

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **030559**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2018.08.31

(21) Номер заявки
201690128

(22) Дата подачи заявки
2014.06.30

(51) Int. Cl. *C10G 55/04* (2006.01)
C10G 67/04 (2006.01)
C10G 69/14 (2006.01)
C10G 67/00 (2006.01)
C10G 69/00 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ЛЕГКИХ ОЛЕФИНОВ ИЗ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

(31) 13174775.0

(32) 2013.07.02

(33) EP

(43) 2016.07.29

(86) PCT/EP2014/063854

(87) WO 2015/000846 2015.01.08

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**САУДИ БЕЙСИК ИНДАСТРИЗ
КОРПОРЕЙШН (SA); САБИК
ГЛОУБЛ ТЕКНОЛОДЖИЗ Б.В. (NL)**

(72) Изобретатель:
**Вард Эндрю Марк (GB), Хаусманс
Томас Хюбертус Мария, Опринс Арно
Йоханнес Мария (NL)**

(74) Представитель:
Воль О.И., Фелицына С.Б. (RU)

(56) US-A1-2010300932
GB-A-1248814
US-A-4150061
US-A-4341622
US-A-5883034

(57) Изобретение относится к способу получения ароматических соединений и легких олефинов из углеводородного сырья, включающему стадии: (a) сольвентной экстракции углеводородного сырья в установке сольвентной экстракции; (b) выделения из обработанного сольвентной экстракцией углеводородного сырья, полученного на стадии (a), фракции рафината, содержащей парафины, и фракции, содержащей ароматические соединения и нафтенy; (c) конверсии указанной фракции, содержащей ароматические соединения и нафтенy, в установке гидрокрекинга и разделения на фракцию с высоким содержанием ароматических соединений и поток с высоким содержанием легких парафинов; (d) конверсии указанной фракции рафината в установке парового крекинга в легкие олефины.

B1**030559****030559****B1**

Изобретение относится к способу получения ароматических соединений и легких олефинов из углеводородного сырья.

Традиционно сырую нефть перерабатывают с помощью перегонки в несколько фракций, таких как нефтя, газойли и тяжелые остатки. Каждая из этих фракций имеет ряд потенциальных областей применения, как например, производство транспортных топлив, таких как бензин, дизельное топливо и керосин, или как сырье для некоторых нефтехимических продуктов и других установок переработки.

Нефтя, смесь углеводородов, содержащая нормальные парафины, изопарафины, нафтенy и ароматические соединения с точками кипения от примерно 20°C до примерно 200°C, может перерабатываться с помощью парового крекинга для получения легких олефинов, ароматических соединений (в особенности бензола, толуола, ксилолов и этилбензола, называемых C8-ароматическими соединениями) и других ценных химических продуктов. Эта технология также приводит к образованию некоторого количества менее ценных побочных продуктов, включая замещенные ароматические соединения с 9 или более атомами углерода (C9+ ароматические соединения) и соединения, содержащие более одной структуры типа ароматического кольца, часто с двумя или более ароматическими кольцами, имеющими общие атомы углерода (конденсированные ароматические соединения). Полагают, что эти последние соединения формируются из ароматических соединений или присутствующих в сырьевой нефти или образованных из нафтенов в сырьевой нефти.

C8-ароматические соединения получают в смеси, которая также содержит парафиновые, олефиновые, диеновые и стирольные соединения со сходными точками кипения и серосодержащие органические соединения, такие как тиофены. Этот материал называется пиролизным бензином, также пиробензином для краткости. Когда желательно получать чистые ароматические соединения из пиробензина, его можно перерабатывать с помощью двух стадий гидроочистки (первая стадия для насыщения очень реакционно-способных молекул диена и стирола наряду с некоторыми молекулами олефинов, и вторая стадия для завершения насыщения олефинов и гидродесульфурированных сероорганических соединений), и далее с помощью сольвентной экстракции для получения чистого ароматического экстракта и потока рафината, содержащего неароматические соединения.

Один из аспектов традиционного парового крекинга потоков жидких углеводородов заключается в образовании малоценного побочного продукта C9+ ароматических соединений и конденсированных ароматических соединений и необходимости двух стадий гидроочистки и сольвентной экстракции для переработки пиробензинового побочного продукта.

Особенностью простого гидрокрекинга нефти для образования чистых ароматических соединений без необходимости сольвентной экстракции является то, что она требует очень больших количеств водорода. Это связано с тем, что нефтя обычно имеет значительно большую долю парафиновых соединений (которые должны быть подвергнуты гидрокрекингу в более низки кипящие молекулы для облегчения разделения с помощью простой фракционной перегонки), чем ароматические соединения. Потребность в водороде пропорциональна количеству парафиновых соединений, присутствующих в сырье, и поэтому при преимущественно парафиновых потоках, таких как потоки нефти, необходимы очень большие количества водорода. Кроме того, тепло, образованное реакциями гидрокрекинга, должно регулироваться. Для преимущественно парафиновых потоков сырья, таких как потоки обычной нефти, может потребоваться сложная схема реакторов и теплообменников, которая увеличит капитальные затраты.

Следствием использования технологий сольвентной экстракции для получения чистых ароматических соединений из обычной нефти является то, что растворители, селективные для экстракции ароматических соединений, также в некоторой степени селективны в отношении растворения легких неароматических и нафтеновых соединений, следовательно, поток растворителя, выходящий из нижней части колонны сольвентной экстракции, содержит высокие уровни этих неароматических соединений. Это означает, что значительное количество энергии расходуется при испарительной десорбции этих соединений из растворителя в первой секции перегонки установки сольвентной экстракции (иногда называемой десорбционной колонной), чтобы гарантировать, что поток ароматических соединений, образованный в конечной перегонной колонне (иногда называемой экстракционной колонной), где растворенные соединения отделяются от растворителя перегонкой, по существу не содержит неароматических соединений. Нафтеновые соединения, которые присутствуют в сырье, подаваемом в экстрактор, десорбируются из растворителя и подаются обратно в колонну экстрактора, так что они, в конечном счете, покидают экстрактор в неароматическом потоке рафината и, таким образом, присутствуют в деароматизированном потоке, который будет подаваться в установку парового крекинга, где они частично конвертируются в ароматические соединения, некоторая часть которых далее вступает в реакцию с образованием малоценных побочных продуктов, таких как C9+ ароматические соединения и конденсированные ароматические соединения.

Кроме того, растворители, которые являются селективными для растворения ароматических соединений, также селективны для поглощения некоторых сероорганических соединений, таких как тиофены. Следовательно, может быть трудно получить ароматический экстракт, который не загрязнен сероорганическими соединениями, при использовании традиционных технологий сольвентной экстракции для такого сырья, как обычная нефтя, которая содержит значительные уровни сероорганических соединений.

Следовательно, сырье, подаваемое в такую установку, потребует гидродесульфуризации перед переработкой для удаления сероорганических соединений перед стадией сольвентной экстракции. Это существенно увеличит стоимость и сложность способа.

Следствием переработки нефти с помощью технологии молекулярного сита с образованием потока нормальных парафинов для парового крекинга и второго смешанного потока является тот факт, что олефины образуются только из нормальных парафинов в нефти (обычно ~30% нефти) и, следовательно, выход олефинов на единицу сырья оказывается гораздо ниже, чем для традиционного парового крекинга. Это означает, что потребуется несколько дополнительных стадий переработки (гидродесульфуризация, каталитический риформинг и сольвентная экстракция), чтобы получить чистые ароматические соединения из смешанного углеводородного потока, который не направляется в установку парового крекинга. Кроме того, большая часть изопарафинового материала, присутствующего в нефти, не конвертируется, дополнительно понижая выход ценных химических продуктов данного способа.

Легкие фракции сырой нефти, такие как нефтя и некоторые газойли, могут использоваться для получения легких олефинов и моноциклических ароматических соединений с помощью таких процессов, как паровой крекинг, в котором поток углеводородного сырья подвергается испарению и разбавлению водяным паром и после этого подвергается воздействию очень высокой температуры (800-860°C) в трубах печи (реактора) в течение короткого времени пребывания (<1 с). В таком процессе молекулы углеводорода в сырье превращаются (в среднем) в более короткие молекулы и молекулы с более низкими отношениями водорода к углероду (такие как олефины) по сравнению с молекулами сырья. Этот процесс также позволяет получать водород в качестве полезного побочного продукта и значительные количества менее ценных побочных продуктов, таких как метан и C₉+ ароматические углеводороды и конденсированные ароматические соединения.

Как правило, более тяжелые (или более высококипящие) ароматические соединения, такие как тяжелые остатки, дополнительно перерабатываются на установке переработки сырой нефти для максимального увеличения выхода более легких (перегоняемых) продуктов из сырой нефти. Данная переработка может осуществляться с помощью таких процессов, как гидрокрекинг (при котором сырье для установки гидрокрекинга подвергается воздействию подходящего катализатора в условиях, которые приводят к расщеплению некоторой части молекул сырья на более короткие молекулы углеводородов при одновременном добавлении водорода). Гидрокрекинг тяжелых потоков нефтепереработки обычно проводится при высоких давлениях и температурах и, следовательно, требует высоких капиталовложений.

