

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **029413**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2018.03.30

(51) Int. Cl. *C10G 67/04* (2006.01)
C10G 69/06 (2006.01)

(21) Номер заявки
201690133

(22) Дата подачи заявки
2014.06.30

(54) СПОСОБ КРЕКИНГА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ В УСТАНОВКЕ ПАРОВОГО КРЕКИНГА

(31) 13174781.8

(56) FR-A1-2364879

(32) 2013.07.02

US-A-3944481

(33) EP

EP-A1-0023802

(43) 2016.07.29

GB-A-1148967

(86) PCT/EP2014/063848

US-A-3842138

(87) WO 2015/000840 2015.01.08

DE-A1-2708412

GB-A-1250615

(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:
Чекалкин А.Ю., Фелицына С.Б. (RU)

(57) Изобретение относится к способу крекинга углеводородного сырья в установке парового крекинга, включающему стадии, на которых подают жидкое углеводородное сырье в установку гидрокрекинга, разделяют поток, подвергнутый указанным образом гидрокрекингу в указанной установке гидрокрекинга, на поток с высоким содержанием ароматических углеводородов и газообразный поток, содержащий C₂-C₄ парафины, водород и метан, выделяют C₂-C₄ парафины из указанного газообразного потока, подают выделенные указанным образом C₂-C₄ парафины в секцию печи установки парового крекинга.

B1**029413****029413****B1**

Изобретение относится к способу крекинга углеводородного сырья в установке парового крекинга.

Традиционно сырую нефть перерабатывают с помощью перегонки на несколько фракций, таких как нафта, 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.

Легкие фракции сырой нефти, такие как нафта 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 C_9^+ ароматические углеводороды и конденсированные ароматические соединения (содержащие два или более ароматических кольца с общими сторонами).

Как правило, более тяжелые (или более высококипящие) потоки с более высоким содержанием ароматических соединений, такие как тяжелые остатки, дополнительно перерабатываются на заводе по переработке 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.

Одним из аспектов такого сочетания перегонки сырой нефти с паровым крекингом более легких продуктов перегонки являются капитальные и другие затраты, связанные с фракционной перегонкой сырой нефти. Более тяжелые фракции сырой нефти (т.е. кипящие выше -350°C) относительно богаты замещенными ароматическими соединениями и, в особенности, замещенными конденсированными ароматическими соединениями (содержащими два или более ароматических кольца с общими сторонами), и в условиях парового крекинга эти вещества будут давать значительные количества тяжелых побочных продуктов, таких как C_9^+ ароматические соединения и конденсированные ароматические соединения. Таким образом, результатом традиционного сочетания перегонки сырой нефти и парового крекинга является то, что значительная часть сырой нефти не перерабатывается установкой парового крекинга, поскольку выход ценных продуктов из тяжелых фракций в результате крекинга не считается достаточно высоким.

Другой аспект описанной выше технологии заключается в том, что даже тогда, когда только легкие фракции сырой нефти (такие как нафта) перерабатываются с помощью парового крекинга, значительная часть сырьевого потока превращается в малоценные тяжелые побочные продукты, такие как C_9^+ ароматические соединения и конденсированные ароматические соединения. При типичной нафте и газойлях эти тяжелые побочные продукты могут составлять 2-25% от общего выхода продукта (табл. VI, с. 295, *Pyrolysis: Theory and Industrial Practice*, Lyle F. Albright et al., Academic Press, 1983). Тогда как это представляет собой значительное понижение стоимости дорогой нафты в менее ценный материал в масштабе обычного парового крекинга, выход этих тяжелых побочных продуктов обычно не оправдывает капиталовложений, требуемых для облагораживания этих материалов (например, путем гидрокрекинга) в потоки, которые могли бы давать значительные количества более ценных химических продуктов. Это отчасти связано с тем, что установки гидрокрекинга отличаются высокими капитальными затратами и, как и в большинстве нефтехимических процессов, капитальные затраты этих установок обычно возрастают пропорционально пропускной способности, возведенной в степень 0,6 или 0,7. Следовательно, капитальные затраты на установку гидрокрекинга небольшого масштаба, как правило, считаются слишком высокими, чтобы оправдывать такие капиталовложения в переработку тяжелых побочных продуктов парового крекинга.

Другой аспект традиционного гидрокрекинга тяжелых потоков нефтепереработки, таких как тяжелые остатки, заключается в том, что он, как правило, осуществляется в компромиссных условиях, выбранных для достижения желаемой общей конверсии. Поскольку потоки сырья содержат смесь соединений с диапазоном легкости 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.

Особенность такого сочетания перегонки сырой нефти и парового крекинга более легких продуктов

перегонки заключается в том, что трубы печи парового крекинга, как правило, непригодны для переработки фракций, которые содержат значительные количества материала с температурой кипения, превышающей $\sim 350^{\circ}\text{C}$, поскольку трудно обеспечить полное испарение этих фракций перед подверганием смешанного потока углеводородов и пара воздействию высоких температур, необходимых для активизации термического крекинга. Если капельки жидкого углеводорода присутствуют в горячих участках крекингowych труб, кокс быстро осаждается на поверхности трубы, что снижает теплопередачу и увеличивает перепад давления и, в конечном счете, ограничивает работу крекинговой трубы, вызывая необходимость отключения трубы, чтобы сделать возможным удаление кокса. Из-за этого недостатка значительная часть исходной сырой нефти не может быть переработана в легкие олефины и ароматические соединения с помощью установки парового крекинга.

US 2009173665 относится к катализатору и способу увеличения содержания моноароматических соединений углеводородного сырья, которое содержит полиядерные ароматические соединения, в котором увеличение содержания моноароматических соединений может быть достигнуто с повышением выхода бензина/дизельного топлива и при одновременном снижении нежелательных соединений, тем самым обеспечивая способ облагораживания углеводородов, которые содержат значительные количества полиядерных ароматических соединений.

