



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117580931 A

(43) 申请公布日 2024. 02. 20

(21) 申请号 202280046044.0

(22) 申请日 2022.04.08

(30) 优先权数据

20215772 2021.06.30 FI

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.12.27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/FI2022/050230 2022.04.08

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/275429 EN 2023.01.05

(71) 申请人 耐思特公司

地址 芬兰埃斯波

(72) 发明人 奥托·罗西

安德烈斯·穆诺茨·甘达里利亚斯

约翰·贾米森 安蒂·奥亚拉

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限

责任公司 11240

专利代理师 徐丽华

(51) Int.Cl.

C10G 9/00 (2006.01)

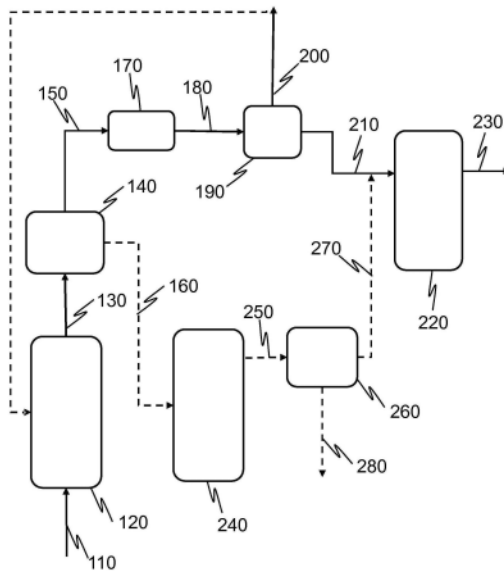
权利要求书3页 说明书22页 附图1页

(54) 发明名称

一种生产乙烯的方法和进料

(57) 摘要

本发明公开了含有丙烷和分子氢的进料的热裂化。此外,还提供了热裂化进料和热裂化流出物。



1. 一种方法,包括:

提供热裂化进料,其包含分子氢(H_2)和基于所述热裂化进料的物质的总干量的10mol%至60mol%的丙烷,其中所述热裂化进料中,丙烷的mol%量与分子氢的mol%量的比率在0.10至2.5的范围内;以及

将所述热裂化进料进行热裂化以获得包含乙烯的热裂化流出物。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述热裂化进料包含基于所述热裂化进料的物质的总干量的15mol%至50mol%,优选20mol%至45mol%,更优选20mol%至40mol%,甚至更优选20mol%至35mol%,诸如20mol%至30mol%的丙烷。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述热裂化进料中丙烷的mol%量与分子氢mol%量的比率在0.10至2.2,优选0.18至2.2,并且更优选0.18到2.0的范围内。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述热裂化进料中具有至少C₂的碳数的烃的mol%量与分子氢的mol%量的比率在0.10至2.5的范围内,优选在0.10至2.2的范围内,更优选在0.18至2.2的范围内,甚至更优选在0.18至2.0的范围内。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述热裂化进料包含基于所述热裂化进料的物质的总干量的1mol%至8mol%,优选2mol%至8mol%的具有至少C₄的碳数的烃。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述热裂化进料包含基于所述热裂化进料的物质的总干量的0mol%至10mol%,优选0mol%至6mol%,更优选0mol%至4mol%的乙烷。

7. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述热裂化进料包含基于所述热裂化进料的物质的总干量的5mol%至80mol%,优选10mol%至80mol%,更优选20mol%至75mol%,甚至更优选30mol%至70mol%的分子氢。

8. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述热裂化进料中甲烷、CO、CO₂、NH₃和H₂S的mol%量的总和在基于所述热裂化进料的物质的总干量的0mol%至15mol%或0.1mol%至15mol%的范围内,优选0mol%至10mol%或0.1mol%至10mol%,更优选0mol%至8mol%或0.1mol%至8mol%。

9. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述热裂化进料的生物碳含量为基于所述热裂化进料的碳的总重量(TC)的至少50wt%,优选至少70wt%,更优选至少90wt%(EN 16640(2017))。

10. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述热裂化是蒸汽裂化。

11. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述热裂化在750°C至920°C,优选780°C至890°C,进一步优选820°C至880°C,更优选830°C至880°C,甚至更优选850°C至880°C的范围内的盘管出口温度(COT)下,或/和在1.3bar(绝对)至6bar(绝对),优选1.3bar(绝对)至3bar(绝对)的范围内的盘管出口压力(COP)下,或/和在0.1至1,优选0.25至0.85的范围内热裂化稀释剂,优选蒸汽,与热裂化进料的流速比率(稀释剂的流速[kg/h]/热裂化进料的流速[kg/h])下进行。

12. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中提供热裂化进料包括:

使可再生含氧烃进行包括脱氧和任选地异构化的加氢处理以获得加氢处理流出物,其中所述可再生含氧烃优选包含脂肪酸、脂肪酸酯、树脂酸、树脂酸酯、甾醇、脂肪醇、氧合萜烯和其它可再生有机酸、酮、醇和酸酐中的一种或多种,

从所述加氢处理流出物中分离气态馏分，
以及提供所述气态馏分，任选地在将其至少一部分进行纯化处理后提供，并任选地与气态化石共进料混合作为所述热裂化进料提供。

13. 根据前述权利要求中任一项所述的方法，包括
从所述热裂化流出物中分离乙烯馏分，
将所述乙烯馏分进行聚合处理以产生聚合物，任选地在将所述乙烯馏分进行纯化处理和/或衍生化之后。

14. 根据前述权利要求中任一项所述的方法，包括
从所述热裂化流出物中分离丙烯馏分，
将所述丙烯馏分进行聚合处理以产生聚合物，任选地在将所述丙烯馏分进行纯化处理和/或衍生化之后。

15. 一种热裂化进料，包含分子氢 (H_2) 和基于所述热裂化进料的物质的总干量的 10mol% 至 60mol% 的丙烷，其中所述热裂化进料中，丙烷的 mol% 量与分子氢的 mol% 量的比率在 0.10 至 2.5 的范围内，并且具有至少 C2 的碳数的烃的 mol% 量与分子氢的 mol% 量的比率在 0.10 至 2.5 的范围内。

16. 根据权利要求 15 所述的热裂化进料，包含基于所述热裂化进料的物质的总干量的 15mol% 至 50mol%，优选 20mol% 至 45mol%，更优选 20mol% 至 40mol%，甚至更优选 20mol% 至 35mol%，诸如 20mol% 至 30mol% 的丙烷。

17. 根据权利要求 15 或 16 所述的热裂化进料，其中丙烷的 mol% 量与分子氢的 mol% 量的比率在 0.10 至 2.2，优选 0.18 至 2.2，更优选 0.18 到 2.0 的范围内。

18. 根据前述权利要求 15 至 17 中任一项所述的热裂化进料，其中所述具有至少 C2 的碳数的烃的 mol% 量与分子氢的 mol% 的量的比率在 0.10 至 2.2 的范围内，优选在 0.18 至 2.2 的范围内，更优选在 0.18 至 2.0 的范围内。

19. 根据前述权利要求 15 至 18 中任一项所述的热裂化进料，其包含基于所述热裂化进料的物质的总干量的 1mol% 至 8mol%，优选 2mol% 至 8mol% 的具有至少 C4 的碳数的烃。

20. 根据前述权利要求 15 至 19 中任一项所述的热裂化进料，其包含基于所述热裂化进料的物质的总干量的 0mol% 至 10mol%，优选 0mol% 至 6mol%，更优选 0mol% 至 4mol% 的乙烷。

21. 根据前述权利要求 15 至 20 中任一项所述的热裂化进料，其包含基于所述热裂化进料的物质的总干量的 5mol% 至 80mol%，优选 10mol% 至 80mol%，更优选 20mol% 至 75mol%，甚至更优选 30mol% 至 70mol% 的分子氢。

22. 根据前述权利要求 15 至 21 中任一项所述的热裂化进料，其中甲烷、CO、CO₂、NH₃ 和 H₂S 的 mol% 量的总和在基于所述热裂化进料的物质的总干量的 0mol% 至 15mol% 或 0.1mol% 至 15mol%，优选 0mol% 至 10mol% 或 0.1mol% 至 10mol%，更优选 0mol% 至 8mol% 或 0.1mol% 至 8mol% 的范围内。

23. 根据前述权利要求 15 至 22 中任一项所述的热裂化进料，其中所述热裂化进料的生物碳含量为基于所述热裂化进料的碳的总重量 (TC) 的至少 50wt%，优选至少 70wt%，更优选至少 90wt% (EN 16640 (2017))。

24. 一种热裂化流出物，其包含丙烯和基于所述热裂化流出物的总干重的至少 20wt%，

优选至少25wt%，更优选至少28wt%，甚至更优选至少30wt%，诸如至少32wt%的乙烯，其中所述热裂化流出物中丙烯的wt%量与乙烯的wt%量的比率小于0.40，优选小于0.30，更优选小于0.20，诸如小于0.15，并且其中所述热裂化流出物包含基于所述热裂化流出物的总干重的小于5.0wt%，优选小于3.0wt%，更优选小于2.5wt%的具有至少C5的碳数的烃。

一种生产乙烯的方法和进料

技术领域

[0001] 本发明总体上涉及热裂化。本发明具体地但非排他地涉及至少部分源自可再生资源的含丙烷进料的热裂化。

背景技术

[0002] 在不承认本文描述的任何技术代表现有技术的情况,本部分示出了有用的背景信息。

[0003] 乙烯和丙烯是石化行业中常用的原材料。例如,乙烯和丙烯被用于制造各种化学品和聚合物,诸如聚乙烯和聚丙烯。

[0004] 通常,乙烯和丙烯是通过源自原油等的化石馏分(诸如化石乙烷、化石LPG和化石石脑油)的蒸汽裂化而获得。

[0005] 最近,在源自可再生资源的石脑油和柴油范围内沸腾的蒸汽裂化进料被建议作为替代品,与化石对应物相比,其可以提供更环保的裂化产物。在这些石脑油和柴油范围可再生进料的生产中,形成了气态副产物。目前,这些气态副产物主要作为燃料气体燃烧掉。

[0006] 需要提供更多的化石基蒸汽裂化进料和工艺的替代方案。此外,需要提供在可再生石脑油和柴油范围进料或产物的生产中形成的气态副产物的增值用途。

发明内容

[0007] 本发明所附权利要求限定了保护范围。在说明书和/或附图中未被权利要求覆盖的装置、产物和/或方法的任何实例和技术描述作为有助于理解本发明的实例呈现。

[0008] 根据第一实例方面,提供了一种方法,包括

[0009] 提供热裂化进料,其包含分子氢(H_2)和基于热裂化进料的物质的总干量的10mol%至60mol%的丙烷,在热裂化进料中,丙烷的mol%量与分子氢的mol%量的比率在0.10至2.5的范围内;以及

[0010] 将热裂化进料进行热裂化以获得包含乙烯的热裂化流出物。

[0011] 根据第二实例方面,提供了热裂化进料,其包含分子氢(H_2)和基于热裂化进料的物质的总干量的10mol%至60mol%的丙烷,在热裂化进料中,丙烷的mol%量与分子氢的mol%量的比率在0.10至2.5的范围内,并且具有至少C₂的碳数的烃的mol%量与分子氢的mol%量的比率在0.10至2.5的范围内。

