

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **037443**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.03.29

(51) Int. Cl. **C10G 53/06** (2006.01)
C10G 55/04 (2006.01)

(21) Номер заявки
201891253

(22) Дата подачи заявки
2016.11.21

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННОГО ИСХОДНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ПРОЦЕССА ПАРОВОГО КРЕКИНГА

(31) **15196944.1**

(32) **2015.11.30**

(33) **EP**

(43) **2018.10.31**

(86) **PCT/EP2016/078300**

(87) **WO 2017/093059 2017.06.08**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**САБИК ГЛОБАЛ ТЕКНОЛОДЖИС
Б.В. (NL)**

(72) Изобретатель:
**Опринс Арно Йоханнес Мария,
Веласко Пелаэс Рауль, Схарлаккенс
Эгидиус Якоба Мария (NL)**

(74) Представитель:
**Гизатуллина Е.М., Карпенко О.Ю.,
Строкова О.В., Угрюмов В.М. (RU)**

(56) NOURI MOHSEN ET AL.: "Evaluation of solvent dearomatization effect in heavy feedstock thermal cracking to light olefin: An optimization study", KOREAN JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING, SPRINGER NEW YORK LLC, US, KR, vol. 30, no. 9, 10 August 2013 (2013-08-10), pages 1700-1709, XP035305487, ISSN: 0256-1115, DOI: 10.1007/S11814-013-0118-4 [retrieved on 2013-08-10], cited in the application Introduction; Experimental Set-Up; page 1701

WO-A1-2015000846

WO-A1-2015000843

GB-A-2040306

GB-A-1248814

(57) Изобретение относится к способу получения высококачественного исходного материала для процесса парового крекинга, причем вышеупомянутый способ предусматривает следующие этапы: i) получение углеводородного исходного материала; ii) введение в контакт вышеупомянутого углеводородного исходного материала с растворителем в эффективной дозировке для удаления ароматических соединений и нафтенных из вышеупомянутого исходного материала с образованием очищенного исходного материала и одного или нескольких потоков, содержащих ароматические соединения и нафтенны; iii) обработку вышеупомянутого очищенного исходного материала в процессе парового крекинга.

B1**037443****037443****B1**

Изобретение относится к способу получения высококачественного исходного материала для процесса парового крекинга.

Способ экстракции EXOL компании ExxonMobil относится к способам отделения нежелательных ароматических соединений и полярных компонентов смазочного исходного материала от желательных парафиновых и нафтеновых компонентов. Углеводородный исходный материал, в том числе вакуумный дистиллят или деасфальтированное масло, поступает в нижнюю часть установки для обработки, в то время как растворитель NMP (N-метил-2-пирролидон), содержащий тщательно регулируемое количество воды, поступает в верхнюю часть установки для обработки и в противоточном режиме вступает в контакт с восходящим раствором рафината. Обогащенная углеводородами фаза, выходящая из верхней части установки для обработки, содержит рафинатный продукт, насыщенный растворителем. Более тяжелая фаза раствора экстракта выходит из нижней части установки для обработки, перенося экстрагированные ароматические соединения и полярные компоненты. Растворитель регенерируют посредством газового или парового стриппинга.

В статье Mohsen Nouri "Evaluation of solvent dearomatization effect in heavy feedstock thermal cracking to light olefin: An optimization study" в журнале Korean J. Chem. Eng., 30(9), 1700-1709 (2013) исследован эффект экстракции ароматических соединений тяжелого исходного материала в термическом крекинге. N-метилпирролидон в качестве растворителя, осуществляющего деароматизацию исходного материала, присутствовал при различных температурах и молярных соотношениях растворителя и масла. В среднем при деароматизации выходы этилена и пропилена увеличивались более чем на 10%, в то время как выходы жидких продуктов, содержащих пять или более атомов углерода, уменьшались на 13%. Это обусловлено повышенным содержанием нафтенов в рафинате, который легче подвергается крекингу с образованием легкого олефина. Кроме того, содержание ароматических соединений в необработанном исходном материале приводит к образованию жидких продуктов и повышенному образованию кокса.

Документ EP 0697455 относится к способу получения гидровоска из углеводородных нефтяных фракций, более тяжелых, чем выделяемые дистилляты, причем указанный гидровоск может быть соответствующим образом использован в качестве исходного материала в способах парового крекинга для получения низших олефинов, в частности этилена. Более конкретно, способ получения гидровоска согласно EP 0697455 предусматривает этапы гидрокрекинга смеси, получаемой посредством смешивания по меньшей мере одной дистиллятной фракции и деасфальтированного масла (DAO), отделения от потока из установки гидрокрекинга фракции, в которой по меньшей мере 90 мас.% имеет температуру кипения 370°C или выше (фракция 370+), и разделения фракции 370+ на верхнюю фракцию и нижнюю фракцию при эффективной границе разделения фракций ниже 600°C, и, таким образом, гидровоск получают в качестве верхней фракции.