FR 2364879 относится к селективному способу получения легких олефиновых углеводородов, имеющих 2 и 3 атома углерода на молекулу, в частности этилена и пропилена, которые получают гидрогенолизом или гидрокрекингом с последующим паровым крекингом.

DE 2708412 относится к комбинированному способу получения этилена, включающему в себя стадию введения углеводородного сырья в реактор гидрокрекинга, не содержащий катализатора нетермического гидрокрекинга, в условиях температуры в диапазоне $510\text{--}815^{\circ}\text{C}$, давления в диапазоне 15-70 атм и времени пребывания в диапазоне 5-60 с, стадию сепарации ароматических углеводородов, стадию сепарации потока, состоящего, по существу, из $\text{C}_2\text{--}\text{C}_3$ углеводородов криогенными методами; и введение указанного потока в зону крекинга, в которой поддерживаются условия для преобразования углеводородов в поток, содержащий главным образом этилен.

US 3944481 относится к способу превращения фракций сырой нефти в олефиновый продукт с помощью гидрокрекинга фракций сырой нефти в $\text{C}_2\text{--}\text{C}_5$ парафины и термического крекинга их в смесь $\text{C}_2\text{--}\text{C}_3$ олефинов, в котором водород, метан и $\text{C}_6\text{--}\text{C}_9$ компоненты отделяются от фракции $\text{C}_2\text{--}\text{C}_5$, и фракция $\text{C}_2\text{--}\text{C}_5$ после этого смешивается с водяным паром и вводится в установку термического крекинга.

EP 0023802 относится к способу получения легких парафинов, который включает гидрокрекинг фракции сырой нефти, кипящей в диапазоне $93\text{--}538^{\circ}\text{C}$, при давлении свыше 2859 кПа, температуре $300\text{--}565^{\circ}\text{C}$, молярном отношении водород/углеводород от 4:1 до 50:1 и времени пребывания 1-180 с, в присутствии катализатора, и получения $\text{C}_2\text{--}\text{C}_5$ алканового продукта, при этом указанный алкановый продукт подвергается термическому крекингу в этилен и пропилен.

GB 1148967 относится к способу получения этилена, включающему гидрокрекинг углеводородного масла, кипящего ниже 250°C , при повышенной температуре в присутствии водорода и катализатора, отделение углеводородной смеси от продукта реакции гидрокрекинга, термический крекинг этой смеси при повышенной температуре в присутствии водяного пара, и выделение этилена из продукта реакции термического крекинга. Смесь углеводородов, образованная из углеводородного масла в результате гидрокрекинга, присутствует в виде жидкости в газожидкостной разделительной системе и проходит по трубопроводу в печь парового крекинга.

GB 1250615 относится к способу экстракции ароматических соединений, в результате которого ароматические соединения могут быть экстрагированы из содержащих ароматические соединения продуктов гидрокрекинга.

US 3842138 относится к способу термического крекинга в присутствии водорода сырья углеводородов нефти, в котором процесс гидрокрекинга осуществляется при давлении на выходе из реактора от 5 до 70 бар, при очень коротком времени пребывания 0,01-0,5 с и диапазоне температур на выходе из реактора $625\text{--}1000^{\circ}\text{C}$.

Задачей настоящего изобретения является предложить способ облагораживания нефти в ароматические соединения и исходное сырье для установки парового крекинга, содержащее $\text{C}_2\text{--}\text{C}_4$ парафины.

Другой задачей настоящего изобретения является предложить способ конверсии относительно тяжелого жидкого сырья, такого как дизельное топливо и атмосферный газойль, с получением потока продукта гидрокрекинга, содержащего моноароматические углеводороды и $\text{C}_2\text{--}\text{C}_4$ парафины.

Еще одной задачей настоящего изобретения является переработка тяжелого жидкого исходного сырья при сведении к минимуму образования тяжелых побочных продуктов C_9^{+} .

Настоящее изобретение относится к способу крекинга углеводородного сырья в установке парового крекинга, включающему в себя стадии, на которых

подают жидкое углеводородное сырье в установку гидрокрекинга;

разделяют поток, подвергнутый указанным образом гидрокрекингу в указанной установке гидрокрекинга, на поток с высоким содержанием ароматических углеводородов и газообразный поток, содер-

жащий C_2 - C_4 парафины, водород и метан;

выделяют C_2 - C_4 парафины из указанного газообразного потока;

подают выделенные указанным образом C_2 - C_4 парафины в секцию печи установки парового крекинга.

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

В соответствии с таким способом подвергнутое гидрокрекингу сырье может использоваться в качестве исходного сырья для установки парового крекинга. Ароматические углеводороды отделяются от газообразного потока и не будут направляться в установку парового крекинга, но будут подвергнуты дальнейшей переработке в отдельной установке. Метан и другие легкие компоненты могут быть предварительно обработаны в сепарационной установке для выделения C_2 - C_4 парафинов из указанного газообразного потока, и указанные C_2 - C_4 парафины могут быть направлены в установку парового крекинга. Типичный газ, получаемый в установке парового крекинга, обычно содержит большое количество водорода, часто используемое в качестве топлива для удовлетворения потребности в энергии установки парового крекинга. Это, соответственно, будет улучшать энергоэффективность и водородный баланс.

Следовательно, основной целью настоящего изобретения является производство СНГ (этан, пропан, бутаны), который может быть переработан в установке парогазового крекинга. Размещение установки гидрокрекинга надлежащей конструкции перед установкой парогазового крекинга и подача в указанную установку гидрокрекинга жидкого углеводородного сырья, такого как, например, нефтя, эффективно выполняет функции установки предварительной переработки сырья для установки парогазового крекинга, делая в иных случаях непригодное сырье подходящим для переработки в существующих установках парогазового крекинга. Возможным сырьем для переработки в соответствии с настоящим способом могут быть углеводородные потоки, такие как дизельное топливо, керосин, атмосферные газойли (AGO), газовые конденсаты, нефтя и восковые вещества.

