



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105473690 B

(45)授权公告日 2018.01.09

(21)申请号 201480034219.1

(22)申请日 2014.06.30

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105473690 A

(43)申请公布日 2016.04.06

(30)优先权数据
13174759.4 2013.07.02 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.12.16

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2014/063856 2014.06.30

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/000848 EN 2015.01.08

(73)专利权人 沙特基础工业公司
地址 沙特阿拉伯利雅德
专利权人 SABIC环球技术有限责任公司

(72)发明人 A·M·沃德 R·纳拉亚纳斯瓦米
A·J·M·奥普因斯

V·拉杰高波兰

E·J·M·斯加莱肯斯

R·瓦莱克派莱兹

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038

代理人 王刚

(51)Int.Cl.
C10G 45/00(2006.01)
C10G 9/36(2006.01)
C10G 69/06(2006.01)
C10G 65/00(2006.01)

(56)对比文件
CN 101268170 A,2008.09.17,
US 3449460 A,1969.06.10,
US 3891539 A,1975.06.24,
CN 101208412 A,2008.06.25,
US 20030221990 A1,2003.12.04,

审查员 孟令柱

权利要求书2页 说明书18页 附图3页

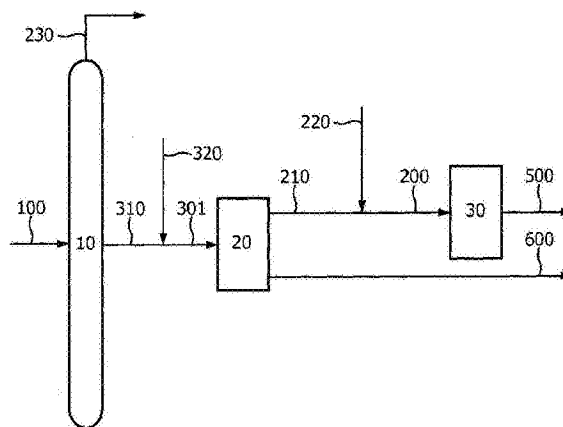
(54)发明名称

用于将原油转化成具有改进的碳效率的石化品的方法和设施

(57)摘要

本发明涉及一种将原油转化成石化产品的整合方法,其包括原油蒸馏、加氢裂化和烯烃合成,该方法包括使加氢裂化器进料进行加氢裂化以生产LPG和BTX,和使该方法中生产的LPG进行烯烃合成。此外,本发明涉及一种将原油转化成石化产品的处理设施,其包括:原油蒸馏单元,其包括用于原油的入口和用于石脑油、煤油和粗柴油中的一种或多种的至少一个出口;加氢裂化器,其包括用于加氢裂化器进料的入口,用于LPG的出口和用于BTX的出口;和用于烯烃合成的单元,其包括用于该整合的石化处理设施生产的LPG的入口和用于烯烃的出口。用于本发明的方法和处理设施的加氢裂化器进料包含通过该方

法中的原油蒸馏生产的石脑油、煤油和粗柴油中的一种或多种;和该方法中生产的炼制单元来源的轻质馏分和/或炼制单元来源的中间馏分。本发明的方法和处理设施具有以燃料生产为代价的增加的石化产品生产,和在原油转化成石化产品方面的改进的碳效率。



1. 将原油转化成石化产品的整合方法,其包括原油蒸馏、加氢裂化和烯烃合成,该方法包括:

(a) 使原油进行原油蒸馏以生产气体馏分、石脑油、煤油、粗柴油和残油;

(b) 使加氢裂化器进料进行加氢裂化以生产LPG和BTX,其中所述加氢裂化器进料包含:通过该方法中的原油蒸馏生产的石脑油、煤油和粗柴油中的一种或多种;和该方法中生产的炼制单元来源的轻质馏分和/或炼制单元来源的中间馏分,

(c) 使残油进行残油提质以生产LPG、轻质馏分和中间馏分;

(d) 使残油提质生产的中间馏分和选自煤油和粗柴油中的一种或多种进行芳环开环以生产LPG和轻质馏分;

(e) 使残油提质生产的轻质馏分,芳环开环生产的轻质馏分,和石脑油进行加氢裂化以生产LPG和BTX;和

(f) 使该整合方法中生产的LPG进行烯烃合成。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中该残油提质是残油加氢裂化。

3. 根据权利要求1-2中任一项所述的方法,其中使通过该方法中的原油蒸馏生产的石脑油、煤油和粗柴油的总计的至少50重量%进行加氢裂化。

4. 根据权利要求1-2中任一项所述的方法,其中该烯烃合成选自乙烷的热解、丙烷的热解、丁烷的热解、丙烷的脱氢和丁烷的脱氢。

5. 根据权利要求1-2中任一项所述的方法,其中该烯烃合成包括乙烷的热解和丙烷的脱氢。

6. 根据权利要求5所述的方法,其中该烯烃合成进一步包括丁烷的脱氢。

7. 根据权利要求1-2中任一项所述的方法,其进一步包括使石脑油进行第一加氢裂化工艺以生产LPG和BTX,和使该炼制单元来源的轻质馏分的至少一部分进行第二加氢裂化工艺以生产LPG和BTX。

8. 将原油转化成石化产品的处理设施,其包括:

原油蒸馏单元(10),其包括用于原油(100)的入口和用于以下的一个或多个出口:气体馏分(230);石脑油(311);煤油和粗柴油中的一种或多种(330);和残油(400);

加氢裂化器(20),其包括用于加氢裂化器进料(301)的入口,用于LPG(210)的出口和用于BTX(600)的出口;

芳环开环单元(22),其包括用于选自煤油和粗柴油中的一种或多种(330)和炼制单元来源的中间馏分(331)的入口,和用于芳环开环生产的LPG(222)的出口,和用于芳环开环生产的轻质馏分(322)的出口;

残油提质单元(40),其包括用于残油(400)和炼制单元来源的重质馏分(401)的入口,和用于残油提质生产的LPG(223)的出口,用于残油提质生产的轻质馏分(323)的出口,和用于残油提质生产的中间馏分(333)的出口;和

用于烯烃合成的单元(30),其包括用于该整合的石化处理设施生产的LPG(200)的入口和用于烯烃(500)的出口,

其中所述加氢裂化器进料包含:

通过原油蒸馏单元(10)生产的石脑油、煤油和粗柴油中的一种或多种;和

该整合的石化处理设施中生产的炼制单元来源的轻质馏分和/或炼制单元来源的中间

馏分。

9. 根据权利要求8所述的处理设施,其包括两个不同的加氢裂化器,其中第一加氢裂化器(23)包括用于石脑油(311)的入口,和用于第一加氢裂化器生产的LPG(212)的出口,和用于BTX(600)的出口;和第二加氢裂化器(24)包括用于炼制单元来源的轻质馏分的至少一部分(325)的入口,和用于第二加氢裂化器中产的LPG(213)的出口,和用于BTX(600)的出口。

10. 根据权利要求8-9中任一项所述的处理设施,其进一步包括:

气体分离单元(50),其包括用于该整合方法中生产的气体的入口,用于乙烷(240)的出口和用于丙烷(250)的出口;

乙烷裂化器(31),其包括用于乙烷(240)的入口和用于乙烯(510)的出口;和

丙烷脱氢单元(32),其包括用于丙烷(250)的入口和用于丙烯(520)的出口。

11. 根据权利要求10所述的处理设施,其中该气体分离单元(50)包括用于丁烷(260)的出口,和其中所述处理设施进一步包括:

丁烷脱氢单元(33),其包括用于丁烷(260)的入口和用于丁烯(530)的出口。

用于将原油转化成具有改进的碳效率的石化品的的方法和设施

[0001] 本发明涉及一种将原油转化成石化产品的整合方法,其包括原油蒸馏,加氢裂化和烯烃合成。此外,本发明涉及一种将原油转化成石化产品的处理设施,其包括原油蒸馏单元,加氢裂化器和用于烯烃合成的单元。

[0002] 以前已经描述了原油炼厂可以与下游化学设备例如热解蒸汽裂化单元整合,以燃料生产为代价来增加高价值化学品的生产。

[0003] US3,702,292描述了一种用于生产燃料和化学产品的整合原油炼制装置,其包括原油蒸馏装置、加氢裂化装置、延迟焦化装置、重整装置、乙烯和丙烯生产装置(其包括热解蒸汽裂化单元和热解产物分离单元)、催化裂化装置、芳族产物回收装置、丁二烯回收装置和处于相互关联的系统中的烷基化装置,以实现原油到石化品的约50%的转化率和原油到燃料的约50%的转化率。

[0004] 将炼油操作与下游化学设备整合以生产石化品的常规装置和方法的主要缺点是这种整合方法仍然生产了大量的燃料。此外,将炼油操作与下游化学设备整合的常规装置和方法具有在原油转化成石化产品方面的相对低的碳效率。例如,US3,702,292公开了一种方法,其在原油转化成石化产品方面的碳效率小于50重量%。

[0005] 本发明的一个目标是提供一种将炼油操作与下游化学设备相整合的装置和方法,其以燃料和燃料气体的生产为代价增加石化品的生产。本发明以外的一个目标是提供将炼油操作与下游化学设备相整合的装置和方法,其具有在原油转化成石化产品方面改进的碳效率。

[0006] 上述问题的解决方案通过提供以下所述的和权利要求书中所体现的实施方案来实现。

[0007] 在一方面中,本发明涉及一种将原油转化成石化产品的整合方法。该方法还在图1-4中提出,其在以下进一步描述。

[0008] 因此,本发明提供一种将原油转化成石化产品的方法,其包括原油蒸馏、加氢裂化和烯烃合成,该方法包括使加氢裂化器进料进行加氢裂化以生产LPG和BTX,和使该方法中生产的LPG进行烯烃合成,其中所述加氢裂化器进料包含:

[0009] 通过该方法中的原油蒸馏生产的石脑油、煤油和粗柴油中的一种或多种;和

[0010] 该方法中生产的炼制单元来源的轻质馏分和/或炼制单元来源的中间馏分。

[0011] 常规上,石化产品例如C2和C3烯烃通过使原油进行原油蒸馏和将由此获得的特定原油馏分进行炼制工艺来生产。在本发明的上下文中,已经发现当与使相同原油馏分直接进行蒸汽裂化的方法相比,将原油转化成石化产品的整合方法的碳效率可以通过以下来改进:使石脑油、煤油和粗柴油(即C5+烃)中的一种或多种进行加氢裂化以生产LPG,和随后将由加氢裂化生产的LPG转化成烯烃。作为这里使用的,术语“在原油转化成石化产品方面的碳效率”或者“碳效率”涉及石化产品中所含的碳占原油中所含的总碳的重量%,其中所述石化产品选自乙烯、丙烯、丁二烯、丁烯-1、异丁烯、异戊二烯、环戊二烯(CPTD)、苯、甲苯、二甲苯和乙苯。与本发明方法相关的进一步的优点包括与通过将原油馏分进行液体蒸汽裂化来生产石化品的方法相比,资金支出降低,丙烯与乙烯的摩尔比更高和BTX生产改进。