Один из аспектов традиционного гидрокрекинга тяжелых потоков нефтепереработки, таких как тяжелые остатки, заключается в том, что гидрокрекинг, как правило, осуществляется в компромиссных условиях, выбранных для достижения желаемой общей конверсии. Поскольку потоки сырья содержат смесь соединений с различной легкостью крекинга, это приводит к тому, что какая-то часть дистиллируемых продуктов, образованных при гидрокрекинге относительно легко крекируемых соединений, дополнительно конвертируется в условиях, необходимых для гидрокрекинга соединений, труднее поддающихся гидрокрекингу. Это повышает потребление водорода и трудности регулирования тепла, связанные с процессом, а также увеличивает выход легких молекул, таких как метан, за счет более ценных соединений.

WO 2006/122275 относится к способу облагораживания тяжелого углеводородного сырья сырой нефти в нефть, которая является менее плотной или более легкой и содержит меньше серы, чем исходное тяжелое углеводородное сырье сырой нефти, с одновременным получением ценных веществ, таких как олефины и ароматические соединения, при этом способ включает, в числе прочего, стадии: объединения части тяжелых углеводородов сырой нефти с маслорастворимым катализатором с образованием реакционной смеси, реакции предварительно обработанного сырья при относительно низком давлении водорода с образованием потока продукта, при этом первая часть потока продукта включает в себя легкие фракции нефти, и вторая часть потока продукта включает в себя тяжелый кубовый остаток сырой нефти, и третья часть потока продукта включает в себя легкий углеводородный газ, и введения части легкого углеводородного газового потока в установку крекинга для получения потоков, содержащих водород и по меньшей мере один олефин.

WO 2011/005476 относится к способу переработки тяжелых нефтей, в том числе сырой нефти, вакуумного остатка, битуминозных песков, битума и вакуумных газойлей с помощью предварительного процесса каталитической гидроочистки, в частности, при использовании последовательных катализаторов гидродеметаллизации (HDM) и гидродесульфуризации (HDS) для повышения эффективности последующей установки коксования нефтяного сырья.

US 2008/194900 относится к способу получения олефинов из парового крекинга потока нефти, содержащего ароматические соединения, включающему в себя: извлечение потоков олефинов и пиролизного бензина из выходящего потока печи парового крекинга, гидрирование потока пиролизного бензина и извлечение из него потока C₆-C₈, гидроочистку потока нефти, содержащей ароматические соединения, с получением сырьевой нефти, деароматизацию C₆-C₈ потока с потоком сырьевой нефти в обычной установке экстракции ароматических соединений с получением потока рафината; и подачу потока рафината в печь парового крекинга.

WO 2008/092232 относится к способу экстракции химических компонентов из исходного сырья, такого как нефть, конденсат природного газа или нефтехимическое сырье, сырье неочищенной нефти, включающему в себя стадии: подвергания сырья неочищенной нефти процессу десульфуризации, выделения из десульфуризованного сырья неочищенной нефти углеводородной фракции C6-C11, извлечения из углеводородной фракции C6-C11 фракции ароматических соединений, фракции предшественников ароматических соединений и фракции рафината в установке экстракции ароматических соединений, конверсии фракции предшественников ароматических соединений в ароматические соединения, и извлечения ароматических соединений предыдущей стадии в установке экстракции ароматических соединений.

US 2010300932 относится к способу получения углеводородной фракции с высоким октановым числом и низким содержанием серы из углеводородного сырья, включающему в себя по меньшей мере следующие стадии: стадию гидродесульфуризации углеводородного сырья, по меньшей мере одну стадию экстракции ароматических соединений из всего или части выходящего потока, который получен на стадии гидродесульфуризации, при этом указанная экстракция приводит к получению рафината, обогащенного парафинами относительно сырья, и экстракта, обогащенного ароматическими соединениями, который направляется в бензиновый пул, при этом часть парафинового рафината направляется в установку парового крекинга для получения там легких олефинов или в установку каталитического риформинга для образования там ароматических соединений.

GB 1248814 относится к способу крекинга углеводородов с высокой селективностью по этилену или пропилену в трубчатой реакционной зоне, включающему в себя: (a) переработку нефтяного дистиллята, кипящего в диапазоне газойля, для селективного выделения ароматических соединений из указанного дистиллята; (b) смешивание указанного переработанного сырья углеводородного рафината с паром разбавления; (c) подачу указанной смеси в трубчатую реакционную зону; (d) нагревание указанной смеси для крекинга переработанного сырья с высокой селективностью по этилену или пропилену и быстрое охлаждение выходящего потока из указанной реакционной зоны и отделение и извлечение этилена или пропилена.

US 4150061 относится к способу получения обедненных этилбензолом ксилолов и бензола, в котором разделенный на фракции поток ароматических соединений пиролизного бензина, содержащий толуол, C7-C9 парафины, олефины, нафтены, этилбензол и ксилолы, смешивается с водородом и подвергается реакции гидродеалкилирования/трансалкилирования в условиях, включающих температуру в диапазоне от 600°F (316°C) до примерно 1000°F (538°C), давление в диапазоне от примерно 100 до 1000 фунт/кв.дюйм изб. (0,69-6,9 МПа изб.), молярное отношение водорода к углеводороду от примерно 1:1 до 50:1, время контакта в диапазоне 1-20 с и катализатор.

US 4341622 относится к способу производства ароматических углеводородов, который включает в себя подвергание углеводородов нефти каталитическому риформингу в условиях для конверсии нафтен в ароматические углеводороды в продукте реакции - риформате, перегонку указанного риформата для отделения соединений с менее чем 9 атомами углерода от тяжелого риформата, контактирование указанного тяжелого риформата с цеолитным катализатором, в результате чего происходит конверсия этилбензола и алкилбензолов с более чем 8 атомами углерода в бензол, толуол и ксилол, перегонку продукта указанного контактирования для разделения бензола, толуола и ксилола.

Задачей настоящего изобретения является создание способа облагораживания нефти в ароматические соединения и исходное сырье для установки парового крекинга.

Задачей настоящего изобретения является создание способа облагораживания нефти в ароматические соединения и исходное сырье для установки дегидрирования.

Другой задачей настоящего изобретения является максимально увеличить выход высокоценных продуктов из обычной нефти и другого жидкого углеводородного сырья установки крекинга за счет предотвращения образования нафтенами и ароматическими соединениями более тяжелых продуктов.

Другой задачей настоящего изобретения является максимально увеличить выход высокоценных продуктов из обычной нефти и другого жидкого углеводородного сырья установки крекинга за счет предотвращения образования нафтенами метана.

Настоящее изобретение относится к способу извлечения ароматических соединений и легких олефинов из углеводородного сырья, включающему в себя стадии:

(a) подвергания углеводородного сырья процессу сольвентной экстракции в установке сольвентной экстракции;

(b) выделения из обработанного сольвентной экстракцией углеводородного сырья, полученного на стадии (a), фракции рафината, содержащей парафины, и фракции, содержащей ароматические соединения и нафтены;

(c) конверсии указанной фракции, содержащей ароматические соединения и нафтены, в установке гидрокрекинга и разделения на фракцию с высоким содержанием ароматических соединений и поток с высоким содержанием легких парафинов;

(d) конверсии указанной фракции рафината в установке парового крекинга в легкие олефины.

С помощью такого способа может быть решена одна или более из поставленных задач.

В соответствии с таким способом, т.е. при сочетании установки сольвентной экстракции (содержащей три основных колонны переработки углеводородов: колонну сольвентной экстракции, десорбционную колонну и экстракционную колонну) вместе с "установкой гидрокрекинга/HDS экстракта", наряду с установкой парового крекинга, выход высокоценных продуктов из обычной нефти и другого жидкого углеводородного сырья установки крекинга может быть максимально увеличен. В настоящем способе процесс сольвентной экстракции используется для разделения нефти на два потока: один, содержащий только (или практически только) парафины (как изо-, так и нормальные), и другой, содержащий как ароматические, так и нафтенновые молекулы. С помощью надлежащего использования десорбционной колонны и колонны сольвентной экстракции потери нафтеннов в рафинат можно в значительной степени избежать.

В соответствии с настоящим изобретением и ароматические и нафтенновые соединения экстрагируются и после этого перерабатываются в установке гидрокрекинга. Такая установка гидрокрекинга предпочтительно может превращать соединения серы в H_2S и конвертировать значительную часть нафтеннов в ароматические соединения и осуществлять гидрокрекинг (в СНГ) остальных нафтеннов вместе с любыми парафинами, присутствующими в экстракте. Это означает, что в соответствии с настоящим способом отсутствует необходимость гидродесульфуризации (HDS) перед процессом экстракции. В соответствии с настоящим способом соединения серы могут поступать в экстрактор и экстрагироваться (частично или полностью) с ароматической и нафтенновой фракцией, поскольку существующая установка гидрокрекинга может превращать соединения серы в H_2S для простого удаления. Таким образом, настоящий способ относится к совместной экстракции нафтеннов с ароматическими соединениями и конверсии их в ароматические соединения в установке гидрокрекинга, т.е. к конструкции и работе установки гидрокрекинга для конверсии нафтеннов в ароматические соединения. На основе определения технологических стадий (b) и (c) видно, что экстракт содержит нафтенны, предпочтительно более половины нафтеннов находится в экстракте.