Патент США № 5107056 относится к способу отделения нафтенов от потоков исходных материалов, обогащенных алифатическими углеводородами и содержащих смеси нафтенов с парафинами, предусматривающему этапы введения в контакт потока исходного материала, обогащенного алифатическими углеводородами, с одной стороной неселективной пористой разделительной барьерной мембраны при одновременном введении в контакт другой стороны разделительной барьерной мембраны с полярным растворителем при отсутствии перепада давления на мембране, что позволяет селективно пропускать нафтеновый углеводород через пористый разделительный барьер в ответ на полярный растворитель, присутствующий на стороне пермеата вышеупомянутой мембраны.

Документ WO 2015000846 на имя автора настоящей заявки относится к способу получения ароматических соединений и легких олефинов из углеводородного исходного материала, предусматривающему этапы введения углеводородного исходного материала в процесс экстракции растворителем в блоке экстракции растворителем; отделения от получаемого экстрагированного растворителем углеводородного исходного материала рафинатной фракции, содержащей парафины, и фракции, содержащей ароматические соединения и нафтены; превращения вышеупомянутой фракции, содержащей ароматические соединения и нафтены, в блоке гидрокрекинга и разделения на фракцию с высоким содержанием ароматических соединений и поток с высоким содержанием легких парафинов; превращения вышеупомянутой рафинатной фракции в блоке парового крекинга в легкие олефины.

Документ WO 2015000843 на имя автора настоящей заявки относится к способу увеличения выхода легкого олефинового углеводородного соединения из углеводородного исходного материала, предусматривающему этапы введения углеводородного исходного материала в реакционную зону для раскрытия цикла, работающую при температуре в диапазоне от 300 до 500°C и давлении в диапазоне от 2 до 10 МПа; разделения продуктов реакции, которые образуются в вышеупомянутой реакционной зоне, на поток верхних фракций и боковой поток; введения бокового потока в блок установки гидрокрекинга бензина (GHC), работающий при температуре в диапазоне от 300 до 580°C и давлении в диапазоне от 0,3 до 5 МПа, причем вышеупомянутый блок установки гидрокрекинга бензина (GHC) работает при более высокой температуре, чем вышеупомянутая реакционная зона раскрытия цикла, и при этом вышеупомянутый блок установки гидрокрекинга бензина (GHC) работает при меньшем давлении, чем вышеупомянутая реакционная зона раскрытия цикла, разделяя продукты реакции GHC на поток газобразных верхних фракций, содержащий C₂-C₄-парафины, водород и метан, и поток, содержащий ароматические углеводо-

родные соединения и неароматические углеводородные соединения; и введения потока газообразных верхних фракций из блока установки гидрокрекинга бензина (ГНС) в блок установки парового крекинга.

Документ GB 2040306 относится к способу экстракции ароматических составляющих из газойля, предусматривающему введение в аппарат для контакта жидкостей потока газойля и контакт потока с практически несмешивающимся потоком, содержащим селективный растворитель для ароматических составляющих газойля, и выпуск из аппарата для контакта жидкого потока, содержащего растворитель и ароматические составляющие, экстрагированные из газойля, и жидкого потока, содержащего газойль, очищенный, по меньшей мере, частично от своих ароматических составляющих. Растворитель является селективным также в отношении сераорганических составляющих газойля, и жидкий поток, содержащий газойль, очищенный, по меньшей мере, частично от своих ароматических составляющих, также очищен, по меньшей мере, частично от сераорганических составляющих.

Документ GB 1248814 относится к способу получения повышенного выхода олефинов для содержащих ароматические углеводородные соединения исходных материалов, кипящих в диапазоне газойля, предусматривающему обработку исходного материала для селективного удаления ароматических соединений и введение обработанного исходного материала, т.е. рафината, в зону крекинга углеводородов. В данном британском документе описано, что удаление, т.е. отделение, ароматических соединений из нефтяных дистиллятов, кипящих в диапазоне газойля, при одновременном сохранении парафиновых и нафтеновых соединений в вышеупомянутых дистиллятах может быть осуществлено посредством экстракции растворителем.

Термический паровой крекинг представляет собой известный способ получения низших олефинов, в частности этена и пропена. Он представляет собой сильно эндотермический процесс и, в основном, включает в себя нагревание углеводородного масляного исходного материала до достаточно высокой температуры для осуществления реакций крекинга с последующим быстрым охлаждением выходящего потока из реактора и фракционированием этого выходящего потока на различные продукты. Установка парового крекинга, общеизвестная также как "установка крекинга этена", обычно состоит из горячей секции и холодной секции. Горячая секция состоит из крекингových печей, секции охлаждения и первичной установки фракционирования для разделения выходящего потока. Пар вводят в крекингую печь для разбавления исходного материала. Это является благоприятным для конечного выхода олефинов, при этом добавленный пар также подавляет осаждение кокса в вышеупомянутой печи. В холодной секции подвергнутый крекингу газ далее разделяют на разнообразные конечные продукты, среди которых присутствуют чистые этен и пропен.