[0012] 因此,本发明的方法包括将C5+烃进行加氢裂化以生产LPG,和将由此获得的LPG进行烯烃合成。在本发明的方法中,C+烃优选不进行烯烃合成。

[0013] 术语“通过该方法中的原油蒸馏生产的石脑油、煤油和粗柴油中的一种或多种”表示所述石脑油、煤油和粗柴油中的一种或多种通过本发明的整合方法中包括的原油蒸馏工艺步骤来生产。此外,术语“该方法中生产的炼制单元来源的轻质馏分和/或炼制单元来源的中间馏分”表示所述炼制单元来源的轻质馏分和/或炼制单元来源的中间馏分通过本发明的整合方法中包括的炼制单元工艺步骤来生产。

[0014] 在本发明中,加氢裂化器进料包含:

[0015] 通过该方法中的原油蒸馏生产的石脑油、煤油和粗柴油中的一种或多种;和

[0016] 该方法中生产的炼制单元来源的轻质馏分和/或炼制单元来源的中间馏分。

[0017] 优选用于本发明的加氢裂化器进料包含:

[0018] 通过在该方法中的原油蒸馏生产的石脑油、煤油和粗柴油中的两种或更多种;和

[0019] 该方法中生产的炼制单元来源的轻质馏分和/或炼制单元来源的中间馏分。

[0020] 更优选用于本发明的加氢裂化器进料包含:

[0021] 通过该方法中的原油蒸馏生产的石脑油、煤油和粗柴油;和

[0022] 该方法中生产的炼制单元来源的轻质馏分和/或炼制单元来源的中间馏分。

[0023] 特别优选用于本发明的加氢裂化器进料包含:

[0024] 通过该方法中的原油蒸馏生产的石脑油、煤油和粗柴油中的一种或多种;和

[0025] 该方法中生产的炼制单元来源的轻质馏分和炼制单元来源的中间馏分。

[0026] 更特别优选用于本发明的加氢裂化器进料包含:

[0027] 通过在该方法中的原油蒸馏生产的石脑油、煤油和粗柴油中的两种或更多种;和

[0028] 该方法中生产的炼制单元来源的轻质馏分和炼制单元来源的中间馏分。

[0029] 最优选用于本发明的加氢裂化器进料包含:

[0030] 通过该方法中的原油蒸馏生产的石脑油、煤油和粗柴油;和

[0031] 该方法中生产的炼制单元来源的轻质馏分和炼制单元来源的中间馏分。

[0032] 现有技术描述了由具体烃进料例如具体原油馏分和/或炼制单元来源的馏出物来生产石化产品的方法。

[0033] 例如,W02006/137615A1描述了一种如下来增加C2-C4轻质烯烃的生产的方法:将由烃原料来生产轻质烯烃碳化合物的方法整合,该方法包括将所述烃原料进料到热解炉以进行热解反应,将热解反应中生产的分离的热解汽油、烃原料和氢进料到反应区,以在催化剂存在下通过加氢裂化反应将烃原料转化成芳烃化合物和非芳烃(其富含LPG)。使加氢裂化反应的反应产物进行气-液分离,其中将所形成的包含乙烷和LPG的气体循环到用于分离热解反应中产生的产物的相同的压缩和分馏方法中。W02006/137615A1进一步描述了在用来分离热解反应中产生的产物的压缩和分馏方法中回收的C2-C4链烷烃可以循环到热解炉中。W02006/137615A1的方法尤其是特征在于烃原料的沸点是30-250℃,和可以选自重整油、热解汽油、流化催化裂化汽油、含C9+芳烃的混合物、石脑油及其混合物。W02006/137615A1因此没有公开用于将原油转化成石化产品的整合方法。此外,W02006/137615A1教导了烃原料应当直接进行液体蒸汽裂化。因此,W02006/137615A1没有教导有利的是首先使烃原料进行加氢裂化以生产LPG,和使由此获得的LPG进行烯烃合成,而不是使所述烃原料

直接进行烯烃合成。

[0034] US2007/0062848A1描述了一种方法,用于处理包含两个或更多个稠合的芳环的烃化合物以使至少一个环饱和,然后从该化合物的芳族部分使所形成的饱和环裂开,以生产C2-4烷烃料流和芳烃料流。将该方法中生产的C2-4烷烃料流进料到烃裂化器,以使得来自于该裂化器的氢可以用于使包含两个或更多个稠合的芳环的化合物饱和和裂开。W02006/137615A1没有公开该方法中生产的原油馏分例如石脑油和柴油或馏出物,例如催化裂化器汽油或者芳环裂开单元来源的汽油,可以进行加氢裂化以生产LPG和BTX。

[0035] US2003/0221990A1描述了一种多级加氢裂化工艺,其中来自于第一级的轻质产物例如石脑油、煤油和柴油与来自于其他来源的石脑油、煤油和柴油合并,并且从分馏再循环到第二级(或者下一级)加氢裂化器以生产更轻质的产物,例如气体和石脑油。US2003/0221990A1没有公开烯烃合成。

[0036] US3,891,539描述了一种用于将重质烃油转化成燃料的加氢裂化工艺。US3,891,539的方法尤其是包括在多孔加氢裂化催化剂存在下,在第一加氢裂化区中将重质烃油装料加氢裂化成主要地粗柴油,和将由此获得的粗柴油在第二加氢裂化区中加氢裂化以生产汽油。US3,891,539没有公开适于生产石化品例如BTX或烯烃的工艺步骤。

[0037] US3,449,460描述了一种用于提质沸点高至200°C的芳烃原料的方法,其包括将所述原料分离成沸点80°C-120°C的第一级分和沸点120°C-200°C的第二级分,并使第一级分经历第一和随后级的氢化提质区,使所述第二级分经历氢化区,并将经氢化的级分供应到第二级的氢化提质区。US3,449,460没有公开转化沸点为200°C或更高的烃的方法。此外,US3,449,460没有公开烯烃合成。

[0038] 作为这里使用的,术语“原油”指的是从地质地层中提取的未炼制形式的石油。术语原油还将被理解为包括其已经进行了水-油分离和/或气-油分离和/或脱盐和/或稳定化。任何原油适于作为本发明方法的原材料,包括阿拉伯重质油、阿拉伯轻质油、其他海湾原油、布兰特原油(Brent)、北海原油、北非和西非原油、印尼原油、中国原油及其混合物,但是还可以是页岩油、沥青砂、气体冷凝物和生物基油。作为本发明方法的进料的原油优选是API比重大于20°API的常规石油,其通过ASTM D287标准来测量。更优选用于本发明方法的原油是API比重大于30°API的轻质原油。最优选用于本发明方法的原油包括阿拉伯轻质原油。阿拉伯轻质原油典型地API比重是32-36°API和硫含量是1.5-4.5重量%。

[0039] 作为这里使用的,术语“石化品”或“石化产品”涉及来源于原油的化学产品,其不用作燃料。石化产品包括烯烃和芳烃,其被用作生产化学品和聚合物的基本原料。高价值石化品包括烯烃和芳烃。典型的高价值烯烃包括但不限于乙烯、丙烯、丁二烯、丁烯-1、异丁烯、异戊二烯、环戊二烯和苯乙烯。典型的高价值芳烃包括但不限于苯、甲苯、二甲苯和乙苯。

[0040] 作为这里使用的,术语“燃料”涉及用作能量载体的原油来源的产品。不同于石化品(其是明确的化合物的集合),燃料典型地是不同烃化合物的复杂混合物。通过炼油厂通常生产的燃料包括但不限于汽油、喷气燃料、柴油燃料、重质燃料油和石油焦。

[0041] 作为这里使用的,术语“原油蒸馏单元产生的气体”或“气体馏分”指的是在原油蒸馏工艺中获得的馏分,其在环境温度是气态。因此,来源于原油蒸馏的“气体馏分”主要包含C1-C4烃,并且可以进一步包含杂质例如硫化氢和二氧化碳。在本说明书中,通过原油蒸馏

获得的其他石油馏分被称作“石脑油”、“煤油”，“粗柴油”和“残油”。这里使用的术语石脑油、煤油、粗柴油和残油具有它们在石油炼制工艺领域中通常公知的含义；参见Alfke等人(2007) Oil Refining, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry and Speight (2005) Petroleum Refinery Processes, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology。在这方面，要注意的是在不同的原油蒸馏馏分之间会存在重叠，这归因于原油中所含的烃化合物的复杂混合物和原油蒸馏方法的技术限制。优选作为这里使用的，术语“石脑油”涉及通过原油蒸馏获得的石油馏分，其沸点范围是约20–200℃，更优选约30–190℃。优选轻质石脑油是沸点范围为约20–100℃，更优选约30–90℃的馏分。重质石脑油优选的沸点范围是约80–200℃，更优选约90–190℃。优选作为这里使用的，术语“煤油”涉及通过原油蒸馏获得的石油馏分，其沸点范围是约180–270℃，更优选约190–260℃。优选作为这里使用的，术语“粗柴油”涉及通过原油蒸馏获得的石油馏分，其沸点范围是约250–360℃，更优选约260–350℃。优选作为这里使用的，术语“残油”涉及通过原油蒸馏获得的石油馏分，其沸点大于约340℃，更优选大于约350℃。

[0042] 作为这里使用的，术语“炼制单元”涉及石化设备联合体的工段，用于将原油化学转化成石化品和燃料。在这方面，要注意的是用于烯烃合成的单元例如蒸汽裂化器也被认为代表了“炼制单元”。在本说明书中，通过炼制单元生产的或者在炼制单元操作中生产的不同烃料流被称作：炼制单元来源的气体，炼制单元来源的轻质馏分，炼制单元来源的中间馏分，和炼制单元来源的重质馏分。因此，炼制单元来源的馏出物作为化学转化，随后分离（例如通过蒸馏或通过萃取）的结果来获得，其与原油馏分相反。术语“炼制单元来源的气体”涉及在炼制单元中产生的部分产物，其在环境温度是气态的。因此，炼制单元来源的气体料流可以包含气态化合物例如LPG和甲烷。炼制单元来源的气体料流中所含的其他组分可以是氢和硫化氢。这里使用的术语轻质馏分、中间馏分和重质馏分具有它们在石油炼制工艺领域中通常公知的含义；参见Speight, J.G. (2005) 同前文献。在这方面，要注意的是在不同的蒸馏馏分之间会存在重叠，这归因于通过炼制单元操作产生的产物料流中所含的烃化合物的复杂混合物和用于分离不同馏分的蒸馏方法的技术限制。优选炼制单元来源的轻质馏分是在炼制单元工艺中获得的烃馏出物，其沸点范围是约20–200℃，更优选约30–190℃。“轻质馏分”经常是相对富含具有一个芳环的芳烃。优选炼制单元来源的中间馏分是在炼制单元工艺中获得的烃馏出物，其沸点范围是约180–360℃，更优选约190–350℃。“中间馏分”相对富含具有两个芳环的芳烃。优选炼制单元来源的重质馏分是在炼制单元工艺中获得的烃馏出物，其沸点大于约340℃，更优选大于约350℃。“重质馏分”是相对富含具有稠合芳环的烃。