Фракция рафината, полученная в результате процесса сольвентной экстракции, по существу не содержит ароматических соединений и имеет значительно более низкое содержание нафтеннов, чем углеводородное сырье этого процесса сольвентной экстракции.

В настоящем способе парафиновый поток подается в обычную установку парового крекинга, где он дает высокий выход легких олефинов и других ценных химических продуктов. Пиробензиновый побочный продукт (выход гораздо ниже, чем для неразделенной нефти) предпочтительно направляется в установку сольвентной экстракции для удаления ароматических соединений и нафтеннов, образованных в установке парового крекинга. Поток экстракта из установки сольвентной экстракции перерабатывается с помощью установки селективного гидрокрекинга/HDS с образованием чистых ароматических продуктов и (небольшого) потока СНГ, который может подаваться в печи крекинга для образования олефинов.

В результате настоящего способа авторы изобретения обнаружили, что поскольку ароматические и нафтенновые соединения удаляются из сырья до парового крекинга, ухудшение качества этих материалов в C_9+ и конденсированные ароматические соединения большей частью предотвращается.

В соответствии с настоящим способом высокое потребление водорода и понижение качества (более дорогостоящих продуктов крекинга) неароматических углеводородов, присутствующих в пиробензине и сырьевой нефти, до СНГ может быть предотвращено за счет подачи пиробензина в подходящее место в колонне сольвентной экстракции, что дает возможность экстракции ароматических и нафтенновых соединений в пиробензине и сырьевой нефти, при этом большинство присутствующих парафиновых соединений может быть отделено и удалено из экстракционной колонны с потоком рафината, который может подаваться в установку парового крекинга. Таким путем количество парафиновых соединений в пиробензине и сырьевой нефти, которые подвергаются гидрокрекингу (с поглощением водорода и понижением качества в СНГ), значительно снижается.

Кроме того, в соответствии с настоящим изобретением количество парафиновых соединений, которые должны быть подвергнуты гидрокрекингу для достижения желаемой чистоты ароматических соединений, значительно снижается. Это достигается с помощью подачи нефти в подходящее место в колонне сольвентной экстракции, чтобы позволить ароматическим и нафтенновым соединениям быть растворенными в растворителе, одновременно давая возможность большинству присутствующих в нефти парафиновых соединений отделяться и покидать экстракционную колонну с потоком рафината, который может быть подан в установку парового крекинга. Это значительно уменьшает количество соединений, которые должны быть подвергнуты гидрокрекингу, тем самым, сводя к минимуму потребление водорода, потери из-за любого снижения стоимости продуктов крекинга, размер и сложность последующей установки гидрокрекинга.

В настоящем способе жидкое углеводородное сырье, такое как нефть, на стадии сольвентной экстракции сначала контактирует с несмешивающимся растворителем, селективным для отделения ароматических соединений в подходящей колонне сольвентной экстракции. Температура кипения несмешивающихся растворителей, селективных для отделения ароматических соединений, должна быть выше, чем температура кипения отделяемых компонентов, т.е. экстракта, содержащего ароматические соединения и нафтенны. Предпочтительная разница температур между несмешивающимся растворителем и экс-

трактом находится в диапазоне 10-20°C. В дополнение к этому, несмешивающийся растворитель может не разлагаться при применяемых температурах, т.е. несмешивающийся растворитель должен быть термически стабильным при определенной температуре процесса. Примерами растворителей являются сульфолан, тетраэтиленгликоль или N-метилпирролидон. Эти соединения часто используются в сочетании с другими растворителями или другими химическими реагентами (иногда называемыми соразтворителями), такими как вода и/или спирты. Чтобы свести к минимуму вероятность разрушения катализатора гидрокрекинга в настоящем способе, предпочтительно использовать не содержащий азота растворитель, такой как сульфолан. Поскольку растворитель (даже когда он содержит значительные количества растворенных углеводородов) имеет более высокую плотность, чем углеводородные соединения, он имеет тенденцию к выделению в нижней части экстракционной колонны и отводится оттуда. Этот "обогащенный растворитель" (т.е. растворитель, содержащий растворенные углеводороды) содержит ароматические соединения, которые присутствовали в сырьевой жидкости, а также другие соединения, которые в некоторой степени растворимы в растворителе, такие как легкие парафины, нефтяные соединения, а также некоторые из сероорганических соединений, присутствующих в сырье. При использовании традиционных технологий присутствие неароматических углеводородных соединений вызывает затруднения, в связи с чем требуется десорбирование этих соединений из "обогащенного растворителя" в перегонной колонне (вместе с некоторыми из более низкокипящих ароматических соединений) и возвращение в колонну сольвентной экстракции. Чтобы гарантировать, что поток ароматического продукта по существу не содержит неароматических загрязнителей, необходимо затратить значительные количества энергии, чтобы десорбировать даже незначительные следы этих соединений из растворителя.

В настоящем способе отношение часовой скорости циркуляции растворителя к часовой скорости подачи свежего сырья (суммы нефти и любого пиробензина) может находиться в диапазоне от 1:1 до 10:1 (по массе). Предпочтительное отношение растворитель:сырье находится в области от 2:1 до 5:1.

Как растворитель, так и сырье может быть нагрето (например, с помощью использования теплообменников или пароподогревателей) до температур от 20°C до приблизительно 90°C с предпочтительной степенью подогрева, выбранной для оптимального соотношения между растворяющей способностью (которая увеличивается с ростом температуры растворителя) и селективностью (которая уменьшается с ростом температуры растворителя), и чтобы избежать образования значительного давления пара в потоке рафината. Предпочтительная температура сырья и растворителя (и, таким образом, преобладающая температура в колонне сольвентной экстракции) находится в диапазоне от 30 до 60°C.

В способе по изобретению снижается необходимость в удалении всех неароматических соединений из растворителя в десорбционной колонне, и поток экстракта будет подаваться в установку гидрокрекинга, которая эффективна для конверсии парафиновых соединений в молекулы СНГ, которые не кипят при той же температуре, что и бензол. В предпочтительном варианте осуществления нефтяные соединения также остаются в растворителе, выходящем из десорбционной колонны, поскольку эти соединения конвертируются в ароматические соединения в последующем реакторе гидрокрекинга.

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что в способе по изобретению не нужно получать пригодный к продаже экстракт ароматических соединений непосредственно из установки сольвентной экстракции, поскольку ароматический экстракт из установки сольвентной экстракции будет далее перерабатываться в установке селективного гидрокрекинга и гидродесульфуризации. Эта последняя установка подходит для сохранения ароматических соединений в сырье при одновременном дегидрировании части нефтяных соединений в ароматические соединения, гидрокрекинге неароматических соединений (включая остальные нефтяные соединения и парафиновые соединения) в соединения СНГ (которые могут быть легко отделены от ароматических соединений простой перегонкой) и гидродесульфуризации любых сероорганических соединений, присутствующих в потоке. Соответственно, не является необходимым или желательным десорбировать нефтяные соединения из "обогащенного растворителя", поскольку (по меньшей мере часть) их будет позже конвертирована в ароматические соединения в последующей установке переработки. Кроме того, не является необходимым удалять низкие количества парафиновых соединений из "обогащенного растворителя", поскольку они будут позднее подвергнуты гидрокрекингу с образованием легких парафинов, которые могут быть отделены от ароматических соединений с помощью простой перегонки и, при необходимости, направляются в установку крекинга в качестве сырьевого потока. Следовательно, степень десорбции легких неароматических углеводородов становится экономически оптимизированной с учетом стоимости энергии, необходимой для десорбции обогащенного растворителя, и стоимости водорода, потребляемого на последующей стадии гидрокрекинга, вместе с разницей в стоимости продуктов крекинга соединений СНГ, образованных в последующей установке гидрокрекинга, относительно стоимости продуктов крекинга легких неароматических соединений, которые были бы включены в поток рафината, если бы они были десорбированы из растворителя. С помощью понижения степени десорбции "обогащенного растворителя" данное изобретение сберегает значительное количество энергии по сравнению с традиционным процессом сольвентной экстракции и может также снижать капитальные затраты на установку сольвентной экстракции (поскольку десорбционная колонна и сопряженное оборудование может быть уменьшено в размерах) при одновременном увеличении общего выхода ароматических соединений из потока нефти (поскольку нефтяные соединения

конвертируются более эффективно в ценные ароматические соединения в установке гидрокрекинга, чем они конвертировались бы в установке парового крекинга). Кроме того, поскольку установка селективного гидрокрекинга осуществляет гидродесульфуризацию, подаваемое сырье не нужно обессеривать перед сольвентной экстракцией.

На основе данного способа большинство парафиновых соединений (как нормальных, так и изо-) будет присутствовать в потоке рафината, который подается в установку парового крекинга, тем самым, значительно увеличивая выход в процентах легких олефиновых и других ценных продуктов, которые могут быть получены из сырьевой нефти. Кроме того, стадии, необходимые для получения высокочистых ароматических продуктов из потока экстракта (содержащего ароматические соединения, нафтеносоединения и низкие содержания других легких углеводородов и сероорганических соединений) значительно сокращаются, поскольку в одном процессе происходит сохранение ароматических соединений, конверсия нафтеносоединений в дополнительные ароматические соединения, гидрокрекинг неароматических углеводородов и гидродесульфуризация сероорганических соединений, благодаря чему чистые ароматические соединения могут быть получены простой перегонкой.