В соответствии с настоящим изобретением способ получения C_2 - C_4 олефинов и ароматических углеводородов, имеющих одно ароматическое кольцо, включает в себя стадию, на которой осуществляют контактирование жидкого углеводородного сырья, имеющего точку кипения в диапазоне 20-350°C, в присутствии водорода с катализатором гидрокрекинга для получения потока продуктов гидрокрекинга, содержащего ароматические углеводороды, имеющие одно ароматическое кольцо, и C_2 - C_4 парафины, стадию, на которой осуществляют выделение ароматических углеводородов, имеющих одно ароматическое кольцо, из потока продуктов гидрокрекинга; и стадию, на которой осуществляют выделение C_2 - C_4 парафинов из потока продуктов гидрокрекинга и, предпочтительно, осуществляют подачу указанных выделенных C_2 - C_4 парафинов в предназначенные для этого пиролизные печи для проведения реакции пиролиза с образованием потока продуктов пиролиза, содержащего C_2 - C_4 олефины.

В предпочтительных вариантах осуществления часть водорода, содержащегося в потоке продуктов пиролиза, выделяют и подают на стадию гидрокрекинга, C_5^+ углеводороды, содержащиеся в потоке продуктов пиролиза, выделяют и подают на стадию гидрокрекинга, ароматические углеводороды, имеющие одно ароматическое кольцо, выделяют из потока продуктов гидрокрекинга с помощью сепарационной установки, например, с помощью процесса перегонки или процесса экстракции растворителем, C_2 - C_4 парафины выделяют из газовой фракции потока продуктов гидрокрекинга с помощью сепарационной установки, например, с помощью процесса перегонки.

В соответствии с другими предпочтительными вариантами осуществления можно предварительно обрабатывать углеводородное сырье (например, с помощью экстракции растворителем) для отделения ароматических соединений и нафтен (экстракта) от парафинов (рафината). Следовательно, можно перерабатывать поток, содержащий ароматические соединения + нафтен, с помощью установки гидрокрекинга (осуществить гидродесульфуризацию (HDS) и удалить любые следы парафинов и дегидрировать нафтен для получения ароматических углеводородов торговой спецификации) и направлять парафины в установку парового крекинга для получения легких олефинов. Данное сочетание процессов позволит свести к минимуму потребление водорода и минимизировать образование топливного газа в установке парового крекинга.

Как описано выше, настоящий способ дополнительно включает в себя разделение указанного потока с высоким содержанием ароматических соединений на поток тяжелых ароматических соединений и поток с высоким содержанием моноароматических соединений, в частности с помощью сепарационной установки дистилляционного типа.

В соответствии с другим вариантом осуществления настоящего изобретения настоящий способ дополнительно включает в себя подачу газообразного потока, т.е. преимущественно содержащего C_2 - C_4 парафины, в установку дегидрирования для получения водорода, C_3 олефинов и C_4 олефинов. Это означает, что газообразный поток, полученный в установке гидрокрекинга, может быть направлен по разным технологическим маршрутам, а именно в установку парового крекинга или в установку дегидрирования. Данный выбор маршрутов обеспечивает гибкость настоящего способа. Процессы дегидрирования низших алканов, таких как пропан и бутаны, описаны как процесс дегидрирования низшего алкана.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего способа дополнительно включает в себя разделение C_2 - C_4 парафинов на отдельные потоки, причем каждый поток преимущественно содержит C_2

парафины, C_3 парафины и C_4 парафины, соответственно, и подачу каждого отдельного потока в специальную секцию печи указанной установки парового крекинга. Это означает, что поток C_2 , который преимущественно содержит C_2 парафины, направляется в специальную C_2 секцию печи установки парового крекинга. То же самое относится и к потоку C_3 и к потоку C_4 . Такое разделение на отдельные потоки оказывает положительное влияние на выход продукта из установки парового крекинга. В предпочтительном варианте осуществления поток C_3 и поток C_4 , в виде отдельных потоков или в виде объединенного потока C_3+C_4 , направляются в установку дегидрирования. Более конкретно, настоящий способ дополнительно включает в себя разделение C_2 - C_4 парафинов на отдельные потоки, причем каждый поток преимущественно содержит C_2 парафины, C_3 парафины и C_4 парафины, соответственно, и подачу потока, преимущественно содержащего C_2 парафины, в установку парового крекинга, при одновременной подаче потока, преимущественно содержащего C_3 парафины, в установку дегидрирования пропана и подаче потока, преимущественно содержащего C_4 парафины, в установку дегидрирования бутана.

Как отмечалось выше, газообразный поток, полученный в установке гидрокрекинга, содержит широкий спектр продуктов гидрокрекинга. В предпочтительном варианте осуществления не только C_2 - C_4 парафины будут извлекаться из газообразного продукта, но и другие ценные компоненты, такие как водород, а также метан. Поток, содержащий водород и метан, будет предпочтительно рециркулирован в установку гидрокрекинга. В дополнение к этому, также предпочтительно иметь удаляемый поток в установке гидрокрекинга для предотвращения накопления нежелательных компонентов.

Способ выделения указанных C_2 - C_4 парафинов из указанного газообразного потока предпочтительно осуществляется с помощью разделения, выбранного из криогенной дистилляции или экстракции растворителем.

Предпочтительные технологические условия в указанном гидрокрекинге включают температуру 300-550°C, давление 300-5000 кПа изб. и среднечасовую скорость подачи сырья 0,1-10 ч⁻¹. Более предпочтительные условия гидрокрекинга включают температуру 350-550°C, давление 600-3000 кПа изб. и среднечасовую скорость подачи сырья 0,2-2 ч⁻¹.

