

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **038003**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.06.22(21) Номер заявки
201691718(22) Дата подачи заявки
2014.12.23(51) Int. Cl. **C10G 69/00** (2006.01)
C10G 47/00 (2006.01)
C10G 49/26 (2006.01)
C10G 35/04 (2006.01)
C10G 11/02 (2006.01)
C10G 35/24 (2006.01)
C10G 69/10 (2006.01)
C10G 69/04 (2006.01)(54) **СПОСОБ ПРЕВРАЩЕНИЯ СЫРОЙ НЕФТИ В ОЛЕФИНЫ И АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ**(31) **14156632.3**(32) **2014.02.25**(33) **EP**(43) **2017.02.28**(86) **PCT/EP2014/079223**(87) **WO 2015/128042 2015.09.03**(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**САУДИ БЕЙСИК ИНДАСТРИЗ
КОРПОРЕЙШН (SA); САБИК
ГЛОУБЛ ТЕКНОЛОДЖИЗ Б.В. (NL)**

(72) Изобретатель:

**Опринс Арно Йоханнес Мария
(NL), Вард Эндрю Марк (GB),
Схарлаккенс Эгидиус Якоба
Мария, Веласко Пелазс Рауль
(NL), Нарайанасвами Равичандер,****Раджагопалан Виджайананд (IN), Ван
Виллигенбург Йорис (NL)**

(74) Представитель:

Чекалкин А.Ю., Фелицына С.Б. (RU)(56) **US-A1-2012024752
US-A-3972804****AHMAD M.I. ET AL.: "Modelling and
optimisation for design of hydrogen networks for
multi-period operation", JOURNAL OF CLEANER
PRODUCTION, ELSEVIER, NL, vol. 18, no. 9,
13 January 2010 (2010-01-13), pages 889-899,
XP027016585, ISSN: 0959-6526 [retrieved on
2010-01-13], chapter 4; page 896, paragraph 1, chapter
4; page 899, paragraph 1, figures 1, 2, 4, 6, 7, last
paragraph; page 889****US-A1-2006287561****US-A-4137147****US-A1-2005101814**

(57) Изобретение относится к способу превращения сырой нефти в олефины и ароматические соединения. В способе в соответствии с изобретением осуществляют подачу фракции сырой нефти в перегонную установку предварительного мгновенного испарения перед перегонкой сырой нефти (CDU) для получения легкого потока, содержащего легкие фракции и легкую нефть, и кубового потока; направляют указанный кубовый поток в установку атмосферной перегонки для получения потока, содержащего тяжелую нефть, потока, содержащего атмосферный газойль (AGO), потока, содержащего керосин и дизельное топливо, и кубового потока; подают указанный кубовый поток из установки атмосферной перегонки в установку вакуумной перегонки для получения потока, содержащего вакуумный газойль, и потока, содержащего вакуумный остаток; подают указанный поток, содержащий вакуумный газойль, и указанный поток, содержащий атмосферный газойль, в установку гидрокрекинга для подвергания этих потоков гидрокрекингу с получением потока нефти, газообразного потока, содержащего легкие фракции гидрокрекинга, и потока, содержащего средние дистилляты гидрокрекинга; подвергают указанный поток, содержащий вакуумный остаток, обработке в установке гидрокрекинга кубовых остатков для получения потока, содержащего пек, и потока продукта гидрокрекинга кубовых остатков; подвергают указанный поток, содержащий керосин и дизельное топливо, указанный поток, содержащий средние дистилляты гидрокрекинга, и указанный поток продукта гидрокрекинга кубовых остатков обработке в установке размыкания ароматического цикла и гидрокрекинга бензина для получения первого потока, содержащего сжиженный нефтяной газ (СНГ) и легкие фракции, и первого потока, содержащего бензол, толуол, ксилолы и этилбензол (БТЭК); направляют указанный легкий поток из перегонной установки предварительного мгновенного испарения перед CDU, указанный поток, содержащий тяжелую нефть, и указанный поток нефти в установку гидрокрекинга сырья и подвергают их в ней гидрокрекингу для получения второго потока, содержащего СНГ и легкие фракции, и второго потока, содержащего БТЭК; подают указанный газообразный поток, содержащий легкие фракции гидрокрекинга, указанный первый поток, содержащий СНГ и легкие фракции, и указанный второй поток, содержащий СНГ и легкие фракции, в установку разделения газов для получения первого потока, содержащего СН₄, первого потока, содержащего Н₂, богатого этаном потока, богатого пропаном потока, и богатого н-бутаном и изобутаном потока; подают указанный богатый этаном поток из установки разделения газов в установку

B1**038003****038003****B1**

парового крекинга и подвергают его там паровому крекингу с получением потока, содержащего олефины и ароматические соединения, второго потока, содержащего C_2H_4 , и второго потока, содержащего H_2 ; подают по меньшей мере часть указанного богатого пропаном потока из установки разделения газов в установку дегидрирования пропана для получения потока, содержащего пропилен, третьего потока, содержащего C_2H_4 , и третьего потока, содержащего H_2 ; подают по меньшей мере часть указанного богатого н-бутаном и изобутаном потока из установки разделения газов в установку дегидрирования бутана для получения потока, содержащего бутилен, четвертого потока, содержащего C_2H_4 , и четвертого потока, содержащего H_2 ; смешивают указанный первый поток, содержащий БТЭК, и указанный второй поток, содержащий БТЭК, и направляют в виде смешанного потока для дальнейшей переработки; причем указанный легкий поток из перегонной установки предварительного мгновенного испарения перед CDU, указанный поток, содержащий тяжелую нефть, и указанный поток нефти перед их подачей в установку гидрокрекинга сырья подают в каталитический риформер для получения пятого потока, содержащего H_2 .

038003 B1

038003 B1

Настоящее изобретение относится к способу регулирования поступления и распределения газообразного водорода в водородной системе нефтеперерабатывающего завода, интегрированной с установками получения олефинов и ароматических соединений для превращения сырой нефти в нефтехимические продукты. Более конкретно, настоящее изобретение относится к способу конверсии углеводородов в олефины и БТЭК (бензол, толуол, ксилолы и этилбензол), который включает интегрирование потребляющих водород технологических установок с образующими водород технологическими установками.

Патентная заявка US 2012/024752 относится к многоступенчатому интегрированному способу получения высокооктановой нефти из углеводородного сырья, включающему в себя выделение подвергнутой гидрокрекингу нефти из выходящего потока реакционной зоны гидрокрекинга; подачу по меньшей мере части подвергнутой гидрокрекингу нефти в реакционную зону риформинга, содержащую катализатор риформинга; контактирование по меньшей мере части подвергнутой гидрокрекингу нефти с катализатором риформинга в условиях реакции риформинга и получение обогащенного водородом потока и подвергнутой риформингу нефти; и подачу обогащенного водородом потока в реакционную зону гидрокрекинга. Данный ссылочный источник не имеет отношения к специальным установкам получения олефинов. Условия проведения реакции гидрокрекинга устанавливаются для достижения целевой конверсии более 30% углеводородного сырья в реакционной зоне гидрокрекинга, при этом значение 30% дается на основе конверсии углеводородного сырья в нефть.

Патент US 3972804 относится к способу регулирования молярного отношения водород/углеводород и к системе регулирования в процессах каталитической конверсии углеводородов в водородсодержащей атмосфере, в которых происходит потребление водорода, а именно к системе регулирования водорода одной потребляющей водород установки. Во всех этих процессах, как и в большинстве образующих водород процессов, таких как каталитический риформинг, широко практикуемая методика включает использование обогащенной водородом паровой фазы, рециркулируемой для объединения со свежим углеводородным сырьем в реакционную зону. Согласно данному ссылочному источнику определяются характеристики композиции загружаемого сырья или композиции продукта и определяется концентрация водорода в паровой фазе, вводимой в реакционную зону вместе с сырьем. Соответствующие репрезентативные выходные сигналы передаются в компаратор/компьютер, который, в свою очередь, генерирует компьютерные выходные сигналы, которые по мере необходимости передаются для корректировки жесткости условий (температуры и давления) в реакционной зоне, потока загружаемого сырья и потока газового рециркулята для регулирования молярного отношения водород/углеводород, с одновременным достижением требуемого качества и/или количества продукта. Применительно к потребляющим водород процессам выходные сигналы компаратора передаются для регулирования количества подпиточного водорода, вводимого в процесс из внешнего источника, и поступления закалочного потока любой необходимой для реакционной зоны температуры. В потребляющем водород процессе, таком как гидрокрекинг, та часть отделенного выходящего потока из реакционной зоны, которая содержит водород, является недостаточной и должна быть пополнена подпиточным водородом из подходящего внешнего по отношению к процессу источника, т.е. каталитического риформинга, который образует большое количество водорода.

Статья "Modelling and optimisation for design of hydrogen networks for multi-period operation", Ahmad M.I. et al, Journal of cleaner production, Elsevier, NL, vol. 18, no. 9, 1 June 2010 (2010-06-01), p. 889-899 относится к конструкции гибких водородных сетей, которые могут сохранять оптимальное функционирование во множестве периодов работы, что также называется гибкостью. Данный ссылочный источник относится только к операциям нефтепереработки. Предложенная методология проектирования водородных сетей для множества периодов может учитывать различия давления, максимальную мощность имеющегося оборудования и оптимальное размещение нового оборудования, такого как компрессоры. Водородная сеть может быть описана как система процессов нефтепереработки, которые взаимодействуют друг с другом через распределение водорода. Эти процессы нефтепереработки могут разделяться на две категории, а именно - производители водорода и потребители водорода, на основе их вклада в водородную сеть. Производителями водорода являются установки, которые снабжают водородом систему распределения водорода, такие как установка производства водорода и установка каталитического риформинга. В процессе каталитического риформинга водород образуется в качестве побочного продукта реакций циклизации и дегидрирования углеводородных молекул для повышения содержания ароматических углеводородов и октанового числа продуктов нефти. Потребителями водорода являются процессы конверсии, такие как процесс гидрокрекинга для облагораживания фракций тяжелых углеводородов, процессы гидроочистки для соответствия техническим требованиям к более чистому топливу, установки производства смазок, процесс изомеризации и установки гидродеалкилирования. В этих процессах используется водород в качестве реагента для повышения качества продуктов нефтепереработки. Среди всех потребляющих водород процессов процессы гидрокрекинга и гидроочистки являются основными потребителями водорода.