[0012] 根据第三实例方面,提供了热裂化流出物,其包含丙烯和基于热裂化流出物的总干重的至少20wt%,优选至少25wt%,更优选至少28wt%,甚至更优选至少30wt%,诸如至少32wt%的乙烯,在热裂化流出物中丙烯的wt%量与乙烯的wt%量的比率小于0.40,优选小于0.30,更优选小于0.20,诸如小于0.15,并且其中热裂化流出物包含基于热裂化进料的总重量的小于5.0wt%,优选小于3.0wt%,更优选小于2.5wt%的具有至少C₅的碳数的烃。

[0013] 根据第四实例方面,提供了通过第一实例方面的方法获得或可获得的热裂化流出物。

[0014] 本发明的方法和热裂化进料的优点在于它们提供高丙烷转化率、C2烃的每有价值烃的高比产率、对乙烯的良好选择性和低结焦速率。此外,本发明的方法和热裂化进料的优点是可以提供来自可再生含氧烃的加氢处理的气态副产物的增值用途。因此,本发明的方法和热裂化进料可以提供一种从可再生油脂生产有价值的烃的简单且低成本的方法。

[0015] 前面已经说明了不同的非约束性实例方面和实施方式。上述实施方式仅用于解释可在不同的实现中使用的选定方面或步骤。可以仅参考某些实例方面来呈现一些实施方式。应当理解,相应的实施方式也可以适用于其他实例方面。

附图说明

[0016] 将参照附图描述一些示例实施方式,其中:

[0017] 图1示意性地示出了本发明的方法的示例性实施方式。

具体实施方式

[0018] 在以下描述中,相同的附图标记表示相同的元件或步骤。

[0019] 除非另有提及,在本公开的上下文中,mol%和wt%是基于干燥组合物给出的,即排除了可能的H₂O含量的物质的总重量或总量(没有可能的H₂O含量的物质的总重量或总量)。这种排除了可能的H₂O含量的物质的总重量或总量在本文中分别称为物质的干重或干量。

[0020] 在本公开的上下文中,对乙烯的选择性是指热裂化流出物中丙烯的wt%量与乙烯的wt%量的比率,其中所述wt%量基于热裂化流出物的总干重(热裂化流出物的总重量,排除了可能的H₂O含量的重量)。热裂化流出物中丙烯的wt%量与乙烯的wt%量的比率较低意味着对乙烯的选择性提高。

[0021] 在本公开的上下文中,每有价值烃的比产率是指热裂化流出物中化合物的wt%量或某些化合物的wt%的量的总和除以热裂化进料中具有至少C2(C2+烃)的碳数的烃的wt%量的总和,其中wt%的量分别基于热裂化进料和热裂化流出物的总干重。每有价值烃的比产率可以通过将每有价值烃的比产率乘以100%来以百分比表示。

[0022] 如本文所用,C2+是指具有至少C2(C2及更高)的碳数的化合物。C2+烃在本公开的上下文中是指具有至少C2的碳数的烃。

[0023] 如本文所用,C4+是指具有至少C4(C4及更高)的碳数的化合物。C4+烃在本公开的上下文中是指具有至少C4的碳数的烃。

[0024] 如本文所用,C5+是指具有至少C5(C5及更高)的碳数的化合物。C5+烃在本公开的上下文中是指具有至少C5的碳数的烃。

[0025] 如本文所用,C6+是指具有至少C6(C6及更高)的碳数的化合物。C6+烃在本公开的上下文中是指具有至少C6的碳数的烃。

[0026] 如本文所用,C10+是指具有至少C10(C10及更高)的碳数的化合物。C10+烃在本公开的上下文中是指具有至少C10的碳数的烃。

[0027] 链烷烃在本文中是指正链烷烃(n-链烷烃)、异链烷烃(i-链烷烃)或两者。

[0028] 在本公开的上下文中,含氧烃是指碳、氢和氧的有机分子。

[0029] 如本文所用,术语“可再生”是指可获得、可衍生或源自植物和/或动物的化合物或

组合物,包括可获得、可衍生或源自真菌和/或藻类的材料和产品。如本文所用,可再生原料可以包括基因操作的可再生原料。可再生原料也可以称为生物原料或生物源原料。

[0030] 如本文所用,术语“化石”是指可获得、可衍生或源自天然存在的不可再生组合物的化合物或组合物,如原油、石油/气、页岩油/气、天然气或煤矿床等,以及它们的组合,包括可以从地面/地下来源利用的任何富含烃的矿床。术语“化石”也可指源自不可再生资源的回收材料。

[0031] 所述可再生和化石化合物或组合物基于其来源和对环境问题的影响而被认为彼此不同。因此,它们在立法和监管框架下被区别对待。

[0032] 通常,可再生和化石化合物或组合物是基于它们的来源和生产商提供的信息来区分的。然而,在化学上,任何有机化合物(包括烃)的可再生或化石来源都可以通过涉及 ^{14}C 、 ^{13}C 和/或 ^{12}C 的同位素碳分布来确定,如ASTM D6866:2018中所述。可再生的化合物或组合物或至少部分可再生的组合物的特征在于强制规定具有比源自化石资源的类似组分更高含量的 ^{14}C 同位素。所述较高含量的 ^{14}C 同位素是表征可再生化合物或组合物并将其与化石化合物和组合物区分开来的固有特征。因此,在组合物中,其中该组合物基于部分化石基材料和部分可再生组分,可再生组分可以通过测量 ^{14}C 活性来确定。与 ^{12}C 相比, ^{14}C 的分析(也称为碳测年或放射性碳分析)是一种基于同位素 ^{14}C 的衰变速率来确定人工制品年龄的既定方法。这种方法可用于确定生物/化石混合物中可再生材料的物理百分比,因为可再生材料的老化程度远低于化石材料,并因此材料类型包含非常不同的 ^{14}C : ^{12}C 比率。因此,特定比例的同位素能够用作“标记”以识别可再生碳化合物并将其与不可再生碳化合物区分开来的。虽然可再生组分反映了现代大气中的 ^{14}C 活性,但化石材料(诸如石油、煤炭及其衍生物)中几乎没有 ^{14}C 。因此,组合物或组分的可再生部分与其 ^{14}C 含量成比例。可以分析组合物的样品以确定组合物中可再生来源碳的量。这种方法同样适用于共同加工组合物或由混合原料生产的组合物。需要注意的是,当使用这种方法时,不一定需要测试输入材料或混合组分,因为可以直接测量组合物的可再生含量。同位素比率在化学反应过程中不变。因此,同位素比率能够用于确定可再生化合物、组分和组合物,并将它们与不可再生的化石材料区分开来。

[0033] 生物材料可以具有约100wt%的可再生(即现代的或生物基的或生物源的)碳, ^{14}C ,其含量可以使用通过涉及如ASTM D6866(2018)中所述的 ^{14}C 、 ^{13}C 和/或 ^{12}C 的同位素分布的放射性碳分析来确定。用于分析来自生物或可再生来源的碳含量的合适方法的其他实例是DIN 51637(2014)或EN 16640(2017)。

[0034] 术语“加氢处理(hydrotreatment)”,有时也称为加氢加工(hydroprocessing),在本公开的上下文中是指通过分子氢处理有机材料的催化过程。优选地,加氢处理从有机氧合物中以水的形式去除氧,即加氢脱氧(HDO),从有机硫化合物中以硫化氢(H_2S)的形式去除硫,即加氢脱硫(HDS),从有机氮化合物中以氨(NH_3)的形式去除氮,即加氢脱氮(HDN),去除卤素,例如从有机氯化物中以盐酸(HCl)的形式去除氯,即加氢脱氯(HDC1),通过加氢脱金属去除金属,并氢化存在的不饱和键。如本公开的上下文中所用,加氢处理也涵盖或包括加氢异构化。

[0035] 术语“加氢脱氧(HDO)”在本公开的上下文中是指在催化剂的影响下通过分子氢从有机分子中以水的形式去除氧。

[0036] 术语“脱氧”在本公开的上下文中是指通过前述任何方式或通过脱羧或脱羰从有

机分子如脂肪酸衍生物、醇、酮、醛或醚中去除氧。

[0037] 本公开提供了一种方法,包括:提供热裂化进料,其包含分子氢(H_2)和基于热裂化进料的物质的总干量的10mol%至60mol%的丙烷,在热裂化进料中,丙烷的mol%量与分子氢的mol%量的比率在0.10至2.5的范围内;以及将热裂化进料进行热裂化以获得包含乙烯的热裂化流出物。

[0038] 令人惊讶的是,已经发现热裂化包含10mol%至60mol%的丙烷和分子氢(H_2)的进料,其量为热裂化进料中丙烷的mol%量与分子氢的mol%量的比率在0.10至2.5的范围内,提供了良好的丙烷转化率和对乙烯的选择性(热裂化流出物中丙烯的wt%量与乙烯的wt%量的低比率),并且特别是与含有更高mol%的丙烷和/或没有或具有更低 H_2 含量的进料的热裂化相比,显著减少了热裂化期间的焦炭形成,同时在工业规模上提供了可行的工艺经济性。

[0039] 提供包含基于物质干量的10mol%至60mol%的丙烷的热裂化进料的有利之处在于,热裂化进料中较高的丙烷含量(高于60mol%)增加了结焦速率,降低了丙烷转化率,并降低了对乙烯的选择性,而较低的丙烷含量(小于10mol%)将导致较差的工艺经济性,在工业规模上是不明智的。令人惊讶地发现,例如,与丙烷与 H_2 的比率更高的热裂化进料相比,以及例如与不含 H_2 的进料相比,热裂化进料中丙烷的mol%量与 H_2 的mol%量的比率在0.10至2.5的范围内显著减少了热裂化过程中的焦炭形成。此外,较低的丙烷与 H_2 的比率不会在工业规模上提供合理的工艺经济性。加工不包含足够有价值的烃(C2+烃,诸如丙烷)的大量进料会影响整个工艺经济性,并减少所需产物(诸如乙烯、丙烯)的产量。此外,具有较高 H_2 含量的热裂化进料更难在生产设施之间运输,因为通过压缩液化这种进料在工业规模上是不可行的,或者至少在工艺经济性方面是不明智的。

[0040] 提供含有10mol%至60mol%的丙烷和 H_2 的热裂化进料,该热裂化进料中丙烷的mol%量与 H_2 的mol%量的比率在0.10至2.5范围内,与具有在该范围之外的丙烷和/或 H_2 的含量的进料相比,其进一步优点包括:丁二烯、裂解汽油(C5至C9烃)、乙炔、芳烃,特别是BTX(苯、甲苯、二甲苯),具体地是苯、MAPD污染物(甲基乙炔和丙二烯)、C10+化合物的较低产率,以及热裂化流出物中丙烯的wt%量与所有C3化合物的wt%量的较高比率。热裂化流出物中丙烯的wt%量与所有C3化合物的wt%量的较高比率是有益的,因为它有助于丙烯从其他沸点接近的C3化合物(特别是丙烷)中分离(纯化)。此外,也减少了丙烯纯化所需的能量。苯的较低产率是有益的,因为由于交通燃料中严格的苯限制,通常需要从可用作燃料组分的C5至C9烃中去除苯。C5至C9烃和C10+化合物的较低产率有助于减少焦炭形成。本方法还提供了C2+C3烃的每有价值的烃的高比产率(C2烃和C3烃的每有价值的烃的比产率的总和),特别是C2烃。这是有益的,因为乙烯和丙烯是有价值的和期望的产物,并且乙烷和丙烷可以任选地再循环至蒸汽裂化工艺以生产更有价值的烃。任选地,丙烷可以被分离,以及例如通过专用技术转化为有价值的化学品。