Как отмечалось выше, в настоящем способе фракция, выходящая из нижней части колонны экстрактора и содержащая ароматические соединения и нафтеносоединения наряду с некоторым количеством легких парафиновых соединений, растворенных в растворителе, далее разделяется на фракции с помощью процесса десорбции для повышения содержания в ней ароматических соединений и нафтеносоединений, при этом указанный процесс десорбции основан на различиях в относительной летучести. Обогащенный растворителем поток, выходящий из нижней части установки сольвентной экстракции, далее обрабатывался в десорбционной колонне для снижения количества парафиновых соединений, растворенных в растворителе, которые соответственно содержались бы в потоке экстракта, подаваемом в установку гидрокрекинга. Эта вторая колонна работает для разделения соединений на основе их относительной летучести в присутствии растворителя, а не просто на основе температуры кипения.

В предпочтительном варианте осуществления фракция, содержащая ароматические соединения и нафтеносоединения, дополнительно разделяется на фракции с помощью извлечения растворителя из процесса сольвентной экстракции и возвращения указанного извлеченного растворителя в указанный процесс сольвентной экстракции стадии (а), при этом указанное разделение на фракции основано на различиях в относительной летучести.

В последней колонне зоны разделения способа по настоящему изобретению ароматические соединения, наряду с (желательными) нафтенами и любыми (нежелательными) парафиновыми углеводородами, растворенными в растворителе, будут удаляться из растворителя с помощью перегонки. Температуру в нижней части колонны извлечения растворителя устанавливают такой, чтобы свести к минимуму испарение растворителя при обеспечении того, что по существу все растворенные углеводородные соединения испаряются. Следовательно, предпочтительная температура в нижней части колонны различается в зависимости от конкретного используемого растворителя. Данная перегонка может осуществляться при давлении ниже атмосферного, чтобы минимизировать температуру, необходимую для практически полного испарения экстракта и, таким образом, для уменьшения любого термически обусловленного ухудшения растворителя.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения большая часть парафинов в углеводородном сырье отделяется и направляется в установку парового крекинга, но часть этих парафинов, например, 10%, по-прежнему присутствует в экстракте, который подается в установку гидрокрекинга. Кроме того, некоторые из этих парафинов трудно отделить от ароматических соединений простой перегонкой. Назначение установки гидрокрекинга, следовательно, заключается в осуществлении гидрокрекинга этих парафинов в более мелкие соединения (СНГ), которые легко отделить от ароматических соединений БТК с помощью простой перегонки, например, в сепарационной установке, образующей поток С5 и поток БТК, и которые являются подходящим сырьем для установки парового крекинга. В дополнение к этому, установка гидрокрекинга работает таким образом, чтобы конвертировать по меньшей мере часть нафтеносоединений в подаваемое сырье в ароматические соединения БТК, причем остаток подвергается гидрокрекингу в соединения СНГ.

Настоящий способ дополнительно включает в себя извлечение пиробензинсодержащего побочного продукта из установки парового крекинга и возвращение указанного извлеченного пиробензинсодержащего побочного продукта в указанную колонну сольвентной экстракции.

Как отмечалось выше, извлеченный растворитель подается в колонну сольвентной экстракции в положении выше точек ввода как извлеченного пиробензинсодержащего побочного продукта, так и углеводородного сырья в указанной установке сольвентной экстракции.

Настоящий способ также включает в себя подачу указанного углеводородного сырья в колонну сольвентной экстракции в положении выше точки ввода извлеченного пиробензинсодержащего побочного продукта в указанной установке сольвентной экстракции.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления способ также включает в себя извлечение фракции СНГ из указанной подвергнутой гидрокрекингу фракции с высоким содержанием ароматических соединений и возвращение указанной фракции СНГ в установку парового крекинга, при-

чем указанное извлечение предпочтительно осуществляется с помощью перегонной установки.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения сырьевой поток, подаваемый к входу установки парового крекинга, содержит объединенный рафинат из процесса сольвентной экстракции. Такой сырьевой поток соответственно содержит большую часть парафинов в углеводородном сырье плюс существенно меньшее количество нафтенных, чем имелось в этом углеводородном сырье, и только очень малую долю ароматических соединений, также присутствующих в этом углеводородном сырье.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения экстракт из процесса сольвентной экстракции подается в установку гидрокрекинга. Такой экстракт соответственно содержит по существу все ароматические соединения, присутствующие в углеводородном сырье, плюс большую долю нафтенных, чем имелось в этом углеводородном сырье, а также существенно меньшее количество парафинов, чем присутствовало в этом углеводородном сырье.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения легкие продукты из установки гидрокрекинга содержат преимущественно этан, пропан и бутан и по существу не содержат соединений, содержащих 6 или более атомов углерода.

С точки зрения эффективности растворителя предпочтительно извлекать растворитель из фракции рафината, содержащей парафины, и возвращать указанный извлеченный растворитель в процесс сольвентной экстракции.

Как отмечалось выше, фракция СНГ может подаваться в установку гидрирования, в особенности фракция C3-C4.

Примеры подходящего углеводородного сырья для переработки в настоящем способе выбирают из группы, состоящей из неочищенной нефти, углеводородных дистиллятов, имеющих точку кипения ниже 200°C, и керосина.

Хотя сырье с начальными точками кипения всего лишь 20°C подходит для настоящего способа, предпочтительным сырьем была бы смесь углеводородов с точкой кипения только немного ниже точек кипения самых низкокипящих целевых продуктов экстракции - бензола и циклогексана. Авторы настоящего изобретения предполагают, что это происходит потому, что парафины с низкими точками кипения в достаточной степени растворимы в селективных к ароматическим соединениям растворителях и, соответственно, экстрагируются и требуют отделения от растворителя в десорбционной колонне. Если головной поток десорбера направляется непосредственно в установку парового крекинга, нет никаких реальных преимуществ перед предварительной перегонкой сырья для удаления этих легких фракций перед экстракционной колонной, но если головной погон десорбера направляется обратно в экстракционную колонну (чтобы свести к минимуму потери ароматических соединений), тогда (большая) часть легких парафиновых соединений, которые были отделены в десорбционной колонне, как правило, будет повторно растворяться в растворителе и соответственно циркулировать по кругу между экстракционной колонной и десорбером и поглощать значительное количество энергии.

Технологические условия и катализаторы в установке гидрокрекинга таковы, что предпочтительно также осуществляются реакции гидродесульфуризации. Экстракт из экстракционной колонны подается в установку гидрокрекинга/гидродесульфуризации, где неароматические соединения либо подвергаются гидрокрекингу (в случае парафиновых соединений) или конвертируются в ароматические соединения (преимущественно в случае нафтенных соединений). В данной установке серосодержащие соединения преобразуются в H₂S и легкие углеводороды, эффективно десульфурюя экстракт. Поскольку азотсодержащие соединения будут давать аммиак в данной установке, и аммиак, как ожидается, будет вызывать отравление катализатора, используемого в данном процессе, предпочтительно, чтобы не содержащий азота растворитель (такой как сульфолан, как упоминалось выше) применялся на стадии экстракции, или чтобы экстракт обрабатывался с помощью слоя кислой глины (который абсорбирует азотсодержащие соединения) перед переработкой в секции гидрокрекинга.

Предпочтительными рабочими условиями для технологической стадии гидрокрекинга/HDS являются WHSV от 0,5 до 3 ч⁻¹, отношение H₂: углеводород от 2:1 до 4:1, давление от 100 до 400 фунт/кв. дюйм изб. (0,7-2,8 МПа изб.) и температура на входе реактора от 470 до 550°C. Подходящие катализаторы для данной технологической стадии гидрокрекинга/гидродесульфуризации включают катализаторы, содержащие драгоценные металлы, такие как Pt и Pd, нанесенные на материалы носителей, такие как оксид алюминия и кислотные цеолиты, как например, HZSM-5. Эти рабочие условия предпочтительно основываются на условиях, которые давали благоприятные результаты с неэкстрагированным пиробензином.

Разделение ароматических и неароматических соединений в экстракционной колонне основано на различной относительной растворимости этих типов молекул в выбранном растворителе.

Термин "сырая нефть", используемый в настоящем документе, относится к нефти, добываемой из геологических пластов в неочищенном виде. Любая сырая нефть подходит в качестве исходного материала для способа данного изобретения, в том числе аравийская тяжелая (Arabian Heavy), аравийская легкая (Arabian Light), другие сорта нефти Персидского залива, Brent (Brent), североморская нефть, североафриканская и западноафриканская нефть, индонезийская нефть, китайская нефть и их смеси, но

также сланцевая нефть, битуминозные пески и масла, полученные из биологического сырья. Сырая нефть предпочтительно является обычной нефтью, имеющей плотность в градусах API более 20, определяемую по стандарту ASTM D287. Более предпочтительно, используемая сырая нефть является легкой сырой нефтью, имеющей плотность в градусах API более 30. Наиболее предпочтительно, сырая нефть содержит аравийскую легкую сырую нефть. Аравийская легкая сырая нефть, как правило, имеет плотность в градусах API в диапазоне 32-36° API и содержание серы в диапазоне 1,5-4,5 мас. %.

