



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2004130481/04, 06.03.2003

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
06.03.2003

(30) Конвенционный приоритет:
15.03.2002 FR 02 03211

(43) Дата публикации заявки: 20.07.2005

(45) Опубликовано: 20.05.2007 Бюл. № 14

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: EP 0109059 A, 23.05.1984. RU 2184610
C2, 10.07.2002. WO 94/12452, 09.06.1994. WO
99/29805, 17.06.1999. SU 1385517 A1, 27.09.1999.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:
15.10.2004

(86) Заявка РСТ:
FR 03/00728 (06.03.2003)

(87) Публикация РСТ:
WO 03/078364 (25.09.2003)

Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной, рег. № 517

(72) Автор(ы):

ДЮПЛАН Жан-Люк (FR),
БЕЙЛЬ Жером (FR),
ЛАКОМБ Сильви (FR),
ТОМАЗО Сесиль (FR)

(73) Патентообладатель(и):

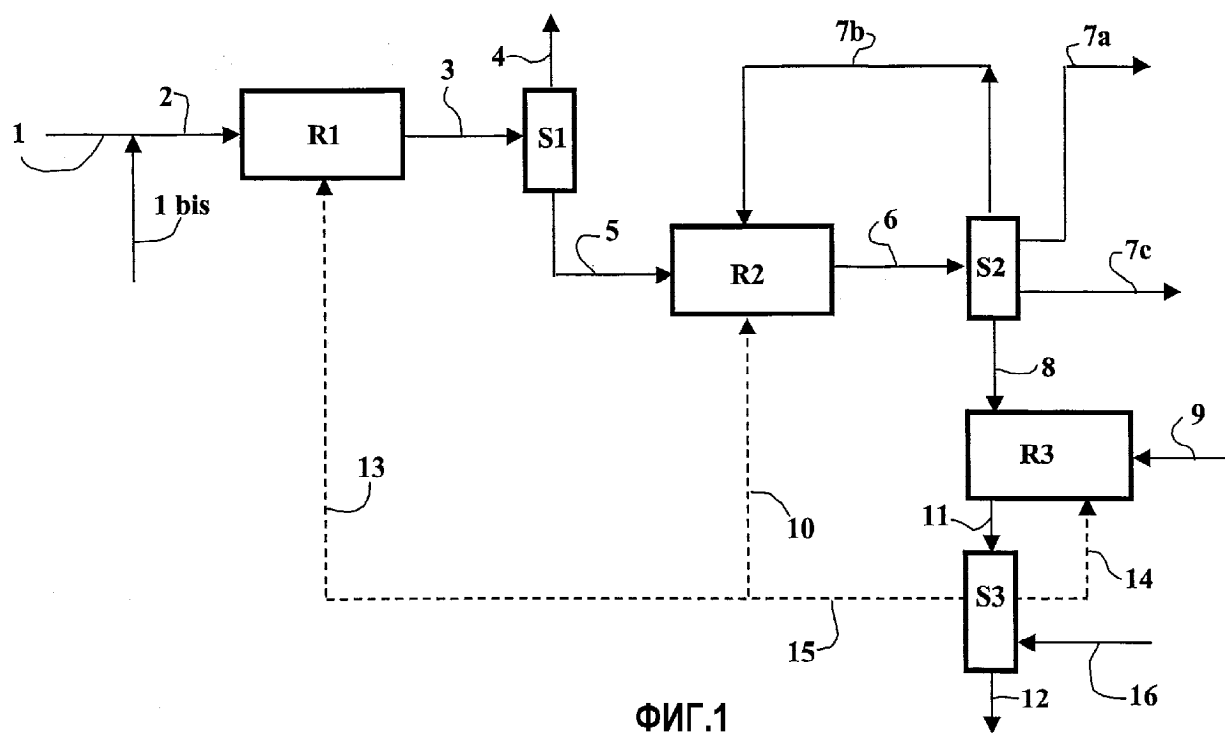
ЭНСТИТУ ФРАНСЭ ДЮ ПЕТРОЛЬ (FR)

(54) СПОСОБ МНОГОСТАДИЙНОЙ КОНВЕРСИИ ЗАГРУЗКИ, СОДЕРЖАЩЕЙ ОЛЕФИНЫ С
ЧЕТЫРЬМЯ, ПЯТЬЮ ИЛИ БОЛЕЕ АТОМАМИ УГЛЕРОДА, С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОПИЛЕНА
(ВАРИАНТЫ)

(57) Реферат:

Использование: нефтехимия. Сущность:
проводят по меньшей мере, одну стадию
олигомеризации b) или указанную стадию
олигомеризации, проводимую в две стадии:
ограниченной олигомеризации b1) и окончательной
олигомеризации b3), на которой осуществляют, по
меньшей мере, в одном реакторе каталитическую
олигомеризацию указанных олефинов с 4 атомами
углерода в присутствии других олефинов, также
содержащихся в загрузке, при этом указанные
другие олефины принадлежат группе, состоящей, с
одной стороны, из этилена, а, с другой стороны,

из олефинов с 5 или 6 атомами углерода для
получения олигомеров. Затем на стадии d)
осуществляют каталитический крекинг, по меньшей
мере, части полученных олигомеров в реакторе,
отличном от реактора для олигомеризации, для
получения, в частности, пропилена. Технический
результат: оптимизация выхода, конверсии и
селективности по отношению к пропилену. Способ
позволяет также провести крекинг в неподвижном,
подвижном или псевдооживленном слое и,
возможно, получить дополнительно олигомеры. 2 н.
и 15 з.п. ф-лы, 5 табл., 2 ил.



ФИГ.1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C07C 11/06 (2006.01)

C07C 2/12 (2006.01)

C07C 4/06 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 2004130481/04, 06.03.2003

(24) Effective date for property rights: 06.03.2003

(30) Priority:
15.03.2002 FR 02 03211

(43) Application published: 20.07.2005

(45) Date of publication: 20.05.2007 Bull. 14

(85) Commencement of national phase: 15.10.2004

(86) PCT application:
FR 03/00728 (06.03.2003)(87) PCT publication:
WO 03/078364 (25.09.2003)

Mail address:
129090, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3,
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i
Partnery", pat.pov. E.E.Nazinoj, reg. № 517

(72) Inventor(s):

DJuPLAN Zhan-Ljuk (FR),
BEJL' Zherom (FR),
LAKOMB Sil'vi (FR),
TOMAZO Sesil' (FR)

(73) Proprietor(s):

EhNSTITJu FRANSEh DJu PETROL' (FR)

(54) MULTI-STEP CONVERSION PROCESS FOR CHARGE CONTAINING OLEFINS WITH FOUR, FIVE, OR MORE CARBON ATOMS IN ORDER TO PRODUCE PROPYLENE (OPTIONS)

(57) Abstract:

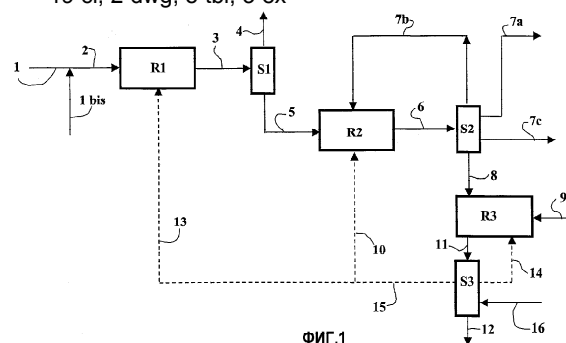
FIELD: petrochemical processes.

SUBSTANCE: at least one-step oligomerization (step b) is carried out or this oligomerization is carried out in two steps: limited oligomerization b1 and final oligomerization b3, wherein catalytic oligomerization of olefins having 4 carbon atoms is carried out in presence of other olefins also contained in charge, these other olefins belonging to group consisting, on one hand, of ethylene and, on the other hand, of C5- or C6-olefins to produce oligomers. Further, in step d, at least part of oligomers obtained is subjected to catalytic cracking in reactor differing from oligomerization reactor to produce, in particular, propylene. Process also allows fixed-, moving-, and fluidized-bed

cracking to be performed and additional oligomers to be possibly obtained.

EFFECT: optimized yield, conversion, and propylene selectivity.

19 cl, 2 dwg, 5 tbl, 3 ex



Настоящее изобретение относится к способу получения пропилена из легких фракций углеводородов, содержащих, в частности, бутены и/или пентены.

Изобретение, в частности, относится к способу, позволяющему, по крайней мере частично, превращать в пропилен олефиновую загрузку, содержащую олефиновые углеводороды, количество атомов углерода которых равно или превышает четыре, например дистиляционные фракции C4 и/или C5 (при этом символ Cn означает, например, дистиляционную фракцию углеводородов, а n - количество атомов углерода), например, крекингом с водяным паром или по методу FCC. Термин FCC, сокращенное от "Fluid Catalytic Cracking" в английской терминологии, обозначает каталитический крекинг в жидком слое (ККЖ). В общем случае, в соответствии с настоящим изобретением термин ККЖ означает способ, обычно применяемый при нефтепереработке, с использованием каталитического крекинга тяжелых фракций нефти, в которых используют загрузку, кипящую в основном при температуре приблизительно более 350°C (при этом, по меньшей мере, 50 мас.%, обычно, по меньшей мере, 70 мас.% и часто 100 мас.% загрузки имеет температуру кипения более 350°C), например остатков после дистиляции в вакууме или возможно при атмосферном давлении.

Указанные олефиновые дистиляционные фракции C4/C5 в большом количестве, часто в избытке, накапливаются на нефтеперерабатывающих заводах в установках крекинга с водяным паром. Их рециркуляция является сложной:

- рециркуляция путем крекинга с водяным паром имеет недостатки (выход легких олефинов менее высокий, чем в случае парафиновых дистиляционных фракций, а тенденция к образованию кокса более высокая),
- рециркуляция методом ККЖ почти не проводится, так как олефиновые дистиляционные фракции обладают малой реакционной способностью в условиях ККЖ, приспособленных для загрузки вакуумного дистилята. Их рециркуляция с применением ККЖ привела бы к необходимости использовать более жесткие условия или специальные катализаторы, что вызвало бы модифицирование ККЖ.

Загрузка способа по изобретению может также содержать лигроин после крекинга с водяным паром, или лигроин после ККЖ, или другой олефиновый лигроин. Под лигроином обычно понимают самую большую дистиляционную фракцию углеводородов, образовавшуюся в установке конверсии или синтеза (например, при ККЖ, уменьшении вязкости, коксовании, в установках по методу Фишера-Тропша и т.д.), большая часть которой, обычно, по меньшей мере 90 мас.%, образована углеводородами, содержащими, по меньшей мере, 5 атомов углерода, а температура кипения приблизительно меньше или равна 220°C).

Олефиновую дистиляционную фракцию, включающую загрузку по способу, предпочтительно выбирают из дистиляционных фракций, указанных ранее, или из смеси приведенных ранее фракций. Обычная загрузка часто содержит бутены и/или пентены в большом или значительном количестве, но может также содержать этилен, возможно небольшие количества нефракционированного пропилена, гексены, олефины, содержащие от 7 до 10 атомов углерода, дистиляционные фракции олефинового лигроина. Чаще всего загрузка не является чисто олефиновой, а включает также парафины (в частности, н-бутан и/или изобутан, пентаны и иногда ароматические соединения, в частности бензол, и/или толуол, и/или ксилолы). Она может включать изобутен и/или изоамилены.

Загрузка также часто включает сильно ненасыщенные соединения: диены (диолефины), в частности соединения с 4, 5 атомами углерода (например, бутадиен).

Загрузка обычно является легкой загрузкой, конечная температура дистиляции которой определяется в соответствии с методом ТВР, хорошо известным специалисту, и где, по меньшей мере, 90 мас.% загрузки перегоняют при температуре менее 320°C и предпочтительно менее 250°C.

Объектом настоящего изобретения является способ конверсии загрузки, содержащей олефиновые углеводороды C4 и/или C5, во фракцию, содержащую пропилен, и его осуществляют последовательно в несколько стадий, а именно:

- стадия олигомеризации и/или соолигомеризации бутенов и/или пентенов, содержащихся в загрузке, для получения, в частности, высших олефинов, например, с числом атомов углерода преимущественно более или равным восьми. Если загрузка в соответствии с одним вариантом осуществления способа по изобретению включает этилен, то по реакции соолигомеризации можно также получить некоторое количество олефинов C6 или C7,

- стадия каталитического крекинга полученных указанным образом высших олефинов.

Часто олигомерами олефинов называют соединения, полученные присоединением n-го количества одинаковых олефинов, а соолигомерами называют соединения, образованные присоединением n-ого количества олефинов, по меньшей мере, два из которых являются разными.

