

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 034669

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.03.04

(21) Номер заявки
201691711

(22) Дата подачи заявки
2014.12.23

(51) Int. Cl. C10G 69/06 (2006.01)
C10G 65/10 (2006.01)
C10G 9/36 (2006.01)
C10G 47/26 (2006.01)
C10G 49/22 (2006.01)

(54) КОМБИНИРОВАННЫЙ СПОСОБ ГИДРОКРЕКИНГА

(31) 14156636.4

(32) 2014.02.25

(33) EP

(43) 2017.02.28

(86) PCT/EP2014/079238

(87) WO 2015/128045 2015.09.03

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

(56) US-A-4137147
US-A-3842138
US-A1-2006287561
US-A-3839484

(72) Изобретатель:
Опринс Арно Йоханнес Мария (NL)

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

(57) Изобретение относится к комбинированному способу гидрокрекинга для получения олефиновых и ароматических нефтехимических продуктов из сырой нефти. Задачей изобретения является предложить комбинированный способ гидрокрекинга для получения олефиновых и ароматических нефтехимических продуктов из углеводородного сырья, включающего сырую нефть, в котором доля сырой нефти, превращенной в СНГ, существенно увеличивается.

034669 B1

034669 B1

034669

B1

Настоящее изобретение относится к комбинированному способу гидрокрекинга для получения олефиновых и ароматических нефтехимических продуктов из углеводородного сырья, включающего сырую нефть.

Такой способ известен из патентной заявки US 2013/248418. В данной патентной заявке US 2013/248418 описан комбинированный способ суспензионной гидрообработки и парового пиролиза для получения олефиновых и ароматических нефтехимических продуктов из подаваемой сырой нефти. Сырую нефть, остаточную жидкую фракцию парового пиролиза и суспензионный остаток объединяют и перерабатывают в зоне гидрообработки в присутствии водорода, в условиях, эффективных для получения выходящего потока, имеющего повышенное содержание водорода. Выходящий поток подвергают термическому крекингу с водяным паром в условиях, эффективных для получения потока смешанного продукта и остаточной жидкой фракции парового пиролиза. Поток смешанного продукта разделяют, олефины и ароматические соединения извлекают, и водород очищают и рециркулируют. В способе, описанном в патентной заявке US 2013/248418, сырую нефть подвергают гидрокрекингу с получением жидкого углеводородного сырья для последующей обработки, например, с помощью парового крекинга. Паровой крекинг тяжелого жидкого сырья приводит к получению относительно малоценного набора продуктов крекинга, содержащего относительно небольшое количество высокоценных химических продуктов.

Патент US 4137147 относится к способу получения этилена и пропилена из сырья, имеющего температуру перегонки ниже чем примерно 360°C и содержащего по меньшей мере нормальные и изопарафины, имеющие по меньшей мере 4 атома углерода в молекуле, в котором (a) указанное сырье подвергают реакции гидрогенолиза в зоне гидрогенолиза в присутствии катализатора, (b) выходящий поток из реакции гидрогенолиза подают в зону разделения, из которой отводятся (i) из верхней части метан и, возможно, водород, (ii) фракция, состоящая, по существу, из углеводородов с 2 и 3 атомами углерода в молекуле, и (iii) из нижней части - фракция, состоящая, по существу, из углеводородов по меньшей мере с 4 атомами углерода в молекуле, (c) только указанную фракцию, состоящую, по существу, из углеводородов с 2 и 3 атомами углерода в молекуле, подают в зону парового крекинга в присутствии водяного пара для превращения по меньшей мере части углеводородов с 2 и 3 атомами углерода в молекуле в моноолефиновые углеводороды; указанную фракцию, состоящую, по существу, из углеводородов по меньшей мере с 4 атомами углерода в молекуле, полученную из нижней части указанной зоны разделения, подают во вторую зону гидрогенолиза, где она перерабатывается в присутствии катализатора, выходящий из второй зоны гидрогенолиза поток подают в зону разделения для отведения, с одной стороны, углеводородов по меньшей мере с 4 атомами углерода в молекуле, которые рециркулируют, по меньшей мере, частично в указанную вторую зону гидрогенолиза, и, с другой стороны, фракции, состоящей, по существу, из смеси водорода, метана и насыщенных углеводородов с 2 и 3 атомами углерода в молекуле; поток водорода и поток метана выделяют из указанной смеси и подают в указанную зону парового крекинга углеводороды указанной смеси с 2 и 3 атомами углерода, вместе с указанной фракцией, состоящей, главным образом, из углеводородов с 2 и 3 атомами углерода в молекуле, полученными из указанной зоны разделения после первой зоны гидрогенолиза. На выходе из зоны парового крекинга, таким образом, получают, кроме потока метана, потока водорода и потока парафиновых углеводородов с 2 и 3 атомами углерода в молекуле, олефины с 2 и 3 атомами углерода в молекуле и продукты по меньшей мере с 4 атомами углерода в молекуле.

Патент US 3842138 относится к способу термического крекинга углеводородного сырья для превращения его в низкомолекулярные продукты с большой долей олефинов, включающему проведение указанного способа в нагретом реакторе при избыточном давлении, в диапазоне от примерно 10 бар (1,0 МПа) до примерно 70 бар (7,0 МПа) на выходе из реактора в присутствии водорода, при температуре на выходе из реактора от примерно 625 до примерно 1100°C и при времени пребывания в реакторе от менее чем примерно 0,5 с до примерно 0,005 с. В данных рабочих условиях молярное отношение этилена к этану и пропилену к пропану изменяется от 0,3 до 2 для первого отношения и от 1 до 8 для второго отношения. При термическом гидрокрекинге температуры существенно выше, чем в каталитических процессах, и в таких условиях пиролиза конверсия сырья в газообразные продукты оказывается выше и может быть почти полной, по меньшей мере, для парафиновых углеводородов. Что касается ароматических соединений, из-за более стабильной структуры ядер только боковые цепи оказываются затронутыми и подвергаются более или менее интенсивному деалкилированию в соответствии с жесткостью рабочих условий.