Термин "нефтехимические продукты", используемый в настоящем документе, относится к химическим продуктам, полученным из сырой нефти, которые не используются в качестве топлива. Нефтехимические продукты включают в себя олефины и ароматические соединения, которые используются в качестве базового сырья для производства химических реагентов и полимеров. Высокоценные нефтехимические продукты включают олефины и ароматические соединения. Типичные высокоценные олефины включают без ограничения этилен, пропилен, бутadiен, бутилен-1, изобутилен, изопрен, цикlopentadiен и стирол. Типичные высокоценные ароматические соединения включают без ограничения бензол, толуол, ксилол и этилбензол.

Термин "топливо", употребляемый в настоящем документе, относится к продуктам, полученным из сырой нефти, используемым в качестве энергоносителя. В отличие от нефтехимических продуктов, которые представляют собой набор четко определенных соединений, топлива обычно являются сложными смесями различных углеводородных соединений. Топлива, обычно получаемые на нефтеперерабатывающих заводах, включают без ограничения бензин, реактивное топливо, дизельное топливо, мазут и нефтяной кокс.

Термин "ароматические углеводороды" или "ароматические соединения" очень хорошо известен в области техники. Соответственно, термин "ароматический углеводород" относится к циклически конъюгированному углеводороду с устойчивостью (за счет делокализации), которая значительно больше, чем у гипотетической локализованной структуры (например, структуры Кекуле). Наиболее распространенным способом определения ароматичности данного углеводорода является наблюдение диатропичности в ¹H-ЯМР спектре, например, присутствие химических сдвигов в диапазоне от 7,2-7,3 ч/млн для протонов бензольного кольца.

Термины "нафтенновые углеводороды" или "нафтенны", или "циклоалканы", используемые в настоящем документе, имеют свое устоявшееся значение и соответственно относятся к типам алканов, имеющим одно или более кольцо атомов углерода в химической структуре молекул.

Используемый в настоящем документе термин "олефин" имеет общепринятое значение. Соответственно, олефин относится к ненасыщенному углеводородному соединению, содержащему по меньшей мере одну углерод-углеродную двойную связь. Предпочтительно, термин "олефины" относится к смеси, содержащей два или более соединения из этилена, пропилена, бутadiена, бутилена-1, изобутилена, изопрена и цикlopentadiена.

Термин "СНГ", используемый в настоящем документе, является общепринятым сокращением термина "сжиженный нефтяной газ". СНГ обычно состоит из смеси C2-C4 углеводородов, т.е. смеси из C2, C3 и C4 углеводородов.

Термин "БТК", используемый в настоящем документе, относится к смеси из бензола, толуола и ксилолов.

Используемый в настоящем документе термин "C# углеводороды", где "#" является положительным целым числом, применяется для описания всех углеводородов, имеющих # атомов углерода. Кроме того, термин "C#+ углеводороды" используется для описания всех молекул углеводородов, имеющих # или более атомов углерода. Соответственно, термин "C5+ углеводороды" используется для описания смеси углеводородов, имеющих 5 или более атомов углерода. Термин "C5+ алканы" соответственно относится к алканам, содержащим 5 или более атомов углерода.

Используемый в настоящем документе термин "установка гидрокрекинга" относится к нефтеперерабатывающей установке, в которой осуществляется процесс гидрокрекинга, т.е. процесс каталитического крекинга, активизируемый наличием повышенного парциального давления водорода; см., например, Alfke et al. (2007) loc.cit. Продуктами данного процесса являются насыщенные углеводороды и, в зависимости от условий реакции, таких как температура, давление, объемная скорость и активность катализатора, ароматические углеводороды, в том числе БТК. Условия процесса, используемые для гидрокрекинга, обычно включают температуру процесса 200-600°С, повышенное давление 0,2-20 МПа, объемные скорости в диапазоне 0,1-10 ч⁻¹.

Реакции гидрокрекинга осуществляются посредством бифункционального механизма, который требует кислотной функции, которая предусматривает крекинг и изомеризацию и которая обеспечивает разрывание и/или перегруппировку углерод-углеродных связей в углеводородных соединениях, содержащихся в сырье, и функции гидрирования. Многие катализаторы, используемые для процесса гидрокрекинга, образуются с помощью объединения различных переходных металлов или сульфидов металлов с твердой подложкой, такой как оксид алюминия, диоксид кремния, диоксид кремния-оксид алюминия, оксид магния и цеолиты.

Используемый в настоящем документе термин "установка гидрокрекинга" может относиться к "ус-

тановке гидрокрекинга бензина" или "GHC", которая относится к нефтеперерабатывающей установке для осуществления процесса гидрокрекинга, подходящего для превращения комплексного углеводородного сырья, которое относительно богато ароматическими углеводородными соединениями, такими как образованный нефтеперерабатывающей установкой легкий дистиллят, включающий без ограничения риформинг-бензин, FCC-бензин и пиролизный бензин (пиробензин), - в СНГ и БТК, при этом указанный процесс оптимизирован для сохранения неразомкнутым одного ароматического кольца ароматических соединений, содержащихся в сырьевом потоке GHC, но с удалением большей части боковых цепей из указанного ароматического кольца. Соответственно, основным продуктом, получаемым при гидрокрекинге бензина, является БТК, и процесс может быть оптимизирован для получения химически чистого БТК. Предпочтительно, углеводородное сырье, которое подлежит гидрокрекингу бензина, содержит образованный нефтеперерабатывающей установкой легкий дистиллят. Более предпочтительно, углеводородное сырье, которое подлежит гидрокрекингу бензина, предпочтительно не содержит более 1% масс. углеводородов, имеющих более одного ароматического кольца. Предпочтительно условия гидрокрекинга бензина включают температуру 300-580°C, более предпочтительно 450-580°C и еще более предпочтительно 470-550°C. Более низких температур следует избегать, поскольку они способствуют гидрированию ароматического кольца. Однако в случае, когда катализатор содержит дополнительный элемент, который уменьшает гидрирующую активность катализатора, такой как олово, свинец или висмут, более низкие температуры могут быть выбраны для гидрокрекинга бензина; см., например, WO 02/44306 A1 и WO 2007/055488. В случае, если температура реакции слишком высока, выход СНГ (особенно пропана и бутанов) снижается, а выход метана возрастает. Поскольку активность катализатора может снижаться в течение срока службы катализатора, предпочтительно повышать температуру реактора постепенно в течение всего срока службы катализатора для сохранения глубины переработки при гидрокрекинге. Это означает, что оптимальная температура в начале производственного цикла предпочтительно находится у нижнего предела диапазона температур гидрокрекинга. Оптимальная температура в реакторе будет расти, по мере того, как катализатор дезактивируется, так что в конце цикла (незадолго до замены или регенерирования катализатора) температуру предпочтительно выбирают у верхнего предела диапазона температуры гидрокрекинга.

Предпочтительно, гидрокрекинг бензина из потока углеводородного сырья осуществляется при давлении 0,3-5 МПа изб., более предпочтительно при давлении 0,6-3 МПа изб., особенно предпочтительно при давлении 1-2 МПа изб., и наиболее предпочтительно при давлении 1,2-1,6 МПа изб. С помощью повышения давления реактора конверсия C5+ неароматических соединений может быть увеличена, но это также повышает выход метана и гидрирование ароматических колец в циклогексановые соединения, которые могут быть крекированы в соединения СНГ. Это приводит к снижению выхода ароматических соединений при повышении давления, и поскольку некоторое количество циклогексана и его изомера метилциклопентана не подвергаются в полной мере гидрокрекингу, существует оптимум в чистоте полученного бензола при давлении 1,2-1,6 МПа.

Предпочтительно, гидрокрекинг бензина из потока углеводородного сырья осуществляется при среднечасовой скорости подачи сырья (WHSV) 0,1-10 ч⁻¹, более предпочтительно при среднечасовой скорости подачи сырья 0,2-6 ч⁻¹ и наиболее предпочтительно при среднечасовой скорости подачи сырья 0,4-2 ч⁻¹. Если объемная скорость слишком высока, не все совместно кипящие с БТК парафиновые компоненты подвергаются гидрокрекингу, так что будет невозможно достичь кондиционного БТК простой перегонкой продукта реактора. При слишком низкой объемной скорости выход метана повышается за счет пропана и бутана. С помощью выбора оптимальной среднечасовой скорости подачи сырья было неожиданно обнаружено, что достаточно полная реакция веществ, кипящих при той же температуре, что и бензол, является достижимой с получением кондиционного БТК без необходимости жидкого рециркулята.

Соответственно, предпочтительные условия гидрокрекинга бензина, таким образом, включают температуру 450-580°C, давление 0,3-5 МПа изб., и среднечасовую скорость подачи сырья 0,1-10 ч⁻¹. Более предпочтительные условия гидрокрекинга бензина включают температуру 470-550°C, давление 0,6-3 МПа изб., и среднечасовую скорость подачи сырья 0,2-6 ч⁻¹. Особенно предпочтительные условия гидрокрекинга бензина включают температуру 470-550°C, давление 1-2 МПа изб., и среднечасовую скорость подачи сырья 0,4-2 ч⁻¹.