[0043] 这里使用的术语“烷烃”具有它公知的含义，并且因此描述了具有通式 C_nH_{2n+2} 的非环的支化或未支化的烃，和因此完全由氢原子和饱和碳原子组成；参见例如IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 第2版(1997)。术语“烷烃”因此描述了未支化的烷烃（“正链烷烃”或“正烷烃”）和支化的烷烃（“异链烷烃”或“异烷烃”），但是不包括环烷烃。

[0044] 术语“芳族烃”或“芳烃”是本领域公知的。因此，术语“芳烃”涉及环状共轭的烃，其具有稳定性（归因于离位），其明显大于假设的局部化结构（例如Kekulé结构）的稳定性。测定给定烃的芳香性最常用的方法是观察 1H NMR光谱中的横向性(diatropicity)，例如在用

于苯环质子的7.2-7.3ppm范围内存在的化学位移。

[0045] 术语“环烷的烃”或“环烷烃”或“环烷”在这里具有它公知的含义,因此描述饱和的环烃。

[0046] 术语“烯烃”在这里具有它公知的含义。因此,烯烃涉及含有至少一个碳-碳双键的不饱和的烃化合物。优选术语“烯烃”涉及包含以下两种或更多种的混合物:乙烯、丙烯、丁二烯、丁烯-1、异丁烯、异戊二烯和环戊二烯。

[0047] 作为这里使用的,术语“LPG”指的是术语“液化石油气”的公知的首字母缩写。LPG通常由C2-C4烃的共混物组成,即C2、C3和C4烃的混合物。

[0048] 本发明方法中生产的石化产品之一是BTX。作为这里使用的,术语“BTX”涉及苯、甲苯和二甲苯的混合物。优选本发明方法中生产的产物包括进一步有用的芳烃例如乙苯。因此,本发明优选提供一种生产苯、甲苯、二甲苯和乙苯(“BTXE”)的混合物的方法。生产的产物可以是不同芳烃的物理混合物,或者可以直接进行进一步的分离(例如通过蒸馏),以提供不同的纯化产物流。这种纯化产物流可以包括苯产物流、甲苯产物流、二甲苯产物流和/或乙苯产物流。

[0049] 作为这里使用的,术语“C#烃”(其中“#”是正整数)用来描述具有#个碳原子的全部烃。此外,术语“C#+烃”用来描述具有#个或更多个碳原子的全部烃分子。因此,术语“C5+烃”用来描述具有5个或更多个碳原子的烃的混合物。术语“C5+烷烃”因此涉及具有5个或更多个碳原子的烷烃。

[0050] 本发明的方法涉及原油蒸馏,其包括基于沸点的差异来分离不同的原油馏分。作为这里使用的,术语“原油蒸馏单元”涉及分馏塔,其用于通过分馏将原油分离成馏分;参见Alfke等人(2007)同前文献。优选该原油在常压蒸馏单元中处理,以将粗柴油和较轻质馏分与较高沸点组分(常压残油或“残油”)进行分离。在本发明中,不需要将残油送到减压蒸馏单元来进一步分馏该残油,并且可以将残油作为单个馏分来处理。但是在相对重质原油进料的情况中,可以有利地使用减压蒸馏单元进一步分馏该残油,以将该残油进一步分离成减压粗柴油馏分和减压残油馏分。在使用减压蒸馏的情况中,减压粗柴油馏分和减压残油馏分可以在随后的炼制单元中分别处理。例如,减压残油馏分可以在进一步处理之前,具体地进行溶剂脱沥青。优选地,作为这里使用的,术语“减压粗柴油”涉及通过原油蒸馏获得的石油馏分,其沸点是约340-560°C,更优选约350-550°C。优选地,作为这里使用的,术语“减压残油”涉及通过原油蒸馏获得的石油馏分,其沸点大于约540°C,更优选大于约550°C。

[0051] 作为这里使用的,术语“加氢裂化器单元”或“加氢裂化器”涉及进行加氢裂化工艺,即通过升高的氢分压存在来辅助的催化裂化工艺的炼制单元;参见例如Alfke等人(2007)同前文献。该工艺的产物是饱和烃、环烷烃和包括BTX的芳烃(取决于反应条件例如温度、压力和空速和催化剂活性)。用于加氢裂化的工艺条件通常包括工艺温度200-600°C,升高的压力0.2-20MPa,空速0.1-10h⁻¹。加氢裂化反应通过双功能机理来进行,其需要酸功能,其用来裂化和异构化并且其提供了进料中所含的烃化合物中所含的碳-碳键的断裂和/或重排,和氢化功能。用于加氢裂化工艺的许多催化剂通过将多种过渡金属或金属硫化物与固体载体例如氧化铝、二氧化硅、氧化铝-二氧化硅、氧化镁和沸石复合来形成。

[0052] 用于本发明方法的加氢裂化器进料优选包括通过该方法中的原油蒸馏生产的石脑油、煤油和粗柴油,和该方法中生产的炼制单元来源的轻质馏分和炼制单元来源的中间

馏分。

[0053] 该方法中生产的LPG (其进行了烯烃合成) 优选包括原油蒸馏来源的气体馏分中所含的LPG和炼制单元来源的气体中所含的LPG。

[0054] 优选本发明的方法包括使炼制单元来源的轻质馏分和石脑油进行加氢裂化, 和使炼制单元来源的中间馏分和选自煤油和粗柴油中的一种或多种进行芳环开环。

[0055] 通过使炼制单元来源的中间馏分和选自煤油和粗柴油中的一种或多种地具体进行芳环开环, 可以进一步改进本发明方法的碳效率。优选将通过芳环开环生产的轻质馏分与石脑油合并, 并且进行加氢裂化。

[0056] “芳环开环单元”指的是进行芳环开环工艺的炼制单元。芳环开环是一种特殊的加氢裂化工艺, 其特别适于将进料 (其相对富含沸点处于煤油和粗柴油沸点范围和任选地减压粗柴油沸点范围的芳烃) 转化以生产LPG, 和取决于具体方法和/或工艺条件的轻质馏分 (ARO来源的汽油)。这种芳环开环工艺 (ARO工艺) 例如描述在US3, 256, 176和US4, 789, 457中。这种工艺可以包括单一固定床催化反应器或者串联的两个这种反应器以及一个或多个分馏单元, 以将期望的产物与未转化的材料分离, 并且还可以引入将未转化的材料再循环到反应器之一或二者的能力。反应器可以在温度200-600°C, 优选300-400°C, 压力3-35MPa, 优选5-20MPa以及5-20重量%的氢 (相对于烃原料) 操作, 其中所述氢可以与烃原料同向流动或者与烃原料的流动方向逆流流动, 并且存在着对于氢化-脱氢和环裂开二者有活性的双功能催化剂, 其中可以进行所述芳环饱和和环裂开。用于这种方法中的催化剂包括选自以下的一种或多种元素: Pd、Rh、Ru、Ir、Os、Cu、Co、Ni、Pt、Fe、Zn、Ga、In、Mo、W和V, 其处于金属或金属硫化物的形式, 并且负载于酸性固体例如氧化铝、二氧化硅、氧化铝-二氧化硅和沸石上。在这方面, 要注意的是作为这里使用的, 术语“负载于……上”包括提供催化剂的任何常规方式, 其将一种或多种元素与催化载体相组合。通过单一或组合地采用催化剂组合物、操作温度、操作空速和/或氢分压, 该工艺可以经引导朝向完全饱和和随后裂开全部的环, 或者朝向保持一个芳环不饱和和随后裂开除一个之外的全部环。在后者的情况中, ARO方法产生了轻质馏分 (“ARO汽油”), 其相对富含具有一个芳环和/或环烷烃环的烃化合物。在本发明上下文中, 优选使用这样的芳环开环工艺, 其经优化以保持一个芳环或环烷烃环完好, 和因此生产相对富含具有一个芳环或环烷烃环的烃化合物的轻质馏分。另一芳环开环方法 (ARO方法) 描述在US7, 513, 988中。因此, ARO工艺可以包括在芳烃氢化催化剂存在下, 在100-500°C, 优选200-500°C和更优选300-500°C的温度, 2-10MPa的压力用5-30重量%, 优选10-30重量%的氢 (相对于烃原料) 进行芳环饱和, 和在环裂开催化剂存在下, 在200-600°C, 优选300-400°C的温度, 1-12MPa的压力, 用5-20重量%的氢 (相对于烃原料) 进行环裂开, 其中所述芳环饱和和环裂开可以在一个反应器或者在两个连续的反应器中进行。芳烃氢化催化剂可以是常规的氢化/加氢处理催化剂例如包含负载于难熔载体 (典型地是氧化铝) 上的Ni、W和Mo的混合物的催化剂。环裂开催化剂包含过渡金属或金属硫化物组分和载体。优选催化剂包含选自以下的一种或多种元素: Pd、Rh、Ru、Ir、Os、Cu、Co、Ni、Pt、Fe、Zn、Ga、In、Mo、W和V, 其为金属或金属硫化物的形式, 负载于酸性固体例如氧化铝、二氧化硅、氧化铝-二氧化硅和沸石上。通过单一或组合地采用催化剂组合物、操作温度、操作空速和/或氢分压, 该工艺可以经引导朝向完全饱和和随后裂开全部的环, 或者朝向保持一个芳环不饱和和随后裂开除一个之外的全部环。在后者的情况中, ARO工艺产生了轻质馏分

(“ARO汽油”),其相对富含具有一个芳环的烃化合物。在本发明上下文中,优选使用这样的芳环开环方法,其经优化以保持一个芳环完好,和因此生产相对富含具有一个芳环的烃化合物的轻质馏分。

[0057] 优选本发明的方法包括:

[0058] (a) 使原油进行原油蒸馏以生产气体馏分、石脑油、煤油、粗柴油和残油;

[0059] (b) 使残油进行残油提质以生产LPG、轻质馏分和中间馏分;

[0060] (c) 使残油提质生产的中间馏分和选自煤油和粗柴油中的一种或多种进行芳环开环以生产LPG和轻质馏分;

[0061] (d) 使残油提质生产的轻质馏分,通过芳环开环生产的轻质馏分,和石脑油进行加氢裂化以生产LPG和BTX;和

[0062] (e) 使该整合方法中生产的LPG进行烯烃合成。

[0063] 通过使残油具体进行残油提质以生产LPG、轻质馏分和中间馏分,和使轻质馏分和中间馏分进行加氢裂化以最终生产LPG和BTX,可以进一步改进本发明方法的碳效率。