Конструкционный тип реактора указанной установки гидрокрекинга выбирают из группы, состоящей из типа реактора с неподвижным слоем, типа реактора с кипящим слоем и реактора суспензионного типа, при этом предпочтительным является тип реактора с неподвижным слоем.

Примеры углеводородного сырья для указанной установки гидрокрекинга представлены типами нефти, керосина, дизельного топлива, атмосферного газойля (AGO), газовых конденсатов, восков, или их сочетаниями.

Разделение потока с высоким содержанием ароматических соединений предпочтительно осуществляется по типу перегонки.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления способ по настоящему изобретению дополнительно включает в себя выделение C_7 - C_9 ароматических соединений, например, фракции, богатой толуолом и ксилолом, из потока с высоким содержанием моноароматических соединений, и превращение указанных C_7 - C_9 ароматических соединений во фракцию, богатую бензолом.

Кроме того, способ по настоящему изобретению дополнительно включает в себя извлечение части водорода из потока продуктов указанной установки парового крекинга и подачу указанного водорода в указанную установку гидрокрекинга.

Как отмечалось выше, настоящий способ дополнительно включает в себя извлечение C_5^+ углеводородов из потока продуктов указанной установки парового крекинга и подачу указанных C_5^+ углеводородов в указанную установку гидрокрекинга.

Термин "сырая нефть", используемый в настоящем документе, относится к нефти, добытой из геологических пластов в непереработанном 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 "нефтепродукты" или "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 продуктов и полимеров. Высокоценные нефтепродукты включают олефины и ароматические соединения. Типичные высокоценные олефины включают без ограничения этилен, пропилен, бутadiен, бутилен-1, изобутилен, изопрен, циклопентадиен 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 нефтепродуктов, 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 сопряженному 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 ppm для протонов бензольного кольца.

Термины "нафтеновые углеводороды", или "нафтены", 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, бутадиена, бутилена-1, изобутилена, изопрена и цикlopentadiена.

Термин "СНГ", используемый в настоящем документе, является общепринятым сокращением термина "сжиженный нефтяной газ". СНГ обычно состоит из смеси C_2 - C_4 углеводородов, т.е. смеси из C_2 , C_3 и C_4 углеводородов.

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

Используемый в настоящем документе термин " $\text{C}_\#$ углеводороды", где "#" является положительным целым числом, используется для описания всех углеводородов, имеющих # атомов углерода. Кроме того, термин " $\text{C}_\#^+$ углеводороды" используется для описания всех молекул углеводородов, имеющих # или более атомов углерода. Соответственно, термин " C_5^+ углеводороды" используется для описания смеси углеводородов, имеющих 5 или более атомов углерода. Термин " C_5^+ алканы" соответственно относится к алканам, содержащим 5 или более атомов углерода.

Используемый в настоящем документе термин "установка гидрокрекинга" относится к нефтехимической установке, в которой осуществляется процесс гидрокрекинга, т.е. процесс каталитического крекинга, выполняемый в присутствии 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°C, 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 обеспечивает 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, формируются 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 сырья" или "FHC" относится к нефтехимической установке для осуществления процесса гидрокрекинга, подходящего для превращения комплексного углеводородного сырья, которое относительно богато нафтенными и парафиновыми углеводородными соединениями, такого 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 нетронутым 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 FHC, сопоставимы с условиями процесса, которые будут использоваться в процессе GHC, описанном в данном документе выше. В качестве альтернативы, процесс FHC может быть оптимизирован для размыкания ароматического кольца ароматических углеводородов, содержащихся в сырьевом потоке FHC. Это может быть достигнуто с помощью модификации процесса GHC, как описано в настоящем документе, с помощью увеличения гид-

рирующей 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 FHC, оптимизированные для размыкания кольца ароматических соединений, включают температуру 300-400°C, предпочтительно температуру 350-450°C, более предпочтительно 375-450°C, давление 600-3000 кПа изб. и среднечасовую скорость подачи сырья 0,2-2 ч⁻¹.