[0041] 令人惊讶地发现,热裂化进料中的 H_2 不仅稀释了热裂化进料中的烃含量,而且影响了热裂化过程中的化学性质。因此,仅由于丙烷含量(或C2+烃的含量)是不能获得本公开的热裂化进料的优点, H_2 的存在和含量也是很重要的。不受任何理论约束,据信热裂化进料中的 H_2 控制反应性物质如不饱和化合物的形成和/或进一步反应,尽管潜在的机制尚不清楚。同样令人惊讶的是,尽管在热裂化进料中存在 H_2 ,但仍以良好的产率获得不饱和化合

物,特别是乙烯和丙烯,即 H_2 的存在不会导致这些化合物的双键饱和。

[0042] 尽管在热裂化中有时可以产生 H_2 ,例如以热裂化流出物的约1wt%至小于2wt%的量产生,但是仅在热裂化期间形成的 H_2 不足以获得从热裂化开始就在热裂化进料中存在 H_2 的益处。不受任何理论约束,尽管潜在机制尚不清楚,但据信在热裂化的早期存在 H_2 防止或减少了高反应性物质的形成,或使其猝灭,从而控制了后续反应链。不受任何理论约束,对后续反应链的控制可以使蒸汽裂化流出物中C10+化合物的量相对较低。

[0043] 本公开的进料的热裂化的主要益处是较少的焦炭形成,即降低结焦速率。结焦是热裂化(诸如蒸汽裂化)中不希望的副反应,以及热裂化设备(例如蒸汽裂化设备)中的主要操作问题,尤其是在蒸汽裂化炉和输送管线交换器的辐射段中。可以以不同的方式和形式形成焦炭,例如可以通过表面催化反应形成丝状焦炭,例如由设备合金表面上的镍和铁造成的,以及可以在气相中形成无定形焦炭。

[0044] 焦炭形成可能由于增加的压降、受损的热传递和更高的进料消耗而导致高的生产损失,因为进料的碳含量的一部分随着形成的焦炭而损失。焦炭形成可能导致外管表面的温度持续升高,从而影响工艺选择性并进一步提高焦炭形成速率。减少焦炭形成缓解了这些问题。

[0045] 可以在除焦循环中通过例如用蒸汽和空气的受控燃烧来去除形成的焦炭。然而,这会由于非生产性停机时间而导致生产损失,因为对于某些设备来说,除焦循环不能与热裂化同时进行。除焦循环也会导致设备的磨损,以及缩短热裂化炉的盘管寿命。降低的结焦速率延长了除焦循环之间的时间(减少了设备的停机时间),并允许较不频繁的除焦循环,从而减少了设备的磨损。

[0046] 优选地,本公开的热裂化进料包含基于热裂化进料的物质的总干量的15mol%至50mol%,进一步优选20mol%至45mol%,更优选20mol%至40mol%,甚至更优选20mol%至35mol%,诸如20mol%至30mol%的丙烷。热裂化进料中此量的丙烷提供了良好的丙烷转化率、对乙烯的良好选择性、有助于低结焦速率和良好的工艺经济性。

[0047] 优选地,在本公开的热裂化进料中,基于热裂化进料的物质的总干量,丙烷的mol%量与分子氢的mol%量的比率在0.10至2.2的范围内,更优选0.18至2.2,甚至更优选0.18至2.0。这种丙烷与 H_2 的比率在控制结焦速率的同时提高了工艺经济性。处于或略高于下限的丙烷与 H_2 的比率增强了焦炭控制(降低了结焦速率),而处于或略低于上限的丙烷与 H_2 的比率提高了工艺经济性。优选的范围在控制(降低)结焦速率和确保所需的工艺经济性之间提供了所需的平衡。

[0048] 在某些实施方式中,热裂化进料包含基于热裂化进料的物质的总干量的5mol%至80mol%的 H_2 。与不含或较低 H_2 含量的进料相比,热裂化进料中的这种mol%的 H_2 降低了结焦速率,同时仍在工业规模上提供了合理的工艺经济性。发现在该范围内,热裂化进料的 H_2 含量越高,结焦速率越低,以及热裂化进料的 H_2 含量越低,整个工艺经济性越好。优选地,热裂化进料包含基于热裂化进料的物质的总干量的10mol%至80mol%,更优选20mol%至75mol%,甚至更优选30mol%至70mol%的 H_2 。优选的范围在降低结焦速率和提供良好的工艺经济性之间提供了平衡。

[0049] 在某些实施方式中,热裂化进料包含基于热裂化进料的物质的总干量的0mol%至10mol%,优选0mol%至6mol%,更优选0mol%至4mol%的乙烷。令人惊讶地发现,即使当热

裂化进料不含乙烷含量或仅包含少量乙烷时,本方法也有利于乙烯形成。

[0050] 在某些实施方式中,热裂化进料包含基于热裂化进料的物质的总干量的0mol%至8mol%,优选1mol%至8mol%,更优选2mol%至8mol%的具有至少C4的碳数的烃。8mol%或更低的C4+烃含量提供了更均匀的热裂化进料,与具有较高量的C4+烃的类似进料相比,其热裂化条件更容易优化。此外,与具有较高C4+含量的热裂化进料相比,在热裂化过程中C4+烃冷凝的风险(例如增加焦炭形成)较低。然而,一些C4+烃的存在有利于提高热裂化中的乙烯产率。与例如纯丙烷的热裂化进料相比,当热裂化进料含有一些C4+烃时,热裂化中的乙烯产量提高。

[0051] 在热裂化中,重要的是热裂化进料在热裂化工艺中蒸发并保持气相。C5+和C6+化合物容易凝结(与较轻的物质相比),这可能会导致问题,诸如焦炭形成增加。因此,控制热裂化进料中C5+和C6+化合物的量是有益的。通常,与减少C5烃的量相比,减少C6+烃的量更容易。

[0052] 优选地,本公开的热裂化进料包含基于热裂化进料的物质的总干量的0mol%至8mol%,优选0mol%至6mol%,更优选0mol%至4mol%的具有至少C5的碳数的烃(C5+烃)。这降低了部分进料在热裂化过程中冷凝的风险,并提供了更均匀的热裂化进料组合物,有利于工艺条件的优化。

[0053] 在某些实施方式中,热裂化进料中具有至少C2的碳数的烃的mol%量(基于热裂化进料的物质的总干量)与分子氢的mol%量(基于热裂化进料的物质的总干量)的比率在0.10至2.5的范围内,优选在0.10至2.2的范围内,更优选在0.18至2.2的范围内,甚至更优选在0.18至2.0的范围内。热裂化进料中具有至少C2的碳数的烃(包括丙烷、任选的乙烷,和任选的C4+烃)的总含量可被视为进料中有价值的烃的总含量,因为在热裂化中由这些物质形成所需的乙烯(和丙烯)。具有至少C2的碳数的烃的mol%量与H₂的wt%量的比率的该范围是有益的,因为它们提供足够的H₂与C2+烃相互作用,因为它们将裂解成烯烃,同时仍然提供可行的工艺经济性。

[0054] 热裂化进料可能包含气态杂质,如甲烷、CO、CO₂、NH₃和H₂S。在某些实施方式中,热裂化进料中甲烷、CO、CO₂、NH₃和H₂S的mol%量的总和在基于热裂化进料的物质的总干量的0mol%至15mol%或0.1mol%至15mol%,优选0mol%至10mol%或0.1mol%至10mol%,更优选0mol%至8mol%或0.1mol%至8mol%的范围内。令人惊讶地发现,热裂化进料中甲烷、CO、CO₂、NH₃和H₂S的存在对热裂化工艺和热裂化流出物的产物分布的危害小于预期。事实上,已经发现,即使甲烷、CO、CO₂、NH₃和H₂S的mol%量的总和高达热裂化进料的15mol%,本公开的方法也表现良好。这是有益的,因为可以避免或不那么广泛地纯化这些杂质。此外,令人惊讶地发现,由于至少CO₂和甲烷的稀释作用,热裂化进料中有价值的烃(C2+烃)向目标产物(诸如乙烯和丙烯)的转化率增加。

[0055] 在某些实施方式中,热裂化进料包含基于热裂解进料的物质的总干量的0mol%至2mol%,优选0.2mol%至1.8mol%的CO。本发明的方法可以很好地耐受此量的CO,并且可以减少或省略对CO纯化的需要。热裂化进料中的CO通常被带到热裂化流出物中,因此热裂化进料中的少量CO也可以减少或省去从热裂化产物中纯化CO的需要。热裂化产物中少量CO是可取的,特别是如果产物用作聚合过程中的起始材料,因为CO是聚合催化剂毒物。

[0056] 优选地,在本公开的热裂化进料中,具有至少C2的碳数的烃(C2+烃)和分子氢(H₂)

的mol %量的总和为基于热裂化进料的物质的总干量的至少85mol % ,更优选至少90mol % ,甚至更优选至少92mol % 。这种热裂化进料提供了有益的热裂化产物分布和低结焦速率。

[0057] 在某些特别优选的实施方式中,热裂化进料中具有碳数C2的烃(C2烃)、具有碳数C3的烃(C3烃)和分子氢(H₂)的mol %量的总和为基于热裂化进料的物质的总干量的至少85mol % ,优选至少90mol % ,更优选至少92mol % 。这种热裂化进料提供了特别有利的热裂化产物分布、低结焦速率,并且由于热裂化进料的均匀组合物而促进了工艺条件的优化。

[0058] 在某些优选的实施方式中,基于热裂化进料的物质的总干量,热裂解进料包含10mol %至60mol %的丙烷、0mol %至10mol %的乙烷和0mol %至8mol %的具有至少C4的碳数的烃,其中热裂化进料中丙烷的mol %量与分子氢的mol %量的摩尔比率在0.10至2.5的范围内,热裂化进料中具有至少C2的碳数的烃的mol %量与分子氢的mol %量的比率在0.10至2.5的范围内,以及甲烷、CO、CO₂、NH₃和H₂S的mol %量的总和在0mol %至15mol %的范围内。

[0059] 不能单独对单个组分进行从mol %到wt %或从wt %到mol %的转化,但需要将组合物作为一个整体来考虑。例如,组合物(热裂化进料)中较重化合物(诸如C₄+烃)的量显著影响从mol %到wt %或从wt %到mol %的转化。

[0060] 在某些实施方式中,热裂化进料包含基于热裂化进料的总干重的39.5wt %至97wt %的丙烷。在某些实施方式中,热裂化进料包含基于热裂化进料的总干重的2wt %至15wt %的H₂。