[0064] 作为这里使用的,术语“残油提质单元”涉及一种适于残油提质工艺的炼制单元,其是一种将残油和/或炼制单元来源的重质馏分中所含的烃裂化成较低沸点烃的方法;参见Alfke等人(2007)同前文献。市售技术包括延迟焦化器、流体焦化器、残油FCC、灵活焦化器(Flexicoker)、减粘裂化器或者催化加氢减粘裂化器。优选残油提质单元可以是焦化单元或者残油加氢裂化器。“焦化单元”是一种油炼制工艺单元,其将残油转化成LPG、轻质馏分、中间馏分、重质馏分和石油焦。该工艺将残油进料中的长链烃分子热裂化成短链分子。

[0065] 残油提质的进料优选包含该方法中生产的残油和重质馏分。这种重质馏分可以包含蒸汽裂化器生产的重质馏分,例如炭黑油和/或裂化的馏出物,但是也可以包含残油提质生产的重质馏分,其可以再循环到用完。此外,相对小的沥青料流可以从该方法中清除。

[0066] 优选用于本发明方法中的残油提质是残油加氢裂化。

[0067] 通过选择残油加氢裂化而非其他装置用于残油提质,可以进一步提高本发明方法的碳效率。

[0068] “残油加氢裂化器”是一种适于残油加氢裂化工艺的炼油工艺单元,其是一种将残油转化成LPG、轻质馏分、中间馏分和重质馏分的工艺。残油加氢裂化工艺是本领域公知的;参见例如Alfke等人(2007)同前文献。因此,在商业加氢裂化中使用三种基本反应器类型,其是固定床(滴流床)反应器类型、沸腾床反应器类型和浆料(夹带流)反应器类型。固定床残油加氢裂化工艺是公知的,能够处理污染的料流例如常压残油和减压残油以生产轻质和中间馏分,其可以进一步处理以生产烯烃和芳烃。固定床残油加氢裂化工艺中所用的催化剂通常包含选自在难熔载体(通常是氧化铝)上的Co、Mo和Ni中的一种或多种元素。在高污染的进料的情况中,固定床残油加氢裂化工艺中的催化剂也可以补充到一定程度(移动床)。工艺条件通常包括温度350-450°C和压力2-20MPa表压。沸腾床残油加氢裂化工艺也是公知的,并且尤其是特征在于连续置换该催化剂,以处理高污染的进料。沸腾床残油加氢裂化工艺中所用的催化剂通常包含选自在难熔载体(通常是氧化铝)上的Co、Mo和Ni中的一种或多种元素。使用小粒度催化剂有效地增加了它们的活性(即适于固定床应用的形式类似配制物)。这两个因素使得与固定床加氢裂化单元相比,沸腾加氢裂化工艺能够实现轻质产物明显更高的产率和更高的加氢水平。工艺条件通常包括温度350-450°C和压力5-25MPa

表压。浆料残油加氢裂化工艺代表了热裂化和催化氢化的组合,以实现由高污染的残油进料到可蒸馏产物的高产率。在第一液体阶段中,热裂化和加氢裂化反应在流化床中,在包括温度400-500℃和压力15-25MPa表压的工艺条件同时进行。残油、氢和催化剂在反应器底部引入,并且形成流化床,其高度取决于流速和所需转化率。在这些方法中,连续置换催化剂以实现整个操作周期中一致的转化率水平。催化剂可以是在反应器中原位产生的未负载的金属硫化物。在实践中,当需要高污染的重质料流例如减压粗柴油的高转化率时,与沸腾床和浆料反应器有关的额外成本才是合理的。在这些情况下,非常大的分子的有限转化率和与催化剂失活有关的困难使得固定床工艺在本发明方法中相当不具有吸引力。因此,沸腾床和浆料反应器类型是优选的,这归因于它们与固定床加氢裂化相比,提高了轻质和中间馏分的产率。作为这里使用的,术语“残油提质液体流出物”涉及通过残油提质生产的产物,不包括气态产物例如甲烷和LPG,和通过残油提质生产的重质馏分。优选将通过残油提质生产的重质馏分再循环到残油提质单元,直到用完。但是,会需要净化相对小的沥青料流。从碳效率的观点,残油加氢裂化器优于焦化单元,因为后者产生了相当大量的石油焦,其无法提质成高价值石化产物。从整合方法的氢平衡的观点,优选可以选择焦化单元,而非残油加氢裂化器,因为后者消耗了相当大量的氢。同样,鉴于资金支出和/或操作成本,可以有利地选择焦化单元,而非残油加氢裂化器。

[0069] 在残油使用减压蒸馏单元进一步分馏,以将该残油分离成减压粗柴油馏分和减压残油馏分的情况中,优选使减压粗柴油进行减压粗柴油加氢裂化和使减压残油进行减压残油加氢裂化,其中减压残油加氢裂化中生产的重质馏分随后进行减压粗柴油加氢裂化。在本发明包括减压蒸馏的情况中,优选将由此获得的减压粗柴油与一种或多种其他烃料流(其相对富含芳烃,并且其沸点处于煤油和粗柴油沸点范围)一起进料到芳环开环单元。这种烃料流(其相对富含芳烃,并且其沸点处于煤油和粗柴油沸点范围)可以选自煤油、粗柴油和中间馏分。减压残油加氢裂化优选是上面定义的浆料残油加氢裂化。

[0070] 优选使通过该方法中的原油蒸馏生产的石脑油、煤油和粗柴油的总计的至少50重量%,更优选至少60重量%,甚至更优选至少70重量%,特别优选至少80重量%,更特别优选至少90重量%和最优选至少95重量%进行加氢裂化。因此,在本发明方法中,优选原油的小于50重量%,更优选小于40重量%,甚至更优选小于30重量%,特别优选小于20重量%,更特别优选小于10重量%和最优选小于5重量%转化成燃料。

[0071] 作为这里使用的,术语“用于烯烃合成的单元”涉及进行烷烃到烯烃合成工艺的单元。该术语包括将烃转化成烯烃的任何方法,其包括但不限于非催化工艺例如热解或蒸汽裂化,催化工艺例如丙烷脱氢或丁烷脱氢,以及两种的组合例如催化蒸汽裂化。

[0072] 用于烯烃合成的一种非常常用的工艺包括“蒸汽裂化”。作为这里使用的,术语“蒸汽裂化”涉及使饱和烃断裂成较小的、经常不饱和的烃例如乙烯和丙烯的石化工艺。在蒸汽裂化气态烃进料如乙烷、丙烷和丁烷或其混合物中,(气体裂化)或液体烃进料如石脑油或粗柴油(液体裂化)用蒸汽稀释和在炉中短暂加热,并且不存在氧。典型地,反应温度是750-900℃,并且该反应仅允许非常短暂地进行,通常停留时间是50-1000毫秒。优选相对低的工艺压力选择大气压高至175kPa表压。优选烃化合物乙烷、丙烷和丁烷在相应专用的炉中分别裂化,以确保在最佳条件裂化。在达到裂化温度后,使用冷却油将该气体快速冷却以停止传输管线热交换器中或者冷却集管内的反应。蒸汽裂化导致焦炭(碳的一种形式)缓慢沉积

到反应器壁上。脱焦需要将炉与该工艺隔离,然后将蒸汽或者蒸汽/空气混合物的料流送过该炉盘管。这将硬固体碳层转化成一氧化碳和二氧化碳。一旦该反应完成,则将该炉返回投入使用。蒸汽裂化产生的产物取决于进料的组成,烃与蒸汽之比和裂化温度和炉停留时间。轻质烃进料例如乙烷、丙烷、丁烷或轻质石脑油产生了富含较轻质聚合物等级烯烃(包括乙烯、丙烯和丁二烯)的产物料流。较重质烃(全馏程和重质石脑油和粗柴油馏分)也产生了富含芳烃的产物。

[0073] 为了分离蒸汽裂化产生的不同烃化合物,使裂化的气体经历分馏单元。这种分馏单元是本领域公知的,并且可以包括所谓的汽油分馏器,其中重质馏分(“炭黑油”)和中间馏分(“裂化的馏出物”)与轻质馏分和气体是分开的。在随后任选的冷却塔中,蒸汽裂化产生的大部分轻质馏分(“热解汽油”或“重质裂解汽油”)可以通过冷凝轻质馏分而与气体分离。随后,该气体可以经历多个压缩阶段,其中在压缩阶段之间其余的轻质馏分可以与气体分离。同样,酸性气体(CO_2 和 H_2S)可以在压缩阶段之间除去。在随后的步骤中,热解产生的气体可以在级联冷冻系统的阶段中部分地冷凝为大致气相中仅保留氢。不同烃化合物可以随后通过简单蒸馏进行分离,其中乙烯、丙烯和 C_4 烯烃是蒸汽裂化产生的最重要的高价值化学品。蒸汽裂化产生的甲烷通常用作燃料气体,氢可以分离和再循环到消耗氢的工艺,例如加氢裂化工艺。优选蒸汽裂化产生的乙炔选择性氢化成乙烯。裂化气体中所含的烷烃可以再循环到烯烃合成工艺。

[0074] 优选用于本发明方法的烯烃合成选自气体裂化(C_2 - C_4 烃的热解)和 C_3 - C_4 烃的脱氢。因此,本发明的方法优选不包括液体裂化(C_5 +烃的热解)。在本发明的上下文中,已经发现与将相同的原油馏分直接进行液体裂化的方法相比,可以通过将石脑油、煤油和粗柴油中的一种或多种转化成LPG和随后使所述LPG进行烯烃合成,以改进将原油转化成石化产品的整合方法的碳效率。

[0075] 因此,本发明提供一种将原油转化成石化产品的整合方法,其包括原油蒸馏、加氢裂化和烯烃合成,该方法包括使加氢裂化器进料进行加氢裂化以生产LPG和BTX,和使该方法中生产的LPG进行烯烃合成,其中所述加氢裂化器进料包含:

[0076] 通过该方法中的原油蒸馏生产的石脑油、煤油和粗柴油中的一种或多种;和

[0077] 该方法中生产的炼制单元来源的轻质馏分和/或炼制单元来源的中间馏分。

[0078] 其中所述烯烃合成选自乙烷的热解、丙烷的热解、丁烷的热解、丙烷的脱氢和丁烷的脱氢。

[0079] 优选烯烃合成包括乙烷的热解和丙烷的脱氢。通过将通过该方法中的原油蒸馏生产的石脑油、煤油和粗柴油中的一种或多种;和该方法中生产的炼制单元来源的轻质馏分和/或炼制单元来源的中间馏分转化成LPG,该LPG中所含的丙烷可以进行丙烷脱氢以生产丙烯和氢,其是与热解相比碳效率明显更大的生产烯烃的方法,因为在丙烷脱氢工艺中基本没有甲烷产生。

[0080] 通过选择包括丙烷脱氢的烯烃合成,可以改进该整合方法的整体氢平衡。将脱氢方法整合到该整合方法中的另一优点是产生了高纯度氢流,其可以作为进料用于加氢裂化器/芳环开环,而无需昂贵的纯化。