Патентная заявка 2006/287561 относится к способу повышения образования легких олефиновых углеводородов $\text{C}_2\text{-C}_4$ с помощью комбинирования процесса получения смеси ароматических углеводородов и сжиженного нефтяного газа (СНГ) из углеводородной смеси и процесса получения углеводородного сырья, которое может использоваться в качестве исходного сырья в первом процессе.

В патенте US 3839484 описан способ получения ненасыщенных углеводородов с помощью пиролиза нефти, кипящей в диапазоне от примерно 80°F ($26,7^{\circ}\text{C}$) до 450°F ($232,2^{\circ}\text{C}$), в пиролизной печи, включающий гидрокрекинг указанной нефти с образованием смеси парафинов и изопарафинов и пиролиз полученной смеси парафинов и изопарафинов в пиролизной печи.

Один из аспектов такого комбинированного способа заключается в том, что значительные количе-

ства более тяжелых компонентов парового крекинга рециркулируют в установке парового крекинга, что в конечном счете приводит к увеличению размеров оборудования и энергопотребления.

Другой аспект заключается в том, что паровой крекинг жидкого сырья (и СНГ, за исключением этана) также приводит к образованию значительных количеств метана для использования в качестве топлива в печах парового крекинга. Это означает, что часть более ценной сырой нефти в таком случае снижает свою энергетическую ценность до метанового топлива. В дополнение к атомам углерода, представляющим данную потерю энергии, существует также большая потеря водорода вместе с этим метаном. В результате необходимо большее количество водорода для добавления к сырой нефти, что делает общий баланс водорода менее благоприятным.

Другой аспект комбинированного способа заключается в том, что любой СНГ, полученный на стадиях гидрокрекинга, направляют сначала в компрессор и далее в зону разделения установки парового крекинга. Следствием этого является увеличение размеров и энергопотребления при этих последующих разделениях, поскольку желаемые продукты парового крекинга сначала разбавляют этим СНГ (т.е. добавлением этана к этиленовому продукту и пропана к пропиленовому продукту с последующим разделением снова).

Задачей настоящего изобретения является предложить комбинированный способ гидрокрекинга для производства олефиновых и ароматических нефтехимических продуктов из углеводородного сырья, включающего сырую нефть, в котором указанные выше проблемы преодолены.

Другой задачей настоящего изобретения является предложить комбинированный способ гидрокрекинга для производства олефиновых и ароматических нефтехимических продуктов из углеводородного сырья, включающего сырую нефть, в котором доля сырой нефти, превращенной в СНГ, существенно увеличивается.

Еще одной задачей настоящего изобретения является предложить комбинированный способ гидрокрекинга для производства олефиновых и ароматических нефтехимических продуктов из углеводородного сырья, включающего сырую нефть, в котором эффективность и селективность стадии гидрокрекинга регулируется жесткостью условий.

Таким образом, настоящее изобретение относится к комбинированному способу гидрокрекинга для получения олефиновых и ароматических нефтехимических продуктов из углеводородного сырья, включающего сырую нефть, причем способ включает в себя

переработку сырья, включающего сырую нефть и поток остаточной жидкости, в первой зоне гидрокрекинга в присутствии водорода в условиях, эффективных для получения первого выходящего потока, имеющего повышенное содержание водорода;

разделение первого выходящего потока на поток, содержащий СНГ, и жидкофазный поток;

разделение указанного потока, содержащего СНГ, на один или большее число потоков, выбранных из группы потока, содержащего водород, потока, содержащего метан, потока, содержащего этан, потока, содержащего бутаны, потока, содержащего пропан, потока, содержащего C1-минус, потока, содержащего C3-минус, потока, содержащего C1-C2, потока, содержащего C3-C4, потока, содержащего C2-C3, потока, содержащего C1-C3, потока, содержащего C1-C4, потока, содержащего C2-C4, потока, содержащего C2-минус, потока, содержащего C4-минус;

дальнейшую обработку одного или большего числа потоков, полученных таким путем в установке парового крекинга и по меньшей мере одной установке, выбранной из группы установки дегидрирования бутанов, установки дегидрирования пропана, объединенной установки дегидрирования пропана-бутанов или комбинации этих установок, для получения потока смешанного продукта;

подачу потока (потоков) смешанного продукта из указанной установки парового крекинга и по меньшей мере одной установки, выбранной из группы, состоящей из указанной установки дегидрирования бутанов, указанной установки дегидрирования пропана, указанной объединенной установки дегидрирования пропана-бутанов или комбинации этих установок, во вторую зону разделения;

разделение потока (потоков) смешанного продукта.

В соответствии с настоящим изобретением поток, содержащий СНГ, разделяют на один или большее число потоков, выбранных из группы потока, содержащего водород, потока, содержащего метан, потока, содержащего этан, потока, содержащего бутаны, потока, содержащего пропан, потока, содержащего C1-минус, потока, содержащего C3-минус, потока, содержащего C1-C2, потока, содержащего C3-C4, потока, содержащего C2-C3, потока, содержащего C1-C3, потока, содержащего C1-C4, потока, содержащего C2-C4, потока, содержащего C2-минус, потока, содержащего C4-минус, с помощью любой подходящей технологии разделения.