Термин "установка для размыкания кольца" относится к нефтехимической установке, в которой осуществляется процесс размыкания ароматического кольца. Размыкание ароматического кольца представляет собой специфический процесс гидрокрекинга, который особенно подходит для конверсии сырья, которое относительно богато ароматическим углеводородом, имеющим точку кипения в диапазоне точек кипения керосина и газойля, для получения сжиженного СНГ и, в зависимости от условий процесса, легкого дистиллята (бензина, полученного из ароматических (ARO) соединений). Такой процесс размыкания ароматического кольца (ARO-процесс) описан, например, в US 3256176 и US 4789457. Такие процессы могут включать использование либо одного каталитического реактора с неподвижным слоем или двух таких реакторов, работающих последовательно, вместе с одной или более установкой фракционирования для отделения целевых продуктов от неконвертированного материала, и могут также включать возможность рециркуляции неконвертированного материала в один или оба реактора. Реакторы могут работать при температуре 200-600°C, предпочтительно 300-400°C, давлении 3-35 МПа, предпочтительно 5-20 МПа, вместе с 5-20 мас.%, водорода (относительно углеводородного сырья), при этом указанный водород может поступать параллельным потоком с углеводородным сырьем или противотоком к направлению потока углеводородного сырья, в присутствии бифункционального катализатора, активного как в отношении гидрирования-дегидрирования, так и разрыва кольца, при этом может осуществляться указанное насыщение ароматического кольца и разрыв кольца. Катализаторы, используемые в таких процессах, содержат один или более элементов, выбранных из группы, состоящей из Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Cu, Co, Ni, Pt, Fe, Zn, Ga, In, Mo, W и V, в форме металла или сульфида металла, нанесенный на кислотное твердое тело, такое как оксид алюминия, диоксид кремния, диоксид кремния-оксид алюминия и цеолиты. В этом отношении следует отметить, что термин "нанесенный на", используемый в настоящем документе, включает любой традиционный способ получения катализатора, который объединяет один или несколько элементов с каталитической основой. Еще один процесс размыкания ароматического кольца (ARO-процесс) описан в US 7513988. Соответственно, ARO-процесс может включать насыщение ароматического кольца при температуре 100-500°C, предпочтительно 200-500°C и более предпочтительно 300-500°C, давлении 2-10 МПа, вместе с 5-30 мас.%, предпочтительно 10-30 мас.%, водорода (относительно углеводородного сырья) в присутствии катализатора гидрирования ароматических соединений и разрыва кольца при температуре 200-600°C, предпочтительно 300-400°C, давлении 1-12 МПа, вместе с 5-20 мас.%, водорода (относительно углеводородного сырья) в присутствии катализатора разрыва кольца, при этом указанное насыщение ароматического кольца и разрыв кольца могут осуществляться в одном реакторе или в двух последовательных реакторах. Катализатор гидрирования ароматических соединений может быть традиционным катализатором гидрирования/гидроочистки, таким как катализатор, содержащий смесь Ni, W и Mo на огнеупорном носителе, обычно оксиде алюминия. Катализатор разрыва кольца содержит компонент переходного металла или сульфида металла и носитель. Предпочтительно, катализатор содержит один или большее число элементов, выбранных из группы, состоящей из Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Cu, Co, Ni, Pt, Fe, Zn, Ga, In, Mo, W и V, в форме металла или сульфида металла, нанесенный на кислотное твердое тело, такое как оксид алюминия, диоксид кремния, диоксид кремния-оксид алюминия и цеолиты. С помощью подбора одной каталитической композиции или их сочетания, рабочей температуры, рабочей объемной скорости и/или парциального давления водорода процесс может быть направлен в сторону полного насыщения и последующего разрыва всех колец или же к сохранению одного ароматического кольца ненасыщенным и последующему разрыву всех колец, кроме одного. В последнем случае ARO-процесс образует легкий дистиллят ("ARO-бензин"), который относительно богат углеводородными соединениями, имеющими одно ароматическое кольцо.

Используемый в настоящем документе термин "установка деароматизации" относится к нефтехимической 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 экстракция растворителем; см., например, WO 2012135111 A2. Предпочтительными растворителями, используемыми в экстракции растворителем ароматических соединений, являются сульфолан, тетраэтиленгликоль и N-

метилпирролидон, которые представляют собой обычно используемые 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, используемые 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 экстракции растворителем, должна быть ниже, чем точка кипения экстрагируемых ароматических соединений. Экстракция растворителем тяжелых ароматических соединений описана в области техники; см., например, US 5880325. В качестве альтернативы, другие известные способы, отличные от экстракции растворителем, такие как разделение молекулярным ситом или разделение на основе точки кипения, могут использоваться 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 нафтенy, включает переработку указанного смешанного углеводородного потока в установке экстракции растворителем, содержащей три основных колонны переработки углеводородов: колонну экстракции растворителем, отпарную 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 экстракции растворителем, содержит растворитель вместе с растворенными ароматическими, нафтяными и легкими парафиновыми соединениями. Поток, выходящий из верхней части колонны экстракции растворителем (часто называемый потоком рафината) содержит относительно нерастворимые (относительно выбранного растворителя) парафиновые соединения. Поток, выходящий из кубовой части колонны экстракции растворителем, далее подвергается в дистилляционной колонне испарительному отпариванию, при котором 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 испарительного отпаривания. Этот поток может быть объединен с потоком рафината из колонны экстракции растворителем 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 каталитический крекинг с псевдоожиженным катализатором. 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.

В еще одном варианте осуществления способ дополнительно включает в себя стадию гидродеалкилирования, на которой БТК (или только толуол и фракция ксилолов указанного полученного БТК) приводится в контакт с водородом в условиях, подходящих для получения потока продукта гидродеалкилирования, содержащего бензол и топливный газ.

Технологическая стадия получения бензола из БТК может включать в себя стадию, на которой бензол, содержащийся в потоке продуктов гидрокрекинга, отделяется от толуола и ксилолов перед гидродеалкилированием. Преимущество этой стадии разделения заключается в том, что пропускная способность реактора гидродеалкилирования увеличивается. Бензол может быть выделен из потока БТК обычной перегонкой.

Процессы гидродеалкилирования углеводородных смесей, содержащих C₆-C₉ ароматические углеводороды, хорошо известны в данной области техники и включают термическое гидродеалкилирование и каталитическое гидродеалкилирование; см., например, WO 2010/102712 A2. Каталитическое гидродеалкилирование является предпочтительным, поскольку этот процесс гидродеалкилирования обычно имеет более высокую селективность по отношению к бензолу, чем термическое гидродеалкилирование. Пред-

почтительно используется каталитическое гидродеалкилирование, в котором катализатор гидродеалкилирования выбирают из группы, состоящей из оксиднохромового катализатора на носителе, оксидномolibденового катализатора на носителе, платины на диоксиде кремния или оксиде алюминия и оксида платины на диоксиде кремния или оксиде алюминия.

Условия процесса, подходящие для гидродеалкилирования, также описанные в данном документе как "условия гидродеалкилирования", могут быть легко определены специалистом в данной области техники. Условия процесса, используемые для термического гидродеалкилирования, описаны, например, в DE 1668719 A1 и включают температуру 600-800°C, давление 3-10 МПа изб. и продолжительность реакции 15-45 с.

