额”意指从起始组合物转移至接收组合物(接收配额的组合物)的回收成分值,所述起始组合物的至少一部分通过裂化r-热解油获得或与裂化r-热解油一起获得,接收组合物可具有或不具有可追溯至组合物的物理组分,所述组合物的至少一部分通过裂化r-热解油或与裂化r-热解油一起获得,其中回收成分值(无论是按质量或百分比或任何其它测量单位)根据用于追踪、分配和/或记入各种组合物中的回收成分的标准系统来确定。接收配额或回收成分值的“组合物”可以包括物质、化合物、产品、聚合物或制品的组合物。

[0110] “回收成分配额”或“配额”是指回收成分值,其:

[0111] a. 从r-热解油或用于制备r-热解油的回收废物(为了方便,在本文中统称为“r-热解油”)转移至接收组合物或回收PIA,所述接收组合物或回收PIA可具有或不具有可追溯至r-热解油的物理组分;或

[0112] b. 存入到回收成分存量中,其至少一部分源自r-热解油。

[0113] 配额可以是分配量或信用额(credit)。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,接收回收成分配额的组合物可以是非回收组合物,从而将非回收组合物转化为r-组合物。如本文所用,“非回收”是指均不直接或间接源自r-热解油的裂化的组合物。如本文所用,在裂化器或炉的进料的上下文中,“非回收进料”是指不是从废物流或r-热解油获得的进料。一旦非回收进料或PIA获得回收成分配额(例如通过信用额或分配量),它就变成回收成分进料、组合物或回收PIA。

[0114] 如本文所用,术语“回收成分分配量”是指一种类型的回收成分配额,其中供应组合物的实体或个人销售或转让组合物给接收个人或实体,并且制备组合物的个人或实体具有配额,该配额的至少一部分可以与供应个人或实体销售或转让给接收个人或实体的组合物相关。供应实体或个人可以由同一个人或实体或最终至少部分地由一母实体(“实体家族”)控制或拥有的各种附属机构控制,或者它们可以来自不同的实体家族。通常,回收成分分配量与组合物以及该组合物的下游衍生物一起行进。分配量可被存入到回收成分存量中,并作为分配量从回收成分存量中取出,并被应用于组合物以制备r-组合物或回收PIA。

[0115] 术语“回收成分信用额”是指回收成分配额,其中该配额不限于与由裂化r-热解油或其下游衍生物制成的组合物相关联,而是具有从r-热解油获得的灵活性,且(i)应用于由炉中除裂化原料以外的工艺制成的组合物或PIA,或(ii)通过一种或多种中间原料应用于组合物的下游衍生物,其中这些组合物由炉中除裂化原料以外的工艺制成,或(iii)可出售或转让至除配额所有者以外的个人或实体,或(iv)可由除转让至接收实体或个人的组合物供应商以外的个人出售或转让。例如,当从r-热解油取得配额并由配额所有者将配额应用于BTX组合物或其馏分时,配额可以是信用额,所述BTX组合物或其馏分由所述所有者或在其实体家族内制造,通过石油的精炼和分馏获得而不是通过裂化器流出物产物获得;或者如果配额所有者将配额卖给第三方以允许第三方重新销售产品或将信用额应用于第三方的一个或多个组成物,则其可以是信用额。

[0116] 信用额可以可用于销售、转让或使用,或者被销售、转让或使用,或:

[0117] a. 不销售组合物,或

[0118] b. 销售或转让组合物,但配额不与组合物的销售或转让相关,或

[0119] c. 存入到回收存量中或从回收成分存量中取出,所述回收存量不追溯回收成分原料的分子与用回收成分原料制备的所得组合物的分子,或者所述回收存量具有这样的追溯能力但不追溯应用于组合物的特定配额。

[0120] 在一个实施例或与任何所提及的实施例组合中,配额可以被存入到回收成分存量中,并且可以从存量中提取信用额或分配量并且将其应用于组合物。这将是这样的情况,其中从r-热解油产生配额并将其存入到回收成分存量中,并从回收成分存量中扣除回收成分值并将其应用于组合物以制备r-组合物,该r-组合物不具有源自裂化炉的产物的部分,或具有源自裂化炉的产物的部分,但构成该组合物的该部分的此类产物不是通过裂化r-热解油获得的。在该系统中,不需要追踪反应物的来源至裂化r-热解油含烯烃含烯烃流出物含烯烃流出物的流出物或至在r-热解油含烯烃流出物含烯烃流出物含烯烃流出物中所含的任何原子,而是可使用由任何工艺制得的任何反应物并与这种反应物相关联回收成分配额。

[0121] 在一个实施例中或与任何提及的实施例组合,接收配额的组合物用作原料以制备组合物的下游衍生物,并且这样的组合物是裂化在裂化器炉中的裂化器原料的产物。在一个实施例中或与任何提及的实施例组合,提供了一种工艺,其中:

[0122] a. 获得r-热解油,

[0123] b. 从r-热解油获得回收成分值(或配额)以及

[0124] i. 存入到回收成分存量中,从回收成分存量中取出配额(或信用额)并将其应用到任何组合物以获得r-组合物,或者

[0125] ii. 直接应用于任何组合物,而不存入到回收成分存量中,以获得r-组合物;以及

[0126] c. 可选地根据本文所述的设计或工艺中的任一种,在裂化炉中裂化r-热解油的至少一部分;以及

[0127] d. 可选地,步骤b中的组合物的至少一部分源自裂化器炉中裂化器原料,可选地,该组合物已通过包括r-热解油的原料中的任一种和本文所述的方法获得。

[0128] 步骤b.和c.不必同时发生。在一个实施例中或与任何提及的实施例组合,它们在彼此的一年内,或在彼此的六(6)个月内,或在彼此的三(3)个月内,或在彼此的一(1)个月内,或在彼此的两(2)周内,或在彼此的一(1)周内,或在彼此的三(3)天内发生。该工艺允许在实体或个人接收r-热解油并产生配额(其可在接收或拥有r-热解油或存入到存量中时发生)的时间与在裂化炉中r-热解油的实际处理之间的时间流逝。

[0129] 如本文所使用的,“回收成分存量(recycle content inventory)”和“存量(inventory)”意指配额(分配量或信用额)的组或集合,从该组或集合可以追溯任何单位下的配额的存入和扣除。存量可以是任何形式(电子或纸张)、使用任一或多个软件程序,或使用各种模块或应用程序(它们一起作为整体追溯存入和扣除)。期望地,取出的(或应用到组合物的)回收成分的总量不超过回收成分存量中的回收成分配额或存入上的总量(来自任何来源,不仅来自r-热解油的裂化)。然而,如果实现了回收成分值的赤字,则回收成分存量被再平衡以实现零或正的可用回收成分值。再平衡的时间安排可以根据含烯烃流出物制造商或其实体家族中的一员所采用的特定认证系统的规则来确定和管理,或者替代地,在实现赤字的一(1)年内,或六(6)个月内,或三(3)个月内,或一(1)个月内被再平衡。将配额存入到回收成分存量中、将配额(或信用额)应用于组合物以制备r-组合物和裂化r-热解油的时间安排不必是同时的或以任何特定顺序进行。在一个实施例中或与任何提及的实施例组合,裂化特定体积的r-热解油的步骤在将来自该体积的r-热解油的回收成分值或配额存入到回收成分存量中之后发生。此外,从回收成分存量中取出的配额或回收成分值不需要可追溯到r-热解油或裂化r-热解油,而是可以由任何废物回收流以及从加工回收废物流的任何方法获得。期望地,回收成分存量中的回收成分值的至少一部分由r-热解油获得,可选地,r-热解油的至少一部分在如本文所述的一个或多个裂化工艺中加工,可选地在彼此的一年内,可选地,r-热解油的体积(来自该体积的回收成分值存入到回收成分存量中)的至少一部分也通过本文所述的裂化工艺中的任何一个或多个来加工。

[0130] r-组合物是直接还是间接衍生自裂化r-热解油的确定不是基于供应链中是否存在中间步骤或实体,而是基于进料至用于制备最终产物(如(C₄)烷醛)的反应器的r-组合物的至少一部分是否可追溯至由r-热解油的裂化制备的r-组合物。

[0131] 如上所述,如果用于制备产物的反应物原料中的至少一部分原子或分子可选经由

一个或多个中间步骤或实体追溯至构成在进料至裂化炉的裂化r-热解油期间产生的r-组合物的至少一部分原子或分子,则认为最终产物直接衍生自裂化r-热解油。在制备r-组合物之前,可以制备任何数量的中间体和中间体衍生物。r-组合物制造商通常在精制和/或纯化和压缩以生产所需等级的特定r-组合物之后,可将这种r-组合物出售给中间实体,然后中间实体将r-组合物或其一种或多种衍生物出售给用于制备中间产品的另一中间实体,或直接出售给产品制造商。在制备最终产物之前,可以制备任何数量的中间体和中间体衍生物。实际的r组合物体积,无论是冷凝为液体、超临界或以气体储存,都可以留在制备它的设备中,或者可以运输到不同的位置,或者在由中间或产品制造商使用之前保持在场外储存设备中。为了追踪的目的,一旦将通过裂化r-热解油制得的r-组合物与另一体积的组合物(例如与非回收乙烯混合的r-乙烯)在例如储罐、盐丘(salt dome)或洞穴中混合,则此时整个罐、穹丘(dome)或洞穴成为r-组合物源,并且为了追踪的目的,从此类储存设备的取出物从r-组合物源取出,直至在停止向罐中进料r-组合物之后,将储存设施的整个体积或存量翻转或取出和/或用非回收组合物替换时。

[0132] 如果r-组合物与回收成分配额相关,并且可以含有或不含有可追溯到r-组合物的物理组分,则认为r-组合物是间接衍生自r-热解油,其中至少一部分通过或伴随r-热解油的裂化而获得。例如,(i)产品制造商可以在法律框架,或协会框架,或行业认可的框架内操作,以通过例如被转让给该产品制造商的信用额的系统来要求回收成分,而不管在何处或从何人购买或受让r-组合物,或其衍生物,或制造产物的反应物原料,或(ii)r-组合物或其衍生物的供应商(“供应商”)在配额框架内操作,该配额框架允许将回收成分值与含烯烃流出物或其衍生物内的化合物的一部分或全部相关联,并将该配额转让至产品的制造商或从供应商获得含烯烃流出物或其衍生物中的一种或多种化合物的供应的任何中间商。转让可以通过供应商将r-化合物转让到产品或中间商的制造商来进行,或者通过转让配额(例如信用额)而不将这种配额与所转让的化合物相关联来进行。在该系统中,不需要追踪来自裂化r-热解油的烯烃体积的来源,而是可使用由任何工艺制得的任何烯烃体积,并向该烯烃体积关联回收成分配额。

[0133] 其中r-组合物为r-丙烯且产物为直接或间接衍生自用r-热解油制备的r-组合物量的(C₄)烷醛的实例包括:

[0134] (i)裂化器设施,其中在该设施中制备的r-丙烯可以通过互连的管道,可选地通过一个或多个存储容器和阀或联锁与(C₄)烷醛形成设施(其可以是至(C₄)烷醛设施的存储容器或直接至(C₄)烷醛形成反应器)连续或间歇地流体连通,并且r-丙烯原料通过互连的管道:

[0135] a.在r-丙烯制备时或之后在r-丙烯通过管道输送到(C₄)烷醛形成设备的时间内从裂化器设施取出;或

[0136] b.在任何时间从一个或多个储存罐中取出,条件是至少一个储存罐被进料有r-丙烯,只要一个或多个储存罐的全部体积被不含r-丙烯的进料替代;或

[0137] (ii)从储存容器、穹丘或设施中,或在罐式集装箱(isotainer)中,通过卡车或铁路或船或不同于管道的装置,输送含有或已经被进料有r-丙烯的丙烯,直到容器、穹丘或设施的整个体积已经被不含r-丙烯的丙烯原料代替;或

[0138] (iii)(C₄)烷醛的制造商向其消费者或公众认证、表示或宣传其(C₄)烷醛含有回收

成分或从回收成分获得的原料获得,其中这样的回收成分声称全部或部分基于与来自裂化r-热解油制备的丙烯的配额相关联的丙烯原料;或

[0139] (iv) (C₄) 烷醛的制造商已经获得:

[0140] a. 根据认证、表示或如所宣传的由r-热解油制成的丙烯量,或

[0141] b. 已将丙烯供应的信用额转让给 (C₄) 烷醛制造商,其足以允许 (C₄) 烷醛制造商满足认证要求或作出其表示或宣传,或

[0142] c. 丙烯已分配给予其回收成分,在此通过一个或多个中间实体从裂化丙烯量获得配额,所述裂化丙烯量的至少一部分通过裂化r-热解油获得。

[0143] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,回收成分可直接或间接衍生自裂化r-热解油,其中r-热解油的至少一部分获自回收废物(例如废塑料或废物流)的热解。

[0144] 在一个实施例中或与任何提及的实施例组合,提供了用于在由实体家族中的任何一个实体或实体组合制成的各种含烯烃流出物体积或其化合物之间分配回收成分的各种方法。例如,裂化炉所有者或操作者,或其家族中的任何一个,或站点,可以:

[0145] a. 基于一种或多种原料中的回收成分的同分数百分比或基于所接收的配额量,在含烯烃流出物内的至少两种化合物之间或在RIA之间采用回收成分值的对称分布。例如,如果加入到炉中的全部裂化器原料的5wt%是r-热解油,则含烯烃流出物中的一种或多种化合物可以含有5wt%回收成分值,或者一种或多种化合物可以含有5wt%回收成分值减去任何产率损失,或者一种或多种PIA可以含有5%回收成分值。在这种情况下,化合物中的回收成分的量与接收回收成分值的所有其它产物成比例;或

[0146] b. 在含烯烃流出物中的化合物之间或在其PIA之间采用回收成分值的不对称分布。在这种情况下,与化合物或RIA相关的回收成分值可以超过与其它化合物或RIA相关的回收成分值。例如,一个体积或批次的含烯烃流出物可以接收比其它批次或体积的含烯烃流出物更大量的回收成分值,或者含烯烃流出物中的化合物的一种或组合,以接收相对于含烯烃流出物或其它PIA中的其它化合物不成比例的更高量的回收成分值,其中一些可以不接收回收成分值。一个体积的含烯烃流出物或PIA可包含20质量%回收成分,另一个体积或RIA可包含0%回收成分,即使这两个体积在组成上可以相同且连续地生产,条件是从回收成分存量中取出并应用于含烯烃流出物的回收成分值不超过存入到回收成分值存量中的回收成分值,或如果出现了不足额,则将透支重新平衡至零或如上所述的正信用额可用状态,或如果不存在回收成分值存量,则条件是与含烯烃流出物中的任何一种或多种化合物相关联的回收成分值的总量不超过从r-热解油获得的配额或超过该配额,则重新平衡。在回收成分的不对称分布中,制造商可使回收成分适应含烯烃流出物的体积或适应含烯烃流出物或PIA中感兴趣的化合物,所述含烯烃流出物或PIA根据客户需要出售,从而在客户中提供灵活性,其中一些客户可能需要比r-化合物或回收PIA中的其它客户更多的回收成分。

[0147] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,回收成分的对称分布和非对称分布可以在站点范围基础上或在多站点基础上成比例。在一个实施例中或与任何所提及的实施例组合,自r-热解油获得的回收成分可在站点(Site)内,且可将来自r-热解油的回收成分值应用于一个或多个含烯烃流出物体积或含烯烃流出物体积中的一种或多种化合物或应用于在相同站点由含烯烃流出物中的化合物制备的一种或多种PIA。回收成分值可对

称或不对称地应用于一种或多种不同的含烯烃流出物体积或含烯烃流出物内的一种或多种化合物或在该站点制备的PIA。

[0148] 在一个实施例中或与任何提及的实施例组合,回收成分输入或产生(回收成分原料或配额)可以是到或在第一站点,并且来自所述输入的回收成分值被转移到第二站点并被应用于在第二站点制备的一种或多种组合物。回收成分值可在第二站点处对称或不对称地应用于组合物。直接或间接“衍生自裂化r-热解油”的回收成分值或“获自裂化r-热解油”或源自裂化r-热解油的回收成分值不暗示回收成分值或配额何时被取用、捕获、存入到回收成分存量中或转让的时间。将配额或回收成分值存入回收成分存量中或实现、识别、捕获或转让它的时机是灵活的,并且可早在将r-热解油接收到拥有它的实体家族内的站点上或由拥有或操作裂化设施的实体或个人将r-热解油带入存量中或在实体家族内进行。因此,可获得、捕获、存入到回收成分存量中或转让到产物的r-热解油体积的配额或回收成分值,而尚未将该体积进料到裂化炉并裂化。该配额也可在将r-热解油进料至裂化器期间、在裂化期间或当制备r-组合物时获得。当r-热解油被所有、拥有或接收并存入回收成分存量中时所取用的配额是与裂化r-热解油相关联、从裂化r-热解油获得或源自裂化r-热解油的配额,即使在取用或存入该配额时,r-热解油尚未被裂化,条件是r-热解油在将来的某个时间点被裂化。

[0149] 在一个实施例中,r-组合物,或其下游反应产物,或回收PIA具有与其相关联的,或含有,或被标记,宣传或认证为含有的回收成分的量至少为至少0.01wt.%,或至少0.05wt.%,或至少0.1wt.%,或至少0.5wt.%,或至少0.75wt.%,或至少1wt.%,或至少1.25wt.%,或至少1.5wt.%,或至少1.75wt.%,或至少2wt.%,或至少2.25wt.%,或至少2.5wt.%,或至少2.75wt.%,或至少3wt.%,或至少3.5wt.%,或至少4wt.%,或至少4.5wt.%,或至少5wt.%,或至少6wt.%,或至少7wt.%,或至少10wt.%,或至少15wt.%,或至少20wt.%,或至少25wt.%,或至少30wt.%,或至少35wt.%,或至少40wt.%,或至少45wt.%,或至少50wt.%,或至少55wt.%,或至少60wt.%,或至少65wt.%和/或该量可以为至多100wt.%,或至多95wt.%,或至多90wt.%,或至多80wt.%,或至多70wt.%,或至多60wt.%,或至多50wt.%,或至多40wt.%,或至多30wt.%,或至多25wt.%,或至多22wt.%,或至多20wt.%,或至多18wt.%,或至多16wt.%,或至多15wt.%,或至多14wt.%,或至多13wt.%,或至多11wt.%,或至多10wt.%,或至多8wt.%,或至多6wt.%,或至多5wt.%,或至多4wt.%,或至多3wt.%,或至多至2wt.%,或至多1wt.%,或至多0.9wt.%,或至多0.8wt.%,或至多0.7wt.%。与r-组合物、r-化合物或其下游反应产物相关联的回收成分值可以通过对任何制造或销售的组合物、化合物、PIA应用配额(信用额或分配量)来关联。该配额可以包含在由或为回收PIA或r-组合物制造商创建、维护或操作的配额存量中。该配额可以从沿着产品的任何制造链的任何来源获得,只要其来源于裂化包含r-热解油的原料。

[0150] 在一个实施例中或与任何提及的实施例组合,回收PIA制造商可以制造回收PIA,或通过从任何来源获得来自供应商(例如,裂化器制造商或其家族中的一个)的反应物(例如,含烯烃的裂化器流出物的任何化合物)加工反应物以制造回收PIA,无论这样的反应物是否具有任何回收成分,和:

[0151] i. 从同一反应物供应商处,还获得应用于该反应物的回收成分配额,或

[0152] ii. 从任何个人或实体获得回收成分配额,而无需从转让所述回收成分配额的所

述个人或实体提供反应物。

[0153] (i) 中的配额从反应物供应商获得, 反应物供应商还向回收PIA制造商或在其实体家族内供应反应物。(i) 中所述的情况允许回收PIA制造商获得为非回收成分反应物的供应, 还获得来自供应商的回收成分配额。在一个实施例中或与任何提及的实施例结合, 反应物(例如, 丙烯、乙烯、丁烯等) 供应商将回收成分配额转让给回收PIA制造商, 并将反应物的供应转让给回收PIA制造商, 其中回收成分配额不与所供应的反应物相关联, 或甚至不与由反应物供应商制备的任何反应物相关联。回收成分配额不必与所供应的反应物或用于制备回收PIA的反应物中的回收成分的量、含烯烃流出物联系, 这使得反应物供应商和回收PIA制造商之间灵活地在他们各自制备的各种产物之间分配回收成分。然而, 在这些情况的每一种中, 回收成分配额与裂化r-热解油相关联。

[0154] 一个实施例中或与任何提及的实施例结合, 反应物供应商将回收成分配额转让给回收PIA制造商, 并将反应物的供应转让给回收PIA制造商, 其中回收成分配额与反应物相关联。该配额的转让可以仅仅通过供给具有相关联的回收成分的反应物来进行。可选地, 所供应的反应物为与通过裂化r-热解油制得的含烯烃流出物分离的r-化合物, 且至少一部分回收成分配额与r-化合物(或r-反应物) 相关联。转让到回收PIA制造商的回收成分配额可以预先与反应物一起提供, 可选地分批提供, 或与每批反应物一起, 或根据需要在各方之间分配。

[0155] (ii) 中的配额由回收PIA制造商(或其实体家族) 从任何个人或实体获得, 而不从该个人或实体获得反应物的供应。该个人或实体可以是不向回收PIA制造商或其实体家族提供反应物的反应物制造商, 或者该个人或实体可以是不制造反应物的制造商。在任一情况下, (ii) 的情况允许回收PIA制造商获得回收成分配额, 而不必从供应回收成分配额的实体或个人购买任何反应物。例如, 个人或实体可以通过买/卖模式或合同将回收成分配额转让给回收PIA制造商或其实体家族, 而不需要购买或销售配额(例如, 作为不是反应物的产品的产品交换), 或者个人或实体可以直接将配额销售给回收PIA制造商或其实体家族中的一个。可替代地, 个人或实体可以将除反应物之外的产品连同其相关联的回收成分配额一起转让到回收PIA制造商。这对于具有制备各种PIA而不是要求由所提供的反应物制造的PIA的多样化商业的回收PIA制造商来说是有吸引力的。

[0156] 配额可以被存入到回收成分存量(例如, 配额存量) 中。在一个实施例中或与任何提及的实施例组合, 配额由含烯烃流出物含烯烃流出物含烯烃流出物的制造商产生。制造商也可以制造PIA, 无论是否将回收成分应用于PIA, 以及无论回收成分(如果是应用于PIA的话) 是否是从回收成分存量中取出的。例如, 含烯烃流出物的含烯烃流出物含烯烃流出物制造商可以:

[0157] a. 将配额存入存量中并且仅将其存储; 或

[0158] b. 含烯烃流出物含烯烃流出物将配额存入到存量中, 并将来自存量的配额应用于含烯烃流出物内的一种或多种化合物或应用于由制造商制造的任何PIA, 或

[0159] c. 将该配额从回收成分存量销售或转让到第三方, 其中如上所述获得的至少一种配额存入到该回收成分存量中。

[0160] 如果需要, 可以扣除任何量的任何回收成分配额, 并将其应用于PIA以制备回收PIA, 或应用于含非回收烯烃流出物以制备含烯烃流出物。例如, 可以生成具有用于创建配

额的各种源的配额。一些回收成分配额(信用额)可以源自回收废物的甲醇分解,或源自其它类型的回收废物的气化,或源自废塑料或金属回收的机械回收,或源自任何其它化学或机械回收技术。回收成分存量可以追踪或不追踪获得回收成分值的来源或基础,或者该存量可以不允许将配额的来源或基础与应用于r-组合物的配额相关联。配额是从回收成分存量中扣除并应用于PIA或含非回收烯烃流出物就足够了,而不管配额的来源,只要从r-热解油中得到的回收成分配额在取出时间存在于回收成分存量中,或者回收成分配额是回收PIA制造商如步骤(i)或步骤(ii)中所指定的那样获得的,而不管该回收成分配额是否实际上被存入到该回收成分存量中。

[0161] 在一个实施例中或与任何提及的实施例组合,在步骤(i)或(ii)中获得的回收成分配额被存入到配额存量中。在一个实施例中或与任何提及的实施例组合,从回收成分存量中扣除并应用于PIA或含非回收烯烃流出物(或其中的任何化合物)的回收成分配额源自r-热解油。

[0162] 如自始至终所使用的,回收成分存量可由处理r-热解油的裂化炉的所有者或其实体家族之一、含烯烃流出物拥有或由回收PIA制造商拥有,或由它们中的任一个操作,或由它们中的任一个拥有或操作但至少部分地由它们中的任一个受益,或由它们中的任一个许可或向它们中的任一个许可。同样,裂化器含烯烃流出物制造商或回收PIA制造商也可以包括他们的实体家族中的任一个。例如,虽然它们中的任何一个可能不拥有或操作存量,但是其实体家族中的一个可以拥有这样的平台,或者从独立的供应商许可它,或者为它们中的任何一个操作它。可替代地,独立实体可以拥有和/或操作存量,并且为服务费来操作和/或管理用于它们中的任一个的存量的至少一部分。

[0163] 在一个实施例中或与任何提及的实施例组合,回收PIA制造商从供应商处获得反应物的供应,并且还从供应商处获得配额,其中这种配额衍生自r-热解油,并且可选地该配额与由该供应商所供应的反应物相关联。在一个实施例中或与任何提及的实施例组合,由回收PIA制造商获得的配额的至少一部分是:

[0164] a. 应用于通过供应反应物而制备的PIA;

[0165] b. 应用于由相同类型的反应物制成的PIA,但不是由所供应的反应物的体积制成的,例如用相同类型的反应物制成的PIA已经制成并储存在存量中或未来制造的PIA中;或

[0166] c. 存入到存量中,从存量中扣除应用于PIA的配额,该PIA由不同于所供应的反应物类型制成,或

[0167] d. 存入到存量中并储存。

[0168] 不必在所有实施例中都使用r-反应物来制备回收PIA,或者从与反应物相关联的回收成分配额中获得回收PIA。此外,没有必要将配额应用于原料以制备回收成分应用于其上的回收PIA。相反,如上所述,即使在获得反应物时与反应物相关联,该配额也可以被存入到电子存量中。然而,在一个实施例中或与任何提及的实施例结合,与该配额相关联的反应物用于制备回收PIA。在一个实施例中或与任何提及的实施例组合,回收PIA获自与r-反应物或r-热解油或与裂化r-热解油相关的回收成分配额。

[0169] 在一个实施例中或与任何提及的实施例组合,含烯烃流出物制造商产生来自r-热解油的配额,并且:

[0170] a. 将配额施加至直接或间接(例如通过几种中间体的反应方案)由裂化r-热解油

含烯烃流出物制得的任何PIA；或

[0171] b. 将配额应用于不直接或间接由裂化r-热解油含烯烃流出物制备的任何PIA,例如PIA已经制备并储存在存量中或将来制备的PIA的情况；或

[0172] c. 存入到存量中,从存量中扣除应用于PIA的任何配额；并且存入的配额与应用于PIA的特定配额相关联或不相关联；或

[0173] d. 被存入到存量中并被存储以便以后使用。

[0174] 在实施例中,还提供了回收PIA和与回收PIA相关联的回收成分标识符的包装或组合,其中该标识符是或包含回收PIA包含或源自或与回收成分相关联的表示。包装可以是用于容纳聚合物和/或制品的任何合适的包装,例如塑料或金属桶、铁路车厢、罐式集装箱(isotainer)、大手提袋(tote)、塑料大手提袋(polytote)、捆包(bale)、IBC大手提袋(IBCtote)、瓶子、压缩捆包、油桶、塑料袋、线轴、粗纱、缠绕或纸板包装。标识符可以是证书文档、陈述回收成分的产品说明书、标签、来自认证机构的标志或认证标记,其表示制品或包装包含内容或回收PIA包含内容,或由来源制成或与回收成分相关联,或其可以由回收PIA制造商伴随购买订单或产品的电子声明,或作为声明、展示张贴在网站上,或标志表示回收PIA包含或由与回收成分相关联或包含回收成分的来源制成,或其可以是电子传送的、由网站或在网站中、由电子邮件或由电视或通过商业展览在每种情况下与回收PIA相关联的广告。标识符不需要声明或表示回收成分衍生自r-热解油。相反,标识符可以仅仅传达或通信回收PIA具有或源自回收成分,而不管来源。然而,回收PIA具有至少部分地与r-热解油相关联的回收成分配额。

[0175] 在一个实施例或与任何提及的实施例的组合,可以将关于回收PIA的回收成分信息通信至第三方,其中这样的回收成分信息基于或衍生自分配量或信用额的至少一部分。第三方可以是含烯烃流出物制造商或回收PIA制造商的客户,或者可以是除拥有它们中的任一个的实体之外的任何其它个人或实体或政府组织。传送可以是电子的、通过文档、通过广告或任何其它通信手段。

[0176] 在一个实施例中或与任何提及的实施例组合,提供了一种系统或包装,包括:

[0177] a. 回收PIA,和

[0178] b. 标识符,例如与所述PIA相关联的信用额、标签或证书,其中标识符是PIA具有或源自回收成分(其不必识别回收成分或配额的来源)的表示,条件是由此制备的回收PIA具有配额,或由反应物制备,至少部分地与r-热解油相关联。

[0179] 该系统可以是物理组合,例如具有至少一些回收PIA作为其内容物的包装,以及标签,例如标识,该标签标识例如回收PIA的内容物具有或源自回收成分。可替代地,无论何时它转让或销售具有或源自回收成分的回收PIA,标签或证书都可以作为实体的标准操作程序的一部分发布给第三方或客户。标识符不必物理地在回收PIA上或包装上,并且不必在伴随回收PIA或与回收PIA或包装相关联的任何物理文档上。例如,标识符可以是与向户销售回收PIA相关联的电子文档、证书或鉴定标志。标识符本身仅需要传达或通信回收PIA具有或源自回收成分,而不管来源。在一个实施例中或与任何提及的实施例组合,由回收PIA制造的制品可以具有标识符,例如嵌入或黏附到制品或包装的图章(stamp)或标志。在一个实施例中或与任何提及的实施例组合,标识符是来自任何源电子回收成分信用额。在一个实施例中或与任何提及的实施例组合,标识符是来源在r-热解油中的电子回收成分信用

额。

[0180] 回收PIA由反应物支撑,无论该反应物是否为回收成分反应物。一旦制备了PIA,它可以被指定为具有基于和源自至少一部分配额的回收成分。配额可以从回收成分存量中取出或扣除。扣除和/或应用于PIA的量可以对应于任何方法,例如质量平衡方法。

[0181] 在一个实施例中,回收PIA可以通过具有回收成分存量,在合成工艺中使反应物反应以制备PIA,从具有回收成分值的回收成分存量中提取配额,并且将回收成分值应用于PIA,从而获得回收PIA来制备。从存量中扣除的配额量是灵活的,并且将取决于应用于PIA的回收成分的量。如果不是完整量的话,其足以对应于应用于PIA的回收成分的至少一部分。应用于PIA的回收成分配额不是必须来源于r-热解油,而是可以来源于由回收废物产生配额的任何其它方法,例如通过回收废物的甲醇醇解或气化,只要回收成分存量还含有配额或具有配额存入,所述配额存入来源于r-热解油。然而,在一个实施例中或与任何提及的实施例组合,应用于PIA的回收成分配额为获自r-热解油的配额。

[0182] 以下是将回收成分应用于PIA或其中含非回收烯烃流出物或化合物的实例:

[0183] 1. PIA制造商将配额的至少一部分应用于PIA以获得回收PIA,其中配额与r-热解油相关联且用于制备PIA的反应物不含任何回收成分;或

[0184] 2. PIA制造商将配额的至少一部分应用于PIA以获得回收PIA,其中配额从回收成分反应物获得,无论该反应物体积是否用于制备回收PIA;或

[0185] 3. PIA制造商将配额的至少一部分应用于PIA以制备回收PIA,其中配额获自r-热解油,和:

[0186] a. 应用r-热解油中的所有回收成分以确定回收PIA中的回收成分的量,或者

[0187] b. 仅应用r-热解油原料中的一部分回收成分以确定回收PIA中的回收成分的量,剩余部分存储在回收成分存量中,以用于未来用途或用于应用于其他PIA,或用于增加现有回收PIA上的回收成分,或其组合,或者

[0188] c. r-热解油原料中的回收成分不应用于PIA,而是储存在存量中,并且从存量中扣除来自任何来源的回收成分并将其应用于PIA以制备回收PIA;或者

[0189] 4. 回收PIA制造商将配额的至少一部分应用于用于制造回收PIA的反应物,从而获得PIA,其中该配额是通过转让或购买用于制造PIA的相同反应物而获得的,并且该配额与反应物中的回收成分相关联;或者

[0190] 5. 回收PIA制造商将配额的至少一部分应用于用于制造回收PIA的反应物,从而获得PIA,其中该配额是通过转让或购买用于制造PIA的相同反应物而获得的,并且该配额不与反应物中的回收成分相关联,而是与用于制备反应物的单体的回收成分相关联;或者

[0191] 6. 回收PIA制造商将配额的至少一部分应用于用于制造回收PIA的反应物,从而获得PIA,其中该配额不是通过转让或购买反应物而获得的,并且该配额与反应物中的回收成分相关联;或者

[0192] 7. 回收PIA制造商将配额的至少一部分应用于用于制造PIA的反应物,从而获得回收PIA,其中该分配不是通过转让或购买反应物获得的,并且该配额不与反应物中的回收成分相关联,而是与用于制造反应物的任何单体的回收成分相关联;或

[0193] 8. 回收PIA制造商获得具有源自于r-热解油的配额,和:

[0194] a. 不将该配额的一部分应用于反应物以制备PIA,而是将该配额的至少一部分应

用于PIA以制备回收PIA;或

[0195] b. 少于全部的部分被应用于用于制备回收PIA的反应物,而剩余部分被储存在存量中或被应用于将来制备的PIA或被应用于存量中的现有回收PIA,以增加其回收成分值。

[0196] 在一个实施例中或与任何提及的实施例组合,回收PIA或由此制备的制品可以作为含有回收成分或用回收成分获得的回收PIA许诺销售或销售。销售或许诺销售可以伴随有与回收PIA相关联的回收成分声明的认证或表示。

[0197] 将至少一部分回收PIA或含烯烃流出物指定为对应于至少一部分配额(例如,分配量或信用额)可以通过各种方式并根据回收PIA制造商或含烯烃流出物制造商所采用的系统来进行,其可以随制造商而变化。例如,该指定可以仅仅在内部发生,通过制造商或其它存量软件程序的簿册或文件中的日志条目,或者通过说明书、包装、产品上的广告或声明,通过与产品相关联的标志,通过与所销售的产品相关联的认证申报单,或者通过公式,该公式相对于应用于产品的回收成分的量计算从存量中扣除的量。

[0198] 可选地,可以销售回收PIA。在一个实施例中或与任何提及的实施例组合,提供了一种许诺销售或销售聚合物和/或制品的方法,其通过:

[0199] a. 回收PIA制造商或含烯烃流出物制造商或其家族中的任何一个(统称为制造商)获得或产生回收成分配额,并且该配额可通过本文所述的任何方法获得并可存入到回收成分存量中,回收成分配额的来源为r-热解油,

[0200] b. 在合成工艺中转化反应物以制备PIA,并且所述反应物可以是任何反应物或r-反应物,

[0201] c. 将回收成分指定(例如,指派或关联)到来自回收成分存量的PIA的至少一部分以制备回收PIA,其中所述存量含有作为与r-热解油相关联的配额的至少一个条目。该指定可以是来自存量中扣除的配额量,或者是由回收PIA制造商在其账户中声明或确定的回收成分量。因此,回收成分的量不一定必须以物理方式应用于回收PIA产品。该指定可以是对下述对象或由下述对象作出的内部指定:制造商,或与制造商具有合同关系的服务提供商,以及

[0202] d. 许诺销售或销售含有下述回收成分或用下述回收成分获得的回收PIA,该回收成分至少部分对应于该指定。表示为包含在销售或许诺销售的回收PIA中的回收成分量与该指定具有关系或关联。回收成分的量可以是在许诺销售或销售的回收物PIA上声明的回收成分的量与由回收PIA制造商分配或指定给回收物PIA的回收成分的量1:1关系。

[0203] 所述步骤不必是顺序的,并且可以彼此独立。例如,获得配额的步骤a)和制备回收PIA的步骤可以同时进行。

[0204] 如自始至终所使用的,从回收成分存量中扣除配额的步骤不需要将其应用于回收PIA产品。扣除也不意味着该数量消失或从存量日志中被移除。扣除可以是调整条目、取出、添加作为借记的条目,或者任何其他算法,该其他算法是基于与产品相关联的回收成分的量以及存量中的一个或累积的存入配额量来调整输入和输出。例如,扣除可以是同一程序或簿册内从一系列扣除/借记条目以及向另一列添加/授信的简单步骤,或者是自动化扣除和条目/添加和/或应用或指定到产品信息板的算法。将配额应用于PIA的步骤(其中从存量中扣除这样的配额)也不需要将其物理地应用于回收PIA产品或应用于与所销售的回收PIA产品相关联地发布的任何文档。例如,回收PIA制造商可以将回收PIA产品运送给客户,并且

通过将回收成分信用额电子地传送给客户来满足对回收PIA产品的配额的“应用”。

[0205] 还提供r-热解油的用途,该用途包括在气体裂化炉中转化r-热解油以制备含烯烃流出物。还提供了r-热解油的用途,其包括在合成工艺中转化反应物以制备PIA,并将配额的至少一部分应用于PIA,其中该配额与r-热解油相关联或其来源为配额存量,其中进入到存量中的至少一种存入与r-热解油相关联。

[0206] 在一个实施例中或与任何提及的实施例组合,提供了通过上述任何方法获得的回收PIA。

[0207] 反应物可以储存在储存容器中,并通过卡车、管道或轮船输送到回收PIA制造设施中,或者如下文进一步所述,含烯烃流出物制造设施可以与PIA设施集成。反应物可以被运输或转移到制备聚合物和/或制品的经营者者或设施。

[0208] 在一个实施例中,制备回收PIA的方法可以是集成方法。一个这样的例子是通过以下步骤制备回收PIA的方法:

[0209] a. 裂化r-热解油以制备含烯烃流出物;以及

[0210] b. 分离所述含烯烃流出物中的化合物以获得分离的化合物;以及

[0211] c. 使合成过程中的任何反应物反应以制备PIA;

[0212] d. 将配额存入到配额存量中,所述配额源自r-热解油;以及

[0213] e. 将来自所述存量的任何配额应用于PIA,从而获得回收PIA。

[0214] 在一个实施例中或与任何提及的实施例结合,可以集成两个或更多个设施并制备回收PIA。制备回收PIA或含烯烃流出物的设施可以是独立的设施或彼此集成的设施。例如,可以建立一种生产和消耗反应物的系统,如下:

[0215] a. 提供被配置成生产反应物的含烯烃流出物制造设施;

[0216] b. 提供PIA制造设施,其具有反应器,所述反应器被配置成接收来自所述含烯烃流出物制造设施的反应物;以及

[0217] c. 在这两个设施之间提供流体连通并能够将反应物从含烯烃流出物制造设施供应到PIA制造设施的供应系统,

[0218] 其中含烯烃流出物制造设施生成或参与生成配额和裂化r-热解油的方法,并且:

[0219] (i) 将所述配额应用于反应物或应用于PIA,或

[0220] (ii) 将配额存入到配额存量中,并且可选地从存量中提取份额并应用于反应物或应用于PIA。

[0221] 回收PIA制造设施可通过接受来自含烯烃流出物制造设施的任何反应物并通过从其存量扣除配额并将它们应用于PIA而将回收成分应用于用反应物制成的回收PIA来制备回收PIA。

[0222] 在一个实施例中或与任何提及的实施例组合,还提供了如下用于生产回收PIA的系统:

[0223] a. 提供含烯烃流出物制造设施,其被配置成产生包含含烯烃流出物的输出组合物;

[0224] b. 提供反应物制造设施,其被配置成接受从含烯烃流出物中分离的化合物,并通过反应方案制备所述化合物的一种或多种下游产物,以制备包含反应物的输出组合物;

[0225] c. 提供具有反应器的PIA制造设施,所述反应器被配置成接收反应物并制备包含

PIA的输出组合物；

[0226] d. 供应系统,其提供这些设施的至少两个之间的流体连通,并能够将一个制造设施的输出组合物供应到所述制造设施中的另一个或多个。

[0227] PIA生产设备可以制备回收PIA。在该系统中,含烯烃流出物制造设施可使其输出与反应物组合物制造设施流体连通,反过来,反应物化合物或组合物制造设施可使其输出与PIA制造设施流体连通。可替代地,a)和b)的制造设施可以单独流体连通,或仅b)和c)流体连通。在后一种情况下,PIA制造设施可以通过从回收成分存量中扣除配额并将它们应用于PIA来制备回收PIA。获得并存储在存量中的配额可以通过上述任何方法获得,

[0228] 流体连通可以是气态或液态或两者。流体连通不需要是连续的,并且可以被存储罐、阀或其它净化或处理设施中断,只要流体可以通过互连的管道网络从制造设施输送到随后的设施并且不使用卡车、火车、轮船或飞机。此外,设施可以共享相同的站点,或者换句话说,一个站点可以包含两个或更多个设施。另外,设施还可以共享存储罐站点或用于辅助化学品的存储罐,或者还可以共享公用设施、蒸汽或其他热源等,但是由于它们的单元操作是分离的,因此也被认为是分立的设施。设施通常由装置边界线来界定。

[0229] 在一个实施例中或与任何提及的实施例组合,集成工艺包括共同位于彼此的5英里内,或3英里内,或2英里内,或1英里内(作为直线测量)的至少两个设施。在一个实施例中或与任何提及的实施例组合,至少两个设施由同一实体家族拥有。

[0230] 在一个实施例中,还提供了集成回收PIA生产和消耗系统。该系统包括:

[0231] a. 提供含烯烃流出物制造设施,其被配置成产生包含含烯烃流出物的输出组合物;

[0232] b. 提供反应物制造设施,其被配置成接受从含烯烃流出物中分离的化合物,并通过反应方案制备所述化合物的一种或多种下游产物,以制备包含反应物的输出组合物;

[0233] c. 提供具有反应器的PIA制造设施,所述反应器被配置成接收反应物并制备包含PIA的输出组合物;

[0234] d. 管道系统,其将所述设施中的至少两个互连,可选地与中间加工设备或储存设施互连,所述管道系统能够从一个设施取出输出组合物并且在其它设施中的任何一个或多个处接受所述输出物。

[0235] 该系统不一定需要两个设施之间的流体连通,尽管流体连通是期望的。例如,从含烯烃流出物中分离的化合物可以通过互连管道网络输送到反应物设施,所述互连管道网络可以被其它加工设备中断,所述其它加工设备例如处理、纯化、泵、压缩或适于合并流的设备或储存设施,所有这些设施都包含可选的计量、阀门或联锁设备。该设备可以固定到地面或固定到固定于地面的结构。互连管道不需要连接到反应物反应器或裂化器,而是连接到在各自设施处的输送和接收点。互连管道系统不需要将所有三个设施彼此连接,而是互连管道系统可以在设施a)-b)之间,或b)-c)之间,或在a)-b)-c)之间。

[0236] 还提供了一种环形制造方法,该方法包括:

[0237] a. 提供r-热解油,以及

[0238] b. 裂化r-热解油以产生含烯烃流出物,以及

[0239] (i) 使从所述含烯烃流出物中分离的化合物反应以制备回收PIA,或

[0240] (ii) 使获自所述r-热解油的回收成分配额与由从含非回收烯烃流出物中分离的

化合物制备的PIA结合以产生回收PIA;以及

[0241] c.将所述回收PIA或由所述回收PIA制备的任何其它制品、化合物或聚合物中的任何的至少一部分作为原料取出以制备所述r-热解油。

[0242] 在上述工艺中,提供了完全环形或闭环工艺,其中回收PIA可以被回收多次。

[0243] PIA中所包括的制品的实例为纤维、纱线、丝束、连续长丝、短纤维、粗纱、织物、纺织品、薄片、薄膜(例如聚烯烃薄膜)、片材、复合片材、塑料容器和消费制品。在一个实施例中或与任何提及的实施例组合,回收PIA为用于制备r-热解油的聚合物或制品的相同家族或类别的聚合物或制品。

[0244] 如本文所用,术语“回收废物”、“废物流”和“回收废物流”可互换使用,是指在生产工艺中再利用而不是永久处理(例如,在垃圾填埋场或焚烧炉中)的任何类型的废物或含废物流。回收的废物流是来自工业和消费源的废物的流动或累积,其至少部分被回收。回收的废物流包括材料、产品和制品(当单独使用时统称为“材料”)。废料可以是固体或液体。固体废物流的实例包括塑料、橡胶(包括轮胎)、纺织品、木材、生物废物、改性纤维素、湿铺(wet laid)产品和能够热解的任何其它材料。液体废物流的示例包括工业污泥、油(包括源自植物和石油的那些)、回收的润滑油,或植物油或动物油、以及来自工业工厂的任何其它化学物流。

[0245] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,被热解的回收的废物流包括至少部分含有工业后材料,或消费后材料,或工业后材料和消费后材料两者的流。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,消费后材料是无论磨损如何都已在任何持续时间内针对其预期应用使用至少一次的材料,或已被销售给最终使用消费者的材料,或由从事材料制造或销售的制造商或企业之外的任何个人或实体丢弃到回收箱中的材料。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,工业后材料是已经生成并且尚未用于其预期应用,或尚未出售给最终使用客户,或未被制造商或参与材料销售的任何其他实体丢弃的材料。工业后材料的实例包括再加工、再研磨、废料、切边、不符合规格的材料和从制造商转让到任何下游客户(例如,制造商到批发商到经销商)但尚未使用或出售给最终使用客户的成品材料。

[0246] 进料至热解单元的回收废物流的形式不受限制,并且可以包括任何形式的制品、产物、材料或其部分。制品的一部分可以采取片材、挤出型材、模制品、薄膜、层压材料、泡沫片、碎片、薄片、颗粒、团聚物、压块、粉末、碎片、长条,或具有各种形状的任意形状的片,或除制品的原始形式之外的任何其它形式,并适合于进料到热解单元。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,废料被减径。减径可以通过任何方式进行,包括切碎、撕碎、耙耕(harrowing)、磨碎(confrication)、粉碎、切割原料、模制、压缩或溶解在溶剂中。

[0247] 回收的废塑料可以作为一种类型的聚物流分离,或者可以是混合废塑料的物流。塑料可以是在25°C下和1atm为固体的任何有机合成聚合物。塑料可以是热固性、热塑性或弹性体塑料。塑料的实例包括高密度聚乙烯及其共聚物、低密度聚乙烯及其共聚物、聚丙烯及其共聚物、其它聚烯烃、聚苯乙烯、聚氯乙烯(PVC)、聚偏二氯乙烯(PVDC)、聚酯(包括聚对苯二甲酸乙二醇酯)、共聚酯和对苯二甲酸酯共聚酯(例如含有TMCD、CHDM、丙二醇或NPG单体的残基)、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酰胺、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚四氟乙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)、聚氨酯、纤维素及其衍生物、环氧树脂、聚酰胺、酚醛树脂、聚缩醛、聚

碳酸酯、聚苯基合金、聚丙烯及其共聚物、聚苯乙烯、苯乙烯化合物、乙烯基化合物、苯乙烯-丙烯腈、热塑性弹性体、脲基聚合物和含三聚氰胺的聚合物。

[0248] 合适的回收的废塑料还包括在SPI所建立的追逐箭头三角形内具有树脂ID码1-7的那些中的任何一种。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合，r-热解油由回收废物流制成，所述回收废物流的至少一部分含有通常不被回收的塑料。这些包括具有数字3（聚氯乙烯）、5（聚丙烯）、6（聚苯乙烯）和7（其它）的塑料。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合，被热解的废物流包含小于10重量百分比，或不超过5重量百分比，或不超过3重量百分比，或不超过2重量百分比，或不超过1重量百分比，或不超过0.5重量百分比，或不超过0.2重量百分比，或不超过0.1重量百分比，或不超过0.05重量百分比的3号塑料（聚氯乙烯），或可选地3和6号塑料，或可选地3、6和7号塑料。

[0249] 回收的橡胶的实例包括天然和合成橡胶。橡胶的形式不受限制，包括轮胎。回收的废木材的实例包括软木和硬木、碎木、纸浆或成品。大量废木材的来源是工业、建筑或拆除。回收的生物废物的实例包括家庭生物废物（例如食品）、绿色或花园生物废物、以及来自工业食品加工工业的生物废物。

[0250] 回收的纺织品的实例包括天然和/或合成纤维、粗纱、纱线、非织造纤维网、布、织物和由任何上述物品制成或包含任何上述物品的产品。纺织品可以是机织的、针织的、打结的、缝合的、簇绒的、将纤维压在一起的，例如在毡化操作中进行的，刺绣的、花边的、钩编的、编织的或非织造纤维网和材料。纺织品包括织物和从纺织品或包含纤维的其它产品分离的纤维、废料或不合规格的纤维或纱线或纺织品，或任何其它松散纤维和纱线来源。纺织品还包括短纤维、连续纤维、线、丝束带、加捻和/或短纤纱、由纱制成的坯布、通过湿法加工坯布制成的成品纺织品、以及由成品纺织品或任何其它纺织品制成的服装。纺织品包括服装、室内陈设和工业型纺织品。

[0251] 服装类别（人类穿着或为身体制造的东西）中的回收的纺织品的例子包括运动外套、套装、裤子和休闲或工作裤、衬衫、袜子、运动服、连衣裙、贴身服装、外衣如雨衣、低温夹克和外套、毛衣、防护服、制服和配饰如围巾、帽子和手套。室内陈设类别中的纺织品的例子包括家具装饰和家具套、地毯和垫子、窗帘、床上用品如床单、枕套、羽绒被、被子、床垫罩；亚麻制品、桌布、毛巾和毯子。工业纺织品的例子包括运输（汽车、飞机、火车、公共汽车）座椅、地垫、行李箱衬垫和车顶内衬；户外家具和垫子、帐篷、背包、行李、绳索、传送带、压延辊毛毡、抛光布、抹布、土壤侵蚀纺织品和土工布、农用垫子和筛网、个人防护设备、防弹背心、医用绷带、缝线、胶带等。

[0252] 回收的非织造纤维网也可以是干铺非织造纤维网。可由如本文所述的干铺非织造纤维网形成的合适制品的例子可包括用于个人、消费者、工业、食品服务、医疗和其它类型的最终用途的那些。具体的例子可包括但不限于婴儿擦拭物、可冲走的擦拭物、一次性尿布、训练裤、女性卫生产品如卫生巾和卫生棉条、成人失禁衬垫、内衣或内裤、以及宠物训练衬垫。其它例子包括多种不同的干或湿擦拭物，包括用于消费者（诸如个人护理或家庭）和工业（诸如食品服务、健康护理或专业）使用的那些擦拭物。非织造纤维网也可用作枕头、床垫和家具装饰品、用于被褥和被罩的棉絮。在医疗和工业领域中，本发明的非织造纤维网可用于医疗和工业面罩、防护衣、帽子和鞋套、一次性床单、手术服、帷帘、绷带和医用敷料。另外，非织造纤维网可用于环境纺织品，例如土工织物和油布、油垫和化学吸收垫，以及建筑

材料,例如隔音或隔热、帐篷、木材和土壤覆盖物和片材。非织造纤维网也可用于其它消费者最终用途,例如用于地毯背衬、消费品、工业品和农产品的包装、隔热或隔音以及各种类型的服装。干铺非织造纤维网也可用于多种过滤应用,包括运输(例如,汽车或航空)、商业、住宅、工业或其它专业应用。例子可包括用于消费者或工业空气或液体过滤器(例如,汽油、油、水)的过滤元件,包括用于微滤以及最终用途如茶包、咖啡过滤器和干燥器片材的纳米纤维网。此外,非织造纤维网可用于形成用于汽车的多种部件,包括但不限于刹车垫、行李箱衬垫、地毯簇绒和底部填料。

[0253] 回收的纺织品可以包括单一类型或多种类型的天然纤维和/或单一类型或多种类型的合成纤维。纺织品纤维组合的例子包括全天然、全合成、两种或更多种类型的天然纤维、两种或更多种类型的合成纤维、一种类型的天然纤维和一种类型的合成纤维、一种类型的天然纤维和两种或更多种类型的合成纤维、两种或更多种类型的天然纤维和一种类型的合成纤维、以及两种或更多种类型的天然纤维和两种或更多种类型的合成纤维。

[0254] 回收的湿铺产品的例子包括纸板、办公用纸、新闻纸和杂志、印刷和书写纸、卫生纸、薄纸/毛巾纸、包装/集装箱板、特种纸、服装、漂白纸板、瓦楞原纸、湿法成网的模塑产品、未漂白的牛皮纸、装饰性层压材料、证券纸和货币、超大规模图形、特种产品和食品和饮料产品。

[0255] 改性纤维素的实例包括乙酸纤维素、二乙酸纤维素、三乙酸纤维素、再生纤维素如粘胶纤维、人造丝和Lyocel™产品,其为任何形式,如丝束带、短纤维、连续纤维、薄膜、片材、模制或冲压产品,并且包含在任何制品如香烟过滤嘴棒、眼科产品、螺丝刀手柄、光学膜和涂层中或上。回收的植物油或动物油的实例包括从动物加工设施回收的油和来自餐馆的废物。

[0256] 获得回收的消费后或工业后废物的来源不受限制,可以包括存在于城市固体废物流(“MSW”)中和/或与之分离的废物。例如,MSW流可以被处理和分拣成若干离散的成分,包括纺织品、纤维、纸、木材、玻璃、金属等。其它纺织品来源包括由收集机构获得的那些,或由纺织品品牌所有者或联盟或组织获得的那些或为上述组织获得的那些或代表上述组织获得的那些,或由经纪人获得的那些,或由工业后来源获得的那些,所述工业后来源例如来自磨机或商业生产设施的废料、来自批发商或经销商的未售出纺织品、来自机械和/或化学分拣或分离设施、来自垃圾填埋场,或搁浅在码头或船上。

[0257] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,热解单元的进料可以包含在每种情况下重量百分比为至少30,或至少35,或至少40,或至少45,或至少50,或至少55,或至少60,或至少65,或至少70,或至少75,或至少80,或至少85,或至少90,或至少95,或至少99的至少一种,或至少两种,或至少三种,或至少四种,或至少五种,或至少六种不同种类的回收废物。对“种类”的引用由树脂ID码1-7确定。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,热解单元的进料包含在每种情况下重量百分比小于25,或不大于20,或不大于15,或不大于10,或不大于5,或不大于1的聚氯乙烯和/或聚对苯二甲酸乙二醇酯。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,回收的废物流包含至少一种、两种或三种增塑塑料。

[0258] 图2描述了示例性热解系统110,其可用于至少部分地将一种或多种回收废物,特别是回收塑料废物,转化为各种有用的热解衍生产物。应当理解,图2中所示的热解系统仅仅是本公开内容可以在其中实施的系统的一个实例。本发明可以应用于各种其它系统,其

中希望将回收的废物,特别是回收的塑料废物有效且高效地热解成各种希望的最终产物。现在将更详细地描述图2中所示的示例性热解系统。

[0259] 如图2所示,热解系统110可以包括用于将一种或多种废塑料供应到系统110的废塑料源112。塑料原料112可以是例如料斗、储料箱、有轨车、长途运输拖车或任何其它可以容纳或储存废塑料的装置。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,由塑料源112供应的废塑料可以是固体颗粒的形式,例如碎片、薄片或粉末。尽管在图2中未描述,热解系统110也可包括其它类型的回收废物的额外来源,其可用于向系统110提供其它进料类型。