Поток, содержащий этан, и/или поток, содержащий C1-C2, и/или поток, содержащий C2-минус, предпочтительно подают в установку парового крекинга газа. Это означает, что более тяжелые компоненты парового крекинга не рециркулируют через установку парового крекинга, что в конечном счете приводит к уменьшению размеров оборудования и энергопотребления. Может быть использована альтернативная схема разделения, приводящая к объединенному потоку пропана/бутанов, возможно также разбавленному метаном и/или этаном, или потоку пропана, возможно, разбавленному метаном и/или этаном. В дополнение к этому потоки, содержащие пропан и бутан, предпочтительно подают в установки

дегидрирования. Данная схема обработки приводит к гораздо более высокой эффективности по углероду, а также обеспечивает количества водорода, необходимые для высокой конверсии при гидрокрекинге, приводящей к образованию СНГ.

Следует отметить, что упомянутые здесь потоки при использовании термина "поток" относятся к потоку, образованному в настоящем способе, т.е. эти потоки не поступают "извне".

Таким образом, настоящее изобретение направлено на оптимизацию производства потоков, содержащих СНГ, при этом потоки, содержащие СНГ, считаются весьма полезным сырьем для процессов парового пиролиза и/или процессов дегидрирования для получения олефиновых и ароматических нефтехимических продуктов.

Таким образом, настоящий способ включает в себя комбинацию установки парового крекинга и по меньшей мере одной установки, выбранной из группы, состоящей из установки дегидрирования бутанов, установки дегидрирования пропана, объединенной установки дегидрирования пропана-бутанов или комбинации этих установок, для получения потока смешанного продукта. Эта комбинация установок дает высокий выход целевых продуктов, а именно олефиновых и ароматических нефтехимических продуктов, при этом доля сырой нефти, превращаемая в СНГ, существенно увеличивается.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления поток, содержащий СНГ, разделяют на один или большее число потоков, причем поток, содержащий водород, предпочтительно используют в качестве источника водорода для гидрокрекинга; поток, содержащий метан, предпочтительно используют в качестве источника топлива; поток, содержащий этан, предпочтительно используют в качестве сырья для установки парового крекинга; поток, содержащий пропан, предпочтительно используют в качестве сырья для установки дегидрирования пропана; поток, содержащий бутаны, предпочтительно используют в качестве сырья для установки дегидрирования бутана; поток, содержащий C1-минус, предпочтительно используют в качестве источника топлива и/или в качестве источника водорода; поток, содержащий C3-минус, предпочтительно используют в качестве сырья для установки дегидрирования пропана, однако в соответствии с другим вариантом осуществления также в качестве сырья для установки парового крекинга; поток, содержащий C2-C3, предпочтительно используют в качестве сырья для установки дегидрирования пропана, однако в соответствии с другим вариантом осуществления также в качестве сырья для установки парового крекинга; поток, содержащий C1-C3, предпочтительно используют в качестве сырья для установки дегидрирования пропана, однако в соответствии с другим вариантом осуществления также в качестве сырья для установки парового крекинга; поток, содержащий C1-C4 бутаны, предпочтительно используют в качестве сырья для установки дегидрирования бутана; поток, содержащий C2-C4 бутаны, предпочтительно используют в качестве сырья для установки дегидрирования бутана; поток, содержащий C2-минус, предпочтительно используют в качестве сырья для установки парового крекинга; поток, содержащий C3-C4, предпочтительно используют в качестве сырья для установки дегидрирования пропана или бутана или объединенной установки дегидрирования пропана и бутана; поток, содержащий C4-минус, предпочтительно используют в качестве сырья для установки дегидрирования бутана.

Используемый в настоящем документе термин "C# углеводороды", или "C#", где "#" является положительным целым числом, применяется для описания всех углеводородов, имеющих # атомов углерода. Кроме того, термин "C#+ углеводороды", или "C#+", используется для описания всех молекул углеводородов, имеющих # или более атомов углерода. Соответственно термин "C5+ углеводороды", или "C5+", используется для описания смеси углеводородов, имеющих 5 или более атомов углерода. Термин "C5+ алканы" соответственно относится к алканам, содержащим 5 или более атомов углерода. Соответственно термин "C#-минус углеводороды" или "C#-минус" используется для описания смеси углеводородов, имеющих # или менее атомов углерода, и включает водород. Например, термин "C2-" или "C2-минус" относится к смеси этана, этилена, ацетилен, метана и водорода. Наконец, термин "смесь C4" используется для описания смеси бутанов, бутенов и бутадиена, т.е. н-бутана, и-бутана, 1-бутена, цис- и транс-2-бутена, и-бутена и бутадиена. Например, термин C1-C3 означает смесь, содержащую C1, C2 и C3.

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

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

Одним из нефтехимических продуктов, получаемых в способе настоящего изобретения, является БТК (ВТХ). Термин "БТК", используемый в настоящем документе, относится к смеси из бензола, толуола и ксилолов. Предпочтительно продукт, полученный в способе настоящего изобретения, содержит также ценные ароматические углеводороды, такие как этилбензол. Соответственно настоящее изобретение предпочтительно предлагает способ получения смеси бензола, толуола, ксилолов и этилбензола ("ВТХЕ", "БТЭК"). Полученный продукт может быть физической смесью разных ароматических углево-

дорогов или может быть непосредственно подвергнут дополнительному разделению, например, с помощью перегонки, для получения различных потоков очищенных продуктов. Такой поток очищенных продуктов может включать в себя поток бензольного продукта, поток толуольного продукта, поток ксилольного продукта и/или поток этилбензольного продукта.

В соответствии с настоящим способом производится небольшое количество метана, и этот метан может быть использован в качестве топлива для печей парового крекинга и дегидрирования. Любые более тяжелые вещества могут быть рециркулированы на разные стадии описанного способа.