Непосредственное использование тяжелых фракций в термическом процессе парового крекинга в качестве основного неочищенного исходного материала или альтернативного исходного материала (вводимого отдельно или совместно) ограничено в установленном ниже по потоку оборудовании и регенерационных установках. Более тяжелые жидкие исходные материалы производят низшие этилен и пропилен, хотя выход менее желательных побочных продуктов, таких как нефтяное топливо, увеличивается посредством крекинга указанных исходных материалов. Использование процесса предварительной обработки перед паровым крекингом является необходимым для повышения качества тяжелых фракций, причем обработка нескольких типов, таких как экстракция ароматических соединений, легкий крекинг, гидрообработка, гидрокрекинг, двухстадийный крекинг, может повышать качество тяжелых фракций.

Настоящее изобретение относится к предварительной обработке исходного материала перед дальнейшей обработкой исходного материала в операции парового крекинга.

Таким образом, настоящее изобретение относится к способу получения высококачественного исходного материала для процесса парового крекинга, причем вышеупомянутый способ предусматривает следующие этапы:

- i) получение углеводородного исходного материала, содержащего ароматические соединения и нафтены;
- ii) введение в контакт вышеупомянутого углеводородного исходного материала с растворителем в эффективной дозировке для удаления ароматических соединений и нафтенов из вышеупомянутого исходного материала с образованием очищенного исходного материала и одного или нескольких потоков, содержащих ароматические соединения и нафтены;
- iii) обработку вышеупомянутого очищенного исходного материала в процессе парового крекинга.

Согласно такому способу процесс экстракции растворителем производит поток, обогащенный парафинами, что обеспечивает повышенные выходы олефинов в блоке установки парового крекинга по сравнению со способом, в котором использован необработанный углеводородный исходный материал. Согласно предпочтительному варианту осуществления очищенный исходный материал, т.е. рафинат или исходный материал, подвергаемый обработке в процессе парового крекинга, имеет определенный состав, а именно, содержание ароматических соединений находится в диапазоне от 0 до 5 мас.%, и содержание нафтенов находится в диапазоне от 0 до 25 мас.% по отношению к полной массе исходного материала. Состав экстракта, т.е. потоков, содержащих ароматические соединения и нафтены, будет зависеть от состава исходного материала, поступающего в блок экстракции растворителем на этапе ii), но, в основном, часть исходного материала, которая не регенерирована в качестве рафината, регенерируют в качестве

экстракта.

Авторы настоящего изобретения полагают, что согласно варианту осуществления настоящего изобретения рафинат полностью очищен от ароматических соединений, но некоторые моноароматические соединения, содержащие молекулы с длинными парафиновыми цепями, не могут быть экстрагированы и, таким образом, в результате этого содержание ароматических соединений достигает верхнего значения в диапазоне (5 мас.%). Содержание моноароматических соединений в вакуумном газойле (VGO) обычно ниже 10%, и, таким образом, эффективность экстракции, составляющая по меньшей мере 50%, представляет собой обоснованное предположение. Указанные выше уровни содержания нафтеносодержащих основаны на корреляции между индексом вязкости и составом, получаемым методом спектроскопии ЯМР для ряда основных масел (большинство из них подвергнуты гидрообработке в определенной степени). В диапазоне условий экстракции растворителем (соотношение растворителя и масла и температура экстракции), как будет представлено далее в настоящем описании, можно было бы ожидать содержание нафтеносодержащих в рафинате в диапазоне от 15 до 25 мас.%. Нижний предел, составляющий 0%, как упомянуто выше, означает вариант осуществления, распространяющийся на исходные материалы с очень высоким содержанием парафинов, на которые может не распространяться корреляция с гидрообработанными образцами (они оказываются более нафтеносодержащими по природе, чем необработанные VGO, которые составляют часть настоящего изобретения).

Вариант осуществления, согласно которому уровень ароматических/нафтеносодержащих соединений выше, чем упомянуто ранее, заключается в том, что степень повышения выходов в паровом крекинге жидкостей уменьшается, и, таким образом, производится меньше этилена и пропилена и больше пиролизного масла. Степень эффекта для различных составов рафината/исходных материалов для установки парового крекинга представлена в примерах, приведенных далее в настоящем описании.

Согласно предпочтительному варианту осуществления этап ii) включает в себя два подэтапа, а именно, подэтап iia), предусматривающий отделение ароматических соединений от вышеупомянутого углеводородного исходного материала этапа i) с образованием в результате промежуточного потока, содержащего нафтеносодержащих, и промежуточного потока, содержащего ароматические соединения, и подэтап iib), предусматривающий отделение нафтеносодержащих от вышеупомянутого промежуточного потока с образованием в результате потока, содержащего нафтеносодержащих, и вышеупомянутого очищенного исходного материала.