Условия процесса, используемые для предпочтительного каталитического гидродеалкилирования, описаны в WO 2010/102712 A2 и предпочтительно включают температуру 500-650°C, давление 3,5-8 МПа изб., предпочтительно 3,5-7 МПа изб., и среднечасовую скорость подачи сырья 0,5-2 ч⁻¹. Поток продукта гидродеалкилирования обычно разделяется на жидкий поток (содержащий бензол и другие ароматические соединения) и газовый поток (содержащий водород, H₂S, метан и другие углеводороды с низкой точкой кипения) с помощью сочетания охлаждения и перегонки. Жидкий поток может быть далее разделен с помощью перегонки на поток бензола, поток C₇-C₉ ароматических соединений и необязательно поток среднего дистиллята, который относительно богат ароматическими соединениями. Поток C₇-C₉ ароматических соединений может быть подан обратно в реакторную секцию в качестве рециркулята для повышения общей конверсии и выхода бензола. Поток ароматических соединений, который содержит полиароматические соединения, такие как бифенил, предпочтительно не рециркулируют в реактор, но он может быть извлечен в виде отдельного потока продукта и рециркулирован в комбинированный процесс в качестве среднего дистиллята ("среднего дистиллята, полученного гидродеалкилированием"). Газовый поток, содержащий значительные количества водорода, может быть рециркулирован обратно в установку гидродеалкилирования через компрессор рециркулирующего газа или в любую другую нефтехимическую установку, которая использует водород в качестве сырья. Удаление рециркулирующего газа может использоваться для регулирования концентраций метана и H₂S в подаваемом в реактор сырье.

Используемый в настоящем документе термин "установка для разделения газов" относится к нефтехимической установке, которая разделяет различные соединения, содержащиеся в газах, образованных установкой перегонки сырой нефти, и/или в газах, полученных из нефтехимической 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. Различные углеводородные соединения могут впоследствии быть разделены перегонкой.

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 отсутствии кислорода. Как правило, температура реакции составляет 750-900°C, но реакция может осуществляться только очень коротко, обычно при времени пребывания 50-1000 мс. 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 охлаждающего 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 бутadiен. 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 крекин-

га, 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 остаток легкого дистиллята может быть отделен от газов между ступенями сжатия. Также кислые газы (CO_2 и H_2S) 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 C_4 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 быть 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 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 C_4 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 мас.% 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 приводится технологическая схема варианта осуществления настоящего изобретения.

Примеры

Исходное сырье 33, которое может включать в себя различные типы исходного сырья, например, нефть 35, керосин 36, дизельное топливо 37, атмосферный газойль (AGO) 38, поступающие, соответственно, из резервуаров 2, 3, 4, 5, направляется в установку 17 гидрокрекинга. В установке 17 гидрокрекинга исходное сырье 33 подвергается гидрокрекингу в присутствии водорода. Процесс гидрокрекинга приводит к образованию газообразного потока 19, содержащего C_2 - C_4 парафины, водород и метан, и потока 40 с высоким содержанием ароматических соединений. Газообразный поток 19 направляется в сепарационную установку 12, например, криогенной дистилляции или экстракции растворителем, и разде-

ляется на различные потоки, т.е. поток 55, содержащий C_2 - C_4 парафины, поток 20, содержащий водород и метан, и удаляемый поток 18. Поток 20 может быть рециркулирован в установку 17 гидрокрекинга.

Как указано выше, поток 55 может быть направлен непосредственно (не показано) или в установку 57 дегидрирования или непосредственно (не показано) в установку 11 парового крекинга. Однако перед направлением потока 55 в установку 11 парового крекинга сначала предпочтительно осуществить разделение потока 55. В сепараторе 56 C_2 - C_4 парафины разделяются на отдельные потоки 30, 31 и 32. Это означает, что поток 30 преимущественно содержит C_2 парафины, поток 31 преимущественно содержит C_3 парафины, и поток 32 преимущественно содержит C_4 парафины. При необходимости, дальнейшее отделение нежелательных компонентов или корректировка температуры могут осуществляться в установках 9, 10, 13. Отдельные потоки 21, 27 и 29 будут направлены в специальные секции печи установки 11 парового крекинга. Хотя установка 11 парового крекинга показана как единый агрегат, в настоящем способе следует понимать, что в предпочтительном варианте осуществления установка 11 парового крекинга содержит различные секции печи, каждая из которых предназначена для конкретного химического состава, то есть секцию печи для C_2 , секцию печи для C_3 и секцию печи для C_4 . В предпочтительном варианте осуществления поток 27, преимущественно содержащий C_3 парафины, и поток 29, преимущественно содержащий C_4 парафины, направляются в виде потока 54 и потока 23, соответственно, в установку 57 дегидрирования. В другом варианте осуществления возможно выделить только C_3 и C_4 из потока 55 и направить объединенный поток C_3 и C_4 в установку 57 дегидрирования.

В установке 11 парового крекинга потоки 21, 27 и 29 и исходное сырье 58, например, C_2 - C_4 газы, получаемые из установки 1, перерабатываются, и продукты 28 реакции разделяются в секции 6 разделения. C_2 - C_6 алканы, содержащиеся в газовом потоке 7, рециркулируют в установку 11 парового крекинга. Водород 15 и пиробензин 14 могут быть направлены в установку 17 гидрокрекинга. Поток 8 ценного продукта, содержащий ненасыщенные углеводороды, такие как легкие алкены, включающие этилен, пропилен и бутadiены, направляется в дальнейшие нефтехимические процессы. В случае, если тяжелые углеводороды, такие как сажевое масло, крекинг-дистиллят и C_9^+ углеводороды, образуются в установке 11 парового крекинга, эти продукты при необходимости также могут быть рециркулированы в установку 17 гидрокрекинга.

Поток 40 с высоким содержанием ароматических соединений направляется в сепарационную установку 16, например, в процесс перегонки, и разделяется на поток 41 тяжелых ароматических соединений и поток 43, богатый моноароматическими соединениями. Поток 42, который преимущественно содержит C_7 - C_9 ароматические соединения, может конвертироваться в установке 24 в богатую бензолом фракцию 59 и богатую метаном фракцию 44.