Настоящий способ также включает подачу по меньшей мере одного потока, выбранного из группы: потока, содержащего пропан; потока, содержащего C3-C4; потока, содержащего C3-минус; потока, содержащего бутаны; потока, содержащего C4-минус; потока, содержащего C2-C3; потока, содержащего C1-C3; потока, содержащего C1-C4, и потока, содержащего C2-C4, по меньшей мере в одну установку дегидрирования, выбранную из группы установки дегидрирования бутанов, установки дегидрирования пропана, объединенной установки дегидрирования пропана-бутанов или комбинации этих установок.

Настоящий способ также включает получение олефинов и ароматических соединений из разделенного потока смешанного продукта.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления способ также включает в себя переработку указанного жидкофазного потока во второй зоне гидрокрекинга в присутствии водорода в условиях, эффективных для получения второго выходящего потока, имеющего повышенное содержание водорода;

получение из второго выходящего потока из указанной второй зоны гидрокрекинга потока, содержащего БТЭК, потока, содержащего СНГ, и потока остаточной жидкости. Одно из преимуществ второй зоны гидрокрекинга заключается в том, что она дает больше контроля над эффективностью и селективностью стадий гидрокрекинга с помощью регулирования жесткости процесса.

Кроме того, предпочтительно объединять поток, содержащий СНГ, полученный из указанной первой зоны гидрокрекинга, с потоком, содержащим СНГ, полученным из указанной второй зоны гидрокрекинга. Такой объединенный поток, содержащий СНГ, может быть далее разделен на отдельные потоки, как отмечалось выше, и может далее обрабатываться соответствующим образом.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления способ также включает рециркуляцию указанного потока остаточной жидкости из указанной второй зоны гидрокрекинга и/или указанного жидкофазного потока к входу первой зоны гидрокрекинга.

Как отмечалось выше, предпочтительно получать метан из разделенного потока (потоков) смешанного продукта и рециркулировать указанный метан в установку парового крекинга для использования в качестве топлива для горелок и/или нагревателей.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления способ также включает получение и, возможно, очистку водорода из разделенного потока (потоков) смешанного продукта и его рециркуляцию к входу первой и/или второй зон гидрокрекинга.

Согласно другому предпочтительному варианту осуществления способ также включает получение пиролизного жидкого топлива из разделенного потока (потоков) смешанного продукта и рециркуляцию указанного пиролизного жидкого топлива к входу указанной первой и/или второй зон гидрокрекинга.

Широко распространенный способ превращения алканов в олефины включает "паровой крекинг". Используемый в настоящем документе термин "паровой крекинг" относится к нефтехимическому процессу, в котором насыщенные углеводороды расщепляются на меньшие, часто ненасыщенные углеводороды, такие как этилен и пропилен. В паровом крекинге газообразное углеводородное сырье, такое как этан, пропан и бутаны или их смеси (газовый крекинг), или жидкое углеводородное сырье, такое как нефть или газойль (жидкий крекинг), разбавляют водяным паром и непродолжительное время нагревают в печи в отсутствие кислорода. Как правило, температура реакции очень высока, около 850°C, но реакция может осуществляться только очень короткое время, обычно при времени пребывания 50-500 мс. Предпочтительно углеводородные соединения, такие как этан, пропан и бутаны, подвергаются крекингу отдельно в соответствующих специализированных печах для обеспечения оптимальных условий крекинга. После достижения температуры крекинга газ быстро охлаждают, чтобы остановить реакцию, в теплообменнике трубопровода или внутри закалочного коллектора с использованием закалочного масла. Паровой крекинг приводит к медленному осаждению кокса, разновидности угля, на стенках реактора. Удаление кокса требует отсоединения печи от процесса, и после этого поток водяного пара или паровоздушной смеси пропускают через змеевики печи. Это превращает твердый слой нелетучего углерода в монооксид углерода и углекислый газ. После того как эта реакция завершена, печь возвращают в эксплуатацию. Продукты, полученные с помощью парового крекинга, зависят от состава сырья, соотношения между количествами углеводорода и водяного пара и температуры крекинга и времени пребывания в печи. Легкое углеводородное сырье, такое как этан, пропан, бутаны или легкая нефть, дает потоки продукта, богатые более легкими олефинами полимеризационного сорта, включающими этилен, пропилен и бутadiен. Более тяжелые углеводороды (неочищенная и тяжелая нефть и фракции газойля) также дают продукты, богатые ароматическими углеводородами.

Для разделения различных углеводородных соединений, полученных в результате парового крекин-

га, крекинг-газ направляют в установку фракционирования. Такие установки фракционирования хорошо известны в области техники и могут включать в себя так называемую ректификационную колонну бензина, в которой тяжелый дистиллят ("сажевое масло") и средний дистиллят ("крекинг-дистиллят") отделяются от легкого дистиллята и газов. В расположенной ниже по потоку закалочной башне большая часть легкого дистиллята, полученного с помощью парового крекинга ("пиролизный бензин" или "пиробензин"), может быть отделена от газов с помощью конденсации легкого дистиллята. Впоследствии газы могут подвергаться нескольким ступеням сжатия, при этом остальная часть легкого дистиллята может быть отделена от газов между ступенями сжатия. Также кислые газы (CO_2 и H_2S) могут быть удалены между ступенями сжатия. На следующей стадии газы, полученные с помощью пиролиза, могут быть частично конденсированы на ступенях каскадной системы охлаждения примерно до состояния, в котором только водород остается в газовой фазе. Различные углеводородные соединения могут впоследствии быть разделены простой перегонкой, при этом этилен, пропилен и C_4 олефины являются наиболее важными высокоценными химическими продуктами, полученными в результате парового крекинга. Метан, полученный в результате парового крекинга, обычно используется в качестве топливного газа, водород может выделен и рециркулирован в процессы, в которых потребляется водород, такие как процессы гидрокрекинга. Ацетилен, полученный в результате парового крекинга, предпочтительно селективно гидрируют до этилена. Алканы, содержащиеся в крекинг-газе, могут быть рециркулированы в процесс для превращения алканов в олефины.