В соответствии с настоящим изобретением, далее в данном описании, а также в формуле изобретения термин олигомеры (и термины олигомеризовать, олигомеризация) используется в широком смысле применительно к высшим олефинам, полученным присоединением n-го количества одинаковых и/или разных олефинов (термин также применяют для дистилляционной фракции, содержащей соолигомеры).

Олигомеризация отличается от полимеризации добавлением молекул в ограниченном количестве, и значение числа n, определенного ранее, по меньшей мере, для самой большой весовой части олигомеров находится в интервале от 2 до 10, включая границы, обычно от 2 до 5 и, в частности, от 2 до 4. Тем не менее, олигомеры могут содержать следовые количества олефинов, степень олигомеризации составляет $n > 10$. Обычно указанные следовые количества составляют менее 5 мас.% по отношению к общей массе олигомеров.

Установку для осуществления способа по изобретению предпочтительно размещают рядом с нефтеперерабатывающим заводом или нефтехимическим производством (обычно рядом с установками крекинга с водяным паром).

Уровень техники

Известный способ получения пропилена, помимо обычных способов получения, таких как ККЖ и крекинг с водяным паром (когда пропилен получают совместно с другими продуктами, в частности, такими как бензин или этилен) является способом, в котором применяют реакцию обменного разложения, где смесь этилена и n-бутена превращают в пропилен. Указанный способ описан в патенте Франции FR 2608595.

Одним из преимуществ способа по настоящему изобретению по сравнению с реакцией обменного разложения является получение пропилена из совокупности олефиновых соединений в дистилляционных фракциях C4, C5 и, не обязательно, в дистилляционных фракциях углеводородов с большим количеством атомов углерода, в частности лигроина, и не требует значительного потребления этилена, получение которого связано с большими затратами. Если способ применяют вместе с крекингом с водяным паром, то способ по настоящему изобретению позволяет не только не использовать этилен в качестве загрузки, но также получить этилен совместно с пропиленом. Выход этилена обычно меньше выхода пропилена, что позволяет улучшить соотношение пропилена и этилена в установке для крекинга с водяным паром.

Кроме того, если способ по изобретению применяют на нефтеперерабатывающем заводе, то он, напротив, позволяет решить проблему повышения выхода (помимо извлечения из дистилляционных фракций C4/C5) получаемого в относительно небольших количествах и/или трудно получаемого этилена, которая часто возникает на нефтеперерабатывающих заводах.

Также известны одностадийные способы получения пропилена из олефиновых дистилляционных фракций C4 и C5:

- известен, в частности, способ, который заключается, главным образом, в каталитическом крекинге в псевдоожиженном слое с использованием технологии, близкой к традиционному ККЖ, но в более жестких условиях при высоких температурах, а именно: температура на выходе из "riser" близка к 700°C (английский термин "riser" означает

вертикальный трубчатый подъемник с восходящей циркуляцией катализатора и загрузкой реакционной смеси). Недостатком способа указанного типа, иногда называемого ККЖ в нефтехимической переработке, является дополнительный крекинг бензина в загрузке, что, таким образом, уменьшает выход последнего. Парафины, содержащиеся в загрузке, также

5 подвергаются указанным жестким температурным условиям, что может привести к термическому крекингу и образованию легких соединений, получаемых в небольшом количестве в указанном способе, например соединений, более легких, чем пропилен. Кроме того, выход указанного пропилена почти не превышает 30% даже при использовании очень жестких условий.

10 - Другим способом получения пропилена является способ в псевдоожигенном слое, где в качестве катализатора применяют цеолит ZSM-5. Указанный способ описан в международной заявке WO 01/04237, а также в статье "Maximizing Refinery Propylene Production Using ZSM-5 Technology", название которой можно перевести как

15 "Максимизация получения пропилена на нефтеперерабатывающем заводе с использованием технологии ZSM-5", опубликованной в журнале "Hart's Fuel Technology and Management" ([журнал Hart de] technology et de gestion des combustibles) в майском номере 1998. Обычными рабочими условиями в указанном способе является температура, близкая к 600°C, и давление от 0,1 до 0,2 Мбар.

В указанных условиях выход пропилена составляет приблизительно 30% и может быть

20 повышен до 50% рециркуляцией дистилляционных фракций C4 и C5, которые не вступили в реакцию.

Недостатком указанного способа является то, что он сильно зависит от рабочих режимов, которые являются жесткими, и требований к исходным олефиновым дистилляционным фракциям C4 и C5, которые не могут являться бензиновыми фракциями

25 с количеством атомов углерода более 5, что как раз и является предметом настоящего изобретения, в котором можно перерабатывать и бензиновую дистилляционную фракцию. Другим недостатком указанного способа является то, что парафины в загрузке, которые проходят через реактор, не претерпевая каталитического превращения, могут быть частично подвержены крекингу, в частности термическому крекингу, приводящему к

30 образованию нежелательных легких соединений.

Среди одностадийных способов можно также указать способ, описание которого приводится в статье "Production Propylene from Low Valued Olefins" (Получение пропилена из малоценных олефинов), опубликованной в журнале "Hydrocarbon Engineering" (Технология углеводородов) в мае 1999. Речь идет о способе осуществления процесса в

35 неподвижном слое, где катализатором является цеолит ZSM-5, в присутствии водяного пара. Температура составляет около 500°C и давление находится в интервале от 0,1 до 0,2 Мбар. Продолжительность цикла составляет порядка 1000 час. Катализатор регенерируют in situ и общая продолжительность его работы, т.е. период, в течение которого его используют в реакторе перед полной заменой, составляет приблизительно 15

40 месяцев. Выход указанного пропилена составляет приблизительно 40% и может быть повышен до 60% за счет рециклирования дистилляционных фракций C4 и C5, которые не вступили в реакцию. Указанный способ позволяет получить относительно высокий выход пропилена. Однако необходим способ, в котором можно использовать водяной пар, а продолжительность цикла не должна быть очень высокой.

45 Можно также привести способ, описанный в международной заявке WO 99/29805 и в европейской заявке EP-A-1061116. Речь идет о способе, в котором применяется цеолитный катализатор типа MFI с высоким соотношением Si/Al (от 180 до 1000) с целью ограничения реакций переноса водорода, которые вызывают образование диенов и ароматических соединений. Температура процесса составляет около 550°C, давление

50 составляет около 0,1 МПа, а максимальная скорость процесса находится в интервале от 10 до 30 час⁻¹. Выход пропилена составляет от 30 до 50% по отношению к количеству олефинов, содержащихся в загрузке. Таким образом, его прямой выход от исходной загрузки приблизительно оценивают величиной менее 30%.

Можно также привести способ, описанный в европейской заявке EP-B1-0109059. Речь идет о способе, в котором применяется цеолитный катализатор типа ZSM-5 или ZSM-11, обладающий особыми свойствами и позволяющий использовать высокую скорость при проведении процесса. В одном из вариантов указанного способа последовательно

описывается также олигомеризация дистиляционной фракции C4, удаление непрореагировавших бутанов и каталитический крекинг олигомеров. Целью олигомеризации является удаление бутанов перед стадией крекинга путем олигомеризации бутенов, облегчающей фракционирование смеси бутанов/олигомеров, поскольку разделение смеси бутанов/бутенов является трудным. Олефиновые дистиляционные фракции C5 подвергают прямому крекингу. В техническом описании или в особых вариантах осуществления способа не упомянуто, содержит ли загрузка изобутен, и/или изопентен, и/или изоамилены.

Наконец, можно также привести патент США 6049017, в котором описывается способ получения пропилена и этилена из олефиновых дистиляционных фракций C4, включающий стадию удаления изобутена этерификацией. В способе по настоящему изобретению удаление изобутена, даже если это является возможным и предпочтительным, не является необходимым, что будет объяснено далее.

Подробное описание изобретения

В общем случае по сравнению со способами одностадийной конверсии, в которых используют единственный катализатор и единственную совокупность рабочих условий, способ по настоящему изобретению, который осуществляют в две отдельные стадии, позволяет увеличить длину цепочки олефинов перед их направлением на стадию крекинга, с целью сделать их более реакционноспособными в условиях указанного крекинга и оптимизировать каждую из стадий с точки зрения катализатора и рабочих условий, что будет показано далее.

Разные рабочие условия позволяют, в частности, на стадии олигомеризации способствовать реакциям присоединения, в частности, с использованием относительно высокого давления, в то время как для стадии крекинга предпочтительно используют относительно низкое давление и более высокую температуру. Таким образом, в частности, пропилен со стадии крекинга проявляет очень маленькую тенденцию к олигомеризации после своего образования.

Было также обнаружено, что предварительная олигомеризация загрузки, содержащей одновременно олефины C4 и, по меньшей мере, значительное количество других олефинов из группы, образованной олефинами C2, C5 и C6, в частности олефинами C5 и/или C6, приводит к более высоким выходам и лучшей селективности по отношению к пропилену. В частности, олигомеризация (вероятно, с частичной соолигомеризацией) смеси, содержащей олефины C4, C5, или C4, C5 и C6, или C4, C2 и C5, приводит к более высоким выходам пропилена (после крекинга) с более высокой конверсией и более легкими для осуществления рабочими условиями, чем олигомеризация только дистиляционной фракции C4, при этом олефины C5, в частности, подвергают крекингу без предварительной олигомеризации. Преимущество указанной соолигомеризации значительно, если количество олигомеризованной дистиляционной фракции C5 достаточно.

Среди предпочтительных загрузок способа по изобретению, которые используют на стадии олигомеризации b), можно привести загрузки, содержащие, по меньшей мере, 50 мас.%, часто, по меньшей мере, 70 мас.% и больше фракций C4+C5+C6 и которые содержат олефины, по меньшей мере, двух фракций C4, C5 и C6 и, в частности, на одну загрузку:

- содержащую олефиновую дистиляционную фракцию C4 (то есть включающую олефины, возможно с другими соединениями, например парафинами), загрузку, содержащую, например, по меньшей мере, 10 мас.% олефинов C4, и содержащую также олефины C5 и/или C6, например, по меньшей мере, 10 мас.% с массовым отношением:

$R1 = \text{олефины C5} + \text{олефины C6} / \text{олефины C4}$, которое составляет более 0,15 и, например, $0,2 < R1 < 5$, в частности $0,3 < R1 < 3$, предпочтительно $0,5 < R1 < 2$ и еще более

предпочтительно $0,7 < R1 < 1,5$;

- или содержащую олефиновую дистилляционную фракцию C4, при этом загрузка содержит, например, по меньшей мере, 10 мас.% олефинов C4, а также содержит олефины C5, например, по меньшей мере, 10 мас.% с массовым отношением:

5 $R2 = \text{олефины C5} / \text{олефины C4}$, которое составляет более 0,15 и, например, $0,2 < R2 < 5$, в частности $0,3 < R2 < 3$, предпочтительно $0,5 < R2 < 2$ и еще более предпочтительно $0,7 < R2 < 1,5$.

Указанные загрузки, содержащие олефины C4 и C5, могут также включать олефины C6; они могут также быть в значительной степени свободны от олефинов C6 с массовым отношением, например:

10 $R3 = \text{олефины C4} + \text{олефины C5} / \text{олефины C6}$, которое составляет более 10, при этом олефины C6 направляют, например, на стадию крекинга в смеси с олигомерами без предварительной олигомеризации.

Указанные загрузки дают хорошие выходы пропилена после олигомеризации и крекинга 15 в соответствии со способом по настоящему изобретению. Считают, что олигомеры олефинов C4 и C5, в частности фракции содимеров C9, полученные димеризацией бутена и пентена, дают лучшие выходы пропилена и более высокое соотношение пропилен/этилен, чем при прямом крекинге олефинов C4 и C5, в частности, в связи с тем, что значительная фракция димера C9 может подвергаться крекингу с получением 3 20 молекул пропилена.

Фракции, полученные каталитическим крекингом олигомеров, обычно содержат относительно низкие количества олефиновых дистилляционных фракций C4 и C5. Основную часть загрузки составляет обычно добавляемая извне свежая олефиновая фракция, т.е. фракция, не поступающая со стадии d) способа по изобретению, 25 осуществляемого, например, одной или несколькими загрузками, которую получают на выходе из установки для крекинга с водяным паром (при крекинге, например, нефти), и/или основной продукт дистиляции в вакууме после крекинга по методу ККЖ. Это, в частности, позволяет олигомеризовать загрузку, содержащую достаточное количество олефинов C5, в соответствии с приведенными ранее значениями соотношений R1 и R2.

30 Из способа по настоящему изобретению вытекают следующие преимущества:

- Большая гибкость в выборе загрузок: можно использовать не только олефиновые дистилляционные фракции C4, но также олефиновые фракции: C5 и/или C6, даже C7 и, возможно, этилена, которые можно подавать при олигомеризации, и/или относительно тяжелый олефиновый лигроин, который можно легко добавить на стадии крекинга.