Согласно такому варианту осуществления очищенный исходный материал, т.е. рафинат или исходный материал, обрабатываемый в процессе парового крекинга, имеет определенный состав, а именно, содержание ароматических соединений находится в диапазоне от 0 до 2 мас.%, и содержание нафтеносодержащих находится в диапазоне от 0 до 10 мас.%. Поток, содержащий нафтеносодержащих, имеет определенный состав, а именно, содержание ароматических соединений находится в диапазоне от 0 до 10 мас.%, содержание нафтеносодержащих находится в диапазоне от 50 до 100 мас.%, и содержание парафинов находится в диапазоне от 0 до 40 мас.%. Промежуточный поток, содержащий ароматические соединения, имеет определенный состав, а именно, содержание ароматических соединений находится в диапазоне от 60 до 100 мас.%, содержание нафтеносодержащих находится в диапазоне от 0 до 40 мас.%, и содержание парафинов находится в диапазоне от 0 до 20 мас.%. Состав промежуточного потока, содержащего нафтеносодержащих, имеет содержание ароматических соединений в диапазоне от 0 до 25 мас.%, содержание нафтеносодержащих в диапазоне от 10 до 50 мас.% и содержание парафинов в диапазоне от 40 до 100 мас.%. Все процентные значения приведены по отношению к полной массе соответствующего рассматриваемого потока.

Согласно другому предпочтительному варианту осуществления этап ii) включает одновременное удаление ароматических соединений и нафтеносодержащих из вышеупомянутого исходного материала с образованием очищенного исходного материала.

Предпочтительный углеводородный исходный материал имеет температуру кипения в диапазоне от 300 до 550°C. Предпочтительно исходный материал обогащен парафинами для максимального повышения выхода установки парового крекинга. Пример такого предпочтительного исходного материала представляет собой углеводородный исходный материал, произведенный из парафиновой сырой нефти.

В случае использования углеводородного исходного материала, произведенного из парафиновой сырой нефти, этап ii) предпочтительно осуществляют при температуре в диапазоне от 85 до 125°C и дозировке растворителя в диапазоне от 250 до 450%. Кроме того, подэтап iia) предпочтительно предусматривает температуру в диапазоне от 50 до 125°C, предпочтительнее в диапазоне от 60 до 85°C, и дозировку растворителя в диапазоне от 50 до 450%, предпочтительно 100 до 340%. Перед введением в установку парового крекинга может быть использован дополнительный блок регенерации растворителя для максимального увеличения количества растворителя, поступающего в печи, и сокращения до минимума потерь растворителя.

Пример такого предпочтительного исходного материала представляет собой углеводородный исходный материал, произведенный из нафтеносодержащей сырой нефти, в частности углеводородный исходный материал, имеющий температуру кипения в диапазоне от 300 до 550°C. Предпочтительнее выбирают парафиновый исходный материал, потому что он будет обеспечивать наиболее высокие выходы этилена в расчете на тонну исходного материала.

В случае использования углеводородного исходного материала, произведенного из нафтеносодержащей сы-

рой нефти, этап ii) предпочтительно осуществляют при температуре в диапазоне от 65 до 95°C и дозировке растворителя в диапазоне от 150 до 300%. Кроме того, подэтап iia) предпочтительно предусматривает температуру в диапазоне от 10 до 95°C, предпочтительнее от 20 до 65°C, и дозировку растворителя в диапазоне от 50 до 300%, предпочтительно от 75 до 200%.

Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящий подэтап iib) предусматривает процесс мембранной экстракции. В таком процессе мембранной экстракции поток исходного материала пропускают с одной стороны пористой неселективной разделительной барьерной мембраны, например ультрафильтрационной мембраны, изготовленной из керамического материала, спеченного стекла или металла, или из полимерного материала, такого как полиэтилен, полипропилен, тефлон, целлюлоза, нейлон и т.д. Размер пор мембраны предпочтительно находится в диапазоне от 100 до 5000 Å.

Согласно другому варианту осуществления настоящего способа получения высококачественного исходного материала для процесса парового крекинга этап iii) дополнительно предусматривает применение этапа удаления следов растворителя из вышеупомянутого очищенного исходного материала перед обработкой вышеупомянутого очищенного исходного материала в процессе парового крекинга.

Настоящий способ дополнительно включает в себя регенерацию растворителя из одного или нескольких вышеупомянутых потоков, содержащих ароматические соединения и нафтенy, с образованием потока регенерированного растворителя и одного или нескольких потоков, обогащенных ароматическими соединениями и нафтенами, причем один или несколько вышеупомянутых потоков, обогащенных ароматическими соединениями и нафтенами, подвергают дальнейшей обработке на нефтехимических установках, осуществляя такие процессы, как гидрокрекинг, получение технического углерода, или непосредственно смешивают с получением топливных материалов. Другое предпочтительное использование одного или нескольких вышеупомянутых потоков, обогащенных ароматическими соединениями и нафтенами, представляет собой материал закалочного масла на установках парового крекинга жидкостей.