Термин "установка дегидрирования пропана", используемый в настоящем документе, относится к установке для осуществления нефтехимического процесса, в которой сырьевой поток пропана конвертируется в продукт, содержащий пропилен и водород. Соответственно термин "установка дегидрирования бутана" относится к технологической установке для конверсии бутанового сырья в C_4 олефины. Вместе процессы дегидрирования низших алканов, таких как пропан и бутаны, описаны как процесс дегидрирования низшего алкана. Процессы дегидрирования низших алканов хорошо известны в данной области техники и включают в себя процессы окислительного дегидрирования и процессы неокислительного дегидрирования. В процессе окислительного дегидрирования технологическое тепло обеспечивается частичным окислением низшего алкана (алканов) в подаваемом сырье. В процессе неокислительного дегидрирования, который является предпочтительным в контексте настоящего изобретения, технологическое тепло для эндотермической реакции дегидрирования обеспечивается за счет внешних источников тепла, таких как горячие дымовые газы, полученные при сжигании топливного газа, или водяной пар. Например, процесс Oleflex (UOP) позволяет осуществлять дегидрирование пропана с образованием пропилена и дегидрирование (изо)бутана с образованием (изо)бутилена (или их смесей) в присутствии катализатора, содержащего платину, нанесенную на оксид алюминия, в реакторе с подвижным слоем (см., например, US 4827072). Процесс STAR (Uhde) позволяет осуществлять дегидрирование пропана с образованием пропилена или дегидрирование бутана с образованием бутилена в присутствии промотированного платинового катализатора, нанесенного на подложку из цинк-алюминатной шпинели (см., например, US 4926005). Процесс STAR был недавно усовершенствован с помощью применения принципа оксидегидрирования. Во вторичной адиабатической зоне в реакторе часть водорода из промежуточного продукта селективно конвертируют при добавлении кислорода с образованием воды. Это сдвигает термодинамическое равновесие в сторону большей конверсии и обеспечивает более высокий выход. Кроме того, внешнее тепло, необходимое для эндотермической реакции дегидрирования, частично обеспечивается экзотермической конверсией водорода. В процессе Catofin (Lummus) используется несколько реакторов с неподвижным слоем, работающих на циклической основе. Катализатором является активированный оксид алюминия, пропитанный 18-20 мас.% хрома (см., например, EP 0192059 A1 и GB 2162082 A). Процесс Catofin, как сообщается, является надежным и может обрабатывать примеси, которые отравляли бы платиновый катализатор. Продукты, получаемые в процессе дегидрирования бутана, зависят от природы бутанового сырья и используемого процесса дегидрирования бутана. Кроме того, процесс Catofin позволяет осуществлять дегидрирование бутана с образованием бутилена (см., например, US 7622623).

Другие аспекты, варианты осуществления и преимущества способа настоящего изобретения будут подробно описаны ниже. Кроме того, следует понимать, что как вышеприведенная информация, так и последующее подробное описание являются лишь иллюстративными примерами различных аспектов и вариантов осуществления и предназначены для обеспечения общего обзора или основы для понимания природы и сущности заявленных признаков и вариантов осуществления. Прилагаемый чертеж является иллюстративным и приводится для дополнительного понимания различных аспектов и вариантов осуществления способа изобретения.

Схема технологического процесса, включающая комбинированные процесс гидрокрекинга и процесс парового пиролиза, показана на чертеже. Комбинированная система 101 включает в себя зону гидрокрекинга, зону парового пиролиза, зону дегидрирования и зону разделения продуктов.

Предусмотрена зона 3 смешивания, которая имеет один или большее число входов для приема сырья 1, рециркулирующего потока 25 водорода, потока 13 конвертированной остаточной жидкости из второй зоны 10 гидрокрекинга, остаточную жидкую фракцию 29 из установки 7 разделения. Таким образом, смешиваемый поток 2 направляется в зону 3 смешивания, также включающую выход для отведения

смешанного потока 4. Зона 5 гидрокрекинга включает вход для приема смешанного потока 4 и при необходимости подпиточного водорода (не показано). Зона 5 гидрокрекинга также включает выход для отведения выходящего потока 6 гидрокрекинга. Выходящий поток 6 гидрокрекинга направляется в установку 7 разделения, дающую поток 9, содержащий СНГ, жидкофазный поток 8 и, возможно, остаточную жидкую фракцию 29. В предпочтительном варианте осуществления (здесь не показан) установка 7 разделения также дает поток, содержащий водород, который может быть направлен к входу зоны 5 гидрокрекинга. В соответствии с другим вариантом осуществления (здесь не показан) выходящий поток 6 направляется в сепаратор высокого давления, и отделенный таким образом водород также направляется к входу зоны 5 гидрокрекинга.