35 - Более высокий выход пропилена.

- Более высокое соотношение пропилен/этилен.

- Более высокая конверсия на стадии крекинга благодаря более высокой реакционной способности олигомеров.

40 - Более высокая продолжительность цикла использования катализаторов крекинга (и также олигомеризации), при этом крекинг можно осуществить в более мягких условиях, в частности при менее высокой температуре. Указанная более высокая продолжительность цикла позволяет использовать без технических проблем один или несколько реакторов для каталитического крекинга в неподвижном или подвижном слое, а также избежать применения более дорогостоящих реакторов с псевдооживленным слоем.

45 Таким образом, в настоящем изобретении предлагается способ каталитической конверсии углеводородной загрузки, содержащей олефины с 4 и/или 5 атомами углерода, при этом указанный способ отличается последовательностью следующих стадий:

- по меньшей мере, стадия b), или b1), или b3) олигомеризации (стадии b), b1) и b3) определены далее), на которой осуществляют, по меньшей мере, в одном реакторе

50 каталитическую олигомеризацию олефинов с 4 и/или 5 атомами углерода, содержащихся в загрузке, в высшие олефины, то есть олигомеры с количеством атомов углерода, главным образом, равным или превышающим 8, затем

- стадия d), на которой осуществляют каталитический крекинг части полученных

олигомеров, по меньшей мере, существенной части (составляющей, по меньшей мере, 20 мас.% или, по меньшей мере, 30 мас.%) полученных олигомеров и часто большей части (более 50 мас.%, часто более 70 мас.% или даже 100 мас.%) полученных олигомеров, в реакторе, отличном от реактора для олигомеризации для получения, в частности,

5 пропилена.

Перед тем как поместить загрузку в установку, ее предпочтительно можно предварительно подвергнуть селективному гидрированию на стадии а) с целью удаления диолефинов, производных ацетиленов и других примесей, часто содержащихся в загрузке. Действительно, авторы обнаружили, что указанные различные сильно ненасыщенные соединения вызывают частичную дезактивацию катализатора олигомеризации, так что селективное гидрирование позволяет повысить количество подвергнутых конверсии олефинов.

В соответствии с одним из вариантов осуществления способа по настоящему изобретению поток со стадии олигомеризации (b) подвергают фракционированию на стадии 15 с), включающей дистилляцию, с целью отделения, по меньшей мере, части соединений с 4 и/или 5 атомами углерода, которые часто удаляют, минуя подачу в реактор каталитического крекинга. Фракция C4/C5, не прореагировавшая на стадии олигомеризации, является главным образом парафиновой фракцией и очень мало реакционноспособна при каталитическом крекинге. Ее непосредственное удаление, минуя 20 подачу в реактор каталитического крекинга, может вызвать под действием частичного термического крекинга нежелательное получение газа. Можно направить указанную загрузку C4/C5 в установку для крекинга с водяным паром, при этом указанная парафиновая загрузка является хорошей загрузкой для крекинга с водяным паром.

Фракцию C6 и/или фракцию C7 можно также удалить из потока продуктов, поступающего со стадии олигомеризации b), и можно направить ее на операцию крекинга с водяным паром, также как и фракцию C3 соединений с 3 атомами углерода или, по крайней мере, 25 указанных тех же потоков после олигомеризации.

Поток продукта со стадии d) каталитического крекинга обычно подвергают стадии фракционирования e), включающей чаще всего компрессию газа и одну или несколько 30 дистилляций для отделения потоков продуктов и получения дистилляционной фракции C3, богатой пропиленом, или в значительной степени чистого пропилен.

Часть соединений с 4 и/или 5 атомами углерода, содержащимися в продуктах крекинга, может быть предпочтительно рециркулирована в начало стадии b) или стадии а).

Далее описаны более подробно специальные условия проведения различных стадий 35 реакций способа по настоящему изобретению в соответствии с вариантом, включающим селективное гидрирование, олигомеризацию и каталитический крекинг, объединенные в одной и той же установке, при этом используемая загрузка является легкой дистилляционной фракцией углеводородов C4 и C5, содержащей главным образом бутены, пентены, бутаны, пентаны, а также в некоторых случаях бутадиен и пентадиен в 40 переменном количестве.

1) Селективное гидрирование (стадия а)):

Легкую дистилляционную фракцию получают обычно в результате каталитического крекинга и/или крекинга с водяным паром. Содержание диенов и ацетиленов является значительным, когда указанную дистилляционную фракцию получают крекингом с водяным 45 паром; поэтому стадия селективного гидрирования диенов и ацетиленов в олефины является в этом случае необходимой. Она также предпочтительна в большинстве случаев, так как снижает коксование катализатора олигомеризации на стадии b) и увеличивает продолжительность цикла работы реактора олигомеризации. Тем не менее, если подобная стадия селективного гидрирования не включена в способ осуществления по настоящему изобретению, то такой способ также находится в рамках настоящего изобретения.

Основным объектом указанной первой стадии является трансформирование диолефинов (или диенов) в моноолефины. Действительно, моноолефины являются источником олигомеров, полученных на стадии 2. Желательно трансформировать 50

диолефины в моноолефины. Вторым объектом указанной стадии является удаление следовых количеств ацетиленовых углеводородов, всегда присутствующих в указанных дистилляционных фракциях, которые нежелательны для олигомеризации, при этом указанные соединения также превращают в моноолефины.

5 Если содержание диолефинов в дистилляционной фракции является значительным, то можно предпочтительно осуществить превращение в двух или трех реакторах одновременно, чтобы лучше контролировать селективность гидрирования. Часто разбавляют обработанную дистилляционную фракцию рециркуляцией некоторого количества потока продуктов после указанного селективного гидрирования.

10 Остаточное содержание диолефинов + ацетиленов в потоке продуктов селективного гидрирования обычно составляет приблизительно менее 1000 млн.д. по массе, предпочтительно, приблизительно менее 100 млн.д. по массе и еще более предпочтительно менее 20 млн.д. по массе. Остаточное содержание ацетиленов может даже составлять менее 10 млн.д., или 5 млн.д., или даже менее 1 млн.д. масс.

15 Количество водорода, необходимое для совокупности осуществляемых на указанной стадии реакций, обычно подбирают в зависимости от состава дистилляционной фракции с тем, чтобы предпочтительно иметь лишь небольшой избыток водорода относительно стехиометрического количества.

Обычно указанную стадию селективного гидрирования осуществляют, применяя 20 катализатор, содержащий, по меньшей мере, один металл, выбираемый из группы, включающей никель, палладий и платину, нанесенный на основу, включающую гидроксид алюминия, диоксид кремния или алюмосиликат. Применяют предпочтительно катализатор, который содержит, по меньшей мере, палладий или соединение палладия, закрепленное на неорганическом огнеупорном носителе, например на гидроксиде алюминия или 25 алюмосиликате. Содержание палладия на носителе может составлять обычно от 0,01 до 5 мас.%, предпочтительно от 0,05 до 1 мас.%. Указанные катализаторы могут подвергаться различным способам предварительной обработки, известным специалистам в данной области техники, с тем, чтобы улучшить их селективность гидрирования по отношению к моноолефинам.

30 Рабочая температура селективного гидрирования обычно находится в интервале от 0 до 200°C, давление обычно составляет от 0,1 до 5 МПа, часто от 0,5 до 5 МПа, а максимальная объемная скорость процесса обычно находится в интервале от 0,5 до 20 м³/час на один куб.м катализатора, часто от 0,5 до 5 м³/час на один куб.м катализатора, и молярное отношение H₂/(ацетиленовые соединения + диолефиновые 35 соединения) обычно составляет от 0,5 до 5 и предпочтительно от 1 до 3.

Если для каталитического крекинга также подают дистилляционную фракцию бензина, то указанную дистилляционную фракцию также можно подвергнуть предварительно селективному гидрированию вместе или отдельно от гидрирования дистилляционной 40 фракции C4 и/или C5. Если указанное селективное гидрирование проводится совместно, то возможно отделить бензин дистилляционной фракции C4 и/или C5 в начале олигомеризации.

Обычно для осуществления селективного гидрирования используют реактор с неподвижным слоем, через который сверху вниз проходит поток загрузки, подвергаемой гидрированию, и водорода или через который сверху вниз проходит поток загрузки, 45 подвергаемой гидрированию, а снизу вверх поступает поток водорода.

Способ по изобретению может также включать одну или несколько возможных стадий очищения загрузки (отличающихся или совпадающих с селективным гидрированием) в начале олигомеризации, которые могут быть использованы или необходимы, по меньшей мере, на одной из следующих стадий: олигомеризации и крекинга. Использование 50 указанных необязательных стадий очищения зависит непосредственно от применяемого(ых) катализатора(ов), а также от рабочих условий и станет понятно специалисту после рассмотрения каждого случая отдельно. Авторы также не выходят за рамки изобретения, если в начале олигомеризации осуществляют одну или несколько

стадий десульфирования, и/или сушки, и/или деазотирования, и/или обескислороживания с целью удаления одной или нескольких следующих примесей: серы, воды, азота, кислорода до значения ниже 100 млн.д., или 10 млн.д., или даже 1 млн.д. по массе с использованием обычных методов.

5 2) Олигомеризация (стадия b)):

Целью второй стадии является олигомеризация линейных олефинов и, возможно, разветвленных олефинов C4 и C5, а также других, возможно, присутствующих олефинов, что не ограничивает настоящее изобретение, например олефинов C2 (этилен) и/или C6 (гексены), полученных на предыдущей стадии, с целью получения смеси углеводородов, содержащих моноолефины с числом атомов углерода, преимущественно, более или
10 равным восьми. Обычно из загрузки C4 получают олигомеры, число атомов углерода в которых в основном меньше или равно 30 и, как правило, находится в интервале от 8 до 20.

Олигомеризацию можно осуществить в одну или несколько стадий, в одном или нескольких реакторах и с одним или несколькими катализаторами. Методику, которая
15 зависит от катализатора и рабочих условий, можно применять на любой стадии и/или в любом реакторе.

На стадии олигомеризации можно использовать катализатор, содержащий кислоту Льюиса, например хлорид алюминия, хлоралкилалюминий, тетрахлорид олова, трифторид бора, при этом указанные кислоты Льюиса часто сочетают со следами соляной кислоты, воды, хлористого трет-бутила или органических кислот.
20

Селективности реакций димеров и тримеров зависят от катализатора и рабочих условий. В настоящем изобретении способ олигомеризации представляет собой способ, целью которого является значительная трансформация совокупности исходных олефинов.

Применяемый на стадии олигомеризации катализатор может также содержать серную кислоту или фосфорную кислоту на носителе в виде диоксида кремния, гидроксида алюминия или алюмосиликата.
25

Применяемый на стадии олигомеризации катализатор может также содержать сульфоновую смолу (например, не ограничивая изобретение, смолу AMBERLIST, выпускаемую компанией ROHM & HAAS).

Применяемый на стадии олигомеризации катализатор может также содержать алюмосиликат или, предпочтительно, твердую кислоту, обладающую избирательностью формы.
30

Указанный катализатор может, например, содержать, по меньшей мере, один цеолит, обладающий избирательностью формы, при этом указанный цеолит содержит кремний и, по меньшей мере, один элемент, который выбирают из группы, состоящей из алюминия, железа, галлия, фосфора, бора и, предпочтительно, алюминия. Указанный цеолит может иметь, например, один из следующих структурных типов: MEL (например, ZSM-11), MFI (например, ZSM-5), NES, EUO, FER, CHA (например, SAPO-34), MFS, MWW или может быть также одним из следующих цеолитов: NU-85, NU-86, NU-88 и IM-5, которые также обладают
40 избирательностью формы.

Преимуществом указанных цеолитов, обладающих избирательностью формы, является то, что они ограничивают образование сильноразветвленных олигомеров, например изомеров, имеющих три разветвления, крекинг которых приводит к меньшей селективности отношения пропилен/изобутен, т.е. к меньшему массовому отношению пропилен/изобутен.

Можно также использовать несколько цеолитов, обладающих селективностью формы, например цеолит типа MFI (например, ZSM-5) в сочетании с другим приведенным ранее цеолитом или с одним из ранее указанных типов цеолитов.
45

Используемый цеолит может также быть смешан с цеолитом, не обладающим селективностью формы, например, таким как цеолит Y структурного типа FAU.

Указанный цеолит или цеолиты могут быть диспергированы в матрице на основе диоксида кремния, гидроксида алюминия или алюмосиликата, при этом содержание цеолита (обычно цеолита, обладающего избирательностью формы) находится в интервале от 3 до 80 мас.%, в частности от 6 до 50 мас.% и, предпочтительно от 10 до 45 мас.%.
50

Используемый цеолит (или используемые цеолиты), обладающие селективностью формы, обычно имеет(ют) соотношение Si/Al больше 12 предпочтительно, больше 40, более предпочтительно больше 50 и еще более предпочтительно больше 80.