[0061] 例如,基于热裂化进料的总干重,本公开的热裂化进料可以包含39.5wt %至97wt %的丙烷、2wt %至15wt %的H₂、0wt %至18wt % (诸如0wt %到10wt %)的乙烷、0wt %至37wt % (诸如0wt %至15wt %)的具有至少C4的碳数的烃,其中热裂化进料中CO、CO₂、NH₃和H₂S的wt %量的总和在0wt %至8wt %的范围内。

[0062] 优选地,在本公开的上下文中,热裂化进料是可再生的或部分可再生的热裂化进料,其中生物碳含量为基于热裂化进料的碳的总重量(TC)的至少50wt % ,优选至少70wt % ,更优选至少90wt % ,甚至更优选约100wt % (EN 16640(2017))。与化石进料相比,可再生热裂化进料在环境上更具可持续性。可再生或部分可再生的热裂化进料分别产生可再生或部分可再生的热裂化流出物,然后可将可再生或部分可再生的热裂化进料进一步加工成可再生或部分可再生的组合物、化合物和其它产物,通常每种产物与化石对应物相比在环境上更可持续。优选地,热裂化流出物的生物碳含量为基于热裂化流出物的碳的总重量(TC)的至少50wt % ,优选至少70wt % ,更优选至少90wt % ,甚至更优选约100wt % (EN 16640(2017))。

[0063] 在某些实施方式中,热裂化进料的至少一部分作为可再生含氧烃的加氢处理的气态副产物获得,任选地在对该气态副产物进行纯化处理之后。如本文所用,该气态副产物是指在NTP(正常温度和压力,即20℃和1atm(101.325kPa)的绝对压力)下为气态的化合物和水的组合物。

[0064] 在某些实施方式中,热裂化进料是可再生含氧烃的加氢处理的气态副产物(任选地在对该气态副产物进行纯化之后)和市售的主要由丙烷和/或丁烷组成的化石气体(诸如化石LPG或来自常规化石精炼厂的任何含烃气体流)的共进料,该气体流优选包含至少50wt %的C₂至C₄烃,诸如来自流体催化裂化(FCC)或化石油精炼厂加氢处理的气态流出物

(任选的纯化后)。

[0065] 优选地,可再生含氧烃的加氢处理的气态副产物是来自可再生含氧烃(诸如可再生油和/或脂肪)的加氢处理的加氢处理流出物的气-液分离的气态馏分。如本文所用,气态馏分包括或基本上由在NTP(常温和常压)下为气态的化合物和水组成。

[0066] 优选地,本公开的热裂化进料作为气态馏分可获得或获得,该气态馏分来自可再生含氧烃(诸如可再生油和/或脂肪)的加氢处理的加氢处理流出物的气-液分离,其中气态馏分至少部分经过纯化处理。优选地,纯化处理至少包括从来自加氢处理流出物的气-液分离的气态馏分中分离分子氢(H₂)。分离的H₂可以被回收并再循环回至可再生含氧烃的加氢处理。分离和回收气态馏分中所含的一些H₂提高了工艺经济性。其他纯化处理可以包括例如通过胺洗(胺洗器)去除含硫化合物,诸如H₂S和任选的CO₂。

[0067] 在某些实施方式中,提供热裂化进料包括将可再生含氧烃进行包括脱氧和任选地异构化的加氢处理以获得加氢处理流出物,其中可再生含氧烃优选包含脂肪酸、脂肪酸酯、树脂酸、树脂酸酯、甾醇、脂肪醇、氧合萜烯和其它可再生有机酸、酮、醇和酸酐中的一种或多种,从加氢处理流出物中分离气态馏分,并提供气态馏分,任选地在将气态馏分至少一部分进行纯化处理后提供,任选地与气态化石共进料诸如化石LPG混合作为热裂化进料提供。优选地,异构化是加氢异构化。优选地,加氢处理是包含HDO的催化加氢处理。气态化石共进料可以是市售的主要由丙烷和/或丁烷组成的化石气体,诸如化石LPG,或来自常规化石精炼厂的任何含烃气体流,该气体流优选包含至少50wt%的C₂至C₄烃,诸如来自FCC或化石油精炼厂加氢处理的气态流出物(任选纯化后)。

[0068] 本公开的方法的优点在于,它可以提供来自可再生含氧烃的加氢处理的气态副产物的增值用途。传统上,这些气态副产物任选地在分离再循环物流之后被燃烧。来自可再生含氧烃加氢处理的加氢处理流出物的气-液分离的气态馏分的组合物保持相当恒定,无论是否调节加氢处理工艺以生产作为主要产物的石脑油、柴油或航空用链烷烃,并且无论其所需的异构化程度如何。因此,本方法可以提供来自可再生含氧烃的宽范围加氢处理工艺的气态副产物的增值用途。此外,本方法不限制灵活调节加氢处理工艺,以满足各种链烷烃馏分不断变化的市场需求。

[0069] 可再生含氧烃也可称为生物含氧烃、生物基含氧烃或生物源含氧烃。优选地,可再生含氧烃的生物碳含量为基于可再生含氧烃中碳的总重量(TC)的至少90wt%,更优选至少95wt%,甚至更优选约100wt%(EN 16640(2017))。通常,源自化石资源的有机化合物,诸如基于原油的矿物油,具有约0wt%的生物碳含量。

[0070] 大多数可再生原料包含具有高氧含量的材料。可再生含氧烃可以包含一种或多种脂肪酸,无论其处于游离形式还是盐形式;脂肪酸酯,诸如甘油单酯、甘油二酯和甘油三酯,烷基酯,诸如甲酯或乙酯等;树脂酸,无论其处于游离形式还是盐形式;树脂酸酯,诸如烷基酯、甾醇酯等;甾醇;脂肪醇;含氧萜烯;和其它可再生有机酸、酮、醇和酸酐。

[0071] 优选地,可再生含氧烃源自或衍生自以下中的一种或多种:植物油,诸如菜籽油、芥花油、大豆油、椰子油、葵花籽油、棕榈油、棕榈仁油、花生油、亚麻籽油、芝麻油、玉蜀黍油、罂粟籽油、棉籽油、黄豆油,妥尔油、玉米油、蓖麻油、麻疯果油、荷荷巴油、橄榄油、亚麻籽油,芥蓝籽油、红花油、巴巴苏仁油、任何芸苔属或亚种的籽油,诸如埃塞俄比亚芥籽油(*Brassica carinata* seed oil)、芥菜籽油(*Brassica juncea* seed oil)、甘蓝籽油

(Brassica oleracea seed oil)、黑芥籽油(Brassica nigra seed oil)、欧洲油菜籽油(Brassica napus seed oil)、芜菁籽油(Brassica rapa seed oil)、黄芥籽油(Brassica hirta seed oil)和白芥籽油(Brassica alba seed oil)和米糠油,或该植物油的馏分或残留物,诸如棕榈油精,棕榈硬脂、棕榈脂肪酸馏出物(PFAD)、纯化的妥尔油、妥尔油脂肪酸、妥尔油树脂酸、蒸馏的妥尔油,妥尔油不皂化物、妥尔油沥青(TOP)以及优选地,植物来源的使用过的食用油;动物脂肪,诸如牛油、猪油、黄油脂、棕油脂、鱼脂肪、家禽脂肪和动物来源的使用过的食用油;微生物油,诸如藻类脂质、真菌脂质和细菌脂质。

[0072] 任选地,含氧烃来源于或衍生含氧烃的植物油、动物脂肪和/或微生物油可以经过预处理,例如从该油和/或脂肪中去除杂质,优选S、N和/或P和/或含金属杂质。在某些实施方式中,预处理包括洗涤、脱胶、漂白、蒸馏、分馏、溶出(rendering)、热处理、蒸发、过滤、吸附、加氢脱氧、离心、沉淀、甘油酯的水解/酯交换,和/或部分或完全氢化中的一种或多种。

[0073] 源自可再生油和/或脂肪的可再生含氧烃通常包括C10至C24脂肪酸及其衍生物,包括脂肪酸酯、甘油酯(即脂肪酸的甘油酯)。甘油酯可以具体地包括甘油单酯、甘油二酯和甘油三酯。任选地,可再生含氧烃可以至少部分地自可回收废物和/或可回收残留物衍生或获得,诸如使用过的食用油、游离脂肪酸、棕榈油副产物或工艺侧流、污泥、来自植物油加工的侧流,或它们的组合。

[0074] 与从化石油精炼厂加氢处理流出物中分离的气态流相比,来自可再生含氧烃加氢处理的加氢处理流出物的气-液分离的气态馏分通常含有更多的CO₂、更少的芳烃、更多的CO、更多的丙烷和更多的H₂O。

[0075] 丙烷和H₂通常存在于来自可再生含氧烃加氢处理的加氢处理流出物中,并最终在气-液分离中形成气态馏分。丙烷和H₂可以是气态馏分的主要组分。加氢处理流出物中的丙烷主要来源于含甘油三酯的脂肪原料的甘油主链,但一些丙烷也可能通过加氢处理中发生的裂化反应形成。H₂作为未反应的加氢处理试剂被带到加氢处理流出物中。

[0076] 通常最终在气-液分离中的气态馏分中的加氢处理流出物的其它种类包括乙烷、气态杂质(诸如甲烷、CO、CO₂、NH₃和H₂S)以及相对少量的C₄+烃,主要是C₄至C₆烃,尤其是丁烷。此外,主要来源于在可再生含氧化合物的加氢处理中经常发生的加氢脱氧反应的H₂O可能最终在气态馏分中,或者H₂O可能在气-液分离中被去除。NH₃也可以在气-液分离中被去除。

[0077] 加氢处理流出物的气态馏分可以包含高达10wt%的乙烷。乙烷含量较高可能是加氢处理过程中过度、不希望的过度裂化的迹象。

[0078] 甲烷、CO、CO₂、NH₃和H₂S等物质是加氢处理流出物的气态馏分(气态杂质)中的典型杂质。CO和CO₂主要来源于脱羧/脱羰反应,NH₃来源于脱氮反应,以及H₂S来源于可再生含氧烃(诸如脂肪原料)加氢处理过程中的加氢脱硫反应。甲烷可以在加氢处理中通过裂化反应产生,该裂化反应不仅可以在可能的加氢裂化步骤期间发生,还可以与加氢脱氧和加氢异构化以及类似的不以裂化为目的的加氢处理步骤相关联地发生。

[0079] 本公开的方法的优点在于,这些通常被视为杂质的物质(甲烷、CO、CO₂、NH₃和H₂S)可能不需要从加氢处理流出物的气态馏分中去除,以便将该气态馏分用作根据本公开的热裂化进料。本方法容许这些杂质(甲烷、CO、CO₂、NH₃和H₂S)高达热裂化进料的物质的总干量的15mol%。令人惊讶的是,该杂质在热裂化进料中的存在甚至是有益的,因为至少CO₂和甲

烷可以稀释热裂化进料中丙烷的含量,从而提高热裂化过程中的丙烷转化率。

[0080] 在本公开的上下文中,对含氧烃进行的加氢处理可以包括可再生含氧烃的脱氧和/或异构化反应。优选地,加氢处理至少包括可再生含氧烃的脱氧反应,优选至少包括加氢脱氧。