Патентная заявка US 2006/287561 относится к способу повышения образования легких олефиновых углеводородов C₂-C₄ с помощью интегрирования процесса получения смеси ароматических углеводородов и сжиженного нефтяного газа (СНГ) из углеводородной смеси и процесса получения углеводородно-

го сырья, которое может использоваться в качестве исходного сырья в первом процессе.

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 (а) 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, (с) только 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; фракцию, состоящую по существу из углеводородов по меньшей мере с 4 атомами углерода в молекуле, полученную из нижней части зоны разделения, подают во вторую зону гидрогенолиза, где она перерабатывается в присутствии катализатора, выходящий поток из второй зоны гидрогенолиза 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 во 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 смеси и подают в зону парового крекинга углеводороды смеси с 2 и 3 атомами углерода, вместе с фракцией, состоящей главным образом из углеводородов с 2 и 3 атомами углерода в молекуле, полученными из зоны разделения после первой зоны гидрогенолиза. На выходе из зоны парового крекинга, таким образом, получают, помимо 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.

Патентная заявка US 2005/101814 относится к способу повышения содержания парафинов в сырье для установки парового крекинга, включающему в себя: пропускание сырьевого потока, содержащего C₅-C₉-углеводороды, включая C₅-C₉ нормальные парафины, в реактор размыкания цикла, причем реактор размыкания цикла содержит катализатор, работающий в условиях конверсии ароматических углеводородов в нафтены, и катализатор, работающий в условиях конверсии нафтен в парафины, и образование второго сырьевого потока; и пропускание по меньшей мере части второго сырьевого потока в установку парового крекинга. В реакторе размыкания цикла происходит гидрирование для превращения ароматических соединений в нафтены. Водород подается в реактор размыкания цикла для осуществления гидрирования, при этом одним из источников водорода, подходящих для использования в реакторе размыкания цикла, является водород из установки парового крекинга, образующей водород в качестве побочного продукта процесса крекинга. Технологический поток после размыкания цикла может быть направлен в установку парового крекинга для конверсии парафинов в этилен и пропилен, и в установке парового крекинга, помимо образования легких олефинов, образуется побочный продукт, известный как пиролизный бензин (пиробензин), при этом пиробензин, выходящий из установки парового крекинга, направляют в реактор размыкания цикла для повышения образования легких олефинов из сырьевого потока нефти.

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

Легкие фракции сырой нефти, такие как нефтяная газойль и некоторые газойли, могут использоваться для получения легких олефинов и моноциклических ароматических соединений с помощью таких процессов, как паровой крекинг, в котором поток углеводородного сырья подвергается испарению и разбавляется водяным паром и после этого подвергается воздействию очень высокой температуры (750-900°C) в трубах печи (реактора) в течение короткого времени пребывания (<1 с). В таком процессе молекулы углеводорода в сырье превращаются (в среднем) в более короткие молекулы и молекулы с более низкими отношениями водорода к углероду (такие как олефины и ароматические соединения) по сравнению с молекулами сырья. Этот процесс также позволяет получать водород в качестве полезного побочного продукта и значительные количества менее ценных побочных продуктов, таких как метан и C₉⁺ ароматические углеводороды и конденсированные ароматические соединения (содержащие два или более ароматических цикла с общими сторонами).

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

Одним из аспектов такого сочетания перегонки сырой нефти с паровым крекингом более легких продуктов перегонки являются капитальные и другие затраты, связанные с фракционной перегонкой сырой нефти. Более тяжелые фракции сырой нефти (т.е. кипящие свыше $\sim 350^\circ\text{C}$) относительно богаты замещенными ароматическими соединениями и, в особенности, замещенными конденсированными ароматическими соединениями (содержащими два или более ароматических цикла с общими сторонами), и в условиях парового крекинга эти вещества дают значительные количества тяжелых побочных продуктов, таких как C_9^+ ароматические соединения и конденсированные ароматические соединения. Таким образом, результатом традиционного сочетания перегонки сырой нефти и парового крекинга является то, что значительная часть сырой нефти не перерабатывается установкой парового крекинга, поскольку выход ценных продуктов крекинга из более тяжелых фракций не считается достаточно высоким по сравнению с альтернативной стоимостью топлива нефтепереработки.

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

Другой аспект традиционного гидрокрекинга тяжелых потоков нефтепереработки, таких как тяжелые остатки, заключается в том, что он, как правило, осуществляется в компромиссных условиях, выбранных для достижения желаемой общей конверсии. Поскольку потоки сырья содержат смесь соединений, различающихся по степени легкости крекинга, это приводит к тому, что какая-то часть перегоняемых продуктов, образованных при гидрокрекинге относительно легко крекируемых соединений, дополнительно конвертируется в условиях, необходимых для гидрокрекинга соединений, труднее поддающихся гидрокрекингу. Это увеличивает потребление водорода и трудности регулирования тепла, связанные со способом. Это также увеличивает выход легких молекул, таких как метан, за счет более ценных соединений.

Нефтеперерабатывающие заводы перерабатывают сырую нефть в топлива, такие как бензин, керосин, дизельное топливо и тяжелое нефтяное топливо. Сырую нефть перегоняют с образованием таких фракций, как нефтя, средние дистилляты, газойли и тяжелые остатки. Некоторые или все из более тяжелых фракций сырой нефти (газойлей и тяжелых остатков) могут быть облагорожены в менее тяжелые фракции с помощью таких процессов, как каталитический крекинг с псевдооживленным катализатором, гидрокрекинг и замедленное коксование.

Общий массовый баланс газообразного водорода на нефтеперерабатывающем заводе имеет решающее значение для состава получаемых продуктов. Некоторые процессы нефтепереработки потребляют газообразный водород (гидродесульфуризация, гидродеароматизация и гидрокрекинг).

Потребление водорода тесно связано с качеством и составом сырья: сырье с высоким содержанием загрязняющих веществ, как например, сырье с повышенной концентрацией ненасыщенных соединений (например, фракции термических процессов, которые имеют значительное содержание олефиновых соединений) приводит к более высокому потреблению водорода.

Некоторые нефтеперерабатывающие установки также образуют газообразный водород (например, установка каталитического риформинга). В целом, нефтеперерабатывающие заводы характеризуются недостатком газообразного водорода. Указанный недостаток газообразного водорода может быть получен в результате таких процессов, как паровой риформинг, частичное окисление метана или газификация тяжелого остатка, или из газораспределительной системы водорода.

Паровой крекинг представляет собой нефтехимический процесс, в котором насыщенные углеводороды расщепляются на меньшие, часто ненасыщенные углеводороды. Это основной промышленный способ получения более легких алкенов (или обычно олефинов), включая этилен и пропилен, и легкие ароматические соединения. Установки парового крекинга представляют собой оборудование, в котором сырье, такое как нефтя, сжиженный нефтяной газ (СНГ), этан, пропан или бутан, подвергается термическому крекингу при использовании водяного пара в блоке пиролизных печей для образования более легких углеводородов, таких как олефины и легкие ароматические соединения. Паровой крекинг также приводит к образованию газообразного водорода и метана. Установка парового крекинга потребляет неболь-

шое количество собственного водорода для гидрирования и рециркуляции более тяжелых олефинов. Избыточный водород в основном переводится в топливо или экспортируется.

В процессе дегидрирования пропана происходит конверсия пропана в пропилен и водород, выступающий в качестве побочного продукта. Выход пропилена из пропана составляет примерно 85-90 мас.%. Побочные продукты реакции (главным образом, водород) обычно используются в качестве топлива для реакции дегидрирования пропана. В результате пропилен, как правило, является единственным продуктом, если не существует локальной потребности в водороде. Гидрокрекинг сырья/гидрокрекинг бензина (FHC/GHC) представляют собой процессы, в которых происходит гидрокрекинг фракций нефти или бензиновых фракций в метан, СНГ и легкие ароматические соединения. Процессы размыкания ароматического цикла способны осуществлять насыщение и гидрокрекинг полиароматических соединений и гидродеалкилирование остающихся моноароматических соединений.

В последние десятилетия экологическая политика и новая организация рынка топлива и легких дистиллятов привели к значительному росту спроса на водород и введению значительных изменений в производство и технологические аспекты нефтеперерабатывающих заводов. Некоторыми факторами, повышающими потребность в водороде, являются, например, необходимость переработки все более тяжелого сырья, с соответствующим увеличением уровня конверсии и удаления серы, более жесткие ограничения, накладываемые экологическими стандартами на содержание серы в бензинах и дизельном топливе, все большее снижение рыночного спроса на топливо с высоким содержанием серы, что делает необходимой конверсию тяжелых остатков, которые больше не используются в качестве тяжелого нефтяного топлива, в более легкие продукты.

Таким образом, в одном аспекте настоящее изобретение относится к способу конверсии углеводородов в олефины и БТЭК, в котором экономия водорода хорошо регулируется.

Таким образом, настоящее изобретение относится к способу регулирования поступления и распределения газообразного водорода в водородной системе нефтеперерабатывающего завода, интегрированной с установками получения олефинов и ароматических соединений для превращения сырой нефти в нефтехимические продукты, включающему один или несколько источников поступления, которые обеспечивают водород с индивидуальной скоростью, чистотой, давлением и стоимостью, несколько мест потребления, в которых осуществляется потребление водорода с индивидуальной скоростью, чистотой и давлением, и взаимосвязывающую сеть распределения водорода, причем указанный способ включает интегрирование потребляющих водород технологических установок с образующими водород технологическими установками, при этом как водород, полученный из выходящих потоков потребляющих водород технологических установок, так и водород, полученный из образующих водород технологических установок, повторно используется в потребляющих водород технологических установках, при этом фракция сырой нефти используется в качестве сырья для потребляющих водород технологических установок, при этом по меньшей мере 25 мас.%, указанного сырья конвертируется в низкокипящую углеводородную фракцию, содержащую этан, пропан и бутаны, при этом указанные образующие водород технологические установки включают в себя установку парового крекинга и одну или несколько установок, выбранных из группы установок дегидрирования пропана (PDH), установки дегидрирования бутана (BDH) и объединенной установки PDH и BDH.