Соотношение Si/Al может, например, находиться в интервале от 40 до 1000. Это позволяет понизить кислотность катализатора и замедлить протекание реакций передачи водорода, которые ведут к образованию нереакционноспособных или малореакционноспособных парафинов на последующей стадии крекинга. Подобные более высокие соотношения Si/Al могут быть получены в момент изготовления цеолита или путем последующего дезалюминирования.

Наконец, катализатор олигомеризации может отличаться от ранее приведенных катализаторов, если он обладает значительно большей активностью в реакции олигомеризации.

Катализатор можно применять в твердом состоянии, в виде порошка, а также в виде шариков или экструдатов, диаметр которых обычно находится в интервале от 0,4 до 6 мм, предпочтительно от 0,6 до 4 мм.

Катализатор можно применять в виде суспензии в насыщенном углеводороде, таком как гексан или изобутан, или в галогенсодержащем углеводороде, таком как метилхлорид. Суспензию можно использовать в кипящем слое, в частности, с частицами со средним диаметром в интервале от 0,25 до 1 мм и предпочтительно от 0,3 до 0,8 мм или применять тонкую суспензию с частицами со средним диаметром в интервале от 0,02 до 0,25 мм и предпочтительно от 0,03 до 0,20 мм. Можно также использовать суспензию или частицы, находящиеся в коллоидном состоянии.

Предпочтительным является применение реактора олигомеризации с неподвижным слоем.

Рабочие условия в зависимости от катализатора выбирают таким образом, чтобы реакция протекала с достаточной скоростью. Температура (на выходе из реактора) может, например, находиться в интервале от минус 100 до 350°C, предпочтительно от 0 до 310°C и еще более предпочтительно от 70 до 310°C, например от 120 до 250°C, в частности от 150 до 220°C. Часто температура стадии олигомеризации b) составляет, по крайней мере, менее 40°C, предпочтительно, по крайней мере, менее 80°C и еще более предпочтительно, по крайней мере, менее 120°C, чем температура на стадии каталитического крекинга d).

Обычно давление находится в интервале от 0,1 до 10 МПа, предпочтительно от 0,1 до 5 МПа и еще более предпочтительно от 0,8 до 4 МПа и, в частности, от 1,5 до 3,5 МПа. Часто давление (на выходе из реактора) стадии олигомеризации b) составляет, по крайней мере, более 0,5 МПа, предпочтительно, по крайней мере, более 1 МПа и еще более предпочтительно, по крайней мере, более 1,5 МПа, чем давление на стадии каталитического крекинга d).

Производительность обычно составляет от 0,1 до 5 м³/час на один куб.м катализатора и предпочтительно от 0,5 до 4 м³/час на один куб.м катализатора.

Рабочие условия также часто оптимизируют в зависимости от свойств загрузки.

Для стадии селективного гидрирования а) и для стадии олигомеризации b) можно также использовать сходные условия и, в частности, сходные давления, такие как давления, которые не отличаются между собой максимум на 0,5 МПа или максимум на 0,3 МПа. Это позволяет осуществить две реакции последовательно, возможно без фракционирования, без повышения давления, без промежуточного понижения давления или даже возможно без охлаждения или даже без промежуточного повторного нагрева. Также возможно осуществить реакции селективного гидрирования и олигомеризации в двух последовательных слоях одного реактора.

Конверсия олефинов C4 и C5 в процессе олигомеризации обычно достигает 70% или 90% или более и может быть даже почти полной.

На указанной стадии может быть важным в конкретных условиях, описанных ранее, добавить к загрузке небольшое количество этилена, который способствует образованию олигомеров с шестью или семью атомами углерода (путем добавления олефинов C4/C5

загрузки) и их последующему крекингу в пропилен. Это позволяет использовать с большей пользой относительно ограниченное количество этилена, имеющегося на нефтеперерабатывающем заводе (указанный этилен главным образом получают путем ККЖ). Другим вариантом осуществления способа по изобретению является добавка

5 этилена, поступающего из установки для крекинга с водяным паром, в такой конъюнктурный период, когда спрос на этилен является низким, в то время как спрос на пропилен остается высоким. Можно также использовать избыточное количество этилена (В качестве сравнения, указанное использование невозможно осуществить в способе по реакции обменного разложения, когда используют столько же молей этилена, сколько и
10 бутена). Используемое количество этилена, например, составляет от 0,5 до 15 мас.% загрузки олигомеризации. Обычно загрузка реактора олигомеризации содержит от 0,5 до 15 мас.% этилена по отношению к сумме олефинов C4, C5 и C6.

Использование олигомеризации при относительно высоком давлении и низкой температуре по сравнению с олигомеризацией при каталитическом крекинге позволяет
15 оптимизировать по отдельности два типа химических реакций и использовать специальные катализаторы. Она также позволяет увеличить продолжительность цикла и продолжительность работы катализатора олигомеризации, который подвергается намного менее жестким условиям, в частности, по отношению к коксованию.

Обычно реактор олигомеризации содержит неподвижный слой и в нем применяют
20 катализатор, содержащий алюмосиликат или предпочтительно, по крайней мере, один цеолит и еще более предпочтительно цеолит, обладающий избирательностью заданной формы (например, цеолит типа MFI), применяют температуру в интервале от 70 до плюс 310°C, давление обычно в интервале от 0,1 до 5 МПа и максимальную объемную скорость процесса в интервале от 0,1 до 5 м³/час на один куб.м катализатора.

25 В соответствии с вариантом осуществления способа по настоящему изобретению, который используют, в частности, в том случае, когда загрузка содержит изобутен в существенном или большом количестве, стадию олигомеризации b) можно осуществить в три стадии:

- Стадия ограниченной олигомеризации b1), которая позволяет осуществить частичную
30 олигомеризацию более реакционноспособных разветвленных олефинов, в частности изобутена, и линейных олефинов, которые содержат значительно меньшее количество олигомеров.

- Стадия фракционирования b2) потоков со стадии b1), например, путем дистилляции или любым другим известным способом фракционирования, которая позволяет выделить,
35 по крайней мере, одну дистилляционную фракцию, содержащую ди-изобутен и/или по выбору три-изобутен: дистилляционную фракцию C8, богатую ди-изобутеном или в значительной степени чистым ди-изобутеном, или возможно дистилляционную фракцию C8+ (C8 и более тяжелые, которая может также содержать три-изобутен, а также ди-изобутен), при этом указанную выделенную дистилляционную фракцию удаляют (т.е. не
40 используют ее на последующих стадиях олигомеризации b3) и крекинга d)).

- Стадия окончательной олигомеризации b3) потока со стадии b2) или, по крайней мере, олефиновых фракций C4 и/или C5, при этом указанная ранее дистилляционная фракция содержит после удаления ди-изобутен и/или, возможно, три-изобутен.

Указанные стадии связаны друг с другом, а также со стадией крекинга d): Стадии b1)
45 и b2) позволяют удалить, по крайней мере частично, изобутен в виде продукта: ди-изобутен и/или три-изобутен, выходы пропилена из которых при каталитическом крекинге являются относительно низкими, и получить менее разветвленные олигомеры на стадии b3), что обеспечивает лучшие выходы при крекинге на стадии d). По крайней мере, частичное удаление изобутена перед стадией b3) позволяет также понизить образование
50 смолы на указанной стадии b3), когда необходимо провести олигомеризацию, передача цепи в которой осуществляется линейными олефинами C4 и/или C5.

Ранее описанный вариант способа (с ограниченной олигомеризацией b1) и далее с окончательной олигомеризацией b3) после фракционирования b2) и, по крайней мере,

частичного удаления олигомеров, образованных на b1), можно также применять к загрузке, содержащей изоамилены (разветвленные олефины C5) вместо изобутена, или к загрузке, содержащей изобутен и изоамилены. Указанные разветвленные олефины могут быть предпочтительно и легче олигомеризованы по сравнению с их линейными

5 гомологами, что позволяет удалить их, по крайней мере частично, после стадии b1).

Стадию b1), целью которой не является образование линейных олефинов, представляющих собой хорошие предшественники пропилена, можно осуществить с использованием катализатора, выбранного среди ранее приведенных катализаторов, а также с применением цеолитного катализатора, в котором процентное содержание
10 цеолита, обладающего избирательностью формы, более низкое, чем на стадии b3), или даже с использованием нецеолитного катализатора, содержащего главным образом аморфный алюмосиликат средней кислотности.

На стадии олигомеризации b1) можно также использовать различные рабочие условия, характеризующиеся очень высокой селективностью, так как весьма предпочтительно или
15 исключительно изомеризуют изобутен (и/или изоамилены) по отношению к н-бутенам (линейные бутены) и/или н-пентенам. Например, можно использовать более мягкие условия на первой стадии олигомеризации по сравнению с конечной стадией, в частности, использовать на первой стадии, по меньшей мере, на 40°C более низкую температуру.

Можно, например, осуществить первую олигомеризацию b1) при температуре в интервале
20 от 20 до 80°C и вторую олигомеризацию b2) при температуре более 100°C, даже 120°C и более. Можно применять тот же катализатор для b3), например, на основе алюмосиликата или, в качестве альтернативы, применять другие катализаторы.

Ди-изобутен и три-изобутен являются фактически для каждого из указанных соединений смесью изомеров, известных специалисту; существует, в частности, два изомера для ди-
25 изобутена, в том числе 2,4,4-триметил-2-пентен, с температурой кипения при нормальном давлении 104,9°C, который относится к фракции бензина и имеет хорошее октановое число. Три-изобутен содержит олигомеры, некоторые из которых имеют температуру кипения при нормальном давлении в интервале от 196 до 210°C, которые, по крайней мере частично, могут входить в состав фракции бензина или керосина или дизельного
30 топлива, в зависимости от требуемых применений. Он может также найти важное применение в химии.

Выделенная богатая ди-изобутеном дистилляционная фракция может использоваться в качестве основы бензина или для других применений, например, в химии и т.д.

Стадию b1) можно, в частности, осуществить с использованием единственной
35 дистилляционной фракции C4; дистилляционные фракции C5 или C2 и C5 могут быть не обязательно добавлены к не подвергнутым конверсии бутенам на стадии b1) при осуществлении окончательной олигомеризации на стадии b3). Можно также осуществить стадию b1) с загрузкой, содержащей углеводороды, отличные от дистилляционной фракции C4, например, содержащей олефиновую фракцию C4 и C5, или C4, и C5, и C6, или C4 и C2
40 или C4, и C2, и C5, или C4, и C2, и C5, и C6.

Если олигомеризацию осуществляют только на стадии b), то можно также, как и после стадии b1), отобрать и непосредственно удалить часть полученных олигомеров, например фракцию, содержащую ди-изобутен и/или три-изобутен.

Во всех указанных вариантах можно также после стадии фракционирования b2) или c)
45 удалить малореакционноспособные фракции C4 и/или C5, чтобы не перегружать последующие стадии.

3) Каталитический крекинг (стадия d)):

Загрузка, поступающая на стадию каталитического крекинга d), содержит обычно от 20
50 до 100 мас.% олефинов, по меньшей мере, с 8 атомами углерода, которые были получены олигомеризацией легких олефинов с 4 и/или 5 атомами углерода, часто содержит от 30 до 100 мас.%, чаще содержит от 50 до 100 мас.%, в частности от 60 до 100 мас.% олефинов.

Загрузка может также содержать другие олигомеры, полученные главным образом из группы, включающей олефины от C2 до C10, при этом общее количество олигомеров с, по

меньшей мере, 6 атомами углерода обычно составляет от 25 до 100 мас.%, часто от 35 до 100 мас.%, чаще от 55 до 100 мас.%, в частности от 65 до 100 мас.% по отношению к загрузке на стадии d).

Олигомеры C₆, образованные, в частности, добавлением бутена вместе с этиленом, или более тяжелые олигомеры, образованные, по меньшей мере частично, из олефинов C₆ и более (C₆+), являются на самом деле хорошими предшественниками пропилена, который преимущественно также подают в процесс каталитического крекинга.

Применяемый на стадии каталитического крекинга катализатор может содержать алюмосиликат. Тем не менее, предпочтительно используют твердую кислоту, обладающую избирательностью формы.

Указанный катализатор может, например, содержать, по меньшей мере, один цеолит, обладающий избирательностью формы, при этом указанный цеолит содержит кремний и, по меньшей мере, один элемент, который выбирают из группы, включающей алюминий, железо, галлий, фосфор, бор и, предпочтительно, алюминий. Указанный цеолит, обладающий избирательностью формы, может являться, например, одним из следующих структурных типов: MEL (например, ZSM-11), MFI (например, ZSM-5), NES, EUO, FER, CHA (например, SAPO-34), MFS, MWW или может быть также одним из следующих цеолитов: NU-85, NU-86, NU-88 и IM-5, которые также обладают избирательностью формы.