Поток 9, содержащий СНГ, направляется в разделительную установку 14 для разделения на один или большее число газообразных потоков 15, 16, 17, выбранных из группы потока, содержащего водород, потока, содержащего метан, потока, содержащего этан, потока, содержащего бутаны, потока, содержащего пропан, потока, содержащего C1-минус, потока содержащего C3-минус, потока, содержащего C1-C2, потока, содержащего C3-C4, потока, содержащего C2-C3, потока, содержащего C1-C3, потока, содержащего C1-C4, потока, содержащего C2-C4, потока, содержащего C2-минус, потока, содержащего C4-минус. Хотя на приложенном чертеже показаны только потоки 15, 16, 17, выходящие из разделительной установки 14, тем не менее, возможно, что большее число отдельных потоков может быть получено из разделительной установки 14. Например, поток 15 является потоком, содержащим C2-минус, поток 17 является потоком, содержащим пропан, и поток 16 является потоком, содержащим бутаны. Исходя из состава потока 15 предпочтительно направлять данный поток 15 в отдельную установку 27, т.е. в установку 27 парового крекинга. Выходящий поток 28 из установки 27 парового крекинга направляется в разделительную установку 22. Разделительная установка 22 может включать в себя несколько отдельных разделительных установок. Хотя было показано только три отдельных потока 15, 16, 17, настоящее изобретение не ограничивается каким-либо количеством отдельных потоков. Жидкофазный поток 8 обрабатывается во второй зоне 10 гидрокрекинга, образующей поток 12, содержащий СНГ, поток 11, содержащий БТЭК, и поток 13 остаточной жидкости. Поток 13 предпочтительно рециркулируют к входу первой зоны 5 гидрокрекинга. В конкретном варианте осуществления, особенно если поток 13 содержит значительное количество олефинов, поток 13 может быть (частично) направлен в разделительную установку 22.

Отдельные потоки 16, 17 далее обрабатываются в установке 18, где установка 18 является по меньшей мере одной установкой, выбранной из группы установки дегидрирования бутанов, установки дегидрирования пропана, объединенной установки дегидрирования пропана-бутанов или комбинации этих установок, для получения потока 19 смешанного продукта. Установка 18 также включает в себя зону 22 разделения для разделения потоков 19, 28 смешанного продукта на отдельные потоки 20, 21. Из отдельных потоков 20, 21 могут быть получены олефины и ароматические соединения. Хотя показано только два отдельных потока 20, 21, настоящее изобретение не ограничивается каким-либо количеством отдельных потоков. Поток 22 является потоком, содержащим водород. Метановый компонент может быть отделен в установке 22 и рециркулирован в установку парового крекинга и/или установку дегидрирования бутанов, установку дегидрирования пропана и объединенную установку дегидрирования пропана-бутанов установки 18 для использования в качестве топлива для горелок и/или нагревателей. Поток 23 водорода далее необязательно направляется в установку 24 очистки водорода, такую как установка адсорбции при переменном давлении (PSA), для получения потока 25 водорода, имеющего чистоту 99,9+%, или в установку мембранной сепарации для получения потока 25 водорода с чистотой примерно 95%, или в любое другое подходящее устройство очистки водорода. Поток 25 очищенного водорода затем рециркулируют обратно, что служит в качестве большей части необходимого водорода в реакционной зоне 5 гидрообработки, или его часть 26 рециркулируют обратно, что служит в качестве большей части необходимого водорода во второй зоне 10 гидрокрекинга. Жидкофазный поток 8 служит в качестве сырья для второй зоны 10 гидрокрекинга. Пиролизное жидкое топливо может быть получено из потока 19 смешанного продукта и рециркулировано к входу указанной первой и/или второй зон 5, 10 гидрокрекинга.

Хотя вторая зона 10 гидрокрекинга показана здесь в виде одного блока, в настоящем описании ссылочную позицию 10 следует понимать как зону гидрокрекинга, т.е. зону гидрокрекинга, содержащую одну или большее число установок, выбранных из группы установок гидрокрекинга сырья (FHC), гидрокрекинга бензина (GHC), размыкания ароматического кольца, гидрокрекинга (газоля) и гидрокрекинга остатков (вакуумных остатков), включая зоны разделения.

Предпочтительные условия FHC включают температуру 300-550°C, давление 300-5000 кПа изб. и среднечасовую скорость подачи сырья 0,1-10 ч⁻¹. Более предпочтительные условия гидрокрекинга сырья (FHC) включают температуру 300-450°C, давление 300-5000 кПа изб. и среднечасовую скорость подачи сырья 0,1-10 ч⁻¹. Еще более предпочтительные условия FHC, оптимизированные для размыкания кольца ароматических соединений, включают температуру 300-400°C, давление 600-3000 кПа изб. и среднечасовую скорость подачи сырья 0,2-2 ч⁻¹. Предпочтительные условия гидрокрекинга бензина (GHC) включают температуру 300-580°C, более предпочтительно 400-580°C и еще более предпочтительно 430-

530°C, давление 0,3-5 МПа изб., более предпочтительно давление 0,6-3 МПа изб., особенно предпочтительно давление 1-2 МПа изб. и наиболее предпочтительно давление 1,2-1,6 МПа изб. и среднечасовую скорость подачи сырья (WHSV) 0,1-20 ч⁻¹, более предпочтительно среднечасовую скорость подачи сырья 0,2-15 ч⁻¹ и наиболее предпочтительно среднечасовую скорость подачи сырья 0,4-10 ч⁻¹. Процесс размыкания ароматического кольца (ARO-процесс, см., например, US 7513988) может включать насыщение ароматического кольца при температуре 100-500°C, предпочтительно 200-500°C, более предпочтительно 300-500°C, давлении 2-10 МПа, вместе с 1-30 мас.%, предпочтительно 5-30 мас.% водорода (относительно углеводородного сырья) в присутствии катализатора гидрирования ароматических соединений, и разрыв кольца при температуре 200-600°C, предпочтительно 300-400°C, давлении 1-12 МПа, вместе с 1-20 мас.% водорода (относительно углеводородного сырья) в присутствии катализатора разрыва кольца, при этом указанное насыщение ароматического кольца и разрыв кольца могут осуществляться в одном реакторе или в двух последовательных реакторах. Условия процесса, используемые для гидрокрекинга, обычно включают температуру процесса 200-600°C, повышенное давление 0,2-20 МПа и объемные скорости в диапазоне 0,1-20 ч⁻¹.