[0081] 作为这里使用的,术语“丙烷脱氢单元”涉及将丙烷进料流转化成包含丙烯和氢的产物的石化工艺单元。因此,术语“丁烷脱氢单元”涉及用于将丁烷进料流转化成 C_4 烯烃的

工艺单元。总之,用于对低级烷烃例如丙烷和丁烷进行脱氢的工艺被称作低级烷烃脱氢工艺。用于对低级烷烃脱氢的工艺是本领域公知的,并且包括氧化性脱氢工艺和非氧化性脱氢工艺。在氧化性脱氢工艺中,工艺热通过进料中低级烷烃的部分氧化来提供。在非氧化性脱氢工艺中(其在本发明上下文中是优选的),用于吸热性脱氢反应的工艺热通过外部热源提供,例如通过燃料气体燃烧获得的热烟道气体或者蒸汽。在非氧化性脱氢工艺中,工艺条件通常包括温度540-700°C和绝对压力25-500kPa。例如UOP Oleflex工艺能够在移动床反应器中,在负载于氧化铝上的含铂催化剂存在下,使丙烷脱氢以形成丙烯和使(异)丁烷脱氢以形成(异)丁烯(或其混合物);参见例如US4,827,072。Uhde STAR工艺能够在负载于锌-氧化铝尖晶石上的经助催化的铂催化剂存在下,使丙烷脱氢以形成丙烯,或者使丁烷脱氢以形成丁烯;参见例如US4,926,005。STAR工艺最近已经通过应用氧脱氢的原理而得以改进。在反应器中的第二绝热区,来自于中间产物的部分氢用添加的氧选择性转化以形成水。这将热力学平衡转移到更高转化率并实现了更高的产率。同样,吸热性脱氢反应所需的外部热通过放热性氢转化来部分提供。Lummus Catofin工艺使用了多个基于循环来操作的固定床反应器。催化剂是用18-20重量%铬浸渍的活性氧化铝;参见例如EP0192059A1和GB2162082A。Catofin工艺具有优点,即它是强烈的和能够处置将使得铂催化剂中毒的杂质。通过丁烷脱氢工艺生产的产物取决于丁烷进料的性质和所用的丁烷脱氢工艺。同样,Catofin工艺能够使丁烷脱氢以形成丁烯;参见例如US7,622,623。

[0082] 优选烯烃合成进一步包括丁烷的脱氢。LPG中所含的一种或多种丁烷物质例如异丁烷或丁烷-1可以进行丁烷脱氢以生产丁烯和氢,其是与热解相比碳效率明显更大的生产烯烃的方法,因为在丁烷脱氢工艺中基本没有甲烷产生。

[0083] 在本发明的方法包括丙烷的脱氢和丁烷的脱氢二者的情况下,丙烷和丁烷化合物可以用作合并的丙烷/丁烷脱氢工艺的进料。

[0084] 因此,与丙烷和/或丁烷的脱氢相组合的制备LPG的加氢裂化的组合在本发明方法中是特别优选的,因为仅通过加氢裂化,显著部分的原油被转化成丙烷和丁烷,其然后可以非常有效地转化成高价值石化产品丙烯和丁烯。

[0085] 因此,本发明提供一种将原油转化成石化产品的整合方法,其包括原油蒸馏、加氢裂化和烯烃合成,该方法包括使加氢裂化器进料进行加氢裂化以生产LPG和BTX,和使该方法中生产的LPG进行烯烃合成,其中所述加氢裂化器进料包含:

[0086] 通过该方法中的原油蒸馏生产的石脑油、煤油和粗柴油中的一种或多种;和

[0087] 该方法中生产的炼制单元来源的轻质馏分和/或炼制单元来源的中间馏分。

[0088] 其中烯烃合成包括乙烷的热解和丙烷的脱氢。

[0089] 优选原油蒸馏单元生产的气体馏分和炼制单元来源的气体进行气体分离以分离不同的组分,例如将甲烷与LPG分离。

[0090] 作为这里使用的,术语“气体分离单元”涉及分离通过原油蒸馏单元生产的气体中所含的不同化合物,和/或来源于炼制单元的气体的炼制单元。可以在气体分离单元中分离成单独料流的化合物包括乙烷、丙烷、丁烷、氢和主要包含甲烷的燃料气体。在本发明上下文中可以使用任何适用于分离所述气体的常规方法。因此,该气体可以经历多个压缩阶段,其中在压缩阶段之间可以除去酸性气体例如CO₂和H₂S。在随后的步骤中,产生的气体可以在级联冷冻系统的阶段中部分地冷凝为大致气相中仅保留氢。不同的烃化合物可以随后通过

蒸馏进行分离。

[0091] 优选本发明的方法进一步包括使石脑油进行第一加氢裂化工艺以生产LPG和BTX, 和使炼制单元来源的轻质馏分的至少一部分进行不同的第二加氢裂化工艺以生产LPG和BTX。

[0092] 石脑油的组成通常与炼制单元来源的轻质馏分的组成非常不同, 特别是在芳烃含量方面。通过将石脑油进料到第一加氢裂化器(“进料加氢裂化器”), 和将炼制单元来源的轻质馏分的至少一部分, 优选富含芳烃的炼制单元来源的轻质馏分, 进料到第二加氢裂化器(“汽油加氢裂化器”), 工艺条件和催化剂可以特别适于该进料, 使得通过所述加氢裂化器生产的LPG和/或BTX的产率和纯度提高。此外, 该方法可以更容易地适于(例如通过调整加氢裂化器之一或之二中所用的工艺温度)生产更多的LPG(其被转化成烯烃), 或者生产更多的BTX, 由此能够精细调节本发明的整合方法的整体氢平衡。通过平衡产生的烯烃与产生的芳烃之比, 在本发明的整合方法中可以获得中性氢平衡, 这取决于进料的氢平衡。使用富含氢的进料例如页岩油, (几乎)没有芳烃必须生产以获得氢平衡的整体方法。

[0093] 作为这里使用的, 术语“汽油加氢裂化单元”或“GHC”指的是用于进行加氢裂化工艺的炼制单元, 其适于将复杂烃进料(其相对富含芳烃化合物, 例如炼制单元来源的轻质馏分, 其包括但不限于重整器汽油、FCC汽油和热解汽油(重质裂解汽油))转化成LPG和BTX, 其中所述工艺经优化以保持GHC进料流中所含的芳烃的一个芳环完好, 但是从所述芳环上除去大部分侧链。因此, 汽油加氢裂化生产的主产物是BTX, 并且该工艺可以经优化以提供化学品级的BTX。优选经过汽油加氢裂化的烃进料包含炼制单元来源的轻质馏分。更优选经过汽油加氢裂化的烃进料优选不包含大于1重量%的具有多于1个芳环的烃。优选汽油加氢裂化条件包括温度300–580℃, 更优选450–580℃和甚至更优选470–550℃。必须避免较低的温度, 因为芳环的氢化会变得有利。但是, 在催化剂包含降低催化剂氢化活性的另一元素例如锡、铅或铋的情况中, 可以选择较低的温度用于汽油加氢裂化; 参见例如W002/44306A1和W02007/055488。在反应温度过高的情况中, LPG(特别是丙烷和丁烷)的产率降低, 甲烷的产率升高。因为催化剂活性会随着催化剂寿命降低, 所以有利的是在催化剂寿命期内逐步增加反应器温度, 以保持加氢裂化转化率。这意味着在操作周期开始时的最佳温度优选处于加氢裂化温度范围的低端。最佳反应器温度将随着催化剂失活而上升, 从而在周期结束时(在即将更换或再生催化剂之前), 温度优选选择为处于加氢裂化温度范围的高端。

[0094] 优选烃进料流的汽油加氢裂化在压力0.3–5MPa表压, 更优选在压力0.6–3MPa表压, 特别优选在压力1–2MPa表压, 和最优选在压力1.2–1.6MPa表压进行。通过增加反应器压力, 可以增加C5+非芳烃的转化率, 但是这也增加了甲烷的产率和芳环氢化为环己烷物质(其可以裂化成LPG物质)。这导致芳烃产率随着压力增加而降低, 因为一些环己烷和它的异构体甲基环戊烷没有完全加氢裂化, 在1.2–1.6MPa的压力形成的苯的纯度存在最佳值。

[0095] 优选烃进料流的汽油加氢裂化在重时空速(WHSV)0.1–10h⁻¹, 更优选重时空速0.2–6h⁻¹和最优选重时空速0.4–2h⁻¹进行。当空速过高时, 并非全部的BTX共沸链烷烃组分加氢裂化, 因此通过简单的蒸馏反应器产物不可能实现BTX规格。在过低的空速时, 甲烷的产率增加, 代价是丙烷和丁烷的产率。通过选择最佳的重时空速, 令人惊讶地发现实现了苯共沸物足够完全的反应, 以冒险地生产BTX, 而无需液体再循环。

[0096] 因此, 优选的汽油加氢裂化条件因此包括温度450–580℃, 压力0.3–5MPa表压, 和

重时空速 $0.1-10\text{h}^{-1}$ 。更优选的汽油加氢裂化条件包括温度 $470-550^\circ\text{C}$ ，压力 $0.6-3\text{MPa}$ 表压，和重时空速 $0.2-6\text{h}^{-1}$ 。特别优选的汽油加氢裂化条件包括温度 $470-550^\circ\text{C}$ ，压力 $1-2\text{MPa}$ 表压，和重时空速 $0.4-2\text{h}^{-1}$ 。

[0097] 作为这里使用的，术语“进料加氢裂化单元”或“FHC”指的是用于进行加氢裂化工艺的炼制单元，其适于将复杂烃进料（其相对富含环烷烃和链烷烃化合物，例如直馏馏分，包括但不限于石脑油）转化成LPG和烷烃。优选经过进料加氢裂化的烃进料包含芳环开环中生产的石脑油和/或轻质馏分。因此，进料加氢裂化生产的主要产物是LPG，其转化成烯烃（即作为进料用于烷烃到烯烃的转化）。FHC工艺可以经优化来保持FHC进料流中所含芳烃的一个芳环完好，但是从所述芳环除去大部分侧链。在这种情况下，用于FHC的工艺条件与用于上面所述的GHC工艺的工艺条件相当。优选FHC工艺条件包括比GHC工艺低的工艺温度，以降低甲烷产物。