В примере, описанном в настоящем документе, проводится различие между способом (случай 1), в котором нефть перерабатывают только в установке парового крекинга, и способом (случай 2), в котором нефть направляют в установку гидрокрекинга, при этом в образованном таким образом газовом потоке C_2 - C_4 парафины выделяются и подаются в секцию печи установки парового крекинга. Случай 1 является сравнительным примером, а случай 2 является примером в соответствии с настоящим изобретением.

Условия для установки парового крекинга являются следующими: печи этана и пропана: температура на выходе из змеевика = 845°C , отношение водяного пара к маслу = 0,37; C_4 -печи: температура на выходе из змеевика = 820°C , отношение водяного пара к маслу = 0,37; печи для жидкости: температура на выходе из змеевика = 820°C , отношение водяного пара к маслу = 0,37. Что касается специфических условий установки 17 гидрокрекинга: моделирование проводили для рабочих условий реактора гидрокрекинга: средняя температура реактора 510°C , среднечасовая скорость подачи сырья 1 ч^{-1} и давление в реакторе 1379 кПа изб. Катализатор содержал смесь из Pt, нанесенной на гамма-оксид алюминия, HZSM-5 с отношением Si:Al, равным 100:1.

Состав подаваемой нефти представлен в табл. 1.

Таблица 1

Состав нефти, использованной в качестве исходного сырья

Нафта		
н-парафины	% масс.	36,7
изо-парафины	% масс.	38,2
Нафтенy	% масс.	20,1
Ароматические соединения	% масс.	5,0
Плотность 60F	кг/л	0,673
Температура начала кипения (IBP)	°C	37,8
BP10	°C	45,7
BP30	°C	49,5
BP50	°C	54,7
BP70	°C	64,0
BP90	°C	79,4
Температура конца кипения (FBP)	°C	103,0

Состав продуктов группы установок (мас.%, сырья) для каждого из случаев 1 и 2 приводится в табл. 2.

Таблица 2

Состав продуктов группы установок (мас.%, сырья)

Сырье: нафта	Случай 1	Случай 2
Состав продуктов на выходе группы установок	Установка парового крекинга (SC)	Установка гидрокрекинга сырья и установка парового крекинга (FHC + SC)
H ₂	0,9	0,5
CH ₄	17,9	18,3
этилен	35,1	50,1
пропилен	19,3	12,8
бутадиен	5,3	2,0
изобутен	3,3	0,3
бензол	9,1	8,3
Фракция ТК (толуол+ксилолы)	3,4	7,0
стирол	0,9	0,1
другие C ₇ -C ₈	0,4	0,0
C ₉ смола	0,7	0,0
CD	1,5	0,2
СВО	2,0	0,3
% высокоценных химических продуктов	76,9	80,5

Из табл. 2 видно, что переработка нефти в установке гидрокрекинга в соответствии с настоящим способом (случай 2) приводит к увеличению общего выхода БТК (бензол, толуол+ксилолы). Соответственно, результаты, описанные в табл. 2, показывают значительное увеличение БТК от случая 1 (сравнительный пример) к случаю 2 (пример по настоящему изобретению). CD означает крекинг-дистиллят и СВО означает сажевое масло соответственно. Табл. 2 также иллюстрирует, что выход высокоценных химических продуктов (этилен + пропилен + бутадиен + изобутен, бензол, фракция ТК, стирол и другие C₇-C₈) оказывается значительно выше, когда нефть перерабатывают в соответствии с настоящим изобретением (пример 2), чем может быть достигнуто с помощью традиционных способов переработки (случай 1).

Поскольку в установке гидрокрекинга (случай 2) все более тяжелые парафины переходят в более легкие компоненты, такие как C₂-C₄ парафины, производство этилена возрастает с 35 до 50% за счет предварительной обработки нефти в установке гидрокрекинга. Таким образом, случай 2 обеспечивает значительно более высокий выход этилена, чем случай 1.

Табл. 2 также показывает, что производство более тяжелых продуктов (C₉ смолы, крекинг-дистиллята и сажевого масла) снижается за счет предварительной обработки нефти в установке гидрокрекинга (случай 2). Это означает, что в соответствии с настоящим способом образование нежелательных тяжелых побочных продуктов может быть сведено к минимуму.

Другой пример показывает влияние рабочей температуры установки гидрокрекинга на состав продуктов. Каталитическая смесь является физической смесью 2 г ZSM-5 и 2 г Pt на оксиде алюминия, в которую в слой катализатора была включена 0,4-0,8 мм крошка SiC, чтобы обеспечить хорошее приближение к поршневому потоку и снизить осевые/радиальные температурные различия. Нефть Olefms6 использовали в качестве исходного сырья (см. табл. 3).

Таблица 3

Состав исходного сырья

Число атомов углерода	Нафты	изо-парафины	н-парафины	Олефины	Ароматические соединения	Всего
3	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
4	<0,01	0,22	0,51	0,92	<0,01	1,65
5	3,99	14,63	17,77	1,08	<0,01	37,47
6	8,34	13,40	10,75	0,07	2,74	35,31
7	4,77	5,00	3,12	<0,01	0,93	13,82
8	2,56	2,18	1,61	<0,01	0,83	7,18
9	1,36	1,27	0,73	<0,01	0,34	3,70
10	<0,01	0,28	0,53	<0,01	<0,01	0,81
11	<0,01	<0,01	0,06	<0,01	<0,01	0,06
Всего	21,03	36,98	35,08	2,07	4,85	100,0

В данном примере температура варьировала между 425 и 500°C (WHSV = 1, Н:НС = 3, 200 фунт/кв.дюйм изб. (1,38 МПа)). Состав выходящего потока показан в табл. 4.