[0081] 含氧烃的加氢处理可以涉及各种反应,其中分子氢与其它组分反应,或者组分在分子氢和催化剂的存在下进行分子转化。这些反应可包括但不限于氢化、加氢脱氧、加氢脱硫、加氢脱氮、加氢脱金属、加氢裂化、加氢精制(hydropolishing)、加氢异构化和加氢脱芳烃。

[0082] 脱氧在本文中是指通过加氢脱氧、脱羧和/或脱羰从含氧烃中去除作为 H_2O 、 CO_2 和/或CO形式的氧。优选地,加氢处理包括通过加氢脱氧(HDO)反应的脱氧和任选地通过加氢异构化反应的异构化。加氢脱氧在本文中是指氧在催化剂的影响下通过分子氢从含氧烃中作为 H_2O 去除以获得烃,而加氢异构化是指在可以与HDO相同或不同的催化剂的影响之下通过分子氢形成烃支链。

[0083] 在实施方式中,其中加氢处理包括脱氧和异构化,可以在相同或后续催化剂床中实施脱氧和异构化反应的单个反应器中,或者在单独的反应器中实施脱氧反应和异构化反应。优选地,在相同反应器中或在单独的反应器中,优选地在单独的反应器中,在后续催化剂床中的单独的脱氧和异构化步骤中实施加氢处理的脱氧和异构化反应。

[0084] 适用于可再生含氧烃(诸如脂肪酸和/或脂肪酸衍生物)的加氢脱氧和异构化的反应条件和催化剂是已知的。WO 2015/101837 A2,第[0032]至[0037]段,FI100248,实施例1至3,EP 1741768 A1,第[0038]至[0070]段,特别是第[0056]至[0070]段,和实施例1至6,以及EP 2141217 A1,第[0055]至[0093]段,特别是第[0071]至[0093]段和实施例1中提供了这些方法的实例。也可以使用其它方法,特别是可以选择另一种BTL(生物质至液体)方法。

[0085] 优选地,在选自1MPa至20MPa,优选1MPa至15MPa,更优选3MPa至10MPa的范围内的压力(总压力)下和选自200°C至500°C、优选280°C至400°C的温度下,以及任选地以选自 $0.1h^{-1}$ 至 $10h^{-1}$ (v/v)的进料速率(液时空速),实施可再生含氧烃的加氢脱氧。

[0086] 可以在存在含有来自周期表的VIII族和/或VIB族的金属的已知的加氢脱氧催化剂的情况下进行加氢脱氧。催化剂可以负载在任何合适的载体上,诸如氧化铝、二氧化硅、氧化锆、二氧化钛、无定形碳、分子筛或它们的组合。优选地,加氢脱氧催化剂是负载的Pd、Pt、Ni或NiW催化剂,或负载的含Mo催化剂,诸如NiMo或CoMo催化剂,其中载体是氧化铝和/或二氧化硅,或这些催化剂的组合。通常,使用NiMo/ Al_2O_3 和/或CoMo/ Al_2O_3 催化剂。优选地,在氢气(H_2)的存在下在硫化NiMo或硫化CoMo催化剂的存在下进行可再生含氧烃的加氢脱氧(HDO)。可以在选自1MPa至20MPa的范围内的氢气压力下、选自200°C至400°C的范围内的温度下以及选自 $0.2h^{-1}$ 至 $10h^{-1}$ (v/v)的范围内的液时空速下进行HDO。

[0087] 使用硫化催化剂,可以在HDO步骤期间通过在气相中添加硫或通过使用具有与可再生含氧烃共混的含硫矿物油的原料来保持催化剂的硫化状态。进行加氢脱氧的总原料的硫含量可以例如在50wppm(按重量计ppm)至20000wppm的范围内,优选在100wppm至1000wppm的范围内。

[0088] 加氢脱氧的有效条件可以将可再生含氧烃(诸如脂肪酸或脂肪酸衍生物)的氧含量降低至小于20wt%,诸如小于0.5wt%或小于0.2wt%。

[0089] 任选的异构化没有具体限制,并且可以使用导致异构化反应的任何适合的方法。然而,优选催化加氢异构化处理。优选地,在选自200°C至500°C,优选280°C至400°C,诸如300°C至350°C的范围的温度下,以及在选自1MPa至15MPa,优选3MPa至10MPa的范围的压力(总压力)下进行异构化处理。

[0090] 可以在存在已知的异构化催化剂,例如,含有分子筛和/或选自周期表VIII族的金属和载体的催化剂的情况下,进行异构化处理。优选地,异构化催化剂是含有SAPO-11或SAPO-41或ZSM-22或ZSM-23或镁碱沸石和Pt、Pd或Ni以及Al₂O₃或SiO₂的催化剂。典型的异构化催化剂是例如Pt/SAPO-11/Al₂O₃、Pt/ZSM-22/Al₂O₃、Pt/ZSM-23/Al₂O₃和/或Pt/SAPO-11/SiO₂。可以单独或组合使用催化剂。可以通过分子氢在异构化处理中的存在来减少异构化处理中的催化剂失活。在某些优选的实施方式中,异构化催化剂是贵金属双功能催化剂,如Pt-SAPO和/或Pt-ZSM催化剂,其与分子氢组合使用。

[0091] 异构化反应用于通过可再生含氧烃的脱氧获得的正链烷烃的至少一部分异构化。异构化可以包括中间步骤,诸如纯化步骤和/或分馏步骤。可以同时或依次进行脱氧和异构化反应。

[0092] 在某些实施方式中,可再生含氧烃的加氢处理包括使用用于该组合步骤的单一催化剂,例如NiW,或者Pt催化剂,诸如与载体上的Mo催化剂(例如氧化铝上的NiMo)混合的Pt/SAPO,在相同的催化剂床上,在单一步骤中将可再生含氧烃类进行加氢脱氧和加氢异构化反应。

[0093] 在其中加氢处理包括脱氧和异构化并且其中依次进行脱氧和异构化的实施方式中,脱氧之后是异构化。

[0094] 在对含氧烃进行加氢处理之后,将加氢处理流出物分馏成气态馏分和液体馏分。从加氢处理流出物中分离气态馏分可以包括或基本上由从加氢处理流出物分离气态化合物(在NTP为气态)和水组成。气态化合物(NTP)在本文中是指在正常温度和压力下,即20°C和1atm(101.325kPa)的绝对压力下呈气体形式的化合物。

[0095] 在某些实施方式中,通过将加氢处理流出物进行气-液分离来进行从加氢处理流出物中分离气态馏分。气-液分离可以作为单独的步骤(例如在加氢处理产物已经离开加氢处理反应器或反应区之后)和/或作为加氢处理步骤的整体步骤,例如在加氢气处理反应器或者反应区内进行。例如在可再生含氧烃的加氢脱氧过程中形成的加氢处理流出物中所含的大部分水可以在气-液分离步骤中例如通过水收集器(water boot)从加氢处理流出物中去除。

[0096] 在某些实施方式中,气-液分离在选自0°C至500°C,诸如15°C至300°C,或15°C至150°C,优选15°C至65°C,诸如20°C至60°C的范围的温度下,并且优选在与加氢处理相同的压力下进行。通常,气-液分离步骤中的压力可以在0.1MPa至20MPa,优选1MPa至10MPa,或3MPa至7MPa的范围。

[0097] 优选地,对加氢处理流出物的至少一部分气态馏分进行纯化处理。优选地,纯化处理至少包括从气态馏分中分离分子氢(H₂)。纯化处理还可以包括去除含硫化合物,优选H₂S和任选地CO₂。

[0098] 在某些实施方式中,纯化处理包括将至少一部分气态馏分进行纯化处理以去除至少H₂S和任选地CO₂以获得H₂S和任选地CO₂贫化气态流,并对H₂S和可选地CO₂贫化气态流进行

H₂分离和任选地干燥。与经过纯化处理以去除至少H₂S和任选地CO₂的气态馏分部分相比，H₂S和任选地CO₂贫化气态流含有更少的H₂S和任选更少的CO₂。也就是说，在去除至少H₂S和任选地CO₂的纯化处理中去除至少一些但不是必须全部的H₂S和任选地CO₂。

[0099] 优选地，去除至少H₂S的纯化处理是或包括胺洗涤。在某些实施方式中，H₂S贫化气态流可包含至多按重量计50ppm，优选至多按重量计10ppm，更优选至多按重量计5ppm，甚至更优选至多按重量计1ppm的H₂S。在从气态馏分或其一部分中去除CO₂的情况下，CO₂贫化气态流可包含至多按重量计50000ppm，优选至多按重量计5000ppm，更优选至多按重量计500ppm，甚至更优选至多按重量计100ppm的CO₂。例如，胺洗涤可以从气态馏分中去除CO₂ (除了H₂S)。在实施方式中，其中对至少一部分气态馏分进行纯化处理包括去除H₂S和任选地CO₂，该步骤在H₂分离之前进行。

[0100] 从气态馏分分离分子H₂优选包括使用膜分离技术，优选选择性膜分离，从至少一部分气态馏分分离H₂。然而，分离H₂的其它方法 (以及任选地同时分离其它气态组分) 可以使用任何其它合适的方法来实现，诸如低温蒸馏或变压吸附 (swing adsorption)。

[0101] 在可再生含氧烃的加氢处理装置中，通常希望从加氢处理流出物的气态馏分中回收大部分H₂，并将回收的H₂再循环回至加氢处理。气态馏分可包含基于气态馏分的物质的总干量的5mol%至80mol%，优选10mol%至80mol%，更优选20mol%至75mol%，甚至更优选30mol%至70mol%的H₂。例如，气态馏分可包含基于气态馏分的总干重的2wt%至15wt%的H₂。

[0102] 在膜分离过程中使用的膜优选是氢选择性的，因为其选择性地渗透H₂。膜具有进料侧和渗透侧。富含H₂气体作为渗透物被回收。

[0103] 各种氢可渗透膜在本领域中是已知的，并且一些膜是基于膜科学领域中众所周知的聚合物、陶瓷或金属材料，诸如聚砜、聚酰亚胺、聚酰胺、醋酸纤维素、沸石或钯。膜可以具有许多不同的形状和尺寸，例如螺旋缠绕膜、中空纤维膜、管膜或板膜的形式。对H₂的实际选择性 (例如超过丙烷) 取决于制造膜的材料以及工艺条件，分别包括进料侧和渗透侧的温度和压力。

[0104] 用于跨膜渗透的驱动力由与渗透侧上的压力相比，在进料侧上的更高的压力提供。例如，进料侧上的压力可以包括1MPa或更高，诸如2MPa或更高，或3MPa或更高，或4MPa或更高，或5MPa或更高的压力，并且渗透侧上的压力可以包括比进料侧的压力低至少0.1MPa的压力，诸如低至少0.5MPa，或低至少1MPa，或低至少2MPa，或者低至少3MPa。

[0105] 优选地，膜分离技术中使用的膜对H₂选择性超过丙烷 (渗透大部分分子氢并排斥大部分丙烷)。在实施方式中，其中膜对H₂的选择性超过对丙烷的选择性，获得作为膜滞留物的富含丙烷气体 (与膜分离前的丙烷含量相比)。将滞留物任选地在进一步纯化后并任选地与共进料一起进料到热裂化中。优选对用于膜分离的膜材料和条件进行选择以该膜表现为相对于丙烷对H₂的选择性至少为5，诸如至少10、至少20、至少30、至少50或至少60，以纯组分渗透率 (vol/vol) 测量。