[0260] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,废塑料可包括一种或多种消费后废塑料,例如高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、聚丙烯、其它聚烯烃、聚苯乙烯、聚氯乙烯(PVC)、聚偏二氯乙烯(PVDC)、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酰胺、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚四氟乙烯或它们的组合。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,废塑料可包括高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、聚丙烯或它们的组合。如本文所用,“消费后”是指先前已被引入消费者市场的非原生塑料。

[0261] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,可以从塑料源112供应含废塑料的进料。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,含废塑料的进料可包含高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、聚丙烯、其它聚烯烃、聚苯乙烯、聚氯乙烯(PVC)、聚偏二氯乙烯(PVDC)、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酰胺、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚四氟乙烯或它们的组合,基本上由它们组成,或由它们组成。

[0262] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,含废塑料的进料可包含在每种情况下重量百分比为至少30,或至少35,或至少40,或至少45,或至少50,或至少55,或至少60,或至少65,或至少70,或至少75,或至少80,或至少85,或至少90,或至少95,或至少99的至少一种、两种、三种或四种不同种类的废塑料。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,塑料废物可以包含在每种情况下重量百分比不超过25,或不超过20,或不超过15,或不超过10,或不超过5,或不超过1的聚氯乙烯和/或聚对苯二甲酸乙二醇酯。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,含废塑料的进料可包含至少一种、两种或三种增塑塑料。对“种类”的引用由树脂ID码1-7确定。

[0263] 如图2所示,来自塑料源112的固体废塑料进料可供应给原料预处理单元114。在原料预处理单元114中,引入的废塑料可经历许多预处理以促进随后的热解反应。这样的预处理可以包括例如洗涤、机械搅拌、浮选、减径或其任何组合。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,引入的塑料废物可以经受机械搅拌或经受减径操作以减小塑料废物的粒度。这种机械搅拌可以通过本领域已知的任何混合、剪切或研磨装置提供,其可以将引入的塑料的平均粒度在降低至少10%,或至少25%,或至少50%,或至少75%。

[0264] 接下来,预处理的塑料原料可以被引入到塑料进料系统116中。塑料进料系统116可以被配置成将塑料进料引入到热解反应器118中。塑料进料系统116可以包括本领域已知的能够将固体塑料进料至热解反应器118中的任何系统。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,塑料进料系统116可以包括螺旋进料器、料斗、气动输送系统、机械金属条或链,或其组合。

[0265] 当在热解反应器118中时,可使至少一部分塑料进料经历热解反应,其产生包含热解油(例如r-热解油)和热解气(例如r-热解气)的热解流出物。热解反应器118可以是例如

挤出机、管式反应器、罐、搅拌罐式反应器、提升管反应器、固定床反应器、流化床反应器、回转窑、真空反应器、微波反应器、超声波或超音速反应器,或高压釜,或这些反应器的组合。

[0266] 通常,热解是涉及引入的进料的化学和热分解的工艺。尽管所有热解工艺通常可以基本上不含氧的反应环境为特征,但是热解工艺可以进一步由例如反应器内的热解反应温度、热解反应器中的停留时间、反应器类型、热解反应器内的压力和热解催化剂的存在或不存在来限定。

[0267] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,热解反应可包括在基本不含氧的气氛中或在相对于环境空气包含较少氧的气氛中加热和转化塑料原料。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,热解反应器118内的气氛可包含在每种情况下总量百分比不超过5,或不超过4,或不超过3,或不超过2,或不超过1,或不超过0.5的氧气。

[0268] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,热解工艺可以在惰性气体如氮气、二氧化碳和/或蒸汽的存在下进行。附加地或可替代地,在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,热解工艺可以在还原性气体如氢气和/或一氧化碳存在下进行。

[0269] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,可以调节热解反应器118中的温度以促进某些终产物的生产。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,热解反应器118中的热解温度可以是至少325°C,或至少350°C,或至少375°C,或至少400°C,或至少425°C,或至少450°C,或至少475°C,或至少500°C,或至少525°C,或至少550°C,或至少575°C,或至少600°C,或至少625°C,或至少650°C,或至少675°C,或至少700°C,或至少725°C,或至少750°C,或至少775°C,或至少800°C附加地,或可替代地,在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,热解反应器118中的热解温度可以是不超过1,100°C,或不超过1,050°C,或不超过1,000°C,或不超过950°C,或不超过900°C,或不超过850°C,或不超过800°C,或不超过750°C,或不超过700°C,或不超过650°C,或不超过600°C,或不超过550°C,或不超过525°C,或不超过500°C,或不超过475°C,或不超过450°C,或不超过425°C,或不超过400°C。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,热解反应器118中的热解温度可以在325至1,100°C,350至900°C,350至700°C,350至550°C,350至475°C,500至1,100°C,600至1,100°C,或650至1,000°C的范围内。

[0270] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,热解反应的停留时间可以是至少1秒,或至少2秒,3秒或至少,或至少4秒,或至少10,或至少20分钟,或至少30分钟,或至少45分钟,或至少60分钟,或至少75分钟,或至少90分钟。附加地或可替代地,在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,热解反应的停留时间可以不超过6小时,或不超过5小时,或不超过4小时,或不超过3小时、2小时,或不超过1小时,或不超过0.5小时、1小时,或不超过0.5小时。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,热解反应的停留时间可以在30分钟至4小时,或30分钟至3小时,或1小时至3小时,或1小时至2小时的范围内。

[0271] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,热解反应器118内的压力可以保持在至少0.1巴,或至少0.2巴,或至少0.3巴的压力,和/或不超过60巴,或不超过50巴,或不超过40巴,或不超过30巴,或不超过20巴,或不超过10巴,或不超过8巴,或不超过5巴,或不超过2巴,或不超过1.5巴,或不超过1.1巴的压力。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,热解反应器18内的压力可以保持在约大气压下或在0.1至100巴,或0.1至60巴,或0.1至30巴,或0.1至10巴,或1.5巴、0.2至1.5巴,或0.3至1.1巴的范围内。

[0272] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,可在引入热解反应器118中之前将热解催化剂引入塑料进料中和/或直接引入热解反应器118中以产生r-催化热解油或通过催化热解工艺制备的r-热解油。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,催化剂可包含:(i) 固体酸,如沸石(例如ZSM-5、丝光沸石、 β 、镁碱沸石和/或沸石-Y);(ii) 超强酸,例如氧化锆、二氧化钛、氧化铝、二氧化硅-氧化铝的磺化、磷酸化或氟化形式,和/或粘土;(iii) 固体碱,例如金属氧化物、混合金属氧化物、金属氢氧化物和/或金属碳酸盐,特别是碱金属、碱土金属、过渡金属和/或稀土金属的那些;(iv) 水滑石和其它粘土;(v) 金属氢化物,特别是碱金属、碱土金属、过渡金属和/或稀土金属的那些;(vi) 氧化铝和/或二氧化硅-氧化铝;(vii) 均相催化剂,如路易斯酸、金属四氯铝酸盐或有机离子液体;(viii) 活性炭;或(ix) 其组合。

[0273] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,热解反应器118中的热解反应在基本上不存在催化剂,特别是上述催化剂的情况下发生。在这样的实施例中,非催化的、热保持惰性添加剂,例如砂,仍然可以引入到热解反应器118中,以促进反应器118内的热传递。

[0274] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,热解反应器118中的热解反应可以在基本上不存在热解催化剂的情况下,在350至550°C范围内的温度下,在0.1至60巴范围内的压力下,并且在0.2秒至4小时或0.5小时至3小时的停留时间下发生。

[0275] 再次参考图2,离开热解反应器118的热解流出物120通常包括热解气体、热解蒸气和残留固体。如本文所用,在热解反应期间产生的蒸气可以互换地称为“热解油”,其是指当冷凝成其液态时的蒸气。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,热解流出物120中的固体可以包含炭、灰分、未转化的塑性固体、来自原料的其它未转化的固体和/或废催化剂(如果使用催化剂)的颗粒。

[0276] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,热解流出物120可包含在每种情况下重量百分比为至少20,或至少25,或至少30,或至少40,或至少45,或至少50,或至少55,或至少60,或至少65,或至少70,或至少75,或至少80的热解蒸气,其可随后冷凝为所得热解油(例如r-热解油)。附加地或可替代地,在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,热解流出物120可以包含在每种情况下重量百分比为不超过99,或不超过95,或不超过90,或不超过85,或不超过80,或不超过75,或不超过70,或不超过65,或不超过60,或不超过55,或不超过50,或不超过45,或不超过40,或不超过35,或不超过30的热解蒸气。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,热解流出物120可以包含20至99重量百分比、40至90重量百分比或55至90重量百分比的热解蒸气。

[0277] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,热解流出物120可以包含在每种情况下重量百分比为至少1,或至少5,或至少6,或至少7,或至少8,或至少9,或至少10,或至少11,或至少12的热解气体(例如r-热解气体)。如本文所用,“热解气体”是指通过热解产生的组合物,并且是在标准温度和压力(STP)下的气体。附加地或可替代地,在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,热解流出物120可以包含在每种情况下重量百分比为不超过90,或不超过85,或不超过80,或不超过75,或不超过70,或不超过65,或不超过60,或不超过55,或不超过50,或不超过45,或不超过40,或不超过35,或不超过30,或不超过25,或不超过20,或不超过15的热解蒸气。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,热解

流出物120可以包含1至90重量百分比,或5至60重量百分比,或10至60重量百分比,或10至30重量百分比,或5至30重量百分比的热解气体。

[0278] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,热解流出物120可以包含在每种情况下重量百分比为不超过15,或不超过10,或不超过9,或不超过8,或不超过7,或不超过6,或不超过5,或不超过4或不超过3的残余固体。

[0279] 在一个实施例中或在任何提及的实施例的组合中,提供了包含热解油(r-热解油)的裂化器原料组合物,且r-热解油组合物包含回收成分催化热解油(r-催化热解油)和回收成分热解油(r-热解油)。r-热解油是在不加入热解催化剂的情况下制备的热解油。裂化器原料可包括至少5、10、15或20重量百分比的r-催化热解油,其可选地已加氢处理。可根据本文所述的任何工艺使含r-热解油的t-热解油和r-催化热解油裂化以提供含烯烃流出物流。r-催化热解油可与r-热解油共混以形成在裂化器单元中裂化的共混物流。可选地,混合物流可含有不超过10、5、3、2、1重量百分比的未经加氢处理的r-催化热解油。在一个实施例中或与任何所提及的实施例组合,r-热解油不含r-催化热解油。

[0280] 如图2所示,可以将来自热解反应器118的热解流出物120引入固体分离器122。固体分离器122可以是能够从气体和蒸气分离出固体的任何常规装置,例如旋风分离器或气体过滤器或其组合。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,固体分离器122从热解流出物120中除去大部分固体。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,在固体分离器122中回收的固体颗粒124的至少一部分可以被引入可选的再生器126中,用于再生,通常通过燃烧。在再生之后,至少一部分热再生固体128可以直接引入到热解反应器118中。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,在固体分离器122中回收的固体颗粒124的至少一部分可以直接引入回到热解反应器118中,特别是如果固体颗粒124含有显著量的未转化的塑料废物。固体可以通过管线145从再生器126中除去,并从系统中排出。

[0281] 回到图2,来自固体分离器122的剩余气体和蒸气转化产物130可以被引入到分馏塔132。在分馏塔132中,至少一部分热解油蒸气可以与裂化气分离,从而形成裂化气产物流134和热解油蒸气流136。用作分馏塔132的合适系统可包括例如蒸馏塔、膜分离单元、骤冷塔、冷凝器或本领域已知的任何其它已知的分离单元。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,在分馏塔132中累积的任何残余固体146可以被引入到可选的再生器126中用于额外加工。

[0282] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,可将至少一部分热解油蒸气流136引入到骤冷单元138中以将热解蒸气至少部分骤冷成它们的液体形式(即热解油)。骤冷单元138可以包括本领域已知的任何合适的骤冷系统,例如骤冷塔。所得液体热解油流140可以从系统110中移出并用于本文所述的其它下游应用中。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,液体热解油流140在用于本文描述的任何下游应用之前可以不经受任何额外处理,例如加氢处理和/或氢化。

[0283] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,可将热解油蒸气流136的至少一部分引入到加氢处理单元142中以进一步精炼。加氢处理单元142可以包括加氢裂化器、使用氢进料流操作的催化裂化器、加氢处理单元和/或氢化单元。而在加氢处理单元142中,热解油蒸气流136可用氢气和/或其它还原气体处理以进一步饱和热解油中的烃并从热解油中除去不期望的副产物。可以将所得加氢处理的热解油蒸气流144移出并引入到骤冷单

元138中。可替代地,可以将热解油蒸气冷却、液化,然后用氢气和/或其它还原气体处理以进一步饱和热解油中的烃。在这种情况下,氢化或加氢处理在液相热解油中进行。在该实施例中,后氢化或后加氢处理不需要骤冷步骤。

[0284] 本文所述的热解系统110可产生热解油(例如r-热解油)和热解气体(例如r-热解气体),其可基于其所需的配方直接用于各种下游应用。热解油和热解气体的各种特征和性质描述如下。应当注意,虽然所有下列特征和性质可以单独列出,但是可以设想热解油或热解气体的下列特征和/或性质中的每一个不是相互排斥的,并且可以以任何组合和存在。

[0285] 热解油可以主要包含每个分子具有4至30个碳原子的烃(例如, C_4 至 C_{30} 烃)。如本文所用,术语“ C_x ”或“ C_x 烃”是指每分子包括x个总碳的烃化合物,并且包括具有该数目碳原子的所有烯烃、链烷烃、芳香烃和异构体。例如,正、异和叔丁烷和丁烯和丁二烯分子中的每一种将落入总体描述“ C_4 ”。

[0286] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,进料至裂化炉的热解油可以具有在每种情况下重量百分比为至少55,或至少60,或至少65,或至少70,或至少75,或至少80,或至少85,或至少90,或至少95的 C_4 - C_{30} 烃含量,基于热解油的重量。

[0287] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,进料至炉的热解油可以主要包含 C_5 - C_{25} 、 C_5 - C_{22} 或 C_5 - C_{20} 烃,或可以包含在每种情况下重量百分比为至少约55,或至少60,或至少65,或至少70,或至少75,或至少80,或至少85,或至少90,或至少95的 C_5 - C_{25} 、 C_5 - C_{22} 或 C_5 - C_{20} 烃,基于热解油的重量。

[0288] 气体炉可以容许热解油原料中的多种烃数,从而避免了使热解油原料经受分离技术以将较小或较轻馏分递送到裂化炉的必要性。在一个实施例中或在任何提及的实施例中,在从热解制造商输送之后,在将热解油进料到裂化器炉之前,热解油不经历用于将重质馏分与较轻质馏分相对于彼此分离的分离工艺。将热解油进料到气体炉允许使用含有重尾端或更高碳数等于或高于12的热解油。在一个实施例中或在任何提及的实施例中,进料至裂化炉的热解油是 C_5 - C_{25} 烃流,其含有至少3wt.%,或至少5wt.%,或至少8wt.%,或至少10wt.%,或至少12wt.%,或至少15wt.%,或至少18wt.%,或至少20wt.%,或至少25wt.%,或至少30wt.%,或至少35wt.%,或至少40wt.%,或至少45wt.%,或至少50wt.%,或至少55wt.%,或至少60wt.%的在 C_{12} 至 C_{25} (包括端值)的范围内,或在 C_{14} 至 C_{25} (包括端值)的范围内,或在 C_{16} 至 C_{25} (包括端值)的范围内的烃。

[0289] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,热解油可以具有在每种情况下重量百分比为至少10,或至少15,或至少20,或至少25,或至少30,或至少35,或至少40,或至少45,或至少50,或至少55的 C_6 - C_{12} 烃含量,基于热解油的重量。附加地或可替代地,在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,热解油可以具有在每种情况下重量百分比为不超过95,或不超过90,或不超过85,或不超过80,或不超过75,或不超过70,或不超过65,或不超过60的 C_6 - C_{12} 烃含量。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,热解油可具有10至95重量百分比,20至80重量百分比,或35至80重量百分比的 C_6 - C_{12} 烃含量。

[0290] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,热解油可以具有在每种情况下重量百分比为至少1,或至少5,或至少10,或至少15,或至少20,或至少25,或至少30的 C_{13} - C_{23} 烃含量。附加地或可替代地,在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,热解油可以具有在每种情况下重量百分比为不超过80,或不超过75,或不超过70,或不超过65,或不

超过60,或不超55,或不超50,或不超45,或不超40的C₁₃至C₂₃烃含量。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,热解油可具有1至80重量百分比、5至65重量百分比或10至60重量百分比的C₁₃至C₂₃烃含量。

[0291] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,进料至裂化炉的r-热解油或r-热解油,或进料至裂化炉的在进料热解油之前接受主要为C₂-C₄原料的r-热解油(且提及r-热解油或热解油全文包括这些实施例中的任一个)可具有在每种情况下重量百分比为至少1,或至少2,或至少3,或至少4,或至少5的C₂₄₊烃含量。附加地或可替代地,在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,热解油可具有不超过15,或不超10,或不超9,或不超8,或不超7,或不超6的C₂₄₊烃含量,在每种情况下为重量百分比。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,热解油可具有1至15重量百分比、3至15重量百分比、2至5重量百分比或5至10重量百分比的C₂₄₊烃含量。

[0292] 热解油还可以包括各种量的烯烃、芳香烃和其它化合物。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,热解油包含在每种情况下重量百分比为至少1,或至少2,或至少5,或至少10,或至少15,或至少20的烯烃和/或芳香烃。附加地或可替代地,在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,热解油可以包含在每种情况下重量百分比为不超过50,或不超45,或不超40,或不超35,或不超30,或不超25,或不超20,或不超15,或不超10,或不超5,或不超2,或不超1的烯烃和/或芳香烃。

[0293] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,热解油的芳香烃含量可为不超过25,或不超20,或不超15,或不超14,或不超13,或不超12,或不超11,或不超10,或不超9,或不超8,或不超7,或不超6,或不超5,或不超4,或不超3,或不超2,或不超1,在每种情况下为重量百分比。在一个实施例中或与任何提及的实施例组合,热解油的芳香烃含量不高于15,或不高于10,或不高于8,或不高于6,在每种情况下为重量百分比。

[0294] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,热解油可具有在每种情况下重量百分比为至少1,或至少2,或至少3,或至少4,或至少5,或至少6,或至少7,或至少8,或至少9,或至少10,或至少11,或至少12,或至少13,或至少14,或至少15的环烷烃含量。附加地或可替代地,在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,热解油可具有在每种情况下重量百分比不超过50,或不超45,或不超40,或不超35,或不超30,或不超25,或不超20,或不超10,或不超5,或不超2,或不超1,或不超0.5,或不可检测量的环烷烃含量。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,热解油可具有不超过5,或不超2,或不超1wt.%,或不可检测量的环烷烃含量。可替代地,热解油可含有1至50重量百分比、5至50重量百分比或10至45重量百分比的环烷烃,尤其是如果r-热解油经受加氢处理工艺。

[0295] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,热解油可具有在每种情况下重量百分比为至少25,或至少30,或至少35,或至少40,或至少45,或至少50的链烷烃含量。附加地或可替代地,在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,热解油可具有在每种情况下重量百分比不超过90,或不超85,或不超80,或不超75,或不超70,或不超65,或不超60,或不超55的链烷烃含量。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,热解油可具有25至90重量百分比、35至90重量百分比,或40至80重量百分比,或40至70

重量百分比,或40至65重量百分比的链烷烃含量。

[0296] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,热解油可以具有在每种情况下重量百分比为至少5,或至少10,或至少15,或至少25,或至少30,或至少35,或至少40,或至少45,或至少50的正链烷烃含量。附加地或可替代地,在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,热解油可具有在每种情况下重量百分比不超过90,或不超过85,或不超过80,或不超过75,或不超过70,或不超过65,或不超过60,或不超过55的正链烷烃含量。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,热解油可具有25至90重量百分比、35至90重量百分比,或40至70重量百分比,或40至65重量百分比,或50至80重量百分比的正链烷烃含量。

[0297] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,热解油可以具有至少0.2:1,或至少0.3:1,或至少0.4:1,或至少0.5:1,或至少0.6:1,或至少0.7:1,或至少0.8:1,或至少0.9:1,或至少1:1的链烷烃与烯烃重量比。附加地或可替代地,在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,热解油可以具有不超过3:1,或不超过2.5:1,或不超过2:1,或不超过1.5:1,或不超过1.4:1,或不超过1.3:1的链烷烃与烯烃重量比。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,热解油可以具有0.2:1至5:1,或1:1至4.5:1,或1.5:1至5:1,或1.5:1:4.5:1,或0.2:1至4:1,或0.2:1至3:1,0.5:1至3:1,或1:1至3:1的链烷烃与烯烃重量比。

[0298] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,热解油可以具有至少0.001:1,或至少0.1:1,或至少0.2:1,或至少0.5:1,或至少1:1,或至少2:1,或至少3:1,或至少4:1,或至少5:1,或至少6:1,或至少7:1,或至少8:1,或至少9:1,或至少10:1,或至少15:1,或至少20:1的正链烷烃与异链烷烃重量比。附加地或可替代地,在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,热解油可以具有不超过100:1,7或不超过5:1,或不超过50:1,或不超过40:1,或不超过30:1的正链烷烃与异链烷烃重量比。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,热解油可具有在1:1至100:1,4:1至100:1或15:1至100:1范围内的正链烷烃与异链烷烃重量比。

[0299] 应当注意,所有上述烃重量百分比可以使用气相色谱-质谱(GC-MS)测定。

[0300] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,热解油可在15°C下表现出至少0.6g/cm³,或至少0.65g/cm³,或至少0.7g/cm³的密度。附加地或可替代地,在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,热解油可在15°C下表现出不超过1g/cm³,或不超过0.95g/cm³,或不超过0.9g/cm³,或不超过0.85g/cm³的密度。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,热解油在15°C下显示的密度为0.6至1g/cm³、0.65至0.95g/cm³或0.7至0.9g/cm³。

[0301] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,热解油可以表现出在15°C下至少28,或至少29,或至少30,或至少31,或至少32,或至少33的API度。附加地,或替代地,在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,热解油可以表现出在15°C下不超过50,或不超过49,或不超过48,或不超过47,或不超过46,或不超过45,或不超过44的API度。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,热解油表现出在15°C下在28至50、29至58或30至44的API度。

[0302] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,热解油可以具有至少75°C,或至少80°C,或至少85°C,或至少90°C,或至少95°C,或至少100°C,或至少105°C,或至少110

℃,或至少115℃的中沸点。所述值可以根据ASTMD-2887或在工作实例中描述的程序测量。如果在任一方法中获得该值,则满足具有所述值的中沸点。附加地或可替代地,在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,热解油可以具有不超过250℃,或不超过245℃,或不超过240℃,或不超过235℃,或不超过230℃,或不超过225℃,或不超过220℃,或不超过215℃,或不超过210℃,或不超过205℃,或不超过200℃,或不超过195℃,或不超过190℃,或不超过185℃,或不超过180℃,或不超过175℃,或不超过170℃,或不超过165℃,或不超过160℃、1℃或不超过55℃,或不超过150℃,或不超过145℃,或不超过140℃,或不超过135℃,或不超过130℃,或不超过125℃,或不超过120℃的中沸点。所述值可以根据ASTM D-2887或在工作实例中描述的程序测量。如果在任一方法中获得该值,则满足具有所述值的中沸点。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,热解油可具有75至250℃、90至225℃或115至190℃范围内的中沸点。如本文所用,“中沸点”是指当50重量百分比的热解油在中沸点以上沸腾且50重量百分比的热解油在中沸点以下沸腾时,热解油的中值沸点温度。

[0303] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,热解油的沸点范围可以使得不超过10%的热解油具有250℃、280℃、290℃、300℃或310℃的终沸点(FBP),为了测定FBP,可以使用根据ASTMD-2887或在工作实例中描述的程序,并且如果在任一方法下获得该值,则满足具有所述值的FBP。

[0304] 转到热解气体,热解气体可以具有至少1,或至少2,或至少5,或至少10,或至少11,或至少12,或至少13,或至少14,或至少15,或至少16,或至少17,或至少18,或至少19,或至少20重量百分比的甲烷含量。附加地或可替代地,在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,热解气体可具有在每种情况下重量百分比不超过50,或不超过45,或不超过40,或不超过35,或不超过30,或不超过25的甲烷含量。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,热解气体可具有1至50重量百分比、5至50重量百分比或15至45重量百分比的甲烷含量。

[0305] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,热解气体可以具有在每种情况下重量百分比为至少1,或至少2,或至少3,或至少4,或至少5,或至少6,或至少7,或至少8,或至少9,或至少10,或至少15,或至少20,或至少25的C₃烃含量。附加地或可替代地,在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,热解气体可具有在每种情况下重量百分比不超过50,或不超过45,或不超过40,或不超过35,或不超过30的C₃烃含量。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,热解气体可具有1至50重量百分比、5至50重量百分比或20至50重量百分比的C₃烃含量。

[0306] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,热解气体可以具有在每种情况下重量百分比为至少1,或至少2,或至少3,或至少4,或至少5,或至少6,或至少7,或至少8,或至少9,或至少10,或至少11,或至少12,或至少13,或至少14,或至少15,或至少16,或至少17,或至少18,或至少19,或至少20的C₄烃含量。附加地或可替代地,在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,热解气体可具有在每种情况下重量百分比不超过50,或不超过45,或不超过40,或不超过35,或不超过30,或不超过25的C₄烃含量。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,热解气体可具有1至50重量百分比、5至50重量百分比或20至50重量百分比的C₄烃含量。

[0307] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,本发明的热解油可为回收成分

热解油组合物(r-热解油)。

[0308] 下面更详细地描述可以利用以上公开的热解油和/或热解气体的各种下游应用。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,热解油在被引入下游单元如裂化炉之前可经历一个或多个处理步骤。合适的处理步骤的实例可以包括但不限于分离不太期望的组分(例如,含氮化合物、含氧化合物和/或烯烃和芳香烃)、蒸馏以提供特定的热解油组合物和预热。

[0309] 现在转向图3,显示了根据一个实施例或与本文提及的任何实施例组合的用于热解油的处理区的示意图。

[0310] 如图3中所示的处理区220中所示,可使热解系统210中由回收废物流250制成的至少一部分r-热解油252通过处理区220,例如分离器,其可将r-热解油分离为轻质热解油馏分254和重质热解油馏分256。用于这种分离的分离器220可以是任何合适的类型,包括单级蒸气液体分离器或“闪蒸”塔,或多级蒸馏塔。容器可以包括或不包括内部构件,并且可以采用或不采用回流和/或沸腾流。

[0311] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,重馏分的 C_4-C_7 含量或 C_8+ 含量可为至少10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80或85重量百分比。轻馏分可包括至少约10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80或85%的 C_3 和更轻(C_3)或 C_7 和更轻(C_7)含量。在一些实施例中,分离器可以将所需组分浓缩到重馏分中,使得重馏分可以具有比从热解区取出的热解油的 C_4-C_7 含量或 C_{8+} 含量大至少10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、100、105、110、115、120、125、130、135、140、145或150%的 C_4-C_7 含量或 C_{8+} 含量。如图3所示,可将至少部分重馏分送至裂化炉230以作为r-热解油组合物或作为热解油组合物的一部分进行裂化,从而形成含烯烃流出物258,如下文进一步详细讨论。

[0312] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,将热解油在处理区中加氢处理,而在其它实施例中,在进入下游单元如裂化炉之前不将热解油加氢处理。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,在任何下游应用之前,热解油根本不进行预处理,并且可以直接从热解油源送出。离开预处理区的热解油的温度可以在15至55°C、30至55°C、49至40°C、15至50°C、20至45°C或25至40°C的范围内。

[0313] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,可将r-热解油与非回收裂化器流组合以使组合裂化器进料中存在的较不期望的化合物的量最小化。例如,当r-热解油具有一定浓度的较不期望的化合物(例如杂质如含氧化合物、芳香烃或本文所述的其它化合物)时,可将r-热解油与裂化器原料以使得组合流中较不期望的化合物的总浓度比r-热解油流中化合物的原始含量(计算为r-热解油与组合流之间的差除以r-热解油含量,以百分比表示)小至少40、50、55、60、65、70、75、80、85、90或95%的量组合。在一些情况下,可通过将存在于r-热解油中的一种或多种不太理想的化合物的测量量与这些化合物的目标值进行比较来确定与r-热解油流结合的非回收裂化器进料的量以确定差值,然后基于该差值,确定要添加到r-热解油流中的非回收烃的量。r-热解油和非回收烃类的量在本文所述的一个或多个范围内。

[0314] 至少一部分r-丙烯直接或间接衍生自r-热解油的裂化。由裂化(r-热解油)获得r-烯烃的工艺可如下且如图4中所述。

[0315] 转向图4,其为与用于生产由裂化r-热解油获得的r-组合物的系统的裂化器20和分离区30相关的步骤的流程框图。如图4所示,可将包含r-热解油的进料流(含r-热解油的进料流)单独或与非回收裂化器进料流组合引入到裂化器20中。产生r-热解油的热解单元可与生产设施位于同一位置。在其它实施例中,r-热解油可源自远程热解单元并运输至生产设施。

[0316] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,含r-热解油的进料流可含有在其量在每种情况下重量百分比为至少1,或至少5,或至少10,或至少15,或至少20,或至少25,或至少30,或至少35,或至少40,或至少45,或至少50,或至少55,或至少60,或至少65,或至少70,或至少75,或至少80,或至少85,或至少90,或至少95,或至少97,或至少98,或至少99,或至少或100重量百分比和/或不超过95,或不超过90,或不超过85,或不超过80,或不超过75,或不超过70,或不超过65,或不超过60,或不超过55,或不超过50,或不超过45,或不超过40,或不超过35,或不超过30,或不超过25,或不超过20的r-热解油,基于含r-热解油的进料流的总重量。

[0317] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例的组合中,r-热解油的至少1,或至少5,或至少10,或至少15,或至少20,或至少25,或至少30,或至少35,或至少40,或至少45,或至少50,或至少55,或至少60,或至少65,或至少70,或至少75,或至少80,或至少85,或至少90,或至少97,或至少98,或至少99,或100重量百分比和/或不超过95,或不超过90,或不超过85,或不超过80,或不超过75,或不超过70,或不超过65,或不超过60,或不超过55,或不超过50,或不超过45,或不超过40,或不超过35,或不超过30,或不超过25,或不超过20,或不超过15,或不超过10重量百分比由废物流的热解获得。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,r-热解油的至少一部分获自含有塑料废物的原料的热解。期望地,在每种情况下,r-热解油的至少90,或至少95,或至少97,或至少98,或至少99,或至少或100wt.%由包含塑料废物的原料,或包含至少50wt.%塑料废物的原料,或包含至少80wt.%塑料废物的原料,或包含至少90wt.%塑料废物的原料,或包含至少95wt.%塑料废物的原料的热解获得。

[0318] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,r-热解油可具有上文关于热解油描述的组成特征中的任何一个或组合。

[0319] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,r-热解油可包含至少55,或至少60,或至少65,或至少70,或至少75,或至少80,或至少85,或至少90,或至少95重量百分比的C₄-C₃₀烃,并且如本文所用,烃包括脂族、脂环族、芳族和杂环化合物。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,r-热解油可主要包含C₅-C₂₅、C₅-C₂₂或C₅-C₂₀烃,或可包含至少55、60、65、70、75、80、85、90或95重量百分比的C₅-C₂₅、C₅-C₂₂或C₅-C₂₀烃。

[0320] 在一实施例或与本文所提及的任何实施例组合,r-热解油组合物可包含C₄-C₁₂脂族化合物(支链或无支链烷烃和烯烃(包括二烯烃)和脂环烃)和C₁₃-C₂₂脂族化合物,其重量比大于1:1,或至少1.25:1,或至少1.5:1,或至少2:1,或至少2.5:1,或至少3:1,或至少4:1,或至少5:1,或至少6:1,或至少7:1,10:1,20:1,或至少40:1,各自按重量计并基于r-热解油的重量。

[0321] 在一实施例或与本文所提及的任何实施例组合,r-热解油组合物可包含C₁₃-C₂₂脂族化合物(支链或无支链烷烃和烯烃(包括二烯烃)和脂环烃)和C₄-C₁₂脂族化合物,其重量

比大于1:1,或至少1.25:1,或至少1.5:1,或至少2:1,或至少2.5:1,或至少3:1,或至少4:1,或至少5:1,或至少6:1,或至少7:1,10:1,20:1,或至少40:1,各自按重量计并基于r-热解油的重量。

[0322] 在一个实施例中,在r-热解油中具有最高浓度的两种脂族烃(支链或无支链的烷烃和烯烃,以及脂环族化合物)在 C_5-C_{18} ,或 C_5-C_{16} ,或 C_5-C_{14} ,或 C_5-C_{10} ,或 C_5-C_8 (包括端值)的范围内。

[0323] r-热解油包括链烷烃、环烷烃或环状脂族烃、芳香烃、含芳香烃、烯烃、含氧化合物和聚合物、杂原子化合物或聚合物、以及其它化合物或聚合物中的一种或多种。

[0324] 例如,在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,r-热解油可包含在每种情况下重量百分比为至少5,或至少10,或至少15,或至少20,或至少25,或至少30,或至少35,或至少40,或至少45,或至少50,或至少55,或至少60,或至少65,或至少70,或至少75,或至少80,或至少85,或至少90,或至少95,和/或不超过99,或不超过97,或不超过95,或不超过93,或不超过90,或不超过87,或不超过85,或不超过83,或不超过80,或不超过78,或不超过75,或不超过70,或不超过65,或不超过60,或不超过55,或不超过50,或不超过45,或不超过40,或不超过35,或不超过30,不超过25,不超过30,或不超过20,或不超过15的链烷烃(或直链或支链烷烃),基于r-热解油的总重量。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,热解油可具有25至90、35至90,或40至80,或40至70,或40至65重量百分比,或5至50,或5至40,或5至35,或10至35,或10至30,或5至25,或5至20的链烷烃含量,在每种情况下为基于r-热解油组合物的重量计的wt.%。

[0325] 在一实施例中或与本文提及的任何实施例组合,r-热解油可包括环烷烃或环状脂族烃,其量为零,或至少1,或至少2,或至少5,或至少8,或至少10,或至少15,或至少20,在每种情况下为重量百分比,和/或不超过50,或不超过45,或不超过40,或不超过35,或不超过30,或不超过25,或不超过20,或不超过15,或不超过10,或不超过5,或不超过2,或不超过1,或不超过0.5,或不可检测量,在每种情况下为重量百分比。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,r-热解油可具有不超过5,或不超过2,或不超过1wt.%,或不可检测量的环烷烃含量。r-热解油中所含的环烷烃(或环状脂族烃)的量的范围的实例为0-35,或0-30,或0-25,或2-20,或2-15,或2-10,或1-10,在每种情况下为基于r-热解油组合物的重量计的wt.%。

[0326] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,r-热解油可以具有至少0.2:1,或至少0.3:1,或至少0.4:1,或至少0.5:1,或至少0.6:1,或至少0.7:1,或至少0.8:1,或至少0.9:1,或至少1:1的链烷烃与烯烃重量比。附加地或可替代地,在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,r-热解油可以具有不超过3:1,或不超过2.5:1,或不超过2:1,或不超过1.5:1,或不超过1.4:1,或不超过1.3:1的链烷烃与烯烃重量比。在一个实施方案中或与本文提及的任何实施方案组合,r-热解油可具有0.2:1至5:1,或1:1至4.5:1,或1.5:1至5:1,或1.5:1至4.5:1,或0.2:1至4:1,或0.2:1至3:1,0.5:1至3:1,或1:1至3:1范围内的链烷烃与烯烃重量比。

[0327] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,r-热解油可以具有至少0.001:1,或至少0.1:1,或至少0.2:1,或至少0.5:1,或至少1:1,或至少2:1,或至少3:1,或至少4:1,或至少5:1,或至少6:1,或至少7:1,或至少8:1,或至少9:1,或至少10:1,或至少15:1,或

至少20:1的正链烷烃与异链烷烃重量比。附加地或可替代地,在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,r-热解油可以具有不超过100:1,或不超过50:1,或不超过40:1,或不超过30:1的正链烷烃与异链烷烃重量比。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,r-热解油可具有在1:1至100:1、4:1至100:1或15:1至100:1范围内的正链烷烃与异链烷烃重量比。

[0328] 在一个实施例中,r-热解油包含在每种情况下重量百分比不超过30,或不超过25,或不超过20,或不超过15,或不超过10,或不超过8,或不超过5,或不超过2,或不超过1的芳香烃,基于r-热解油的总重量。如本文所用,术语“芳香烃”是指苯、甲苯、二甲苯和苯乙烯的总量(按重量计)。r-热解油可包括至少1,或至少2,或至少5,或至少8,或至少10重量百分比的芳香烃,在每种情况下基于r-热解油的总重量。

[0329] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,r-热解油可包括含量为在每种情况下重量不超过30,或不超过25,或不超过20,或不超过15,或不超过10,或不超过8,或不超过5,或不超过2,或不超过1的含芳香烃,或不可检测,基于r-热解油的总重量。含芳族的化合物包括上述芳香烃和任何含芳族部分的化合物,例如对苯二甲酸酯残基和稠环芳香烃,例如萘和四氢化萘。

[0330] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,r-热解油可包括的烯烃量在每种情况下重量百分比烯烃为至少1,或至少2,或至少5,或至少8,或至少10,或至少15,或至少20,或至少30,或至少40,或至少45,或至少50,或至少55,或至少60,或至少65的烯烃,和/或在每种情况下重量百分比不超过85,或不超过80,或不超过75,或不超过70,或不超过65,或不超过60,或不超过55,或不超过50,或不超过45,或不超过40,或不超过35,或不超过30,或不超过25,或不超过20,或不超过15,或不超过10,基于r-热解油的重量。烯烃包括单烯烃和二烯烃。合适范围的实例包括在每种情况下烯烃存在的量的wt.%比为5至45,或10至35,或15至30,或40至85,或45至85,或50至85,或55至85,或60至85,或65至85,或40至80,或45至80,或50至80,或55至80,或60至80,或65至80,45至80,或50至80,或55至80,或60至80,或65至80,或40至75,或45至75,或50至75,或55至75,或60至75,或65至75,或40至70,或45至70,或50至70,或55至70,或60至70,或65至70,或40至65,或45至65,或50至65,或55至65,基于r-热解油的重量。

[0331] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,r-热解油可包括量为零或在每种情况下重量百分比为至少0.01,或至少0.1,或至少1,或至少2,或至少5的含氧化合物或聚合物,和/或在每种情况下重量百分比为不超过20,或不超过15,或不超过10,或不超过8,或不超过6,或不超过5,或不超过3,或不超过2的含氧化合物或聚合物,基于r-热解油的重量。含氧化合物和聚合物是含有氧原子的那些。合适范围的实例包括以0-20,或0-15,或0-10,或0.01-10,或1-10,或2-10,或0.01-8,或0.1-6,或1-6,或0.01-5wt.%的范围内的量存在的含氧化合物,基于r-热解油的重量。

[0332] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,r-热解油中氧原子的量可为不超过10,或不超过8,或不超过5,或不超过4,或不超过3,或不超过2.75,或不超过2.5,或不超过2.25,或不超过2,或不超过1.75,或不超过1.5,或不超过1.25,或不超过1,或不超过0.75,或不超过0.5,或不超过0.25,或不超过0.1,或不超过0.05,在每种情况下为基于r-热解油的重量计的wt.%。r-热解油中氧的量的实例可为0-8,或0-5,或0-3,或0-2.5或0-2,或

0.001-5,或0.001-4,或0.001-3,或0.001-2.75,或0.001-2.5,或0.001-2,或0.001-1.5,或0.001-1,或0.001-0.5,或0.001-1,在每种情况下为基于r-热解油的重量计的wt. %。

[0333] 在一实施例中或与本文提及的任何实施例组合,r-热解油可包括杂原子化合物或聚合物,其量为至少1,或至少2,或至少5,或至少8,或至少10,或至少15,或至少20重量百分比,和/或不超过25,或不超过20,或不超过15,或不超过10,或不超过8,或不超过6,或不超过5,或不超过3,或不超过2重量百分比,基于r-热解油的重量。杂原子化合物或聚合物在本段中定义为含氮、硫或磷的任何化合物或聚合物。任何其它原子不被视为杂原子,以确定r-热解油中存在的杂原子、杂化合物或杂聚物的量。r-热解油可以含有杂原子,所述杂原子存在的量不超过5,或不超过4,或不超过3,或不超过2.75,或不超过2.5,或不超过2.25,或不超过2,或不超过1.75,或不超过1.5,或不超过1.25,或不超过1,或不超过0.75,或不超过0.5,或不超过0.25,或不超过0.1,或不超过0.075,或不超过0.05,或不超过0.03,或不超过0.02,或不超过0.01,或不超过0.008,或不超过0.006,或不超过0.005,或不超过0.003,或不超过0.002,在每种情况下为基于r-热解油的重量计的wt. %。

[0334] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,水在1atm和25°C下在r-热解油中的溶解度为小于2wt. %,水,或不超过1.5,或不超过1,或不超过0.5,或不超过0.1,或不超过0.075,或不超过0.05,或不超过0.025,或不超过0.01,或不超过0.005,在每种情况下为基于r-热解油重量计的wt. %水。期望地,水在r-热解油中的溶解度为不超过0.1wt. %,基于r-热解油的重量。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,r-热解油含有不超过2wt. %的水,或不超过1.5,或不超过1,或不超过0.5,期望地或不超过0.1,或不超过0.075,或不超过0.05,或不超过0.025,或不超过0.01,或不超过0.005,在每种情况下为基于r-热解油重量计的wt. %水。

[0335] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,r-热解油中的固体含量不超过1,或不超过0.75,或不超过0.5,或不超过0.25,或不超过0.2,或不超过0.15,或不超过0.1,或不超过0.05,或不超过0.025,或不超过0.01,或不超过0.005,或不超过0.001,在每种情况下为基于r-热解油重量计的wt. %固体。

[0336] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,r-热解油的硫含量不超过2.5wt. %,或不超过2,或不超过1.75,或不超过1.5,或不超过1.25,或不超过1,或不超过0.75,或不超过0.5,或不超过0.25,或不超过0.1,或不超过0.05,期望地或不超过0.03,或不超过0.02,或不超过0.01,或不超过0.008,或不超过0.006,或不超过0.004,或不超过0.002,或不超过0.001,在每种情况下为基于r-热解油的重量计的wt. %。

[0337] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,r-热解油可具有以下组分含量:

[0338] 碳原子含量为至少75wt. %,或至少77,或至少80,或至少82,或至少85,在每种情况下为wt. %,和/或至多90,或至多88,或至多86,或至多85,或至多83,或至多82,或至多80,或至多77,或至多75,或至多73,或至多70,或至多68,或至多65,或至多63,或至多60,在每种情况下为wt. %,期望地至少82%和至多93%,和/或

[0339] 氢原子含量为至少10wt. %,或至少13,或至少14,或至少15,或至少16,或至少17,或至少18,或不超过19,或不超过18,或不超过17,或不超过16,或不超过15,或不超过14,或不超过13,或至多11,在每种情况下为wt. %,

[0340] 氧原子含量为不超过10,或不超过8,或不超过5,或不超过4,或不超过3,或不超过2.75,或不超过2.5,或不超过2.25,或不超过2,或不超过1.75,或不超过1.5,或不超过1.25,或不超过1,或不超过0.75,或不超过0.5,或不超过0.25,或不超过0.1,或不超过0.05,在每种情况下为wt.%,

[0341] 在每种情况下基于r-热解油的重量。

[0342] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,r-热解油中氢原子的量可在10-20,或10-18,或11-17,或12-16,或13-16,或13-15,或12-15的范围内,在每种情况下为基于r-热解油的重量计的wt.%。

[0343] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,r-热解油的金属含量期望地为低,例如不超过2wt.%,或不超过1,或不超过0.75,或不超过0.5,或不超过0.25,或不超过0.2,或不超过0.15,或不超过0.1,或不超过0.05,在每种情况下为基于r-热解油的重量计的wt.%。

[0344] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,r-热解油的碱金属和碱土金属或矿物含量期望地为低,例如不超过2wt.%,或不超过1,或不超过0.75,或不超过0.5,或不超过0.25,或不超过0.2,或不超过0.15,或不超过0.1,或不超过0.05,在每种情况下为基于r-热解油的重量计的wt.%。

[0345] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,r-热解油中链烷烃与环烷烃的重量比可为至少1:1,或至少1.5:1,或至少2:1,或至少2.2:1,或至少2.5:1,或至少2.7:1,或至少3:1,或至少3.3:1,或至少3.5:1,或至少3.75:1,或至少4:1,或至少4.25:1,或至少4.5:1,或至少4.75:1,或至少5:1,或至少6:1,或至少7:1,或至少8:1,或至少9:1,或至少10:1,或至少13:1,或至少15:1,或至少17:1,基于r-热解油的重量。

[0346] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,链烷烃和环烷烃的组合与芳香烃的重量比可为至少1:1,或至少1.5:1,或至少2:1,或至少2.5:1,或至少2.7:1,或至少3:1,或至少3.3:1,或至少3.5:1,或至少3.75:1,或至少4:1,或至少4.5:1,或至少5:1,或至少7:1,或至少10:1,或至少15:1,或至少20:1,或至少25:1,或至少30:1,或至少35:1,或至少40:1,基于r-热解油的重量。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,r-热解油中,链烷烃和环烷烃的组合与芳香烃的比可在50:1-1:1,或40:1-1:1,或30:1-1:1,或20:1-1:1,或30:1-3:1,或20:1-1:1,或20:1-5:1,或50:1-5:1,或30:1-5:1,或1:1-7:1,或1:1-5:1,1:1-4:1,或1:1-3:1的范围内。

[0347] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,r-热解油可具有由其10%、其50%和其90%沸点中的一者或多者定义的沸点曲线,如下文所定义。如本文所用,“沸点”是指通过ASTMD2887或根据工作实例中所述的程序测定的组合物的沸点。如果在任一方法中获得该值,则满足具有所述值的沸点。另外,如本文所用,“x%沸点”是指根据这些方法中的任一种,组合物的x重量百分比在该沸点沸腾。

[0348] 如全文所用,在所述温度下x%沸腾是指组合物的至少x%在所述温度下沸腾。在一个实施例或与本文所述的任何实施例的组合中,裂化器进料流或组合物的90%沸点可以不超过350,或不超过325,或不超过300,或不超过295,或不超过290,或不超过285,或不超过280,或不超过275,或不超过270,或不超过265,或不超过260,或不超过255,或不超过250,或不超过245,或不超过240,或不超过235,或不超过230,或不超过225,或不超过220,

或不超215,不超200,不超190,不超180,不超170、不超160、不超150或不超140,在每种情况下为℃,和/或至少200,或至少205,或至少210,或至少215,或至少220,或至少225,或至少230,在每种情况下为℃,和/或不超25,20,15,10,5,或2重量百分比的r-热解油可具有300℃或更高的沸点。

[0349] 再次参考图3,可将r-热解油单独(例如,以包含至少85,或至少90,或至少95,或至少99,或100,在每种情况下为基于裂化器进料流的重量的wt.%热解油)或与一个或多个非回收裂化器进料流组合引入到裂化炉或盘管或管中。当与非回收裂化器进料流一起引入到裂化器炉、盘管或管中时,r-热解油存在的量可以为至少1,或至少2,或至少5,或至少8,或至少10,或至少12,或至少15,或至少20,或至少25,或至少30,在每种情况下为wt.%,和/或不超40,或不超35,或不超30,或不超25,或不超20,或不超15,或不超10,或不超8,或不超5,或不超2,在每种情况下为基于组合流的总重量计的百分比。因此,非回收裂化器进料流或组合物可以以至少20,或至少25,或至少30,或至少35,或至少40,或至少45,或至少50,或至少55,或至少60,或至少65,或至少70,或至少75,或至少80,或至少85,或至少90的量存在于组合流中,在每种情况下为重量百分比,和/或不超99,或不超95,或不超90,或不超85,或不超80,或不超75,或不超70,或不超65,或不超60,或不超55,或不超50,或不超45,或不超40,在每种情况下为基于组合流的总重量计的百分比。除非本文另有说明,如下所述的裂化器进料流的性质适用于与包含r-热解油的流组合之前(或不存在)的非回收裂化器进料流,以及适用于包括非回收裂化器进料和r-热解油进料两者的组合裂化器流。

[0350] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,裂化器进料流可以包含主要含C₂-C₄烃的组合物,或主要含C₅-C₂₂烃的组合物。如本文所用,术语“主要为C₂-C₄烃”是指含有至少50重量百分比的C₂-C₄烃组分的料流或组合物。C₂-C₄烃流或组合物的具体类型的实例包括丙烷、乙烷、丁烷和LPG。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,裂化器进料可以包含至少50,或至少55,或至少60,或至少65,或至少70,或至少75,或至少80,或至少85,或至少90,或至少95,在每种情况下为基于进料的总重量计的wt.%,和/或不超100,或不超99,或不超95,或不超92,或不超90,或不超85,或不超80,或不超75,或不超70,或不超65,或不超60,在每种情况下为C₂-C₄烃或线性烷烃重量百分比,基于进料的总重量。裂化器进料可以包含主要为丙烷、主要为乙烷、主要为丁烷或这些组分中的两种或更多种的组合。这些组分可以是非回收组分。裂化器进料可以主要包含丙烷,或至少50mol%的丙烷,或至少80mol%的丙烷,或至少90mol%的丙烷,或至少93mol%的丙烷,或至少95mol%的丙烷(包括与新鲜进料混合的任何回收流)。裂化器进料可以包含HD5质量丙烷作为原始或新鲜进料。裂化器可以包含大于50mol%的乙烷,或至少80mol%的乙烷,或至少90mol%的乙烷,或至少95mol%的乙烷。这些组分可以是非回收组分。

[0351] 在一个实施例中或与本文所述的任何实施例组合,裂化器进料流可以包含主要含C₅-C₂₂烃的组合物。如本文所用,“主要为C₅-C₂₂烃”是指包含至少50重量百分比的C₅-C₂₂烃组分的流或组合物。实例包括汽油、石脑油、中间馏分、柴油、煤油。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,裂化器进料流或组合物可以包含至少20,或至少25,或至少30,或至少35,或至少40,或至少45,或至少50,或至少55,或至少60,或至少65,或至少70,或至少75,或至少80,或至少85,或至少90,或至少95,在每种情况下为wt.%,和/或不超100,或

不超过99,或不超过95,或不超过92,或不超过90,或不超过85,或不超过80,或不超过75,或不超过70,或不超过65,或不超过60,在每种情况下为 C_5 - C_{22} ,或 C_5 - C_{20} 烃重量百分比,基于流或组合物的总重量。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,裂化器进料可以具有至少0.5,或至少1,或至少2,或至少5的 C_{15} 和更重(C_{15+})含量,在每种情况下为重量百分比,和/或不超过40,或不超过35,或不超过30,或不超过25,或不超过20,或不超过18,或不超过15,或不超过12,或不超过10,或不超过5,或不超过3,在每种情况下为重量百分比,基于进料的总重量。

[0352] 裂化器进料可以具有由其10%、其50%和其90%沸点中的一个或多个限定的沸点曲线,所述沸点通过上述方法获得,另外,如本文所用,“x%沸点”是指根据上述方法,x重量百分比的组合物沸腾的沸点。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,裂化器进料流或组合物的90%沸点可以是不超过360,或不超过355,或不超过350,或不超过345,或不超过340,或不超过335,或不超过330,或不超过325,或不超过320,或不超过315,或不超过300,或不超过295,或不超过290,或不超过285,或不超过280,或不超过275,或不超过270,或不超过265,或不超过260,或不超过255,或不超过250,或不超过245,或不超过240,或不超过235,或不超过230,或不超过225,或不超过220,或不超过215,在每种情况下为 $^{\circ}C$,和/或至少200,或至少205,或至少210,或至少215,或至少220,或至少225,或至少230 $^{\circ}C$,在每种情况下为 $^{\circ}C$ 。

[0353] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,裂化器进料流或组合物的10%沸点可以是至少40、至少50、至少60、至少70、至少80、至少90、至少100、至少110、至少120、至少130、至少140、至少150或至少155,在每种情况下为 $^{\circ}C$,和/或不超过250、不超过240、不超过230、不超过220、不超过210、不超过200、不超过190、不超过180或不超过170,在每种情况下为 $^{\circ}C$ 。

[0354] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,裂化器进料流或组合物的50%沸点可以是至少60、至少65、至少70、至少75、至少80、至少85、至少90、至少95、至少100、至少110、至少120、至少130、至少140、至少150、至少160、至少170、至少180、至少190、至少200、至少210、至少220或至少230,在每种情况下为 $^{\circ}C$,和/或不超过300、不超过290、不超过280、不超过270、不超过260、不超过250、不超过240、不超过230、不超过220、不超过210、不超过200、不超过190、不超过180、不超过170、不超过160、不超过150或不超过145 $^{\circ}C$ 。裂化器进料流或组合物的50%沸点可在65至160、70至150、80至145、85至140、85至230、90至220、95至200、100至190、110至180、200至300、210至290、220至280、230至270的范围内,在每种情况下为 $^{\circ}C$ 。

[0355] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,裂化器原料或流或组合物的90%沸点可以是至少350 $^{\circ}C$,10%沸点可以是至少60 $^{\circ}C$;并且50%沸点可以在95 $^{\circ}C$ 至200 $^{\circ}C$ 的范围内。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,裂化器原料或流或组合物的90%沸点可以是至少150 $^{\circ}C$,10%沸点可以是至少60 $^{\circ}C$,并且50%沸点可以在80 $^{\circ}C$ 至145 $^{\circ}C$ 的范围内。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合中,裂化器原料或流具有至少350 $^{\circ}C$ 的90%沸点、至少150 $^{\circ}C$ 的10%沸点和在220至280 $^{\circ}C$ 的范围内的50%沸点。

[0356] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,r-热解油在气体炉中裂化。气体炉是具有至少一个盘管的炉,该盘管在对流区入口处的盘管入口处接收(或操作以接收)

主要为气相的进料(进料重量的50%以上是蒸气) (“气体盘管”)。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,气体盘管可以接收主要为 C_2-C_4 的原料或主要为 C_2-C_3 的原料到对流段中盘管的入口,或可替代地,具有至少一个盘管,所述至少一个盘管接收多于50 wt.%的乙烷和/或多于50%的丙烷和/或多于50%的LPG,或在这些情况的任何一种中,接收至少60wt.%,或至少70wt.%,或至少80wt.%,基于至盘管的裂化器进料的重量,或可替代地基于到对流区的裂化器进料的重量。气体炉可具有多于一个的气体盘管。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,对流区中或炉的对流箱中的至少25%的盘管,或至少50%的盘管,或至少60%的盘管,或所有盘管是气体盘管。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,气体盘管在对流区的入口处的盘管入口处接收蒸气相进料,在所述蒸气相进料中至少60wt.%,或至少70wt.%,或至少80wt.%,或至少90wt.%,或至少95wt.%,或至少97wt.%,或至少98wt.%,或至少99wt.%,或至少99.5wt.%,或至少99.9wt.%的进料是蒸气。