Таблица 4

Состав выходящего потока

	500°C	475°C	450°C	425°C
Метан	12,43	7,45	4,42	2,28
СНГ (C2 - C4)	72,66	78,50	80,29	78,10
н-парафины (C5+)	0,08	0,24	0,58	1,22
изо-парафины (C5+)	0,02	0,06	0,24	1,03
Олефины	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Нафты	<0,01	0,04	0,43	0,43
Ароматические соединения	14,81	12,23	9,98	9,98
Всего	100	100	100	100

Данные табл. 4 показывают, что более высокие температуры приводят к высоким выходам метана (малоценного побочного продукта).

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ крекинга углеводородного сырья в установке парового крекинга, включающий стадии, на которых

подают жидкое углеводородное сырье в установку гидрокрекинга;

разделяют поток, подвергнутый указанным образом гидрокрекингу в указанной установке гидрокрекинга, на поток с высоким содержанием ароматических углеводородов и газообразный поток, содержащий C₂-C₄ парафины, водород и метан;

выделяют C₂-C₄ парафины из указанного газообразного потока и дополнительно разделяют C₂-C₄ парафины на три отдельных потока, причем каждый поток преимущественно содержит C₂ парафины, C₃ парафины и C₄ парафины соответственно, и подают каждый отдельный поток в предназначенную для него секцию печи указанной установки парового крекинга для получения потока продуктов установки парового крекинга;

при этом процесс гидрокрекинга в указанной установке гидрокрекинга проводят при температуре 300-450°C, давлении 300-5000 кПа изб. и среднечасовой скорости подачи сырья 0,1-10 ч⁻¹.

2. Способ по п.1, дополнительно включающий стадию, на которой осуществляют разделение указанного потока с высоким содержанием ароматических соединений на поток тяжелых ароматических соединений и поток с высоким содержанием моноароматических соединений, в частности с использованием перегонной установки.

3. Способ по п.1 или 2, в котором выделение указанных C₂-C₄ парафинов из указанного газообразного потока осуществляют с использованием криогенной дистилляции или экстракции растворителем.

4. Способ по любому из пп.1-3, в котором поток, преимущественно содержащий C₂ парафины, подают в установку парового крекинга, тогда как часть потока, преимущественно содержащего C₃ парафины, подают в установку дегидрирования пропана, а часть потока, преимущественно содержащего C₄ парафины, подают в установку дегидрирования бутана.

5. Способ по любому из пп.1-4, дополнительно включающий стадию, на которой осуществляют извлечение из указанного газообразного потока потока, преимущественно содержащего водород и метан, и рециркулируют указанный поток в установку гидрокрекинга.

6. Способ по любому из пп.1-5, в котором процесс гидрокрекинга в указанной установке гидрокре-

кинга проводят при температуре 350-450°C, предпочтительно 375-450°C, давлении 600-3000 кПа изб. и среднечасовой скорости подачи сырья 0,2-2 ч⁻¹.

7. Способ по любому из пп.1-6, в котором конструкционный тип реактора указанной установки гидрокрекинга выбран из группы, состоящей из реактора с неподвижным слоем, реактора с кипящим слоем и реактора суспензионного типа, при этом предпочтительным является реактор с неподвижным слоем.

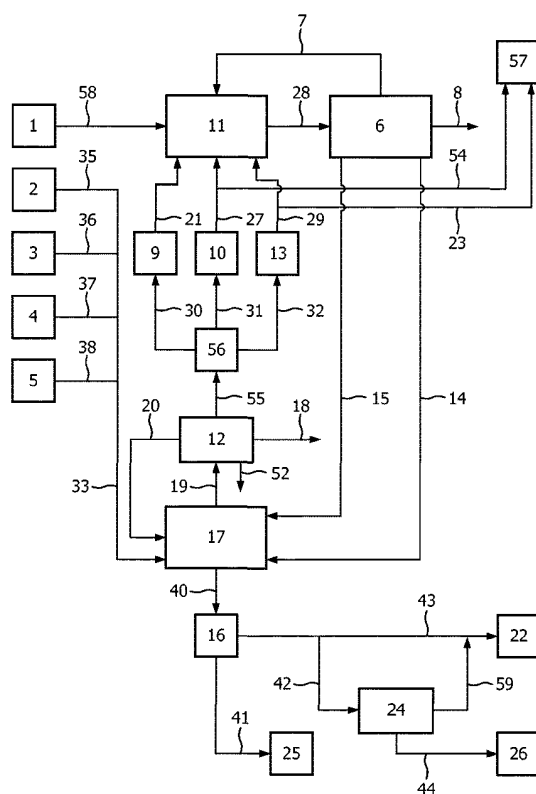
8. Способ по любому из пп.1-7, в котором углеводородное сырье, подаваемое в указанную установку гидрокрекинга, выбрано из нефти, керосина, дизельного топлива, атмосферного газойля (AGO), восков и газовых конденсатов или их сочетания.

9. Способ по любому из пп.1-8, в котором отделение потока с высоким содержанием ароматических соединений осуществляют перегонкой.

10. Способ по любому из пп.2-9, дополнительно включающий стадию, на которой осуществляют выделение фракции, богатой C₇-C₉ ароматическими соединениями, из потока с высоким содержанием моноароматических соединений и превращают указанную фракцию, богатую C₇-C₉ ароматическими соединениями, во фракцию, богатую бензолом.

11. Способ по любому из пп.1-10, дополнительно включающий стадию, на которой осуществляют извлечение водорода из потока продуктов указанной установки парового крекинга и подают указанный водород в указанную установку гидрокрекинга.

12. Способ по любому из пп.1-11, дополнительно включающий стадию, на которой осуществляют извлечение C₅⁺ углеводородов из потока продуктов указанной установки парового крекинга и подают указанные C₅⁺ углеводороды в указанную установку гидрокрекинга.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2