Растворитель, используемый в настоящем способе получения высококачественного исходного материала для процесса парового крекинга, предпочтительно выбирают из группы N-метил-2-пирролидона, фурфурала, фенола и их смесей, включая присутствие совместных растворителей, таких как вода.

Далее настоящее изобретение будет проиллюстрировано посредством примеров и фигур.

На фиг. 1 представлен вариант осуществления настоящего способа получения высококачественного исходного материала для процесса парового крекинга;

на фиг. 2 - другой вариант осуществления настоящего способа получения высококачественного исходного материала для процесса парового крекинга.

На фиг. 1 представлен способ 10 получения высококачественного исходного материала для процесса парового крекинга. Углеводородный исходный материал 1 пропускают в блок 5 экстракции растворителем, где его разделяют на нижний поток 2 и верхний поток 4. Нижний поток 2 содержит ароматические соединения, нафтенy и растворитель, верхний поток 4 содержит парафины. Нижний поток 2 пропускают в блок 6 регенерации растворителя, где его разделяют на поток 7, обогащенный ароматическими соединениями и нафтенами. Растворитель 3, регенерированный таким способом, возвращают в блок 5 экстракции растворителем. Верхний поток 4 пропускают в блок 8 парового крекинга для получения потока 9, содержащего олефины и ВТХ (бензол, толуол и ксилолы). На фиг. 1 представлен одностадийный процесс, т.е. одновременное удаление ароматических соединений и нафтенов из исходного материала 1. Согласно варианту осуществления содержание ароматических соединений в потоке 4 (рафинат) находится в диапазоне от 0 до 5 мас.%, и содержание нафтенов находится в диапазоне от 0 до 25 мас.%. Состав потока 7 (экстракт) будет зависеть от состава исходного материала, поступающего в блок экстракции растворителем, но, в основном, часть исходного материала, которая не регенерирована как рафинат, регенерируют как экстракт.

На фиг. 2 представлен способ 20 получения высококачественного исходного материала для процесса парового крекинга. Углеводородный исходный материал 21 пропускают в первый блок 15 экстракции растворителем, где его разделяют на нижний поток 12 и верхний поток 11. Нижний поток 12 содержит ароматические соединения и растворитель, верхний поток 11 содержит нафтенy и парафины. Нижний поток 12 пропускают в первый блок 16 регенерации растворителя, где его разделяют на поток 17, обогащенный ароматическими соединениями. Растворитель 13, регенерированный таким способом, возвращают в первый блок 15 экстракции растворителем. Верхний поток 11 пропускают во второй блок 23 экстракции растворителем, где его разделяют на нижний поток 22 и верхний поток 27. Нижний поток 22 содержит нафтенy и растворитель, верхний поток 27 содержит парафины. Нижний поток 22 пропускают во второй блок 24 регенерации растворителя, где его разделяют на поток 25, обогащенный нафтенами. Растворитель 26, регенерированный таким способом, возвращают во второй блок 23 экстракции растворителем. Верхний поток 27 пропускают в блок 18 парового крекинга для получения потока 19, содержащего олефины и ВТХ (бензол, толуол и ксилолы). Поток 25, содержащий нафтенy, может быть направлен в несколько технологических блоков, таких как печи установки парового крекинга, система охлаждения установки парового крекинга, и продан как нафтенy смазочный материал. Согласно варианту осуществления содержание ароматических соединений в потоке 27 (исходный материал установки парового крекинга) находится в диапазоне от 0 до 2 мас.%, и содержание нафтенов находится в

диапазоне от 0 до 10 мас.%. Для потока 25 (обогащенный нафтенами поток) содержание ароматических соединений находится в диапазоне от 0 до 10 мас.%, содержание нафтеносодержащих соединений находится в диапазоне от 50 до 100 мас.%, и содержание парафинов находится в диапазоне от 0 до 40 мас.%. Для потока 17 (обогащенный ароматическими соединениями поток) содержание ароматических соединений находится в диапазоне от 60 до 100 мас.%, содержание нафтеносодержащих соединений находится в диапазоне от 0 до 40 мас.%, и содержание парафинов находится в диапазоне от 0 до 20%. Для потока 11 (исходный материал для второго процесса экстракции растворителем) содержание ароматических соединений находится в диапазоне от 0 до 25 мас.%, содержание нафтеносодержащих соединений находится в диапазоне от 10 до 50 мас.%, и содержание парафинов находится в диапазоне от 40 до 100%.

На фиг. 2 представлен двухстадийный процесс, включающий в себя этап, предусматривающий отделение ароматических соединений от углеводородного исходного материала с образованием промежуточного потока, и этап, предусматривающий отделение нафтеносодержащих соединений от промежуточного потока. Авторы настоящего изобретения предполагают, что чистота парафинового потока, представленного на фиг. 2, является выше, чем чистота потока, представленного на фиг. 1.