Используемый в настоящем документе термин "установка гидрокрекинга" может также относиться к "установке гидрокрекинга сырья" или "FHC", которая относится к нефтехимической установке для осуществления процесса гидрокрекинга, подходящего для превращения комплексного углеводородного сырья, которое относительно богато нафтеновыми и парафиновыми углеводородными соединениями, такими как прямогонные фракции, включающие без ограничения нефть, в СНГ и алканы. Предпочтительно, углеводородное сырье, которое подлежит гидрокрекингу сырья, содержит нефть. Соответственно, основной продукт, полученный с помощью гидрокрекинга сырья, представляет собой СНГ, который должен быть преобразован в олефины (т.е. должен использоваться в качестве сырья для конверсии алканов в олефины). Процесс FHC может быть оптимизирован для сохранения неразомкнутым одного ароматического кольца ароматических соединений, содержащихся в сырьевом потоке FHC, но с удалением

большей части боковых цепей из указанного ароматического кольца. В таком случае условия процесса, которые будут использоваться для ГНС, сопоставимы с условиями процесса, которые будут использоваться в процессе ГНС, описанном в данном документе выше. В качестве альтернативы, процесс ГНС может быть оптимизирован для размыкания ароматического кольца ароматических углеводородов, содержащихся в сырьевом потоке ГНС. Это может быть достигнуто с помощью модификации процесса ГНС, как описано в настоящем документе, с помощью увеличения гидрирующей активности катализатора, необязательно в сочетании с выбором более низкой температуры процесса, необязательно в сочетании с пониженной объемной скоростью. В таком случае, предпочтительные условия гидрокрекинга сырья соответственно включают температуру 300-550°C, давление 300-5000 кПа изб. и среднечасовую скорость подачи сырья 0,1-10 ч⁻¹. Более предпочтительные условия гидрокрекинга сырья включают температуру 300-450°C, давление 300-5000 кПа изб. и среднечасовую скорость подачи сырья 0,1-10 ч⁻¹. Еще более предпочтительные условия ГНС, оптимизированные для размыкания кольца ароматических соединений, включают температуру 300-400°C, давление 600-3000 кПа изб. и среднечасовую скорость подачи сырья 0,2-2 ч⁻¹.

Используемый в настоящем документе термин "установка деароматизации" относится к нефтеперерабатывающей установке для выделения ароматических углеводородов, таких как БТК, из смешанного углеводородного сырья. Такие процессы деароматизации описаны в публикации Folkins (2000) *Benzene*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Соответственно, существуют процессы для разделения потока смешанных углеводородов на первый поток, который обогащен ароматическими соединениями, и второй поток, который обогащен парафинами и нафтенами. Предпочтительным способом выделения ароматических углеводородов из смеси ароматических и алифатических углеводородов является сольвентная экстракция; см., например, WO 2012135111 A2. Предпочтительными растворителями, используемыми в сольвентной экстракции ароматических соединений, являются сульфолан, тетраэтиленгликоль и N-метилпирролидон, которые представляют собой обычно применяемые растворители в промышленных способах экстракции ароматических соединений. Эти соединения часто используются в сочетании с другими растворителями или другими химическими реагентами (иногда называемыми соразтворителями), такими как вода и/или спирты. Не содержащие азота растворители, такие как сульфолан, являются особенно предпочтительными. Процессы деароматизации, применяемые в промышленном масштабе, менее предпочтительны для деароматизации углеводородных смесей, имеющих диапазон точек кипения, который превышает 250°C, предпочтительно 200°C, поскольку точка кипения растворителя, используемого в такой сольвентной экстракции, должна быть ниже, чем точка кипения экстрагируемых ароматических соединений. Сольвентная экстракция тяжелых ароматических соединений описана в области техники; см., например, US 5880325. В качестве альтернативы, другие известные способы, отличные от сольвентной экстракции, такие как разделение молекулярным ситом или разделение на основе точки кипения, могут применяться для выделения тяжелых ароматических соединений в процессе деароматизации.

Процесс разделения потока смешанных углеводородов на один поток, содержащий преимущественно парафины, и второй поток, содержащий преимущественно ароматические соединения и нафтены, включает переработку указанного смешанного углеводородного потока в установке сольвентной экстракции, содержащей три основных колонны переработки углеводородов: колонну сольвентной экстракции, десорбционную колонну и экстракционную колонну. Традиционные растворители, селективные для экстракции ароматических соединений, также селективны для растворения легких нафтяных и в меньшей степени легких парафиновых соединений, следовательно, поток, выходящий из кубовой части колонны сольвентной экстракции, содержит растворитель вместе с растворенными ароматическими, нафтяными и легкими парафиновыми соединениями. Поток, выходящий из верхней части колонны сольвентной экстракции (часто называемый потоком рафината) содержит относительно нерастворимые (относительно выбранного растворителя) парафиновые соединения. Поток, выходящий из кубовой части колонны сольвентной экстракции, далее подвергается в дистилляционной колонне испарительной десорбции, при которой соединения разделяются на основе их относительной летучести в присутствии растворителя. В присутствии растворителя легкие парафиновые соединения имеют более высокие относительные летучести, чем нафтяные соединения и особенно ароматические соединения с таким же числом атомов углерода, следовательно, большая часть легких парафиновых соединений может быть сконцентрирована в головном потоке из колонны испарительной десорбции. Этот поток может быть объединен с потоком рафината из колонны сольвентной экстракции или собран в виде отдельного потока легких углеводородов. Из-за своей относительно низкой летучести большинство нафтяных и особенно ароматических соединений сохраняются в объединенном потоке растворителя и растворенных углеводородов, выходящем из кубовой части этой колонны. В последней колонне переработки углеводородов установки экстракции растворитель отделяется от растворенных углеводородных соединений с помощью перегонки. На этой стадии растворитель, который имеет относительно высокую точку кипения, извлекается в виде кубового потока из колонны, тогда как растворенные углеводороды, содержащие главным образом ароматические и нафтяные соединения, извлекаются в виде парового потока, выходящего из верхней части колонны. Этот последний поток часто называют экстрактом.

В способе настоящего изобретения может потребоваться удаление серы из некоторых фракций сырой нефти для предотвращения дезактивации катализатора в последующих процессах нефтепереработки, таких как каталитический риформинг или флюид-каталитический крекинг. Такой процесс гидродесульфуризации осуществляется в "установке HDS" или "установке гидроочистки"; см. Alfke (2007) loc. cit. Как правило, реакция гидродесульфуризации протекает в реакторе с неподвижным слоем при повышенных температурах 200-425°C, предпочтительно 300-400°C, и повышенных давлениях 1-20 МПа изб., предпочтительно 1-13 МПа изб., в присутствии катализатора, содержащего элементы, выбранные из группы, состоящей из Ni, Mo, Co, W и Pt, с промоторами или без них, нанесенные на оксид алюминия, при этом катализатор находится в сульфидной форме.

Используемый в настоящем документе термин "установка для разделения газов" относится к нефтеперерабатывающей установке, которая разделяет различные соединения, содержащиеся в газах, образованных установкой перегонки сырой нефти, и/или в газах, полученных из нефтеперерабатывающей установки. Соединения, которые могут быть разделены на отдельные потоки в установке разделения газов, включают этан, пропан, бутаны, водород и топливный газ, главным образом содержащий метан. Может использоваться любой общепринятый способ, подходящий для разделения указанных газов. Соответственно, газы могут подвергаться нескольким ступеням сжатия, при этом кислые газы, такие как CO₂ и H₂S, могут быть удалены между ступенями сжатия. На следующей стадии полученные газы могут быть частично конденсированы на ступенях каскадной системы охлаждения примерно до состояния, в котором только водород остается в газовой фазе.

Процесс превращения алканов в олефины включает "паровой крекинг" или "пиролиз". Используемый в настоящем документе термин "паровой крекинг" относится к нефтехимическому процессу, в котором насыщенные углеводороды расщепляются на меньшие, часто ненасыщенные углеводороды, такие как этилен и пропилен. В паровом крекинге газообразное углеводородное сырье, такое как этан, пропан и бутаны, или их смеси (газовый крекинг), или жидкое углеводородное сырье, такое как нефть или газойль (жидкий крекинг), разбавляют водяным паром и непродолжительное время нагревают в печи в отсутствие кислорода. Как правило, температура реакции составляет 750-900°C, но реакция может осуществляться только очень недолго, обычно со временем пребывания 50-1000 миллисекунд. Предпочтительно, выбирают относительно низкое давление процесса, от атмосферного до 175 кПа изб. Предпочтительно, углеводородные соединения, такие как этан, пропан и бутаны, подвергаются крекингу отдельно, в соответствующих специализированных печах, для обеспечения оптимальных условий крекинга. После достижения температуры крекинга газ быстро охлаждают, чтобы остановить реакцию, в теплообменнике трубопровода или внутри закалочного коллектора с использованием закалочного масла. Паровой крекинг приводит к медленному осаждению кокса, разновидности угля, на стенках реактора. Удаление кокса требует отсоединения печи от процесса, и после этого поток водяного пара или паровоздушной смеси пропускают через змеевики печи. Это превращает твердый слой нелетучего углерода в монооксид углерода и углекислый газ. После того, как эта реакция завершена, печь возвращают в эксплуатацию. Продукты, полученные с помощью парового крекинга, зависят от состава сырья, соотношения между количествами углеводорода и водяного пара и температуры крекинга и времени пребывания в печи. Легкое углеводородное сырье, такое как этан, пропан, бутан или легкая нефть, дает потоки продукта, богатые более легкими олефинами полимеризационного сорта, включающими этилен, пропилен и бутадиен. Более тяжелые углеводороды (неочищенная и тяжелая нефть и фракции газойля) также дают продукты, богатые ароматическими углеводородами.