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что интегрирование нефтеперерабатывающих установок и установок производства олефинов, в частности установки парового крекинга и одной или нескольких установок, выбранных из группы установки дегидрирования пропана (PDH), установки дегидрирования бутана (BDH) и объединенной установки PDH и BDH, может быть выгодным с точки зрения интегрирования общего состава продуктов и регулирования баланса газообразного водорода.

Согласно предпочтительному варианту осуществления по меньшей мере 50 мас.%, предпочтительно 70 мас.% сырья фракции сырой нефти конвертируется в низкокипящую углеводородную фракцию, содержащую этан, пропан и бутаны. Данная конверсия относится к образованию СНГ, например этана, пропана и бутанов, тогда как другие сырьевые источники известного уровня техники относятся к образованию нефти, а именно к конверсии углеводородного сырья в нефть.

Настоящий способ также предпочтительно включает установление границ отделения фракций одной или нескольких разделительных установок, таких как перегонные установки, установление рабочих условий потребляющих водород технологических установок и установление рабочих условий образующих водород технологических установок в системе регулирования процесса, при этом значения указанных границ отделения фракций и рабочие условия таковы, что позволяют регулировать указанное поступление и распределение газообразного водорода в водородной системе нефтеперерабатывающего завода. Например, границы отделения фракций в перегонной колонне определяют количество и состав головного потока, боковых потоков и кубового потока. И эта дифференциация потоков будет иметь влияние на состав продуктов последующих технологических установок, таких как установки гидрокрекинга, например, на количество смолы или пека. Кроме того, рабочие условия потребляющих водород технологических установок также будут оказывать влияние на состав продуктов. Например, изменение рабочих условий в установке гидрокрекинга может приводить к образованию большего количества ароматических соединений или может даже приводить к образованию СНГ (при более жестких условиях). И это будет

оказывать влияние на требуемое количество водорода.

При использовании таких дополнительных процессов, как гидрокрекинг нефти и размыкание ароматического цикла, выбранные потоки нефтепереработки могут быть конвертированы в СНГ и БТК. СНГ (также содержащий водород и топливо) может быть разделен в криогенной+перегонной установке разделения газов на поток этана, поток пропана и поток бутанов (также дающей топливо и газообразный водород с чистотой 95 мол.%). Поток этана предпочтительно перерабатывается в установке парового крекинга этана, т.е. установке парового крекинга газа, с образованием этилена. Пропан и бутан предпочтительно перерабатываются в установках дегидрирования с образованием пропилена и бутиленов. Переработка этана, пропана и бутанов дает дополнительный газообразный водород, который требуется для гидродесульфуризации, гидродеароматизации и гидрокрекинга в нефтеперерабатывающих установках и в процессах гидрокрекинга сырья/гидрокрекинга бензина (FHC/GHC), и в процессах размыкания цикла. Выходящие потоки из установки парового крекинга и установок дегидрирования разделяются в холодном блоке/перегонной разделительной установке для отделения их продуктов от топлива и водорода (при чистоте водорода 95 мол.%). Предпочтительно перерабатывать пропан в процессе дегидрирования пропана, который приводит к значительно большему количеству водорода и меньшему количеству метана, чем паровой крекинг пропана.

Образующие водород технологические установки включают в себя установку парового крекинга и одну или несколько установок, выбранных из группы установки дегидрирования пропана (PDH), установки дегидрирования бутана (BDH) и объединенной установки PDH и BDH. Кроме того, в предпочтительном варианте осуществления образующие водород технологические установки также включают одну или несколько установок, выбранных из группы установки каталитического риформинга нефти и установки ароматизации СНГ.

Потребляющие водород технологические установки предпочтительно включают в себя одну или несколько установок, выбранных из группы установки гидрокрекинга сырья, установки размыкания ароматического цикла, установки гидрокрекинга кубовых остатков, установки гидрокрекинга газойля, установки гидрокрекинга бензина, установки гидродесульфуризации, установки гидродеароматизации и установки гидродеалкилирования.

Настоящий способ дополнительно характеризуется тем, что дополнительно включает в себя подачу фракции сырой нефти вместе с водородом в одну или несколько потребляющих водород установок;

разделение выходящего потока (потоков) из указанной одной или нескольких потребляющих водород установок на один или несколько потоков, содержащих метан, этан, пропан, бутан, пек и БТК;

подачу указанного одного или нескольких потоков, содержащих этан, пропан и бутан, в одну или несколько образующих водород установок для получения одного или нескольких потоков, содержащих олефины, БТК, метан и водород;

включение указанного потока, содержащего водород, выходящего из указанных образующих водород установок, в указанный поток (потоки) водорода для подачи в указанную одну или несколько потребляющих водород установок, при этом по меньшей мере 25 мас.% указанной фракции сырой нефти конвертируется в низкокипящую углеводородную фракцию, содержащую этан, пропан и бутаны, при этом указанные образующие водород технологические установки включают в себя установку парового крекинга и одну или несколько установок, выбранных из группы установки дегидрирования пропана (PDH), установки дегидрирования бутана (BDH) и объединенной установки PDH и BDH.

В данном варианте осуществления существует полная интеграция нефтеперерабатывающих установок и установок производства олефинов, которая может быть рентабельной с точки зрения интеграции общего состава продуктов и регулирования баланса газообразного водорода. Термин "кольцо между нефтеперерабатывающими установками и установками производства олефинов" ограничивается контуром циркуляции водорода. Однако настоящее изобретение не ограничено полностью нулевым балансом водорода, поскольку может быть использован водород из установок, находящихся за пределами кольца, если имеется недостаток водорода. Кроме того, когда потребность в водороде является низкой, водород, образованный в кольце, может быть направлен в другие установки. Таким образом, способ также включает в себя сброс избытка водорода и/или поступление дополнительного водорода из образующих водород установок, отличающихся от указанных выше установок, т.е. из других установок, которые не являются частью указанного выше кольца или контура.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящий способ дополнительно включает в себя подачу выходящих потоков из потребляющих водород технологических установок в установку разделения и разделение выходящих потоков из установки разделения на легкую фракцию, фракцию C₂, фракцию C₃ и фракцию C₄.

Настоящий способ также включает в себя подачу фракции C₂ в установку парового крекинга, фракции C₃ в установку дегидрирования пропана и фракции C₄ в установку дегидрирования бутана соответственно.

Для получения потоков ценных углеводородных продуктов предпочтительно разделять выходящие потоки из потребляющих водород технологических установок на поток, содержащий БТЭК, и поток лег-

кой фракции и подавать поток легкой фракции в разделительную установку.

С точки зрения экономии водорода предпочтительно извлекать водород из одного или нескольких выходящих потоков, выбранных из группы выходящих потоков установки парового крекинга, установки дегидрирования пропана и установки дегидрирования бутана.

В соответствии с конкретным вариантом осуществления настоящий способ дополнительно включает в себя подачу указанной фракции C_3 и/или указанной фракции C_4 в указанную установку ароматизации СНГ. Кроме того, в некоторых вариантах осуществления предпочтительно подавать фракцию сырой нефти, например прямогонную (SR) нефть и/или продукты нефти из любой установки гидрокрекинга, (частично) в установку каталитического риформинга нефти с образованием водорода, при этом образованный таким образом водород предпочтительно направляют в установку потребления водорода.

Термин "сырая нефть", используемый в настоящем документе, относится к нефти, добываемой из геологических пластов в неочищенном виде. Термин "сырая нефть" также следует понимать как включающий сырую нефть, которая подвергалась водонефтяной сепарации и/или газонефтяной сепарации, и/или обессоливанию, и/или стабилизации. Любая сырая нефть подходит в качестве исходного материала для способа данного изобретения, в том числе аравийская тяжелая (Arabian Heavy), аравийская легкая (Arabian Light), другие сорта нефти Персидского залива, Brent (Brent), североморская нефть, североафриканская и западноафриканская нефть, индонезийская нефть, китайская нефть и их смеси, но также сланцевая нефть, битуминозные пески, газовые конденсаты и масла, полученные из биологического сырья. Сырая нефть, используемая в качестве сырья для способа настоящего изобретения, предпочтительно является обычной нефтью, имеющей плотность в градусах API более 20, определяемую по стандарту ASTM D287. Более предпочтительно сырая нефть, используемая в способе настоящего изобретения, является легкой сырой нефтью, имеющей плотность в градусах API более 30. Наиболее предпочтительно, сырая нефть, используемая в способе настоящего изобретения, содержит аравийскую легкую сырую нефть. Аравийская легкая сырая нефть, как правило, имеет плотность в градусах API в диапазоне 32-36° API и содержание серы в диапазоне 1,5-4,5 мас. %.

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

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

Термин "газы, образованные установкой перегонки сырой нефти" или "газовая фракция", употребляемый в настоящем документе, относится к фракции, полученной в процессе перегонки сырой нефти, которая является газообразной при температуре окружающей среды. Соответственно, "газовая фракция", полученная с помощью перегонки сырой нефти, содержит главным образом C_1 - C_4 -углеводороды и может дополнительно содержать примеси, такие как сероводород и диоксид углерода. В данном описании другие нефтяные фракции, полученные перегонкой сырой нефти, называются "нафта", "керосин", "газойль" и "кубовые остатки". Термины "нафта", "керосин", "газойль" и "кубовые остатки" используются здесь в своем общепринятом значении в области процессов нефтепереработки; см. Alfke et al. (2007), Oil Refining, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, и Speight (2005), Petroleum Refinery Processes, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. В этом отношении следует отметить, что могут быть перекрытия между различными фракциями перегонки сырой нефти из-за сложной смеси углеводородных соединений, содержащихся в сырой нефти, и технических ограничений процесса перегонки сырой нефти.