Преимуществом указанных цеолитов, обладающих избирательностью формы, является то, что оно приводит к лучшей селективности соотношения пропилен/изобутен (отношение пропилен/изобутен является более высоким в продуктах крекинга).

Можно также использовать несколько цеолитов, обладающих избирательностью формы, например цеолит типа MFI (в частности, ZSM-5) в сочетании с другим цеолитом, обладающим избирательностью формы, приведенным ранее, или с одним из ранее приведенных типов цеолитов.

Указанный цеолит (или цеолиты), обладающий избирательностью формы, из группы, образованной цеолитами одного из следующих структурных типов: MEL (например, ZSM-11), MFI (например, ZSM-5), NES, EUO, FER, CHA (например, SAPO-34), MFS, MWW или из группы следующих цеолитов: NU-85, NU-86, NU-88 и IM-5, может быть также смешан с цеолитом, не обладающим избирательностью формы, например, с таким как цеолит Y структурного типа FAU.

Часто используют катализатор, содержащий один или несколько цеолитов, обладающих избирательностью формы, при этом количество цеолита(ов), обладающего(их) избирательностью формы, составляет от 70 до 100 мас.%, включая границы, по сравнению с общим количеством цеолита(ов). Можно также, в частности, использовать катализатор, в котором количество цеолита(ов), обладающего(их) избирательностью формы, составляет от 80 до 100 мас.% по отношению к общему количеству цеолита(ов), и даже катализатор, в составе которого цеолит или все цеолиты обладают избирательностью формы.

Указанный(ые) цеолит или цеолиты могут быть диспергированы в матрице на основе диоксида кремния, гидроксида алюминия или алюмосиликата, при этом количество цеолита (и обычно цеолита, обладающего избирательностью формы) составляет от 3 до 80 мас.%, предпочтительно от 8 до 70 мас.%, например от 15 до 60 мас.%, в частности от 20 до 50 мас.%.

Используемый цеолит (или используемые цеолиты), обладающие избирательностью формы, обычно имеет(ют) соотношение Si/Al больше 12, предпочтительно больше 20, более предпочтительно больше 50 и еще более предпочтительно больше 80. Указанное соотношение может, например, находиться в интервале от 40 до 500. Это позволяет, в частности, понизить кислотность катализатора и замедлить протекание реакций передачи водорода, которые ведут к образованию парафинов в ущерб образованию пропилена.

Подобные более высокие соотношения Si/Al могут быть получены в момент изготовления цеолита или путем последующего дезалюминирования.

Наконец, катализатор каталитического крекинга может отличаться от ранее приведенных катализаторов, если он обладает значительно большей активностью в реакции

каталитического крекинга при получении пропилена.

Ранее приведенные соотношения Si/Al могут отличаться для катализаторов олигомеризации и крекинга, что позволяет провести их соответствующую оптимизацию.

Катализатор можно применять в твердом состоянии, в виде порошка, если используют
5 реактор с псевдоожиженным слоем, например, с частицами со средним размером в интервале от 0,02 до 0,5 мм и предпочтительно от 0,04 до 0,15 мм. Обычно катализатор непрерывно циркулирует от реактора крекинга к зоне регенерации, а затем возвращается в реактор. Используемая технология сходна или идентична технологии способа ККЖ.

Олигомеры могут также быть подвергнуты крекингу в соответствии со способом ККЖ в
10 смеси с тяжелым дизельным топливом и/или вакуумным дистиллятом (или в отдельном подъемнике). Указанный вариант является объектом отдельной заявки на патент, поданной одновременно с настоящей заявкой. В указанном случае количество олигомеров, добавляемых в тяжелую загрузку (тяжелое дизельное топливо и/или вакуумный дистиллят), является относительно небольшим: обычно составляет от 3 до 40 мас.%, в частности от 4
15 до 30 или от 4 до 20 мас.% от общей загрузки.

Подвергаемая обработке загрузка является обычно олефиновой дистилляционной фракцией (C4, и/или C5, и/или C6, и/или C2), полученной путем ККЖ. В общем случае обрабатывают только ограниченное количество олефиновой фракции, что приводит после крекинга олигомеров в ККЖ (с вакуумным дистиллятом и/или тяжелым дизельным
20 топливом) к увеличению количества газа в соответствующем компрессоре газа и установке для крекинга газа и легких фракций C5/C6. Таким образом, можно направить на олигомеризацию (после возможной очистки) определенное количество олефиновой дистилляционной фракции (C4, и/или C5, и/или C6, и/или C2), при этом добавочное количество по отношению к продуктам ККЖ удаляют и фракционируют таким образом,
25 чтобы получить поток после продувки и избежать избыточного увеличения цикла движения легких продуктов C5 ККЖ и олигомеризации, в частности накопления изобутена и/или изоамиленов. Указанные соединения действительно способны быстро олигомеризоваться, но повторно подвергаются значительному или полному крекингу (во время стадии крекинга) по отношению к исходному продукту и образуют очень мало пропилена. Продувка
30 позволяет избежать возрастающего накопления изобутена и/или изоамиленов.

В качестве альтернативы обработку можно осуществлять в неподвижном или подвижном слое, состоящем из шариков или экструдатов, диаметр которых обычно находится в интервале от 0,4 до 6 мм, предпочтительно от 0,6 до 4 мм.

В соответствии с одним из предпочтительных вариантов осуществления способа по
35 настоящему изобретению для стадии крекинга d) используют подвижный слой катализатора, например шарики с диаметром от 1 до 3 мм. Таким образом, катализатор циркулирует непрерывным или полунепрерывным образом от реактора для крекинга к зоне регенерации, а затем возвращается к реактору.

В соответствии с другим предпочтительным вариантом осуществления настоящего
40 изобретения используют, по меньшей мере, 2 реактора с неподвижным слоем, работа которых организована по циклическому принципу, при этом один реактор находится в рабочем состоянии (фаза крекинга), а другой реактор проходит регенерацию по принципу "swing", что обозначает "качание" в английской терминологии и хорошо известно специалисту. По окончании регенерации второго реактора начинают нагружать второй
45 реактор и регенерируют катализатор первого реактора. Можно также использовать три реактора, два из которых функционируют, а один проходит регенерацию или три используемых реактора функционируют, а один находится в регенерации, или N реакторов функционируют, а P реакторов находятся в регенерации, при этом рассматриваемые варианты по настоящему изобретению, как технические эквиваленты, приравниваются к
50 реакторам, функционирующим по принципу "swing".

Фаза регенерации включает обычно фазу выгорания углеводородных отложений, образовавшихся на катализаторе, например, с помощью смеси воздух/азот или воздуха с низким содержанием кислорода (например, рециркулируемых дымовых газов) или просто

воздуха, и, возможно, может включать другие фазы обработки и регенерации катализатора.

Обычно каталитический крекинг проводят при температуре приблизительно от 450 до 650°C и предпочтительно от 480 до 600°C, а время обработки в реакторе составляет менее 1 мин, часто приблизительно от 0,1 до приблизительно 50 сек, предпочтительно от 0,4 до 15 сек. Рабочее давление обычно составляет от 0,1 до 5 МПа, чаще от 0,1 до 1,5 МПа и предпочтительно от 0,1 до 0,5 МПа.

В соответствии с условиями регенерации катализатора при крекинге используют обычно температуру в интервале от 300 до 900°C, в частности от 500 до 750°C, а давление чаще всего аналогично давлению крекинга или соответствует атмосферному давлению.

В соответствии с другим вариантом осуществления способа по изобретению можно также использовать один и тот же циркулирующий катализатор для олигомеризации и крекинга.

Указанная циркуляция катализатора может осуществляться в подвижном слое или псевдооживленном слое. Таким образом, катализатор циркулирует преимущественно между тремя зонами: зоной олигомеризации, зоной каталитического крекинга и третьей зоной регенерации катализатора, при этом в указанной последней зоне осуществляют, в частности, удаление кокса, образовавшегося на катализаторе (регулируемым выгоранием в соответствии с одним из способов, известных специалисту в данной области техники). Например, поток регенерированного катализатора, выходящего из зоны регенерации, можно подразделить на два потока, при этом первый поток подают в зону олигомеризации, а второй поток - в зону крекинга. Катализатор, выходящий из двух зон реакции (после предварительного разделения потоков реагентов), можно затем регенерировать в общей зоне регенерации.

Поток катализатора можно также подать последовательно в две зоны реакции (зона олигомеризации, затем зона крекинга или наоборот).

Потоки катализатора не обязательно можно подвергнуть охлаждению, в частности тот поток, который подают в зону олигомеризации, или какому-либо другому охлаждению с целью получения разных рабочих температур в зоне олигомеризации и в зоне крекинга. Указанное охлаждение может быть достигнуто, например, посредством взаимодействия катализатора с более холодным газом или в теплообменнике. Для получения указанного результата также можно направлять загрузки реагентов с различными температурами. Можно также использовать реактор с относительно более нагретым регенерированным катализатором.

Основными вариантами осуществления способа по настоящему изобретению являются следующие:

- Вариант А: катализаторы олигомеризации и крекинга различны; олигомеризация в неподвижном слое, предпочтительно, с циклической регенерацией катализатора в том же самом реакторе через определенные промежутки времени или с использованием реакторов, функционирующих по принципу "swing"; каталитический крекинг в неподвижном слое, предпочтительно, с относительно частой циклической регенерацией реакторов.

- Вариант В: катализаторы олигомеризации и крекинга различны; олигомеризация в неподвижном слое, предпочтительно, с циклической регенерацией катализатора в том же самом реакторе через отдаленные (достаточно большие) промежутки времени или с использованием реакторов, функционирующих по принципу "swing"; каталитический крекинг в подвижном слое (с непрерывной или прерывистой циркуляцией катализатора в зону регенерирования).

- Вариант С: катализаторы олигомеризации и крекинга различны; олигомеризация в неподвижном слое, предпочтительно, с циклической регенерацией катализатора в том же самом реакторе через определенные промежутки времени или с использованием реакторов, функционирующих по принципу "swing"; каталитический крекинг в псевдооживленном слое (с непрерывной циркуляцией катализатора в зону регенерирования).

- Вариант D: общий катализатор олигомеризации и крекинга; олигомеризация и крекинг

в подвижном слое (общий катализатор, циркулирующий непрерывным или полунепрерывным образом между зоной олигомеризации, зоной крекинга и зоной регенерации).

- **Вариант Е:** общий катализатор олигомеризации и крекинга; олигомеризация и крекинг в псевдооживленном слое (общий катализатор, циркулирующий непрерывно между зоной олигомеризации, зоной крекинга и зоной регенерации).

Варианты А, В и С для стадии олигомеризации можно также осуществить с катализатором в виде суспензии в жидкости.

Предпочтительными вариантами по настоящему изобретению являются варианты А, В и С, в частности, с использованием неподвижного слоя при проведении олигомеризации, а наиболее предпочтительными вариантами являются варианты А и В.

Обычно в способе по настоящему изобретению выход пропилена по отношению к количеству олефинов, содержащихся в свежей загрузке, находится в интервале от 30 до 60 мас.% и часто от 40 до 60 мас.%.

Настоящее изобретение будет пояснено более подробно с помощью фиг.1 и 2.

На фиг.1 представлена установка для осуществления первого варианта способа по настоящему изобретению с тесным взаимодействием между стадиями способа (в частности, стадиями рециркуляции).

Загрузка C4/C5, поступающая из установки для крекинга с водяным паром (не представлена на фиг.), обозначена линией 1. По линии 1 bis водород или газ, обогащенный водородом, который используют на стадии селективного гидрирования в неподвижном слое, подают в реактор R1 (который может содержать 2 или 3 последовательные зоны реакции с промежуточным охлаждением, если необходимо). Загрузку и газ, обогащенный водородом, помещают в реактор гидрирования R1 по линии 2. В R1 также подают поток после рециркуляции, циркулирующий по линии 13. Таким образом, реактор R1 питается двумя обособленными линиями 2 и 13 на фиг.1. Также можно подать смесь реагентов через общую линию. Также можно подавать водород не в верхнюю часть, а в середину реактора. Подобные варианты осуществления и эквивалентные технические средства, очевидные для специалиста, можно также применять и для других реакторов или зон разделения, представленных на фиг.1 и 2.

Потоки продуктов из реактора R1 по линии 3 поступают в зону фракционирования S1, содержащую стабилизационную колонку.