В предпочтительном варианте осуществления зона 5 гидрокрекинга является установкой гидрокрекинга кубовых остатков. Процессы гидрокрекинга кубовых остатков хорошо известны в области техники (см., например, Alfke et al. (2007) *Oil Refining*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, и Speight (2005) *Petroleum Refinery Processes*, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology). Соответственно в коммерческом гидрокрекинге применяется три основных типа реакторов: реактор с неподвижным слоем (с орошаемым слоем), реактор с кипящим слоем и суспензионный (поточный) реактор. Процессы гидрокрекинга кубовых остатков в реакторах с неподвижным слоем способны осуществлять переработку загрязненных потоков, таких как остатки атмосферной перегонки и вакуумные остатки, с образованием легкого и среднего дистиллятов, которые могут быть дополнительно переработаны для образования олефинов и ароматических соединений. Катализаторы, используемые в процессах гидрокрекинга кубовых остатков с неподвижным слоем, обычно содержат один или более элементов, выбранных из группы, состоящей из Co, Mo и Ni, на огнеупорном носителе, обычно оксиде алюминия. В случае сильно загрязненного сырья катализатор в процессах гидрокрекинга кубовых остатков с неподвижным слоем также может до некоторой степени восполняться (подвижный слой). Технологические условия обычно включают температуру 350-450°C и давление 2-20 МПа изб. Процессы гидрокрекинга кубовых остатков в кипящем слое также хорошо известны и, в числе прочего, отличаются тем, что катализатор непрерывно меняется, позволяя осуществлять обработку сильно загрязненного сырья. Катализаторы, используемые в процессах гидрокрекинга кубовых остатков в кипящем слое, обычно содержат один или большее количество элементов, выбранных из группы, состоящей из Co, Mo и Ni, на огнеупорном носителе, обычно оксиде алюминия. Малый размер частиц применяемых катализаторов эффективно повышает их активность (см. аналогичные композиции в формах, подходящих для применения в неподвижном слое). Эти два фактора позволяют процессам гидрокрекинга в кипящем слое достигать значительно более высоких выходов легких продуктов и более высоких уровней присоединения водорода по сравнению с установками гидрокрекинга с неподвижным слоем. Технологические условия обычно включают температуру 350-450°C и давление 5-25 МПа изб. Суспензионные процессы гидрокрекинга кубовых остатков представляют собой комбинацию термического крекинга и каталитического гидрирования для достижения высоких выходов дистиллируемых продуктов из сильно загрязненного сырья кубовых остатков. На первой, жидкой стадии, реакции термического крекинга и гидрокрекинга происходят одновременно в псевдооживленном слое в технологических условиях, которые обычно включают температуру 400-500°C и давление 15-25 МПа изб. Кубовые остатки, водород и катализатор вводятся в донной части реактора, и образуется псевдооживленный слой, высота которого зависит от интенсивности подачи и требуемой конверсии. В этих процессах катализатор непрерывно меняется для достижения устойчивых уровней конверсии в рабочем цикле. Катализатор может быть не нанесенным на носитель сульфидом металла, который образуется *in situ* внутри реактора. На практике дополнительные расходы, связанные с реакторами с кипящим слоем и реакторами с суспензионной фазой, оправданы только тогда, когда требуется высокая конверсия сильно загрязненных потоков тяжелых углеводородов, таких как вакуумные газойли. В этих условиях ограниченная конверсия очень крупных молекул и трудности, связанные с дезактивацией катализатора, делают процессы в неподвижном слое относительно непривлекательными в способе настоящего изобретения. Соответственно реакторы с кипящим слоем и суспензионные реакторы являются предпочтительными из-за их повышенного выхода легкого и среднего дистиллятов по сравнению с гидрокрекингом в неподвижном слое. Термин "жидкий выходящий поток облагораживания кубовых остатков" относится к продукту, образованному с помощью облагораживания кубовых остатков, за исключением газообразных продуктов, таких как метан и СНГ, и тяжелого дистиллята, полученного с помощью облагораживания кубовых остатков. Тяжелый дистиллят, полученный с помощью облагораживания кубовых остатков, предпочтительно рециркулируют в установку облагораживания кубовых остатков до полной выработки. Однако может быть необходимо удалять сравнительно небольшой поток пека. С точки зрения эффективности по углероду установка гидрокрекинга кубовых остатков является предпочтительной по сравнению с установкой коксования, поскольку последняя производит значительные количества нефтяного кокса,

который не может быть превращен в высокоценные нефтехимические продукты. С точки зрения баланса водорода комбинированного процесса может быть предпочтительно выбрать установку коксования по сравнению с установкой гидрокрекинга кубовых остатков, поскольку последняя потребляет значительные количества водорода. Кроме того, с учетом капитальных затрат и/или эксплуатационных расходов может быть выгодно выбрать установку коксования по сравнению с установкой гидрокрекинга кубовых остатков.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Комбинированный способ гидрокрекинга для получения олефиновых и ароматических нефтехимических продуктов из углеводородного сырья, включающего сырую нефть, причем способ включает в себя

переработку сырья, включающего сырую нефть и поток рециркулируемой жидкости, в первой зоне гидрокрекинга в присутствии водорода в условиях, эффективных для получения первого выходящего потока, имеющего повышенное содержание водорода;

разделение первого выходящего потока на поток, содержащий сжиженный нефтяной газ (СНГ), жидкофазный поток и остаточную жидкую фракцию;

разделение указанного потока, содержащего СНГ, на потоки, выбранные из группы потока, содержащего водород, потока, содержащего метан, потока, содержащего этан, потока, содержащего бутаны, потока, содержащего пропан, потока, содержащего С1-минус, потока, содержащего С3-минус, потока, содержащего С1-С2, потока, содержащего С3-С4, потока, содержащего С2-С3, потока, содержащего С1-С3, потока, содержащего С1-С4, потока, содержащего С2-С4, потока, содержащего С2-минус, потока, содержащего С4-минус;