Предпочтительно термин "нафта", используемый в настоящем документе, относится к нефтяной фракции, полученной перегонкой сырой нефти, имеющей диапазон точек кипения примерно 20-200°C, более предпочтительно примерно 30-190°C. Предпочтительно легкая нафта представляет собой фракцию, имеющую диапазон точек кипения примерно 20-100°C, более предпочтительно примерно 30-90°C. Тяжелая нафта предпочтительно имеет диапазон точек кипения примерно 80-200°C, более предпочтительно примерно 90-190°C. Предпочтительно термин "керосин", используемый в настоящем документе, относится к нефтяной фракции, полученной перегонкой сырой нефти, имеющей диапазон точек кипения примерно 180-270°C, более предпочтительно примерно 190-260°C. Предпочтительно термин "газойль", используемый в настоящем документе, относится к нефтяной фракции, полученной перегонкой сырой нефти, имеющей диапазон точек кипения примерно 250-360°C, более предпочтительно примерно 260-350°C. Предпочтительно термин "кубовые остатки", используемый в настоящем документе, относится к

нефтяной фракции, полученной перегонкой сырой нефти, имеющей точку кипения более чем примерно 340°C, более предпочтительно более чем примерно 350°C.

Используемый в настоящем документе термин "нефтеперерабатывающая установка" относится к участку нефтехимического заводского комплекса для химической конверсии сырой нефти в нефтехимические продукты и топлива. В этом отношении следует отметить, что установка для синтеза олефинов, такая как установка парового крекинга, также рассматривается как "нефтеперерабатывающая установка". В данном описании различные потоки углеводородов, образованные нефтеперерабатывающими установками или полученные при работе нефтеперерабатывающей установки, называются образованными нефтеперерабатывающей установкой газами, образованным нефтеперерабатывающей установкой легким дистиллятом, образованным нефтеперерабатывающей установкой средним дистиллятом, образованным нефтеперерабатывающей установкой тяжелым дистиллятом. Соответственно, образованный нефтеперерабатывающей установкой дистиллят получают в результате химической конверсии с последующим фракционированием, например с помощью перегонки или с помощью экстракции, что отличается от фракции сырой нефти. Термин "образованные нефтеперерабатывающей установкой газы" относится к фракции продуктов, полученных на нефтеперерабатывающей установке, которая является газообразной при температуре окружающей среды. Соответственно, образованный нефтеперерабатывающей установкой газовый поток может содержать газообразные соединения, такие как СНГ и метан. Другими компонентами, содержащимися в образованном нефтеперерабатывающей установкой газовом потоке, могут быть водород и сероводород. Используемые в настоящем документе термины "легкий дистиллят", "средний дистиллят" и "тяжелый дистиллят" имеют свое общепринятое значение в области процессов нефтепереработки; см. Speight, J.G. (2005). В этом отношении следует отметить, что могут быть перекрытия между различными фракциями перегонки сырой нефти из-за сложной смеси углеводородных соединений, содержащихся в потоке продуктов, образованном при работе нефтеперерабатывающей установки, и технических ограничений процесса перегонки, используемого для разделения различных фракций. Предпочтительно образованный нефтеперерабатывающей установкой легкий дистиллят представляет собой углеводородный дистиллят, полученный в процессе работы нефтеперерабатывающей установки, имеющий диапазон точек кипения примерно 20-200°C, более предпочтительно примерно 30-190°C. "Легкий дистиллят" часто относительно богат ароматическими углеводородами, имеющими один ароматический цикл. Предпочтительно образованный нефтеперерабатывающей установкой средний дистиллят представляет собой углеводородный дистиллят, полученный в процессе работы нефтеперерабатывающей установки, имеющий диапазон точек кипения примерно 180-360°C, более предпочтительно примерно 190-350°C. "Средний дистиллят" часто относительно богат ароматическими углеводородами, имеющими два ароматических цикла. Предпочтительно образованный нефтеперерабатывающей установкой тяжелый дистиллят представляет собой углеводородный дистиллят, полученный в процессе работы нефтеперерабатывающей установки, имеющий точку кипения более чем примерно 340°C, более предпочтительно более чем примерно 350°C. "Тяжелый дистиллят" часто относительно богат углеводородами, имеющими конденсированные ароматические циклы.

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

Термины "нафтеносодержащие углеводороды", или "нафтены", или "циклоалканы", используемые в настоящем документе, имеют свое устоявшееся значение и соответственно относятся к типам алканов, имеющим один или более циклов атомов углерода в химической структуре молекул.

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

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

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 углеводородов или может быть непосредственно подвергнут дополнительному разделению, например с помо-

стью 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.

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

Используемый в настоящем документе термин "гидрокрекинг бензина" или "ГНС" относится к процессу гидрокрекинга, который особенно подходит для конверсии комплексного углеводородного сырья, которое относительно богато ароматическими углеводородными соединениями, такого как FCC-бензин, в СНГ и БТК, при этом указанный процесс оптимизирован для сохранения неразомкнутым одного ароматического цикла ароматических соединений, содержащихся в сырьевом потоке ГНС, но с удалением большей части боковых цепей из указанного ароматического цикла. Соответственно, основным продуктом, получаемым при гидрокрекинге бензина, является БТК, и процесс может быть оптимизирован для получения химически чистого БТК. Предпочтительно углеводородное сырье, которое подлежит гидрокрекингу бензина, также содержит легкий дистиллят. Более предпочтительно углеводородное сырье, которое направляют на гидрокрекинг бензина, предпочтительно не содержит более 1 мас.% углеводородов, имеющих более одного ароматического цикла. Предпочтительно условия гидрокрекинга бензина включают температуру 300-580°C, более предпочтительно 400-580°C и еще более предпочтительно 430-550°C. Более низких температур следует избегать, так как они способствуют гидрированию ароматического цикла, если не используется специально адаптированный катализатор гидрокрекинга. Например, в случае, когда катализатор содержит дополнительный элемент, который уменьшает гидрогенизационную активность катализатора, такой как олово, свинец или висмут, более низкие температуры могут быть выбраны для гидрокрекинга бензина; см., например, WO 02/44306 A1 и WO 2007/055488. В случае, если температура реакции слишком высока, выход СНГ (особенно пропана и бутанов) снижается, а выход метана возрастает. Поскольку активность катализатора может снижаться в течение срока службы катализатора, предпочтительно повышать температуру реактора постепенно в течение всего срока службы катализатора для сохранения глубины переработки при гидрокрекинге. Это означает, что оптимальная температура в начале производственного цикла предпочтительно находится у нижнего предела диапазона температур гидрокрекинга. Оптимальная температура в реакторе будет расти по мере того, как катализатор дезактивируется, так что в конце цикла (незадолго до замены или регенерирования катализатора) температуру предпочтительно выбирают у верхнего предела диапазона температуры гидрокрекинга.

Предпочтительно гидрокрекинг бензина из потока углеводородного сырья осуществляется при давлении 0,3-5 МПа изб., более предпочтительно при давлении 0,6-3 МПа изб., особенно предпочтительно при давлении 1-2 МПа изб. и наиболее предпочтительно при давлении 1,2-1,6 МПа изб. С помощью повышения давления реактора конверсия C_5^{+} неароматических соединений может быть увеличена, но это также повышает выход метана и гидрирование ароматических циклов в циклогексановые соединения, которые могут быть крекированы в соединения СНГ. Это приводит к снижению выхода ароматических соединений при повышении давления, и, поскольку некоторое количество циклогексана и его изомера метилциклопентана не подвергаются в полной мере гидрокрекингу, существует оптимум в чистоте полученного бензола при давлении 1,2-1,6 МПа.

Предпочтительно гидрокрекинг бензина из потока углеводородного сырья осуществляется при среднечасовой скорости подачи сырья (WHSV) 0,1-20 ч⁻¹, более предпочтительно при среднечасовой скорости подачи сырья 0,2-15 ч⁻¹ и наиболее предпочтительно при среднечасовой скорости подачи сырья 0,4-10 ч⁻¹. Если объемная скорость слишком высока, не все совместно кипящие с БТК парафиновые компоненты подвергаются гидрокрекингу, так что будет невозможно достичь кондиционного БТК простой перегонкой продукта реактора. При слишком низкой объемной скорости выход метана повышается за счет пропана и бутана. С помощью выбора оптимальной среднечасовой скорости подачи сырья было неожиданно обнаружено, что достаточно полная реакция веществ, кипящих при той же температуре, что и бензол, является достижимой с получением кондиционного БТК без необходимости жидкого рециркулята.

Используемый в настоящем документе термин "установка гидрокрекинга сырья" или "FHC" относится к нефтехимической установке для осуществления процесса гидрокрекинга, подходящего для превращения комплексного углеводородного сырья, которое относительно богато нефтенowymi и парафиновыми углеводородными соединениями, такими как прямогонные фракции, включающие без ограничения нафту, в СНГ и алканы. Предпочтительно углеводородное сырье, которое подлежит гидрокрекингу сырья, содержит нафту. Соответственно, основной продукт, полученный с помощью гидрокрекинга сырья, представляет собой СНГ, который должен быть преобразован в олефины (т.е. должен использоваться в качестве сырья для конверсии алканов в олефины). Процесс FHC может быть оптимизирован для

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

Способ настоящего изобретения (может предусматривать) предусматривает размыкание ароматического цикла, которое включает контактирование средних и тяжелых дистиллятов в присутствии водорода с катализатором размыкания ароматического цикла в условиях размыкания ароматического цикла. Условия процесса, подходящие для размыкания ароматического цикла, также описанные в данном документе как "условия размыкания ароматического цикла", могут быть легко определены специалистом в данной области техники; см. US 7513988.