[0098] 因此，FHC工艺条件包括温度 $300-450^\circ\text{C}$ ，压力 $300-5000\text{kPa}$ 表压，和重时空速 $0.1-10\text{h}^{-1}$ 。对芳烃开环优化的甚至更优选的FHC条件包括温度 $300-400^\circ\text{C}$ ，压力 $600-3000\text{kPa}$ 表压，和重时空速 $0.2-2\text{h}^{-1}$ 。可选地，FHC工艺可以经优化来打开FHC进料流中所含的芳烃的芳环。这可以通过以下来改变这里所述的GHC工艺来实现：增加催化剂的氢化活性，任选地与选择较低的工艺温度相组合，任选与降低的空速相组合。在这种情况下，优选的进料加氢裂化条件因此包括温度 $300-550^\circ\text{C}$ ，压力 $300-5000\text{kPa}$ 表压，和重时空速 $0.1-10\text{h}^{-1}$ 。更优选的进料加氢裂化条件包括温度 $300-450^\circ\text{C}$ ，压力 $300-5000\text{kPa}$ 表压，和重时空速 $0.1-10\text{h}^{-1}$ 。对芳烃开环优化的甚至更优选的FHC条件包括温度 $300-400^\circ\text{C}$ ，压力 $600-3000\text{kPa}$ 表压，和重时空速 $0.2-2\text{h}^{-1}$ 。优选FHC生产的轻质馏分（其相对富含芳烃）随后进行GHC以确保BTX的全部共沸物转化，以使得通过简单蒸馏可以生产具体的苯，而无需萃取。

[0099] 本发明的方法可能需要从某些原油馏分中除硫，以防止在下游炼制工艺例如催化重整或流化催化裂化中催化剂失活。这种加氢脱硫工艺在“HDS单元”或“加氢处理器”中进行；参见Alfke (2007) 同前文献。通常，加氢脱硫反应在固定床反应器中，在 $200-425^\circ\text{C}$ ，优选 $300-400^\circ\text{C}$ 的升高的温度和 $1-20\text{MPa}$ 表压，优选 $1-13\text{MPa}$ 表压的升高的压力，在催化剂存在下进行，该催化剂包含选自Ni、Mo、Co、W和Pt的元素，具有或者不具有助催化剂，负载于氧化铝上，其中该催化剂为硫化物形式。

[0100] 本发明的方法可以进一步包括BTX的加氢脱烷基化以生产苯。在这种加氢脱烷基化工艺中，BTX（或者生产的所述BTX的仅甲苯和二甲苯级分）与氢在合适的条件下接触，以生产包含苯和燃料气体（主要由甲烷组成）的加氢脱烷基化产物料流。

[0101] 由BTX生产苯的工艺步骤可以包括在加氢脱烷基化之前，将加氢裂化产物料流中所含的苯与甲苯和二甲苯进行分离的步骤。该分离步骤的优点是增加了加氢脱烷基化反应器的能力。苯可以通过常规蒸馏与BTX料流分离。

[0102] 用于包含C6-C9芳烃的烃混合物的加氢脱烷基化方法是本领域公知的，并且包括热加氢脱烷基化和催化加氢脱烷基化；参见例如W02010/102712A2。在本发明上下文中，优选催化加氢脱烷基化，因为该加氢脱烷基化工艺与热加氢脱烷基化相比通常具有对于苯更高的选择性。优选使用催化加氢脱烷基化，其中加氢脱烷基化催化剂选自负载的氧化铬催化剂，负载的氧化钼催化剂，二氧化硅或氧化铝上的铂，和二氧化硅或氧化铝上的氧化铂。

[0103] 用于加氢脱烷基化的工艺条件（这里也称作“加氢脱烷基化条件”）可以由本领域

技术人员容易地确定。用于热加氢脱烷基化的工艺条件例如描述在DE1668719A1中,并且包括温度600–800℃,压力3–10MPa表压,和反应时间15–45秒。用于优选的催化加氢脱烷基化的工艺条件描述在W02010/102712A2中,并且优选包括温度500–650℃,压力3.5–8MPa表压,优选3.5–7MPa表压,和重时空速0.5–2h⁻¹。加氢脱烷基化产物流典型地通过冷却和蒸馏的组合分离成液体料流(含有苯和其他芳族物质)和气体料流(含有氢、H₂S、甲烷和其他低沸点烃)。液体料流可以通过蒸馏进一步分离成苯料流、C7–C9芳烃料流和任选地中间馏分料流(其相对富含芳烃)。C7–C9芳烃料流可以作为再循环进料回到反应器区,以增加整体转化率和苯产率。芳烃料流(其含有多芳族物质例如联二苯)优选不再循环到反应器,而是可以作为单独的产物流输出和作为中间馏分(“通过加氢脱烷基化生产的中间馏分”)再循环到整合方法。气体料流含有大量氢,其可以经由再循环气体压缩机再循环回到加氢脱烷基化单元或者到本发明方法中包括的任何其他使用氢作为进料的炼制单元。再循环气体净化可以用于控制反应器进料中甲烷和H₂S的浓度。

[0104] 在另一方面中,本发明还涉及一种适于进行本发明方法的处理设施。该处理设施和和在所述处理设施中进行的方法表示在图1–4中。

[0105] 因此,本发明提供将原油转化成石化产品的处理设施,其包括:

[0106] 原油蒸馏单元(10),其包括用于原油(100)的入口和用于石脑油、煤油和粗柴油中的一种或多种(310)的至少一个出口;

[0107] 加氢裂化器(20),其包括用于加氢裂化器进料(301)的入口,用于LPG(210)的出口和用于BTX(600)的出口;和

[0108] 用于烯烃合成的单元(30),其包括用于通过该整合的石化处理设施生产的LPG(200)的入口和用于烯烃(500)的出口,

[0109] 其中所述加氢裂化器进料包含:

[0110] 通过原油蒸馏单元(10)生产的石脑油、煤油和粗柴油中的一种或多种;和

[0111] 该整合的石化处理设施中生产的炼制单元来源的轻质馏分和/或炼制单元来源的中间馏分。

[0112] 本发明的这个方面显示在图1中。

[0113] 作为这里使用的,术语“用于X的入口”或“用于X的出口”(其中“X”是给定的烃馏分)等涉及用于包含所述烃馏分等的料流的入口或出口。在用于X的出口直接连接到包括用于X的入口的下游炼制单元的情况下,所述直接连接可以包括另外的单元例如热交换器、分离和/或纯化单元以除去所述料流中所含的不期望的化合物等。

[0114] 如果在本发明上下文中,炼制单元供给有多于一种进料流,则所述进料流可以合并以形成到炼制单元的单一入口,或者可以形成到炼制单元的单独的多个入口。

[0115] 原油蒸馏单元(10)优选进一步包括用于气体馏分(230)的出口。加氢裂化生产的LPG(210)和通过原油蒸馏获得的气体馏分中所含的LPG和整合方法中生产的炼制单元来源的LPG(220)可以合并,以形成用于该整合的石化处理设施中生产的LPG(200)的入口。此外,原油蒸馏单元生产的石脑油、煤油和粗柴油中的一种或多种(310)可以与该整合的石化处理设施中生产的炼制单元来源的轻质馏分和/或炼制单元来源的中间馏分(320)合并,以形成用于加氢裂化器进料(301)的入口。

[0116] 优选本发明的处理设施包括:

[0117] 芳环开环单元 (22), 其包括用于选自煤油和粗柴油中的一种或多种 (330) 和炼制单元来源的中间馏分 (331) 的入口, 和用于芳环开环生产的 LPG (222) 的出口, 和用于芳环开环生产的轻质馏分 (322) 的出口。本发明的该方面显示在图 2 中。

[0118] 在该实施方案中, 加氢裂化器 (20) 优选包括用于加氢裂化器进料的入口, 该加氢裂化器进料包含原油蒸馏单元生产的石脑油 (311), 其优选与该整合的石化处理设施中生产的炼制单元来源的轻质馏分 (321) 进行合并。

[0119] 此外, 原油蒸馏单元 (10) 可以包括用于以下的一个或多个出口: 气体馏分 (230), 石脑油 (311), 煤油和粗柴油中的一种或多种 (330), 和残油 (400); 参见图 4。

[0120] 本发明的处理设施可以进一步包括残油提质单元 (40), 其包括用于残油 (400) 和炼制单元来源的重质馏分 (401) 的入口, 和用于残油提质生产的 LPG (223) 的出口, 用于残油提质生产的轻质馏分 (323) 的出口, 和用于残油提质生产的中间馏分 (333) 的出口。残油提质单元 (40) 可以进一步包括用于残油提质生产的重质馏分 (420) 的出口, 该重质馏分可以再循环到残油提质单元 (40) 以进一步提质所述重质馏分。

[0121] 优选本发明的处理设施包括至少两个不同的加氢裂化器, 其中第一加氢裂化器 (23) (“进料加氢裂化器”) 包括用于石脑油 (311) 的入口, 和用于进料加氢裂化生产的 LPG (212) 的出口, 和用于 BTX (600) 的出口; 和第二加氢裂化器 (24) (“汽油加氢裂化器”) 包括用于炼制单元来源的轻质馏分的至少一部分 (325) 的入口, 和用于汽油加氢裂化生产的 LPG (213) 的出口, 和用于 BTX (600) 的出口。本发明的该方面显示在图 3 中。

[0122] 进料加氢裂化器 (23) 优选包括用于加氢裂化器进料 (311) (其包含原油蒸馏单元生产的石脑油) 的入口, 其可以与该整合的石化处理设施生产的炼制单元来源的轻质馏分 (321), 优选具有相对低的芳烃含量的炼制单元来源的轻质馏分进行合并。

[0123] 优选本发明的处理设施进一步包括:

[0124] 气体分离单元 (50), 其包括用于该整合方法中生产的气体的入口, 用于乙烷 (240) 的出口和用于丙烷 (250) 的出口;

[0125] 乙烷裂化器 (31), 其包括用于乙烷 (240) 的入口和用于乙烯 (510) 的出口; 和

[0126] 丙烷脱氢单元 (32), 其包括用于丙烷 (250) 的入口和用于丙烯 (520) 的出口。本发明的该方面显示在图 4 中。

[0127] 气体分离单元 (50) 可以进一步包括用于甲烷 (701) 的出口。乙烷裂化器 (31) 可以进一步包括用于乙烷裂化生产的氢 (810) 的出口, 和用于乙烷裂化生产的甲烷 (710) 的出口。丙烷脱氢单元 (32) 可以进一步包括用于丙烷脱氢生产的氢 (820) 的出口。

[0128] 气体分离单元 (50) 可以进一步包括用于丁烷 (260) 的出口, 其中所述处理设施进一步包括丁烷脱氢单元 (33), 其包括用于丁烷 (260) 的入口和用于丁烯 (530) 的出口。丁烷脱氢单元 (33) 可以进一步包括用于丁烷脱氢生产的氢 (830) 的出口。

[0129] 本发明进一步提供本发明的处理设施的用途, 其用于将原油转化成包含烯烃和 BTX 的石化产品。

[0130] 本发明另一优选的特征是全部非期望的产物, 例如非高价值石化品可以再循环到适当的单元, 以将这种非期望的产物转化成期望的产物 (例如高价值石化品), 或者适于作为到不同单元进料的产物。本发明的该方面显示在图 4 中。因此, 残油提质生产的轻质馏分 (323) (其具有相对低的芳烃含量) 可以再循环到加氢裂化, 优选到进料加氢裂化。此外, 残