Для разделения различных углеводородных соединений, полученных в результате парового крекинга, крекинг-газ направляют в установку фракционирования. Такие установки фракционирования хорошо известны в области техники и могут включать в себя так называемую ректификационную колонну бензина, в которой тяжелый дистиллят ("сажевое масло") и средний дистиллят ("крекинг-дистиллят") отделяются от легкого дистиллята и газов. В расположенной ниже по потоку необязательной закалочной башне большая часть легкого дистиллята, полученного с помощью парового крекинга ("пиролизный бензин" или "пиробензин"), может быть отделена от газов с помощью конденсации легкого дистиллята. Впоследствии газы могут подвергаться нескольким ступеням сжатия, при этом остальная часть легкого дистиллята может быть отделена от газов между ступенями сжатия. Также кислые газы (CO₂ и H₂S) могут быть удалены между ступенями сжатия. На следующей стадии газы, полученные с помощью пиролиза, могут быть частично конденсированы на ступенях каскадной системы охлаждения примерно до состояния, в котором только водород остается в газовой фазе. Различные углеводородные соединения могут впоследствии быть разделены простой перегонкой, при этом этилен, пропилен и C₄ олефины являются наиболее важными высокоценными химическими продуктами, полученными в результате парового крекинга. Метан, полученный в результате парового крекинга, обычно используется в качестве топливного газа, водород может выделен и рециркулирован в процессы, в которых потребляется водород, такие как процессы гидрокрекинга. Ацетилен, полученный в результате парового крекинга, предпочтительно селективно гидрируют до этилена. Алканы, содержащиеся в крекинг-газе, могут быть рециркулированы в процесс синтеза олефинов.

Термин "установка дегидрирования пропана", используемый в настоящем документе, относится к

установке для осуществления нефтехимического процесса, в которой сырьевой поток пропана конвертируется в продукт, содержащий пропилен и водород. Соответственно, термин "установка дегидрирования бутана" относится к технологической установке для конверсии бутанового сырья в C4 олефины. Вместе процессы дегидрирования низших алканов, таких как пропан и бутаны, описаны как процесс дегидрирования низшего алкана. Процессы дегидрирования низших алканов хорошо известны в данной области техники и включают в себя процессы окислительного дегидрирования и процессы неокислительного дегидрирования. В процессе окислительного дегидрирования технологическое тепло обеспечивается частичным окислением низшего алкана (алканов) в подаваемом сырье. В процессе неокислительного дегидрирования, который является предпочтительным в контексте настоящего изобретения, технологическое тепло для эндотермической реакции дегидрирования обеспечивается за счет внешних источников тепла, таких как горячие дымовые газы, полученные при сжигании топливного газа, или водяной пар. В процессе неокислительного дегидрирования технологические условия обычно включают температуру 540-700°C и абсолютное давление 25-500 кПа. Например, процесс Oleflex (UOP) позволяет осуществлять дегидрирование пропана с образованием пропилена и дегидрирование (изо)бутана с образованием (изо)бутилена (или их смесей) в присутствии катализатора, содержащего платину, нанесенную на оксид алюминия, в реакторе с подвижным слоем; см., например, US 4827072. Процесс STAR (Uhde) позволяет осуществлять дегидрирование пропана с образованием пропилена или дегидрирование бутана с образованием бутилена в присутствии промотированного платинового катализатора, нанесенного на подложку из цинк-алюминатной шпинели; см., например, US 4926005. Процесс STAR был недавно усовершенствован с помощью применения принципа оксидегидрирования. Во вторичной адиабатической зоне в реакторе часть водорода из промежуточного продукта селективно конвертируют при добавлении кислорода с образованием воды. Это сдвигает термодинамическое равновесие в сторону большей конверсии и обеспечивает более высокий выход. Кроме того, внешнее тепло, необходимое для эндотермической реакции дегидрирования, частично обеспечивается экзотермической конверсией водорода. В процессе Catofin (Lummus) используется несколько реакторов с неподвижным слоем, работающих на циклической основе. Катализатором является активированный оксид алюминия, пропитанный 18-20% масс. хрома; см., например, EP 0192059 A1 и GB 2162082 A. Процесс Catofin имеет преимущество в том, что он является надежным и способен обрабатывать примеси, которые отравляли бы платиновый катализатор. Продукты, получаемые в процессе дегидрирования бутана, зависят от природы бутанового сырья и используемого процесса дегидрирования бутана. Кроме того, процесс Catofin позволяет осуществлять дегидрирование бутана с образованием бутилена; см., например, US 7622623.

Настоящее изобретение будет обсуждаться в следующем примере, который не следует интерпретировать как ограничивающий объем защиты.

На единственном чертеже представлен вариант осуществления настоящего способа получения ароматических соединений и легких олефинов из углеводородного сырья.

Пример

Технологическая схема приводится на единственном чертеже. Нафта в качестве сырья 11 направляется в установку 2 сольвентной экстракции и разделяется на кубовый поток 15, содержащий ароматические соединения, нафтенy, легкие парафины и растворитель, и рафинат 24, содержащий нормальные и изопарафины и растворитель. Для сведения к минимуму потерь растворителя растворитель может быть отделен от рафината 24 с помощью промывки потока рафината 24 водой (не показано), что приводит к образованию по существу не содержащего растворителя потока рафината и водного потока, содержащего некоторое количество растворителя. Последний поток может затем перегоняться для испарения воды, и поток рафината 24 направляется в установку 1 парового крекинга. Извлеченный таким образом растворитель может быть объединен с обогащенным растворителем потоком 17. Поток 24 может, таким образом, быть очищен с извлечением любого растворителя и получением по существу не содержащего растворителя потока рафината для направления в установку 1 парового крекинга.

Кубовый поток 15 направляется в десорбционную колонну 3 и разделяется на поток 16 растворителя, богатый ароматическими соединениями и нафтенами, и поток 12, содержащий десорбированные легкие парафины. Поток 12 может быть возвращен в установку 2 сольвентной экстракции или может быть направлен в виде потока 22 в установку 1 парового крекинга. Поток 7, т.е. объединение рафината 24 и потока 22, содержащий нормальные и изопарафины, направляется в установку 1 парового крекинга.

Поток 16 растворителя, богатый ароматическими соединениями и нафтенами, направляется в перегонную колонну 4 и разделяется на экстракт 13, содержащий ароматические соединения и нафтенy, и обогащенный растворителем поток 17, при этом поток 17 возвращается в установку 2 сольвентной экстракции. Экстракт 13 далее перерабатывается в установке 5 гидрокрекинга. Поток 18, соответственно подвергнутый гидрокрекингу, направляется в сепаратор 6, например, в перегонную колонну 6. Головной поток 21 из перегонной колонны 6 направляется в виде потока 10 в установку 1 парового крекинга. В дополнение к этому, также можно направлять головной поток 21 в установку 25 дегидрирования. Головной поток 21 будет содержать смесь соединений СНГ, неиспользованного водорода, метана и любого H₂S, полученного с помощью процесса гидродесульфуризации в установке 5 гидрокрекинга. Соединения СНГ могут быть направлены или в установку 1 парового крекинга или в установку 25 дегидрирования

после соответствующей переработки для удаления водорода, метана и H_2S . Подходящие способы для осуществления данного разделения включают криогенную дистилляцию. Кубовый поток 14 из перегонной колонны 6 может использоваться для дальнейших процессов. В установке 1 парового крекинга поток 23, содержащий пиробензин, предпочтительно направляется в установку 2 сольвентной экстракции. В другом варианте осуществления поток 26, содержащий пиробензин, направляется в установку 5 гидрокрекинга.

Представленные здесь экспериментальные данные были получены с помощью моделирования схемы технологических процессов в Aspen Plus. Кинетика парового крекинга была строго учтена (с помощью программного обеспечения для расчетов состава продуктов установки парового крекинга).

Применявшиеся условия печи установки парового крекинга:

печи этана и пропана: СOT (температура на выходе из змеевика) = $845^{\circ}C$ и отношение водяного пара к маслу = 0,37, С4-печи и печи для жидкого сырья: температура на выходе из змеевика = $820^{\circ}C$ и отношение водяного пара к маслу = 0,37. Установку деароматизации моделировали в виде делителя на 2 потока, причем один поток содержал все ароматические и нафтеновые компоненты, и другой поток содержал все нормальные и изопарафиновые компоненты.

Для гидрокрекинга бензина была использована схема реакции, основанная на экспериментальных данных.

В качестве сырья 11 использовали нефту (см. табл. 1)

Таблица 1. Характеристики нефти

Нефть		
н-парафины	% масс.	36,3
изо-парафины	% масс.	27,4
Нафтенны	% масс.	24,1
ароматические соединения	% масс.	12,3
плотность 60F	кг/л	0,728
Точка начала кипения (ТНК)	$^{\circ}C$	20
TK50	$^{\circ}C$	120,0
Точка конца кипения (ТКК)	$^{\circ}C$	178

Конкретное распределение н-парафинов, изо-парафинов, нафтенных и ароматических соединений представлено в табл. 2.