Термин "размыкание ароматического цикла" используется здесь в его общепринятом смысле и, таким образом, может быть определен как процесс конверсии углеводородного сырья, которое относительно богато углеводородами, имеющими конденсированные ароматические циклы, такого как газойль, с получением потока продукта, содержащего легкий дистиллят, который относительно богат БТК (бензин, полученный из ароматических (ARO) соединений) и, предпочтительно, СНГ. Такой процесс размыкания ароматического цикла (ARO-процесс) описан, например, в US 7513988. Соответственно, ARO-процесс может включать насыщение ароматического цикла 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 размыкание цикла 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 размыкания цикла, при этом указанное насыщение ароматического цикла и размыкание цикла могут осуществляться в одном реакторе или в двух последовательных реакторах. Катализатор гидрирования ароматических соединений может быть традиционным катализатором гидрирования/гидроочистки, таким как катализатор, содержащий смесь Ni, W и Mo на огнеупорном носителе, обычно оксиде алюминия. Катализатор разрыва цикла содержит компонент переходного металла или сульфида металла и носитель. Предпочтительно катализатор содержит один или большее число элементов, выбранных из группы, состоящей из Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Cu, Co, Ni, Pt, Fe, Zn, Ga, In, Mo, W и V, в форме металла или сульфида металла, нанесенный на кислотный твердый материал, такой как оксид алюминия, диоксид кремния, диоксид кремния-оксид алюминия и цеолиты. В этом отношении следует отметить, что термин "нанесенный на", используемый в настоящем документе, включает любой традиционный способ получения катализатора, в котором один или несколько элементов объединяются с носителем катализатора. С помощью подбора одной каталитической композиции или их сочетания, рабочей температуры, рабочей объемной скорости и/или парциального давления водорода процесс может быть направлен в сторону полного насыщения и последующего разрыва всех циклов или же к сохранению одного ароматического цикла ненасыщенным и последующему разрыву всех циклов, кроме одного. В последнем случае ARO-процесс образует легкий дистиллят ("ARO-бензин"), который относительно богат углеводородными соединениями, имеющими один ароматический цикл. В контексте настоящего изобретения предпочтительно использовать процесс размыкания ароматического цикла, оптимизированный для сохранения одного ароматического цикла неразомкнутым и, таким образом, для образования легкого дистиллята, который относительно богат углеводородными соединениями, имеющими один ароматический цикл.

Способ настоящего изобретения (может предусматривать) предусматривает ароматизацию, которая включает контактирование СНГ с катализатором ароматизации в условиях ароматизации. Условия процесса, подходящие для ароматизации, также описанные в данном документе как "условия ароматизации", могут быть легко определены специалистом в данной области техники; см. Encyclopaedia of Hydrocarbons (2006), Vol. II, Chapter 10.6, p. 591-614.

Термин "ароматизация" используется здесь в его общепринятом смысле и, таким образом, может быть определен как процесс конверсии алифатических углеводородов в ароматические углеводороды. Существует много способов ароматизации, описанных в известном уровне техники, в которых используются C₃-C₈ алифатические углеводороды в качестве сырья; см., например, US 4056575; US 4157356;

US 4180689; Micropor. Mesopor. Mater 21, 439; WO 2004/013095 A2 и WO 2005/08515 A1. Соответственно, катализатор ароматизации может содержать цеолит, предпочтительно выбранный из группы, состоящей из ZSM-5 и цеолита L, и может также содержать один или несколько элементов, выбранных из группы, состоящей из Ga, Zn, Ge и Pt. В том случае, когда сырье содержит главным образом C₃-C₅-алифатические углеводороды, кислотный цеолит является предпочтительным. Используемый в настоящем документе термин "кислотный цеолит" относится к цеолиту в его базовой, протонной форме. В том случае, когда сырье содержит C₆-C₈-углеводороды, предпочтителен неокислотный цеолит. Используемый в настоящем документе термин "неокислотный цеолит" относится к цеолиту после обмена с основаниями, предпочтительно с щелочными или щелочноземельными металлами, такими как цезий, калий, натрий, рубидий, барий, кальций, магний и их смесями, для уменьшения кислотности. Обмен с основаниями может происходить во время синтеза цеолита, при добавлении щелочного металла или щелочноземельного металла в качестве компонента реакционной смеси, или может происходить с кристаллическим цеолитом, перед или после осаждения благородного металла. Цеолит подвергается обмену с основаниями в такой степени, что большинство или все катионы, связанные с алюминием, представляют собой щелочной металл или щелочноземельный металл. Например, молярное отношение одновалентное основание:алюминий в цеолите после обмена с основаниями составляет по меньшей мере примерно 0,9. Предпочтительно катализатор выбирают из группы, состоящей из HZSM-5 (при этом HZSM-5 описывает ZSM-5 в его протонной форме) Ga/HZSM-5, Zn/HZSM-5 и Pt/GeHZSM-5. Условия ароматизации могут включать температуру 450-550°C, предпочтительно 480-520°C, давление 100-1000 кПа изб., предпочтительно 200-500 кПа изб., и среднечасовую скорость подачи (WHSV) 0,1-20 ч⁻¹, предпочтительно 0,4-4 ч⁻¹.

Предпочтительно ароматизация включает контактирование СНГ с катализатором ароматизации в условиях ароматизации, при этом катализатор ароматизации содержит цеолит, выбранный из группы, состоящей из ZSM-5 и цеолита L, необязательно также содержащий один или несколько элементов, выбранных из группы, состоящей из Ga, Zn, Ge и Pt, и при этом условия ароматизации включают температуру 400-600°C, предпочтительно 450-550°C, более предпочтительно 480-520°C, давление 100-1000 кПа изб., предпочтительно 200-500 кПа изб. и среднечасовую скорость подачи (WHSV) 0,1-20 ч⁻¹, предпочтительно 0,4-4 ч⁻¹.

Способ настоящего изобретения (может предусматривать) предусматривает коксование, которое включает подвержение сырьевого потока установки коксования воздействию условий коксования. Условия процесса, подходящие для коксования, также описанные в данном документе как "условия коксования", могут быть легко определены специалистом в данной области техники; см., например, Alfke et al. (2007). Термин "коксование" используется здесь в своем общепринятом смысле, и, таким образом, может быть определен как (некаталитический) процесс конверсии потока тяжелого углеводородного сырья, которое предпочтительно выбирают из группы, состоящей из атмосферного остатка и вакуумного остатка, в газообразный углеводородный продукт, содержащий метан, и C₂-C₄-углеводороды, нефть коксования, газойль коксования и нефтяной кокс, с помощью нагревания сырья до температуры его термического крекинга; см. Alfke et al. (2007) Oil Refining, Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry; US 4547284 и US 20070108036. Фракция углеводородов C₂-C₄, полученная с помощью коксования, представляет собой смесь парафинов и олефинов. Используемый в настоящем документе термин "нафта коксования" относится к легкому дистилляту, образованному при коксовании, который относительно богат моноароматическими углеводородами. Используемый в настоящем документе термин "газойль коксования" относится к среднему дистилляту и, необязательно, также к тяжелому дистилляту, образованному при коксовании, который относительно богат ароматическими углеводородами, имеющими два или более конденсированных ароматических цикла. Одним видом коксования является "замедленное коксование", которое включает введение потока тяжелого углеводородного сырья во фракционирующую колонну, где происходит конденсация паров крекинга. Кубовый продукт фракционирующей колонны затем нагревают в печи до температуры 450-550°C, и выходящий из печи крекированный поток пропускают через один из коксовых барабанов, в которых образуется и осажается кокс. Пары крекинга из коксового барабана также могут далее разделяться во фракционирующей колонне.

Коксовые барабаны используются попеременно, чтобы позволить осуществлять удаление кокса. Другим видом коксования является "коксование в псевдооживленном слое", которое в отличие от процесса замедленного коксования позволяет осуществлять работу в непрерывном режиме. Коксование в псевдооживленном слое включает осуществление реакции крекинга в реакторе с псевдооживленным слоем частиц кокса, в который вводится поток тяжелого углеводородного сырья. Коксовая мелочь отделяется от паров крекинга в циклонных сепараторах перед фракционированием. Кокс, образованный в реакторе, может непрерывно поступать в нагреватель, где он нагревается до температуры 550-700°C за счет частичного сжигания в псевдооживленном слое, откуда отводится чистая коксовая продукция. Другая часть нагретых частиц кокса возвращается в реактор для обеспечения технологического тепла.

Предпочтительно коксование включает подвержение сырьевого потока установки коксования воздействию условий коксования, при этом условия коксования включают температуру 450-700°C и давление 50-800 кПа абс.

Нафта коксования, образованная в способе настоящего изобретения, относительно богата олефина-

ми и диолефинами. Предпочтительно указанные олефины и диолефины отделяют от других углеводородов, содержащихся в нефти коксования, экстракцией; см., например, US 7019188. Соответствующим образом отделенные олефины могут подвергаться ароматизации.

Способ настоящего изобретения может включать пиролиз, в котором насыщенные углеводороды, содержащиеся в сырьевом потоке пиролиза, расщепляются на меньшие, часто ненасыщенные углеводороды. Очень часто процесс пиролиза углеводородов включает в себя "паровой крекинг". Используемый в настоящем документе термин "паровой крекинг" относится к нефтехимическому процессу, в котором насыщенные углеводороды, такие как этан, конвертируются в ненасыщенные углеводороды, такие как этилен. В процессе парового крекинга газифицируемый поток сырья пиролиза разбавляют водяным паром и непродолжительное время нагревают в печи в отсутствие кислорода. Как правило, температура реакции составляет 750-900°C, и реакция может осуществляться только очень кратковременно, обычно со временем пребывания 50-1000 мс. Предпочтительно выбирают относительно низкое давление процесса, от атмосферного до 175 кПа изб. Массовое отношение пара к углеводороду предпочтительно составляет 0,1-1,0, более предпочтительно от 0,3-0,5. 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 диоксид углерода. 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.

Предпочтительно пиролиз включает нагревание сырьевого потока пиролиза в присутствии пара до температуры 750-900°C при времени пребывания 50-1000 мс и давлении от атмосферного до 175 кПа изб.

Способ настоящего изобретения может включать облагораживание кубовых остатков, которое представляет собой процесс разделения углеводородов, входящих в состав кубовых остатков и/или образованного нефтеперерабатывающей установкой тяжелого дистиллята на более низкокипящие углеводороды; см. Alfke et al. (2007), Oil Refining, Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry. Используемый в настоящем документе термин "установка облагораживания кубовых остатков" относится к нефтеперерабатывающей установке, подходящей для осуществления процесса облагораживания кубовых остатков. Коммерчески доступное оборудование включает в себя установку замедленного коксования, установку для коксования в псевдооживленном слое, установку FCC кубовых остатков, установку коксования типа Flexicoker, установку висбрекинга или установку каталитического гидровисбрекинга. Предпочтительно установка облагораживания кубовых остатков может быть установкой коксования или установкой гидрокрекинга кубовых остатков. "Установка коксования" является нефтеперерабатывающей установкой, которая конвертирует кубовые остатки в СНГ, легкий дистиллят, средний дистиллят, тяжелый дистиллят и нефтяной кокс. В процессе происходит термический крекинг молекул углеводородов с длинными цепями в составе сырья кубовых остатков в молекулы с более короткими цепями.