油提质生产的中间馏分(333)可以再循环到加氢裂化,优选到芳环开环。

[0131] 在本发明的方法和处理设施中,收集生产的全部甲烷,和优选进行分离工艺以提供燃料气体。所述燃料气体优选用于为该工艺提供热,该热为通过燃烧燃料气体产生的热烟道气的形式或者通过形成蒸汽来提供。可选地,甲烷可以进行蒸汽重整以生产氢。同样,可以再循环通过例如蒸汽裂化生产的不期望的副产物。例如,蒸汽裂化生产的炭黑油和裂化的馏出物可以再循环到芳环开环。

[0132] 在本发明的方法或处理设施中操作的不同单元进一步地如下来整合:将某些工艺中例如烯烃合成中产生的氢作为进料流进料到需要氢作为进料的工艺例如加氢裂化。在该工艺和处理设施是氢的净消耗者(即在该方法或处理设施启动过程中或者因为全部耗氢工艺消耗的氢比全部生产氢的工艺生产的氢更多)的情况下,可能需要重整另外的甲烷或燃料气体,而不是通过本发明的方法或处理设施生产的燃料气体。

[0133] 以下附图标记用于图1-4中:

[0134] 10 原油蒸馏单元

[0135] 20 加氢裂化器单元

[0136] 22 芳环开环单元

[0137] 23 进料加氢裂化器

[0138] 24 汽油加氢裂化器

[0139] 30 用于烯烃合成的单元

[0140] 31 乙烷裂化器

[0141] 32 丙烷脱氢单元

[0142] 33 丁烷脱氢单元

[0143] 40 残油提质单元,优选残油加氢裂化器

[0144] 50 气体分离单元

[0145] 100 原油

[0146] 200 该整合方法中生产的LPG

[0147] 210 来自于加氢裂化器的LPG

[0148] 212 来自于进料加氢裂化器的LPG

[0149] 213 来自于汽油加氢裂化器的LPG

[0150] 220 通过原油蒸馏获得的气体馏分和该整合方法中生产的炼制单元来源的LPG

[0151] 222 芳环开环生产的LPG

[0152] 223 残油提质生产的LPG

[0153] 230 通过原油蒸馏的气体馏分

[0154] 240 乙烷

[0155] 250 丙烷

[0156] 260 丁烷

[0157] 301 加氢裂化器进料

[0158] 310 原油蒸馏生产的石脑油、煤油和粗柴油中的一种或多种

[0159] 311 原油蒸馏生产的石脑油

[0160] 320 该整合方法中生产的炼制单元来源的轻质馏分和/或炼制单元来源的中间馏

分

- [0161] 321 该整合方法中生产的炼制单元来源的轻质馏分
- [0162] 322 芳环开环生产的轻质馏分
- [0163] 323 残油提质生产的轻质馏分
- [0164] 325 炼制单元来源的轻质馏分的至少一部分
- [0165] 330 选自原油蒸馏生产的煤油和粗柴油中的一种或多种
- [0166] 331 炼制单元来源的中间馏分
- [0167] 333 残油提质生产的中间馏分
- [0168] 400 残油
- [0169] 401 炼制单元来源的重质馏分
- [0170] 420 残油提质生产的重质馏分
- [0171] 500 烯烃
- [0172] 510 乙烷裂化生产的乙烯
- [0173] 520 丙烷脱氢生产的丙烯
- [0174] 530 丁烷脱氢生产的C4烯烃
- [0175] 600 BTX
- [0176] 701 气体分离产生的甲烷
- [0177] 710 乙烷裂化生产的甲烷
- [0178] 810 乙烷裂化生产的氢
- [0179] 820 丙烷脱氢生产的氢
- [0180] 830 丁烷脱氢生产的氢

[0181] 虽然已经出于说明的目的详细描述了本发明,但是要理解这种详细仅用于该目的,并且本领域技术人员可以在其中进行改变,而不脱离权利要求书所定义的本发明的主旨和范围。

[0182] 进一步要注意的是,本发明涉及这里所述特征的全部可能的组合,优选特别是存在于权利要求书中的特征的那些组合。

[0183] 要注意的是,术语“包括”不排除存在其他要素。但是,还要理解对于包含某些组分的产物的说明还公开了由这些组分组成的产物。类似地,还要理解对于包括某些步骤的方法的说明还公开了由这些步骤组成的方法。

[0184] 本发明现在通过以下非限定性实施例来更充分地描述。

[0185] 对比例1

[0186] 这里提供的实验数据通过在Aspen Plus中模拟的流程图来获得。严格考虑了蒸汽裂化动力学(用于蒸汽裂化器产物组成计算的软件)。使用以下蒸汽裂化器炉条件:乙烷和丙烷炉:盘管出口温度(COT)=845℃,蒸汽与油之比=0.37,C4-炉和液体炉:COT=820℃,蒸汽与油之比=0.37。对于进料加氢裂化,使用了基于实验数据的反应方案。对于芳环开环随后汽油加氢裂化,使用了这样的反应方案,其中将全部的多芳族化合物转化成BTX和LPG,和将全部的环境烷烃和链烷烃化合物转化成LPG。来自于丙烷脱氢和丁烷脱氢的产物组成基于文献数据。残油加氢裂化器基于来自于文献的数据来模拟。

[0187] 在对比例1中,将阿拉伯轻质原油在常压蒸馏单元中蒸馏。将除了残油之外的全部

馏分进行蒸汽裂化。送到蒸汽裂化器的馏分包括LPG、石脑油、煤油和粗柴油馏分。残油的分馏点是350℃。送到蒸汽裂化器的原油的全部馏分总量是原油的50重量%。在蒸汽裂化器中,上述原油馏分在炉中裂化。结果在表1中提供,如下面提供的。

[0188] 将来源于原油的产物分成石化品(烯烃和BTXE,其是BTX+乙苯的缩写)和其他产物(氢、甲烷和重质馏分,其包含C9树脂进料、裂化的馏出物、炭黑油和残油)。总量之和是总原油的100%,因为也考虑了残油。从原油的产物组成,将碳效率确定为:

[0189] $(\text{石化品中的总碳重量}) / (\text{原油中的总碳重量})$ 。

[0190] 对于对比例来说,碳效率是38.0重量%。

[0191] 实施例1

[0192] 实施例1与对比例相同,区别如下:

[0193] 首先,将蒸馏的石脑油馏分在FHC单元中转化以产生BTX(产物)和LPG(中间体)。将该LPG分离成乙烷馏分、丙烷馏分和丁烷馏分,将其蒸汽裂化。

[0194] 此外,将煤油和粗柴油馏分(分馏点350℃)进行芳环开环,其在工艺条件下操作以保持1个芳环。将来自于芳环开环单元的流出物在GHC单元中进一步处理以产生BTX(产物)和LPG(中间体)。将该LPG分离成乙烷馏分、丙烷馏分和丁烷馏分,将其蒸汽裂化。

[0195] 下面提供的表1显示了来自于蒸汽裂化器(裂化的轻质物、石脑油和LPG)和来自于FHC和GHC单元(BTX产物)的总产物组成,按总原油的重量%计。该表还含有其余的常压残油馏分。

[0196] 对于实施例1,碳效率是42.3重量%。

[0197] 实施例2

[0198] 实施例2与实施例1相同,区别如下:

[0199] 首先,将残油在残油加氢裂化器中提质以生产气体、轻质馏分和中间馏分。将残油加氢裂化生产的气体进行蒸汽裂化。将残油加氢裂化生产的轻质馏分进料到FHC单元以产生BTX(产物)和LPG(中间体)。将该LPG分离成乙烷馏分、丙烷馏分和丁烷馏分,将其蒸汽裂化。使残油加氢裂化产生的中间馏分进行芳环开环,其在工艺条件下操作以保持1个芳环。将来自于芳环开环的流出物在GHC单元中进一步处理以产生BTX和LPG。将该LPG分离成乙烷馏分、丙烷馏分和丁烷馏分,将其蒸汽裂化。

[0200] 此外,将裂化器流出物的重质部分(C9树脂进料、裂化的馏出物和炭黑油)再循环到残油加氢裂化器。在残油加氢裂化器中的最终转化率接近于完全(残油加氢裂化器的沥青是原油的2重量%)。

[0201] 下面提供的表1显示了来自于蒸汽裂化器(轻质部分、石脑油和LPG的裂化产物)和来自于FHC和GHC单元(BTX产物)的原油的总产物组成,按总原油的重量%计。

[0202] 该产物组成还含有加氢裂化器的沥青(原油的2重量%)。

[0203] 对于实施例2,碳效率是80.9重量%。

[0204] 实施例3

[0205] 实施例3与实施例2相同,区别如下:

[0206] 来自于ARO-GHC单元的丙烷和丁烷没有蒸汽裂化,而是脱氢成丙烯和丁烯(并且丙烷到丙烯的最终选择性是90%,和正丁烷到正丁烯是90%,和异丁烷到异丁烯是90%)。

[0207] 下面提供的表1显示了来自于蒸汽裂化器(轻质部分、石脑油和LPG的裂化产物)和

来自于FHC和GHC单元(BTX产物)的原油的总产物组成,按总原油的重量%计。该产物组成还含有加氢裂化器的沥青(原油的2重量%)。

[0208] 对于实施例3,碳效率是93.5重量%。

[0209] 表1

[0210]

	对比例	实施例 1	实施例 2	实施例 3
石化产品(原油的重量%)				
乙烯	15%	22%	43%	21%
丙烯	8%	6%	11%	41%
丁二烯	2%	1%	2%	0%
1-丁烯	1%	0%	1%	8%
异丁烯	1%	0%	1%	2%
异戊二烯	0%	0%	0%	0%
CPTD	1%	0%	0%	0%
苯	4%	3%	5%	4%
甲苯	2%	5%	9%	8%
二甲苯	1%	3%	5%	5%
乙苯	1%	0%	0%	0%
其他组分(原油的重量%)				
氢	1%	1%	2%	4%
甲烷	7%	10%	19%	5%
重质组分	56%	48%	0%	0%
残油加氢裂化器沥青	0%	0%	2%	2%
碳效率	38.0%	42.3%	80.9%	93.5%