Изобутен не обязательно можно экстрагировать в S1 (в соответствии со способами, приведенными далее, или другими известными способами) для уменьшения количества или полного удаления изобутена из реактора олигомеризации. Действительно изобутен имеет тенденцию димеризоваться в ди-изобутен, крекинг которого дает относительно низкие выходы пропилена и приводит к значительному повторному крекингу изобутена, который накапливается.

Можно также экстрагировать фракцию, по крайней мере, олигомеров C8 для того, чтобы уменьшить количества или почти полностью удалить богатую ди-изобутеном фракцию, подвергавшуюся крекингу, либо в конце олигомеризации, либо после ограниченной олигомеризации, как было объяснено ранее.

Легкие продукты, в основном водород и метан, удаляют через линию 4. Селективно гидрированная дистилляционная фракция C4 вводится по линии 5 в реактор олигомеризации R2. Поток рециркулированной олефиновой дистилляционной фракции, выходящий после стадии каталитического крекинга, не обязательно подается по линии 10 в реактор олигомеризации. Указанную дистилляционную фракцию можно, предпочтительно, вернуть на стадию селективного гидрирования по ранее указанной линии 13, а не на стадию олигомеризации.

Потоки продуктов олигомеризации извлекают посредством линии 6 и подают в зону разделения S2. Зона S2 обычно содержит совокупность простых, и/или реакционных, и/или экстракционных дистилляционных колонн, не представленных на фиг.1: после дистилляции потоков продуктов после олигомеризации с целью извлечения более тяжелых олигомеров

остаточную дистилляционную фракцию C4/C5, содержащую небольшое количество непрореагировавших олефиновых соединений и особенно парафиновых соединений, извлекают по линии 7a. Олигомеры, по крайней мере частично, передаются линией 8 и их подают в реактор для каталитического крекинга R3.

- 5 Другую часть указанных олигомеров, которые были отделены от потоков продуктов олигомеризации (или, по крайней мере, стадии олигомеризации, если их несколько) путем отбора одной или нескольких дистилляций можно извлечь по линии 7с (и таким образом освободить от фракции, которая подвергалась крекингу). Это позволяет сохранить часть
- 10 указанных олигомеров для других применений, чем получение пропилен, с возможно лучшим применением. Таким образом, количество полученного пропилен меньше, но и размер реактора крекинга также уменьшен. В качестве примера можно использовать часть олигомеров с количеством атомов углерода от C10 до C14 в качестве исходных продуктов для получения линейных или нелинейных алкилбензолов или в качестве исходных
- 15 продуктов для других химических или нефтехимических применений. Можно также отделить потоки продуктов олигомеризации и извлечь одну или несколько фракций, применяемых в качестве исходного сырья для получения указанных продуктов и кипящих в интервале температур, используемых для дистилляции лигроина, керосина, дизельного топлива или топлива для бытовых нужд. Указанное удаление части олигомеров, не используемых при каталитическом крекинге, является значительным преимуществом
- 20 способа по настоящему изобретению по сравнению с одностадийными способами конверсии легких олефинов в пропилен, в которых пропилен не может быть получен побочно. Указанное удаление может также косвенно способствовать выделению изобутена, если указанное соединение присутствует в загрузке олигомеризации, путем, например, дистилляции, и способствовать извлечению фракции олигомеров, включающей ди-изобутен
- 25 и/или три-изобутен (в том числе димеры или тримеры изобутена), например фракцию C8 или C8+. Удаленная фракция может быть отделена фракционированием потоков продуктов олигомеризации, например путем дистилляции. В настоящем изобретении фракционирование рассматривают в широком смысле и оно охватывает также отбор части потока продуктов олигомеризации или олигомеров.
- 30 Фракция олигомеров и/или дистилляционная фракция C4 и/или C5, содержащиеся в потоках продуктов олигомеризации, можно рециркулировать в реактор олигомеризации R2 по линии 7b, при этом указанная малореакционноспособная фракция позволяет снизить увеличение температуры в экзотермическом реакторе R2 (или последовательных реакторах, если олигомеризация включает несколько реакторов). Если олигомеризацию
- 35 осуществляют на двух стадиях b1) и b3), то можно провести отдельную рециркуляцию для каждой стадии (рециркуляция части потока той же стадии).

Рециркуляцию потоков можно также применять на стадии (или стадиях, или в реакторе, или в реакторах) селективного гидрирования, при этом рециркулируемые потоки могут

40 являться потоками продуктов после селективного гидрирования или олигомеризации не обязательно с полной рециркуляцией совокупности продуктов селективного гидрирования+ олигомеризации.

Загрузку олигомеров, циркулирующую по линии 8, подвергают крекингу в реакторе для каталитического крекинга R3. В реактор R3, который предпочтительно представляет собой реактор с неподвижным или подвижным слоем, можно также подать фракцию лигроина,

45 вводимую по линии 9 так, чтобы повысить количество олефинов, по крайней мере частично, подвергшихся крекингу в пропилен. Во фракцию C5 бензина, малореакционноспособную при крекинге, и, возможно, во фракцию C6 подают загрузку C4/C5 с тем, чтобы провести ее олигомеризацию быстрее, чем основную часть бензина, подаваемого по линии 9.

50 Таким образом, совокупная загрузка установки для каталитического крекинга содержит олигомеры олефинов C4 и/или C5 и возможно лигроин и/или некоторое количество (обычно относительно низкое) этилена. Указанная совокупная загрузка является относительно легкокипящей, при этом, по меньшей мере, 50 мас.% и обычно 80 мас.% и чаще, по

меньшей мере, 90 мас.% (и часто все количество) указанной загрузки имеет температуру кипения менее 250°C. Указанная загрузка обычно не содержит фракций перегонки нефти, таких как вакуумный дистиллят, и таким образом значительно отличается от загрузок установок для ЖКК на нефтеперерабатывающих заводах.

5 Потоки продуктов после установки для каталитического крекинга R3 удаляют по линии 11 и подают в зону разделения S3, которая обычно содержит газовый компрессор и средства дистилляции.

Если установка для осуществления настоящего изобретения располагается на месте проведения крекинга с водяным паром, то для фракционирования продуктов очень важно
10 использовать последовательность операций фракционирования крекинга с водяным паром. Зона S3 фиг.1 представляет собой зону общего фракционирования, при этом, с одной стороны, продукты, полученные на стадии каталитического крекинга (способа по настоящему изобретению), циркулируют по линии 11 и, с другой стороны, потоки крекинга с водяным паром подаются по линии 16. Потоки продуктов после каталитического крекинга
15 представляют собой меньшую фракцию (менее 50% и часто менее 30 мол.% потоков крекинга с водяным паром). В качестве варианта можно смешать потоки продуктов каталитического крекинга с потоками продуктов крекинга с водяным паром не в верхней части общей зоны разделения, а после того, как потоки крекинга с водяным паром подвергнутся первичному фракционированию для удаления лигроина (или, по крайней
20 мере, тяжелой бензиновой фракции) или даже после первой стадии компрессии газообразных потоков продуктов крекинга с водяным паром.

Таким образом, в настоящем изобретении также предлагается способ конверсии, объединяющий стадию крекинга с водяным паром и стадию каталитического крекинга, предпочтительно, с перекрестной рециркуляцией, где:

- 25 - основную загрузку углеводородов, имеющую, по меньшей мере, 50 мас.% и обычно, по меньшей мере, 60 мас.% от полной загрузки, подвергают стадии крекинга с водяным паром,
- вторичную загрузку углеводородов, имеющую, по меньшей мере, 5 мас.% и обычно, по меньшей мере, 10 мас.%, например от 10 до 40 мас.% от полной загрузки (образованной добавлением основной загрузки и вторичной загрузки), подвергают стадии
30 каталитического крекинга d), которая описана ранее, предпочтительно в неподвижном или подвижном слое,
- охлаждают потоки продуктов крекинга с водяным паром и каталитического крекинга,
- фракционируют охлажденные потоки продуктов крекинга с водяным паром и каталитического крекинга, по крайней мере частично, в зоне общего фракционирования
35 (возможно после предварительного раздельного фракционирования для удаления жидких фракций, при этом большая часть или почти все газообразные соединения в потоках реагентов, в частности те, которые содержат водород и углеводороды, имеющие 3 атома углерода или менее, предпочтительно, фракционируют в зоне общего фракционирования) с целью получения, по крайней мере, этилена, пропилена или, по крайней мере, одной
40 олефиновой дистилляционной фракции, содержащей олефины C4 и/или C5 и предпочтительно C4 и C5,
- указанную олефиновую дистилляционную фракцию подвергают, по крайней мере, одной стадии олигомеризации b), которая описана ранее для получения олигомеров,
- на стадию d) направляют, по крайней мере, одну часть олигомеров,
45 - на стадии c) предпочтительно фракционируют, по крайней мере, одну фракцию олигомеров в потоке продуктов со стадии b) (по крайней мере, 50 мас.% и часто, по крайней мере, 70 мас.% или даже 90 мас.%) и, по крайней мере, легкую фракцию, содержащую главным образом (по крайней мере, 50 мас.% и часто, по крайней мере, 70 мас.% или даже 80 мас.%) легкие углеводороды с 5 или менее атомами углерода,
50 например, фракцию, относительно обедненную олефинами и содержащую главным образом парафины C4 и/или C5,
- направляют предпочтительно, по крайней мере, одну часть легкой фракции с предыдущей стадии на стадию крекинга с водяным паром.

Две последних приведенных стадии являются необязательными, но предпочтительны в настоящем изобретении: образование олигомеров позволяет легко отделить путем перегонки легкие фракции, содержащие менее 8 атомов углерода (C7-) или, например, менее 6 атомов углерода (C5-), как, например, дистилляционная фракция C4/C5.

5 Указанные дистилляционные фракции, содержащие небольшое количество олефинов, например менее 20 мас.%, вследствие олигомеризации большей части олефинов в более тяжелые соединения образуют хорошие загрузки для крекинга с водяным паром.

Таким образом, в указанном способе конверсии можно также использовать один или несколько вариантов осуществления способа по настоящему изобретению, приведенных ранее и, например:

- применять вначале стадии олигомеризации b) стадию селективного гидрирования а),
- предварительно применять экстракцию изобутена на стадии а) или предварительно на стадии b) и после стадии а),
- применять олигомеризацию, по крайней мере, на двух стадиях, таких как описаны ранее (стадии b1), b2), b3)),
- удалять на стадии b2) или стадии c) часть олигомеров (часть, которая не направлена на стадию d)), в частности часть, содержащую ди-изобутен и/или три-изобутен,
- удалять (без рециркуляции) часть дистилляционных фракций C4 продуктов крекинга с целью продувки изобутена.

15 Извлечение изобутена из рециркулированной(ных) дистилляционной(ых) фракции(ий) можно осуществить отдельно или одновременно с удалением изобутена свежей загрузки (извне), например дистилляционной фракции, поступающей из ККЖ в той же установке, в которой проводят обработку смеси рециркулированных дистилляционных фракций и свежей загрузки.

25 Извлечение изобутена можно осуществить экстрактивной перегонкой, например, с растворителем, который может быть N-метилпирролидоном (NMP) или диметилсульфоксидом (ДМСО) или изомером последнего.

Извлечение изобутена и, возможно, других разветвленных олефинов, в частности изоамиленов, может также включать этерификацию изобутена спиртом, затем перегонку. 30 Можно также осуществить гидроизомеризацию с реактивной перегонкой для отделения изобутена от бутена (бутен-1 трансформируют в бутен-2 отдельно от изобутена).

Применение разветвленных олефинов (изобутена и/или изоамиленов) в начале олигомеризации, одного или нескольких известных способов разделения, таких как экстракция по типу жидкость-жидкость, этерификация или другие способы, такие как 35 мембранные способы или применение селективных абсорбентов, возможно, с моделированным противотоком, не приводит к выходу за рамки настоящего изобретения.

Различные технические варианты способа по настоящему изобретению, описанные для комбинированного способа крекинга с водяным паром и каталитического крекинга, могут быть также применены, если установка для осуществления способа по настоящему изобретению объединена с ККЖ (на предприятии нефтепереработки), или на смешанном 40 производстве (крекинг с водяным паром + ККЖ), или на изолированном производстве.

Далее продолжают описание фиг.1: олефиновую фракцию, освобожденную от изобутена и обычно содержащую парафины, рециркулируют в реактор олигомеризации по линии 10. Ее предпочтительно рециркулируют в реактор селективного гидрирования R1 по линии 15, 45 а затем по линии 13, как представлено пунктиром на фиг.1, перед тем как рециркулировать в реактор олигомеризации R2.

Можно также после экстракции изобутена осуществить экстракцию парафинов с целью рециркуляции или подачи на стадию селективного гидрирования или олигомеризации дистилляционной фракции без парафинов и без изобутена, содержащей в основном 50 линейные олефины.