[0106] 如果存在于气态馏分中，CO和丙烷以外的烃 (甲烷、乙烷和/或C₄+烃) 也可能与丙烷一起被排斥，而H₂O、CO₂、H₂S和NH₃可能被排斥或部分被排斥，这取决于膜分离的膜类型和条件，例如温度和压力。换言之，如果存在于气态馏分中，CO和丙烷以外的烃，以及可能的H₂O、CO₂、H₂S最终与丙烷一起在滞留物中。

[0107] 在某些实施方式中,纯化处理包括干燥。可以在 H_2 分离之前或之后进行干燥。优选地,在 H_2 分离之后进行干燥。可以使用任何常规已知的化学和/或物理方法来完成干燥,例如使用用于水的吸附剂和/或吸收剂。一个特别优选的实施方式涉及使用分子筛脱水床进行干燥。

[0108] 在某些实施方式中,本公开的方法在没有低温蒸馏的情况下进行,特别是纯化处理不包含低温蒸馏步骤或在没有低温蒸馏步骤的情况下进行。

[0109] 本公开提供了一种来自可再生含氧烃的加氢处理的气态侧流生产有价值的化学品的简单方法,而不需要过多的纯化步骤。热裂化进料的所需组合物,包括所需的丙烷与 H_2 的比率(mol%/mol%),可通过将来自不同加氢处理流出物的丙烷和含氢气态馏分组合和/或通过调节任选的纯化处理和/或通过合适的气态组合物诸如化石LPG混合而获得。

[0110] 在某些实施方式中,其中加氢处理包括脱氧和异构化,并且其中在单独的反应器中进行脱氧和异构化,对于脱氧流出物和异构化流出物单独进行从加氢处理流出物中分离气态馏分。然后可以将脱氧流出物和异构化流出物的气态馏分组合,任选地在使脱氧流出物的至少气态馏分经受纯化处理之后,该纯化处理优选包括至少 H_2 的分离。

[0111] 在某些实施方式中,其中对于脱氧流出物和异构化流出物分别进行从加氢处理流出物中分离气态馏分,通过(分馏)蒸馏将异构化流出物的气态馏分与异构化流出物的液体馏分分离。异构化流出物的气态馏分可以作为柴油稳定工艺的塔顶产物进行分离。在某些实施方式中,异构化流出物的气态馏分在没有经过纯化处理的情况下进料以热裂化,优选作为与任选地脱氧流出物地纯化的气态馏分和任选地气态化石共进料的共进料。

[0112] 在某些实施方式中,脱氧流出物的气态馏分,任选地已经经过纯化处理,在没有共进料的情况下进料以热裂化。换言之,在某些实施方式中,脱氧流出物的气态馏分,任选地已经经过纯化处理,是热裂化进料。在某些其它实施方式中,脱氧流出物的气态馏分,任选地已经经过纯化处理,作为与其它烃的共进料,诸如气态化石共进料,进料以热裂化。

[0113] 在本公开的热裂化工艺中可以使用任何常规的热裂化稀释剂。这种热裂化稀释剂的实例包括蒸汽、分子氮(N_2)或其混合物。热裂化进料的稀释降低了热裂化盘管中的烃分压,并有利于形成初级反应产物,诸如乙烯和丙烯。稀释还进一步减少了焦炭在热裂化盘管上的沉积。优选地,热裂化是蒸汽裂化,即热裂化稀释剂是蒸汽。

[0114] 优选地,在本公开的上下文中,在不存在(固体)催化剂的情况下进行热裂化和/或热裂化是蒸汽裂化。

[0115] 任何常规的热裂化添加剂都可以加入到本公开的热裂化进料中,或者与本公开的热裂化进料共进料至热裂化炉中。这种常规热裂化添加剂的实例包括含硫物质(硫添加剂),诸如二甲基二硫醚(DMDS)或二硫化碳(CS_2)。DMDS是一种特别优选的硫添加剂。可以在将热裂化进料进料至热裂化之前,将硫添加剂与热裂化进料混合。任选地,可以将包含硫添加剂的稀释剂(优选蒸汽)注入热裂化炉中以添加硫添加剂。

[0116] 因为本公开的热裂化进料已经减少了焦炭形成,所以可能不需要向热裂化进料添加硫,或者少量的硫添加剂就足够了。低硫含量的优点在于裂化产物,特别是较重的烃馏分,也具有低硫含量。通常,从热裂化流出物中分离或分馏的较重的烃馏分(C5+烃)不经过广泛的纯化,因此源自热裂化的硫基本上保留在这些馏分中。来自热裂化的C5至C9烃可以用作燃料组分。优选低硫或超低硫燃料和燃料组分,因为与较高硫含量的燃料或燃料组分

相比,低硫含量的燃料或不含硫的燃料在燃烧时产生的有害排放较少。

[0117] 可以在宽的温度范围中选择的盘管出口温度(COT)下进行本公开的热裂化。COT通常是热裂化器中热裂化进料的最高温度。可以在750℃至920℃的范围选择的COT下进行热裂化。优选地,COT选自750℃至890℃的范围,进一步优选820℃至880℃,更优选830℃至880℃,甚至更优选850℃至880℃。对乙烯的选择性特别好(热裂化流出物中丙烯的wt%量与乙烯的wt%量的比率特别低),当COT在850℃至880℃的范围选择时,尤其是当COT为880℃时,丙烷转化率和乙烯产率特别高。

[0118] 热裂化可以在1.3bar(绝对)至6bar(绝对)、优选1.3bar(绝对)至3bar(绝对)范围内的盘管出口压力(COP)下或/和在0.1至1、优选0.25至0.85的范围内的热裂化稀释剂(优选蒸汽)与热裂化进料之间的流速比率(稀释剂流速[kg/h]/热裂化进料流速[kg/h])下进行。

[0119] 热裂化工艺可包括将未转化的反应物诸如丙烷和/或乙烷再循环回至热裂化炉。回收未转化的反应物提高了热裂化工艺的总盈利能力和总产率和/或所需产物乙烯和丙烯的总产率。

[0120] 可以在多个热裂化炉中进行热裂化。可以合并多个热裂化炉的流出物以形成一种或多种流出物流,任选地被运输或传送至进一步的加工步骤,诸如纯化和/或分馏和/或衍生化和/或聚合。或者,可以在单个热裂化炉中进行热裂化,并且可以任选地将来自该单个热裂化炉的流出物运输或传送至进一步的加工步骤,诸如纯化和/或分馏和/或衍生化和/或聚合。

[0121] 图1示出了本公开的方法的示例性实施方式的示意图。在图1中,将可再生含氧烃进料110进料至加氢脱氧反应器120,其中对可再生含氧烃进料110进行加氢脱氧以产生加氢脱氧流出物130。将加氢脱氧流出物130进料至气体/液体分离器140,其中将加氢脱氧流出物分馏成气态馏分150和液体馏分160。图1中将加氢脱氧流出物的气态馏分150进料至胺吸收器170,其中加氢脱氧流出物的气态馏分150中的 H_2S 和 CO_2 含量降低,之后将加氢脱氧流出物的 H_2S 和 CO_2 贫化气态馏分180进料至膜分离190以从中分离 H_2 流200以降低加氢脱氧流出物的 H_2S 和 CO_2 贫化气态馏分180中的 H_2 含量。任选地,将 H_2 流200再循环回至加氢脱氧反应器120。然后将加氢脱氧流出物的 H_2 、 H_2S 和 CO_2 贫化气态馏分210进料至蒸汽裂化器220,其中对其进行蒸汽裂化以获得蒸汽裂化流出物230。

[0122] 任选地,在图1中,将加氢脱氧流出物的液体馏分160进料至加氢异构化反应器240,其中进行加氢异构化以产生加氢异构化流出物250。将加氢异构化流出物250进料至分馏260,诸如柴油稳定,以从加氢异构化流出物250中分离至少一种气态馏分270和一种液体馏分280。然后任选地将加氢异构化流出物的气态馏分270作为与加氢脱氧流出物的 H_2 、 H_2S 和 CO_2 贫化气态馏分210的共进料进料至蒸汽裂化器220以进行蒸汽裂化。

[0123] 本公开提供了使用本公开的方法获得的热裂化流出物。本公开的热裂化流出物包含丙烯和基于热裂化流出物的总干重的至少20wt%,优选至少25wt%,更优选至少28wt%,甚至更优选至少30wt%,诸如至少32wt%的乙烯,其中热裂化流出物中丙烯的wt%量与乙烯的wt%量的比率小于0.40,优选小于0.30,更优选小于0.20,诸如小于0.15,并且其中热裂化流出物包含基于热裂化流出物的总干重的小于5.0wt%,优选小于3.0wt%,更优选小于2.5wt%的具有至少C5的碳数的烃。

[0124] 在某些实施方式中,热裂化流出物包含基于热裂化流出物的总干重的小于50wt%的乙烯,诸如小于45wt%或小于40wt%的乙烯。

[0125] 在某些实施方式中,热裂化流出物中丙烯的wt%量与乙烯的wt%量的比率为至少0.05,至少0.075或至少0.10。

[0126] 在某些实施方式中,热裂化流出物包含基于热裂化流出物的总干重的大于0.5wt%,优选大于1.0wt%的具有至少C5的碳数的烃。

[0127] 在某些实施方式中,热裂化流出物中苯、甲苯和二甲苯(BTX)的wt%量的总和为基于热裂化流出物的总干重的小于2.0wt%,优选小于1.5wt%。

[0128] 在某些实施方式中,热裂化流出物包含基于热裂化流出物的总干重的小于2.5wt%,优选小于2.0wt%的丁二烯。

[0129] 在某些实施方式中,热裂化流出物中甲基乙炔和丙二烯(MAPD)的wt%量的总和为小于基于热裂化流出物总干重的0.3wt%。

[0130] 在某些优选的实施方式中,热裂化流出物包含丙烯和基于热裂化流出物的总干重的至少20wt%且小于50wt%的乙烯、大于0.5wt%且小于5.0wt%的具有至少C5的碳数的烃,和小于2.5wt%的丁二烯,其中基于热裂化流出物的总干重,热裂化流出物中丙烯的wt%量与乙烯的wt%量的比率为至少0.05且小于0.40,并且热裂化流出物中苯、甲苯和二甲苯(BTX)的wt%量的总和小于2.0wt%,并且热裂化流出物中甲基乙炔和丙二烯(MAPD)的wt%量的总和小于0.3wt%。

[0131] 可以将热裂化流出物进行纯化和/或分馏。可以采用任何常规的纯化和/或分馏方法。

[0132] 在某些实施方式中,该方法包括分馏热裂化流出物。分馏可以包括从热裂化流出物中分离C2馏分(乙烯馏分)、C3馏分(丙烯馏分)和/或C4馏分。此外,可以分离C5至C9(PyGas)馏分和/或C10+(PF0)馏分。在某些实施方式中,从裂化流出物中分离出至少C2馏分和C3馏分。