Подаваемое сырье для облагораживания кубовых остатков предпочтительно содержит кубовые остатки и тяжелый дистиллят, полученные в способе. Такой тяжелый дистиллят может содержать тяжелый дистиллят, образованный установкой парового крекинга, такой как сажевое масло и/или крекинг-дистиллят, но может также содержать тяжелый дистиллят, образованный при облагораживании кубовых остатков, которые могут быть рециркулированы до полной выработки. Тем не менее сравнительно небольшой поток битумного пека может удаляться из процесса. Предпочтительно облагораживание кубовых остатков, используемое в способе настоящего изобретения, является гидрокрекингом кубовых остатков. С помощью выбора гидрокрекинга кубовых остатков относительно других средств облагораживания кубовых остатков эффективность по углероду способа настоящего изобретения может быть дополнительно повышена.

"Установка гидрокрекинга кубовых остатков" является нефтеперерабатывающей установкой, которая подходит для осуществления процесса гидрокрекинга кубовых остатков, который представляет собой процесс конверсии кубовых остатков в СНГ, легкий дистиллят, средний дистиллят и тяжелый дистиллят. Процессы гидрокрекинга кубовых остатков хорошо известны в области техники; см., например, Alfke et al. (2007). 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 дистиллята, 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 остат-

ков 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 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 дистиллята по сравнению с гидрокрекингом в неподвижном слое. Используемый в настоящем документе 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, образованного с помощью облагораживания кубовых остатков. Тяжелый дистиллят, полученный с помощью облагораживания кубовых остатков, предпочтительно рециркулирует 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.

Используемый в настоящем документе термин "установка каталитического риформинга" относится к нефтеперерабатывающей установке, в которой углеводородные молекулы в сырьевом потоке нефти и/или легкого дистиллята вступают в реакцию для конверсии нафтенных и парафиновых в легкий дистиллят, который богат ароматическими соединениями ("риформинг-бензин"); см. Alfke (2007), loc. cit. В процессе каталитического риформинга углеводороды подвергаются дегидрированию с образованием значительного количества газообразного водорода в качестве побочного продукта. Другими побочными продуктами являются метан и СНГ. Как правило, каталитический риформинг осуществляется с помощью нанесенного на носитель катализатора, содержащего гидрогенизирующий металл, предпочтительно платину, и галоген, предпочтительно хлор, который катализирует реакции изомеризации и крекинга. Технологические условия, подходящие для каталитического риформинга, обычно включают температуру 400-600°C и давление 0,5-5 МПа изб.

Термин "установка дегидрирования пропана", используемый в настоящем документе, относится к установке для осуществления нефтехимического процесса, в которой сырьевой поток пропана конвертируется в продукт, содержащий пропилен и водород. Соответственно, термин "установка дегидрирования бутана" относится к технологической установке для конверсии бутанового сырья в C₄-олефины. Вместе с процессами 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 дегид-

рирования, 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, 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.

Настоящее изобретение будет описано более подробно ниже со ссылкой на прилагаемые чертежи, на которых одинаковые или подобные элементы обозначены одинаковыми номерами позиций.

На фиг. 1 представлено схематическое изображение настоящего изобретения.

На фиг. 2 представлено схематическое изображение более подробного варианта осуществления настоящего изобретения.

На фиг. 3 представлено схематическое изображение более подробного варианта осуществления настоящего изобретения.

Обратимся теперь к способу и установке, схематически представленным на фиг. 1, где показана схема технологического процесса в соответствии с изобретением. Фракция 1 сырой нефти используется в качестве сырья для одной или нескольких потребляющих водород установок, обозначенных ссылочной позицией 2. Блок 2 содержит одну или несколько установок, выбранных из группы установки гидрокрекинга сырья, установки гидрокрекинга газойля, установки размыкания ароматического цикла, установки гидрокрекинга кубовых остатков, установки гидрокрекинга бензина, установки гидродесульфуризации, установки гидродеароматизации и установки гидродеалкилирования. Потребляющие водород установки 2 образуют один или несколько потоков 4, 5, 6, 7 и 8, например, потоков, содержащих в основном этан, пропан, бутаны, метан и БТК, соответственно. Фракция 1 сырой нефти используется здесь в качестве сырья для потребляющих водород технологических установок 2, при этом по меньшей мере 25 мас.% сырья 1 конвертируется в низкокипящую углеводородную фракцию, содержащую этан, пропан и бутаны. В соответствии с данным вариантом осуществления установки 2 гидрокрекинга также могут образовывать поток 3, содержащий пек. Потоки 4, 5, 6 направляются в одну или несколько образующих водород установок, обозначенных ссылочной позицией 9. Блок 9 содержит одну или несколько установок, выбранных из группы установки парового крекинга, установки дегидрирования пропана (PDH), установки дегидрирования бутана (BDH), объединенной установки PDH и BDH, установки каталитического риформинга нефти и установки ароматизации СНГ. Образующие водород установки, обозначенные ссылочной позицией 9, образуют, в числе прочего, потоки 10, 11 и 12. Потоки 10, 11 и 12 содержат метан, олефины и ароматические соединения, соответственно. Образующие водород установки 9 также образуют поток 15, содержащий водород. Поток 15, выходящий из образующих водород установок 9, распределяется в потребляющие водород установки 2. В некоторых вариантах осуществления водород, образованный в установках 9, направляется по линии 13 к другим установкам, т.е. не к установкам 2. В других вариантах осуществления недостаток водорода компенсируется с помощью поступления водорода по линии 14. В варианте осуществления установки 2 могут включать в себя риформер нефти, особенно когда существует острая потребность в водороде, поскольку такой риформер нефти производит водород, который может использоваться, например, в установке гидрокрекинга. Для специалиста в данной области техники ясно, что необходимы очистка и сжатие потока (потоков) водорода. С целью удобочитаемости эти технологические стадии и установки здесь опущены.

Обратимся теперь к способу и установке, схематически представленным на фиг. 2, где показана схема технологического процесса 101 для конверсии углеводородов в олефины и БТЭК, причем указанный способ конверсии включает интегрирование потребляющих водород технологических установок с образующими водород установками.

Фракция 1 сырой нефти направляется в перегонную установку 4 предварительного мгновенного испарения перед перегонкой сырой нефти (CDU) и образует легкий поток 7, содержащий SR легкие фрак-

ции+SR легкую нефть, и кубовый поток 2. Кубовый поток 2 направляется в установку 5 атмосферной перегонки, образующую поток 8, содержащий SR-тяжелую нефть, поток 47, содержащий атмосферный газойль (AGO), и поток 9, содержащий SR-керосин и дизельное топливо. Кубовый поток 3, выходящий из установки 5 атмосферной перегонки, направляется в установку 6 вакуумной перегонки, образующую поток 10, содержащий вакуумный газойль, и поток 11, содержащий вакуумные остатки. Поток 10 и поток 47 направляются в установку 12 гидрокрекинга, образующую поток нефти 15, газообразный поток 17, содержащий легкие фракции гидрокрекинга, поток 19, содержащий средние дистилляты гидрокрекинга. Поток 11 далее перерабатывается в установке 13 гидрокрекинга кубовых остатков, образующей поток 14, содержащий пек, и поток 20. Поток 9, поток 19 и поток 20 далее перерабатываются в установке 18 гидрокрекинга, также называемой установкой размыкания ароматического цикла и гидрокрекинга бензина. Установка 18 гидрокрекинга образует поток 22, содержащий СНГ+легкие фракции, и поток 23, содержащий БТЭК. Потоки 7, 8 и поток 15 направляются в установку 16 гидрокрекинга, также называемую установкой гидрокрекинга сырья, образующую поток 24, содержащий СНГ+легкие фракции, и поток 21, содержащий БТЭК. Поток 17, поток 24 и поток 22 направляются в установку 25 разделения газов, образующую поток 30, содержащий CH_4 , поток 31, содержащий H_2 . Богатый этаном поток, выходящий из установки 25 разделения газов, направляется в установку 27 парового крекинга, образующую поток 32, содержащий олефины и ароматические соединения, поток 33, содержащий CH_4 , и поток 34, содержащий H_2 . Богатый пропаном поток, выходящий из установки 25 разделения газов, направляется в установку 28 дегидрирования пропана, образующую поток 35, содержащий пропилен, поток 36, содержащий CH_4 , и поток 37, содержащий H_2 . Богатый n-бутаном и изобутаном поток, выходящий из установки 25 разделения газов, направляется в установку 29 дегидрирования бутанов, образующую поток 38, содержащий бутилен, поток 39, содержащий CH_4 , и поток 40, содержащий H_2 . Поток 21, богатый БТЭК, и поток 23, богатый БТЭК, смешиваются и направляются в виде потока 26 для дальнейшей переработки.

На фиг. 2 образующие водород установки, т.е. установка 27 парового крекинга, установка 28 дегидрирования пропана и установка 29 дегидрирования бутанов, обеспечивают необходимый водород для установок 12, 13, 16, 18 гидрокрекинга. Кроме того, установка 25 разделения газов также образует поток 31, богатый водородом, причем поток 31 также может быть направлен в потребляющие водород установки 12, 13, 16, 18. Содержащие водород потоки 31, 34, 37 и 40 направляются по линиям 45, 46, 48, 49 в установки 16, 18, 12, 13 гидрокрекинга.

Фиг. 3 отличается от способа, показанного на фиг. 2, в основном присутствием дополнительных установок 60, 61. Установка 60 является каталитическим риформером и образует поток 53, содержащий водород. Как показано на фиг. 3, установку 60 также можно обойти, это означает, что потоки 8, 15 направляются непосредственно в установку 16. Установка 61 является установкой ароматизации СНГ, при этом часть пропана и бутана перерабатываются в установке 61 ароматизации СНГ вместо установки 28 дегидрирования пропана и установки 29 дегидрирования бутанов. Установка 61 образует поток 50, содержащий бутилен/пропилен, поток 51, содержащий CH_4 , и поток 52, содержащий H_2 .

На фиг. 3 установка 60 риформинга показана перед установкой 16 гидрокрекинга, также называемой установкой гидрокрекинга сырья. Предпочтительно, сырье в установку 60 риформинга нужно сначала обрабатывать в установке HDS (гидродесульфуризации). Кроме того, может быть предусмотрена установка депентанизации перед установкой 60 риформинга для отделения C_5^- от нефти, входящей в установку 60 каталитического риформинга, данная фракция C_5^- может быть направлена в установку 16 гидрокрекинга сырья.