[0357] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,r-热解油在裂式炉中裂化。裂式炉是一种气体炉。裂式炉在同一炉内,或在同一对流区内,或在同一对流箱内包含至少一个气体盘管和至少一个液体盘管。液体盘管是在对流区入口处的盘管入口处接收主要为液相的进料(大于50%的进料重量为液体)的盘管 (“液体盘管”)。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,液体盘管可在对流段 (“液体盘管”) 的入口处接收主要为 C_5+ 的原料到盘管的入口。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,液体盘管可以接收主要为 C_6-C_{22} 的原料或主要为 C_7-C_{16} 的原料至对流段中盘管的入口,或可替代地,具有至少一个盘管,其接收超过50wt.%的石脑油,和/或超过50%的天然汽油,和/或超过50%的柴油,和/或超过JP-4,和/或超过50%的干洗溶剂,和/或超过50%的煤油,和/或超过50%的新鲜木馏油,和/或超过50%的JP-8或Jet-A,和/或超过50%的加热油,和/或超过50%的重质燃料油,和/或超过50%的船用C级,和/或超过50%的润滑油,或在这些情况的任何一种中至少60wt.%,或至少70wt.%,或至少80wt.%,或至少90wt.%,或至少95wt.%,或至少98wt.%,或至少99wt.%,基于到液体盘管的裂化器进料的重量,或可替代地基于到对流区的裂化器进料的重量。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,对流区中或炉的对流箱中的至少一个盘管和不超过75%的盘管,或不超过50%的盘管,或不超过至少40%的盘管是液体盘管。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,液体盘管在对流区的入口处的盘管入口处接收蒸气相进料,在所述液相进料中至少60wt.%,或至少70wt.%,或至少80wt.%,或至少90wt.%,或至少95wt.%,或至少97wt.%,或至少98wt.%,或至少99wt.%,或至少99.5wt.%,或至少99.9wt.%的进料是液体。

[0358] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,r-热解油在热气裂化器中裂化。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,r-热解油在蒸汽存在下在热蒸汽气体裂化器中裂化。蒸汽裂化是指在蒸汽存在下烃类的高温裂化(分解)。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,r-组合物直接或间接衍生自在气体炉中裂化r-热解油。气体炉中的盘管可以完全由气体盘管组成,或者气体炉可以是裂式炉。

[0359] 当含r-热解油的进料流与非回收裂化器进料组合时,这种组合可以在裂化炉的上游或在裂化炉内部或在单个盘管或管内发生。可替代地,可将含r-热解油的进料流和非回收裂化器进料单独引入到炉中,且可同时通过一部分或全部炉,同时通过进料至同一炉(例

如,裂式炉)内的单独管中而彼此隔离。根据一个实施例或与本文提及的任何实施例组合,将含r-热解油的进料流和非回收裂化器进料引入到裂化炉的方式在下文进一步详细描述。

[0360] 现在转向图5,显示了适用于实施例或与本文提及的任何实施例组合的裂化炉的示意图。

[0361] 在一个实施例中或提及的任何实施例的组合中,提供了一种用于制备一种或多种烯烃(例如丙烯)的方法,包括:

[0362] (a) 将包含回收成分热解油组合物(r-热解油)的第一裂化器进料进给至裂化器炉;

[0363] (b) 将第二裂化器进料进给至所述裂化炉中,其中所述第二裂化器进料不包含所述r-热解油或包含比所述第一裂化器进料流少(按重量计)的所述r-热解油;以及

[0364] (c) 在相应的第一和第二管中裂化所述第一和所述第二裂化器进料以形成含烯烃流出物流。

[0365] r-热解油可以与裂化器流组合以制备组合裂化器流,或如上所述,第一裂化器流。第一裂化器流可为100% r-热解油或非回收裂化器流和r-热解油的组合。步骤(a)和/或步骤(b)的进料可以在对流区的上游或在对流区内进行。r-热解油可与非回收裂化器流组合以形成组合的或第一裂化器流并进料至对流区的入口,或可替代地,r-热解油可与非回收裂化器流一起分别进料至盘管或分配器的入口,以在对流区的入口处形成第一裂化器流,或r-热解油可在对流区的入口下游进料至含有非回收裂化器进料的管中,但在交叉之前,以在管或盘管中制备第一裂化器流或组合裂化器流。这些方法中的任何一种包括将第一裂化器流进料到炉中。

[0366] 加入到非回收裂化器流中以制备第一裂化器流或组合裂化器流的r-热解油的量可以如上所述;例如,以至少1、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90或95的量,在每种情况下为重量百分比,和/或不超过95、90、85、80、75、70、65、60、55、60、55、50、45、40、35、30、25、20、15或1,在每种情况下为重量百分比,基于第一裂化器进料或组合裂化器进料(如上所述引入到管中或管内)的总重量。其它实例包括5-50、5-40、5-35、5-30、5-25、5-20或5-15wt.%。

[0367] 第一裂化器流在第一盘管或管中裂化。第二裂化器流在第二盘管或管中裂化。第一和第二裂化器流以及第一和第二盘管或管可以在同一裂化器炉内。

[0368] 第二裂化器流可以不含r-热解油或含有比第一裂化器进料流少(按重量计)的所述r-热解油。此外,第二裂化器流可以仅含有在第二盘管或管中的非回收裂化器进料。第二裂化器进料流可以主要是C₂至C₄,或烃(例如非回收成分),或乙烷、丙烷或丁烷,在每种情况下其量为至少55、60、65、70、75、80、85或至少90重量百分比,基于第二盘管或管内的第二裂化器进料。如果r-热解油被包含在第二裂化器进料中,则此类r-热解油的量按重量计可比第一裂化器进料中的r-热解油的量少至少10%、20、30、40、50、60、70、80、90、95、97或99%。

[0369] 在一个实施例中或与本文所述的任何实施例结合,尽管未示出,可提供蒸发器以蒸发C₂-C₅烃350的冷凝原料,以确保到对流箱312中的盘管入口或对流区310的入口的进料主要为气相进料。

[0370] 图5中所示的裂化炉包括对流段或区310、辐射段或区320和位于对流段和辐射段310和320之间的交叉段或区330。对流段310是炉300的一部分,其从热烟道气中接收热量,

并包括裂化器流350穿过其中的一排管或盘管324。在对流段310中,裂化器流350通过来自穿过其中的热烟道气的对流加热。辐射段320是炉300的主要通过来自高温气体的辐射将热传递到加热器管中的段。辐射段320还包括多个燃烧器326,用于将热量引入到炉的下部。该炉包括燃烧室322,其围绕并容纳辐射段320内的管,并且燃烧器被定向到该燃烧室中。交叉段330包括用于连接对流段310和辐射段320的管道,并且可以将加热的裂化器流从炉300内的一个段内部或外部转移至另一个段。

[0371] 当热的燃烧气体向上上升通过炉体时,气体可以穿过对流段310,其中至少一部分废热可以被回收并用于加热穿过对流段310的裂化器流。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,裂化炉300可具有单个对流(预热)段310和单个辐射段320,而在其它实施例中,炉可包括共享共同对流段的两个或更多个辐射段。炉体附近的至少一个引风(I.D.)机316可控制热烟道气的流动和通过炉的加热分布,并且一个或多个热交换器340可用于冷却炉流出物370。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例(未示出)组合,附加于或替代图5中所示的交换器(例如,输送管线热交换器或TLE),可以使用液体骤冷来冷却裂化的含烯烃流出物。

[0372] 炉300还包括至少一个炉盘管324,裂化器流通过该盘管穿过炉。炉盘管324可以由对裂化器流呈惰性并且适合于承受炉内的高温 and 热应力的任何材料形成。盘管可以具有任何合适的形状,并且可以例如具有圆形或椭圆形的横截面形状。

[0373] 对流段310中的盘管或盘管内的管的直径可以为至少1,或至少1.5,或至少2,或至少2.5,或至少3,或至少3.5,或至少4,或至少4.5,或至少5,或至少5.5,或至少6,或至少6.5,或至少7,或至少7.5,或至少8,或至少8.5,或至少9,或至少9.5,或至少10,或至少10.5,在每种情况下为cm,和/或不超过12,或不超过11.5,或不超过11,1,或不超过0.5,或不超过10,或不超过9.5,或不超过9,或不超过8.5,或不超过8,或不超过7.5,或不超过7,或不超过6.5,在每种情况下为cm。一个或多个盘管的全部或部分可以是基本上直的,或者一个或多个盘管可以包括螺旋形、扭绞形或螺旋形片段。一个或多个盘管也可以具有U形管或分离U形管设计。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,管的内部可以是光滑的或基本上光滑的,或者一部分(或全部)可以是粗糙的以使结焦最小化。可替代地,或附加地,管的内部可以包括插入物或翅片和/或表面金属添加剂以防止焦炭堆积。

[0374] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,穿过对流段310的一个或多个炉盘管324的全部或部分可以水平取向,而穿过辐射段322的全部或至少一部分的炉盘管可以竖直取向。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,单个炉盘管可延伸穿过对流段和辐射段两者。可替代地,至少一个盘管可以在炉内的一个或多个点处分成两个或多个管,使得裂化器流可以沿着多个路径平行通过。例如,裂化器流(包括r-热解油)350可被引入到对流区310中的多个盘管入口中,或引入到被辐射段320或交叉段330中的多个管入口中。当同时或几乎同时引入多个盘管或管入口时,引入到每个盘管或管中的r-热解油的量可能不被调节。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,可将r-热解油和/或裂化器流引入到共用集管中,其然后将r-热解油引导至多个盘管或管入口中。

[0375] 单个炉可以具有至少1个,或至少2个,或至少3个,或至少4个,或至少5个,或至少6个,或至少7个,或至少8个或更多,在每种情况下为盘管。每个盘管可以是5至100,10至75,或20至50米长,并且可以包括至少1个,或至少2个,或至少3个,或至少4个,或至少5个,或至

少6,或至少7个,或至少8个,或至少10个,或至少12个,或至少14个或更多个管。单个盘管的管可以以许多配置布置,并且在一个实施例中或与本文提到的任何实施例组合,可以通过一个或多个180°(“U”形)弯曲部连接。图6中示出了具有多个管420的炉盘管410的一个示例。

[0376] 烯烃设备可以具有单个裂化炉,或者它可以具有并联操作的至少2个,或至少3个,或至少4个,或至少5个,或至少6个,或至少7个,或至少8个或更多个裂化炉。任何一个或每个炉可以是气体裂化器或液体裂化器或裂式炉。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,炉是气体裂化器,其接收通过炉,或通过炉中的至少一个盘管,或通过炉中的至少一个管的裂化器进料流,所述裂化器进料流含有至少50wt.%,或至少75wt.%,或至少85wt.%,或至少90wt.%的乙烷、丙烷、LPG,或其组合,基于至炉的所有裂化器进料的重量。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,炉是接收通过炉,或通过炉中的至少一个盘管,或通过炉中的至少一个管的裂化器进料流的液体或石脑油裂化器,所述裂化器进料流含有至少50wt.%,或至少75wt.%,或至少85wt.%的具有C5-C22碳数的液体烃(当在25°C和1atm测量时),基于至炉的所有裂化器进料的重量。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,裂化器是裂式炉,其接收通过炉,或通过炉中的至少一个盘管,或通过炉中的至少一个管的裂化器进料流,所述裂化器进料流含有至少50wt.%,或至少75wt.%,或至少85wt.%,或至少90wt.%的乙烷、丙烷、LPG或其组合,并且接收含有至少0.5wt.%,或至少0.1wt.%,或至少1wt.%,或至少2wt.%,或至少5wt.%,或至少7wt.%,或至少10wt.%,或至少13wt.%,或至少15wt.%,或至少20wt.%液体和/或r-热解油(当在25°C和1atm下测量时)的裂化器进料流,各自基于至炉的所有裂化器进料的重量。

[0377] 现在转向图7,显示了用于将含r-热解油的进料流和非回收裂化器进料流引入到裂化炉中的几个可能位置。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,可将含r-热解油的进料流550与对流段上游的非回收裂化器进料552组合以形成组合裂化器进料流554,其然后可被引入到炉的对流段510中。可替代地或附加地,可将含r-热解油的进料550引入到第一炉盘管中,而将非回收裂化器进料552引入到单独或第二炉盘管中,在同一炉内或在同一对流区内。然后,这两种流可以彼此平行地行进通过对流箱512内的对流段510、交叉530和辐射箱522内的辐射段520,使得每种流在从炉的入口到出口的行进路径的大部分或全部上与另一种流基本上流体隔离。引入到对流段510内的任何加热区中的热解流可流通过对流段510并作为蒸发流514b流入到辐射箱522中。在其它实施例中,也可将含r-热解油的进料流550在其通过对流段510中的炉盘管流入炉的交叉段530中时引入到非回收裂化器流552中以形成组合裂化器流514a,也如图7中所示。

[0378] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,可在如图7所示的第一加热区或第二加热区将r-热解油550引入到第一炉盘管中,或将额外量引入到第二炉盘管中。r-热解油550可以通过喷嘴在这些位置处引入到炉盘管中。引入r-热解油进料的方便方法是通过一个或多个稀释蒸汽进料喷嘴,所述喷嘴用于将蒸汽进料至对流区中的盘管中。一个或多个稀释蒸汽喷嘴的服务可用于注射r-热解油,或者新的喷嘴可紧固到专用于注射r-热解油的盘管上。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,蒸汽和r-热解油两者可通过喷嘴在盘管入口下游和交叉处上游共同进料至炉盘管中,可选地在对流区内的第一或第二加热区,如图7所示。

[0379] 当引入到炉中和/或当与含r-热解油的进料组合时,非回收裂化器进料流可主要为液体且具有小于0.25(按体积计)或小于0.25(按重量计)的蒸气分数,或其可主要为蒸气且具有至少0.75(按体积计)或至少0.75(按重量计)的蒸气分数。类似地,当引入到炉中和/或与非回收裂化器流结合时,含r-热解油的进料可主要为蒸气或主要为液体。

[0380] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,可在引入到炉中之前预热r-热解油流或裂化器进料流的至少一部分或全部。如图8所示,预热可以用通过传热介质(例如蒸汽、热的冷凝物或含烯烃流出物的一部分)加热的间接热交换器618或经由直接点火热交换器618进行。预热步骤可蒸发全部或部分包含r-热解油的流,且可例如蒸发至少50、55、60、65、70、75、80、85、90、95或99重量百分比的包含r-热解油的流。

[0381] 当进行预热时,可将含r-热解油的流的温度提高至在含r-热解油的流的泡点温度的约50、45、40、35、30、25、20、15、10、5或2°C内的温度。附加地或可替代地,预热可将包含r-热解油的流的温度提高至比该流的焦化温度低至少5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90或100°C的温度。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,预热的r-热解油流可具有至少200、225、240、250或260°C,和/或不超过375、350、340、330、325、320或315°C,或至少275、300、325、350、375或400°C,和/或不超过600、575、550、525、500或475°C的温度。当将雾化液体(如下所述)注入到气相加热裂化器流中时,液体可快速蒸发,使得例如整个组合裂化器流在注入后5、4、3、2或1秒内为蒸气(例如100%蒸气)。

[0382] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,可可选使加热的r-热解油流(或包含r-热解油和非回收裂化器流的裂化器流)通过蒸气液体分离器以除去任何残余的重质组分或液体组分(当存在时)。然后将所得轻馏分单独或与本文各种实施例中所述的一种或多种其它裂化器流组合引入到裂化炉中。例如,在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,r-热解油流可包含至少1、2、5、8、10或12重量百分比的C₁₅和更重的组分。分离可从r-热解油流中移除至少50、55、60、65、70、75、80、85、90、95或99重量百分比的较重组分。

[0383] 回到图7,裂化器进料流(单独或当与r-热解油进料流组合时)可在对流段的入口处或附近引入到炉盘管中。然后,裂化器流可以通过对流段510中的至少一部分炉盘管,并且可以在一些点添加稀释蒸汽以控制炉中的温度和裂化苛刻度(cracking severity)。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,蒸汽可以在对流段的上游或在对流段的入口处加入,或者它可以在对流段的入口的下游加入,在对流段中、在交叉段中,或者在辐射段的上游或在辐射段的入口处。类似地,还可将包含r-热解油和非回收裂化器流(单独或与蒸汽组合)的料流引入到对流段中或在对流段的入口上游或处,或在对流段的入口下游-在对流段内、在交叉处或在辐射段的入口处。可将蒸汽与r-热解油流和/或裂化器流组合,且可将组合料流在这些位置中的一个或多个处引入,或可单独添加蒸汽和r-热解油和/或非回收裂化器流。

[0384] 当与蒸汽组合并进料到炉的交叉段内或附近时,r-热解油和/或裂化器流可具有500、510、520、530、540、550、560、570、580、590、600、610、620、630、640、650、660、670或680°C,和/或不超过850、840、830、820、810、800、790、780、770、760、750、740、730、720、710、705、700、695、690、685、680、675、670、665、660、655或650°C的温度。所得蒸汽和r-热解油流可具有至少0.75、0.80、0.85、0.90或至少0.95(按重量计),或至少0.75、0.80、0.85、0.90和

0.95 (按体积计) 的蒸气分数。当与蒸汽组合并进料到对流段510的入口中或入口附近时, r-热解油和/或裂化器流可具有至少30、35、40、45、50、55、60或65, 和/或不超过100、90、80、70、60、50或45°C的温度。

[0385] 加入的蒸汽量可以取决于操作条件, 包括进料类型和所需产物, 但可以加入以达到蒸汽与烃比可以在至少0.10:1、0.15:1、0.20:1、0.25:1、0.27:1、0.30:1、0.32:1、0.35:1、0.37:1、0.40:1、0.42:1、0.45:1、0.47:1、0.50:1、0.52:1、0.55:1、0.57:1、0.60:1、0.62:1、0.65:1, 和/或不超过约1:1.0.95:1、0.90:1、0.85:1、0.80:1、0.75:1、0.72:1、0.70:1、0.67:1、0.65:1、0.62:1、0.60:1、0.57:1、0.55:1、0.52:1、0.50:1的范围内, 或者它可以在0.1:1至1.0:1、0.15:1至0.9:1、0.2:1至0.8:1、0.3:1至0.75:1或0.4:1至0.6:1的范围内。当确定“蒸汽与烃”比时, 包括所有烃组分, 并且该比例是按重量计的。在一个实施例中或与本文所述的任何实施例组合, 蒸汽可以使用在同一炉(图7中未示出)的对流段中加热的单独的锅炉进料水/蒸汽管产生。当裂化器流具有0.60至0.95, 或0.65至0.90, 或0.70至0.90的蒸气分数时, 可以将蒸汽加入裂化器进料(或在炉内的任何中间裂化器流)中。

[0386] 当将含r-热解油的进料流与非回收进料流分开引入到裂化炉中时, r-热解油和/或含r-热解油的流的摩尔流率可不同于非回收进料流的摩尔流率。在一个实施例中或与任何其它提及的实施例组合, 提供了一种用于制备一种或多种烯烃的方法, 其通过:

[0387] (a) 将具有r-热解油的第一裂化器流进料至裂化器炉中的第一管入口;

[0388] (b) 将含有或主要含有C₂-C₄烃的第二裂化器流进料到裂化炉中的第二管入口, 其中所述第二管与所述第一管分离, 并且在第一管入口处进料的第一裂化器流的总摩尔流率低于在没有蒸汽的影响下计算的第二裂化器流到第二管入口的总摩尔流率。步骤(a)和步骤(b)的进料可以是到各自的盘管入口。

[0389] 例如, 当r-热解油或第一裂化器流通过裂化炉中的管时, 其摩尔流率可以比非回收进料流或第二裂化器流中烃组分(例如C₂-C₄或C₅-C₂₂)组分通过另一个或第二管的流率低至少5、7、10、12、15、17、20、22、25、27、30、35、40、45、50、55或60%。当蒸汽存在于含r-热解油的流或第一裂化器流中和存在于第二裂化器流或非回收料流中时, 含r-热解油的流或第一裂化器流(包括r-热解油和稀释蒸汽)的总摩尔流率可比非回收裂化器原料或第二裂化器流(其中百分比计算为两个摩尔流率之差除以非回收流的流率)的总摩尔流率(包括烃和稀释蒸汽)高至少5、7、10、12、15、17、20、22、25、27、30、35、40、45、50、55或60%。

[0390] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合, 炉管内含r-热解油的进料流(第一裂化器流)中的r-热解油的摩尔流率可以比非回收裂化器流(第二裂化器流)中的烃(例如C₂-C₄或C₅-C₂₂)的摩尔流率低至少0.01、0.02、0.025、0.03、0.035和/或不超过0.06、0.055、0.05、0.045千摩尔磅/小时。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合, r-热解油和裂化器进料流的摩尔流率可基本上相似, 使得两种摩尔流率彼此在0.005、0.001或0.0005千摩尔磅/小时内。炉管中r-热解油的摩尔流率可为至少0.0005、0.001、0.0025、0.005、0.01、0.02、0.03、0.04、0.05、0.06、0.07、0.08、0.09、0.10、0.11、0.12、0.13、0.14或0.15千摩尔磅/小时(kmol-lb/hr), 和/或不超过0.25、0.24、0.23、0.22、0.21、0.20、0.19、0.18、0.17、0.16、0.15、0.14、0.13、0.08、0.05、0.025、0.01或0.008千摩尔磅/小时, 而其它一个或多个盘管中烃组分的摩尔流率可为至少0.02、0.03、0.04、0.05、0.06、0.07、0.08、0.09、0.10、0.11、0.12、0.13、0.14、0.15、0.16、0.17、0.18, 和/或不超过0.30、0.29、0.28、

0.27、0.26、0.25、0.24、0.23、0.22、0.21、0.20、0.19、0.18、0.17、0.16、0.15千摩尔磅/小时。

[0391] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,含r-热解油的流(第一裂化器流)的总摩尔流率可以比非回收进料流(第二裂化器流)的总摩尔流率低至少0.01、0.02、0.03、0.04、0.05、0.06、0.07、0.08、0.09,和/或不超过0.30、0.25、0.20、0.15、0.13、0.10、0.09、0.08、0.07或0.06千摩尔磅/小时,或与非回收进料流(第二裂化器流)的总摩尔流率相同。含r-热解油的流(第一裂化器流)的总摩尔流率可以比第二裂化器流的总摩尔流率高至少0.01、0.02、0.03、0.04、0.05、0.06、0.07和/或不超过0.10、0.09、0.08、0.07或0.06千摩尔磅/小时,而非回收进料流(第二裂化器流)的总摩尔流率可以为至少0.20、0.21、0.22、0.23、0.24、0.25、0.26、0.27、0.28、0.29、0.30、0.31、0.32、0.33,和/或不超过0.50、0.49、0.48、0.47、0.46、0.45、0.44、0.43、0.42、0.41、0.40千摩尔磅/小时。

[0392] 在一种实施例中或与本文提及的任何实施例组合,含r-热解油的流或第一裂化器流具有的蒸汽与烃比与非回收进料流或第二裂化器流的蒸汽与烃比相差至少5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75或80%。蒸汽与烃比可以更高或更低。例如,含r-热解油的流或第一裂化器流的蒸汽与烃比可以与非回收进料流或第二裂化器流的蒸汽与烃比相差至少0.01、0.025、0.05、0.075、0.10、0.125、0.15、0.175或0.20和/或不超过0.3、0.27、0.25、0.22或0.20。含r-热解油的流或第一裂化器流的蒸汽与烃比可以为至少0.3、0.32、0.35、0.37、0.4、0.42、0.45、0.47、0.5,和/或不超过0.7、0.67、0.65、0.62、0.6、0.57、0.55、0.52或0.5,且非回收裂化器进料或第二裂化器流的蒸汽与烃比可以为至少0.02、0.05、0.07、0.10、0.12、0.15、0.17、0.20、0.25和/或不超过0.45、0.42、0.40、0.37、0.35、0.32或0.30。

[0393] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,当将流单独引入并通过炉时,含r-热解油的料流在其通过裂化炉中的交叉段时的温度可不同于非回收裂化器进料在其通过交叉段时的温度。例如,当r-热解油流通过交叉段时其温度可与通过另一盘管中的交叉段的非回收烃流(例如C2-C4或C5-C22)的温度相差至少0.01、0.5、1、1.5、2、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70或75%。该百分比可以根据下式基于非回收流的温度计算:

[0394] $(r\text{-热解油流的温度} - \text{非回收裂化器流的温度}) / (\text{非回收裂化器蒸汽的温度})$,以百分比表示。

[0395] 该差值可以更高或更低。含r-热解油的流在交叉段处的平均温度可为至少400、425、450、475、500、525、550、575、580、585、590、595、600、605、610、615、620或625°C,和/或不超过705、700、695、690、685、680、675、670、665、660、655、650、625、600、575、550、525或500°C,而非回收裂化器进料的平均温度可为至少401、426、451、476、501、526、551、560、565、570、575、580、585、590、595、600、605、610、615、620或625°C,和/或不超过705、700、695、690、685、680、675、670、665、660、655、650、625、600、575、550、525或500°C。

[0396] 加热的裂化器流,其通常具有至少500、510、520、530、540、550、560、570、580、590、600、610、620、630、640、650、660、670或680°C,和/或不超过850、840、830、820、810、800、790、780、770、760、750、740、730、720、710、705、700、695、690、685、680、675、670、665、660、655或650°C,或在500至710°C、620至740°C、560至670°C或510至650°C的范围内的温度,然

后可以经由交叉段从炉的对流段传递到辐射段。

[0397] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,可将含r-热解油的进料流在交叉段处添加至裂化器流。当在交叉段中引入到炉中时,可例如通过在直接或间接热交换器中预热流而至少部分地蒸发r-热解油。当蒸发或部分蒸发时,含r-热解油的流具有按重量计或在一个实施例中或与任何提及的实施例组合中按体积计的至少0.5、0.55、0.6、0.65、0.7、0.75、0.8、0.85、0.9、0.95或0.99的蒸气分数。

[0398] 当含r-热解油的流在进入交叉段之前雾化时,可使用一个或多个雾化喷嘴进行雾化。雾化可以在炉内或炉外进行。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,可在含r-热解油的流雾化期间或之前将雾化剂添加至含r-热解油的流。雾化剂可以包括蒸汽,或者它可以主要包括乙烷、丙烷或其组合。当使用时,雾化剂可以至少1、2、4、5、8、10、12、15、10、25或30重量百分比,和/或不超过50、45、40、35、30、25、20、15或10重量百分比的量存在于待雾化的流(例如,含r-热解油的组合物)中。

[0399] 然后可将经雾化或气化的r-热解油流注入通过交叉段的裂化器流中或与其组合。至少一部分注射可以使用至少一个喷嘴进行。可使用至少一个喷嘴将含r-热解油的流注入到裂化器进料流中,喷嘴可定向成以与竖直成约45、50、35、30、25、20、15、10、5或0°内的角度排出雾化流。喷嘴或多个喷嘴也可以定向成以与引入点处的盘管的轴向中心线平行或平行的约30、25、20、15、10、8、5、2或1°内的角度将雾化流排放到炉内的盘管中。在炉的交叉和/或对流段中,可使用至少两个、三个、四个、五个、六个或更多个喷嘴进行喷射雾化r-热解油的步骤。

[0400] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,可将雾化r-热解油单独或与至少部分非回收裂化器流组合进料到炉的对流段中的一个或多个盘管的入口中。这种雾化的温度可以是至少30、35、40、45、50、55、60、65、70、75或80°C,和/或不超过120、110、100、90、95、80、85、70、65、60或55°C。

[0401] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,雾化或蒸发的流的温度可以比其所加入到的裂化器流的温度冷至少5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、75、100、125、150、175、200、225、250、275、300、325、350°C,和/或不超过550、525、500、475、450、425、400、375、350、325、300、275、250、225、200、175、150、125、100、90、80、75、70、60、55、50、45、40、30或25°C。所得的组合裂化器流包含连续气相和分散在其中的不连续液相(或液滴或颗粒)。雾化液相可包含r-热解油,而气相可主要包含C₂-C₄组分、乙烷、丙烷或其组合。组合裂化器流可以具有按重量计或在一个实施例中或与任何提及的实施例组合中按体积计的至少0.7、0.75、0.8、0.85、0.9、0.95或0.99的蒸气分数。

[0402] 通过交叉段的裂化器流的温度可以是至少500、510、520、530、540、550、555、560、565、570、575、580、585、590、595、600、605、610、615、620、625、630、635、640、645、650、660、670或680°C,和/或不超过850、840、830、820、810、800、795、790、785、780、775、770、765、760、755、750、745、740、735、730、725、720、715、710、705、700、695、690、685、680、675、670、665、660、655、650、645、640、635或630°C,或在620至740°C、550至680°C、510至630°C的范围内。

[0403] 然后,所得裂化器进料流进入到辐射段中。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,来自对流段的裂化器流(具有或不具有r-热解油)可在进一步在炉的辐射段中

裂化轻馏分之前通过蒸气液体分离器以将料流分离成重馏分和轻馏分。图8中示出了这种情况的一个示例。

[0404] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,蒸气液体分离器640可以包括闪蒸罐,而在其它实施例中,其可以包括分馏塔。当流614穿过蒸气液体分离器640时,气流撞击在塔盘上并且流过塔盘,而来自塔盘的液体落到底流642。蒸气液体分离器还可以包括除雾器或人字形 (chevron) 或位于蒸气出口附近的其它装置,用于防止液体从蒸气液体分离器640带到气体出口中。

[0405] 在对流段610内,裂化器流的温度可以提高至少50、75、100、150、175、200、225、250、275或300℃,和/或不超过约650、600、575、550、525、500、475、450、425、400、375、350、325、300或275℃,使得离开对流段610的加热的裂化器流穿过蒸气液体分离器640的通过可以在至少400、425、450、475、500、525、550、575、600、625、650℃,和/或不超过约800、775、750、725、700、675、650、625℃的温度下进行。当存在更重组分时,可以将重组分的至少一部分或几乎全部作为底流642在重组分中除去。来自分离器640的至少一部分轻馏分644可以单独或与一种或多种其它裂化器流,例如主要为 C_5 - C_{22} 的烃料流或 C_2 - C_4 的烃流组合,在分离之后引入到交叉段或辐射区管624中。

[0406] 参考图5和6,裂化器进料流 (非回收裂化器进料流或当与r-热解油进料流组合时) 350和650可在对流段的入口处或附近引入到炉盘中。然后,裂化器进料流可以穿过对流段310和610中的至少一部分炉盘管,并且可以在一些点处添加稀释蒸汽360和660以控制辐射段320和620中的温度和裂化苛刻度。加入的蒸汽量可以取决于炉操作条件,包括进料类型和期望的产物分布,但可以加入以实现按重量计0.1至1.0、0.15至0.9、0.2至0.8、0.3至0.75或0.4至0.6范围内的蒸汽与烃比。在一个实施例中或与本文所述的任何实施例组合,蒸汽可以使用在同一炉 (图5中未示出) 的对流段中加热的单独的锅炉进料水/蒸汽管产生。当裂化器进料流具有按重量计0.60至0.95,或0.65至0.90,或0.70至0.90,或在一个实施例中或与任何提及的实施例组合的按体积计的蒸气分数时,可以将蒸汽360和660加入到裂化器进料 (或在炉内的任何中间裂化器进料流) 中。

[0407] 加热的裂化器流,其通常具有至少500,或至少510,或至少520,或至少530,或至少540,或至少550,或至少560,或至少570,或至少580,或至少590,或至少600,或至少610,或至少620,或至少630,或至少640,或至少650,或至少660,或至少670,或至少680,在每种情况下为℃,和/或不超过约850,或不超过约840,或不超过约830,或不超过约820,或不超过约810,或不超过约800,或不超过约790,或不超过约780,或不超过约770,或不超过约760,或不超过约750,或不超过约740,或不超过约730,或不超过约720,或不超过约710,或不超过约705,或不超过约700,或不超过约695,或不超过约690,或不超过约685,或不超过约680,或不超过约675,或不超过约670,或不超过约665,或不超过约660,或不超过约655℃,或不超过约650℃,在每种情况下为℃,或在500至710℃、620至740℃、560至670℃或510至650℃的范围内,然后可从炉的对流段610经由交叉段630穿过到辐射段620。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,可将含r-热解油的进料流550在交叉段530处添加至裂化器流,如图6所示。当在交叉段处引入到炉中时,可在交叉部处与裂化器流组合之前将r-热解油至少部分地气化或雾化。穿过交叉部530或630的裂化器流的温度可以是至少400、425、450、475,或至少500,或至少510,或至少520,或至少530,或至少540,或至少550,或至少560,或至少570,或至少580,或至少590,或至少600,或至少610,或

至少620,或至少630,或至少640,或至少650,或至少660,或至少670,或至少680,在每种情况下为℃,和/或不超过850,或不超过840,或不超过830,或不超过820,或不超过810,或不超过800,或不超过790,或不超过780,或不超过770,或不超过760,或不超过750,或不超过740,或不超过730,或不超过720,或不超过710,或不超过705,或不超过700,或不超过695,或不超过690,或不超过685,或不超过680,或不超过675,或不超过670,或不超过665,或不超过660,或不超过655℃,或不超过650℃,在每种情况下为℃,或在620至740℃、550至680℃、510至630℃范围内,

[0408] 所得裂化器进料流然后穿过辐射段,其中使含r-热解油的进料流热裂化以形成较轻烃,包括烯烃如乙烯、丙烯和/或丁二烯。裂化器进料流在辐射段中的停留时间可以为至少0.1,或至少0.15,或至少0.2,或至少0.25,或至少0.3,或至少0.35,或至少0.4,或至少0.45,在每种情况下为秒,和/或不超过2,或不超过1.75,或不超过1.5,或不超过1.25,或不超过1,或不超过0.9,或不超过0.8,或不超过0.75,或不超过0.7,或不超过0.65,或不超过0.6,或不超过0.5,在每种情况下为秒。在炉盘管的入口处的温度为至少500,或至少510,或至少520,或至少530,或至少540,或至少550,或至少560,或至少570,或至少580,或至少590,或至少600,或至少610,或至少620,或至少630,或至少640,或至少650,或至少660,或至少670,或至少680,在每种情况下为℃,和/或不超过850,或不超过840,或不超过830,或不超过820,或不超过810,或不超过800,或不超过790,或不超过780,或不超过770,或不超过760,或不超过750,或不超过740,或不超过730,或不超过720,或不超过710,或不超过705,或不超过700,或不超过695,或不超过690,或不超过685,或不超过680,或不超过675,或不超过670,或不超过665,或不超过660,或不超过655℃,或不超过650℃,在每种情况下为℃,或在550至710℃,560至680℃,或590至650℃,或580至750℃,620至720℃,或650至710℃的范围内。

[0409] 盘管出口温度可以为至少640,或至少650,或至少660,或至少670,或至少680,或至少690,或至少700,或至少720,或至少730,或至少740,或至少750,或至少760,或至少770,或至少780,或至少790,或至少800,或至少810,或至少820,在每种情况下为℃,和/或不超过1000,或不超过990,或不超过980,或不超过970,或不超过960,或不超过950,或不超过940,或不超过930,或不超过920,或不超过910,或不超过900,或不超过890,或不超过880,或不超过875,或不超过870,或不超过860,或不超过850,或不超过840,或不超过830,在每种情况下为℃,在730至900℃,750至875℃,或750至至850℃的范围内。

[0410] 在炉盘管中进行的裂化可包括在包括至少一个操作参数的目标值的一组加工条件下裂化裂化器进料流。合适的操作参数的实例包括但不限于最大裂化温度、平均裂化温度、平均管出口温度、最大管出口温度和平均停留时间。当裂化器流进一步包括蒸汽时,操作参数可以包括烃摩尔流率和总摩尔流率。当两个或更多个裂化器流穿过炉中的单独盘管时,盘管之一可以在第一组加工条件下操作,并且其它盘管中的至少一个可以在第二组加工条件下操作。来自第一组加工条件的操作参数的至少一个目标值可以与第二组条件中的相同参数的目标值相差至少0.01、0.03、0.05、0.1、0.25、0.5、1、2、5、7、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90或95%,和/或不超过约95、90、85、80、75、70、65、60、55、50、45、40、35、30、25、20或15%。实例包括0.01至30、0.01至20、0.01至15、0.03至15%。百分比根据下式计算:

[0411] $[(\text{工作参数的测量值}) - (\text{工作参数的目标值})] / [(\text{工作参数的目标值})]$, 以百分比表示。如本文所用, 术语“不同”是指更高或更低。

[0412] 盘管出口温度可以是至少640、650、660、670、680、690、700、720、730、740、750、760、770、780、790、800、810、820°C, 和/或不超过1000、990、980、970、960、950、940、930、920、910、900、890、880、875、870、860、850、840、830°C, 在730至900°C、760至875°C或780至850°C的范围内。

[0413] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合, 与在不存在r-热解油的情况下处理相同裂化器进料流时的操作参数的值相比, 将r-热解油添加至裂化器进料流可导致上述操作参数中的一者或多者的变化。例如, 上述参数中的一者或多者的值可与当处理无r-热解油的相同进料流时相同参数的值相差(例如, 高于或低于)至少0.01、0.03、0.05、0.1、0.25、0.5、1、2、5、7、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90或95%。百分比根据下式计算:

[0414] $[(\text{工作参数的测量值}) - (\text{工作参数的目标值})] / [(\text{工作参数的目标值})]$, 以百分比表示。

[0415] 可以通过向裂化器流中添加r-热解油来调节的操作参数的一个实例是盘管出口温度。例如, 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合, 当存在不具有r-热解油的裂化器流时, 可以操作裂化炉以达到第一盘管出口温度(COT1)。接下来, 可经由本文提及的任何方法将r-热解油添加至裂化器流, 并可将组合流裂化以实现不同于COT1的第二盘管出口温度(COT2)。

[0416] 在一些情况下, 当r-热解油比裂化器流重时, COT2可小于COT1, 而在其它情况下, 当r-热解油比裂化器流轻时, COT2可大于或等于COT1。当r-热解油比裂化器流轻时, 其可具有比裂化器流的50%沸点高至少5、10、15、20、25、30、35、40、45或50%, 和/或不超过80、75、70、65、60、55或50%的50%沸点。百分比根据下式计算:

[0417] $[(\text{°R中r-热解油的50\%沸点}) - (\text{裂化器流的50\%沸点})] / [(\text{裂化器流的50\%沸点})]$, 以百分比表示。

[0418] 可替代地或附加地, r-热解油的50%沸点可为比裂化器流的50%沸点低至少5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95或100°C, 和/或不超过300、275、250、225或200°C。较重裂化器流可以包括例如减压蜡油(VGO)、常压蜡油(AGO)或甚至焦化蜡油(CGO)或其组合。

[0419] 当r-热解油比裂化器流轻时, 其可具有比裂化器流的50%沸点低至少5、10、15、20、25、30、35、40、45或50%, 和/或不超过80、75、70、65、60、55或50%的50%沸点。百分比根据下式计算:

[0420] $[(\text{r-热解油的50\%沸点}) - (\text{裂化器流的50\%沸点})] / [(\text{裂化器流的50\%沸点})]$, 以百分比表示。

[0421] 附加地或可替代地, r-热解油的50%沸点可为比裂化器流的50%沸点高至少5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95或100°C, 和/或不超过300、275、250、225或200°C。更轻的裂化器流可以包括例如LPG、石脑油、煤油、天然汽油、直馏汽油及其组合。

[0422] 在一些情况下, COT1可与COT2相差(高于或低于)至少5、10、15、20、25、30、35、40、

45、50℃,和/或不超过约150、140、130、125、120、110、105、100、90、80、75、70或65℃,或者COT1可与COT2相差至少0.3、0.6、1、2、5、10、15、20或25,和/或不超过约80、75、70、65、60、50、45或40% (此处的百分比定义为COT1和COT2之间的差值除以COT1,以百分比表示)。COT1和COT2中的至少一个或两个可以是至少730、750、77、800、825、840、850、860、870、880、890、900、910、920、930、940、950、960、970、980、990,和/或不超过约1200、1175、1150、1140、1130、1120、1110、1100、1090、1080、1070、1060、1050、1040、1030、1020、1010、1000、990、980、970、960、950、940、930、920、910或900℃。

[0423] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,通过至少一个或至少两个辐射盘管(为了清楚起见,如与盘管内的管相反地横跨整个盘管确定的)的裂化器进料流的质量速度在60至165千克/秒(kg/s)每平方米(m²)的横截面积(kg/s/m²)、60至130(kg/s/m²)、60至110(kg/s/m²)、70至110(kg/s/m²)或80至100(kg/s/m²)的范围内。当存在蒸汽时,质量速度基于烃和蒸汽的总流率。

[0424] 在一个实施例中或与任何提及的实施例组合,提供了一种用于制备一种或多种烯烃的方法,其通过:

[0425] (a) 在裂化单元中在第一盘管出口温度(COT1)下裂化裂化器流;

[0426] (b) 在步骤(a)之后,将包含回收成分热解油组合物(r-热解油)的流添加至所述裂化器流以形成组合裂化器流;以及

[0427] (c) 在所述裂化单元中在第二盘管出口温度(COT2)下裂化所述组合裂化器流,其中所述第二盘管出口温度比所述第一盘管出口温度低,或至少低3℃,或至少低5℃。

[0428] 第二盘管出口温度(COT2)温度下降的原因或起因不受限制,只要COT2低于第一盘管出口温度(COT1)。在一个实施例中或与任何提及的实施例组合,可将r-热解油进料的盘管上的COT2温度设定为低于COT1(“设定”模式),或比其低至少1、2、3、4或至少5℃的温度,或可允许其改变或浮动而不设定r-热解油进料的盘管上的温度(“自由浮动”模式)。

[0429] 在设定模式中,COT2可设定为比COT1低至少5℃。炉中的所有盘管可以是含r-热解油的进料流,或至少1个,或至少两个盘管可以是含r-热解油的进料流。在任一情况下,含r-热解油盘管中的至少一个可处于设定模式。通过降低组合的裂化流的裂化苛刻度,当其平均数均分子量高于裂化器进料流例如气态C₂-C₄进料时,可以利用裂化r-热解油所需的较低热能。虽然裂化器进料(例如C₂-C₄)的裂化苛刻度可以降低,从而增加了未转化的C₂-C₄进料在单程中的量,但需要更高量的未转化进料(例如C₂-C₄进料),以通过使未转化的C₂-C₄进料回收通过炉,增加烯烃如乙烯和/或丙烯在多程中的最终产率。可选地,可以降低其它裂化器产物,例如芳香烃和二烯含量。

[0430] 在一个实施例中或与任何提及的实施例组合,当至少一个盘管中的组合裂化器流的烃质量流率等于或小于所述盘管中步骤(a)中的裂化器流的烃质量流率时,盘管中的COT2在设定模式中可以固定为低于COT1,或至少比其低1、2、3、4或至少低5℃。烃质量流率包括所有烃(裂化器进料和如果存在的r-热解油和/或天然汽油或任何其它类型的烃)和除了蒸汽之外的烃。当步骤(b)中组合裂化器流的烃质量流率等于或小于步骤(a)中裂化器流的烃质量流率且热解油的平均分子量高于裂化器流的平均分子量时,固定COT2是有利的。在相同烃质量流率下,当热解油具有比裂化器流更重的平均分子量时,COT2将倾向于随着热解油的加入而升高,因为较高分子量的分子需要较少的热能来裂化。如果希望避免过度

裂化热解油,降低的COT2温度可有助于减少副产物形成,且同时单程烯烃产率也降低,烯烃的最终产率可令人满意或通过使未转化的裂化器进料回收通过炉而增加。

[0431] 在设定模式中,温度可以是固定的或通过调节炉对燃烧器的燃料比率来设定。在一个实施例或与任何其它提及的实施例组合中,COT2处于自由浮动模式,并且是由于供给热解油并允许COT2上升或下降而不固定热解油进料的盘管的温度。在该实施例中,不是所有的盘管都含有r-热解油。提供给含r-热解油的盘管的热能可通过保持含非回收裂化器进料的盘管上的燃烧器的恒定温度或燃料进料速率来提供。在不固定或设定COT2的情况下,当将热解油进料至裂化器流以形成具有比步骤(a)中的裂化器流的烃质量流率更高的烃质量流率的组合裂化器流时,COT2可以低于COT1。将热解油加入裂化器进料以提高组合裂化器进料的烃质量流率降低了COT2,并可超过使用较高平均分子量热解油的升温效应。这些效果可在其它裂化器条件保持恒定的同时看到,所述其它裂化器条件例如稀释蒸汽比、进料位置、裂化器进料和热解油的组成、以及在仅含有裂化器进料而不含r-热解油进料的管上至炉中燃烧室燃烧器的燃料进料速率。

[0432] COT2可低于COT1,或低至少1、2、3、4、5、8、10、12、15、18、20、25、30、35、40、45、50°C,和/或低于COT1不超过约150、140、130、125、120、110、105、100、90、80、75、70或65°C。

[0433] 与COT2中温降的原因或起因无关,接合步骤(a)的时间段是灵活的,但理想地,步骤(a)在接合步骤(b)之前达到稳定状态。在一个实施例中或与任何提及的实施例组合,步骤(a)操作至少1周,或至少2周,或至少1个月,或至少3个月,或至少6个月,或至少1年,或至少1.5年,或至少2年。步骤(a)可由操作中从未接受热解油进料或热解油进料与热解油的组合进料的裂化炉表示。步骤(b)可以是炉第一次接受热解油进料或含热解油的组合裂化器进料。在一个实施例中或与任何其他提及的实施例组合,步骤(a)和(b)可以每年循环多次,如在日历年度上测量的,诸如至少2x/yr,或至少3x/yr,或至少4x/yr,或至少5x/yr,或至少6x/yr,或至少8x/yr,或至少12x/yr。调配热解油的进料代表了步骤(a)和(b)的多次循环。当热解油的进料供应耗尽或关闭时,允许COT1在接合步骤(b)之前达到稳态温度。可替代地,热解油向裂化器进料的进料可在至少1个日历年或至少2个日历年的整个过程中连续。

[0434] 在一个实施例中或与任何其它提及的实施例组合,在步骤(a)和(b)中使用的裂化器进料组成保持不变,允许在日历年的过程中观察到规则的组成变化。在一个实施例中或与任何其它提及的实施例组合,步骤(a)中裂化器进料的流动是连续的,并且当热解油进入裂化器进料以制备组合裂化器进料时保持连续。步骤(a)和(b)中的裂化器进料可以从相同的来源,例如相同的存量或管线中取出。

[0435] 在一个实施例中或与任何提及的实施例组合,COT2在将热解油进料至裂化器流以形成组合裂化器流的时间的至少30%,或至少40%,或至少50%,或至少60%,或至少70%,或至少80%,或至少85%,或至少90%,或至少95%中低于或低至少1、2、3、4或至少5°C,测量时间为当除COT之外的所有条件保持恒定时,例如裂化炉和热解油进料速率、蒸汽比、进料位置、裂化炉进料和热解油的组成等。

[0436] 在一个实施例中或与任何提及的实施例组合,可以提高组合裂化器进料的烃质量流率。现在提供一种通过以下步骤制备一种或多种烯烃的方法:

[0437] (a) 在裂化单元中以第一烃质量流率(MF1)裂化裂化器流;

[0438] (b) 在步骤(a)之后,将包含回收成分热解油组合物(r-热解油)的流添加至所述裂

化器流以形成组合裂化器流,组合裂化器流具有高于MF1的第二烃质量流率(MF2);以及

[0439] (c) 在所述裂化单元中在MF2下裂化所述组合裂化器流以获得含烯烃流出物,所述含烯烃流出物具有与通过在MF1下仅裂化所述裂化器流获得的乙烯和丙烯的产量相同或更高的乙烯和丙烯的组合产量。

[0440] 产量是指每单位时间的目标化合物的产量,以重量表示,例如,kg/hr。通过添加r-热解油来增加裂化器流的质量流率可以增加组合的乙烯和丙烯的产量,从而增加炉的生产量。不受理论的约束,据信这是可能的,因为相对于与较轻裂化器进料例如丙烷或乙烷的反应总能量,添加热解油的反应总能量不是吸热的。由于炉上的热通量有限且热解油的反应总热量吸热较少,因此每单位时间可获得更多有限的热能以继续裂化重质进料。MF2可通过r-热解油进料的盘管增加至少1、2、3、4、5、7、10、10、13、15、18或20%,或可增加至少1、2、3、5、7、10、10、13、15、18或20%,如通过炉产量测量,条件是至少一个盘管处理r-热解油。可选地,可以在不改变炉中的热通量,或不改变r-热解油进料盘管出口温度,或不改变用于加热仅含有非回收成分裂化器进料的盘管的燃烧器的燃料进料速率,或不改变炉中任何燃烧器的燃料进料速率的情况下实现乙烯和丙烯的组合产量的增加。含r-热解油的盘管中的MF2较高烃质量流率可通过炉中的一个或至少一个盘管,或通过炉中的两个或至少两个,或50%或至少50%,或75%或至少75%,或通过炉中的所有盘管。

[0441] 含烯烃流出物流可具有在MF2下来自组合裂化器流的丙烯和乙烯的总产量,其等于或比通过裂化相同裂化器进料但没有r-热解油获得的流出物流的丙烯和乙烯的产量高至少0.5%,或至少1%,或至少2%,或至少2.5%,如下测定:

$$[0442] \quad \text{增加}\% = \frac{0mf2 - 0mf1}{0mf1} \times 100$$

[0443] 其中0mf1是在不使用r-热解油制得的MF1下的裂化器流出物中丙烯和乙烯含量的组合产量;0mf2是在使用r-热解油制得的MF2下的裂化器流出物中丙烯和乙烯含量的组合产量。

[0444] 含烯烃流出物流在MF2下的组合裂化器流中的丙烯和乙烯的总产量,按百分比计算,至少是MF2和MF1之间的质量流率增加的1、5、10、15、20%,和/或至多80、70、65%。合适范围的实例包括1至80,或1至70,或1至65,或5至80,或5至70,或5至65,或10至80,或10至70,或10至65,或15至80,或15至70,或15至65,或20至80,或20至70,或20至65,或25至80,或25至70,或26至65,或35至80,或35至70,或35至65,或40至80,或40至70,或40至65,各自表示为百分比%。例如,如果MF2和MF1之间的百分比差为5%,丙烯和乙烯的总产量增加2.5%,则作为质量流率增加的函数的烯烃增加为50%(2.5%/5%×100)。这可以被确定为:

$$[0445] \quad \text{相对增加}\% = \frac{\Delta O\%}{\Delta MF\%} \times 100$$

[0446] 其中,1%是在不使用r-热解油制得的MF1和使用r-热解油制得的MF2下,裂化器流出物中丙烯和乙烯含量的组合产量之间增加的百分比(使用上述公式);以及

[0447] $\Delta MF\%$ 是MF2相比MF1增加的百分比。

[0448] 可选地,含烯烃流出物流可具有在MF2下来自组合裂化器流的丙烯和乙烯的总wt.%,其等于或比通过裂化相同裂化器进料但没有r-热解油获得的流出物流的丙烯和乙

烯的wt.%高至少0.5%,或至少1%,或至少2%,或至少2.5%,如下测定:

$$[0449] \quad \text{增加}\alpha\% = \frac{Emf2 - Emf1}{Emf1} \times 100$$

[0450] 其中Emf1是在不使用r-热解油制得的MF1下的裂化器流出物中丙烯和乙烯含量的组合wt.%;Emf2是在使用r-热解油制得的MF2下的裂化器流出物中丙烯和乙烯含量的组合wt.%。

[0451] 还提供了一种用于制备一种或多种烯烃的方法,所述方法包括:

[0452] (a) 在裂化炉中裂化裂化器流以提供在第一盘管出口温度(COT1)下离开所述裂化炉的第一含烯烃流出物;

[0453] (b) 在步骤(a)之后,将包含回收成分热解油组合物(r-热解油)的流添加至所述裂化器流以形成组合裂化器流;以及

[0454] (c) 在所述裂化单元中裂化所述组合裂化器流以提供在第二盘管出口温度(COT2)下离开所述裂化炉的第二含烯烃流出物,

[0455] 其中,当所述r-热解油比所述裂化器流重时,COT2等于或小于COT1,和

[0456] 其中,当所述r-热解油比所述裂化器流轻时,COT2大于或等于COT1。

[0457] 在该方法中,上述实施例对于比COT1至少低5°C的COT2在此是适用的。COT2可以是设定模式或自由浮动模式。在一个实施例中或与任何其它提及的实施例组合,COT2处于自由浮动模式,并且步骤(b)中组合裂化器流的烃质量流率比步骤(a)中裂化器流的烃质量流率高。在一个实施例或与任何提及的实施例的组合中,COT2处于设定模式。

[0458] 在一个实施例中或与任何提及的实施例组合,提供了一种用于制备一种或多种烯烃的方法,其通过:

[0459] (a) 在裂化单元中在第一盘管出口温度(COT1)下裂化裂化器流;

[0460] (b) 在步骤(a)之后,将包含回收成分热解油组合物(r-热解油)的流添加至所述裂化器流以形成组合裂化器流;以及

[0461] (c) 在所述裂化单元中在第二盘管出口温度(COT2)下裂化所述组合裂化器流,其中所述第二盘管出口温度比所述第一盘管出口温度高。COT2可以比COT1高至少5、8、10、12、15、18、20、25、30、35、40、45、50°C,和/或高不超过约150、140、130、125、120、110、105、100、90、80、75、70或65°C。

[0462] 在一个实施例中或与任何其它提及的实施例组合,将r-热解油添加至至少一个盘管,或至少两个盘管,或至少50%,或至少75%,或所有盘管的入口,以形成至少一个组合裂化器流,或至少两个组合裂化器流,或至少与接受r-热解油进料的盘管相同数目的组合裂化器流。至少一个或至少两个组合裂化器流,或至少所有r-热解油进料盘管可具有高于其各自COT1的COT2。在一个实施例中或与任何提及的实施例组合,所述裂化炉内的至少一个或至少两个盘管,或至少50%,或至少75%的盘管仅含有非回收成分裂化器进料,其中裂化炉中的至少一个盘管被进料有r-热解油,并且所述盘管或进料有r-热解油的多个盘管中的至少一些具有高于其各自COT1的COT2。

[0463] 在一个实施例中或与任何提及的实施例组合,步骤(b)中的组合流的烃质量流率基本上等于或低于步骤(a)中的裂化器流的烃质量流率。基本上相同是指不超过2%的差异,或不超过1%的差异,或不超过0.25%的差异。当步骤(b)中的组合裂化器流的烃质量流

率基本上等于或低于裂化器流 (a) 的烃质量流率,且允许COT2以自由浮动模式操作(其中至少1个管包含非回收成分裂化器流)时,含 r -热解油的盘管上的COT2可相对于COT1上升。即使与裂化器流相比具有较大数均分子量的热解油需要较少的能量来裂化,情况也是如此。不受理论的约束,据信一个因素或因素组合有助于温升,包括以下:

[0464] a. 需要较低的热能来裂化组合流中的热解油;或

[0465] b. 在热解油的裂化产物中发生放热反应,例如Diels-Alder反应。

[0466] 当其它工艺变量恒定时,例如燃烧室燃料速率、稀释蒸汽比、进料位置和裂化器进料组成,可以看到这种效果。

[0467] 在一个实施例或与任何提及的实施例组合中,COT2可设定或固定到比COT1高的温度(设定模式)。当组合裂化器流的烃质量流率高于裂化器流的烃质量流率时,这是更适用的,否则这将降低COT2。较高的第二盘管出口温度(COT2)可以有助于未转化的较轻裂化器进料(例如 C_2 - C_4 进料)的苛刻度增加和产量降低,这可以有助于下游容量受限的分馏塔。

[0468] 在一个实施例中或与任何提及的实施例组合,无论COT2高于或低于COT1,当在COT2与COT1之间进行比较时,裂化器进料组成是相同的。期望地,步骤(a)中的裂化器进料组成是与用于制备步骤(b)中的组合裂化器流的裂化器组成相同的裂化器组成。可选地,将步骤(a)中的裂化器组合物进料连续进料至裂化器单元,并且将步骤(b)中的热解油添加至步骤(a)中的连续裂化器进料。可选地,热解油向裂化器进料的进料连续至少1天,或至少2天,或至少3天,或至少1周,或至少2周,或至少1个月,或至少3个月,或至少6个月或至少1年。