дальнейшую обработку двух или большего числа потоков, полученных таким путем в установке парового крекинга и по меньшей мере в одной соответствующей установке, выбранной из группы, состоящей из установки дегидрирования бутанов, установки дегидрирования пропана, объединенной установки дегидрирования пропана-бутанов или комбинации этих установок, для получения потока (потоков) смешанного продукта;

подачу потока (потоков) смешанного продукта из указанной установки парового крекинга и по меньшей мере из одной установки, выбранной из группы, состоящей из установки дегидрирования бутанов, установки дегидрирования пропана, объединенной установки дегидрирования пропана-бутанов или комбинации этих установок, во вторую зону разделения;

переработку указанного жидкофазного потока во второй зоне гидрокрекинга в присутствии водорода в условиях, эффективных для получения второго выходящего потока, имеющего повышенное содержание водорода, и потока остаточной жидкости;

получение из второго выходящего потока из указанной второй зоны гидрокрекинга потока, содержащего бензол-толуол-этилбензол-ксилол (БТЭК), потока, содержащего СНГ, и указанного потока остаточной жидкости;

рециркуляцию указанного потока остаточной жидкости из указанной второй зоны гидрокрекинга и/или указанной жидкой фракции, полученной после указанного разделения первого выходящего потока, к входу первой зоны гидрокрекинга в качестве упомянутого потока рециркулируемой жидкости;

разделение потока (потоков) смешанного продукта с получением олефиновых и ароматических соединений из разделенного потока (потоков) смешанного продукта.

2. Способ по п.1, дополнительно включающий подачу по меньшей мере одного потока, выбранного из группы указанного потока, содержащего этан, указанного потока, содержащего С1-С2, и указанного потока, содержащего С2-минус, в указанную установку парового крекинга.

3. Способ по п.1 или 2, дополнительно включающий подачу по меньшей мере одного потока, выбранного из группы указанного потока, содержащего пропан, указанного потока, содержащего С3-С4, указанного потока, содержащего С3-минус, указанного потока, содержащего бутаны, указанного потока, содержащего С4-минус, указанного потока, содержащего С2-С3, указанного потока, содержащего С1-С3, указанного потока, содержащего С1-С4, и указанного потока, содержащего С2-С4, по меньшей мере в одну установку дегидрирования, выбранную из группы указанной установки дегидрирования бутанов, указанной установки дегидрирования пропана, указанной объединенной установки дегидрирования пропана-бутанов или комбинации этих установок.

4. Способ по п.1, дополнительно включающий объединение потока, содержащего СНГ, полученного из указанной первой зоны гидрокрекинга, с потоком, содержащим СНГ, полученным из указанной второй зоны гидрокрекинга.

5. Способ по любому из пп.1-4, дополнительно включающий получение метана из разделенного потока (потоков) смешанного продукта и рециркуляцию указанного метана в установку парового крекинга для использования в качестве топлива для горелок и/или нагревателей.

6. Способ по любому из пп.1-5, дополнительно включающий получение и очистку водорода из разделенного потока (потоков) смешанного продукта и его рециркуляцию к входу первой и/или второй зон

8. Способ по любому из пп.1-7, в котором зона первого гидрокрекинга содержит реактор гидрокрекинга кубовых остатков с неподвижным слоем, функционирующий при температуре 350-450°C и давлении 0.2-20 МПа кПа изб.

9. Способ по любому из пп.1-8, в котором вторая зона гидрокрекинга содержит одну или большее число установок, выбранных из группы установок гидрокрекинга сырья (FHC), гидрокрекинга бензина (GHC), размыкания ароматического кольца, гидрокрекинга (газойля) и гидрокрекинга остатков (вакуумных остатков).

10. Способ по п.9, в котором рабочие условия гидрокрекинга сырья (ФНС) включают температуру 300-550°C, давление 300-5000 кПа изб. и среднечасовую скорость подачи сырья 0,1-10 ч⁻¹, предпочтительно температуру 300-450°C, давление 300-5000 кПа изб. и среднечасовую скорость подачи сырья 0,1-10 ч⁻¹, более предпочтительно температуру 300-400°C, давление 600-3000 кПа изб. и среднечасовую скорость подачи сырья 0,2-2 ч⁻¹.

11. Способ по п.9, в котором рабочие условия гидрокрекинга бензина (GHC) включают температуру 300-580°C, предпочтительно 400-580°C и более предпочтительно 430-530°C, давление 0,3-5 МПа изб., предпочтительно 0,6-3 МПа изб., более предпочтительно 1-2 МПа изб. и наиболее предпочтительно 1,2-1,6 МПа изб. и среднечасовую скорость подачи сырья (WHSV) 0,1-20 ч⁻¹, более предпочтительно 0,2-15 ч⁻¹, наиболее предпочтительно 0,4-10 ч⁻¹.

12. Способ по п.9, в котором рабочие условия размыкания ароматического кольца включают температуру 100-500°C, предпочтительно 200-500°C, более предпочтительно 300-500°C, давление 2-10 МПа при подаче 1-30 мас.%, предпочтительно 5-30 мас.% водорода (относительно углеводородного сырья) в присутствии катализатора гидрирования ароматических соединений, и рабочие условия разрыва кольца включают температуру 200-600°C, предпочтительно 300-400°C, давление 1-12 МПа при подаче 1-20 мас.% водорода относительно углеводородного сырья в присутствии катализатора разрыва кольца, при этом указанное насыщение ароматического кольца и разрыв кольца могут осуществляться в одном реакторе или в двух последовательных реакторах.