Примеры

Настоящее изобретение будет теперь описано более подробно с помощью следующих не ограничивающих примеров.

Сравнительный пример 1 (в соответствии с фиг. 2).

Представленные здесь экспериментальные данные были получены с помощью моделирования схемы технологических процессов в Aspen Plus. Кинетика парового крекинга была строго учтена (с помощью программного обеспечения для расчетов состава продуктов установки парового крекинга). Для гидрокрекинга сырья была использована схема реакции, основанная на экспериментальных данных. Для размыкания ароматического цикла с последующим гидрокрекингом бензина использовали схему реакции, в которой все полиароматические соединения конвертировались в БТЭК (где БТЭК является аббревиатурой, означающей "БТК+этилбензол") и СНГ (такое же распределение СНГ, как при гидрокрекинге сырья). Состав продуктов дегидрирования пропана и дегидрирования бутана основан на литературных данных. Установку гидрокрекинга газойля и установку гидрокрекинга кубовых остатков моделировали на основе литературных данных.

В сравнительном примере 1 аравийскую легкую сырую нефть перегоняли в установке атмосферной перегонки и в установке вакуумной перегонки. Фракцию вакуумного газойля, полученную при вакуумной перегонке, облагораживали в установке гидрокрекинга с образованием газов, нефти и среднего дистиллята. Вакуумный остаток, полученный при вакуумной перегонке, облагораживали в установке гидрокрекинга кубовых остатков, с получением дистиллята и пека (по расчетам пек составлял до 2 мас.% сырой нефти).

Легкие фракции и поток наподобие нефти из установки перегонки сырой нефти и из установки гидрокрекинга VGO, и из установки гидрокрекинга кубовых остатков, конвертировали в установке FHC с образованием БТЭК (продукт) и СНГ (промежуточный продукт). Кроме того, средние и тяжелые дистилляты из установки перегонки сырой нефти, и из установки гидрокрекинга VGO, и из установки гидрокрекинга кубовых остатков подвергали размыканию ароматического цикла, которое осуществляли в условиях процесса, необходимых для сохранения одного ароматического цикла. Выходящий поток из установки размыкания ароматического цикла дополнительно перерабатывали в установке GHC с получением БТЭК (продукт) и СНГ (промежуточный продукт).

СНГ из установки FHC и из объединенной установки размыкания ароматического цикла/гидрокрекинга бензина разделяли на этановую, пропановую и бутановую фракцию. Этан подвергали паровому крекингу, пропан и бутан дегидрировали в пропилен и бутен (с селективностью дегидрирования пропана в пропилен 90%, н-бутана в н-бутен 90% и изобутана в изобутен 90%).

Результаты представлены в таблице. В сравнительном примере 1 имелся незначительный положительный баланс водорода (выделяемый H_2 - потребляемый $H_2 = 0,01$ мас.% сырой нефти). Промежуточный продукт СНГ (из FHC и объединенной установки размыкания ароматического цикла и GHC) составлял 79,5 мас.% сырой нефти.

На фиг. 1 потребление водорода и образование водорода можно регулировать с помощью заданных параметров установок технологической схемы, однако потребность в водороде также будет зависеть от типа сырой нефти.

Примеры параметров, которые влияют на образование и потребление водорода (без количественной оценки).

Установка размыкания ароматического цикла: с помощью регулирования объемной скорости, давления реактора, температуры реактора и/или с помощью рециркуляции фракции ароматических продуктов обратно в реактор соотношение в продуктах моноароматических соединений, диароматических соединений и насыщенных компонентов можно изменять, с потреблением различного количества водорода.

FHC и GHC: с помощью увеличения объемной скорости, уменьшения давления в реакторе и/или температуры реактора выход метанового продукта можно менять от более высоких до более низких значений. Метан содержит большое количество водорода, поэтому, чем меньше метана присутствует в составе продуктов, тем больше водорода будет доступно для высокоценных продуктов (олефинов и БТЭК).

Границы отделения фракций при фракционировании сырой нефти: изменение границы отделения нефти и керосина определяет соотношение подаваемого сырья к установке гидрокрекинга сырья и к объединенной установке размыкания ароматического цикла и GHC. Потребление водорода в FHC в два раза ниже, чем потребление водорода сырьем в установке размыкания ароматического цикла (в тоннах водорода на тонну сырья, подаваемого в установку). Это означает, что смещение границы отделения нефти и среднего дистиллята при перегонке к более низкой температуре снижает потребление водорода.

Установка гидрокрекинга кубовых остатков: отведение большего количества пека снижает потребность в водороде.

Крекинг этана/PDH/BDH: увеличение жесткости и/или селективности процесса будет увеличивать образование водорода.

Примеры 2-5 (в соответствии с фиг. 3).

На фиг. 3 присутствуют две дополнительные установки: установка (60) каталитического риформинга нефти и установка (61) ароматизации СНГ. Эти установки моделировали на основе литературных данных.

В данной технологической схеме потоки наподобие нефти из установки перегонки сырой нефти, из установки гидрокрекинга VGO и из установки гидрокрекинга кубовых остатков могут быть (частично) обработаны в установке каталитического риформинга нефти перед поступлением в FHC. В качестве альтернативы пропановые и/или бутановые промежуточные продукты могут быть направлены (частично) в установку ароматизации СНГ вместо установок дегидрирования.

Пример 2 идентичен примеру 1, за исключением следующего: легкие фракции и потоки наподобие нефти из установки перегонки сырой нефти, из установки гидрокрекинга VGO и из установки гидрокрекинга кубовых остатков разделяли в депентанизаторе, из которого фракции C_5^- подавали в установку FHC, фракцию C_6^+ подавали в установку каталитического риформинга нефти. Продукт данной установки риформинга снова подавали в установку FHC (депентанизатор не показан на фиг. 3).

Пример 3 идентичен примеру 1, за исключением следующего: промежуточный пропановый продукт из установки FHC и из объединенной установки размыкания ароматического цикла и GHC не конвертировали в установке PDH, а вместо этого подавали в установку ароматизации СНГ.

Пример 4 идентичен примеру 1, за исключением следующего: промежуточный пропановый продукт из установки FHC и из объединенной установки размыкания ароматического цикла и GHC не конвертировали в установке PDH, а вместо этого подавали в установку ароматизации СНГ. Промежуточный бутановый продукт из установки FHC и из объединенной установки размыкания ароматического цикла и GHC не конвертировали в установке BDH, а вместо этого подавали в установку ароматизации СНГ.

Пример 5 идентичен примеру 1, за исключением следующего: легкие фракции и потоки наподобие нефти из установки перегонки сырой нефти, из установки гидрокрекинга VGO и из установки гидрокрекинга кубовых остатков разделяли в депентанизаторе, из которого фракции C₅⁺ подавали в установку ГНС, фракцию C₆⁺ подавали в установку каталитического риформинга нефти. Продукт данной установки риформинга снова подавали в установку ГНС (депентанизатор не показан на фиг. 3).

Промежуточный пропановый продукт из установки ГНС и из объединенной установки размыкания ароматического цикла и ГНС не конвертировали в установке PDH, а вместо этого подавали в установку ароматизации СНГ.

Промежуточный бутановый продукт из установки ГНС и из объединенной установки размыкания ароматического цикла и ГНС не конвертировали в установке BDH, а вместо этого подавали в установку ароматизации СНГ.

Примеры 6-10 (в соответствии с фиг. 3).

Пример 6 соответствует примеру 1, за исключением того, что вместо аравийской легкой сырой нефти использовали аравийскую тяжелую.

Пример 7 соответствует примеру 2, за исключением того, что вместо аравийской легкой сырой нефти использовали аравийскую тяжелую.

Пример 8 соответствует примеру 3, за исключением того, что вместо аравийской легкой сырой нефти использовали аравийскую тяжелую.

Пример 9 соответствует примеру 4, за исключением того, что вместо аравийской легкой сырой нефти использовали аравийскую тяжелую.

Пример 10 соответствует примеру 5, за исключением того, что вместо аравийской легкой сырой нефти использовали аравийскую тяжелую.

Примеры показывают, что выделение водорода минус потребление водорода варьирует в широком диапазоне (в примерах 1-5 от 0,01 до 1,76 мас.% сырой нефти, в примерах 6-10 от -0,89 до 0,81 мас.% сырой нефти).

	Пример 1	Пример 2	Пример 3	Пример 4	Пример 5	Пример 6	Пример 7	Пример 8	Пример 9	Пример 10
Сырье	AL	AL	AL	AL	AL	АН	АН	АН	АН	АН
Направление нефти, пропана и бутана (установка и номер установки)	нафта	FHC	Риформер	FHC	FHC	Риформер	Риформер	FHC	FHC	Риформер
	C2	SC27								
	C3	PDH	PDH	AP	AP	AP	PDH	PDH	AP	AP
	C4	BDH	BDH	BDH	AP	AP	BDH	BDH	BDH	AP
Выделение H ₂ – потребление H ₂ , % масс. сырой нефти	0,01	0,92	0,74	0,98	1,76	-0,89	-0,04	-0,17	0,05	0,81
Выделение H ₂ (% масс. сырой нефти)										
Установка парового крекинга	1,4	6,2	11,5	12,1	9,9	8,2	6,6	11,6	12,2	10,2
PDH	1,9	9,5	0,0	0,0	0,0	10,9	9,7	0,0	0,0	0,0
BDH	0,3	1,5	1,7	0,0	0,0	1,6	1,5	1,6	0,0	0,0
Установка риформинга	0,0	6,8	0,0	0,0	6,8	0,0	6,1	0,0	0,0	6,1
C3 Cyclar	0,0	0,0	11,6	11,6	10,1	0,0	0,0	11,5	11,5	10,2
C4 Cyclar	0,0	0,0	0,0	2,3	2,1	0,0	0,0	0,0	2,2	2,1
Потребление H ₂ (% масс. сырой нефти)										
НС+RHC	0,6	3,4	3,4	3,4	3,4	7,7	7,7	7,7	7,7	7,7
FHC	0,6	1,8	3,6	3,6	1,8	3,2	1,6	3,2	3,2	1,6
ARO/GHC	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
СНГ из FHC, размыкания аром. цикла и ГНС (% масс. сырой нефти)										
Этан	22,7	17,7	22,7	22,7	17,7	22,2	17,9	22,2	22,2	17,9
Пропан	47,3	40,8	47,3	47,3	40,8	46,4	39,8	46,4	46,4	39,8
n-бутан и изобутен-бутан	9,5	8,4	9,5	9,5	8,4	8,5	8,0	8,5	8,5	8,0
Суммарный СНГ (% масс. сырой нефти)	79,5	67,0	79,5	79,5	67,0	77,1	65,7	77,1	77,1	65,7
Состав продуктов, % масс.										
CН4	5,2	4,2	15,0	17,1	14,6	4,4	3,8	13,7	15,6	13,9
C2=	21,3	17,4	27,3	28,3	23,5	20,9	17,5	26,5	27,5	23,4
C3=	42,5	37,0	0,9	0,7	0,6	40,7	36,4	1,0	0,9	0,8
C4/C5 олефины	10,6	9,4	9,5	1,0	0,8	9,6	9,0	8,6	1,0	0,8
всего олефинов	74,4	63,8	37,7	30,0	24,9	71,2	62,8	36,2	29,3	25,1
БТЭК	17,9	28,5	42,2	47,2	54,2	21,7	30,0	44,9	49,4	55,0
C9+	0,6	1,5	3,1	3,7	4,2	0,7	1,3	3,2	3,6	4,0
Пек	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,1