Кроме того, вариант осуществления, представленный на фиг. 2, предусматривает два отдельных блока регенерации растворителя, а именно, первый блок 16 регенерации растворителя и второй блок 24 регенерации растворителя. Однако согласно предпочтительному варианту осуществления (не представлен) указанные блоки регенерации растворителя могут быть объединены в один блок.

Кроме того, технологическая схема согласно фиг. 2 допускает независимое получение парафинов и нафтеносодержащих соединений. Условия крекинга в печах установки парового крекинга могут быть настроены на оптимальные выходы для каждого потока. Это оказывается невозможным, когда парафины направляют в печи вместе с нафтенами.

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что в способе, который представлен на фиг. 1, чем легче молекулы в составе верхнего потока 4, тем выше выходы установки парового крекинга. В способе, который представлен на фиг. 2, нафтеносодержащие соединения можно было бы использовать в качестве закалочного материала, который бы действовал как донор водорода, чтобы сокращать до минимума реакции конденсации, происходящие в данной части процесса парового крекинга. Кроме того, поскольку температура данного потока составляет приблизительно от 150 до 200°C, он может представлять собой сопоставимый или даже лучший закалочный материал, чем обычно используемые потоки, обогащенные ароматическими соединениями.

Таким образом, устройство, используемое в настоящем способе, может включать в себя одну зону экстракции или множество зон экстракции, оборудованных рядами тарелок или другими стационарными устройствами для обеспечения введения в контакт, диафрагменными смесителями или эффективными перемешивающими устройствами, такими как механические смесители, струйные трубки с ограниченным внутренним диаметром, турбосмесители и т.д. Эксплуатацию можно осуществлять в периодическом или непрерывном режимах работы, причем непрерывный режим является предпочтительным. Особенно предпочтительная технологическая конфигурация предусматривает непрерывную противоточную экстракцию. Важно отметить, что оборудование, используемое для осуществления процесса экстракции, не имеет решающего значения для общей эффективности экстракции и может включать в себя вращающиеся дисковые контакторы, центробежные контакторы, противоточные насадочные экстракционные колонны, противоточные тарелочные контакторы и т.д.

Примеры

Согласно технологической схеме, представленной на фиг. 1, получали различные типы исходных материалов для установки парового крекинга, исходя из VGO, в зависимости от степени разделения в процессе экстракции растворителем. Исходя из арабского легкого VGO (свойства представлены в табл. 1), могут быть получены шесть различных исходных материалов:

- VGO1: цельный VGO;
- VGO2: деароматизированный VGO (не содержащий ароматических соединений);
- VGO3: парафиновый VGO (не содержащий ароматических соединений или нафтеносодержащих соединений);
- VGO4: исходный материал, содержащий все парафины и 20% нафтеносодержащих соединений, присутствующих в VGO;
- VGO5: исходный материал, содержащий все парафины и все моноциклические нафтеносодержащие соединения, присутствующие в VGO;
- VGO6: исходный материал, содержащий все парафины и 20% легких нафтеносодержащих соединений, присутствующих в VGO.

Таблица 1. Состав арабского легкого VGO

	мас. %.
Парафины	31,4
Все нафтенy	12,6
Моноциклические нафтенy	9,8
Ароматические соединения	56,0

Помимо цельного VGO (определенного как VGO1) и экстрагированных растворителем VGO (определенных как VGO2-VGO6), были также получены два потока переработанной нефти (UCO1 и UCO2) в качестве исходных материалов для сравнительных примеров.

Таблица 2 показывает, что основное различие между указанными двумя потоками представляет собой различное содержание в них водорода (UCO1 = 14,3 мас.% и UCO2 = 13,7 мас.%). Гидрообработка/гидрокрекинг представляет собой традиционный способ обеспечения переработки вакуумных дистиллятов на установке парового крекинга.

Таблица 2. Свойства переработанной нефти

Свойство		UCO1	UCO2
Содержание Н	мас. %	14,3	13,7
Удельный вес	кг/кг	0,83	0,84
Начальная температура кипения	°C	342	342
10%	°C	367	367
30%	°C	402	402
50%	°C	429	429
70%	°C	461	461
90%	°C	516	516
Конечная температура кипения	°C	579	579

Выходы после однократного пропускания через установку парового крекинга (в массовых процентах для всех различных исходных веществ) представлены в табл. 3. Указанные выходы оценивали с применением программного обеспечения Spruto, используя следующие характеристики: скорость потока = 30 т/ч, температура на выходе из змеевика (COT) = 775°C, массовое соотношение пара и масла = 0,75, абсолютное давление на выходе из змеевика (COP) = 1,7 бар.