[0469] 在任何提及的实施例中,在步骤(b)中提升或降低裂化器进料的量可以是至少2%,或至少5%,或至少8%,或至少10%。在一个实施例中或与任何提及的实施例组合,步骤(b)中降低裂化器进料的量可以是对应于按重量计热解油的添加的量。在一个实施例中或与任何提及的实施例组合,组合裂化器进料的质量流率比步骤(a)中的裂化器进料的烃质量流率高至少1%,或至少5%,或至少8%,或至少10%。

[0470] 在任何或所有提及的实施例中,如果炉中的任何一个盘管满足所述关系,但也可以存在于多个管中,这取决于热解油如何进料和分配,则满足裂化器进料或组合裂化器进料质量流率和COT关系和测量。

[0471] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,辐射区中的燃烧器提供进入到盘管的平均热通量为60至160kW/m²,或70至145kW/m²,或75至130kW/m²。最高(最热)盘管表面温度在1035至1150°C,或1060至1180°C的范围内。在辐射段中的炉盘管的入口处的压力在1.5至8巴绝对压力(bara)或2.5至7巴的范围内,而在辐射段中的炉盘管的出口压力在1.03至2.75巴,或1.03至2.06巴的范围内。辐射段中的炉盘管两端的压降可以是1.5至5巴,或1.75至3.5巴,或1.5至3巴,或1.5至3.5巴。

[0472] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,烯烃-乙烯、丙烯、丁二烯或它们的组合的产率可以是至少15,或至少20,或至少25,或至少30,或至少35,或至少40,或至少45,或至少50,或至少55,或至少60,或至少65,或至少70,或至少75,或至少80,在每种情况下为百分比。如本文所用,术语“产率”是指产品质量/原料质量×100%。含烯烃流出物流包含至少约30,或至少40,或至少50,或至少60,或至少70,或至少75,或至少80,或至少85,或至少90,或至少95,或至少97,或至少99,在每种情况下为重量百分比的乙烯、丙烯,或乙

烯和丙烯,基于流出物流的总重量。

[0473] 在一种实施例中或者与本文提及的一种或多种实施例组合,含烯烃流出物流670可以包含C2-C4烯烃,或丙烯,或乙烯,或C4烯烃,其量为至少5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85或90重量,基于含烯烃流出物的重量。该流可主要包含乙烯,主要包含丙烯,或主要包含乙烯和丙烯,基于含烯烃流出物中的烯烃,或基于含烯烃流出物中C1-C5烃的重量,或基于含烯烃流出物流的重量。含烯烃流出物流中乙烯与丙烯的重量比可以为至少约0.2:1、0.3:1、0.4:1、0.5:1、0.6:1、0.7:1、0.8:1、0.9:1、1:1、1.1:1、1.2:1、1.3:1、1.4:1、1.5:1、1.6:1、1.7:1、1.8:1、1.9:1或2:1,和/或不超过3:1、2.9:1、2.8:1、2.7:1、2.5:1、2.3:1、2.2:1、2.1:1、2:1、1.7:1、1.5:1或1.25:1。在一个实施例中或与本文提及的一个或多个实施例组合,含烯烃流出物流可以具有丙烯:乙烯比,其高于通过裂化相同的裂化器进料但没有处于相同稀释蒸汽比的r-热解油、进料位置、裂化器进料组成(不同于r-热解油),并使进料有r-热解油的盘管处于浮动模式,或如果炉中的所有盘管进料有r-热解油,则在进料r-热解油之前处于相同温度下获得的流出物流的丙烯:乙烯比。如上所述,当相对于裂化器流的原始进料加入r-热解油时,当裂化器进料的质量流率保持基本上相同时,这是可能的,导致组合裂化器流的更高的烃质量流率。

[0474] 含烯烃流出物流具有的丙烯:乙烯比可以比通过裂化相同裂化器进料但没有r-热解油获得的流出物流的丙烯:乙烯比高至少1%,或高至少2%,或高至少3%,或高至少4%,或高至少5%,或高至少7%,或高至少10%,或高至少12%,或高至少15%,或高至少17%,或高至少20%。可替代地附加地,含烯烃流出物流具有的丙烯:乙烯比可以比通过裂化相同裂化器进料但没有r-热解油获得的流出物流的丙烯:乙烯比高至多50%,或高至多45%,或高至多40%,或高至多35%,或高至多25%,或高至多20%,在每种情况下测定为:

$$[0475] \quad \% \text{增加} = \frac{Er - E}{E} \times 100$$

[0476] 其中E是在不使用r-热解油制得的裂化器流出物中的丙烯:乙烯比,按wt.%计;Er为用r-热解油制得的裂化器流出物中的丙烯:乙烯比,按wt.%计。

[0477] 在一种实施例中或与本文提及的任何实施例组合,相对于不含r-热解油的流出物流,裂化的含烯烃流出物流中乙烯和丙烯的量可保持基本不变或增加。令人惊奇的是,可将液体r-热解油进料至气体进料炉,该气体进料炉接受并裂化主要为C₂-C₄组合物并获得含烯烃流出物流,该流出物流可在某些情况下相对于不含r-热解油的C₂-C₄裂化器进料保持基本不变或改进。r-热解油的高分子量可主要有助于形成芳香烃,并且仅少量参与形成烯烃(特别是乙烯和丙烯)。然而,我们发现,在相同烃质量流率下,相对于没有r-热解油的裂化器进料,当将r-热解油加入裂化器进料中以形成组合裂化器进料时,乙烯和丙烯的组合重量百分比,甚至产量没有显著下降,并且在许多情况下保持相同或可能增加。含烯烃流出物流可具有丙烯和乙烯的总wt.%,其等于或比通过裂化相同裂化器进料但没有r-热解油获得的流出物流的丙烯和乙烯含量高至少0.5%,或至少1%,或至少2%,或至少2.5%,如下测定:

$$[0478] \quad \text{增加}\% = \frac{Er - E}{E} \times 100$$

[0479] 其中E是不使用r-热解油制得的裂化器流出物中丙烯和乙烯含量的组合wt.%;Er是使用r-热解油制得的裂化器流出物中丙烯和乙烯含量的组合wt.%,其。

[0480] 在一个实施例中或与本文提及的一个或多个实施例组合,当稀释蒸汽比(蒸汽:烃的重量比)高于0.3,或高于0.35,或至少0.4时,含烯烃流出物流中丙烯的wt.%可以提高。当稀释蒸汽比为至少0.3,或至少0.35,或至少0.4时,丙烯wt.%的增加可为至多0.25wt.%,或至多0.4wt.%,或至多0.5wt.%,或至多0.7wt.%,或至多1wt.%,或至多1.5wt.%,或至多2wt.%,其中该增加作为在用稀释蒸汽比为0.2的r-热解油制备的含烯烃流出物流与用稀释蒸汽比为至少0.3的r-热解油制备的含烯烃流出物流之间丙烯wt.%的简单差值测量,所有其它条件相同。

[0481] 当如上所述增加稀释蒸汽比时,丙烯:乙烯比还可以增加,或可以比用稀释蒸汽比为0.2的r-热解油制得的含烯烃流出物流的丙烯:乙烯比高至少1%,或高至少2%,或高至少3%,或高至少4%,或高至少5%,或高至少7%,或高至少10%,或高至少12%,或高至少15%,或高至少17%,或高至少20%。

[0482] 在一个实施例中或与本文所述的一个或多个实施例组合,当稀释蒸汽比增加时,含烯烃流出物流可具有降低的甲烷wt.%,当相对于在0.2的稀释蒸汽比下的含烯烃流出物流测量时。含烯烃流出物流中甲烷的wt.%可以降低至少0.25wt.%,或至少0.5wt.%,或至少0.75wt.%,或至少1wt.%,或至少1.25wt.%,或至少1.5wt.%,作为在0.2的稀释蒸汽比和更高的稀释蒸汽比值下含烯烃流出物流之间的wt.%绝对值差测量。

[0483] 在一个实施例中或与本文提及的一个或多个实施例组合,当相对于不含r-热解油且所有其它条件相同(包括烃质量流率)的裂化器进料测量时,含烯烃流出物中未转化产物的量降低。例如,可通过添加r-热解油来降低丙烷和/或乙烷的量。这可以有利于降低回收回路的质量流率,从而(a)降低低温能量成本和/或(b)如果设备已经容量受限,则潜在地增加设备的容量。此外,如果丙烯分馏塔已经达到其容量极限,则它可以消除丙烯分馏塔的瓶颈。含烯烃流出物中未转化产物的量可以减少至少2%,或至少5%,或至少8%,或至少10%,或至少13%,或至少15%,或至少18%,或至少20%。

[0484] 在一个实施例中或与本文提及的一个或多个实施例组合,当相对于不含r-热解油的裂化器进料测量时,含烯烃流出物中未转化产物的量(例如组合的丙烷和乙烷量)降低,而乙烯和丙烯的组合并产量不下降且甚至改善。可选地,所有其它条件是相同的,包括烃质量流率和温度,其中加热燃烧器到非回收成分裂化器进料盘管的燃料进料速率保持不变,或可选地当到炉中所有盘管的燃料进料速率保持不变时。可替代地,同样的关系可以在wt.%的基础上而不是产量的基础上成立。

[0485] 例如,含烯烃流出物中丙烷和乙烷的总量(产量或wt.%中的任一个或两者)可以降低至少2%,或至少5%,或至少8%,或至少10%,或至少13%,或至少15%,或至少18%,或至少20%,并且在每种情况下至多40%或至多35%或至多30%,在每种情况下乙烯和丙烯的总量没有降低,甚至可以伴随乙烯和丙烯的总量的增加。例如,含烯烃流出物中丙烷的量可以降低至少2%,或至少5%,或至少8%,或至少10%,或至少13%,或至少15%,或至少18%,或至少20%,并且在每种情况下至多40%或至多35%或至多30%,在每种情况下乙烯和丙烯的总量没有降低,甚至可以伴随乙烯和丙烯的总量的增加。在这些实施例的任一项中,裂化器进料(不同于r-热解油且如进料至对流区的入口)可以主要为按摩尔计的丙烷,或至少90mol%的丙烷,或至少95mol%的丙烷,或至少96mol%的丙烷,或至少98mol%的丙烷;或者裂化器进料的新鲜供料可以是至少HD5质量丙烷。

[0486] 在一个实施例中或与本文提及的一个或多个实施例组合,含烯烃流出物中的丙烷:(乙烯和丙烯)比随着将r-热解油添加至裂化炉进料而降低,当相对于不含热解油的相同裂化器进料且所有其它条件相同时,以wt.%或月产量测量。含烯烃流出物中的丙烷:(乙烯和丙烯)比可以不超过0.50:1,或小于0.50:1,或不超过0.48:1,或不超过0.46:1,或不超过0.43:1,或不超过0.40:1,或不超过0.38:1,或不超过0.35:1,或不超过0.33:1,或不超过0.30:1。低比率表示可以实现或保持高量的乙烯+丙烯,同时相应地降低未转化的产物如丙烷。

[0487] 在一个实施例中或与本文提及的一个或多个实施例组合,当r-热解油和蒸汽在对流箱的入口下游进料时,或当r-热解油和蒸汽之一或两者在交叉位置进料时,含烯烃流出物中的C6+产物的量可以增加,如果这种产物是期望的,例如对于BTX流以制备其衍生物。当在对流箱入口下游进料r-热解油和蒸汽时,当相对于在对流箱入口处进料r-热解油进行测量时,含烯烃流出物中C6+产物的量可增加5%,或10%,或15%,或20%,或30%,所有其它条件相同。增加%可以计算为:

$$[0488] \quad \text{增加}\% = \frac{E_i - E_d}{E_i} \times 100$$

[0489] 其中 E_i 为通过在对流箱的入口处引入r-热解油而制备的含烯烃裂化器流出物中的C6+含量; E_d 是通过在对流箱入口下游引入热解油和蒸汽而制得的含烯烃裂化器流出物中的C6+含量。

[0490] 在一个实施例中或与本文所述的任何实施例组合,裂化的含烯烃流出物流可以包含相对少量的芳香烃和其它重质组分。例如,含烯烃流出物流可以包含至少0.5、1、2或2.5重量百分比,和/或不超过约20、19、18、17、16、15、14、13、12、11、10、9、8、7、6、5、4、3、2或1重量百分比的芳香烃,基于流的总重量。我们已经发现,含烯烃流出物中C6+物质水平可为不超过5wt.%,或不超过4wt.%,或不超过3.5wt.%,或不超过3wt.%,或不超过2.8wt.%,或不超过2.5wt.%。C₆₊物质包括所有芳香烃,以及所有碳数为6或更多的链烷烃和环状化合物。如全文所用,所提及的芳香烃的量可以由C₆₊物质的量表示,因为芳香烃的量不会超过C6+物质的量。

[0491] 含烯烃流出物可以具有至少2:1、3:1、4:1、5:1、6:1、7:1、8:1、9:1、10:1、11:1、12:1、13:1、14:1、15:1、16:1、17:1、18:1、19:1、20:1、21:1、22:1、23:1、24:1、25:1、26:1、27:1、28:1、29:1或30:1,和/或不超过100:1、90:1、85:1、80:1、75:1、70:1、65:1、60:1、55:1、50:1、45:1、40:1、35:1、30:1、25:1、20:1、15:1、10:1或5:1的烯烃与芳香烃重量比。如本文所用,“烯烃与芳香烃”是如前定义的C₂和C₃烯烃的总重量与芳香烃的总重量的比。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,流出物流可以具有至少2.5:1、2.75:1、3.5:1、4.5:1、5.5:1、6.5:1、7.5:1、8.5:1、9.5:1、10.5:1、11.5:1、12.5:1或13:5:1的烯烃与芳香烃。

[0492] 含烯烃流出物可以具有烯烃:C₆₊比(按重量计)为至少8.5:1,或至少9.5:1,或至少10:1,或至少10.5:1,或至少12:1,或至少13:1,或至少15:1,或至少17:1,或至少19:1,或至少20:1,或至少25:1,或至少28:1,或至少30:1。附加地或可替代地,含烯烃流出物可以具有烯烃:C₆₊比为至多40:1,或至多35:1,或至多30:1,或至多25:1,或至多23:1。如本文所用,“烯烃与芳香烃”是如前定义的C₂和C₃烯烃的总重量与芳香烃的总重量的比。

[0493] 附加地或可替代地,含烯烃流出物流可以具有烯烃与C₆₊比为至少约1.5:1、1.75:

1、2:1、2.25:1、2.5:1、2.75:1、3:1、3.25:1、3.5:1、3.75:1、4:1、4.25:1、4.5:1、4.75:1、5:1、5.25:1、5.5:1、5.75:1、6:1、6.25:1、6.5:1、6.75:1、7:1、7.25:1、7.5:1、7.75:1、8:1、8.25:1、8.5:1、8.75:1、9:1、9.5:1、10:1、10.5:1、12:1、13:1、15:1、17:1、19:1、20:1、25:1、28:1或30:1。

[0494] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,烯烃:芳香烃随着加入裂化器进料中的r-热解油的量的增加而降低。由于r-热解油在较低温度下裂化,因此其将比丙烷或乙烷更早裂化,且因此具有更多时间反应以制备其它产物,例如芳香烃。尽管含烯烃流出物中的芳香烃含量随着热解油量增加而增加,但如上所述,所产生的芳香烃的量显著低。

[0495] 含烯烃组合物还可包括痕量的芳香烃。例如,组合物可以具有至少0.25、0.3、0.4、0.5重量百分比,和/或不超过约2、1.7、1.6、1.5重量百分比的苯含量。附加地或可替代地,组合物可具有至少0.005、0.010、0.015或0.020和/或不超过0.5、0.4、0.3或0.2重量百分比的甲苯含量。两个百分比均基于组合物的总重量。可替代地或附加地,流出物的苯含量可为至少0.2、0.3、0.4、0.5或0.55重量百分比,和/或不超过约2、1.9、1.8、1.7或1.6重量百分比,和/或甲苯含量可为至少0.01、0.05或0.10重量百分比,和/或不超过0.5、0.4、0.3或0.2重量百分比。

[0496] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,从已经裂化包含r-热解油的组合物的裂化炉中取出的含烯烃流出物可包含增加量的一种或多种在通过加工常规裂化器进料形成的含烯烃流出物流中不存在的化合物或副产物。例如,通过裂化r-热解油(r-烯烃)形成的裂化器流出物可以包括增加量的1,3-丁二烯、1,3-环戊二烯、双环戊二烯或这些组分的组合。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,这些组分的总量(按重量计)可比在相同条件下且在相同质量进料速率下但无r-热解油处理的相同裂化器进料流高至少5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80或85%。1,3-丁二烯的总量(按重量计)可比在相同条件下且在相同质量进料速率下但无r-热解油处理的相同裂化器进料流高至少5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80或85%。1,3-环戊二烯的总量(按重量计)可比在相同条件下且在相同质量进料速率下但无r-热解油处理的相同裂化器进料流高至少5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80或85%。双环戊二烯的总量(按重量计)可比在相同条件下且在相同质量进料速率下但无r-热解油处理的相同裂化器进料流高至少5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80或85%。通过将r-热解油和常规流中的一种或多种上述组分的重量百分比的差除以常规流中的组分的量(以重量百分比计)来计算百分比差,或:

$$[0497] \quad \text{增加}\% = \frac{Er - E}{E} \times 100$$

[0498] 其中E是在不使用r-热解油制得的裂化器流出物中的组分的wt.%;Er是用r-热解油制得的裂化器流出物中组分的wt.%。

[0499] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,含烯烃流出物流可包含乙炔。乙炔的量可以为至少2000ppm、至少5000ppm、至少8000ppm或至少10,000ppm,基于来自炉的流出物流的总重量。它还可以是不超过50,000ppm,不超过40,000ppm,不超过30,000ppm,或不超过25,000ppm,或不超过10,000ppm,或不超过6,000ppm,或不超过5000ppm。

[0500] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,含烯烃流出物流可以包含甲基

乙炔和丙二烯 (MAPD)。MAPD的量可以为至少2ppm、至少5ppm、至少10ppm、至少20ppm、至少50ppm、至少100ppm、至少500ppm、至少1000ppm、至少5000ppm或至少10,000ppm,基于流出物流的总重量。它也可以不超过50,000ppm,不超过40,000ppm,或不超过30,000ppm,或不超过10,000ppm,或不超过6,000ppm,或不超过5,000ppm。

[0501] 在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,含烯烃流出物流可包含少量或不含二氧化碳。含烯烃流出物流可具有以wt.%计的二氧化碳量,其不超过通过在等同条件下裂化相同裂化器进料但不含r-热解油获得的流出物流中的二氧化碳量,或其量不高于以wt.%计的二氧化碳量的5%,或不高于2%,或与不含r-热解油的比较流出物流相同量。可替代地或附加地,含烯烃流出物流可具有不超过1000ppm,或不超过500ppm,或不超过100ppm,或不超过80ppm,或不超过50ppm,或不超过25ppm,或不超过10ppm,或不超过5ppm的二氧化碳的量。

[0502] 现在转到图9,示出了说明炉流出物处理段的主要元件的框图。如图9所示,来自裂化炉700的含烯烃流出物流,其包括回收成分)在输送管线交换("TLE")680中快速冷却(例如骤冷),如图8所示,以防止产生大量不希望的副产物和使下游设备中的结垢最小化,以及还产生蒸汽。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,来自炉的含r-组合物的流出物的温度可以降低35至485°C、35至375°C,或90至550°C至500至760°C的温度。冷却步骤在流出物流离开炉之后立即进行,例如在1至30、5至20,或5至15毫秒内。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,骤冷步骤在骤冷区710中通过在热交换器(有时称为输送管线交换器,如图5中以TLE340示出和图8中以TLE680示出)中与高压水或蒸汽间接换热而进行,而在其它实施例中,骤冷步骤通过使流出物与骤冷液712直接接触而进行(如图9中总体示出的)。骤冷液的温度可以是至少65,或至少80,或至少90,或至少100,在每种情况下为°C,和/或不超过210,或不超过180,或不超过165,或不超过150,或不超过135,在每种情况下为°C。当使用骤冷液时,接触可以在骤冷塔中进行,并且可以从骤冷塔中除去包含汽油和其它类似沸程烃组分的液体流。在一些情况下,当裂化器进料主要是液体时,可以使用骤冷液,并且当裂化器进料主要是蒸气时,可以使用热交换器。

[0503] 然后将所得冷却的流出物流进行蒸气液体分离,并将蒸气在压缩区720中压缩,例如在具有例如1至5个压缩级的气体压缩机中压缩,可选进行级间冷却和液体脱除。第一组压缩级出口处的气流压力在7至20巴表压(barg)、8.5-18psig(0.6至1.3barg)或9.5至14barg的范围内。

[0504] 然后在酸性气体脱除区722中处理所得压缩流,通过与酸性气体脱除剂接触而脱除酸性气体,包括CO、CO₂和H₂S。酸性气体脱除剂的实例可包括但不限于苛性胺和各种类型的胺。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,可以使用单个接触器,而在其它实施例中,可以采用双塔吸收器-汽提器配置。

[0505] 然后,可以将处理过的压缩的含烯烃流在另一个压缩区724中经由压缩机进一步压缩,可选进行级间冷却和液体分离。所得到的压缩流具有20至50barg、25至45barg或30至40barg的压力。可以使用任何合适的除湿方法,包括例如分子筛或其它类似的方法来干燥干燥区726中的气体。然后,可以将所得物流730送到分馏段,其中可以将烯烃和其它组分分离成各种高纯度产物或中间流。

[0506] 现在转到图10,提供了分馏段主要步骤的示意图。在一个实施例中或与本文提及

的任何实施例组合,分馏系的初始塔可以不是脱甲烷塔810,而可以是脱乙烷塔820、脱丙烷塔840或任何其它类型的塔。如本文所用,术语“脱甲烷塔”是指其轻键为甲烷的塔。类似地,“脱乙烷塔”和“脱丙烷塔”分别是指具有乙烷和丙烷作为轻键组分的塔。

[0507] 如图10所示,来自骤冷段的原料流870可以被引入到脱甲烷塔(或其它)810中,其中甲烷和较轻(CO , CO_2 , H_2)组分812与乙烷和较重组分814分离。脱甲烷塔在至少-145,或至少-142,或至少-140,或至少-135,在每种情况下为 $^{\circ}\text{C}$,和/或不超过-120, -125, -130, -135 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下操作。然后将来自脱甲烷塔的塔底流814引入到脱乙烷塔820,其中 C_2 和较轻组分816通过分馏与 C_3 和较重组分818分离,所述底部流包括引入塔中的乙烷和较重组分总量的至少50%,或至少55%,或至少60%,或至少65%,或至少70%,或至少75%,或至少80%,或至少85%,或至少90%,或至少95%,或至少99%,在每种情况下为百分比。脱乙烷塔820可以在至少-35,或至少-30,或至少-25,或至少-20,在每种情况下为 $^{\circ}\text{C}$,和/或不超过-5, -10, -10, -20 $^{\circ}\text{C}$ 的塔顶温度,和至少3,或至少5,或至少7,或至少8,或至少10,在每种情况下为barg,和/或不超过20,或不超过18,或不超过17,或不超过15,或不超过14,或不超过13,在每种情况下为barg的塔顶压力下操作。脱乙烷塔820回收至少60,或至少65,或至少70,或至少75,或至少80,或至少85,或至少90,或至少95,或至少97,或至少99,在每种情况下为在塔顶流中引入到塔中的 C_2 和更轻组分的总量的百分比。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,从脱乙烷塔移除的塔顶流816包含至少50,或至少55,或至少60,或至少65,或至少70,或至少75,或至少80,或至少85,或至少90,或至少95,在每种情况下为重量百分比的乙烷和乙烯,基于塔顶流的总重量。

[0508] 如图10所示,来自脱乙烷塔820的 C_2 和更轻的塔顶流816在乙烷-乙烯分馏塔(乙烯分馏塔)830中进一步分离。在乙烷-乙烯分馏塔830中,乙烯和较轻组分流822可以从塔830的塔顶馏出物中取出,或者作为来自塔顶的侧流,而乙烷和任何残留的较重组分在塔底流824中除去。乙烯分馏塔830可以在至少-45,或至少-40,或至少-35,或至少-30,或至少-25,或至少-20,在每种情况下为 $^{\circ}\text{C}$,和/或不超过-15,或不超过-20,或不超过-25,在每种情况下为 $^{\circ}\text{C}$ 的塔顶温度,和至少10,或至少12,或至少15,在每种情况下为barg,和/或不超过25, 22, 20barg的塔顶压力下操作。富含乙烯的塔顶流822可以包含至少70,或至少75,或至少80,或至少85,或至少90,或至少95,或至少97,或至少98,或至少99,在每种情况下为乙烯重量百分比,基于流的总重量,并且可以送到下游加工单元用于进一步加工、储存或销售。在含有r-热解油的裂化器原料的裂化期间产生的塔顶乙烯流822为r-乙烯组合物或流。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,r-乙烯流可用于制备一种或多种石化产品。

[0509] 乙烷-乙烯分馏塔824的塔底流可以包括在每种情况下重量百分比为至少40,或至少45,或至少50,或至少55,或至少60,或至少65,或至少70,或至少75,或至少80,或至少85,或至少90,或至少95,或至少98的乙烷,基于塔底流的总重量。如前所述,可将全部或部分回收的乙烷作为额外原料单独或与含r-热解油的进料流组合回收至裂化炉。

[0510] 从脱乙烷塔中排出的液体塔底流818可以富含 C_3 和更重组分,可以在脱丙烷塔840中分离,如图10所示。在脱丙烷塔840中, C_3 和更轻组分作为塔顶蒸气流826被除去,而 C_4 和更重组分可以在液体塔底流828中离开塔。脱丙烷塔840可以在至少20,或至少35,或至少40,在每种情况下为 $^{\circ}\text{C}$,和/或不超过70, 65, 60, 55 $^{\circ}\text{C}$ 的塔顶温度,和至少10,或至少12,或至少15,在每种情况下为barg,和/或不超过20,或不超过17,或不超过15,在每种情况下为barg

的塔顶压力下操作。脱丙烷塔840回收至少60,或至少65,或至少70,或至少75,或至少80,或至少85,或至少90,或至少95,或至少97,或至少99,在每种情况下为在塔顶流826中引入到塔中的C₃和更轻组分的总量的百分比。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,从脱丙烷塔840移出的塔顶流826包含至少或至少50,或至少55,或至少60,或至少65,或至少70,或至少75,或至少80,或至少85,或至少90,或至少95,或至少98,在每种情况下为丙烷和丙烯的重量百分比,基于塔顶流826的总重量。

[0511] 将来自脱丙烷塔840的塔顶流826引入到丙烷-丙烯分馏塔(丙烯分馏塔)860中,其中在塔顶流832中除去丙烯和任何较轻组分,而丙烷和任何较重组分在塔底流834中离开塔。丙烯分馏塔860可以在至少20,或至少25,或至少30,或至少35,在每种情况下为℃,和/或不超过55、50、45、40℃的塔顶温度,和至少12,或至少15,或至少17,或至少20,在每种情况下为barg,和/或不超过20,或不超过17,或不超过15,或不超过12,在每种情况下为barg的塔顶压力下操作。富含丙烯的塔顶流860可以包含至少70,或至少75,或至少80,或至少85,或至少90,或至少95,或至少97,或至少98,或至少99,在每种情况下为丙烯重量百分比,基于流的总重量,并且可以送到下游加工单元用于进一步加工、储存或销售。在含有r-热解油的裂化器原料的裂化期间产生的塔顶丙烯流是r-丙烯组合物或流。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,该流可用于制备一种或多种石化产品。

[0512] 来自丙烷-丙烯分馏塔860的塔底流834可以包括在每种情况下重量百分比为至少40,或至少45,或至少50,或至少55,或至少60,或至少65,或至少70,或至少75,或至少80,或至少85,或至少90,或至少95,或至少98的丙烷,基于塔底流834的总重量。如前所述,可将全部或部分回收的丙烷作为额外的原料单独或与r-热解油组合回收至裂化炉。

[0513] 再次参照图10,可以将来自脱丙烷塔840的塔底流828送入脱丁烷塔850,用于将C₄组分,包括丁烯、丁烷和丁二烯与C₅₊组分分离。脱丁烷塔可以在塔顶温度为至少20,或至少25,或至少30,或至少35,或至少40,在每种情况下为℃,和/或不超过60,或不超过65,或不超过60,或不超过55,或不超过50,在每种情况下为℃,和塔顶压力为至少2,或至少3,或至少4,或至少5,在每种情况下为barg,和/或不超过8,或不超过6,或不超过4,或不超过2,在每种情况下为barg下操作。脱丁烷塔回收至少60,或至少65,或至少70,或至少75,或至少80,或至少85,或至少90,或至少95,或至少97,或至少99,在每种情况下为在塔顶流836中引入到塔中的C₄和更轻组分的总量的百分比。在一个实施例中或与本文提及的任何实施例组合,从脱丁烷塔移除的塔顶流836包含至少30,或至少35,或至少40,或至少45,或至少50,或至少55,或至少60,或至少65,或至少70,或至少75,或至少80,或至少85,或至少90,或至少95,在每种情况下为重量百分比的丁二烯,基于塔顶流的总重量。在含有r-热解油的裂化器原料的裂化期间产生的塔顶流836是r-丁二烯组合物或流。来自脱丁烷塔的塔底流838主要包含至少50,或至少60,或至少70,或至少80,或至少90,或至少95重量百分比的量的C₅和更重组分,基于流的总重量。脱丁烷塔塔底流838可被送去进一步分离、加工、储存、销售或使用。

[0514] 可以对来自脱丁烷塔的塔顶流836或C₄进行任何常规分离方法如萃取或蒸馏工艺以回收更浓缩的丁二烯流。

[0515] 回收成分(C₄)烷醛及制备方法

[0516] 在一个实施例中,提供了一种制备回收成分(C₄)烷醛产物(r-(C₄)烷醛)的方法。这

种方法的一个实例包括加氢甲酰化方法,其中将 r -丙烯进料到反应容器中并反应以产生包含 r - (C_4) 烷醛的加氢甲酰化流出物。

[0517] 尽管可以使用将 r -丙烯转化为 (C_4) 烷醛的任何工艺,但是鉴于铑催化工艺或低压加氢甲酰化工艺的高催化剂活性和选择性以及低压和低温要求,其是理想的合成路线。

[0518] 更具体地说,制备 r - (C_4) 烷醛的加氢甲酰化工艺包括在反应区中在高温和高压下使丙烯与合成气(H_2, CO)和催化剂络合物接触足够的时间,以使丙烯与合成气反应形成 (C_4) 烷醛。制备 (C_4) 烷醛的合适方法包括高压和低压羰基合成工艺,其中 r -丙烯被加氢甲酰化以制备 (C_4) 烷醛。加氢甲酰化反应温度可以是 $50^\circ C$ 至约 $250^\circ C$ 的任何温度,反应压力可以是15psig至约5100psig。

[0519] 加氢甲酰化工艺可以是高压或低压工艺。对于高压工艺,加氢甲酰化反应压力(在加氢甲酰化反应器内的反应区中)或进料到反应器的乙烯压力的实例包括至少550psig,或至少600psig,或至少800psig,或在至少1000psig,或至少1500psig,或至少2000psig,或至少2500psig,或至少3000psig,或至少3500psig,或至少4000psig。压力可高达5100psig,或高达4800psig,或高达4500psig。

[0520] 在高压加氢甲酰化工艺中,反应区内的温度可以是至少 $140^\circ C$,或至少 $150^\circ C$,或至少 $160^\circ C$,或至少 $170^\circ C$ 。附加地或可替代地,温度可以高达 $250^\circ C$,或高达 $240^\circ C$,或高达 $230^\circ C$,或高达 $220^\circ C$,或高达 $210^\circ C$,或高达 $200^\circ C$ 。

[0521] 在低压工艺中,加氢甲酰化反应压力(在加氢甲酰化反应器内的反应区中)或进料到反应器的丙烯压力包括至少15psig,或至少30psig,或至少70psig,或至少100psig,或至少125psig,或至少150psig,或至少175psig,或至少200psig,或至少225psig,或至少250psig,或至少275psig,或至少至少300psig。压力可以小于550psig,或高达530psig,或高达500psig,或高达450psig,或高达400psig,或高达350psig,或高达300psig,或高达285psig。通常,反应压力为至少200psig,或至少250psig,和至多400psig。在一个实施例中,反应区内的压力足以维持反应区内的蒸气-液体平衡。

[0522] 通常,引入到反应器的氢气与一氧化碳的摩尔比(其不一定是合成气的比)或在反应器中的摩尔比保持在约0.1:1至约10:1,或0.5:1至4:1,或0.9:1至4:1,或1:1至4:1的范围内。在许多加氢甲酰化中,反应速率以及 (C_4) 烷醛的产率可以通过将氢与一氧化碳的摩尔比提高到4.0以上,并且至多约10.0或更高来提高。在一个实施例中,氢气和一氧化碳的绝对分压的总和可以在15psig至430psig的范围内。反应器中的氢气分压可以保持在35psig至约215psig的范围内。反应器中的一氧化碳分压可以保持在35psig至215psig,或40psig至110psig的范围内。

[0523] 在一个实施例中, H_2 与 CO 的比例为0.9:1-1.1:1,这特别适合于高压加氢甲酰化工艺。在一个实施例中, H_2 与 CO 的比例大于1:1,例如至少1.1:1,或至少1.2:1,或至少1.3:1,或至少1.4:1,或至少1.5:1,或至少1.7:1,或至少2:1,或至少2.1:1,其特别适合在低压加氢甲酰化方法中。附加地或可替代地, H_2 与 CO 的比例可以是至多5:1,或至多4.5:1,或至多4:1,或至多3.5:1,或至多3:1,或至多2.8:1,或至多2.5:1。通常,低压工艺中合适的 H_2 与 CO 摩尔比为至少1.1:1至3:1,或1.2:1至2.25:1,或1.2:1至2:1。

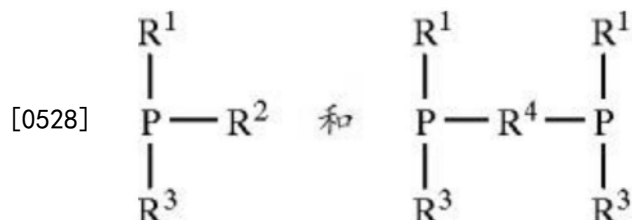
[0524] 在气体喷射反应中,氢气加上一氧化碳气体可以相对于丙烯摩尔过量存在(H_2+CO 的总摩尔数)。合成气与丙烯的合适摩尔比可以为0.5至约20,或1.2至约6。在液体溢流反应

器中,合成气与丙烯的摩尔比可以低至0.02:1。

[0525] 合适的加氢甲酰化催化剂包括任何已知的有效催化丙烯转化为(C₄) 烷醛的催化剂。这种催化剂的实例是与配体络合的金属。合适的金属包括钴、铑和钌金属。可用作催化剂络合物的金属源的金属化合物包括处于其+1、+2或+3氧化态的金属,并且可包括二、三、四金属,如与羧酸或羰基化合物的化合物。铑可以作为预先形成的催化剂引入到反应器中,例如,氢化羰基三(三苯基膦)铑(I)的溶液可以预混合并原样引入加氢甲酰化反应器中,或者它可以在加氢甲酰化区内的液相内原位形成。如果催化剂是原位形成的,Rh可以作为前体引入,例如乙酰丙酮二羰基铑(I) {Rh(CO)₂(acac)}、氧化铑{Rh₂O₃}、羰基铑{Rh₄(CO)₁₂、Rh₆(CO)₁₆}、三(乙酰丙酮)铑(I) {Rh(acac)₃}、三芳基膦取代的羰基铑{Rh(CO)₂(PAr₃)₂},其中Ar是芳基,或四乙酸二铑二水合物、乙酸铑、异丁酸铑、2-乙基己酸铑、苯甲酸铑和辛酸铑、Rh₄(CO)₁₂、Rh₆(CO)₁₆和乙酰丙酮二羰基铑、和三(三苯基膦)羰基氢化铑。

[0526] 合适的配体包括有机膦化合物,例如叔(三取代)、单和双-膦和亚磷酸酯。例如,美国专利3,527,809公开了使用包括铑和有机磷化合物如三苯基膦(TPP)的催化剂体系,可选在加氢甲酰化反应器压力条件低于500psig下,烯烃的加氢甲酰化。美国专利3,239,566(三正丁基膦)和美国专利4,873,213(三苄基膦)中描述了加氢甲酰化工艺,该工艺可选在低至中等反应器压力下操作的反应条件下,使用包含金属如铑或钌与其它有机磷化合物的组合的催化剂体系。其他的有机磷配体在美国专利4,742,178,4,755,624,4,774,362,4,871,878,和4,960,949中公开。这些提到的每项美国专利在不与本公开内容相抵触的情况下,都通过引用的方式并入本文中。除了提及的那些之外,具体实例包括亚磷酸三丁酯、二苯基膦、亚磷酸丁二苯酯、磷酸二丁一苯酯、亚磷酸三苄酯、三环己基膦、亚磷酸三环己酯、1,2-双(二苯基膦)-乙烷、1,3-双(二苯基膦)丙烷、1,4-丁烷双(亚磷酸二苄酯)、2,2'-双(二苯基膦甲基)-1,1'-联苯和1,2-双(二苯基膦甲基)苯、三甲基膦、三乙基膦、三戊基膦、三己基膦、三丙基膦、三壬基膦、十三烷基膦、三乙基己基膦、二正丁基十八烷基膦、二甲基乙基膦、二戊乙基膦、三(二甲苯基)膦、乙基-双(β-苯乙基)膦、三环戊基膦、二甲基-环戊基膦、三辛基膦、二环己基甲基膦、苯基二乙基膦、二环己基苯基膦、二苯基-甲基膦、二苯基-丁基膦、二苯基-苄基膦、三月桂基膦、三乙氧基膦、正丁基二乙氧基膦、辛基二苯基膦、环己基二苯基膦、苯基二辛基膦、苯基二环己基膦、三苯基膦、三对甲苯基膦、三萘基膦、苯基二萘基膦、二苯基萘基膦、三(对甲氧基苯基)膦、三(对氰基苯基)膦、三(对硝基苯基)膦和对N,N-二甲基氨基苯基(二苯基)膦、亚磷酸三辛酯或三对甲苯基亚磷酸酯和二膦-双(二苯基膦基)乙烷。

[0527] 典型的膦和亚磷酸酯配体可以由以下通式表示:



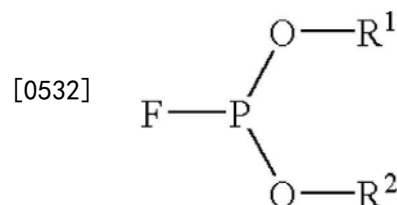
[0529] 其中R¹、R²和R³相同或不同,各自为含有至多约12个碳原子的烃基,R⁴为通过2-8个碳原子的链连接2个磷原子的二价亚烃基。R¹、R²和R³可表示的烃基的实例包括烷基,包括芳基取代的烷基如苄基,环烷基如环己基和环戊基,和芳基如苯基和被一个或多个烷基取代

的苯基。亚烷基如亚乙基、三亚甲基和六亚甲基,亚环烷基如亚环己基,和亚苯基、亚萘基和亚联苯基是R⁴可代表的亚烃基的实例。

[0530] 催化剂络合物也可以是羰基和有机磷的组合,其通过将金属如钌或铑与一氧化碳和有机磷组合而获得。催化剂体系的有机磷组分理想地是三取代的单磷化合物,例如具有以上通式(I)的那些。三苯基磷、三环己基磷和三苄基磷是这些所需配体的实例。

[0531] 配体还可以包括具有式I的氟亚磷酸酯化合物:

(I)



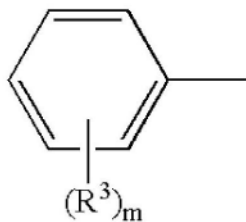
[0533] 其中R¹和R²是相同或不同的、饱和或不饱和的、单独或组合的,是未取代的和取代的含有1-40个碳原子的烷基、环烷基和芳基;或者R¹和R²组合或共同可代表含2-36个碳原子的二价亚烃基,例如约2-12个碳原子的亚烷基,亚环己基和亚芳基,例如在EastmanChemicalCompany的美国专利6,693,219中公开的那些,在此引入作为参考。氟亚磷酸酯配体的克摩尔数与过渡金属的克原子数之比最好至少为1:1。

[0534] 该催化剂体系包括选自VIII族过渡金属的过渡金属和一种或多种上述氟亚磷酸酯化合物的混合物。过渡金属可以以各种金属化合物的形式提供,例如过渡金属的羧酸盐,例如铑。活性催化剂的铑源包括羧酸的铑II或铑III盐,其实例包括四乙酸二铑二水合物、乙酸铑(II)、异丁酸铑(II)、2-乙基己酸铑(II)、苯甲酸铑(II)和辛酸铑(II)。同样,羰基铑如Rh₄(CO)₁₂、Rh₆(CO)₁₆和乙酰丙酮二羰基铑(I)也是合适的铑源。另外,当络合物进料的磷部分容易被氟亚磷酸酯配体置换时,可以使用铑有机磷络合物,例如三(三苯基磷)铑羰基氢化物。其它铑源包括强无机酸的铑盐,例如氯化物、溴化物、硝酸盐、硫酸盐、磷酸盐等。2-乙基己酸铑是制备络合物催化剂的理想原料,因为它是可溶性铑的方便来源,因为它可以由无机铑盐例如卤化铑有效地制备。

[0535] 当氟亚磷酸酯化合物与过渡金属结合使用形成用于上述方法的催化剂体系时,氟亚磷酸酯化合物起有效配体的作用。由R¹和R²表示的烃基可以相同或不同、分开或组合,并且选自未取代和取代的总共含有至多约40个碳原子的烷基、环烷基和芳基。取代基R¹和R²的总碳含量优选在约2-35个碳原子的范围内。R¹和/或R²独立地可以选自的烷基的非限制性实例包括乙基、丁基、戊基、己基、2-乙基己基、辛基、癸基、十二烷基、十八烷基和它们的各种异构体。烷基可以被例如至多两个取代基取代,所述取代基例如烷氧基、环烷氧基、甲酰基、烷酰基、环烷基、芳基、芳氧基、芳酰基、羧基、羧酸盐、烷氧羰基、烷酰氧基、氰基、磺酸、磺酸盐等。R¹和/或R²可独立表示的环烷基的实例为环戊基、环己基和环庚基。环烷基可以被烷基或关于可能的取代烷基描述的任何取代基取代。R¹和/或R²单独可以表示的烷基和环烷基优选是最多约8个碳原子的烷基、苄基、环戊基、环己基或环庚基。

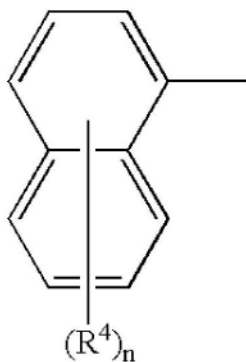
[0536] R¹和/或R²可单独表示的芳基的实例包括碳环芳基如苯基、萘基、蒽基及其取代衍生物。R¹和/或R²各自可代表的碳环芳基的实例可表示具有式II-IV的基团:

(II)

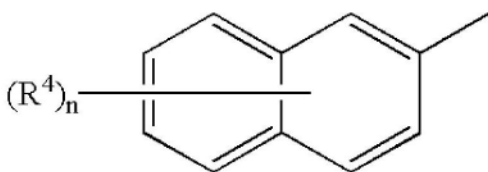


(III)

[0537]



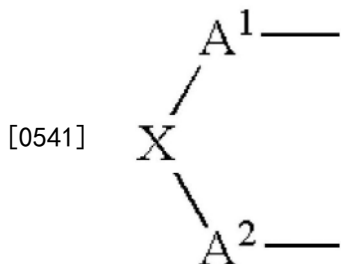
(IV)



[0538] 其中R³和R⁴可代表一个或多个取代基,独立地选自烷基、烷氧基、卤素、环烷氧基、甲酰基、烷酰基、环烷基、芳基、芳氧基、芳酰基、羧基、羧酸盐、烷氧羰基、烷酰氧基、氰基、磺酸、磺酸盐等。上述烷基、烷氧基、烷酰基、烷氧羰基和烷酰氧基的烷基部分通常含有最多约8个碳原子。尽管m可以表示0至5,n可以表示0至7,但m和n各自的值通常不超过2。R³和R⁴优选代表低级烷基,即最多约4个碳原子的直链和支链烷基,m和n各自代表0、1或2。

[0539] 或者,R¹和R²组合或共同可代表含最多约40个碳原子,优选约12-36个碳原子的二价亚烷基。这种二价基团的实例包括约2-12个碳原子的亚烷基、亚环己基和亚芳基。亚烷基和亚环烷基的具体实例包括亚乙基、三亚甲基、1,3-丁二基、2,2-二甲基-1,3-丙二基、1,1,2-三苯基乙二基、2,2,4-三甲基-1,3-戊二基、1,2-亚环己基等。R¹和R²共同代表的亚芳基的实例如下面式(V)、(VI)和(VII)所示。

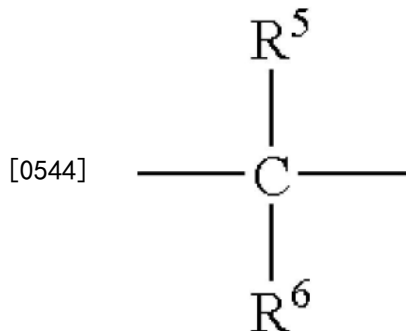
[0540] R¹和R²可共同表示的二价基团包括具有下式的基团:



[0542] 其中A¹和A²独立地可以是亚芳基,例如含有6-10个环碳原子的二价碳环芳基,其中

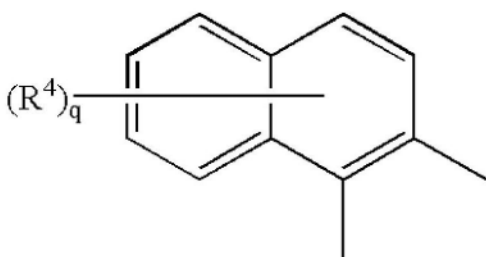
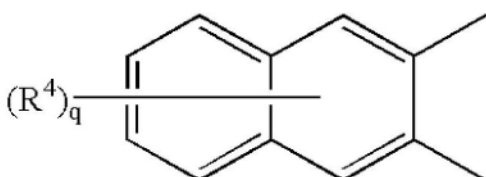
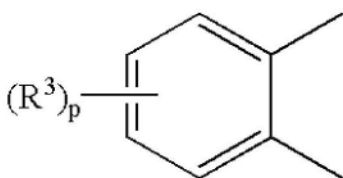
氟亚磷酸酯(I)的每个酯氧原子与A¹和A²的环碳原子键合。

[0543] X是(i)直接在A¹和A²的环碳原子之间的化学键;或(ii)氧原子、具有式-(CH₂)_y-的基团,其中y为2至4,或具有下式的基团:



[0545] 其中R⁵是氢、烷基或芳基,例如式(II)、(III)和(IV)所示的芳基,并且R⁶是氢或烷基。基团-C(R⁵)(R⁶)-的总碳含量通常不超过20,优选在1-8个碳原子的范围内。通常,当R¹和R²共同代表二价亚烷基时,亚磷酸酯的氧原子,即式(I)中描述的氧原子,被含有至少3个碳原子的原子链隔开。

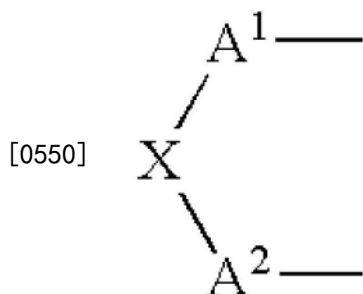
[0546] 由A¹和A²中每一个表示的亚芳基的实例包括具有式(V)、(VI)和(VII)的二价基团:



[0548] 其中R³和R⁴可代表一个或多个取代基,独立地选自烷基、烷氧基、卤素、环烷氧基、甲酰基、烷酰基、环烷基、芳基、芳氧基、芳酰基、羧基、羧酸盐、烷氧羰基、烷酰氧基、氰基、磺酸、磺酸盐等。这种烷基、烷氧基、烷酰基、烷氧羰基和烷酰氧基的烷基部分通常含有最多约8个碳原子。尽管p可以表示0至4,q可以表示0至6,但是p和q各自的值通常不超过2。R³和R⁴优选代表低级烷基,即最多约4个碳原子的直链和支链烷基,p和q各自代表0、1或2。

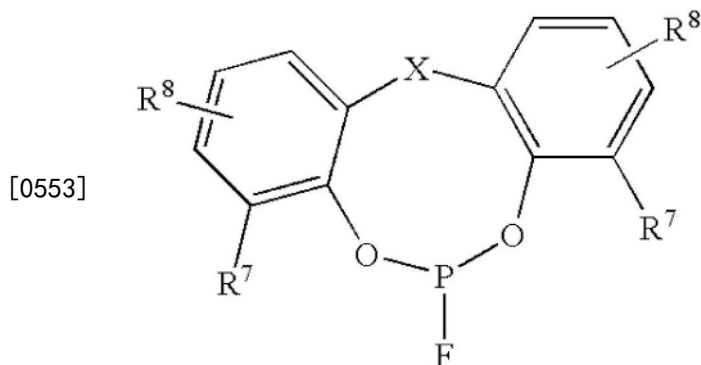
[0549] 具有良好稳定性的氟亚磷酸酯化合物是那些氟亚磷酸酯的氧原子直接与碳环芳

基的环碳原子相连的化合物,所述碳环芳基例如是由式(II)至(VII)中的任何一个表示的芳基或亚芳基。当R1和R2各自独立地表示芳基,例如苯基时,进一步优选在与氟亚磷酸酯的氧原子键合的环碳原子邻位的1个或两个环碳原子被烷基取代,特别是支链烷基例如异丙基、叔丁基、叔辛基等。类似地,当R1和R2共同表示具有下式的基团时:

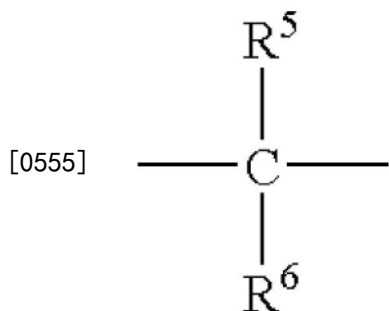


[0551] 亚芳基A¹和A²的环碳原子在与氟亚磷酸酯的氧原子键合的环碳原子的邻位上被烷基取代,优选支链烷基如异丙基、叔丁基、叔辛基等。

[0552] 在一个实施例中,氟亚磷酸酯具有以下通式:



[0554] 其中R⁷独立地选自3-8个碳原子的烷基;R⁸独立地选自氢、具有1-8个碳原子的烷基或具有1-8个碳原子的烷氧基;X是(i)直接在每个与X连接的亚苯基的环碳原子之间的化学键;或(ii)具有下式的基团:



[0556] 其中R⁵和R⁶独立地选自氢或具有1-8个碳原子的烷基。

[0557] 式(I)的氟亚磷酸酯可以通过已公开的方法或类似的技术制备。参见,例如, Riesel等人的J.Z.Anorg.Allg.Chem., 603, 145 (1991), Tullocketal., J.Org.Chem., 25, 2016 (1960), White等人的J.Am.Chem.Soc., 92, 7125 (1970) and Meyeretal., Z.Naturforsch, Bi.Chem.Sci., 48, 659 (1993) 和美国专利4,912,155中。氟亚磷酸酯化合物的有机部分,即R1和R2代表的残基可以从手性或光学活性化合物衍生。衍生自手性二醇或酚的氟亚磷酸酯配体也将是手性的,并将产生手性催化剂络合物。

[0558] 为了获得高催化剂活性,铑和氟亚磷酸酯组分的操作应该在惰性气氛,例如 N_2 、Ar等下进行。将所需量的合适的铑化合物和配体在合适的溶剂中加入到反应器中。各种催化剂组分或反应物加入反应器的顺序不是关键的。

[0559] 配体的其它实例包括双齿配体,例如2,2'-双(二苯基膦基甲基)-1,1'-联萘(下文称为NAPHO),其可催化具有高比例正异构体与支化异构体的醛的产生。

[0560] 或者,如美国专利4,248,802、4,808,756、5,312,951和5,347,045中所述,这些专利均引入本文作为参考,催化剂可含有亲水基团,并且可使用含水介质,例如可使用水溶性配体。例如,官能化的水溶性有机磷化合物可以与铑组合使用,例如美国专利3,857,895中公开的那些,该专利通过引用并入到本文中。与铑结合的氨基烷基和氨基芳基有机磷化合物是水溶性催化剂络合物的实例。含有(C_4)烷醛的催化剂溶液可以用酸水溶液萃取以从含有(C_4)烷醛的有机溶液中回收铑和有机磷催化剂组分。

[0561] 这种油溶性金属化合物的实例包括三(三苯基膦)氯化铑、三(三苯基膦)溴化铑、三(三苯基膦)碘化铑、三(三苯基膦)氟化铑、2-乙基己酸铑二聚体、乙酸铑二聚体、丙酸铑二聚体、丁酸铑二聚体、戊酸铑二聚体、碳酸铑、辛酸铑二聚体、十二羰基四铑、2,4-戊二酮铑(III)、二羰基丙酮基丙酮铑(I)、三(三苯基膦)羰基氢化铑($Ph_3P:$) $3Rh(CO)-H_1$,和阳离子铑络合物如(环辛二烯)双(三苄基膦)四氟硼酸铑和(降冰片二烯)双(三苯基膦)六氟磷酸铑。

[0562] 基于进料至反应器区的r-丙烯的量,所采用的催化剂金属的量可以少至在反应器区可以采用约 1×10^{-6} 摩尔金属(例如铑,并基于铑金属计算)每摩尔烯烃。可以采用每摩尔烯烃约 1×10^{-5} 至约 5×10^{-2} 摩尔金属(例如铑)的浓度。考虑到金属的有效利用与其成本的平衡,在约 1×10^{-4} 直到 1×10^{-3} 范围内的金属(例如铑)浓度也是有用的和期望的。上限催化剂浓度基本上不受限制,并且似乎主要由催化剂金属的高成本和任何对随着催化剂量的增加而缺乏产率增加的限制决定。由于r-丙烯是原料,因此对高催化剂活性和高转化率的驱动相对于选择性而言占主导地位。因此,可以增加催化剂的量以提高反应速率,而不产生不需要的异构体,而当加氢甲酰化高级烯烃时会产生不需要的异构体。

[0563] 反应器中配体与金属的摩尔比可以为约1:1至约1000:1或更大,或2:1至约100:1,或10:1至约70:1。加入到加氢甲酰化反应器中的P原子与铑的摩尔比可以是这样的,即存在于加氢甲酰化反应器中的液体反应混合物中的P原子与铑的摩尔比为2:1至10,000:1,2:1至100:1和3:1至100:1的比例也是合适的。

[0564] r-丙烯中丙烯分子的转化率可以为至少80%,或至少85%,或至少90%,或至少95%,或至少97%,或至少98%,或至少99%。鉴于(C_4)烷醛不存在异构体,产率将为相同值。

[0565] 所用溶剂是溶解催化剂和丙烯并且不充当催化剂毒物的溶剂。理想地,溶剂对于合成气和(C_4)烷醛也是惰性的。

[0566] 铑磷络合物可以是水溶性或油溶性的。合适溶剂的示例包括在标准温度和1大气压下是液体的各种烷烃、环烷烃、烯烃、环烷烃、醚、酯和碳环芳香烃,例如戊烷、十二烷、萘烷、辛烷、异辛烷混合物、环戊烷、环己烷、环辛烷、环十二烷、甲基环己烷;芳族烃,如苯、甲苯、乙苯、二甲苯异构体、四氢化萘、异丙苯、石脑油、烷基取代的芳香烃,如二异丙苯、三异丙苯和叔丁苯的异构体;以及烯烃和环烯烃,例如1,7-辛二烯、双环戊二烯、1,5-环辛二烯、