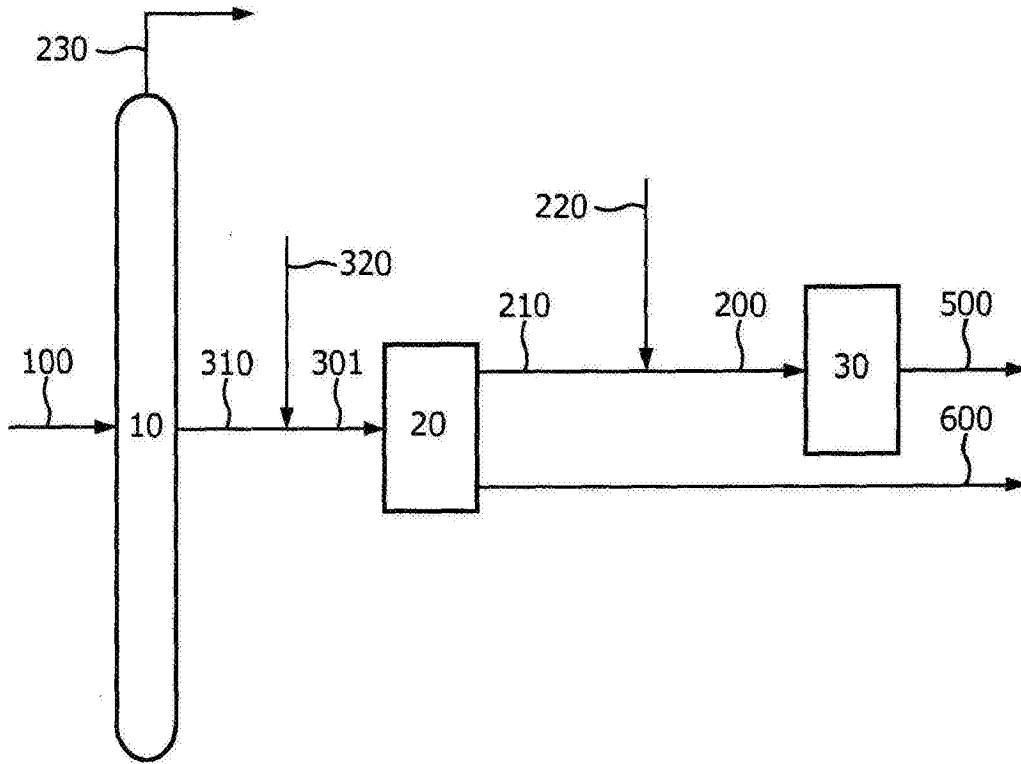


图1

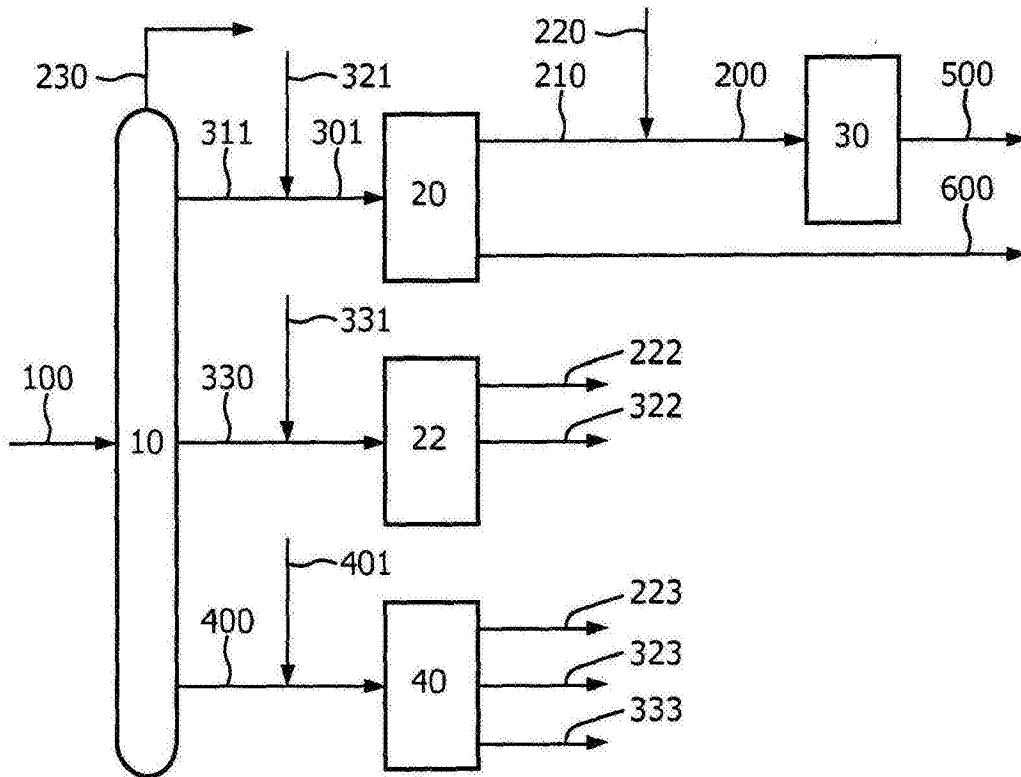


图2

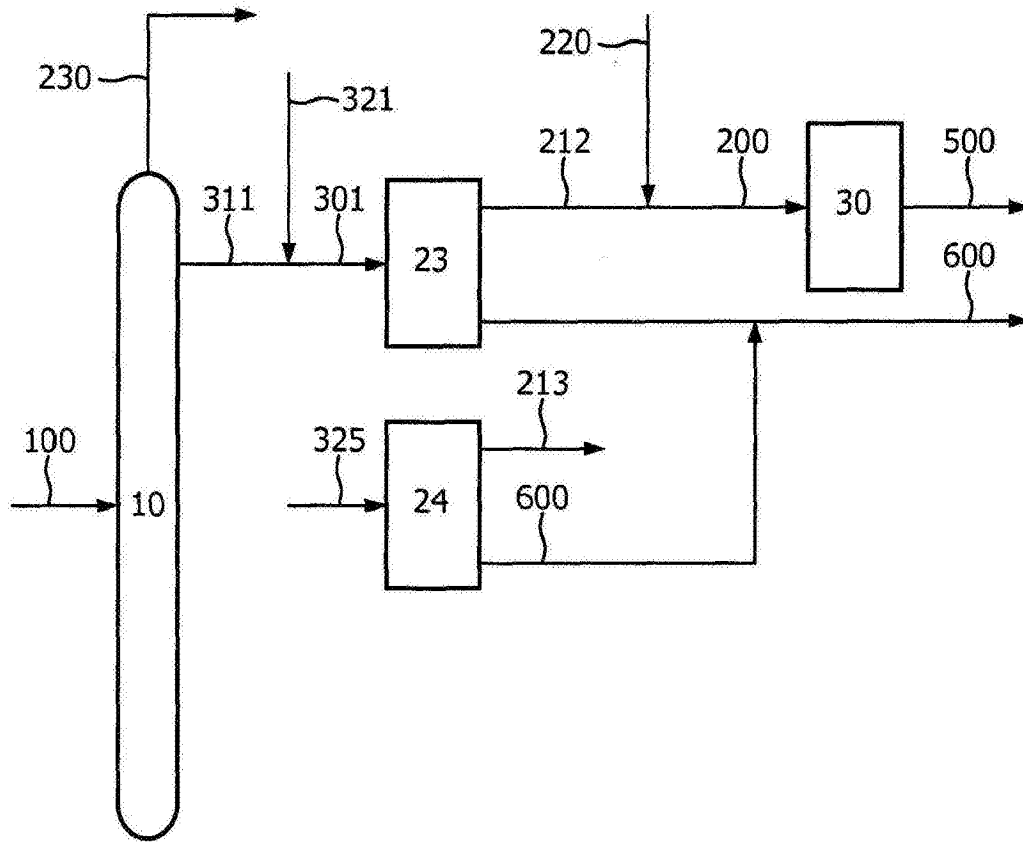


图3

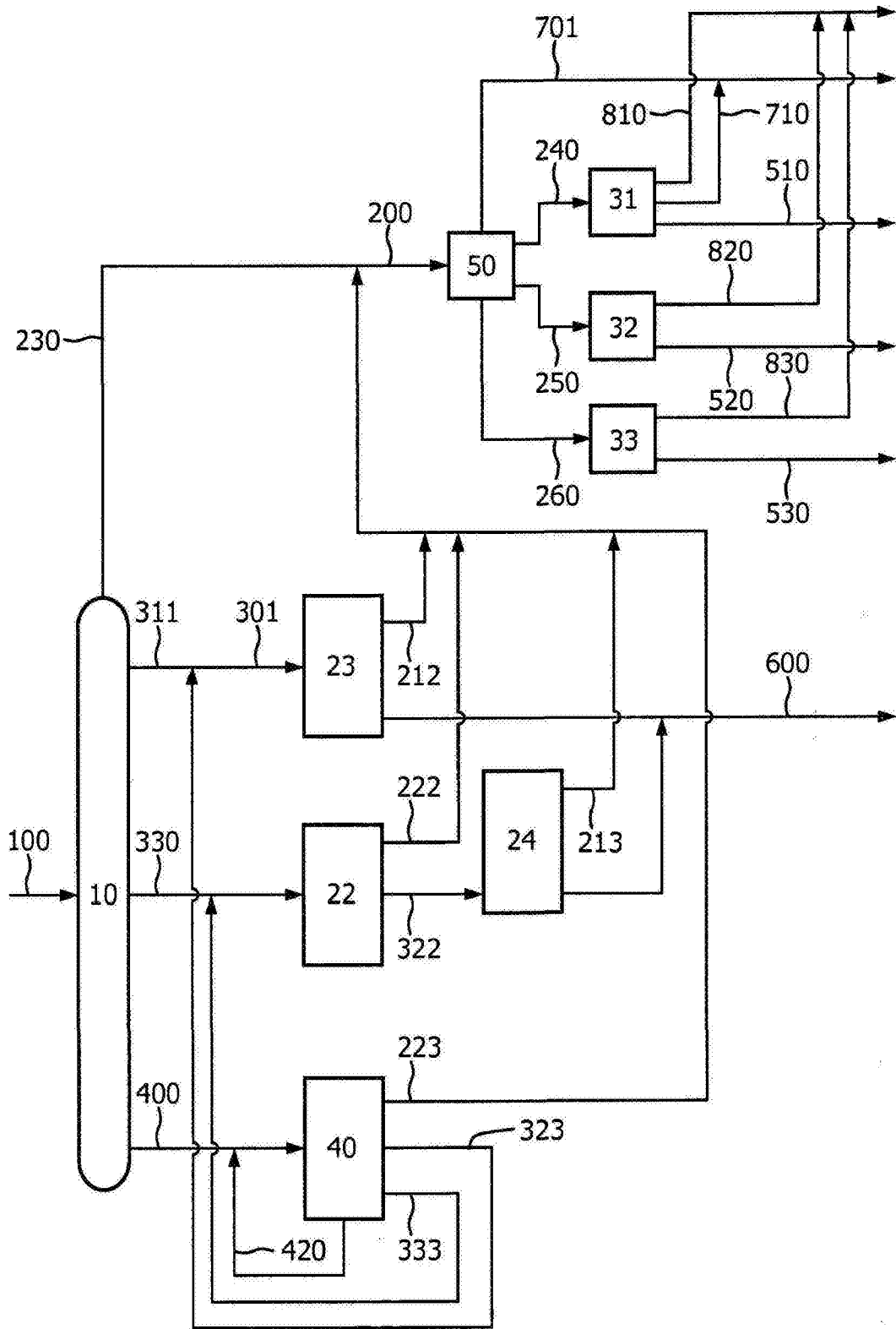


图4