Таблица 3. Выходы после однократного пропускания через установку парового крекинга (мас. %)

	VGO1	VGO2	VGO3	VGO4	VGO5	VGO6	UCO1	UCO2
H ₂	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3
CH ₄	5,8	7,3	7,0	7,1	7,3	7,0	7,0	7,1
Этилен	17,8	26,7	29,2	28,6	27,3	28,6	26,3	24,6
Этан	2,3	4,0	4,3	4,2	4,1	4,3	3,9	3,6
Пропилен	12,6	18,7	19,5	19,3	19,1	19,3	17,7	16,9
Бутадиен	4,2	7,1	7,3	7,2	7,2	7,2	6,8	6,2
Изобутен	1,8	2,4	2,1	2,2	2,4	2,2	1,9	1,9
Бензол	1,9	3,3	2,6	2,8	3,3	2,8	3,1	2,5
Толуол	1,1	1,7	1,1	1,3	1,5	1,3	1,9	1,3
Ксилол	0,6	0,5	0,3	0,3	0,4	0,4	0,9	0,5
C9+	37,7	4,6	2,9	3,3	3,2	3,3	9,0	16,0
Пропилен + этилен	30,4	45,4	48,7	47,9	46,4	47,9	44,0	41,5

В приведенных выше примерах VGO2 представляет собой рафинат, полностью очищенный от ароматических соединений, но содержащий все нафтенy; VGO3 представляет собой рафинат, полностью очищенный от ароматических соединений и нафтенy; и VGO4-6 представляют эффект сохранения некоторого содержания нафтенy в исходном материале для установки парового крекинга (VGO4 содержит 8 мас.% нафтенy; VGO5 содержит 17 мас.% нафтенy; VGO6 содержит 3 мас.% нафтенy). Авторы на-

стоящего изобретения обнаружили, что состав рафината частично определяется эффективностью процесса экстракции растворителем и экономическими компромиссами: повышенные температуры и повышенные соотношения растворителя и масла будут снижать содержание ароматических соединений и нафтен, но повышать расход энергии. Указанные диапазоны содержания ароматических соединений и нафтен отличаются от представленных в обсуждаемых работах предшествующего уровня техники, таких как статья Nouri et al. (ароматические соединения составляют 19%, и нафены составляют 28%) и документ GB 1 248 814 ("рафинат содержит все парафины и циклопарафины газойля" и "экстракт содержит 71% ароматических соединений, содержащихся в газойле", таким образом, что рафинат сохраняет значительное количество ароматических соединений).

Из табл. 3 можно видеть, что деароматизация VGO (VGO2) повышает выходы пропилена и этилена на 50% по сравнению с переработкой цельного VGO (VGO1), в то время как выход компонентов C9+ уменьшается на 88%. Последующее удаление всех нафтен (VGO3) обеспечивает дальнейшее увеличение выходов пропилена и этилена 48,7% (на 3,3% больше, чем VGO2) и дальнейшее уменьшение выхода C9+.

Все экстрагированные растворителем VGO обеспечивают более высокие выходы этилена и пропилена по сравнению с необработанными нефтями, причем преимуществом является отсутствие необходимости водорода или капиталоемких блоков гидропереработки.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения высококачественного исходного материала для процесса парового крекинга, причем вышеупомянутый способ содержит следующие этапы:

i) получение углеводородного исходного материала, содержащего ароматические соединения и нафены;

ii) введение в контакт вышеупомянутого углеводородного исходного материала с растворителем в эффективной дозировке для удаления ароматических соединений и нафтен из вышеупомянутого исходного материала с образованием очищенного исходного материала и одного или нескольких потоков, содержащих ароматические соединения и нафены, где вышеупомянутый растворитель выбран из группы N-метил-2-пирролидона, фурфурала, фенола и их смесей, включая присутствие совместных растворителей;

iii) обработку вышеупомянутого очищенного исходного материала в процессе парового крекинга, причем

этап ii) содержит два подэтапа, а именно, подэтап iia), предусматривающий отделение ароматических соединений от вышеупомянутого углеводородного исходного материала этапа i) с образованием промежуточного потока, содержащего нафены, и промежуточного потока, содержащего ароматические соединения, и подэтап iib), предусматривающий отделение нафтен от вышеупомянутого промежуточного потока с образованием потока, содержащего нафены, и вышеупомянутого очищенного исходного материала, при этом

когда вышеупомянутый углеводородный исходный материал представляет собой парафиновую сырую нефть, подэтап iia) предусматривает температуру в диапазоне от 50 до 125°C и дозировку растворителя в диапазоне от 50 до 450%, или

когда вышеупомянутый углеводородный исходный материал представляет собой нафеновую сырую нефть, подэтап iia) предусматривает температуру в диапазоне от 10 до 95°C и дозировку растворителя в диапазоне от 50 до 300%.

2. Способ по п.1, в котором, когда вышеупомянутый углеводородный исходный материал представляет собой парафиновую сырую нефть, подэтап iia) предусматривает температуру в диапазоне от 60 до 85°C.

3. Способ по п.1, в котором, когда вышеупомянутый углеводородный исходный материал представляет собой парафиновую сырую нефть, подэтап iia) предусматривает дозировку растворителя в диапазоне от 100 до 340%.