辛烯-1、辛烯-2、4-乙烯基环己烯、环己烯、1,5,9-环十二碳三烯、戊烯-1以及粗制的烃类混合物,如矿物油、石脑油和煤油;以及功能性溶剂,如异丁酸异丁酯和邻苯二甲酸二(2-乙基己酯),2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯;醚和聚醚,如四氢呋喃和四乙醇二甲醚;并且期望地包括反应过程中形成的原位产物,如醛类的缩合产物(C_4 烷醛的二聚体和三聚体及羟醛缩合产物)或三有机磷配体本身(例如三苯基磷的氧化物);以及上述任何两种或更多种的混合物。 C_4 烷醛产物、其它醛和在加氢甲酰化工艺中形成的或在纯化和蒸馏工艺中分离的或在纯化/分离工艺中使用的高沸点副产物可以用作溶剂。在所列溶剂中,具有足够高的沸点以在反应温度和压力下大部分保持为液体的那些是理想的。随着时间的推移从溶液中出来的催化剂可以从反应器中取出。

[0567] 将r-丙烯进料并引入到反应器中。在一个实施例中,还提供了一种通过将r-丙烯进料至制备 C_4 烷醛的加氢甲酰化反应器中来加工r-丙烯的方法,所述r-丙烯的至少一部分直接或间接衍生自裂化回收热解油。

[0568] r-丙烯可以作为单独的r-丙烯专用流进料,或者其可以与催化剂金属、配体、一氧化碳、氢气、溶剂和/或由提供给 C_4 烷醛制造商的r-丙烯携带的杂质作为组合流而组合。期望地,将r-丙烯流和合成气流组合作为组合流进料至反应器。进入加氢甲酰化反应器的反应区的r-丙烯的量或进料速率以及温度可以控制产物 C_4 烷醛的生产速率。

[0569] 可选地,新鲜的氢源也可以与r-丙烯/合成气组合流组合以提供最终所需的氢:丙烯比和氢:一氧化碳比。

[0570] 在与任何其它反应物如合成气、溶剂、惰性气体、配体、催化剂或其它添加剂组合之前,但在与所有其它来源的丙烯(如果有的话)组合之后("r-丙烯原料"),用于进料至反应器的r-丙烯可以是纯化的、部分纯化的或不纯的r-丙烯流。r-丙烯原料可以是纯化的原料,并且可以含有大于98wt.%的丙烯,或至少98.2wt.%,或至少98.5wt.%,或至少98.7wt.%,或至少98.9wt.%,或至少99.0wt.%,或至少99.2wt.%,或至少99.5wt.%,或至少99.7wt.%的丙烯,基于r-丙烯原料的重量。

[0571] 在一个实施例中,r-丙烯原料是部分纯化的,并且可以含有80wt.%至98wt.%丙烯,或85wt.%至98wt.%丙烯,或90wt.%至98wt.%丙烯,或95wt.%至98wt.%丙烯,或80wt.%至95wt.%丙烯,或85wt.%至95wt.%丙烯,或00wt.%至95wt.%丙烯,或80wt.%至90wt.%丙烯,或85wt.%至90wt.%丙烯,基于加氢甲酰化反应器的加氢甲酰化进料的重量。

[0572] 在一个实施例中,r-丙烯原料是不纯的r-丙烯流,并且可以含有30wt.%至小于80wt.%丙烯,或40wt.%至小于80wt.%丙烯,或50wt.%至小于80wt.%丙烯,或60wt.%至小于80wt.%丙烯,或65wt.%至小于80wt.%丙烯,或40wt.%至78wt.%丙烯,或50wt.%至78wt.%丙烯,或60wt.%至78wt.%丙烯,或40wt.%至72wt.%丙烯,或50wt.%至72wt.%丙烯,或60wt.%至72wt.%丙烯,或40wt.%至68wt.%丙烯,或50wt.%至68wt.%丙烯,或65wt.%至72wt.%丙烯,基于加氢甲酰化反应器的进料的重量。

[0573] 进料至反应器的r-丙烯的至少一部分为直接或间接衍生自裂化r-热解油的r-丙烯。例如,r-丙烯的至少0.005wt.%,或至少0.01wt.%,或至少0.05wt.%,或至少0.1wt.%,或至少0.15wt.%,或至少0.2wt.%,或至少0.25wt.%,或至少0.3wt.%,或至少0.35wt.%,或至少0.4wt.%,或至少0.45wt.%,或至少0.5wt.%,或至少0.6wt.%,或至少

0.7wt.%,或至少0.8wt.%,或至少0.9wt.%,或至少1wt.%,或至少1.5wt.%,或至少2wt.%,或至少3wt.%,或至少4wt.%,或至少5wt.%的r-丙烯直接或间接衍生自裂化r-热解油。附加地或可替代地,r-丙烯的至多100wt.%,或至多80wt.%,或至多70wt.%,或至多60wt.%,或至多50wt.%,或至多40wt.%,或至多30wt.%,或至多20wt.%,或至多10wt.%,或至多8wt.%,或至多5wt.%,或至多4wt.%,或至多3wt.%,或至多2wt.%,或至多1wt.%,或至多0.8wt.%,或至多0.7wt.%,或至多0.6wt.%,或至多0.5wt.%,或至多0.4wt.%,或至多0.3wt.%,或至多0.2wt.%,或至多0.1wt.%,或至多0.09wt.%,或至多0.07wt.%,或至多0.05wt.%,或至多0.03wt.%,或至多0.02wt.%,或至多0.01wt.%直接或间接地由裂化r-热解油获得,基于r-丙烯的重量。在每种情况下,所述量不仅适用于进料到反应器中的r-丙烯,而且可替代地或附加地适用于供应给(C₄)烷醛制造商的r-丙烯原料或丙烯,或适用于(C₄)烷醛中的回收成分。

[0574] 通过以下方法中的任一种测定或计算进料至(C₄)烷醛反应器的如上所述直接或间接衍生自裂化r-热解油的r-丙烯的部分:

[0575] (i) 与用于进料反应器的r-丙烯相关联的配额,这种配额可以通过由丙烯供应商认证或声明的量,或者通过由(C₄)烷醛制造商认证和清点的量,或者通过由信用额或分配量的供应商认证或声明的量,或者

[0576] (ii) 由(C₄)烷醛制造商在进料到反应器时声明或清点的量,或

[0577] (iii) 制造商在其产品中声明的回收成分,在这种情况下为(C₄)烷醛,或

[0578] (iv) 通过质量平衡方法。

[0579] 满足方法(i)-(v)中的任一者足以确定直接或间接衍生自r-热解油的裂化的r-丙烯部分。在r-丙烯进料与来自其它回收来源的乙烯的回收进料共混的情况下,采用r-丙烯的质量与来自其它来源的回收丙烯的质量的按比例方案来确定归因于r-丙烯的声明中的百分比。

[0580] 方法(i)和(ii)不需要计算,因为它们是基于丙烯供应商或(C₄)烷醛制造商声明、宣称或以其它方式传达给公众或第三方的内容来确定的。计算方法(iii)和(iv)。

[0581] 方法(iii)的计算可以如下进行。直接或间接衍生自裂化r-热解油的r-丙烯成分的部分计算为(C₄)烷醛中所声明的回收成分的百分比除以产物中丙烯部分的质量乘以产率和100,或:

$$[0582] \quad P = \left(\frac{\%D}{100} \right) \times \left(\frac{Pm}{Em} \right) \times \left(\frac{Y}{100} \right) \times 100$$

[0583] 其中P表示直接或间接衍生自裂化r-热解油的r-丙烯部分,和

[0584] %D表示在产物(C₄)烷醛中声明的回收成分的百分比,和

[0585] Pm表示产品的质量,和

[0586] Em表示(C₄)烷醛分子中丙烯部分的质量,和

[0587] Y表示产品的产率百分比,例如(C₄)烷醛,无论原料是否为r-丙烯,均按平均年产量确定。

[0588] 作为一个实例,(C₄)烷醛的供应被声明为具有10%的回收成分,并且制备(C₄)烷醛的产率为95%。直接或间接衍生自裂化在进料至反应器的r-丙烯组合物或流中的r-热解油的r-丙烯的部分将为:

$$[0589] \quad P = \left(\frac{10\%}{100} \times \left(\frac{72 \frac{g}{mole}}{42 \frac{g}{mole}} \right) \times \left(\frac{95\%}{100} \right) \times 100 = 16.3\%.$$

[0590] 在方法 (iv) 中的质量平衡方法的情况下,直接或间接衍生自裂化r-热解油的r-丙烯的部分将基于通过购买或转让可由(C₄)烷醛制造商获得的或在(C₄)烷醛集成到丙烯生产中的情况下产生的回收成分的质量计算,其归因于每天运行的原料除以r-丙烯原料的质量,或:

$$[0591] \quad P = \frac{Mr}{r - \text{丙烯}} \times 100$$

[0592] 其中Mr是每天归因于r-丙烯流的回收成分的质量,和

[0593] r-丙烯是在相应的日子用于制备(C₄)烷醛的全部丙烯原料的质量。

[0594] 例如,如果(C₄)烷醛制造商可获得1000kg的回收分配量或信用额,其来源于并通过裂化r-热解油产生,并且(C₄)烷醛制造商选择将10kg的回收分配量归因于用于制备(C₄)烷醛的丙烯原料,并且原料采用1000kg/天来制备(C₄)烷醛,则直接或间接衍生自裂化热解油的r-丙烯原料的P部分将是10kg/1000kg,或1wt.%。丙烯原料将被认为是r-丙烯组合物,因为一部分回收分配量被应用于用于制备(C₄)烷醛的丙烯原料。

[0595] r-丙烯进料可以含有其它化合物,例如乙炔,以至多1000ppm的水平进入进料流。

[0596] 在一个实施例中,回收成分可以在(C₄)烷醛中通过以下获得:

[0597] a. 获得被指定为具有回收成分的丙烯组合物,和

[0598] b. 在有效制备(C₄)烷醛的条件下将丙烯进料至反应器,和

[0599] 其中,无论该指定是否如此指明,丙烯组合物的至少一部分直接或间接衍生自裂化回收热解油组合物。该指定可以是配额(分配量或信用额),或由丙烯供应商声明的量,或由(C₄)烷醛制造商确定和清点的量,或宣传的量。

[0600] 在一个实施例中,还提供了一种在(C₄)烷醛中引入或建立回收成分的方法,该方法通过:

[0601] a. 获得回收丙烯组合物(r-丙烯)配额(例如分配量或信用额),

[0602] b. 在合成工艺方案中转化丙烯以制备(C₄)烷醛,

[0603] c. 指定(C₄)烷醛的至少一部分对应于r-丙烯配额(例如分配量或信用额)的至少一部分,以及可选地

[0604] d. 许诺销售或销售含有下述回收成分或用下述回收成分获得的(C₄)烷醛,该回收成分对应于该指定。

[0605] 获得和指定可以由(C₄)烷醛制造商或在(C₄)烷醛制造商实体家族内进行。将至少一部分(C₄)烷醛指定为对应于至少一部分r-丙烯配额(例如,分配量或信用额)可以通过各种方式并根据(C₄)烷醛制造商所采用的系统来进行,其可以随制造商而变化。例如,该指定可以仅通过(C₄)烷醛制造商的书籍或文件中的日志条目,或通过说明书的宣传或声明,或通过计算(C₄)烷醛中与r-丙烯进料的使用相关的回收成分的所需量的公式而内部发生。可选地,(C₄)烷醛可以被出售。一些(C₄)烷醛制造商可以被集成到使用(C₄)烷醛作为原材料制造下游产品中。它们和未集成的其它(C₄)烷醛也可以作为含有或获得与(C₄)烷醛指定对应的回收成分而在市场上许诺销售或销售(C₄)烷醛。该对应不必与指定为1:1,而是基于(C₄)

烷醛制造商已经可获得的总回收成分。

[0606] 附加于将 r -丙烯进料至加氢甲酰化反应器,还将合成气进料至加氢甲酰化反应器。如上所述,合成气流可以是反应器的专用合成气进料,它可以与 r -丙烯进料组成成进料到反应器的组合流。在一个实施例中,将合成气与 r -丙烯组合成进料到加氢甲酰化反应器的组合流。虽然组合顺序不受限制,但期望将 r -丙烯组合物作为气体进料到合成气进料管线中以形成到加氢甲酰化反应器的组合 r -丙烯/合成气进料。在一个实施例中,在进料至加氢甲酰化反应器之前,或可选地在与任何其它气态原料流如 r -丙烯或氢气混合之前,洗涤合成气流。在一个实施例中,合成气通过例如初级压缩机或通过能够在压力下操作的合适的泵以连续方式引入到反应器中。合成气流的加压可以控制反应区压力和系统压力。

[0607] 如果需要,可以提供单独的补充氢气供应管线以将氢气作为专用的单独管线或作为与合成气管线或与组合管线相连的管线进料到加氢甲酰化反应器中,以进一步富集加氢甲酰化反应区中的氢气浓度。到加氢甲酰化反应器的氢供应期望地控制和设定目标氢:在加氢甲酰化反应器的操作条件下所需的一氧化碳比、所用催化剂络合物的类型,并且消除合成气氢的可变性:一氧化碳比。

[0608] 催化剂可以预混合形成金属络合物,将其加入反应器中,或者催化剂组分可以单独地进料到反应器中以原位形成金属络合物。在后一种情况下,金属催化剂组分可以通过合适的加压泵送装置与溶剂一起加入反应器中,优选以其可溶形式加入,例如其羧酸盐或无机酸盐或本领域公知的类似物,例如美国专利2,880,241中所公开的。与金属流一起作为混合物加入或单独加入反应器中的是一种或多种配体,其量使得配体与金属的摩尔比为所需量。此外,可以提供来自加氢甲酰化反应器的侧取口,使得少量催化剂可以以所需的再生速率取出并在添加补充配体之后返回到反应器中。任何氧源将消耗配体并使催化剂络合物失活,因此不时地将新鲜配体供应到反应区。

[0609] 在一个实施例中,加氢甲酰化反应在液相中进行,这意味着催化剂溶解在液体中,并且 r -丙烯、一氧化碳和氢气接触液相,或者在顶面上或者期望地通过液体。为了降低传质限制,需要催化剂溶液与气相之间的高接触表面积。这可以在充分搅拌或连续搅拌的罐中,并通过将气相喷射通过催化剂溶液来完成。 r -丙烯气体和合成气可以喷射通过含有溶解的催化剂和溶剂的液体介质,以增加 r -丙烯、合成气和催化剂之间的接触表面积和停留时间。

[0610] 例如,反应可以在喷射气体的蒸气输出反应器中进行,使得在压力下溶解在高沸点有机溶剂(催化剂溶液)中的催化剂基本上保持在液相中,并且含有(C₄)烷醛的加氢甲酰化流出物作为气体从塔顶取出,而不是作为具有溶解的催化剂和溶剂的液体从反应器中排出。气态 r -丙烯、一氧化碳和氢气不仅是反应物,而且还有助于通过将(C₄)烷醛从液相汽提到气相中而与温度一起除去作为加氢甲酰化流出物中的蒸气的(C₄)烷醛。

[0611] 该工艺可以是连续流和连续搅拌的容器,其中气体在容器的下1/4或下1/8或底部被引入和分散,优选通过具有多个穿孔的穿孔入口。加氢甲酰化反应容器可以例如以25至450rpm连续搅拌。在一个实施例中,蒸气的排出口不位于液面或不与催化剂溶液的液体介质接触。在一个实施例中,蒸气的排出口位于反应区中的液面上方,并且如果存在气泡或泡沫,也位于通过机械和气体搅拌作用形成的气泡或泡沫上方。

[0612] 附加于将合成气喷射通过液体介质,还可以使用汽提气体来帮助从加氢甲酰化反应区中除去蒸气反应产物。汽提气体也可以是合成气或惰性气体。

[0613] 该工艺可以以间歇模式或连续模式进行。在连续模式中,可以使用一个或多个反应器,期望地至少两个反应器。合适的反应器设计和方案公开在Harris等人的美国专利4,287,369、4,287,370、4,322,564、4,479,012和EP-A-114,611、EP-A-103,810、EP-A-144,745中。对于稀释的 α -丙烯进料,活塞流反应器设计,可选地具有部分液体产物返混,相对于连续搅拌釜式反应器设计,提供了反应器体积的更具效率利用。加氢甲酰化可以在不同的反应区中进行,所述反应区包含在不同的容器中或在单一容器中或在不同的容器中,其中这些容器中的至少一个包含多个区,并且所述容器可以在不同的反应条件下进行加氢甲酰化。具有不同反应区的单个容器的实例是活塞流反应器,其中温度随着沿活塞流反应器长度向下游的移动而升高。通过适当地使用不同的反应区,可以以最小的反应器体积和最大的催化剂稳定性实现丙烯的高转化率加氢甲酰化。可替代地,可以串联使用两个或更多个反应器,并且它们可以分级,使得存在苛刻度的增加(例如,更高的温度或更高的催化剂或配体浓度)。增加第二反应器中的苛刻度有助于实现高转化率,同时使反应器体积和总催化剂降解最小化。所用的反应器可以是两个连续的充分搅拌的釜式反应器,其中气态稀丙烯与含有金属催化剂如Rh的液相接触。反应器可以是分级的,使得至少70%的丙烯在第一反应器中转化,并且从第一反应器取出的蒸气塔顶馏出物被进料到第二反应器,并且至少70%的剩余丙烯在第二反应器中转化。可用于从稀丙烯进料获得高转化率的两个反应器的另一种构造是充分搅拌的釜式反应器,随后是活塞流反应器。

[0614] 通过用一氧化碳和氢气将 α -丙烯加氢甲酰化产生的加氢甲酰化流出物至少包含(C₄)烷醛。加氢甲酰化流出物也可含有未反应的丙烯、丙烷、一氧化碳、氢气、溶剂和催化剂或催化剂配体。在一个实施例中,(C₄)烷醛或至少含有(C₄)烷醛以及丙烯、丙烷、一氧化碳、氢气、溶剂和催化剂或催化剂配体中至少一种的加氢甲酰化流出物作为气体从反应器中除去。可替代地,(C₄)烷醛可以作为液体与催化剂组合从反应器中除去。

[0615] 加氢甲酰化流出物,理想地为蒸气,可以进行一种或多种分离过程以回收(C₄)烷醛产物,作为主要包含丁醛或主要包含异丁醛的混合物或组合物。例如,将加氢甲酰化流出物分离成富(C₄)烷醛粗流和富催化剂流。分离可以通过将加氢甲酰化流出物进料到包含在第一分离容器中的分离区而进行。可以使用任何合适的用于分离气态组分的容器,例如蒸气液体分离器,例如汽液分离罐(knock out drum)(水平、垂直和侧面或切向进料)。

[0616] 富(C₄)烷醛粗流含有(C₄)烷醛和氢气以及可选的溶剂、一氧化碳、丙烷、丙烯、乙烷、乙烯和甲烷以及其它非冷凝气体。相对于加氢甲酰化流出物中(C₄)烷醛的浓度,富集粗(C₄)烷醛流中(C₄)烷醛的浓度。可以进一步处理富(C₄)烷醛以分离(C₄)烷醛的异构体(即丁醛和异丁醛)。

[0617] 将富(C₄)烷醛粗流作为气态流从分离器中取出,期望地作为塔顶馏出物取出。富催化剂流含有催化剂配体和可选的催化剂金属和溶剂。相对于加氢甲酰化流出物中催化剂配体的浓度,其富集了催化剂配体的浓度。富催化剂流作为来自分离器的液体,理想地作为塔底流取出。然后,在将催化剂配体和可选的催化剂金属和溶剂返回到反应器之前,富催化剂流可以直接或通过中间步骤回收回到加氢甲酰化反应器的上半部分以进一步加工该流。

[0618] 然后将富(C₄)烷醛粗流进一步分离成富(C₄)烷醛纯化流和气体流。可以纯化富(C₄)烷醛纯化流以分离(C₄)烷醛的异构体(即丁醛或异丁醛)。可以在包含至少第二分离容器的第二分离区中分离该富(C₄)烷醛粗流。在第二分离区中,可以将富(C₄)烷醛粗流充分冷

却以冷凝(C₄)烷醛,并且可以将含有冷凝(C₄)烷醛和未冷凝气体的富(C₄)烷醛粗流进料至第二分离容器,例如蒸气液体分离器,例如汽液分离容器或闪蒸罐或蒸馏塔。

[0619] 富(C₄)烷醛纯化流相对于富丙醛粗流富含(C₄)烷醛浓度。它期望地是从第二分离容器中取出的液体塔底流。

[0620] 作为塔顶馏出物从第二分离容器中取出的气体流含有气体例如氢气和可选的一氧化碳、丙烷、丙烯、乙烷、乙烯和甲烷。至少一部分气体流可以回收回到r-丙烯进料或合成气、氢气、r-丙烯的任何其它进料管线,或进料到加氢甲酰化反应器的组合管线,从而再利用反应物气体如氢气和一氧化碳和丙烯。由于气流中的一些气体不是反应物,因此为了防止它们的积聚,可以从该工艺中清除部分气流。

[0621] 纯化的富(C₄)烷醛流,期望地作为液体底流从第二分离容器中取出,可以作为产物回收,或者它可以可选地用作合成气洗涤器中的洗涤物。例如,在将合成气进料至加氢甲酰化反应器之前,可以将合成气作为气体进料至洗涤塔的底部,其中将纯化的富(C₄)烷醛流逆流洗涤进料至洗涤塔的上半部,从而产生洗涤的合成气流。合成气洗涤器具有洗涤可能存在于合成气流中的加氢甲酰化催化剂毒物并将它们与洗涤的纯化的富含(C₄)烷醛流一起携带的功能。催化剂毒物的实例是在进料到洗涤器的合成气流中存在的含硫化合物、残余氧和残余氨和胺。氧和胺化合物可以与纯化的富(C₄)烷醛流中的醛反应以将它们从合成气流中除去。例如,合成气流中所含的氧可以反应并将(C₄)烷醛和其它醛氧化为相应的酸。在一个实施例中,对合成气流进行洗涤,可选择用纯化的富(C₄)烷醛流或在加氢甲酰化反应区产生的任何其他含(C₄)烷醛流,以产生洗涤后的合成气流,其中氧、胺化合物、硫化物或其任何组合中的任何一种被耗尽,或富含一氧化碳和氢的组合的浓度,在每种情况下相对于它们在进入洗涤器的合成气的浓度。

[0622] 使用纯化的富(C₄)烷醛流作为混合物或作为纯化的(C₄)烷醛单体,作为洗涤剂洗涤合成气的其它优点是合成气流可以汽提纯化的富(C₄)烷醛流中在第二分离器中没有完全除去的溶解化合物,例如丙烯、丙烷、乙烯、乙烷、二氧化碳和一氧化碳。在一个实施例中,纯化的富(C₄)烷醛流与合成气进行汽提,以产生相对于纯化的富(C₄)烷醛流中相同的相应化合物的浓度,在丙烯、丙烷、乙烯、乙烷或二氧化碳中至少有一种的浓度被耗尽的洗涤的(C₄)烷醛流。化合物如丙烯和丙烷,虽然量非常小,但可以在洗涤器中被加热并与粗合成气流一起汽提。

[0623] 丙烯加氢甲酰化生产(C₄)烷醛包括丁醛和异丁醛。(C₄)烷醛可以纯化以富集丁醛或异丁醛或其两者。可以通过本领域已知的任何纯化方法进行富集。然而,蒸馏过程可用于纯化(C₄)烷醛的异构体。(C₄)烷醛异构体的纯化可以在制备(C₄)烷醛之后立即纯化。

[0624] 在一个实施例或任何提及的实施例中,(C₄)烷醛被纯化(例如,蒸馏)以得到富集的丁醛组合物,其可以包含80wt.%至98wt.%的丁醛,或85wt.%至98wt.%的丁醛,或90wt.%至98wt.%的丁醛,或95wt.%至98wt.%的丁醛,或80wt.%至95wt.%的丁醛,或85wt.%至95wt.%丁醛,或55wt.%至95wt.%丁醛,或60wt.%至95wt.%丁醛,或65wt.%至95wt.%丁醛,或70wt.%至95wt.%的丁醛,或75wt.%至95wt.%的丁醛,或80wt.%至90wt.%的丁醛,或85wt.%至90wt.%的丁醛,基于丁醛组合物的总重量。

[0625] 在一个实施例或任何提及的实施例中,(C₄)烷醛被纯化(例如,蒸馏)以得到富集的异丁醛组合物,其可以包含80wt.%至98wt.%的异丁醛,或85wt.%至98wt.%的异丁醛,

或90wt.%至98wt.%的异丁醛,或95wt.%至98wt.%的异丁醛,或80wt.%至95wt.%的异丁醛,或85wt.%至95wt.%异丁醛,或55wt.%至95wt.%异丁醛,或60wt.%至95wt.%异丁醛,或65wt.%至95wt.%异丁醛,或70wt.%至95wt.%的异丁醛,或75wt.%至95wt.%的异丁醛,或80wt.%至90wt.%的异丁醛,或85wt.%至90wt.%的异丁醛,基于异丁醛组合物的总重量。

[0626] 在一个实施例中,提供了(C₄)烷醛组合物,其包括:

[0627] a. (C₄)烷醛;和

[0628] b. 至少一种杂质,包括甲醛、甲醇、含氮化合物(例如氨和NO_x)、氯甲烷、CO和CO₂以外的含氧化合物、COS、丙酮或其羟醛缩合产物如丙醇。

[0629] 通过裂化含有r-热解油的裂化器进料制备的作为原料的r-丙烯可在r-丙烯流中含有杂质,所述杂质存在于r-热解油流中并经过裂化器和精制部分被带入r-丙烯流中,或者在裂化器中由r-热解油中的成分形成,并且一旦形成,则经过精制单元被带入r-丙烯流中,或者作为裂化r-热解油的结果而加入,例如加入更多甲醇以减轻NO_x前体或水合物的增加形成,或者加入成分以控制设备结垢。例如,甲醛和氯甲烷可在裂化器中由r-热解油中的不同成分形成,例如存在于r-热解油流中的可在裂化器中形成甲醛的含氧化合物(例如高级醇),或可形成氯甲烷的含氮化合物,其各自可跟随丙烯经过精制或纯化段并进入r-丙烯流中。到用于制备(C₄)烷醛的反应器或到加氢甲酰化反应器的r-丙烯原料中的其它杂质可包括也通过r-热解油组合物中所含的氧化产物形成的甲醇、也可存在于r-热解油组合物中并将经过至丙烯回收的氮化合物如氨和NO_x、丙酮、和除CO和CO₂以及甲醇和丙酮以外的含氧化合物、可以经过丙烯回收的COS(其可由r-热解油中的含硫化合物产生)和MAPD(甲基乙炔和亚丙基)。

[0630] 在一个实施例或在任何提及的实施例中,r-丙烯组合物中存在的杂质的量,或用含有r-丙烯的进料制备的(C₄)烷醛组合物中存在的杂质的量可以是:

[0631] a. 甲醛:至少2ppm,或至少5ppm,或至少10ppm,或至少15ppm,或至少20ppm,或至少25ppm,或至少30ppm,或

[0632] b. 氯甲烷:至少1ppm,或至少2ppm,或至少5ppm,或至少10ppm,或至少15ppm,或至少20ppm,或至少30ppm,或

[0633] c. 总含氮化合物:至少0.5ppm,或至少1ppm,或至少2ppm,或至少5ppm,或至少10ppm,或至少15ppm,或至少20ppm,或至少30ppm,或

[0634] d. 丙酮:大于25ppb,或至少30ppb,或至少50ppb,或至少100ppb,或至少500ppb,或至少1000ppb,或

[0635] e. 甲醇:大于3,或至少5,或至少10,或至少15,或至少20,

[0636] f. 乙醛:大于5ppm,或至少10ppm,或至少15ppm,或至少20ppm,或至少30ppm,

[0637] g. 丙酮、甲醇、CO和CO₂以外的含氧化合物:大于0.5ppm,或至少0.75ppm,或至少1ppm,或至少2ppm,或至少5ppm,或至少10ppm,或至少15ppm,或至少20ppm,或至少30ppm,或

[0638] h. COS:0.5ppm,或至少0.75ppm,或至少1ppm,或至少2ppm,或至少5ppm,或至少10ppm,或至少15ppm,或至少20ppm,或至少30ppm,

[0639] i. MAPD:大于1ppm,或至少2ppm,或至少5ppm,或至少10ppm,或至少15ppm,或至少20ppm,或至少30ppm。

[0640] 在一个实施例中或在任何前述实施例中, (C₄) 烷醛组合物包含一种或多种这些杂质, 并且还可以包含羟醛缩合产物如丙醇, 其与 (C₄) 烷醛一起留在加氢甲酰化反应器的塔顶中。

[0641] 当在进料非回收丙烯流之后将r-丙烯流进料至加氢甲酰化反应器时, 可存在于从加氢甲酰化反应器的塔顶取出的 (C₄) 烷醛组合物中或存在于回收和/或分离的 (C₄) 烷醛组合物中的杂质的变化可以更明显。因此, 还提供了一种通过以下步骤将杂质引入 (C₄) 烷醛组合物中的方法:

[0642] a. 用第一丙烯原料制备 (C₄) 烷醛; 以及

[0643] b. 用第二丙烯原料制备 (C₄) 烷醛, 第二丙烯原料的至少一部分通过裂化回收热解油获得且包含不存在于或以大于存在于第一丙烯原料中的量存在的杂质且其来源于回收热解油的裂化中; 以及

[0644] c. 由步骤 (b) 制备包含 (C₄) 烷醛和杂质的 (C₄) 烷醛组合物, 该组合物可以是中间体、粗组合物或精制组合物; 以及

[0645] d. 可选地回收含杂质的 (C₄) 烷醛组合物。

[0646] 在该技术中, 可容易地检测由使用丙烯原料 (其至少一部分是通过裂化r-热解油获得) 产生的至少一种杂质或多种杂质种类或量。可选地, 在回收或分离 (C₄) 烷醛组合物之前, 可以除去一种或多种这些杂质, 例如通过蒸馏或溶剂萃取。

[0647] 制备r-丙烯和 (C₄) 烷醛的设施可以是独立的设施或彼此集成的设施。在一个实施例中, 提供了一种通过以下步骤制备 (C₄) 烷醛的集成工艺:

[0648] a. 提供丙烯制造设施并制备丙烯组合物, 所述丙烯组合物的至少一部分获自裂化r-热解油 (r-丙烯), 和

[0649] b. 提供含有接受丙烯的反应器的 (C₄) 烷醛制造设施; 以及

[0650] c. 通过在该两个设施之间流体连通的系统将r-丙烯从丙烯制造设施进料到 (C₄) 烷醛制造设施。

[0651] 流体连通可以是气态或液态。流体连通不需要是连续的, 并且可以被存储罐、阀或其它净化或处理设施中断, 只要r-丙烯可以通过互连的管道网络从制造设施输送到 (C₄) 烷醛设施并且不使用卡车、火车、轮船或飞机。在一个实施例中, 该集成工艺包括r-丙烯制造设施和 (C₄) 烷醛制造设施, 它们共同位于在彼此5英里内, 或3英里内, 或2英里内, 或1英里内 (以直线测量)。在一个实施例中, 该集成工艺包括由同一族实体拥有的r-丙烯制造设施和 (C₄) 烷醛制造设施。在一个实施例中, 该集成工艺包括r-丙烯制造设施和 (C₄) 烷醛制造设施, 不包括位于除r-丙烯制造设施、(C₄) 烷醛制造设施的场地以外, 或含有这些设施中的任何一种的场地边界以外上的任何储存容器 (罐或圆顶)。

[0652] 在一个实施例中, 还提供了一种集成的r-丙烯组合物生成和消耗系统。该系统包括:

[0653] a. 丙烯制造设施, 其适于制备丙烯组合物, 所述丙烯组合物的至少一部分获自裂化回收热解油 (r-丙烯), 和

[0654] b. 提供具有接受丙烯的反应器的 (C₄) 烷醛制造设施; 以及

[0655] c. 连接两个设施的管道系统, 可选地具有中间设备或储存设置, 能够从丙烯制造设施中取出丙烯并在气化设施中接受丙烯。

[0656] 该系统不一定需要两个设施之间的流体连通,尽管流体连通是期望的。在该系统中,在丙烯制造设施中制备的丙烯可以通过互连管道网络输送到(C₄)烷醛设施,所述互连管道网络可以被其它设备中断,所述其它加工设备例如处理、纯化、压缩或适于合并流的设备或储存设施,所有这些设施都包含可选的计量、阀门或联锁设备。互连管道不需要连接到(C₄)烷醛反应器或裂化器,而是连接到在各自设施处的输送和接收点。

[0657] 现在还提供了一种在化合物中引入或建立回收成分的方法,而不必使用r-丙烯原料。在这种方法中,

[0658] a. 丙烯供应商裂化包含回收热解油的裂化炉原料以制备丙烯组合物,所述丙烯组合物的至少一部分通过裂化所述回收热解油(r-丙烯)获得,以及

[0659] b. (C₄)烷醛制造商:

[0660] i. 从供应商或转让所述分配量或信用额的第三方获得与所述r-丙烯相关联的分配量或信用额,

[0661] ii. 由丙烯制备(C₄)烷醛,和

[0662] iii. 无论用于制备(C₄)烷醛的丙烯是否含有r-丙烯分子,都将该分配量或信用额的至少一部分与丙烯或(C₄)烷醛或其两者的至少一部分相关联。

[0663] 在该方法中,由(C₄)烷醛制造商获得的与r-丙烯相关联的分配量或信用额不需要(C₄)烷醛制造商从任何实体或从供应商购买r-丙烯,并且不需要(C₄)烷醛制造商从供应商购买丙烯或任何原料来源,并且不需要(C₄)烷醛制造商使用具有r-丙烯分子或质量的r-丙烯组合物以成功地在(C₄)烷醛中建立回收成分。(C₄)烷醛制造商可使用任何丙烯源来制备(C₄)烷醛,并将至少一部分分配量或信用额应用于至少一部分丙烯原料或至少一部分(C₄)烷醛产物。当将分配量或信用额应用于原料丙烯时,这将是间接衍生自裂化r-热解油的r-丙烯原料的实例。(C₄)烷醛制造商的所述关联可以以任何形式出现,无论是通过目录、内部会计方法、还是向第三方或公众作出的声明或主张。

[0664] 在另一种方法中,可通过以下步骤在(C₄)烷醛中引入或建立回收成分:

[0665] a. 获得回收丙烯组合物,其至少一部分直接衍生自裂化回收热解油(dr-丙烯),

[0666] b. 用含有dr-丙烯的原料制备(C₄)烷醛,

[0667] c. 将(C₄)烷醛的至少一部分指定为含有对应于原料中含有的dr-丙烯量的至少一部分的回收成分,和可选地

[0668] d. 许诺销售或销售含有下述回收成分或用下述回收成分获得的(C₄)烷醛,该回收成分对应于该指定。

[0669] 在该方法中,用于制备(C₄)烷醛的r-丙烯成分将是供应商通过裂化r-热解油制备的丙烯的可追踪的。并非所有用于制备(C₄)烷醛的r-丙烯的量都需要被指定或与(C₄)烷醛相关联。例如,如果1000kg的r-丙烯用于制备(C₄)烷醛,则(C₄)烷醛制造商可针对特定批次的(C₄)烷醛指定小于1000kg的回收成分,并且可改为将1000kg的回收成分分散到制备(C₄)烷醛的各种生产运行中,包括不使用r-丙烯制备(C₄)烷醛的生产运行。(C₄)烷醛可以选择许诺销售其(C₄)烷醛,并且在这样做时也可以选择表示所销售的(C₄)烷醛含有,或从含有回收成分的来源获得。

[0670] 因此,还提供了直接或间接衍生自裂化回收热解油(r-丙烯)的丙烯的用途,所述用途包括在任何合成工艺中转化r-丙烯以制备(C₄)烷醛。

[0671] 还提供了r-丙烯分配量或信用额的用途,包括在合成工艺中转化丙烯以制备(C₄)烷醛,和指定(C₄)烷醛的至少一部分对应于r-丙烯分配量或信用额。期望地,r-丙烯分配量或信用额源自r-热解油的裂化或r-热解油在气体炉中的裂化。

[0672] 此外,通过提供可用于制备具有回收成分的(C₄)烷醛的r-丙烯,现在也可提供包括丙醛和与所述(C₄)烷醛相关联的回收成分标识符的系统,其中标识符是或包含(C₄)烷醛含有或源自于回收成分。标识符可以是证书或产品说明书或标签,或者它可以是来自认证机构的标志或认证标记,表示(C₄)烷醛含有回收成分,或者由含有回收成分的来源制备,或者它可以是(C₄)烷醛制造商的电子声明,其伴随购买订单或产品,或者作为声明、表示、或标志张贴在网站上,表示(C₄)烷醛含有回收成分,或者由含有回收成分的来源制备,或者它可以是电子传送的广告,通过网站或在网站中,通过电子邮件,或者通过电视,或者通过商业展览,在每种情况下都与(C₄)烷醛相关。

[0673] 在一个实施例中,提供了通过上述任何方法获得的(C₄)烷醛组合物。

[0674] 在一个实施例中,还提供了一种制备(C₄)烷醛的综合工艺,该工艺通过:

[0675] a. 通过热解回收进料(r-热解油)制备回收热解油组合物;以及

[0676] b. 裂化r-热解油以制备第一回收丙烯组合物,其至少一部分获自裂化r-热解油(r-丙烯);以及

[0677] c. 在合成工艺中转化至少一部分r-丙烯以制备(C₄)烷醛。

[0678] 实体家族的相同运营商、所有者可以实施这些步骤中的每一个,或者一个或多个步骤可以在不同的运营商、所有者或实体族之间实施。

[0679] 实例

[0680] r-热解油实例1-4

[0681] 表1通过气相色谱分析示出了r-热解油样品的组成。r-热解油样品由废物高和低密度聚乙烯、聚丙烯和聚苯乙烯制备材料。样品4是实验室蒸馏的样品,其中除去大于C₂₁的烃。这些材料的沸点曲线示于图13-16中。

[0682] 表1.r-热解油实例的气相色谱分析

[0683]

组分	r-热解油实例			
	1	2	3	4
丙烯	0.00	0.00	0.00	0.00
丙烷	0.00	0.19	0.20	0.00
1,3-丁二烯	0.00	0.93	0.99	0.31
戊烯	0.16	0.37	0.39	0.32
戊烷	1.81	3.21	3.34	3.05
1,3-环戊二烯	0.00	0.00	0.00	0.00
2-甲基-戊烯	1.53	2.11	2.16	2.25
2-甲基-戊烷	2.04	2.44	2.48	3.03
己烷	1.37	1.80	1.83	2.10
2-甲基-1,3-环戊二烯	0.00	0.00	0.00	0.00
1-甲基-1,3-环戊二烯	0.00	0.00	0.00	0.00
2,4-二甲基戊烯	0.32	0.18	0.18	0.14
苯	0.00	0.16	0.16	0.00
5-甲基-1,3-环戊二烯	0.00	0.17	0.17	0.20
庚烯	1.08	1.15	1.15	1.55
庚烷	2.51	0.17	2.89	3.61
甲苯	0.58	1.05	1.09	0.84
4-甲基庚烷	1.50	1.67	1.68	1.99
辛烯	1.37	1.35	1.37	1.88
辛烷	2.56	2.72	2.78	3.40

[0684]

2,4-二甲基庚烯	1.25	1.54	1.55	1.60
2,4-二甲基庚烷	5.08	4.01	4.05	6.40
乙苯	1.85	3.10	3.12	2.52
m,p-二甲苯	0.73	0.69	0.24	0.90
苯乙烯	0.40	0.13	1.13	0.53
o-二甲苯	0.12	0.36	0.00	0.00
壬烷	2.66	2.81	2.84	3.47
壬烯	1.12	0.00	0.00	1.65
MW140	2.00	1.76	1.75	2.50
异丙苯	0.56	0.96	0.97	0.73
癸烯/甲基苯乙烯	1.29	1.17	1.18	1.60
癸烷	3.14	3.23	3.25	3.90
未知 1	0.68	0.71	0.72	0.80
茚	0.18	0.20	0.21	0.22
茚满	0.23	0.34	0.26	0.26
C11 烯烃	1.50	1.32	1.33	1.77
C11 烷烃	3.30	3.30	3.33	3.88
C12 烯烃	1.49	1.30	0.00	0.09
萘	0.10	0.12	3.24	3.73
C12 烷烃	3.34	3.21	1.31	1.66
C13 烷烃	3.20	2.90	2.97	3.40
C13 烯烃	1.46	1.20	1.17	1.53
2-甲基萘	0.86	0.63	0.64	0.85
C14 烯烃	1.07	0.84	0.84	1.04
C14 烷烃	3.34	3.04	3.05	3.24

[0685]

茈	0.31	0.28	0.28	0.28
C15 烯烃	1.16	0.87	0.87	0.96
C15 烷烃	3.41	3.00	3.02	2.84
C16 烯烃	0.85	0.58	0.58	0.56
C16 烷烃	3.25	2.67	2.68	2.12
C17 烯烃	0.70	0.46	0.46	0.35
C17 烷烃	3.04	2.43	2.44	1.50
C18 烯烃	0.51	0.33	0.33	0.19
C18 烷烃	2.71	2.11	2.13	0.99
C19 烷烃	2.39	1.82	0.38	0.15
C19 烯烃	0.60	0.38	1.83	0.61
C20 烯烃	0.42	0.18	0.26	0.00
C20 烷烃	2.05	1.55	1.55	0.37
C21 烯烃	0.31	0.00	0.00	0.00
C21 烷烃	1.72	1.45	1.30	0.23
C22 烯烃	0.00	0.00	0.00	0.00
C22 烷烃	1.43	1.11	1.12	0.00
C23 烯烃	0.00	0.00	0.00	0.00
C23 烷烃	1.09	0.87	0.88	0.00
C24 烯烃	0.00	0.00	0.00	0.00
C24 烷烃	0.82	0.72	0.72	0.00
C25 烯烃	0.00	0.00	0.00	0.00
C25 烷烃	0.61	0.58	0.56	0.00
C26 烯烃	0.00	0.00	0.00	0.00
C26 烷烃	0.44	0.47	0.44	0.00

[0686]	C27 烷烃	0.31	0.37	0.32	0.00
	C28 烷烃	0.22	0.29	0.23	0.00
	C29 烷烃	0.16	0.22	0.15	0.00
	C30 烷烃	0.00	0.16	0.00	0.00
	C31 烷烃	0.00	0.00	0.00	0.00
	C32 烷烃	0.00	0.00	0.00	0.00
	未识别	13.73	18.59	15.44	15.91
	C8+百分比	74.86	67.50	67.50	66.69
	C15+百分比	28.17	22.63	22.25	10.87
	芳香烃百分比	5.91	8.02	11.35	10.86
	链烷烃百分比	59.72	54.85	54.19	51.59
	C4-C7 百分比	11.41	13.72	16.86	17.40

[0687] r-热解油实例-5-10

[0688] 通过蒸馏r-热解油样品制备六种r-热解油组合物。它们通过根据下述程序加工材料来制备。

[0689] 实例5.r-热解油在350℃时至少90%沸腾,在95℃和200℃之间50%沸腾,在60℃时至少10%沸腾。

[0690] 将250g来自实例3的r-热解油样品通过30-盘玻璃Oldershaw塔蒸馏,该塔配有乙二醇冷却的冷凝器、含有温度计的温度计套管和由电子计时器调节的磁体操作的回流控制器。在大气压下以1:1的回流比进行间歇蒸馏。每20mL收集液体馏分,记录塔顶温度和质量以构建图17所示的沸腾曲线。重复蒸馏直到收集到约635g物质。

[0691] 实例6.在150℃时至少90%沸腾,在80℃和145℃之间50%沸腾,且在60℃时至少10%沸腾的r-热解油。

[0692] 将150g来自实例3的r-热解油样品通过30-盘玻璃Oldershaw塔蒸馏,该塔配有乙二醇冷却的冷凝器、含有温度计的温度计套管和由电子计时器调节的磁体操作的回流控制器。在大气压下以1:1的回流比进行间歇蒸馏。每20mL收集液体馏分,记录塔顶温度和质量以构建图18所示的沸腾曲线。重复蒸馏直到收集到约200g物质。

[0693] 实例7.在350℃时至少90%沸腾,到150℃时至少10%沸腾,且在220℃和280℃之间时50%沸腾的r-热解油。

[0694] 遵循类似于实例8的程序,在大气压下从120℃至210℃收集馏分,在75托真空下收集剩余的馏分(至多300℃,校正至大气压),得到200g的组合物,其沸点曲线如图19所示。

[0695] 实例8.r-热解油在250-300℃之间90%沸腾。

[0696] 将约200g来自实例6的残余物通过20-盘玻璃Oldershaw塔蒸馏,该塔配有乙二醇

冷却的冷凝器、含有温度计的温度计套管和由电子计时器调节的磁体操作的回流控制器。基底罐的一个颈部装有橡胶隔片,并通过18"长、20号钢温度计将低流率N₂吹扫鼓泡进入基底混合物。在70托真空下以1:2的回流比进行间歇蒸馏。温度测量、压力测量和计时器控制由Camille实验室数据收集系统提供。每20mL收集液体馏分,记录塔顶温度和质量。通过Clausius-Clapeyron方程将塔顶温度校正至常压沸点,以构建下图20所示的沸点曲线。收集到大约150g塔顶馏出材料。

[0697] 实例9。在60-80°C之间50%沸腾的r-热解油。

[0698] 遵循类似于实例5的程序,收集沸点在60和230°C之间的馏分,得到200g组合物,其沸点曲线如图21所示。

[0699] 实例10。具有高芳族含量的r-热解油。

[0700] 将250g具有高芳族含量的r-热解油样品通过30-盘玻璃Oldershaw塔蒸馏,该塔配有乙二醇冷却的冷凝器、含有温度计的温度计套管和由电子计时器调节的磁体操作的回流控制器。在大气压下以1:1的回流比进行间歇蒸馏。每10-20mL收集液体馏分,记录塔顶温度和质量以构建图22所示的沸腾曲线。收集到约200g材料后停止蒸馏。通过气相色谱分析,该材料含有34重量百分比的芳香烃含量。

[0701] 表2示出了实例5-10的组合物的气相色谱分析。

[0702] 表2.r-热解油实例5-10的气相色谱分析

[0703]

	r-热解油实例
--	----------------

[0704]

组分	5	6	7	8	9	10
丙烯	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
丙烷	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00
1,3-丁二烯	0.27	1.69	0.00	0.00	0.00	0.18
戊烯	0.44	1.43	0.00	0.00	0.00	0.48
戊烷	3.95	4.00	0.00	0.00	0.37	4.59
未知 1	0.09	0.28	0.00	0.00	0.00	0.07
1,3-环戊二烯	0.00	0.13	0.00	0.00	0.00	0.00
2-甲基-戊烯	2.75	3.00	0.00	0.00	5.79	4.98
2-甲基-戊烷	2.63	6.71	0.00	0.00	9.92	5.56
己烷	0.75	4.77	0.00	0.00	11.13	3.71
2-甲基-1,3-环戊二烯	0.00	0.20	0.00	0.00	0.96	0.30
1-甲基-1,3-环戊二烯	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2,4-二甲基戊烯	0.00	0.35	0.00	0.00	2.06	0.26
苯	0.00	0.24	0.00	0.00	1.11	0.26
5-甲基-1,3-环戊二烯	0.00	0.09	0.00	0.00	0.15	0.15
庚烯	0.52	5.50	0.00	0.00	6.22	2.97
庚烷	0.13	7.35	0.17	0.00	10.16	6.85
甲苯	1.18	2.79	0.69	0.00	2.39	6.98
4-甲基庚烷	2.54	2.46	3.29	0.00	1.16	3.92
辛烯	3.09	4.72	2.50	0.00	0.48	2.62
辛烷	5.77	6.27	3.49	0.00	0.65	4.50
2,4-二甲基庚烯	3.92	2.30	0.61	0.00	0.96	2.58
2,4-二甲基庚烷	9.47	5.80	1.30	0.00	3.74	0.00
乙苯	0.00	0.00	1.32	0.00	2.43	7.81

[0705]

m,p-二甲苯	7.48	4.36	0.23	0.00	1.09	15.18
苯乙烯	0.90	1.80	0.40	0.00	2.32	1.47
o-二甲苯	0.28	0.00	0.12	0.00	0.00	0.00
壬烷	3.74	5.94	0.41	0.00	6.15	2.55
壬烯	1.45	3.87	0.84	0.00	2.53	1.14
MW140	2.36	1.94	1.63	0.00	3.69	2.35
异丙苯	1.30	1.23	0.54	0.00	2.13	2.43
癸烯/甲基苯乙烯	1.54	1.60	1.55	0.00	0.30	0.48
癸烷	4.31	1.68	4.34	0.00	0.48	1.08
未知 2	0.96	0.15	0.97	0.00	0.00	0.24
茛	0.25	0.00	0.21	0.00	0.00	0.00
茛满	0.33	0.00	0.33	0.00	0.00	0.08
C11 烯烃	1.83	0.22	1.83	0.00	0.00	0.19
C11 烷烃	4.54	0.18	4.75	0.00	0.00	0.39
C12 烯烃	1.68	0.08	2.34	0.00	0.18	0.08
萘	0.09	0.00	0.11	0.00	0.00	0.00
C12 烷烃	4.28	0.09	6.14	0.00	0.84	0.16
C13 烷烃	4.11	0.00	6.80	3.32	0.68	0.08
C13 烯烃	1.67	0.00	2.85	0.38	0.37	0.00
2-甲基萘	0.70	0.00	0.00	0.93	0.14	0.00
C14 烯烃	0.08	0.00	1.81	3.52	0.00	0.00
C14 烷烃	0.14	0.09	6.20	14.12	0.00	0.00
茈	0.00	0.00	0.75	0.00	0.00	0.00
C15 烯烃	0.00	0.00	2.70	3.55	0.00	0.00
C15 烷烃	0.00	0.09	9.40	14.16	0.00	0.07

[0706]	C16 烯烃	0.00	0.00	1.61	2.20	0.00	0.00
	C16 烷烃	0.00	0.10	5.44	12.40	0.00	0.00
	C17 烯烃	0.00	0.00	0.10	3.35	0.00	0.00
	C17 烷烃	0.00	0.10	0.26	16.81	0.00	0.00
	C18 烯烃	0.00	0.00	0.00	0.67	0.00	0.00
	C18 烷烃	0.00	0.10	0.00	3.31	0.00	0.00
	C19 烷烃	0.00	0.00	0.00	0.13	0.00	0.00
	C19 烯烃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	C20 烯烃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	C20 烷烃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	C21 烯烃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	未识别	18.51	16.18	21.95	21.13	19.45	13.24
	百分比 C4-C7	12.71	38.55	0.85	0.00	50.25	37.35
	C8+百分比	68.78	45.17	77.20	78.87	30.30	49.41
	C15+百分比	0.00	0.38	19.52	56.60	0.00	0.07
	芳香烃百分比	14.04	12.02	6.27	0.93	11.90	34.70
	链烷烃百分比	52.35	59.75	55.64	64.26	56.08	44.89

[0707] 实例11-58涉及在实验室单元中蒸汽裂化r-热解油。

[0708] 本发明通过以下蒸汽裂化实例进一步说明。实例在实验室单元中进行以模拟在商业蒸汽裂化器中获得的结果。实验室蒸汽裂化器的图示示于图11中。实验室蒸汽裂化器910由3/8英寸Incoloy™管道912的一部分组成,其在24英寸Applied Test Systems三区炉920中加热。炉中的每个区(区1922a、区2922b和区3922c)由电盘管的7英寸段加热。热电偶924a、924b和924c在每个区的中点处固定到外壁上,用于反应器的温度控制。内部反应器热电偶926a和926b也分别放置在区1的出口和区2的出口。将r-热解油来源930通过管线980进料至Isco注射泵990并通过管线981a进料至反应器。通过管线982将水源940进料至Isco注射泵992,并通过管线983a进料至预热器942,以在与热解油一起在管线981a中进入反应器之前转化为蒸汽。丙烷气瓶950通过管线984附接到质量流率控制器994。工厂氮源970通过管线988附接到质量流率控制器996。丙烷或氮气流通过管线983a进料到预热器942,以促进在管线981a进入反应器之前蒸汽的均匀生成。石英玻璃棉置于炉的三个区之间的1英寸空间中以降低它们之间的温度梯度。在可选的构型中,对于一些实例,移除顶部内部热电偶

922a以在区1的中点处或在区1与区2之间的过渡处通过1/8英寸直径管道的段进料r-热解油。图11中的虚线示出了可选的构型。粗虚线将进料点延伸至区1和区2之间的过渡区。通过将水从Isco注射泵992经虚线983b进料,还可选地在反应器中的这些位置处加入蒸汽。然后将r-热解油和可选的蒸汽通过虚线981b进料到反应器中。因此,反应器可以在各种位置处进料各种组分的组合来操作。典型的操作条件是将第一区加热到600℃,将第二区加热到约700℃,将第三区加热到375℃,同时在反应器出口处保持3psig。烃原料和蒸汽的典型流率导致在一个7英寸的炉段中0.5秒的停留时间。炉922a的第一7英寸段作为对流区操作,并且第二7英寸段922b作为蒸汽裂化器的辐射区操作。反应器的气态流出物通过管线972离开反应器。用壳管式冷凝器934冷却该流,并将任何冷凝的液体收集在乙二醇冷却的视镜936中。定期通过管线978除去液体材料以用于称重和气相色谱分析。气体流通过管线976a进料,用于通过在单元上保持约3psig的背压调节器排出。用Sensidyne Gilian Gilibrator-2校准器测量流率。定期将一部分气体流在管线976b中送至气相色谱取样系统以进行分析。该单元可以以除焦模式操作,通过物理断开丙烷管线984并将带有管线986和柔性管线974a的气缸960连接到质量流率控制器994。

[0709] 通过气相色谱法进行反应进料组分和产物的分析。除非另有说明,所有的百分比都是重量百分比。在Agilent 7890A上使用Restek RTX-1塔(30米×320微米内径,0.5微米膜厚度)在35℃至300℃的温度范围和火焰离子化检测器分析液体样品。在Agilent 8890气相色谱仪上分析气体样品。该GC被配置用于分析具有H₂S含量的至多C₆的炼厂气。该系统使用四个阀、三个检测器、2个填充柱、3个微填充柱和2个毛细管柱。所用的柱如下:2英尺×1/16英寸,1毫米内径HayeSep A 80/100目UltiMetal Plus 41mm;1.7m×1/16英寸,1毫米内径HayeSep A 80/100目UltiMetal Plus 41mm;2m×1/16英寸,1毫米内径MolSieve 13X 80/100目UltiMetal Plus 41mm;3英尺×1/8英寸,2.1毫米内径HayeSep Q 80/100目UltiMetal Plus;8英尺×1/8英寸,2.1毫米内径Molecular Sieve 5A 60/80目UltiMetal Plus;2m×0.32mm,5μm厚DB-1(123-1015,切割);25m×0.32mm,8μm厚HP-AL/S(19091P-S12)。配置FID通道以用毛细管柱从C1至C5分析烃,而C6/C6+组分被反冲并在分析开始时测量为一个峰。第一通道(参比气体He)被配置成分析固定气体(例如CO₂、CO、O₂、N₂和H₂S)。该通道等温运行,所有微填充柱安装在阀烘箱内。第二TCD通道(第三检测器,参比气体N₂)通过常规填充柱分析氢气。基于每种流(气体和液体,如果存在的话)的质量,将来自两个色谱仪的分析组合,以提供反应器的总体测定。