Таблица 2

С#	н-парафины	изо-парафины	нафтенны	ароматические соединения	Сумма
5	6,6	3,1	0,4	0,0	10,1
6	7,7	5,9	2,2	0,5	16,3
7	7,3	5,6	3,3	1,8	18
8	6,6	6,7	3,8	3,7	20,8
9	5,7	6,6	6,3	4,4	23
10	3,3	7,2	0,0	1,0	11,5
Сумма	37,2	35,1	16,0	11,4	

В примере, описанном в настоящем документе, проводится различие между способом (случай 1), в котором нефть перерабатывают только в установке парового крекинга, и настоящим способом (случай 2) в соответствии с единственным чертежом. Случай 1 является сравнительным примером. Случай 2 представляет собой пример согласно настоящему изобретению.

Состав продуктов группы установок (мас.% сырья) приводится в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что направление нафтеновой части нефти в установку гидрокрекинга приводит к повышению БТК (бензола, толуола, ксилолов). Авторы настоящего изобретения предполагают, что установка гидрокрекинга конвертирует нафтеновые соединения в ароматические соединения.

Авторы настоящего изобретения также обнаружили, что за счет предотвращения парового крекинга нафтенных и ароматических соединений образование более тяжелых продуктов (С9 смол, крекинг-дистиллята и сажевого масла) снижается с 8,5 до 2,6%.

Кроме того, производство метана уменьшается, вероятно потому, что нафтенны не подвергаются паровому крекингу, но направляются в установку гидрокрекинга.

В дополнение к этому, общее содержание высокоценных химических продуктов возрастает с 75,3 до 80,5%.

На основе сравнения случая 1 (сравнительный пример) и случая 2 (пример по настоящему изобретению) можно сделать вывод, что в соответствии с настоящим способом выход высокоценных продуктов из обычной нефти может быть максимально увеличен за счет предотвращения образования более тяжелых продуктов из нафтенных и ароматических соединений в установке парового крекинга.

Таблица 3

Сырье: нефтя	Случай 1	Случай 2
Состав продуктов на выходе группы установок	SC	DEARO + SC + GNC
H ₂	0,8	1,3
CH ₄	15,3	13,2
этилен	33,6	32,8
пропилен	17,3	14,9
бутадиен	5,1	4,1
1-бутен	1,8	1,6
изобутен	2,1	1,7
бензол	7,2	8,9
Фракция ТК (толуол+ксилолы)	5,8	18,7
стирол	1,2	0,0
другие C7-C8	1,3	0,0
C9 смола	2,2	0,4
крекинг-дистиллят (CD)	1,9	1,0
сажеевое масло (CBO)	4,4	1,2
% высокоценных химических продуктов	75,3	80,5

SC - установка парового крекинга;

DEARO - установка деароматизации;

GNC - установка гидрокрекинга бензина.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения ароматических соединений и легких олефинов из углеводородного сырья, включающий стадии, на которых:

(a) подвергают углеводородное сырье процессу сольвентной экстракции в установке сольвентной экстракции;

(b) выделяют из обработанного сольвентной экстракцией углеводородного сырья, полученного на стадии (a), фракцию рафината, содержащую парафины, и фракцию, содержащую ароматические соединения и нафтенy;

(c) осуществляют конверсию указанной фракции, содержащей ароматические соединения и нафтенy, в установке гидрокрекинга и разделение продуктов реакции на фракцию с высоким содержанием ароматических соединений и поток с высоким содержанием легких парафинов, причем указанная установка гидрокрекинга представляет собой установку селективного гидрокрекинга и гидродесульфуризации, пригодную для сохранения ароматических соединений в сырье при одновременном дегидрировании части нафтеновых соединений в ароматические соединения, гидрокрекинге неароматических соединений, включая остальные нафтеновые соединения и парафиновые соединения, в соединения сжиженного нефтяного газа (СНГ) и гидродесульфуризации сероорганических соединений; и функционирует при рабочих условиях: объемная скорость (WHSV) от 0,5 до 3 ч⁻¹, отношение H₂:углеводород от 2:1 до 4:1, давление от 100 до 400 фунт/кв.дюйм изб. (0,69-2,76 МПа изб.) и температура на входе реактора от 470 до 550°C;

(d) осуществляют конверсию указанной фракции рафината в установке парового крекинга в легкие олефины.

2. Способ по п.1, в котором перед осуществлением стадии (c) фракцию, содержащую ароматические соединения и нафтенy, дополнительно разделяют на фракции с помощью процесса десорбции для увеличения содержания в ней ароматических соединений и нафтенов, получая поток растворителя, богатый ароматическими соединениями и нафтенами, и поток, содержащий десорбированные легкие парафины, при этом указанный процесс десорбции основан на различиях в относительной летучести в присутствии указанного растворителя.

3. Способ по п.2, в котором перед осуществлением стадии (c) поток растворителя, богатый ароматическими соединениями и нафтенами, дополнительно разделяют на фракции с помощью извлечения растворителя, получая поток, богатый растворителем, и поток экстракта, содержащий ароматические соединения и нафтенy, и возвращают указанный поток растворителя в указанный процесс сольвентной экстракции стадии (a), при этом указанное разделение на фракции основано на различиях в точках кипения.

4. Способ по п.2, в котором поток, содержащий легкие парафины, возвращают в процесс сольвентной экстракции стадии (a).

5. Способ по п.2, в котором поток, содержащий легкие парафины, направляют в установку парового

крекинга стадии (d).

6. Способ по любому из пп.2-5, в котором поток, содержащий легкие парафины стадии (с), направляют в установку парового крекинга стадии (d).

7. Способ по любому из пп.1-6, дополнительно включающий извлечение пиробензинсодержащего побочного продукта из установки парового крекинга и возвращение указанного извлеченного пиробензинсодержащего побочного продукта в указанный процесс сольвентной экстракции.

8. Способ по любому из пп.1-6, дополнительно включающий извлечение пиробензинсодержащего побочного продукта из установки парового крекинга и подачу указанного пиробензинсодержащего побочного продукта в указанную установку гидрокрекинга.

9. Способ по п.7 или 8, дополнительно включающий подачу указанного потока, богатого растворителем, в процесс сольвентной экстракции в точку, расположенную выше точек ввода как извлеченного пиробензинсодержащего побочного продукта, так и углеводородного сырья в указанной установке сольвентной экстракции.

10. Способ по п.7 или 8, дополнительно включающий в себя подачу указанного углеводородного сырья в процесс сольвентной экстракции в точку, расположенную выше точки ввода извлеченного пиробензинсодержащего побочного продукта в указанной установке сольвентной экстракции.

11. Способ по любому из пп.1-10, дополнительно включающий в себя извлечение фракции СНГ из указанной подвергнутой гидрокрекингу фракции с высоким содержанием ароматических соединений и возвращение указанной фракции СНГ в установку парового крекинга.

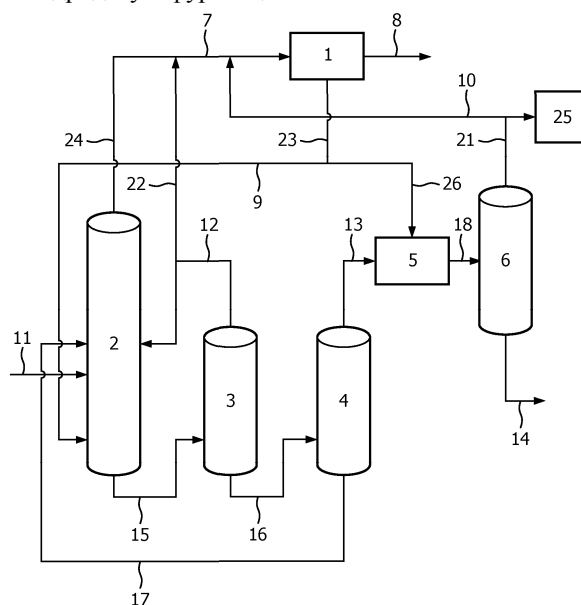
12. Способ по любому из пп.1-10, дополнительно включающий извлечение фракции СНГ из указанной подвергнутой гидрокрекингу фракции с высоким содержанием ароматических соединений и подачу указанной фракции СНГ в установку дегидрирования, в частности, после удаления водорода, метана и H_2S , при их наличии, из указанной фракции СНГ.

13. Способ по п.11 или 12, в котором указанное извлечение осуществляют с помощью установки дистилляции.

14. Способ по любому из пп.1-13, дополнительно включающий в себя извлечение растворителя из фракции рафината, содержащей парафины, и возвращение указанного извлеченного растворителя в процесс сольвентной экстракции.

15. Способ по любому из пп. 1-14, в котором углеводородное сырье выбирают из группы, состоящей из неочищенной нефти, имеющей точку кипения ниже 200°C, и керосина.

16. Способ по любому из пп.1-15, в котором перед осуществлением стадии (а) углеводородное сырье не подвергают реакциям гидродесульфуризации.



ФИГ. 1