Можно также рециркулировать всю или часть дистилляционной фракции бензина, полученной каталитическим крекингом, на стадию каталитического крекинга d), как показано пунктирной линией 14. Потоки продуктов после установки каталитического

крекинга, отличные от рециркулированной дистилляционной фракции C4/C5, удаляют по линии 12, а также по другим не представленным на фигуре линиям. Часть дистилляционной фракции C4/C5 или всю дистилляционную фракцию C4/C5, содержащуюся в потоках продуктов крекинга, можно удалить, не рециркулируя.

5 В общем случае, загрузка, обрабатываемая в процессе олигомеризации, может содержать олефиновую дистилляционную фракцию C5, одну или в смеси с другими олефиновыми дистилляционными фракциями, такими как C4 и/или C2. Авторы обнаружили, что лучшие результаты крекинга (выход пропилена) получают, подвергая крекингу олигомеры, образованные из дистилляционной фракции C5, самостоятельной или
10 полученной совместной олигомеризацией с другими олефинами, в отличие от не подвергавшейся олигомеризации загрузки C5. Улучшение одновременно касается селективности крекинга по отношению к пропилену и более высокой конверсии при однократном проходе олигомеров. Считают, что указанное отмеченное увеличение конверсии при однократном проходе олигомеров по отношению к исходным олефинам
15 обеспечивает, в частности, увеличение молекулярной массы, что является значительным для всех олефиновых загрузок, предусмотренных настоящей заявкой.

В соответствии с другим вариантом осуществления настоящего изобретения можно рециркулировать дистилляционную фракцию C4/C5 без экстракции изобутена. Сырую дистилляционную фракцию C4/C5 после селективного гидрирования олигомеризуют в R2 и
20 отделяют в S2. Зона разделения S2 может сама включать отделение олигомеров (путем дистилляции), направляемых в реактор R3 по линии 8, при этом остаточную дистилляционную фракцию C4/C5 (содержащуюся в продуктах олигомеризации), в основном парафиновую фракцию, удаляют по линии 7a. Таким образом, предпочтительно предусмотреть удаление (без рециркуляции) части дистилляционной фракции C4,
25 полученной крекингом, и/или не подавать на стадии крекинга часть олигомеров, чтобы осуществить прямую или непрямую продувку изобутена. Указанное удаление олигомеров, в частности олигомеров, содержащих ди-изобутен и/или три-изобутен, можно также осуществить олигомеризацией в одну или две стадии, как уже пояснялось ранее.

Можно также рециркулировать олефиновые фракции C6.

30 На фиг.2 представлена установка для осуществления варианта способа по настоящему изобретению, в котором используют один и тот же катализатор, циркулирующий в псевдооживленном слое и между тремя разными зонами: реактором олигомеризации R2, реактором крекинга R3 и общей зоной Z регенерации катализатора. Цельные потоки представлены сплошными линиями и потоки загрузки, продуктов и различных
35 рециркулируемых реагентов представлены пунктирными линиями.

Катализатор регенерируют в зоне Z при повышенных температурах порядка от 500 до 750°C, величина давления обычно находится в интервале от 0,1 МПа до 4 МПа и предпочтительно от 0,1 до 3 МПа, регенерацию проводят с помощью газа,
40 поддерживающего горение, которым обычно является воздух или воздух, разбавленный азотом, и/или рециркуляции продуктов сгорания газа.

Воздух (или разбавленный воздух) поступает в зону Z по линии 21, а дымовые газы удаляют по линии 22.

В зоне Z регенерацию катализатора можно осуществить в одну или несколько стадий при различных температурах и парциальных давлениях кислорода. Также возможно
45 выжечь кокс, осажденный на катализатор, сначала при небольшом парциальном давлении кислорода, затем при более высоких температурах и более высоком парциальном давлении кислорода, не рискуя вывести реакцию горения из-под контроля, т.е. разделяя процесс регенерации на две стадии. Если зона Z находится в кислородной атмосфере, то желательно создать буферные зоны в начале и в конце зоны Z с помощью инертных
50 потоков, например азотом, с тем, чтобы предотвратить возможные утечки кислорода в линиях передачи катализатора между реакторами R2, R3 и зоной Z. В общем случае установка может содержать не представленные технологические средства, такие как, например, воронки для загрузки катализатора, средства смешения потока катализатора с

жидкостью и/или газом, камеры смешения, средства повышения или понижения давления, средства смачивания или пассивации, средства отгонки, нагрева или охлаждения катализатора, например средства отделения псевдоожигенного твердого вещества или теплообменник для нагрева или охлаждения псевдоожигенного твердого вещества и т.д.

5 Поток регенерированного катализатора обычно направляется из зоны Z к реактору олигомеризации R2 по линии передачи A1 и возвращается частично дезактивированным из R2 в зону Z по линии A2.

Аналогично, другой поток регенерированного катализатора обычно направляется из зоны Z к реактору каталитического крекинга R3 по линии передачи A3 и возвращается
10 частично дезактивированным из R3 в зону Z по линии A4.

Установка может также функционировать другим способом: весь регенерированный катализатор может направляться в реактор R3 по линии A3, затем передается от реактора R3 к реактору R2 по линии A6, затем возвращается в зону Z по линии A2.

Аналогичным образом весь регенерированный катализатор может направляться в
15 реактор R2 по линии A1, затем передается от реактора R2 к реактору R3 по линии A5, затем возвращается в зону Z по линии A4.

Установка может также функционировать в комбинации указанных способов циркуляции с применением части потоков катализатора (а не всего потока регенерированного катализатора).

20 Создание более низких температур в реакторе R2 олигомеризации (по сравнению с реактором R3 крекинга) можно получить охлаждением (или более сильным охлаждением) потока катализатора, подаваемого в R2 и/или подаваемого в R2 с реагентами, имеющими относительно более низкую температуру. Указанные средства охлаждения не представлены на фигуре.

25 Рабочие давления могут быть сходными или почти идентичными в трех зонах: реакторе R2, реакторе R3 и зоне регенерации Z с целью облегчения циркуляции катализатора, но можно также использовать разные давления, например более высокое давление в процессе олигомеризации.

Другие элементы фиг.2 уже были описаны для фиг.1.

30 На фиг.2 также представлена установка для осуществления способа по настоящему изобретению с R2 и R3, функционирующими с использованием подвижного слоя, а не псевдоожигенного слоя (с непрерывной или полунепрерывной циркуляцией (с перерывами) катализатора в виде зерен, например шариков с диаметром в интервале от 1 до 3 мм).

35 Способ по настоящему изобретению не ограничивается ранее описанными элементами и его можно осуществить в соответствии с вариантами или с помощью способов осуществления, не описанных в настоящем описании, но известных специалисту из области техники.

Пример 1 (по настоящему изобретению)

40 Пример в зависимости от экспериментальной установки иллюстрирует изобретение, но не ограничивает его.

В процессе олигомеризации подают дистилляционную фракцию C4 после крекинга с водяным паром и добавляют рециркулированную дистилляционную фракцию C4/C5 со
45 стадии крекинга. Указанную дистилляционную фракцию предварительно подвергают селективному гидрированию и освобождают от изобутена, который она изначально содержит.

Композиции в мас.% загрузки и потока продуктов олигомеризации приведены в таблице 1.

50 Рабочими условиями зоны олигомеризации являются следующие: давление: 5,5 МПа, температура: 220°C; производительность : 1 час⁻¹. Используемым катализатором является цеолит типа MFI с соотношением Si/Al, равным 48. Его применяют в виде шариков со средним диаметром 2 мм.

Полученные олигомеры, которые в основном содержат олефиновые олигомеры C8 и в

более низких количествах C12, поступают в зону крекинга со следующими рабочими условиями:

- давление: 0,2 МПа,
- температура: 520°C,
- производительность: 10 час⁻¹.

Используемый катализатор содержит 30 мас.% цеолита ZSM-5, диспергированного в матрице алюмосиликата. Его применяют в виде шариков со средним диаметром 2 мм.

Выходы крекинга олигомеров приведены в таблице 2.

Таким образом, фракцию C4/C5 крекинга (кроме изобутена) рециклируют, как уже было

Расчет общего выхода пропилена, учитывая образование кокса (приблизительно 2% на стадии крекинга) приводит к выходу 48% по отношению к олефинам исходной загрузки. Указанный выход можно несколько увеличить, рециркулируя не претерпевшие превращение олефины C4/C5 на выходе стадии олигомеризации.

В качестве варианта в том случае, когда хотят осуществить совместное получение пропилена и бензина (и возможно керосина), можно увеличить производительность участка олигомеризации (без изменения крекинга) и экстрагировать добавочную дистиляционную фракцию олигомеров, содержащую в основном бензин и, возможно, керосин.

Таблица 1		
мас. %	Олигомеры на входе	Олигомеры на выходе
Парафины C4/C5	11,99	15,65
Изобутен	0,0	0,0
Олефины C4/C5 (кроме изобутена)	88,01	0,83
Олигомеры	0,0	83,52
Итого	100,0	100,0

Таблица 2	
мас. %	Выход крекинга
H ₂	0,41
CH ₄	1,22
C ₂ H ₄	4,59
C ₂ H ₆	2,24
C ₃ H ₆	40,79
C ₃ H ₈	3,57
Парафины C4/C5	6,01
Изобутен	11,83
Олефины C4/C5, кроме изобутена	25,26
Бензин	4,08
Итого	100,0

Пример 2: олигомеризация различных олефиновых загрузок

Применяют две олефиновые дистиляционные фракции C4 и C5 (которые могут, например, поступать из ККЖ), для которых осуществляют предварительную олигомеризацию: либо одной дистиляционной фракции C4, либо дистиляционной фракции C4 в смеси с дистиляционной фракцией C5 (совместная олигомеризация). Потоки продуктов указанных процессов олигомеризации будут использованы в примерах 3 и 4, которые приводятся далее.

Условия олигомеризации идентичны условиям примера 1.

Композиция загрузок и потоков продуктов олигомеризации приводится в следующей таблице 3:

Таблица 3				
Загрузка или поток продуктов олигомеризации кг/час	Дистиляционная фракция C4 (загрузка)	Дистиляционная фракция C5 (загрузка)	Поток продуктов олигомеризации дистиляционной фракции C4	Поток продуктов олигомеризации дистиляционной фракции (C4 + C5)
Парафины C4	7649	0	7871	7871
Изобутен	125	0	6	6
Бутен 1	2025	0	103	106

Бутен 2	5069	0	254	324
Парафины C5	0	7598	0	7844
Олефины C5	0	9838	0	2103
Дистилляционная фракция C6 ⁺ (1)	0	0	6633	14048
Итого	14867	17435	14867	32302

(1) Дистилляционная фракция Cn⁺ содержит по определению фракции, имеющие, по крайней мере, n атомов углерода.

Пример 3 по настоящему изобретению

Проводят каталитический крекинг в тех же условиях, что и условия примера 1, дистилляционной фракции C5⁺, полученной олигомеризацией (совместной олигомеризацией) дистилляционной фракции (C4+C5) по примеру 2 (последняя колонка таблицы 3). Выходы крекинга, выраженные, как в примере 1, в мас.% по отношению к oleфиновой фракции дистилляционной загрузки C4+C5, кроме изобутена, приведены в следующей таблице 4:

Таблица 4	
Содержание, мас. %	Выход крекинга
H2	0,39
CH4	1,15
C2H4	5,20
C2H6	2,44
C3H6	28,73
C3H8	3,35
Парафины C4/C5	5,65
Изобутен	11,11
Олефины C4/C5, кроме изобутена	37,40
Бензин	4,60
Итого	100,00

Если мощность реактора крекинга, например, в установке ККЖ или установке с неподвижным или подвижным слоем, или компрессора установки крекинга газа, или установки для обработки газов ограничена, то можно также подавать на операцию крекинга не дистилляционную фракцию C5⁺, полученную олигомеризацией, а полученную олигомеризацией дистилляционную фракцию C6⁺ с целью уменьшения расхода подвергаемых крекингу олигомеров с относительно низкой потерей пропилена.

Если хотят еще более уменьшить загрузку олигомеров, направляемых на операцию крекинга, то можно направить на крекинг только фракцию C8⁺ или даже C9⁺.

Указанные различные варианты также используют в том случае, когда олигомеризацию проводят в две стадии b1) и b3). Можно, например, осуществить первую олигомеризацию b1) дистилляционной фракции C4/C5, удалить олигомеры C8⁺ в зоне фракционирования для получения в основном бензина и/или керосина, подать остаточную фракцию C4/C5 на вторую олигомеризацию b3), затем отделить вторые олигомеры C8⁺ и C9⁺, которые подают при крекинге.