В приведенной таблице:

AP = процесс ароматизации, FHC = гидрокрекинг сырья, GHC = гидрокрекинг бензина, PDH = установка дегидрирования пропана, BDH = установка дегидрирования бутана.

Из приведенной таблицы ясно, что примеры 1, 2 и 6, 7 относятся к схеме технологического процесса, показанной на фиг. 2, и примеры 3-5 и 8-10 относятся к схеме технологического процесса, показанной на фиг. 2. Номера ссылок позиций, указанные в ячейках таблицы, относятся к технологическим установкам, показанным на прилагаемых чертежах. Все примеры очевидным образом включают установки производства олефинов в составе образующих водород установок.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ превращения сырой нефти в олефины и ароматические соединения, причем в указанном способе

осуществляют подачу фракции сырой нефти в перегонную установку предварительного мгновенного испарения перед перегонкой сырой нефти (CDU) для получения легкого потока, содержащего легкие фракции и легкую нефть, и кубового потока;

направляют указанный кубовый поток в установку атмосферной перегонки для получения потока,

содержащего тяжелую нефть, потока, содержащего атмосферный газойль (AGO), потока, содержащего керосин и дизельное топливо, и кубового потока;

подают указанный кубовый поток из установки атмосферной перегонки в установку вакуумной перегонки для получения потока, содержащего вакуумный газойль, и потока, содержащего вакуумный остаток;

подают указанный поток, содержащий вакуумный газойль, и указанный поток, содержащий атмосферный газойль, в установку гидрокрекинга для подвергания этих потоков гидрокрекингу с получением потока нефти, газообразного потока, содержащего легкие фракции гидрокрекинга, и потока, содержащего средние дистилляты гидрокрекинга;

подвергают указанный поток, содержащий вакуумный остаток, обработке в установке гидрокрекинга кубовых остатков для получения потока, содержащего пек, и потока продукта гидрокрекинга кубовых остатков;

подвергают указанный поток, содержащий керосин и дизельное топливо, указанный поток, содержащий средние дистилляты гидрокрекинга, и указанный поток продукта гидрокрекинга кубовых остатков обработке в установке размыкания ароматического цикла и гидрокрекинга бензина для получения первого потока, содержащего сжиженный нефтяной газ (СНГ) и легкие фракции, и первого потока, содержащего бензол, толуол, ксилолы и этилбензол (БТЭК);

направляют указанный легкий поток из перегонной установки предварительного мгновенного испарения перед CDU, указанный поток, содержащий тяжелую нефть, и указанный поток нефти в установку гидрокрекинга сырья и подвергают их в ней гидрокрекингу для получения второго потока, содержащего СНГ и легкие фракции, и второго потока, содержащего БТЭК;

подают указанный газообразный поток, содержащий легкие фракции гидрокрекинга, указанный первый поток, содержащий СНГ и легкие фракции, и указанный второй поток, содержащий СНГ и легкие фракции, в установку разделения газов для получения первого потока, содержащего CH_4 , первого потока, содержащего H_2 , богатого этаном потока, богатого пропаном потока, и богатого н-бутаном и изобутаном потока;

подают указанный богатый этаном поток из установки разделения газов в установку парового крекинга и подвергают его там паровому крекингу с получением потока, содержащего олефины и ароматические соединения, второго потока, содержащего CH_4 , и второго потока, содержащего H_2 ;

подают по меньшей мере часть указанного богатого пропаном потока из установки разделения газов в установку дегидрирования пропана для получения потока, содержащего пропилен, третьего потока, содержащего CH_4 , и третьего потока, содержащего H_2 ;

подают по меньшей мере часть указанного богатого н-бутаном и изобутаном потока из установки разделения газов в установку дегидрирования бутана для получения потока, содержащего бутилен, четвертого потока, содержащего CH_4 , и четвертого потока, содержащего H_2 ;

смешивают указанный первый поток, содержащий БТЭК, и указанный второй поток, содержащий БТЭК, и направляют в виде смешанного потока для дальнейшей переработки;

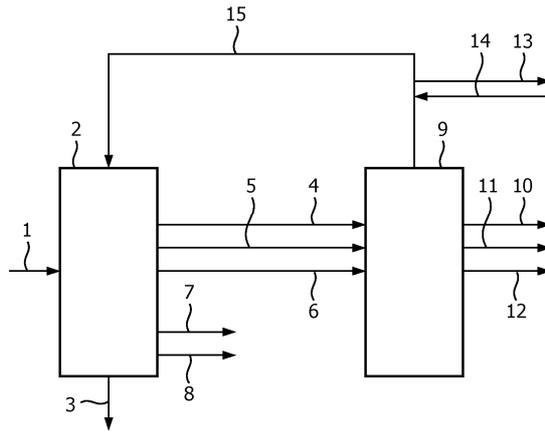
причем указанный легкий поток из перегонной установки предварительного мгновенного испарения перед CDU, указанный поток, содержащий тяжелую нефть, и указанный поток нефти перед их подачей в установку гидрокрекинга сырья подают в каталитический риформер для получения пятого потока, содержащего H_2 .

2. Способ по п.1, в котором установка парового крекинга, установка дегидрирования пропана и установка дегидрирования бутана обеспечивают необходимый водород для указанных установок гидрокрекинга.

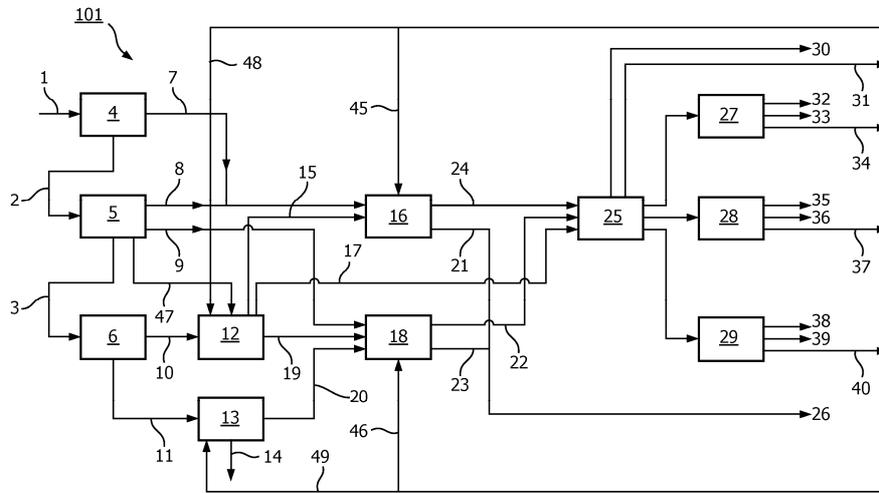
3. Способ по п.1, в котором установка разделения газов обеспечивает первый поток, содержащий H_2 , богатый водородом, который подают в указанные установки гидрокрекинга.

4. Способ по п.1, в котором указанные первый, второй, третий и четвертый потоки, содержащие H_2 , подают в указанные установки гидрокрекинга.

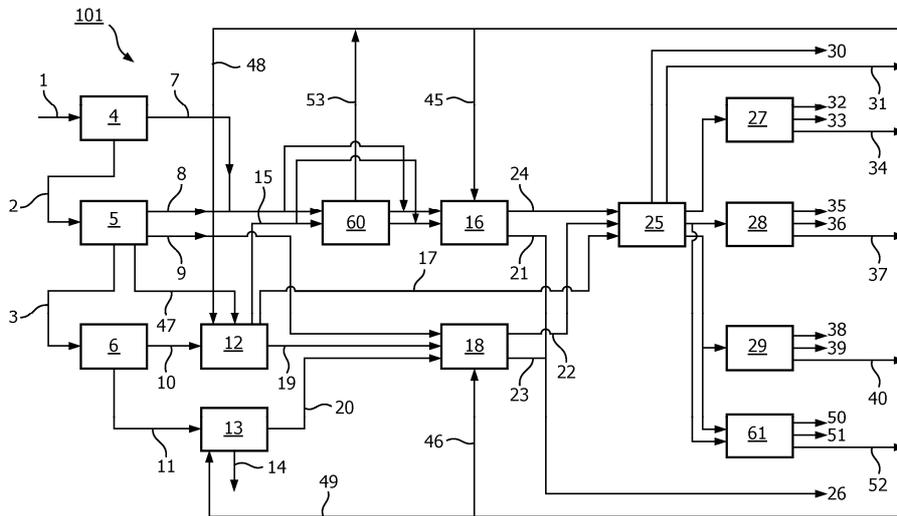
5. Способ по п.1, в котором дополнительно осуществляют подачу части указанного богатого пропаном потока и части указанного богатого н-бутаном и изобутаном потока в установку ароматизации СНГ для получения потока, содержащего бутилен и пропилен, пятого потока, содержащего CH_4 , и шестого потока, содержащего H_2 .



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3