[0133] C2馏分(乙烯馏分)和C3馏分(丙烯馏分)可分别用于生产聚合物,任选地在经过纯化处理和/或衍生化之后。因此,在某些实施方式中,该方法包括从热裂化流出物中分离C2馏分、C3馏分或两者,并任选地在可共聚单体和/或添加剂的存在下将C2馏分或C3馏分或两者进行聚合处理。可以在任选地在可共聚单体和/或添加剂的存在下进行聚合处理之前,将C2馏分、C3馏分或两者的至少一部分进行纯化处理和/或至少部分衍生化。

[0134] 可以例如通过任何已知的纯化技术(诸如蒸馏、萃取、选择性加氢处理)进行纯化以去除MAPD等。纯化处理分别增加C2或C3馏分的乙烯或丙烯含量,和/或从相应馏分中去除杂质/污染物。

[0135] 任选地,可以将热裂化流出物中包含的烃的至少一部分进一步加工成相应化合物的一种或多种衍生物。可以例如通过提供例如具有阴离子和/或阳离子电荷基团、疏水基团或任何其它期望的特性的单体的任何已知化学改性技术进行衍生化。

[0136] 实施例

[0137] 提供以下实施例是为了更好地说明要求保护的发明,其不应解释为限制本发明的范围。在某种程度上,所提及的具体材料仅为举例说明之用,并非旨在限制本发明。

[0138] 使用COILSIM1D进行蒸汽裂化模拟。

[0139] 模拟了四种不同的进料:100wt%丙烷进料(F1)、包含95.9wt%丙烷且无分子氢的可再生丙烷组合物(F2)、包含66wt%丙烷和9.1wt%分子氢的可再生丙烷组合物(F3)和包含66wt%丙烷但其中分子氢已被分子氮取代的可再生丙烷组合物(F4)。模拟进料如表1所示。表1中所示的重量百分比是基于每种进料的干燥组合物,即排除了可能的H₂O含量。

[0140] 表1. 进料F1、F2、F3和F4的组合物。

组分	单位	F1	F2	F3	F4
H ₂	wt%			9.1	
N ₂	wt%			0.9	10
CO	wt%			2.5	2.5
CO ₂	wt%			0.3	0.3
CH ₄	wt%			5.8	5.8
C ₂ H ₆	wt%		0.6	3.8	3.8
C ₃ H ₈	wt%	100	95.9	66	66
isoC ₄ H ₁₀	wt%		1.3	2.2	2.2
nC ₄ H ₁₀	wt%		1.6	3	3
isoC5	wt%			1.5	1.5
nC5	wt%		0.6	1.5	1.5
isoC6	wt%			1.7	1.7
nC6	wt%			1.7	1.7
总 C2+烃	wt%	100	100	81.4	81.4

[0143] 在表1中, iso表示支链分子, 以及n表示正常或非支链分子。

[0144] 表2示出了进料组合物(表1的wt%值)至mol%的计算转化率。表2中所示的摩尔百分比是基于每种进料的干燥组合物。

[0145] 表2. 进料组合物(表1的wt%值)至摩尔百分比的计算转化率。

组分	单位	F1	F2	F3	F4
H ₂	mol%			66.4	
N ₂	mol%			0.5	13.7
CO	mol%			1.3	3.4
CO ₂	mol%			0.1	0.3
CH ₄	mol%			5.3	13.9
C ₂ H ₆	mol%		0.9	1.9	4.8
C ₃ H ₈	mol%	100	96.5	22	57.4
isoC ₄ H ₁₀	mol%		1	0.6	1.5
nC ₄ H ₁₀	mol%		1.2	0.8	2
isoC5	mol%			0.3	0.8
nC5	mol%		0.4	0.3	0.8
isoC6	mol%			0.3	0.8
nC6	mol%			0.3	0.8

总C2+烃	mol %	100	100	26.4	68.8
-------	-------	-----	-----	------	------

[0147] 在表2中, iso是指支链分子, 以及n是指正常或非支链分子。

[0148] 使用以wt %值定义的进料组合物, 即表1的进料组合物进行模拟。在三种不同的盘管出口温度 (COT) 下模拟每种进料的蒸汽裂化: 830°C、850°C和880°C。在模拟中, 盘管出口压力 (COP) 保持在2.093atm (约2.12bar (绝对)), 盘管入口温度保持在645°C, 进料流量保持在625kg/h, 蒸汽稀释度保持在0.4 (kg/h蒸汽对kg/h进料)。模拟中获得的蒸汽裂化流出物如表3 (F1和F2) 和表4 (F3和F4) 所示。

[0149] 表3. 进料F1和F2各自的模拟蒸汽裂化流出物。

[0150]	进料	F1	F2
--------	----	----	----

	COT, °C	830	850	880	830	850	880
	总 C1 至 C4 烃, wt%	95.4	93.3	89.1	95.3	93.1	88.8
	总 C5 至 C9 烃, wt%	3.2	5.1	8.8	3.4	5.3	9.0
	总 C10+烃, wt%	0.04	0.11	0.49	0.04	0.12	0.51
	丙烯/乙烯比率 (wt%/wt%)	0.69	0.53	0.31	0.69	0.53	0.31
	丙烷转化率[%]	71.8	82.2	93.4	72.2	82.5	93.5
	结焦速率[mm/月]	8.8	17.2	40.7	8.9	17.3	40.4
	乙烯, wt%	26.5	31.5	37.3	26.4	31.5	37.1
	丙烯, wt%	18.3	16.7	11.7	18.3	16.7	11.7
	1,3-丁二烯, wt%	1.4	2.0	2.7	1.4	2.0	2.7
	H ₂ , wt%	1.3	1.5	1.7	1.3	1.5	1.7
[0151]	CO, wt%	0	0	0	0	0	0
	CO ₂ , wt%	0	0	0	0	0	0
	甲烷, wt%	16.6	20.1	24.9	16.7	20.2	25.0
	乙炔, wt%	0.20	0.40	0.86	0.22	0.41	0.87
	乙烷, wt%	2.6	3.1	3.4	2.7	3.1	3.4
	甲基乙炔(MA), wt%	0.2	0.3	0.4	0.2	0.3	0.4
	丙二烯, (PD), wt%	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	总 MAPD, wt%	0.3	0.4	0.5	0.3	0.4	0.5
	丙烷, wt%	28.2	17.8	6.6	27.0	17.0	6.3
	异戊二烯, wt%	0.40	0.61	0.87	0.46	0.67	0.91
	CPD, wt%	0.25	0.44	0.75	0.26	0.45	0.76
	苯, wt%	0.85	1.63	3.80	0.88	1.70	3.90
	甲苯, wt%	0.14	0.32	0.68	0.15	0.34	0.70
	二甲苯, wt%	0.02	0.05	0.13	0.02	0.06	0.14
	C ₄ H ₄ , wt%	0.16	0.22	0.25	0.17	0.22	0.25
	总产物, wt%	100	100	100	100	100	100

[0152] 表4. 进料F3和F4各自的模拟蒸汽裂化流出物。

[0153]	进料	F3	F4
--------	----	----	----

	COT, ° C	830	850	880	830	850	880
	总 C1 至 C4 烃, wt%	86.5	86.1 8	85.5 5	89.1 1	87.3 5	84.7 3
	总 C5 至 C9 烃, wt%	1.3	1.7	2.3	5.95	7.04	8.29
	总 C10+烃, wt%	0.02	0.05	0.14	0.7	1.3	2.6
	丙烯/乙烯比率 (wt%/wt%)	0.37	0.26	0.13	0.34	0.26	0.16
	丙烷转化率[%]	85.7	91.7	97.3	92.3	95.8	98.7
	结焦速率[mm/月]	2.9	4.3	6.9	20.3	28.1	42.5
	乙烯, wt%	28.2	31.3	34.7	30.3	31.5	31.9
	丙烯, wt%	10.3	8.1	4.6	10.2	8.0	5.0
	1,3-丁二烯, wt%	1.0	1.2	1.4	2.2	2.4	2.5
	H ₂ , wt%	9.4	9.3	9.2	1.4	1.5	1.6
	CO, wt%	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
[0154]	CO ₂ , wt%	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	甲烷, wt%	26.0	28.7	32.2	25.1	26.8	29.0
	乙炔, wt%	0.31	0.46	0.78	0.54	0.74	1.18
	乙烷, wt%	9.2	9.5	9.3	4.0	3.7	3.2
	甲基乙炔 (MA), wt%	0.1	0.1	0.1	0.3	0.3	0.3
	丙二烯, (PD), wt%	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	总 MAPD, wt%	0.2	0.2	0.2	0.4	0.4	0.4
	丙烷, wt%	9.5	5.5	1.8	5.1	2.8	0.8
	异戊二烯, wt%	0.06	0.06	0.05	0.26	0.25	0.20
	CPD, wt%	0.32	0.44	0.60	1.11	1.24	1.27
	苯, wt%	0.42	0.63	1.02	2.35	2.93	3.62
	甲苯, wt%	0.05	0.07	0.11	0.53	0.69	0.91
	二甲苯, wt%	0.01	0.01	0.02	0.10	0.15	0.21
	C ₄ H ₄ , wt%	0.02	0.05	0.11	0.10	0.16	0.34
	总产物, wt%	100	100	100	100	100	100

[0155] C10+是指具有至少C10(C10及更高)的碳数的化合物。丙烷转化值是从模拟中获得的。丙烷转化率的相对较好的近似值也可以通过以下计算获得： $100\% \times ((\text{热裂化进料中丙烷的wt\%量} - \text{热裂化流出物中丙烷的wt\%量}) / (\text{热裂化进料中丙烷的wt\%量}))$ 。表3和表4中的丙烯与乙烯的比率是蒸汽裂化流出物中丙烯的wt%量与乙烯的wt%量的比率。C1至C5烃可以被称为裂解汽油(Pygas),并且具有至少C10的碳数的烃可以被称作裂解燃料油(PFO)。表3和表4中的重量百分比是基于相应热裂化流出物的干重计算的,即排除可能的H₂O含量。如表3和表4所示,令人惊讶的是,与进料F1和F2相比,含有比进料F1和F2(分别为100wt%的

丙烷和95.9wt%的丙烷)更少的丙烷(66wt%)的进料F3和F4的蒸汽裂化实现了非常高的丙烷转化率。当COT从830℃升高至850℃,以及从850℃升高至880℃时,丙烷转化率增加。

[0156] 同样,基于该进料的烃组合物,具有较低丙烷含量的进料F3和F4的乙烯产率显著高于预期。基于该进料中C2+烃的量,进料F3和F4的C2化合物的总产率也高于预期。当C2+烃在进料F1和F2中的量为100wt%时,在进料F3和F4中,C2+烃的量为86.3wt%。也就是说,在进料F3和F4中,在蒸汽裂化中可转化为乙烯和/或丙烯的化合物的wt%明显低于在进料F1和F2中。

[0157] 此外,与高丙烷进料F1和F2相比,进料F3和F4具有改进的对乙烯的选择性(蒸汽裂化流出物中丙烯的wt%量与乙烯的wt%量的比率较低)。在较高的COT温度下,例如880℃,与不含H₂的F4相比,进料F3中H₂的存在进一步增强了对乙烯的选择性。