Пример 4 (сравнительный)

Проводят каталитический крекинг в условиях примера 1, исходной дистилляционной фракции C5 (таким образом, без предварительной олигомеризации), с добавлением фракции C5⁺, содержащейся в потоках продуктов олигомеризации дистилляционной фракции C4 по примеру 2. В указанном сравнительном примере олигомеризуют только дистилляционную фракцию C4 (обычно с целью удаления бутанов после указанной олигомеризации и перед крекингом). Дистилляционную фракцию C5, которая содержит относительно меньшее количество парафинов, чем дистилляционная фракция C4, подвергают крекингу непосредственно в смеси с олигомерами C5⁺, полученными олигомеризацией дистилляционной фракции C4. Выходы крекинга приведены в следующей таблице:

Таблица 5

Выходы, кг/час	Выход крекинга
H ₂	0,24
CH ₄	0,73
C ₂ H ₄	4,87
C ₂ H ₆	2,13
C ₃ H ₆	18,17
C ₃ H ₈	2,12
Парафины C ₄ /C ₅	3,57
Изобутен	7,03
Олефины C ₄ /C ₅ , кроме изобутена	59,03
Бензин	2,11
Итого	100,00

Можно сделать вывод, что выход пропилена в указанном сравнительном примере является значительно более низким, чем в примере 3 по настоящему изобретению. Этот результат показывает, что можно совместно олигомеризовать комплексные дистилляционные фракции, содержащие олефины с различными количествами атомов углерода, перед осуществлением крекинга с целью улучшения селективности по отношению к пропилену и проведения конверсии при однократном проходе (Замечание: примеры 3 и 4 нельзя сравнить с примером 1, так как, помимо различающихся загрузок, они соответствуют крекингу при однократном проходе без рециркуляции реформированных в процессе крекинга олефинов).

Таким образом, способ по настоящему изобретению в соответствии с различными вариантами его осуществления позволяет повысить выход пропилена для данной загрузки. Он также позволяет уменьшить количество рециклов благодаря более высокой конверсии при однократном проходе и, как правило, улучшить селективность крекинга по отношению к пропилену. Он позволяет также совместно получить бензин с высоким октановым числом (в частности, бензин, богатый ди-изобутеном) и пропилен, а также ди-изобутен (смесь двух изомеров) и пропилен, а также в основном бензин, и/или керосин, и/или дизельное топливо и пропилен.

Формула изобретения

1. Способ каталитической конверсии углеводородной загрузки, содержащей олефины с 4 атомами углерода, включающий последовательность следующих стадий: по меньшей мере, одну стадию олигомеризации b) или указанную стадию олигомеризации, проводимую в две стадии: ограниченной олигомеризации b1 и окончательной олигомеризации b3), на которой осуществляют, по меньшей мере, в одном реакторе каталитическую олигомеризацию указанных олефинов с 4 атомами углерода в присутствии других олефинов, также содержащихся в загрузке, при этом указанные другие олефины принадлежат группе, состоящей, с одной стороны, из этилена, а, с другой стороны, из олефинов с 5 или 6 атомами углерода для получения олигомеров, затем стадии d), на которой осуществляют каталитический крекинг, по меньшей мере, части полученных олигомеров в реакторе, отличном от реактора для олигомеризации, для получения, в частности, пропилена.

2. Способ по п.1, в котором углеводородная загрузка содержит олефины с 4 атомами углерода и, в частности, изобутен, включающий последовательность следующих стадий: по меньшей мере, стадии b) или b1) и b3) олигомеризации, на которой осуществляют, по меньшей мере, в одном реакторе каталитическую олигомеризацию олефинов, содержащихся в загрузке, затем стадии b2) или c) фракционирования, на которой отделяют, по меньшей мере, часть полученных олигомеров, непосредственно удаляемую без подачи на следующую стадию d), при этом указанная удаленная часть содержит ди-изобутен и/или три-изобутен, стадию d), на которой осуществляют каталитический крекинг, по меньшей мере, части полученных олигомеров в реакторе, отличном от реактора для олигомеризации, для получения, в частности, пропилена.

3. Способ по п.2, в котором перед указанной стадией d) осуществляют первую стадию ограниченной олигомеризации b1), стадию фракционирования b2) потоков продуктов со

стадии b1) для получения, по меньшей мере, одной дистилляционной фракции, которую удаляют непосредственно без подачи на последующие стадии b3), d), при этом указанная дистилляционная фракция содержит ди-изобутен и/или три-изобутен, стадию окончательной олигомеризации b3) потока продуктов со стадии b2) или, по крайней мере, олефиновых фракций C4 и/или C5, содержащихся в указанном потоке, при этом указанная удаленная фракция содержит после удаления ди-изобутен и/или три-изобутен.

4. Способ по п.3, в котором осуществляют стадию b1) с загрузкой, состоящей в основном только из дистилляционной фракции C4, стадию b3) с добавлением дистилляционной фракции C5 или C2+C5 к бутенам, не прореагировавшим на стадии b1).

5. Способ по п.1, в котором загрузка реактора олигомеризации содержит от 0,5 до 15 мас.% этилена.

6. Способ по п.1, в котором загрузка реактора олигомеризации содержит от 0,5 до 15 мас.% этилена по отношению к сумме олефинов C4, C5 и C6.

7. Способ по п.1, в котором загрузка реактора олигомеризации b) или b1) или b3) содержит, по меньшей мере, 50 мас.% углеводородов C4+C5+C6, по меньшей мере, 10 мас.% олефинов с 4 атомами углерода, а также олефины с 5 и/или 6 атомами углерода с массовым отношением $[R1=(\text{олефины C5}+\text{олефины C6})/\text{олефины C4}]$, которое составляет более 0,15.

8. Способ по п.1, в котором загрузка реактора олигомеризации b) или b1) или b3) содержит, по меньшей мере, 50 мас.% углеводородов C4+C5+C6, по меньшей мере, 10 мас.% олефинов с 4 атомами углерода, а также олефины с 5 атомами углерода с массовым отношением $[R2=\text{олефины C5}/\text{олефины C4}]$, которое составляет более 0,15.

9. Способ по п.1, в котором загрузка реактора олигомеризации содержит диолефиновые и/или ацетиленовые соединения и в котором указанную загрузку предварительно подвергают стадии селективного гидрирования а) с тем, чтобы практически полностью удалить указанные диолефиновые и/или ацетиленовые соединения.

10. Способ по п.1, в котором катализатор, используемый на стадии олигомеризации, содержит твердую кислоту, обладающую избирательностью формы, при этом указанный катализатор включает, по меньшей мере, один цеолит, содержащий кремний и, по меньшей мере, один элемент, который выбирают из группы, включающей алюминий, железо, галлий, фосфор, бор и, предпочтительно, алюминий, при этом указанный цеолит, обладающий избирательностью заданной формы, выбирают из группы, состоящей из цеолитов одного из следующих структурных типов: MEL, MFI, NES, EUO, FER, CHA, MFS, MWW или из группы, включающей следующие цеолиты: NU-85, NU-86, NU-88 и IM-5.

11. Способ по п.1, в котором катализатор каталитического крекинга на стадии d) содержит цеолит, при этом крекинг проводят при температуре в интервале от 450 до 650°C, а давление составляет от 0,1 до 0,5 МПа.

12. Способ по п.1, в котором катализатор, используемый на стадии крекинга, содержит цеолит, обладающий избирательностью формы, имеющий структурный тип MFI, один или в смеси с другим цеолитом, обладающим избирательностью формы, который выбирают из группы, включающей цеолиты следующих структурных типов: MEL (например, ZSM-11), NES, EUO, FER, CHA (например, SAPO-34), MFS, MWW или из группы следующих цеолитов: NU-85, NU-86, NU-88 и IM-5, которые обладают избирательностью формы и соотношением Si/Al в которых составляет более 12.

13. Способ по п.1, в котором катализатор, используемый на стадии крекинга, содержит один или несколько цеолитов, обладающих избирательностью формы, при этом содержание цеолита(ов), обладающих избирательностью формы, составляет от 70 до 100 мас.% по отношению к общему количеству цеолита(ов).

14. Способ по п.1, в котором катализатор, используемый на стадии крекинга, содержит цеолит, обладающий избирательностью формы, в котором отношение Si/Al отличается от отношения Si/Al в цеолите или цеолитах, обладающем(их) избирательностью формы и содержащемся(ихся) в катализаторе, который используют на стадии олигомеризации.

15. Способ по п.1, в котором реактором каталитического крекинга является реактор с неподвижным или псевдооживленным слоем.

16. Способ по п.1, в котором отношение $R2 = \text{олефины C5} / \text{олефины C4}$ находится в пределах $0,5 < R2 < 2$.

5 17. Способ каталитической конверсии углеводородной загрузки, содержащей значительное количество олефинов с 5 атомами углерода, при этом указанный способ отличается последовательностью следующих стадий: по меньшей мере, одной стадии олигомеризации b) или указанной стадии олигомеризации, проводимой в две стадии: ограниченной олигомеризации b1) и окончательной олигомеризации b3), на которой
10 осуществляют, по меньшей мере, в одном реакторе каталитическую олигомеризацию олефинов, содержащихся в загрузке, затем стадии d), на которой осуществляют каталитический крекинг, по меньшей мере, части полученных олигомеров в реакторе, отличном от реактора для олигомеризации, с целью получения, в частности, пропилена.

15

20

25

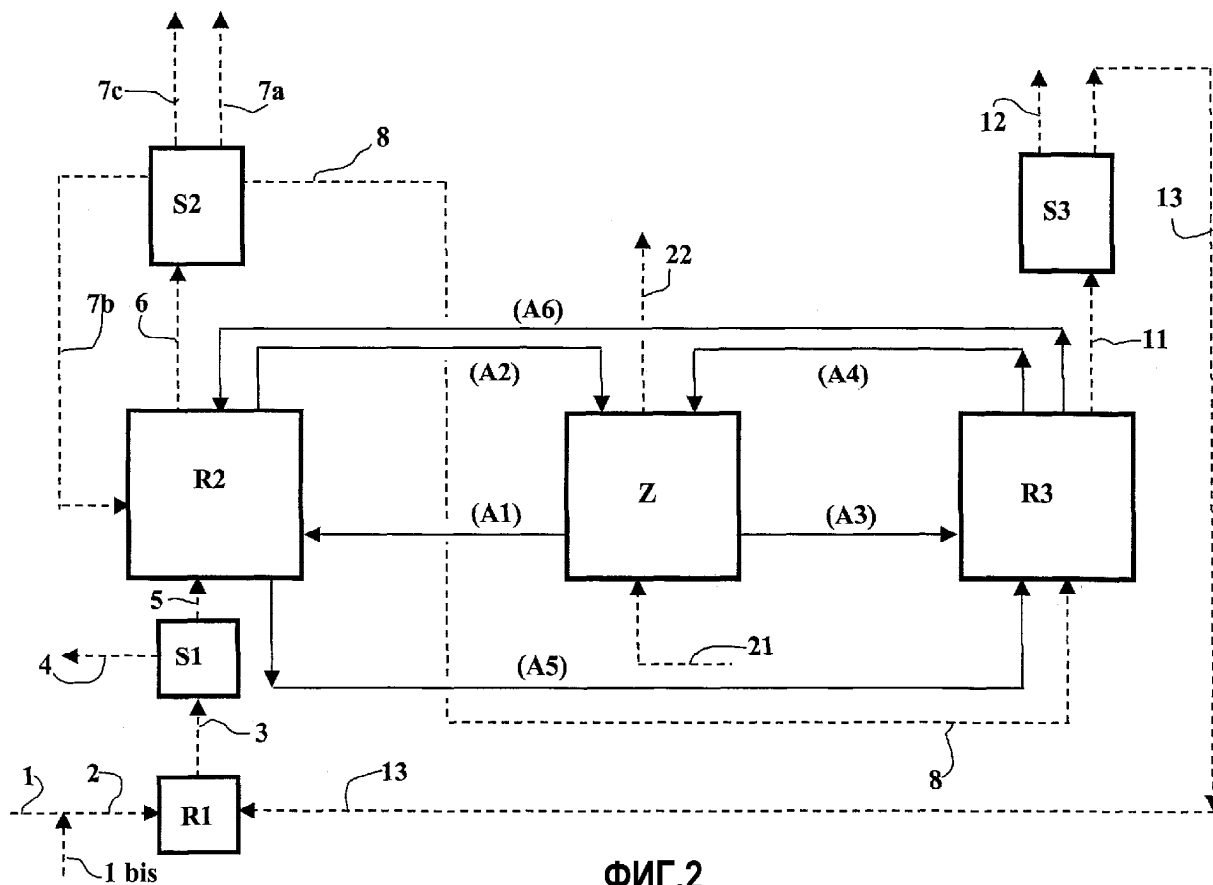
30

35

40

45

50



ФИГ.2