[0710] 典型试验如下进行:

[0711] 氮气(130sccm)通过反应器系统吹扫,并且加热反应器(区1、区2、区3设定点分别300℃、450℃、300℃)。用于后反应器液体收集的预热器和冷却器通电。15分钟后,预热器温度高于100℃,向预热器中加入0.1mL/min的水,以产生蒸汽。对于区1、2和3,反应器温度设定点分别升高到450℃、600℃和350℃。在另外10分钟之后,对于区1、2和3,反应器温度设定点分别升至600℃、700℃和375℃。当丙烷流率增加到130sccm时,N₂降低到零。在这些条件下100分钟后,引入r-热解油或石脑油中的r-热解油,并降低丙烷流率。对于使用80%丙烷和20%r-热解油的试验,丙烷流率为104sccm,r-热解油进料速率为0.051g/hr。将该材料蒸汽裂化4.5小时(用气体和液体取样)。然后,重新建立130sccm的丙烷流。1小时后,冷却反应器并用氮气吹扫。

[0712] 用r-热解油实例1蒸汽裂化。

[0713] 表3包含在实验室蒸汽裂化器中用丙烷、来自实例1的r-热解油和这两者的各种重量比进行的试验的实例。在所有试验中,蒸汽以0.4的蒸汽与烃比进料至反应器。在仅含r-热解油的操作中向氮气(相对于烃为5重量%)中供入蒸汽以有助于均匀蒸汽生成。比较例1是仅涉及丙烷裂化的实例。

[0714] 表3。使用来自实例1的r-热解油的蒸汽裂化实例。

实例	比较例 1	11	12	13	14	15
区 2 控制温度	700	700	700	700	700	700
丙烷 (wt %)	100	85	80	67	50	0
r-热解油 (wt %)	0	15	20	33	50	100*
进料 Wt, g/hr	15.36	15.43	15.35	15.4	15.33	15.35
蒸汽/烃比	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
总可计量性, %	103.7	94.9	94.5	89.8	87.7	86
总产物	重量百分比					
C6+	1.15	2.61	2.62	4.38	7.78	26.14
甲烷	18.04	18.40	17.68	17.51	17.52	12.30
乙烷	2.19	2.59	2.46	2.55	2.88	2.44
乙烯	30.69	32.25	31.80	32.36	32.97	23.09
丙烷	24.04	19.11	20.25	16.87	11.66	0.33
丙烯	17.82	17.40	17.63	16.80	15.36	7.34
异丁烷	0.00	0.04	0.04	0.03	0.03	0.01
正丁烷	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
丙二烯	0.07	0.14	0.13	0.15	0.17	0.14
乙炔	0.24	0.40	0.40	0.45	0.48	0.41
反-2-丁烯	0.00	0.19	0.00	0.00	0.00	0.11
1-丁烯	0.16	0.85	0.19	0.19	0.20	0.23
异丁烯	0.92	0.34	0.87	0.81	0.66	0.81
顺-2-丁烯	0.12	0.15	0.40	0.56	0.73	0.11
异戊烷	0.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

[0715]

	正戊烷	0.00	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02
	1,3-丁二烯	1.73	2.26	2.31	2.63	3.02	2.88
	甲基乙炔	0.20	0.26	0.26	0.30	0.32	0.28
	反-2-戊烯	0.11	0.08	0.12	0.12	0.12	0.05
	2-甲基-2-丁烯	0.02	0.01	0.03	0.03	0.02	0.02
	1-戊烯	0.05	0.09	0.01	0.02	0.02	0.03
	顺-2-戊烯	0.06	0.01	0.03	0.03	0.03	0.01
	戊二烯 1	0.00	0.01	0.02	0.02	0.02	0.08
	戊二烯 2	0.01	0.04	0.04	0.05	0.06	0.16
	戊二烯 3	0.12	0.21	0.23	0.27	0.30	0.26
	1,3-环戊二烯	0.48	0.85	0.81	1.01	1.25	1.58
[0716]	戊二烯 4	0.00	0.08	0.08	0.09	0.10	0.07
	戊二烯 5	0.06	0.17	0.17	0.20	0.23	0.31
	CO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	CO	0.12	0.11	0.05	0.00	0.12	0.74
	氢	1.40	1.31	1.27	1.21	1.13	0.67
	未识别	0.00	0.00	0.10	1.33	2.79	19.37
	烯烃/芳香烃	45.42	21.07	20.91	12.62	7.11	1.42
	总芳香烃	1.15	2.61	2.62	4.38	7.78	26.14
	丙烯+乙烯	48.51	49.66	49.43	49.16	48.34	30.43
	乙烯/丙烯比	1.72	1.85	1.80	1.93	2.15	3.14
	*还加入了 5%的 N ₂ 以促进蒸汽生成。分析已被归一化以排除它。						

[0717] 随着r-热解油的用量相对于丙烷增加,二烯的形成增加。例如,随着更多的r-热解油加入到进料中,r-丁二烯和环戊二烯都增加。此外,芳香烃(C₆+)随进料中r-热解油的增加而显著增加。

[0718] 在这些实例中,可计量性随着r-热解油的量增加而降低。确定进料中的一些r-热解油在预热器段中滞留。由于试验时间短,对可计量性产生负面影响。反应器入口管线斜率的轻微增加校正了该问题(参见实例24)。尽管如此,即使在实例15中具有86%的可计量性,趋势也是清楚的。随着进料中r-热解油的量增加,r-乙烯和r-丙烯的总产率从约50%降低

至小于约35%。实际上,单独进料r-热解油产生约40%的芳香烃(C₆₊)和未识别的高沸点化合物(参见实例15和实例24)。

[0719] r-乙烯产率——r-乙烯产率显示从30.7%增加至>32%,因为15%的r-热解油与丙烷共裂化。然后r-乙烯的产率保持约32%,直到使用>50%r-热解油。对于100%r-热解油,由于大量的芳香烃和未识别的高沸点化合物(>40%),r-乙烯的产率降低至21.5%。由于r-热解油比丙烷更快地裂化,因此具有增加量的r-热解油的进料将更快地裂化成更多的r-丙烯。然后r-丙烯可以反应形成r-乙烯、二烯和芳香烃。当r-热解油的浓度增加时,r-丙烯裂化产物的量也增加。因此,增加量的二烯可以与其它二烯和烯烃(如r-乙烯)反应,导致甚至更多的芳香烃形成。因此,在进料中100%r-热解油下,由于形成的芳香烃的高浓度,回收的r-乙烯和r-丙烯的量较低。事实上,当r-热解油在进料中增加至100%时,烯烃/芳香烃从45.4降至1.4。因此,随着更多r-热解油(至少达到约50%r-热解油)加入到进料混合物中,r-乙烯的产率增加。在丙烷中进料热解油提供了提高蒸汽裂化器上的乙烯/丙烯比的方式。

[0720] r-丙烯产率——r-丙烯产率随进料中r-热解油的增多而降低。其从仅含丙烷的17.8%降至含15%r-热解油的17.4%,然后降至含100%r-热解油被裂化的6.8%。在这些情况下r-丙烯的形成没有减少。r-热解油在比丙烷低的温度下裂化。由于r-丙烯在反应器中较早形成,它有更多的时间转化为其它材料,如二烯和芳香烃和r-乙烯。因此,将r-热解油与丙烷一起进料至裂化器提供了提高乙烯、二烯和芳香烃的产率的方式。

[0721] r-乙烯/r-丙烯比随着更多r-热解油加入到进料中而增加,因为r-热解油的浓度增加使r-丙烯更快,并且r-丙烯反应成其它裂化产物,如二烯、芳香烃和r-乙烯。

[0722] 从100%丙烷到100%r-热解油裂化,乙烯与丙烯比从1.72增加至3.14。由于r-热解油进料的小变化的实验误差和来自在每种条件下仅进行一次试验的误差,15%r-热解油的比率(0.54)低于20%r-热解油(0.55)。

[0723] 烯烃/芳香烃从进料中无r-热解油的45降低至进料中无丙烷的1.4。发生该降低主要是因为r-热解油比丙烷更容易裂化,因此更快地产生更多的r-丙烯。这给r-丙烯更多的时间以进一步反应——以制备更多的r-乙烯、二烯和芳香烃。因此,随着烯烃/芳香烃的降低,芳香烃增加,并且r-丙烯降低。

[0724] r-丁二烯随着进料中r-热解油浓度的增加而增加,因此提供了增加r-丁二烯产率的方式。r-丁二烯随着丙烷裂化从1.73%增加到进料中具有15-20%r-热解油的约2.3%,随着33%r-热解油增加到2.63%,并且随着50%r-热解油增加到3.02%。在100%r-热解油时,量为2.88%。实例24显示在另一次使用100%r-热解油的试验中观察到3.37%r-丁二烯。该量可以是基于实例15中出现的可计量性问题的更精确的值。r-丁二烯的增加是由于裂化更苛刻的结果,因为产物如r-丙烯继续裂化成其它材料。

[0725] 环戊二烯随着r-热解油的增加而增加,除了从15%-20%r-热解油的减少(从0.85至0.81)。同样,可能存在一些实验误差。因此,环戊二烯从仅0.48%裂化丙烷增加到反应器进料中15-20%r-热解油的约0.85%,增加到33%r-热解油的1.01%,增加到50%r-热解油的1.25,和100%r-热解油的1.58%。环丁二烯的增加也是由于裂化更苛刻的结果,因为产物如r-丙烯继续裂化成其它材料。因此,用丙烷裂化r-热解油提供了增加环戊二烯产量的途径。

[0726] 在蒸汽裂化器的进料中使用r-热解油操作导致反应器流出物中较少的丙烷。在工业操作中,这将导致循环回路中的质量流率降低。如果能力受限,较低的流率将降低低温能量成本并潜在地增加设备的能力。另外,如果r-丙烯分馏塔已经是容量有限的,则循环回路中的较低丙烷将使其消除瓶颈。

[0727] 用r-热解油实例1-4蒸汽裂化。

[0728] 表4包含用表1中所示的r-热解油样品在丙烷/r-热解油重量比为80/20且蒸汽与烃比为0.4下进行的试验的实例。

[0729] 表4。在类似条件下使用r-热解油实例1-4的实例。

[0730]	实例	16	17	18	19
--------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------

[0731]

来自表 1 的 r-热解油	1	2	3	4
区 2 控制温度	700	700	700	700
丙烷 (wt %)	80	80	80	80
r-热解油 (wt %)	20	20	20	20
N2 (wt %)	0	0	0	0
进料 Wt, g/hr	15.35	15.35	15.35	15.35
蒸汽/烃比	0.4	0.4	0.4	0.4
总可计量性, %	94.5	96.4	95.6	95.3
总产物	重量百分比			
C6+	2.62	2.86	3.11	2.85
甲烷	17.68	17.36	17.97	17.20
乙烷	2.46	2.55	2.67	2.47
乙烯	31.80	30.83	31.58	30.64
丙烷	20.25	21.54	19.34	21.34
丙烯	17.63	17.32	17.18	17.37
异丁烷	0.04	0.04	0.04	0.04
正丁烷	0.02	0.01	0.02	0.03
丙二烯	0.13	0.06	0.09	0.12
乙炔	0.40	0.11	0.26	0.37
反-2-丁烯	0.00	0.00	0.00	0.00
1-丁烯	0.19	0.19	0.20	0.19
异丁烯	0.87	0.91	0.91	0.98
顺-2-丁烯	0.40	0.44	0.45	0.52
异戊烷	0.00	0.14	0.16	0.16
正戊烷	0.01	0.03	0.03	0.03

[0732]	1,3-丁二烯	2.31	2.28	2.33	2.27
	甲基乙炔	0.26	0.23	0.23	0.24
	反-2-戊烯	0.12	0.13	0.14	0.13
	2-甲基-2-丁烯	0.03	0.04	0.04	0.03
	1-戊烯	0.01	0.02	0.02	0.02
	顺-2-戊烯	0.03	0.06	0.05	0.04
	戊二烯 1	0.02	0.00	0.00	0.00
	戊二烯 2	0.04	0.02	0.02	0.01
	戊二烯 3	0.23	0.17	0.00	0.25
	1,3-环戊二烯	0.81	0.72	0.76	0.71
	戊二烯 4	0.08	0.00	0.00	0.00
	戊二烯 5	0.17	0.08	0.09	0.08
	CO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00
	CO	0.05	0.00	0.00	0.00
	氢	1.27	1.22	1.26	1.21
	未识别	0.10	0.65	1.04	0.69
	烯烃/芳香烃	20.91	18.66	17.30	18.75
	总芳香烃	2.62	2.86	3.11	2.85
	丙烯+乙烯	49.43	48.14	48.77	48.01
	乙烯/丙烯比	1.80	1.78	1.84	1.76

[0733] 在相同条件下蒸汽裂化不同的r-热解油实例1-4得到类似的结果。甚至实验室蒸馏的r-热解油样品(实例19)也像其它样品一样裂化。最高r-乙烯和r-丙烯产率是实例16,但范围是48.01-49.43。r-乙烯/r-丙烯比为1.76至1.84。芳香烃(C₆₊)的量仅为2.62至3.11。实例16也产生最小产率的芳香烃。用于该实例的r-热解油(r-热解油实例1,表1)含有大量的链烷烃和最低量的芳香烃。这两者都是裂化为r-乙烯和r-丙烯所期望的。

[0734] 用r-热解油实例2蒸汽裂化。

[0735] 表5包含在实验室蒸汽裂化器中用丙烷(比较例2)、r-热解油实例2进行的试验,和丙烷/热解油重量比为80/20的四个试验。比较例2和实例20以0.2的蒸汽/烃比进行。在所有其他实例中,蒸汽以0.4的蒸汽与烃比进料至反应器。在仅含r-热解油的试验中向氮气(相

对于r-热解油为5重量%)中供入蒸汽(实例24)。

[0736] 表5. 使用r-热解油实例2的实例

实例	比较例 2	20	21	22	23	24
区 2 控制温度	700℃	700℃	700℃	700℃	700℃	700℃
丙烷 (wt %)	100	80	80	80	80	0
r-热解油 (wt %)	0	20	20	20	20	100*
进料 Wt, g/hr	15.36	15.35	15.35	15.35	15.35	15.35
蒸汽/烃比	0.2	0.2	0.4	0.4	0.4	0.4
总可计量性, %	100.3	93.8	99.1	93.4	96.4	97.9
总产物	重量百分比					
C6+	1.36	2.97	2.53	2.98	2.86	22.54
甲烷	18.59	19.59	17.34	16.64	17.36	11.41
乙烷	2.56	3.09	2.26	2.35	2.55	3.00
乙烯	30.70	32.51	31.19	29.89	30.83	24.88
丙烷	23.00	17.28	21.63	23.84	21.54	0.38
丙烯	18.06	16.78	17.72	17.24	17.32	10.94
异丁烷	0.04	0.03	0.03	0.05	0.04	0.02
正丁烷	0.01	0.03	0.03	0.03	0.01	0.09
丙二烯	0.05	0.10	0.12	0.12	0.06	0.12
乙炔	0.12	0.35	0.40	0.36	0.11	0.31
反-2-丁烯	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

[0737]

	1-丁烯	0.17	0.20	0.18	0.18	0.19	0.25
	异丁烯	0.87	0.80	0.91	0.94	0.91	1.22
	顺-2-丁烯	0.14	0.40	0.40	0.44	0.44	1.47
	异戊烷	0.14	0.13	0.00	0.00	0.14	0.13
	正戊烷	0.00	0.01	0.02	0.03	0.03	0.01
	1,3-丁二烯	1.74	2.35	2.20	2.18	2.28	3.37
	甲基乙炔	0.18	0.22	0.26	0.24	0.23	0.23
	反-2-戊烯	0.13	0.14	0.12	0.12	0.13	0.14
	2-甲基-2-丁烯	0.03	0.04	0.03	0.04	0.04	0.10
	1-戊烯	0.01	0.03	0.01	0.01	0.02	0.05
	顺-2-戊烯	0.04	0.04	0.03	0.04	0.06	0.18
	戊二烯 1	0.00	0.01	0.01	0.02	0.00	0.14
[0738]	戊二烯 2	0.01	0.02	0.03	0.02	0.02	0.19
	戊二烯 3	0.00	0.24	0.19	0.24	0.17	0.50
	1,3-环戊二烯	0.52	0.83	0.65	0.71	0.72	1.44
	戊二烯 4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
	戊二烯 5	0.06	0.09	0.08	0.08	0.08	0.15
	CO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	CO	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.19
	氢	1.36	1.28	1.28	1.21	1.22	0.63
	未识别	0.00	0.00	0.34	0.00	0.65	15.89
	烯烃/芳香烃	38.54	18.39	21.26	17.55	18.66	2.00
	总芳香烃	1.36	2.97	2.53	2.98	2.86	22.54
	丙烯+-乙烯	48.76	49.29	48.91	47.13	48.14	35.82
	乙烯/丙烯比	1.70	1.94	1.76	1.73	1.78	2.27

[0739]

*还加入了 5%的 N₂ 以促进蒸汽生成。分析已被归一化以排除它。

[0740] 将实例20与实例21-23比较显示,由于反应器中短25%的停留时间(r-乙烯和r-丙烯:实例20的49.3%对实例21-23的47.1、48.1、48.9%),增加的进料流率(在实例20中从192sccm到255sccm,在实例21-23中具有更多的蒸汽)导致丙烷和r-热解油的转化率较低。实例21中r-乙烯较高,停留时间增加,因为丙烷和r-热解油裂化为r-乙烯和r-丙烯的较高转化率,然后一些r-丙烯可以转化为额外的r-乙烯。相反,在具有较高蒸汽与烃比率的较高流动实例中(实例21-23),r-丙烯较高,因为其具有较少的时间继续反应。因此,与实例20中的那些相比,实例21-23产生较少量的其它组分:r-乙烯、C6+(芳香烃)、r-丁二烯、环戊二烯等。

[0741] 实例21-23在相同条件下试验,并且显示在实验室单元的操作中存在一些可变性,但是其足够小,使得当使用不同条件时可以看到趋势。

[0742] 与实例15类似,实例24显示,当100%r-热解油裂化时,与具有20%r-热解油的进料相比,r-丙烯和r-乙烯产率降低。该量从约48%(在实例21-23中)降低到36%。总芳香烃大于实例15中产物的20%。

[0743] 用r-热解油实例3蒸汽裂化。

[0744] 表6包含在实验室蒸汽裂化器中用丙烷和r-热解油实例3在不同的蒸汽与烃比下进行的试验。

[0745] 表6。使用r-热解油实例3的实例。

[0746]

实例	25	26
区2控制温度	700°C	700°C
丙烷 (wt %)	80	80
r-热解油 (wt %)	20	20
N2 (wt %)	0	0
进料Wt, g/hr	15.33	15.33
蒸汽/烃比	0.4	0.2
总可计量性, %	95.6	92.1
总产物	重量百分比	

[0747]

C6+	3.11	3.42
甲烷	17.97	18.57
乙烷	2.67	3.01
乙烯	31.58	31.97
丙烷	19.34	17.43
丙烯	17.18	17.17
异丁烷	0.04	0.04
正丁烷	0.02	0.03
丙二烯	0.09	0.10
乙炔	0.26	0.35
反-2-丁烯	0.00	0.00
1-丁烯	0.20	0.20
异丁烯	0.91	0.88
顺-2-丁烯	0.45	0.45
异戊烷	0.16	0.17
正戊烷	0.03	0.02
1,3-丁二烯	2.33	2.35
甲基乙炔	0.23	0.22
反-2-戊烯	0.14	0.15
2-甲基-2-丁烯	0.04	0.04
1-戊烯	0.02	0.02
顺-2-戊烯	0.05	0.04
戊二烯1	0.00	0.00
戊二烯2	0.02	0.02
戊二烯3	0.00	0.25

[0748]	1,3-环戊二烯	0.76	0.84
	戊二烯4	0.00	0.00
	戊二烯5	0.09	0.10
	CO ₂	0.00	0.00
	CO	0.00	0.00
	氢	1.26	1.24
	未识别	1.04	0.92
	烯烃/芳香烃	17.30	15.98
	总芳香烃	3.11	3.42
	丙烯+乙烯	48.77	49.14
	乙烯/丙烯比	1.84	1.86

[0749] 用r-热解油实例1-2的裂化观察到的相同趋势被证明用于用丙烷和r-热解油实例3的裂化。与实例26相比,实例25显示进料流率的降低(在实例26中降低至192sccm,在实例25中蒸汽比255sccm更少)导致丙烷和r-热解油的更高转化率,这是由于在反应器中多25%的停留时间(r-乙烯和r-丙烯:实例22的48.77%对实例26中的更低流率的49.14%)。实例26中r-乙烯较高,停留时间增加,因为丙烷和r-热解油裂化为r-乙烯和r-丙烯的较高转化率,然后一些r-丙烯转化为额外的r-乙烯。因此,与实例26中的那些相比,实施例25,在较短的停留时间下产生较少量的其它组分:r-乙烯、C₆+ (芳香烃)、r-丁二烯、环戊二烯等。

[0750] 用r-热解油实例4蒸汽裂化。

[0751] 表7包含在实验室蒸汽裂化器中用丙烷和热解油实例4在两个不同的蒸汽与烃比下进行的试验。

[0752] 表7。使用热解油实例4的实例。

[0753]	实例	27	28
	区 2 控制温度	700°C	700°C
	丙烷 (wt %)	80	80

[0754]

r-热解油 (wt %)	20	20
N2 (wt %)	0	0
进料 Wt, g/hr	15.35	15.35
蒸汽/烃比	0.4	0.6
总可计量性, %	95.3	95.4
总产物	重量百分比	
C6+	2.85	2.48
甲烷	17.20	15.37
乙烷	2.47	2.09
乙烯	30.64	28.80
丙烷	21.34	25.58
丙烯	17.37	17.79
异丁烷	0.04	0.05
正丁烷	0.03	0.03
丙二烯	0.12	0.12
乙炔	0.37	0.35
反-2-丁烯	0.00	0.00
1-丁烯	0.19	0.19
异丁烯	0.98	1.03
顺-2-丁烯	0.52	0.53
异戊烷	0.16	0.15
正戊烷	0.03	0.05
1,3-丁二烯	2.27	2.15
甲基乙炔	0.24	0.25
反-2-戊烯	0.13	0.12

	2-甲基-2-丁烯	0.03	0.04
	1-戊烯	0.02	0.02
	顺-2-戊烯	0.04	0.05
	戊二烯 1	0.00	0.00
	戊二烯 2	0.01	0.02
	戊二烯 3	0.25	0.27
	1,3-环戊二烯	0.71	0.65
	戊二烯 4	0.00	0.00
[0755]	戊二烯 5	0.08	0.08
	CO ₂	0.00	0.00
	CO	0.00	0.00
	氢	1.21	1.15
	未识别	0.69	0.63
	烯烃/芳香烃	18.75	20.94
	总芳香烃	2.85	2.48
	丙烯+乙烯	48.01	46.59
	乙烯/丙烯比	1.76	1.62

[0756] 表7中的结果显示了与表5中实例20对实例21-23和表6中实例25对实例26所讨论的相同趋势。在较小的蒸汽与烃比下,在增加的停留时间下获得较高量的r-乙烯和r-丙烯和较高量的芳香烃。r-乙烯/r-丙烯比也更大。

[0757] 因此,比较表5中的实例20和实例21-23、实例25和实例26、以及实例27和实例28,显示了相同的效果。降低蒸汽与烃比降低了反应器中的总流率。这增加了停留时间。结果,增加了r-乙烯和r-丙烯产生的量。r-乙烯与r-丙烯比较大,这表明一些r-丙烯反应成其它产物如r-乙烯。芳香烃(C₆₊)和二烯也增加。

[0758] 用丙烷裂化表2中的r-热解油的实例

[0759] 表8包括在实验室蒸汽裂化器中用丙烷(比较例3)和表2中列出的六个r-热解油样品进行的试验结果。在所有试验中,蒸汽以0.4的蒸汽与烃比进料至反应器。

[0760] 实例30、33和34为用具有大于35% C₄-C₇的r-热解油试验的结果。实例40中所用的r-热解油含有34.7%的芳香烃。比较例3是仅用丙烷进行的试验。实例29、31和32是用含少于35% C₄-C₇的r-热解油的试验结果。

[0761] 表8。使用丙烷和r-热解油的蒸汽裂化的实例。

[0762]

实例	对比 实例 3	29	30	31	32	33	34
来自表 2 的 r-热解油进料		5	6	7	8	9	10
区 2 控制温度, °C	700	700	700	700	700	700	700
丙烷 (wt %)	100	80	80	80	80	80	80
r-热解油 (wt %)	0	20	20	20	20	20	20
进料 Wt, g/hr	15.36	15.3 2	15.3 3	15.3 3	15.3 5	15.3 5	15.3 5
蒸汽/烃比	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
总可计量性, %	103	100	100. 3	96.7	96.3	95.7	97.3
总产物	重量百分比						
C6+	1.13	2.86	2.64	3.03	2.34	3.16	3.00
甲烷	17.69	17.1 7	15.9 7	17.0 4	16.4 2	18.0 0	16.4 1
乙烷	2.27	2.28	2.12	2.26	2.59	2.63	2.19

[0763]

乙烯	29.85	31.0 3	29.2 3	30.8 1	30.7 3	30.8 0	28.9 9
丙烷	24.90	21.8 6	25.1 3	21.7 0	23.7 9	20.9 9	24.5 7
丙烯	18.11	17.3 6	17.7 8	17.2 3	18.0 8	17.9 0	17.3 2
异丁烷	0.05	0.04	0.05	0.04	0.05	0.04	0.05
正丁烷	0.02	0.02	0.04	0.02	0.00	0.00	0.02
丙二烯	0.08	0.14	0.12	0.14	0.04	0.04	0.10
乙炔	0.31	0.42	0.36	0.42	0.04	0.06	0.31
反-2-丁烯	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1-丁烯	0.16	0.18	0.19	0.18	0.19	0.20	0.18
异丁烯	0.91	0.93	1.00	0.92	0.93	0.90	0.95
顺-2-丁烯	0.13	0.51	0.50	0.50	0.34	0.68	0.61
异戊烷	0.14	0.00	0.15	0.00	0.16	0.16	0.15
正戊烷	0.00	0.04	0.05	0.04	0.00	0.00	0.06
1,3-丁二烯	1.64	2.28	2.15	2.26	2.48	2.23	2.04
甲基乙炔	0.19	0.28	0.24	0.28	n/a	0.24	0.24
反-2-戊烯	0.12	0.12	0.12	0.12	0.13	0.13	0.11
2-甲基-2-丁烯	0.03	0.03	0.03	0.03	0.04	0.03	0.03
1-戊烯	0.11	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02
顺-2-戊烯	0.01	0.03	0.04	0.03	0.11	0.10	0.05
戊二烯 1	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00
戊二烯 2	0.01	0.03	0.03	0.04	0.01	0.05	0.02
戊二烯 3	0.14	0.25	0.00	0.25	0.00	0.00	0.00
1,3-环戊二烯	0.44	0.77	0.69	0.77	0.22	0.30	0.63

[0764]	戊二烯 4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	戊二烯 5	0.06	0.08	0.08	0.08	0.09	0.08	0.07
	CO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	CO	0.11	0.00	0.07	0.00	0.00	0.00	0.11
	氢	1.36	1.26	1.21	1.25	1.18	1.25	1.22
	未识别	0.00	0.00	0.00	0.52	0.00	0.00	0.56
	烯烃/芳香烃	45.81	18.7 9	19.6 6	17.6 4	22.8 4	16.9 1	17.0 6
	总芳香烃	1.13	2.86	2.64	3.03	2.34	3.16	3.00
	丙烯+乙烯	47.96	48.3 9	47.0 1	48.0 4	48.8 2	48.7 0	46.3 1
	乙烯/丙烯比	1.65	1.79	1.64	1.79	1.70	1.72	1.67

[0765] 表8中的实例涉及使用丙烷与各种蒸馏的r-热解油的80/20混合物。结果与涉及用丙烷裂化r-热解油的先前实例中的那些类似。所有实例相对于仅裂化丙烷产生了芳香烃和二烯烃的增加。结果,对于裂化组合进料,烯烃与芳香烃较低。对于所有实例,产生的r-丙烯和r-乙烯的量为47.01-48.82%,除了使用具有34.7%芳香烃含量的r-热解油获得46.31% (在实例34中使用r-热解油实例10)。除了不同之处外,r-热解油的操作类似,并且它们中的任何一种可以在蒸汽裂化器中与C-2至C-4一起进料。具有高芳香烃含量的r-热解油如r-热解油实例10可能不是蒸汽裂化器的优选进料,具有小于约20%芳香烃含量的r-热解油应被认为是与乙烷或丙烷共裂化的更优选进料。

[0766] 表2的r-热解油与天然汽油一起蒸汽裂化的实例。

[0767] 表9包括在实验室蒸汽裂化器中用来自供应商的天然汽油样品和表2中所列的r-热解油进行的试验的结果。天然汽油材料为大于99%的C₅-C₈,并含有大于70%的识别的链烷烃和约6%的芳香烃。该材料的初沸点为100°F,50%沸点为128°F,95%沸点为208°F,终沸点为240°F。在天然汽油样品中没有识别出大于C₉的组分。它用作实例的典型石脑油流。

[0768] 表9中所示的结果包括涉及裂化天然汽油(比较例4)或裂化天然汽油和表2中所列r-热解油样品的混合物的实例。在所有试验中,蒸汽以0.4的蒸汽与烃比进料至反应器。向氮气(相对于烃的5wt.%)中供入水以促进均匀的蒸汽生成。实例35、37和38涉及用含有非常少的C₁₅₊的r-热解油进行试验。实例38说明在r-热解油中使用大于50%C₁₅₊的试验结果。

[0769] 反应器流出物的气体流率和该流的气相色谱分析用于确定气体产物的重量,然后计算100%可计量性所需的其它液体物质的重量。该液体材料通常为50-75%的芳香烃,更通常为60-70%。对于这些实例,液体样品的实际测定是困难的。在大多数这些实例中的液体产物是难以分离和测定的乳液。由于气体分析是可靠的,因此该方法允许对气体产物进行准确比较,同时如果液体产物被完全回收,则仍然具有对液体产物的估计。

[0770] 表9。用天然汽油裂化r-热解油的结果。

[0771]

实例	比较例 4	35	36	37	38	39	40
来自表 2 的 r-热解油进料	天然汽油	5	6	7	8	9	10
区 2 控制温度	700	700	700	700	700	700	700
天然汽油 (wt %)	100	80	80	80	80	80	80
r-热解油 (wt %)	0	20	20	20	20	20	20
N2 (wt %)	5*	5*	5*	5*	5*	5*	5*
进料 Wt, g/hr	15.4	15.3	15.4	15.4	15.4	15.4	15.4
气体出口流量, sccm	221.2	206.7	204.5	211.8	211.3	202.6	207.8
气体总量可计量性, %	92.5	83.1	81.5	79.9	83.9	81.7	84.3

[0772]

总产物	重量百分比						
	C6+	9.54	7.86	6.32	8.05	7.23	7.15
甲烷	19.19	18.3 3	16.9 8	17.8 0	19.4 6	17.8 8	15.67
乙烷	3.91	3.91	3.24	3.86	4.02	3.52	2.77
乙烯	27.34	26.1 4	28.2 4	24.9 6	27.7 4	26.4 2	29.39
丙烷	0.42	0.40	0.38	0.36	0.37	0.37	0.42
丙烯	12.97	12.4 9	13.6 1	10.8 7	11.8 0	12.3 4	16.10
异丁烷	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.03
正丁烷	0.11	0.07	0.00	0.05	0.00	0.05	0.00
丙二烯	0.22	0.18	0.10	0.18	0.08	0.22	0.11
乙炔	0.40	0.34	0.11	0.33	0.09	0.41	0.13
反-2-丁烯	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1-丁烯	0.44	0.39	0.40	0.32	0.38	0.39	0.46
异丁烯	0.91	0.89	0.91	0.65	0.76	0.86	1.30
顺-2-丁烯	2.98	2.85	2.98	2.28	2.58	2.94	3.58
异戊烷	0.08	0.03	0.02	0.05	0.04	0.03	0.02
正戊烷	5.55	1.95	0.84	2.21	1.72	1.45	1.33
1,3-丁二烯	3.17	3.09	3.77	2.94	3.54	3.48	3.78
甲基乙炔	0.37	0.32	0.40	0.31	0.36	0.39	n/a
反-2-戊烯	0.14	0.12	0.12	0.12	0.14	0.12	0.12
2-甲基-2-丁烯	0.07	0.06	0.04	0.07	0.08	0.07	0.06
1-戊烯	0.10	0.08	0.08	0.09	0.11	0.10	0.09
顺-2-戊烯	0.20	0.17	0.07	0.19	0.12	0.09	0.08

[0773]

戊二烯 1	0.35	0.12	0.02	0.19	0.13	0.09	0.06
戊二烯 2	0.80	0.52	0.16	0.59	0.54	0.40	0.29
戊二烯 3	0.48	0.10	0.00	0.46	0.00	0.00	0.00
1,3-环戊二烯	1.03	1.00	0.56	0.98	0.56	1.09	0.56
戊二烯 4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
戊二烯 5	0.11	0.11	0.13	0.10	0.13	0.12	0.00
CO ₂	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CO	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.06	0.13
氢	1.00	0.92	0.94	0.87	0.95	0.93	1.03
其他高沸点化 合物-经计算的 **	8.09	17.5 4	19.4 5	21.1 2	17.0 6	19.0 1	16.75
C6+和其他经计 算得高沸点化 合物	17.63	25.4 0	25.7 7	29.1 7	24.2 8	26.1 7	22.50
乙烯和丙烯	40.31	38.6 3	41.8 6	35.8 3	39.5 4	38.7 6	45.48
乙烯/丙烯比	2.11	2.09	2.07	2.30	2.35	2.14	1.83
气体流出物中 的烯烃/芳香烃	5.38	6.15	8.10	5.59	6.74	6.81	9.74
*还加入了 5%的氮气以促进蒸汽生成。分析已被归一化以排除它。							
**根据实际反应器流出物气体流率和气相色谱分析, 计算出 100%可计量性所需的理论量。							

[0774] 表9中的裂化实例包括使用天然汽油与各种蒸馏的r-热解油的80/20混合物。相对于仅裂化丙烷或r-热解油和丙烷,天然汽油和r-热解油的实例产生C6+(芳香烃)、未识别的高沸点化合物和二烯的增加(参见表8)。与用丙烷裂化20wt.%r-热解油相比,气相中芳香烃的增加为约两倍。由于液体产物通常大于60%芳香烃,芳香烃的总量可能比用丙烷裂化20重量%r-热解油的量高5倍。生成的r-丙烯和r-乙烯的量通常低约10%。对于所有实例,

r-乙烯和r-丙烯产率在35.83-41.86%范围内,除了用高芳香烃r-热解油获得的45.48% (在实例40中使用实例10材料)。这几乎在由裂化r-热解油和丙烷获得的产率范围内(表7中的46.3-48.8%)。实例40产生最大量的r-丙烯(16.1%)和最大量的r-乙烯(29.39%)。该物质也产生最低的r-乙烯/r-丙烯比,这表明与其它实施例相比,r-丙烯向其它产物的转化率较低。这个结果是未预料到的。r-热解油进料中的高浓度芳香烃(34.7%)似乎抑制r-丙烯的进一步反应。据认为具有25-50%芳香烃含量的r-热解油将看到类似的结果。该材料与天然汽油共裂化也产生最低量的C6+和未识别的高沸点化合物,但该流产生最多的r-丁二烯。天然汽油和r-热解油均比丙烷更容易裂化,因此形成的r-丙烯反应以增加r-乙烯、芳香烃、二烯和其它。因此,在所有这些实施例中r-乙烯/r-丙烯比都大于2,除了实例40。在该实例中的比值(1.83)与表8中观察到的裂化r-热解油和丙烷的1.65-1.79范围相似。除了这些区别之外,r-热解油的操作类似,并且它们中的任何一种可以在蒸汽裂化炉中与石脑油一起进料。

[0775] 用乙烷蒸汽裂化r-热解油

[0776] 表10示出了单独裂化乙烷和丙烷,以及与r-热解油实例2一起裂化的结果。裂化乙烷或乙烷和r-热解油的实例是在三个区2控制温度下操作的。700°C、705°C和710°C。

[0777]

表 10。在不同温度下裂化乙烷和 r-热解油的实例。

实例	比较例 5	41	比较例 6	42	比较例 7	43	比较例 3	比较例 8
区 2 控制温度	700°C	700°C	705°C	705°C	710°C	710°C	700°C	700°C
进料中的丙烷或乙烷	乙烷	乙烷	乙烷	乙烷	乙烷	乙烷	丙烷	丙烷
丙烷或乙烷 (wt %)	100	80	100	80	100	80	100	80
r-热解油 (wt %)	0	20	0	20	0	20	0	20
进料 Wt, g/hr	10.48	10.4	10.48	10.4	10.48	10.47	15.36	15.35
蒸汽/烃比	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
总可计量性, %	107.4	94.9	110.45	97.0	104.4	96.8	103.0	96.4
总产物	重量百分比							
C6+	0.22	1.42	0.43	2.18	0.64	2.79	1.13	2.86
甲烷	1.90	6.41	2.67	8.04	3.69	8.80	17.69	17.36

[0778]

乙烷	46.36	39.9 4	38.75	33.7 7	32.15	26.82	2.27	2.55
乙烯	44.89	44.8 9	51.27	48.5 3	55.63	53.41	29.85	30.83
丙烷	0.08	0.18	0.09	0.18	0.10	0.16	24.90	21.54
丙烯	0.66	2.18	0.84	1.99	1.03	1.86	18.11	17.32
异丁烷	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.04
正丁烷	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01
丙二烯	0.41	0.26	0.37	0.22	0.31	0.19	0.08	0.06
乙炔	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.31	0.11
反-2-丁烯	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1-丁烯	0.04	0.07	0.05	0.07	0.06	0.07	0.16	0.19
异丁烯	0.00	0.15	0.00	0.15	0.00	0.14	0.91	0.91
顺-2-丁烯	0.12	0.19	0.13	0.11	0.13	0.08	0.13	0.44
异戊烷	0.59	0.05	0.04	0.06	0.05	0.06	0.14	0.14
正戊烷	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03
1,3-丁二烯	0.96	1.45	1.34	1.69	1.72	2.06	1.64	2.28

[0780]

烯烃/芳香烃	216.63	34.8 7	126.61	24.2 5	91.78	20.80	45.81	18.66
总芳香烃	0.22	1.42	0.43	2.18	0.64	2.79	1.13	2.86
丙烯+乙烯	45.56	47.0 7	52.11	50.5 2	56.65	55.28	47.96	48.14
乙烯/丙烯比	67.53	20.5 9	60.95	24.4 4	54.13	28.66	1.65	1.78

[0781] 用乙烷进行有限次数的试验。如在比较例5-7和比较例3中可以看出,乙烷向产物的转化比丙烷更慢地发生。具有乙烷的比较例5和具有丙烷的比较例3在相同的摩尔流率和温度下运行。然而,乙烷的转化率仅为52% (产物中100%-46%乙烷) 对比丙烷的转化率为75%。然而,r-乙烯/r-丙烯比高得多(67.53比1.65),因为乙烷裂化主要产生r-乙烯。乙烷裂化的烯烃与芳香烃比对于乙烷裂化也高得多。比较例5-7和实例41-43比较了在700℃、

705℃和710℃下乙烷和r-热解油的80/20混合物的裂化乙烷。当温度升高时,总r-乙烯加r-丙烯的产量随着乙烷进料和组合进料两者而增加(两者的增加为约46%至约55%)。尽管对于乙烷裂化,r-乙烯与r-丙烯比随着温度的升高而降低(从700℃的67.53到705℃的60.95到710℃的54.13),但是对于混合进料,该比率升高(从20.59到24.44到28.66)。r-丙烯由r-热解油产生,并且一些继续裂化产生更多裂化产物,例如r-乙烯、二烯和芳香烃。在用r-热解油在700℃下裂化的丙烷中的芳香烃的量(在比较例8中为2.86%)与在710℃下裂化乙烷和r-热解油中的芳香烃的量(在实例43中为2.79%)大致相同。

[0782] 与丙烷和r-热解油的共裂化相比,乙烷和r-热解油的共裂化需要更高的温度以获得更高的产物转化率。乙烷裂化主要产生r-乙烯。由于需要高温来裂化乙烷,所以当一些r-丙烯进一步反应时,裂化乙烷和r-热解油的混合物产生更多的芳香烃和二烯。如果需要芳香烃和二烯,则以这种模式操作将是合适的,同时r-丙烯的产生最少。

[0783] 裂化r-热解油和丙烷的实例比裂化丙烷高或低5℃。

[0784] 表11包含在695℃、700℃和705℃下使用丙烷在实验室蒸汽裂化器(比较例3、9-10)和实例44-46中在这些温度下使用80/20丙烷/r-热解油重量比进行的试验。在所有试验中,蒸汽以0.4的蒸汽与烃比进料至反应器。在这些实例中,将实例2的r-热解油用丙烷裂化。

[0785] 表11。在700℃+/-5℃下使用r-热解油实例2的实例

实例	比较例 9	比较例 3	比较例 10	44	45	46
[0786] 区 2 控制温度, °C	695	700	705	695	700	705

丙烷 (wt %)	100	100	100	80	80	80
r-热解油实例 2 (wt %)	0	0	0	20	20	20
区 2 出口温 度, °C	683	689	695	685	691	696
进料 Wt, g/hr	15.36	15.36	15.36	15.35	15.35	15.35
蒸汽/烃比	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
总可计量性, %	105	103	100.2	99.9	96.4	94.5
总产物	重量百分比					
C6+	0.76	1.13	1.58	2.44	2.86	4.02
甲烷	15.06	17.69	20.02	14.80	17.36	19.33
乙烷	1.92	2.27	2.49	2.20	2.55	2.63
乙烯	25.76	29.85	33.22	27.14	30.83	33.06
丙烷	33.15	24.90	18.96	28.21	21.54	15.38
丙烯	18.35	18.11	16.61	17.91	17.32	15.43
异丁烷	0.05	0.05	0.03	0.06	0.04	0.03
正丁烷	0.02	0.02	0.02	0.03	0.01	0.02
丙二烯	0.07	0.08	0.10	0.10	0.06	0.12
乙炔	0.22	0.31	0.42	0.27	0.11	0.47
反-2-丁烯	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1-丁烯	0.15	0.16	0.16	0.19	0.19	0.17
异丁烯	0.95	0.91	0.80	1.01	0.91	0.72
顺-2-丁烯	0.11	0.13	0.13	0.49	0.44	0.33
异戊烷	0.12	0.14	0.13	0.15	0.14	0.12

[0787]

	正戊烷	0.00	0.00	0.00	0.02	0.03	0.02
	1,3-丁二烯	1.22	1.64	2.00	1.93	2.28	2.39
	甲基乙炔	0.14	0.19	0.23	0.20	0.23	0.26
	反-2-戊烯	0.11	0.12	0.12	0.12	0.13	0.12
	2-甲基-2-丁烯	0.02	0.03	0.02	0.04	0.04	0.03
	1-戊烯	0.11	0.11	0.05	0.02	0.02	0.01
	顺-2-戊烯	0.01	0.01	0.06	0.04	0.06	0.03
	戊二烯 1	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
	戊二烯 2	0.00	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01
	戊二烯 3	0.12	0.14	0.16	0.24	0.17	0.22
[0788]	1,3-环戊二烯	0.30	0.44	0.59	0.59	0.72	0.83
	戊二烯 4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	戊二烯 5	0.05	0.06	0.06	0.07	0.08	0.08
	CO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	CO	0.00	0.11	0.47	0.00	0.00	0.00
	氢	1.21	1.36	1.50	1.09	1.22	1.32
	未识别	0.00	0.00	0.00	0.61	0.65	2.84
	烯烃/芳香烃	62.38	45.81	34.23	20.43	18.66	13.33
	总芳香烃	0.76	1.13	1.58	2.44	2.86	4.02
	丙烯+乙烯	44.12	47.96	49.83	45.05	48.14	48.49
	乙烯/丙烯比	1.40	1.65	2.00	1.52	1.78	2.14

[0789] 在丙烷管中在较高温度下操作得到丙烷-主要向r-乙烯和r-丙烯的较高转化率(在比较例9、3和10中分别从44.12%增加到47.96%到49.83%)。温度越高,以r-丙烯为代价产生的r-乙烯越多(在比较例9、3和10中r-乙烯/r-丙烯比从1.40增加到1.65到2.0)。芳香烃也随温度升高而增加。在实例44-46中,在裂化混合流时观察到相同的趋势:r-乙烯和r-丙烯增加(从45.05%到48.49%),r-乙烯/r-丙烯比(从1.52到2.14)增加,和总芳香烃(从2.44%增加到4.02%)增加。已知r-热解油在给定温度下相对于丙烷更多地转化为裂化产物。

[0790] 对于混合进料具有低5℃的反应器出口温度的条件,考虑以下两种情况:

[0791] 情况A.比较例3(丙烷在700℃)和实例441(80/20在695℃)

[0792] 情况B.比较例103(丙烷在705℃)和实例452(80/20在700℃)

[0793] 在低5℃的温度下操作组合管允许分离相对于较高温度更多的r-丙烯。例如,在实例45中在700℃下操作对比在实例46中在705℃下操作,r-丙烯为17.32%对比15.43%。类似地,在实例44中在695℃下操作对比在实例45中在700℃下操作,r-丙烯为17.91%对比17.32%。r-丙烯和r-乙烯产率随温度的升高而增加,但这是在牺牲r-丙烯的情况下发生的,如通过增加的r-乙烯与r-丙烯比(从实例44中695℃下的1.52至实例46中705℃下的2.14)所示。对于丙烷进料,该比也增加,但它从稍微较低的水平开始。在此,该比从695℃下的1.40增加到705℃下的2.0。

[0794] 在组合管中的较低温度仍然得到几乎同样好的r-乙烯和r-丙烯转化率(对于情况A:丙烷裂化47.96%对比组合裂化的45.05%,对于情况B:丙烷裂化的49.83%对比组合的48.15%)。在低温下操作组合管也减少了芳香烃和二烯。因此,如果需要相对于r-乙烯更多的r-丙烯,同时使C6+(芳香烃)和二烯的产生最小化,则该模式是优选的。

[0795] 对于混合管具有高5℃的反应器出口温度的条件,考虑以下两种情况:

[0796] 情况A.比较例3(丙烷在700℃)和实例46(80/20在705℃)

[0797] 情况B.比较例9(丙烷在695℃)和实例45(80/20在700℃)

[0798] 在丙烷管中运行较低温度降低了丙烷的转化率并降低了r-乙烯与r-丙烯比。对于组合进料和丙烷进料情况,该比率在较低温度下较低。r-热解油在给定温度下相对于丙烷更多地转化为裂化产物。可以看出,相对于较低温度,在组合管中高5℃下操作导致产生更多r-乙烯和更少r-丙烯。这种模式——在组合管中具有较高的温度——得到增加的向r-乙烯加r-丙烯的转化率(对于情况A:在比较例3中丙烷裂化的47.96%对比实例46中组合裂化的48.49%,和对于情况B:丙烷裂化的44.11%(比较例9)对比组合裂化的48.15%(实例45),在高5℃的温度下)。

[0799] 如果需要,以这种模式操作(在组合管中高5℃的温度)增加r-乙烯、芳香烃和二烯的产生。通过在较低温度下操作丙烷管——其在较低乙烯与丙烯比下操作——与在相同温度下运行两个管相比,可维持r-丙烯生产。例如,在700℃下操作组合管和在695℃下操作丙烷管分别产生18.35%和17.32%的r-丙烯。在695℃下运行两者将在组合管中得到多0.6%的r-丙烯。因此,如果需要更多的芳香烃、二烯和稍微更多的r-乙烯,同时使r-丙烯的生产损失最小化,则优选该模式。

[0800] 在区2的出口处测量温度,操作该区以模拟裂化炉的辐射区。这些温度示于表11中。尽管在操作小型实验室单元中存在相当大的热损失,但温度表明,组合的进料情况的出口温度比相应的仅含丙烷的进料情况的出口温度高1-2℃。蒸汽裂化是吸热过程。与单独裂化丙烷相比,用热解油和丙烷裂化需要更少的热量,因此温度不会降低那么多。

[0801] 在不同位置进料r-热解油或r-热解油和蒸汽的实例。

[0802] 表12包含在实验室蒸汽裂化器中用丙烷和r-热解油实例3进行的试验。在所有试验中,蒸汽以0.4的蒸汽与烃比进料至反应器。在不同位置处进料r-热解油和蒸汽(参见图11中的配置)。在实例48中,将反应器入口温度控制在380℃,并将r-热解油作为气体进料。当在典型的反应器构造中将r-热解油作为液体进料(实例49)时,通常将反应器入口温度控制在130-150℃。

[0803] 表12。在不同位置处进料r-热解油和蒸汽的实例。

[0804]

实例*	47	48	49	50	51	52
区 2 控制温度	700°C	700°C	700°C	700°C	700°C	700°C
丙烷 (wt %)	80	80	80	80	80	80
r-热解油 (wt %)	20	20	20	20	20	20
进料 Wt, g/hr	15.33	15.33	15.33	15.33	15.33	15.33
蒸汽/烃比	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
总可计量性, %	95.8	97.1	97.83	97.33	96.5	97.3

[0805]

总产物	重量百分比					
C6+	3.03	3.66	4.50	3.32	3.03	3.38
甲烷	17.37	18.49	19.33	17.46	19.85	17.38
乙烷	2.58	3.04	3.27	2.60	3.18	2.35
乙烯	30.30	31.07	31.53	30.93	32.10	30.75
丙烷	21.90	19.10	16.57	20.11	17.79	21.96
丙烯	16.82	16.78	15.97	17.24	16.64	16.14
异丁烷	0.04	0.04	0.03	0.04	0.03	0.04
正丁烷	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
丙二烯	0.10	0.09	0.09	0.11	0.11	0.12
乙炔	0.35	0.33	0.33	0.36	0.34	0.40
反-2-丁烯	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1-丁烯	0.19	0.19	0.19	0.19	0.18	0.18
异丁烯	0.94	0.79	0.72	0.86	0.73	0.86
顺-2-丁烯	0.43	0.39	0.39	0.43	0.37	0.39
异戊烷	0.16	0.16	0.16	0.16	0.15	0.15
正戊烷	0.04	0.02	0.02	0.03	0.02	0.04
1,3-丁二烯	2.15	2.16	2.22	2.28	2.20	2.29
甲基乙炔	0.21	0.21	0.20	0.23	0.22	0.24
反-2-戊烯	0.13	0.13	0.13	0.13	0.12	0.12
2-甲基-2-丁烯	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
1-戊烯	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02
顺-2-戊烯	0.05	0.03	0.03	0.03	0.03	0.04
戊二烯 1	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
戊二烯 2	0.03	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01

	戊二烯 3	0.25	0.07	0.22	0.24	0.22	0.24
	1,3-环戊二烯	0.72	0.76	0.83	0.80	0.79	0.81
	戊二烯 4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	戊二烯 5	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
	CO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00
	CO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.23	0.00
	氢	1.24	1.23	1.23	1.21	1.42	1.25
	未识别	0.79	1.09	1.80	1.06	0.00	0.71
	烯烃/芳香烃	17.27	14.36	11.67	16.08	17.71	15.43
	总芳香烃	3.03	3.66	4.50	3.32	3.03	3.38
[0806]	丙烯+乙烯	47.12	47.85	47.50	48.17	48.75	46.89
	乙烯/丙烯比	1.80	1.85	1.97	1.79	1.93	1.91
	*实例 47——在区 1 和区 2 之间进料的 r-热解油：交叉部的代理						
	*实例 48——在区 1 和区 2 之间进料的 r-热解油和蒸汽：交叉部的代理						
	*实例 49——在区 1 的中点处进料的 r-热解油和蒸汽：入口下游的代理						
	*实例 50——在区 1 的中点处进料的 r-热解油：入口下游的代理						
	*实例 51——在区 1 的入口处作为气体进料的 r-热解油：						
	*实例 49——在区 1 的入口处作为液体进料的 r-热解油：						

[0807] 与其中将r-热解油作为液体进料的实例52相比,在反应器入口作为气体进料丙烷和r-热解油(实例51)得到更高的向r-乙烯和r-丙烯的转化率。一些转化是由于将流加热至接近400℃,在那里发生一些裂化。由于r-热解油在反应器外部蒸发,因此炉不需要为此目的而供应的热量。因此,更多的热量可用于裂化。结果,与当将r-热解油作为液体在反应器顶部进料时获得的产物(实例52中46.89%)相比,获得更大量的r-乙烯和r-丙烯(48.75%)。另外,作为气体进入反应器的r-热解油减少了反应器中的停留时间,这导致对于实例51较低的总芳香烃和提高的烯烃/芳香烃比。

[0808] 在其它实例(47-50)中,在蒸汽裂化炉的对流区与辐射区之间(在实验室炉的区1与区2之间)的模拟交叉处或在区1的中点处供入r-热解油或r-热解油和蒸汽。除了实例49

中的芳香烃含量以外,裂化结果几乎没有差异。在区1的中点处进料r-热解油和蒸汽导致大量的芳香烃。当在区1和区2之间将蒸汽和r-热解油共进料时,芳香烃的数量也高(实例48)。在表中,与其它实例相比,两个实例在组合流之前具有更长的总停留时间以供丙烷反应。因此,用于裂化丙烷的较长停留时间和实例49中用于r-热解油裂化的稍短停留时间的特定组合产生较大量的芳香烃作为裂化产物。

[0809] 在反应器顶部作为液体进料r-热解油(实例52)得到所有情况中最低的转化率。这是由于r-热解油需要蒸发,这需要热量。与实例51相比,区1中的较低温度导致较少的裂化。

[0810] 由于一个主要原因,通过在交叉部或对流段的中点处进料r-热解油获得向r-乙烯和r-丙烯的更高转化率。在引入r-热解油或r-热解油和蒸汽之前,丙烷在床的顶部的停留时间较短。因此,相对于实例52,丙烷可以实现向r-乙烯和r-丙烯的更高转化率,对于整个进料流具有0.5秒的停留时间。在反应器入口作为气体进料丙烷和r-热解油(实例51)得到最高的向r-乙烯和r-丙烯的转化率,因为没有如其它实例所需的那样在r-热解油的蒸发中使用炉热。

[0811] 用丙烷或天然汽油裂化r-热解油实例5的除焦实例。

[0812] 丙烷在与实例5的丙烷和r-热解油的80/20混合物和实例5的天然汽油和r-热解油的80/20混合物相同的温度和进料速率下裂化。所有实例以相同的方式操作。在区2控制温度为700°C的情况下运行实例。当反应器处于稳定温度时,丙烷裂化100分钟,随后裂化丙烷,或丙烷和r-热解油,或天然汽油和r-热解油4.5小时,随后再裂化60分钟。在这些比较例中,蒸汽/烃比从0.1变化到0.4。丙烷裂化结果作为比较例11-13示于表13中。表14中所示的结果包括涉及在不同的蒸汽/烃比下裂化丙烷或天然汽油与实例5的r-热解油的80/20混合物的实例(实例53-58)。在实例中,氮气(相对于烃为5wt.%)与蒸汽一起与天然汽油和r-热解油一起进料,以提供均匀的蒸汽生成。在涉及用天然汽油裂化r-热解油的实例中,不分析液体样品。相反,使用测量的反应器流出物气体流率和气相色谱分析来计算未识别材料的理论重量,以得到100%可计量性。