4. Способ по п.1, в котором, когда вышеупомянутый углеводородный исходный материал представляет собой нафеновую сырую нефть, подэтап iia) предусматривает температуру в диапазоне от 20 до 65°C.

5. Способ по п.1, в котором, когда вышеупомянутый углеводородный исходный материал представляет собой нафеновую сырую нефть, подэтап iia) предусматривает дозировку растворителя в диапазоне от 75 до 200%.

6. Способ по п.1, в котором вышеупомянутый углеводородный исходный материал имеет температуру кипения в диапазоне от 300 до 550°C.

7. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором этап iii) дополнительно содержит применение этапа удаления следов растворителя из вышеупомянутого очищенного исходного материала перед обработкой вышеупомянутого очищенного исходного материала в процессе парового крекинга.

8. Способ по любому из предыдущих пунктов, дополнительно включающий в себя регенерацию растворителя из одного или нескольких вышеупомянутых потоков, содержащих ароматические соедине-

ния и нафтенy, с образованием потока регенерированного растворителя и одного или нескольких потоков, обогащенных ароматическими соединениями и нафтенами.

9. Способ по п.8, в котором один или несколько вышеупомянутых потоков, обогащенных ароматическими соединениями и нафтенами, дополнительно обрабатывают на нефтехимических установках, осуществляя такие процессы, как гидрокрекинг, получение технического углерода, или непосредственно смешивают с топливными материалами или используют в качестве материала закладочного масла на установках парового крекинга жидкостей.

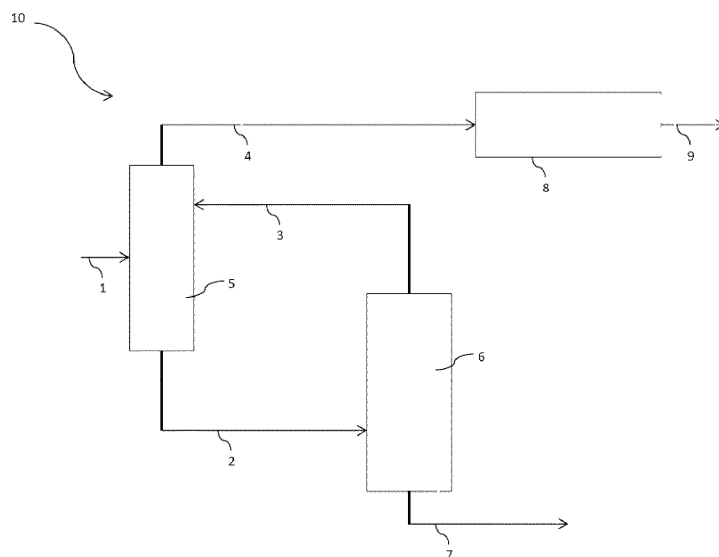
10. Способ по п.1, в котором подэтап iib) содержит процесс мембранной экстракции.

11. Способ по п.10, отличающийся тем, что в процессе мембранной экстракции поток исходного материала пропускают с одной стороны пористой неселективной разделительной барьерной мембраны.

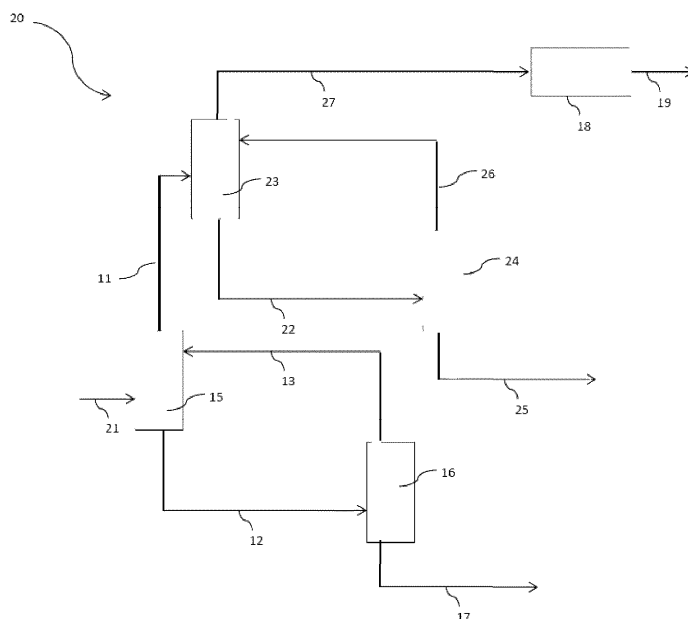
12. Способ по п.11, в котором мембрана представляет собой ультрафильтрационную мембрану, изготовленную из керамического материала, спеченного стекла или металла или из полимерного материала.

13. Способ по п.12, в котором полимерный материал представляет собой полиэтилен, полипропилен, тефлон, целлюлозу или нейлон.

14. Способ по п.12 или 13, в котором размер пор мембраны находится в диапазоне от 100 до 5000 Å.



Фиг. 1



Фиг. 2



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

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