[0158] 与高丙烷进料F1和F2相比,进料F3和F4的丙烯的wt%量与蒸汽裂化流出物中C3化合物的总wt%量的比率更高。丙烯与总C3化合物的比率越高,就有利于并降低从沸点接近的C3化合物(特别是丙烷)中提纯丙烯的能耗。进料F3和F4也比进料F1和F2产生更少的裂解汽油(C5至C9)。

[0159] F3和F4的蒸汽裂化流出物和结焦速率的比较表明,进料F3具有F4没有获得的有益效果。因此,仅与进料F1和F2相比,由于丙烷含量较低,不能获得F3的有益效果,但进料F3中分子氢的存在也是重要的。基于表3和表4的结果,得出的结论是,即使仅仅稀释丙烷含量确实提高了丙烷转化率,同时提供了出乎意料的良好乙烯产率,但为了其它好处,特别是为了减少焦炭形成,需要蒸汽裂化进料中存在H₂。

[0160] 如表3和表4所示,令人惊讶的是,与进料F1、F2和F4中的每一种相比,进料F3具有显著更低的结焦速率。此外,与其它进料F1、F2和F4相比,进料F3具有较低的丁二烯、MAPD污染物(甲基乙炔和丙二烯)、芳族化合物,尤其是BTX化合物(苯、甲苯、二甲苯)和C10+化合物的产率。不受任何理论约束,芳族化合物的较低产率被认为有助于F3的较低结焦速率。MAPD污染物是高度反应性的,因此在蒸汽裂化流出物中是不希望的。

[0161] 从表4中可以看出,令人惊讶的是,与包含9.1wt%的H₂的F3的蒸汽裂化流出物的组合物和结焦速率相比,不含H₂但在其它方面与F3相似的F4的蒸汽裂化流出物的组合物和焦化速率显著不同。特别地,当进料中不含H₂时,蒸汽裂化流出物中C10+化合物的量变得相当高。F4的焦炭形成是更多地在具有高丙烷进料F1和F2的范围内,并且对于F4看不到结焦速率的降低。此外,在H₂存在下(与F4中存在N₂相比),MAPD污染物(甲基乙炔和丙二烯的混合物)的产率较低。因此可以得出结论,与其中H₂已被N₂取代的其它类似组合物F4相比,F3中H₂的存在导致蒸汽裂化流出物中更少的丁二烯、更少的BTX、更少的MAPD和更少的热解燃料油(C10+烃),以及更低的结焦速率。

[0162] 计算了某些热裂化产物的每C2+烃的比产率(每有价值的烃的比产率)。计算的每有价值的烃的比产率如表5所示。

[0163] 表5. 某些热裂化产物的每C2+烃的比产率(每有价值烃的比产率)。

原料	F1			F2			F3			F4		
COT [°C]	830	850	880	830	850	880	830	850	880	830	850	880
乙烯, wt%	27	31.5	37	26	32	37	28	31	35	30	32	32
乙炔, wt%	0.2	0.4	0.9	0.2	0.4	0.9	0.4	0.6	1	0.7	0.9	1.4
乙烷, wt%	2.6	3.1	3.4	2.7	3.1	3.4	11	12	11	4.9	4.6	3.9
总 C2, wt%	29	35	42	29	35	41	49	54	58	44	45	46
丙烯, wt%	18	16.7	12	18	17	12	10	8.1	4.6	10	8	5
MAPD, wt%	0.3	0.4	0.5	0.3	0.4	0.5	0.2	0.3	0.2	0.5	0.5	0.5
[0164] 丙烷, wt%	28	17.8	6.6	27	17	6.3	12	6.8	2.2	6.3	3.4	1
总 C3, wt%	47	34.8	19	46	34	19	22	15	7.1	17	12	6.5
总 C2+C3, wt%	76	69.8	60	75	69	60	71	69	65	61	57	52
BTX, wt%	1	2	4.6	1.1	2.1	4.7	0.6	0.9	1.4	3.7	4.6	5.8
PyGas (C5 至 C9), wt%	3.2	5.1	8.8	3.4	5.3	9	1.3	1.7	2.3	5.8	6.9	8.2
PFO (C10+), wt%	<0.1	0.1	0.5	<0.1	0.1	0.5	<0.1	0.1	0.1	1	1.5	2.8
[0165] 焦炭形成 [mm/月]	8.8	17.2	41	8.9	17	40	2.9	4.3	6.9	20	28	43

[0166] 表5中所示的结果证实了热裂化进料中分子氢的存在显著降低了重于C3的产物的产率的观察结果。反过来,乙烯产量略有提高。此外,在热裂化进料中分子氢的存在显著减少了焦炭形成。F3还具有C2化合物(诸如乙烷)的每有价值的烃的高比产率。

[0167] 因此可以得出结论,H₂在蒸汽裂化过程中对化学性质有影响,因此在本上下文中不仅仅起到稀释剂的作用。不受任何理论约束,由F3而非F4获得的益处被认为是由于H₂控制反应性物质(如不饱和化合物)的形成和/或进一步反应,尽管其潜在机制尚不清楚。蒸汽裂化进料中的H₂似乎转化了许多不饱和烃,从而阻止了二次反应的形成,并因此阻止了重产物的形成。同样令人惊讶的是,尽管F3中存在H₂,但特别地是,仍以良好的产率获得乙烯,还有丙烯,即H₂的存在没有导致该化合物的双键饱和。

[0168] 从表3和表4中的结果可以看出,对于没有H₂含量的进料(F1、F2、F4),无论丙烷含量高还是低,在这些进料的蒸汽裂化过程中都会产生H₂(从至少1.3wt%至高达1.74wt%)。然而,显然,仅在蒸汽裂化过程中形成的H₂不足以获得从蒸汽裂化开始就已经存在于进料中的H₂的益处。尽管潜在机制尚不清楚,也不受任何理论的约束,但H₂的早期存在可能阻止或减少高反应性物质的形成,或使其猝灭,从而控制后续反应的链。

[0169] 令人惊讶的是,与高丙烷进料F1和F2以及不含H₂的F4相比,进料F3都具有明显的益处。令人惊讶的是,通过从进料F1和F2的非常高的丙烷含量降低进料中的丙烷含量并且在蒸汽裂化进料中包括分子氢,实现了有益的蒸汽裂化化学性和低结焦速率。将COT从830°C升高至850°C,以及从850°C升高至880°C,进一步促进了乙烯的形成,增加了对乙烯的选择性,并增加了丙烷转化率。

[0170] 已经提出了各种实施方式。应当理解的是,在本文件中,词语“包含”、“包括”和“含有”各自均用作开放式表达,且没有意图排他性。

[0171] 上述描述已经通过特定实现和实施方式的非限制性示例的方式提供了发明人目前设想的用于实施本发明的最佳模式的完整且信息性描述。然而,对于本领域技术人员来说清楚的是,本发明不限于前述实施方式的细节,而是可以在不偏离本发明特征的情况下,在其他实施方式中使用等效手段或实施方式的不同组合来实现本发明。

[0172] 此外,在不相应使用其他特征的情况下,可以有利地使用上述公开的示例性实施方式的一些特征。因此,上述描述应被视为仅仅是对本发明原理的说明,而不限于此。因此,本发明的范围仅受所附专利权利要求的限制。

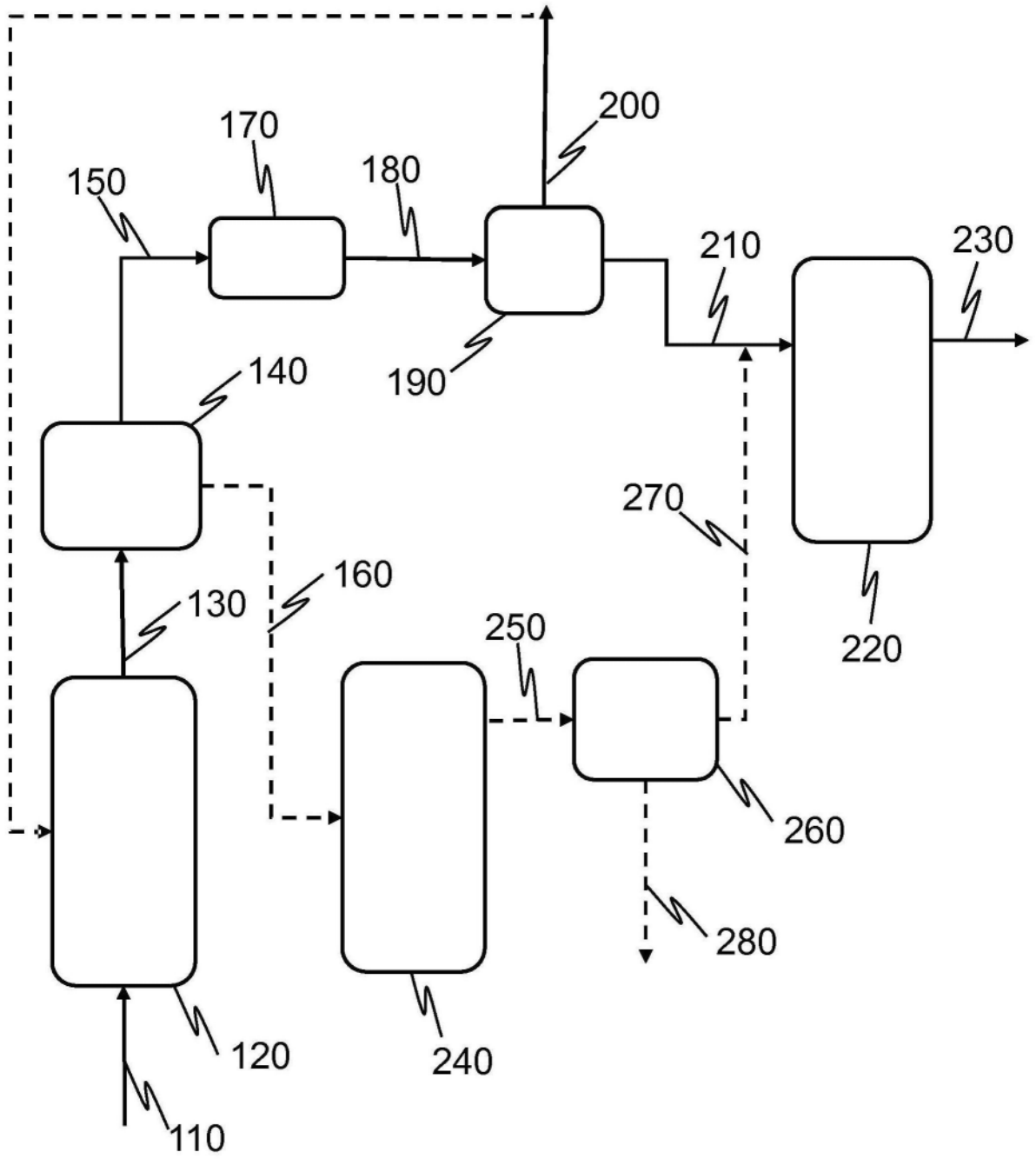


图1