[0813] 在每个蒸汽裂化试验之后,进行反应器管的除焦。除焦包括在200sccm N₂流率和124sccm蒸汽下将炉的所有三个区加热到700°C。然后,引入110sccm的空气以使氧浓度达到5%。然后,在两个小时内随着氮气流率的减少,将空气流率缓慢增加至310sccm。接着,在两个小时内将炉温升至825°C。这些条件保持5小时。从引入空气流开始每15分钟进行气相色谱分析。基于各分析中CO₂和CO的量计算碳量。碳量总计直至观察不到CO,且CO₂的量小于0.05%。丙烷比较例除焦的结果(通过气相色谱分析的碳毫克数)见表13。r-热解油实例的结果见表14。

[0814] 表13。用丙烷裂化的比较例。

[0815]

实例	比较例 11	比较例 12	比较例 13
区 2 控制温度, °C	700°C	700°C	700°C
丙烷 (wt %)	100	100	100
r-热解油 (wt %)	0	0	0
N2 (wt %)	0	0	0
进料 Wt, g/hr	15.36	15.36	15.36
蒸汽/烃比	0.1	0.2	0.4
总可计量性, %	98.71	101.30	99.96
总产物	重量百分比		
C6+	1.71	1.44	1.10
甲烷	20.34	19.92	17.98
乙烷	3.04	2.83	2.25
乙烯	32.48	32.29	30.43
丙烷	19.04	20.26	24.89

[0816]

丙烯	17.72	17.88	18.19
异丁烷	0.04	0.04	0.04
正丁烷	0.03	0.00	0.00
丙二烯	0.08	0.04	0.04
乙炔	0.31	0.03	0.04
反-2-丁烯	0.00	0.00	0.00
1-丁烯	0.18	0.18	0.17
异丁烯	0.78	0.82	0.93
顺-2-丁烯	0.15	0.14	0.13
异戊烷	0.15	0.15	0.14
正戊烷	0.00	0.00	0.00
1,3-丁二烯	1.93	1.90	1.68
甲基乙炔	0.18	0.18	0.19
反-2-戊烯	0.14	0.14	0.12
2-甲基-2-丁烯	0.03	0.03	0.03
1-戊烯	0.01	0.01	0.01
顺-2-戊烯	0.01	0.11	0.10
戊二烯 1	0.00	0.00	0.00
戊二烯 2	0.01	0.01	0.01
戊二烯 3	0.00	0.00	0.00
1,3-环戊二烯	0.17	0.16	0.14
戊二烯 4	0.00	0.00	0.00
戊二烯 5	0.07	0.00	0.01
CO ₂	0.00	0.00	0.00
CO	0.00	0.00	0.00

[0817]	氢	1.41	1.43	1.39
	未识别	0.00	0.00	0.00
	烯烃/芳香烃	31.53	37.20	47.31
	总芳香烃	1.71	1.44	1.10
	丙烯+乙烯	50.20	50.17	48.62
	乙烯/丙烯比	1.83	1.81	1.67
	来自除焦的碳, mg	16	51	1.5

[0818] 表14.裂化丙烷或天然汽油和r-热解油的实例。

实例	53	54	55	56	57	58
丙烷或天然汽油	丙烷	丙烷	丙烷	天然汽油	天然汽油	天然汽油
区 2 控制温度	700	700	700	700	700	700
丙烷/天然汽油 (wt %)	80	80	80	80	80	80
r-热解油 (wt %)	20	20	20	20	20	20
N ₂ (wt %)	0	0	0	5*	5*	5*
[0819] 进料 Wt, g/hr	15.32	15.32	15.32	15.29	15.29	15.29
蒸汽/烃比	0.1	0.2	0.4	0.4	0.6	0.7
总可计量性, %	95.4	99.4	97.5	100**	100**	100**
总产物	重量百分比					
C ₆ +	2.88	2.13	2.30	5.69	4.97	5.62
甲烷	18.83	16.08	16.62	15.60	16.81	18.43
乙烷	3.56	2.85	2.27	2.97	3.43	3.63
乙烯	30.38	28.17	30.20	27.71	27.74	26.94
丙烷	19.81	25.60	24.07	0.40	0.43	0.36

[0820]

丙烯	18.37	18.83	18.13	14.76	14.48	12.04
异丁烷	0.04	0.06	0.05	0.03	0.03	0.02
正丁烷	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
丙二烯	0.05	0.05	0.04	0.09	0.09	0.08
乙炔	0.04	0.04	0.05	0.12	0.10	0.10
反-2-丁烯	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1-丁烯	0.23	0.22	0.19	0.45	0.43	0.44
异丁烯	0.81	0.97	0.97	1.27	1.02	1.04
顺-2-丁烯	0.63	0.76	0.55	3.38	3.31	2.94
异戊烷	0.19	0.18	0.16	0.02	0.02	0.03
正戊烷	0.01	0.01	0.04	1.27	1.12	2.08
1,3-丁二烯	2.11	2.29	2.45	3.64	3.52	3.45
甲基乙炔	0.17	n/a	n/a	0.41	0.37	0.37
反-2-戊烯	0.16	0.13	0.12	0.12	0.12	0.13
2-甲基-2-丁烯	0.03	0.03	0.03	0.05	0.06	0.09
1-戊烯	0.02	0.02	0.02	0.08	0.10	0.12
顺-2-戊烯	0.11	0.10	0.09	0.08	0.09	0.11
戊二烯 1	0.00	0.00	0.00	0.05	0.08	0.14
戊二烯 2	0.01	0.03	0.02	0.23	0.36	0.53
戊二烯 3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1,3-环戊二烯	0.26	0.26	0.25	0.50	0.55	0.58
戊二烯 4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
戊二烯 5	0.09	0.08	0.08	0.00	0.00	0.12
CO ₂	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00
CO	0.00	0.00	0.00	0.06	0.06	0.03

	氢	1.21	1.12	1.24	0.96	0.95	0.95
	未识别	0.00	0.00	0.00	20.04	19.77	19.63
	烯烃/芳香烃	18.48	24.43	23.07	9.22	10.46	8.67
	总芳香烃	2.88	2.13	2.30	5.69	4.97	5.62
	丙烯+-乙烯	48.75	47.00	48.33	42.47	42.22	38.98
[0821]	乙烯/丙烯比	1.65	1.50	1.67	1.88	1.92	2.24
	来自除焦的碳, mg	96	44	32	90	71	23
*还加入了 5%的 N2 以促进蒸汽生成。分析已被归一化以排除它。							
**基于实际反应器流出物气体流率和气相色谱分析和计算的 100%可 计量性, 以给出未识别产物的理论质量。							

[0822] 裂化结果显示了在其它情况下看到的相同的一般趋势,例如r-丙烯和r-乙烯产率和总芳香烃由于在反应器中更长的停留时间而随着更低的蒸汽与烃比而增加。进行这些试验以测定当r-热解油用丙烷或天然汽油裂化时产生的碳量。这些是短的试验,但是它们足够精确以观察焦化的趋势。裂化丙烷产生最少的结焦。在0.2或更小的蒸汽/烃比下,产生的碳为16至51mg。焦化在0.4蒸汽/烃比下最小。事实上,在比较例13中除焦后仅测定1.5mg碳。需要长得多的运行时间来提高精度。由于大多数商业工厂在0.3或更高的蒸汽与烃比下操作,因此在0.2比率下获得的51mg可能不是不合理的,并且可被认为是其它进料的基线。对于实例53-55中的r-热解油/丙烷进料,将比率从0.1比0.2增加至0.4将由96mg(实例53)获得的碳量降低至32mg(实例55)。甚至在0.2比率下44mg的碳(实例54)也不是不合理的。因此,使用0.4比率的组合r-热解油和丙烷进料抑制焦炭形成,类似于使用0.2-0.4比率的丙烷。用天然汽油裂化r-热解油需要0.7的比率(实例58)以将获得的碳降低至20-50mg范围。在0.6的比率下,(实例57)仍然获得71mg的碳。因此,天然汽油和r-热解油的80/20混合物的操作应使用0.7或更大的比率以提供丙烷裂化操作的典型运行时间。

[0823] 提高蒸汽与烃比降低了在裂化丙烷、丙烷和r-热解油以及天然汽油和r-热解油中形成的焦炭的量。当裂化较重的原料时,需要较高的比率。因此,丙烷需要最低的比率以获得低的焦炭形成。裂化丙烷和r-热解油需要约0.4的比率。0.4至0.6的范围足以允许在除焦之间的典型商业运行时间。对于天然汽油和r-热解油混合物,甚至需要更高的比率。在这种情况下,需要0.7或更高的比率。因此,在0.7至0.9的蒸汽与烃比下操作将足以允许在除焦之间的典型商业运行时间。

[0824] 实例59-工厂试验

[0825] 如图12所示,在工厂试验中使用来自罐1012的约13,000加仑r-热解油。根据试验目的,通过试验盘管(盘管-A 1034a或盘管-B 1034b)出口温度或通过丙烷盘管(盘管C

1034c, 盘管D 1034d至F) 出口温度控制炉盘管出口温度。在图12中, 蒸汽裂化系统具有r-热解油1010; 1012是r-热解油罐; 1020是r-热解油罐泵; 1024a和1024b是TLE (输送管线交换器); 1030a, b, c是炉对流段; 1034a, b, c, d是炉燃烧室 (辐射段) 中的盘管; 1050是r-热解油输送管线; 1052a, b是加入到系统中的r-热解油进料; 1054a、b、c、d是常规烃原料; 1058a、b、c、d为稀释蒸汽; 1060a和1060b是裂化流出物。将炉流出物骤冷, 冷却至环境温度并分离出冷凝液体, 对气体部分取样并通过气相色谱仪分析。

[0826] 对于试验盘管, 丙烷流率1054a和1054b被独立地控制和测量。根据试验的目的, 蒸汽流率1058a和1058b由蒸汽/HC比控制器控制或在自动模式下以恒定流率控制。在非试验盘管中, 丙烷流率以AUTO模式控制, 并且蒸汽流率在蒸汽/丙烷=0.3下在比率控制器中控制。

[0827] r-热解油从罐1012通过r-热解油流率计和进入丙烷蒸气管线的流率控制阀获得, r-热解油从丙烷蒸气管线与丙烷一起流入炉的对流段并进一步向下流入也称为燃烧室的辐射段。图12示出了工艺流。

[0828] r-热解油的性质显示于表15和图23中。r-热解油包含少量芳香烃, 小于8wt.%, 但含有许多烷烃 (大于50%), 因此使此材料作为用于蒸汽裂化成轻质烯烃的优选原料。然而, r-热解油具有宽的蒸馏范围, 从约40°C的初沸点至约400°C的终点, 如表15和图24和25中所示, 涵盖宽范围的碳数 (如表15中所示的C4至C30)。该r-热解油的另一良好特性是其硫含量低于100ppm, 但热解油具有高氮 (327ppm) 和氯 (201ppm) 含量。气相色谱分析的r-热解油的组成如表16所示。

[0829] 表15。工厂试验的r-热解油的性质。

[0830]

物理性质	
密度, 22.1°C, g/ml	0.768
黏度, 22.1°C, cP	1.26
初沸点, °C	45
闪点, °C	低于-1.1
倾点, °C	-5.5
杂质	
氮, ppmw	327
硫, ppmw	74
氯, ppmw	201
烃, wt%	
总识别的烷烃	58.8
总识别的芳香烃	7.2
总识别的烯烃	16.7
总识别的二烯	1.1
总识别的炔	83.5

[0831]

表 16. r-热解油组合物。

组分	wt%	组分	wt%	组分	wt%	组分	wt%
丙烷	0.17	2,4-二甲基庚烯	1.52	C12-烷烃	3.21	C19-烷烃	1.81
1,3-丁二烯	0.97	2,4-二甲基庚烷	3.98	C13-烯烃	1.19	C20-烯烃	0.25
戊烯	0.40	乙苯	3.07	C13-烷烃	2.91	C20-烷烃	1.53
戊烷	3.13	m,p-二甲苯	0.66	2-甲基萘	0.62	C21-烯烃	0.00
2-甲基-戊烯	2.14	苯乙烯	1.11	C14-烯烃	0.83	C21-烷烃	1.28
2-甲基-戊烷	2.46	摩尔重量=140	1.73	C14-烷烃	3.02	C22-烷烃	1.10
己烷	1.83	壬烷	2.81	萘	0.19	C23-烷烃	0.87
2,4-二甲基戊烯	0.20	异丙苯	0.96	C15-烯烃	0.86	C24-烷烃	0.72
苯	0.17	癸烯/甲基苯乙烯	1.16	C15-烷烃	3.00	C25-烷烃	0.57
5-甲基-1,3-环戊二烯	0.17	癸烷	3.16	C16-烯烃	0.58	C26-烷烃	0.47
庚烯	1.15	萘	0.20	C16-烷烃	2.66	C27-烷烃	0.36
庚烷	2.87	蒽满	0.26	C17-烯烃	0.46	C28-烷烃	0.28
甲苯	1.07	C11-烯烃	1.31	C17-烷烃	2.42	C29-烷烃	0.22
4-甲基庚烷	1.65	C11-烷烃	3.29	C18-烯烃	0.32	C30-烷烃	0.17
辛烯	1.51	萘	0.00	C18-烷烃	2.10	总识别的 83.5%	
辛烷	2.77	C12-烯烃	1.29	C19-烯烃	0.37		

[0832] 在工厂试验开始之前,选择八(8)个炉条件(更具体地说,试验盘管上的八个条件)。这些包括r-热解油含量、盘管出口温度、总烃进料速率和蒸汽与总烃比。试验计划、目

标和炉控制策略示于表17中。“浮动模式”意味着试验盘管出口温度不控制炉燃料供应。炉燃料供应由非试验盘管出口温度或不含r-热解油的盘管控制。

[0833]

表 17。用于 r-热解油与丙烷共裂化的工厂试验的计划。

条件	COT, °F	热解油 (wt %)	Py/C3H8	总, KLB/HR	热解油/盘 管, GPM	热解油/盘 管, lb/hr	Stm/HC 比	丙烷/盘管, klb/hr
基线	1500	0	0.000	6.0	0.00	0	0.3	6.00
1A	浮动模 式	5	0.053	6.0	0.79	300	0.3	5.70
1B	浮动模 式	10	0.111	6.0	1.58	600	0.3	5.40
1C & 2A	浮动模 式	15	0.176	6.0	2.36	900	0.3	5.10
2B	比基线 低至少 10F	15	0.176	6.0	2.36	900	0.3	5.10
3A & 2C	1500	15	0.176	6.0	2.36	900	0.3	5.10
3B	1500	15	0.176	6.9	2.72	1035	0.3	5.87
4A	1500	15	0.176	6.0	2.36	900	0.4	5.10
4B	1500	15	0.176	6.0	2.36	900	0.5	5.10
5A	浮动模 式	4.8	0.050	6.3	0.79	300	0.3	6.00

[0834] 添加r-热解油的效果

[0835] 取决于丙烷流率、蒸汽/HC比和炉如何控制,可以观察到不同的r-热解油添加结果。交叉部和盘管出口处的温度根据如何保持丙烷流率和蒸汽流以及如何控制炉(向燃烧室的燃料供应)而不同地变化。在试验炉中有六个盘管。有几种方法通过向燃烧室供应燃料来控制炉温。其中之一是通过在试验中使用的单独盘管出口温度来控制炉温。试验盘管和非试验盘管都用于控制不同试验条件下的炉温。

[0836] 实例59.1——在固定丙烷流率、蒸汽/HC比和炉燃料供应(条件5A)

[0837] 为了检查r-热解油1052a添加效果,保持丙烷流率和蒸汽/HC比恒定,并通过非试验盘管(盘管-C)出口温度设定炉温以进行控制。然后将液体形式的r-热解油1052a在不预热的环境下以约5重量%添加至丙烷管线中。

[0838] 温度变化:在添加r-热解油1052a后,如表18所示,A和B盘管的交换温度下降约10°F,COT下降约7°F。存在两种交叉部和COT温度降低的原因。其一,由于r-热解油1052a的加入,试验盘管中的总流率更大,其二,r-热解油1052a在对流段的盘管中从液体蒸发为蒸气,需要更多的热量,从而使温度下降。由于辐射段的盘管入口温度较低,COT也下降。由于在工艺侧通过TLE的较高总质量流率,TLE出口温度上升。

[0839] 裂化气组成变化:从表18的结果可以看出,甲烷和r-乙烯分别降低约1.7和2.1个百分点,而r-丙烯和丙烷分别增加0.5和3.0个百分点。丙烯浓度增加,丙烯乙烯比也增加,相对于未加入热解油的基线。即使丙烷浓度也增加,情况也是如此。其它的没有改变太多。r-乙烯和甲烷的变化是由于在较高流率下较低的丙烷转化率,这通过裂化气中更高的丙烷含量来显示。

[0840] 表18。在丙烷流率、蒸汽/HC比和燃烧室条件不变的情况下,将r-热解油添加到5%的丙烷中,烃质量流率增加的变化。

	基线	基线	5A添加到热解油
A&B 丙烷流率, klb/hr	11.87	11.86	11.85
A&B 热解油流率, lb/hr	0	0	593
A&B 蒸汽流率, lb/hr	3562	3556	3737
A&B 总HC流率, klb/hr	11.87	11.86	12.44
热解油/(热解油+丙烷), %	0.0	0.0	4.8
蒸汽/HC, 比率	0.30	0.30	0.30
A&B 交叉部 T, F	1092	1091	1081
A&B COT, F	1499	1499	1492
A&B TLE 出口T, F	691	691	698
A&B TLE 入口, PSIG	10.0	10.0	10.0
A&B TLE 出口T, PSIG	9.0	9.0	9.0
裂化气产物	wt%	wt%	wt%
氢气	1.26	1.39	1.29
甲烷	18.83	18.89	17.15
乙烷	4.57	4.54	4.38
乙烯	31.25	31.11	28.94
乙炔	0.04	0.04	0.04
丙烷	20.13	21.25	24.15
丙烯	17.60	17.88	18.36
MAPD	0.26	0.25	0.25
丁烷	0.11	0.12	0.15
丁二烯	1.73	1.67	1.65
丁烯+CPD	1.41	1.41	1.62
其他 C5	0.42	0.37	0.40
C6s+	1.34	0.93	1.55
CO ₂	0.046	0.022	0.007
CO	1.001	0.134	0.061
平均分子量	24.5	24.2	25.1

[0841]

[0842] 实例59.2——在固定总HC流率、蒸汽/HC比和炉燃料供应(条件1A、1B和1C)

[0843] 为了检查当在盘管中r-热解油1052a百分比变化的同时保持盘管的烃总质量恒定时温度和裂化气体组成如何变化,在AUTO模式下保持试验盘管的蒸汽流率恒定,并且设置炉以通过非试验盘管(盘管-C)出口温度控制,以允许试验盘管处于浮动模式。将液体形式的r-热解油1052a在不预热的情况下分别以约5、10和15wt.%添加至丙烷管线中。当r-热解油1052a流率增加时,丙烷流率相应降低以维持相同的烃至盘管的总质量流率。通过恒定的蒸汽流率将蒸汽/HC比保持在0.30。

[0844] 温度变化:如表19中所示,当r-热解油1052a含量增加至15%时,交叉部温度适度下降约5°F,COT大幅增加约15°F,且TLE出口温度仅略微增加约3°F。

[0845] 裂化气组成变化:随着进料中r-热解油1052a含量增加至15%,裂化气中的甲烷、乙烷、r-乙烯、r-丁二烯和苯均上升分别约0.5、0.2、2.0、0.5和0.6个百分点。r-乙烯/r-丙烯比上升。丙烷显著下降约3.0个百分点,但r-丙烯变化不大,如表19A所示。这些结果显示丙烷转化率增加。丙烷转化率的增加是由于较高的COT。当供给盘管的总烃进料、蒸汽/HC比和炉燃料供给保持恒定时,当交叉部温度下降时COT应当下降。然而,在该试验中所见的是

相反的。交叉部温度下降,但COT上升,如表19a所示。这表明r-热解油1052a裂化不需要与基于相同质量的丙烷裂化一样多的热量。

[0846]

**表 19A。R-热解油含量的变化及其对裂化气和温度的影响
(蒸汽/HC 比和炉燃烧室保持恒定)。**

	基线	基线	IA, 5% 热解油	IA, 5% 热解油	IB, 10% 热解油	IB, 10% 热解油	IC, 15% 热解油	IC, 15% 热解油
ABB 丙烷流量, lb/hr	11.87	11.86	11.25	11.25	10.66	10.68	10.06	10.07
ABB 热解油流量, lb/hr	0	0	537	536	1074	1074	1776	1778
ABB 蒸汽流量, lb/hr	3562	3556	3544	3543	3523	3523	3562	3560
ABB 总HC流量, lb/hr	11.87	11.86	11.79	11.78	11.74	11.75	11.84	11.85
热解油/(热解油+丙烷), %	0.0	0.0	4.6	4.6	9.2	9.1	15.0	15.0
蒸汽/HC, 比率	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
ABB 交叉部 T, F	1092	1091	1092	1092	1090	1090	1088	1087
ABB COT, F	1499	1499	1503	1503	1509	1509	1514	1514
ABB TLE 出口, F	691	691	692	692	692	692	693	693
ABB TLE 入口, PSIG	10.0	10.0	10.5	10.5	10.0	10.0	10.0	10.0
ABB TLE 出口, PSIG	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
裂化气产物	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%
氢气	1.26	1.39	1.40	1.32	1.33	1.28	1.31	1.18
甲烷	18.83	18.89	18.96	18.74	19.31	19.08	19.61	19.16
乙烷	4.57	4.54	4.59	4.69	4.70	4.81	4.67	4.85
乙烯	31.25	31.11	31.52	31.62	32.50	32.63	33.06	33.15
乙炔	0.04	0.04	0.04	0.04	0.05	0.05	0.05	0.05
丙烷	20.13	21.25	20.00	19.95	18.58	18.65	16.97	17.54
丙烯	17.60	17.88	17.85	17.86	17.79	17.85	17.58	17.81
MAPD	0.26	0.25	0.27	0.27	0.29	0.29	0.30	0.30
丁烷	0.11	0.12	0.11	0.11	0.10	0.10	0.10	0.10
丁二烯	1.73	1.67	1.86	1.86	2.04	2.03	2.23	2.17
丁烯+CPD	1.41	1.41	1.52	1.52	1.59	1.57	1.67	1.65
其他C5	0.42	0.37	0.38	0.38	0.38	0.37	0.40	0.39
C6+	1.34	0.93	1.37	1.50	1.24	1.21	1.95	1.56
CO2	0.046	0.022	0.012	0.016	0.011	0.011	0.007	0.008
CO	1.001	0.134	0.107	0.107	0.085	0.088	0.086	0.084
平均分子量	24.5	24.2	24.2	24.4	24.2	24.4	24.2	24.6

[0847] 实施例59.3在恒定COT和蒸汽/HC比(条件2B和5B)

[0848] 在前述试验和比较中,r-热解油1052a的添加对裂化气组成的影响不仅受r-热解油1052a含量的影响,而且受COT变化的影响,因为当加入r-热解油1052a时,COT相应变化(将其设定为浮动模式)。在该比较试验中,COT保持恒定。试验条件和裂化气组成列于表19B中。通过比较表19B中的数据,发现裂化气组成的趋势与实施例59.2中的相同。当进料中r-热解油1052a含量增加时,裂化气中的甲烷、乙烷、r-乙烯、r-丁二烯上升,但丙烷显著下降,而r-丙烯变化不大。

[0849] 表19B。在恒定的盘管出口温度下改变HC进料中r-热解油1052a含量。

	5B, 热解油5%@低温	2B, 15% 热解油	2B, 15% 热解油
A&B 丙烷流率, klb/hr	11.85	10.07	10.07
A&B 热解油流率, lb/hr	601	1778	1777
A&B 蒸汽流率, lb/hr	3738	3560	3559
A&B 总HC流率, klb/hr	12.45	11.85	11.85
热解油/(热解油+丙烷), %	4.8	15.0	15.0
蒸汽/HC, 比率	0.30	0.30	0.30
A&B 交叉部 T, F	1062	1055	1059
A&B COT, F	1478	1479	1479
A&B TLE 出口T, F	697	688	688
A&B TLE 入口, PSIG	10.0	10.0	10.0
A&B TLE 出口T, PSIG	9.0	9.0	9.0
裂化气产物	wt%	wt%	wt%
氢气	1.20	1.12	1.13
甲烷	16.07	16.60	16.23
乙烷	4.28	4.81	4.65
乙烯	27.37	29.33	28.51
乙炔	0.03	0.04	0.04
丙烷	27.33	24.01	25.51
丙烯	18.57	18.45	18.59
MAPD	0.23	0.27	0.25
丁烷	0.17	0.14	0.16
丁二烯	1.50	1.94	1.76
丁烯+CPD	1.63	1.65	1.73
其他C5	0.40	0.35	0.35
C6+	1.17	1.21	1.03
CO ₂	0.007	0.010	0.007
CO	0.047	0.065	0.054
平均分子量	25.8	25.7	25.9
C ₂ H ₄ /C ₃ H ₆ , wt/wt	1.47	1.59	1.53

[0850]

[0851] 实施例59.4COT对进料中r-热解油1052a的流出物组成的影响(条件1C、2B、2C、5A和5B)

[0852] 对于2B和2C, 烃进料中的r-热解油1052a保持恒定在15%。5A和5B的r-热解油减少至4.8%。总烃质量流率和蒸汽与HC比都保持恒定。

[0853] 对裂化气组成的影响。当COT从1479°F提高到1514°F (35°F)时, 裂化气中r-乙烯和r-丁二烯分别上升约4.0和0.4个百分点, r-丙烯下降约0.8个百分点, 如表20所示。

[0854] 当烃进料中r-热解油1052a含量降低至4.8%时, COT对裂化气组成的影响遵循与15%r-热解油1052a相同的趋势。

[0855]

表 20. COT 对裂化气组合物的影响。
(蒸汽/HC 比, 进料中 r-热解油 1052a 含量和总烃质量流率均保持恒定)

	1C, 15% 热解油	1C, 15% 热解油	2B, 15% 热解油	2B, 15% 热解油	2C, 15% 热解油	2C, 15% 热解油	5A, 加入 5% 热解油	5B, 热解油 5% @ 低温
A&B 丙烷流率, lb/hr	10.06	10.07	10.07	10.07	10.07	10.06	11.85	11.85
A&B 热解油流率, lb/hr	1776	1778	1777	1777	1777	1776	593	601
A&B 蒸汽流率, lb/hr	3562	3560	3560	3559	3560	3559	3737	3738
A&B 总 H ₂ C 流率, lb/hr	11.84	11.85	11.85	11.85	11.84	11.84	12.44	12.45
热解油/(热解油+丙烷), %	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	4.8	4.8
蒸汽/HC 比率	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
A&B 交叉部 T, F	1088	1087	1055	1059	1075	1076	1081	1062
A&B COT, F	1514	1514	1479	1479	1497	1497	1492	1478
A&B TLE 出口, F	693	693	688	688	690	691	698	697
A&B TLE 入口, PSIG	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
A&B TLE 出口 T, PSIG	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
裂化气产物	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%
氢气	1.31	1.18	1.12	1.13	1.26	1.25	1.29	1.20
甲烷	19.61	19.16	16.60	16.23	18.06	17.87	17.15	16.07
乙烷	4.67	4.85	4.81	4.65	4.72	4.75	4.38	4.28
乙烯	33.06	33.15	29.33	28.51	31.03	30.73	28.94	27.37
乙炔	0.05	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.03
丙烷	16.97	17.54	24.01	25.51	21.17	21.10	24.15	27.33
丙烯	17.58	17.81	18.45	18.59	18.29	18.30	18.36	18.57
MAPD	0.30	0.30	0.27	0.25	0.27	0.28	0.25	0.23
丁烷	0.10	0.10	0.14	0.16	0.13	0.13	0.15	0.17
丁烯	2.23	2.17	1.94	1.76	1.87	1.99	1.65	1.50
丁烯+CPD	1.67	1.65	1.65	1.73	1.71	1.77	1.62	1.63
其他 C5	0.40	0.39	0.35	0.35	0.37	0.40	0.40	0.40
C6+	1.95	1.56	1.21	1.03	1.00	1.30	1.55	1.17
CO2	0.007	0.008	0.010	0.007	0.009	0.009	0.007	0.007
CO	0.086	0.084	0.065	0.054	0.070	0.072	0.061	0.047
平均分子量	24.2	24.6	25.7	25.9	24.8	24.9	25.1	25.8

[0856] 实施例 59.5 蒸汽/HC 比的影响 (条件 4A 和 4B)。

[0857] 蒸汽/HC 比的影响列于表 21A 中。在该测试中, 进料中 r-热解油 1052a 含量保持恒定在 15%。试验盘管中的 COT 在 SET 模式中保持恒定, 而非试验盘管处的 COT 允许浮动。到每个盘管的总烃质量流率保持恒定。

[0858] 对温度的影响。当蒸汽/HC 比从 0.3 增加到 0.5 时, 交叉部温度下降约 17°F, 因为对流段中的盘管中的总流率由于更多稀释蒸汽而增加, 即使试验盘管的 COT 保持恒定。由于相同的原因, TLE 出口温度上升约 13°F。

[0859] 对裂化气组成的影响。在裂化气中, 甲烷和 r-乙烯分别减少 1.6 和 1.4 个百分点, 丙烷增加 3.7 个百分点。裂化气中增加的丙烷表明丙烷转化率下降。这首先是由于停留时间较短, 因为在 4B 条件下, 进入盘管的总摩尔数 (包括蒸汽) 是 2°C 条件下 (假定 r-热解油 1052a 的平均分子量为 160) 的约 1.3 倍, 其次是由于较低的交叉部温度, 该交叉部温度是辐射盘管的入口温度, 使得平均裂化温度较低。

[0860] 表21A。蒸汽/HC比的影响 (HC进料中的r-热解油为15%，总烃质量流率和COT保持恒定)。

	2C, 15%热解油	2C, 15%热解油	4A, Stm 比率 0.4	4B, Stm 比率 0.5
A&B 丙烷流率, klb/hr	10.07	10.06	10.08	10.08
A&B 热解油流率, lb/hr	1777	1776	1778	1778
A&B 蒸汽流率, lb/hr	3560	3559	4748	5933
A&B 总HC流率, klb/hr	11.84	11.84	11.85	11.85
热解油/(热解油+丙烷), %	15.0	15.0	15.0	15.0
蒸汽/HC, 比率	0.30	0.30	0.40	0.50
A&B 交叉部 T, F	1075	1076	1063	1058
A&B COT, F	1497	1497	1498	1498
A&B TLE 出口 T, F	690	691	698	703
A&B 进料压力, PSIG	69.5	69.5	67.0	67.0
A&B TLE 入口, PSIG	10.0	10.0	10.0	11.0
A&B TLE 出口 T, PSIG	9.0	9.0	9.0	9.0
裂化气产物	wt%	wt%	wt%	wt%
氢气	1.26	1.25	0.87	1.12
甲烷	18.06	17.87	16.30	16.18
乙烷	4.72	4.75	4.55	4.38
乙烯	31.03	30.73	29.92	29.52
乙炔	0.04	0.04	0.05	0.05
丙烷	21.17	21.10	23.40	24.88
丙烯	18.29	18.30	18.67	18.49
MAPD	0.27	0.28	0.29	0.28
丁烷	0.13	0.13	0.15	0.16
丁二烯	1.87	1.99	2.01	1.85
丁烯+CPD	1.71	1.77	1.89	1.81
其他C5	0.37	0.40	0.43	0.37
C6+	1.00	1.30	1.38	0.84
CO ₂	0.009	0.009	0.026	0.008
CO	0.070	0.072	0.070	0.061

[0862] 对裂化气组成的影响。在裂化气中，甲烷和r-乙烯分别减少1.6和1.4个百分点，丙烷增加。

[0863] 重整裂化气组成。为了观察如果裂化气中的乙烷和丙烷回收时较轻的产物组成是什么，通过分别取出丙烷或乙烷+丙烷，使表21A中的裂化气组成重整化。所得组成列于表21B中。可以看出，烯烃 (r-乙烯+r-丙烯) 含量随蒸汽/HC比变化。

[0864] 表21B。重整裂化气组成。(HC进料中的r-热解油为15%，总烃质量流率和COT保持恒定)。

	2C, 15%热解油	4A, Stm 比率 0.4	4B, Stm 比率 0.5
A&B 丙烷流率, klb/hr	10.07	10.08	10.08
热解油/(热解油+丙烷), %	15.0	15.0	15.0
蒸汽/HC, 比率	0.30	0.40	0.50
A&B 交叉部 T, F	1075	1063	1058
A&B COT, F	1497	1498	1498
重整 w/o 丙烷	wt%	wt%	wt%
氢气	1.60	1.14	1.49
甲烷	22.91	21.28	21.54
乙烷	5.99	5.94	5.83
乙烯	39.36	39.06	39.29
乙炔	0.05	0.06	0.06
丙烯	23.21	24.37	24.62
MAPD	0.34	0.38	0.38
丁烷	0.17	0.20	0.21
丁二烯	2.37	2.63	2.46
丁烯+CPD	2.16	2.47	2.41
其他C5	0.46	0.56	0.50
C6+	1.27	1.80	1.12
CO2	0.011	0.033	0.010
CO	0.089	0.091	0.081
C2H4+C3H6	62.57	63.43	63.91
重整 w/o C2H6+C3H8	wt%	wt%	wt%
氢气	1.70	1.21	1.58
甲烷	24.37	22.62	22.87
乙烷	41.87	41.52	41.73
乙炔	0.06	0.06	0.06
丙烯	24.69	25.91	26.15
MAPD	0.36	0.40	0.40
丁烷	0.18	0.21	0.22
丁二烯	2.52	2.79	2.61
丁烯+CPD	2.30	2.62	2.55
其他C5	0.49	0.60	0.53
C6+	1.35	1.91	1.19
CO2	0.012	0.035	0.011
CO	0.094	0.097	0.086
C2H4+C3H6	66.55	67.43	67.87

[0865]

[0866] 总烃进料流率的影响(条件2C和3B)到盘管的总烃流率的增加意味着更高的生产量但更短的停留时间,这降低了转化率。当COT保持恒定时,在HC进料中r-热解油1052a为15%的情况下,总HC进料增加10%导致丙烯:乙烯比的轻微增加,以及丙烷浓度的增加,而乙烷没有变化。在甲烷和r-乙烯上观察到其它变化。各自降低约0.5~0.8个百分点。结果列于表22中。

[0867] 表22.更多进料到盘管的比较(蒸汽/HC比=0.3,COT保持恒定在1497F)。

	2C, 15% 热解油	2C, 5%热解油	3B, 10% 更多 FD	3B, 10% 更多 FD
A&B 丙烷流率, klb/hr	10.07	10.06	11.09	11.09
A&B 热解油流率, lb/hr	1777	1776	1956	1957
A&B 蒸汽流率, lb/hr	3560	3559	3916	3916
A&B 总HC 流率, klb/hr	11.84	11.84	13.04	13.05
热解油/(热解油+丙烷), %	15.0	15.0	15.0	15.0
蒸汽/HC, 比率	0.30	0.30	0.30	0.30
A&B 交叉部 T, F	1075	1076	1066	1065
A&B COT, F	1497	1497	1497	1497
A&B TLE 出口 T, F	690	691	698	699
A&B TLE 入口, PSIG	10.0	10.0	10.3	10.3
A&B TLE 出口 T, PSIG	9.0	9.0	9.0	9.0
裂化气产物	wt%	wt%	wt%	wt%
氢气	1.26	1.25	1.19	1.24
甲烷	18.06	17.87	17.23	17.31
乙烷	4.72	4.75	4.76	4.79
乙烯	31.03	30.73	30.02	29.95
乙炔	0.04	0.04	0.04	0.04
丙烷	21.17	21.10	22.51	22.31
丙烯	18.29	18.30	18.44	18.28
MAPD	0.27	0.28	0.28	0.28
丁烷	0.13	0.13	0.15	0.14
丁二烯	1.87	1.99	1.93	1.95
丁烯+CPD	1.71	1.77	1.82	1.82
其他C5	0.37	0.40	0.41	0.42
C6+	1.00	1.30	1.15	1.39
CO2	0.009	0.009	0.009	0.008
CO	0.070	0.072	0.065	0.066

[0868]

[0869] r-热解油1052a成功地与丙烷在工业规模的炉中在同一盘管中共裂化。

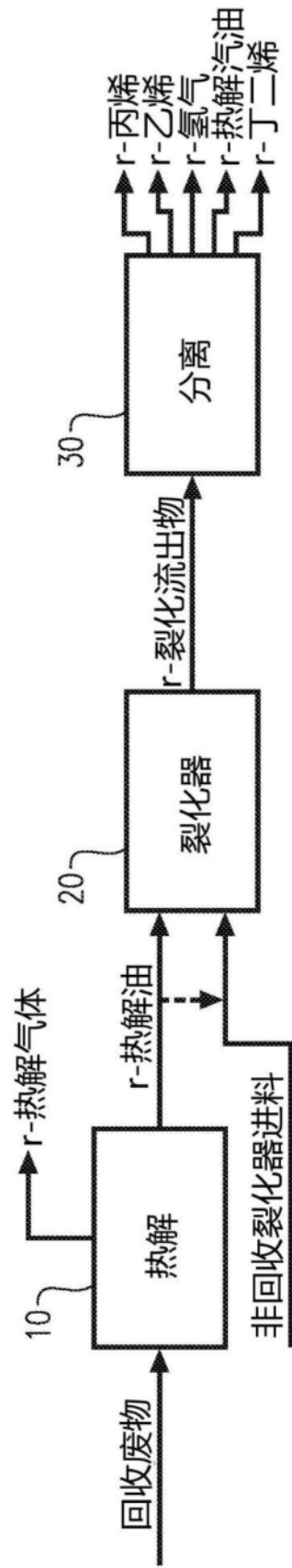


图1

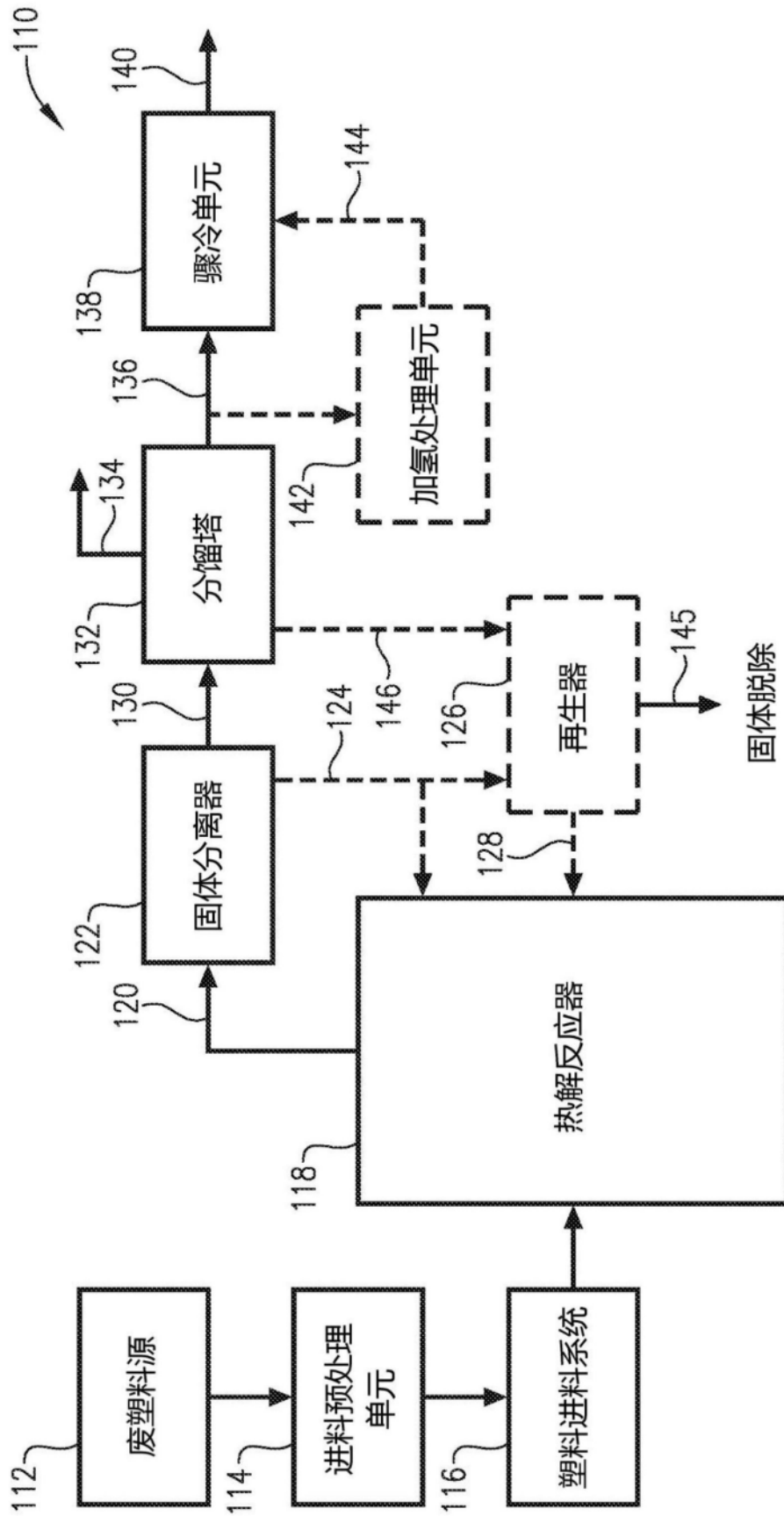


图2

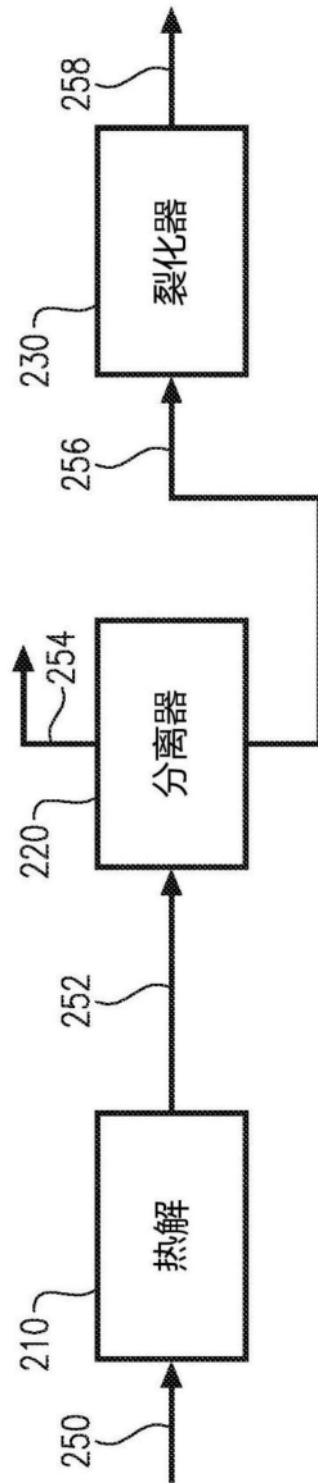


图3

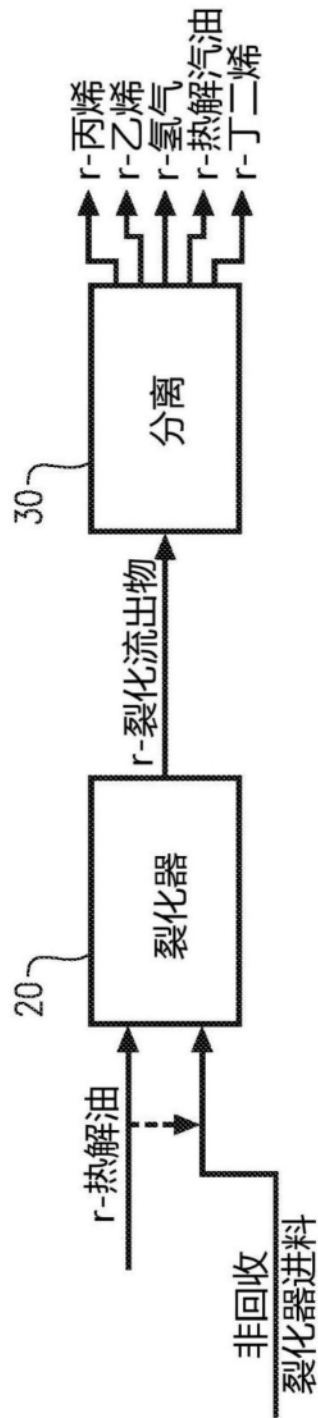


图4

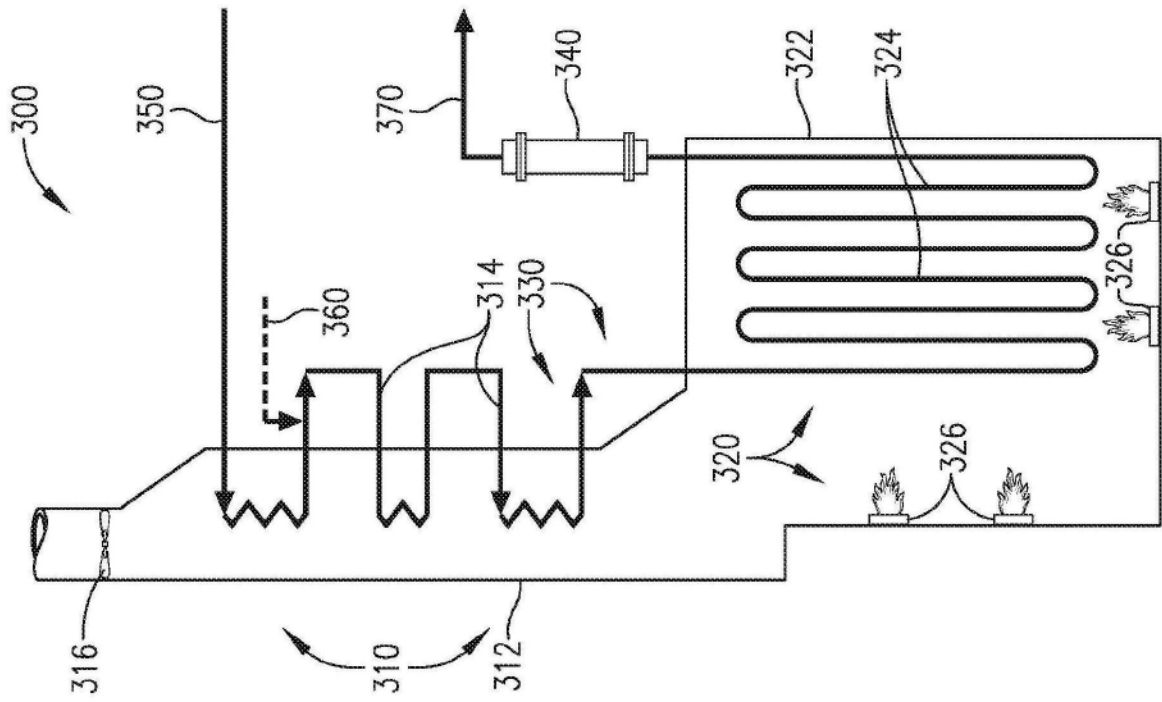


图5

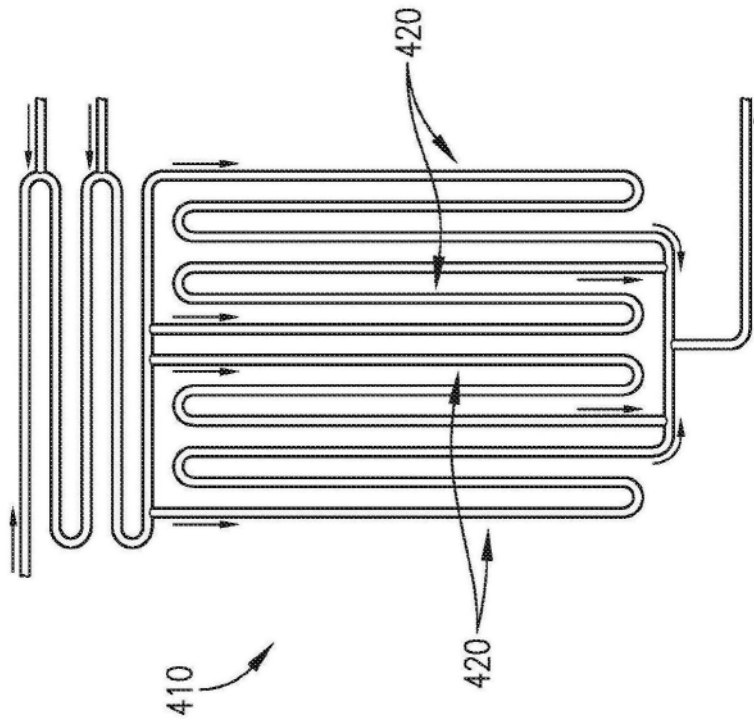


图6

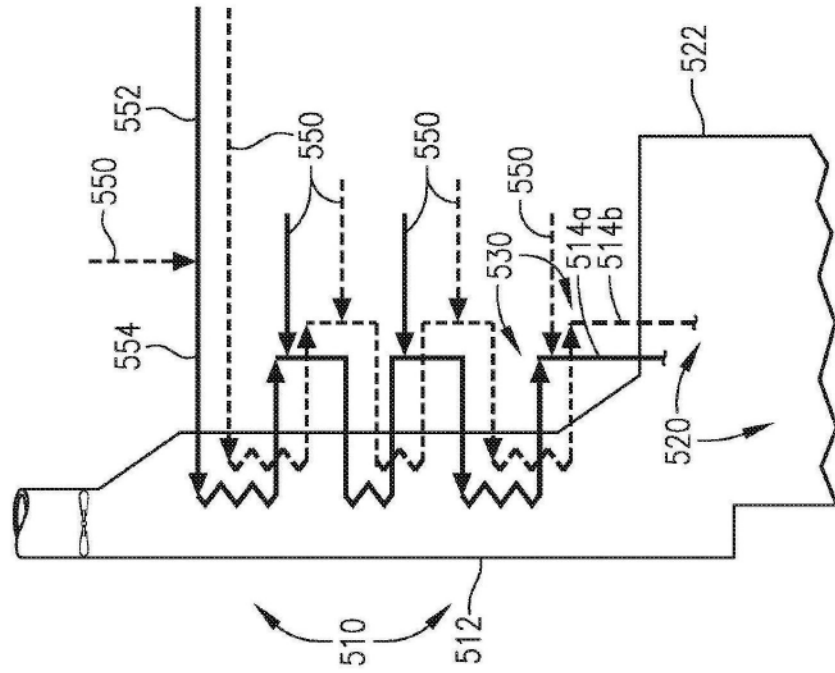


图7

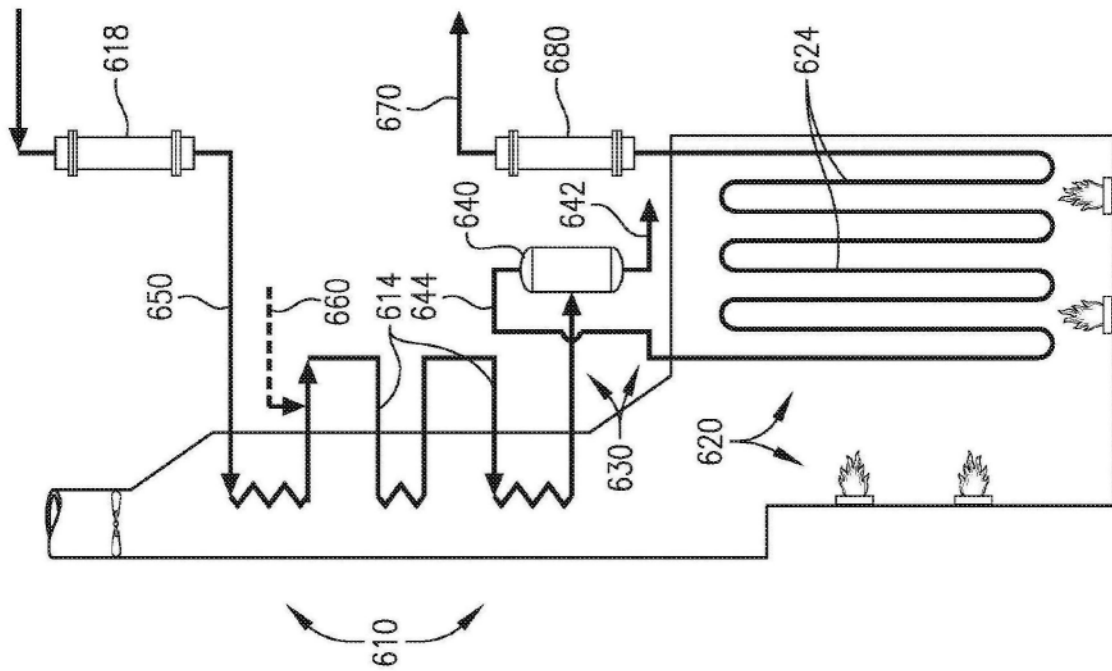


图8

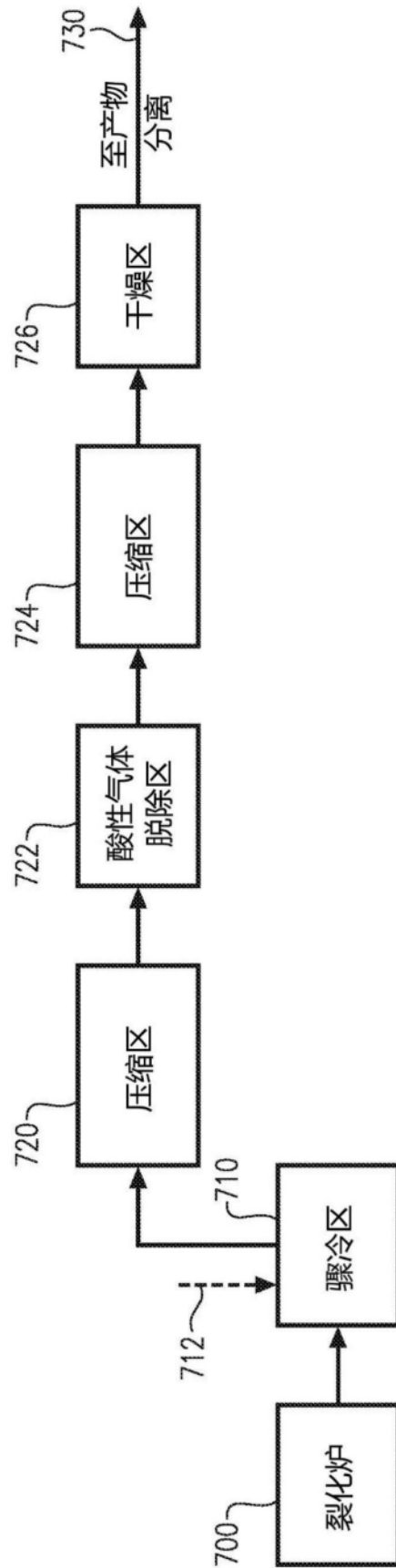


图9

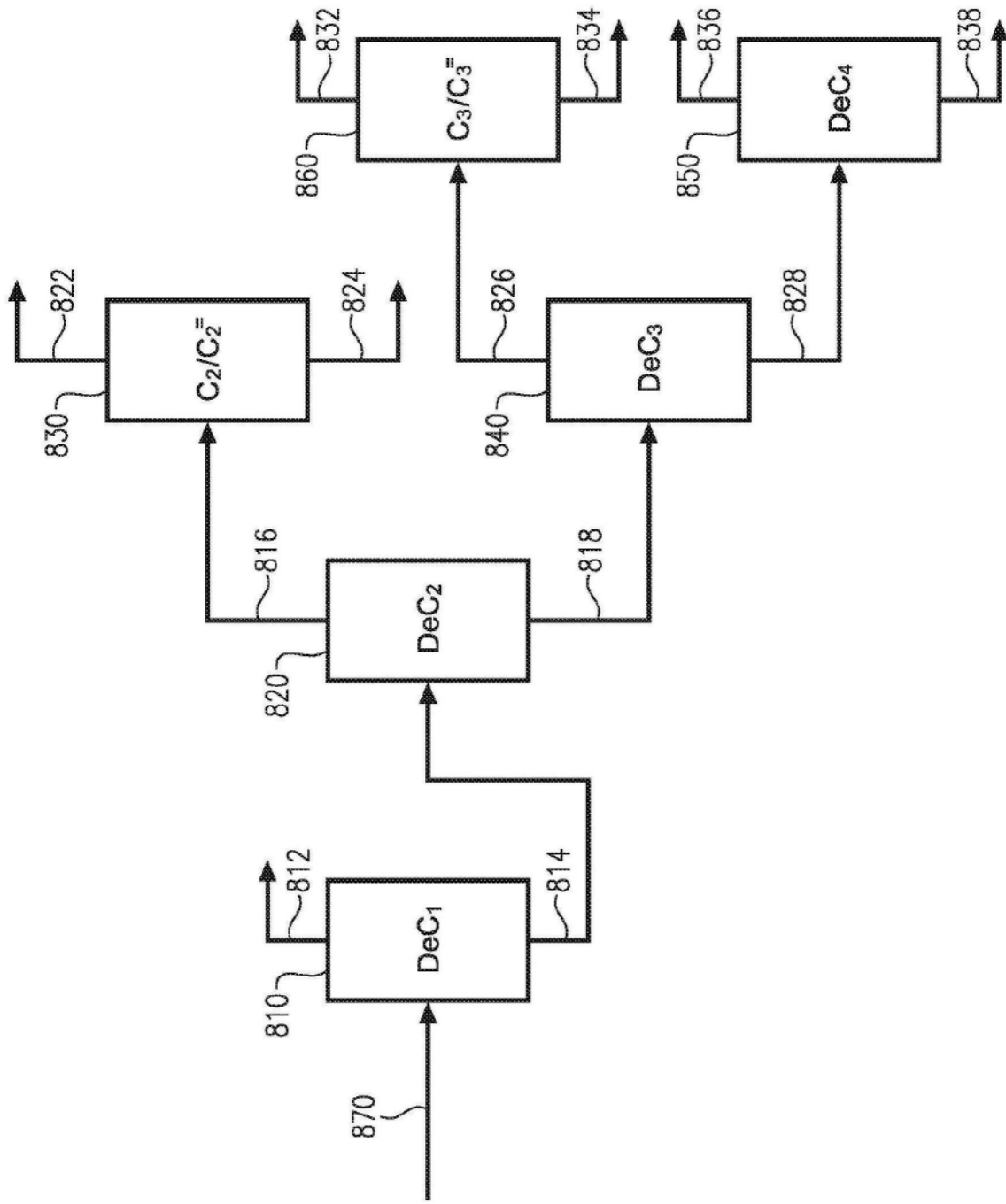


图10

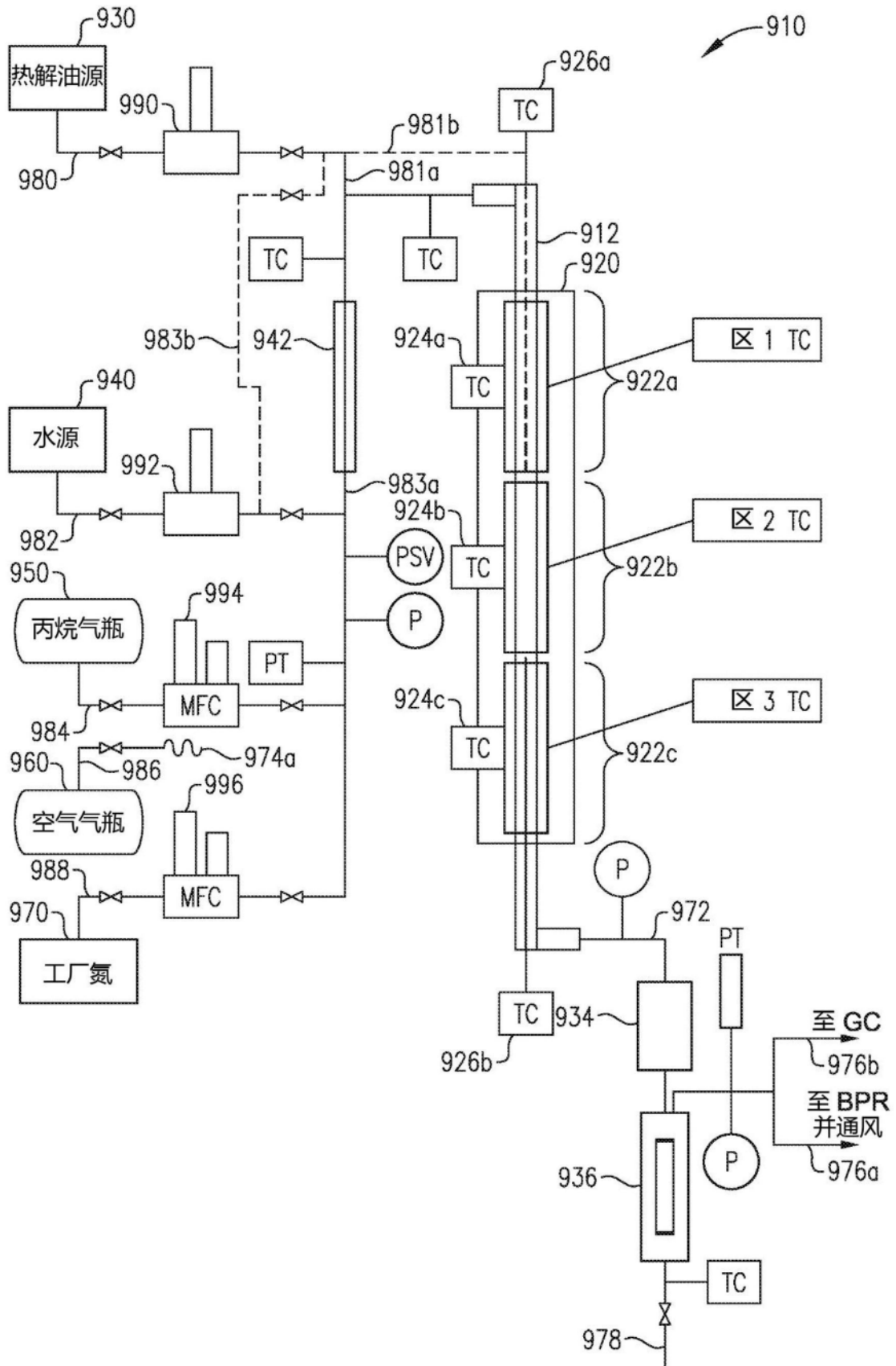


图11

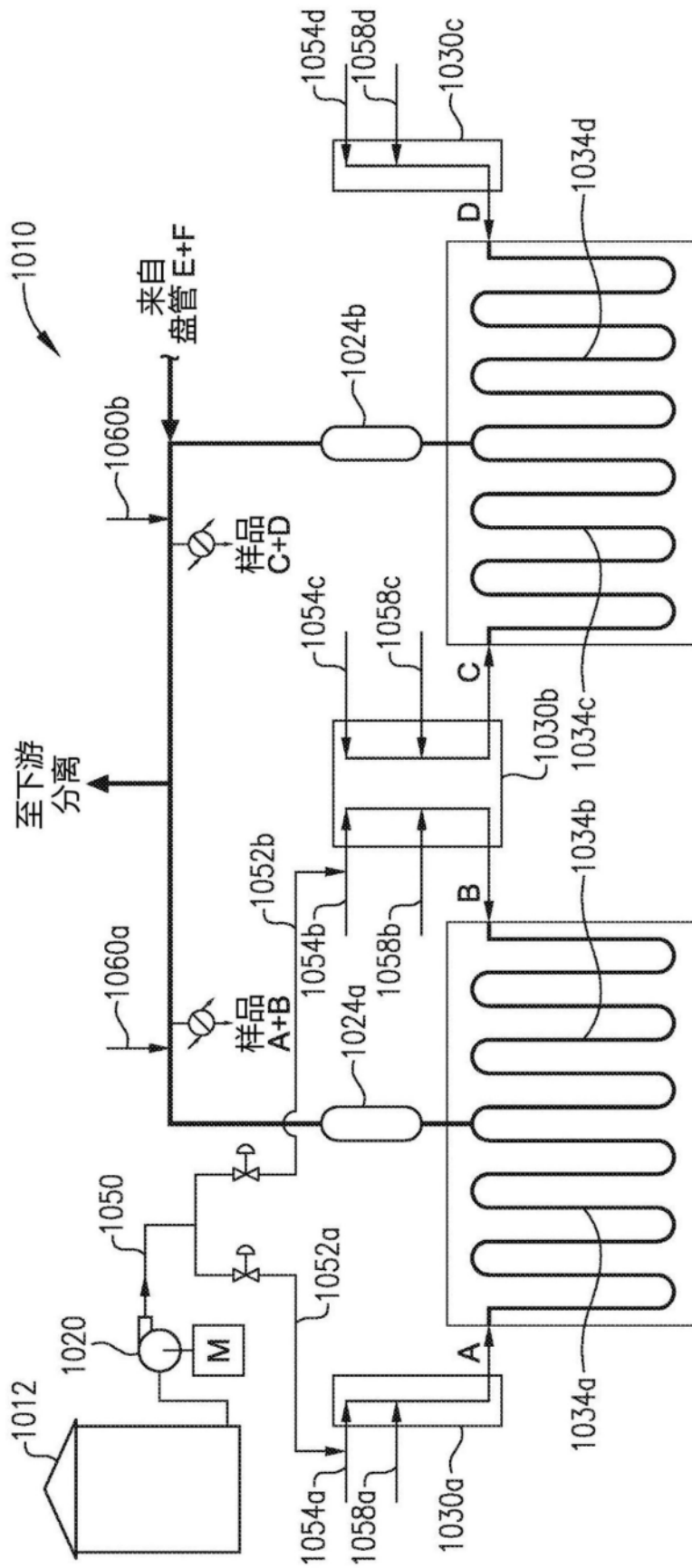


图12

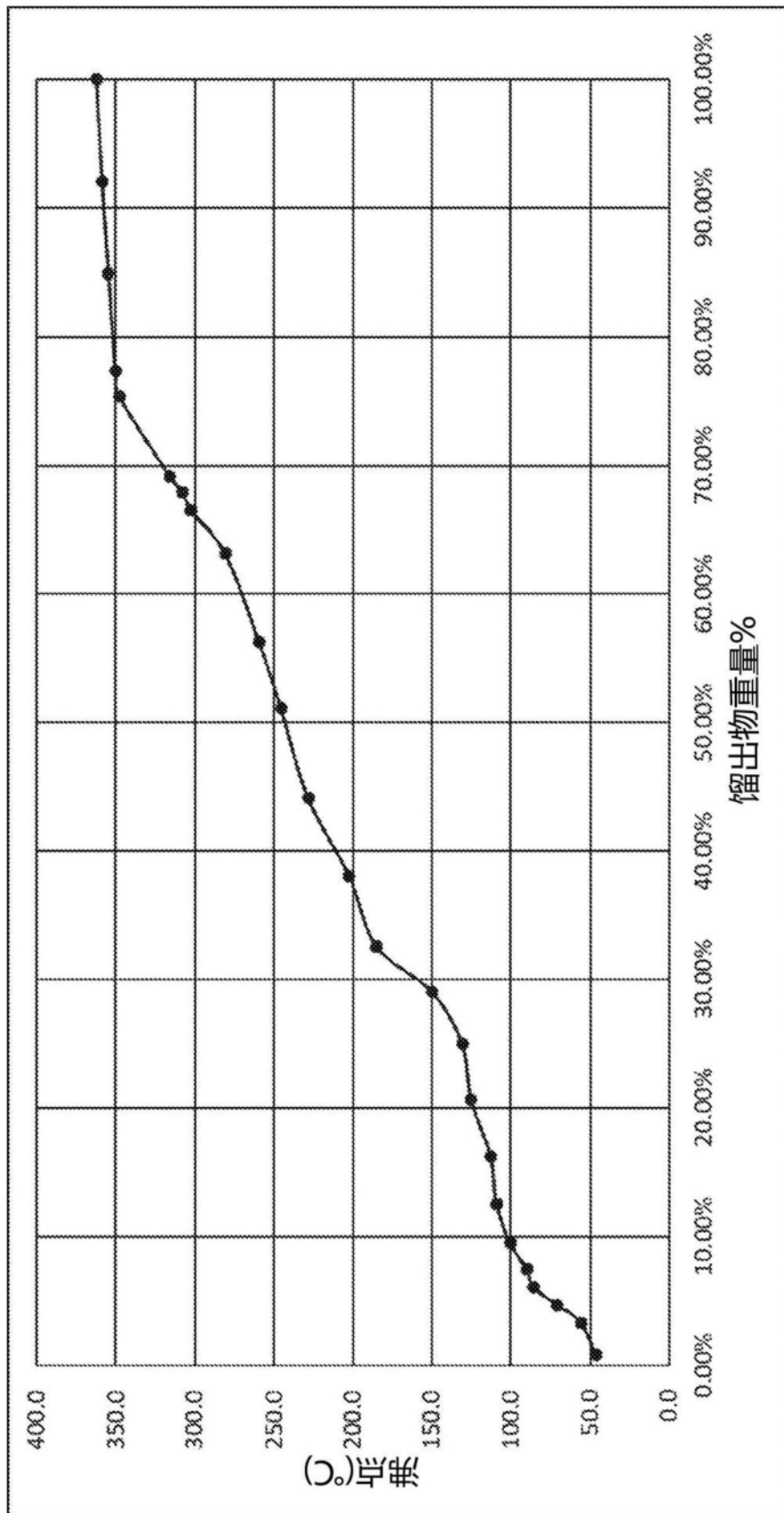


图13

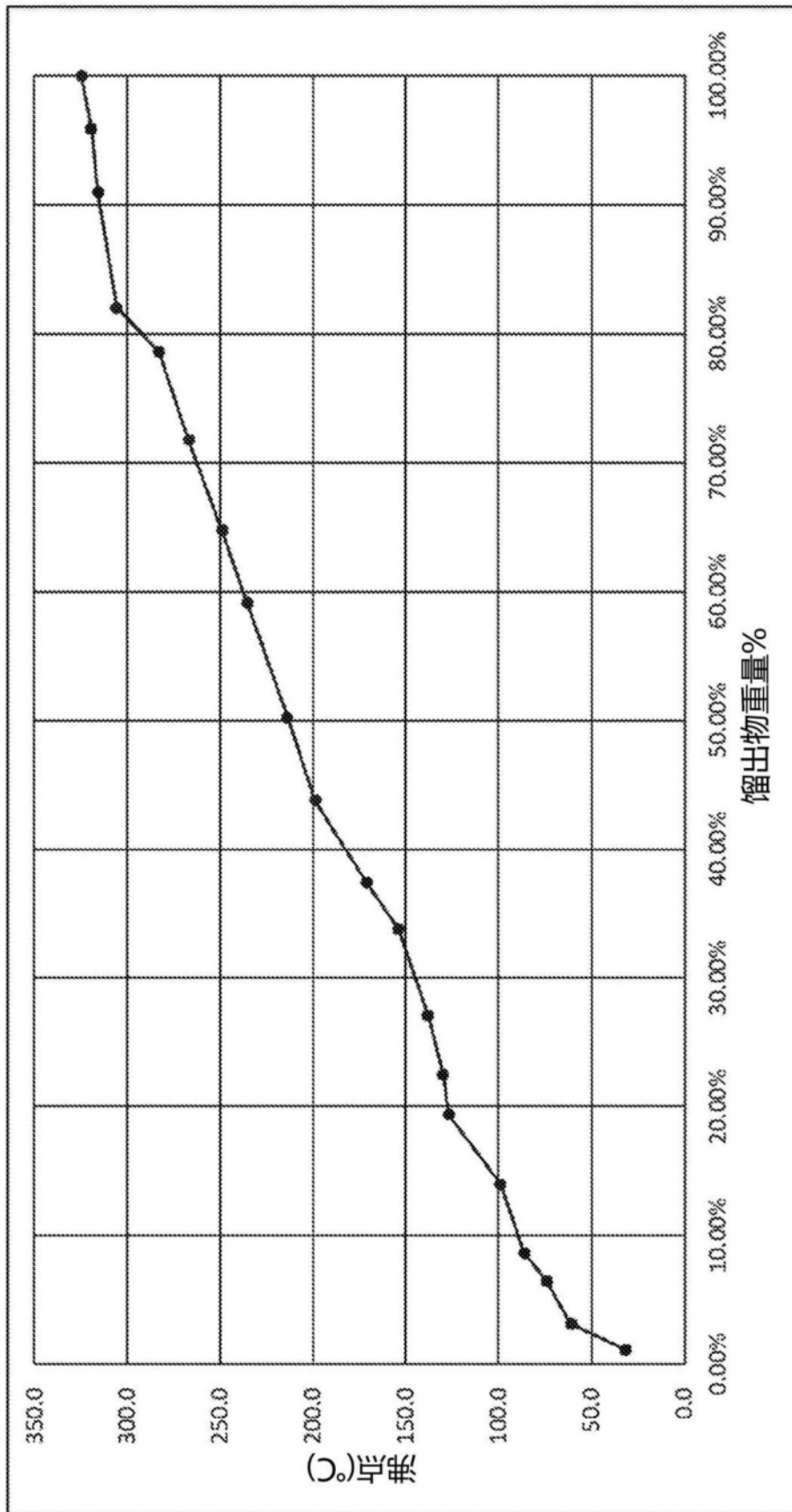


图14

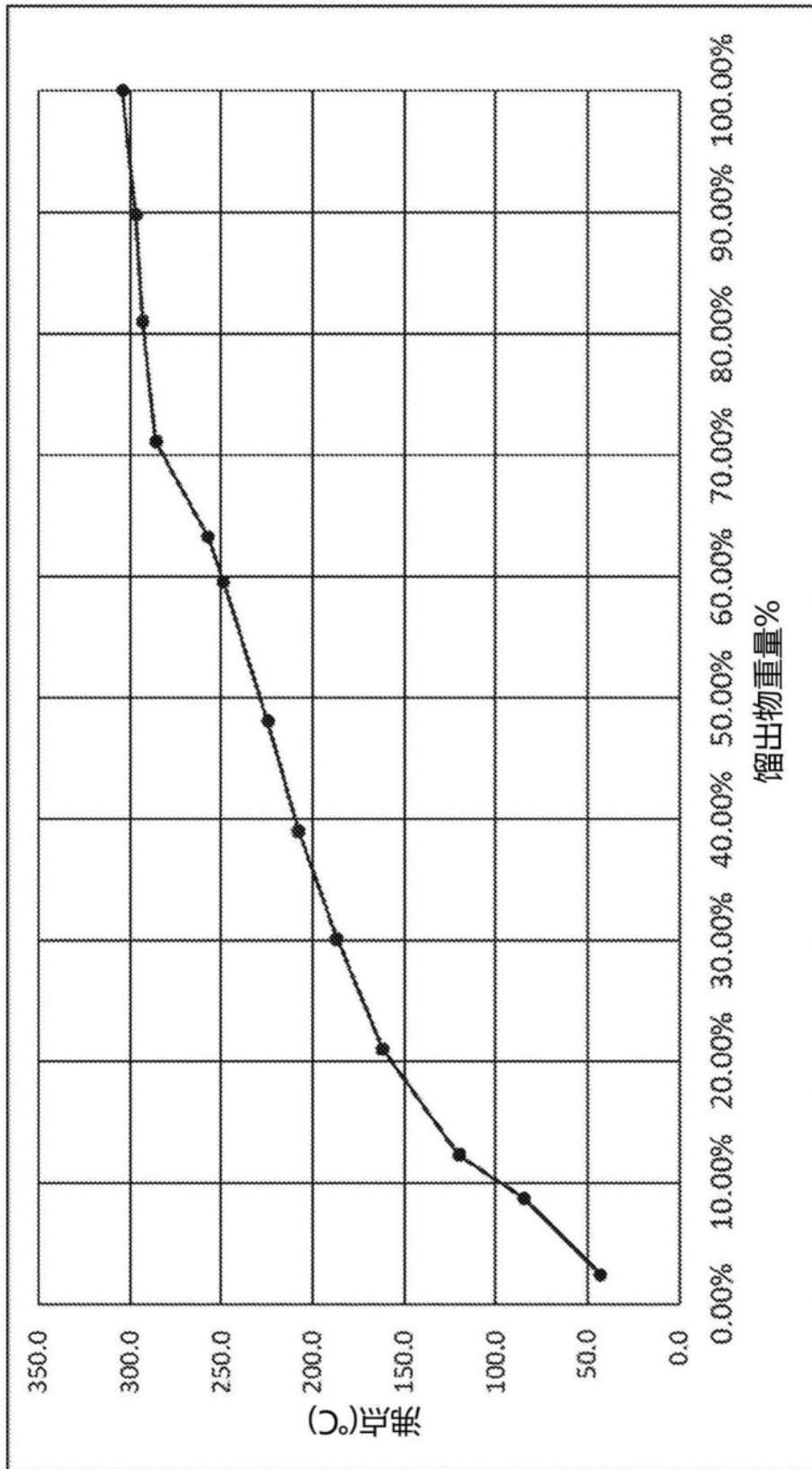


图15

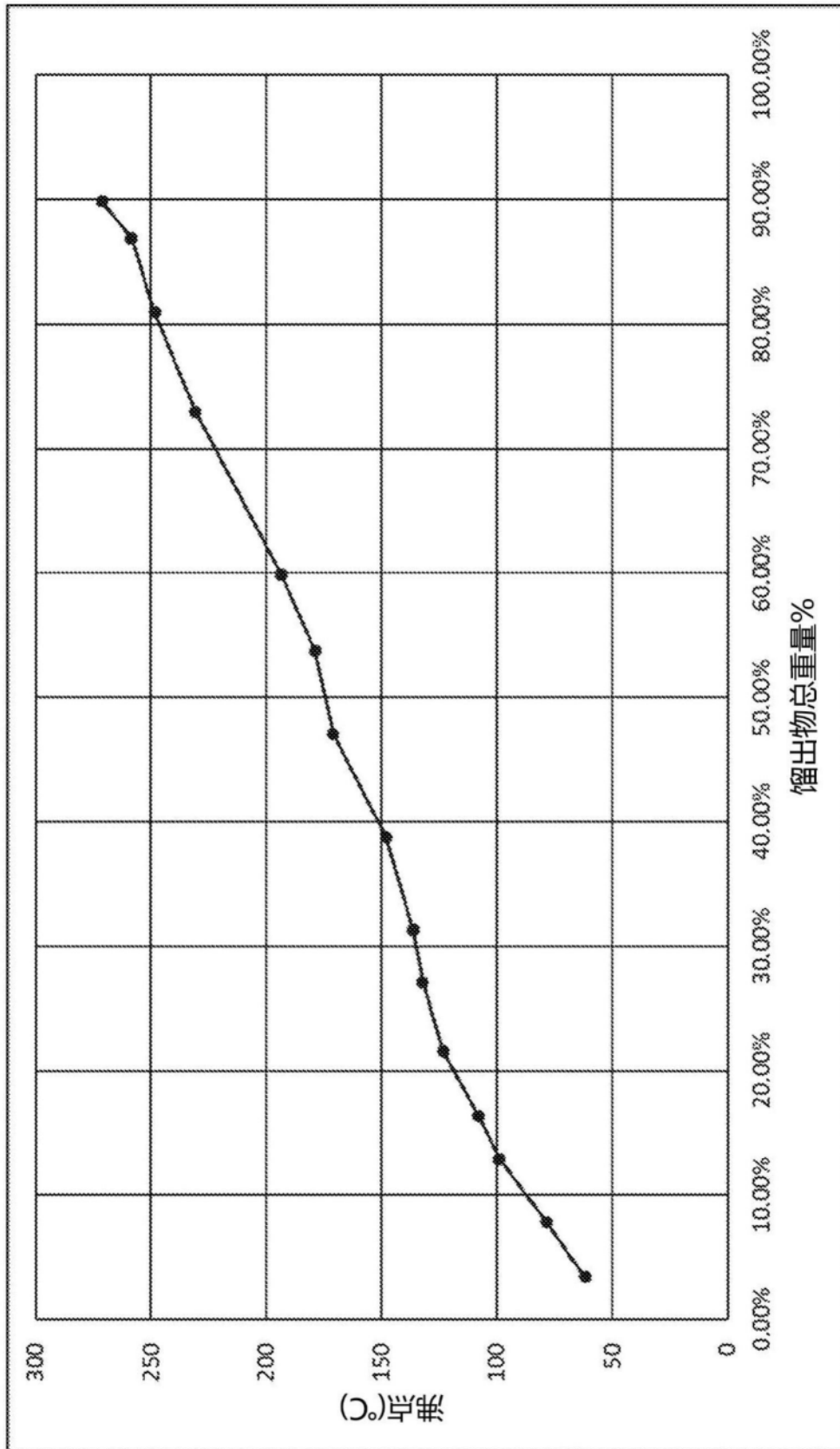


图16

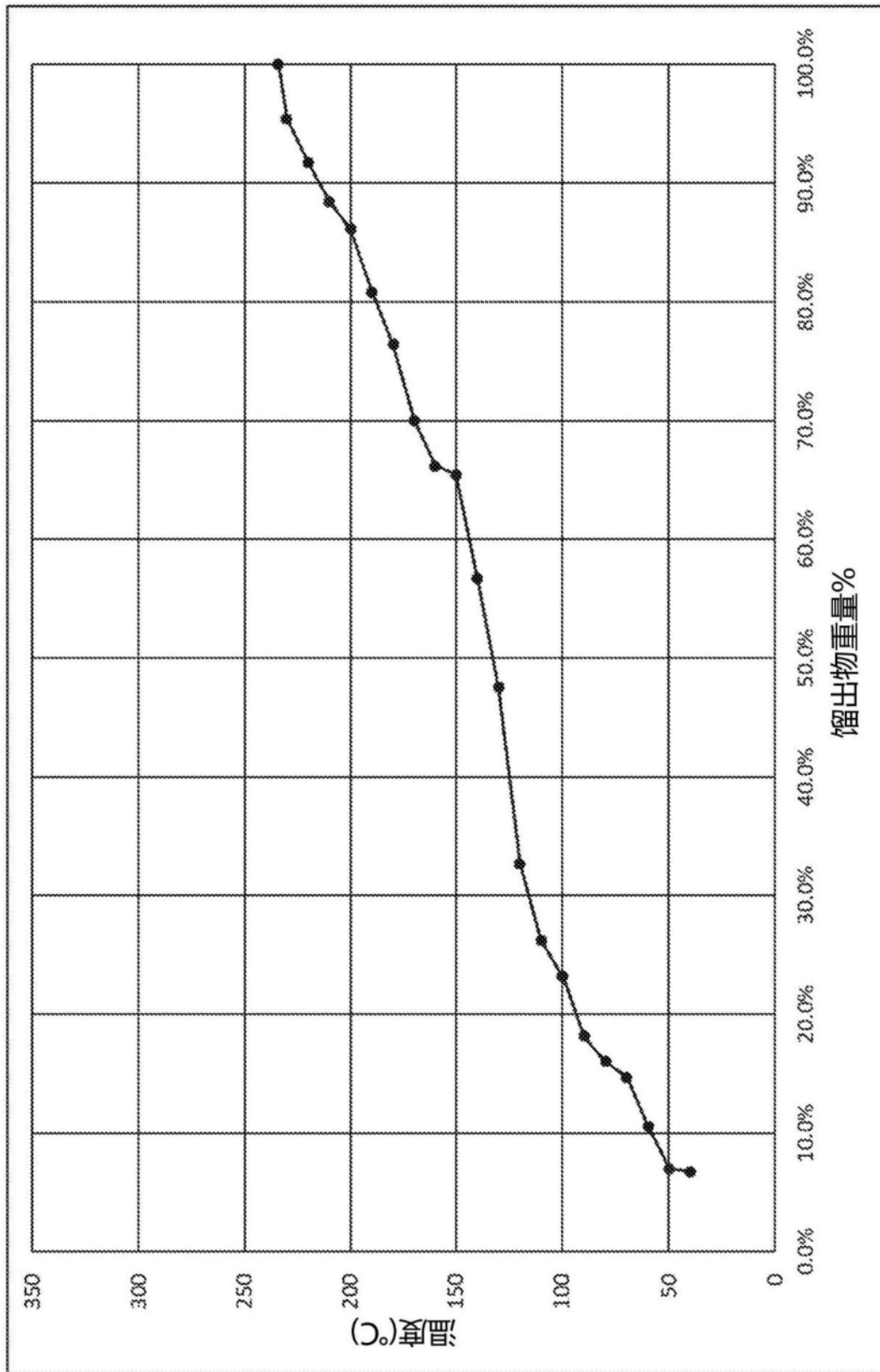


图17

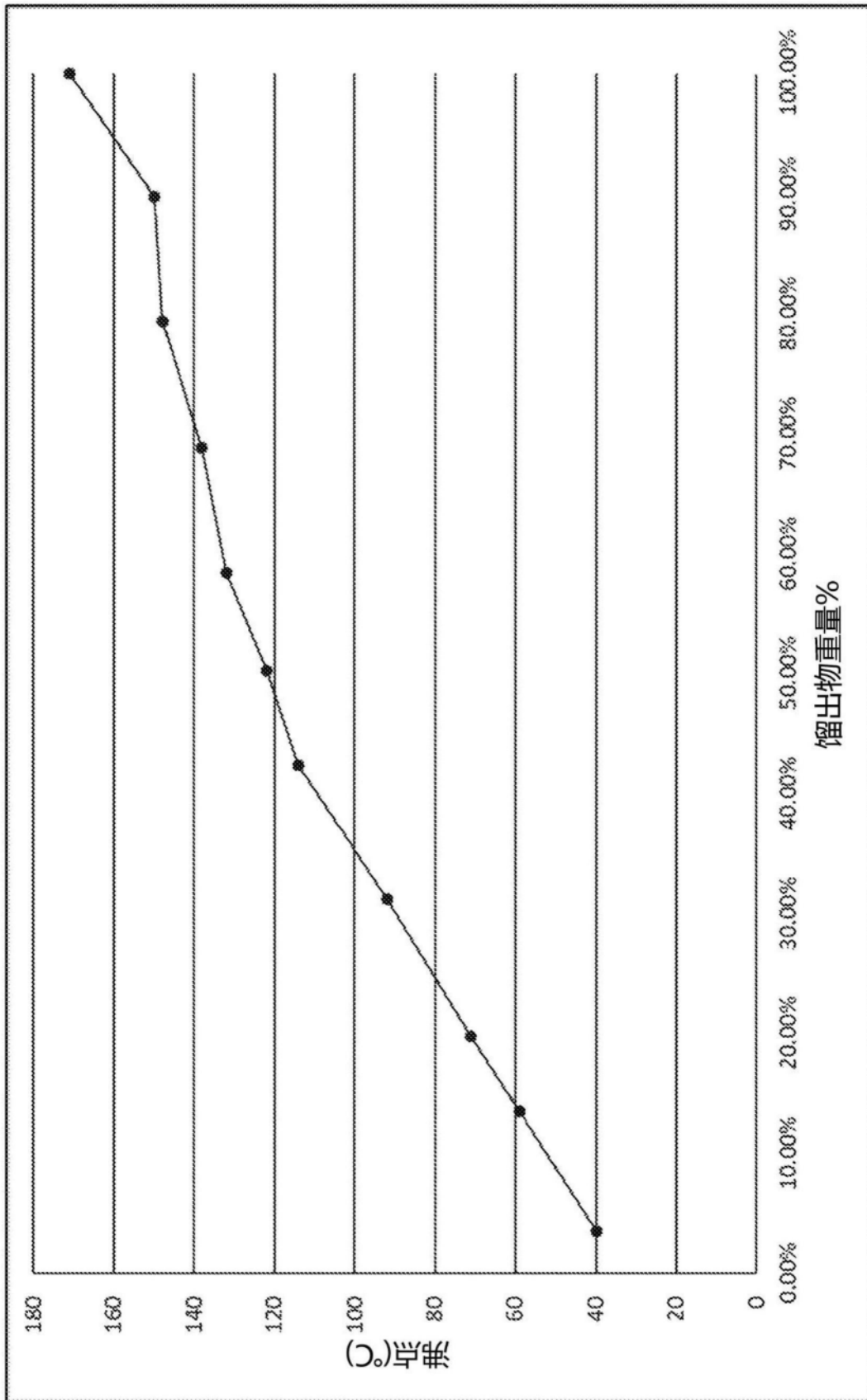


图18

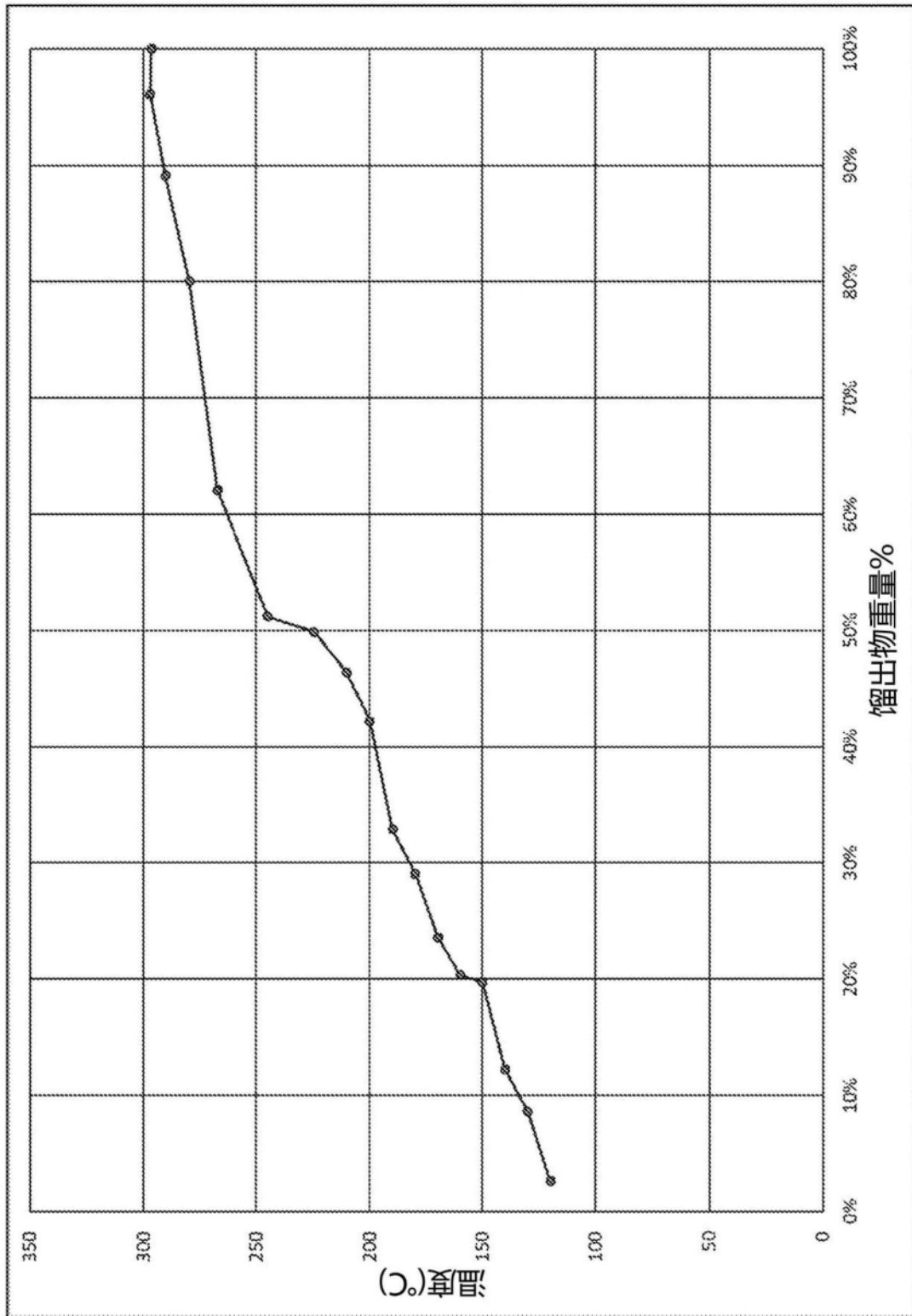


图19



图20

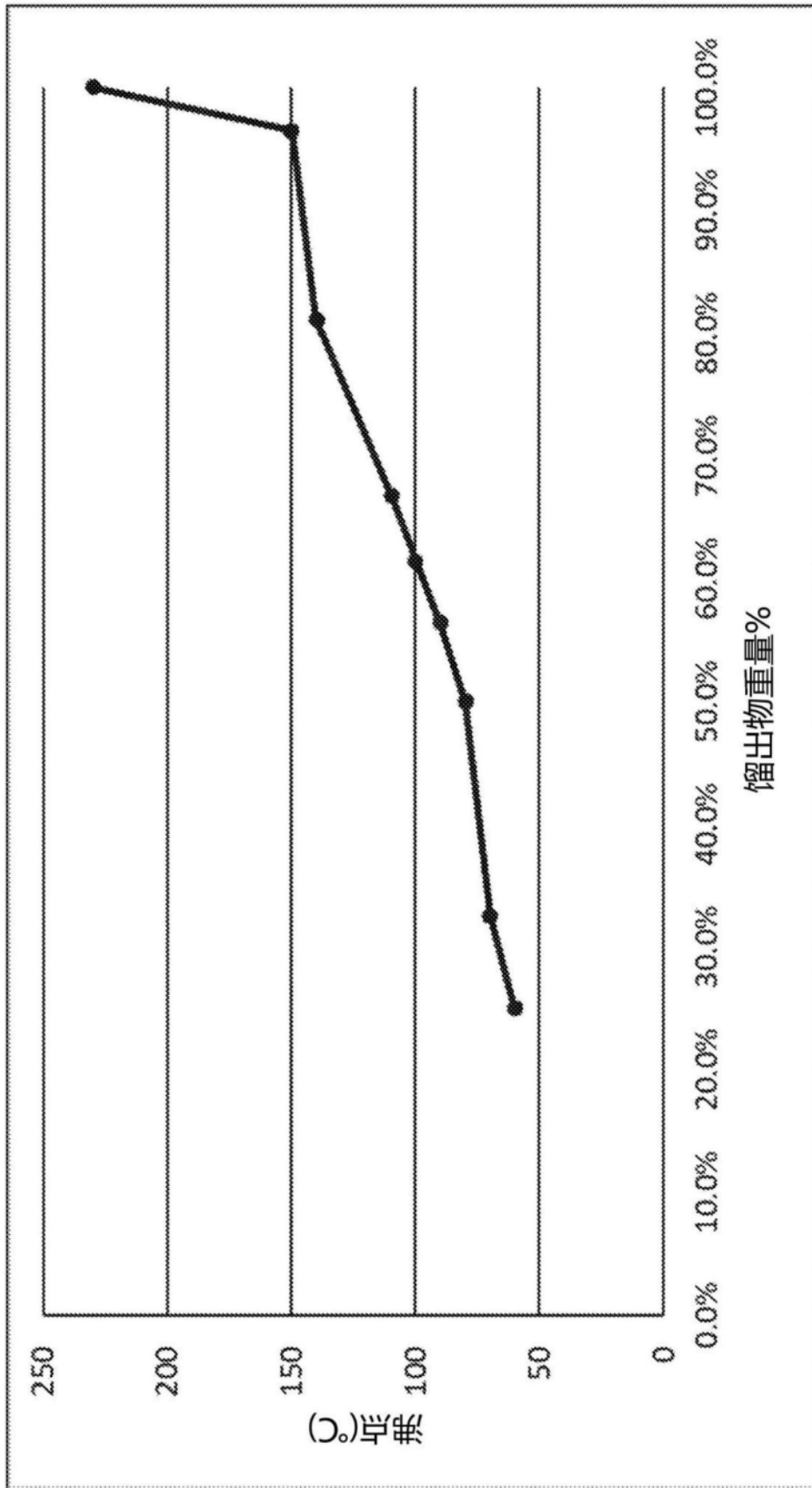


图21

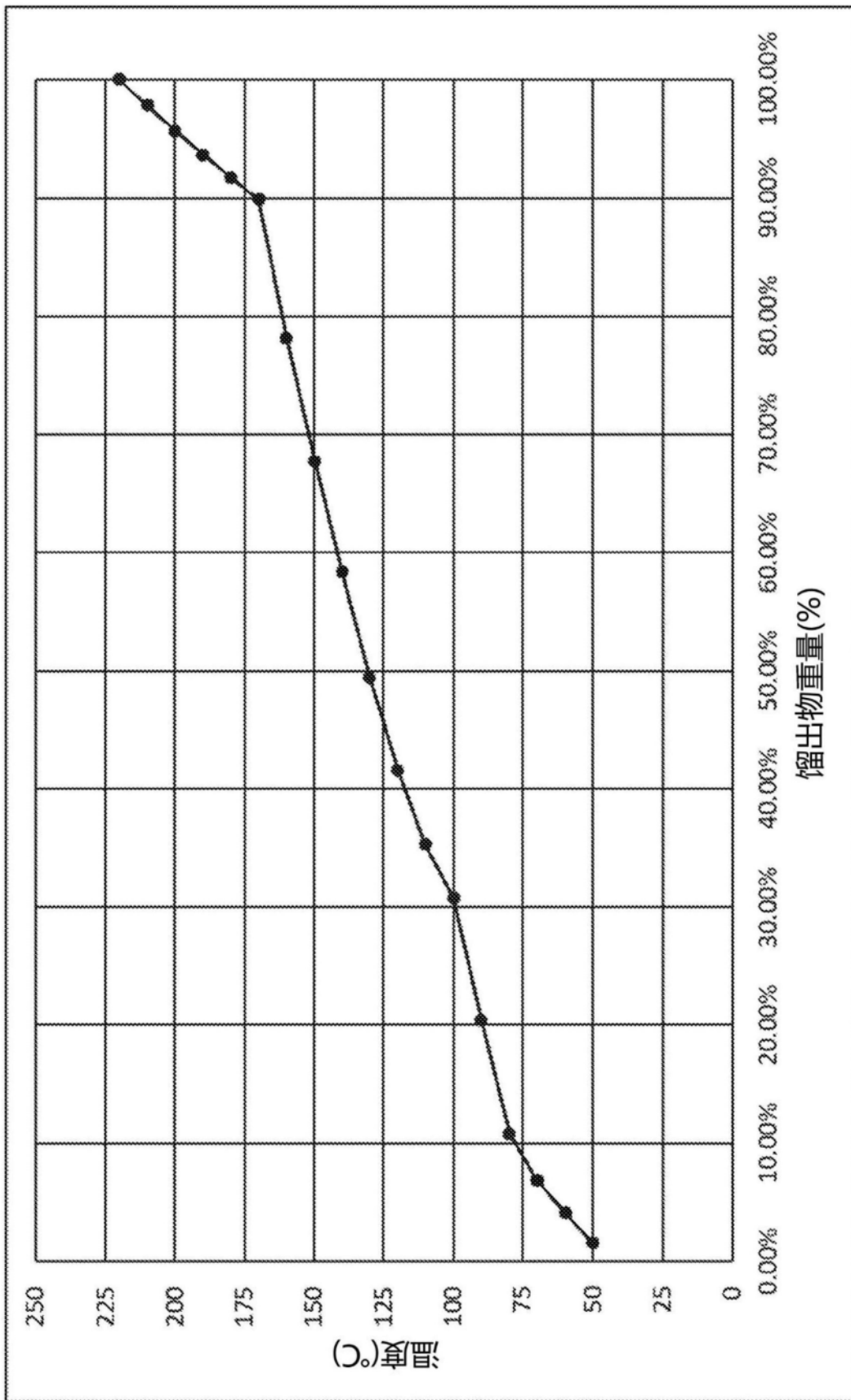


图22

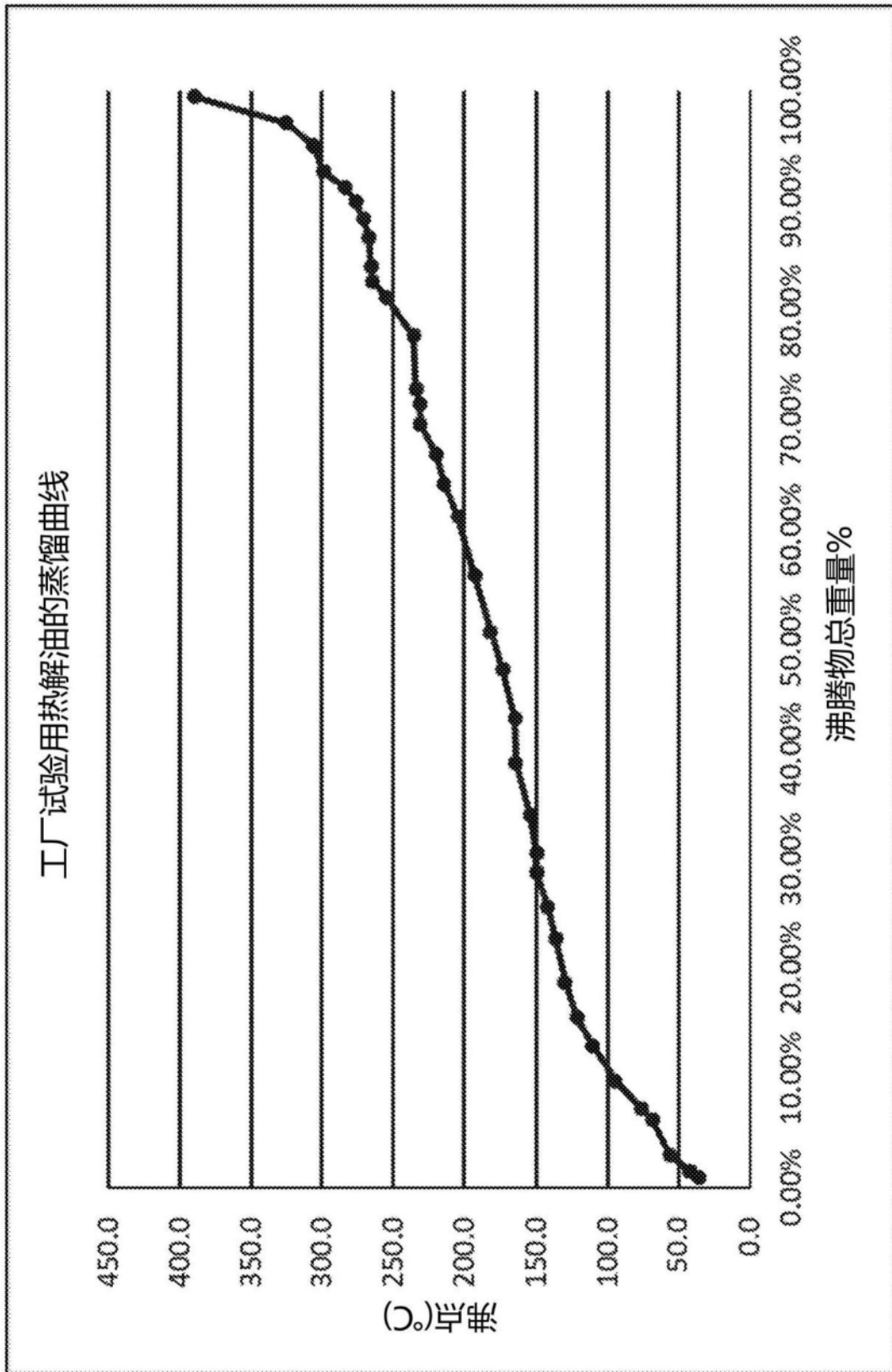


图23

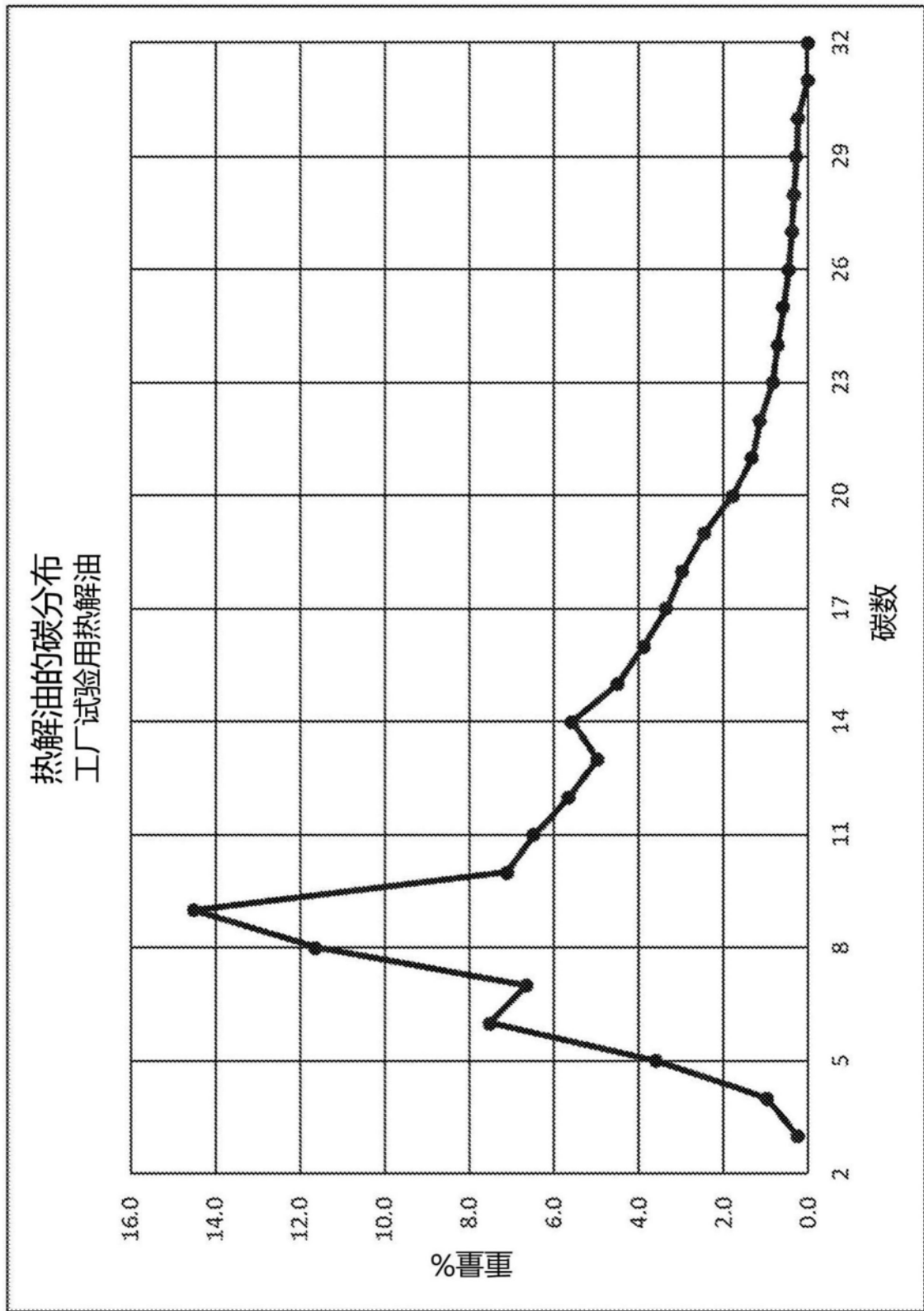


图24

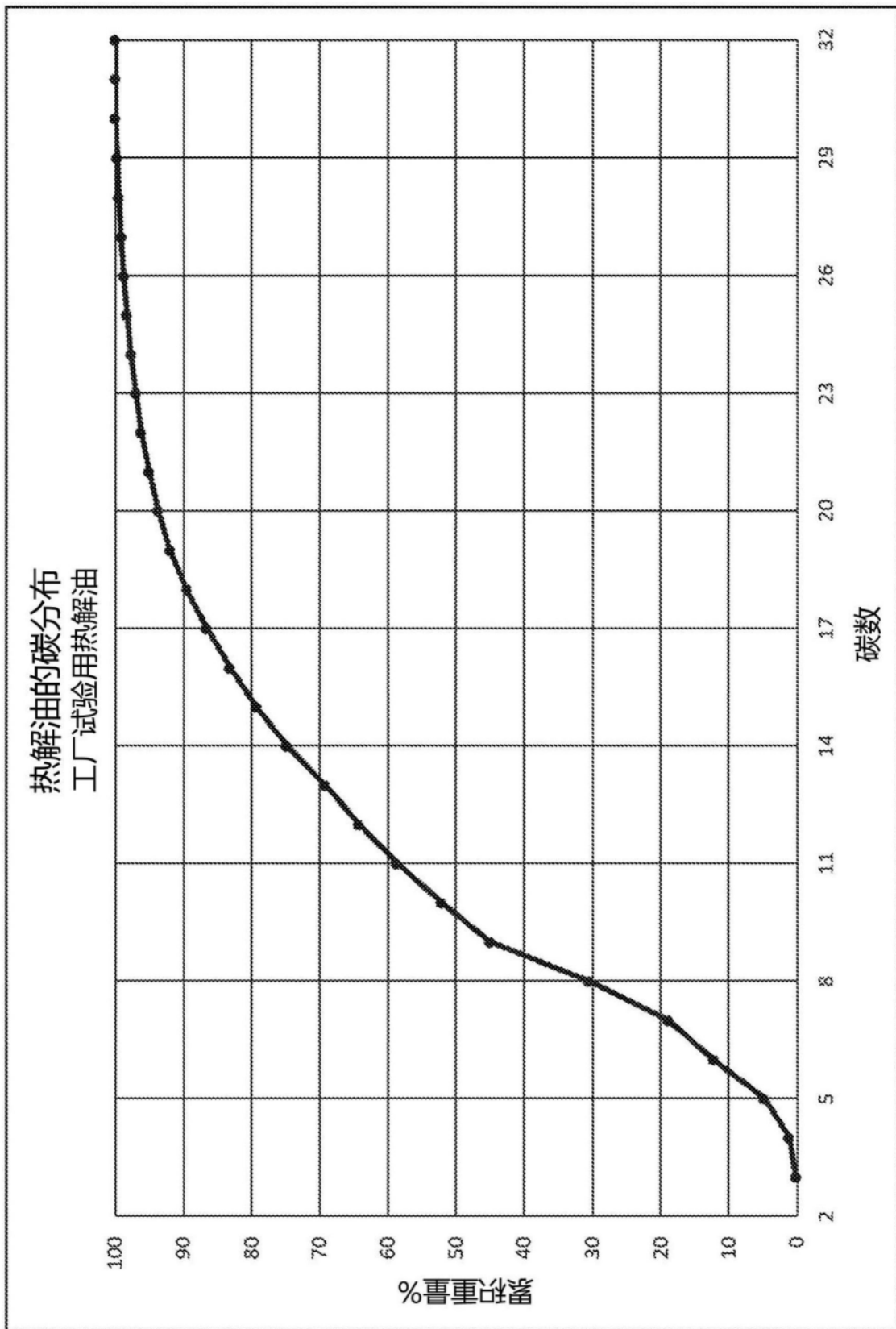


图25